

4-Octyl-4'-(5-carboxy-pentamethylene-oxy)azobenzene 과 Dilauroyl-L- α -Phosphatidylcholine의 혼합 LB막의 전기화학적 특성

김범준 · 민병철* · 박근호

창원대학교 화공시스템공학과, *창원기능대학교 환경화학과
(2002년 1월 18일 접수 ; 2002년 3월 2일 채택)

Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett Films of 4-Octyl-4'-(5-carboxy-pentamethylene-oxy)azobenzene and Dilauroyl-L- α -Phosphatidylcholine Mixture

Beom-Joon Kim · Byoung-Chul Min* · Keun-Ho Park

*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon,
Gyeongsangnam-do, 641-773, Korea*

**Dept. of Environmental Chemistry, Changwon Polytechnic College, Changwon,
Gyeongsangnam-do, 641-772, Korea*

(Received January 18, 2002 ; Accepted March 2, 2002)

Abstract : We carried out this experiment to observe electrochemical properties for LB films of phospholipid(Dilauroyl-L- α -Phosphatidylcholine) and 4-octyl-4'-(5-carboxy-pentamethylene-oxy)azobenzene mixture by the cyclic voltammetry.

LB films of 8A5H and 8A5H-DLPC(1:1, 2:1) were deposited by using the Langmuir-Blodgett method on the ITO glass. 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 0.1, 0.5, and 1.0 mol/L NaClO₄ solution. A measuring range was reduced from initial potential to -1350 mV, continuously oxidized to 1650 mV and measured to the initial point. The scan rate were 50, 100, 150 and 200 mV/s. As a result, LB films of 8A5H 8A5H-DLPC appeared irreversible process caused by only the oxidation current from the cyclic voltammogram.

Keywords: Langmuir-Blodgett(LB) film, azobenzene, phospholipid, cyclic voltammetry.

1. 서 론

유기분자 소자는 현재 이용되고 있는 무기화

합물에 의한 전자재료와는 달리 분자 레벨에서
의 구조제어와 전자상태의 제어가 용이한 분자
소자이다. 따라서 이와 같은 제어가 용이한 분

자누적법인 Langmuir-Blodgett(LB)법에 의한 유기분자에 바탕을 둔 분자 레벨의 유기 초박막에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1,2].

Langmuir-Blodgett(LB) 기법은 분자배열 및 두께의 초박막 제작 기술로 잘 알려져 있다 [3-5]. LB 기법에 의해 제조된 기능성 유기 초박막은 광학소재, 전자소자 및 바이오 센서로의 잠재적인 응용 가능성 때문에 많은 연구가 진행되고 있으며, 특히 생체물질의 전자전달 (electron transfer) 기능을 모방한 인공적 분자 소자에 대한 논문들이 최근 발표되고 있다[6,7]. 생체 전자전달 시스템 중 광합성의 초기 단계에서는 광전자 전이(photoelectron transition)가 일어나고 분자간 전자전달은 생체분자를 통해서 한 방향으로 매우 효과적으로 진행된다[5,8]. M. Iwamoto 등은[9] 아조벤젠을 가진 지방산에 광조사를 하여 자외-가시광선 영역에서 가역적인 *cis-trans* 광이성질화 현상을 보고하였으며, 이를 이용한 광메모리와 분자 스위치 장치 같은 영역에서의 응용 가능성 등 Langmuir-Blodgett(LB)막의 광범위한 물리화학적 특성이 연구되어 왔다.

한편, 아조벤젠 유도체의 광발색 반응은 종종 LB막을 형성된 하에서 여러 가지 화학 반응이 잘 일어나지 않는다. 예를 들면, 아조벤젠을 함유한 지방산의 LB막에서 *cis-trans* 광이성질화의 전효율은 균일 용액에서 보다 더 적게 이루어진다[10]. Park과 Iwamoto[11]는 이런 단점을 보완하기 위하여 아조벤젠 단분자에 인지질을 도입함으로써 순수한 아조벤젠 단분자의 분자회합(H-aggregation)을 약하게 하여 보다 효율적인 *cis-trans* 광이성질화 현상을 나타나게 하는 혼합막 형태의 LB막에 대한 연구가 이미 보고된 바 있다. 이와 같이 여러 가지 기능성 가진 유기 분자간의 전달현상은 물질의 산화·환원 전위 차를 토대로 한 에너지 준위 차와 전자수용체(electron acceptor), 감광체(photosensitizer), 전자공여체(electron donor)로 구성된 기능성 분자들에 의해 배향성을 가진다.

