염료감응형 태양전지의 비백금 상대전극을 위한 Co가 내재된 Graphitic 다공성 탄소나노섬유

안혜란¹ · 강혜린² · 선효정² · 한지호² · 안효진^{1†} ¹서울과학기술대학교 신소재공학과, ²용화여자고등학교

Co-Embedded Graphitic Porous Carbon Nanofibers for Pt-Free Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells

Hye Lan An¹, Hye-Rhin Kang², Hyo Jeong Sun², Ji Ho Han² and Hyo-Jin Ahn^{1†}

¹Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 139-743, Korea

²YongHwa Girl's High School, Seoul 139-827, Korea

(Received September 16, 2015 : Revised September 25, 2015 : Accepted October 23, 2015)

Abstract Co-embedded graphitic porous carbon nanofibers(Co-GPCNFs) are synthesized by using an electrospinning method. Their morphological, structural, electrochemical, and photovoltaic properties are investigated. To obtain the optimum condition of Co-GPCNFs for dye-sensitized solar cells(DSSCs), the amount of cobalt precursor in an electrospinning solutuion are controlled to be 0 wt%(conventional CNFs), 1 wt%(sample A), and 3 wt%(sample B). Among them, sample B exhibited a high degree of graphitization and porous structure compared to conventional CNFs and sample A, which results from the performance improvement of DSSCs. Therefore, sample B showed a high current density(JSC, 12.88 mA/cm²) and excellent power conversion efficiency(PCE, 5.33 %) than those of conventional CNFs(12.00 mA/cm², 3.78 %). This result can be explained by combined effects of the increased contact area between the electrode and elecytolyte caused by improved porosity and the increased conductivity caused by the formation of a high degree of graphitization. Thus, the Co-GPCNFs may be used as a promising alternative of Pt-free counter electrode in DSSCs.

Key words dye-sensitized solar cells, counter electrode, Pt-free, graphitic porous carbon nanofibers, catalytic properties.

1. 서 론

염료감응형 태양전지(Dye-sensitized solar cells, DSSCs) 는 기존의 실리콘 태양전지의 p-n접합 방식과는 달리 식 물의 광합성 원리가 응용된 전지이다. 1991년 스위스 Grätzel 그룹에서 보고된 이래로 간단한 구조, 낮은 제 조단가, 친환경성, 투명성 및 소자의 유연성을 갖는 장 점으로 인하여 활발한 연구가 진행되고 있다.^{1,2)} 더욱이 염료감응형 태양전지의 구성은 공통적으로 염료 분자가 흡착된 TiO₂ 작업전극과 산화/환원 쌍을 포함하는 요오 드계 전해질, 백금이 코팅된 상대전극으로 이루어져있다. 그러나 상대전극으로 사용되는 백금의 경우 요오드계 전 해질과의 부식성, 매장량의 한계 및 고비용으로 인한 낮 은 가격 경제성의 단점을 가지고 있기 때문에 이를 해 결할 수 있는 대체 물질이 요구된다.²⁾ 다양한 대체 물 질 중에서 탄소기반물질은 낮은 가격, 높은 전기전도도, 넓은 비표면적 및 요오드 전해질에 대한 강한 내부식성 등의 장점으로 인하여 염료감응형 태양전지의 상대전극 으로서 현재 많은 관심을 받고 있다.³⁾ 그러나 이러한 장 점에도 불구하고 상대전극에 단독으로 적용될 경우 낮 은 광기전력 특성을 보이고 있기 때문에 그들의 성능을 향상시키기 위해서는 표면적 증가 및 전기전도도 향상

[†]Corresponding author

E-Mail : hjahn@seoultech.ac.kr (H.-J. Ahn, Seoul Nat'l Univ. Sci. and Technol.)

[©] 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.

