나노액체의 새로운 과학과 기술: TiO_2 박막의 초친수성 규명에서의 응용

DOI: 10.3938/PhiT.23.035

이건영·김규환·제원호

Novel Research on a Nanoliquid: Application to the Study of Light-induced Superwetting on TiO_2

Kunyoung LEE, QHwan KIM and Wonho JHE

Liquids have not been investigated much on a nanoscale despite their importance and applicability because constructing and manipulating nano-liquids arbitrarily is extremely difficult. Nevertheless, recently, several significant breakthroughs in the study of nanoscale water based on high-resolution atomic force microscopy (AFM) indicated that liquid had now become a novel subject of nano science and technology. For example, the mechanism of light-induced superwetting on a TiO_2 film has been uncovered by using homemade AFM methodology. TiO_2 , which is chemically stable and inexpensive, has been welcomed as a material for environmental applications such as self-cleaning and anti-fogging because of its outstanding properties of photocatalysis and superwetting. The redox reaction for photocatalytic purification on TiO_2 has been intensely studied. However, the responsible mechanism for superwetting has been under debate for nearly 20 years. Previous models have suggested that the highly hydrophilic conversion be attributed to the increased number of surface hydroxyl groups or to the photo-oxidation of hydrophobic contaminants during UV illumination. Here, we introduce the his-

tory associated with the two models and give new insight into the superwetting resulting from the “water-wets-water” process through photo-adsorbed water layers, which can be grown at the illumination of sunlight. Our developed dynamic force microscopy platform and molecular dynamics simulations have been used to determine the growth rate and the height of the grown water layers and to analyze the water-water interaction, respectively. The results are described in detail here.

서론

현재까지 나노과학과 기술의 세계에서 대부분의 연구들은 주로 금속, 반도체, 부도체 등의 고체 물질을 연구하는데 집중되어 왔다. 하지만 자연계에서 고체와 더불어 널리 존재하는 액체 상의 물질에 대한 연구는 그 중요성에도 불구하고, 나노액체를 생성 및 조절하는 기술의 어려움으로 인하여 거의 연구되지 못했다. 나노 크기의 액체는 세포막을 통한 이온의 투과, 단백질 접힘과 같은 필수적인 생명 현상들, 고압에 의해 생성되는 광물들의 나노구멍 속, 생체 분자를 이용한 바이오소자 등의 특성을 결정짓는 중요한 연구주제로 많은 응용가능성을 지니고 있다. 벌크 액체가 나노사이즈로 축소되면 시스템의 차원이 액체 분자의 크기와 비등해짐에 따라 기존에 보이지 않았던 새로운 현상들이 관측 가능하다. Georgia Institute of Tech.의 E. Riedo 그룹에서는 나노 크기에 가두어진 물의 폴림 시간(relaxation time)을 재었을때 과냉각상태(supercooled)의 액체와 비슷한 특성을 보였다는 결과를 발표하였고,^[1] Minnesota 대학의 X.-Y. Zhu 그룹은 AFM의 탐침과 샘플 사이의 전기용량(capacitance) 변화를 감지하는 IFM(interfacial force microscopy)를 이용하여 나노 물기둥의 점성이 벌크 물보다 일곱 자리수(order)만큼 크다는 결과를 보고한 바 있다.^[2] 또한 탄소나노튜브나 그래핀과 같은 단일 탄소 층을 가진 물질을 이용한 속박된 상태의 물의 연구 혹은 DFT(density functional theory), 분자 동역학(molecular dynamics; MD) 등을

저자약력

이건영 박사는 2014년 서울대학교 물리천문학부에서 나노액체 및 초친수성 규명 관련 연구로 박사학위를 취득하였고 하이닉스반도체에서 연구 활동을 할 계획이다.

김규환 연구원은 서울대학교 물리천문학부 박사과정 중으로 나노액체 관련 연구를 수행하고 있다.

제원호 교수는 1989년 미국 예일대학교에서 ‘원자에서의 cavity QED 연구’로 물리학 박사학위를 취득하였고(지도교수: Serge Haroche), 하버드 대학교에서 ‘단일 양성자 및 반양성자의 질량측정’으로 박사후연구원 과정을 수행하였다. 1992년부터 현재까지 서울대학교 물리천문학부 교수로 재직 중이며, 1997-2005년 창의연구단장을 지냈고 2006년 대한민국학술원 상과 2013년 한국광학회 성도광과학상을 수상하였다. 2012년 미국물리학회 석학회원(APS Fellow)으로 선정되었고 2013년부터 서울대학교 응용물리연구소 초대소장을 역임하고 있다. (whjhe@phy.snu.ac.kr)

REFERENCES

- [1] Tai-De Li and Elisa Riedo, Phys. Rev. Lett. **100**, 106102 (2008).
- [2] R. C. Major *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 177803 (2006).

