

고체-액체 계면의 물리적/전기적 구조 분석

Analysis of the Physical/Electrical Structure of the Solid-Liquid Interface

전현배 · 박성민 · 신동호 · 박준우 | Hyunbae Cheon · Seong Min Park · Dongho Shin · Junwoo Park

Department of Chemistry, Sogang University,
35 Baekbeom-ro, Mapo-gu, Seoul 04107, Korea
Email: parkjw@sogang.ac.kr

1. 서론

이온을 포함한 액체가 고체 표면과 만나면 고체-액체 계면의 전하 중성 조건을 만족하기 위해 전기 이중층을 형성한다. 전기이중층을 기술하는 이론 모델은 (i) 고체 표면에 흡착한 단일 이온 층만을 고려한 헬름홀츠(Helmholtz) 모델(그림 1a), (ii) 푸아송-볼츠만(Poisson-Boltzmann) 이론을 기반으로 이온 확산층을 기술한 구이-채프먼(Gouy-Chapman) 모델(그림 1b), (iii) 흡착 이온 층과 이온 확산층을 동시에 고려한 구이-채프먼-스턴(Gouy-Chapman-Stern) 모델(그림 1c)로 발전해 왔다. 더 나아가, 이러한 모델에 이온의 크기, 이온 간 상호작용, 이온-고체 표면 간 상호작용 등을 추가로 고려하면서 전기 이중층을 정확히 기술하고자 하는 모델(그림 1d)이 제안되고 있다.

고체-고체 계면과 비교하여 고체-액체 계면의 물리적 구조(전기 이중층 내 이온 분포) 및 전기적 구조(포텐셜 분포)는 우리가 명확히 이해하고 있지 못하고 있다. 이는 고체-액체 계면을 실험적으로 특성평가하는 것이 액체 증기압으로 인한 진공 문제, 물 분자의 운동성으로 인한 낮은 측정 민감도, 까다로운 시료 준비로 인해 매우 까다롭기 때문이다. 고체-액체 계면의 구조와 이온-고체 표면 간의 상호작용은 여러 분야(이차전지, 촉매 반응, 나노물질 합성, 세포막신호전파, DNA folding 등)의 핵심 구동 원리를 결정하기 때문에, 고체-액체 계면을 특성 평가하는 방법론은 그 확장성이 매우 클 것으로 기대된다. 본 총설에서는 고체-액체 계면의 물리적 구조와 전기적 구조를 분석하는 실험적 방법론의 예시를 다루고자 한다.

Author



전현배

2023 서강대학교 화학과 (학사)
2023-현재 서강대학교 화학과 (석사과정)



박성민

2024 서강대학교 화학과 (학사)
2024-현재 서강대학교 화학과 (석사과정)



신동호

2023 대전대학교 바이오응용화학 (학사)
2023-현재 서강대학교 화학과 (석박사통합과정)



박준우

2018 서울대학교 나노융합전공 (박사)
2021 Harvard 대학교 화학과 (Post-Doc.)
2021-현재 서강대학교 화학과 조교수

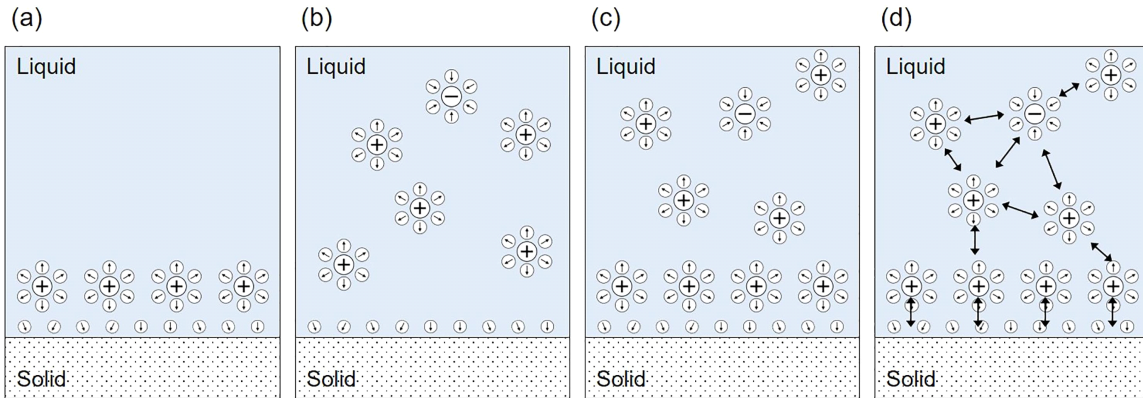


그림 1. 전기 이중층을 기술하는 여러 모델에 따른 구조 모식도.

