

Rose Bengal 감응 광전류에 미치는 Urea의 영향

尹吉重 · 姜聖哲 · 金廣鎭[†]

고려대학교 화학과

(1990. 5. 31. 접수)

Effect of Urea on the Rose Bengal Sensitized Photocurrent

Kil-Joong Yoon, Sung-Chul Kang, and Kang-Jin Kim[†]

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

(Received May 31, 1990)

요 약. 광전기화학셀, ITO/SnO₂/rose bengal, NaClO₄/Pt을 이용하여 들뜬 rose bengal로부터 박막 반도체 SnO₂의 전도띠로 주입되는 전류의 크기를 조사하였다. 초감응제로써 urea를 첨가하여 광조사 시간의 경과에 따라 광전류는 증가하다가 일정시간 후에는 계속 감소하는 특성을 나타내었다. Urea를 포함하고 있는 염료용액을 분광학적인 방법으로 분석한 결과, 광화학 반응으로 염료의 농도는 시간에 따라 감소하지만 염료회합(dye aggregation)이 전류의 증가와 관련이 있는 것으로 나타났다.

ABSTRACT. Electron injection from excited rose bengal into the conduction band of a thin film of SnO₂ semiconductor was investigated in an electrochemical cell, ITO/SnO₂/rose bengal, NaClO₄/Pt. It was observed that urea enhanced the supersensitized photocurrent, followed by the reduction in the photocurrent after a shallow maximum. Spectroscopic analyses of the dye solution containing urea revealed that dye aggregation appeared to be involved in the increased photocurrent, although the concentration of the dye was continuously decreased dye to photochemical reactions.

서 론

1970년대에 오일 쇼크를 겪으면서 화석연료가 고갈될 때를 대비하여 대체에너지의 개발에 많은 관심을 갖게 되었다^{1,2}. 개발이 가능한 대체에너지 중에서 무한한 에너지원인 태양에너지를 이용하고자 하는 연구노력이 이루어져 오고 있는데, 이 분야 중의 하나가 박막 반도체전극을 이용하여 염료감응 전류를 얻는 것이었다³.

박막 반도체전극을 이용하는 연구는 주로 전기화학자들에 의하여 이루어져 오고 있다^{4,5}. Band gap이 작은 반도체전극(예: CdS, InP, GaAs)을 이용하면 양자효율은 좋으나 전극의 부동화나 전극자체가 용액으로 녹아 나오는 단점이 있다⁶. 반면에 band gap이 큰 전극(예: SnO₂, TiO₂)을 사용하면 위와 같은 문제는 비교적 쉽게 해결할 수 있으나 태양

에너지의 일부만이 이용되는 단점을 가지고 있으므로^{7,8} 이를 보완하기 위하여 염료감응(dye sensitization)법이 고안되었다⁹. 이 방법에서는 빛에 의하여 반도체 전극의 원자가 띠(valence band)에 있는 전자가 직접 전도띠(conduction band)로 옮겨가는 대신에, 빛을 쬐어 염료분자를 들뜨게 한후 염료분자의 산화환원전위보다 양극화된 전압(anodic potential)을 전극에 걸어주면 들뜬 염료분자로부터 반도체전극의 전도띠로 전자가 주입되게 하는 것이다^{10,11}.

전자가 주입되므로써 산화된 염료는 더 이상의 전자 주입 능력을 잃는다. 이들이 중성염료로 재생되지 않고 전극표면에 축적되면 다른 염료분자의 접근을 방해하므로 염료감응전류를 급격히 감소시킨다. 이 문제를 해결하여 보다 지속적이고 안정화된

전류를 얻고자 하는 연구노력이 이루어져 왔다. 그러한 노력 중에서 산화된 염료의 에너지준위보다 낮은 산화환원전위를 갖는 물질을 사용하여 염료를 환원, 재생시키는 방법을 초감응(supersensitization)법이라 한다^{12,13}.

감응제와 초감응제로 rose bengal과 urea를 각각 사용하였을 때, 광조사 시간의 경과에 따라 측정된 염료감응전류가 일정시간 증가한 후 다시 감소하는 경향성이 관찰되었다. 따라서 본 논문에서는 이와 같은 현상의 원인을 전기화학적 방법과 분광학적인 방법을 이용하여 체계적으로 규명하고자 하였다.

