

저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우 에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건 을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.





이학석사 학위 논문

Trisbipyridyl Ruthenium Complex 유도체와 $IrO_x(OH)_y$ 촉매에 의한 물의 가시광

산화에 관한 연구



화학과

윤용태

이학석사 학위 논문

Trisbipyridyl Ruthenium Complex 유도체와 $IrO_x(OH)_y$ 촉매에 의한 물의 가시광

산화에 관한 연구

지도교수 강용철

이 논문을 석사학위 논문으로 제출함

2010년 8월

화학과

윤용태

윤용태의 이학석사 학위논문을 인준함

2010년 8월 25일



Table of Contents

List	of Figures	ii
List	of Schemes	V
List	of Tables	V
Abstract		1
Ι.	Introduction	3
Π .	Experiment	8
	1. Materials	8
	2. Synthesis of IrO ₂ Colloidal Solution	8
	3. Complex Preparation	9
	3. Complex Preparation 4. Analytical Instruments	18
	5. Experimental Setup for Photochemical Water Oxidation	18
	\mathbf{Z}	
Ш.	Results and Discussion	21
	1. Characterization of IrO ₂	21
	2. Characterization of Ruthenium Complex Derivatives	35
	3. Oxygen Evolution by Photolysis of Water	49
IV.	Conclusion	58
V.	References	61

List of Figures

Figure 1 Structure of synthesized ruthenium complex Derivatives	14
Figure 2 ¹ H NMR Spectrum of 2,2'-bipyridine- <i>N,N'</i> -dioxide	15
Figure 3 IR Spectrum of 2,2'-bipyridine- <i>N</i> , <i>N</i> '-dioxide	15
Figure 4 ¹ H NMR Spectrum of 4,4'-dinitro-2,2'-bipyridine- <i>N</i> , <i>N'</i> -dioxide	16
Figure 5 IR Spectrum of 4,4'-dinitro-2,2'-bipyridine-N,N'-dioxide	16
Figure 6 ¹ H NMR Spectrum of 4,4'-diamino-2,2'-bipyridine	17
Figure 7 IR Spectrum of 4,4'-diamino-2,2'-bipyridine	17
Figure 8 UV-Vis absorption spectra of IrO ₂ at (a) 60°C, (b) 90°C and (c) 200°C	24
Figure 9-1 TEM images of synthesized IrO ₂ (a) 60°C 1 mM 24 hours, (b) 90°C 1 mM 24 hours and (c) 200°C 1 mM 2 hours	25
Figure 9-2 TEM images of synthesized IrO ₂ (a) 60°C 1 mM 25 min, (b) 60°C 2 mM 24 hours and	
(c) 60°C 24 5 mM hours	26

Figure 10 Size distribution of synthesized IrO ₂ calculated from TEM	27
Figure 11 XRD patterns of synthesized IrO ₂ at (a) 60°C, (b) 90°C and (c) 200°C	30
Figure 12-1 XPS of Ir 4f peaks of isolated IrO_2 synthesized at (a) $60^{\circ}C$ - 25 min and (b) $60^{\circ}C$ – 24 hours	31
Figure 12-2 XPS of Ir 4f peaks of isolated IrO $_2$ synthesized at (c) 90 $^{\circ}$ C – 24 hours and (d) 200 $^{\circ}$ C – 2 hours	32
Figure 13 TGA and DSC of isolated IrO_2 synthesized at (a) $60^{\circ}C$ - 2 hours, (b) $90^{\circ}C$ - 2 hours and (c) $200^{\circ}C$ - 2 hours	34
Figure 14 Structure of Ruthenium Complex Derivatives	35
Figure 15 UV-Vis Absorption Spectrum of Ruthenium Complexes	37
Figure 16-1 pH dependence UV-Vis absorption spectrum of ruthenium	
Complexes (a) Ru-N1 and (b) Ru-N2	38
Figure 16-2 pH dependence UV-Vis absorption spectrum of ruthenium	
Complexes (c) Ru-P4 and (d) Ru-P5	39
Figure 16-3 pH dependence UV-Vis absorption spectrum of ruthenium Complexes (e) Ru-P6 and (f) Ru-P7	40

Figure 17 Energy Diagram of water splitting system	41
Figure 18 Cyclic voltammogram of ruthenium complexes	43
Figure 19-1 Cyclic voltammogram of ruthenium complexes	
at three different pH (a) Ru-N1 and (b) Ru-N2	44
Figure. 19-2 Cyclic voltammogram of ruthenium complexes	
at three different pH (c) Ru-P4 and (d) Ru-P5	45
Figure 19-3 Cyclic voltammogram of ruthenium complexes	
at three different pH (e) Ru-P6 and (f) Ru-P7	46
Fig. 20. Emission spectrum of complexes	48
Figure 21.1 Time source of O. evalution with control of	
Figure 21-1 Time course of O ₂ evolution with control of (a) synthetic temperature and (b) synthetic time	54
3	
Figure 21-2 Time course with control of synthetic method of IrO ₂	
(c) citrate stabilized IrO ₂ and IrO _x (OH) _y	55
Figure 21-3 Time course of O ₂ evolution with control of buffer	
(d) Na2SiF6/NaHCO3 and 0.5 M NaHCO3	
(e) phosphate, bicarbonate and carbobate	56
Figure 21-4 Time course of O ₂ evolution with variation of	
(f) Ruthenium complex derivatives and (g) concentration of S ₂ O ₈ ²⁻	57

List of Schemes

Scheme 1. IrO ₂ Catalyzed Water Oxidation Cycle	6
Scheme 2. Equipment for photocatalytic water oxidation	20

List of Tables

Table 1. Oxidation state of Ir synthesized at each different condition	33
Table. 2. Electrochemical and spectral properties of complexes	48
Tab.3 O ₂ evolution efficiency and turnover number(TON)	53

IrO_x(OH)_y-Catalyzed Water Oxidation by Visible Light Irradiation of Trisbilpyridyl Ruthenium Complex Derivatives

Yong Tae Yoon

Department of Chemistry, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

The photochemical water oxidation system, which is composed of a photosensitizer Ru(bpy)₃²⁺, an oxidation catalyst IrO₂ and a sacrificial electron acceptor, is one of well-studied half-cycle system for visible-light water splitting. Very stable IrO₂ colloidal solutions were prepared without any stabilizer or template by simple basic hydrolysis of IrCl₆²⁻ at three different temperatures of 60, 90, 200°C. The particle size of prepared IrO₂ slightly increased as the synthetic temperature increased from 1.3 to 2.3 nm. The catalytic activities of the prepared IrO₂ colloidal solutions were seriously different in the photochemical water oxidation system of

Ru(bpy)₃²⁺/IrO₂/S₂O₈²⁻ in NaHCO₃ buffer. The colloid prepared at 60°C gave the highest activity among them while the prepared at 200°C gave the lowest one. More interestingly, the intermediate species Ir(OH)₄ or Ir(OH)₆²⁻, that was not clearly identified, forming during the hydrolysis of IrCl₆²⁻ to IrO₂ gave even much better activity than any other prepared IrO₂ in the photochemical water oxidation. The characteristics of IrO_x(OH)_ys that denote all Ir species isolated from prepared colloidal solutions were studied by XRD, XPS and thermal analysis. When the iridium hydroxide prepared at 60°C was used, the turnover number of the photosensitizer for the oxygen evolution reached 400 at the optimized concentration of the buffer and the electron acceptor. The several derivatives of Ru(bpy)₃²⁺, of which the ligands have functional group such as phosphonic acid and amino group were also tested with the iridium hydroxide in this photochemical water oxidation system.

I. Introduction

인류가 살아가기 위해서는 기본적으로 산소를 비롯한 영양소와 그 외의 많은 것들이 충족되어야 한다. 이러한 요소들은 우리가 직접 접하는 형태와 종류는 다를지라도 화학에너지로 전환된 태양에너지로부터 공급되는 것이다. 우리가 공급받는 화학에너지 녹색식물이나 광합성 박테리아의 활동에 의한 산물로 태양빛과 물 그리고 대기중의 이산화탄소등을 이용해 생명체가 살아가는데 필요한 것들을 효율적으로 생산하고 있다.

많은 과학자들은 화석연료 사용량의 증가와 이로 인한 자원고갈 문제를 해결하기 위해 자연계를 모방한 인공광합성시스템을 구축하기 위해 많은 노력을 하고 있다. 1971년에 Fujishima와 Honda가 TiO2를 촉매로 자외선 여기에 의한 물의 분해시스템을 개발한 후 물의 광분해는 화학의 매력적인 한 분야로 자리잡았다. TiO2를 활용함에 있어서의 문제점은 밴드갭이 매우 넓다는 것인데 최근 들어 N^{2, 3}, C^{4, 5}, S⁶ 그리고 Cr⁷등을 첨가함으로 밴드갭을 줄여 가시광선영역의 빛을 활용하기 위한 연구가진행되고 있다. 또한 촉매활성을 높이기 위한 방안의 일환으로 나노튜 브형태의 TiO2또한 연구되고 있다.^{8,9}

태양빛은 물을 그 구성요소인 산소와 수소로 분해시킬 수 있는 충분한 에너지를 갖고 있다. 하지만 높은 활성화 에너지 때문에 어떤 경로를 통해 분해반응이 일어나는지에 따라 효율은 큰 차이를 보인다. 태양빛 외에도 열이나 전기를 이용한 물의 분해 또한 가능하지만 높은 초기설비비용 및 유지비용이 상용화에 걸림돌로 작용하고 있다. 10

잘 알고 있듯이 물은 자외선과 가시광선 영역의 빛을 거의 흡수하지 않는다. 따라서 물의 분해에 빛을 에너지원으로 사용하기 위해서는 빛 을 흡수할 수 있는 물질을 필요로 한다. 이러한 물질들은 빛 에너지에 의해 만들어진 전자/정공쌍을 통해 빛 에너지를 화학 혹은 전기에너지로 변환시켜주는 역할을 한다. 빛을 흡수하는 물질들의 대부분은 밴드 갭을 갖고 있으며 밴드갭보다 낮은 에너지는 흡수하지 못하고 더 큰 에너지를 흡수해야 그 역할을 할 수 있게 되는데 흡수한 에너지의 일부는 열이나 전자기파의 형태로 소실된다. 이런 요소들을 고려했을 때 single photon converter를 이용한 장치의 경우 770 nm보다 짧은 파장의 빛을 이용해서 최대 30%정도의 효율을 낼 수 있으며, 밴드갭이 다른 두 개의 photoconverter를 이용할 경우 최대 효율은 41%정도에 이를 수 있다. 11

$$H_2O \rightarrow 1/2O_2 + H_2$$
 $\Delta G = +237 \text{ kJ/mol}$ (1.3 eV/E, $\lambda_{min} = 1100 \text{ nm}$) (1)

물의 광분해반응(1)을 활성화하기 위해 많은 무기반도체들이 개발되었다. 현재 약 130여 종의 물질이 직접 물을 분해하거나 다른 산화/환원물질과 함께 사용되어 물을 산화/환원시키는 것으로 알려져 있다. 12

금속산화물이 물을 직접 산화시키는 경우 금속의 산화전위는 물보다 커야하고, 금속내부에 생긴 정공의 이동속도가 빨라야 한다. 금속 산화 물 이외에 다른 물질이 함께 쓰이는 경우는 염료를 이용한 것이 대표적 인데 염료가 빛을 받아 들뜬 후 산화되면 금속산화물은 물로부터 전자 를 받아 염료를 환원시키는 과정에서 물이 분해되어 산소가 발생하는 것이다. 사용되는 물질의 수용액/광화학반응조건에서의 안정성은 물의 산화반응이 원활하게 진행되기 위해 가장 필수적인 요소라 할 수 있을 것이다.

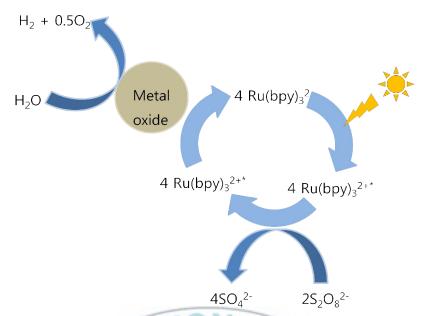
Grätzel등은¹³ PtO₂, IrO₂ 그리고 RuO₂등의 금속 산화물이 분산되거나

콜로이드형태로 있을 때 Ce⁴⁺, Ru(bpy)₃³⁺와 Fe(bpy)₃³⁺의 존재하에서 물의 산화반응을 촉진시킬 수 있다는 것을 발견했다. 물이 수소이온과 산소기체를 내어놓는 동시에 Ru(bpy)₃³⁺의 정공이 RuO₂로 이동한다는 것을 밝혀냈다. RuO₂가 효과적인 촉매로 작용하기는 하지만 광화학조건에서 강력한 산화제가 있을 경우 (2)의 과정을 거치면서 기체상의 RuO₄가 되면서 지속적인 작용을 하지 못한다는 단점을 갖고 있다. 14

$$4Ce^{4+} + H_2O \implies 4Ce^{3+} + 4H^+ + O_2 \Delta G^\circ = -84 \text{ kJ/mol}$$

 $4Ce^{4+} + RuO_2 \cdot 2H_2O \implies 4Ce^{3+} + 4H^+ + RuO_{4(q)} \Delta G^\circ = -84 \text{ kJ/mol}$ (2)

Grätzel의 발견 이후 A. Harriman등은¹⁵ RuO₂ 를 포함한 다양한 금속 산화물을 scheme 1을 이용하여 물을 산화시키는 촉매로서의 가능성들 을 실험했고 IrO₂가 촉매로써의 성능뿐 아니라 RuO₂보다 더 안정적으 로 작용한다는 것을 밝혀냈다. 또한 콜로이드형태의 IrO₂·xH₂O가 분말 형태의 IrO₂보다 더 잇점이 있으며 IrO₂·xH₂O에 대한 연구를 통해 광화 학조건에서의 물의 산화과정에 관여하는 메커니즘에 대한 의문점을 풀 수 있을 것 이라고 언급하고 있다.



