

기능성 유기 LB단분자막의 전기화학적 연구

박수길, 임기조*, 전일철**, 이주성***

충북대학교 공업화학과, *전기공학과, **전북대학교 화학과, ***한양대학교 공업화학과

Electrochemical Study of Functional Organic Monomolecular Film prepared by Langmuir-Blodgett Method

Soo-Gil Park, Kee-Joe Lim*, Il Cheol Jeon**, and Ju Sung Lee***

Dept. of Ind. Chem. Eng., Chungbuk University, Cheongju, 360-763, Korea

*Dept. of Electrical Eng., Chungbuk University, Cheongju, 360-763, Korea

**Dept. of Chemistry, Chonbuk University, Chonju, 560-756, Korea

***Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

Abstract

An amphiphilic nitroxide radical(2,2',6,6'-tetramethyl-4-octadecyloxy-1-piperidinyloxy, TEMOPO) or mixture of TEMOPO and arachidic acid(Icosanoic acid, AA), was spread on water surface by the Langmuir-Blodgett(LB) method and surface pressure-area curve was measured. Such monolayer films of TEMOPO were transferred onto surfaces of photo transferable tin oxide electrodes(PTTO) by the LB method under various surface pressure with the transfer ratio of larger than 0.95 at the surface pressure higher than 15mN/m. The electrochemical effect of functional nitroxyl radical monolayer onto semi-conductive electrode to electrolyte have been investigated by using LB method. Cyclic voltammetry technique was used for the electrochemical behavior measurement of TEMOPO monolayer onto the PTTO in 0.18 mol/dm³ H₂SO₄ solutions. The shape of voltammograms was found to change from one electrode to another. The amount of charge for the oxidation and the re-reduction of the cation to TEMOPO were evaluated from graphical integration. The amounts of charge were always smaller than those predicted from the π - σ curves though the transfer ratio was unity. The poor reproducibility of the cyclic voltammograms was improved by the mixing with AA. Structure and arrangement of monomolecular layer on water surface and electrode were studied. Characteristics of monolayer film applied for the mediation reaction was also discussed by electrochemical method.

1. 서 론

전극이 본래 가지고 있는 전자의 공여체(donor)수용체(acceptor)로서의 역할뿐 아니라, 전극에 특수한 기능을 부여하려고 하는 시도로 전극표면에

기능성 재료화합물을 고정시킨 기능성재료전극 바뀔말하면 화학 수식 전극(Chemically Modified Electrode)에 관한 연구가 시작되어 이미 십여년이 지났고, 현재에는 한층 더 활발하고 광범위한 연구가 진행되고 있다.¹⁻⁷⁾ 전극 표면에 기능성을 보유

하고 있는 재료의 화합물을 고정하는 방법으로, 물리 또는 화학 흡착, 공유 결합, 도포, 전해 중합 방법 등이 있으며, 이들 모두가 촉매기능⁸⁻¹⁰⁾, 분자식별능력 등¹¹⁻¹⁴⁾, 분자 또는 고분자 층에 포함되어 있는 기능을 용이하게 발휘할 수 있지만, 생체등의 분자접합계가 표시하는 분자의 공간적 질서에서 기능을 발현시키는 것에는 곤란한 문제들을 내포하고 있다. 이러한 공간적 질서특성을 얻기 위한 분자접합체구조법의 하나로 LB법이 있다. 이 방법은 전극 표면에 대하여 수직방향으로 두 종류이상의 기능성 화합물을 일정한 공간적 규칙성을 띄게 하여 배치시키는 것이 가능하다. 또한 고분자 피복 전극의 결점층의 하나인, 막안에서의 늦은 물질 이동 과정에 대해서도, LB막에 의한 편향이 없는 초박막의 이용으로 그 결점을 개선할 수 있다. 이상과 같이 LB막의 공간 질서성과 초박막성을 이용함으로써 LB막 수식 전극에는 종래의 수식전극에 없는 새로운 기능의 발현이 기대되고 있다. 특히 막구조에 있어서 공간 질서성은 광합성 및 생체막의 에너지변환에 있어서 중요한 역할을 하기 때문에, 이들 분자차원에서의 기능 발현을 포함한 인공 분자 소자에 관한 연구는 매우 흥미가 깊을 것으로 사료된다.

LB법이란, 2차원 평면내에 분자를 규칙적으로 배향시킨 막을 제작하고, 더 나아가 그것을 나란히 쌓아올린 층상태의 분자 조직체를 인공적으로 구축하는 방법으로써, 특히 기능성 소자에 응용을 목적으로 하며, 최근에 매우 주목을 끌고 있는 방법이다.³⁻⁵⁾ 더 나아가 LB 단분자막 수식 전극은, 고분자 피복 전극의 단순한 모델계로 볼 수 있다는 점, 또한 표면에 고정시킨 화합물질에 의한 전자이동 중개(electron transfer mediation)작용을 고려할 때, 고성능의 전자이동 촉매(mediator)작용을 얻을 수 있으면 단분자층에 충분한 기능이 발휘된다는 점, 공유결합에 의한 단분자층 level의 화학 수식 방법에 비하여 고밀도로 양호한 재현성 및 간편한 제작방법등의 여러가지 특징을 내포하고 있다. 특히 현재 실리콘 반도체를 이용하여 크기를 소형화한 고밀도 컴퓨터칩 등의 전기전자 소자들이 널리

사용되고 있으나, 실리콘반도체 기술에서는 회로의 선폭을 0.1 마이크로 이하로 초고집적화하여 사용하는 데는 한계에 이를 것으로 보고되고 있다.⁵⁻⁶⁾ 따라서 반도체의 궁극적인 한계를 초월하기 위해서 최근 다양한 기능성 유기분자를 이용한 분자 크기의 분자 소자를 탄생시키는 새로운 차원의 분자 전자 공학에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

5-50 Å 정도의 두께를 가지고 있는 LB 단분자층은 이차원적인 개념으로도 창안되어 LB막을 이용한 막으로는 Mono, Double, Triple-layer, Multi-layer(4th~3000th) 등등으로 다양하게 부르고 있다. 의학용으로 강산화제 역할을 하는 Nitroxy radical LB 단분자막과¹⁸⁾ 광학적으로도 그 용도가 다양한 osmium착체 단분자막은 전기화학적 및 광전기학적 특성 때문에 생체계의 전극반응 (Biochemical electrode reaction)이나¹³⁻¹⁵⁾ 광전기화학 소자 (Photoelectrochemical device) 등의^{8, 9, 13, 15)} 응용면에 적절하여 크게 주목받고 있는 신소재 중의 하나이다. 이에 대하여 최근 LB막피복전극을 사용한 연구 보고로는 Ardem, Memming의^{16, 17)} 보고가 있었지만, 이들 연구는 대부분 LB막 중의 색소에 의한 분광증감 반응을 논한 것으로써, 흡착 물질 자신의 산화 및 환원에 관한 정량적 전류-전위곡선에 관해서는 아무것도 보고되지 않았다.

