Polymer (Korea) Vol. 25, No. 6, pp 782 788 (2001)

Dopamine으로 수식된 $[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$와 Vinylbenzoic Acid의 공중합 피막 전극의 전기화학 특성

차성극†, 박유철*, 임태곤*
경남대학교 정밀화학공학부, *경북대학교 화학과
(2001년 7월 16일 접수)

Electrochemical Characteristics at Copolymeric Film Electrodes of $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$ and Vinylbenzoic Acid Modified with Dopamine

Seong-Keuck Cha†, Yu Chul Park*, and Tae Gon Lim*
Division of Chemistry and Chemical Engineering,
Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
**Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea*
†*e-mail : chask@kyungnam.ac.kr*
(Received July 16, 2001)

요 약 : $[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$와 vinylbenzoic acid(vba)의 공중합 피막전극에 dopamine을 반응시켜 수식된 전극을 제작하고 이 고분자의 중합속도와 산화-환원 및 전자전달 특성을 연구하였다. 두 단량체의 몰비가 5 : 2일 때 공중합속도 상수는 1.84×10^{-2} s^{-1}이고 중합된 피막상에서 두 성분비는 5 : 1.68이였다. GC/p-$[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$/vba - dopamine형의 수식된 전극에서 hydroquinone=quinone+$2H^+$+$2e^-$의 전극반응에 의한 형식전위는 인산염완충용액(pH=7.10)에서 0.17 V이며, 전기촉매반응에서 속도상수($k_{ch}\Gamma$)는 2.58×10^5 cms^{-1}로서 수식되기 전보다 2.41배 큰 값이다. EQCM법에 의한 산화-환원과정에서 질량변화는 수식되기 전보다 3.28×10^3 $gmol^{-1}$더 크다.

ABSTRACT : The $[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$and vinylbenzoic acid (vba) were electrochemically copolymerized to afford electrodes modified with dopamine to study their properties such as electropolymerization rate, redox process, and electron transfer. The optimum mole ratio of the monomers was 5 : 2, which gave $1.84\times10^{-2}s^{-1}$ of rate constant for first order reaction, while the ratio of the substances on the copolymeric film produced was 5 : 1.68. The formal potential produced from the hydroquinone=quinone+$2H^+$+$2e^-$ reaction at the electrode of GC/p-$[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$/vba-dopamine was 0.17 V in phosphate buffer (pH=7.10). The electrocatalytic rate was 2.58×10^5 cms^{-1}; 2.41 times faster than that of non-modified one. The mass change measured by EQCM was 3.28×0^3 $gmol^{-1}$ which is larger than that of non-modified one.

Keywords : *$[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$, vinylbenzoic acid, dopamine, electropolymerization, copolymer.*

서 론

전도성 고분자는 1977년 polyacetylene이 doping 후에 5000 Scm^{-1}정도의 전기전도도 값을 갖는 전도성 물질로 전이되는 것이 MacDiamird와 그의 공동 연구자들에[1,2] 의해 보고된 이후 현재까지 많은 다른 유형의 전도성 고분자들이 개발되었다. 지금까지 연구된 대표적인 몇 가지의 전도성 고분자들을 유형별로 나누어 보면 먼저 vinyl기를 갖는 비고리 화합물로 polyacetylene, polyphenylacetylene,

poly-1-alkyne 및 poly-cyanoethylene 등이 있다. 그리고 고리 화합물 중에는 육원자 고리에 poly-*p*-phenylene, poly-*p*-phenylene sulfide, poly-*p*-phenylineoxide, polyaniline 등이 있고, 오원자 고리로는 polypyrrole, polyfurane, polythiopene 및 polyselenophene 등이 있으며, 여러 고리 전도성 고분자로는 polycarbazole, polyindole, polyazulene 등이 있다. 이런 전도성 고분자물질 중 합성이 용이하고 전도성이 좋으며, 이차 전지의 음극으로 사용할 때 가역성과 충방전횟수가 뛰어난 물질로 피롤 고분자를 들 수 있다.[3] 1981년에 Murray와 공동 연구자들은[4] Ru와 Fe의 vinylpyridine 착물이 쉽게 전기중합되어 전극에 강하게 부착되고 전기화학적으로 활성이 큰 고분자 피막이 생성됨을 보고하였고, 이 피막의 응용으로서 반도체 물질을 사용하지 않고도 정류거동(rectifying behavior)을 나타내는 소위 이중층 전극(bilayer electrode)을 구성할 수 있다고 발표하였다.[5]

