

염료감응 태양전지의 비백금 상대전극을 위한 니켈 나노입자-흑연질 탄소나노섬유 복합체

오동현¹ · 구본율² · 이유진¹ · 안혜란¹ · 안효진^{1,2†}

¹서울과학기술대학교 신소재공학과

²서울과학기술대학교 의공학-바이오소재 융합 협동과정 신소재공학프로그램

Ni Nanoparticles-Graphitic Carbon Nanofiber Composites for Pt-Free Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells

Dong-Hyeun Oh¹, Bon-Ryul Koo², Yu-Jin Lee¹, HyeLan An¹ and Hyo-Jin Ahn^{1,2†}

¹Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

²Program of Materials Science & Engineering, Convergence Institute of Biomedical Engineering and Biomaterials, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

(Received August 30, 2016 : Revised October 19, 2016 : Accepted October 19, 2016)

Abstract Ni nanoparticles (NPs)-graphitic carbon nanofiber (GCNF) composites were fabricated using an electrospinning method. The amounts of Ni precursor used as catalyst for the catalytic graphitization were controlled at 0, 2, 5, and 8 wt% to improve the photovoltaic performances of the nanoparticles and make them suitable for use as counter electrodes for dye-sensitized solar cells (DSSCs). As a result, Ni NPs-GCNF composites that were fabricated with 8 wt% Ni precursors showed a high circuit voltage (0.73 V), high photocurrent density (14.26 mA/cm²), and superb power-conversion efficiency (6.72 %) when compared to those characteristics of other samples. These performance improvements can be attributed to the reduced charge transport resistance that results from the synergetic effect of the superior catalytic activity of Ni NPs and the efficient charge transfer due to the formation of GCNF with high electrical conductivity. Thus, Ni NPs-GCNF composites may be used as promising counter electrodes in DSSCs.

Key words Ni nanoparticles-graphitic carbon nanofibers, catalytic graphitization, dye-sensitized solar cells, counter electrodes, Pt-free.

1. 서 론

염료감응 태양전지(Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs)는 식물의 광합성 원리와 매우 유사한 작동원리를 이용하여 태양에너지로부터 전자의 흐름을 발생시켜 전기를 생산해 내는 시스템이다.¹⁾ 염료감응 태양전지는 간단한 구조, 저렴한 제조단가, 친환경성 및 소자의 투명성과 유연성 등의 장점으로 인해 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 차세대 태양전지로 활발하게 연구가 진행되고 있

다.²⁾ 일반적으로 염료감응 태양전지는 염료 분자가 흡착된 TiO₂ 층이 도포된 작업전극, 백금 촉매가 코팅된 상대전극과 I₃⁻/I⁻ 산화환원 쌍을 포함하는 전해질로 구성되어있다.³⁾ 염료감응 태양전지의 상대전극은 I₃⁻/I⁻ 산화환원 반응의 촉매 역할을 하는 구성요소로 광변환 효율 향상을 위해 우수한 촉매 특성과 높은 전자 이동 특성을 갖는 백금 촉매를 대표적으로 활용하고 있다. 하지만 백금 촉매는 매장량의 한계로 인해 가격이 높을 뿐 아니라 요오드 전해질과 반응하여 부식이 발생하는 문

[†]Corresponding author

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

제가 있다.^{4,5)} 이러한 이유로 최근에는 백금 촉매를 대체하기 위한 다양한 소재들이 보고되고 있다.^{6,7)} 특히 탄소나노튜브, 그래핀 및 탄소나노섬유 등을 포함하는 탄소소재는 저가격, 높은 전기전도도 및 요오드 전해질에 대한 화학안정성 등의 장점으로 인해 염료감응 태양전지의 상대전극으로 많은 관심을 받고 있다.⁸⁾ 그 중에서도 1차원 나노구조의 탄소나노섬유(carbon nanofibers, CNFs)는 넓은 비표면적과 낮은 전하이동저항 등의 장점으로 인해 상대전극 소재로 활용하는 연구가 활발히 진행되고 있으나 아직까지 백금 촉매보다 낮은 광변환 효율을 보이고 있다.⁹⁾ 따라서 많은 연구자들이 그들의 광변환 효율을 향상시키기 위해 금속과의 복합화 및 흑연화 등의 연구를 진행하고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 예를 들어 Saranya 등은 전기방사법을 이용하여 TiC가 내제된 탄소나노섬유 복합체를 합성하였으며, 내제된 TiC가 복합체에 계향된 전하이동도를 제공하여 기존 탄소나노섬유(3.1%)보다 향상된 광변환 효율(4.5%)을 보였다.¹⁰⁾ 또한, Mohamed 등은 전기방사법을 이용하여 Co와 Cr이 첨가된 탄소나노섬유 복합체를 제조하였고, Co와 Cr 나노입자가 촉매 반응을 촉진시켜 향상된 광변환 효율(3.27%)을 나타냈다.¹¹⁾ 그리고 Joshi 등은 전기방사법과 고온 탄화과정(1200 °C)을 이용하여 흑연질 탄소나노섬유를 제조하였으며, 그들의 우수한 전하이동도로 인해 백금 상대전극(6.97%)과 유사한 광변환 효율(5.5%)을 보고하였다.¹²⁾ 이렇듯 염료감응 태양전지의 광변환 효율을 향상시키기 위해 탄소나노섬유와 금속의 복합화 및 탄소나노섬유의 흑연화에 대한 연구가 개별적으로 진행 되어왔지만 두가지 전략을 동시에 활용한 연구는 보고되지 않고 있다.

