

금 나노입자를 회합시킨 수식된 흑연전극으로 NADH의 전기촉매 산화반응

차성극* · 한성엽

경남대학교 화학과

(2006년 9월 21일 접수 : 2006년 12월 6일 채택)

Electrocatalytic Oxidation of NADH at the Modified Graphite Electrode Incorporating Gold Nano Particles

Seong-Keuck Cha* and Sung-Yub Han

Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan, 631-701, Korea

(Received September 21, 2006 : Accepted December 6, 2006)

초 록

금 나노 입자를 회합시킨 흑연전극 표면에 mercaptopropionic acid(mpa)를 사용하여 자기조립 단층막(self-assembled monolayer: SAMs)을 생성시키고 이어서 도파민(dopa)과의 짝지움 반응을 통하여 Gr(Au)/mpa-dopa형의 수식된 전극을 제작하여 NADH의 전기촉매 산화반응에 적용하였다. 이 수식 전극이 전자전달반응속도와 반응과정에 대하여 연구하였다. 전극 표면에 고정된 도파민이 NADH와 이차반응 속도상수는 회전 전극법으로 0.1 M 인산염 완충용액(pH=7.0)에서 결정하였으며 그 값이 $5.06 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 였고, EC_{cat} 및 전자전달이 지배적인 과정이었다. 그러나 반응초기 즉, 10^{-3} s 이내에서는 이 전극에서 확산에 영향을 받으며 그 때 확산계수는 $4.64 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 이다.

Abstract: Mercaptopropionic acid(mpa) has been used to make self-assembled monolayer(SAMs) on the surface of graphite electrode incorporating gold nano particles, which are subsequently modified with dopamine(dopa). Such modified electrodes having types of Gr(Au)/mpa-dopa were employed in the electrocatalytic oxidation of NADH. The responses of such modified electrodes were studied in terms of electron transfer kinetics and reaction procedure in the reaction. The reaction of the surface immobilized dopa with NADH was studied using the rotating disk electrode technique and a value of $5.06 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ was obtained for the second-order rate constant in 0.1 M phosphate buffer(pH=7.0), which was a EC_{cat} and kinetic controlled procedure. But, the modified electrodes were diffusion controlled reaction having $4.64 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ of the coefficient within 10^{-3} s after starting the reaction.

Keywords: Graphite, Gold nano particles, Dopamine, NADH.

1. 서 론

전극 재료로서 탄소는 상대적으로 넓은 전위 창을 갖고 있으며 작은 배경전류와 생물학 분자들에 촉매로서의 능력이 뛰어나다.¹⁾ 이 전극의 표면 형태학은 여러 가지 활성 방법에 따라서 조절이 가능하다.^{2,3)} 다공성인 활성 탄소는 흡착이나 고분자 중합 법으로 수식하여 자기조립 단층 막(SAMs)이나 고분자 수식전극(PME)을 제작할 수가 있다.⁴⁾ 이 초 미세 유기 박막으로 된 SAMs는 수식에 널리 사용되는 방법이며 이를 통하여 전극-전해질 계면에서 계면현상을 연구하고 전극의 표면의 성질을 조절하는데 이용이 되고 있다. SAMs의 생성,⁵⁾ 구조⁶⁾ 및 금속 표면에서 n-alkanethiol류로 된 SAMs⁷⁾의 응용에 대하여 많은 연구

가 수행되었다. 이 알칸류에서 연쇄의 길이가 길 경우($n \geq 15$)에 가닥들이 무질서하여 구조적인 안정성이 저하되기도 한다. 이러한 경우 SAMs의 가닥들간에 수소결합이 생성되면 이와 같은 단점이 보완 된다.⁸⁾ 일반적으로 금속과 SAMs간에 결합은 금속 전극을 사용한 PME에서^{9,10)} 야기되는 접촉저항과 같은 문제는 일어나지 않는다. o-퀴논 말단을 포함하는 분자를 전극표면에 고정시킨 수식 전극을 사용하면 NADH의 전기 촉매 산화반응에 활성을 갖는다.^{5,11,12)} 티올기를 갖고 있는 분자는 금 표면에서 Au-S의 강한 시그마 결합을 생성한다. 따라서 이 분자의 말단이 카르복시나 아민과 같은 기능기를 갖고 있으면 추가적인 수식이 가능하게 된다.¹³⁾ 그 말단이 아민기인 경우 카르복시기와 반응하여 아마이드 결합을 하게 되며 이로써 두 분자는 연결이 가능하게 된다. 이와 같은 기능을 갖는 분자들로서는 3,4-dihydroxybenzaldehyde, 3,4-dihydroxybenzoic acid, arterenol,

*E-mail: cahsk@kyungnam.ac.kr

dopamine(dopa) 및 3-hydroxytyrosine등이 있으며, 이들은 모두 α -퀴논 말단을 갖고 있다. 이들은 모두 아민기와 α -퀴논 말단을 갖고 있고 +0.2에서 +0.4 V(vs. SCE)전압범위의 형식전위를 갖는다. 또한 짝지움제인 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide(EDC)⁸⁾를 사용하여 이들은 카르복시기와 연결 반응이 가능하다.

