

얼음 표면 특성을 이용한 친환경
전도성 신소재 합성 연구

Organic conducting materials developed from ice
surfaces



포항공과대학교 산학협력단
(위탁연구 책임자 : 박 문 정)

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “얼음화학 특성연구를 통한 극지방 자연현상 규명 및 응용연구”
과제의 위탁연구 “얼음 표면 특성을 이용한 친환경 전도성 신소재 합성 연구” 과제
의 최종보고서로 제출합니다.



2020. 01. 29

(본과제) 총괄연구책임자 : 김 기 태
위탁연구기관명 : 포항공과대학교
위탁연구책임자 : 박 문 정
위탁참여연구원 : 김 경 욱
“ : 강 한 열

“ : 함 현 성

보고서 초록

위탁연구과제명	얼음 표면 특성을 이용한 친환경 전도성 신소재 합성 연구				
위탁연구책임자	박문정	해당단계 참여연구원수	4 명	해당단계 연구비	85,000,000 원
연구기관명 및 소속부서명	포항공과대학교 화학과		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	37
<p>○ 얼음표면에서 합성된 전도성 고분자의 배향 규명 기술 확보</p> <ul style="list-style-type: none"> - XRD, HRTEM, SAED, GI-WAXS 등 다양한 실험 기법을 통하여 결정 구조를 분석 - 고분자 결정성 및 단위셀 수준의 배향 분석 <p>○ 얼음표면의 액체층 특성과 합성된 고분자 물성 상관관계 정립</p> <ul style="list-style-type: none"> - 얼음 특성 제어를 통해 합성된 고분자에 미치는 얼음의 영향 확인 - 얼음 표면 특성 제어를 통한 전도성 고분자의 두께 및 전도성 제어 기술 확보 <p>○ 얼음 표면 특성을 이용한 2차원 구조 전도성 신물질 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> - 얼음 표면에서 고성능의 2차원 전도성 고분자 PEDOT:PSS 나노구조체 합성 - 얼음 표면에서 높은 표면적을 가지는 다공성의 고분자 합성 <p>○ 합성된 소재를 미래 유연 디바이스 전극 소재로의 활용</p> <ul style="list-style-type: none"> - 얼음 표면에서 합성한 소재를 전극으로 활용하여 태양전지 및 광전기화학 디바이스에 응용 - 투명하고 유연한 특성을 활용하여 차세대 유연 디바이스 전극 소재로 응용 					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	얼음화학, 신물질 개발, 기능성 나노구조체, 유연전극소재, 광전기화학			
	영 어	Ice chemistry, new material development, functional nanomaterials, flexible electrode materials, photoelectrochemical chemistry			

요 약 문

I. 제 목

얼음 표면 특성을 이용한 친환경 전도성 신소재 합성 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 얼음 표면 특성을 이용한 2차원 구조 전도성 신물질 개발 및 전도성 고분자 배향 규명
- 얼음 표면에서 다양한 종류의 저비용/친환경/고효율 유무기 복합 소재 및 친환경 소재 개발

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 얼음표면에서 합성된 전도성 고분자의 배향 연구
 - 얼음표면 위의 전도성 고분자 배향 규명 기술 확보
 - 얼음표면의 액체층 특성과 합성된 고분자 물성 상관관계 정립
- 얼음 표면 특성을 이용한 2차원 구조 전도성 신물질 개발
 - 얼음 표면에서 고성능의 2차원 전도성 고분자 신물질 합성
 - 얼음표면 특성 제어를 통한 전도성 고분자의 두께 및 전도성 제어기술 확보
 - 합성된 소재를 미래 유연 디바이스 전극 소재로의 활용

IV. 연구개발결과

- 얼음표면 위의 전도성 고분자 배향 규명 기술 확보
 - 얼음 표면에서 대면적의 전도성 고분자 합성
 - 얼음 표면에서 합성한 전도성 고분자의 결정성 및 단위셀 수준의 배향 분석
- 얼음표면의 액체층 특성과 합성된 고분자 물성 상관관계 정립
 - 얼음 표면에서 합성한 전도성 고분자의 2차원 구조 관찰 및 합성 과정에서 얼음의 역할 분석
 - 얼음 표면에서 합성한 PEDOT:PSS의 전기 전도 특성 비교 및 분석
- 얼음 표면에서 고성능의 2차원 전도성 고분자 신물질 합성

- 얼음 표면에서 대면적의 2차원 PEDOT:PSS 합성법 개발
- 얼음 표면에서 합성한 2차원 PEDOT:PSS 전도성 고분자의 결정 구조 분석
- micro-porous하고 viscoelastic한 특성을 가진 2차원 PEDOT:PSS 나노시트 합성
- 얼음표면 특성 제어를 통한 전도성 고분자의 두께 및 전도성 제어기술 확보
 - In-situ X-선 실험을 위한 펠티에 챔버 제작 및 얼음 표면의 온도 제어기술 확보
 - PEG 고분자 도입을 통한 얼음의 결정성 제어 및 얼음의 특성 변화 분석
 - 얼음 표면 특성 제어를 통한 전도성 고분자의 특성 변화 확인
- 합성된 소재를 미래 유연 디바이스 전극 소재로의 활용
 - 2차원 PEDOT:PSS 나노시트를 이용하여 광전기화학적 수소 생산 전극 소재로 활용
 - 2차원 PEDOT:PSS 나노시트를 이용하여 bending motion이 가능한 전극 소재로 활용

V. 연구개발결과의 활용계획

- 기존의 연구와 차별화된 연구분야 개발 및 연구 활동
 - 얼음 표면에서 새로운 소재를 개발하는 연구를 계속 추진하여 해당 분야에서의 전문성 확보
 - 친환경적인 합성이 가능한 물질을 계속 탐색하여 얼음 표면에서의 친환경 합성을 통한 연구의 차별화 및 경쟁력 강화
- 정립된 합성법을 기반으로 친환경 소재의 활용범위를 넓혀 다양한 곳에 활용
 - 유연하고 투명한 특성을 활용하여 미래 유연 디바이스에 활용
 - 전도성 고분자/무기나노입자를 합성하여 잠재적 시장이 매우 큰 태양전지/연료전지로 활용

S U M M A R Y

(영 문 요 약 문)

I. Title

Organic conducting materials developed from ice surfaces

II. Purpose and Necessity of R&D

- Investigation of new two-dimensional conducting polymers synthesized on the ice surface and analysis of the molecular orientation
- Investigation of various types of low cost, eco-friendly, high efficiency organic-inorganic composites

III. Contents and Extent of R&D

- Investigation of new two-dimensional conducting polymers synthesized on the ice surface and analysis of the molecular orientation
 - Investigation of molecular orientation of conducting polymers synthesized on the ice surface
 - Investigation of correlation between the polymers synthesized on the ice surface and liquid-like layer on the ice surface
- Investigation of new two-dimensional conducting polymers synthesized on the ice surface
 - Synthesis of new high-performance two-dimensional conducting polymer synthesized on the ice surface
 - Effects of ice surface properties on thickness and conductivity of conducting polymers synthesized on the ice surface
 - Application of synthesized materials to electrodes for future flexible device

IV. R&D Results

- Investigation of molecular orientation of conducting polymers synthesized on the ice surface
 - Synthesis of large-area conducting polymers on the ice surface
 - Analysis of unit cell-level orientation and crystallinity of conducting polymers synthesized on the ice surface
- Investigation of correlation between the polymers synthesized on the ice surface and liquid-like layer on the ice surface
 - Observation of two-dimensional structure of conducting polymers synthesized on the ice surface and analysis of the role of ice in the synthesis process
 - Comparison and analysis of electrical conductivity of PEDOT:PSS synthesized on the ice surface
- Synthesis of new high-performance two-dimensional conducting polymer synthesized on the ice surface
 - Investigation of synthetic method of large-area two-dimensional PEDOT:PSS on the ice surface
 - Analysis of crystal structure of two-dimensional PEDOT:PSS conductive polymers synthesized on the ice surface
 - Synthesis of two-dimensional micro-porous PEDOT:PSS nanosheets with viscoelastic properties
- Effects of ice surface properties on thickness and conductivity of conducting polymers synthesized on the ice surface
 - Fabrication of the Peltier chamber module for in-situ X-ray scattering experiment and precise control of the ice surface
 - Control of ice crystallization and analysis of ice characteristics by introducing PEG polymers
 - Effect of the condition of the ice surface on the properties of the conducting polymers synthesized on the ice surface
- Application of synthesized materials to electrodes for future flexible device
 - Application of two-dimensional PEDOT:PSS as photoelectrochemical

hydrogen production electrode materials

- Application of two-dimensional PEDOT:PSS as electrode materials capable of bending motion

V. Application Plans of R&D Results

- Development of research field differentiated from previously published research
 - Further synthesis of new materials on the ice surface and achievement of specialty
 - Investigation of the environmentally-friendly synthetic method for new materials on the ice surface
- Expansion the range of applications for new materials based on established synthetic method
 - Investigation of flexible and transparent materials synthesized on the ice surface and use them as future flexible devices
 - Synthesis of conducting polymers/inorganic nanoparticle composites and use them as solar cells/fuel cells which have high potential market

극지연구소

목 차

제 1 장 연구개발의 필요성 및 목적	11
제 2 장 국내외 기술·연구개발 동향	12
제 1 절 국내 동향	12
제 2 절 국외 동향	12
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	14
제 1 절 연구개발 방법	14
1. 추진체계 및 목표달성 방법	14
가. 2018년 추진체계	14
나. 2019년 추진체계	14
다. 목표달성 방법	15
제 2 절 얼음표면에서 합성된 전도성 고분자의 배향 연구	15
1. 얼음표면 위의 전도성 고분자 배향 규명 기술확보	15
가. 얼음 표면에서 대면적의 전도성 고분자 합성	15
나. 얼음 표면에서 합성한 전도성 고분자의 결정성 및 단위셀 수준의 배향 분석	17
2. 얼음표면의 액체층 특성과 합성된 고분자 물성 상관관계 정립	18
가. 얼음 표면에서 합성한 전도성 고분자의 2차원 구조 관찰 및 합성 과정에서 얼음의 역할 분석	18
나. 얼음 표면에서 합성한 PEDOT:PSS의 전기 전도 특성 비교 및 분석	19
제 3 절 얼음 표면 특성을 이용한 2차원 구조 전도성 신물질 개발	21

