

아조벤젠기를 가진 지방산 Langmuir-blodgett막의 전기화학적 특성

Electrochemical properties of Langmuir-blodgett Films of Fatty acid containing Azobezene

박근호, 김범준, 손태철, 이경구, 주찬홍, 박태곤

(Keun Ho Park*, Beom Joon Kim, Tae Cheol Son, Gyeng Goo Lee, Chan Heung Ju, Tae Gon Park**)

Abstract

We have investigated the photoisomerization using light irradiation 8A5H LB film accumulated by monolayer and three layers on an ITO. We determined electrochemical measurement by using cyclic voltammetry with a three-electrode system, An Ag/AgCl reference electrode, a platinum wire counter electrode and LB film-coated ITO working electrode measured in 0.1mol/L NaClO₄ solution. The scan rate was 100mV/s.

Key Words : Langmuir-Blodgett film(LB film), photoisomerization, electrochemical, 8A5H

1. 서론

최근 무기 전자재료의 벗어나 분자 단위 차원에서 제어 기능을 보유한 소자 개발을 위한 기능성을 갖는 유기초박막소자 연구가 국내외적으로 활발하게 진행되고 있다.[1] Langmuir-Blodgett법은 수면상에서 다른 유기 박막제조법에 비해 상온, 상압하에서 비교적 쉽게 유기박막을 제작할 수 있는 장점이 있고, 특히 박막을 구성하고 있는 분자의 배향 및 배열을 비교적 쉽게 조절할 수 있다는 장점이 있기 때문에, 광에너지 변화막, 논리회로, 격막 및 기능성 전극분야등에서 응용 잠재력을 가지고 있다.[2] LB막은 기능성을 갖는 유기분자로 수면상에 전개하여 베리어에 의해 적당한 압력으로 압축한 상태에서 기판상에 누적하여 만들 수 있다. 아조벤젠 기를 가진 지방산은 가역적인 광이성질화 현상에 기인한 cis-trans 구조 변화가 용이하기 때문에 기능성 소재로 연구 활발하다.[3] LB막의 특성을 크게 좌우하기 때문에 수면상에 전개된 단분자막의 물리적인 특성

을 파악하는 것으로 매우 중요하고 LB막 제조에 앞서서 연구 되어야 할 선행 과제이다. 엘립소 메트리법, 형광 현미경법, 표면 전위 측정법, 변위 전류 측정법 등 단분자막의 특성을 측정하는 다양한 방법들이 개발되어 있다.[4-6]

본 연구에서는 4-octyl-4'-(5-carboxy-pentamethyl-eneoxy)azobenzene(이하 8A5H)을 이용하여 ITO에 LB막을 누적하여 광조사에 따른 자외-가시광선 스펙트럼을 조사하였고, 누적막에 따라 cyclic voltammetry을 측정하여 전기화학적 거동을 조사하였다.

2. 실험

2.1 Langmuir-Blodgett막의 누적

LB막 누적에 사용한 시약 8A5H는 (주) dojindo(Japan)에서 제조한 시약을 구입하여 정제하지 않고 사용하였고, 용매로 클로로포름은 덕산약품(주)에서 제조한 특급시약을 사용하였다.

LB제막 장치는 single barrier이고 표면압 센서가 부착된 NIMA Thechnology Langmuir-Blodgett trough 611(England)을 사용하였다. Through에 초순수를 채운후 1.25×10^{-7} mol 8A5H를 수면상에 전개후

* 창원대학교 화공시스템공학과

(Fax: 055-283-6465

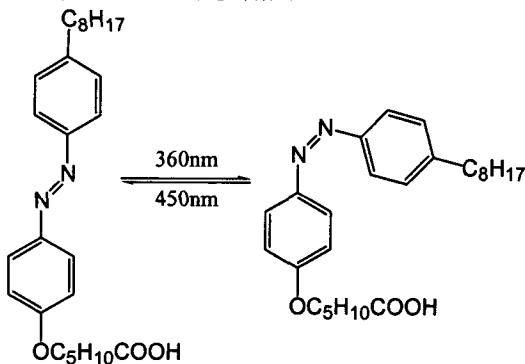
E-mail : khopark@sarim.changwon.ac.kr)

** 창원대학교 전기공학과

barrier의 속도는 80mm/min으로 하고, 표면압력은 16mN/m, dipper의 속도는 3min/min으로하여 ITO에 단층과 3층막을 제작하였다.

