

염료감응 태양전지를 위한 Maleinized Acrylated Epoxidized Soybean Oil를 이용하여 제조된 광촉매의 특성에 관한 연구

박기민^{*,**,*†} · 김태영^{*} · 김정국^{**} · 조성용^{*}

^{*}전남대학교 환경공학과

500-757 광주시 북구 용봉동 300

^{**}한국원자력연구원 핵주기공정기술개발부

305-353 대전광역시 유성구 덕진동 150

(2010년 10월 21일 접수, 2011년 1월 24일 채택)

A Study on the Characteristics of Manufactured Photocatalyst Using maleinized Acrylated Epoxidized Soybean Oil for the Dye-sensitized Solar Cell

Ki-Min Park^{*,**,*†}, Tae-Young Kim^{*}, Jeong-Guk Kim^{**} and Sung-Yong Cho^{*}

^{*}Department of Environmental Engineering, Chonnam National University, 300 Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea

^{**}Fuel Cycle Process Technology Development Division, Korea Atomic Energy, 150 Duckjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Korea

(Received 21 October 2010; accepted 24 January 2011)

요 약

염료감응형 태양전지의 광전극용 바인더로 화학적으로 기능기 작용을 가진 식물성 오일인 maleinized acrylated epoxidized soybean oil(MAESO)를 이용하였다. 제조된 광촉매의 특성을 고찰하기 위해 FE-SEM, EDS, XRD, XPS, 그리고 질소 흡착법(BET) 분석을 수행하였다. 식물성 오일 바인더를 이용하여 제조된 TiO₂ 입자는 P-25 광촉매와 비교하여 볼 때 비표면적과 특정한 크기를 갖는 세공의 수가 증가하였는데 이는 광촉매에 기능기가 증가하였기 때문이다. 기능기가 첨가된 TiO₂ 입자 표면에서 OH 관능기는 9.9에서 16.62%로 증가하였다.

Abstract – Chemically functionalized plant oils, namely maleinized acrylated epoxidized soybean oil(MAESO), were used as a new bio based binders for photoelectrodes of dye-sensitized solar cells. The photocatalysts were characterized by field emission scanning electron microscope(FE-SEM), energy dispersive X-ray spectrometer(EDS), X-ray diffraction(XRD), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and nitrogen adsorption analyses. The surface area and number of appropriate pores were increased in the TiO₂ particles prepared using the plant oil binders in comparison with the P-25 photocatalyst, due to the larger number of functionalities. The functional groups of OH on the surface of the TiO₂ particles increased from 9.9% to 16.62%.

Key words: MAESO, Soyben Oil, Photocatalyst, Dye-Sensitized Solar Cell

1. 서 론

최근 광촉매는 우수한 광화학적 안정성, 효과적인 전하분리, 높은 산화환원력, 광유도 친수화 기능, 자외선 차단 기능 등과 같은 특성에 기인하여 수질대기정화 분야, 건축물 분야, 농업 분야, 의료관련 분야, 자동차 분야, 에너지 분야 등에서 활발히 응용 사용되고 있다. 우리나라의 경우는 1990년도 초반부터 연구를 시작하였으며, 광촉매의 원료 및 응용제품의 시장성은 2010년 최대 약 2조 5천억 원에서 최소 8천 5백억 원으로 추정되어짐에 따라 국내의 광촉매 관련 업체들이 증가하고 있는 추세이다(기술표준원). 이러한 현상에 기인하여 광촉매 연구 분야는 나노입자 표면의 표면상태를 제어하는 기

술 및 입자크기, 형상, 결정성 등 나노 입자 제조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다. 특히 에너지 분야에서의 광촉매의 연구는 광촉매의 물리화학적 특성에 따라 태양전지의 에너지 변환효율에 변수로 작용하기 때문에 위의 나노입자 연구 분야와 더불어 고정화(염료흡착) 기술도 연구되고 있다. 광촉매 표면에 염료가 흡착되는 메카니즘은 Ru계 염료를 구성하고 있는 피리딘계(pyridyl 고리)는 카복실기(-COOH)를 가지고 있어 광촉매 표면의 수산기(-OH)와 Ester 결합을 형성하여 염료를 광촉매 표면에 단일층화학적으로 고정하게 되며, 이 결합으로 인해 염료로부터 발생한 전자가 광촉매의 전도띠로 전자 이동이 효율적으로 이루어진다[1,2]. 광촉매 표면에 염료의 흡착량을 증가시키기 위해서는 광촉매의 표면적을 넓게 하는 방법과 염료와 결합되어지는 광촉매 표면의 OH기를 증가시키는 방법을 들 수 있다. 전자의 경우 입자의 크기를 작게 하는 방법

