

# 자기조립된 Viologen 단분자막의 모폴로지 관찰과 전하이동 특성 연구

이동윤, 박상현, 권영수\*

동아대학교 전기공학과 & 항만물류시스템학과

## Study on Morphology Investigation and Electron-Transfer Property of Self-Assembled Viologen Monolayers

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

Department of Electrical Engineering & Port and Logistics Systems, 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. We determined the time dependence to resonant frequency shift during self-assembly process and observed the morphology of self-assembled monolayers by STM and investigated the electrochemical behavior of SAMs by cyclic voltammetry. Electrochemical deposition of viologen was investigated using electrochemical quartz crystal microbalance(EQCM). 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 :** QCM, resonant frequency shift, morphology, cyclic voltammetry, EQCM

### 1. 서 론

유기재료는 구성하는 유기분자에 여러가지 기능을 부여 할 수 있기 때문에 무기재료 이상의 기능 또는 무기재료에서는 나타나지 않던 새로운 기능의 발현이 가능하여 오늘날 관심의 대상이 되고 있다[1]. Viologen은 1930년대 Michaelis[2] 이래 산화·환원 반응의 지시약으로 이용되어 왔다. Viologen은  $V^{2+} \leftrightarrow V^+ \leftrightarrow V^0$  로 표현되는 산화·환원 반응이 존재한다. 산화·환원 반응 중에서  $V^{2+} \leftrightarrow V^+$  는 가역적이며, 안정하게 반복될 수 있다[3].

본 연구에서는 수정진동자의 공진주파수 변화를 통하여 자기조립시 viologen 분자의 흡착량을 조사하였으며, STM 장비를 이용하여 Au(111) 기판에 자기조립된 단분자막의 모폴로지를 관찰하였다. 또한, 단분자막이 형성된 수정진동자를 작업전극으로 사용하여 순환전압전류법에 의해 전하이동 특성과 EQCM법을 이용하여 산화·환원 반응에 참가한 이온의 질량과 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 행하였으며, 제작된 수정진동자 자기조립 단분자막은 전기화학적 특성을 분석하는데 이용하였다.

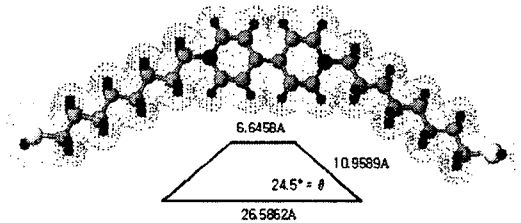


그림 1. Viologen ( $SH_8V_8SH$ ) 분자의 화학구조도.

수정진동자의 공진주파수 변화에 의한 viologen 분자의 흡착된 질량은 QCA 922 (Seiko EG&G, Japan)을 이용하여 측정하였으며, 자기조립된 viologen 단분자막의 모폴로지 관찰은 STM (DI, USA)을 이용하였다. 또한 전해질용액 속에서 측정하기 위하여 측정용 셀을 사용하였으며, 자기조립된 단분자막의 전기화학적 거동은 Potentiostat 263A (PerkinElmer, USA)를 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2 (a)는 전처리된 수정진동자에 viologen 분자가 자기조립 되는 동안 측정된 공진주파수의 변화를 나타내고 있다. 측정된 공진주파수의 변화는 196 Hz 이었다. 측정된 공진주파수 변화로부터 약 205 ng의 분자가 흡착되었음을 Sauerbrey 식으로부터 구할 수 있었다[4].

그림 2 (b), (c)는 STM 장비를 이용하여 Au(111) 기판과 자기조립된 단분자막의 모폴로지 특성을 비교한 것이다. 모폴로지 상에서 나타나듯이 Au(111) 표면에 자기조립이 고르게 되지 않고 부분적으로 뭉쳐있는 것을 알 수 있었다.

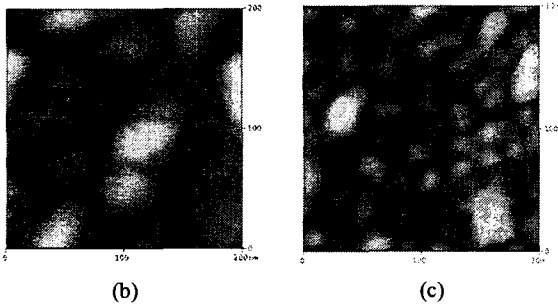
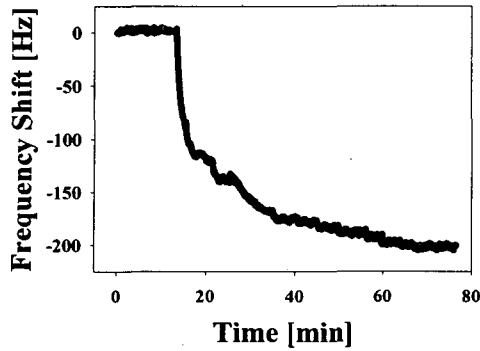


그림 2. (a) 수정진동자에 viologen 분자가 자기조립 되는 동안 측정된 공진주파수의 변화, 자기조립된 단분자막의 모폴로지 특성; (b) Au(111) Surface, (c) SAMs Surface.

