

## 염료감응형 태양전지의 저비용 상대전극을 위한 N-doped ZnO 나노입자-탄소나노섬유 복합체

안하림 · 안효진<sup>†</sup>

서울과학기술대학교 신소재공학과

### N-doped ZnO Nanoparticle-Carbon Nanofiber Composites for use as Low-Cost Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells

Ha-Rim An and Hyo-Jin Ahn<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering,  
Seoul National University of Science and Technology, Seoul 139-743, Korea

**Abstract** Nitrogen-doped ZnO nanoparticle-carbon nanofiber composites were prepared using electrospinning. As the relative amounts of N-doped ZnO nanoparticles in composites were controlled to be 3.4, 9.6, and 13.8 wt%, the morphological, structural, and chemical properties of the composites were characterized by means of field-emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). In particular, the carbon nanofiber composites containing 13.8 wt% N-doped ZnO nanoparticles exhibited superior catalytic properties for use as a counter electrode in dye-sensitized solar cells (DSSCs). This result can be attributed to the enhanced surface roughness of composites that offers sites for  $I_3^-$  ion reductions and the formation of  $Zn_3N_2$  phases that facilitate electron transfer. Therefore, DSSCs fabricated with 13.8 wt% N-doped ZnO nanoparticle-carbon nanofiber composites showed high current density ( $16.3 \text{ mA/cm}^2$ ), high fill factor (57.8%), and excellent power-conversion efficiency (6.69%), which displayed almost identical power-conversion efficiency compared to that of DSSCs fabricated with a pure Pt counter electrode (6.57%).

**Key words** Dye-sensitized solar cells, counter electrode, N-doped ZnO nanoparticle-carbon nanofibers, catalytic properties, electrospinning.

#### 1. 서 론

염료감응형 태양전지(Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs)는 식물의 광합성 원리를 이용하여 태양에너지로부터 전자의 흐름을 발생시켜 산화/환원과정을 통해 전기를 생산해 내는 태양전지이다.<sup>1,2)</sup> 염료감응형 태양전지는 단순한 구조, 낮은 제조 단가, 친환경성 및 우수한 광수확 효율(light harvesting efficiency)로 인해 1991년 스위스 Gratzel 그룹에 의해 보고된 이래로 활발하게 연구가 진행되고 있다.<sup>3,4,5)</sup> 염료감응형 태양전지는 표면에 염료 분

자가 화학적으로 흡착된  $TiO_2$  층이 도포된 작업전극과 높은 전도성과 뛰어난 촉매 반응을 가진 Pt로 코팅된 상대전극, 산화/환원 쌍을 포함하는 요오드계 전해질 등 총 세가지 성분으로 구성되어 있다. 그러나 상대전극으로 가장 많이 사용되고 있는 Pt는 요오드 전해질과의 반응에 의한 상대전극과 기판간의 접합력 저하 및 상대전극 표면에서 요오드 석출 등의 문제점을 가지고 있으며, 가장 큰 단점인 매우 비싼 가격은 염료감응형 태양전지의 장점인 가격경쟁력을 저해하고 있다.<sup>6,7,8)</sup> 따라서, 이를 대체할 수 있는 상대전극 물질 개발에 대한 필요성이 대

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : [hjahn@seoultech.ac.kr](mailto:hjahn@seoultech.ac.kr) (H.-J. Ahn)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

