

수정진동자를 이용한 Viologen 자기조립 단분자막의 농도변화에 의한 전하이동 특성 연구

박상현, 이동윤, 강혜영, 박재철*, 권영수†
동아대학교 전기공학과 & CIIMPS, 영진전문대 인터넷전자정보계열*

Redox Property of Self-Assembled Viologen Monolayers with Various Concentration using QCM

Sang-Hyun Park, Dong-Yun Lee, Hye-Young Kang, Jae-Chul Park*, and Young-Soo Kwon†

Department of Electrical Engineering, Dong-A University, Internet & Electronic Info-Communication, Yeungjin College*

Abstract : 본 연구에서는 광에너지를 화학적인 에너지로 변환할 때, 디바이스의 전하전달 매개를 위한 electron transfer mediator로서 널리 이용되는 Viologen이 자기조립화된 수정진동자를 전기화학법의 하나인 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry)을 이용하여 산화·환원 반응(redox reaction) 특성과 주사속도와 피크전류와의 상관관계를 분석하였다. 먼저 수정진동자를 친수 처리한 후, 에탄올 용액과 아세토니트릴 용액을 섞은 용매에 Viologen 분자를 자기조립(self-assembly)하여, 전해질 용액의 농도 변화에 따른 산화·환원반응 특성과 피크전류의 값을 측정하였다. 주사속도를 2배씩 증가하여 피크전류와의 상관관계를 조사한 결과, 선형적인 증가를 보였으며, 이를 통해 가역적인 반응(reversible reaction)이 일어났음을 확인할 수 있었다. 또한, 산화·환원 반응과 동시에 측정된 수정진동자의 공진 주파수(resonant frequency) 변화로부터 전하이동(charge transfer) 특성에 의해 반응에 참가한 이온의 질량을 알 수 있었다.

Key Words : electron transfer mediator, viologen, cyclic voltammetry, redox reaction, reversible reaction, charge transfer

1. 서 론

유기재료는 구성하는 분자에 여러 가지 기능을 부여할 수 있기 때문에 무기재료 이상의 기능과 무기재료에서는 나타나지 않았던 새로운 기능의 발현이 가능하기 때문에 관심의 대상이 되고 있다[1]. 또한, 이러한 재료들의 물리·화학적 특성들은 분자 구조뿐만 아니라 고체상태의 박막 구조에도 의존한다. 그 중 기능성 유기물 반도체 박막의 전기 광학적인 특성이 최근 관심의 대상이 되고 있다. 즉, 박막에서 광에너지의 흡수는 전기·화학·열에너지로 변환될 수 있고, 태양 전지 등 에너지 변환과 저장 디바이스와 같은 곳에 응용될 수 있다.

유기물질중 하나인 Viologen은 태양에너지 변환 또는 광 에너지를 화학적 에너지로 변환할 때 디바이스의 전하전달 매개를 위한 electron transfer mediator로서 널리 이용되고 있다[2]. Viologen은 $V^{2+} \leftrightarrow V^{•+} \leftrightarrow V^0$ 로 표현되는 3가지 상태의 주요한 산화·환원반응이 존재한다. 이러한 산화·환원 반응은 가역적이며, 안정하게 반복될 수 있다[3].

전기화학법의 하나인 순환전압전류법은 전기화학측정법 중 가장 기본적인 기술로 산화·환원 화학종이 존재한 상태에서 전극에 순환전위를 가하면서 이에 응답하는 전류를 측정하는 분석방법이다[4].

본 연구에서는 수정진동자(QCM)에 자기조립된 Viologen 단분자막에 대하여 전해질의 농도변화에 따른 산화·환원 반응 특성과, 주사속도(scan rate)와 피크전류의 상관관계를 순환전압전류법을 이용하여 분석하였다.

2. 실험

그림 1은 자기조립에 의한 단분자막이 형성될 수 있도록 Alkyl 기에 thiol 기가 붙어 있는 Viologen 분자의 구조를 나타내었다.

Au 전극이 스퍼터링된 수정진동자의 (9 MHz, At-cut) 금 전극의 한쪽 표면을 Piranha 용액 ($H_2SO_4:H_2O_2=3:1$)으로 친수 처리하였다. 친수 처리된 수정진동자는 Ar 가스가 정제된 용매 (Ethanol:Acetonitrile-1:1)에서 자기조립을 진행하였으며, 제작된 수정진동자 자기조립 단분자막은 산화·환원반응 특성을 분석하는데 이용하였다.

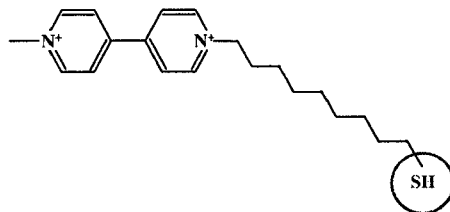


그림 1. Viologen (VC_8SH) 분자의 화학구조도.

