

## 스쿠알렌 집합체의 광전기화학적 효과에 관한 연구

金榮順\* · Kock-Yee Law<sup>†</sup> · David G. Whitten<sup>‡</sup>

동국대학교 이과대학 화학과

<sup>†</sup>제록스웹스터연구소

<sup>‡</sup>로체스터대학 화학과

(1992. 11. 4 접수)

### A Study of the Photoelectrochemical Effects of Squaraine Aggregate in Monolayer

Young Soon Kim\*, Kock-Yee Law<sup>†</sup>, and David G. Whitten<sup>‡</sup>

*Department of Chemistry, Dongguk University, Korea*

*<sup>†</sup>Xerox Webster Research Center*

*<sup>‡</sup>Department of Chemistry, University of Rochester*

(Received November 4, 1992)

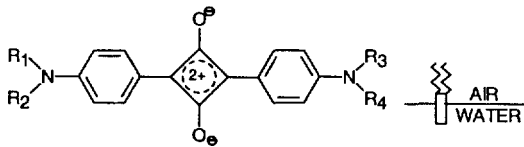
**요 약.** 순수 정제된 스쿠알렌 색소(DSSQ: 4-distearylamino phenyl-4'-dimethylamino phenyl squaraine)를 Langmuir Blodgett 방법으로 SnO<sub>2</sub> 전극위에 단분자막으로 도포하였다. DSSQ 용액의 최대 흡수 파장은 630 nm이었으나, SnO<sub>2</sub> 전극에 도포한 상태는 최대흡광파장 위치가 530 nm로 이동되어 스쿠알렌 집합체를 나타내었다. 이 집합체를 열처리하였더니 최대흡광 위치는 620~680 nm로 이동되었다. 스쿠알렌 집합체에서의 에너지 이동 관계를 알기 위하여 광전류를 측정하였다. 광전류의 action spectrum은 흡수 스펙트럼과 거의 같은 경향을 보였으며, 열처리한 시료의 광전류 action 스펙트럼도 처리전과 같은 결과를 나타내었다. 이때의 양자수율은 약 0.3%이었다. 용액내의 빛의 tunneling 효과를 보기 위하여 SnO<sub>2</sub> 전극과 DSSQ 색소사이에 스테아린산을 2~8층으로 각각 도포하고 광전류를 측정하였더니, 광전류가 현저히 감소하였다. 2층을 더 도포한 시료에서는 광전류가 전혀 나타나지 않았다. 또한 전해질 용액에 질소를 통과했을 경우에는 광기전력이 현저히 감소하고, 산소를 통과했을 때는 같은 정도로 증가하는 것으로 보아 전해질의 용존 산소가 전자 주개 역할을 하고 있음을 추정할 수 있었다.

**ABSTRACT.** Monolayers of pure surfactant squaraine, DSSQ(4-distearyl amino phenyl-4'-dimethylaminophenylsquaraine), were deposited on SnO<sub>2</sub> electrodes by the Langmuir-Blodgett film technique. The DSSQ film exhibits  $\lambda_{max}$  at ~530 nm. The absorption is significantly red-shifted from the solution of DSSQ (633 nm in chloroform), suggesting that the squaraine chromophores form aggregates in the LB film. The photogeneration of the squaraine aggregates is studied by measuring the photocurrents in photoelectrochemical cells consisting of the squaraine of the aggregates is found to parallel its absorption spectrum and quantum efficiency as high as 0.3% has been observed. While the photocurrent was attenuated exponentially when stearic acid layers (up to 8 layers) are inserted between the squaraine layer and the electrode, it is nearly extinguished when the squaraine layer is over-coated with 2 layers of stearic acid. A model for the observation is proposed and the roles of the electrolytes and oxygen on the photogeneration process will be discussed.

## 서 론

스쿠알렌 색소<sup>1,2</sup>는 유기반도체로 알려져 있을 뿐만 아니라 유도체의 작용기를 변화시킴에 따라 광전도성의 폭을 변화시킬 수 있으므로 레이저 프린터, 태양전지<sup>3,4</sup> 및 유기광학 디스크의 적외선 흡수제와 같은 광학 재료<sup>5,6</sup>로써 알려져 있다. 특히 전자사진<sup>7,8</sup>의 photoreceptor의 charge generation layer(CGL)로 알려져 왔다.