본 연구에서는 흑연에 금 나노입자를 흡착시킨 Gr(Au)형의 전극을 제작하고 이를 mercaptopropionic acid(mpa)와 그리고 도파민(dopamine:dopa)과 반응시켜 Gr(Au)-mpa-dopa형의 수식 전극을 제작하였다. 이 수식전극에서 금 입자의 표면에 생성된 SAMs가 타들에 위치한 아민기와 카르보닐기 사이에 강한 수소 결합이 형성하게 되어서 SAMs의 안정성과 반응성이 크게 개선되며 효소반응에서 촉매전극으로서 사용이 가능하게 되었다. 이 전극의 제작방법, 산화-환원 반응의 특성 및 활성등이 NADH의 촉매산화 반응에서 연구되었다.¹¹⁾

2. 실험

2.1 기기 및 시약

전기화학 실험은 270/250 소프트웨어를 장착한 EG & G 273A 정전압/정전류 발생장치를 사용하였다. 데이터는 X-Y기록계(Philips model 8043)와 플롯터(hp color pro)를 써서 순환전압전류곡선(cyclic voltammetry: CV)을 기록하였다. 전위는 액계 전위가 없는 NaCl로 포화된 카로멜전극(sodium saturated calomel electrode (SSCE))를 기준전극으로 하여 결정되었다. 전극 자체의 산화-환원 반응과 NADH의 산화에 대한 특성은 CV 방법으로 결정하였다. 용매인 물은 Millipore Mili-Q 시스템에서 고순도(18 M Ω)의 증류수제조하여 사용하였다. 도파민(Aldrich)은 물/에탄올계에서 3회 재결정하고 75°C에서 24시간 동안 감압 건조한 후에 사용하였다. 0.1 M 인산염 완충용액(pH=7.0)은 제조하였으며, mercaptopropionic acid(TCI Chem. Co. Japan)는 정제 없이 사용하였다.

2.2 Gr(Au)전극의 제작

매 실험 직전에 흑연 막대(diameter=3 mm)를 사포(#1,000)로 초벌 연마를 행하고 초음파 세정기에서 1분간 표면을 깨끗이 하였다. 이 전극을 1.0 M NaOH용액에 설치한 후 1.2 V에서 5분간 전해하고 이어서 0.1 M 인산염 완충용액(pH=7.0)에서 -0.2 V ~ +1.0 V의 전압 범위로 5분간 전해하여 활성화 시켰다. 이 전극을 물과 아세톤으로 씻은 후에 80°C 오븐에서 10분간 건조시킨 다음에 5 nm 금 콜로이드용액(Sigma)을 흡수-건조의 과정을 5회에서 10회 정도 반복한다.¹³⁾ 그 반복하는 회수는 필요로 하는 금 입자의 양에 따라서 결정하였다. 흡착 과정이 끝나면 물로 세척한 후에 100°C로 10분간 건조 하였다. 이어서 준비된 전극에 흡착된 금 입자들의 활성화를 위하여 1 M 황산 수용액에서 전기화학적으로 활성화하였다.¹³⁾ 흑연전극의 격자층내에 회합된 금의 양은 NaI용액에서 CV방법으로 흡착된 이온의 파의 면적으로부터 계산하였다.¹⁵⁾ 이 전극을 재 사용할 때 Piranha 용액(H₂O₂:H₂SO₄=1:3)에 설치하고 30분 동안 설치해 두면 전극표면에 흡착한 유기 층들이 제거된다.

2.3 전극의 수식

Gr(Au)전극의 표면에 위치한 금 입자의 표면에 mpa의 단층 막은 1.0 mM mpa /에탄올 용액에 전극을 80분 정도 담그어

두면 mpa의 SAMs가 생성된다. 잘 정돈된 SAMs를 위하여 전극을 -0.2~+0.6 V의 전압 범위에서 5분간 50 mv/s의 주사속도로 CV를 행한다. 4.5 mM EDC를 포함하는 0.1 M 인산염 완충용액(pH=7.0)으로 1.5 mM의 도파민 용액을 만들고 그 용액속에 이 Gr(Au)-mpa전극을 설치하여 Gr(Au)-mpa-dopa형의 전극을 제작하였다.¹⁰⁾ 이 수식 전극은 안정화를 위하여 에탄올 내에서 3시간 정도 두었다. 이 SAMs는 -0.40 V~1.0 V의 전압범위에서는 여러 회 사용이 가능하였다. 이와 같이 제작된 수식 전극은 0.1 M 인산염 완충용액(pH=7.0)에서 NADH의 산화반응에 촉매 능을 가졌다.^{16,17)}

3. 결과 및 고찰.

