

포화지방산과 인지질(DMPC)혼합 Langmuir-Blodgett막의 전기화학적 특성에 관한 연구

우성협 · 박근호[†]

창원대학교 화공시스템공학과
(2014년 6월 10일 접수; 2014년 8월 1일 수정; 2014년 8월 25일 채택)

A Study on the Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett Film Mixed with Saturated Fatty Acid and Phospholipid(DMPC)

Seong-Hyup Woo · Keun-Ho Park[†]

*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon Gyeongnam 641-773, Korea
(Received June 10, 2014; Revised August 1, 2014; Accepted August 25, 2014)*

요약 : 포화지방산과 인지질(DMPC)혼합 LB막에 대한 전기화학적 특성을 조사하였다. 포화지방산과 DMPC 혼합 단분자 LB막은 ITO glass에 Langmuir-Blodgett법을 사용하여 제작하였다. 전기화학적 특성은 NaClO_4 용액에서 3 전극 시스템 (Ag/AgCl 기준전극, 백금선 카운터 전극 및 LB 필름이 코팅된 ITO 작업 전극)으로 순환전압전류법을 사용하여 측정하였다. 그 결과 포화지방산과 인지질(DMPC)의 LB막은 순환전압전류도표로부터 산화전류로 인한 비가역공정으로 나타났다. 포화지방산과 인지질(DMPC)혼합(몰비 1:1) LB막(C14, C16, C18, C20)에서 확산계수(D)는 0.05 N NaClO_4 에서 각각 1.2×10^{-3} , 2.1×10^{-3} , 1.4×10^{-4} 및 1.1×10^{-3} cm^2/s 로 산출되었다.

주제어 : 포화지방산-인지질혼합(DMPC)막, Langmuir-Blodgett법, 산화전류, 순환전압전류법, 확산계수

Abstract : We investigated an electrochemical properties for Langmuir-Blodgett (LB) films of saturated fatty acid and phospholipid(L- α -dimyristoylphosphatidyl choline, DMPC) mixture. LB films of saturated fatty acid and DMPC monolayer were deposited by the LB method on the indium tin oxide(ITO) glass. The electrochemical properties measured by cyclic voltammetry with three-electrode system(an Ag/AgCl reference electrode, a platinum wire counter electrode and LB film-coated ITO working electrode) in NaClO_4 solution. As a result, monolayer LB films of saturated fatty acid and phospholipid mixture was appeared on irreversible process caused by the oxidation current from the cyclic voltammogram. Diffusion coefficient (D) of saturated fatty acid and DMPC mixture(molar ratio 1:1, C12, C14, C16, C18) was calculated 1.2×10^{-3} , 2.1×10^{-3} , 1.4×10^{-4} and 1.1×10^{-3} cm^2/s in 0.05 N NaClO_4 solution, respectively.

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

Keywords : saturated fatty acid-phospholipid mixture, Langmuir-Blodgett(LB) film, oxidation current, cyclic voltammetry, Diffusion coefficient

1. 서론

LB 법을 사용하여 제조하는 기능성 유기 초박막은 광학소재, 전자소자 및 바이오센서로의 운용 가능성 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.[1-6]

기능성 유기소재들은 구성분자들의 화학적 구조를 설계하고 합성함으로써 다양한 기능을 부여하거나 조절하는 것이 가능하고, 사용 목적에 따라 박막이나 섬유 등으로 성형이 쉽고, 그 종류에 있어 매우 다양하여 신소재로서 무한한 가능성을 지니고 있다[7-10].

본 연구에서는 포화지방산은 소수기들 간에 회합체를 형성하기 쉬우므로 여기서 L- α -dimyristoylphosphatidylcholine (DMPC) 인지질을 삽입시켜 소수기의 회합체 형성을 억제시키고자 하였다.

LB 막을 제조하기 위하여 포화지방산과 인지질인 DMPC를 혼합하여 수면 상에 전개시켜 제막하였으며, 분자상호간의 회합을 방지 효과를 알아보기 위하여 LB 초박막의 전기화학적 특성을 순환전류전압법(cyclic voltammetry)로 측정하였다.

