

표 지

(뒷면)

(측면)

(앞면)

동결
포집
특성
활용
에너지
전환
시스템
개발

동결 포집 특성 활용 에너지 전환 시스템 개발

Development of energy conversion
system using freeze-capture property



주 의

경북대
학교
산학협
력단

경북대학교 산학협력단

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “얼음의 미세구조 특성연구를 통한 저온 정화기술 및 환경/에너지 신소재 개발” 과제의 위탁연구 “동결 포집 특성 활용 에너지 전환 시스템 개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.



2026. 01. 30

(본과제) 총괄연구책임자 : 김 기 태

위탁연구기관명 : 경북대학교 산학협력단

위탁연구책임자 : 박 현 웅

위탁참여연구원 : Ahmed Tar if

“ : 김 인 호

보고서 초록

위탁연구과제명	동결 포집 특성 활용 에너지 전환 시스템 개발					
위탁연구책임자	박현웅	해당단계 참여연구원 수	3	해당단계 연구비	105,000,000	
연구기관명 및 소속부서명	경북대학교 산학협력단		참여기업명	-		
국제공동연구	상대국명 : - 상대국연구기관명 : -					
요약				보고서 면수	41	
- 동결 포집 이산화탄소를 활용한 저온 광·전기화학 에너지 전환 시스템 개발 - 다공성 Bi, 박막형 Au, 나노와이어 구조 Cu 전극 촉매의 동결 이산화탄소 전환 특성 확보 - 동결 조건에서 액상 대비 생성물 선택성 변화 및 아세트산 생성 특이 현상 확인 - Raman spectroscopy 및 mapping 기반 동결 포집 이산화탄소 전환 반응 중간체 및 전자 전달 경로 분석 - 해수 모사 염소 이온 포함 동결 포집 이산화탄소 전환 가능성 및 실환경 적용성 제시 - Ice-templating 기법을 활용한 W 도핑 BiVO₄ 광전극 제작 및 저온 광전기화학 수소 생산 성능 확보 - Ice-templating 기반 BiVO₄ 광전극을 활용한 동결 환경 유해 오염물질 분해 가능성 확인 - 동결 환경 기반 에너지·환경 융합 전환 기술의 기초 연구 성과 확보 - 얼음 동결 과정에서 형성되는 미세결정립계 및 준액체층 기반 고농도 반응 환경 규명						
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	동결 포집 이산화탄소, Bi 전극 촉매, Au 전극 촉매, Cu 전극 촉매, 얼음주형법, 미세결정립계, 준액체층				
	영 어	Freeze-captured carbon dioxide, Bi electrode catalyst, Au electrode catalyst, Cu electrode catalyst, Ice-templating, Grain boundary, Quasi-liquid layer				

요 약 문

I. 제 목

동결 포집 특성 활용 에너지 전환 시스템 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

본 연구는 동결 환경에서 형성되는 얼음의 미세결정립계 및 준액체층이 기존 액상 조건과는 다른 고농도 반응 환경을 제공할 수 있다는 점에 착안하여 동결 포집 특성을 활용한 저온 환경 에너지·환경 전환 기술을 개발하는 것을 목적으로 수행되었다. 기존 이산화탄소 전환 및 광전기화학 수소 생산 기술은 주로 상온·액상 조건을 기반으로 연구되어 왔으며, 극저온 및 저온 환경 적용에는 한계가 존재하였다. 이에 본 연구에서는 동결 포집된 이산화탄소를 중심으로 광·전기화학 전환 반응을 구현하고, Ice-templating 기법을 활용한 광전극 개발을 통해 저온 환경에서도 작동 가능한 에너지 전환 기술의 가능성을 검증하고자 하였다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

동결 포집 이산화탄소 전환 연구를 위해 다공성 Bi, E-beam 증착 Au, 나노와이어 구조 Cu 전극 촉매를 각각 제작하고, 액상 및 동결 조건에서의 전기화학적 이산화탄소 전환 특성을 비교 분석하였다. 또한 해수 환경 적용 가능성을 고려하여 염소 이온을 포함한 해수 모사 전해질 조건에서 동결 포집 이산화탄소 전환 실험을 수행하였다. 아울러 Ice-templating 기법을 이용하여 다공성 구조의 BiVO₄ 광전극을 제작하고, 이를 광전기화학 수소 생산 및 오염물질 분해 반응에 적용하였다. 동결 포집 환경에서의 반응 메커니즘 규명을 위한 raman spectroscopy 및 mapping 분석을 활용하여 전극 표면 반응 중간체 및 전자 전달 거동을 분석하였다.

IV. 연구개발결과

동결 포집 조건에서는 액상 조건과는 구별되는 생성물 선택성 변화가 관찰되었으며, Bi 및 Au 전극 촉매에서 아세트산 생성이 유의미하게 증가하는 특이 반응 거동을 확인하였다. Raman spectroscopy 분석을 통해 동결 환경에서 전극 표면 국소 영역에 반응 중간체가 집중됨을 확인하였으며, 이는 동결로 인한 고농도 반응 환경과 제한된 확산 조건이 전자 전달 경로를 변화시킨 결과로 판단된다. 해수 모사 염소 이온 포함 조건에서도 동결 포집 이산화탄소 전환이 안정적으로 진행되었으며, 이는 실제 해양 및 극지 환경에서의 적용 가능성을 시사한다. 또한, ice-templating 기반 BiVO_4 광전극을 활용하여 광전기화학 수소 생산 성능을 확보하였으며 동시에 유해 오염물질 분해가 가능함을 확인하였다.

V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구를 통해 동결 환경에서도 에너지 전환 및 환경 정화 반응이 가능함을 실험적으로 입증하였으며, 이는 동결 환경을 반응 저해 요소로 인식해 온 기존 기술적 통념을 전환하는 성과로 평가된다. 동결 포집 이산화탄소 전환 기술은 극지 및 저온 해양 환경에서의 탄소 저감 및 자원화 기술로 활용 가능성이 있으며, ice-templating 기반 BiVO_4 광전극 기술은 수소 생산 및 저온 환경의 오염물질 처리 분야로의 확장이 기대된다.

S U M M A R Y

I. Title

Development of energy conversion system using freeze-capture property

II. Purpose and Necessity of R&D

This study was conducted to develop low-temperature energy and environmental conversion technologies by utilizing freeze-capture characteristics, based on the concept that ice grain boundaries and quasi-liquid layers formed under frozen conditions can provide localized high-concentration reaction environments distinct from conventional liquid-phase systems. Existing carbon dioxide conversion and photoelectrochemical hydrogen production technologies have been primarily developed under ambient-temperature liquid conditions, which limits their applicability in polar and low-temperature environments. In this context, the present research aimed to implement photo- and electrochemical conversion reactions using freeze-captured carbon dioxide and to verify the feasibility of energy conversion technologies operable under low-temperature conditions through the development of photoelectrodes fabricated via the ice-templating technique.

III. Contents and Extent of R&D

For the investigation of freeze-captured carbon dioxide conversion, porous Bi electrodes, Au electrodes deposited by E-beam evaporation, and Cu electrodes with nanowire structures were fabricated, and their electrochemical CO₂ conversion characteristics were comparatively analyzed under liquid and frozen conditions. To evaluate applicability in marine environments, freeze-captured CO₂ conversion experiments were also conducted using simulated seawater electrolytes containing chloride ions. In addition, porous BiVO₄ photoelectrodes were fabricated using the ice-templating method and applied to photoelectrochemical hydrogen production and pollutant degradation reactions. To elucidate reaction mechanisms under freeze-captured conditions, Raman spectroscopy and mapping analyses were employed to investigate surface reaction intermediates and electron transfer

behaviors on the electrodes.

IV. R&D Results

Under freeze-captured conditions, product selectivity distinctly differed from that observed in liquid-phase systems, and a significant increase in acetate formation was confirmed for both Bi and Au electrode catalysts. Raman spectroscopy revealed that reaction intermediates were localized on specific regions of the electrode surface under frozen conditions, which is attributed to freeze-induced high-concentration reaction environments and diffusion-limited electron transfer pathways. Stable conversion of freeze-captured carbon dioxide was also achieved in the presence of chloride ions under simulated seawater conditions, indicating potential applicability in actual marine and polar environments. Furthermore, photoelectrochemical hydrogen production performance was successfully demonstrated using ice-templated BiVO_4 photoelectrodes, while simultaneous degradation of hazardous pollutants was also confirmed.

V. Application Plans of R&D Results

The results of this study experimentally demonstrate that energy conversion and environmental remediation reactions can be realized even under frozen conditions, challenging the conventional perception of frozen environments as inhibitory to chemical and electrochemical processes. Freeze-captured carbon dioxide conversion technologies are expected to be applicable to carbon mitigation and resource utilization in polar and low-temperature marine environments. Moreover, ice-templated BiVO_4 photoelectrode technologies are anticipated to be extended to hydrogen production and pollutant treatment applications under low-temperature conditions.

목 차

제 1 장 서론	9
1 절 연구개발의 목적	9
2 절 연구개발의 필요성	9
3 절 연구개발의 범위	10
제 2 장 국내외 기술개발 현황	11
1 절 얼음 미세구조 기반 화학 반응 연구 동향	11
2 절 동결 환경에서의 광·전기화학 반응 연구 현황과 한계	11
3 절 이산화탄소 전환 기술의 기존 연구 동향	11
4 절 본 연구의 기술적 위치 및 차별성	12
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	14
1 절 연구개발 수행 전략 및 접근 방법	14
1. 추진전략 및 체계	14
2. 목표달성 방법	14
2 절 동결 포집 이산화탄소의 광·전기화학적 전환	16
1. 동결 포집 이산화탄소 전환용 구리기반 광·전극 촉매 개발	16
가. Cu 기판 상단 다공성 Bi 촉매 전기 증착을 통한 이산화탄소 전환 전극 촉매 개발	17
나. 전도성 기판 상단 E-beam 증착을 통한 Au 전극 촉매 개발	18
다. 다공성 Cu 기판 열처리를 통한 Cu 나노와이어 전극 촉매 개발	20
2. 동결 포집 이산화탄소 광·전기화학 환원 반응 메커니즘 연구	22
가. 액상 포집 이산화탄소 전환 고선택도 전극 촉매 물질의 동결 포집 이산화탄소 전환 반응 특이 현상 연구	22
나. 동결 포집 이산화탄소 전환 메커니즘 기초 분석	23

3. 동결 해수 포집 이산화탄소 광·전기화학 전환 연구	25
가. 해수 모사 염소 이온 포함 동결 포집 이산화탄소 전환 연구	25
3 절 동결 Urine 및 암모니아의 산화 반응과 에너지 회수	26
1. 동결 Urine 전환용 광·전극 촉매 개발	26
가. 액상 포집 Urine 및 암모니아 전환 고선택도 전극촉매 개발 및 특성 분석	26
2. 동결 Urine 및 암모니아 등 중간체 산화 기술 개발	28
가. 액상 포집 Urine 및 암모니아 전환 고선택도 전극 촉매 물질 성능 분석 및 동결 조건 에 따른 산화 성능 분석	28
나. 4 mM 농도 액상 및 동결 농축 암모니아 일정 전류 인가를 통한 산화능 분석 및 NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ 발생 faradaic efficiency 분석	28
3. 동결 Urine 산화 반응을 통한 수소 생산 기술 개발	30
가. 동결 농축 Urine 및 암모니아 산화 후 발생 생성물 분석 및 반대 반응 발생 수소 분 석	30
4 절 Ice-templating 기반 다공성 에너지 소재 제작 및 적용	30
1. Ice-templating 기술 활용 다공성 미세구조 소재 제작	30
2. 제작 소재 활용 에너지 생산 및 대기 오염물 분해	32
제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도	35
1 절 연구개발 평가의 착안점	35
2 절 연구개발목표 및 달성도	36
3 절 연구성과	37
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	38
1 절 성과 활용 계획	38
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	39
제 7 장 참고문헌	40

본 문

제 1 장 서론

1 절 연구개발의 목적

극지 환경은 극저온, 고염도, 제한된 태양광 조건 등으로 인해 기존 수용액 기반 화학·전기 화학 반응이 정상적으로 작동하기 어려운 특수 환경으로 알려져 있다. 이러한 환경적 제약으로 인해 극지 및 저온 지역에서의 에너지 생산과 환경 오염물 처리는 기술적 한계를 지녀 왔으며, 이에 따라 극지 맞춤형 에너지 전환 및 정화 기술 개발의 필요성이 지속적으로 제기되어 왔다.

본 연구는 얼음의 동결 과정에서 형성되는 미세결정립계(grain boundary) 및 준액체층(liquid-like layer)에 주목하여, 동결 상태에서도 고농도의 반응 환경이 국소적으로 형성될 수 있다는 점에 착안하였다.⁽¹⁾ 이러한 동결 포집 특성은 이산화탄소, 암모니아, 유기·무기 오염물질 등 다양한 물질을 얼음 내부에 농축시키며, 이는 기존 액상 반응계와는 본질적으로 다른 화학적·전기화학적 반응 거동을 유도할 수 있다.

따라서, 본 위탁연구의 최종 목적은 동결 포집 특성을 활용하여 저온 환경에서도 작동 가능한 에너지 전환 시스템을 구축하고 이를 통해 환경 정화와 에너지 생산을 동시에 달성할 수 있는 새로운 기술적 개념을 제시하는 것이다. 구체적으로는 동결 포집된 이산화탄소 및 질소계 오염물의 광·전기화학적 전환 반응을 규명하고, 얼음 미세구조를 활용한 다공성 에너지 소재를 개발함으로써 극지 환경 적용이 가능한 에너지·환경 융합 기술의 기초를 확립하고자 한다.

2 절 연구개발의 필요성

전 세계적으로 탄소중립 및 환경오염 저감에 대한 요구가 증가함에 따라 이산화탄소 전환 기술과 수소 생산 기술은 핵심적인 에너지 기술로 주목받고 있다. 그러나, 대부분의 기존 기술은 상온·액상 조건을 전제로 설계되어 있어 극지 및 저온 환경에서는 적용에 한계가 존재한다. 특히, 극지 지역의 경우 낮은 온도로 인해 반응 속도 저하, 전해질 저항 증가, 태양광 이용 효율 감소 등의 문제가 동시에 발생한다.

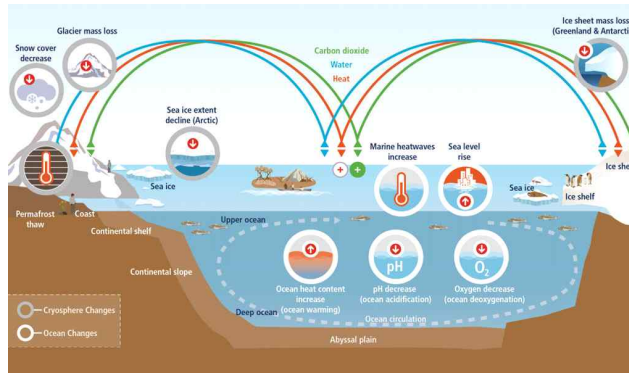


그림 1 극지 동결 포집 이산화탄소의 해빙에 따른 이산화탄소 배출과 이에 따른 이산화탄소 이동 경로 및 위험성 분석

한편, 최근 연구에 따르면 얼음 내부의 미세결정립계는 단순한 고체상이 아닌 이온과 분자가 선택적으로 농축되는 반응 활성 영역으로 작용할 수 있음이 보고되고 있다. 이러한 특성은 극저온 환경에서도 특정 화학 반응이 촉진될 수 있음을 시사한다.⁽²⁾

그럼에도 불구하고 동결 환경에서의 광·전기화학 반응 메커니즘, 전자 전달 특성, 반응 선택도 변화에 대한 체계적인 연구는 매우 제한적이며 에너지 전환 시스템으로의 확장 연구는 거의 이루어지지 않은 실정이다. 이에 따라 동결 포집 특성을 기반으로 한 에너지 전환 기술은 학문적·기술적으로 모두 높은 도전성과 잠재력을 지닌 연구 분야라 할 수 있다.

본 연구는 이러한 미개척 연구 영역을 대상으로, 동결 환경에서의 반응 거동을 실험적으로 규명하고 이를 에너지 전환 시스템으로 확장함으로써, 극지 환경 맞춤형 에너지·환경 기술 개발의 필요성에 부응하고자 한다.

3 절 연구개발의 범위

본 위탁연구는 3개년 동안 단계적으로 수행되었으며 연구 범위는 다음과 같이 구성된다.