따라서 본 논문에서는 고성능 비백금 상대전극을 개발하기 위하여 Ni 나노입자가 내제된 흑연질 탄소나노섬유 복합체를 전기방사법을 이용하여 제조하였다. 또한, 제조된 복합체 내에 함유된 Ni 전구체의 무게비에 따라 복합체의 형태적, 구조적, 화학적 분석을 수행하였고, 이를 통해 제작된 염료감응 태양전지의 전기화학 및 광변환 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

Ni 나노입자가 내제된 흑연질 탄소나노섬유 복합체는 전기방사법을 이용하여 제조되었다. 먼저, 무게비로 4%의 polyvinylpyrrolidone(PVP, Aldrich)와 8%의 polyacrylonitrile(PAN, Aldrich) 그리고 nickel(II) acetate tetrahydrate($\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich)를 N,N-Dimethylformamide(DMF, Aldrich)에 5 시간 동안 용해하여 전기방사 용액을 준비하였다. 이때, nickel(II) acetate tetrahydrate를 용매대비 무게비로 각각 0, 2, 5, 8%씩 첨가하였다.

준비된 용액을 23 gauge 스테인리스 바늘이 장착된 주사기로 옮긴 후, 실린지 펌프의 공급유량을 0.03 ml/h로 유지하면서 DC power supply(Powertron Co., Ltd, Korea)를 이용해 13 kV를 인가하여 전기방사를 실시하였다. 이때, Al 포집판과 바늘 끝 사이의 거리를 15 cm로 고정하였다. 포집된 as-spun 상태의 탄소나노섬유를 280 °C에서 안정화시킨 후 고순도(99.999%) 질소 분위기에서 800 °C로 탄화시켜 Ni 나노입자-흑연질 탄소나노섬유 복합체를 제조하였다. 제조된 복합체 내의 Ni 전구체 첨가량에 따라 0%는 conventional CNFs, 2%는 sample A, 5%는 sample B, 8%는 sample C로 언급하였다.

상대전극에 사용되는 페이스트 잉크는 N-methylpyrrolidone(NMP, SAMCHUN) 내에 제조된 샘플들과 도전제로 사용되는 ketjen black(KJB, Alfa Aesar), 바인더로 사용되는 polyvinylidene difluoride(PVDF, Alfa Aesar)를 무게비로 각각 70, 20, 10% 첨가하여 혼합하였다. 균일하게 혼합된 잉크를 스핀즈 프린팅법을 이용하여 F-doped SnO_2 (FTO) 투명전극(8 Ω/\square , Pilkington) 위에 코팅한 후 100 °C에서 12시간 동안 건조하였다. 또한, Ni 나노입자-흑연질 탄소나노섬유 복합체의 특성을 비교분석하기 위해 pure Pt 상대전극을 제조되었다. Pure Pt 상대전극은 2-propanol(Aldrich) 내에 chloroplatinic acid hydrate($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich)가 혼합되어 있는 용액을 FTO 투명전극에 스핀 코팅한 후 450 °C에서 30분간 소결하여 제조하였다. 또한 작업전극에 사용되는 TiO_2 페이스트는 증류수 내에 TiO_2 나노입자(P25, Degussa)와 바인더로 사용되는 hydroxypropyl cellulose(HPC, $M_w = \sim 80,000$ g/mol), 분산제로 사용되는 acetyl acetone(Aldrich)을 첨가한 후 혼합하여 제조하였고, 스핀즈 프린팅법을 이용하여 FTO 투명전극 위에 코팅한 후 500 °C에서 1시간 동안 소결하여 준비하였다. 그런 다음 제조된 작업전극을 ethanol 내 0.5 mM의 $\text{N719}(\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2)$, Solaronix)가 용해되어 있는 용액에 24시간 동안 담가 염료를 담지시켰다. 마지막으로 준비된 작업전극과 상대전극을 샌드위치형으로 조립하고, 그 사이에 BMII(1-Butyl-3-methylimidazolium iodide) 기반의 요오드 전해질을 주입시켜 염료감응 태양전지를 제작하였다.