Scheme 1. IrO2 catalyzed water oxidation cycle

Harriman의 연구 이후에 Mallouk등은 16 citrate를 stabilizer로 사용하여 오랜기간 동안 안정한 상태를 유지하는 IrO_2 콜로이드용액을 합성하여 촉매로 사용했고 다양한 완충용액 적용하여 실험했는데 그 중 $Na_2SiF_6/NaHCO_3$ 용액을 사용했을 때 최고의 효율을 보이고 있다.

감광제인 Ru(bpy)₃²+,빛을 흡수해 들뜨게 되고 (3)의 과정을 거쳐 산화된다.

$$2 Ru(bpy)_{3}^{2^{+*}} + S_{2}O_{8}^{2^{-}} \rightarrow 2Ru(bpy)_{3}^{3^{+}} + SO_{4}^{2^{-}} + SO_{4}^{-^{-}}$$

$$2 Ru(bpy)_{3}^{2^{+}} + SO_{4}^{-^{-}} \rightarrow 2 Ru(bpy)_{3}^{3^{+}} + SO_{4}^{2^{-}}$$
(3)

촉매가 존재하지 않을 경우 persulfate이온의 분해와 함께 감광제는 산화되기만 하고 산소는 발생하지 않는다. 하지만 촉매가 존재할 경우 촉매를 통해 물의 전자가 감광제로 이동하면서 감광제는 환원되고 물은 산화되면서 산소를 발생시킨다. 감광제를 사용하는 광화학반응에서 문제가 되는 것 중 하나가 전자의 재결합 문제인데 이 문제는 scheme 1에서 보는 것처럼 비가역적인 persulfate이온의 분해를 통해 원천적으로 차단된다. 17 Persulfate이온의 비가역적인 분해는 전자의 재결합을 막아주기도 하지만 동시에 지속적인 물의 광분해과정을 제한하는 요소로 작용하기도 한다. Hara등은 16 광분해시스템의 최적화를 통해 감광제에 대한 turnover number 300이 넘는 결과를 내기도 했다. Mallouk등은 IrO2콜로이드 용액을 촉매로 하여 Ru(bpy)3²⁺, persulfate ion과 함께 실험을 했는데, IrO2의 합성과정에서 citrate를 stabilizer로 사용하여 합성했고 여러차례에 걸쳐 pH조절 후 O2를 불어넣어주는 방법을 통해 최종적으로 IrO2콜로이드 용액을 합성했다.

이번 연구에서는 기존에 발표된 논문에서 IrO_2 를 합성한 것과 달리 stabilizer를 사용하지 않는 간단한 방법으로 통해 합성했으며, 또한 합성조건을 다양하게 하여 조건의 변화가 촉매의 활성에 어떤 영향을 끼치는지 알아보았다. 그리고 감광제로 쓰이는 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 의 bipyridine에 $-NH_2$ 를 치환시켜 작용기에 의해 물의 광분해가 어떤 영향을 받는지도 알아보았다.

Ⅱ. 실험

1. 시약 및 재료

실험에 사용한 물은 NANOpure Barnsted사의 water purification system을 이용하여 저항값이 18 MΩ인 것을 사용했다. K₂IrCl₆와 Ru(bpy)₃Cl₂는 Alfa Aesar와 Sigma Aldrich로부터 구입한 것을 사용했다. 0.1 M HCl용액을 만들기 위해 Junsei의 35% HCl을 사용했다. 2,2'-bipyridine과 RuCl₃ hydrate는 Sigma Aldrich에서 판매하는 것을 구입했다. 황산과 발연질산은 Matsuneon Chemistry로 부터, H₂O₂는 Junsei, 아세트산은 Yayuri Pure Chemicals로부터 구입했다.실험에 사용한 모든 시약은 별도의 정제과정을 거치치 않고 구입한 상태 그대로 사용했으며 합성과정 중 반응기 내부의 공기를 제거하기 위해 99.999%의 Ar가스를 반응시간 동안 흘려 보냈다.

Phosphonic acid-derivatized ruthenium complex들은 Pennsylvania State University 의 Prof. Mallouk의 실험실에서 합성한 것을 받아서 사용했다.

2. IrO₂ 콜로이드 용액의 합성

2.1. IrO_x(OH)_y 콜로이드 용액

0.1 M KOH용액 1 mL와 deionized water 8 mL를 20 mL 바이얼병에 마그네틱바와 함께 넣는다. 10 mM K₂IrCl₆ 용액 1 mL를 준비된 용액에 천천히 떨어뜨리면서 교반 후 마개를 덮고 60°C sand bath에서 계속 교반한다. 용액의 색은 옅은 노란색에서 무색으로 바뀌게 될 때까지 반응시키는데 25분 정도의 시간이 소요된다.

2.2. IrO₂ 콜로이드 용액

합성을 위해 용액을 준비하는 과정은 2.1 의 과정과 동일하다. 차이점이있다면 반응시간과 HCl용액의 첨가 유무이다. 같은 방법으로 준비된 용액을 12시간 동안 반응시킨다. 12시간 후 0.1 M HCl용액을 이용하여 용액의 pH가 9가 되도록 하고 다시 12시간 더 반응시켜 전체반응시간이 24시간이 되도록 한다. 합성온도에 따른 촉매의 활성을알아보기 위해 90°C와 200°C에서도 반응을 진행시켰으며 200°C의경우 일반적인 방법으로 반응을 진행시킬 수 없기 때문에 100 mL부피의 teflon lined bomb reactor를 이용하여 200°C로 가열된 전기로에서 2시간 동안 반응시켰고 추가로 산을 가하지는 않았다.

2.3 콜로이드 용액으로부터의 입자 분리

X-ray Diffraction Pattern(XRD), X-ray Photoelectron Scopy(XPS) 그리고 열분석을 위해 합성한 콜로이드 용액은 염산을 가하여 pH 2가 되도록 하였다. 침전이 생긴 것을 확인한 뒤 원심분리를 통해 침전을 분리 하고 deionized water로 3회, 아세톤으로 2회 세척 및 원심분리를 통해 잔류 이온성분이 없도록 하였다. 그 후 진공오븐에서 가열하지 않고 건조하여 분석을 진행하였으며 열분석의 경우 각 시료의 무게차이를 최소화하여 측정하였다.

3. Ruthenium Complex유도체의 합성

3. 1. Synthesis of Substituted 2,2' bipyridine Ligand

3. 1. 1. 2,2-bipyridyl N,N'-dioxide(bpy-O₂)¹⁸

2, 2'-bipyridine(5.020 g, 3.202 X 10⁻² mol), 아세트산(37.5 mL)과 30 % $H_2O_2(6.6 \text{ mL}, 6.428 \text{ X} 10^{-2} \text{ mol})$ 를 혼합 후 80°C 에서 3시간 동안 교반한다. 3시간 후 30 % H_2O_2 3.96 mL를 추가로 넣고 33시간 더 반응시킨다. 반응이 끝나면 용액을 상온으로 냉각시키고 아세톤을 넣어 생성물을 침전시킨다. 감압여과를 통해 걸러진 침전물은 아세톤으로 3차례 세척 후공기중에 건조시킨다. 건조된 생성물은 소량의 뜨거운 물에 녹이고 과량의 아세톤을 넣어 재결정화하고 여과 후 아세톤으로 다시 세척한다. 세척이 완료되면 진공오븐에서 하루 동안 건조시킨다.

Yield: 4.889 g of fine white needle(2.598 X 10⁻² mol, 80.4%)

 1 H NMR(δ (ppm), D_{2} O):

 $7.6872 \sim 7.7119(4,5H)$, $7.7659 \sim 7.8081(3H)$, $8.4015 \sim 8.4180(6H)$

IR(KBr): 1256 cm⁻¹(N-O)

3.1.2. 4,4;-dinitro-2,2-bypyridyl-N,N'-dioxide¹⁹

Bpy-O₂(4.0 g, 2.126 X 10⁻² mol)를 진한 황산 20 mL에 녹인 후 상온으로 냉각시키고 발연질산 9.6 mL(2.126 X 10⁻² mol)를 더한다. 100 °C에서 교반하면서 reflux하고 7시간 후 발연질산 4.8 mL를 추가로 넣고 13시

간 더 반응시킨다. 반응이 끝나면 용액을 상온으로 냉각하고 얼음 위에 부은 후 침전이 생기도록 기다린다. 감압여과 후 Na₂CO₃ 포화용액으로 생성물을 중화시킨 후 deionized water로 3번 세척하고 diethyl ether로 세척한다. 세척이 끝나면 진공오븐에서 하루 동안 건조시킨다. NMR확인결과 약간의 불순물이 있었지만, 다음 합성과정 진행 후 NMR확인결과 원하는 생성물만 생겼다.

Yield: 2.118g of yellow powder (7.62 mmol, 35.8%)

1 H NMR(δ (ppm), DMSO) :

 $8.3640 \sim 8.3950(5H)$, 8.5897 and 8.6079(6H), 8.6914 and 8.6999(3H) IR(KBr): $1290 \text{ cm}^{-1}(N-O)$, $1256 \text{ cm}^{-1}(N-O)$, $1344 \text{ and } 1520 \text{ cm}^{-1}(NO_2)$

Caution. 반응시간이 24시간을 넘기거나 100°C를 초과하는 온도에서 반응이 진행될 경우 반응이 더 진행되어 4,4',6-nitro-2,2'-bipyridine이생성될 수 있다.²⁰

3.1.3. 4, 4'-diamino-2, 2'-bipyridine(dabp)¹⁹

4,4-dinitro 2,2'-bypyridyl *N,N*-dioxide(1.942 g, 6.98 X 10⁻³ mol)과 10% Pd/C(1.77 g)을 에탄올에 녹인 후 Ar대기에서 reflux한다. Hydrazine monohydrate(5.4 mL, 6.98 X 10⁻² mol)를 포함한 에탄올 30 mL를 한시간에 걸쳐 떨어뜨리고 16시간 동안 reflux한다. 반응이 끝나면 뜨거운 상

태에서 바로 여과하고 준비된 뜨거운 에탄올로 세척한다. Rotary evaporator를 이용해 용매를 제거하고 생긴 노란색의 침전물을 물에 넣고 냉장고에서 하루동안 방치한다. 감압여과 후 생긴 흰색의 생성물을 찬 deionized water로 세척하고 40 °C의 진공오븐에서 하루 동안 건조시킨다.

Yield: 0.893g of white powder (4.8 mmol, 68.7%)

 1 H NMR(δ (ppm), DMSO) :

 $6.0479(7H(on\ amine)),\ 6.4308\sim 6.4505(5H),\ 7.5224\ and\ 7.5276(3H),\ 8.0131\ and\ 8.0268(6H)$

IR(KBr): 1290 cm⁻¹(N-O), 1256 cm⁻¹(N-O), 1344 and 1520 cm⁻¹(NO₂)

3. 2. Ruthenium Complex유도체의 합성

3. 2. 1. Ru(dabp)₃Cl₂(Ru-N1)²¹

Dabp(0.400 g, 2.149 mmol)과 RuCl₃ hydrate(0.1486 g, 0.716 mmol)을 ethylene glycol 20 mL에 녹인다. 210°C, Ar대기하에서 2일 동안 reflux한다. 반응이 끝나면 상온으로 냉각 후 아세톤 5 mL, diethyl ether 20 mL의비율로 혼합한 용매를 이용해 ethylene glycon을 추출한다. Ethylene glycol은 ether상에 분배되고 생성물은 ether에 녹지 않기 때문에 제거할수 있다. 이 과정을 충분히(10회 이상) 반복 후 용매를 제거하고 diethyl ether를 넣어 생성물을 침전시킨다. 감압여과 후 공기중에서 건조시키고 에탄올에 녹인 후 diethyl ether를 넣어 재결정화한다. 다시 감압여과 및 세척과정을 거치고 진공오븐에서 하루 동안 건조시킨다.

