

저온 얼음 표면의 물리 화학적 특성 연구

Study of Physical and Chemical Properties of Ice Surfaces at
Low Temperature



서울대학교 산학협력단

주 의

1. 이 보고서는 극지연구소 위탁과제 연구결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 위탁연구과제로 수행한 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “얼음의 미세구조 특성연구를 통한 저온 정화기술 및 환경/에너지 신소재 개발” 과제의 위탁연구 “저온 얼음 표면의 물리 화학적 특성 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.



(본과제) 총괄연구책임자 : 김기태

위탁연구기관명 : 서울대학교 산학협력단

위탁연구책임자 : 강 현

요 약 문

I. 제 목

저온 얼음 표면의 물리 화학적 특성 연구

II. 연구개발의 목표

얼음 표면의 물리적 화학적 특이성의 파악과 탐구를 위한 기본 측정 방법을 개발하고, 그 측정 결과를 얼음의 환경화학 반응 및 신물질 합성 연구에 활용한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

연구의 내용은 외부에서 가해진 전자와 양성자가 얼음의 물리적 화학적 과정에 미치는 영향에 대한 기초적 연구를 포함한다. 이를 위해 저에너지 (1-10 eV) 전자와 얼음과의 상호작용을 연구한다. 또한, 얼음에서 산 해리 반응을 통해 얼음의 표면 또는 내부에 잉여 양성자(H^+ 이온)를 생성시키고, 각 위치에서 양성자의 거동을 연구한다. 이로부터 얼음에서의 산-염기 반응에 대한 근본적인 이해를 추구한다.

극지연구소

IV. 연구결과

저에너지 전자가 얼음박막을 투과하는 효율 및 포획되는 효율을 측정하는 방법으로서 켈빈 일함수 탐침법을 개발하였고, 이 방법을 사용하여 저에너지 전자가 결정성 얼음을 매우 효과적으로 ($\geq 99.99\%$) 투과함을 밝혔다. 얼음에서 잉여 양성자(H^+ 이온)의 거동이 얼음 내부 및 표면에서 현격한 차이를 보임을 알아내고, 그 이유가 양성자의 얼음 표면 선호도에 있음을 밝혔다. 이 결과는 저온의 얼음에서 일어나는 화학적 과정에서 산-염기 반응이 중요한 역할을 할 수 있다는 것을 나타낸다.

V. 연구결과의 활용계획

상기한 양성자 및 전자의 얼음에서의 거동은 얼음의 고유한 성질이므로, 다양한 얼음 환경에서도 유사하게 나타날 것으로 예상된다. 따라서, 이 연구에서 얻은 지식이 주 과제에 소속된 타 연구진들에서 수행하는 연구 과제들인 얼음 관련된 환경화학 반응들과 실험실에서의 합성반응들에도 유용하게 적용될 것이라 추정한다. 이 결과를 바탕으로 극지방 환경의 이해, 신소재 합성, 및 친환경 환경정화기술 개발 등의 미래 기술에 응용코자 한다.

S U M M A R Y

(영 문 요 약 문)

I. Title

Study of Physical and Chemical Properties of Ice Surfaces at Low Temperature

II. Purpose of R&D

This sponsored project aims to study the unique physical and chemical properties of ice surfaces, to develop experimental measurement methods of these properties, and to utilize the obtained information for the study of ice-related environmental reactions and synthesis of new materials that are under investigation in the main project.

III. Contents and Extent of R&D

The project content involves a basic study on the behaviors of electrons and protons that are injected to ice by external methods. We investigate the effect of low-energy (1-10 eV) electrons incident onto crystalline ice samples from a low-energy electron gun. Additionally, we generate excess protons at the surface or in the interior of ice samples by means of acid ionization and examine the proton behavior in ice to obtain understanding for acid-base reactions in ice.

IV. R&D Results

The transmission and trapping efficiencies of low-energy electrons in ice crystal was measured by a Kelvin work-function method developed in the laboratory. Low-energy electrons transmit through a thin ice film with very high efficiency ($\geq 99.99\%$). Excess protons behave very differently at the surface and interior of ice. The protons tend to accumulate at the surface rather than spread uniformly in the bulk crystal. Proton transfer in ice readily occurs even at low temperature, which implies that acid-base reactions are important part of chemical processes in cryogenic ice environments.

V. Application Plans of R&D Results

The proton and electron behaviors discovered from this project are considered the intrinsic properties of ice and thus are expected to appear similarly in various ice environments. Therefore, the information reported herein will be applicable to physical and chemical processes of ice at temperatures close to 0 °C and will advance the research on polar environmental chemistry as well as various ice-related reactions and materials synthesis.

목 차

| | | |
|-------|--------------------|----|
| 제 1 장 | 서론 | 6 |
| 제 2 장 | 국내외 기술개발 현황 | 7 |
| 제 3 장 | 연구개발수행 내용 및 결과 | 9 |
| 제 4 장 | 연구개발목표 달성도 및 대외기여도 | 19 |
| 제 5 장 | 연구개발결과의 활용계획 | 21 |
| 제 6 장 | 참고문헌 | 21 |

제 1 장 서론

얼음은 지구 상에서 일어나는 화학적 과정에서 중요한 반응 매체로 작용하고 있다. 얼음의 화학반응은 극지 환경에서 뿐 아니라 전 지구적인 환경에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 (Molina et al. 1987). 또한, 우주 공간에서도 얼음 입자를 매개로 일어나는 화학반응들이 오랜 기간에 걸쳐 다양한 분자들을 생성하고 궁극적으로 지구와 같은 행성의 구성물로 유입되었다고 추정한다 (van Dishoeck et al. 2004). 하지만 이와 같은 광범위한 중요성에 비해 얼음의 화학적 과정들에 대한 연구 수준은 상대적으로 미흡한 상태이다. 기존의 연구는 현장의 얼음 시료 채취와 화학적 분석 및 모니터링에 중심을 둔 거시적인 관찰 연구를 중심으로 이루어져 왔다. 반면에, 관찰되는 현상들의 근원적인 원인을 이해코자 하는 노력, 특히 얼음에서 일어나는 화학적 과정을 미시적 분자 수준에서 탐구하는 연구는 아직까지 미미하다. 그 주된 이유의 하나는 얼음에서 일어나는 화학반응에 대한 기초과학적인 지식이 부족하기 때문이다.

얼음의 화학반응은 수용액 또는 대기에서 일어나는 화학반응들과는 여러 면에서 다른 특성을 가지는 것으로 알려져 있다 (Bartels-Rauschet et al. 2014). 이는 얼음에는 표면, 얼음 미세결정, 미세결정 사이의 계면(결정립계) 등의 다양한 미세 구조가 있어 독특하고 다양한 반응 환경을 제공하기 때문이다. 예를 들면, 불순물이 포함된 수용액이 동결될 때 결정립계에 생성되는 준액체층에는 얼음결정 내부에 포함되지 못하고 방출된 화학 물질이 농축되며(동결 농축 효과), 이로 인해 화학 반응 속도가 향상된다고 보고되어 있다 (Takenaka et al. 1992). 이는 화학 반응이 저온의 얼음에서 느리게 일어날 것이라는 예측과는 일견 반대되는 특이한 현상이다. 얼음 표면 또는 얼음 내의 grain boundary에 존재하는 준액체층은 특이한 반응 환경을 제공할 뿐 아니라, 그 자체로 물질 합성의 주형 또는 촉매로도 작용할 수 있다.

