

포화지방산 단분자층 LB막의 안정성에 관한 연구

박근호[†]

창원대학교 화공시스템공학과
(2014년 6월 4일 접수; 2014년 7월 9일 수정; 2014년 7월 29일 채택)

A Study on the Stability of Langmuir-Blodgett(LB) Films of Saturated Fatty Acid Monolayer

Keun-Ho Park[†]

*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon Gyeongnam 641-773, Korea
(Received June 4, 2014; Revised July 9, 2014; Accepted July 29, 2014)*

요약 : 포화지방산(C12, C14, C16, C18) 단분자층 LB막의 전기화학적 특성을 통하여 그 안정성을 순환전압전류법으로 조사하였다. 포화지방산 단분자층 LB막은 ITO glass에 LB법을 사용하여 제작하였다. 전기화학적 특성은 0.1 N NaClO₄ 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 포화지방산 LB막은 순환전압전류곡선으로부터 산화전류로 인한 비가역공정으로 나타났다. 포화지방산 LB막의 확산계수(*D*)를 산출한 결과 각각 라우르산, 2.223×10⁻³ cm²/s, 미리스트산, 2.461×10⁻⁴ cm²/s, 팔미트산, 7.114×10⁻⁴ cm²/s 및 스테아르산, 2.371×10⁻⁴을 얻었다.

주제어 : 포화지방산, LB막, 산화전류, 순환전압전류법, 확산계수(*D*)

Abstract : We were investigated the stability through the electrochemical characteristics of saturated fatty acid(C12, C14, C16, C18) monolayer LB films by cyclic voltammetry. Saturated fatty acid monolayer LB films was deposited on the indium tin oxide(ITO) glass by the LB method. The electrochemical properties were measured by cyclic voltammetry with a three-electrode system in 0.1 N NaClO₄ solution. The measuring range was 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 were set. As a result, LB monolayer films of saturated fatty acid were appeared on irreversible processes by the oxidation current from the cyclic voltammogram. Diffusion coefficient(*D*) of saturated fatty acid(C12, C14, C16, and C18) was calculated 2.223, 2.461, 7.114 and 2.371 (cm²s⁻¹×10⁻⁴) in 0.1 N NaClO₄ solution, respectively.

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

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

1. 서론

Langmuir-Blodgett(LB)법으로 제조하는 유기 초박막은 광학소재, 전자소자 및 바이오센서로의 이용할 수 있기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.[1-5]

포화지방산의 분자구조는 긴 탄소사슬을 가지고 있고 한쪽은 소수성기를 가지며, 다른 한쪽은 친수성기를 가진다. 또한, 물에 대해 불용성으로 수면상에 L막을 형성하고, LB막 제막이 가능하다. LB법은 기능성 유기소자들의 분자구조를 설계하고 제어함으로써 다양한 기능을 부여하거나 조절하는 것이 가능하고, 사용 목적에 따라 자기 조립식 단분자막, 유기초단분자 박막이나 섬유 등으로 성형이 쉽고, 그 종류 또한 매우 다양하여 나노소재로서 가능성을 지니고 있다[6-11].

본 연구에서는 전보[12]에 이어 분자구조상 가장 안정한 포화지방산의 유기초박막의 안정성을 조사하고자 C14~C18의 포화지방산을 전개시켜서 LB막을 제조하였다. 또한 제막을 하기 위하여 수면상에 전개시킨 포화지방산 L막의 π -A 등온선을 통해 그 물성을 검토하였고, LB초박막의 안정성은 전기화학적방법인 순환전압전류법(cyclic voltammetry)로 측정하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 연구에 사용한 시약은 포화지방산은 Sigma Aldrich Chemical Co. (USA)에서 구입하여 그대로 사용하였으며, 분자구조는 Fig. 1에 나타내었다. 용매로 사용한 클로로포름은 Sigma Aldrich Chemical Co.(USA)에서 제조된 특급시약을 사용하고, 에틸알코올은 덕산약품(국산)에서 제조된 1급 시약을 사용하였다. 그리고 트리플 세척에는 *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.