본 연구는 광이성질화가 비교적 용이하게 일어나는 아조벤젠기를 가진 지방산 유도체에 인지질 도입한 LB막을 사용하여 전기화학적 순환전류전압 특성을 측정하였다. 이를 위하여 지방산인 4-octyl-4'-(5-carboxy-pentamethyleneoxy)azobenzene(이하 8A5H라 칭한다)과 인지질인 dilauroyl-L- α -phosphatidylcholine(이하

DLPC라 칭한다)을 사용하여 ITO 전극 상에 혼합 LB막을 형성하여 전기화학적 특성인 산화·환원 반응에 대하여 관찰하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 4-octyl-4'-(5-carboxy-pentamethyleneoxy)-azobenzene (8A5H)은 Dojindo Kagaku (일본)에서 제조한 시약을 구입하여 그대로 사용하였다. 인지질은 친수성 choline기를 가진 DLPC는 Sigma Chemical에서 제조한 시약을 구입하여 사용하였다. 8A5H와 DLPC의 분자식을 Fig. 1에 나타내었다. 용매로 사용된 클로로포름은 덕산약품에서 제조된 특급 시약을 사용하였다. LB막 제작을 위한 ITO 기판 친수성 처리에 사용된 시약은 Merck사에서 제조한 Extran MA 01 alkalisch와, Junsei Chemical사에서 제조된 KOH 특급 시약과 덕산약품에서 제조된 에탄올 1급 시약을 사용하였다. 그리고, 전기화학적 특성에 사용한 전해질은 일본 Junsei사에서 제조한 과염소산나트륨 1급 시약을 사용하였다.

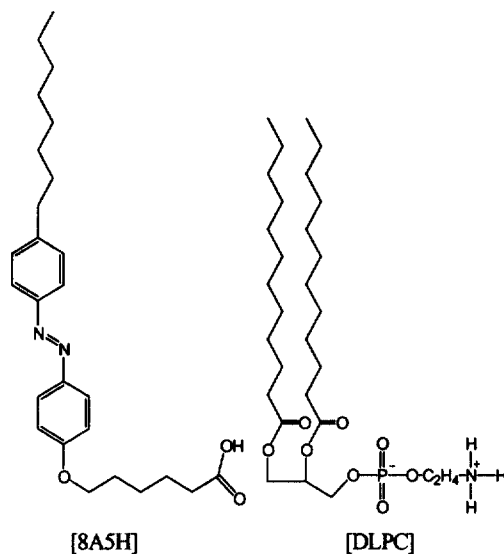


Fig. 1. Molecular structures of the 8A5H and the DLPC.

LB 제작장치는 표면압 센서가 부착되어 있고, 단일 배리어로 이루어진 NIMA Technology

사에서 제조된 Langmuir-Blodgett trough 611(England)을 사용하여 제작하였다. LB 트러프에 초순수 중류수를 채운 후, 계면에 8A5H 및 8A5H와 인지질 DLPC의 혼합액을 수면상에 전개시켰다. 용매를 휘발시킨 후 베리어를 40 mm/min의 속도로 3회 압축 및 확장을 통하여 제작 압력을 결정하였다. 본 제작 실험에서는 표면 압력을 23 mN/m으로 일정하게 고정시키고, 디퍼의 속도를 2 mm/min으로 Y-type의 LB막을 제작하였다.

