

폴리피리딘계 LB단분자막의 표면특성과 전기화학적 감광특성  
Surface Characteristics and Photoelectrochemical Properties  
of the Polypyridine LB Films

최인희, 나재진, 임기조<sup>°</sup>,  
박수길\*, 이주성<sup>°°</sup>

충북대학교 공업화학과, 충북대학교 전기공학과<sup>°</sup>,  
한양대학교 공업화학과<sup>°°</sup>

In-Hee Choi, Jae-Jin Na, Kee-Joe Lim<sup>°</sup>,

Soo-Gil Park\*, Ju-Seong Lee<sup>°°</sup>

Dept. of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk Univ.

<sup>°</sup>Dept. of Electrical Engineering, Chungbuk Univ.

<sup>°°</sup>Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang Univ.

ABSTRACT

This paper describes the electrochemical and photochemical behavior of amphiphilic Os bipyridine complex adsorbed on SnO<sub>2</sub> electrodes by the Langmuir-Blodgett(LB) film as monolayer state. Theoretical equation of cyclic voltammetry for redox species were discussed. And the cyclic voltammogram were simulated taking account the interaction parameters. From these obtained values, we could fit almost all measured voltammograms with these parameters.

1. 서 론

전극이 본래 가지고 있는 전자의 공여체(donor)수용체(acceptor)로서의 역할뿐 아니라, 더 나아가 특수한 기능을 전극에 부여하려고 하는 시도로 부터, 전극표면에 기능성화합물을 고정시킨 기능성 재료 전극, 즉 화학수식전극(Modified Electrode)에 관한 연구가 십여년동안 발표되어 왔다. 전극표면에 기능성화합물을 고정하는 방법으로써, 비가역적인 물리흡착 또는 화학흡착, 공유결합으로 직접고정, 표면도포, 전해중합으로 고분자막을 석출시키는 방법등이 있다[1-4]. 특히 Langmuir-Blodgett(LB)법은 촉매기능, 분자식별능력등, 분자 생체등의 분자집합

계가 표시하는 것과 같은 분자의 공간적인 질서에서 유래하는 기능발현에는 곤란한 문제들을 해결하였다.

필자는 이들 장점을 착안하여 전극의 수식법으로써 LB법[1]을 채용하여, 수식전극반응 과정의 정량적 평가를 곤란하게 하는 요인을 가능한 한 작게 하는 것을 목적으로 양친매성 착체를 단분자층으로 전극 표면에 배열 고정시켜, 고분자 피복전극에 비하여 매우 얇은(분자차원) 두께의 초박막피복전극을 이용하여 재현성이 좋게 할 수 있었고, 이는 고분자막안에서의 복잡한 과정을 고려할 필요가 없어진다는 점과, 화학수식전극의 model system으로써 역할을 할 수 있리라 생각되었기 때문이다. LB막피복전극을 사용한 몇몇의 연구보고로는 대부분 LB막중의 색소에 의한 분광중감 반응을 논한 것으로써, 흡착물질자신의 산화 및 환원에 관한 전류-전위곡선 및 빛조사에 따른 광전류측정에 관해서는 많이 보고되지 않았다. 우선 본 연구에서는, Redox계의 감광성 Ru 및 Os 착체 LB단분자막의 전극반응거동 및 전극반응 속도론의 해석에 관해 Matsuda 등과의 공동연구에 관한 이론식과의 시뮬레이션을 검토하며, 양친매성 착체를 LB막으로 한 경우의 전기화학적 거동 및 광전기적 반응 등 다양한 감광특성에 대하여 논의하고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 시편 제작

양친매성 tris(2,2-bipyridine) Ru, Os착체를 합성후 분석하였고(99% 이상), 타종의 시약은 시판되는 특급품을 그대로 사용하였다. 광투과성 산화주석전극은(Matsugaki社), 전기전도성이 가장 높은 것( $I_T = 1.1 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>)을 택하였고, 전극은 초음파세척후 decicator중에서 보관하였다.