3.1 Gr(Au)전극의 전기화학 활성

Fig. 1A은 0.1 M 인산염 완충용액(pH=7.0)에서 흑연전극의 배경 CV이다. 여기에 1.22×10^{-9} mol cm⁻²의 전기적 활성을 갖는 금 나노 입자를 회합시킨 전극의 CV가 Fig. 1B이고, 여기에 mpa로 수식한 전극의 CV결과가 Fig. 1C이며, 이 Gr(Au)/mpa형 전극이 9.0×10^{-4} M NADH용액 내에서 갖는 CV결과가 Fig. 1D이다. 산화 과정에서 0.77 V에 약한 산화파가 관찰 되었다. 이것은 이 수식전극의 말단 카르복시기와 NADH의 아민기와의 수소결합에 의한 결과라 생각되며 이 Gr(Au)/mpa형 전극이 NADH의 산화반응에서 반응성이 거의 없었다. Gr(Au)/mpa형 전극을 도파민과 짝지움 반응을 통하여 목표로 하는

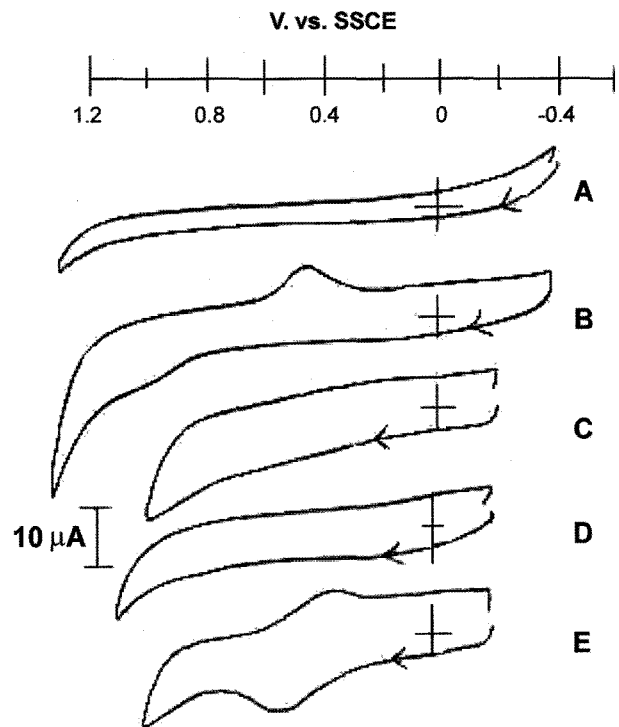


Fig. 1. Cyclic voltammograms. A: graphite, B: graphite incorporated with gold nano particles(5 nm), C: modified with mercaptopropionic acid at electrode B, D: the electrode C(Gr(Au)/mpa) at the solution containing 9.4×10^{-4} M NADH, E: electrode C coupled with dopamine for a type of Gr(Au)/mpa-dopa in 0.1 M phosphate buffer solution (pH=7.0). Electrode area was 7.07×10^{-2} cm², and sweep rate was 50 mV/s.

Gr(Au)/mpa-dopa 형의 전극을 제작하였을 때의 결과가 Fig. 1E이다. 이 때 전극의 표면에서 전기화학적 활성을 갖는 도파민의 양은 $8.26 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ 이었다. 대부분의 회합된 금 입자들 중에 7% 정도만이 SAMs의 생성에 참여하고 있었다. 흑연의 격자 층들 사이에 회합된 금 입자들 중에 대부분이 SAMs의 생성반응에 참여하지 못하고 있는데 이는 다공성인 흑연의 격자 층들 내부에 위치한 금 입자들까지 반응하기에는 mpa와 dopa 분자들에 의한 입체적인 장애가 크기 때문이라 생각 된다. Fig. 1E에서 이 수식전극의 형식전위(E^0)는 0.42 V이고 ΔE_p 는 0.16 V였다.