본 위탁과제에서는 얼음의 특수한 물리화학적 특성과 이로 인해 야기되는 얼음 화학반응의 특이성을 연구하였다. 이 연구를 통해 본 과제 산하 여러 수행과제들인 얼음화학활용한 저온 정화기술, 환경에 미치는 영향 연구, 신소재 연구 등에 도움을 주고자 한다. 구체적인 내용으로는 얼음 표면의 물리적 특이성 연구로서, 저에너지 전자와 얼음의 상호작용을 연구한다. 또한 얼음의 화학적 특이성 연구로서, 산-염기 반응 연구를 수행한다. 산-염기 반응의 기본 과정인 양성자 전달과정이 얼음의 내부 및 경계면에서 일어나는 현상들과 각 경우의 반응행태의 차이점을 조사한다. 이로부터 얼음에서 진행되는 다양한 화학 반응들의 궁극적 이해 및 미래 응용기술에 활용을 추구한다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

□ 국내

○ 본 위탁연구진은 얼음 표면의 물리적, 화학적 특성에 대한 연구를 지난 20년 간 수행해 왔음. 얼음에서의 기초적인 화학반응 연구로서, 물 분자의 얼음표면에서의 확산 속도, 양성자의 이동도, 물 분자의 H/D 교환 반응, H^+ 와 OH^- 이온의 얼음 내부 및 표면에서의 거동 등에 대한 지식을 축적함. 간단한 기체 분자들의 얼음 표면에서의 흡착 과정 및 반응을 연구하였음 (Kang et al. 2000; Kang 2005; Lee et al. 2021).

○ 극지연구소의 김기태 박사와 포항공대 최원용 교수 연구진에서 얼음이 가지는 특수한 환경(동결 농축 현상, pH 변화, 화학 반응 경로 변경)에 따른 다양한 연구를 수행해오고 있음. 산화물 용출 속도 향상에 대한 연구 (Kim et al. 2010; Kim et al. 2019).

○ 한림대 김정원 교수와 극지연구소의 김기태 박사 연구실에서 얼음에서 일어나는 화학적 자정작용 규명 연구로서, 동결에 의한 오염물질(폐놀류 오염물질, 중금속 등)의 산화·환원 반응 규명 및 산화제(Periodate, IO_4^-) 활성화 연구를 통한 동결 수처리 가능성 확인 (Ju et al. 2017; Kim et al. 2019).

○ 포항공대 박문정 교수 연구진에서 얼음화학 특성을 응용한 고분자 합성 연구로서, 얼음의 독특한 화학적 특성(준액체층)을 이용하여 친환경 전도성 고분자(2차원 폴리아닐린 나노시트) 합성 (Choi et al. 2015).

○ 경북대학교 최철호 교수 연구실에서 얼음 표면의 구조 및 화학적 반응성 등에 관한 순 이론적 양자 계산 연구를 수행하고 있음. 얼음 표면의 분자 배열구조 및 간단한 분자들의 흡착 구조에 대한 연구를 수행하고, QM/EFP라는 계산방법론을 활용하여 얼음 표면 모델을 정립하고 HOCl 및 간단한 유기산들의 표면 흡착 구조, 에너지 및 표면 흡착 후 표면 반응들에 대한 연구를 수행함 (Shoaib and Choi 2012; Bang et al. 2017).

□ 국외

○ 미국 오클라호마 대학의 Paul Devlin 교수 연구진에서 FT-IR 분광법을 사용하여 얼음의 기초적 화학반응에 대한 연구를 지난 30여 년 간 수행해 왔음. 얼음의 결합 구조, 얼음의 동역학적 특성, HCl 및 여러 가지 산, 염기 분자들의 얼음 내부 및 표면에서의 해리 현상 등을 연구하였음 (Devlin and Buch 1995; Buch et al. 2002).

○ 캐나다 Sherebrooke 대학의 Ayotte 교수는 HF, HNO_3 등의 작은 산성 분자들을 저온의 얼음 표면에 흡착시키거나 비결정 얼음 혼합물로 만들었을 때 일어나는 기초적인 화학과정을 FT-IR 분광법을 사용하여 연구하였음 (Ayotte et al. 2009).

○ 스웨덴 스톡홀름 대학의 Pettersson 교수 연구실에서 얼음 표면에서 분자의 충돌 산란

실험을 수행하는 장치를 제작하고, 이를 사용하여 여러 가지 질소 산화물의 얼음 표면에서의 흡착 효율, 반응 형태 등을 연구하고 있음 (Romero Lejonthun et al. 2014). 최근에는 X-Ray 레이저를 활용하여 과냉각수용액의 액체-액체상전이에 대한 연구를 수행하여 다양한 온도에서의 얼음의 물성 변화에 대한 체계를 정립하고 있음.

○ 일본 Osaka Prefecture University의 Norimichi Takenaka 교수 연구진은 얼음에서 아질산염의 산화 반응 속도가 물에서보다 10만 배 빨라진다는 것을 보고함. 이는 용액이 어는 과정에서 얼음 결정 주위에 존재하는 준-액체층에 화학물질(아질산염, 수소이온, 산소)들이 농축되게 되고(동결농축효과), 화학물질의 농도 증가를 야기함으로써 화학물질간의 산화·환원 반응 속도가 향상되었기 때문 (Takenaka et al. 1992).

○ 체코 Masaryk 대학의 Peter Klan 교수 연구진은 얼음 내 화학반응에 의한 오염물 독성증가 연구로서, 극지방 얼음이나 얼음 구름 입자에 존재하는 클로로페놀의 광반응에 의해 형성되는 새로운 유형의 유기 오염물질을 보고함 (Klanova et al. 2003).

○ 미국 Purdue 대학의 Kerri A. Pratt 교수 등은 극지방 눈과 얼음에서 일어나는 할로젠 활성화 반응을 연구함. 북극 대기에서 이전 연구들에서 측정된 적 없는 브로민, 요오드를 봄철에 snowpack 위 대기에서 측정함으로써 눈에서 할로겐의 광화학적 형성의 증거를 제시함 (Pratt et al. 2013; Raso et al. 2017).



제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

(1) 얼음 표면의 물리적 특성 연구: 저에너지 전자와 얼음의 상호 작용

초고순도의 얼음 박막 시편을 생성하기 위한 실험 조건을 확립하였다. 여러 가지 구조 형태(crystalline, amorphous, porous 등)의 얼음 시편을 생성하는 데에 필요한 실험조건들(기체 분압, 증착 온도 등)을 최적화하였다. 이 과정을 거쳐, 저에너지 전자와 얼음의 상호 작용을 연구하였다.

