

## TiO<sub>2</sub>와 Graphene 혼합물을 전극으로 사용한 염료감응형 태양전지특성 연구

바트무르 · 양우승 · 임바데 · 이수형<sup>†</sup>

전북대학교 화학공학부  
561-756 전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14  
(2011년 4월 30일 접수, 2011년 7월 19일 채택)

### Dye-Sensitized Solar Cell Based on TiO<sub>2</sub>-Graphene Composite Electrodes

T. Battumur, Wooseung Yang, S. B. Ambade and Soo-Hyoung Lee<sup>†</sup>

Division of Chemical Engineering, Chonbuk National University, 664-14, Duckjin-dong, Duckjin-gu, Jeonju-si, Jeonbuk 561-756, Korea  
(Received 30 April 2011; accepted 19 July 2011)

#### 요 약

본 연구에서는 TiO<sub>2</sub> 필름에 그래핀나노시트(graphenenanosheet, GNS)의 양을 다르게 함으로써 형성한 전극을 이용하여 염료감응형 태양전지를 제작하였고 그 특성을 연구하였다. TiO<sub>2</sub>-GNS 혼합물 전극은 단순한 혼합방식에 의하여 제작되었으며, N3를 염료로 사용하여 태양전지의 효율을 평가하였다. TiO<sub>2</sub>-GNS 혼합물 전극을 사용한 염료감응형 태양전지의 전환효율은 GNS의 양에 의해 영향을 받았으며, TiO<sub>2</sub>에 GNS를 0.01 wt% 혼합한 전극을 사용하여 제작한 염료감응형 태양전지가 가장 높은 효율인 5.73%를 나타내었다. 이는 GNS를 혼합하지 않은 전극을 사용한 태양전지보다 26% 높은 효율이었다. 이와 같은 효율 증가의 원인으로는 GNS 첨가에 의한 N3의 흡착량 증가, 전자 재결합(electron recombination)과 back transport reaction의 감소, 전자 수송의 증가로부터 기인한 것으로 생각된다. 본 연구에서 TiO<sub>2</sub> (anatase)와 GNS의 존재는 Field-Emission Scanning Electron Microscopy를 통하여 확인하였으며, 흡착된 염료의 양은 자외선분광기(UV-vis Spectroscopy), 전자 재결합의 감소 및 전자 수송에 대한 분석은 전기화학적 임피던스분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy)을 이용하였다.

**Abstract** – Dye-sensitized solar cells(DSSCs) based on TiO<sub>2</sub> film photo anode incorporated with different amount of graphene nanosheet(GNS) are fabricated and their photovoltaic performance are investigated. The TiO<sub>2</sub>-GNS composite electrode has been prepared by a direct mixing method. The DSSC performance of this composite electrode was measured using N3 dye as a sensitizer. The performance of DSSCs using the TiO<sub>2</sub>-GNS composite electrodes is dependent on the GNS loading in the electrodes. The results show that the DSSCs incorporating 0.01 wt% GNS in TiO<sub>2</sub>photo anode demonstrates a maximum power conversion efficiency of 5.73%, 26% higher than that without GNS. The performance improvement is ascribed to increased N3 dye adsorption, the reduction of electron recombination and back transport reaction as well as enhancement of electron transport with the introduction of GNS. The presence of both TiO<sub>2</sub> (anatase) and GNS has been confirmed by FieldEmission Scanning Electron Microscopy(FE-SEM). The decrease in recombination due to GNS in DSSCs has been investigated by the Electrochemical Impedance Spectroscopy.

Key words: Dye Sensitized Solar Cell(DSSC), TiO<sub>2</sub>, Graphene, Composite Electrode

#### 1. 서 론

염료감응형 태양전지(Dye-sensitized solar cells, DSSCs)는 Gratzel 그룹이 태양전지의 working electrode에 나노구조의 TiO<sub>2</sub>를 도입한 이후 낮은 가격과 높은 광전기변환효율의 장점으로 인하여 높은 관심을 받고 있다[1]. 염료감응형 태양전지는 11%의 전력변환효율(power conversion efficiency)를 얻었음에도 불구하고, 더욱 향상된 효율을 얻기 위한 노력이 진행 중이다[2,3]. 염료감응형 태양전지의

주된 문제점으로 전하의 재결합이 일어날 가능성이 있는데 이는 TiO<sub>2</sub>nanoparticles 사이의 photogenerated 전자의 수송 때문이다. 전하의 재결합을 억제시키고 전자의 이동을 향상시키기 위한 몇 가지 방법이 연구되고 있는데 (1) 밴드 갭이 다른 반도체 산화 금속(metal oxide) 혼합물의 사용[4] (2) 전도성기판 위에 다공성구조 형성[5-10] (3) 직접photogenerated 전자 형성을 위한 charge carriers (1차원의 나노소재)의 도입 등이다[11-13].

