

술폰산기 자가 조립 단분자막 형성을 이용한 백금 기재 표면의 초친수성 코팅

이해성 · 이해신[†]

한국과학기술원(KAIST) 화학과

(2015년 11월 18일 접수, 2015년 12월 22일 수정, 2015년 12월 23일 채택)

Superhydrophilic Coating on Platinum Substrate by Sulfonic Self-Assembled Monolayer

Haesung Lee and Haeshin Lee[†]

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 34141, Republic of Korea

(Received November 18, 2015; Revised December 22, 2015; Accepted December 23, 2015)

요약: 백금은 주조가 쉽고 잘 부식되지 않으며 다양한 화학 반응의 촉매로 사용되는 물질이다. 이러한 다양한 장점 때문에, 배기가스 필터, 부식 방지 전극, 수술 및 생체 이식 재료 등 다양한 분야에서 백금의 활용도가 높다. 그러나, 여느 금속과 마찬가지로 백금 표면은 물에 대한 젖음성이 그다지 크지 않아, 수계 환경에서 표면의 활용성이 좋지 않다. 이에, 본 연구에서는 백금을 매우 간단하면서도 효과적으로 젖음성을 향상시켜 초친수성(superhydrophilic)으로 만들어주는 코팅 방법을 보고하고자 한다. Sodium 3-mercapto-1-propanesulfonic acid 용액을 이용하여 백금 표면을 코팅한 결과, 백금 표면의 물에 대한 접촉 각이 10° 이하로 감소하는 것을 확인하였다. 단순 담금 코팅을 통해 만든 sodium 3-mercapto-1-propanesulfonic acid 자가조립 단분자막을 이용해 성공적으로 백금 표면을 초친수성 표면으로 코팅하는데 성공하였다.

Abstract: Platinum (Pt) is an easily moldable, anti-corrosive and also good catalyst in a variety of chemical reactions. Platinum can be used in many fields, however, however, the low wettability of platinum substrate in many platinum-based devices has been made a problem when they contact with liquid state environment. In this study, we report a simple and effective self-assembled monolayer coating method which provides tremendously increased wettability on platinum substrate device by using Sodium 3-mercapto-1-propanesulfonic acid solution. After surface modifications, water contact angle of the surfaces displayed less than 10°, representing that surfaces are successfully coated to be super-hydrophilic surface by simple dip coating method.

Keywords: Self-Assembled Monolayer, dip coating, superhydrophilic surface

1. 서 론

백금은 주조가 쉽고 잘 부식되지 않으며 다양한 화학 반응에 높은 촉매성을 보이는 물질이다[1,2]. 이로 인해 배기가스 필터, 부식 방지 전극, 수술 및 생체 이식 재료 등 다양한 분야에서 그 기재로서의 백금의 활용도가 높다[3-5]. 그러나, 일반적으로 백금 기반의 디바이스들은 일반 금속들과 마찬가지로 물에 대한 젖음성이 그다지 크지 않다. 금속 표면의 물에 대한 젖음성이 향상되어 친수성의 특징을 가질 경우, 금속 자체에 자가 세척(Self-cleaning) 기능이 부여될 수 있을 뿐만 아니라, 수계 환경에서 해당 금속이 다양한

화학반응의 플랫폼으로써 작용할 수 있어, 촉매 반응으로 활용되기 더 용이해진다. 뿐만 아니라, 친수성이 향상된 백금 표면을 생체 재료로서 활용할 경우, 수분이 주를 이루는 생체 내부의 조직 및 장기와의 접촉 효율이 좋아져, 그 기능의 향상이 가능하다[6,7].

금, 은, 백금 등에 해당되는 귀금속류의 물질들은, 다양한 작용기에 대해 자가 조립 단분자막(Self-assembled Monolayer, SAM)을 형성하는 것으로 이미 널리 보고가 되어있다[8]. 일반적으로 분자의 한쪽 끝은 티올(-SH)기를 가지고 있고, 반대쪽 끝은 메틸(-CH₃)기, 아민(-NH₂)기, 카르복실(-COOH)기, 이미다졸(-imidazole), 할로젠 작용기(-F, -Cl, -Br) 등 사용자가 원하는 작용기를 위치시켜, 탄화수소 사슬로 연결시킨 알켄티올로 분류되는 분자들을 사용하며, 이러한 분자들은 탄화수

[†]Corresponding author: Haeshin Lee (haeshin@kaist.ac.kr)

