

자가조립 단층 전극에 대한 순환전위법의 특성해석

조하나 · 윤도영*

광운대학교 화학공학과

(2013년 7월 22일 접수 : 2013년 11월 30일 채택)

Characteristic Analysis of Cyclic Voltammetry on a Self-Assembled Mono-layer Electrode

Hana Cho and Do-Young Yoon*

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701

(Received July 22, 2013 : Accepted November 30, 2013)

요 약

본 연구에서는 금 나노입자로 전착된 전극위에 3-MPA로 개질된 자가조립 단층 전극의 순환전위법의 특성을 조사하였다. 또한 전극 주변에서 전자와 이온의 이동현상을 해석하였다. 반무한 확산모델을 채택하여, 물질전달 지배계에 대하여 지배방정식과 경계조건을 유도하였다. 자가조립 단층 전극에 대한 순환전위법의 수치해를 구하기 위하여, 양함수 유한차분법을 적용하여 MATLAB 프로그램을 작성하여 해를 구현하였다. 자가조립으로 개질된 전극에 대한 본 CV 용 프로그램은 3-MPA으로 개질된 금 나노입자 SAM 전극의 순환전위법 실험결과를 잘 설명하고 있음을 확인할 수 있었다.

Abstract : In this paper, we have investigated the characteristics of cyclic voltammetry of a self-assembled mono-layer(SAM) electrode which was modified by 3-Mercaptopropionic acid (3-MPA) on gold nanoparticle(AuNP)-deposited electrode. Also, the transport phenomena of electrons and ions around the electrode have been analyzed. The governing equation and its boundary conditions by adopting the semi-infinite diffusion model were formulated for the mass-transfer dominant system. In order to obtain the numerical solutions of cyclic voltammetry(CV) on SAM electrodes, MATLAB program was implemented by applying the explicit finite difference method. Resulting CV program for the SAM-modified electrode was verified in good agreements with the experimental CV results for the 3-MPA on AuNP electrode.

Keywords : SAM electrode, Cyclic voltammetry, MATLAB program

1. 서 론

나노 바이오기술에 대한 연구가 활발해지면서 전기화학적 기법을 활용한 연구들이 바이오 센서 개발, 미세신호에 대한 성능개발, 전지에서 전자기동과정 등에 폭넓게 연구되고 있다.¹⁾ 또한 변형된 전극을 이용

하여 전자의 이동현상을 알아보는 연구는 고분자필름과 바이오 재료를 활용한 새로운 재료의 측면에서 활발히 진행되고 있다.²⁻⁴⁾ 그 중 특정 목표물질의 신호를 감지하거나, 센싱연구에 사용되는 전기화학 시스템의 설계 및 분석을 위해서는 전자 전달에 대한 모델링 연구가 필요하다.

전달특성에 대한 연구는 전기화학적 기법을 많이 활용하고 있다. 전기화학적 기법에서는 전극 표면에서

*E-mail: yoondy@kw.ac.kr

나타나는 전자의 이동현상을 파악할 수 있으며, 평형 상수 및 열역학적인 변수의 안정성 등을 분석할 수 있기 때문이다. 또한 전위차와 전류차 등의 변수들을 통해 화학적 변화의 신호를 전기화학적으로 검출이 가능하다. 전기화학적 기법 중 Nicholson과 Shain⁵에 제안된 순환전위법(Cyclic Voltammetry)은 전기화학적 기법에서 가장 널리 사용되고 있으며, 전극반응의 열역학적 변수를 해석하는 방법이다. 특히 EE(Electron transfer-Electron transfer, 이후 EE) 및 EC(Electron transfer-Chemical reaction)와 같은 간단한 반응의 메커니즘을 이해하는데 유용하다. 또한 순환전위법을 이용하게 되면 전극표면에서 일어나는 반응을 직접적으로 파악할 수 있고⁶ 전극에서의 반응을 이용해 전기적 특성 변화를 빠른 시간에 데이터로 변환할 수 있는 장점이 있다.⁷

순환전위법의 이론적 모델링을 수행하고 수치해를 구함으로써, 전극표면에서의 전자이동 및 용액에서 나타나는 전기화학 반응에 대한 이론적 접근이 가능하다. 순환전위법에 대한 해석적인 해는 수치해로서 유한 차분법 (finite difference method)이 적당한 방법으로 도입될 수 있으며 유한차분법에 의한 순환전위법의 전산모사는 시간의 증가에 따른 공간의 전위 또는 전류 값들을 구하는 방법^{8,9}과 전극의 표면에 대한 계산영역을 구분하여 그 값들을 구하는 방법¹⁰으로 나누어져 많은 연구들이 진행되기도 하였다. 전기화학적 장치와 전극의 전위차특성을 이해하고 그 결과를 확보하기 위해서는 시간과 공간에 대한 정보를 동시에 얻을 수 있는 양함수 유한차분법(explicit finite difference method)이 효과적이며, 이 방법은 수치 안정성의 범위가 넓고 수렴이 빠르며 불연속화 과정에 수반되는 절단오차가 적다는 장점 때문에 효과적으로 활용되고 있다.¹¹

본 연구에서는 금 나노입자(Gold nanoparticle, 이후 AuNP)전극 위에 자가조립이 가능한 3-MPA(3-Mercaptopropionic acid, 이후 3-MPA)으로 변형시킨 전극을 작업전극으로 활용하여 전자의 이동현상을 순환전위법 실험으로 관찰하였다. 전자 이동에 대한 반응계를 MATLAB 프로그램을 구현하여 모델링하였다. 본 연구진의 선행연구 결과¹²는 단일전자 반응계에 대한 순환전위법 프로그램을 구현하였다. 이번 연구에서는 선행연구를 확장하는 연구로 변형된 적극표면에서 나타나는 단일전자 반응계를 해석하였다.