등에 대한 연구가 필수적으로 요구된다.4,5) 예를 들어 Battumur 등은 전기전도도 및 화학적 안정성이 우수한 탄소나노튜브를 기반으로 상대전극에 제작한 결과, 순수 백금 상대전극(5.0%) 보다 낮은 3.0%의 에너지변환효 율을 얻었다. 이를 개선하기 위해 높은 비표면적을 가 지는 그래핀 sheet를 첨가하여 복합화 시켰고 그 결과 향상된 4.0 %의 에너지변환효율을 나타냈다.⁴⁾ 또한, Shin 등은 유화 중합법을 이용하여 탄소나노튜브/PEDOT 전 도성 고분자 나노구조를 합성하였고, 이는 4.62 %의 에 너지변환효율을 나타냈다. 이는 탄소나노튜브와 PEDOT 전도성 고분자를 각각 상대전극으로 사용하여 측정한 3.88 % 와 4.32 %의 에너지변환효율 결과보다 향상됨을 보였다. 성능의 증가는 향상된 전기전도도에 의한 상대 전극과 전해질 계면에서의 전하이동 저항 감소에 기인 한다.⁵⁾ 그럼에도 불구하고 Co 나노입자를 적용하여 탄 소나노섬유의 표면적 증가 및 전기전도도를 향상시켜 염 료감응형 태양전지에 적용한 연구는 현재까지 보고되고 있지 않다. 특히 본 연구에서는 저비용의 염료감응형 태 양전지를 위한 비백금 상대전극의 제작을 목적으로 연 구하였기에, 낮은 온도에서 저비용으로 제조가 가능한 graphitic 다공성 탄소나노섬유를 연구하였다. 일반적으로 탄소소재의 특성을 향상시키는 graphitization은 2000 ℃ 이상의 고온 열처리가 요구되므로,^{6,7)} 이는 비용적 측면 에서 경제성이 떨어진다. 따라서 본 논문에서는 금속 Co 나노입자를 이용하여 1000 ℃ 이하의 낮은 온도에서도 graphitic 다공성 탄소나노섬유를 합성하였고, 이는 촉매 금속을 이용한 catalytic graphitization에 기인한다.^{8,9)} 따 라서 Co 나노입자가 내재된 graphitic 다공성 탄소나노 섬유는 탄소 섬유의 표면적 증가와 전기 전도도 향상을 일으켜 염료감응 태양전지의 상대전극으로 활용이 가능 하다. 더욱이, Co 나노입자의 양 조절을 통하여 다공성 탄소나노섬유의 형태적, 구조적 및 결정학적 분석을 수 행하였으며, 이를 통해 제작된 상대전극을 이용하여 염 료감응형 태양전지의 전기화학적 및 광기전력 특성을 평 가하였다.

2. 실험 방법

Graphitic 다공성 탄소나노섬유는 전기방사법을 이용하 여 제조되었다. 이를 위해 N,N-Dimethylformamide(DMF, Aldrich) 용매에 탄소 전구체인 polyacrylonitrile(PAN, Mw = 150,000 g/mol, Aldrich)과 전기방사 시에 안정제 역할을 하는 polyvinylpyrrolidone(PVP, Mw = 150,000 g/ mol, Aldrich)을 각각 8 wt%와 4 wt% 첨가하여 교반기 로 5시간 동안 용해하였다. 그런 다음 균일하게 용해 된 용액에 cobalt(II) nitrate hexahydrate(Co(NO₃)₂·6H₂O)를 용매 대비 각각 0, 1, 3 wt%를 첨가하여 전기방사를 위 한 용액들을 합성하였다. 제조된 용액들은 23gauge 바늘 이 장착된 syringe에 옮긴 후, 바늘 팁과 Al 포집판과의 거리를 15 cm로 유지한 syringe pump에 설치하고 DC power supply(Powertron. Co., Ltd., Korea)를 이용하여 16 kV을 인가하였다. 이렇게 포집된 as-spun 나노섬유는 안정화 과정을 위해 공기 분위기 하에 280 ℃ 온도에서 2시간 동안 유지하였고 800 ℃의 고순도 질소 분위기 하 에서 2시간 동안의 탄화 과정을 수행하였다. 그 결과 성 공적으로 graphitic 다공성 탄소나노섬유를 제조하였고 cobalt 전구체의 함유량에 따라 0 wt%는 conventional CNFs, 1 wt%는 sample A, 그리고 3 wt%는 sample B 로 언급하였다.

