

## 미리스트산과 스테아르산 혼합 LB막의 안정성에 관한 연구

박근호<sup>†</sup>

창원대학교 화공시스템공학과  
(2017년 6월 11일 접수: 2017년 6월 20일 수정: 2017년 6월 28일 채택)

### A Study on the Stability of Langmuir-Blodgett Films Mixed with Myristic Acid and Stearic Acid

Keun-Ho Park<sup>†</sup>

*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,  
Changwon Gyeongnam 641-773, Korea  
(Received June 11, 2017; Revised June 20, 2017; Accepted June 28, 2017)*

**요약** : 지방산 혼합물 단분자층 LB막의 전기화학적 특성을 통하여 그 안정성을 순환전압전류법으로 조사하였다. 지방산혼합물 LB막은 ITO glass에 LB법을 사용하여 제작하였다. 전기화학적 특성은 0.01N KClO<sub>4</sub> 용액에서 3 전극 시스템으로 순환전압전류법에 의해 측정하였다. 측정범위는 연속적으로 1650 mV로 산화시키고, 초기 전위인 -1350 mV로 환원시켰다. 주사속도는 각각 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s로 설정하였다. 그 결과 지방산혼합물 LB막은 순환전압전류곡선으로부터 산화전류로 인한 비가역 공정으로 나타났다. 지방산혼합물 LB막은 전해질농도가 0.01 N NaClO<sub>4</sub> 용액에서 확산계수(*D*)는 각각  $7.9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 을 얻었다.

**주제어** : 지방산혼합물, LB막, 안정성, 순환전압전류법, 확산계수(*D*)

**Abstract** : We were investigated by cyclic voltammetry to the stability through the electrochemical characteristics of Langmuir-Blodgett films mixed with myristic acid and stearic acid. Fatty acid mixture monolayer LB films was deposited by the LB method on the indium tin oxide(ITO) glass. The electrochemical properties was measured by cyclic voltammetry with a three-electrode system in 0.01 N NaClO<sub>4</sub> solution. The measuring range is continuously oxidized to 1650 mV, with an initial potential of -1350 mV was reduced. Scanning rates of 50, 100, 150, 200, and 250 mV/s was set. As a result, LB monolayer films of fatty acid mixture was appeared on irreversible processes by the oxidation current from the cyclic voltammogram. Diffusion coefficient (*D*) of fatty acid mixture was calculated  $7.9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at 0.01 N NaClO<sub>4</sub> solution.

**Keywords** : fatty acid mixture, Langmuir-Blodgett(LB) film, stability, cyclic voltammetry, diffusivity(*D*)

---

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: khopark@changwon.ac.kr)

## 1. 서론

유기재료의 초박막화 기술이 전기, 전자재료분야에서 주목되고 있다. LB법에 의해 제조된 기능성 유기 초박막은 광학소재, 전자소자 및 바이오센서로의 잠재적인 운용 가능성 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.[1-5]

또한 유기소재들은 기능성을 가지는 분자들의 구조를 설계하고 제어함으로써 다양한 기능을 부여하거나 조절하는 것이 가능하고, 사용 목적에 따라 박막으로 성형이 쉽고, 그 종류에 있어 매우 다양하여 신소재로서 무한한 가능성을 지니고 있다.[6-8]

본 연구에서는 전보[9,10]에 이어 탄소 사슬의 길이가 서로 다른 지방산 혼합물을 수면상에 전개시킨 L막의  $\pi$ -A등온선을 통해 그 물성을 검토하였다. 이러한 지방산 혼합물 LB초박막의 전기화학적 특성을 순환전압전류법(cyclic voltammetry)로 측정하여 박막의 안전성을 검토하였으며, LB단분자막의 표면 상태를 AFM을 통해 확인하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시약

본 연구에 사용한 포화지방산은 미리스트산과 스테아르산(이하 C14, C18로 칭한다)으로 모두 특급 시약(Sigma Chemical Co. USA)을 사용하였다. 또한 용매로 사용한 클로로포름은 Sigma Chemical Co.(USA)에서 제조된 특급시약, 메틸알코올은 덕산약품(국산)에서 제조한 시약을 그대로 사용하였다.