한편, 3-MPA를 기능기로 사용한 변형된 단층 전극은 알킬 체인이 짧기 때문에 금 나노입자 전극 위에 매우 얇은 필름(Film)형태로 전극 표면이 변형된다. 3-MPA로 변형된 금 나노입자 전극은 전기활성 시료인 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 에서 불균일계 표면반응 상수에 대한 강력한

영향을 갖기 때문에 단일전자 시스템을 도입할 수 있다. 그리하여 순환전위법 조건에 부합되는 전극특성을 수해치로 해석한 Cho 등¹²이 연구한 동일한 이론 및 가정들을 적용할 수 있다. 본 연구에서 반무한 확산모델(semi-infinite diffusion model)을 적용하였고 전극 반응만을 고려하여 지배방정식과 경계조건을 설정하였다. 순환전위법의 수치해를 구하기 위하여 양함수 유한차분법(explicit finite difference method)을 적용하였으며 표준화된 planar 전극을 이용하여 순환전위법 실험결과와 전자의 이동에 대한 모델의 이론적 수치를 예측할 수 있다. 또한, 전극 표면에 변형된 단층 전극의 형성 여부는 순환전위법으로 전기화학적 신호를 측정하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1 사용시약

본 연구에서는 Potassium ferricyanide(III) powder (<10 μm , 99%), 3-Mercaptopropionic acid ($\geq 99\%$), Potassium chloride (BioXtra $\geq 99.0\%$), 99% ethanol은 Sigma-aldrich (St. Louis, MO)에서 구매하여 사용하였다. 또한, hydrogen tetrachloroaurate(III) hydrate은 Kojima chemicals co., ltd에서 구매하여 사용하였다. 실험과정에서 사용된 모든 증류수는 J.T. Baker사의 3차 증류수를 사용하였다.

2.2 전기전착법을 이용한 금 나노입자 전극 제조

본 실험에 사용된 금 나노입자 화합물은 3 $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 이며, 3차 증류수에 용해하여 금 나노입자 용액을 제조하였다. 이 용액에 넓이가 1 cm^2 인 Indium Tin Oxide (ITO) 전극을 담그고, 전기화학 장치인 potentiostat를 사용하여 전자를 공급받아 금 이온을 환원시켰다. 본 연구에서는 EG&G Parc.사의 PC제어용 263A 모델을 Potentiostat/Galvanostat로 사용하였다. 이때 상대전극은 Pt전극을 이용하였고, 작업전극은 Indium Tin Oxide (ITO) 전극을 활용하였다. 기준 전극은 전위의 재현성이 좋고 취급이 용이한 Ag/AgCl (with saturated KCl) 전극을 사용하였고 작동전위는 -0.4 V 이며, 전착시간은 300초이다. 표면의 수분을 날리고 전착된 표면을 일정하게 하기 위하여 250°C에서 10분 가열처리(annealing)와 동일조건인 전착과정을 2번씩 번갈아 진행하였다.

2.3 단층 전극 제조

금 나노입자 전극위에 3-MPA로 단층막을 제조하는 실험방법은 Hobara의 연구를 활용하였다.¹³ 금 나노입자 전극 제조 후에 질소 피징 후 3차 증류수에 씻어

낸 금 나노입자 전극을 4 mM 3-MPA/C₂H₅OH 용액에 24시간동안 담겼으며 금 나노입자 전극 표면 위로 3-MPA가 자가 조립(Self assembled monolayer, SAM)되어 전극의 변형이 진행되었다. 담근 용액에서 건져낸 후엔 잔여물질을 제거하기 위해 에탄올과 3차 증류수 순서대로 세정하여 상온에서 건조시켰다.

2.4 순환전위법을 이용한 전극반응 분석

3전극계의 전기화학 시스템을 도입하여 단층 전극 표면의 3-MPA의 형성 여부를 검토하고 전기화학적 특성을 평가하였다. 본 연구에서 수행한 순환전위법 실험의 개략도는 Fig. 1과 같다. 작업전극, 상대전극 및 기준전극을 사용하는 3전극계 전기화학 셀을 이용하였고, 전기화학 장비는 Potentiostat/galvanostat (EG&G Parc, 263A)를 사용하였다. 이 때 3전극계의 상대전극은 Pt전극을 이용하였다. 기준전극은 Ag/AgCl (with saturated KCl) 전극을 사용하였고 작업전극은 ITO표면에 전기 전착법으로 제조된 금 나노입자 전극과 금 나노입자 전극위에 3-MPA로 표면을 변형시킨 단층 전극을 활용하였다. 본 실험에서 적용된 실험 장치에 대한 개요는 Fig. 1에 나타나 있다. 전해질은 0.1 KCl과 1 mM의 K₃Fe(CN)₆을 활용했으며, 공기가 제거된 용액에서의 측정을 위하여 질소를 10분 동안 퍼징(purging)한 후 질소 분위기에서 수행하였다. 위와 같은 전해질의 조건은 선행연구를 통해서 선택하였다. Dai 와 Ju¹⁴는 위와 같은 전해질의 조건에서 불균일 계에서의 표면반응속도 상수를 비롯한 전달계수를 산출하였으며, 각각의 전극의 상태에서 기준으로 활용하기 위하여 위의 조건을 활용하였다.

