

## 산화환원 화학 종이 단 분자 층으로 화학 흡착된 전극에서의 전기화학적 정류

이치우\* · 윤정현 · 오미경  
고려대 과학기술대학 신소재화학과

(2007년 2월 8일 접수 : 2007년 2월 13일 채택)

### Electrochemical Rectification at Electrode Chemically Modified with Redox Active Agents at Monolayer

Chi-Woo J. Lee\*, Jung-Hyun Yoon, and Mi-Kyung Oh

Department of Advanced Materials Chemistry, Korea University, Jochiwon, Choongnam 339-700

(Received February 8, 2007 : Accepted February 13, 2007)

#### 초 록

산화환원 화학 종이 화학적으로 흡착된 전극에서의 전자 이동 현상은 흡착 화학 종이 전극표면에 흡착되기 전과는 다르게 흡착된 산화환원 화학 종의 전자 이동 특성에 전적으로 의존한다. 이러한 전극 표면에서의 전자이동에 관한 기본적인 변화는 전자 이동 현상에 관한 기초 연구를 넘어 전기화학 촉매, 전기화학적 바이오센서, 분자전자공학 등에 유용한 지식이 되고 있다. 본 고에서는 산화환원 화학 종이 자기 조립 막을 형성하여 화학적으로 흡착된 전극을 사용할 때 전극/용액 계면에서 관측되는 전기화학 정류 전류와 전압 사이의 관계에 대한 상관관계를 소개한다.

**Abstract :** Electrochemical rectification at electrode chemically modified with redox active agents isolated at monolayer level was considered. Formulation of the rising part of linear sweep voltammogram at steady and rotating disc electrode was introduced.

**Keywords:** Electrochemical rectification, Modified electrode, Self-assembled monolayer.

#### 1. 서 론

전자 이동 반응은 물리, 화학, 생명과학 분야에 있어서 다양하게 관여하는 중요한 반응으로 전기 화학 촉매 반응, 전기화학적 바이오센서, 분자전자공학 등 전자 이동이 수반 되는 경우에 결정적인 역할을 하는 기본 반응이다.<sup>1-4)</sup> 분자 크기에서 전류를 측정 연구하는 이른바 단 분자 전기 정류기, DNA를 통한 전자 이동, 연료전지 반응 등이 계면에서의 전자 이동 현상에 크게 의존 하는 보기들 이다.<sup>2-6)</sup> 이와 관련하여 전기화학자들은 전극/자기 조립 막에서의 전자 이동 반응을 그 모델 반응 계로 생각하여 연구를 진행하여 왔다.<sup>2,3,7-12,14,15)</sup>

용액 중에서 전극/자기 조립 막의 전자 이동 반응을 조사함에 있어서 미분 펄스 법, 교류법, 회전 판 전극 법, 채널 홀로 우 전극 법 등 여러 가지 방법이 동원되어 사용되고 있지만 여러 가지 이유로 인하여 순환 전압 전류법이 자주 사용되는 방법이므로 그를 기술하려 하는데 여기서는 전극이 정지해 있거나 회전 하는 경우의 전압 전류 법만 고려 한다.<sup>12-16)</sup> 또한 본 고에서는 전압 전류 곡선 전체가 아닌 전류가 증가하는 초기

영역에 국한하여 기술한다. 더 자세한 것은 참고 문헌을 참조하면 도움이 될 것으로 생각한다.

#### 2. 모델 실험 시스템

전압 전류 곡선의 관계식을 기술 하기에 앞서 잘 알려진 실험적 보기를 기술하는 것이 글을 읽고 이해 하는데 도움이 될 것으로 판단하여 두 가지 잘 알려진 계에 대하여 기술 한다.

