

**QCM을 이용한 자기조립화된 Viologen 단분자막의 전기화학적 특성 연구**

옥진영, 박상현<sup>1</sup>, 김병상, 신훈규, 권영수  
 동아대학교 전기공학과  
<sup>1</sup>동아대학교 항만물류시스템학과

**Electrochemical Properties of Self-Assembled Viologen Monolayer Using QCM**

Jin-Young Ock, Sang-Hyun Park<sup>1</sup>, Byoung-Sang Kim, Hoon-Kyu Shin, Young-Soo Kwon  
 Dept. of Electrical Engineering, Dong-A University  
<sup>1</sup>Dept. of Port and Logistics Systems, Dong-A University

**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. Fromherz et al studied the self-assembly of thiol and disulfide derivatives of viologens bearing long n-alkyl chains on Au electrode surface. 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 ( $\Delta f$ ) and resonant resistance (R). The redox process of viologen was observed with resonant frequency ( $\Delta f$ ).

을 사용하였으며, 그 화학적인 구조를 그림 1에 나타내었다. Viologen 분자를 self-assembly 하기 전에 수정진동자의 Au전극을 Piranha 용액(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,3:1)을 이용하여 전처리하였다. 즉, Piranha 용액에 5분 동안 담근 후, 흐르는 물에 세척하였으며, 세척된 수정진동자는 건조하여 Ar 가스 분위기에서 보관하였다. 이와 같이 전처리된 수정진동자는 Ar 가스에 정제된 용매(ethanol/acetonitrile,1:1)에 담구어 실온에서 self-assembly를 하였으며, 이 때 viologen의 농도는 2mmol/l이었다.

1. 서 론

Viologen으로 통칭되는 1,1'-dialkyl-4,4'-bipyridinium 염은 100여년 전부터 알려져 왔으며, 1930년 Michaelis[1] 이래 중요한 산화-환원 지시약으로 이용되어 왔다. Viologen의 두 치환기중에서 하나의 알킬 사슬 길이가 긴 viologen의 경우 bipyridine ring의 전하에 의한 친수성과 알킬 사슬의 소수성, 즉 분자내의 양쪽성 때문에 계면 활성제의 성질을 가진다. 이런 계면 활성제들은 미셀, vesicle, 고체 표면에 자기조립된 단분자층, 다분자층 등의 초분자 회합을 한다[2-4]. Viologen은 유기물질로서는 유일하게 전기화학적으로 산화·환원 범위가 좁은 장점을 가지고 있으며, 전자전달 매개체 및 전자받개역할로 광에너지를 화학에너지로 변화시키는 성질을 이용하여, 다양한 photochemical, photoelectrochemical 및 solar energy conversion system[5-6]의 응용에 적용되며, 산화·환원에 따른 색의 변화로 인하여 electronic display의 응용이 가능하다. 그리고 유기화합물의 환원에 대한 전자전달 촉매역할[7-8] 및 산소의 환원에 있어 아주 좋은 촉매역할을 하는 등[9] 다양한 정보를 얻을 수 있다. 본 연구의 주된 목적은 thiol과 금이 안정한 화학결합을 이루어 단분자층을 형성한다는 사실로부터, 알킬기와 기능기로 thiol을 도입시킨 viologen을 이용, 금전극을 가진 수정진동자위에 화학흡착(Self-assembly) 시킨 후, 이렇게 얻은 단분자층을 이용하여 viologen의 전기화학적 특성을 조사하였다.

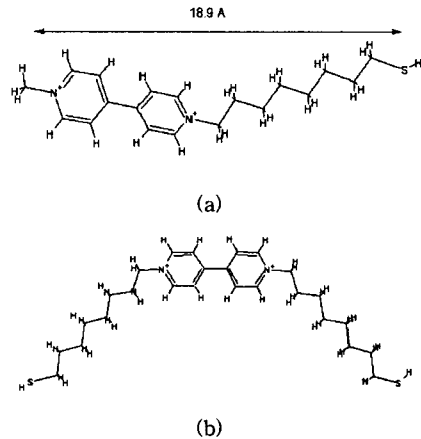


그림 1. 본 실험에서 사용된 viologen의 화학구조도 (a) V<sub>8</sub>SH (b) SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH

2. 본 론

2.1 시료 및 실험방법

본 실험에는 분자의 한쪽 끝에 Au와 self-assembly를 형성할 수 있는 thiol기를 가지고 있는 viologen(V<sub>8</sub>SH)와 양쪽 끝에 thiol기를 가지고 있는 viologen(SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH)

