

QCA를 이용한 자기조립된 Viologen 단분자막의 전기화학적 특성

이동윤, 박상현^{*}, 신훈규, 박재철^{**}, 장정수^{***}, 권영수
동아대학교 전기공학과, ^{*}항만물류시스템공학과
^{**}영진전문대학 전자정보계열, ^{***}경일대학교 전기공학과

Electrochemical Properties of Self-Assembled Viologen Monolayers Using Quartz Crystal Analyzer

Dong-Yun Lee, Sang-Hyun Park^{*}, Hoon-Kyu Shin, Jae-Chul Park^{**}, Jeong-Soo Chang^{***}
and Young-Soo Kwon

Dept. of Electrical Eng., ^{*}Dept. of Port and Logistics System, Dong-A Univ.

^{**}Electronics Department, Yeungjin Junior College

^{***}Dept. of Electrical Eng., Kyung-II Univ.

Abstract

Molecular self-assembled of surfactant viologens are recently interesting because they can be from functional electrodes as well as micelle assemblies which can be profitably utilized for display devices, electrochemical studies and electrocatalysis as electron acceptor or electron mediator. The electrochemical behavior of self-assembled viologen monolayer on Au electrode surface has been investigated with QCM which has been known as nano-gram order mass detector. A monolayer of viologen is immobilized on the gold electrode surface and the normal potentials corresponding to the successive one-electron transfer processes of the viologen actives are two peaks in 0.1mol/l phosphate buffer solution respectively. These result suggest that the viologen SAMs are stable and well-behaved monolayers.

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

1. 서론

유기물질중 하나인 Viologen은 태양에너지 변환 또는 광에너지를 화학적 에너지로 변환할 때 디바이스의 전하전달 매개를 위한 electron acceptor로서 널리 이용되고 있다[1,2].

N,N'-dialkyl-4,4'-bipyridinium염은 viologen이라 통칭되며, 100여년 전부터 알려져 왔으며 1930년 Michaelis[3] 이래 중요한 산화·환원 지시약으로

이용되어 왔다. Viologen은 $V^{2+} \leftrightarrow V^{\bullet+} \leftrightarrow V^0$ 로 표현되는 3개의 주요한 산화상태가 존재한다. 이러한 산화환원 작용은 가역적이며, 안정하게 반복될 수 있다. 이러한 특징들로 인하여 Viologen은 단백질과 수용성 이온들에 대한 Electron acceptor로서 널리 이용되고 있다[4].

전기화학은 그 이론과 실험기법이 비교적 오래 전부터 알려져 왔으며, 분석화학의 한 분야로 널리

사용되고 있다[5,6]. 전기화학법의 하나인 순환전압 전류법(cyclic voltammetry)은 전기화학 측정법 중 가장 기본적인 기술로 다양한 정보를 얻을 수 있기 때문에 전기화학 분석법으로 현재 가장 많이 사용되고 있다. Cyclic voltammetry는 산화·환원 화학종이 존재한 상태에서 전극에 순환전위를 가하면서 이에 응답하는 전류를 측정하는 전극 표면이나 근처에서 일어나는 화학물질의 전기화학 반응의 열역학 및 속도론적 특성을 측정하는 분석 방법이다.

Nuzzo 등은[7] 황이 금속표면에 안정하게 화학 결합하는 것을 이용하여 구리, 은 그리고 금표면에 다양한 길이의 알칸 thiol을 화학 흡착시켜 배열이 잘된 단분자층을 만들었다. 일반적으로 치환체 thiol이 붙은 화합물들은 금표면 위에 가장 안정된 유기박막층을 형성한다고 알려져 있다. 금이 황과 화학결합에 있어 좋은 이유는 금 자체는 상대적으로 외부오염에 의한 저항력이 강해 산화물이 형성되지 않으며, 금은 황과 강한 인력을 가지고 있어, 작용기가 존재하는 다양한 분자들과 단분자층을 형성 가능하게 한다[8]. 이와 같은 장점을 이용하여 금 위에 긴 길이의 알칸 thiol을 단분자층으로 만든 후, 결정 또는 액정의 형성을 가능하게 한다.

본 연구에서는 이와 같은 사실을 바탕으로 전기화학적으로 산화·환원이 가능한 viologen에 작용기로 thiol을 붙였을 때의 박막의 산화·환원 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료 및 방법

본 실험에서 사용된 시료의 화학적인 구조를 그림 1에 나타내었으며, 분자의 양단에 thiol기를 가지고 있어 self assembly를 형성할 수 있다.

먼저 Au 전극이 스퍼터링된 9[MHz]의 At-Cut QCM을 piranha($H_2SO_4:H_2O_2=3:1$) 용액을 이용하여 약 30초간 전처리하여 Ethanol로 세척한 후 흐르는 물에 다시 세척하였다. 세척된 QCM은 밀폐된 공간(실온)에서 Ethanol과 Acetonitrile (1:1 v/v) 용액에서 self-assembly를 행하였으며, 이때 Viologen의 농도는 2 mmol/l이었다. 이 공간에 Ar 가스 충분히 주입한 후 건조, 보관을 약 3일간 한 후, 전기화학적 특성을 분석하는데 이용하였다.

