

분자구조에 따른 Viologen 단분자막의 전기화학적 특성 연구

옥진영, 신훈규, 장정수*, 권영수

동아대학교 전기공학과, 경일대학교 전기공학과*

Study on the Electrochemical Behavior of the Viologen Monolayers by Different Chemical Structure

JIn-Young Ock, Hoon-Kyu Shin, Jeong-Soo Chang*, Young-Soo Kwon

Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ., Dept. of Electrical Eng. Kyung-Il Univ.*

Abstract

The electrochemical behavior of viologen self-assembled monolayer has been investigated with QCM, which has been known as ng order mass detector. The self-assembly process of viologen was monitored using resonant frequency(ΔF) and resonant resistance(R). The QCM measurements indicated a mass adsorption for viologen assembling on the gold surface with a frequency change about 300, 135 Hz and calculated its surface coverage(Γ) to be 5.02×10^{-9} and 1.64×10^{-9} mol/cm². Also a reversible redox process was observed and analyzed with an ionic interaction at the Viologen/solution interface using ΔF .

Key Words : Viologen, QCM, Electrochemical, Cyclic Voltammetry, Self-Assembly

1. 서 론

황이 금속표면에 안정하게 화학결합 하는 것을 이용하여, Nuzzo등[1]은 구리, 은 그리고 금표면에 다양한 길이의 알칸 thiol를 화학 흡착시켜 배열이 잘된 단분자층을 만들었다. 일반적으로 치환체 thiol이 붙은 화합물들은 금표면 위에 가장 안정된 유기박막층을 형성한다고 알려져 있다. 이처럼 금이 황과 화학결합에 있어 좋은 재질이 되어지는 이유는 첫째로 금 자체는 상대적으로 inert metal이라 외부 오염에 의한 저항력이 강해 산화물이 형성되지 않으며, 둘째로 금은 특별히 황과 강한 인력을 갖고 있어, 작용기가 존재하는 다양한 분자들과 단분자층을 형성 가능하게 한다[2]. 이와 같은 장점을 이용하여 금 위에 긴 길이의 알칸 thiol을 단분자층으로 만든 후, 결정, 또는 액정의 형성을 가능하게 만들 수 있다. 이처럼 다양한 유용성의 이유로 금과 thiol간의 안정한 화학결합은 물리적 및 화학적 그리고 생화학적 연구에 넓게 응용되어지고 있다. 본 연구에서는 이와 같은 사실을 바탕으로 전기화학적으로 산화·환원이 가능한

viologen(N,N'-dialkyl-4,4'-bipyridinium dication)에 function기로 thiol을 붙였을 때, thiol의 개수에 따른 분자구조 및 금 표면에 화학적 흡착하는 양 그리고, 흡착된 박막의 산화·환원 특성을 조사하였다. Viologen은 $V^{2+} \leftrightarrow V^+ \leftrightarrow V^0$ 로 표현되는 3개의 주요한 산화상태가 존재한다. 이러한 산화·환원 작용, 특히, ($V^{2+} \leftrightarrow V^+$)는 가역적이며, 안정하게 반복될 수 있다. 이러한 특징들로 인하여, Viologen은 Horseradish peroxidase, Hydrogenase, Cytochrome c를 포함한 단백질과 수용성 이온들에 대한 electron acceptor 혹은 mediator로 널리 이용되고 있다[3]. 이와 같은 viologen의 self-assembly 단분자막에 대한 전기화학적인 거동 및 물리적인 거동을 수정진동자(QCM)을 이용한 cyclic voltammetry법과 그에 따른 주파수 특성을 통해 동시에 분석하였다.

2. 시료 및 실험방법

본 실험은 Au와 self-assembly법을 통해 화학적 흡착이 가능한 thiol을 분자의 한쪽 끝에 결합한

V₈SH와 분자의 양쪽 끝에 각각 하나씩의 thiol을 결합시킨 SH₈V₈SH 두 가지 종류의 viologen을 사용하였으며, 그 화학적인 구조를 그림 1에 나타내었다. Viologen 분자를 self-assembly 하기 전에 수정진동자의 Au 전극은 Piranha 용액(H₂SO₄/H₂O₂,3:1)에 5분간 담근 후, 흐르는 물에 세척하여 전처리 하였다. 이와 같이 전처리 된 수정진동자는 Ar 가스에 정제된 용매(ethanol/acetonitrile,1:1)에 담구어 실온에서 self-assembly를 하였으며, 이 때 viologen의 농도는 2mmol/l이었다. 이와 같이 self-assembly 단분자막이 형성된 수정진동자는 건조 후, 전기 화학적인 특성을 분석하는데 이용되었으며, 모든 공정은 Ar 가스 분위기에서 이루어졌다.