저에너지 (1-10 eV) 전자-얼음 충돌 실험을 위해 전자총을 실험실에서 자체 제작하였다. 전자총의 성능을 확인하고, 이를 사용하여 저에너지 전자 비임이 얼음 시편 표면에 균일하게 쪼여지도록 전자총과 실험장치를 개량하였다. 저에너지 전자를 시편의 표면까지 안정되게 전달하기 위해서 시편에 양(+) 전압을 걸어주어 전자를 전자총에서 시편으로 끌어당기는 독특한 방법을 사용하였다. 이 방법을 사용하여 전자 비임의 충돌 에너지를 0-10 eV 사이에서 안정되게 변화시켜 가며 실험할 수 있었다. 실험장치와 방법은 개략적으로 그림1과 같다.

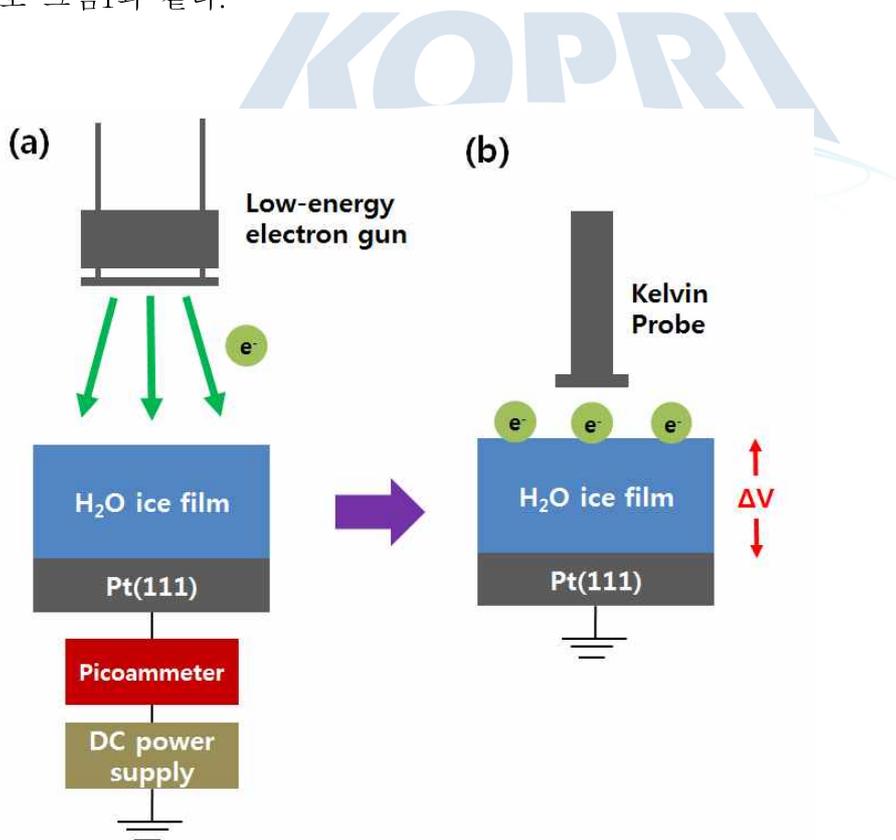


그림 1. 저에너지 전자의 얼음 박막에 대한 투과 및 포획 효율을 측정하는 실험 방법. (a) 전자총에서 방출되는 저에너지 (1-10 eV) 전자 비임을 얼음 박막 시편에 주사한다. 전자 비임의 에너지는 시편에 걸어준 DC bias 양(+) 전압으로 조절한다. 시편을 투과하거나 포획되는 전자들의 유량의 합은 백금 시편에 연결한 전류계(picoammeter)에 읽히는 전류의

세기에 해당한다. (b) 얼음에 포획된 전자들은 박막 시편에 전위차를 생성하고, 이 전위차를 켈빈 일함수 탐침을 사용하여 측정한다. 이로부터 포획된 전자의 양과 전자의 포획 효율을 구한다.

저에너지 전자가 얼음 시편에서 통과 또는 포획되는 상호작용을 다음과 같은 원리에 의거 연구하였다. 얼음에 포획된 전자는 얼음 박막시편에 전위차를 생성시킨다. 이 전위차를 켈빈 일함수 탐침(Kelvin workfunction probe)을 사용하여 측정함으로써, 포획된 전자의 위치 및 양을 구한다. 전자가 시편의 표면에 포획된 경우, 다음과 같은 관계식이 성립한다 (Bang and Kang 2020).

$$\Delta V = \frac{el}{\epsilon_r \epsilon_0} n_0 \sigma F \quad (\text{식 1})$$

여기서, ΔV 는 박막시편의 전위차, e 는 전자 전하, l 은 시편의 두께, n_0 는 표면에 포획된 전자 개수, σ 는 포획효율 (단면적), F 는 쪼여준 전자의 유량, $\epsilon_r \epsilon_0$ 은 얼음의 전기적 permittivity를 나타낸다.

전자를 쪼여줄 때, 얼음 박막을 증착시키는 담체(substrate)인 백금 시편에 연결된 전류계에 읽히는 전류는 얼음 박막을 통과한 전자들과 얼음에 포획된 전자들의 전하량의 합에 해당하며, 이를 전자의 유량(F)으로 정의한다. 얼음시편의 표면에서 반사되는 전자의 양은 별도의 실험을 통하여 보정하였다. (식 1)을 사용하여 전위차와 전자 유량의 측정으로부터 전자의 얼음에서의 포획 효율을 구할 수 있다.

저에너지 전자가 얼음 표면에 포획되며 생성되는 전위차 측정 결과를 그림 2에 나타내었다. 이 자료에는 3가지 실험 결과들을 비교하였다. 한 가지는 두께가 100 단분자층(monolayer; ML)인 순수한 얼음 박막시편에 대해 실험한 결과이다. 다른 두 가지는 같은 얼음박막의 표면에 소량(0.05 ML)의 SO_2 또는 CFCl_3 분자를 흡착시킨 시료에 대한 결과이다. 이 비교에서 알 수 있는 것은 순수한 얼음에서 일어나는 전자의 포획은 매우 비효율적이라는 점이다. 얼음의 물분자에 의한 전자 포획은 SO_2 또는 CFCl_3 분자에 비해 수백 배 이하로 덜 일어난다.

