

수정진동자를 이용한 Viologen Self-Assembly 단분자막의 전기화학적 특성

Electrochemical Properties of Viologen Self-Assembly Monolayer Using QCM

옥진영*, 신훈규*, 박재철**, 장정수***, 권영수*

(J.-Y. Ock*, H.-K. Shin*, J.-C. Park**, J.-S. Chang***, and Y.-S. Kwon*)

Abstract

Molecular self-assembled of surfactant viologen are of recent interest because they can from functional electrodes as well as micellar assemblies, which can be profitably utilized for display devices, photoelectrochemical studies and electrocatalysis as electron acceptor or electron mediator. Fromherz et al studied the self-assembly of thiol and disulfide derivatives of viologens bearing long n-alkyl chains on Au electrode surface[1]. The electrochemical behavior of self-assembled viologen monolayer has been investigated with QCM, which has been known as nano-gram order mass detector. The self-assembly process of viologen was monitored using resonant frequency(ΔF) and resonant resistance(R). The redox process of viologen was observed with resonant frequency(ΔF).

Key Words : Viologen, Self-assembly, Quartz crystal microbalance, Cyclic voltammogram

1. 서 론

최근 전기전자재료 분야에서 유기재료의 초박막화 기술이 주목되고 있다. 유기재료는 구성하는 유기분자에 여러 가지 기능을 부여할 수 있기 때문에 무기재료 이상의 기능 또는 무기재료에서는 나타나지 않던 새로운 기능의 발현이 가능하기 때문에 오늘날 관심의 대상이 되고 있다[2]. 또한, 이러한 재료들의 물리·화학적 특성은 단지 분자구조뿐만 아니라 고체상태의 박막 구조에도 의존한다. 그 중 기능성 유기물 반도체 박막의 전기광학

적인 특성이 최근 관심의 대상이 되고 있다. 즉, 박막에서의 광에너지의 흡수는 전기, 화학, 열적인 에너지로 변환될 수 있고, 태양전지, 비선형광학 디바이스, 에너지 변환과 저장 디바이스와 같은 곳에 응용 될 수 있다[3]. Viologen은 태양에너지 변환을 위한, 혹은, 광에너지를 화학적인 에너지로 변환할 때, 디바이스의 전하전달 매개를 위한 electron acceptor로서 널리 이용되고 있다. Viologen은 $V^{2+} \leftrightarrow V^{\cdot+} \leftrightarrow V^0$ 로 표현되는 3개의 주요한 산화반응이 일어나는 상태가 존재한다. 이러한 산화-환원작용, 특히, ($V^{2+} \leftrightarrow V^{\cdot+}$)는 가역적이며, 안정하게 반복될 수 있다[4]. 이러한 특징들로 인하여, Viologen은 Horseradish peroxidase, Hydrogenase, Cytochrome c를 포함한 단백질과 수용성 이온들에 대한 electron acceptor 혹은 mediator로 널리 이용되고 있다[5].

본 연구에서는 electron acceptor로서 널리 이용되고 있는 Viologen의 self-assembly(SA) 단분자막에

* : 동아대학교 전기공학과
(부산광역시 사하구 하단2동 840번지,
Fax : 051-200-7743
Corresponding Author : ockjy@donga.ac.kr

** : 영진전문대 전자정보계열

*** : 경일대학교 전기공학과

2003년 2월11일 접수, 2003년 3월14일 최종 심사완료

대한 전기 화학적인 거동 및 물리적인 거동을 수정 진동자(QCM)을 이용하여 동시에 분석하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 실험재료

본 실험에서 사용된 시료의 화학적인 구조를 그림 1에 나타내었으며, 분자의 양쪽에 self-assembly를 형성할 수 있는 thiol기를 가지고 있는 시료(a)와 한쪽에 thiol기를 가지고 있는 시료(b)를 사용하였다. Viologen 분자를 self-assembly하기 전에 QCM의 Au 전극을 Piranha (H_2SO_4/H_2O_2 ;3:1) 용액을 이용하여 전처리하였다. 즉, Piranha 용액에 5분동안 담근 후, 흐르는 물에 세척하였다. 세척된 QCM은 건조하여 Ar 가스 분위기에서 보관하였다. 이와 같이 전처리된 수정진동자는 Ar 가스에 정제된 ethanol-acetonitrile(1:1, v/v)에 담구어 실온에서 self-assembly를 하였으며, 이때 Viologen의 농도는 2 mmol/l이었다. 이와 같이 SA 단분자막이 입혀진 QCM은 건조 후, 전기 화학적인 특성을 분석하는데 이용되었다.