연차	연구 목표	연구 내용	비 고
1차년도 (2023)	동결 포집 이산화탄소 전환 기술 개발	동결 포집 이산화탄소 전환용 구리기반 광/전극 촉매 개발	
		동결 포집 이산화탄소 광/전기화학 환원 반응 메커니즘 연구	
		동결 해수 포집 이산화탄소 광/전기화학 전환 연구	
2차년도 (2024)	동결된 Urine을 활용한 수소 생산 기술 개발	동결 Urine 정화용 광/전극 촉매 개발	
		동결 Urine 및 암모니아 등 중간체 산화 기술 개발	
		동결 Urine 산화 반응을 통한 수소 생산 기술 개발	
3차년도 (2025)	얼음특성 연계 다공성 에너지 촉매 소재 개발	동결 미세 결정화 특성 활용 다공성 에너지/환경 소재 개발	
		다공성 소재 활용 이산화탄소 전환 및 수소 생산	
		다공성 소재 활용 대기 정화 기술 개발	

제 2 장 국내외 기술개발 현황

1 절 얼음 미세구조 기반 화학 반응 연구 동향

지난 2010년대부터 얼음의 다양한 미세구조에서 발생하는 특이 화학반응에 대한 연구가 보고되기 시작하였다. 특히 얼음의 미세결정립계(grain boundary)에는 용질과 이온이 선택적으로 농축되며, 이로 인해 기존 수용액상 반응에서는 관찰되지 않는 고농도 반응 환경이 형성되는 것으로 알려져 있다. 이러한 환경은 반응 경로, 반응 속도, 생성물 선택성 측면에서 액상 조건과 뚜렷이 구별되는 거동을 유도하여 학문적으로 높은 연구 가치를 지닌 것으로 평가되고 있다.⁽¹⁻³⁾

얼음 내부 결정립계에 농축된 비소(As), 크롬(Cr), 철(Fe) 등의 오염물질이 산화·환원 반응에 참여할 수 있음이 보고되고 있으며 할로젠 이온의 광산화 반응 및 이온 포화 조건에서의 액상-동결 거동 차이에 대한 연구도 점진적으로 발표되고 있다.^(4, 5) 이러한 결과들은 얼음이 단순한 비활성 고체상이 아니라 특정 조건에서는 화학 반응을 촉진할 수 있는 특수 반응이 이루어짐을 시사한다.

2 절 동결 환경에서의 광·전기화학 반응 연구 현황과 한계

기존의 동결 화학 연구는 대부분 외부 전위를 인가하지 않는 광화학 또는 자연 반응 거동 분석에 초점을 두고 있다.⁽⁶⁻⁸⁾ 이에 따라 동결 상태에서의 전자 전달 가능성, 전극-얼음 계면에서의 반응 메커니즘, 그리고 전기화학 및 광전기화학 반응으로의 확장 가능성에 대한 연구는 매우 제한적인 수준에 머물러 있다.

일반적으로 얼음은 높은 저항과 낮은 광 투과도로 인해 전기화학적 반응이 어렵고 태양광 이용 효율 또한 현저히 저하될 것이라는 인식이 지배적이었다. 이러한 인식은 동결 환경을 에너지 전환 기술의 적용 대상에서 배제시키는 주요 요인으로 작용해 왔으며 결과적으로 동결 조건에서의 에너지 생산 및 환경 정화 기술 개발은 시도되지 않았다.

3 절 이산화탄소 전환 기술의 기존 연구 동향

이산화탄소 전환 기술은 전 세계적으로 활발히 연구되고 있으나 대부분 상온·액상 전해질 조건을 전제로 한 전기화학적 또는 광전기화학적 환원 반응에 집중되어 있다.^(9, 10) 저온 또한 동결 환경에서의 이산화탄소 전환 특성에 대한 연구는 보고되지 않았으며 동결 포집 상태에서의 반응 거동 변화에 대한 체계적인 분석 역시 부족한 실정이다.

질소계 오염물질, 특히 Urine 및 암모니아를 활용한 에너지 회수 기술 또한 주로 액상 조건

에서 연구가 수행되어 왔다.^(11, 12) 최근 일부 연구에서 Urine을 활용한 수소 생산 가능성이 제시되었으나 저온 및 동결 조건에서의 반응 전위 변화, 반응 효율, 중간체 거동에 대한 연구는 제한적이며 극저 환경 적용 가능성에 대한 검토는 이루어지지 않았다.

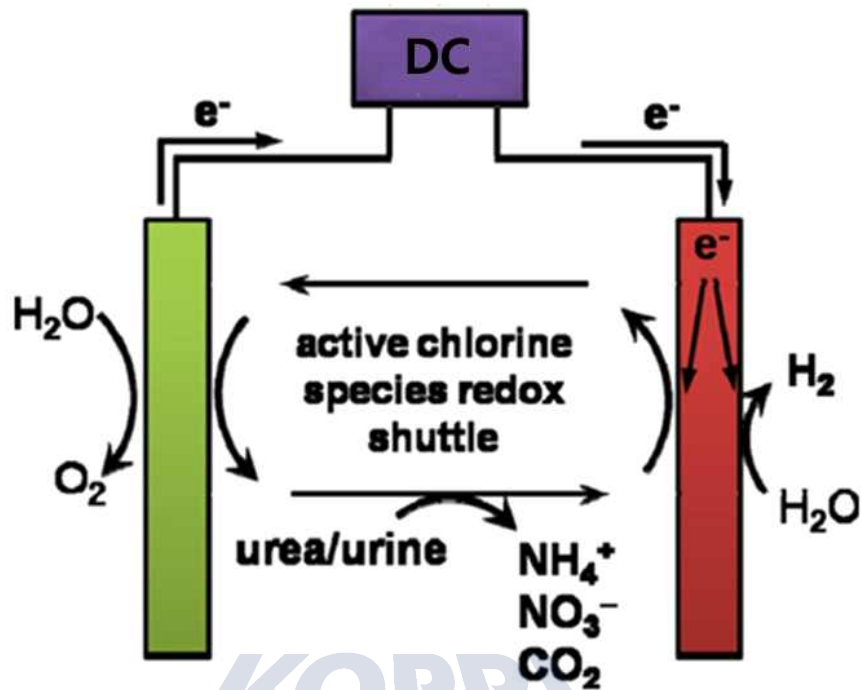


그림 2 광전기화학적 Urine 산화 및 이를 통한 수소 생산 메커니즘

4 절 본 연구의 기술적 위치 및 차별성

본 연구는 이러한 기존 연구 동향과 한계를 극복하고 동결 포집 특성을 활용하여 저온 환경에서도 작동 가능한 에너지 전환 기술을 실험적으로 구현하였다는 점에서 차별성을 가진다. 얼음 미세결정립계에 형성되는 고농도 반응 환경을 활용하여 동결 포집된 이산화탄소 및 Urine을 광·전기화학적 공정을 통해 전환하는 새로운 연구 개념을 제시하였다.

특히 선행 연구를 통해 동결 포집된 이산화탄소의 전기화학적 화학물 전환과 광전기화학 반응을 통한 환경 오염물 제거의 초기 성과를 최초로 확보함으로써, 동결 환경에서도 에너지 전환이 가능함을 실험적으로 입증하였다.

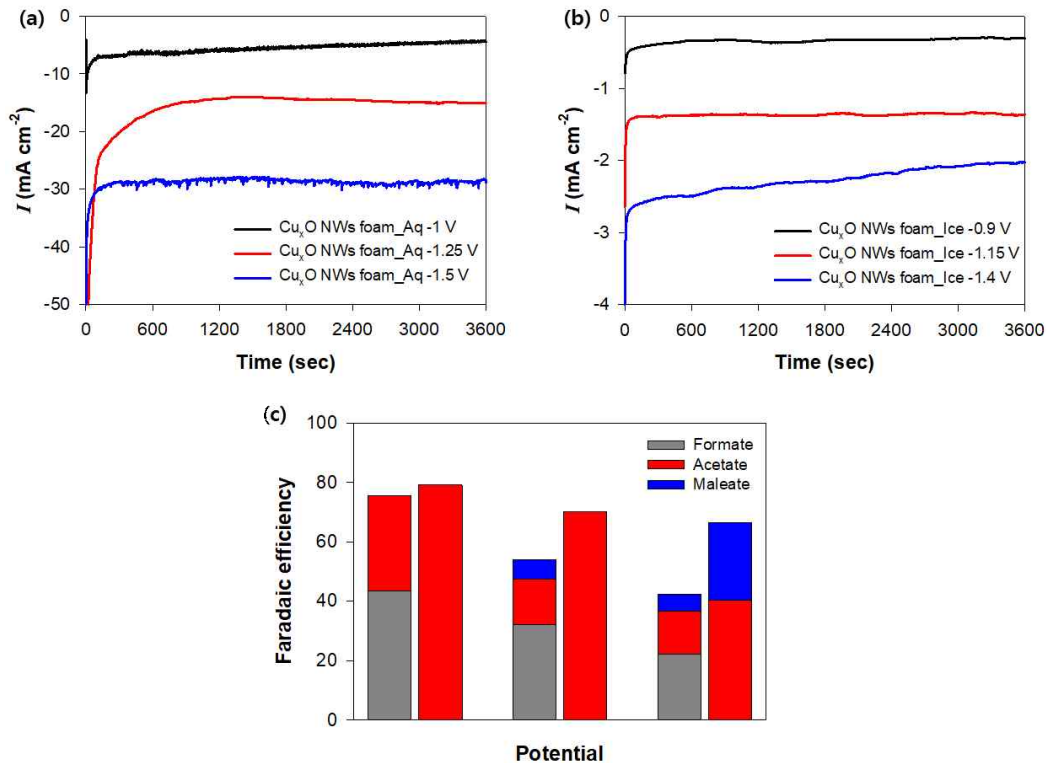


그림 3 구리 foam 열처리를 통한 나노와이어구조 복합 산화구리 전극 개발 및 이를 활용한 (a) 액상 조건 일정 전압 인가, (b) 동결 조건 일정 전압 인가에 따른 전류 생성, (c) 1시간 전기화학 반응을 통한 이산화탄소 전환물 분석 및 Faradaic efficiency 분석 선행 연구

이는 동결 환경을 반응 저해 요소로 인식해 온 기존의 기술적 통념을 전환하는 결과로 극지 환경 적용을 고려한 에너지·환경 융합 기술 개발의 새로운 방향성을 제시한다. 이와 같은 연구 성과는 전 세계적으로 아직 개척되지 않은 저온 에너지 전환 기술 분야를 선점할 수 있는 기반을 제공하며 향후 극지 환경 정화, 저온 에너지 생산, 극한 환경 자립형 시스템 개발 등 다양한 응용으로 확장될 수 있을 것으로 기대된다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

1 절 연구개발 수행 전략 및 접근 방법

1. 추진전략 및 체계

본 연구는 얼음에 포집된 환경 유해물질의 전환, 현상에 대한 메커니즘 분석, 새로운 환경·에너지 소재의 개발 등 저온 환경 기반 수용액 상 화학반응과 다른 특이 환경 기술개발에 초점을 맞추고 있다. 이러한 동결 환경 유해 물질 전환에 요구되는 핵심기술은 얼음 미세결정립계에 포획된 유해물질의 동결 특성을 최대한 파악하면서 해당 유해물질을 전환하기 위한 광·전기화학적 기술을 적용하여 친환경 에너지 원료 생산 및 유해 독성 감소를 최적화할 수 있는 새로운 프로세스 시스템을 확보하는 것이다.

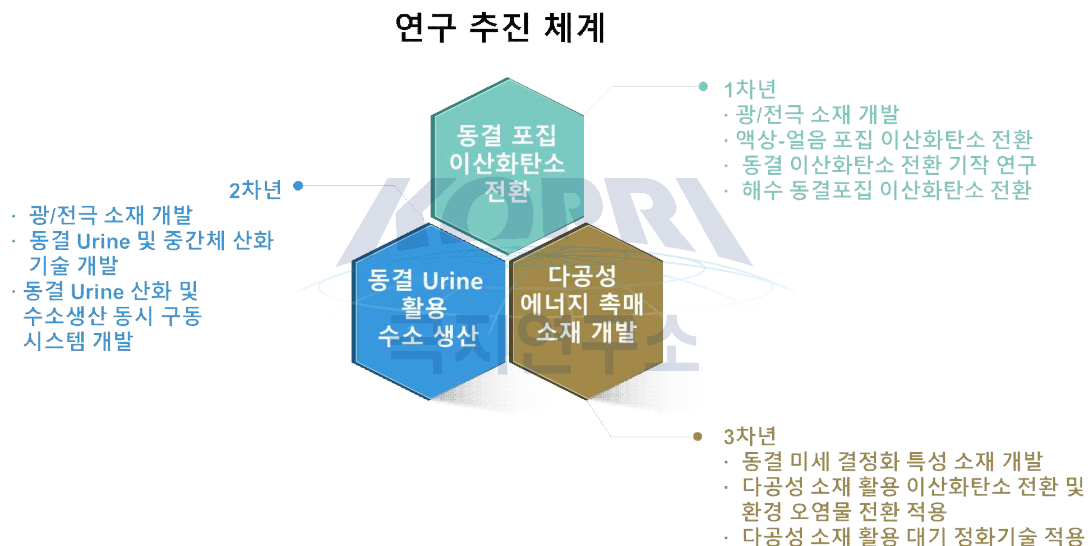


그림 4 연구개발 추진 체계 모식도

2. 목표달성 방법

새로운 얼음 광·전기화학 기반 환경·에너지 연구를 수행하기 위해서는 연구방법론 측면에서 얼음 미세결정립계 이온 포획 특성, 결정립계 구조, 광/전기화학적 에너지 전달, 표면 및 결정립계 전자 전달 및 반응 특성 연구가 필수적이다. 연구목표 달성을 위한 효율적인 연구추진 형식에 있어서 각 연구 연차마다 동결 화학물 전환의 우수한 연구결과를 도출하기 위해 각 분야에 특화된 연구자들이 수시로 연구결과를 상호 교환하며 함께 연구를 진행하는 연구추진 형식을 채택하였다. 또한, 각 연구 주제에 따른 정량적 목표 항목을 설정하여 평가방법 및 평가항목을 명확히 수립하고 이를 기준으로 연구개발을 진행하였다.

성과목표	세부목표	연구수행방법 (이론적·실험적 접근방법)	구체적인 내용
동결 이산화탄소 전환 기술 개발	동결 이산화탄소 전환 광·전극 소재 개발	1. 극저온 내구성 촉매 분석	- 동결 포집 이산화탄소 전환 전극촉매 개발을 위해 극저온 고내구성 촉매 소재 실험적 연구를 수행
	동결 포집 이산화탄소 광·전기화학 전환 특성 분석	2. 동결 포집 이산화탄소 전환 특성 분석	- 동결 이산화탄소 전환 특이 현상 분석을 위해 액상 이산화탄소 전환 고선택성 촉매 소재 (porous Bi, Au, Cu) 선정
		3. DFT 분석을 통한 특이 전자전달 경로 확인	- 극저온 조건 이산화탄소 전환 중 발생하는 전자전달 경로 분석
	동결 해수 포집 이산화탄소 광·전기화학 전환 특성 분석	4. 염소이온 함유에 따른 액상 및 동결포집 이산화탄소 전환 분석	- NaCl 과 KHCO_3 혼합 전해질을 활용해 염소이온 첨가 동결 및 전기화학 반응을 통한 전환 생성물 평가
		5. 실제 해수 활용 액상 및 동결포집 이산화탄소 전환 분석	- 동결 해수를 활용한 이산화탄소 전환 성능 및 적용성 평가
동결된 Urine 을 활용한 수소 생산 기술 개발	동결 Urine 전환용 광·전극 촉매 개발	6. 극저온 내구성 촉매 분석	- 동결 고농축 암모니아 분해 전극 촉매 개발을 위해 극저온 고내구성 촉매 소재 실험적 탐구를 수행
		7. 동결 농축 Urine 및 암모니아 산화 촉매 선정 및 성능 향상 연구	- 동결 Urine 및 암모니아 전기화학적 전환 소재 선정 및 안정성 향상을 위한 소재 선정
	동결 Urine 및 암모니아 등 중간체 산화 기술 개발	8. 동결 농축 Urine 및 암모니아 산화 특이 현상 분석	동결 용액 준액체층 고농축 Urine 및 암모니아 농도 분석 및 산화종 분석을 통한 동결 전기화학 성능 향상 특성 분석
		9. 극지연구소 소재 동결 화학반응 분석 장비 활용 메커니즘 규명	- 극저온 조건 Urine 및 암모니아 산화 중 발생하는 이온 고농도화 특성 확인 및 반응 기작 확인
	동결 Urine 및 암모니아 산화 반응을 통한 수소 생산 기술 개발	10. 암모니아 산화를 통해 발생하는 질소종 생성물 확인	- Ion chromatography 분석을 통한 액상 및 동결 농축 암모니아 산화 발생물 정량 분석을 수행
		11. 동결 Urine 발생 상대전극 생산 수소 분석 및 성능 향상 연구	- Urine 산화 중 해수 모사 염소이온 유무에 따른 산화종 및 중간체 평가. 상대전극 동결 반응 중 생산된 수소 분리 및 분석법 확립
다공성 미세 결정 구조 광/전기화학 소재 제작을 위	Ice-templating 기술 활용 다공성 미세구조 소재 제작	12. 얼음 주형법을 통한 W 도핑 BiVO_4 광촉매 전극 합성법 개발	- 얼음 주형법을 통해 합성한 BiVO_4 와 W/ BiVO_4 광촉매 전극의 광전기화학적 성능 분석을 위해 LSV 측정을 수행

한 Ice-templating 기술 적용	제작 소재 활용 에 너지 생산 및 대기 오염물 분해	13. BiVO ₄ 광촉매 전극을 활용한 일정 전압 인가 를 통한 수소 생산 효율 분석 및 유해물질 저감 연구	- 얼음 주형법을 통해 합성한 BiVO ₄ 와 W/BiVO ₄ 광촉매 전 극을 통해 1.23 V vs. RHE 정전압 인가를 수행 - BiVO ₄ 광촉매 전극을 활용해 유해물질인 As(V)를 광전기 화학반응을 통해 산화 실험 수행
------------------------------	------------------------------------	--	--

2 절 동결 포집 이산화탄소의 광·전기화학적 전환

1. 동결 포집 이산화탄소 전환용 구리기반 광·전극 촉매 개발

동결 포집 이산화탄소 전환 전극 촉매 개발을 위해 극저온 고내구성 촉매 소재 실험적 연구를 수행하였다. 다공성 Bi, 박막형 Au, 다공성 Cu foam 3가지 전극 촉매 소재를 제작 및 적용하여 동결 고농축된 이산화탄소 전환에 적용 가능한지 분석하였다.