Yield : 0.8931 g의 붉은색 분말(4.80 X 10⁻³ mol, 68.7 %)

3. 2. 2. Ru(bpy)₂(dabp)Cl₂(Ru-N2)

3.2.2.1. Ru(bpy)₂Cl₂²²

RuCl₃ hydrate(0.290 g, 1.399 mmol), 2,2'-bipyridine(0.4365 g , 2.795 mmol)와 LiCl(0.356 g, 8.4 mmol)을 DMF 10 mL에 녹인다. 165°C Ar 대기에서 8시간 동안 reflix한다. 반응이 끝나면 상은으로 냉각 후 아세톤을 넣고 하루 동안 냉장고에 보관한다. 감압여과 후 TLC로 확인했을때 소량의 Ru(bpy)₃Cl₂에 의한 형광이 나와서 생성물을 물에 녹인 후다시 여과하였다. 이 반응에서 원하는 생성물인 Ru(bpy)₂Cl₂는 물에 녹지 않으므로 쉽게 분리할 수 있었고 TLC를 통해 두 물질이 분리가 되었음을 확인했다. 생성물은 진공오븐에서 하루동안 건조시킨다.

Yield: 0.1299 g의 보라색 분말(0.278 mmol, 20%)

$3.2.2.2. Ru(bpy)_2(dabp)Cl_2$

0.0622 g의 Ru(bpy)₂Cl₂와 0.0261 g의 4,4'-diamono-2,2'-bipyridine(dabp) 을 DMF 5 mL에 녹이고 Ar대기하에서 16시간 동안 reflux한다. 반응이 끝난 후 상온으로 냉각하고 rotary evaporator를 이용해 용매를 제거한다. 소량의 물을 넣어 녹인 후 하루 동안 냉장고에 보관한다. 아세톤을 넣어 생성물을 침전시키고 감압여과 및 세척 후 진공오븐에서 하루 동안 건조시킨다.

Yield: 0.084 g의 붉은색 분말(0.125 mmol, 93.98%)

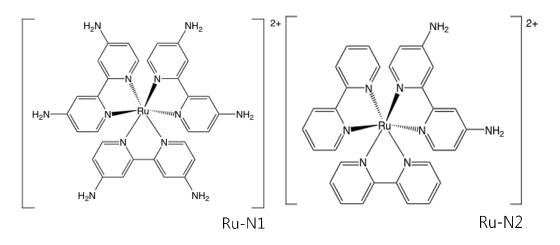


Fig. 1. Structure of Synthesized Ruthenium Complex Derivatives



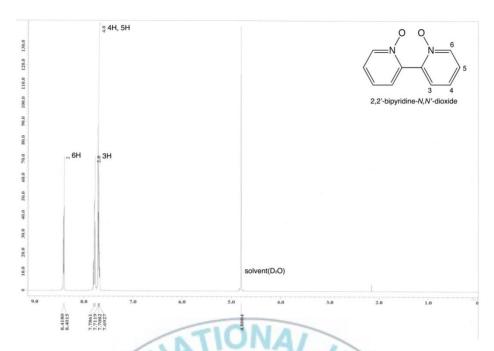


Fig. 2. ¹H NMR Spectrum of 2,2'-bipyridine-*N*,*N*'-dioxide

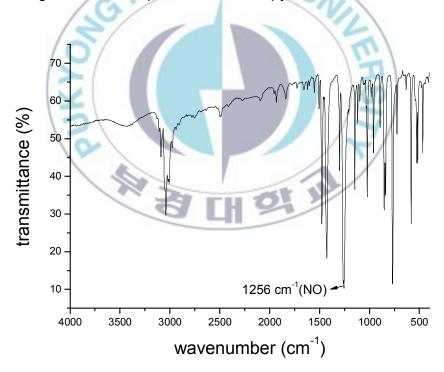


Fig. 3. IR Spectrum of 2,2'-bipyridine-*N*,*N*'-dioxide

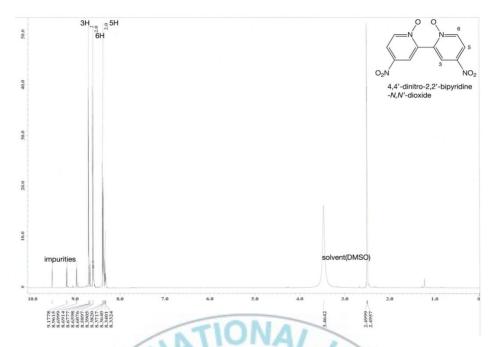


Fig. 4. ¹H NMR Spectrum of 4,4'-dinitro-2,2'-bipyridine-*N*,*N*'-dioxide

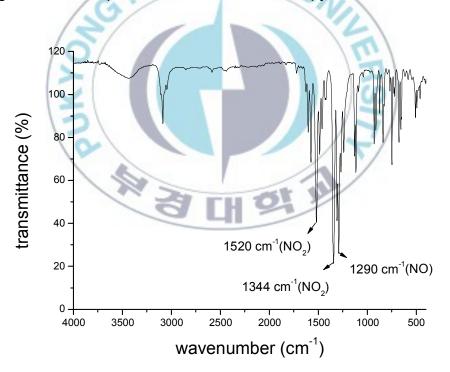


Fig. 5. IR Spectrum of 4,4'-dinitro-2,2'-bipyridine-N,N'-dioxide

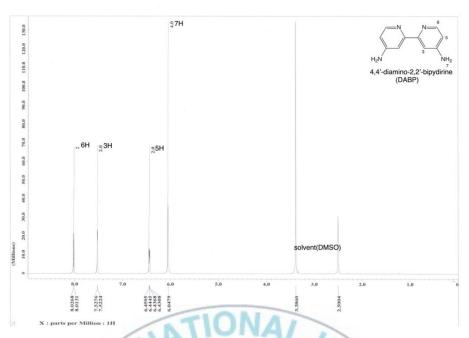


Fig. 6. ¹H NMR Spectrum of 4,4'-diamino-2,2'-bipyridine

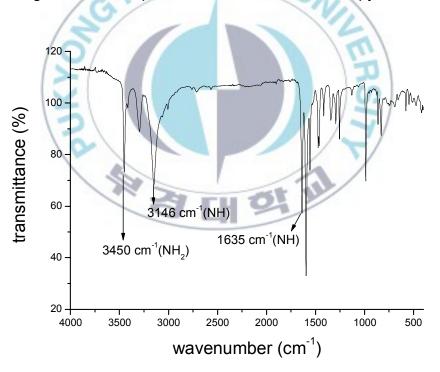


Fig. 7. IR Spectrum of 4,4'-diamino-2,2'-bipyridine

4. Analytical Instruments

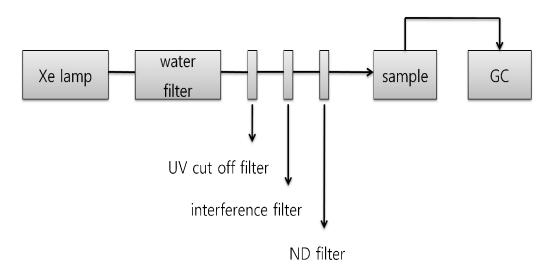
흡광도는 Varian사의 Cary 1C를 이용하여 200에서 800 nm사이의 영 역을 측정했다. TEM이미지는 JEOL사의 JEM-2010을 이용하여 200 kV 가속전압으로 관찰했으며 Philips사의 X'Pert-MPD모델을 이용해 X선 회 절패턴을 얻었다. (CuKα, λ = 1.543Å, scan rate = 2°/min, 범위: 5-80°) Ir THERMO VG 위해 산화상태를 알아보기 SCIENIFIC사의 MultiLab2000을 이용해 XPS결과를 얻었고(압력 : 2.0X10⁻⁹ torr이하, source 가속전압 : 15.0 kV, currentent : 16.2 mA, Concentric Hemispherical Analyzer를 이용해 Constant Analyzer Energy모드에서 survey는 0.5 eV간격으로, C, O, Ir은 0.05 eV간격으로 측정했다.) 열분석 을 위해 PERKIN ELMER사의 Pris 1(DSC)과 TGA 7(TGA)을 이용했다. Ruthenium 착물 유도체의 합성과정에서는 각 합성단계가 정상적으로 진행되었는지 알아보기 위해 JEOL사의 JNM ECP-400을 이용해 proton NMR을 측정했고 PERKIN ELMER사의 spectrum 2000을 이용해 FT-IR 스펙트럼을 얻었다. 착물의 형광을 측정하기 위해 99.999%의 Ar가스를 어 20분간 불어넣어 용액중의 산소를 제거한 후 Jasco사의 FP 6300을 이용하여 측정했는데 각 착물의 흡수스펙트럼으로부터 구한 최대 흡수 파장을 이용해 들뜨게 한 후 520-800 nm영역을 측정했다. 합성한 유도 체의 cyclic voltammetry 특성을 알아보기 위해 EG&G사의 Par 263A potentiostat으로 three electrode cell을 구성해 측정했다. 기준전극으로는 SCE를 사용했으며 Pt wire를 상대전국으로, 저항이 20Ω미만인 1 X 1 cm²의 ITO glass를 작업전극으로 하여 0.1 M KCI용액에서 측정했다.

5. Experimental Setup for photochemical water oxidation

개략적인 구성은 Scheme. 2에 도식화 했다. 광분해를 위한 광원으로 ILC사의 300W Xe lamp를 지속광원으로 사용했으며 HP의 34401A multimeter와 Molectron power meter를 이용해 빛의 세기를 측정하여 항

상 일정한 세기를 유지하도록 했다. Optical filter로는 water glass filter로 물을 순환시켜 IR영역의 빛을 제거하고 UV cut off filter와 interference filer를 사용해 반응용기에 도달하는 빛의 파장은 450±20 nm가 되도록 했다. 빛의 세기를 조절하기 위해 63.1 (ND 20), 39.81 (ND 40), 25.12 (ND 60), 12.85 (ND 80) %의 투과도를 가진 4개의 ND filter를 Melle Griot 사에서 구입해 사용했다. 광반응을 통해 발생한 산소는 Haminton 250 µL locking syringe를 통해 추출하여 Shimadzu GC 14-A모델을 이용해 측정했다.(TCD detector, Ar carrier gas and molecular sieve 5A columns). 발생한 산소를 정량하기 위해 99.99 %의 산소를 사용했다. GC로부터의 자료수집은 영린기기의 ADM을 통해 컴퓨터로 전송받은 후 autochro-2000프로그램으로 면적을 계산했다.

용액은 20 mL vial에 10 mL부피가 되도록 준비했는데 그 중 완충용액이 전체 부피의 약 7.8 mL, IrO_2 콜로이드 용액 1 mL, $S_2O_8^{2-}$ 0.4 mL, SO_4^{2-} 0.4 mL그리고 complex 0.4 mL(흡광도 측정을 통해 계산한 농도에 따라 약간의 차이 생김)로 구성되었다. 최종 농도는 IrO_2 0.1 mM, SO_4^{2-} 0.05 M, complex 0.1 mM이고 $S_2O_8^{2-}$ 의 경우 0.01 ~ 0.05 M이 되도록 하였다. Vial은 용액을 준비하는 과정에서부터 알루미늄호일로 감싸서 빛이 최대한 닿지 않도록 하였으며 99.999%의 Ar가스를 40 ~ 60분간 불어넣어 용액 중 공기가 제거된 후 광반응을 진행했다.



Scheme 2. Equipment for Photocatalytic Water Oxidation



III. Results and Discussion

1. Characterization of IrO₂

 IrO_2 는 $IrCI_6^2$ -이온을 전구체로 하여 citrate ion^{23} , 24 이나 $nafion^{25}$ 을 stabilizer로 사용하여 합성하는 방법이 알려져 있으며 다른 방법으로는 $IrCI_6^3$ -용액에 공기를 불어넣은 후 γ 선을 이용한 radiolysis또한 IrO_2 를 합성할 수 있는 것으로 알려져 있다. $^{23, 26}$ Stabilizer를 이용한 합성의 경우 합성된 입자들이 엉겨 10-30 nm사이의 직경을 갖게 되지만 이번 연구에서는 radiolysis 생고 직경 radiolysis r

Fig. 8는 합성온도에 따라 콜로이드용액의 흡광도가 변하는 것을 보여주는 것이다. Fig. 8(a)는 60°C에서 합성하는 동안의 흡수스펙트럼으로 반응 초기에는 자외선영역(약 313 nm)에서 흡수가 일어나고 가시광선영역에서는 거의 흡수를 하지 않는다. 12시간 동안 반응 후에는 가시광선영역에서는 검과 흡수를 보수 있고 산을 가하여 pH조절 후 시간이 지남에따라 자외선영역에서의 흡수는 감소하고 가시광선영역에서 흡광도가 증가하는데 합성온도가 증가함에 따라 이러한 경향은 더 빠른 속도로 나타나게 된다. Fig. 8(b)와 (c)에서 보이는 것처럼 가시광선 영역의 흡수는 합성온도가 증가하면서 산을 가하지 않더라도 생기는 것을 관찰할 수있는데 이것을 통해 합성온도가 반응속도에 영향을 준다는 것을 알 수있다. 또한 가시광선영역에서의 최대흡수 파장도 온도에 영향을 받는데 60°C에서 합성한 경우 약 580 nm, 90°C에서 합성한 경우 620 nm 그리고 200°C에서 합성한 경우 흡수하는 영역이 더 긴 파장 쪽으로 이동해서 670 nm 부근에서 최대흡수를 보인다. TEM을 통해 입자의 크기를 확

인했을 때 합성온도가 높을수록 입자의 크기가 커지는 경향성을 관찰할수 있었는데(Fig. 9(a), (b)와 (c)) 최대흡수 파장이 장파장으로 이동하는 것은 합성온도가 증가하면서 입자의 크기 증가에 의한 것으로 판단된다.

