

## 자기조립된 Viologen 단분자막의 표면이미지 관찰과 계면전하이동 특성 연구

### Study on Morphology Investigation and Charge-transfer Property of Self-assembled Viologen Monolayers

박상현<sup>1</sup>, 이동윤<sup>1</sup>, 박재철<sup>2</sup>, 권영수<sup>1,a</sup>

(Sang-Hyun Park<sup>1</sup>, Dong-Yun Lee<sup>1</sup>, Jae-Chul Park<sup>2</sup>, and Young-Soo Kwon<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

We fabricated self-assembled monolayers(SAMs) onto quartz crystal microbalance(QCM) using viologen, which has been widely used as electron acceptor and electron transfer mediator. We determined the time dependence on resonant frequency shift during self-assembly process and observed the morphology of self-assembled monolayers by STM and investigated the electrochemical behavior of SAMs by cyclic voltammetry. Electrochemical deposition of viologen was investigated using electrochemical quartz crystal microbalance(EQCM). The redox reactions of viologen were highly reversible and the EQCM has been employed to monitor the electrochemically induced adsorption of SAMs during the redox reactions. The total frequency change was about 9.5 Hz, and 7.1 Hz. From the data, we could know the mass change was about 10.16 ng and 7.60 ng, respectively. Finally, the EQCM has been employed to monitor the electrochemically induced adsorption of self-assembled monolayers on Au surfaces.

**Key Words** : QCM, Morphology, Cyclic voltammetry, EQCM, Mass change

#### 1. 서 론

유기재료는 구성하는 분자에 여러 가지 기능을 부여할 수 있기 때문에 무기재료 이상의 기능과 무기재료에서는 나타나지 않았던 새로운 기능의 발현이 가능하여 오늘날 관심의 대상이 되고 있다 [1]. Viologen은 1930년대 Michaelis[2] 이래 산화·환원 반응의 수용체 및 매개체로 널리 이용되어 왔다. Viologen은  $V^{2+} \rightleftharpoons V^{\cdot+} \rightleftharpoons V^0$  로 표현되는 산화·환원 반응이 존재한다. 산화·환원 반응 중에서  $V^{2+} \rightleftharpoons V^{\cdot+}$  는 가역적이며, 안정하게 반복될

수 있다. 이러한 특징들로 인하여 Viologen 분자는 단백질과 수용성 이온들에 대한 Electron acceptor로서 널리 이용되고 있다[3].

전기화학법의 하나인 순환전압전류법은 전기화학측정법 중 가장 기본적인 기술로 다양한 정보를 얻을 수 있기 때문에 전기화학 분석법으로 현재 가장 많이 사용되고 있다. 순환전압전류법은 산화·환원 반응에 대한 화학종이 존재한 상태에서 전극에 순환전위를 가하면서 이에 응답하는 전류를 측정하는 전극 표면이나 근처에서 일어나는 화학물질의 전기화학 반응을 측정하는 방법이다[4].

Nuzzo[5] 등은 황이 금속 표면에 안정하게 화학결합 하는 것을 이용하여 구리, 은, 금 등의 표면에 다양한 길이의 alkanethiol을 화학 흡착시켜 단분자층을 만들었다. 일반적으로 치환체 thiol이 붙은 화합물들은 금표면 위에 가장 안정된 유기박막층을 형성한다고 알려져 있다. 금이 황과 화학결합에

1. 동아대학교 전기공학과 & CIIPMS  
(부산시 사하구 하단2동 840)  
2. 영진전문대학 전자정보계열  
a. Corresponding Author : yskwon@dau.ac.kr  
접수일자 : 2005. 8. 24  
1차 심사 : 2005. 12. 16  
심사완료 : 2006. 2. 6

있어 좋은 이유는 금 자체는 상대적으로 외부오염에 의한 저항력이 강해 산화물이 형성되지 않으며, 금은 황과 강한 인력을 가지고 있어 작용기가 존재하는 다양한 분자들과 단분자층을 형성 가능하게 한다.

