J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 29, No. 2. June, 2012. 311~316

인지질 화합물의 나노 Langmuir-Blodgett막의 전기화학적 특성에 관한 연구

정아진 · 박근호†

†창원대학교 화공시스템공학과
(2012년 6월 6일 접수 ; 2012년 6월 20일 수정 ; 2012년 6월 22일 채택)

A Study on the Electrochemical Characteristics of Langmuir-Blodgett Nano-Films of Phospholipid Compound

A-Jin Jung · Keun-Ho Park†

†*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea*
(Received June 6, 2012 ; Revised June 20, 2012 ; Accepted June 22, 2012)

요 약 : 우리는 순환전압전류법에 의한 LB 필름에 대한 전기화학적 특성을 조사하였다. 인지질 화합물은 ITO glass에 Langmuir-Blodgett법을 사용하여 제막하였다. 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0 N $NaClO_4$ 용액에서 3 전극 시스템 (Ag/AgCl 기준전극, 백금선 카운터 전극 및 LB 필름이 코팅된 ITO 작업전극)으로 순환전압전류법을 사용하여 전기화학적 측정을 시도하였다. 측정 범위는 연속적으로 1650 mV로 산화시키고, 초기전위인 -1350 mV로 환원시켰다. 그 결과, 인지질 화합물의 LB 필름은 순환전압전류도표로부터 오직 산화전류로 인한 비가역공정으로 나타났다. LB 필름의 확산계수(D) 효과는 인지질 화합물 양의 증가로 인하여 감소하였다.

주제어 : 인지질, ITO 투명전극, LB막, 산화전류, 순환전압전류법.

Abstract : We are investigated to an electrochemical characteristic for Langmuir-Blodgett (LB) films by cyclic voltammetry method.

The phospholipid compound was deposited by using the LB method on the Indium tin oxide(ITO) glass. We tried to measure the electrochemical by using cyclic voltammetry with three-electrode system(an Ag/AgCl reference electrode, a platinum wire counter electrode and LB film-coated ITO working electrode) in 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 N $NaClO_4$ solution. A measuring range was reduced from initial potential -1350 mV, continuously oxidized to 1650 mV. As a result, LB films of the phospholipid compounds are appeared irreversible process caused by only the oxidation current from the cyclic voltammogram. The diffusivity(*D*) effect of LB films decreased with increasing of phospholipid compound amount.

Keyword : *phospholipid, ITO-glass, Langmuir-Blodgett(LB) film, cyclic voltammetry method.*

---

†주저자 (E-mail : khopark@changwon.ac.kr)

1. 서 론

현재 정보의 양은 기하급수적으로 증가하여, Silicone과 같은 무기물을 주 소재로 한 반도체는 이미 그 한계점이 인식되고 있다. 기존의 무기재료로는 그 크기 및 가공 기술면에서 더 이상 집적밀도를 높이는 것은 큰 어려움을 느끼게 되었다[1-3]. 따라서, 새로운 형태의 재료인 유기물을 이용하는 박막재료에 관한 연구가 시작되었다.

분자를 규칙적으로 배열 및 배향시켜 기능성을 갖게 하는 초박막 제작기술 중 LB (Langmuir-Blodgett)법에 의한 유기초박막은 유기단분자의 구조제어가 비교적 간단해 최근 활발한 연구가 이루어지고 있다 [4-8]. 분자내에 친수성기와 소수성기를 가지는 양친매성 유기화합물을 용매에 용해시켜 수면상에 전개시키면 용매는 휘발하고 수면위의 유기 단분자에 배리어로 적당한 압력을 가하면 기·액 계면에 존재하는 Langmuir(L)막을 형성한다. 이러한 L막을 고체기판에 누적된 단층 또는 다층의 유기초박막을 LB막이라고 한다 [9-12].

LB법으로 제작된 유기초박막으로 전선, 다이오드, 스위치(switch) [13-15], 메모리(memery) [16] 등 다양한 전자소자들에 실험적으로 사용되고 있다.