### 2-2. LB막 제작

이들 착제용액을 3차중류수위에 전개하여, 표면압-면적곡선을 측정하였고,수면상의 LB막을 수식침전법을 이용하여(5mm/min) 전극위에 전이시켰다(20.0±0.1°C).표면압 자동제어장치(일본 계면과학사)를 이용하여 30~40 mN/m의 표면압으로 LB막을 제작하였고, 전기화학측정으로부터 측정계산된 단위면적당 흡착물질의 양  $I_T$ 는 해당 압력의  $\pi$ -A 곡선에 대응하는 표면농도의 값과 같은것을 확인할 수가 있었고, transfer ratio(전이율)가 1의 값으로 단분자막이 표면에 고정되어 있는 것으로 사료되었다.

### 2-3. 측정 장치 및 방법

전해 cell은 이미 보고된 장치로(그림 1) 흡수스펙트럼을 측정하였고, 기준전극으로 포화카로멜전극(SCE)을 대극으로 백금을 사용하였다 전극 표면상태는 Scanning Probe Microscopy (SPM) 과 Atomic Force Microscopy(AFM) (PSI, Auto probe LS)등을 이용하여 mica등에 피복된 LB단분자막의 3차원적image를 확인하였다.또한 전극거동은 자작된 potentiostat 및 X-Y기록계(graphtech 社 WZ4401형)을 사용하였고, 자외가시영역의 흡수스펙트럼은 Hitachi 200-10형 분광광도계에 의해 기록하였다. 광화학측정에는, 1kW Xe램프, Ar laser 또는 He-Ne laser를 사용하여 장파장, 단파장패스필터와 물컬럼을 통과시켜 광조사를 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. LB단분자막의 표면측정

그림 2에 nm정도의 단위로 Ru착체 단분자막의 표면상태를 AFM image로 나타내었다. 본 실험실의 청정조건 및 초순수 중류수등의 초정밀구조로 측정된 결과, 초박막의 표면전반에 걸

쳐서 작은 pin과 hill이 다소 존재는 하였지만,그림과 같은 넓은부분의 image에서도 표면의 roughness가 10-15A정도로 평평한 면들로 구성되어 있음을 알 수 있었고, 인접 착체분자들과의 거리가 잘 일치되었다[7].

### 3-2. Ru및 Os착체의 Voltammogram

Os착체의 단분자막으로 피복시킨 전극을, 0.18M 황산수용액을 전해질 용액으로하고약 10mV/s에서 2V/s까지의 범위로 전위주사속도를 변화시켰을 때의 cyclic voltammogram을 검토해보았다.이 반응은,Os(II) = Os(III) + e<sup>-</sup> 으로 표시할 수 있다. 전극표면에 고정된 Os착체의 농도는 상기의 그림적분법으로부터  $I_T = (1.6 \pm 0.2) \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>로 구해졌다. 단, 여기서  $I_T = I_m$  즉  $\theta_T = 1$ 로 하였다. Peak전위 E<sub>ap</sub>와 E<sub>c</sub>와 ln(v)에 대한 plot를 그림 3에 표시한다. 이 plot의 기울기로부터 aa = 0.46, ac = 0.55이며 합이 1에 가깝다. 한편, Ru 착체의 경우도(그림 4) Os의 cyclic voltammogram 과와 매우 비슷하다. 이 정상전류는 다음의 반응식 Ru(II) = Ru(III) + e<sup>-</sup> (9)  
Ru(III) + H<sub>2</sub>O → Ru (10)  
에서 나타나는 것과 같이, 전극반응에서 생성된 Ru(III)이 물을 산화시켜, Ru(II)로 재생성하는 것에 의한 촉매전류이다.