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: parkkimin-1@hanmail.net

이 있으나, 너무 작은 입자는 전자의 재결합을 유도하므로 그 한계가 있으며, 후자의 경우 광촉매 표면에 OH기를 임의적으로 부여하기 위해서는 어떠한 시약(reagent)이 첨가되어야 하는데, 이 첨가제는 생성된 전자의 흐름을 방해할 수 있으므로 그 선택성이 어렵다. 따라서 본 연구에서는 실험실 규모로 제조된 광촉매에 MAESO를 이용하여 광촉매 표면에 더 많은 반응기(functionalization)를 생성시킨 광촉매를 제조한 후 그 물리·화학적 특성을 고찰하고 향후 염료감응 태양전지에 적용시켜 보고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2-1. AESO(Acrylated epoxidized soybean oil)

식물성 오일(Plant oil)은 triglyceride 분자체가 주를 이루고 있으며, triglyceride는 글리세롤(glycerol) 접합에 3개의 지방산(fatty acids)이 연결되어 있으며, Triglyceride 내에 3개의 지방산은 0에서 3개의 이중결합을 이루며, 12에서 22의 탄소사슬(carbon in length)이 있는 구조를 가지고 있다[3]. AESO는 액소시드화 한 triglyceride에 아크릴산 반응(reaction of acrylic acid)을 시킴으로써 C=C와 수산기(hydroxyl)와 같은 화학적 기능기를 붙여 제조된다. 본 실험에 사용된 AESO는 Aldrich chemical Co.에서 주문 사용하였고 Table 1에 AESO의 물리·화학적 특성을 나타내었다.

2-2. MAESO(Maleinized acrylated epoxidized soybean oil)

MAESO는 AESO에 카르복실기 그룹을 붙인 분자 구조를 가지고 있으며, MAESO를 합성하기 위하여 AESO 50 g, hydroquinone 0.05 g, maleic anhydride 8.17 g, benzyldimethylamine(BDMA) 1 g 등의 시약이 필요하다. MAESO의 제조방법은 [4,5] 우선 50 g의 AESO를 밀봉이 가능한 100 mL 병에 취한 후 반응 억제제의 역할을 하는 hydroquinone(Quinol benzene-1,4-diol, $C_6H_4(OH)_2$, 99%, Aldrich)를 0.05 g 넣고 혼합한 후, 70 °C 까지 가열한다. 이 반응이 끝난 후, AESO에 카르복실기를 부여하는 시약인 말레산 무수물(Maleic anhydride, $C_4H_2O_3$, 99%, Aldrich) 8.17 g을 넣은 후 온도를 80 °C까지 상온 시키면서 혼합반응시킨다. 이 과정에서의 핵심은 말레산 무수물의 용해정도가 관건이 되며, 완전히 용해될 때까지 반응을 유지시켜야 한다. 말레산 무수물이 완전히 용해되었다고 판단되어지면 경화를 촉진하는 BDMA(N,N-dimethyl-benzyl amine, $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$, 99%, Aldrich) 촉매 1 g을 넣고 겔화되기까지 약 2~6 시간 동안 충분히 반응시킨 후 모든 반응을 종료한다. 제조방법은 Fig. 1에 나타내었다.

2-3. MAESO를 이용한 광촉매 제조

광촉매 표면의 OH기를 증가시키기 위하여 실험실 규모로 제조

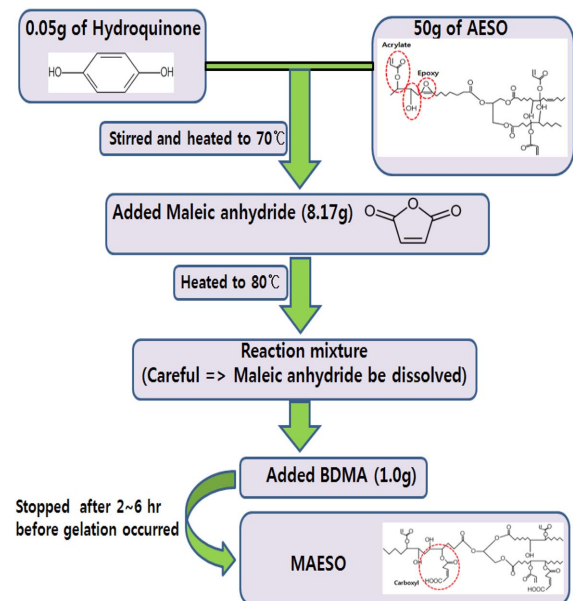


Fig. 1. Schematic diagram for the manufacturing method of MAESO.