준비된 샘플들의 결정구조는 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Rint 2500)을 이용하여 측정하였으며, 화학적 결합 상태는 X선 광전자 주사법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250)을 이용하여 분석하였다. 또한, 구조 및 형태 분석은 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscopy, FESEM, Hitachi S-4800)과 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM, Tecnai G²)을 이용하였다. 제조된 염료감응 태양전지의 전기화학적 특성은 50 mV/s

로 고정된 전위주사속도에서 작업전극, 기준전극(Ag/AgCl) 및 상대전극(Pt)으로 구성된 3전극 시스템을 통해 측정된 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 이용하여 분석되었다. 또한 염료감응 태양전지의 내부 임피던스는 100 kHz ~ 0.5 Hz의 주파수 범위에서 10 mV로 AC 진폭을 고정하고 일정전위기(potentiostat/galvanostat, Eco Chemie, PGST302N)를 이용하여 측정하였다. 염료감응 태양전지의 광변환 특성은 국제 표준광원인 1 sun(100 mA/cm², Am 1.5) 조건에서 인공태양 모사장치(solar simulator, HS Technologies, PEC-L01)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 conventional CNFs와 sample A-C의 X-선 회절분석 결과를 보여준다. Conventional CNFs는 약 25° 부근에서 넓고 완만한 회절 피크를 나타내고 있으며, 이는 비정질 구조를 갖는 흑연의 (002) 면(space group P6₃mc [186], JCPDS card No. 75-1621)에 해당한다. 반면 sample A-C에서 Ni 전구체의 함유량이 증가함에 따라 흑연의 회절 피크 강도가 점차 증가하는데, 이는 탄소나노섬유의 흑연화가 점차 촉진됨을 의미한다. 일반적으로 탄소재료의 흑연화는 1200-3000 °C의 고온 공정에

서 발생하지만, Ni, Co, Cu 및 Pd 등의 금속 촉매를 이용하면 상대적으로 낮은 온도인 800-1000 °C에서 탄소재료의 흑연화가 가능하다.¹³⁾ 따라서 금속 촉매에 의한 흑연화 촉매효과로 형성된 흑연질 탄소나노섬유는 비정질 탄소나노섬유 보다 높은 전기전도도를 갖기 때문에 효율적인 전하이동이 가능할 수 있다.¹⁴⁾ 특히 탄소나노섬유의 흑연화는 44.5°, 51.8°와 76.4°에서 관찰되는 face-centered cubic 구조의 금속 Ni 상(space group Fm3m [225], JCPDS card No. 87-0712)의 형성과 연관된다. 이는 Ni 전구체가 탄화 과정 중 안정화 단계에서 산화되어 NiO_x 상을 형성한 후, 탄화 단계의 질소 분위기에서 환원되어 형성된 것으로 판단된다.¹⁵⁾ 또한 sample A-C에서 Ni 전구체 함량이 증가할수록 Ni 회절피크 강도의 증가가 확인되며, 이는 복합체 내 금속 Ni의 형성이 점차 증가하여 탄소나노섬유의 흑연화가 가속화됨을 의미한다. 금속 Ni 상의 존재는 Fig. 1(b-d)의 X-선 광전자 주사법 스펙트럼에서도 확인할 수 있다. Sample A-C의 Ni 2p의 core level 스펙트럼은 4개의 피크들로 나뉘어진다. 여기서 ~854.5 eV와 ~872 eV에 해당하는 피크들은 Ni²⁺를 의미하며, Ni 이온들의 위성 피크에 해당하는 피크들이 ~6 eV 높은 결합에너지에서 나타난다.¹⁶⁾ 따라서 X-선 회절분석과 X-선 광전자 주사법 결과는 모든 복합체 내에