본 연구에서는 수정진동자의 공진주파수 변화를 통하여 자기조립시 Viologen 분자의 흡착량을 조사하였으며, STM 장비를 이용하여 Au(111) 기판에 자기조립된 단분자막의 표면이미지를 관찰하였다. 또한, 단분자막이 형성된 수정진동자를 작업전극으로 사용하여 순환전압전류법에 의해 전하이동 특성과 EQCM법을 이용하여 산화·환원 반응에 참가한 이온의 질량과 개수를 분석하였다.

## 2. 실험

본 실험에는 자기조립법을 이용하여 단분자막을 형성될 수 있도록 양끝에 thiol 기를 가지고 있는 Viologen 분자를 사용하였으며, 화학적인 구조는 그림 1에 나타내었다.

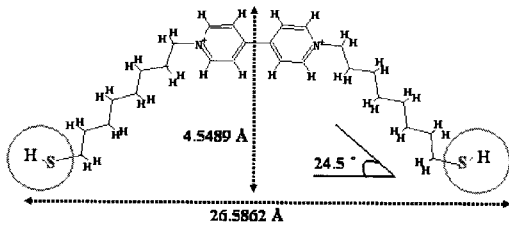


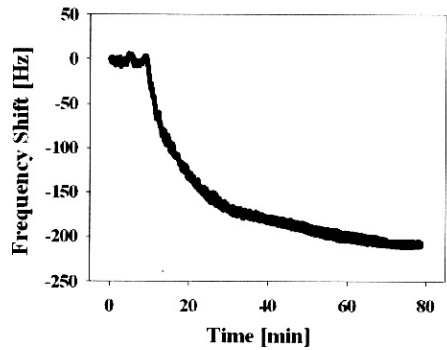
그림 1. Viologen (HSC<sub>8</sub>VC<sub>8</sub>SH) 분자의 화학구조도.  
Fig. 1. Molecular structure of viologen.

Au 전극이 스퍼터링된 수정진동자의 (9 MHz, At-cut) 표면을 Piranha 용액(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=3:1)으로 전처리 하였다. 전처리된 수정진동자는 Ar 가스가 정제된 용매 (Ethanol: Acetonitrile=1:1)에서 자기조립을 행하였으며, 제작된 수정진동자 자기조립 단분자막은 전기화학적인 특성을 분석하는데 이용하였다.

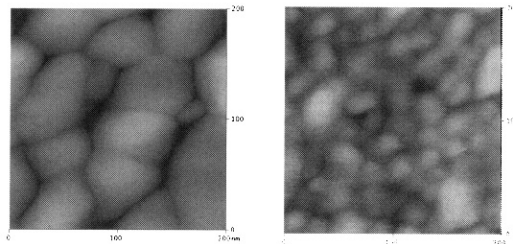
수정진동자의 공진주파수 변화에 의한 Viologen 분자의 흡착된 질량은 QCA 922 (Seiko EG&G, Japan)을 이용하여 측정하였으며, 자기조립된 Viologen 단분자막의 표면이미지 관찰은 STM (DI, USA)을 이용하였다. 또한, 전해질용액 속에서 측정하기 위하여 측정용 셀을 사용하였으며, 자기조립된 단분자막의 전기화학적 거동은 Potentiostat 263 A (PerkinElmer, USA)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 전처리된 수정진동자에 Viologen 분자가 자기조립 되는 동안 측정된 공진주파수의 변화를 나타내고 있다. 측정된 공진주파수의 변화는 203 Hz 이었다. 측정된 공진주파수 변화로부터 약 217 ng의 분자가 흡착되었음을 Sauerbrey Equation 으로부터 구할 수 있다[6].



(a)



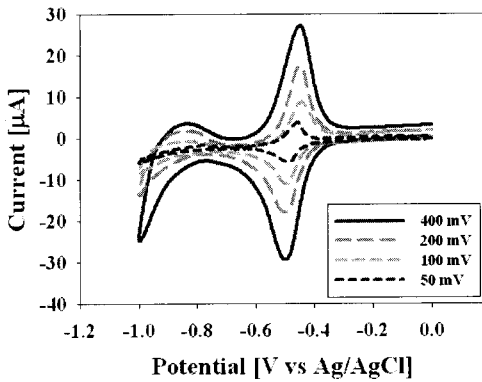
(b)

(c)