된 광촉매에 MAESO를 혼합하여 반응시킨 후 소성함으로써 광촉매 입자의 표면에 기능기를 화학적으로 부착시켰다. 실험실 규모로 제조된 광촉매(M-550)의 제조는 전구체로 TTIP(Titanium(IV) isopropoxide, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, 98%, Junsei chemical, Japan)를 사용하였고, 전구체 용매제로 Acetylacetone(2,4-Pentanedione, $CH_3COCH_2COCH_3$, 98.5%, Junsei chemical, Japan)를 사용하였다. 광촉매의 입자구조와 크기를 조절하기 위하여 중성계면활성 P123(PEG composition 30 wt%, Sigma-Aldrich, Germany)을 구조 유도제(Structure directing agent)로 사용하였으며, 계면활성제의 용매제로는 증류수를 사용하였다. 그리고 광촉매 입자 제조 시 organic-organic의 상호작용을 조절하기 위하여 pH 조절 시약으로 황산(Sulfuric acid, 95%, DC chemical, Korea)을 사용하였다. 실험실 규모로 제조된 광촉매에 OH기의 부착 방법은 Fig. 2에 수록하였다. MAESO 적당량을 취하여 반응조에 넣고 약 2시간 정도 교반하여 준다. 이 과정이 끝나면 실험실 규모로 제조된 광촉매를 약 10 g을 넣고, 광촉매 입자가 MAESO 용액에 잘 접촉할 수 있도록 급속교반을 10분간 해준다. 여기에 다시 증류수 100 mL를 넣은 후, shaking incubator에서 24시간, 150 rpm

Table 1. Physicochemical properties of the AESO

Molecular Structure	Characteristics
	• Molecular Weight: 1186~1200 g/mol
	• Contains : 8,500 ppm monomethyl ether hydroquinone as inhibitor
	• Density : 1.04 g/mL at 25 °C (lit)
	• Flash Point(C) : 113 °C
	• Color : Yellow to Amber
	• Form : Viscous Liquid
	• Viscosity : 15,000~30,000 cps at 25 degrees celsius

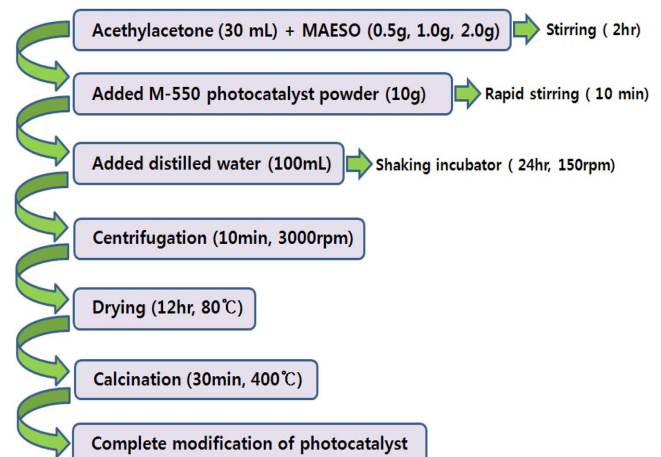


Fig. 2. Adhesion method of MAESO onto TiO_2 .

으로 혼합시켜 준다. 혼합이 완료되면 고액분리를 위하여 3,000 rpm, 10분간 원심 분리시킨 후 광촉매 슬러리를 얻고, 이 슬러리를 80 °C, 12시간 동안 건조 후 400 °C, 30분간 소성시켜 과쇄한 후 최종적인 광촉매 입자를 얻었다.

2-4. MAESO를 이용하여 제조한 광촉매의 특성분석을 위한 기 분석

MAESO를 이용하여 실험실 규모로 제조한 광촉매 표면에 OH 기능기를 부착시켰을 때의 광촉매 자체의 물리·화학적 특성의 변화를 알아보기 위하여 Cold FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, Model S-4700, Hitachi, Japan), EDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy, Model EX-200, Horiba, Japan), High resolution XRD(X-ray diffraction, Model D/MAX Ultima III, Rigaku, Japan), BET(Brunauer-Emmett-Teller, Quantachrome Co. Autosorb I02019-PC, USA), XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, Model MultiLab 2000, SSK, USA) 그리고 FT-IR(Furier Transform Infrared Spectroscopy, Model IR Prestige-21, Shimadzu, Japan) 분석을 수행하였다. 제조된 광촉매의 표기적 분류를 위하여 MAESO의 첨가량에 따라 분류하여 표기하였으며, 그 분류된 표기는 MAESO를 넣지 않은 광촉매는 M-550, MAESO 0.5 g을 첨가하여 제조한 M-550 개질화 광촉매는 MCAM-0.5로, MAESO 1.0 g을 첨가한 광촉매는 MCAM-1.0, MAESO 2.0 g 첨가한 광촉매는 MCAM-2.0으로 각각 표기하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. MAESO를 이용하여 제조한 광촉매의 입자 특성분석

