

염료감응형 태양전지의 탄소나노튜브 상대전극의 광투과도와 전기화학적 특성이 에너지 변환 효율에 미치는 영향

한영문¹, 황속현¹, 강명훈¹, 김영주¹, 김현국¹, 김상호¹, 배효준¹, 최현광¹, 전민현^{1,2,a}

¹ 인제대학교 나노시스템공학과

² 인제대학교 나노메뉴팩처링센터

Effect of Electrochemical Properties and Optical Transmittance of Carbon Nanotubes Counter Electrodes on the Energy Conversion Efficiency of Dye-sensitized Solar Cells

Youngmoon Han¹, Sookhyun Hwang¹, Myunghoon Kang¹, Youngjoo Kim¹, Hyunkook Kim¹, Sanghyo Kim¹, Hyojun Bae¹, Hyonkwang Choi¹, and Minhyon Jeon^{1,2,a}

¹ Department of Nano Systems Engineering, Inje University, Gimhae 621-749, Korea

² Center for Nano Manufacturing, Inje University, Gimhae 621-749, Korea

(Received December 16, 2010; Revised January 11, 2011; Accepted March 13, 2011)

Abstract: In this work, electrochemical characteristics and optical transmittance of carbon nanotubes (CNTs) counter electrodes which had different amount of CNTs in CNTs slurries were analyzed. Two-step heat treatment processes were applied to achieve well-fabricated CNTs electrode. Three sets of CNTs electrodes and dye-sensitized solar cells (DSSCs) with CNTs counter electrodes were prepared. As the amount of CNTs increased, sheet resistance of CNTs electrode decreased. CNTs electrode with low sheet resistance had low electrochemical impedance and fast redox reaction. On the other hand, in case of CNTs counter electrode with low density of CNTs, performance of the dye-sensitized solar cell was improved due to its high optical transmittance. We found that the transmittance of CNTs counter electrode influence the performance of dye-sensitized solar cells.

Keywords: Carbon nanotubes, Counter electrode, Dye-sensitized solar cells, Optical transmittance, Efficiency

1. 서론

염료감응형 태양전지 (dye-sensitized solar cells, DSSCs)는 1991년, 스위스의 연방기술 연구소에서 Regan과 M.Grätzel에 의해 처음 알려진 이후 지금까지 높은 변환 효율, 낮은 제조 단가로 많은 연구가

진행되고 있다 [1-5]. 염료감응형 태양전지는 투명한 플루오르화 산화주석 (fluorine-doped tin oxide, FTO) 기판 위에 염료가 흡착된 다공질의 산화티타늄 (titanium dioxide, TiO₂) 입자가 한층 혹은 다층으로 코팅된 작업전극과, FTO 기판 위에 백금 (platinum, Pt) 혹은 탄소계 물질이 코팅된 상대전극, 그리고 이 전극 사이에 채워진 전해질로 이루어져 있다. 염료에서 발생된 전자는 작업 전극과 외부의 부하를 거쳐 상대전극

a. Corresponding author; mjeon@inje.ac.kr

으로 이동하고, 두 전극과 전해질과의 산화·환원 반응을 통해 전자 교환이 이루어진다 [4,5]. 현재까지 가장 많이 이용되고 있는 Pt 상대전극은 요오드 전해질과의 반응에 의해 Pt와 기관간의 접합력이 저하되거나, Pt 표면에서 요오드가 석출되는 등의 문제가 발생하여 태양전지 셀의 효율을 감소시키고 장기 안정성을 만족시키지 못하고 있다. 또한 Pt의 희귀금속 지정 등에 의해 가격이 상승하고 있어, 염료감응형 태양전지의 장점인 가격 경쟁력을 저해하는 요인이 되고 있다 [6-8]. 이 같은 문제를 해결하기 위해 상대전극으로서 Pt를 대체할 수 있는 물질 및 구조에 관한 관심이 높아지고 있다. 그 중, 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)는 우수한 전기적 특성 [9] 및 높은 표면적을 가지며, 화학적으로 안정되어 있기 때문에 [10] 촉매효율을 최대화 시키는데 큰 효과가 있다 [11,12]. 최근에는 탄소나노튜브의 대량 생산 기술에 의해 가격 경쟁력이 높아지고, 전해질과의 안정적인 반응으로 열화되지 않는 장점도 가지고 있어 염료감응형 태양전지의 상대전극으로의 탄소나노튜브 전극에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다 [11,12]. 탄소나노튜브 전극은 탄소 고유의 특성에 의해 투명하고 다양한 색상의 염료감응형 태양전지를 구현하는데 어려움이 있다. 따라서, 탄소나노튜브를 공 모양으로 만들거나 [12], 탄소나노튜브 전극 제작 방법을 달리하여 [14] 염료감응형 태양전지의 효율을 높이고, 투명성을 확보하기 위한 노력이 이루어지고 있다 [10].

