

## Viologen 분자의 자기조립과 전기화학적 특성

이동윤, 박상현\*, 신훈규, 권영수

동아대학교 전기공학과, \*항만물류시스템공학과

### Self-Assembly and Electrochemical Properties of Viologen Particles

Dong-Yun Lee, Sang-Hyun Park\*, Hoon-Kyu Shin, and Young-Soo Kwon

Department of Electrical Engineering, Dong-A University

\*Department of Port and Logistics System, Dong-A University

#### Abstract

In this paper, investigations of the SAMs(self-assembled monolayers) of a thiol-fuctionalized viologen derivatives,  $V_8SH$  and  $SH_8V_8SH$ , where, V is  $N,N'$ -dialkylbipyridinium (i.e. a viologen group), have been carried out by elucidate voltammetry date. The redox reactions are highly reversible and can be cycled many times without significant side reaction, which has been known as a nano-gram order mass detector through resonant frequency change self-assembly process of the viologen has been investigated with QCM( $\Delta F$ ). The assembling process of the  $V_8SH$  and  $SH_8V_8SH$  monolayers can be finished completely in about 1 hour. The measured frequency shift for  $V_8SH$  and  $SH_8V_8SH$  were about 351 and 172 Hz, respectively. From these values, we calculated that the mass adsorbed  $V_8SH$  and  $SH_8V_8SH$  were about 375 and 183 ng. We believe that this mass loss is caused by the simultaneous loss of the anions present within the monolayer for charge compensation of the viologen dications and some solvent.

**Key Words** : SAMs, Viologen, Quartz Crystal microbalance (QCM), Cyclic Voltammetry

#### 1. 서 론

유기물질중 하나인 Viologen은 태양에너지 변환 또는 광에너지를 화학적 에너지로 변환할 때, 디바이스의 전자전달 매개를 위한 electron acceptor로서 널리 이용되고 있다[1].

Viologen으로 통칭되는 1,1'-dialkyl-4,4'-bipyridinium염은 100여년 전부터 알려져 왔으며, 1930년 Michaelis[2] 이래 중요한 산화·환원 지시약으로 이용되어 왔다. Viologen은 유기물질로서는 유일하게 산화·환원 범위가 좁은 장점을 가지고 있으며, 전자전달 매개체 및 전자 받개 역할로 광에너지를

화학에너지로 변화시키는 성질을 이용하여, 다양한 photochemical, photoelectrochemical, solar energy conversion system의 응용에 적용된다. 그리고 유기 화합물의 환원에 대한 전자전달 촉매역할 및 산소의 환원에 있어 아주 좋은 촉매역할을 하는 등 다양한 정보를 얻을 수 있다[3].

Nuzzo 등은 황이 금속표면에 안정하게 화학결합 하는 것을 이용하여 구리, 은 그리고 금 표면에 다양한 길이의 알칸 thiol을 화학 흡착시켜 배열이 잘된 단분자층을 만들었다. 일반적으로 thiol이 붙은 화합물들은 금표면 위에 가장 안정된 유기박막층을 형성한다고 알려져 있다[4].

이와 같은 장점을 이용하여 금 위에 긴 길이의 알칸 thiol을 단분자층으로 만든 후, 결정 또는 액정의 형성을 가능하게 한다. 이처럼 금과 thiol간의 안정한 화학결합은 물리적, 화학적 그리고 생화학적 연구에 넓게 응용되고 있다.

본 연구에서는 수정진동자의 공진주파수의 변화를 통하여 분자구조의 변화에 따른 화학적 흡착을 분석하였고, 박막이 형성된 수정진동자를 작업전극으로 하여 순환전압전류법에 의해 전하 이동 특성을 조사한 결과 가역적인 반응이 확인되었다.

## 2. 실험

### 2.1 실험재료

본 실험에는 분자에 self-assembly를 형성할 수 있도록 thiol기를 한쪽 끝에 가지고 있는 viologen ( $V_8SH$ )과 양끝에 thiol기를 가지고 있는 viologen ( $SH_8V_8SH$ ) 두 가지를 사용하였으며, 그 화학적인 구조는 그림 1에 나타내었다.