##### 2.1 Ferrocene 자기 조립 막

전극 표면 상에 화학 흡착 법을 사용하여 자기 조립 막을 형성 함에 있어서 전기화학자들이 자주 사용하는 산화환원 계로 페로센(Fc)이 있는데 이는 Fc가 안정하고 표준 환원 전위가 손쉽게 측정 가능한 영역에 존재 할 뿐 아니라 전기화학적 산화환원 반응이 빠르며 용도체의 합성이 용이하기 때문이다. Creager는 Fc를 전극표면에 화학흡착 시킴에 있어서 Fc가 없는 긴 사슬 알킬티올을 함께 화학 흡착시켜서 각 Fc가 독립적으로 산화환원 반응에 관여하도록 하였다. 1991년 그는 Fig. 1에 보여진 것처럼 금 전극 표면에 알킬티올을 통하여 Fc를 화학 흡

\*E-mail: cwlee@korea.ac.kr

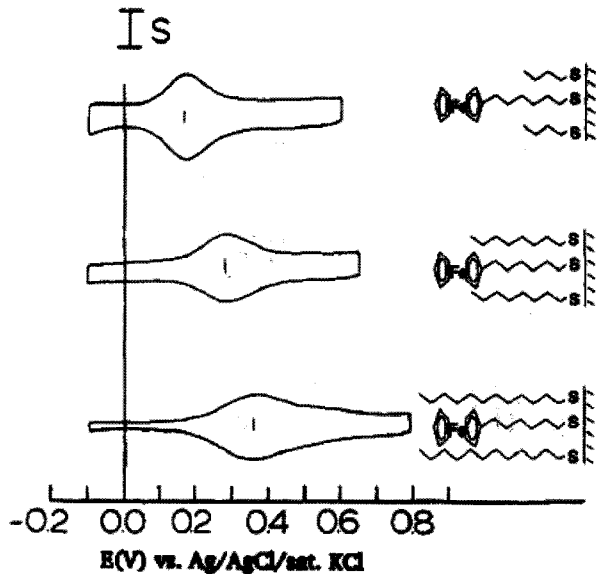


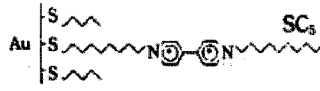
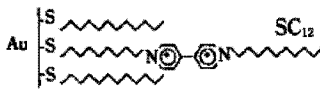
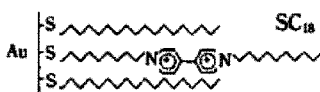
Fig. 1. Cyclic voltammograms in 0.1 M HClO<sub>4</sub> of electrodes coated from ethanol solutions containing FcC<sub>6</sub>SH and n-alkanethiols: n-butanethiol, n-octanethiol, and n-dodacanethiol (from top). Scan rate = 100 mV/s; S = 1.0 μA; coverage = 2.4 × 10<sup>-11</sup> mol/cm<sup>2</sup>. [Reprinted with permission from G. K. Rowe and S. E. Creager, *Langmuir*, 7, 2307 (1991). Copyright 1991, American Chemical Society.]

착시키고 순환 전압전류 법을 사용하여 전압전류 곡선을 측정 하였을 때 Fc 산화 환원 자리가 놓여 있는 물리화학적 주위 상황에 따라 철의 산화환원 전위가 수 백 mV 변화 함을 보고 하였다.<sup>7)</sup> Creager 및 다른 연구진에 의하여 Fc의 구조적 변화에 따른 혹은 전극 표면으로부터의 거리에 따른 혹은 전극과 Fc 사이에 놓여 있는 다리의 종류에 따른 Fc 자기 조립 막의 전자 이동 특성을 조사하여 밝힌 결과가 보고 된 바 있다.<sup>9-12)</sup>