2.2 LB막의 광이성질화 측정

LB막의 광조사에 의한 흡광도 변화 분석에 사용한 기기는 Shimadzu사 UV-2100(Japan)이고, 광조사에 사용한 기기는 Oriel. Coporation(USA)에서 제작한 Xe/Hg 500X 램프(Model 68811)를 사용하였다. 360nm과 450nm인 필터를 사용하여 각 5분 광조사를 실시한 후 UV 측정하였다.



2.3 전기화학적 측정

LB막의 전기화학적 측정은 Cyclic voltammetry을 측정하였고, 측정 기기는 BAS사에 3전극 시스템을 가진 electrochemical analyzer BAS100B(USA)을 사용하여 측정하였다. Ag/AgCl reference 전극, 백금 와이어 counter 전극 그리고 LB막 제작된 ITO working 전극을 사용하였고, 전해질은 0.1mol/L NaClO₄을 사용하였으며, scan rate은 100mV/s으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

2.2 LB막의 광이성질화 현상

Figure 1은 8A5H를 용액상에서 광조사에 따른 광이성질화 현상을 나타낸 것이다. 8A5H를 클로로포름에 4×10^{-6} mol로 조사하기 전과, 360nm, 450nm 필터를 이용하여 3분간 광조사를 한 후 측정한 자외-스펙트럼을 나타낸 것이다. 용액상에서는 광이성질화 현상이 잘 일어나는 것을 알 수 있었다.[7]

Figure 2은 8A5H를 수면 상에서 ITO에 단분자막 LB막을 형성 시킨 후에 360nm와 450nm 필터를 사용하여 광조사 한 후 자외-가시광선 스펙트럼을 나타낸 것이다. 곡선 A는 광조사 이전의 흡광도를 나타낸 것으로 355nm 부근에서 흡광도가 4.59×10^{-3} 이

었고, 450nm 부근에 흡광도는 1.15×10^{-3} 이었다. 곡선 B는 360nm 필터으로 5분 동안 광조사한 후에 측

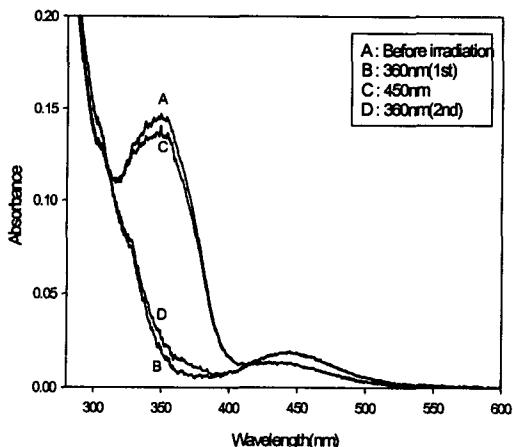


Figure 1. UV/Vis spectra change of 8A5H in chloroform solution by light irradiation for 3 minutes.

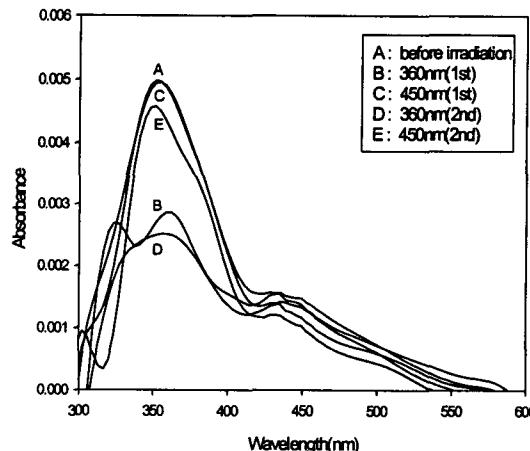


Figure 2. UV/Vis spectra change of monolayered 8A5H LB film by irradiation.