전기화학적 특성에 사용한 기기로는 미국의 EG&G Princeton Applied Research사에서 제조된 Potentiostat/Galvanostat Model 273A를 사용하여 순환전류전압법으로 측정하였다. 측정장치는 Fig. 2에 나타내었고, 기준전극은 Ag/AgCl, 보조전극은 백금 선, 작업전극으로 LB막으로 제작된 ITO 유리로 3전극 셀 장치를 부착하여 측정하였다. LB막을 주사속도로는 50, 100, 150 및 200 mV/s, 전해질 용액 농도는 0.1, 0.5 및 1N NaClO₄로 하여 각각 측정하였다.

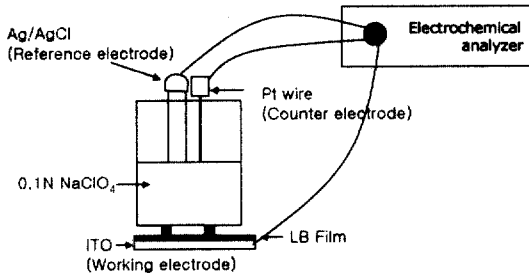


Fig. 2. The cell of electrochemical measuring equipment.

3. 결과 및 고찰

3.1. ITO에 대한 전기화학적 특성

Fig. 3은 전해질 0.1N NaClO₄에서 ITO 전극에 대해 -1350 mV에서 1650 mV까지 측정된 전기화학적 특성인 순환전류전압곡선을 나타낸 것이다. ITO 전극의 측정범위는 주사속도 100 mV/s로 초기 전압 150 mV에서 -1350 mV까지 환원시킨 후 1650 mV 까지 산화를 진행하였다가 다시 초기전압까지 실험하였다. ITO 전극에서는 산화·환원 반응이 존재함을 확인하였다.

-750 mV 와 -1250 mV 부근에서 환원 전류가, -890mV와 1250 mV 부근에서 산화 전류가 각각 나타남을 알았다. ITO 자체에서는 전해질 NaClO₄ 용액에서 산화·환원반응이 각각 2개 존재하고 가역적인 반응이 일어남을 알 수 있었다.

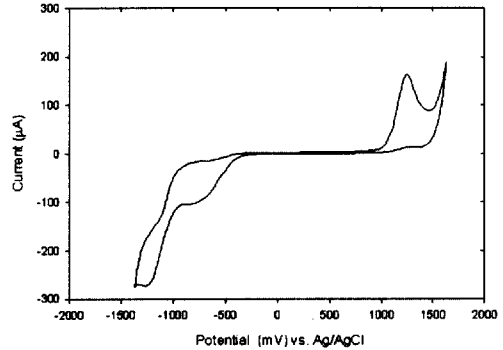


Fig. 3. Cyclic voltammogram for an ITO glass electrode in 0.1N NaClO₄ solution. The scan rate was 100mV/s.

3.2. 8A5H의 LB막에 따른 전기화학적 특성

전해질 0.1N NaClO₄에서 ITO 유리에 8A5H를 단분자 LB막의 주사속도에 따른 -1350 mV에서 1650 mV까지 측정된 순환전류전압곡선을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3과 비교 해보면 -50 mV에서 450 mV 사이에서 ITO에 대한 순환전류전압곡선에서는 나타나지 않았던 8A5H에 대한 산화전류 피크가 나타내었다. 8A5H는 *cis-trans* 형태로 광이성질화 현상이 잘 나타났으며, 다른 여러 가지 물성 특성이 증명된 바가 있다[12]. Fig. 4에서 보는 바와 같이 순환전류전압 곡선에서는 가역적인 산화·환원반응은 일어나지 않았다. 다시 말하자면 우리가 기대하였던 환원전류는 나타나지 않았고, 산화 전류만 나타내어 비가역적인 반응이 일어남을 확인할 수 있었다. 주사속도가 50, 100, 150 및 200 mV/s로 증가함에 따라 이에 대응하여 임계산화 전류가 각각 25.86, 43.02, 56.00 및 63.54 μ A로 나타나 전류 값이 커지는 경향을 볼 수 있었다. 그리고 임계 산화 전위가 오른쪽으로 조금씩 이동하면서 증가하는 형태를 나타내었다.