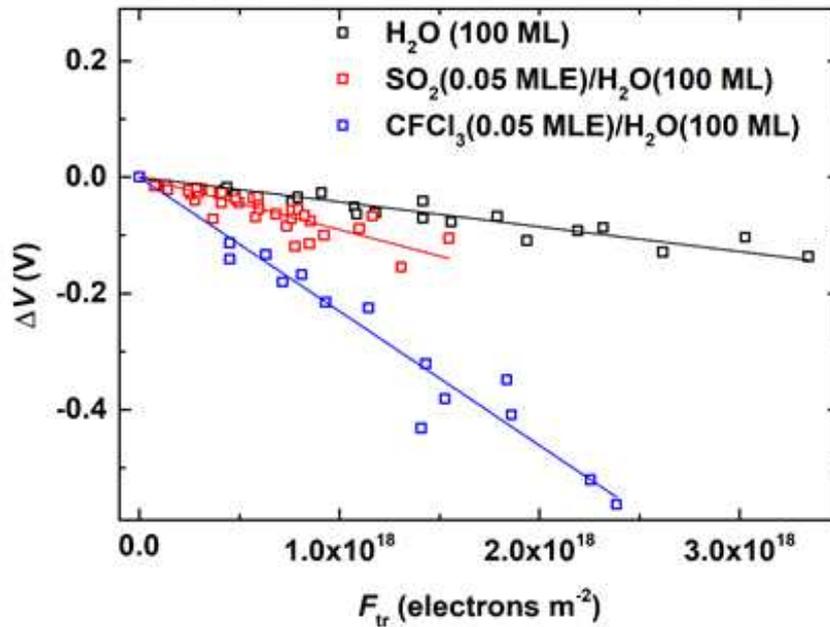


그림 2. 저에너지 전자의 유량의 변화에 따라 얼음 박막 시편의 전위차가 변화하는 행태. 순수한 얼음 시편 (검정), 얼음 표면에 SO₂를 흡착시킨 시료 (빨강), 얼음 표면에 CFCI₃를 흡착시킨 시료 (파랑).

위와 같은 ΔV 와 F 의 측정 그래프의 기울기로부터 전자의 포획효율 단면적(cross section)을 구할 수 있다. 그림 3은 전자의 충돌에너지에 따른 포획효율 단면적을 나타내며, 이 결과는 전자 에너지 0-10 eV 영역에서 포획효율 단면적이 거의 변하지 않음을 보인다. 이 포획효율의 정량적인 값이 의미하는 바는 저에너지 전자가 100 단분자층 두께의 얼음 박막시편을 통과하는 효율은 99.99% 이상인 것을 나타낸다. 즉, 순수한 얼음은 저에너지 전자에 대해 실질적으로 투명한 물질이며, 저에너지 전자를 매개로 전류를 통과시킬 수 있는 전도체임을 의미한다. 또한, 이 결과는 저에너지 전자와 얼음의 상호작용 및 저에너지 전자가 얼음에 관여하는 다양한 물리적 화학적 현상의 이해에 중요한 단서가 될 수 있다.

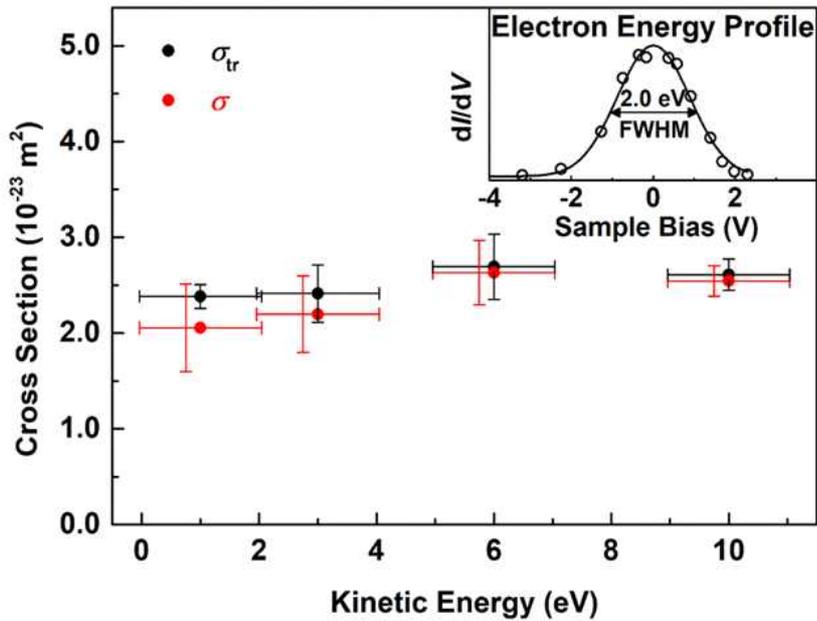


그림 3. 순수한 얼음 박막의 전자포획 단면적(σ)을 전자의 충돌에너지 0-10 eV 범위에서 측정된 결과. σ_{tr} 은 (식 1)에 의해 구한 전자포획 단면적이고, σ_{tr} 는 여기서 전자의 얼음 표면에서의 반사를 보정한 값. 오른쪽 위 내부의 그림은 입사하는 전자 비임의 에너지 분포를 측정된 결과.

(2) 얼음 표면의 화학적 특성 연구: 산-염기 반응을 통한 양성자 전달 연구

양성자 이동 반응, 즉 산-염기 반응은 얼음에서 종종 관찰되는 화학반응으로서, 얼음을 매개로 하는 다양한 환경화학 반응들에 이 부류에 속할 것으로 예상된다. 얼음에서의 양성자 이동 반응을 연구하기 위한 기초 실험을 수행하였다. 얼음 표면 위에 잉여 양성자를 생성시키는 방법으로써 염산(HCl)을 사용하였다. 얼음 표면에 염산을 흡착시킨 후 해리되어 생성되는 이온종들을 저에너지 스퍼터링(LES) 방법으로 측정하여 잉여 양성자가 생김을 확인하였다. 그림 4가 D₂O 얼음 위에서 측정된 LES 스펙트럼이다. 스펙트럼의 이온 신호들은 염산의 해리에 의해 하이드로늄 (D₃O⁺)이온과 Cl⁻ 이온이 얼음 표면에 생성됨을 보여준다. 이는 얼음 표면에서 잉여 양성자가 하이드로늄 상태로 안정화되어 있음을 나타낸다.

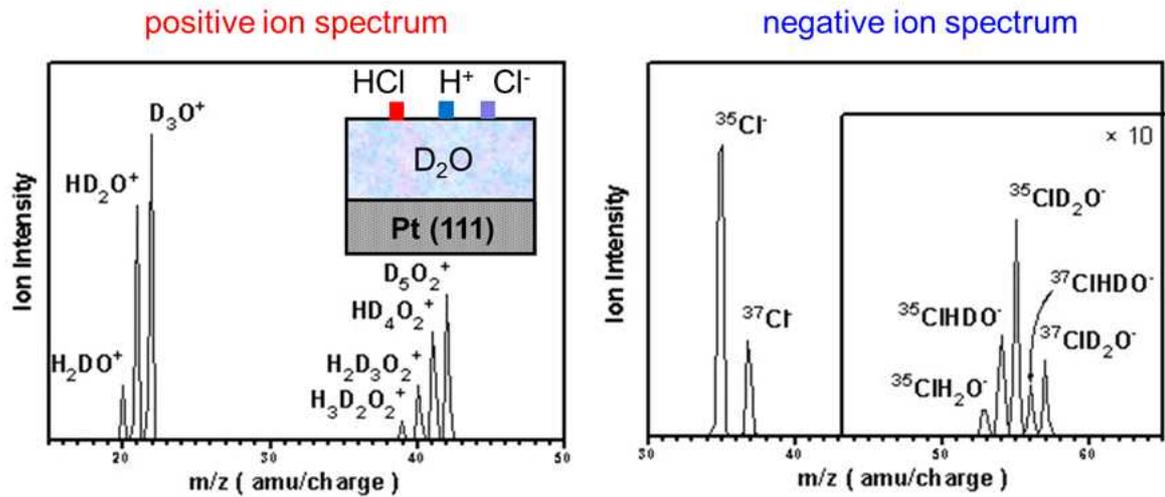


그림 4. D₂O 얼음 위에 HCl를 흡착시켜 생성된 양이온과 음이온 종들을 나타내는 저에너지 스퍼터링 스펙트럼. 하이드로늄 이온들(D₃O⁺ 및 H/D 교환된 종)과 Cl⁻, 그리고 이들의 수화된 상태의 질량 신호 피크들이 나타난다.

