

고분자 콜로이드의 원자 모델링 방법을 통한 단일입자수준에서의 재료 거동 연구

Direct Investigation of Material Behaviors at Single-Particle Level
through Colloidal Modeling

이신애 · 강남희 · 황혜림 | Sinae Lee · Namhee Kang · Hyerim Hwang

Chemical Engineering and Materials Science, Ewha Womans University,
52 Ewhayeodae-gil, Seodaemun-gu, Seoul 03760, Korea
E-mail: hyerimhwang@ewha.ac.kr

1. 서론

우리가 일상생활에서 마주하는 재료의 주요 특성은 재료의 초기 형성, 합성, 정제, 및 가공 등의 일련의 과정에 수반된 다양한 상전이 현상 또는 기계적 변형에 따라 결정된다. 이에 기초적인 물리화학적 현상에 대한 연구는 산업의 고도화와 함께 지속적으로 다양한 관점에서 진행되어 왔다. 고성능의 맞춤형 재료 설계에 대한 수요가 증가함에 따라, 재료의 기본적인 현상에 대한 깊은 이해는 공정 기반 제품 설계에 필수적인 지침을 제공할 수 있기 때문이다. 그간의 많은 연구로 인해 재료의 물리화학적 변화에 대한 거시적 물성 및 열역학 데이터는 상당히 많이 축적되었다. 그러나 이러한 데이터를 기반으로 한 추적 연구만으로는 원하는 재료의 특성을 제어하기에는 여전히 어려움이 있다. 따라서 미시적 시간/거리 스케일에서의 재료 거동을 직접 조사하여 근본적인 메커니즘을 규명하는 연구를 통해, 설명되지 않은 난제들을 해결하고 재료의 물성을 총체적으로 이해할 수 있으며, 이는 궁극적으로 차세대 재료 설계를 위한 중추적인 데이터를 제공할 수 있다.

전자현미경의 비약적인 발전으로 미시적 시간/거리 범위에서의 재료 거동 직접 관찰을 위한 접근 가능성이 한층 더 높아졌지만, 현재의 기술로는 여전히 원자 수준에서 발생하는 빠른 거동에 대한 직접적인 관찰이 어렵다. 특히, 상전이 현상은 실험적으로 재현하기가 어렵고 직접 관찰 가능한 광학 도구가 부족하기 때문에, 접근이 더욱 어려운 것이 사실이다. 이러한 직접적인 실험이 불가능한 현상에 대한 연구는 주로 전산모사 방법으로 상당히 높은 수준의 정확도로 접근할 수 있다. 그럼에도 불구하고 다양한 시간/거리 스케일에서 복합적으로 상호작용하여 전체 상 거동을 발현하는 복잡한 시스템을 정확히 모델링하기에는 여전히 어려운 지점이 있다.

Author



이신애

2023 이화여자대학교
화공신소재공학과 (학사)
2023-현재 이화여자대학교
화공신소재공학과 (석사)



강남희

2024 이화여자대학교 화공신소재공학과
(학사)
2024-현재 이화여자대학교 화공신소재공학과
(석사)



황혜림

2009 고려대학교 화공생명공학과 (학사)
2011 한국과학기술원 생명화학공학과 (석사)
2016 Harvard University Applied Physics (박사)
2017-2020 한국표준과학연구원 (Post-Doc.)
2022-현재 이화여자대학교 화공신소재공학과 조교수

