

전기화학법을 이용한 Viologen 자기조립 박막의 전하 이동 특성 연구

육진영, 신훈규, 권영수  
 동아대학교, 전기공학과

Study on Electron Transfer of Self-assembled Viologen Monolayer using Electrochemical Methods

Jin Young Ock, Hoon Kyu Shin, Young Soo Kwon  
 Department of Electrical Engineering, Dong-A University

**Abstract** - 본 연구에서는 electron acceptor로서 널리 이용되는 viologen의 전하 이동에 대하여 연구하였다. 자기조립법을 이용하여 단분자막을 형성하였으며, 그 형성과정은 수정진동자의 공진주파수와 공진저항을 이용하여 실시간으로 분석하였다. 두 단계의 가역적인 산화환원 반응시의 전하 이동을 정량적, 정성적으로 분석하기 위하여 전기화학 분석 방법 중 cyclic voltammetry법을 행하였으며, 단분자막이 형성된 수정진동자를 작업전극으로 사용하였다.

결합은 물리적 및 화학적 그리고 생화학적 연구에 넓게 응용되어지고 있다.

본 연구에서는 이와 같은 사실을 바탕으로 전기화학적으로 산화·환원이 가능한 viologen에 function기로 thiol을 붙였을 때, thiol의 개수에 따른 분자구조 및 금 표면에 화학적 흡착하는 양 그리고 흡착된 박막의 산화·환원 특성을 조사하였다.

수정진동자의 공진주파수와 공진저항의 변화를 통하여 분자구조에 따른 화학적 흡착을 정량적, 정성적으로 분석하였고, 박막이 형성된 수정진동자를 작업전극으로 한 cyclic voltammetry로부터 전하 이동에 관한 특성을 알아보고자 하였다.

1. 서 론

전기화학은 그 이론과 실험방법이 비교적 오래전부터 알려져 왔으며, 분석화학의 한 분야로 널리 사용되고 있다[1,2]. 전기화학을 이용한 분석법은 크게 전압전류법(voltammtry), 전위차법(potentiometry), 전기량법(coulometry), 및 전도도법(conductometry), 임피던스법(impedance spectroscopy)으로 구별할 수 있다. 전압전류법의 하나인 순환전압전류법(cyclic voltammtry)은 전기화학 측정법 중 가장 기본적인 기술로 다양한 정보를 얻을 수 있기 때문에 전기화학 분석법으로 현재 가장 많이 사용되고 있다. Cyclic voltammtry는 전해조에 산화환원 화학종이 존재한 상태에서 전극에 순환전위를 가하면서 이에 응답하는 전류를 측정하는 전극표면 또는 전극표면 근처에서 일어나는 화학물질의 전기화학 반응의 열역학 및 속도론적 특성을 측정하는 분석방법이다.

본 연구에서 사용된 1,1'-dialkyl-4,4'-bipyridinium염은 viologen이라 통칭되며, 100여년 전부터 알려져 왔으며, 1930년 Michaelis[3] 이래 중요한 산화환원 지시약으로 이용되어 왔다. Viologen은  $V^{2+} \leftrightarrow V^{\cdot+} \leftrightarrow V^0$ 로 표현되는 3개의 주요한 산화상태가 존재한다. 이러한 산화환원 작용은 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[4].

Nuzzo등[5]은 황이 금속표면에 안정하게 화학결합 하는 것을 이용하여 구리, 은 그리고 금표면에 다양한 길이의 알칸 thiol을 화학 흡착시켜 배열이 잘된 단분자층을 만들었다. 일반적으로 치환체 thiol이 붙은 화합물들은 금표면 위에 가장 안정된 유기박막층을 형성한다고 알려져 있다. 이처럼 금이 황과 화학결합에 있어 좋은 재질이 되어지는 이유는 첫째로 금 자체는 상대적으로 insert metal이라 외부 오염에 의한 저항력이 강해 산화물이 형성되지 않으며, 둘째로 금은 특별히 황과 강한 인력을 가지고 있어, 작용기가 존재하는 다양한 분자들과 단분자층을 형성 가능하게 한다[6]. 이와 같은 장점을 이용하여 금 위에 긴 길이의 알칸 thiol을 단분자층으로 만든 후, 결정 또는 액정의 형성을 가능하게 한다. 이처럼 다양한 유용성의 이유로 금과 thiol간의 안정한 화학