Graphite의 단원자층으로 이루어진 graphene은 독특한 특성과 다양한응용 가능성 때문에 관심이 증가되고 있다[14]. 지금까지 graphene을 제조하기 위한 여러 가지 합성 방법이 알려져 있는데(기계적인 박리, 적층 성장, graphite의 화학적·전기화학적 환원 그리고

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: shlee66@chonbuk.ac.kr

\*이 논문은 전북대학교 김기주 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

bottom-up 방식의 유기합성 등) 그 중에서, 낮은 가격과 방대한 생산량 때문에 박리된 graphene oxide(GO)를 환원하여 graphene nanosheet (GNS)를 제조하는 것이 가장 효과적이고 믿을 만한 방식으로 입증되었다[15]. 최근 graphene을 기반으로 한 혼합물은 두 개 이상의 기능기가 시너지 효과를 발휘하고 다양한 응용이 가능하기 때문에 더 많은 관심을 끌고 있다. 그러나 독립적인 하나의 시트로서의 graphene을 얻고 그것을 환원된 상태로 유지하기 위해서는 많은 노력이 필요하다. 혼합물 안에 GNS가 균일하게 만들어져야 하며, quantum dots[16], metal nanoparticles[17], 금속 산화물[18], 그리고 전도성 고분자[19] 등의 다양한 영역에서의 응용이 연구되어야 한다. 특히, mesoporous 탄소[20], 탄소나노튜브(carbon nanotube)[21]와 같이 다양한 탄소 재료의 이용은 광범위하게 연구되어야 한다.

Graphene의 독특한 특성을 바탕으로 하여,  $\text{TiO}_2$  기반 복합재료에 GNS를 혼합하기 위해서 상당한 노력이 이루어져 왔다[22]. 예를 들면, Li 그룹은 graphene oxide와 P25를 포함하며 화학적으로 결합한  $\text{TiO}_2$ -graphene 나노화합물 광촉매를 한 단계의 수열합성법을 사용하여 준비하였고, 이는 methylene blue에 대한 높은 photodegradation 성능을 보여주었다[10]. 또한, Yangqiao 그룹은 heterogeneous coagulation 방법에 의해 준비된  $\text{TiO}_2$ -graphene을 광 전극으로 사용하여 염료감응형 태양전지의 효율을 높였다고 보고하였다[23]. 또한 고품질의  $\text{TiO}_2$ -GNS의 균일한 콜로이드 성 현탁액(homogeneous colloidal suspension)을 제조하기 위해서는 새롭고 쉬운 접근이 필요하다.

본 연구에서는, 단순한 혼합 방식을 사용하여 염료감응형 태양전지의 working electrode로 이용되는  $\text{TiO}_2$ -GNS 복합체를 제조하고 이를 이용한 태양전지의 특성을 고찰하였다.  $\text{TiO}_2$ -GNS 복합체의 균일도 및 morphology를 관찰하기 Field-Emission Scanning Electron Microscopy(FE-SEM)을 사용하였으며 흡착된 염료의 양은 자외선분광기(UV-vis Spectroscopy), 전자 재결합의 감소 및 전자 수송에 대한 분석은 전기화학적 임피던스분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy)을 이용하였다.  $\text{TiO}_2$ -GNS 복합체에 있어 GNS 분포가 매우 중요하며 최적화된 첨가량에 있어 에너지 변환효율이 향상됨을 알 수 있었다.

## 2. 실험

### 2-1. Graphenenanosheets(GNS)의 합성

GNS의 합성을 위해 먼저 Graphene Oxide(GO)를 먼저 준비하였다. GO는 문헌에 보고된 modified Hummer's method를 사용하였다[24,25]. 먼저 Graphite flakes(3 g; 측면 크기 2~5 mm)를  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (98%, 12 mL) 용액에 넣고 교반하지 않은 채로 80 °C에 4.5시간 동안 유지 해주었다. 용액을 상온까지 식힌 후, 수십 마이크로 사이즈의 Graphite flakes를 얻기 위하여 항온 수조에서 초음파 세척을하였다. 초음파 세척 시간은 GOSheet의 크기를 결정하는데 매우 중요하며, 짧은 초음파 세척 시간은 더 큰 GO sheet를 만든다. 그 다음 용액을 0.5 L의 de-ionized(DI)water에 희석시키고, 하룻밤 동안 방치시킨다. 200 nm의 Nylon Millipore 필터를 사용하여 용액을 필터시키고 증류수로 씻어주면 pre-oxidize된 graphite powder가 얻어진다. pre-oxidize된 graphite powder를 단층의 GO sheet로 박리시키기 위하여, ice bath에서 powder(2 g)와 10.0~15.0 g의  $\text{KMnO}_4$ 를 125 mL을 넘지 않도록  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에 첨가한 후 2시간 동안 교반시켜 준다. 그 다음, 증류수(250 mL)에 희석시키고, 20 mL의  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (30%)를 상온에서

