

Rose Bengal의 광촉매 반응에 의한 I₂의 생성

윤길송

청주대학교 화학과
(1995. 11. 9. 접수)

Formation of I₂ by a Photocatalytic Reaction of Rose Bengal

Kil-Joong Yoon

Department of Chemistry, Chongju University, Chongju, 360-764, Korea
(Received Nov. 9, 1995)

요약 : 감응제 rose bengal과 초감응제 I⁻를 포함하는 광전기화학셀을 이용하여 태양에너지를 전기적 에너지로 전환할 때 광전류는 안정화되고 지속적이지만 장시간의 광조사시에는 서서히 감소한다. 염료용액을 분광학적 및 전기화학적으로 분석한 결과 rose bengal과 I⁻의 광촉매 반응에 의하여 I₂가 생성되고 I₂가 빛이 없는 조건하에서도 rose bengal과 반응하여 염료 농도를 감소시키는 것이 확인되었다.

Abstract : In the process of solar energy conversion into electrical energy using the photoelectrochemical cell containing the sensitizer, rose bengal and supersensitizer, I⁻, the photocurrent is stabilized and durable. But the long time span of irradiation causes the decrease of photocurrent monotonically. Spectroscopic and electrochemical analyses of rose bengal solution containing I⁻ revealed that the decrease of concentration of rose bengal was attributed to the reaction of rose bengal in the dark with I₂ formed as a result of the possible photocatalytic reaction of rose bengal with I⁻.

Key words : Rose bengal, Supersensitizer, Photoelectrochemical cell, Photocurrent.

1. 서론

전기화학적 광화학셀을 이용하여 태양에너지를 전기적 에너지로 전환시키고자¹⁻³ 할 때 습식 전기화학셀이 매력적인 기구이긴 하지만 그 전환효율이 낮고 지속적인 전류를 얻기가 용이하지 않으므로 염료감응법이 고안되었다.⁴⁻⁷ 반도체가 작은 band gap을 가질 경우 높은 전환 효율을 갖지만 광부식이 쉽게 일어나 반도체가 용액 속으로 녹아 흘러나오는 결점을 갖고 있어 광전류를 급격히 감소시키므로 지속적인 전류를 얻고자

할 때 이용할 수 없는 결점이 있다.⁸⁻¹⁰ Band gap이 큰 반도체를 이용한다면 이와 같은 문제는 해결할 수 있으나 태양에너지의 대부분을 차지하는 가시선 영역의 광자 에너지가 band gap에 미치지 못할 경우 양자 효율이 급격히 떨어진다.¹¹⁻¹³

이와 같은 문제점들을 해결하기 위하여 도입된 방법이 염료 감응법(dye sensitization)이다.¹⁴ 염료에 빛을 쬐어 반도체의 전도띠 이상으로 들뜨게 한 후 이 염료 분자가 보다 양의 퍼텐셜을 갖는 반도체의 전도띠에 전자를 주입하는 것이다.¹⁵⁻¹⁶ 이 때 염료가 양이온 라,

디칼로 변형되어 전극 표면에 축적되면 다른 염료의 접근을 방해하여 염료감응전류를 급속히 떨어뜨린다.^{17, 18} 이 때 지속적인 전류를 얻기 위하여 염료 양이 온보다 상대적으로 음의 산화-환원 퍼텐셜을 갖는 물질을 환원제로 사용하여 염료 양이온 라디칼을 화학적으로 환원시켜 전자 주입이 가능한 중성 염료로 재생시켜 주는 것이 초감응(supersensitization)이다.¹⁹ 위와 같은 원리에 입각하여 많은 연구자들은 보다 지속적이고 큰 전류를 얻고자 다양한 시도를 하였다.