가시광선영역에서의 흡수는 Ir(+4)에 의한 것으로 알려져 있으며 radiolysis를 통한 IrO₂의 합성에서도 같은 결과를 보이고 있다.²⁶ 염기성조건에서 반응 초기에 자외선영역에서 강한 흡수를 하다가 시간이 지남에 따라 가시광선영역의 흡수가 일어나는 것으로 볼 때 식(4)의 과정에나타낸 것처럼 IrO₂가 합성되는 과정은 IrCle²·로부터 반응 초기 생성물을 거친 후 최종적으로 IrO₂가 생성되는 것으로 볼 수 있는데 1960년대에 Loon등이²⁷ 이 초기 생성물에 대해 Ir(OH)e²라 언급하고 있지만 polarography를 통한 분석만을 했을 뿐 구조에 대한 실질적인 정보가없어 정확히 단정하기는 어렵다고 할 수 있을 것이다. 하지만 TEM을통해 확인했을 때 aggregation되지 않고 잘 분산된 것을 통해 볼 때 이 온형태라기 보다는 분자의 형태(IRO_x(OH)_y)라 보는 것이 더 타당성이 있을 것으로 판단된다.

$$IrCl_6^{2-} \xrightarrow{OH^-} Ir(OH)_6^{2-} \xrightarrow{H^+} Ir(OH)_4 \xrightarrow{H^+} IrO_2 \cdot 2H_2O$$
 (4)

촉매가 촉매로서의 역할을 얼마나 더 잘 수행할 수 있을지 결정짓는 요소들 중 하나는 바로 표면적이다. 같은 양의 촉매가 있다면 표면적의 차이는 바로 입자의 크기에서 결정이 나게 된다. 합성조건을 달리했을 때 입자의 크기가 어떻게 영향을 받는지 알아보기 위해 $IrCl_6^2$ 의 농도와 합성온도, 합성시간을 조절하여 합성한 후 TEM을 이용하여 입자의 크기를 확인하였다.

측정된 각각의 결과로부터 100개의 입자를 무작위로 선정하여 scale bar와 비교하여 입자의 크기를 측정 후 결과를 Fig. 10에 정리하였고 입

자의 평균 사이즈도 계산하여 표시했다. 합성 할 때의 온도, 농도가 입자의 크기에 영향을 미쳤는데 온도가 높을수록 입자의 크기는 증가했다. 농도를 달리한 결과에서는 진한 농도에서 입자의 크기가 증가한 것을 볼 수 있는데 서로 다른 두 진한 농도 조건(2, 5 mM)에서의 크기차이는 거의 나지 않았다. 합성시간 역시 입자의 크기에 영향을 거의 주지 않았다. 하지만 60°C에서 10일간 반응시키면서 흡광도를 측정했을 때 최대흡수영역이 장과장쪽으로 이동하는 것으로 볼 때 오랜시간 반응시키면 이 역시 입자의 크기에 영향을 미칠 것으로 예상된다.



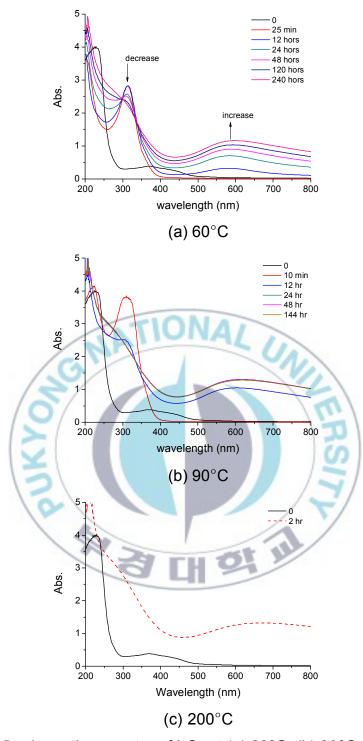
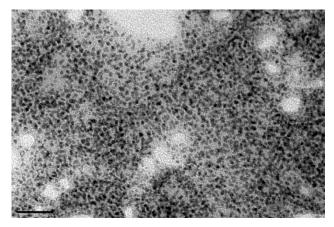
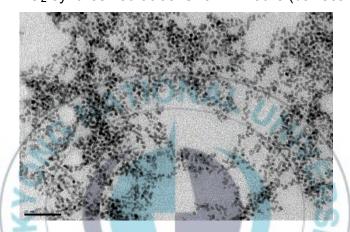


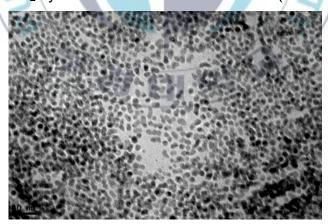
Fig. 8. UV-Vis absorption spectra of IrO $_2$ at (a) 60° C, (b) 90° C, (c) 200° C



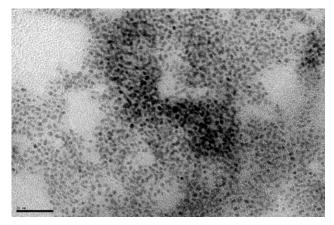
(a) 1 mM IrO_2 synthesized at 60°C for 24 hours (bar scale = 20 nm)



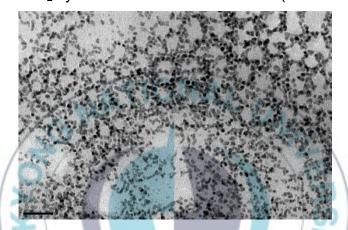
(b) 1 mM IrO₂ synthesized at 90°C for 24 hours (bar scale = 20 nm)



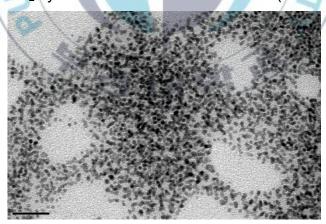
(c) 1 mM IrO_2 synthesized at 200°C for 2 hours (bar scale = 10 nm) Fig. 9-1. TEM images of synthesized IrO_2



(d) 1 mM IrO_2 synthesized at 60°C for 25 min (bar scale = 20 nm)



(e) 2 mM IrO₂ synthesized at 60°C for 24 hours (bar scale = 20 nm)



(f) 5 mM IrO_2 synthesized at 60°C for 24 hour (bar scale = 20 nm) Fig. 9-2. TEM images of synthesized IrO_2

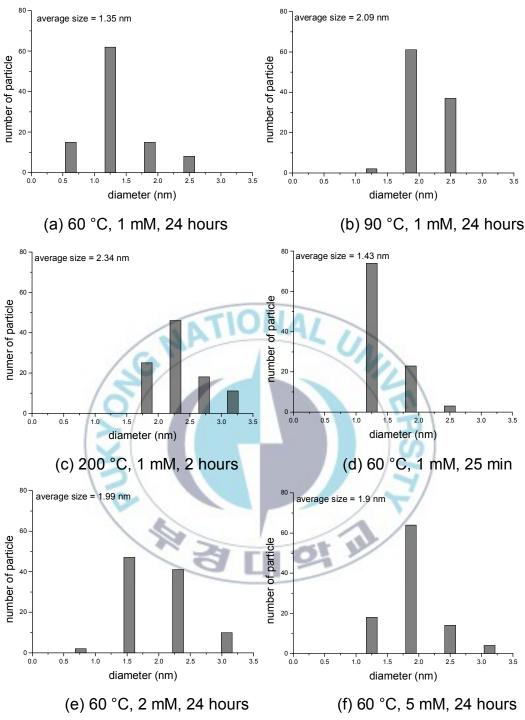


Fig. 10.Size distribution of synthesized IrO_2 calculated from TEM

XRD와 XPS를 통해 IrO2입자의 결정성 및 Ir의 산화상태를 확인했다. 콜로이드 용액으로부터 분리된 상태에서 측정해야 하기 때문에 실제 용액상태에서의 특성이라 말할 수는 없지만 이러한 분석을 통해 합성조건의 변화가 결정성이나 산화상태에 어떤 영향을 끼치는지 간접적으로나마 알 수 있게 되고 이러한 요소들이 촉매로서의 역할에 어떤 영향을 주는지에 대한 도움을 줄 수 있을 것이다.

Fig. 11은 XRD pattern을 보여준다. 각각의 그래프에서 아래쪽의 결과는 소결전에 측정한 것이며 위쪽의 결과는 400°C에서 4시간 동안 소결후 측정한 것이다. 분석결과 소결 전에는 합성온도에 관계없이 거의 비정질에 가까운 결과를 나타내고 있는데 약 34°에서 생긴 (101)면에 의한 peak을 통해 입자의 크기를 계산했을 때 각각 1.10, 1.18 그리고 1.41 nm로 계산되었다. TEM을 통해 측정한 크기와는 차이가 있지만 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 결정성의 증가에 따른 입자의 크기 변화를 볼 수 있었다. 소결후 측정한 XRD는 더 큰 차이를 보이고 있다. 결정성이 증가하면서 동시에 더 다양한 결정면이 나타나고 있는데 (101)면보다 결정성이 낮은 것으로 볼 때 소결 전 측정이 되지 않을 만큼 작은 크기의 결정면들이 소결 과정에서 성장하여 차이를 보이는 것으로 생각된다. 200°C에서 합성후 소결한 시료의 경우 Ir(0)에 의한 결정면을 확인할 수 있는데 이러한 요소들 역시 촉매로서의 역할에 영향을 줄 것으로 예상된다.

Fig. 12는 합성조건에 따른 IrO₂의 Ir 4f의 XPS peak들을 보여준다. 각 각의peak들은 모두 metallic Ir, Ir(+3), Ir(+4), IR(+5)로 deconvolution했고 fitting결과를 Tab. 1에 정리하였다. 시료들은 colloid용액을 만든 후 산성조건에서 침전시켜 분리한 것이라 용액상태와는 차이가 있겠지만 흥미로운 것은 우선 60°C에서 25분간 합성한 것과 나머지 시료가 크게 차

이가 있다는 것이고 모든 시료에서 metallic Ir성분의 비중이 크다는 것이다. 또한 Ir(+3)의 양이 많은 차이를 보이는데 산을 가하거나 높은 온도에서 합성한 경우 Ir(+3)의 양이 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다.이 두 차이점이 촉매로서의 역할에 결정적인 영향을 끼칠 것으로 예상할 수 있을 것이다.

Citrate이온을 stabilizer로 하여 합성한 IrO_2 의 경우 Ir(+3) 및 Ir(+4)의 비율이 1:1인 것으로 알려져 있는데 23 이 합성방법은 합성과정 중 산소를 불어넣어주는 과정이 있지만 이번 연구에서는 그런 과정이 없었기때문에 산화상태가 차이를 보일 것이다.

Nahor²⁶, Morris²⁸등의 연구에 따르면 물을 산화시키기 위해 Ir은 다양한 산화상태의 변화를 겪게 된다. 첫 단계는 Ir(+3)상태에서 Ir(+3)-Ir(+4)의 혼합된 산화상태로 되는 것이며 두 번째 단계는 불안정한 Ir(+5)가생성되는 것이다. 산소의 발생은 두 번째 산화가 일어나는 과정에서 일어난다. 따라서 전체 Ir의 양 중 Ir(+3)및 Ir(+4)의 비율이 높을수록 촉매로서의 역할을 잘 할 것이다.

Fig. 13은 동일 시료에 대한 열분석 결과로 IrO₂의 무게변화는 상당히 넓은 온도범위에서 이루어짐을 알 수 있다. 200°C에서 합성한 IrO₂의 경우 급격하게 무게가 감소하는 지점이 있는데 다른 조건에서 합성한 IrO₂보다 더 많이 수화되었다는 것을 의미하며 특정위치에 결합되어있던 물분자가 순간적으로 빠져나간다는 것을 의미하는 것이다.

