

아조벤젠기를 가진 지방산과 L- α -dimyristoylphosphatidylcholine 혼합 LB막의 전기화학적 특성

최성현 · 송주영 · 박근호[†]

창원대학교 화공시스템공학과
(2005년 7월 4일 접수 ; 2005년 9월 8일 채택)

Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett(LB) Films of Fatty Acid Containing Azobenzene and L- α -dimyristoylphosphatidylcholine Mixture

Sung-Hyun Choi · Ju-Yeong Song · Keun-Ho Park[†]

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

(Received July 4, 2005 ; Accepted September 8, 2005)

Abstract : We investigated the electrochemical properties for Langmuir-Blodgett (LB) films mixed with 4-octyl-4'-(5-carboxypentamethyleneoxy)azobenzene (denoted as 8A5H) and phospholipid(L- α -dimyristoylphosphatidylcholine, denoted as DMPC).

LB films of 8A5H monolayer and 8A5H-DMPC were deposited by using the Langmuir-Blodgett method on the indium tin oxide(ITO) glass. The electrochemical properties measured by using cyclic voltammetry with a three-electrode system, an Ag/AgCl reference electrode, a platinum wire counter electrode and LB film-coated ITO working electrode at various concentrations(0.1, 0.5, and 1.0 mol/L) of NaClO₄ solution. A measuring range was reduced from initial potential to -1350 mV, continuously oxidized to 1650 mV and measured to the initial point. The scan rates were 50, 100, 150 and 200 mV/s, respectively.

As a result, LB films of 8A5H monolayer appeared irreversible process caused by only the oxidation current from the cyclic voltammogram and LB films of 8A5H-DMPC mixture were found to be caused by a reversible oxidation-reduction process.

Keywords : *Langmuir-Blodgett(LB) film, 8A5H, DMPC, phospholipid, cyclic voltammetry.*

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

1. 서론

최근 전기전자 재료분야에서 유기재료의 초박막화 기술이 주목되고 있다.

LB 기법에 의해 제조된 기능성 유기 초박막은 광학소재, 전자소자 및 바이오 센서로의 잠재적인 운용 가능성 때문에 많은 연구가 진행되고 있으며, 특히 생체물질의 전자전달 기능을 모방한 인공적 분자소자에 대한 논문들이 최근 발표되고 있다. Iwamoto 등은 아조벤젠을 가진 지방산에 광조사를 하여 자외-가시광선 영역에서 가역적인 *cis-trans* 광이성질화 현상을 보고하였으며[1-3], 이를 이용한 광메모리와 분자 스위치 장치 같은 영역에서의 응용 가능성 등 LB막의 광범위한 물리화학적 특성이 연구되어 왔다[3-6].

아조벤젠을 함유한 지방산의 LB막에서 *cis-trans* 광이성질화의 전환율은 균일 용액에서 보다 적게 이루어진다. 그리고, 가역적인 *cis-trans* 광이성질화 현상과 산화-환원 반응이 일어나는 아조벤젠의 광발색과 전기화학은 아주 흥미를 가지게 하는 연구이며, LB막 소수기의 강한 회합체의 형성으로 인하여 광자극 등으로 인한 *cis-trans* 구조변환이 잘 일어나지 않는다.

이런 단점을 보완하기 위하여 아조벤젠 단분자에 인지질을 도입함으로써 순수한 아조벤젠 단분자의 LB막에서 일어나는 분자회합을 방지하는 효과가 있고, 인지질 자체의 flexible한 특성으로 인하여 보다 효율적인 *cis-trans* 광이성질화 현상을 나타나게 하는 혼합막 형태의 LB막에 대한 연구가 이미 보고된 바 있다[7]. 이와 같이 여러 가지 기능성을 가진 유기 분자간의 전달현상은 물질의 산화-환원 전위차를 토대로 한 에너지 전이차와 전자수용체, 감광체, 전자공여체로 구성된 기능성 분자들에 의해 배향성을 가진다[8,9].

