

The characteristics of dye-sensitized solar cells using carbon nanotube in working and counter electrodes

Bora Kim, Suil Song, Hak Soo Lee and Namjun Cho[★]

School of Energy, Materials & Chemical Engineering, Korea Univ. of Tech. & Edu.,
Chonan, Chungnam 330-708, Korea

(Received May 30, 2014; Revised December 10, 2014; Accepted December 10, 2014)

작업전극과 상대전극에 탄소나노튜브를 이용한 염료감응 태양전지의 특성연구

김보라 · 송수일 · 이학수 · 조남준[★]

한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부

(2014. 5. 30. 접수, 2014. 12. 10. 수정, 2014. 12. 10. 승인)

Abstract: The effect of electrochemical characteristics of dye-sensitized solar cells (DSSC) upon employing multi-wall carbon nanotube (MWCNT) on both working electrode and counter electrode were examined with using EIS, J-V curves and UV-Vis absorption spectrometry. When 0.1 wt% of MWCNT was employed in the TiO₂-MWCNT composite on working electrode, the energy conversion efficiency increased about 12.5% compared to the TiO₂ only working electrode. The higher light conversion efficiency may attribute to the high electrical conductivity of MWCNT in TiO₂-MWCNT composite which improves the electron transport in the working electrode. However, higher amount of MWCNT than 0.1 wt% in the TiO₂-MWCNT composite decreases the light conversion efficiency, which is mainly ascribed to the decreased transmittance of light by MWCNT and to the decreased adsorption of dye onto TiO₂. The MWCNT employed counter electrode exhibited much lower light conversion efficiency of DSSC than the Pt-counter electrode, while the MWCNT-Pt counter electrode showed similar in light conversion efficiency to that of Pt-counter electrode.

요 약: 염료감응형 태양전지의 광전극 및 상대전극에 탄소나노튜브를 도입하여 전지의 광전기적 특성 변화를 EIS, J-V 특성곡선 및 UV-Vis 분광기를 이용하여 분석하였다. TiO₂ 광전극의 전기전도도 및 광전효율을 향상시키기 위해 전자전달 촉진자 역할을 하는 multi-wall carbon nanotube (MWCNT)를 TiO₂와 혼합하여 TiO₂-MWCNT 복합체를 sol-gel 연소 복합공정을 통해 제조하여 조사한 결과 0.1 wt% MWCNT를 첨가한 경우, TiO₂만을 사용한 경우에 비해 약 12.5%의 향상된 효율을 보였다. TiO₂-MWCNT 복합체에서 MWCNT가 TiO₂ 층의 전자이동을 향상시켜 저항을 감소하고 염료와 전자의 재결합을 감소시킨 결과로 생각된다. 그러나 0.1 wt%보다 많은 MWCNT를 첨가할 경우 광투과도 및 염료의 흡착량을 감소시켜 효율이 감소하였다. 또한 상대전극에 MWCNT와 MWCNT-Pt를 적용하였을 경우 각각의 효율은 1.2%와 4.1%로 MWCNT만 적용할 때 보다 백금이 담지된 MWCNT를 사용하였을 경우에 백금과 비슷한 효율을 보였다.

Key words: dye-sensitized solar cell, carbon nanotube, working electrode, counter electrode, TiO₂-MWCNT composite

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)41-560-1342 Fax : +82-(0)41-560-1224

E-mail : njuncho@koreatech.ac.kr

1. 서 론

최근 원유가격 급등과 온실가스 배출 관련 국제협약으로 인해 에너지 수입 의존도가 높은 국가들은 미래의 에너지와 환경문제를 극복할 수 있는 신재생에너지 개발 및 상용화가 절실한 상황이다. 따라서 미래 신재생에너지 중 무한한 태양빛을 에너지원으로 하는 환경 친화적인 태양전지의 중요성이 부각되고 있다. 현재 다양한 종류의 태양전지가 개발되어 있으며, 이 중 상용화되어 가장 널리 사용되는 것이 실리콘계 태양전지이다. 그러나 실리콘계 태양전지 소재의 높은 제조단가와 유해한 화학물질 사용으로 인한 환경적인 문제점을 안고 있어 제조단가를 낮추기 위해 고가의 단결정 실리콘 대신 비교적 값싼 다결정, 비정질 실리콘 태양전지 제조에 많은 연구개발에도 불구하고 실질적인 대체에너지원으로 경제성에서 부진한 실정이다.¹