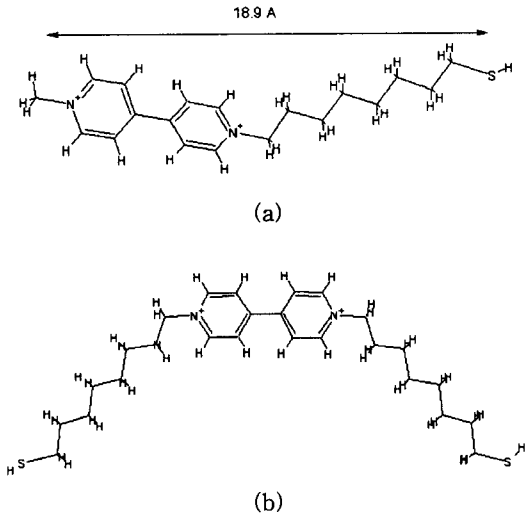


그림 1. 본 실험에서 사용된 viologen의 화학구조도 (a) V₈SH (b) SH₈V₈SH.

본 실험에서 사용된 수정진동자는 Au 전극이 스퍼터링 된 9MHz의 AT-cut(5mm-diameter, Seiko EG&G, Japan)이 사용 되었다. 수정진동자의 공진 주파수 및 공진저항은 QCA922(Seiko EG&G, Japan)을 이용하여 측정하였다. 또한 용액중에서 측정하기 위하여 별도 측정 셀을 사용하였으며, viologen SA 단분자막에 대한 전기화학적 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 사용되었

다. 전해질로서는 0.1mol/l NaCl, KCl, LiCl의 세가지 용액을 사용하였다. Cyclic Voltammetry(CV)는 -200mV에서 -800mV의 범위에서 측정하였으며, 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 10회 반복하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 viologen의 self-assembly 과정 동안 측정된 공진주파수 및 공진저항의 변화를 나타내고 있다. 그림 2(a)는 V₈SH의 self-assembly 과정을 나타내고 있으며, 급격히 감소한 후 포화하였다. Bain등은 일반적으로 self-assembly 과정은 10~100분의 범위에서 이루어지고, 초기의 빠른 흡착과 수시간 동안의 느린 흡착과정으로 나누어진다고 설명하였다[4]. 측정된 공진주파수는 300 Hz이었으며, 얻어진 공진주파수로부터 흡착된 viologen의 질량은 식 (1)에 의하여 320 ng으로 계산되었다[5].

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

이 때, F_0 는 QCM의 기본 주파수(9[MHz]), Δm 은 질량변화, A 는 전극면적(0.196[cm²]), ρ_q 는 수정의 밀도(2.65[g/cm³]), μ_q 는 수정의 전단모듈(2.95×10¹¹[dyn/cm²])이다. 계산된 질량과 분자량으로부터 수정진동자의 전극에 대한 viologen SA 단분자막의 surface coverage(Γ)를 구할 수 있으며, 3.5273×10⁻⁹ mol/cm²이었다. 또한 그림 2(b)로부터 viologen분자가 수정진동자의 Au 표면에 흡착함으로써 공진저항(점성)이 증가했음을 알 수 있다. 그림 2의 (c)는 SH₈V₈SH의 self-assembly 과정을 나타내고 있으며, V₈SH와 같이 급격히 감소한 후 포화되는 과정을 나타내고 있다. 측정된 공진주파수는 135 Hz였으며, 식 (1)에 의해 구한 흡착된 질량은 144 ng 이었다. 계산된 질량과 분자량으로부터 구한 surface coverage(Γ)는 1.0763×10⁻⁹ mol/cm²이었으며, viologen 분자의 흡착에 의한 질량변화임을 그림 2(d)의 공진저항의 증가로서 알 수 있다.

Self-assembly가 끝난 수정진동자는 용매에 담귀 화학적 흡착이 아닌 물리적으로 침전된 viologen 분자들을 씻어낸 후, 0.1M KCl, NaCl, LiCl의 3가지 전해질에서 전기화학 실험을 행하였다.