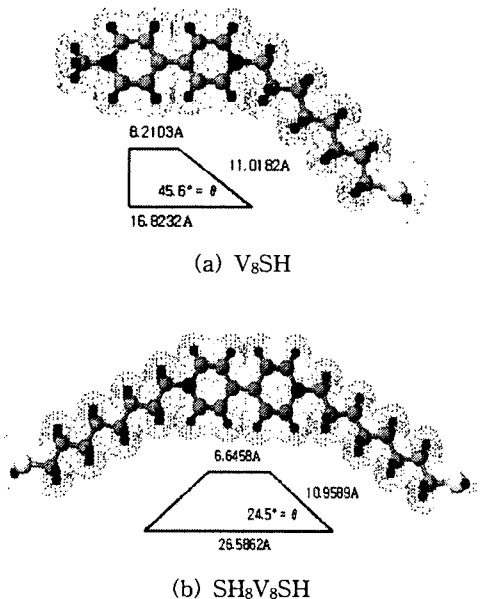


그림 1. Viologen 분자의 화학구조도.

### 2.2 실험방법 및 장치

먼저 Au 전극이 스퍼터링된 9 MHz의 At-Cut QCM 표면을 Piranha 용액( $H_2SO_4:H_2O_2=3:1$ )으로 Au 전극 표면을 전처리 하였다. 전처리된 수정진동자는 Ar 가스 속에서 건조, 보관하였다.

전처리된 수정진동자는 Ar 가스가 정제된 용매 (Ethanol:Acetonitrile=1:1)에서 자기조립을 행하였으며, 이 때 용매의 농도는  $2\text{ mmol/l}$ 이며, viologen의 양은  $100\ \mu\text{l}$  ( $V_8SH:0.632\text{ mg}$ ,  $SH_8V_8SH:0.892\text{ mg}$ )이었다. 제작된 수정진동자 자기조립 박막은 전기화학적 특성을 분석하는데 이용하였다.

수정진동자의 공진주파수 변화는 QCA 922(Seiko EG&G, Japan)을 이용하여 측정하였다. 또한 용액 중에서 측정하기 위하여 측정 셀을 사용하였으며, viologen SA 단분자막에 대한 전기화학적 거동은 Potentiostat 263A(PerkinElmer, USA)를 이용하여 측정하였다.

Pt wire는 상대전극(Counter Electrode)으로, viologen이 자기조립된 수정진동자의 Au 전극은 작업전극(Working Electrode), Ag/AgCl은 기준전극(Reference Electrode)으로 각각 사용하였다. 그림 2는 본 연구에서 사용한 실험 장치의 모식도이다. 본 연구에서는 전해질로서 0.1 M  $NaClO_4$  용액을 이용하여 0 V에서 -1.0 V의 범위에서 측정하였으며, 모든 실험은 3회 반복하였다.

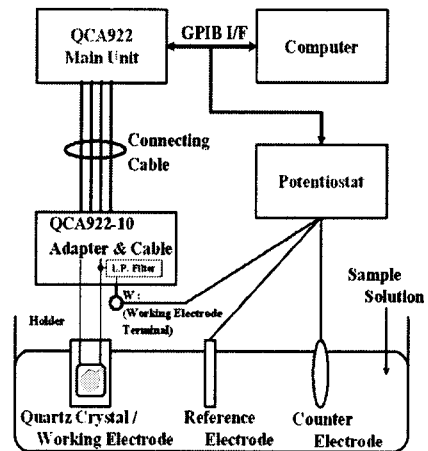
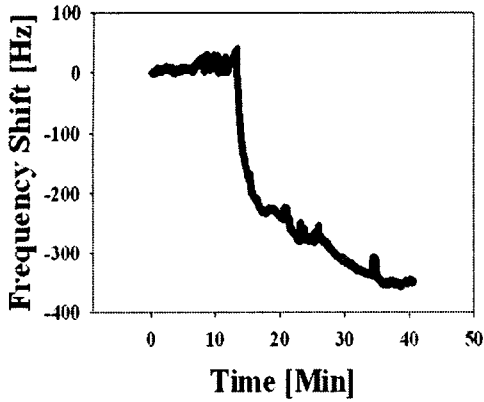