이러한 여건에서 비교적 제조단가가 저렴한 염료감응형 태양전지가 주목을 받고 있다. 염료감응 태양전지는 스위스의 Gratzel 교수가 1991년 비교적 값이 싼 TiO₂ 반도체 박막에 광감응제로 Ru(II)계 착화합물 염료를 흡착시켜 개발하였다.^{2,4} 실리콘을 대체할 태양전지로서 상용화에 가장 근접한 염료감응 태양전지는 광전효율이 약 10%로 기존의 태양전지에 비해 다소 낮은 수준이나, 제조단가가 실리콘 전지의 약 1/5 수준으로 매우 낮아 가격경쟁력이 우수한 기술로 평가 받고 있으며 원재료인 이산화티탄, 염료, 전해질 등의 자원적인 제약이 적어 저가격, 고성능의 차세대 태양전지로서의 가능성이 있어 각광 받고 있다.^{5,9} 현재 에너지 변환효율을 15% 이상 향상시키기 위한 노력이 진행되고 있으며, 상용화를 위한 제조공정 개발도 함께 진행되고 있다.¹⁰ 염료감응 태양전지의 상용화를 위해서는 향후 내구성 향상 및 성능대비 제조단가의 절감 등이 해결해야 할 과제이다.¹¹

본 논문에서는 염료감응형 태양전지의 광전극 및 상대전극에 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 사용하여 광촉매층의 전기적 특성과 고가의 Pt를 사용하는 상대전극의 저가화의 가능성을 타진하기 위해 cell을 제작하여 광전효율 등의 특성평가를 수행하였다. 염료감응형 태양전지의 광전효율이 낮은 원인 중 하나는 광전극의 염료분자가 흡수한 광에너지에 의해 들뜬 전자가 TiO₂층의 전도띠로 전달되고 TiO₂층을 따라 광전극으로 전도되는 과정에서 전자의 이동이 원활하지 않아 홀과 다시 만나 환원되어 성능을 저하시키는 원인이 된다. 이를 극복하기 위해 본 연구에서

는 광전극의 TiO₂ 층에 전기전도성이 우수하고 화학적으로 안정한 탄소나노튜브를^{12,13} 이용한 TiO₂-MWCNT 나노복합체를 제조 사용하여 MWCNT의 함량에 따른 광전효율의 변화를 조사하였다. 또한 상대전극에 사용되는 고가의 백금 사용을 줄여 제조단가를 낮출 수 있는 방안으로 백금 대신에 백금이 담지된 탄소나노튜브를 사용하여 광전효율을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 탄소나노튜브 표면 기능화

탄소나노튜브는 Iljin Nanotech에서 CVD 공정으로 생산된 MWCNT를 사용하였으며, 표면 개질을 위한 방법으로 H₂SO₄/HNO₃ 산처리 방법(acid treatment)을 사용하였다.¹⁴⁻¹⁷ 정제되지 않은 MWCNT를 3구 둥근 부피플라스크에 넣은 후 황산(Daejung, 95.0%)과 질산(Daejung, 63.01%)의 혼합용액(v/v 3:1)을 가하고, 응집되어 있는 MWCNT를 분산시키기 위해 70 °C, 3시간 동안 초음파 처리를 하였다. 초음파 처리 후 MWCNT에 functional group-COOH을 도입하기 위해 5시간 동안 환류 시켜주었다. 환류과정을 끝낸 MWCNT 산용액을 비커에 옮겨 붓고, 산용액을 제거하기 위해 PTFE membrane filter (pore size 1 μm)를 이용하여 감압거르기로 거른 후 D.I water로 여러번 씻으면서 pH 7이 될 때까지 세척과 감압을 반복하였다. 최종적으로 필터링 된 MWCNT를 vacuum oven에서 80 °C, 24시간 동안 건조시켰다. MWCNT가 미립화 됨으로써 나노튜브간의 접촉면을 증가시켜 전기적 성질을 향상시키기 위해 건조된 MWCNT를 ball-milling 처리를 하였다.