2. 실험

2.1. LB 혼합 단분자막의 제조

본 연구에 사용한 포화지방산은 (주) Junsei Chemical Co. Ltd.(Japan)에서 제조한 시약을 구입하여 정제하지 않고 사용하였고, 인지질(DMPC)는 Sigma Chemical, Co.에서 제조한 것을 구입하여 정제하지 않고 사용하였다. DMPC의 분자식을 Fig. 1에 나타내었다. 용매로 사용한 클로로포름은 덕산약품(주)에서 제조한 특급시약을 사용하였다. 트루프 세척을 위하여 동양화학의 *N,N*-dimethylformamide (DMF) 1급 시약, 덕산약품(주)아세톤 1급 및 이소프로필알코올 1급 시약을 사용하였다. LB제막을 위하여 ITO 유리기판을 친수성 처리에 동양화학의 수산화칼륨 1급 시약과 덕산약품(주)에서 제조한 아세톤 1급 및 에탄올 1급 시약을 사용하였다.

LB제막 장치는 단일 베리어(single barrier)이

고, 표면압 센서가 부착된 NIMA Technology Langmuir-Blodgett trough 611(England)을 사용하였다. LB제막을 위하여 우선 트루프를 DMF, 이소프로필 알코올, 그리고 아세톤 순으로 깨끗이 닦은 후 초순수(18 M Ω)로 3회 세척 한다. 트루프에 초순수를 채운 후 기수계면에 포화지방산-DMPC 혼합액을 수면 상에 전개시킨다. 20분간 방치하여 용매를 완전히 휘발 시킨 후 베리어를 70 mm/min의 속도로 2회 압축 및 확장을 통하여 제막 압력을 결정하였다. 본 제막에서는 표면 압력을 40 mN/m로 일정하게 고정시키고 디퍼(dipper)의 속도를 5 mm/min로 Y-type의 단분자막을 제막하였다. 포화지방산과 DMPC 혼합비 1:1(3.0×10^{-4} mol)로 혼합한 후 수면 상에 단분자막을 형성시켜 단분자 LB막을 제막하였다.

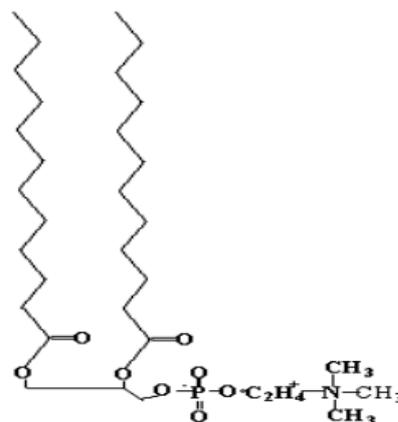


Fig. 1. Molecular structures of the L- α -dimyristoylphosphatidylcholine(DMPC).

2.2. Langmuir-Blodgett막의 전기화학적 측정

LB막의 전기화학적 특성에 사용된 전위차계는 미국의 Bioanalytical System, Inc의 모델 BAS 100W/B로 순환전류전압법으로 측정하였다. 측정장치는 Fig. 2에 나타내었으며, 기준전극은 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt선, 작업전극으로는 ITO glass의 3전극 시스템으로 측정하였다. 그리고 주사속도(scan rate)는 50~250 mV/s까지 측정하였다. 그리고 전해질 농도는 0.01과 0.05 N

NaClO₄에 대해 각각 측정하였다.

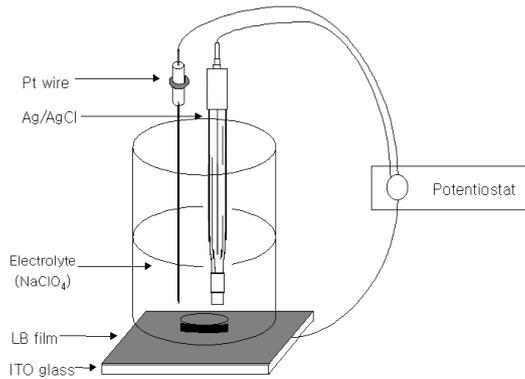


Fig. 2. The cell of electrochemical measuring equipment.

