식물성오일 레진을 이용한 고기능성 나노 복합재료의 개발

한송이 · 정영희 · 오정석* · 강신영 · 홍창국†

전남대학교 신화학소재공학과, 응용화학공학부

*현대자동차 연구개발본부 고분자재료연구팀

접수일(2012년 1월 9일), 수정일(2012년 1월 17일), 게재확정일(2012년 1월 26일)

Development of High Performance Nanocomposites using Functionalized Plant Oil Resins

Song Yi Han, Young Hee Jung, Jeong Seok Oh*, Shinyoung Kaang, and Chang Kook Hong†

School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju, Korea 500-757

*Polymeric Materials Research Team, Hyundai Motor R&D Division Gyeonggi-do, Korea 445-130

(Received January 9, 2012, Revised January 17, 2012, Accepted January 26, 2012)

요약 : 본 연구에서는 식물성 오일로부터 여러 가지 기능기를 가진 soybean resin(AESO, MAESO)을 제조하였으며, nanoclay를 사용하여 새로운 고기능성 바이오-나노 복합 재료를 개발하였다. 또한 제조된 soybean resin을 바인더로 이용하여 TiO_2 광전극을 제조하고 친환경 염료감응형 태양전지를 개발하였다. 제조된 나노복합재료의 형태는 고분자의 삽입에 의해 층간 간격이 증가된 형태와 박리된 형태를 조절하였으며 나노 클레이 함량이 증가됨에 따라 물리적 성질이 증가하였다. 또한 COOH기가 첨가된 MAESO에서 분산도가 향상되었고 초음파 처리에 의해 분산도가 더욱 향상되어 물리적 특성이 현저히 향상되었다. 또한 TiO_2 를 질산처리 한 후 soybean resin을 바인더로 이용하여 나노 다공성 TiO_2 광전극을 제조하였으며 염료를 흡착시킨 후 염료감응형 태양전지를 제조하였다. AESO와 MAESO를 바인더로 제조한 TiO_2 광전극에서는 향상된 분산성과 표면적 증가로 인해 염료 흡착량이 증가하였다. 이로 인해 높은 전류밀도를 나타내었으며, 첨가된 기능기의 영향으로 TiO_2 계면의 저항이 낮아져 매우 좋은 광전기화학적 특성과 높은 효율을 나타내었다.

ABSTRACT : In this study, in order to develop renewable bio-based nanocomposites, multi-functional nanocomposites from soybean resins (AESO, MAESO) and nanoclay were prepared. Photoelectrodes for environmental friendly dye-sensitized solar cell using soybean resin were also prepared. Organo-modified nanoclay was directly dispersed in functionalized soybean resins after mixing with styrene as a comonomer and radical initiator was used to copolymerize the nanocomposites. The observed morphology was a mixture of intercalated/exfoliated structure and the physical properties were improved by adding nanoclay. A nanocomposite using MAESO, which added COOH functional group to the soybean resin, showed better dispersibility than AESO composites. Ultrasonic treatment of the nanocomposites also improved the physical properties. Nanoporous TiO_2 photoelectrode was also prepared using soybean resins as a binder, after acid-treatment of TiO_2 surface using nitric acid. Dye-sensitized solar cells were prepared after adsorbing dye molecules on it. The TiO_2 photoelectrode prepared using soybean binder had high current density because of increased surface area by improved dispersibility. The photoelectrochemical properties and conversion efficiency of the solar cell were significantly improved using the soybean binder.