1. 얼음 표면에서 고성능의 2차원 전도성 고분자 신물질 합성.....	21
가. 얼음 표면에서 대면적의 2차원 PEDOT:PSS 합성법 개발.....	21
나. 얼음 표면에서 합성한 2차원 PEDOT:PSS 전도성 고분자의 결정 구조 분석	23
다. micro-porous하고 viscoelastic한 특성을 가진 2차원 PEDOT:PSS 나노시트 합성.....	24
2. 얼음표면 특성 제어를 통한 전도성 고분자의 두께 및 전도성 제어기술 확보	25
가. In-situ X-선 실험을 위한 펄티에 챔버 제작 및 얼음 표면의 온도 제어기술 확보.....	25
나. PEG 고분자 도입을 통한 얼음의 결정성 제어 및 얼음의 특성 변화 분석	26
다. 얼음 표면 특성 제어를 통한 전도성 고분자의 특성 변화 확인.....	28
3. 합성된 소재를 미래 유연 디바이스 전극 소재로의 활용.....	30
가. 2차원 PEDOT:PSS 나노시트를 이용하여 광전기화학적 수소 생산 전극 소재 로 활용.....	30
나. 2차원 PEDOT:PSS 나노시트를 이용하여 bending motion이 가능한 전극 소 재로 활용.....	31
제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도	33
제 1 절 연구개발목표 달성도.....	33
제 2 절 대외기여도.....	34
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	35
제 6 장 참고문헌	36

제 1 장 연구개발의 필요성 및 목적

- 물은 대기압 기준으로 약 0 °C에서 얼음으로 상변화가 일어난다고 잘 알려져 있음. 한편, 0 °C보다 낮은 온도에서도 얼음 표면에 액체가 존재한다는 주장이 1842년에 마이클 패러데이에게 의해 처음으로 제안되었음. 얼음 표면에 대한 많은 연구가 이루어졌고, 어느점보다 낮은 온도에서도 얼음 표면에 실제로 액체가 존재한다는 사실이 다양한 연구 기법을 통해 확인되었음^[1-4]. 특히 2010년대에 이르러, 원자 힘 현미경(Atomic force microscopy, AFM), 레이저 공초점 기반의 현미경(Laser confocal microscopy combined with differential interference contrast microscopy, LCM-DIM)을 통해 얼음 표면에 있는 액체층을 실제로 관측할수 있게 되었음^[5-7].
- 이렇게 물질의 어느점보다 낮은 온도에서도 액체가 존재하는 현상을 표면 녹음(surface melting) 현상이라고 하며, 이때 얼음의 표면에 존재하는 액체층이 액체인 물의 분자 배열과 비슷하지만, 완벽히 동일하지는 않기 때문에 준액체층(liquid-like layer, 또는 quasi-liquid layer)이라고 불리었음^[8,9]. 이처럼 지금까지 얼음 표면의 준액체층에 대한 많은 연구가 있었지만, 이 준액체층을 활용하는 화학 반응에 대한 연구는 아직 심도있게 다루어지지 않았음.
- 얼음 표면의 특성 변화에 따른 영향을 확인하기 위해서는 수소결합과 같이 얼음 표면과의 상호작용이 있어야 얼음의 영향을 확인하기 수월하며, 0도 이하의 낮은 온도에서도 진행될 수 있는 화학 반응이어야 함. 이 두 조건을 모두 만족할 수 있는 적절한 화학 반응으로 전도성 고분자의 중합이 있음.
- 전도성 고분자란, 단일결합과 이중결합이 교대로 이루어져있는 π -공액 구조(π -conjugation system)로 골격을 이루고 있는 고분자로, 이로 인해 넓게 비편재화된 오비탈을 형성하여 전자의 흐름을 가능하게 하여 전기적 특성을 가질 수 있음. 잘 알려진 전도성 고분자로는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), P3HT (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole) 등이 있음. 이 중에서 일부 전도성 고분자는 수소결합이 가능한 사이트를 가지고 있고, 중합되는 속도 또한 빠르기 때문에, 얼음 표면의 특성이 화학 반응에 미치는 영향을 확인하는 데에 적절함.
- 나아가, 전도성 고분자는 유연한 특성과 전기 전도 특성을 동시에 가지고 있는 만큼, 차세대 유연 디바이스로서 다양한 미래 활용 분야가 있기 때문에, 얼음 표면의 역할을 규명하여 좋은 성능을 가진 전도성 고분자를 중합한다면 실용적으로도 매우 큰 의의가 있는 연구가 될 것으로 기대됨.

제 2 장 국내외 기술·연구개발 동향

제 1 절 국내 동향

- 얼음표면의 물리·화학적 특성 연구
 - 얼음표면에서 물분자의 확산 속도, 양성자의 이동도, 물 분자의 H/D 교환 반응 및 얼음표면-분자 간 반응 특성 연구(*Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 893-900).
- 얼음 내 산화물 용출 특성연구
 - 얼음이 가지는 특수한 환경(동결 농축 현상, pH 변화, 화학 반응 경로 변경)에 따른 산화물 용출 속도 향상에 대한 연구(*Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 4142-4148; *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 7355-7362).
- 얼음에서 일어나는 화학적 자정작용 규명
 - 동결에 의한 오염물질(페놀류 오염물질, 중금속 등)의 산화·환원 반응 규명 및 산화제(Periodate, IO_4^-) 활성화 연구를 통한 동결수처리 가능성 확인(*J. Hazard. Mater.* **2017**, *329*, 330-338; *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 5378-5385).
- 얼음화학 특성을 응용한 고분자 합성 연구 및 에너지 소재 응용 연구
 - 얼음의 독특한 화학적 특성(준액체층)을 이용하여 친환경 2차원 전도성 고분자 합성 및 태양전지로 응용(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10497-10501; *ACS Nano* **2019**, *13*, 3953-3963).
- 얼음화학 특성을 이용한 환경·에너지 소재 합성 연구
 - 얼음화학 특성(준액체층)을 이용하여 리튬 이온 배터리 산화전극으로 높은 성능을 지니는 TiO_2 나노 디스크 합성(*Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2932-2938).

제 2 절 국외 동향

- 남극성층권 오존층 파괴에 있어 얼음의 역할
 - 남극 성층권 구름 내 얼음입자에서 일어나는 광화학반응에 의해 라디칼이 형성되고 이는 계절성 오존층 파괴현상에 촉매로 작용된다고 제안됨(*Science* **1987**, *238*, 1253 - 1257; *Nature* **1986**, *321*, 755 - 758).
- 동결농축효과에 의한 화학반응 가속화
 - 얼음에서 아질산염의 산화 반응 속도가 동결농축효과에 의해 물에서보다 10 만 배 빨라진다는 것을 보고함(*Nature* **1992**, *358*, 736 - 738).
- 얼음 내 화학반응에 의한 오염물 독성증가
 - 극지방 얼음이나 얼음 구름 입자에 존재하는 클로로페놀의 광반응에 의해 형성되는 새로운 유형의 유기 오염물질을 보고함(*Environ. Sci. Technol.* **2003**,

37, 1568-1574; *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 2873-2878).

- 극지방 눈과 얼음에서 일어나는 할로겐 활성화
 - 북극 대기에서 이전 연구들에서 측정된 적 없는 브로민, 요오드를 봄철에 snowpack 위 대기에서 측정함으로써 눈에서 할로겐의 광화학적 형성의 증거를 제시함(*Nature Geosci.* **2013**, *6*, 351 - 356; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2017**, *114*, 10053-10058).
- 동결에 의한 형광 증대 현상
 - 동결에 의해 형광이 증가되는 프로브 개발을 통해 암세포 진단이 가능한 저온 수술 기법을 제안함(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3834 - 3837).
- 얼음표면의 화학 반응 핵형성 촉진 기작 연구
 - 얼음 표면에서의 포텐셜 에너지 확인, 가스 하이드레이트의 핵형성 촉진 현상 모델링 및 기작 연구(*J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *70*, 550-557).



제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

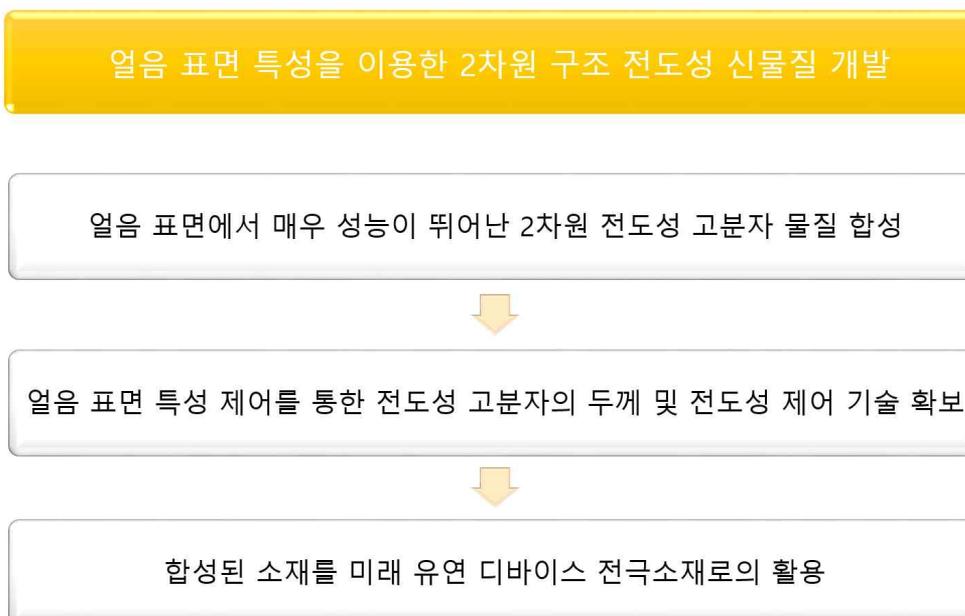
제 1 절 연구개발 방법

1. 추진체계 및 목표달성 방법

가. 2018년 추진체계



나. 2019년 추진체계



다. 목표달성 방법

- 얼음 표면 특성, 특히 물분자의 배열을 얼리는 온도 및 습도를 제어하여 조절.
- 얼음 표면과 전도성 고분자 단량체와의 인력을 규명.
- 챔버를 자체 제작하여 in-situ grazing X-ray 실험 중 얼음 표면의 높은 flatness 확보.
- 극저온 전자현미경으로 온도 및 습도 제어에 따른 얼음 표면의 특성 변화 관찰.
- 제어된 조건에 부합하는 전기 전도성 측정 후 얼음 표면의 특성 및 전도성 고분자의 배향과 전기전도성 간의 경향성 파악.

제 2 절 얼음표면에서 합성된 전도성 고분자의 배향 연구

1. 얼음표면 위의 전도성 고분자 배향 규명 기술확보

가. 얼음 표면에서 대면적의 전도성 고분자 합성

전도성 고분자란 금속의 높은 전기전도성과 가공이 쉽고 가벼운 플라스틱의 성질을 동시에 나타내는 유기고분자이다. 전도성 고분자는 단일결합과 이중결합이 교대로 이루어져있는 π -공액 구조(π -conjugation system)이며, 이로 인해 넓게 비편재화된 오비탈을 형성하여 전자의 흐름을 가능하게 하여 전기적 특성을 가질 수 있다. 잘 알려진 전도성 고분자로는, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), P3HT (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole) 등이 있다.

