

Sphingomyelin과 Polyamic Acid의 농도 변화에 대한 단분자 LB막의 전기화학적 특성에 관한 연구

박근호[†]

창원대학교 화공시스템공학과
(2013년 12월 10일 접수; 2013년 12월 30일 수정; 2013년 12월 30일 채택)

A Study on the Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett Monolayer Film for the Changes of Concentration with Polyamic Acid and Sphingomyelin Mixture

Keun-Ho Park[†]

*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon Gyeongnam 641-773, Korea*

(Received December 10, 2013 ; Revised December 30, 2013 ; Accepted December 30, 2013)

요약 : 순환전압전류법에 의한 인지질(sphingomyelin, SP)과 polyamic acid(PAA) 혼합물의 농도(몰비 1:1, 2:1 및 3:1)를 변화시켜 혼합단분자 LB막에 대한 전기화학적 특성을 조사하였다. SP와 PAA 혼합물의 단분자 LB막은 ITO glass에 LB법을 사용하여 제작하였다. 전기화학적 특성은 KClO₄ 용액에서 3 전극 시스템으로 측정하였다. 측정 범위는 연속적으로 1650 mV로 산화시키고, 초기 전위인 -1350 mV로 환원시켰다. 주사속도는 각각 50~250 mV/s로 설정하였다. 그 결과 SP와 PAA 혼합물의 LB막은 순환전압전류도표로부터 환원전류로 인한 비가역공정으로 나타났다. 혼합물 LB막의 혼합(SP:PAA) 몰비가 1:1, 2:1 및 3:1에서 확산계수(D)는 각각 2.670×10^{-5} , 3.562×10^{-5} 및 $1.005 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 을 얻었다.

주제어 : 인지질(sphingomyelin)-polyamic acid 혼합물, LB막, 환원전류, 순환전압전류법, 확산계수

Abstract : We investigated an electrochemical properties for Langmuir-Blodgett (LB) monolayer films of sphingomyelin(SP) and polyamic acid(PAA) mixture(1:1, 2:1 and 3:1 molar ratio). LB monolayer films of mixture was deposited by the LB method on the indium tin oxide(ITO) glass. The electrochemical properties measured by cyclic voltammetry with three-electrode system in 0.1N KClO₄ solution. As a result, LB monolayer films of SP and PAA mixture was appeared on irreversible process caused by the reduction current from the cyclic voltammogram. Diffusion coefficient(D) in the SP and PAA mixture was calculated 2.670×10^{-5} , 3.562×10^{-5} and $1.005 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 1:1, 2:1 and 3:1 molar ratio, respectively.

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

Keywords : sphingomyelin(SP), polyamic acid(PAA), Langmuir-Blodgett(LB) film, reduction current, cyclic voltammetry, diffusivity

1. 서 론

LB법으로 만드는 유기 단분자막은 광학소재, 전자소자 및 바이오센서 등의 개발 가능성이 많기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다[1-5].

유기소재의 분자 구성은 화학적인 구조의 디자인이 가능하고 다양한 기능을 부여하거나 조절할 수 있으며, 그 종류가 매우 다양하여 나노 분야의 신소재로서 무한한 가능성을 지니고 있다[6-10].

본 연구에서는 전보[11]에 이어 아조벤젠 작용기를 가진 PAA와 분자상호간의 회합을 방지하기 위하여 인지질 SP를 혼합시켜서 LB 막을 제조하였다. 또한 제막을 하기 위하여 SP와 PAA 혼합물을 수면상에 전개시킨 L막의 π -A 등온선을 통해 그 물성을 검토하였고, LB초박막의 전기화학적 특성은 순환전류전압법으로 측정하였다.

2. 실험

2.1 전개액의 제조

PAA의 전개 용액 제조는 중합용액(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 트루프에 전개하는 PAA 알킬염 용액은 전개 직전에 PAA(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.

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 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 표면 압력은 각각 중간막, 고체막 이상의 압력을 주고, dipper의 속도를 2 mm/min으로 고정하여 LB초박막을 제막하였다.