Fig. 1. (A) Water wire is condensed between Si probe and mica surface. (B) Measured values of the force gradient of the water meniscus.^[3]

이용한 수소 결합의 분자 단위에서 나노 크기의 액체를 이해하고자 하는 시도 역시 활발히 이루어지고 있다.

동적 힘 현미경의 개발과 이를 이용한 나노액체 연구

서울대학교 나노액체 연구단에서는 수정진동자(quartz tuning-fork) 기반의 원자힘 현미경에 대한 실험적 및 이론적 연구방법을 자체 개발하여 물 나노박막의 두께 및 나노박막 또는 나노선의 역학적 성질을 측정할 수 있는 새로운 방법을 제시하였다. 나노액체 연구단은 상온공기 중에서 원자힘현미경을 이용하여 나노미터 거리로 접근한 탐침과 표면 사이에 액체 상태의 물을 응축시키는 기술을 개발하였고 이를 이용하여 세계 최초로 1차원 물기둥 “water wire”를 만들어 그 고유의 역학적 성질을 측정하였다. 그림 1(A)에서 볼 수 있듯이 모세관 응축 현상에 의해 탐침과 표면 사이의 거리가 나노미터스케일이 되면 특정한 곡률을 가진 물기둥이 생성되며 이는 외부에서 작용하는 음 압력에 의해 고유의 모양을 유지한다. 또한 생성된 물기둥을 늘리면서 그 힘 물매(force gradient)를 측정한 결

과 그림 1(B)에서 관측되는 것처럼 물기둥의 힘 물매가 연속적이 아닌 양자화된 값을 가진다는 사실을 발견하였으며 이는 탐침과 물 분자 경계에서 원자 스케일에서의 스틱-슬립(stick-slip) 현상을 보여주고 있다. 세계 최초로 본 연구단에 의해 발견된 이 결과는 2005년에 미국물리학회 “Physical Review Focus”에 선정되어 그 중요성을 인정받았는데 국내에서 수행한 물리학 실험결과로는 처음으로 소개된 것이다.^[3]

최근 나노액체 연구단에서는 생성된 물기둥을 늘리지 않고 탐침을 표면에 나노미터 미만의 두께로 접촉시켜 물 분자 수 개 미만의 두께를 가지는 물 박막을 생성하였으며 생성된 물 박막이 가지는 특유의 점탄성 성질을 측정하였다. 그림 2(A)에서 볼 수 있듯이 나노미터스케일로 진동하는 수정진동자 탐침이 물 박막과 반응하였을 때 생기는 탐침의 진동 진폭 및 위상의 변화를 이용하여 물층의 탄성(elasticity), 점성(viscosity), 에너지 감쇠(energy dissipation), 감쇠력(damping force) 등을 측정하였다. 탄성계수 ~ 25 kN/m 이상의 견고한 수정진동자는 캔틸레버(cantilever) 기반 탐침에서 나타나는 액체기둥에 의한 접촉 불안정성을 방지하여 더 높은 안정성과 측정 정확도를 보여주고 나노미터 미만의 거리에서 탐침과 표면 사이에 작용하는 인력에 의해 발생하는 jump-to-contact 현상이 일어나지 않도록 예방해준다. 벌크 물이 삼차원의 각 축 방향으로 동일한 성질을 유지하는데 비해 접촉된 나노물 박막의 경우는 차원적 비등방성으로 인해 표면에 수직인 방향과 수평인 방향의 힘의 텐서가 각각 다른 값을 갖는다. 그런 이유로 각각의 텐서 성분을 측정하기 위해 탐침을 표면과 수직인 방향과 수평인 방향의 두 가지 모드로 진동시켜 각각의 경우에 물 나노박막과 고체 표면의 수평인 방향과 수직인 방향 성분의 점탄성 텐서성분을 이론적으로 계산하였고 실험적으로 측정하였다. 결과적으로 이 두 가지 모드로 측정된 물층의 점탄성 텐서가 고유의 보편적인 관계를 가진다는 사실을 운모 표면과 실리카 탐침 사이에 갇힌 물층의 점탄성 측정을 통하여 밝혀냈다(그림 2(B)).^[4]

