

수정진동자를 이용한 Viologen Self-Assembly 단분자막의 전기화학적 특성

°옥 진영*, 송 성훈**, 신 훈규*, 박 재철***, 장 정수****, 장 상목*, 권 영수*

*동아대 전기공학과, **동아대 화학공학과, ***영진전문대 전자정보계열, ****경일대 전기공학과

Electrochemical Properties of Viologen Self-Assembly Monolayer Using QCM

°J.-Y. Ock*, S.-H. Song**, H.-K. Shin*, J.-C. Park***, J.-S. Chang****, S.-M. Chang*, Y.-S. Kwon*

* Dong-A Univ., **Yeungjin Junior College, ***Kyungil Univ.

Abstract

Molecular self-assembled of surfactant viologen are of recent interest because they can form functional electrodes as well as micellar assemblies, which can be profitably utilized for display devices, photoelectrochemical studies and electrocatalysis as electron acceptor or electron mediator[1-3]. Fromherz et al studied the self-assembly of thiol and disulfide derivatives of viologens bearing long n-alkyl chains on Au electrode surface[4]. In this study, the electrochemical behavior of self-assembled viologen monolayer has been investigated with QCM, which has been known as nano-gram order mass detector. The self-assembly process of viologen was monitored using resonant frequency(ΔF) and resonant resistance(R). The redox process of viologen was observed with resonant frequency(ΔF).

Key Words : Viologen, Self-Assembly, Quartz Crystal Microbalance(QCM), Cyclic Voltamogram(CV)

1. 서 론

전자 혹은 광전자 디바이스에서 기술들이 발전함에 따라서 특별한 전기광학적인 특성을 가진 새로운 기능성 박막재료들이 요구되고 있다. 이러한 특성들은 많은 물리적인 요소뿐만 아니라 물질의 기본적인 화학적 성질과의 조합에 의하여 결정되어진다고 알려져 있다[1]. 또한, 이러한 재료들의 물리·화학적 특성은 단지 분자구조뿐만 아니라 고체상태의 박막의 구조에도 의존한다. 그 중 기능성 유기물 반도체 박막의 전기광학적인 특성이 최근 관심의 대상이 되고 있다. 즉, 박막에서의 광에너지의 흡수는 전기, 화학, 열적인 에너지로 변환

될 수 있고, 태양전지, 비선형광학 디바이스, 에너지 변환과 저장 디바이스와 같은 곳에 응용될 수 있다[2]. Viologen은 태양에너지 변환을 위한, 혹은, 광에너지를 화학적인 에너지로 변환할 때, 디바이스의 전하전달 매개를 위한 electron acceptor로서 널리 이용되고 있다. Viologen은 $V^{2+} \leftrightarrow V^{\bullet+} \leftrightarrow V^0$ 로 표현되는 3개의 주요한 산화반응이 일어나는 상태가 존재한다. 이러한 산화-환원작용, 특히, ($V^{2+} \leftrightarrow V^{\bullet+}$)는 가역적이며, 안정하게 반복될 수 있다[3]. 이러한 특징들로 인하여, Viologen은 Horseradish peroxidase, Hydrogenase, Cytochrome c를 포함한 단백질과 수용성 이온들에 대한 electron acceptor 혹은 mediator로 널리

이용되고 있다[4].

본 연구에서는 electron acceptor로서 널리 이용되고 있는 Viologen의 self assembly(SA) 단분자막에 대한 전기화학적 거동 및 물리적인 거동을 수정진동자(QCM)을 이용하여 동시에 분석하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

본 실험에서 사용된 시료의 화학적인 구조를 그림 1에 나타내었으며, 분자의 양쪽에 self assembly를 형성할 수 있는 thiol기를 가지고 있는 시료(a)와 한쪽에 thiol기를 가지고 있는 시료(b)를 사용하였다. Viologen 분자를 self assembly하기 전에 QCM의 Au 전극을 Piranha (H_2SO_4/H_2O_2 :3:1) 용액을 이용하여 전처리하였다. 즉, Piranha 용액에 5분동안 담근 후, 흐르는 물에 세척하였다. 세척된 QCM은 건조하여 Ar 가스 분위기에서 보관하였다. 이와 같이 전처리된 수정진동자는 Ar 가스에 정제된 ethaol-acetonitrile(1:1, v/v)에 담구어 실온에서 self assembly를 행하였으며, 이때 Viologen의 농도는 2[mmol/l]이었다. 이와 같이 SA 단분자막이 입혀진 QCM은 건조 후, 전기화학적 특성을 분석하는데 이용되었다.