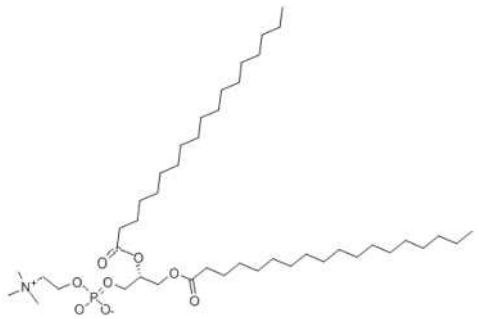
본 연구에서는 인지질 화합물을 LB법을 이용하여 단분자막을 제작하였다. 그리고 Phosphatidylcholine 화합물 단분자막의 긴사슬 형태에 따르는 LB초박막의 전기화학적 특성을 알아보기 위해 cyclic voltammetry(CV)법으로 측정하고 확산계수를 구하여, 이들 물질의 특성을 조사하였다.

2. 실 험

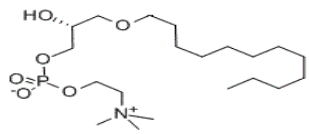
2.1. 시약

본 연구에 사용한 시약은 인지질 물질인 L-α-Phosphatidylcholine, L-α-Lysophosphatidylcholine은 Sigma Aldrich Chemical Co.(USA)에서 구입하여 그대로 사용하였다. 분자식은 Fig. 1에 나타내었다.

인지질의 분자구조는 탄소사슬을 가지고 있고 한쪽은 소수성기을 가지며, 다른 한쪽은 친수성기을 가진다. 또한, 물에 대해 불용성으로 수면상에 L막을 형성하고 LB막 제막이 가능하다. 용매로 사용한 클로로포름은 Sigma Aldrich Chemical Co.(USA)에서 제조된 특급시약을 사용하고, 메틸알코올은 덕산약품(국산)에서 제조된 시약을 사용하였다. 트러프 세척에 사용된 시약으로는 동양화학(국산)의 *N,N*-dimethylformamide(DMF) 1급 시약과 덕산약품(국산)의 아세톤 1급 시약 및 이소프로필알코올 1급 시약을 정제하지 않고, 그대로 사용하였다.



(a) LAPC



(b) LLPC

Fig. 1. Molecular structures of the (a) L-α-Phosphatidylcholine(LAPC) and (b) L-α-Lysophosphatidylcholine(LLPC).

LB막의 제막을 위한 유리기판 친수성 처리에 사용된 시약으로 초자류 세척용 Extran MA 01 alkalisch용액은 Merck Co.(Germany)에서 제조된 것을 사용하였고, Tedia Company Inc.(USA)에서 제조된 수산화칼륨 1급 시약과 덕산약품(국산)에서 제조된 아세톤 특급 시약 및 에탄올 1급 시약을 사용하였다. 전해질로 사용한 potassium perchlorate는 Junsei chemical Co.(Japan)에서 제조한 1급시약을 사용하였다.

2.2. Langmuir-Blodgett막의 제조

본 연구에서 사용된 LB제막 장치는 잉글랜드에서 제작된 NIMA Technology Langmuir-Blodgett Trough 611을 사용하였다. 단일 베리

어(single barrier)를 갖춘 장치로 제막이 용이하며 표면압 센서가 부착된 트러프에 초순수를 채운 후, 기수 계면에 각각의 알킬 화합물을 수면상에 전개시킨다. 20분간 방치하여 용매를 휘발시킨 후 베리어를 80~120 mm/min의 속도로 3회 압축 및 확장을 통하여 제막 압력을 결정하였다. 그리고, LB초박막을 제막하기 위하여 먼저 시료를 전개하기 전에 친수 처리된 ITO기판을 수면 속으로 침적시켜둔다. 시료의 전개 후 용매를 모두 휘발시킨뒤, 각각 시료의 적정 표면 압력 하에서 디퍼를 상승시켜 Y-type의 LB 초박막을 제막하였다. 이후, 막의 건조를 위하여 공기 중에서 60분간 건조시킨다.