3. 전극반응 모델링

전극표면에서 단일전자가 이동하는 반응계는 간단한 EE 메카니즘으로 모델링하고자 하였으며, 그에 따른 산화·환원 반응의 개략도는 Fig. 2와 같다. Fig.

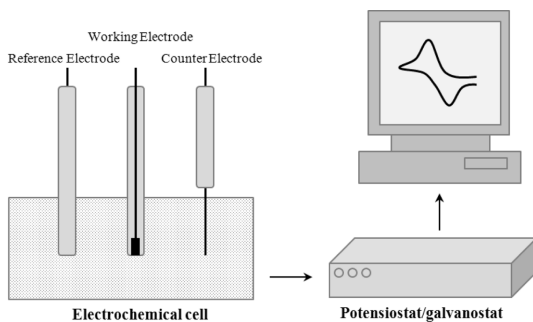


Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup.

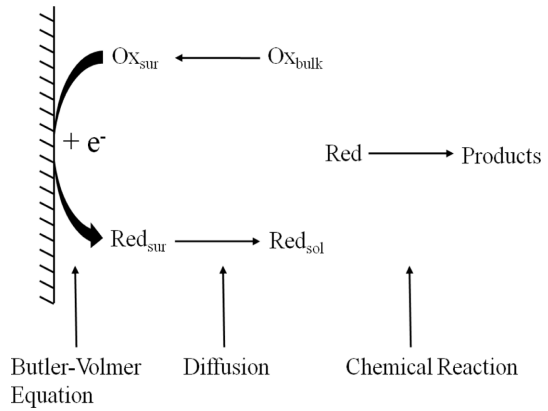
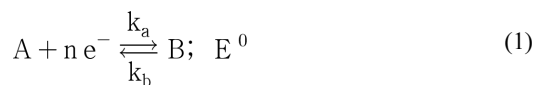


Fig. 2. Model for the single-electron transfer reaction including electrode kinetics, diffusion, and chemical reactions.

2는 일반적인 전기화학 실험에서 나타나는 용액에서의 확산 모델을 포함하였고, 그림에 보이듯이 전극표면반응, 전극주변에서 이온의 확산 및 화학반응으로 반응메카니즘을 구분할 수 있다. 본 연구에서는 벌크 상에서 화학반응이 없고, 단지 전극반응과 벌크 상에서 전극으로 물질전달만 있는 계로 가정하였다. 따라서, 본 연구의 순환전위법 해석 및 실험은 전극에서 오직 전극면에 수직인 방향으로 확산만을 고려하기로 한다. 또한 전극에서의 플럭스(flux)량은 Feldberg의 불균일 반응에 따른 Butler-Volmer식과 확산 모델을 적용하였다.¹⁵⁾

3.1 전기화학반응

전극주변에서 물질전달이 수반되는 전기화학반응은 다음과 같은 산화·환원의 가역적인 반응으로 모델링할 수가 있다.



여기서 A와 B는 전기적 활성물질이며, n은 전자의 개수를 각각 나타낸다. 또한, E⁰과 단일전자가 이동하는 반응의 환원전위이다. 식(1)에 나타나 있는 전기화학 반응에서 정반응, 역반응에 대해 전위차에 의한 반응상수인 k_f와 k_b는 다음의 식과 같이 각각 나타낼 수 있다.

$$k_f = k^0 \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} [E(t) - E^0]\right) \tag{2a}$$

$$k_b = k^0 \exp\left((1 - \alpha) \frac{\alpha n F}{RT} [E(t) - E^0]\right) \tag{2b}$$

여기서 $E(t)$ 는 적용하는 에너지 전위의 값이고, k^0 는 불균일계에서의 표면반응속도 상수(surface reaction-rate constant)를 나타낸다. 또한 α 는 전달계수(transfer coefficient)이다. 본 연구에서는 벌크상에 화학반응을 수반하지 않고 전극표면에서 전자의 전달에 의한 표면반응이 이루어지는 계로 국한한다. 또한, 확산계수에 대해 모든 조건에서 동일한 상태를 가정하고, 전자의 전달 측면에서 모두 가역적인 상태로 가정하였다.

3.2. 지배방정식과 경계조건

화학반응을 수반하지 않는 비정상상태에서 단일방향의 물질전달 현상을 해석하기 위하여 Fick의 확산방정식을 적용하고자 하며, 벌크유동이 없다는 가정하에 다음과 같은 지배방정식을 각 화학 종 s 에 관하여 도입하고자 한다.

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} \quad (3)$$

여기서 x 는 전극으로부터의 거리, t 는 시간, $C_s(x, t)$ 는 농도, 그리고 D_s 는 각 화학 종($s = A, B$)에 대한 확산계수를 각각 나타낸다.