스쿠알렌 색소의 구조는 Fig. 1과 같다.



DSSQ:  $R_1=R_2=CH_3$ ,  $R_3=R_4=n-C_{18}H_{37}$

SQC<sub>18</sub>:  $R_1=R_2=R_3=CH_3$ ,  $R_4=n-C_{18}H_{37}$

Fig. 1. Structure of squaraine.

DSSQ (4-distearylamino phenyl-4'-dimethylamino) phenyl squaraine), SQC<sub>18</sub> (4-stearylamino phenyl-4'-dimethylamino)phenyl squaraine).

DSSQ(4-distearylaminophenyl-4'-dimethylaminophenyl squaraine)는 용액상태에서 비교적 안정한 상태로 흡광파장은 620~630 nm를 나타내고 있으며, 분자흡광계수는  $\sim 3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ 이다. 그러나 고체상태가 되면 분자내 전하이동이 일어나서 집합체(aggregate)가 되므로 흡수스펙트럼은 완만하고 최대 흡광영역이 변화하게 된다. 수용액 위에서 색소를 가하면 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 친유성기가 위로 가고, 친수성기가 물층으로 오게 되므로 LB (Langmuir Blodgett)<sup>9</sup> 단분자막을 만들 수 있다.

본 연구에서는 LB 방법으로 DSSQ 단분자막을 만들어 집합체를 만들고, 집합체의 효과와 photogeneration 관계를 광전기화학적 방법으로 연구 보고하려고 한다.

## 실 험

시 약. 스쿠알렌 색소<sup>2</sup>는 톨루엔과 1-부탄올에 1-(p-(dimethylamino)phenyl)-2-hydroxycyclobutene-3,4-dione과 N,N-dioctadecylaniline(Pfaltz and Bauer)을 같은 양을 넣고 환류하여 얻었다. 생성물은

판크로마토그래피로 분류 정제하였다. 스테아린산은 사용하기 전에 에탄올로 두 차례 정제하여 사용하였다. 실험에 사용한 SnO<sub>2</sub> glass 전극은 23×3×50 mm 크기로, 먼저 헤파탄에 24시간 동안 환류시켜 유기물을 제거시켰다. 사용한 물은 millipore/milli-Q UF plus system을 사용하였고, 18.2 mΩcm<sup>-1</sup> 이었다. Subphase는  $3 \times 10^{-4} \text{ M CdCl}_2$ 와  $5 \times 10^{-4} \text{ M NaHCO}_3$  용액(pH 6.8)을 사용하였다. 전해질 용액은 주로 1 M의 NaNO<sub>3</sub>를 사용하였다.

기 기. LB 장치로 KSV 5000 system의 표준형을 사용하였고, Lauda film balance를 장치한 테프론 trough는 DSSQ 색소인 경우는 균일하게 도포하기 위하여 35°C로 유지시켰다. 광전류 측정에는 Bioelectroanalytical system(BAS model 100B)을 사용하였고, 기준전극으로는 Ag/AgCl, 작업전극에 DSSQ/SnO<sub>2</sub> 전극, 그리고 보조전극으로 백금선을 사용하였다. 흡광도는 Hewlett Packard 845A diode array 분광기로 측정하였다. 광전류의 광전기화학 cell은 Fig. 2와 같고, 빛이 분산되지 않도록 평면으로 하였다.

광원은 Xenon 램프로 monochromator를 통하여 단색광을 조사하였으며, 이 때의 광량은  $1.35 \times 10^{15} \text{ photons/sec} \cdot \text{cm}^2$ 이었으며, 파장에 따른 광량조절은 ND filter를 사용하였다.