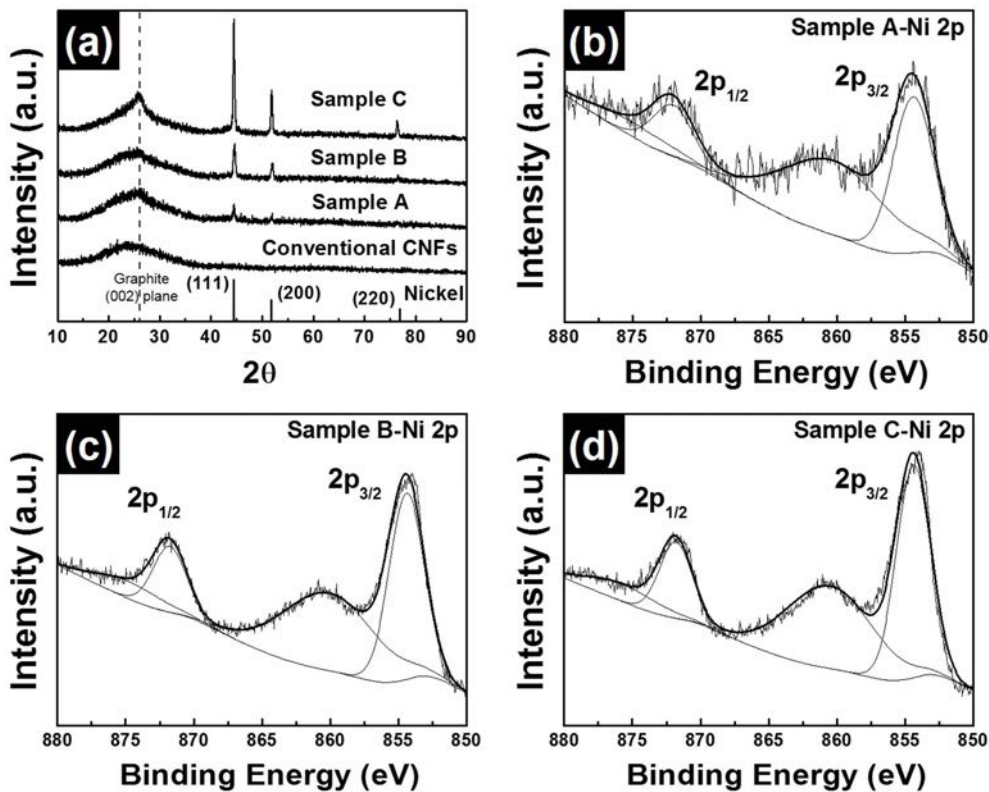


Fig. 1. (a) XRD results obtained from conventional CNFs and sample A-C and XPS spectra of Ni 2p core-levels obtained from (b) sample A, (c) sample B, and (d) sample C.

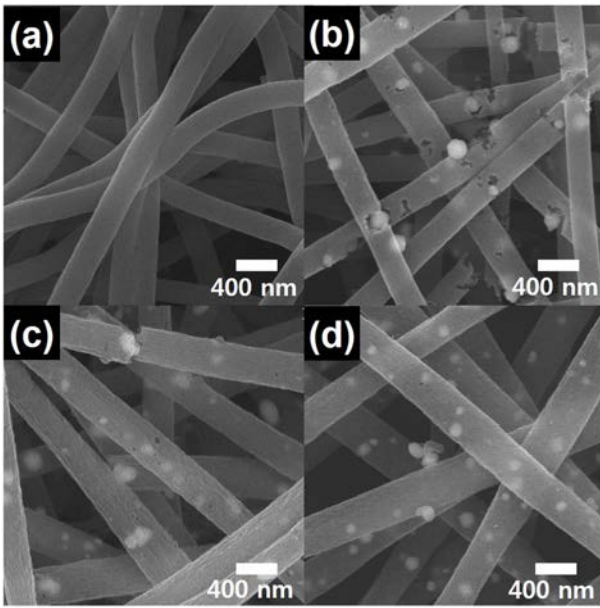


Fig. 2. FESEM images of (a) the conventional CNFs, (b) sample A, (c) sample B, and (d) sample C.

금속 Ni상과 흑연상이 존재함을 보여준다.

Fig. 2는 (a) conventional CNFs, (b) sample A, (c) sample B 및 (d) sample C의 주사전자현미경 이미지를 나타낸다. 전기방사법으로 제조된 conventional CNFs는 Fig. 2(a)에서 보여지듯 매끄러운 표면을 갖는 나노섬유 형태를 보여주며 229-246 nm의 직경을 갖는다. 그리고 다른 샘플의 직경은 약 281-348 nm(sample A), 약 312-384 nm(sample B), 약 355-418 nm(sample C)로 증가하는 것으로 관찰되었다. 이러한 직경 증가는 Ni전구체의 함유에 의해 증가된 전기방사 용액의 농도증가에 기인한 것으로 판단된다.¹⁷⁾ 게다가, sample A-C는 탄소나노섬유 내에 상대적으로 밝은 영역을 나타내는 Ni 나노입자가 관

찰되었고, 그들의 크기는 Ni 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 따라서 더 자세한 구조분석을 위해 투과전자현미경 분석을 실시하였다.