실 험

산화 주석이 혼입된 산화 인듐을 600 Å 두께로 입힌 Corning 7059 유리 위에 0.2 M SnCl₄ 에탄올 용액 20 ml를 분무하여 450°C에서 열분해시켜 SnO₂ 박막을 만들었다¹⁴. 이 SnO₂ 박막을 양극으로 하고 Metrohm사의 Ag/AgCl 전극(LiCl saturated in EtOH)을 기준전극으로 그리고 백금코일을 상대전극으로 하는 삼전극계를 이용하고, 자체 제작한 potentiostat/galvanostat을 이용하여 전류를 측정하였다.

모든 용액은 0.05 M NaClO₄ 지지 전해질이 들어 있는 아세토니트릴 용액(약 50 ml)을 사용하였으며, 염료는 rose bengal(RB로 약함, Junsei Chem.)을 정제없이 사용하였고 초감응제로는 urea를 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 위한 보조 광원으로써 100 W 텅스텐 백열등을 사용하였다.

결과 및 고찰

광전류 측정. 여러 농도의 염료용액을 플라스크에 담아 실험실내에 방치한 후 그 용액을 삼전극계의 전기화학셀로 옮겨, 기준전극에 대하여 SnO₂ 박막 양극을 0.5 V로 고정하여 얻은 전형적인 광전류 밀

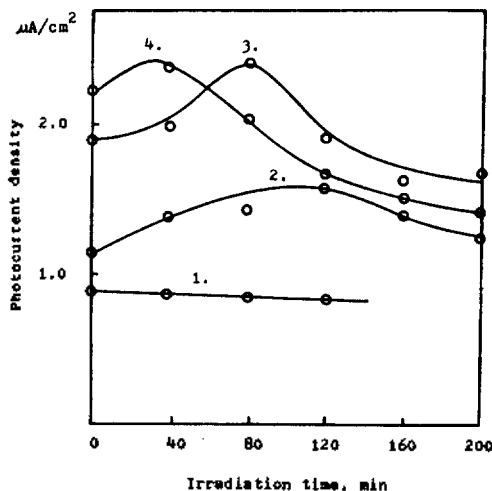


Fig. 1. Time profile of the rose bengal sensitized and urea supersensitized photocurrent at 0.5V(vs. Ag/AgCl LiCl sat'd in EtOH). NaClO₄: 0.05M. 1; 1.0 × 10⁻⁴ M RB only. 2; 1.0 × 10⁻⁴ M RB + 0.006 M urea. 3; 2.0 × 10⁻⁴ M RB + 0.006 M urea. 4; 3.0 × 10⁻⁴ M RB + 0.006 M urea. 3; 2.0 × 10⁻⁴ M RB + 0.006 M urea. 4; 3.0 × 10⁻⁴ M RB + 0.006 M urea.

도의 변화를 Fig. 1에 도시하였다. 초감응제, 지지 전해질 및 염료가 들어있는 용액에 대한 순환 전압전류 곡선으로부터 패러데이 전류가 나타나지 않는 영역에서 0.5 V일 때 감응전류가 최대로 일어났다. 방치한 시간이 증가함에 따라 광전류는 증가하다가 RB의 농도에 따라 약간의 차이는 있으나 최대치를 나타내고 이후에는 감소하였다. 또, 최대 광전류를 나타내는 시간이 염료의 농도가 증가함에 따라 점점 짧아지고 있다는 것은 주목할 만하다.

Fig. 1에서 보는 광전류의 증감현상이 우선 urea의 영향인지 알아보기 위하여 urea를 첨가하지 않고, 빛을 쬐인 경우의 광전류 밀도를 비교하여 보았다. Fig. 1에 나타내 보인 바와 같이 urea가 첨가되지 않은 용액은 광조사에 관계없이 약간씩 감소할 따름이지 최대치를 나타내지는 않았다. 또 광전류의 증감현상이 빛이 없는 경우에도 일어나는지를 확인하기 위하여 0.006 M의 urea를 각각 첨가한 서로 다른 두 농도의 염료용액을 빛이 없는 암실에 보관하면서 방치시간의 경과에 따라 광전류의 변화를 관찰하여 보았다. 그 결과를 Fig. 2에 보였는데 이 결과는 Fig. 1과는 달리 빛이 없는 경우에는 urea가

첨가되어도 광전류의 증감현상이 나타나지 않는다.

위에서 열거한 실험 사실들을 종합하여 보면 광전류의 증감현상은 초감용제 urea가 용액 중에 들어 있어야 하며 또 빛이 그 용액에 쬐여져야만 일어나는 것으로 요약할 수 있다.

조사용액의 흡광도. 빛을 쬐어 줄 때 urea로 인하여 용액내에서 일어나는 화학변화를 관찰하기 위하여 100 W 텅스텐 백열등으로부터 30 cm 떨어진 곳에 용액이 담긴 플라스크를 놓고 39시간까지 빛을 쬐어주면서 용액의 흡광도를 측정한 결과를 Table 1에 요약하였다. 빛을 쬐이면 urea를 첨가한 용액의 흡광도가 첨가하지 않은 용액의 흡광도보다 더 빨리 감소하고 있음을 볼 수 있다.