본 연구는 아조벤젠기를 가진 4-octyl-4'-(5-carboxypentamethyleneoxy)azobenzene (8A5H)와 L- α -dimyristoylphosphatidylcholine(DMPC)[10,11] 인지질 혼합물을 ITO 기판 위에 LB막을 제작하여 전기화학적 특성을 관찰하여 환산계수를 구하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 8A5H는 Dojindo(주, 일본)에 주문 제조한 것을 연구용으로 구입하여 그대로 사용하였다. 친수성 choline기를 가진 DMPC(99%)는 Sigma Chemical Co.에서 제조한 것을 구입하여 정제하지 않고 사용하였다. 8A5H와 이들 인지질의 분자구조식은 Fig. 1에 나타내었다.

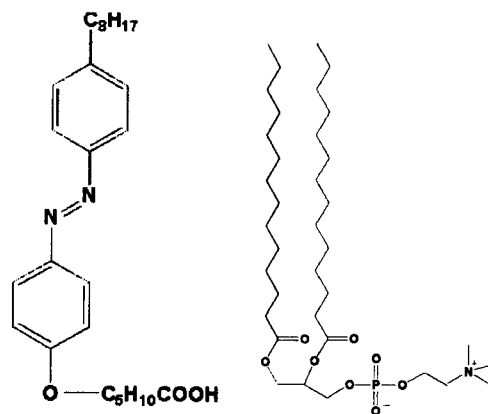


Fig. 1. Molecular structures of the 8A5H and DMPC.

용매로 사용한 chloroform은 덕산약품(주)에서 제조된 시약을 사용하였다. 전기화학적 특성에 사용한 전해질은 sodium perchlorate로 일본 Junsei Chemical Co., Ltd에서 제조한 특급 시약을 사용하였다. 트루프 세척에 사용된 시약으로는 덕산약품의 acetone과 Junsei Chemical Co., Ltd에서 제조한 *N,N*-dimethylformamide (DMF) 및 isopropyl alcohol 1급 시약을 각각 사용하였다. LB막의 제작을 위한 ITO 유리기판 친수성 처리에 사용된 시약으로 초자류 세척용 Extran MA 01 alkalisch 용액은 Merck에서 제조한 것을 사용하였고, Tedia Company Inc.에서 제조한 potassium hydroxide 1급 시약을 사용하였다.

LB제작장치는 England에서 제작된 NIMA Technology Langmuir-Blodgett Tough 611을 사용하였다. Single barrier를 갖춘 장치로 제작이 용이하며 표면압 센서가 부착된 초순수를 채

운 후, 기수 계면에 8A5H와 인지질 DMPC의 혼합액을 전개시킨 후에 barrier를 40 ~ 80 mm/min의 속도로 3회 압축 및 확장을 통하여 제막 압력을 결정한다. 본 제막 실험에서는 표면압력은 각각 중간막 이상의 압력을 주고, dipper의 속도를 2 mm/min으로 고정하였다.

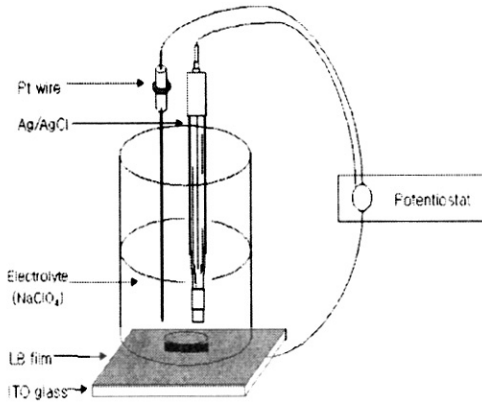


Fig. 2. The cell of electrochemical measuring equipment.