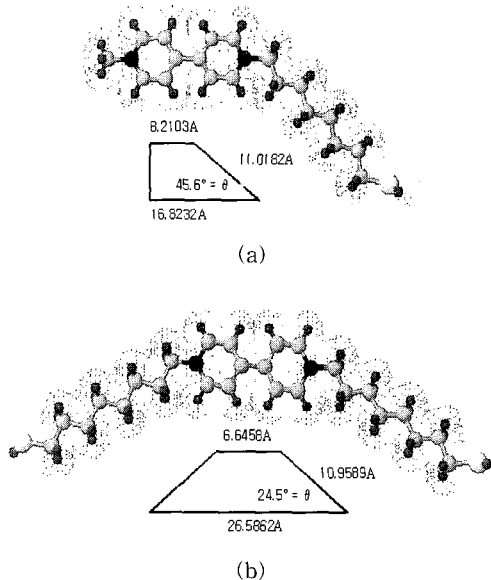


그림 1. 본 실험에서 사용된 Viologen 박막의 화학구조도. : (a) V_8SH (b) SH_8V_8SH .

Fig. 1. The chemical structure of viologen used in this study : (a) V_8SH (b) SH_8V_8SH .

2.2 실험장치

Au 전극이 스퍼터링된 9 MHz의 AT-cut QCM(5mm-diameter, Seiko EG & G, Japan)가 사용되었다. QCM의 공진주파수 및 공진저항은 QCA 922(Seiko EG & G, Japan)을 이용하여 측정하였다. 또한 용액 중에서 측정하기 위하여 별도 측정셀을 사용하였다. Viologen SA 단분자막에 대한 전기 화학적인 거동은 BAS 100B electrochemical analyzer(BSA Co., Ltd, USA)를 이용하여 측정하였으며, Pt plate와 Ag/AgCl이 각각 상대전극(C.E.)과 기준전극(R.E.)으로 사용되었다. Viologen SA 단분자막이 입혀진 QCM의 Au전극이 작용전극(W.E.)으로서 사용되었다. 또한, 0.1mol/l의 $NaClO_4$ 용액을 전해질로서 사용하였다. Cyclic Voltammetry(CV)는 400 mV에서 -800 mV의 범위에서 측정하였다. 전기 화학적 특성을 분석하기 위하여 10회 반복 측정하였다.

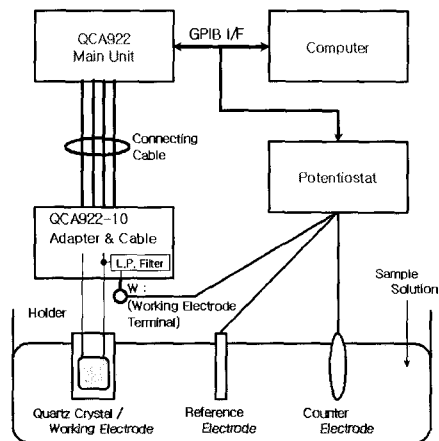


그림 2. QCA를 이용한 3전극 전기화학 실험장치.
Fig. 2. The electrochemical 3-electrode setup using QCA.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 Viologen의 self-assembly 과정동안에 측정된 공진주파수의 변화를 나타내고 있다. 그림 3의 (a), (b)에서 보는 바와 같이 공진주파수는 5분에서 10분 정도의 안정화 과정을 거친 후 Viologen을 주입하자 급격히 감소한 후 30분이 지나서 포화하였다. Bain 등은 일반적으로 self-assembly 과정은 10~100분의 범위에서 이루어

어지고, 초기의 빠른 흡착과 수시간동안 지속되는 느린 흡착과정의 두 가지 과정으로 나누어진다고 설명하였다[6]. 측정된 포화주파수는 V₈SH의 경우 300 Hz, SH₈V₈SH의 경우는 135 Hz였으며, 얻어진 공진주파수로부터 흡착된 Viologen의 질량은 식(1)에 의하여 각각 320 ng, 144 ng으로 계산되었다[7].

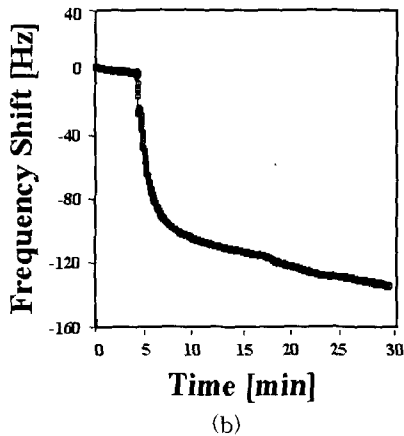
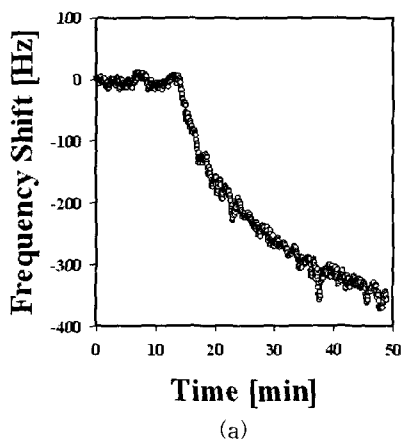


그림 3. Viologen의 self-assembly 과정동안 공진주파수 : (a) V₈SH (b) SH₈V₈SH.