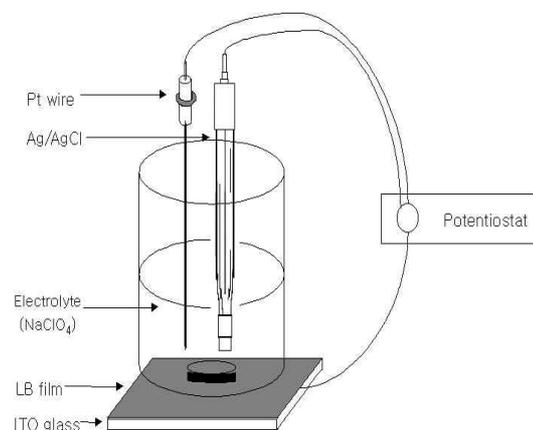


Fig. 1. The cell of electrochemical measuring equipment.

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

측정 장치는 Fig. 1에 나타내었으며, 기준전극은 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt선, 작업전극으로는 ITO glass의 3전극 시스템으로 측정하였다. 그리고 주사속도(scan rate)는 50~250 mV/s까지 50 mV/s 간격으로 측정하였다. 그리고 전해질 농도는 0.1 N과 0.2 N KClO₄에 대해 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SP와 PAA 혼합물 용액의 π -A 등온선

Fig. 2는 SP와 PAA 혼합물(물비 2:1)을 수면 상에 50~250 μ L를 50 μ L 간격으로 증가시켜 전개시킨 π -A곡선을 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보면 전체적으로 A영역에서는 기체막을 형성하고 있다가 압축이 더욱 더 진행되면 B영역에 이르게 되는데 이 영역에서는 대부분 응축막이나 팽창막을 형성하게 된다. 이후 압축을 계속 진행하면 대부분 고체막을 형성하는 C영역에 이른다. 이 영역에서 제막을 하는 것이 가장 좋다. 고체막 형성 이후에도 계속 압력을 가하면 D 영역에 도달하여 파괴압력에 이르러 막이 파괴된다. 먼저 가장 전개량이 적은 50 μ L를 전개한 π -A곡선을 보면, 590 cm^2 에서 압축하기 시작하면 230 cm^2 부근까지는 수면 상에 막 분자가 드문드문 배치되어 있는 기체막임을 알 수 있다. 230 cm^2 부터 150 cm^2 부근까지는 분자당 점유 면적이 줄어들면서 압력이 상승하기 시작하는 액체 팽창막을 이루고 있음을 알 수 있다. 압축이 계속되면서 점유 면적이 150 cm^2 부터 90 cm^2 까지 고체막을 이루고 있다. 고체막을 더욱 압축시켜 파괴압에 이르면 90 cm^2 이후로는 막은 파괴된다. 100 μ L를 전개한 π -A곡선에서 보면 590 cm^2 에서 압축하기 시작하면 300 cm^2 부근까지는 수면 상에 막 분자가 드문드문 배치되어 있는 기체막임을 알 수 있다. 300 cm^2 부터 200 cm^2 부근까지는 분자당 점유 면적이 줄어들면서 압력이 상승하기 시작하는 액체 팽창막을 이루고 있음을 알 수 있다. 압축이 계속되면서 점유 면적이 200 cm^2 부터 90 cm^2 까지 고체막을 이루고 있다. 90 cm^2 이후로는 고체막을 더욱 압축시켜 파괴압에 이르면 막은 파괴된다.

그리고 전개량을 50 μ L씩 계속 증가시킨 곡선 250 μ L를 보면 590 cm^2 에서 압축하기 시작하면 각각 500 cm^2 부근까지는 수면 상에 막 분자가 드문드문 배치되어 있는 기체막임을 알 수 있다. 이 후부터는 분자당 점유 면적이 줄어들면서 압력이 상승하기 시작하는 액체 팽창막을 이루고, 압축이 계속되면서 고체막을 이루다가 180 cm^2 이후로 고체막을 더욱 압축시켜 파괴압에 이르면 막은 파괴된다. 따라서 전개량이 너무 많아도 제막하기에 부적절함을 볼 수 있다.

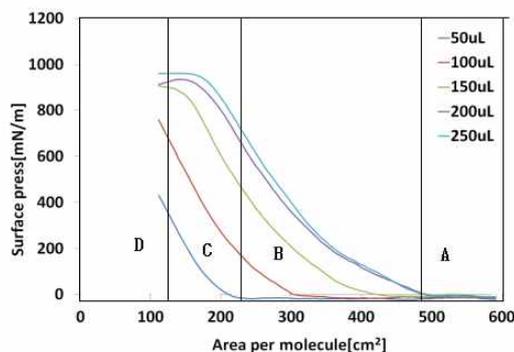


Fig. 2. π -A curves of sphingomyelin and polyamic acid mixture(2:1).