본 연구에서는, 탄소나노튜브 슬러리(slurry)의 밀도를 변화시켜 탄소나노튜브 전극을 제작하여 전기적 특성 및 투과도를 측정하였다. 이에 따라 탄소나노튜브 전극의 전기화학적 반응 특성을 분석하여, 탄소나노튜브 상대전극이 적용된 염료감응형 태양전지의 동작 특성을 알아보았다.

2. 실험 방법

2.1 탄소나노튜브 전극 및 측정용 cell 제작

탄소나노튜브를 넓은 면적에 적용하기 위해서는 슬러리 형태로 제작하여야 한다. 본 실험에서는 직경이 10-20 nm, 길이가 200 μm 인 탄소나노튜브(CM-100, 한화 CNT)를 사용하였다. 탄소나노튜브의 밀도에 따른 효과를 알아보기 위해 각각 20 mg, 50 mg, 그리고 80 mg의 탄소나노튜브가 첨가된 탄소나노튜브 슬

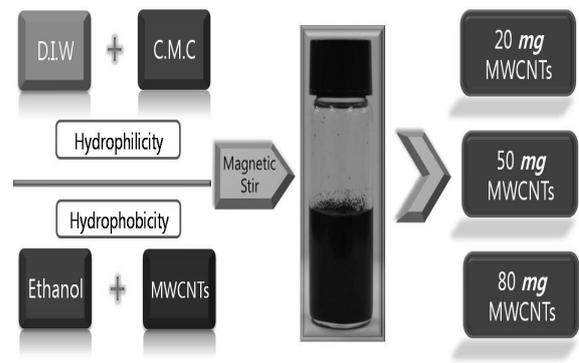


Fig. 1. Fabrication process of carbon nanotubes slurry.

러리를 준비하였다. 탄소나노튜브의 분산 효율을 높이기 위해 소수성의 에탄올과 탄소나노튜브를, 친수성의 carboxymethyl cellulose (C.M.C)와 탈이온증류수(deionized water, D.I.W)를 각각 분리하여 1시간 동안 자성교반(magnetic stir)방법으로 혼합하였다. 이후 두 첨가물을 하나의 용기에 담아 약 10시간의 추가 자성교반 과정을 거쳐 탄소나노튜브 슬러리를 제작하였다. 그림 1은 슬러리 제작과정을 보여 주고 있다. 각각의 슬러리에서 탄소나노튜브를 제외한 나머지 첨가물은 동일한 양을 사용하였다.

탄소나노튜브 전극의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 half-cell을, 그리고 에너지 변환 효율을 측정하기 위해 full-cell을 제작하였다. 탄소나노튜브 슬러리는 FTO 유리 기관에 doctor blade 기법으로 0.36 cm^2 의 면적으로 도포한 후, 140°C의 hot plate를 사용하여 1차 열처리를, 그리고 Ar 분위기에서 160~500°C의 온도에서 2차 열처리를 하였다 [13]. 탄소나노튜브 전극 샘플은 scanning electron microscope (SEM, S-4300-SE, Hitachi)로 표면 상태를 확인하였고, 4-point probe (C4S47 probe, CASCADS, 34401A, Agilent)로 면 저항을 측정하였으며, UV/visible spectroscopy (S-3100, SCINCO)를 이용하여 투과도를 측정하였다. Half-cell은 Pt 기준전극과 탄소나노튜브 전극이 두께가 120 μm 의 실링지(surlyn, Solaronix)로 분리하여 접합시킨 후, 두 전극 사이에 요오드 전해질을 채워 준비하였다. Full-cell은 서로 다른 입자 크기를 가지는 TiO_2 (18-NRT와 18NR-AO, Dysol)를 0.07 cm^2 의 면적에 다층으로 도포한 후 염료(N719, Solaronix)를 흡착시켜 작업전극으로 준비하고, 탄소나노튜브 상대전극과 접합하였다. 단위셀의 안정성을 높이기 위해 상대전극 쪽에 전해질 투여를 위한 구멍을 뚫고 두 전극을

완전히 밀봉한 후, 구멍을 통해 두 전극 사이에 전해질을 주입하고, 이 구멍은 다시 실링지를 이용하여 봉합하였다.

