

Rose Bengal 감응 및 NaI 초감응 광전류의 분광학적 분석

尹吉重[†] · 閔炫眞 · 金廣鎭^{*}

고려대학교 이과대학 화학과

[†]청주대학교 이공대학 화학과

(1991. 8. 2 접수)

Spectroscopic Analyses of Rose Bengal Sensitized and NaI Supersensitized Photocurrent

Kil-Joong Yoon[†], Hyun-Jin Min, and Kang-Jin Kim^{*}

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

[†]Department of Chemistry, Chongju University, Chongju 360-764, Korea

(Received August 2, 1991)

요 약. rose bengal(RB)과 NaI를 각각 감응제 및 초감응제로 사용하여 광전기 화학셀 ITO/SnO₂/RB, NaI, NaClO₄/Pt로부터 얻은 광전류는 광조사시간의 경과에 따라 비교적 서서히 감소하였다. RB 염료 용액을 광조사하여 분광학적인 방법으로 분석한 결과, 들뜬 RB 분자는 분자내에 있는 요오드에 의해 삼중항 상태, ³RB*로 바뀌고 iodide를 산화시킨 후 환원된 상태가 되어 SnO₂ 반도체에 전자를 주입하는 것으로 확인되었다. NaI 대신 I₂가 포함되면 ³RB* 상태에서 전자를 주입하고 염료는 빠르게 분해되므로 광전류는 급격히 감소하였다.

ABSTRACT. Electron injection from excited rose bengal into the conduction band of a thin film of SnO₂ semiconductor in acetonitrile was investigated in an electrochemical cell, ITO/SnO₂/rose bengal, NaI or I₂, NaClO₄/Pt. It was observed that NaI enhanced the supersensitized photocurrent, followed by the slow reduction, whereas I₂ yielded a fast decaying photocurrent. Spectroscopic analyses of the dye solution containing NaI revealed that electron is transferred to the SnO₂ electrode from the reduced rose bengal and iodide is responsible for the reduction of the dye in triplet state. However I₂ appears to possess neither the reducing ability of the oxidized dye nor the retardation of the dehalogenation of RB.

서 론

태양에너지를 이용하여 물을 전기분해시키거나 전류를 얻고자 하는²⁻⁴ 연구노력 중에서 염료감응법은 양자효율을 높이는 데 커다란 기여를 하였다. 그러나 전도띠에 전자를 주입하고 난 염료는 양이온 라디칼로 변형되며 이것은 비교적 긴 수명을 가지고 전극 표면에 축적되어 중성 염료의 접근을 방해하므로 염료감응전류를 급격히 감소시켜 지속적인 전류를 얻지 못하게 한다. 이 문제를 해결하기 위해서는 양이온 염료라디칼보다 음의 산화환원 전위를 갖는 물질을 사용하여 염료 양이온 라디칼을 환

원시켜주는 초감응법(supersensitization)을 사용한 다⁶⁷. 초감응법으로 큰 전류를 얻을 수 있을 뿐 아니라 지속성이 많이 향상되었으나 장시간에 걸쳐 전류를 얻고자 할 때는 서서히 감소하는 경향을 나타내었다⁸⁹.

그 원인은 아마도 다음과 같은 여러 가지 가능성을 생각할 수 있다. 염료 양이온 라디칼을 환원시키고 산화된 초감응제는 높은 반응성을 갖는 물질로서 염료와 반응하거나 착물을 이루어 염료를 분해시킬 수 있고, 때로는 전극표면에 흡착되어 효율적인 전류생성을 방해하므로써 광전류를 감소시

키고 초감응제가 전극에 전자를 주입하고 생기는 산화된 염료분자를 환원시킨다는 설명과 함께, 최근에는 들뜬 염료분자가 먼저 초감응제에 의해 환원되고 이 환원된 분자가 전자전이를 일으킨다는 여러 가지 실험 사실이 밝혀지고 있다^{1,10}.

따라서 보다 많은 전류를 지속적으로 얻어 실용적 목적으로 사용하고자 할 경우를 대비하여 위와 같은 문제점들의 원인이 규명되어야 하고 무엇보다도 염료감응 광전류를 안정화시키는 연구노력이 이루어져야만 한다. 전류가 감소되는 과정에 염료나 초감응제로 사용되는 화학종마다 광전류의 생성과 관련된 분광학적 특성, 전극표면에서의 흡착, 화학반응성 등이 다를 것이 예상된다.