Fig 2의 경우에는 3차 압축곡선을 나타낸 것이다. 일반적인 경우에 1차 압축곡선의 경우와는 달리 2차, 3차 압축의 경우 분자당 점유면적이 적어지므로 곡선이 왼쪽으로 이동함을 알 수 있다. 이러한 현상은 물리적인 힘에 의하여 압축 및 팽창을 반복함에 따라 분자의 배열이 정확하게 배열 됨에 기인한 것이다. 따라서 일반적으로 LB막을 제막할 경우에는 3회 압축 및 팽창한 후에 제막을 한다. π -A 곡선과 압축팽창을 실시한 곡선 그래프를 토대로 제막압력을 300 mN/m^2 로 설정하여 제막하였다.

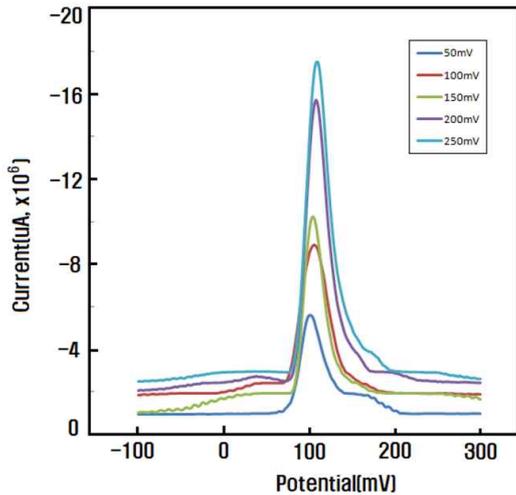
3.2 SP와 PAA 혼합물 LB막의 전기화학적 특성

Fig. 3은 전해질 0.1 N와 0.2 N KClO_4 에서 ITO 유리기판에 SP와 PAA의 혼합단분자 LB막의 주사속도에 따른 순환전류전압 곡선의 환원반응을 주사속도 변화에 대한 것을 나타내었다.

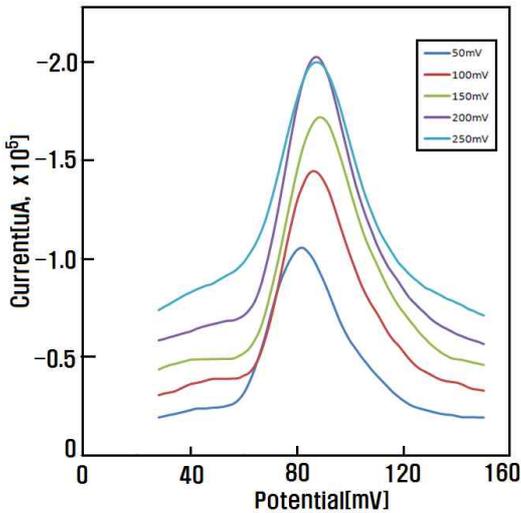
PAA와 SP 혼합물 LB 단분자막을 초기전압 -300 mV에서 시작하여 1650 mV까지 산화시켰다가 -1350 mV까지 환원시켜 다시 초기전압으로 환원시켜 측정하였다. 전해질 0.1 N KClO_4 에서 ITO 유리기판에 SP와 PAA의 단분자 LB막의 주사속도 250 mV에 대한 순환전류전압 곡선을 나타낸 것이다. 순환전류전압곡선에서 보는 바와 같이 비가역적인 환원반응만이 일어남을 볼 수 있다.

Fig. 3(a)의 경우 주사속도가 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s 의 증가에 따라 임계 환원 전류가 각각 $-5.59 \times 10^{-6} \mu\text{A}$, $-8.91 \times 10^{-6} \mu\text{A}$, $-1.02 \times 10^{-5} \mu\text{A}$, $-1.52 \times 10^{-5} \mu\text{A}$, $-1.75 \times 10^{-5} \mu\text{A}$ 로 전류값이 감소하는 것을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 3(b)의 경우에도 주사속도를 50, 100,

150, 200 및 250 mV/s의 증가에 따라 임계 환원 전류가 각각 $-1.05 \times 10^{-5} \mu A$, $-1.44 \times 10^{-5} \mu A$, $-1.72 \times 10^{-5} \mu A$, $-2.02 \times 10^{-5} \mu A$, $-2.03 \times 10^{-5} \mu A$ 로 전류값이 감소하는 것을 알 수 있다.



