

폴리이미드와 인지질 혼합물의 나노 Langmuir-Blodgett막의 전기화학적 특성에 관한 연구

박근호[†]

[†]창원대학교 화공시스템공학과
(2012년 8월 6일 접수 ; 2012년 9월 12일 수정 ; 2012년 9월 21일 채택)

A Study on the Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett Nano-film Mixed with Polyimide and Phospholipid

Keun-Ho Park[†]

[†]*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon Gyeongnam 641-773, Korea*
(Received June 6, 2012 ; Revised September 12, 2012 ; Accepted September 21, 2012)

요약 : 우리는 순환전압전류법에 의한 폴리이미드와 인지질혼합 나노LB 필름에 대한 전기화학적 특성을 조사하였다. polyamic acid와 인지질 단분자 LB막은 ITO glass에 Langmuir-Blodgett법을 사용하여 제작하였다. 전기화학적 특성은 KClO_4 용액에서 3 전극 시스템 (Ag/AgCl 기준전극, 백금선 카운터 전극 및 LB 필름이 코팅된 ITO 작업 전극)으로 순환전압전류법을 사용하여 측정하였다. 측정 범위는 연속적으로 1650 mV로 산화시키고, 초기전위인 -1350 mV로 환원시켰다. 주사속도는 각각 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s였다. 그 결과 polyamic acid와 인지질 혼합물의 LB 필름은 순환전압전류도표로부터 환원전류로 인한 비가역과정으로 나타났다. Polyamic acid와 인지질혼합 LB 막에서 확산계수(D)효과는 LAPC를 사용한 경우가 LLPC를 사용한 것 보다 확산계수 값이 적었다.

주제어 : polyamic acid-인지질혼합물, LB막, 환원전류, 순환전압전류법, 확산계수.

Abstract : We investigated an electrochemical properties for Langmuir-Blodgett (LB) nano-films of polyimide and phospholipid mixture. LB films of polyamic acid and phospholipid monolayer were deposited by the Langmuir-Blodgett method on the indium tin oxide(ITO) glass. The electrochemical properties measured by cyclic voltammetry with three-electrode system(an Ag/AgCl reference electrode, a platinum wire counter electrode and LB film-coated ITO working electrode) in KClO_4 solution. The current of reduction and oxidation range was measured from 1650 mV to -1350 mV, continuously. The scan rates were 50, 100, 150, 200 and 250 mV/s, respectively. As a result, monolayer LB films of polyamic acid and phospholipid mixture was

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

appeared on irreversible process caused by the reduction current from the cyclic voltammogram. Diffusion coefficient (D) effect in the polyamic acid and phospholipid mixture was used in the LAPC with LLPC fewer than the diffusion coefficient values.

Keywords : polyamic acid-phospholipid mixture, Langmuir-Blodgett(LB) film, reduction current, cyclic voltammetry, diffusivity.

1. 서론

최근 유기재료의 초박막화(nano) 기술이 전기·전자재료분야에서 주목되고 있다. LB 기법에 의해 제조된 기능성 유기 초박막은 광학소재, 전자소자 및 바이오센서로의 잠재적인 운용가능성 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.[1-6]

반도체의 궁극적인 한계를 극복하기 위해서 다양한 기능성 유기 분자를 이용한 분자전자소자가 차세대 소자로서 기대되고 있다. 현실적으로 유기소재로 전자소자를 이용하기 위해서는 내구성, 안정성 및 기계적 강도를 해결해야 하는 문제점이 있지만, 유기분자에 기능성이 부여된다면 이러한 단점을 보완할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 기능성 유기소재들은 구성분자들의 화학적 구조를 설계하고 합성함으로써 다양한 기능을 부여하거나 조절하는 것이 가능하고, 사용 목적에 따라 박막이나 섬유 등으로 성형이 쉽고, 그 종류에 있어 매우 다양하여 신소재로서 무한한 가능성을 지니고 있다 [7-10].

본 실험에서는 폴리이미드 결가지 사슬에 아조벤젠 작용기를 가진 polyamic acid와 분자상 호간의 회합을 방지하기 위하여 인지질을 삽입시켜 LB 막을 제조하기 위하여 polyamic acid와 인지질혼합물을 수면상에 전개시킨 L막의 π -A 등온선을 통해 그 물성을 검토하였고, LB 초박막의 전기화학적 특성은 순환전류전압법(cyclic voltammetry)로 측정하였다.

