

인지질(DOPC)과 지방산(8A5H)의 혼합 LB막의 광이성질화 현상과 전기화학적 특성

박근호, 최성현, 김남석, 김덕술*
* 창원대학교 화공시스템공학과
* 동명정보대학 컴퓨터공학과

Electrochemical Properties and Photoisomerization of DOPC-8A5H Mixture Langmuir-Blogett Films

Keun Ho Park, Sung Hyun Choi · Nam Seok Kim · Duck Sool Kim*

Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University.

* Dept. of Computer Engineering Tongmyong University of Information Technology,

Abstract

We carried out this subject to observe electrochemical properties of 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine(DOPC) mixed with fatty acid containing azobenzene group 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 in NaClO₄ solution. We investigated the photoisomerization and electrochemical property of the organic ultra thin film of fatty acid containing azobenzene was prepared on the hydrophilic ITO(idium tin oxide) glass plate by LB method. As a result, the absorption spectra of 8A5H and DOPC of mixture LB films was induced to photoisomerization by alternating irradiation of ultraviolet and visible light. A measuring range was reduced from initial potential to -1350mV, continuously oxidized to 1650 mV and measured to the initial point. The scan rate were 50, 100, 150 and 200 mV/s. As a results, LB films of 8A5H-DMPC appeared reversible process caused by the reduction-oxidation current from the cyclic voltammogram.

Key Words : LB film, phospholipid, DOPC, photoisomerization, cyclic voltametry, oxidation current

1. 서 론

유기 초박막은 종래의 재료에서는 볼 수 없었던 새로운 기능이 발견되면서 유기물이 갖는 다양한 분자의 기능을 이용하면 광메모리나 광스위치 등의 광학소자로서의 응용이 가능하므로 많은 연구자들의 관심의 대상이 되고 있다[1]. LB 초박막은 나노 테크놀로지로서의 응용 가능성이 확인되어지고 있으며, LB 초박막의 연구분야로는 절연체, 도체, 반도체, 초전도체, 감광제, 표시소자, 메모리 자, 비선형 광학소자, 센서 등을 들 수 있다[2].

4-octyl-4'-(5-carboxy-pentamethyleneoxy)azobenzene (8A5H)은 자외-가시광선에 의해 가역적인 구조변화가 쉽게 일어나기 때문에 광이성질화 현상을 이용한 기능성 소자로서의 연구가 활발하게 진

행되고 있다[3-4]. 한편, 용액 상에서는 광이성질화가 완전히 가역적으로 이루어지더라도, LB막 상에서는 아조벤젠기 주변의 자유 공간의 부족하므로 인지질을 도입시켜 광이성질화를 시도하고, 인지질 도입 시 여러 가지 현상을 규명하는 연구가 진행되어지고 있다[5-7]. M. Iwamoto 등은 아조벤젠기를 가진 지방산인 8A5H는 용액 상에서 최대 흡수 피크가 360nm 부근인데 반해 LB막 상에서는 분자의 자유공간 부족과 H-회합에 의하여 최대 흡수 피크가 320nm부근으로 이동된다는 연구를 발표한 바 있다[8].

1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DOPC)을 사용하여 아조벤젠기를 갖는 지방산인

8A5H에 도입하여 광이성질화 및 전기화학적 특성을 조사하였다. 먼저 혼합비에 따른 수면상에서의 분자 거동과 혼합비와 광조사에 따른 UV-visible spectra의 거동을 관찰하였다. 또한, 친수 처리한 ITO 유리기판 위에 LB막을 Y-type으로 누적시켜 혼합막의 흡광도 변화를 관찰하고, 인지질 농도 변화에 따른 혼합막의 광이성질화 현상을 검토하여 인지질 도입에 따른 특성을 조사하였다.

2. 실험

본 연구에 사용한 8A5H는 Dojindo Kagaku에서 제조한 것을 사용하였다. 친수성 choline기를 가진 인지질인 DOPC는 Sigma Chemical Co.에서 제조한 것을 구입하여 사용하였다. 용매로 사용한 에탄올은 동양화학(주)에서 제조한 특급 시약, 클로로포름은 덕산약품(주)에서 제조한 특급 시약을 사용하였다.

본 연구에서 용액상과 LB막의 광조사에 의한 흡광도 변화 분석에 사용한 기기는 Shimadzu사 UV-2100 (일본)이고, 광조사에 사용한 기기는 Oriol, Corporation (미국)에서 제작한 Xe/Hg 500W 램프(model 68811)를 사용하였으며, center wavelength가 각각 360nm 및 450nm인 필터를 사용하였다. 기판의 친수성 처리는 ITO기판(30mm×10mm×1mm)을 흐르는 물로 세척한 후 10% Extran 용액에서 30분간 1회 초음파 세척 후 아세톤으로 30분간 1회, 다시 에탄올로 30분간 1회 초음파 세척하였다.