두되고 있다. 많은 대체 물질 중에서 graphenes, carbon blacks, 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs), 탄소나노섬유(carbon nanofibers, CNFs) 등의 탄소기반 소재는 저가격, 큰 표면적, 우수한 촉매 특성 및 요오드 이온과의 산화/환원 반응에 대한 화학적 안정성 등의 장점을 갖고 있어 상대전극 물질로서 많은 관심을 받고 있다.<sup>9)</sup> 하지만 이러한 장점에도 불구하고, 탄소기반 소재로 제조된 상대전극은 순수한 Pt 상대전극보다 더 낮은 에너지 변환효율을 보인다고 보고되고 있으며, 많은 연구자들은 탄소기반 소재의 성능을 향상시키기 위해서 금속 산화물과의 결합을 시도하고 있다.<sup>10,11,12,13)</sup> 예를 들어, Li 등은 commercial CNTs를 Ti 전구체인  $TiOSO_4$ 와 함께 수열합성 처리한 후 암모니아 분위기에서  $800^\circ C$  열처리 하여  $TiN$ -CNTs를 합성하였다. CNTs는 전하이동의 빠른 network를 형성하였고, 이에  $TiN$ 이 결합되어 촉매 특성이 극대화되었다. 특히, 금속 질화물(metal nitride)인  $TiN$ 은 Pt와 같은 귀금속과 유사한 전자구조를 가지기 때문에  $I_3^-$  이온의 환원에 대한 본질적인 우수한 촉매 특성을 가지고 있어 상대전극으로 적합하고 보고하였다. 따라서  $TiN$ -CNTs를 상대전극으로 사용하였을 경우의 DSSC 효율 5.41%는 순수한 Pt의 경우의 DSSC 효율 5.68%와 비교하여 유사한 값을 보고하였다.<sup>11)</sup> 또한, Joshi 등은 carbon 나노입자를  $TiO_2$  colloid paste에 첨가하여 carbon- $TiO_2$  복합체를 제조하였다. 이 때, carbon은  $I_3^-$  이온의 환원을 위한 촉매로 사용되었고  $TiO_2$ 는 carbon을 결합시키는 binder로 사용되었다. 하지만, carbon- $TiO_2$  상대전극은 Pt 상대전극보다 높은 두께와 낮은 전도성 때문에 다소 높은 직렬 저항(series resistance)를 보였으며, 이는 fill factor를 저하시켜 Pt의 경우(6.4%)보다 낮은 에너지 변환 효율(5.5%)을 보였다.<sup>12)</sup> 이러한 연구들에도 불구하고, 탄소기반 소재 중에서 전기방사법을 이용하여 쉽게 제조할 수 있는 탄소나노섬유에 대한 연구는 현재까지 많이 보고 되지 않고 있다. 게다가, 고효율의 염료감응형 태양전지를 위해 탄소나노섬유와 금속 산화물과의 복합화 등을 이용한 탄소나노섬유의 구조적 변형이 필수적이며, 지금까지 탄소나노섬유와 ZnO의 복합체를 전기방사법으로 제조하고 이를 염료감응형 태양전지에 적용한 연구는 현재까지 보고 되지 않고 있다.

따라서 본 논문에서는 고효율 염료감응형 태양전지의 저비용 상대전극을 개발하기 위하여 질소도핑된 ZnO(N-doped ZnO) 나노입자-탄소섬유 복합체 전극을 연구하였다. 탄소나노섬유 복합체의 탄화과정에서 질소 가스로 인하여 탄소나노섬유 내의 ZnO는  $Zn_3N_2$  상으로 변형이 일어나며 이러한 변형은 촉매 특성을 향상시킬 수 있다. 특히,  $Zn_3N_2$ 는 높은 전자 이동도와 우수한 전기 전도성을 가지고 있어 광전소자 분야에서 유망한 소재로 주목

을 받고 있다.<sup>13,14)</sup> 한편, 복합체 내에 함유된 N-doped ZnO 나노입자의 상대적인 무게비에 따라 복합체의 형태적, 구조적, 화학적 분석이 수행되었고, 복합체를 이용하여 제조된 염료감응형 태양전지 상대전극의 전기화학적 및 광기전력 특성이 평가되었다.

## 2. 실험 방법

N-doped ZnO 나노입자-탄소나노섬유 복합체는 전기방사법을 이용하여 제조되었다. 먼저, 무게비로 8%의 polyacrylonitrile(PAN,  $M_w = 150,000$  g/mol, Aldrich)와 4%의 polyvinylpyrrolidone(PVP,  $M_w = 1,300,000$  g/mol, Aldrich) 고분자를 N,N-Dimethylformamide(DMF, Aldrich) 내에 첨가하여 5 시간 동안 용해하였다. 균일하게 용해된 용액에 ZnO 나노입자(Aldrich)를 무게비로 0, 3.4, 9.6, 13.8% 첨가하여 복합체 제조를 위한 용액들을 준비하였다. 이 용액들을 각각 23 gauge 스테인리스 바늘이 장착된 syringe로 옮긴 후, 포집판인 Al foil과 바늘 끝 사이의 거리를 15 cm로 유지하면서 DC power supply (Powertron. Co., Ltd, Korea)를 이용하여 ~13 kV의 전압으로 인가하였다. 이 때, syringe pump의 feeding rate은 0.03 ml/h로 고정하였다. 이렇게 포집된 as-spun 상태의 나노섬유를  $230^\circ C$ 에서 안정화시킨 후 고순도(99.9999%)의 질소 분위기 하에서  $800^\circ C$ 로 탄화(carbonization)시켜 N-doped ZnO 나노입자-탄소나노섬유 복합체를 얻었다. 복합체 내의 ZnO 나노입자 함유량에 따라 0%는 single CNFs, 3.4%는 sample A, 9.6%는 sample B, 13.8%는 sample C로 언급하였다.