2.2. TiO₂-MWCNT 복합체 합성

TiO₂-MWCNT powder는 sol-gel 연소 복합공정으로 제조하였으며, 획득된 powder는 FTO 기판 위에 screen printing 방법으로 코팅될 수 있도록 paste화 시켰다. 전구체로 titanium tetraisopropoxide (TTIP: Ti(OC₃H₇)₄, Junsei Chemical, 98%) 8 mL를 에탄올 82 mL에 희석시킨 후 가수분해에 필요한 소량의 D.I water 8.5 mL와 함께 촉매 역할을 하는 질산 1.5 mL을 한 방울씩 떨어뜨려 주면서 80 °C, 3시간 동안 교반하면서 sol 상태로 변화시켰다. 그 후 MWCNT를 3개의 시료용액에 0.1, 0.25 및 0.5 wt% 씩 각각 첨가한 후 1시간 정도 더 교반한 후 합성된 TiO₂ 및 TiO₂-MWCNT를 원심분리하여 상등액을 버리고 흰색 slurry를 걸러내

었다. 얻어진 흰색 slurry를 80 °C, 2시간 동안 건조시킨 후 전기로에서 450 °C에서 1시간 동안 소결하여 TiO₂-MWCNT powder를 얻었다. 막사사발에 TiO₂-MWCNT powder 6 g과 아세트산 1 mL, D.I water 5 mL 및 에탄올 30 mL를 넣고 뿜은 후, 비커에 옮겨 담아 교반과 초음파 처리를 반복하였다. 여기에 α -terpineol (Kanto chemical, 95%)와 ethyl cellulose (Aldrich, 3 g:30 g of 10% solution in ethanol)를 첨가하여 교반과 초음파 처리를 한 후 rotary evaporator를 통해 60 °C, 20분간 에탄올을 증발 시킨 다음 roll-milling을 실행하여 paste를 제조하였다.

2.3. 염료감응형 태양전지의 Cell 제작

FTO (F-doped SnO₂ layer, sheet resistance is 13 Ω /square) 기판을 1.5 × 2.0 cm의 크기로 자른 D.I water, 아세트산, 에탄올을 이용하여 각각 10분 동안 초음파 세척을 한 후 건조 시켰다. 광전극 제조는 세척된 FTO 기판 위에 TiO₂ paste를 screen printing 방법으로 코팅하여 100 °C의 oven에서 10분간 건조시킨 후, 10-15 μ m 두께의 TiO₂ paste를 형성시키기 위해 코팅과 건조 과정을 4-5회 정도 반복하였다. TiO₂ 및 TiO₂-MWCNT paste가 코팅된 FTO 투명전극을 각각 450 °C에서 30분 또는 450 °C에서 1시간 동안 가열로에서 소결하였다.

TiO₂ 층이 형성된 광전극을 acetonitrile과 tert-butanol (volume ratio, 1:1)에 용해한 0.5 mM N719 (Solaronix SA, Switzerland) 염료용액에 담가 24시간 동안 염료를 흡착시켰다. 상대전극 제조를 위해 초경드릴을 이용하여 FTO 전극을 천공한 뒤 세척 후, H₂PtCl₆·6H₂O를 2-propanol에 0.7 mM의 농도로 녹인 백금용액을 FTO 기판 위에 1-2 방울 떨어뜨린 다음 가열로에서 450 °C, 30분 동안 소결하였다. 제조된 광전극과 상대전극 사이에 액자형으로 자른 surlyn film (Solaronix SX1170, 60 μ m)을 넣어 샌드위치 형태로 조합하고, 100 °C의 열풍건조기에서 5분간 접합하였다. 접합된 두 전극 사이에 천공된 상대전극의 홀을 통해 전해질 AN-30 (Solaronix)을 주입한 후 홀을 막아 cell을 제조하였다.

