

감응제 Rose Bengal과 초감응제 Allylthiourea의 광촉매 반응

윤길중* · 이범규

*청주대학교 화학과, 조선대학교 화학과

(1997. 7. 15 접수)

Photocatalytic Reaction of Sensitizer, Rose Bengal and Supersensitizer, Allylthiourea

Kil-Joong Yoon* and Beom-Gyu Lee

Department of chemistry, Chosun University, Kwangju, 501-759, Korea

*Department of chemistry, Chongju University, Chongju, 360-764, Korea

(Received July 15, 1997)

요 약 : Allylthiourea를 포함하고 있는 광전기화학전지를 이용하여, 태양에너지 변환을 위한 염료 감응시, 감응전류는 광조사 시간 증가에 따라 증감 현상을 보였다. 광조사 전후 염료 용액을 분광학적으로 분석한 결과 감응제와 초감응제 사이의 침전형성 반응과 염료의 광표백 현상이 광전류 감소와 관련되어 있는 것으로 확인되었다.

ABSTRACT : In the dye sensitization for the solar energy conversion with a photoelectrochemical cell containing allylthiourea, the time profile of the sensitized photocurrent showed a rise and fall with the irradiation time. The dye solution before and after irradiation was analyzed by means of spectroscopic methods. A new precipitation reaction between sensitizer and supersensitizer and photobleaching of the dye appeared to be involved in the decreased photocurrent.

Key words : Rose Bengal, Allylthiourea, Dye Sensitization.

1. 서 론

70년대 말 오일 쇼크를 겪으면서 미래에 화석연료가 고갈될 경우에 대비하여 대체 에너지 개발에 많은 관심을 갖게 되었다.^{1,2} 이와 같은 노력의 대부분은 무한한 태양에너지를 이용하고자 하는 것이었으며 그 중의 한 분야가 박막 반도체를 이용하여 복사선 에너지를 전기에너지로 전환시키는 염료 감응법(dye sensitization)이다.^{3,4} 복사선 에너지에 의하여 염료감응전류가 생성되는 과정을 살펴보면 다음과 같다.

염료가 들떠서 산화함수(oxidation function)에 도달하였을 때 반도체의 전도띠(conduction band)가 이 산화함수에 대하여 상대적으로 양극화되어 있으면 염료로부터 전자가 반도체로 주입된다.⁵ 이 때 생성되는 염료는 전자 주입능력이 없는, 비교적 수명이 긴 양이온 라디칼로 변형되어 전극 표면에 축적되므로서

다른 염료의 접근을 방해하여 염료 감응전류를 급격히 감소시킨다.⁶⁻⁸ 이와 같은 문제를 화학적으로 해결하기 위하여 초감응법(supersensitization)이 고안되었다.⁹⁻¹¹ 즉 염료 양이온 라디칼보다 상대적으로 음의 산화-환원 전위를 갖는 물질을 사용하여 염료 양이온 라디칼을 화학적으로 환원시키는 것이다.¹²⁻¹⁷ 이와 같은 방법은 짧은 광조사 시간내에서는 문제의 해결 방법이 될 수 있으나 장시간에 걸쳐 염료감응 광전류를 얻고자하면 역시 감소하는 경향을 관찰할 수 있다. 그 원인은 다음과 같다. 염료 양이온 라디칼을 환원시키고 산화된 초감응제는 높은 반응성을 갖는 물질로 감응제와 반응하거나 착물을 이루어 염료를 분해시키고 소광작용을 하며 때로는 전극 표면에 흡착하여 전류 생성을 방해함으로써 그 전류를 감소시킨다.^{18,19} 궁극적으로 원하는 것이 감응전류의 증대라면 우선 감응전류의 안정화가 선결되어야 할 것이다.

본 실험실에서는 감응제와 초감응제의 조합을 변화시키면서 보다 큰 감응전류를 얻고자 하였다.²⁰⁻²² 그러나 광조사시 관찰되는 염료 감응전류의 감소 또는 증가 현상이 초감응제로 사용된 화학종마다 원인이 다르고 공통점이 없었다.