첨가한다. 12시간 동안 침전시킨 후에, 윗 부분의 supernatant를 수집하여 원심분리시키면, GO powder는 그 침전물에서 얻어진다. GO powder에 남아있는 금속 이온을 제거하기 위해서, HCl 용액( $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:10$ (부피 비))에 희석시킨 후 원심분리시켜 준다. 그 침전물에서 얻어진 GNS는 증류수를 사용하여 HCl을 제거하기 위해서 다시 원심분리시켜 준다[26].

### 2-2. 태양전지의 제작

염료감응형 태양전지의 working electrode를 준비하기 위해서, 가장먼저기판인 fluorine-doped tin oxide(FTO) 유리기판( $10 \Omega/\text{cm}^2$ , Pilkington)을 증류수(de-ionized water), 아세톤(acetone), 이소프로필알코올(isopropyl alcohol)을 이용하여 15분간 초음파세척을 한 후  $\text{O}_2$  플라즈마 세척을 위하여 건조시킨다.  $\text{TiO}_2$ -GNS 복합체를 working electrode로 이용하기 위한 실험방법은 다음과 같으며  $\text{TiO}_2$ -GNS 혼합 전극의 조성은 Table 1과 같다.

0.2 g의 poly ethylene glycol(PEG MW 10,000)을 2 ml의 증류수와 2.5 ml의 에탄올이 포함된 용액에 용해시키고,  $\text{TiO}_2$  현탁액을 만들기 위하여 1.0 g의  $\text{TiO}_2$ 를 첨가한다. FTO 유리 기판 위에 닥터 블레이드(doctor blade) 방법으로  $\text{TiO}_2$  현탁액을 일정한 두께로 분산시켜 갈아준다.  $\text{TiO}_2$ 와 GNS 조성에 따른 소자를 제작하기 위해 0.1 mg의 GNS를  $\text{TiO}_2$  현탁액에 첨가한 후(0.01 wt%),  $\text{TiO}_2$ 에 잘 고정될 수 있을 때까지 현탁액에 GNS가 잘 분산되도록 약 30분간 교반시켜 FTO 유리 기판 위에 닥터 블레이드 방법으로  $\text{TiO}_2$  현탁액을 일정한 두께로 분산시켜 갈아주어  $\text{TiO}_2$ -GNS0.01% 전극을 준비하였다. 동일한 방식으로 GNS의 첨가량을 0.02, 0.025, 0.03, 0.06, 0.2 wt%로 조절하여  $\text{TiO}_2$ -GNS 전극들을 FTO 기판 위에 준비하였다( $\text{TiO}_2$ -GNS0.02,  $\text{TiO}_2$ -GNS0.025,  $\text{TiO}_2$ -GNS0.03,  $\text{TiO}_2$ -GNS0.06 and  $\text{TiO}_2$ -GNS0.2). 준비된 전극들을 1시간 동안 450 °C로 열처리한 후, 80 °C까지 식힌 다음 N3 dye 용액(에탄올에  $3 \times 10^{-4}$  M 농도)에 24 동안 담가 염료를 흡착하였다. 유기 용매를 기반으로 한 액체 전해질은 3-methoxyacetonitrile에 0.6 M dimethylpropylimidazolium iodide, 0.1 M of iodine, 0.5 M tert-butylpyridine, 그리고 0.1 M of lithium iodide를 혼합하여 만들었으며 FTO 유리기판 위에 sputter한 Pt를 counter 전극으로 사용하였다.