2.4. MWCNT를 포함하는 상대전극의 제조

탄소나노튜브 및 백금이 담지된 탄소나노튜브 상대전극은 screen printing 방법으로 FTO 기판에 도포하기 위해 다음과 같이 paste로 만들었고 이때 MWCNT는 산 처리 후 사용하였다. 막사사발에 MWCNT 및 H₂PtCl₆와 에탄올을 넣고 뿜은 후 비커로 옮겨 담아 교반과 초음파 처리를 반복하였다. 여기에 α -terpineol

(Kanto chemical, 95%)와 ethyl cellulose, 에탄올을 첨가하여 교반과 초음파 처리를 한 후 rotary evaporator를 이용해 60 °C에서 10분간 에탄올을 증발시킨 다음 3-roll-milling을 통해 paste화 하였다. 이때 각 성분의 조성은 MWCNT-Pt paste의 경우는 H₂PtCl₆ 4 wt%, MWCNT 2 wt%, ethyl cellulose 1 wt%, α -terpineol 87 wt%, ethanol 6 wt%의 조성을 사용하였고, MWCNT는 동일 조성에서 H₂PtCl₆ 없이 MWCNT를 6 wt% 사용하였다. 각각의 paste를 FTO 기판에 screen printing 방법으로 약 10 μ m 두께로 도포 후 450 °C에서 1시간 소결 시켰다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 산처리 후의 탄소나노튜브에 도입된 기능기의 유무를 확인하기 위하여 측정된 FT-IR 스펙트럼으로 MWCNT와 KBr powder로 pellet을 만들어 측정하였다. Fig. 1에서 보듯이 3400 cm⁻¹ 주변의 넓은 흡수띠는 -OH 기의 존재를 나타내며, 1730 cm⁻¹와 1650 cm⁻¹의 흡수띠는 카르복실기의 C=O 신축진동 peak이고 1100 cm⁻¹의 C-O 신축진동 peak가 존재하는 것으로 보아 카르복실기 (-COOH) 및 하이드록실 (-OH)기들이 MWCNT의 표면에 생성되었음을 확인할 수 있다. 카본나노튜브는 높은 표면에너지 때문에 서로 엉겨 붙는 경향이 강한 것으로 알려져 있다.¹³ 그러나 산처리에 의해 MWCNT에 카르복실기 및 하이드록실기가 도입되면 극성용매에의 분산성이 높아지고 TiO₂와의 물리화학적 결합도 증가되어 TiO₂-MWCNT 나노복합체의 물성을 강화시키는 역할을 한다.¹⁸ 산처리 후 탄소나노튜브의 표면기능화를 통한 분산성 향상을 확인하기 위해 산처리 전과 후의 MWCNT를 예

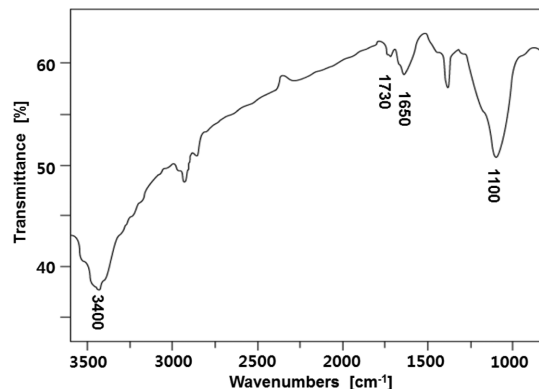


Fig. 1. FT-IR spectrum of MWCNT after acid treatment.

