

# EQCM법을 이용한 자기조립된 Viologen 단분자막의 전기화학적 특성 연구

論 文  
55C-3-1

## Study on Electrochemical Property of Self-Assembled Viologen Monolayers Using Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) Method

李 東 潤\* · 朴 珮 玟\*\* · 朴 在 哲\*\*\* · 權 寧 守†  
(Dong-Yun Lee · Sang-Hyun Park · Jae-Chul Park · Young-Soo Kwon)

**Abstract** - We fabricated the monolayers onto QCM by self-assembly using viologen, which has been widely used as electron acceptor. A gold electrode of the QCM was cleaned by piranha solution and prepared the ethanol-acetonitrile(1:1) solution with 2 m mol/l viologen compounding of pure Ar gas. We determined the time dependence to resonant frequency shift during self-assembly process and the electrochemical behavior of the self-assembled viologen monolayers by cyclic voltammetry. With increasing scan rate, the redox peak current of the viologen increased linearly. This was signified that the redox reaction was reversible. The EQCM measurements revealed the anions transfer during redox reactions, respectively. From the EQCM data, the well-defined shape peaks were nearly equal charges by cyclic voltammetry.

**Key Words** : Viologen, Resonant Frequency Shift, Electrochemical Behavior, EQCM, Cyclic Voltammetry

### 1. 서 론

전자 혹은 광전자 디바이스 관련 기술들이 발전함에 따라서 전기·광학적인 특성을 가진 새로운 기능성 박막재료들이 요구되고 있다. 이러한 특성들은 많은 물리적인 요소뿐만 아니라 물질의 기본적인 화학적 성질과의 조합에 의하여 결정되어진다고 알려져 있다[1]. 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[2]. 또한, 이러한 재료들의 물리·화학적 특성은 분자의 구조뿐만 아니라 고체상태의 박막에도 의존한다. 그 중 기능성 유기물 반도체 박막의 전기·광학적인 특성이 최근 많은 연구가 이루어지고 있다. 즉, 박막 상태에서 빛에너지의 흡수는 전기·화학·열에너지로 변환될 수 있고, 태양전지 등 에너지 변환과 저장 디바이스와 같은 곳에 응용될 수 있다[3].

Viologen 유도체는 100여년 전부터 연구되어 왔으며, 1933년 Michaelis 이래 산화·환원반응의 주요한 수용체 및 매개체로 이용되어 왔다[4]. Viologen 분자는  $V^{2+} \rightleftharpoons V^{\cdot+} \rightleftharpoons V^0$  로 표현되는 2번의 산화·환원상태가 존재한다. 이러한 산화·환원반응은 가역적이며, 안정하게 반복될 수 있다. 이러한 특성

들로 인하여 Viologen 유도체는 Horseradish peroxidase, Hydrogenase, Cytochrome c를 포함한 단백질과 수용성 이온들에 대한 electron acceptor 혹은 mediator로 널리 이용되고 있다[5]. 그리고 유기화합물의 환원에 대한 전자전달 촉매역할 [6-7] 및 산소의 환원에 있어 아주 좋은 촉매 역할을 하는 등[8] 다양한 정보를 얻을 수 있다.

Nuzzo[9] 등은 황이 금속표면에 안정하게 화학결합 하는 것을 이용하여 구리, 은, 금 표면에 다양한 길이의 alkane-thiol을 흡착시켜 단분자층을 만들었다. 일반적으로 thiol이 붙은 화합물들은 금 표면 위에 가장 안정된 유기박막층을 형성한다고 알려져 있다. 이러한 장점을 이용하여 금 표면에 화학적으로 안정한 결합을 가지는 단분자층의 형성을 가능하게 한다.

본 연구에서는 수정진동자의 금 전극 위에 thiol을 기능기로 도입시킨 Viologen 분자를 자기조립(self-assembly)하여 단분자막을 제작하였다. 수정진동자의 공진주파수의 변화를 통하여 Viologen 분자의 흡착량을 분석하였고, 전기화학법 중 하나인 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 이용하여 산화·환원 반응 특성과 주사속도(scan rate)와 피크전류(peak current)와의 상관관계에서 가역반응이 있었음을 확인하였다. 또한, 산화·환원반응과 동시에 측정된 수정진동자의 공진주파수 변화로부터 반응에 의해 이동한 이온의 개수를 분석하였다.