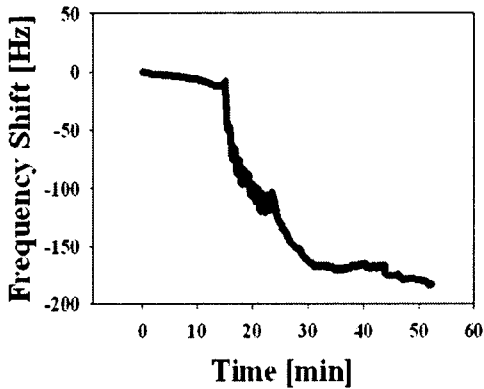
그림 2. QCA를 이용한 3전극 전기화학 실험장치.

## 3. 결과 및 고찰

그림 3은 전처리된 수정진동자에 Viologen 분자가 자기조립되는 과정동안 측정된 공진주파수의 변화를 나타내고 있다. 측정된 공진주파수의 변화는  $V_8S$ 가 351 Hz,  $SH_8V_8SH$ 가 172 Hz의 공진주파수의 변화를 각각 보였다.



(a) V<sub>8</sub>SH



(b) SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH

그림 3. Viologen 분자가 self assembly 과정 동안 공진주파수의 변화.

Viologen 분자의 흡착된 양은 Sauerbrey 식으로부터 구할 수 있다[5]. 여기서  $F_0$ 는 수정진동자의 고유주파수,  $A$ 는 수정진동자 금전극의 표면면적,  $\rho_q$ 는 수정의 밀도,  $\mu_q$ 는 수정의 전단모듈의 값이다.

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

( $\Delta m$ 은 변화된 질량)

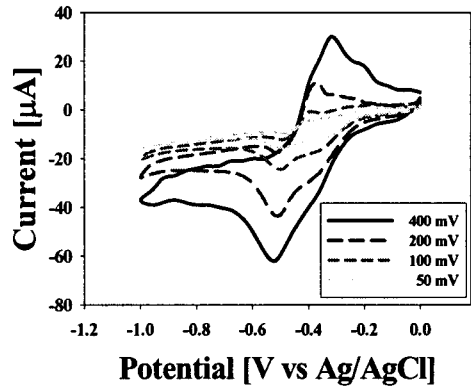
$$F_0 = 9 \text{ [MHz]}, A = 0.196 \text{ [cm}^2\text{]}$$

$$\rho_q = 2.65 \text{ [g/cm}^3\text{]}, \mu_q = 2.95 \times 10^{11} \text{ [dyn/cm}^2\text{]}$$

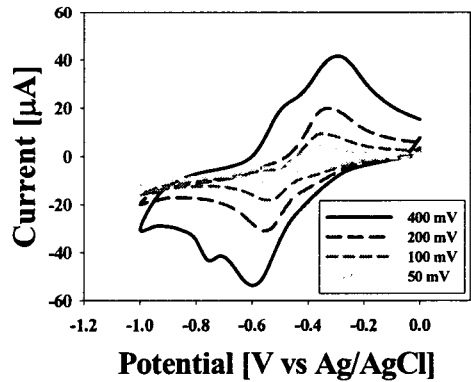
산화·환원 반응이 일어나는 동안 이동한 전하의

양을 식(1)에 의해 구하면 V<sub>8</sub>SH가 375 ng/mol, SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH가 183 ng/mol이었다.

Viologen 분자를 수정진동자의 표면에 자기조립을 (self-assembly)를 행한 후, 화학적 흡착이 아닌 침전된 viologen 분자들을 씻어낸 후, 0.1 M NaClO<sub>4</sub> 전해질 용액에서 산화·환원 반응 실험을 행하였다.



