



고분자물질과 접촉한 자기조립단분자막 전극 물질의 기계화학 현상 분광학적 연구

윤창석*

신소재화학과, 고려대학교 세종캠퍼스, 세종특별자치시, 30019, 대한민국

Mechanochemistry on Self-Assembled Monolayer(SAM) /Electrodes after Contacting with Polymeric Stamp

Changsuk Yun*

Department of Advanced Materials Chemistry, Korea University, Sejong 30019, Korea

(Received 24 October, 2020 ; revised 27 October, 2020 ; accepted 29 October, 2020)

Abstract

We investigated mechanochemical radical, which is concomitant with chemical lift-off lithography(CLL), on the self-assembled monolayer(SAM)/electrodes and a polydimethylsiloxane(PDMS) using a colorimetric and a spectroscopic method. The 11-mercaptoundecanol(MUO)/Au or the 11-hydroxyundecylphosphonic acid (HUPA)/ITO were contacted with bare or activated PDMS. After contact, the each of SAM/substrates and the PDMS were immersed in a 2,2 Diphenyl-1-picrylhydrazyl(DPPH) radical scavenger. The color of the DPPH exposed to the PDMS was changed from purple to yellow and the absorbance decreased definitely at 515 nm wavelength. The SAM/substrates, however, have caused small changes in spectroscopic property, indicating no existence of radical species. We concluded that mechanochemical radicals were formed by homolytic cleavage of PDMS molecules upon external force and hardly transferred on the SAM/substrates.

Keywords : Chemical Lift-Off lithography(CLL), Mechanochemistry, Self-Assembled Monolayer(SAM), Radical, Bond Breaking

1. 서 론

최근 광식각(photolithography)의 선폭을 줄이는데 필요한 고비용 장비 및 복잡한 공정의 대안으로, 탄성 고분자 소재로 제조한 주형(mold)과 유기물질을 일종의 분자 잉크(molecular ink)로 사용하는 소프트리소그래피(soft lithography)가 활발하게 연구되고 있다. [1-3]. 그 중 많이 사용되는 마이크로 접촉

프린팅(microcontact printing)은 생체분자, 나노 물질 등 다양한 화합물의 패턴 형성에 활발히 응용되고 있으나, 분자잉크들의 측면 확산(lateral diffusion)으로 인해 수백 nm이하의 구조를 제조하는데 큰 어려움이 보고되었다. 측면 확산의 해결법으로 UCLA대학의 Weiss교수 연구진은 먼저 화합물의 자기조립 단분자막(self-assembled monolayer, SAM) 필름을 제조한 후, 활성화된 주형과 접촉한 부분에 강한 공유 결합을 형성시키고 기계적 외력으로 리프트오프를 진행하는 화학적 리프트오프 리소그래피(chemical lift-off lithography, CLL)라는 방법을 소개하였다 [4]. 구체적으로 CLL공정은 (1) 산소 플라즈마 처리를 통해 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS)

*Corresponding Author: Ph. D. Changsuk Yun
Department of Advanced Materials Chemistry, Korea University, Sejong 30019, Korea
Tel: +82-10-7220-9480; Fax: +82-44-860-1331
E-mail: runa9480@gmail.com

표면에 친수성 siloxy작용기를 형성하고, (2) 말단에 hydroxyl작용기를 가진 자기조립단분자막이 형성된 금(Au) 기판을 활성화된 PDMS주형과 일정한 압력 하에서 접촉하여 자기조립단분자막의 hydroxyl 작용기와 PDMS의 siloxy 작용기 사이에 공유결합을 형성하고, 마지막으로 (4) 접촉했던 PDMS를 떼어 내면 공유 결합된 분자 잉크도 같이 제거되는 과정으로 수 nm크기의 화학적 패턴을 만들 수 있다. 측면 확산이 근원적으로 제거되어 작은 크기의 나노 구조의 제조가 비교적 단순한 공정으로 가능하다는 장점으로 그 활용연구가 진행되고 있다 [5].

