

신기능성 LB 단분자막을 이용한 분자소자의 전기화학적 연구

박 수 길

충북대학교 공업화학과
(1991년 12월 13일 접수)

Electrochemical Study of Molecular Devices Using Functional LB Monomolecular Layer Compounds

Soo-Gil Park

Department of Industrial Chemical Eng. Chung Bulk University
(Received December 13, 1991)

요 약

산화주석전극 위에 LB 법에 의해 단분자층상으로 흡착된 양친매성 Os 착체의 전기화학적 거동을 살펴보았다. 또한 단분자막형태로 흡착된 redox 종의 전극반응의 이론식을 가역, 비가역, 준가역파에 대하여 검토하였고, 이들막이 진공증착된 SnO₂ 전극 위로 전이될 때, 그 전극에서 흐른 전체 전하를 cyclic voltammogram 의 그림 적분법에 의해 구하였다. 그리고 이들 단분자막을 이용한 전자이동 중개반응의 응용면도 Fe²⁺, TEMPOL 등을 이용해 해석하였다. 이들 측정된 cyclic voltammogram 을 이론식으로부터 유도하여 분자들간의 상호작용 parameter 를 고려해서 simulation 하였다. 이들로부터 구해진 parameter 들은 측정된 cyclic voltammogram 과 거의 일치함을 확인할수 있었다. 마지막으로 LB 법을 이용한 최근의 연구동향 및 응용분야를 소개하였다.

Abstract : Electrochemical behavior of surface active Osmium bipyridine complex adsorbed in a monomolecular layer on tin oxide electrodes by the Langmuir-Blodgett method was studied. Theoretical equation of cyclic voltammetry of electrode reactions for redox species adsorbed as monolayer form was discussed by reversible and quasi-reversible waves. The film was transferred onto the SnO₂ electrode surface and then amounts of charge on the electrode were measured in the technique of cyclic voltammetry. The electron transfer mediation of these monolayer with Fe²⁺, TEMPOL and others were studied. And the cyclic voltammetry were simulated by taking into account the interaction parameters. From these values, we found it possible to fit almost all measured cyclic voltammograms with these parameters. The recent works and directions using LB method were introduced with various applicable field.

1. 서 론

최근 분자전자공학(Molecular electronics)이라던가

분자소자, 또는 생체소자(Bio chip)라는 단어를 자주 듣게 되는데 이들을 총칭하여 분자소자(Molecular device)라고 부르기로 한다[1]. 이러한 분자소자의 역

사적 배경을 살펴보면, 1980년대 전후로 부터[2] 이 분야로 주목을 끌기 시작하였지만, 실리콘등의 반도체의 집적도가 시간이 갈수록 지수함수적으로 증대되기 때문에, 언젠가는 종래의 방식으로는 한계에 도달하여 전혀 다른 성질의 소자의 출현이 기대되었기 때문이다. 이러한 연구의 추세는 주로 미국해군연구소의 F. L. Carter 박사의 구상에 의해 제 1회, 제 2회 국제분자소자연구집회의 보고에 자세히 기술되어 있다[3,4]. 또한 일본에서도 국내에 비하여 이소자에 관한 소개기사 및 연구동향에 관해서 수많은 출판물이 나오고 해가 갈수록 증가되는 추세이다[1,5~7].

한편 이러한 과정중, 종래의 이른 계면화학분야에서만 연구되어온, 약 50년전도에 영국의 I. Langmuir 등에 의해 개시된, Langmuir-Blodgett(LB)막이 또다시 주목받기 시작하여, 1982년, 1985년에 제 1회, 제 2회 LB 막국제회의가 개최되었다. 제 1회의 보고에는 거의가 Thin Solid Films[8]에 관하여 출판되었고, 그후 제 2회의 내용[9~12]을 위시하여 점차적으로 LB 막에 관한 연구보고건수가 증가되어 제 4회(1989년, 일본 Tsukuba) 및 제 5회(1991년, France Paris)에서는 약 400여건이 발표되었다[13, 14]. 금년 8월에 개최된 국제회의에 관한 내용은 크게 분류하여 10가지로 나눌수 있으며, 그에 대한 세부 사항 및 연구내용은 문헌을 참조하기 바라며 뒷장의 응용분야에서 이를 논하고자 한다. 한편 국내에서도 제 1회(1990년), 제 2회(1991년) LB Film Symposium[15,16]을 개최하였고, 제 1회 국제 Molecular Electronics Device[17]를 지난 11월 서울에서 열었지만, 매년 2회 이상의 국내학회에 수백편의 연구 발표를 하고 있는 미국, 일본등에 비하여 초기단계에 있으며 전기, 전자산업의 초박막집적화의 기술축척에 기대하는 국내여건을 감안할때 이분야의 첨단기술연구 및 응용은 필연적으로 많은 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

우선 전기화학적인면에서 고려하면 전극이 본래 가지고 있는 전자의 공여체(donor)·수용체(acceptor)로서의 역할뿐 아니라, 더 나아가 특수한 기능을 전극에 부여하려고 하는 시도로 부터, 전극표면에 기능성 재료화합물을 고정시킨 기능성재료전극 바꿔 말하면 화학수신전극(Chemical Modified Electrode)에 관한 연구가 시작되어 이미 십여년이 지났고, 현재에는 한층더 활발하고 광범위한 연구가 진행되고

있다. 화학수식전극이 가지고 있는 여러종류의 기능과 그 응용에의 기능성에 관해서는 이미 여러가지로 논의되고 있다. 현재까지의 경우로는 실용화된 것은 그다지 많지 않지만, 가까운 장래에 실현이 되리라 기대하는 바이다.

전극표면에 기능성을 보유하고 있는 재료의 화합물을 고정하는 방법으로써, (1) 용액으로 부터의 비가역적인 물리흡착 또는 화학흡착을 이용한 방법, (2) 금속표면의 산화물피막 및 탄소전극의 표면에 도입한 carboxyl기 등을 가지고 공유결합으로 화합물 전극 표면에 직접 고정하는 방법, (3) 적당한 용매에 녹인 고분자물질로 전극표면에 도포하고, 용매를 증발시켜 고분자막을 생성시키는 방법, (4) 관능기를 가지고 있는 화합물을 전해중합시켜 전극표면에 고분자막을 석출시키는 방법등이 있다. 그중에도, 고분자전극을 피복(coating)하는 방법은 관기능성 물질을 매우 고밀도로 고정화 시킬 수 있는 특징을 가지고 있다. 그러나 단분자층 level의 표면농도인 10^{-10} mol/cm²의 천배부터 수만배까지의 양을 보유하기 때문에, 그의 일부가 손실되어도 기능에는 그다지 영향을 끼치지 않고, 장시간 동안 안정하게 사용할 수 있다는 특징도 겸하여 가지고 있다. 그 이유로 현재에는 고분자를 가지고 있는 수식법(modified method)이 매우 광범위하게 사용되고 있다.

1. 1. LB 막 Modified 전극의 의의

일종의 기능성화합물을 물리적 또는 화학적으로 전극표면에 고정하여, 전극자체에는 없는 기능자체를 부여한 전극을 Modified(수식)전극이라 칭한다. 유기화합물에는 분자 또는 고분자의 형태로서 여러 종류의 기능성화합물의 합성이 가능하므로, 최근 연구가 활발히 진행되고 있는 무기화합물을 이용한 수식전극에 비하여 유기화합물에 의한 수식전극의 연구에 관한 보고된 연구의 수는 대단히 많은 것으로 알려지고 있다. 지금까지 알려진 유기화합물에 의한 수식전극의 분류법으로는 크게 두가지로 나눌수있다[18,19]. 첫 번째로 화학결합 또는 물리적으로 강한 흡착을 이용하여 전극표면에 기능성분자들을 단분자층과 유사한 정도로 배열시킨 것이며, 두 번째로 기능성고분자를 박막상태로 전극표면에 피복시킨 것이다. 상기의 어느 쪽 전극에서도 촉매기능, 분자식별능력등, 분자 또는 고분자중에 포함되어 있는 기능성부분이 갖고

있는 성질을 그대로 용이하게 발휘할 수 있지만, 생체 등의 분자집합체가 표시하는 것과 같은, 분자의 공간적인 질서에서 유래하는 기능을 발현시키는 것에는 곤란한 문제들을 내포하고 있었다.

이러한 공간적 질서특성을 얻기위한 분자집합구조법의 하나로 앞에서 기술한 Langmuir-Blodgett(LB)법이 있다. 이 방법은 전극표면에 대하여 수직방향으로 두종류 이상의 기능성화합물을 일정한 공간적 규칙성을 띄게하여 배치시키는 것이 가능하다. 또한 고분자피복전극의 결점중의 하나인, 막안에서의 늦은 물질이동과정에 대해서도, LB 막에 의한 편향이 없는 초박막의 이용으로 그 결점을 개선할 수 있다. 이상과 같이 LB 막의 공간질서성과 초박막성을 이용함으로써 LB 막 수식전극에는 종래의 수식전극에 없는 새로운 기능의 발현이 기대되고 있다. 특히 막구조에 있어서 공간질서성은 광합성 및 생체막의 에너지 변환에 있어서 중요한 역할을 하기 때문에, 이들 분자차원에서의 기능 발현을 포함한 인공적 분자소자에 관한 연구는 매우 흥미가 깊을 것으로 사료된다.

1. 2. LB 법을 이용한 수식법

고분자수식전극에 대해서는 그 기능및 특성이 전극과 고분자막안의 화합물질간의 전하이동, 막안의 화합물질간의 전하이동, 용액내 화합물질의 고분자막안으로의 투과성, 고분자막안 화합물질과 용액내 화합물질간의 전하이동 등의 과정에 의존하고 이들 과정은 고분자막의 제작조건에 의해 변화하기 때문에 system 전체가 매우 복잡한 구조를 가지게 된다[20]. 때문에 재현성이 좋은 전류-전위곡선을 얻는 것이 비교적 어렵고, 이론적 해석마저 더욱 곤란하게 된다.

필자가 전극의 수식법으로써 Langmuir-Blodgett(LB)법[21]을 채용한 이유로는, 상기와 같은 수식전극에 있어서 전극반응 과정의 정량적 평가를 곤란하게 하는 요인을 가능한 한 작게하는 것을 목적으로 하기 위해서이고, 양친매성(amphiphilic)의 전극활성화합물을 단분자층으로 전극 표면에 배열 고정시키는 것이 가능하다면, 고분자피복전극에 비하여 매우 얇은(분자차원) 두께의 막으로 피복된 수식전극을 이용하여 재현성이 좋게 할 수 있고, 위에서 기술한 고분자막안에서의 복잡한 과정을 고려할 필요가 없어진다는 점과, 화학수식전극의 model system으로써 역할을 할 수 있으리라 생각되었기 때문이다. 수식법으로는

크게 대별하여 다음과 같다. 첫째, 단분자막수식법, (a) 직접법(in situ 법) (b) 수식침적법 (c) 수평부착법, 둘째로, 누적막수식법 (a) 수직침적법 (b) 수평부착법 (c) a, b 양법 병용등이 있다. 단분자막법에는, 기능성분자의 전극표면에 대한 표면농도제어가 종래의 단분자층수식전극에 비하여 용이하다. 또한 동일분자내에 2종이상의 기능성부위를 함유할 경우 A-D-S 계와 같이 단분자막법에도 충분한 공간질서성을 가진 분자집합체 기능성막을 제작할 수 있다는 점이다. 특히 직접법(in-situ 법)에서는 전해질 수용액 위의 단분자막에 직접 전극을 접촉시켜 전기화학적 측정을 하기때문에 통상적인 수직 침적법 및 수평 부착법에 의해 피복시킬 때의 누적이 1 이하가 되는 우려가 없다는 점이 특징이다. 누적막에서는 A/S/D 계와 같이 이종계면 활성제 분자를 끌어 올릴 수 있다는 점이 특징이다. 일반적으로 하지 전극으로 금속의 단결정 및 흑연 등의 개면이 이상적이지만, 알루미늄 등으로 연마시킨 고체 전극도 사용될 수 있다. 한편 광전 변화소자의 경우에는 금 등을 석영판 위에 진공증착시킨 것이나, 유리판 위에 SnO₂ 또는 In₂O₃ 등을 피복시킨 광투과성 전극(OTE)이 사용되고 있다.