Keywords : Soybean resin, Nanoclay, Nanocomposite, DSSC

I. 서 론

최근 석유자원 고갈 및 환경오염에 대한 우려가 높아지면서 친환경 소재와 에너지관련 소재의 개발연구가 매우 활발히 진행되고 있다. 또한 한정된 지하자원에 대한 자각과 더불어 저탄소 녹색성장을 위한 재생가능 바이오 소재에 대한 관심이

증가하고 있다. 선진국의 많은 산업체들은 점점 줄어들고 있는 석유를 바탕으로 하는 소재의 공급원을 천연소재 및 농작물 자원을 바탕으로 하는 환경 친화적 소재로 대체 하고자 노력하고 있다.¹ 콩기름이나 옥수수기름 같은 식물성 오일 등의 재생 가능한 바이오 매스로부터 기능성 나노복합 재료를 개발하는 것은 환경적인 관점에서뿐만 아니라 경제적인 면에서도 많은 장점이 있다.

최근 유전공학 분야와 재료관련 분야의 과학기술 발전은

† 대표저자 E-mail: hongck@chonnam.ac.kr

생분해 특성이 있고, 매년 재생산이 가능한 바이오 매스 천연 자원으로부터 새로운 고기능성 소재의 개발에 중요한 기회를 마련해 주고 있다. 나노-바이오 하이브리드 기술은 바이오 복합재료 개발에 나노기술을 도입하여 고성능, 첨단 바이오 나노복합재료를 개발하기 위한 것으로 바이오 복합재료의 한계를 극복하고 그 응용범위를 확장시키는 것이다.² 그 한 예로서 고분자 매트릭스에 대략 두께 1 nm, 길이 30 nm 에서 1000 nm 정도의 매우 얇은 시트가 수십에서 수백 장 정도 적층된 층상 실리케이트 구조의³⁻⁵ Nanoclay를 일종의 나노 보강제로서 적층구조를 깨고 균일하게 분산시키는 경우, 매우 낮은 보강제 함량만으로도 기존의 고분자 복합재료에서는 기대할 수 없었던 수배의 기계적 물성 증가와 함께 내열성, 전기적 특성, 기체 차단성 등 다양한 물성 향상이 얻어질 수 있음이 보고되었다. 바이오 소재에 나노 입자를 도입하여 구조용 재료뿐만 아니라 이미징 소재, 전자재료, 센서, 태양전지 등 광범위한 응용범위에서 사용할 수 있는 고기능성 첨단 신소재 개발이 가능하다.⁶⁻⁷

본 연구의 목적은 화학적으로 기능성이 추가된 천연 고분자

resin과 나노클레이, TiO_2 나노입자를 이용하여 고기능성 바이오-나노 복합재료를 개발하는 것이다. 본 연구에서 식물성 오일을 화학적으로 처리하여 acrylate, hydroxyl, epoxy 또는 maleate같은 기능기를 분자사슬에 도입하고 극성과 기능기가 조절된 고기능성 고분자 resin을 개발하였다. 개발된 고분자 resin에 나노클레이를 첨가하고 intercalation /exfoliation 구조를 조절하여 기계적 물성 등이 뛰어난 나노복합재료를 개발하였다. 그리고 개발된 resin을 사용하여 염료감응형 태양전지의 TiO_2 광전극을 제조함으로써 향상된 효율의 친환경 태양전지를 개발하였다.

II. 실험

1. 고 기능성 soybean resin 제조

여러 가지 기능기를 가진 soybean resin을 제조하기 위하여 AESO에 maleate 기능기를 추가로 부여하였다. 50 g의 AESO와 0.05 g의 hydroquinone (Sigma-Aldrich Inc.)을 70 °C로 가열

Figure 1. Molecular structure of (a) acrylated epoxidized soybean oil (AESO) and (b) maleated acrylated epoxidized soybean oil (MAESO).

하면서 계속 교반시켜 주었다. 그리고 molar ration를 1:1, 1:2, 그리고 1:3의 비율로 maleic anhydride (Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd)를 넣어주고 80-85 °C로 가열하여 완전히 용해시킨다. *N,N*-dimethylbenzylamine (Sigma-Aldrich Inc.)를 촉매로 1.0 g 넣어주고 4시간 뒤에 겔화가 일어나기 전에 반응을 정지시켜 다양한 MA 함량의 maleinized acrylated epoxidized soybean oil (MAESO)을 합성하였다.⁸ 제조된 레진을 Infrared Spectroscopy (IR Prestige-21, Shimadzu)를 통해 COOH 기능기를 확인하였다. Figure 1는 AESO와 MAESO의 분자구조이다.