트리프 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. 제막에 이용된 포화지방산은 C14 용액 0.001 M에 C18을 각 0.001 mol, 0.002 mol, 0.003 mol로 혼합하였다. C14의 구조와 C18의 구조는 Fig. 1에 나타내었다.

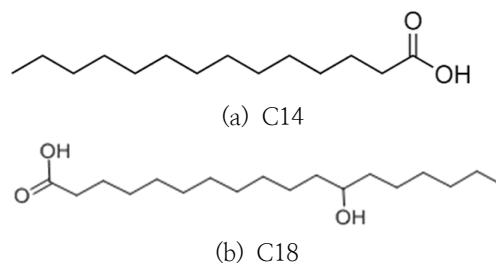


Fig. 1. Molecular structures of the (a) myristic acid and (b) stearic acid.

### 2.2. Langmuir-Blodgett의 제막

LB제막장치는 영국에서 제작한 Nima technology Langmuir-Blodgett tough 611을 사용하였다.

LB제막장치는 single barrier를 갖춘 장치로서 제막이 용이하며, 표면압 센서가 부착된 트리프에 초순수를 채우고 앞서 제조한 전개액을 기-수 계면에 전개시킨 후에 barrier를 80 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. 실험 개략도는 Fig. 2에 나타내었다.

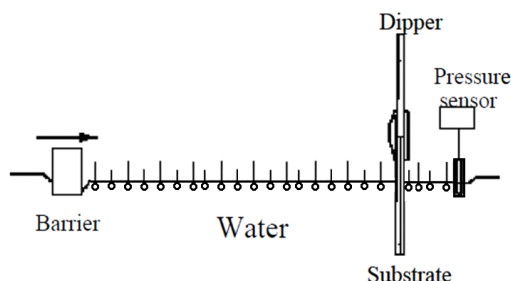


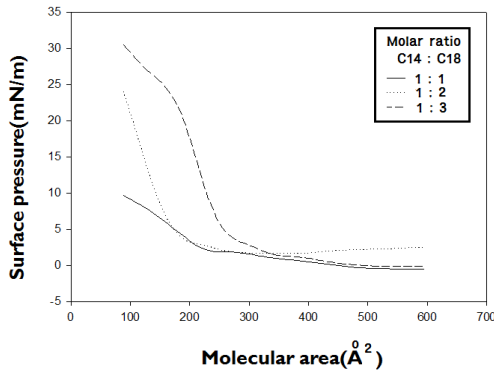
Fig. 2. Schematic diagram of the experimental setup used for the present study.

그리고 원자힘현미경(AFM)은 한국 Park Systems에서 제작한 Atomic Force Microscope XE-100을 사용하였다. ITO와 대기하의 실내온도(20°C)에서 제막된 미리스트산과 스테아르산 혼합물 초박막의 표면배향과 morphology의 측정은 non-contact mode로 기록하였다.

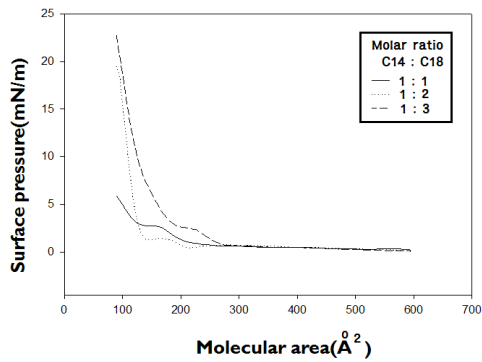
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Myristic acid 와 stearic acid 혼합물 용액의 $\pi$ -A 등온선

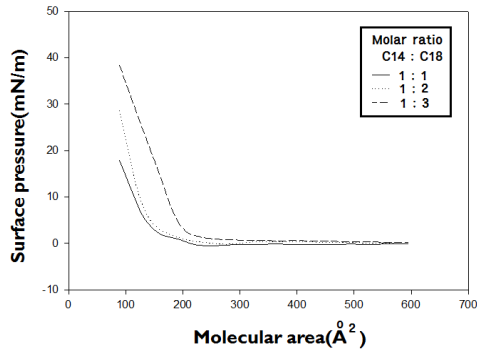
Fig. 3은 미리스트산과 스테아르산 혼합물을 수면에 전개시킨  $\pi$ -A곡선을 나타낸 것이다.