본 논문에서는 rose bengal/allylthiourea 조합의 이러한 감소 경향을 규명하기 위하여, 광조사 전후 염료 용액을 분광학적으로 분석한 결과 감응제와 초감응제 사이의 광촉매 반응으로 인한 계로부터 감응제의 제거현상과 염료의 광표백 현상이 광전류 감소의 원인으로 확인되었다. 그 결과를 보고하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약

박막 제조에 사용된 Stannic Chloride($\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Junsei Chem., Co., 95%)는 0.2 M이 되도록 ethanol (James Burrough, Ltd., 99.9% v/v min)에 녹여 사용하였고 도핑 물질로 NH_4F (5 mol%, Junsei Chem. Co.)을 첨가하였다. Rose bengal(RB, Junsei Co., GR., 90% 이상)과 allylthiourea(ATU, Kanto Chem. Co., 98% 이상)가 각각 감응제와 초감응제로 사용되었으며, 광전류 측정을 위한 용매는 아세토니트릴(Junsei Co., GR., 99% 이상)을 사용하였고, 전해질로 NaClO_4 (Hanawa Reagent)을 사용하였다.

2.2. 기기

광전류는 3전극계(광전극: SnO_2 , 대전극: Pt wire, 기준전극: Metrohm Ag/AgCl/LiCl sat. in EtOH)을 이용하여 일반적인 정전위법(potentiostatic method)에 의하여 측정되었으며, 여기에 사용된 일정 전위기는 실험실에서 자체 제작되었다. 광전류를 얻기 위한 광원으로는 Hitachi 650-60 형광 분석기에 장착된 150 W Xe-lamp를 사용하였고, 용액의 광조사를 위하여 60 W 텅스텐 백열등이 주로 사용되었다. 용액의 흡수 스펙트럼 및 적외선 스펙트럼을 얻기 위하여 Hewlett packard 8452A UV-Vis 흡수 분광계와 Matteson Instrument사의 Alpha Centauri FT-IR이 각각 사용되었다. 침전은 원심 분리기(Hitachi KoKi Co. RPR 20-2)를 이용하여 얻었고, Ubbelohode형 점도계가 점도측정을 위하여 이용되었다. 광전극으로 사용된 기판은 $\text{ITO}(6.0 \times 10^{-8} \text{ m})$ 가 입혀진 Corning 7059 glass이며, 기판 온

도 430°C 에서 NH_4F (5 mol%)가 혼합된 0.2 M SnCl_4 에탄올 용액을 3 ml/min의 속도로 분무 열분해(spray pyrolysis)하여 제작하였으며, 오姆접촉(ohmic contact)은 DOTITE silver paste를 이용하였다. 광전류 측정시 광원으로 부터 광조사되는 전극의 면적은 직경 1 cm의 원이 되도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 계에 대한 복사선의 영향

Fig. 1은 RB($1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$)와 ATU($6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$)을 포함하고 있는 혼합용액을 150 W Xe-lamp가 장착된 형광 분석기의 셀 위치에 고정시켜 놓고, 광조사 하면서 광전류를 측정하였을 때, 광조사 시간의 증가에 따른 광전류의 변화를 보여 주고 있다. 용액 제조 직후부터, 측정된 40분 범위에서는 광전류가 약간 증가하는 경향성을 보여주고 있다. 본 계에 초감응제로 urea와 I^- 를 사용하였을 경우에도 위와 유사한 경향성을 보였다.^{18,20} 위의 경우 초기에 광전류가 증가하는 것은, 광조사 시간 증가에 따라 형광양자 효율이 낮은 회합체가 형성되면서, 전극에 주입되는 전자의 수가 증가하는 것으로 밝혀졌다. 그러나 광조사가 오래 지속될 때, 광전류의 감소는 모든 경우 공통적이었다. 이는 광

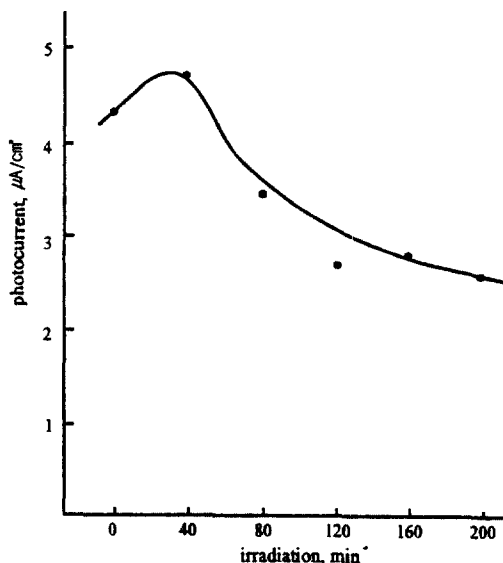


Fig. 1. Time profile of the photocurrent of rose bengal solution ($1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$) containing allylthiourea ($6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$) under the condition of irradiated storage at 0.5 V (vs Ag/AgCl, LiCl sat'd in EtOH).