해당 연구는 각 전극 촉매 및 백금판(상대전극)과 백금 와이어(기준전극)가 담지된 0.1 M KHCO₃ 전해질 내 고순도 (99.99%) 이산화탄소를 퍼징하여 bicarbonate 형태로 포화시켰다. 전극이 담지된 KHCO₃를 영하 20 °C 냉각장치에 담지하여 동결시킨 후 LSV 특성 및 일정전압 인가를 통한 이산화탄소 전환 및 내구성 평가를 수행하였다. 전극 촉매 종류에 따라 3가지 전압 포인트를 설정하여 인가하였으며, 이때 발생하는 생성물의 분석을 통해 액상 이산화탄소 전환 반응과 동결농축 이산화탄소 전환 반응 간의 생성물 차이를 분석하였다.

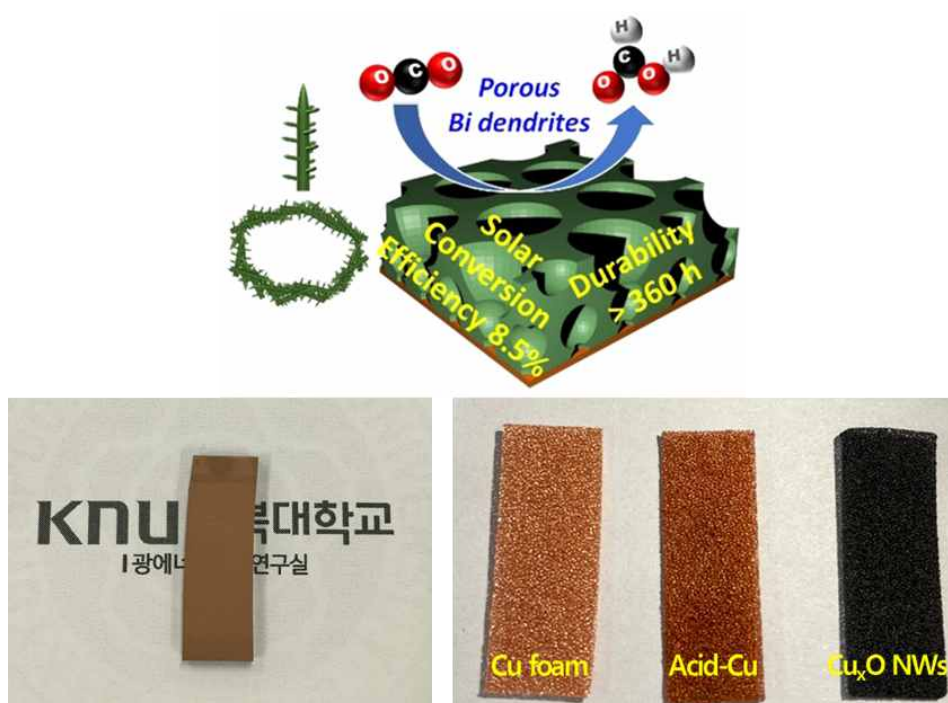


그림 5 다공성 Bi 전극 촉매 & E-beam 증착을 통한 Au 전극 촉매
& 다공성 Cu foam nano wire 전극 촉매

가. Cu 기판 상단 다공성 Bi 촉매 전기 증착을 통한 이산화탄소 전환 전극 촉매 개발

동결 포집된 이산화탄소의 전기화학적 전환을 위한 전극 촉매를 개발하기 위하여, Cu 기판 상단에 전기증착(electrodeposition) 공정을 적용한 다공성 Bi 촉매를 제작하였다. Bi 기반 촉매는 액상 조건의 이산화탄소 전기환원 반응(CO_2RR)에서 포름산염(formate) 생성에 대해 높은 선택도를 나타내는 대표적인 촉매로 보고되어 왔으며, 본 연구에서는 해당 촉매의 선택도 및 반응 안정성이 동결 포집 환경에서도 재현될 수 있는지를 검증하고자 하였다. 특히 동결 조건에서는 반응물의 확산 및 물질전달이 제한되고, 얼음 미세구조(미세결정립계 및 준액체층 등)에 의해 반응물의 국소 농축이 동반될 수 있으므로, 액상 조건과는 다른 전자 전달 경로 및 생성물 분포가 나타날 가능성이 있다. 따라서 Bi 촉매는 액상 기준 선택도(포름산 중심)의 유지 여부와 함께, 동결 환경 특이 반응의 발생 가능성을 동시에 진단할 수 있는 비교군으로서 의미가 있다.

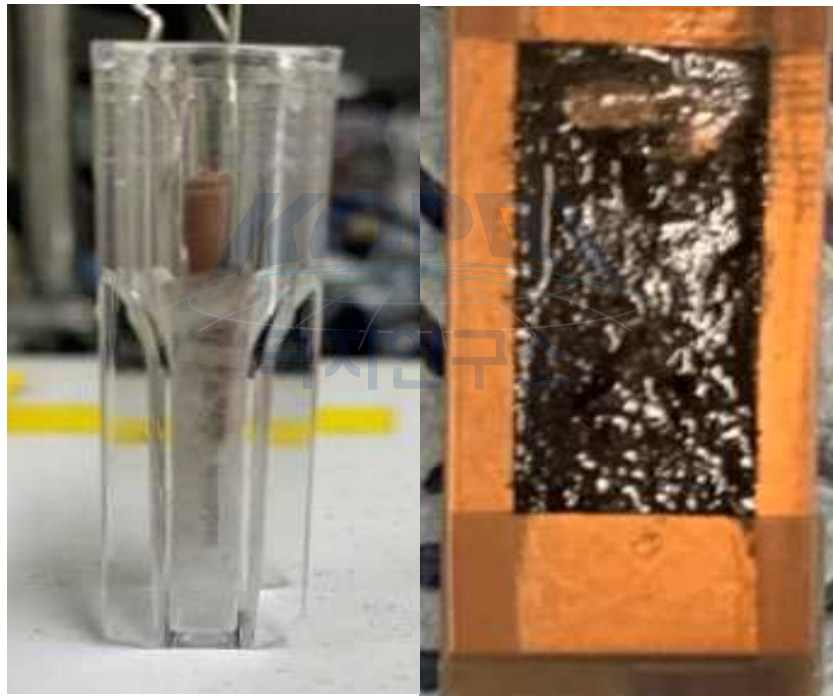


그림 6 동결 전기화학반응 촉매 안정성 향상 연구

전기증착을 통해 형성된 Bi 촉매는 미세 다공성 구조를 가지며, 이는 반응 중 유효 활성면적을 증가시키고 전극-전해질 계면에서의 반응물 접근성을 향상시키는 장점이 있다. 또한 Cu 기판은 전기적 전도성이 우수하여 동결 조건에서도 전극 저항 증가에 따른 전위 손실을 최소화하는 데 유리하며, 전기증착 기반 Bi 코팅층과의 기계적 결합이 안정적으로 형성될 수 있다는 장점이 있다. 본 연구에서는 이러한 구조적·전기적 특성을 기반으로, 액상 및 동결 포집 조건에서의 전기화학적 CO_2 전환 안정성을 확보하고자 하였다.

종합하면, Cu 기판 상단 전기증착 기반 다공성 Bi 촉매 전극은 액상 조건뿐 아니라 동결 포집 조건에서도 전기화학적 CO_2 전환 반응을 구동할 수 있는 전극 구조로 확인되었으며, 후속

적으로 생성물 선택도 분석(포름산 및 C_2 생성물 등)과 반응 메커니즘(동결 미세환경에서의 중간체 형성 및 전자전달 경로) 규명을 위한 핵심 비교 촉매군으로 활용될 수 있다.

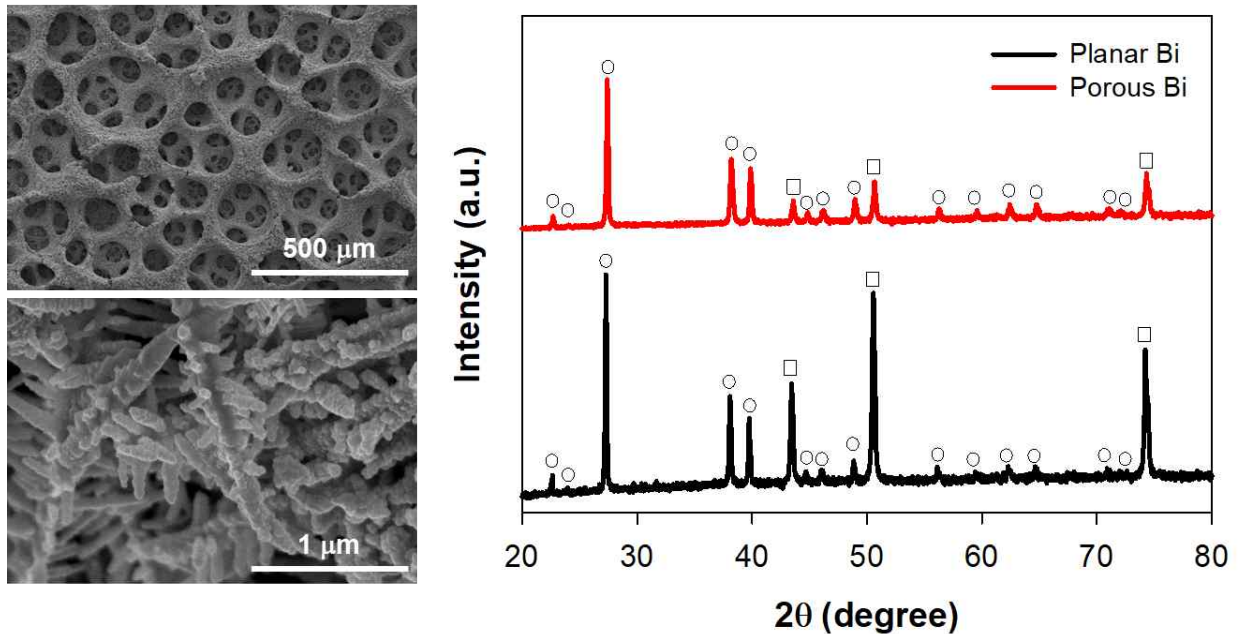


그림 7 고안정성 표면 나노구조화 촉매 개발

나. 전도성 기판 상단 E-beam 증착을 통한 Au 전극 촉매 개발

동결 포집된 이산화탄소의 전기화학적 전환 특성을 비교·분석하기 위하여, 전도성 기판 상단에 E-beam 증착(electron-beam evaporation) 공정을 적용하여 150 nm 두께의 Au 전극 촉매를 제작하였다. Au 기반 촉매는 액상 조건에서 이산화탄소 전기환원 반응(CO_2RR) 시 일산화탄소(CO) 생성에 대해 높은 선택도를 나타내는 대표적인 촉매로 보고되어 있으며, 본 연구에서는 이러한 촉매 특성이 동결 포집 환경에서도 재현될 수 있는지 확인하고자 하였다. 특히 동결 조건에서는 반응물 및 전해질 이온의 확산이 제한되고, 얼음 미세구조에 의해 계면 반응 환경이 비균일하게 형성될 가능성이 있으므로, 액상 조건에서 확립된 Au 촉매의 선택도·활성 특성이 유지되는지 여부는 동결 포집 CO_2 전환 메커니즘을 해석하는 데 중요한 기준선이 된다.

E-beam 증착 기반 Au 전극은 용액 기반 코팅 대비 막 두께 제어가 용이하고, 조성 불균일이나 바인더 영향이 적어 전극 자체의 고유 반응성을 평가하기에 적합하다. 본 과제에서는 150 nm의 박막 두께를 기준으로 Au 막을 형성함으로써, 전극 표면의 화학적 균일성과 전도성 확보를 동시에 고려하였다. 그림8에서 확인되는 바와 같이, 증착된 Au 박막은 전도성 기판 상에서 비교적 균일한 막 형상을 나타내며, 이는 실험 전후의 전극 구조 안정성을 확보하는 데 유리한 조건으로 판단된다.

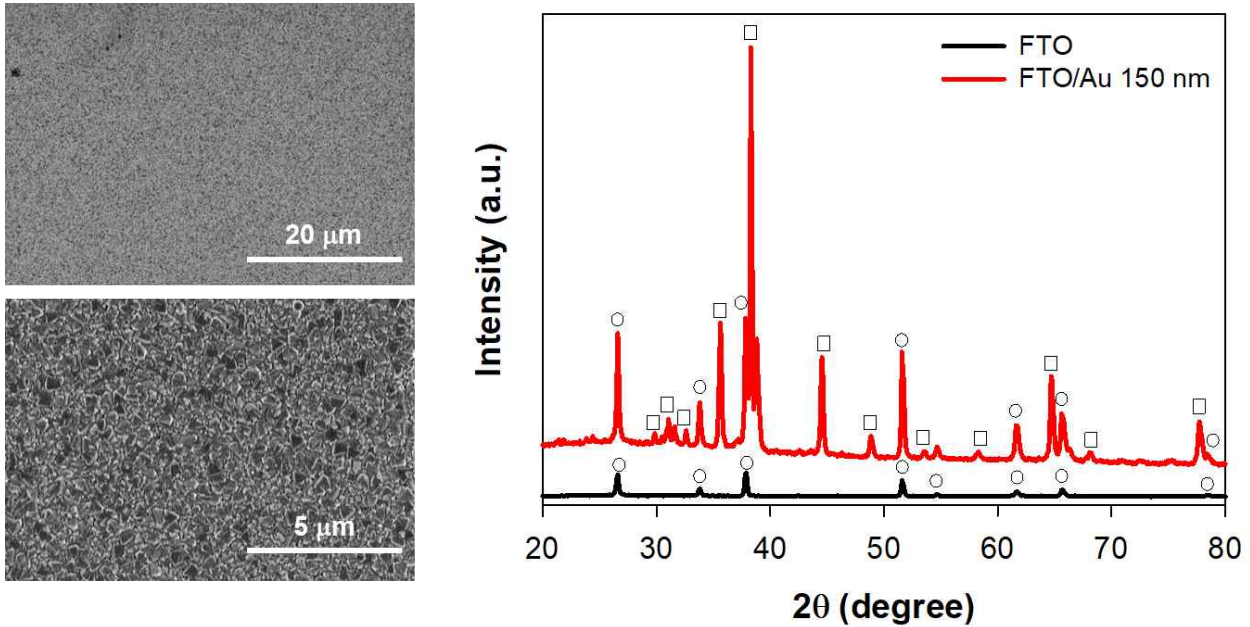


그림 8 Au 전극 촉매 구조 분석

제작된 Au 전극을 적용하여 액상 및 동결 포집된 이산화탄소 전환 실험을 수행한 결과, 동결 조건에서도 전류 발생이 안정적으로 유지되며 전기화학적 전환 반응이 가능함을 확인하였다. 이는 동결 환경에서 전해질이 완전 고체상으로 전이되더라도, 전극 계면 인근에는 준액체층(quasi-liquid layer) 또는 미세구조(결정립계 등)에 기반한 국소 액상 영역이 존재하여 이온 전도와 반응물 전달이 부분적으로 유지될 수 있음을 시사한다. 특히 동결 조건에서의 전류 발생 유지 현상은, 동결 상태가 전기화학 반응을 일괄적으로 억제한다는 통상적 인식과 달리, 얼음 미세환경이 특정 조건에서 전극 반응을 지지하는 반응 환경으로 작용할 수 있음을 보여주는 정성적 근거로서 의미가 있다.