Fig. 2에서 이 수식전극이 NADH의 촉매 산화반응에 활성이 있음을 알 수 있다. CV의 결과에서 작은 값의 ΔE_p 와 전형적으로 표면에 고정된 산화-환원 센터가 갖는 파의 형태를 나타내었다(Fig. 2A). 전류 값은 $10 \sim 200 \text{ mVs}^{-1}$ 의 주사속도 범위에서 좋은 비례관계를 갖는 것으로 보아서(Fig. 3) 이이 전극이 용이한 전하전달 과정에 의하여 진행됨을 알 수 있었다. 완충용액 내에 NADH를 가하면 아주 큰 양극전류의 변화가 CV과정에서

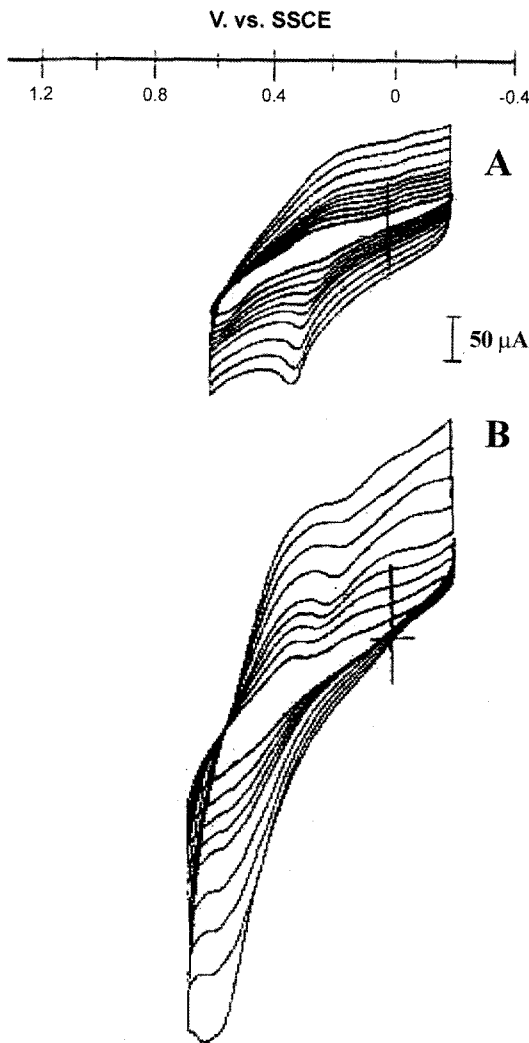


Fig. 2. Sweep rate dependence of the cyclic voltammetric responses of a Gr(Au)/mpa-dopa electrode without NADH(A) and the electrode with 1 mM NADH (B) at sweep rates of 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 25 and 30 mVs^{-1} in 0.1 M phosphate buffer solution (pH=7.0).

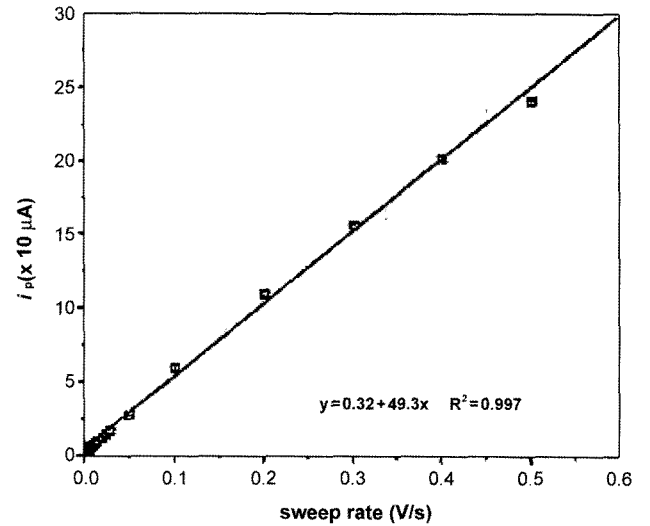


Fig. 3. Plot of anodic peak current vs sweep rate from the data of Fig. 2A.

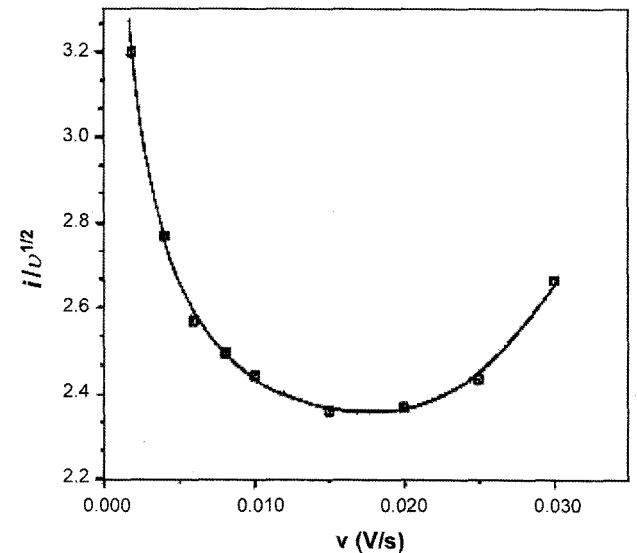


Fig. 4. Variation of catalytic current with the square root of sweep rate from the data of Fig. 2B.