본 연구에서 제조된 N-doped ZnO 나노입자-탄소나노섬유 복합체는 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 사용되었다. 상대전극 제조에 사용되는 페이스트 잉크를 제조하기 위하여, N-methylpyrrolidone(NMP, SAMCHUN) 내에 N-doped ZnO 나노입자-탄소나노섬유 복합체와 도전제로 사용되는 ketjen black(KJB, Alfa Aesar), binder로 사용되는 polyvinylidene difluoride(PVDF, Alfa Aesar)를 무게비로 각각 70, 20, 10%를 첨가하여 4 시간 동안 혼합하였다. 균일하게 혼합된 잉크는 squeeze printing 방법을 이용하여 F-doped  $SnO_2$  films(FTO,  $8 \Omega/\square$ , Pilkington) 위에 코팅된 후 oven에서  $100^\circ C$ 에서 12 시간 동안 건조되었다. 이 때, N-doped ZnO 나노입자-탄소나노섬유 복합체의 광기전력 특성을 비교 분석하기 위하여 순수한 Pt 상대전극이 제조되었다. Pt 상대전극은 2-propanol 내에 chloroplatinic acid hydrate( $H_2PtCl \cdot xH_2O$ , Aldrich)가 혼합되어 있는 용액을 spin-coating 방법을 이용하여 FTO films 위에 코팅한 후  $450^\circ C$ 에서 30 분 동안 소결하여 제조되었다. 작업전극을 위한 페이스트 잉

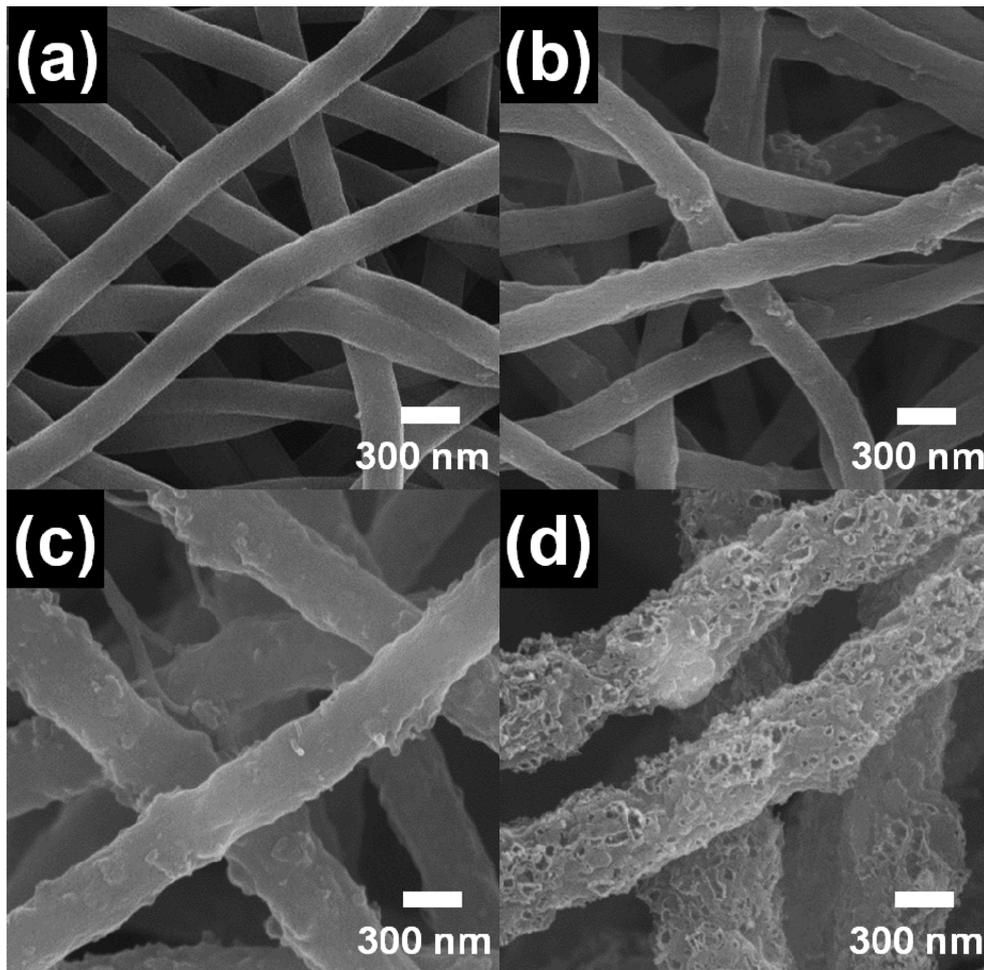
크는 D.I water 내에 TiO<sub>2</sub> 나노입자(P25, Degussa)와 binder로 사용되는 hydroxypropyl cellulose(HPC, M<sub>w</sub> = ~80,000 g/mol), 분산제로 사용되는 acetyl acetone(Aldrich)을 첨가 한 후 3시간 동안 혼합하여 제조되었다. 균일하게 혼합된 잉크는 squeeze printing 방법을 이용하여 FTO films 위에 코팅된 후 500 °C에서 1시간 동안 소결되었으며, 이 소결된 films을 ethanol 내에 0.5 mM의 N719(Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>, Solaronix)가 용해되어 있는 용액에 24 시간 동안 담근 후 꺼내 ethanol로 세척하여 상온에서 건조시켰다. 마지막으로 위와 같이 준비된 상대전극과 작업전극 사이에 BMII(1-Butyl-3-methylimidazolium iodide) 기반의 요오드 전해질을 주입시켜 염료감응형 태양전지를 완성하였다.