Fig. 3은 (a, e) conventional CNFs, (b, f) sample A, (c, g) sample B 및 (d, h) sample C의 투과전자현미경 이미지를 보여준다. Fig. 3(a)에서 보여지는 conventional CNFs는 표면이 매끄럽고 균일한 명암을 나타내고 있다. 이것으로 보아 conventional CNFs가 단일상으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 반면에, sample A-C는 내부에 상대적으로 어두운 명암을 띠는 Ni 나노입자들이 확인되며, 그들의 크기는 sample A의 경우 14-92 nm, sample B의 경우 15-103 nm, sample C의 경우 16-125 nm로 관찰된다. 이러한 크기 증가는 Ni 전구체 첨가량의 증가에 따라 입자성장이 가속화된 결과로 판단된다.¹⁸⁾ 또한 sample A-C는 비정질 탄소에 해당하는 밝은 부분과 흑연층에 해당하는 어두운 부분이 동시에 관찰되며, 복합체 내 Ni 전구체 양이 증가할수록 흑연층이 점차 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 증가된 금속 Ni 나노입자에 의해 비정질 탄소나노섬유가 흑연화된 결과이다.^{19,20)} 따라서 복합체 내 존재하는 Ni 나노입자의 우수한 촉매특성과 Ni 나노입자의 흑연화 촉매반응에 의해 생성된 흑연질 탄소나노섬유의 향상된 전하이동 특성에 의해 염료감응 태양전지의 광변환 특성 향상이 기대된다.

Fig. 4는 I_3^-/I^- 산화환원 시스템에서 측정된 Pure Pt, conventional CNFs와 samples A-C 상대전극의 순환전압전류법 곡선을 나타낸다. 일반적으로 염료감응 태양전지 상대전극의 순환전압전류법 곡선에서 두 쌍의 산화환원 피크가 나타나며, 여기서 왼쪽 쌍과 오른쪽 쌍은 각각 $3I^- \leftrightarrow I_3^- + 2e^-$ 반응과 $3I_2 + 2e^- \leftrightarrow 2I_3^-$ 의 반응을 의미한다. 특히, I_3^-/I^- 산화환원반응을 의미하는 왼쪽 쌍의 전류밀도와 전자의 이동속도를 의미하는 peak-to-peak separ-

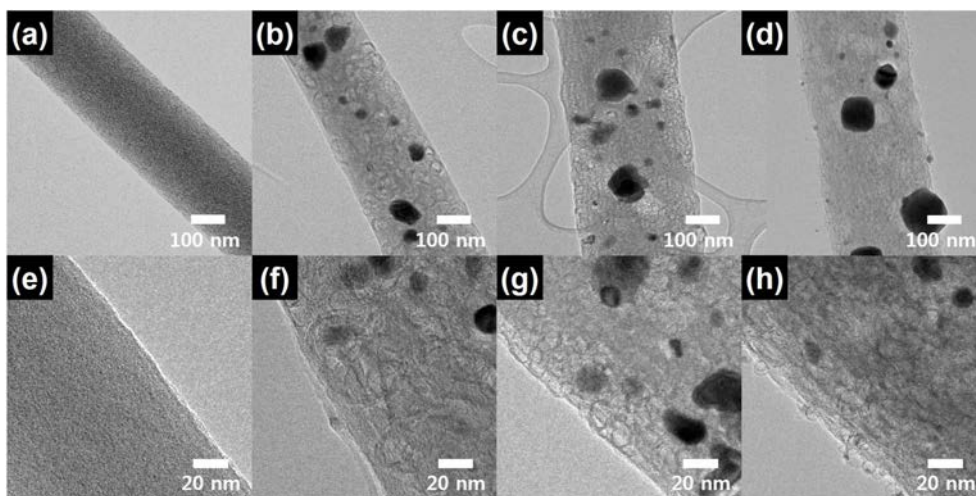


Fig. 3. TEM images obtained from (a, e) the conventional CNFs, (b, f) sample A, (c, g) sample B, and (d, h) sample C.

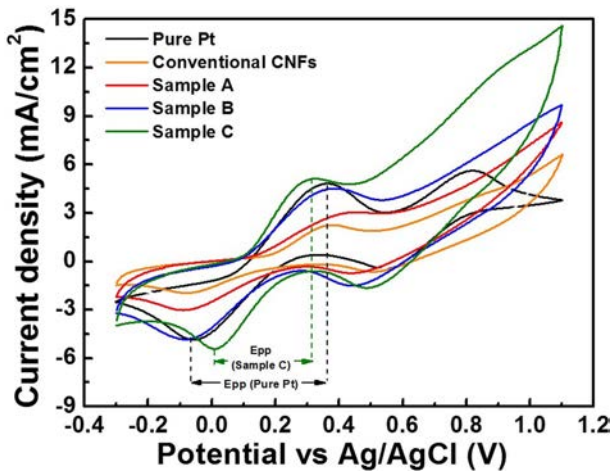


Fig. 4. CV curves of pure Pt, conventional CNFs, and sample A-C measured at a scan rate of 50 mV/s from -0.3 to 1.1 V.