본 실험에서는 감응제로 rose bengal(RB), 초감응제로 NaI를 이용하였다.²⁰⁻²³ 이 때 짧은 시간 내에서는 초감응이 없는 경우에 비하여 증가되고 안정한 전류를 얻을 수 있으나, 장시간에 걸쳐 측정이 진행될 경우 염료감응전류가 감소하는 경향을 보였다. 그 원인은 RB의 탈할로젠화 반응으로 인하여 I₂가 생성되고, 이 때 생성된 I₂는 RB의 분해에 기여함으로써 계 내부의 감응제 농도를 낮추는 것으로 전보에서 보고한 바 있다.²⁴ 그러나 이후의 실험결과와 I₂의 주된 생성원인이 RB의 탈할로젠화 반응에 의한 것이라기보다는 초감응제 I⁻가 RB의 광촉매 반응에 의하여 I₂로 산화되고 있음을 추정할 수 있는 실험적 증거를 보여 주므로 전보보다는 현재의 결론이 보다 합리적임을 제시하고자 한다. 위 과정을 분광학적 및 전기화학적으로 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약

박막 광전극 제조에 사용된 Stannic Chloride (SnCl₄ · xH₂O, Junsei Chem. Co., 95%)는 0.20M이 되도록 에탄올(James Burrough, Ltd, 99.9% v/v min)에 녹여 사용하였고 도핑물질로 5mol%의 NH₄F(Junsei Chem. Co., GR., 90% 이상)를 첨가하였다. 감응제와 초감응제로는 rose bengal(RB, Junsei Chem. Co., GR., 90% 이상)과 NaI(Junsei Chem., 98% 이상)을 각각 사용하였으며 지지 전해질로는 NaClO₄(Hanawa Reagent)가 사용되었다. 또 흡광도 측정이나 전기화학적 측정을 위한 용액의 용매는 모든 경우 아세트니트릴(Junsei Chem. Co., 99.5%)을 사용하였다.

2.2. 기기

상대적인 광전류 변화의 측정은 본 실험실에서 제작된 potentiostat를 이용하였고 이외의 전기화학적 데이터는 BAS CV-50W 전기화학분석기를 이용하였다. 기준전극과 작업전극으로 각각 Ag/AgCl(LiCl sat'd in EtOH)과 백금전극이 이용되었으며 흡광도 측정을 위하여 Hewlett Packard HP8452A를 이용하였다. 광전극으로 사용된 기판은 ITO(600Å)가 입혀진 Corning 7059 glass이며 기판온도 430°C에서 0.20M, SnCl₄ 에탄올 용액을 3ml/min의 속도로 분무 열분해(spray pyrolysis)하여 제작하였으며 오음접촉(Ohmic contact)은 DOTITE silver paste를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 ITO 유리 위에 SnCl₄를 분무 열분해하여 1.00×10⁻⁴M, RB와 6.00×10⁻³M, NaI 혼합용액으로부터 얻은, 광조사 시간에 따른 전류의 변화를 보여 주고 있다. 초기의 40분과 80분 범위에서 광전류가 증가하였던 현상은 아직 설명되지 않고 있으나 이후 200분에 이르면서 전류가 크게 감소함을 알 수 있다.

Fig. 2는 광조사가 용액의 조성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 NaI와 RB의 농도가 각각 6.00×10⁻³M 및 5.00×10⁻⁶M인 염료 혼합용액으로부터 일광이 조