한편 모세관 응축된 나노 물기둥의 표면적 대비 부피의 비를 증가시킴으로써 안정화 시간(relaxation time)이 길어지게 된다는 사실을 실험적으로 밝혀내었다. 이는 표면적의 증가에 따라 액체-기체 경계의 표면적이 증가하여 시스템의 평균 수소결합 개수가 감소하는 현상에 기인한다. 증가하는 안정화 시간은 물기둥이 끊어지는 거리로 정규화된 탐침의 높이를 기준으로 할 때 놀랍게도 탐침의 크기에 상관없이 일정했으며 이는 물기둥

REFERENCES

- [3] H. Choe *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 187801 (2005).
- [4] Bongsu Kim *et al.*, Phys. Rev. Lett. **111**, 246102 (2013).

Fig. 2. (A) Schematic diagram of the hydration stress tensor.^[4] (B) Measured elasticity and damping coefficient of the HWL.^[4] (C) Schematic of solid-like property of elongated water bridge.^[5] (D) Measured relaxation time.^[5]

Fig. 3. UV-induced superwetting of TiO2.^[7]

의 크기(부피)에 상관없이 표면적-부피 비의 값과 안정화 시간에 보편적인 관계가 존재한다는 증거이다(그림 2(C), (D)). 이는 그동안 관심과 논란의 대상이 되어온, 나노 물기둥과 비슷한 크기의 reverse micelle가 작아지면 작아질수록 그 내의 물분자의 동역학 성질이 느려진다는 실험적 사실에 대해, 객관적이며 간접적인 규명을 주는 연구결과로서 받아들여지고 있다. 또한 본 연구 수행 중에 나노액체 연구단은 약 164개의 물 분자로 이루어진 물 분자 나노 클러스터의 제작 및 그 역학적 성질을 측정하는데 성공하였고 이는 현재까지 발표된 결과 중 가장 적은 갯수의 물 분자 클러스터 제작 및 그 역학적 성질을 측정하였다는 데에서 큰 의미를 가지며 본 연구단의 원자힘 현미경이 가진 놀라운 측정 정밀도를 보여주는 결과이다.^[5]

이와 같이 자체 개발한 수정진동자 기반의 원자힘 현미경 나노기술을 바탕으로 서울대학교 나노액체단은 지난 20년 가까이 논란이 되어온 이산화타이타늄(TiO₂)의 초친수성 메커니즘을 밝히고자 시도하였다. 이산화타이타늄(TiO₂)은 화학적으로 안정하고 저렴한 광촉매제로 산업적 활용도가 높은 소재이다. 특히 항균, 자정(self-cleaning), 방담(anti-fogging) 효과가 우수하여 친환경 솔루션으로 널리 이용되고 있다. 이산화타이타늄의 친환경적인 특성은 광촉매 효과와 초친수성이라는 두 가지 특이적 성질에 기반하고 있다. 1972년 Fujishima와 Honda가 이산화타이타늄 전극에 빛을 주사한 후 물이 양공(hole)에 의해 산화, 전자(electron)에 의해 환원되어 각각 산소와 수소로 분리되는 것을 발견한 후 광촉매 현상은 깊이 연구되기 시작하였다.^[6] 특히 양공과 수산기의 반응으로 발생하는 수산 라디칼(hydroxyl radical)은 높은 산화 환원 전위를 가지고 있어서 표면에서 발생하는 산소, 수소, 과산화수소 등과 함께 유기물을 분해하는 효율적인 항균 및 자정 효과를 줄 수 있다. 잘 알려진 광촉매 메커니즘과는 달리 흡광시 나타나는 초친수성의 원리는 지금까지 논란이 되어 왔다. 초친수성이란 표면 물방울의 접촉각이 0도 가까이 줄어드는 현상으로 방담효과의 직접적인 원인이 된다. 이 글에서는 초친수성 원리로 제시된 두 가지 기존 모델을 분석하고, 그 동안의 측정하기 어려웠던 흡광 유도된 흡착물층의 성장 과정의 실시간적이며 직접적인 측정을 통해 초친수성 변환 원리를 규명하고자 한다.

REFERENCES

- [5] Jongwoo Kim *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **5**, 737 (2014).
- [6] A. Fujishima and K. Honda, Nature **238**, 37 (1972).