CLL과정의 표면과학적 분석은 다양한 분야 활용을 위한 필수적인 기초 연구이며, 최근 표면 상태에 민감한 전기화학적 방법을 이용한 연구가 소개되었다. CLL 공정으로 SAM을 제거하는 효율을 전기화학적으로 분석한 연구에 따르면 PDMS와 접촉한 11-mercaptoundecanol (MUO)/Au와 11-Hydroxyundecylphosphonic acid(HUPA)/indium-tin oxide(ITO)는 각 78%, 57%의 SAM이 제거되었다 [6]. 두 기판의 제거 정도 차이는 SAM과 기판 사이의 상호작용의 크기에 따라 나타난 것으로 기판에 강하게 상호작용할수록 CLL의 제거효율이 떨어짐을 보여주었다 [7]. 한편 공유결합의 형성 외에 최근 주목받고 있는 기계화학적과정(mechanochemistry)도 고려해야한다. 왜냐하면 CLL 공정에서는 PDMS 주형과 SAM/기판의 접촉 및 분리 때 필수적으로 동반되는 기계적 외력은 Weiss연구진이 제안한 기판의 금속결합의 끊어짐에 더하여, SAM의 유기분자의 C-C 또는 C-S의 공유결합이 기계화학적으로 끊어지며 잔류 유기물(residual organic fragment)을 만들 수 있기 때문이다. 즉, 기계적 외력에 의한 화학결합의 파괴로 새로운 분자가 형성되는 기계화학 현상이 동반 혹은 추가 될 수 있다 [8]. 이 때 기계적 외력은 분자의 공유결합을 파괴하고 그 전자쌍의 전자를 양쪽 원자가 동일하게 나누어 가지는 homolytic cleavage 또는 한 쪽의 원자에 치우치며 이온을 생성하는 heterolytic cleavage가 모두 일어날 수 있다 [9, 10]. 현재까지의 연구는 기계화학적 과정에서 homolytic cleavage를 통한 중성인 라디칼이 우세하게 형성되는 것으로 보인다 [11-13].

본 연구에서는 CLL과정에서 기계화학적 활성화 (mechanochemical activation)이 일어나는지를 확인하고자 (1) Au 및 ITO 기판 위에 SAM의 형성을 전기화학적으로 확인하고, (2) SAM 기판을 활성화된 PDMS 도장과 접촉 후 분리하고, (3) 기판과 PDMS 표면의 기계화학적 라디칼의 형성을 자외-가시선 분광광도계(UV-vis spectrophotometer)를 통해 정성

적으로 확인했다. UV-Vis을 이용하여 표면에 형성된 라디칼을 분석하기 위하여 radical scavenger로 잘 알려진 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl(DPPH)를 발색단으로 사용하였다. 표면에 Fig. 1(A)와 같이 SAM 사슬의 C-C 결합 파괴로 인한 기계화학적 라디칼이 생긴다면 DPPH의 농도 변화를 유발하여 비색법(colorimetry) 및 UV-vis spectroscopy로 그 양을 정성 분석 가능하다. 반면 Fig. 1(B)와 같이 CLL의 기존 학설인 기판의 금속 결합의 파괴가 우세하다면, 라디칼이 형성되지 않으므로 DPPH 분석 물질의 농도는 거의 변하지 않을 것을 기대하였다.

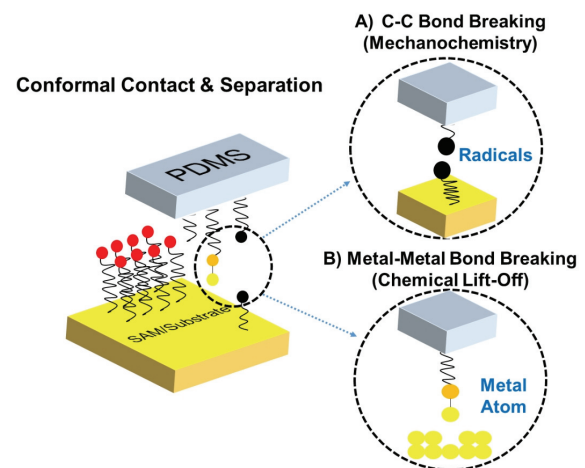


Fig. 1. Schematic illustration of possible two cases related with contact and separation. A) Formation of radicals by breaking C-C bond (Mechanochemistry). B) Chemical Lift-Off by breaking metal-metal bond.

