

얼음 특성을 활용한 환경/에너지 신소재 개발을  
위한 기초연구

Development of functional soft materials on ice surfaces



포항공과대학교 산학협력단  
(위탁연구 책임자 : 박 문 정)

# 제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “얼음의 미세구조 특성연구를 통한 저온 정화기술 및 환경/에너지 신소재 개발에 관한 연구(본과제명)” 과제의 위탁연구 “얼음 특성을 활용한 환경/에너지 신소재 개발을 위한 기초연구에 관한 연구(위탁과제명)” 과제의 단계보고서로 제출합니다.



(본과제) 총괄연구책임자	:	김 기 태
위탁연구기관명	:	포항공과대학교 산학협력단
위탁연구책임자	:	박 문 정
위탁참여연구원	:	강 경 찬
	:	“ 강 세 중
	:	“ 민 재 민
	:	“ 함 현 성



# 요 약 문

## I. 제 목

얼음 특성을 활용한 환경/에너지 신소재 개발을 위한 기초연구

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 얼음 표면의 반응환경으로서의 역할을 규명하기 위해 얼음 표면 특성 제어에 따른 얼음 표면에서 합성된 고분자의 구조 분석 및 전기 화학적 특성 규명
- 얼음 표면 특성 제어를 통한 2차원 구조 및 다공성 구조의 신물질 개발 및 응용연구

## III. 연구개발의 내용 및 범위

- 얼음 표면의 준액체층에서의 유기 분자의 확산 거동 및 결정화 기작 연구
  - 얼음의 결정성과 준액체층에서의 유기분자 결정화와의 상관관계 규명
  - 준액체층의 두께 제어를 통한 나노 제한 효과(nanoconfinement effect) 확인
  - 얼음 표면의 준액체층에서의 결정화 제어를 통한 신규 나노 구조체 합성
- 얼음 표면에서 전기화학적 활성을 가지는 고분자 기반 소재 합성법 연구
  - 얼음 표면과 단량체 간의 수소결합이 합성된 고분자의 전기화학적 활성에 미치는 영향 연구
  - 얼음 표면에서 높은 전기화학적 활성을 가지는 고분자 기반 유연 소재 합성
  - 합성된 소재의 구조-물성 상관관계 규명
- 얼음 표면 특성 제어를 통한 기능성 유연소재 합성법 개발
  - 얼음 템플릿을 이용한 다양한 저비용/친환경/고효율 전극 소재 합성
  - 얼음 표면에서 기능성이 크게 향상된 다공성 유연 고분자 합성
  - 합성된 소재를 미래 유연 디바이스 전극으로 활용

## IV. 연구개발결과

- 얼음 표면의 준액체층에서의 유기 분자의 확산 거동 및 결정화 기작 연구
  - 얼음의 결정성에 따른 준액체층에서의 유기분자 결정화 관측
  - 얼음 표면에 존재하는 준액체층의 두께와 온도와의 상관관계 확인
  - 수용액 상과 얼음 표면에서 각각 합성된 물질의 구조적 특성 확인

- 얼음 표면에서 전기화학적 활성을 가지는 고분자 기반 소재 합성법 연구
  - 얼음표면 특성 제어를 통해 합성된 고분자에 대해 수소 결합이 미치는 영향 분석
  - 나노입자를 포함한 수용액에 방향성 동결 기법을 활용한 다공성 고분자 합성법 개발
  - Oncotic agent를 도입하여 얼음의 결정성을 체계적으로 조절 및 구조 결과 제시
- 얼음 표면 특성 제어를 통한 기능성 유연소재 합성법 개발
  - 얼음 표면의 온도 및 반응 시간을 조절하여 최적화된 다공성 구조 고분자 합성법 정립
  - 기능성을 향상시키기 위해 서로 다른 크기의 이중 기공을 갖는 다공성 구조 합성법 정립
  - 얼음의 이방성 응고 거동을 이용하여 합성된 전도성 고분자 기반의 유연전극 활용

#### V. 연구개발결과의 활용계획

- 얼음화학을 재료, 전기, 환경 등 다양한 학문에 융합하여 차별화된 학문적 연구분야 개발
  - 얼음 표면의 독특한 반응환경을 활용하여 합성된 소재의 특성과 새로운 소재 개발의 가능성을 탐색하여 해당 분야에서의 전문성 확보
  - 저비용/친환경/고효율 전극 소재로 합성이 가능한 물질을 계속 탐색하여 연구의 차별화 및 경쟁력 강화
- 얼음표면의 특성제어로 제작된 다양한 기능성 소재의 상용화
  - 전도성 고분자의 높은 전기화학적 활성 특성을 접목 시킬 수 있는 에너지 기반의 디바이스 전극에 활용할 수 있는 시제품 제작
  - 전기화학적 특성뿐만 아니라 유연한 기계적 특성을 가지는 소재의 유연 디바이스의 전극으로 활용

# S U M M A R Y

(영 문 요 약 문)

## I. Title

Development of functional soft materials on ice surfaces

## II. Purpose and Necessity of R&D

- Structural analysis and investigation of electrochemical properties of polymers developed from ice surface according to ice surface characteristics control to investigate the role of ice surface reaction environment
- Development and application of new materials in two-dimensional and porous structures by controlling ice surface properties

## III. Contents and Extent of R&D

- Study on the diffusion behavior and crystallization mechanism of organic molecules in the quasi-liquid layer of the ice surface
  - Investigation of the correlation between crystallinity of ice and crystallization of organic molecules in the quasi-liquid layer
  - Confirmation of the nanoconfinement effect through the thickness control of the quasi-liquid layer
  - Synthesis of novel nanostructures through crystallization control in quasi-liquid layer of ice surface
- Study on the ice surface based synthesis of polymer-based materials with electrochemical activity
  - Study on the effect of hydrogen bonding between ice surface and monomers on the electrochemical activity of synthesized polymers
  - Synthesis of polymer-based flexible materials with high electrochemical activity on ice surfaces

- Investigation of structure-physical property correlation of synthesized materials
- Development of functional flexible material synthesis method through ice surface property control
  - Synthesis of various low-cost/eco-friendly/high-efficiency electrode materials using ice templates
  - Synthesis of porous flexible polymers with significantly improved functionality on ice surfaces
  - Application of the synthesized material as an electrode for future flexible devices

#### IV. R&D Results

- Study on the diffusion behavior and crystallization mechanism of organic molecules in the quasi-liquid layer of the ice surface
  - Observation of organic molecule crystallization in quasi-liquid layer according to ice crystallinity
  - Correlation between the thickness of the semi-liquid layer on the ice surface and the temperature
  - Structural characterization of synthesized materials in aqueous phase and ice surface
- Study on the ice surface based synthesis of polymer-based materials with electrochemical activity
  - Analysis of the effect of hydrogen bonding on polymers synthesized through the control of ice surface properties
  - Development of porous polymer synthesis method using directional freezing technique in aqueous solution containing nanoparticles
  - By introducing an oncotic agent, the crystallinity of ice is systematically controlled and structural results are presented.
- Development of functional flexible material synthesis method through ice surface property control
  - Establishment of an optimized porous structure polymer synthesis method by controlling the temperature and reaction time of the ice surface
  - Establishment of a method for synthesizing a porous structure with double pores of different sizes to improve functionality

- Utilization of conductive polymer-based flexible electrodes synthesized using the anisotropic solidification behavior of ice

#### V. Application Plans of R&D Results

- Development of differentiated academic research fields by converging ice chemistry with various disciplines such as materials, electricity, and environment
  - Exploring the characteristics of synthesized materials and the possibility of developing new materials by utilizing the unique reaction environment of the ice surface to secure expertise in the relevant field
  - Differentiation of research and enhancement of competitiveness by continuing to search for materials that can be synthesized as low-cost/eco-friendly/high-efficiency electrode materials
- Commercialization of various functional materials manufactured by controlling the characteristics of the ice surface
  - Production of prototypes that can be used for energy-based device electrodes that can incorporate high electrochemical activity characteristics of conductive polymers
  - Utilization as an electrode for flexible devices made of materials with flexible mechanical properties as well as electrochemical properties

# 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. 추진체계 .....	14
나. 목표달성 방법 .....	15
제 2 절 연구내용 및 결과 .....	15
1. 얼음 표면의 준액체층에서의 유기 분자의 확산 거동 및 결정화 기작 연구 .....	15
가. 얼음의 결정성과 준액체층에서의 유기분자 결정화와의 상관관계 규명 .....	15
나. 준액체층의 두께 제어를 통한 나노 제한 효과(nanoconfinement effect) 확인 .....	17
다. 얼음 표면의 준액체층에서의 결정화 제어를 통한 신규 나노 구조체 합성 .....	17
2. 얼음 표면에서 전기화학적 활성을 가지는 고분자 기반 소재 합성법 연구 .....	18
가. 얼음 표면과 단량체 간의 수소결합이 합성된 고분자의 전기화학적 활성에 미치는 영향 연구 .....	18
나. 얼음 표면에서 높은 전기화학적 활성을 가지는 고분자 기반 유연 소재 합성 .....	19
다. 합성된 소재의 구조-물성 상관관계 규명 .....	17
3. 얼음 표면 특성 제어를 통한 기능성 유연소재 합성법 개발 .....	21
가. 얼음 템플릿을 이용한 다양한 저비용/친환경/고효율 전극 소재 합성 .....	21
나. 얼음 표면에서 기능성이 크게 향상된 다공성 유연 고분자 합성 .....	23
다. 합성된 소재를 미래 유연 디바이스 .....	24
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

- 얼음은 물 분자끼리 잘 정렬된 수소결합을 가지고 있으며 얼음 표면의 저온 환경과 독특한 분자간 상호작용으로 인해 다양한 저온 화학반응에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있음. 한편, 1842년에 마이클 패러데이에 의해 어는점 이하의 온도에서도 얼음표면에서 물이 액체로 존재할 수 있다는 주장이 제안된 이후, 다양한 연구 기법을 통해 얼음 표면의 액체층의 존재가 증명된 바 있음.<sup>[1-3]</sup> 특히 2010년대 이후 기술의 발전을 통해 원자 힘 현미경 (Atomic force microscopy, AFM) 등을 통해 얼음 표면에 존재하는 액체층을 관측할 수 있게 되었음.<sup>[4]</sup>
- 어는점보다 낮은 온도에서도 존재하는 액체 상태 물은 물의 분자 배열과 비슷하지만 완벽히 일치하지는 않기 때문에 준액체층(liquid-like layer 또는 quasi-liquid layer)라고 불리어 왔음.<sup>[5,6]</sup> 준액체층에 대한 많은 연구가 진행되었음에도 준액체층 물의 특이한 분자 간 상호작용을 활용하는 연구는 아직 부족함. 얼음 표면에 존재하는 준액체층의 특성 변화 및 화학 반응에 대한 영향을 확인하기 위해 수소결합을 비롯한 표면에서의 분자 간 상호작용을 확인할 필요가 있으며, 물의 어는점 이하의 낮은 온도에서 진행될 수 있는 화학 반응에 대해 분석해야 함. 이 두 조건을 동시에 만족할 수 있는 적절한 화학반응의 예시로 전도성 고분자의 중합이 있음. 얼음 표면에서 전도성 고분자를 합성하는 기술은 독창적이며, 얼음 표면 특성에 따른 전도성 고분자의 중합 과정에서의 변화를 분석하는 내용은 학문적으로 큰 의의가 있을 것으로 기대됨.
- 전도성 고분자는 단일결합과 이중결합이 교대로 이루어져있는  $\pi$ -공액 구조( $\pi$ -conjugation system)로 골격을 이루고 있는 고분자로, 이로 인해 오비탈의 비편재화를 넓게 형성하여 전기 전도 특성을 가질 수 있음. 잘 알려진 전도성 고분자의 예시로는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole) 등이 있으며, 일부 전도성 고분자는 수소결합이 가능한 구조를 가지고 있고, 수 초 내로 중합이 가능하기 때문에 얼음 표면의 특성으로 인한 화학 반응 변화를 확인하는 데에 적절함.<sup>[7]</sup> 특히 얼음 표면과 단량체와의 수소 결합 제어를 통해 전도성 고분자에 나노구조를 도입하면, 전도성 고분자의 기능성을 크게 향상시킬 수 있어, 학문적 의의 외에도 부가적인 영향을 끼칠 연구로 기대됨.
- 전도성 고분자는 전기 전도 특성 뿐만 아니라 유연한 특성 또한 가지고 있으므로, 차세대 유연 디바이스로 발전되어 미래 활용 분야가 다양함. 얼음 표면이 제공하는 특이한 특성을 규명하는 동시에 다양한 나노구조의 전도성 고분자를 합성한다면 실용적으로도 매우 큰 의의가 있는 연구가 될 것으로 기대됨.

## 제 2 장 국내외 기술·연구개발 동향

### 제 1 절 국내 동향

- 얼음 성장 촉진 및 억제 제어 소재 개발
  - 얼음 표면에서 얼음이 성장하는 것을 막는 결빙방지 단백질로부터 모방하여 얼음이 성장하는 것을 억제하는 것뿐만 아니라 3차원 구조가 정렬된 고분자를 활용함으로써 농도 조절로 얼음의 성장과 억제를 조절하는 연구가 보고되었음. (*Nat Commun* **2022**, *13*, 6532).
- 얼음화학을 통한 크롬 제거 방법 개발
  - 발암물질인 크롬이 포함된 산업 폐수에 요오드를 넣어 얼음을 생성하면 크롬의 독성이 크게 감소하는 것뿐만 아니라 반응이 끝난 요오드는 산업 촉매로도 활용 가능한 결과가 보고되었음. (*Environ. Sci. Technol.* **2020**, *24*, 16204-16211; *Environ. Res.* **2021**, *197*, 111059).
- 얼음과 수화 결정의 성장에 대한 동적 분석
  - 동결 담수화 과정에서 얼음 및 수화물의 결정 성장의 열역학적 특성과 동적 거동에 대한 연구로 얼음과 수화물의 결정을 구별한 연구가 보고되었음. (*Cryst. Growth Des.* **2021**, *11*, 6512-6522).
- 낮은 온도 영역대에서 얼음표면-산화물간 화학 반응 연구
  - 낮은 온도 영역에서 온도에 따라 얼음 표면의 물 분자와 산화물의 흡착/탈착 및 반응 특성 연구가 보고되었음. (*J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 22016-22024; *ACS Earth Space Chem.* **2017**, *1*, 503-510).
- 얼음 표면과 이온 및 산(acid) 분자의 흡착 특성 연구
  - 이온의 종류 및 산 분자의 구조적 특성에 따른 물 분자와의 상호작용 차이로 인하여 흡착의 정도와 얼음 표면에서의 프로톤 전달 경향성을 확인하였음. (*J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4181-4188; *ACS Earth Space Chem.* **2018**, *2*, 56-63).