2.2 전기화학적 특성 평가

전기화학적 특성 분석을 위해 전기화학 임피던스 분석법 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) (compactstat, IVIUM technologies)을 사용하였다. Half-cell 및 full-cell의 모든 측정은 상온에서 이루어졌으며, 임피던스 분석에 사용된 주파수는 100,000~1 Hz 이다. Full-cell의 경우 1.5 A.M(air mass)의 1 sun (100 mW/cm^2) 조건의 광원 (Pecell, PEC-L01, 150 W Short-arc Xe lamp)을 이용하여 에너지 변환효율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2은 탄소나노튜브의 함량이 각각 20 mg (C1), 50 mg (C2), 그리고 80 mg (C3)인 탄소나노튜브 슬러리를 이용하여 제작된 상대전극의 SEM 사진이다. 탄소나노튜브의 함량이 20 mg 이하의 탄소나노튜브 슬러리는 Dr. Blade 방법으로는 균일한 전극 제작이 불가능하여 실험군에서 제외하였다. 각각의 사진에서 어두운 부분은 탄소나노튜브가 도포된 부분이고, 상대적으로 밝은 부분은 얇은 탄소나노튜브 층, 혹은 투명전극인 FTO 전극이 노출된 부분이다. 탄소나노튜브 함량이 증가함에 따라 노출되는 투명전극의 면적은 감소하고, 탄소나노튜브의 면적이 증가하였다.

그림 3은 탄소나노튜브의 함량이 서로 다른 탄소나노튜브 슬러리를 이용하여 제작된 탄소나노튜브 전극의 파장에 따른 투과도를 측정한 그래프이다. 550 nm의 파장에서 각 전극은 51% (C1), 40% (C2), 35% (C3)의 광 투과도를 보였다. 이와 같은 결과는 탄소나노튜브 슬러리에 포함된 탄소나노튜브의 낮은 밀도로 인해 광 투과성이 향상되는 것으로 보인다. 그림 2의 결과에 따르면, 탄소나노튜브의 함량이 적을수록 노출된 투명전극의 면적이 증가하였고, 이에 따라 투과도 또한 증가한다는 것을 알 수 있다. 탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따른 투과도의 감소는 흡수율의 증가를 의미하며, 이 때, 작업 전극에서 흡수되지 못하고 투과한 빛은 상대전극 표면에서 탄소나노튜브의 함량에 따라 반사 또는 흡수 정도가 달라질 수 있다. 슬러리에 탄소나노튜브와 같이 첨가 되는 파우더