본 연구에서는 의학적으로 이용되는 nitroxy radical을 산화제로 사용할 수 있는가의 여부를 단분자층의 미세 박막구조 입장에서 검토하고자 한다. 이들 연구를 수행하기 위하여 기초적 연구로 필수적인 단분자막의 제조기술의 확립 및 양친매성 유기착체, 화합물의 합성을 행하였으며, 초박형화된 이들 단분자막의 배열상태를 연구 검토하였고 또한 이들 단분자층을 단일물질에서 막의 안정성을 고려하여 2종 이상의 화합물로 구성된 혼합막을 제작하여 그에 기대되는 응용성도 검토하였다. 또한 Redox계의 LB 단분자막의 재질 선택과 그의 합성을 보고하며 전극 반응 거동 및 전극 반응 속도론의 해석에 관해 Matsuda 등과의 공동연구에 관한 이론식을 소개한다. 양친매성 화합물질을 LB

막으로한 경우의 표면 분포상태 및 최적 누적조건을 제시하고, 전기화학적 및 응용분야를 개략적으로 소개한다.

2. 실험 방법

양친매성 nitroso radical, 2,2',6,6'-tetramethyl-4-octadecyloxy-1-piperidinyloxy TEMOPO로 약칭함. Fig. 1는 4-hydroxy-2,2',6,6'-tetramethyl-1-piperidinyloxy(TEMPOL)(Aldrich Co.)을 원료로 하였고, 양친매성 tris(2,2'-bipyridine) ruthenium, osmium 착제 (bis(2,2'-bipyridine) (4,4-dinonadecyl-2,2'-bipyridine)(4,4-dinonadecyl-2,2'-bipyridine)(ClO₄)₂ruthenium(II)을 정량적으로 분하여(99% 이상) 에테르법을 이용하여 합성하였다. 사용된 착제, Os(bpy)₂(ndbpy)(ClO₄)₂ (여기서 bpy=2,2'-bipyridine, ndbpy=4,4'-dino-nadecyl-2,2'-bipyridine)와 TEMOPO의 C.P.K. 모델 구조를 도식적으로 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 표시하였다.

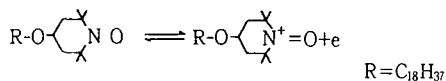


Fig. 1. Molecular structure of TEMOPO: 2,2',6,6'-tetramethyl-4-octadecyloxy-1-piperidinyloxy.

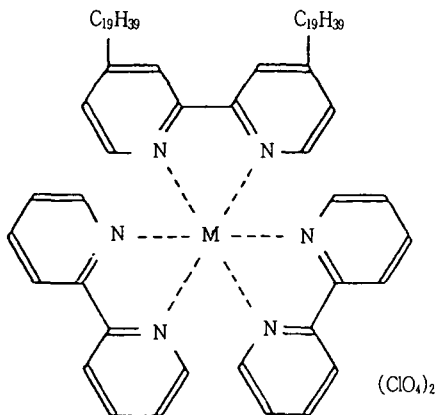


Fig. 2. Molecular Structure of Amphiphilic Os(bpy)₂(ndbpy) (II/III), M: Os or Ru.

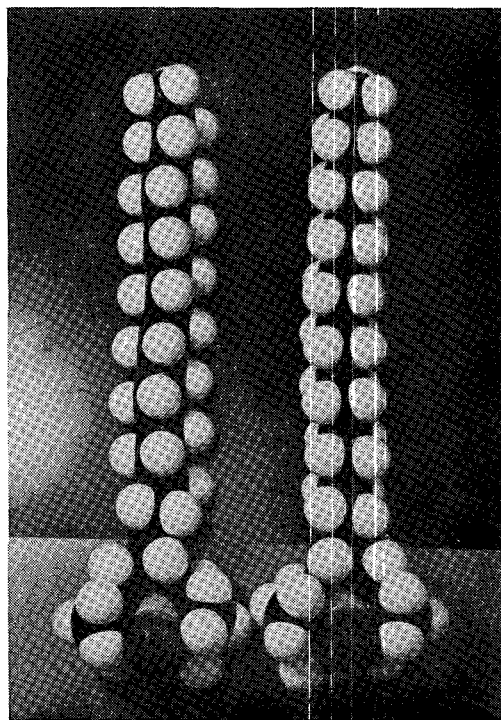
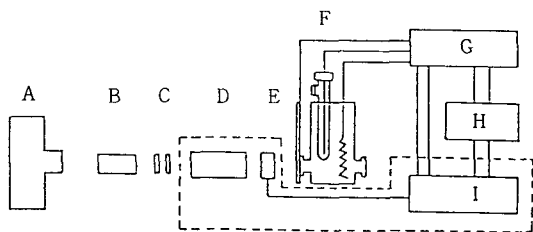


Fig. 3. C.P.K. Molecular Structure of TEMOPO.

탄소수 19의 측사슬을 가진 배위자 ndbpy는 Bos등의 방법을 기초로하여 독자적으로 합성하였다. 합성방법은 1.17g의 ndbpy(1.7×10⁻³mol)과 90ml의 97% 에탄올을 200ml의 3구플라스크에 넣어 질소, 헬륨 가스의 기류하에 약 한시간 환류하여 탈기시킨후, 1g의 Os(bpy)₂Cl₂.H₂O(1.7×10⁻³mol)을 첨가하였다. 그 혼합물을 서서히 교반하면서 질소, 헬륨 기류하에 약 72시간 환류시켰다. 환류후 얼음으로 냉각시킨 후, 미반응의 배위자를 여과시켜 제거하였다. 여과액에 90ml의 0.15 mol dm⁻³ NaClO₄ 수용액을 천천히 가하여 조결정을 석출시켰다. 미세한 결정들을 모아 아세톤 등으로 2, 3회 재결정 시키는 것으로 정제하였다. 1.5g의 암녹색의 입방정 모양의 결정을 얻었다(1.1×10⁻³mol, 수율 74%). 타종의 시약은 시판되는 특급품을 그대로 사용하였다. 사용된 모든 수용액 및 전개액은 초순수 2차 증류수를 사용하여 조제하였다.