2. Soybean resin과 Nanoclay를 이용한 나노 복합 재료 개발

2.1 Clay 나노복합재료의 제조 Soybean

레진(AESO, MAESO)의 물성을 조절하기 위하여 Styrene 단량체(Kanto Chemical Co., Inc.)를 다양한 비율(10 w%, 20 w%, 33 w%, 50 w%)로 혼합하였다. 그리고 styrene 단량체의 함량을 고정시킨 후 다양한 함량(1 w%, 2 w%, 3 w%, 5 w%)의 나노클레이를 첨가한 후 단량체가 나노클레이 층 사이로 삽입될 수 있도록 24시간 이상 교반시켰다. Soybean resin의 중합 또는 가교반응은 free-radical copolymerization 반응으로 고온에서의 반응을 위해 3%의 tert-butyl peroxy benzoate(Sigma-Aldrich)를 첨가하고 질소로 purging하여 산소를 제거하였다. 혼합액을 실리콘 몰드(Dow Corning)를 이용하여 90 °C에서 2시간 동안 가교시키고 120 °C에서 1시간 동안 post-cure하여 나노복합재료를 제조하였다. 또한 초음파 처리의 영향으로 분산도가 향상되는 것을 확인하기 위하여 교반시킨 후 Sonicator (VC 750/Sonics & Materials)를 이용하여 5분 동안 초음파 처리를 하여 위 방법과 동일하게 나노복합재료를 제조하였다.

2.2 물성측정

복합재료 내 분산된 나노클레이의 층간 거리의 변화를 측정하기 위해 각각의 단량체(AESO, Styrene, AESO/styrene)와 다량의 나노클레이를 혼합한 용액을 Cu radiation(40 kV, 40 mA)를 이용한 X-ray Diffractometer(D/MAX Ultima III)를 이용하여 회절패턴을 측정하였다. 2θ 는 0.5~10° 범위에서 회절 분석하였다. 또한 약 2.5 mm*12 mm*60 mm의 시편으로 Dynamic Mechanical Analyzer (DMA 2980)을 이용하여 -50 °C~ 200 °C까지 5 °C/min의 승온 속도로 1 Hz의 frequency로 질소 분위기 하에서 모듈러스를 측정하였다. 모듈로지를 측정하기 위해 시료를 cryotomming을 하여 Transmission electron microscopy(TEM, Tecnai F20)을 관찰하였다.

3. Soybean resin과 TiO₂을 이용한 염료감응형 태양전지의 제조

3.1 나노 다공성 TiO₂ 광전극 제조

Fluorine-doped tin dioxide(FTO, pikington TEC glass, 8.Ω

cm²) 투명 유리기관 위에 나노입자 TiO₂를 코팅한 다공성 TiO₂ 광전극을 제조 하기 위하여 TiO₂ paste를 제조하였다. 5 ml의 DI water, 0.5 g의 식물성 바인더(AESO 또는 MAESO), 0.2 ml의 에탄올, 0.2 ml의 아세틸 아세톤과 1 ml의 질산에 질산 전처리된 TiO₂ 2 g을 첨가하여 잘 섞어주었다. 비교를 위해 기존에 많이 사용되어 온 polyethylene glycol(PEG, MW=20,000, Waco) 0.4 g과 계면 활성제인 0.1 g의 Triton X-100을 식물성 바인더 대신 사용하여 제조하였다. 제조된 TiO₂ paste를 squeeze 코팅법으로 FTO 투명 유리 기관 위에 코팅하였다. 코팅된 TiO₂ 필름을 450 °C에서 30분 동안 열처리를 하여 나노 다공성 TiO₂ 필름을 제조하였다.