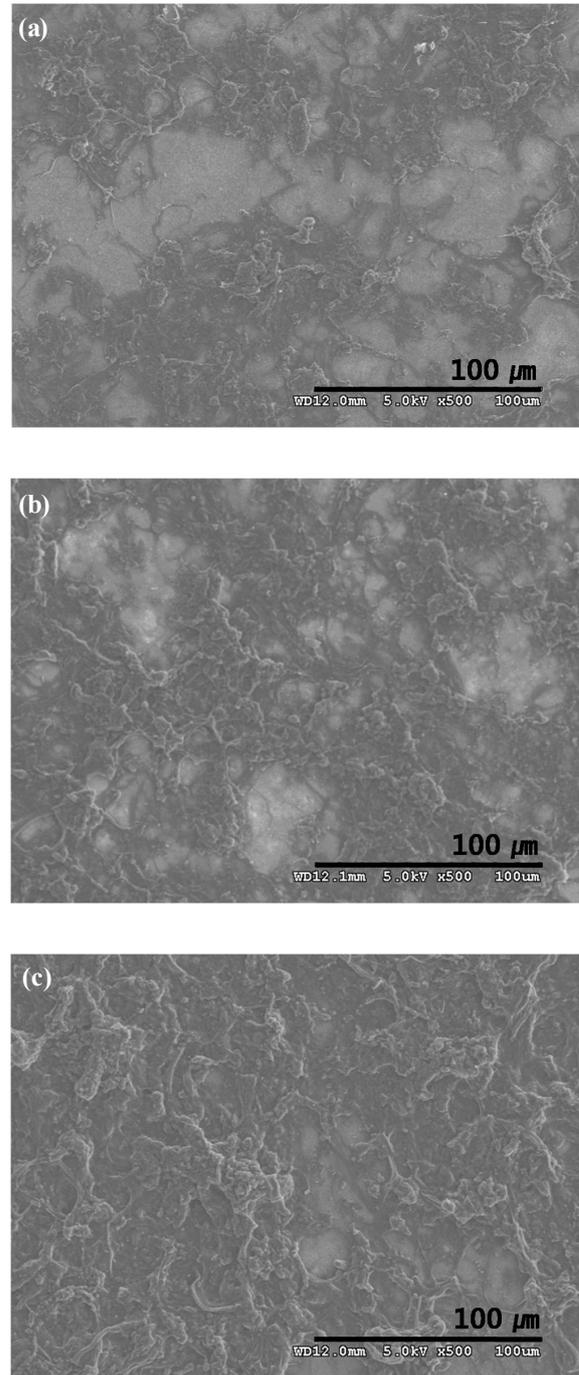


Fig. 2. SEM images of CNTs counter electrode (a) 20 mg (C1), (b) 50 mg (C2), (c) 80 mg (C3).

형태의 유기용매 바인더인 C.M.C는 물과 함께 섞여 투명한 수용액 상태가 되기 때문에 탄소나노튜브 전극의 투과도 측정에 크게 기여하지 않는다. 향상을

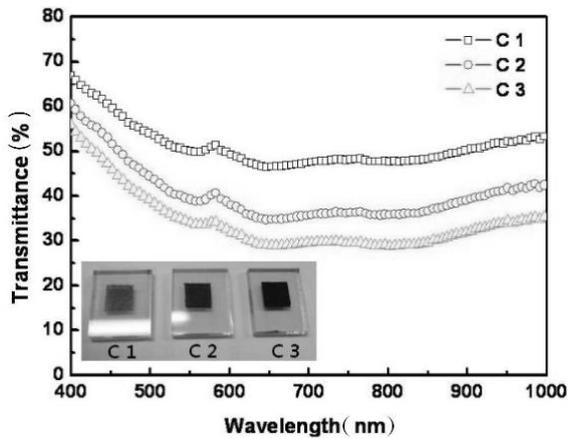


Fig. 3. Light transmittance of pasted CNTs electrodes.

위해 실시하는 450°C에서의 2차 열처리에 의해 슬러리에 포함된 수분과 C.M.C 유기 바인더의 대부분은 소결된다 하더라도 집합을 위해 완전히 제거되지 않은 잔류 C.M.C의 절연체 특성으로 인해 전기적 저항이 증가할 수 밖에 없다. 표 1에 정리된 바와 같이 탄소나노튜브 전극의 면저항을 측정하여 120 Ω/□ (C1), 21 Ω/□ (C2), 5.9 Ω/□ (C3) 결과를 얻었다. 탄소나노튜브/C.M.C의 무게 비율이 증가할수록 낮은 면저항을 보이며, C1의 경우 상대적으로 면저항이 크다. 이는 탄소나노튜브 슬러리 제작 시 동일한 양의 C.M.C를 첨가하였더라도 상대적으로 탄소나노튜브/C.M.C 비율이 낮아서 C.M.C의 높은 저항성이 발현된 것으로 판단된다. 탄소나노튜브 전극의 전기화학적 특성은 전극과 전해질과의 반응을 측정하여 알 수 있다. 탄소나노튜브 전극을 작업전극으로, Pt 전극을 상대전극으로 하는 half-cell을 측정용 단위 셀로 하여 임피던스를 측정하였다. 단위 셀의 교류 저항 측정은 100,000~1 Hz의 주파수 범위에서 이루어졌다. 작업 전극 쪽에 전해질이 산화 또는 환원될 수 있도록 -0.5 V의 전위를 걸어 주었다.

표 2는 EIS 분석법에 의해 얻은 그림 4와 그림 5

Table 1. Sheet resistance and light transmittance at 550 nm wavelength of each CNTs electrode.