2. 본론

2.1 전기이중층의 물리적 구조 분석

2.1.1 X-Ray Reflectivity

고체-액체 계면의 이온 분포는 X-ray reflectivity(XRR) 측정을 통해 간접적으로 추정할 수 있다. XRR은 표면에 X-선을 투과한 뒤 반사된 빛의 반사율로부터 표면으로 전달된 모멘텀을 측정한다. X-선 반사율은 표면의 전자 밀도에 의해 결정되며 입사 각도에 따라 X-선의 모멘텀과 침투율이 다르기 때문에, 고체표면으로부터 거리에 따른 전자 밀도를 얻을 수 있다. 이를 통해 전기이중층의 이온 분포를 추정한다. XRR은 전자 밀도 분포를 옹스트롬 단위의 해상도로 분석해 입자의 배열을 확인할 수 있기 때문에 이온성 액체나 계면활성제와 같이 입자의 크기가 크거나 다중층 구조를 형성하여 고체표면에 수직한 방향으로 주기성을 가지는 이온의 분포를 분석하는데 효과적이다. $[\text{bmpy}]^+ [\text{FAP}]^-$ 와 같은 이온성 액체는 수화되지 않은 양이온과 음이온으로 이루어져 있기 때문에 양이온과 음이온이 주기적으로 정렬된 다중층 구조의 이온층을 형성함을 확인할 수 있다.¹⁻³

2.1.2 Sum Frequency Generation Spectroscopy

비선형 분광학은 고체-액체 계면을 분석하는 방법 중

하나이다. 비선형 분광학 기술 중 주로 사용되는 방법은 합 주파수 생성 분광학(sum frequency generation, SFG)과 이차 고조파 발생 분광학(second harmonics generation, SHG)이다.⁴ SFG는 적외선과 가시광선 파장대의 빛을 동시에 조사하여 생성되는 합 주파수의 빛을 분석한다. 이때 대전된 고체 표면은 물 분자를 정렬시키므로, SFG 분석에 필요한 조건인 중심 대칭성이 존재하지 않는 상태이다. SHG는 SFG와 달리 1개의 파장 빛을 이용하고, 입사광의 주파수의 2배에 해당하는 생성 광자를 분석한다. 비공명 2차 광학 분석법인 SHG는 특정 분자 또는 원자에 대해 비선택적이나, SFG는 물 분자의 O-H기의 신축 진동 같은 특정 진동의 공명에 대한 정보를 알 수 있다. 더하여, 두 분광법 모두 산란광에 대해 적용이 가능하므로 나노 또는 마이크로 입자에 대한 정보 또한 얻을 수 있다.⁵

SFG 분광학을 통한 분석은 전해질의 pH와 농도에 따른 고체-액체 계면 근처 물 분자층의 정렬도에 대한 정보를 제공한다. 물 분자는 고체 표면의 작용기들과 양성자 교환 반응을 일으킴으로써 표면 전하를 바꾼다. 액체 내의 전해질 이온은 이 표면 전하의 가리움(screening) 효과를 일으켜 표면 전위를 바꾼다. 실리카-전해질 계면은 SFG를 통해 그 특성이 상대적으로 잘 알려진 시스템이다. SFG 신호의 세기를 통해 실리카-전해질 계면 전기 이중층에서 물 분자의 배향을

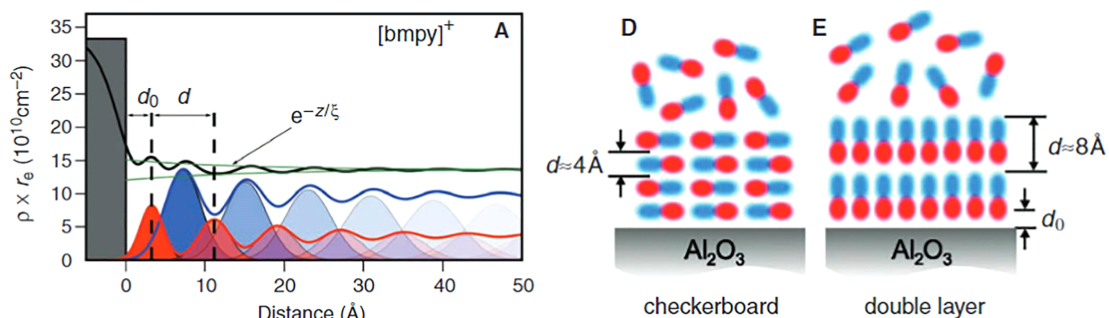


그림 2. XRR을 통해 구한 $[\text{bmpy}]^+ [\text{FAP}]^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계면의 전자 밀도와 전기 이중층 구조.¹