본 연구에서 제조된 graphitic 다공성 탄소나노섬유는 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 사용되었다. 상대전 극을 위한 paste를 제조하기 위해 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, SAMCHUN) 내에 graphitic 다공성 탄소나노섬유, 도전제인 ketjen black(KJB, Alfa Aesar) 및 바인더 역 할을 하는 polyvinylidene difluoride(PVDF, Alfa Aesar) 를 각각 7:2:1 비율로 첨가하여 4시간 동안 혼합하였다. 이렇게 제작된 paste는 F-doped SnO₂(FTO, 8Ω/squre) 위에 squeeze-printing방법으로 코팅된 후 convection oven 에서 100 ℃ 온도 하에 2시간 동안 건조되었다. 이때 상 대전극의 특성을 비교 분석하기 위한 비교전극으로써 Pt 상대전극을 제작하였다. 이 전극은 2-propanol에 5 mM chloroplatinic acid hydrate(H2PtCl6·6H2O)를 첨가한 용액 을 FTO위에 spin coating 방법으로 코팅된 후 450 ℃ 온도 하에 30분 동안 열처리하여 준비되었다. 또한 작 업전극을 위한 paste를 제조하기 위해 증류수 내에 TiO₂ 나노 입자(P25, Degussa AG), 바인더 역할을 하는 hydroxypropyl cellulose(HPC, Mw = ~80,000 g/mol, Aldrich) 및 분산제 역할을 하는 acetyl acetone(Aldrich)를 첨가한 후 4시간 동안 혼합하였다. 준비된 작업전극 paste는 FTO 위에 squeeze-printing 방법으로 코팅된 후 전기로에서 500 ℃ 온도 하에 1시간 동안 소결되었다. 그런 다음 ethanol에 용해시킨 0.5 mM N719 dye(Ru-535-bisTBA, Solaronix) 용액에 24시간 동안 침지시켜 dye의 흡착을 촉진시킨 후 ethanol로 세척하고 상온 건조하여 준비하 였다. 최종적으로 앞서 제작된 상대전극과 작업전극을 sandwich 형태로 조립한 후 그 사이를 요오드 기반 전 해질로 채워 염료감응형 태양전지를 완성하였다. 이때 전 해질은 85:15의 부피비로 준비된 acetonitrile과 valeronitrile 용매에 iodine(I2, Merck KGaA), 1-butyl-3-methylimidazolium iodide(BMII, Aldrich), guanidine thiocyanate (GuSCN, Aldrich) 및 4-tert-butylpyridine(4TBP, Aldrich) 를 혼합하여 준비하였다.

전기방사법을 이용하여 제조된 graphitic 다공성 탄소 나노섬유는 그들의 형태, 구조 및 결정학적 구조를 분 석하기 위해 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy, FESEM, Hitachi S-4800), 투과 전 자 현미경(transmission electron microscopy, TEM, FEI Tecnai G², KBSI Gwangju Center) 및 X-선 회절분석 (X-ray diffraction, XRD, Rigaku D/Max-2500 with Cu K_α radiation)을 수행하였다. 제작된 상대전극의 전기화학 적 특성을 평가하기 위해 전위주사속도는 50 mV/s로 고 정한 상태에서 작업전극(탄소나노섬유 paste가 코팅된 FTO 전극), 기준전극(Ag/AgCl 전극) 및 상대전극(Pt wire) 으로 구성된 three-electrode system을 통해 cyclic voltammetry을 측정하였다. 또한 완성된 염료감응형 태양전 지의 내부 임피던스는 AC의 진폭을 10 mV로 고정한 상 태에서 100 kHz~0.5 Hz 의 주파수 범위에서 potentiostat/ galvanostat(Ecochemie Autolab PGST302N, Netherlands) 를 이용하여 측정되었다. 염료감응형 태양전지의 광기전 력 특성은 global 표준광원인 1 sun(100 mA/cm², Am 1.5) 조건에서 solar simulator(PEC L01 with 150 Watt Xenon Arc Lamp, Peccell)을 이용하여 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 (a) conventional CNFs, (b) sample A 및 (c) sample B의 FESEM 이미지를 나타낸다. 전기방사법 으로 제조된 conventional CNFs는 Fig. 1(a)에서 보이는 것처럼 매끈한 표면을 가지는 나노섬유형상을 하고 있 으며 약 201~236 nm 크기의 직경을 갖는다. 그리고 sample A 및 sample B의 직경은 약 257~293 nm 및 286~ 330 nm로 다소 증가하는 것으로 관찰되었으며 이러한 직 경의 증가는 Co 상의 함유에 기인한다. Sample A의 형 상은 conventional CNFs와 크게 다르지 않게 관찰되는 데 이는 Co 입자가 나노크기로 내부에 분포되었기 때 문으로 판단된다. 하지만 sample B의 경우에는 다른 두 샘플들과 비교하여 탄소나노섬유 위에 상대적으로 밝은 영역을 나타내는 Co 나노입자가 관찰된다. 다시 말해서, 탄소나노섬유 내에 포함된 Co상이 증가됨에 따라 Co 나 노입자들의 크기와 탄소나노섬유의 직경은 점점 더 증 가하였다. 우리는 더 자세한 구조 분석을 위해 TEM 분 석을 수행하였다.