LB 법이란, 2 차원 평면내에 분자를 규칙적으로 배향시킨 막을 제작하고, 더 나아가 그것을 나란히 쌓아올린 층상태의 분자조직체를 인공적으로 구축하는 방법으로, 특히 기능성소자에의 응용을 목적으로 하며, 최근에 매우 주목을 끌고 있는 방법이다. 더 나아가 LB 단분자막 수식전극은, 고분자 피복 전극의 단순한 모델계로 볼 수 있다는 점, 또한 표면에 고정시킨 화합물질에 의한 전하이동중개(electron transfer mediation)작용을 이용하는 것을 고려할때, 고성능의 촉매(mediator)가 얻어지면 단분자층에 충분한 기능이 발휘된다는 점, 공유결합으로부터 단분자층 level의 화학수식 방법에 비하여 고밀도로 양호한 재현성 및 간편한 제작방법등의 여러가지 특징을 내포하고 있다.

필자가 LB 법을 다루기 시작할 당시, LB 막피복전극을 사용한 연구보고로는 Ardem 등[22], Miyasaka 등[23~26], 및 Memming의 보고[27,28]가 있었지만, 이들 연구는 대부분 LB 막 중의 색소에 의한 분광증감 반응을 논한것으로써, 흡착물질자신의 산화 및 환원에 관한 전류-전위곡선에 관해서는 아무것도 보고되지 않았다. 우선 본고에서는, Redox 계의 LB

단분자막의 전극반응거동 및 전극반응 속도론의 해석 [29~32]에 관해 Matsuda 등과의 공동연구에 관한 이론식만을 소개하며, 양친매성 화학물질을 LB 막으로 한 경우의 전기화학적 거동 및 응용분야를 개략적으로 소개하고자 한다.

2. 실험

양친매성 tris(2,2-bipyridine)Ruthenium, Osmium 착체 (bis(2,2-bispyridine) (4,4-dinonadecyl-2,2'-bipyridine) ruthenium(II)이과염소산)을 정량적으로 분석하여 (99% 이상) 합성하였다. 타종의 시약은 시판되는 특급품을 그대로 사용하였다. 광투과성산화주석전극은 Matsugaki 진공피막사로 부터 구입한 것으로, 전기전도성이 가장 높은 것($\Gamma_T = 1.1 \times 10^{-10}$ mol/cm²)을 택하였다.

산화주석전극의 처리는 다음 순서로 행하였다. 사용후의 전극은, 표면에 남은 막을 제거하기 위하여 9 mol/dm³ 황산용액 중에 30분 정도 가열하였다. 그후에 3차 증류수, acetone, chloroform, ethanol 등의 순으로 약 20분간 초음파세척 하였다. 이세척과정은 3회 이상 행해졌고, 세척된 전극은 decicator 중에서 건조 및 보관하였다.

표면압-면적곡선은 협화계면화학사 제 LB 막 제작기로 측정하였다. 수면상의 LB 막을 산화주석전극에 이전시킬때, 수식침전법을 이용하여 5 mm/min의 속도로 전극위에 전이시켰다. LB 막 수면상의 온도는 20.0 ± 0.1 °C로 유지시켰다. 전해 cell은 이미 보고된 장치로, 전극면적 0.363 cm²의 전극을 고정시켰다. 기준전극으로는 포화카로멜전극을 사용하였고, 대극으로는 백금전극을 사용하였다. Cyclic voltammetry로는 연구실에서 자체 제작한 Potentiostat 및 X-Y 기록계 (graphtech 사 WZ 4401 형)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 단분자층흡착 Redox 종의 전극반응의 Cyclic Voltammetry에 관한 이론식

3. 1. 1. 단순한 가역파의 경우

전극표면에 단분자층상으로 흡착고정된 Redox 계의 전극반응



를 생각하여, 지지전해질 용액중에는 그외의 어떠한 redox 계도, 존재하지 않는다고 가정한다. 반응물 R 및 O의 활량이 각각의 표면농도 Γ_R 및 Γ_O 에 비례할 때, Voltammogram은 식

$$I = \pm 4I_p \exp(\zeta) / [1 + \exp(\zeta)]^2 \quad (2)$$

로 표현된다[34~36]. 여기서 +는 산화파, -는 환원파에 해당하고,

$$I_p = n^2 F^2 A \Gamma_T v / RT \quad (3)$$

$$\zeta = (nF/RT)(E - E^0) \quad (4)$$

로 I_p 는 peak 전류, A는 전극표면적, F는 Faraday 정수, Γ_T 는 R과 O와의 표면농도의 합($\Gamma_T = \Gamma_R + \Gamma_O$), E^0 은 반응(1)의 식량전위이다. 이식에서 Γ_T 대신 C^0 로 놓으면, 두께 d의 박막층 cell에의 농도 C^0 의 용액에 대한 식으로 된다[37]. 식(2)는, 가역파의 경우에 voltammogram이 전위축 및 $E = E^0$ 에 관하여 대칭으로 되는 것과, 전류가 v에 비례하는 것을 나타내고 있다. 더우기 반 peak 치에 있어서 파의 폭(width) $\Delta E_{p,1/2}$ 는 v에 의존하지 않고,

$$\Delta E_{p,1/2} = 3.53 RT/nF \quad (25^\circ C \text{에서 } 90.6/n \text{ mV}) \quad (5)$$

로 표시될 수 있다. 그러나 실제로 지금까지 보고된 $\Delta E_{p,1/2}$ 의 값은 식(5)에 주어진 값보다는 큰 경우가 매우 많다. 그 경우에 있어서, 파의 폭이 식(5)의 값과 상이한 것에 대한 설명으로써, (1) 표면화학종의 집합체중에 표면구조 및 용매화에 부분적인 변동이 있기 때문에 E^0 가 하나의 값이 아니고 분포될수 있다는 이유, 또는 (2) 표면화학종의 활량계수가 Γ_R 과 Γ_O 함께 변화하기 때문이라는 생각이 제안되었다. Brown과 Anson[38]은 후자의 생각에 따라, Frumkin의 등은 흡착과 유사한 표현을 가지고 상호작용 parameter r_R 과 r_O 를 도입한 식

$$I = \pm n^2 F^2 A \Gamma_T v e^\rho [RT \{ (1 + e^\rho)^{-2} - (r_O - r_R) \Gamma_R \}] \quad (6)$$

$$\rho = (nF/RT)(E - E^0) + (r_O + r_R) \Gamma_O - r_R \Gamma_T$$

를 제출하였다. Kakutani와 Senda[39] 및 Laviron[40]도 같은 생각으로 이론식을 내놓았고, 이후로는 Laviron이 취급한[41] 것에 수정을 첨가한 식을 기본으로한 이론식을 소개하도록 한다.

3. 1. 2. 분자간 상호작용을 고려한 전류-전위 관계식

Laviron은, 흡착 및 탈착이 매우 빠르고 흡착평형이 항상 성립되고 있다고 가정하여, 흡착종간의 상호작용을 고려해 넣은 Butler-Volmer 형의 전류-전위

식을 제안하였다[40]. 그 경우 흡착상태의 산화환원계의 식량전위는 용액에 용해되어있는 상태의 계의 식량전위와, 등온식의 흡착계수를 가지고 관계시킬 수 있었다. 그러나 지지전해질용액에 불용성인 LB막에서 생기는 redox system에 대해서는, 이 관계를 실험적으로 구하는 것은 불가능하다. 여기서 Matsuda 등은 Laviron 식을 수정하여 다음과 같은 식을 얻을 수 있었다[29].

$$I/nFA\Gamma_T = k^o [2x_R \exp[\alpha_a \zeta + \{(W + \Delta W^*)\theta_T/2RT\}(x_o - x_R)] - 2x_o \exp[-\alpha_c \zeta - \{(W - \Delta W^*)\theta_T/2RT\}(x_o - x_R)]] \quad (7)$$

여기서, x_R 과 x_o 는 R 과 O 의 몰분율 ($x_R = \Gamma_R/\Gamma_m$, $x_o = \Gamma_o/\Gamma_m$, Γ_m 은 최대표면농도), $\theta_T = \Gamma_T/\Gamma_m$ 이고, 거의 완전한 단분자층흡착의 경우에는 $\theta_T = 1$ 이다. 또한 W 와 ΔW^* 는 상호작용 energy 이고 ζ 는 식(4)에 나타나 있지만, 식량전위 E^o 는 $x_R = x_o = 1/2$ 일때의 평형전위로써 정한다. K^o 는 전극반응 (1)의 식량반응 속도정수, α_a 과 α_c 는 각각 anode 및 cathode 이동 계수 ($\alpha_a + \alpha_c = 1$)이다. Laviron 식에서는 4개의 상호작용 parameter 가 이용되지만, 위에 기술한 바와 같이 2개로 모을 수 있다. 여기에 다루고자 하는 것은 흡착분자의 배열은 고려하지 않고, (7)식은 분자의 random 분포에 대한 근사치에 대응하는 것이다.

3. 1. 3. Cyclic Voltammetry 의 이론식

흡착종류만의 전극반응에는 확산과정이 포함되어 있지 않기 때문에 산화과와 환원과를 각각 독립적으로 다루어, 용액내의 화학종에 관한 cyclic voltammetry 를 고려하여 비교하여 보면 수학적으로는 간단하게 된다. 초기전위 E_i 를 E^o 보다 충분히 양 또는 음의 값으로 놓으면, 흡착한 redox 계는 각각 완전한 산화체 또는 환원체의 상태로 되고, 식

$$E = E \pm vT \quad (8)$$

에 따라 전위를 주사시켜 E^o 보다 충분히 양 또는 음의 전위로 하면 redox 계의 산화 또는 환원이 진행된다. 전류 I 는 x_o 또는 x_R 의 시간에 따른 변화로 표시된다.

$$I = nFA\Gamma_T(dx_o/dt) = -nFA\Gamma_T(dx_R/dt) \quad (9)$$

무차원의 전류관수 ψ 와 속도 parameter Λ 를 다음과 같이 정의하면

$$\psi = I/(n^2F^2vA/RT) \quad (10)$$

$$\Lambda = k^o/(nFv/RT) \quad (11)$$

식(7)과 (9)를 합하여 다음과 같이 상미분방정식이 얻어진다.

$$\begin{aligned} \psi &= \pm dx_o/d\zeta = \mp dx_R/d\zeta \\ &= \Lambda [2x_R \exp[\alpha_a \zeta + \{(W + \Delta W^*)\theta_T/2RT\}(x_o - x_R)] \\ &\quad - 2x_o \exp[-\alpha_c \zeta - \{(W - \Delta W^*)\theta_T/2RT\}(x_o - x_R)]] \end{aligned} \quad (12)$$

Λ 의 크기의 정도에 따라, 가역, 완전비가역 및 준가역의 3개의 경우로 생각할 수 있다.

a) 가역파의 경우

Λ 또는 k^o 의 값이 매우 클때에, 식 (12)로 부터 $\zeta = \ln(x_o/x_R) - (W\theta_T/RT)(x_o - x_R)$ (13)

