

수정진동자의 공진주파수 변화에 의한 Viologen 자기조립박막의 전하이동 특성

이 지 윤, 노 성 미, 박 제 원, 권 영 수*
 동아대학교 전기공학과

Charge Transfer Property of Self-Assembled Viologen Monolayer by Resonant Frequency Shift of QCM

Ji-Yoon Lee, Sung-Mi Roh, Je-Won Park, Young-Soo Kwon*
 Department of Electrical Engineering, Dong-A University

Abstract - Viologen derivative has been widely investigated because of their well-electrochemical behavior including the electron acceptor for the electric charge delivery mediation of the devices. The viologen exist in three main oxidation states, namely, $V^{2+} \rightleftharpoons V^{\cdot+} \rightleftharpoons V^0$. These redox reactions are highly reversible and can be cycled many times without significant side reaction. In this paper, we determined the time dependence to resonant frequency shift of QCM during self-assembly process and the electrochemical behavior of the self-assembled viologen monolayers by electrochemical QCM method. 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.

1. 서 론

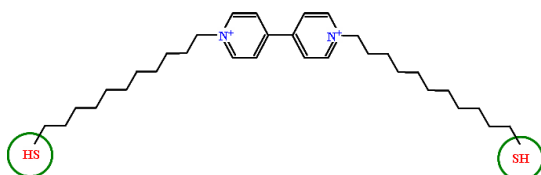
유기재료는 구성하는 분자에 여러 가지 기능을 부여할 수 있기 때문에 무기재료 이상의 기능과 무기재료에서는 나타나지 않았던 새로운 기능의 발현이 가능하기 때문에 관심의 대상이 되고 있다 [1]. Viologen 유도체는 1933년 Michaelis [2] 이래 산화·환원 반응의 수용체와 매개체로 많이 이용되어 왔다. Viologen은 $V^{2+} \rightleftharpoons V^{\cdot+} \rightleftharpoons V^0$ 로 표현되는 산화·환원 반응이 존재한다. 산화·환원반응 중에서 $V^{2+} \leftrightarrow V^{\cdot+}$ 는 가역적이며, 안정하게 반복될 수 있다 [1].

Nuzzo [3] 등은 황이 금속표면에 안정하게 화학 결합하는 것을 이용하여 구리, 은 그리고 금 표면에 다양한 길이의 알칸 thiol을 화학 흡착시켜 단분자층을 만들었다. 일반적으로 thiol이 붙은 화합물들은 금 표면 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 함께 단분자층의 형성을 가능하게 한다.

본 연구에서는 수정진동자의 금 전극 위에 Viologen 분자를 자기조립법을 이용하여 박막을 제작하였다. 수정진동자의 공진주파수 변화를 통하여 Viologen 분자의 흡착량을 분석하였고, 전기화학법 중 하나인 순환전압전류법을 이용하여 산화·환원반응 특성과 주사속도와 피크전류와의 상관관계에서 가역반응이 일어났음을 확인하였다. 또한, 산화·환원반응과 동시에 측정된 수정진동자의 공진주파수 변화로부터 산화·환원반응에 의해 이동한 이온의 개수를 분석하였다.

2. 실 험

본 실험에는 자기조립에 의한 박막을 형성할 수 있도록 양끝에 thiol기를 가지고 있는 Viologen (HSC₁₀VC₁₀SH) 분자를 사용하였으며, 그 화학적인 구조는 그림 1에 나타내었다.



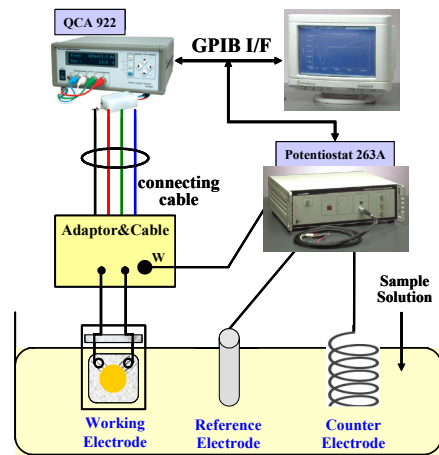
〈그림 1〉 Viologen 분자의 화학구조도

먼저 Au 전극이 스퍼터링된 9 MHz의 At-Cut QCM 표면을 Piranha 용액(H₂SO₄:H₂O₂=3:1)으로 전극 표면을 전처리 하여 Ar 가스 속에서 건조, 보관하였다.

전처리된 수정진동자는 Ar 가스가 정제된 용매(Ethanol:Acetonitrile=1:1)에서 자기조립을 행하였으며, 이 때 용매의 농도는 2 mM 이며, viologen의 양은 100 μl 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 측정용 셀을 사용하였으며, Viologen 자기조립 박막에 대한 전기화학적 거동은 Potetostat 263A (PerkinElmer, USA)를 이용하여 측정하였다.