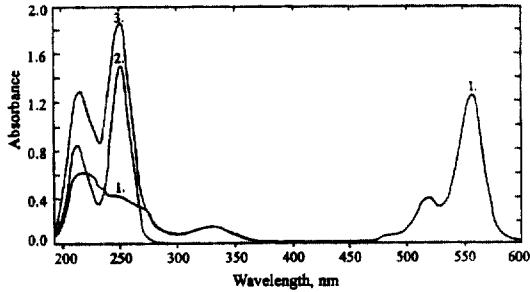


Fig. 2. Absorption spectra of RB, ATU, and mixture of RB and ATU. Spectrum 1; 1.0×10^{-5} M RB, Spectrum 2; 1.0×10^{-4} M ATU, Spectrum 3; 1.0×10^{-5} M RB and 1.0×10^{-6} M ATU mixture solution.

조사에 따른 가능한 광화학반응에 의하여 야기될 수 있는 용액의 조성변화가 위 변화의 원인이라고 판단되어, 광조사 전후 용액의 흡수 스펙트럼을 관찰하였다.

Fig. 2는 계가 포함하고 있는 각 화학종 및 광조사되지 않은 혼합 용액의 흡수 스펙트럼을 보여주고 있다. Fig. 2에서 보아 알 수 있듯이 RB(1.0×10^{-5} M, spectrum 1)는 대략 450 nm와 600 nm 사이의 영역 그리고 400 nm 이하의 영역, 두 곳에서 흡수를 나타내는 반면, ATU(1.0×10^{-4} M, spectrum 2)는 300 nm 이하의 한 영역에서만 흡수하는 것을 볼 수 있다. 위 두 화학종의 농도를 동일하게 만든 혼합 용액의 흡수 스펙트럼(spectrum 3)이 함께 주어져 있다. Fig. 3는 RB(1.0×10^{-5} M)와 ATU(1.0×10^{-4} M)를 포함하고 있는 혼합용액을 플라스크에 담아 60 W 텡스텐 백열등으로 부터 30 cm 떨어진 곳에 위치시켜 놓고 광조사 시간을 변화시켰을 때, 흡수 스펙트럼이 각 영역에서 변하는 모습을 보여 주고 있으며, 250 nm에서의 흡광도 감소 속도가 558 nm에서의 감소 속도보다 느림을 보여주고 있다. 250 nm 영역은 RB와 ATU의 흡수가 중첩되어 나타나는 영역이고(Fig. 2), 흡수 봉우리 558 nm는 RB의 흡수가 단독으로 나타나는 영역이다. 광조사시 일어나는 흡광도 감소를, 가능한 광화학반응에 의하여 계로부터 두 화학종이 제거된다고 볼 때, 두 화학종이 동시에 흡광하는 250 nm 영역의 흡광도 감소 속도가 RB 단독으로 흡광하는 558 nm 영역의 감소 속도보다 빠를 것이 예측되나 Fig. 3에서 보여 주는 경향성은 그와 반대이다. 이에 관한 것은 뒤에서 보다 자세히 설명된다.

Fig. 3의 변화가 복사선 에너지에 의한 것인지 아니면 RB가 흡수한 복사선 에너지의 진동이완으로 부터

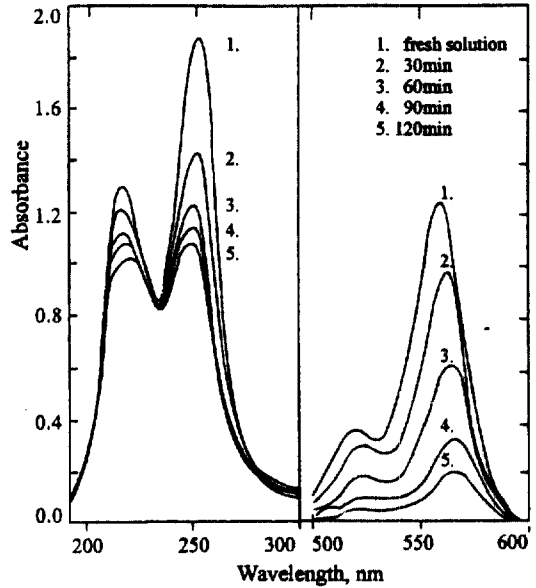


Fig. 3. Variation of the absorption spectrum of RB (1.0×10^{-5} M) solution containing allylthiourea (1.0×10^{-4} M) with irradiation time. Irradiation time: (1) 0 min; (2) 30 min; (3) 60 min; (4) 90 min; (5) 120 min.