### 제 2 절 국외 동향

- 방향성 동결 동안 방향 제어를 통한 단일 얼음 결정 성장
  - 얼음 주형에서 얼음의 성장 형태는 폴리머 첨가제의 질량 분율 및 크기 효과와는 별개로 농축된 폴리머 첨가제의 가수분해 정도에 의해 크게 조정될 수 있다고 보고함. (*J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 970-979)
- 얼음 위 준액체층의 분광 탐침
  - 얼음 표면에 증착된 기체 형태의 산, 염기와 준액체층(QLL)에서 관찰된 구조적 변화 사이의 연관성 연구가 보고되었음. (*J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11006-11012)
- 이온의 종류에 따른 얼음 재결정 거동 조절 및 다공성 소재 합성 연구
  - 이온의 종류에 따라 얼음 결정 성장을 억제하는 정도가 다르며, 이 거동을 활용함으로써 얼음 주형으로 다공성 소재를 합성하였을 때 쉽게 기공의 크기를 조절할 수 있는 사례들이 보고되었음. (*Nat Commun* **2017**, *8*, 15154).

- 얼음을 주형으로 활용하는 초격자 MOF 소재의 합성법 제안
  - 기존의 용매 증발법으로 합성한 벌크 형태의 MOF 나노입자와 달리, 얼음을 주형으로 사용하였을 때 단일 및 이중층의 2D 소재를 합성할 수 있는 연구가 보고되었음. (*J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 17457 - 17467).
- 얼음을 주형으로 사용하여 합성한 소재의 배터리에의 활용 연구
  - 얼음 표면 및 내부에서 양극재, 음극재, 전해질과 같은 소재를 합성함으로써 배터리의 전기 화학적 특성을 개선한 성과들이 보고되었음. (*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 18832 - 18840; *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 211086).
- 얼음 주형을 이용한 순수 나노 약물의 녹색 대량 생산
  - 얼음 주형의 얼음 입자 경계를 이용하여 다양한 크기와 광범위한 나노 약물을 합성한 연구가 보고되었음. (*Nano Lett* **2018**, *19*, 658-665)
- 재결정된 얼음 주형을 사용한 2D 메탈 메쉬 합성 연구
  - 재결정된 얼음을 주형으로 사용하여 모공의 크기를 조정한 2D 실버 메쉬를 합성함. 모공의 크기에 따라 다양한 전도도를 지니고, 실버 메쉬에 의해 안정적인 전도도와 반복적인 변형이 가능한 2D 전도성 필름 제작법이 보고되었음. (*ACS Nano* **2017**, *11*, 10, 9898-9905)
- 얼음 주형과 동결 건조를 통한 초경량 하이브리드 금속 재료 합성 연구
  - 1차원 은나노 구조를 얼음 주형을 통해 만들고, 동결 건조를 이용해 초경량 하이브리드 금속 재료를 합성함. 여러 사이클 동안에도 안정적인 전기적 전도 특성과 기계적 강성을 동시에 유지하는 것을 확인함. 초경량 압력 센서로서의 활용 가능성이 보고되었음. (*ACS Nano* **2022**, *16*, 9, 14188-14197)

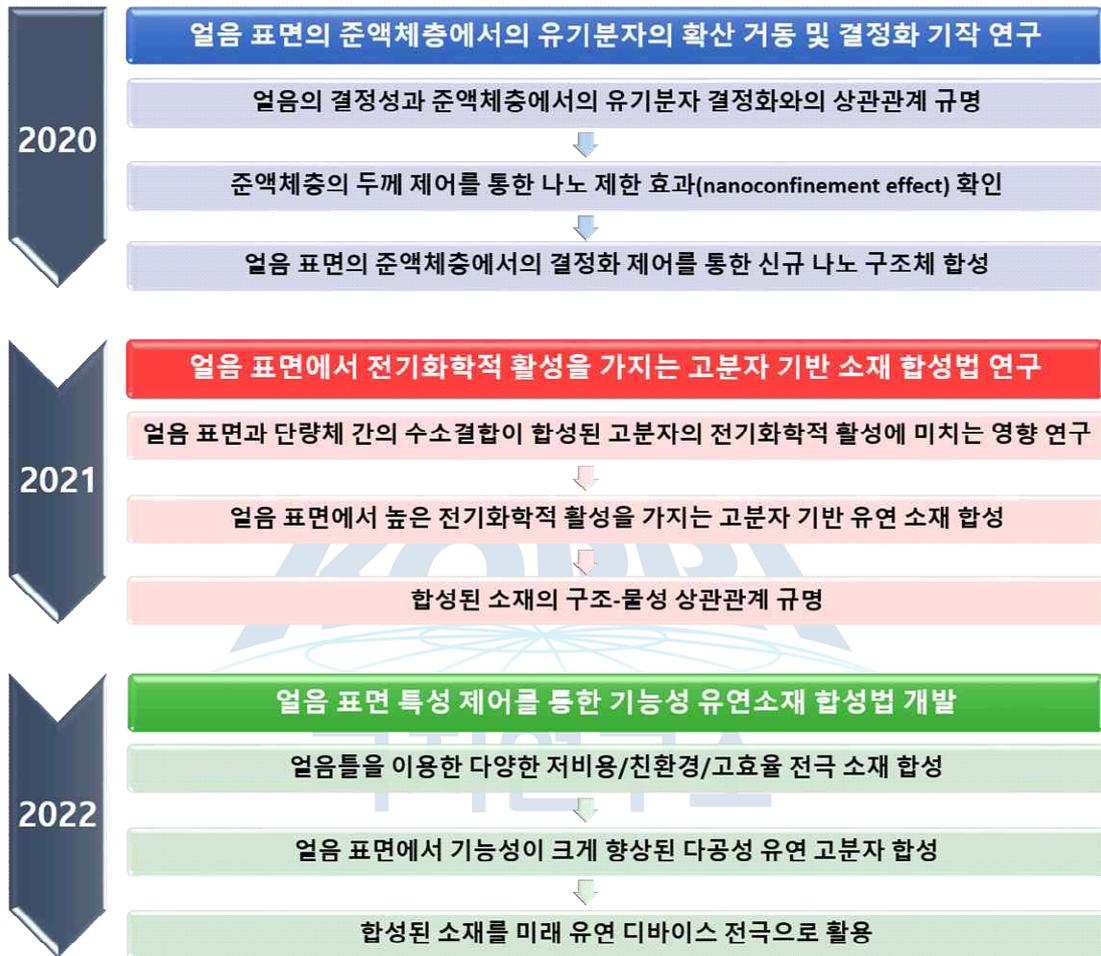
극지연구소

# 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

## 제 1 절 연구개발 방법

### 1. 추진체계 및 목표달성 방법

#### 가. 추진체계



#### 나. 목표달성 방법

- 스침각 입사 광각 X-선 산란 실험을 통해 유기분자의 배향을 관찰.
- 얼음 표면의 준액체층에서의 유기분자 결정화와의 상관관계를 규명.
- 펠티어 모듈을 자체적으로 제작하여 온도를 정밀 제어를 통해 준액체층의 두께를 정밀 조절.
- 원자 힘 현미경을 통해 준액체층의 두께에 따라 합성되는 전도성 고분자의 두께 및 구조 분석.
- 준액체층에서의 나노 제한 효과 확인.
- 얼음의 특성 제어 및 반응물의 조건을 조절하여 고분자 합성.
- 단량체와 얼음과의 수소결합을 조절하기 위하여 수소결합에 기여할 수 있는 물질을 도입한 채로 합성.
- 푸리에 변환 적외 분광법, 자외선-가시광선 분광법, 시차 주사 열량 분석법 등을 통하여 수소결

- 합을 조절하여 합성한 고분자와 기존의 얼음표면에서 합성한 고분자와의 구조적 특성 비교.
- 합성한 고분자의 전류-전압 곡선을 측정하여 고분자의 전기적 특성 비교
  - 위 실험 결과를 종합하여 얼음 기관의 수소결합이 합성된 고분자에 끼치는 영향 규명.
  - 얼음 기관의 수소결합의 역할을 확인하여, flexibility를 가지면서 동시에 전도성을 가지는 기능성 고분자 구조를 설계 및 얼음 표면에서 합성.
  - 순환 전압 전류법(cyclic voltammetry), 정전류 시험법(galvanostatic), 그리고 시간대전류법(chronoamperometry)을 이용하여 합성한 고분자 또는 복합물의 전기화학적 활성을 측정하여 전기화학적 디바이스로의 응용 및 평가.
  - 투과전자현미경, 원자 힘 현미경을 통한 표면 구조를 확인하고, X-선 회절 실험, 투과 전자 현미경을 이용한 전자 회절 패턴 실험을 수행하여 결정구조를 확인하여 얼음 기관에서 합성한 소재의 구조-물성 상관관계 규명.
  - 얼음과의 수소결합이 가능한 단량체에 다양한 나노입자 무기물을 첨가하여 고분자 무기입자 복합체를 합성.
  - 전자현미경을 이용하여 표면 구조를 확인하고, X-선 회절 실험을 통하여 결정구조 및 배열 확인.
  - 전류-전압 곡선 측정을 통한 전도특성 및 순환 전압 전류법(cyclic voltammetry) 측정을 통한 전기화학적 특성 비교.
  - 얼음의 이방성 응고 거동을 활용하여 합성한 유연성을 가지면서 동시에 전도성을 가지는 고분자 합성.
  - 주사 전자 현미경 분석 및 수은 기공률 분석을 이용하여 다공성 고분자의 구조 및 기공률 확인.
  - 인장시험기 측정에서 얻은 응력-변형률 곡선을 통해 기계적 물성을 확인하고 물리적 변형에 따른 달라지는 전도특성 비교.
  - 넓은 표면적에 기인한 고효율의 전하축적을 확인하기 위하여 다공성 유연 고분자의 정전용량 측정 및 비교.
  - 액추에이터 전극 활용을 위한 유연 고분자 전극의 두께 조절 및 이온이 함유된 고분자 층과 적합성을 위한 최적화 실험.
  - 시간대전류(chronoamperometry)을 이용하여 제작된 액추에이터에 전압을 가하여 전류-전압 곡선 측정 및 액추에이터의 기계적 변형 성능 평가.

## 제 2 절 연구내용 및 결과

### 1. 얼음표면의 준액체층에서의 유기 분자의 확산 거동 및 결정화 기작 연구

가. 얼음의 결정성과 준액체층에서의 유기분자 결정화와의 상관관계 규명

본 연구진은 단량체인 아닐린과 얼음 사이의 수소결합을 이용하여 2차원적인 시트 구조를 갖는 전도성 고분자 폴리아닐린 나노시트를 합성한 바 있다. 그 결과, 일반적인 용액 중합으로 만들어진 폴리아닐린(1 S/cm)에 비해 약 30배 이상으로 매우 향상된 전기전도도(35 S/cm)를 보였으며, 매우 높은 결정성을 보였다. 이렇게 얼음 표면에서 합성한 폴리아닐린이

우수한 전기전도도를 보이는 원인은 아직 명확하게 밝혀지지 않았지만, 일반적인 용액 중합과 비교하여 얼음 표면을 기판으로 이용한다는 점이 유일한 차이점이기 때문에, 얼음 기판이 유기분자의 결정화에 결정적인 역할을 했을 것으로 추측하였다.

이렇게 얼음 기판 위에서 유기분자가 결정화되는 과정을 관측하기 위해서는 기판 표면의 결정 배향을 관측할 수 있는 스침각 입사 광각 X-선 산란(grazing-incidence wide-angle X-ray scattering, GI-WAXS) 실험이 가장 적절하다. 하지만, 신뢰성 있는 데이터를 얻기 위해서는 기판의 높은 flatness를 필요로 하고, 이러한 제약 조건으로 인하여 아직 얼음 표면 특성을 측정하는 연구는 진행되지 않았다. 본 연구진은 얼음 표면 특성을 실시간으로 관측하는 스침각 입사 광각 X-선 산란 실험을 위하여 포항가속기연구소에서 이용할 냉각 챔버를 자체적으로 제작하였고, 높은 flatness를 가진 얼음 기판을 준비하는 데에 성공하였다.

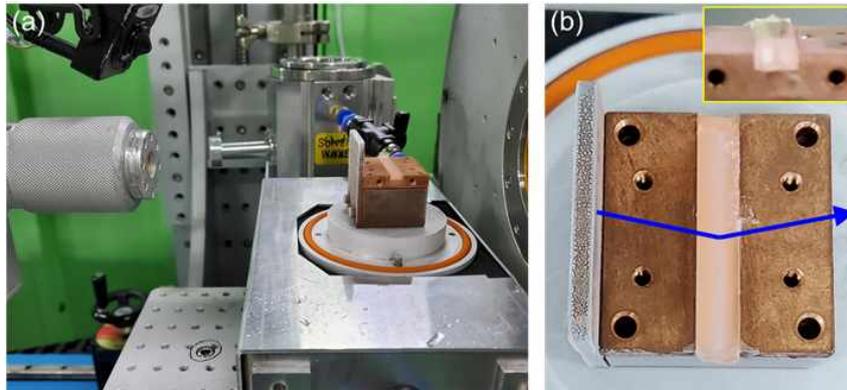


그림 1. (a) 자체 제작한 냉각 챔버와 챔버에서 실시간으로 얼린 얼음 블록의 전체적인 사진. (b) 냉각 챔버 부분을 확대한 평면도로, 파란 화살표는 X-선의 입사 방향을 가리킴. 삽도는 얼음 표면의 높은 flatness를 보여주는 측면도임.

그림 1a는 본 연구진이 자체 제작한 냉각 챔버를 포항가속기연구소 3C 빔라인에 실제 장착한 전체적인 사진이다. 그림 1b는 디자인한 냉각 챔버를 확대한 평면도(top-view) 사진으로, 냉각 챔버에서 실시간으로 얼린 얼음 블록을 확인할 수 있다. 스침각 입사 X-선 산란은 일반 X-선 회절 실험과 달리 시료를 투과하여 시료 전체의 특성을 얻는 것이 아닌, 시료 표면의 특성만을 관측하는 실험이기 때문에, 실험을 위해 높은 flatness를 요구로 하며, 또한 매우 정밀한 높이를 요구로 한다. 실시간으로 얼린 얼음 블록 표면의 높은 flatness는 그림 1b의 삽도를 통해 확인할 수 있다. 또한, 얼음 블록은 스침각 입사 X-선 산란 실험에 적절한 길이 및 너비로 준비되었으며, 단단한 금속 재료를 상하에 위치하여 그 사이에서 증류수를 동결한 뒤, 상단 금속을 제거하는 방식을 통해 항상 동일한 높이를 유지하였다. 따라서, 기존의 냉각 챔버는 내부를 전체적으로 냉각하기 때문에 정밀한 온도 및 높이 제어가 어려워 얼음 표면 특성을 위한 실험에 적절하지 않은 데 반해, 본 연구진이 자체 제작한 냉각 챔버는 펠티어 모듈을 이용하여 챔버의 바닥 부분만 냉각하여 얼음 표면 특성을 관측하는 데에 적절하며, calibration을 통해 얼음 표면의 온도를 정밀하게 조절할 수 있다는 장점이 있었다. 얼음이 유기 분자의 결정화에 미치는 영향을 보다 명확하게 비교하기 위해서는 얼음의 온도, 반응 시간, 반응물의 농도 등 다양한 조건에서의 실험을 통한 비교가 필요하다. 특히, 얼음의 결정성이 유기 분자의 결정화에 영향을 끼치는지를 확인하기 위하여, 얼음의 결정성을 조절하는 것 또한 매우 중요하다. 따라서, 본 연구진은 스침각 입사 X-선 산란 실험에 앞서, polyethylene glycol (PEG)를 증류수에 도입하여 얼음의 결정성을 조절하는 기술을 확보하였다. PEG는 수소결합을 통해 물의 결정화를 방해하여 결정화를 늦추고 결정성을 낮추는 것으로 알려진 물질 중 하나로, 다양한 조건에서의 실험을 통하여 최적화하였다.