3.2 TiO₂ 필름의 표면 특성 평가

제조된 TiO₂ 표면의 분산상태를 확인하기 위하여 Scanning electron microscopy (SEM, Hitachi S-4700)을 이용하여 TiO₂ 필름 표면의 구조를 조사하였고, TiO₂ 입자 표면의 조성을 확인하기 위해 energy dispersive X-ray analysis (EDX, Horiba)를 사용하였다. 바인더에 따른 TiO₂ 필름의 형태 및 표면 거칠기를 확인하기 위하여 non contact mode로 atomic force microscopy (AFM, CP-II, Veeco)를 이용하여 측정하였다.

3.3 염료감응형 태양전지의 제조와 전기 화학적 특성 평가

나노 다공성 TiO₂ 필름에 흡착시킬 염료를 제조하기 위해 Solaronix의 N719[bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)-bis-terbutyl ammonium]를 사용하여 에탄올 용매에 0.5 mM로 제조하였다. 이렇게 제조한 염료 용액은 빛의 노출에 의한 염료의 산화를 방지하기 위해 암실에서 보관하였다. 제작된 TiO₂ 광전극은 염료 용액 중에서 8~12시간 동안 상온에서 보관하였다. 나노 다공성 TiO₂ 광전극막 내부에 흡착되지 않은 염료들을 제거하기 위하여 에탄올로 잔여 염료를 세척하였다. 상대 전극 또한 squeeze 프린팅법을 이용하여 백금촉매 졸(Solaronix)을 코팅하여 제작하였다.

염료가 흡착된 TiO₂ 광전극과 상대전극을 조립하여 샌드위치 타입의 태양전지를 제조하였다(Figure 2). 두 전극 사이에

Figure 2. Schematic structure of dye-sensitized solar cell.

redox 전해질을 주입하여 접착제로 새지 않도록 잘 막아주었다. 전해질 용액은 3-methoxypropionitrile에 0.3 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (Solaronix), 0.5 M LiI, 0.05 M I₂와 0.5 M 4-*t*-butylpyridine로 구성된다. 염료감응형 태양전지의 다양한 계면에 따른 임피던스를 알아보고자 electrochemical impedance spectroscopy (EIS)로 측정하여 Nyquist plot 형태로 나타내었다. EIS는 AC impedance (CHI 660A Electrochemical Workstation, USA)를 이용하여 0.01~10⁵ Hz의 주파수 범위와 ± 5 mV의 진폭 하에 V_{oc}를 측정하였다. 전류-전압 측정을 위해 1000 W Xe Arc Lamp와 AM1.5 filter가 장착된 Solar Simulator System (Thermo-Oriel, USA)을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 나노클레이 복합재료

1.1 Styrene comonomer의 영향

Soybean resin에 반응성과 복합재료의 특성을 조절하기 위해 styrene 단량체와 같은 comonomer를 혼합할 수 있다. Styrene은 열경화성 레진의 comonomer로서 많이 사용되어 왔으며 soybean resin과 혼화성이 높아 중합반응이 잘 일어난다. Comonomer의 함량 변화 만으로도 다양한 모듈러스, 강도, T_g를 갖는 복합재료를 제조 할 수 있다.¹⁰ 이 결과를 통해서 comonomer의 함량 변화만으로도 다양한 물성을 나타내는 것을 확인할 수 있었는데 적절한 물성과 적절한 점도를 위해서 33% 즉, soy bean resin과 styrene을 2:1의 비율로 하여 실험을 진행하였다.