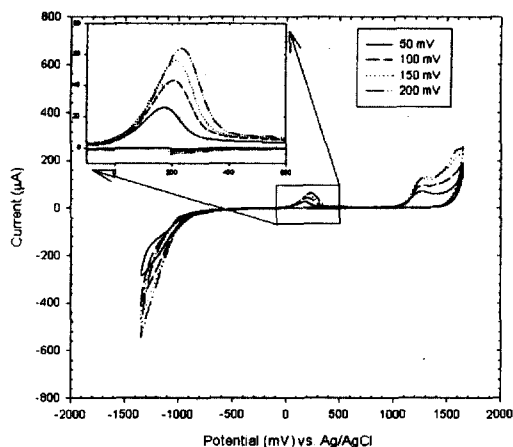


Fig. 4. Cyclic voltammogram of 8A5H monolayer LB film on an ITO electrode in 0.1N NaClO₄ solution.

3.3. 8A5H와 인지질 DLPC의 혼합물 LB막에 따른 전기화학적 특성

8A5H와 DLPC 혼합비가 2:1인 단분자막에 대해 주사속도 100 mV/s에 연속적으로 순환전류전압곡선을 Fig. 5에 나타내었으며, 이들 혼합막에서는 0-500 mV 사이에는 8A5H의 단분자막에서 나타낸 산화 전류가 나타나 비가역적 산화 반응을 보여 주었다. 그리고 연속적 측정에

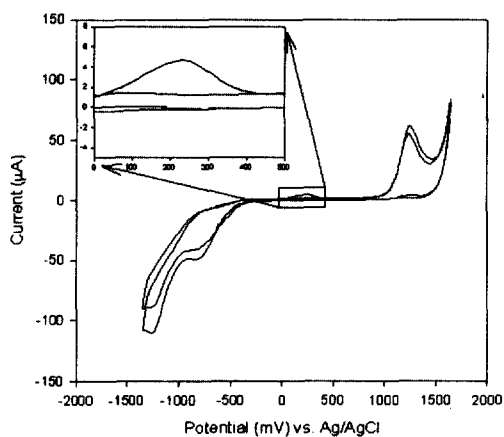


Fig. 5. Multiple cyclic voltammogram for 8A5H-DLPC mixture(2:1) of monolayer LB film on an ITO electrode in 0.1N NaClO₄ solution. The scan rate was 100mV/s.

는 첫 번째 사이클에서 산화전류가 나타났으며, 두 번째 사이클에서는 산화전류가 존재하지 않는 모습을 나타내었다. 비가역적인 반응으로 다음 사이클 측정에서는 아무런 반응이 일어나지 않았으며, 사이클 증가로 ITO의 산화·환원이 존재하는 전류 값이 증가하는 경향을 볼 수 있었다.

Fig. 6은 8A5H와 인지질 DLPC 혼합비 1:1인 3층 LB막에 전해질 0.1N NaClO₄에서 주사속도에 따른 -1350 mV에서 1650 mV까지 측정된 순환전류전압곡선을 나타낸 것이다. 8A5H-DLPC(1:1)의 3층막에서도 8A5H 단분자막에 보여진 것과 같이 가역적인 반응이 아닌 비가역적인 산화 반응만 존재하였다. 임계산화전류 값이 9.9, 12.34, 21.59 및 29.14 μA로 나타났다. Fig. 7은 8A5H와 DLPC 혼합비가 2:1인, 3층 LB막에 대한 주사속도에 따른 순환전류전압곡선을 나타낸 것으로, 8A5H와 DLPC의 혼합비가 1:1에서 2:1로 8A5H의 증가로 인하여 임계산화전류 값이 10.7, 12.81, 32.03 및 39.56 μA로 증가됨을 관찰하였다. 따라서 본 연구에서는 8A5H와 DLPC의 혼합비가 1:1 보다 2:1의 경우가 임계산화전류 값이 크게 나타나 유리하므로 이 후 혼합비 2:1을 택하여 전기적 특성을 검토하였다.

