

SnO₂ 광전기화학 셀에서 Rhodamine B에 의한 광전류

閔炫眞 · 金起範 · 俞貞娥 · 金廣鎭*

고려대학교 이과대학 화학과

(1992. 7. 28 접수)

Photocurrents in the SnO₂ Photoelectrochemical Cell Sensitized by Rhodamine B

Hyun-Jin Min, Gi-Bum Kim, Jeong-A Yu, and Kang-Jin Kim

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

(Received July 28, 1992)

요 약. 들뜬 rhodamine B로부터 박막반도체 SnO₂의 전도띠로 주입되는 광전류를 여러 가지의 초감응제가 존재하는 용액에서 시간에 따라 조사하였다. ascorbic acid를 초감응제로 쓰면 그것의 농도, 용액의 pH, 그리고 SnO₂에 걸여주는 전위 등이 증가함에 따라 광전류가 대체로 증가하였으나, 전위가 높아짐에 따라 암전류도 증가하였다. 반면에 KI를 초감응제로 사용하면 낮지만 비교적 안정된 전류를 보여주었다. 용매효과를 포함하여 이들 광감응전류를 증가시키는 원인을 규명해 보았다.

ABSTRACT. The electrochemical spectral sensitization of SnO₂ electrodes with rhodamine B was studied. Photocurrent was measured in the presence of a variety of supersensitizers including ascorbic acid and KI. In the presence of ascorbic acid, the increase in the concentration of ascorbic acid, pH of the solution, or the potential applied to SnO₂ up to 0.6 V vs. SCE enhanced the photocurrent. However, ascorbic acid produced considerably high dark current due to its low reduction potential. On the other hand KI produced low but stable photocurrent. The results, together with the solvent effect on the photocurrent, were taken into account to elucidate the mechanism of photosensitization in the presence of ascorbic acid or KI.

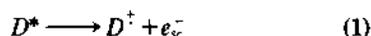
서 론

반도체 전극과 광전기화학 셀(photoelectrochemical cell)을 이용하면 태양에너지를 전기에너지로 전환시킬 수 있다¹. SnO₂와 같은 *n*-형 반도체는 용액과 접하게 되면, 반도체의 Fermi level과 용액 중에 존재하는 산화 환원쌍의 energy level이 같아질 때까지(정전기적 평형) 용액과 반도체 사이에 전하 이동이 가능해 진다(Fig. 1). 이렇게 전하이동이 이루어지면 반도체 전극 표면에 excess charge가 모이지 않고 용액에서 형성되는 diffuse double layer와 유사한 space charge region에 분포되므로 전도띠와 원자가 띠의 끝이 구부러지게 된다².

반도체가 담긴 용액에 공존하는 유기염료(D)가 빛을 받아 들뜬 후 받은 에너지를 내놓을 수 있는

여러 가지 경로들 중에 형광을 방출하거나 반도체 전극의 전도띠로 전자(*e_s*)를 주입할 수 있다(식 (1)). 이 때 반도체 전극이 양극으로 편극되어 있다면 전자와 hole의 재결합을 줄일 수 있어서 염료로부터 전자가 반도체로 주입되는 것이 더 효과적으로 된다³. 이렇게 흐르는 전류를 염료 감응 광전류(dye sensitizer photocurrent)라고 한다. 광전류/를 얻을 때 초감응제(supersensitized, SS)라는 환원제를 첨가하면 염료만 존재할 때보다 많은 양의 지속적인 광전류를 얻을 수 있다. 그것은 들뜬 염료분자들이 반도체 전극에 전자를 주입하기 전에 초감응제에 의해서 먼저 환원됨으로써(식 (3)) 전극에 전자를 주입하는(식 (4)) 확률이 증가하기도 하고⁵, 또는 전자를 주입한 뒤 산화된 염료분자(D⁺)들을 초감응제

가 환원시킴으로써(식 (2)) 중성분자로 재생되어 광전류를 얻는데 다시 사용되기 때문이라고 제안되어 있다⁵⁻⁷.