## 2.2 Viologen 자기 조립 막

위에서 제시한 Fc처리 산화환원 속도가 빠르고, 화학적 합성이 용이하며 전극 표면 상에 화학 흡착 법을 사용하여 자기 조립 막을 제조 할 수 있음이 알려진 계가 viologen이다. viologen의 산화환원 전위 역시 다양한 전극과 용액 조건을 사용하여 관측 가능한 범위에 놓여있다. Lee 연구진은 viologen을 전극 표면에 화학 흡착시켜 자기 조립 막을 제조 하고 산화환원 반응을 조사함에 있어서 viologen이 없는 긴 사슬의 알킬티올을 함께 화학 흡착시켜서 각 viologen 자리가 독립적으로 존재하여 상호작용 없이 산화환원 반응에 관여하도록 하였다. 1994년 Lee 연구진은 viologen을 알킬티올에 연결시켜 금 전극 표면에 화학 흡착 시키고 그 환원산화 전위를 측정 하였을 때 Table 1에 보여져 있는 것처럼 그 산화환원 자리가 전극 표면에 존재하는 물리화학적 상황에 따라 viologen의 첫 환원산화 전위 값이 100 mV 이상 변화 할 수 있음을 보고 하였다.<sup>8)</sup> viologen은 에너지 저장, 전기변색 소재, 생체 계의 산화환원 반응에 매개체로 자주 사용 되고 있고 Fc가 한 개의 전자 이동 반응 등에 관여하는 반면 viologen은 두 개의 전자 이동 반응에 관여하기 때문에 응용 범위가 더 넓어 계면에서의 산화환원 반응에 대한 충분한 연구가 필요하지만 Fc에 비해 연구가 미진한바 이 계에 대한 연구가 필요하다고 사료 된다.

Table 1. Voltammetric Data of Gold Electrode (Area: 0.21 cm<sup>2</sup>) Coated with Viologen Thiol and n-alkane Thiols<sup>8)</sup>

Monolayer structure	Cathodic peak potential(V)	Anodic peak potential(V)	Redox potential (V)
 SC <sub>5</sub>	-0.57	-0.53	-0.55
 SC <sub>12</sub>	-0.52	-0.48	-0.50
 SC <sub>18</sub>	-0.48	-0.42	-0.45

\*All potential were measured in aqueous solution of 50 mM NaCl against SCE at 25(± 2)°C. Scan rate: 500 mV/S

## 3. 정류 전류의 관측

1996년 Creager는 Fc가 달린 긴 사슬 알킬티올을 금 전극 표면에 화학 흡착시킴에 있어서 순수 긴 사슬의 알킬티올을 함께 화학 흡착시켜서 Fc 자리가 독립적으로 존재하도록 자기 조립 막을 제조하고 ferrocynide가 들어 있는 용액과 그러하지 않은 용액에 대하여 관측되는 순환전압전류 곡선을 측정하고 그 결과를 Fig. 2와 같이 보고하였다.<sup>15)</sup> ferrocynide가 없는 용액에서 Fc의 전기화학적 신호는 0.55 V에서 대칭적으로 나타나지만 ferrocynide가 들어 있는 용액에서는 증폭된 전류가 관측이 되었다. 증폭된 전류는 산화반응 쪽에서만 관측이 되고 환원 반응 쪽에서는 관측 되지 않는 정류 전류였다. 증폭되어 나타난 순환 전압전류 곡선의 피크 전위는 ferricycnide가 ferrocynide로 환원 되는 전위인 0.24 V 보다는 더 양의 값이었지만 Fc의 산화환원 전위인 0.55 V 보다는 음이었는데 ferrocynide의 농도에 의존하였다. 이러한 사실들은 전극 표면에서 산화 된 Fc에 의해 용액 중의 ferrocynide가 연속적으로 ferricycnide로 산화 됨으로 인하여 발생하는 전류이고, 전극 주위에는 산화 되어 형성 된 ferricycnide가 충분히 존재 하지만 이들의 환원 반응은 발생하지 않는다는 것을 암시한다고 해석 할 수 있다.<sup>15)</sup> 이러한 전류 정류 작용을 하는 자기 조립 막/전극 계는 nm 두께로 전류의 정류 효과가 뛰어나므로 분자전자공학 소자로 응용 될 수 있을 것이다.