### 2-3. 특성 평가

필름의 모폴로지(morphology)는 FE-SEM(field emission scanning electron microscope)(Hitachi S-4500 model)으로 관찰하였으며,  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{TiO}_2$ -GNS의 흡수(반사) 스펙트럼은 UV-vis 분광기(UV-670)를 이용하였다. 태양전지(active 면적:  $0.25 \text{ cm}^2$ )의 dark와 illumination일 때의 전류밀도-전압(current versus voltage, I-V) 특성은 AM1.5G solar simulator(300 W, Newport, USA), Keithley 2400 source-measure unit과 PV reference cell( $2 \times 2 \text{ cm}$ , a monocrystalline silicon solar cell,

Table 1. Composition of  $\text{TiO}_2$ -GNS composite electrodes

Samples	$\text{TiO}_2$ (g)	GNS (mg)	PEG (g)
$\text{TiO}_2$	1.0	0.0	0.2
$\text{TiO}_2$ -GNS0.01%	1.0	0.1	0.2
$\text{TiO}_2$ -GNS0.02%	1.0	0.2	0.2
$\text{TiO}_2$ -GNS0.03%	1.0	0.3	0.2
$\text{TiO}_2$ -GNS0.06%	1.0	0.6	0.2
$\text{TiO}_2$ -GNS0.2%	1.0	2.0	0.2

calibrated at NREL, Colorado, USA)를 이용하여  $100 \text{ mW/cm}^2$  조건에서 측정하였다. 각계면에서의 전자의 이동을 분석할 수 있는 Electrochemical impedance spectra(EIS)는 alternative signal을  $10 \text{ mV}$ 로 놓고 Autolab, Versastat-3 장비에 의하여 측정하였다. 삼전극계를 사용하는 conventional 셀은 EIS 측정을 위해 지지 전해질로서  $2.5 \text{ mM Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6](1:1)$  용액을 사용하였으며 다른 비율에서 만들어진  $\text{TiO}_2$ -GNS 복합체 전극을 working electrode로, Pt는 counterelectrode으로,  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ 는 reference electrode로 사용하였다.

### 3. 결과 및 토론

Fig. 1은 서로 다른 조성에서 만들어진  $\text{TiO}_2$ -GNS 복합체 전극의 SEM 이미지이다.  $\text{TiO}_2$ 에 분산된 GNS가 함량에 따라 서로 다른 morphology를 보임을 알 수 있으며 GNS의 양이 증가함에 따라 sheet 형태의 GNS가 뚜렷하게 관찰되었다. GNS의 양이  $0.01 \text{ wt\%}$ 인 경우 (Fig. 1b) GNS가  $\text{TiO}_2$  내에 비교적 잘 분산되어 있는 것을 알 수 있으면 이는 GNS와  $\text{TiO}_2$  nanoparticle 사이에 접촉이 잘 이루어졌음을 의미한다. GNS의 양을  $0.03 \text{ wt\%}$  이상 증가시키에 따라 (Figure 1d) GNS가  $\text{TiO}_2$  내에서 점차 분리되며  $0.06\text{--}0.2 \text{ wt\%}$ 까지 첨가하였을 때 서로 뭉쳐진 GNS로 인해  $\text{TiO}_2$ 과의 접촉 및  $\text{TiO}_2$  nanoparticle끼리의 접촉이 감소되며 이는  $\text{TiO}_2$ -GNS 복합체 전극 내에서의 전자의 움직임에 영향을 줄 것으로 생각된다. 또한 GNS의 양을 높임에 따라 N3 염료가 흡착할 수 있는  $\text{TiO}_2$ 의 표면적이 감소할 것이다. 즉 GNS의 양을 높일수록 GNS로 둘러싸인  $\text{TiO}_2$ 로 인하여  $\text{TiO}_2$  표면에 N3 염료의 흡수는 감소하게 되며 이는 소자의 전류밀도를 낮추는 요인이 될 것으로 생각된다. 더불어 만약  $\text{TiO}_2$  필름이 많은 양의 GNS