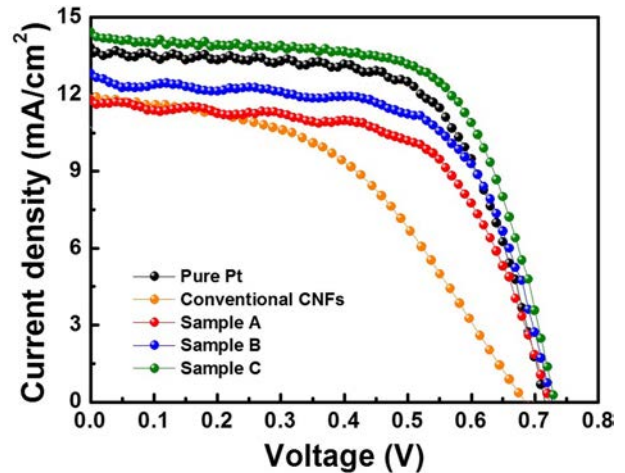


Fig. 6. Photocurrent density-voltage(J-V) curves of DSSCs fabricated with pure Pt, conventional CNFs, and sample A-C.

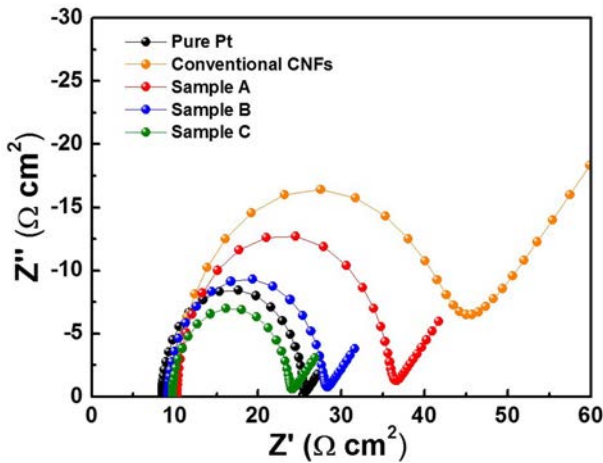


Fig. 5. Nyquist plots obtained from all the samples with an AC signal of 10 mV in a range of 100 kHz to 0.5 Hz.

ation(E_{pp})은 염료감응 태양전지 상대전극의 촉매 특성을 나타내는 중요한 인자이다. 여기서 전류밀도는 I_3/I_1 산화환원반응의 속도가 빠를수록 그 값이 크게 나타나고 E_{pp} 는 전자의 이동속도가 빠를수록 그 값이 작게 나타난다.²¹⁾ 순환전압전류법 곡선을 분석한 결과, 복합체에 내재된 Ni 함량이 증가함에 따라 전류밀도의 증가 및 E_{pp} 의 감소가 관찰되었다. 특히, sample C의 경우는 pure Pt보다 높은 전류밀도와 낮은 E_{pp} 값을 나타낸다. 이는 각각 복합체 내에 존재하는 Ni 나노입자의 우수한 촉매반응과 흑연질 탄소나노섬유의 우수한 전하이동 특성의 결과에 기인한다.^{22,23)} 따라서 Ni 나노입자가 내재된 흑연질 탄소나노섬유 복합체는 염료감응 태양전지의 I_3/I_1 산화환원반응과 전하이동 특성을 향상시키며, 결과적으로 염료감응 태양전지의 광변환 특성을 향상시킬 수 있다.