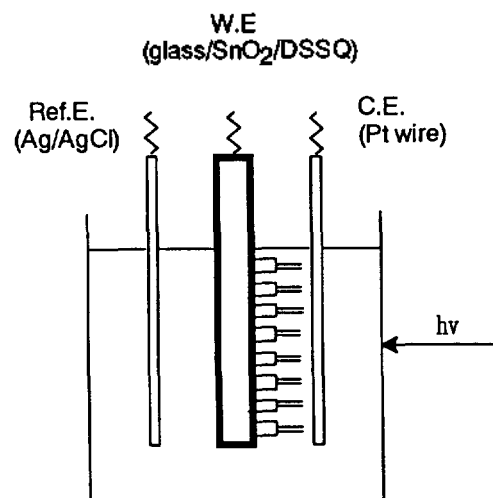


Fig. 2. A schematic of a photoelectrochemical cell incorporating LB film.

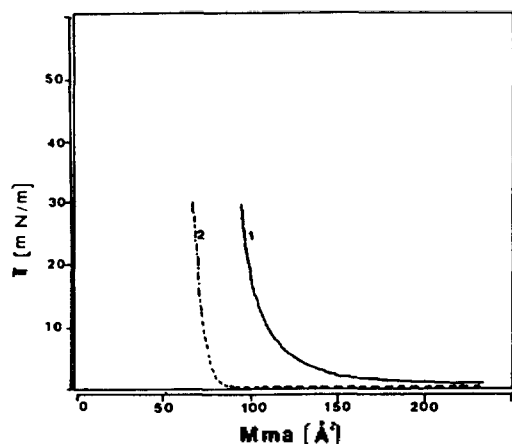


Fig. 3. Pressure-area isotherms for DSSQ and stearic acid in  $\text{CdCl}_2$  subphase. (1) DSSQ, (2) stearic acid.

### 결과 및 고찰

#### 단분자막의 surface pressure-area isotherms.

Fig. 3에 스테아린산 및 스쿠알렌의 isotherm을 나타내었다.

DSSQ의 경우는 trough의 온도를  $35^\circ\text{C}$ 로 유지시켜 색소 분자가 충분히 유동성 있게 하고, 희석 농도 ( $0.04 \text{ mg/ml}$ )로 하여  $0.10 \text{ ml}$ 를 마이크로 주사기로 한 방울씩 퍼지게 수용액 위에 주사하였다. Fig. 3의 (1)의 DSSQ는 표면압력이  $30 \text{ dyne/cm}^2$ 에서 분자가 차지하는 면적이  $110 \text{ \AA}^2$ 이었다. Barrier의 압축속도는  $2\sim 3 \text{ mm/min}$ 로 transfer ratio가  $1.00 \pm 0.05$ 이었다. (2)의 스테아린산의 경우는 trough의 온도는 실온으로 하고, 표면압력이  $30 \text{ dyne/cm}^2$ 에서 분자가 차지하는 면적이  $72 \text{ \AA}^2$ 이었다. Barrier의 압축속도가  $15 \text{ mm/min}$ 에서 transfer ratio가  $1.00 \pm 0.05$ 이었다.

**흡수스펙트럼.** DSSQ 색소의 LB 단분자막을 도포한 후 가시영역의 흡수스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에 나타낸 것과 같이 DSSQ 용액의 흡광곡선은  $\lambda_{\text{max}}$   $633 \text{ nm}$ 에서 최대 흡광을 나타내고 있으나, LB film으로 만든 DSSQ 단분자막의 최대 흡광파장은  $528\sim 538 \text{ nm}$ 를 나타내고 있다. (1)의 DSSQ 단분자막 시료를  $110^\circ\text{C}$ 에서 30분간 처리하였더니, (2)와 같이 최대 흡수파장이  $680\sim 700 \text{ nm}$ 로 (3)의 DSSQ 용액보다도 장파장쪽으로 약  $50 \text{ nm}$  더욱 이동되게 나타나고 있다. 이러한 결과는 Matumoto와

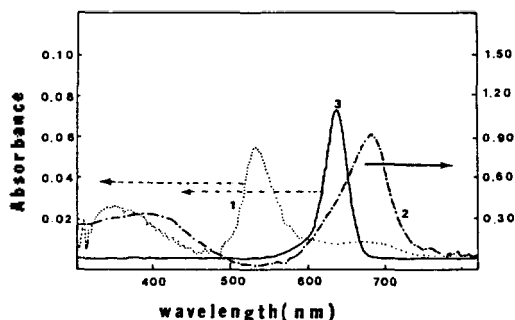


Fig. 4. Absorption spectra of monolayer LB film of DSSQ on  $\text{SnO}_2$  glass. (1) DSSQ monolayer, (2) treated DSSQ monolayer at  $110^\circ\text{C}$  for 30 min, (3) DSSQ solution.