감응제로서 rose bengal, 초감응제로 NaI를 사용하여 SnO₂ 반도체 전극에서 광전류를 얻으면 rose bengal만에 의한 것보다 10배 가량 큰 전류를 얻을 수 있고, 또 시간에 따른 감소도 thiourea나 allylthiourea를 초감응제로 사용했을 때보다 훨씬 줄어들었다^{11,12}. 그러므로 본 논문에서는 NaI를 초감응제로 사용하면 안정되고 큰 전류를 얻을 수 있을 것으로 보고 이에 대한 분광학적 연구결과를 보고하고자 한다.

실 험

산화주석이 혼입된 산화인듐을 600 Å 두께로 입힌 corning 709 유리 위에 0.2 M SnCl₄ 에탄올 용액 20 ml를 분무하여 450°C에서 열분해시켜 SnO₂ 박막을 만들었다¹³. 이 SnO₂ 박막을 양극으로 하고 Metrohm사의 Ag/AgCl전극(LiCl saturated in EtOH)을 기준전극으로 그리고 백금코일을 상대전극으로 하는 삼전극계를 이용하고, 자체 제작한 potentiostat/galvanostat을 이용하여 전류를 측정하였다. 전류를 측정할 때는 기준전극에 대하여 SnO₂ 광전극에 0.50 V를 걸어주었다.

모든 용액은 0.05 M NaClO₄ 지지 전해질이 들어 있는 아세토니트릴 용액(약 50 ml)을 사용하였고, 염료는 rose bengal(RB로 약함, Junsei Chem.)을 정제 없이 사용하였고 초감응제로는 NaI를 사용하였다.

흡광도 측정은 Hewlett Packard 8542 흡수분광계를 사용하였다. 광조사용 광원으로는 Hitachi 650-

60 형광분광계의 150 W Xe 등을 이용하여 SnO₂ 박막의 2.5 cm²에 수직으로 입사시켜 광전류를 측정하였다. 여러 가지 용액을 동일한 조건에서 장시간 광조사시킨 후의 영향을 관찰하기 위하여 햇빛을 이용하였다.

결과 및 고찰

광전류 및 흡광도. acetonitrile(AN)에서 xanthene계 염료인 rose bengal(RB)이나 eosin B에 의한 SnO₂ 전극의 염료감응 광전류는 NaI를 초감응제로 사용하였을 때 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 염료만에 의한 것보다 10배 가량의 큰 광전류를 보여주지만 시간에 따라 서서히 감소하는 것을 관찰할 수 있다^{11,12}. thiourea 또는 allylthiourea 등을 초감응제로 사용했을 때에 비하여 시간에 따른 광전류의 변화가 훨씬 완만하였으므로¹¹, 장시간에 걸쳐 안정한 광전류를 얻는 실용적인 목적을 고려하면 NaI가 보다 나은 초감응제로 사용될 수 있을 것으로 보여지기 때문에 이 계에 대하여 분광학적 연구를 수행하였다.

광전류를 유발하는 빛 중에서 염료의 흡광계수가 큰 파장일수록 광전류가 크게 나타난다¹⁴. 광전류의 action spectrum과 흡수스펙트럼을 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 광전류의 action spectrum (1)은 염료용액의 흡수스펙트럼(2)과 그 형태가 유사하나 흡수스펙트럼에 비해 약 10 nm 정도 장

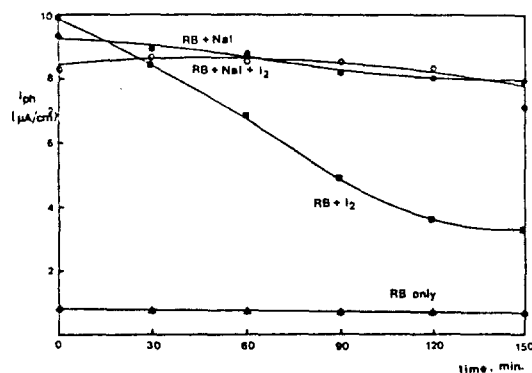


Fig. 1. Time course of photocurrent of $1.0 \times 10^{-4} M$ rose bengal containing $6.0 \times 10^{-3} M$ NaI and/or $6.0 \times 10^{-4} M$ I₂ in acetonitrile under the condition of irradiated storage at 0.5 V(vs. Ag/AgCl LiCl sat'd in EtOH). Supporting electrolyte was 0.05 M NaClO₄.