즉 다시 표현하면,

$$E = E^o + (RT/nF)\ln(x_o/x_R) - (RT/nF)(W\theta_T/RT)(x_o - x_R). \quad (14)$$

가 얻어진다. parameter W 만이 가역파에 대해 영향을 주므로, W 는 전극반응에 대한 상호작용 energy 의 열역학적 구실을 하고 있다고 볼 수 있다. 식(13)을 ζ 에 관해 미분하여, 식(12)를 이용하면

$$\psi_a = -\psi_c = x_o x_R / [1 - 2(W\theta_T/RT)x_o x_R] \quad (15)$$

를 얻는다. $x_o (= 1 - x_R)$ 를 보조변수로 하여, 식(13) 또는 (14)와 (15)로 부터 전류-전위의 관계가 얻어진다. Peak 는 $x_o = x_R = 1/2$, 즉 $E = E^o$ 의 경우에 나타나고, 그때의 Peak 전류는

$$I_{ap} = -I_{cp} = (n^2F^2vA/RT)/[2\{2 - (W\theta_T/RT)\}] \quad (16)$$

로, 반 peak 치에 있어서 파의폭 $\Delta E_{p, 1/2}$ 는

$$\Delta E_{p, 1/2} = (2 RT/nF) \{ \ln[(1 + \rho)/(1 - \rho)] - (W\theta_T/RT)\rho \} \quad (17)$$

$$\rho = [\{2 - (W\theta_T/RT)\} / \{4 - (W\theta_T/RT)\}]^{1/2} \quad (18)$$

로 얻어진다. $W=0$ 인 경우 식(15), (16), (17)은 각각 식(2), (3), (5)와 일치한다. $W>0$ 인 경우에는 Peak 는 높고 폭이 좁아지고, $W<0$ 인 경우에는 W의 절대치가 증대하므로 폭이 넓고 높이가 낮아진다.

b) 완전비가역파의 경우

전극반응속도가 충분히 느리고 완전히 비가역적인 파의 경우에는, 식(12)의 우변의 2개의 항중에 한쪽 편의 항은 무시할 수 있다. 예를 들면, 산화파의 경우에 제 2 항이 생략되어

$$\zeta = \alpha_a \zeta + \ln(2\Lambda/\alpha_a) + \{(W + \Delta W^*)\theta_T/2RT\} \quad (19)$$

라고 표현되며, 이에 따라 식(12)는 다음과 같이 간단하게 된다.

$$\begin{aligned} \psi_a/\alpha_a &= -dx_R/d\xi_a \\ &= x_R \exp[-\{(W + \Delta W^*)\theta_T/RT\}_{x_R} + \xi_a] \end{aligned} \quad (20)$$

이것은 해석적으로 전개할 수 있다. 산화파의 peak 치에 관한 결과는, 다음식과 같이 좋은 근사식으로 표현될 수 있었다.

Peak 전류 :

$$\begin{aligned} I_{ap} &= \alpha_a(n^2F^2vA/RT)\{0.1240 + 0.0123\xi + 0.2345 \\ &\quad \exp(0.3466\xi + 0.0260\xi^2)\} \end{aligned} \quad (21)$$

Peak 전위 :

$$\begin{aligned} E_{ap} &= E^{\circ'} - (RT/\alpha_a nF)\{\ln(2k^{\circ'}RT/\alpha_a nFv) + 0.0119 \\ &\quad - 0.2358\xi + 0.0049\xi^2 - 0.00086\xi^3\} \end{aligned} \quad (22)$$

반 Peak 파폭 :

$$\begin{aligned} \Delta E_{ap,1/2} &= (RT/\alpha_a nF)\{0.8217 - 1.0197\xi + 0.06219 \\ &\quad \exp(0.4359\xi - 0.0183\xi^2)\} \end{aligned} \quad (23)$$

여기서, $\xi = (W + \Delta W^*)\theta_T/RT$ 이다.

한편, 환원파에 대해서는

Peak 전류 :

$$\begin{aligned} I_{cp} &= -\alpha_c(n^2F^2vA/RT)\{0.1240 + 0.0123\xi + 0.2345 \\ &\quad \exp(0.3466\xi + 0.0260\xi^2)\} \end{aligned} \quad (24)$$

Peak 전위 :

$$\begin{aligned} E_{cp} &= E^{\circ'} - (RT/\alpha_c nF)\{\ln(2k^{\circ'}RT/\alpha_c nFv) + 0.0119 \\ &\quad - 0.2358\xi + 0.0049\xi^2 - 0.00086\xi^3\} \end{aligned} \quad (25)$$

반 Peak 파폭 :

$$\begin{aligned} \Delta E_{cp,1/2} &= (RT/\alpha_c nF)\{0.8217 - 1.0197\xi + 0.06219 \\ &\quad \exp(0.4359\xi - 0.0183\xi^2)\} \end{aligned} \quad (26)$$

로 표시되고, 이 경우에는 $\xi = (W - \Delta W^*)\theta_T/RT$ 이다.

c) 준가역파의 경우

준가역파는, 일반적인 경우 미분방정식 (12)를 직접 전개하지 않으면 안된다. 이것은 Λ , α_a , α_c , $W\theta_T/RT$, $\Delta W^*\theta_T/RT$ 를 parameter 로써 수치계산법, 예를 들면 Runge-Kutta-Gill 법을 이용하여 간단하게 행해질 수 있다. 식(9)를 t 에 관하여 0 에서 ∞ 까지 적분하여, 대응하는 전기량을 q 로 하면

$$q = nFA\Gamma_T \quad (27)$$

로 되기 때문에 흡착종의 전체표면농도 Γ_T 는, background 전류에 적당한 보정을 하여, voltammogram 의 밑부분 면적을 그림적분함으로써 결정된다. 더 나아가, 이제 빠른 속도론적 해석[29] 및 회전원판 전극으로 본 전류-전위곡선의 해석법은[30] 본고에서 생략하므로 문헌을 참고하기 바란다.

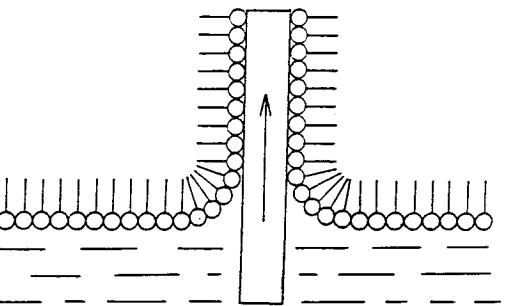
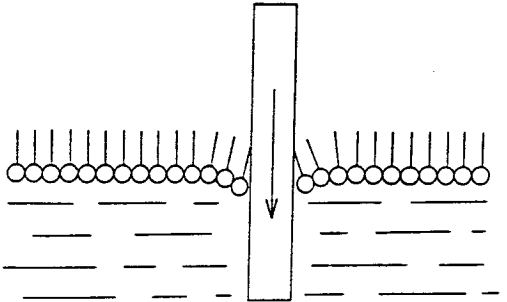
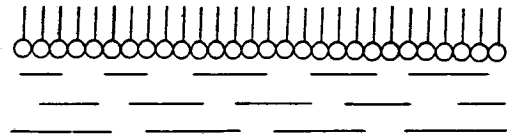


Fig. 1. Schematic representation for vertical dipping method. A circle indicates hydrophilic group and bar indicates hydrophobic group.

3. 2. 양친매성 Polypyridine 금속착제의 LB 단분자막 전극반응

본 연구에서 사용된 양친매성 금속착제(complex) 및 화합물은, fig. 2 에 표시된 구조의 trisbipyridine 착제의 배위자의 한쪽에 2 가닥의 nonadecyl 기를 도입하거나, Nitroxy 화합물에 한 가닥의 octadecyl 기를 합성시킨 것이다. 이들 착제 및 화합물의 chloroform 용액을 3 차중류수위에 전개하여, 일정한 표면압하에 수직침적법으로 SnO₂ 전극위에 착제 및 화합물의 단분자막을 이전시킴으로써 전극표면위에 고정시켰다 (fig. 1). 단분자막 제작시 수면위의 착제 및 화합물의 표면압-면적($\pi-A$)곡선으로 분자면적을 확인하였

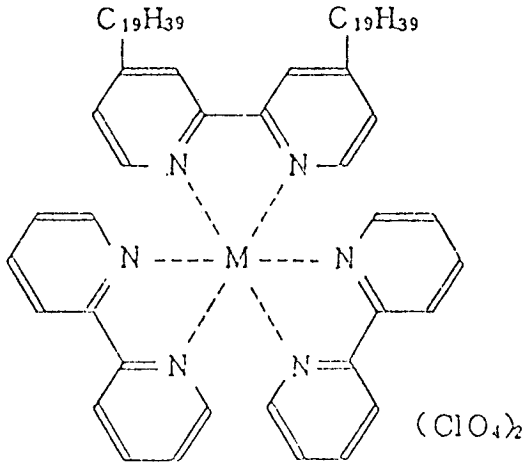


Fig. 2. 사용된 양친매성착제(M-Os, Ru) 및 Nitroxyl radical.

다. 본 연구의 초기에는 ethylmyristate 를 piston oil 로써 표면압을 제어하는 방법을 사용하였다. 이 ethylmyristate 의 표면압은 20.7 mN/m 이므로 전극상에 이전(transfer)할 때의 단분자막은 π -A 곡선의 형태로부터 액체팽창막상태인 것처럼 보인다. 표면압자동제어장치(일본계면과학사)를 이용하여 약 20~40 mN/m 의 표면압으로 LB 단분자막을 제작했을 경우, 전기화학측정으로부터 측정계산된 단위면적당 흡착물질의 양 Γ_T 는, 약간의 오차가 있지만 그에 해당하는 압력에의 π -A 곡선에 대응하는 표면농도의 값과 같은 것을 확인할 수가 있었다. 여기서 전극위에는 실험상 얻어진 transfer ratio(전이율)가 1 의 값으로 단분자막이 고정되어 있는 것으로 사료된다. 그러나 그 이상의 표면압에서는 중간막 상태를 경유하여 붕괴되므로, 통상의 막제조시 20~40 mN/m 의 일정한 표

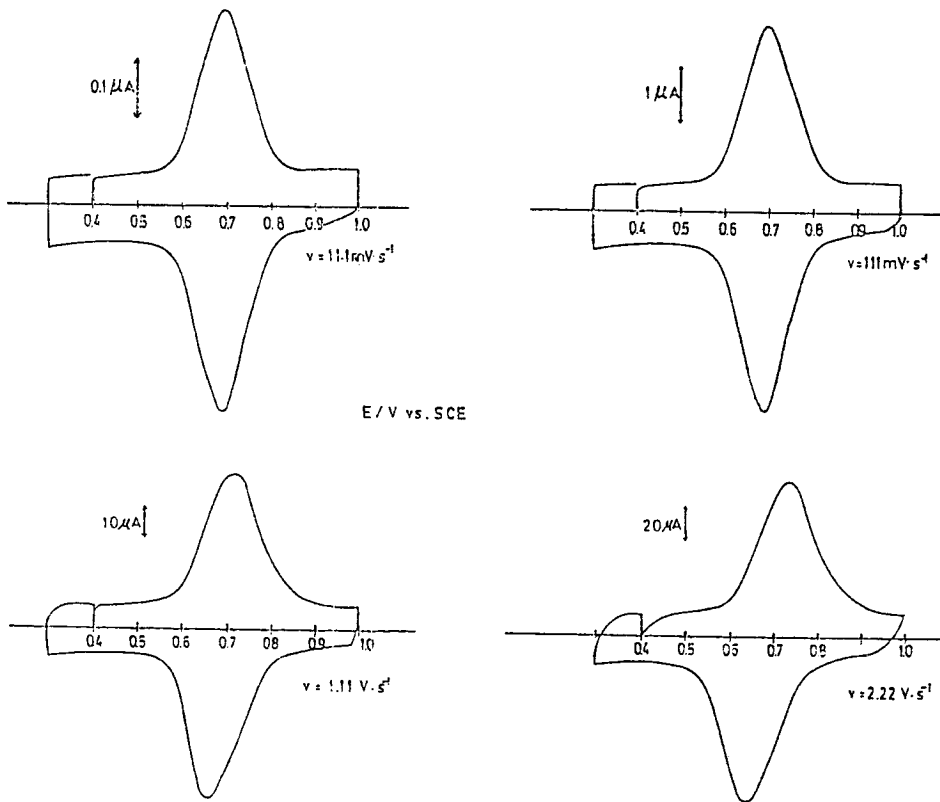


Fig. 3. SnO₂ 전극에 고정된 Os(II)착체 LB 막의 산화 와 재환원의 cyclic voltammogram ; 지지 전해질, 0.18 M H₂SO₄, v ; (a)11.1 mV/s, (b)111 mV/s, (c)1.11 V/s, (d)2.22 V/s

면압력으로 LB 막을 제조하였다. 사용된 투명한 SnO₂ 전극은 석영기판위에 SnO₂를 진공증착 시킨것으로, 약 10²¹ cm⁻³의 donor의 밀도를 가진 전기전도성이 높은 것을 사용하였다.

