Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 36, No. 1, 1992
Printed in the Republic of Korea

아세토니트릴에서 Eosin B에 의한 SnO_2 전극의 감광화

姜晩求 · 尹吉重† · 金康鎭*
†청주대학교 이공대학 화학과
고려대학교 이과대학 화학과
(1991. 7. 5 접수)

Photosensitization of SnO_2 Electrode by Eosin B in Acetonitrile

Man-Koo Kang, Kil-Joong Yoon†, and Kang-Jin Kim*
†*Department of Chemistry, Chongju University, Chongju 360-764, Korea*
Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea
(Received July 5, 1991)

요 약. Thiourea, 1-allyl-2-thiourea, NaI 또는 NaSCN 등의 초감응제 존재하에 광전기화학셀, ITO/SnO_2/eosin B, $NaClO_4$/Pt을 이용하여 들뜬 eosin B로부터 박막 전도체 SnO_2의 전도띠로 주입되는 광전류의 크기를 장시간에 걸쳐 조사하였다. Thiourea 또는 allylthiourea를 첨가하면, 큰 초기 광전류를 나타내지만 시간에 따라 감소한 반면, 흡광도는 오히려 증가하다가 일정시간 후에는 계속 감소하는 특성을 나타내었다. 이를 분광학적으로 조사한 결과 빛을 받아서 흡광도가 더 큰 물질로 변화하므로 흡광도는 증가하나 형광양자수율이 보다 더 크게 증가하기 때문에 광전류는 감소하는 것으로 밝혀졌다.

ABSTRACT. The electrochemical spectral sensitization of a SnO_2 electrode with eosin B, a Xanthene dye, has been studied in acetonitrile. Measurements of the photocurrent have been carried out in the presence of supersensitizers such as thiourea, 1-allyl-2-thiourea, NaSCN, and NaI. The magnitude of the supersensitized photocurrent was greater than that of the sensitized photocurrent for all of the supersensitizers studied. However, the long time span of irradiation causes a significant decrease of the supersensitized photocurrent as well as the absorbance. These results, together with infrared spectra and fluorescence spectra, are taken into account to elucidate the mechanism of photoreaction between eosin B and supersensitizers in acetonitrile.

서 론

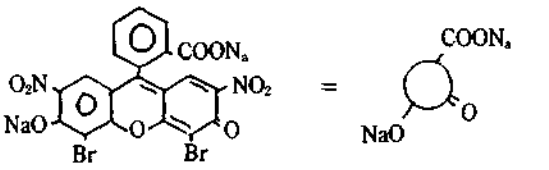
화석연료를 대체할 만한 에너지 중에서 무한한 에너지원인 태양에너지를 이용하고자하는 연구노력이 이루어져오고 있는데, 이 분야 중의 하나가 박막 반도체전극을 이용하여 염료감응전류를 얻는 것이었다[1-3].

박막반도체전극을 이용하는 연구는 주로 전기화학자들에 의하여 이루어져오고 있다[4,5]. band gap이 작은 반도체(예 : CdS, InP, GaAs)를 전극으로 사용하면 양자효율은 좋으나 전극의 부동화나 전극자체가 용액으로 녹아 나오는 단점이 있다[6]. 반면에 band gap이 각각 3.0 eV와 3.8 eV나 되는 TiO_2와 SnO_2를 반도체 전극으로 사용하면 위와 같은 문제는 해결할 수 있으나 태양에너지의 일부만이 이용되는 단점을 가지고 있으므로[7,8] 이를 보완하기 위하여 염료감응(dye sensitization)법이 고안되었다[9]. 이 방법에서는 빛으로 반도체전극의 원자가 띠(valence band)에 있는 전자가 직접 전도띠(conduction band)로 옮아가는 대신에 빛을 쪼여 염료분자를 들뜨게 한 후 들뜬 염료분자로부터 반도체전극의 전도띠로 전자가 주입되게 하는 것이다[10,11].