(a) 500 uL



(b) 700 uL



(c) 900 uL

Fig. 3. The surface pressure-area isotherm of myristic acid-stearic acid.

포화지방산 혼합물을 700  $\mu$ L 전개한  $\pi$ -A곡선에서 보면 600  $\text{cm}^2$ 에서 압축하기 시작하면 300  $\text{cm}^2$  부근까지는 수면에 막 분자가 드문드문 배치되어 있는 기체막임을 알 수 있다. 300  $\text{cm}^2$ 부터 200  $\text{cm}^2$ 부근까지는 분자당 점유 면적이 줄어들면서 압력이 상승하기 시작하는 액체 팽창막을 이루고 있음을 알 수 있다. 압축이 계속되면서 점유 면적이 200  $\text{cm}^2$ 부터 90  $\text{cm}^2$ 까지 고체막을 이루고 있다. 고체막을 더욱 압축시켜 파괴압에 이르면 90 $\text{cm}^2$  이후로는 막은 파괴된다.

#### 3.2. 미리스트산과 스테아르산 혼합물 LB막의 전기화학적 특성

Fig. 4는 전해질 0.01 N  $\text{NaClO}_4$  용액에서 ITO 유리기판에 미리스트산과 스테아르산 혼합물의 몰비 1:1( $1.0 \times 10^{-3}$  mmol/L)에서 500  $\mu$ L를 전개하였을 때 단분자 LB막의 순환전류전압곡선을 나타내었다. 혼합물 LB막을 초기전압 -300 mV에서 시작하여 1650 mV까지 산화시켰다가 -1350 mV까지 환원시켜 다시 초기전압으로 산화시켜 측정하였다. 혼합물 LB 막에 대하여 전류를 50~ 250 mV/s에 대하여 50 mV/s 간격으로 증가시켜 측정하였다. 전류를 증가시키면 그래프의 기울기는 점점 좌편향하는 것을 알 수 있다.

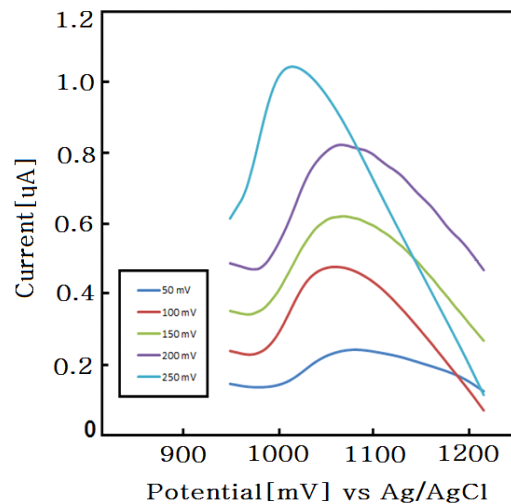


Fig. 4. CV Curve of saturated fatty acid (C14-C18 mixture) in 0.01 N  $\text{NaClO}_4$  solution.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 주사속도가 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s의 증가에 따라 임계 산화 전류가 각각  $2.225 \times 10^{-4}$  A,  $4.810 \times 10^{-4}$  A,  $6.103 \times 10^{-4}$  A,  $8.215 \times 10^{-4}$  A,  $1.040 \times 10^{-3}$  A 로 전류 값이 나타났다.

따라서 미리스트산과 스테아르산 혼합물 LB 단분자막에 대한 전기화학적 특성은 비가역적인 산화반응으로 나타났다. 비가역적인 반응으로 전류  $i$ 는 식(1)에 의해 표시된다. 그리고 곡선의 극대 값을 가지는  $X_{\text{irrev}}=0.4958$  이라고 가정하면 피크전류는

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

여기서  $\alpha n_a$ 는 (2)식에 의해서 구할 수가 있다[12].

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

25°C에서 각 변수의 단위가 전극면적(A)은 1.0 [cm<sup>2</sup>], 확산계수는  $D$  [cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>], 농도는  $C_0^*$  (산화제의 벌크용액농도) [mol cm<sup>-3</sup>], 전위주사속도는  $v$  [Vs<sup>-1</sup>] 및 전류는  $i$  [A cm<sup>-2</sup>]로 계산된 것이다.

그리고,  $i_p^{\text{irrev}}$ 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.