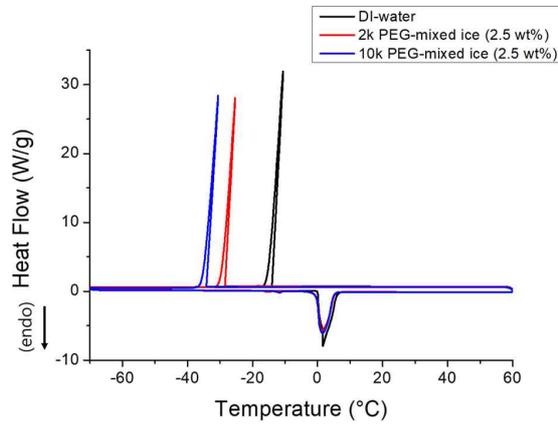


그림 2. 증류수와 2 k, 10 k 분자량의 PEG를 각각 2.5 %만큼 도입한 물에 대한 시차 주사 열량분석 곡선.

그림 2는 증류수와 2 k, 10 k 분자량의 PEG를 각각 2.5 %만큼 도입한 물에 대한 시차 주사 열량분석(Differential Scanning Calorimetry, DSC) 곡선이다. 증류수에 PEG를 도입한 결과, 그림 2와 같이 결정화 온도를 약 10 °C에서 20 °C 정도 낮추었고, 얼음의 결정성 또한 증류수의 높은 결정성(92.5 %)과 대비하여 79.5 %까지 낮출 수 있었다. 뿐만 아니라, PEG의 함량 및 분자량을 조절함으로써 결정성을 더 낮추거나 높이는 것이 가능하였다. 추가적으로, 얼음에 PEG를 도입하였을 경우에 얼음 표면에서 성장하는 유기 분자에 영향을 끼칠 가능성이 있기 때문에, 증류수와 PEG가 포함된 얼음에서 각각 합성한 유기 고분자에 대하여 푸리에 변환 적외선 분광 실험을 통하여 고분자의 구조적 특성이 변하지 않는다는 것을 확인하였다.

다음으로, 얼음 기관이 유기 분자의 결정화에 미치는 영향을 확인하기 위하여, 얼음 기관에서 합성한 고분자와 일반적인 용액 중합으로 합성한 동일한 고분자를 비교하였다. 그림 3a와 3b는 각각 일반적인 용액 중합으로 합성한 폴리아닐린과 얼음 표면에서 합성한 폴리아닐린의 스침각 입사 광각 X-선 회절 패턴이다. 폴리아닐린은 결정성을 보이는 유기 고분자이기 때문에 두 종류의 방법 모두 회절 패턴을 보였다. 일반적인 용액 중합의 결과, 전체적인 방향으로 강도가 거의 비슷한 고리 형태의 패턴을 보였다. 이는 일반적인 용액 중합으로 얻어진 폴리아닐린은 결정이 특정한 배향 없이 무작위한 배향을 보인다는 것을 의미한다. 이에 반해, 얼음 표면에서 합성한 폴리아닐린은 일반 폴리아닐린과 다르게, z축 방향으로 1.77 Å<sup>-1</sup>에서 높은 강도의 아크(arc)가 관측되었다. 이는 폴리아닐린 결정의 pi-stacking interaction에 해당하는 피크로, 3.5 Å의 distance를 가지며, 폴리아닐린 결정이 face-on 배향 구조를 가진다는 것을 의미한다. 또한, 일반적인 용액 중합과 얼음 표면에서 합성한 고분자에서 같은 위치에서 나타나는 고리 형태의 패턴을 비교하였을 때, 용액 중합으로 합성한 고분자의 회절 패턴이 더 broad한 것을 알 수 있는데, 이는 얼음 표면에서 합성한 고분자의 결정성이 더 높다는 것을 가리킨다. 이 두 합성법의 비교를 통하여, 얼음 기관이 유기 분자의 결정화에 있어서 더 높은 결정성을 가지며 배향성을 가지도록 영향을 끼친다는 것을 예측할 수 있었다. 이러한 결과는 유기 분자의 결정화에 미치는 얼음의 영향에 대해서는 어떠한 연구 결과도 보고된 바가 없는 만큼 큰 의의가 있다고 생각된다.

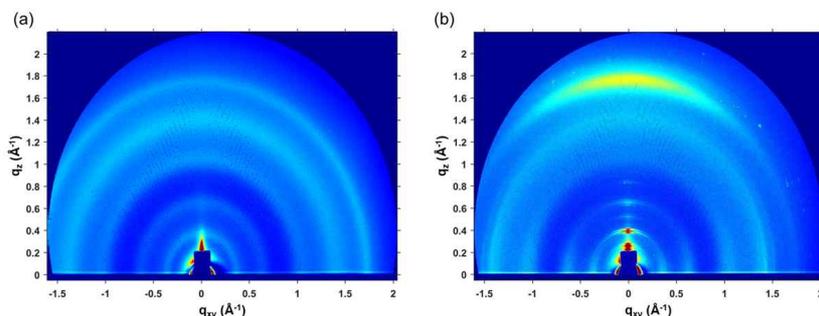


그림 3. (a) 일반적인 용액 중합으로 합성한 폴리아닐린과 (b) 얼음 표면에서 합성한 폴리아닐린의 스침각 입사 광각 X-선 회절 패턴.

나. 준액체층의 두께 제어를 통한 나노 제한 효과(nanoconfinement effect) 확인

얼음 표면에 액체층이 존재할 것이라는 가설은 약 1850년대에 제안되었지만, 과학 기술의 한계로 불과 수 십년 전부터 얼음 표면의 액체층을 직·간접적인 실험을 통해 확인하기 시작하였다. 근래에 들어 다양한 실험 방법이 이용되었으며, 일반적인 액체층과 다른 독특한 물리화학적 특성을 보인다는 사실도 발견되어, 준액체층(Quasi-liquid layers, QLLs)이라고 명명되었다. 본 연구진은 얼음 표면에 존재하는 준액체층에 대한 다양한 실험 결과를 종합하여 준액체층의 두께와 얼음의 온도와의 상관관계를 확인하였다. 그림 4는 온도 변화에 따른 준액체층의 두께에 대한 다양한 실험 및 시뮬레이션 결과이다. (Nanoscale, 2020, 12, 14320 - 14338) 이용한 실험 기법 및 습도환경 등 다양한 요인에 의하여 각기 다른 결과를 보였지만, 전체적으로 종합하였을 때에 약 1 nm에서 10 nm에 달하는 두께를 가지는 것을 확인할 수 있었고, 시뮬레이션을 통한 연구에서는 1 nm보다 작은 두께의 결과도 확인되었다. 또한, 온도가 얼음의 녹는점에 가까워질수록 준액체층의 두께가 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 실험 기법에 따라, -35 °C 수준의 낮은 온도에서도 준액체층이 존재한다고 보고된 연구 결과도 있는 반면, 약 -10 °C에서 준액체층이 측정되지 않은 연구 결과도 존재하였다.

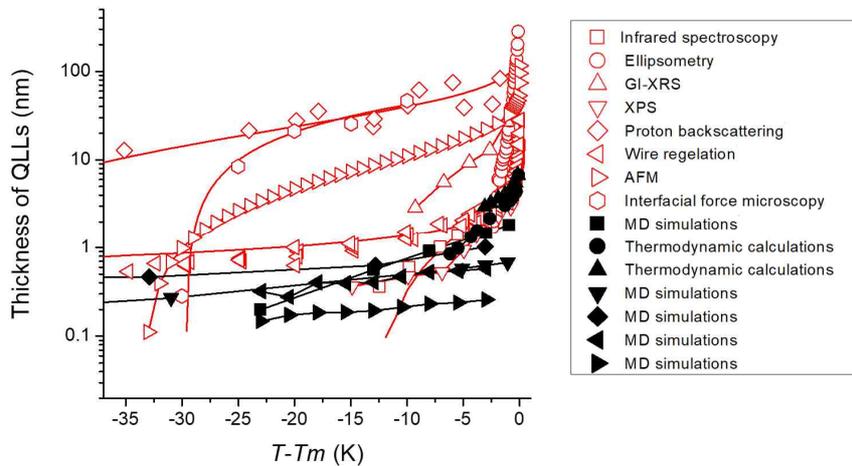


그림 4. 다양한 실험 기법에 따른 얼음 표면에 존재하는 준액체층(QLLs)의 두께와 온도와의 상관관계.

얼음 표면의 준액체층에 대한 연구가 계속됨에 따라, 얼음 표면의 준액체층이 일반적인 물과 다른 독특한 물리화학적 특성을 가지는 것이 확인되었다. Davide Donadio 연구진은 그림 5와 같이, MD 시뮬레이션을 이용하여 basal plane, 1<sup>st</sup> prismatic plane, 2<sup>nd</sup> prismatic plane으로 각기 다른 결정면의 얼음과 과냉각된 액체 물의 diffusion coefficient를 비교하였다. (J. Phys. Chem. C, 2018, 122, 24780 - 24787) 그 결과, 얼음의 결정면에 상관없이, 얼음 표면의 준액체층의 물 분자의 diffusion coefficient가 과냉각된 bulk water의 확산 계수보다 모두 높은 것을 확인할 수 있었다.

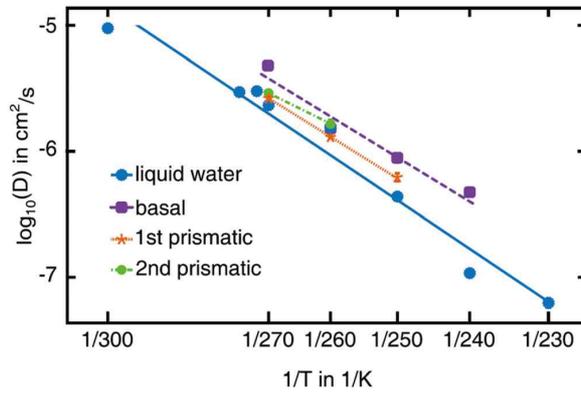


그림 5. MD 시뮬레이션을 통해 계산한 온도에 따른 과냉각 물과 각기 다른 결정면의 얼음 표면의 in-plane 확산 계수 곡선.

또한, Norikazu Maeno 연구진은  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$  이상의 온도에서 얼음 표면의 전기 전도도가 갑작스럽게 증가하는 것을 관찰하였다. (J. Glaciol., 1978, 21, 193 - 205) 비록 얼음 표면의 준액체층이 이에 기여하는 정도를 정량화하기는 어려웠지만, 준액체층의 물 분자의 빠른 self-diffusion이 전기 전도도의 급격한 증가와 밀접한 관련이 있을 것이라고 예측할 수 있었다. 이처럼 얼음 표면의 준액체층은 일반적인 물과는 다른 독특한 특성을 보이기 때문에, 나노 화학 반응이 일어나는 nanoreactor로 이용하기에 유망하지만, 얼음과 준액체층이 환경 변화에 민감하고 제어하기 어렵기 때문에 아직 실제 연구 사례는 보고되지 않았다.

본 연구진은 얼음 표면의 준액체층을 실제 화학 반응의 nanoreactor로 이용하기 위해 얼음 표면의 온도를 제어하고 얼음 표면에서 폴리아닐린을 합성하였다. 그림 6은 펠티어 챔버를 이용하여 온도를 제어하고 반응 시간을 조절하여 얻은 2차원 폴리아닐린의 원자 힘 현미경 사진이다. 온도는 크게  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 나누어서 실험을 하였으며, 앞선 온도에 따른 준액체층의 두께 곡선에 기반하여 얼음의 온도가 상승함에 따라 준액체층의 두께가 증가함을 예측할 수 있었다.

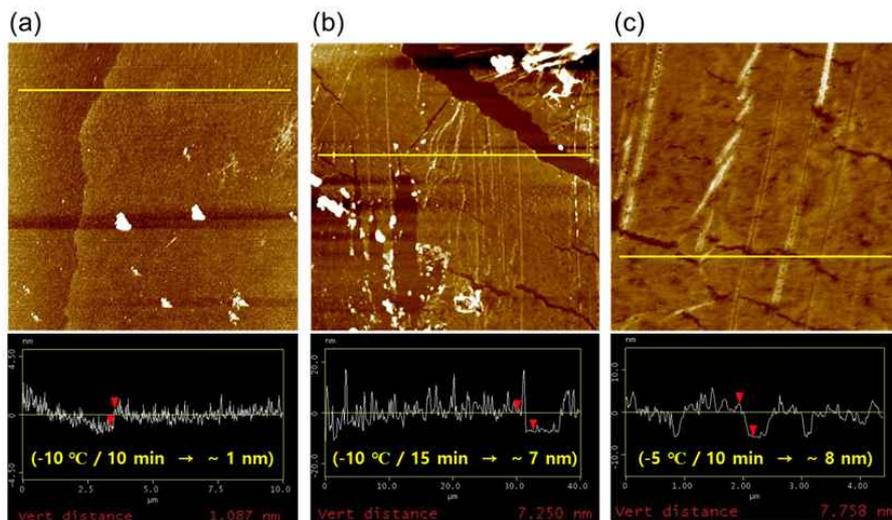


그림 6. 펠티어 챔버를 이용한 온도 제어 및 반응 시간을 조절하여 얻은 2차원 폴리아닐린의 원자 힘 현미경 사진 및 두께 측정 사진.

그림 6a와 6b를 비교하면, 같은 온도 조건을 통해 준액체층의 두께를 유지시키고, 반응 시간을 각각 10 분과 15 분으로 조절하여 폴리아닐린을 합성한 결과이다. 그 결과, 반응 시간이 증

가함에 따라 합성된 폴리아닐린의 두께가 1 nm에서 7 nm로 증가하여, 같은 준액체층의 두께 일지라도 폴리아닐린의 두께가 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 폴리아닐린이 시간이 지나감에 따라 수직방향으로 적층될 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 그림 6a와 6c를 비교하면, 반응 시간은 동일하게 설정하고, 얼음의 온도를 각각  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 조절하여 합성을 진행한 결과이며, 그 결과  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  조건에서 1 nm였던 폴리아닐린의 두께가  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  조건에서 8 nm로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 얼음의 온도가 상승함에 따라 얼음 표면의 준액체층의 두께가 증가하여, 반응이 진행될 nanoreactor 공간이 증가하여 나타난 결과로 예측되었다. 이 결과는, 얼음 표면의 준액체층을 잘 제어할 수 있다면 준액체층에서의 나노제한효과를 활용하여 초박막의 기능성 고분자를 효과적으로 합성할 수 있다는 매우 중요한 정보를 보여주는 결과이다. 또한, 일반적인 물과는 다른 거동을 보이는 준액체층의 특성을 활용하여 일반 용액중합보다 더 우수한 전기적 특성을 가지는 전도성 고분자를 합성할 수 있다는 것에서 큰 의의가 있다.