초감응제를 첨가함으로써 큰 전류를 얻을 수 있을 뿐 아니라 지속성이 많이 향상되었으나 장시간에 걸쳐 전류를 얻고자 할 때는 서서히 감소하는 경향을 나타내었다⁷. 따라서 보다 많은 전류를 지속적으로 얻어 실용적 목적으로 사용하고자 할 경우를 대비하여 염료와 초감응제들의 분광학적 특성을 이해하여야 하고 무엇보다도 염료 감응 광전류를 안정화시키는 연구노력이 이루어져야만 한다.

본 논문에서는 여러 가지 초감응제들을 rhodamine B의 용액에 첨가하여 빛을 쬐여준 시간에 따른 염료 감응 광전류의 경향성을 조사한 다음, 다른 초감응제들 보다 훨씬 많은 양의 광전류를 보여 주는 ascorbic acid와 2시간에 걸친 광전류 time profile에서 약간의 증가경향을 보여주고 있는 요오드화 이온을 택하여 그들의 농도, pH 및 용매 의존성 등을 조사하여 보다 많은 양의 광전류를 지속적으로 얻는 방법에 관하여 실험한 것을 보고하고자 한다.

실 험

시 약. 염료인 rhodamine B는 Merck사의 microscopy급 시약을 사용하였다.

초감응 로는 GR급의 thiourea(Kanto), urea(Yakuri Pure Chemicals), 1-allyl-2-thiourea(Aldrich), sodium thiocyanate(Kanto), anhydrous sodium sulfite(Merck), sodium iodide(Junsei), potassium iodide(Junsei), ascorbic acid(Junsei), ethylenediamine(Junsei), piperidine(Junsei), triethylamine(Yakuri Pure Chemicals), monoethanolamine(Junsei), hydroquinone(Junsei)을 사용하였다.

Phosphoric acid(Junsei), KH_2PO_4 (Tedia), K_2HPO_4 (Tedia), K_3PO_4 (Yakuri Pure Chemicals)를 사용하여 완충용액을 만들었다⁸.

용매로는 2차 증류수와 acetonitrile(Junsei)을 사용하였다. indium-tin-oxide(300 Å)를 입힌 corning glass와 SnCl_4 (Junsei) 그리고 NH_4F (Junsei)를 이용하여 SnO_2 전극을 만들었다⁹. 지지전해질로 NaClO_4 (Hayashi Pure Chemicals)와 LiClO_4 (Janssen Chemical)를 사용하였다.

기 기. Hitach 650-60 형광광도계를 이용하여 형광스펙트럼을 얻었다. 광전류를 얻기 위하여 형광광도계의 150 W Xe lamp를 광원으로 사용되 염료에 영향을 줄 수 있는 430 nm 이하의 빛을 차단하기 위하여 Hitachi사의 Y-43 cut-off filter를 썼다. 염료의 흡수스펙트럼은 Hewlett-Packard 8452A diode array 분광광도계를 사용하였다. EG & G PARC 273 potentiostat와 본 실험실에서 제작한 potentiostat를 사용하여 염료 감응 광전류를 얻었다. 완충용액의 pH는 Hitachi-Horiba의 pH meter로 측정하였다.

SnO_2 전극의 제작. 열판 위에 indium-tin-oxide를 입힌 corning glass를 올려놓고 10분간 450 °C로 유지하였다. 에탄올로 SnCl_4 를 0.2 M 되게 하고 여기에 NH_4F 5 mole%(0.01 M)를 첨가시킨 용액 100 ml를 공기를 운반체로 하여 spray로 분무하였다. spray하는 동안에도 450°C를 계속 유지하도록 하였다^{9,10}. 이렇게 만들어진 SnO_2 와 구리선을 전도성 접착제로 붙이고 용매에 의해 전도성 접착제가 녹지 않게 하기 위해 그 위에 epoxy 접착제로 고정시켰다.

염료 감응 광전류의 측정. 광전류는 3 전극계를 이용하여 정전위법으로 측정하였다. 기준 전극으로 사용한 SCE는 3 M KCl 수용액을 내부 용액으로 하고, 외부 용액으로는 0.05 M sodium perchlorate 나 같은 농도의 lithium perchlorate의 수용액을 사용하였다. acetonitrile을 용매로 사용할 때에는 0.05 M LiClO_4 acetonitrile용액을 외부 용액으로 채웠다. 위에서 제작한 SnO_2 전극을 작업 전극으로 하여 빛의 입사하는 방향에 대해 수직하게 놓았다. 대전극으로는 백금 코일을 사용하였으며, 이 논문에서 사용한 모든 전압은 작업 전극에 걸여준 전압으로서 SCE에 대한 값이다.