그 공동 연구자들은<sup>11</sup> 스쿠알렌에서 donor인 아닐린과 acceptor인 four membered ring 사이에 분자내 charge-transfer 작용이 일어나므로 흡수스펙트럼은 DSSQ 용액보다도 완만하게 나타난다고 제안하고 있다. 또한 이러한 상호작용이 일어나면 DSSQ 색소 분자의 발색단의 dipole과 dipole이 더욱 강하게 되므로 어긋나게 집합체가 형성된다<sup>9</sup>고 가정할 수 있다. 즉 Fig. 1의 상단 삽입 그림에 나타낸 것과 같이 스쿠알렌 집합체가 단분자막내에서 분자 상호작용에 의하여 집합체가 형성된 것<sup>9</sup>을 알 수 있다. 위와 같은 모델 제시는 X-ray 및 편광 실험결과로 증명하고 있다. Fig. 4에 나타난 것과 같이 (1)의 시료가 열처리를 하게 되면 (2)와 같이 최대 흡수파장이 이동되는 것은 위의 집합체 형성에 변화가 있음을 추정할 수 있다.

**광전류.** DSSQ 시료를 광전기화학 cell에 넣고 TB(time base)로 광전류를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 광전류는 빛조사에 따른 기전력의 변화량<sup>12</sup>이므로 실제적인 광전류값(photocurrent)라고 할 수 있다. Cell에 전위(bias volt)를 가하고, 전위를 가하지 않았을 때와 비교하여 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 전위  $+100 \text{ mV}$  이후는 광전류가 전혀 나타나지 않았다. 전위가  $-200 \text{ mV}$  이후인 경우는 전극이 불안정해지고 광전류값도 일정치 않았다.

본 실험에서는 집합체 상태에 변화를 준 시료의 광전류 변화값이므로 전위를 가하지 않고 실험을

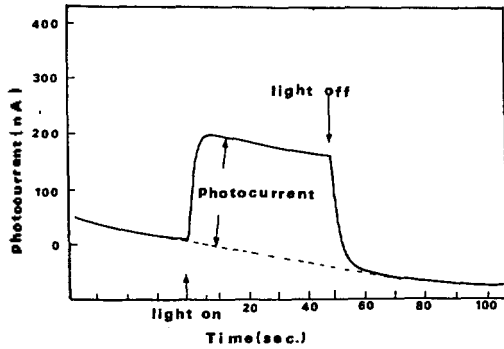


Fig. 5. Time base photocurrent of DSSQ monolayer.

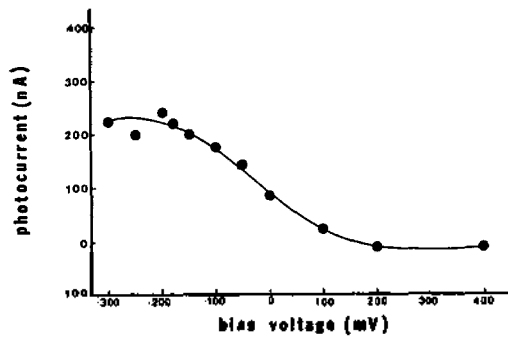


Fig. 6. Photocurrent-potential curve of a glass/SnO<sub>2</sub>/DSSQ.

진행시켰다. Fig. 7에 열처리 전후의 DSSQ 시료들의 광전류를 측정하고 Fig. 7에 나타내었다.