2. 본 론

2.1 시료 및 실험방법

본 연구에서는  $V_8SH$ ,  $SH_8V_8SH$ 의 두가지 종류의 viologen을 사용하였다. 그림 1은 두 가지 viologen의 화학적인 구조를 나타내고 있다. Viologen 분자를 self-assembly하기 전에 수정진동자의 Au 전극을 Piranha 용액( $H_2SO_4/H_2O_2, 3:1$ )에 넣어 5분간 방치한 후 증류수로 세척함으로써 Au 전극표면을 전처리 하였다. 세척된 수정진동자는 Ar 가스 분위기에서 건조 후 보관하였다. 이와 같이 전처리 된 수정진동자는 Ar 가스에 정제된 용매(ethanol/acetonitrile, 1:1)에 담구어 실온에서 self-assembly를 하였으며, 이 때 viologen의 농도는 2 mmol/l였다. 이와 같이 viologen 단분자막이 형성된 수정진동자는 용매에 씻어낸 후, 전기화학적인 특성을 분석하는데 작업전극으로 이용하였으며, 모든 공정은 Ar 가스 분위기에서 이루어졌다.

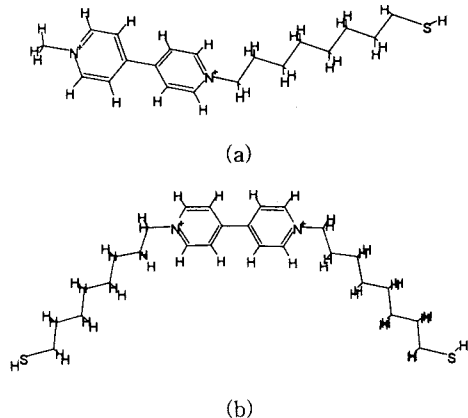


그림 1. 본 실험에서 사용된 viologen의 화학구조도 (a)  $V_8SH$  (b)  $SH_8V_8SH$

본 연구에서 사용된 수정진동자는 Au 전극이 스퍼터링 된 9MHz의 AT-cut (5mm-diameter, Seiko EG&G, Japan)이 사용 되었다. 수정진동자의 공진주파수 및 공진저항은 QCA922(Seiko EG&G, Japan)을 이용하여 측정하였다. 또한 용액중에서 측정하기 위하여 별도 측정셀을 사용하였으며, viologen SA 단분자막에 대한 전기화학적 거동은 Potentiostat 263A(PerkinElmer, USA)를 이용하여 측정하였다. Pt plate와 Ag/AgCl이 각각 상대전극(C.E.)과 기준전극(R.E.)으로 사용되었으며, viologen SA 단분자막이 형성된 수정진동자의 Au 전극이 작업전극(W.E.)으로서 사용되었다. 그림 2는 전기화학 실험장치의 개략도를 보여주고 있다. 전해질로서는 0.1 mol/l NaCl, KCl, LiCl의 세가지 용액을 사용하여 양이온의 영향을 알아보았으며, -0.2 V에서 -0.8 V의 범위에서 측정하였다. 두 단계의 산화·환원 반응을 알아보기 위해서는 0.1 mol/l NaCl 전해질 용액내에서 행하였으며, 전위 범위는 -0.1V에서 -1.1 V였다. 모든 cyclic voltammetry 실험은 10회 반복하였다.

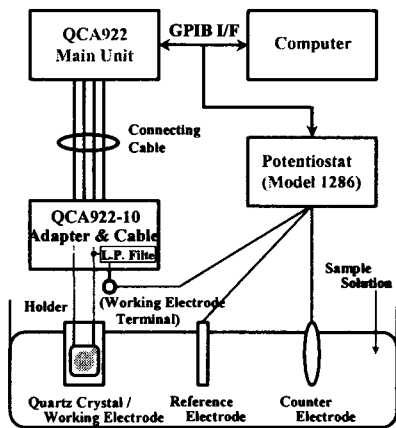
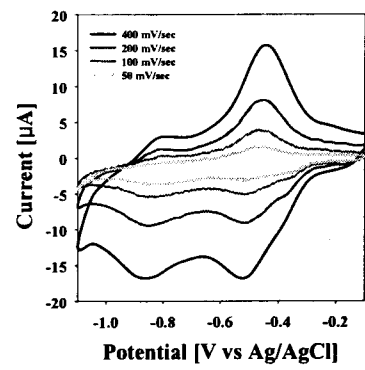


그림2. QCA를 이용한 3전극 전기화학 실험장치

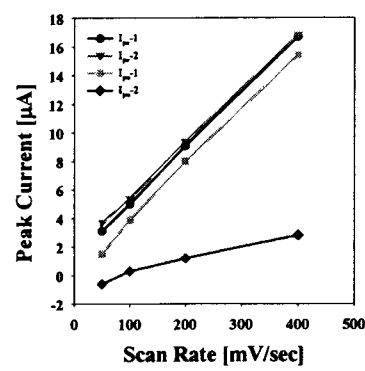
### 2.2 결과 및 고찰

Viologen이 self-assembly 되는 과정은 전처리 된 수정진동자의 공진주파수와 공진저항의 변화를 통하여 실시간으로 알아 보았고, 그 결과  $V_8SH$ 가 320 ng,  $SH_8V_8SH$ 가 144 ng이었다[7].