전자가 주입되므로써 산화된 염료는 더 이상의 전자주입능력을 잃는다. 이들이 중성염료로 재생되지 않고 전극표면에 축적되면 다른 염료분자의 접

근을 방해하므로 염료감응 광전류를 급격히 감소시킨다. 이 문제를 해결하여 보다 지속적이고 안정화된 광전류를 얻고자 하는 연구노력이 이루어져 왔다. 그러한 노력 중에서 산화된 염료의 에너지 준위보다 낮은 산화환원전위를 갖는 물질을 사용하여 염료를 환원, 재생시키는 방법을 초감응(supersensitization)법이라 한다[12,13]. 산화된 염료를 환원시킨 초감응제 역시 대체로 반응성이 높으므로 염료와의 반응, 소광작용, 또는 전극표면에 흡착 등의 문제점이 야기될 수 있다. 따라서 보다 많은 전류를 지속적으로 얻고자 할 때에는 위와 같은 문제점들의 원인이 규명되어야 한다.

본 논문에서는 Xanthene계의 염료인 eosin B를 감응제로 사용하고, thiourea, allylthiourea, NaI, NaSCN 등을 초감응제로 사용할 때 장시간에 따른 광전류의 변화를 다루었다.



eosin B　　eosin B, abbreviated

특히 thiourea와 allylthiourea는 초기 광전류를 크게 증가시켰지만 시간에 따라 빠른 감소를 나타내었으므로 이 현상에 대한 원인을 분광화학적 방법으로 규명하고자 시도하였다.

실 험

산화 주석이 혼입된 산화 인 을 600 Å 두께로 입힌 Corning 7059 유리위에 0.2 *M* $SnCl_4$ 에탄올에 용액 200 m*l*을 분무하여 450℃에서 열분해시켜 SnO_2 박막을 만들었다[14]. 이 SnO_2 박막을 양극으로 하고 Metrohm사의 Ag/AgCl 전극(LiCl saturated in EtOH)을 기준전극으로 그리고 백금코일을 상대전극으로 하는 삼전극계를 이용하고 자체 제작한 potentiostat/galvanostat을 이용하여 광전류를 측정하였다. 기준전극에 대하여 박막 SnO_2 전극의 전위는 0.5 V로 고정시켰다.

모든 용액은 0.05 *M* $NaClO_4$ 지지전해질이 들어있는 아세토니트릴(AN으로 약함, Junsei, GR) 용액(약 50 m*l*)을 사용하였으며, 염료는 정제없이 사용하였고, 초감응제로는 thiourea(TU로 약함, Kanto, GR), 1-allyl-2-thiourea(ATU로 약함, Aldrich, 98 %), sodium thiocyanate(Kanto, GR), NaI(Junsei, GR)를 사용하였다. 그 밖에 사용된 용매는 GR급 또는 순도가 99.9% 이상인 것이었다.

흡광도 측정은 Hewlett Packard 8542A diode array 분광광도계를 사용하였다. 광조사용 광원으로는 Hitachi 650-60 형광분광계의 150 W Xe 등을 이용하여 SnO_2 박막의 2.5 cm^2에 수직으로 입사시켜 광전류를 측정하였다. 여러 가지 용액을 동일한 조건에서 장시간 광조사시킨 후의 영향을 관찰하기 위한 보조광원으로써 100 W 텅스텐 백열 등을 사용하였다. 생성물을 확인하기 위하여 Perkin Elmer 710B 적외선광도계를 사용하여 스펙트럼을 얻었다.

실험온도는 25℃를 유지하였으며 pH가 다른 완충용액을 H_3PO_4, KH_2PO_4, K_2HPO_4를 사용하여 만들었다.

결과 및 고찰

Fig. 1에는 eosin B를 2.4×10^{-4} *M*, 지지전해질인 $NaClO_4$를 0.050 *M*, 그리고 초감응제인 TU, ATU, NaI 및 NaSCN을 각각 5.0×10^{-4} *M* 되도록 만든 아세토니트릴(AN) 용액에 100 W 백열등으로 빛을 쪼여준 시간에 따른 염료감응 광전류(i_{ph})의 변화를

