

# 수정진동자를 이용한 Viologen Self-Assembly 단분자막의

## 전기화학적 특성

### The electrochemical study on Viologen SA monolayer using QCM

김정명, 윤희찬, 송성훈, 권영수

Jung Myoung Kim, Hee Chan Yoon, Seung Hun Song, Young Soo Kwon

#### Abstract

In this paper, the electrochemical behavior of Viologen self assembly 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( $\Delta F$ ) and resonant resistance(R). QCM measurements indicated a mass adsorption for Viologen assembling on the gold surface with a frequency change about 135[Hz] and calculated its surface coverage( $\Gamma$ ) to be  $3.5273 \times 10^{-9}$  [mol/cm<sup>2</sup>]. Also reversible redox process was observed and analyzed with ionic interaction at the Viologen/solution interface using  $\Delta F$ .

**Key Words :** Viologen, Self Assembly, Quartz Crystal Microbalance(QCM), Cyclic Voltamogram(CV)

#### 1. 서 론

전자 혹은 광전자 디바이스에서 기술들이 발전함에 따라서 특별한 전기광학적인 특성을 가진 새로운 기능성 박막재료들이 요구되고 있다<sup>1)</sup>. 그러한 특성들은 많은 물리적인 요소뿐만 아니라 물질의 기본적인 화학적 성질과의 조합에 의하여 결정되어진다고 알려져 있다. 또한, 그러한 재료들의 물리, 화학적인 특성은 단지 분자구조뿐만 아니라 고체상태의 박막의 구조에도 의존한다. 그 중 기능성 유기물 반도체 박막의 전기광학적인 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 응용될 수 있다. Viologen은 태양에너지 변환을 위한, 혹은, 광에너지를 화학적인 에너지로 변환할 때, 디바이

스의 전하전달 매개를 위한 electron acceptor로서 널리 이용되고 있다. Viologen은  $V^{2+} \leftrightarrow V^{\cdot+} \leftrightarrow V^0$ 로 표현되는 3개의 주요한 산화상태가 존재한다. 이러한 산화-환원작용, 특히, ( $V^{2+} \leftrightarrow V^{\cdot+}$ )는 가역적이며, 안정하게 반복될 수 있다. 이러한 특징들로 인하여, Viologen은 Horseradish peroxidase, Hydrogenase, Cytochrome c를 포함한 단백질과 수용성 이온들에 대한 electron acceptor 혹은 mediator로 널리 이용되고 있다<sup>2-4)</sup>.

본 연구에서는 electron acceptor로서 널리 이용되고 있는 Viologen의 self assembly(SA) 단분자막에 대한 전기화학적 거동 및 물리적인 거동을 수정진동자(QCM)을 이용하여 동시에 분석하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 실험재료

본 실험에서 사용된 시료의 화학적인 구조를 그림 1에 나타내었으며, 분자의 양단에 self assembly를 형성할 수 있는 thiol기를 가지고 있

동아대학교 전기공학과  
(부산광역시 사하구 하단2동 840번지)  
Fax: 051-200-7743  
E-mail : yskwon@mail.donga.ac.kr

다. Viologen 분자를 self assembly하기 전에 QCM의 Au 전극을 piranha ( $H_2SO_4/H_2O_2$ ; 3:1) 용액을 이용하여 전처리하였다. 즉, piranha 용액에 15초동안 담근 후, 흐르는 물에 세척하였다. 세척된 QCM은 건조하여 Ar 가스 분위기에서 보관되었다. 이와 같이 전처리된 수정진동자는 Ar 가스에 정제된 ethanol-acetonitrile(1:1, v/v)에 담구어 실온에서 self-assembly를 행하였으며, 이때 Viologen의 농도는 2[mmol/l]이었다. 위와 같이 Viologen SA 단분자막이 입혀진 QCM은 건조 후, 전기화학적 특성을 분석하는데 이용되었다.

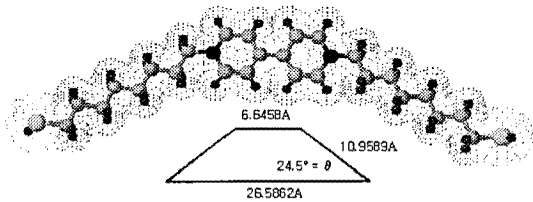


그림 1. 본 실험에서 사용된 Viologens 박막의 화학구조도

Fig. 1. The chemical structure of Viologen used in this study.