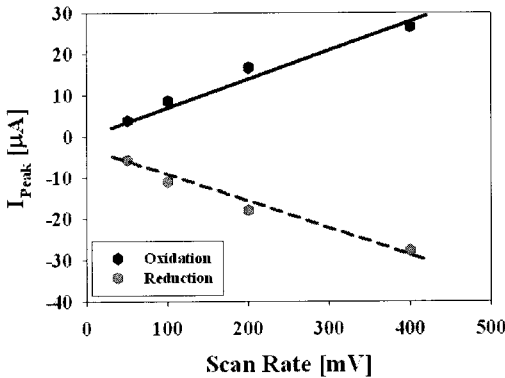
그림 2. Viologen 분자의 자기조립 특성 (a) 수정진동자에 자기조립 되는 동안 측정된 공진주파수의 변화, 자기조립된 단분자막의 표면이미지 특성, (b) Au(111) surface, (c) SAMs surface.

Fig. 2. Self-assembly properties of viologen; (a) Dependence of the resonant frequency shift on time during self-assembly (b) Surface images of self-assembled mono-layers.

그림 3, 4는 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 전해질 용액에서의 산화·환원 반응 특성을 나타내었으며, C-V 특성(a)과 주사속도와 피크전류의 값을 각각 비교



(a) 산화·환원 반응 특성



(b) 주사속도와 피크전류와의 상관관계

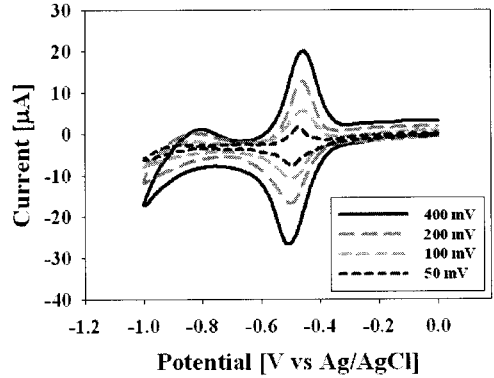
그림 3. 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전해질 용액에서의 산화·환원 반응 특성.

Fig. 3. Redox reaction property in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte solution.

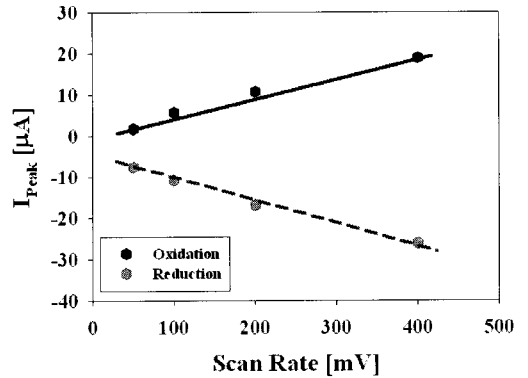
하였다(b). 자기조립된 단분자막의 산화·환원 피크 전류는 각각 -460 mV, -520 mV 에서 나타나고 있으며, 피크전류의 값은 같음을 확인할 수 있다.

주사속도의 증가에 따른 피크전류가 선형적으로 증가함에 의하여  $V^{2+} \rightleftharpoons V^{+}$  로 표현되는 가역적인 산화·환원 반응이 일어났음을 확인할 수 있었다. 또한, 산화피크 전위와 환원피크 전위의 차이가 Nernst 식(산화·환원 피크전위의 차가 59/n mV 이내)에 준하는 결과를 보임으로써 가역적 반응이 일어났음을 알 수 있었다[7].

그림 5는 산화·환원 반응과 같이 측정된 수정진동자의 공진주파수 변화이다. 반응이 일어날 때 동시에 측정된 공진주파수의 변화이다.



(a) 산화·환원 반응 특성



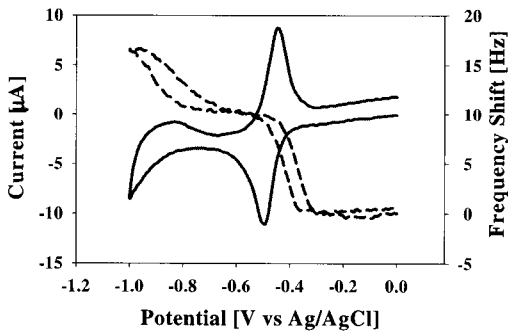
(b) 주사속도와 피크전류와의 상관관계

그림 4. 0.1 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 전해질 용액에서의 산화·환원 반응 특성.