† 교신저자, 正會員 : 東亞大學 電氣工學科 教授 · 工學博士  
E-mail : yskwon@dau.ac.kr

\* 學生會員 : 東亞大學 港灣物流시스템學科 博士課程

\*\* 正會員 : 東亞大學 電氣工學科 碩士課程

\*\*\* 正會員 : 永進專門大學 電子情報系列 教授 · 工學博士  
接受日字 : 2005年 8月 22日  
最終完了 : 2005年 11月 1日

### 2. 실험 방법

본 실험에는 금 표면에 분자가 자기조립될 수 있도록 양쪽 끝에 thiol기를 가지고 있는 Viologen(HSC<sub>8</sub>VC<sub>8</sub>SH) 분자를 사용하였으며, 그 화학적인 구조는 그림 1에 나타내었다.

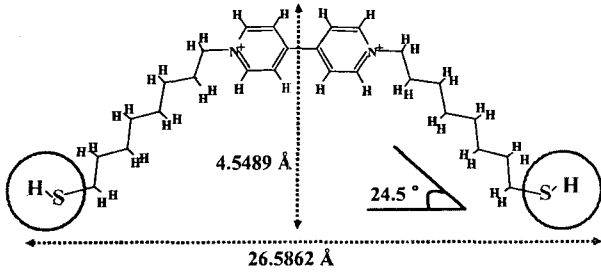


그림 1. Viologen (HSC<sub>8</sub>VC<sub>8</sub>SH) 분자의 화학구조도.  
Fig. 1. The chemical structure of viologen in this study.

먼저 Au 전극이 스퍼터링된 9 MHz의 At-Cut 수정진동자 표면을 Piranha 용액을 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:3:1) 사용하여 전처리 하였다. 전처리된 수정진동자는 Ar 가스 속에서 건조, 보관하였다. 전처리된 수정진동자는 Ar 가스가 정제된 용매 (Ethanol: Acetonitrile/1:1)에서 자기조립을 실행하였으며, 이 때 용매의 농도는 2 m mol/l 이며, Viologen의 양은 100 μl (0.892 mg) 이었다. 제작된 수정진동자 자기조립 단분자막은 전기화학적 특성을 분석하는데 이용하였다.

수정진동자의 공진주파수 변화는 QCA 922 (Seiko EG&G, Japan)을 이용하여 측정하였다. 또한 용액 중에서 측정하기 위하여 측정용 셀을 사용하였으며, 자기조립된 Viologen 단분자막에 대한 산화·환원반응은 Potentiostat 263A (PerkinElmer, USA)를 이용하여 측정하였다.

Viologen 분자가 자기조립된 수정진동자의 금 전극은 작업 전극(Working Electrode), Pt wire는 상대전극(Counter Electrode), 기준전극(Reference Electrode)은 KCl 용액을 완충용액으로 사용한 Ag/AgCl 전극을 각각 사용하였다. 그림 2는 본 연구에서 사용한 실험 장치의 모식도이다. 본 연구에서는 전해질로서 0.1 M NaClO<sub>4</sub> 용액을 이용하여 0 V에서 -1.0 V의 범위에서 5회 반복하여 측정하였다.

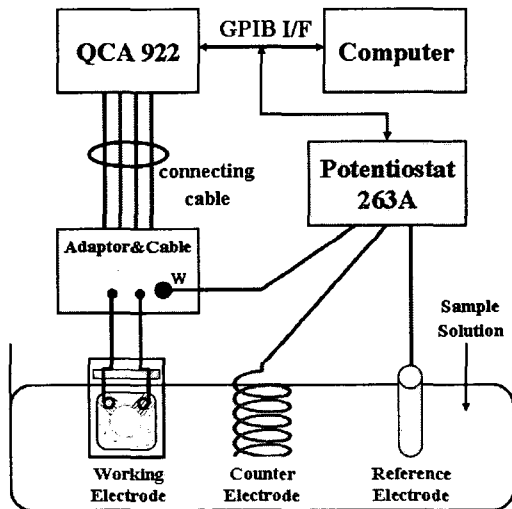


그림 2. QCM을 이용한 3전극 전기화학 실험장치.  
Fig. 2. The 3-electrode setup electrochemical measurement system using QCM.

### 3. 결과 및 고찰

그림 3은 전처리된 수정진동자에 Viologen 분자가 자기조립 되는 동안 공진주파수(ΔF)의 변화를 나타내고 있다. 측정된 공진주파수의 변화로부터 Viologen 분자의 흡착된 양은 Sauerbrey 식으로부터 구할 수 있다[10].