(1)의 열처리 전 시료나 (2)의 열처리 후의 시료 모두 530 nm 부근에서 최대 값을 나타내고 있다. (2)의 열처리한 시료는 최대 흡수파장이었던 680 nm 부근에서는 광전류가 나타나지 않고 있다. 이와 같은 현상은 열처리로 에너지를 충분히 받은 분자는 집합상태가 변한 것으로 추정된다. 이와 같은 집합상태를 비교 검토하기 위하여 지방산 사슬이 하나인 SQC<sub>18</sub>를 갖는 실험조건에서 action spectrum을 측정하였더니 Fig. 7의 (3)과 같이 (1) 및 (2)와 같은 경향을 보여주고 있다. 즉 스쿠알렌 색소에서 R<sub>3</sub>가 C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>인 DSSQ는 LB film으로 단분자막으로 도포하면 집합체가 형성된다는 것은 상술한 바와 같으며, 이와 같이 집합체가 되어 blue shift하는 경우를 J-aggregate<sup>9</sup>라고 한다. 그러나 스쿠알렌 색소에서 R<sub>3</sub>가 CH<sub>3</sub>인 SQC<sub>18</sub>을 DSSQ와 같은 실험 조건으로 도포하여 UV-Vis로 흡수스펙트럼을 측정하면 용액

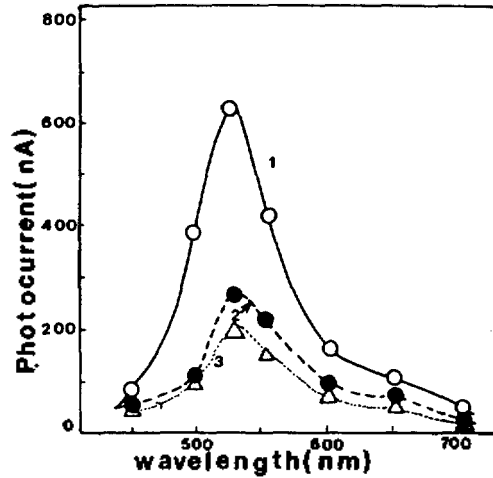


Fig. 7. Photocurrent action spectra at AgCl electrode in NaNO<sub>3</sub>. (1) DSSQ monolayer, (2) Treated DSSQ monolayer at 110°C for 30 min, (3) SQC<sub>18</sub> monolayer.

과 비슷한 위치에 최대 흡수파장을 나타낸다. 이와 같은 실험결과는 스쿠알렌 색소에 긴 사슬이 하나인 SQC<sub>18</sub>는 집합체(J-aggregate)가 형성되지 않음을 나타내는 결과이다. 그러므로 이러한 집합상태를 비교하기 위하여 SQC<sub>18</sub>의 광전류를 측정하였더니, Fig. 7의 (3)과 같은 경향을 나타내었다. (3)의 색소는 최대 흡수값이 680 nm에 있었으나, 광전류 action 스펙트럼은 580 nm에서 최대 값을 보이고, 680 nm 부근에서는 낮은 광전류값을 나타내고 있다. 그러므로 Fig. 7의 실험결과는 집합체에 빛에너지가 주어지면 발색단 집합체 상태에 에너지가 전달되어 광전류값이 나타난 것으로 추정되어진다. 그러나 열처리를 하게 되면 aggregate 상태는 다른 집합상태로 변하게 되고 변한 상태에서는 에너지 전달 효과가 낮아지는 것으로 추정된다. 이와 같은 상태는 (2)의 시료가 (3)과 같은 J-aggregate 상태였던 색소가 H-aggregate와 같은 다른 집합상태로 변하였다고 추정되나, 다음 기회에 더욱 자세히 고찰하려고 한다.