이와 같이 self-assembly 단분자막이 형성된 수정진동자는 건조 후, 전기 화학적인 특성을 분석하는데 이용되었으며, 모든 공정은 Ar 가스 분위기에서 이루어졌다. 본 실험에서 사용된 수정진동자는 Au 전극이 스퍼터링된 9MHz의 AT-cut(5mm-diameter, Seiko EG&G, Japan)이 사용되었다. 수정진동자의 공진주파수 및 공진저항은 QCA922(Seiko EG&G, Japan)을 이용하여 측정하였다. 또한 용액중에서 측정하기 위하여 별도 측정셀을 사용하였으며, viologen SA 단분자막에 대한 전기 화학적인 거동은 Versastat II(Seiko EG&G Instrument, Japan)를 이용하여 측정하였다. Pt plate와 Ag/AgCl이 각각 상대전극(C.E.)과 기준전극(R.E.)으로 사용되었으며, viologen SA 단분자막이 형성된 수정진동자의 Au 전극이 작업전극(W.E.)으로서 사용되었다. 전해질로서는 0.1mol/l NaCl, KCl, LiCl의 세가지 용액을 사용하였다. Cyclic Voltammetry(CV)는 -200mV에서 -800mV의 범위에서 측정하였으며, 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 10회 반복하였다.

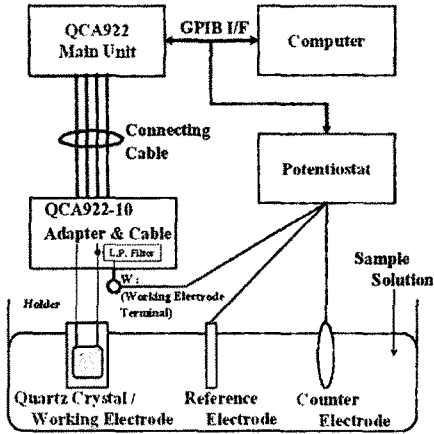


그림 2. QCA를 이용한 3전극 전기화학 실험장치

### 2.2 결과 및 고찰

수정진동자에 self-assembly를 행한 후, 용매에 담귀 화학적 흡착이 아닌 물리적으로 침전된 viologen 분자들을 씻어낸 후, 0.1M KCl, NaCl, LiCl의 3가지 전해질 용액에 옮겨 전기화학 실험을 행하였다. 그림 3은 0.1M KCl 전해질 용액에서의 cyclic voltammogram과 scan 속도 대 최대 전류치 값의 비를 두가지 시료에 대해 비교하였다. 그림 3의 (a)에서 V<sub>8</sub>SH분자는 산화-환원 피크가 각각 -0.42 V, -0.52 V에서 나타나고 있으며, (c)의 SH<sub>3</sub>V<sub>8</sub>SH분자는 -0.38 V, -0.52 V에서 산화-환원 피크가 나타나고 있다. 두 가지 시료 모두 산화전류피크(I<sub>pa</sub>)와 환원전류피크(I<sub>pc</sub>)의 크기가 동등(|I<sub>pa</sub>| = |I<sub>pc</sub>|)하므로, 이 피크를 통해 V<sup>2+</sup> ↔ V<sup>•+</sup>로 표현되는 주요한 산화-환원반응이 가역적으로 일어남을 확인할 수 있었다 [10-11]. Cyclic voltammogram에 측정된 환원전류 피크치와 식(1)을 이용하여 표면농도 C<sub>r</sub>를 구할 수 있으며, 이 표면농도를 전극면적 A로 나누면 식(2)와 같이 단위 면적당 전극 표면을 점유하는 비율인 표면 coverage Γ를 구할 수 있다[12].

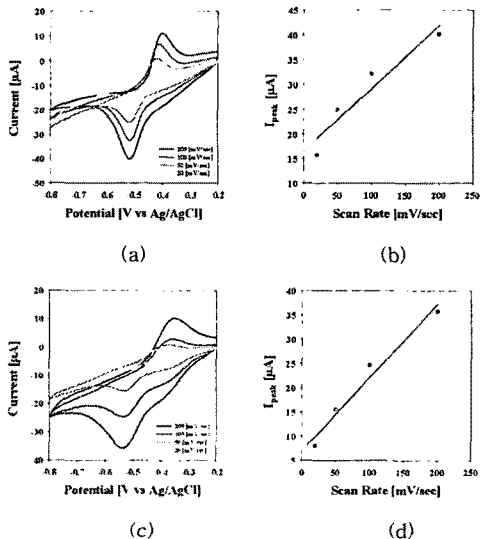


그림 3. 0.1M KCl 전해질에서의 viologen SA 단분자막의 cyclic voltammogram과 주사속도 vs. 피크 전류 (a)(b) V<sub>8</sub>SH (c)(d) SH<sub>3</sub>V<sub>8</sub>SH

$$C_r = \frac{4RTi_p}{n^2F^2v} \quad (1)$$

$$\Gamma = \frac{4RTi_p}{n^2AF^2v} = 5.3585 \times 10^{-6} \left( \frac{i_p}{n^2v} \right) \quad (2)$$