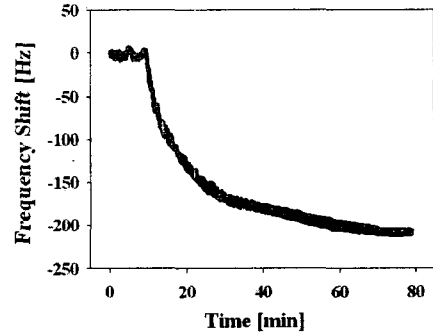


그림 3. Viologen 분자가 자기조립(Self-Assembly) 되는 동안 공진주파수의 변화.

Fig. 3. The time dependence to frequency shift during self-assembly process.

Viologen 분자가 수정진동자의 금 전극 표면에 자기조립 되는 동안 공진주파수는 203 Hz 변화하였다. Sauerbrey 식 (1)을 이용하여 계산하면 약 217 ng 의 분자가 흡착되었음을 알 수 있었다.

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

(Δm은 변화된 질량)

$$F_0 = 9 \text{ [MHz]}, A = 0.196 \text{ [cm}^2\text{]}$$

$$\rho_q = 2.65 \text{ [g/cm}^3\text{]}, \mu_q = 2.95 \times 10^{11} \text{ [dyn/cm}^2\text{]}$$

여기서, F<sub>0</sub>는 수정진동자의 공진주파수, A는 금 전극의 표면적, ρ<sub>q</sub>는 수정의 밀도, μ<sub>q</sub>는 수정의 전단모듈의 값이다.

Viologen 분자가 수정진동자의 표면에 화학적 흡착이 아닌 물리적으로 침전된 분자들을 에탄올 용액으로 씻어낸 후, 0.1 M NaClO<sub>4</sub> 전해질 용액에서 산화·환원반응 실험을 행하였다.

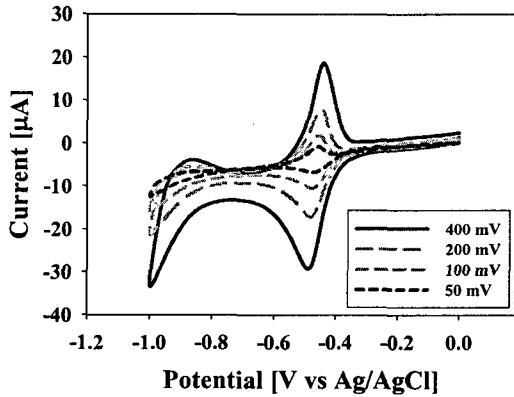
그림 4 (a)는 0.1 M NaClO<sub>4</sub> 전해질 용액에서 순환전압 전류법을 이용하여 산화·환원반응 특성과 주사속도와 피크 전류의 값을 각각 비교하였다. 산화피크전류는 -0.46 V, 환원 피크전류는 -0.52 V에서 각각 나타나고 있으며, 산화·환원 피크전류의 값이 같음을 확인할 수 있었다. 또한, 산화피크와 환원피크 전위의 차이가 Nernst 식 (2) (산화·환원 피크전위의 차가 59/n mV 이내)에 준하는 결과를 보임으로써 가역적인 반응이 일어났음을 알 수 있었다[11].

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]} = E^0 + 0.059 \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad (2)$$

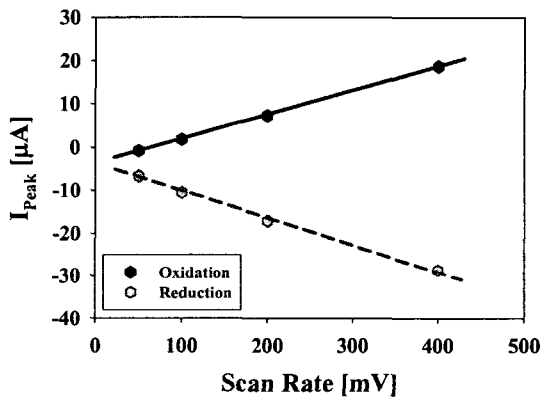
(n은 반응에 참가한 전자수)

E = 전극전위, E<sup>0</sup> = 산화·환원반응이 일어나는 표준전극전위  
R = 8.314 [J/M·K], K = 절대온도, F = 96,520 [C/M]

그림 4 (b)에서 주사속도를 50 mV에서 400 mV까지 범위까지 2배씩 증가하여 실험한 결과이다. 주사속도와 피크전류값의 관계가 선형적인 결과를 나타내었으며, 피크전류의 변화값을 통해  $V^{2+} \leftrightarrow V^{+}$  로 표현되는 산화·환원반응이 가역적으로 일어났음을 확인할 수 있다[12].