복합적인 시간/거리 스케일과 상호작용을 모두 모사할 수 있는 시스템이 있다. 다시 말해, 복잡한 실제 상을 흡사하게 재현하고 단일입자수준에서 거동이 관찰 가능한 전산모사를 대신하는 모델링 연구 방법이 있다. 콜로이드 모델링 방법은 콜로이드 입자를 원자의 모델로 사용하여 다양한 현상을 모델링하는 연구 방법을 일컫는다. 분산매 내의 콜로이드 입자는 단일 원자 또는 분자의 거동을 모방하고, 응집된 콜로이드 입자는 실제 응집 물질과 동일한 상(결정, 비정질, 액체, 유리, 젤 등)을 형성하기에 원자 모델계 시스템으로 활용되어 왔으며, 원자에 비해 상대적으로 큰 크기와 느린 운동으로 거동 추적이 가능하다. 이에 콜로이드 모델링은 실험적 접근이 어려운 열역학적 환경에서 일어나는 다양한 현상을 콜로이드 시스템 내에서 재현하여 단일입자수준에서의 거동 변화를 직접 관찰 가능케 하는 새로운 접근의 연구이며, 입자 수준에서만 관찰할 수 있는 복잡한 거동에 대한 세부 정보를 제공해왔다. 다양한 재료에 수반되는 핵형성 및 결정성장을 아우르는 결정화, 용융, 유리화 등의 현상에 대해 입자 수준에서의 접근을 통한 연구가 상당히 많이 수행되었으며,¹ 이러한 연구를 통해 다양한 현상의 핵심 메커니즘을 명확히 규명하여 원자 단위에서의 정교한 제어 가능성을 제시하였다.

본 특집에서는, 고분자 콜로이드 입자를 활용한 모델링 방법으로 연구할 수 있는 물리화학적 현상을 소개하고, 미시적 수준에서의 접근을 통해 알 수 있었던 현상 이해에 대해 간략하게 소개하고자 한다.

2. 본론

콜로이드 시스템에서 나타나는 다양한 상은 콜로이드 입자의 농도에 따라 결정된다. 액체, 결정, 유리 등을 아우르는 각각의 상은 부피비(volume fraction, ϕ)의 함수로 명확한 경계를 가지면서 존재하며, 특히 입자 간의 상호작용이 존재하지 않는 hard-sphere 시스템의 경우 상이 온전히 부피비에 의해서만 결정지어지며, 이는 다시 말해 콜로이드 시스템의 Helmholtz Energy($F = U - TS$)가 온전히 엔트로피에

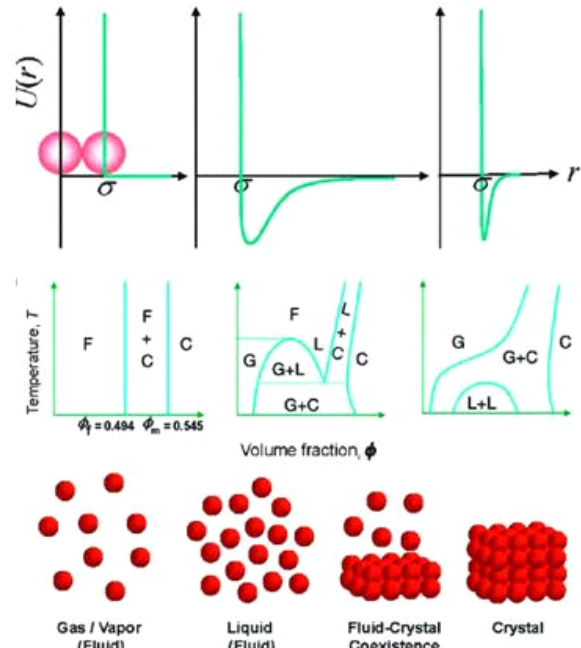


그림 2. 다양한 상호작용을 갖는 입자의 상평형도.² 농도와 온도에 따른 액체, 결정, 유리의 상.²

의존적인 것을 의미한다(그림 1). 입자 간의 상호작용은 시료의 변화를 통해 다양하게 조절할 수 있는데, 상호작용이 0이 아닌 soft-sphere 시스템의 경우에도 여전히 상을 결정하는데 입자의 부피비가 가장 큰 영향을 준다(그림 2).¹

콜로이드 시스템의 열역학적 변수인 부피비 조절을 통해 다양한 상을 재현해낼 수 있기 때문에 재료 전반에서 일어나는 상전이 현상 및 기계적 자극에 의한 변형 등을 구현할 수 있으며, 이에 기본 현상들에 대한 단일입자수준에서의 관찰 및 직접 조사에 대한 가능성이 열려있다.