본 연구에서는 벌크상에서 전극간의 거리는 상당히 크고, 이에 비하여 전극에서는 반응이 급격히 진행되는 계라고 가정하여, 반무한 확산모델을 적용하고자 한다. 이러한 반무한 확산모델을 적용한 것은 전극의 규모가 확산층의 두께보다 더 크다는 것을 의미한다.¹⁶⁾ 위의 편미분방정식인 식(3)에 대하여 양함수 유한차분법을 적용하면 다음과 같은 차분방정식으로 정리할 수 있다.

$$C_{i,j+1} = C_{i,j} + \frac{D_s \Delta t}{\Delta x^2} [C_{i-1,j} - 2C_{i,j} + C_{i,j+1}] \quad (4)$$

여기서 Δt 와 Δx 는 시간과 공간의 격자간격을 그리고 하첨자 i 와 j 는 시간과 공간에 대한 격자점을 각각 나타낸다.

본 연구의 식 (1)-(2)의 전극반응에 대한 화학종 A 와 B 의 전달현상의 지배방정식인 식 (3)로 가정되는 반무한 확산모델에서는 다음과 같은 초기조건과 경계조건이 적용될 수 있다.

$$C_A = C_A^*, C_B = 0 ; \text{ at } t = 0 \quad (5a)$$

$$D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x},$$

$$D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} = k_f C_A - k_b C_B ; \text{ at } x = 0 \quad (5b)$$

$$C_A = C_A^*, C_B = 0 \quad (5c)$$

여기서 C_A^* 는 초기에 벌크상의 A 의 농도를 나타낸다.

3.3 전류산출

산화·환원 중에 대해 농도구배가 구해지면, Butler-Volmer식으로부터 전류의 플럭스(flux, J)가 식(3)-(5)의 해로부터, 다음의 관계식으로부터 구해질 수 있다.

$$J_A = -\frac{2D_A[C_{A,1} - C_{A,0}]}{\delta x} \quad (6)$$

$$J_B = -\frac{2D_B[C_{B,1} - C_{B,0}]}{\delta x} \quad (7)$$

A 와 B 의 이성분계에 대하여 $J_A = -J_B$ 이므로, 식 (6), 식 (7) 그리고 식 (2)에 나타나 있는 표면 반응상수를 대입하여 정리하면 다음과 같은 전류의 플럭스(J)에 대한 식으로 정리할 수 있다.

$$J_A = -J_B = J = k_b C_{B,0} - k_f C_{A,0} \quad (8)$$

$$-J = \frac{k_f C_{A,1} - k_b C_{B,1}}{1 + k_f \frac{\delta x}{2D_A} + k_b \frac{\delta x}{2D_B}} \quad (9)$$

여기서 $J_A = -J_B = J$ 이며, F 는 Faraday 상수 그리고 A 는 전극의 단면적을 각각 나타낸다. 식(9)의 결과로부터 전류는 i 의 관계식으로부터 구해지게 된다.

3.3 MATLAB 프로그램

본 연구에서 가정한 반무한 확산모델을 수치해석 기법으로 전산모델링하기 위해서는 Fig. 3과 같은 알고리즘을 따른다. 전기화학 반응계의 메카니즘에 따른 단계와 산화·환원종의 종류에 대하여 선행연구들을 통하여 분석하고, 수집된 자료를 통해 프로그램을 작성하였다. 실험을 통하여 도출된 독립변수를 프로그램에 입력데이터(input data)로 고정하였고, 종속변수를 조작하여 농도에 대한 수치해로 반복계산 하였다. 최적화된 농도로 전위와 전류의 값이 계산되었고, 이를 순환전위법 곡선으로 도시화하였다.

수치해를 위하여 반무한 확산 모델의 경계조건을 적용하였으며, 전극의 전위차 특성을 이해하기 위해서 시간과 공간에 대한 격자점을 나타낼 수 있는 유한차분법을 프로그램 계산에 도입하였다. 또한 3-MPA가 $Fe(CN)_6^{3+}$ 에서 표면반응속도 상수에 대한 강력한 영향을 갖기 때문에 단일전자를 수반하는 시스템을 도입하였다.

동역학적 변수의 이론적인 해석을 위해서, 초기전위 ($E_{initial}$)와 전환점의 전위 ($E_{switching}$)는 반복적인 실험을 통하여 각각 0.7 V와 -0.2 V로 고정하였다. E^0 은 $E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$ 으로 산출하였다.¹⁷⁾ C^* , D_s 그리고 k^0 는 Dai 와 Ju¹⁴⁾의 연구결과 자료들과 Prak¹⁸⁾의 실험결과를 이용하였다. α 는 순환전위법 곡선에 부합

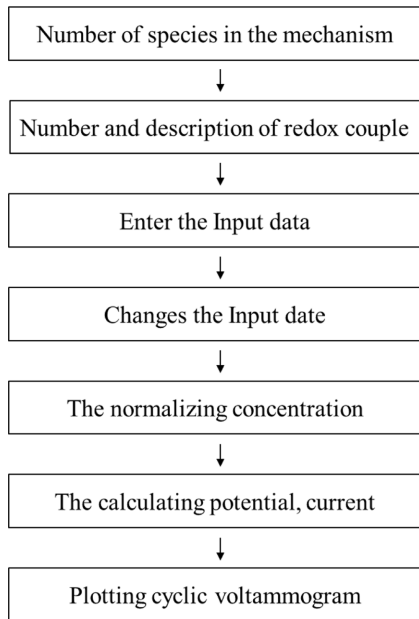


Fig. 3. The simulation method using MATLAB.

