

ITO전극위의 Hetero형 폴리피리딘Ru착체 LB막의 표면측정과 전기화학적 감광특성

Photoelectrochemical and Microscopic Studies in Hetero Type
LB Films of Polypyridine Ru Complexes on ITO Electrodes

최인희
박수길
임기조
이주성

충북대학교 공업화학과
충북대학교 공업화학과
충북대학교 전기공학과
한양대학교 공업화학과

CHOI, In-Hee Dept. of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk Univ.
PARK, Soo-Gil Dept. of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk Univ.
LIM, Kee-Joe Dept. of Electrical Engineering, Chungbuk Univ.
LEE, Ju-Seong Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang Univ.

The basic electrochemical and photochemical behavior of ultrathin mono- and hetero-type LB film of amphiphilic Ru bipyridine complex adsorbed on ITO electrode by the Langmuir-Blodgett(LB) method as monolayer and alternating multilayer state. With theoretical equation of cyclic voltammetry for redox species, the cyclic voltammogram were simulated successfully taking account the interaction parameters. We could fit almost all measured voltammograms with $k^{0'}=72 \text{ s}^{-1}$, $\alpha_a=0.44$, $\alpha_c=0.54$, $\Gamma_T=1.4 \times 10^{-10}$, $k=0.015 \text{ s}^{-1}$ values. The AFM images of mono and hetero type LB film surfaces on ITO were also studied.

1. 서 론

지난 수년간 기능성전극이 개발된 이래로 전자 공여체(donor) 및 수용체(acceptor)로서의 역할 뿐 아니라, 특수한 센서기능을 전극표면에 부여 하려고 하는 시도로 부터, 소자의 집적화 및 경량화의 한계를 해결한 유기물 초박막전극, 즉 화학수식전극(Modified Electrode)에 관한 연구가 발표되어 왔다. 전극표면에 기능성화합물을

접고정, 표면도포, 전해증합으로 고분자막을 식출시키는 방법등이 있으나[1-3], 특히 Langmuir-Blodgett(LB)법은 촉매기능, 분자식별능력, 분자생체등의 분자집합체가 표시하는 것과 같은 분자의 공간적인 질서에서 유래하는 기능발현 문제들을 해결하였다.

LB법은 이러한 유기초박막 제조기술의 하나로써, PVD막, CVD막, Self Assembly막등과 같은 다른기술들에 비하여 분자막의 두께를 Å 단위로 조절할 수 있을 뿐만 아니라 분자배열의 질서도가 우수하다는 장점이 있다. 필자는 이점을 착안하여 전극의 수식법으로써 LB법[1]을 채용하여, 수식전극반응의 정량적 평가를 목적으로 최적조건하에 기능성재질을 단분자층으로 재현성이 양호한 초박막피복전극의 제작하였고, 화학수식전극의 model system으로써 역할을 유도하였다. LB막피복전극을 사용한 몇몇의 연구 보고로는 대부분 LB막중의 색소에 의한 분광증감 반응을 논한것으로써[4-5], 흡착물질의 산화 및 환원에 관한 전류-전위곡선 및 빛조사에 따른 광전류측정에 관해서는 많이 보고되지 않았다. 우선 본 연구에서는, Redox계의 감광성 Ru 착체 LB단분자막의 전극반응거동 및 전극반응 속도론의 해석에 관해 이론식과의 시뮬레이션을

검토하며, 양친매성 착체를 LB유기초박막으로 한 경우의 기초전기화학적 거동과 광전기적 감광특성등을 측정하였다. 또한 hetero형의 이중누적막을 성막하여 AFM으로 표면상태를 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시편 제작

2개의 $C_{18}H_{39}$ alkyl측쇄를 소수기로 Ru을 함유한 bipyridine을 친수기로 구성된 양친매성 tris(2,2-bi pyridine)Ru착체를 자체합성하였고(99%이상)(그림 1),타종의 시약은 시판되는 특급품을 그대로 사용하였다. 광투과성 ITO전극은 (Matsugaki社), 전기전도성이 가장 높은 것($\Gamma_T \approx 1.1 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$)을 택하였고, 전극은 초음파세척후 decicator중에서 보관하였다.

