

수정진동자를 이용한 Viologen 단분자막의 자기조립화와 산화, 환원 반응 측정

육진영, 송성훈*, 신훈규, 장정수**, 장상목*, 권영수

동아대학교 전기공학과, 동아대학교 화학공학과*, 경일대학교 전기공학과**

Determining the Self-Assembly and Redox Process of a Viologen Monolayer by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance

J.-Y. Ock, S.-H. Song*, H.-K. Shin, J.-S. Chang**, S.-M. Chang*, and Y.-S. Kwon

Dong-A Univ. Electrical Eng. Dong-A Univ. Chemical Eng*, Kyung-Il Univ Electrical Eng.**

Abstract

Molecular self-assembled of surfactant viologen are of recent interest because they can from 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(ΔF) and resonant resistance(R). The redox process of viologen was observed with resonant frequency(ΔF).

Key Words : Viologen, Self-assembly, Quartz crystal microbalance, Cyclic voltammogram

1. 서 론

전자 혹은 광전자 디바이스에서 기술들이 발전함에 따라서 특별한 전기광학적인 특성을 가진 새로운 기능성 박막재료들이 요구되고 있다. 그러한 특성들은 많은 물리적인 요소뿐만 아니라 물질의 기본적인 화학적 성질과의 조합에 의하여 결정되어진다고 알려져 있다. 또한, 그러한 재료들의 물리, 화학적인 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 변환될 수 있고, 태양전지, 비선형광학 디바이스, 에너지 변환과 저장 디바이스와 같은 곳에 응용 될 수 있다. Viologen은 태양에너지 변환을 위한, 혹은, 광에너지를 화학적인 에너지로 변환할 때, 디바이스의 전하전달 매개를 위한

electron acceptor로서 널리 이용되고 있다. Viologen은 $V^{2+} \leftrightarrow V^{\cdot+} \leftrightarrow V^0$ 로 표현되는 3개의 주요한 산화-환원 반응이 일어나는 상태가 존재한다. 이러한 산화-환원작용, 특히, ($V^{2+} \leftrightarrow V^{\cdot+}$)는 가역적이며, 안정하게 반복될 수 있다[1]. 이러한 특징들로 인하여, Viologen은 Horsaera-

dish peroxidase, Hydrogenase, Cytochrome c를 포함한 단백질과 수용성 이온들에 대한 electron acceptor 혹은 mediator로 널리 이용되고 있다[2].

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

2. 실험

본 실험에는 분자의 한쪽 끝에 Au와 self-assembly를 형성할 수 있는 thiol기를 가지고 있는 1-(8-mercaptooctyl)-1'-methyl-4,4'-bipyridinium(V₈SH)이라는 분자를 사용하였으며, 그 화학적인 구조를 그림 1에 나타내었다. Viologen분자를 self-assembly 하기 전에 수정진동자의 Au 전극을 Piranha 용액(H₂SO₄/H₂O₂, 3:1)을 이용하여 전처리 하였다. 즉, Piranha 용액에 5분 동안 담근 후, 흐르는 물에 세척하였으며, 세척된 수정진동자는 건조하여 Ar 가스 분위기에서 보관하였다. 이와 같이 전처리 된 수정진동자는 Ar 가스에 정제된 용매(ethanol/acetonitrile, 1:1)에 담구어 실온에서 self-assembly를 하였으며, 이 때 viologen의 농도는 2 mmol/l이었다. 이와 같이 self-assembly 단분자막이 형성된 수정진동자는 건조 후, 전기 화학적인 특성을 분석하는데 이용되었으며, 모든 공정은 Ar 가스 분위기에서 이루어졌다.

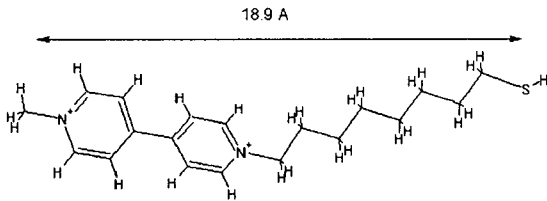


그림 1. 본 실험에서 사용된 viologen(1-(8-mercaptooctyl)-1'-methyl-4,4'-bipyridinium)의 화학구조도.

본 실험에서 사용된 수정진동자는 Au 전극이 스퍼터링 된 9 MHz의 AT-cut(5 mm-diameter, Seiko EG & G, Japan)이 사용 되었다. 수정진동자의 공진 주파수 및 공진저항은 QCA922(Seiko EG & G, Japan)을 이용하여 측정하였다. 또한 용액 중에서 측정하기 위하여 별도 측정 셀을 사용하였으며, viologen SA 단분자막에 대한 전기화학적 거동은 Varsastat 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 사용 되었다. 전해질로서는 0.1 mol/l NaCl, KCl, LiCl의 세가지 용액을 사

용 하였다. Cyclic Voltammetry(CV)는 -200 mV에서 -800 mV의 범위에서 측정 하였으며, 전기화학적 인 특성을 분석하기 위하여 10회 반복 측정하였다.