2. 연구방법

2.1 재료

Polydimethylsiloxane(PDMS)는 Dow coming의 SYLGARD 184를 사용했다. 시약 99% 11-mercaptoundecanol(MUO), 98.5% Potassium ferrocyanide($K_4Fe(CN)_6$), 99% Potassium nitrate(KNO_3)는 Sigma-Aldrich에서 구매했다. 95% 11-Hydroxyundecylphosphonic acid(HUPA)와 95% 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl(DPPH)는 Alfa-Aesar에서 구매했다.

2.2 자기조립단분자막(SAM) 기판 형성

Au wafer를 1 cm × 2 cm로 잘라서 piranha solution(3:1 v/v, $H_2SO_4 : H_2O_2$)으로 3분간 처리하여 표면을 세척한다. Au wafer를 제조하기 위해서 p-type Silicone wafer위에 4 nm Ti 접착층과 200 nm Au를 순차적으로 증착 했다 (1 Å /s). Indium tin

oxide(ITO, 10 Ω , SAMSUNG CORNING) 기판은 1 cm \times 2 cm로 잘라서 acetone, isopropyl alcohol, ethanol, 3차 증류수에 순서대로 넣어 각 3분씩 sonication한다. 세척이 끝난 Au 기판은 1 mM MUO/ethanol에서, ITO 기판은 1 mM HUPA/water에서 12시간 이상 보관하여 SAM을 형성한다. 기판 위에 SAM 형성을 확인하기 위해 1 mM $K_4Fe(CN)_6$ in 0.1 M KNO_3 용액에서 cyclic voltammetry(CV)로 전자전달 정도를 측정했다. CV는 CHI 900b(CH Instruments, Inc.) 퍼텐셔스텝을 사용하여 측정했다. 작동 전극은 SAM/기판을, 카운터 전극은 Pt wire를, 기준 전극은 Ag/AgCl (sat'd KCl)을 사용하여 3전극 시스템에서 측정했다.

2.3 PDMS의 제조 방법과 Chemical Lift-Off (CLL)

과정 및 단순 접촉 분리 과정

SYLGARD 184 base와 curing agent를 무게 비 10:1로 섞어 prepolymer를 만든다. 이 Prepolymer를 진공 챔버에 30분 동안 넣어 기포를 제거하고, 평평한 Si wafer 위에 부어서, 오븐에 넣어 65 $^{\circ}C$ 로 2시간 동안 보관하여 평평한 PDMS를 제작한다. 완성된 PDMS를 ethanol로 세척하고 말려 1 cm \times 2 cm로 자른다. 평평한 PDMS 조각은 O_2 플라즈마(Femto Science Inc. 100 W)로 30초간 처리하여 표면에 hydroxyl 작용기를 생성한다. 활성화 PDMS 도장을 SAM/기판 위에 얹어 20 g 무게 추로 1분 동안 누른다. 여기서 SAM의 hydroxyl 작용기와 PDMS의 siloxy 작용기 사이에 공유결합을 형성하는 시간을 부여하여, 접촉한 PDMS를 다시 떼어내는 과정에서 기판-기판 결합 파괴를 통한 기판 위의 SAM을 제거하는 CLL 공정을 가능하게 한다. 한편, 단순 접촉 및 분리된 플라즈마 처리를 하여 표면에 hydroxyl 작용기가 존재하는 활성화 PDMS 또는 처리하지 않아 비활성화된 PDMS를 SAM/기판과 순간적인 접촉 후 분리하는 수동 과정을 의미한다. 접촉 시간이 짧아 Hydroxyl 작용기가 있든 없든 단순히 SAM/기판과의 외력을 주고받는 용도로 사용할 수 있다.

2.4 DPPH의 화학 반응을 통한 SAM/기판 및

PDMS 표면의 라디칼 존재 확인 과정

라디칼 scavenger인 DPPH는 타겟 라디칼과 반응하면, 용액의 색이 보라색에서 노란색으로 변하고 약 515 nm 근처에서 그 흡수 밴드가 사라진다 [14]. 따라서 UV-Vis spectrophotometer (UV-3600, Dong-il Shimadzu Corp)를 사용하여, 빛을 차단한 조건에서 27 h 동안 기판 또는 PDMS와 접촉했던 10 μ M

DPPH/acetonitrile(ACN)의 515 nm 부근의 spectra를 분석했다 [15].