전기방사법으로 제조된 N-doped ZnO 나노입자-탄소나노섬유 복합체의 형태 및 구조 분석을 수행하기 위하여 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy, FESEM, Hitachi S-4700)과 투과 전자 현미경(MULTI/TEM; Tecnai G<sup>2</sup>, KBSI Gwangju Center)을

이용하였다. 또한, 상대전극 복합체의 결정구조 및 화학적 결합상태는 각각 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Rint 2500)과 X-선 광전자 주사법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250 equipped with an Al K $\alpha$  X-ray source)을 이용하여 분석하였다. N-doped ZnO 나노입자-탄소나노섬유 복합체를 이용하여 제조된 염료감응형 태양전지의 전기화학적 및 광기전력 특성은 각각 potentiostat/galvanostat(Eco Chemie, PGST-302N)과 solar simulator(HS Technologies, PEC-L01)를 이용하여 비교 분석되었다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)-(d)은 전기방사법으로 제조된 N-doped ZnO 나노입자-탄소나노섬유 복합체의 FESEM 이미지를 나타낸 것이다. 각 sample들의 직경은 약 202-237 nm(single CNFs), 약 225-247 nm(sample A, 3.4 % ZnO), 약 398-444 nm(sample B, 9.6 % ZnO), 약 514-573 nm(sample



**Fig. 1.** FESEM images obtained from (a) single CNFs, (b) sample A, (c) sample B, and (d) sample C.

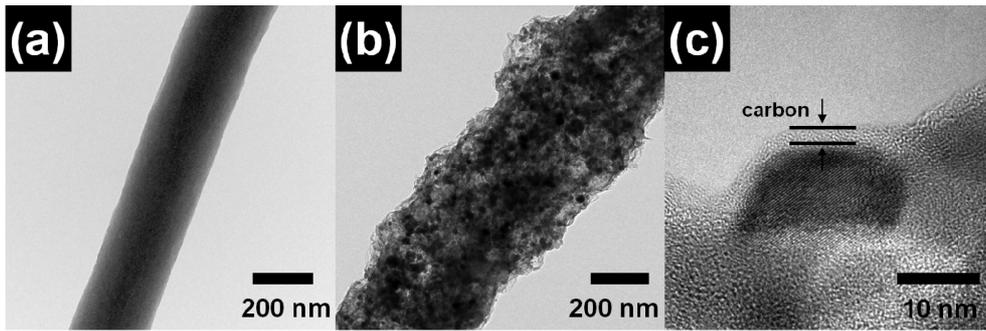


Fig. 2. TEM images obtained from (a) single CNFs and (b-c) sample C.

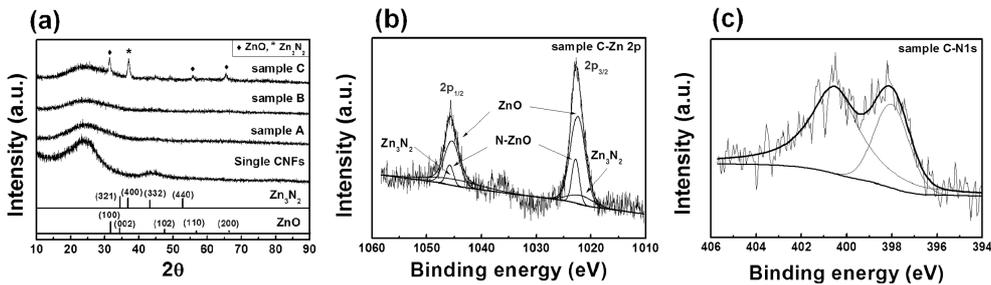


Fig. 3. (a) XRD data obtained from single CNFs and sample A-C. (b) XPS spectra of the N 1s core levels for sample C.

C, 13.8 % ZnO)로 관찰되었다. 또한, single CNFs는 다른 sample들과 비교하였을 때 매끄러운 표면을 보이지만, sample A-C는 탄소나노섬유 내에 N-doped ZnO 나노입자가 함유됨에 따라 거칠고 고르지 못한 표면이 관찰되었다. 다시 말해서, 복합체 내에 함유된 N-doped ZnO 나노입자의 상대적인 무게비가 증가함에 따라 복합체의 직경과 표면 거칠기가 점점 더 증가하였다. 따라서 Fig. 1(d)에서 보여지는 것처럼 13.8 wt% N-doped ZnO 나노입자가 포함된 sample C의 경우 가장 높은 표면 거칠기가 관찰되었다.