고분자 수식전극에 사용되는 전도성 고분자는 처음 상태에서는 절연체 혹은 반도체였으나 전자 주개나 전자 받개를 도핑시키면 금속과 같은 전도성을 갖게 된다. 전도성 고분자 물질이 되기 위해서는 다음 몇 가지 기준을 만족해야 한다. 먼저, 좋은 전기전도성을 가져야 하고, 전도 과정이 이온의 이동에 의한 전도가 아니고 hole이나 전자에 의한 전도 과정이어야 한다는 것이다. 전도성 고분자는 혼입 정도에 따라 다양한 범위의 전도도 값을 나타낸다.[6]

Redox쌍을 포함하는 고분자 물질로는 금속이온과 착체를 이룬 ferrocene이나[7] $[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$과[8] 같은 종이 있으며 이들은 환원과정에 의하여 중합된다. 금속이온을 포함하지 않으면서 redox쌍을 포함하는 고분자물질로는 quinone,[9] dopamine,[10] azobenzene,[11] thionine[12], viologen[13] 등과 같은 일련의 유기물질들이 있다.

질소원자를 함유하고 있는 염기성 유기분자인 도파민은 신경전달 물질들 중에 하나로 알려져 있다.[14] 이 분자는 아민기와 *o*-퀴논기를 갖고 있으며 hydroquinone=quinone+$2H^{+}$+$2e^{-}$의 전극과정에서 E^{o}는 pH=7에서 0.2 −0.3 V의 범위에 있다.[15]

본 연구에서는 Pt와 GC전극에 $[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$와 vinylbenzoic acid(vba)를 여러 비율로 공중합한 고분자 피막전극을 제작하고, 이 전극표면의 고분자 피막상에 −COOH기와 dopamine의 $-NH_2$기가 커플링제인 1-(3-dimethyl amino propyl)-3-ethyl carbodiimide hydrochloride (EDC)의 존재 하에서 dopamine이 수식된 전극을 제작하였다. 이 전극이 갖는 quinone moiety에 의한 redox 특성과 수식된 피막 전극에서 전자전달 특성을 연구하였다.

실 험

기기 및 시약. 전기화학적 실험은 EG & G 273A potentiostat/galvanostat에 270/250 소프트웨어를 설치하여 행하였다. 순환전압전류법(cyclic voltammetry : CV)은 100 mVs^{-1}의 주사속도로 염화은 기준전극(Ag/AgCl/Cl^{-})전위에 대하여 측정하였다. 회전전극(EG & G model 616)을 이용한 실험도 같은 조건에서 행하였다. 유리탄소(glassy carbon : GC)전극은 테프론 막대에 0.95 mm의 구멍을 뚫고 지름이 1.01 mm인 흑연 막대를 가열된 상태에서 삽입한 후 냉각하고 이를 연마하여 표면이 거울 면과 같도록 한 후 초음파 세척하였다. 이를 고분자 피막전극의 제작에 사용하기 직전에 1몰 NaOH용액에서 1.20 V로 5분간 전해하고 인산염 완충용액에서 −0.2 1.20 V의 전압범위에서 5분간 CV를 행하였다.[16] 재사용 시에는 다이아몬드 죽(Struers, Denmark ; 1 μm)으로 연마한 후 아세톤과 물로 그리고 초음파 세척을 행한다. X-Y기록계는 Philips(model 8043)제품을 사용하였다.

전극상에 공중합된 고분자 피막전극의 redox거동을 QCA (quartz crystal analyzer : Seiko-EG & G model 917)를 사용하여 관찰하였다.

증류수는 1차 증류한 것을 Millipore Mili Q시스템으로 정제한 고순도 증류수를 사용하였다. 아세토니트릴(BDH, Hiper solv., England)은 4A 분자체로 수분만 제거한 후 더 이상의 정제 없이 사용하였으며, tetra-n-butyl ammonium perchlorate(TBAP ; Fluka)는 에틸아세테이트로 3회 정제한 후 75 ℃에서 48시간 동안 감압 건조시켜 사용하였다. Dopamine(Aldrich)은 에탄올/물로 3회 재결정한 후 사용하였으며 EDC (Aldrich)는 정제 없이 사용하였다.