Fig. 3는 MAESO를 이용하여 제조된 광촉매들과 M-550 광촉매의 FE-SEM 이미지를 보여주고 있다. SEM 이미지를 보면 알 수 있듯이 M-550 광촉매와 MCAM-0.5 광촉매는 비슷한 크기와 형상으로 MAESO를 0.5 g 첨가하였을 때 광촉매의 형태학적 변화는 비교적 안정함을 보였으나 MAESO의 첨가량이 증가할수록 광촉매의 입자들이 조밀한 구조로 변화되는 경향을 나타내었다. 그러나 각각의 광

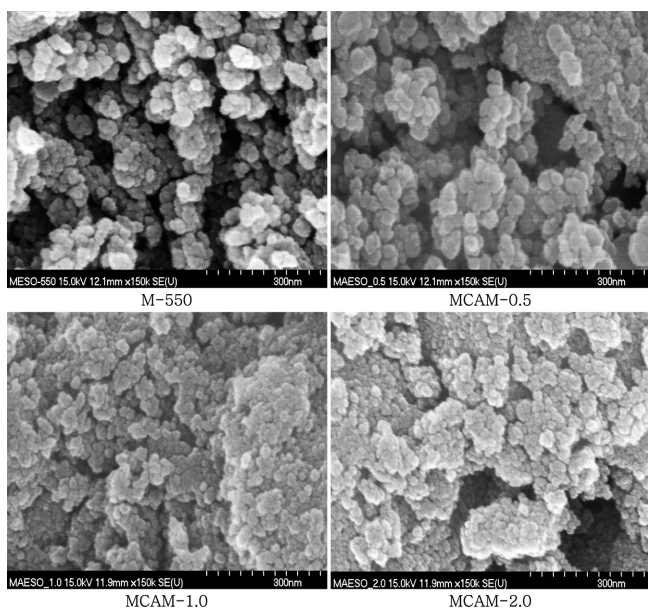


Fig. 3. FE-SEM images of manufactured photocatalysts.

Table 2. Results of BET analysis

	M-550	MCAM-0.5	MCAM-1.0	MCAM-2.0
BET Surface Area (m ² /g)	111.1	115.4	111.8	110.1
Total Pore Volume (cm ³ /g)	0.159	0.203	0.199	0.160
Average Pore Diameter (nm)	5.727	7.134	7.019	5.826

촉매들의 평균 입자크기는 MCAM-0.5 광촉매가 약 25.9 nm, MCAM-1.0은 약 24.4 nm, MCAM-2.0이 약 25.2 nm로 나타남으로서 M-550 광촉매 24 nm 크기와 비교하였을 때 입자의 크기변화는 거의 일어나지 않는 결과를 보였다. 광촉매의 표면적의 변화를 알아보기 위하여 BET 분석을 실시하였으며, BET 분석결과 M-550 광촉매에 비해 MAESO가 첨가된 광촉매들에서 표면적(surface area), 세공부피(pore volume) 및 세공크기(pore diameter)는 미미하게 증가하는 경향을 나타내었다. MAESO의 첨가량에 따른 변화 양상은 MAESO 0.5 g을 첨가한 광촉매에서 표면적이 약 115.4 m²/g으로 가장 큰 값을 보였고, 이후 MAESO 첨가량을 증가시켰을 때 광촉매의 표면적은 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과의 원인은 MAESO의 양이 증가할수록 광촉매 입자들이 조밀한 구조로 변화되어 표면적의 감소를 가져오는 것으로서 SEM 분석 결과와 일치함을 알 수 있다. 광촉매 입자의 표면적 및 pore volume 등 분석결과는 Table 2에 수록하였다.

3-2. MAESO를 이용하여 제조한 광촉매의 결정구조 및 성분 특성

제조된 광촉매들의 결정구조 변화를 알아보기 위하여 수행한 XRD 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. XRD 분석결과 모든 광촉매에서 Anatase와 Rutile 구조의 % 비는 약 95:5의 비율로 비슷한 값을 보였으며, 존재 peak 또한 같은 양상을 나타냄으로서 MAESO를 첨가하더라도 광촉매의 결정구조 변화에는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. Fig. 5는 각각의 광촉매들의 EDS 분석결과를 보여주고 있다. EDS 분석결과 M-550 광촉매와 MCAM 광촉매들의 상이한 점은 황(S)원소의 peak point의 형태가 다르게 나타나는 점인데, M-550 광촉매의 경우 약 2.3 keV에서 높게 나타나고, 2.5 keV에서 거의 나타나지 않는 형태를 가지는 반면에 MAESO가 첨가되어 제조된 MCAM 광촉매에서는 2.3과 2.5 keV에서 비슷한 peak점 높이를 가지는 것으로 나타났다. 광촉매 입자 내의 황 wt% (weight percent) 변화 추이는 M-550 광촉매의 경우 약 2.49 wt%로 가장 높은 값을 보였고, 다음으로 MCAM-1.0 광촉매 약 1.69 wt%, MCAM-