광전기화학 셀의 부피는 50 ml로 하였다. 염료 감응 광전류를 측정할 때나 광조사 시간에 따르는 광전류의 변화를 관찰하기 위한 광원으로는 Hita-

chi사의 650-60 형광광도계의 150 W Xe lamp를 사용하였다.

결과 및 고찰

Rhodamine B(D로 표시)는 Fig. 1에서 알 수 있듯이 430 nm 보다 긴 파장의 가시선으로 들뜨게 하면 SnO₂ 반도체 전극에 주입할 수 있으므로 광전류를 얻을 수 있다. 산화환원 전위를 포함하여 rhodamine B의 물리적 특성은 참고문헌 11을 참조하였다. 작업 전극에 걸여주는 전압(vs. SCE)이 광전류에 주는 영향을 알아 보기 위해 0V에서 1 V까지 변화시켜 보았다. 그 결과 0.5 V까지는 점차적인 증가를 보여주나 0.6 V 이상에서는 일정한 값에 도달하여 더 이상의 증가가 없었으므로 광전류를 얻기 위해 걸여주는 전압을 0.6 V로 고정시켰다.

Fig. 2는 흔히 사용되는 몇 가지 초감응제들에⁵ 대해서 위에서 기술한 방법에 따라 얻은 시간에 따른 광전류의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 광전류의 값이 큰 ascorbic acid와 20분 후부터 광전류의 양이 약간 증가되는 모습을 보여주는 요오드화물을 초감응제로 선정하였다.

초감응제의 농도가 증가함에 따라 염료분자의 재생은 더욱 쉬워질 것이므로 광전류가 증가하리라고 예상된다. 이것을 알아보기 위해 초감응제의 농도를 1.0×10⁻³ M부터 1.25×10⁻² M까지의 농도 구간에서

서 광전류를 측정하였다. Fig. 3에서 나타난 것과 같이 NaI의 농도 변화에 따른 광전류의 증가가 그다지 크지 않았다. ascorbic acid는 이와 달리 10배 정도의 광전류 증가를 볼 수 있었지만 빛을 쬐여주지 않았을 때의 암전류(dark current)도 많이 증가하였기 때문에 ascorbic acid의 농도가 5.0×10⁻³ M 이상에서는 광전류를 측정하기가 매우 어려웠다. 광전류를 보다 많이 얻기 위해서는 초감응제의 농도가 전한 것이 좋으나, 빛을 쬐어 주었을 때의 광전류가 암전류의 수준에 비해 관찰하기 쉬운 농도인 1.25×10⁻³ M을 사용하였다.

요오드화물을 초감응제로 사용할 때는 작은 값이지만 지속적인 광전류를 얻을 수 있었다. 그러나

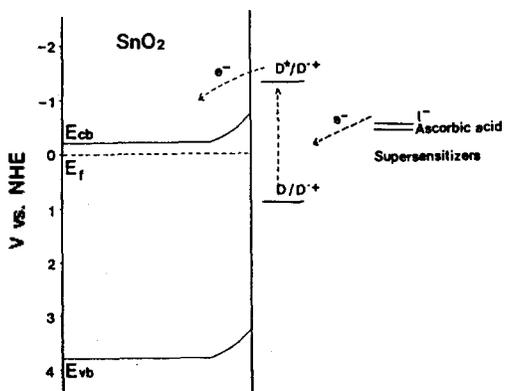
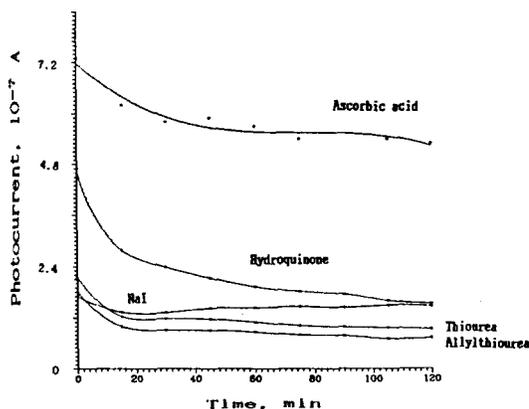
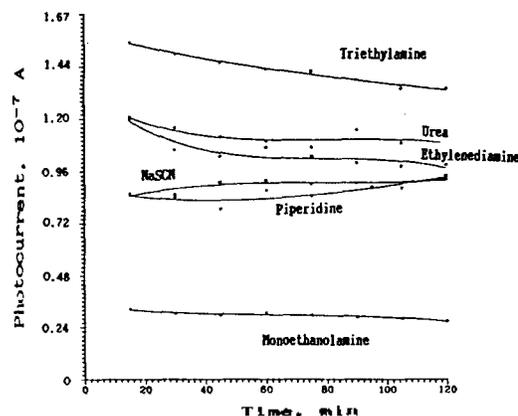