정한 스펙트럼을 나타내었고, 각 흡광도가 2.96×10^{-3} 과 1.44×10^{-3} 으로 355nm 부근은 흡광도가 감소하였고, 450nm 부근에서는 증가한 것을 볼 수 있었다. 곡선 C는 450nm 필터를 사용하여 5분간 광조사 한 후 나타낸 스펙트럼이었고, 흡광도가 각각 4.51×10^{-3} 과 1.32×10^{-3} 으로 355nm 부근은 증가하고, 450nm 부근에서는 감소한 경향을 보여주고 있었다. 곡선 D는 곡선 B보다 다소 흡광도가 떨어지는 경향을 보여주고 있고, 곡선 E도 곡선 C보다 떨어지는 경향을

보여주고 있었다. 이것은 막에서 분자간의 거동이 자유롭지 못하여 원래의 상태로 돌아가지 못하기 때문에 보여지고 있다.

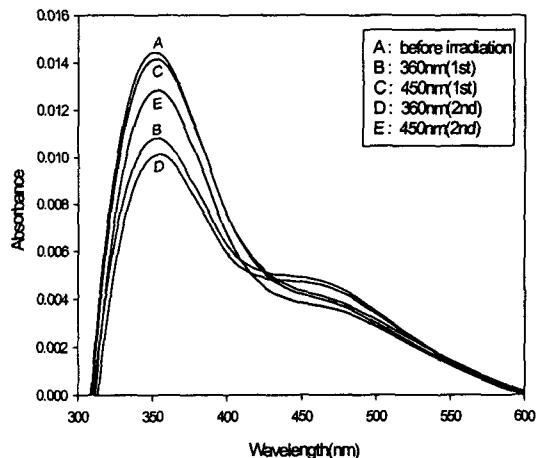


Figure 3. UV/Vis spectra change of three layered 8A5H LB film by irradiation.

Figure 3은 ITO에 3층막을 누적하여 광조사에 따라 자외-가시광선 스펙트럼을 나타내었다. 곡선 A는 광조사 이전의 흡광도를 나타낸 것이고, 355nm 부근에 흡광도가 0.0144e 이며, 450nm 부근의 흡광도는 4.32×10^{-3} 으로 나타내었다. 곡선 B는 360nm 필터로 5분간 광조사한 후에 흡광도를 나타낸 것이고, 355nm 부근에 흡광도가 0.0107e 이며, 450nm 부근의 흡광도는 4.88×10^{-3} 으로 나타내었다. 곡선 C는 450nm 필터로 5분간 광조사 한 후에 측정한 흡광도이고, 355nm 부근에 흡광도가 0.0140e 이며, 450nm 부근의 흡광도는 4.18×10^{-3} 으로 나타내었다. 곡선 D는 다시 360nm 필터로 5분간 광조사 한 후에 측정한 흡광도이고, 355nm 부근에 흡광도가 0.0101e 이며, 450nm 부근의 흡광도는 4.69×10^{-3} 으로 나타내었다. 곡선 E는 다시 450nm 필터로 5분간 광조사 한 후에 측정한 흡광도이고, 355nm 부근에 흡광도가 0.0127e 이며, 450nm 부근의 흡광도는 3.82×10^{-3} 으로 나타내었다. 전체적으로 전 광조사보다 흡광도가 떨어지는 것을 볼 수 있었다.

3.2 전기화학적 현상

Figure 4은 ITO에서 단분자막을 누적한 8A5H LB 막의 cyclic voltammogram을 나타내었다. 산화 전류 피크는 160mV 부근에서 나타내었다. 환원 전류 피크는 명확하게 관찰되지 않았다.