#### 다. 얼음 표면의 준액체층에서의 결정화 제어를 통한 신규 나노 구조체 합성

기존에 합성한 2차원 나노시트 구조의 전도성 고분자는, 일반적인 용액중합으로 합성한 1차원 나노선 구조의 전도성 고분자보다 높은 전기적 특성을 가져, 전기화학적 장치 응용에 있어 더 효과적인 특성을 보였다. 나아가, 2차원 나노시트 구조에 다공성 특성이 더해지면 더 높은 전기화학적 특성을 가질 것으로 기대되었다. 이에 본 연구진은 polystyrene (PS) 입자를 도입한 채로 고분자를 중합한 뒤, 추후 PS 입자를 제거하는 방법으로 2차원 다공성 나노시트 구조의 전도성 고분자를 합성하는 데 성공하였다. 이 방법을 이용하여 합성한 신규 나노 구조체는, 도입하는 PS 입자의 크기를 조절하여 기공 크기를 손쉽게 조절할 수 있었다. 그림 7은 이렇게 합성한 다공성 폴리아닐린 나노시트의 주사 전자 현미경 사진으로, 도입한 PS 입자 크기에 따라 60 nm, 100 nm, 400 nm 등 다양한 기공 크기를 가지는 것을 확인할 수 있다.

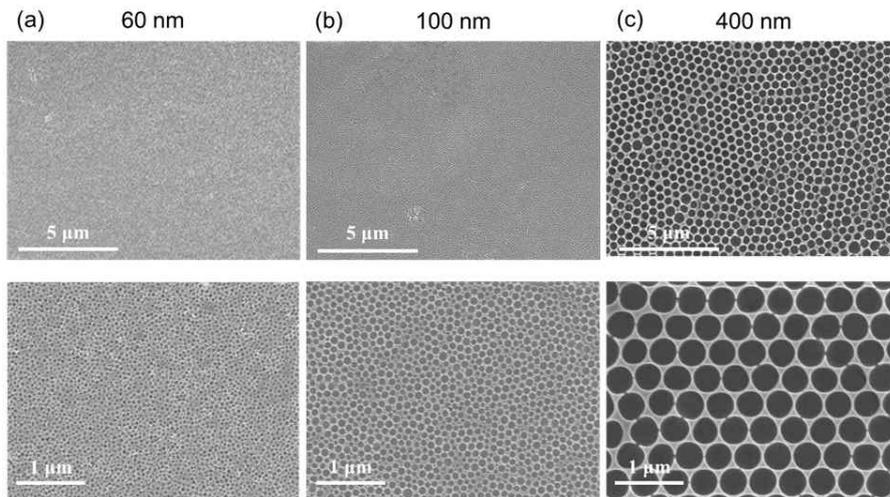


그림 7. 다양한 기공 크기의 2차원 다공성 폴리아닐린 나노시트의 주사 전자 현미경 사진.

다음으로, 합성한 2차원 다공성 폴리아닐린 나노시트의 구조 분석을 진행하였다. 그림 8a는 폴리아닐린의 화학구조와, 2차원 다공성 폴리아닐린 나노시트 및 기공이 없는 2차원 폴리아닐린 나노시트의 푸리에 변환 적외선 분광 스펙트럼이다. 이를 통하여, 합성한 두 고분자에서 모두 폴리아닐린의 특성 피크가 확인되어, 폴리아닐린이 성공적으로 합성된 것을 확인할 수 있었으며, 특히 각각 quinoid ring과 benzenoid ring의 C=C stretching vibration을 가리키는 약  $1600\text{ cm}^{-1}$ 과  $1500\text{ cm}^{-1}$ 에 피크의 비율을 통하여 염소 이온의 도핑 비율도 거의 동일한 것을 확인할 수 있었고, 두 고분자가 화

학구조상 동일하다는 것을 확인할 수 있었다. 이때, 그림 8a의 회색 선은 합성 과정에 도입한 PS 입자의 분광 스펙트럼으로, 다공성 고분자에서 해당 특성 피크가 사라진 것을 통하여, 다공성 고분자 합성 후 제거 과정을 통하여 PS 입자가 성공적으로 제거된 것을 추가적으로 확인할 수 있었다. 그림 8b는 새로 합성한 2차원 다공성 폴리아닐린 나노시트의 투과 전자 현미경 사진 및 탄소, 질소, 염소 원소 mapping 결과로, 폴리아닐린 나노시트의 탄소, 질소, 그리고 염소 원소가 다공성 나노시트에 위치해있는 것을 확인할 수 있었다.

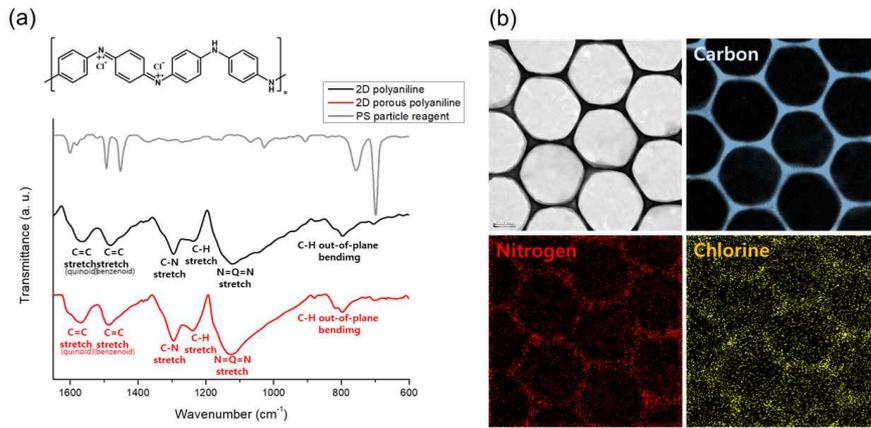


그림 8. (a) 폴리아닐린의 화학 구조와, 2차원 폴리아닐린 나노시트 및 2차원 다공성 폴리아닐린 나노시트의 푸리에 변환 적외선 분광 스펙트럼. (b) 2차원 다공성 폴리아닐린 나노시트의 투과 전자 현미경 사진 및 탄소, 질소, 염소 원소 mapping 사진.

한편, 2차원 다공성 폴리아닐린 나노시트 합성에 있어 얼음 기관의 기여를 확인하기 위하여 얼음 기관을 사용하지 않은 대조군을 준비하여 비교하고자 하였다. 첫 번째 대조군으로, 수용액 상에서 PS 입자를 도입한 채 동일한 화학 반응을 용액 중합으로 진행하여 폴리아닐린을 합성하였고, 두 번째 대조군으로, 얼음 기관 대신에 웨이퍼 기관 위에서 동일한 반응을 진행하여 폴리아닐린을 합성하였다. 그림 9는 각 대조군의 주사 전자 현미경 사진이다. 두 대조군 모두 얼음 기관에서의 합성 과정과 동일한 조건으로 진행하였고, 반응이 끝난 뒤에 PS 입자를 용매를 통해 제거하여 얼음 기관 외에 차이가 없도록 준비하였다.

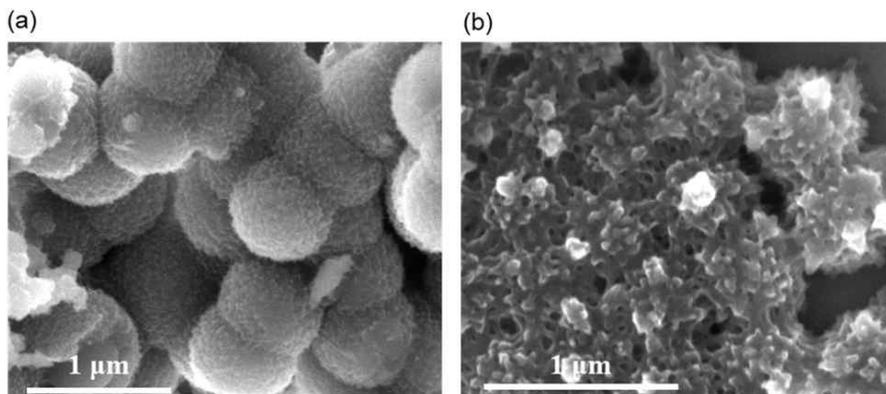


그림 9. (a) 용액 상에 PS 입자를 도입한 채 동일한 반응을 용액 중합으로 진행하여 합성한 폴리아닐린과 (b) 얼음 기관 대신 웨이퍼 기관 위에서 동일한 반응을 진행하여 합성한 폴리아닐린의 주사 전자 현미경 사진.

첫 번째로, PS 입자를 도입한 채 폴리아닐린을 용액 중합으로 중합한 결과, 그림 9a와 같이

PS 입자를 폴리아닐린이 완벽하게 막아 PS 입자가 제거되지 않고, 오히려 PS 표면에 폴리아닐린이 중합되어, 기공을 가지는 2차원 구조가 아닌, PS와 같은 모양의 구 형태를 가지는 PS-폴리아닐린 복합물이 합성되었다. 구 형태의 입자의 크기는 기존 PS 입자의 400 nm에서 700 nm 수준으로 증가하였다. 이는 폴리아닐린의 벤젠고리와 PS의 벤젠고리 사이의 pi-stacking 상호작용으로 인하여 PS 입자의 표면에서 폴리아닐린이 성장했다는 것을 의미한다. 뿐만 아니라, 용액 중합의 특성상, 중합 과정에서 입자들끼리 뭉치는 현상을 억제할 수 없다는 한계가 있었다.

두 번째로, 얼음 기관 대신에 웨이퍼 기관 위에서 폴리아닐린을 중합한 뒤 PS 입자를 제거한 대조군을 준비하였다. 이때 PS를 도입함에 있어서 용액 중합과 차별을 두고 얼음 표면에서의 중합과 얼음의 유무 외에 동일한 조건을 만들기 위하여, PS 나노입자를 웨이퍼에 스펀코팅하여 one layer로 먼저 도입하였다. 그 결과, 그림 9b와 같이 용액중합에서 보이던 입자들의 뭉침 현상은 억제할 수 있었지만, 다공성 시트 형태가 아닌, PS 입자의 구 형태를 기반으로 하여 꽃 모양으로 폴리아닐린이 중합되었다. 또한, 얼음 표면에서 합성한 2차원 다공성 폴리아닐린 나노시트와 달리, 목표로 한 기공의 크기를 얻을 수 없었고, 크고 작은 불균일한 기공만 조금 관측되어, 얼음 표면에서 얻은 것과 같이 균일한 기공의 다공성 폴리아닐린 나노시트를 얻을 수 없었다.

이 두 실험결과를 통하여, 얼음 표면에서 2차원 다공성 폴리아닐린 나노시트를 합성함에 있어서 얼음이 분명한 기여가 있음을 확인할 수 있었다. 특히, 기존의 용액 중합으로 합성할 때에 아닐린 단량체와 PS 고분자 사이의 pi-stacking 상호작용으로 인하여 폴리아닐린 결정이 PS 고분자로부터 성장하는 데 반해, 얼음 표면에서 합성할 때에는 기공이 없는 2차원 폴리아닐린 나노시트와 마찬가지로 2차원 시트 구조를 유지하는 것으로 볼 때, 얼음은 폴리아닐린 결정 성장에 있어서 어떠한 역할이 있을 것으로 추정된다. 합성 과정에서 얼음의 역할을 더 명확하게 규명하기 위하여 원자 힘 현미경을 통한 결정 grain과 관련한 연구를 진행 중이다.

## 2. 얼음 표면에서 전기화학적 활성을 가지는 고분자 기반 소재 합성법 연구

가. 얼음 표면과 단량체 간의 수소결합이 합성된 고분자의 전기화학적 활성에 미치는 영향 연구

본 연구진은 얼음 표면에서의 고분자 합성 과정에서, 얼음 표면과 단량체 사이의 수소결합이 얼음 표면에서 합성되는 고분자에 미치는 영향을 확인하기 위하여, 수소결합 상호작용에 기여하는 얼음을 기관으로 이용하여 고분자를 합성하였고, 비교를 위해 수소결합에 관여하지 않는 crystalline polystyrene을 기관으로 이용하여 고분자를 합성하였다. 이때 수소결합이 미치는 영향만을 확인하기 위하여 반응시간, 반응온도 등 기관을 제외한 다른 조건은 동일하게 유지하였다.

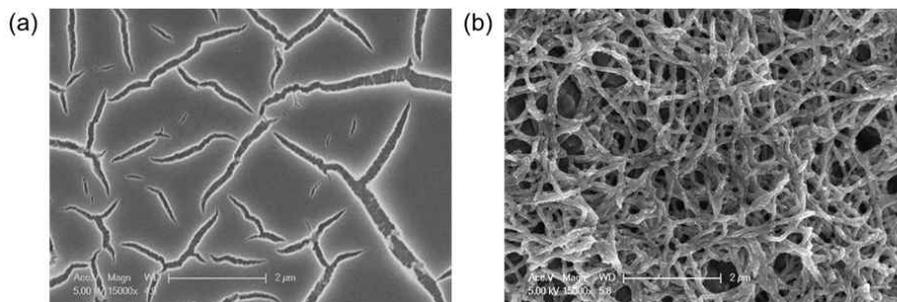


그림 1. (a) 얼음 표면을 기관으로 하여 합성한 polyaniline의 주사전자현미경 사진과 (b)

crystalline polystyrene을 기판으로 하여 합성한 polyaniline의 주사전자현미경 사진.

그림 1a는 얼음 표면을 기판으로 하여 합성한 polyaniline의 주사전자현미경 사진이고, 그림 1b는 crystalline polystyrene을 기판으로 하여 합성한 polyaniline의 주사전자현미경 사진이다. 그 결과, 기판을 제외한 모든 조건은 동일하게 하였음에도 불구하고, 같은 배율 기준으로 명백하게 서로 다른 nanostructure를 가지는 것이 확인되었다. 얼음 표면에서 합성한 polyaniline의 경우 웨이퍼로 시료를 transfer하는 과정에서 crack이 생겼지만 2차원 nanosheet의 형태를 가지는 것을 확인할 수 있었고, 반면 crystalline polystyrene을 기판으로 하여 합성한 polyaniline의 경우 전형적인 polyaniline으로 알려진 1차원 nanofiber 형태를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 두 합성 조건을 기판을 제외하고는 동일하게 해주기 위하여, 일반적인 용액 중합과 다르게 교반도 하지 않았으며, 그로 인해 일반적인 용액 중합으로 합성한 1차원 nanofiber 형태의 일반적인 polyaniline보다 nanofiber끼리 서로 더 뭉쳐있다는 특징을 확인할 수 있었다.