(용매 DMAc)을 메스플라스크를 사용하여 농도 10 mmol/L이 되도록 희석하고, 100 mL의 전개액은 40 mL의 DMAc에 중합용액(10 mmol/L)을 10 mL가하여 균일할 때까지 교반한 후 벤젠을 가하여 100 mL로 하였다. 이 용액에 혼합용매(DMAc와 벤젠의 부피비 1:1)를 가하여 0.25 mmol/L로 희석하여 사용하였다. 3급 alkylamine의 전개액 제조는 먼저 벤젠 중에서 10 mmol/L의 용액으로 만들고, 이것을 혼합용매를 가하여 0.25 mmol/L의 용액으로 하였다. 최종적으로 trough 전개하는 polyamic acid의 알킬염 용액은 전개 직전에 polyamic acid(0.25 mmol/L)와 3급 alkylamine (0.25 mmol/L)용액을 1 : 2의 비율로 혼합시키고 여기에 동 몰수(0.25 mmol/L)의 인지질을 혼합하여 전개시키기 직전에 첨가시켜 만들었다. 사용한 polyamic acid는 Fig. 1, 인지질은 Fig.2에 각각 나타내었다.

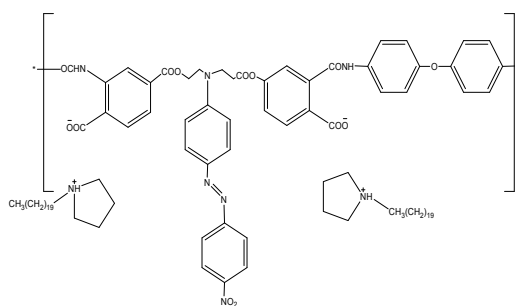


Fig. 1. Chemical structure of polyamic acid salt.

2. 실험

2.1. 전개액의 제조

Polyamic acid의 전개 용액 제조는 중합용액

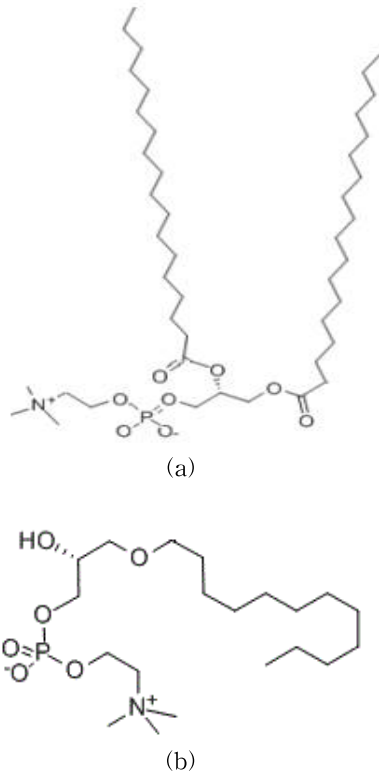


Fig. 2. Molecular structures of the (a) L- α -Phosphatidylcholine(LAPC) and (b) L- α -Lysophosphatidyl choline(LLPC).

2.2. Langmuir-Blodgett의 제막

LB제막장치는 영국에서 제작한 Nima technology Langmuir-Blodgett tough 611을 사용하였다. Fig. 3에서 보는바와 같이 single barrier를 갖춘 장치로 제막이 용이하며 표면압 센서가 부착된 트러프에 초순수를 채우고 앞서 제조한 전개액을 기-수 계면에 전개시킨 후에 barrier를 80~100 mm/min의 속도로 3회 압축 및 확장을 통하여 제막 압력을 결정한다. 본 제막 실험에서는 표면압력은 각각 중간막, 고체막 이상의 압력을 주고, dipper의 속도를 2 mm/min으로 고정하여 LB초박막을 제막하였다.

그리고 전기화학적 특성에 사용된 전위차계는 미국의 Bioanalytical System, Inc의 모델 BAS 100W/B로 순환전류전압법으로 측정하였다.