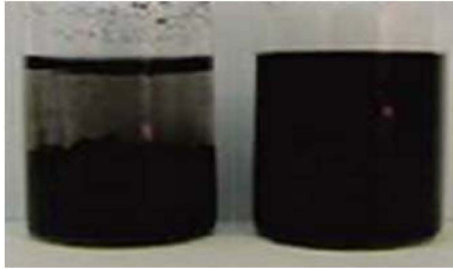


Fig. 2. Photo images of neat-MWCNT (left) and acid-MWCNT (right) dispersed in ethanol.

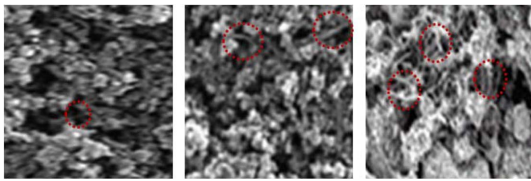


Fig. 3. SEM images of TiO₂-MWNT (0.1, 0.25, 0.5 wt%).

탄올에 분산시키고 변화를 관찰하였다. Fig. 2에서 보듯이 산처리를 하지 않은 neat-MWCNT는 MWCNT 들끼리 엉겨 쉽게 가라앉는 반면 산처리를 한 acid-MWCNT의 경우는 엉기지 않고 분산되어 있는 상태를 유지하는 것을 확인하였다. 이러한 현상은 Fig. 1의 FT-IR 스펙트럼을 통해 확인하였던 바와 같이 산처리를 한 탄소나노튜브에 극성이 큰 카르복실기 도입되어 에탄올과의 상호작용이 증가하여 분산성이 향상되었음을 보여준다.

Fig. 3은 TiO₂MWNT 복합체의 MWCNT의 첨가량에 따른 모폴로지 변화를 나타내는 FE-SEM (JEOL JSM-7500F) 이미지를 보여준다. Fig. 3에서 보는 것처럼 TiO₂ particle 사이에 MWCNT가 대체로 잘 분산되어 있으며 MWCNT의 첨가량이 증가할수록 입자간 카본나노튜브의 변들이 증가함을 보여준다.

Fig. 4는 TiO₂ 광전극의 MWCNT의 첨가량에 따른 EIS (Electrochemical impedance spectroscopy) 분석 결과이며, DSSC 셀의 계면저항 성분을 분석하기 위해 potentiostat (V3, AMETEK)을 사용하여 0.1-10⁵ Hz의 범위에서 AC 10 mV를 인가하여 분석을 실시하였다. 임피던스 신호는 일반적으로 고주파수 영역의 R₁은 태양전지의 내부 직렬저항에 해당하며 중간주파수 영역인 첫 번째 반원이 끝나는 지점의 R₂는 상대전극과 전해질 계면의 저항과 관련되며, 저주파수 영역에서는 전해질 (I/I₃)의 확산에 의해 지배를 받는 것으로 설명된다.^{19,20} Fig. 4에서 보듯이 TiO₂만을 광전극

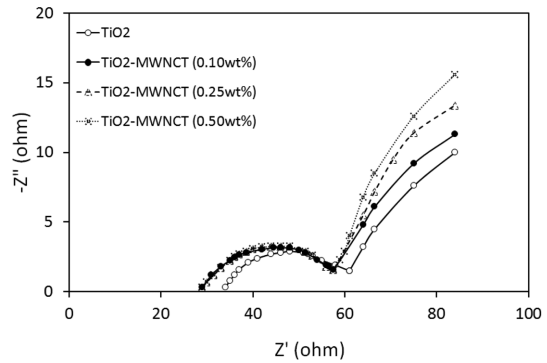


Fig. 4. EIS Nyquist plot of DSSCs based on TiO₂-MWNT electrodes.