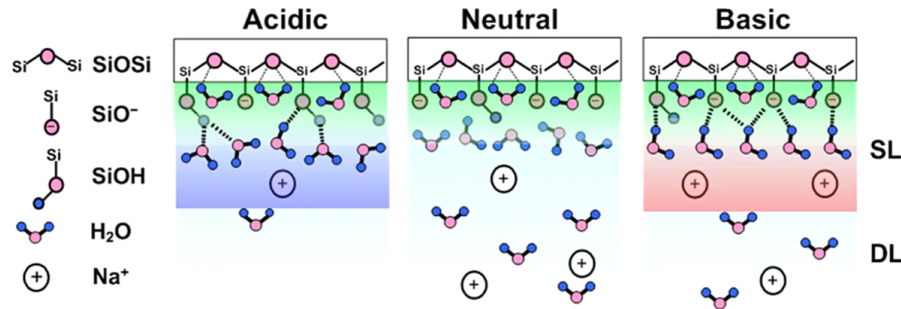


그림 3. 전해질의 pH에 따른 실리카-전해질 계면의 물 분자 배향과 전기 이중층 구조.⁶

알 수 있다. 일본 이화학연구소의 Tahei Tahara 그룹은 헤테로다인 검출 SFG(Heterodyne-detected SFG) 방법을 사용하여 얻어진 2차 감수율(susceptibility)의 허수 부분의 분석을 통해 표면 전하와 표면 전위를 알아내었다.⁶ 스위스 EPFL의 Arianna Marchioro 그룹은 SHG 산란광 분석을 통해 실리카 나노입자 표면 전하의 전해질 농도 의존성을 통해 저농도 전해질 이온의 흡착 정도를 밝혀내었다.⁷ 더하여, 프랑스 파리 사클레 대학의 Marie-Pierre Gageot 그룹은 SFG 분광학과 분자 동역학 시뮬레이션 방법을 결합하여 자가조립 단분자막(Self-Assembled Monolayer, SAM)과 액체 계면의 단분자막의 친수성 정도를 밝혔다.⁸ 마지막으로 덴마크 오르후스 대학교의 Tobias Weidner 그룹은 SFG 산란광 분석을 통해 나노입자에 결합한 펩타이드의 배향을 알아내었다.⁹ 이렇듯 비선형 분광학은 고체-액체 계면의 미시적 특성을 밝혀낼 수 있다는 장점이 있다.