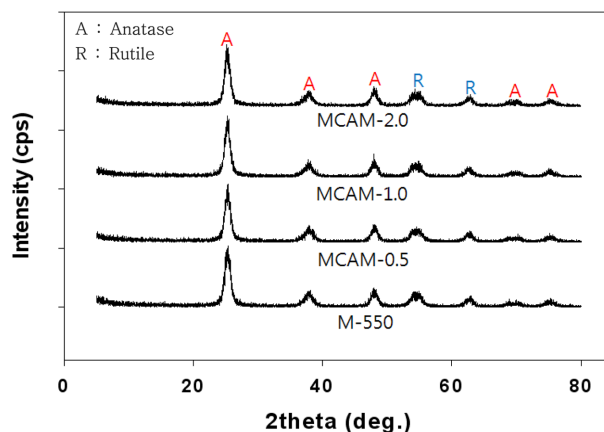


Fig. 4. XRD patterns of manufactured photocatalysts.

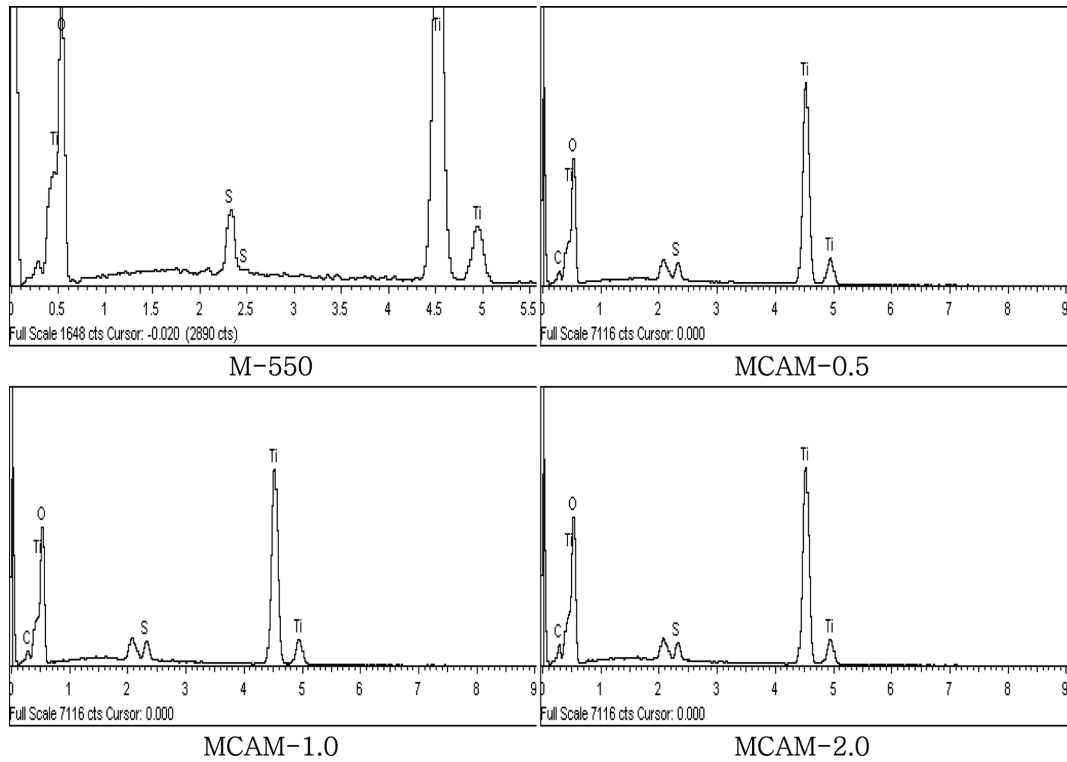


Fig. 5. EDS peaks of manufactured photocatalysts.