발생하는 열에너지에 의한 것인지를 확인하여 볼 필요가 있다. RB(1.0×10^{-5} M)와 ATU(1.0×10^{-4} M)를 포함하고 있는 혼합 용액을 석영셀에 담아 밀폐시킨 후, 빛이 없는 상태에서 온도를 20°C 에서 50°C 로 상승시켜 흡광도를 측정하니 250 nm와 558 nm에서 각각 4.8% 및 8.3%씩 감소하였다. 그러나 용액의 온도를 다시 20°C 로 환원시켜 흡광도를 측정하였을 때 초기의 흡광도가 완전히 회복되었다. 이는 본 계의 흡광도가 온도에 의존하나, 그 변화량은 빛에 의한 것 보다 대단히 작고, 또 원래의 온도로 환원시키면 초기의 흡광도가 회복되는 점으로 미루어 Fig. 3의 변화는 열에너지에 의한 것이 아니라, 복사선 에너지에 의한 것이라고 할 수 있다. 이와 같은 현상은 rose bengal/thiourea 및 rose bengal/urea 계에서도 공통적이었다.^{18,21}

3.2. 용액의 조성에 미치는 광조사의 영향

우선 복사선 에너지에 RB와 ATU가 각각 안정한 지를 살펴 보기 위하여 순수한 RB(1.0×10^{-5} M) 및 ATU(1.0×10^{-4} M) 용액을 각각 만들어, 60 W 텡스텐 백열등으로 부터 30 cm 떨어진 곳에 위치시켜 놓고 120분 광조사하여 광조사 전후 흡광도의 변화를 관찰하였다. RB만을 포함한 용액은 흡광 위치의 변동

없이, 558 nm에서 초기흡광도 1.05가 0.99로 감소하였으며, ATU용액도 흡광위치의 변화없이 초기 흡광도 1.47에서 1.46으로 각각 변화였다. ATU의 경우, 복사선에 대하여 대단히 안정한 물질임을 알 수 있다. RB의 경우는 관찰된 시간범위 내에서 최대 흡수파장의 변화없이, 초기 흡광도의 6%만 감소하였다. RB는 단순히 광표백(photobleaching)만 일어날 경우 흡광 위치는 변하지 않으며, RB의 주변 치환체가 변하면, 최대 흡수파장이 변하는 것으로 알려져 있다.^{23,24} 따라서 이 변화는 Fig. 3의 변화와 동일한 시간 범위에서 비교하여 볼 때, 그 변화량이 대단히 작고 흡수 파장의 변화가 없는 것으로 보아 초감응제가 추가된 경우와는 메커니즘이 다른, 광표백 현상으로 보여진다. 따라서 Fig. 3의 변화는 흡광도의 감소속도가 대단히 크고, 동시에 최대 흡광 위치의 변화가 일어나므로, 단순한 광표백이 아닌 RB와 ATU간에 광촉매 화학반응이 존재함을 예견할 수 있다. 이와 같은 사실은 Fig. 4에서 보다 확실하여 진다.

Fig. 4에서 A는 RB와 ATU의 농도가 각각 1.0×10^{-6} M 및 0.5×10^{-5} M인 용액을 광조사 시키면서

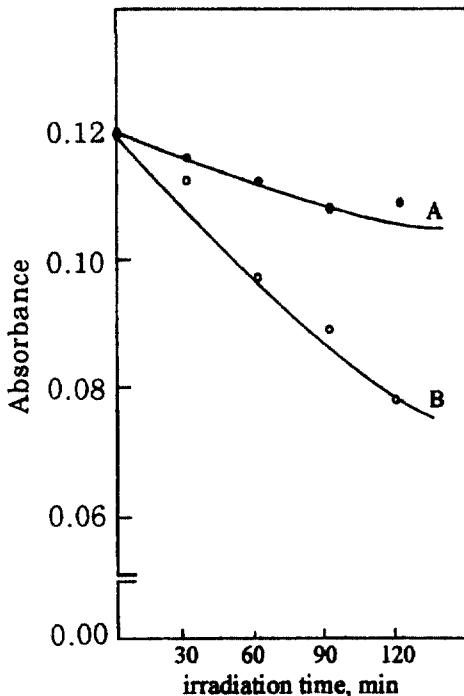


Fig. 4. Effect of ATU addition on the absorbance transients. Curve A; 1.0×10^{-6} M RB and 0.5×10^{-5} M ATU, Curve B; 1.0×10^{-6} M RB and 2.0×10^{-5} M ATU.