그리고 전기화학적 특성은 미국의 EG&G Princeton Applied Research Co.에서 제작한 Potentiostat/Galvanostat Model 273A를 사용하여 순환전류전압법으로 측정하였다. 측정 장치는 Fig. 2에 나타내었으며, 기준전극으로 ITO glass로 3전극 cell장치로 측정하였다. 그리고 주사속도(scan rate)로는 100mV/s에서 전해질 농도는 0.1, 0.5, 및 1.0 N NaClO₄에 대해 각각 측정하였다. 그리고 0.1 N에서 8A5H와 인지질 DMPC 혼합비 변화에 따른 혼합 LB막을 각각 50, 100, 150, 그리고 200 mV/s로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 8A5H와 DMPC를 각각 5×10^{-4} mol/L로 chloroform에 희석한 후 수면상에 150 μ L로 전개시킨 후 표면압 isotherm 곡선을 나타낸 것이다. 8A5H 용액의 경우에는 50 \AA^2 부근까지는 수면상에 막분자가 드문드문 배치되어 있는 기체막을 알 수 있고, 50 \AA^2 부터 41 \AA^2 까지 액체 팽창막을 알 수 있고, 분자당 점유

면적이 줄어들면서 압력이 상승하기 시작하여 41 \AA^2 부터 38 \AA^2 부근까지 중간막을 이루고 있음을 알 수 있다. 압축이 계속되면서 점유 면적이 38 \AA^2 부터 29 \AA^2 까지 액체층막을 이루고 있으며 29 \AA^2 부터 21 \AA^2 까지 고체막을 이루고 있는 것을 알 수 있다. 이후로는 막이 붕괴되는 현상을 보이고 있다. DMPC는 58 \AA^2 에서 압력이 상승하기 시작하여 23 \AA^2 부터 막이 붕괴되는 현상을 보였다.

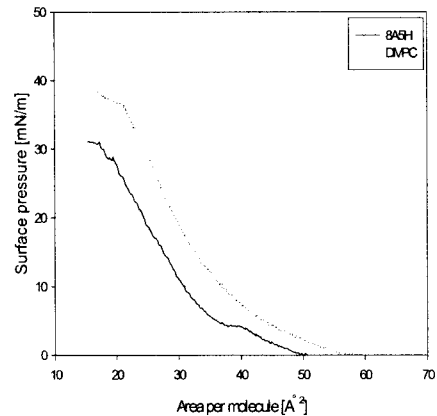


Fig. 3. Surface pressure-area isotherm for 8A5H.

Fig. 4에서는 8A5H와 DMPC를 5×10^{-4} mol/L로 chloroform에 희석한 후 수면상에 150 μ L로 전개시킨 후 각각 혼합비(1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 3:1)에 따라 isotherm 곡선을 나타낸 것이다. A곡선은 50 \AA^2 이전까지는 기체막을 형성하다가 압력이 상승하자 18 \AA^2 까지 완만하게 상승하다가 12 \AA^2 까지 중간막 형태를 보였다. 12 \AA^2 부터 8 \AA^2 까지 액체층막을 이루다가 8 \AA^2 이후부터는 막이 붕괴되는 현상을 보였다. B곡선은 50 \AA^2 까지 기체막을 형성하다가 이후 완만하게 상승하여 13 \AA^2 부터 붕괴되기 시작하였다. C곡선은 35 \AA^2 까지 기체막을 형성하다가 이후부터는 압력이 상승하기 시작하여 23 \AA^2 부터는 막이 붕괴되기 시작하였다. D곡선은 50 \AA^2 부터 압력이 상승하기 시작하여 20 \AA^2 부터 막이 붕괴되기 시작하였다. E곡선은 처음부터 30 \AA^2 까지 꾸준히 압력이 증가하는데 30 \AA^2 이후부터 25 \AA^2 까지 액체 팽창막을 이루며 25 \AA^2 부터 22 \AA^2 까지는 중간막을 이루고 17 \AA^2 막까지 고체막을 형성하다가 이후부터는 막이 붕괴되

는 현상을 보였다. 따라서 이 경우 제막은 고체막을 형성하는 22 \AA^2 부터 17 \AA^2 까지 가능하며, 적정압력은 고체막형성 영역인 10 mN/m 부터 30 mN/m 까지이다.