고분자 중합에 사용되는 단량체인 $[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$는 합성하였고 vinylbenzoic acid(vba : Aldrich)는 정

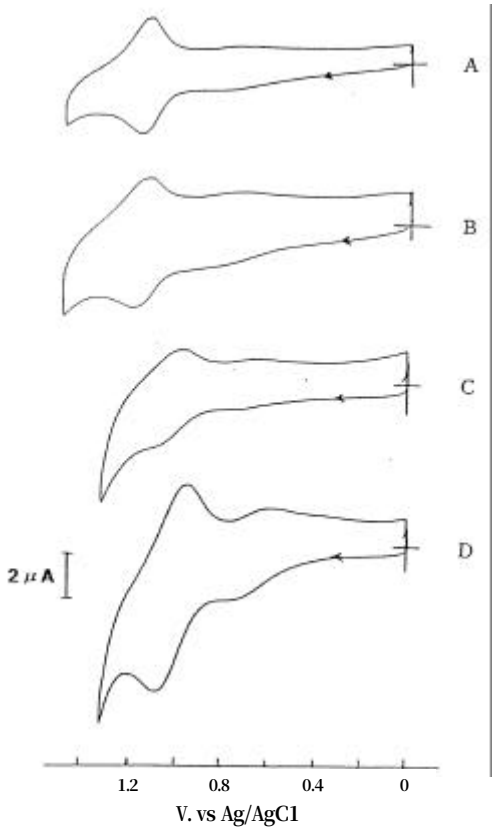


Figure 1. Cyclic voltammograms of GC/p-$[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$/vba(mole ratio = 5:1)(A), the ratio = 5:2(B) in 0.1 M TBAP/CH_3CN and electrode A(C), electrode B(D) in phosphate buffer(pH=7.10).

제 없이 사용하였다. 모든 측정은 실온에서 행하였다.

$[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$의 합성. 리간드인 (v-bpy)는 Denisevich 등의[4] 방법에 따라서 합성하였다. 먼저 4-picoline을 KOH로 2회 증류하고 Ar기류 하에서 5 % Pd/C로 72시간 동안 환류한 후 75 mL의 벤젠을 가하여 다시 30분간 환류하였다. 이것의 뜨거운 용액을 감압 증류하면 v-bpy의 흰색 침전이 생긴다. 계속 감압 환류하여 용매의 90 %를 제거하고 남은 침전을 ethyl acetate로 3회 재결정하면 깨끗한 v-bpy를 얻게 된다. 이 생성물의 주요 NMR 피크는 aromatic proton(4H : δ=8.63 8.30), aromatic proton(2H : δ=7.48 7.22), vinyl proton(3H : δ=6.97 5.53) 및 methyl group(3H : δ=2.30)이다. $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$ $(PF_6)_2$의 합성은 참고문헌과[4,8] 같은 과정에 따랐다. Ethanol/water=1 : 1 혼합용매에 30분간 N_2로 용존 산소를 제거한 후 $RuCl_3$(Aldrich)와 v-bpy를 1 : 3.2의 몰비로 용해시킨 후에 3시간 동안 질소분위기 하에서 환류하였다. 이것을 실온까지 냉각시킨 후 NH_4PF_6를 가하면 짙은 적색의 침전물을 얻었다. 이 침전물을 과량의 물로 세척한 후 diethyl ether로 건조하여 소량의 acetone으로 이를 녹인다. 이것을 중성 alumina column에서 정제하였다. 이 용액을 감압증류하여 20 % 까지 농축시킨 후 과량의 diethyl ether를 가하여 24시간 동안 냉장고에 정치하면 선홍색의 침전이 생긴다. 이를 acetone : diethyl ether를 1 : 9의 용매로 2회 정재하였다.

전극의 제작. Pt와 GC을 기질전극으로 하여 표면을 1.0 M NaOH 수용액에서 1.20 V로 5분 동안 전해한 후 인산염 완충용액에서 100 mV/s의 스캔속도로 5분간 CV를 행하여 정제한 직후 이 표면에 $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$와 vba의 비를 5 : 1과 5 : 2로 하여 CH_3CN에 녹이고 TBAP를 지지전해질로 하여 공중합하였다. 이 때 전압범위는 0 1.80 V로 하여 CV를 행하였다. 피막의 두께는 CV횟수로 조절할 수 있다.

EQCM실험. QCM(SEIKO EG & G model 917A)용 Pt전극상에 1.0 mM 농도가 되게 $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$를 CH_3CN에 녹이고 지지전해질로 0.1 M TBAP를 사용하여 대시간 전류법으로 그 중합속도를 결정하였다. 동일한 조건에서 vba의 중합속도와 $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$와 vba를 5 : 2의 비율로 하여 공중합할 때의 속도도 진동수의 변화로부터 결정하였다.