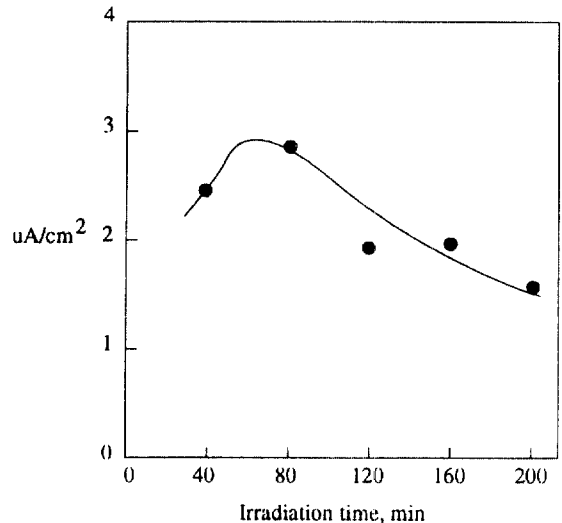


Fig. 1. Time profile of the photocurrent of rose bengal solution (RB: 1.00×10⁻⁴M) containing the supersensitizer NaI (6.00×10⁻³M) under the condition of irradiated storage, at 0.5V(vs Ag/AgCl, LiCl saturated in EtOH).

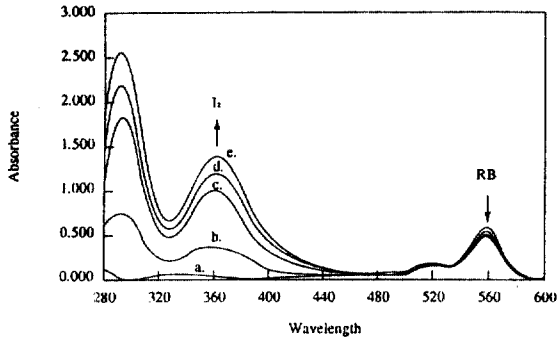


Fig. 2. Effect of the cumulative irradiation time on the absorbance of RB- I^- solution. (a) fresh solution (RB: $5.00 \times 10^{-6} M$, NaI: $6.00 \times 10^{-3} M$), (b) $t=1$, (c) $t=2$, (d) $t=3$, (e) $t=4$ (hrs).

사되는 조건하에서 1시간 간격으로 얻은 흡수 스펙트럼의 변화를 보여 주고 있다. 광조사가 없는 경우에는 염료용액이 NaI를 포함하고 있어도 시간 경과에 따라 흡수 스펙트럼에 어떤 변화도 나타나지 않는다. 그러나 혼합 용액의 경우 광조사가 이루어지는 조건하에서는 시간증가에 따라 I_2 (Fig. 3)와 RB의 농도가 각각 증가 및 감소하는 것을 볼 수 있다. T. Shimidzu와 그 공동연구자들은 백금을 부착시킨 ZnO_2 분말이 들어 있는 RB 수용액에 가시선 영역의 빛을 쬐면 RB로부터 할로젠이 떨어져 나가 RB 용액이 탈색되는 것을 관찰하였다.²⁵ 이들에 의하면, 용액 중에서 들뜬 Xanthene 염료는 반도체쪽으로는 전자전이와 탈할로젠화 반응이 경쟁적으로 일어난다고 지적하였다. 또한 여기에서 언급하고 있는 RB와 I^- 가 혼합된 계에서 빛을 쬐 때 I_2 가 증가하는 것은 RB로부터 탈할로젠화 반응이 일어나고 이 때 생성된 I_2 가 빛이 없는 조건하에서도 RB의 분해에도 참여하고 있는 것으로 전보에서 보고한 바 있다. 그러나 지금까지의 실험결과에 의하면 I_2 의 주된 증가원인은 RB의 탈할로젠화에 의한 것이라기 보다는 초감응제로 첨가된 I^- 가 RB의 광촉매반응에 의하여 I_2 로 산화되고 있다는 가능성을 보여 주는 실험적 증거가 있고 증가한 I_2 의 양이 RB로부터 탈할로젠화되어 생성된 양이라고 하기에는 대단히 크므로 앞서와 같은 내용이 본 계에서도 똑같이 적용될 수 있는지를 확인하고, 생성된 I_2 와 감소한 RB를 정량하여 그 결과를 비교함으로써 현재의 결론이 보다 합리적임을 제시하고자 한다. 그러나 뒤에서 언급되는 290~