염산 해리 방법에 의해 얼음 내부에 잉여 양성자를 생성시키고, 이 위치로부터 양성자가 시료 표면으로 이동하는 행태를 측정하는 실험을 수행하였다. 이를 위해 잉여 양성자가 얼음 내부에 갇혀있는 구조를 갖는 얼음 시편을 그림 5와 같이 제작하였다. 순차적인 얼음 증착 절차에 의해, Pt 담체 표면 위에 비정질 얼음(amorphous solid water; ASW) 층을 쌓고, 소량의 HCl을 가한 후, ASW 윗 층을 쌓아, 두 ASW 층 사이에 잉여 양성자가 갇혀있는 구조를 만들었다. 상부 ASW 층의 두께가 HCl에서 NH₃로 향하는 양성자 이동 거리를 정의한다. 양성자 전달 여부는 IR spectrum에서 생성된 NH₄⁺ 신호의 증가와 사라진 NH₃ 신호의 감소를 정량적으로 측정하여 판단한다.

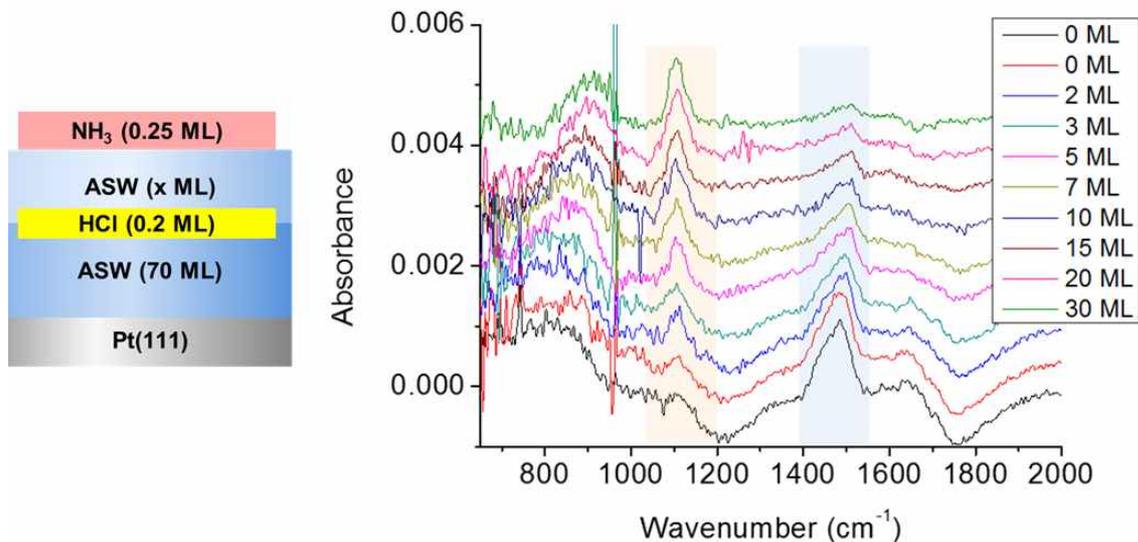


그림 5. (왼쪽) 얼음의 내부에서 표면으로의 양성자의 이동 효율을 측정하기 위해 제작한 얼음 박막 시편의 모식도. HCl과 NH₃ 사이의 비정질 얼음(amorphous solid water; ASW) 층의 두께(x ML)가 양성자 이동 거리에 해당한다. (오른쪽) ASW 얼음 층의 두께를 0-30 ML 사이에서 바꾸어 가며 측정한 IR spectrum. 분홍색 배경으로 표시한 위치(~1100 cm⁻¹)는 NH₃ band에 해당하고, 파란색 배경으로 표시한 위치(~1480 cm⁻¹)는 NH₄⁺ band이다. ASW 층의 증착 및 실험측정 시의 시편 온도는 80 K이다.

ASW 얼음 층의 두께를 0-30 ML 사이에서 바꾸어 가며 측정한 결과를 그림 5의 스펙트럼이 보여준다. 양성자 전달 효율은 전달 거리가 증가함에 따라 감소하며, 거리가 30 ML에서도 양성자 전달이 어느 정도는 일어나고 있음을 보인다. 이때 시편의 온도는 80 K의 저온이고, ASW에는 양성자를 포획할 수 있는 다량의 defect가 존재한다. 양성자 전달이 저온에서도 용이하게 일어난다는 결과가 시사하는 바는 다음과 같다. 양성자 전달이 열적인 분자확산 운동이 필요치 않은 터널링 현상에 의거하여 진행된다는 것이다. 이는 더 나아가 산-염기 반응이 분자 이동이 제한된 저온 상태의 얼음에서도 가능하다는 것을 나타낸다. 양성자 이동 반응에 대한 이러한 관찰 결과는 본과제의 주 연구주제인 얼음을 매개로 하는 환경화학 반응들의 메커니즘을 이해하는 데에 중요한 지식을 제공할 수 있을 것이다.

(3) 얼음에서의 양성자의 거동: 얼음 내부 및 경계면의 차이점 연구

전년도 연구결과에 의하면, 양성자 전달은 터널링 과정에 의해 일어나기에 외부 열에너지의 도움 없이 저온 상태에서도 쉽게 일어남을 나타낸다. 이는 완벽한 결정의 얼음에서는 잉여 양성자의 이동도가 매우 높은 결과로 나타난다. 한편, 이전의 연구결과들에 의하면, 잉여 양성자의 거동은 얼음의 표면과 내부에서 각각 다른 행태를 보인다고 알려져 있다. 또한, 얼음 내에 존재하는 결함 구조에 양성자가 포획될 수 있고, 이 경우 외부 열에너지의 도움 없이는 전하 전달자의 역할을 잘 못한다고 알려져 있다. 이에 따라, 2차년도에는 얼음에서 결함 구조 또는 표면층에 포획된 상태의 잉여 양성자의 거동에 대한 연구를 수행하였다. 양성자가 얼음 표면과 내부에서 각각 다른 행태를 보이는 이유를 탐구하였고, 완벽한 결정구조가 아닌 일반적인 상태의 얼음에서의 양성자 거동을 이해하는 단초를 마련하였다. 아울러, 산-염기 반응이 얼음 표면과 내부에서 다른 양상을 보이는 이유도 설명할 수 있게 되었다.