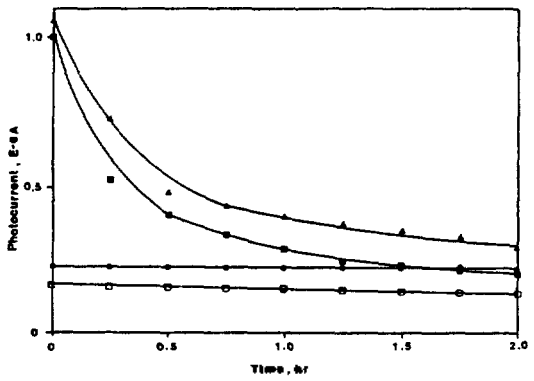


Fig. 1. Effect of irradiation time on the supersensitized photocurrent at 0.5 V (*vs.* Ag/AgCl LiCl saturated in EtOH). Concentration; eosin B, 1.0×10^{-4} *M*; supersensitizer, 0.0050 *M*; $NaClO_4$, 0.050 *M*. Supersensitizers; △, thiourea; ■, allylthiourea; ●, NaI; □, NaSCN.

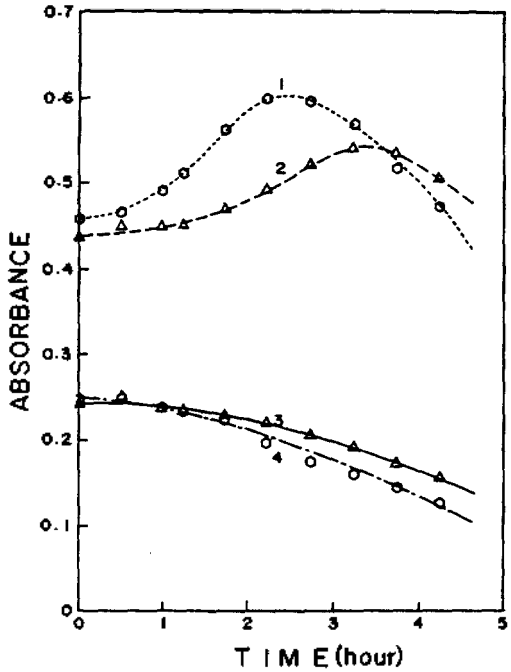


Fig. 2. Variation of absorbance of eosin B in the presence of thiourea (○) or allylthiourea (△) *vs.* irradiation time measured at 528 nm (1, 2) and 426 nm (3, 4). Concentration: eosin B, $1.0\times10^{-4}M$; supersensitizers, 0.0050 *M*.

보여주고 있다. TU 또는 ATU를 초감응제로 첨가한 경우, 초기에는 상대적으로 큰 i_{ph}를 보여주지만 시간에 따라 급속히 감소하는 반면 NaI 또는 NaSCN을 첨가했을 때에는 실험시간내에서 i_{ph}는 소폭 감소하였다. 이와 같은 광전류의 변화는 rose bengal에 초감응제인 urea를 첨가한 경우와도 상당한 차이를 보인다[15]. AN 용액에서 eosin B는 528 nm와 426 nm 부근에서 넓은 가시선 흡수띠를 나타낸다. TU 또는 ATU가 존재함으로 인해서 i_{ph}가 급속히 감소하는 현상은 eosin B의 흡수특성과 관련이 있을 것으로 예상되어, i_{ph}를 측정할 때와 같은 조건으로 빛을 쪼여준 시간에 따라 0.10 cm 셀로 측정한 흡광도의 변화를 *Fig.* 2에 보였다.

TU를 초감응제로 사용했을 때에는 빛을 쪼여주기 전에 AN 용액에서 염료의 최대 흡수파장인 528 nm에서 흡광도가 0.46이던 것이 빛을 쪼여주면 쪼여준 시간에 따라 차츰 흡광도가 증가하여 130분 쯤에 흡광도가 0.60이 되었으며 이 때 536 nm로

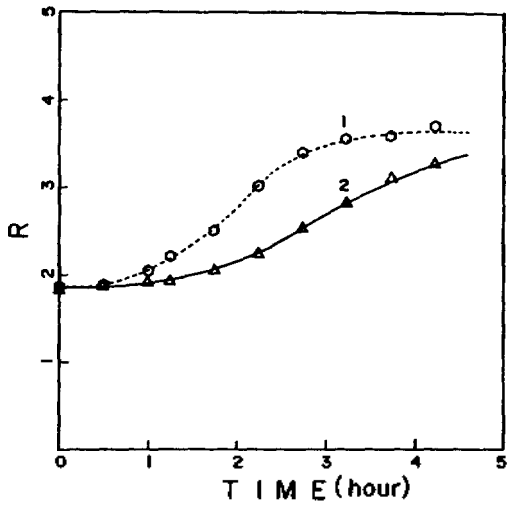


Fig. 3. Variation of *R* obtained from *Fig.* 2 with irradiation time. 1, thiourea; 2, allylthiourea. *R* is the ratio of absorbances at peak, A_{528}/A_{426}.