특히 폴리아닐린은 손쉬운 합성, 낮은 가격, 쉬운 doping/dedoping 시스템, 우수한 화학적 안정성 등의 장점으로 인하여 기초적인 학문 연구로 많이 연구되어 왔고, 최근 태양전지, 슈퍼캐패시터 등 많은 첨단 전기화학 장치에 응용되는 연구까지 진행되어 왔다. 하지만 폴리아닐린도 다른 전도성 고분자와 마찬가지로, 고분자의 긴 사슬 구조 사이의 얽힘 현상 때문에 비정질 영역을 다수 포함하고 있어 전자 전이를 저해시키는 결점을 지니고 있고, 이에 따라 전도성 고분자가 발견된 이래로 결정성을 높이기 위한 많은 연구가 진행되어왔다.

본 연구진은 얼음을 기판으로 사용하여 제한된 공간에서 전도성 고분자 중 하나인 폴리아닐린을 합성하였으며(그림 1), 이렇게 합성된 폴리아닐린은 교반을 통해 중합된 일반적인 폴리아닐린보다 매우 높은 결정성과 약 30배이상 높은 전기 전도도를 보였다. 이는 얼음과 단량체인 아닐린 사이의 수소결합으로 인하여 edge-on

배향으로 잘 정렬된 채로 중합되어 electron hopping이 잘 일어나게 되어 나타난 결과라는 것을 확인할 수 있었으며, 전자현미경을 통해 이미지를 확인해본 결과 2차원적인 구조를 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다.

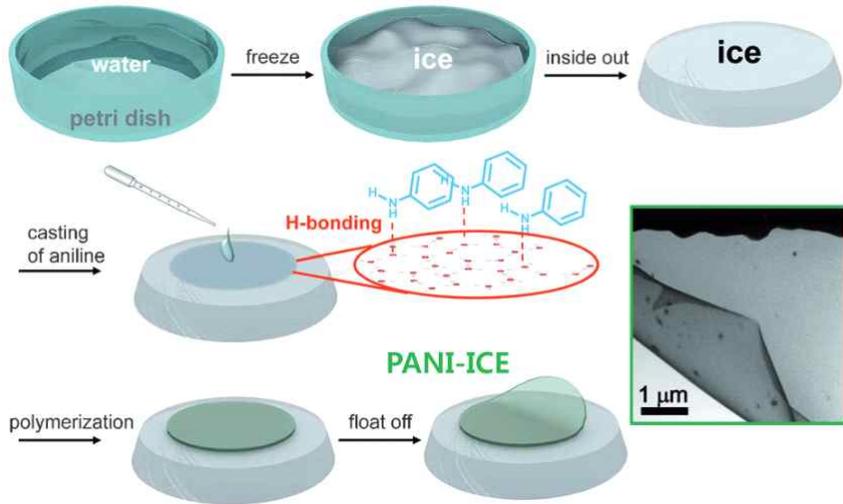


그림 1. 얼음 표면에서의 전도성 고분자 합성 스킴

나아가, 본 연구진은 폴리아닐린뿐만 아니라, poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) 전도성 고분자를 얼음 표면에서 합성하고자 하였다. PEDOT:PSS는 그림 2와 같은 화학 구조를 가진 고분자로서, 다른 전도성 고분자와 마찬가지로 탄소 골격으로 이루어진 유기 고분자이지만, 전도성 고분자 중에서도 전기 전도도가 매우 높은 고분자로 잘 알려져 있으며, 이뿐만 아니라 유연하고 광학적으로 투명한 특성 덕분에 투명 플렉서블 디바이스로 응용되는 연구가 많이 이루어지고 있다.

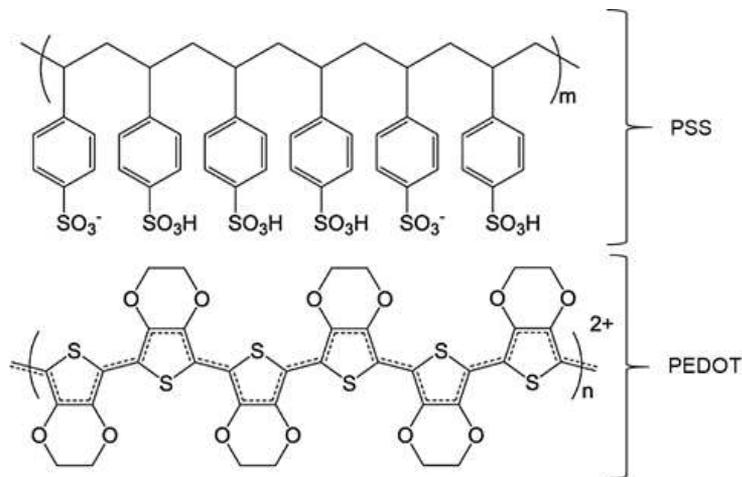


그림 2. 투명한 전도성 고분자인 PEDOT의 화학구조

하지만 PEDOT:PSS는 합성 조건이 폴리아닐린보다 더 까다롭고 합성하기 어렵기 때문에 재현성있는 결과를 위해서는, 조건을 최적화하기 위한 시간이 더 필요할 것으로 판단된다. 이 최적화 조건으로서 얼음의 온도, 얼음의 두께, 얼음의 냉각속도, 전도성 고분자 중합 시간 등 다양한 조건을 제어하여 전도성 고분자를 합성하고자 하였다.

나. 얼음 표면에서 합성한 전도성 고분자의 결정성 및 단위셀 수준의 배향 분석

전도성 고분자는 기본적으로 탄소 기반의 골격으로 이루어진 유기 고분자이기 때문에 일반적인 강한 에너지의 빔에 취약하여 결정을 관측하기가 매우 어렵고, 관측하더라도 주어진 정보를 가지고 결정 구조를 분석하기 매우 어려웠다. 이에, 본 연구진은 얼음 표면에서 합성한 전도성 고분자의 결정 구조를 확인하기 위하여 극저온 투과전자현미경(cryo-TEM)으로 관측하였다. 시료의 결정성을 측정하는 과정에서 시료를 최대한 온전히 보전한 상태로 관측할 수 있기 때문에 오랜 시간 동안 결정을 관측하는 데에 매우 적합하였다. **그림 3**은 얼음에서 합성한 전도성 고분자의 제한시야 전자회절(Selected Area Electron Diffraction) 패턴(**그림 3a**)과 고해상도 투과전자현미경(HRTEM) 사진(**그림 3b**)으로, 합성한 전도성 고분자 나노시트가 높은 결정성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

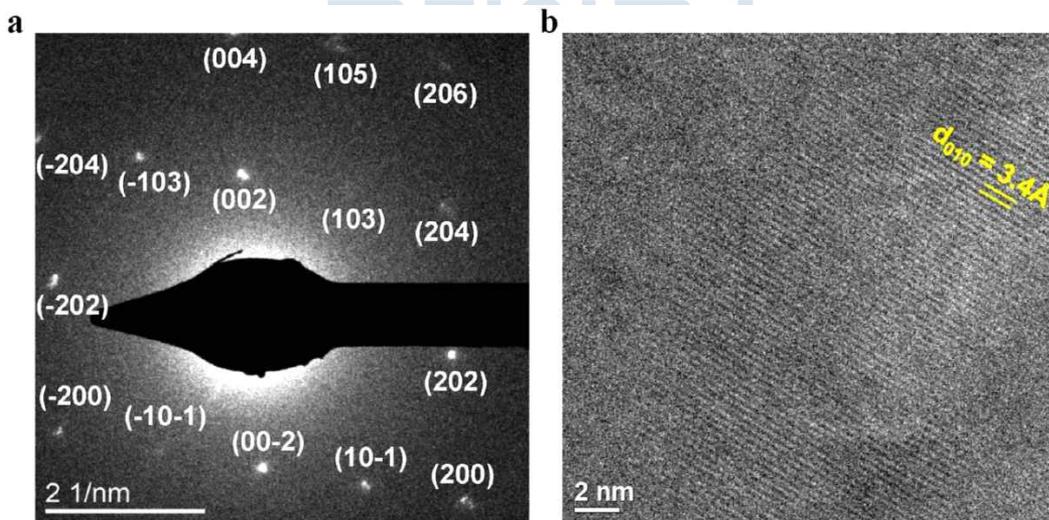


그림 3. 얼음 표면에서 합성한 2차원 전도성 고분자의 (a) 제한시야 전자회절(Selected Area Electron Diffraction) 패턴, (b) 고해상도 투과전자현미경(HRTEM) 사진

이러한 회절 패턴 결과를 통하여 얼음 위에서 합성한 2차원 전도성 고분자 나노시트가 $a = 15.20 \text{ \AA}$, $b = 4.94 \text{ \AA}$, $c = 13.03 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, 그리고 $\beta =$

92.23 °의 단위 격자 파라미터를 가지는 P121 공간 그룹의 단사(monoclinic) 결정계로 이루어져 있다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, GI-WAXS 실험을 통해 합성한 PEDOT:PSS 나노시트가 edge-on 방향으로 우세하게 배향되어있다는 것을 확인할 수 있었다. (그림 4)

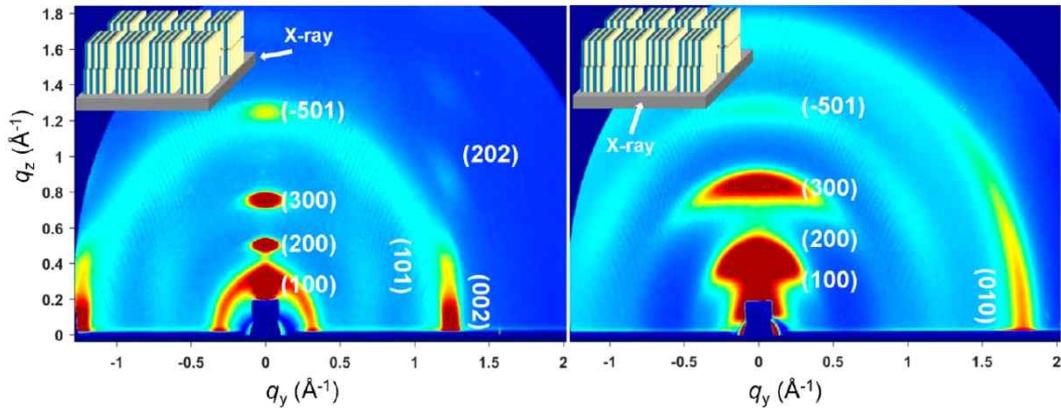


그림 4. 얼음 표면에서 합성한 2차원 PEDOT:PSS의 GI-WAXS 패턴.