측정 전극으로는 광투과성 SnO₂전극을 사용하였고, 1회 사용후 전극위의 유기물을 제거하기 위하여 9mol/dm³ H₂SO₄(Wako Chemical Co.) 끓는 용액에서 약 30분동안 세척후, 청정의 2차 증류수, 아세톤, 클로로포름, 에탄올 등의 순서로 초음파 세척기에서 20분간씩 세척하였고 이 과정을 수차례 반복하였다. 전극은 데시케이티어에서 자연 건조시킨후 보관하였다.

클로로포름용매에 일정양의 계면활성제를 녹인 후, 이 용액을 마이크로실린지로 Teflon코팅된 trough (Kyowa Kaimenkagaku Co., Ltd.) 청정 수면위에 전개시켰다. 전개 용매가 증발된 후, 표면압-면적곡선을 Kyowa Interface Science사제 LB막 제작기로(일반형 및 Hetero type) 측정하였다. 수면상의 LB 막의 온도는 25.0±0.1°C로 유지시켰다. 수면위에 전개된 단분자막은 수직 침적법에 의하여 일정 압력 및 침강상승 속도에, 5mm/min, 세척된 SnO₂전극으로 이전되었다. 이 전극들을 전기화학 측정장치에 (Fig. 4) 고정하여 실온(25.0±1°C)에서 Potentiostat(Amel Model 568, 731 Electrochemical System)을 이용하여 순환 전류전압곡선을 측정하였다. 측정 결과는 x-y기록계 및 plotter에서 기록하였고, 그림적분법에 의한 측정데이터의 무게분율에 의하여 산출한 산화 및 환원 전류치를 해석하였다.



A : light source B : water column C : filters
 D : monochromator E : light chopper F : cell
 G : potentiostat H : XY-recorder I : lock-in amplifier

Fig. 4. Schematic representation of electrochemical cell measurement.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 양친매성 유기화합물의 합성

우선 기능성 재질의 전기화학적 측정을 위한 화합물의 합성단계에서 LB단분자막 재료인 양친매성 Nitroxy radical과¹⁸⁾ Osmium complex를 자체적 방법으로 고안하여 합성하였고, 합성된 물질들을 IR, UV, EPR, NMR, 원소분석등 일반적인 분석방법으로 검토하였다.

3. 1. 1 Nitroxy radical과 C₁₈H₃₇의 amido결합 및 ether결합.

우선 4-hydroxy-2,2',6,6'-tetramethyl-1-piperidine를 원료로 하여 EDTA, Na₂WO₃, hydrogen peroxide를 말단부위에 에테르결합을 위한 oxide로 치환하기 위하여 첨가후 수용성 4-hydroxy-2,2',6,6'-tetramethyl-1-piperidinyloxy를 합성하였다.(ca. yield 85%) 이들의 고순도를 유지하기 위해 수회 재결정후 IR로 확인하였고 원소분석의 결과 (C₉H₁₈NO₂ : C;63.18, H;11.36, N;8.15, Cal.C;62.76, H;10.53, N;8.13)로도 확인하였다.

다음으로 합성된 화합물을 DMF에 용해시켜 질소분위기하에서 sodiumhydroxide와 혼합후, 계면활성 특성을 부여하기 위하여 소수성 octadecyl-iodide(C₁₈H₃₇)와 결합시켰다. 그 결과를 IR, NMR, UV, ESR spectrum등으로 검토하였고, 원소분석 결과(C₂₇H₅₄NO₂ : C;76.08, H;13.52, N;3.27, Cal. C;76.33, H;12.82, N;3.29)도 검토하였다. 또한 Fig. 3을 보면 실제 분자모형을 일정배율로 축소한 C.P.K.모델로서 화학결합 구조 및 크기를 눈으로 확인할 수 있는 장점이 있다.

3. 1. 2. Osmium과 bipyridine합성

* Ru 및 Os 착체의 합성

1단계 : 4,4'-dimethyl-2,2'bipyridine의 합성

2단계 : 4,4'-dinonadecyl-2,2'bipyridine의 합성

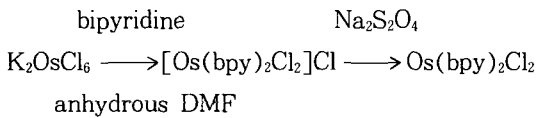
3단계 : Dichlorobis(bipyridine) Osmium(II)의 합성

4단계 : Os(bpy)₂(ndbpy)(ClO₄)₂의 합성

이상의 4단계로 합성후 수면위에 분포 성능을 검토하고, 재료 조건 여부를 검토하였다.

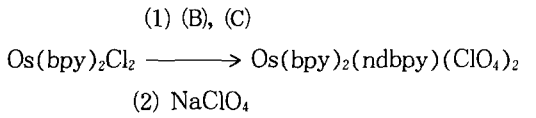
이 과정도 3.1.1.의 방법을 참고하여 분석하였고, 상이한 부분 만을 간단히 아래에 기술하였다. 우선 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine(A)를 4-methylpyridine로부터 Barder법으로 합성하였고, 4,4'-dionadecyl-2,2'-bipyridine(B)는 (A)에 NaNH₂, Octadecyl bromide를 첨가후 질소분위기에서 합성하였다. 화합물의 원소분석결과(C₄₈H₈₄N₂ : C;83.68, H;12.51, N;3.97, Cal.C;83.65, H;12.28, N;4.07)는 이론치와 거의 일치함을 알 수 있었다.

3. 1. 3. Dichlorobis(bipyridine)osmium(II) (C)의 합성



원소분석결과, Os(C₁₀H₈N₂Cl₂)H₂O :
 측정치(%) : C;41.05, H;2.90, N;9.53, Cl;12.66,
 계산치(%) : C;40.61, H;3.07, N;9.47, Cl;11.99.

3. 1. 4. 최종 화합물인 양친매성 Os(bpy)₂(ndbpy)(ClO₄)₂의 합성



최종적으로 합성된 OsC₆₈H₁₀₀N₆Cl₂O₈의 원소분석 결과는 다음과 같다.

OsC₆₈H₁₀₀N₆Cl₂O₈ : 측정치(%) : C;58.2, H;7.19, N;6.12, Cl;5.28, 계산치(%) : C;58.73, H;7.25, N;6.04, Cl;5.00.

상기의 결과에서 알 수 있듯이 합성된 화합물은 수 차례의 증류 및 재결정과정을 반복 함으로 99% 이상의 고순도로 정제되어 있음을 확인할 수 있었다.