3. 본 론

전기화학적 방법인 순환전압전류법(Cyclic voltammetry, CV)은 표면의 상태에 매우 민감하여 자기조립단분자막의 형성을 확인하는 편리하고 신뢰성 높은 방법이다. Au와 ITO에 형성된 자기조립단분자막이 결합구조없이 잘 형성되었는지를 확인하기 위하여, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 를 산화환원활성물질(Redox)로 사용하여 CV를 측정하였다 (Fig. 2). 먼저 SAM이 없는 깨끗한 금 기판은 잘 알려진 Nernstian 거동의 전자전달 반응을 보여주었다. 여기에 MUO 단분자막을 형성하면 산화환원 피크는 거의 사라지는 것을 확인하였다. 상대적으로 짧은 알케인기(alkane) 사슬들 사이의 약한 상호작용으로 전자전달을 완전히 차단하지 못했으나, 무시할 수준의 결합을 가진 필름의 전형적인 거동을 보여주었다. 한편 깨끗한 ITO는 깨끗한 Au와 마찬가지로 전형적인 가역적 CV를 보여주었으며, HUPA 단분자막이 형성된 후에는 redox 물질인 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 가 전극과 상호작용하지 못하여 비패러데이 전류만 관찰되는 특징을 보여주었다. 이 결과를 통해 결합구조가 적은 SAM이 각 기판 위에 성공적으로 형성된 것을 확인할 수 있었다.

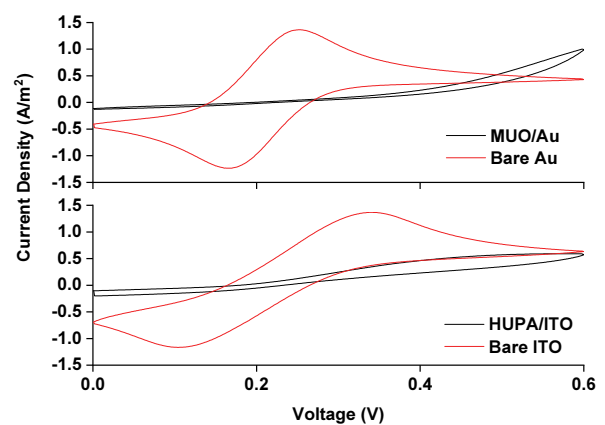


Fig. 2. CV of the Au and ITO or MUO/Au and HUPA/ITO in 1 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ with 0.1 M KNO_3 .

위 과정으로 확인한 SAM/기판과 PDMS를 이용해 CLL 공정을 수행했다. O_2 플라즈마로 활성화된 PDMS 주형을 SAM/기판 위에 조심스럽게 올려 두고 1분 동안 추를 이용해 일정한 압력을 가한 후 PDMS주형을 분리하였다. 자세한 CLL 방법은 연구 방법에 기술하였다. 그 후 라디칼과 반응하는 화학

물질인 DPPH 용액에 기판과 PDMS를 각각 담가 CLL과정 동안 표면에 형성된 라디칼의 양을 확인하였다. DPPH의 UV-Vis spectra는 515 nm에서의 흡광 특징이 있으며, DPPH가 라디칼과 결합하여 농도가 감소하면 흡광 피크가 감소한다. Fig. 3은 각각 Au, ITO 기판 및 그 기판과 접촉한 PDMS와 반응한 DPPH 용액의 색상 사진과 UV-vis 스펙트럼들이다. 먼저 사진에서 볼 수 있듯이 DPPH의 특징적인 보라색(purple)은 기판 및 PDMS와의 반응 후에도 큰 변화가 일어나지 않았다. 한편 UV-vis 스펙트럼 역시 Au 또는 ITO 기판과 반응한 DPPH 용액에서 흡광 피크는 컨트롤을 비교하여 차이가 거의 없었다. 이는 기계화학적과정으로 형성된 라디칼을 가진 유기 분자가 기판 쪽에는 거의 존재하지 않는다는 것을 보여준다. 만약, SAM 사슬의 C-C 결합이 homolytic cleavage를 통해 기판 위에 기계화학적 라디칼을 형성했다면 명확한 흡광 피크의 감소로 이어졌을 것이다. 한편 기판과 접촉했던 PDMS와 반응한 DPPH 용액의 흡광 스펙트럼(검은색 선)의 피크가 명확히 감소하였다. 이는 고분자 물질인 PDMS의 분자가 외력에 의한 기계화학적 결합 파괴로 라디칼이 되었음을 암시한다. Fig. 3의 사진에서도 DPPH의 보라색이 PDMS와의 반응으로 더 옅은 것이 확인된다. 이 실험으로 SAM/기판의 화학적 성질과 무관하게 PDMS를 구성하는 분자 자체가 외력에 의해 분해되는 기계화학 현상이 일어나고, PDMS 표면에서 분해된 분자 조각이 SAM이 존재하는 기판으로는 전달이 잘 되지 않아 라디칼이 관찰되지 않은 것을 확인하였다.