### 3-3. Voltammogram의 Simulation

Peak높이 및 반파폭이 이상적인 nernst식의 흡착된 물질들 간의 상호작용 parameter를 고려하여 simulation을 행하여 보았다. O의 물분율 X<sub>o</sub>는 다음의 방정식을 만족한다.

$$\psi = i[nFAI_T(nFv/RT)]^{-1} = dX_o/d\xi \\ = \pm P[(1-X_o)\exp\{(1-\alpha)\xi - 2\lambda\theta_T + 2(\mu)_T X_o\} - X_o\exp\{-\alpha\xi - 2\gamma\theta_T + 2(\gamma-\beta)\theta_T X_o\}]$$

여기서 P=K<sup>o</sup>RT/nFv,  $\xi = (nF/RT)(E-E^o)$  이고, E<sup>o</sup>, K<sup>o</sup>, 그리고  $\alpha$ 는 각각 conditional 전위, conditional 속도상수 및 cathode전이계수이며,  $\theta_T$ 는 O와 R의 전피복율이며,  $\beta, \gamma, \lambda, \mu$ 는 상호작용 parameter들이다.그림 5에 simulate된 voltammogram을 표시하였고,측정된 voltammogram이 거의 일치하였고,이론적으로 해석이 가능한 다음 식으로 표현될 수 있다.

$j[nFA\tau(nFv/RT)]^{-1} = P[-x_o \exp(-0.53-0.28+0.40x_o) + (1-x_o) \exp(0.47\xi + 0.38-0.70x_o)]$   
 단, 여기서  $P=(19/s)/(RT/nFv)$ 이다.

### 3-4. 광전기화학적 거동

그림 6에는 Os(II)의 흡수 스펙트럼과 30Hz chopped light하에서 0.5V 전극전위가 가해진 양극 광전류의 action스펙트럼의 비교가 나타나있다. 이러한 빛의 조사가 단기적으로 개폐작동시 정전류-전압 조건에서의 전류 과도변화는 그림 7에서와 같이 확실한 변화를 볼 수 있다. 이들 과전류 현상은 산화주석 전극위에 피복된 Ru(bpy)<sub>2</sub>(ndbpy)의 단분자막에서 관찰된 것보다 많은 차이가 있다.

### 4. 결론

Ru 및 Os 착체 LB단분자막 피복전극에 관하여 전극반응의 해석법을 중심으로한 결과를 검토해 보았다. Mica, ITO 및 SnO<sub>2</sub> 전극의 표면에서 막구조의 결정은 전극표면의 평평함 과 분광학적방법 및 흡착종의 AFM상에 의존하여 분석 검토하였다. 잘 배열된 막을 전극에 고정하기 위해서는 분자 Level정도의 평편함에 제어된 것이라는 점이 요구된다. LB막의 광전기화학적 해석은 전기이중층의 형성 및 이온의 이동을 미시적인 관점에서 접근할 수 있고, 가시적으로 분자 및 원자의 배열상태를 확인할 수 있었다. LB단분자막은 전극반응 및 광반응에 대해 항상 안정한 상태에 있다. 최근 이에 관한 전극반응의 연구가 미, 일, 유럽 뿐만아니라 국내에서도 시작되었고, 분자 소자의 개발 및 sensor등에의 응용에 관한 실용화도 가까운 장래에 실현되리라 기대하는 바이다.

### 참고 문헌

- 1) F. L. Carter: Ed "Molecular Electronic Devices", Marcel Dekker, New York (1982)
- 2) 相澤益男, 赤池敏宏, 雀部博之 : 監修 "Bioelectronics", CMC (1984)
- 3) Proceedings of International Symposium on Future Electron Device, "Bioelectronic and Molecular Electronic Devices", 新機能素子研究開發協會 (1985).

- 4) Proceeding of 6th International Molecular Electronics Devices, Korea, May. 9-10 (1995).
- 5) R.W.Murray, "Electroanalytical Chemistry", ed by A.J.Bard, Marcel Dekker : New York (1984), Vol. 13, p.191.
- 6) M. Fujihira: "Topics in Electrochemistry", ed by A.J. Fry and W.E. Britton, Plenum Publishing Co., New York, Chapter 6, 1986.
- 7) M.Matsumoto, H.Tachibana, and T.Nakamura, "Langmuir-Blodgett Film of Amphiphilic C<sub>60</sub> Carboxylic Acid", J. Langmuir, Vol. 11, pp660-665, (1995).

