

전해질 변화에 따른 Viologen 자기조립박막의 전하이동 특성 연구

Electron-transfer Properties of Viologen Self-assembled MonoLayers in Different Electrolyte Solutions

이동운¹, 박상현², 신훈규¹, 박재철³, 장정수⁴, 권영수^{1,a}
(D.-Y. Lee¹, S.-H. Park², H.-K. Shin¹, J.-C. Park³, J.-S. Chang⁴, and Y.-S. Kwon^{1,a})

Abstract

The self-assembled monolayers of alkane derivatives with sulfur containing head groups on gold substrates have been widely examined recently, since the binding between S atoms and Au surface is strong. The viologen has been widely investigated their well-behaved electrochemistry including electron transfer mediation, the surface-enhanced of the adsorption and the behavior of supramolecular assemblies at electrode surfaces in theses and various studies. Viologen monolayers are formed onto QCM by self-assembly method. We studied the relationship of electron transfer from changing the anions in 0.1 M NaCl and NaClO₄ electrolyte solution. The EQCM measurements revealed the anions transfer during reduction and oxidation, respectively. From the EQCM data, the well-defined shape peaks were nearly equal charges by cyclic voltammetry.

Key Words : Viologen, Self-assembly, Quartz crystal microbalance (QCM), Cyclic voltammetry

1. 서 론

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

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

Viologen은 태양에너지의 변환 또는 광에너지를 화학에너지로 변환할 때, 디바이스의 전하 전달 매개를 위한 electron acceptor로서 널리 이용되고 있다[2]. Viologen은 $V^{2+} \leftrightarrow V^+ \leftrightarrow V^0$ 로 표현되는 3번의 산화·환원 반응이 일어나는 상태가 존재한다. 이러한 산화·환원 반응 중에서 $V^{2+} \leftrightarrow V^+$ 는 가역적이며, 안정하게 반복될 수 있다[2].

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

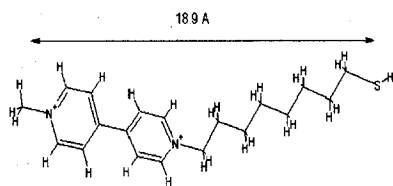
1. 동아대학교 전기공학과
(부산시 사하구 하단2동 840)
a. Corresponding Author : yskwon@daunet.donga.ac.kr
2. 동아대학교 황만물류시스템공학과
3. 영진전문대학 인터넷전자정보계열
4. 경일대학교 전기공학과
접수일자 : 2004. 9. 14
1차 심사 : 2004. 10. 12
심사완료 : 2004. 11. 16

본 연구에서는 viologen이 자기조립화된 수정진동자(QCM) 단분자막에 대하여 산화·환원반응 특성과 주사속도(scan rate) 대 피크전류(I_p)의 상관 관계를 전기화학법의 하나인 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 이용하여 분석하였다. 연구 결과 viologen 분자의 전자 이동으로 인한 가역적인 산화·환원 반응 특성이 확인되었다.

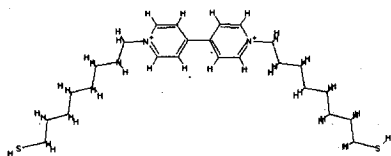
2. 실험

2.1 실험재료

본 실험에는 분자에 self-assembly를 형성할 수 있도록 thiol기를 가지고 있는 viologen 분자를 중국 Fudan University의 Dong-Jin Qian 교수로부터 공동연구의 목적으로 제공받아 사용하였으며, 그 화학적인 구조는 그림 1에 나타내었다.



(a) V_8SH



(b) SH_8V_8SH

그림 1. 본 실험에서 사용된 Viologen 분자의 화학 구조도 (a) V_8SH (b) SH_8V_8SH .

Fig. 1. The chemical structure of viologen in this study (a) V_8SH and (b) SH_8V_8SH .

2.2 실험방법 및 장치

먼저 Au 전극이 스퍼터링된 9 MHz의 At-cut QCM 표면을 Piranha 용액($H_2SO_4:H_2O_2=3:1$)으로 Au 전극 표면을 전처리 하였다. 전처리된 수정진동자는 Ar 가스 속에서 건조, 보관하였다. 이와 같이, 전처리 된 수정진동자는 Ar 가스가 정제된 용매(Ethanol:Acetonitrile=1:1)에서 자기조립(self-

assembly) 박막을 행하였으며, 이 때 용매의 농도는 2 mmol/l 이며, viologen의 양은 $100 \mu\text{l}$ ($V_8SH: 0.632 \text{ mg}$, $SH_8V_8SH: 0.892 \text{ mg}$)이었다. 제작된 수정진동자 자기조립 박막은 전기화학적 특성을 분석하는데 이용하였다.