여기서, R은 기체상수, T는 절대온도, n은 전자수, A는 전극면적, F는 패러데이 상수, v는 주사속도이다. 이 중에서 전자수 n은 표준전극전위 E<sup>0</sup>와 피크전위 E<sub>p</sub>를 이용하여 구할 수 있다.

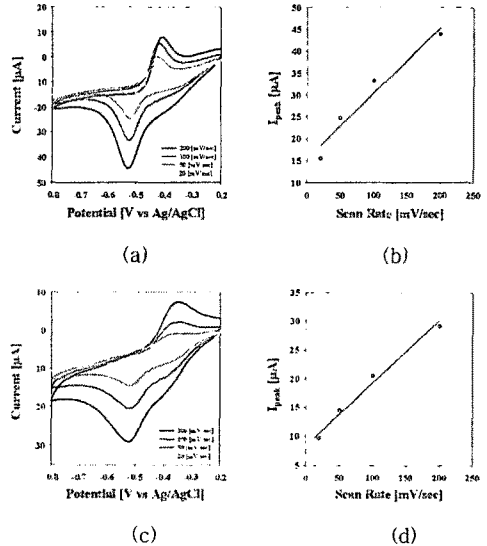


그림 4. 0.1M NaCl 전해질에서의 viologen SA 단분자막의 cyclic voltammogram과 주사속도 vs. 피크 전류 (a)(b) V<sub>8</sub>SH (c)(d) SH<sub>3</sub>V<sub>8</sub>SH

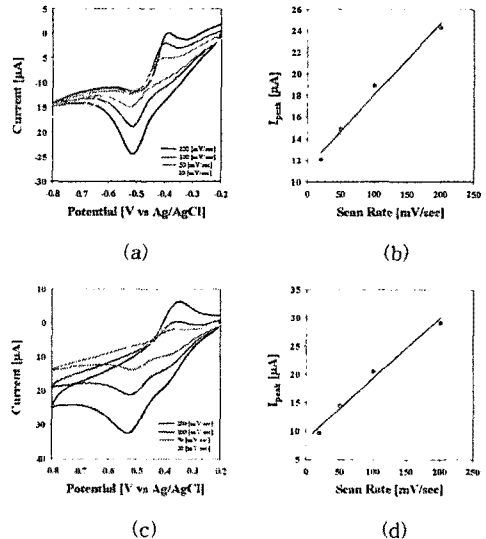


그림 5. 0.1M LiCl 전해질에서의 viologen SA 단분자막의 cyclic voltammogram과 주사속도 vs. 피크 전류 (a)(b) V<sub>8</sub>SH (c)(d) SH<sub>3</sub>V<sub>8</sub>SH

식 (2)를 이용하여 환원 피크전류에서의 표면 coverage Γ를 구하면, V<sub>8</sub>SH는 5.353×10<sup>-9</sup> mol/cm<sup>2</sup>,

SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH는 9.09×10<sup>-10</sup>이다. 이 값은 self-assembly과정 중 흡착되는 viologen 분자의 양을 주파수 변화로 측정 한 감소가 비슷한 값을 보이고 있다[13]. 그림 4는 똑같은 조건으로 viologen 분자를 self-assembly 시킨 수정진동자를 사용하여 측정한 0.1M NaCl 전해질 용액에서의 cyclic voltammogram과 주사속도 대 피크 전류 곡선이다. 이 경우 식 (1), (2)를 사용하여 표면 coverage Γ를 구하면, V<sub>8</sub>SH의 경우는 5.520×10<sup>-9</sup> mol/cm<sup>2</sup>, SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH의 경우는 8.72×10<sup>-10</sup>이다.

그림 5는 0.1 M LiCl 전해질 용액에서의 viologen SA 단분자막의 cyclic voltammogram과 주사속도 대 피크전류를 나타내고 있다. 식 (1), (2)를 이용하여 구한 표면 coverage Γ는 V<sub>8</sub>SH의 경우 3.011×10<sup>-10</sup> mol/cm<sup>2</sup>, SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH는 6.75×10<sup>-10</sup> mol/cm<sup>2</sup>이다.