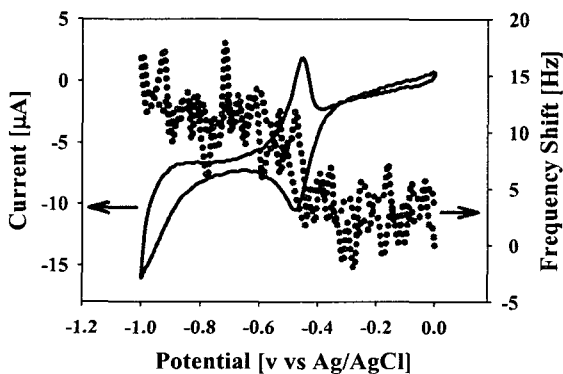
(a) 0.1 M NaClO<sub>4</sub> 전해질 용액에서의 C-V 특성



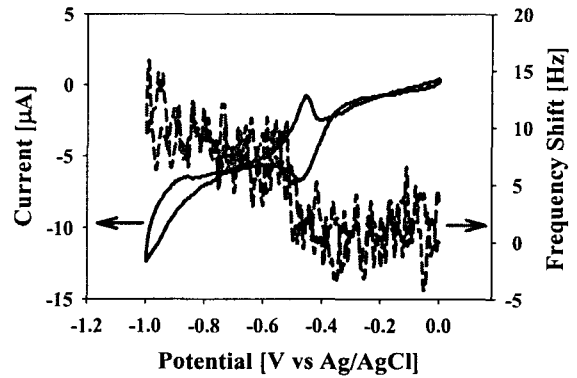
(b) 주사속도와 피크전류와의 상관관계

그림 4. Viologen 단분자막의 산화·환원 반응 특성.  
Fig. 4. Redox reaction property of SA viologen monolayers.

그림 5 (a), (b)는 산화·환원 반응시 동시에 측정된 수정진동자의 공진주파수 변화이다. 산화·환원 반응이 나타남에 따라 주파수의 변화 역시 나타나고 있다.



(a) Scan Rate : 100mV/s



(b) Scan Rate : 50mV/s

그림 5. EQCM법을 이용한 전기화학적 특성.  
Fig. 5. EQCM response in electrolytic solution.

산화·환원 반응이 일어나는 동안 공진주파수의 변화는 약 8.4 Hz 였으며, 산화·환원반응이 일어나는 동안 이동한 전하의 양을 구하면 약 8.98 ng 이었다. 또한, 반응시 이동한 이온의 개수는 아보가드로수를 적용하면  $1.08 \times 10^{13}$  개이었다[13].

이와 같은 실험결과는 수정진동자의 공진주파수 변화와 산화·환원반응시 공진주파수의 변화로부터, 자기조립된 Viologen 단분자막의 전기화학적 거동과, 이온의 흡·탈착에 의한 질량 변화를 동시에 분석하는 것이 가능하였으며, 반응에 참가한 이온의 개수를 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 가역적인 산화·환원반응을 가지는 Viologen 분자를 수정진동자의 금 표면에 자기조립하여 단분자막을 제작하였으며, 전기화학법중 하나인 순환전압전류법을 이용하여 산화·환원반응 특성을 조사, 분석하였다. 먼저, 수정진동자의 공진주파수 변화로부터 Viologen 분자가 약 217 ng 의 흡착 되었음을 알 수 있었고, 일정한 전위(산화반응 : 0.46 V, 환원반응 : 0.52 V)에서 피크가 일어났음을 알 수 있었다. 또한, 주사속도와 피크전류와의 관계가 선형적으로 증가하는 결과, 산화피크전류와 환원피크전류의 값이 동일한 것, 산화·환원 반응시 피크전위가 Nernst식에 준하는 결과로부터 가역적인 반응이 일어났음을 알 수 있었다. 이상의 결과에서 Viologen 분자는 일정한 전위영역에서 전해질 내의 이온의 흡·탈착에 의한 전자의 이동으로 산화·환원반응이 일어남을 알 수 있었다. 한편, 산화·환원반응이 일어나는 동안 동시에 측정된 공진주파수 변화로부터 이동한 이온의 질량 변화도 분석할 수 있었으며, 전해질 내에서 전하이동 현상을 규명할 수 있었다. 이러한 전하이동 현상은 나노스케일의 분자스위치로의 응용이 가능할 것으로 기대된다[14].