연구방법으로서, 잉여 양성자를 얼음/진공 계면, 얼음/Pt(111) 계면, 또는 얼음 결정의 내부의 결함구조에 생성시킨 세 종류의 시편을 준비하여 실험을 행하였다 (그림 6). 각각의 시편은 충분히 낮은 온도에서 기체 증착에 의해 얼음 층을 차례로 쌓아가며 제작하였다. 시편 온도를 서서히 증가시켜 가면, 열에너지에 의해 잉여 양성자가 포획된 장소에서 벗어나 얼음 내에서 이동하게 된다. 양성자의 이동 여부는 두 가지 방법으로 측정하였다. 첫째는 얼음 박막시편 내에서 양성자의 상하 이동에 의해 발생하는 전위차의 변화를 켈빈 일함수

탐침(Kelvin workfunction probe)으로 측정함으로써, 양성자의 이동 거리를 유추한다. 양성자의 이동 거리와 이에 따른 시편의 전위차 변화(ΔV)는 축전기 모델에 의하면 식(2)와 같이 나타난다.

$$\Delta V = sd/\epsilon_r\epsilon_0 \quad \text{식(2)}$$

여기서, s 는 잉여 양성자의 단위 면적 당 개수, d 는 양성자의 평균 이동거리, $\epsilon_r\epsilon_0$ 은 얼음의 전기적 permittivity를 나타낸다.

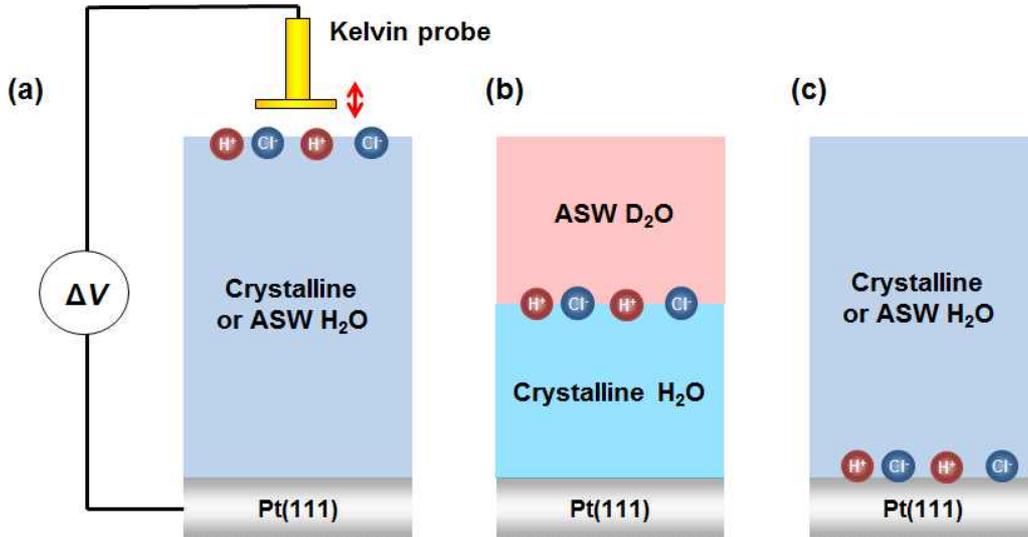


그림 6. 얼음의 계면에 위치하는 잉여 양성자의 거동 측정에 사용된 다양한 얼음 시편의 구조들. (a) 얼음/진공 계면에 HCl 흡착 및 해리에 의해 잉여 양성자를 생성시킨 시편. (b) 얼음 내부의 ASW/D₂O 계면에 양성자를 위치시킨 시편. (c) 얼음/Pt(111) 계면에 양성자를 주입한 시편. ΔV 는 켈빈 일함수 탐침으로 측정된 시편의 전위차 변화이다.

또 다른 측정 방법으로서, 양성자 받개인 NH₃ 분자를 시편의 지정된 위치에 주입하고, 양성자 전달에 의해 생성되는 NH₄⁺ 신호의 증가와 NH₃ 신호의 감소를 IR 분광법을 사용하여 측정하는 방법을 시도하였다. 이 실험에서 양성자의 이동 거리는 잉여 양성자와 NH₃ 분자 사이에 존재하는 얼음 층의 두께에 해당한다. 그림 6(b)와 같이 시편 제작에서 H₂O와 D₂O 얼음 층을 번갈아 쌓으면, 양성자의 순차적 터널링 메커니즘에 의해 생성되는 HDO 분자를 IR 분광법으로 측정함으로써, 양성자 이동 메커니즘에 대한 추가적 증거도 확보하였다.

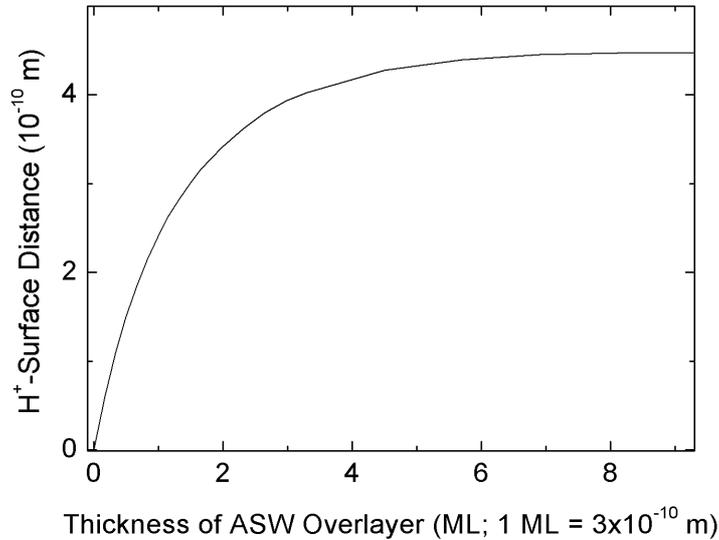


그림 7. 얼음/Pt(111) 계면으로부터 양성자의 위치를 나타내는 곡선. 얼음/Pt(111) 계면에 HCl을 흡착시킨 시편(그림 6c)에 대해 켈빈 일함수 탐침을 사용하여 측정된 결과. 가로축은 Pt(111) 위에 쌓인 얼음 층의 두께를 나타내고, 세로축은 H⁺ 이온과 백금 표면에 흡착된 Cl⁻ 이온 간의 수직 평균거리를 나타낸다. 이 결과는 H⁺ 이온이 백금 표면으로부터 물분자 1-2 층의 거리에 분포함을 나타낸다.