Pure Pt, conventional CNFs와 sample A-C 상대전극

의 저항과 촉매특성을 분석하기 위해, 상대전극 대칭 셀을 이용하여 전기화학적 임피던스 분석법(electrochemical impedance spectra, EIS)을 실시하였다. Fig. 5는 주로 FTO 투명전극의 면저항에 영향을 받는 직렬저항(R_s , series resistance)과 상대전극과 전해질 사이의 계면에서의 전하이동에 영향을 받는 전하이동저항(R_{ct} , charge transfer resistance)이 존재하는 나이퀴스트 선도이다. 이때, 제조된 상대전극은 동일한 면저항을 갖는 FTO 투명전극을 사용하여 동일한 R_s 값을 보이고 있다. 하지만 R_{ct} 는 pure Pt가 $\sim 15.16 \Omega cm^2$, conventional CNFs가 $\sim 31.80 \Omega cm^2$, sample A가 $\sim 25.40 \Omega cm^2$, sample B가 $\sim 18.60 \Omega cm^2$ 및 sample C는 $\sim 14.02 \Omega cm^2$ 값을 나타낸다. 특히, sample C는 가장 낮은 R_{ct} 값을 나타내는데, 이는 탄소나노섬유 내에 존재하는 Ni 나노입자의 우수한 촉매반응과 흑연질 탄소나노섬유의 우수한 전하이동에 의한 결과로 다른 샘플들 보다 우수한 촉매특성을 제공할 수 있다.

Fig. 6은 pure Pt, conventional CNFs와 sample A-C로 제조된 염료감응 태양전지의 전류밀도-전압(J-V) 곡선을 보여주며, 측정된 광변환 특성은 Table 1에 요약하였다. 염료감응 태양전지의 에너지변환효율(power conversion efficiency, PCE, η)은 다음 식을 이용하여 계산할 수 있다.²⁴⁾

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

위 식에서 J_{sc} (short-circuit photocurrent density)는 단락전류밀도, V_{oc} (open-circuit voltage)는 개방전압, FF(fill factor)는 충전율, P_{in} (intensity of incident light)는 조사된 빛의 강도를 의미한다. Conventional CNFs는 낮은 촉매특성으로 인해 $V_{oc}(0.68 \text{ V})$, $J_{sc}(11.88 \text{ mA/cm}^2)$, FF(46.3%) 및 PEC(3.77%) 결과가 다른 샘플들 보다 상대적으로 낮다. 하지만 sample A에서 C로 갈수록 V_{oc}

Table 1. Parameter summary of photovoltaic performances for the pure Pt, conventional CNFs, and sample A-C as counter electrode and resulting data from CV and EIS.

Electrodes	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	E_{pp} (V)	R_{ct} (Ω cm ²)
Pure Pt	0.71	13.83	63.7	6.31	0.42	15.16
Conventional CNFs	0.68	11.88	46.3	3.77	0.46	31.80
Sample A	0.71	11.67	52.9	4.38	0.42	25.40
Sample B	0.72	13.00	58.2	5.47	0.37	18.60
Sample C	0.73	14.26	64.5	6.72	0.32	14.02

가 점차 증가하는 경향을 보이며, 이는 상대전극의 촉매특성이 향상되어 I_3^-/I^- 환원반응 속도가 증가함에 따라 전해질의 potential level의 차이가 생긴 결과이다.^{25,26)} 또한 J_{sc} 와 FF도 sample A가 11.67 mA/cm²와 52.9%, sample B가 13.00 mA/cm²와 58.2%, sample C가 14.26 mA/cm²와 64.5%로 Ni 전구체 첨가량에 증가할수록 향상되고, 이를 통해 sample C(PCE = 6.72%)가 sample A(PCE = 4.38%)와 sample B(PCE = 5.47%)에 보다 우수한 광변환 효율을 보여준다. 특히 sample C의 광변환 효율은 pure Pt 상대전극보다 우수한 결과에 해당하며, 이러한 성능향상은 탄소나노섬유 내 존재하는 Ni 나노입자의 우수한 촉매특성과 탄소나노섬유의 흑연화에 따른 향상된 전하이동의 효과로 인해 감소된 전하이동저항(R_{ct}) 특성으로 설명할 수 있다. 따라서 Ni 나노입자-흑연질 탄소나노섬유 복합체는 염료감응 태양전지의 향상효율을 위한 비백금 상대전극으로 유용하게 사용될 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기방사법을 이용하여 Ni 나노입자-흑연질 탄소나노섬유 복합체를 성공적으로 제조하였으며, 그들의 광변환 효율을 향상시키기 위해 탄소나노섬유에 첨가되는 Ni 전구체를 0 wt%(conventional CNFs), 2 wt%(sample A), 5 wt%(sample B) 및 8 wt%(sample C)로 조절하였다. 그 결과, 복합체 내에 Ni 전구체의 함량이 증가할수록 Ni 나노입자의 양이 점차 증가하였으며, 이로 인해 탄화 과정 중 흑연화 촉매효과가 촉진되어 흑연질 탄소나노섬유가 형성되었다. 또한, 순환전압전류법 및 전기화학적 임피던스 분석법 결과에서는 Ni 전구체 함량이 가장 높은 sample C에서 감소된 전하이동저항 특성을 나타냈으며, 이는 복합체 내에 존재하는 Ni 나노입자의 우수한 촉매특성과 흑연질 탄소나노섬유의 향상된 전하이동 특성의 효과로 설명할 수 있다. 결과적으로, sample C는 다른 샘플들보다 높은 V_{oc} (0.73 V), J_{sc} (14.26 mA/cm²), FF(64.5%)를 보였으며, 이러한 결과는 pure Pt 상대전극(6.31%)보다 우수한 광변환 효율(6.72%)에 해당한다. 따라서 Ni 나노입자-흑연질 탄소나노섬

유 복합체는 우수한 촉매특성을 제공할 수 있어 염료감응 태양전지에 사용되고 있는 Pt 상대전극을 대체할 수 있는 대안으로 제안될 수 있다.