360nm 영역에서 존재할 수 있는 RB와 I_2 의 반응생성물 존재 가능성에 대하여 언급하여야 한다. 일정 RB의 농도에 대하여 I_2 농도를 달리하고 그 스펙트럼의 변화를 관찰하면 스펙트럼 변화의 크기가 현격한 초기 단계와 중간 단계에서는 경향성의 변화를 인식할 수 없으나 이 영역에서의 붓우리의 성장속도가 둔화되고 거의 정지된 상태에서는 시간에 따른 최대 흡광도의 변화경향성이 약간 불규칙해지는 것을 볼 수 있다. 그러나 이와 같은 변화가 나타날 때의 스펙트럼은 용액을 혼합한 후 20분 이상이 지난 것이다.²⁴ 20분 이상의 시간에 의하여 생성된 I_2 가 스펙트럼에서 나타내는 붓우리의 농도는 Beer의 법칙에서 벗어나기 시작하는 농도이다. 따라서 앞서 언급한 불규칙성이 실제로 미지 생성물에 의한 것인지 아니면 Beer의 법칙으로부터 벗어났기 때문인지 아직 결론을 내릴 수 없다. 그러나 이의 존재 가능성을 배제하고 정량하는 것은 558nm에서 들뜨게 한 후 571nm에서 방출되는 RB의 형광은 시간경과에 따라 최대 방출파장의 위치가 일정하였으며 이는 RB를 둘러싼 주위에 극성변화가 없음을 의미하는 것으로 RB 주위에 큰 환경변화가 없음을 반영한다. 또 방출세기의 변화가 경과시간에 대하여 단일 지수함수적으로 직선성을 나타내는 것도 위 사실들을 뒷받침하고 있다. 또한 경향성 변화라고 여겨지는 것이 대단히 미세하였고 Beer의 법칙으로부터 벗어나는 결과일 수도 있기 때문이다. Fig. 2의 변화에서 RB의 흡광도(at 558nm)는 0.570에서 0.492로 0.078 감소하였으며, I_2 의 흡광도(at 362nm)는 0.010에서 1.371로 1.361 증가하였다. 각 화학종의 농도에 따른 흡광도로부터 각 파장에서 구한 검정곡선의 방정식은 $Abs = 1.18 \times 10^5 [RB] + 3.12 \times 10^{-3}$ 및 $Abs = 4.64 \times 10^3 [I_2] + 4.60 \times 10^{-3}$ 이었다. 위 변화를 I_2 와 RB의 농도로 환산하면 $6.61 \times 10^{-7} M$, RB의 감소에 대하여 $2.93 \times 10^{-4} M$ 의 I_2 가 증가되었음을 알 수 있다. RB의 분자구조에는 4개의 요오드 원자를 포함하고 있다. 광분해 반응에 의하여 RB로부터 요오드 원자가 떨어져 나와 I_2 를 생성하였다고 가정할 경우 $1.32 \times 10^{-6} M$ 의 I_2 가 생성되어야 하나 Fig. 2에서 증가한 I_2 , $2.93 \times 10^{-4} M$ 은 $1.32 \times 10^{-6} M$ 에 비하여 약 220배가 된다. 따라서 280nm와 400nm 사이에서 증가한 흡수 스펙트럼 변화량이 RB의 분해에 의하여 생성된 I_2 만의 기여로 볼 수 없다. 그러나 I^- 만을 포함한 용액을 광조사할 경우, I_2 의 생성을 무시할 수 있으