Fig. 1. Schematic diagram for the electron transfer at the adsorbed rhodamine B on a thin layer of SnO₂ semiconductor. E_{cb}, E_{fb}, and E_f denote the potentials of the conduction band, valence band, and Fermi level of SnO₂, respectively¹¹.



(a)



(b)

Fig. 2. Effect of irradiation time on the supersensitized photocurrent in H₂O. Concentration: rhodamine B, 1.0×10⁻⁶ M; supersensitizers, 5×10⁻³ M.

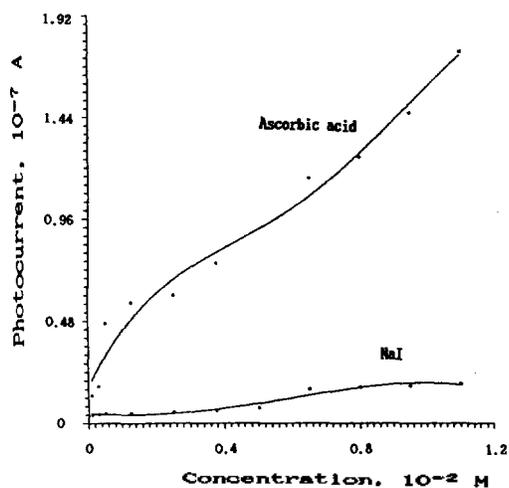


Fig. 3. Effect of supersensitizer concentrations on the photocurrent at 0.6 V bias potential in H_2O . [rhodamine B] = $1.0 \times 10^{-5} M$.

요오드화 이온의 대이온인 알칼리금속 양이온이 광전류에 주는 영향을 알아보기 위하여 요오드화 이온의 공급원으로서 KI와 NaI의 비교를 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림은 광전기화학 셀에 KI와 NaI가 들어 있는 용액을 번갈아 가면서 광전류를 측정하는 것이다. 큰 차이는 없으나 KI를 사용했을 때 1시간 이후의 광전류가 약간 증가하였으며 전체적으로 다소 많은 광전류를 보여주었으므로 요오드화 이온의 공급원으로 KI를 사용하였다.

2차 증류수를 용매로 사용하였을 때와 유기용매인 acetonitrile을 용매로 사용하였을 때 염료의 농도가 $1.0 \times 10^{-5} M$, KI의 농도는 $1.25 \times 10^{-3} M$ 인 계에 대하여 시간에 따른 광전류의 변화를 Fig. 5에 비교하여 나타내었다. acetonitrile을 용매로 사용했을 때 보다 증류수에서 초기 광전류는 3배 가량 많음을 알 수 있다. 그러나 증류수에서는 광전류가 시간에 따라 계속 감소하지만 acetonitrile에서는 처음과 같은 양의 광전류를 지속적으로 보여주었다. 이것은 acetonitrile에서 염료분자와 용매간의 상호작용이 더 용이하므로, SnO_2 전극 표면에 흡착된 염료분자의 농도가 증류수에서 보다 적어 전자를 주입하는 양은 많지 않으나, 표면과 벌크에서 염료분자의 농도 차이가 많지 않으므로 시간에 따른 감소는 적다고 생각할 수 있다.