이 비교를 통하여 얼음 표면과 단량체 사이의 수소결합으로 인하여 그래핀 등의 기판을 이용하지 않은 순수한 polyaniline을 2차원 나노구조로 구현할 수 있다는 것을 확인하였다. 다음으로, 수소결합이 polyaniline의 합성의 어느 시점에 결정성에 영향을 주는지 확인하기 위하여 in-situ GI-WAXS (Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering) 실험을 진행하였다. 예를 들어, polyaniline이 중합되기 전의 단량체 상태에서 수소결합의 영향으로 결정의 배향성이 생길 수도 있고, polyaniline이 중합되는 중간 시점부터 수소결합의 영향을 받을 수도 있다.

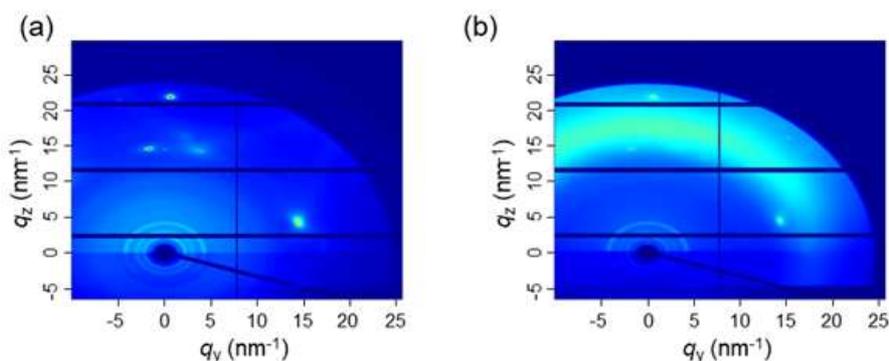


그림 2. (a) 자체 제작한 챔버를 이용해 만든 flat한 얼음 기판의 GI-WAXS 패턴과 (b) aniline 단량체를 해당 얼음 기판에 drop하고 5분이 지난 뒤 측정된 GI-WAXS 패턴.

그림 2a는 펠티어 모듈 기반의 자체 제작한 챔버를 이용해 준비한 flat한 얼음 기판의 GI-WAXS 패턴이고, 그림 2b는 해당 얼음 기판 위에 aniline 단량체를 drop하고 5분이 지난 뒤 측정된 GI-WAXS 패턴이다. 그림 2a와 그림 2b에서 모두 background로, kapton film에 해당하는 peaks가  $q < 5$  nm<sup>-1</sup>에서 ring pattern으로 관측되었으며, 특히  $q_z = 0$  수평선 아래에서도 해당 ring pattern이 일부 투과하여 관측되었다. 이는 X-선이 얼음 기판을 일부 투과한다는 것을 가리키며, flat하고 thin한 얼음 기판을 성공적으로 준비한 것을 알 수 있다. 그림 2b는 해당 얼음 기판에 aniline 단량체만을 떨어뜨리고 5분이 지난 뒤 측정된 GI-WAXS 패턴이다. 그 결과, ammonium persulfate와 같은 산화제를 넣지 않아 중합이 진행되지 않았음에도 불구하고,  $q_z = 17.5$  nm<sup>-1</sup>에서 arc 형태의 결정 피크가 관측되었다. 이를 d-spacing으로 변환하면 약 3.5 Å에 해당하는 값으로,  $\pi$ - $\pi$  stacking으로 잘 알려진 거리에 해당한다. 즉, 이 in-situ GI-WAXS 결과는 aniline 단량체가 얼음 표면에 닿으면서 out-of-plane 방향으로  $\pi$ - $\pi$  stacking이 일어나면서 preorganization을 하게 된다는 것을 의미한다.

이 in-situ GI-WAXS 실험을 통하여 얼음 표면과 단량체 간의 수소결합이 중합이 되기 전

부터 단량체의 배향에 영향을 준다는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 배향을 토대로 중합된 polyaniline이 더 높은 결정성을 가지게 되어 결과적으로 높은 전기적 특성을 가지게 되는 것을 알 수 있었다. 실제로, 얼음 표면에서 합성한 2차원 nanosheet 형태의 polyaniline의 경우 약  $19.6 \text{ S cm}^{-1}$ 에 달하는 높은 전도도를 가지는데 반해, 1차원 nanofiber 형태의 polyaniline의 경우  $1.1 \text{ S cm}^{-1}$ 을 보여, 명백한 전기적 특성과 전기화학적 활성 차이를 보이는 것을 알 수 있었으며, 수소결합의 역할의 중요성을 확인할 수 있었다.

#### 나. 얼음 표면에서 높은 전기화학적 활성을 가지는 고분자 기반 유연 소재 합성

일반적으로, 배터리와 같은 전기화학장치의 경우, 전기화학반응을 기반으로 작동하기 때문에 넓은 표면적을 가지는 것이 유리하다. 한편, 앞서 본 연구진이 얼음 표면에서 합성한 2차원 전도성 고분자의 경우 기공이 없는 구조이기 때문에, 이를 다공성 구조의 2차원 나노시트로 합성할 경우 더 높은 표면적과 전기화학적 활성을 가지기 때문에 전극으로의 활용이 더 유리하다. 따라서 본 연구진은 손쉽게 제거할 수 있는 나노입자를 포함하는 수용액에 방향성 동결 기법을 이용하여 넓은 표면적과 높은 전기화학적 활성을 가지는 다공성 전도성 고분자를 새롭게 합성하였다.

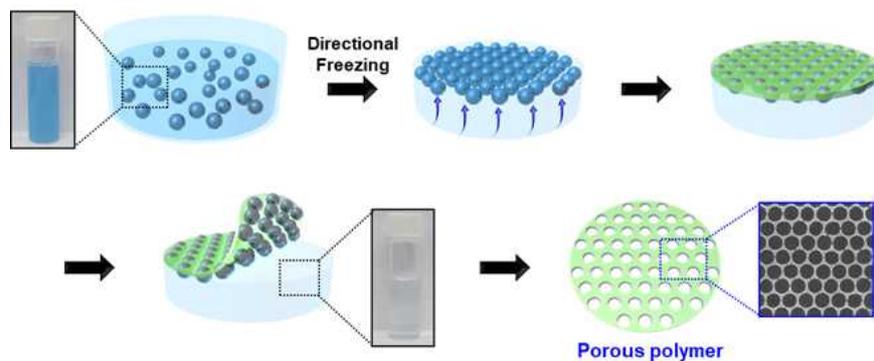


그림 3. 얼음 표면에서 높은 전기화학적 활성을 가지는 다공성 고분자 합성에 대한 도식화.

그림 3은 얼음 표면에서 높은 전기화학적 활성을 가지는 다공성 고분자 합성에 대한 도식화이다. 해당 합성법을 이용하면 다공성 구조의 2차원 고분자 나노시트를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 초기 용액 속에 들어있던 나노입자를 같이 얼음으로부터 제거할 수 있다. 따라서, 초기에 미세플라스틱과 같은 유해성을 가진 입자를 사용할 경우, 다공성 고분자의 합성과 동시에 용액 내에 존재하는 해당 유해성 입자(미세플라스틱)를 제거할 수 있는 효과가 있기 때문에 환경적으로도 매우 유용한 합성법이다.

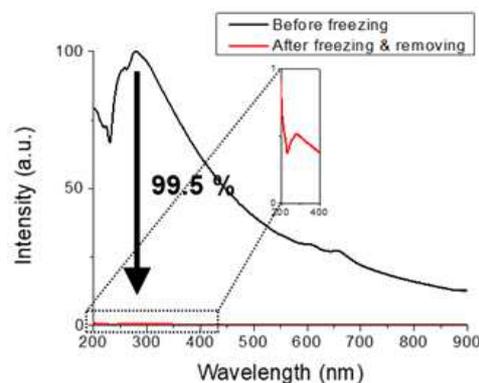


그림 4. 동결하기 전의 미세플라스틱 농도와 동결 후 미세플라스틱을 제거한 뒤의 미세플라스틱의 농도를 보여주는 자외선-가시광선 분광 스펙트럼.

수용액 내의 미세플라스틱에 대한 제거 효율을 확인하기 위하여 그림 4와 같이 동결 전의 용액과 동결 후 제거 과정을 거친 용액에 대하여 자외선-가시광선 분광 실험을 하였다. 그 결과, 동결 후 제거 과정을 통해 초기 농도의 약 99.5 %의 미세플라스틱이 제거된 것이 확인되어, 환경적으로 용액 내의 미세플라스틱을 제거하는 데에도 매우 유용한 것을 정량적으로 확인할 수 있었다.

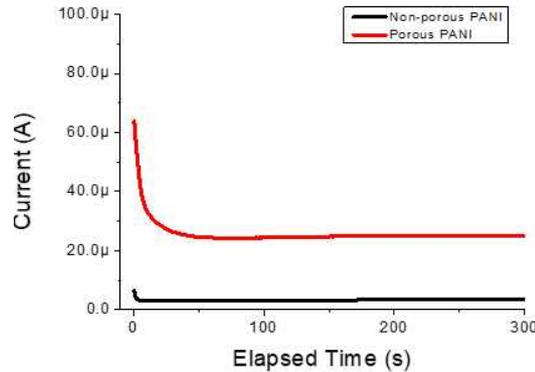


그림 5. 기공이 없는 고분자(Non-porous PANI)와 다공성 고분자(porous PANI)의 시간대전류법(chronoamperometry) 곡선.

그림 5는 기공이 없는 고분자(Non-porous PANI)와 다공성 고분자(porous PANI)의 시간대전류법(chronoamperometry) 곡선이다. 두 곡선을 비교하면, 다공성 고분자가 기공이 없는 고분자에 비해 높은 전류값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 동일한 합성 조건 및 동일한 면적에 대하여 이처럼 높은 전류값을 보이는 것은 넓은 표면적으로 인한 높은 전기화학적 활성에 기인한다는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 기반으로 다양한 전기화학 장치에서 유용하게 활용될 것으로 기대되었다.

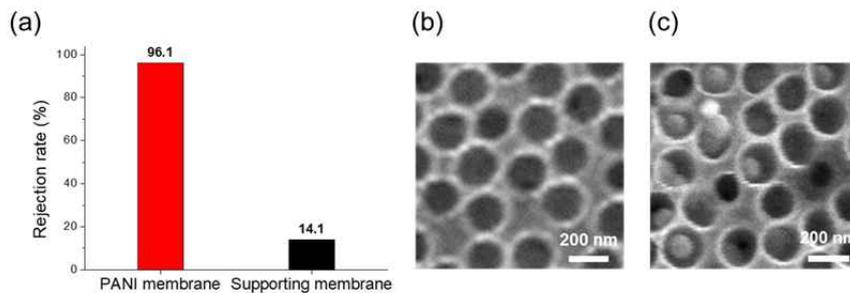


그림 6. (a) 다공성 고분자를 이용하여 제작한 바이러스 필터(PANI membrane)와 순수한 supporting membrane의 rejection rate. (b) 순수한 다공성 고분자 멤브레인의 주사전자현미경 사진. (c) Electrophoresis를 이용한 뒤 coronavirus가 흡착된 다공성 고분자 멤브레인의 주사전자현미경 사진.

이렇게 합성된 다공성 고분자의 약 100 nm 크기의 균일한 기공을 활용하기 위하여

coronavirus에 대한 바이러스 필터로 제작하여 활용하였다. 그림 6a는 PANI membrane과 supporting membrane를 이용하여 필터로 제작하여 구한 coronavirus에 대한 rejection rate이다. 즉, 다공성 고분자를 사용하였을 때에는 coronavirus에 대하여 96.1 %가 필터되는 매우 높은 필터 효율을 보였으며, 다공성 고분자 없이 순수한 supporting membrane을 이용하여 coronavirus를 필터하였을 경우에는 14.1 %만이 필터되어 낮은 효율을 보였다. 따라서, 약 100 nm 크기의 균일한 기공을 가진 고분자가 coronavirus의 필터에 효과적인 것을 확인할 수 있었다.

나아가, 해당 실험에서 사용한 고분자인 polyaniline (PANI)의 경우, emeraldine salt의 상태에서 (+) charge를 가지고 있기 때문에, 높은 전기화학적 활성과 고분자의 전하를 활용하기 위하여, 다공성 전도성 고분자를 전극으로 사용하여 전기영동법 (electrophoresis)을 이용하여 coronavirus를 수용액 내에서 분리해서 제거하는 연구를 추가적으로 진행하였다. 그림 6b는 순수한 다공성 고분자 멤브레인의 주사전자현미경 사진으로, electrophoresis를 하기 전의 표면 상태를 보여준다. 그림 6c는 electrophoresis를 한 뒤 coronavirus가 흡착된 다공성 고분자 멤브레인의 주사전자현미경 사진이다. 두 사진을 비교하면, electrophoresis를 통해 coronavirus가 다공성 고분자 시트에 흡착된 것을 명확하게 확인할 수 있었다.

이처럼, 얼음 표면에서 다공성 고분자를 합성하는 새로운 합성법을 개발하여, 넓은 표면적과 높은 전기화학적 활성을 가지는 고분자를 성공적으로 합성할 수 있었다. 그리고, 해당 고분자의 경우 균일한 기공을 활용하여 coronavirus에 대한 바이러스 필터로서 높은 rejection rate를 보였으며, 나아가 높은 전기화학적 활성과 고분자의 charge에 기인하여, electrophoresis를 통해 coronavirus를 성공적으로 흡착할 수 있었다.

#### 다. 합성된 소재의 구조-물성 상관관계 규명

본 연구진은 얼음 표면에서 합성되는 고분자에 대한 기초연구로서, 얼음의 결정성이 얼음 표면에서 합성된 고분자에 미치는 영향을 확인하고자 하였고, 나아가 합성된 고분자의 나노구조와 물성 사이의 상관관계를 규명하고자 하였다. 이에, 증류수에 oncotic agent로 알려진 PEG를 도입하여 얼음의 결정성을 조절하였다. 이때 PEG의 분자량 및 함량을 조절하여 얼음의 결정성을 체계적으로 조절하였다.

Molecular weight of PEG ( $M_n$ , g mol <sup>-1</sup> )	Amount of PEG (wt.%)	$\Delta H_m$ (J g <sup>-1</sup> )	Crystallinity of ice (%)
Pure water	-	308.1	92.4
2,000	2.5	282.1	84.6
	5	216.4	64.9
3,400	2.5	273.5	82.0
	5	217.8	65.3
4,600	2.5	253.5	76.0
	5	216.4	64.9
6,000	2.5	249.8	74.9
	5	219.1	65.7
10,000	2.5	244.1	73.2
	5	211.4	63.4

표 1. 증류수와 PEG의 분자량과 함량을 조절하여 도입하였을 때의 용융 엔탈피와 결정성을 나타낸 표.