RB의 최대 흡수를 나타내는 파장에서 흡광도를 관찰한 것이고, B는 RB의 농도는 동일하나 ATU의 농도를 4배로 증가시켜서, 같은 조건으로 측정된 흡광도의 변화를 보여 주고 있다. 염료와 초감응제 사이의 반응이 충돌 반응이라고 가정한다면, 초감응제의 농도가 증가함에 따라 흡광도의 감소 속도 또한 증가할 것이다. Fig. 4의 결과는 초감응제의 농도를 증가시켰을 때, 감소 속도가 예측대로 증가하는 것을 보여주고 있으며, 이는 위에서 설명된 사항들을 잘 말하여 주고 있다. 물론 이와 같은 변화들은, 빛이 없는 상황에서는 일어나지 않는 현상이므로, 광촉매 작용에 의하여 반응이 일어나고 있다고 말할 수 있다. 그러나 생성물이 확인되지 않은 현 단계에서 이들의 반응차수와 메커니즘을 언급할 수 없으며, 이에 대한 것은 연구가 보다 진행되어야 할 것으로 보여진다.

3.3. 미반응 ATU와 광표백된 염료의 정량

염료와 초감응제를 포함하고 있는 용액을 10시간 이상 광조사하면 용기 바닥에 침전이 형성되고, 용액은 완전히 투명한 무색으로 변하는 것을 볼 수 있다. 앞서 언급되었듯이 RB는 두 영역 즉, 190 nm와 400 nm 사이의 영역 및 450 nm와 600 nm 사이의 두 영역에서, 그리고 ATU는 대략 190 nm와 300 nm 사이의 한 영역에서 흡수를 보인다. 침전 형성시 용액은 완전 탈색되므로, 용액중에서 염료가 침전으로 완전히 제거 된다면, 450 nm와 600 nm 사이에 있는 가시선 영역의 흡수가 영(zero)이 됨은 물론, 190 nm와 400 nm 사이의 흡수도 영이 되어야 할 것이다. 이것의 확인을 위한 결과가 전보에 이미 보고된 바 있다.²¹ 1.0×10^{-6} M의 염료만을 포함하고 있는 용액을 석영셀에 완전히 밀폐시켜, 100 W 텅스텐 백열등으로부터 30 cm 떨어진 곳에 위치시켜 놓고 광조사시킨 결과, 90분의 광조사에 의하여 가시선 영역 즉, 558 nm에서 흡광도는 0.127에서 0.003으로 대략 98% 정도 감소하였다. 그러나 자외선 영역의 흡수 스펙트럼은 등흡수점(isosbestic point)을 나타내면서 변화하였다. 232 nm에서 등흡수점이 형성되며, 200~225 nm 영역의 흡광도는 영이되고 등흡수점 이상에서는 흡광도가 증가하였다. 이 실험적 사실은 다음과 같은 두가지 사실을 말하여 주고 있다. 등흡수점의 존재는 염료가 광표백된다 하더라도, 표백된 상태로 변색되어 용액중에 자유롭게 존재하고 있음을 말하여 주고

있으며, 보다 중요한 사실은 혼합용액을 광조사 하였을 경우 침전형성에 참여하지 않고, 용액중에 남아 있는 미반응 ATU를 200~225 nm 영역에서, RB 스펙트럼의 방해 없이 정량할 수 있다는 것이다.

3.4. 미반응 ATU와 RB의 정량

Fig. 5는 표백된 RB의 흡수 영역과 중첩되지 않는 영역(225 nm 이하)에서 ATU의 흡수가 Beer의 법칙에 직선성임을 잘 보여 주고 있으며 이 영역에서 ATU의 농도와 흡광도는,

$$\text{Abs} = 10172 [\text{ATU}] \text{ at } 210 \text{ nm}$$

의 관계를 나타내었다. 농도가 동일한 4개의 시료 ([RB]= 1.0×10^{-3} M, [ATU]= 1.0×10^{-2} M)를 만들어 일광에 2일간 노출시켜 침전을 형성시켰다. 4°C에서 5분간 원심 분리하여 얻은 용액을 200배 희석하여 흡광도를 측정하였다. 각 시료로부터 얻어진 흡광도의 평균값은 210 nm에서 0.33이었으며 이 때 얻어진 용액중에 존재하는 ATU의 농도는 [ATU]= 6.4×10^{-3} M이었다. 따라서 용액중에 존재하는 미반응 ATU의 양은 약 64% 정도임을 알 수 있으며, 나머지 36%는 침전 중에 포함되어 있을 것으로 추측된다.