## 4. 모델 및 전압전류곡선 표현 식

전극 표면에 산화환원 화학 종을 화학흡착 법을 사용하여 자기 조립 막을 제조하고 이에서 전자 이동을 살펴보는 연구는 오래되었지만 단 분자 흡착 층의 화학 종 모두를 산화환원 화학 종으로 채울 경우 흡착 되어 이웃에 놓여 있는 산화환원 화학 종 사이의 상호작용으로 인하여 전압전류 곡선이 이상성에서 벗어나므로 관측 되는 전압 전류 곡선을 기술 함에 있어서 활동도 계수를 사용하여 기술 하여야 한다는 것이 알려진 바 있다.<sup>14)</sup> 따라서 전극 표면에서의 전자 이동 반응을 조사함에 있

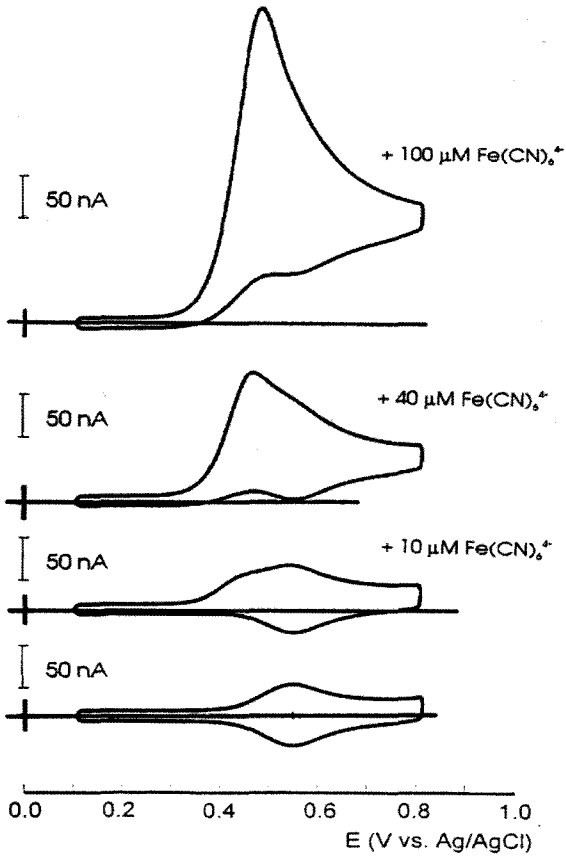
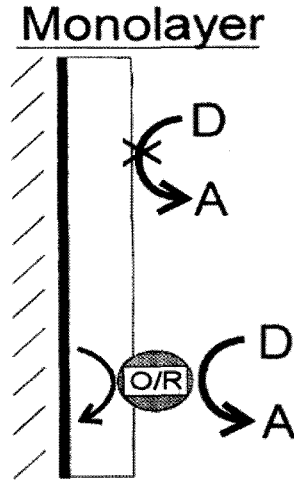
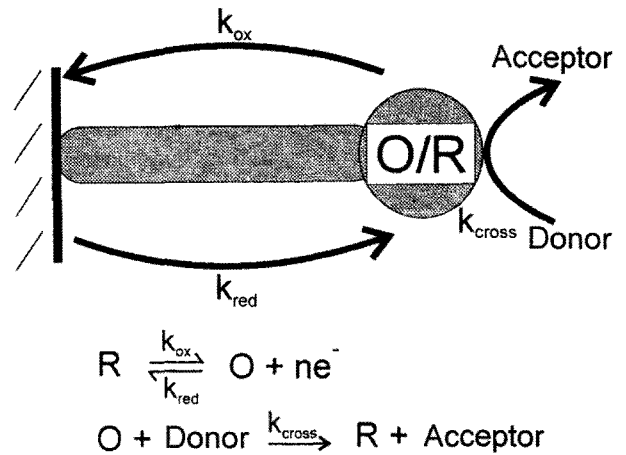


Fig. 2. Cyclic voltammograms of a (10-mercapto-N-decyl)ferrocene-carboxamide/dodecanethiol-coated gold electrode (coverage =  $6 \times 10^{-12}$  mol/cm<sup>2</sup>) in solutions containing 0.1 M NaClO<sub>4</sub> and sodium ferrocyanide. [Reprinted with permission from K. S. Alleman, K. Weber and S. E. Creager, J. Phys. Chem. 100, 17050 (1996). Copyright 1996, American Chemical Society.]