또한 Au 박막 전극에서 전류 생성이 유지되었다는 사실은, 동결 조건에서 관찰되는 반응 특성이 단순히 전극 구조의 불안정성(예: 막 박리, 전극-기판 접촉저항 급증)이 아니라, 동결 포집 환경 자체의 계면 반응 조건 변화에 의해 유도될 가능성이 높음을 뒷받침한다. 즉, 박막형 Au 전극은 막 두께와 조성이 비교적 균일하고, 전극층 내 물질이동·조성 변화의 변수를 최소화할 수 있어, 동결 조건에서의 반응 변화가 촉매층의 비균일성이 아니라 반응 환경(동결 미세 환경)의 변화에서 기인할 수 있는 촉매군으로 활용될 수 있다. 나아가 동결 조건에서는 확산 제한과 국소 농축이 동시에 발생할 수 있으므로, 액상 조건에서 확립된 Au 촉매의 선택도와 달리 반응 중간체의 계면 전하 분포 변화 등의 요인으로 인해 생성물 분포가 달라질 가능성도 존재한다. 따라서 본 결과는 동결 환경에서의 반응 선택도 변화가 촉매 고유 특성의 단순 연장선이 아닐 수 있음을 시사하며, 후속 분석을 통해 반응 경로 변화를 보다 정량적으로 규명할 필요가 있다.

종합하면, E-beam 증착을 통해 제작된 150 nm 두께의 Au 전극 촉매는 액상 조건뿐 아니라 동결 포집 조건에서도 안정적인 전기화학 반응 구동이 가능함을 확인하였으며, 동결 환경에서

의 CO₂ 전환 반응 경로 및 생성물 선택도 변화를 해석하기 위한 핵심 비교 전극으로 활용될 수 있다. 특히 Au 전극은 (i) 박막 기반의 구조적 재현성이 높고, (ii) 액상 조건에서의 대표적 선택도 특성이 잘 확립되어 있어, 동결 조건에서의 반응 특이성(생성물 전환 경로 변화, 전류 유지 메커니즘 등)을 평가하는 기준선으로서 가치가 크다. 액상·동결 조건에서의 생성물 정량과 함께, 반응 중간체의 raman 분석 등을 병행하여 동결 조건에서의 계면 전자 전달 및 반응 선택도 변화의 원인을 체계적으로 규명하고자 한다. 이를 통해 동결 포집 기반 CO₂ 전환 시스템의 설계 변수(전극 재료, 계면 구조, 동결 조건, 전해질 조성 등)를 최적화하는 데 필요한 근거 데이터를 축적할 수 있을 것으로 판단된다.

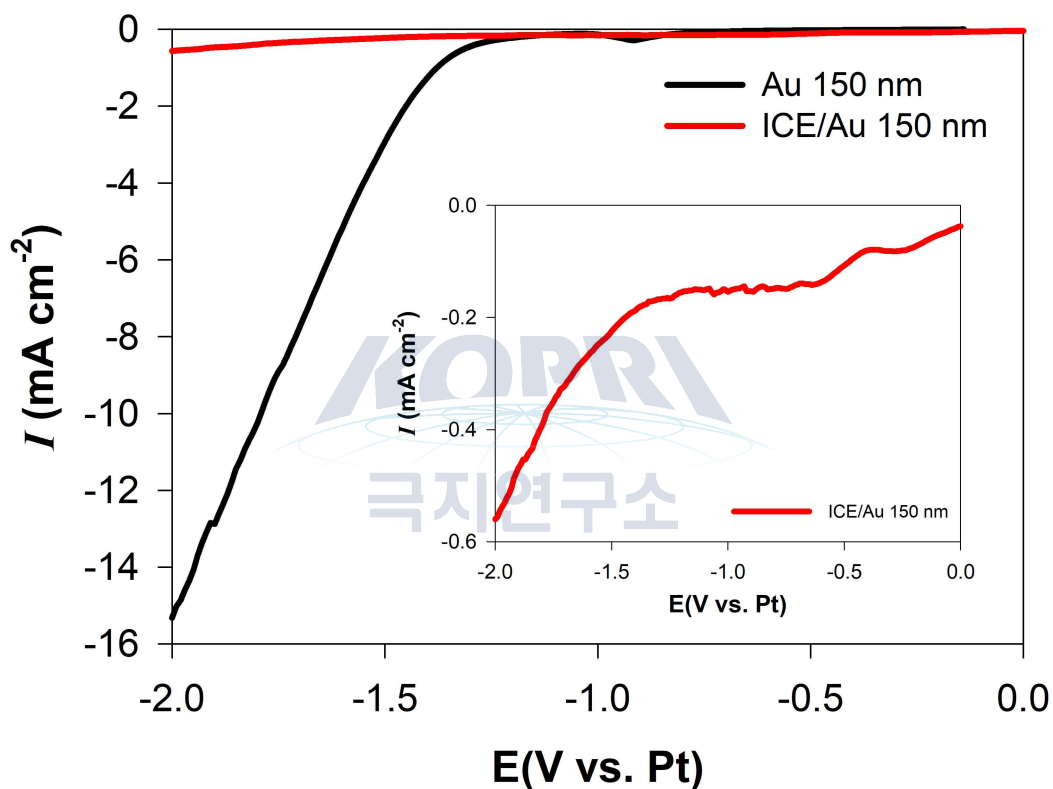


그림 9 액상 및 동결 포집 이산화탄소 전기화학적 이산화탄소 전환 활성도 및 안정성 평가

다. 다공성 Cu 기판 열처리를 통한 Cu 나노와이어 전극 촉매 개발

동결 포집된 이산화탄소의 전기화학적 전환 전극 촉매를 개발하기 위하여, 다공성 Cu foam을 열처리하여 표면에 나노와이어(nanowire) 구조를 형성한 Cu 전극 촉매를 제작하였다. Cu 기반 촉매는 액상 조건의 이산화탄소 전기환원 반응(CO₂RR)에서 다양한 생성물 경로를 유도할 수 있는 대표적인 촉매로 알려져 있으며, 동결 포집 환경이라는 비정상적 반응 환경에서 표면 구조가 반응 활성 및 안정성 확보에 어떠한 역할을 하는지 평가하고자 하였다.

Cu foam은 3차원 다공성 골격을 통해 큰 유효 표면적과 우수한 전기전도성을 제공하며, 동

결 환경에서 발생 가능한 전해질 저항 증가 및 반응물 전달 제한을 완화하는 데 유리한 기판으로 판단된다. 여기에 열처리 공정을 적용함으로써 Cu 표면에 나노와이어 구조를 형성하면, 전극의 거칠기 및 유효 활성면적이 증가하고, 결함과 같은 반응 활성점이 추가적으로 형성될 수 있다. 결과에서 열처리 후 Cu foam 표면에 나노와이어 형태의 미세구조가 형성됨을 확인하였으며, 이는 단순한 표면 거칠기 증가를 넘어 반응 계면의 구조적 복잡성이 향상되었음을 의미한다. 이러한 표면 나노구조는 반응물(동결 포집 CO₂ 또는 그 유효 종)의 계면 접근성 향상, 전하 분포 변화 등 다양한 방식으로 동결 조건의 반응 환경을 촉매적으로 활용할 가능성이 있다.

제작된 Cu 나노와이어 전극 촉매를 이용하여 액상 및 동결 포집된 이산화탄소 조건에서 전기화학적 전환 반응을 수행한 결과, 동결 조건에서도 전류 생성이 유지되며 반응이 구동될 수 있음을 확인하였다. 이는 동결 환경에서도 전극 계면에서의 이온 전도와 반응물 공급이 완전히 차단되지 않으며, 준액체층 또는 얼음 미세구조 기반의 국소 액상 영역을 통해 전하 전달 및 반응이 지속될 수 있음을 지지하는 결과이다. 특히 3차원 다공성 Cu foam과 표면 나노와이어 구조의 조합은, 동결로 인해 발생하는 물질전달 제한 상황에서도 반응 계면 면적을 확보하고 활성점을 증가시켜 반응 구동을 안정화하는 데 기여했을 가능성이 높다.

종합하면, 열처리를 통해 제조된 Cu 나노와이어 다공성 Cu foam 전극 촉매는 동결 포집된 이산화탄소 전환 반응에 적용 가능한 안정적인 전극 촉매임을 확인하였다. 본 전극은 Bi 및 Au 전극과 비교하여 촉매 표면 구조 변화에 따른 반응 경로 민감도가 큰 시스템이므로, 동결 포집 환경에서의 생성물 분포 변화 및 반응 경로 특이성을 평가하는 데 중요한 비교군으로 활용될 수 있다. 표면 나노구조의 형성 조건(열처리 조건 등)과 반응 성능(활성·안정성·생성물 분포) 간 상관관계를 체계적으로 분석하여, 동결 환경에서의 CO₂ 전환 성능을 극대화할 수 있는 전극 구조 최적화 방향을 도출하고자 한다.

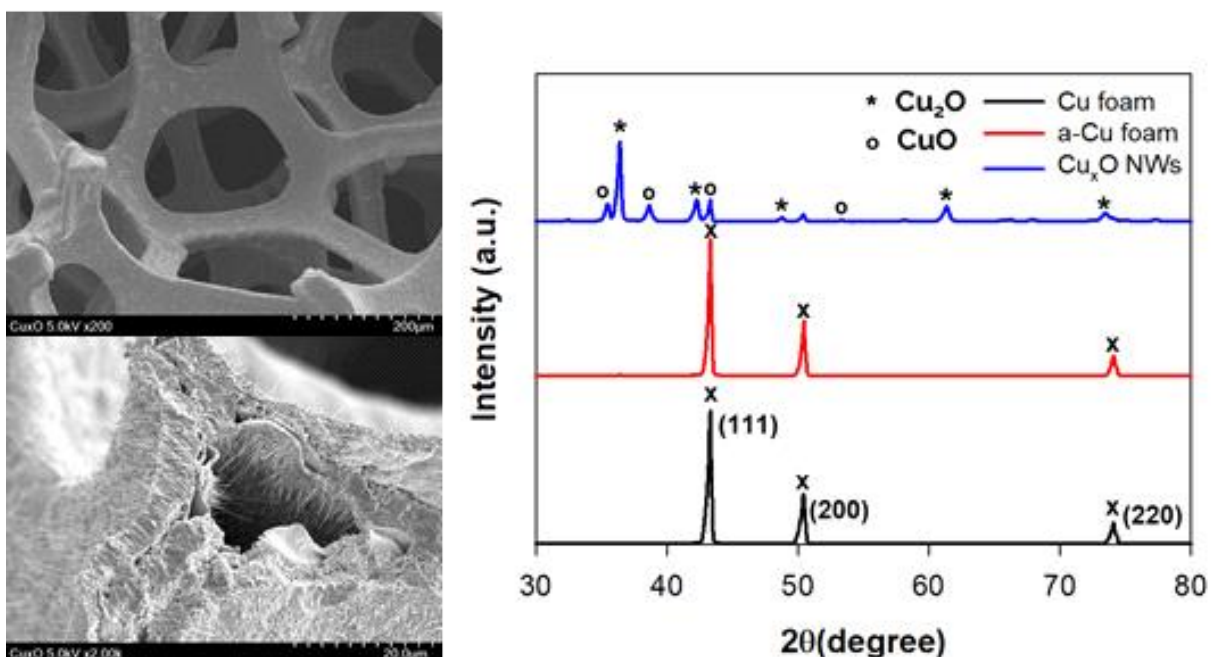


그림 10 다공성 Cu foam nano wire 전극 촉매 구조 분석

2. 동결 포집 이산화탄소 광·전기화학 환원 반응 메커니즘 연구

가. 액상 포집 이산화탄소 전환 고선택도 전극 촉매 물질의 동결 포집 이산화탄소 전환 반응 특이 현상 연구

액상 조건에서 전기화학적 이산화탄소 환원 반응 시 다공성 Bi 전극 촉매는 포름산(formate) 생성에 대해 90% 이상의 선택도를 보였으며, Au 전극 촉매는 일산화탄소(CO) 생성에 대해 90% 이상의 선택도를 나타냈다. 이러한 액상 고선택도 전극 촉매를 동결 포집된 이산화탄소 전환 반응에 적용하여, 동결 환경에서의 생성물 변화 및 반응 메커니즘 차이를 분석하였다. 동결 조건에서는 얼음 미세구조(미세결정립계 및 준액체층)에 의해 반응물 및 전해질 이온이 국소적으로 농축되고 확산이 제한될 수 있으므로, 액상 조건과는 다른 계면 반응 환경이 형성될 가능성이 있다.

액상 이산화탄소 전환 고선택도 소재의 동결 이산화탄소 전환 결과, Bi 전극 촉매의 경우 아세트산(acetate) 생성이 20% 이상 관찰되었으며 Au 전극 촉매에서도 15% 이상 생성됨을 확인하였다. 또한 Au 전극 촉매는 포름산 생성이 30% 이상의 선택도를 나타냄을 확인하였다. 이러한 결과는 동결 포집 환경에서 표면 흡착 중간체의 국소 전하 분포 및 pH 변화 등 계면 조건의 변화가 복합적으로 작용하여, 액상 조건에서의 지배적 반응 경로가 재구성될 수 있음을 시사한다. 특히 Au 전극에서 CO 선택도 감소와 함께 포름산 선택도가 증가한 현상은 동결 환경에서 반응 경로 간 경쟁관계가 변할 수 있음을 보여주며, 결과적으로 동결 조건에서 특이 전자 전달 경로가 발생하여 생성물이 변화함을 확인하였다.