3. 2. 1. Ru 및 Os 착체의 Voltammogram

Os 착체의 단분자막으로 피복시킨 전극을, 0.18 M 황산수용액을 전해질 용액으로하고 약 10 mV/s 에서 2 V/s 까지의 범위로 전위주사속도를 변화시켰을 때의 cyclic voltammogram 을 검토해 보았다(fig. 3). 전도성이 좋은 SnO₂ 전극이지만 반도체성을 가지고 있고, 50Ω 이상의 저항을 가지고 있었기 때문에 전류치가 크게 되는 2 V/s 이상의 전위주사속도에서는 potentiostat 에 정귀환 IR 강하보상회로[42]를 사용하여 voltammogram 을 측정하였다. 그 파형은 산화 peak 전위 E_{ap} 과 환원 peak 전위 E_{cp}가 약 0.7 Vvs. SCE 에서 거의 일치하였고, peak 전위측에서 좌우대칭하고 산화파와 환원파가 전위축에 관해 대칭이라고

할 수 있는 전형적인 단분자층흡착 redox 물질의 가역파(reversible wave)의 특징을 표시하고 있다. 전위주사속도 v 를 크게 하면 전류치는 증가하고 E_{ap}는 양으로 E_{cp}는 음의 전위로 각각 shift 한다. 이것은 적극반응 속도가 유한하고 전위주사속도 v 의 증가와 더불어 적극반응의 비가역성이 나타나는 것을 표시 하며 가역파로부터 준가역, 비가역파로 이동한다. 이 반응은 다음식으로 표시할 수 있다.



전극표면에 고정된 Os 착체의 농도는 상기의 fig. 적분법으로부터 늦은 주사속도의 voltammogram 에서 $\Gamma_T = (1.6 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ mol/cm² 로 구해졌다. 단, 여기서의 예에서는 $\Gamma_T = \Gamma_m$ 즉 $\theta_T = 1$ 로 하였다. peak 전류치 I_{ap}, I_{cp} 는 0.2 V/s 이하의 전위주사속도 v 에서는 fig. 3 에 표시한 것과 같이 비례하지만 v 가 커짐에 따라 plot 는 직선에서 벗어나 구부러진다(fig. 4). 주사속도 0.2 V/s 이하에서의 voltammogram 은 전위축에 관해 거의 대칭으로 가역파로 간주할 수 있다.

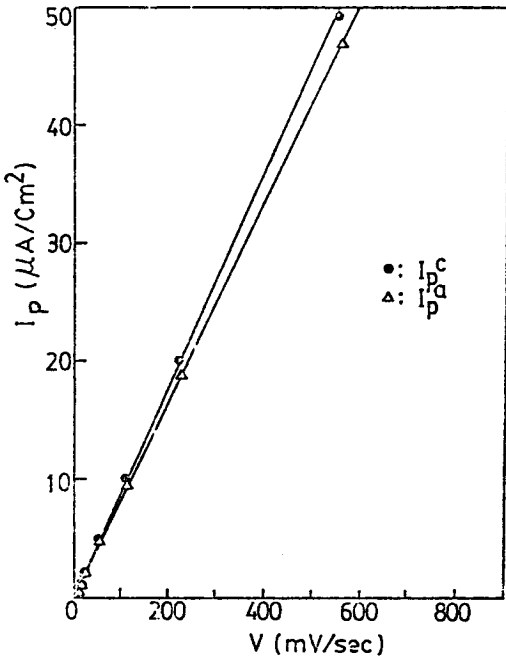


Fig. 4. 1. Dependence of I_p^a and I_p^c upon the potential sweep rates.
Sweep rate : 5.55 mV/s-555 mV/s.

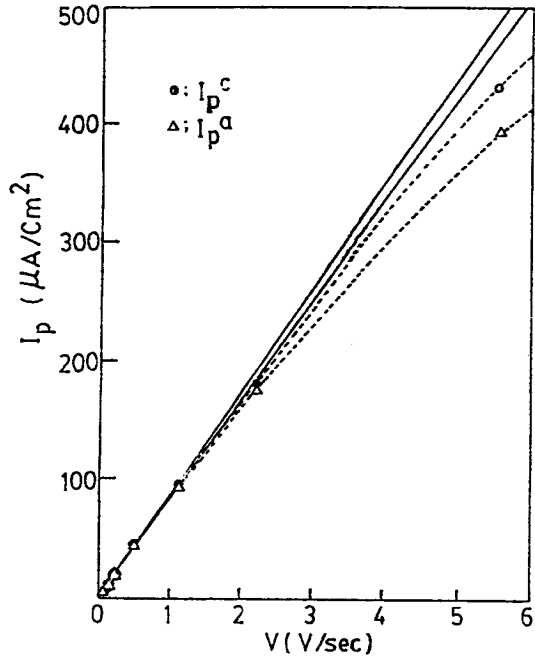


Fig. 4. 2. Dependence of I_p^a and I_p^c upon the potential sweep rates.
Sweep rate : 5.55 mV/s-5.55 V/s.

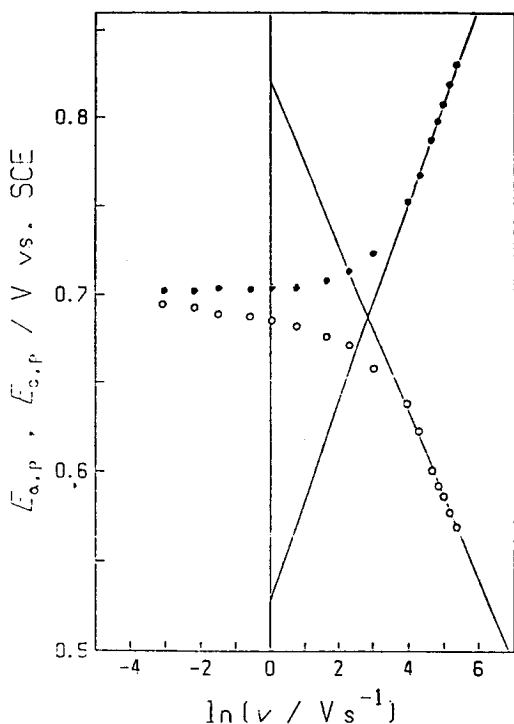


Fig. 5. Os(II/III)파의 peak 전위치의 전위주사속도에 대한 의존성.

검은원 ; 산화파, 흰원 ; 환원파

한편 peak 전류와 v 사이의 비례계수는 상호작용을 고려하지 않은 경우의 식(3)으로부터 계산되는 값보다 작고, 또한 $v=111.1$ mV/s에 있어서 $\Delta E_{ap, 1/2}$ 과 $\Delta E_{cp, 1/2}$ 의 값은 각각 135 mV와 125 mV로 식(5)의 90.6 mV보다 크다. 다시말하면 분자간의 상호작용에 의한 효과를 고려하지 않으면 안되는 사실을 나타내고 있다.

Peak 전위 E_{ap} 와 E_{cp} 와의 $\ln(v)$ 에 대한 plot를 fig. 5에 표시한다. 10 mV/s 이하의 늦은 v 에 있어서도 E_{ap} 와 E_{cp} 는 완전히 일치하는 하지 않는다. 이 불일치의 부분적 이유로는 SnO_2 전극에 공간전하층이 존재하기 때문이라고 생각된다. 이 E_{ap} 와 E_{cp} 와의 평균치 0.696 V E^0 로 하였다. v 가 커짐에 따라 E_{ap} 와 E_{cp} 는 각각 양과음의 방향으로 shift 하고, 이들의 차이는 $v=202.8$ V/s에서 250 mV에 도달할 만큼 컸다. 식(22)와 (25)로부터 비가역과에 관한 E_{ap} 와 E_{cp} 의 $\ln(v)$ 에 대한

plot는 직선이 되고 그 기울기는 각각 $RT/\alpha_a nF$, $RT/\alpha_c nF$ 로 되는것이 마땅하다. fig. 5로부터 확실히 알수 있듯이 $V \geq 50$ V/s에서는 이들 plot는 직선이되고, plot의 기울기로부터 $\alpha_a=0.46$, $\alpha_c=0.55$ 로 결정되어 합이 거의 1에 가깝다. W/RT 와 $\Delta W^*/RT$ 의 값이 결정되면, 이들의 직선의 절편값으로부터 속도 정수 K^0 의 값이 구해진다.

한편, Ru 착체의 경우도 Os의 cyclic voltammogram과 비교하여 전위가 약 0.45 V 양으로 shift 하는 것과, peak 전위 E_{ap} 보다도 양의 전위에서 정상의 산화전류가 관측되는 것을 빼고는 Os 착체의 파와 매우 비슷하다. 이 정상전류는 다음의 반응식



에서 나타나는 것과 같이, 전극반응에서 생성된 Ru(III)이 물을 산화시켜, Ru(II)로 재생성하는 것에 의한 촉매전류이다. 전위주사속도가 빨라지면 이전류치는 상대적으로 작아져 관측할 수 없게 된다.

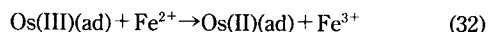
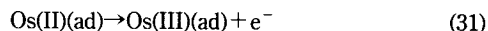
3. 2. 2. Os 및 Ru 착체 LB 막피복전극에 의한 전자이동 증대반응

LB 단분자층상태로 SnO_2 RDE(Rotating Disk Electrode, 회전원판전극)에 흡착고정시킨 양친매성 Ru 및 Os 착체에 의한 용액중의 redox 계에의 전자이동 증대 반응의 속도론적 해석에 이론식을 적용한 결과를 간단히 기술하고자 한다.

a) Os(III)/ Fe^{2+} 계

전극에 고정된 Os 착체가 용액중의 Fe^{2+} 와 산화에 대한 전자이동의 증대에 촉매로 작용되는 cyclic voltammogram으로부터 $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})=0.53$ Vvs. SCE의 값을 얻었다. 피복되지 않은 SnO_2 전극에서는 Fe^{2+} 의 산화에 의한 전류가 매우 작고 반응이 늦다. 그러나 Os 착체로 피복된 전극에서는 Os 착체가 Fe^{2+} 산화에 대한 강한 전자이동 증대제로써 작용한다.

이 반응은



로 표현된다.

Os 착체의 LB 막으로 피복된 RDE에의 대류 voltammogram(fig. 6)으로부터 얻어진 한계전류(limiting current)에 관하여 Koutecky-Levich plot[43]한 예가 fig. 7에 나타나있다. Plot는 언제나 직선이 되고 그 절

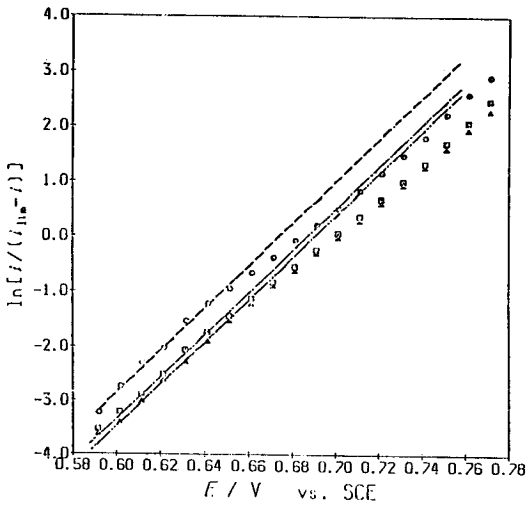


Fig. 6. Os 착체 LB 막의 전자이동증가에 의한 Fe²⁺의 산화에 관한 이론식과 RDE voltammogram의 대수 plot.

