

p-아미노페놀 전기촉매 반응을 위한 인듐 주석 산화물과 덴드리머에 고정된 페로센의 전기접목

오석진^{1†} · 배제현^{2†} · 한동훈^{1*}

¹가톨릭대학교 화학과, 경기도 부천시, 14662, 대한민국

²충남대학교 분석과학기술대학원, 대전광역시, 34134, 대한민국

(2024년 10월 30일 접수 : 2024년 11월 10일 수정 : 2024년 11월 12일 채택)

Electrografting of Dendrimer-Modified Ferrocene with Indium Tin Oxide for Electrocatalytic Reaction of *p*-aminophenol

Seokjin Oh^{1†}, Je Hyun Bae^{2†}, and Donghoon Han^{1*}

¹Department of Chemistry, The Catholic University of Korea, Bucheon 14662, Gyeonggi-do, Republic of Korea

²Graduate School of Analytical Science and Technology (GRAST), Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received October 30, 2024 : Revised November 10, 2024 : Accepted November 12, 2024)

초 록

본 연구에서는 페로세닐 덴드리머(ferrocenyl dendrimer, Fc-DEN)가 부분적으로 결합된 인듐 주석 산화물(ITO)을 이용하여 *p*-아미노페놀(AP)의 효율적인 산화-환원 반응을 개발하였다. Amine-terminated polyamidoamine (PAMAM) 덴드리머는 말단 아민(amine) 그룹의 전기 산화적 접목을 통해 ITO 표면에 고정될 수 있으며, 전기화학적 측정을 통해 이를 확인하였다. 기존 ITO 표면과 비교했을 때, Fc-DEN로 변형된 ITO는 낮은 전위에서도 AP의 전기화학적 산화 전류가 현저히 증가하였으며, 동시에 배경 산화 전류는 거의 나타나지 않았다. 이러한 결과는 전자 전달 매개체로서 페로센(ferrocene)을 통한 촉매 활성이 크게 기여했음을 시사한다.

Abstract : In this work, we studied indium tin oxide (ITO) modified with partially tethered ferrocenyl dendrimer (Fc-DEN) to develop efficient *p*-aminophenol (AP) redox reaction. The amine-terminated polyamidoamine(PAMAM) dendrimers can be immobilized onto the ITO surfaces via the electro-oxidative grafting of the terminal amine groups. The electrochemical measurements confirmed the electrochemical immobilization of the amine-terminated dendrimers onto the ITO surfaces. Compared to conventional ITO surfaces, the Fc-DEN modified ITO showed highly enhanced electrochemical oxidation current of AP even at low potentials with no significant background oxidation current due to the catalytic activity of ferrocene as electron transfer mediator.

Keywords : Electrocatalytic reaction, Dendrimer, Electrografting

[†]These authors contributed equally to this work

*E-mail: dhan@catholic.ac.kr

1. 서 론

최근 몇 년 동안 표면 기능화는 맞춤형 특성을 가진 표면을 설계하거나, 자극에 반응하는 ‘스마트’ 표면의 감지 기능을 개발하는 데 큰 관심을 이끌고 있다.¹⁻⁴⁾ 이러한 표면 기능화로 변형된 전극 표면은 분자 전자공학⁵⁾, 바이오 전자공학^{6,7)}, 전하 이동 장치⁸⁾, 그리고 센서⁹⁾ 개발에 널리 활용되고 있다. 특히 센서 연구에서는 제어된 단층의 접목을 통해 복잡한 인식 인터페이스를 설계할 수 있게 하고, 이를 기반으로 관련된 전달 반응에 대해 분자 수준에서 유사한 응답을 제공할 수 있는 것이 중요하다.¹⁰⁾ 이러한 표면을 구축하는 과정에서 해결해야 할 주요 과제는 다음과 같다: 첫째, 단층 형성을 필요로 하는 증착층의 두께와 밀도 제어; 둘째, 연결된 작용기의 공간적 제어; 셋째, 증착층의 온도, 용매 및 노화에 대한 견고성이다.

단층을 제조하는 가장 일반적인 방법은 싸이올(thiol) 유도체, 특히 알케인싸이올(alkanethiol)을 주화 금속(Pt, Au, Ag, Cu)에 자발적으로 이차원 흡착시켜 자기 조립 단층(self-assembled monolayer, SAM)을 형성하는 것이다.¹¹⁾ 이 방법은 다양한 응용이 가능하지만, 열적 및 장기적 안정성 부족, 좁은 전기화학 전압 범위, 그리고 금싸이올레이트(thiolate) 결합의 확률적 거동과 같은 몇 가지 한계점을 가지고 있다.¹¹⁻¹³⁾ 또한, 공유 결합된 작용기의 공간적 제어가 어려운 점도 문제로 지적된다. 실제로, 알킬싸이올(alkylthiol)이 기판에 공유 결합하여 자기 조립되는 경우 일반적으로 표면 위에 빈 공간이 있는 ‘꽃다발’과 같은 구조로 이루어져 있다.¹¹⁾ 비기능성 알킬싸이올을 통한 표면 개질은 알킬 사슬을 밀도 높게 배열할 수 있게 하며, 동시에 큰 기능성 물체를 표면에 연결하여 균일한 분포보다는 작은 ‘섬’ 형태의 구조를 형성한다.¹⁴⁻¹⁸⁾ 유기 화합물을 전극에 연결하는 또 다른 전략은 aryldiazonium salt를 이용한 환원적 접목이 있으며, 이를 통해 표면에 페닐(phenyl) 유도체가 공유 결합될 수 있다.