Harriman등의 15 연구에 의하면 촉매의 수화된 정도가 활성에 영향을 준다고 알려져 있는데, IrO_2 를 포함한 여러 금속산화물들이 수화된 물분자의 제거 후 활성이 증가하는 것으로 볼 때 200° C에서 합성한 IrO_2 의 활성이 다른 조건보다 낮을 것으로 예상된다.

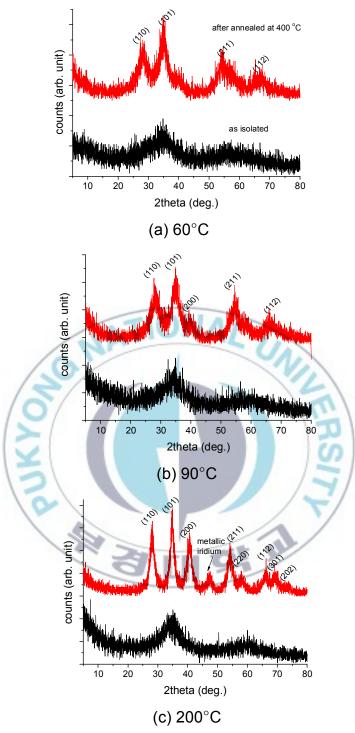


Fig. 11. XRD patterns of synthesized IrO $_2$ at (a) 60°C, (b)90 °C, (c)200 °C

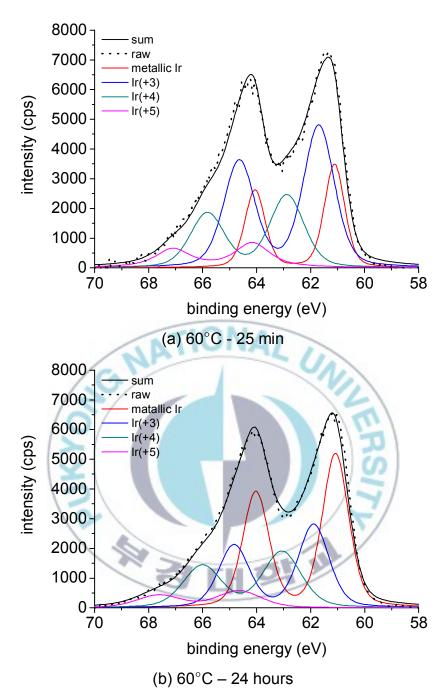


Fig. 12-1. XPS of Ir 4f peaks of isolated IrO_2 synthesized at (a) $60^{\circ}C$ - 25 min, (b) $60^{\circ}C$ - 24 hours

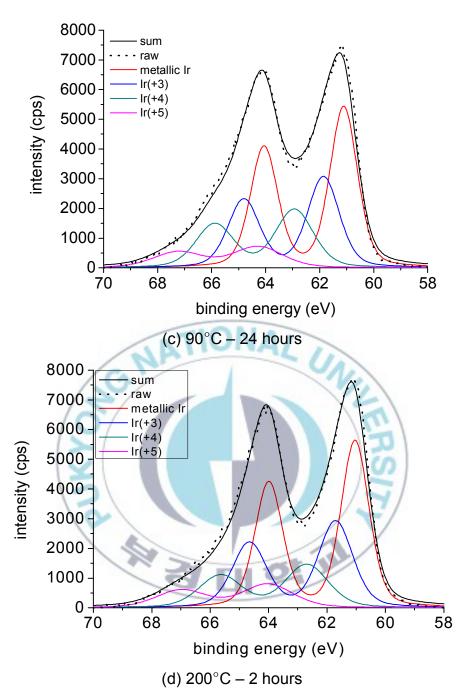


Fig. 12-2. XPS of Ir 4f peaks of isolated IrO $_2$ synthesized at (c) $90^{\circ}C-24$ hours, (d) $200^{\circ}C-2$ hours

Tab. 1. Oxidation state of Ir synthesized at each different condition

	Ir(0)	lr(+3)	lr(+4)	lr(+5)
60°C, 25 min	0.2091	0.4401	0.2466	0.1040
60°C, 24 hours	0.4268	0.2691	0.2255	0.0786
90°C, 24 hours	0.4190	0.2728	0.2083	0.0999
200°C, 2 hours	0.4370	0.2784	0.1733	0.1113



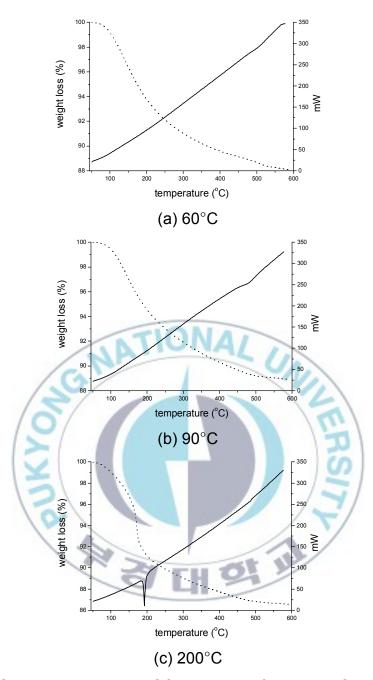


Fig. 13. TGA(dotted line) and DSC(solid line) of isolated IrO_2 synthesized at (a) $60^{\circ}C$ – 24 hours, (b) $90^{\circ}C$ - hours, (c) $200^{\circ}C$ – 2 hours

2. Characterization of Ruthenium Complex Derivatives

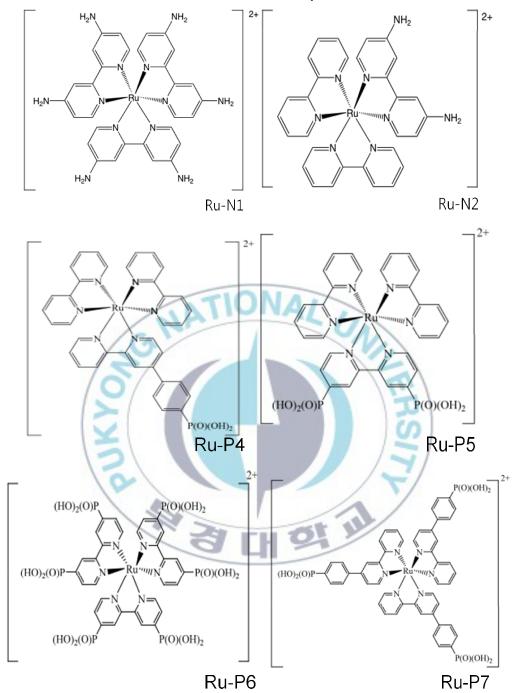


Fig. 14. Structure of Ruthenium Complex Derivatives

합성한 ruthenium complex의 농도를 4X10⁻⁵ M로 일정하게 맞춘 용액을 준비하여 흡광도를 측정하였다. Fig. 16에서 보이는 것처럼 Ru-N1과 Ru-N2의 경우 리간드에 치환된 -NH₂가 많을수록 Ru(bpy)₃²⁺와 비교할때 가시광선 영역에서의 흡수가 장파장영역으로 이동하는 것을 볼 수있다. 기존에 발표된 논문을 보면 MLCT에 의한 흡수는 치환기의 특성(전자주개, 전자받개)에 관계없이 장파장으로 이동하는 것을 볼 수 있다. ^{21, 29, 30} Phosphonic acid가 치환된 경우에는 phosphonic acid가 리간드의 전이에 큰 영향을 주지 않아 흡광도에서 큰 차이는 보이지 않았다. Fig. 17은 complex용액의 pH에 따라 흡광도가 영향을 받는지 알아보기위해 용액의 pH를 달리하여 측정한 것으로 큰 차이점은 발견할 수 없었다. 최종적으로 반응용기에 도달하는 빛의 파장은 450 nm를 전후로하기때문에 가시광선영역에 대한 흡수를 중점적으로 보았는데 흡수하는 파장영역은 pH에 영향을 받지 않았다. Ru-N1과 Ru-N2의 경우 흡광도에 약간의 변화가 생겼는데 pH와의 연관성은 발견할 수 없었다.

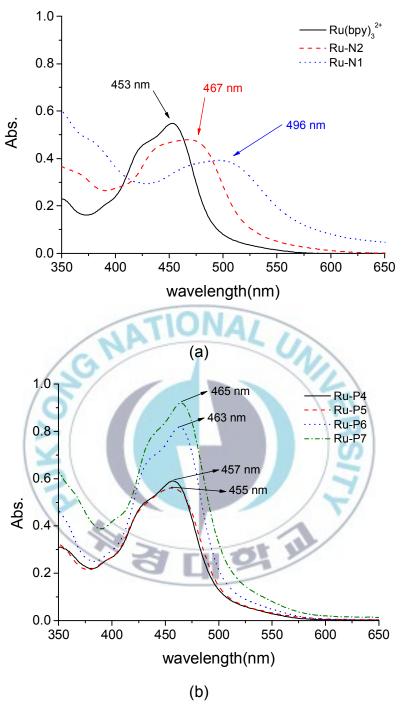


Fig. 15. UV-Vis Absorption Spectrum of Ruthenium Complexes

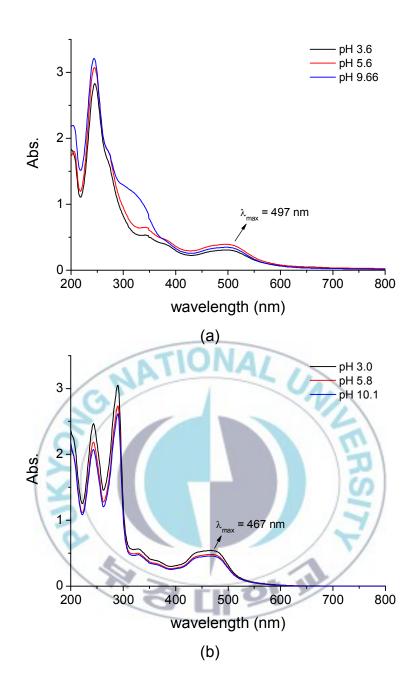


Fig. 16-1. pH dependence UV-Vis absorption spectra of ruthenium complexes (a) Ru-N1, (b) Ru-N2

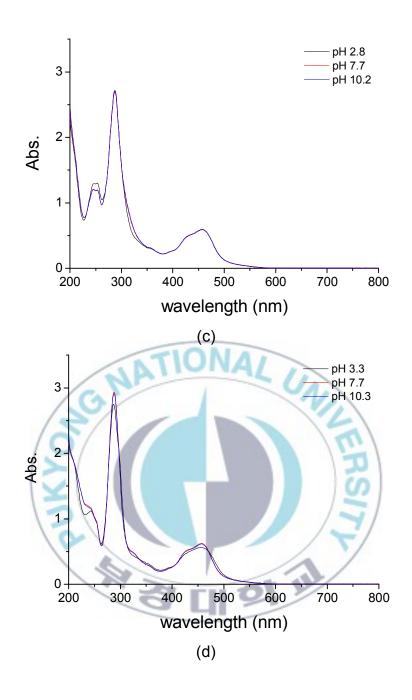


Fig. 16-2. pH dependence UV-Vis absorption spectra of ruthenium complexes (c) Ru-P4 (d) Ru-P5

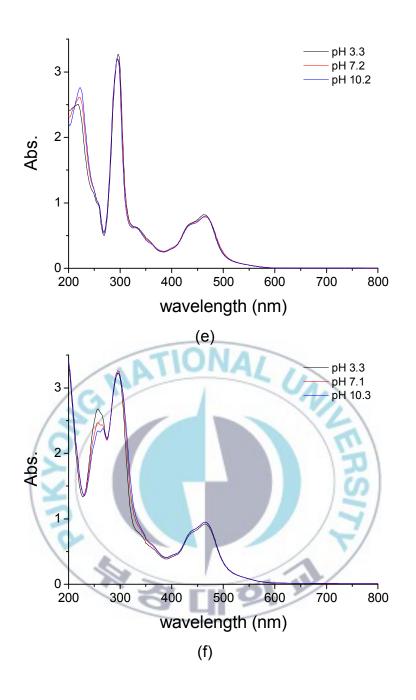


Fig. 16-3. pH dependence UV-Vis absorption spectra of ruthenium complexes (e) Ru-P6 (f) Ru-P7

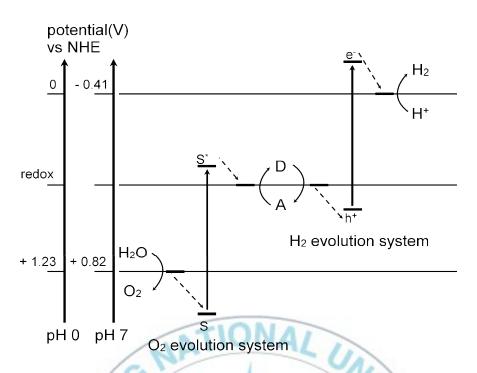


Fig.17. Energy Diagram of water splitting system

Fig. 17은 물의 산화/환원에 필요한 에너지를 보여주는 것으로 물이 산화되기 위해서 바닥상태의 photosensitizer의 산화환원전위는 물의 산화전위보다 양으로 큰 값을 가져야 하고 들뜬 상태에서는 전자받개보다 낮은 전위를 가져야 함을 알 수 있다. 따라서 cyclic voltametry를 통해 ruthenium complex의 산화환원전위를 측정하면 합성한 complex의 사용가능여부를 확인할 수 있다. 또한 pH를 달리했을 때 어떤 변화가 생기는지도 살펴보았다.