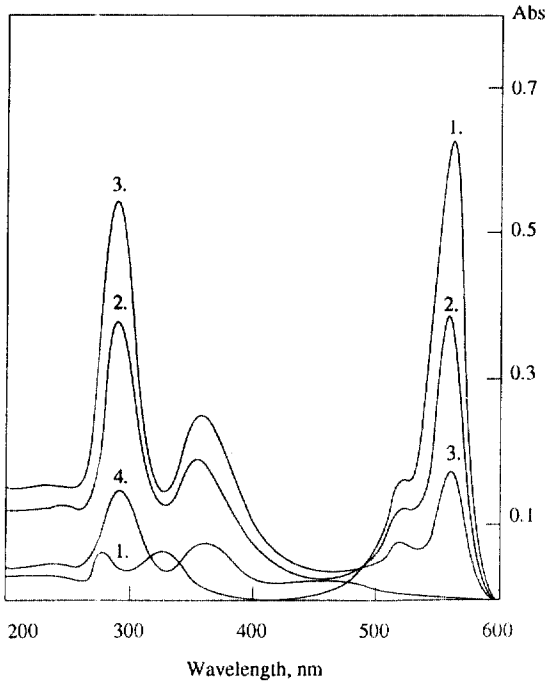


Fig. 3. Comparison of the uv-visible absorption spectra.(ref. 24)

1. RB($5.00 \times 10^{-6}M$) only
2. RB($5.00 \times 10^{-6}M$)+I₂($3.00 \times 10^{-5}M$)
3. RB($5.00 \times 10^{-6}M$)+I₂($6.00 \times 10^{-5}M$)
4. I₂($3.00 \times 10^{-5}M$) only

므로 이로부터 미루어 I₂가 RB 분자의 광분해 산물이라고는 단정지을 수 없으며 염료의 광촉매작용으로 인한 I⁻→I₂의 변화가 지배적임을 알 수 있다.

파장영역을 200nm까지 확장한 Fig. 3은 RB 용액에 I₂를 첨가할 때 RB의 흡수스펙트럼의 변화를 보여주고 있다.²⁴ 여기서 스펙트럼 1은 RB($5.00 \times 10^{-6}M$), 스펙트럼 2는 RB($5.00 \times 10^{-6}M$)+I₂($3.00 \times 10^{-5}M$), 스펙트럼 3은 RB($5.00 \times 10^{-6}M$)+I₂($6.00 \times 10^{-5}M$), 스펙트럼 4는 I₂($3.00 \times 10^{-5}M$)만을 포함한 용액이다. 광조사 없이 행한 위의 결과에서 2, 3의 경우 I₂만을 첨가함에 따라 염료 흡수 봉우리가 감소하고 그에 반하여 290nm와 360nm에서 흡수봉우리가 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이 봉우리의 위치는 I₂만을 포함한 용액 스펙트럼 4와 정확히 일치한다. 이것은 Fig. 2의 흡수 스펙트럼 증가파장 영역과도 일치하며 광화학반응에 의하여 I₂가 생성되고 있음을 알 수 있다. 그런데 Fig. 3에서 스펙트럼 2와 스펙트럼 4가 포함하고 있는 I₂의

양은 동일한데, I₂의 흡수영역인 290 및 360nm에서 흡광도에 차이가 나며 염료흡수 영역에서는 염료만을 녹인 용액 1에 대하여 I₂를 추가하니 흡광도가 감소하였다.

290 및 360nm 영역에서 $3.00 \times 10^{-5}M$, I₂와 $5.00 \times 10^{-6}M$, RB 혼합용액의 흡광도(spectrum 2)는 $3.00 \times 10^{-5}M$, I₂(spectrum 4)와 $5.00 \times 10^{-6}M$, 염료단독용액(spectrum 1) 각각의 흡광도를 합한 흡광도보다 크다. 또 염료만의 용액(spectrum 1)에 I₂를 $3.00 \times 10^{-5}M$, $6.00 \times 10^{-5}M$ 의 순으로 첨가하니 RB의 흡수봉우리가 급격히 감소함을 알 수 있다. 이로부터 다음과 같은 사실을 추론할 수 있다. Fig. 2의 결과로부터 광촉매 반응에 의하여 NaI와 RB로부터 I₂가 생성되고, 이 I₂는 빛이 없는 조건에서도 RB와 반응하여 I₂의 흡수영역에서 흡수하는 새로운 화학종을 생성한다고 볼 수 있다. 따라서 290 및 360nm에서의 흡광도에 기여하는 화학종은 I₂만이 아니며 2가지 이상일 것이라는 가능성을 내포하고 있다.