Viologen 박막이 형성된 수정진동자는 용매로 씻어낸 후, 전기화학 실험용 셀로 옮겨 작업전극으로 사용되었다. 0.1M NaCl, KCl, LiCl 세 가지의 전해질을 이용하여 양이온의 변화에 따른 산화·환원 반응의 변화를 알아보았다. 세 가지 전해질의 경우 모두 -0.42 V, -0.52 V에서 산화·환원 피크가 나타났고, 이것으로 인해 양이온은 viologen의 산화·환원 반응에 아무런 영향을 끼치지 않는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서는 전위범위를 -0.1 V에서 -1.1 V로 하여 두 단계의 가역적인 산화·환원 반응을 모두 보고자 하였다. 그림 3은  $V_8SH$ 의 전위속도에 따른 cyclic voltammogram과 각 산화·환원 피크의 전위속도에 대한 관계를 나타내고 있다. -0.43 V에서 -0.52 V의 범위내에서 첫 번째 산화·환원 곡선이 나타나고, -0.85 V에서 -0.87 V 근처에서 두 번째 산화·환원 곡선이 나타나고 있다. 이것은  $V^{2+} \leftrightarrow V^+ \leftrightarrow V^0$ 로 되는 viologen의 가역적인 산화·환원반응 특성을 잘 보여주고 있다. 각 피크전류에 대한 주사속도의 관계가 모두 선형적인 것 또한 두 단계의 산화·환원 과정이 모두 가역적으로 일어난다는 것을 보여준다.

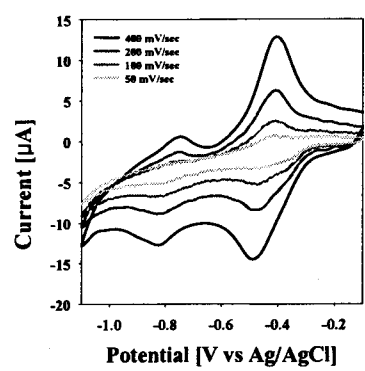


(a)

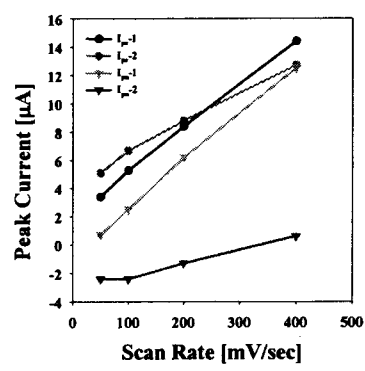


(b)

그림 3.  $V_8SH$ 의 cyclic voltammogram(a)과 피크전류 대 전위속도(b)



(a)



(b)

그림 4.  $SH_8V_8SH$ 의 cyclic voltammogram(a)과 피크전류 대 전위속도(b)

### 3. 결 론

그림 4는 같은 조건에서의 SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH의 cyclic voltammogram과 피크전류 대 주사속도와의 관계를 나타내고 있다. 이 경우 -0.43 V ~ -0.50 V 근처에서 첫 번째 산화·환원 곡선이 나타나고, -0.77 ~ -0.83 V 근처에서 두 번째의 산화·환원 곡선이 나타난다. V<sub>8</sub>SH와 비교해 볼 때, 피크가 나타나는 전위는 다소 차이가 있으나, 두 가지 시료 모두 두 단계의 가역적인 산화·환원 곡선을 보여주고 있다. SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH의 경우 두 번째 산화·환원 반응이 V<sub>8</sub>SH보다 빨리 나타나는 것은 bipyridine의 양쪽 끝에 있는 thiol기가 모두 금과 흡착하기 때문에 그만큼 전자의 이동이 쉬워진 것으로 생각된다.

본 연구에서는 가역적인 산화·환원 반응을 가지는 viologen 분자의 고유한 기능 및 특성을 분석하였다. 금 표면과 흡착이 가능한 thiol기의 개수를 다르게 한 V<sub>8</sub>SH와 SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH 두 가지의 viologen 분자를 사용하여 분자 구조를 제어하였으며, self-assembly법을 이용하여 단분자막으로 제작하였다. 박막이 형성된 수정진동자는 3전극법을 이용한 cyclic voltammetry의 작업전극으로 사용하였다. cyclic voltammetry의 전위범위를 넓혀서 두 단계 산화·환원 반응을 보고자 하였다. 첫 번째 산화·환원 반응에 이어 두 번째 산화·환원 반응이 일어났으며, 주사속도와의 관계를 비교해 보면 모든 반응이 가역적이었다. 산화·환원 반응시 수정진동자의 주파수 변화를 이용하여 산화·환원 반응에 따른 박막의 질량 변화를 알아보았다. V<sub>8</sub>SH 박막에서 SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH 박막보다 많은 전자의 이동이 있었고, 이것은 금 표면에 흡착된 분자의 개수 때문이라고 생각한다.