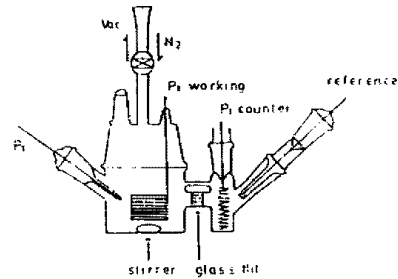


Fig. 1 Schematic diagram of the electrolysis cell.

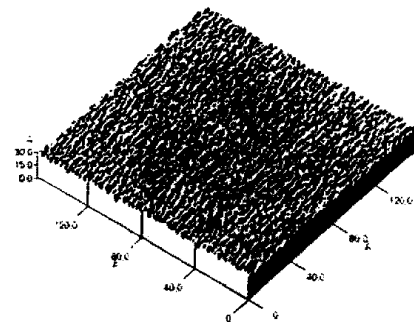


Fig. 2 AFM image of a monolayer LB film of Ru(bpy)<sub>2</sub>(ndbpy) on mica (1.6×1.6μm<sup>2</sup>).

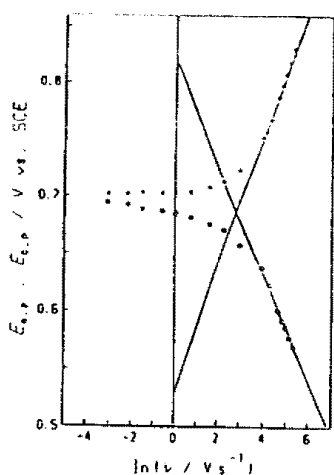


Fig. 3 Dependence of peak potentials of Os (II/III) against sweep rate. anodic peak potential (●), cathodic peak potential (○).

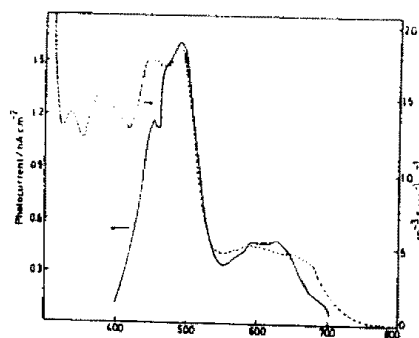


Fig. 6 Wavelength dependence of Os complex sensitized photocurrent (solid) with absorption spectrum (dotted) at 0.5V in 0.18M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

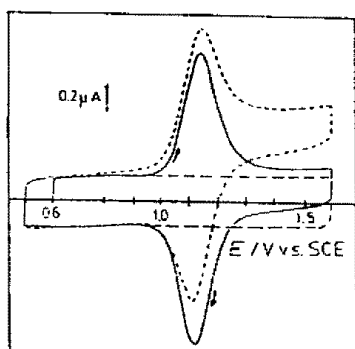


Fig. 4 voltammograms of Ru(bpy)<sub>2</sub>(ndbpy) (II/III) monolayer in 0.18M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 400-750nm. (—) in the dark; (---) under illumination; (- -) background current, sweep rate: 55mV/s

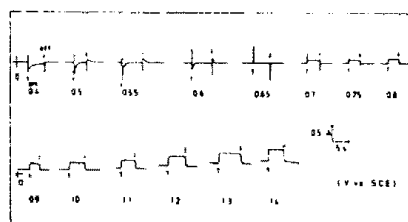


Fig. 7 Photocurrent transients produced at Os(bpy)<sub>2</sub>(ndbpy) monolayer at various electrode potentials.

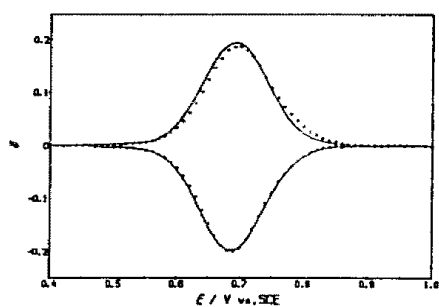


Fig. 5 Comparison of experimental current function (solid line) with simulated one (dotted line)