그리고 8A5H와 DOPC는 클로로포름에 각각 5.0×10^{-5} mol/L이 되도록 희석하였다. 두 용액을 혼합하여 몰비로 각각 1:1, 1:2 및 2:1이 되도록 100mL로 만든 다음 이 혼합용액 일정량 취하여 석영 셀에 밀봉하여 자외선과 가시광선 조사에 의한 흡광도 변화를 조사하였다.

한편, 각 몰비에 따른 8A5H와 DOPC 혼합 용액을 micro syringe로 200 μ L를 취하여 트러프 상에 전개시키고, 베리어로 수면상의 8A5H와 DOPC 혼합 단분자막을 3회 이상 압축 및 확장을 반복한 후 얻어진 π -A 곡선으로부터 LB막의 누적을 위한 최적의 표면압력을 구하였다. 그리고 친수 처리된 기판을 일정속도로 상승과 하강을 통하여 Y-type의 LB 분자 막을 누적하였다.

3. 결과 및 고찰

클로로포름 용액 상에서의 혼합용액의 광이성질화 현상을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 8A5H와 DOPC를 클로로포름에 희석하

여 각각 5.0×10^{-5} mol/L이 되도록 하였으며, 이들 혼합용액의 몰비가 1:1인 것을 석영 셀에 밀봉하여 각각 360nm와 450nm필터를 사용하여 광조사를 하였다. 광조사를 하기전의 피크가 곡선 A로 350nm 부근에서 흡광도가 0.475이었고, 이를 360nm필터를 사용하여 광조사를 하면 피크의 흡광도가 0.121로 감소하는 곡선 B를 나타내었다. 이후 이것을 450nm 필터를 사용하여 광조사 한 결과 350nm 부근에서 0.398인 곡선 C를 얻을 수 있었다. 광재현성을 알아보기 위하여 이것을 다시 360nm 필터를 사용하여 광조사 한 결과 흡광도가 0.101인 곡선 D를 얻을 수 있었다. 마찬가지로 450nm 필터를 사용하여 광조사를 해도 역시 C와 거의 일치하는 E곡선을 얻을 수 있었다. 이 결과에서 보는바와 같이 흡광도에 있어 미소한 차이는 있으나 광조사를 한 후의 곡선들이 거의 일치함을 알 수 있다. 즉 광재현성이 잘 일어남을 알 수 있다.

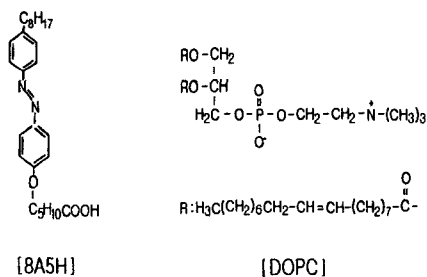


Fig. 1. Chemical structures of the 8A5H and the DOPC.

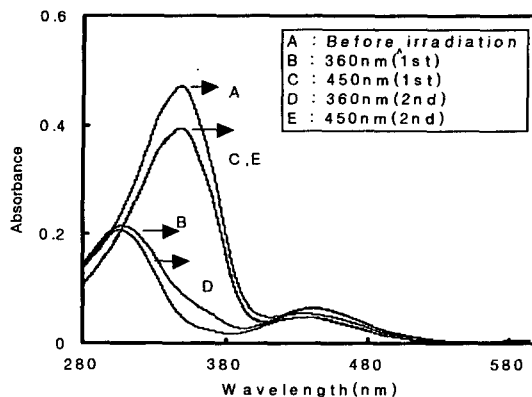


Fig. 2. UV/Vis spectra change of 8A5H and DOPC mixture solution(molar ratio 1:1) in chloroform by light irradiations.

혼합비에 따른 영향을 조사하기 위하여 용액 상에서 광 조사전의 8A5H와 DOPC의 몰비를 1:1, 1:2 및 2:1로 하여 각각 광조사를 하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 혼합한 몰비가 증가할수록 흡광도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 몰비가 증가할수록 8A5H의 양이 줄어들어 흡광도에 기인하기 때문이다.