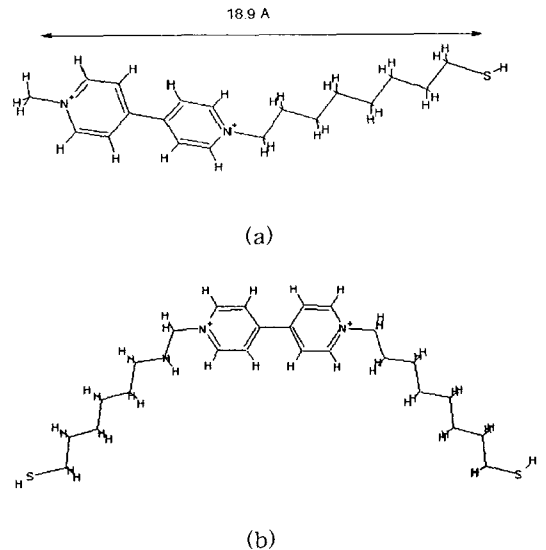


그림 1. 본 실험에서 사용된 Viologen의 박막의 화학구조도 : (a) V_8SH (b) SH_8V_8SH

SA 단분자막이 형성된 수정진동자의 Au 전극이 작업전극 (Working E.)으로 사용되었고, Pt plate wire와 Ag/AgCl이 각각 상대전극(Counter E.)과 기준전극(Reference E.)으로 사용되었다. 그림 2는 전해질로서는 0.1 mol/l NaCl 용액을 -0.1 V에서 -1.1 V의 범위에서 측정하였으며, 모든 cyclic voltammetry 실험은 10회 반복하였다.

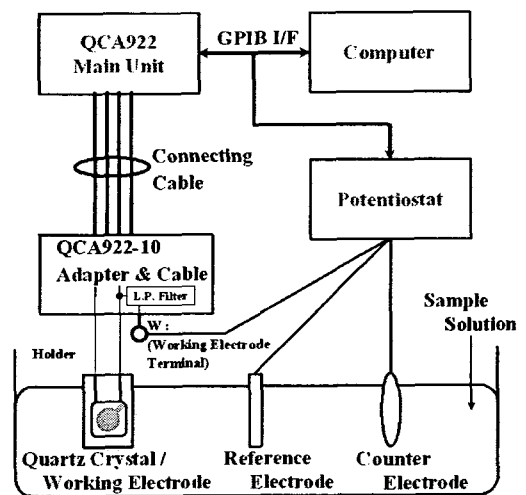
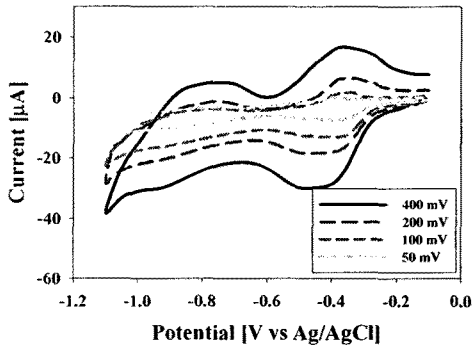


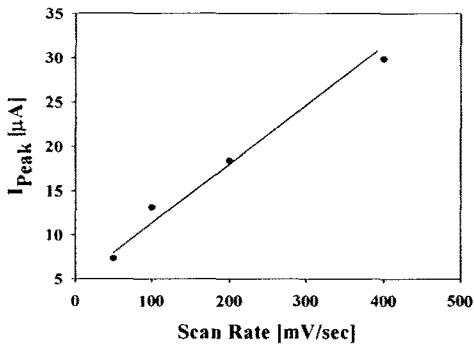
그림 2. QCA를 이용한 3전극 전기화학 실험장치

3. 결과 및 고찰

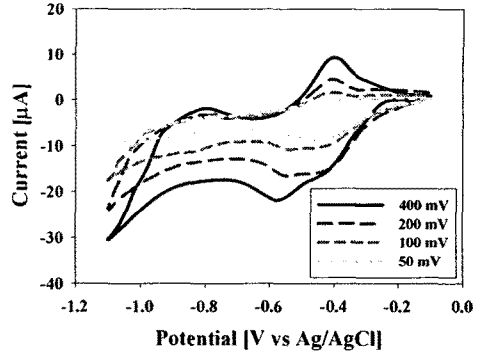
수정전동자에 self-assembly를 행한 후, 용매에 담궈 화학적 흡착이 아닌 물리적으로 침전된 viologen 분자들을 씻어낸 후, 0.1M NaCl 전해질 용액에 옮겨 전기화학 실험을 행하였다. 그림 3은 0.1 M NaCl 전해질 용액에서의 cyclic voltammogram과 scan rate 대 최대 전류치 값의 비를 비교하였다. 그림 3의 (a)에서 V_8SH 분자는 산화-환원 피크가 각각 -0.45 V, -0.37 V에서 나타나고 있으며, (c)의 SH_8V_8SH 분자는 -0.51 V, -0.41 V에서 산화-환원 피크가 나타나고 있다. 두 가지 시료 모두 산화전류피크(I_{pa})와 환원전류피크(I_{pc})의 크기가 동등($|I_{pa}| = |I_{pc}|$)하므로, 이 피크를 통해 $V^{2+} \leftrightarrow V^+$ 로 표현되는 주요한 산화-환원반응이 가역적으로 일어남을 확인할 수 있었다[9-10].