그리고, 전기화학적 특성을 조사하기 위해 EG&G Princeton Applied Research 사의 Potentiostat/Galvanostat Model 273A을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. π -A 등온선

Fig. 2는 DAPC를 클로로포름을 용매로 하여 2×10^{-4} mol/L로 제조한 후 수면상에 각각 100 μL, 300 μL, 500 μL, 700 μL, 900 μL순으로 전개하여, π-A 등온선 측정을 측정하였다.

Fig. 2의 LAPC 100 μL는 분자당 점유면적 50 Å²부근까지 기체막이 나타나며 300 μL에서는 90Å², 500 μL에서는 110 Å²부근에서 기체막 단계이다. 700 μL, 900 μL에서는 액체 응축막, 고체막 거동을 보인다. 제막압력은 300 μL에서 25 mN/m로 결정하였다.

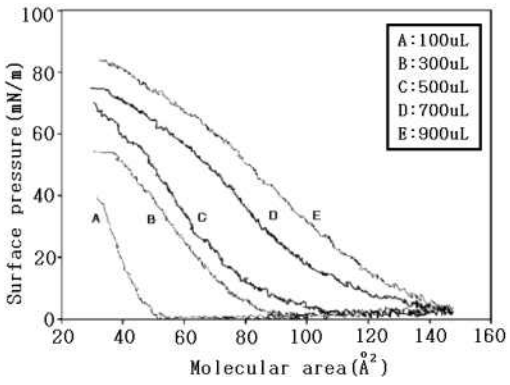


Fig. 2. Ⅱ-A Isotherm curves for LAPC.

Fig. 3은 LLPC의 표면압-면적등온선으로 100 μL에서는 38 Å²부근까지 분자가 드물게 배열된 기체막을 형성하고, 더 압축해 들어가면 표면압이 가파르게 상승하여 고체막을 형성한다. 700 μL에서는 분자당 점유면적 40 Å² 부근에서 900 μL에서는 42 Å²에서 붕괴압이 나타난다. LLPC는 제막압력을 300 μL에서 55 mN/m 으로 결정하였다. 두 물질 모두 수면상에 전개한 양이 많아질수록 기체막 단계 없이 액체막, 고체막으로 나타나기도 하며, 분자당 차지하는 면적이 작아질수록 표면압은 증가하였다.

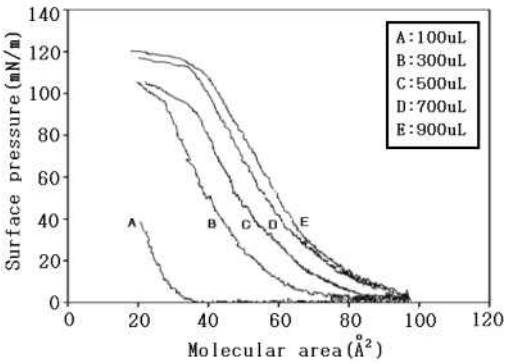


Fig. 3. Ⅱ-A Isotherm curves for LLPC.

3.2. LB막의 전기화학적 특성

Fig. 4는 LAPC의 전해질 농도에 따른 단분자 LB막의 전기화학적 특성을 나타내었다. 주사속도는 100 mV/s로 고정하였고, $KClO_4$를 전해질로 하여 농도를 0.01 N에서 0.2 N로 변화시켜 측정하였다. Fig. 4에서는 -1200 mV에서 -800 mV 사이에서 ITO glass에 대한 순환 전압전류곡선에서는 나타나지 않았던 산화피크가 나타나므로 비가역적인 산화반응임을 알 수 있다. 전해질 농도가 커질수록 임계 산화전류가 증가함을 볼 수 있다. 이는 인지질의 농도 증가에 따르는 LB막 경계면에서 차단 현상으로 생각된다.

Fig. 5는 전해질 0.1N $KClO_4$ 에서 주사속도 변화에 따른 LAPC LB막의 순환전압전류곡선을 나타내었다. 주사속도를 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s로 증가시킴에 따라 임계산화전류가 증가하는 것을 볼 수 있으며, 주사속도를 증가시키면 피크는 오른쪽으로 이동함을 볼 수 있는데, 이러한 현상은 강제전류의 증가로 인한 인지질 LB 초박막이 점차로 파괴되는 현상으로

생각된다.