Dopamine으로 $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$/vba 전극의 수식. GC/ $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$/vba 전극을 EDC와 dopamine이 몰비로 10 : 1인 수용액속에 30 40분간 담구어 두면 공중합된 피막전극상의 vba부분에 위치한 -COOH기와 dopamine의 $-NH_2$기가 커플링제인 EDC에 의하여 -CONH- 형태로 결합이[18] 일어나면서 수식된 전극이 된다. 중합된 고분자의 양과 반응에 의하여 결합된 dopamine의 양을 QCM법으로 결정하였다.

결과 및 고찰

CV결과. Figure 1A는 GC/poly-$[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$/vba 전극을 0.1 M TBAP/$CH_3CN$에서 그린 CV결과이다. 여기서 $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$/vba의 비는 5 : 1이다.

Figure 1(B)는 Figure 1(A)와 조건이 같으나 $[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$/vba의 비가 5 : 2로 vba의 조성을 더 크게 한 경우이다. $[Ru(v-bpy)_3]^{2+/3+}$과정에 해당하는 파가 1.15와 1.13 V에 그리고 vba에 해당하는 것이 0.74와 0.73 V에서 각각 관찰되고 있다. vba의 조성이 커질수록 $[Ru(v-bpy)_3]^{2+/3+}$과정에 해당하는 파의 i_p는 증가하고 있다. 이 전극들을 인산염 완충용액(pH=7.10)에서 조사한 CV결과가 각각 Figure 1(C)와 Figure 1(D)이다. $[Ru(v-bpy)_3]^{2+/3+}$과정과 vba의 산화-환원과정에 해당하는 각각의 E_p값은 1.08, 0.97 V와 0.70, 0.66 V이고 vba의 함량이 Figure 1(D)와 같이 5 : 2로 증가하였을 때는 그 값이 각각 1.08, 0.97 V와 0.72, 0.72 V였다. 이와 같이 완충용액을 사용할 때와 두 단량체의 몰비가 5 : 2일 때가 산화-환원과정에서 ΔE_p 값이 보다 작다. Figure 2(A)는 Figure 1(D)의 전극을 dopamine으로 수식한 GC/poly-$[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$/vba--dopamine형의 전극에 대한 CV의 결과이다. Dopamine이 수식되면서 $[Ru(v-bpy)_3]^{2+/3+}$에 해당하는 파는 7.2에서 11.0 Acm^{-1}로 크게 증가하였다. 이는 수식된 후 전극표면과 전자전달과정이 hopping에 의한 것으로 볼 때 가장 유리한 결합수인 7 8에 해당하기 때문에[18,19] 나타나는 결과로 볼 수 있다. 여기서 vba와 $[Ru(v-bpy)_3]^{2+/3+}$과정의 형식전위는 각각 0.66과 0.97 V로 수식되기 전후에 전자는 차이를 보이지 않고 있으나 후자는 0.06 V만큼 감소하였다. 따라서 dopamine의 수식이 전극상에서 vba의 산화-환원과정에는 영향이 거의 없다. 특히 Figure 2(B)는 수식된 dopamine의 quinone moiety에 의한 *o*-quinone+2 H^++2 e^-=*o*-hydroquinone 반응에 해당하는 CV를 나타낸 것이다. 이 전극에서 산화반응 전위는 0.20 V이고 환원에 대한 값은 0.14 V이다.

GC/poly-$[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$/vba--dopamine형의 전극에서 전기화학적 반응과정은 아래와 같다.

대시간전류법에 의한 중합속도. Figure 3(A)는 $[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$의 중합과정(a), vba의 중합과정(b) 및 $[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$/vba를 5 : 2의 몰비로 중합할 때의 대시간전류 그림(c)이다. 이 과정에서 개시전압을 1.0 V, 첫째 단계 전압을 1.50 V, 둘째 단계 전압을 1.80 V로 하고 전이시간을 600초로 하였다. 이 결과를 진동수변화로 도해한 결과가 Figure 3(B)이며 그림 상에 a, b 및 c는 Figure 3(A)의 각각에 해당한