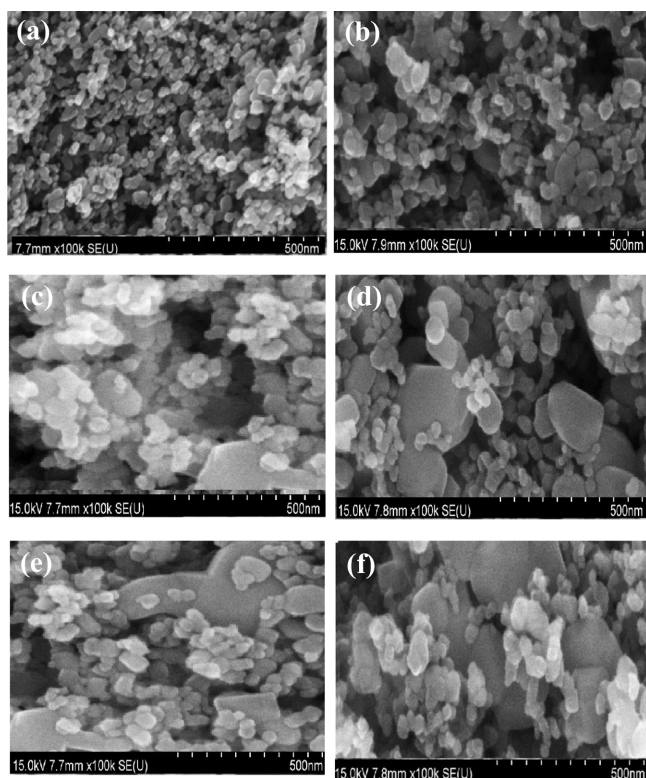


Fig. 1. SEM images of (a) 0 (b) 0.01 (c) 0.02 (d) 0.03 (e) 0.06 and (f) 0.2 wt% GNS- $\text{TiO}_2$  composite electrodes.

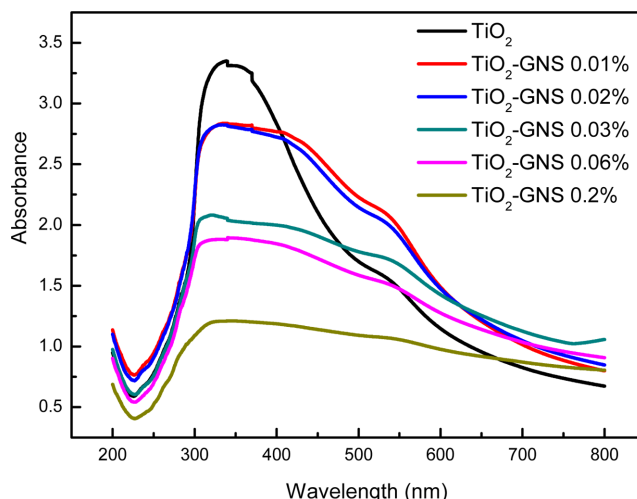


Fig. 2. Optical absorption spectra of N3 dye from different GNS- $\text{TiO}_2$  composite electrodes.

를 포함하고 있다면, 염료가 충분히 덮여지지 않은 GNS의 표면은 전자가 이동하는 길을 제공하는 대신 working electrode 표면에 전자의 재결합을 증가시키고, 이는 Voc를 감소시키는 요인이 된다. 특히  $0.06 \text{ wt\%}$  이상 GNS 과량 첨가 시 (Fig. 1 e-f), 다공성  $\text{TiO}_2$  전극의 표면에서 크랙의 수가 증가하는 것을 관찰하였으며 이는 short circuit이 쉽게 발생할 것이고 소자 효율의 감소를 유도할 것이다.

$\text{TiO}_2$ -GNS 복합체 전극을 24시간 동안 N3 염료 안에 담금으로써 흡착된 염료의 양을 자외선분광기(UV-vis Spectroscopy)로 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. GNS가  $0.01 \text{ wt\%}$ 가 포함된  $\text{TiO}_2$ 의 경우 N3 염료의 흡수 파장인  $535 \text{ nm}$ 에서 가장 높은 흡광도를 보였다. 이는  $0.01 \text{ wt\%}$  GNS를 포함하는  $\text{TiO}_2$ 가 GNS를 포함하지 않는  $\text{TiO}_2$ 와 다른 조성의 GNS를 포함하는  $\text{TiO}_2$ -GNS 복합체보다 N3 염료를 흡수하기에 유리한 morphology를 가지고 있기 때문으로 생각된다. 특히 높은 함량의 GNS를 포함하는  $\text{TiO}_2$ -GNS 복합체의 경우 SEM 결과에서 알 수 있듯이 첨가된 GNS가 서로 뭉쳐지고 GNS로 둘러싸인  $\text{TiO}_2$ 로 인하여  $\text{TiO}_2$  표면에 N3 염료가 흡수되는 양이 감소하기 때문에 흡광도가 감소하는 것으로 보인다.