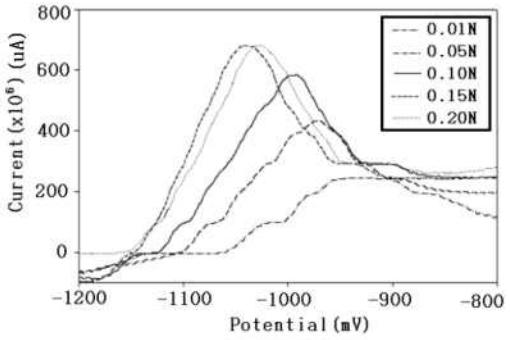


Fig. 4. Cyclic voltammogram of LB film of LAPC monolayer onto ITO glass at a various concentration of $KClO_4$ solution. The scan rate was 100mV/s.

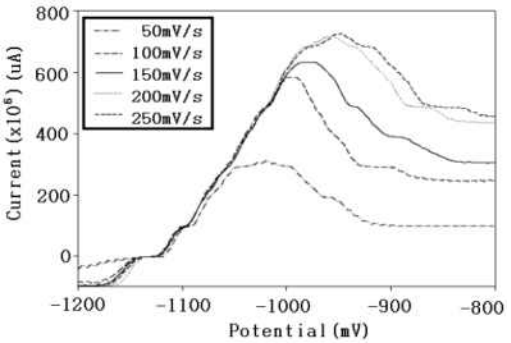


Fig. 5. Cyclic voltammogram of LB film of LAPC monolayer onto ITO glass at a various scan rate in 0.1N $KClO_4$ solution.

Fig. 6에서는 LLPC 단분자 LB막을 전해질 농도에 따라 순환 전압전류곡선으로 나타내었다. LAPC 경우와 같이 비가역적인 산화전류가 나타남을 볼 수 있으며, 전해질의 농도를 0.01N, 0.05N, 0.10N, 0.15N, 및 0.20N으로 증가시킬수록 산화전류는 $3x10^{-4}$ μA, $4.01x10^{-4}$ μA, $6.25x10^{-4}$ μA, $6.76x10^{-4}$ μA, 및 $8.21x10^{-4}$ μA로 증가함을 볼 수 있다.

Fig. 7은 LLPC LB막의 주사속도에 따른 순환 전압전류곡선이다. 이 때 $KClO_4$ 전해질 농도는 0.1N이고 주사속도를 50mV/s, 100mV/s, 150mV/s, 200mV/s, 및 250mV/s로 증가시킴에 따라 산화전류의 크기는 각각 $2.9x10^{-4}$ μA, $6.0x10^{-4}$ μA, $7.85x10^{-4}$ μA, $7.9x10^{-4}$ μA, 및 $8.3x10^{-4}$ μA 순으로 증가함을 볼 수 있으며, 산화피크는 점차 오른쪽으로 이동하는데, 이것은 LAPC와 같은 현상으로 생각된다.

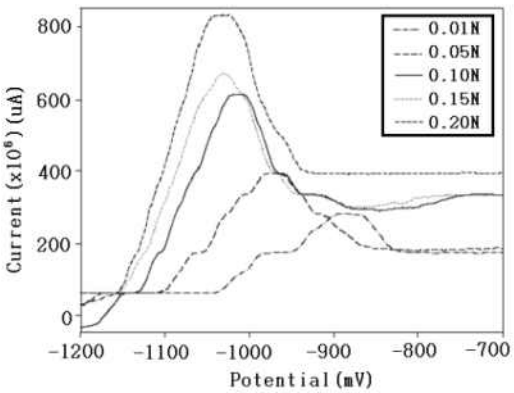


Fig. 6. Cyclic voltammogram of LB film of LLPC monolayer onto ITO glass at a various concentration of $KClO_4$ solution. The scan rate was 100mV/s.