관찰되지만 환원과정에서는 아주 미약한 전류의 변화만이 나타났다(Fig. 2B). 주사 속도가 증가하면 NADH의 촉매 산화 파의 전위가 약간씩 양의 방향으로 증가하였다. 이는 SAMs구조인 Gr(Au)/mpa-dopa 전극과 NADH간에 반응이 속도 지배적인 한계에 도달하였음을 의미한다. 규격화된 촉매전류밀도와 주사속도를 도시(Fig. 4)한 결과로부터 이 반응이 전형적인 EC_{cat} 과정임을 알 수 있다.⁵⁾ 즉, SAMs의 말단에 위치한 카테콜부분이 퀴논으로 되면서 두 개의 양성자와 두 개의 전자를 방출하는 화학적 과정이 일어나고 그 다음에 촉매반응인 NADH가 NAD^+ 로 진행되는 EC_{cat} 과정이다.

3.2 회전전극

Fig. 5에서는 $9.4 \times 10^{-4} \text{ M}$ 의 NADH를 포함하는 0.1 M 인산염 완충용액(pH=7.0)에서 Gr(Au:RDE)/mpa-dopa형의 전극이 갖

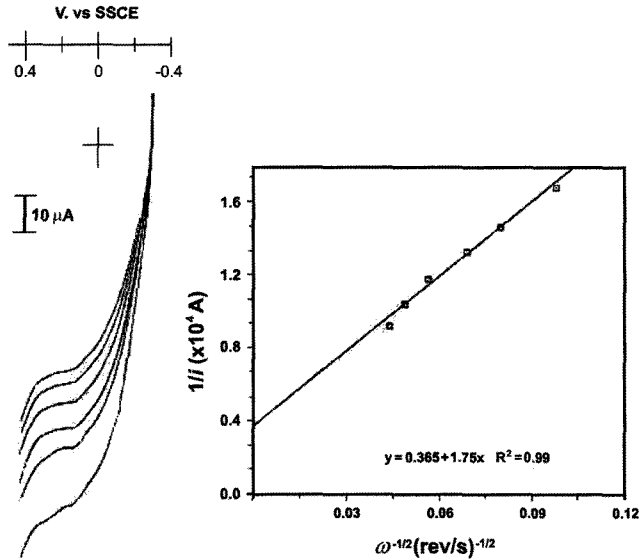


Fig. 5. The rotating disk voltammograms (left) and their reverse Koutecky-Levich plots (right) for the Gr(Au)/mpa-dopa electrode from 1000, 1500, 2000, 3000, 4000 to 5000 rpm in 0.1 M phosphate buffer solution (pH=7.0) containing 9.4×10^{-4} M NADH.

는 NADH의 산화반응에 대한 속도상수를 측정된 결과를 수록 하였다. $8.26 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 표면 피복율을 갖는 이 전극을 사용하여 식 (1)의 역 Levich식¹⁰⁾에 따라서 그 상수를 결정하였다.

$$1/i_{\text{lim}} = 1/(nFAk_f C^*) + 1/(0.62nFA \nu^{1/6} D^{2/3} \omega^{1/2} C^*) \quad (1)$$

여기서 C^* 는 벌크에서 반응물인 NADH의 농도이고 Γ 는 SAMs의 표면 피복율이며, ν 는 동력학적 점도, ω 는 회전각속도, 그리고 k_f 는 속도상수이다. (1) 식에서 $1/i_{\text{lim}}$ 과 $\omega^{-1/2}$ 을 도시하여 직선의 절편으로부터 계산된 k_f 는 $5.06 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이었다. 이 값은 유리탄소전극 표면에 3,4-dihydroxybenzaldehyde을 중합한 고분자 수식전극에서 구한 값보다도 40배 큰 값이다.⁹⁾ 이 역 Levich도시에서 이 Gr(Au:RDE)/mpa-dopa형의 전극은 1,000 rpm에서 4,000 rpm까지 좋은 직선 성을 나타내었으나 5000 rpm에서부터 직선성에서 벗어났다. 이는 이 전극이 표면에 잘 정돈되고 안정된 산화-환원 특성을 갖고 있으며 형식전위가 0.42 V이고 ΔE_p 가 0.16 V로 상당히 낮은 값을 갖고있다. 따라서 NADH의 산화반응에서 빠른 전자전달이 가능하여 졌다고 본다. 즉, 이 시스템에서 NADH는 전극표면에 고정된 카테콜 부분(Q_{ox})에 의하여 보다 쉽게 산화되며 이 때 화학반응단계의 속도상수는 k_f 로 정의 된다. 이 반응의 생성물이 scheme 1과 같이 NAD^+ 와 카테콜부분의 환원형(Q_{red})이다.⁹⁾ 이와 같은 결과들로부터 이 Gr(Au)-mpa-dopa형의 전극이 NADH의 산화반응에서 촉매적인 능력이 있음을 알 수 있었다.