Fig. 2는 (a) conventional CNFs, (b) sample A 및 (c) sample B의 TEM 이미지를 보여주고 있다. Fig. 2 (a)에서 보여지는 것 같이conventional CNFs는 표면이 매 끄럽고 contrast가 전체적으로 균일한 것으로 보아 단일 상으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 반면에, Co 전구 체를 각각 1 wt% 및 3 wt% 첨가하여 합성된 sample A



Fig. 1. FESEM images obtained from (a) conventional CNFs, (b) sample A, and (c) sample B.



Fig. 2. TEM images obtained from (a) conventional CNFs, (b) sample A, and (c) sample B. Insert of Fig. 2 shows high-magnification TEM images obtained from conventional CNFs, sample A, and sample B.

및 sample B는 내부에 상대적으로 어두운 Co 나노입자 들을 포함하고 있으며, 이들의 크기는 각각 약 18-25 nm 와 24-72 nm로 관찰된다. 따라서 Co 전구체의 함유량이 증가할수록 Co 나노입자들의 크기와 탄소나노섬유의 직 경이 증가함이 관찰 되며 이는 FESEM 분석 결과와 일 치함을 알 수 있다. 특히 Fig. 2(c)에서 보여지는 것처 럼, sample B의 경우 sample A에 비하여 상대적으로 밝은 공간들이 존재함을 확인할 수 있는데 이는 탄소나 노섬유 내부에 pore 가 존재하고 있음을 의미한다. 이러 한 pore의 형성은 아래 두가지로 설명이 가능하다. 하나 는 탄소나노섬유의 열처리 과정에서 내부에 존재하는 Co 촉매 금속의 catalytic graphitization에 기인한다.⁸⁾ 280 ℃ 의 안정화 과정에서 cobalt는 산화되어 CoOx 상으로 존 재하게 되고, 그 후 질소 분위기 하의 탄화 과정(800 °C) 에서 금속 Co 상으로 환원된다.^{10,11)} 즉, 탄화됨과 동시 에 탄소나노섬유 내에 금속 Co 나노입자가 형성되고 이 때 분해된 산소는 주변의 탄소와 결합하여 CO₂ 가스를 형성하면서 pore를 형성하게 된다. 게다가 동시에 촉매 역할을 하는 금속 Co 나노 입자에 의해 비정질의 탄소 나노섬유는 graphitic 하게 된다.9,12) 다른 이유로는 asspun 상태의 탄소나노섬유 안에 분포되어 있는 Co 이 온들이 열처리 동안 응집이 일어 나는데 이때 Co 이온 들이 빠져 나온 자리에 pore가 형성된다. 따라서 이러한 두가지 이유로 인하여 탄소나노 섬유 안에 pore들이 형 성 된다고 판단된다.

Fig. 3은 conventional CNFs, sample A 및 sample B 의 XRD 회절 분석 결과를 보여주고 있다. Conventional



Fig. 3. (a) XRD data of conventional CNFs, sample A, and sample B. The reference line of pure Co phase is shown in the bottom (JCPDS card No. 15-0806).

CNFs의 경우 약 23.6°에서 넓고 완만한 회절 피크를 나 타내고 있으며 이는 전형적인 비정질 특징을 의미한다. 반 면 sample A 및 sample B의 회절 피크의 위치는 conventional CNFs에 비해 고각도로 약간 이동됨이 관찰되 었다. 또한 금속 Co 나노입자의 함유량이 증가함에 따 라 피크의 이동이 25.6° (sample A)에서 26.0° (sample B)로 변화하였는데 이것은 graphitic 화가 점차 증가됨을 나타낸다.¹³⁾ 이러한 현상은 Co 촉매 금속의 catalytic graphitization에 의한 결과로 graphitic 탄소나노섬유가 형 성되었기 때문이다. 이 결과는 hexagonal graphite구조의 graphite (002) plane(space group P63mc [186], JCPDS card No. 75-1621)과 일치한다. 일반적으로 알려진 것처 럼, graphitic carbon을 합성하기 위해서는 상대적으로 고 온 공정이 필요했으나 본 연구를 통해 저온에서 간단한 전기방사법을 이용하여 graphitic 다공성 탄소나노섬유를 성공적으로 제작할 수 있었다. 이렇게 제작된 graphitic 다공성 탄소나노섬유는 비정질인 conventional CNFs 보 다 높은 전기전도도를 갖기 때문에 염료감응 태양전지 의 광기전력 특성을 향상시킬 수 있다. 또한 다른 주된 회절 피크는 44.2° 와 51.4°에서 관찰 되었는데, 이는 face-centered cubic(FCC)구조의 Co (111) plane 와 (200) plane(space group Fm3m [225], JCPDS card No. 15-0806)들과 일치한다. 이 결과로 탄소나노섬유를 제작하 기 위한 탄화 과정에서 일어나는 환원반응에 의해 Co 나노 입자가 형성되었음을 알 수 있다.