2.1 결정화

결정화 현상은 하나의 중요한 연구 분야로 자리잡을 만큼 연구가 많이 진행된 상전이 현상 중 하나이다. 대부분의 고체 소재들은 결정형 소재이기 때문에, 첨단 고체 소재의 개발 및 성능 향상을 위하여 다양한 시스템에서의 결정화 현상을 이해하고자 하는 노력이 컸기 때문이다. 그간의 축적된 연구에 따르면, 원자나 분자의 규칙적인 배열을 갖는 결정의 구조는 재료의 기본 특성을 결정하고, 결정체들의 정렬과 결합에 따라 강도, 경도, 열전도도 등의 물성이 좌우된다.

콜로이드 시스템에서 결정화 현상을 유도하기 위해서는 입자의 농도를 높이는 시스템을 구현해야 한다. 예를 들어, hard-sphere 상호작용을 갖는 입자 시스템에 결정화를 유도하기 위해서는 어느점에 해당하는 결정화 부피비 $\phi = 0.494$ 를 기준으로 낮은 농도에서 높은 농도로 응축하는 방법을 적용하여야 한다.² 이외에도 다양한 입자 간의 상호

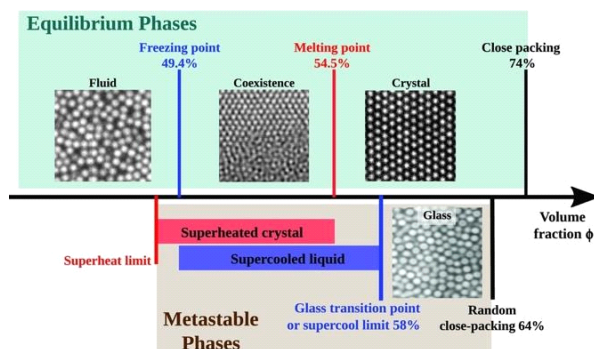


그림 1. Hard-sphere 상호작용을 갖는 단분산 콜로이드 입자의 상평형도.¹

작용에 따라 결정화가 시작되는 부피비가 다를 것이며, 구현한 시스템에 맞는 부피비의 범위를 구현하여 결정화를 유도할 수 있다(그림 2). 또한, 외부 물질의 도움 없이 액체 내부에서 온전히 결정화가 시작되는 균질 핵생성(homogeneous nucleation)을 콜로이드 시스템 내에서 구현할 수 있는데, 이와 같은 콜로이드 모델링을 통해 재현한 결정화 현상을 단일입자수준으로 관찰분석하게 되면, 그간의 직접 관찰 불가능 영역에 있던 핵의 형성 단계에서의 핵의 구조, 모양, 형성 속도, 그리고 계면장력에 대한 부분을 측정할 수 있다.⁵

콜로이드 시스템에서 측정한 핵형성속도는 전산모사에서의 결과와 다른 값을 보이는데, 이는 핵형성단계의 precursor 때문임이 파악되었다.⁵ 다른 상호작용을 갖는 콜로이드 입자는 각각 핵형성단계에서 체심입방구조의 핵, 중거리범위 규칙성을 갖는 핵, 중액형태의 무질서한 응집체 등의 다양한 형태의 precursor를 가질 수 있음이 나타났으며, 이는 핵형성을 거쳐 결정화가 완전히 진행되었을 때 궁극적으로 각기 다른 구조를 가지게 된다.