#### 참 고 문 헌

[1] 권영수, "초박막 기술과 센서의 개발동향", 전기전자재료 학회논문지, 6권, 4호, p.290, 1993.

[2] 이동운, 박상현, 신훈규, 박재철, 장정수, 권영수, "전해질 변화에 따른 Viologen 자기조립박막의 전하이동 특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 17권, 12호, p.1337, 2004

[3] T. M. Cotton, Q. Feng, W. Yue, "Surface-enhanced resonance Raman scattering from methylviologen at a silver electrode : evidence for two distinct adsorption interactions", J. Phys. Chem., Vol. 94, p.2082, 1990.

[4] L. Michaelis, E. S. Hill, "Potentiometric Studies on Semiquinones", J. Am. Chem. Soc., Vol.55, p.1481, 1933

[5] 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.

[6] Z. Goren, I. Willner, "Photochemical and chemical reduction of vicinal dibromides via phase transfer of 4,4'-bipyridinium radical: the role of radical disproportionation", J. Am. Chem. Soc., Vol.105, p.7764, 1983.

[7] D. Mandler, I. Willner, "Solar light induced formation of chiral 2-butanol in an enzyme-catalyzed chemical system", J. Am. Chem. Soc., Vol.106, p.5352, 1984.

[8] X. Tang, T. W. Schneider, J. W. Walker, D. A. Buttry, "Dimerized Complexes in Self-Assembled Monolayers Containing Viologens: An Origin of Unusual Wave Shapes in the Voltammetry of Monolayers", Langmuir, Vol.12, p.5921, 1996.

[9] 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.

[10] A. Janshoff, C. Steinem, M. Sieber, A. Baya, M. A. Schmidt, H-J. Galla, "Quartz crystal microbalance investigation of interaction of bacterial toxins with ganglioside containing solid supported membrane", Eur Biophys J., Vol.26, p.261, 1997.

[11] Toshio Ishioka, Tatsuya Uchida, Norio Teramae. "Analysis of the redox reaction of 9,10-phenanthrenequinone on a gold electrode surface by cyclic voltammetry and time-resolved Fourier transform surface-enhanced Raman scattering spectroscopy", Analytica Chimica Acta, Vol.449, p.253, 2001.

[12] Sang-Hyun Park, Dong-Yun Lee, Young-Soo Kwon, "Study on Charge Transfer Characteristics of Self-Assembled Viologen Monolayers" KIEE International Transactions on Electrophysics and Applications, Vol.5-C, No. 4, (2005) 161.

[13] J. Y. Ock, H. K. Shin, D. J. Qian, J. Miyake, Y. S. Kwon, "Determining the Self-Assembling and Redox Process of a Viologen Monolayer by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.43, No.4B, p.2376, 2004.

[14] D. I. Gittins, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. J. Nichols "A nanometre-scale electronic switch consisting of a metal cluster and redox-addressable groups", Nature, Vol.408, p.67, 2000.

저 자 소 개



이동운 (李東潤)

1977년 6월 7일생, 2004년 동아대 전기공학과 졸업, 2006년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사), 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정.

Tel : (051) 200-6949  
 Fax : (051) 200-7743  
 E-mail : dylee@donga.ac.kr



박상현 (朴珉珪)

1966년 8월 18일생, 1992년 조선대 전기공학과 졸업, 2006년 동아대 항만물류시스템학과 졸업(공학), 현재 동아인재대 응급구조과 교수.

Tel : (061) 470-1754  
 Fax : (061) 470-1754  
 E-Mail : nanopark@donga.ac.kr



박재철 (朴在哲)

1950년 11월 20일생, 1973년 영남대 전자공학과 졸업, 1995년 경남대 대학원 전기공학과 졸업(공학), 현재 영진전문대 전자정보계열 교수.

Tel : (053) 940-5253  
 Fax : (053) 940-5289  
 E-mail : jcpark@yjc.ac.kr



권영수 (權寧守)

1950년 1월 17일생, 1973년 영남대 전기공학과 졸업, 1988년 일본 동경공대 전자물리학과 졸업(공학), 현재 동아대 전기공학과 교수, 한국과학재단지정 지능형 통합항만관리연구센터 소장.

Tel : (051) 200-7738  
 Fax : (051) 200-7743  
 E-mail : yskwon@dau.ac.kr