측정 장치는 Fig. 4에 나타내었으며, 기준전

극은 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt선, 작업전극으로는 ITO glass의 3전극 시스템으로 측정하였다. 그리고 주사속도(scan rate)는 50~250 mV/s까지 측정하였다. 그리고 전해질 농도는 0.1과 0.2N KClO₄에 대해 각각 측정하였다.

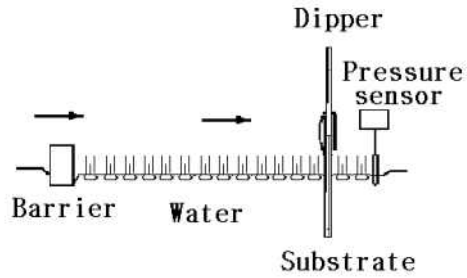


Fig. 3. Schematic diagram of the experimental apparatus for deposition of LB films.

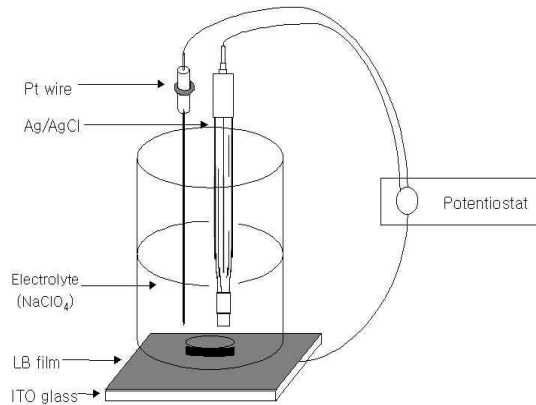


Fig. 4. The cell of electrochemical measuring equipment.

3. 결과 및 고찰

3.1. Polyamic acid와 인지질 혼합물 용액의 π -A 등온선

Fig. 5는 polyamic acid와 인지질 LAPC혼합물을 수면상에 50~250 μ L를 50 μ L 간격으로 증가시켜 전개시킨 π -A곡선을 나타낸 것이다.

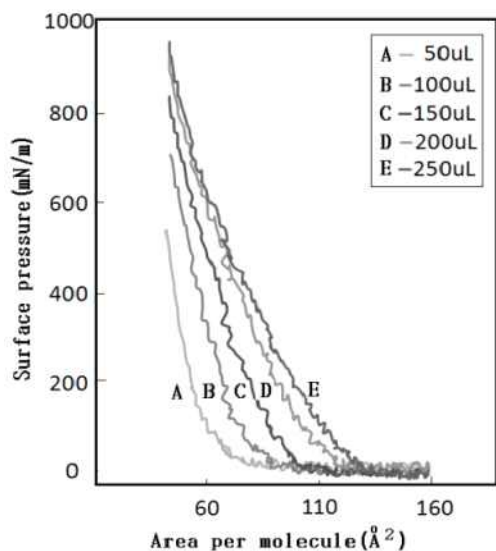


Fig. 5. π -A curves of polyamic acid and LAPC mixture.

곡선 A인 50 μ L를 전개한 π -A곡선에서 보면 160 \AA^2 에서 압축하기 시작하면 80 \AA^2 부근까지는 수면상에 막분자가 드문드문 배치되어 있는 기체막임을 알 수 있다. 80 \AA^2 부터 50 \AA^2 부근까지는 분자당 점유 면적이 줄어들면서 압력이 상승하기 시작하는 액체 팽창막을 이루고 있음을 알 수 있다. 압축이 계속되면서 점유 면적이 50 \AA^2 부터 40 \AA^2 까지 고체막을 이루고 있다. 40 \AA^2 이후로는 고체막을 더욱 압축시켜 파괴압에 이르면 막은 파괴된다. 곡선 B인 100 μ L를 전개한 π -A곡선에서 보면 160 \AA^2 에서 압축하기 시작하면 110 \AA^2 부근까지는 수면상에 막분자가 드문드문 배치되어 있는 기체막임을 알 수 있다. 110 \AA^2 부터 90 \AA^2 부근까지는 분자당 점유 면적이 줄어들면서 압력이 상승하기 시작하는 액체 팽창막을 이루고 있음을 알 수 있다. 압축이 계속되면서 점유 면적이 90 \AA^2 부터 70 \AA^2 까지 액체응축막을 이루고 있었다. 70 \AA^2 부터 40 \AA^2 까지 고체막을 이루고 있다. 40 \AA^2 이후로는 고체막을 더욱 압축시켜 파괴압에 이르면 막은 파괴된다.