Scheme 1



Scheme 2

어서 산화환원 화학 종의 양과 관측 되는 전류 사이의 정량적인 관계를 표현하기 위해서는 산화환원 화학 종의 농도를 충분히 낮게 유지하여 각 산화환원체가 독립적으로 존재 하도록 하고 실험을 하여야 한다.

위 Fc와 viologen을 사용한 자기 조립 단 분자 층/전극 계에 대하여, 두 경우 공통적으로 생각 할 수 있는 모델로 아래 scheme 1을 생각 할 수 있다.<sup>15)</sup> 산화 환원 자리에서는 용액 산화환원 화학 종으로의 전자 이동이 발생하지만, 산화환원 자리가 없는 전극 표면에서는 전자 이동이 발생 할 수 없다. 이는 산화환원 자리가 없는 전극 표면이 긴 사슬 알킬티올로 덮여 있기 때문에 가능하다. 즉, 산화환원 화학 종이 존재하지 않는 곳은 용액 화학 종 입장에서는 마치 부도체 표면과 다르지 않다. 전극 표면 상에 화학 흡착 되어 있는 산화 환원 자리와 전극 사이에는 전자의 이동이 있으며 그 열역학적 반응 속도적 특성은 산화환원 자리가 놓여 있는 물리화학적 조건에 따라 다르다고 본다.

Scheme 1에서 전자 이동이 가능 한 산화환원 자리에서의 전자 이동 반응을 이해 하기 위하여 scheme 2의 모델을 사용한다. Scheme 2에서 고려하고 있는 것은 전극 표면으로부터 산화 환원 자리까지의 전자 이동에 대한 정 반응과 역 반응 그리고 산화환원 자리와 용액 산화환원 화학 종 사이의 전자 이동 반

응이다. 후자는 용액 중에서 발생하는 전자 이동 반응과 동일 시 할 수 있다고 볼 수 있다.

위 Scheme 2에서 용액 화학 종은 전극 표면 상의 산화 환원 화학 종을 통하여서만 산화환원이 가능하다고 가정한다. 즉 용액 화학 종 Donor는 전극 표면 상에 화학 흡착 되어있는 O에 의하여 산화 되어 Acceptor가 된다고 가정한다. 이렇게 볼 때 반응을 기술 하기 위해 필요한 반응 속도 상수는 전극 표면 화학 종의 산화와 환원에 관한 반응속도 상수  $k_{ox}$ ,  $k_{red}$ , 그리고 표면 상의 화학 종 O와 용액 상에 존재하는 Donor사이의 2차 반응속도상수  $k_{cross}$  등 세 가지이다. 1차적으로  $k_{ox}$ 와  $k_{red}$ 는 표준 속도 상수  $k_o$ 와 전극 전위에 따라 변한다고 볼 수 있다.  $k_{cross}$ 는 표면 화학 종과 용액 화학 종 각각의 전자 자기 교환 상수와 형식 전위에 의존한다. 표면 화학 종을 통한 전자 이동 반응은 열역학적으로 정 반응만 가능하고 역 반응은 무시 할 만큼 작다고 가정한다. 또한 전극 표면 상의 Donor 농도의 변화가 작다고 가정한다. 즉, 선형적으로 전압을 변화시킬 때 전류가 0으로부터 증가 하는 영역의 전위 범위에 대해서만 고려한다.

관측되는 전류는

$$i = nFA k_{cross} C_D \Gamma_o$$

인데, 속도로 표현하면 다음과 같다.

$$\text{net rate} = \frac{i}{nFA} = k_{cross} C_D \Gamma_o \quad (1)$$

이는 실제 Acceptor의 생성 속도가 된다. 여기서  $\Gamma_o$ 는 전극 표면에 존재하는 O의 양이고  $C_D$ 는 전극 표면에서의 용액 화학 종 Donor의 농도이다.