특히 전기접목(electrografting)은 지난 10년 동안 상당히 주목을 받아온 방법으로, 이제는 표면 기능화의 잘 알려진 방법으로 자리 잡았다.¹⁹⁻²²⁾ 알킬싸이올 자기 조립 단층과 비교할 때, 전기접목을 통해 형성된 유기층은 일반적으로 매우 안정적이며 열, 화학적 분해, 그리고 초음파에 뛰어난 저항성을 보인다.^{19,23)} 또한, 전기접목은 수행이 용이하며, 증착 시간이 10~18 시간이 소요되는 싸이올-금 SAM에 비해 약 1 분 이내로 매우 빠르다. 더불어, 이 방법은 탄소(흑연, 유리성 탄소, 나노튜브, 다이아몬드), 금속(Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pt, Au), 반도체(SiH, SiO₂, SiOC), 인듐 주석 산화물(ITO), 그리고 유기 고분자와 염료와 같은 다양

한 재료에 적용될 수 있다.²¹⁾

덴드리머(dendrimer)는 중심 코어로부터 발산적 또는 수렴적 방식으로 구축된 정교한 양배추 형태의 거대 분자이다. 각각의 세대에서 가지의 수는 2배(1 → 2 연결) 또는 3배(1 → 3 연결)로 증가하며, 여러 세대를 거치면 덴드리머의 크기는 생체 구성 요소와 유사한 수준에 도달한다. 이러한 구조적 특성은 산화-환원 부위와 같은 활성 부위에 적합한 위치를 제공하며, 이를 통해 전자 전달 속도 및 생체 시스템에서의 열역학적 매개변수를 연구하는데 강력한 도구로 작용할 수 있다.²⁴⁾ 덴드리머는 무기²⁵⁾, 유기금속^{26,27)}, 생화학²⁸⁾, 에너지 재료²⁹⁾ 분야에서 혁신적인 합성 개발의 대상으로 주목받아 왔으며, 구조적 다양성과 공학적 기능성²⁷⁾은 덴드리머로 하여금 전자 전달 과정을 가능하게 하여, 기초 연구뿐만 아니라 실용적 응용에도 널리 활용될 수 있음을 시사한다.

본 연구에서는 amine-terminated 덴드리머가 인듐 주석 산화물(ITO) 표면에 전기화학적으로 접목될 수 있으며, 이를 전기활성 물질과 함께 ITO의 공간적으로 제어된 기능화에 적용할 수 있음을 보고한다. Amine-terminated sixth generation polyamidoamine (G6-NH₂, PAMAM) 덴드리머를 모형 시스템으로 사용하여 덴드리머 말단의 아민 그룹을 전기산화적 접목을 통해 ITO 표면에 고정된 후, 페로센(ferrocene) 유도체를 부분적으로 덴드리머에 결합한 페로세닐 덴드리머(Fc-DEN)를 형성함으로써 전극 표면에 최종적으로 개질화하였다. 전기화학적 실험을 통해 다양한 종류의 덴드리머가 ITO 표면에 성공적으로 고정된 것을 확인하였으며, ITO 미세 전극에도 동일한 방법을 적용하여 덴드리머에 의해 공간적으로 제어된 ITO의 표면 변형을 입증하였다. 이러한 전기접목된 덴드리머는 *p*-아미노페놀(AP)의 산화-환원 반응에 대해 전기촉매 활성을 나타내었다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

모든 시약은 추가적인 정제 과정 없이 사용되었다. Amine-terminated sixth-generation PAMAM (G6-NH₂, PAMAM) 덴드리머, NaBH₄, LiClO₄, MgCl₂, ferrocenecarboxaldehyde, 그리고 *p*-아미노페놀(AP)은 Sigma-Aldrich (세인트루이스, 미국)에서 구매하였다. Tris(hydroxymethyl)aminomethane (Tris)는 Acros (힐, 벨기에)에서, Hexamethyldisilazane (HMDS), 황산, 메탄올, 에탄올, 아세톤은 J. T. Baker (필립스버그, 미국)에서 구매하였다. 4-aminophenyl phosphate (APP) monosodium salt hydrate는 Gold Biotechnology® (세

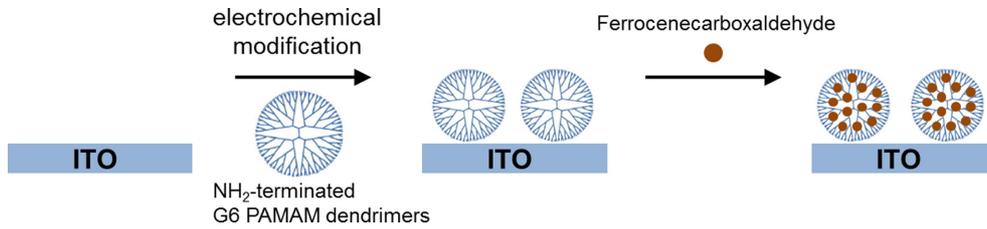


Fig. 1. Schematic illustration of the preparation of Fc-DEN modified ITO electrode.