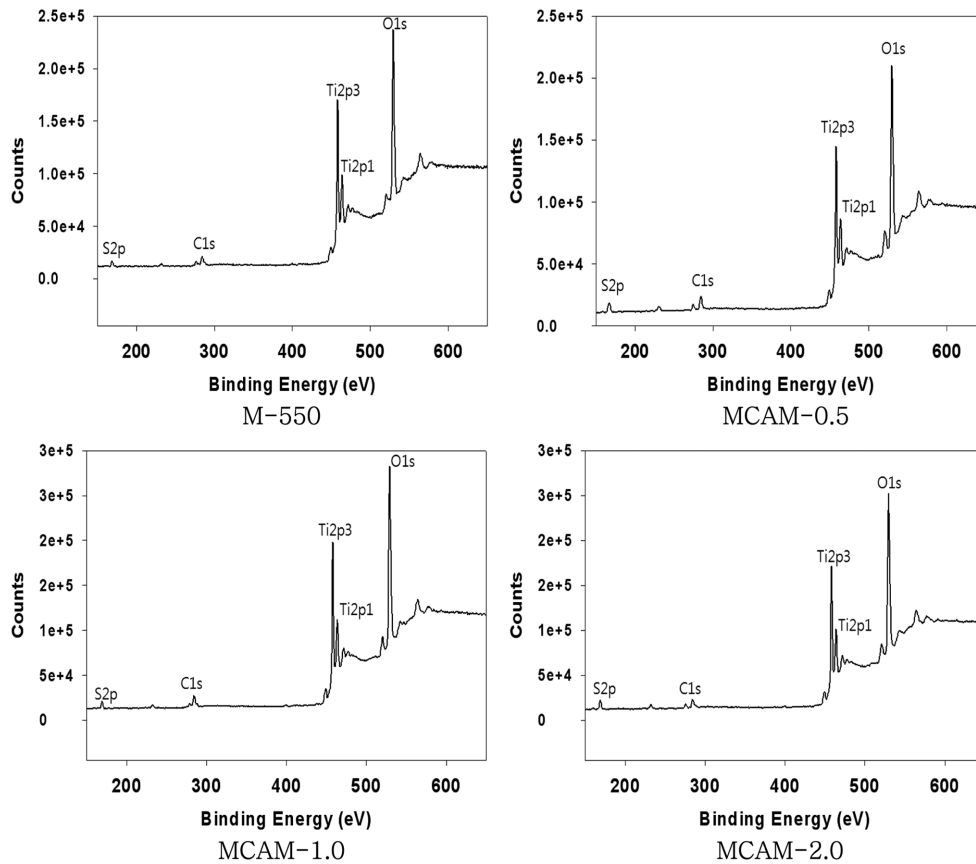


Fig. 6. XPS survey spectra of manufactured photocatalysts.

0.5 광촉매에서 약 1.56 wt%, MCAM-2.0은 약 1.47 wt% 순으로 나타났다. 이러한 경향은 M-550 광촉매에 비해 MAESO가 혼합된

광촉매에서 황의 wt%는 모두 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 “Ti”의 wt% 변화 추이는 M-550 광촉매가 가장 높게 나타났으며,

Table 3. Results of XPS analysis

Sample		Ti (eV)		O 1s (eV)	S 2p (eV)
		2p ₁	2p ₃		
M-550	Binding energy	465	459	530	169
	FWHM	2.43	1.55	2.72	2.57
MCAM-0.5	Binding energy	464	458	530	167
	FWHM	2.43	1.68	1.97	3.84
MCAM-1.0	Binding energy	465	459	529	169
	FWHM	2.31	1.38	1.52	2.76
MCAM-2.0	Binding energy	465	459	530	169
	FWHM	2.36	1.40	1.46	2.66

*FWHM: full width at half maximum

MAESO의 첨가량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 그러나 “C”와 “O”의 wt%는 MAESO의 첨가량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었고, 광촉매 입자내의 탄소와 산소의 증가는 광촉매 입자내의 기능기 중 O-H와 C-O가 증가될 수 있음을 예측해 볼 수 있다.

3-3. MAESO 첨가량 증가에 따른 광촉매 표면의 기능기 변화특성

MAESO를 이용하여 광촉매 표면에 기능기가 부착된 광촉매의 결합에너지를 알아보기 위하여 수행한 XPS 분석결과는 Fig. 6과 Table 3에 수록하였다. 그림에서 보여주듯이 M-550 광촉매에 MAESO를 이용하여 기능기를 부여하더라도 그 존재 피크는 Ti2p_{1/2}과 Ti2p_{3/2}, O1s와 C1s 그리고 S2p 등의 5가지로 MAESO의 영향에 의한 결합 피크 수는 변하지 않음을 알 수 있다. 또한 M-550 광촉매