3. 결과 및 고찰

3.1. 포화지방산과 인지질(DMPC)혼합 LB막의 전기화학적 특성

Fig. 3(a)는 전해질 0.01 N NaClO₄에서 순수 ITO 유리기판의 순환전류전압곡선을 나타낸 것이고, Fig. 3(b)는 ITO 유리기판에 포화지방산-DMPC 혼합단분자 LB막을 50mV/s일 때의 순

환전류전압곡선을 나타낸 것이다.

Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)는 50 mV/s의 주사속도에 따른 전형적인 순환전류전압 곡선을 나타낸 것으로서 이를 비교하면 순환전류전압곡선 Fig. 3(b)에서 보는 바와 같이 비가역적인 산화반응만이 일어남을 볼 수 있다.

Fig. 4와 Fig. 5는 전해질 0.01 N과 0.05N NaClO₄에서 각각 ITO 유리기판에 포화지방산과 인지질(DMPC) 몰비 1:1에서 단분자 LB막의 주사속도에 따른 순환전류전압 곡선의 산화반응을 주사속도의 변화에 대한 것을 나타내었다.

Fig. 4(a)의 경우 주사속도가 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s의 증가에 따라 임계 산화 전류가 각각 2.16×10^{-5} A, 2.44×10^{-5} A, 2.53×10^{-5} A, 2.66×10^{-5} A, 2.88×10^{-5} A로 전류값이 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 Fig. 4(b)의 경우에도 주사속도를 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s의 증가 시킴에 따라 임계 산화 전류가 각각 1.59×10^{-5} A, 1.71×10^{-5} A, 1.75×10^{-5} A, 1.86×10^{-5} A, 1.75×10^{-5} A로 전류값이 증가하는 것을 알 수 있으며, Fig. 4(c) 및 Fig. 4(d)의 경우도 같은 경향을 나타내고 있다.

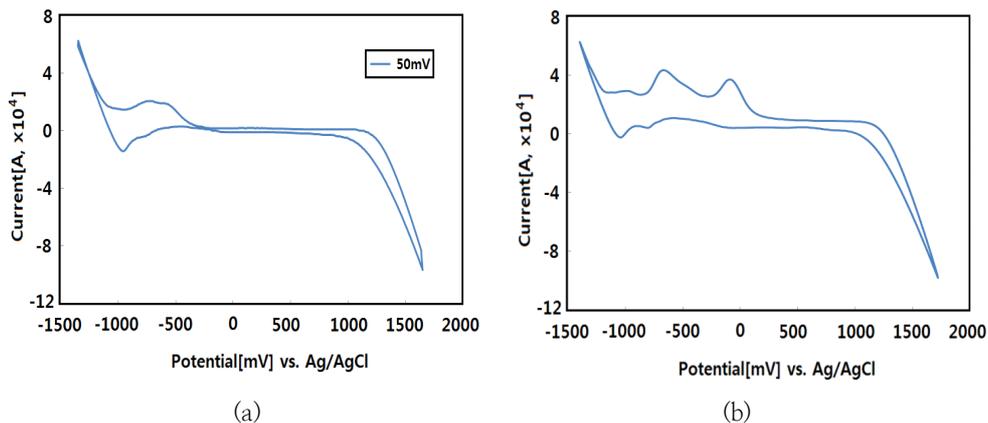


Fig. 3. Cyclic voltammograms for an ITO glass electrode(a) and monolayer C14-DMPC mixture LB film on an ITO electrode(b) in 0.01 N NaClO₄ solution. The scan rate was 50mV/s.