핵의 모양 또한 콜로이드 시스템에서 구현한 균질핵생성에서는 다소 다르게 파악되었다. 결정화 현상을 설명하는 고전적 핵생성이론(classical nucleation theory, $\Delta G = -V\rho\Delta\mu + A\gamma + E_{strain} - E_{defect}$)에 따르면 핵의 모양은 구형이며, 대부분의 전산모사 시스템에서는 구형의 핵을 가정하고 계산이 수행되었다. 그러나 단일입자수준에서의 배열 규칙성 분석을 통한 핵의 모양은 구형에서 벗어나는 random 형태의 응집체에 가까움이 파악되었다.⁶

이외에도, 비균질 결정화에서의 패턴화된 기판 또는 다양한 곡률의 기판에서의 결정화 현상 관찰을 통해 결정 성장 과정이 궁극의 결정 형태에 주는 영향을 파악할 수 있다.

2.2 용융

용융은 현상학적으로는 결정화의 역현상이지만, 역현상이라는 관점으로만 해석되지 않는 부분들이 많다. 우선, 콜로이드 시스템에서 결정화 부피비가 $\phi = 0.494$ 인 반면, 녹는점에 해당하는 용융의 부피비는 $\phi = 0.545$ 이다. 결정상에 존재하는 결함들이 결정화 현상에는 영향을 주지 않는데 반해, 용융에는 현상을 일으키는 시작점으로 작용한다. 일반적으로 결정화는 저해되는 경우가 많아 과냉각액체로서의 상이 존재하지만, 용융의 경우 용융 부피비에 도달하면 바로 현상이 일어나기에 과가열결정이 거의 존재하지 않는다.¹ 이외에도, 결정화와 용융을 일으키는 결정핵과 액체핵의 크기 및 계면에너지가 다르기 때문에, 현상이 일어날 때의 모양에 일어나는 변형이나 필요한 에너지 장벽의 크기가 다르다. 이러한 부분은 용융현상에 수반되는 자유에너지 차이만으로 설명될 수 없으며, 동적 거동에 수반된 운동학적 경로로 설명되기 때문에 단일입자수준에서의 관찰에 의거한 분석이

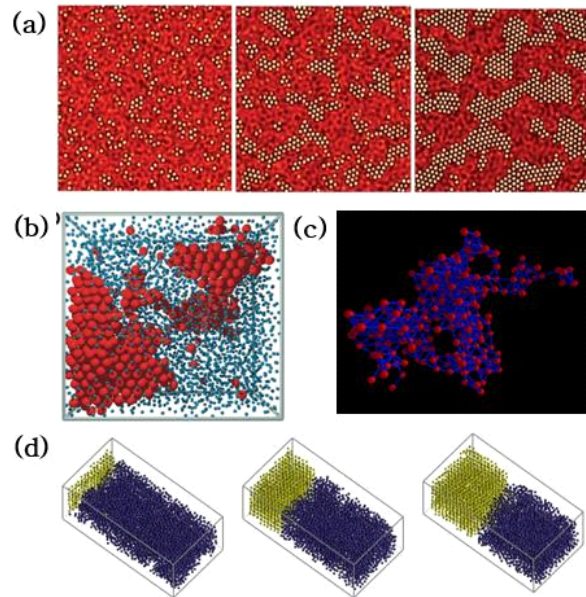


그림 3. (a) 2차원 시스템에서의 콜로이드 결정화.³ (b) 3차원 시스템에서의 콜로이드 입자 균질 핵생성과정.^{4,8} (c) 콜로이드 결정핵 (d) 단일입자 수준에서 추적한 콜로이드 결정 성장 과정.⁹

절실하다.

결합이 없는 결정상에서 용융이 일어나는 균질 용융 현상이 콜로이드 시스템에서 단일입자수준으로 관찰된 바가 있다.⁷ 용융의 초기 단계에 입자들은 주변부의 입자들과 자유로이 위치를 바꾸어 나가며, 이러한 부분들이 용융의 시발점이 되어 용융의 영역이 확대된다. 확대되는 영역은 결합의 정도에 따라 다르게 나타나며, 강한 결합에서 더 빠르게 나타남이 확인되었다.⁸