전해질 용액 속에서 측정하기 위하여 측정용 셀을 사용하였으며, 자기조립된 Viologen 단분자막의 산화·환원 반응 특성은 NaCl 전해질 용액 속에서 QCA 922 (Seiko EG&G, Japan) 및 Potentiostat 263A (PerkinElmer, USA)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Viologen 분자를 수정된 전극의 금 전극 표면에 자기조립한 후, 화학적 흡착이 아닌 침전된 분자들을 씻어낸 후, NaCl 전해질 용액의 농도 변화(0.1 M, 0.2 M, 0.4 M)에 따른 산화-환원 반응 실험을 행하였다.

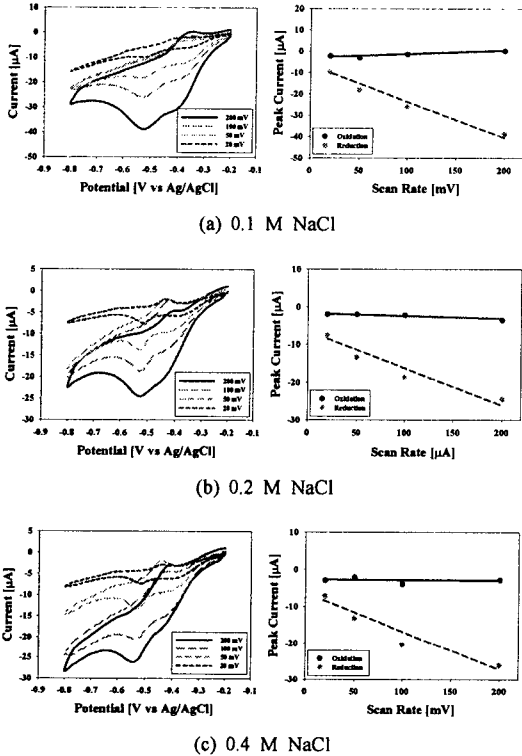


그림 3. 농도 변화에 따른 단분자막의 산화-환원반응 특성

그림 3은 농도 변화에 따른 산화-환원반응 특성과 주사속도와 피크전류와의 상관관계를 나타낸 것이다. 순환전압전류법에 의한 산화-환원 반응에서, 각각의 포텐셜 값은 -420 mV, 520mV에서 나타나고 있으며, 피크전류의 값은 약간의 차이가 남을 알 수 있다.

표 1. 주사속도(scan rate) 대 피크전류의 값 (단위: μA)

	0.1 M NaCl	0.2 M NaCl	0.4 M NaCl
20 [mV]	-2.3	-10.0	-2.0
50 [mV]	-3.1	-18.2	-2.0
100 [mV]	-1.5	-26.0	-2.2
200 [mV]	0.1	-38.9	-3.6

주사속도와 피크전류와의 상관관계에서 주사속도를 20 mV에서 200 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[5].

4. 결론

본 연구에서는 순환전압전류법을 이용하여 농도 변화에 따른 자기조립된 Viologen 단분자막의 산화-환원 반응에 관하여 관찰하였다. 산화-환원 반응 특성으로부터 Viologen 분자가 일정한 전위에서 산화-환원 피크가 일어났음을 알 수 있었으며, 주사속도와 피크전류의 값이 선형적으로 증가하는 것으로서 산화-환원 반응이 가역적으로 일어남을 확인할 수 있었다. 이상의 결과에서 Viologen 분자는 일정한 전위영역에서 이온의 이동에 의해 가역적인 산화-환원 반응이 일어남을 알 수 있었다.

또한, NaCl 전해질 용액의 농도 변화에 따른 산화-환원 반응 특성으로부터 농도가 전해질수준 산화-환원 반응에 참가하는 이온의 개수는 많아지지만, 이온의 증가로 Viologen 분자의 고유특성을 분석하기에는 많은 어려움이 있었다. 참고문헌에서도 알 수 있듯이 전기화학반응에서 전해질 용액의 농도는 0.1 M 이하는 좋은 결과가 나옴을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

- [1] 이동윤, 박상현, 신훈규, 박재철, 장정수, 권영수, "전해질 변화에 따른 Viologen 자기조립막의 전하이동 특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 17권, 12호, p.1337, 2004.
- [2] 박상현, 이동윤, 박재철, 권영수, "자기조립된 Viologen 단분자막의 표면이미지 관찰과 계면전하이동 특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 19권, 3호, p.1337, 2006.
- [3] 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.
- [4] A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley&Sons, New York, 2001
- [5] D. Y. Lee, A.K.M. Kafi, S. H. Park, D. J. Qian, Y. S. Kwon, "Influence of Anions on Electrochemical Redox Reactions and Electrical Properties using a Viologen Derivative", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.45, p.3772, 2006.