표 1은 PEG를 넣지 않은 얼음, 그리고 PEG를 분자량과 함량을 조절하여 도입한 얼음의 결정성을 계산한 표이다. 이때 얼음의 결정성은, 얼음 조각에 대한 시차주사열량법을 통해 용융 엔탈피를 구하고, 이를 물의 이론적인 엔탈피와 비교하여 결정성을 계산하였다. 그리고 이때, 각각의 얼음에서 합성되는 고분자의 나노구조를 확인하여, 깨끗한 나노시트가 합성되는 조건 중 가장 낮은 결정성을 가진 얼음의 조건을 찾았다. 그 결과, PEG를 넣지 않은 증류수의 경우 결정성이 92.4 %였고, 분자량 4600의 PEG를 2.5 wt%만큼 도입하였을 때에, 2차원 나노시트 형태로 고분자가 합성되는 조건이었으며, 결정성이 76.0%였다. 이렇게 두 대표적인 얼음 표면에서 고분자를 합성하여 두 고분자를 비교하는 실험을 진행하였다.

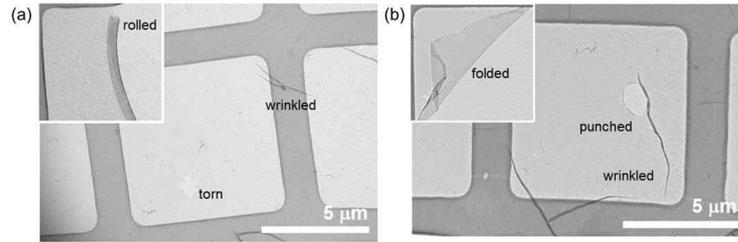


그림 7. (a) 순수한 얼음 표면에서 합성한 고분자 polyaniline (PANI on pure ice)과 (b) PEG를 도입한 얼음 표면에서 합성한 고분자 polyaniline(PANI on PEG-ice)의 투과전자현미경 사진.

우선, 순수한 얼음 표면에서 합성한 고분자 polyaniline (PANI on pure ice)과 PEG를 도입하여 결정성이 낮은 얼음 표면에서 합성한 고분자 polyaniline (PANI on PEG-ice)에서 모두 깨끗한 2차원 나노시트가 합성되는 것을 그림 7과 같이 투과전자현미경 사진을 확인하였다. 따라서, 얼음의 결정성이 2차원 구조 형성에 영향을 끼치지 않는다는 것을 확인하였다.

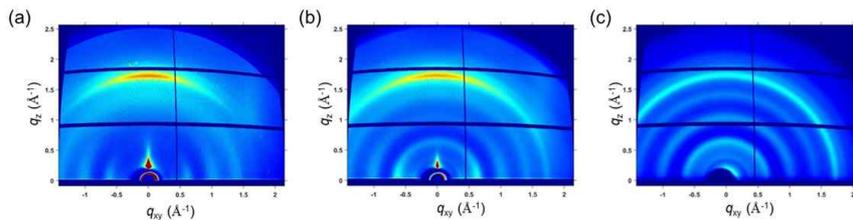


그림 8. (a) 순수한 얼음 표면에서 합성한 PANI on pure ice, (b) PEG를 도입한 얼음 표면에서 합성한 PANI on PEG-ice, 그리고 (c) 일반적인 용액중합으로 합성한 PANI의 광각 X-선 산란 패턴.

다음으로, 서로 다른 결정성의 얼음에서 합성한 PANI 결정의 배향을 확인하기 위하여 광각 X-선 산란 실험을 수행하였다. 그림 8a와 그림 8b는 각각 순수한 얼음 표면에서 합성한 PANI on pure ice와 PEG를 도입한 얼음 표면에서 합성한 PANI on PEG-ice의 광각 X-선 산란 패턴이다. 두 패턴 모두  $q_z = 1.75 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 out-of-plane 방향으로 강한 intensity를 가지는 arc를 관측할 수 있었으며, 이는  $\pi$ - $\pi$  stacking에 해당하는 d-spacing이며, 따라서 aniline 단량체가 중합되면서 face-on orientation으로 stacking된다는 것을 알 수 있었다. 그리고 그림 8a와 그림 8b를 비교하면, 그림 8b에서는 전체적으로 약한 ring pattern이 관측되는 반면, 그림 8a에서는 ring pattern 대신에  $q_z = 1.75 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 arc가 관측되고, 이보다 작은 값의 q range에서는 xy 평면에서 arc가 관측되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 결정성이 낮은 얼음에서 합성된 PANI는 ring pattern을 보이며 상대적으로 더 random한 배향성을 보인다는 것을 의미하며, 얼음의 결정성이 PANI의 배향에 중대한 영향을 끼친다는 것을 암시하였다.

한편, 그림 8c는 일반적인 용액 중합으로 합성한 PANI의 광각 X-선 산란 패턴이다. 앞서 보인 얼음 표면에서 합성한 두 고분자와는 다르게 모든 q range에서 보이는 피크들이 다 ring pattern을 보이는 것이 대조적이었으며, 이는 PANI가 용액 중합으로 합성될 경우 특정한 배향성을 보이지 않는다는 것을 뜻한다.

이를 종합하면, 얼음 표면에서 합성된 PANI는 분명한 배향성을 가졌으며, 특히 높은 결정성의 얼음에서 더 높은 배향성을 가지는 것을 알 수 있었다.

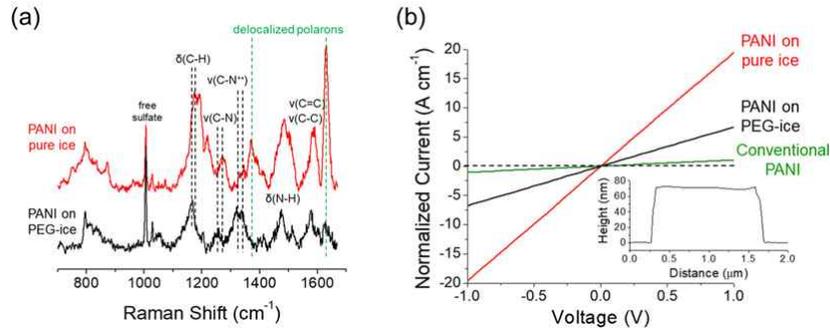


그림 9. 순수한 얼음 표면에서 합성한 PANI on pure ice와 PEG를 도입한 얼음 표면에서 합성한 PANI on PEG-ice의 (a) Raman 분광 스펙트럼과 (b) normalized current - voltage 곡선.

다음으로, 그림 9와 같이 low-temperature in-situ Raman spectroscopy 실험을 통하여 서로 다른 결정성의 얼음 표면에 존재하는 PANI의 Raman spectroscopy를 관측하였다. 그 결과, PANI가 높은 결정성의 얼음에서 합성되었을 때에, 낮은 결정성의 PEG-ice에서 합성되었을 때에 비하여 1630  $\text{cm}^{-1}$ 에서 상대적으로 매우 강한 intensity의 피크가 관측되었고, 1373  $\text{cm}^{-1}$ 에서도 PANI on pure ice에서는 피크가 관측된 반면, PANI on PEG-ice에서는 피크가 관측되지 않았다. 이 두 피크는 delocalized polaron에 해당하는 피크로, PANI의 높은 ordering으로 인해 extended된 chain conformation에 의해 나타난다. 즉, 높은 결정성의 얼음에서 합성된 PANI의 경우, 낮은 결정성의 얼음에서 합성된 PANI에 비해 높은 ordering으로 인해 delocalized polaron의 피크가 관측되는 것이며, 이는 PANI의 전기적 특성에 큰 영향을 미칠 것으로 예측되었다.

그림 9b는 결정성이 다른 얼음 표면에서 합성한 PANI의 normalized current - voltage 곡선이다. 그 결과, 앞서 예상한 바와 같이, 높은 결정성의 얼음에서 합성한 PANI (PANI on pure ice)가 낮은 결정성의 얼음에서 합성한 PANI (PANI on PEG-ice)보다 더 높은 전기 전도 특성을 가지는 것을 확인할 수 있었으며, 비교를 위해 포함된 일반적인 용액 중합으로 합성한 PANI (conventional PANI)와 비교하면, 얼음에서 합성한 두 고분자가 얼음의 결정성에 상관없이 모두 conventional PANI보다 최소 5배 이상 높은 전기 전도 특성을 보인다는 것을 확인할 수 있었다. PANI on pure ice와 PANI on PEG-ice, 그리고 conventional PANI의 전기 전도도는 각각 19.6  $\text{S cm}^{-1}$ , 6.7  $\text{S cm}^{-1}$ , 1.1  $\text{S cm}^{-1}$ 로 계산되었으며, 특히 얼음에서 합성한 두 고분자는 일반적인 용액 중합으로 합성한 PANI의 전기 전도도로 일반적으로 보고되는 1  $\text{S cm}^{-1}$ 에 비해 훨씬 향상된 값을 보인다.

이러한 결과들을 종합하면, 얼음의 결정성이 낮아져도 합성된 고분자의 2차원 나노시트 구조는 유지되지만, 고분자 결정의 배향성에 악영향을 주고, 이로 인해 delocalized polaron의 양이 적어지며, 결과적으로 고분자의 전기적 특성의 감소를 일으킨다고 할 수 있다. 그리고 이렇게 낮아진다고 하더라도 일반적인 용액 중합보다는 결정성이 낮은 얼음 표면에서 합성된 고분자의 전도도가 약 5 배 이상 높아, 얼음과 단량체 간의 수소결합으로 인한 2차원 나노시트 구조의 장점은 유지되는 것을 알 수 있었다.

### 3. 얼음 표면 특성 제어를 통한 기능성 유연소재 합성법 개발

#### 가. 얼음 템플릿을 이용한 다양한 저비용/친환경/고효율 전극 소재 합성

본 연구진은 선행 연구에서 손쉽게 제거할 수 있는 나노입자를 포함한 수용액을 방향 동결 기법을 이용하여 나노입자들이 표면에 규칙적으로 정렬된 표면 환경을 조성하여, 그 얼음 표면에서 전도성 고분자를 합성하여 다공성 구조의 전도성 고분자 박막 합성에 성공하였다. 이렇게 합성된 다공성 고분자는 나노입자 크기에 따라 기공의 크기를 조절 할 수 있어 용도에 맞는 필터로의 응용 연구를 진행한 바 있다. 얼음에서 합성된 다공성 구조의 전도성 고분자는 물리적인 구조 뿐만 아니라 전기적 및 전기화학적 특성을 가지고 있기 때문에 저비용/친환경/고효율 전극 소재 연구로 접목 시킬 수 있다.

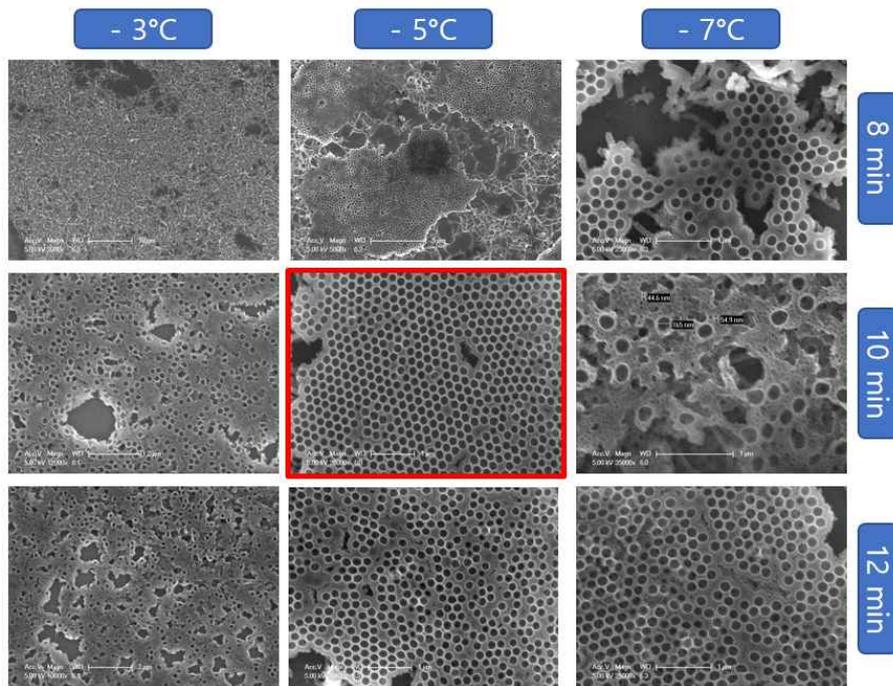


그림 1. 얼음 표면의 온도 및 반응 시간을 조절하여 최적화된 이중 기공을 갖는 전도성 고분자의 주사전자현미경 이미지.

본 연구진은 단일 기공 구조에서 더 나아가 다양한 계층적 구조의 다공성 구조를 얼음표면에서 합성하기 위해서 서로 다른 크기가 섞인 나노입자를 포함한 수용액에서 보이는 얼음표면의 특성을 관찰하였다. 한 종류의 나노입자 표면과 달리 서로 다른 크기가 섞인 나노입자 표면에서는 상대적으로 불규칙한 배열을 나타내어 나노입자들 사이의 열역학적으로 안정한 구조를 갖는 조건에 대한 고찰이 필요하다. 얼음 표면에서 단량체와 나노입자들 사이의 상호작용을 제어하기 위하여 그림 1처럼 본 연구진은 얼음 표면의 온도 및 반응시간을 조절하였고, 균일한 표면과 두께를 갖는 다공성 구조의 전도성 고분자 합성에 성공하였다.

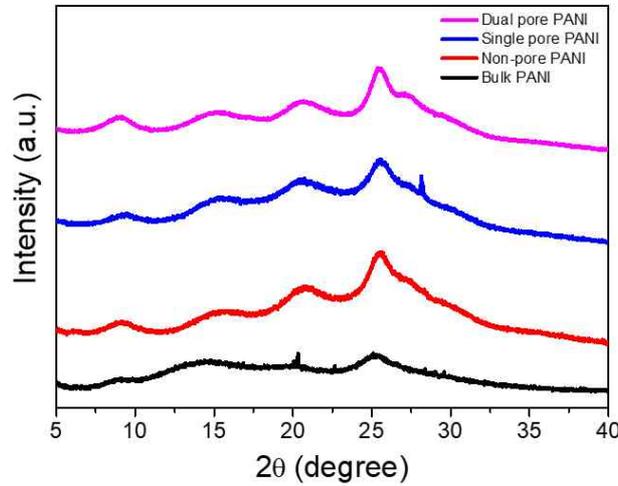


그림 2. 용액 중합 및 얼음 표면에서 합성한 폴리아닐린과 다공성 구조의 폴리아닐린의 X-ray diffraction 분석 결과.

이렇게 합성된 다공성 구조의 전도성 고분자의 결정 구조를 확인하기 위하여 그림 2와 같이 X-ray diffraction 실험을 진행하여 결정 구조를 비교하였다. 얼음 표면의 물분자와 단량체의 수소결합으로 인해 더 높은 결정성을 보여주었고, 기공의 유무에 따른 결정구조에는 큰 영향이 없는 것을 확인하였다. 그 이유로는 얼음 표면의 나노입자는 수소결합을 할 수 있는 H-bonding site가 없는 소수성 표면이기 때문에 얼음 표면과 단량체 사이의 상호작용이 지배적으로 작용한 것으로 간주된다.