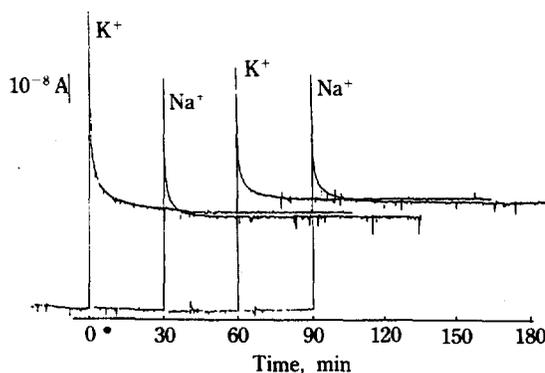


Fig. 4. Comparison of supersensitized photocurrent by KI with that by NaI in H_2O . [rhodamine B] = $1.0 \times 10^{-5} M$, [KI] = [NaI] = $1.25 \times 10^{-3} M$.

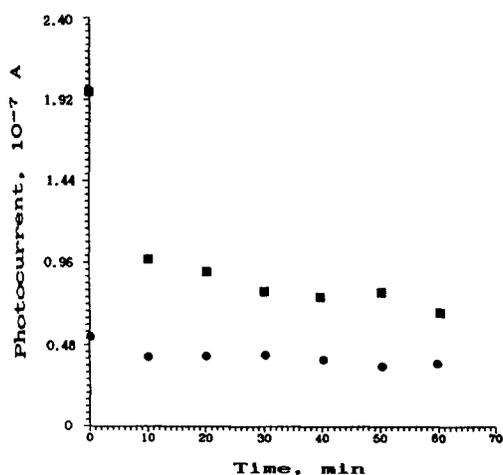


Fig. 5. Comparison of photocurrent time profile in H_2O (■) with that in acetonitrile (●).

염료분자가 SnO_2 전극 표면에 흡착되는 것과 관련하여 계면활성제를 첨가하거나 비활성기체를 불어넣어 줌으로써 광전류가 변화하는 것을 볼 수 있었다. 계면활성제를 첨가하면 염료분자들이 계면활성제에 의해 둘러 싸이게 되고 전극 표면에 흡착되는 양이나 벌크의 농도가 비슷하게 유지되므로 전자주입이 줄어들 것으로 예상할 수 있다. Fig. 6에 보인 결과에서 보듯이 비이온성 계면활성제인 Triton X-100을 $2 \times 10^{-3} M$ 첨가했을 때는 광전류가 1/3 정도로 감소하였지만 시간에 따른 광전류의 변화는 극히 적었다. 또 Fig. 7에는 아르곤 기체를 불어넣어 주어 염료가 전극 표면으로 이동하는 속도를 증가

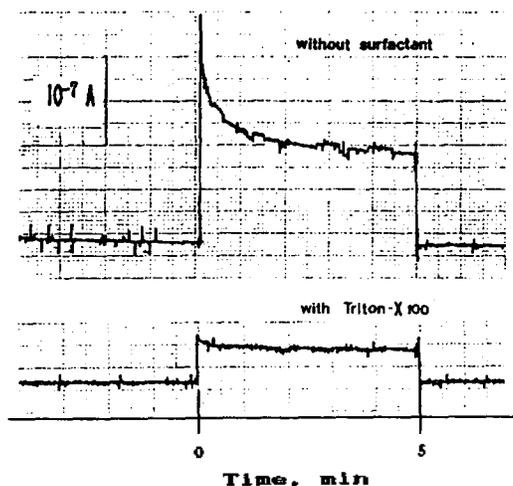


Fig. 6. Comparison of photocurrent with and without $2 \times 10^{-3} M$ Triton X-100. [rhodamine B] = $1.0 \times 10^{-5} M$, [KI] = $1.25 \times 10^{-3} M$.