그리고 전개량을 50 μ L씩 증가시킨 곡선 C, D, E를 보면 160 \AA^2 에서 압축하기 시작하면 각각 105, 120, 125 \AA^2 부근까지는 수면상에 막분자가 드문드문 배치되어 있는 기체막임을 알

수 있다. 이 후부터는 분자당 점유 면적이 줄어들면서 압력이 상승하기 시작하는 액체 팽창막을 이루고, 압축이 계속되면서 고체막을 이루다가 40 \AA^2 이후로 고체막을 더욱 압축시켜 파괴압에 이르면 막은 파괴된다. 따라서 전개량이 너무 많아도 제막하기에 부적절함을 볼 수 있다.

Fig 5의 경우에는 3차압축곡선을 나타낸 것이다. 일반적인 경우에서는 1차 압축곡선의 경우와는 달리 2차, 3차 압축의 경우 분자당 점유 면적이 적어지므로 곡선이 왼쪽으로 이동함을 알 수 있다. 이러한 현상은 물리적인 힘에 의하여 압축 및 팽창을 반복함에 따라 분자의 배열이 정확하게 정렬됨에 기인한 것이다. 따라서 LB막을 제막할 경우에는 3회 압축 및 팽창한 후에 막을 뜬다.

π -A 곡선과 압축팽창을 실시한 곡선 그래프를 토대로 제막압력을 200 mN/m으로 설정하여 제막하였다.

3.2. Polyamic acid와 인지질 LB막의 전기화학적 특성

Fig. 6은 전해질 0.1 N KClO_4 에서 ITO 유리기관에 polyamic acid와 인지질(LLPC) 단분자 LB막의 주사속도에 따른 전형적인 순환전류전압 곡선을 나타낸 것이다. 순환전류전압곡선에서 보는 바와 같이 비가역적인 환원반응만이 일어남을 볼 수 있다.

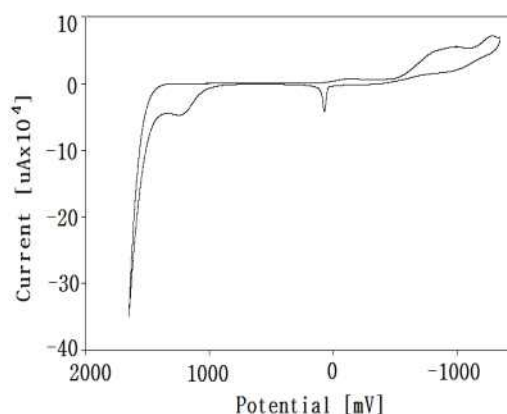
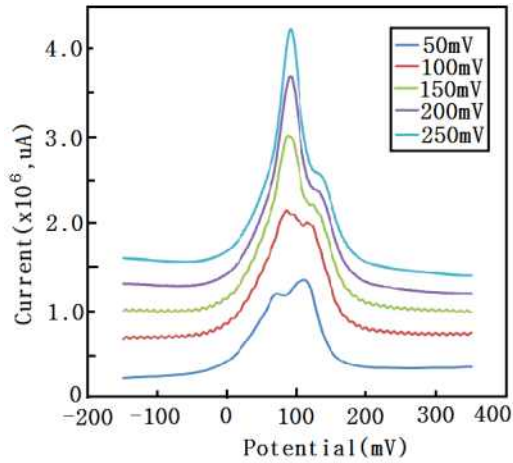
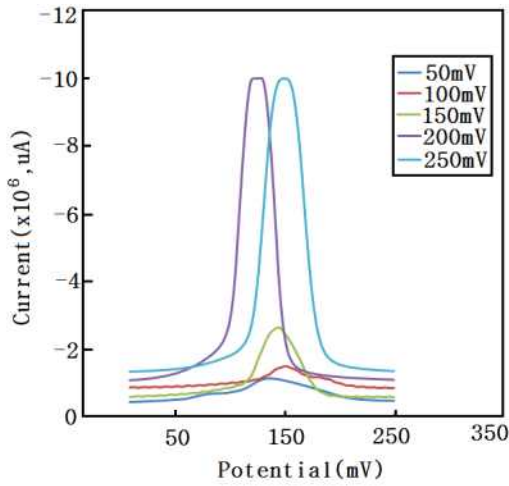


Fig. 6. Cyclic voltammogram for mono-layer polyamic acid and LLPC mixture on an ITO electrode in 0.1 N KClO_4 solution.