2. 얼음표면의 액체층 특성과 합성된 고분자 물성 상관관계 정립

가. 얼음 표면에서 합성한 전도성 고분자의 2차원 구조 관찰 및 합성 과정에서 얼음의 역할 분석

본 연구진은 합성된 2차원 고분자의 물성과 얼음표면의 액체층 특성 사이의 상관관계를 확인하기 위하여 감쇠 전반사 푸리에 변환 적외선 분광 실험을 진행하였다. 그림 5는 전도성 고분자가 각각 건조 상태, 물에 접촉한 상태, 얼음 위에 놓인 상태 일때의 polystyrene sulfonate(PSS)에 대한 푸리에 변환 적외선 분광 실험 결과를 보여준다.

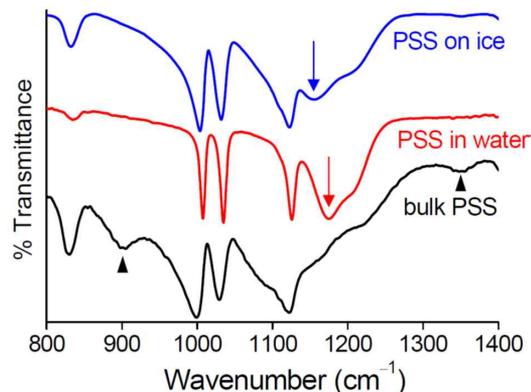


그림 5. 건조 상태(bulk PSS), 물과 접촉한 상태(PSS in water), 그리고 얼음 표면에서의 (PSS on ice) PSS의 감쇠 전반사 푸리에 변환 적외선 분광 스펙트럼

우선, 896 cm^{-1} ($\nu_{\text{S-O}}$)와 1350 cm^{-1} ($\nu_{\text{S=O}}$, symmetric)에서 나타나는 흡수 스펙트럼은 물에 접촉할 때와 얼음 위에 놓일 때 사라지는 것을 알 수 있다. 동시에, 물에 접촉한 상태와 얼음 위에 놓인 상태에서는 각각 1175 cm^{-1} , 1154 cm^{-1} ($\nu_{\text{S=O}}$, asymmetric)에서 흡수 스펙트럼이 나타난다. 이를 통하여, 2차원 PEDOT:PSS가 물에 접촉하거나 얼음 위에 있을 때, PSS의 SO_3H 부분이 축퇴가 깨지고 물과 함께 $\text{SO}_3\text{H-H}_2\text{O}$ 를 새롭게 형성한다는 것을 예측할 수 있다.

한편, 앞서 말한 $\nu_{\text{S=O}}$ asymmetric 흡수 스펙트럼이 물에 접촉할 때(1175 cm^{-1})보다 얼음 위에 놓일 때(1154 cm^{-1})에 blue shift했으며, aromatic ring in-plane deformation에 해당하는 1001 cm^{-1} 와 1123 cm^{-1} 에서의 흡수 스펙트럼이 더 넓어지고 조금 red shift한 것을 확인할 수 있다. 이는 PEDOT:PSS가 얼음 표면에 있을 때, 물에서보다 양성자가 적게 해리되며, 인접한 PSS의 SO_3H 부분끼리의 분자간 수소결합이 더 우세하다는 것을 가리킨다. 따라서 PEDOT:PSS에서 PEDOT에 연결된 PSS가, 다른 PEDOT에 연결되어 있는 이웃한 PSS와 서로 연결되면서 얼음 위에서 평면구조로 성장하는 것으로 중합 메커니즘을 예측할 수 있다.

뿐만 아니라, 얼음 위에서 합성한 2차원 PEDOT:PSS 막은 스핀코팅 등 기존의 다른 어떤 2차원 PEDOT:PSS 막 합성 방법보다 가장 빠르게 합성 되는 것으로 확인되었는데, 이는 얼음 표면에 존재하는 준액체층(quasi-liquid layer)에 의한 구속 효과(confinement effect)에 의하여 표면 분자들이 비교적 높은 이동도를 가지기 때문이라고 생각된다. 이러한 구속 효과에 의한 준액체층에서의 빠른 중합은 PEDOT:PSS가 공기-물 계면에서 잘 정렬된 채로 패킹되는 것을 더 용이하게 한다. 결과적으로 얼음 표면의 이러한 액체층 특성에 의하여, 합성된 PEDOT:PSS가 높은 결정성을 가질 수 있는 것으로 예측할 수 있었다.

나. 얼음 표면에서 합성한 PEDOT:PSS의 전기 전도 특성 비교 및 분석

얼음 표면에서 합성한 PEDOT:PSS 막의 전기 전도도를 명확하게 비교하기 위하여, 얼음 표면에서 합성한 PEDOT:PSS 막과 잘 알려져 있는 방법인, 스핀 코팅으로 합성한 PEDOT:PSS 막을 금 전극이 올려져 있는 Si/SiO_2 웨이퍼 위에 준비하였다. 이후 전압을 -1 V 부터 1 V 까지 가해 전류 전압 곡선을 얻은 결과, **그림 6**과 같이 얼음 표면에서 합성한 PEDOT:PSS 막이 스핀 코팅으로 준비한 PEDOT:PSS 막에 비해 훨씬 향상된 전류 흐름을 보였다. 전류 전압 곡선을 얻은 이후, **아래의 식 1**을 이용하여 전기 전도도를 계산하였다.

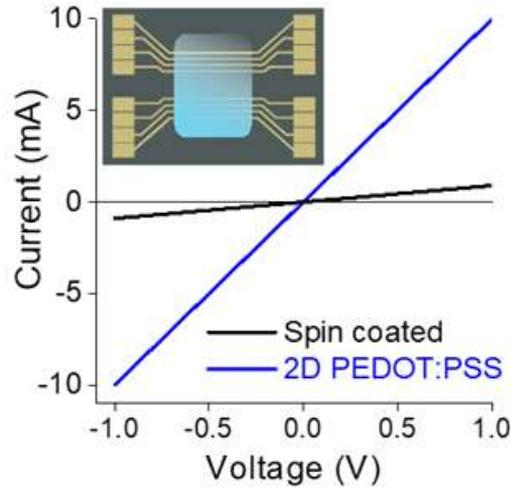


그림 6. 얼음 표면에서 합성한 PEDOT:PSS 막 (2D PEDOT:PSS)과 스펀코팅으로 준비한 PEDOT:PSS 막(Spin coated)의 전류 전압 곡선 및 금 전극으로 코팅된 Si/SiO₂ 웨이퍼의 삽도

$$\sigma = \frac{L \cdot I}{V \cdot A}$$

(식 1)

이때 σ 는 전기전도도, L 은 두 전극간의 거리, A 는 시료의 단면적, 그리고 I 와 V 는 측정된 전류와 전압을 의미한다. 그 결과, 얼음표면에서 합성한 PEDOT:PSS 막의 전기 전도도는 $28 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 로, 스펀코팅한 PEDOT:PSS 막의 1.8 S/cm 보다 약 15 배 이상 향상된 결과를 보였으며, 기존에 문헌에 보고된 통상적인 값인 1 S/cm 에 비하면 30 배 가까이 향상된 결과이다. 이렇게 높은 전기 전도도는, 얼음 표면에서 합성한 PEDOT:PSS 고분자가 얼음과의 수소결합을 통한 높은 결정성을 가지는 것에서 기인한다고 판단할 수 있다.

즉, 얼음은 수소결합을 통해 반응물이 균일하게 배열된 채로 중합될 수 있도록 하는 플랫폼 역할을 할 뿐만 아니라, 표면의 수 나노미터 두께의 액체층을 제공함으로써 빠른 단분자의 확산을 가능하게 하는 독특한 특성을 제공하였고, 이러한 얼음의 특성은 수 분 내의 빠른 반응 시간동안 높은 결정성의 PEDOT:PSS를 합성을 가능하게 하여, 결과적으로 높은 전기 전도 특성을 가진 전도성 고분자를 합성할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

제 3 절 얼음 표면 특성을 이용한 2차원 구조 전도성 신물질 개발

1. 얼음 표면에서 고성능의 2차원 전도성 고분자 신물질 합성

가. 얼음 표면에서 대면적의 2차원 PEDOT:PSS 합성법 개발

poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS)는 전도성 고분자 중에서 유연하고 광학적으로 투명한 특성 때문에 그 전기 전도도를 향상시키는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 초기에는 PEDOT:PSS 전도성 고분자는 PSS의 절연 특성과 PEDOT에 연결된 PSS의 낮은 결정성으로 인하여 낮은 전기전도도를 보인다는 단점이 있었지만, 이에 다른 첨가제를 도입함으로써 전기전도도에 큰 향상을 가져왔다.

하지만, 첨가제를 첨가하지 않은 순수한 PEDOT:PSS는 물에서의 쉬운 분산성과 대량의 가공성이라는 장점을 가져, 여전히 전자기기로의 응용에 있어서 순수한 PEDOT:PSS가 많이 선호되고 있다. 따라서 높은 전기전도도를 가지는 순수한 PEDOT:PSS의 개발의 필요성이 대두되었다. 이에 본 연구진은 얼음을 기판으로 도입하여 높은 전기전도도를 가지는 순수한 PEDOT:PSS 막을 합성하는 방법을 개발하였다.

2차원적인 PEDOT:PSS의 합성은 얼음 표면에서 화학적 산화 중합(chemical oxidative polymerization) 방법을 이용하여 진행되었다. 일반적인 용액 중합과 달리, 얼음 표면에서 진행한 중합은 2차원적인 구조로 합성되는 것이 가능하게 하였다. **그림 7a**와 같이 EDOT(3,4-Ethylenedioxythiophene)이 포함된 전구체 용액과 PSS가 포함된 전구체 용액을 섞은 뒤 곧바로 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 평평한 얼음 표면에 떨어뜨려서 중합을 시작하였다. 초기에는 밝은 초록색이었던 전구체 혼합물이 약 3분 뒤 밝은 파란색으로 색이 변하였고, 이후 5분 동안 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 조건에서 얼음을 서서히 녹게 하여 공기-물 계면에서 중합을 진행하여 대면적의 2차원적인 PEDOT:PSS 막을 얻을 수 있었다. 합성된 2차원 PEDOT:PSS 막은 **그림 7b**와 같이 약 10 cm의 크기를 가지도록 대면적으로 합성이 가능하였다.

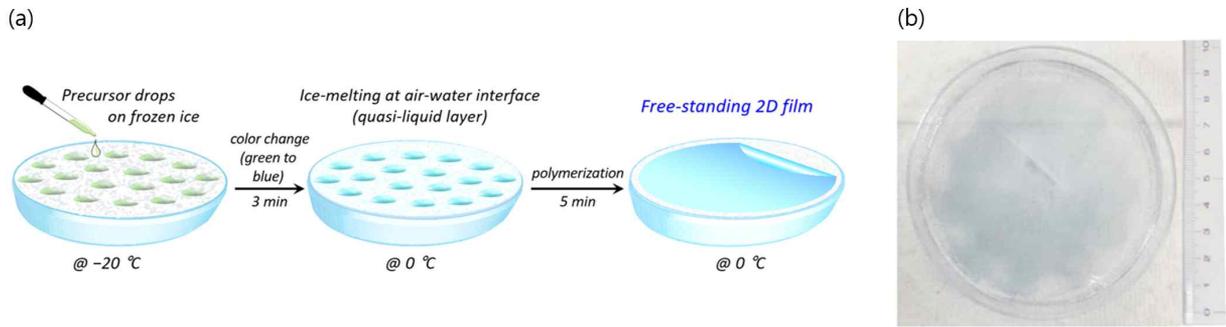


그림 7. (a) 얼음 표면에서의 PEDOT:PSS 전도성 고분자 막 합성 과정의 도식 (b) 약 10 cm 크기의 대면적으로 합성된 전도성 고분자 막의 사진.

