

## L- $\alpha$ -Phosphatidylethanolamine 단분자층 LB막의 안정성에 관한 연구

박근호<sup>†</sup>

창원대학교 화공시스템공학과  
(2014년 2월 3일 접수; 2014년 2월 26일 수정; 2014년 2월 28일 채택)

## A Study on the Stability of Langmuir-Blodgett(LB) Films of L- $\alpha$ -Phosphatidylethanolamine Monolayer

Keun-Ho Park<sup>†</sup>

*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,  
Changwon Gyeongnam 641-773, Korea*  
(Received February 3, 2014; Revised February 26, 2014; Accepted February 28, 2014)

**요약** : 인지질(L- $\alpha$ -phosphatidylethanolamine, LAPE) 단분자층 LB막의 전기화학적 특성을 통하여 그 안정성을 순환전압전류법으로 조사하였다. LAPE 단분자층 LB막은 ITO glass에 LB법을 사용하여 제작하였다. 전기화학적특성은 0.5 N, 1.0 N, 1.5 N 및 2.0 N 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 LAPE LB막은 순환전압전류곡선으로부터 산화전류로 인한 비가역과정으로 나타났다. LAPE LB막은 전해질농도가 0.01 N, 0.05 N, 0.10 N, 0.15 N 과 0.20 N KClO<sub>4</sub> 용액에서 확산계수(D)는 각각 195, 15.9, 5.75, 1.38 및 0.754 cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>×10<sup>-9</sup>을 얻었다.

**주제어** : 인지질(L- $\alpha$ -phosphatidylethanolamine), LB막, 산화전류, 순환전압전류법, 확산계수(D)

**Abstract** : We were investigated by cyclic voltammetry to the stability through the electrochemical characteristics of phospholipid(L- $\alpha$ -phosphatidylethanolamine, LAPE) monolayer LB films. LAPE 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 0.5 N, 1.0 N, 1.5 N and 2.0 N KClO<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 LAPE was appeared on irreversible processes by the oxidation current from the cyclic voltammogram.

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

Diffusion coefficient ( $D$ ) of LAPE was calculated 195, 15.9, 5.75, 1.38 and 0.754  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}\times 10^{-9}$  at 0.01 N, 0.05 N, 0.10 N, 0.15 N and 0.20 N  $\text{KClO}_4$  solutions, respectively.

**Keywords :** *L- $\alpha$ -phosphatidylethanolamine, Langmuir-Blodgett(LB) film, stability, cyclic voltammetry, diffusivity(D)*

## 1. 서론

유기재료를 사용하는 나노 초박막화 기술이 첨단산업의 재료분야에서 주목되고 있다. 특히 LB 법에 의해 제조된 기능성 유기 초박막은 광학소재, 전자소자 및 바이오센서로의 잠재적인 운용 가능성 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.[1-5]

그리고 기능성 유기소재들은 구성분자들의 화학적 구조를 설계하고 제어함으로써 다양한 기능을 부여하거나 조절하는 것이 가능하고, 사용 목적에 따라 자기조립식 단분자막, 유기초단분자 박막이나 섬유 등으로 성형이 쉽고, 그 종류에 있어 매우 다양하여 신소재로서 무한한 가능성을 지니고 있다[6-11].

본 연구에서는 전보[12]에 이어 분자상호간의 회합이 잘 일어나지 않는 아주 유연한 *L- $\alpha$ -Phosphatidylethanolamine* 인지질을 전개시켜서 LB막을 제조하였다. 또한 제막을 하기 위하여 수면상에 전개시킨 *L- $\alpha$ -Phosphatidylethanolamine* 인지질의 L막의  $\pi$ -A 등온선을 통해 그 물성을 검토하였고, LB초박막의 전기화학적 특성은 순환전압전류법(cyclic voltammetry)로 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 연구에 사용한 시약은 인지질 물질인 LAPE는 Sigma Aldrich Chemical Co. (USA)에서 구입하여 그대로 사용하였으며, 분자구조는 Fig. 1에 나타내었다. 인지질 LAPE의 분자구조는 탄소 사슬을 가지고 있고 한쪽은 소수성기를 가지며, 다른 한쪽은 친수성기를 가진다. 또한, 물에 대해 불용성으로 수면상에 L막을 형성하고, LB막 제막이 가능하다. 용매로 사용한 클로로포름은 Sigma Aldrich Chemical Co.(USA)에서 제조된 특급시