Fig. 4. Plausible structure of water layers on TiO_2 under UV illumination.^[9]

초친수성의 발견 및 메커니즘 연구의 역사

자외선 흡광에 의한 TiO_2 의 초친수성은 1997년 일본 연구진 (Fujishima와 coworker)들이 처음 보고하였다.^[7] 그림 3은 TiO_2 필름의 흡광 후 표면 물방울의 접촉각이 $0-1^\circ$ 가까이 변하는 모습을 보여준다. 그들은 단결정(anatase, rutile), 다결정 TiO_2 에서도 그림 3에서 같은 현상을 발견하여 TiO_2 의 초친수성이 특정 결정상에 국한되지 않는 일반적인 현상임을 밝혔다. 그 이후에 이루어진 많은 연구들은 초친수성의 원인으로 표면의 증가된 수산기를 모델로 제시하고 있다. 푸리에 변환 적외선 분광학 (FTIR),^[8] 핵자기공명(NMR)^[9] 등 분광학적 방법으로 자외선 흡광 후 표면에 증가된 수산기를 관찰하였고 (그림 4), 친수성을 가지는 수산기들은 줄어드는 접촉각과 연관 지을 수 있었다. 이 모델이 많은 과학자에 의해 제시되었지만, 한 가지 결정적인 가설이 필요하였다. 그것은 자외선 흡광에 의한 산소결합의 증가이다. 수산기는 산소결합 및 산소결합과 연관된 Ti^{3+} 등의 낮은 포획 준위에 포획된 전자에 의한 물분해(water dissociation)로 생성되기 때문에, 산소결합의 증가는 수산기 증가의 필수적인 요소이다. (산소결합에 포획된 전자는 열적으로(phonon-mediated) 활성화되어 주위의 Ti^{4+} ion으로 전달되고 결국 낮은 포획 준위의 Ti^{3+} ion 형태로 포획될 수 있다.) 하지만 이 가설은 곧 주사터널 현미경(STM) 연구로 논란이 제기된다. 흡광 전후의 TiO_2 표면을 초고진공 내에서 원자단위로 이미징한 결과 자외선 영역대의 ($\sim 1.5-5.6$ eV) 상당한 흡광 후에도 TiO_2 표면의 산소결합은 발견되지 않은 것이다.^[10] 이론적으로도 산소결합이 발생하려면 $\sim 4.5-7$ eV의 흡광이 필요한 것으로 계산되지만,^[11] ~ 3.2 eV (bandgap of anatase TiO_2)의 흡광으로도 충분히 초친수성은 유도되어 자외선 유도된 산소결합의 증가는 설득력을 잃고 있다 (후에 표면에 흡착된 물과 산소에 수송된 양공의 반응을 통하여

Fig. 5. Proposed model for superwetting of TiO_2 : Photo-oxidation of contamination layer.^[12]

산소결합이 발생하고 수산기는 준안정적인 준위에 존재할 수 있다는 가설도 여전히 논란이 되고 있다.)

두 번째 모델은 TiO_2 의 광산화 반응을 이용한 표면 유기물 오염층 제거이다. 광산화 반응은 광촉매 산화반응으로 광흡수에 의해 생성된 전자와 양공이 표면에 흡착된 물 및 유기물과 반응하여 유기물을 분해, 제거하는 일련의 작용을 의미한다. 일반적으로 서론에서 언급한 수산 라디칼 효과를 수반하는 경우가 많다. 표면 유기물 오염층은 대부분 탄화수소(hydrocarbon)로 이루어져 있으며 소수성이기 때문에 물방울의 접촉각은 고유한 TiO_2 표면에서 보다 크게 측정되는데, 유기물의 분해와 동시에 일어나는 갑작스런 표면의 친수성 변화로 흡광에 의한 초친수성을 설명하고 있다(그림 5).^[12] 이 모델에서는 표면 오염층의 존재가 필수적이지만, 표면 오염층은 실험 전 유기용매를 사용하여 대부분 제거될 수 있기 때문에 실험 전 세척하지 않은 샘플을 사용하거나, 핵산 등의 유기물이 포함된 대기 등, 인위적으로 만든 실험환경이 아니라면, 적용범위는 제한적이다. 위의 두 가지 모델을 종합해보면, TiO_2 의 초친수성은 광촉매 효과 등의 표면 화학 작용에 의한 효과에 기인한 것으로 생각되고 왔던 것이다.