3. 2. 양친매성 화합물의 수면상의 특성 검토

LB단분자막 제조장치에 의해 합성된 착체 및 화

합물들의 수면상의 거동을 확인하기 위하여 LB트러프의 청정 증류수 표면에 합성된 화합물들을 용액상으로 초박막형 단일 분자층 상태로 전개하여 표면압-면적 곡선을 측정하였고, 그 결과를 Fig. 5, 6, 7에 나타내었다.

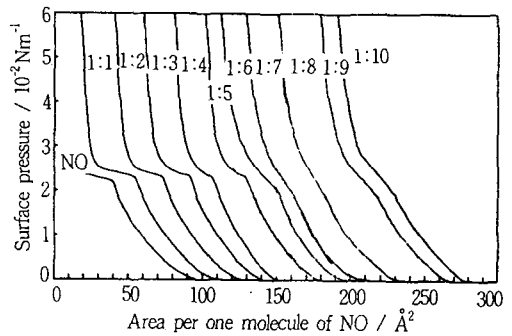


Fig. 5. Surface pressure-area curves for mixtures of TEMPO and arachidic acid spread on water surface. Digits on the figure denote mole ratios with n_N : n_A.

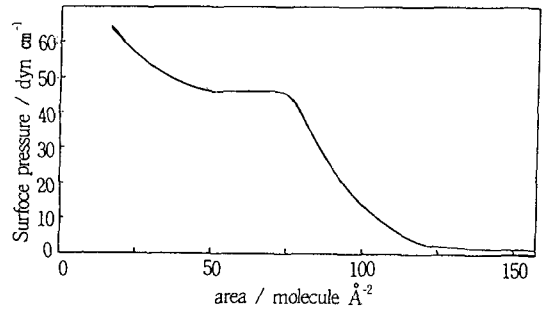


Fig. 6. Surface pressure-area (π-σ) isotherm for Os(bpy)₂(ndbpy) (II) complex at 25°C.

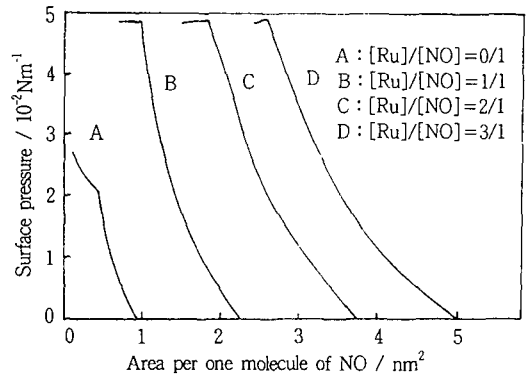


Fig. 7. Surface pressure-area curves for mixtures of TEMPO and Ruthenium complex spread on water surface.

TEMOPO화합물을 수면상에 잘 전개하기 위하여 동형유사구조를 가진 arachidic 산과 혼합하였다. 그 결과 예상했던대로 TEMOPO는 arachidic 산과 수면상에서 자기응집효과를 나타내지 않고 근접 화합물과 용화 혼합하여 좋은 분산 효과를 나타내었다(Fig. 8). 이 사실로 인하여 TEMOPO같이 분자 상호 반발력이 큰 분자에 있어서 그 반발작용을 억제 또는 약화시키는 효과를 기대할 수 있으며, 분산도 및 표면압 상승 현상으로부터 분석한 결과 상대 물질의 분자배열 상태 및 분자 면적까지 역으로 환산할 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다.

TEMOPO와 arachidic산의 여러 혼합비율에 따른 표면압-면적 곡선(π - σ curves)을 Fig. 5에 Os(bpy)₂(II/III)의 곡선을 Fig. 6에, Ru 착체와 TEMOPO의 혼합비율에 따른 표면압-면적 곡선을 Fig. 7에 각각 표시하였다. 이들 곡선으로부터 여러종류의 양친매성 화합물이 혼합비에 비례하여 부가적으로 면적이 증가되는 것을 알 수 있었다.

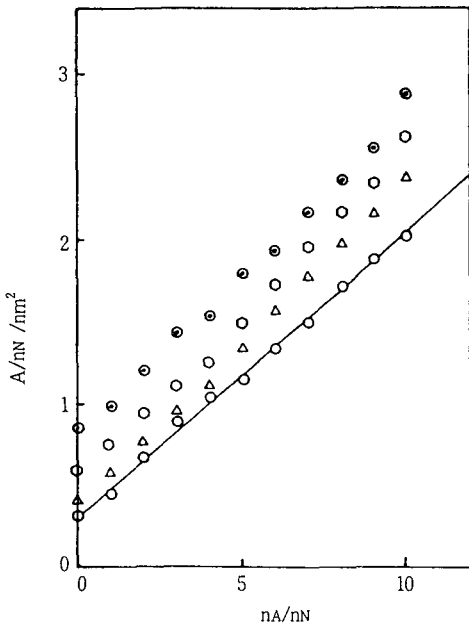


Fig. 8. Variations of A/n_N with n_N/n_A . $\pi =$ (●) 2, (□) 10, (△) 20 mN/m and (○) (evaluated from eqn. (1)), A ; surface area of monolayer, n_N and n_A ; numbers of TEMOPO and Arachidic acid molecules respectively.

이것은 다른 구조를 가진 분자들 사이에서도 친화력이 양호하여 골고루 분산된다는 사실을 입증하고 있다. Fig. 5의 그림으로부터 일정 압력에 따라 일분자면적을 계산한 결과를 Fig. 8에 표시하였다. 여기서 A 는 단분자 트러프 막의 면적이고, n_A/n_N 는 각각 TEMOPO와 arachidic산 입자들의 막안에 포함된 갯수이다. 그림에서 나타난 TEMOPO 분자들에 대한 혼합물의 면적이 종축으로 표시하였고, n_A/n_N 의 증가에 따라 우측으로 상승함을 알 수 있다. π - σ 곡선의 모양이 n_A/n_N 의 값에 의존하지 않고 독립적으로 증가함을 알 수 있다.

혼합물의 면적은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$(\pi + \pi_0)(\sigma - \sigma_0) = kT \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$A = n_A \sigma_A + n_N \sigma_N \quad \dots\dots\dots (2)$$

여기서 k 는 Boltzmann 정수, π_0 는 Spreading coefficient, σ_0 는 분자 유한크기의 보정항이며, σ_A 와 σ_N 는 각각 arachidic 산과 TEMOPO 분자 한개의 면적을 나타낸다.