Viologen 분자가 자기조립된 수정진동자의 금 전극은 작업전극(Working Electrode), Pt wire는 상대전극(Counter Electrode), KCl 수용액을 완충용액으로 사용한 Ag/AgCl은 기준전극(Reference Electrode)으로 사용하였다. 그림 2는 본 연구에서 사용한 실험장치의 모식도이며, 전해질은 0.1 M NaClO₄ 용액을 이용하여 0 V 에서 -1.0 V 의 범위에서 3회 반복하여 측정하였다.



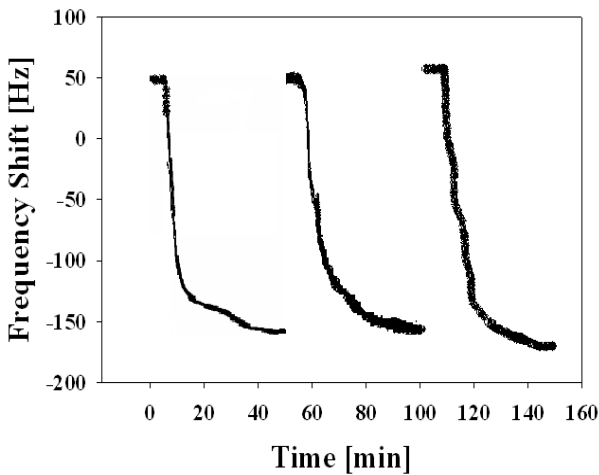
〈그림 2〉 QCM을 이용한 3전극 전기화학 실험장치

3. 결 과

그림 3은 HSC₁₀VC₁₀SH 분자를 자기조립할 때의 공진주파수 변화를 측정할 때의 일례로서, 초기에 빠르게 흡착된 후 서서히 포화되는 과정을 나타내고 있다. 3회 이상 측정할 결과, 변화된 공진주파수의 평균치는 약 163 Hz 이었다. 측정된 공진주파수 변화로부터 약 174 ng의 분자가 흡착되었음을 Sauerbrey 식 (1) 으로부터 구할 수 있다 [4].

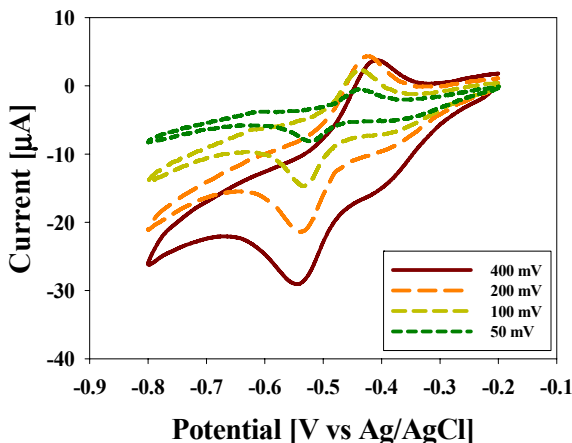
$$\Delta m = \frac{\Delta f \cdot A \cdot \sqrt{\rho_q \cdot \mu_q}}{-2F_0^2} \quad (1)$$

$$F_0 = 9 [MHz], A = 0.196 [cm^2], \\ \rho_q = 2.65 [g/cm^3], \mu_q = 2.95 \times 10^{11} [dyn/cm^2]$$

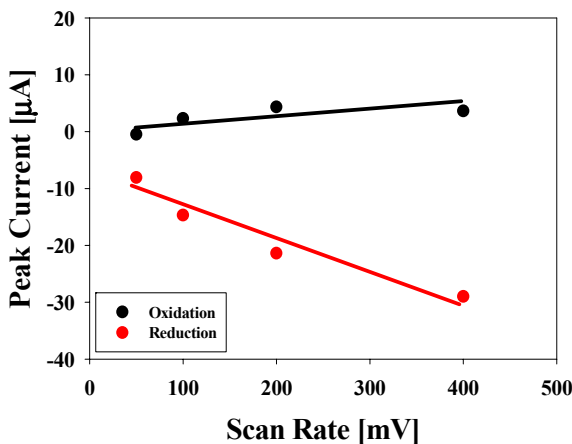


〈그림 3〉 자기조립 과정 동안 공진주파수의 변화

Viologen 분자를 수정진동자의 금 전극 표면에 자기조립 한 후, 화학적 흡착이 아닌 침전된 분자들을 씻어 용매가 휘발될 때까지 충분히 건조하였다. 이 때 전자 1개의 환원으로 얻어지는 양이온 라디칼에 대한 산화·환원반응을 보기 위해 0.1 M NaClO₄ 전해질을 이용하여 0 V에서 -1.0 V의 범위에서 실험하였다.