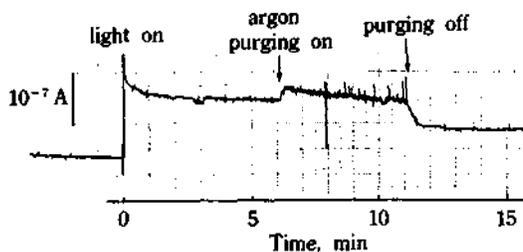


Fig. 7. Effect of Ar purging during the photocurrent measurement in H₂O. [rhodamine B] = $1.0 \times 10^{-5} M$, [KI] = $1.25 \times 10^{-3} M$.

시킬 뿐 아니라 전자를 주입하고 난 뒤의 염료분자들이 전극 표면으로부터 잘 떨어져 나갈 수 있게하여 주면 광전류의 양이 20% 가량 증가하는 것을 볼 수 있다.

광전기화학 셀에 $1.0 \times 10^{-5} M$ 염료와 KI $1.25 \times 10^{-3} M$ 을 acetonitrile 용액을 넣고 작업 전극에 0.6 V를 걸어 주었을 때와, SnO₂ 전극과의 접촉없이 단순히 Xe lamp로 빛을 쬐어 주었을 때의 시간에 따른 흡광도의 변화를 Fig. 8에서 보여주고 있다. 들뜬 염료분자는 자체 또는 요오드화 이온에 의해 삼중항 상태로 바뀌고 이어서 요오드화 이온을 산화시켜 음이온 라디칼로 바뀐 다음(식 (3)), 양극으로 편극된 SnO₂ 전극에 전자를 주고 전류를 흐르게 한 뒤 중성 염료분자로 재생된다(식 (4))⁷. 즉, Fig. 1에서

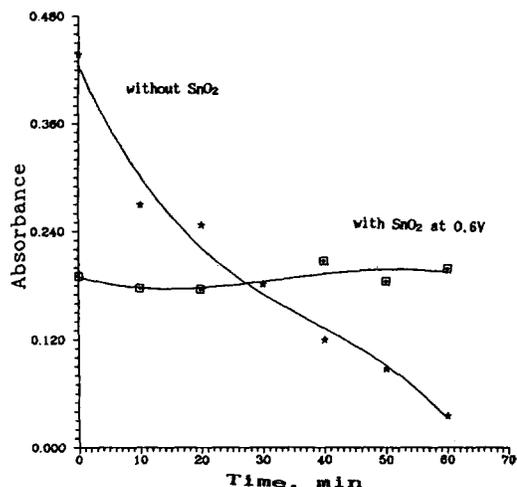
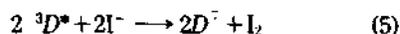


Fig. 8. Variation of absorbance of rhodamine B at 554 nm in acetonitrile vs. irradiation time with (□) and without (★) application of bias potential at 0.6 V. [rhodamine B] = $1.0 \times 10^{-5} M$, [KI] = $1.25 \times 10^{-3} M$.

나타낸 에너지 준위로부터 들뜬 rhodamine B분자가 I⁻ 이온을 산화시켜 I₂를 생성시킬 수 있다. 삼중항 상태의 에너지는 단일항 상태의 에너지보다 대체로 약간 낮으므로⁷, 다음 반응에 대한 표준전위가 양의 값으로 예상되기 때문에 염료분자가 먼저 환원된다고 본다.



이어서 환원된 염료가 식 (4)에 따라 반도체의 전도띠로 전자를 주입할 수 있다. 여기서 e_c 는 반도체의 전도띠에 주입된 전자를 의미한다. 그러므로 흡광도의 변화가 거의 없는 것을 이해할 수 있다.

그러나 전류의 생성없이 빛을 받는 염료분자의 흡광도는 시간에 따라 급격히 감소하였다. 이러한 결과는 아마도 요오드화 이온에 의해 생기는 삼중항 상태의 염료 또는 라디칼 음이온이 중성염료로 재생되기도 하지만 염료의 일부는 광화학 반응에 의하여 lactone 형태로 되면서 염료분자가 여기서 사용하는 가시선 영역의 빛을 흡수하지 못하고 탈색되기 때문으로 보여진다^{6,12}.