약을 사용하고, 메틸알코올은 덕산약품(국산)에서 제조된 1급 시약을 사용하였다. 트리프 세척에 사용된 시약으로는 *N,N*-dimethylformamide (DMF) 동양화학(국산)에서 제조한 1급 시약과 덕산약품(국산)에서 제조한 아세톤 1급 시약 및 이소프로필알코올 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

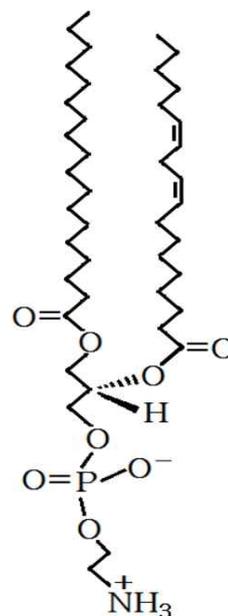


Fig. 1. Molecular structures of the *L- $\alpha$ -Phosphatidylethanolamine(LAPE)*.

### 2.2. 전개액의 조제

본 연구에서는 기판으로 ITO 기판(70 mm×10 mm×1 mm)을 사용하였고, 친수처리 과정은 다음과 같다. 유리 기판을 흐르는 물에 세척을 한 후, 10% extran용액에서 30분간 3회 초음파세척 후, 아세톤으로 30분간 3회, 다시 에탄올에 30분간 3회 초음파세척을 하였다. 또한, 기판표면을 친수성 처리를 하기 위해 에탄올에

포화된 수산화칼륨용액에 3시간 이상 침적시킨 후, 이것을 다시 에탄올에 30분간 초음파세척과 증류수로 30분간 초음파세척을 2회 하였다. 마지막막으로 초순수에서 30분간 2회 초음파 세척을 하여 제막에 사용하였다. 전개액은 LAPE를 클로로포름을 용매로 하여  $2.0 \times 10^{-4}$  mol/L로 제조한 후 수면상에 각각 100  $\mu$ L, 300  $\mu$ L, 500  $\mu$ L, 700  $\mu$ L, 900  $\mu$ L순으로 전개하여,  $\pi$ -A 등온선을 실시하였다. 그리고 전개시에는 10  $\mu$ L 용량의 마이크로 주사기로 천천히 수면상에 떨어뜨려 용액을 전개시킨다. 용액상의 용매가 충분히 휘발하였다고 판단되면 베리어로 수면상의 인지질 용액을 2, 3회 압축 및 확장을 반복한 후 얻어진  $\pi$ -A 곡선으로부터 LB막 누적을 위한 최적의 표면압력을 구했다.

### 2.3. Langmuir-Blodgett의 제막

LB제막장치는 영국에서 제작한 Nima technology Langmuir-Blodgett tough 611을 사용하였다. LB제막장치는 single barrier를 갖춘 장치로서 제막이 용이하며, 표면압 센서가 부착된 트리프트에 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 LB초박막을 제막하기 위하여 먼저 시료를 전개하기 전에 친수 처리된 ITO기판을 수면 속으로 침적시켜둔다. 시료의 전개 후 용매를 모두 휘발시킨뒤, 각각 시료의 적정표면 압력 하에서 디퍼를 상승시켜 Y-type의 LB 초박막을 제막하였다. 이후, 막의 건조를 위하여 공기 중에서 60분간 건조시킨다.

그리고 전기화학적 특성에 사용된 전위차계는 미국의 Bioanalytical System, Inc.의 모델 BAS 100W/B로 순환전류전압법으로 측정하였다. 측정 장치의 기준전극은 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt선, 작업전극으로는 ITO glass의 3전극 시스템으로 측정하였다. 또한 주사속도는 50~250 mV/s까지 50 mV/s 간격으로 측정하였으며, 전해질의 농도는 0.01 N, 0.05 N, 0.10 N, 0.15 N 및 0.20 N KClO<sub>4</sub>에 대하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. $\pi$ -A 등온선