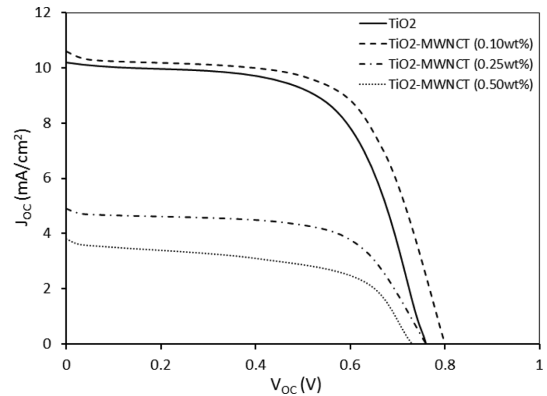


Fig. 5. J-V curves of DSSCs based on TiO₂-MWNT electrodes.

에 사용했을 때는 R₁이 약 34 Ω을 나타냈으나 0.1 wt%의 MWCNT를 첨가하였을 경우는 약 29 Ω으로 감소하였으며 0.25 및 0.5 wt%를 첨가한 경우도 거의 같은 값을 보였다. 이는 광전극에 도입된 MWCNT가 TiO₂ 입자들 사이에서 효율적인 전자 전도체 역할을 함으로써 전지저항이 감소한 것으로 생각된다.

염료감응형 태양전지의 광전기적 특성 및 효율 측정을 위하여 photovoltaic measurement system (New Port Corp. Model 94023A)을 사용하여 AM 1.5 G 조건에서 100 mW/cm² 빛의 세기로 측정하였다. Fig. 5는 광전극의 TiO₂ 층에 MWCNT를 0, 0.1, 0.25 및 0.5 wt%로 첨가하여 제작된 복합박막을 사용하고 상대전극은 Pt-전극을 사용하여 측정된 photocurrent-voltage (J-V) 곡선이다. 그림에서 보듯이 0.1 wt%의 MWNT를 첨가한 경우에 TiO₂ 만을 사용했을 때보다 전류 (J_{sc}) 값과 전압 (V_{oc}) 값이 증가하였으나 MWCNT의 첨가량이 0.25 wt%, 0.5 wt%로 증가함에

Table 1. Photovoltaic parameters of DSSC based on TiO₂-MWCNT electrodes

Electrode	J _{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (V)	FF	Efficiency (%)
TiO ₂	10.8	0.758	0.59	4.8
TiO ₂ -MWNCT (0.1 wt%)	10.6	0.798	0.62	5.3
TiO ₂ -MWNCT (0.25 wt%)	4.9	0.758	0.64	2.4
TiO ₂ -MWNCT (0.5 wt%)	3.8	0.727	0.53	1.5

Table 2. Absorbance of solutions containing dye detached from the TiO₂ films in 5 mL of 0.1 M NaOH aqueous ethanol solution (50 v/v%)

Electrode	Absorbance (500 nm)	Concentration (×10 ⁻⁵ M)	Dimension (cm ²)	Adsorbed dye (×10 ⁻⁸ mol/cm ²)
TiO ₂	0.253	1.655	1.0	3.31
TiO ₂ -MWNCT (0.1 wt%)	0.198	1.315	1.0	2.63
TiO ₂ -MWNCT (0.25 wt%)	0.175	1.173	1.0	2.35
TiO ₂ -MWNCT (0.5 wt%)	0.131	0.900	1.0	1.80

따라 V_{OC} 값은 조금씩 감소한 반면 J_{SC} 값이 급격하게 감소함을 보여준다. 이 J-V 곡선의 특성으로부터 광전효율을 계산하였으며 이를 Table 1에 수록하였다. Table 1에서 보듯이 TiO₂만을 사용했을 때의 효율은 4.8%이고 MWCNT를 0.1 wt% 첨가한 TiO₂-MWCNT 복합전극을 사용했을 때는 5.4%로 약 12.5%의 상대적인 효율증가를 보였다. 이는 염료분자로부터 TiO₂의 전도띠로 전이된 전자를 MWCNT가 FTO로 전달하는 촉진자로서 작용하여 저항이 감소하고 반도체층 내에서의 전자의 이동이 용이해져 전자의 축적에 의한 재결합을 억제하는 결과로 생각된다. 반면에 MWCNT를 0.25 및 0.5 wt% 첨가한 경우에는 각각 2.4% 및 1.5%로 에너지 전환효율이 크게 감소함을 나타내었다. 이는 MWCNT의 비율이 증가할수록 광투과율이 감소하여 염료가 빛에 적게 노출되면서 염료의 광흡수에 의한 전자의 생성이 억제되었기 때문으로 생각된다. 또한 MWCNT 첨가량의 증가에 따라 TiO₂에 흡착되는 염료의 양이 감소하였을 것으로 생각되어 염료의 흡착량을 분석하였다.