전극회전속도; (●)400, (■)2500, (▲)4900 rpm, (---); 400 rpm에 관해서 W/RT = ΔW_{cat}*/RT = 0로 가정, (- · -); 400 rpm의 data에 최소자승법을 적용, (-); 식(14)로부터 C^b(Fe²⁺) = 0.04 mM, D(Fe²⁺) = 6.0 × 10⁻⁶ cm²/s, ν = 1 × 10⁻² cm²/s, Γ_T = 2 × 10⁻¹⁰ mol/cm², K_a = 2.7 × 10⁷ cm³ mol⁻¹ s⁻¹, W/RT = -0.61, ΔW_{cat}*/RT = -0.2의 값을 가지고 계산함.

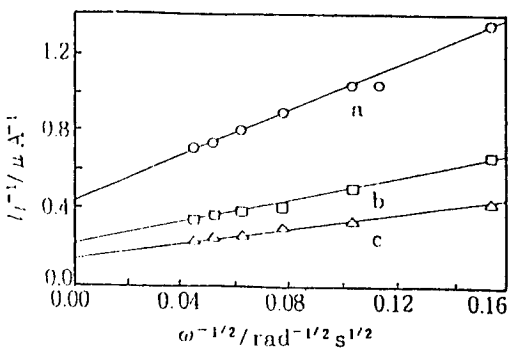


Fig. 7. Os 착체 LB 막의 전자이동증가에 의한 Fe²⁺의 산화에 있어서의 Koutecky-Levich plot. Fe²⁺의 농도; (a) 0.02, (b) 0.04, (c) 0.06 mM i_{lim}의 측정전위, E = 0.85 V vs. SCE

Table 1. Kinetic Data and Interaction Parameters for Electron-Exchange Reaction of the Os and Ru Complexes with some Substrates

	E _{subs}	10 ⁻⁸ k	10 ⁶ D		
	V vs. SCE	cm ² mol ⁻¹ s ⁻¹	cm ² s ⁻¹	W/RT	ΔW _{cat} */RT
Oxidation					
Fe(II)/Os(III)	0.53	0.27 ^(b)	6.0	-0.61	-0.2
Fe(II)/Ru(III)	0.53	7.5 ^(b)	5.6	-0.70	-0.3
Fe(bpy) ₃ (II)/Ru(III)	0.83	>10 ^(b)	7.6	-0.70	-
Fe(bpy) ₃ (II)/Os(III)	0.83	0.30 ^(b)	5.6	-0.61	-
Fe(phen) ₃ (II)/Ru(III)	0.85	>10 ^(b)	5.2	-0.70	-
TEMPO ^(a) /Os(III)	0.53	36 ^(c)	6.0	-0.61	0
Reduction					
Fe(bpy) ₃ (III)/Os(II)	0.83	>10 ^(b)	5.2	-0.61	-
Fe(phen) ₃ (III)/Os(II)	0.85	>10 ^(b)	5.3	-0.61	-
Ce(IV)/Os(II)	1.18	15 ^(c)	5.3	-0.61	0

(a) TEMPO : 4 - hydroxy - 2, 2', 6, 6' - tetramethyl - 1 - piperidinyloxy.

(b) evaluated from Koutecky - Levich plots.

(c) evaluated from the method of currefitting of the voltammograms by use of eqn. (14) and (22) or (25) assuming ΔW_{cat}*/RT ≈ 0 (see text).

	E _{subs}	10 ⁻⁸ k ^(d)	10 ⁶ D		
	V vs. SCE	cm ² mol ⁻¹ s ⁻¹	cm ² s ⁻¹	W/RT	ΔW _{cat} */RT
AH ₂ /Os(III) ^(a)	0.31	1.9	6.4	-0.61	-0.5
H ₂ Q ^(b) /Os(III)	0.45	>10	7.0	-0.61	-
H ₂ Q/-Ru(III)	0.45	>10	7.5	-0.70	-
NADH ^(c) /Ru(III)	0.03	-	-	-0.61	-

(a) AH₂ : L - ascorbic acid.

(b) H₂Q : Hydroquinone.

(c) NADH : β - diphosphopyridine nucleotide, reduced form, disodium salt.

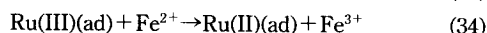
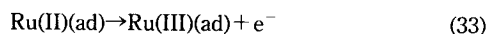
(d) evaluated from Koutecky - Levich Plots.

편과 기울기의 값은 언제나 용액중의 Fe²⁺의 농도에 반비례하고 있다. 기울기의 값으로부터 Fe²⁺의 확산계수 6.0 × 10⁻⁶ cm²/s (문헌치 6.7 × 10⁻⁵ cm²/s)가 절편으로부터 속도정수 K_a의 값 2.7 × 10⁷ cm³

mol⁻¹s⁻¹이 각각 구해졌다. 전류전위곡선의 대수 plot 를 3개의 전극회전속도에 관해 plot 한 결과 그 관계를 직선상으로 간주하고 최소자승법으로 구한 기울기의 역수값은 71 mV였고, Nernst 식에 대응하는 상호작용을 무시한 경우의 기울기의 역수값 59 mV와 매우 틀리는 것을 알수 있었다. 이런 현상은 polymer 피복전극에서도 볼 수 있다고 보고되어 있고 [44,45] 해석에 관해서 분자상호작용을 고려 하지 않으면 안되는 것을 보여주고 있다. Cyclic voltammogram의 반 peak 폭으로부터 $W\theta_T/RT = -0.61$ 의 값을 얻었고, $\Delta W^*_{cat}\theta_T/RT = -0.2$ 로 가정했을때 대수 plot가 계산되고 그때의 실험치와 잘 일치되는 것을 알수 있었다. (Table 1)

b) Ru(II)/Fe²⁺ 계

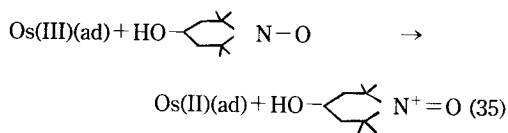
위에서 행해진 것과 같은 해석을 Ru 착체 피복전극을 사용하여, 반응식



로 표시되는 계에 적용하였다. 그림에 표시된 Koutecky-Levich plot의 예로부터 그의 절편에서 식(34)의 속도정수 K_a 로 $7.5 \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이 얻어졌다. 대수 plot는 직선이 아니지만 상호작용 parameter로써 $W\theta_T/RT = -0.70$, $\Delta W^*_{cat}\theta_T/RT = -0.3$ 의 값을 이용했을 때 실험치와 계산치가 좋은 일치를 보였다. (Table 1)

c) Os(III)/TEMPOL 계

안정한 중성 radical인 4-hydroxy-2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPOL)의 대해서도, 다음의 전자반응이 일어난다.



이 경우에 Koutecky-Levich plot는 그림에 표시하지 않았지만 원점을 지나가는 직선을 나타내기 때문에, 속도정수 K_a 를 절편으로 부터 결정하는 것은 불가능하다. 따라서 $\Delta W^*_{cat}\theta_T/RT$ 의 값도 대수 plot로부터 결정될 수 없으나, 대수 plot의 기울기는 Nernst 식에 대응하는 것 보다 크게 되기 때문에 $W\theta_T/RT$ 의 영향을 무시할 수 없다. 여기서 $\Delta W^*_{cat}\theta_T/RT = 0$ 로 가정하고, $W\theta_T/RT = -0.61$ 을 이용하여 속도정

수 K_a 의 값을 parameter로써 대수 plot의 curve fitting을 행한 결과, $K_a = 3.6 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 일때에 잘 일치하였다. $\Delta W^*_{cat}\theta_T/RT$ 의 값은 0.3 및 -0.3으로 가정한 경우 $K_a = 5.0 \times 10^9$ 및 $K_a = 2.7 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 일때에 잘 일치하였다. Koutecky-Levich plot로부터 얻어지는 K_a 값의 상한은 $K_a \leq 20 \times 0.62 D^{2/3} V^{-1/6} W_{max}^{1/2}/\Gamma_T$ 로 주어지기 때문에, $\omega_{max} = 4900 \text{ rpm}$ 으로 하면 $(K_a)_{max} = 1 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이 된다. 이상으로 Koutecky-Levich plot로부터 결정될 수 없는 K_a 의 값을 전류-전위곡선의 해석으로부터 얻는 것이 가능하다는 것을 이 실예에서 볼수 있었다.

3. 3. LB 단분자막의 Cyclic Voltammogram에 대한 Simulation

Cyclic voltammograms의 peak 높이 및 반파폭이 이상적인 Nernst 식의 흠착층에 관한 거동과 비교하여 더 작거나 더 넓은 것을 각각 고려하여 볼때, 이러한 cyclic voltammogram들에 흡착된 물질들 간의 상호작용 parameter를 고려하여 이론적 계산에 기초를 둔 simulation을 행하여 보았다. 여기서 사용되는

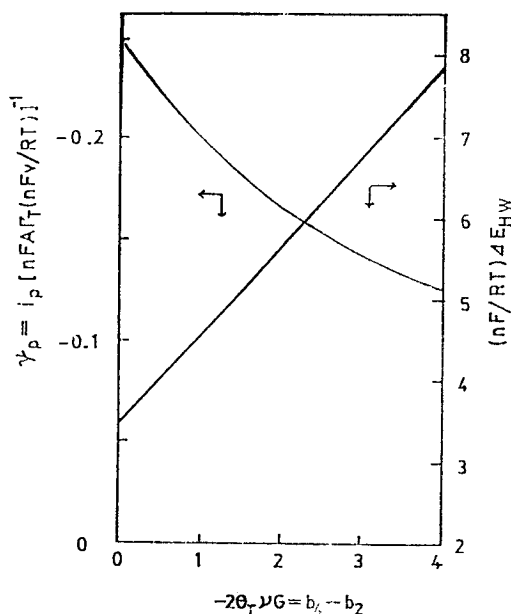
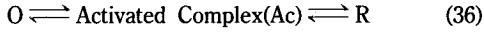


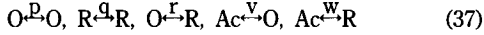
Fig. 8. Dependence of ψ_p and ΔE_{HW} upon the parameter $\theta_T\gamma_G$ for the reversible electrode process.

상호작용 parameter 는 Laviron[46]의 식에서 유도하여 처리하였다.

일반적인 전극반응 과정을 고려하여 보면 다음과 같다.



그리고 분자흡착층간의 상호작용을 고려하면 :



여기서 O 와 R 은 각각 산화물질과 환원물질이고, Ac 는 활성화된 착체(활량체)이다. 만약 물질 i 에 대한 자유에너지(free energy), ΔG_i 가 피복율과 비례한다고 가정하면 다음과 같은 식이 표기될 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta G_O/RT &= -2p\theta_o - 2r\theta_R \\ \Delta G_R/RT &= -2q\theta_R - 2r\theta_o \\ \Delta G_{AC}/RT &= -2v\theta_o - 2w\theta_R \end{aligned} \quad (38)$$

그리고 cathode 와 anode 활성에너지는 다음과 같다.

$$\Delta G_o/RT = (\Delta G_o + \Delta G_{AC})/RT = -2\beta\theta_o - 2\gamma\theta_R \quad (39)$$

그리고,

$$\Delta G_a/RT = -2\lambda\theta_R - 2\mu\theta_o \quad (40)$$

여기서 $\beta = p + v, \gamma = r + w, \lambda = q + w, \mu = r + v$ 이다.