Sample	CNTs/C.M.C ratio	Sheet resistance (Ω)	Transmittance (% at 550 nm)
C1	1	120	51
C2	2.5	21	40
C3	4	5.9	35

의 결과 값을 정리해 놓은 표이다. 그림 4(a)는 탄소나노튜브 전극의 특성을 주파수에 따라 허수항과 실수항 임피던스로 도시한 Nyquist plot이다. 교류 전위의 주파수에 따라 고주파 영역에서는 반원이, 낮은 주파수 쪽에서는 일정한 기울기를 가지는 직선이 나타난다. 이때 반원은 전하전이에 의한 반응 속도의 지배를 받지만, 직선 부분은 반응 물질의 확산에 의하여 지배를 받는다 [16]. 먼저 반원의 시작 부분은 셀의 직렬 저항 (series resistance: R_s)으로, 셀 내부 저항과 전해질의 저항을 포함한 직렬 요소들의 저항을 나타낸다 [16-18]. R_s 는 사용된 전해질과 셀 전체의 직렬 저항에 의존한다. 실험에서 사용된 전해질 저항을 포함하는 셀의 직렬 저항은 약 10.2 ± 0.6 Ω이며, 이는 각 셀의 전해질 저항 특성이 동일하게 나타나고 있음을 나타낸다. 전극과 전해질의 산화·환원 반응이 일어나 전극에서 전해질로, 또는 전해질에서 전극으로 전자가 이동할 경우 극복해야 하는 저항을 일반적으로 편극저항 (polarization resistance: R_p)라고 하며, Nyquist plot에서 반원의 시작 부분과 끝 부분의 값의 차로 표현된다 [16-18]. R_p 값은 각각 15.2 Ω (C1), 12.5 Ω (C2), 6.5 Ω (C3)로, 도포된 탄소나노튜브의 밀도가 높을수록 반응 면적이 넓어져 R_p 값이 낮아진다. 그림 4(b)는 탄소나노튜브 전극과 전해질 사이의 반응 속도를 비교, 예측할 수 있는 Bode plot이다. 반응 주파수는 각각 3,160 Hz (C1), 3,980 Hz (C2), 7,610 Hz (C3) 이고, 위상각은 각각 17.9° (C1), 15.0° (C2), 12° (C3)로 나타났다. 이 위상각 차이는

Table 2. Results of electrochemical analysis of half-cells and full-cells.

Sample	R_s in half-cell (Ω)	Redox freq. in half-cell (kHz)	R_s in full-cell (Ω)	R_p in full-cell (Ω)	R_t in full-cell(Ω)
C1	10.8	3,162	8.86	18.64	117
C2	10	3,981	9.11	17.39	85
C3	9.7	7,610	8.33	16.67	73

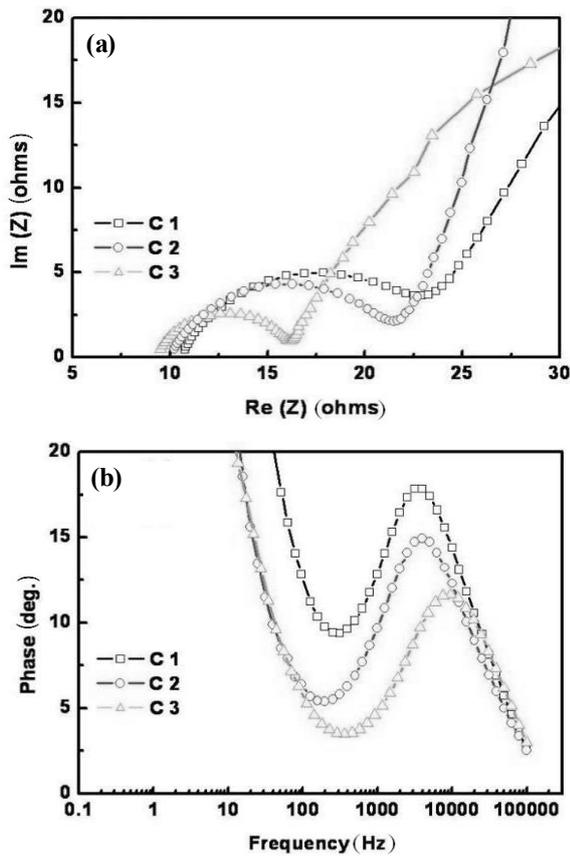


Fig. 4. (a) Nyquist plots and (b) bode phase plots of CNTs electrodes in half-cell.