원심 분리된 상층 용액이 투명하지만 물과 섞일 때, RB의 색이 다시 재생되는 것을 경험적으로 알 수 있었다. 침전의 조성을 알고자 한다면 용액 중에 표백된 형태로 존재하는 염료의 양을 정량하여야 한다. 이 때 CH₃CN과 혼합되는 H₂O의 함량에 따라 발색되는 정도가 달랐으므로 최대 흡광도를 나타내는 CH₃CN과

H₂O 조성비를 알아야 한다. 침전의 상층 용액 1 ml를 취하여 50 ml 메스플라스크에 넣고, H₂O를 각각 10, 20, 30, 40, 49 ml를 가하고, 나머지는 CH₃CN로 채워, CH₃CN과 H₂O의 부피 비가 40:10, 30:20, 20:30, 10:40, 1:49가 되게 하여, 흡광도를 측정하였다. 그 결과가 Fig. 6에 주어 졌다. 이 결과에 따라 H₂O와 CH₃CN의 비는 7:3(vol/vol)으로 정하였으며, Fig. 7은 이 때 최대 흡광 파장이 554 nm이며 농도에 따른 흡광도

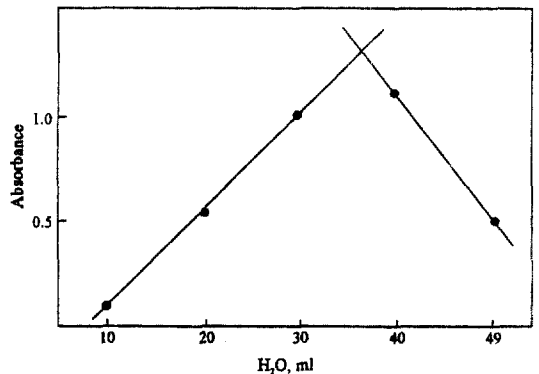


Fig. 6. Effect of added H₂O on coloration of the photo-bleached dye solution.

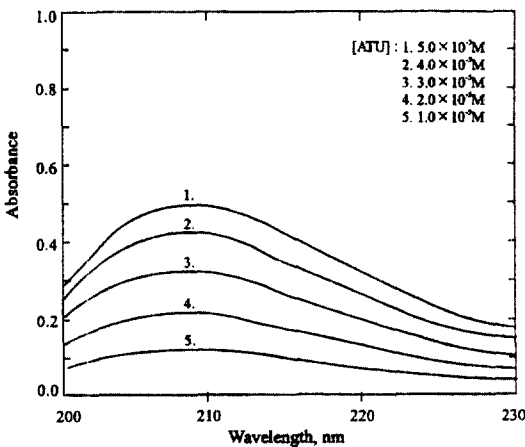


Fig. 5. Calibration of ATU in CH₃CN.

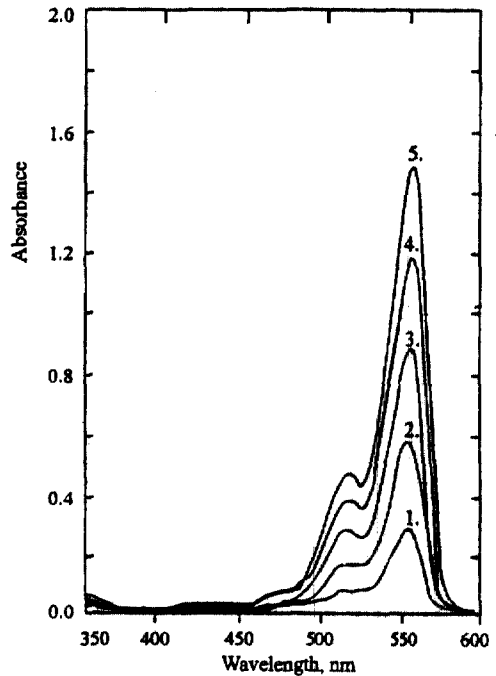


Fig. 7. Absorption spectroscopic calibration of RB in 3:7 (vol/vol) acetonitrile-water mixed solution.

의 변화가 이성분 용액 중에서 직선성임을 잘 보여주고 있다. 이로 부터 얻어진 [RB]의 농도-흡광도 관계식은 $Abs=104241 [RB]$ 였다. 침전 상층 용액을 7:3 이성분 용액으로 500배 희석한 후, 554 nm에서 흡광도를 측정하여 용액 중의 염료량을 정량하였다. 이 때 4개 시료 용액의 평균 흡광도 0.137로 부터 얻어진 용액 중의 표백된 염료량은 $6.57 \times 10^{-4} M$ 이었다. 따라서 용액 중에 광표백되어 존재하던 RB가 100% 재생되었다고 가정할 때, 용액으로 부터 제거된 염료의 양은 $3.43 \times 10^{-4} M$ 이며, 침전의 조성은 대략 RB:ATU=1:10임을 알 수 있다.