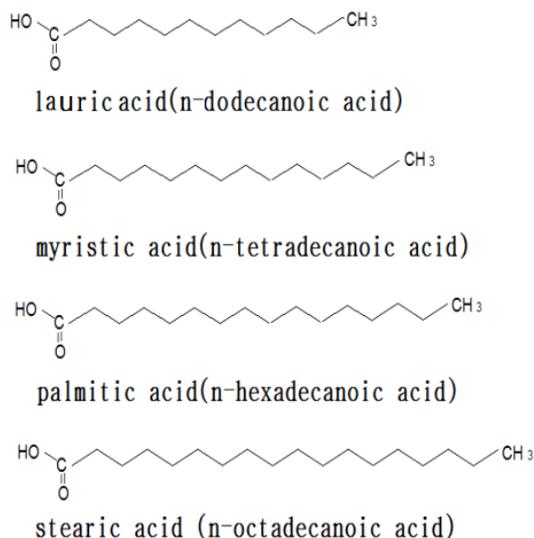


Fig. 1. Molecular structures of the saturated fatty acid(C12, C14, C16, and C18).

2.2. 전개액의 조제

본 연구에서는 기판으로 indium tin oxide(ITO) 기판(70 mm×10 mm×1 mm)을 사용하였고, 친수처리 과정은 다음과 같다. 유리 기판을 흐르는 물에 세척을 한 후, 10% Extran 용액에서 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. 마지막으로 초순수에서 30분간 2회 초음파 세척을 하여 제막에 사용하였다. 전개액은 포화지방산을 클로로포름을 용매로 하여 2.0×10^{-3} mol/L로 제조한 후 수면상에 각각 10 ~ 50 μ L를 10 μ L 간격으로 증가시켜 트리플에 전개하여 π -A 등온선을 실시하였다. 그리고 전개시에는 10 μ L 용량의 마이크로 주사기로 천천히 수면상에 떨어뜨려 용액을 전개시킨다. 용액상의 용매가 충분히 휘발하였다고 판단되면 베리어로 수면상의 인지질 용액을 2, 3회 압축 및 확

장을 반복한 후 얻어진 π -A 곡선으로부터 LB막 누적을 위한 최적의 표면압력을 구했다.

2.3. Langmuir-Blodgett의 제막

LB제막장치는 영국에서 제작한 Nima technology Langmuir-Blodgett tough 611을 사용하였다. 단일 베리어(barrier)로 만들어진 LB 제막장치는 표면압 센서가 부착된 트러프에 초순수를 채우고 앞서 제조한 전개액을 기-수 계면에 전개시킨 후에 80 mm/min의 속도로 3회 압축 및 확장을 통하여 제막 압력을 결정한다. 본 제막 실험에서는 표면압력은 각각 중간막, 고체막 이상의 압력을 주고, 디퍼(dipper)의 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 휘발시킨 뒤, 각각 시료의 적정표면 압력 하에서 디퍼를 상승시켜 Y-type의 LB 초박막을 제막하였다. 이후, 막의 건조를 위하여 공기 중에서 60 분간 건조시킨다.

2.4 순환전류전압법과 AFM의 측정

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. 주사속도는 50~250 mV/s 까지 50 mV/s 간격으로 측정하였으며, 전해질의 농도는 0.1 N NaClO₄ 을 사용하여 측정하였다.

그리고 AFM은 곡률반경이 적은 팁(tip)을 가진 탄성 캔틸레버(spring cantilever)의 진동을 측정하는 것으로, tip-시료간의 표면에 작용하는 이국소적인 힘($\sim 10^{-10}$ N)을 검출하고, 시료 표면의 힘을 이용하여 2차원적인 정보를 이미지화 한 것이다. ITO와 대기하의 실내온도(20°C)에서 제막된 유기초박막의 표면배향 및 morphology의 측정은 non-contact mode로 기록하였다[13].