전극과 전해질 계면에서 발생하는 전기 이중층의 용량성 성분 등에 의해 나타날 수 있는데, 본 실험에서는 탄소나노튜브의 밀도가 높고 C.M.C에 의한 저항성이 낮을수록 탄소나노튜브 전극에서 전해질로 전자의 전이가 일어날 때 계면 저항에 의한 위상 지연이 줄어들고 반응 속도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 즉, 탄소나노튜브/C.M.C 비율이 가장 높은 C3 전극의 경우 산화·환원반응 특성이 가장 우수한 전극 특성을 보이고 있다.

그림 5는 탄소나노튜브 전극을 full-cell의 상대전극으로 적용하여 측정한 Nyquist plot 이다. 그림 4(a)에서와는 다르게 총 3개의 반원이 나타나는데 이는 왼쪽부터 각각 상대전극/전해질간의 저항, TiO₂/염료/전해질간의 저항, 전해질 내 산화·환원 요오드 이온의 확산 저항을 나타낸다 [16-18]. 각 단위 셀의 R_s값은 대략 8.8±0.4 Ω으로 거의 동일한 전해질 특성을 가지고 있음을 확인했다. 탄소나노튜브 상대전극과

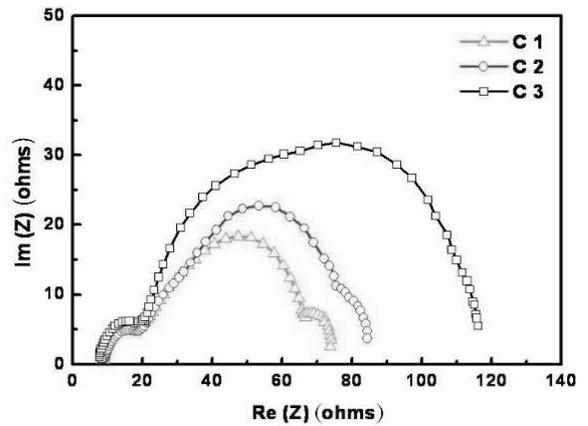


Fig. 5. Nyquist plots of full-cells with different CNTs counter electrode.

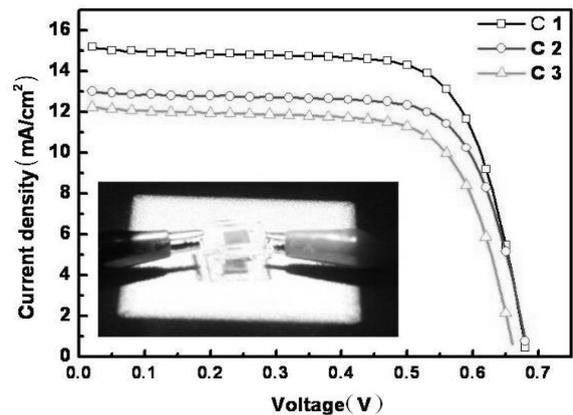


Fig. 6. Current density vs. voltage characteristics of dye-sensitized solar cells with different CNTs counter electrode.

전해질 간의 저항은 탄소나노튜브의 밀도가 높아질수록 R_p값은 18.6 Ω 에서 16.6 Ω으로 감소하였고, 셀 전체 반응 임피던스 저항 (R_t)은 117 Ω (C1), 85 Ω (C2), 73 Ω (C3)로 매우 큰 차이를 보였다. 이것은 면저항 결과와 동일한 경향을 보여주며, 탄소나노튜브/C.M.C 비가 증가하면 상대적으로 산화·환원 반응에 의해 생성된 전자가 전극에서 전해질로, 혹은 전해질에서 전극으로 전이될 수 있는 저항성이 줄어들었기 때문으로 생각된다.

그림 6은 각 단위 셀의 전압에 따른 단위 면적 당 전류 밀도를 나타낸 J-V 그래프이다. 위의 결과에서, 상대

Table 3. Results of J-V characterization in full-cells.