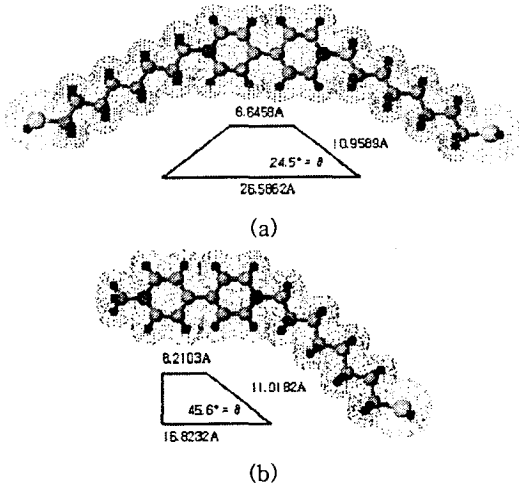


그림 1. 본 실험에서 사용된 Viologens 박막의 화학구조도. : (a) SH_3V_8SH (b) V_8SH

2.2 실험장치

Au 전극이 스퍼터링된 9MHz의 AT-cut

QCM(5mm-diameter, Seiko EG & G, Seiko Instrument Inc., Japan)가 사용되었다. QCM의 공진주파수 및 공진저항은 QCA 922(SEiko EG & G, Japan)을 이용하여 측정하였다. 또한 용액 중에서 측정하기 위하여 별도 측정셀을 사용하였다. Viologen SA 단분자막에 대한 전기화학적 거동은 BAS 100B electrochemical analyzer(BSA Co., Ltd, USA)를 이용하여 측정하였으며, Pt plate와 Ag/AgCl이 각각 상대전극(C.E.)과 기준전극(R.E.)으로 사용되었다. Viologen SA 단분자막이 입혀진 QCM의 Au전극이 작용전극(W.E.)으로서 사용되었다. 또한, 0.1mol/l의 $NaClO_4$ 용액을 전해질로서 사용하였다. Cyclic Voltametry(CV)는 400[mV]에서 -800[mV]의 범위에서 행하였다. 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 10회째 cycle이 이용되었다.

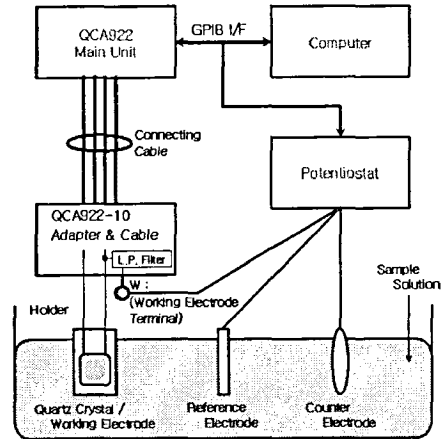
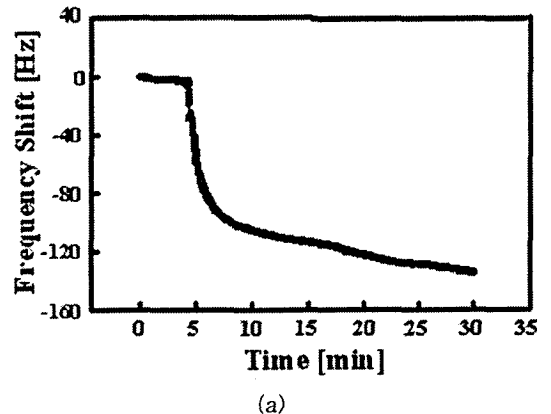
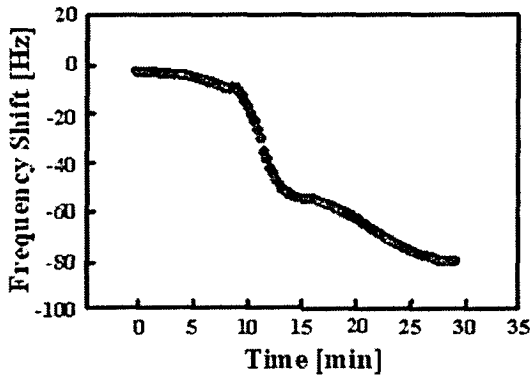


그림 2. QCA를 이용한 3전극 전기화학 실험장치

3. 결과 및 고찰

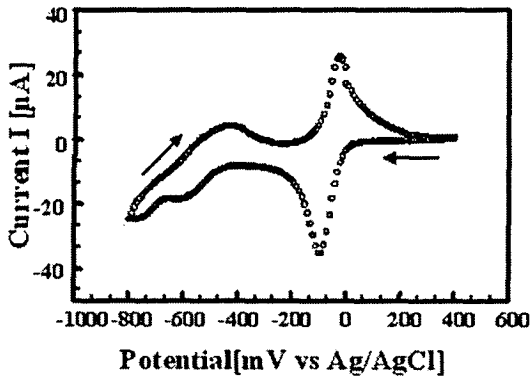


(a)

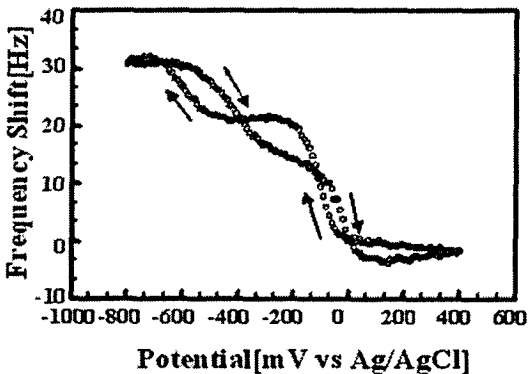


(b)