Fig. 2은 single CNFs (a)와 sample C (b-c)의 TEM 이미지를 보여주고 있다. Fig. 2(a)에서 보여지는 것처럼 single CNFs는 전체적으로 균일한 밝은 색의 contrast를 나타내며, 이는 탄소나노섬유 내에 단일 상이 존재하는 것을 의미한다. 반면에, sample C(Fig. 2(b-c))는 상대적으로 어두운 contrast와 밝은 contrast가 공존하고 있으며, 이를 통해 sample C가 N-doped ZnO 나노입자와 탄소나노섬유로 구성되어 있는 1차원의 복합체임을 알 수 있다. 또한, N-doped ZnO 나노입자의 크기는 약 8.5-17.2 nm로 관찰되었으며, 이 나노입자들이 탄소나노섬유의 내부에 균일하게 분산되어있음을 확인할 수 있다. 특히, high-resolution TEM 이미지(Fig. 2(c))를 통해 상대적으로 밝은 contrast의 비정질 탄소가 2 nm의 두께로 N-doped ZnO 나노입자를 감싸면서 1차원의 탄소나노섬유 형상을 유지하고 있음을 알 수 있으며 이는 FESEM 분석

결과와 일치하는 것을 알 수 있다.

Fig. 3(a)은 single CNFs와 sample A-C의 XRD 분석 결과를 보여주고 있다. Single CNFs는 약 25°와 43°에서 넓고 완만한 회절 peaks을 나타내고 있으며 이는 graphite의 (002)와 (100) planes과 일치한다. 또한, sample A와 sample B의 경우 완만한 graphite peaks을 제외하고 어떠한 peak도 관찰되지 않았는데, 이는 복합체 내에 함유된 나노입자의 양이 적어 주된 회절 peak이 나타나지 않은 것으로 판단된다. 가장 많은 양이 함유되어 있는 sample C의 경우 두 set의 회절 peaks이 관찰되었다. 하나의 주된 peak set는 31.4°, 56.2°, 65.6°에서 관찰되었고, 이 peaks은 각각 hexagonal wurtzite구조의 ZnO (100), (110), (200) planes(space group P6<sub>3</sub>mc[186], JCPDS card No.80-0075)과 일치하였다. 또 다른 주된 회절 peak set는 36.7°에서 관찰되었는데, 이는 cubic 구조의 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (400) plane(space group Ia-3[206], JCPDS card No. 35-0762)과 일치한다. 특히, 36.7°에서 관찰된 peak으로부터 질소 분위기의 탄화과정 중에 복합체 내에 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 상이 형성되었음을 알 수 있다.<sup>15)</sup> 한편, 복합체를 구성하는 원소의 화학적 산화 상태를 알아보기 위해 XPS 분석이 수행되었다. Fig. 3(b) 및 (c)의 XPS spectrum에서 보이는 peak들은 C 1s의 284.5 eV를 기준으로 보정되었다. Fig. 3(b)은 sample C의 Zn 2p photoelectrons에 대한 core level spectrum을 보여주며, Zn 2p<sub>3/2</sub>의 주요 peak들은 각각 1022.4 eV (ZnO), 1022.8 eV (N-doped

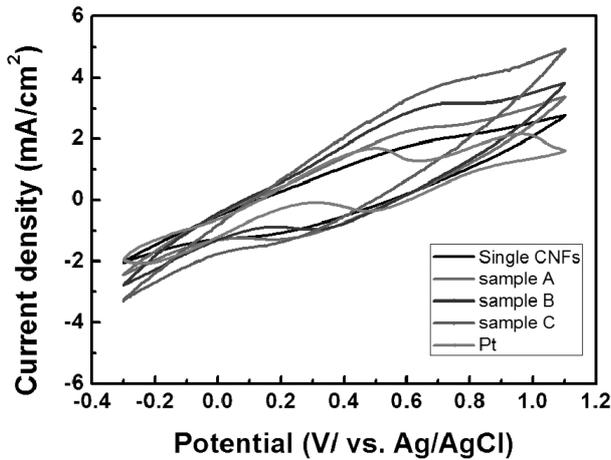


Fig. 4. Cyclic voltammetry (CV) curves of single CNFs, sample A-C, and pure Pt measured at a scan rate of 50 mV/s from -0.3 to 1.1 V.

ZnO), 1021.9 eV ( $\text{Zn}_3\text{N}_2$ ) 에서 관찰되었고, Zn  $2p_{1/2}$ 의 주요 peak들은 1045.4 eV (ZnO), 1045.8 eV (N-doped ZnO), 1044.9 eV ( $\text{Zn}_3\text{N}_2$ )에서 관찰되었다.<sup>16)</sup> 또한, Fig. 3(c)은 sample C의 N 1s core level spectrum을 보여주며, 이는 두 개의 peak으로 분리됨을 확인할 수 있다. 이 peak들은 각각 398.7 eV와 400 eV에서 관찰되었으며, 398.7 eV에서 나타나는 peak은 ZnO matrix의 격자 내에 있는 O 이온들이 N 이온들을 치환하면서 형성된 N-Zn bonding 을 의미하며, 400 eV에서 나타나는 peak은 zinc oxynitride( $\text{ZnO}_{1-x}\text{N}_x$ )로부터 기인한 화학적 상태를 의미한다.<sup>14)</sup> 따라서, XRD와 XPS 결과를 통해 복합체 내의 Zn 원소는 ZnO, N-doped ZnO,  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  상으로 존재함을 알 수 있다.