GNS 양을 달리하여 형성한  $\text{TiO}_2$ -GNS 복합체를 working

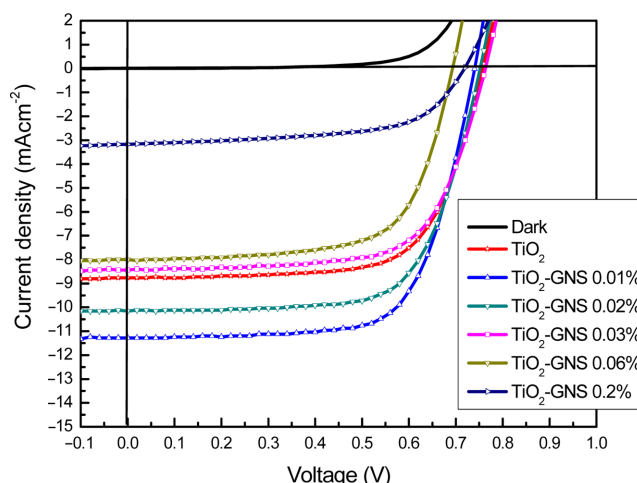


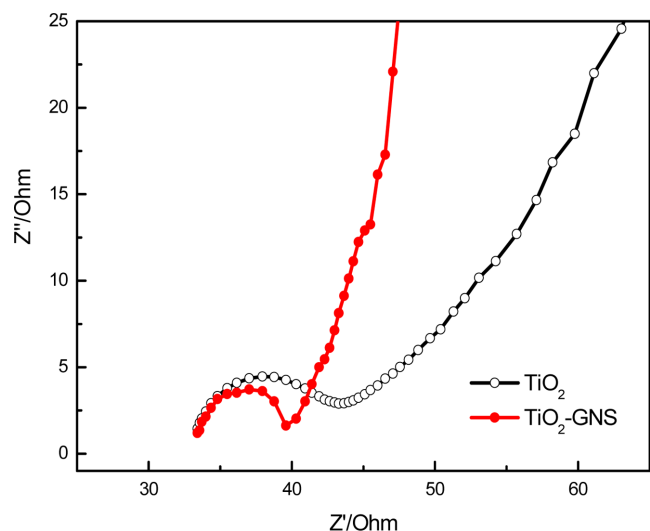
Fig. 3. J-V curves of DSSCs with different GNS- $\text{TiO}_2$  composite electrodes.

**Table 2. Solar cell performance of DSSCs with different GNS-TiO<sub>2</sub> composite electrodes**

Samples	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	PCE (%)
TiO <sub>2</sub>	8.67	0.76	0.68	4.53
TiO <sub>2</sub> -GNS0.01%	11.28	0.74	0.69	5.73
TiO <sub>2</sub> -GNS0.02%	10.01	0.75	0.68	5.21
TiO <sub>2</sub> -GNS0.03%	8.4	0.76	0.70	4.31
TiO <sub>2</sub> -GNS0.06%	8.0	0.69	0.67	3.72
TiO <sub>2</sub> -GNS0.2%	3.17	0.72	0.60	1.37

electrode로 사용하여 태양전지 소자를 제작하고 태양전지의 상대적인 광전류 성능을 평가하였다. Fig. 3은 각 소자에서 얻어진 전류밀도-전압(current density-voltage, J-V curve) 그래프를 Table 2는 그래프로부터 계산되어진 각 소자의 개방전압(open circuit voltage,  $V_{oc}$ ), 단락전류(short circuit current,  $J_{sc}$ ), fill factor(FF)와 전환효율(power conversion efficiency, PCE)값을 나타낸다. GNS를 포함하지 않는 소자의 경우 4.53%의 효율을 나타내었으며 GNS를 0.01 wt% 첨가한 경우 소자의 효율이 증가함을 알 수 있었다. 즉 TiO<sub>2</sub>-GNS 0.01%의 working electrode를 사용한 염료감응형 태양전지는 TiO<sub>2</sub> 전극을 사용한 소자에 비해 PCE값이 약 27% 증가한 5.73%를 보였으며 이는 8.67 mA/cm<sup>2</sup>에서 11.28 mA/cm<sup>2</sup>까지 약 30% 증가한  $J_{sc}$ 에 기인한 것이다. 이러한  $J_{sc}$ 에서의 큰 증가는 GNS를 첨가함으로써 증가한 TiO<sub>2</sub>의 전도도 및 염료흡착량에 의한 것으로 생각되며 이 결과는 Fig. 1과 2에서 얻어진 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다. TiO<sub>2</sub>-GNS0.02%의 경우 GNS를 첨가하지 않은 소자에 비해 높은  $J_{sc}$ 값과 효율을 나타내었으나 TiO<sub>2</sub>-GNS 0.01%보다는 감소된 성능을 보였다. 또한 GNS의 함량이 더 많아지는 TiO<sub>2</sub>-GNS0.03% 소자부터는 급격하게  $J_{sc}$ 값이 감소되며 소자 효율이 저하됨을 알 수 있었다. 이는 과량으로 첨가된 GNS의 뭉침에 의한 TiO<sub>2</sub>과의 접촉 저항의 증가 및 전자 이동도의 감소 그리고 저하된 염료의 흡착량에 기인한 것으로 해석된다.