3. 결과 및 고찰

3.1. 포화지방산 용액의 π -A 등온선

포화지방산의 Langmuir막을 압축할 때 지방산들의 분자 길이와 그 구조적인 특징에 따르는 물

성을 조사하기 위하여, 탄소 길이가 각각 C12, C14, C16 및 C18인 포화지방산을 선정하여 표면압-면적(π -A) 특성을 측정하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

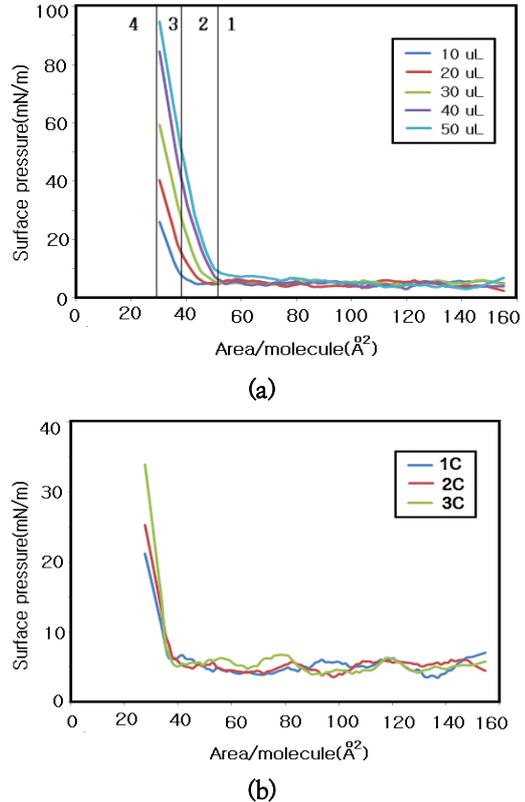


Fig. 2. π -A Isotherm curves for stearic acid(C18).

먼저 Fig. 2(a)는 지방산용액인 스테아린산(C18)을 수면 상에 10~50 μ L를 10 μ L 간격으로 증가시켜 전개시킨 π -A곡선을 나타낸 것이다. 곡선 10 μ L를 전개한 π -A곡선에서 보면 160 \AA^2 에서 압축하기 시작하면 60 \AA^2 부근까지 1 영역에서는 수면 상에 막분자가 드문드문 배치되어 있는 기체막임을 알 수 있다. 60 \AA^2 부터 45 \AA^2 부근까지는 분자당 점유 면적이 줄어들면서 압력이 상승하기 시작하는 액체 팽창막을 이루고 있음을 알 수 있다. 압축이 계속되면서 점유 면적이 45 \AA^2 부터 30 \AA^2 까지 고체막을 이루고 있다. 30 \AA^2 이후로는 고체막을 더욱 압축시켜 파괴압에 이르면 막은 파괴된다. 곡선 20 μ L를 전개한 π -A곡선에서 보면 160 \AA^2 에서 압축하

기 시작하면 60 \AA^2 부근까지는 수면상에 막분자가 드문드문 배치되어 있는 기체막임을 알 수 있다. 60 \AA^2 부터 48 \AA^2 부근까지는 분자당 점유면적이 줄어들면서 압력이 상승하기 시작하는 액체 팽창막을 이루고 있음을 알 수 있다. 압축이 계속되면서 점유면적이 48 \AA^2 부터 30 \AA^2 까지 고체막을 이루고 있었다. 30 \AA^2 이후로는 고체막을 더욱 압축시켜 파괴압에 이르면 막은 파괴된다.

그리고 전개량을 $10 \mu\text{L}$ 씩 증가시킨 곡선 30, 40, $50 \mu\text{L}$ 을 보면 160 \AA^2 에서 압축하기 시작하면 각각 1영역인 60 \AA^2 부근까지는 수면상에 막분자가 드문드문 배치되어 있는 기체막임을 알 수 있다. 이 후 부터는 2영역에 해당하는 분자당 점유면적이 줄어들면서 압력이 상승하기 시작하는 액체 팽창막을 이루고, 압축이 계속되면서 3영역인 고체막을 이루다가 30 \AA^2 이후로 고체막을 더욱 압축시켜 파괴압에 이르면 막은 파괴된다. 따라서 전개량이 너무 많아도 제막하기에 부적절함을 볼 수 있다.

Fig. 2(b)의 경우에는 스테아린산을 $30 \mu\text{L}$ 를 증착할 경우 1~3차 압축곡선을 나타낸 것이다. 일반적인 경우에는 곡선 1C의 1차 압축곡선의 경우와는 달리 곡선 2C의 2차, 곡선 3C의 3차 압축의 경우 분자당 점유면적이 적어지므로 압력이 상승하여 곡선이 오른쪽으로 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 뜨는 것이 바람직하다.