주어진 압력하에서 (2)식을 n_N 으로 나누면, A/n_N 대 n_A/n_N 의 관계로부터 기울기가 A 이며 절편이 N 인 선형적인 비례관계이며 실험치를 그려본 결과 (Fig. 8), 대부분의 수치들이 거의 같은 기울기로 직선상에 놓여 있음을 알 수 있었다. 이 사실은 arachidic산이 첨가되었지만 TEMOPO입자가 첨가물의 존재에도 영향을 받지않는점 즉, 양쪽 n_A/n_N 의 값과 압력치에 의존하고 있지 않다는 점을 나타내고 있다. 직선의 기울기로 부터 계산한 결과, 정수비로 첨가된 양에 따라 arachidic산의 분자 한개당의 면적은 약 $(0.19 \pm 0.1) nm^2$ 로 계산되었다. 이 사실은 문헌상에 나타난 arachidic산(스테아린산)의 분자 한개의 면적 $0.205 nm^2$ 의 값과 잘 일치한다는 것을 알 수 있다. 또한 이들 곡선을 같은 방법으로 식 (1)에 도입하여 시뮬레이트한 결과 잘 일치한다는 사실도 알아 내었다. 계산된 π_0 의 값은 거의 대부분 n_A/n_N 의 비에의존하지 않았고, 그의 상응하는 값은 약 $(5.5 \pm 0.4) \times 10^{-3} Nm^{-1}$ 이었고,

이 값은 TEMOPO의 π_0 값과 동일하였다. 다시말 하면, arachidic산은 액체팽창 상태막의 혼합물에 대한 전개상수에 의존하고 있지 않다는 점이다. Fig. 8에 나타낸 것 처럼, arachidic산이 비록 TEMOPO에 용질로서 크게 기여하지는 않지만, n_A/n_N 에 따른 A_0/n_N 의 변화를 보면 기울기 및 절편으로부터 각분자 한개의 실지면적을 도출할 수 있었고, 첨가된 분자가 아무런 결합도 없이 첨가량에 따라 분자수의 비가 비례적으로 증가하였고, 표면압의 증가에도 첨가량의 직선성에는 영향을 받지 않는 즉, 분자간 상호작용의 효과가 없음을 알 수 있었으며, 여기서 A_0/n_N 는 혼합물의 유한분자 크기에 대한 보정된 허용 실지면적을 나타낸다.

그림에서 볼 수 있는 것처럼 좋은 직선성을 나타내었으며, 이 사실은 σ_N 통상의 순수한 첨가혼합물이 액체 팽창 상태로 충분히 압축된 막에서 일어난다는 점이다. 혼합물이 없을때 σ_N 는 A_0/n_N 에 대응하므로 식(1)의 σ 와 σ_N 로 치환후, 식(2)의 N을 소거시켜 식(1)에 대입하면 다음식을 얻을 수 있다.

$$(\pi + \pi_0)[A - (\sigma_N)_0 n_N - (\sigma_A)_0 n_A] = n_N kT \dots\dots (3)$$

여기서 $\pi_0 = 5.5 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$, $(\sigma_A)_0 = 0.19 \text{ nm}^2$ 과 $(\sigma_N)_0 = 0.31 \text{ nm}^2$ 이다. 이 방정식은 혼합물속에 첨가되어 존재하는 arachidic산 분자가 TEMOPO의 유한 분자크기를 외견상 $(\sigma_A)_0 n_A$ 의 크기 만큼만 증가시키는 역할만을 한다는 점을 의미하고 있다.

일직선방향 선형 전위 주사 실험에서 TEMOPO의 산화 및 환원에 의한 흘러간 전기량, Q는 다음과 같이 기술될 수 있다.

$$Q = F n_N / L \dots\dots\dots (4)$$

여기서 F는 Faraday 상수이고 L은 Avogadro 상수이다. 식(3)의 A에 대한 비를 정리하고, A에 대하여 L/F를 곱하면,

$$QL / (AF) = f(n_A / n_N) \dots\dots\dots (5)$$

여기서

$$f(X) = [kT / (\pi + \pi_0) + (\sigma_N)_0 + (\sigma_A)_0 X]^{-1} \dots (6)$$

여기서 $QL/(AF)$ 는 단위 면적당의 TEMOPO의 수이고, 즉, $AF/(QL)$ 는 TEMOPO분자의 근사 면적이다. 그림적분으로 부터 구해진, 전극에 흡착된 nitroxy radical의 표면농도 Γ_r 는 약 $1.60 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ 였다. 처음 cation성의 막이었던 것이 환원되어 전기적으로 중성인 막으로 뒀을때 전기가 흐르지 않게되는 현상은 Fujihira등¹⁰⁾에 의하여 양친매성 viologen 단분자 피복전극에서 연구되었고, 이 현상은 TEMOPO의 경우와는 대조적인 역현상이다. 또한 깨끗한 표면의 Pt전극 또는 Stress anealed pyrolytic graphite 전극을 arachidic산의 단분자막으로 피복했을때, 용액내의 $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ 의 전극반응이 완전히 방해되어 미분용량이 $0.5 \mu \text{ F/cm}^2$ 정도이고 거의 절연체로 쌓여있는 상태라고 보고하였다. 이러한 경우는 전극과 막과의 사이에 전기화학 반응을 일으키기에 충분한 전기이중층이 생기지 않은 것으로 사료된다. 다시 말해서 전극반응이 진행되기 위하여 막중의 용액 및 이온의 출입이 가능하도록 연구할 필요가 있다고 본다. 그 예로써 이온성 물질이나 AA와 같은 유사한 사슬구조를 함유한 물질과의 혼합막으로 하는 것이 가능하다고 사료되어, 이후 측정에서는 정확한 분석을 위하여 TEMOPO와 AA와의 혼합물의 LB막에서 π - σ 곡선 및 SnO_2 전극상에의 cyclic voltammogram을 비교하였고, 그 결과 TEMOPO만의 단분자막에서 깨끗한 환원파와는 달리 산화파는 1전자 반응임에도 피크가 넓게 나타났으나, AA와의 혼합막의 경우에서 상하 대칭의 깨끗한 산화환원파를 얻을수 있었다. Table 1에는 수면상에 가성적으로 이루어진 TEMOPO와 arachidic산의 혼합단분자막의 전극상에서 측정된 전기량을 그림적분한 결과를 나타내었다. 이 결과로부터 TEMOPO 한분자가 나타내는 면적을 약 $< 101 \text{ \AA}^2$, 로 계산할 수 있었고, arachidic산과의 혼합비율이 커짐에 따라 전기량이 감소하는 경향을 볼 수 있었고, TEMOPO한분자가 나타내는 면적이 확대되는 것을 확인할 수 있었다. 한편 arachidic산과의 희석에 의해 TEMOPO분자의 상호작용이 감소되어