이상과 같이 3가지 전해질 용액에서 cyclic voltammetry를 행한 결과, 모두 가역적인 산화·환원 피크를 보였으며, 주사속도의 변화에 따라 전류 피크치 I<sub>p</sub>는 선형적으로 증가했으며, 이 결과는 voltammetry 측정법의 특성과 일치하고 있다. 따라서, 주사속도가 증가하면 환원전류 피크치 I<sub>p</sub>도 증가하게 되며, 특정결과치의 감도를 조절할 수 있다[14]. 식 (1), (2)를 이용하여 구한 표면 coverage는 전극표면에 흡착된 viologen분자의 질량으로부터 구한 표면 coverage[13]와 유사한 값을 나타내었으며, V<sub>8</sub>SH분자가 SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH분자보다 더 큰 값을 나타내는 것 역시 이전 연구와 동일한 결과를 나타내었다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 수정진동자를 이용하여 V<sub>8</sub>SH 와 SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH의 두가지 viologen 단분자막에 대한 전기화학적인 거동을 분석하였으며, 각각의 전해질 용액에 대한 표면 산화·환원 반응으로부터 구한 표면 coverage는 전극위에 흡착되는 분자의 질량으로부터 구한 값과 유사한 값을 보였으며, 산화·환원 피크가 3가지 전해질에서 모두 똑같은 값에서 가역적으로 나타났다. 이것은 산화·환원 피크가 전해질 내의 이온에 의한 영향이 아닌 viologen의 electron acceptor로서의 특성에 의한것임을 알 수 있으며, 산화·환원 반응중의 전자 이동의 정량적인 분석은 현재 연구중에 있다.

### 3. 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

### [참 고 문 헌]

[1] L. Michaelis, E. S. Hill, "Potentiometric Studies on Semiquinones", J. Am. Chem. Soc., 55, 1481, 1933  
 [2] J. H. Fendler, "Membrane Mimetic Chemistry", Wiley, New York, 1982  
 [3] J. F. Rusling, " ", Acc. Chem., 24, 75-81, 1991  
 [4] J. F. Rusling, "Electroanalytical Chemistry", A. J. Bard Ed, Marcel Dekker, New York, Vol. 18, 1994  
 [5] R. C. Young, T. J. Meyer, D. G. Whitten, "Kinetic relaxation measurement of rapid electron transfer reactions by flash photolysis. Conversion of light energy into chemical energy using the tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(3<sup>+</sup>)-tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(2<sup>+</sup>) couple", J. Am. Chem. Soc. 97, 4781, 1975  
 [6] M. D. Ward, J. R. White, A. J. Bard, "Electrochemical investigation of the energetics of particulate titanium dioxide photocatalysts. The methyl viologen-acetate system", J. Am. Chem. Soc., 105, 27, 1983  
 [7] Z. Goren, I. Willner, "Photochemical and chemical reduction of vicinal dibromides via phase transfer of 4,4'-bipyridinium radical: the role of radical disproportionation", 105, 7764, 1983

[8] D. Mandler, I. Willner, "Solar light induced formation of chiral 2-butanol in an enzyme-catalyzed chemical system", 106, 5352, 1984  
 [9] X. Tang, T. W. Schneider, J. W. Walker, D. A. Buttry, "Dimerized Complexes in Self-Assembled Monolayers Containing Viologens: An Origin of Unusual Wave Shapes in the Voltammetry of Monolayers", Langmuir, 12, 5921, 1996  
 [10] H. L. Landrum, "A surface-modified gold minigrad electrode which heterogeneously reduces opianash ferredowin", J. Am. Chem., 99, 3154, 1977  
 [11] H. Muramatsu, E. Tamiya, I. Karube, "Computation of equivalent circuit parameters of quartz crystals in contact with liquids and study of liquid properties", Langmuir, 60, 2142, 1988  
 [12] T. Taniguchi, Y. Fukasawa, T. Miysshta, "Photoelectrochemical Response of polymer Langmuir-Blodgett films containing Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) complex", J. Phys. Chem. B, 103, 1920, 1999  
 [13] J. Y. Ock, S. H. Song, H. K. Shin, D. J. Qian, S. M. Chang, J. Miyake, Y. S. Kwon, "The electrochemical studies on a self-assembled viologen monolayer using quartz crystal microbalance", International J. Nanoscience, will be published  
 [14] D. J. Qian, C. Nakamura, J. Miyake, "Monolayers of a series of viologen derivatives and the electrochemical properties in Langmuir-Blodgett films", Thin Solid Films, 374, 125, 2000