Fig. 2는 LAPE의 표면압-면적등온선으로 100  $\mu$ L에서는 액체막 영역만 있고 고체막을 형성하지 않아 제막에 적합하지 않다. 300  $\mu$ L에서부터 900  $\mu$ L까지를 전개하였을 때는 표면압이 급격히 상승하는 고체막이 나타나므로 제막에 적합함을 볼 수 있다. 300  $\mu$ L에서 보면 100  $\text{\AA}^2$  부근까지 분자가 드물게 배열된 기체막을 형성하고, 더 압축해 들어가면 55  $\text{\AA}^2$  부근부터 표면압이 가파르게 상승하여 고체막을 형성한다. 700  $\mu$ L에서는 분자당 점유면적 40  $\text{\AA}^2$  부근에서, 900  $\mu$ L에서는 55  $\text{\AA}^2$  에서 붕괴압이 나타난다. LAP E는 제막압력을 300  $\mu$ L에서 30 mN/m 으로 결정하였다. 그리고 인지질을 수면상에 전개하면 전개량이 많아질수록 기체막 단계 없이 액체막, 고체막으로 나타나기도 하며, 분자당 차지하는 면적이 작아질수록 표면압은 증가하였다.

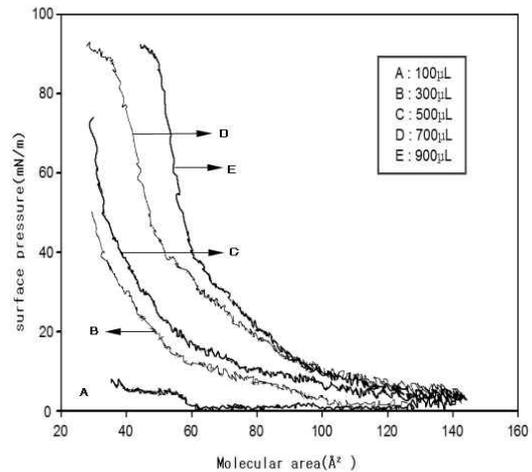


Fig. 2.  $\pi$ -A Isotherm curves for LAPE.

### 3.2. LB막의 전기화학적 특성

Fig. 3은 주사속도 100 mV/s에서 전해질 KClO<sub>4</sub>의 농도변화에 따른 LPPE LB막의 순환 전압전류곡선을 나타내었다. Fig. 3에서 비가역적인 산화전류가 나타남을 볼 수 있으며, 전해질의 농도를 0.01 N, 0.05 N, 0.10 N, 0.15 N, 및 0.20 N으로 증가시킬수록 산화전류는 95  $\mu$ A, 340  $\mu$ A, 487  $\mu$ A, 581  $\mu$ A 및 778  $\mu$ A로 증가함을 볼 수 있다.

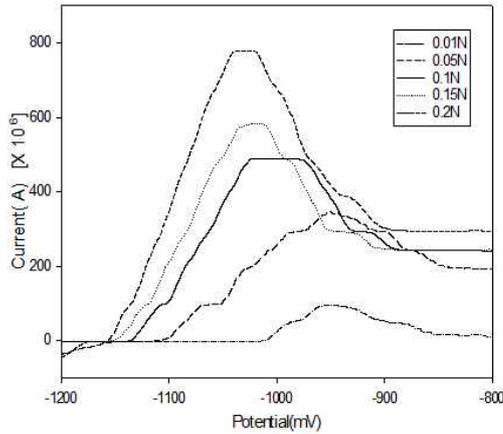


Fig. 3. Cyclic voltammogram of LAPE monolayer LB film onto ITO glass at a various concentration of  $\text{KClO}_4$  solution. The scan rate was  $100\text{mV/s}$ .

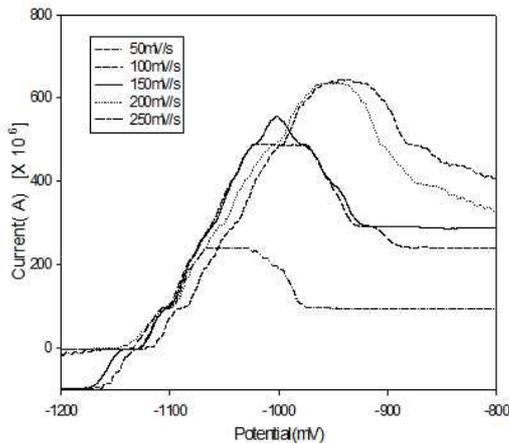


Fig. 4. Cyclic voltammogram of LAPE monolayer LB film onto ITO glass electrode in  $0.1\text{N KClO}_4$  solution.