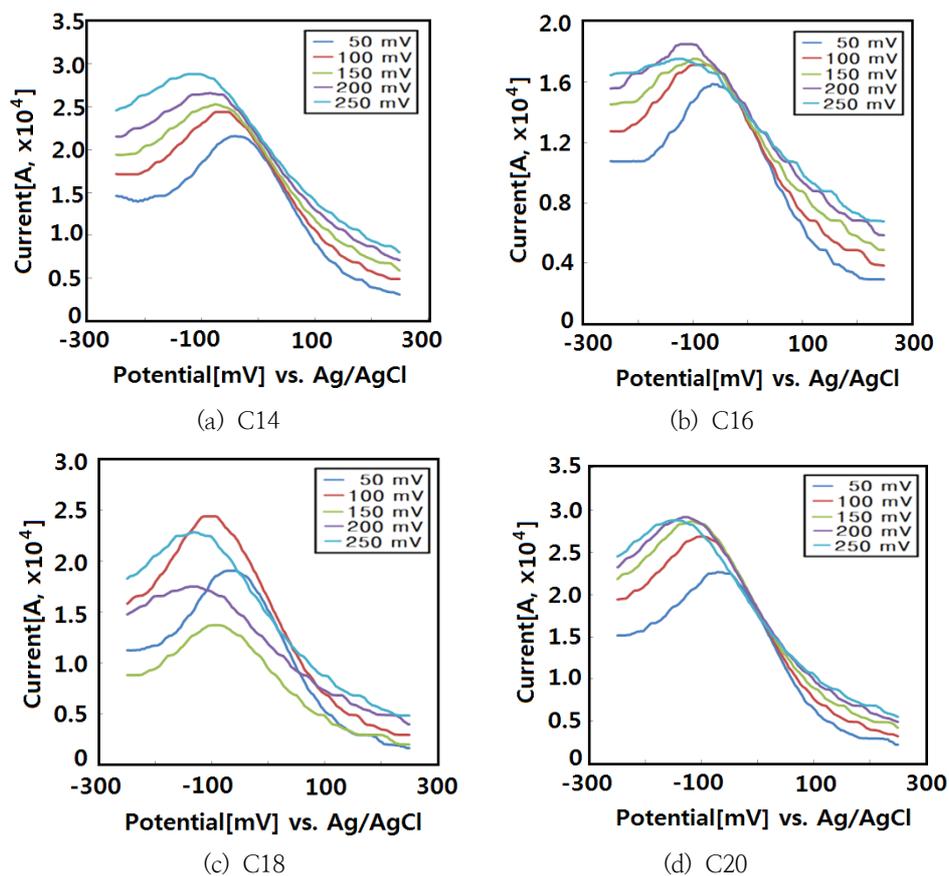
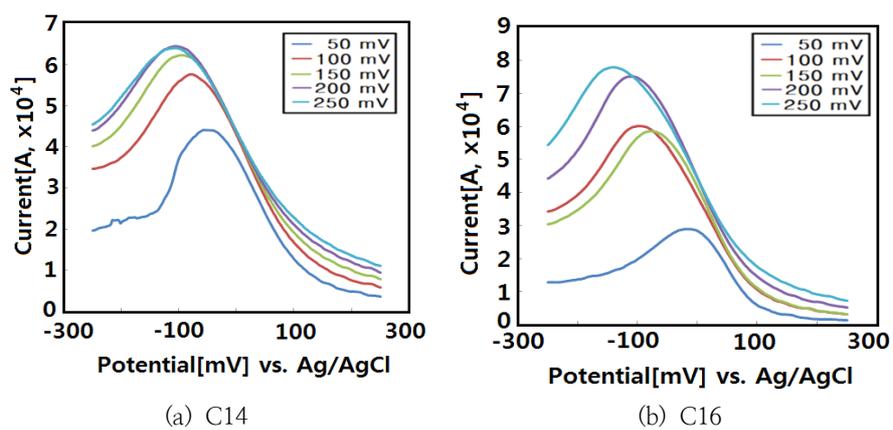


Fig. 4. Cyclic voltammogram for monolayer saturated fatty acid and DMPC mixture LB films on an ITO electrode in 0.01 N NaClO₄ solution.