그리고, O 의 표면 몰분율 X_o 는 다음의 미분방정식을 만족한다[47].

$$\begin{aligned} \psi &= i[nFA\Gamma_T(nFv/RT)]^{-1} = dX_o/d\zeta \\ dX_o/d\zeta &= \pm P[(1 - X_o)\exp\{(1 - \alpha i\zeta - 2\lambda\theta_T + 2(\lambda - \mu)\theta_T X_o) \\ &\quad - X_o\exp\{-\alpha\zeta - 2\gamma\theta_T + 2(\gamma - \beta)\theta_T X_o\}] \end{aligned} \quad (41)$$

여기서 $P = K^o RT/nFv, \zeta = (nF/RT)(E - E^o)$ 이고, E^o, K^o , 그리고 α 는 각각 conditional 전위, conditional 속도상수 및 cathode 전이계수이며, θ_T 는 O 와 R 의 전피복율이며, $\beta, \gamma, \lambda, \mu$ 는 상호작용 parameter 들이다. 전위축에서 상부의 파 및 하부의 파는 각각 anode 방향, cathode 방향 전위주사에 따른 파이다. 미분방정식 (2)는 Runge-Kutta-Gill 법에 의하여 여러

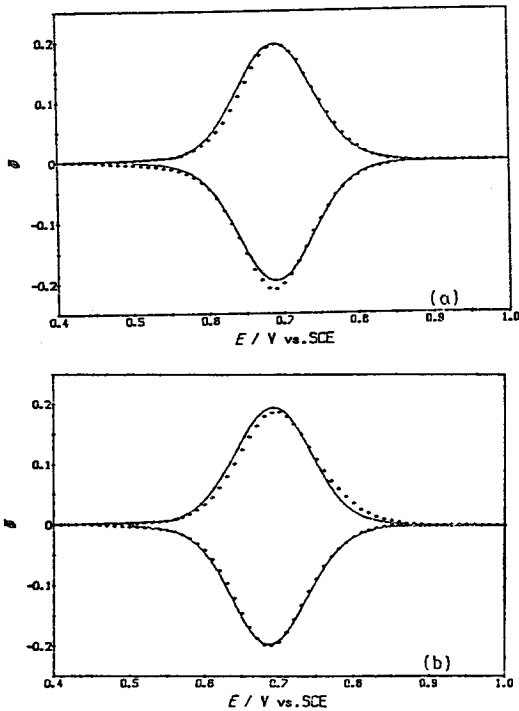


Fig. 9. 1. Comparison of experimental current function(solid line) with simulated one (dotted line).

Sweep rate, (a) : 11.1 mV/s, (b) : 111 mV/s.

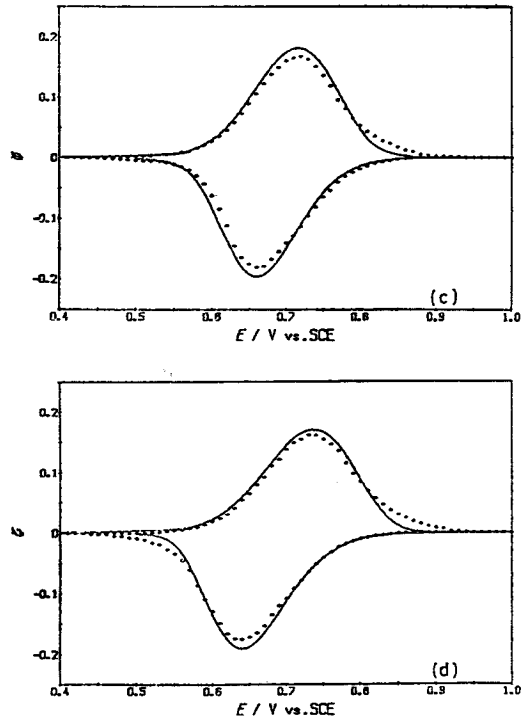


Fig. 9. 2. Comparison of experimental current function(solid line) with simulated one (dotted line).

Sweep rate, (c) : 1.11 V/s, (d) : 2.22 V/s.

가지 parameter 들 $b_1, b_2, b_3, b_4, K^\circ$ 및 α 에 대해 수식적으로 해석하였다. 여기서 $b_1=2\lambda\theta_T, b_2=2(\lambda-\mu)\theta_T, b_3=2\gamma\theta_T$ 및 $b_4=2(\gamma-\beta)\theta_T$ 로 약호하여 풀이하였다.

여러 parameter 의 삼각성분에 대하여, 가역과정에서 상용되는 fig. 8 을 인용하여 해석하였고, 상기의 식을 컴퓨터해석법을 이용하여 결정된 parameter 들의 수치는 다음과 같다: $K^\circ=19s^{-1}, \alpha=0.53, b_1=-0.38, b_2=-0.70, b_3=0.28, b_4=0.40, E^\circ=0.692$ Vvs. SCE. fig. 9.1, 9.2 에 실험치와 이론치로 얻어진 simulate 된 cyclic voltammogram 을 표시하였다. 이 voltammogram 에서 충전전류(charging current)를 뺀값을 도식하였다. 이들 계산에서 얻어진 parameter 들로부터 얻어진 그림과 실험치로 측정된 cyclic voltammogram 들은 거의 일치하는 것을 알수있다. 그러므로 voltammogram 들은 이론적으로 해석이 가능한 다음 식으로 표현될 수 있다.

$$i[nFA\Gamma_T(nFv/RT)]^{-1} = P[-x_o \exp(-0.53\xi - 0.28 + 0.40 x_o) + (1-x_o) \exp(0.47\xi + 0.38 - 0.70 x_o)] \quad (42)$$

단, 여기서 $P=(19/s)(RT/nFv)$ 이다.

3. 4. LB 단분자막의 전망

LB 단분자막 피복전극에 관하여 전극반응의 해석법을 중심으로 필자 및 공동연구자들이 수행한 연구 결과를 소개해 보았다. 광전극반응[48]에 관해서는 여기서 다루지 않았다. 만화로 그려진 LB 막의 제작법이 그림(fig. 1)을 보면, 성냥개비와 같이 양친매성(amphiphilic)분자가 나란히 정돈된 상태이지만, 전극에 접해있는 제 1 층의 분자에 관해서 말하자면 막의 구조는 일반적으로 어느 정도 흩어져 있다고 생각하는 편이 타당하다고 본다. 통상의 LB 막의 구조에 관한 연구의 대부분은 다중층막에 관한것으로써, 더우기 X-선 및 광화학적 방법의 측정대상은 막의 지지체에 직접 접해있는 제 1 층 및 그 부근의 수층의 위에 다중 집적된 지지체 표면의 구조의 영향을 받지 않는 부분에 있는 경우가 많다. 그러한 반면, 전극에 우선 반응하는 것은, 또한 본 연구에 필자가 문제로 다루고자 하는 전극에 접해있는 제 1 층의 분자이다. 고체전극의 표면은 막의 두께에 비교하면 매우 작은 윗면으로 되어 있는 것이 보통이며, 어떠한 막의 구조로 전극에 고정되어 있는가의 결정은 현재로서 분광학적방법으로는 어려운 실정이다. 잘 배열된 막을 전극에 고정하기 위해서는, 전극면 그자체도 거칠지

않고 분자 level 정도의 평편함에 제어된 것이라는 점이 요구된다. 이점에 있어 실제로는 전극재료에 따라서는 현재에도 가능하다고 생각한다. 반대로 생각하면 단분자층 상태로 흡착하고 있는 물질의 양을 정량적으로 측정할 수 있는 수단으로써 그밖에 트레이서법이 있지만 전기화학적방법은 특히 감도가 좋은 방법이며, 흡착된 단분자층에 관한 측정의 수단으로써 분광학적 방법에는 없는 특징을 가지고 있다는 점을 하나의 예로 들고 싶다.

처음에 생각한 것으로는, LB 단분자막피복전극은 단순한 것이 아니며 또한 막의 두께를 극단적으로 얇게한 고분자수식전극의 model 이라는 점을 분명하게 표현할 수 없다는 사실이 확실하게 되어왔다.

LB 막으로 하기 위해서는 불가피한 소수성기가 전극반응에 불가결한 전기이중층의 형성및 이온의 이동을 어떤 때에는 방해하고 있다는 사실이다. LB 단분자막은 전극반응및 광반응에 대해 항상 안정한 상태에 있다고는 볼 수 없다는 점, LB 막은 SnO₂ 전극에는 매우 고정하기 쉽지만 그외의 전극재료에 있어서는 부착되기 어려운 경우도 있다는 점등, 검토하지 않으면 앓되는 점들이 여러가지 있지만, 최근 많은 연구실에서 LB 막을 이용한 전극반응의 연구가 미, 일, 유럽 뿐만아니라 국내에서도 시작되었고, 문제점의 해결의 진전, Sensor 등에서의 응용에 관한 실용화도 가까운 장래에 실현되리라 기대하는 바이다.

4. 응용분야별로 본 최근의 연구동향

1975 년의 Miller 등은[49] 및 Murray 등[50]에 의한 화학수식에 관한 최초의 보고 이후, 약 15 년동안 전극표면에 강흡착내지는 공유결합에 의하여 어떤 종류의 기능성 재료화합물을 고정하여, 통상의 전극에는 없는 기능성을 부여한, 말하자면 초기의 화학수식전극으로부터 더 나아가 기능성 재료분자로 그 표면을 피복시킨 고분자 기능성 재료전극까지 수식전극의 연구는 눈부실만한 발전을 계속해왔고, 관련 분야의 보고수도 매년 증가하는 추세에 있다. 기능별로 나누어보면, 전극촉매, 전극의 부식방지, Sensor, Electrochromic 표시 소자(ECD), 선택적 전해합성등 다방면으로 그성과가 나타나 있다[51.52]. 여기서 주어진 지면에 전부를 소개하는 것은 불가능하

므로 문헌 및 총설을 참조해 주기 바란다. 여기서는 간단하게 topic의 소개 및 그에 따른 문제점과 장래의 전망을 기술하고자 한다.

4. 1. 전자이동 촉매와 고분자수식층 안에서의 전하 및 물질 이동

전극촉매의 성능향상을 목표로 하는 단분자층 및 다분자층 수식전극에 대한 연구가 꾸준히 활발하게 진행되어 왔다. 단분자층 이하의 Under potential deposition (upd) 수식전극에 대한 연구도 계속되어 왔다. 본尾[53] 등은 백금의 수소전극 반응에 기인되는 upd의 영향을 주로하여 흡착금속 원자의 점유 side 수와의 관계를 논하였고, Adzic[54] 등은 금전극상의 산소의 환원에 관한 Ti의 upd의 영향을 조사하여, 수식표면의 고활성에 대한 설명을 유도하였다. 이외에도, 알콜의 산화촉매의 연구에 관한 예도 있다[55]. 이들은 결국에는 연료전지용 촉매와 관련되어 연구되어지고 있고, 특히 산소환원에 관해서는 upd 외에, phthalocyanine[56], tetraazaanulene 수식전극[57]도 검토되고 있다. 생체관련 화합물의 전극반응촉진에 관해서는 이후 4.3에서 기술하기로 한다.

전극촉매에 관련하는 문제의 일환으로, 촉매활성 물질들을 고분자막안에 고정된 system에서의 전하 및 물질이동에 관한 연구가 연속적으로 활발하게 진행되고 있다[58~63]. 이 중에서도 2상모델[58], Nafion 막중의 ion의 확산속도에 미치는 소수성(hydrophobic) 상호작용의 효과[60], vinyl ferrocene과 가교성을 가지고 있는 vinyl 화합물과의 공중합막중의 전하이동과 막조성과의 관련[61], 반도체표면에 피복한 막중에 정전적 상호작용에 의한 색소의 밀집[62] 등은 주목할 만한 가치가 있다.