인트루이스, 미국)에서, 아세트나이트릴, 수산화나트륨, 염산은 대정화금(시흥, 대한민국)에서 구매하였다. Tris 완충 용액(pH 9.0)은 50 mM Tris와 10 mM $MgCl_2$ 로 구성되었으며, 1.0 M 염산을 한 방울씩 첨가하여 pH를 조절하였다. 모든 수용액은 Thermo Scientific사의 Barnstead NANOpure[®] 시스템을 사용하여 제조된 18 $M\Omega \cdot cm$ 탈이온수를 이용해 준비하였다.

2.2 Fc-DEN를 이용한 ITO의 표면 개질

Fc-DEN로 개질된 층의 제작 과정은 Fig. 1에 나타나 있다. 먼저, ITO 전극을 에탄올, 아세톤, 탈이온수를 이용해 초음파로 순차적으로 세척한 후, 질소(N_2) 가스를 사용해 건조하였다. 이후, ITO 전극을 3 분간 플라즈마 클리너(PDC-32G, Harrick Scientific, 미국)를 이용하여 고출력으로 추가 세척하였다. 플라즈마 처리가 완료된 후, ITO 전극을 0.1 M $LiClO_4$ 을 포함한 10 μM G6- NH_2 PAMAM 덴드리머 수용액에 노출시키고, 전극에 +1.20~+1.75 V (vs. Ag/AgCl) 사이의 전위를 10 mV/s의 주사 속도로 3회 순환 반복하여 인가하였다. 덴드리머의 말단 아민에 대한 전기산화적 접목이 완료된 후, 변형된 ITO 전극을 탈이온수로 세척하고, 질소 가스로 건조하였다. 페로센을 말단 아민 작용기에 고정하기 위해, 메탄올에 1 mM ferrocenecarboxaldehyde를 2 시간 동안 담지한 후, 0.5 M $NaBH_4$ 를 천천히 첨가하며 탄소-질소 이중 결합의 환원 반응을 1 시간 동안 진행하였다. 고정화 후, 변형된 ITO 전극을 메탄올로 세척하고, 탈이온수에서 3 분간 초음파 처리한 뒤 질소 가스를 이용해 건조하였다.

2.3 집적화 전극(interdigitated array, IDA) 제작

집적화 전극(IDA)은 기본적인 포토리소그래피(photolithography) 및 에칭(etching) 공정을 통해 제작되었으며, ITO로 코팅된 유리 슬라이드(5 mm × 25 mm, 두께 1.1 mm, Sigma-Aldrich, 미국)를 기판으로 사용하였다. 에탄올, 아세톤, 탈이온수를 사용하여 연속적으로 세척한 후, 에어 블로워로 표면의 수분을 제거하였다. 세척된 ITO 기판은 120 °C로 설정된 가열기에서 3 분간 건조시키고 상온에서 냉각하였다. 기

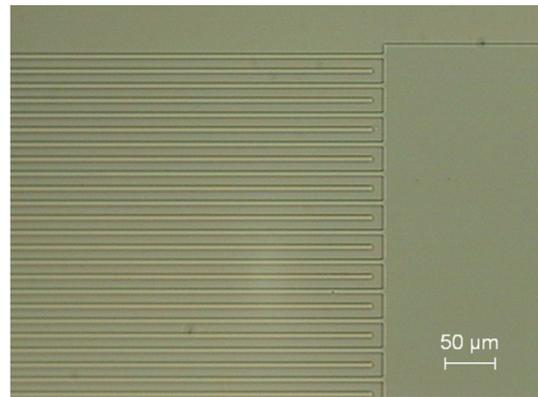


Fig. 2. An optical microscope image of part of ITO band pattern of IDA electrode. The 5 mm width, 10 mm gap, 2 mm long IDA electrode contains 25 bands on each side.

판은 7000 rpm으로 30 초간 HMDS로 스핀 코팅한 후, 120 °C에서 90 초 동안 열처리하고 상온에서 냉각시켰다. 이후, 기판 표면에 포토레지스트(photoresist, PR; AZ4620, Clariant, 미국)를 7000 rpm으로 30 초간 스핀 코팅하였다. PR 코팅된 기판은 100 °C에서 90 초간 soft baking한 후, 곧바로 상온에서 90 초간 냉각하였다. 다음으로, 패턴이 새겨진 마스크를 기판 위에 정렬하고, 자외선 노광기(MDE-4000, Midas, 한국)를 통해 365 nm의 자외선을 11 초간 노출시켰다. 이후, 자외선에 노출된 기판은 AZ400K 현상액(Clariant, 미국)에 담가 현상한 뒤, 탈이온수로 세척하고 깨끗한 공기 중에서 건조하였다. 그 후, 120 °C의 가열기에서 15 분간 hard baking을 하여 경화하였다. 상온에서 냉각된 PR 패턴 ITO 기판을 부식액(TE-100, Transene Company, Inc., 미국)에 60 °C에서 13 분간 에칭하여 IDA ITO 미세 전극을 형성하였다. 모든 포토레지스트 잔여물은 아세톤과 함께 초음파 세척기(3510E-DTH, Branson, 미국)로 2 분간 세척하여 제거하였다. IDA 미세 전극은 총 25쌍의 띠(band)로 구성되었으며, 띠의 길이는 2 mm, 폭은 5 μm , 간격은 10 μm 로 이루어져 있다. 제작된 집적화 전극의 광학 현미경 이미지는 Fig. 2에 나타나 있다.