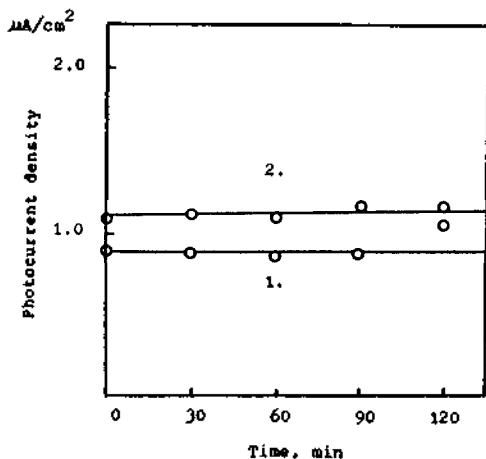


Fig. 2. Variation of the photocurrent of the dye solution stored in the dark with time at 0.5V(vs. Ag/AgCl). NaClO_4 : 0.05M, urea: 0.006M. 1; $1.0 \times 10^{-4}M$ RB. 2; $2.0 \times 10^{-4}M$ RB.

Table 1에 수록한 R_a 는 최대 흡수파장에서의 흡광도에 대한 shoulder로 나타나는 520 nm에서의 흡광도의 비로써 용액에서 염료분자의 이합체 형성을 표시하는 한 척도로 흔히 사용되고 있다¹⁵. 용액의 조성에 따라 다소 차이는 있으나 RB의 최대 흡수 파장은 558 nm 근처에서 나타난다.

R_a 값은 다음과 같은 의미로 쓰이고 있다. 위에서 언급한 염료이합체의 흡수 봉우리는 대체로 염료 단위체(monomer) 흡수 봉우리의 진동성분이 나타나는 파장(520 nm)과 거의 같은 파장범위에서 나타나는 것으로 알려져 있기 때문에, R_a 가 큰 값을 가질 때에는 단위체의 진동성분 부근의 흡광도가 상대적으로 작은 것을 뜻하며, 이것은 계 내부에 단위체의 분율이 큰 것을 의미한다. 역으로 R_a 값이 줄어들면 계 내부에서는 이합체가 생성되고 있음을 나타낸다고 한다.

Table 1에서 볼 수 있듯이 RB만의 용액을 조사시키는 경우에는 조사시간 경과에 따라 흡광도는 변화하지만 R_a 값은 일정하게 유지됨을 볼 수 있다. 이것은 계 내부에서 염료가 빛에 의하여 변화되더라도 단위체와 이합체의 비율이 일정하게 유지되고 있음을 나타낸다. 다시 말하면 urea가 들어있지 않은 용액은 빛을 쬐더라도 염료의 회합이 일어나고 있지 않음을 뜻한다고 볼 수 있다. 그러나 urea가 첨가된 용액의 흡광도가 감소하는 것은 urea가 첨가되지 않은 경우와 같으나 R_a 값도 동시에 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 urea가 첨가되어 빛이 쬐어질 경우에는 용액내부에서 광화학 반응으로 염료가 변화할 뿐 아니라 염료의 회합이 함께 진행되고

Table 1. Change of the absorbance of the irradiated dye solution with and without urea. RB: $5.0 \times 10^{-6}M$, urea: $3.0 \times 10^{-4}M$

	irradiation time(hrs)	λ_{max}	Abs	λ_{max}	Abs	R_a
RB only	0	520	0.1726	558	0.6296	3.65
	13	520	0.1295	558	0.4706	3.63
	26	520	0.0965	558	0.3504	3.63
	39	520	0.0777	558	0.2713	3.49
urea added	0	520	0.1762	558	0.6439	3.65
	13	520	0.1116	560	0.3973	3.56
	26	520	0.0846	560	0.2937	3.47
	39	520	0.0752	560	0.2187	2.91