(a) SP:PAA=2:1



(b) SP:PAA=3:1

Fig. 3. Cyclic voltammogram for monolayer SP and PAA mixture on an ITO electrode in 0.1 N KClO₄ solution.

PAA와 SP 혼합 LB 단분자막에 대한 전기화학적 특성은 비가역적인 산화반응으로 나타났다. 비가역적인 반응으로 전류 i 는 식(1)에 의해 표

시된다. 그리고 곡선의 극대값을 가지는 $X_{irrev}=0.4958$ 이라고 가정하면 피크전류는

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

여기서 αn_a 는 (2)식에 의해서 구할 수가 있다[12-14].

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

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 α 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 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대해 도시하여 $299n(\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^*$ 을 이용하여 그 기울기 값으로부터 구하였다. 그리고 전자 1개가 LB막 물질에 분자 하나에 전달하여 $n=1$ 이라고 가정하여 계산하였고, 위 식을 이용하여 계산한 확산계수를 구할 수 있다.

Fig. 4는 PAA와 SP 혼합 LB막의 i_p 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대한 그래프를 나타낸 것이다. 혼합물 LB 막에 대한 SP와 PAA의 몰비 변화에 따르는 주사속도를 50 mV/s, 100 mV/s, 150 mV/s, 200 mV/s 및 250 mV/s로 변화시켰을 때 최대값을 그래프로 그린 것으로 그래프의 기울기는 점점 증가하는 것을 알 수 있었다. 이로부터 확산계수 D 를 구하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 인지질 의 농도를 변화시켰을 때 확산계수가 작아짐을 알 수 있으며, 이것은 인지질 소수기의 차단효과가 있는 것으로 추정되어진다. 또한, 주사속도가 낮을 때보

다 높을 때 더 높은 확산효과가 나타남을 알 수 있었다.

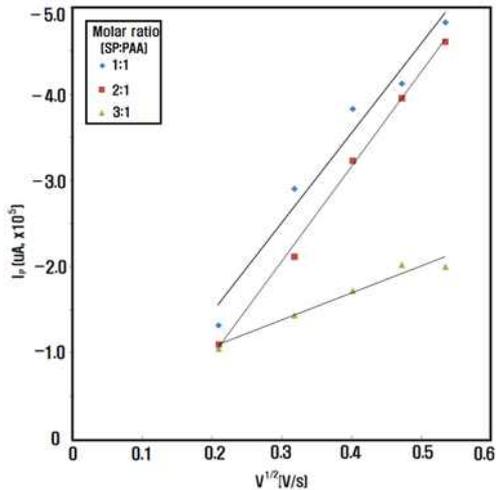


Fig. 4. Plot of i_p vs $v^{1/2}$ of SP and PAA mixture LB films.

Table 1. Diffusivity (D) for the LB Film of SP and PAA Mixture

Molar ratio (SP:PAA)	Average $a_n \times 10^7$	D [$\text{cm}^2\text{s}^{-1} \times 10^5$]
1:1	4.19	2.670
2:1	3.14	3.562
3:1	1.78	1.005

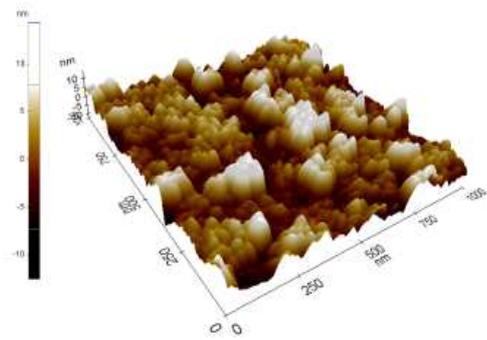
3.3 SP와 PAA혼합 LB단분자막의 AFM 이미지 측정

SP와 PAA 혼합 LB막의 평균 크기와 표면거칠기(surface roughness)를 AFM을 사용하여 조사하였다.