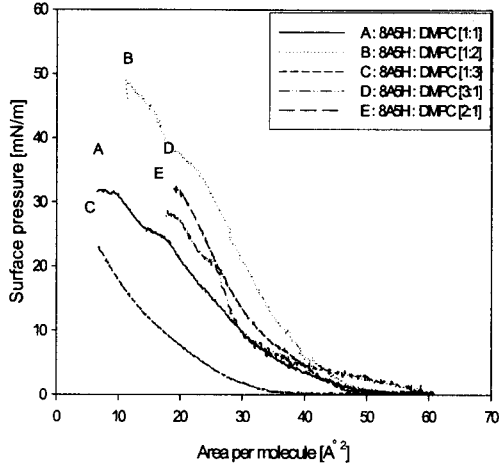


Fig. 4. Surface pressure-area isotherm for 8A5H-DMPC mixture at first compression.

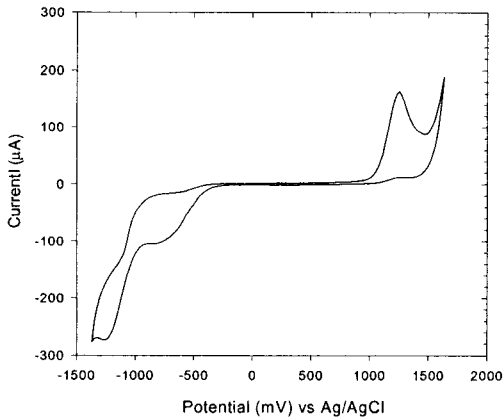


Fig. 5. Cyclic voltammogram for an ITO glass electrode in 0.1 N NaClO_4 solution. The scan rate was 100 mV/s .

Fig. 5에서는 용액 0.1 N NaClO_4 에서 ITO 전극에 대해 -1350 mV 에서 1650 mV 까지 측정된 전기화학적 특성인 순환전류전압곡선을 나타낸 것이다. ITO 전극의 측정범위는 주사

속도 100 mV/s 으로 초기 전압 150 mV 에서 -1350 mV 까지 환원시켰다가 1650 mV 까지 산화를 진행하였다가 다시 초기전압까지 실험하였다. ITO 전극에서는 산화-환원 반응이 존재하고 있었다. -750 mV 와 -1250 mV 부근에서 환원 전류가 각각 나타났고, -890 mV 와 1250 mV 부근에서 산화 전류가 각각 나타내었다. ITO 자체에서는 전해질 NaClO_4 용액에서 산화-환원반응이 각각 2개 존재하고 각각 뚜렷하게 보여주고 있으며 가역적으로 반응이 이루어졌다.

Fig. 6에서는 8A5H 단분자 LB막의 전기화학적 특성을 나타내었다. ITO 유리에 누적된 8A5H 단분자 LB막의 전해질 농도에 따른 순환전류전압곡선을 나타내었다. ITO와 비교해보면 -50 mV 에서 450 mV 사이에서 나타나지 않았던 산화전류피크가 나타났다. 하지만 ITO에서처럼 가역적인 산화-환원피크가 아닌 비가역적인 산화피크만 나타났다. 그리고 전해질 농도가 증가함에 따라 임계산화전류가 증가하는 현상을 볼 수 있었고, 또 오른쪽으로 이동하는 현상을 볼 수 있었다. 이는 전해질의 농도가 증가함에 따라 수용액속의 이온수의 증가로 전자전달체가 많아질수록 반응이 증가하는 것을 알 수 있다.