용액의 pH는 광전류의 크기에 커다란 영향을 준다. 이제까지 광전류에 대한 pH 의존성에 관하여 알려진 사실들을 종합하면 다음과 같다. 우선 pH의

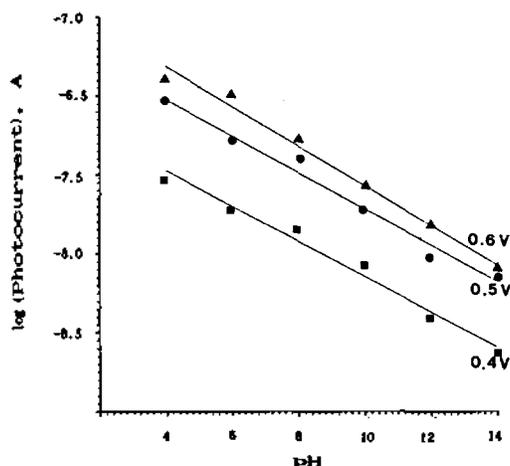


Fig. 9. pH dependence of photocurrent supersensitized by KI in H₂O at three bias potentials. [rhodamine B] = 1.0×10^{-5} M, [KI] = 1.25×10^{-3} M.

한 단위 증가에 따라 flat band potential(E_{fb})이 약 59 mV씩 감소하는 것으로 알려져 있다^{5,13,14}.

$$E_{fb} = E_{fb}^{\circ} - 0.059 \text{ pH} \quad (6)$$

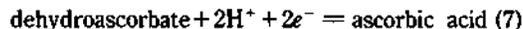
여기서 E_{fb}° 는 pH 0일 때 E_{fb} 값이다. 즉, pH가 증가하면 용액중에 OH⁻ 이온의 농도가 늘어나므로 전극 표면에 OH⁻ 이온의 흡착이 증가하는 요인이 되며 전자에 대한 인력을 감소시키는 효과를 나타낸다^{15,16}. 이로 인해, 들뜬 염료 또는 음이온 라디칼로부터 전자 주입은 점점 어렵게 되므로 pH가 증가함에 따라 광전류는 감소하게 된다.

phosphate buffer로써 pH를 변화시키면서 KI를 초감응제로 사용하여 광전류를 측정하면 Fig. 9에 나타낸 것처럼 bias potential에 관계없이 pH가 증가함에 따라 광전류가 지속적으로 감소한다. 이것은 이미 발표된 결과와 일치하는 것으로 식 (6)에 의해 잘 설명된다⁵.

한편 rhodamine B는 약한 유기산으로서 pH에 따라 흡수 또는 형광스펙트럼이 바뀔 수 있으므로 이들 스펙트럼을 광전류와 관련지워 보아야 한다. 우선 수용액의 pH에 따른 염료의 형광세기 변화를 조사하였더니 pH가 증가하면 pH 8까지는 형광세기가 비교적 큰 증가를 보이다가 pH 8 이상에서는 서서히 증가하였다. 반면에 염료와 KI의 수용액에 대하여 pH에 따른 흡수스펙트럼의 변화를 측정해

보았으나 pH 2~14 범위에서 흡수스펙트럼의 모양이나 흡광도의 크기가 2% 이내에서 일치하였다. 반도체 표면의 극성정도에 따라 흡착되어 전류에 기여하는 염료는 벌크에 있는 염료와는 다른 형광 특성을 나타낼 것이지만, 극성 고체표면에 극성이 작은 유기염료가 비교적 약하게 흡착되는 것이므로 그 형광특성의 변화는 그다지 크지 않으리라고 가정할 수 있다⁷. 그러므로 pH가 증가함에 따라 반도체 전극이 전자를 받아 들이기 어려워 광전류가 점점 감소하는 것 이외에도, 들뜬 염료분자가 형광을 내면서 그 에너지를 잃어 버리는 것도 광전류를 감소시키는 요인의 하나로 판단된다.

그러나 ascorbic acid를 초감응제로 썼을 때는 KI와 달리 pH의 증가에 따라 광전류가 오히려 약간씩 계속 증가하였다. 이것은 아마도 다음과 같이 설명될 수 있다. ascorbic acid가 산화되면서 히드로늄 이온도 함께 생성된다.