Fig. 4는 1 Hz에서 100 KHz까지의 진동수 범위에서 측정된 TiO<sub>2</sub> 및 TiO<sub>2</sub>-GNS 복합체 electrode의 임피던스 결과이다. Nyquistplot으로부터 알 수 있듯이 GNS를 첨가함으로써 plot 안의 반원의 크기가 작아지게 되며 이는 고체 영역의 계면 저항 및 표면에서의 전하 이

**Fig. 4. Nyquist plots measured for TiO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub>-GNS working electrodes.**

동 시 저항의 감소를 나타내는 것이다. 이러한 저항의 감소는 또한 GNS를 첨가함으로써 얻어진 전자 재결합(electron recombination)과 back transport reaction의 감소에 기인한 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 TiO<sub>2</sub> nanoparticles과 GNS를 다른 농도로 혼합하여 FTO 전도성 유리 기판 위에 닥터 블레이드 방법으로 코팅함으로써 제작된 working electrode의 DSSC 소자 특성을 평가하였다. GNS의 함량이 0.01~0.2 wt%로 변함에 따라 서로 다른 morphology 특성을 보였으며 0.01 wt%의 GNS가 포함된 TiO<sub>2</sub>가 접촉 계면에 있어 저항을 줄일 수 있는 최적의 morphology를 보임을 알 수 있었다. 또한 이러한 morphology에서 N3 염료 흡수가 증가되어 흡광도가 좋아짐을 알 수 있었으며 이는 소자 특성에 직접적으로 영향을 주었다. 태양전지 소자 특성에 있어 GNS가 첨가되지 않은 TiO<sub>2</sub> 전극을 사용한 소자에 비교하여 0.01 wt% GNS가 첨가된 소자의 경우  $J_{sc}$ 가 약 30%가 증가하여 전체 효율이 27% 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 소자 효율의 증가는 첨가되어진 N3 염료의 흡착량 증가, 전자 재결합과 back transport reaction의 감소, 전자 수송의 증가로부터 기인한 것으로 생각된다.

## 감 사

본 연구는 한국연구재단의 지원을 받아 이루어졌습니다(과제 번호: KRF-2008-314-D00107).

## 참고문헌

- O'Regan, B. and Gratzel, M., "A Low-cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> films," *Nature*, **353**, 737(1991).
- Nazeeruddin, M. K., De Angelis, F., Fantacci, S., Selloni, A., Viscardi, G. and Gratzel, M., "Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers," *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16835-16847(2005).
- Chiba, Y., Islam, A., Watanabe, Y., Komiya, R., Koide, N. and Han, L., "Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L638(2006).
- Kong, F. T., Dai, S. Y. and Wang, K. J., "Review of Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells," *Adv. Optoelectron.*, 1-13(2007).
- Kong, F. T. and Dai, S. Y., "Dye-Sensitized Solar Cells," *Prog. Chem.*, **18**, 1409-1424(2006).
- Kuang, D. B., Brillet, J., Chen, P., Takata, M., Uchida, S., Miura, H., Sumioka, K., Zakeeruddin, S. M. and Gratzel, M., "Application of Highly Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays in Flexible Dye-sensitized Solar Cells," *ACS. Nano*, **2**, 1113(2008).
- Mor, G. K., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O. K. and Grimes, C. A., "Use of Highly-Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays in Dye-Sensitized Solar Cells," *Nano. Lett.*, **6**, 215(2006).
- Grimes, C. A., "Synthesis and Application of Highly Ordered Arrays of TiO<sub>2</sub> Nanotubes," *J. Mater. Chem.*, **17**, 1451(2007).
- Zhu, K., Neale, N. R., Miedaner, A. and Frank, A. J., "Enhanced Charge-Collection Efficiencies and Light Scattering in Dye-Sen-