얼음/Pt(111) 계면에서의 양성자의 위치를 측정된 결과를 그림 7에 나타내었다. 먼저, HCl을 Pt(111) 표면에 흡착시킨 후, 수증기를 흡착시켜 H⁺과 Cl⁻ 이온을 백금 표면에 생성하였다. 이후 얼음 층의 두께를 증가시켜 가며 H⁺ 이온과 Cl⁻ 이온 간의 수직 평균거리를 켈빈 일함수 탐침으로 측정하였다. 백금 표면에 흡착된 Cl⁻ 이온으로부터 H⁺ 이온까지의 수직거리는 첫 번째 물분자 층이 쌓일 때까지는 선형적으로 증가하며, 이후에는 완만해지다가 1-2 층 사이에 거리에서 정지함을 보여준다. 이 결과는 H⁺ 이온이 물 분자에 수화된 껍질에 둘러싸인 상태로 존재함을 나타낸다. 또한, H⁺ 이온이 백금 표면에 가까이 물 분자 1-2개 사이의 거리에 위치함을 나타낸다. 이러한 진공 상태 실험에서의 얼음/금속 계면에 대한 관찰 결과는 물/전극 계면의 구조에 대해 전기화학자들이 오랫동안 간접적 실험 결과들에 의거해 주장해 온 전기이중층(electrical double layer)의 구조와 기본적인 면에서 일치한다. 전기화학적 계면에서 양성자는 수화된 구조로 전극표면에 일정 거리를 두고 가깝게 분포하고 있다고 생각되어 왔다.

상기한 일련의 실험들을 수행하여, 양성자가 얼음 결정의 내부보다 표면(얼음/진공 계면, 얼음/Pt 계면 등)에서 안정화되는 증거를 확인할 수 있었다. 또한, 양성자가 얼음 내부의 결합 구조 (ASW 구조 등)에서도 잘 안정화 됨을 확인했다.

(4) 양성자 거동의 이해를 통한 산-염기 및 다양한 반응에의 활용

이번 위탁 연구과제에서, 그리고 해당 연구진의 이전의 일련의 연구 노력을 통해 그동안 밝혀낸 얼음에서의 잉여 양성자의 거동을 요약하면 다음과 같다.

가) 잉여 양성자는 얼음 결정의 수소결합 격자구조를 따라 proton-hopping relay 메커니즘에 의해 이동한다. 이 과정의 에너지 장벽은 매우 낮고 (~ 1 kJ/mol), 따라서 낮은 온도에서도 쉽게 일어날 수 있다.

나) 대부분의 잉여 양성자는 얼음의 결함구조에 갇힌 상태로 존재한다. 갇힌 상태에서 양성자가 벗어나려면 열에너지에 의한 물분자의 회전 과정이 필요하다. 탈출한 양성자는 proton-hopping relay에 의해 자유롭게 이동할 수 있다. 즉, 실제 얼음에서 양성자가 먼 거리를 이동하려면 결함구조에 갇힘/벗어남을 반복하는 이러한 “hop-and-turn” 메커니즘에 의해 이동하게 된다.

다) 양성자는 얼음 결정의 내부보다는 표면에 위치함을 선호하는 경향을 보인다. 여기서 표면은 얼음/진공 계면 뿐 아니라 얼음/금속 계면도 포함한다. 표면에서 안정화된 양성자는 표면을 따라 이동하는 데에 상당한 높이(~ 10 kJ/mol)의 에너지 장벽을 넘어감이 필요하다. 즉, 양성자의 이동도는 얼음 내부와 비교해 얼음 표면에서 감소한다.

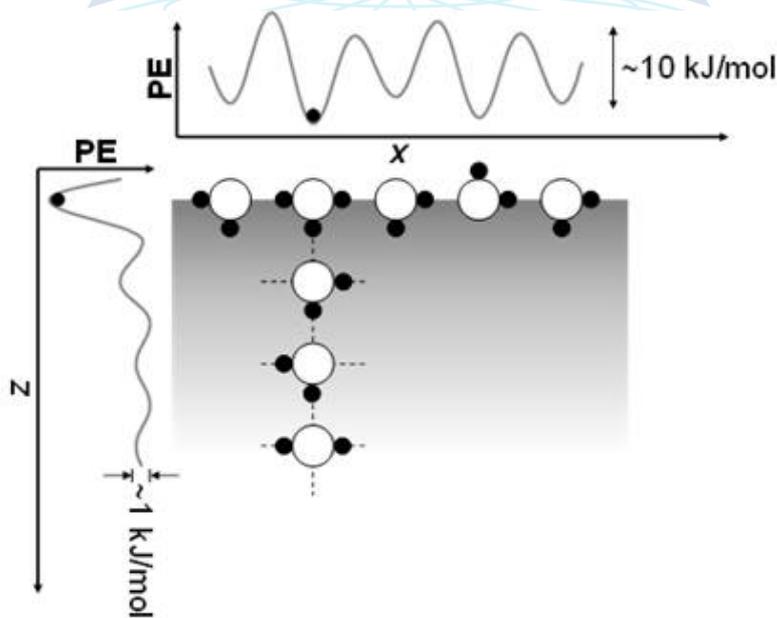


그림 8. 잉여 양성자가 얼음 결정의 표면과 내부에 존재할 때의 위치에너지 (potential energy; PE) 곡선을 보여주는 그림. 위치에너지 우물 안의 점이 잉여 양성자를 나타낸다. 편의를 위해 얼음 결정을 직각 물분자 구조로 나타내었다. 얼음 표면에서 양성자의 안정화 효과로 인해, 양성자가 표면을 따라 (x 방향) 이동하는 경로는 상당한 높이(~ 10 kJ/mol)의 에너지 장벽을 수반하지만, 결정 내부에서의 (z 방향) 이동은 아주 낮은 (~ 1 kJ/mol) 장벽으로 쉽게 일어난다.

라) 양성자의 얼음 내에서의 손쉬운 이동으로 인하여 저온의 얼음에서 주로 관찰되는 반응은 산-염기 (양성자 이동) 반응들이다. 특히, 산 해리 반응은 수용액보다 얼음에서 더 효율적으로 진행되는 경우가 종종 관찰되었다. 그 이유는 얼음에서의 양성자 이동에 따른 엔트로피 증가에 기인할 것으로 추천된다.

마) 양성자의 얼음 표면에 대한 선호도로 인하여, 얼음에서 일어나는 화학 반응들은 얼음 내부와 표면에서 현격한 차이를 보이게 된다.

상기한 양성자의 거동들은 그동안 주로 저온의 얼음 시편들을 사용한 실험을 통하여 관찰한 결과들이다. 하지만 양성자의 거동은 얼음의 결정구조에서 기인한 얼음 고유의 성질이므로, 넓은 온도 영역에서 유사한 성질을 나타낼 것으로 예상된다. 이에 따라, 본 과제에서 얻은 저온에서의 양성자의 거동과 산-염기 반응의 특성에 관한 지식이, 주 과제 소속 타 연구진들에서 수행하는 연구주제인 대기 온도 영역에서 일어나는 환경화학 반응들의 이해와 0 °C에 가까운 얼음을 사용한 실험실에서의 합성반응들에서도 유용한 지식으로 적용될 것이라 예상할 수 있다. 얼음의 잉여 양성자에 관한 최근 연구들과 이를 바탕으로 한 산-염기 화학반응에 대한 이와 같은 고찰을 총설 논문으로 작성하여 미국 화학회의 학술지에 발표하였다 (Lee and Kang, 2021).