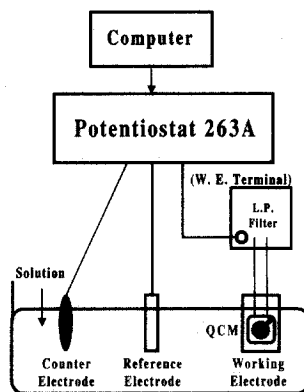


그림 2. QCM를 이용한 3전극 전기화학 실험장치.

Fig. 2. The electrochemical 3-electrode setup using QCM.

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

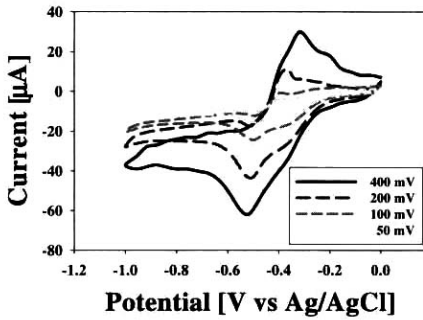
Pt wire는 상대전극(Counter Electrode)으로, viologen이 자기조립된 수정진동자의 Au 전극은 작업 전극(Working Electrode), $Ag/AgCl$ 은 기준 전극(Reference Electrode)으로 각각 사용되었다. 그림 2는 본 연구에서 사용한 실험 장치의 모식도이다. 본 연구에서는 전해질로서 0.1 M $NaCl$, $NaClO_4$ 두 가지 용액을 이용하여 0 V에서 -1.0 V의 범위에서 측정하였으며, 모든 실험은 5회 반복하였다.

3. 결과 및 고찰

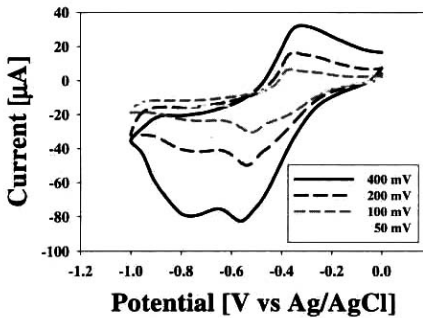
Viologen 분자를 수정진동자의 표면에 self-assembly를 행한 후, 화학적 흡착이 아닌 침전된 viologen 분자들을 씻어낸 후, 0.1 M $NaCl$, $NaClO_4$ 전해질 용액에서 산화·환원 반응 실험을 행하였다. 그림 3은 0.1 M $NaCl$ 전해질 용액에서

의, 그림 4는 0.1 M NaClO₄ 전해질 용액에서 산화·환원 반응 특성을 나타내었으며, 순환전압전류법에 의하여 C-V 특성과 주사속도와 피크전류 값을 각각 비교하였다.

그림 3에서 0.1 M NaCl 용액에서는 산화·환원 피크가 -0.38 V, -0.54 V에서 나타나고 있으며, 산화·환원전류의 피크값(I_{pa}, I_{pc})이 같음 (|I_{pa}| = |I_{pc}|)을 알 수 있다.



(a) V₈SH



(b) SH₈V₈SH

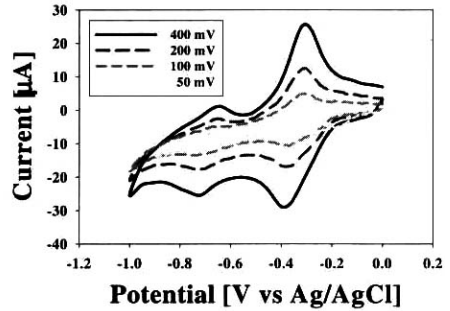
그림 3. 0.1 M NaCl 전해질에서의 산화·환원 반응.

Fig. 3. Redox Reaction in 0.1 M NaCl electrolyte.

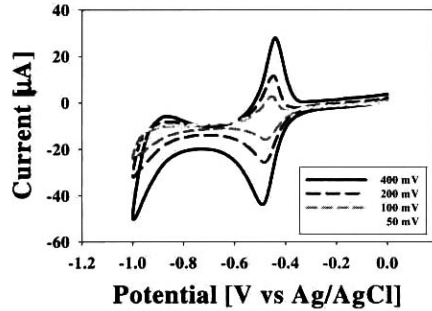
그림 4에서 0.1 M NaClO₄ 용액에서는 산화·환원 피크가 -0.48 V, -0.40 V에서 나타나고 있으며, 산화·환원전류의 피크값(I_{pa}, I_{pc})이 같음 (|I_{pa}| = |I_{pc}|)을 확인할 수 있다.

그림 5에서 주사속도를 50 mV에서 400 mV까지 범위에서 2배씩 증가시킴으로서 주사속도의 증가분에 따른 피크전류가 비례적으로 증가함을 알

수 있고 피크전류의 변화값을 통해 V²⁺ ↔ V⁺로 표현 되는 산화·환원 반응이 가역적으로 일어남을 확인할 수 있다[4,5]. (표 1 참조)



(a) V₈SH



(b) SH₈V₈SH

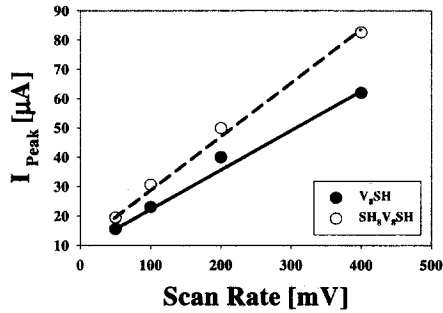
그림 4. 0.1 M NaClO₄ 전해질에서의 산화·환원 반응.