Fig. 3. The time dependent frequency shift during self-assembly process of viologen.

: (a) V₈SH (b) SH₈V₈SH.

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

이 때, F_0 는 QCM의 기본 주파수(9 MHz), Δm 은 질량변화, A 는 전극면적(0.196 cm^2), ρ_q 는 수정의 밀도(2.65 g/cm^3), μ_q 는 수정의 전단모듈($2.95 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$)이다.

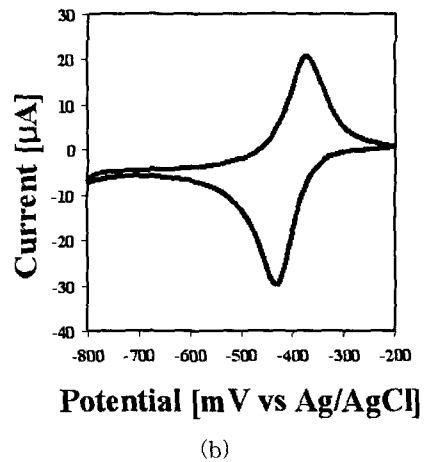
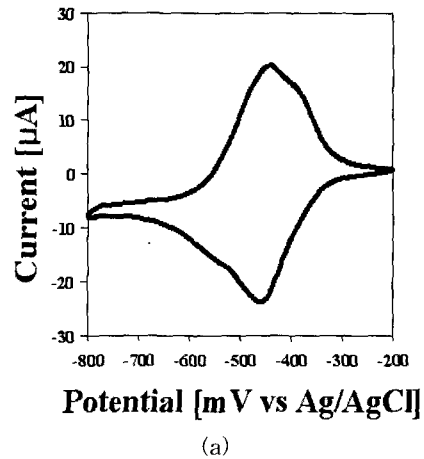


그림 4. 0.1 mol/l NaClO₄ 용액에서의 SA 단분자막이 누적된 QCM의 Cyclic voltammogram. : (a) V₈SH (b) SH₈V₈SH.

Fig. 4. Cyclic voltammogram of QCM modified with viologen SA monolayer in 0.1 mol/l NaClO₄ : (a) V₈SH (b) SH₈V₈SH.

이처럼 흡착되는 양에 차이가 나는 것은 실험에 사용된 Viologen의 분자구조때문인 것을 알 수 있다. 계산된 질량과 분자량으로부터 수정진동자의 전극에 대한 Viologen SA 단분자막의 Surface

Coverage(Γ)를 구할 수 있으며, 각각 3.5273 mol/cm^2 , 1.0763 mol/cm^2 이었다.

그림 4는 V_8SH 와 SH_8V_8SH SA 단분자막이 누적된 QCM에 대한 Cyclic voltammogram을 나타내고 있다.

이 때 스캔비는 100 mV/s 이었다. 그림 4의 (a)에서 V_8SH SA 단분자막이 누적된 QCM은 약 -420 mV 와 -450 mV 에서 산화-환원 피크를 나타내고 있으며, (b)에서 SH_8V_8SH SA 단분자막이 누적된 QCM은 약 -400 mV 와 -430 mV 에서 각각 산화피크(E_{pa})와 환원피크(E_{pc})를 나타내었다.

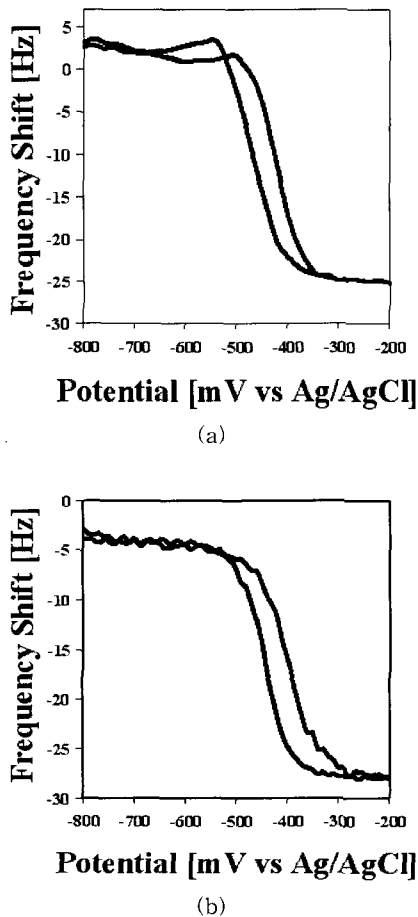


그림 5. $0.1 \text{ mol/l NaClO}_4$ 용액에서의 SA 단분자막이 누적된 QCM의 Frequency shift.
: (a) V_8SH (b) SH_8V_8SH .