Fig. 7에서 (1)의 최대 전류값을 나타내고 있는 530 nm에서 광전류값이 640 nA이므로, 이 때의 양자수율을 계산해 보면

$$\Psi_{\text{yield}} = \frac{640 \times 6.24 \times 10^9 \text{ e/sec} \cdot \text{cm}^2}{1.35 \times 10^{15} \text{ photons/sec} \cdot \text{cm}^2} \times 100 = 0.3\%$$

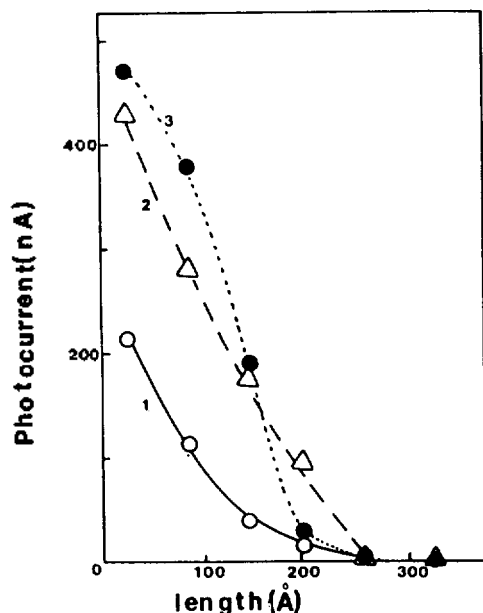


Fig. 8. Tunneling photocurrent versus fatty acid chain length. (1) no bias volt, (2) bias volt (-100 mV), (3) bias volt (-250 mV).

여기서 광량은  $1.35 \times 10^{15}$  photons/sec·cm<sup>2</sup>, 1 nA =  $6.24 \times 10^9$  e/sec, 1 e =  $1.602 \times 10^{-19}$  coulomb으로 계산하였다.

전해질 용액 중에서 빛이 쏘여지는 위치로부터 시료 사이의 tunneling 효과를 알기 위하여 전극과 색소 사이에 스테아린산을 2~8층으로 도포하고 광전류를 측정하여 Fig. 8에 나타내었다.

DSSQ의 분자 크기는  $\sim 52 \text{ \AA}$ 으로<sup>7</sup>, Fig. 6에 나타난 바와 같이 8층 이후는 전혀 광전류가 나타나지 않고 있는 것으로 보아 210 Å 이후는 광전류가 흐르지 않음을 알 수 있다.

또한 전해질 용액내의 용존 산소의 영향을 조사하기 위하여 질소가스와 산소가스를 통한 후에 광전류를 측정하여 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9의 (1)의 질소를 통한 경우는 통하지 않은 경우보다 약 1/3로 광전류가 낮아지고, (2)의 산소를 통한 경우는 질소를 통했을 때와는 대칭적으로 증가함을 알 수 있었다. 이는 용액내의 산소가 광전류에 큰 역할을 하고 있음을 나타낸다.

즉 Fig. 10에 나타난 바와 같이 (1)의 양극에서는 빛이 쏘여지면 DSSQ 색소가 여기되고, 전해질로부

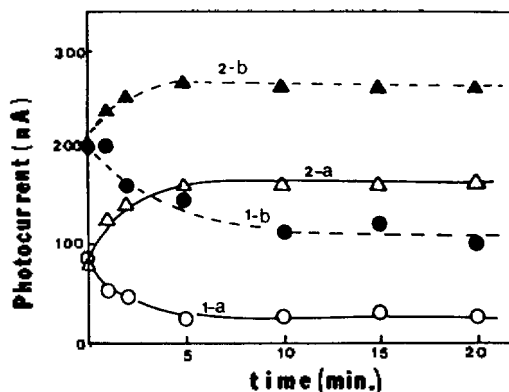


Fig. 9. Effect of bubbling of nitrogen and oxygen on the photocurrent. (1a) nitrogen at no bias volt, (1b) nitrogen at bias volt (-100 mV), (2a) oxygen at no bias volt, (2b) oxygen at bias volt (-100 mV).

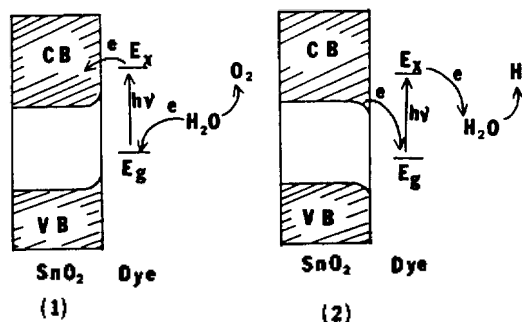
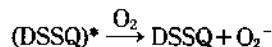
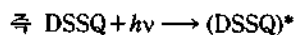


Fig. 10. Schematic diagram showing proposed electron transfer processes. (1) anodic photocurrent, (2) cathodic photocurrent.