(a) 0.1 M NaClO₄ 전해질 용액에서의 산화·환원반응 특성

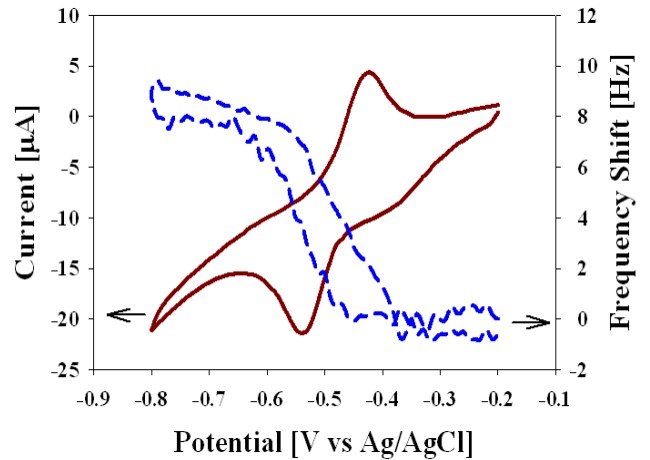


(b) 주사속도와 피크전류와의 상관관계

〈그림 4〉 Viologen 박막의 산화·환원 반응 특성

그림 4 (a), (b)는 HSC₁₀VC₁₀SH에 대한 0.1 M NaClO₄ 전해질 용액에서의 순환전압전류곡선과 피크전류와 주사속도와의 관계를

나타내고 있다. 산화피크전류와 환원피크전류의 크기가 동등하고, 피크전류와 주사속도의 상관관계가 선형적인 결과를 나타내므로, $V^{2+} \rightleftharpoons V^{•+}$ 로 표현되는 1전자 환원에 의한 양이온 라디칼에 대한 산화·환원반응이 가역적으로 일어났음을 알 수 있다 [5].



〈그림 5〉 Viologen 분자의 산화·환원 반응 특성

그림 5는 0.1 M NaClO₄ 전해질 용액에서의 순환전압전류법 실험시 동시에 측정된 수정진동자의 공진주파수 변화를 나타낸 것이다. 그림 5에서 보는 바와 같이 산화·환원반응과 동시에 공진주파수의 변화가 일어난다. 공진주파수의 변화는 Sauerbrey 식(1)에 의해 질량의 변화로 나타낼 수 있다. 두 단계의 환원반응이 일어남에 따라 공진주파수 변화 또한 두 단계로 나누어져 증가하고, 다시 산화반응이 일어남에 따라 두 단계의 공진주파수 감소가 나타난다. 이것은 Viologen 박막의 전기화학적 활성 자리인 N⁺에 회합되어 있는 ClO₄⁻ 이온이 환원반응과 함께 떨어져 나갔다가 산화반응이 일어남에 따라 다시 회합되는 과정 때문에 일어난 현상으로 생각된다. 1전자 산화·환원반응이 일어나는 동안의 수정진동자의 공진주파수 변화량은 7.8 Hz로 나타나며, 질량 변화로 환산하면 8.34 ng이다. 질량변화로부터 구한 회합 및 해리된 ClO₄⁻ 이온의 개수는 1.00×10¹³ 개로 나타났다 [6].

4. 결 론

본 연구에서는 가역적인 산화·환원반응 특성을 가지는 Viologen 분자를 수정진동자의 금 표면에 자기조립하여 박막을 제작하였으며, 전기화학법중 하나인 순환전압전류법을 이용하여 산화·환원 반응 특성을 조사, 분석하였다. 먼저, 수정진동자의 공진주파수 변화로부터 Viologen 분자가 약 174 ng의 흡착되었음을 알 수 있었고, 일정한 전위에서 피크가 일어났음을 알 수 있었다. 또한, 주사속도와 피크전류와의 관계가 선형적으로 증가하는 결과, 산화 피크전류와 환원피크전류의 값이 동일한 것, 피크전위가 일정한 전위에서 일어난다는 결과로부터 가역적인 반응이 일어났음을 알 수 있었다. 이상의 결과에서 Viologen 분자는 일정한 전위 영역에서 이온의 이동에 의해 가역적인 산화·환원 반응이 일어남을 알 수 있었다. 한편, 산화·환원반응이 일어나는 동안 동시에 측정된 공진 주파수 변화로부터 이동한 이온의 질량 변화도 분석할 수 있었으며, 전해질 용액 내에서 전하이동 현상을 규명할 수 있었다.

[참고 문헌]

- [1] 이동운, 박상현, 박재철, 권영수, 대한전기학회 논문지, 55C (3), 107, 2006.
- [2] L. Michaelis, E. S. Hill, J. Am. Chem. Soc., 55, 1481, 1933.
- [3] G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, J. Am. Chem. Soc., 113, 7152, 1991.
- [4] G. Sauerbrey, Z. Phys., 155, 206, 1959.
- [5] D.-Y. Lee, S.-H. Park, D.-J. Qian, Y.-S. Kwon, Jpn. J. Appl. Phys., 45(4B), 3772., 2006.
- [6] D.-Y. Lee, A.K.M. Kafi, S.-H. Park, Y.-S. Kwon, J. Nanosci. Nanotechnol., 6(11), 3657, 2006.