한편 얼음 표면에서 합성한 대표적인 전도성 고분자인 폴리아닐린은 합성조건 및 도핑처리에 단량체 내의 질소 원자의 전하상태가 달라지면서 전기화학적 특성이 매우 다양하게 나타난다. 일반적으로 폴리아닐린은 산 도핑으로 인하여 새로운 폴라론 에너지 밴드가 생성되면서 밴드 갭 에너지가 줄어 전도도가 향상되어 전기전도성을 장점으로 많이 연구되어왔다. 하지만 양성자 산의 도핑이 된 폴리아닐린은 이차전지 소재로 사용했을 때 도핑된 양성자들이 전지 반응에 참여하여 전지에 좋지 않은 영향을 주어 전지의 성능 저하를 떨어뜨리는 제한점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 양성자 산으로 도핑하지 않고, 그림 3처럼 전지에 사용되는 리튬염을 폴리아닐린에 도핑하여 폴리아닐린을 양극으로 사용했을 때, 전해질과 양전극 사이에서 다른 상을 이루는 것이 아니고 같은 전해질을 사용하기 때문에 거의 같은 상이 만들어지기 때문에 고질적인 전극 계면 문제 해결에 도움을 줄 수 있다.

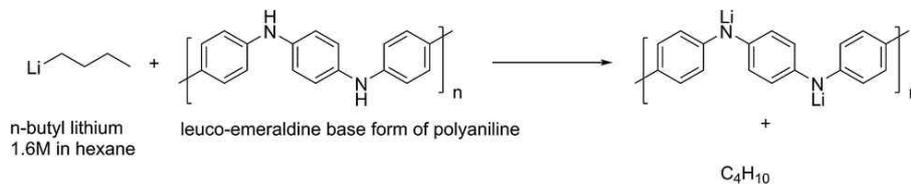


그림 3. 폴리아닐린의 부분 리튬 도핑 프로세스 메카니즘.

얼음 표면에서 합성된 폴리아닐린은 2차원 박막형태로 제작이 가능하기 때문에 대면적 양극으로 응용할 수 있다. 얼음 표면에서 제작된 양성자 산으로 도핑된 emeraldine salt form에서 리튬 이온으로 도핑을 하게되면 리튬 이온이 질소원자와 반응을 하여 결합을 이루고 이 질소원자는 양전하를 가진 상태가 되어 마찬가지로 폴리아닐린의 고분자사슬을 따라 이동이 가능하다. 하지만 그림 4의 자외선-가시광선 분광 스펙트럼에서 볼 수 있듯이  $\pi$ -polaron 밴드 사이의 에너지 준위차이가 커지면서 전기 전도특성이 감소하는 것을 예측할 수 있다. 그럼에도

불구하고 도핑에 의해 폴리아닐린에 결합되어 들어간 리튬 이온이 폴리아닐린 자체에 존재하기 때문에 전극 계면의 리튬 이온의 출입이 보다 용이하여 충방전시 비교적 큰 용량과 안정적인 전지수명을 기대 할 수 있다.

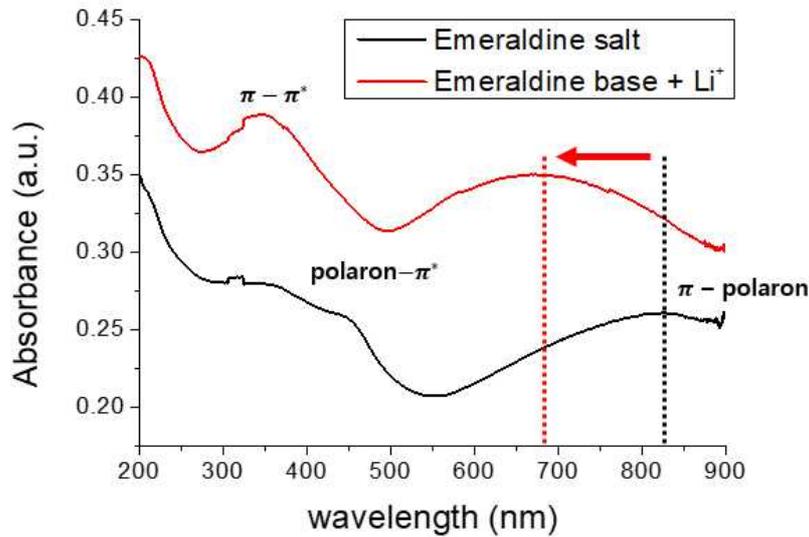
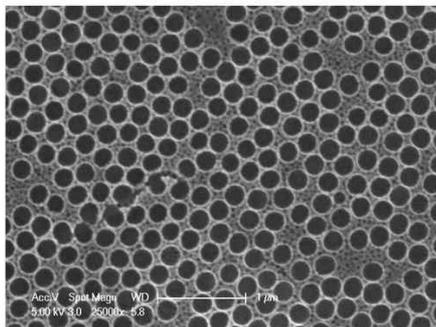


그림 4. 양성자 도핑된 emeraldine salt form과 리튬 이온이 도핑된 emeraldine base form의 자외선-가시광선 분광 스펙트럼.

나. 얼음 표면에서 기능성이 크게 향상된 다공성 유연 고분자 합성

서로 다른 크기의 두 기공을 갖는 다공성 전도성 고분자를 얼음 표면에서 반응 조건을 제어하여 다공성 전도성 고분자 박막 제작하였고, 얼음 표면에서의 물 분자와 단량체 그리고 나노입자 사이의 상호작용에서 물 분자와 단량체 사이의 수소결합이 지배적인 것을 확인 할 수 있었다. 얼음에서 합성된 박막형태의 다공성 구조의 기능성을 효과적으로 활용하기 위해서는 얼음 표면에서 입자간 상호작용 제어를 통해서 계층적 구조로의 단량체의 성장을 유도하는 것이 중요하다. 50~500 nm의 크기의 기공 종류에서 여러 가지 조합을 시도하였을 때 크기 차이에 따라 상분리 정도가 다른 현상이 관찰되었고, 그 결과 그림 1에서 보여주듯이 450 nm와 60 nm의 나노입자가 1:2 비율로 존재할 때, 상대적으로 높은 12.2%의 기공률을 보여주었다.

(a) 450 nm : 60 nm=1:1, Porosity: 8.8 %



(b) 450 nm : 60 nm=1:2, Porosity: 12.2 %

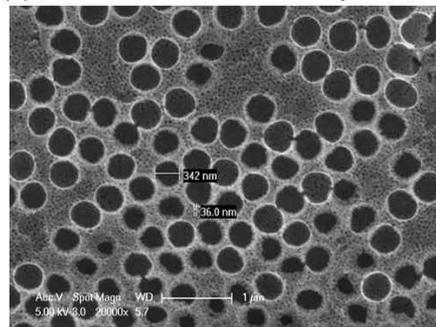


그림 1. 60 nm와 450 nm의 두 기공을 (a) 1:1 그리고 (b) 1:2 비율로 가지는 다공성 전도성 고분자의 주사 전자현미경 사진.

다음으로는 얼음 표면에서 합성한 다공성 전도성 고분자가 가지는 전하 특성을 기공 크기에

따라 관찰하고자 COMSOL Multiphysics software를 이용하여 그림 2와 같이 전기장 밀도와 전하 분포 시뮬레이션 실험을 진행하였다.

그림 2는 200 nm와 400 nm의 직경 크기를 갖는 기공에 따른 전기장 분포를 보여주는 시뮬레이션 실험 결과이다. 동일한 전기장 조건에서 상대적으로 작은 기공의 pPN-200의 경우에는 기공내부가 기공 주변보다 더 높은 전하밀도를 보여주는 반면에, 상대적으로 기공 크기가 큰 pPN-400의 경우에는 기공 주변에서 더 높은 전하밀도를 보여주었다. 기공 크기에 따라 전기장 밀도 분포를 보여주는 시뮬레이션 결과를 바탕으로 기공 크기를 조절하여 용도에 맞는 다공성 전도성 고분자를 활용 할 수 있다.

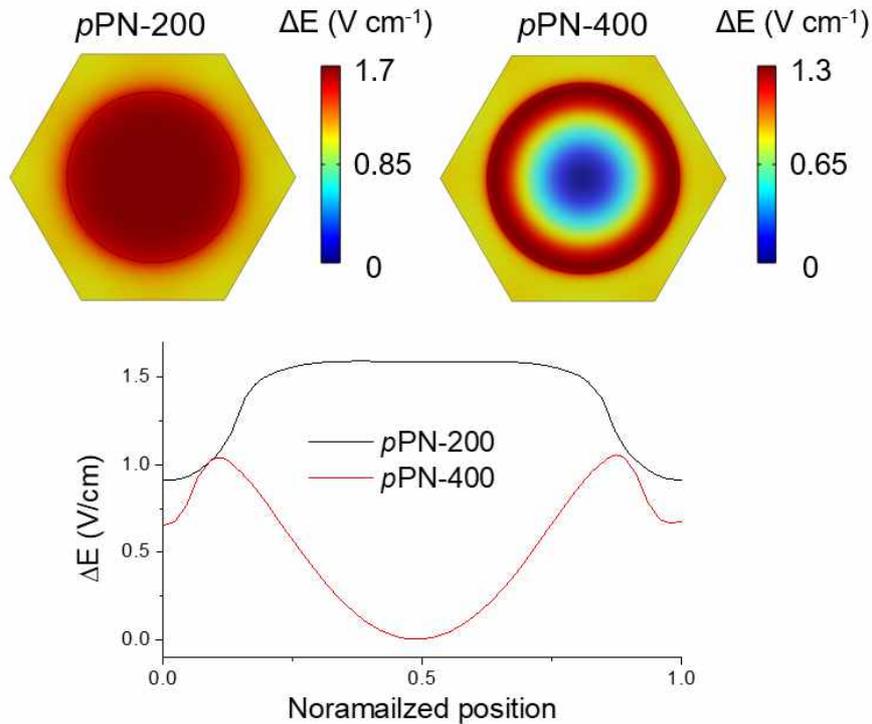


그림 2. 기공 크기에 따른 얼음에서 합성한 다공성 전도성 고분자 박막의 전기장 밀도와 분포 차이를 보여주는 시뮬레이션 결과.

#### 다. 합성된 소재를 미래 유연 디바이스

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate (PEDOT:PSS)는 수용액에 잘 분산되어 가공성이 뛰어나고 다양한 솔벤트의 도핑과 솔벤트 후처리 공정에 따라 전기 전도도가 큰 폭으로 증가하여 많이 연구되는 대표적인 전도성 고분자이다. 본 연구진은 선행 연구를 통해 폴리아닐린과 더불어 PEDOT:PSS 전도성 고분자를 얼음 표면의 수소결합을 통해 대면적으로 합성한 연구를 보고한 바 있다. 얼음 표면을 이용한 저비용/친환경/고효율 전극 소재를 합성하는 것에서 더 나아가, 얼음의 방향성 동결기법을 활용하여 다공성의 특성을 전도성 고분자에 접목시켜 유연 디바이스 전극으로 활용 하고자 하였다.

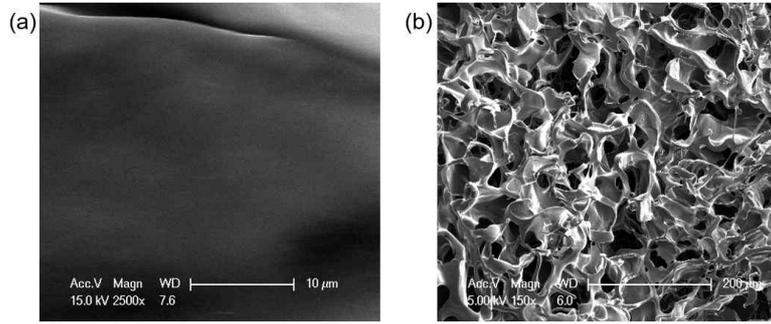


그림 1. (a) 일반 건조 방식으로 제작된 non-porous PEDOT:PSS, (b) 방향성 동결 기법으로 제작된 porous PEDOT:PSS의 주사전자 현미경 사진.

그림 1의 (a)는 일반 건조 방식으로 제작된 PEDOT:PSS 박막과 (b)는 방향성 동결 기법으로 제작된 다공성 구조를 갖는 PEDOT:PSS의 주사전자현미경 사진이다. 다공성 구조는 기공이 없는 소재와 비교하여 빈 공간으로 인하여 기계적 유연성을 가질 수 있고 뿐만 아니라 더 많은 양의 표면적으로 전하 축적의 효율이 매우 높다.

전기 화학적 특성과 전하 용량을 비교하기 위하여 순환-전류전압 실험을 진행 하였고, 넓은 전압 범위인 -2 V부터 +3 V에서의 순환전위에 따른 전류의 응답을 그림 2와 같이 보여주었다. 면적을 이용하여 specific capacitance 값을 계산하였을 때, 다공성 구조가 기공이 없는 구조보다 약 70배 이상의 높은 300 F/g의 용량값을 나타내었다. 다공성 구조의 높은 전하 축적 효율뿐만 아니라 기계적 유연성을 확인하기 위하여 그림 3과 같이 인장시험을 통하여 기계적 강도와 변형률을 측정하였다. 그 결과 다공성 구조임에도 불구하고 모듈러스 저하 없이 10%에서 20%으로 증가된 신축변형 특성을 보여주었다.

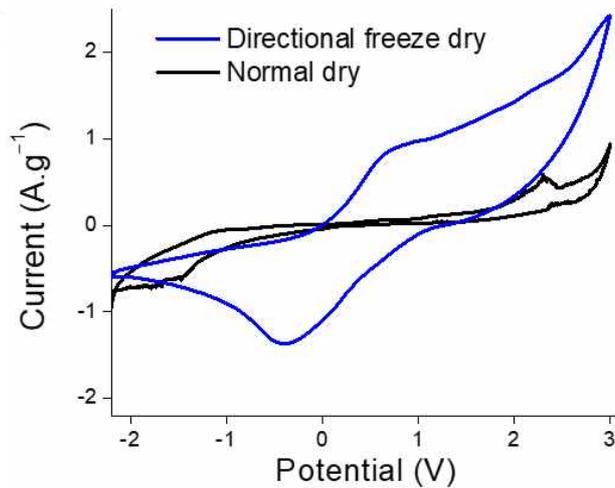


그림 2. 일반 건조 방식으로 제작된 PEDOT:PSS와 방향성 동결 기법으로 제작된 다공성 PEDOT:PSS의 순환 전압전류법 측정.