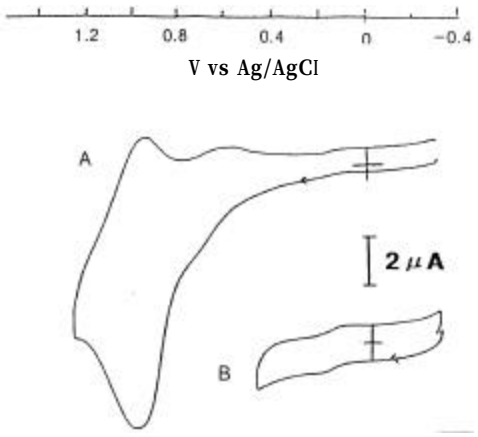


Figure 2. Cyclic voltammograms of GC/p-$[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$/vba(5:2) modified with dopamine at scan range of - 0.30 to 1.30 V(A), and - 0.3 to 0.60 V(B) in phosphate buffer(pH=7.10).

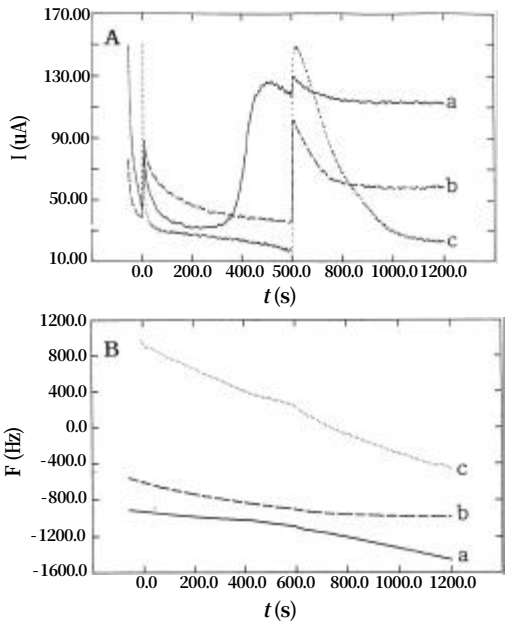


Figure 3. (A) is Chronoamperograms of electropolymerization for (a) $[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$, (b)vba, and (c) 5:2 mol ratio of two compounds, (B) is time dependence of frequency changes of a quartz crystal resonator for Figure 3(A) respectively.

다. 이 결과들은 진동수 변화로 나타나 있는데 초기 진동수로부터 계산한 질량을 m_o로 하고 각 시간에서

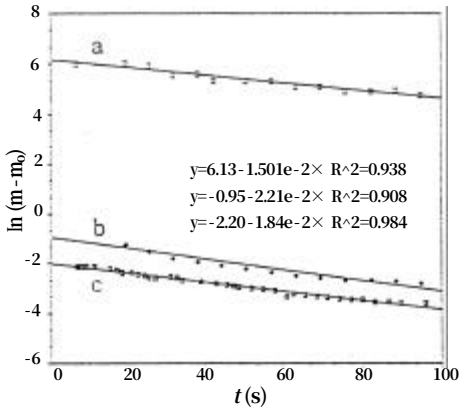


Figure 4. Plots for first order reactions time dependence of frequency changes of a quartz crystal resonator for the polymerization` reaction kinetics of $[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$(A), vba(B), and 1:1 mol ratio of two compounds(C).

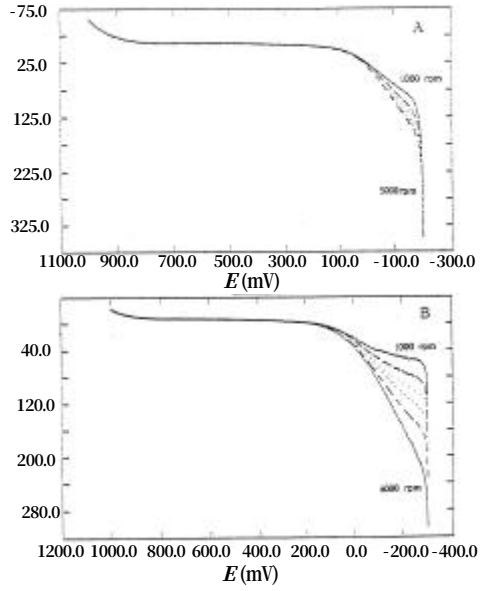


Figure 5. Rotating disk voltammograms of Pt/p-$[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$/vba(A) and Pt/p-$[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$/vba-dopamine(B) electrode in phosphate buffer(pH= 7.10).