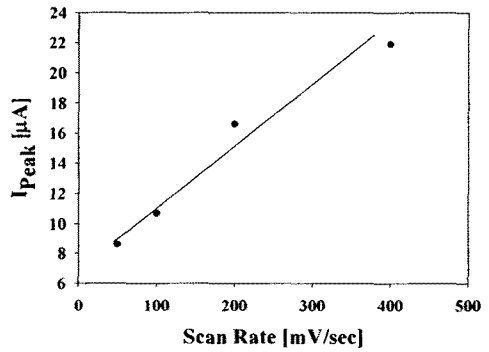
(a) Cyclic Voltammogram by V_8SH



(b) Scan Rate vs I_{Peak} by V_8SH



(c) Cyclic Voltammogram by SH_8V_8SH



(d) Scan Rate vs I_{Peak} by SH_8V_8SH

그림 3. 0.1M NaCl 전해질에서의 Cyclic Voltammogram과 전위속도 대 최대 피크전류

표 1. 전위속도(Scan Rate) 대 최고 피크전류

	50 [mV]	100 [mV]	200 [mV]	400 [mV]
V_8SH	7.3 [μA]	13.1 [μA]	18.4 [μA]	29.9 [μA]
SH_8V_8SH	8.6 [μA]	10.7 [μA]	16.6 [μA]	21.9 [μA]

표 1.에서 전위 속도를 50mV에서 400mV까지 범위에서 2배씩 증가시킴으로서 전위속도의 증가분에 따른 최대 피크전류가 비례적으로 증가함을 알 수 있다.

이상과 같이 0.1M NaCl 전해질 용액에서 cyclic voltammetry를 행한 결과, 두가지 Viologen 시료 모두 가역적인 산화-환원 피크를 보였으며, 주사 속도(Scan Rate)의 변화에 따라 전류 피크치 I_p 는 선형적으로 증가했으며, 이 결과는 순화전압전류

측정법의 특성과 일치하고 있다. 따라서, 주사속도가 증가하면 환원전류 피크치 I_p 도 증가하게 되며, 특정 결과치의 감도를 조절할 수 있다[14]. V_8SH 분자가 SH_8V_8SH 분자보다 더 큰 값을 나타내는 것 역시 이전 연구와 동일한 결과를 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 전기화학적 방법의 하나인 순환 전압전류법을 이용하여 V_8SH 와 SH_8V_8SH 의 두 가지 viologen이 self-assembly된 수정진동자의 단분자막에 대하여 0.1 M NaCl 전해질 용액에 대한 표면 산화·환원 반응에 관하여 관찰하였으며, 전위속도 대 최고 피크전류의 값이 선형적으로 증가하는 것으로서 산화·환원 반응이 가역적으로 일어남을 알아내었다. 산화·환원 반응시 수정진동자의 최대 피크전류는 V_8SH 박막에서 SH_8V_8SH 박막보다 많은 전자의 이동이 있었고, 이동된 전자는 금 표면에 흡착된 것이라고 생각된다. 이것은 viologen의 electron acceptor로서의 특성에 의한 것임을 알 수 있으며, 산화·환원 반응중의 전자 이동의 정량적인 분석은 현재 연구중에 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

- [1] 권영수, "초박막기술과 센서의 개발동향", 전기전자재료학회논문지, 6권, 4호, p. 290, 1993
- [2] T. M. Cotton, Q. Feng, W. Yue, "Surface-enhanced resonance Raman scattering from methylviologen at a silver electrode : evidence for two distinct adsorption interactions", J. Phys. Chem., Vol. 94, p. 2082, 1990.
- [3] L. Michaelis, E. S. Hill, "Potentiometric Studies on Semiquinones", J. Am. Chem. Soc., 55, 1481, 1933
- [4] 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
- [5] A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley&Sons, New York, 2001
- [6] P. T. Kissinger, W. R. Heineman, "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry", Marcel Dekker, New York, 1996
- [7] G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, "Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkane-thiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold", J. Am. Chem. Soc., Vol. 113, P. 7152, 1991
- [8] 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
- [9] H. L. Landrum, "A surface-modified gold minigrad electrode which heterogeneously reduces opinash ferredowin", J. Am. Chem., 99, 3154, 1977
- [10] 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