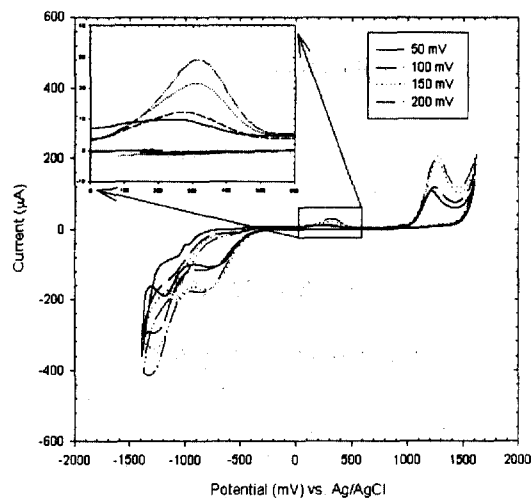


Fig. 6. Cyclic voltammogram for three layered LB films of 8A5H-DLPC mixture(1:1) on an ITO electrode in 0.1N NaClO₄ solution.

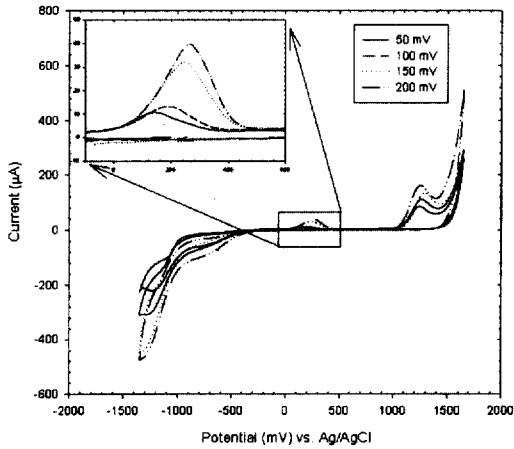


Fig. 7. Cyclic voltammogram for three layered LB films of 8A5H-DLPC mixture(2:1) on an ITO electrode in 0.1N NaClO₄ solution.

Fig. 8은 혼합비가 2:1인 5층 LB막에 -1350 mV에서 1650 mV까지 측정된 순환전류전압곡선을 나타낸 것이다. 혼합비 2:1의 3층막보다 5층막으로 큰 산화 전류를 나타내었다. 주사속도가 200 mV/s에서 비교 해보면 3층막에서 임계산화 전류가 39.5 µA이고, 5층막에서는 62.5 µA의 비교적 큰 값으로 증가하였으며, 이것은 LB막 층수가 증가할수록 8A5H의 양이 증가하

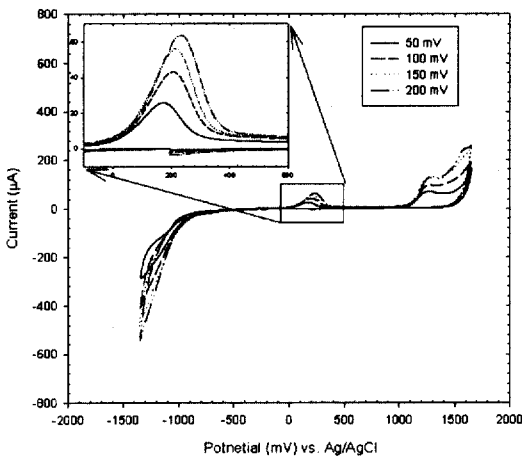


Fig. 8. Cyclic voltammogram for five layered LB films of 8A5H-DLPC mixture(2:1) on an ITO electrode in 0.1N NaClO₄ solution.

여 8A5H의 단분자막에 가까운 값을 보여주었다. Fig. 9는 혼합비가 2:1인 LB막을 1층, 3층 및 5층에 대한 전해질 0.1N NaClO₄, 주사속도 100 mV/s에서 -1350 mV에서 1650 mV까지 측정된 순환전류전압곡선을 나타낸 것이다. 층수 증가에 따른 측정값이 증가함을 관찰하였으며, 그 임계산화전류는 1층에서는 4.6 µA를, 3층과 5층막에서는 큰 값인 39.5와 62.5 µA를 각각 보여주었다.