Fig. 18은 Ru-N1과 Ru-N2의 CV로 Ru(bpy)₃²⁺와 비교한 것이다. 흡광도를 통한 분석과 마찬가지로 리간드에 치환된 -NH₂가 늘어날수록 complex의 산화환원전위가 음의 방향으로 이동함을 볼 수 있다. 물의산화환원전위는 pH에 의존하므로 pH 9에서는 약 0.46 V에서 산화가 일

어나게 된다.(vs SCE, 1.23 - 0.059 × pH - 0.241 = 0.458 V) 따라서 0.46 V보다 낮은 산화환원전위를 갖는 Ru-N1의 경우 제 역할을 하지 못할 것이라 예상할 수 있다.

Fig. 19-1(a)는 Ru-N1의 CV로 pH에 거의 영향을 받지 않았으며 E°′은 약 0.209 V로 Ru(bpy)₃²⁺와 비교했을 때 약 0.8 V정도 차이가 나며 측정을 위해 사용한 용매에 의한 차이로 측정된 전위는 일치하지 않지만 논문 발표된 결과와 상당히 비슷한 차이를 보이고 있다.

Fig. 19-1(b)는 Ru-N2의 CV로 E°C 0.713 V로 pH에 영향을 받지 않았다. Ru(bpy)3²⁺와 비교했을 때 약 0.3 V정도의 차이를 보이며 논문에 있는 값과 거의 일치한다. Ru-N2의 경우 전위는 영향을 받지 않았지만 pH 10.4에서 catalytic oxidation current가 보였는데 비가역적인 전자의 전달에 의한 것으로²¹ 이번 실험에서 결과에 영향을 주는 요소로 작용할 수 있을 것으로 판단된다. Catalytic current는 Ru-P4, Ru-P6 그리고 Ru-P7에서도 관찰되었다.

Fig. 19-2(c)는 Ru-P4의 CV로 E°'는 pH 3.0에서 1.028 V, pH 7.3에서 1.038 V, pH 10.56에서 1.061 V로 pH에 따른 변화는 거의 없었다.

Fig. 19-2(d)는 Ru-P5의 CV로 E°'는pH 3.66에서 1.083 V, pH 7.5에서 1.021 V, pH 10.5에서 1.012 V로 중성 및 염기성조건에서 산성일 때 보다 약간 낮아지는 결과를 보이고 있다.

Fig. 19-3(e)은 Ru-P6의 CV로 E°'는 pH 2.85에서 1.150 V, pH 7.6에서 0.991 V, pH 10.45에서 1.029 V로 Ru-P5와 마찬가지로 중성 및 염기성 조건에서 산성일 때 보다 약간 낮아지는 결과를 보이고 있다.

Fig. 19-3(f)은 Ru-P7의 CV로 E°'는 pH 3.4에서 1.026 V, pH 7.2에서 1.032 V, pH 10.8에서 0.999 V로 측정되었다.

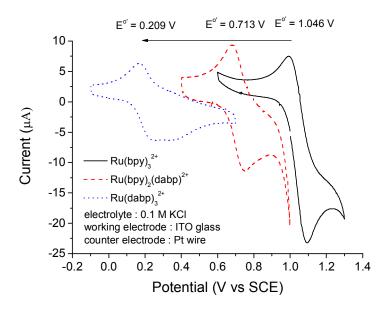


Fig. 18. Cyclic voltammogram of Ruthenium complexes



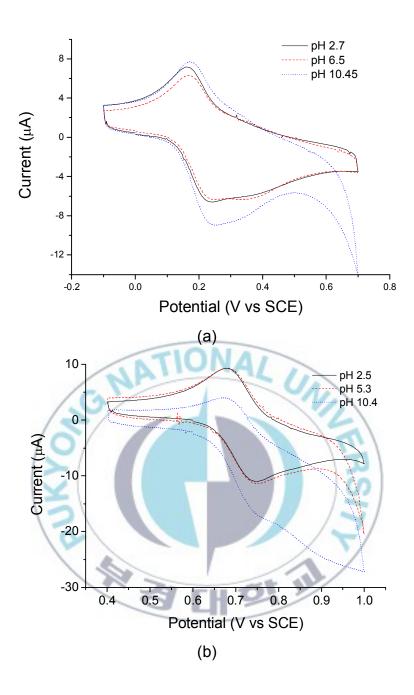


Fig. 19-1. Cyclic voltammogram of Ruthenium complexes at three different pH

(a) Ru-N1, (b) Ru-N2

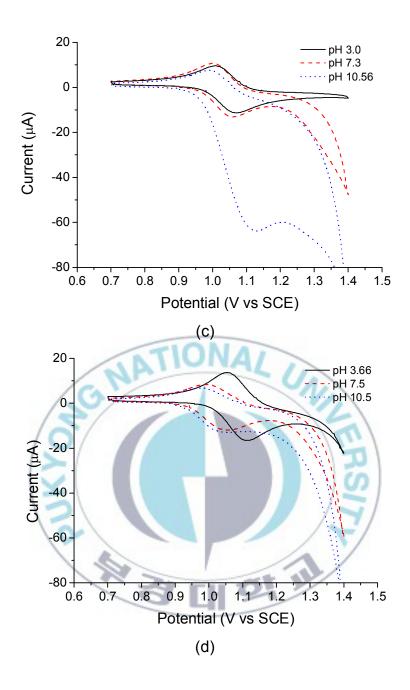


Fig. 19-2. Cyclic voltammogram of Ruthenium complexes at three different pH

(c) Ru-P4 (d) Ru-P5

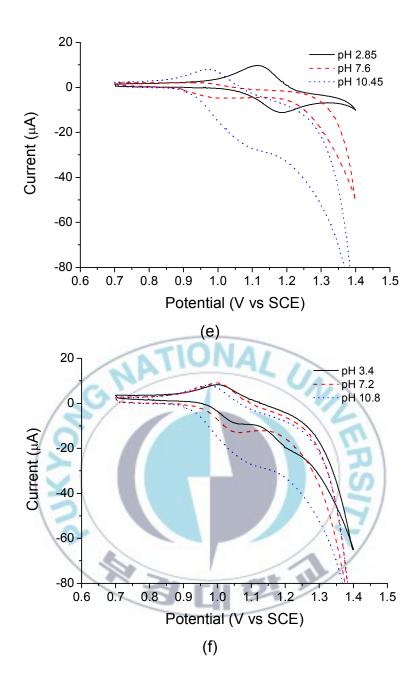


Fig. 19-3. Cyclic voltammogram of Ruthenium complexes at three different pH

(e) Ru-P6 (f) Ru-P7

Complex가 들뜬상태에 있을 때의 대략적인 산화전위를 구하기 위해 형광스펙트럼을 구해 CV측정결과와 함께 계산했다. CV의 염기성조건에서의 E°'값에 형광 방출 파장을 통해 계산한 값을 더하여 구한 것으로 Ru-N1, N2의 경우 상당히 큰 차이를 갖는다는 것을 알 수 있다. 각 용액은 0.5 M의 NaHCO₃용액을 이용해 묽혔으며 Ru-N1, N2의 경우 2X10⁻⁴ M로 나머지는 4X10⁻⁶ M이 되도록 하였다. -NH₂가 치환된 경우형광의 세기가 약해졌는데 측정한 용액의 농도차이를 고려하면 그 차이는 더 커진다는 것을 알 수 있다. 치환기가 전자주개의 특성을 가질 경우 금속 중심의 π궤도가 리간드 중심의 π^{*}보다 불안정해지면서 들뜬상태의 MLCT가 감소하기 때문이다.³⁰ 그리고 Cook등의³¹ 연구에 의하면 4-또는 4,4'-위치에 치환기가 있을 경우 형광의 파장은 장파장으로 이동한다고 밝히고 있으며 특히 치환기가 -NH₂인 경우 다른 치환기에 비해더 큰 폭으로 이동하고 있다. 각 complex의 CV 및 분광학적 특성을 Tab. 2에 정리하였다.

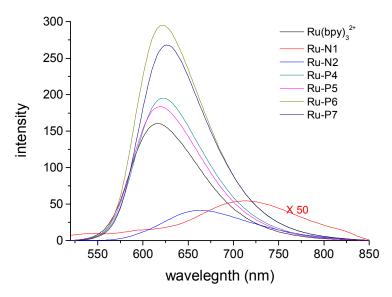


Fig. 20. Emission spectrum of complexes

Tab. 2.CV and spectral properties of complexes

	λ_{max}	E°'(Ru ^{2+/3+}) V vs SCE	λ _{em} / eV	E°'(Ru ^{2+*/3+}) V vs SCE
Ru(bpy) ₃ ²⁺	453	1.046	616 / 2.014	-0.968
Ru-N1	496	0.209	714 / 1.738	-1.529
Ru-N2	467	0.713	664 / 1.869	-1.156
Ru-P4	457	1.061	622 / 1.995	-0.934
Ru-P5	455	1.012	618 / 2.008	-0.996
Ru-P6	463	1.029	622 / 1.995	-0.966
Ru-P7	465	0.999	626 / 1.982	-0.983

3. Photochemical Water Oxidation

3.1 촉매의 합성조건에 따른 활성 차이

촉매를 합성하는 과정에서 온도와 시간을 달리한 결과 다양한 특성의 변화가 생겼다. Fig. 20-1(a)는 촉매 합성 온도를 달리했을 때 산소발생에 어떤 영향을 끼치는지 보여주는 것으로 온도가 증가하면 입자의 크기가 증가한다는 것을 TEM과 XRD, 흡광도 측정을 통해 알 수 있다. 또한 XPS결과에서도 확연한 차이를 보였는데 lr(+3)및 lr(+4)의 비율이온도가 증가하면서 점차 감소하고 있다. 이러한 경향성은 실제 실험에서도 그대로 나타나서 합성온도가 증가함에 따라 산소발생량이 점차 감소하는 것을 볼 수 있다. 특히 200°℃에서 합성을 한 경우에는 Harriman이 언급한 것처럼 수화된 물분자의 양이 늘어나면서 활성에 영향을 주고 있다.

합성시간 역시 촉매로서의 역할에 영향을 주는데 60°C에서 25분 그리고 24시간 동안 합성한 경우 입자의 크기는 거의 차이가 없지만 XPS상에서 Ir(+3)의 비율이 다른 조건과 비교해 약 60%정도 더 많다. Fig. 20-1(b)를 통해 결과를 볼 수 있는데 산을 가한 후에 산소발생이 급격히 감소하고 있다. 산을 가하고 계속해서 반응을 시켰을 때 가시광선영역의 흡수가 증가하면서 동시에 최대흡수영역이 장파장으로 이동하는데 이것은 입자의 크기가 증가하는 것을 의미하므로 이 역시 촉매의활성에 영향을 주게 된다.

다음으로 Mallouk등이 16 합성한 방법과 동일한 방법으로 합성한 IrO_2 와 $IrO_x(OH)_y$ 를 비교해보았다.(Fig. 20-2(c)) Mallouk은 IrO_2 의 합성을 위해 citrate 이온을 stabilizer로 사용하여 pH 7에서 합성하면서 산소를 불어넣는 등 본 연구에서 IrO_2 를 합성하는 방법과 많은 차이를 보이고 있다. 초기 5분간의 발생량은 비슷하지만 이후에는 차이를 보여서 1시간

후에는 약 두 배에 가까운 차이를 보이고 있다. Persulfate ion의 분해반응이 비가역적임을 고려할 때 persulfate ion의 농도 증가는 물의 광산화반응을 더 진행시킬 수 있는 긍적적인 요소로 작용해야 하고 IrO_x(OH)_y의 경우 실제로 발생량이 증가한 것을 볼 때 촉매의 합성방법에 따라최적화 조건이 달라짐을 알 수 있다.

기존에 Mallouk이나 Harriman이 해왔던 물의 광산화는 IrO_2 를 이용한 것으로 본 연구에서는 stabilizer를 쓰지 않는 것에 중점을 두고 IrO_2 를 합성하였으나 좋은 결과를 얻지 못하고 있었지만 우연히 해보게 된 $IrO_x(OH)_y$ 를 이용한 실험에서 향상된 결과를 얻을 수 있었다.