Fig. 5는 미리스트산과 스테아르산 혼합 LB막의  $i_p$ 를 주사속도  $v^{1/2}$ 에 대한 그래프를 나타낸 것이다.

확산계수( $D$ )는  $i_p$ 를 주사속도  $v^{1/2}$ 에 대해 도시하여 그 기울기 값으로부터 구하였다. 그리고 전자 1개가 LB막 물질에 분자 하나에 전달하여  $n=1$ 이라고 가정하여 계산하였고[13,14], 위 식을 이용하여 계산한 확산계수는 전해질의 농도 0.01 N에 대하여 몰비 1:1에서  $7.90 \times 10^{-2}$  (cm<sup>2</sup>/s)을 얻었다.

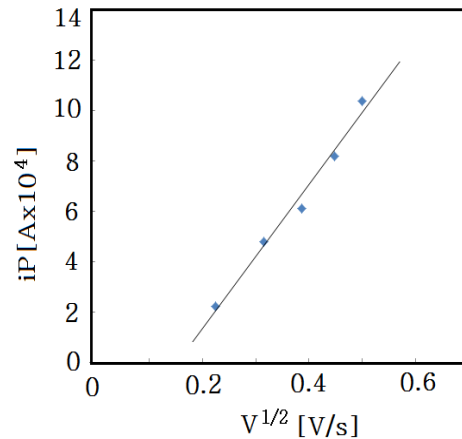


Fig. 5. Plot of  $i_p$  vs  $v^{1/2}$  of C14-C18 mixture LB films(0.01 N NaClO<sub>4</sub>).

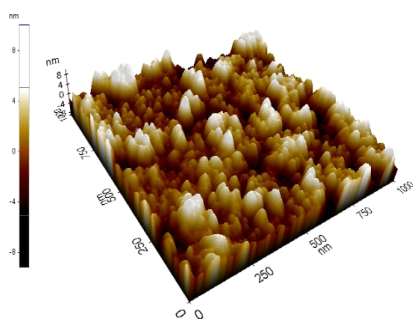
### 3.3. 미리스트산과 스테아르산 혼합 LB막의 AFM

Fig. 6은 ITO유리 기판에 미리스트산-스테아르산 혼합물 LB막의 표면을 AFM으로 관찰한 것인데 제막된 유기초박막의 표면을 보면 수직거리는 모두 12 nm이하로 스테아르산의 농도에 비례함을 볼 수 있다.

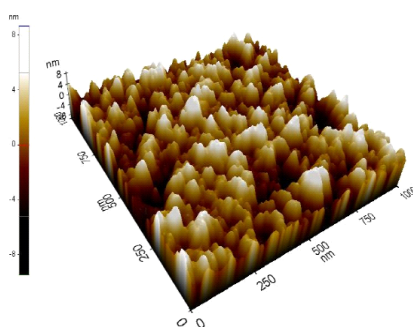
일반적으로 스테아르산의 농도가 적정 수준이라야 제막하기가 용이하며, 이를 위해 전개되어지는 스테아르산의 양이 많아지면 막의 응집이 더 큰 것으로 생각된다.

Fig. 6에 나타난 바와 같이 전개량이 700  $\mu$ L 일 경우의 혼합단분자막의 표면상태를 비교하면 몰비 1:2에서 가장 균일하게 표면이 잘 형성된 것을 볼 수 있다.

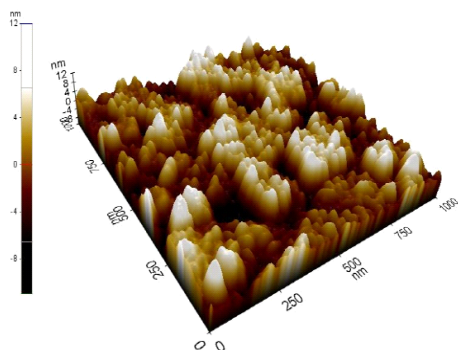
ITO 유리 기판에 코팅된 표면을 보면 수직거리가 최대 12 nm 정도로 굴곡을 가지고 있으며, 일부 중앙에 회합체를 형성하여 약간 거친 것을 알 수 있다. 그리고 몇 개의 소수막의 응집과 hole이 보임을 알 수 있다. 여기서 표면의 응집이 많을수록 표면이 거칠어지며 이것은 소수기간의 회합에 의한 것임을 알 수 있다[15].