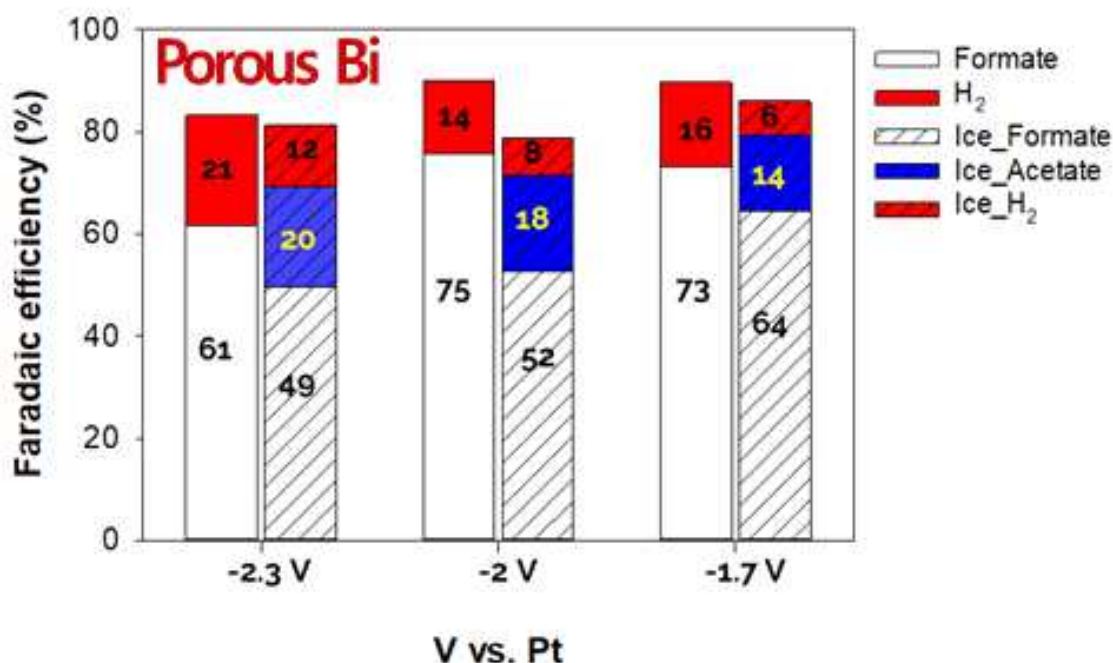


그림 11 Bi 전극 촉매의 액상 및 동결 포집 이산화탄소 전환 발생물 분석

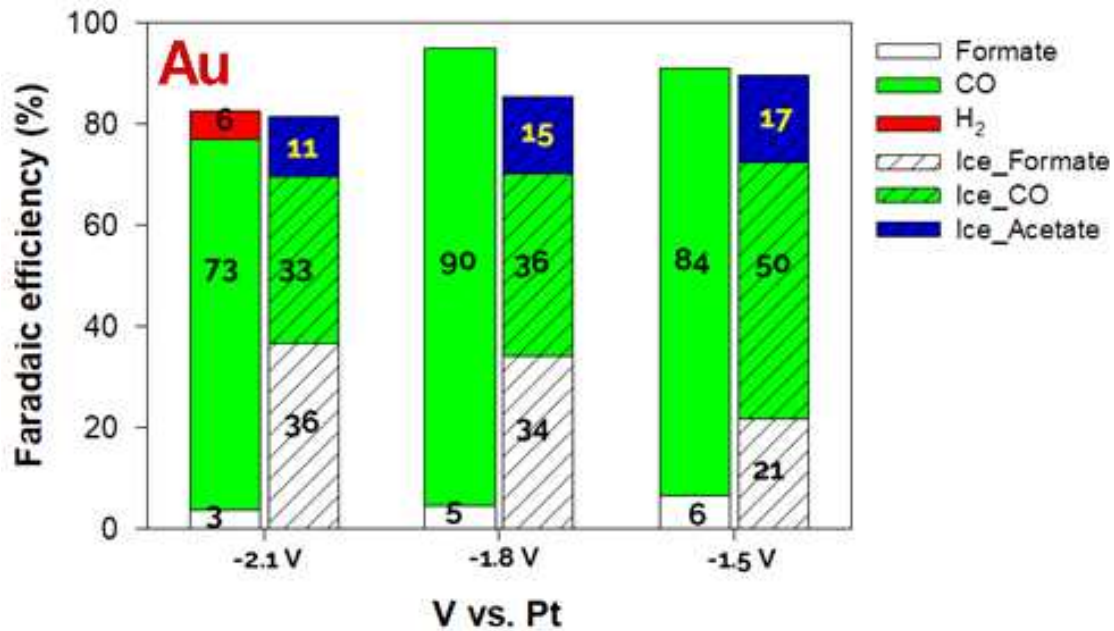


그림 12 Au 전극 촉매의 액상 및 동결 포집 이산화탄소 전환 발생물 분석

나. 동결 포집 이산화탄소 전환 메커니즘 기초 분석

앞서 확인된 동결 포집 이산화탄소 전환 반응에서의 생성물 특이 현상(예: acetate 생성 증가 및 선택도 변화)은 동결 과정에서 형성되는 얼음 미세결정립계 및 준액체층 내에 이산화탄소 및 전해질 이온이 국소적으로 농축되고, 동시에 물질전달이 제한되면서 기존 액상 조건과는 본질적으로 다른 계면 반응 환경이 형성된 결과로 예상된다. 즉, 동결 조건에서는 반응물이 전극 표면에 균일하게 공급되는 액상 반응계와 달리, 얼음 미세구조에 의해 반응 가능한 영역이 공간적으로 제한되고, 국소적으로 높은 반응물 농도 및 특이 전기화학적 경계조건(예: 국소 pH, 전하 분포, 전기장)이 형성될 수 있다. 본 연구에서는 이러한 동결 환경 특이 반응 거동의 기원을 규명하기 위하여, 극지연구소에서 보유 중인 raman spectroscopy 장비를 활용하여 동결 이산화탄소 전환 과정에서 전극 표면에 형성되는 흡착종 및 반응 중간체(radical/adsorbate)의 존재 여부와 공간 분포를 분석하였다.

그림 13에 제시한 raman 스펙트럼 분석 결과, 다공성 Bi 및 Au 전극 촉매 모두에서 동결 조건 하 이산화탄소 전환 중 탄산수소염(HCO_3^-) 및 CO_2 관련 피크가 관찰되었다. 이는 동결 환경에서도 CO_2 및 탄산수소염 계열 종이 전극 표면에 안정적으로 존재하며, 전극-전해질 계면에서 이산화탄소 관련 흡착종이 형성·유지될 수 있음을 의미한다. 특히 동결 조건에서 전류 생성이 유지되었던 전기화학 결과와 함께 고려할 때, 동결 환경에서도 계면 반응에 필요한 최소한의 이온 전도 및 반응물 공급 경로(준액체층 또는 미세구조 기반 국소 액상 영역)가 존재함을 뒷받침하는 정성적 근거로 해석할 수 있다.

또한 그림 13에 나타난 Raman mapping 결과에서는, 동결 포집 조건에서 이산화탄소 관련 신호가 전극 표면 전반에 균일하게 분포하기보다 특정 국소 영역에 집중적으로 분포하는 현상

이 관찰되었다. 이는 액상 조건 대비 동결 환경에서 반응이 공간적으로 균일하게 진행되기보다는, 얼음 미세결정립계 및 준액체층이 형성되는 영역에서 선택적으로 반응이 활성화될 수 있음을 시사한다. 다시 말해, 동결 조건은 전극 표면을 균일 반응 환경이 아닌 국소 반응 환경으로 전환시켜, 특정 영역에서 반응물 농축과 전하 전달이 동시에 강화되고 그 결과 생성물 선택도가 달라질 수 있는 환경을 제공할 가능성이 있다. 특히 acetate 관련 종으로 추정되는 신호가 특정 영역에 국소적으로 분포하는 것이 확인되었으며, 이는 동결 조건에서 관찰된 acetate 생성 증가와 대응되는 결과로 판단된다.

종합하면, Raman 스펙트럼 및 mapping 분석은 동결 포집 조건에서 전극 표면에 $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ 관련 흡착종이 유지될 수 있으며, 반응이 전극 표면 전체에서 균일하게 진행되기보다는 국소 영역에서 선택적으로 활성화될 가능성을 제시하였다. 이러한 결과는 동결 환경에서의 생성물 선택도 변화가 촉매 고유 특성의 단순한 재현이 아니라, 얼음 미세구조에 의해 형성되는 국소 고농도·확산 제한 반응장의 영향으로 반응 경로가 재구성될 수 있음을 뒷받침한다. 다만 Raman 신호의 특정 피크를 acetate 관련 종으로 단정하기에는 추가적인 교차 검증(예: 표준 시료 비교, 전위 의존성, 반복 실험)이 필요하므로, 후속 연구에서는 전기화학 조건 변화에 따른 스펙트럼 변화 추적 및 생성물 정량 결과와의 상관 분석을 통해 동결 조건 반응 메커니즘을 보다 정밀하게 규명하고자 한다.

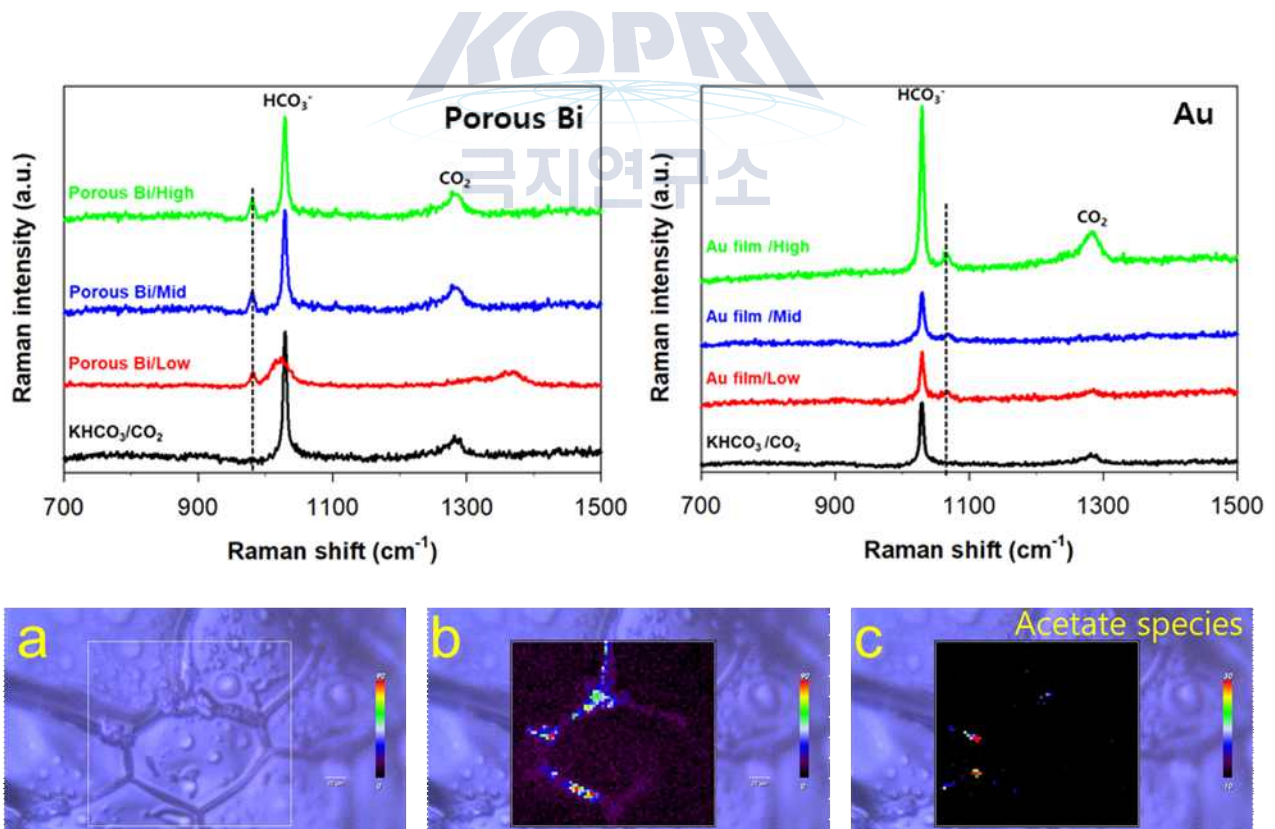


그림 13 다공성 Bi, Au 전극촉매 raman spectroscopy 장비 분석 결과 & 동결 조건에서 전극 표면의 raman mapping 분석

3. 동결 해수 포집 이산화탄소 광·전기화학 전환 연구

가. 해수 모사 염소 이온 포함 동결 포집 이산화탄소 전환 연구

극지 환경 적용 가능성을 고려하여 해수 내 주요 음이온인 염소 이온(Cl^-)이 존재하는 조건에서 액상 및 동결 포집된 이산화탄소의 광·전기화학적 전환 특성을 분석하였다. 해수 모사 전해질을 활용하여 염소 이온이 동결 포집된 이산화탄소 전환 반응에 미치는 영향을 평가하였으며, 이를 통해 실제 극지·해양 환경에서 예상되는 전해질 조성 변화가 전극 계면 반응에 미치는 영향을 사전에 검증하고자 하였다. 특히 Cl^- 는 전극 표면 흡착 및 계면 전하 분포에 영향을 줄 수 있으므로, 동결 포집 환경과 결합될 경우 반응물 농축 및 생성물 선택도 변화가 더욱 크게 나타날 가능성이 있다.

Faradaic efficiency 분석 결과, 다공성 Bi 전극 촉매의 경우 액상 조건에서 포름산 생성에 대해 90% 이상의 선택도를 보였으며, Au 전극 촉매는 일산화탄소 생성에 대해 90% 이상의 선택도를 나타냈다. 이러한 액상 고선택도 전극 촉매를 해수 모사 전해질을 포함한 동결 포집된 이산화탄소 전환에 적용한 결과, 동결 조건에서 생성물 선택도 변화가 뚜렷하게 관찰되었다. 동결 포집된 이산화탄소 전환 결과 Bi 전극 촉매는 아세트산 생성이 45% 이상 관찰되었으며, Au 전극 촉매에서도 아세트산 생성이 25% 이상 확인되었다. 또한 Au 전극 촉매는 포름산 생성이 10% 이상 나타났으며, 이는 해수 모사 조건에서도 동결 환경 특이 반응 경로가 유지될 수 있음을 시사한다. 종합하면, 염소 이온이 존재하는 조건에서도 동결 포집 CO_2 전환 반응이 안정적으로 진행되었고, 동결 환경에서의 선택도 전환 현상이 해양·극지 적용 가능성을 뒷받침하는 결과로 판단된다.

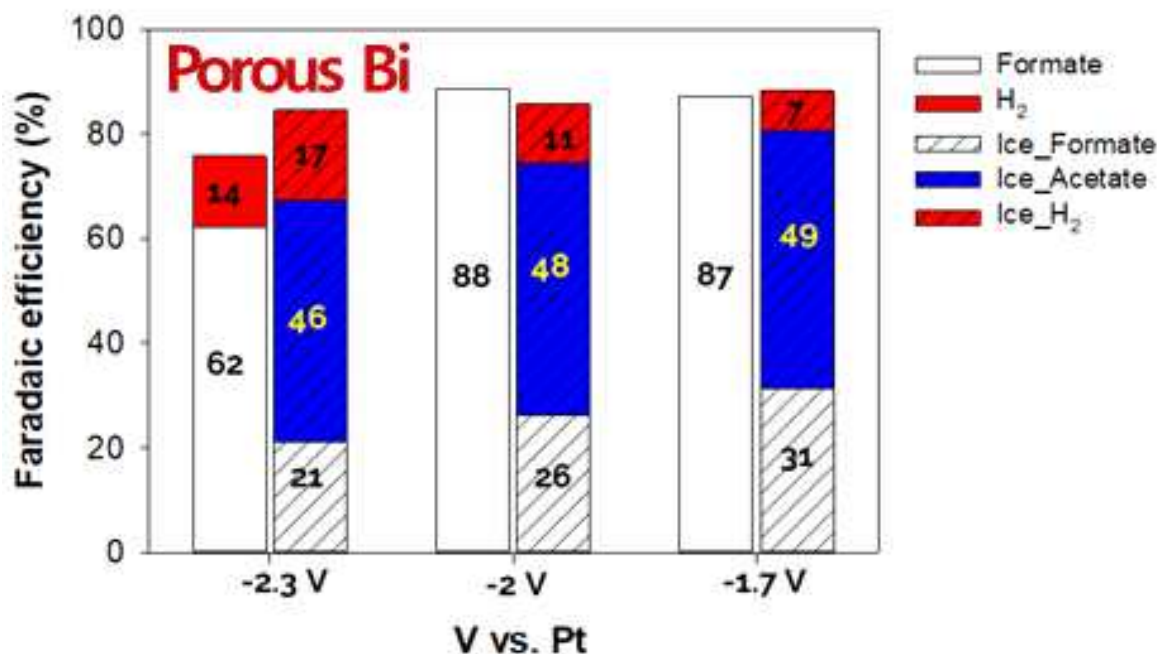


그림 14 Bi 전극 촉매의 해수 모사 Cl^- 이온 첨가에 따른 액상 및 동결 포집 이산화탄소 전환 발생물 분석

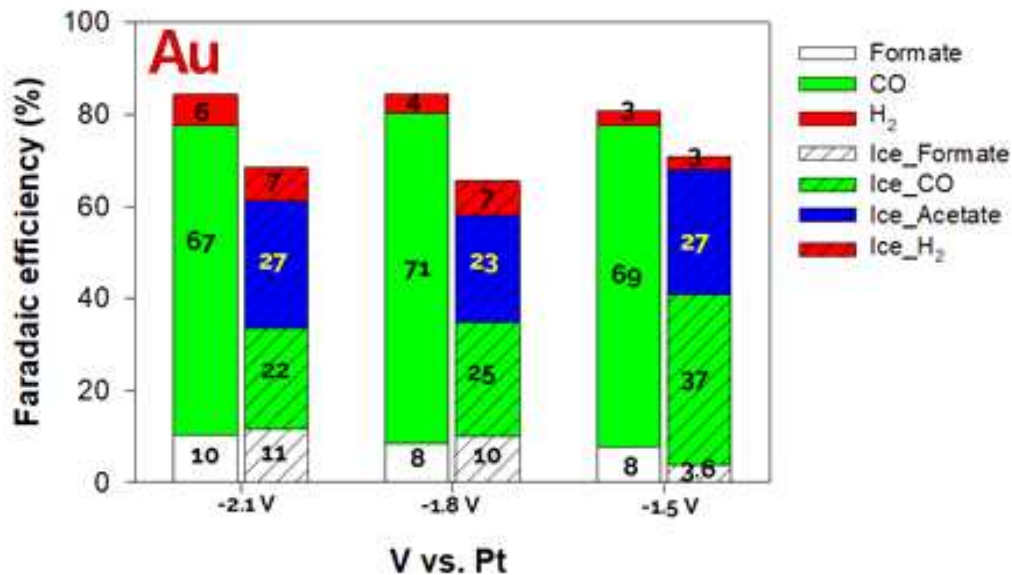


그림 15 Au 전극 촉매의 해수 모사 Cl 이온 첨가에 따른 액상 및 동결 포집 이산화탄소 전환 발생물 분석

3 절 동결 Urine 및 암모니아의 산화 반응과 에너지 회수

1. 동결 Urine 전환용 광·전극 촉매 개발

가. 액상 포집 Urine 및 암모니아 전환 고선택도 전극촉매 개발 및 특성 분석

동결 농축된 암모니아(Ammonia) 및 urine 기반 질소계 오염물의 분해·전환을 위한 전극 촉매를 개발하기 위하여, 극저온 조건에서도 적용 가능한 고내구성 전극 소재에 대한 실험을 수행하였다. 본 연구에서는 전극 기관으로 고순도 Ni plate를 선정하였으며, 이는 알칼리 조건에서의 화학적 안정성과 전기전도성이 우수하고, 질소계 산화 반응에서 널리 사용되는 기반 전극이라는 점을 고려한 것이다. 전극 제작 전처리 단계에서는 기관 표면 오염 및 유기 잔류물을 제거하여 재현성을 확보하기 위해 1 M HCl, DI water, EtOH를 사용하여 각 10분간 초음파 세척을 순차적으로 수행하였다. 이러한 세척 공정은 표면 산화층 및 오염층을 최소화하여 이후 증착 공정에서 균일한 전극층 형성을 유도하는 데 목적이 있다.