광전극의 TiO₂ 층에 MWCNT를 첨가함에 따라 TiO₂에 흡착된 염료량의 변화를 확인하기 위하여 염료를 흡착시킨 각각의 전극을 물:에탄올 (1:1 부피비) 용매의 0.1 M NaOH 용액에 담가 천천히 흔들며 염료를 탈착시켰다. 탈착된 염료용액을 자외선-가시광선 흡광광도계를 이용하여 염료의 농도와 광전극의 단면적에 따른 염료의 흡착량을 구하여 Table 2에 도시하였다. Table 2에 나타난 바와 같이 TiO₂ 층에 MWCNT의 첨가량이 증가함에 따라 염료 흡착량이 감소하였다. 따라서 광전극에 MWCNT를 0.1 wt% 이상 사용할

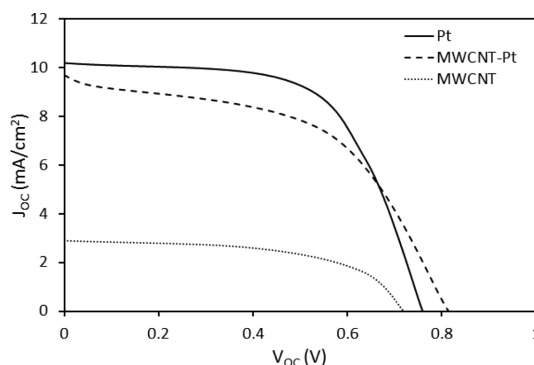


Fig. 6. J-V curves of DSSCs based on counter electrodes.

Table 3. Photovoltaic parameters of DSSC with different counter electrodes

Electrode	J _{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (V)	FF	Efficiency (%)
Pt	10.8	0.758	0.59	4.8
MWCNT-Pt	9.8	0.818	0.51	4.1
MWNCT	2.9	0.717	0.56	1.2

경우 검은색의 탁한 탄소나노튜브가 빛을 흡수하여 염료가 빛에 적게 노출될 뿐만 아니라 염료의 흡착량이 감소하여 염료의 광흡수에 의한 전자의 생성이 억제되어 효율이 감소함을 확인하였다.

Fig. 6은 Pt-상대전극에 MWCNT를 사용한 경우와 MWCNT를 Pt용액에 침적한 MWCNT-Pt를 사용한 경우의 J-V 곡선의 특성을 보여주며 이로부터 계산된 에너지 전환효율을 Table 3에 수록하였다. 그림에서 보듯이 상대전극에 MWCNT를 사용하였을 경우 J_{SC}