Table 1. Parameters for the present modified-electrode reaction used in MATLAB simulation.

Parameter	AuNP Values	Remark	SAM Values	Remark
$E_{initial}$	0.7 V	-	0.7 V	-
$E_{switching}$	-0.2 V	-	-0.2 V	-
C^*	1 mM	Ref. 14	1 mM	Ref. 14
D_s	$7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	Ref. 14	$7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	Ref. 14
A	1 cm^2	-	1 cm^2	-
E^0	-0.22 V	-	-0.22 V	-
α	0.5	-	0.5	-
k^0	$2.741 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$	Ref. 18	$4.6 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$	Ref. 14
Scan rate	100 mV/s	-	100 mV/s	-

되는 모델링 값으로 0.3으로 고정시켰다. 산출된 변수 값들과 고정시킨 변수들은 Table 1에 각각 나타내었다.

4. 결과 및 검토

4.1 단층 전극형성 및 순환전위법 실험결과

단층 전극 표면에서 전자의 이동을 모델링하기 이전에 금 나노입자 전극 위에 3-MPA로 변형된 단층 전극의 제조 여부와 이 전극이 전기화학적으로 활성을 갖는지 확인할 필요성이 있다. 이는 순환전위법을 통해 확인할 수 있다. Fig. 4는 작업전극으로 금 나노입자 전극과 단층 전극을 이용하여 전기화학적 특성

을 평가한 순환전위법 곡선의 결과이다. 0.1 M KCl과 1 mM의 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 용액에서 실험을 진행하였으며, 주사속도는 100 mV/s로 고정시켰다.

순환전위법 실험에서 금 나노입자 전극의 E_{pc_AuNP} 는 0.1731 V, E_{pa_AuNP} 는 0.3092 V로 나타났다. 이에 따른 ΔE_{AuNP} 는 0.1362 V의 값을 갖는다. 이에 비해 변형된 단층 전극의 E_{pc_3-MPA} 는 0.04755 V, E_{pa_3-MPA} 는 0.3181 V으로 ΔE_{3-MPA} 는 0.27055 V로 계산되었다. 즉, 금 나노입자 전극보다 변형된 단층 전극에서의 전위값의 차이가 0.13445 V 증가하였다. 금 나노입자 전극의 I_{pc_AuNP} 와 I_{pa_AuNP} 는 각각 2.29×10^{-4} A와 -2.05×10^{-4} A으로 산출되었다. 이에 따른 ΔI_{AuNP} 의 값은 4.34×10^{-4} A으로 계산되었다. 단층 전극의 I_{pc_3-MPA} 와 I_{pa_3-MPA} 는 각각 1.892×10^{-4} A와 -1.892×10^{-4} A로 이에 따른 ΔI_{3-MPA} 는 3.785×10^{-4} A의 값으로 계산되었다. 즉, 두 전극의 전류차 값을 비교하면 금 나노입자 전극보다 변형된 단층 전극에서의 전류차가 0.555×10^{-4} A 감소한 결과를 나타낸다.

여기서 E_{pc_AuNP} , E_{pa_AuNP} , I_{pc_AuNP} 그리고 I_{pa_AuNP} 는 금 나노 입자 전극을 이용한 순환전위법의 환원전위피크, 산화전위피크, 환원전류피크 그리고 산화전류피크를 나타낸다. E_{pc_3-MPA} , E_{pa_3-MPA} , I_{pc_3-MPA} 그리고 I_{pa_3-MPA} 는 3-MPA로 변형된 단층전극을 이용한 순환전위법의 환원전위피크, 산화전위피크, 환원전류피크 그리고 산화전류피크를 나타낸다. 또한 ΔE_{AuNP} 와 ΔI_{AuNP} 는 금 나노입자 전극을 이용한 순환전위법의 전위차의 차이값 그리고 전류값의 차이값을 나타내며, ΔE_{3-MPA} 와 ΔI_{3-MPA} 는 단층 전극을 이용한 순환전위법의 전위차의 차이값 그리고 전류값의 차이값을 나타낸다.

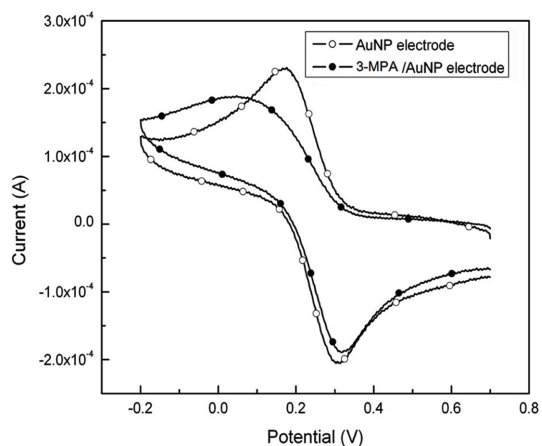


Fig. 4. Comparison of experimental data of cyclic voltammetry deposited on AuNP and 3-MPA/AuNP electrode.