3.2 완충용액에 따른 산소발생량의 변화

물의 산화를 통해 산소가 발생하면 동시에 수소이온이 생성되면서 pH가 변하게 된다. Mallouk등은 16 pH의 변화를 막기 위해 Na₂SiF₆/NaHCO₃(pH 5.6)를 완충용액으로 사용했을 때 가장 좋은 결과가 나왔다. 이번 실험에서는 Na₂SiF₆/NaHCO₃ 외에도 NaHCO₃, Na₂CO₃, KH₂PO₄/K₂HPO₄를 이용하여 완충용액이 물의 광분해에 어떤 영향을 끼치는지 알아보았다. 먼저 논문에서 사용한 완충용액과 NaHCO₃만을 사용하여 비교했는데(Fig 20-3(d)) IrO_x(OH)_y를 촉매로 하여 실험한 결과 NaHCO₃를 단독으로 사용했을 때 더 좋은 결과가 나왔다. 촉매의 합성방법에 따른 차이도 있기 때문에 어느게 더 효과적이라고 말하기는 어렵지만 stabilizer를 쓰지 않고 염기성조건에서 합성한 촉매를 쓴 경우 광분해반응 역시 염기성조건에서 진행되는 것이 촉매의 활성에 도움이 되는 것으로 판단된다.

다음으로 NaHCO₃, Na₂CO₃, KH₂PO₄/K₂HPO₄를 완충용액으로 썼을 때 어떤 차이점이 있는지 비교해보았다.(Fig 20-3(e)) KH₂PO₄/K₂HPO₄의 경우 pH 8.5가 되게 하여 NaHCO₃를 쓸 때와 비슷한 pH가 되도록 하

여 실험을 했는데 결과에서처럼 산소가 전혀 발생하지 않았고 KH_2PO_4 와 K_2HPO_4 를 단독으로 사용했을 때에도 같은 결과가 나왔다. 반응 후 용액의 흡광도를 측정했을 때 complex가 산화되었음을 알 수 있었는데, 이것은 complex와 $S_2O_8^2$ 간의 전자전달은 진행되었지만 촉매를 통해 산화된 complex와 물분자 사이의 전자전달이 되지 않았음을 의미한다. 이 결과를 통해 완충용액은 pH를 유지하는 것으로 그 역할이 끝나는게 아니라 각 구성요소간의 전자전달에도 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

NaHCO₃와 Na₂CO₃를 사용한 실험의 경우 Na₂CO₃의 pH가 더 높기 때문에 complex가 더 빨리 분해되어³² 산소발생량이 적을 것으로 예상했으나 낮은 농도에서는 오히려 더 많은 산소가 발생했다. -OH는 complex에 대한 공격을 하기도 하지만 물의 산화에 의해 상성된 수소이온을 중화시켜 반응이 계속 진행될 수 있게 도와주는 역할도 하는데 농도에 따라 둘 중 하나가 더 우세하게 나타나면서 결과에 영향을 주는 것으로 판단된다.

3.3 Ruthenium complex의 치환기 변화에 따른 산소발생량 변화

감광제가 광반응에서 제 역할을 다 하기 위해서는 (i) 적절한 산화환원전위, (ii) 실험이 진행되는 동안 산화혹은 환원된 상태에서의 안정성, (iii) 수용액중의 안정성을 필요로 한다. Ru-N1의 경우 CV특성에서도 살펴보았듯이 물이 산화되는 전위보다 훨씬 낮은 전위에서 산화가일어나 반응을 진행시킬 수 있는 능력이 없었다. Ru-N2는 가능성이 있을 것이라 예상했지만 Ru-N1과 마찬가지로 반응은 진행되지 못했다.(Fig. 20-3(f)) Ru-N1, N2의 약한 형광은 들뜬 전자의 대부분이 빛이아닌 형태로 이용된다는 것을 의미하며 이것은 들뜬 전자가 전자받개인 $S_2O_8^2$ 로 이동하는 속도가 다른 complex에 비해훨씬 더 빠르다는 것을

의미한다. 실제 실험에서도 Ru-N1, N2를 제외한 나머지의 경우 빛을 조사했을 때 길게는 2-3분 가량 형광을 방출했지만 Ru-N1, N2의 경우 $S_2O_8^2$ 와 섞이는 순간 바로 산화되어 (+2)상태의 붉은색이 아닌 (+3)으로 산화되면서 나타나는 파란색을 볼 수 있었다. 더욱이 $-NH_2$ 에 의해 낮아진 바닥상태에서의 산화환원전위는 물로부터 전자의 이동을 막아더 이상의 반응이 진행될 수 없게 했다.

Phosphonic acid가 치환된 경우에도 산소발생은 증가하지 않았고 오히려 감소하는 경우도 있다. Ru-P7의 경우 다른 complex와 달리 1시간이상 빛을 조사했을 때에도 산소가 나오는 것을 확인해 다른 complex보다 안정성은 향상되었지만 발생량은 Ru(bpy)3²⁺와 비교했을 때 절반정도였다. 지금까지의 결과를 통해 볼 때 치환기는 물을 광산화시키는 과정을 억제하는 요소로 작용하고 있음을 알 수 있다.

3.4 S₂O₈²이온의 농도 차이에 따른 산소발생량 변화

Scheme 1에서도 살펴봤지만 $S_2O_8^2$ 이온은 빛을 받아 들뜬 complex로부터 전자를 받아 complex를 산화시키는 역할을 한다. 비가역적인 분해 반응이므로 complex로부터 나온 전자의 재결합을 방지하기도 하지만 비가역성은 지속적인 산소발생을 제한하는 요소로 작용하기도 한다. 실험을 위해 참고했던 논문의 대부분은 $S_2O_8^2$ 의 농도를 항상 일정하게 유지해서 실험을 했다. Harriman의 논문에서는 RuO_2 를 촉매로 하여 $S_2O_8^2$ 의 농도를 달리했을 때의 결과를 포함하고 있는데 $S_2O_8^2$ 의 농도가 일정수준을 넘어서면 산소발생이 감소하는 경향을 보이고 있다. 14 Fig. 20-3(g)은 $S_2O_8^2$ 의 농도를 달리해서 실험한 결과이다. $S_2O_8^2$ 의 농도를 증가시키면 그에 비례해 산소발생량이 증가할 것으로 기대했으나 $S_2O_8^2$ 의 농도가 0.03 M일 때 최대치를 보였고 초과한 농도에서는 오히려 감소해서 0.05 M에서는 오히려 0.01 M일 때 보다 더 적은 양의 산

소가 발생했다. $S_2O_8^{2-}$ 은 강력한 산화제 중 하나로 농도가 진해지면서 바닥상태의 complex까지 산화시켜 산소발생량이 감소한 것으로 보인다. 실제 결과에서도 볼 수 있듯이 $S_2O_8^{2-}$ 의 농도가 0.03 M일 때 $S_2O_8^{2-}$ 0.01 M당 발생하는 산소의 양이 더 묽은 농도일 때 보다 소폭 감소한 것을 볼 수 있다. 또한 촉매로 사용된 IrO_2 역시 $S_2O_8^{2-}$ 에 의해 산화되어 활성을 잃었을 가능성도 생각해 볼 수 있다.

Tab. 3는 실험결과를 간단하게 정리한 것으로 산소발생량이나 $Ru(bpy)_3^{2+}$ $Ru(bpy)_3^{2+}$ 에 대한 turnover number만을 고려하면 $S_2O_8^{2-}$ 의 농도가 0.03 M일 때 제일 좋은 결과가 나왔고, $S_2O_8^{2-}$ 농도 대비 산소발 생량을 생각한다면 0.02 M에서 좋은 결과를 보여준다.

Tab.3 O₂ evolution efficiency and turnover number(TON)

S ₂ O ₈ ²⁻ 농도(M)	O ₂ (µmol)	O ₂ µmol/0.01 M	TON for
		S ₂ O ₈ ²⁻	Ru(bpy) ₃ ²⁺
0.01	39.26	39.26	157.04
0.02	80.06	40.03	320.24
0.03	101.07	33.69	404.28
0.04	95.08	23.77	380.28
0.05	15.77	3.16	63.24

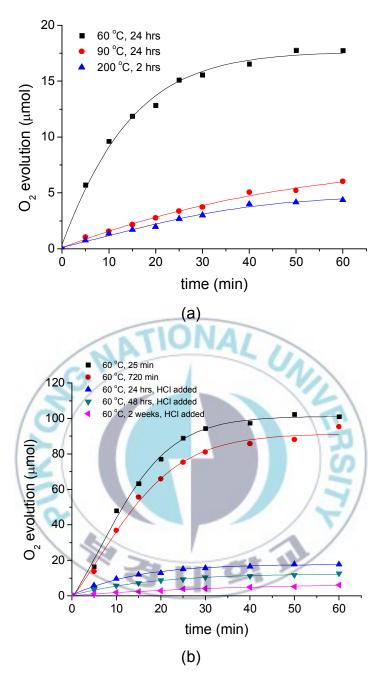


Fig. 21-1 Time course of O_2 evolution with control of (a) synthetic temperature, (b) synthetic time (Buffer: 0.5 M NaHCO₃, $S_2O_8^{2-}$: 0.03 M)

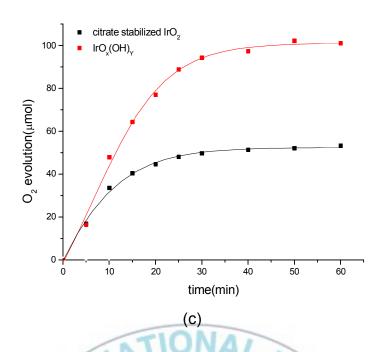
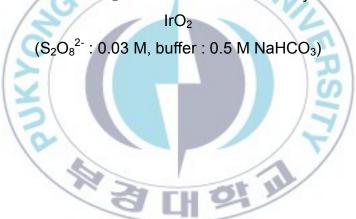


Fig. 21-2 Time course of O_2 evolution with control of synthetic method of



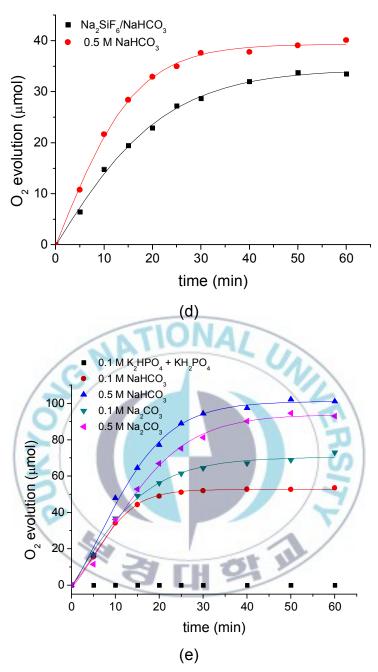
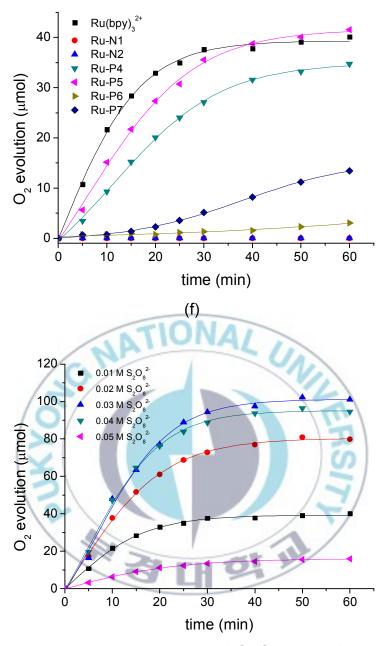


Fig. 21-3 Time course of O_2 evolution with control of buffer (d) Na2SiF6/NaHCO3 and NaHCO3($S_2O_8^{2^-}$: 0.01 M),

(e) phosphate, bicarbonate, carbonate(S₂O₈²⁻: 0.03 M)



 $\label{eq:contraction} \mbox{(g) buffer : 0.5 M NaHCO$_3$, IrO$_x(OH)$_y 0.1 mM} \\ \mbox{Fig. 21-4 Time course of O$_2$ evolution with variation of} \\ \mbox{(f) ruthenium complex derivatives(buffer : 0.5 M NaHCO$_3$, S$_2O$_8$^2- : 0.01 M),} \\ \mbox{(g) concentration of S$_2O$_8$^2- (buffer : 0.5 M NaHCO$_3$)} \\$

Ⅳ. 결론

물을 광산화시킬 수 있는 방법 중 하나인 $Ru(bpy)_3^{2+}/S_2O_8^{2-}/IrO_2$ system을 이용하여 산소발생효율을 높이기 위한 방법을 연구했다.