파장이 약간 장파장쪽으로 이동하였다. 최대값의 흡광도를 가진 후 흡광도가 감소하면서 파장도 다시 단파장쪽으로 이동하게 된다. 또 다른 흡수띠가 나타나는 426 nm에서는 빛을 쪼여준 시간에 따라 흡광도가 감소하면서 파장도 단파장으로 이동하였다. *Fig.* 2에서 보는 바와 같이 ATU를 첨가했을 때에도 최대 흡광도를 보이는 시간이 다소 다를 뿐 이와 유사한 흡광도 변화를 보였다.

Fig. 3은 *Fig.* 2로부터 TU 또는 ATU를 첨가한 경우 빛을 쪼여준 시간에 따른 장파장(528 nm)에서의 흡광도에 대한 단파장(426 nm)에서의 흡광도의 비, $R=A_{528}/A_{426}$를 나타낸 것이다.

이들 용액을 알루미늄 은박지로 싸서 어두운 상태를 유지하였을 때에는 초감응제의 종류에는 관계없이 시간에 따라 흡광도의 변화가 관찰되지 않았다.

TU 또는 ATU와는 달리 NaI 또는 NaSCN을 초감응제로 첨가하면 빛을 쪼여준 시간에 따라 가시선 영역에서 흡광도의 변화가 초감응제가 첨가되지 않은 용액과 비교하여 그다지 차이가 없었다.

TU 또는 ATU를 초감응제로 사용한 경우 빛을 쪼여준 시간에 따라 장파장(528 nm)에서의 흡광도가 증가하는 *Fig.* 2의 결과로만 미루어 보면, 시간에 따라 염료감응 광전류가 증가할 것으로 예상된다. 들뜸파장에 따른 광전류의 세기를 나타내는 action

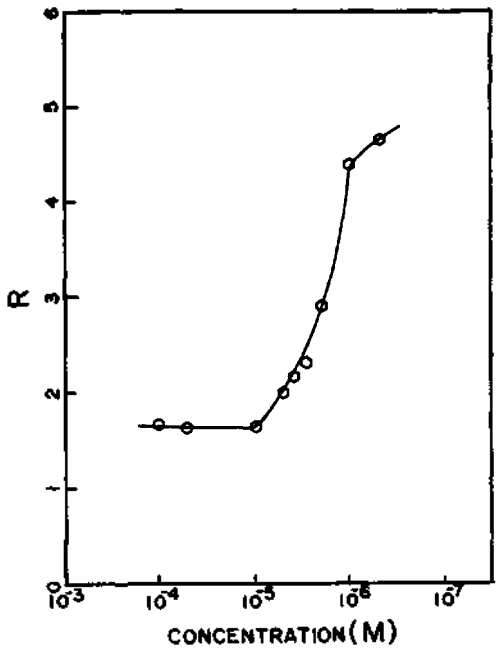


Fig. 4. Plot of R *vs.* concentration of eosin B. R is the ratio of absorbaces at peak, A_{528}/A_{426}.

spectrum과 염료의 흡광도의 변화가 거의 일치하기 때문에[16], 어떤 한 파장에서 흡광도가 커지면 대체로 광전류도 증가하게 된다. 그러나 예상과는 달리 *Fig.* 1에서 보인 것처럼 시간에 따라 eosin B에 의한 i_{ph}가 계속 감소하였다. i_{ph}와 흡광도의 시간에 대한 변화가 예상과 다른 현상이므로 이를 집중적으로 살펴보았다.