즉, 금 나노입자 전극보다 3-MPA로 변형된 단층 전극일 때 전위값의 차이가 증가하였으며, 전류값의 차이가 감소하였다. 이와 같은 결과는 금 나노입자 전극과 변형된 단층 전극을 순환전위법으로 수행한 선행연구들에게서도 같은 경향성을 갖으며,^{19,20} 금 나노입자 전극에 3-MPA로 전극표면을 변형시켰을 때 순환전위법의 피크들의 변화가 있음을 고찰할 수 있다. 또한 본 연구에서 제조한 단층 전극이 금 나노입자 전극과 비교하였을 때 알맞게 개선되고 변형되었음을 순환전위법곡선을 통하여 나타낸다.

4.2 순환전위법의 전산모사

위에 실험 결과를 통해 금 나노입자 전극과 그 위에 변형시킨 단층 전극에서 전기화학적 신호의 변화가 있음을 알 수 있었다. 이를 전산모델링을 통해서도 예측할 수 있도록 반무한 확산모델을 도입하여 이론적으로 해석하였다. 더 나아가 모델링과 동일한 조건으로 수행한 실험값과 비교하여 프로그램의 유효성을 검토하였다.

Fig. 5는 금 나노입자 전극을 작업 전극으로 하여 수치해석을 구현한 결과와 순환전위법 실험을 수행한 결과이다. MATLAB을 이용한 전극 모델링은 순환전위법 실험과 동일한 조건으로 도입하였으며 주사속도를 100 mV/s로 고정시켰다. 모델링을 통해 계산된 E_{pc_AuNP} 는 0.132 V, E_{pa_AuNP} 는 0.3585 V의 값이 계산되었으며 이에 따른 ΔE_{AuNP} 는 0.2265 V가 산출된다. 또한 I_{pc_AuNP} 과 I_{pa_AuNP} 는 각각 -1.76×10^{-4} A, 2.58×10^{-4} A으로 이론값이 나왔으며 ΔI_{AuNP} 의 값은 4.34×10^{-4} A으로 확인하였다. 실험을 통해 산출된 ΔE_{AuNP} 와 ΔI_{AuNP} 의 값은 Fig. 4을 통하여 확인할 수 있다. 금 나노입자 전극을 이용하여 순환전위법 실험을 수행한 결과 ΔE_{AuNP} 는 0.1362 V, 그리고 ΔI_{AuNP} 의 값은 4.34×10^{-4} A으로 확인하였다. 실험치와 이론치에서 산출한 각각 ΔI_{AuNP} 의 차이는 미미했지만, ΔE_{AuNP} 의 차이는 0.0903 V으로 오차가 나타났다. 이는 실험적 k^0 에 따른 오차로 고려된다. Prak¹⁸⁾의 결과에서 계산된 k^0 보다 약 2배정도 높은 값으로 k^0 를 가정하여 모델링을 적용하였을 때, ΔE_{AuNP} 이론치는 본 연구에서 수행한 실험결과와 더욱 근접한 수치를 산출하며 오차범위를 감소시켰다. k^0 값이 증가함은 전하전달의 방해가 감소하여 반응속도가 증가될 수 있음을 나타낸다. 또한 Zong와 Huangxian²¹⁾은 전극표면의 막 두께가 감소할수록 k^0 값이 증가한다고 고찰하였다. 즉, 본 연구에서 실험한 금 나노입자 전극의 막 두께는 park이 제조한 금 나노입자 전극의 막 두께보다 더 얇게 제조되었음을 모델링 결과를 통하여 고찰할 수 있다.

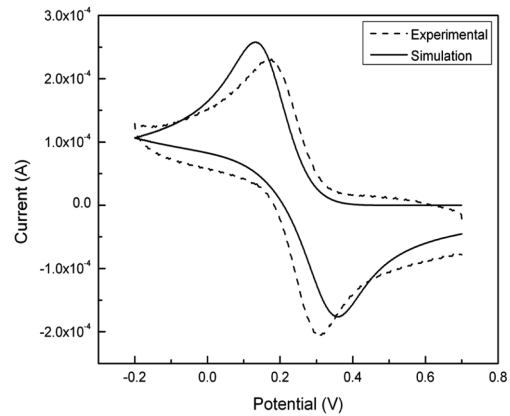


Fig. 5. Comparison of experimental data with simulated ones of CV deposited on AuNP electrode.

