

전기화학법을 이용한 전해질 변화에 따른 Viologen

자기조립박막의 전하이동 특성 연구

이동윤, 박상현*, 신훈규, 박재철**, 장정수***, 권영수
동아대학교 전기공학과, *항만물류시스템공학과
영진전문대학 전자정보계열, *경일대학교 전기공학과

A Electron-Transfer Study on Self-Assembled Viologen Monolayer In different Electrolytes Using Electrochemical Process

Dong-yun Lee, Sang-Hyun Park*, Hoon-Kyu Shin, Jae-Chul Park**

Jeong-Soo Chang***, and Young-Soo Kwon

Department of Electrical Eng. Dong-A University

*Department of Port and Logistics System, Dong-A University

**Electronics Department, Yeungjin Junior College

***Department of Electrical Eng. Kyung-II University

Abstract

When it converted solar energy or light energy into chemical energy, it studied the electric charge transfer property of the viologen which is used widely as the electron acceptor for the electric charge delivery mediation of the devices. It was formed monolayer in QCM by self-assembled viologen. The absorbed quantities of viologen's electron through peak current and to analyze the electron transfer property of viologen in redox reaction made experiments in cyclic voltammetry among the electrochemical process. It studied the electron transfer relation of viologen from changing the anion in 0.1M NaCl and NaClO₄ electrolyte and the interrelation between scan rate and peak current when scan rate increased twice.

Key Words : Viologen, Self-Assembly, Quartz Crystal microbalance (QCM), Cyclic Voltammogram

1. 서 론

유기재료는 구성하는 분자에 여러 가지 기능을 부여할 수 있기 때문에 무기재료 이상의 기능과 무기재료에서는 나타나지 않았던 새로운 기능의 발현이 가능하기 때문에 오늘날 관심의 대상이 되고 있다[1]. 또한, 이러한 재료들의 물리·화학적인 특성들은 분자 구조뿐만 아니라 고체상태의 박막 구조에도 의존한다. 그 중 기능성 유기물 반도체 박막의 전기 광학적인 특성이 최근 관심의 대상이

되고 있다. 즉, 박막에서 광에너지의 흡수는 전기·화학·열에너지로 변환될 수 있고, 태양 전지 등 에너지 변환과 저장 디바이스와 같은 곳에 응용될 수 있다.

Viologen은 태양에너지의 변환 또는 광에너지를 화학에너지로 변환할 때, 디바이스의 전하 전달 매개를 위한 electron acceptor로서 널리 이용되고 있다. Viologen은 $V^{2+} \leftrightarrow V^+ \leftrightarrow V^0$ 로 표현되는 3번의 산화·환원 반응이 일어나는 상태가 존재

한다. 이러한 산화·환원 반응 중에서 $V^{2+} \leftrightarrow V^+$ 는 가역적이며, 안정하게 반복될 수 있다[2].

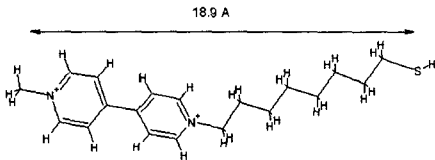
일반적으로 금 표면 위에 thiol이 붙은 화합물 들은 가장 안정된 유기박막층을 형성한다고 알려져 있다. 이처럼 금이 황과 화학결합 좋은 이유는 금 자체는 상대적으로 외부 오염에 의한 저항력이 강해 산화물이 형성되지 않으며, 또한 금은 황과 강한 인력을 갖고 있어, 작용기가 존재하는 다양한 분자들과 단분자층을 형성 가능하게 한다[3].

본 연구에서는 viologen이 자기조립화된 수정 진동자(QCM) 단분자막에 대하여 산화·환원반응 특성과 전위속도(scan rate) 대 피크전류의 상관 관계를 전기화학법의 하나인 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 이용하여 분석하였다.

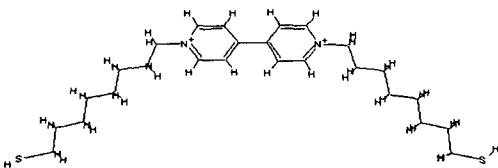
2. 실험

2.1 실험재료 및 방법

본 실험에는 분자의 한쪽 끝에 self-assembly를 형성할 수 있는 thiol기를 가지고 있는 viologen (V_8SH)과 양끝에 thiol기를 가지고 있는 viologen (SH_8V_8SH)을 사용하였으며, 그 화학적인 구조는 그림 1에 나타내었다.