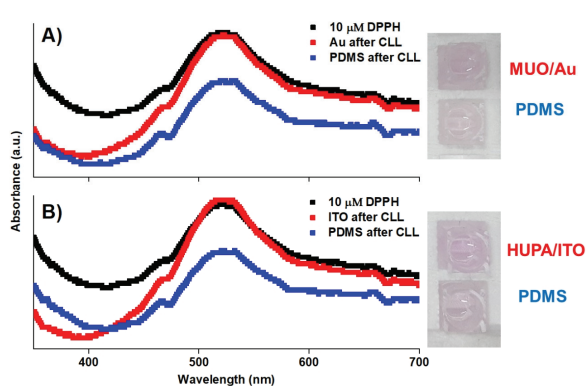


Fig. 3. The UV-Vis spectra of A) A gold substrate and activated PDMS after CLL. (B) An ITO substrate and activated PDMS after CLL. Inset shows the color of DPPH/ACN solutions after contacting with the substrates or the PDMS. Black line represents pure 10 μ M DPPH/ACN as a control.

다음은 위와 동일한 CLL 과정을 1 회 수행하고

다시 SAM/기판과 그 활성화 PDMS 사이의 단순 접촉 및 분리를 추가로 5회 시행한 후의 DPPH의 농도와 색 변화를 관찰하였다. 여기서 단순 접촉 및 분리 과정이란 연구방법에 기술한대로, PDMS와 SAM 분자 사이의 공유결합 할 시간을 충분히 주지 않고 순간적인 외력을 가하는 방법이다. 이를 통해 이미 CLL이 일어난 SAM/기판 표면에 대한 단순 접촉 횟수의 영향을 확인할 수 있다. Fig. 4는 두 종류의 SAM/기판과 접촉한 DPPH의 색상은 Fig. 3과 비슷하지만 조금 더 옅은 색을 띠었고, UV spectra의 515 nm peak 역시 컨트롤 대비 소폭 감소한 것으로 나타낸다. 그러나 PDMS와 반응한 DPPH 분석 물질을 Fig. 3의 CLL만 한 경우와 비교하면, 색상이 보라색에서 연노랑색으로 변한 것이 명확했으며 515 nm의 peak 역시 큰 폭으로 감소한 것을 확인하였다. 따라서 CLL에 더하여 단순한 접촉 및 분리 같은 외력이 PDMS 표면의 기계화학 현상을 유발하여 표면의 라디칼 형성하는 주요한 원인으로 볼 수 있다.

마지막으로 Fig. 3과 Fig. 4에서 사용한 활성화 PDMS를 대신하여 플라즈마 전처리를 하지 않아 hydroxyl 작용기가 표면에 없는 PDMS를 이용해, SAM/기판과 비활성화 PDMS 사이의 단순 접촉 및 분리 과정만 5회 실시한 표면에서 일어나는 현상을 DPPH의 변화를 통해 관찰했다. 비활성화 PDMS를 사용하면 플라즈마로 생성된 작용기가 유발하는 CLL 현상과 플라즈마로 인한 화학반응의 영향을 줄일 수 있다. Fig. 5(A)의 SAM/Au과 접촉한 PDMS의 경우 CLL만 실시한 Fig. 3(A)보다는 DPPH의 색상과 UV spectra는 변화가 있었지만, Fig. 4(A)와 비