Fig. 5. Resonant frequency shift of QCM modified with viologen SA monolayer in $0.1 \text{ mol/l NaClO}_4$: (a) V_8SH (b) SH_8V_8SH .

산화반응시 피크전류(I_{pa})와 환원반응시의 피크전류(I_{pc})를 비교해 보았을 때, 그림 4(a)의 V_8SH 의 경우는 I_{pa} 와 I_{pc} 가 각각 $20[\mu A]$, 그림 4(b)의 SH_8V_8SH 의 경우에는 각각 $30[\mu A]$ 로 환원과 재산화의 피크전류가 동등($|I_{pa}| = |I_{pc}|$)하므로, 이 피크를 통해 $V^{2+} \leftrightarrow V^+$ 로 표현되는 주요한 산화-환원반응이 가역적으로 일어남을 확인할 수 있었다[8,9].

그림 5는 cyclic voltammogram에 대응되는 QCM의 진동수를 나타내었다. 그림 5(a)의 V_8SH 의 경우는 주파수의 변화가 대략 25 Hz 정도로서 대략 $26[ng]$ 의 이온의 질량변화가 일어났으며, 그림 5(b)의 SH_8V_8SH 의 경우는 $28[Hz]$ 의 주파수 변화로 대략 $30[ng]$ 의 질량변화를 보였다. 그림 4의 C-V곡선과 함께 QCM의 진동수-전위곡선의 비교에서 산화과정은 음이온(ClO_4^-)의 도핑에, 환원과정은 음이온의 탈도핑에 대응하고 있어서 $V^{2+} \leftrightarrow V^+$ 의 반응이 실증되었다.

4. 결론

본 연구에서는 QCM을 이용하여 V_8SH , SH_8V_8SH 두가지 종류의 Viologen의 self-assembly 과정을 분석하였으며, 질량흡착은 각각 320 ng , 144 ng 이었고, Surface Coverage(Γ)는 각각 $3.5273 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$, $1.0763 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$ 이었다. 또한 Viologen SA 단분자막의 전기화학적 거동을 QCM의 공진주파수와 동시에 분석하였으며, 이온의 흡·탈착에 의한 질량변화와 동시에 분석하는 것이 가능하였다. 앞으로 $NaClO_4$ 전해질뿐만 아니라, 그 외의 전해질에 대해서도 연구되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

[1] P. Fromherz and G. Reinbold, "Energy transfer between fluorescent dyes spaced by multilayers of cadmium salts of fatty acids", Thin Solid Films, Vol. 160, p. 347,

- 1988.
- [2] 권영수, “초박막기술과 센서의 개발동향”, 전기전자재료학회논문지, 6권, 4호, p. 290, 1993.
 - [3] T. M. Cotton and Q. Feng, W. Yue, “Surface-enhanced resonance Raman scattering from methylviologen at a silver electrode : evidence for two distinct adsorption interactions”, J. Phys. Chem., Vol. 94, p. 2082, 1990.
 - [4] N. Nakamura, H. X. Huang, D. J. Qian, and J. Miyake, “Quartz crystal microbalance and electrochemical studies on a viologen thiol incorporated in phospholipid self-assembled monolayers”, Anal. Chem., Vol. 18, p. 5804, 2002.
 - [5] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, and R. G. Nuzzo, “Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold”, J. Am. Chem. Soc., Vol. 111, p. 321, 1989.
 - [6] H. L. Landrum, R. T. Salmon, and F. M. Hawkridge, “A surface-modified gold minigrad electrode which heterogeneously reduces oxygen”, J. Am. Chem. Soc., Vol. 99, p. 3154, 1977.
 - [7] H. Muramatsu, E. Tamiya, and I. Karube, “Computation of equivalent circuit parameters of quartz crystals in contact with liquids and study of liquid properties”, Langmuir, Vol. 60, p. 2142, 1988.
 - [8] 한태희, 박종광, 한병성, “열처리 조건에 따른 스피넬 LiMn_2O_4 의 전기화학적 특성”, 전기전자재료학회논문지, 12권, 1권, p. 50, 1999.
 - [9] 박수길, 박종은, 이홍기, 이주성, “Electric and Electrochemical Characteristic of PMMA-PEO Gel Electrolyte for Rechargeable Lithium Battery”, 전기전자재료학회논문지, 11권, 10호, p. 768, 1998.