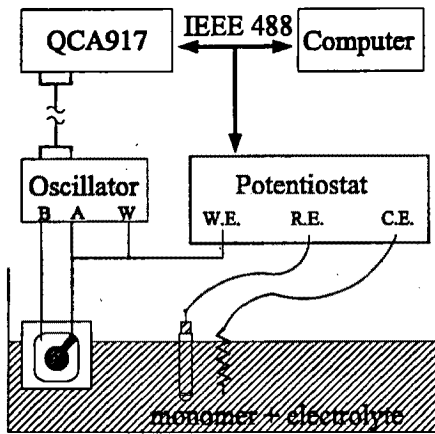


그림 2. QCA를 이용한 3전극 전기화학 실험장치

Fig. 2. The electrochemical 3-electrode set-up using QCA 917

## 2.2 실험장치

Au 전극이 스퍼터링된 9MHz의 AT-cut QCM (5mm-diameter, Seiko EG & G, Seiko

Instrument Inc., Japan)가 사용되었다. QCM의 공진주파수 및 공진저항은 QCA 917(Seiko EG & G, Japan)을 이용하여 측정하였다. 또한 용액 중에서 측정하기 위하여 별도 측정셀을 사용하였다. Viologen SA 단분자막에 대한 전기화학적 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 Voltametry(CV)는 400 [mV]에서 -800[mV]의 범위에서 행하였다. 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 10회째 cycle이 이용되었다.

## 3. 결과 및 고찰

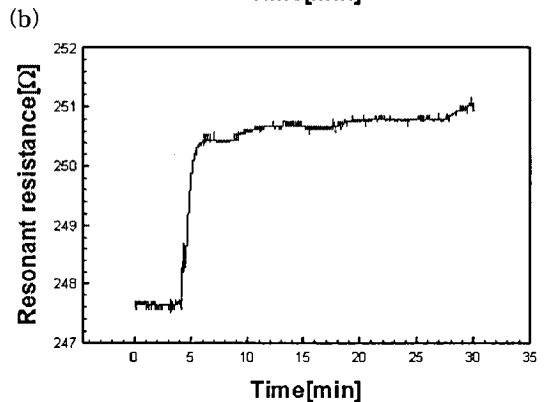
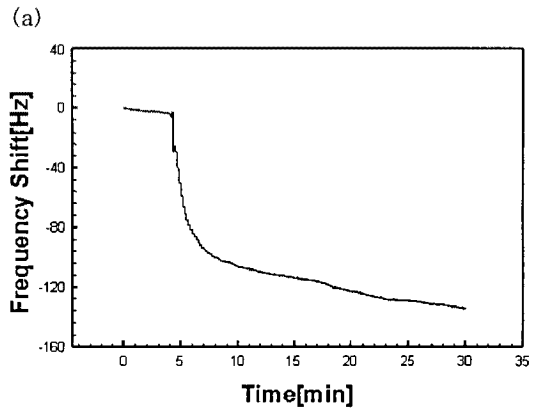


그림 3. Viologen의 self assembly 과정동안 공진주파수(a) 및 공진저항의 변화(b)

Fig. 3. The time dependence frequency(a) and resonant resistance(b) shift during self assembly process of Viologen