전극 표면에 산화층을 형성하기 위해 Nickel chloride nonahydrate 전구체를 용해한 후, 일정 전류 방식의 전기증착 공정을 적용하였다. 구체적으로, -100 mA cm^{-2} 의 전류밀도를 인가하여 Ni plate 상단에 산화층을 증착하였으며, 이를 통해 Ni 기반 산화물 촉매층을 형성하고자 하였다. 제작된 전극의 표면 형상 및 성분 분석을 수행하여 산화물층 형성 여부를 확인하였고, 그 결과 NiO 전극 촉매가 기관 표면에 형성되었음을 검증하였다. 이러한 NiO 기반 전극은 알칼리 조건에서의 전기화학 반응 안정성 측면에서 유효한 후보로 판단되며, 동결 환경에서의 질

소계 전환 반응 적용성을 평가하기 위한 기반 전극으로 활용하였다.

제작된 NiO 전극의 전기화학적 암모니아 산화 능력을 확인하기 위해, 전기화학적 특성 분석 방법으로 LSV(linear sweep voltammetry) 측정을 수행하였다. 실험 전해질은 0.1 M NaOH를 사용하였으며, 동일 조건에서 암모니아 존재 유무에 따른 전류-전위 거동 변화를 비교함으로써 암모니아 산화 반응에 기인하는 전기화학적 특성 변화를 확인하고자 하였다.

한편, 동결 농축된 암모니아 전환 연구에서는 동결 및 극저온 조건 특성상 기준전극으로 일반적으로 사용되는 SCE(saturated calomel electrode)를 적용하기 어렵다는 한계가 존재한다. 이는 기준전극 내부 전해질의 동결 가능성, 기준전극의 구조적 안정성 및 전위 안정성 저하 등의 문제로 이어질 수 있기 때문이다. 본 연구에서는 이러한 한계를 보완하기 위해 백금(Pt) wire를 기준전극으로 활용하였으며, SCE와 Pt 간의 전기화학적 전류 차이를 정량적으로 비교·분석하여 동결 조건에서도 재현 가능한 기준점을 확보하고자 하였다. 구체적으로 동일 조건에서 SCE 기준과 Pt wire 기준으로 LSV를 측정하고, 두 기준전극 간 전류-전위 곡선의 이동 및 전류 차이를 비교하여 보정 가능성을 검토하였다. 해당 접근은 1차년도 동결 포집 이산화탄소 전환 연구에서 확립한 전기화학 분석 체계를 기반으로 하며, 동결 환경에서 기준전극 사용이 제한되는 상황에서도 전기화학 반응 연구에 필요한 명확한 기준점을 제시할 수 있는 방법론이라는 점에서 의미가 있다.

이와 같이 확보한 분석법 및 전극 제작 조건을 바탕으로, 액상 및 동결 농축 조건에서의 urine 및 암모니아 전기화학적 전환 성능과 반응 안정성을 평가하였다. 그 결과, 동결 환경에서도 전기화학적 전환 반응을 구동할 수 있는 기반 조건을 확보하였다.

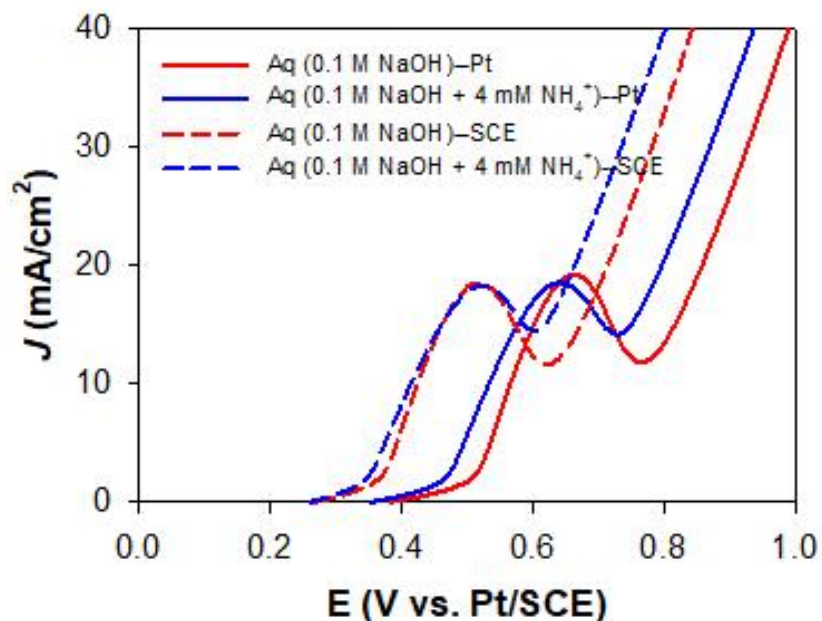


그림 16 NiO 전극촉매의 전기화학적 성능 분석을 위해 0.1 M NaOH 전해질 내 암모니아 유무에 따른 전류밀도 변화 분석과 동결 농축 암모니아 분해 실험을 위한 기준전극 대체 (SCE vs. Pt) 분석법 적용

2. 동결 Urine 및 암모니아 등 중간체 산화 기술 개발

가. 액상 포집 Urine 및 암모니아 전환 고선택도 전극 촉매 물질 성능 분석 및 동결 조건에 따른 산화 성능 분석

본 연구진은 동결 농축 암모니아의 전기화학적 산화를 위해 액상 및 동결 조건에 따른 전기화학적 특성을 분석하고, 제작된 NiO 전극 촉매의 암모니아 산화 반응 특성을 평가하였다. 암모니아 산화를 위해 0.1 M NaOH 전해질 내 4 mM NH_4^+ 유무에 따른 전기화학적 특성을 측정하였으며, 그 결과 액상 및 동결 포화된 암모니아 조건에서 전류 밀도의 차이가 확인되어 NH_4^+ 존재에 따른 산화 반응 기여를 검증하였다. 또한 동결 환경 및 저온 조건에서의 반응 거동을 보다 명확히 파악하기 위해 온도 조건 변화에 따른 암모니아 전기화학 산화반응을 15, 5, -5, -10, -15, -25 °C 조건에서 수행하였다. 저온으로 실험 조건이 변화할수록 암모니아 이온의 유동성 변화 및 동결 농축에 따른 국소 농도 증가가 복합적으로 작용하여, 암모니아 산화 관련 전위가 음의 방향(negative)으로 이동하는 경향이 관찰되었다. 특히 동결 조건으로 전환되는 -15 °C에서도 산화 전류가 지속적으로 발생함을 확인하였으며, 이는 동결 상태에서도 전극 계면에서의 이온 전도 및 반응물 공급이 완전히 차단되지 않고 반응이 구동될 수 있음을 시사한다. 이러한 결과는 저온·동결 조건에서의 암모니아 전기화학 산화 공정 적용 가능성을 뒷받침하는 기초 성능 지표로 활용될 수 있다.

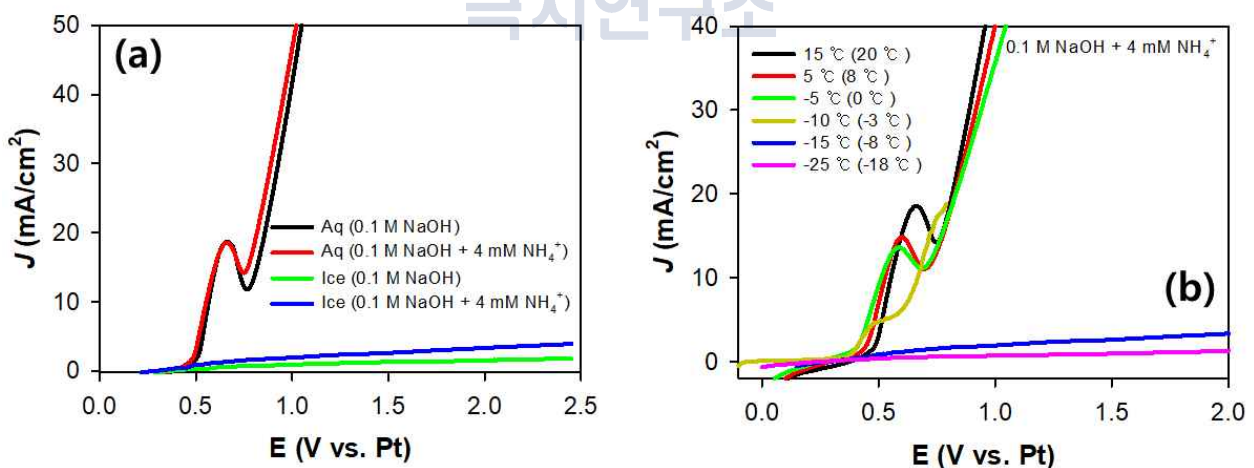


그림 17 암모니아 산화를 위한 NiO 전극촉매 사용 (a) 액상 및 동결상 암모니아 포화에 따른 LSV 측정, (b) 각 온도별 LSV 특성 분석

나. 4 mM 농도 액상 및 동결 농축 암모니아 일정 전류 인가를 통한 산화능 분석 및 NO_2^- , NO_3^- 발생 faradaic efficiency 분석

제작된 암모니아 산화 전극 촉매인 NiO의 전기화학적 암모니아 산화 능력을 확인하기 위해 액상 조건 (액상 전기화학 반응조건 15 °C, 0.1 M NaOH + 4 mM NH_4^+) 조건에서 일정전류

(1, 5, 10 mA/cm²)를 인가하여 암모니아 산화반응을 확인하였으며, 이에 발생하는 NO₂⁻, NO₃⁻의 생산에 따라 발생하는 faradaic efficiency를 확인하였다. 1, 5, 10 mA/cm² 조건의 경우 30분 전류인가를 통해 포화된 암모니아를 100% 분해하는 성능을 확인할 수 있었으며, 1 mA/cm² 조건의 경우 90분간 80 %의 암모니아를 분해하는 현상을 확인할 수 있었다. 암모니아 산화를 통해 발생하는 NO₂⁻, NO₃⁻의 faradaic efficiency를 확인한 결과 각 10% 이하의 결과를 확인할 수 있었다.

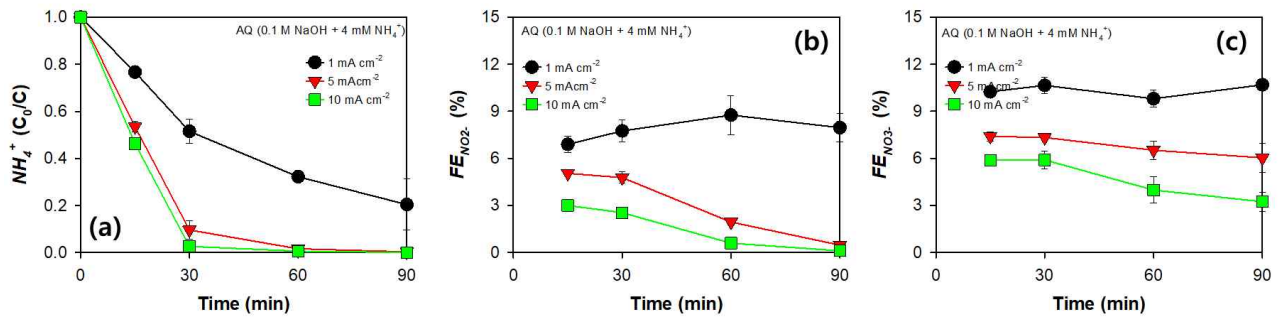


그림 18 NiO 전극 촉매를 활용한 일정전류 인가 전기화학적 암모니아 산화반응과 (a) 시간별 암모니아 분해능, (b) NO₂⁻ 생성 및 (c) NO₃⁻ 생성 faradaic efficiency 분석

한편, 동결 농축된 암모니아 산화 반응에서는 동결 조건에서의 준액체층 저항과 계면 물질전달 제한으로 인해 과도한 전류를 인가할 경우 전위 상승 및 반응 불안정성이 유발될 수 있으므로, 본 연구에서는 상대적으로 낮은 전류밀도인 0.1 mA cm⁻² 조건에서 정전류 구동을 수행하였다. 이는 동결 조건에서의 반응 구동 가능성을 우선적으로 확인하고, 액상과 동결 농축 조건 간 성능을 동일한 구동 조건에서 정량 비교하기 위한 설정이다.

이러한 조건에서 액상 및 동결 농축 조건의 비교를 위해, 각 조건에서 정전류 인가를 통한 암모니아 분해와 NO₂⁻, NO₃⁻ 생성 여부를 확인하였으며, 실험은 총 90분간 수행하여 전기화학적 산화 성능을 평가하였다. 그 결과, 액상 조건에서는 0.1 mA cm⁻²에서 90분 구동 시 약 30%의 암모니아 분해가 확인된 반면, -15 °C 동결 농축 조건에서는 60% 이상의 암모니아 산화가 확인되어 동결 조건에서의 전환 성능이 유의미하게 향상됨을 확인하였다. 이는 동결 과정에서 암모니아 이온이 미세구조(결정립계 및 준액체층 등) 영역에 농축되면서, 전극 계면 인근의 유효 반응물 농도가 상승하여 동일 전류 조건에서도 산화 반응이 보다 우세하게 진행될 수 있음을 시사한다. 즉, 동결 조건은 일반적으로 저항 증가로 인해 반응에 불리할 수 있으나, 동시에 반응물의 국소 농축이 발생함으로써 반응물 접근성 측면에서 유리한 조건을 제공할 가능성이 있다.

또한 NO₂⁻ 및 NO₃⁻ 생성 성능을 정량적으로 평가하기 위해 faradaic efficiency를 분석한 결과, 액상 조건에서 각각 약 20% 및 5% 수준이었던 전환 효율이 동결 조건에서 40% 및 10% 이상으로 증가하여, 동결 농축 조건에서 질소산화 생성물로의 전환이 보다 효율적으로 진행됨을 확인하였다. 이러한 faradaic efficiency 향상은 동결 조건에서 암모니아 농축이 산화 반응 속도를 증가시키는 것뿐 아니라, 경쟁 반응 대비 암모니아 산화 경로의 기여도를 높여 전하

사용 효율을 개선했을 가능성을 시사한다. 종합하면, 본 결과는 동결 농축 조건에서 암모니아 산화 및 $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ 생성이 암모니아 이온의 고농축 현상에 의해 촉진될 수 있음을 보여주며, 저온·동결 환경에서도 질소계 오염물 전기화학적 처리 및 전환 공정이 성립 가능함을 뒷받침하는 기초 성능 자료로 활용될 수 있다.