REFERENCES

- [7] R. Wang *et al.*, Nature **388**, 431 (1997).
- [8] R. Wang *et al.*, Adv. Mater. **10**, 135 (1998).
- [9] A. Y. Nosaka *et al.*, J. Phys. Chem. B **107**, 12042 (2003).
- [10] S. Mezheny *et al.*, Chem. Phys. Lett. **369**, 152 (2003).
- [11] A. Bouzoubaa *et al.*, Surf. Sci. **583**, 107 (2005).
- [12] T. Zubkov *et al.*, J. Phys. Chem. B **109**, 15454 (2005).

Fig. 6. (A) Schematics of light-induced water adsorption on rutile TiO_2 . (B), (C) Measured damping force during UV illumination.^[14]

한편, 자외선 흡광으로 인하여 표면에 유도된 흡착물층은 TiO_2 의 초친수성 발견 초기부터 보고되고 있다. 우선, Fujishima와 coworker들의 후속연구에서 마찰력 현미경을 이용하여 자외선 흡광 후 표면에 부분적으로 증가된 마찰력을 측정하여, 0.4–6 nm의 흡착물층을 예상하였다.^[8] 하지만, 모세관 효과에 의한 팁(cantilever)의 접촉불안정성으로 명확한 측정이 어려웠고, 특히 흡착물층과 표면에 증가된 수산기와의 연관성만을 언급하여, 그 생성 원리는 여전히 이해하기 어려웠다. 후에 Nosaka와 coworker의 1H NMR 실험^[9]과 Sato와 coworker의 표면 증강 적외선 흡수 분광(SEIRAS) 실험^[13]에서 자외선 흡광 후 표면에 흡착된 물층을 분석하여, 흡착된 물이 표면의 수산기처럼 분해된 상태가 아닌 분자상태의 물층에 가까운 성질을 가지고 있음을 밝혔다(그림 4). 그러나 이들은 흡착물층의 생성원리보다는 표면의 수산기와의 연관성에 주목하였고, 초친수성에 관한 직접적인 원인은 여전히 첫번째 모델에 기반하고 있는 실정이다. 흡착물층의 정확한 두께측정은 지금까지 실험적인 한계로 남아 있으며, 나아가 그 성장 원리는 밝혀지지 않았다. 따라서 물층과 표면의 물방울과의 상호작용에 대한 연구는 실험적으로 접근하기 어려운 주제로 여겨져왔다. 따라서 물방울의 줄어드는 접촉각과 표면 작용기와의 간접적인 연관성에 의존했던 기존의 연구에서 벗어나 흡광 후 TiO_2 표면의 구조적인 변화를 직접적으로 측정할 필요성이 대두되어 왔다.

동적힘현미경을 이용한 광흡착물층의 측정

TiO_2 표면에서 성장하는 광흡착물층의 성장속도 및 높이는 물층이 주는 감쇠력(damping force)을 통하여 측정될 수 있다. 그림 6(A)는 광흡착물층의 측정 도식화이다. 우선 빛 주사전 모세관 응축된 나노메니스커스 생성(E_0) 후 팁을 뒤로 후퇴하면서 메니스커스가 끊길 때까지 감쇠력을 측정한다(검은색 선,

Fig. 7. Photo-adsorption spectra of (A) A- TiO_2 and (C) R- TiO_2 . Optical absorbance for (B) A- TiO_2 and (D) R- TiO_2 samples.^[14]