그림 3는 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전해질 용액에서의 산화-환원 반응 특성을 나타내었으며, C-V 특성과 주사속도와 피크 전류 값을 각각 비교하였다. 자기조립된 단분자막의 산화-환원 피크전류는 각각 -460 mV, -520 mV에서 나타나고 있으며, 각각의 피크전류의 값은 같음을 확인할 수 있다. 주사속도의 증가에 따른 피크전류가 선형적으로 증가함에 의하여  $V^{2+} \leftrightarrow V^+$  로 표현되는 가역적인 산화-환원 반응이 일어났음을 확인할 수 있었다[5].

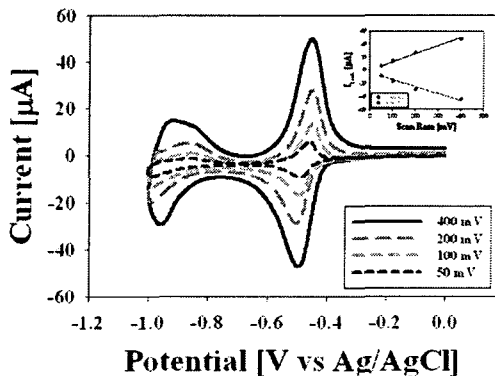


그림 3. 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전해질에서의 산화-환원 반응 특성

그림 4는 산화-환원 반응과 같이 측정된 수정진동자의 공진주파수 변화이다. 반응이 일어날 때 공진주파수 역시 변화를 보이고 있다. 반응이 일어나는 동안 공진주파수의 변화는 16.4 Hz 였으며, 산화-환원 반응시 이동한 전하의

양은 약 17.5 ng 이었다[6]. 또한, 아보가드로수를 적용하면 반응시 이동한 이온의 개수는  $1.06 \times 10^{12}$  개 이었다.

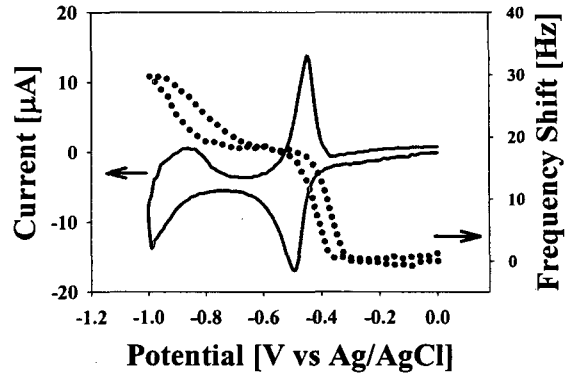


그림 4. 단분자막의 EQCM 특성 (scan rate : 100 mV/sec)

#### 4. 결론

본 연구에서는 viologen 분자의 고유한 기능 및 특성을 분석하기 위해 자기조립법을 이용하여 단분자막을 제작하였으며, 순환전압전류법을 이용하여 단분자막의 전기화학적 특성을 조사하였다. 수정진동자의 공진주파수 변화로부터 viologen 분자가 약 205 ng 이 흡착되었음을 알 수 있었고, 일정한 전위 -460 mV 와 -520 mV 에서 산화-환원 피크가 일어났음을 알 수 있었다. 또한 주사속도와 피크 전류와의 관계가 선형적으로 증가하는 현상과, 산화피크 전류와 환원피크전류의 값이 같은 결과로부터 가역적인 산화-환원 반응이 일어났음을 알 수 있었다. 이상의 결과에서 viologen 분자는 일정한 전위영역에서 전자의 이동에 의해 가역적인 산화-환원 반응이 일어남을 알 수 있었다. 이러한 가역적인 산화-환원 반응은 viologen 분자의 고유 특성과 이온의 흡-탈착에 의한 주파수 변화를 동시에 분석하는 것이 가능하였으며, 주파수 분석을 통한 질량 변화와 반응에 참가한 이온의 개수를 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형통합 향만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

#### 참고 문헌

- [1] 이동운, 박상현, 신훈규, 박재철, 장정수, 권영수, 전기전자재료학회논문지, 17권, 12호, p.1337, 2004.
- [2] L. Michaelis, E. S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, p.1481, 1933.
- [3] H. Tatsumi et al., *Anal. Chem.*, 71, p.1753, 1999.
- [4] A. Janshoff et al., *Eur Biophys J.*, 26, p.261, 1997.
- [5] J. Y. Ock, H. K. Shin, D. J. Qian, J. Miyake, Y. S. Kwon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43, p.2376, 2004.
- [6] Jin-Young Ock, Hoon-Kyu Shin, Young-Soo Kwon, Jun Miyake, *Colloids and Surfaces A*, 257~258, p351, 2005.