Fig. 4는  $0.1\text{N KClO}_4$  전해질에서  $50\text{ mV/s}$ 에서  $250\text{ mV/s}$ 까지 주사속도를  $50\text{ mV/s}$ 씩 증가시켜 전류를 측정하였다. 주사속도를  $50, 100, 150, 200$  및  $250\text{ mV/s}$ 로 증가시키면 임계산화전류는  $240\ \mu\text{A}, 481\ \mu\text{A}, 552\ \mu\text{A}, 629\ \mu\text{A}, 643\ \mu\text{A}$ 로 임계산화전류가 증가하는 것을 볼 수 있다. 주사속도를 증가시키면 산화전류 값은 커지고 피크는 오른쪽으로 이동함을 볼 수 있는데, 이러한 현상은 강제전류의 증가로 인한 인지질 LB 초박막을 통과하는  $\text{K}^+$ 이온이 점차로 증

가되는 현상으로 생각된다.

이와 같이 인지질 LAPE를 이용한 LB막의 전기화학적 특성은 비가역적 산화반응임을 알 수 있었다. 비가역적인 산화반응의 전류  $i$ 는 다음 식(1)에 의해 구할 수 있다[13,14].

$$|E_p - E_{p/2}| = (1.857RT/\alpha n_a F) = (47.7/\alpha n_a) \quad (1)$$

그리고 곡선의 극대값을 가지는  $X_{irrev} = 0.4958$ 로 가정하면 피크전류는 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$i_p^{irrev} = 299(\alpha n_a)^{1/2} AD_0^{1/2} v^{1/2} C_0^* \quad (2)$$

여기서,  $\alpha n_a$ 는 식(1)로 구할 수 있으며,  $25^\circ\text{C}$ 에서 각 변수의 단위가 전극면적(A)은  $1.0\text{ cm}^2$ , 확산계수는  $D\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , 농도는  $C_0^*$  (산화제의 별크용액농도)  $[\text{mol cm}^{-3}]$ , 전위주사속도는  $v\text{ [Vs}^{-1}]$  및 전류는  $i\text{ [A cm}^{-2}]$ 로 계산된 것이다.

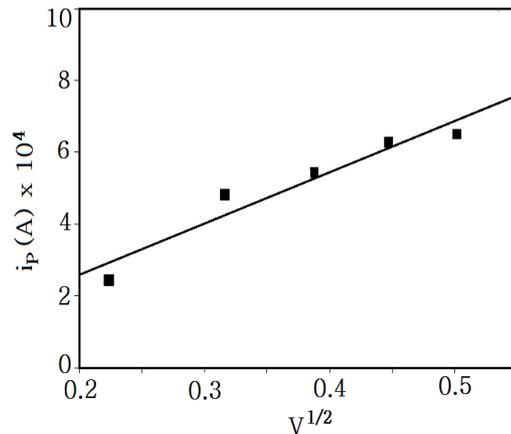


Fig. 5. Plot of  $i_p$  vs  $V^{1/2}$ (LAPE).

Fig. 5는 인지질인 LAPE의 단분자 LB막의  $i_p$ 를 주사속도  $v^{1/2}$ 에 대한 그래프를 나타낸 것이다. 인지질 단분자층의 LB 막에 주사속도를  $50, 100, 150, 200$  및  $250\text{ mV/s}$ 로 증가시켜  $i_p$  값을 그래프로 그린 것으로 그래프의 기울기는 점점 증가하는 것을 알 수 있었다.  $i_p$ 를 주사속도  $v^{1/2}$ 에 대해 plot하여 나온 기울기 값을  $299(\alpha n_a)^{1/2} AD_0^{1/2} v^{1/2} C_0^*$ 를 이용하여 확산계수 ( $D$ )를 산출하였다[15,16]. 산출된 LAPE의 확산계

수는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Diffusivity ( $D$ ) for the LB film of LAPE monolayer.