2.2 전기이중층의 전기적 구조 분석

2.2.1 X-Ray Photoelectron Spectroscopy

고체-액체 계면의 전기적 구조를 특징하는 표면 전하(σ_s)와

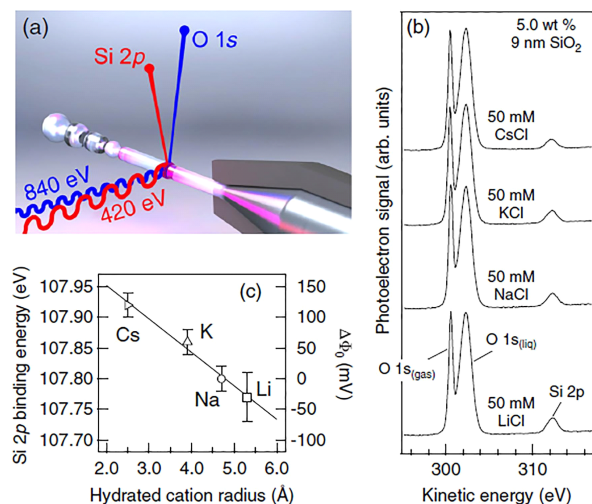


그림 4. 실리카 나노입자 수용액 계면의 XPS 실험 모식도와 실험 결과.¹⁰

제타 전위(ζ)는 각각 전위차 측정법과 전기영동 이동도 측정으로 간단하게 얻을 수 있다. 하지만 계면에서의 표면 전위(ϕ_0)는 실험적으로 측정하기 매우 까다롭다. 고체-기체 계면의 표면 전위는 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)를 이용해 측정한다. XPS는 시료의 표면에 X-선을 조사해 광전효과에 의해 방출된 전자의 운동에너지를 측정해 표면에서 전자의 결합 에너지를 측정한다. 전자의 운동 에너지 측정을 위해 XPS 챔버는 진공에 가깝게 유지되어야 하기 때문에 고체-액체 계면에서의 분석은 액체의 낮은 증기압으로 인한 실험적 장벽이 있다. 취리히 공과 대학교의 Matthew A. Brown과 동료 연구진은 액체 마이크로 제트(liquid microjet)를 이용한 XPS 실험을 통해 고체-액체 계면에서 고체의 표면 전위를 측정하는데 성공하였다.^{10,11} 해당 실험에서 전해질의 이온 종에 따라 실리카 나노 입자의 Si의 2p 결합 에너지가 이동하는 것을 통해 표면 전위의 변화를 계산했다.

2.2.2 Kelvin-Probe Force Microscopy

원자힘 현미경(atomic force microscope, AFM)은 주사 탐침 현미경(scanning probe microscope, SPM)의 일종으로 미세 탐침을 사용하여 시료 표면에 근접하거나 접촉할 때 탐침과 표면 간에 작용하는 상호 작용력을 측정함으로써 시료 표면의 이미지를 얻는 고해상도 표면 측정 장비이다. AFM은 특히 탐침과 시료 사이의 원자간 인력과 척력을 이용하기 때문에, 시료의 전도성과 상관없이 표면의 형상을 관찰할 수 있다. 표면과 캔틸레버 끝 탐침의 상호작용하는 원자간 힘은 캔틸레버를 수직 방향으로 휘어지도록 하고, 이러한 캔틸레버의 변형에 의한 끝단의 각도 변화는 캔틸레버의 윗면에 조사되어 반사되는 레이저 광선의 각도를 편향시킨다. 이때 반사되는 레이저의 편향 각도를 광다이오드로 측정하여 표면의 굴곡을 이미지화 시킨다.

켈빈 프로브 힘 현미경(Kelvin-probe force microscopy, KPFM)은 AFM을 기반으로 하여 나노 크기 재료 및 장치의 전자 특성을 연구하는 데 사용되는 방법이다. KPFM은 용량성 정전기력(capacitive electrostatic force)을 감지하여 AFM 프로브와 시료 표면 사이의 국부적 접촉 전위차(local contact

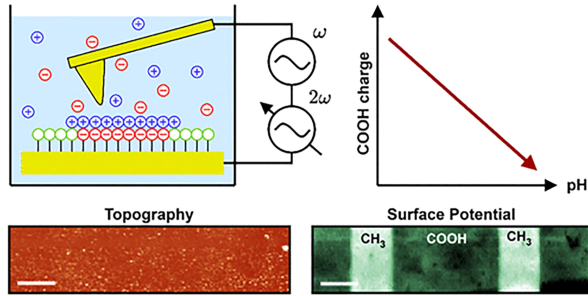


그림 5. AC-KPFM의 실험모식도 및 표면 전하의 측정 결과.¹²

potential difference, CPD)를 정량화한다.

최근 오스트리아 Automation and Control Institute(ACIN)의 Patrick Mesquida 그룹은 하전된 알케인싸이올 단분자막의 전위 분포를 측정하여 수용액상에서 KPFM을 적용하는 방법을 제시하였다. 기존의 방법들은 공간 분해능이 부족하거나 직류 전압을 가하기 때문에 수용액에 적용할 수 없었지만, 수용액에 교류 고주파 전압을 가하면 이온의 이동을 무시할 수 있기 때문에 표면의 대전된 입자가 공간적으로 고정되어 표면 전하를 직접적으로 계산 및 가시화할 수 있다.¹²

2.2.3 Atomic Force Microscope(힘-거리 곡선)

전기이중층의 확산층 내 포텐셜 분포를 특성평가하는 것은 고체 표면으로부터 넓은 범위의 공간을 특성평가해야 하기 때문에 측정이 까다롭다고 알려져 있었다. 본 글의 집필진 중 한명인 박준우 교수는 2018년 학위 과정 중(지도교수: 서울대학교 김연상 교수), 액상에서 원자힘 현미경을 활용한 힘-거리 곡선(force-distance, F-d curve)을 통해 확산층에서 이온 종류에 따른 전기적 분포 변화를 계측하는데 성공하였다.¹³ 힘-거리 곡선은 일반적으로 고체-기체 계면에서 재료 특성 연구와 상호작용을 특성평가하기 위해 사용된다. 해당 연구에서 음의 표면 전하를 가진 고체 표면에 대해 NaCl 전해질 내에서 음의 표면 전하를 갖는 질화규소(Si_3N_4) 팁을 이용하여 반발력을 계측하고, 이를 통해 간접적으로 포텐셜 분포를 추정하였다. 양이온의 원자번호에 따라 달라지는 고체-액체 계면의 포텐셜 분포를 계측하면서, 이온의 수화 반지름과