Fig. 4는 앞서 적용되었던 것과 동일한 조건하에서 염료용액의 변화를 전기화학적으로 30분마다 관찰한 CV 다이어그램이다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 염료만을 포함한 용액은 관찰된 포텐셜 범위 내에서 60분의 광조사 시간에도 불구하고 매우 안정한 것을 보여 주었으며 혼합용액의 경우 +0.3V와 +0.6V 범위에서 산화되는 I⁻의 양이 광조사되는 시간에 따라 감소하는

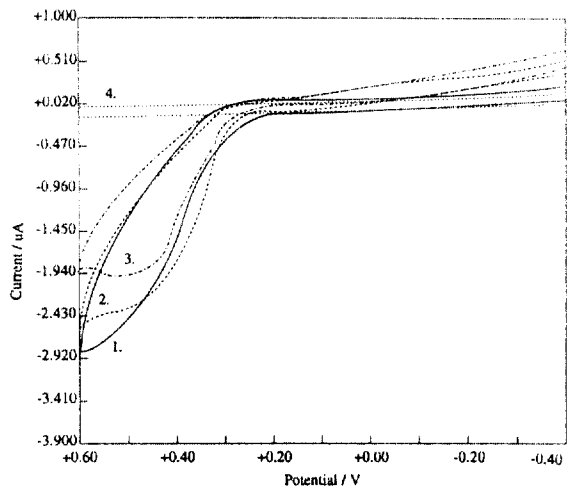


Fig. 4. Cyclic voltammograms showing the effect of irradiation on the RB-I⁻ solution. Irradiation time (min) (1) 30, (2) 60, (3) 90, (4) 60, RB only($5.00 \times 10^{-6}M$), (Scan speed 0.10V/sec).

것을, 그리고 0.0V와 -0.4V 범위에서는 환원되는 I_2 의 양이 증가하는 것을 볼 수 있다.

여기서 I^- 가 산화되는 반응구조를 살펴보기 위하여, Fig. 4의 세 가지 경우는 Fig. 2와 Fig. 3에서 언급한 새로운 화학종이 I^- 가 산화되는 영역에서 산화될 가능성을 배제할 수 없고 또 이로 인하여 봉우리의 위치 및 모양이 변형되었다고 여겨지기 때문에, I^- 만을 포함한 용액을 -0.5V의 초기 퍼텐셜로부터 양의 방향으로 주사하여 각 퍼텐셜로부터 얻은 산화전류값과 이로부터 계산된 $(RT/nF)\ln\{i/(i_1-i)\}$ 값이 Table 1에 주어졌다. 또 이로부터 E vs. $(RT/nF)\ln\{i/(i_1-i)\}$ 를 도시한 것이 Fig. 5이며 기울기로부터 얻은 n값은 2.067이었다. 여기에서 얻어진 $n \approx 2$ 값은 염료의 광촉매작용에 의하여 $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ 의 반응이 진행되고 있음을 말하여 준다.

Table 1. Variation of anodic current with potential in the RB-NaI solution. $E_p(mV) = +439$, $i_1(A) = -4.974 \times 10^{-6}$

Pot(mV)	Anodic Current(A), $\times 10^{-7}$	$\ln\{i/(i_1-i)\}$
396.8	-47.892	3.254
377.0	-44.672	2.176
362.0	-41.222	1.577
352.3	-38.682	1.252
330.0	-29.472	0.374
310.1	-21.182	-0.299
300.2	-17.732	-0.591
280.4	-11.052	-1.253
260.6	-6.217	-1.946
223.4	-1.842	-3.258