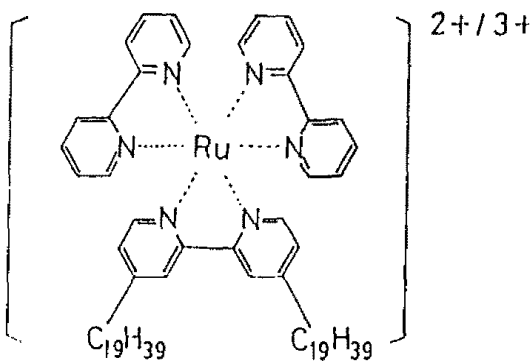


Fig.1 Molecular structure of $Ru(tpy)_2(ndtpy)$ (II/III)

2-2. 성막 조건

초순수제조기(18M Ω /cm, Millipore S.A.67120)를 사용하여 제조된 증류수를 subphase로하여 표면압-면적(π -A)곡선을 측정하였고(그림 2),이 그림은 분산량, 온도, 압축속도등의 여러조건에 따른 가장 안정된 상태로 35 mN/m의 표면압으로, 5mm/min의 누적속도로 수면상의 LB막을 수식침전법을 이용하여 Y-type의 막을 전극위에 전이시켰다(20.0 \pm 0.1 $^{\circ}$ C). Hetero type alternating LB성막 장치(KSV 5000,Kaimenn Co.)를(그림 3)이용하여 LB막을 성막하였고, 전기화학 측정으로부터 측정계산된 단위면적당 흡착물질의 양 Γ_T 는 해당압력의 π -A 곡선에 대응하는 표면농도의 값과 같은것을 확인할 수가 있었고, transfer ratio(전이율)가 1의 값으로 단분자막이 표면에 고정되어 있는 것으로 사료되었다.

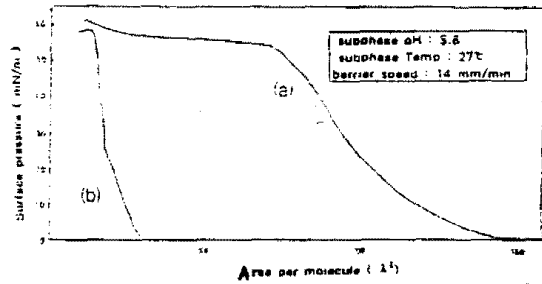


Fig.2 Π -A isotherm of (a) $Ru(tpy)_2(ndtpy)$ (II/III) and (b) Arachidic acid

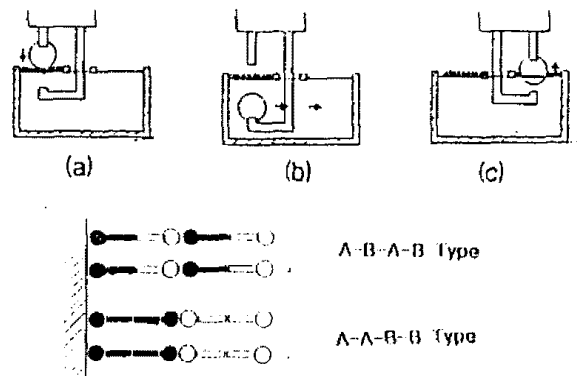


Fig.3 Deposition cycle and Hetero-type LB film structure

2-3. 측정 장치 및 방법

기준전극으로 포화카로멜전극(SCE), 대극으로 백금을 사용하였다.Scanning Probe Microscopy (SPM)과 Atomic Force Microscopy(AFM)(PSI, Auto probe LS)등을 이용하여 3차원적image를 확인하였다.또한 전극거동은 자작된 potentiostat 및 X-Y기록계(graphtech社 WZ4401)을 사용하였고, 광전기화학측정에는 연구실에서 자작된 장치로(그림 4) 1kW Xe램프로 장, 단파장패스 필터및 물릴림을 통과시켜 광조사를 행하였다.