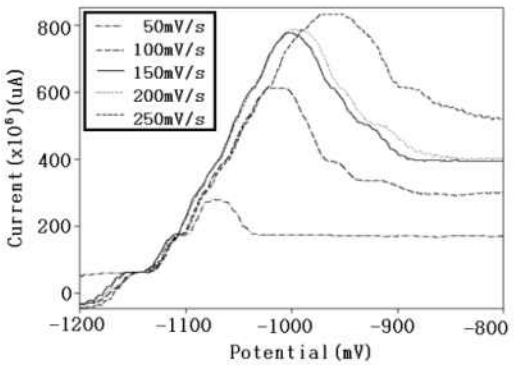


Fig. 7. Cyclic voltammogram of LB film of LLPC monolayer onto ITO glass at a various scan rate in 0.1N $KClO_4$ solution.

3.3. 인지질 LB막의 확산계수

앞서 인지질을 이용한 LB막의 전기화학적 특성은 비가역적 산화반응임을 알 수 있었다. 비가역적인 산화반응의 전류i는 식 $|E_p - E_{p/2}| = (1.857RT/\alpha n_a F) = (47.7/\alpha n_a)$ (1)에 의해 구할 수 있다. 그리고 곡선의 극대값을 가지는 X_{irrev}= 0.4958로 가정하면 피크전류는

$i_p^{irrev} = 299(\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^*$ 이다.

여기서, αn_a는 식(1)로 구할 수 있으며, i_p를 주사속도 $v^{1/2}$에 대해 plot 하여 나온 기울기 값을 $299(\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^*$를 이용하여 확산계수($D$)를 구하였다.

Fig. 8은 i_p를 주사속도 $v^{1/2}$에 대해 plot 한 그래프이고, 주사속도가 따라 i_p가 일정하게 증가하였다. 전자 1개가 LB막 물질에 분자하나에 전달하여 n=1이라 가정하여 계산하였고, 윗 식을 이용한 확산계수 (D)는 LAPC는 Table 1에 나타내었고, LLPC는 Table 2에 나타내었다. 확산계수는 전해질 농도가 증가할수록 감소하는 현상을 보였다.

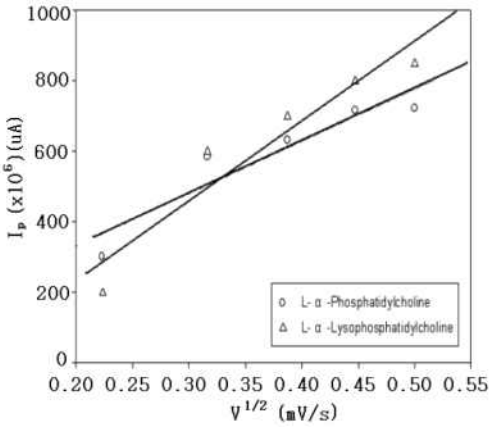


Fig. 8. Plot of i_p vs $v^{1/2}$ of phospholipids.

Table 1. Diffusivity (D) for The LB Film of LAPC Monolayer.

Concentration of electrolyte[N]	average αn_a	D[cm^{2}s^{-1}] ($\times 10^{10}$)
0.01	0.723	3,380
0.05	0.751	130
0.1	0.753	32.5
0.15	0.995	10.9
0.2	0.932	4.09

Table 2. Diffusivity (D) for The LB Film of LLPC Monolayer.

Concentration of electrolyte[N]	average αn_a	D[cm^{2}s^{-1}] ($\times 10^{9}$)
0.01	0.568	1,430
0.05	0.883	36.8
0.1	0.822	9.88
0.15	0.795	4.54
0.2	0.723	2.81

4. 결 론

수면 상에 인지질을 사용하여 Langmuir 막을 전개시켜, 그 표면압을 측정하고, LB막을 제막하였다. 이들 인지질의 전기화학적 특성을 알아보고자 순환 전압전류법으로 순환 전압전류 곡선을 측정하여 전기적특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 인지질용액은 분자당 점유면적이 작아질수록 표면압이 증가하였다.
2. LB 단분자막은 비가역적 공정인 산화반응만 나타내는 전기화학적 특성을 나타내었다.
3. 순환 전류전압법에서 전해질 농도가 증가함에 따라 전자 전달체가 증가하여 임계 산화전류 값도 더 높았다
4. 본 연구의 범위 내에서 LB막은 전해질 농도가 증가하면, 확산계수(D)는 감소하므로 농도에 반비례함을 알 수 있다.