제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

(1) 1차년도 연구개발 목표 및 달성도

| 성과목표 | 세부목표 | 달성 주요내용 | 달성도(%) |
|--|---|---|--|
| 얼음 표면의 물리적 화학적 특이성을 파악하기 위한 원리 및 실험 방법의 개발 | 물리적 특성 연구: <ul style="list-style-type: none"> 저에너지 전자와 얼음 박막과의 상호 작용 연구 저에너지 전자가 얼음박막을 투과하는 효율 및 포획되는 효율을 측정 | <ul style="list-style-type: none"> 전자 총을 자체적으로 제작하고 이를 사용하여 저에너지 (1-10 eV) 전자 비임 생성의 구현. 저에너지 전자 비임이 얼음 박막 표면에 균일하게 쏘여지도록 전기장을 걸어주는 방법을 고안하고 이를 실현함. 얼음 박막 표면에 포획된 전자에 의해 나타나는 박막의 전위차를 켈빈 일함수 탐침으로 측정. 전자가 얼음박막을 투과하는 효율 및 포획되는 효율을 측정. 저에너지 전자가 결정성 얼음을 매우 효과적으로 투과함을 밝힘. 실험결과의 정리, 해석 및 논문 작성. | <ul style="list-style-type: none"> - 측정 방법 개발 - 실험 결과 도출 - 논문 출간 - 달성도: 100% |
| | 화학적 특성 연구: <ul style="list-style-type: none"> 산-염기 반응을 통한 양성자 전달 연구 여러 가지 구조의 얼음 시편들에서의 양성자 이동 효율 연구 | <ul style="list-style-type: none"> 산 해리 반응에 의해 얼음 표면에 잉여 양성자(excess proton)를 생성시킴. 얼음 표면에 잉여 양성자의 존재 여부를 저에너지 스퍼터링 실험을 통해 확인함. 얼음 시편 내부에 잉여 양성자를 주입하고, 얼음 내에서 양성자의 이동 효율과 거리를 측정하기 위한 다양한 실험방법들을 고안하고 이를 테스트함. | <ul style="list-style-type: none"> - 실험 방법 개발 - 실험 결과 도출 - 달성도: 100% |

(2) 2차년도 연구개발목표 및 달성도

| 성과목표 | 세부목표 | 달성 주요내용 | 달성도(%) |
|---|---|---|---|
| 얼음의 물리적 화학적 특성을 탐구하고, 이 지식을 환경 및 신물질 합성 반응의 이해에 활용. | 얼음의 내부 및 계면에 존재하는 잉여 양성자의 거동과 각 위치에서의 차이점 파악. | - 잉여 양성자가 얼음 내부의 결합 구조, 표면 및 계면에 포획된 3가지 종류의 얼음 시편을 제작하여, 잉여 양성자의 거동과 각 경우의 차이점을 연구하였음. - 실험결과의 정리, 해석 및 논문 작성. | - 측정 완료 - 실험 결과 해석 - 논문 작성 - 달성도: 100% |
| | 얼음에서의 산-염기 반응에 대한 근원적 설명을 구하고, 환경화학 반응 및 신물질 합성 반응의 이해를 위한 자료 구축. | - 양성자의 거동에 의거하여, 산-염기 반응의 얼음 표면과 내부에서 다른 양상에 대한 근원적 설명을 구함. - 얼음에서 진행되는 여러 화학반응들의 기본적인 이해를 위한 자료를 구축. - 연구결과의 정리, 해석 및 논문 작성. | - 근원적 이해 - 자료 구축 - 논문 출간 - 달성도: 100% |

(3) 관련분야의 기술발전예의 기여도

- 얼음 박막에 포획된 전자의 양을 측정하는 켈빈 일함수 탐침법 개발.
- 저에너지 전자가 얼음을 투과하는 효율 및 포획되는 효율을 측정하고, 전자가 결정성 얼음을 매우 효과적으로 ($\geq 99.99\%$) 투과함을 밝힘.
- 얼음에서의 잉여 양성자의 전체적인 거동 행태를 파악함. 양성자의 거동이 얼음 내부 및 계면에서 현격한 차이를 보이는 이유를 밝힘.
- 양성자의 거동에 의거하여 얼음에서 진행되는 산-염기 반응 및 다양한 반응들의 근원적 설명에 기여.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

- 얼음 표면의 물리 화학적 특성에 대한 연구결과를 바탕으로 극지방 환경 및 기후변화를 이해하는 데에 필요한 기초 자료를 제공함으로써 기후변화 모델의 개발 및 정확도를 향상시키는 노력에 기여함.
- 얼음 표면 및 계면의 특이한 성질을 활용하여, 주 과제 소속 타 연구진들에서 추구하는 신소재 합성, 친환경 환경정화기술 개발 등 미래 기술에 응용.
- 얼음 화학이라는 학문적 분야를 발전시키고, 자연의 얼음 관련 현상들에 대한 교육 자료로 활용.

제 6 장 참고문헌

- Ayotte, P. et al., J. Chem. Phys. **2009**, 131, 124517.
- Bang, J. and Kang, H. J. Phys. Chem. C **2020**, 124, 15862-15869.
- Bang, J. et al., ACS Earth Space Chem. **2017**, 1, 503-510.
- Bartels-Rausch, T. et al., Atmos. Chem. Phys. **2014**, 14, 1587-1633.
- Buch, V. et al., J. Phys. Chem. A **2002**, 106, 9374-9389.
- Choi, Il Young et al., Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, 54, 10497-10501.
- Devlin, J. P. and Buch, V. J. Phys. Chem. **1995**, 99, 16534-16548.
- Ju, J. et al., J. Hazard. Mater. **2017**, 329, 330-338.
- Kang, H. et al. J. Am. Chem. Soc. **2000**, 122, 9842-9843.
- Kang, H. Acc. Chem. Res. **2005**, 38, 893-900.
- Kim, K. et al., Environ. Sci. Technol. **2010**, 44, 4142-4148.
- Kim, K. et al., Environ. Sci. Technol. **2019**, 53, 4892 - 4900.
- Kim, K. et al., Environ. Sci. Technol. **2019**, 53, 7355-7362.
- Klanova, J. et al., Environ. Sci. Technol. **2003**, 37, 1568-1574.
- Lee, D. H. and Kang, H. J. Phys. Chem. B **2021**, 125, 8270-8281.
- Molina, M. J. et al., Science **1987**, 238, 1253-1257.
- Pratt, K. A. et al., Nature Geosci. **2013**, 6, 351 - 356.
- Raso, A. R. W. et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **2017**, 114, 10053-10058.
- Romero Lejonhthun et al., J. Phys. Chem. B **2014**, 118, 13427-13434.
- Shoab, M. A. and Choi, C. H. J. Phys. Chem. C **2012**, 116, 3694 - 3701.
- Takenaka, N. et al., Nature **1992**, 358, 736 - 738.
- van Dishoeck, E. F. et al., Annu. Rev. Astron. Astrophys. **2004**, 42, 119-167.