

## 빛증감제 N719(시스-디티오시아나토 비스(2, 2'-비피리딜-4, 4'-디카르본산)Ru(II)테트라부틸암모니움염)의 빛전기화학적특성

류 권 일

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 지적하시였다.

《새 재료부문의 과학자, 기술자들은 전자공업에 절실히 필요한 화합물반도체와 정밀 사기재료를 개발하고 그 생산을 공업화하기 위한 연구사업을 다그치며 초전도재료와 금속수지복합재료를 비롯한 새 재료들과 우리 나라에 없는것을 대신할수 있는 재료를 개발하기 위한 연구사업도 전망성있게 밀고나가야 합니다.》(《김정일선집》 제15권 증보판 487페이지)

현재까지 알려진 빛증감제 N3보다 빛전류를 더 효율높이 생성할수 있는 빛증감제로서 N719가 주목되고있다.[4, 5] 빛증감제 N719는 빛증감제 N3의 피리딘 4위치의 카르본산자리에 테트라부틸암모니움을 치환시킨 착체로서 려기된 전자가 다른 피리딘의 카르본산기를 통해 나노TiO<sub>2</sub>막으로 더 잘 흐르도록 전자내증체의 역할을 수행한다.(그림 1)

일반적으로 금속과 배위된 전자받는데인 비피리딘은 LUMO의 에네르기준위를 결정하고 전자내증체인 티오시아나기는 HOMO의 준위를 결정한다.[4, 5] 빛증감제 N719는 빛증감제 N3보다 LUMO준위가 높기때문에 전압과 빛전류가 더 크다.

우리는 빛증감제 N719를 합성하고 그 빛전기화학적 특성을 고찰하기 위한 연구를 하였다.

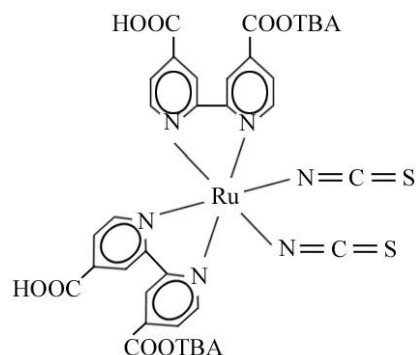


그림 1. 빛증감제 N719의 구조

### 재료 및 방법

메타놀은 분석순을 리용하였으며 테트라부틸암모늄히드록시드와 디메틸포름아미드는 화학순을 리용하였다.

선구체로서 빛증감제 N3는 자체로 합성한것을 리용하였다.[1, 2]

빛증감제 N3과 N719의 생성물확인에는 적외선분광광도계(《FT-IR 8101 Shimadzu》)를 리용하여 KBr알림약법으로 진행하였으며 생성물의 가시선스펙트르는 자동기록분광광도계(《HITACHI EPS-3T》)를 리용하여 측정하였다.

빛증감제 N719의 합성은 아래와 같이 하였다.

순수한 메타놀 50mL에 빛증감제 N3(시스-디티오시아나토 비스(2, 2'-비피리딜-4, 4'-디카르본산)Ru(II)착체)를 30mg 풀고 여기에 테트라부틸암모늄히드록시드(10%) 0.026mL

넣어 상온에서 2h동안 반응시켰다. 다음 생성물을 디에틸에테르로 재결정화하고 거른 다음 다시 디에틸에테르로 세척하여 건조하였다.

빛전기화학적특성은 다음과 같은 방법으로 측정하였다.

먼저 아세톤으로 세척한 전도성투명유리전극(저항  $25\Omega/\text{cm}^2$ )의 양끝에 테프를 붙이고 티탄부록시드(혹은 P25, 루틸 30%, 아나타즈 70%)를 리용하여 제조한 나노 $\text{TiO}_2$ 파스타를 칼도포법으로 피복하고  $450^\circ\text{C}$ 에서 30min동안 소결하였다.

이렇게 제조한 나노 $\text{TiO}_2$ 전극을  $80^\circ\text{C}$ 정도로 식히고 색소용액( $6\times 10^{-3}\text{mol/L}$ )에 잠그어 하루밤 방치하였다.

다음 헥사클로로백금산용액을 같은 면적의 전도성투명유리전극에 입히고  $450\sim 500^\circ\text{C}$ 에서 소결하여 상대극(백금촉매전극)을 제조하였다. 두 전극을 서로 맞대고(셴드위치형) 그사이로 전해질(50mL의  $\gamma$ -부틸로락톤에 0.5mol/L KI와 0.05mol/L  $\text{I}_2$ , 0.25mol/L TBP를 푼것)을 실관력으로 주입하고 태양빛조건에서 열린회로전압( $V_{\text{OC}}$ )과 닫힌회로전류( $J_{\text{SC}}$ )를 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 1) 빛증감제 N719의 합성

합성한 빛 증감제 N719의 적외선스펙트르는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는것처럼  $1200\sim 1650\text{cm}^{-1}$ 구간에서 비피리딘의 특성흡수띠가 나타났으며  $2186\text{cm}^{-1}$ 에서 티오시안기에 의한 진동띠가,  $2800\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 에서는 테트라부틸암모늄이드록시드의 3급부틸기에 해당하는 특성진동띠가 나타났다.