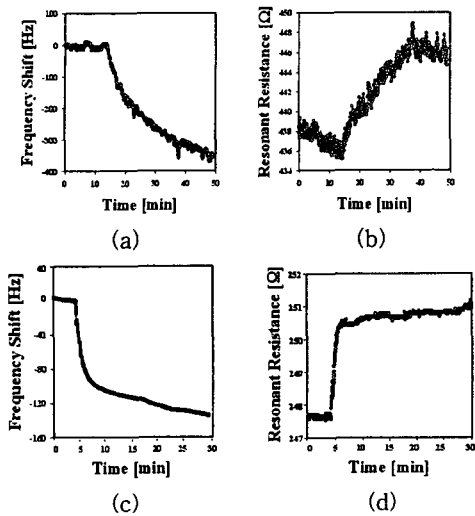


그림 2. Viologen의 self assembly 과정동안 공진 주파수 및 공진저항의 변화 (a)(b) V₈SH (c)(d) SH₈V₈SH.

그림 3은 0.1M KCl 전해질 용액에서의 cyclic voltammogram를 두가지 시료에 대해 비교하였다. 그림 3의 (a)에서 V₈SH분자는 산화-환원 피크가 각각 -0.42 V, -0.52 V에서 나타나고 있으며, (b)의 SH₈V₈SH분자는 -0.38 V, -0.52 V에서 산화-환원 피크가 나타나고 있다. 두 가지 시료 모두 산화 전류피크(I_{pa})와 환원전류피크(I_{pc})의 크기가 동등 ($|I_{pa}| = |I_{pc}|$) 하므로, 이 피크를 통해 V²⁺ ↔ V⁺로 표현되는 주요한 산화-환원반응이 가역적으로 일어남을 확인할 수 있었다[6].

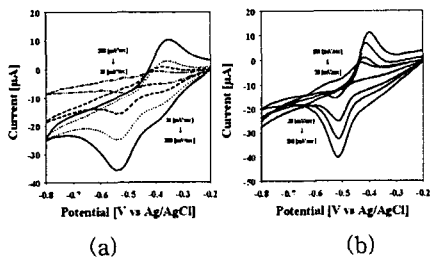


그림 3. 0.1M KCl 전해질에서의 viologen SA 단 분자막의 cyclic voltammogram (a) V₈SH (b) SH₈V₈SH.

Cyclic voltammogram에 측정된 환원전류 피크치와 식(2)를 이용하여 표면농도 C_r를 구할 수 있다

며, 이 표면농도를 전극면적 A로 나누면 식(3)과 같이 단위면적당 전극 표면을 점유하는 비율인 표면 coverage Γ를 구할 수 있다[7].

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

$$\Gamma = \frac{4RTi_p}{n^2AF^2v} = 5.3585 \times 10^{-6} \left(\frac{i_p}{n^2v} \right) \quad (3)$$

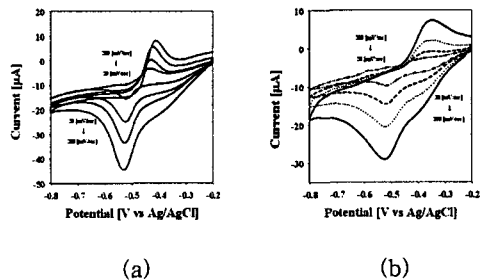


그림 4. 0.1M NaCl 전해질에서의 viologen SA 단 분자막의 cyclic voltammogram (a) V₈SH (b) SH₈V₈SH.

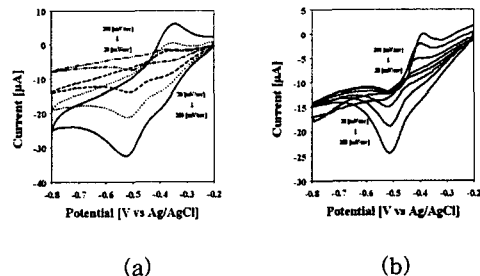


그림 5. 0.1M LiCl 전해질에서의 viologen SA 단 분자막의 cyclic voltammogram (a) V₈SH (b) SH₈V₈SH.