얼음 표면에서 합성한 전도성 고분자의 구조를 확인하기 위하여 극저온 투과전자현미경으로 관측하였다. 고분자는 강한 에너지의 빔과 열에 취약하기 때문에 극저온 투과전자현미경을 이용하여 관측하였다. 그 결과, **그림 8**과 같이 PEDOT:PSS의 2차원적인 구조를 명백하게 확인할 수 있었다. 또한, 원자힘현미경을 통하여 두께를 측정한 결과 약 30 nm의 평균 두께를 가지는 것을 확인하였다. 이렇게 합성된 2차원 PEDOT:PSS는 단순히 얼음 형판을 녹임으로써 FTO, Si/SiO₂ 기판, 플라스틱 기판 등 어떤 종류의 기판으로든 쉽게 수집될 수 있었다. 이러한 2차원적인 PEDOT:PSS 막은, 지금까지 보고된 PEDOT에 연결된 PSS 부분이 물에 분산되어 core-shell의 형태로 존재하는 PEDOT:PSS와는 명백하게 다른 결과이다. 따라서 얼음 표면에서의 합성이 2차원적인 PEDOT:PSS 형성에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

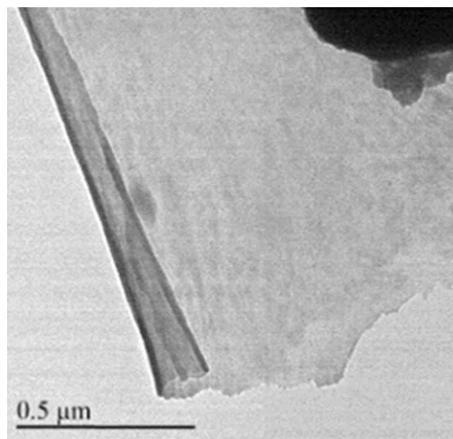


그림 8. 얼음 표면에서 합성한 2차원 PEDOT:PSS 막의 투과전자현미경 사진.

나. 얼음 표면에서 합성한 2차원 PEDOT:PSS 전도성 고분자의 결정 구조 분석

본 연구진은 얼음표면에서 합성한 전도성 고분자 막의 결정성을 확인하기 위하여 포항 가속기 연구소 5A 빔라인에서 X선 회절 실험을 진행하였다. 이때 일반적인 용액 중합 방법으로 합성한 PEDOT:PSS와 얼음 표면에서 합성한 PEDOT:PSS의 결정성 차이를 명확하게 비교하기 위하여 두 가지 시료를 모두 준비하여 실험을 진행하였다. 그 결과는 **그림 9**와 같으며 이때 Bulk polymer는 일반적인 용액 중합으로 합성한 PEDOT:PSS를 가리키고, 2D polymer는 얼음 표면에서 합성한 PEDOT:PSS를 가리킨다. 일반적인 용액 중합으로 합성한 PEDOT:PSS는 전체적으로 무정형(amorphous) 영역만 관측된 것에 반해, 얼음에서 합성한 PEDOT:PSS는 몇 개의 강한 결정성 피크들이 관측되었다.

2D polymer의 X선 회절 패턴 중에 5.7 °에서 나타나는 (100) 격자면에 해당하는 결정 피크는 PEDOT의 라멜라 스택킹에 의한 피크이며, 격자면 간 거리(d-spacing)는 15.2 Å에 해당한다. 또한 17.7 °에서 나타나는 (010) 격자면에 해당하는 결정 피크는 PEDOT의 수평 방향으로의 패킹에 의한 것이며 4.9 Å의 격자면 간 거리에 해당한다. 이를 바탕으로 구성된 2D PEDOT:PSS 막의 PEDOT 분자 배열은 **그림 9**에 있는 삽도와 같다. 이 삽도에 나타낸 PEDOT은 PSS 사슬에 연결되어 있는 PEDOT으로, PEDOT의 배열을 명료하게 나타내기 위해 PSS는 해당 삽도에서 생략하였다.

결과적으로 합성한 2차원 PEDOT:PSS의 결정 구조는 X-ray diffraction (XRD) 실험을 비롯하여, grazing-incidence wide angle X-ray scattering (GI-WAXS) 실험, high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) 실험, 그리고 투과 전자현미경을 이용한 전자 회절 패턴 실험을 모두 종합적으로 분석하여 얻을 수 있었으며, 이러한 일련의 실험을 통하여 얼음에서 합성한 전도성 고분자가 훨씬 높은 결정성을 가진다는 것을 확인할 수 있었고, 이렇게 높은 결정성 덕분에 결정 구조를 명확하게 예측할 수 있었다.

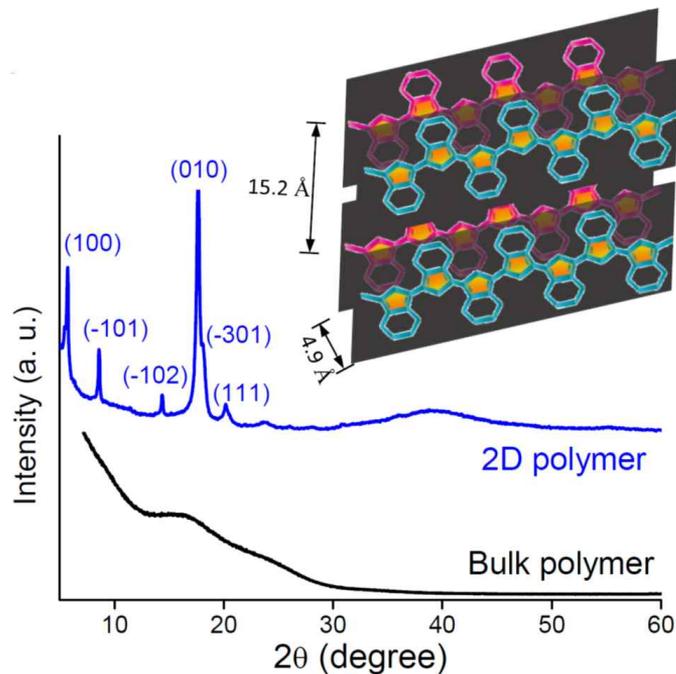


그림 9. 일반적인 용액 중합으로 합성한 PEDOT:PSS (Bulk polymer)와 얼음 표면에서 합성한 PEDOT:PSS 막(2D polymer)의 X선 회절 패턴 및 2D PEDOT:PSS의 PEDOT 분자의 배열을 보이는 삽도.

다. micro-porous하고 viscoelastic한 특성을 가진 2차원 PEDOT:PSS 나노시트 합성

최근 본 연구진은 전도성 고분자를 미래 wearable 액추에이터에 활용하기 위하여 새로운 형태의 전도성 고분자를 합성하였다. 이러한 미래 유연 소자로의 활용에 있어서는 높은 전기 전도 특성뿐만 아니라, 큰 변형에도 다시 돌아오는 높은 신축성이 필요로 되며, 이를 위해서는 viscoelastic 특성이 필요하다. 또한, porosity는 전극의 capacitance를 높여주기 때문에, porous한 전극을 만드는 것이 실제 응용에 있어서 더 유리하다. 따라서, 현재 본 연구진은 얼음을 활용한 높은 전기적 특성의 2차원 PEDOT:PSS에 porosity 및 viscoelastic 특성을 접목시킨 새로운 2차원 PEDOT:PSS를 합성하는 연구하였다. 이를 위해, 2차원 PEDOT:PSS를 얼음 위에서 합성하는 과정에서 가소제를 도입하였다. 이 과정에서 원하는 porous한 특성을 갖고 우수한 전기화학 특성을 보이는 고분자를 합성하기 위해 가소제의 종류와 함량을 여러 가지 비율로 조절하였다. 그림 10은 가소제 중 하나인 Triton X-100를 도입하기 전의 2차원 PEDOT:PSS 시트의 주사전자현미경(SEM) 사진과, 도입한 뒤의 SEM 사진과 카메라 사진이다. 이를 통해 micro-porous한 특성을 가진 PEDOT:PSS를 합성한 것을 확인할 수 있었고, 가소제 Triton-X의 존재로 인해

viscoelastic 특성을 기대할 수 있었다. 더불어, 카메라 사진에서 확인할 수 있듯이, 대면적의 시트를 합성한 것을 확인할 수 있었다. 이 합성법을 통하여 향후 미래 유연 디바이스의 적용에 더 원활할 것으로 기대하고 있다.

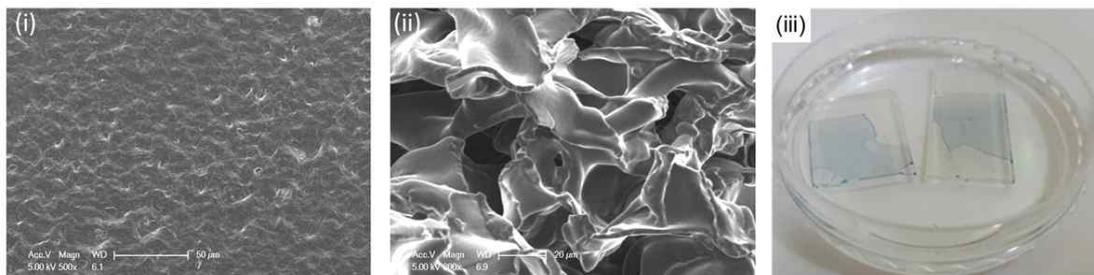


그림 10. (i) 가소제를 넣지 않는 순수한 PEDOT:PSS의 주사전자현미경 사진, (ii) 가소제 Triton X-100를 도입하여 합성한 PEDOT:PSS의 주사전자현미경 사진과 (iii) 가소제를 넣은 PEDOT:PSS의 대면적인 합성을 보여주는 광학 사진.