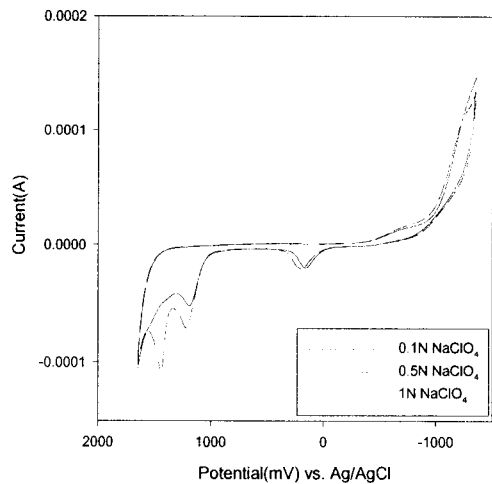


Fig. 6. Cyclic voltammograms for LB film monolayer of 8A5H on an ITO electrode in NaClO_4 solution at variable concentrations. The scan rate was 100 mV/s .

Fig. 7에서는 8A5H와 인지질 DMPC의 혼합비 1:1 단분자 LB막의 전해질 0.1 N NaClO₄에서 주사속도에 따른 -1350 mV에서 1650 mV까지 측정된 순환전류전압곡선을 나타낸 것이다. 주사속도별 임계산화전류가 0.70, 1.55, 3.11 및 3.95 μ A로 각각 나타났다.

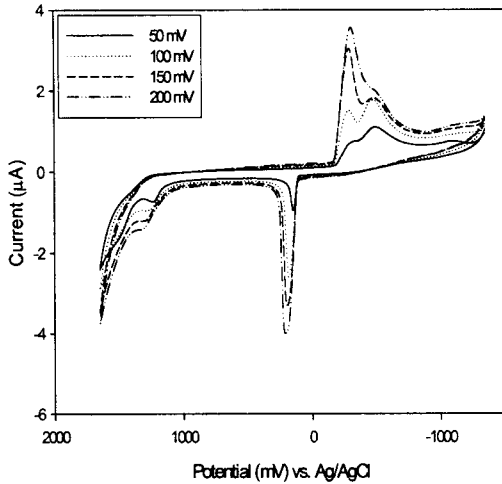


Fig. 7. Cyclic voltammograms for LB film monolayer of 8A5H-DMPC mixture (1:1) on an ITO electrode in 0.1N NaClO₄ solution.

그러나 지방산과 인지질을 도입한 Kim[12]과 Son[13]의 논문에서는 환원전류가 나타나지 않았지만 8A5H에 인지질인 DMPC를 도입한 연구에서는 주사속도가 증가함에 따라 -0.95, -2.62, -3.30, 및 -4.00 μ A의 환원 전류를 나타내었다. 그리고 Fig. 8은 8A5H와 DMPC의 혼합비 1:2의 단분자 LB막에 대한 순환전류전압곡선이다. 주사속도별(50, 100, 150, 200) mV 임계산화전류는 0.30, 0.62, 1.60, 및 2.92 μ A를 각각 나타내었다. 1:2에서도 마찬가지로 환원전류가 나타났는데 주사속도별 -0.15, -0.42, -2.55, 및 -3.07 μ A의 환원전류를 각각 나타내었다. Fig. 9에서는 혼합비 1:3에서 주사속도별 임계산화전류는 0.75, 1.07, 1.35, 및 3.00 μ A를 나타내었고 환원전류는 주사속도별 -0.50, -0.95, -1.40, 및 -3.30 μ A를 각각 나타내었다.