산화 화학 종 O에 대하여 steady-state approximation을 적용하면,

$$\frac{\partial \Gamma_o}{\partial t} = 0 = (k_{ox} \Gamma_R) - (k_{red} \Gamma_o) - (k_{cross} C_D \Gamma_o) \quad (2)$$

인데, 이는 환원된 표면 화학 종 R의 전기화학적 산화에 의한 O의 생성 속도에서 그렇게 생성된 O의 전기화학적 환원에 의한 소멸 속도와 용액 화학 종 D와의 반응에 의한 O의 소멸 속도를 뺀 값으로 주어진다. 이를  $\Gamma_o$ 에 대하여 풀면

$$\Gamma_o = k_{ox} \Gamma_R / (k_{red} + k_{cross} C_D)$$

이다. 한편  $\Gamma_T = \Gamma_o + \Gamma_R$ 이고  $\Gamma_o \ll \Gamma_R$  이어서  $\Gamma_T \approx \Gamma_R$ 로 가정할 수 있으므로

$$\frac{i}{nFA \Gamma_T} = \frac{k_{cross} k_{ox} C_D}{k_{red} + (k_{cross} C_D)} \quad (3)$$

가 얻어진다. 여기서 두 가지 한계적인 상황의 경우를 생각할 수 있다. 즉, (1)  $k_{red} \gg k_{cross} C_D$  인 경우와 (2)  $k_{red} \ll k_{cross} C_D$  인 경우이다.

(1)의 경우는

$$\frac{i}{nFA \Gamma_T} = k_{cross} C_D \frac{k_{ox}}{k_{red}} \quad (4)$$

가 되며 (2)의 경우는

$$\frac{i}{nFA \Gamma_T} = k_{ox} \quad (5)$$

이 된다. 여기에서 Butler-Volmer의 체계를 사용하면 (1), (2)의 경우

$$\frac{i}{Q} = k_{cross} C_D \exp\left[\frac{nF}{RT}(E - E^o)\right] \quad (6)$$

$$\frac{i}{Q} = k_o \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E^o)\right] \quad (7)$$

로 전압에 따른 전류 의존도에 대한 표현식이 각각 얻어진다.  $\alpha$ 는 환원 반응에 대한 전기화학 이동 계수이고  $k_o$ 는 표준 전기화학 반응 속도 상수이다.

결과를 보면, 두 경우에 있어서 관측되는 전류의 변수 의존도가 대조적이다. 경우 (1)에 있어서 전류는  $k_{cross}$ 와  $C_D$ 에 의존하지만  $k_o$ 와는 무관하다. 반면, 경우 (2)에 있어서 전류는  $k_o$ 에

의존하지만  $k_{cross}$ 와  $C_D$ 와는 무관하다. 전위 변화에 따른  $\ln(i)$ 의 의존도 역시 다르다.

반응 속도 상수가 전위 영역에 따라 변하기 때문에 실제 상황에서는 (1)의 경우와 (2)의 경우가 순차적으로 나타날 수 있다. 전위 변화 속도와 농도를 변화시킬 때 발생하는 전류 변화의 관찰로부터 계에 관한 반응인자들을 추출해 낼 수 있다. 용액 화학 종의 농도를 아주 작게 해주면 경우 (1)의 상황이 되므로 식 (6)에 의거하여 전압에 따른  $\ln(i)$  도식에서  $k_{cross}$ 를 구할 수 있다. 반면에 용액 화학 종의 농도를 크게 증가시키면 경우 (2)의 상황이 되므로 식 (7)에 의거하여 전압에 따른  $\ln(i)$  도식에서  $\alpha$ 와  $k_o$ 를 구할 수 있다.(15)

전극을 조용한 상태로 놓아 두지 않고 회전 판 전극의 형태로 전극을 회전시키면 회전 속도에 따라 확산 층의 두께가 잘 정의된다. 따라서 주어진 전극 전위에서 전극의 회전 속도를 조절하면 용액 화학 종의 전극 표면 농도를 보다 잘 조절할 수 있다. 전극 표면에 흡착되어 있는 산화환원 화학 종의 형식 전위를  $E_{surf}^o$ 라고 하면 전극 전위와 산화환원 화학 종 양 사이의 관계식은

$$E = E_{surf}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Gamma_T - \Gamma_R}{\Gamma_R} \quad (8)$$

이다.