Fig. 4는 conventional CNFs, sample A 및 sample B의 상대전극으로써의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 I₃⁻/Γ system 에서 분석된 순환 전압전류 실험(cyclic voltammetry, CV) 곡선이다. 이때 비교분석을 위해 순수한 백금 상대전극을 준비하였다. 일반적으로 염료감응형 태



Fig. 4. Cyclic voltammetry curves of pure Pt, conventional CNFs, sample A, and sample B.



Fig. 5. Nyquist plots of symmetrical cells fabricated with pure Pt, conventional CNFs, sample A, and sample B.

양전지 상대전극의 CV곡선은 산화/환원 반응이 두 쌍으 로 나타나며 왼쪽 쌍과 오른쪽 쌍는 각각 I₃⁻⁺ 2e⁻↔ 3Γ 와 3I₂+2e⁻↔ 2I₃⁻를 의미한다. 특히 왼쪽 쌍에 해당하 는 반응은 상대전극의 I₃⁻/Γ 환원반응을 나타내므로 직 접적인 염료감응형 태양전지의 성능에 영향을 미친다. 이 때, 왼쪽 쌍의 전류밀도 크기와 peak-to-peak separation (E_{PP})를 고려하여 상대전극의 촉매특성을 평가한다.¹⁴⁾ 이 때 상대전극의 CV 곡선에서 전류밀도는 I₃⁻/Γ 환원반응 을 평가하는 지표로 반응의 속도가 빠를수록 그 값이 크 게 나타나게 되고, 전자의 이동을 평가하는 지표인 E_{PP} 는 이동속도가 빠를수록 그 값이 작게 나타난다. 동일 한 조건에서 모든 샘플들을 분석한 결과, 탄소나노섬유 에 내재된 Co 나노입자의 양이 증가함에 따라 전류밀 도의 증가 및 E_{PP}의 감소가 관찰되었다. 이는 탄소나노 섬유 내에 존재하는 pore가 I₃⁻이온의 환원 반응을 위한 site를 제공함과 동시에 catalytic graphitization으로 인해 graphitic 된 탄소나노섬유의 우수한 전기전도도가 촉매 특성을 향상시키는 것으로 판단된다.¹⁵⁾ 따라서 비백금 상 대전극으로 제작된 graphitic 다공성 탄소나노섬유는 염 료감응형 태양전지의 I₃-/I⁻ 환원반응을 촉진시키며 결과 적으로 염료감응형 태양전지의 광기전력 특성을 향상시 킨다.

Fig. 5는 conventional CNFs, sample A 및 sample B으로 제작된 동일한 두 개의 상대전극을 이용하여 만든 symmetrical cells을 가지고 10 mV의 진폭과 100 kHz ~0.5 Hz 의 주파수 범위에서 측정된 나이퀴스트 선도이 다. Fig. 5에서 보여지는 이 곡선에는 주로 FTO 전도성 기판의 면저항에 영향을 받는 직렬저항(R., series resistance)와 상대전극과 전해질 사이의 계면에서의 전하 이동에 영향을 받는 전하이동 저항(R_{ct}, charge transfer resistance)이 존재한다. 이때 제조된 상대전극들의 R, 값 이 거의 차이 나지 않기 때문에 염료감응형 태양전지의 광기전력 특성에 크게 영향을 미치지 않으므로 고려하 지 않는다.¹⁶⁾ 따라서 I₁-이온의 환원 반응에 따라 그 값 이 변화하는 R_{ct} 값을 비교함으로 상대전극의 촉매 특 성을 평가한다. 이는 환원 반응이 빠를수록 그 값이 낮 게 나타난다. 나이퀴스트 선도에서 보여지듯이 샘플별 R_{et} 는 각각 16.36 Ω/cm² (pure Pt), 33.20 Ω/cm² (conventional CNFs), 23.40 Ω/cm^2 (sample A) $rac{1}{2}$ 20.60 Ω/cm^2 (sample B)를 나타낸다. 결과적으로 sample B는 conventional CNFs보다 우수한 촉매특성을 보였으며, 이는 탄 소나노섬유 내에 pore의 존재로 인한 넓은 표면적이 I 이온의 환원 반응을 위한 site를 제공하기 때문이다. 이 는 기존의 탄소나노섬유의 낮은 촉매특성을 보완하고 염 료감응형 태양전지의 성능 향상을 일으킬 수 있다.