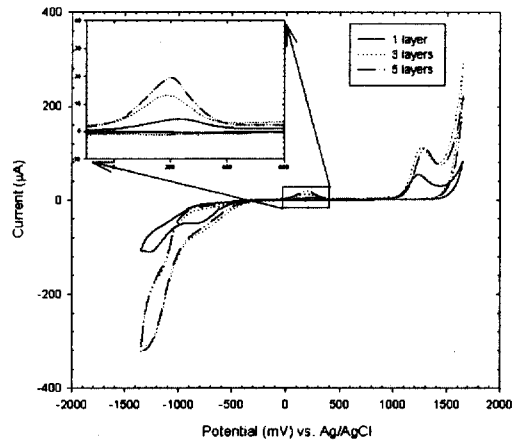


Fig. 9. Cycle voltammogram for number layered LB films of 8A5H-DLPC mixture(2:1) on an ITO electrode in 0.1N NaClO₄ solution. The scan rate was 100 mV/s.

Fig. 10은 8A5H와 인지질 DLPC의 혼합비 2:1인 3층막에 대해 주사 속도를 100 mV/s로 하여 전해질 NaClO₄의 농도 변화에 대한 순환전류전압 곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 전해질 농도 증가함에 따라 임계산화전류가 0.1, 0.5 및 1.0N에서의 값이 19.5, 25.6 및 28.5 µA로 증가하는 것을 볼 수 있었고, 0.5N 전해질 농도에서 임계산화전류가 오른쪽으로 이동함을 확인하였다. 전해질 농도의 증가로 수용액 속의 전달체 이온 수가 많아져 반응이 빨라지는 것을 볼 수 있었다.

3.4. LB막의 확산계수

8A5H와 8A5H-DLPC(1:1, 2:1)에 대한 순환전류전압곡선의 전류 i 값을 구할 수가 있으며, 혼합 LB막이 비가역적인 반응이므로 전류 i

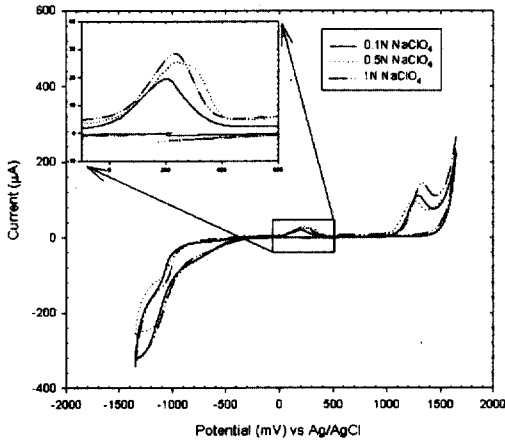


Fig. 10. Cyclic voltammogram for three layered LB films of 8A5H-DLPC mixture(2:1) on an ITO electrode in NaClO₄ solution at a variable concentration. The scan rate was 100 mV/s.

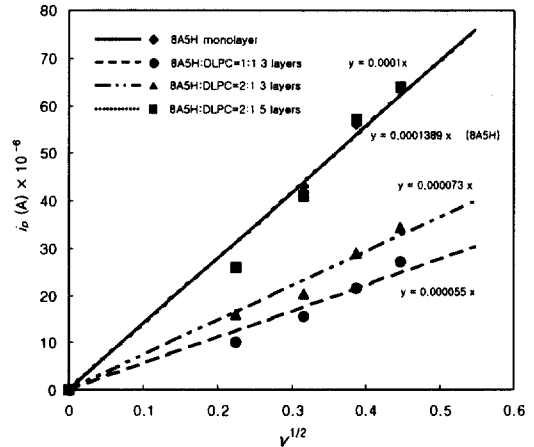


Fig. 11. Plot of i_p vs $\nu^{1/2}$ of 8A5H and 8A5H-DLPC mixture LB films.