그림 6(B)). 다시 팁을 E_0 까지 다가간 후 빛을 주사하여 증가된 감쇠력을 측정한 결과 팁의 후퇴 속도가 늘어남에 따라서 점차로 감쇠력은 줄어들게 되는데, 이것은 물층의 성장속도로 인하여 물층에 잠긴 부분이 줄어들어 모세관힘(라플라스힘)이 줄어들기 때문이다(그림 6(B)). 더 정확한 측정을 위하여 그림 6(C)와 같이 메니스커스 생성 전에 빛을 주사하여 ($E_1, \dots, E_6$), 성장하는 물층과 팁 사이의 메니스커스 형성지점과 빛주사 후의 경과시간을 측정하여 성장속도를 측정할 수 있다. 특히 팁이 R점보다 멀리 있을 때 빛을 주사한 경우 항상 F점에서 메니스커스가 생성되는데 이것은 그림 6(A)에서 볼 수 있듯이 충분히 다 성장한 흡착물층을 의미한다. 즉 F와 E_0 의 차이를 통하여 흡착물층의 높이를 알 수 있다. 그 결과로 약 $200 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ 의 연속적인 자외선 주사시 $\sim 10 \text{ nm}$ 높이까지 $\sim 3.4 \text{ nm/s}$ 속도로 성장하는 것을 확인할 수 있는데, 각각의 그래프에 찍힌 점의 간격을 통하여 알 수 있듯이 동적힘현미경은 서브나노미터 이하의 공간분해능을 보이기 때문에 측정된 흡착물층 두께의 정확도는 동적힘현미경의 가장 큰 장점이라고 할 수 있다. 조사된 자외선의 세기가 증가할수록 흡착물층의 성장속도 및 높이가 증가하는데 이것은 TiO_2 표면과 공기 중의 물 분자 사이의 장거리 인력(long-range attraction)이 존재함을 의미한다. 이와 같은 장거리 힘은 표면에 산소결합과 연관된 Ti^{3+} 얇은 준위에 포획된 비편재화된(delocalized) 전자들에 의한 정전력임을 켈빈힘현미경 등을 통하여 확인할 수 있다.^[14] 산소결합의 역할은 다양한 파장의 빛이 조사된 TiO_2 표면에

REFERENCES

- [13] R. Nakamura *et al.*, Langmuir **17**, 2298 (2001).
- [14] Kunyoung Lee *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **111**, 5784 (2014).

Fig. 8. Characterization of wetting of interfaces.^[15]

생성되는 흡착물층의 두께의 측정을 통해 알 수 있다. 그림 7은 TiO_2 의 주 결정구조인 아나타제(anatase) TiO_2 (A- TiO_2)와 루타일(rutile) TiO_2 (R- TiO_2)의 자외선, 가시광선, 근적외선 흡광도와 광흡착물층의 성장높이를 그리고 있다. 산소 어닐링(annealing)을 통하여 줄어든 산소결함은, A- TiO_2 는 주로 가시광선 영역에서, R- TiO_2 는 근적외선 영역에서 줄어든 흡광도의 모습을 보여 준다(그림 7, TiO_2 (O_2)). 흡착물층의 성장 높이도 마찬가지로 줄어든 산소결함에 따라서 함께 줄어들게 되는데, 이는 산소결함이 광흡착물층에 결정적인 역할을 하고 있음을 의미한다. 특히 ~ 1000 nm 파장 이상의 흡광에 의한 흡착물층은 측정되지 않는데 이것은 장거리 힘을 줄 수 있는 얇은 준위(~ 0.5 eV)에 포획된 전자들이 흡광에 의하여, 고갈되었기 때문이다. R- TiO_2 의 경우는 각각의 산소결함 준위의 역할을 볼 수 있다. 광흡착물층은 ~ 780 nm 흡광시 가장 크게 성장한 후 점차 줄어들어 ~ 1000 nm 이상에서는 더 이상 관찰되지 않는다. ~ 780 nm는 전자 하나가 포함된 산소결함의 에너지 준위에 해당되는데 (F^+ type color center), 흡광에 의하여 전도대로 올라간 전자는 다른 산소결함(F , F^{2+} type color center)과 관련된 얇은 준위에 포획되어 물분자와의 장거리힘을 줄 수 있는 것이다.^[14] 두 가지 필름 모두 가시광선과 근적외선 영역에서 수 나노 이상 자라나는 물층이 측정되어 태양광을 이용한 흡착물층의 성장도 가능성이 증명되었다. 그리고 이러한 물층이 표면의 물방울에 주는 영향은 분자 동역학 시뮬레이션을 통하여 확인할 수 있다.

분자 동역학 시뮬레이션을 이용한 초친수성 메커니즘 연구

최근 들어 고체 표면에서의 물 분자의 성질을 연구하기 위한 방법으로 분자 동역학 시뮬레이션(Molecular Dynamics Simulation) 기법이 널리 쓰이고 있다. 기존에 존재하는 실험적 측정