그러므로 pH가 증가하면 반응 (7)에 따라 산화반응이 유리하게 진행되므로, 전자를 내놓으면서 염료분자 또는 양이온 라디칼을 환원시킬 수가 있으므로 광전류 증가를 보이게 된다. 이것이 pH 증가에 따라 전극 표면의 변화와 염료의 형광특성으로 인한 광전류의 감소를 상쇄하고도 남음으로 ascorbic acid를 초감응제로 하였을 때의 pH 증가에 따른 광전류 변화는 약간의 증가 경향을 보이는 것이다. pH 11 이상의 더 센 염기 조건에서는 암전류가 상당량 생기므로 신뢰성 있는 광전류는 거의 관찰하기 어려웠다.

Fig. 1에 나타낸 것과 같이 산화환원 전위로 미루어 보면 ascorbic acid도 요오드화 이온과 마찬가지로 식 (5)에 따라 들뜬 염료분자를 음이온 라디칼로 바꿀 수 있다. 또 KI와 비교하여 ascorbic acid를 썼을 때 더 큰 암전류를 보인 결과는 ascorbic acid 자체가 SnO₂ 전극 표면에서 더 쉽게 산화될 수 있음을 나타낸다. 그러나 비교적 소수의 들뜬 염료분자와의 산화반응보다는 전극 표면에서의 자체 산화반응이 더 우세할 것으로 판단되므로, ascorbic acid에 의한 초감응 전류의 원인은 KI와는 달리 반도체에 전자를 주입하고 생긴 양이온 라디칼을

환원시키는 것으로 생각된다. 보다 정확한 메카니즘은 들뜬 염료분자의 수명이 초감응제의 영향을 어떻게 받는지를 알아보아야 할 것으로 판단된다.

결 론

KI를 초감응제로 사용하면 rhodamine B에 의한 광전류를 지속적으로 얻을 수 있다. 또 acetonitrile에서 보다 물에서 광전류가 더 많이 관찰된다. pH가 증가함에 따라 전극 표면에 흡착되는 OH⁻ 이온의 양이 늘어나서 전자를 받아들이는 능력이 감소할 뿐 아니라 형광방출이 늘어나기 때문에 광전류가 감소한다. 그러나 KI 대신에 ascorbic acid를 초감응제로 사용하면 pH 증가에 따라 ascorbic acid의 산화가 용이해지므로 산화된 염료를 재생시키기가 쉬워져서 광전류가 다소 증가하였다. 아르곤 기체를 용액에 불어넣어 주어 SnO₂ 전극 표면에서 염료의 흡착과 탈착을 원활히 해주면 광전류가 증가하고, 계면활성제를 첨가하여 염료의 흡착을 방해하면 광전류가 감소한다.

본 연구는 1991년 교육부 기초과학 육성연구비와 1991년 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모 과제 학술연구조성비에 의하여 이루어졌으므로 이에 감사사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. M. D. Archer, *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 17 (1975).

2. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, 1980.
3. T. L. Penner and D. Moebius, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 7407 (1982).
4. U. Bode and K. Hauffe, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4294 (1977).
5. K. Honda, A. Fujishima, and T. Watanabe, *Surface Electrochemistry. Advanced Methods & Concepts*, Jpn. Sci. Soc. Press, 1978.
6. T. Shimidzu, T. Iyoda, and Y. Koide, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 35 (1985).
7. K. J. Yoon, H. J. Min, and K. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **36**, 107 (1992).
8. D. D. Perrin and B. Dempsey, "Buffers for pH and Metal Ion Control", Chapman and Hall, London, pp. 62~76, 1974.
9. I. Chamboleyron, C. Constantino, and M. Fantini, *Solar Energy Materials*, **9**, 127 (1983).
10. E. Giani and R. Kelly, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 394 (1974).
11. M. Shimura, K. Shakushiro, and Y. Shimura, *J. Appl. Electrochem.*, **16**, 683 (1986).
12. D. C. Neckers, *J. Chem. Edu.*, **64**, 649 (1987).
13. D. Duonghong, J. Ramsden, and M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2977 (1982).
14. H. Gerisher, *J. Electroanal. Chem.*, **150**, 553 (1983).
15. M. Spitler and M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4294 (1977).
16. M. Anderman and J. H. Kennedy, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 21 (1984).