2. 얼음표면 특성 제어를 통한 전도성 고분자의 두께 및 전도성 제어기술 확보 가. In-situ X-선 실험을 위한 펠티에 챔버 제작 및 얼음 표면의 온도 제어기술 확보

얼음 표면에는 녹는 점 아래에서도 매우 얇은 준액체층(liquid-like layer)이 존재한다는 것이 다양한 연구를 통해 알려져 있다. 이 준액체층은 얼음의 온도에 따라 두께가 달라지며 얼음의 온도가 올라갈수록 두꺼워지다가 녹는점에 가까워지면 급격하게 상승하는 것으로 보고되었다. 한편, 본 연구진은 얼음 표면에서 합성한 2차원 전도성 고분자가 얼음의 온도에 따라 전기 전도 특성이 달라지는 것을 확인한 바 있으며, 이러한 현상이 얼음 위에 존재하는 준액체층과 밀접한 연관성이 있다고 추측하였다. 따라서, 이를 규명하기 위해 얼음의 온도를 정밀조절하여 전도성 고분자를 합성하였을 때, 각기 다른 온도에서 합성된 전도성 고분자의 특성이 어떻게 달라지는지 확인하는 연구를 진행하고자 하였다. 이를 기반으로, 얼음 표면 위에서 PEDOT:PSS가 합성될 때에 반응 초기부터 높은 결정성을 가지게 되는지, 아니면 일정 시점 이후에 고분자 사슬이 규칙적으로 배열되면서 높은 결정성을 가지는 것인지 정확한 메커니즘을 규명하기 위해, 반응 시간에 따른 전도성 고분자의 특성 변화를 실시간으로 측정하고자 하였다.

우선, 전도성 고분자가 중합될 때 언제 결정성을 가지게 되는지 in-situ로 확인하기 위하여 포항 가속기 연구소 빔라인 3C에서 in-situ grazing-incidence X-ray scattering 실험을 진행하였으며, 꾸준한 실험 진행 중에 있다. 이 실험에 있어서 얼음 표면의 온도가 주변 온도보다 대단히 중요한 요소이며, 이 얼음 표면의 온도를

정밀하게 제어하기 위하여 펠티에 챔버를 제작하였다. 제작한 챔버를 이용한 첫 번째 실험을 수행한 결과, 수증기의 condensation으로 인한 vitrify된 얼음층의 형성되는 등 여러 가지 실험적인 변수들이 많이 확인되었고, 이를 보완하기 위하여 챔버 도면을 수정하여 새롭게 제작하였다. **그림 11a**는 펠티에 챔버 모듈을 사용하여 난산란을 일으키지 않는 매우 평평한 표면을 가지는 얼음을 합성한 사진으로, 얼음 표면이 X-선 산란 실험에 필요한 수준으로 매우 평평한 것을 확인할 수 있었다. **그림 11b**는 전도성 고분자를 올리기 전의 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 순수한 얼음의 X-선 산란 실험 결과로, 높은 q 범위에서 강한 intensity를 가지는 것을 확인할 수 있어, 높은 결정성의 얼음이 펠티에 챔버 환경에서 제작되었음을 확인할 수 있었다.

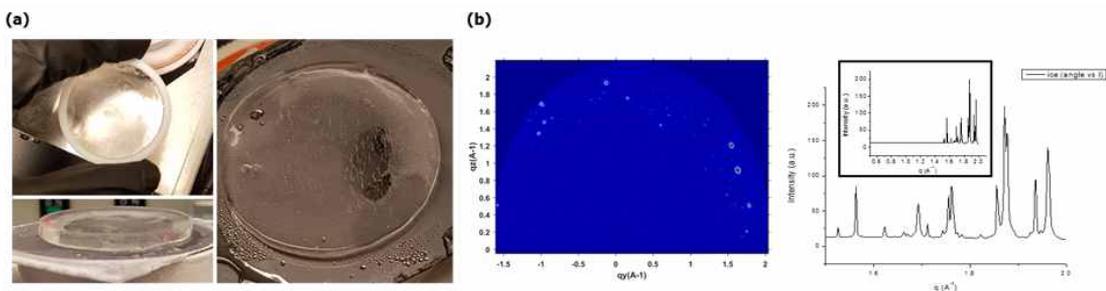


그림 11. (a) 펠티에 모듈을 이용하여 만든 표면이 평평한 얼음, (b) $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 순수한 얼음에 대한 grazing-incidence X-ray scattering 실험 결과의 2차원 데이터 및 1차원 데이터.

나. PEG 고분자 도입을 통한 얼음의 결정성 제어 및 얼음의 특성 변화 분석

앞서 가속기의 X-ray scattering 실험을 통해, 준비한 얼음이 매우 강한 결정성을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구진은 이 얼음의 결정성을 조절하였을 때 얼음 위에서 합성되는 전도성 고분자의 특성이 어떻게 변화하는지를 관찰하고자, 얼음의 결정성을 조절하고자 하였다. 그 방법으로 DI-water에 polyethylene glycol (PEG)를 혼합하여 얼려서 PEG-mixed water를 준비하였다. 우선, PEG의 분자량과 함량(wt%)을 달리하였을 때 얼음의 결정성이 어떻게 달라지는지를 관찰하여 조건을 최적화하고자 하였다. **그림 12**는 분자량이 각각 0.2 k, 2 k, 그리고 20 k인 PEG를 도입하였을 때의 시차주사열량분석법 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 결과이다. DSC의 냉각 과정을 보면, 아무것도 넣지 않은 순수한 DI-water의 경우 crystallization이 약 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 일어난 것과 달리, PEG를 도입하였을 때에는 $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 순수한 물에 비하여 훨씬 낮은 온도에서 얼음이 crystallization이 되는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 이 실험은 PEG를 각각 1 wt%씩 도입하였는데, 단 1 wt%의 PEG를 섞었음에도 이렇게 결정화를 늦추는 데에 큰 영향을 끼친다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 분자량이 작은 0.2 k부터 큰 20 k까지 특정 분

자량에 국한되지 않고 모두 얼음의 결정화를 낮추는 역할을 한다는 것을 확인할 수 있었다.

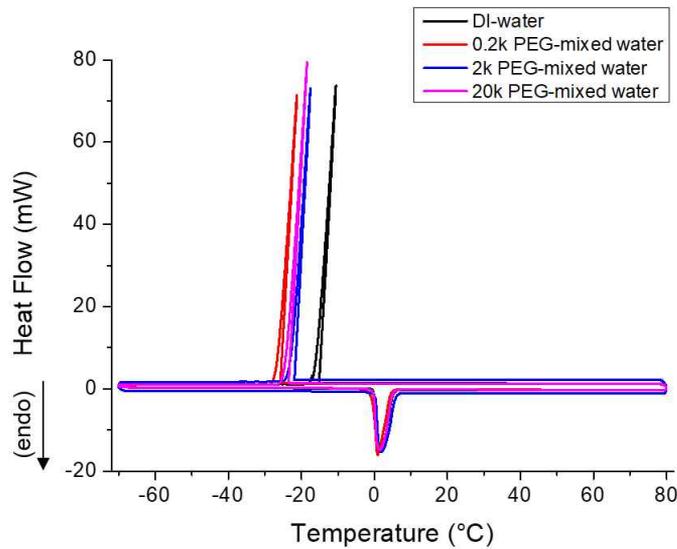


그림 12. 순수한 물과 0.2 k, 2 k, 20 k 분자량의 PEG를 1 %만
 큼 도입한 물의 시차주사열량분석법 (Differential Scanning
 Calorimetry, DSC) 결과

앞서 보인 DSC 실험을 통하여, 적은 양의 PEG로도 얼음의 결정성 조절에 대한 충분한 효과를 확인할 수 있었다. 본 연구진은 이 데이터를 기반으로 0.2 k부터 20 k 사이의 다양한 분자량의 PEG를 1 %부터 10 %까지의 다양한 함량으로 도입하여 다양한 조건의 얼음을 준비하였다. **그림 13**은 이렇게 준비한 얼음 중에 한 시리즈를 찍은 사진으로, 함량을 2.5 %로 고정시키고 PEG를 넣지 않은 순수한 얼음부터, 다양한 분자량의 PEG를 넣은 혼합물 얼음의 결과를 보인 사진이다. 그 결과, PEG의 분자량을 다르게 하여 만든 얼음이 거시적으로는 크게 다르지 않다는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 분자량을 다르게 하였을 때에 DSC 결과에서는 각기 다른 결정화 온도를 보이는 것으로 보아, PEG의 분자량이 얼음의 결정성 조절에 영향을 끼친다는 것을 알 수 있었다. 그 이유로, PEG가 도입된 물을 얼린 얼음의 경우, 순수한 얼음이 crystallization되어 있는 부분과, 얼음-PEG가 섞여서 crystallization되어 있는 부분(PEG-ice eutectic crystallization)으로 두 부분으로 나뉘어서 존재하게 되는데, PEG의 분자량 및 함량을 조절하면 이 두 상의 분포가 달라지기 때문에 결정성이 달라지는 것으로 생각된다. 뿐만 아니라, 얼음을 얼렸을 때에 얼음의 표면 부분과, 반대로 바닥 부분의 PEG 분포가 다를 것으로 예상된다.

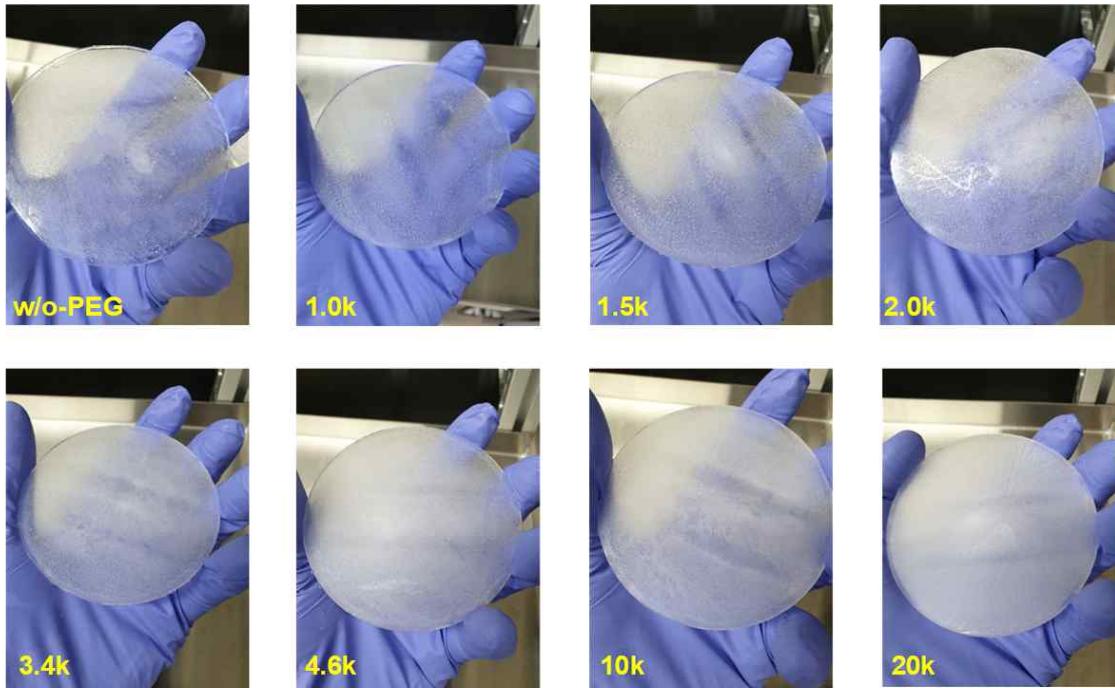


그림 13. 순수한 물을 얼린 얼음과, 다양한 PEG의 함량을 2.5 %로 도입하여 만든 얼음을 찍은 사진.