에서의 존재 피크들의 결합에너지는 Ti2p_{1/2}, Ti2p_{3/2}, O1s, S2p 에서 각각 464.6 eV, 459.0 eV, 529.5 eV, 169.0 eV로 나타났고, MCAM 광촉매에서는 Ti2p_{1/2}, Ti2p_{3/2}, O1s, S2p가 각각 464.0~464.7 eV, 458.3~459.1 eV, 529.2~529.6 eV, 167.1~169.4 eV로 나타남으로서 각 피크에 대한 결합에너지는 MAESO의 사용 여부에 상관없이 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. MAESO를 첨가하여 기능기(OH)의 부착량의 증감을 알아보기 위하여 O1s를 세밀하게 분류하여 본 결과를 Fig. 7와 Table 4에 나타내었으며, 보는바와 같이 M-550 광촉매에서는 O1s 중 O²⁻가 약 39.4%를 차지함을 알 수 있으며, OH는 약 9.9%를 포함하고 있는 것을 알 수 있다. MCAM-0.5 광촉매에서는 O²⁻와 OH가 각각 45.11%, 12.41%의 비율로 포함되어 있음을 알 수 있는데, 이러한 수치는 M-550 광촉매에 비해 O²⁻는 약 5.7% OH는 약 2.5% 정도 증가된 것으로 MAESO의 영향에 의한 기능기

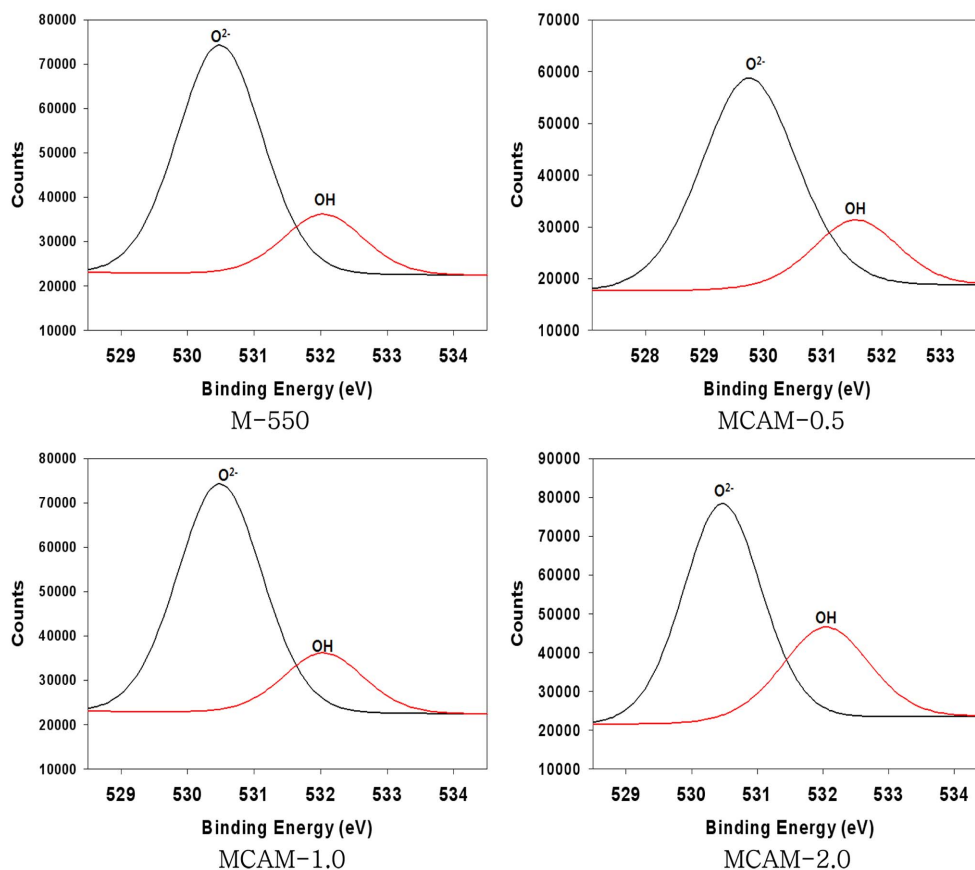
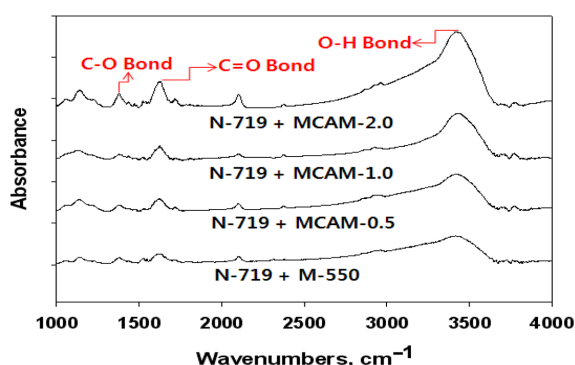


Fig. 7. XPS detailed scan of manufactured photocatalysts (O1s).