3.5. 침전의 물리적 성질

침전의 모양을 면밀히 관찰하기 위하여, 편광 현미경을 이용하여 100배 및 400배 확대한 것이 각각 Fig. 8의 a와 b이다. 이들은 대체로 침상의 결정이 조합된 형태를 보이고 있었으며, 분리된 하나의 입자에 편광각을 변화 시킬 때, 다면체의 일면이라고 보여지는, 한쪽 면에서 간섭색이 변화하는 것을 볼 수 있었

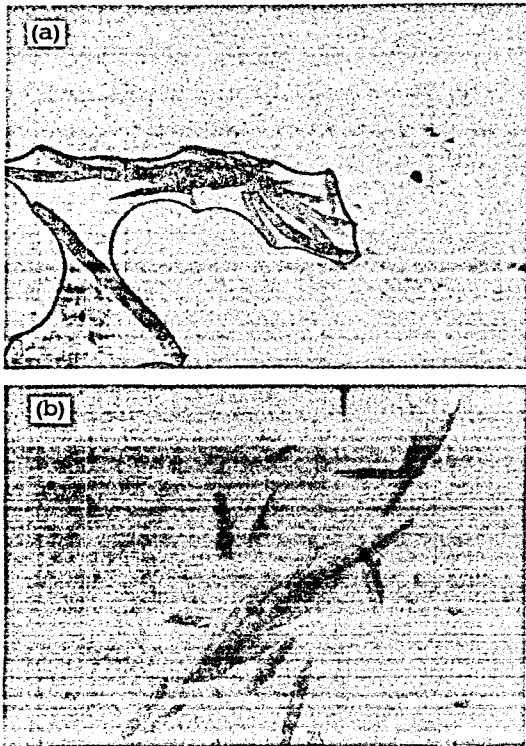


Fig. 8. Polarization micrograph of the aggregate. (a) $\times 100$ magnification, (b) $\times 400$ magnification.

다. 이것이 결정인지 고분자 화합물인지를 확인하기 위하여 침전을 삼성분 용매(phenol/p-chlorophenol/tetrachloro-ethane=25:35:40, wt/wt/wt)에 용해시켜 용액의 점도를 측정하였다. 점도는 Ubbelohde형 점도계를 이용하여 $30 \pm 0.5^\circ C$ 에서 측정하였다. 이 방법으로 고분자 물질임을 확인할 수 있는 식은 다음과 같다.

$$\eta_{int} = (\ln t_0 / t) / c$$

여기서 η_{int} : intrinsic viscosity

t_0 : flowing time of solvent

t: flowing time of solution

c: 용매 100 ml에 녹인 용질의 g 수

이다. 그 결과 침전 0.1 g을 용액 100 ml에 녹였을 때

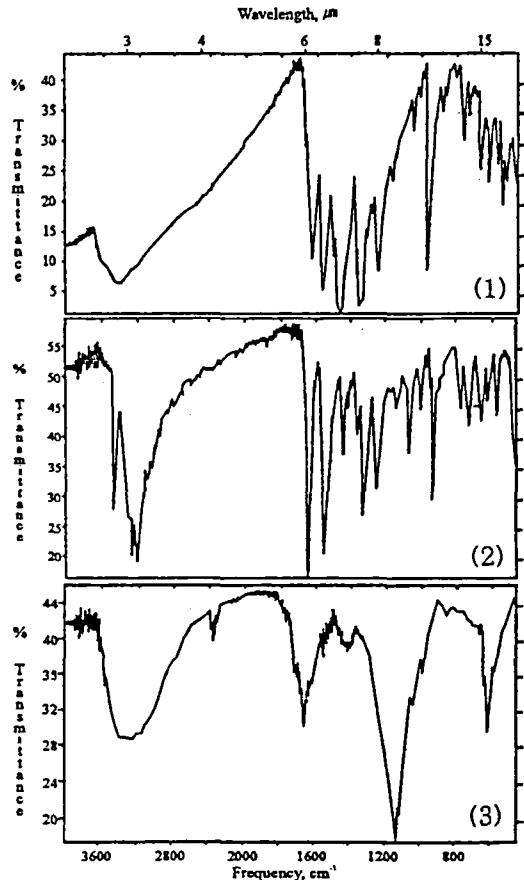


Fig. 9. Infrared absorption spectrum of rose bengal (1), allylthiourea (2), and aggregate (3) recorded with a fourier transform spectrometer.