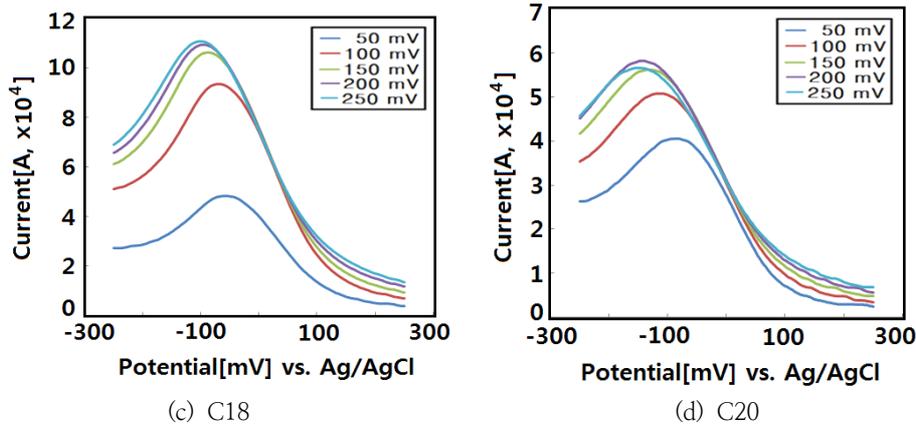


Fig. 5. Cyclic voltammogram for monolayer saturated fatty acid and DMPC mixture LB films on an ITO electrode in 0.05 N NaClO₄ solution.

한편, Fig. 5의 경우도 마찬가지로 주사속도가 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s의 증가함에 따라 Fig. 5(a)의 경우 임계 산화전류가 각각 4.41x10⁻⁵ A, 5.76x10⁻⁵ A, 6.22x10⁻⁵ A, 6.45x10⁻⁵ A, 6.40x10⁻⁵ A로 전류 값이 증가하는 것을 알 수 있었으며, Fig. 5(b)의 경우에도 마찬가지로 주사속도를 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s의 증가시킴에 따라 임계 산화 전류가 각각 4.84x10⁻⁵ A, 9.35x10⁻⁵ A, 10.60x10⁻⁵ A, 11.0x10⁻⁵ A, 11.1x10⁻⁵ A로 전류값이 증가하는 것을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 5(c) 및 Fig. 5(d)의 경우도 같은 경향을 나타내어 전류값이 증가하는 것을 알 수 있다.

포화지방산과 인지질혼합 LB막을 초기전압 -300 mV에서 시작하여 1650 mV까지 산화시켰다가 -1350 mV까지 환원시켜 다시 초기전압으로 산화시켜 측정하였다. 포화지방산과 DMPC 혼합 LB 단분자막에 대한 전기화학적 특성은 비가역적인 산화반응으로 나타났다.

비가역적인 반응으로 전류 *i*는 식(1)에 의해 표시된다. 그리고 곡선의 극대 값을 가지는 X_{irrev}=0.4958 이라고 가정하면 피크전류는

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

여기서 αn_a는 (2)식에 의해서 구할 수가 있다 [11-15].

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

그리고, *i*_p^{irrev}은 C₀^{*}나 v^{1/2}에 비례하지만, 봉우리전위(E_p)는 전위주사속도 v의 함수로서 산화반응에 대해서는 v가 증가함에 따라 (+)방향으로 변화한다.

E_p는 전극반응 속도 상수 k⁰와 이동계수 α를 포함하는 다음 (3)식으로 나타낼 수 있다.

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_a F} 0.780 + \frac{1}{2} \ln D_0 - \ln k^0 + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} v \right) \tag{3}$$

그러므로, (3)식을 이용하여 αn_a나 k⁰를 구할 수 있다. 확산계수(D)는 *i*_p를 주사속도 v^{1/2}에 대해 도시하여 299n(αn_a)^{1/2}AD₀^{1/2}v^{1/2}C₀^{*}을 이용하여 그 기울기 값으로부터 구하였다.

그리고 전자 1개가 LB막 물질에 분자 하나에 전달하여 n=1이라고 가정하여 계산하였고, 위 식을 이용하여 계산한 확산계수는 전해질의 농도에 대하여 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Diffusion coefficient (D) for the LB Film of Saturated Fatty Acid and DMPC Mixture in 0.01 N NaClO₄ Solution

Saturated fatty acid	Average $\alpha n_a \times 10^6$	D [$\text{cm}^2\text{s}^{-1} \times 10^3$]
C14	2.90	12.0
C16	1.90	7.90
C18	2.10	8.60
C20	3.20	13.0

Table 1에서 보는 바와 같이 탄소수가 증가하였을 때 소수기의 입체장애효과로 확산계수가 더 작아야 하지만 그렇지 않는 것은 인지질인 DMPC가 포화지방산에 삽입되어 소수기의 회합체 형성을 차단효과가 있는 것으로 추정되어진다. 또한, 전해질의 농도가 낮을 때(0.01 N)보다 높을 때(0.05 N)에 확산계수효과는 더 좋아 LB막이 안정한 것으로 나타남을 알 수 있었다.