4.3 실험결과 및 전산프로그램의 유효성

Fig. 6은 MATLAB을 이용하여 전극의 수치해석을 구현한 결과와 단층 전극을 작업 전극으로 순환전위법 실험을 수행한 결과를 비교한 그림이다. MATLAB을 이용한 전극 모델링은 순환전위법 실험과 동일한 조건으로 도입하였으며 주사속도를 100 mV/s로 고정시켰다. 순환전위법 실험에서 E_{pc_3-MPA} 는 0.04755 V 그리고 E_{pa_3-MPA} 는 0.3181 V로 측정되었고, 본 연구에서 적용된 반무한 확산모델에서 E_{pc_3-MPA} 는 0.0465 V 그리고 E_{pa_3-MPA} 는 0.317 V로 산출되었다. 순환전위법 실험과 전산모델링의 산화·환원 피크의 전위값 차이인 ΔE 의 값은 0.27055 V와 0.2705 V으로 산출되었다. 또한, 순환전위법 실험에서 I_{pc_3-MPA} 는 1.892×10^{-4} A 그리고 I_{pa_3-MPA} 는 -1.893×10^{-4} A로 측정되었으며 반무한 확산모델에서의 I_{pc_3-MPA} 와 I_{pa_3-MPA} 는 각각 1.91×10^{-4} A 그리고 -1.83×10^{-4} A로 산출되었다. 이 결과, 순환전위법 실험과 전산모델링의 각각의 산화·환원 피크의 전류값의 차이는 3.785×10^{-4} A와 3.74×10^{-4} A의 값을 나타내었다. 산화·환원 피크의 전위차와 전류차를 각각 비교했을 때 상당히 근소한 차이를 보이고 있으므로, 본 연구에서 모델링으로 구현한 반무한 확산모델은 유효성을 가지므로 판단하였다. 이 때 미세한 오차는 Fick의 확산에 대한 편미분 방정식의 해석해를 구하는 과정에서 발생하는 절단에 의한 오차로 고려된다.

Fig. 7은 금 나노입자 전극과 변형된 단층 전극을 이용하여 수행한 순환전위법을 MATLAB 프로그램으로 구현한 모델링 결과이다. 실험으로 순환전위법을 수행한 결과들과 비교하였을 때 같은 경향성을 갖으며, 금 나노입자 전극보다 단층 전극일 때 전위값의 차이가 증가하고, 전류값의 차이가 감소하였다. 이는

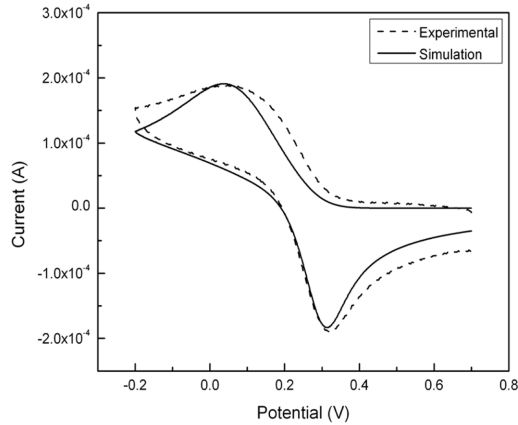


Fig. 6. Comparison of experimental data with simulated ones of CV deposited on 3-MPA/AuNP electrode.

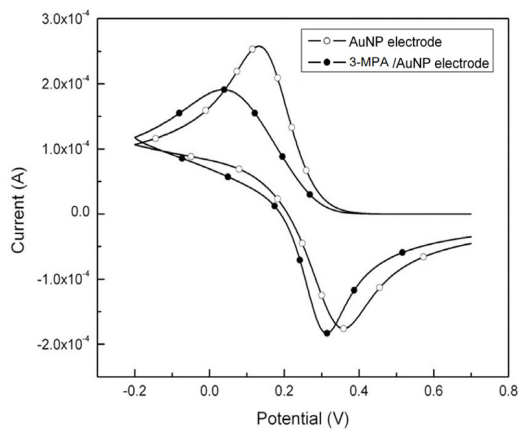


Fig. 7. Comparison of simulated ones of CV deposited on AuNP and 3-MPA/AuNP electrode.

본 연구에서 수행한 순환전위법 모델링이 유효성을 갖는 결과를 구현하였음을 검토하였다.

실험데이터의 신뢰성과 MATLAB 프로그램의 유효성을 검토하기 위하여 금 나노입자 전극과 변형된 단층 전극을 반무한 확산 모델에 적용시켰으며 이와 동일조건으로 순환전위법 실험결과와 전산모델링결과를 비교하였다. 근소하지만 ΔE_{AuNP} 오차의 고찰을 통하여 금 나노입자 전극 표면의 막 두께가 비교적 얇게 형성됨을 확인하였으며, 순환전위법 곡선의 도시화와 정량적인 해석으로 전위값 및 전류값의 차이가 상당히 근소함을 확인할 수 있었다. 이에 본 연구에서 작성된 MATLAB 프로그램은 단층 형성 전극계를 비롯한 전기화학반응계의 순환전위법을 해석하는데 있어 그 유효성이 매우 높음을 확인할 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 전극의 표면을 자가 조립되는 3-MPA로 변형시켜 단층막을 제조하였고, 단층 전극에 대한 전기화학적 신호의 변화를 고찰하였다. 또한 전기화학 반응계에 효과적으로 적용이 되었는지 확인하였다. 이에 이론적인 접근을 위해 수치해를 구할 수 있는 유한차분법을 도입하였고 전극 표면에서의 전자 이동을 해석하기 위한 프로그램은 MATLAB을 이용하였다. 반무한 확산모델의 경계조건과 전극반응 및 확산의 메카니즘만을 고려하여 순환전위법 특성을 해석하였다.