여기에 전극이 회전할 경우의 용액 조건을 적용하면 전극 전위와 관측되는 전류 사이의 관계식이 다음과 같이 얻어진다.

$$E = E_{surf}^o + \frac{RT}{nF} \ln \left[ 1 + \frac{k_{ch} \Gamma}{0.62 D_S^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}} \right] + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{i_{max} - i}{i} \right] \quad (9)$$

여기에서  $D_S$ 는 용액 산화환원 화학 종의 확산 계수 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $\nu$ 는 kinematic viscosity ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $\omega$ 는 각속도 ( $\text{rad/s}$ )이다. 따라서 전압 변화에 따른  $\ln((i_{max} - i)/i)$ 의 도식에서 반파 전위로부터  $k_{ch} \Gamma$ 를 구할 수 있다.

만약에 비 이상성이 관측되는 경우는 아래의 관계식을 사용하여 보정할 수 있다.<sup>16)</sup>

$$\frac{\Gamma_T - \Gamma}{\Gamma} = \left[ 1 + \frac{k_{ch} \Gamma}{0.62 D_S^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}} \right] \left[ \frac{i_{max} - i}{i} \right] \quad (10)$$

## 5. 결 론

전극 표면에 산화환원 화학 종이 자기 조립 막으로 화학 흡착되어 있는 경우에 있어서 초기 전압전류 곡선의 표현식에 대해 소개하였다. Fc와 viologen의 보기를 제시하였고 Fc의 경우 산화환원 자리를 통한 전자의 정류가 실험적으로 보고되어 있음을 보인 후 모델을 정리하여 전극 전위 변화에 따른 관측 전류 표현식을 정리하였다. 전극이 정지해 있는 경우와 전극이 회전하는 경우에 대하여 각 표현식을 정리하였다.

## 감사의 글

본 연구는 재정적으로 한국과학기술연구원(F01-2005-000-10127-0)의 재정적 지원과 BK21 소재화학 연구단에 의하여 지원되었으며 이에 저자들은 감사한다. 또한 S.E. Creager 교수와의 의견 교환이 있었는바 이에 감사의 뜻을 표한다.

## 참고문헌

1. R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **43**, 679 (1965).
2. R. L. McCreery, J. Wu and R. P. Kalakodimi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 2572 (2006).
3. N. K. Devaraj, R. A. Decreau, W. Ebina, J. P. Collman, and C. E. D. Chidsey, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 15955 (2006).
4. R. M. Metzger, *Chem. Rev.*, **103**, 3803 (2003).
5. J.-W. Kim and S.-M. Park, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **8**, 117 (2005).
6. S. Park, W.-C. Choi, S.-E. Nam, K.-H. Lee, S.-Y. Oh, C. Lee, and Y. Kang, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **9**, 89 (2006).
7. G. K. Rowe and S. E. Creager, *Langmuir*, **7**, 2307 (1991).
8. C.-W. Lee and M.-K. Oh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **15**, 339 (1994).
9. J. J. Sumner and S. E. Creager, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11914 (2000).
10. J. J. Sumner and S. E. Creager, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8739 (2001).
11. J. F. Smalley, S. B. Sachs, C. E. D. Chidsey, S. P. Dudek, H. D. Sikes, S. E. Creager, C. J. Yu, S. W. Feldberg, and M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14620 (2004).
12. J. F. Smalley, H. O. Finklea, C. E. D. Chidsey, M. R. Linford, S. E. Creager, J. P. F. Chalfant, T. Zawodzinsk, S. W. Feldberg, and M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2004 (2003).
13. C.-W. Lee, J. C. Eklund, R. A. W. Dryfe, and R. G. Compton, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 162 (1996).
14. A. Brown and F. C. Anson, *Anal. Chem.*, **49**, 1589 (1977).
15. K. S. Alleman, K. Weber, and S. E. Creager, *J. Phys. Chem.*, **100**, 17050 (1996).
16. R. D. Rocklin and R. W. Murray, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2104 (1981).