지금까지 RB와 I_2 의 반응생성물은 스펙트럼상에서 확인할 수 없었으나 앞에서 언급하였듯이 이 영역에서 생성물의 흡수스펙트럼이 포함되어 있을 것으로 추측된다. 이 영역이 순수한 I_2 만의 스펙트럼인지 아니면 I_2 와 RB- I_2 반응생성물과의 합성스펙트럼인지 확인하기 위하여 RB 스펙트럼의 영향이 없는 370nm와 420nm 사이에서 RB- I_2 혼합용액(Abs1)과 I_2 용액(Abs2)으로부터 스펙트럼을 얻어 파장에 따른 Abs1/Abs2값의 변화를 조사하여 Table 2에 나타내었다. 이 때 사용된 용액은 Beer의 법칙이 성립하는 농도의 용액으로 I_2

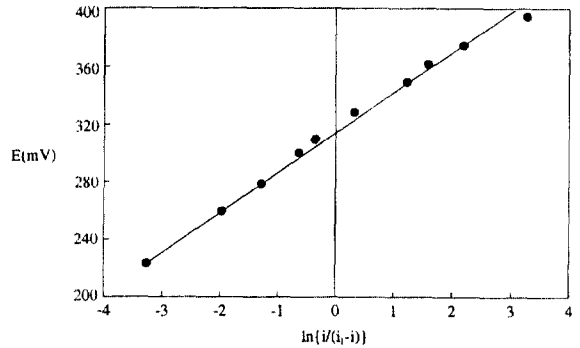


Fig. 5. Linear plot of E vs. $\ln\{i/(i_1-i)\}$.

Table 2. Variation of ratio of Abs1 to Abs2 with absorption wavelength.

Wavelength(nm)	Abs1/Abs2
370	0.539
380	0.537
390	0.531
400	0.513
410	0.476
420	0.416

Table 3. Time dependence of absorbance of RB in RB- I_2 system.

Solution : [RB] = $1.00 \times 10^{-6} M$, [I_2] = $1.00 \times 10^{-5} M$, Temperature : 25°C

Absorption maximum : 558nm

Time(sec)	A	$\ln[A]$
300	0.0996	-2.306
600	0.0952	-2.352
900	0.0923	-2.382
1200	0.0899	-2.409

용액은 $2.00 \times 10^{-4} M$ 이었고 RB와 I_2 혼합용액은 각각 $2.00 \times 10^{-6} M$ 과 $2.00 \times 10^{-5} M$ 로서 혼합한지 20분 경과된 용액이었다. 만약 370nm에서 420nm 사이의 흡수스펙트럼이 혼합용액의 경우 순수한 I_2 만의 기여라고 볼 때 Abs1/Abs2값은 파장에 관계 없이 일정한 값을 가져야 하나 I_2 이외의 화학종에 의한 기여가 포함되어 있다면 파장에 따라 변화하는 값을 가질 것이다.

Table 2는 그 결과를 보여 주고 있으며 조사된 범위 내에서 Abs1/Abs2가 파장에 따라 변하고 있음을 알

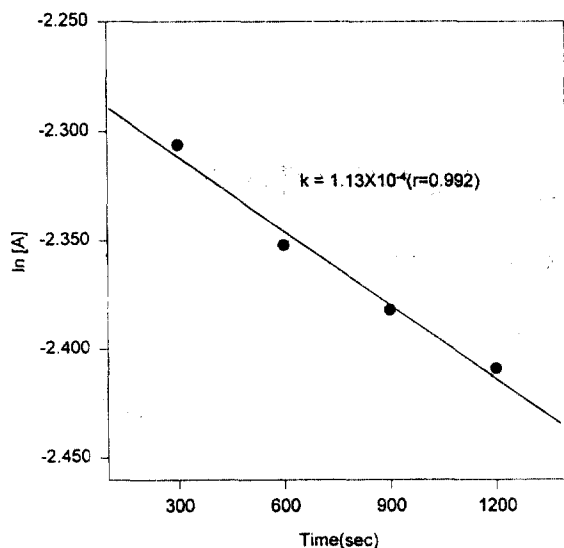


Fig. 6. Variation of the absorbance at 558nm and the computed $\ln[A]$ with the time.