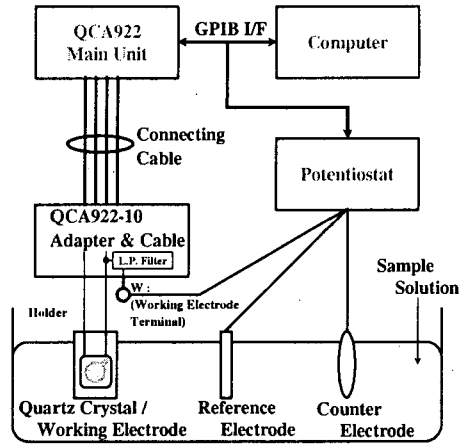
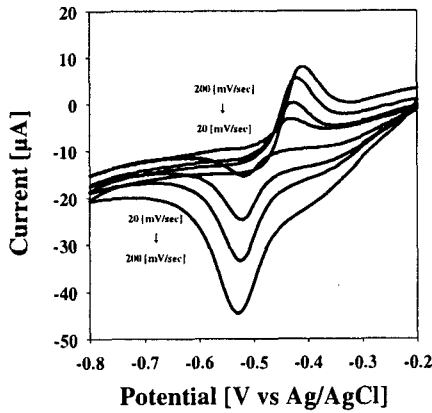


그림 2. QCA를 이용한 3전극 전기화학 실험장치.

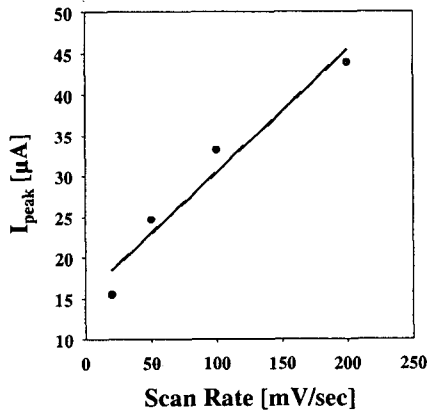
3. 결과 및 고찰

수정진동자에 self-assembly를 행한 후, 용매(scetonitrile:ethanol/1:1)에 담귀 화학적 흡착이 아니고 물리적으로 침전된 viologen 분자들을 씻어낸 후, 0.1M NaCl, KCl, LiCl의 3가지 전해질 용액에 옮겨 전기화학 실험을 행하였다. 그림 3은 0.1M NaCl 전해질 용액에서의 cyclic voltammogram과 scan 속도대 최대 전류치값의 비를 나타내고 있다. 그림 3의 (a)에서 산화-환원 피크는 각각 -0.42 V, -0.52 V에서 나타나고 있으며, 산화피크전류(I_{pa})와 환원피크전류(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 [3-4]. Cyclic Voltammogram에 측정된 환원전류 피크치와 식 (1)을 이용하여 표면농도 C_r을 구할 수 있으며, 이 표면 농도를 전극면적 A로 나누면 식 (2)와 같이 단위면적당 전극 표면을 점유하는 비율인 표면 coverage Γ를 구할 수 있다[5].

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



(a)



(b)

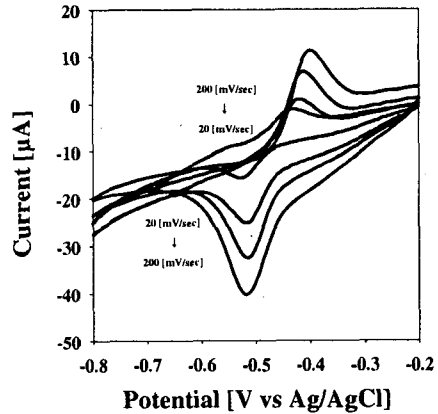
그림 3. 0.1 M NaCl 전해질에서의 viologen SA 단 분자막의 cyclic voltammogram(a)과 주사속도(scan rate) vs. 피크 전류(b).

$$\Gamma = \frac{4RTi_p}{n^2AF^2v}$$

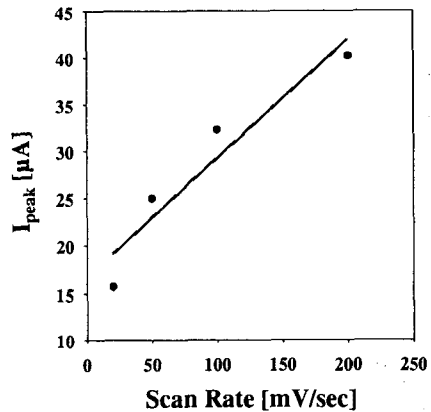
$$= 5.3585 \times 10^{-6} \left(\frac{i_p}{n^2v} \right) \quad (2)$$

여기서, R은 기체상수(8.314 J · mol⁻¹K⁻¹), T는 절대 온도(300 K), n은 전자수, A는 전극면적(0.2 cm²), F는 패러데이 상수(96485 C · mol⁻¹), v는 주사속도(100 mV/sec)이다. 이 중에서 전자수 n은 표준전극 전위 E⁰(Ag⁺ | Ag=0.771 V)과 피크전위 E_p를 이용하여 구할 수 있다. 식 (2)를 이용하여 환원 피크전류

에서의 표면 coverage Γ를 구하면 5.520×10⁻⁹ mol/cm²이다. 이 값은 self-assembly 과정 중 흡착되는 viologen 분자의 양을 주파수 변화로 측정된 값과 비슷한 값을 보이고 있다[6].