Acknowledgement

This study was financially supported by the Research Program funded by the Seoul National University of Science and Technology.

References

1. H. L. An, H.-R. Kang, H. J. Sun, J. H. Han and H.-J. Ahn, Korean J. Mater. Res., **25**, 672 (2015).
2. M. Wu, X. Lin, T. Wang, J. Qiu and T. Ma, Energy Environ. Sci., **4**, 2308 (2011).
3. W. J. Lee, E. Ramasamy, D. Y. Lee and J. S. Song, ACS Appl. Mater. Interfaces, **1**, 1145 (2009).
4. H.-R. An and H.-J. Ahn, Korean J. Mater. Res., **24**, 565 (2014).
5. M. Wang, A. M. Anghel, B. Marsan, N.-L. C. Ha, N. Pootrakulchote, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc., **131**, 15976 (2009).
6. D.-H. Oh, H. L. An, B.-R. Koo and H.-J. Ahn, J. Korean Powder Metall. Inst., **23**, 95 (2016).
7. F. Gong, X. Xu, Z. Li, G. Zhou and Z.-S. Wang, Chem. Commun., **49**, 1437 (2013).
8. H.-R. An, H. An, W.-B. Kim and H.-J. Ahn, ECS Solid State Lett., **3**, M33, (2014).
9. G.-H. An, T.-K. Lee and H.-J. Ahn, J. Korean Powder Metall. Inst., **22**, 367 (2015).
10. K. Saranya, A. Subramania, N. Sivasankar and S. Mallick, Mater. Res. Bull., **75**, 83 (2016).
11. I. M. A. Mohamed, M. Motlak, M. S. Akhtar, A. S. Yasin, M. H. E.-Newehy, S. S. A.-Deyab and N. A. M. barakat, Ceramics Int., **42**, 146 (2016).
12. P. Joshi, L. Zhang, Q. Chen, D. Galipeau, H. Fong and Q. Qiao, ACS Appl. Mater. Interfaces, **2**, 3572 (2010).
11. G. Veerappan, K. Bojan and S.-W. Rhee, ACS Appl. Mater. Interfaces, **3**, 857 (2011).
13. Y. Aykut, ACS Appl. Mater. Interfaces, **4**, 3405 (2012).
14. T. A. Ezquerro, M. T. Connor, S. Roy, M. Kuleszcza, J. F.-

- Nascimento and F. J. B.-Calleja, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 903 (2001).
15. A. Yousef, M. A. Akhtar, N. A. M. Barakat, M. Motlak, O.-B. Yang and H. Y. Kim, *Electrochim. Acta*, **102**, 142 (2013).
 16. X. Chen, M. Li, J. Guan, X. Wang, C.T. Williams and C. Liang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 3604 (2012).
 17. S.Y. Gu, J. Ren and G.J. Vancso, *Eur. Polym. J.*, **41**, 2559 (2005).
 18. S. Arai, M. Endo and N. Kaneko, *Carbon*, **42**, 641 (2004).
 19. Q. Lin, Z. Feng, Z. Liu, Q. Guo, Z. Hu, L. He and H. Ye, *Carbon*, **88**, 252 (2015).
 20. Y. Liu, Q. Liu, J. Gu, D. Kang, F. Zhou, W. Zhang, Y. Wu and D. Zhang, *Carbon*, **64**, 132 (2013).
 21. H. L. An, G.-H. An and H.-J. Ahn, *Korean J. Mater. Res.*, **26**, 250 (2016).
 22. M. Rameez, K. Saranya, A. Subramania, N. Sivasankar and S. Mallick, *Appl. Phys. A*, **122**, 71 (2016)..
 23. N. Deprez and D. S. McLachlan, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **21**, 101 (1988).
 24. M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **4**, 145 (2003).
 25. M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **44**, 6841 (2005).
 26. J. Wu, Q. Li, L. Fan, Z. Lan, P. Li, J. Lin and S. Hao, *J. Power Sources*, **181**, 172 (2008).