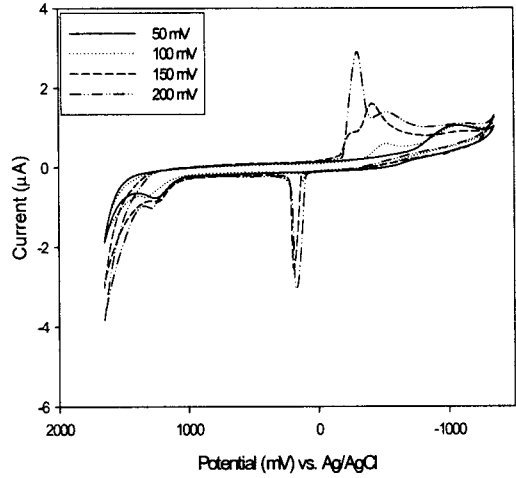


Fig. 8. Cyclic voltammograms for LB film monolayer of 8A5H-DMPC mixture (1:2) on an ITO electrode in 0.1N NaClO₄ solution.

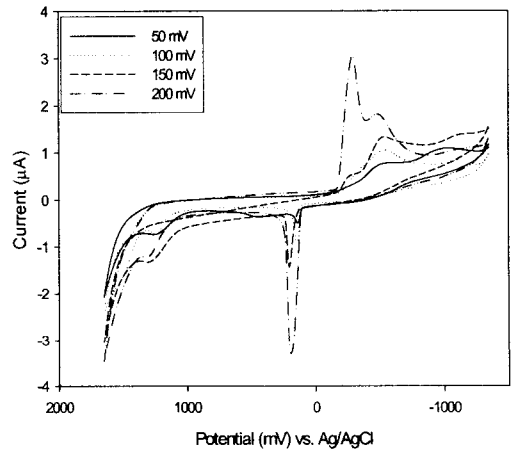


Fig. 9. Cyclic voltammograms for LB film monolayer of 8A5H-DMPC mixture (1:3) on an ITO electrode in 0.1N NaClO₄ solution.

Fig. 10에서는 2:1 혼합에서 주사속도별 임계산화전류는 0.55, 0.9, 1.34, 및 3.6 μ A를 나타내었고 환원전류는 주사속도별 -0.70, -1.23, -1.83, 및 -4.09 μ A를 각각 나타내었다.

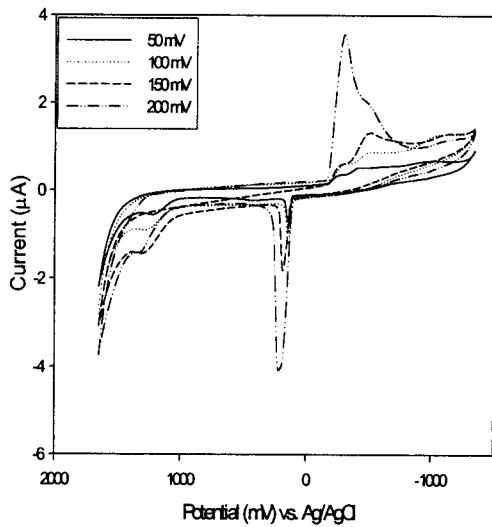


Fig. 10. Cyclic voltammograms for LB film monolayer of 8A5H-DMPC mixture (2:1) on an ITO electrode in 0.1N NaClO₄ solution.

순환전류전압곡선으로 8A5H와 DMPC 혼합물의 LB막의 전기화학적 특성이 비가역적인 반응임을 알 수 있으며, 전류 i 는 다음과 같이 나타낼 수가 있다[14].

$$i = (6.02 \times 10^5)n(an_a)^{1/2}D_0^{1/2}v^{1/2}C_0^*X_{irrev}$$

곡선의 극대값을 가지는 $X_{irrev}=0.4958$ 이라고 가정하면 피크전류는 $i_p^{irrev} = 299n(an_a)^{1/2}AD_0^{1/2}v^{1/2}C_0^*$ 이다. i_p 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대해 도식하여 기울기를 구하고 이를 이용하여 확산계수 D 를 구하였다.