빛증감제 N3과 N719을 디메틸포름아미드용액에 풀고 가시선흡수스펙트르를 측정한 결과(그림 3) 빛증감제 N3은 396nm와 520nm에서 흡수극대가, 빛증감제 N719는 398nm와 515~530nm에서 흡수극대가 나타났다.

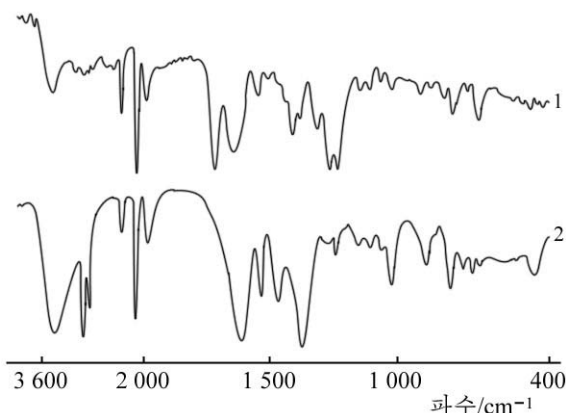


그림 2. 빛증감제 N719의 IR스펙트르

1-빛증감제 N3, 2-빛증감제 N719

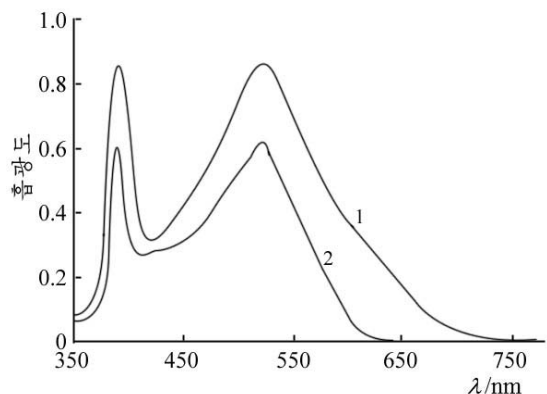


그림 3. 빛증감제 N719의 가시선  
흡수스펙트르

1) 빛증감제 N719, 2) 빛증감제 N3

이 결과는 선행연구[3]의 결과와 일치한다. 따라서 우리가 합성한 물질이 정확히 빛 증감제 N719라는것을 알수 있다.

## 2) 빛증감제 N719의 빛전기화학특성

우와 같은 방법(실험방법)으로 제조한 나노TiO<sub>2</sub>을 빛증감제 N3과 N719색소용액에 하루밤 방치하고 전지를 구성하여 빛전기화학특성을 검사하였다.

2가지 방법으로 제조한 나노TiO<sub>2</sub>막에서 V<sub>OC</sub>와 J<sub>SC</sub>를 측정한 결과는 표 1과 같다.

표 1에서 보는것처럼 높은 빛세기에서는 빛증감제 N3보다 빛증감제 N719의 J<sub>SC</sub>가 2.40mA/cm<sup>2</sup>로서 더 높았다. 그와 반대로 V<sub>OC</sub>는 상대적으로 낮았다. 그러나 P25를 리용하여 제조한 나노TiO<sub>2</sub>막에서는 빛증감제 N719의 V<sub>OC</sub>와 J<sub>SC</sub>가 빛증감제 N3보다 높았다.(표 2)

표 1. 티탄부톡시드를 리용한 나노TiO<sub>2</sub>막에서 빛증감제 N719의 빛전기화학특성

빛세기 /lx	N3		N719	
	V <sub>OC</sub> /V	J <sub>SC</sub> /(mA·cm <sup>-2</sup> )	V <sub>OC</sub> /V	J <sub>SC</sub> /(mA·cm <sup>-2</sup> )
6 000	0.539	0.350	0.534	0.210
18 000	0.589	0.800	0.590	0.430
36 000	0.630	1.250	0.620	1.300
60 000	0.663	1.500	0.660	1.800
65 000	0.685	1.800	0.670	2.400

대조로 빛증감제 N3을 리용

표 2. P25를 리용한 나노TiO<sub>2</sub>막에서 빛증감제 N719의 빛전기화학특성

빛세기 /lx	N3		N719	
	V <sub>OC</sub> /V	J <sub>SC</sub> /(mA·cm <sup>-2</sup> )	V <sub>OC</sub> /V	J <sub>SC</sub> /(mA·cm <sup>-2</sup> )
6 000	0.547	0.300	0.600	0.280
18 000	0.588	0.600	0.620	0.570
36 000	0.617	1.130	0.650	1.140
60 000	0.629	2.000	0.680	1.870
65 000	0.660	2.430	0.710	2.850

우와 같은 결과는 나노TiO<sub>2</sub>막을 어떻게 제조하는가에 따라 빛증감제의 특성이 달라진다는것을 보여준다. 그것은 빛증감제 N3과 N719의 분자크기가 다르므로 나노TiO<sub>2</sub>막을 어떻게 제조하는가에 따라 나노TiO<sub>2</sub>립자들과 결합하는 색소의 양이 달라지기때문이라고 생각한다.