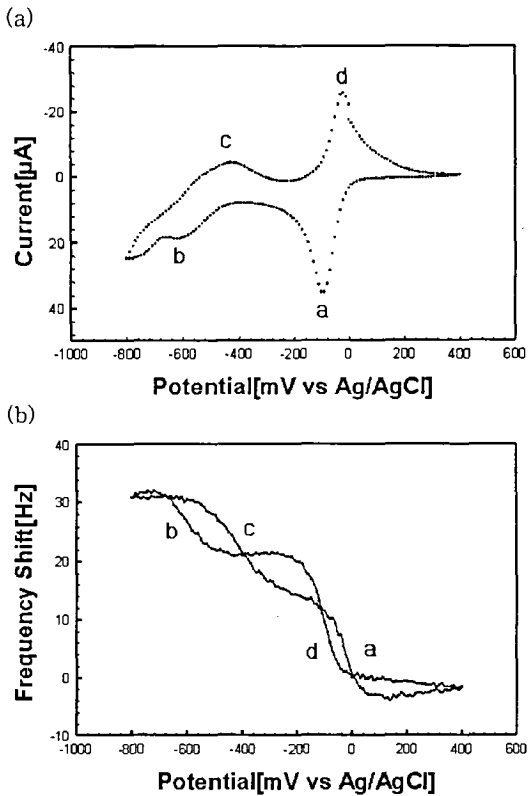


그림 4. Viologen SA 단분자막이 누적된 QCA의 cyclic voltamogram(a)과 공진주파수 거동(b). 0.1mol/l NaClO<sub>4</sub> 용액

Fig. 4. Cyclic Voltamograms(a) and frequency behavior of QCM modified with Viologen SA monolayer. 0.1mol/l NaClO<sub>4</sub> solution.

그림 3은 Viologen의 self assembly 과정동안 측정된 공진주파수(a) 및 공진저항(b)의 변화를 나타내고 있다. 그림 3의 (a)에서 보는 바와 같이 공진주파수는 급격히 감소한 후 포화하였다. Bain 등은 일반적으로 self assembly과정은 10~100분의 범위에서 이루어지고, 초기의 빠른 흡착과 수시간동안 지속되는 느린 흡착과정의 두 가지 과정으로 나누어진다고 설명하였다<sup>5)</sup>. 측정된 포화 공진주파수는 135[Hz]이었으며, 얻어진 공진주파수로부터 흡착된 Viologen의 질량은 식(1)에 의하여 126[ng]으로 계산되었다<sup>6)</sup>.

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

이때 F<sub>0</sub>는 QCM의 기본 주파수, Δm은 질량변화, A는 전극면적, ρ<sub>q</sub>는 수정의 밀도이며, μ<sub>q</sub>는 전단모듈이다. 계산된 질량과 분자량으로부터 수정진동자의 전극에 대한 Viologen SA 단분자막의 Surface Coverage(Γ)를 구할 수 있으며, 3.5273 × 10<sup>-9</sup> [mol/cm<sup>2</sup>]이었다. 또한 그림 3의 (b)로부터 Viologen 분자가 QCM의 Au전극에 흡착함으로써 공진저항(점성)이 증가함을 알 수 있다. 그림 4는 Viologen SA 단분자막이 누적된 QCM에 대한 cyclic voltamogram(a)과 동시에 측정된 공진주파수의 거동(b)을 나타내고 있다. 이 때 스캔비는 100[mV/s]이었다. 그림 4의 (a)에서 Viologen SA 단분자막이 누적된 QCM은 약 -100[mV]와 -20[mV]에서 각각 산화-환원피크를 나타내고 있다. 그림 4 (b)에서 공진주파수의 거동을 이용하여 산화-환원시, 이온의 흡·탈착과정에 의한 질량변화를 확인할 수 있었으며, 이에 대한 구체적인 메커니즘 및 정량적인 관계는 현재 연구 중에 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 QCM을 이용하여 Viologen의 self assembly과정을 분석하였으며, 질량흡착은 126[ng], Surface Coverage(Γ)는 3.5273 × 10<sup>-9</sup> [mol/cm<sup>2</sup>]이었다. 또한, Viologen SA 단분자막의 전기화학적 거동을 QCM의 공진주파수와 동시에 분석하였으며, 이온의 흡·탈착에 의한 질량변화와 동시에 분석하는 것이 가능하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형 통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다

#### 참고 문헌

- [1] K. Noda et al, Thin Solid Film, Vol. 327, p. 639, 1998.
- [2] Herrero R. et al, J. Electroanal. Chem., vol. 71, p.445, 1998.
- [3] Tatsumi H. et al, Anal. Chem., vol. 71, p. 1753, 1999.
- [4] Qian D. J. et al, J. Applied Biochem. Biotec., vol. 84, p.409, 2000.
- [5] Kim W.S. et al, Thin Solid Film vol. 191, p. 327, 1998
- [6] Muramatsu H. et al, Anal. Chem., vol. 60, p. 2142, 1988.