Fig. 7은 전해질 0.1 N와 0.2N $KClO_4$ 에서 ITO 유리기관에 polyamic acid와 인지질 (LAPC) 단분자 LB막의 주사속도에 따른 순환 전류전압 곡선의 환원반응을 주사속도의 변화에 대한 것을 나타내었다.

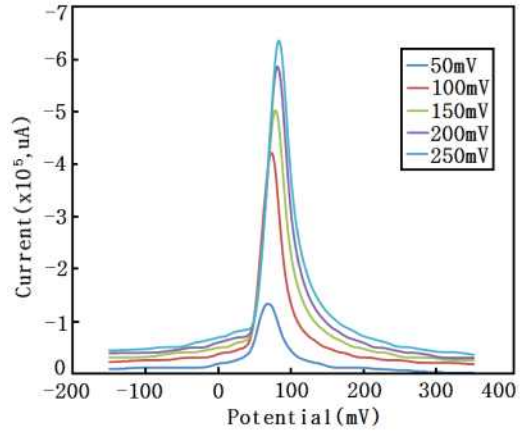


(a) 0.1N $KClO_4$

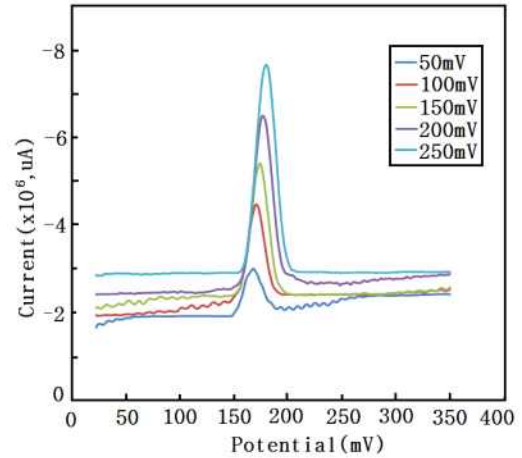


(b) 0.2N $KClO_4$

Fig. 7. Cyclic voltammogram for mono-layer polyamic acid and LAPC mixture on an ITO electrode in $KClO_4$ solution.



(a) 0.1N $KClO_4$



(b) 0.2N $KClO_4$

Fig. 8. Cyclic voltammogram for number LB film of polyamic acid multilayer onto ITO electrode in $NaClO_4$ solution.

Fig. 7(a)의 경우 주사속도가 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s의 증가에 따라 임계 환원 전류가 각각 $-1.36 \times 10^{-6} \mu A$, $-2.15 \times 10^{-6} \mu A$, $-2.98 \times 10^{-6} \mu A$, $-3.69 \times 10^{-6} \mu A$, $-4.22 \times 10^{-6} \mu A$ 로 전류값이 감소하는 것을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 7(b)의 경우에도 주사속도를 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s의 증가에 따라 임계 환원 전류가 각각 $-1.13 \times 10^{-6} \mu A$, $-2.19 \times 10^{-6} \mu A$, $-4.70 \times 10^{-6} \mu A$, $-9.87 \times 10^{-6} \mu A$, $-10.04 \times 10^{-6} \mu A$ 로 전류값이 감소하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8은 전해질 0.1 N과 0.2N $KClO_4$ 용액에

서 ITO 유리기판에 polyamic acid와 인지질 LLPC 단분자 혼합 LB막을 순환전류전압 곡선의 환원반응을 주사속도의 변화에 대한 것을 나타내었다.

Fig. 7의 경우와 마찬가지로 주사속도가 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s의 증가함에 따라 Fig. 8(a)의 경우 임계 환원전류가 각각 -1.22×10^{-5} μA , -4.24×10^{-5} μA , -5.41×10^{-5} μA , -6.12×10^{-5} μA , -6.53×10^{-5} μA 로 전류값이 감소하는 것을 알 수 있었으며, Fig. 8(b)의 경우에도 마찬가지로 주사속도를 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s의 증가시킴에 따라 임계 환원 전류가 각각 -3.27×10^{-6} μA , -5.41×10^{-6} μA , -6.01×10^{-6} μA , -7.25×10^{-6} μA , 및 -8.24×10^{-6} μA 로 전류값이 감소하는 것을 알 수 있었다.

