

수정진동자를 이용한 자기조립된 Viologen 유도체의 계면전하이동 특성

박상현, 류길용, 이동윤, 권영수*
동아대학교 전기공학과 & CIIMPS

Surface Charge Transfer of Self-Assembled Viologen Derivative Using Quartz Crystal Microbalance

Dong-Yun Lee, Kil-Yong Ryu, Sang-Hyun Park and Young-Soo Kwon*
Department of Electrical Engineering & CIIPMS, Dong-A University

Abstract : We fabricated self-assembled monolayers(SAMs) onto quartz crystal microbalance(QCM) using viologen, which has been widely used as electron acceptor and electron transfer mediator. The viologen derivative exist in three redox states, namely. These redox reactions are highly reversible and can be cycled many times without significant side reactions, respectively. We studied the characteristics of charge transfer using different electrolyte solutions by electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). From the data, the redox peak currents were nearly equal charges during redox reaction and existed to an excellent linear interrelation between the scan rates and first redox peak currents. The redox reactions of viologen were highly reversible and the EQCM has been employed to monitor the electrochemically induced adsorption of SAMs during the redox reactions.

Key Words : Self-Assembly, Viologen, EQCM, Redox Reaction,

1. 서 론

N,N'-dialkyl-4,4'-bipyridinium염은 Viologen이라 통칭되며, 산화·환원 지시약으로 이용되어 왔다. Viologen은 $V^{2+} \leftrightarrow V^+ \leftrightarrow V^0$ 로 표현되는 3가지 상태의 주요한 산화·환원 반응이 존재한다[1]. 이러한 산화·환원 반응은 가역적이며, 안정하게 반복될 수 있다. 이런 특징들로 인하여 Viologen 은 단백질과 수용성 이온들에 대한 Electron acceptor로서 널리 이용되고 있다[2].

금표면 위에 thiol이 붙은 화합물들은 가장 안정된 유기 박막을 형성한다고 알려져 있다. 이처럼 금이 황과 화학 결합이 좋은 이유는 금 자체는 상대적으로 외부 오염에 의한 저항력이 강해 산화물이 형성되지 않으며, 또한 금은 황과 강한 인력을 갖고 있어, 작용기가 존재하는 다양한 분자들과 단분자층을 형성 가능하게 한다[3]

본 연구에서는 수정진동자의 금전극 표면에 자기조립된 Viologen 단분자막을 작업전극으로 사용하여 EQCM법에 의한 전하이동 특성 및 산화·환원 반응에 참가한 이온의 개수를 분석하였다.

2. 실험

본 실험에는 자기조립에 의한 단분자막을 형성할 수 있도록 양끝에 thiol 기를 가지고 있는 viologen 분자를 사용하였으며, 그 화학적인 구조는 그림 1에 나타내었다.

Au 전극이 스퍼터링된 수정진동자의 (9 MHz, At-cut) 표면을 Piranha 용액($H_2SO_4:H_2O_2:3:1$)으로 전처리 하였다. 전처리된 수정진동자는 Ar 가스가 정제된 용매 (Ethanol:

Acetonitrile/1:1)에서 자기조립을 진행하였으며, 제작된 수정진동자 자기조립 단분자막은 전하이동 특성을 분석하는데 이용하였다.

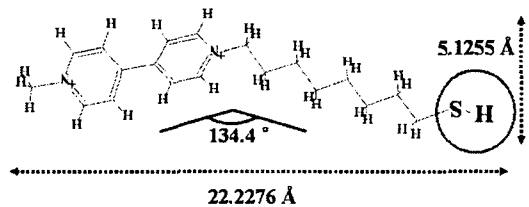
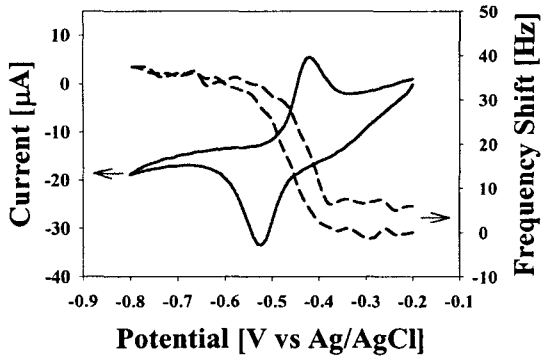


그림 1. Viologen (V_8SH) 분자의 화학구조도.

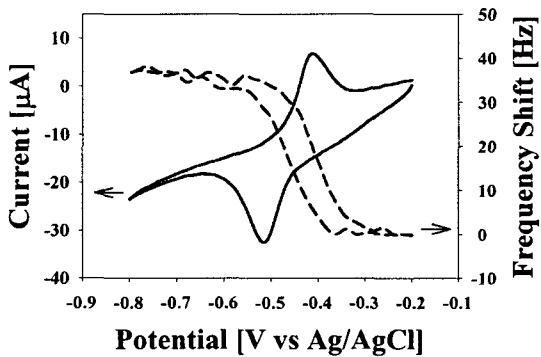
전해질 용액 속에서 측정하기 위하여 측정용 셀을 사용하였으며, 자기조립된 Viologen 단분자막의 전하이동특성 분석은 QCA 922 (Seiko EG&G, Japan) 및 Potentiostat 263A (PerkinElmer, USA)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