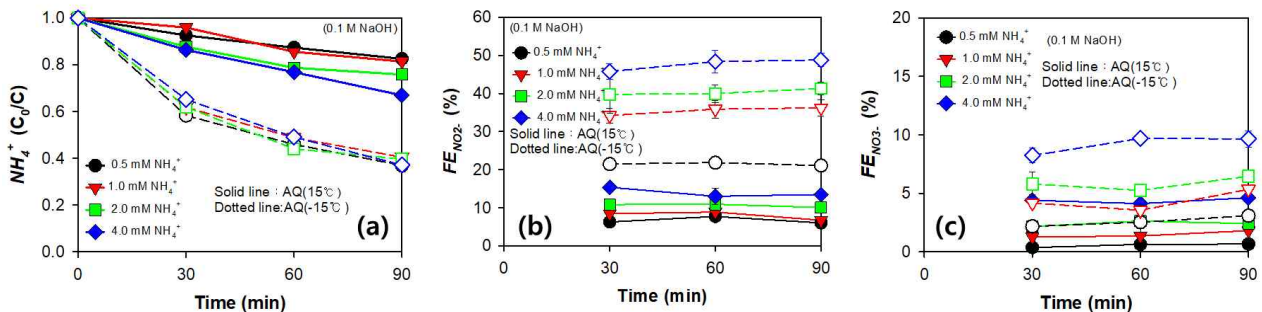


그림 19 (a) 0.1 mA cm^{-2} 일정전류 인가를 통한 액상 및 동결 농축 암모니아 분해 성능 및 (b) NO_2^- 생성 및 (c) NO_3^- 생성 faradaic efficiency 분석

3. 동결 Urine 산화 반응을 통한 수소 생산 기술 개발

가. 동결 농축 Urine 및 암모니아 산화 후 발생 생성물 분석 및 반대 반응 발생 수소 분석

한편, 전해질로 사용되는 NaOH 용액의 농도와 온도별 전기화학 반응의 심화 연구를 수행하여 그 특성을 확인하였으며, 2 mM 농도의 Urine을 용해하여 0.1 mA cm^{-2} 일정전류를 인가한 전기화학적 전환을 통해 Urea 전환 연구를 수행하였다. 이를 해수 농축 암모니아 산화를 통해 발생하는 질소종의 Ion chromatography 분석을 통해 NO_2^- 및 NO_3^- 발생 정량 분석과 액상 반응 전기화학 특성을 분석하여 선택도를 향상하는 방법을 개발하였다. 또한, Urine 산화 전극 소재의 반대 전극에서 물 환원으로 발생하는 수소 분석을 위한 가스 측정법을 1차원 동결 포집된 이산화탄소 전환 중에 발생하는 가스상 측정법을 활용해 포집 및 Gas chromatography를 통해 측정하여 그 발생량과 faradaic efficiency를 분석할 예정이다.

4 절 Ice-templating 기반 다공성 에너지 소재 제작 및 적용

1. Ice-templating 기술 활용 다공성 미세구조 소재 제작

저온 환경 조건에서 W를 도핑한 BiVO_4 광촉매 전극의 신규 합성 공정을 개발하였다. 기존 BiVO_4 광촉매 전극 및 W/BiVO_4 광전극은 주로 spin coating 또는 전기증착 기반으로 제조되어 왔으며, 일반적으로 Bi 전구체층을 형성한 뒤 V 전구체를 추가로 도입하여 BiVO_4 상을 형성하는 방식이 널리 활용된다. 그러나 이러한 공정은 조성 균일화 및 상(phase) 형성을 위해

다단계 코팅/증착-건조-열처리 과정을 반복해야 하는 경우가 많고, W 도핑을 적용할 경우에도 별도의 도핑 전구체 도입 또는 추가 증착을 통해 도핑 원소를 주입하는 2-step 이상의 공정이 요구되는 한계가 있다. 또한 다단계 공정은 공정 변수가 증가하여 재현성 확보가 어렵고, 국부적 도핑 불균일이 발생할 가능성이 있어 저온 환경 적용을 위한 대면적·균일 전극 제조 관점에서 개선 필요성이 존재하였다.

본 연구에서는 이러한 한계를 극복하기 위해, W 도핑된 BiVO_4 광촉매 전극을 1-step으로 합성함과 동시에 다공성 구조를 부여할 수 있는 얼음 주형법(Ice-templating)을 적용한 저온 합성 기술을 개발하였다. 얼음 주형법은 전구체 용액을 동결시키는 과정에서 얼음 미세구조에 이온 농축·재배열되는 현상을 이용하여, 이후 열처리 시 다공성 또는 연속 기공 구조 형성이 가능하다는 점에서 구조 제어에 유리하다. 특히 동결 기반 공정은 저온 조건에서의 구조 형성과 조성 혼합을 동시에 달성할 수 있어, 동결 환경 적용을 목표로 하는 본 과제의 기술적 방향성에도 같다.

W/ BiVO_4 전극 제조를 위해 DMSO 기반 용매 내 vanadyl (oxy)acetylacetonate, bismuth nitrate, tungsten nitrate를 혼합하여 단일 전구체 용액을 제조하였다. 이후 제조된 전구체를 영하 30 °C를 유지하는 동결 장치에 고정된 투명 전도성 기판(FTO) 상단에 drop-casting 하였으며, 약 1시간 동결을 통해 전구체를 얼음 박막 형태로 고정화하였다. 이 과정은 전구체가 기판 상에서 유동하며 재분포되는 현상을 억제하여 막 두께 및 조성의 공간적 균일성을 확보하는 동시에, 동결 과정에서 형성되는 얼음 미세구조를 주형(template)으로 활용하여 향후 기공 구조 형성 기반을 제공한다. 이후 450 °C에서 2시간 열처리를 수행하여 기판 상 고정화와 결정화를 유도하였고, 이를 통해 W 도핑 BiVO_4 광촉매 전극으로 합성하였다. 도핑 전구체를 단일 용액에 통합함으로써 별도의 도핑 공정 없이도 결정화 과정에서 W가 BiVO_4 격자 내에 도입될 수 있도록 설계하였으며, 이는 공정 단순화와 재현성 확보 측면에서 유의미한 장점으로 판단된다.

그림 20은 얼음 주형법 기반 1-step 합성 개념을 나타내며, 동결 후 열처리의 단순 공정만으로 도핑 및 구조 제어를 동시에 달성할 수 있음을 보여준다. 또한 본 공정은 drop casting-동결-열처리로 구성되어 장비 의존성이 낮고, 저온 장치의 온도 제어 및 동결 시간 조절을 통해 막 형상 및 기공 특성을 제어할 수 있어, 향후 공정 최적화 및 확장(면적 확장, 다중 기판 적용) 가능성 측면에서도 이점이 있다.



그림 20 W/ BiVO_4 광촉매 전극의 얼음 주형법 합성을 위한 동결 반응 모식도. 얼음 주형법을 활용한 1 step 촉매 합성기술 개발

이러한 얼음 주형법을 활용한 W/BiVO₄ 광촉매 전극의 광전기화학적 성능 분석을 위해 LSV 분석 및 1.23 V vs. RHE에서의 일정 전압 인가를 통해 광전류 생성 거동과 태양광 수소 생산 효율(STH; Solar-to-hydrogen efficiency)을 평가하였다. 0.1 M phosphate 전해질을 활용해 AM 1.5G 인공 태양광을 조사하였으며, 물 분해 전위인 1.23 V vs. RHE에서 BiVO₄ 광촉매 전극은 1 mA cm⁻²의 광전류를 생성한 반면 W/BiVO₄ 광촉매 전극은 1.5 mA cm⁻²의 광전류를 생성하여 약 1.5배 이상의 광전류 향상을 확인하였다. 이는 W 도핑에 의해 BiVO₄의 전하 수송 특성이 개선되고, 광생성 전하의 분리 및 이동이 보다 효율적으로 진행되었을 가능성을 시사한다. 더불어 얼음 주형법으로 형성된 다공성 구조가 전해질 접근성과 유효 반응 계면 면적을 증가시켜 계면 반응 속도 향상에 기여했을 가능성도 존재한다. 종합하면, 본 결과는 W 도핑과 얼음 주형 기반 구조 제어가 결합될 때 저온 환경에서도 적용 가능한 고성능 광전극 구현에 유의미한 기술적 효과를 제공함을 보여준다.

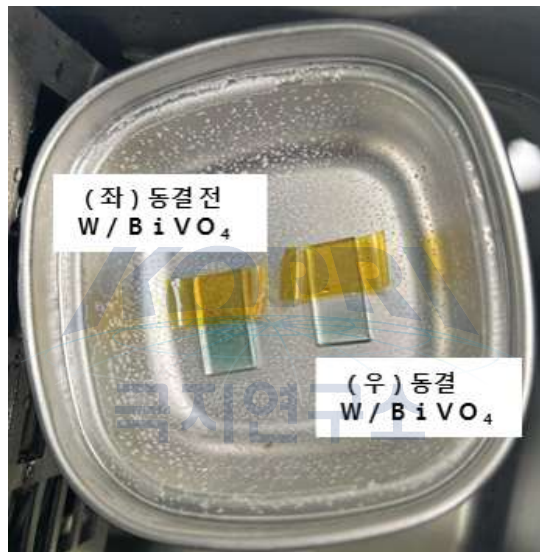


그림 21 얼음 주형법 W/BiVO₄ 광촉매 전극 제작법. (좌) FTO 상단 W/BiVO₄ 전구체 drop cast 형상, (우) 1시간 동결을 통한 W/BiVO₄ 동결 필름 형성

2. 제작 소재 활용 에너지 생산 및 대기 오염물 분해

얼음 주형법을 통해 합성한 W/BiVO₄ 광촉매 전극을 활용하여 에너지 생산 성능 분석을 수행하였다. 본 평가는 저온 환경 적용을 위한 핵심 지표인 구동 안정성과 태양광 기반 수소 생산 효율(STH)을 함께 확인하는 데 목적을 두었다. 이를 위해 물 분해 전위 조건인 1.23 V vs. RHE에서 정전압 구동을 수행하였으며, 최소 5시간 이상 연속 인가하여 광전류 생성의 유지 여부와 시간에 따른 성능 저하 경향을 확인하였다.

정전압 구동 결과, 얼음 주형법 기반 BiVO₄ 전극 대비 W 도핑된 W/BiVO₄ 광촉매 전극에서 광전류 생성이 안정적으로 유지되는 경향을 확인하였으며, 이를 통해 W 도핑 전극이 상대적으로 우수한 안정성을 확보할 수 있음을 확인하였다. 이러한 안정성 확보는 광전극 구동 중 발생 가능한 전하 재결합 증가, 계면 반응 저하, 표면 상태 변화 등에 의한 성능 열화가 일정

수준 억제되었음을 의미하며, 결과적으로 에너지 생산 관점에서의 적용 가능성을 높이는 요인으로 판단된다. 또한 본 연구에서 적용한 얼음 주형법은 전극의 다공성 구조 형성을 통해 유효 반응 계면을 확장할 수 있다.

이와 같이 확보된 정전압 구동 결과를 기반으로 태양광 수소 생산 효율(STH)을 계산한 결과, W/BiVO₄ 광촉매 전극에서 약 2% 수준의 STH를 확보할 수 있었다. 이는 W 도핑에 의해 BiVO₄의 전하 수송 특성이 개선되어 광생성 전하의 분리·이동 효율이 향상되고, 동시에 얼음 주형법 기반 다공성 구조가 계면 반응 효율을 보강함으로써 에너지 변환 효율 향상에 기여한 결과로 해석할 수 있다. 종합하면, 얼음 주형법 기반 1-step 합성 공정으로 제조한 W/BiVO₄ 광촉매 전극은 장시간 정전압 구동에서도 안정적인 성능을 유지하며, STH 관점에서도 의미 있는 에너지 생산 성능을 제시함으로써 저온 환경 적용 가능성을 뒷받침하는 기초 성과로 활용될 수 있다.

$$STH(\%) = \frac{I_{ph} \times (1.23 - V_{bias}) \times 100}{P_{\in}} \quad (13)$$

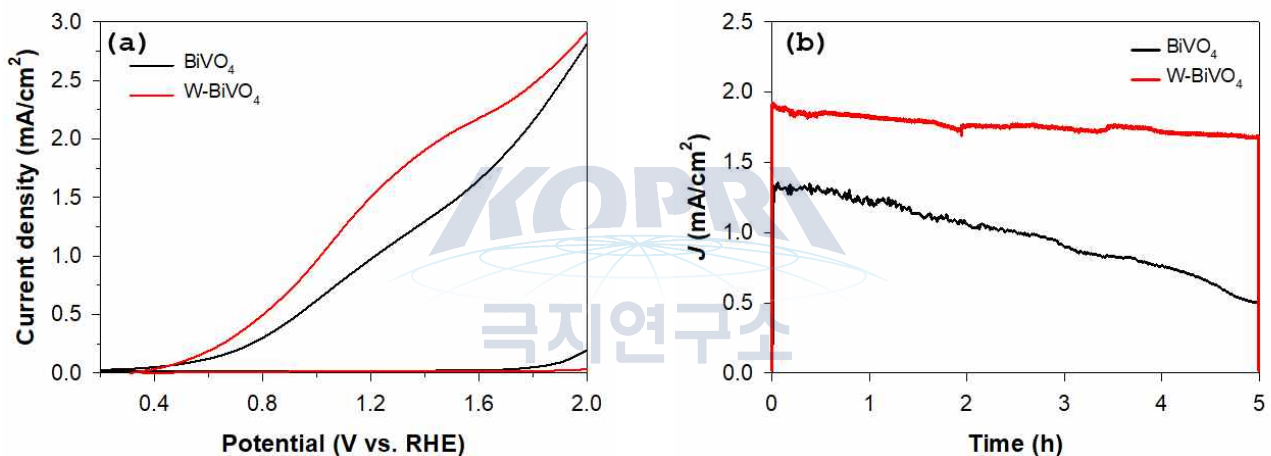


그림 22 얼음 주형법을 통해 합성한 W/BiVO₄ 및 BiVO₄ 광촉매 전극의 광전류 생성 성능 및 안정성 평가를 위해 LSV 특성 분석 및 1.23 V vs. RHE 인가를 통해 광촉매 전극의 안정성 및 STH 분석

BiVO₄ 광촉매 전극을 활용하여 환경 유해물질 중 하나인 비소(As) 종을 저온·동결 조건에서 광전기화학적으로 산화·전환하는 연구를 수행하였다. 본 실험은 동결 환경이 일반적으로 반응 속도 저하 및 전해질 저항 증가로 인해 전기화학 반응에 불리하다는 통념이 존재하는 가운데, 얼음 미세구조(미세결정립계 및 준액체층)가 특정 오염물질을 국소적으로 농축시키고 반응을 선택적으로 촉진할 수 있다는 가설을 검증하기 위한 목적으로 설계되었다. 특히 비소는 수계에서 독성이 높은 대표적 무기 오염물질로서, 저온 환경에서의 제거·전환 기술 확보가 요구되는 물질이라는 점에서 적용 타당성이 크다. 0.1 M Na₂SO₄ 전해질 내 10 mM 농도의 NaAsO₂를 혼합하여 광전기화학적 산화 반응을 수행하였다. 4가지 이상의 전압 범위를 설정하여 1시간 동안 일정 전압을 인가하는 정전압 실험을 통해 액상과 동결 상 비소의 산화량 및 faradaic efficiency를 확인하였다. 절대적인 비소의 산화량에서는 동결 상 광전기화학 반응이 떨어짐을

확인할 수 있었으나, faradaic efficiency의 경우 동결 광전기화학 반응에서 20% 이상 향상되는 것을 확인하였다. 이는 기존 동결 이산화탄소 환원 반응과 마찬가지로 얼음 내 미세결정립계에 고농축된 비소의 산화반응이 더욱 집중적으로 진행된 것으로 판단하고 있다.