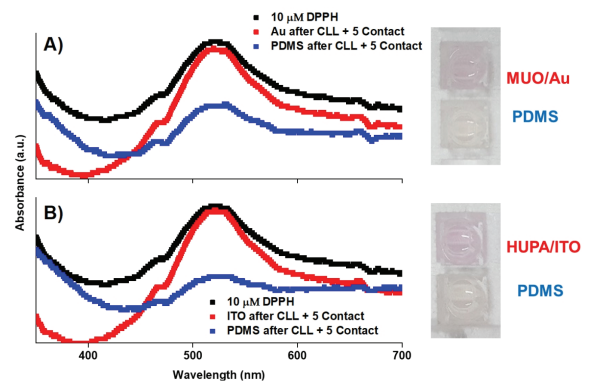


Fig. 4. The UV-Vis spectra of A) A gold substrate and activated PDMS after CLL + simple contact and separation for five times. (B) An ITO substrate and activated PDMS after CLL + simple contact and separation for five times. Inset shows the color of DPPH/ACN solutions after contacting with the substrates or the PDMS. Black line represents pure 10 μ M DPPH/ACN as a control.

교하여 크게 달라지지 않았다. 따라서 플라즈마 처리 없이 순수한 외력으로 PDMS 표면에 비슷한 수준의 라디칼 형성이 가능하다는 사실을 확인하였다. 한편 Fig 5(B)의 SAM/ITO와 접촉한 PDMS는 CLL을 단독으로 수행한 경우(Fig. 3)보다 표면 라디칼의 수가 많고, CLL + 단순 접촉 및 분리한 경우(Fig. 4)보다는 적은 것을 확인했다. 이 차이는 CLL이나 단순 접촉 및 분리와 같은 기계적 자극의 방식보다는 SAM/기판과 PDMS가 붙었다 떨어지는 횟수가 영향을 끼친 것으로 보인다. (Fig. 3의 경우 CLL 총 1회, Fig. 4의 경우 CLL 1회 + 단순접촉 및 분리 5회로 총 6번의 기계적 자극). 두 종류의 SAM/기판들과 반응한 DPPH도 활성화 PDMS로 CLL만 수행했던 경우(Fig. 3)와 비교하여 더 엷은 색을 띤다.

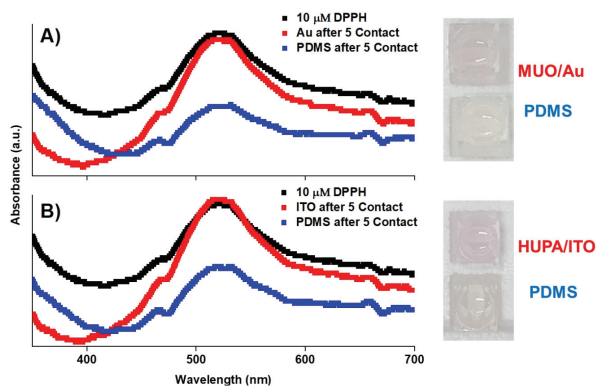


Fig. 5. The UV-Vis spectra of A) A gold substrate and bare PDMS after simple contact and separation for five times. (B) An ITO substrate and bare PDMS after simple contact and separation for five times. Inset shows the color of DPPH/ACN solutions after contacting with the substrates or the PDMS. Black line represents pure 10 μ M DPPH/ACN as a control.

4. 결 론

화학적으로 표면의 미세구조를 제조하는 방법인 화학적 리프트 오프(Chemical Lift-Off lithography, CLL)를 이용하여, 각 금(Au)과 indium-tin oxide(ITO) 기판 위에 형성된 11-mercaptoundecanol(MUO) 및 11-Hydroxyundecylphosphonic acid(HUPA) 자기조립 단분자막(self-assembled monolayer, SAM)의 기계화학반응(mechanochemistry)을 분광학적 연구했다. 화학적 패턴을 위한 주형으로 산소 플라즈마로 활성화화(activation)한 Polydimethylsiloxane(PDMS)를 자기조립단분자막 말단의 hydroxyl 작용기와 반응시키고 외력을 가하여 분리시켰다. 이 과정에서 각 기판