- sitized Solar Cells Using Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotubes Arrays," *Nano. Lett.*, **7**, 69(2007).
10. Jennings, J. R., Ghicov, A., Peter, L. M., Schmuki, P. and Walker, A. B., "Dye-sensitized Solar Cells Based on Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Transport, Trapping, and Transfer of Electrons," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 13364(2008).
  11. Kongkanand, A., Martinez-Dominguez, R. and Kamat, P. V., "Single Wall Carbon Nanotube Scaffolds for Photoelectrochemical Solar Cells - Capture and Transport of Photogenerated Electrons," *Nano. Letters*, **7**(3), 676-680(2007).
  12. Brown, P., Takechi, K. and Kamat, P. V., "Single-Walled Carbon Nanotube Scaffolds for Dye - Sensitized Solar Cells," *J. Phys. Chem. C.*, **112**(12), 4776-4782(2008).
  13. Yen, C. Y., Lin, Y. F., Liao, S. H., Weng, C. C., Huang, C. C., Hsiao, Y. H., Ma, C. C. M., Chang, M. C., Shao, H. and Tsai, M. C., "Preparation and Properties of a Carbon Nanotube-based Nanocompositephoto Anode for DSSCs," *Nanotechnology*, **19**, 1-9(2008).
  14. Sui, Y. and Appenzeller, J., "Screening and Interlayer Coupling in Multi-layer Graphene Field-effect Transistors," *Nano. Lett.*, **9**, 2973(2009).
  15. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. and Firsov, A. A., "Electric Field Effect in AtomicallyThin Carbon Films," *Science*, **306**, 666(2004).
  16. Cao, A., Liu, Z., Chu, S., Wu, M., Ye, Z., Cai, Z., Chang, Y., Wang, S., Gong, Q. and Liu, Y., "A Facile One-step Method to Produce Graphene-CdS Quantum Dot Nanocomposites as Promising Optoelectronic Materials," *Adv. Mater.*, **22**, 103(2010).
  17. Guo, S., Dong, S. and Wang, E., "Three-Dimensional Pt-on-Pd BimetallicNanodendritesSupported on GrapheneNanosheet: Facile Synthesis and Used asan Advanced Nanoelectrocatalyst for Methanol Oxidation," *ACS Nano*, **4**(1), 547(2010).
  18. Chen, S., Zhu, J., Wu, X., Han, Q. and Wang, X., "Graphene Oxide MnO<sub>2</sub> Nanocomposites for Supercapacitors," *ACS Nano*, **4**(5), 2822(2010).
  19. Zhou, X., Wu, T., Hu, B., Yang, G. and Han, B., "Synthesis of Graphene/polyaniline Composite Nanosheets Mediated by Polymerized Ionic Liquid," *Chem. Commun.*, **46**(21), 3663(2010).
  20. Gu, D. E., Lu, Y., Yang, B. C. and Hu, Y. D., "Facile Preparation of Micro-mesoporous Carbon-doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts with aNatase Crystalline Walls Undertemplate-freecondition," *Chem. Commun.*, **18**, 2435(2008).
  21. Woan, K., Pyrgiotakis, G. and Sigmund, W., "Photocatalytic Carbon-Nanotube-TiO<sub>2</sub> Composites," *Adv. Mater.*, **21**(21), 2233 (2009).
  22. Zhang, H., Lu, X. J., Li, Y. M., Wang, Y. and Li, J. H., "P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst," *ACS Nano*, **4**(1), 380(2010).
  23. Gao, L., Liu, Y. and Sun, S., "Enhanced Dye-sensitized Solar Cell Using Graphene-TiO<sub>2</sub> Photoanodeprepared by Heterogeneous Coagulation," *Applied Physics Letters*, **96**, 083113(2010).
  24. Hummers, W. S. and Offeman, R. E., "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339(1958).
  25. Li, D., Muller, M. B., Gilje, S., Kane, R. B. R. and Wallace, G. G., "High-throughput Solution Processing of Large-scale Graphene," *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 25(2009).
  26. Dong, X., Su, C. Y., Zhang, W., Zhao, J., Ling, Q., Huang, W., Chen, P. and L. J., "Ultra-large Single-layer Graphene Obtained from Solution Chemical Reduction and Its Electrical Properties," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 2164(2010).
  27. Yang, N., Zhai, J., Wang, D., Chen, Y. and Jiang, L., "Two-Dimensional Graphene Bridges Enhanced Photoinduced Charge Transport in Dye-Sensitized Solar Cells," *ACS Nano*, **4**(2), 887 (2010).
  28. Zhang, H., Lv, X., Li, Y., Wang, Y. and Li, J., "P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst," *ACS Nano*, **4**(1), 380(2010).
  29. He, B. L., Dong, B. and Li, H. L., "Preparation and Electrochemical Properties of Ag-modified TiO<sub>2</sub> Nanotube Anode Material for Lithium-ion Battery," *Electrochem. Commun.*, **9**(3), 425(2007).