이상의 결과에서 viologen의 분자구조가 자기조립에 미치는 영향을 알아보고, 일정한 전위영역에서 viologen이 전자의 이동에 의해 산화·환원됨을 알 수 있었다.

### [참 고 문 헌]

- [1] A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, New York, 2001
- [2] P. T. Kissinger, W. R. Heineman, "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry", Marcel Dekker, New York, 1996
- [3] L. Michaelis, E. S. Hill, "Potentiometric Studies on Semiquinones", J. Am. Chem. Soc., 55, 1481, 1933
- [4] H. Tatsumi, K. Takagi, M. Fujita, K. Kano, T. Ikeda, "Electrochemical Study of Reversible Hydrogenase Reaction of Desulfovibrio vulgaris Cells with Methyl Viologen as an Electron Carrier", Anal. Chem., Vol. 71, p. 1753, 1999
- [5] G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, "Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold", J. Am. Chem. Soc., Vol. 113, P. 7152, 1991
- [6] R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, D. L. Allara, "Spontaneously organized molecular assemblies. 3. Preparation and properties of solution adsorbed monolayers of organic disulfides on gold surfaces", J. Am. Chem. Soc., Vol. 109, p. 2358, 1987
- [7] J. Y. Ock, S. H. Song, H. K. Shin, D. J. Qian, S. M. Chang, J. Miyake, Y. S. Kwon, "The electrochemical studies on a self-assembled viologen monolayer using quartz crystal microbalance", International J. Nanoscience, Vol. 1, No. 5-6, p. 593, 2003
- [8] G. Sauerbrey, "The uses of a Quartz Crystal Vibrator from Weighting Thin Films on a Microbalance", Z. Phys., Vol. 155, p. 206, 1959

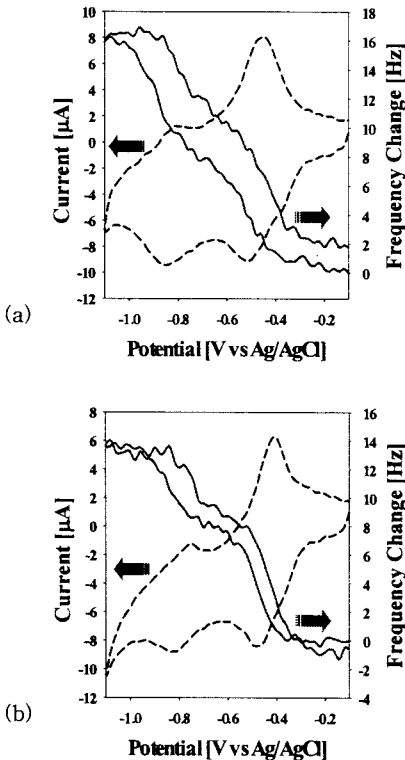


그림 5. 산화환원시 반응 시 측정된 수정진동자의 공진 주파수 변화 (a) V<sub>8</sub>SH (b) SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH

그림 5는 V<sub>8</sub>SH와 SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH의 cyclic voltammetry 시 동시에 측정된 수정진동자의 공진주파수 변화이다. 두 가지 모두 산화·환원 반응이 두 단계로 나타남에 따라 주파수의 변화 역시 두 단계의 증감을 나타내고 있다.

산화·환원 반응이 일어나는 동안 변화한 공진주파수의 변화는 V<sub>8</sub>SH가 16 Hz, SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH가 14 Hz였으며, 식 (1)[8]을 통해 산화·환원 반응이 일어나는 동안 이동한 전하의 양을 구하면 V<sub>8</sub>SH가 318 ng/mol, SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH가 295 ng/mol이었다.

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

이 때, F<sub>0</sub>는 수정진동자의 기본주파수 SH<sub>8</sub>V<sub>8</sub>SH가 V<sub>8</sub>SH보다 전하의 이동이 쉬움에도 불구하고 이동한 양이 적은 것은 흡착된 분자의 양이 적기 때문인 것으로 생각된다. 이것은 수정진동자를 이용한 자기조립과정의 분석에서도 나타난 것과 일치한다.