파장 쪽으로 이동하였다. 이것은 염료가 고체 표면에 흡착되면 바닥상태에 비해서 들뜬상태가 약간 더 안정화되기 때문에 일어나는 일반적 현상이다¹⁵. 또 염료용액에서 선명하게 볼 수 있는 단파장 영역의 흡수봉우리가 광전류의 action spectrum에서는

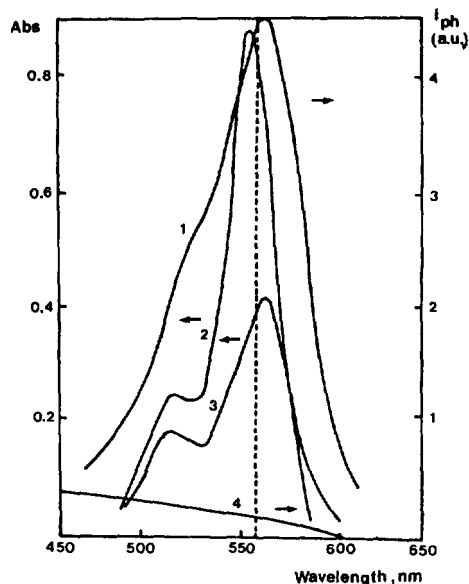


Fig. 2. Comparison of typical action spectrum(1) for the anodic-sensitized photocurrent at a SnO_2 electrode biased at 0.5 V vs. Ag/AgCl, with absorption spectra of rose bengal solution(2) and of rose bengal adsorbed on SnO_2 (3). Intrinsic photocurrent action spectrum(4) is also shown.

shoulder로 변했다. 흡수스펙트럼에서 최대 흡광도에 대한 단파장쪽 흡수봉우리의 흡광도의 비는 약 3.6인데 비해서, action spectrum에서 최대값에 대한 shoulder은 비는 2.3 정도로 계산된다. 이것 역시 고체 표면에 염료가 흡착되면서 염료분자들이 가까이 존재하게 되어 이 합체로 존재하는 비율이 늘어나기 때문이다¹⁶. 이를 확실히 하기 위해 SnO_2 를 입힌 유리판에 염료용액을 떨어뜨려 얇게 편 후 두장을 겹쳐서 얻은 흡수스펙트럼(Fig. 2의 3)에서 보듯이 염료용액에 비해 약 10 nm가량 장파장 쪽으로 이동한 것을 알 수 있다. SnO_2 는 3.8 eV의 큰 band gap을 가진 반도체이므로 450~600 nm 영역의 빛으로는 고유전류를 얻을 수 없다. 그러나 염료가 없이 전해질만을 포함하는 용액에서도 약한 광전류를 관찰할 수 있다(Fig. 2의 4). 이는 SnO_2 의 표면에 표면상태가 존재함을 의미하고 이 표면상태가 전자를 포획함으로써 광전류에 기여하게 되는 것이다¹⁷.

Fig. 3a, 3b 및 3c는 지지전해질인 NaClO_4 가 0.030 M이 되도록 만든 AN 용액에 각각 0.0060 M NaI만 들어 있는 용액, 1.0×10^{-5} M RB만 든 용액, 그리고 1.0×10^{-5} M RB와 0.0060 M NaI가 함께 포함된 용액을 부피플라스크에 담아 햇빛에 노출시키면서 1시간 간격으로 얻은 흡수스펙트럼이다. NaI의 AN 용액은 햇빛에 노출시킴에 따라 Fig. 3a에서 보는 것처럼 360 nm 부근에서 새로운 흡수봉우리가 성장하고 있음을 볼 수 있다. 반면에 NaI 용액의 흡