Sample	Open circuit voltage, $V_{oc}(V)$	Short circuit current density, $J_{sc}(mA/cm^2)$	Fill Factor	η (%)
C1	0.68	15.3	0.7	7.29
C2	0.68	13.2	0.71	6.42
C3	0.66	12.9	0.67	5.90

전극의 탄소나노튜브 함량이 증가하면, 탄소나노튜브 전극의 면저항이 낮아지고, 산화·환원에 의한 전기화학 반응도 빨라지는 것을 확인하였다. 그러나 그림 6의 결과로부터 얻은 에너지 변환효율 (η)은 각각 7.29% (C1), 6.42% (C2), 5.90% (C3)로 탄소나노튜브의 함량이 높아질수록 낮은 효율을 나타내었다. 탄소나노튜브 상대전극의 경우, 탄소나노튜브의 특성상, 전극 표면에서 빛의 산란 또는 반사가 일어나기 보다는 흡수해 버리는 것으로 알려져 있다 [19]. 따라서, 탄소나노튜브 양이 증가할수록 빛의 흡수가 증가하여 전류밀도는 상대적으로 감소하게 된다. 반면에, 적절한 탄소나노튜브 양이 첨가되었을 경우 FTO 전극에 의한 배면반사로 인하여 전류밀도가 증가한다 [6]. C1 전극이 결합된 단위 셀은 높은 면 저항과 반응 임피던스 저항을 가짐에도 불구하고 $15 mA/cm^2$ 의 높은 전류밀도를 보여주고 있다.

표 3은 각 염료감응형 태양전지의 특성을 나타낸 표이다. 일반적으로 염료감응형 태양전지에서 높은 에너지 변환효율을 가지기 위해서는 낮은 면 저항과 높은 광 투과도를 가지는 전극이 필요하다. 본 실험 결과에 따르면 C1 전극의 경우 탄소나노튜브 전극의 면 저항과 계면 반응 저항이 높더라도 높은 광 투과도에 따라 염료에 입사되는 빛의 양이 많아져 높은 전류 밀도를 얻을 수 있었다. 이는 전극의 저항성에 비해 광 투과도가 염료감응형 태양전지의 효율에 더 큰 영향을 주는 것으로 확신한다. 이와 같은 결과를 종합해 보았을 때, 탄소나노튜브의 함량을 20 mg 이하로 낮추어 제작한 전극의 경우 향상된 효율을 보일 것으로 예상할 수 있다. 그러나, 본 실험에서 사용된 Dr. Blade 기법은 용액에 비해 상대적으로 극소량의 탄소나노튜브가 포함되어 전극의 단위면적 당 탄소나노튜브의 분포를 제어하기 쉽지 않아 재현성 있는 전극을 제작하는데 어려움이 있었다. 따라서 본 연구의 전극 제작 조건 하에서 탄소나노튜브의 함량이 20 mg 이하인 슬러리를 사용하여 상대전극을 제작할 경우, air-spray 법 [20]이나 screen printing 법 [21]등이 적합할 것으로 판단된다.

Air-spray 법은 탄소나노튜브가 포함된 슬러리 용액을 분사하는 횟수로 두께 및 면적을 제어할 수 있어 저농도의 탄소나노튜브 슬러리를 이용한 전극 제작 공정에 용이하다. Screen printing 법의 경우, 적절한 크기의 매쉬(mesh)를 통과한 탄소나노튜브 슬러리는 가열되는 기관에 의해 용매의 증발 속도를 제어할 수 있어 균일한 탄소나노튜브 전극을 제작할 수 있다. 덧붙여, 슬러리에 포함된 탄소나노튜브의 함량이 바인더 물질보다 낮으면, 절연성을 띤 바인더의 특성이 발현되어 탄소나노튜브 전극의 저항성은 오히려 증가한다. 또한, 바인더 물질이 탄소나노튜브의 표면을 덮어 반응 표면적을 감소시키게 된다 [13]. 탄소나노튜브를 기관에 접착하기 위해서는 바인더 물질의 사용을 피할 수 없다. 우수한 전기전도도 및 전기화학적 반응 특성을 가지는 탄소나노튜브 전극의 투명성을 향상시키기 위해 탄소나노튜브의 함량을 낮출 경우, 바인더의 소결을 위한 전극의 최적화된 열처리 조건이 요구된다.