(a) V<sub>8</sub>SH

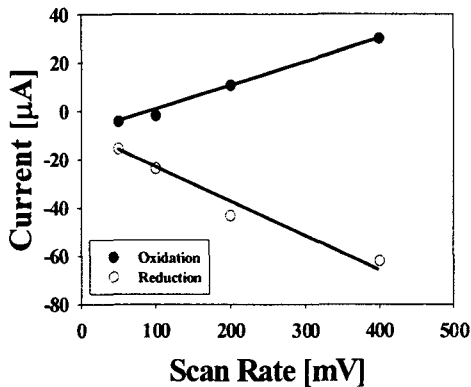


(b) SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH

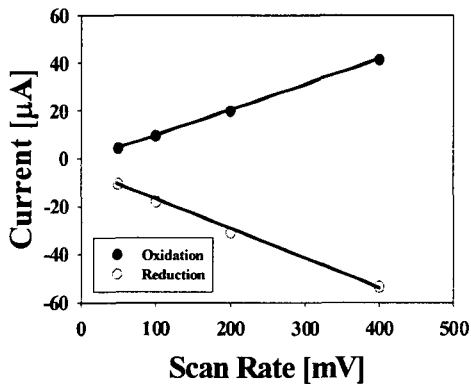
그림 4. 0.1 M NaClO<sub>4</sub> 전해질에서의 산화·환원 반응.

그림 4는 0.1 M NaClO<sub>4</sub> 전해질 용액에서 산화·환원 반응 특성을 나타내었으며, 순환전압전류법에 의하여 C-V 특성과 주사속도와 피크전류 값을 각각 비교하였다. Viologen이 자기조립된 박막의 산화·환원 피크전류는 각각 -0.40 V, -0.56 V에서 나타나고 있으며, 산화·환원 전류의 피크값( $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$ )이 같음 ( $|I_{pa}| = |I_{pc}|$ )을 확인할 수 있다.

그림 5에서 주사속도를 50 mV에서 400 mV까지 범위에서 2배씩 증가시킴으로서 주사속도의 증가분에 따른 피크전류가 비례적으로 증가함을 알 수 있고, 피크전류의 변화값을 통해  $V^{2+} \leftrightarrow V^+$ 로 표현되는 산화·환원 반응이 가역적으로 일어남을 확인할 수 있다[6].



(a) V<sub>8</sub>SH



(b) SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH

그림 5. 주사속도 대 피크전류와의 관계.

#### 4. 결론

본 연구에서는 viologen 분자의 고유한 기능 및 특성을 활용하기 위하여 금 표면에 흡착이 가능한 thiol기의 개수가 다른 V<sub>8</sub>SH와 SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH 두 가지의 viologen 분자를 실험하였다. Viologen 분자를 자기 조립법으로 단분자막을 제작하였으며, 박막이 형성된 수정진동자는 3전극법을 이용한 순환전압전류법의 작업전극으로 사용하였다. 실험 결과, 주사속도와 피크전류와의 관계를 고려하면 가역적인 산화·환원

반응이 일어남을 알 수 있었다. 수정진동자의 주파수 변화를 이용하여 산화·환원 반응에 따른 박막의 질량 변화를 알아보았다. V<sub>8</sub>SH 박막에서 SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH 박막보다 많은 전자의 이동이 관측되었고, 이것은 주사속도가 증가하면 피크전류값 I<sub>p</sub>도 증가하게 되고, 임의의 특정값의 감도를 조절할 수 있을 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

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

#### 참고 문헌

- [1] 권영수, "초박막기술과 센서의 개발동향", 전기전자재료학회논문지, 6권, 4호, p. 290, 1993
- [2] L. Michaelis, E. S. Hill, "Potentiometric Studies on Semiquinones", J. Am. Chem. Soc., 55, 1481, 1933
- [3] 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, Vol 12, 5921, 1996
- [4] 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.
- [5] A. Janshoff, C. Steinem, M. Sieber, A. Baya, M. A. Schmidt, H.-J. Galla, "Quartz crystal microbalance investigation of interaction of bacterial toxins with ganglioside containing solid supported membrane" Eur Biophys J., Vol 26, p. 261, 1997.
- [6] J. Y. Ock, H. K. Shin, D. J. Qian, J. Miyake, Y. S. Kwon, "Determining the Self-Assembling and Redox Process of a Viologen Monolayer by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 43, p. 2376, 2004.