우선, 빛을 쪼여줌에 따라 AN 용매서 eosin B의 흡수스펙트럼에서 두 개의 흡수봉우리의 상대적 세기가 변화하였으므로(*Fig.* 3), 이 두 흡수봉우리에 기여하는 화학종의 성질을 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

(1) AN 용액에서 eosin B의 농도를 변화시켜 가면서 장파장 봉우리의 흡광도와 단파장 봉우리의 흡광도의 비를 구하여 *Fig.* 4에 그 결과를 나타내었다. eosin B의 농도가 $5.0\times10^{-7}M$일 때 두 봉우리의 최대 흡수파장이 536 nm와 432 nm이었고, R값은 4.7이었다. 농도가 진해진 $1.0\times10^{-4}M$이 되었을 경우 최대 흡수파장이 528 nm와 426 nm로 이동하였으며 R값은 1.7로 줄었다.

(2) 또 AN 용액에서 eosin B의 농도를 $5.0\times10^{-5}M$로 고정시키고 용액의 온도를 25℃에서 65℃까지 변화시켜 가면서 528 nm와 426 nm에서의 흡광도의 비를 알아보았다. 온도가 증가할수록 426 nm에서의 흡광도는 약간씩 감소하고 528 nm에서의 흡광도는 조금식 증가하였으며 대략 475 nm 근처에서 등흡수점을 보였다. 그러므로 R값은 실험한 온도범위에서 서서히 증가하였는데 25℃ 때에 비하여 65℃에서 R값은 약 20% 큰 값을 보였다.

Table 1. Absorption band maxima of eosin B in various solvents and R values

Solvent	λ_1	λ_2	ε^a	R
1,4-dioxane	528	432	2.2	0.34
acetonitrile	528	426	37.5	1.7
tetraphydrofuran	532	430	7.58	0.72
acetone	530	423	20.7	2.4
dimethylformamide	538	436	36.71	1.4
dimethylsulfoxide	534	435	46.68	1.1
methanol	520	398	32.7	5.2
water	518	398	78.4	5.7

[a]dielectric constant at 25℃. J.A. Ruddick and W. B. Bunger, "Organic Solvents", Wiley, 1970.

(3) 유전상수가 다른 여러 용매에서 얻은 eosin B의 흡수스펙트럼을 분석하여 *Table* 1과 같이 요약하였다. eosin B와 특수한 상호작용이 없는 용매에서는 용매의 유전상수가 커지더라도 R값은 어떤 경향성을 나타내지 않았으나 수소결합을 이룰 수 있는 물이나 메탄올 용매에서는 R값이 더 큰 값을 보인다. eosin B와 유사한 구조를 갖는 rose bengal과는 달리[15], 용매의 극성에 따라 흡수스펙트럼이 규칙적인 이동을 보이지도 않고 R값도 직선적 증가를 보여주지 않는 특징을 갖는다[17].

(4) 흡수스펙트럼을 얻은 용액에 대하여, 528 nm에서 들뜨게 하고 587 nm에서 형광방출세기(I_f)를, 528 nm에서의 흡광도(A)로 나누어주면 형광양자수율, ϕ_f에 비례하는 값을 얻을 수 있다[15].

$$\phi_f \propto I_f/A$$

Fig. 1과 비교하기 위하여 *Fig.* 5에는 A/I_f를 시간에 따라 그렸다. 빛을 쪼여준 시간에 따라 i_{ph}는 감소하지만 ϕ_f는 증가하므로 대체로 역함수의 관계가 있음을 알 수 있다.

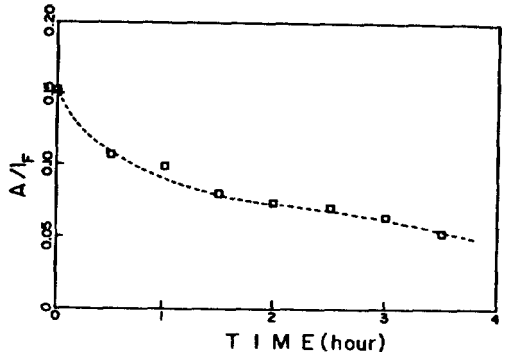
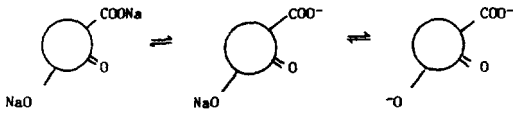


Fig. 5. Plot of A/I_f of eosin B in AN *vs.* irradiation time. Concentration: eosin B, $1.2\times10^{-5}M$; thiourea, $2.5\times10^{-5}M$.