Table 1. Variations of Area Per One Molecule of TEMOPO with Mole Ratio of Mixture of TEMOPO and AA

Ratio [AA]/[TEMOPO]	$QA^{-1}/\mu C\ cm^{-2}$	$\Gamma/10^{-10}\ mol\ cm^{-2}$	Area per one molecule of TEMOPO $S/10^2\ \text{\AA}^2$
0	15.4	1.60	1.04
1	13.5	1.40	1.18
2	12.0	1.24	1.34
3	11.7	1.16	1.43
4	8.05	0.83	1.89
5	7.52	0.78	2.13
6	5.64	0.58	2.84
7	4.86	0.50	3.29
8	5.01	0.52	3.18
9	4.26	0.44	3.77
10	4.31	0.45	3.72

$\lambda=0.385\ cm^2$ $0.18\ mol/dm^3\ H_2SO_4\ solution$ $v=0.1\ V/s$

하지만 수백회의 실험에서도 적지않은 오차분포가 발생하였다. 그러므로 단분자막의 정확한 분자배열 구조를 확인하기 위하여 arachidic산과의 혼합 물 분율로 환산한 전기량분포를 Fig. 9에 나타냈다.

그림에서도 알 수 있듯이 전기량의 평균치를 혼합 물분율과의 상관관계로 정리하여 본 결과, 직선 성으로 표기할 수 있었고 그 기울기로부터 $p=1/4$ 의 근사값을 산출할 수 있었다. 이것은 단분자 배열면에서 고려하면 arachidic산과의 혼합비에 따라 역으로 TEMOPO분자의 면적을 산출할 수 있다는 사실도 의미한다. 즉 식으로 표현하면 $A=n_N S_N+n_A S_A$ 와 $Q=Fn_N/L$ 로 부터 $m=n_A/n_N$ 와 $p=S_A/S_N$ 을 대입하여 정리하면 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$Q/A=(F/L)n_N/(n_N S_N+n_A S_A)=(F/LS_N)/(1+mp) \dots\dots\dots (7)$$

여기서 S_N 은 nitroxy 라디칼분자의 면적, S_A 는 AA분자의 면적, m 은 혼합비이고 p 는 면적비이다. Fig. 9로 부터 구한 p 의 값으로 부터 상기에 기술한 arachidic산의 면적이 $19\ \text{\AA}^2$ 인 것을 대입하면 S_N 의 값이 $95\ \text{\AA}^2$ 로 산출되며, 이 사실은 그림적분법에 의해 구한 TEMOPO분자의 면적과도 유사하다는 것을 분자 구조적인 면에서도 관측 확 인 할수 있었다.

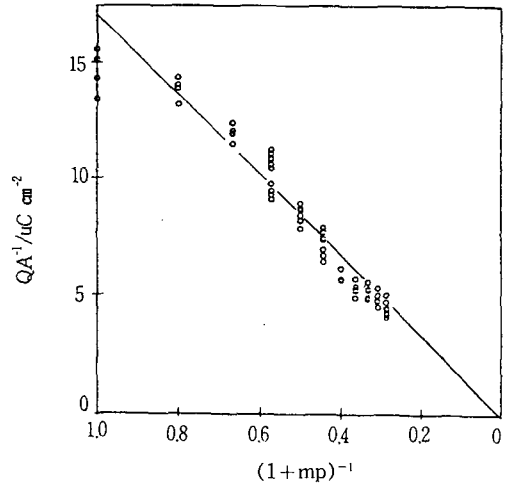


Fig. 9. The amount of charge per unit surface area of the electrode against $(1+mp)^{-1}$. m ; mole ratio of AA to TEMOPO, p ; ratio of area of one molecule of AA to TEMOPO.

3. 3. TEMOPO 단분자 전극의 voltammogram

TEMOPO단분자막으로 피복시킨 전극을 0.18M 황산수용액을 전해질 용액으로하고 약 10mV/s에서 2V/s까지의 범위로 전위주사속도를 변화시켰을 때의 cyclic voltammogram을 검토해 보았다¹⁵⁻¹⁷.

전도성이 좋은 SnO₂전극이지만 반도체성을 가지고 있고, 50Ω 이상의 저항을 가지고 있었기 때문에 전류치가 크게 되는 2V/s이상의 전위주사속도에서는 potentiostat에 정귀환 IR강하보상회로를²¹) 사용하여 voltammogram을 측정하였다. 그 파형은 산화 피크전위 E_{ap} 와 환원 피크전위 E_{cp} 가 약 0.69 V_{vs}, SCE에서 거의 일치하였고, peak전위측에서 좌우대칭하고 산화파와 환원파가 전위축에 관해 대칭이라고 할 수 있는 전형적인 단분자층흡착 redox물질의 가역파(reversible wave)의¹⁸⁻²⁰) 특징을 표시하고 있다. 전위주사속도 v 를 크게 하면 전류치는 증가하고 E_{ap} 는 양으로 E_{cp} 는 음의 전위로 각각 shift한다. 이것은 적극반응 속도가 유한하고 전위주사속도 v 의 증가와 더불어 적극반응의 비가역성이 나타나는 것을 표시하며 가역파로부터 준가역, 비가역파로 이동한다²¹⁻²³). 반응은 다음식

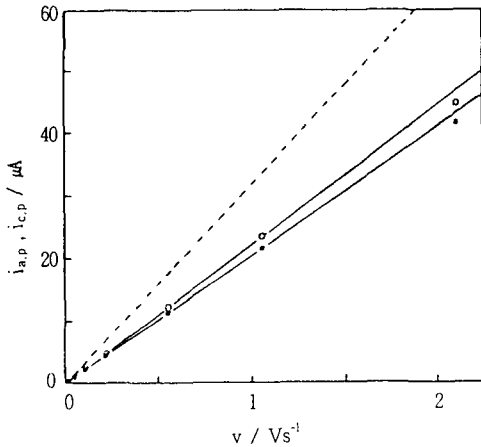


Fig. 10. Dependence of I_{ap} (●) and I_{cp} (○) upon the potential sweep rates for TEMPO. Broken line is for ideal reversible surface wave. Sweep rate: 1.11mV/s-222mV/s.