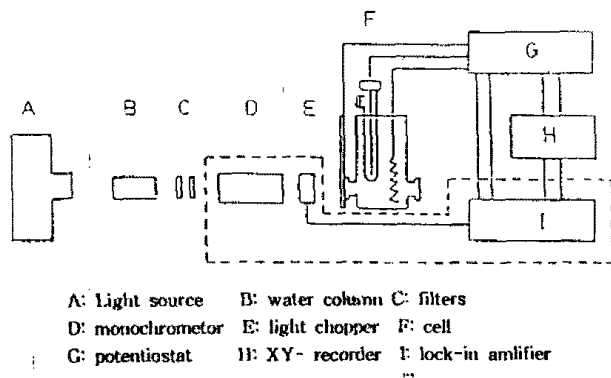
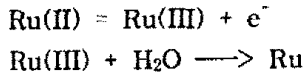


Fig.4 Schematic representation of electrochemical cell measurement

3. 결과 및 고찰

3-1. Ru착제 단분자막의 전압-전류관계

ITO위에 단분자막으로 Ru착제를 피복시킨 전극을, 0.18M 황산 전해질에 약 10mV/s에서 2 V/s까지의 범위로 전위주사속도를 변화시켰을 때의 cyclic voltammogram을 검토해 보았다. 이 반응은, $Ru(II) = Ru(III) + e^-$ 으로 표시할 수 있다. 전극표면에 고정된 Ru착제의 농도는 상기의 그림적분법으로부터 $\Gamma_T = (1.4 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ mol/cm²로 구해졌다. 단, 여기서 $\Gamma_T = \Gamma_m$ 즉 $\theta_T = 1$ 로 하였다. Peak전위 E_{ap} 와 E_{cp} 와의 $\ln(v)$ 에 대한 plot를 그림 5에 표시한다. 이 plot의 기울기로 부터 $\alpha_a = 0.44$, $\alpha_c = 0.54$ 이며 합이 거의 1에 가깝다. 이 정상전류는 다음 반응식



에서 나타나는 것과 같이, 전극반응에서 생성된 Ru(III)이 물을 산화시켜, Ru(II)로 재생성하는 것에 의한 촉매전류이다.

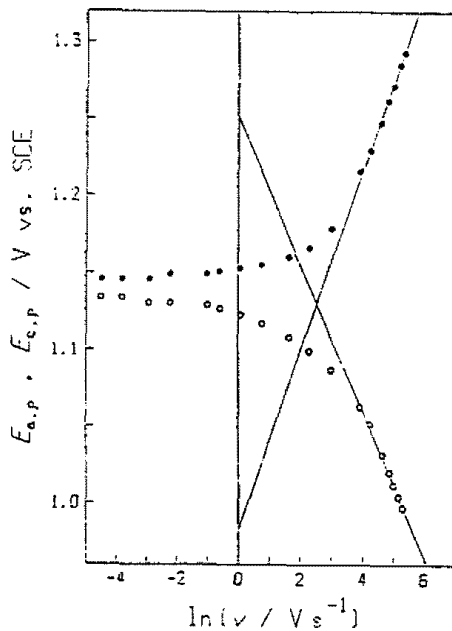


Fig.5 Plot of peak potential for cyclic voltammograms for Ru(II/III) : cathodic peak potential (○), anodic peak potential(●)

3-2. Voltammogram의 Simulation

Peak높이 및 반파폭이 이상적인 nernst식의 흡착된 물질들 간의 상호작용 parameter를 고려하여 simulation을 행하여 보았다. O의 물분율 X_o 는 다음의 방정식을 만족한다.