2.4 기기 및 측정

모든 전기화학 측정은 CH Instruments (오스틴, 미국)사의 750A 일전위계(potentiostat)를 통해 수행하였다. 실험은 ITO 작업전극, 백금 선(wire) 상대전극, Ag/AgCl 기준전극(RE-6, BASi, 영국)으로 구성된 기본적인 3전극 셀 시스템을 통해 진행하였다. 모든 전위는 상온에서 Ag/AgCl 기준전극 대비 인가하였다. X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)은 Sigma Probe 모델(ThermoVG, 영국)을 사용하여 300 K, 5×10^{-10} mbar 조건에서 수행하였고, 1486.6 eV의 비단색화된 Al K α 선을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Fc-DEN가 고정화된 ITO 전극 특성 분석

Amine-terminated PAMAM 덴드리머의 ITO 표면 고정화는 말단 아민 작용기의 전기화학적 접목을 통해 수행되었다. 요약하자면, 0.1 M LiClO₄를 포함한 10 μ M G6-NH₂ PAMAM 덴드리머 수용액에서, 전극에 +1.25~+1.75 V (vs. Ag/AgCl) 사이의 전위를 3회 순환 반복하여 인가하였다. Fig. 3A는 3회의 연속적인 주사를 통해 얻어진 순환 전압-전류 곡선을 나타

낸다. 첫 번째 주사(Fig. 3A의 실선)를 보면 약 +1.5 V 이상의 전위에서 비가역적인 산화 전류가 나타나는데, 이는 아민 그룹이 양이온 라디칼로 전기화학적으로 산화된 후 ITO 표면에서 산소-질소 결합을 형성하는 것으로 해석된다. 전위를 연속적으로 주사(Fig. 3A의 점선과 파선)하였을 때, 산화 전류가 점진적으로 감소하는데, 이는 첫 번째 주사 이후 ITO 표면에 덴드리머 코팅이 비가역적으로 형성된 결과로 설명할 수 있다. 덴드리머로 변형된 전극 표면의 아민 그룹은 부분적으로 ferrocenecarboxaldehyde와 결합되었으며, 결합 반응 이후 NaBH₄를 사용하여 형성된 시프(Shiff) 염기를 환원하였다. Fig. 3B는 0.1 M NaClO₄ 전해질 하에서 Fc-DEN가 고정된 ITO 전극(실선)과 변형되지 않은 ITO 전극(점선)의 순환 전압-전류 곡선을 보여준다. Fc-DEN가 고정된 ITO 전극은 가역적인 산화-환원 전류를 나타냈으며, 이는 변형되지 않은 ITO 전극에서는 관찰되지 않았다. 또한, 전류가 주사 속도(5~100 mV/s)에 따라 선형적으로 증가하는 모습이 확인되었으며 이는 표면에 고정된 전기활성 종에 의한 것으로 해석된다(Fig. 3C, D).

XPS 측정을 통해 ITO에 Fc-DEN를 전기화학적으로 접목한 후 Fc-DEN의 존재를 추가적으로 확인하였

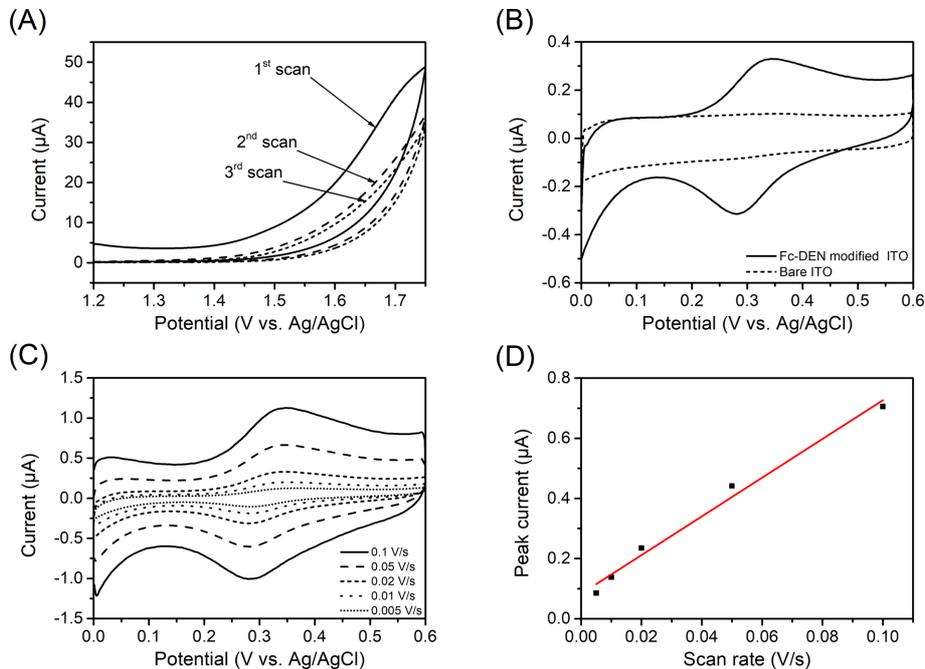


Fig. 3. (A) Cyclic voltammograms obtained on ITO electrode in an aqueous 10 μ M G6-NH₂ PAMAM dendrimer solution containing 0.1 M LiClO₄. Scan rate was 10 mV/s. (B) Cyclic voltammograms of a Fc-DEN modified ITO (solid line) electrode and a bare ITO (dashed line) electrode in 1 M NaClO₄. Scan rate was 20 mV/s. (C) Cyclic voltammograms of Fc-DEN modified ITO electrode in 1 M NaClO₄. (D) Dependence of the oxidation peak current on the scan rates.