먼저 촉매로 쓰이는 IrO2를 합성했는데 Mallouk등이16 citrate를 stabilizer로 하여 pH7.5에서 합성한 것과 달리 stabilizer를 쓰지 않고 염 기성조건에서 간단한 방법으로 잘 분산된 콜로이드용액을 합성할 수 있 었다. IrO2의 합성은 IrCl₆²를 전구체로 하여 합성하는데 중간단계에서 Ir(OH)4또는 Ir(OH)62-로 생각되는 생성물이 생기는데 313 nm의 흡수를 통해 그 존재를 확인할 수 있고 이 때에는 가시광선영역에서는 흡수가 거의 일어나지 않는다. 이후에 산을 가하고 계속 반응을 시키면 IrO2가 생기는데 자외선영역의 흡수는 점차 감소하고 가시광선(580 nm)영역에 서 흡수가 증가한다. 60, 90, 200°C의 세 온도 조건에서 합성한 결과 합 성온도가 증가할수록 반응속도는 빨라져서 200°C에서 합성한 경우 자 외선영역에서의 흡수는 baseline에 가려 보이지 않게 된다. 각 조건에서 합성한 촉매를 이용하여 실험을 한 결과 합성온도가 증가하면서 산소발 생량이 감소하는 것을 볼 수 있었는데 이 결과를 통해 볼 때 IrO2보다 Ir(OH)4가 산소발생에 더 많은 영향을 끼치는 것을 알 수 있다. 이러한 경향성은 중간단계 생성물을 이용한 실험을 통해 더 확신할 수 있는데 Ir(OH)4를 이용한 결과가 다른 조건의 촉매보다 훨씬 좋은 결과를 보여 주고 있다. 합성한 촉매의 특성은 TEM을 통해서도 확인할 수 있는데 합성온도가 증가하면서 입자의 크기도 증가하는 경향을 보이고 있다. 입자의 크기증가에 따른 표면적의 감소로 활성에 영향을 주는 것이다. 그 외에도 XPS, XRD와 열분석을 통해 합성한 촉매를 분석했는데 콜로 이드 용액상태가 아니라 산을 가하여 침전시킨 후 분석한 것이라 정확 한 비교는 어렵지만 흥미로운 점을 발견할 수 있었다. 먼저 XPS를 통

해 iridium의 산화상태를 분석한 결과 Ir(OH)4에서 분리한 경우가 다른 합성조건보다 Ir(+3)의 비율이 높았고 Ir(0)의 비율이 낮은 것을 볼 수 있었다. Ir(+4)의 비율은 큰 차이는 나지 않았지만 합성온도가 증가함에 따라 점차 감소했는데 Ir(+3) 및 Ir(+4)의 비율이 산소발생에 있어서 중요한 요소로 작용한다는 것을 알 수 있는 부분이다. XRD를 통해 결정성을 확인한 결과 거의 비정질의 형태를 띄고는 있지만 Scherrer 식을통해 계산한 결과 합성온도가 증가하면서 입자의 크기 또한 증가하는 것을 볼 수 있었고, 소결하여 결정성을 증가시킨 뒤 측정했을 때 각 온도에 따라 결정성의 차이를 보이는데 소결전에 보이지 않을 정도로 작은 크기를 가진 결정면이 소결하면서 성장하여 차이를 보이는 것으로이 또한 촉매의 활성에 영향을 주는 요소로 작용하는 것으로 판단된다. 열분석 결과에서는 200°C에서 합성한 촉매가 다른 조건보다 물분자를더 많이 포함하고 있는 것으로 나타났는데 수화된 물분자의 양이 많을수록 활성이 떨어지는 것으로 알려져 있는것과 비교할 때 200°C에서 합성한 촉매의 활성이 낮은 이유를 알 수 있게 된다.15

반응이 일어남에 있어서 용액의 환경 또한 중요하다는 것을 알 수 있었는데 완충용액의 조성 및 농도에 따라 산소발생량의 차이를 보였다. Mallouk등이¹⁶ 사용한 Na₂SiF₆/NaHCO₃용액을 완충용액으로 하여 실험한 결과보다 NaHCO₃를 단독으로 썼을 때 더 좋은 결과가 나왔다. Na₂SiF₆/NaHCO₃용액을 사용한 경우 반응이 진행되면서 SiF₆²⁻의 고분자화로 인해 NaHCO₃를 단독으로 썼을 때 보다 활성이 떨어지게 된 것이다. Phosphate(KH₂PO₄/K₂HPO₄)를 완충용액으로 하여 실험한 경우NaHCO₃를 쓸 때와 비슷한 pH로 맞춰서 실험을 했음에도 불구하고 complex는 산화되었지만 산소발생은 전혀 이루어지지 않았는데 이 결과를 통해 완충용액은 pH의 조절뿐만 아니라 각 구성요소간의 전자전 달과정에도 영향을 준다는 것을 알 수 있다. Na₂CO₃를 사용하여 실험을 한 경우 높은 농도에서는 complex에 대한 -OH의 공격으로

NaHCO3보다 산소발생량이 감소했다.

 $S_2O_8^{2-}$ 는 전자받개로써 전체적인 반응이 진행될 수 있게 해주는 역할을 한다. $S_2O_8^{2-}$ 의 분해과정은 비가역적이기 때문에 전자의 재결합문제를 해결해주는 동시에 지속적인 반응이 일어나지 못하게 하는 요소로도 작용한다. $S_2O_8^{2-}$ 의 농도를 조금씩 높여가며 실험한 결과 일정농도 이상에서는 산소발생이 오히려 감소하는 결과가 나왔는데 $S_2O_8^{2-}$ 의 강한 산화력에 의한 결과이다. 또한 농도가 높아진다고 해서 지속시간이 늘어나는 것이 아니라 발생량이 늘어나는 것으로 볼 때 $S_2O_8^{2-}$ 의 농도에 따라 반응속도가 영향을 받는 것으로 볼 수 있다.

마지막으로 photosensitizer인 Ru(bpy) 3²⁺의 유도체를 합성하여 치환기가 산소발생에 어떤 영향을 끼치는지 알아보았다. 용액의 pH가 높아지게 되면 complex와 촉매의 표면은 (-)전하를 띄게되고 정전기적인 반발력에 의해 서로 만날 가능성이 낮아지게 된다. Complex와 촉매, S₂O₈²⁻간의 결합을 더 원활하게 해 주기 위해 -NH₂를 리간드에 치환시켜 유도체를 합성하였다. 실험결과 유도체와 S₂O₈²⁻간의 전자전달은 진행이 되었지만 다음 단계인 물의 산화과정은 진행되지 않았는데 이것은 -NH₂의 특성에 의한 것으로 complex의 산화환원전위를 물보다 높여서반응이 진행되지 못한 것이다. Phosphonic acid가 치환된 경우 Ru(bpy) 3²⁺와 비교했을 때 비슷하거나 오히려 감소한 결과가 나왔다. 서로 다른 특성을 갖는 두 치환기를 이용해 유도체를 합성해 실험한 결과로 볼 때유도체를 사용하지 않는 것이 현재로서는 가장 좋은 방법이라 생각된다.

촉매와 complex의 합성, 반응조건등의 조절을 통해 각 요소들이 전체 반응에 어떤 영향을 끼치는지 알아보았다. 각 요소들의 조절을 통해 최 적조건을 찾아낸 결과 complex에 대한 turnover number가 400에 달하 는 결과를 얻어 이전에 발표된 논문보다 향상된 값을 얻을 수 있었다.

V. References

- 1. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **1972**, 238, 37.
- De Vos, D. E.; Dams, M.; Sels, B.F.; Jacobs, P. A. Chem. Rev.,
 2002, 102, 3615-3640
- Shu Yin, Hiroshi Yamaki, Masakazu Komatsu, Qiwu Zhang, Jinshu Wang, Qing Tang, Fumio Saito, Tsugio Sato, *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 2996-3001
- Baborini, E.; Conti, A. M.; Kholmanov, I.; Piseri, P.; Podesta, A.; Milani, P.; Cepek, C.; Sakho, O.; Macovez, R; Sancrotti, M. Adv. Mater., 2005, 17, 1842-1846
- 5. Jong Hyeok Park, Sungwook Kim, A. J. Bard, *Nano Lett.*, 16, **2006**, 24-28
- Yu, J. C.; Ho, W.; Yu, J.; Yip, H.; Wong, P. K.; Zhao, *J. Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 1175
- 7. Enrico Borgaello, John Kiwi, Michael Grätzel, Ezio Pelizzetti, Mario Visca, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 2996-3002
- 8. Qing Chen, Wuzong Whou, Gaohui Du, Lian-Mao Peng, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 1208-1211
- Gopal K. Mor, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, Karthik Shankar, Craig A. Grimes, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, 90, 2011-2075
- Allen J. Bard, Marye Anne Fox, Acc. Chem. Res., 1995, 28, 141 145
- 11. M. D. Archer, J. R. Bolton, *J. Phys. Chem.*, 94, **1990**, 8028-8036
- 12. Frank E. Osterloh Chem. Mater. Rev., Vol. 20, No. 1, 2008.

- 13. (a)M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 376-384 (b)R. Humphry-Baker, J. Lilie, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 422.
- 14. Harriman, A.; Richoux, M. C.; Christensen, P. A.; Mosseri, S.; Neta, P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1 **1987**, 83, 3001.
- 15. Harriman, A.; Pickering, I. J.; Thomas, J. M.; Christensen, P. A. *J.Chem. Soc., Faraday Trans.* 1 **1988**, 84, 2795.
- M. Hara, C. C. Waraksa, J. T. Lean, Bradley. A. Lewis, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 5275-5280.
- 17. Ulrich Nickel, Yao-Hong Chen, Siegfried Schneider, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 2883-2888
- 18. P. G. Simpson, A. Vinciguerra, J. V. Quagliano, *Inorganic Chemistry*, 2, **1963**, 282
- 19. P. Wehman, G. C. Dol, E. R. Moorman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuw en; *Organometallics*, **1994**, 13, 4856.
- 20. P. Kavanagh, D. Leech, *Tetrahedron Letters*, 45, **2004**, 121-123.
- 21. S. M. Zakeeruddin, D. M. Fraser, M-K Nazeeruddin, M. Grätzel *J. Electroanal. Chem.*, 337, **1992**, 253-283
- 22. Liska P.; Vlachopoulos, N.; Nazeeruddin, M.; Comte, P.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3686.
- Harriman, A.; Nahor, G. S.; Mosseri, S.; Neta, P. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1988, 84, 2821.
- M. Yagi, E. Tomita, S Sakita, T. Kuwabara, K, Nagai, *J. Phys. Chem.* B, **2005**, 109, 21489-21491
- 25. M. Hara, T. E. Mallouk; Chem. Commun., 2000, 1903-1904.
- G. Nahor, P. Hapiot, P. Neta, A. Harriman, J. Phys. Chem. 1991, 95, 616.
- 27. G. Loon, J. Page, Can. J. Chem, 1966, 44, 515

- 28. N. D. Morris, M. Suzuki, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 9115-9119.
- 29. M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, K. Kalyanasundadam, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 9607-9612.
- 30. Yuanjun Hou, Puhui Xie, Kuiwang Wu, Jianhua Wang, Baowen Zhang, Yi Cao, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 70, **2001**, 131-139.
- 31. M. J. Cook, A. P. Lewis, G. S. G. McAuliffe, V. Skarda, A. J. Thomson, J. L. Glasper, D. J. Robbinson, *J Chem. Soc. Perkin Trans.* II, 1984, 1293.
- 32. Ghosh, P. K.; Brunschwig, B. S.; Chou, M.; Creutz, C.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4772.



감사의 글

길게만 느껴지던 대학원 2년의 과정이 이제 끝났습니다. 새로운 시작을 앞둔 지금의 저를 있게 해주신 모든 분들께 감사의 마음을 전하고자합니다.

무엇보다도 저를 믿고 제 뒤에서 든든한 버팀목이 되어주신 부모님께 감사하고 사랑한다는 말을 하고 싶습니다.

부족한 저를 제자로 받아주시고 지도해주신 강용철 교수님께 먼저 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 바쁘신 중에도 심사를 허락해주시고 논문이 완성되기 까지 끊임없는 격려와 조언을 해주신 김영일 교수님과 김돈 교수님, complex합성에 도움을 주신 심현관 교수님, 항상 밝은 웃음으로 학생들을 대하시던 황금소 교수님, 명쾌한 강의를 해주신 김주창 교수님, 열정을 가지고 강의를 해주신 변상용 교수님, 그리고 학부와 대학원과정의 강의를 통해 많은 가르침을 주신 김세권 교수님과 문성두 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다. 교수님들의 가르침을 통해서 많은 것들을 배울 수 있었습니다.

그리고 길지 않은 대학원생활 동안 힘이 되어주고 격려해준 선배님과 후배들에게도 감사의 마음을 전합니다. 실험하면서 많은 도움을 주신 영희선배와 항상 만나면 격려해주는 현우선배, 그리고 같이 대학원생활을 한 수경, 주연, 자옥, 준형, 도훈, 자란, 충식, 그 외에도 이름을 다적지 못한 많은 분들께 감사의 마음을 전합니다.

대학원 2년 동안 좁아진 행동반경 때문에 한번씩 먼 길 마다 않고 찾아와준 친구들에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다.

마지막으로 내 걸음을 인도하시는 하나님께 감사드립니다.