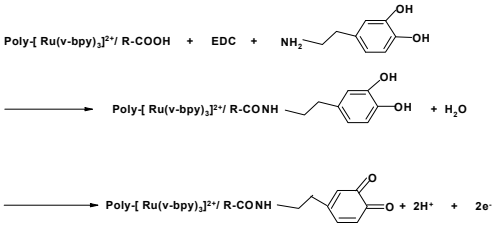
의 값을 m으로 한 후 이 차이 즉, $\log(m_o-m)$을 시간항으로 1차반응 속도식에 따라서 도시한 결과가 Figure 4이다. $[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$의 중합과정(a)에서 속도상수는 1.50×10^{-2} s^{-1}, vba의 중합과정(b)에서의 값은 2.21×10^{-2} s^{-1} 및 $[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$/vba를 5 : 2의 몰비로 하여 중합할 때(c) 1.84×10^{-2} s^{-1}이였다. 결과에서처럼 vba의 전기화학적 중합속도가 루테늄 착물의 것보다 다소 빠르다. 그러나 큰 차이는 보이지 않고 있다. 이와 같이 두 단량체중에 vba의 중합반응 속도가 1.5배정도 빠르다.

RDE실험. Figure 5(A)는 Pt/p-$[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$/vba를 5 : 2의 몰비로 중합한 고분자 피막전극의 RDE결과이다. 회전속도는 1000 5000 rpm의 범위에서 1000 rpm의 간격으로 측정한 결과이고 Figure 5(B)는 Figure 5(A)의 전극에 dopamine을 반응시킨 scheme 1의 전극에 대한 결과로 회전속도는 1000 6000 rpm범위이다. 1.0 V부근의 $Ru^{3+/2+}$에 해당하는 파는 확산에 영향을 받지 않고 −0.3 0.3 V의 전압범위에서만 영향이 나타났다. 이 영향은 dopamine으로 수식되었을 때 더 크게 나타났다. 이 결과를 Kotecky - Levich 식인[20] (1)식에 따라 도시한 결과

$$1/i = 1/nFAc^*k_{ch}\Gamma + 1/0.620nFAD^{2/3}\nu^{1/6}c^*\omega^{1/2} \qquad (1)$$

가 Figure 6이다. 여기서 i, n, F, A, c^*, $k_{ch}\Gamma$, D, ν 및 ω는 각각 전류, 반응에 관여한 전자수, Faraday 상수, 전극면적, 전해질농도, 전기촉매반응에 대한 속도상수, 확산계수, 동역학적 점성도 및 회전각속도이다. $1/i$를 $\omega^{1/2}$에 대하여 도시하고 직선의 절편에서부터 $k_{ch}\Gamma$를 구하였다. Dopamine으로 수식되기 전후에 그 값은 각각 1.07×10^5과 2.58×10^5 cms^{-1}였다. 수식된 전극이 전자전달과정에서 촉매능이 2.41배 더 큰 결과를 보였다.

QCA결과. $[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$/vba를 5 : 2의 몰비로 하여 QCA용 Pt전극상에 중합한 후에 진동수의 변화는 1824±1 Hz였고 여기에 dopamine을 반응시켰을 때 값은 924±1 Hz로 나타났다. 이 값들로부터 (2)식에 따라 계산된 질량의 변화는 각각 1.66×10^{-4}과 8.41×10^{-5} gcm^{-2}이다. Figure 1(B)의 산화파에서 피복율(surface coverage : Γ)을 구하면 3.25×10^{-10} $molcm^{-2}$이다.[8] 이 값을 계산하면 각각은 5.11×10^5 및 1.26×10^5 $gmol^{-1}$이다. 공중합체의 경우 두 성분의 몰비가 5 : 2이므로 이들 중 5/7은 poly$[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$이고 2/7는 poly-vba이다. 따



Scheme 1.

라서 두 성분은 각각 3.65×10^{5} 및 1.46×10^{5} $gmol^{-1}$이 된다. 그러나 실제 결합한 dopamine의 양은 2.0×10^{4} $gmol^{-1}$ 만큼 적다. 중합된 피막이 3.25겹 정도로 얇고 반응시간을 충분히 길게 하였기 때문에 –COOH기들이 미반응상태로 존재할 가능성은 아주 적다. 따라서 중합과정에서 vba가 몰비보더 적은 양이 반응하여 피막자체에 두 성분의 조성비가 5 : 1.68이 되었다고 본다.