Fig. 4은  $\text{I}_3^-/\Gamma$  system 하에서 순수한 Pt, single CNF, sample A-C 상대전극의 cyclic voltammetry(CV) 곡선을 나타내며, 이 때 scan rate는 50 mV/s 로 고정되었다. 제조된 상대전극의 촉매 특성을 비교분석하기 위해 순수한 Pt 상대전극이 제조되었다. 염료감응형 태양전지는 상대전극과 전해질의 계면에서 전해질 내의  $\Gamma^-$  이온에 의해 산화된 염료 내로 전자들이 주입되고, 전자를 잃게 되면서 생성된 전해질 내의  $\text{I}_3^-$  이온이 상대전극에서 환

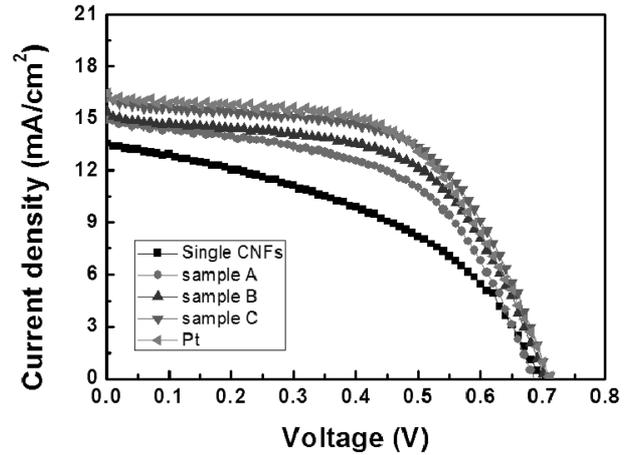


Fig. 5. Photocurrent density (J)-voltage (V) curves of DSSCs fabricated with single CNFs, sample A-C, and pure Pt.

원되는 원리로 작동된다.<sup>17)</sup> 일반적으로, CV곡선에서 두 쌍의 산화/환원 반응이 관찰되며 양(positive)의 쌍은  $\text{I}_2/\text{I}_3^-$ 의 산화 반응을, 음(negative)의 쌍은  $\text{I}_3^-/\Gamma^-$ 의 환원반응을 각각 의미한다.<sup>18)</sup> 특히  $\text{I}_3^- + 2e^- \rightarrow 3\Gamma^-$  반응을 고려하였을 때, sample C는 모든 다른 sample들 중에서 가장 우수한 촉매 특성을 보였다. CV 곡선에서 보여지는 것처럼 산화 peak은 0.51 V에서 각각 1.52 mA/cm<sup>2</sup>(single CNFs), 1.88 mA/cm<sup>2</sup>(sample A), 2.43 mA/cm<sup>2</sup>(sample B), 2.70 mA/cm<sup>2</sup>(sample C), 1.65 mA/cm<sup>2</sup>(pure Pt)에서 관찰되었다. 또한, 환원 peak은 -0.21 V에서 각각 -1.71 mA/cm<sup>2</sup>(single CNFs), -1.79 mA/cm<sup>2</sup>(sample A), -2.38 mA/cm<sup>2</sup>(sample B), -2.84 mA/cm<sup>2</sup>(sample C), -2.02 mA/cm<sup>2</sup> (pure Pt)에서 관찰되었다. 다른 sample들과 비교하였을 때, sample C는 우수한 산화/환원 전류밀도를 보였으며, 이는 많은 양의 나노입자의 첨가로 인한 복합체의 높은 표면 거칠기가  $\text{I}_3^-$  이온의 환원 반응을 위한 sites를 제공하는 것과 동시에 복합체 내에 존재하는  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  상의 높은 전자이동도와 우수한 전기전도도가 촉매 반응을 향상시키는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 상대전극에서 발생하는 산화/환원 반응 속도를 촉진시키며, 결과적으로 비백금의 저가 염료감응형 태양전지의 광기전력 특성을 향상시킨다.

Table 1. Photovoltaic parameters of DSSCs fabricated with single CNFs, sample A-C, and pure Pt.