3.3 NADH의 확산

전위차 대시간 전류법(potential step chronoamperometry)으로 NADH의 확산계수를 Gr(Au)/mpa-dopa형의 전극에서 측정하였다. Cottrell식 (2)에서 전기 활성 물질인 NADH의 전기화학 반응에 대한 전류(i)는 SAMs피막으로 확산하여 전극으로 확산하

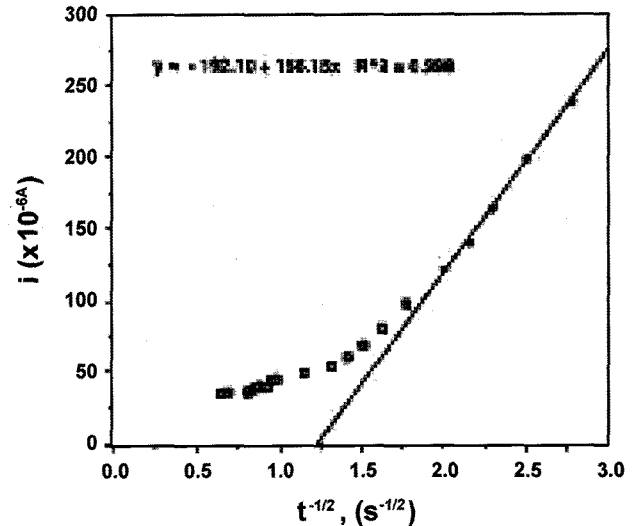


Fig. 6. Plot of i vs $t^{-1/2}$ obtained from chronoamperometric experiment for a Gr(Au)/mpa-dopa modified electrode in 0.1 M phosphate buffer solution (pH=7.0) containing 9.4×10^{-4} M NADH.

는 확산계수(D)로 표현되었다.

$$it^{1/2} = nFAD^{1/2} \pi^{-1/2} C^*_{\text{NADH}} \quad (2)$$

여기서 C^*_{NADH} 는 벌크에서 NADH의 농도이고 그 농도단위는 mol cm^{-3} 이다.¹³⁾ 확산 지배적인 과정에서 전류 i 와 $t^{1/2}$ 를 도시하면 직선이 되고 이 직선의 기울기에서 확산계수 D 를 구하였다. Fig. 6은 Gr(Au)/mpa-dopa형의 전극에서는 직선성에서 벗어 나고 있다. 이 흑연 수식전극에서 NADH의 산화반응이 확산에 지배를 받는 것이 아니고 전자전달이 지배적인 과정임을 알 수 있다. 그러나 반응초기 즉, 10^{-3} s 이내에서는 이 전극에서도 역시 확산이 지배적이며 그 때 확산계수는 $4.64 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 이었다.

3.4 QCM 결과

Au(QCA) 진동자로 된 금 전극상에 mpa로 SAMs를 생성시킨 경우에 진동수의 변화는 Fig. 7A에 나타낸 것처럼 228 Hz였다. 여기서 처음 약 100초 동안에는 주파수가 132 Hz 증가하였다. 이는 금 전극 표면에 사전 흡착한 용매인 에탄올분자나 기타 피흡착체들의 탈착과정에 의한 결과라고 본다. 이 Gr(Au)/mpa형의 전극위에 도파민과 반응하였을 때 처음 83초 동안에 124 Hz의 감소를 나타내었다 (Fig. 7B). 각 전극에서 계산된 SAMs에 참여한 분자 수는 각각 5.23×10^6 과 1.96×10^6 분자 cm^{-2} 이다. 이는 (3)식으로 표현되는 Sauerbrey식에서부터 계산하였다.¹³⁾

$$\Delta m = 9.10 \times 10^{-8} \text{ gHz}^{-1} \text{ cm}^{-2} \Delta f \quad (3)$$