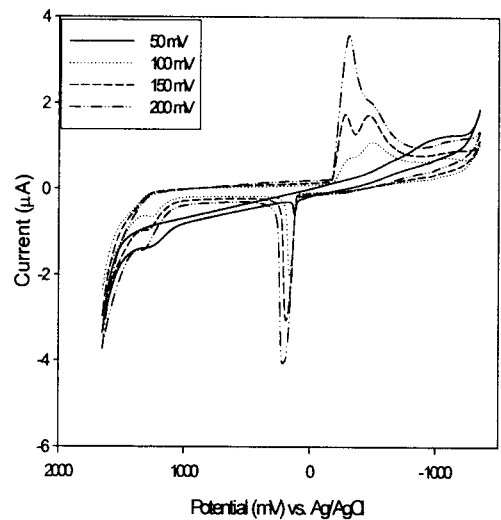


Fig. 11. Cyclic voltammograms for LB film monolayer of 8A5H-DMPC mixture (3:1) on an ITO electrode in 0.1N NaClO₄ solution.

Table. 1. Diffusivity(D) for the LB Film of 8A5H-DMPC Mixture at Oxidation

LB film	average an_a	$299n(an_a)^{1/2}AD_0^{1/2}C_0^*$	$D^{1/2}$	$D [cm^2s^{-1}]$
1 : 1	61.54	0.26	2.8640×10^{-3}	8.203×10^{-6}
1 : 2	153.87	0.16	1.1147×10^{-3}	1.242×10^{-6}
1 : 3	89.16	0.15	1.3729×10^{-3}	1.884×10^{-6}
2 : 1	117.78	0.16	1.2740×10^{-3}	1.623×10^{-6}
3 : 1	561.17	0.17	6.2018×10^{-4}	3.840×10^{-7}

Table. 2. Diffusivity(D) for the LB Film of 8A5H-DMPC Mixture at Reduction

LB film	average an_a	$299n(an_a)^{1/2}AD_0^{1/2}C_0^*$	$D^{1/2}$	$D [cm^2s^{-1}]$
1 : 1	-36.4	-0.26	3.3724×10^{-3}	1.387×10^{-6}
1 : 2	-227.143	-0.16	9.1746×10^{-4}	8.410×10^{-7}
1 : 3	-100.42	-0.16	1.6385×10^{-3}	2.684×10^{-6}
2 : 1	77.56	-0.62	6.0840×10^{-3}	3.701×10^{-6}
3 : 1	-47.7	-0.29	3.6287×10^{-3}	1.316×10^{-6}

전자 1개가 LB막 물질에 분자 하나에 전달하여 $n=1$ 이라고 가정하고 계산을 하였다.

Table 1과 2는 산화 및 환원시 혼합 LB 단층막(1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 3:1)에 따라 각각의 확산계수를 계산하여 나타낸 것이다. Table 1에서는 혼합LB막의 산화반응에서 나타난 확산계수를 나타내었는데 혼합비가 1:1일 때 확산계수가 가장 크게 나타났으며, 1:2일 때 확산계수가 작은 것은 제막시의 오차로 생각되며 그 외는 큰 차이를 보이지 않고 있다.

그리고 Table 2에서는 환원반응에서 혼합 LB막의 확산계수를 나타낸 것인데 혼합비가 2:1일때 확산계수가 다른 것에 비해 크게 나타난 것은 제막시의 오차로 생각되며 다른 혼합 LB 단층막은 큰 차이가 보이지 않는다.