$10^3 \pm 1$ sec의 범위에서 $t=t_0$ 의 값을 나타내었다. 이는 침전이 고분자 물질이 아님을 말하여 준다.

용액으로부터 생성된 침전물이 염료와 초감응제의 단순한 혼합물일 가능성을 배제할 수 없으므로 이의 확인을 위하여 염료와 초감응제 그리고 침전의 FT-IR 스펙트럼을 얻었다(Fig. 9). 스펙트럼 1은 RB, 스펙트럼 2는 ATU 그리고 스펙트럼 3은 침전물의 스펙트럼이다. 침전물이 감응제와 초감응제의 혼합물이라면 침전의 스펙트럼은 두 스펙트럼을 합한 형태로 보일 것이다. 그러나 여기에 보인 침전의 스펙트럼 3은 스펙트럼 1과 2 합이라고 보기에는 어렵다. 특히 침전의 스펙트럼에서 파수 2400과 1600 및 1400의 흡수 봉우리는 RB와 thiourea의 침전에서도 공통으로 나타났다.²¹ 이는 염료와 초감응제의 결합이 동일한 위치에서 일어나고 있을 가능성을 암시하고 있다. 또 침전을 건조하여 염료의 흡수 스펙트럼 영역안에 있는 모든 파장으로 들뜨게 한 후 형광 방출 여부를 조사하였다. 어떠한 경우에도 형광은 방출되지 않았다. 따라서 침전은 혼합물이 아닌 즉, 염료나 초감응제의 본질과는 전혀 다른 생성물임을 뒷받침하고 있다.

4. 결 론

감응제 Rose bengal과 초감응제 allylthiourea를 포함하고 있는 계로부터 염료 감응전류를 얻고자 할 때 광전류 감소의 원인은 다음과 같이 요약될 수 있다.

1. 아세토니트릴 용액 중에서 Rose bengal과 allylthiourea의 광촉매 반응에 의하여 침전을 형성하므로서 계로부터 감응제 와 초감응제가 제거되어 광전류가 감소한다.
2. 복사선 에너지에 의한 rose bengal의 광표백 현상은 allylthiourea의 존재와 관계없이 염료감응 전류를 감소시킨다. 이와 같은 결과들은 염료감응법을 이용하여 태양 에너지를 전기 에너지로 전환하는 연구의 기초 자료로 크게 활용될 수 있을 것이다.

감사의 글

이 논문은 '96-'97학년도 청주대학교 학술 연구 조성비(특별과제)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드

립니다.

참 고 문 헌

1. A. K. Ghosh and H. P. Maruska, *J. Electrochem. Soc.*, **124**(10), 1516(1977).
2. W. Arden and P. Fromherz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **82**, 868(1978).
3. T. Watanabe and T. Takizawa and K. Honda, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **85**, 43(1981).
4. A. Giraudeau, Fu-Ren F. Fan and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 16(1986).
5. W. D. K. Clark and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**(14), 4676(1977).
6. T. Watanabe, M. Nakao and K. Honda, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **84**, 74(1980).
7. U. Krüger and R. Memming, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **78**, 670(1974).
8. U. Krüger and R. Memming, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **78**, 685(1974).
9. K. Honda and A. Fujishima, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**(14), 4134(1975).
10. M. Nakao and T. Watanabe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 17(1984).
11. T. Watanabe and A. Fijishima, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **79**, 1213(1975).
12. M. Krishnan, X. Zhang and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 24(1984).
13. P. V. Kamat and M. A. Fox, *J. Electrochem. Soc.*, **131**(5), 1032(1984).
14. J. Chandra, B. L. Wheeler and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **89**(23), 5037(1985).
15. J. R. White and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **89**(10), 1947(1985).
16. M. Spittler, *J. Phys. Chem.*, **90**(10), 2156(1986).
17. R. Dabestani and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **92**(7), 1872(1988).
18. K. J. Yoon, S. C. Kang and K. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **34**, 6(1990).
19. K. J. Yoon, M. K. Kang and K. J. Kin, *J. Kor. Chem. Soc.*, **36**(1), 107(1992).
20. K. J. Yoon, *J. Anal. Sci. Tech.*, **9**(1), 62(1996).
21. K. J. Yoon, *J. Anal. Sci. Tech.*, **9**(1), 72(1996).
22. D. K. Luttrull, O. Valdes-Aguilera, S. M. Linden, J. Paczkowski and D. C. Necker, *Photochem. Photobiol.*, **47**(4), 551(1988).
23. P. Bilski, R. Dabestani and C. F. Chignell, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5784(1991).