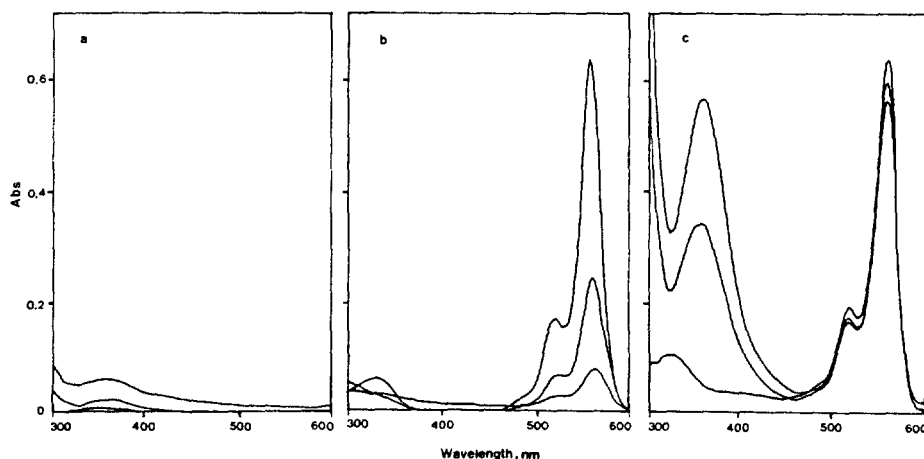


Fig. 3. Effect of sun-light exposure at intervals of one hour on the absorption spectra of (a) 0.0060 M NaI, (b) 1.0×10^{-5} M rose bengal, and (c) 0.0060 M NaI and 1.0×10^{-5} M rose bengal in AN containing 0.030 M NaClO_4 .

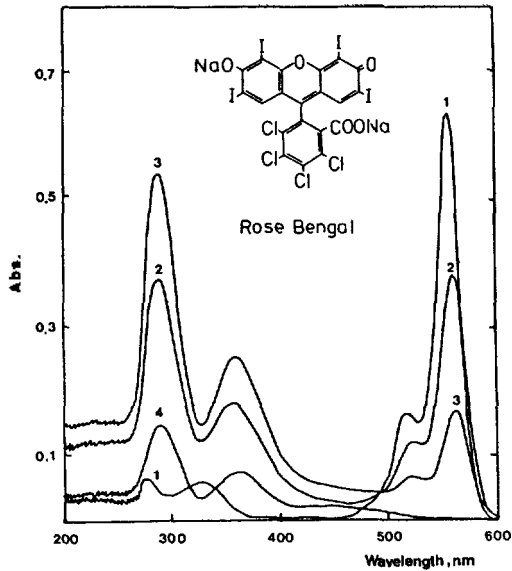


Fig. 4. Comparison of absorption spectra of (1) RB, (2) RB + $3.0 \times 10^{-5} M I_2$, (3) RB + $6.0 \times 10^{-5} M I_2$, and (4) $3.0 \times 10^{-5} M I_2$. $[RB] = 5.0 \times 10^{-6} M$.

광도 증가에 비하면 RB 용액이 더 빠른 속도로 흡광도가 감소하는 것을 Fig. 3b에서 볼 수 있다. 그러나 Fig. 3c에서 보듯이 RB와 NaI의 혼합용액에서는 RB의 흡수봉우리는 규칙적으로 흡광도가 줄어들긴 하였으나 그 변화량은 Fig. 3b에서 보다 상당히 억제되고 있다. 뿐만 아니라 360 nm에서 흡광도 변화는 NaI만이 있을 때보다 매우 빠른 속도로 커지고 있다. NaI의 AN 용액은 360 nm 영역에서 흡수하지 않으므로 이 파장 영역에서 흡수하는 화학종은 NaI로부터 변형된 것이어야 하며 또 NaI에 의해서만 생기는 것이 아니고 RB에 의해서도 상당히 생겨나고 있음을 알 수 있다. 그러한 가능성이 있는 화학종으로는 I_2 또는 I_3^- 로 추측되지만 극성이 크지 않은 AN 용액에서는 I_2 로 존재할 가능성이 더 높다고 판단된다.