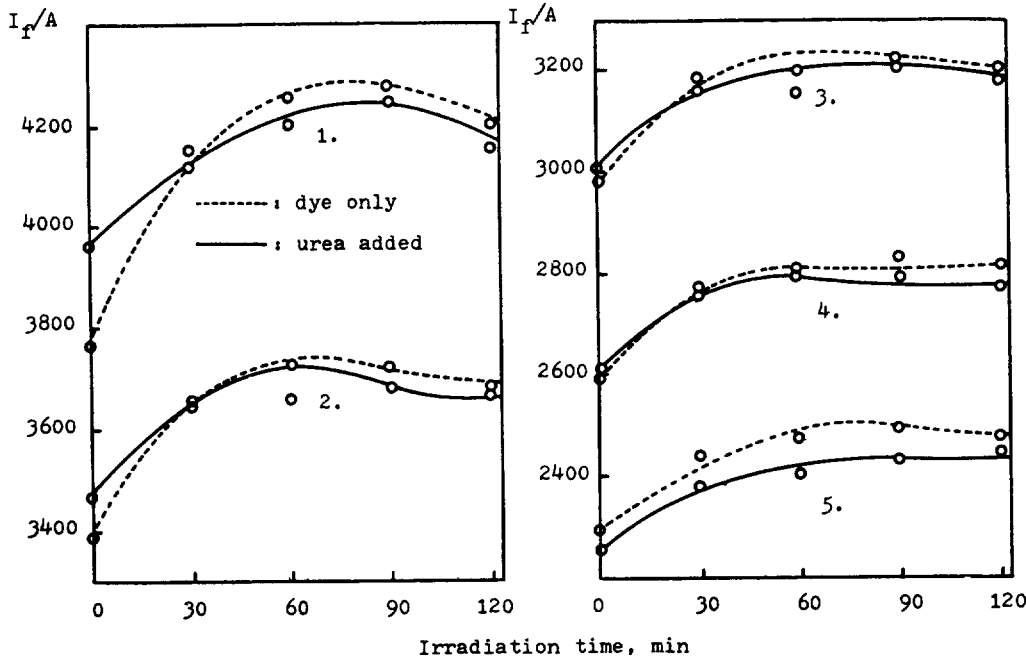


Fig. 3. Change of the relative fluorescent quantum yield of the irradiated dye solution with and without urea. urea conc: [RB]×60; RB conc: 1; 1.0, 2; 2.0, 3; 3.0, 4; 4.0, 5; 5.0(× 10⁻⁶M).

있음을 뜻하는 것이라고 볼 수 있다. Fig. 1에서 최대 광전류를 나타내는 시간이 염료의 농도가 증가함에 따라 짧아지는 이유는 아마도 염료의 회합과 광화학 반응의 속도가 둘다 증가하기 때문으로 보여진다. 염료의 농도가 1.0×10⁻⁴M 이하에서는 염료 농도가 증가하면 최대 광전류가 증가하지만 그 이상에서는 거의 일정한 최대 광전류를 나타내었다.

형광양자효율의 변화. 빛에 의하여 들뜬 염료분자는 전극표면에서 반도체의 전도띠를 전자를 주입할 수 있으나 형광을 내면서 그 에너지를 잃어버릴 수도 있으므로 빛을 쬐여주는 시간에 따라 흡광도 변화와 함께 형광특성의 변화를 관찰하여 보았다. 광조사시킨 각 용액을 최대 흡수파장(λ_{max})으로 들뜨게 하여 얻은 형광방출 스펙트럼의 모양이 같았으므로 최대 형광세기(I_f)를 λ_{max}에서의 흡광도(A)로 나누어 준 값은 대체로 형광양자효율(Φ_f)에 비례하는 값이 된다. 즉

$$I_f/A \propto \Phi_f \quad (1)$$

이다. 광조사시킨 각 용액에 대하여 얻은 스펙트럼으로부터 흡광도의 형광세기를 식 (1)에 따라 계

산하여 Fig. 3에 나타내었다. 우선 초기상태에서 urea를 첨가한 경우는 상대 형광양자효율이 큰 것을 알 수 있다.

Urea는 일반적으로 염료의 이합체를 해리시키며 또 이합체는 형광을 소광시키는 것으로 알려져 있다¹⁶. Urea의 이와 같은 특성이 초기에 urea가 첨가된 용액의 높은 상대 형광양자효율을 설명하여 주고 있다. 빛을 쬐여주기 시작하면 urea가 첨가된 용액이든 그렇지 않은 용액이든 상대 형광양자효율은 완만한 증가를 보이고 있으나, urea가 첨가된 용액의 상대 형광양자효율의 증가속도가 상대적으로 작다는 점은 주목할 만하다. Fig. 4에서 보아 알 수 있듯이 염료의 흡광도는 이 농도 범위에서 Beer의 법칙을 잘 만족하지만 형광방출세기는 비교적 높은 농도에서도 직선관계에서 벗어나는 것을 볼 수 있다.