Table 2. Diffusion coefficient (D) for the LB Film of Saturated Fatty Acid and DMPC Mixture in 0.05 N NaClO₄ Solution

Saturated fatty acid	Average $\alpha n_a \times 10^6$	D [$\text{cm}^2\text{s}^{-1} \times 10^3$]
C14	7.10	1.20
C16	12.80	2.10
C18	8.50	1.40
C20	6.90	1.10

Fig. 6은 포화지방산-DMPC 인지질혼합 LB막의 i_p 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대한 그래프를 나타낸 것이다. 혼합물 LB 막에 대하여 0.01 N NaClO₄ 전해질에서 주사속도 50~250 mV/s에 대한 최대값을 그래프로 그린 것으로 그래프의 기울기는 점점 증가하는 것을 알 수 있었다.

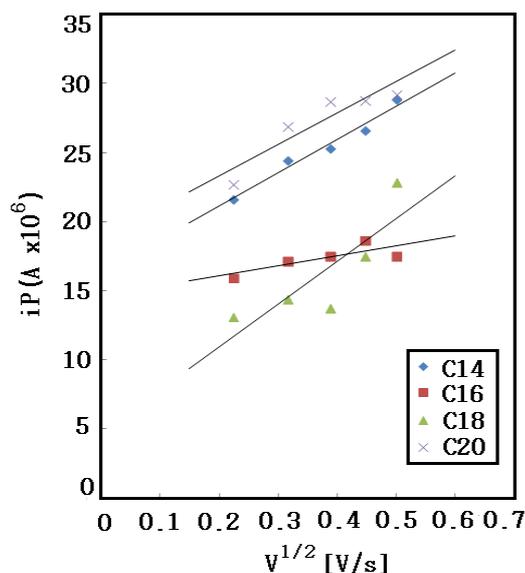


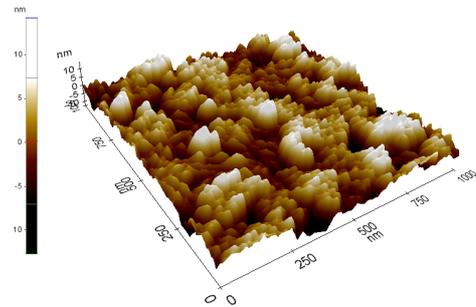
Fig. 6. Plot of i_p vs $v^{1/2}$ of saturated fatty acid-DMPC mixture LB films(0.01 N).

3.2. AFM의 측정

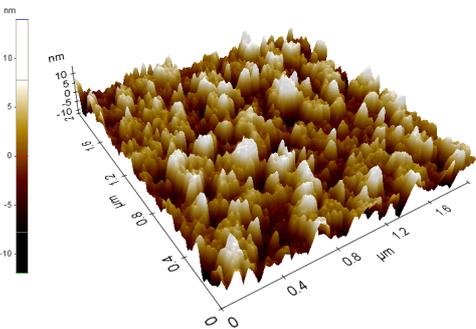
AFM은 곡률반경이 작은 팁(tip)을 가진 탄성 캔틸레버(spring cantilever)의 진동을 측정하는 것으로, tip-시료간의 표면에 작용하는 이 국소적인 힘($\sim 10^{-10}$ N)을 검출하고, 시료 표면의 힘을 이용하여 2차원적인 정보를 이미지화 한 것이다. ITO와 대기하의 실내온도(20°C)에서 제작된 유기초박막의 표면배향 및 morphology의 측정은 non-contact mode로 기록하였다[16].