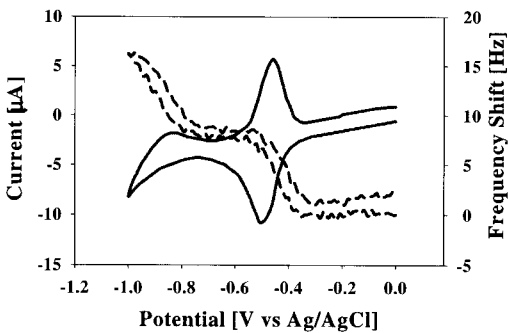
Fig. 4. Redox reaction property in 0.1 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> electrolyte solution.

산화·환원 반응시 피크전류의 변화에 대한 공진주파수의 변화는 각각 9.5 Hz, 7.1 Hz 였으며, 산화·환원 반응시 이동한 전하(음이온)의 양은 약 10.16 ng, 7.60 ng 이었다. 또한, 아보가드로수를 적용하면 질량의 변화에 따른 이동한 이온의 개수는 각각  $1.22 \times 10^{13}$  개,  $9.14 \times 10^{12}$  개 이었다[4].

이상의 결과에서 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 전해질 용액간의 산화·환원 피크전류의 값과 산화·환원 반응시 이동한 이온의 개수가 서로 차이가 나는 것은 전해질이 미치는 영향보다는 수정진동자를 이용함에 있어서 Viologen 분자가 자기조립된 양과 수정진동자의 금 전극 표면의 차이가 결과를 다르게 나타냄을 알 수 있었다[8].



(a) 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



(b) 0.1 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

그림 5. 산화·환원 반응이 일어나는 동안 자기조립된 단분자막의 계면전하이동 특성 (주사속도 : 100 mV/s).

Fig. 5. Charge transfer property during redox reaction by resonant frequency shifts (scan rate : 100 mV/s).

#### 4. 결론

본 연구에서는 Viologen 분자의 고유기능을 분석하기 위해 자기조립법을 이용하여 단분자막을 제작하였으며, 순환전압전류법을 이용하여 단분자막의 전기화학적 특성을 조사하였다. 수정진동자의 공진주파수 변화로부터 Viologen 분자가 약 217 ng 이 흡착되었음을 알 수 있었고, 일정한 전위 -460 mV 와 -520 mV 에서 산화·환원피크가 일어났음을 알 수 있었다. 또한, 주사속도와 피크전류의 관계가 선형적으로 증가하는 현상과, 산화피크전류와 환원 피크전류의 값이 같은 결과로부터 가역적인 산화·환원 반응이 일어났음을 알 수 있었다. 이상의 결과

에서 Viologen 분자는 일정한 전위영역에서 이온의 이동에 의해 가역적인 산화·환원 반응이 일어남을 알 수 있었으며, 이온의 흡·탈착에 의한 공진주파수 변화를 동시에 분석하여 산화·환원 반응에 참가한 이온의 개수를 알 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] 권영수, "초박막기술과 센서의 개발동향", 전기전자재료학회논문지, 6권, 4호, p. 290, 1993.
- [2] L. Michaelis and E. S. Hill, "Potentiometric studies on semiquinones", J. Am. Chem. Soc., Vol. 55, p. 1481, 1933.
- [3] 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.
- [4] 박상현, 류길용, 이동윤, 권영수, "수정진동자를 이용한 자기조립된 Viologen 유도체의 전기 화학적 특성", 한국전기전자재료학회 2005추계학술대회논문집, p. 256, 2005.
- [5] 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.
- [6] A. Janshoff, C. Steinem, M. Sieber, A. Baya, M. A. Schmidt, and 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.
- [7] 이동윤, 박상현, 신훈규, 박재철, 장정수, 권영수, "진해질 변화에 따른 Viologen 자기조립막의 전하이동 특성연구", 전기전자재료학회논문지, 17권, 12호, p. 1337, 2004.
- [8] 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, No. 4B, p. 2376, 2004.