$$\Delta m = 9.10\times10^{-8}\ gHz^{-1}cm^{-2}\Delta F \qquad (2)$$

EQCM결과. Figure 7(A)는 Pt/poly–$[Ru(v–bpy)_3]^{2+}$/vba 전극을 인산염 완충용액(pH=7.10)에서 0 1.30 V의 전압범위와 20 mVs^{-1}의 스캔속도로 CV를 행하는 동안의 진동수의 변화를 본 결과이다. 고분자 피막 상에서 용액내의 이온 종들과 용매화의 영향이 나타나는 –0.3 0.3 V의 전압범위에서 진동수의 변화는 29.5±0.5 Hz이며, dopamine으로 수식된 전극의 결과가 Figure 7(B)이고 진동수의 변화는 51.2±0.5 Hz이다. 이는 dopamine분자의 결합으로 이 분자 내에서 quinone hydroquinone 반응이 이 전압범위에서 진행된다. 따라서 이 산화-환원 과정 동안에 피막 내에서 pumping되는 이온의 수에서 증가와 결합한 dopamine에 의한 것으로 볼 수 있다. 이는 Scheme 1과 같이 산화과정에서 quinone내에 전자배향이 quinoid형으로 되고 이와 같은 구조가 전도성의 증가를 유발시킨다.[21] 또한, 피막전극에서 기능기가 –COOH일 때보다 dopamine이 수식되면서 카보닐, 아민 및 *o*–퀴논으로 많아지고 결합길이가 커지게 됨으로써 산화-환원과정 동안에 질량의 변화가 증가하게 되었다. 두 전극에서 ΔF는 11.7 Hz이므로 질량변화에서 차이는 3.276×10^{3} $gmol^{-1}$이다. 이는 수식된 dopamine에

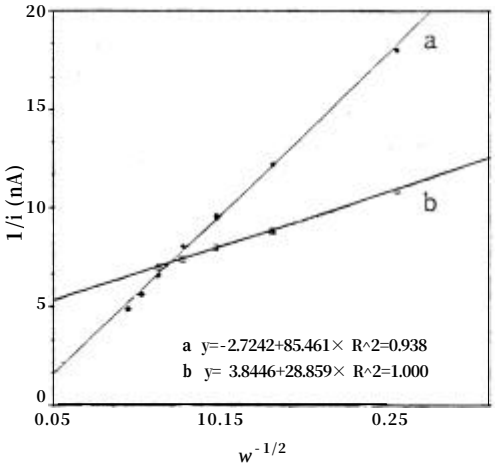


Figure 6. Kotechy–Levich plots of Pt/p–$[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$/vba(A) and Pt/p–$[Ru(v–bpy)_3]^{2+}$/vba - dopamine(B) electrode.

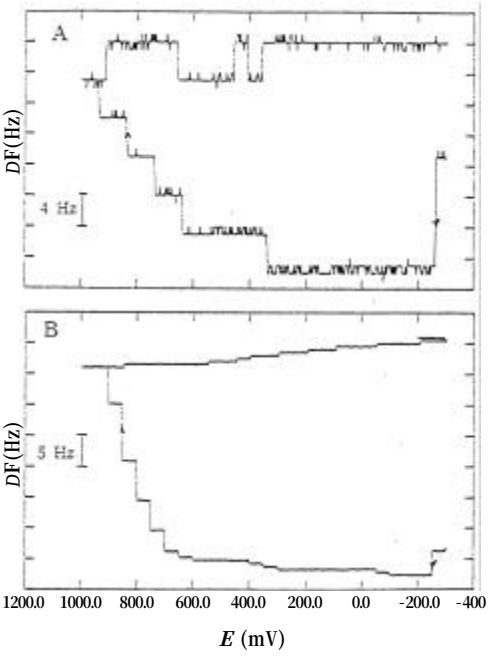


Figure 7. The time dependence of frequency changes of a quarzt crystal resonator for Pt/p–$[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$/vba(A) and Pt/p–$[Ru(v–bpy)_3]^{2+}$/vba - dopamine(B) electrode in phosphate buffer(pH=7.10).

의하여 산화-환원과정 동안에 물분자 176±3개가 더 많이 관여하는 결과이다.