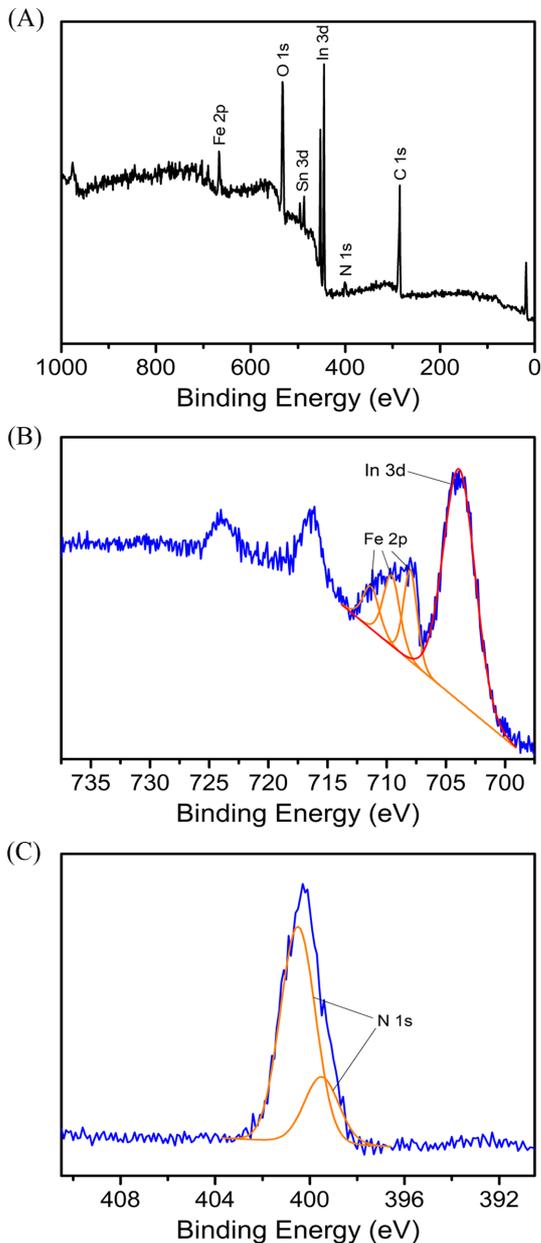


Fig. 4. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) profiles of Fc-DEN modified ITO: (A) Wide scan, (B) Fe(2p), (C) N(1s).

다. Fig. 4A는 Fc-DEN로 개질화된 ITO 전극의 XPS 스펙트럼을 보여준다. Fe(2p)의 특징적인 피크는 Fc-DEN가 고정된 ITO 전극에 존재하는 페로센을 확인해 주며(Fig. 4B), N(1s)의 특징적인 피크는 ITO 표면에 결합된 페로센 기가 연결된 amine-terminated 덴드리머의 존재를 보여준다(Fig. 4C).

3.2 Fc-DEN가 고정된 ITO 전극의 전기촉매 반응

p-aminophenyl phosphate (APP)는 알칼리성 인산 가수분해효소(alkaline phosphatase, ALP) 기질로 가장 널리 사용된다.³⁰⁾ 그러나 상대적으로 수용액에서 불안정하며, ITO 전극 표면에서 생성된 ALP 산물인 *p*-아미노페놀(AP)의 전기화학적 산화 반응이 느리게 진행되는 한계가 있다. 이 문제를 해결하기 위해, 전자 전달 매개체로서 페로센 그룹이 작용하는 Fc-DEN를 ITO 표면에 고정하였다. 본 연구에서는 전기접목된 덴드리머 박막을 사용하여 AP와 같은 ALP 생성물에 대한 전기촉매 활성을 분석하였다.

Fc-DEN가 고정된 ITO 전극의 전기화학적 특성을 분석하기에 앞서, 먼저, 기본적인 3전극 셀 시스템을 이용해 거시적 ITO 전극에서 AP의 전기화학 거동을 확인하였다. Fig. 5A-i는 50 mM Tris 완충 용액(pH 9.0), 10 mM MgCl₂, 그리고 1 mM AP가 포함된 용액에서 얻어진 순환 전압-전류 곡선을 보여준다. 기존에 보고된 유리성 탄소 전극에서 AP의 열역학적으로 가역적인 거동과 비교할 때³¹⁾, ITO 전극에서 AP의 전압-전류 곡선은 훨씬 더 느린 반응을 보였다. 그럼에도 불구하고, 산화 및 환원 피크가 관찰되는 것은 증가적인 전자 전달 과정을 나타내며³²⁾, 이는 집적화 전극의 두 개의 작업전극에 각각 충분한 전위 차이를 인가하면 산화-환원 순환이 가능할 수 있음을 시사한다.³³⁾ Fig. 5A-ii는 동일한 전기화학적 조건에서 5 mM APP가 포함된 용액의 순환 전압-전류 곡선이다. 일반적인 분석 조건에서 APP의 농도가 AP보다 더 높은 경우가 많기 때문에 이러한 비교는 중요하다. 이에 따라, AP의 산화와 *p*-quinone imine (QI, AP의 산화물)의 환원이 일어나지만, APP는 산화와 환원이 일어나지 않도록 집적화 전극에서 두 개의 작업전극에 인가할 적절한 전위를 설정하는 것은 필수적이다. 추가적으로, Fig. 5A-iii는 동일한 범위에서 AP와 APP가 없는 조건의 순환 전압-전류 곡선을 나타낸 것이다. -0.6~+0.6 V의 전위에서 배경 전류는 매우 낮았으며, -0.9~-0.6 V 사이의 전위에서는 ITO 표면의 느린 양성자 환원 반응에 기인한 상대적으로 작은 환원 전류가 관찰되었다.