Polyamic acid와 인지질혼합 LB막을 초기전압 -300 mV에서 시작하여 1650 mV까지 산화시켰다가 -1350 mV까지 환원시켜 다시 초기전압으로 산화시켜 측정하였다. Polyamic acid와 LLPC혼합 LB 단분자막에 대한 전기화학적 특성은 비가역적인 산화반응으로 나타났다.

비가역적인 반응으로 전류 i 는 식(1)에 의해 표시된다. 그리고 곡선의 극대값을 가지는 $X_{\text{irrev}}=0.4958$ 이라고 가정하면 피크전류는

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

여기서, αn_a 는 (2)식에 의해서 구할 수가 있다[11-15].

$$\begin{aligned} |E_p - E_{p/2}| &= (1.857 RT / \alpha n_a F) \\ &= (47.7 / \alpha n_a) [mV] \quad (2) \end{aligned}$$

그리고, i_p^{irrev} 은 C_0^* 나 $v^{1/2}$ 에 비례하지만, 봉우리전위(E_p)는 전위주사속도 v 의 함수로서 산화반응에 대해서는 v 가 증가함에 따라 (+)방향으로 변화한다.

E_p 는 전극반응 속도 상수 k^0 와 이동계수 a 를 포함하는 다음 (3)식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} E_p &= E^{0'} - \frac{RT}{\alpha n_a F} 0.780 + \frac{1}{2} \ln D_0 \\ &- \ln k^0 + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} v \right) \quad (3) \end{aligned}$$

그러므로, (3)식을 이용하여 αn_a 나 k^0 를 구할 수 있다. 확산계수(D)는 i_p^{irrev} 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대해 도시하여 $299 n (\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^*$ 을 이용하여 그 기울기값으로부터 구하였다.

그리고 전자 1개가 LB막 물질에 분자 하나에 전달하여 $n=1$ 이라고 가정하여 계산하였고, 위식을 이용하여 계산한 확산계수는 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 인지질 LIPC를 사용하였을 때 확산계수가 LLPC를 사용한 경우 보다는 더 적음을 알 수 있으며, 이것은 LIPC 소수기의 수가 LLPC 보다 배가되어 차단효과가 있는 것으로 추정되어진다. 또한, 주사속도가 낮을 때보다 높을 때 더 높은 확산계수효과가 나타남을 알 수 있었다.

Table 1. Diffusivity (D) for the LB Film of Polyamic Acid and Phospholipid Mixture

Phospholipid	Average $\alpha n_a \times 10^4$	D [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \times 10^{10}$]
LIPC	1.7753	6.954
LLPC	3.6633	5.344

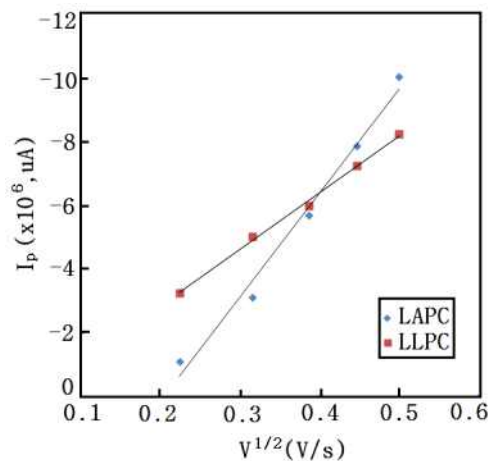


Fig. 9. Plot of i_p vs $v^{1/2}$ of polyamic acid phospholipid mixture LB films.