소 간의 분자간 인력에 의해 서로 자가 조립되어 단분자막을 형성한다. 이와 같은 원리를 이용하여, 해당되는 귀금속류들은 전기화학, 바이오 센서, 나노 기술 등 다양한 산업 및 과학 분야 전반에서 활용되고 있다 [9-11]. 그러나 대부분의 활용은 귀금속류 중 금에 대해 편중되어 있어, 백금에 대한 자가 조립 단분자막의 활용에 대한 보고는 많지 않다. 하지만 상기 서술한 대로 백금은 다양한 분야에서 활용이 가능한 금속이므로, 백금에 대한 자가 조립 단분자막 형성 분자 개발은 해당 분야에 중요한 영향을 미칠 것이라 예상된다.

이에, 본 연구에서는 자가 조립 단분자막 형성 방법을 이용하여 백금을 매우 간단하면서도 효과적으로 초친수성으로 만들어주는 코팅 방법을 보고하고자 한다. 금에 대해 티올기가 자가 조립 단분자막을 형성한다는 보고를 토대로, 실험을 통해 백금 표면 역시 티올기로 자가 조립 단분자막이 형성 가능하다는 결과를 얻었다. 또한, 이를 이용해 친수성이 매우 강한 작용기인 술폰산(-SO₃H)기와 티올(-SH)기를 같이 가지고 있는 sodium 3-mercapto-1-propanesulfonic acid라는 화합물을 이용하여 백금 표면을 간단하게 초친수성을 띤 표면으로 코팅이 가능하다는 결과를 얻었다. Sodium 3-mercapto-1-propanesulfonic acid 용액을 이용하여 백금 표면을 수용액 코팅한 결과, 백금 표면의 물에 대한 접촉 각이 10° 이하로 감소하는 것을 확인하였다. 단순 담금 코팅을 통해 만든 sodium 3-mercapto-1-propanesulfonic acid 자가 조립 단분자막을 이용해, 매우 간편하면서도 성공적으로 백금 표면을 초친수성 표면으로 코팅하는데 성공하였다.

2. 실험

2.1. 시약

Sodium 3-mercapto-1-propanesulfonic acid, 1-pentane-thiol, 1-dodecanethiol은 모두 Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, USA)로부터 구매하여 사용하였다. 백금 표면은 지름 100 mm, 두께 650~750 μm의 실리콘 웨이퍼(LG SILTRON Inc., Korea) 위에 백금을 50 μm로 도핑하여 사용하였다.

2.2. 코팅 용액 제조

코팅용 용액 제조를 위해 50 mg의 sodium 3-mercapto-1-propanesulfonic acid를 15 ml conical tube에 넣고 3차 증류수를 10 ml 넣어 5 mg/ml 용액을 제작하였다.

2.3. 표면 코팅 실험

백금이 도핑된 실리콘 웨이퍼를 다이아몬드 칼을 이용하여 5 mm × 10 mm 크기로 잘라 실험용 표면으로 제조하였다. 제작된 표면은 에탄올과 3차 증류수로

한 번씩 세척한 뒤, 질소 기체 분사로 건조시켰다. 제작한 코팅용 용액을 4 ml 취하여 35 mm 페트리 접시에 넣었다. 실험용 표면을 용액이 담긴 페트리 접시에 넣어 표면이 잠기게 하여 3 h 동안 코팅하였다. 코팅된 표면은 용액에서 꺼낸 뒤, 3차 증류수로 세척한 후 질소 기체 분사로 건조시켰다.

2.4. 코팅 표면의 분석

코팅된 표면의 개질 여부 확인을 위해 3차 증류수와 접촉 각도 측정 분석을 수행하였다. 접촉 각 분석 실험을 위해, 표면 위에 2 μl의 3차 증류수를 떨어뜨렸다. Phoenix 300 접촉 각 분석 장치(Surface Electro Optics Co. Ltd., Korea)를 이용하여 증류수와 표면 간의 접촉 각을 측정하였다. 표면의 코팅 두께 측정을 위해 광학 타원계측 분석장치(Elipsometry, He-Ne 레이저, 630.8 nm, 70° angle, Gesotrer Scientific Co., Ltd., USA)로 코팅 전/후의 표면 두께를 분석하였다. 표면 코팅에 의한 성분 변화를 확인하기 위해 X-ray 광전 분광학 분석법(XPS, Al Kα, 1486.6 eV, Incident x-ray angle = 45°)를 통해 코팅 전/후의 표면 성분을 분석하였다.