Fig. 4. Redox reaction in 0.1 M NaClO₄ electrolyte.

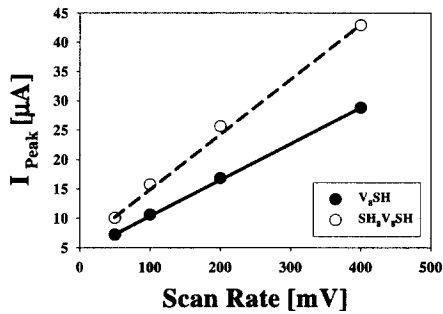
표 1. 주사속도와 피크전류의 값.

Table 1. The value of scan rate and peak current.

	0.1M NaCl		0.1M NaClO ₄	
	V ₈ SH	SH ₈ V ₈ SH	V ₈ SH	SH ₈ V ₈ SH
50 [mV]	15.5 [µA]	19.4 [µA]	7.2 [µA]	8.2 [µA]
100 [mV]	24.3 [µA]	30.6 [µA]	10.6 [µA]	15.7 [µA]
200 [mV]	44.3 [µA]	49.9 [µA]	16.8 [µA]	25.6 [µA]
400 [mV]	62.0 [µA]	82.6 [µA]	28.8 [µA]	42.9 [µA]



(a) 0.1 M NaCl electrolyte



(b) 0.1 M NaClO₄ electrolyte

그림 5. 주사속도와 피크전류와의 관계.
Fig. 5. The relationship of scan rate and I_{Peak}

이상과 같이 0.1 M NaCl, NaClO₄ 전해질 용액에서 순환전압전류법으로 측정된 결과 두 가지 viologen 시료 모두 가역적인 산화·환원반응을 보였으며, 주사속도 변화에 따른 피크전류값 I_p 는 선형적으로 증가하였다. NaCl, NaClO₄ 전해질 용액에서 Cl(35.5) 분자보다 ClO₄(99.5)의 분자량이 크므로 피크전류 값의 값도 커짐을 알 수 있다. 또한 SH₈V₈SH 분자가 V₈SH 분자보다 더 큰 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다[6]. 따라서 주사속도가 증가하면 피크전류값 I_p 도 증가하게 되고, 특정 결과치의 감도를 조절할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 전기화학적 방법의 하나인 순환전압전류법으로 가역적인 산화·환원 반응을 가지는 viologen 분자의 고유한 기능 및 특성을 분석하

였다. 금 표면과 흡착이 가능한 thiol기의 개수를 다르게 한 V₈SH와 SH₈V₈SH 두 가지의 viologen 분자를 자기조립법을 이용하여 단분자막으로 제작하였고, 박막이 형성된 수정진동자를 성질이 다른 두 전해질 용액 속에서 주사속도를 두 배씩 증가하여 그 특성을 관찰하였다.

이상의 결과에서 일정한 전위영역에서 전해질의 음이온 변화에 따라 viologen 분자의 전자 이동에 의해 각각 산화·환원 반응이 일어남을 확인할 수 있었고, 주사속도와 피크전류와의 관계가 선형적인 결과를 보임으로써 산화·환원 반응이 가역반응임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

- [1] 권영수, “초박막기술과 센서의 개발동향”, 전기전자재료학회논문지, 6권, 4호, p. 290, 1993.
- [2] H. Tatsumi, K. Takagi, M. Fujita, K. Kano, and T. Ikeda, “Electrochemical study of reversible hydrogenase reaction of desulfovibrio vulgaris cells with methyl viologen as an electron carrier”, Anal. Chem., Vol. 71, p. 1753, 1999.
- [3] R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, and D. L. Allara, “Spontaneously organized molecular assemblies. 3. preparation and properties of solution adsorbed monolayers of organic disulfides on gold surfaces”, J. Am. Chem. Soc., Vol. 109, p. 2358, 1987.
- [4] 한태희, 박종광, 한병성, “열처리 조건에 따른 스피넬 LiMn₂O₄의 전기화학적 특성”, 전기전자재료학회논문지, 12권, 1호, p. 50, 1999.
- [5] 옥진영, 신훈규, 박재철, 장정수, 권영수, “수정진동자를 이용한 Viologen Self-assembly 단분자막의 전기화학적 특성”, 전기전자재료학회논문지, 16권, 6호, p. 496, 2003.
- [6] J. Y. Ock, H. K. Shin, D. J. Qian, J. Miyake, and 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, p. 2376, 2004.