그림에는 나타내지 않았으나 팔미트산(C16)을 수면상에 $10\sim 50 \mu\text{L}$ 까지 전개량을 $10 \mu\text{L}$ 씩 증가시키면 160 \AA^2 에서 압축하기 시작하면 각각 1영역인 48 \AA^2 부근까지는 수면상에 막분자가 드문드문 배치되어 있는 기체막임을 알 수 있다. 이 후 부터는 2영역에 해당하는 분자당 점유면적이 줄어들면서 압력이 상승하기 시작하는 액체 팽창막을 이루고, 압축이 계속되면서 3영역인 고체막을 이루다가 30 \AA^2 이후로 고체막을 더욱 압축시켜 파괴압에 이르러 막은 파괴되었다.

그리고 팔미트산의 π -A를 보면 분자당 점유면적 약 42 \AA^2 에서는 곡선의 기울기가 가파른 상승세를 보이는 고체막 영역을 나타내고, 분자당 점유면적 약 28 \AA^2 에서는 최대표면압이 100 mN/m 정도로 나타나고 있다. 스테아린산의 경

우에는 베리어를 최대로 압축시키면, 분자당 점유면적 약 28 \AA^2 에서 단분자막의 붕괴압이 나타나는 것을 볼 수 있으며, 여기서 단분자막이 붕괴가 되는 것을 알 수 있다. 전체적으로 보면 팔미트산에서 보다 더 압축이 진행된 분자당 점유면적이 약 30 \AA^2 에서 표면압이 상승세가 나타나고 있다. 분자당 점유면적이 약 28 \AA^2 의 경우에도, 팔미트산, 스테아린산에서 나타난 것과 마찬가지로 막 붕괴가 나타나는 것을 알 수 있다.

3.2. LB막의 전기화학적 특성

Fig. 3은 라우르산 LB막의 안정성을 알아보기 위하여 0.1N NaClO_4 전해질에서 50 mV/s 에서 250 mV/s 까지 주사속도를 50 mV/s 씩 증가시켜 전류를 측정하였다. 주사속도를 $50, 100, 150, 200$ 및 250 mV/s 로 증가시키에 따라 임계산화전류는 $5.45 \times 10^{-4} \text{ A}$, $6.73 \times 10^{-4} \text{ A}$, $10.10 \times 10^{-4} \text{ A}$, $11.10 \times 10^{-4} \text{ A}$, 및 $11.60 \times 10^{-4} \text{ A}$ 로 임계산화전류가 증가하는 것을 볼 수 있다.

주사속도를 증가시키면 포화지방산(라우르산) LB 초박막의 산화전류 값은 커지고 피크는 왼쪽으로 이동함을 볼 수 있는데, 이러한 현상은 강제전류의 증가로 인해 포화지방산 LB 초박막을 통과하는 전류가 증가하여 점차로 LB막이 파괴되어 가는 것으로 생각된다.

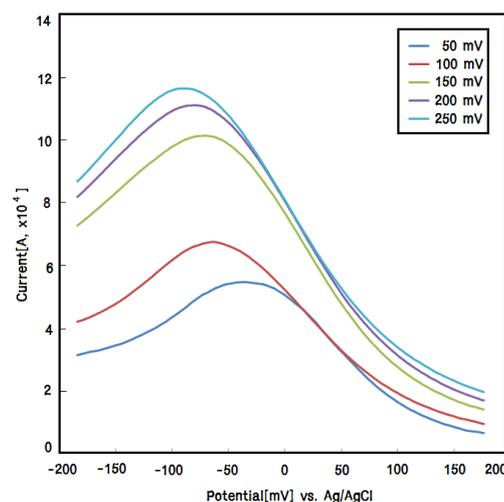


Fig. 3. Cyclic voltammogram of lauric acid monolayer LB film onto ITO glass in 0.1N NaClO_4 solution.

이와 같이 포화지방산을 이용한 LB막의 전기 화학적 특성은 비가역적 산화반응임을 알 수 있었다. 비가역적인 산화반응의 전류 i 는 다음 식(1)에 의해 구할 수 있다[14,15].