는 다음과 같이 나타낼 수가 있다[13].

$$i = (6.02 \times 10^5) n (a n_a)^{1/2} D_0^{1/2} \nu^{1/2} C_0^* X_{irrev}$$

곡선의 극대 값을 가지는 $X_{irrev}=0.4958$ 이라고 가정하면 임계전류는 $i_p^{irrev} = 299 n (a n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} \nu^{1/2} C_0^*$ 이다. i_p 를 주사속도 $\nu^{1/2}$ 에 대해 도식하여 기울기 값인 $299 n (a n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} \nu^{1/2} C_0^*$ 에 이용하여 확산계수 D 를 구하였다. 전자 1개가 LB막 물질에 분자 하나에 전달하여 $n = 1$ 이라고 가정하고 계산을 하였다. Fig. 11은 8A5H와 8A5H-DLPC 혼합비(1:1, 2:1)의 LB막에 대한 i_p 를 주사속도 $\nu^{1/2}$ 에 대한 값을 도식한 것이다. 위 식을 이용하여 기울기 값을 산출한 결과 8A5H는 0.00014이었고, 8A5H-DLPC(1:1)의 3층막에서는 0.000055, 및 8A5H-DLPC(2:1)의 3층과 5층막에 대한 기울기 값은 각각 0.000073과 0.0001로 나타났다. 기울기 값을 이용하여 확산계수 D 를 구하면 8A5H 단분자막은 2.72×10^{-10} [cm^2s^{-1}], 8A5H-DLPC(1:1)의 3층막은 6.836×10^{-11} [cm^2s^{-1}], 및 8A5H-DLPC(2:1)의 3층과 5층막은 7.83×10^{-11} [cm^2s^{-1}]과 1.54×10^{-10} [cm^2s^{-1}]로 각각 나타났다. 8A5H-DLPC 혼합막에서 층수 많아짐에 확산계수가 증가하였다.

4. 결론

8A5H와 8A5H-DLPC 혼합 LB막에 대한 전기화학적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ITO 전극의 순환전류전압곡선으로부터 가역적 산화환원반응을 나타냄을 알았으며, 이와 반대로 ITO 위에 LB법에 제작된 8A5H는 산화환원 중에서 환원반응이 나타나지 않고 오히려 비가역적인 산화반응만 나타내는 전기화학적 특성을 보여주었다.
2. 8A5H-DLPC(2:1)의 첫 번째 사이클 측정 시에만 산화반응이 존재하였고, 연속적으로 두 번째 사이클 측정에서는 반응이 일어나지 않음을 확인하였다.
3. 8A5H와 인지질 DLPC의 혼합비가 1:1보다 2:1로 8A5H의 양이 증가함에 따라 산화전류가 증가함을 알 수 있었다.
4. 8A5H의 단분자막에 비해 8A5H-DLPC의 혼합 LB막의 확산계수가 감소하였고, 층수가 증가할수록 확산계수도 이에 비례하여 증가함을 확인하였다.

참고문헌

1. S. Yokoyama, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Langmuir*, **9**, 1086 (1993).

2. K. H. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **13**, 75 (1996).
3. G. Roberts, "Langmuir-Blodgett Films", p. 321, 394, Plenum, New York(1990).
4. K. Kudo, K. Itadera, S. Kuniyoshi, and K. Tanaka, *Thin Solid Films*, **92**, 248 (1994).
5. A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly", p. 394, Academic Press, San Diego (1991).
6. S. Isoda, S. Ueyama, S. Nishikawa M. Miyamoto, K. Akiyama, Y. Hanazato, O. Wada, and M. Maeda, *Symposium on Future Electron Devices*, **12**, 107 (1993).
7. S. Isoda, S. Nishikawa, S. Ueyama, Y. Hanazato, H. Kawakoba, and M. Maeda, *Thin Solid Films*, **210**, 290 (1992).
8. J. Deisenhofer, *Nature*, **318**, 618 (1985).
9. M. Iwamoto, Y. Mjina, and H. Naruse, *J. Appl. Phys.* **72**, 1631 (1992).
10. T. Q. Wang and H. Z. Yu, *J. Electroanalytical Chem.*, **438**, 127 (1997).
11. K. H. Park and M. Iwamoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **193**, 71 (1997).
12. Y. J. Byun, "A Study on the Physical Properties for Mixtures of Phospholipid and Fatty Acid Containing Azobenzene", Changwon National University (1999).
13. J. M. Ko and H. C. Park, *Polym. Sci. Technol.* **10**, 519 (1999).