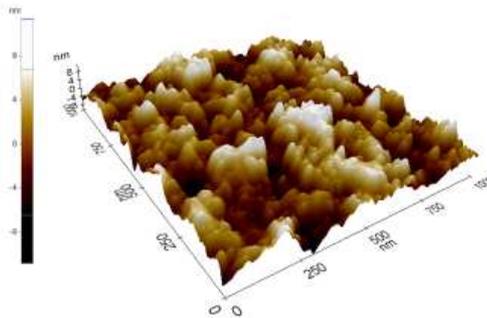
SP와 PAA 혼합 비를 각각 SP:PAA의 몰비가 1:1, 2:1 및 3:1로 하여 LB 혼합단분자막으로 제작하였으며, LB막 표면을 AFM으로 관찰하여 3차원 이미지로 나타내었다.

Fig. 5는 인지질인 SP와 PAA 혼합물을 각각 100 μL 를 전개한 LB단분자막의 표면을 나타낸 것으로 ITO 유리 기판에 코팅된 표면을 보면 수직거리가 최대 8~10 nm 정도로 굴곡을 가지고 있으며, 일부 중앙에 회합체를 형성하고 있으나

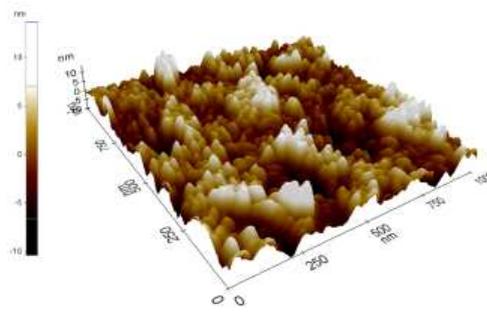
상당히 고른 LB막을 형성하고 있음을 알 수 있다. 여기서 표면의 응집이 많을수록 표면이 거칠어지며, 이는 소수기간의 회합으로 인한 것이다 [15].



(a) SP:PAA=1:1



(b) SP:PAA=2:1



(c) SP:PAA=3:1

Fig. 5. Surface morphology of SP and PAA mixture thin film structure spreaded in 100 uL solution using atomic force microscope.

Fig. 5에서 보면 유리기판 상의 SP와 PAA 혼합물 단분자 LB막의 표면형태(surface morphology)는 작은 표면 거칠기가 평균 2.5~6.0 nm이고, LB단분자 막의 크기는 8~10 nm로 나타났으며, 역시 회합체의 형성과 pin-hole이 존재함을 볼 수 있다. 또한 혼합 단분자 LB막의 균일성은 인지질의 양을 증가시킬수록 소수기 회합체가 감소하는 효과를 가져와 LB 혼합단분자 박막의 표면 거칠기가 상당히 고른 것을 알 수 있다. 이것은 인지질의 유연성에 의한 것으로 추정할 수 있다. 따라서 SP:PAA의 혼합물비가 낮은 1:1의 경우 보다 혼합물비가 높은 3:1인 경우가 가장 인지질의 유연성에 의하여 PAA의 회합에 적게 형성하여 고른 표면을 나타내었다.

4. 결 론

인지질(SP)과 PAA 혼합물을 농도를 변화시켜 수면상에 전개시킨 L막의 π -A 곡선과 LB막의 순환전류전압법을 사용하여 확산계수를 측정할 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 수면상에서 인지질인 SP와 PAA 혼합물(몰비 1:1, 2:1, 3:1)의 혼합 용액은 매우 안정된 고체막을 형성하여 LB막을 제작하기에 적합하였다.
2. 인지질(SP)과 PAA의 혼합 LB막은 비가역적 환원반응으로 나타났다.
3. SP와 PAA 혼합물(몰비 1:1, 2:1, 3:1) LB막의 확산계수(D)는 2.670, 3.562 및 1.005 $\text{cm}^2\text{s}^{-1} \times 10^{-5}$ 값을 각각 얻었다.
4. SP와 PAA 혼합물은 몰비 3:1의 경우가 LB단분자막의 AFM 이미지로부터 표면이 가장 고르게 나타남을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2012~2013년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. 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).
2. 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).
3. 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.
4. 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).
5. 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.*, **20**(2), 94 (2003).
6. J. M. Ko and H. C. Park, Principles and Applications of Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tech.*, **10** 519 (1999).
7. 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).
8. 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).
9. 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).
10. K. H. Park, 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).
 11. K. H. Park, 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).
 12. P. T. Kissinger, Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, p.86, Marcel Dkker (1984).
 13. D. S. Park, Study for Electrode Reaction Characteristics by Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tech.*, **14**, 356 (2003).
 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. 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).