1.2 X-선 회절도에 의한 층간 간격 확인

이 실험에서 사용된 유기 개질된 C15A를 각 단량체에 분산시킨 후 액상에서 XRD를 통하여 층간 간격(interlayer spacing)을 확인하였다. XRD는 [001]면의 *d*-spacing을 측정하여 Bragg 식($d = \lambda / 2 \sin \theta$)을 통해서 나노클레이의 층간 간격을 관찰할 수 있다.¹¹ λ 는 X-ray의 파장(1.5418 Å)을 나타낸다. Figure 3의 결과 분말 상태의 C15A는 $2\theta = 2.64^\circ$ 에서 피크를 나타냈으며 층간 간격은 33.44 Å이다. 반면에 AESO, styrene, AESO/styrene에 C15A를 혼합한 후 측정된 층간 간격은 각각 45.51 Å, 47.66 Å, 42.24 Å으로 모두 증가하는 결과를 나타냈다. 이는 단량체와 나노클레이를 혼합했을 때 단량체가 층간 사이로 삽입되어 그 층간의 간격이 증가되었고 이를 중합시키게 되면 나노클레이가 exfoliation되어 고분자에 분산된 나노복합재료를 얻을 수 있게 된다.

1.3 클레이 함량에 따른 영향

Figure 4는 AESO/styrene 혼합용액에 다양한 함량의 나노클레이를 첨가하여 온도의 함수로 모듈러스를 나타내었다. 함량

Figure 3. XRD patterns of C15A and C15A with various polymers.

Figure 4. Storage modulus of AESO/clay nanocomposites at various C15A contents.

이 증가할수록 모듈러스도 향상됨을 알 수 있었으며 모듈러스의 변화는 단단함(rigidity), 강도(strength)의 변화를 나타낸다. 모듈러스의 향상은 클레이 파티클의 분산된 정도와 aspect ratio와 관련된다.¹² 나노클레이가 임계 함량 이하에서 잘 분산되어 고분자와의 상호작용할 수 있는 계면의 향상으로 모듈러스가 향상된 것으로 판단된다.

1.4 기능기에 따른 영향

AESO 와 MAESO 각각에 클레이 3%를 첨가하여 제조한 나노복합재료를 온도에 따라 모듈러스를 측정한 결과를 Figure 5에 나타내었다. MAESO2가 AESO에 비해 더 높은 모듈러스 값을 나타내었다. 이는 MAESO2에 COOH가 첨가되어

Figure 5. Storage modulus of AESO and MAESO nanocomposites with 3% C15A.

짐으로써 AESO에 비해 더 많은 기능기를 가져 극성 기능기를 지니고 있는 나노클레이와 상용성이 증가하여 더 높은 분산 특성을 나타내었기 때문으로 해석된다. 나노클레이를 첨가하였을 때 물리적 특성을 향상시키기 위해서는 어떻게 나노클레이의 분산도를 증가시키느냐가 중요하다. 충전제의 분산도를 높이기 위해 교반기로 교반을 한 후 Ultrasonic을 이용하여 30%의 amplitude로 5분간 초음파 처리를 하였다. 그 결과 초음파 처리를 한 경우가 교반기로만 교반시킨 경우의 나노복합재료에 비해 물성이 향상된 것을 확인 할 수 있다. 나노클레이 층을 이루고 있는 에너지보다 더 큰 에너지를 제공하여 각 나노클레이 층을 분리시켜 고분자 내에 더 잘 분산되었기 때문에 모듈러스가 증가된 것으로 해석된다.¹³ 이를 통해 초음파 처리를 해줌으로써 생긴 모듈러스의 변화로 단단함(rigidity), 강도(strength)가 향상된 나노복합재료를 얻을 수 있었다.