수 있다. 따라서 이 영역에는 I₂ 외에 다른 화학종의 기여가 포함되어 있을 가능성이 있으며 이는 잠정적으로 RB와 I₂의 반응생성물이라 여겨진다. 또한 RB와 I₂의 반응속도상수값을 구하기 위하여 RB와 I₂의 농도가 각각 $1.00 \times 10^{-6} \text{M}$, $1.00 \times 10^{-5} \text{M}$ 인 혼합용액으로부터 RB의 최대흡수파장인 558nm에서 시간경과에 따라 흡광도 변화를 측정하였다. 그 결과와 이에 따른 $\ln[A]$ 값이 Table 3에 주어졌다. 이로부터 경과시간에 대하여 $\ln[A]$ 를 도시한 것이 Fig. 6이며, 이 때 기울기는 $k = 1.13 \times 10^{-4}$ ($r = 0.992$)였다.

4. 결론

감응제 RB와 초감응제 I⁻를 사용하여 빛에너지를 전기적 에너지로 전환시키고자 하는 과정에서 I⁻는 광촉매작용에 의하여 I₂로 산화된다. 이 때 생성된 I₂는 빛이 없는 조건하에서도 RB와 반응하여 I₂의 흡수파장영역에서 흡수하는 화학종을 생성하는 것으로 추정되며 용액 내부의 RB 농도를 감소시켜 염료감응전류를 감소시킨다.

참고문헌

1. A. Fujishima, K. Kohayakawa, and K. Honda, *J.*

- Electrochem. Soc.*, **122**(11), 1487(1975).
- J. G. Marvroides, J. A. Kafalas, and D. F. Kolesar, *Appl. Phys. Lett.*, **28**(5), 241(1976).
 - A. K. Ghosh, and H. P. Maruska, *J. Electrochem. Soc.*, **124**(10), 1516(1977).
 - A. Giraudeau, Fu-Rén.F. Fan, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 16(1986).
 - T. Watanabe, T. Takizawa, and K. Honda, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **85**, 43(1981).
 - T. L. Penner, and D. Mobius, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 7407(1982).
 - R. Menning, *Photochem. Photobiol.*, **16**, 325(1972).
 - D. Krpan, V. Gotovac, and N. B. Urli, *Electrochem. Acta.*, **29**(9), 1233(1984).
 - A. J. Frank, and K. Honda, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1933(1982).
 - T. Inoue and T. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **124**(5), 719(1977).
 - M. Spitler and M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, **67**(11), 5193(1979).
 - M. Matsumura and Y. Nomura, *Bull. Chem. Soc. JPN.*, **52**(6), 1559(1979).
 - M. Spitler and M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, **66**(10), 4294(1977).
 - R. Memming and F. Mollers, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **76**(6), 475(1972).
 - W. D. K. Clark and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**(14), 4676(1977).
 - P. J. Holms, 'The Electrochemistry of Semiconductor', Academic Press, pp. 62.
 - U. Krüger and R. Memming, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **78**, 670(1974).
 - U. Kruger and R. Memming, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **78**, 685(1974).
 - T. Watanabe, A. Fujishinn, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **79**, 1213(1975).
 - K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007(1935).
 - K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 495(1934).
 - D. Möbius, *Acc. Chem. Res.*, **14**(3), 63(1981).
 - T. Miyasaka, T. Watanabe, and K. Honda, *Photochem. Photobiol.*, **32**, 217(1980).
 - K. J. Yoon, H. J. Min, and K. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **36**, 107(1992).
 - T. Shimidzu, T. Iyoda, and Y. Koide, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 35(1985).