결 론

$[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$와 vba의 몰비가 5 : 2일 때 공중합속도는 1.84×10^{-2} s^{-1}이고 공중합된 피막자체에서 이 성분들의 조성비는 5 : 1.68이 되었으며 산화-환원과정에서 가역성이 좋은 특성을 나타냈다. GC/p–$[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$/vba --- dopamine으로 수식한 전극에서 hydroquinone=quinone+$2H^+$+$2e^-$의 전극과정에 의한 형식전위는 인산염완충용액(pH=7.10)에서 0.17 V이며 전기촉매반응에서 속도($k_{ch}\Gamma$)는 2.58×10^5 cms^{-1}이고 그 속도상수는 $7.98\times10^{14}cm^3mol^{-1}s^{-1}$으로 수식되기 전보다 2.41배 큰 값이다. EQCM과정에서도 주파수 변화가 11.7 Hz 더 큰 값을 보였다. 따라서 두 전극에서 질량변화에서 차이는 3.28×10^3 $gmol^{-1}$이다. 이는 수식된 dopamine에 의하여 산화-환원과정 동안에 물분자 176±3개가 더 많이 관여하는 결과이다. 이는 dopamine분자의 결합으로 이 분자 내에서 quinone+$2H^+$+$2e^-$ hydroquinone 반응이 진행된다. 따라서 이 산화-환원 과정 동안에 피막 내에서 pumping되는 이온의 수에서 증가에 의한 것으로 볼 수 있다. 이는 산화과정에서 quinone내에 전자배향이 quinoid형으로 되고 이와 같은 구조가 전도성의 증가를 유발시킨다. 또한, 피막전극에서 기능기가 –COOH일 때보다 dopamine이 수식되면서 카보닐, 아민 및 *o*–퀴논으로 많아지고 결합길이가 커지게 됨으로써 산화-환원과정 동안에 질량의 변화가 증가하게 되었다.

참 고 문 헌

1. B. R. Weinberger, J. Kaufer, A. J. Heeger, A. Pron, and A. G. MacDiamid, *Phys. Rev. B*., 29, 7 (1979).
2. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiamid, C. K. Ching, Y. Park, and A. J. Heeger. *J. Chem. Phys*., 60, 5098 (1978).
3. Y. H. Lee, W. S. Shim, and D. S. Lee, *Polymer(Korea),* 23(4), 587 (1999); S. K. Cha, *Polymer Sci. Part B*, 35, 165 (1997); D. K. Lee, K. M. Lim, K. H. Cha, H. W. Lee, and J. H. Kim, *Polymer(Korea)*, 21(5), 803 (1997); C. Degrand and L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc*., 102, 5728 (1980).
4. H. D. Abruna, P. Denisevich, M. Umana, T. J. Meyer, and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc*., 103, 1 (1981).
5. H. S. White, G. P. Kittlesen, and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc*., 104, 5375 (1984).
6. Y. W. Park, A. Denenstein, C. K. Chiang, A. J. Heeger, and A. G. MacDiamird, *Sol. State Comm*., 29, 7 (1979).
7. P. J. Peerce and A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem*., 114, 6641 (1980).
8. S. K. Cha and H. D. Abruna, *Anal. Chem*., 62, 274 (1990).
9. C. Degrand and L. L. Miller, *J. Electroanal. Chem*., 117, 267 (1981).
10. C. Degrand and L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc*., 102, 5728 (1980).
11. C. Degrand and E. Laviron, *J. Electroanal. Chem*., 117, 283 (1981).
12. W. J. Albery, M. J. Eddowes, K. J. Hall, and A. R. Hillman, *J. Eletrochem. Soc*., 127, 654 (1980).
13. D. C. Bookbinder and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc*., 102, 5123 (1980).
14. F. Pariente, F. Tobalina, G. Moreno, L. Hemandez, E. Lonzo, and H. D. Abruna, *Anal. Chem*., 69, 4065 (1997).
15. C. W. Davies, “Electrochemistry”, p. 147, Tower House, London, 1967.
16. P. Pariente, E. Lorenzo, and H. D. Abruna, *Anal. Chem*., 66, 4337 (1994).
17. V. C. Yang and T. T. Ngo, “Biosensors and Their Applications”, chap. 3, Kluwer Academic/Plenum Publisher, NY, 2000.
18. G. R. Rowe and S. E. Creager, *J. Am. Chem. Soc*., 98, 5500 (1994).
19. A. J. Bard and I. Rubinstein, “Electroanalytical Chemistry”, vol. 19, p. 109, Marcel Dekker, Inc. N. Y., 1996.
20. V. G. Levich, “Physicochemical Hydrodynamics”, Printice Hall, 1962; A. J. Bard, “Electroanalytical Chemistry”, vol. 13, p. 191, Marcel Dekker Inc., 1984.
21. T. A. Skotheim, “Handbook of Conducting Polymer”, vol. 1, chap. 3, Mercel Dekker Inc., 1986.