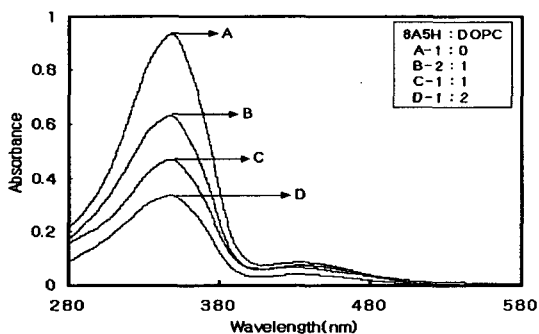


Fig. 3. UV/Vis spectra of 8A5H-DOPC mixture solution at various molar ratio in chloroform.

Fig. 4는 8A5H와 DOPC의 몰비를 2:1로 혼합한 후 수면상에 200 μ L 전개시켜 단분자막을 형성시킨 후, 3회 압축-팽창을 반복시킨 다음 ITO 유리기판에 단분자 LB막을 누적시켜 360nm와 450nm 필터를 사용하여 광조사 것을 나타낸 것이다. 곡선 A는 광조사 이전의 흡광도를 나타낸 것으로 336nm 부근에서 흡광도가 8.3×10^{-3} 이며, 곡선 B는 360nm 필터를 사용하여 3분간 광 조사한 흡광도를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 흡광도가 6.5×10^{-3} 으로 감소하였고, 곡선 C는 450nm 필터를 사용하여 3분간 광 조사한 것으로 흡광도가 8.0×10^{-3} 인 곡선을 얻을 수 있었다. 광조사에 따른 광이성질화 현상의 재현성을 확인하기 위하여 360nm 필터를 사용하여 광을 재조사시킨 후, 흡광도를 관찰한 결과 6.6×10^{-3} 의 흡광도를 가지는 곡선 D를 얻었다. 용액과 마찬가지로 LB막에서도 역시 *cis-trans* 이성질체 변환에 의한 광이성질화 현상이 잘 나타남을 볼 수 있었다.

Fig. 5은 8A5H와 DOPC를 1:1 몰비로 혼합한 후 수면상에 단분자막을 형성시켜 단분자 LB막을 누적시킨 후 360nm와 450nm 필터를 사용하여 광조사한 것을 나타낸 것이다. 곡선 A는 광조사 이전의 흡광도를 나타낸 것으로 350nm 부근에서 흡광도가 4.3×10^{-3} 이며, 곡선 B는 360nm 필터를 사용하여 3분간 광 조사한 흡광도를 나타낸 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 350nm에서 나타나는 피

크는 320nm로 이동하였으며, 그 흡광도는 2.9×10^{-3} 으로 감소하였다.

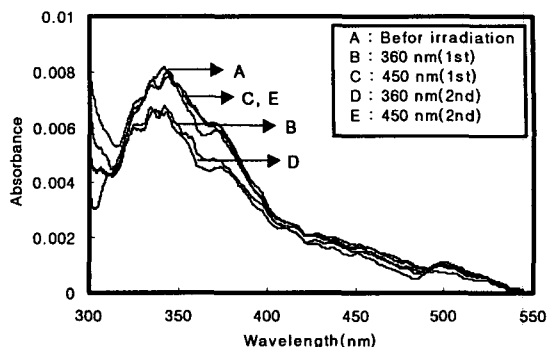


Fig. 4. UV/Vis spectra change of LB monolayer by mixed 8A5H and DOPC (molar ratio 2:1) light irradiations.

이것을 Fig.3의 용액 상에서 나타나는 최대흡수 피크 350nm인 것과 비교하면, 흡광도는 액상에서 보다 약간 떨어지지만, 광조사를 할 때 역시 용액에서와 같이 최대 흡수피크가 자외선 영역으로 이동하며, 용액 상에서 보다 LB막 상에서의 흡광도가 떨어지는 것은 M. Iwamoto 등[12]이 보고한 아조벤젠기를 가진 지방산인 8A5H LB막은 high aggregation에 의하여 최대흡수 피크가 감소한다는 것과 일치한다. 곡선 C는 450nm 필터를 사용하여 3분간 광 조사한 것으로 350nm 부근에서 4.1×10^{-3} 으로 다시 증가하였다. 그리고 2차 광조사한 곡선 D와 E 또한 B, C와 일치함을 알 수 있다. 이 결과는 Fig. 4에 비해 광재현성이 더 좋음을 알 수 있으며, 흡광도가 떨어짐을 볼 수 있는데, 그것은 8A5H의 양이 상대적으로 줄어들어 기인하는 것으로 사료된다.