다. 얼음 표면 특성 제어를 통한 전도성 고분자의 특성 변화 확인

본 연구진은 반응 시간을 달리하였을 때, 얼음 표면에서 합성되는 2차원 전도성 고분자의 두께 및 전기 전도 특성이 어떻게 달라지는지를 폭넓게 연구 중에 있다. 이때 제어하는 변수로, 얼음의 온도를 $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 같이 조절하고 있으며, 반응시간을 5 분, 10 분, 15 분과 같이 조절하고 있다. 그림 14는 이 중 하나의 결과로, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 조건에서 pure ice 표면에서 반응시간을 각각 10 분과 15 분으로 하였을 때의 전도성 고분자의 두께 차이를 보여준다. 그 결과, 반응 10 분일 때와 15 분일 때의 두께가 각각 1 nm와 7 nm로, 10 분과 15 분 사이에 두께가 급격하게 증가한 것을 알 수 있으며, 이는 전도성 고분자의 합성 과정에서 나타나는 oxidative polymerization이 radical polymerization의 일종이므로, 이 시점에 initiation되고 급격하게 중합되는 것이라고 예측할 수 있다.

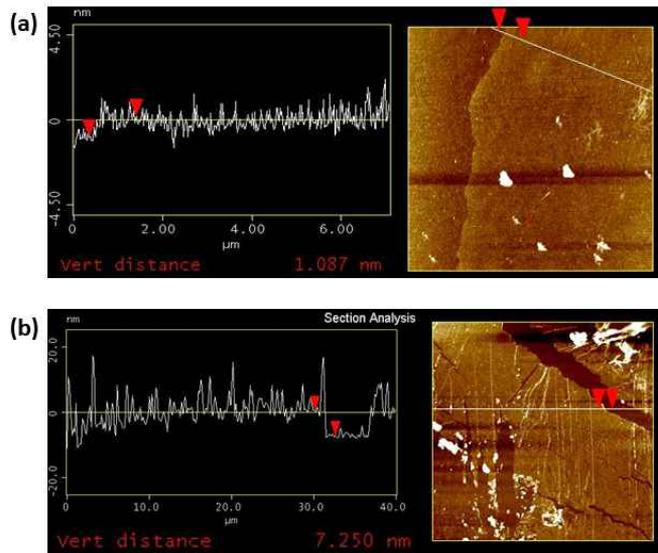


그림 14. (a) $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 반응시간 10 분의 조건에서 합성한 두께 약 1 nm의 전도성 고분자 시트, (b) $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 반응시간 15 분의 조건에서 합성한 두께 약 7 nm의 전도성 고분자 나노시트.

본 연구진은 위와 같이 얼음의 온도 및 반응시간을 제어할 뿐만 아니라, 얼음의 결정성을 제어하여, 결정성이 다른 얼음에서 합성된 2차원 전도성 고분자를 특성을 비교하는 연구를 수행하였다. **그림 15**는 이렇게 PEO 도입을 통하여 결정성을 낮춘 얼음 표면에서 합성한 2차원 PEDOT:PSS의 투과전자현미경 사진으로, 3.4 k 분자량의 PEG를 2.5 %와 5 %만큼 도입하여 만든 얼음 표면에서 합성한 PEDOT:PSS의 결과 사진이다. 이를 보면, 높은 결정성의 얼음 표면에서 합성한 2차원적인 PEDOT:PSS에 비해 더 coarse한 표면을 가지는 것으로 보이며, 두께 또한 더 두꺼운 것으로 보인다.

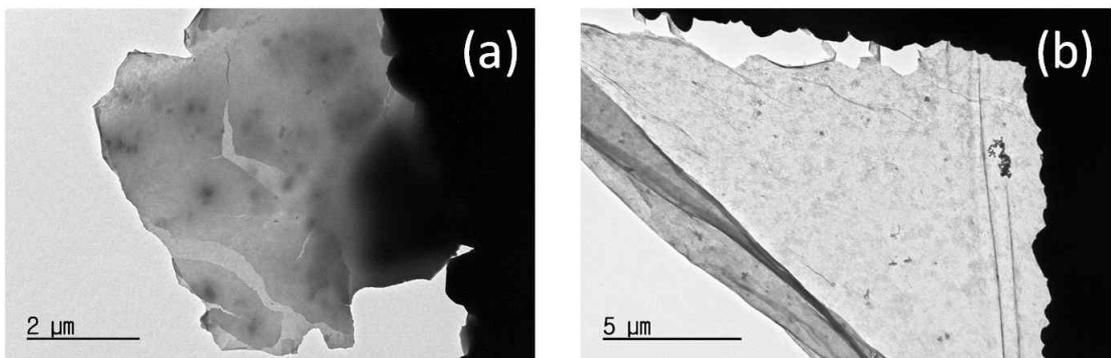


그림 15. 얼음의 결정성을 조절하기 위해 PEG(3.4 k)를 (a) 2.5 wt%, (b) 5 wt% 만큼 도입한 얼음 위에서 합성한 PEDOT:PSS의 투과전자현미경 사진.

3. 합성된 소재를 미래 유연 디바이스 전극 소재로의 활용

가. 2차원 PEDOT:PSS 나노시트를 이용하여 광전기화학적 수소 생산 전극 소재로 활용

마치 그래핀이 검은색 기반이지만 투명한 것과 비슷하게, 본 연구진이 합성한 2차원 PEDOT:PSS는 30nm 수준의 얇은 막이기 때문에 약간의 푸른색을 띠면서 투명성을 가졌다. 이에 따라, 2차원 PEDOT:PSS는 태양광을 이용한 실험에 적용하기에 적절하였고, 따라서 이렇게 합성한 고전도성 2차원 PEDOT:PSS에 CdSe 양자점 결합하여 광전기화학적 수소 생산(photoelectrochemical, PEC) 수소 생산 전극으로의 적용하고자 하였다.

이때, **그림 16a**에 이러한 복합물의 TEM 이미지를 보여주고 있는데, 이를 통해 PEDOT:PSS에 약 4.3 nm 크기의 CdSe 양자점이 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 복합전극에 cobalt-phosphate (CoPi)를 결합하여 표면 전하를 낮추고 태양광을 이용한 수소 생산에 활용하였다. **그림 16b**에서 보여주는 바와 같이, 2-전극계 실험에서 백금 상대전극에 대해 수소를 2시간에 걸쳐 약 $86 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ 만큼 생산된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 스핀 코팅으로 제작한 PEDOT:PSS에 같은 CdSe 양자점과 CoPi가 도입된 전극 대비 매우 우수한 것으로 드러나 얼음위에서 합성된 2차원 PEDOT:PSS가 디바이스 성능 향상에 긍정적인 영향을 미침을 보여주는 것이다. 뿐만 아니라, PEDOT:PSS의 광학적으로 투명한 특성을 활용하여 ITO / PEDOT:PSS / P3HT:PCBM / Au 형태의 전극을 제조하고 태양전지로 적용 가능성을 확인하였다. 마찬가지로 일반적인 스핀코팅 방법으로 중합한 PEDOT:PSS를 이용한 대조군 전극의 특성도 함께 비교하였다.

그림 16c에서 보여주는 바와 같이, 스핀코팅한 PEDOT:PSS를 이용하였을 경우 단락전류밀도(J_{sc}) 값이 $9.8 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 인 반면, 얼음 위에서 합성한 PEDOT:PSS를 이용하였을 경우 $12.67 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 값을 보여 약 30% 향상되었고, 개로전압(V_{oc})도 0.61 V에서 0.66 V로 높은 값을 보였고, 그로 인하여 fill factor가 52%에서 63%로 약 11% 향상된 성능을 보였다. 이렇게 향상된 성능을 보이는 요인으로는, 2차원 PEDOT:PSS의 $R_q < 1\text{nm}$ 수준의 낮은 표면 roughness에 의하여 2차원적인 전하 전도 특성에 의한 것이 가장 중요한 역할을 하였다고 판단되었다.

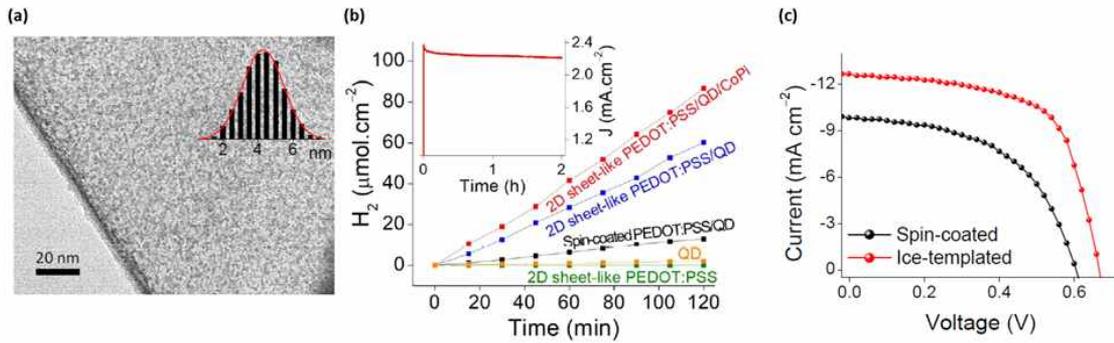


그림 16. (a) 2차원 PEDOT:PSS-CdSe 양자점 복합물의 투과전자현미경 사진 (b) 2D PEDOT:PSS, CdSe 양자점, Spin-coated PEDOT:PSS-CdSe 양자점 복합물, 그리고 2D PEDOT:PSS-CdSe 양자점-CoPi 복합물의 수소 생산 연구 (c) 얼음 위에서 합성한 2차원 PEDOT:PSS (Ice-templated)와 일반적인 스핀코팅 방법으로 합성한 PEDOT:PSS (Spin-coated)을 이용하였을 때의 전압-전류 곡선으로, 실험은 모두 AM 1.5G 조건에서 수행되었음.