2. 염료감응형 태양전지용 TiO_2 광전극

2.1 바인더 종류에 따른 TiO_2 광전극 특성

기존의 PEG 바인더에 의한 paste를 사용하여 제작한 광전극의 표면과 본 연구에서 제조된 천연 바인더를 사용하여 제작된 광전극 표면을 SEM을 이용하여 표면 상태를 분석하였다. Figure 6의 SEM 사진에 보인 것처럼 PEG 바인더에 비해 AESO나 MAESO2 바인더를 사용한 전극에서 더 높은 분산도를 보이고 더 큰 기공을 확인할 수 있다. TiO_2 광전극의 표면적과 적절한 기공수가 증가하게 되면 염료의 흡착량 증가와 redox 전해질의 확산속도가 향상되어 더 큰 광전류량을 얻을 수 있게 된다. 표면적이 향상된 이유는 먼저 TiO_2 는 물과 반응하여 Ti-OH 를 형성하게 된다. AESO나 MAESO는 앞의 구조식에서처럼 OH나 COOH 기능기를 PEG에 비해 더 많이 가지고

(a)

(b)

(c)

Figure 6. SEM photographs of $\text{TiO}_2\text{-HNO}_3$ film using various binders: (a) PEG, (b) AESO, and (c) MAESO2, after sintering at 450°C for 30 min.

있는데 이러한 기능기들과 TiO_2 와의 수소 결합이 형성되어 결합력이 증가되어 분산도가 향상되었다.¹⁴

2.2 광전기 화학적 특성

염료감응형 태양전지의 경우 기존 태양전지에 비해 여러 계면 (반도체/염료, 반도체/전해질, 반도체/투명전극, 전해질/상대전극)을 포함하고 있어 각각의 계면에서의 전기화학 작용을 이해하고 조절하는 것이 중요하다. Figure 7은 기존의

Figure 7. I-V curves of dye-sensitized $\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$ solar cells prepared using various binders.

Table 1. I-V Characteristics of Dye-Sensitized $\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$ Solar Cells Prepared using Various Binders

binder	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm^2)	FF	η (%)
PEG	0.64	12.3	0.58	4.6
AESO	0.67	17.3	0.57	6.6
MAESO1	0.67	19.8	0.52	6.9
MAESO2	0.67	20.0	0.57	7.6
MAESO3	0.66	21.1	0.52	7.2

PEG 바인더와 TiO_2 의 분산특성을 향상시키기 위하여 AESO와 MA 함량에 따른 MAESO 바인더로 제조된 염료감응형 태양전지의 I-V 곡선을 나타낸 것이다. Table 1를 보면 식물성 천연바인더로 제조했을 때 I_{sc} (short circuit photocurrent)와 V_{oc} (open circuit density)이 모두 증가한 것으로 나타났다. 이는 식물성 바인더의 OH기나 COOH기와 같은 기능기들과 TiO_2 간의 수소결합으로 TiO_2 의 분산도를 향상시켜 더 넓어진 비표면적에 더 많은 양의 광흡수를 담당하는 염료가 흡착하였기 때문이다. 특히 MAESO 바인더로 제조한 셀이 더 높은 값을 보였는데 이는 COOH기가 염료의 흡착량을 증가시켜 광 전류량을 증가시키는 중요한 요인으로 작용하였기 때문이다. 그러나 MAESO3은 더 많은 COOH 기를 가졌음에도 낮은 이유는 MA 함량이 증가함에 따라 점도 또한 증가하는데 MAESO3의 높은 점도가 TiO_2 필름 제조 시 문제가 되었기 때문이다. 효율 또한 PEG에 비해 식물성 바인더로 제조한 셀이 훨씬 것을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 화학적으로 기능기가 추가된 soybean resin과 나노클레이와 TiO_2 나노 입자로부터 새로운 고기능성 바이오-