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

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

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

여기서, αn_a 는 식(1)로 구할 수 있으며, 25°C에서 각 변수의 단위가 전극면적(A)은 1.0 [cm²], 확산계수는 D [cm²s⁻¹], 농도는 C_0^* (산화제의 벌크용액농도) [mol cm⁻³], 전위주사속도는 v [Vs⁻¹] 및 전류는 i [A cm⁻²]로 계산된 것이다.

Fig. 4는 포화지방산의 단분자 LB막의 i_p 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대한 그래프를 나타낸 것이다. 포화지방산 단분자층의 LB 막에 주사속도를 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s로 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 $299(\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^*$ 를 이용하여 확산계수 (D)를 산출하였다[16,17]. 산출된 포화지방산의 확산계수는 Table 1에 나타내었다.

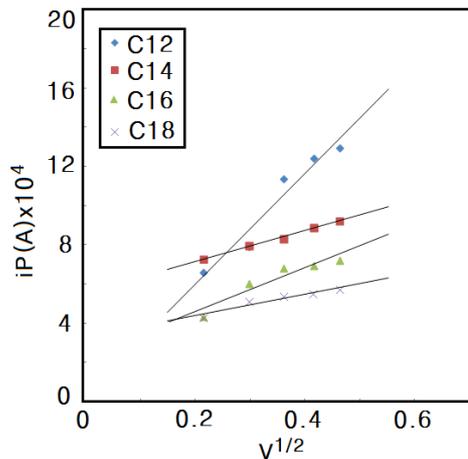


Fig. 4. Plot of i_p vs $V^{1/2}$.

Table 1에서 보면 0.1 N 전해질의 농도에서 확산계수(D)를 산출하면 라우르산이 2.223x10⁻³ cm²/s, 미리스트산 2.461x10⁻⁴ cm²/s, 팔미트산, 7.114x10⁻⁴ cm²/s 및 스테아르산, 2.371x10⁻⁴로 산출되었다.

Table 1. Diffusivity (D) for the LB film of fatty acid monolayer

Fatty acids	Average $\alpha n_a (\times 10^6)$	$D[\text{cm}^2\text{s}^{-1}] (\times 10^4)$
C12	12.579	22.231
C14	8.9100	2.4606
C16	6.2890	7.1140
C18	4.7170	2.3713

따라서 이러한 포화지방산의 단분자층 LB막의 안정성은 포화지방산의 탄소수가 증가할수록 Fig. 1의 분자구조에서 보는 바와 같이 잘 배열된 포화지방산 단분자층의 LB 나노막의 O⁻에 ClO₄⁻ 이온은 반발하여 입체장해효과를 유발하므로서 LB막에 e⁻가 침투하는 것을 차단하는 것으로 생각된다. 따라서 포화지방산의 탄소수가 증가하면 단분자층 LB막은 확산계수 값에서 보는 바와 같이 입체장해효과를 유발하여 더 안정한 상태를 유지하는 것으로 생각된다.

3.2. AFM의 측정

Fig. 5는 친수 처리한 유리 기판에 네 가지의 시료들을 각각 전개하여 유기초박막으로 제막한 LB막의 표면을 AFM으로 관찰한 것인데 Fig.5의 (a),(b),(c) 및 (d)의 같은 위치의 제막된 유기초박막의 표면을 보면 수직거리는 각각 8, 10, 15 및 4 nm 정도로 탄소 사슬의 길이에 비례하지 않음을 볼 수 있다. 일반적으로 탄소 길이가 짧을수록 제막을 하기 위해 전개되어지는 시료의 양이 많아지기 때문에 막의 응집이 더 많이 나타난 것으로 추정된다. 이것은 시료의 제막 압력을 구하기 위해 isotherm을 시행하며 확인한 표면압-면적 곡선에서 나타난 것으로 확인 할 수 있다.