4. 결론

본 연구에서는 염료감응형 태양전지에 탄소나노튜브 상대전극을 적용하기 위해 탄소나노튜브의 밀도를 변화시켜 탄소나노튜브 전극을 제작하고, 각 전극의 전기적, 광학적, 전기화학적 특성을 측정하여 그 성능을 비교하였다.

탄소나노튜브 밀도가 증가하면 탄소나노튜브 전극은 낮은 면 저항을 가지며, 전해질과의 반응에서도 낮은 임피던스 값이 측정되었다. 이는 탄소나노튜브의 밀도 증가에 따른 낮은 면 저항 및 우수한 전기화학적 반응 특성은 탄소나노튜브 전극이 전기화학 전극 재료로서 충분히 적용 가능함을 보여주는 것이다.

반면, 탄소나노튜브의 밀도가 감소하면 전극의 저항성은 다소 증가하지만, 광 투과도가 향상되었고, 이 탄소나노튜브 전극을 염료감응형 태양전지의 상대전

극으로 적용하여 측정된 결과, 높은 전류 밀도를 얻을 수 있었다. 따라서, 염료감응형 태양전지의 효율을 향상시키기 위해서는 우수한 광 투과성을 가지는 탄소나노튜브 전극의 확보가 중요함을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2010년 교육과학기술부의 재원으로 (사)한국산업기술진흥협회-산학연협력 우수연구실사업의 지원을 받아 수행된 연구임. ((사)한국산업기술진흥협회-2010년)

REFERENCES

- [1] B. O'Regan, and M. Gratzel, *Nature* **353**, 737 (1991).
- [2] Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, and M. Gratzel, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 8981 (2003).
- [3] S. Nakade, M. Matsuda, S. Kambe, Y. Saito, T. Kitamura, T. Sakata, Y. Wada, H. Mori, and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 10004 (2002).
- [4] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, and L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 638 (2006).
- [5] S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Gratzel, M. K. Nazeeruddin, and M. Gratzel, *Thin Solid Films*, **516**, 4613 (2008).
- [6] W. J. Lee, E. Ramasamy, D. Y. Lee, and J. S. Song, *Applied Materials & Interfaces*, **1**, 1145 (2009).
- [7] J. G. Nam, Y. J. Park, B. S. Kim, and J. S. Lee, *Scripta Materialia*, **62**, 148 (2010).
- [8] J. Han, H. Kim, D. Y. Kim, S. M. Jo, and S. Jang, *ACS Nano*, **4**, 3503 (2010).
- [9] J. Bonard, F. Maier, T. Stockli, A. Chatelain, W. A. Heer, J. Salvétat, and L. Forro, *Ultramicroscopy*, **73**, 7 (1998).
- [10] J. E. Trancik, S. C. Barton, and J. Hone, *Nano Lett.*, **8**, 982 (2008).
- [11] W. J. Lee, D. Y. Lee, I. S. Kim, S. J. Jeong, and J. S. Song, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **6**, 140 (2005).
- [12] S. I. Cha, B. K. Koo, S. H. Seo, and D. Y. Lee, *J. Mater. Chem.*, **20**, 659 (2010).
- [13] M. Kang, Y. Han, H. Choi, and M. Jeon, *Electron. Lett.*, **46**, 1509 (2010).
- [14] C. C. Ting, and W. S. Chao, *Applied Energy*, **87**, 2500 (2010).
- [15] T. Ma, X. Fang, M. Akiyama, K. Inoue, H. Noma, and E. Abe, *J. Electroanal. Chem.*, **574**, 77 (2004).
- [16] L. Han, N. Koide, Y. Chiba, and T. Mitate, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2433 (2004).
- [17] L. Han, N. Koide, Y. Chiba, A. Islam, R. Komiya, N. Fuke, A. Fukui, and R. Yamanaka, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 213501 (2005).
- [18] L. Han, N. Koide, Y. Chiba, A. Islam, and T. Mitate, *C. R. Chimie*, **9**, 645 (2006).
- [19] K. Mizuno, J. Ishii, H. Kishida, Y. Hayamizu, S. Yasuda, D. N. Futaba, M. Yumura, and K. Hata, *PNAS*, **106**, 6044 (2008).
- [20] E. Ramasamy, W. J. Lee, D. Y. Lee, and J. S. Song, *Electrochem Commun*, **10**, 1087 (2008).
- [21] J. Yoon and K. Ryu, *Karen Information Center News*, **11**, 15 (2008).