Fig. 9는 polyamic acid와 인지질혼합 LB막의 i_p 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대한 그래프를 나타낸 것이다. 혼합물 LB 막에 대하여 주사속도를 50 mV/s, 100 mV/s, 150 mV/s, 200 mV/s 및 250 mV/s 에 대한 최대값을 그래프로 그린 것으로 그래프의 기울기는 점점 증가하는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

Polyamic acid와 인지질혼합물을 수면상에 전개시킨 L막의 π -A 곡선과 LB막의 순환전류전압법을 사용하여 확산계수를 측정하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 수면상에서 polyamic acid 와 인지질혼합 용액은 압축과정에서 기체막, 액체 팽창막, 그리고 액체 응축막, 고체막을 이루고 있음을 알 수 있었고, 2차 및 3차 압축팽창의 경우 1차 압축시보다 분자당 점유면적이 적어져 매우 안정된 고체막을 형성하여 LB막을 제작하기에 적합하였다.
2. ITO상에 제작한 polyamic acid와 인지질혼합 LB막은 비가역적 환원반응을 나타내었다.
3. 순환전류전압법에서 주사속도가 증가함에 따라 임계 환원전류값도 더 증가하였다.
4. Polyamic acid와 인지질혼합 LB막에서 확산계수는 LAPC를 사용한 경우가 확산계수 값이 적었다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 창원대학교 연구교수연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. N. S Lee, H. K. Shin, J. S. Chang, and Y. S. Kwon, A Study on the Current-voltage Properties of Dipyrindinium Molecule using Scanning Tunneling Microscopy, *J. KIEEME*, **18(7)**, 622 (2005).
2. M. H. Bae, K. H. Song, T. G. Park, and K. H. Park, Dynamic Behaviors of Externally-stimulated Monolayers on the Water Surface, *J. KIEEME*, **13(4)**, 318 (2000).
3. X. Zhai, and J. M. Kleijn, Molecular Structure of Dipalmitoyl Phosphatidyl Choline Langmuir-Blodgett Monolayer Studied by Atomic Force Microscopy, *Thin Solid Films*, **304** 327 (1997).
4. J. Y. Lee, G. C. Sung, C. H. Yang, D. S. Shin, C. K. Kim, and Y. S. Kwon, Investigation of the Monolayer LB Film Properties of a Silsesquioxane Hybrid Containing Phenyl Groups using SPM, *Thin Solid Films*, (2009), doi:10.1016/j.tsf.2009.07.095.
5. S. H. Choi and T. C. Son, J. Y. Song, K. H. Park, Electrochemical Properties of Organic Ultra Thin Films of Fatty Acid and Phospholipid Mixture, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **19(3)**, 75 (2006).
6. T. C. Son, N. S. Kim, and K. H. Park, The Electrochemical Characterization of Mixture LB Films of Fatty Acid and Phospholipids, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **19(3)**, 75 (2003).
7. K. H. Park and T. G. Park, A Study on the Photoisomerization of Fatty Acid and Polyamic Acid Mixture, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **19(3)**, 75 (2003).
8. J. M. Ouyang, Z. M. Zhang, C. X. Huang, X. Q. Yao, H. Y. Liu, and X. M. Hu, Properties of Mixed Monolayer and LB Films of Chiral Amino Acid Porphyrin, *Colloids and Surfaces*, **175**, 99 (2000).
9. Rakesh K. Pandey, K. A. Suresh, and V. Lakshminarayanan, Electron Transfer Studies on Cholesterol LB Films Assembled on Thiophenol and 2-naphthalenethiol Self-assembled

- Monolayers, *J. Coll. Inter. Sci.* **315**, 528 (2007).
10. R. Li, Q. B. Chen, D. Z. Zhang, H. L. Liu, and Y. Hu, Mixed Monolayers of Gemini Surfactants and Stearic Acid at the Air/Water Interface, *J. Coll. Inter. Sci.*, **327**, 162 (2008).
 11. J. M. Ko and H. C. Park, Principles and Applications of Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tech.*, **10** 519 (1999).
 12. D. S. Park, Study for Electrode Reaction Characteristics by Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tech.*, **14**, 356 (2003).
 13. P. T. Kissinger, Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, 86 (1984).
 14. H. S. Kim Y. I. Yun, E. J. Cho, Y. H. Choi, and M. Y. Oh, Analysis of Electrocoagulation Process using Faraday's Law, *J. Indus. Tech.*, **21**, 351 (2001).
 15. A. J Jung and K. H. Park, A Study on the Electrochemical Characteristics of Langmuir-Blodgett Nano-Films of Phospholipid Compound, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **29(2)**, 311 (2012).