나노복합 재료를 개발하였다. 다양한 기능기를 갖는 나노클레이를 이용한 복합재료를 개발하기 위하여 soybean resin과 comonomer로 styrene을 혼합하여 copolymerization을 하였다. Comonomer인 styrene의 함량이 증가할수록 복합재료의 모듈러스가 향상되었고, 나노 클레이의 함량이 증가함에 따라 모듈러스가 향상되었다. AESO에서 보다 COOH기가 추가된 MAESO에서 더 높은 혼화성에 의해 분산도가 향상되어 높은 모듈러스를 나타내었다. 분산도의 향상을 위해서 초음파 처리를 진행한 결과 나노클레이 층을 이루고 있던 에너지 보다 더 높은 에너지가 가해져 각 나노클레이 층이 분리되어 더 높은 분산도에 의해 모듈러스가 향상되었다. 이러한 나노클레이 층의 분산도 향상으로 물성이 향상된 친환경 고기능성 나노 복합재료를 개발하였다. 또한 soybean resin과 TiO_2 를 이용하여 염료감응형 태양전지의 광전극을 개발하였다. COOH기 가장 많은 MAESO3에서 가장 높은 전류밀도를 나타낼 것으로 예상하였으나 높은 점도에 의해 MAESO에서 보다 낮은 값을 나타내었다. 본 실험에서 사용한 soybean resin을 바인더로 사용하여 흡착된 염료의 증가와 전자 전달 속도의 향상으로 높은 전류밀도와 효율을 나타내는 친환경 염료감응형 태양전지를 개발하였다.

참 고 문 헌

1. 조동환, 바이오복합재료, *고분자 과학과 기술*, **13**, 1 (2002).
2. 한성옥, 김홍수, 박주석, 안영수, 김준수, 김시경, 유윤종, 조철희, Lawrence T. Drzal, 나노 및 바이오 소재를 이용한 환경친화형 바이오복합재료, 제 19회 에너지절약 기술 Workshop, 한국에너지기술연구원, 2004년 11월 11-12일.
3. B. K. G. Theng, "Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes", Elsevier, Amsterdam (1979).
4. G. Lagaly, "Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites", *Appl. Clay. Sci.*, **15**, 1 (1999).
5. P. C. LeBaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview", *Appl. Clay. Sci.*, **15**, 11 (1999).
6. 이상수, 박민, 임순호, 김준경, 황진택, Nanoclay Polymer Nanocomposite의 개발 동향 및 응용, *고분자 과학과 기술*, **18**, 1 (2007).
7. T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, "Polymer-Clay Nanocomposites", John Wiley & Sons, Chichester (2000).
8. J. Lu and R. P. Wool, "Sheet molding compound resins from soybean oil: Thickening behavior and mechanical properties", *polym. Eng. Sci.*, **47**, 1469 (2007).
9. D. K. Lee et al., Desalination, "Synthesis and characterization of crosslinked triblock copolymers for fuel cells", **233**, 104 (2008).
10. M. L. Auad, M. Aranguren, and J. Borrajo, "Epoxy-based divinyl ester resin/styrene copolymers: Composition depend-

- ence of the mechanical and thermal properties”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1059 (1997).
11. R. A. Vaia, B. B. Sauer, O. K. Tse, and E. P. Giannelis, “Relaxations of confined chains in polymer nanocomposites: Glass transition properties of poly(ethylene oxide) intercalated in montmorillonite”, *J. Polym. Sci. PartB. Polym. Phys.*, **35**, 59 (1997).
 12. L. Priya and J. P. Jog, “Intercalated poly(vinylidene fluoride)/clay nanocomposites: Structure and properties”, *J. polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, **41**, 31 (2003).
 13. A. B. Morgan and J. D. Harris, “Exfoliated polystyrene-clay nanocomposites synthesized by solvent blending with sonication”, *Polymer*, **45**, 8695 (2004).
 14. B. Guo, Z. Liu, L. Hong, and H. Jiang, “Sol gel derived photocatalytic porous TiO₂ thin films”, *Surf. Coat. Technol.*, **198**, 24 (2005).
 15. T. Hoshikawa, M. Yamada, R. Kikuchi, and K. Eguchi, “Impedance Analysis of Internal Resistance Affecting the Photoelectrochemical Performance of Dye-Sensitized Solar Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, E68 (2005).