우선 이 가능성을 검토하기 위하여 RB에 I_2 를 첨가해 보았다. Fig. 4는 $5.0 \times 10^{-6} M$ RB에 I_2 를 첨가함에 따라 흡수스펙트럼의 변화를 관찰한 것이다. RB에 I_2 를 첨가하여 흡광도를 조사하면 염료의 흡수봉우리는 감소하고 동시에 290 nm와 360 nm에서 흡수봉우리가 증가하는 것을 볼 수 있다. 360 nm에서의 흡수봉우리는 Fig. 3a의 흡수봉우리와 일치

하므로 본 계에서는 RB이 관여하는 광분해반응으로 I_2 가 생겨나고 있음을 알 수 있다. 이 반응은 I_2 를 생성시키는 반응이어야 할 것이므로 아마도 Shimidzu와 그 공동연구자들이 밝힌 탈할로젠화(dehalogenation) 반응으로 보여진다. 그들은 백금을 부착시킨 ZnO 분말이 떠 있는 수용액에 RB를 첨가하고 가시선 영역의 빛을 쬐이면 RB로부터 할로젠이 떨어져 나가고, 이에 따라 탈색되어가는 현상을 관찰하였다. 백금을 부착시킨 ZnO 분말이 탈할로젠화 반응을 유발하지 않는다고 가정하고 또 용매가 그 반응의 중간체를 안정화시키는 정도가 다소 차이를 보인다 하더라도, RB는 AN 용액에서도 가시선 영역의 빛으로 인하여 탈색되면서 I_2 를 생성하는 것으로 보여진다. RB 한 분자내에는 네개의 요오드 원자가 있다.

또 Fig. 4에서 한 가지 특이한 점을 확인할 수 있다. 용액 2와 4는 동일한 농도의 I_2 를 포함하고 있음에도 불구하고 290 nm 및 360 nm에서 상당한 흡광도의 차이를 나타내고 있을 뿐 아니라, 햇빛에 노출시키지 않음에도 불구하고 RB의 흡광도가 커 다른 감소를 나타낸다는 점이다. 아마도 I_2 는 빛이 지속적으로 쬐여지지 않더라도 RB의 광분해에 기여하는 것으로 보여진다. 이를 확인하기 위하여 $5.0 \times 10^{-5} M$ RB과 $3.0 \times 10^{-5} M I_2$ 의 혼합 AN 용액을 암실에 방치하면서 5분간격으로 얻은 흡수스펙트럼의 변화를 조사해 보았다(Fig. 5). 시간에 따라 RB의 흡수는 줄어들고 290 nm 및 360 nm에서의 I_2 의 흡수는 늘어나는 것을 분명히 볼 수 있다. 이 결과들을 Fig. 3과 결부시키면 광반응에 의해서 NaI로부터 생성된 I_2 는 RB의 분해를 촉진시킴으로써 RB의 감응능력을 떨어뜨린다고 보여진다. 그러므로 Fig. 1에서 나타난 것과 같이 RB에 I_2 를 첨가한 AN 용액의 광전류는 시간에 따라 급격히 감소한다고 설명된다. RB에 NaI 또는 NaI와 함께 I_2 가 들어 있으면 I_2 만이 들어 있을 때에 비해 시간에 따른 광전류의 감소가 상당히 지연된다(Fig. 1). 이것은 과량의 iodide가 RB의 광분해에 대한 억제제로 작용하고 있음을 보여준다.

메카니즘. 위에서 얻은 실험결과들을 토대로 NaI가 초감응제로 들어 있을 때 광전류를 얻는 메카니즘은 다음과 같이 설명될 수 있다. RB 분자내에

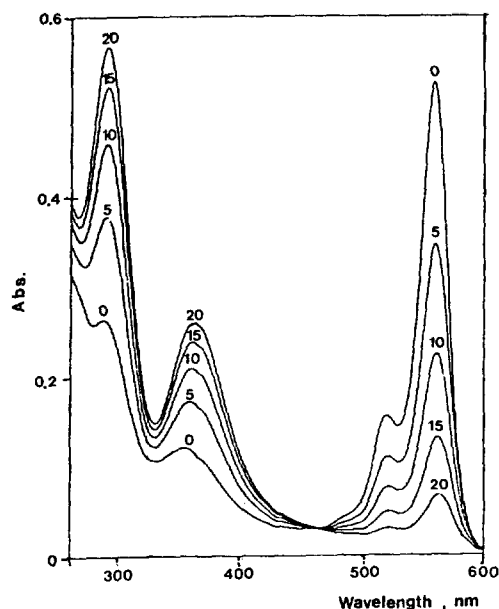
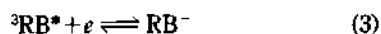


Fig. 5. Absorption spectra of an AN solution stored in the dark containing $5.0 \times 10^{-6} M$ RB and $3.0 \times 10^{-5} M$ I_2 measured at intervals of 5 minutes.