$$\psi = i[nFA\Gamma_T(nFv/RT)]^{-1} = dX_o/d\xi$$

$$= \pm P[(1-X_o)\exp((1-\alpha_i)\xi - 2\lambda\theta_T + 2(\mu)_T X_o) - X_o\exp(-\alpha\xi - 2\gamma\theta_T + 2(\gamma-\beta)\theta_T X_o)]$$

여기서 $P=K^oRT/nFv$, $\xi=(nF/RT)(E-E^o)$ 이고, E^o , K^o , α_c 는 각각 conditional 전위, 속도상수 및 cathode전이계수이며, $k^o=72 s^{-1}$, $\alpha_a=0.44$, $\alpha_c=0.54$, $\Gamma_T=1.4 \times 10^{-10}$, $k=0.015 s^{-1}$ 값을 구할수 있었다. 또한 θ_T 는 O와 R의 전피복율이며, $\beta, \gamma, \lambda, \mu$ 는 상호작용 parameter들이다. 그림 6에 simulate된 curve를 표시하였고, 측정된 voltammogram이 이론치와 거의 일치하여, 다음 식으로 표현할 수 있었다.

$$i[nFA\Gamma_T(nFv/RT)]^{-1} = P[-x_o\exp(-0.53-0.28+0.40x_o) + (1-x_o)\exp(0.47\xi + 0.38-0.70x_o)]$$

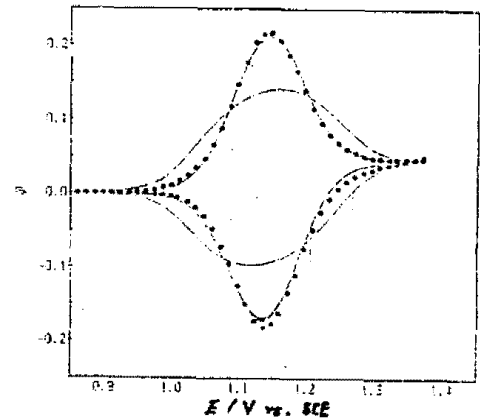


Fig.6 Comparison of experimental cyclic voltammogram with simulated ones for Ru(II/III)
The value of W/RT are : (—) -0.54, (---) -0.58, (—) cathodic -0.50 and (---) -2.15
The vale of W/RT are : (—), (---) 0 and (---)

3-3. 광전기화학적 거동

그림 7에는 상기의 방법으로 제작된 Ru(II)초박막전극에 30Hz 400-750nm파장범위, 0.6-1.3V 범위의 전극전위하에 광개폐시 양극전류의 비교가 나타나 있다. 이러한 빛의 조사가 단기적으로 개폐작동시 정전류-전압 조건에서의 전류 과도 변화는 그림에서와 같이 확실한 변화를 볼 수 있다. 이들 과전류현상은 Os착제 단분자막에서 보다 단시간내에 나타난다는 장점에서 광기억소자등의 다양한 응용성면에서도 많은 용량의 및 시간차이가 있음을 확인할 수 있었다.

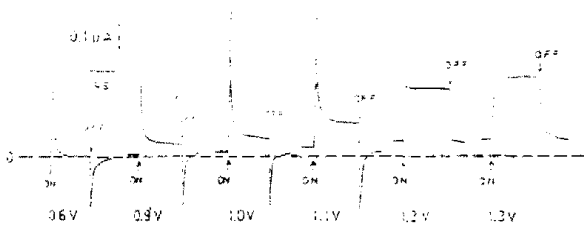


Fig.7 Traces of the current-time response following opening and closing at various potentials : wavelength 400-750nm