물질이동의 제어라는 관점에서 보면, 이중막고분자 피복전극에 의한 diode 특성의 실현[64]과 막중에 장치한 전극에 의해 막중의 고정전하의 가수를 변화시켜 이온의 투과성을 제어하는 이온게이트(ion gate)막의 보고[65]는 특히 흥미가 깊다. 이 보고에서는 용액의 조성변화도는 첨가물을 막중에 가하지 않고 막내부의 산화환원 상태를 전기화학적으로 변화시키는 것으로 막의 투과성이 제어되고 있고, 고정이온의 전하가 소실되는 경우 특히 그효과는 놀랄만하다. 막은 금의 minigrad(2,000 lpi)상에 전해중합시킨 polypyrrol로부터 생겨지고, 막안의 전극전위를 0에서 -0.7V까지

step 하면 막의 저항은 저하되지만, 환원형 pyrrol을 완전히 산화시켜 원래로 돌아오게 하는 것은 이전위에서는 불가능하다. 따라서 재산화하는 경우 전위를 +0.4V에 놓는 편이 바람직하다. 전위를 +0.4V에서 음의 방향으로 step한 경우와, -0.7V에서 양의 전위로 step한 경우, 여기서 얻어진 hysteresis(이력현상)는 이 polypyrrol 막의 cyclic voltammogram의 hysteresis와 잘 대응하고 있다. 막의 고정 ion의 전하를 양에서 음의 방향으로 변화시키는 것도 가능하다[63]. 마찬가지로 전해중합막으로 부터 생기는 고분자피복전극으로는, phenol과 방향족 amine의 산화중합막의 선택투과성[66]이 흥미를 끈다. 이막은 수소이온과 같이 작은 이온에 대해서는 투과성이 높고, 크고 다가의 전하를 가지고 있는 Fe^{2+} , Eu^{3+} 등에 대해서는 투과를 방해한다. 이 system에 대한 PH sensor에의 응용도 검토되고 있다. 전극불활성인 막중의 Methyl Viologen(MV) 및 Benzo Quinone(BQ)의 물질 이동에 관한 보고도 있다[67]. Side chain에 BQ가 붙어있는 vinyl 화합물과 styrene과의 공중합체를 합성하여, 그에 대한 전기화학적 특성도 검토되었다[68]. Homo polymer 수식전극의 cyclic voltammogram의 산화과와 환원하는 비대칭적이었지만, 공중합에 의한 전극활성물질간의 거리를 충분히 멀어뜨린 막에서는 대칭적인 파형이 생겼다. 이외에 비대칭적인 cyclic voltammogram은 TCNQ 수식전극에서도 나타났다[69].

4. 2. 광전기화학, 표시원소에서의 응용

광전기화학의 분야에서는 Fujihira 등의 색소증감에의 응용[70] 및 Wrighton 등의 광반도체전극의 부식방지에 관한 연구[71] 등 현재까지도 많은 연구자들에 의해 계속되고 있다. 전자에서는 표면에 고정시킨 색소가, 후자의 경우에는 전극인 반도체가 빛을 흡수하여 광전기화학과정을 개시하고 있다. 색소증감에의 응용은 주로 반도체전극의 감광과장영역을 장파장쪽으로 확대하려는 목적으로 연구되어져 왔다. 필자들은 증감제로 고정하는 Ru 및 Os bipyridyl 착체[74,75]를 사용하였지만, Rhodamine B[72], Porphyrin[73], 금속 phthalocyanine 등을 사용한 실지에도 보고되어 있다. 광전지용 전극외에, 반도체분말 광촉매반응에도 색소증감의 이용이 제안되었고[77]. 이것에 관해서도 이미 몇편의 성과가 나와 있지만,

이분야에도 화학수식은 유망하다고 본다.

수년전 Gratzel 등은 3종의 TiO₂ 분말의 표면을 8-hydroxy orthoquinone(HOQ)로 화학수식하여, 전자공여체로써 EDTA를 함유한 수용액중에 현탁시켜 탈산소화하고, 435 nm 이상의 Xenon Lamp로 빛을 조사시켜 수소발생에 성공하였다[78]. Long chain을 가진 Ru bipyridyl 착체를 TiO₂ 분말에 물리흡착시킨 광촉매에의 결과와 비교하여 보면, Ru bipyridyl 계면활성제(surfactant)수식 TiO₂ 분말계에 비하여, HOQ 수식분말계에서는 광흡수가 1/2~1/6 정도(분말의 표면적에 의존함)로 작지만, 같은 정도의 수소발생능력을 가지고 있다는 것을 알 수 있었다. 3종의 55 m²g⁻¹, 180 m²g⁻¹, 200 m²g⁻¹의 표면적을 가지고 있는 TiO₂ 분말은, 입사광량에 해당하는 양자수율이 백금을 담지하지 않은 HOQ 수식 TiO₂-U에 대해, argon laser를 조사원으로서 구해진 값으로보면 각각 0.0034(457.9 nm)와 0.0014(514.5 nm)였다. 이들값은 각각의 파장에의 흡광량의 차이를 고려하면 거의 같은 정도로 보여지고, 현탁계에서의 산란을 더 보정하면 Ru(bpy)₃²⁺/MV²⁺/Pstol/EDTA 계에서 보고된 0.007에 가깝게 얻어졌다.

이상은 반도체전극상의 광전류에 대해서 살펴봐왔지만, 광반도체전극의 부식방지에 관해서도 알아보도록 한다. 종래의 일반 유기화합물에서 생기는 mediator를 고정하는 방법[79] 이외에도 무기화합물로 피복시킨 n형 실리콘의 연구등이 예로 들수 있다[80]. Fluoric Iridium 또는 이것에 RuO₂를 수식시킨 것이, 광 anode로서 안정하게, I₂, Br₂, Cl₂ 등을 발생시키는 외에도 물의 광산화에도 이용되었다.

ECD에 관해서는 N-vinyl carbazol의 전해산화로부터 생성된 전극활성적인 고분자막막으로 피복된 산화인디움 Sn의 spectro electrochemistry의 보고가 있다[81].

4. 3. 생화학 관련물질에 의한 수식과 생화학에의 응용

1980년대 들어와서 특히 이분야에 대한 연구가 여러학회에 보고되는 등 매우 진전되어 왔고, 점점 그응용에 관심을 모으고 있다. 고정화된 효소및 시료중의 효소를 전기화학적으로 산화하거나 환원시키는 연구로는, 유산탈수소 효소를 고정시킨 glassy carbon에서의 보효소 NAD의 역할, 또는 chitocrome

C 등의 효소에의 전자이동 반응을 용이하게 하기 위한 전극표면의 화학수식[82~84]에 관한 보고가 있다. 효소이외의 전극활성 물질로서는 NAD/NADH 또는 아스코르빈산의 연구가 많다[85~87].

특히 흥미있는 화제로 Miller 등의 시냅스유사한 Dopamine 방출 수식전극이 있다[88]. 그들은 Dopamine을 amide 결합으로 side chain에 고정시킨 polystyrene을 합성후, 이것을 DMF에 용해시켜 glassy carbon 위에 막을 제작하여, 얻어진 고분자 수식전극을 PH 7의 수용액중에 -0.9 V로부터 음의 전위로 환원시키면 amide 결합이 열려져, Dopamine이 방출되는 것을 찾아내었다. 방출된 Dopamine은 제2의 전극 또는 HPLC로 검출되었다. 계속하여 글루타민산, γ-아미노낙산을 같은 방법으로 amide 결합으로 polystyrene의 side chain에 고정하여, 이들 신경전달물질의 방출에 관해서도 검토하였다[89]. 환원의 경우 전극에 직접 환원하는 대신, MV²⁺의 환원체인 MV⁺ 및 MV 등의 mediator로부터 방출시키는 것도 가능하다.

4. 4. 전해합성에의 응용

부제합성의 분야에는 長에 의한 Raney Nickel(니세분말상태의 니켈) 수식전극에 의한 Enantio면 구별반응의 연구는 수식전극상태의 부제유도의 기능을 이해하는 면에서 중요하다[90]. 한편 野中등은 poly-amino산 수식전극을 이용하여 polycyclohexyl sulf-oxide의 부제산화에 있어서 약 30%의 화학수율과 최고 50% 이상의 광학수율을 달성하고 있다[91]. 그들은 비슷한 수식전극을 가지고 olefin의 부제환원에도 높은 광학수율을 얻고 있다[92]. 1975년 Miller 등의 결과[49]와 비교하면 놀랄만한 진보라고 볼수 있다. 부제합성이외에는 Wrigton 등의 Naphtho quinone 유도체 수식전극에 의한 산소로부터 과산화수소의 제조에 관한 연구가 있다[93]. 그들은 백금, 텅스텐, p형 황화텅스텐(p-WS₂)등의 전극표면위에 Naphtho quinone 유도체를 고정하였다. 표면 Quinone은 약 -0.4 V vs. SCE에서 환원되어 대응하는 hydroquinone 류에 환원되지만, 이것이 용액중의 산소와 반응하여 H₂O₂를 생성한다. 수식된 p-WS₂에 가시광을 조사시키면 수식금속전극으로부터는 약 0.8 V 양의 전위에서 H₂O₂가 생성된다. 이것은 O₂/H₂O₂의 E⁰보다도 0.6 V 양의 전위이고, 빛의 도움으로

uphill의 전극반응이 진행되었다고 본다. 그들은 더 나아가 Naphtho quinone 유도체를 SiO_2 및 Al_2O_3 의 분말 표면에 고정하여, 같은 종류의 수용성 Naphtho quinone의 mediator로부터 환원하여, 여과후 전해액과 분리시켜 산소수용액과 반응시켜 0.1 M에 달하는 과산화수소용액을 얻고 있다. 이상으로 응용분야별 최근의 연구를 소개해 보았으나, 마지막으로 새로운 수식전극 제조법으로써 무기수식전극에 관하여 알아보고자 한다.

4. 5. 무기수식전극

4. 2.에서 서술한 Fludo Indium에 피복시킨 Si 전극과 같이, 전극표면을 무기화합물의 박막으로 수식시킨 전극의 연구가 매우 최근에 시작되어, 그에 관한 전수도 증가하는 경향에 있다. 일반적으로 고분자막도 포함하여 유기화합물은 산화환원등의 심한 조건하의 내구성에 덧붙여, 이들의 화합물에 수식시킨 전극의 수명은 짧고, 지금까지도 문제로 되고 있다. 이러한 배경을 이유로 板谷 등은 Prussian Blue-수식전극[94]의 성공을 기약으로써 수식제로써 유기화합물 뿐만아니라 무기화합물도 점차적으로 검토되는 양상을 띄게 된 것이 지금의 상황이 아닐까 한다.

수식법으로써는 전기화학적으로 피막을 성장시키는 것도 용이하고, α -, β -Ni(OH)₂[95] 및 FeOOH의 예[96]가 보고되고 있다. 특히 후자의 피막에 있어서는 안쪽에 n형반도체인 γ -FeOOH의 층이, 그 바깥쪽에는 전자전도성이 없는 FeOOH·XH₂O 층이 생성된다. 용액중에 Fe(CN)₆⁴⁻ 및 Fe²⁺를 첨가해 전극반응시키면, 이들 이온의 바깥쪽의 층 내부를 확산하는 과정이 율속(rate controlling)이 된다.

그외의 수식법으로는 Bard 등의 점토수식전극[97]도 흥미가 깊다. 백금 Colloid 또는 PVA를 첨가함으로써, 점토안으로 들어간 Ru(bpy)₃²⁺이 양호한 cyclic voltammogram을 나타내었다. MV²⁺, Ru(NH₃)₆³⁺, TMA Fe(Cp)₂ 등의 Redox 물질 등도 점토막중에 들어가 전극활성이 되었다. 이분야는 Zeolite, Silica 등에도 발전해가는 가능성이 있고, 이미 알루미늄이나 수식시킨 Glassy carbon 전극에서 흥미있는 촉매작용이 보고되어 있다[98,99].