Fc-DEN로 개질화된 ITO 전극의 전기촉매 성능을 평가하기 위해, AP의 전압-전류 반응을 분석하였다. AP가 존재할 때(Fig. 5B의 실선), +0.3 V 부근에서 산화-환원 매개체에 의해 AP의 산화가 나타내는 비가역적인 피크를 확인하였다. 페로센을 덴드리머에 결합함으로써 AP 산화의 과전압을 낮추었으며, 이는 ITO 전극에 고정된 페로센 작용기로 인해 AP의 산화 반응에 대한 좋은 전기촉매 활성이 나타나는 것이다. 산화 피크 전위는 AP의 산화 전위(+0.6 V vs. Ag/AgCl)에

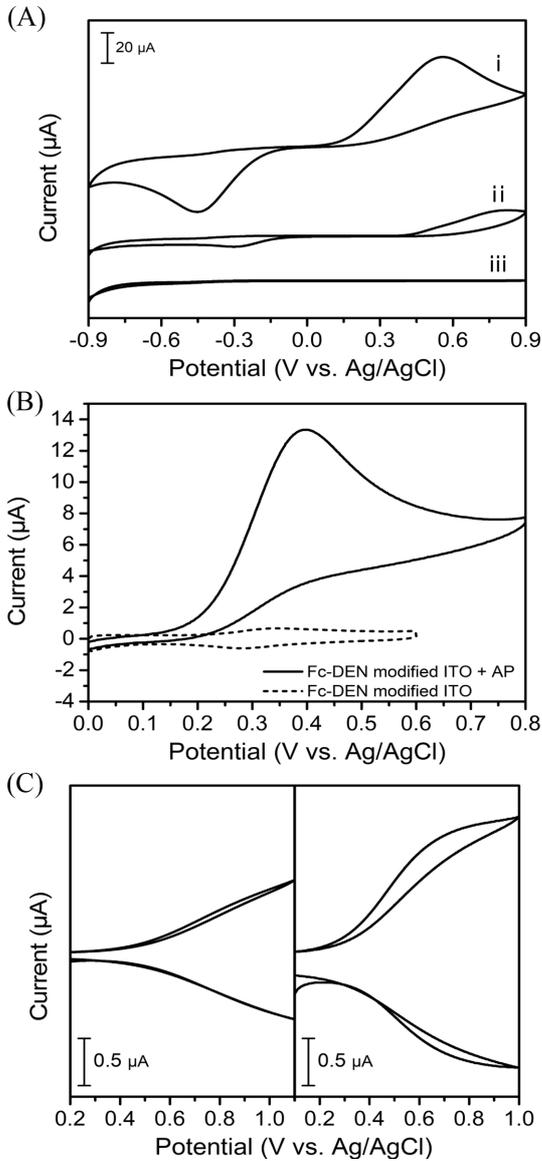
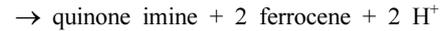
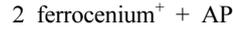
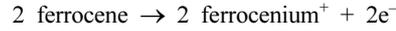


Fig. 5. (A) Cyclic voltammograms obtained using a conventional, three-electrode electrochemical cell consisting of an ITO working electrode ($r=3$ mm), an Ag/AgCl reference electrode, and a Pt counter electrode. i) 1 mM AP, ii) 5 mM AP, and iii) no redox-active couple. Scan rate was 50 mV/s. (B) Cyclic voltammograms of the Fc-DEN modified ITO electrode in the absence and presence of 1 mM AP. Scan rate was 50 mV/s. (C) Cyclic voltammograms of 1 mM AP obtained from the bare IDA (left) and the Fc-DEN modified IDA electrode (right). The potential of generator electrodes of the bare IDA and the Fc-DEN modified IDA electrode was swept and the potential of collector electrodes of the bare IDA and the Fc-DEN modified IDA electrode was held at -0.8 and -0.6 V, respectively. Scan rate was 5 mV/s.

서 덴드리머 내 페로센 기의 산화 전위(+0.3 V vs. Ag/AgCl)로 음의 방향으로 이동했으며, 이는 다음의 메커니즘으로 설명할 수 있다:



여기서, quinone imine (QI)은 AP가 2개의 전자를 잃고 산화되어 형성된 분자를 의미한다. 전위 주사를 반대로 진행했을 때, QI의 환원에 부합하는 환원 피크는 -0.8 V의 확장된 음전위에서도 나타나지 않았다. 산화 반응은 열역학적으로 유리하며, 이는 위의 메커니즘과 같이 표면에 고정된 ferrocenium을 통해 용액상의 AP가 산화될 수 있기 때문이다. 반면, 반대의 반응은 발생하지 않았는데, 이는 페로센에서 QI로의 열역학적으로 불리한 전자 전달이 요구되기 때문이다. QI의 환원 피크의 부재 및 AP 산화 피크의 음전위로의 이동(더 적은 과전압을 의미)은 AP의 산화가 페로센을 포함하는 제안된 산화-환원 반응을 통해 발생함을 강력하게 시사한다. 본 연구에서 관찰된 비가역적인 전류 특성은 이전 연구에서도 유사하게 설명된 바 있다.^{34,35} 음성 대조군으로 AP가 없는 순환 전압-전류 곡선을 얻은 결과, 페로센의 산화-환원 쌍으로 인한 낮은 전기화학적 신호가 관측되었다. 이러한 낮은 신호는 Fc-DEN가 고정된 전극 표면에 결합된 전기활성 종의 가역적인 산화-환원 반응에 의해 기인한 것으로 추정된다.