3. 결과 및 토론

일반적으로 수용액 상에서 이온화되는 작용기를 가진 분자의 경우 물 분자와 쉽게 결합되는 특성을 가지고 있다. 따라서 이온화되는 작용기를 노출시키고 있는 표면은 상대적으로 그렇지 않은 표면에 비해 물과의 친화도가 높아져 친수성 표면이 된다. 또한 이러한 작용기 중에서도 술폰산(-SO₃H)기, 인산(-PO₄H)기 등의 작용기는 이온화되었을 시 전하 밀도가 더 높아 다른 작용기(-COOH, -NH₃ 등)들보다 물에 대한 친화도가 훨씬 높다. 본 연구에서는 술폰산기를 물과의 친화도를 높이기 위한 작용기로, 티올기를 백금과의 자가 조립 단분자막 형성을 위한 작용기로 사용하여, sodium 3-mercapto-1-propanesulfonic acid라는 화합물을 코팅용 화합물로 사용하였다(Figure 1a). 상기 조건과 같이 sodium 3-mercapto-1-propanesulfonic acid 화합물을 수용액에 5 mg/ml로 용해시켜 백금 표면을 3 h 동안 코팅한 결과, 백금 표면이 티올기에 의해 자가 조립 단분자막을 형성하였으며, 단분자막의 술폰산기가 가지는 친수성 특징이 백금 표면 위에 부여되어, 백금 표면을 화합물 용액 내에 담가 두는 방법만으로도 매우 손쉽게 초친수성 특성을 부여할 수 있음을 확인하였다(Figure 1b).

백금의 표면이 sodium 3-mercapto-1-propanesulfonic acid로 자가 조립 단분자막 코팅되었음을 확인하기 위해, 다양한 표면 분석 방법으로 표면을 분석하였다.

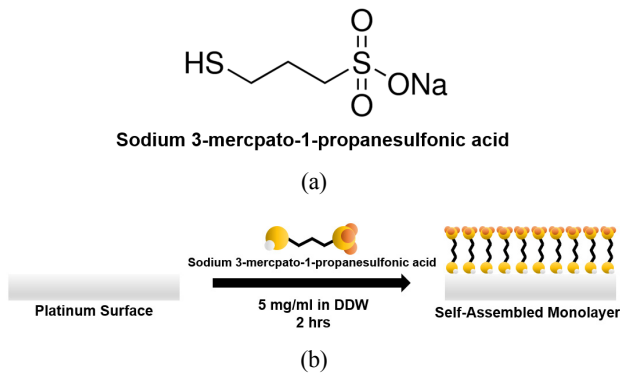
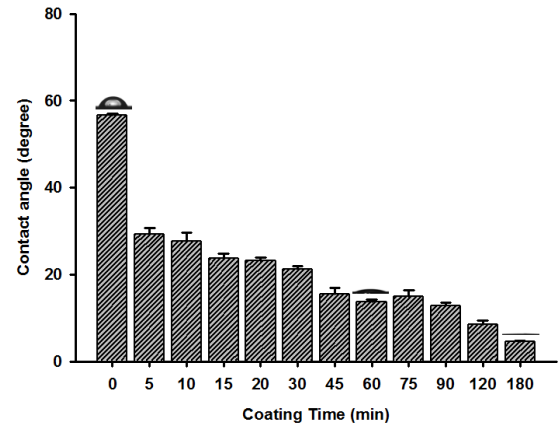


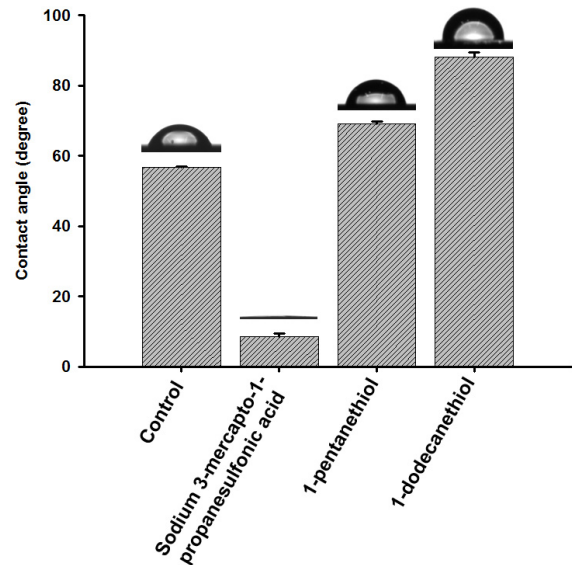
Figure 1. (a) Molecular structure of sodium 3-mercaptopropanoate; (b) The schematic figure of 3-mercaptopropanoate self-assembled monolayer coating on platinum surfaces.