(a) V_8SH



(b) SH_8V_8SH

그림 1. 본 실험에서 사용된 Viologen의 화학구조도

먼저 Au 전극이 스퍼터링된 9[MHz]의 At-Cut

QCM 표면을 Piranha 용액($H_2SO_4:H_2O_2=3:1$)으로 Au 전극 표면을 전처리 하였다. 전처리된 수정 진동자는 Ar 가스 속에서 건조, 보관하였다. 위와 같이, 전처리 된 수정진동자는 Ar 가스에 정제된 용매(Ethanol:Acetonitrile=1:1)에서 self-assembly를 행하였으며, 이 때 viologen의 농도는 $2 [mmol/l]$ 이었다. 이와 같이 단분자막이 형성된 수정진동자는 전기화학적 특성을 분석하는데 이용하였다.

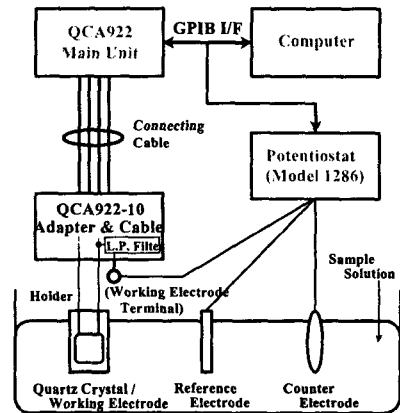


그림2. QCA를 이용한 3전극 전기화학 실험장치

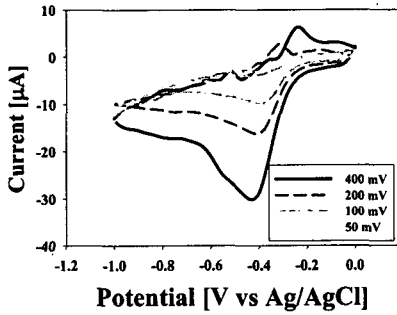
용액 중에서 측정하기 위하여 별도의 측정 셀을 사용하였으며, viologen SA 단분자막에 대한 전기 화학적인 거동은 Potentiostat 263A(PerkinElmer, USA)를 이용하여 측정하였다.

Pt wire는 상대전극(Counter E.)으로, viologen이 자기조립된 수정진동자의 Au 전극은 작업전극(Working E.), Ag/AgCl은 기준전극(Reference E.)으로 각각 사용되었다. 그림 2는 전해질로서 0.1M NaCl, $NaClO_4$ 두 가지 용액을 이용하여 0 V에서 -1.0 V의 범위에서 측정하였으며, 모든 실험은 5회 반복하였다.

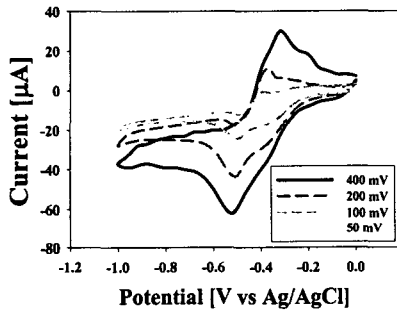
3. 결과 및 고찰

수정진동자에 self-assembly를 행한 후, 화학적 흡착이 아닌 물리적으로 침전된 viologen 분자들을 씻어낸 후, 0.1 M NaCl, $NaClO_4$ 전해질 용액에서 전기화학 실험을 행하였다. 그림 3은 0.1M NaCl 전해질 용액에서의 cyclic voltammogram과 scan rate 대 피크전류값의 비를 비교하였다.

V_8SH 분자는 그림 3에서 산화·환원 피크가 -0.50 V , -0.50 V 에서 나타나고 있으며, 산화전류 피크(I_{pa})와 환원전류피크(I_{pc})의 크기가 같음($|I_{pa}| = |I_{pc}|$)을 알 수 있다[4-5].



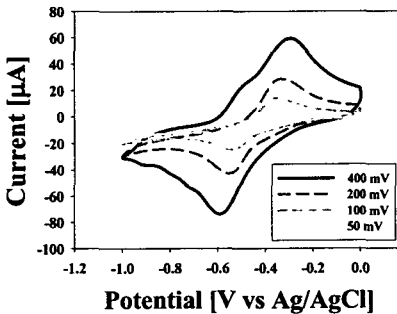
(a) V_8SH



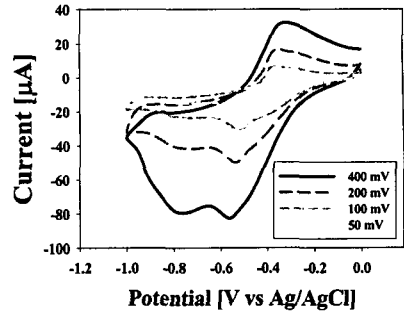
(b) SH_8V_8SH

그림 3. 0.1M NaCl 전해질에서의 산화·환원 반응

SH_8V_8SH 분자는 그림 4에서 산화·환원 피크가 -0.50 V , -0.50 V 에서 나타나고 있으며, 산화전류 피크(I_{pa})와 환원전류피크(I_{pc})의 크기가 같음($|I_{pa}| = |I_{pc}|$)을 알 수 있다[4-5].