Fc-DEN가 고정화된 ITO 전극의 전기촉매 성능에 힘입어, 집적화 전극을 이용하여 동일한 실험을 진행하였다. Fig. 5C는 무처리 ITO 집적화 전극과 Fc-DEN가 결합된 ITO 집적화 전극을 비교하여 1 mM AP에 대해 얻은 순환 전압-전류 곡선을 나타낸 것이다. Fc-DEN가 결합된 ITO 집적화 전극(Fig. 5C의 오른쪽)으로부터 얻은 생성(generator) 전류와 수집(collector) 전류는 무처리 ITO 집적화 전극(Fig. 5C의 왼쪽)보다 더 높은 전류 거동이 관찰되었다. 이러한 결과는 AP의 전기화학적 산화 반응이 고정된 덴드리머 내부에 결합된 페로센에 의해 크게 증폭되었음을 나타낸다. Fc-DEN가 결합된 ITO 집적화 전극과 무처리 ITO 집적화 전극에서의 되먹임 방식(feedback mode)에서의 대칭적인 전류는 수집 효율이 각각 84.1%와 90.4%임을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는, amine-terminated PAMAM 덴드리

머를 사용한 ITO 전극에서의 전기화학 접목에 대한 간편한 방법을 제시하였다. 이러한 전기산화적 접목은 덴드리머의 아민 그룹을 통해 전기활성을 띠는 페로센을 ITO 전극 표면에 신속하게 고정하였으며, 전기화학 측정을 통해 이를 명확히 확인하였다. 추가적으로, 고정된 덴드리머는 부분적으로 결합된 페로센 작용기의 분자 수용체로 작용하여 AP 산화-환원 반응에 대한 전기촉매 활성을 관찰하였다. 이러한 접근법은 다양한 촉매 재료를 활용한 ITO 표면 기능화에 대한 일반적인 전략을 제공할 수 있으며, 이는 전기화학 센서, 광전자 장치, 에너지 전환 및 촉매와 같은 넓은 범위의 응용에 유용할 것으로 기대된다.

사 사

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2020R1C1C1006409, RS-2024-00340276).

References

1. C. Simão, M. Mas-Torrent, N. Crivillers, V. Lloveras, J. M. Artés, P. Gorostiza, J. Veciana, and C. Rovira, A robust molecular platform for non-volatile memory devices with optical and magnetic responses, *Nature Chem.*, **3**(5), 359–364 (2011).
2. J. Areeping, W. R. Browne, N. Katsonis, and B. L. Feringa, Photo- and electro-chromism of diarylethene modified ITO electrodes-towards molecular based read-write-erase information storage, *Chem. Commun.*, (37), 3930–3932 (2006).
3. C. Amatore, D. Genovese, E. Maisonhaute, N. Raouafi, and B. Schöllhorn, Electrochemically driven release of picomole amounts of calcium ions with temporal and spatial resolution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**(28), 5211–5214 (2008).
4. J. Lahann, S. Mitragotri, T.-N. Tran, H. Kaido, J. Sundaram, I. S. Choi, S. Hoffer, G. A. Somorjai, and R. Langer, A reversibly switching surface, *Science*, **299**(5605), 371–374 (2003).
5. B. Kim, J. M. Beebe, C. Olivier, S. Rigaut, D. Touchard, J. G. Kushmerick, X.-Y. Zhu, and C. D. Frisbie, Temperature and length dependence of charge transport in redox-active molecular wires incorporating ruthenium (II) bis(σ -arylacetylde) complexes, *J. Phys. Chem. C*, **111**(20), 7521–7526 (2007).
6. I. Willner, Biomaterials for sensors, fuel cells, and circuitry, *Science*, **298**(5602), 2407–2408 (2002).
7. H. J. Choi, N. H. Kim, B. H. Chung, and G. H. Seong, Micropatterning of biomolecules on glass surfaces modified with various functional groups using photoactivatable biotin, *Anal. Biochem.*, **347**(1), 60–66 (2005).
8. D. M. Adams, L. Brus, C. E. D. Chidsey, S. Creager, C. Creutz, C. R. Kagan, P. V. Kamat, M. Lieberman, S. Lindsay, R. A. Marcus, R. M. Metzger, M. E. Michel-Beyerle, J. R. Miller, M. D. Newton, D. R. Rolison, O. Sankey, K. S. Schanze, J. Yardley, and X. Zhu, Charge Transfer on the Nanoscale: Current Status, *J. Phys. Chem. B*, **107**(28), 6668–6697 (2003).
9. J. J. Gooding, Advances in interfacial design for electrochemical biosensors and sensors: Aryl diazonium salts for modifying carbon and metal electrodes, *Electroanalysis*, **20**(6), 573–582 (2008).
10. J. J. Gooding and S. Ciampi, The molecular level modification of surfaces: From self-assembled monolayers to complex molecular assemblies, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 2704–2718 (2011).
11. C. J. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whiteside, Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology, *Chem. Rev.*, **105**(4), 1103–1169 (2005).
12. C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, and R. C. Salvarezza, Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: New challenges for a well-known system, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 1805–1834 (2010).
13. M. Kind and C. Wöll, Organic surfaces exposed by self-assembled organothiol monolayers: Preparation, characterization, and application, *Progr. Surf. Sci.*, **84**(7–8), 230–278 (2009).
14. T. P. Sullivan and W. T. S. Huck, Reactions on monolayers: Organic synthesis in two dimensions, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**(1), 17–29 (2003).
15. C. D. Bain and G. M. Whiteside, Formation of monolayers by the coadsorption of thiols on gold: variation in the length of the alkyl chain, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**(18), 7164–7175 (1989).
16. J. P. Folkers, P. E. Laibinis, and G. M. Whiteside, Self-assembled monolayers of alkanethiols on gold: comparisons of monolayers containing mixtures of short- and long-chain constituents with methyl and hydroxymethyl terminal groups, *Langmuir*, **8**(5), 1330–1341 (1992).
17. S. J. Stranick, A. N. Parikh, Y.-T. Tao, D. L. Allara, and P. S. Weiss, Phase separation of mixed-composition self-assembled monolayers into nanometer scale molecular domains, *J. Phys. Chem.*, **98**(31), 7636–7646 (1994).
18. K. Tamada, H. Akiyama, T.-X. Wei, and S.-A. Kim, Photoisomerization reaction of unsymmetrical azobenzene disulfide self-assembled monolayers: Modification of azobenzene dyes to improve thermal endurance for photoreaction, *Langmuir*, **19**(6), 2306–2312 (2003).
19. A. J. Downard, Electrochemically assisted covalent modification of carbon electrodes, *Electroanalysis*, **12**(14), 1085–1096 (2000).
20. J. Pinson and F. Podvorica, Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts, *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 429–439 (2005).
21. D. Bélanger and J. Pinson, Electrografting: A powerful