값이 크게 감소하였고 MWCNT-Pt를 사용하였을 경우는 Pt와 유사한 특성을 보였다. Table 3에 계산된 효율은 MWCNT만을 사용하였을 경우는 1.2%로 낮으나 MWCNT-Pt를 사용하였을 경우는 4.1%로 Pt-전극의 4.3%와 유사하였다. MWCNT만을 사용하였을 경우 FTO와의 접촉면적 저하와 광투과도의 감소로 효율이 크게 감소하고 MWCNT-Pt를 사용하였을 경우는 접촉면적과 광투과도가 상대적으로 향상되어 Pt-전극과 유사한 효율을 보인 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 DSSC의 광전극의 전기전도도 및 광전효율을 향상시키기 위해 전자전달촉진자의 역할을 하는 MWCNT를 TiO₂와 혼합하여 TiO₂-MWCNT 복합체를 제조하여 MWCNT의 함량에 따른 광전효율을 비교하였다. 0.1 wt% MWCNT를 첨가한 TiO₂-MWCNT 복합전극을 사용한 경우 TiO₂만을 사용한 경우에 비해 상대적인 효율이 12.5% 향상되었으며, 이는 MWCNT가 광전극 내의 계면저항을 감소시켜 전자의 이동을 촉진하고 전하의 축적으로 인한 염료와 전자의 재결합이 억제된 결과로 해석된다. 반면 0.25 wt% 이상 MWCNT를 첨가하였을 경우는 광투과도의 감소로 인한 염료분자의 광흡수 감소로 광전효율이 크게 저하되었다. 상대전극에 MWCNT만을 사용하였을 경우는 1.4%의 효율을 보였으나 MWCNT-Pt를 사용하였을 경우는 4.3%의 효율을 보여 Pt 만을 사용하였을 경우의 4.8%와 근접한 효율을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2011년 한국기술교육대학교 대학원 연구 프로젝트 공모의 일환으로 수행되었으며 한국기술교육대학교의 연구지원에 감사드립니다.

References

1. M. Gratzel, *Nature*, **414**, 338-344 (2001).
2. B. O'Regan, and M. Gratzel, *Nature*, **353**, 737-740 (1991).
3. M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, **44**(20), 6841-6851 (2005).

4. M. Gratzel, *J. Photochem. Photobio. A*, **164**, 3-14 (2004).
5. A. Burke, S. Ito, H. Snaith, U. Bach, J. Kwiakowski and M. Gratzel, *Nano Lett.*, **8**, 977-981 (2008).
6. D. P. Hagberg, J. H. Yum, H. Lee, F. De Angelis, T. Marinado, K. M. Karlsson, R. Humphry-Baker, L. Sun, A. Hagfeldt, M. Gratzel and M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4259-6266 (2008).
7. E. Stathatos and P. Lianos, *Adv. Mater.*, **19**, 3338-3341 (2007).
8. Q. Wang, Z. Zhang, S. M. Zakeeruddin and M. Gratzel, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 7084-7092 (2008).
9. Y. Kondo, H. Yoshikawa, K. Awaga, M. Murayama, T. Mori, K. Sunada, S. Bandow and S. Iijima, *Langmuir*, **24**, 547-550 (2008).
10. M. Gratzel, *Prog. Photovolt.: Res. and Appl.*, **8**, 171-185 (2000).
11. M.-S. Kang and Y. S. Kang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(2), 159-168 (2005).
12. E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent, Ch. Marlieure, F. Chastel and A. Rousset, *Acta Mater.*, **48**, 3803-3812 (2000).
13. D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco and M. Prato, *Chem. Rev.*, **106**, 1105-1136 (2006).
14. Y. Xing, L. Li, C. C. Chusuei and R. V. Hull, *Langmuir*, **21**, 4185-4190 (2005).
15. A. G. Osorio, I. C. L. Silveira, V. L. Bueno and C. P. Bergmann, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 2485-2489 (2008).
16. B. I. Rosario-Castro, E. J. Contes, M. Lebron-Colon, M. A. Meador, G. Sanchez-Pomales and C. R. Cabrera, *Mater. Charact.*, **60**, 1442-1453 (2009).
17. Y.-R. Shin, S.-M. Jung, I.-Y. Jeon and J.-B. Baek, *Carbon*, **52**, 493-498, (2013).
18. D. B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J. T. Yates, J. Liu and R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(10), 2382-2383 (2000).
19. K.-M. Lee, C.-W. Hu, H.-W. Chen and K.-C. Ho, *Solar Energy Mater. Solar Cell*, **92**, 1628-1633 (2008).
20. Y. Jo, J. Lim, H. Nam and Y. Jun, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **12**, 301-310 (2009).