먼저 백금 표면의 물에 대한 접촉 각 변화를 확인하였다. 비교적 짧은 시간의 코팅 시간(5 min)에서도 접촉 각이 빠르게 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 코팅 시간이 증가함에 따라 접촉 각이 초기 약 56°에서 120 min 이후에는 10° 미만의 값으로 크게 감소하는 것을 보여, 백금이 초친수성 표면이 되었음을 확인할 수 있다(Figure 2a)[12]. 이를 통해, sodium 3-mercaptopropanoate 용액에 백금을 단순히 담가두는 방법만으로도 초친수성의 특징을 부여하는 것이 가능하다는 사실을 알 수 있다. 자가 조립 단분자막이 백금과 티올기에 의해 발생하는 것이라는 것을 입증하기 위해 티올기만을 가지고 있는 1-pentanethiol과 1-dodecanethiol 용액에 각각 백금 표면을 담근 후 접촉 각 변화를 위와 같은 방법으로 관찰하였다. 위 두 분자는 sodium 3-mercaptopropanoate의 한쪽 끝이 술포산기로 끝나는 것과는 다르게, 소수성인 메틸(-CH₃)기로 끝난다는 차이점이 있다. 그 결과, 용액에 담가 놓았던 표면은 일반 백금 표면에 비해 접촉 각이 증가하였음을 확인하였다(Figure 2b). 이는 1-pentanethiol과 1-dodecanethiol의 수용액 노출 부분이 친수성인 술포산기가 아니라 소수성인 메틸기이기 때문으로 보인다. 또한 1-dodecanethiol의 접촉 각이 1-pentanethiol보다 더 큰 이유는 1-dodecanethiol의 탄소 사슬이 1-pentanethiol보다 더 길기 때문에, 탄소 사슬에 의한 소수성 특징이 더 커지기 때문인 것으로 보인다. 이러한 결과 역시 백금 표면이 티올기에 의해 자가 조립 단분자막을 형성한다는 것을 뒷받침한다고 할 수 있다[13].

광학 타원계측 분석장치(Ellipsometry)를 이용하여 코팅 시간에 따른 표면의 두께 변화를 측정된 결과, 표면의 두께의 증가가 코팅하지 않은 일반 표면을 기준으로 10 Å 이하로 그 차이가 크지 않게 유지되는 것을 확인할 수 있다(Figure 3a). 그러나 X-ray 광전 분광학 분석



(a)



(b)

Figure 2. (a) Time-variased water contact angle difference of 3-mercaptopropanoate coated platinum surfaces; (b) Comparisons of water contact angles of platinum surfaces via coating with related thiol-derivatives (Each bar is averaged by n = 4).

법(XPS)을 통해 코팅된 표면을 확인한 결과, 표면에서 황 성분의 신호가 관찰되어, 이것이 sodium 3-mercaptopropanoate의 티올기(163.8 eV; S2p in -SH)와 술포산기(168.0 eV; S2p in -SO₃H)에 속해있는 황 성분을 확인하였다[14](Figure 3b). 이와 같은 다양한 표면 분석법을 통해 확인한 결과, 백금 표면이 sodium 3-mercaptopropanoate에 의해 코팅되어 초친수성의 특징을 가지게 되었으나, 그 두께 변화가 크지 않은 것으로 보아(~10 Å), 이러한 특성 부여는 자가 조립 단분자막에 의한 코팅으로 인해 발생된 것임을 확인할 수 있다.