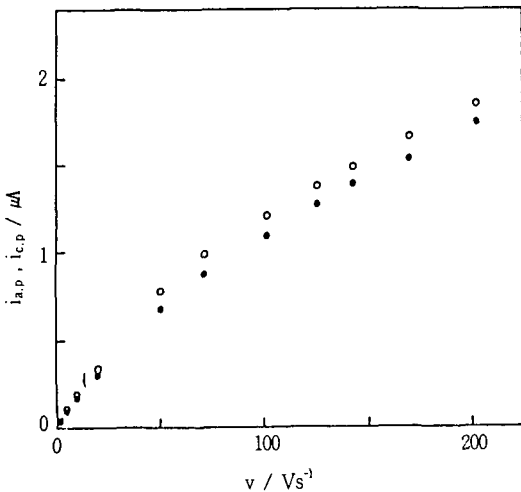
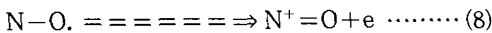


Fig. 11. Dependence of I_{ap} (●) and I_{cp} (○) upon the potential sweep rates for TEMPO. Broken line is for ideal reversible surface wave. Sweep rate : 1.11mV/s - 222V/s.

으로 표시할 수 있다.



전극표면에 고정된 TEMPO의 농도는 상기의 그림적분법으로부터 낮은 주사속도의 voltammogram에서 $\Gamma_T = (1.6 \pm 0.2) \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ 로 구해졌다. 단, 여기서의 예에서는 $\Gamma_T = \Gamma_m$ 즉 $\theta_T = 1$ 로

하였다. peak전류치 I_{ap} , I_{cp} 는 0.2V/s 이하의 전위 주사속도 v 에서는 Fig. 10에 표시한 것과 같이 비례하지만 v 가 커짐에 따라 plot는 직선에서 벗어나 구부러진다(Fig. 11). 주사속도 0.2V/s 이하에서의 voltammogram은 전위축에 관해 거의 대칭으로 가역파로 간주할 수 있다. 한편 peak전류와 v 사이의 비례계수는 상호작용을 고려하지 않은 경우의 이상적인 가역파의 관계식($n^2F^2A\Gamma_T/4RT$)으로부터 계산되는 값보다 작고, 또한 $v=111.1\text{mV/m}$ 에 있어서 $\Delta E_{ap,1/2}$ 과 $\Delta E_{cp,1/2}$ 의 값은 각각 150 mV와 160mV로 이상적인 가역파의 90.6mV보다 크다. 다시말하면 분자간의 상호작용에 의한 효과를 고려하지 않으면 안되는 사실을 나타내고 있다.

전위주사속도가 빨라지면 산화전류치는 상대적으로 평탄하며 작아지고 양전위로 이동하여 관측할 수 없고 환원 전류치 밖에 측정할 수 없게 된다. 다음에 Peak전위 E_{cp} 의 $\ln(v)$ 에 대한 plot를 Fig. 12에 표시한다. 10mV/s 이하의 낮은 v 에 있어서도 E_{cp} 는 완전히 직선으로 감소하지 않는다. 이 현상의 부분적 이유로는 SnO₂ 전극에 공간전하층이 존재하기 때문이라고 생각된다. 이 E_{cp} 의 평균치 0.69V로 하여 측정된 결과 v 가 커짐에 따라 E_{cp} 는 음의 방향으로 shift하고, 이들의 차이는 $v=202.8\text{V/s}$ 에서 350mV에 도달할 만큼 컸다. 일반적으로 비가역파에 관한 E_{cp} 의 $\ln(V)$ 에 대한 plot는 직선이 되고 그 기울기는 각각 $RT/\alpha_n nF$,

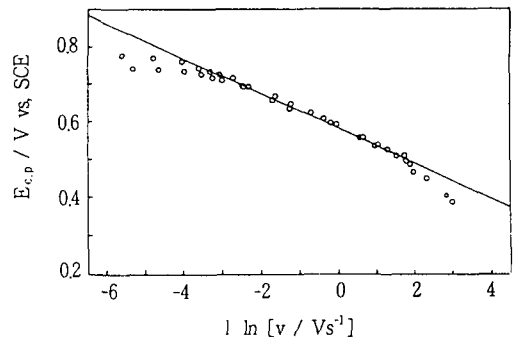


Fig. 12. Plot of cathodic peak potentials for cyclic voltammograms for TEMPO against natural logarithms of potential sweep rate.

RT/α_cnF로 되는것이 알려져 있다. Fig. 11으로부터 확실히 알수 있듯이 V≥50mV/s에서는 이들 plot는 직선이되고, plot의 기울기로부터 α_c=0.55로 결정되었다. W/RT와 ΔW*/RT의 값이 결정되면, 이들의 직선의 절편값으로부터 속도 정수 K⁰=(2±1)×10⁻¹/s의 값을 구할 수 있었다.

3. 4. TEMOPO의 LB막 피복전극에 의한 전자이동 촉매반응

전극에 고정된 TEMOPO가 용액중의 페놀 및 Fe²⁺와 산화에 대한 전자이동의 중개에 촉매로 작용되는 cyclic voltammogram으로부터 E⁰, (Fe(II)/(III))=0.53Vvs. SCE의 값을 얻었다. 피복되지 않은 산화주석 전극에서는 Fe(II)의 산화에 의한 전류가 매우 작고 반응이 느다. Fig. 13에 TEMOPO와 AA(1:2)혼합 단분자막을 피복한 산화주석전극위의 페놀의 산화반응의 효과를 보여주는 voltammogram과 같은 조건에서 단분자전극만 사용한 경우의 voltammogram과의 비교를 표시하였다.

단분자 전극만의 경우에서는 nitroxy 라디칼의 산화환원반응이 0.69Vvs. SCE 전위부근에서 일어남을 확인 할수있다. 그러나 이러한 단분자막으로 피복한 전극을 이용하여 지지전해질에 페놀용액을 첨가한 결과를 보면 TEMOPO가 페놀의 산화반응에 mediator로서 작용하고 있는 것을 알수 있다. 페놀용액의 농도가 20mM에서 50mM까지 증가함

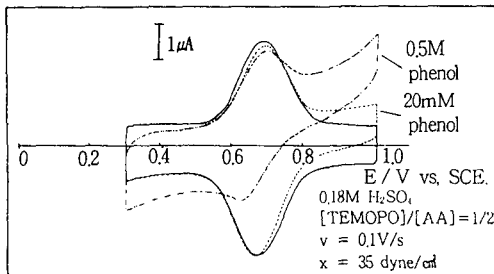


Fig. 13. Cyclic voltammograms illustrating the catalytic oxidation of phenol mediated by adsorbed TEMOPO monomolecular layer.