4. 결 론

본 실험에서 아조벤젠기를 함유한 8A5H와 DMPC를 혼합하여 수면상에서 표면압을 측정하고 LB막의 전기화학적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수면상에서 8A5H 분자는 압축과정에서 기체막, 중간막, 액체 팽창막 그리고 액체 응축막, 고체막을 이루는 것을 알 수 있었고, DMPC의 경우는 기체막에서 중간막, 액체 팽창막 단계없이 액체 응축막 그리고 기체막 거동을 보이는 것을 알 수 있었다.
2. ITO 전극의 순환전류전압곡선으로부터 가역적 산화-환원반응을 나타냄을 알았으며, 이와 반대로 ITO 위에 LB법에 제막된 8A5H는 산화-환원 중에서 환원반응이 나타나지 않고 비가역 산화반응만 나타내는 전기화학적 특성을 나타내었다.
3. 8A5H와 DMPC의 혼합비에 따라 주사속도가 증가할수록 산화-환원 전류가 크게 나타났다.
4. 8A5H와 DMPC의 혼합비가 1:1일 때 산화 전류가 크게 나타났으나 그 외에는 큰 차이를 보이지 않았다.
5. 아조벤젠기를 가진 8A5H에 인지질인 DMPC를 도입하였을 경우 비가역 산화반응만 일어나고 환원 반응은 일어나지 않았으나 DMPC를 도입하였을 경우 가역적으로 산화·환원 반응 모두 다 일어난다는

것을 알았다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. X. B. Xu, Y. Majima, and M. Iwamoto, Molecular switching in phospholipid-azobenzene mixed monolayers by photoisomerization, *Thin Solid Films.*, **331**, 239(1998).
2. H. Tachibana, R. Azumi, M. Tanaka, M. Matsumoto, S. Sako, H. Sakai, M. Abe, Y. Kondo, and N. Yoshino, Structures and photoisomerization of the polyion complex Langmuir-Blodgett films of an amphiphile bearing two azobenzene units, *Thin Solid Films.*, **284**, 73(1996).
3. I. Kim, J. F. Rabolt, and P. Stroeve, Dynamic monolayer behavior of a photo-responsive azobenzene surfactant, *Colloids and Surfaces.*, **171**, 167(2000).
4. K. H. Park and J. Y. Song, A Study on the Displacement Current of Fatty Acid and Polyamic Acid Mixture, *J. Ind. Eng. Chem.*, **8(2)**, 126(2002).
5. K. H. Park and T. G. Park, A Study on the Photoisomerization of Functional Polyimide Monolayers containing Azobenzene, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11(1)**, 87(2000).
6. H. X. Huang, D. J. Qian, N. Nakamura, C. Nakamura, T. Wakayama, and J. Miyake, Quartz crystal microbalance and electro-chemical studies on the electrode modified by layer-by-layer multilayers of viologen polyelectrolytes, *Electrochimica Acta.*, **49**, 1491(2004).
7. D. W. Kang and K. H. Park, Photoisomerization LB Monolayer Films

- Mixed with Fatty Acid and Phospholipid at Difference Mixture Ratio, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **17(3)**, 178(2000).
8. K. H. Park, K. J. Shim, and N. S. Kim, Photoisomerization of Mixture LB Films of Fatty Acid and Phospholipid (DOPC), *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **19(1)**, 43(2002).
 9. B. J. Kim, B. C. Min, and K. H. Park, Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett Films of 4-Octyl-4'-(5-carboxypentamethyleneoxy)azobenzene and Dilauroyl-L- α -Phosphatidylcholine Mixture, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **19(1)**, 49(2002).
 10. Y. L. Lee and C. Y. Chen, Surface wettability and platelet adhesion studies on Langmuir-Blodgett films, *Appl. Surface Sci.*, **207**, 51 (2003).
 11. M. Langner and S. Hui, Effect of free fatty acids on the permeability of 1,2-dimyristoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine bilayer at the main phase transition, *J. Biochimica et Biophysica Acta*, **1463**, 439(2000).
 12. K. H. Park, and B. J. Kim, Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett(LB) Films mixed with 4-Octyl-4'-(5-carboxypentamethyleneoxy)azobenzene(8A5H) and Phospholipid, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14(6)**, 759(2003).
 13. 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).
 14. J. M. Ko and H. C. Park, Principles and applications of cyclic voltammetry, *Polym. Sci. Technol.*, **10(4)**, 519(1999).