다음 우리는 티탄부톡시드와 P25를 리용하여 제조한 나노TiO<sub>2</sub>막을 0.2mol/L TiCl<sub>4</sub>수용액속에 잠그고 70℃에서 1h동안 처리한 다음 다시 전극을 색소용액에 하루밤 방치하고 에타놀로 세척하였다. 이 전극으로 전지를 구성하고 빛증감제들의 특성을 고찰한 결과는 표 3, 4와 같다.

표 3. TiCl<sub>4</sub>수용액으로 후처리한 나노TiO<sub>2</sub>막에서 빛증감제 N719의 V<sub>OC</sub>와 J<sub>SC</sub> 특성

빛세기 /lx	N3		N719	
	V <sub>OC</sub> /V	J <sub>SC</sub> /(mA·cm <sup>-2</sup> )	V <sub>OC</sub> /V	J <sub>SC</sub> /(mA·cm <sup>-2</sup> )
6 000	0.558	0.800	0.540	0.400
18 000	0.565	1.700	0.560	1.700
36 000	0.605	2.400	0.600	2.200
60 000	0.630	3.200	0.620	3.400
65 000	0.660	3.700	0.652	4.500

티탄부톡시드를 리용하여 제조한 나노TiO<sub>2</sub>막

표 4. 나노TiO<sub>2</sub>막의 TiCl<sub>4</sub>수용액 후처리효과

빛세기 /lx	N3		N719	
	V <sub>OC</sub> /V	J <sub>SC</sub> /(mA·cm <sup>-2</sup> )	V <sub>OC</sub> /V	J <sub>SC</sub> /(mA·cm <sup>-2</sup> )
6 000	0.524	0.900	0.580	0.600
18 000	0.562	1.300	0.598	1.250
36 000	0.601	2.100	0.627	2.300
60 000	0.620	4.070	0.650	4.890
65 000	0.656	4.660	0.680	5.700

P25를 리용하여 제조한 나노TiO<sub>2</sub>막

표 3에서 보는것처럼 티탄부톡시드를 리용하여 제조한 나노TiO<sub>2</sub>막(TiCl<sub>4</sub>수용액으로 후처리하지 않음.)에서와 같이 높은 빛세기에서 빛증감제 N719의  $J_{SC}$ 는 증가하였지만  $V_{OC}$ 는 빛증감제 N3보다 감소하였다. 그러나 P25로 제조한 나노TiO<sub>2</sub>막에서는 빛증감제 N719의  $V_{OC}$ 와  $J_{SC}$ 가 다같이 증가하였다.(표 4) 이것은 나노TiO<sub>2</sub>막을 제조하는 출발물질에 따라서 막을 형성하는 립자들의 크기와 기공크기가 달라져 색소흡착량이 감소하기때문이라고 생각한다.

## 맺 는 말

- 1) 빛증감제 N719의 흡수극대는 398nm와 515~530nm이다.
- 2) 빛증감제 N719의  $J_{SC}$ 는 티탄부톡시드를 리용하여 제조한 나노TiO<sub>2</sub>막에서 증가하지만  $V_{OC}$ 는 감소한다. 빛증감제 N719의  $V_{OC}$ 와  $J_{SC}$ 는 P25로 제조한 막에서 다같이 증가한다.
- 3) TiCl<sub>4</sub>수용액으로 막을 후처리하는 경우 빛증감제 N719의 빛전기화학적특성이 향상된다.

## 참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 53, 11, 145, 주체96(2007).
- [2] 김일성종합대학학보(자연과학), 53, 12, 96, 주체96(2007).
- [3] M. K. Nazeeruddin et al.; J. Am. Chem. Soc., 115, 6382, 1993.
- [4] Kun-Mu Lee et al; J. Power Sources, 196, 2416, 2011.
- [5] 荒川榕則; 表面技術, 55, 12, 887, 2004.

주체103(2014)년 2월 5일 원고접수

## Photo-Electrical and Chemical Property of Photosensitizer N719 (Cis-Dithiocyanato Bis(2, 2'-Bipyridyl-4, 4'-Dicarboxylate) Ruthenium(II) Tetrabutylammonium)

Ryu Kwon Il

The absorption peak of photosensitizer N719 is 398nm and 515~530nm.

The  $J_{SC}$  of photosensitizer N719 increases on nano-TiO<sub>2</sub> film manufactured by titanbutoxide, but  $V_{OC}$  decreases. The  $V_{OC}$  and  $J_{SC}$  of photosensitizer N719 increase respectively on film manufactured by P25.

Treating TiO<sub>2</sub> film with aqueous solvent of TiCl<sub>4</sub>, photo-electrical and chemical property of photosensitizer N719 is improved.

Key words: photosensitizer, N719, nano-TiO<sub>2</sub> film, TiCl<sub>4</sub>