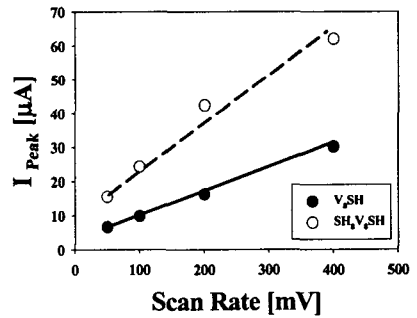
(a) V_8SH



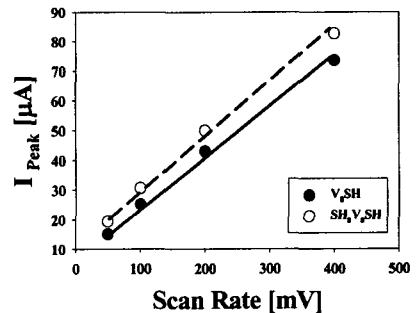
(b) SH_8V_8SH

그림 4. 0.1M $NaClO_4$ 전해질에서의 산화·환원 반응

표 1, 그림 5에서 전위속도를 50mV에서 400mV 까지 범위에서 2배씩 증가시킴으로서 전위속도의 증가분에 따른 피크전류가 비례적으로 증가함을 알 수 있고 피크전류의 변화값을 통해 $V^{2+} \leftrightarrow V^+$ 로 표현되는 산화·환원 반응이 가역적으로 일어남을 확인할 수 있다.



(a) 0.1M NaCl electrolyte



(b) 0.1M $NaClO_4$ electrolyte

그림 5. 전위속도 대 피크전류와의 관계

표 1. 전위속도(scan rate) 대 피크전류의 값

	0.1M NaCl		0.1M NaClO ₄	
	V ₈ SH	SH ₈ V ₈ SH	V ₈ SH	SH ₈ V ₈ SH
50 [mV]	6.6 [μ A]	15.5 [μ A]	15.1 [μ A]	19.4 [μ A]
100 [mV]	9.8 [μ A]	24.3 [μ A]	25.2 [μ A]	30.6 [μ A]
200 [mV]	16.2 [μ A]	44.3 [μ A]	42.9 [μ A]	49.9 [μ A]
400 [mV]	30.1 [μ A]	62.0 [μ A]	73.5 [μ A]	82.6 [μ A]

이상과 같이 0.1M NaCl, NaClO₄ 전해질 용액에서 cyclic voltammetry를 행한 결과 두 가지 viologen 시료 모두 가역적인 산화·환원반응을 보였으며, 전위속도 변화에 따른 피크전류값 I_p는 선형적으로 증가했으며, 이 결과는 순환전압전류측정법과 일치하고 있다. 따라서 전위속도가 증가하면 피크전류값 I_p도 증가하게 되면 특정 결과치의 감도를 조절할 수 있다. SH₈V₈SH 분자가 V₈SH 분자보다 더 큰 값을 나타내는 것 역시 기존 연구와 동일한 결과를 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 전기화학적 방법의 하나인 순환전압전류법으로 가역적인 산화·환원 반응을 가지는 viologen 분자의 고유한 기능 및 특성을 분석하였다. 금 표면과 흡착이 가능한 thiol기의 개수를 다르게 한 V₈SH와 SH₈V₈SH 두 가지의 viologen 분자를 self-assembly법을 이용하여 단분자막으로 제작하였고, 박막이 형성된 수정진동자를 성질이 다른 두 전해질 용액속에서 전위속도를 두 배씩 증가하여 그 특성을 관찰하였다.

이상의 결과에서 viologen의 분자구조가 자기조립 과정에 미치는 영향을 알아보았고, 일정한 전위영역에서 viologen 분자가 전자의 이동에 의해 산화·환원 반응이 일어남을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형 통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다..

참고 문헌

[1] 권영수, "초박막기술과 센서의 개발동향", 전기전자재료학회논문지, 6권, 4호, p. 290, 1993

[2] 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.

[3] 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.

[4] 박수길, 박종은, 이흥기, 이주성, "Electric and Electrochemical Characteristic of PMMA-PEO Gel Electrolyte for Rechargeable Lithium Battery", 전기전자재료학회논문지, 11권, 10호, p. 768, 1998

[5] 한태희, 박종광, 한병성, "열처리 조건에 따른 스피넬 LiMn₂O₄의 전기화학적 특성", 전기전자재료학회논문지, 12권, 1권, p. 50, 1999