지금까지의 결과로부터 eosin B의 AN 용액에서 장파장쪽의 흡수와 단파장쪽에서의 흡수 화학종이 다름을 추측할 수 있는데 아마도 아래와 같은 해리평형이 관여하는 것으로 보여진다.



(a) (b) (c)

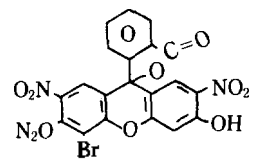
1,4-dioxane이나 tetrahydrofuran과 같은 유전상수가 작은 용매에서는 eosin B의 해리가 그다지 이루어지지 않아서 (a) 화학종이 우세하여 그것에 의한 기여 때문에 432 nm 근처의 흡광도가 더 크게 나타난 것으로 판단된다. 물에서는 해리가 늘어나서 (b) 또는 (c) 화학종이 우세하게 존재한다. 유전상수가 이들 두 경우의 중간쯤에 해당되는 AN, dimethylformide, dimethylsulfoxide 용매는 해리되지 않은 eosin B와 해리된 화학종이 상당량 공존한다고 볼 수 있다. 다만 수소결합을 이룰 수 있는 methanol에서는 해리가 더 늘어남을 보여준다.

온도가 높아질수록 R값이 증가한 것은 해리에 따른 평형상수가 증가하므로 해리되지 않은 화학종으로부터 해리가 늘어나기 때문이다. 또 eosin B의 농도가 줄어들면 해리분율이 늘어나서 R값이 증가하는 것도 해리상수의 특성으로 부터 이해된다(*Fig.* 4).

eosin B $1.0\times10^{-4}M$의 AN 용액에서 해리되지 않은 화학종 (a)가 주로 흡광도에 기여한다고 생각되는 426 nm와 해리한 화학종이 주로 흡광도를 보인다고 판단되는 528 nm에서 들뜨게 했을 때 각각의 형광스펙트럼을 비교해 보았다. 528 nm에서 들뜨게 하면 587 nm에서, 426 nm에서 들뜨게하면 590 nm에서 최대형광세기를 나타냈을 뿐 아니라 형광방출스펙트럼의 모양이 같지 않았다. 또 587 nm에서의 형광세기가 590 nm에서의 형광세기에 비해 7.4배나 되었으므로 *Table* 1에서 보인 R값과 관련지으면 해리한 화학종의 형광양자수율이 해리하지 않은 화학종에 비해 4.4배나 큰 값을 나타낸다. 반도체 표면의 극성 정도에 따라 흡착된 염료는 벌크와는 다른 형광 특성을 나타낼 것이지만 그 변화는 해리된 화학종과 해리되지 않은 화학종이 유사한 경향을 보일 것으로 예상된다. 그러므로 빛을 받아 해리된 화학종이 늘어나더라도(*Fig.* 2), 들뜬 염료분자가 박막반도체에 전자를 주입시키는 과정보다 형광을 방출하는 과정이 더 크게 증가됨으로써 염료감응광전류가 감소하는 것(*Fig.* 1)으로 결론지을 수 있다[15].

eosin B의 AN 용액에 TU 또는 ATU를 첨가한 용액을 *Fig.* 2에 나타낸 것보다 더 장시간 빛에 노출시키면 장파장(526 nm)과 단파장(426 nm)의 흡광도가 모두 급격히 감소하며 영으로 되는 한편 324 nm 부근에서 넓은 새로운 흡수 띠를 나타낸다. 이와 같은 현상은 eosin B와 구조가 유사한 rose bengal 염료에서도 비슷한 현상을 볼 수 있다[18]. 탈색과 아울러서 광전류도 바탕수준으로 감소하였다. 탈색된 염료의 구조에 관해서는 더 많은 연구가 이루어져야 한다. 다만 이렇게 완전히 탈색된 용액으로 부터 AN을 증발시켜서 얻은 생성물과 시약용 eosin B 그리고 TU를 nujol에 넣어 막자사발로 갈은 각 시료의 적외선 스펙트럼으로부터 생성물에는 1175 cm^{-1}와 1700 cm^{-1}에서 넓은 띠를 갖는 새로운 흡수봉우리가 관찰되었다. 이것은 ester의 각각 C−O−C 비대칭신축운동 및 C=O의 신축운동에 해당하는 것이다.