Au(QCA) /mpa형의 전극의 SAMs에서 mpa분자들 중에 반 정도는 dopa와 반응하고 나머지는 미 반응상태로 전극 표면에 존재하게 된다. 이는 분자 내에 비교적 큰 카테콜 부분을 갖고 있는 도파민이 1:1로 결합하기에는 입체적인 장애가 크게 작용하였기 때문으로 본다. 이 미반응 상태의 mpa가닥들이 보다 사

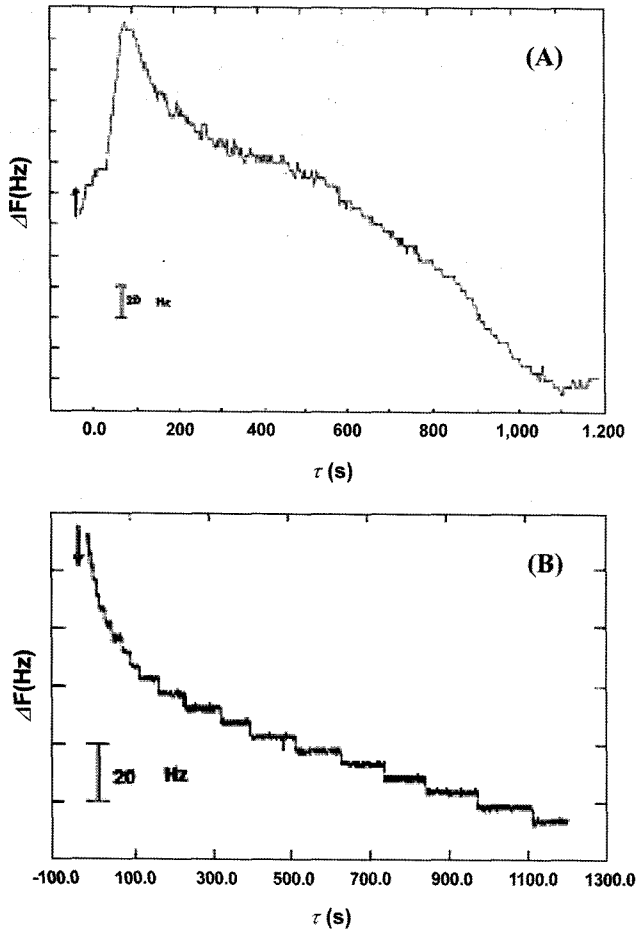


Fig. 7. The frequency-time curve for the formation of SAMs with mercaptopropionic acid on Au(QCA) electrode;(A) and with dopamine on Au(QCA)/mpa electrode;(B).

이에서 긴 mpa-dopa가닥들의 지지대 역할을 함으로서 SAMs의 안정성에 기여하게 된다.¹⁸⁾

3.5 Gr(Au)/mpa-dopa

전극에서 NADH의 촉매 산화반응. 이 수식 전극의 개발을 통하여 보다 효과적으로 NADH를 전기촉매 산화시키는데 있다. O-퀴논 부분을 갖고 있는 도파민을 SAMs의 재료인 동시에 전자전달 매체로 채택된 것은 이것이 피리딘 뉴클레오티드를 촉매 산화시킬 수 있고 분자 내에 아민기가 있어서 카르복시기와의 짝지움 반응이 가능하기 때문이다. 도파민으로 된 SAMs의 전기 촉매활성을 시험하기 위하여 NADH가 없을 때와 이의 농도가 다양한 조건에서 그들의 CV응답을 0.1 M 인산염 완충용액(pH=7.0)에서 구하였으며 그 결과를 Fig. 8A에 수록하였다. 이와 같은 결과는 Gr(Au)전극상에 고정된 도파민이 NADH의 전기적 촉매 산화반응에 아주 활성이 크다는 사실을 입증해 주는 것이다. 촉매전류의 크기는 NADH의 농도가 0.07~1.25 mM인 범위에서 비례하였다. 1.5 mM 이상의 NADH농도에 대한 CV응답은 그 반응의 속도 한계치에 도달하였다. 이와 같은 형태의 수식 전극은 NADH의 전기촉매 산화 반응에서 아주 큰 CV응답을 주었다. 그러므로 이와 같은 형태의 전극은 센서로서보다는 다량의 생성물을 필요로 하는 반응조에 더 유용할