2차원 용융 현상을 설명하는데 사용되고 있는 지배적인 Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Young(KTHNY) 이론은 결정이 녹을 때 두 단계로 녹아나가며 중간상인 hexatic 상을 항상 거친다고 설명한다(그림 3b). 콜로이드 시스템에서 재현하였을 때, 결정립계를 형성한 후 용융이 되는 현상을 확인함으로써 이론의 합리성을 뒷받침할 수 있으나, 모든 종류의 원자나 분자에 적용 가능 여부를 확인하기 위해서는 직접 실험 필요성이 더 요구된다.^{1,2} 이에 콜로이드 모델링은 다양한 종류의 시스템에서 여러 단계의 용융 과정을 직접 관찰할 수 있는 시스템을 제공한다는 점에서 중요한 역할을 한다.

2.3 비정질화

비정질은 무질서한 원자의 배열을 갖는 고체로서, 보통 두 가지 이상의 원자의 결합으로 이루어진 금속에서 많이 보인다. 일반적으로 결정화를 방지하여 무정형 배열을 가지게끔 하는 급속냉각공정을 통해 형성할 수 있으며, 결정성 고체에 비하여 높은 강도 및 경도, 내부식성, 내마모성 등의 향상된

물성을 보이는 것으로 알려져 있다. 이는 비정질 합금과 결정성 합금의 원자 배열 구조 차이에 기인하는데, 결정성 고체에 존재하는 결정립계로 인한 낮은 금속 조밀도가 낮은 강도, 높은 부식성을 야기시키는 반면, 무작위로 배열된 원자들은 이러한 한계들을 극복할 수 있다. 이러한 이유로 비정질화 현상에 대한 연구가 많이 진행되었으며, 원자 수준에서의 비정질화에 대한 연구 수요로 전산모사를 통해 이해하고자 노력된 바가 크다.

비정질 형성능(Glass-forming ability, GFA)은 물질이 비정질 상태로 고체화할 수 있는 정도를 나타내는 척도로서, 원자 배열의 무질서함의 정도로도 이해할 수 있다.

실제 합금의 GFA가 높으면 기계적 특성이 향상될 수 있다는 연구가 있다. Cu-Hf-Zr 금속 합금의 경우, Cu₅₀-Zr₅₀ 기반의 합금에 각각 2, 5, 10, 20 at.%의 Hf를 첨가한 후 GFA와 stress-strain curve의 변화는 증가와 감소 추세가 정확하게 일치하는 결과를 나타낸다.¹⁰ 이는 Hf의 첨가에 따른 결정과 비정질의 정도가 달라지며 이에 따라 기계적 강도가 달라짐을 현상학적으로 시사하고 있다. 구성 원소의 비중과 조성비가 GFA와 기계적 강도에 직접적 영향을 미치므로 최적의 GFA를 가지는 합금의 조성을 제어하기 위해서는 원자 수준에서의 GFA 재정의의 통한 비정질화 현상 메커니즘 이해가 필요하다.

실제 원자 시스템에서 엔탈피 변화, 유리 전이 온도(T_g) 측정, X-선 회절 패턴 분석과 같은 데이터를 이용하여 합금의 GFA를 분석할 수도 있지만, 다양한 상을 형성하는 콜로이드 모델 시스템을 이용하여 합금 원자를 모델링함으로써 단일 입자수준에서의 분석이 가능하다. 2.9 μm , 2.0 μm 의 크기가 다른 polystyrene 입자를 이용하여 원자 크기 비율이 각각 0.7039, 0.6971인 Cu-Zr 합금과 Cu-Hf 합금의 모델링을 진행하였다. 그 결과 최적의 GFA를 나타내는 조성으로 알려진 합금의 조성비와 콜로이드를 이용하여 구현한 합금의 조성 결과와 유사함이 밝혀졌다.¹¹ 이는 콜로이드 입자를 이용한 금속 합금의 모델링의 가능성을 나타낸다(그림 4).