Fig. 6는 conventional CNFs, sample A 및 sample B 상대전극을 이용한 광전압(V)-전류(J) 곡선을 나타내 며, 그들의 광기전력 특성은 Table 1에 요약되었다. 염 료감응형 태양전지의 에너지변환효율(PCE, power-conversion efficiency)은 다음 식에 의해 계산할 수 있다.¹⁷⁾

 $PCE(\%) = (J_{SC} \times V_{OC} \times FF)/P_{in} \times 100\%$

위 식에서 J_{SC}(short-circuit photocurrent density)는 단 락전류밀도, V_{OC}(open-circuit voltage)는 개방전압, FF (fill factor)는 충전율, P_{in}(intensity of incident light)는 입사광의 세기이다. Conventional CNFs의 경우 CV 및 EIS 결과에서 보여진 것처럼 낮은 촉매 특성으로 인해 낮은 V_{OC}(0.68 V), Jsc(12.00 mA/cm²), FF(46.0%) 및 PCE(3.78%)를 보였다. 일반적으로, V_{OC}는 염료감응형 태



Fig. 6. Photovoltaic properties of DSSCs fabricated with pure Pt, conventional CNFs, sample A, and sample B.

Table 1. Parameter summary of photovoltaic properties for pure Pt, conventional CNFs, sample A, and sample B.

Samples	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Pure Pt	0.71	13.83	64.75	6.33
Conventional CNFs	0.68	12.00	46.00	3.78
Sample A	0.69	12.13	53.61	4.47
Sample B	0.71	12.88	57.85	5.33

양전지의 반도체 산화물의 fermi level과 전해질의 formal potential의 차이를 의미한다.¹⁸⁾ 하지만 제조된 염료감응 형 태양전지는 상대전극의 특성을 비교분석하기 위하여 같은 작업전극과 전해질을 사용하였다. 그럼에도 불구하 고 Fig. 5와 Table 1에서 보여지듯이 탄소나노섬유 내 에 함유된 Co 나노입자의 양이 증가함에 따라 Voc 가 증가 (sample B의 경우 0.71 V임) 하는 이유는 상대전 극의 촉매 특성이 향상되어 Ⅰ₁-/Ⅰ- 환원반응에 대한 R_{et} 가 작아짐에 따라 전해질의 formal potential이 증가하기 때문이다.^{19,20)} 또한 J_{SC}와 FF의 경우에도 12.00 mA/cm² 및 46.00 %에서 sample B의 12.88 mA/cm² 및 57.85 % 로 향상되는 것을 확인 하였다. 이것은 탄소나노섬유 내 에 금속 Co 나노입자들의 양이 증가할수록 pore에 의한 표면적 증가로 인하여 촉매와 전해질 사이의 증가된 접 촉면적에 따른 향상된 I, 이온의 환원 반응과 함께 catalytic graphitization로 인해 형성된 graphitic 탄소나노섬유의 형 성으로 인한 우수한 전기전도도에 기인한다. 이러한 결 과로 sample B로 제작된 염료감응형 태양전지는 낮은 R_{ct}로 인하여 3.78%의 conventional CNFs 대비 약 40 %만큼 향상된 5.33 %의 에너지변환 효율을 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기방사법을 이용하여 graphitic 다공 성 탄소나노섬유를 성공적으로 합성하였으며, 최적화된 염 료감응형 태양전지의 상대전극을 제작하기 위해 용매 대 비 Co 전구체를 각각 0 wt% (conventional CNFs), 1 wt% (sample A) 및 3 wt% (sample B) 넣어 조절하였 다. 탄소나노섬유 내에 Co 전구체의 양이 증가함에 따 라 형성되는 Co 나노입자의 크기 및 탄소나노섬유의 직 경이 증가하였다. 특히 sample A와 sample B의 경우에 는 탄소나노섬유를 합성하기 위한 탄화 과정에서 금속 Co 나노입자에 의한 catalytic graphitization를 통해 내부 에 pore가 생기고 graphitic 탄소나노섬유가 형성되었다. 그 결과 sample B의 경우 286-330 nm의 직경, 내부에 분 산된 24-72 nm 의 Co 나노입자 및 다공성 구조를 합성 하였다. 이를 기반으로 제조된 sample B의 경우, conventional CNFs 대비 전하이동 저항(R_{ct})의 감소로 인한 전기화학적 특성의 향상을 보였으며, 0.71 V의 Voc, 12.88 mA/cm²의 J_{SC}, 57.85 %의 FF 및 5.33 %의 PCE등 우수 한 광기전력 특성을 나타냈다. 이러한 성능향상은 형성 된 pore에 의한 표면적 증가로 인한 촉매와 전해질 사 이의 증가된 접촉면적에 따른 향상된 I, 이온의 환원 반 응과 함께 catalytic graphitization로 인해 형성된 graphitic 탄소나노섬유의 우수한 전기전도도에 기인한 것으로 판 단된다. 따라서 향상된 광기전력 특성을 보이는 graphitic 다공성 탄소나노섬유는 고비용의 백금촉매와 낮은 에너 지 효율을 보이는 conventional 탄소나노섬유를 대체할 수 있는 차세대 염료감응형 태양전지의 상대전극으로써 사용이 가능할 것이다.