나. 2차원 PEDOT:PSS 나노시트를 이용하여 bending motion이 가능한 전극 소재로 활용

앞서 언급한 것과 같이, 인공 근육 등의 미래 유연 전극 소재로 적용되기 위해서는 높은 전기적 특성 외에도 충분한 신축성을 필요로 한다. 따라서 본 연구진은 얼음 위에서 합성한 2차원 PEDOT:PSS 합성 과정에 가소제를 도입하여 viscoelasticity를 부여하고자 하였고, 이와 더불어 micro-porous한 구조의 PEDOT:PSS를 합성하는 데에 성공하였다. 다음으로, 위와 같이 합성한 다공성 2차원 PEDOT:PSS를 이용하여 액추에이터를 제작하였다. 이온성 액체가 포함된 고분자 멤브레인에 다공성 2차원 PEDOT:PSS 전극을 interfacial layer로 이용하여 전기 감응성 액추에이터를 제작한 결과, **그림 17**과 같이 약 1 V에서 3 V 크기의 비교적 낮은 전압에서도 상당한 수준의 bending motion을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

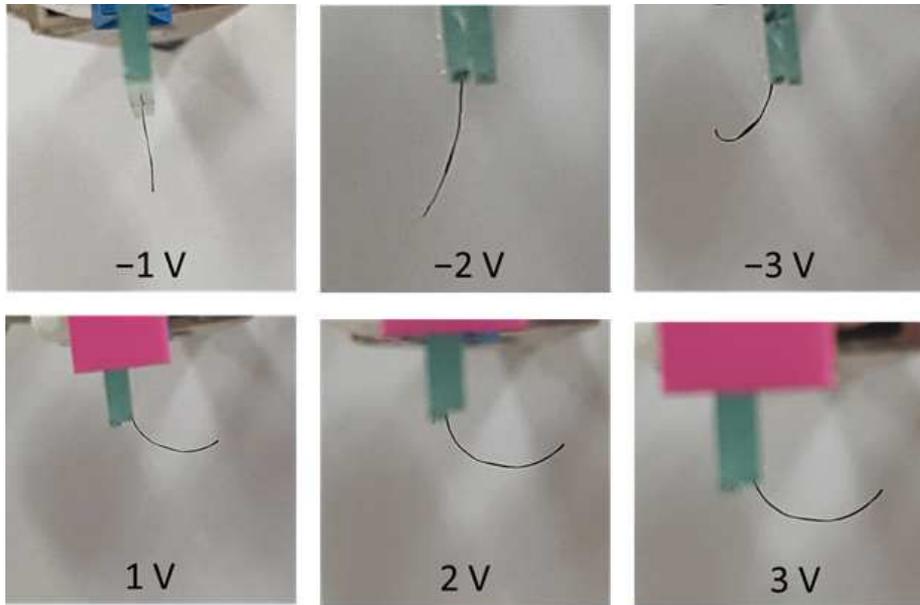


그림 17. 2차원 PEDOT:PSS:Triton X를 이용하여 제작한 액추에이터에 -3V부터 3V 범위의 전압을 인가하였을 때에 각각 어느 수준으로 bending motion을 보이는지를 보여주는 광학 사진.



제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 1 절 연구개발목표 달성도

성과목표	세부목표		달성 주요내용	달성도(%)
1. 얼음표면에서 합성된 전도성 고분자의 배향 연구	1-1	얼음표면위의 전도성 고분자 배향 규명 기술확보	<ul style="list-style-type: none"> - 얼음표면 위 대면적 전도성 고분자 합성법 개발 - 고분자 결정성 및 단위셀 수준의 배향 분석 	100
	1-2	얼음표면의 액체층 특성과 합성된 고분자 물성 상관관계 정립	<ul style="list-style-type: none"> - 극저온 전자현미경으로 얼음표면 특성 측정 - 전도성 고분자 특성과의 얼음표면 특성 비교, 분석 	100
2. 얼음 표면 특성을 이용한 2차원 구조 전도성 신물질 개발	2-1	얼음 표면에서 고성능의 2차원 전도성 고분자 신물질 합성	<ul style="list-style-type: none"> - 일반적인 방법으로 합성된 PEDOT:PSS보다 약 20배 향상된 전기 전도 특성을 가지는 2차원 구조의 PEDOT:PSS를 합성하였음. - XRD, HRTEM, SAED, GI-WAXS 등 다양한 분석을 통하여 결정 구조를 분석하였고, 높은 결정성을 가진다는 것을 확인하였음 - 합성 과정에 가소제를 도입하여 porous하고 viscoelastic한 특성을 가진 2차원 PEDOT:PSS를 합성하였음. 	100
	2-2	얼음 표면 특성 제어를 통한 전도성 고분자의 두께 및 전도성 제어 기술 확보	<ul style="list-style-type: none"> - 펠티에 챔버를 제작하여 얼음 표면의 온도를 정밀하게 조절하였고, 온도를 달리한 얼음 표면에서 합성되는 2차원 고분자의 구조 및 전기전도도를 분석하였음. - 표면 온도 조절을 통하여 2차원 전도성 고분자의 두께를 1~30 nm로 다양하게 제어 가능함을 입증하였고, 특히 1 nm 두께의 박막 합성을 통해 정밀한 분자 배열 분석이 가능해졌음. 	100
	2-3	합성된 소재를 미래 유연 디바이스 전극 소재로의 활용	<ul style="list-style-type: none"> - 얼음 표면에서 합성한 2차원 PEDOT:PSS를 이용하여 태양전지 및 수소 생산 전기화학 시스템의 우수한 유연 전극 소재로 활용 가능함을 입증하였음. - 합성한 2차원 PEDOT:PSS로 Bending motion을 가지는 액추에이터로 활용하여 다양한 미래 유연 전극 소재로의 활용 가능성을 보였음. 	100

제 2 절 대외기여도

- 지금까지 얼음 표면 특성에 대한 물리화학적 연구가 전반에 걸쳐 많이 진행되었으나, 얼음 표면의 특성을 활용하여 얼음 표면에서 새로운 소재를 개발하는 연구는 아직 많이 이루어지지 않았음. 한편, 본 연구진이 얼음 표면에서 합성한 전도성 고분자는 일반적인 방법으로 합성한 전도성 고분자보다 매우 우수한 전기전도 특성을 가지는 것을 확인할 수 있었음. 따라서, 이번 연구를 계기로 얼음에 대한 연구가 물리화학적인 분야에 치중되는 것에서 벗어나, 얼음 표면을 플랫폼으로 하여 새로운 소재를 개발할 수 있는 가능성을 새롭게 제시하였음.
- 전도성 고분자의 경우 2차원적인 합성이 어려워서 그래핀과 같은 물질과 결합한 복합물로서 주로 합성하였으나, 이렇게 합성한 복합물의 경우 가격이 비싸고, 대면적으로 합성하는 것이 사실상 불가능하여 실질적인 활용에 있어서 한계를 보였음. 이에 반해 본 연구진이 제시한 얼음 표면에서의 합성법의 경우, 얼음을 녹임으로써 순수한 전도성 고분자만 합성할 수 있으며, 얼음 표면을 모두 활용하여 대면적의 2차원 나노시트를 합성할 수 있었음. 따라서, 단순한 얼음의 활용처 제시뿐만 아니라, 향후에 합성하기 힘든 2차원 물질을 손쉽게 합성할 수 있는 새로운 플랫폼이라는 것을 새롭게 제시하였음.

관리번호	P2018194-01-KR	구분	국내특허
발명자 소속	화학과	발명자 성명	박문정 <input type="button" value="발명자 정보"/>
발명의 명칭(국문)	얼음 표면에서 합성한 대면적의 2차원 전도성 고분자의 합성과 광전기화학적 장치로의 응용		
발명의 명칭(영문)	Ice-templated two-dimensional PEDOT:PSS films and their coupling to photosensitizers for photoelectrochemical applications		
출원번호	10-2018-0097503	출원일자	2018-08-21
등록번호		등록일자	
신규성 주장일	2018-08-21		
진행상태	출원완료확인	기술이전번호	

출원번호통지서	
출원일자	2018.08.21
특기사항	심사청구(유) 공개신청(무)
출원번호	10-2018-0097503 (접수번호 1-1-2018-0827908-85)
출원인명칭	포항공과대학교 산학협력단(2-2004-043336-1)
대리인성명	박상훈(9-2003-000383-4)
발명자성명	박문정 디판카르 바푸자리 김경욱
발명의명칭	얼음 표면에서 합성한 대면적의 2차원 전도성 고분자의 합성과 광전기화학적 장치로의 응용

얼음 표면에서 합성한 전도성 신물질 개발(특허 출원)

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

- 얼음에서 합성한 고분자의 경우, 값비싼 탄소계 물질을 결합하지 않아도 매우 우수한 특성을 보이기 때문에 경제적으로 파급효과가 매우 클 것으로 기대됨.
- 얼음에 합성하고 있는 고분자의 경우 높은 전기 전도 특성을 가지며, 유연하고 투명한 특성을 가지기 때문에, 유기전자디바이스의 탄생을 가능하게 해줄 것으로 여겨져, 실제 태양전지나 다양한 유연 전극에 활용될 가능성이 매우 높아, 경쟁력 있는 지적재산권을 확보할 수 있을 것으로 기대됨.
- 그동안 전도성 고분자의 합성은 전 세계적으로 그 중요성이 강조되고 있는 친환경 프로세스와 거리가 먼 것으로 여겨져 왔으나, 수용액 기반의 친환경 합성법을 제시함으로써 향후 이 합성법을 다양한 화학 반응에 적용할 경우 환경적으로 유익할 것으로 판단됨.
- 나아가, 정립된 합성법을 기반으로 이러한 친환경 소재의 활용범위를 넓혀 태양광하에서 수소를 생산하거나, 연료전지 전극 등으로 활용하기 위해 전도성 고분자/무기나노입자를 합성으로 연구 범위를 넓히고자 하는 것 또한 태양전지/연료전지의 잠재적 시장이 매우 크다는 것을 감안할 때 높은 파급효과가 기대됨.



제 6 장 참고문헌

1. Jellinek, H. H. Liquid-like (transition) layer on ice. *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, *25*, 192.
2. Dash, J. G.; Fu, H. Y.; Wettlaufer, J. S. The premelting of ice and its environmental consequences. *Rep. Prog. Phys.* **1995**, *58*, 115-167.
3. Dash, J. G. History of the search for continuous melting. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, 1737-1743.
4. Rosenberg, R. Why is ice slippery? *Phys. Today* **2005**, *58*, 50-55.
5. Sotthewes, K.; Bampoulis, P.; Zandvliet, H. J. W.; Lohse, D.; Poelsema, B. *ACS Nano* **2017**, *11*, 12723-12731.
6. Sazaki, G.; Zepeda, S.; Nakatsubo, S.; Yokomine, M.; Furukawa, Y. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109*, 1052-1055.
7. Asakawa, H.; Sazaki, G.; Nagashima, K.; Nakatsubo, S.; Furukawa, Y. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2016**, *113*, 1749-1753.
8. Materer, N.; Starke, U.; Barbieri, A.; Van Hove, M. A.; Somorjai, G. A. Molecular surface structure of a low-temperature ice Ih(0001) crystal. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6267-6269.
9. Li, Y.; Somorjai, G. A. Surface premelting of ice. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 9631-9637.

뒷 면

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.