및 PDMS 주형의 표면에서 일어나는 기계화학반응의 homolytic cleavage의 정도를 radical scavenger인 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl(DPPH)와의 반응을 통해서 유발된 DPPH의 농도 변화를 비색법 및 UV-Vis 흡광도로 분석했다. 첫째, CLL 과정만 거친 SAM/기판은 DPPH의 색상과 흡광도를 거의 변화시키지 않은 반면, 그 기판과 접촉한 PDMS는 DPPH 농도를 변화시켰다. 둘째, 활성화된 PDMS와 SAM/기판을 여러 번 접촉했다가 분리하였을 때, SAM/기판과 PDMS는 단독 CLL을 거친 경우보다 DPPH의 색상과 흡광도를 확연히 변화시켰다. 셋째, 비활성화 PDMS주형으로 단순한 접촉 및 분리를 수행했을 때, SAM/기판 및 PDMS 표면의 라디칼의 수는 플라즈마 전처리와 상관없이 외력과의 상관 관계를 관찰하였다. 위 결과로부터 PDMS와 SAM/기판의 CLL 과정에서 동반되는 기계화학 현상은 자기조립 단분자막의 C-C 결합보다 PDMS 분자의 homolytic cleavage 유발하여 라디칼을 형성하며, 이 기계화학적 라디칼은 자기조립단분자막/기판 쪽으로 이동이 제한적인 것을 확인하였다.

References

- [1] B.D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C.G. Willson, G.M. Whitesides, New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1171-1196.
- [2] Y. Xia, G.M. Whitesides, Soft Lithography, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 550-575.
- [3] W. Shim, A.B. Braunschweig, X. Liao, J. Chai, J.K. Lim, G. Zheng, C.A. Mirkin, Hard-tip, soft-spring lithography, *Nature* 469 (2011) 516-520.
- [4] W.-S. Liao, S. Cheunkar, H.H. Cao, H.R. Bednar, P.S. Weiss, A.M. Andrews, Subtractive Patterning via Chemical Lift-Off Lithography, *Science* 337 (2012) 1517-1521.
- [5] K.M. Cheung, D.M. Stemer, C. Zhao, T.D. Young, J.N. Belling, A.M. Andrews, P.S. Weiss, Chemical Lift-Off Lithography of Metal and Semiconductor Surfaces, *ACS Materials Lett.* 2 (2020) 76-83.
- [6] E. Kim, K. Park, S. Hwang, Electrochemical Investigation of Chemical Lift-off Lithography on Au and ITO, *Electrochim. Acta* 246 (2017) 165-172.
- [7] Y.R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical*

- Bond Energies, CRC Press, Boca Raton, FL2007.
- [8] J.O. Zoppe, N.C. Ataman, P. Mocny, J. Wang, J. Moraes, H.-A. Klok, Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art, Opportunities, and Challenges in Surface and Interface Engineering with Polymer Brushes, *Chem. Rev.* 117 (2017) 1105-1318.
- [9] M.K. Beyer, H. Clausen-Schaumann, Mechanochemistry: The Mechanical Activation of Covalent Bonds, *Chem. Rev.* 105 (2005) 2921-2948.
- [10] G. Kaupp, Mechanochemistry: the varied applications of mechanical bond-breaking, *CrystEngComm* 11 (2009) 388-403.
- [11] T. Mazur, B.A. Grzybowski, Theoretical basis for the stabilization of charges by radicals on electrified polymers, *Chem. Sci.* 8 (2017) 2025-2032.
- [12] B. Baytekin, H.T. Baytekin, B.A. Grzybowski, What really drives chemical reactions on contact charged surfaces?, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 7223-7226.
- [13] C. Yun, S.-H. Lee, J. Ryu, K. Park, J.-W. Jang, J. Kwak, S. Hwang, Can Static Electricity on a Conductor Drive a Redox Reaction: Contact Electrification of Au by Polydimethylsiloxane, Charge Inversion in Water, and Redox Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 14687-14695.
- [14] W. Brand-Williams., M.E. Cuvelier., C. Berset., Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 28 (1995) 25-30.
- [15] H.T. Baytekin, B. Baytekin, S. Huda, Z. Yavuz, B.A. Grzybowski, Mechanochemical activation and patterning of an adhesive surface toward nanoparticle deposition, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 1726-1729.