형광방출세기를 흡광도로 나눈 값(식 1)이 상대 형광양자효율에 비례하므로 Fig. 3의 결과로 미루어 보면 실험에 사용한 RB의 농도범위에서 염료의 농도가 증가함에 따라 상대 형광양자효율은 감소할 것으로 예측된다. 그러므로 Fig. 3에서 광조사 시간 경과에 따라 상대 형광양자효율이 증가하는 것은

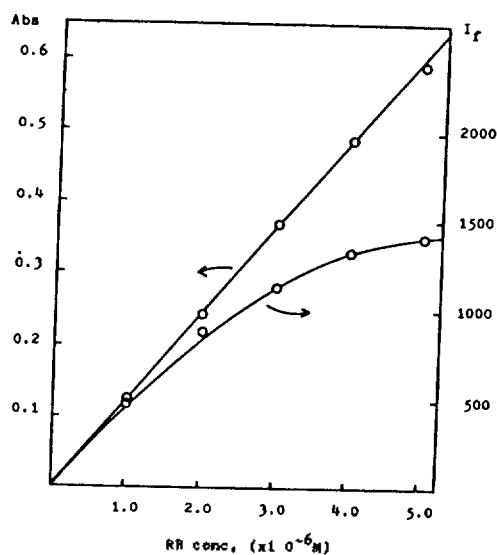


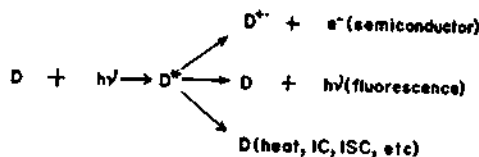
Fig. 4. Variations of the fluorescent emission intensity and absorbance with RB concentration.

아마도 광화학 반응이 진행되면서 RB의 농도가 감소함에 따라 나타나는 현상으로 볼 수 있다.

한편, Fig. 3에서 광조사 시간이 증가함에 따라 urea를 첨가한 용액이 urea를 첨가하지 않은 용액에 비하여 상대 형광양자효율이 작아지는 것은 빛을 받고 있는 계 내부에서 urea가 관여하여 형광방출세기를 감소시키는 소광제(quencher)가 생성되고 있기 때문이라고 생각된다.

이 소광제는 Table 1에서 보듯이 광조사 시간이 경과함에 따라 RB의 농도가 줄어드는 것과 관련지어 보면 염료 이합체를 포함한 염료회합체(dye aggregates)일 것으로 보여진다. 문헌에 따르면 몇몇 다른 염료반도체 계에서 형광방출세기가 커지면 광전류가 줄어들고 반대로 형광방출세기가 줄어들면 광전류가 커지는 것으로 알려져 있다.²

이러한 제안은 Scheme 1로 요약할 수 있다. 즉 들뜬 염료분자가 바닥상태로 돌아올 수 있는 전형적인 경로 중에서 비복사전이나 내부전환(internal conversion, IC) 또는 계간전이(intersystem crossing, ISC) 등의 경로를 통하여 바닥상태로 돌아가는 정도는 urea가 들어있는 없든 큰 차이가 없다고 가정할 때, 들뜬 염료에서 반도체쪽으로 전자를 주입하여 이완되는 비율과 형광을 방출하여 이완되는



Scheme 1.

비율은 역함수의 관계에 있다고 보여진다.

결론

광조사 시간 경과에 따라 urea를 첨가한 용액의 상대 형광양자효율의 증가속도가 urea가 없는 용액의 것보다 둔화되는 것은 계 내부에서 urea가 광화학 반응에 관여하여 형광소광제, 아마도 염료 회합체가 생성되고 이 염료 회합체는 형광방출세기를 감소시킴으로서 반도체의 전도띠에 주입되는 전자의 수효를 증가시키는 것으로 보여진다. 광전류가 최대점을 지나 계속 감소하는 것은 아마 광화학 반응으로 인하여 RB의 농도가 줄고 염료의 회합체가 더욱 증가하기 때문으로 생각된다.

본 연구는 1989년도 문교부 기초과학육성연구비 및 한국과학재단 박사과정 지원연구비로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

1. A. Fujishima, K. Kohayakawa, and K. Honda, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1487 (1975).
2. W. Arden and P. Fromherz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **82**, 868 (1978).
3. U. Bode and K. Hauße, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 51 (1978).
4. A. Girardeau, Fu-Ren. F. Fan, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 16 (1986).
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. Spittler and M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4294 (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 Energy Materials*, **9**, 127 (1983).
15. *e. g.*, B. G. Lee, K. J. Yoon, J. D. Kim, and K. J. Kim, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **10**, 357 (1989).
16. P. Mukerjee and A. K. Ghosh, *J. Phys. Chem.*, **67**, 193 (1962).