Concentration of electrolyte [N]	average $\alpha n_a$	$D[\text{cm}^2\text{s}^{-1}] (\times 10^9)$
0.01	1.19250	195
0.05	0.581707	15.9
0.10	0.701471	5.75
0.15	0.745313	1.38
0.20	0.769355	0.754

Table 1에서 보면 0.01 N 전해질의 농도에서 확산계수( $D$ )가  $1.95 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ , 0.05 N 에서는  $1.59 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 로 약 12배 정도  $D$  값이 작아짐을 알 수 있으며, 계속적으로 전해질의 농도를 증가시키면 0.1 N에서는  $5.75 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ 로 0.05 N 전해질농도에서 보다 약 2.8배, 0.15 N에서는  $1.38 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ 로 0.05 N 전해질농도에서 보다 약 11.5배 정도로  $D$  값이 점점 더 작아짐을 볼 수 있다. 따라서 이러한 단분자층 LB막의 안정성 증가현상은 Fig. 1의 분자구조에서 보는 바와 같이 잘 배열된 LAPE 단분자층의 LB 나노막의  $\text{O}^-$ 에  $\text{K}^+$ 이온이 결합하고  $\text{NH}_3^+$ 에는 전해질의  $\text{ClO}_4^-$ 이온이 결합하여 부동태화를 형성하여  $\text{K}^+$ 이온이 침투하는 것을 차단하는 것으로 생각된다. 따라서 이러한 부동태화는 전해질의 농도를 증가시키면 점차로 부동태화 현상이 증가되는 현상으로 전해질의 농도가 증가할수록 단분자층 LB막은 확산계수 값에서 보는 바와 같이 더 안정한 상태를 유지하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

수면 상에 인지질 LAPE를 사용하여 Langmuir 막을 전개시켜, 그 표면압을 측정하고, Langmuir-Blodgett(LB)막을 제작하여 전기적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 인지질(LAPE)용액은 분자당 점유면적이 작아질수록 표면압이 증가하였으며, LB 단분자막은 비가역적 공정인 산화반응을 나타내는 전기화학적 특성을 나타내었다.

- 순환전압전류법을 사용하여 확산계수를 산출한 결과 전해질 농도가 증가함에 따라 전자 전달체가 증가하여 임계 산화전류 값도 더 높았다.
- 본 연구의 범위 내에서 LB막은 전해질 농도가 증가하면, 확산계수( $D$ )는 감소하므로 단분자층 LB막의 안정성은 좋아짐을 알 수 있다.
- 단분자층 LB막의 안정성 증가현상은 잘 배열된 LB 나노막의  $\text{O}^-$ 에  $\text{K}^+$ 이온이 결합하고, 아민기인  $\text{NH}_3^+$ 에는 전해질 중의  $\text{ClO}_4^-$ 이온이 결합하여 부동태화를 형성하여  $\text{K}^+$ 이온이 침투하는 것을 차단하는 것으로 생각된다.

#### References

- M. C. Petty, "Langmuir-Blodgett films: An introduction", Cambridge University Press, UK, P.153 (1996).
- 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).
- 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).
- S. Paul, C. Pearson, A. Molloy, M. A. Cousins, M. Green, S. Kolliopoulou, P. Dimitrakakis, 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).
- N. S. Lee, H. K. Shin, J. S. Chang, and Y. S. Kwon, A study on the current-voltage properties of dipyridinium molecule using scanning tunneling microscopy, *J. KIEEME*, **18(7)**, 622 (2005).

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.*, **19**(3), 75 (2006).
7. M. M. Sung, Self-Assembled Monolayers, SAMs, *Electron. Mater. Lett.*, **3**(3), 137 (2007).
8. 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).
9. 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).
10. R. 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).
11. 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).
12. K. H. Park, A Study on the Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett Monolayer Film for the Changes of Concentration with Polyamic Acid and Sphingomyelin Mixture, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **30**(4), 754 (2013).
13. P. T. Kissinger, Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, p.86, Marcel Dekker (1984).
14. D. S. Park, Study for Electrode Reaction Characteristics by Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tech.*, **14**, 356 (2003).
15. 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).
16. 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).