Samples	Open circuit voltage ( $V_{oc}$ , V)	Photocurrent density ( $J_{sc}$ , mA/cm <sup>2</sup> )	Fill factor ( $f_f$ , %)	Power-conversion efficiency (PCE, %)
Single CNFs	0.68	13.2	43.4	3.89
Sample A	0.68	14.9	53.8	5.50
Sample B	0.70	15.4	56.3	6.07
Sample C	0.71	16.3	57.8	6.69
Pt	0.71	16.4	56.1	6.57

Fig. 5은 제조된 상대전극을 이용한 염료감응형 태양 전지의 광전류( $J$ , photocurrent)-전압( $V$ , voltage) 곡선을 보여주며, 염료감응형 태양전지에서 정량적으로 특성을 평가하는 변수들은 Table 1에 요약되어 있다. Single CNFs의 경우 낮은 촉매 특성으로 인해 가장 낮은 광전류밀도( $J_{sc}$ , photocurrent density,  $13.2 \text{ mA/cm}^2$ )과 fill factor ( $ff$ , 43.4 %)를 보였다. Fig. 5와 Table 1에서 보여지듯이 sample A-C의 개방전압( $V_{oc}$ , open circuit voltage)은 복합체 내에 함유된 N-doped ZnO 나노입자의 양이 증가할수록 증가하였다. 일반적으로,  $V_{oc}$  값은 작업전극에 사용되는 반도체 산화물의 Fermi level과 상대전극의 산화/환원 종의 formal potential 차이에 의해서 결정된다.<sup>19,20</sup> 하지만, sample A-C에서 사용된 반도체 산화물과 전해질의 조성이 동일하기 때문에  $V_{oc}$  값은 상대전극의 촉매 특성에 의존할 것이며, 따라서  $V_{oc}$  값의 향상은 상대전극의 산화/환원 종의 formal potential의 증가에 기인하기 때문에 가장 우수한 촉매특성을 보인 sample C에서 가장 높은  $V_{oc}$  값을 보였다.  $J_{sc}$ 의 경우, sample A가  $14.9 \text{ mA/cm}^2$ , sample B가  $15.4 \text{ mA/cm}^2$ , sample C가  $16.3 \text{ mA/cm}^2$ 의 값을 나타내었으며,  $ff$ 는 sample A가 53.8 %, sample B가 56.3 %, sample C가 57.8 %로 복합체 내의 N-doped ZnO 나노입자의 양이 증가할수록  $J_{sc}$ 와  $ff$  같은 광기전력 변수들이 향상되었다. 이는 많은 양의 N-doped ZnO 나노입자를 함유한 복합체의 높은 표면 거칠기에 의해 향상된  $\text{I}_3^-$  이온의 환원 반응과, 탄화 과정에서 형성된 복합체 내에 존재하는  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  상의 높은 전자이동도와 우수한 전기 전도성에 의해 감소된 전자 이동 저항(charge transfer resistance) 때문으로 판단된다. 이를 통해 광기전력 변수들의 향상은 상대전극의 촉매 특성과 밀접한 관련이 있다는 것을 알 수 있으며, 각 sample들의 에너지변환효율(power-conversion efficiency, PCE,  $\eta$ )은 다음의 식에 의해 계산할 수 있다.<sup>21)</sup>

$$\eta(\%) = [J_{sc} \times V_{oc} \times ff] / 100$$

위 식에서  $J_{sc}$ 는 광전류밀도,  $V_{oc}$ 는 개방전압,  $ff$ 는 fill factor,  $I_{max}$ 는 출력전류의 최대값,  $V_{max}$ 는 출력전압의 최대값이다. 따라서, 위의 식을 이용하면 sample들의 PCE는 sample A의 경우 5.50 %, sample B의 경우 6.07 %, sample C의 경우 6.69 %로 계산된다. 그러므로, sample C는 높은  $V_{oc}$  값 (0.71 V),  $J_{sc}$  값 ( $16.3 \text{ mA/cm}^2$ ),  $ff$  값 (57.8 %)을 기반으로 가장 우수한 에너지변환효율을 보였다. 게다가, sample C는 순수한 Pt 상대전극을 이용한 염료감응형 태양전지와 비교하였을 때(PCE, 6.57 %) 거의 유사한 에너지 변환 효율을 보였다. 이러한 성능