있는 요오드원자는 heavy atom으로 빛을 받아 들뜬 $^1RB^*$ 를 계간전이시켜 쉽게 $^3RB^*$ 로 바꾼다¹⁸. 또 첨가한 I_2 나 NaI도 충분히 농도가 커지면 계간전이를 유발할 수 있다.



AN에서 $^3RB^*$ 의 수명은 $57 \mu\text{sec}$ 로 알려져 있고¹⁹,



에 대한 표준환원전위(E°_{red})는 $1.13 V$ (vs. NHE)이며¹,

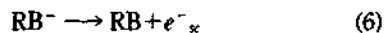


에 대한 E°_{red} 는 $0.622 V$ (vs. NHE)로써 들뜬 $^3RB^*$ 분자가 I^- 를 산화시켜 I_2 를 생성시킬 수 있다. 즉, 반응



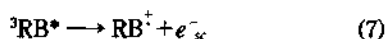
에 대한 표준전위가 양의 값이므로 I_2 를 생성하는

쪽으로 진행될 수 있다. 환원된 염료 RB^- 는 양극화된 SnO_2 반도체 표면에서 전자를 주입함으로써 중성염료로 재생되면서 광전류를 얻게 한다.



여기서 e^-_{sc} 는 반도체의 전도띠에 주입된 전자를 표시한다.

반면에 I_2 만이 첨가된 경우에는 위와는 다른 경로로 광전류가 발생된다. 즉 $^1RB^*/RB^{\dot{+}}$ 에 대한 표준환원전위는 $-1.3 V$ (vs. NHE)이고¹⁸, $^1RB^*$ 의 λ_{max} 가 558 nm 이며 $^3RB^*$ 의 $\lambda_{max} = 600 \text{ nm}$ ¹⁸인 점을 감안하면 $^3RB^*/RB^{\dot{+}}$ 에 대한 표준환원전위는 약 $-1.1 eV$ (vs. NHE)로써, $^3RB^*$ 는 양극화된 SnO_2 의 전도띠의 위치인 $-0.14 V$ (vs. NHE)¹⁰보다 전자에너지가 높은 상태에 있으므로 전자를 주입할 수 있다.



이렇게 생성된 $RB^{\dot{+}}$ 는 비가역적으로 분해됨으로써 광전류의 감소를 초래하게 된다.

반도체가 없을 때 식 (5)에 따라 환원된 염료는 용매를 환원시키면서 중성염료로 재생되므로, NaI가 함께 들어 있는 RB의 분해가 억제된다고 보여진다. 반면에 I_2 는 RB의 탈할로겐화반응으로 인한 RB의 광분해를 억제하지 못할 뿐 아니라 그 복합한 메카니즘은 현재로는 잘 알 수 없지만 RB의 광분해를 촉진시키므로 RB의 흡광도 감소(Fig. 3) 및 광전류의 감소(Fig. 1)을 가져온다.

산소로 포화된 NaI의 AN 용액이 햇빛에 노출됨에 따라 I_2 가 생기는 것은 (Fig. 3a) 아마도 용존산소가 iodide를 산화시키기 때문으로 보인다. 그러나 RB의 용액은 Ar으로 산소를 쫓아내더라도 공기로 포화된 용액과 비교하여 흡광도 변화가 관찰되지 않았다.

iodide는 일반적으로 염료에 대한 형광의 소광제로 알려져 있다¹. iodide가 본 계에서도 RB의 소광제로 작용하여 전극 표면에서 광전류에 기여할 들뜬 염료분자의 농도를 감소시키는지를 검토하였다. Fig. 6은 25, 40, 60°C 등 각 온도에서 $1.0 \times 10^{-5} M$ RB의 AN 용액에 첨가한 NaI의 농도 변화에 따라 558 nm에서 들뜨게 하고 578 nm에서 측정된 형광세기를 나타낸 결과이다. 이것으로 미루어 본 논문에서 사용한 농도범위에서는 NaI는 RB의 소광제로 작용하