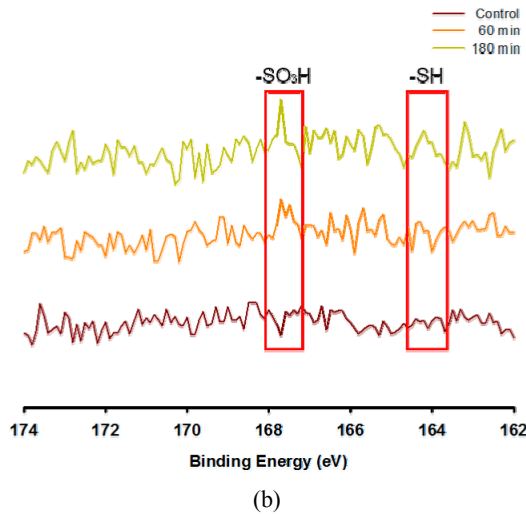
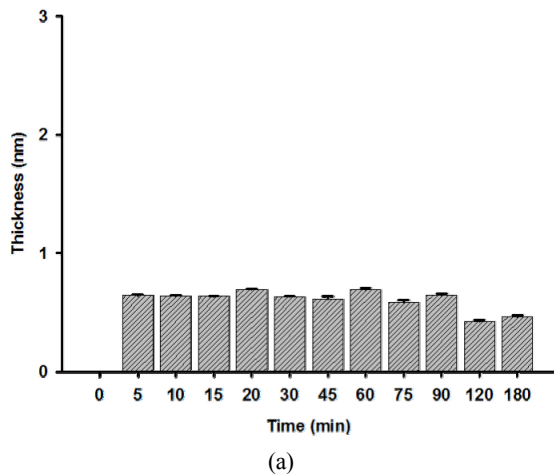


Figure 3. (a) Rapid monolayer formation on platinum surfaces by 3-mercaptopropionic acid coating (Each bar is averaged by n = 3); (b) X-ray photoelectric spectroscopy analysis of sulfur binding energy region of i) bare platinum (red line, bottom); 3-mercaptopropionic acid coated platinum surfaces with different time of ii) 60 min (orange line, middle); iii) 180 min (yellow line, top).

4. 결 론

본 연구에서는 sodium 3-mercaptopropionic acid를 이용하여 빠르고 손쉽게 백금을 초친수성 표면으로 코팅하는데 성공하였다. 단순히 해당 화합물의 수용액에 백금 표면을 담가 코팅하는 방법만으로도, 티올 작용기에 의해 백금 표면에 손쉽게 자가 조립 단분자막이 형성되어 코팅이 가능하다는 것을 확인하였고, 이로 인해 도입될 수 있는 친수성 작용기인 술폰산기에 의해 3 h의 비교적 짧은 시간으로도 백금 표면에 초친수성의 특징을 부여할 수 있다는 결론을

얻었다. 이와 같이 티올기를 이용한 자가 조립 단분자막 형성 방법을 통해, 백금의 수계 환경 접촉성이 향상되어, 백금 기반의 다양한 분야에서의 성능 향상이 가능할 것으로 보이며, 또한 작용기의 변화를 통해 백금 표면에 대한 다양한 물성 변화를 꾀할 수 있을 것이라 기대된다.

감 사

본 논문의 연구는 한국연구재단(National Research Foundation of Korea, NRF Korea)의 지원을 받아 수행되었습니다(MSIP)(No. 20090083525), (NRF-2014R1A2A1A01002855).

참 고 문 헌

1. L. Irving, *Journal of American Chemical Society*, **40**(9), 1361 (1918).
2. R. J. Davis and E. G. Derouane, *Nature*, **349**(24), 313 (1991).
3. S. E. Voltz, C. R. Morgan, D. Liederman, and S. M. Jacob, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, **12**(4), 294 (1973).
4. S. Zhang, X.-Z. Yuan, J. N. C. Hin, H. Wang, K. A. Friedrich, and M. Schulze, *Journal of Power Sources*, **194**(2), 588 (2009).
5. A. Cowley and B. Woodward, *Platinum Metals Review*, **55**(2), 98 (2011).
6. I. P. Parkin and R. G. Palgrave, *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 1689 (2005).
7. S. Nagaoka and R. Akashi, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, **5**, 212 (1990).
8. A. Ulman, *Chemical Reviews*, **96**, 1533 (1996).
9. K. Uosaki, Y. Sato, and H. Kita, *Langmuir*, **7**, 1510 (1991).
10. N. K. Chaki, K. Vijayamohan, *Biosensors and Bioelectronics*, **17**, 1 (2002).
11. T. Pham, J. B. Jackson, N. J. Halas, T. Randall. Lee, *Langmuir*, **18** (12), 4915 (2002).
12. J. Drelich, E. Chibowski, D. D. Meng, K. Terpilowski, *Soft Matter*, **7** (21), 9804 (2011).
13. Z. Li, S.-C. Chang, R. S. Williams, *Langmuir*, **19**, 6744 (2003).
14. W. Wang, X. Zhuang, Q. Zhao, Y. Wan, *Journal of Material Chemistry*, **22**, 15784 (2012).