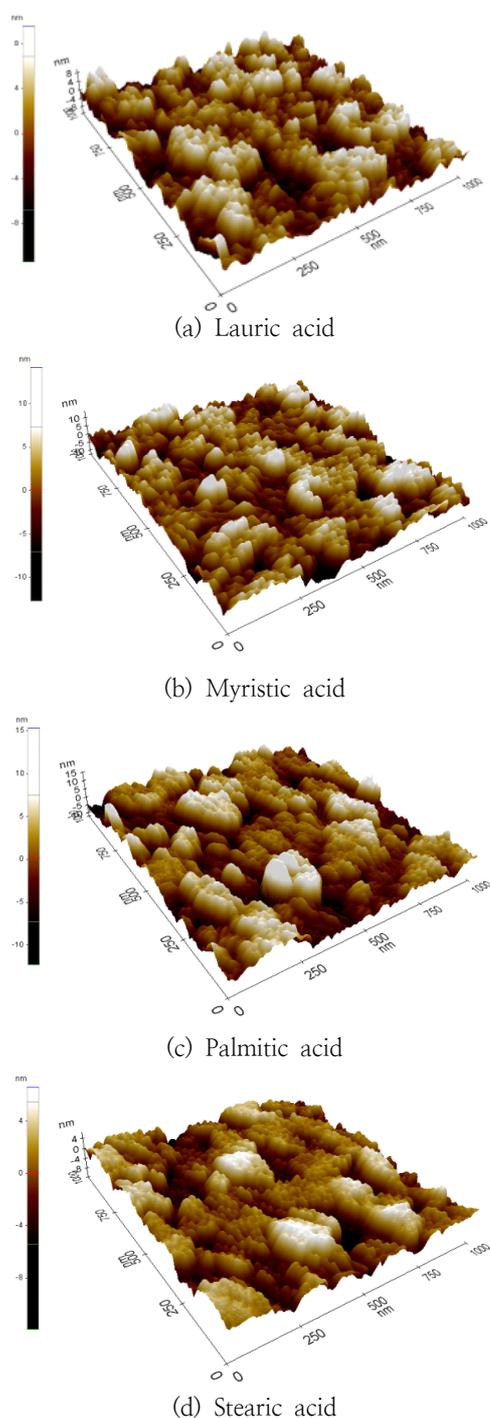


Fig. 5. AFM image of fatty acid LB films.

4. 결론

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

1. 포화지방산용액은 분자당 점유면적이 작아질수록 표면압이 증가하였으며, LB 단분자막은 비가역적 공정인 산화반응을 나타내는 전기화학적 특성을 나타내었다.
2. 본 연구의 범위 내에서 LB막은 포화지방산의 탄소수가 증가하면, 확산계수(D)는 감소하므로 단분자층 LB막의 안정성은 증가함을 알 수 있다.
3. 탄소수 증가에 따르는 단분자층 LB막의 안정성은 잘 배열된 포화지방산 단분자층의 LB 나노막의 O^- 에 ClO_4^- 이온은 반발하여 입체장애 효과를 유발하므로서 LB막에 e^- 가 침투하는 것을 차단하는 것으로 생각된다. 따라서 포화지방산의 탄소수가 증가하면 입체장애효과를 유발하여 더 안정한 상태를 유지하는 것으로 생각된다.
4. 포화지방산 LB막의 확산계수(D)를 산출한 결과 라우르산이 $2.223 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, 미리스트산은 $2.461 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, 팔미트산, $7.114 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 및 스테아르산, 2.371×10^{-4} 을 각각 얻었다.

References

1. C. H. Min, T. C. Son, and K. H. Park, Electrochemical Properties of Ultrathin Film Prepared Functional Polyimide by Langmuir-Blodgett Method, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **26(4)**, 400 (2009).
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 s studied by atomic force microscopy, *Thin Solid Films*, **304** 327 (1997).
4. A. Schaper, L. Wolthaus, D. Moebius, and T. M. Jovin, Surface morphology and stability of Langmuir-Blodgett mono- and multilayers of saturated fatty acids by scanning force microscopy, *Langmuir*, **9(8)**, 2178 (1993).
 5. 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).
 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 Stability of Langmuir-Blodgett(LB) Films of L- α -Phosphatidylethanolamine Monolayer, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **31(1)**, 44 (2014).
 13. K. H. Park, and J. Y. Song, "A Study on the Oxidation-reduction Reaction of Organic Thin Films, *J. Kor. Electrical and Electronic Mat. Eng.* **19(8)**, 724 (2006).
 14. P. T. Kissinger, Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, p.86, Marcel Dekker (1984).
 15. D. S. Park, Study for Electrode Reaction Characteristics by Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tech.*, **14**, 356 (2003).
 16. 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).
 17. 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).