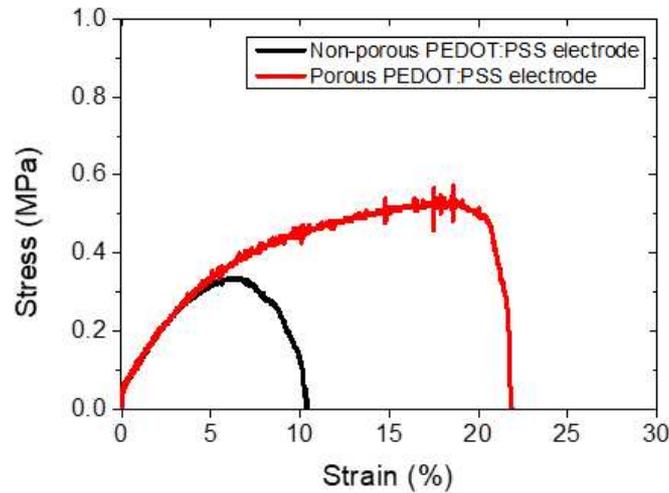


그림 3. 기공이 없는 PEDOT:PSS 전극과 다공성 구조의 PEDOT:PSS의 응력-변형률 곡선. 방향성 동결기법으로 합성된 PEDOT:PSS 기반의 유연 전극은 전기화학적 디바이스 뿐만 아니라 움직임을 수반해도 안정적인 전극 역할을 할 수 있는 저전압 기반의 전기감응성 고분자 액추에이터의 전극으로 응용이 가능하다. 저전압 전기감응성 고분자 액추에이터는 전압을 인가하였을 때 전해질 내부의 양이온과 음이온의 상이한 이온확산 및 거동으로 인하여 굽힘 변형을 일으키게 되는데, 이때 brittle한 전극은 움직임에 제한이 있어 유연한 기계적 성질이 필수적이고 더불어 전극 계면의 전하축적 효율이 기계적 변형률에 큰 영향을 끼친다.

본 연구진이 얼음의 동결기법을 이용하여 합성한 다공성 구조의 전도성 고분자는 유연한 성질과 더불어 높은 전하축적 효율의 장점을 가지고 있어 그림 4의 (a)에서 보여주듯이 3 V 전압 및 0.025 Hz 진동수 조건에서 3배 이상 증가된 캐패시턴스 용량을 안정적으로 보여주었고, (b)는 다공성 구조의 전극을 이용하였을 때 굽힘 변형의 결과를 보여주었다.

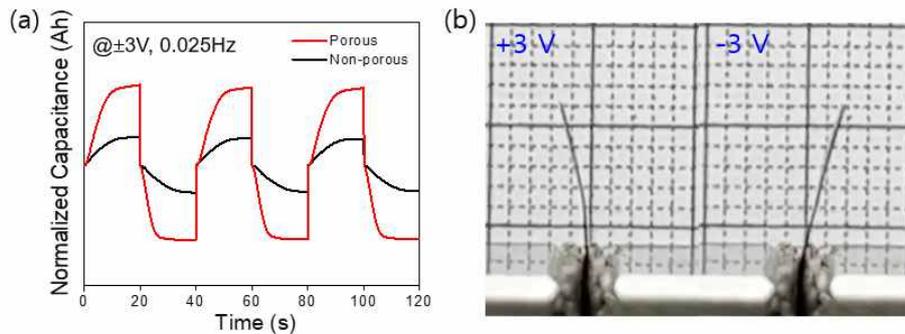


그림 4. 기공이 없는 PEDOT:PSS 전극과 다공성 구조의 PEDOT:PSS 전극을 이용한 액추에이터의 (a) 시간에 따른 캐피시턴스 용량 변화 및 (b) 다공성 구조의 전극을 이용한 3 V 전압에서의 굽힘 변형을 보여주는 사진.

# 제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

## 제 1 절 연구개발목표 달성도

성과목표	세부목표		달성 주요내용	달성도(%)
1. 얼음 표면의 준액체층에서의 유기분자의 확산 거동 및 결정화 기작 연구	1-1	얼음의 결정성과 준액체층에서의 유기분자 결정화와의 상관관계 규명	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 얼음 자체의 결정성 조절 및 확인</li> <li>- X-선 회절 실험을 통해 얼음 표면의 준액체층에서의 유기분자 결정화 관측</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 유기분자 결정화 과정에 대한 스침각 입사 광각 X-선 산란 실험결과 제시</li> <li>- 달성도: 100%</li> </ul>
	1-2	준액체층의 두께 제어를 통한 나노 제한 효과(nanoconfinement effect) 확인	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 펠티어 챔버를 이용한 온도 정밀 제어로 얼음 표면의 준액체층 두께 제어</li> <li>- 얼음 표면에 존재하는 준액체층의 두께와 온도와의 상관관계 확인</li> <li>- 원자 힘 현미경을 통해 서로 다른 준액체층 조건에서 합성된 고분자물질의 구조 및 두께 분석</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 두 종류 이상의 준액체층 두께 조건에서의 원자 힘 현미경 실험결과</li> <li>- 논문 출간</li> <li>- 달성도: 100%</li> </ul>
	1-3	얼음 표면의 준액체층에서의 결정화 제어를 통한 신규 나노 구조체 합성	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 수용액 상과 얼음 표면에서 동일한 고분자를 합성하기 위한 조건 최적화</li> <li>- 수용액 상과 얼음 표면에서 각각 합성된 물질의 구조적 특성 비교</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 수용액 상 합성물과 다른 나노 구조를 가진 물질 합성법 제시</li> <li>- 달성도: 100%</li> </ul>
2. 얼음 표면에서 전기화학적 활성을 가지는 고분자 기반 소재 합성법 연구	2-1	얼음 표면과 단량체 간의 수소결합이 합성된 고분자의 전기화학적 활성에 미치는 영향 연구	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 수소결합 상호작용에 기여하는 얼음 기관과, 동일한 조건 하에 수소결합에 영향을 주지 않는 crystalline polystyrene 기관에서 고분자를 합성.</li> <li>- 두 고분자의 비교와 in-situ GI-WAXS 실험을 통해 수소결합이 얼음 표면에서 합성되는 고분자에 미치는 영향 확인.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 얼음표면 특성 제어를 통해 합성된 고분자에 대해 수소결합이 미치는 영향 분석결과 제시</li> <li>- in-situ GI-WAXS 실험결과 제시</li> <li>- 달성도: 100%</li> </ul>
	2-2	얼음 표면에서 높은 전기화학적 활성을 가지는 고분자 기반 유연 소재 합성	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 손쉽게 제거할 수 있는 나노입자를 포함하는 수용액에 방향성 동결 기법을 이용하여 높은 전기화학적 활성을 가지는 다공성 고분자 합성법 개발.</li> <li>- 시간대전류법을 통하여 넓은 표면적으로 인한 다공성 전도성 고분자의 높은 전기화학적 활성 확인.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 얼음을 템플릿으로 하여 합성된 기능성 소재 제시</li> <li>- 전기화학적 활성을 평가한 실험결과 제시</li> <li>- 달성도: 100%</li> </ul>
	2-3	합성된 소재의 구조-물성 상관관계 규명	<ul style="list-style-type: none"> <li>- X-선 산란 실험을 통해 서로 다른 결정성의 얼음 표면에서 고분자를 합성하여 결정성이 합성된 고분자의 물</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 구조-물성 상관관계 규명을 위한 X-선 산란 실험 결과</li> </ul>

			<p>성에 미치는 영향 확인</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- oncotic agent를 도입하여 얼음의 결정성을 체계적으로 조절.</li> </ul>	<p>제시</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- oncotic agent에 따른 체계적인 얼음의 결정성 조절 실험결과 제시</li> <li>- 논문 투고</li> <li>- 달성도: 100%</li> </ul>
3. 얼음 표면 특성 제어를 통한 기능성 유연소재 합성법 개발	3-1	얼음 템플릿을 이용한 다양한 저비용/친환경/고효율 전극 소재 합성	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 얼음 표면의 온도 및 반응 시간을 조절하여 전극 활용에 적합한 두께를 갖는 다공성 구조의 전도성 고분자를 합성하 및 결정 구조 및 분광학적 특성 비교.</li> <li>- 합성된 다공성 전도성 고분자의 전극 소재 활용을 위한 리튬이온 도핑 및 비교 분석</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 얼음 표면의 온도 및 반응 시간을 조절하여 최적화된 다공성 구조의 전도성 고분자의 전자현미경 측정결과 제시</li> <li>- 리튬이온 도핑을 확인 할 수 있는 분광학 실험 결과 제시</li> <li>- 달성도: 100%</li> </ul>
	3-2	얼음 표면에서 기능성이 크게 향상된 다공성 유연 고분자 합성	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 가능성을 향상시키기 위해 서로 다른 크기 (50 ~ 500 nm)의 이중 기공을 갖는 다공성 구조의 전도성 고분자 나노시트를 얼음에서 합성.</li> <li>- 동일한 전기장 내에서 기공 크기에 따른 전기장 밀도와 분포 차이를 시뮬레이션 실험을 통해 전기적 특성을 규명.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 이중 기공을 갖는 전도성 고분자의 구조 및 기공률 실험결과 제시</li> <li>- 기공 크기에 따른 다공성 전도성고분자의 시뮬레이션 결과 제시</li> <li>- 달성도: 100%</li> </ul>
	3-3	합성된 소재를 미래 유연 디바이스 전극으로 활용	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 얼음의 이방성 응고 거동을 이용하여 디바이스 전극으로 활용 가능한 전도성고분자 유연전극을 제작.</li> <li>- 유연한 기계적 특성과 동시에 고효율의 전하축적을 갖는 전도성 고분자 전극을 제작하여 액추에이터의 전기 기계적 변형 성능을 달성.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 방향성 동결 기법을 이용한 기능성 전극 소재 제시</li> <li>- 합성된 전극을 이용한 유연 디바이스의 실험결과 제시</li> <li>- 달성도: 100%</li> </ul>

## 제 2 절 대외기여도

- 얼음 표면에서 독특한 물분자 배열을 통해 전도성 고분자의 단량체와의 상호작용을 제어하여, 2차원 구조의 전도성 고분자를 대면적으로 합성하는 방법을 통해 기존에 얼음 표면을 반응 환경으로 사용하는 합성법을 제시하였다. 이 독창적인 합성에 대한 메커니즘을 이해

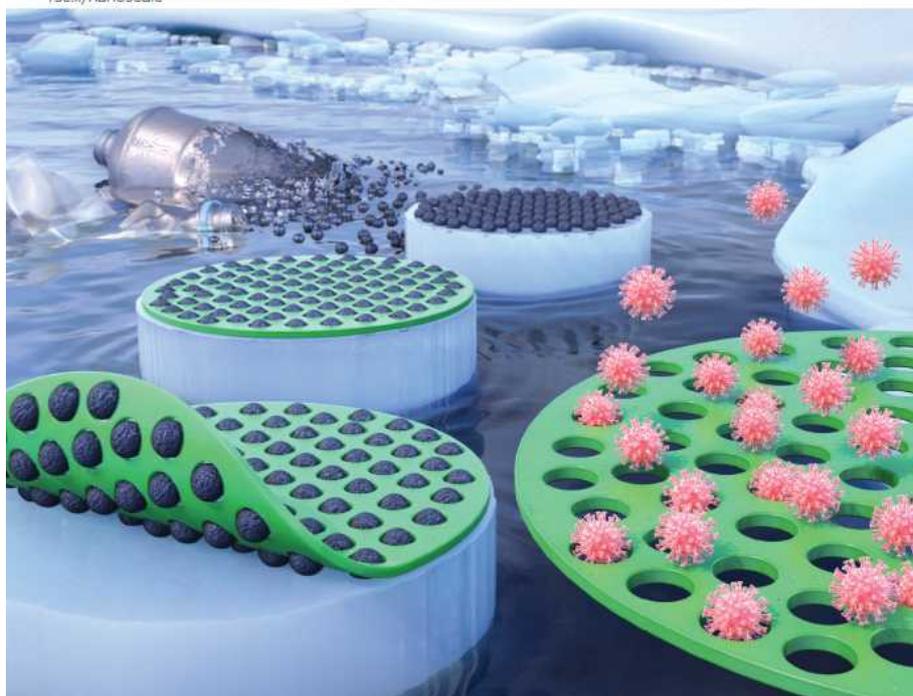
하고, 정밀하게 제어한다면 앞서 연구된 사례들에서 겪던 어려움을 쉽게 해결할뿐더러, 기대되었던 높은 전기화학적 특성을 유도할 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 얼음 표면 화학 제어를 통해 2차원 전도성 고분자에 나노구조를 도입하는 것은 고분자의 나노 구조를 연구하는 학문분야에 큰 과급력을 가질 것으로 기대된다.

- 전도성 고분자는 우수한 전기 전도 특성뿐만 아니라 가공성, 유연성 등의 장점이 있어 미래 소재로서 많은 주목을 받고 있다. 본 연구진이 제안한 얼음 표면에서의 합성방법을 접목시켜 2차원 구조 및 다공성 구조와 같은 기능성 고분자를 손쉽게 합성할 수 있는 새로운 플랫폼을 제시하였다. 이는 친환경/저비용 소재에 대한 관심과 에너지 소재에 대한 필요성을 고려했을 때, 산업적/경제적으로 큰 기여를 할 수 있을 것으로 판단된다.

Volume 14  
Number 46  
14 December 2022  
Pages 17083-17470

# Nanoscale

rsc.li/nanoscale



ISSN 2040-3372



ROYAL SOCIETY  
OF CHEMISTRY

COMMUNICATION  
Moon, Jaeng Park et al.  
Porous charged polymer nanosheets formed via microplastic  
removal from frozen ice for virus filtration and detection



얼음 표면에서 합성한 다공성 고분자 개발 (논문 출판)

*Nanoscale* 2022, 14, 17157 - 17162

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

- 얼음 표면이 제공하는 특이한 반응 환경의 특성을 규명하기 위하여 얼음 표면의 다양한 분자 상호작용 제어를 통해 특성을 제어하는 방법론을 정립하고자 한다. 이렇게 특성이 제어된 얼음 표면에서 다양한 나노구조체를 합성하여 활용 가능성을 탐색하여 친환경적 합성 플랫폼을 제시하여 경쟁력 있는 지적재산권을 확보하고자 한다.
- 다양한 크기의 나노 기공을 갖는 전도성 고분자합성을 통해 나노 기공과 전기화학적 특성 사이의 상관관계를 체계적으로 분석하고자한다. 합성된 전도성 고분자의 구조-전기화학적 특성 관계의 이해를 바탕으로 높은 전기화학적 촉매 활성을 활용 할 수 있는 나노구조-복합체를 제작하여 태양전지/연료전지의 산업분야에 활용하고자 한다.
- 전도성 고분자는 전기 전도 특성 및 전기 화학적 특성으로 인하여 전극 소재로 활용성이 매우 높다. 얼음의 이방성 응고 거동을 이용하여 기계적 유연성을 갖는 전도성 고분자 기반의 유연전극 제작을 통해 실제 디바이스 전극에 활용하여 얼음 화학을 기반으로 한 친환경 전극 소재의 활용성을 높이고자 한다.



## 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. Sotthewes, K.; Bampoulis, P.; Zandvliet, H. J. W.; Lohse, D.; Poelsema, B. *ACS Nano* **2017**, *11*, 12723-12731.
5. 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.
6. Li, Y.; Somorjai, G. A. Surface premelting of ice. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 9631-9637.
7. Choi, I.Y.; Lee, J.; Ahn, H.; Lee, J.; Choi, H. C.; Park, M. J. High-conductivity two-dimensional polyaniline nanosheets developed on ice surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10497-10501.



## 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.