(a) 1:1 (C14 : C18)



(b) 1:2 (C14 : C18)



(c) 1:3 (C14 : C18)

Fig. 6. AFM image of C14-C18 mixture LB Films (1x1  $\mu\text{m}$ ).

#### 4. 결론

수면상에서 미리스산과 스테아르산 혼합물을 사용하여 LB막을 제작하여 그 안정성과 표면의 거칠기를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Langmuir 막의 경우 스테아르산의 농도를  $1.0 \times 10^{-3}$  M에서  $3.0 \times 10^{-3}$  M로 증가시키면 분자수의 증가로 단위면적당 표면압은 증가하였다.
2. AFM 상의 표면 거칠기를 관찰한 결과 미리스산과 스테아르산 혼합물 몰비가 1:2에서 가장 제막상태가 양호하였고 몰비 1:3에서는 더 많은 소수기의 응집과 hole이 보임을 알 수 있다.
3. 미리스산과 스테아르산 혼합물 LB막의 확산계수( $D$ )를 산출한 결과 전해질 0.01 N, 몰비 1:1에서  $7.90 \times 10^{-2}$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )을 얻었다.

#### 감사의 글

“이 논문은 2017년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과임”

#### References

1. Park, K. H., A Study on the Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett Nano-film Mixed with Polyimide and Phospholipid, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **29(3)**, 421 (2012).
2. Li, R., Chen, Q. B., Zhang, D.Z., 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).
3. Ouyang, J., M. Zhang, Z. M., C. Huang, X. X., Yao, Q. H., Liu, Y., and Hu, X. M., Properties of mixed monolayer and LB films of chiral amino acid porphyrin, *Colloids and Surfaces*, **175**, 99 (2000).
4. Paul, S., Pearson, C., Molloy, A., Cousins, M. A., Green, M. Kollipoulou, S., Dimitrakis, P., Normand, P., Tsoukalas, D., and Petty, M. C., Langmuir-Blodgett Film Deposition of Metallic Nanoparticles and Their Application to Electronic Memory Structures, *Nano Letters*, **3(4)**,

- 533 (2003).
5. Lee, N. S., Shin, H. K., Chang, J. S., and Kwon, Y. S., A study on the current-voltage properties of dipyrindinium molecule using scanning tunneling microscopy, *J. KIEEME*, **18(7)**, 622 (2005).
  6. Ouyang, J. M., Zhang, Z. M., Huang, C. X., Yao, X. Q., Liu, H. Y., and Hu, X. M., Properties of mixed monolayer and LB films of chiral amino acid porphyrin, *Colloids and Surfaces*, **175**, 99 (2000).
  7. Sung, M. M., Self-Assembled Monolayers, SAMs, *Electron. Mater. Lett.*, **3(3)**, 137 (2007).
  8. Pandey, R. K., Suresh, K. A., and Lakshminarayanan, V., Electron transfer studies on cholesterol LB films assembled on thiophenol and 2-naphthalenethiol self-assembled monolayers, *J. Coll. Inter. Sci.* **315**, 528 (2007).
  9. Park, K. H., A Study on the Stability of Langmuir-Blodgett(LB) Films of Saturated Fatty Acid Monolayer, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **31(3)**, 352 (2014).
  10. Park, K. H., A Study on the Stability of Ultra-Thin Film Mixed with Stearic Acid and Phospholipid, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **32(4)**, 789 (2015).
  11. Li, R., Chen, Q. B., Zhang, D. Z., Liu, H. L. and Hu, Y., Mixed monolayers of Gemini surfactants and stearic acid at the air/water interface, *J. Coll. Inter. Sci.*, **327**, 162 (2008).
  12. Park, D. S., Study for Electrode Reaction Characteristics by Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tech.*, **14**, 356 (2003).
  13. Kissinger, P. T., Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, p.86, Marcel Dekker (1984).
  14. Jung, A. J., and Park, K. H., A Study on the Electrochemical Characteristics of Langmuir-Blodgett Nano-Films of Phospholipid Compound, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **29(2)**, 311 (2012).
  15. Park, K. H., A Study on the Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett Monolayer Film Mixed with Polyamic Acid and Sphingomyelin, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **30(1)**, 64 (2013).