이외에도, 콜로이드 모델링 합금의 이미지 분석을 통해 GFA를 분석하는 것도 가능할 것으로 보인다. 주사전자현미경

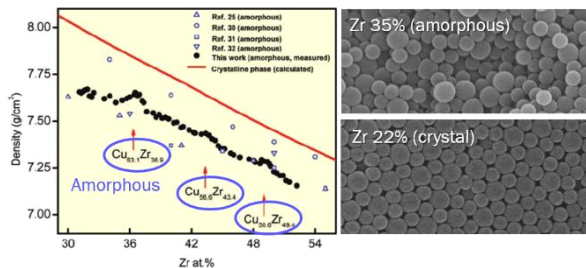


그림 4. 실제 다성분계 합금 원소(Cu-Zr)의 조성비에 따른 비정질 형성 여부와 콜로이드 시스템에서의 비정질 합금 모델링.¹²

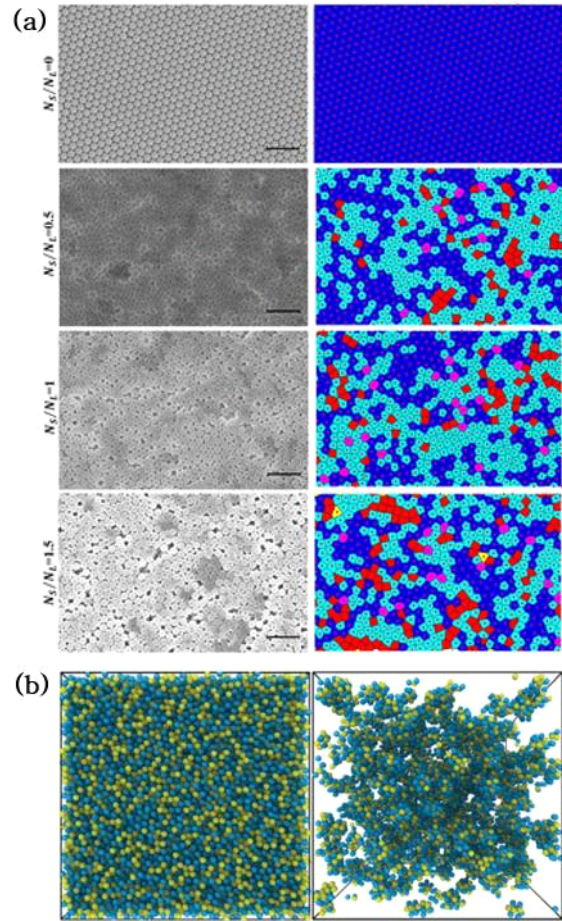


그림 5. (a) 서로 다른 크기 콜로이드 입자의 상대적 농도비에 따른 SEM 이미지와 이성분계 콜로이드 시스템의 Voronoi tessellation 분석.¹³ (b) 단일입자수준에서의 비정질화 현상 지배변수 파악.¹⁴

(scanning electron microscope, SEM)으로 촬영한 이미지를 Voronoi tessellation, pair correlation function 방식을 이용하여 구조 분석이 가능하다.

입자 수준에서의 분석을 위한 한 가지 예로, Voronoi tessellation은 평면 또는 공간을 점들의 집합으로 분할하는 기법이다. 평면/공간을 점들의 집합인 site로부터 가장 가까운 점까지의 거리를 고려한 다각형으로 분할하여 공간적인 패턴 이해 및 시각화에 사용된다. 해당 다각형 영역은 주변부 가까운 점들의 집합에 의해 정의되며, Voronoi cell이라고 한다. 원자들의 좌표를 기반으로 Voronoi tessellation 기법을 수행하게 되면 1) 원자의 배열을 시각적으로 이해할 수 있으며, 결정 구조의 특성을 파악할 수 있고, 2) Voronoi cell의 형태 및 크기 변화를 통해 결정화와 유리화 과정을 분석할 수 있다(그림 5).