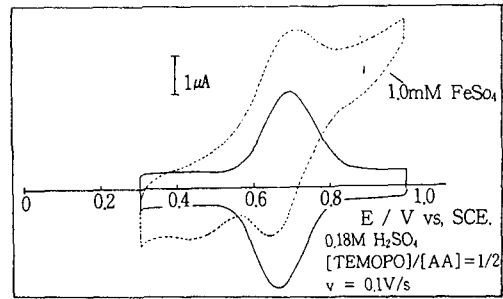
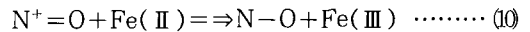
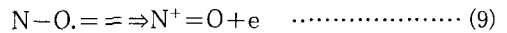


Fig. 14. Cyclic voltammograms illustrating the catalytic oxidation of 1.0 mmol dm⁻³ FeSO₄ mediated by adsorbed TEMOPO monomolecular layer.

에 따라 1.0V부근에서 산화 촉매 반응에 따른 전류치 및 전기량이 증대됨을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 14에는 상기와 같은 조건으로 Fe(II)의 Fe(III)에의 산화반응 효과를 측정하였다. 이 경우에도 단분자 전극만의 조건에서는, 0.53Vvs. SCE 형식전위에서 Fe(II)에서 Fe(III)로 거의 변하지 않았던 피크전류가 표면과의 피크전류보다 산화 및 환원이 각각 양과 음의 방향으로 이동하면서 산화 전류가 증가하였고, TEMOPO가 Fe(II)의 산화반응에 mediator로서 작용하고 있는것을 확인 할 수 있었다. 따라서 이에 수반되는 반응은 다음과 같이 표현된다.



여기서, 형식전위는 Fe(II/II)가 0.53Vvs. SCE인 것에 비해 TEMOPO는 0.69Vvs. SCE이고, 반응(8)은 열역학적으로 정반향으로 일어나기 쉬운 관계이다.^{22, 23)}

4. 결 론

본 연구에서 사용된 양친매성 화합물은 trisbipyridine착제의 배위자의 한쪽에 2가닥의 nonadecyl기를 도입하거나, Nitroxy화합물에 한 가닥의 octadecyl기를 합성시킨 것이다. 이들 착제 및

화합물의 합성을 정량적으로 초순수한 상태로(> 99.9%) 행하였고, 그의 분석과정을 도입 서술 하였다. 또한 단분자막 제작시 수면위의 착제 및 화합물의 표면압-면적($\pi-A$) 곡선으로 분자면적을 확인하였다. 표면압 자동제어장치를 이용하여 약 20~60mN/m의 표면압으로 LB단분자막을 제작시, 그에 해당하는 혼합막에서 압력에의 $\pi\pi-A$ 곡선에 대응하는 분자면적 및 표면농도의 값과 같은것을 확인할 수가 있었다. 또한 실험 결과로부터, LB단분자막의 수면상의 배열상태 및 혼합막에서의 분산도에 따라 분자면적을 이론적 및 실험적으로 유도산출하여 일치된 값을 확인 할수 있었고, 그림적분법에 의해 구한 TEMOPO분자의 면적과도 유사하다는 것을 분자 구조적인 면에서 확인할 수 있었다. 전극에서의 전자수수반응을 정량적으로 해석하기 위하여 이론식으로부터 실험결과를 해석하여, 기울기로 부터 $\alpha_c=0.55$ 의 값을 구하였고, W/RT 와 $\Delta W^*/RT$ 의 값으로부터, 이들의 직선의 절편값으로부터 속도 정수 $K^0=(2\pm 1)\times 10^{-1}/s$ 의 값을 구할 수 있었다. 또한 응용면에서도 페놀 및 Fe(II)이온등이 첨가될때 표면과의 피크전류보다 산화 및 환원이 각각 양과 음의 방향으로 이동하면서 산화전류가 증가하였고, TEMOPO가 페놀 및 Fe(II)의 산화반응에 mediator로서 작용하고 있는것을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 1994년도 한국과학재단 특정기초 연구비지원(과제번호: 93-0500-07-01-3)에 의해 수행 되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 彩道夫, 齊藤充喜, 福井常勝, 飯島茂: 應用物理 52 (1983) 567
2. Proceedings of Fifth International Conference on Langmuir Blodgett Films, Paris, France, (1991) 26
3. Proceedings of Second Molecular Electronics Symposium, Taejon, KRICT, Korea, April (1991) 24
4. Proceedings of First International Molecular Electronics Devices, Seoul, Korea, Nov. (1991) 9
5. R. W. Murray: Electroanalytical Chemistry, A. J. Bard(ed.), Marcel Dekker(ed): New York, 13 (1984) 191
6. M. Fujihira: Topics in Electrochemistry, A.J. Fry(ed.) and W.E. Britton(ed): Plenum Publishing Co., New York, Chap. 6 (1986) 245
7. 大板武男, 小山昇: 表面, 22 (1984) 549
8. T. Kajiyama, Y. Oishi, and M. Uchida: J. The Chem. Soc. Jpn., 65 (1992) 864
9. T. Kajiyama, Y. Oishi, M. Uchida, and Y. Takashima: J. Am. Chem. Soc. Langmuir, 9 (1993) 1978
10. M. Fujihira, K. Nishiyama, and Y. Hamguchi: J. Chem. Soc., Chem. CoCommun., (1986) 823
11. A. P. Brown and F. C. Anson: Anal. Chem., 49 (1977) 1589
12. T. Kakutani and M. Senda: Bull. Chem. Soc. Jpn., 54 (1981) 884
13. E. Laviron and A. J. Bard(ed): Electroanalytical Chemistry, Vol. 12, Marcel Dekker, New York, (1982) 53
14. H. Daifuku, I. Yoshimura, I. Hirata, K. Aoki, K. Tokuda, and H. Matsuda: J. Electroanal. Chem., 199 (1986) 47
15. S. G. Park, K. Aoki, K. Tokuda, and H. Matsuda: J. Electroanal. Chem., 195 (1985) 157
16. W. Arden and P. Fromhertz: J. Electro-

- chem. Soc., 127 (1980) 370
17. R. Memming and F. Schroppel : Chem. Phys. Lett., 62 (1979) 207
18. E. G. Rozantsev : Free Nitroxy Radicals, English Translation by B. J. Hazzard and H. Ulrich(ed), Plenum Press, New York, (1970) 93~118 and 203~246
19. G. L. Gaines : Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces, Interscience Monographs on Physical Chemistry, L. Prigonine (ed), Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, (1965) 171
20. M. P. Soriaga and A. T. Hubbard : J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 2742
21. H. Matsuda, K. Aoki and K. Tokuda : J. Electroanal. Chem., 217 (1987) 15
22. E. Laviron : Bull. Soc. Chem. France, (1967) 3717
23. A. T. Hubbard and F. C. Anson : J. Electroanal. Chem., 4 (1970) 129