3-4. LB단분자막의 표면측정

제조한 유기초박막의 표면형상과 미세조직을 관찰하기 위하여 AFM을 사용하였다. 그림 8에 Ru착색과 AA의 혼성 이중단분자막의 표면상태와 분자배열상태를 AFM image로 나타내었다. 본 연구를 청정실 및 초순수 증류수등의 초정밀 환경하에 측정한 결과, 그림 8-A의 ITO전극위의 Ru단분자층 단일막의 표면상태는 ITO전극의 표면상태에 기인하여 상당히 거칠게 보이는 반면, hetero type로 제작된 alternative막에서는 단일 단분자막에 비교하여 상당히 표면의 돌출 부위가 상당히 사라지고, A-B-A-B(그림 8-B),

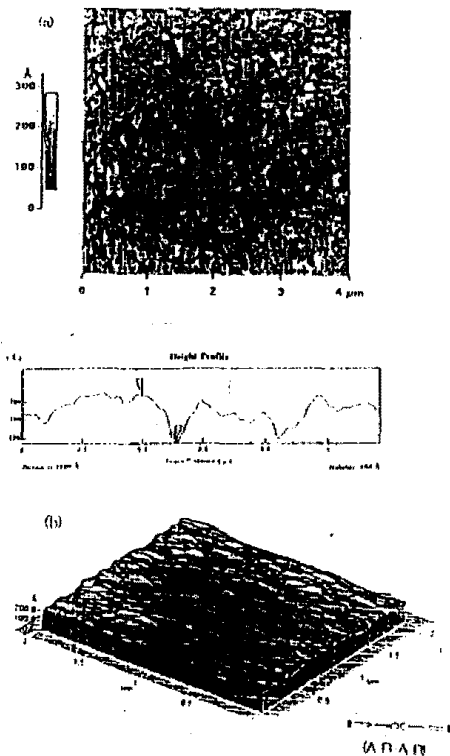


Fig.8 AFM image of LB films on ITO
(A) a : $[Ru(hpy)_2(nthpy)](II)$ LB films
(B) b : LB film $[Ru(hpy)_2(nthpy)](II)$ and Arachidic acid

A-A-B-B와 같은 이성분다중층 유기초박막의 표면전반에 걸쳐서 작은 pin-hole과 boulder가 다소 존재는 하였지만[6], 그림과 같은 넓은부분의 image에서도 표면의 roughness가 10-20Å 정도로 평평한 면들로 구성되었음을 알 수 있었다. 또한 이성분 다층누적막사이의 인접분자들과의 분산성 및 누적상태가 양호하였고 단분자층에서의 분자간친화력이 우수하여 분자층간거리가 잘 유지됨을 확인할 수 있었다.

4. 결론

ITO전극상의 LB초박막의 전극반응에 관한 정량적해석과 분자층 표면상태를 광학적 및 AFM상으로 검토하였다. LB막의 광전기화학적 해석으로 분자이온의 이동을 접근할 수 있었고, 가시적으로 이중분자의 배열상태를 초박막형태로도 확인할 수 있었다. 또한 LB막은 전극반응 및 광반응에 대해 항상 안정함을 확인하였다. hetero형 이성분 누적막을 전극기판에 고정하기 위해서는 submaterial가 분자 Level정도의 균일성이 요구되며, 다중층 누적막일 경우 기판의

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초 연구비지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) F. L. Carter: Ed "Molecular Electronic Devices", Marcel Dekker, New York(1982)
- 2) Proceedings of Int. Symp. on Electron Device, "Bioelectronic and Molecular Electronic Devices", 新機能素子研究開發協會(1985).
- 3) Proceeding of 6th International Molecular Elect. Devices, Korea, May. 9-10 (1995).
- 4) R.W.Murray, "Electroanalytical Chemistry", ed by A.J.Bard, Maarcel Dekker : New York (1984), Vol. 13, p.191.
- 5) M. Fujihira: "Topics in Electrochemistry". ed by A.J. Fry and W.E. Britton, Plenum Co., New York, Chapter 6, 1986.
- 6) M.Matsumoto, H.Tachibana, and T.Nakamura, "Langmuir-Blodgett Film of Amphiphilic C_{60} Carboxylic Acid", J. Langmuir, Vol. 11, pp660-665, (1995).