Table 4. Results of XPS analysis(O1s)

		O 1s (eV)			
		bulk O ²⁻	O ²⁻ %	OH	OH %
M-550	Binding energy	530.5	39.4	532.0	9.9
	FWHM	1.55		1.48	
MCAM-0.5	Binding energy	529.8	45.11	531.6	12.41
	FWHM	1.97		1.74	
MCAM-1.0	Binding energy	530.5	39.0	532.0	12.41
	FWHM	1.52		1.54	
MCAM-2.0	Binding energy	530.5	36.4	532.0	16.62
	FWHM	1.46		1.60	

*FWHM : full width at half maximum

Fig. 8. FT-IR spectra N-719 dye adsorbed on TiO₂ particles.

가 광촉매에 부여됨을 알 수 있다. MAESO의 첨가량에 따른 기능기 부여정도의 경향은 MAESO의 첨가량이 증가할수록 O²⁻는 감소하고, OH는 증가하는 경향을 나타내었고, 비교된 광촉매 중 O²⁻가 가장 높은 광촉매는 MCAM-0.5로 OH가 가장 높은 광촉매는 MCAM-2.0으로 각각 나타났다. XPS 분석을 통해 MAESO를 이용하여 광촉매 표면에 성공적인 기능기 부여는 확인되었으며, 이러한 기능기 각각의 결합 형태를 알아보기 위하여 실시한 FT-IR 분석결과는 Fig. 8에 보였다. M-550 광촉매와 MCAM-0.5부터 2.0까지의 wavenumber는 대표적으로 약 3,412 cm⁻¹에서 O-H bond를 볼 수 있으며, 1,715 cm⁻¹에서 C=O bond, 1,379 cm⁻¹에서 C-O bond 기를 나타내었다. 여기서 O-H는 OH를 의미하며, C-O와 C=O bond는 카르복실기로 해석할 수 있다. MAESO의 광촉매에 대한 영향력은 MAESO의 첨가량 증가에 따라 Table 4의 XPS 결과와 같이 OH%가 증가하고 FT-IR의 분석을 통한 O-H, C-O와 C=O의 absorbance가 증가되는 결과를 얻었으며, 광촉매 표면의 염료 흡착량도 14%에서 19%로 증가 함으로서 그 영향력을 보였다. 이러한 결과를 정리하여 보면 염료의 흡착량이 증가하여 더 많은 전자의 생성과 생성된 전자의 흐름을 원활히 함으로서 염료감응 태양전지의 Isc (Short circuit current density) 증가를 예상해 볼 수 있고, 따라서 MAESO를 이용하여 제조한 광촉매는 염료감응 태양전지에 적용 가능함을 알 수 있었다.

4. 결 론

M-550 광촉매와 이에 MAESO를 첨가하여 제조한 광촉매들을 기 분석을 통하여 물리·화학적 특성을 분석하여 본 결과는 아래와 같다.

(1) 입자의 형태학적 변화는 구형으로 비교적 안정함을 보였고 MAESO의 양이 증가할수록 광촉매의 입자들은 조밀한 구조를 가지는 양상을 나타냈으나 입자의 크기는 25 nm 내외로 형태학적이거나 입자크기는 광촉매의 물리적 특성에 적합함을 알 수 있었다.

(2) MAESO의 첨가에 따라 낮은 소성온도에서 황의 wt%가 감소하는 결과를 보였고 표면적은 미미한 감소 추세를 보임으로서 MAESO의 적정 투입량 결정이 필요할 것으로 사료된다.

(3) 입자의 결정구조는 MAESO의 첨가에 따라 광촉매 입자의 결정구조, 크기, 성분비율 등에 미치는 영향력이 미미한 것으로 나타났다. 기능기의 증가만을 유도함으로서 기존의 상용 제품화된 광촉매에 적용 가능성을 시사한 것으로 평가되며, 기능기의 증가는 광촉매의 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

따라서 본연구의 결과로부터 기존 광촉매에 MAESO를 이용하여 개질화 시켰을 때 입자의 크기, 결정구조, 비표면적의 변화 없이 광촉매 표면에 기능기만을 증가시킬 수 있는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. Byrnes, J. A., Eggins, B. R., Brown, N. M. D., McKinnery, B. and Rouse, M., "Immobilization of TiO₂ Powder for the Treatment of Polluted Water," *Appl. Catal. B Environ.*, **17**, 25-36(1998).
2. Ekabi, A. H. and Serpone, N., "Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO₂ supported on a Glass Matrix," *J. Phys. Chem.* **92**, 5726-5731(1988).
3. Liu, K., "Soybeans: Chemistry technology, and Utilization," Chapman & Hall, New York, 27-32(1997).
4. Jue, L., Hong, C. K., Richard, P. W., "Bio-Based Nanocomposites from Functionalized Plant Oil and Layered Silicate," *J. Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **42**, 1441-1450(2004).
5. Hong, C. K. and Richard, P. W., "Development of a Bio-Based Composite Material from Soybean Oil and Keratin Fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 1524-1538(2005).