(a)



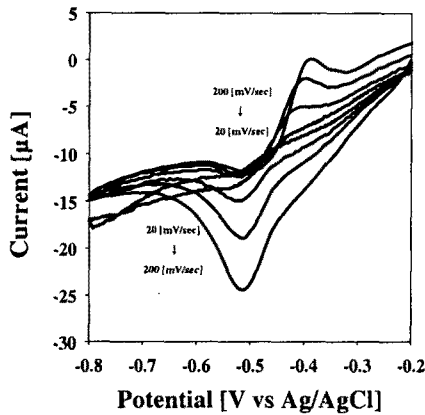
(b)

그림 4. 0.1 M KCl 전해질에서의 viologen SA 단 분자막의 cyclic voltammogram(a)과 주사속도(scan rate) vs. 피크 전류(b).

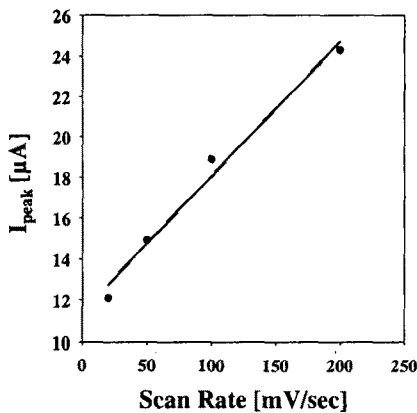
그림 4는 똑같은 조건으로 V₈SH viologen 분자를 self-assembly 시킨 수정진동자를 사용하여 측정된 0.1 M KCl 전해질 용액에서의 cyclic voltammogram과 주사속도 vs. 피크 전류 곡선이다. 이 경우 식 (1), (2)를 사용하여 표면 coverage Γ를 구하면, 5.353×10⁻⁹ mol/cm²이며, 0.1 M NaCl에서의 값과

거의 일치함을 알 수 있다.

그림 5는 같은 0.1 M LiCl 전해질 용액에서의 viologen SA 단분자막의 cyclic voltammogram과 주사속도 vs. 피크 전류를 나타내고 있다. 식 (1), (2)를 이용하여 구한 표면 coverage Γ 는 3.011×10^{-9} 이다.



(a)



(b)

그림 5. 0.1 M LiCl 전해질에서의 viologen SA 단분자막의 cyclic voltammogram(a)과 주사속도(scan rate) vs. 피크 전류(b).

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, 측정결과치의 감도를 조절할 수 있다[7].

4. 결론

본 연구에서는 수정전동자를 이용하여 V_8SH viologen 분자 단분자막에 대한 전기화학적 거동을 분석하였으며, 각각의 전해질 용액(0.1 M NaCl, KCl, LiCl)에 대한 표면 coverage는 5.520×10^{-9} , 5.353×10^{-9} , 3.011×10^{-9} 이었다. 이 값들은 분자의 흡착과정을 주파수 변화를 이용하여 분석한 값과 비슷한 값을 보였으며, 산화-환원 피크는 3가지 경우의 전해질 용액 모두 각각 -0.42 V, -0.52 V에서 가역적으로 나타났다. 이러한 가역적인 산화-환원 반응은 viologen의 electron acceptor로서의 특성에 의해 이온의 흡·탈착이 나타나는 것이며, 주파수 분석을 통한 흡·탈착되는 이온의 질량 분석은 현재 연구 중에 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형 통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다..

참고 문헌

- [1] N. Nakamura, H. X. Huang, D. J. Qian, J. Miyake, "Quartz crystal microbalance and electrochemical studies on a viologen thiol incorporated in phospholipid self-assembled monolayers", *Anal. Chem.*, Vol. 18, p. 5804, 2002.
- [2] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, "Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 111, p. 321, 1989.
- [3] H. L. Landrum, R. T. Salmon, F. M. Hawkridge, "A surface-modified gold minigrad electrode which heterogeneously reduces opinash ferredowin", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 99, p. 3154, 1977.

- [4] H. Muramatsu, E. Tamiya, 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.
- [5] T. Taniguchi, Y. Fukasawa, T. Miyashita,
"Photoelectrochemical Response of Polymer
Langmuir-Blodgett Films Containing
Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Complex", J.
Phys. Chem. B, Vol. 103, p. 1920, 1999.
- [6] 옥진영, 송성훈, 신훈규, 박재철, 장정수, 장상목,
권영수, "수정진동자를 이용한 viologen
self-assembly 단분자막의 전기화학적 특성",
전기전자재료학회 논문지, will be published.
- [7] 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, Vol. 374, p. 125, 2000.