또한 8A5H와 DOPC의 몰비를 1:1로 혼합한 것을 수면상에 전개시켜 단분자 LB막을 누적시킨 다음 30분간 건조시킨 후 디퍼의 하강과 상승을 반복하여 다층막인 3층 LB막을 누적시켰다. 이 누적막을 360nm와 450nm 필터를 사용하여 광조사를 하였으며, 그 결과를 나타낸 것이 Fig. 6이다. 그림에서 곡선 A는 광조사 하기 이전의 흡광도를 나타낸 것으로 흡광도는 5.1×10^{-3} 이다. 그리고 곡선 B는 360nm 필터를 사용하여 3분간 광 조사한 흡광도를 나타낸 것으로 그림에서 보는바와 같이 흡광도가 3.8×10^{-3} 으로 감소하였다. 또한 곡선 C는 450nm 필터를 사용하여 3분간 광조사 한 것으로 흡광도가 350nm 부근에서 5.0×10^{-3} 으로 다시 증가하였다. 또한 혼합비가 1:1인 LB막을 1층, 3층 및 5층에 대한 전

해질 0.1N NaClO₄, 주사속도 100 mV/s에서 -1350 mV에서 1650 mV까지 측정된 순환전류전압곡선을 나타낸 것이다. 층수가 증가에 따른 측정값이 올라가는 것을 볼 수 있었다. 그 임계 산화 전류는 1층에서는 4.6 μA을 보였고, 3층과 5층막에서는 큰 값인 28.5와 51.5 μA을 보였다.

따라서 ITO 위에 LB법에 의해 제작된 8A5H는 산화·환원 중에서 비가역 산화반응만 나타내는 전기화학적 특성이 보여진다.

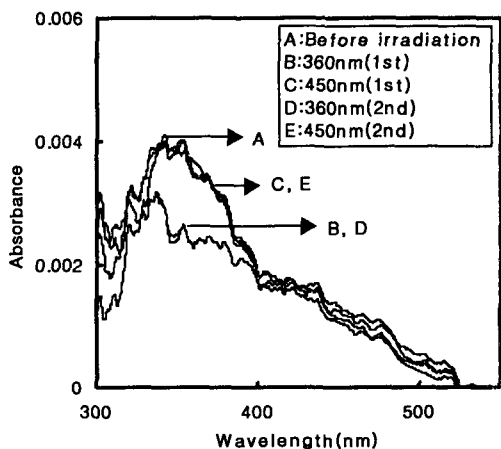


Fig. 5. UV/Vis spectra change of LB monolayer mixed 8A5H and DOPC (molar ratio 1:1) by light irradiations.

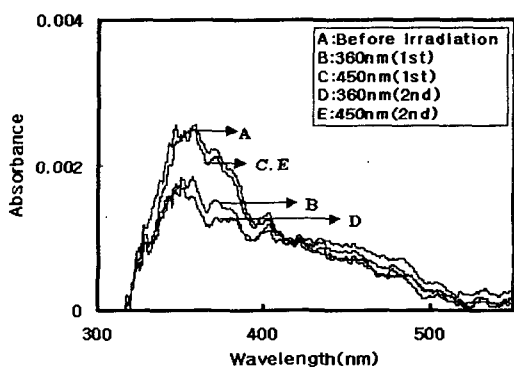


Fig. 6. UV/Vis spectra change of three layers LB mixture 8A5H and DOPC by light irradiations.

4. 결론

본 연구에서 아조벤젠기를 갖고 있는 지방산과 인지질(DOPC)을 혼합하여 수면상에서 표면압을 측정하고, 용액 및 LB막 상태에서 광이성질화 및 물성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 지방산과 인지질의 혼합용액에서 광이성질화가 비교적 잘 일어났으며, 8A5H와 DOPC의 혼합 물비가 1:1인 단분자 LB막에서 광재현성이 가장 좋았다.
2. 8A5H와 DOPC의 혼합 물비가 1:1인 다층 LB막에서도 단분자 LB막에서와 같이 광재현성이 좋을 수 있었다.
3. 8A5H혼합막은 비가역 산화반응만 나타내는 전기화학적 특성을 나타내었다.

참고 문헌

1. D.W. Kang and K.H. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **17**(3), 178 (2000).
2. K.H. Park and D.S. Kim, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **15**(2), 33 (1998).
3. M. Iwamoto, Y. Majima, and H. Naruse, *J. Appl. Phys.*, **72**, 1631 (1992).
4. M. Iwamoto and T. Kubota, *J. Chem. Phys.*, **104**(2), 736 (1996).
5. K.H. Park and T.G. Park, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 87 (2000).
6. K.H. Park and M. Iwamoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **193**, 71 (1997).
7. K.S. Lee and M. Iwamoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **177**, 414 (1996).
8. Y. Majima, Y. Kanai, and M. Iwamoto, *J. Appl. Phys.*, **72**(4), 1637 (1992).