법들이 개별 분자의 운동을 기술하는데 있어 한계를 지니고 있었다면 분자 동역학 시뮬레이션은 실험 측정의 대상이 되는 나노스케일 환경을 컴퓨터 내부에 분자단위로 모사함으로써 얻어진 개개의 분자의 위치와 속도를 통해 통계적으로 의미있는 물리량을 도출하는 목표를 가진다. TiO_2 와 물 분자의 상호작용을 컴퓨터상에 모사하기 위하여 주로 이용하는 퍼텐셜은 레너드-존스(Lennard-Jones, LJ) 퍼텐셜과 모스(Morse) 퍼텐셜이며 이 퍼텐셜들의 매개변수는 소규모 시스템을 다룬 양자 계산과 실험에서 얻어진 값을 시뮬레이션에서 얻어진 결과에 피팅하여 얻어진다. 이러한 잘 최적화된 퍼텐셜과 병렬컴퓨팅 기술을 결합하여 현재의 분자동역학 연구는 수~수십만 개의 원자로 구성된 시스템을 수백~수천 나노초만큼 시뮬레이션이 가능하다. 이는 최대 수 나노초의 안정화 시간(relaxation time)을 가진 TiO_2 -물 결합 시스템을 모사하기 충분한 스케일이다.

고체 표면의 친수성을 측정하기 위하여 분자 동역학에서는 다양한 방법들을 이용한다. 접촉각(contact angle) 측정법, 공동(cavity) 생성확률 계산법, 물 분자의 밀도 파동(density fluctuation) 계산 법, 액체 표면과 고체 표면 사이에 생성되는 결핍층(depletion layer)의 두께를 측정하는 등의 방법들이 존재하며 여기에서는 그 중에서도 접촉각 측정법에 대해 언급하고자 한다. 접촉각 측정법은 고체 표면과 접촉하고 있는 물방울의 접촉각을 측정하여 접촉각의 크기에 따라 표면의 친수성을 분류하는 방법으로 일반적으로 표면의 접촉각이 90도 이상일 경우에는 소수성 표면, 90도 이하일 경우에는 친수성 표면으로 정의한다. 단백질 분자와 같이 너무 작은 크기를 가져 표면에 물방울을 생성시키기 어렵거나 화학적 이방성(chemical heterogeneity)을 가져서 위치에 따른 접촉각이 다른 표면의 경우에는 이 방법을 이용하기 어렵다는 단점이 있지만 대부분의 표면에서 쉽고 빠르게 측정할 수 있으며 실험과 시뮬레이션 결과를 비교하기 용이하다는 장점을 가지고 있기 때문에 규칙적 격자 구조를 가진 물질의 친수성 측정에서는 실험과 시뮬레이션에서 모두 가장 널리 이용되고 있다. 실제 실험에서는 수 마이크로미터 크기의 물방울을 이용하므로 고체 표면에 형성되는 오염층, 표면의 거칠도, 물방울 내부에 존재하는 이온 등의 접촉각에 변화를 일으키는 외부요소를 완전히 배제하기 어렵고 이에 따라 접촉각 히스테리시스(contact angle hysteresis)를 야기시킨다. 때문에 분자 동역학 시뮬레이션을 이용한 접촉각 측정은 외부 요소에 자유로운 이상적인 표면에서의 접촉각을 측정할 수 있다는 점에서 큰 중요성을 지닌다. 한 예로 그림 8에서는 분자 동역학 시뮬레이션을 이용하여 자가조립단일층(self-assembly monolayer)의 작용기를 친수성 작용기인 -OH 작용에서 소수성 작용기인 - CF_3 까지 점점 단계적으로 친수성을 감소시키면서 그 접촉각을 측정하였다. 그림에

서도 잘 나타나듯이 서로 다른 작용기의 접촉각은 다른 각도를 지니며 실험으로 얻어진 x축 값과 시뮬레이션으로 얻어진 y축 값이 단일 선상 위에 올바르게 수렴하는 것을 관찰할 수 있다. 이를 통하여 접촉각 측정법이 친수성-소수성 표면을 구분할 수 있는 좋은 방법이며 실험 결과와 비교하기 용이하다는 것을 확인할 수 있다.^[15]