Acknowledgement

This study was financially supported by Seoul National University of Science & Technology.

References

- 1. M. Grätzel, Nature, 414, 338 (2001).
- J-Y. Lin, J-H. Lian and T-C. Wei, Electrochem. Solid State Lett., 14, D41 (2011).
- D. Sebastián, V. Baglio, M. Girolamo, R. Moliner, M. J. Lázaro and A. S. Aricò, J. Power Sourc., 250, 242 (2014).
- T. Battumur, S. H. Mujawar, Q. T. Truong, S. B. Ambade, D. S. Lee, W. J. Lee, S-H. Han and S-H. Lee, Curr. Appl. Phys., **12**, e49 (2012).
- 5. H-J. Shin, S. S. Jeon and S. S. Im, Synth. Met., 161, 1284 (2011).
- S. B. Yoon, G. S. Chai, S. K. Kang, J-S. Yu, K. P. Gierszal and M. Jaroniec, J. Am. Chem. Soc., 127, 4188 (2005).
- M. N. Patel, X. Wang, D. A. Slanac, D. A. Ferrer, S. Dai, K. P. Johnston and K. J. Stevenson, J. Mater. Chem., 22, 3160 (2012).
- O. P. Krivoruchko, N. I. Maksimova, V. I. Zaikovskii and A. N. Salanov, Carbon, 38, 1075 (2000).
- 9. M. Sevilla and A. B. Fuertes, Carbon, 44, 468 (2006).
- H. L. An, G-H. An and H-J Ahn, J. Alloys Compd., 645, 317 (2015).
- 11. Y-J. Lee, B-R. Koo and H-J. Ahn, J. Korean Powder Metall. Inst., **21**, 360 (2014).
- H-I. Joh, H. K. Song, K-B. Yi and S. H. Lee, Carbon, 53, 399 (2013).
- 13. Y. Aykut, ACS Appl. Mater. Interfaces, 4, 3405 (2012).
- Y. Xiao, G. Han, H. Zhou, Y. Li and J-Y. Lin, Electrochim. Acta, 155, 103 (2015).
- P. Li, J. Wu, J. Lin, M. Huang, Y. Huang and Q. Li, Sol. Energy, 83, 845 (2009).
- F. Gong, H. Wang, X. Xu, G. Zhou and Z-S. Wang, J. Am. Chem. Soc., 134, 10953 (2012).
- J. Gong, J. Liang and K. Sumathy, Renew. Sustain. Energy Rev., 16, 5848 (2012).
- 18. M. Grätzel, Inorg. Chem., 44, 6841 (2005).
- J. Wu, Q. Li, L. Fan, Z. Lan, P. Li, J. Lin and S. Hao, J. Power Sources, 181, 172 (2008).
- 20. H-R. An and H-J. Ahn, Korean J. Mater. Res., 24, 565 (2014).