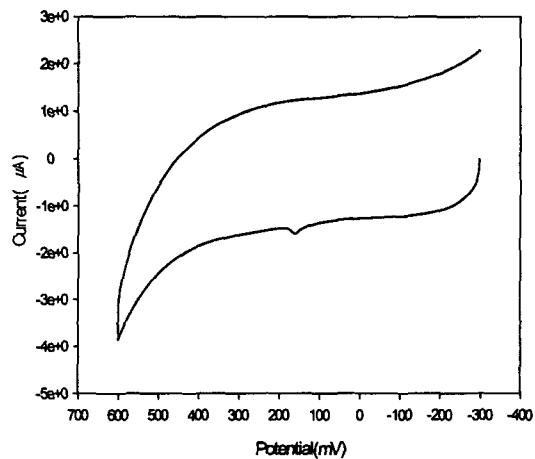


Figure 4. Cyclic voltammogram of monolayered 8A5H LB film on ITO electrode in 0.1mol/L NaClO_4 solution. The scan rate was 100mV/s .

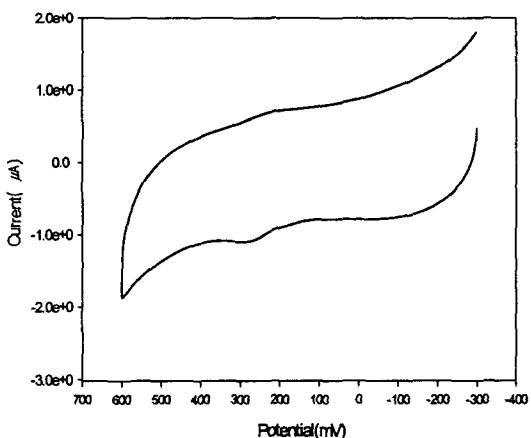


Figure 5. Cyclic voltammogram of three layered 8A5H LB film on ITO electrode in 0.1mol/L NaClO_4 solution. The scan rate was 100mV/s .

Figure 5은 3층막을 누적된 8A5H LB막의 cyclic voltammogram을 나타내었다. figure 4과 비슷한 결과를 나타냈고 있으며, 산화 전류 피크는 294mV 부근에서 나타내었고, 환원 전류 피크는 218mV 부근에 약하게 나타냈고 있다. 단분자막보다 많은 분자를 가지고 있었어 산화환원 반응을 볼 수가 있었다.

4. 결론

단분자막과 3층막으로 ITO에 제막된 8A5H LB막의 광조사에 따른 광이성질화 현상과 cyclic voltammetry 측정에 관하여 연구한 결과를 다음과 같이 결론을 얻었다.

1. ITO에 제막된 단분자막과 3층막의 LB막의 광이성질화 현상은 가역적으로 일어나는 것을 관찰되어졌다.

2. LB막의 전기화학적 거동은 cyclic voltammetry 측정으로 주로 산화 전류 피크를 가지고 다층에서도 환원전류피크를 가지는 것을 관찰되었고, 8A5H이 산화환원 반응이 일어나는 것을 관찰되었다.

참고 문헌

- [1] H. G. Kim, T. G. Park and K. H. Park, *Journal of The Korean Oil Chemists' Society*, 13(1), 75(1996).
- [2] S. Yokoyama, M. kakimoto, and Y. Imai, *Langmuir*, 9, 1086, 1993.
- [3] K. H. Park and T. G. Park, *Transactions of the Institute of Industry and Technology*, 11, 305, 1997.
- [4] Gareth Roberts, "Langmuir-Blodgett Films", Plenum Press, New York, 1990.
- [5] Mitsumasa Iwamoto, Yutaka Majima, "Determination of the Dipole Monent of a Monolayer at the Air/Water Interface a current-Measuring Technique". Japanese *Journal of Applied Physics*, 27-5,pp.721-725, 1988.
- [6] Abraham Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly", academic Press, 1991.
- [7] 변용진, "아조벤젠기를 가지는 지방산과 인지질 혼합물의 물성에 관한 연구", 창원대학교 대학원 석사학위논문, 18-19, 1999.