여기서, R은 기체상수, T는 절대온도, n은 전자수, A는 전극면적, F는 패러데이 상수, v는 주사속도이다. 이 중에서 전자수 n은 표준전극전위 E⁰와 피크전위 E_p를 이용하여 구할 수 있다. 식 (2)를 이용하여 환원 피크전류에서의 표면 coverage Γ를 구하면, V₈SH는 5.353×10⁻⁹ mol/cm², SH₈V₈SH는 9.09×10⁻¹⁰이다. 이 값은 self-assembly과정 중 흡착되는 viologen 분자의 양을 주파수 변화로 측정

한 감소가 비슷한 값을 보이고 있다. 그림 4는 똑같은 조건으로 viologen 분자를 self-assembly 시킨 수정진동자를 사용하여 측정된 0.1M NaCl 전해질 용액에서의 cyclic voltammogram이다. 이 경우 식 (1), (2)를 사용하여 표면 coverage Γ 를 구하면, V_8SH 의 경우는 5.520×10^{-9} mol/cm², SH_8V_8SH 의 경우는 8.72×10^{-10} 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 Γ 는 V_8SH 의 경우 3.011×10^{-10} mol/cm², SH_8V_8SH 는 6.75×10^{-10} mol/cm²이다.

이상과 같이 3가지 전해질 용액에서 cyclic voltammetry를 행한 결과, 모두 가역적인 산화-환원 피크를 보였으며, 주사속도의 변화에 따라 전류 피크치 I_p 는 선형적으로 증가했으며, 이 결과는 voltammetry 측정법의 특성과 일치하고 있다. 따라서, 주사속도가 증가하면 환원전류 피크치 I_p 도 증가하게 되며, 특정결과치의 감도를 조절할 수 있다. 식 (1), (2)를 이용하여 구한 표면 coverage는 전극표면에 흡착된 viologen분자의 질량으로부터 구한 표면 coverage와 유사한 값을 나타내었으며, V_8SH 분자가 SH_8V_8SH 분자보다 더 큰 값을 나타내는 것 역시 동일한 결과를 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 Au 표면과 화학적 흡착이 가능한 thiol의 개수를 다르게 한 V_8SH 와 SH_8V_8SH , 두 가지의 viologen분자를 사용하였으며, 화학적 구조가 다른 두 가지 viologen의 self-assembly 되는 과정을 수정진동자의 공진주파수(ΔF)와 공진저항(R)의 변화로 조사하였다. 그 결과, V_8SH 는 320 ng, SH_8V_8SH 는 144 ng의 질량이 전극에 흡착되었으며, 흡착된 질량과 분자량으로부터 구한 단분자막의 surface coverage(Γ)는 각각 3.5273×10^{-9} mol/cm², 1.0763×10^{-9} mol/cm²이었다. viologen이 흡착된 수정진동자는 0.1 M KCl, NaCl, LiCl의 3가지 전해질 용액에서 전기화학실험을 행하였으며, 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 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다

참고 문헌

- [1] G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, "Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold", J. Am. Chem. Soc., Vol. 113, P. 7152, 1991
- [2] R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, D. L. Allara, "Spontaneously organized molecular assemblies. 3. Preparation and properties of solution adsorbed monolayers of organic disulfides on gold surfaces", J. Am. Chem. Soc., Vol. 109, p. 2358, 1987.
- [3] H. Tatsumi, K. Takagi, M. Fujita, K. Kano, T. Ikeda, "Electrochemical Study of Reversible Hydrogenase Reaction of Desulfovibrio vulgaris Cells with Methyl Viologen as an Electron Carrier", Anal. Chem., Vol. 71, p. 1753, 1999.
- [4] H. L. Landrum, R. T. Salmon, and F. M. Hawkridge, "A surface-modified gold minigrad electrode which heterogeneously reduces opinash ferredoxin", J. Am. Chem. Soc., Vol. 99, p. 3154, 1977.
- [5] H. Muramatsu, E. Tamiya, and I. Karube, "Computation of equivalent circuit parameters of quartz crystals in contact with liquids and study of liquid properties", Langmuir, Vol. 60, p. 2142, 1988.
- [6] H. L. Landrum, "A surface-modified gold minigrad electrode which heterogeneously reduces opinash ferredoxin", J. Am. Chem., Vol. 99, p. 3154, 1977.
- [7] T. Taniguchi, Y. Fukasawa, T. Miysshita, "Photoelectrochemical Response of polymer Langmuir-Blodgett films containing Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) complex", J. Phys. Chem. B, Vol. 103, p. 1920, 1999.