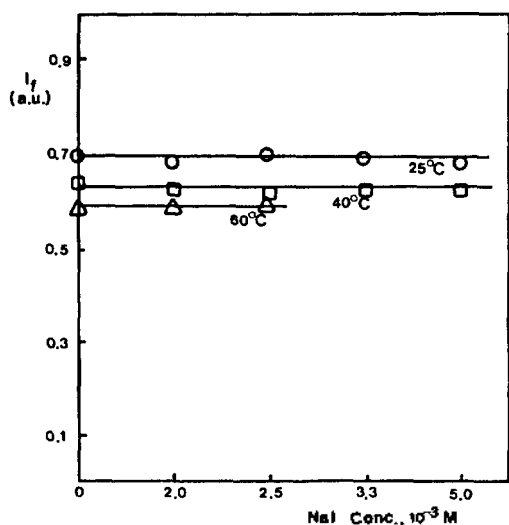


Fig. 6. Change of fluorescence intensity of RB with the concentration of NaI. λ_{ex} =558 nm and λ_{em} =578 nm.

지 않음을 알 수 있다. 다만 온도증가에 따라 형광 세기가 감소한 것은 분자운동이 활발해지기 때문에 생기는 일반적 경향이며, 증가된 온도에서도 온도만 일정하면 형광세기는 일정한 것으로 보아 높은 온도에서도 NaI는 RB를 소광시키지 않는다. 여기에서 사용된 농도보다 NaI의 농도가 더 진해지면 RB 분자내 요오드원자에 추가하여 계간전이를 일으킬 것이므로 형광세기가 감소하는 것을 관찰할 수 있을 것이다.

결 론

AN 용액에서 NaI를 초감응제로 사용하면 rose bengal(RB)에 의한 SnO₂ 반도체 전극으로 얻은 광전류는 상당히 큰 증가를 보일 뿐 아니라 비교적 안정하였다. RB 분자내에 있는 요오드에 의해 들뜬 RB 분자는 삼중항 상태(³RB*)로 쉽게 전이하고 이것이 iodide를 산화시킨다음 반도체에 전자를 주입하는 것으로 확인되었다. 또 iodide는 RB의 광분해반응을 억제하므로 지속적인 광전류를 얻게하였다. 반면에 I₂만 포함되어 있으면 ³RB*가 반도체에 전자를 주입한 후 분해될 뿐 아니라 탈할로젠반응을 촉진시키므로 광전류는 시간에 따라 빠른 속도로 감소하였다.

본 연구는 1990년 교육부 기초과학 육성연구비로 이루어졌으므로 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. T. Shimidzu, T. Iyoda, and Y. Koide, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 35 (1985).
2. A. Fujishima, K. Kohayakawa, and K. Honda, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1487 (1975).
3. W. Arden and P. Fromberz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **82**, 868 (1978).
4. U. Bode and K. Hauße, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 51 (1978).
5. T. Watanabe, M. Nakao, and K. Honda, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **84**, 74 (1980).
6. M. Nakao and T. Watanabe, *ibid.*, **88**, 17 (1984).
7. K. Honda and A. Fujishima, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4134 (1975).
8. P. Fromherz and W. Arden, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6210 (1980).
9. H. Kuhn, *Pure Appl. Chem.*, **53**, 2105 (1981).
10. K. Honda, A. Fujishima, and T. Watanabe, in "Surface Electrochemistry. Advanced Methods and Concepts", ed. by T. Takamura and A. Kozawa, *Japan Sci. Soc. Press*, 1978.
11. K. J. Yoon, S. C. Kang, and K. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **34**, 600 (1990).
12. M. K. Kang, K. J. Yoon, and K. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **36**, 75 (1992).
13. I. Chambouleyron, C. Constantino, and M. Fantini, *Solar Energy Materials*, **9**, 127 (1983).
14. e.g., M. Shimura, K. Shakushiro, and Y. Shamura, *J. Appl. Electrochem.*, **16**, 683 (1986).
15. M. Spitler and M. Calvin, *J. Phys. Chem.*, **67**, 5193 (1977).
16. B. G. Lee, R. S. Jung, and K. J. Kim, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **10**, 148 (1989).
17. J. F. McCann and D. H. Hanoman, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 5 (1982).
18. K. R. Gopidas and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **93**, 6428 (1989).
19. R. W. Fessenden and P. V. Kamat, *Chem. Phys. Lett.*, **123**, 233 (1986).