Fig. 7은 친수 처리한 ITO유리 기판에 포화지방산-DMPC(몰비 1:1)의 시료들을 각각 전개하여 유기초박막으로 제작한 LB막의 표면을 AFM으로 관찰한 것인데 Fig. 7의 (a), (b), (c) 및 (d)의 같은 위치의 제작된 유기초박막의 표면을 보면 수직거리는 모두 10 nm정도로 탄소 사슬의 길이에 비례하지 않음을 볼 수 있다.

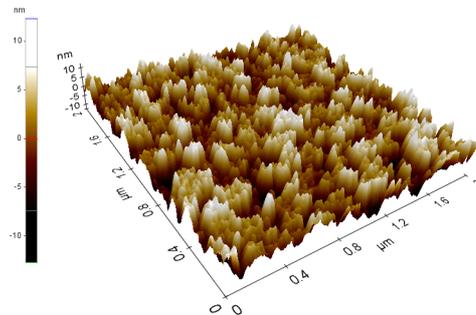
일반적으로 탄소 길이가 짧을수록 제작을 하기 위해 전개되어지는 시료의 양이 많아지기 때문에 막의 응집이 더 많이 나타난 것으로 추정된다. 이것은 시료의 제작 압력을 구하기 위해 isotherm을 시행하며 확인한 표면압-면적 곡선에서 나타난 것으로 확인 할 수 있었다.



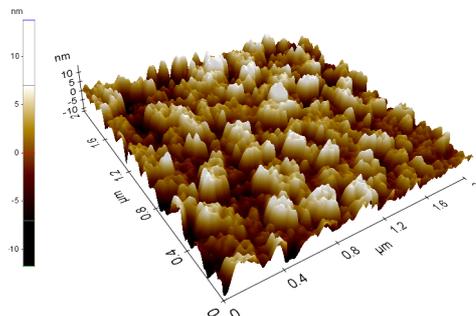
(a) Myristic acid-DMPC



(b) Palmitic acid-DMPC



(c) Stearic acid-DMPC



(d) Arachidic acid-DMPC

Fig. 7. AFM image of saturated fatty acid-DMPC LB films.

4. 결론

수면 상에 포화지방산을 사용하여 Langmuir막을 전개시켜서 그 표면압을 측정하였으며, 40 mN/m의 표면압력으로 ITO 기판상에 Langmuir-Blodgett(LB)막을 제작하여 전기적 특성과 표면의 거칠기를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 포화지방산-인지질용액은 분자당 점유면적이 작아질수록 표면압이 증가하였으며, LB 단분자막은 비가역적 공정인 산화반응을 나타내는 전기화학적 특성을 나타내었다.
2. 본 연구의 범위 내에서 LB막은 포화지방산-인지질의 탄소수가 증가하면, 확산계수(D)는 감소하므로 단분자층 LB막의 안정성은 증가함을 알 수 있다.
3. 탄소수 증가에 따르는 단분자층 LB막의 안정성은 잘 배열된 LB막의 사이에 인지질이 삽입되어 입체장애효과를 유발하여 Na^+ 이온 침투하는 것을 차단하는 것으로 생각된다.
4. 포화지방산 LB막의 확산계수(D)를 산출한 결과 전해질 0.05 N에서 C14, C16, C18 및 C20 순으로 각각 1.2×10^{-3} , 2.1×10^{-3} , 1.4×10^{-4} 및 $1.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 를 각각 얻었다.

References

1. 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).
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 monolayers studied by atomic force microscopy, *Thin Solid Films*, **304** 327 (1997).

4. 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.
5. 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).
6. 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.*, **19(3)**, 75 (2003).
7. K. H. Park and T. G. Park, A Study on the Photoisomerization of Fatty Acid and Polyamic Acid Mixture, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **19(3)**, 75 (2003).
8. 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).
9. 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).
10. 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).
11. J. M. Ko and H. C. Park, Principles and Applications of Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tech.*, **10** 519 (1999).
12. D. S. Park, Study for Electrode Reaction Characteristics by Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tech.*, **14**, 356 (2003).
13. P. T. Kissinger, Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, p.86, Marcel Dekker (1984).
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. 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).
16. 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).