ITO glass 위에 전기 전착법을 이용하여 금 나노입자 전극을 제조하였고, 3-MPA 단층막 형성법을 통하여 금 나노입자 위에 3-MPA으로 표면을 변형하였다. 순환전위법을 통하여 금 나노입자 전극 표면위로 단층막인 3-MPA의 형성 여부를 검토하였으며, 금 나노입자 전극과 변형된 단층 전극에서 다르게 나타나는 전기화학적 신호를 정량적으로 해석하였다. 또한 순환전위법 결과에서는 ΔE 의 값이 증가되고 ΔE 의 값이 감소됨을 산출하였고, 금 나노입자 전극위에 단층의 3-MPA가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 반무한 확산 모델을 적용하여 전극 표면에서 나타나는 물질전달 현상을 실험적으로 도출하고, 이에 동일한 조건으로 전산 모델링을 하여 수치해를 비교하여 결과, 본 연구에서 작성한 프로그램의 유효성을 검증할 수 있었다는데 그 의의가 크다. 이에 따른 결과들은 화학반응을 수반하는 계를 비롯한 다양한 전기화학반응계에 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. P. N. Bartlett, 'Bioelectrochemistry: Fundamentals, Experimental Techniques and Applications', John Wiley & Sons, Ltd., Chichester (2008).
2. M. Umana and J. Waller, 'Protein-modified electrodes. The glucose oxidase/polypyrrole system' *Anal. Chem.*, **58**(14), 2979 (1986)
3. R. W. Murray, A. G. Ewing and R. A. Durst, 'Chemically modified electrodes molecular design for electroanalysis' *Anal. Chem.*, **59**(5), 379 (1987).
4. A. A. Lihi, B. M. Michal, G. Ehud and R. Judith, 'Characterization of peptide-nanostructure-modified electrodes and their application for ultrasensitive environmental monitoring', *small*, **6**(7), 825 (2010).
5. R. S. Nicholson and I. Shain, 'Theory of stationary electrode polarography single scan and cyclic methods applied to reversible irreversible and kinetic system' *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).

6. B. Speiser, 'From cyclic voltammetry to scanning electrochemical microscopy: Modern electroanalytical methods to study organic compounds, materials, and reactions' *Curr. Org. Chem.*, **3**, 171 (1999).
7. R. S. Nicholson, 'Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics' *Anal. Chem.*, **37**, 1351 (1965).
8. N. P. C. Stevens and A. C. Fisher, 'Finite element simulations in electrochemistry. 2. Hydrodynamic voltammetry' *J. Phys. Chem. B*, **101**, 8259 (1997).
9. P. J. Rodgers and S. Amemiya, 'Cyclic voltammetry at micropipet electrodes for the study of ion-transfer kinetics at liquid/liquid interfaces' *Anal. Chem.*, **79**, 9276 (2007).
10. J. Guo and E. Lindner, 'Cyclic voltammograms at coplanar and shallow recessed microdisk electrode arrays: Guidelines for design and experiment' *Anal. Chem.*, **81**, 130 (2009).
11. D. K. Gosser and F. Zhang, 'A PC-based general program for the simulation and analysis of cyclic voltammetric experiments' *Talanta*, **38**, 715 (1991).
12. H. N. Cho, T. Y. Kim and D. Y. Yoon, 'A study on the computational simulation of cyclic voltammetry using semi-infinite diffusion model' *J. KES*, **14**, 138 (2011).
13. D. Hobara, Y. Uno and T. Kakiuchi, 'Immobilization of horseradish peroxidase on nanometre-scale domains of binary self-assembled monolayers formed from dithiobis-N-succinimidyl propionate and 1-tetradecanethiol on Au(111)' *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3437 (2001).
14. Z. Dai and H. Ju, 'Effect of chain length on the surface properties of x-carboxy alkanethiol self-assembled monolayers' *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3769 (2001).
15. S. W. Feldberg, 'Optimization of explicit finite-difference simulation of electrochemical phenomena utilizing an exponentially expanded space grid: Refinement of the Joslin-Pletcher algorithm' *J. Electroanal. Chem.*, **127**, 1 (1981).
16. D. K. Gosser, Jr, "Cyclic Voltammetry : simulation and analysis of reaction mechanisms", VCH, New York (1993).
17. A. Molina, C. Serna, Q. Li, E. Laborda, C. Batchelor-McAuley, and R. G. Compton, 'Analytical solutions for the study of multielectron transfer processes by staircase, cyclic, and differential voltammetries at disc microelectrodes' *J. Phys. Chem. C*, **116**, 11470 (2012).
18. B. W. Park, D. Y. Yoon and D. S. Kim, 'Formation and modification of a binary self-assembled monolayer on a nanostructured gold electrode via selective desorption and its structural characterization by electrochemical impedance spectroscopy,' *J. Electroanal. Chem.* **661**, 329 (2011).
19. R. K. Shervedani and S. Pourbeyram, 'Zirconium-immobilized on gold-mercaptopropionic acid self-assembled monolayer for trace determination of phosphate in blood serum by using CV, EIS, and OSWV' *Biosensors and Bioelectronics*, **24**(7), 2199 (2009).
20. B. W. Park, D. S. Kim, and D. Y. Yoon, 'Surface modification of gold electrode with gold nanoparticles and mixed self-assembled monolayers for enzyme biosensors' *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(1), 64 (2011).
21. Z. Dai and H. Ju, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, "Effect of chain length on the surface properties of x-carboxy alkanethiol self-assembled monolayers", **3**, 3769 (2001).