터 쉽게 전자를 공급받아 전류가 흐르게 된다. (2)의 음극에서는 빛이 쏘여지면 색소가 여기되고, SnO<sub>2</sub> 전극의 전도대에 있던 전자가 색소의 hole과 결합하거나 전해질의 용존산소와 반응하여 O<sub>2</sub><sup>-</sup>로 된다고 추정된다. 이와 같은 사실은 Fig. 9에서 전극주위에 질소를 통하여 용존산소를 제거하면 광전류가 감소한 것으로 알 수 있었다.



DSSQ는 J-aggregate 상태에서 빛을 받아 exciplex를 만들고 전극주위에 있던 산소와 SnO<sub>2</sub>에 의해 DSSQ 색소는 안정한 바닥상태가 된다고 가정할 수

있다. 그러나 SQC<sub>10</sub>과 같이 다른 집합체 상태인(예를 들면 H-aggregate) 경우에는 낮은 광전효과를 나타낸다고 추정하며 이후 더욱 검토할 필요가 있다고 사려된다.

### 결 론

이상과 같이 스쿠알렌 색소 중 화학적 특성이 비교적 안정한 DSSQ를 사용하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 스쿠알렌 색소 중에서 긴사슬이 두 개인 DSSQ 색소를 LB 단분자막으로 도포하여 집합체를 만들었다.

2. LB 단분자막의 집합체를 열처리하였더니 집합상태가 변화한 것을 알 수 있었으며, 열처리 전후의 광전류를 측정하였더니 530 nm 부근에서 광전류 최대 값이 나타나고 J-aggregate 상태가 에너지 전달 효과가 좋음을 알았다.

3. 전해질 용액내에서의 색소의 tunneling 효과는 스테아린산이 8층 도포된 210 Å 떨어진 거리 이후에서는 광전류가 흐르지 않음을 알았다.

4. 또한 DSSQ 색소에 빛을 쬐어주었을 때 전해질 용액내의 용존산소가 광전류에 큰 역할하는 것을 확인할 수 있었다.

### 인 용 문 헌

1. (a) A. H. Schmidt, *Synthesis*, 961 (1980); (b) H.

- E. Sprenger and W. Eiegenbein, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 530 (1968).
2. K. Y. Law, *J. Phys. Chem.*, **91**, 5184 (1987).
3. D. L. Morel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **50**, 127 (1979).
4. V. Y. Merrit, *IBM J. Res. Dev.*, **22**, 353 (1978).
5. D. J. Gravesteijn, C. Steenbergen, and J. Vanderveen, *Proc., SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **420**, 327 (1983).
6. V. P. Jipson and C. R. Jones, *Vac. Sci. Technol.*, **18**, 105 (1981).
7. K. Y. Law, *J. Imaging Sci.*, **31**, 83 (1987); *ibid.*, **34**, 31 (1990).
8. A. C. Tam and R. D. Balanson, *IBM J. Res. Dev.*, **26**, 186 (1982).
9. K. Y. Law and C. C. Chen, *J. Phys. Chem.*, **93**, 2533~2538 (1989).
10. P. Fromherz, *Rev. Sci. Instrum.*, **46**, 1380 (1975).
11. M. Matsumoto, T. Nakamura, M. Tanaka, T. Sekiguchi, T. H. Komizu, S. Y. Matskuzaki, E. Mand, E. Kwabata, and Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 2737 (1987).
12. D. G. Farnum, M. A. Neuman, and T. J. Suggs, *Cryst. Mol. Struct.*, **4**, 199 (1974).
13. G. R. Bird, G. Debuch, and D. Möbius, *J. of Phys. Chem.*, **81**, 26 (1977).