향상은 N-doped ZnO 나노입자 첨가에 따른 복합체의 높은 표면 거칠기가  $\text{I}_3^-$  이온의 환원 반응의 향상시켰으며, 탄화 과정에 의해 형성된 복합체 내의  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  상의 높은 전자이동도와 우수한 전도성이 전자의 이동 저항을 감소시켰기 때문이다. 따라서 N-doped ZnO 나노입자-탄소나노섬유 복합체는 고효율 염료감응형 태양전지를 위한 비백금의 저가 상대전극으로서 유용하게 사용될 것으로 전망된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 전기방사법을 이용하여 N-doped ZnO 나노입자-탄소나노섬유 복합체를 제조하였다. 복합체 내의 N-doped ZnO 나노입자의 상대적인 함유량에 따른 sample들의 표면 형태 및 구조분석은 FESEM과 TEM, 결정구조는 XRD, 화학적 결합상태는 XPS를 통해 각각 분석되었다. 복합체 내에 함유된 N-doped ZnO나노입자의 양이 증가할수록 복합체의 직경과 표면거칠기가 증가하였고, 비정질 형태의 탄소가 나노입자를 감싸주면서 1차원의 나노섬유 형태가 유지되었다. 또한, 탄화과정에서 질소 가스에 의해 복합체 내에  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  상이 형성되었다. 특히, 가장 많은 양인 13.8 %의 ZnO 나노입자를 함유하고 있는 sample C가 상대전극으로써 가장 우수한 촉매 특성을 보였는데 이는 많은 양의 나노입자 첨가에 기인한 복합체의 높은 표면 거칠기가  $\text{I}_3^-$  이온의 환원 반응을 향상시켰으며, 탄화 과정에서 형성된 복합체 내에 존재하는  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  상의 높은 전자이동도와 우수한 전기 전도성에 의해 감소된 전자 이동 저항(charge transfer resistance) 때문으로 판단된다. 결과적으로, sample C는 높은  $V_{oc}$  값(0.71 V),  $J_{sc}$  값( $16.3 \text{ mA/cm}^2$ ),  $ff$  값(57.8 %)을 기반으로 Pt를 상대전극으로 사용한 경우(6.57 %)보다 우수한 에너지변환효율(6.69 %)을 보였다. 따라서, 전기방사법을 이용하여 제조된 N-doped ZnO 나노입자-탄소나노섬유 복합체는 우수한 촉매 특성으로 고효율 염료감응형 태양전지를 위한 비백금의 저가 상대전극으로써 전도유망한 전극이 될수있다.

#### 감사의 글

This work was supported by Grant No. 10046672 from the Ministry of Knowledge Economy(MKE) and R&D Program for Technology of Specialized Materials particularly designed for venture business funded by the Ministry of Knowledge Economy, Republic of Korea.

## References

1. N. -G. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 265 (2004).
2. T. Bessho, S. M. Zakeeruddin, C. -Y. Yeh, E. -G. Diau and M. Gratzel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 6646 (2010).
3. W. Maiaugree, S. Pimanpang, M. Towannang, S. Saekow, W. Jarernhoo and V. Amornkitbarmarung, *J. Non-Cryst. Solids*, **358**, 2489 (2012).
4. M-H. Kim, H. Lee and Y. -K. Jeoung, *J. Kor. Powd. Met. Inst.*, **17**, 449 (2010).
5. L. S. Mende, U. Bach, R. H. Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida and M. Gratzel, *Adv. Mater.*, **17**, 813 (2005).
6. Y. Han, S. Hwang, M. Kang, Y. Kim, H. Kim, S. Kim, H. Bae, H. Chol and M. Jeon, *J. KIEEME*, **24**, 333 (2011).
7. J. -Y. Lin, J. -H. Liao and T. -C. Wei, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **14**, D41 (2011).
8. J. -L. Lan, Y. -Y. Wang, C. -C. Wan, T. -C. Wei, H. -P. Feng, C. Peng, H. -P. Cheng, Y. -H. Chang and W. -C. Hsu, *Curr. Appl. Phys.*, **10**, S168 (2010).
9. J. Lim, S. Y. Ryu, J. Kim and Y. Jun, *Nanoscale Res. Lett.*, **8**, 227 (2013).
10. S. Yun, L. Wang, W. Guo and T. Ma, *Electrochem. Commun.*, **24**, 69 (2012).
11. G. -R. Li, F. Wang, Q. -W. Jiang, X. -P. Gao and P. -W. Shen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 3653 (2010).
12. P. Joshi, Y. Xie, M. Ropp, D. Galipeau, S. Bailey and Q. Qiao, *Energy Environ. Sci.*, **2**, 426 (2009).
13. S. -H. Yoo, A. Walsh, D. O. Scanlon and A. Soon, *RSC Adv.*, **4**, 3306 (2014).
14. B. Zhang, M. Li, J. -Z. Wang and L. -Q. Shi, *Chin. Phys. Lett.*, **30**, 027303 (2013).
15. H. -R. An, H. L. An, W. -B. Kim and H. -J. Ahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, M33 (2014).
16. B. Yang, P. Feng, A. Kumar, R. S. Katiyar and M. Achermann, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 195402 (2009).
17. S. Ameen, M. S. Akhtar, Y. S. Kim, O. -B. Yang and H. -S. Shin, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 4760 (2010).
18. L. -C. Chen, K. -J. Lee, J. -H. Chen, T. -C. Pan and C. -M. Huang, *Electrochem. Acta.*, **112**, 698 (2013).
19. K. Chen, B. Li, J. Zheng, J. Zhao, H. Jing and Z. Zhu, *Electrochem. Acta.*, **56**, 4624 (2011).
20. K. Imoto, K. Takahashi, T. Yanaguchi, J. Nakamura and K. Murata, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **79**, 459 (2003).
21. M. Gratzel, *J. Photochem. Photobiol. C*, **4**, 145 (2003).