3. 결론

재료의 형성 과정은 전체적인 물성에 결정적인 영향을

미친다. 따라서, 형성 메커니즘을 면밀하게 파악하기 위한 노력이 다양한 연구 방법으로 이루어졌다. 특히, 미시적인 시간/거리 스케일에서의 접근을 통한 연구가 절실한 가운데, 현재의 기술 범위에서는 실험과 직접 관찰이 어려워서 모델링 방법으로 접근할 수밖에 없다. 전산모사를 통해 다양한 현상을 구현하고 설명되지 않은 부분들에 대한 이해가 높아지고 있지만, 보다 복잡한 시스템에서의 현상 메커니즘 규명을 위해서는 여전히 전산모사 방법에서도 구현하기 어려운 지점들이 존재한다. 이를 위하여 제안된 한 가지 방법으로 고분자 콜로이드를 활용한 현상 모델링 방법을 본 특집호에서 소개하였으며, 상전이 현상의 대표적인 예로서 결정화, 용융, 비정질화 등의 현상에 대해 설명하였다. 이러한 연구를 통해 현상학적 데이터 기반의 추정에 의존적일 수밖에 없었던 난제들에 실마리를 제공하였고, 이는 재료 성능을 지배하는 핵심 변수 등을 윤곽화하는 데 크게 기여하였다. 이러한 모델링 방법을 활용하여 기계적 자극에 의한 재료의 변형에 대해서 파악할 수 있을 것이며, 이에 기계적 변형에 따른 재료 기계적 물성 변화 메커니즘 규명에 대해 중요한 통찰력을 줄 것이다.

콜로이드 모델링에 사용하는 콜로이드는 주로 고분자 입자로서 크기, 모양, 소재를 비롯한 상호작용까지 조절 가능하여 다양한 형태의 원자 및 분자 모방이 가능하다. 이러한 방대한 영역의 모사는 단일자로 구성된 재료뿐만 아니라 다양한 형태의 분자로 이루어진 고분자 재료에서의 물리화학적 현상 모사를 가능케 한다. 이를 통해 고도화된 성능을 발현 가능케 하는 고분자 재료의 특이한 물성에 대해 명확하게 이해할 수 있으며, 이는 궁극적으로 전산모사와의

융합을 통해 고분자 재료를 포괄하는 새로운 연성응집재료의 설계에 명확한 예측을 가능케 할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. B. Li, D. Zhou, and Y. Han, *Nature Rev. Mater.*, **1**, 15011 (2016).
2. T. H. Zhang and X. Y. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 2324 (2014).
3. F. Wang, D. Zhou, and Y. Han, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 8903 (2016).
4. G. Tegze, L. Gránágy, G. I. Tóth, J. F. Douglas, and T. Pusztai, *Soft Matter*, **7**, 1789 (2011).
5. U. Gasser, E. R. Weeks, A. Schofield, P. N. Pusey, and D. A. Weitz, *Science*, **292**, 258 (2001).
6. S. Auer and D. Frenkel, *Nature*, **409**, 1020 (2001).
7. Z. Wang, F. Wang, Y. Peng, Z. Zheng, and Y. Han, *Science*, **338**, 87 (2012).
8. G. C. Sosso, J. Chen, S. J. Cox, M. Fitzner, P. Pedevilla, A. Zen, and A. Michaelides, *Chem. Rev.*, **116**, 7078 (2016).
9. H. Hwang, D. A. Weitz, and F. Spaepen, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **116**, 1180 (2019).
10. Kosiba, K., Song, K., Kühn, U., Wang, G., & Pauly, S., *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **29**, 576 (2019).
11. Y. Hu, D. Lan, G. Dai, H. Jiang, L. Duan, and B. Wei, *J. Alloys Compd.*, **504**, S243 (2010).
12. Y. Li, Q. Guo, J. A. Kalb, and C. V. Thompson, *Science*, **322**, 1816 (2008).
13. V. Lotito and T. Zambelli, *Langmuir*, **34**, 7827 (2018).
14. D. Z. Chen, C. Y. Shi, Q. An, Q. Zeng, W. L. Mao, W. A. Goddard, III, and J. R. Greer, *Science*, **349**, 1306 (2015).