서울대 나노액체 연구단에서는 Rutile (110), Rutile (101), Anatase (101) 표면 위에 형성된 2180개의 물 분자로 이루어진 물방울의 접촉각을 시뮬레이션을 통하여 측정하였다. 각 표면은 실험에 사용한 TiO_2 필름의 대표적인 원자배열구조(facet)이다. 이상적인 시스템에서 접촉각은 25~40도 사이에 형성되며 세 종류의 TiO_2 표면은 모두 친수성 성질을 보인다. 이는 빛이 조사되지 않은 상태의 각 표면의 실제 실험측정값과 비슷한 결과이다. 빛 조사 후 표면의 비편재화된 전자에 의한 전기습윤(electrowetting)을 시뮬레이션한 결과 접촉각은 조금 줄어들지만, 초친수성은 더 이상 유도되지 않음을 확인하였다(그림 9(A), (B)). 이번에는 빛이 조사된 후 TiO_2 표면의 광흡착물층을 모사하기 위하여 표면 위에 물 나노필름을 1~4층까지 미리 쌓아 둔 후 마찬가지로 그 물 층 위에 생성된 물방울의 접촉각을 측정하였다(그림 9(C), (D)). 3층의 물 분자층이 쌓였을 때 나노필름의 두께는 ~1 nm로 이는 동적흡현미경으로 측정 한 두께인 ~10 nm보다 많이 작지만 결과는 3층 이상의 물이 쌓이면 모든 TiO_2 표면의 물방울이 접촉각이 0도에 수렴하는, 즉 초친수성 성질이 야기됨을 발견할 수 있다. 접촉각 분자 동역학 시뮬레이션 결과는 이 정도로 얇은 물 층이 TiO_2 의 친수성을 초친수로 변화시키는 데 충분하다는 결과를 보여준다. TiO_2 표면 위에 한 층, 혹은 두 층의 물층이 있을 경우, 이 물층이 표면과 상호작용하여 얼음과 비슷한 고체적 성질을 보인다. 하지만 3층 이상, ~1 nm 두께 이상의 물층이 고체 표면 위에 쌓이면 그 위에 쌓이는 물방울과 TiO_2 간의 상호작용을 가로막기(screening) 때문에 그 위에 쌓이는 물방울은 단순히 기존에 존재하는 물층에 더해져서 퍼지는, 즉 “water-wets-water” 메커니즘을 보인다. 즉 ~1 nm 두께 이상의 물층의 표면의 표면장력은 물방울을 이루는 물 분자 사이의 표면장력과 같아지고 이에 따라 물층 위에 놓여진 물방울이 초친수성을 보이게 되는 것이다.^[14]

결론

나노 크기의 액체에 대한 연구는 그 중요성을 인식한 세계 유수 대학과 연구소에서 약 20여 년 전부터 다양한 방법들을 통해 점성이나 탄성 등의 역학적인 특성과, 굴절률이나 흡수율 같은 광학적인 특성을 측정하는 방식으로 이루어져 왔다. 서울

Fig. 9. MD simulation of water-water attraction for superwetting of TiO_2 . (A), (B) Electrowetting simulation. (C), (D) The “water-wets-water” mechanism.^[14]

대학교 나노액체 연구단은 독자적으로 개발한 초고분해능 원자 힘현미경 나노기술 및 이론을 바탕으로 지난 10여 년간 나노 물의 다양한 특이적 성질에 대하여 규명하여 왔다. 이러한 연구결과를 기반으로 그동안 논란이 되어온 이산화타이타늄의 흡광에 의한 초친수성 원리를 규명할 수 있었다. 기존의 연구는 광촉매 효과와 관련된 표면화학작용에 의한 초친수성 변환 모델을 제시하여 왔지만 그 적용 범위가 제한적이었다. 반면 이번 연구결과로 흡광 후 표면에 쌓이는 비편재화된 전자에 의하여 흡착되는 물층이 자외선 조사 시 ~20 nm 이상, 가시광선의 경우는 ~10 nm 가까이 성장하는 것을 확인하였고, 이러한 물층과 물방울과의 상호작용으로 물방울은 표면 위로 퍼지게 되어 초친수성 효과를 보일 수 있음을 분자동역학 시뮬레이션으로 확인하였다. 흡착된 물층은 표면의 광촉매에 의한 물분해와 수산 라디칼 생성을 촉진하여 자정작용 효과를 간접적으로 도울 수 있다. 예를 들어, 이산화타이타늄이 코팅된 셀 프크리닝 유리를 보면 6개월 후에도 오염층 없이 깨끗이 유지되는 유리표면을 발견할 수 있는데, 표면에서는 태양광에 의하여 흡착된 물이 쌓이면서, 물 세척에 의한 먼지제거와 광촉매에 의한 유기물분해가 지속적으로 이루어질 수 있는 것이다. 그리고 TiO_2 박막에서의 초친수성의 원리 규명은 다른 산화물 박막에서의 유사한 현상에 대한 연구와 새로운 물질 개발에도 필요한 도움이 될 수 있으리라 기대한다.

REFERENCES

- [15] Rahul Godawat *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **106**, 15119 (2009).