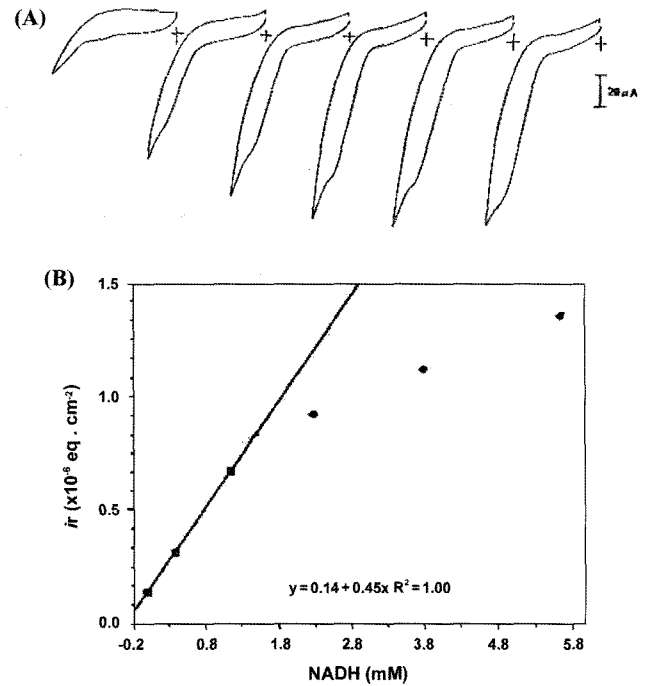


Fig. 8. Cyclic voltammetric response at 4 mV s^{-1} for a Gr(Au)-mpa-dopa electrode as a function of [NADH] in 0.1 M phosphate buffer solution(pH=7.0) containing 0.07, 0.42, 1.25, 2.32, 3.75, and 5.71 mM; from left to right(A). Plot of peak current against the [NADH] for the data of Fig. 8A and active electrode is $7.06 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$.

것이라 생각 된다.

4. 결 론

Gr(Au)/mpa-dopa형의 전극은 금 나노 입자를 회합시킨 흑연 전극 표면에 먼저 티올기를 갖고 있는 mpa로 SAMs를 생성시키고 이어서 도파민과 짝 지움 반응을 통하여 제작하였다. 또한 금의 표면에 직접 mpa로 된 SAMs를 생성시킨 Au/mpa-dopa형의 전극도 제작하였다. 분석을 위한 신호는 이 수식전극에서 NADH의 전기촉매 산화반응에 기인한다. 이 전극들을 사용하여 촉매활성, NADH의 SAMs를 통한 확산, 전자전달 과정 및 수식과정의 영향에 따른 이 전극의 성능을 결정하였다. Gr(Au)/mpa-dopa형의 수식전극에서 전자전달 속도상수가 3,4-dihydroxybenzaldehyde고분자 피막 전극에서보다 68배 큰 결과를 나타내었다. 또한 이 수식 전극은 적용 전위 창이 -0.40~1.2 V로 넓고 촉매반응에서 전류 값이 50배 정도 큰 장점을 갖고 있다.

감사의 글

본 연구는 경남대학교의 재정적 지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

1. W. J. Blaedel and R. A. Jenkins, *Anal. Chem.*, **48**, 1240 (1976).
2. B. E. Poirer and E. D. Pylant, *Science*, **272**, 1145 (1996).
3. G-J. Lee and S-I. Pyun, *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **9-1**, 10 (2006).
4. M. Shi and F. C. Anson. *Anal. Chem.*, **70**, 1489 (1998).

5. F. Pariente, F. Tobalina, E. Lorenzo, and H. D. Abruna, *Anal. Chem.*, **67**, 3936 (1995).
6. A. Ulman, *Chem. Rev.*, **96**, 1533 (1996).
7. H. L. Dubois and R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **24**, 112 (1992).
8. Y. Xia and G. M. Whitesides, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 550 (1998).
9. R. S. Clegg and J. E. Hutchen, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5319 (1999).
10. S. K. Cha, *J. polymer Sci., part B*, **35**, 165 (1997).
11. S. K. Cha, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **25**(6), 786 (2004).
12. H. Huck and H. L. Schmit, *Angew. Chem.*, **93**, 421 (1981).
13. D. T. Sawyer and J. L. Robert, Jr. *Experimental Electrochemistry for Chemists*; John Wiley & Sons; 1974, chp.4.
14. I.-C. Lee, S.-E. Bae, M.-B. Song, J.-S. Lee, S. H. Paek, and C.-W. Lee, *J. Bull. Korean Chem. Soc.*, **25**(2), 167 (2004).
15. J. F. Rodriguez, T. Mebrahtu, and M. P. Soriaga, *J. Electroanal. Chem.*, **233**, 283 (1987).
16. J. H. Kang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **25**(5), 625 (2004).
17. J. A. Lee, W.-H. Seol, Y. M. Lee, and J.-K. Park, *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **9-1**, 29 (2006).
18. G. K. Rowe and S. E. Creaker, *J. Phys. Chem.*, **98**(21) 5500 (1994).