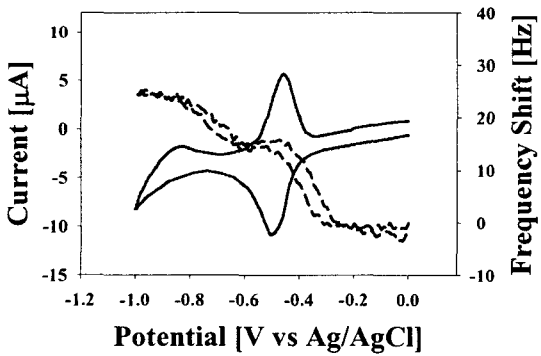
그림 2는 전해질 변화에 따른 산화·환원반응 특성(실선) 및 수정진동자의 공진주파수 변화(점선)를 나타낸 것이다. 순환전압전류법에 의한 산화·환원 반응에서 양이온 변화의 경우 [(a), (b)] 각각의 포텐셜 값은 -420 mV, 520mV에서 나타나고 있으며, 피크전류의 값은 차이가 남을 알 수 있다. 그러나 음이온 변화의 경우 [(c), (d)] 포텐셜 값은 -460 mV, 520 mV에서 나타나고 있으며, 피크전류의 값은 동일함을 알 수 있다.



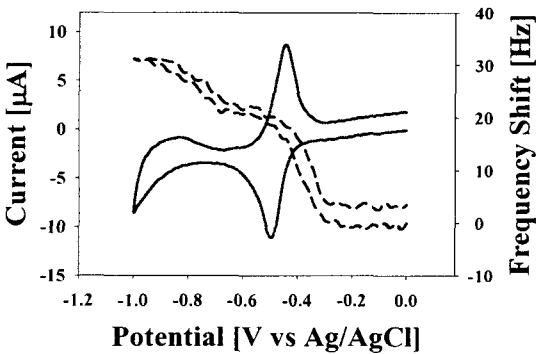
(a) 0.1 M NaCl



(b) 0.1 M KCl



(c) 0.1 M Na₃PO₄



(d) 0.1 M Na₂SO₄

그림 2. 전해질 변화에 따른 단분자막의 전하이동특성 (scan rate : 100 mV/sec)

또한, 산화·환원 반응이 일어날 때 수정진동자의 공진주파수의 변화는 각각 32.1 Hz, 33.0 Hz, 14.6 Hz, 19.3 Hz였으며, Sauerbrey 식으로부터 이동한 이온의 양은 약 34.3 ng, 35.3 ng, 15.6 ng, 20.7 ng 이었다[4]. 또한, 아보가드로수를 적용하면 반응시 이동한 이온의 개수는 약 4.13×10^{13} , 4.25×10^{13} , 9.4×10^{13} , 1.24×10^{13} 개 이었다[5].

이온의 이동이 차이가 나는 이유는 Viologen 단분자막이 수정진동자의 금 전극 표면 전체에 자기조립 되지 않았기 때문이다. Viologen 분자가 자기조립 되지 않은 금 전극 부분은 금속표면과 용액이 접촉하는 경계면에서 금속표면과 용액이 전기를 띠게 되면서 전극 쪽에 있는 전하와 용액 쪽에 있는 전하가 서로 마주하는 층을 이룬 전기 이중층(electrical double layer)의 영향이라고 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 Viologen 분자의 고유한 기능 및 특성을 분석하기 위해 자기조립법을 이용하여 단분자막을 제작하였으며, EQCM법을 이용하여 단분자막의 계면전하이동 현상을 조사하였다. 산화·환원 반응 특성으로부터 Viologen 분자가 일정한 전위에서 산화·환원 피크가 일어났음을 알 수 있었으며, 산화피크전류와 환원피크전류의 값이 같은 결과로부터 가역적인 반응이 일어났음을 알 수 있었다. 이상의 결과에서 Viologen 분자는 일정한 전위영역에서 이온의 이동에 의해 가역적인 산화·환원 반응이 일어남을 알 수 있었다.

또한, 가역적인 산화·환원 반응은 공진주파수의 변화에 따라 흡탈착된 이온의 개수를 동시에 분석하는 것이 가능하였으며, 주파수 변화에 따른 수정진동자의 질량변화와 반응에 참가한 이온의 개수를 알 수 있었다. 이러한 계면전하이동특성을 이용하여 분자전자소자로 응용이 가능할 수 있을 것으로 생각된다[6].

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

- [1] L. Michaelis, E. S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, p.1481, 1933.
- [2] 이동운, 박상현, 신훈규, 박재철, 장정수, 권영수, 전기전자재료학회논문지, 17권, 12호, p.1337, 2004.
- [3] R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, p.2358, 1987.
- [4] J. Y. Ock, H. K. Shin, D. J. Qian, J. Miyake, Y. S. Kwon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43, p.2376, 2004.
- [5] Jin-Young Ock, Hoon-Kyu Shin, Young-Soo Kwon, Jun Miyake, *Colloids and Surfaces A*, 257-258, p.351, 2005.
- [6] D. I. Gittins, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. J. Nichols, *Nature*, 408, p.67, 2000.