- method for surface modification, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 3995–4048 (2011).
22. S. Mahouche-Chergui, S. Gam-Derouich, C. Mangeney, and M. H. Chehimi, Aryl diazonium salts: A new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles to surfaces, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 4143–4166 (2011).
 23. A. L. Gui, G. Liu, M. Chockalingam, G. L. Saux, J. B. Harper, and J. J. Gooding, A comparative study of modifying gold and carbon electrode with 4-Sulfophenyl diazonium salt, *Electroanalysis*, **22(12)**, 1283–1289 (2010).
 24. D. Astruc, E. Boisselier, and C. Ornelas, Dendrimers designed for functions: from physical, photophysical, and supramolecular properties to applications in sensing, catalysis, molecular electronics, photonics, and nanomedicine, *Chem. Rev.*, **110(4)**, 1857–1959 (2010).
 25. V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, F. Puntoriero, and S. Serroni, Dendrimers based on photoactive metal complexes. Recent advances, *Coord. Chem. Rev.*, **219–221**, 545–572 (2001).
 26. J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, and G. van Koten, Homogeneous catalysts based on silane dendrimers functionalized with arylnickel(II) complexes, *Nature*, **372**, 659–663 (1994).
 27. G. R. Newkome and C. Shreiner, Dendrimers derived from 1 → 3 branching motifs, *Chem. Rev.*, **110(10)**, 6338–6442 (2010).
 28. D. Astruc, Research avenues on dendrimers towards molecular biology: From biomimetism to medicinal engineering, *C. R. Acad. Sci. II*, **322(10)**, 757–766 (1996).
 29. A. Andronov and J. M. J. Fréchet, Light-harvesting dendrimers, *Chem. Commun.*, **(18)**, 1701–1710 (2000).
 30. M. S. Wilson and R. D. Rauh, Hydroquinone diphosphate: An alkaline phosphatase substrate that does not produce electrode fouling in electrochemical immunoassays, *Biosens. Bioelectron.*, **20(2)**, 276–283 (2004).
 31. I. Rosen and J. Rishpon, Alkaline phosphatase as a label for a heterogeneous immunoelectrochemical sensor: An electrochemical study, *J. Electroanal. Chem.*, **258(1)**, 27–39 (1989).
 32. X. Liu, H. Li, H. Zhou, J. Liu, L. Li, J. Liu, F. Yan, and T. Luo, Direct electrochemical detection of 4-aminophenol in pharmaceuticals using ITO electrodes modified with vertically-ordered mesoporous silica-nanochannel films, *J. Electroanal. Chem.*, **878**, 114568 (2020).
 33. O. Niwa, M. Morita, and H. Tabei, Electrochemical behavior of reversible redox species at interdigitated array electrodes with different geometries: consideration of redox cycling and collection efficiency, *Anal. Chem.*, **62(5)**, 447–452 (1990).
 34. S.-K. Oh, L. A. Baker, and R. M. Crooks, Electrochemical rectification using mixed monolayers of redox-active ferrocenyl dendrimers and n-alkanethiols, *Langmuir*, **18(18)**, 6981–6987 (2002).
 35. K. S. Alleman, K. Weber, and S. E. Creager, Electrochemical rectification at a monolayer-modified electrode, *J. Phys. Chem.*, **100(42)**, 17050–17058 (1996).