그림 3. Viologen의 self-assembly 과정동안 공진주파수 : (a) $\text{SH}_8\text{V}_8\text{SH}$ (b) V_8SH



(a)



(b)

그림 4. $\text{SH}_8\text{V}_8\text{SH}$ SA 단분자막이 누적된 QCA의 Cyclic Voltammogram(a)과 공진주파수 거동(b) 0.1 [mol/l] NaClO_4 용액

그림 3은 Viologen의 self-assembly 과정동안에 측정된 공진주파수의 변화를 나타내고 있다. 그림 3의 (a), (b)에서 보는 바와 같이 공진주파수는 5분에서 10분 정도의 안정화 과정을 거친 후 Viologen을 주입하자 급격히 감소한 후 30분이 지나서 포화하였다. Bain 등은 일반적으로 self-assembly 과정은 10~100분의 범위에서 이루어지고, 초기의 빠른 흡착과 수시간동안 지속되는 느린 흡착과정의 두 가지 과정으로 나누어진다고 설명하였다[5]. 측정된 포화주파수는 $\text{SH}_8\text{V}_8\text{SH}$ 의 경우 135[Hz], V_8SH 의 경우는 80[Hz]였으며, 얻어진 공진주파수로부터 흡착된 Viologen의 질량은 식(1)에 의하여 각각 126[ng], 77[ng]으로 계산되었다[6].

$$\Delta F = \frac{-2 F_0^2 \Delta m}{(A \cdot \rho_q^{1/2} \cdot \mu_q^{1/2})} \quad (1)$$

이 때, F_0 는 QCM의 기본 주파수(9[MHz]), Δm 은 질량변화, A 는 전극면적(0.196[cm^2]), ρ_q 는 수정의 밀도(2.65[g/cm^3]), μ_q 는 수정의 전단모듈($2.95 \times 10^{11} \text{dyn}/\text{cm}^2$)이다. 계산된 질량과 분자량으로부터 수정진동자의 전극에 대한 Viologen SA 단분자막의 Surface Coverage(Γ)를 구할 수 있으며, 각각 3.5273 [mol/cm²], 1.0763 [mol/cm²]이었다.

그림 4는 $\text{SH}_8\text{V}_8\text{SH}$ SA 단분자막이 누적된 QCM에 대한 cyclic voltammogram(a)과 동시에 측정된 공진주파수의 거동(b)을 나타내고 있다. 이 때 스캔비는 100 [mV/s]이었다. 그림4의 (a)에서 $\text{SH}_8\text{V}_8\text{SH}$ SA 단분자막이 누적된 QCM은 약 -100[mV]와 -20[mV]에서 각각 산화-환원피크를 나타내고 있으며, 이 피크를 통해 $\text{V}^{2+} \leftrightarrow \text{V}^+ \leftrightarrow \text{V}^0$ 로 표현되는 3개의 주요한 산화-환원반응을 확인할 수 있었다. 그림 4 (b)에서의 공진주파수의 거동을 이용하여 산화-환원시, 이온의 흡·탈착 과정에 의한 질량변화를 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 QCM을 이용하여 $\text{SH}_8\text{V}_8\text{SH}$, V_8SH 두가지 종류의 Viologen의 self-assembly 과정을 분석하였으며, 질량흡착은 각각 126[ng], 77[ng]이었고, Surface Coverage(Γ)는 각각

$3.5273 \times 10^{-9} [\text{mol}/\text{cm}^2]$, $1.0763 \times 10^{-9} [\text{mol}/\text{cm}^2]$ 이었다. 또한 $\text{SH}_8\text{V}_8\text{SH}$ SA 단분자막의 전기화학적 거동을 QCM의 공진주파수와 동시에 분석하였으며, 이온의 흡·탈착에 의한 질량변화와 동시에 분석하는 것이 가능하였다. 이와 비교해 V_8SH 의 전기화학적 특성도 분석중에 있으며, 앞으로 NaClO_4 전해질뿐만 아니라, 그 외의 전해질에 대해서도 연구 되어져야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다..

참고 문헌

- [1] S. Heyse et al, *Biochim. Biophys. Acta.*, Vol. 319, p.85507, 1998
- [2] T. M. Cotton et al, *Microchem. J.*, Vol. 42, p.44, 1990.
- [3] C. L. Bird et al, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 10, p.49, 1981.
- [4] Qian D. J. et al, *J. Applied Biochem. Biotec.*, vol. 84, p.409, 2000.
- [5] Kim W. S. et al, *Thin Solid Film* vol. 191, p. 327, 1998.
- [6] Muramatsu H. et al, *Anal. Chem.*, vol. 60, p. 2142, 1988.