참고문헌

1. M. C. Petty, “ Langmuir-Blodgett films: An introduction”, Cambridge University Press, UK, 153 (1996).
2. G. Roberts, "Langmuir-Blodgett Films", Plenum Press, New York,109, (1984).
3. M. Iwamoto and T. Kubota, Electrical Transport and Electrostatic Properties of Polyimide Langmuir-Blodgett Films,

Synthetic Metals, **71**, 1981 (1995).
4. T. H. Imura, H. K. Sakai, H. S. Yamakuchi, K. Z. Kozawa, S. K. Yokoyama, M. Y. Matsumoto, and M. H. Abe, Atomic Force Microscopic Study on the Surface Properties of Phospholipid Monolayers Containing Ceramide 3, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,* **19,** 81 (2000).
5. A. Pinazo, M. R. Infante, S. Y. Park, and E. I. Franses, Surface Tension Behavier of Aqueous Dilauroylphosphatidylcholine (DLPC), *olloids and Surfaces B: Biointerfaces,* **8,** 1 (1996).
6. S. H. Choi, T. C. Son, J. Y. Song, and K. H. Park, Electrochemical Properties of Organic Ultra Thin Films of Fatty Acid and Phospholipid Mixture, *J. Kor. Oil. Chem. Soc., 23*(2), 137 (2006).
7. K. H. Park and M. Iwamoto, Maxwell Displacement Current across Langmuir Phospholipid Monolayers Mixed with Azobenzene by Photoisomerization. *J. Collo. Inter. Sci.*, **193**, 71 (1997).
8. K. H. Park and S. Lee, Characteristics of Ultrathin Film Prepared through Nano-Sized Langmuir Blodgett Monolayer of Functionalized Polyimide, *J. Kor.. Oil Chem. Soc.,* **26(2)**, 224 (2009).
9. K. S. Lee, A Study on the Dielectric Relaxation Time of Arachidic Acid Monolayers by MDC Measurement, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.,* **349**, 191, (2000).
10. K. H. Park and J. Y Song, A Study on the Oxidation-Reduction Reaction of Organic Thin Films, *J. Kor. Inst. Elec. Mater.Eng.,* **19(8),** 724 (2006).
11. P. Moraille and A. Badia, Nanoscale Stripe Patterns in Phospholipid Bilayers Formed by the Langmuir−Blodgett Technique, *Langmuir*, **19(19)**, 8041 (2003).
12. K. H. Park and S. Lee, Characteristics of Ultrathin Film Prepared through Nano-Sized Langmuir Blodgett Monolayer of Functionalized Polyimide, *J. Kor.. Oil Chem. Soc.,* **26(2)**, 224 (2009).
13. X. B. Xu, Y. Majima, and M. Iwamoto, Molecular Switching in Phospholipid-Azobenzene Mixed Monolayers by Photoisomerization, *Thin Solid Films*, **331**, 239 (1998).
14. Y. K. Kim, Preparation of Ultra-Thin Polyimide Film by Using Langmuir-Blodgett(LB) method, *Kor. Oil Chem. Soc.,* **11(2)**, 151, (1994).
15. C. A. Olivati, L. O. Péres, S. H. Wang, J. A. Giacometti, O. N. and Oliveira D. T. Balogh, Light Emitting Diodes Containing Langmuir-Blodgett films of Copolymer of a Poly(p-phenylene-vinylene) Derivative and Poly(octane oxide), *Nanosci. Nanotechnol.,* **8(5)**, 2432 (2008).
16. S. Paul, C. Pearson, A. Molloy, M. A. Cousins, M. Green, S. Kolliopoulou, P. Dimitrakis, P. Normand, D. Tsoukalas, and M. C. Petty, Langmuir-Blodgett Film Deposition of Metallic Nanoparticles and Their Application to Electronic Memory Structures, Nano Letters, **3(4)**, 533 (2003).