eosin B는 다른 Xanthene계 염료와 마찬가지로 센 산성용액에서는 다음과 같이 lactone의 형태로



존재한다[19].

pH가 2.62, 7.32인 완충용액에 eosin B를 $1.0\times10^{-5}M$되게 한 수용액의 흡수스펙트럼을 조사해 보면 pH가 2.62인 경우에는 338 nm와 508 nm에서 흡수봉우리를 갖는다. 중성 용액인 pH가 7.32에서 해리된 화학종이 우세하게 존재하지만 pH가 2.62인 용액에서는 lactone 형태(338 nm)와 해리된 화학종(520 nm)이 공존하게 된다. 그러므로 장시간 빛에 노출된 염료와 TU 또는 ATU의 AN 용액에서 아마도 eosin B는 lactone 형태로 바뀌고 이것이 TU 또는 ATU와 결합되는 변화를 보이면서 탈색된다고 보여진다. 즉, TU 또는 ATU를 첨가한 경우에는 빛에 의해 eosin B가 양이온 라디칼로 되고 나면 TU와 ATU의 thionyl기에 의해 eosin B 양이온 라디칼이 부분적으로 안정화된다. 이렇게 안정화된 양이온 라디칼은 유기 용매인 AN에서 더 안정한 형태를 유지하기 위하여 lactone 형태로 변화하게 된다고 보여진다.

결 론

TU 또는 ATU가 초감응제로 첨가된 eosin B의 AN 용액에서 염료감응 광전류가 시간에 따라 감소하였다. 빛을 받은 염료는 해리가 늘어나면서 흡광도의 증가가 수반되었으므로 염료감응 광전류의 증가가 예상되었지만, 형광방출이 더 크게 늘어나 흡광도의 증가를 상쇄하므로 염료감응광전류는 감소하는 것으로 밝혀졌다. 더 장시간 빛을 쪼이면 eosin B는 아마도 lactone 형태로 바뀌면서 가시선 영역은 빛을 흡수하지 못하므로 염료감응 광전류는 얻을 수 없는 것으로 보인다.

본 연구는 1990년 교육부 기초과학 육성연구비로 이루어졌으며 광전류를 측정하는데 도움을 준 민현진에게 감사한다.

인 용 문 헌

1. A. Fujishima, K. Kohayakawa, and K. Honda, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 1487 (1975).
2. W. Arden and P. Fromherz, *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, **82**, 868 (1978).
3. U. Bode and K. Hauffe, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 51 (1978).
4. S. N. Frank and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7427 (1975).
5. T. L. Penner and D. Mobius, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 7047 (1982).
6. A. J. Frank and K. Honda, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1933 (1982).
7. M. Matsumura and Y. Nomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1559 (1979).
8. M. S. Spitler and M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, **67**, 5193 (1977).
9. R. Memming and F. Mollers, *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, **76**, 475 (1972).
10. T. Yamase and H. Gerischer, *ibid.*, **82**, 1041 (1978).
11. H. Hada, Y. Yonezawa, and H. Inaha, *ibid.*, **85**, 425 (1981).
12. M. Nakao and T. Watanabe, *ibid.*, **88**, 17 (1984).
13. K. Honda and A. Fujishima, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4134 (1975).
14. I. Chambouleyron, C. Constantino, and M. Fantini, *Solar Enegy Materials*, **9**, 127 (1983).
15. K. J. Yoon, S. C. Kang, and K. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **34**, 600 (1990).
16. J. Watanabe, A. Fujishima, and K. Honda, "Energy Resources through Photochemistry and Catalysis", Academic Press, Inc., 1983, p. 359.
17. D. C. Neckers and S. N. Gupta, *J. Org. Chem.*, **52**, 936 (1987).
18. S. N. Gupta, S. M. Linden, A. Wrzyszczynski, and N. C. Neckers, *Macromolecules*, **21**, 51 (1988).
19. N. C. Neckers, *J. Chem. Ed.*, **64**, 649 (1987).