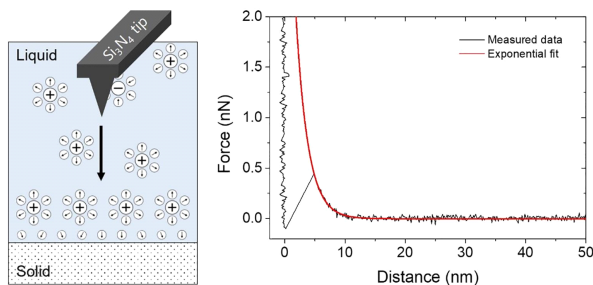


그림 6. AFM 힘-거리 곡선 측정 모식도 및 측정 결과.¹³

이온특이성의 관계를 보였다.¹³

3. 결론

본 총설에서는 고체-액체 계면의 물리적 구조 및 전기적 구조를 특성평가하는 분석 방법론의 예시에 대해 살펴보았다. X-선에 기반한 기법, 비선형 분광학, 원자힘 현미경을 이용한 방법 등 활용한 결과를 간략히 소개하였고, 이 외에도 최근 액체 샘플을 특성평가하기 위해 초저온 투과 전자 현미경, 가시광선/적외선 흡수 분광법, 라만 산란 분광법 등을 활용한 연구가 활발히 진행 중이다. 고체-액체 계면을 실험적으로 특성평가하는 방법론을 개발하는 연구는 도전적인 연구 주제이며, 전해질이 포함된 생체계면, 전기화학계면, 에너지 소자, 전자소자 등 여러 분야의 핵심적인 구동 원리를 규명할 수 있다는 점에서 연구의 확장 가능성이 매우 크고, 새로운 분석 방법론의 개발에 귀추가 주목된다.

참고문헌

1. M. Mezger, H. Schröder, H. Reichert, S. Schramm, J. S. Okasinski, S. Schröder, V. Honkimäki, M. Deutsch, B. M. Ocko, J. Ralston, M. Rohwerder, M. Stratmann, and H. Dosch, *Science*, **322**, 424 (2008).
2. S. S. Lee, A. Koishi, I. C. Bourg, and P. Fenter, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **118**, e2105154118 (2021).
3. X. Mao, P. Brown, C. Červinka, G. Hazell, H. Li, Y. Ren, D. Chen, R. Atkin, J. Eastoe, I. Grillo, A. A. H. Padua, M. F. C. Gomes, and T. A. Hatton, *Nat. Mater.*, **18**, 1350 (2019).
4. E. H. G. Backus, J. Schaefer, and M. Bonn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **60**, 10482 (2021).
5. M. Bischoff, N. Y. Kim, J. B. Joo, and A. Marchioro, *J. Phys. Chem. Lett.*, **13**, 8677 (2022).
6. F. Wei, S. H. Urashima, S. Nihonyanagi, and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 8833 (2023).
7. B. Chu, D. Biriukov, M. Bischoff, M. Předota, S. Roke, and A. Marchioro, *Faraday Discussions*, **246**, 407 (2023).
8. W. Chen, S. E. Sanders, B. Özdamar, D. Louaas, F. S. Brigiano, S. Pezzotti, P. B. Petersen, and M.-P. Gaigeot, *J. Phys. Chem. Lett.*, **14**, 1301 (2023).
9. T. W. Golbek and T. Weidner, *J. Phys. Chem. Lett.*, **14**, 9819 (2023).
10. M. A. Brown, Z. Abbas, A. Kleibert, R. G. Green, A. Goel, S. May, and T. M. Squires, *Phys. Rev. X*, **6**, 011007 (2016).
11. M. A. Brown, A. B. Redondo, M. Sterrer, B. Winter, G. Pacchioni, Z. Abbas, and J. A. van Bokhoven, *Nano Lett.*, **13**, 5403 (2013).
12. T. Hackl, G. Schitter, and P. Mesquida, *ACS Nano*, **16**, 17982 (2022).
13. J. Park, S. Song, C. Shin, Y. Yang, S. A. L. Weber, E. Sim, and Y. S. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **57**, 2091 (2018).