이상과 같이 응용분야별로 검토해 보았으나 매년 수회에 걸쳐 수백편의 연구 논문이 LB 막에 관해서 보고되고 있다. 예를 들어 올해 France Paris에서

열린 제 5회 국제학술발표회의 내용을 분야별로 간단히 정리해 보았다[14]. 이에 대한 발표 건수는 약 400여 건으로 전세계적으로 이 LB 막의 연구가 활발히 진행되고 있다는 증거이며 여러 분야에서 이 방향의 응용을 기대하고 있다고 사료된다.

1. LB film fabrication : instruments and monolayer transfer
2. Monolayers at liquid-gas interface
3. Optical properties
4. Electrical and dielectrical properties
5. Chemistry in mono and multilayers
6. Short and long term applications
7. Characterizations(structural and others)
8. Modern investigation methods
9. Biological and biomimetic aspects, BLM
10. Molecular recognition, self-assembling systems

The Fifth International Conference on Langmuir-Blodgett

August 26-30, 1991 in Paris, France

5. 맺음말

이외에도 수식전극의 새로운 연구방법으로써 SERS (Surface Enhanced Raman Scattering)의 응용[100, 101] 및 polypyrrol 수식전극에의 확산층의 프로필이 Laser 간섭법[102]에 의해 연구되고 있다. 이와같이 연구가 개시된 후로 약 10여년이 경과해도 변함없이 활발히 연구가행하여 지고 있으며, 특히 생화학분야에의 응용, 무기수식전극의 연구등 새로운 경향도 시작되었고, 앞으로도 많은 발전이 기대되는 바이다.

참고 문헌

1. 雀部博之, エラン, 1986, 26.
2. A. Aviram and M. A. Ratner : *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 277 (1974).
3. F. L. Carter : Ed "Molecular Electronic Devices", Marcel Dekker, New York(1982)
4. F. L. Carter : *J. Vac. Sci Technol. B*, **1**, 959 (1983).
5. 相澤益男, 赤池敏宏, 雀部博之 : 監修 "Bioelectronics", CMC (1984)

6. 科學朝日, 1985, 66.
7. Proceedings of International Symposium on Future Electron Devices, "Bioelectronic and Molecular Electronic Devices", 新機能素子研究開發協會(1985).
8. Thin Solid Films, Vol. 99 (1983).
9. 黒田新一, 彩道夫, 日經 New Materials, 1985 (9) 9.
10. 福田清成, 中原弘雄, 化學總說, No. 40, 學會出版センター, 1983.
11. 彩道夫, 齊藤充喜, 福井常勝, 飯島茂: 應用物理 52, 567 (1983).
12. 彩道夫: 表面, 22, 262 (1984).
13. Proceedings of Fourth International Conference on Langmuir Blodgett Films, Tsukuba, Ibaraki, Japan, April 24-29 (1989).
14. Proceedings of Fifth International Conference on Langmuir Blodgett Films, Paris, France, Aug. 26-30 (1991).
15. Proceedings of First Molecular Electronics Symposium, Taejon, KRICT, Korea, April 15-17 (1990).
16. Proceedings of Second Molecular Electronics Symposium, Taejon, KRICT, Korea, April 24-25 (1991).
17. Proceedings of First International Molecular Electronics Devices, Seoul, Korea, Nov. 9-10 (1991).
18. R. W. Murray, "Electroanalytical Chemistry" ed by A. J. Bard, Maarcel Dekker: New York(1984), Vol. 13, p. 191.
19. M. Fujihira: "Topics in Electrochemistry". ed by A. J. Fry and W. E. Britton, Plenum Publishing Co., New York, Chapter 6, 1986.
20. 大板武男, 小山昇, 表面, 22, 549(1984)
21. K. B. Blodgett and I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **51**, 964(1937)
22. W. Ardem and P. Fromhertz, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 370(1980)
23. T. Miyasaka, T. Watanabe, A. Fujishima, K. Honda, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6657(1978)
24. T. Miyasaka, T. Watanabe, A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **227**, 638(1979)
25. T. Miyasaka, T. Watanabe, A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **279**, 451(1979)
26. T. Miyasaka, T. Watanabe, A. Fujishima and K. Honda, *Surf. Sci.*, **101**, 541(1980)
27. R. Memming and F. Schroppel, *Chem. Phys. Lett.*, **62**, 207(1979)
28. R. Memming, *Surf. Sci.*, **101**, 551(1980)
29. H. Daifuku, S. Park, K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, **183**, 1(1985)
30. H. Daifuku, I. Yoshimuta, I. Hirata, K. Aoki, K. Tokuda and H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, **199**, 47(1986)
31. H. Matsuda, K. Aoki and K. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.*, **217**, 1(1987)
32. H. Matsuda, K. Aoki and K. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.*, **217**, 15(1987)
33. S. Park, K. Aoki, K. Tokuda and H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 157(1985).
34. E. Laviron, *Bull. Soc. Chem. France*, 3717(1967)
35. S. Srinivasan and E. Gileadi, *Electrochim. Acta*, **11**, 321(1966)
36. E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, **52**, 355(1974)
37. A. T. Hubbard and F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **4**, 129(1970)
38. A. P. Brown and F. C. Anson, *Anal. Chem.*, **49**, 1589(1977)
39. T. Kakutani and M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 884(1981)
40. E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, **115**, 65(1980)
41. E. Laviron in A. J. Bard(ed), *Electroanalytical Chemistry*, vol. 12, Marcel Dekker, New York, 1982, p. 53
42. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 1980, p. 571
43. J. Koutecky and V. G. Levich, *Zh. Fiz. Khim.*, **32**, 1565(1956)
44. R. D. Rocklin and R. W. Murray, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2104(1981)
45. N. Oyama, N. Oki, H. Ohno, Y. Ohnuki, H. Matsuda, *J. Phys. Chem.*, **87**, 3642(1983)

46. E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, **105**, 25(1979)
47. A. J. Bard, L. R. Faulkner, John Wiley & Sons Inc., New York, "Electrochemical Methods", p. 522 (1980)
48. H. Daifuku, S. Park, K. Aoki, K. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.*, **140**, 179(1982)
49. B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, L. L. Miller : *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3549(1975)
50. P. R. Moses, L. Wier, R. W. Murray : *Anal. Chem.*, **47**, 1882(1975)
51. J. S. Miller : Chemical Modified Surfaces in Catalysis and Electrocatalysis, ACS Symposium Series 192, American
52. 電氣化學, 49(7), 380(1981), 新しい電極特集號
53. S. Matoo, T. Okada : D. Jannakoudakis : *ibid.*, **1157**, 139(1983)
54. R. Amedelli, N. Markovic, R. Adzic, E. Yeager : *ibid.*, **159**, 391(1983)
55. G. Kokkinidis, D. Jannakoudakis : *ibid.*, **153**, 185 (1983)
56. C. Palitero, A. Hamnett, J. B. Goodenough : *ibid.*, **160**, 359(1984)
57. G. Gruenig, K. Wiesener, S. Gamburgzev, I. Iliev, A. Kaisheva : *ibid.*, **159**, 155(1983)
58. F. Anson, J. M. Saveant, K. Shigehara : *J. Am. Soc.*, **105**, 1096(1983)
59. F. Anson, T. Ohsaka, J. M. Saveant : *ibid.*, **105**, 4883(1983)
60. C. R. Martin, K. A. Dollard : *J. Electroanal. Chem.*, **159**, 127(1983)
61. S. Nakahama, R. W. Murray : *ibid.*, **158**, 303 (1983)
62. P. V. Kamat, M. A. Fox : *ibid.*, **159**, 49(1983)
63. H. R. Zumbrennen, F. C. Anson : *ibid.*, **152**, 111 (1983)
64. R. W. Murray : *Phil. Trans. R. Soc London*, **A 302**, 253(1981)
65. P. Burgmayer, R. W. Murray : *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6139(1982)
66. Y. Okunuki, H. Matsuda, T. Ohsaka, N. Oyama : *J. Electroanal. Chem.*, **158**, 223(1983)
67. J. Leddy, A. J. Bard : *ibid.*, **154**, 229(1983)
68. B. L. Funt, P. M. Hoang : *ibid.*, **154**, 229(1983)
69. R. W. Day, G. Inzelt, J. F. Kinstle, J. Q. Chambers : *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6804(1982)
70. T. Osa, M. Fujihira : *Nature*, **264**, 349(1976)
71. M. S. Wrighton : *Acc. Chem. Res.*, **12**, 303(1979)
72. M. Fujihira, N. Ohishi, T. Osa : *Nature*, **268**, 226 (1977)
73. M. Fujihira, T. Kubota, T. Osa : *J. Electroanal. Chem.*, **119**, 379(198)
74. S. Anderson, E. C. Constable, M. T. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hamnett, K. R. Seddon, T. D. Wright : *Nature*, **280**, 571(1970)
75. P. K. Ghosh, T. G. Spiro : *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5543(1980)
76. A. Giraudeau, F. F. Fan, A. J. Bard : *ibid.*, **102**, 5137(1980)
77. A. J. Bard : *J. Photochem.*, **10**, 59(1979)
78. V. H. Houlding, M. Gratzel : *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5695(1983)
79. R. E. Malpas, F. R. Mayers, A. G. Osborne : *ibid.*, **153**, 97(1983)
80. F. F. Fan, R. G. Keil, A. J. Bard : *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 220(1983)
81. A. D. Monvernay, P. C. Lacaze, J. E. Dubois : *J. Electroanal. Chem.*, **152**, 87(1983)
82. R. Dhesi, T. M. Cotton, R. Timkovich : *ibid.*, **154**, 129(1983)
83. R. M. Buchanan, G. S. Calabrese, T. J. Sobieralski, M. S. Wrighton : *ibid.*, **153**, 129(1983)
84. S. Chao, J. L. Robbins, M. S. Wrighton : *J. Am. Chem. Soc.* : **105**, 181(1983)
85. J. M. Laval, C. Bourdillon : *ibid.*, **152**, 125(1983)
86. N. Ceans, J. Rozgaite, A. Pocius, J. Kulys : *J. Electroanal. Chem.*, **154**, 121(1983)
87. H. Jaegfeldt, T. Kuwana, G. Johansson : *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1805(1983)
88. A. N. K. Lan, L. L. Miller : *ibid.*, **105**, 5271(1983)
89. A. N. K. Lan, L. L. Miller, B. Zinger : *ibid.*, **105**, 5278(1983)
90. M. Fujihira, A. Yokozaya, H. Kinoshita, T. Osa : *Chem. Lett.*, 1982, 1089
91. T. Komori, T. Nonaka : *J. Am. Chem. Soc.*, **105**,

- 5690(1983)
92. S. Abe, T. Nonaka, T. Fujigami : *ibid.*, **105**, 3630 (1983)
93. G. S. Calabrese, R. M. Buchanan, M. S. Wrighton : *ibid.*, **105**, 5594(1983)
94. 板谷 謹悟, 内田 勇, 外島 忍 : 化學, **37**, 601 (1982)
95. W. Visscher, E. Barendrecht : *J. Electroanal. Chem.*, **154**, 69(1983)
96. J. W. Schultze, S. Mohr, M. M. Lohrengel : *ibid.*, **154**, 57(1983)
97. P. K. Ghosh, A. J. Bard : *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5691(1983)
98. J. Zak, T. Kuwana : *ibid.*, **104 k**, 5514(1982)
99. J. Zak, T. Kuwana : *J. Electroanal. Chem.*, **150**, 645(1983)
100. S. Farquharson, M. J. Weaver, P. A. Lay, R. H. Magnuson : *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3350(1983)
101. T. M. Cotton, D. Kaddi, D. Iorga : *ibid.*, **105**, 7462(1983)
102. D. S. V. Santhanam, R. N. O'Brien : *J. Electroanal. Chem.*, **160**, 377(1983)