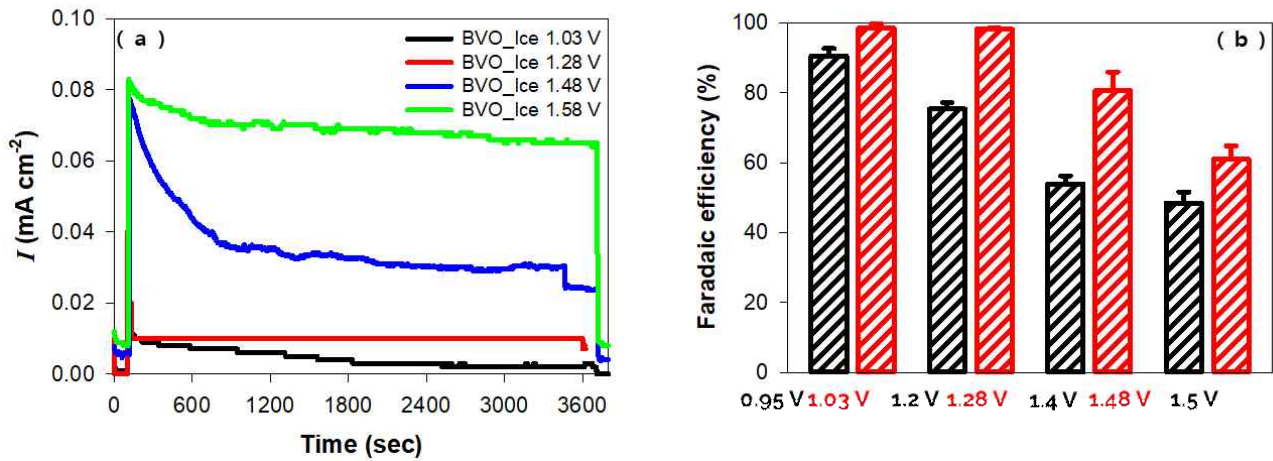


그림 23 BiVO₄ 광촉매 전극을 활용한 오염 물질 비소의 동결 광전기화학적 산화 연구와 액상 및 동결 상 비소 산화 faradaic efficiency 분석



제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

1 절 연구개발 평가의 착안점

년도	성과목표	세부목표	가중치	평가의 착안점 및 척도
1 단계	1차년도 (2023)	동결 이산화탄소 전환 기술 개발	○ 동결 이산화탄소 전환 광/전극 소재 개발 30	1. 전극촉매 개발 능력 2. 동결 전기화학 기초 분석 및 해석 능력 3. 동결 포집 이산화탄소 실제 극지방 및 해수 적용 가능성
		○ 동결 포집 이산화탄소 광/전기화학 전환 특성 분석 40		
		○ 동결 해수 포집 이산화탄소 광/전기화학 전환 특성 분석 30		
	2차년도 (2024)	동결 된 Urine을 활용한 수소 생산 기술 개발	○ 동결 해수 포집 이산화탄소 광/전기화학 전환 특성 분석 30	1. 전극촉매 개발 능력 2. 동결 전기화학 분석 및 발생물 분석 및 현상 해석 능력 3. 동결 질소중 실제 극지방 및 해수 적용 가능성
		○ 동결 해수 포집 이산화탄소 광/전기화학 전환 특성 분석 40		
		○ 동결 해수 포집 이산화탄소 광/전기화학 전환 특성 분석 30		
	3차년도 (2025)	다공성 미세 결정 구조 광/전기화학 소재 제작을 위한 Ice-templating 기술 적용	○ Ice-templating 기술 활용 다공성 미세구조 소재 제작 60	1. 얼음 주형법을 통한 전극촉매 개발 2. W/BiVO ₄ 광촉매 전극의 동결 광전기화학 성능 분석 3. 에너지 생산 및 오염물 분석 성능 평가 및 분석 능력
		○ 제작 소재 활용 에너지 생산 및 대기 오염물 분해	40	

2 절 연구개발목표 및 달성도

성과목표	세부목표		달성 주요내용	달성도(%)
1. 동결 이산화탄소 전환 기술 개발	1-1	동결 이산화탄소 전환 광/전극 소재 개발	- Cu 기관 상단 다공성 Bi 촉매 증착을 통한 액상 포집 이산화탄소 포름산 고선택도 전환 촉매 개발 및 동결 포집 이산화탄소 전환 적용 - Au 촉매 개발 및 액상 포집 이산화탄소 일산화탄소 고선택도 전환 촉매 개발 및 동결 포집 이산화탄소 전환 적용 - 다공성 구리 foam 기관 활용 나노와이어 구조 제작을 통한 액상 포집 이산화탄소 C2 이상 전환 촉매 개발 및 동결 포집 이산화탄소 전환 적용	- 100 % - 촉매 개발 - 전기화학 반응 활용 액상 및 동결 포집 이산화탄소 전환
	1-2	동결 포집 이산화탄소 광/전기화학 전환 특성 분석	- 액상 포집 이산화탄소 전환 고선택도 (포름산, 일산화탄소 등) 촉매를 활용한 동결 포집 이산화탄소 전환 시 발생하는 전환물 특성 평가 - 동결 포집 이산화탄소 전환 메커니즘 분석 및 동결 이산화탄소 전환 특성 분석	- 100 % - 동결 포집 이산화탄소 전환 생성물 분석
	1-3	동결 해수 포집 이산화탄소 광/전기화학 전환 특성 분석	- 해수 모사 염소 이온 함유에 따른 액상 및 동결 이산화탄소 전환 특성 분석 - 10 mM NaCl 포함 KHCO_3 및 인공 해수 내 용해 이산화탄소 동결 및 전환 생성물 분석을 수행	- 100 % - 해수 모사 액상 및 동결 이산화탄소 전환 특성 평가
2. 동결 Urine 산화 및 수소 생산 연계 기술 개발	2-1	동결 Urine 전환 광/전극 소재 개발	- Ni 기관 표면 산화를 통한 NiO 전극 촉매 개발 - 액상 및 동결상 Urine 및 암모니아 산화 성능 분석과 발생물 분석 - 전기화학반응 온도 및 동결 온도 변화에 따른 암모니아 산화 성능 및 Faradaic efficiency 분석	- 100 % - 촉매 개발 - 전기화학 반응을 활용한 액상 및 동결 산화 연구
	2-2	동결 Urine 및 암모니아 중간체 산화기술 개발	- 액상 및 동결 암모니아 전기화학 특성 분석을 통한 중간체 형성 확인 및 발생량 분석 - 암모니아 농도 및 온도 변화에 따른 일정 전류 인가 전기화학 반응 암모니아 분해능 평가	- 100 % - 동결 암모니아 분해능 평가 - 온도 및 인가 전류량 변화에 따른 특성 분석
	2-3	동결 Urine 산화 반응을 통한 수소 생산 기술 개발	- 동결 암모니아 산화에 따른 NO_2^{2-} 및 NO_3^- 발생량 확인 - 액상 및 동결 산화 평가 결과 동결에 따른 암모니아 산화성능 향상 확보 및 NO_2^-, NO_3^- 발생 전류효율 향상	- 100 % - 해수 모사 염소 이온 포함에 따른 액상 및 동결 이산화탄소 전환

			확인	화탄소 전환 특성 평가
3. 다공성 미세 결정 구조 광/전기화 학 소재 제작을 위한 Ice-templa ting 기술 적용	3-1	Ice-templating 기술 활용 다공성 미세구조 소재 제작	- 투명 전도성기관 FTO 상단 BiVO₄ precursor 도포 및 동결을 통한 고정화 진행 - 동결 고정된 BiVO₄ precursor 활용 동결 건조 과정을 생략한 450 °C 열처리 결정화를 통해 박막형 BiVO₄ 전극을 제작 - BiVO₄ precursor 내 W 이온 혼입을 통한 동결 주형 W/BiVO₄ 광촉매 전극 제작	- 100 % - 얼음 주형법 W/BiVO₄ 광촉매 전극 제작 및 광활성도 평가
	3-2	제작 소재 활용 에너지 생산 및 대기 오염물 분해	- 물 산화 전위 (1.23 V vs. RHE) 정전압 인가를 통해 발생하는 광전류를 통한 STH (Solar-to-hydrogen) 효율 분석 - 얼음 주형법을 활용해 제작한 광촉매 전극을 통해 환경 오염물 비소산과 수행 및 액상과 얼음상에 따른 Faradaic 효율 평가 - 동결 포집된 비소의 산화성능이 액상 대비 향상되는 점을 확인	- 100 % - 얼음 주형법 BiVO₄ 광촉매 전극 활용 광전기화학적 비소 산화 평가

3 절 연구성과



(계획(건수)/대비(건수))

구분		극지연구소 계획					
논문		국외			국내		
		SCI	기타	소계	SCI	기타	소계
		3 / -	- / -	- / -	- / -	- / -	- / -
Proceeding		국외			국내		
		- / -			- / -		
단행본(저서)		- / -					
특허		국외			국내		
	출원	- / -			2 / 1		
	등록	- / -			- / -		
기술실시계약		- / 1(80,000천원, (주)빈텍코리아)					
세미나개최		- / -					
인터넷사이트 개설		- / -					
기타사항		국외 학술대회 발표 - / 1					

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

1 절 성과 활용 계획

본 과제에서 개발된 동결 포집 기반의 이산화탄소 및 암모니아 전환 시스템과 얼음 주형을 활용한 광촉매 전극 합성 기술은 기존의 상온 기반 전기화학적 전환 방식과 차별화되는 저온 환경 특화 기술로, 극지 환경 모사 및 해수 기반 시스템 적용 가능성을 제시한 선도적인 연구다. 해당 연구 성과를 활용해 다음과 같은 실질적 활용이 가능하다.

1) 기초과학 및 기후변화 대응 기술 확장

- 동결 포집 이산화탄소 전환 및 암모니아 산화 기술은 기후변화 대응을 위한 새로운 전환 메커니즘 탐색 및 극저온 환경에서의 전기화학 반응 해석에 기여할 수 있으며, 관련분야의 기초 연구자료로 활용 가능하다.

- 특히 극지 환경 내 탄소 및 질소 순환 메커니즘 해석을 위한 응용연구로 확장될 수 있다.

2) 에너지 전환 및 수소생산 분야에의 응용

- 암모니아 산화 기반의 수소 생산 기술은 저온 수소 생산 기술의 대안으로 산업적 응용 가능성이 높으며, 친환경 수소 생산 공정 개발에 활용할 수 있다.

- 또한 얼음 주형법 중 W 도핑된 광촉매 전극은 높은 광전류와 안정성을 보유하여 차세대 태양광 기반 수소 생산 시스템의 핵심 소재로 적용될 수 있다.

3) 환경 정화 및 오염물질 제거 기술로의 적용

- 동결 기반의 고농축 이온 전기화학 반응 시스템은 비소 등 유해 중금속 오염물 제거 기술에 활용 가능성이 높으며, 차세대 환경 정화 시스템 개발에 기여할 수 있다.

4) 지적재산권 확보 및 기술사업화 기반 마련

- 얼음 주형법 기반의 광촉매 합성 기술에 대해 현재 특허 출원이 완료된 상태이며, 추가적인 소재 성능 평가 및 구조 분석 결과를 바탕으로 국내외 특허 등록을 추진할 계획이다.

- 친환경 소재 및 탄소중립 기반 에너지 기술 분야에 기술이전 및 사업화 가능성을 보유하고 있어, 향후 관련 기업 및 기관과 협력이 가능하다.

5) 후속 연구개발 과제의 기획 및 국제 공동연구 기반 확대

- 본 위탁과제의 연구 성과는 향후 극지환경 기반 탄소 전환 및 에너지 소재 개발을 주제로 한 신규 국가과제 또는 국제공동연구 과제의 기초자료로 활용할 수 있으며, 극지연구소 및 관련 글로벌 연구기관과의 협력 기반을 확대에 활용을 기대한다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

동결 환경에서의 화학·전기화학 반응은 얼음의 미세결정립계 및 준액체층(QLL)과 같은 미세 구조에서 반응물의 국소 농축과 확산 제한이 동시에 발생할 수 있다는 점에서, 상온·액상 조건과는 구별되는 반응장을 형성한다. 본 연구에서는 이러한 동결 미세환경의 물리·화학적 특성을 정리한 해외 리뷰 및 원천 연구를 우선적으로 수집·검토하여, 동결 포집 조건에서 전극 계면 전자 전달 경로와 생성물 선택성이 변화할 수 있다는 해석 가설을 설정하고 실험 설계 및 결과 해석에 반영하였다(Bartels-Rausch, 2013; Dash et al., 2006; Bartels-Rausch et al., 2014; Nagata et al., 2019).

또한 동결 포집 이산화탄소 전환 결과를 정량적으로 비교하기 위해, 액상 조건에서 확립된 CO₂ 전기환원 반응(CO₂RR)의 촉매별 대표 선택도 및 평가 방법론을 검토하였다. Cu 기반 CO₂RR의 생성물 스펙트럼 및 정량 프레임, Au 기반 CO 고선택도 반응 특성, Bi 기반 포름산 고선택도 전환 특성에 관한 해외 문헌을 확보함으로써, Bi/Au/Cu 전극 촉매군을 비교군으로 구성하고 동결 조건에서 관찰되는 선택도 변화가 촉매 고유 특성인지 동결 반응 환경에 의한 경로 변화인지를 분리하여 해석할 수 있는 기준선을 마련하였다(Nitopi et al., 2019; Kuhl et al., 2012; Monteiro et al., 2021; Kim et al., 2017). 아울러 해수 환경 적용 가능성을 고려하여 할라이드, 특히 Cl⁻가 CO₂RR 계면 흡착 및 반응 경로에 미칠 수 있는 영향에 대한 해외 리뷰를 검토하고, 염소 이온 포함 해수 모사 전해질 조건의 실험 설계를 근거화하였다(Zhao et al., 2023).

마지막으로 저온 환경용 다공성 에너지 소재 개발과 관련하여, ice-templating(freeze casting/ISISA) 기반 다공성 구조화 소재의 공정 원리와 기능성 향상 메커니즘을 정리한 해외 문헌을 수집하였다(Deville, 2013; Gutiérrez et al., 2008). 이를 통해 동결 공정이 상변화 현상을 넘어 구조 설계 도구로 활용될 수 있음을 확인하고, BiVO₄ 광전극의 PEC 수전해 성능 관련 대표 연구를 함께 검토하여 본 연구에서 수행한 ice-templating 기반 BiVO₄ 광전극의 저온 수소 생산 및 오염물질 분해 적용의 기술적 타당성을 보장하였다(Qiu et al., 2016). 종합하면, 본 과제에서 수집한 해외 과학기술정보는 동결 미세환경 기반 반응장 가설 수립, 비교 촉매군 설계, 해수 모사 조건 설정, 다공성 광전극 설계의 방법론 정당화에 직접적으로 활용되었다.

제 7 장 참고문헌

- (1) Bartels-Rausch, T. Ten Things We Need to Know about Ice and Snow. *Nature* 2013, 494 (7435), 27 - 29. <https://doi.org/10.1038/494027a>.
- (2) Dominé, F.; Shepson, P. B. Air-Snow Interactions and Atmospheric Chemistry. *Science* 2002, 297 (5586), 1506 - 1510. <https://doi.org/10.1126/science.1074610>.
- (3) Takenaka, N.; Bandow, H. Chemical Kinetics of Reactions in the Unfrozen Solution of Ice. *J. Phys. Chem. A* 2007, 111 (36), 8780 - 8786. <https://doi.org/10.1021/jp0738356>.
- (4) McNeill, V.; Grannas, A.; Abbatt, J.; Ammann, M.; Ariya, P.; Bartels-Rausch, T.; Domine, F.; Donaldson, D.; Guzman, M.; Heger, D.; Kahan, T.; Klán, P.; Masclin, S.; Toubin, C.; Voisin, D. Organics in Environmental Ices: Sources, Chemistry, and Impacts. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2012, 12 (20), 9653 - 9678. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-12-9653-2012>.
- (5) Choi, W.; Han, D. S.; Park, H. Reactive Halogen Species-Mediated Electrocatalytic Oxidation of Arsenite(III). *J. Phys. Chem. A* 2022, 126 (45), 8459 - 8467. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c06479>.
- (6) Gudipati, M. S. Matrix-Isolation in Cryogenic Water-Ices: Facile Generation, Storage, and Optical Spectroscopy of Aromatic Radical Cations. *J. Phys. Chem. A* 2004, 108 (20), 4412 - 4419. <https://doi.org/10.1021/jp037152b>.
- (7) Ruzicka, R.; Baráková, L.; Klán, P. Photodecarbonylation of Dibenzyl Ketones and Trapping of Radical Intermediates by Copper(II) Chloride in Frozen Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109 (19), 9346 - 9353. <https://doi.org/10.1021/jp044661k>.
- (8) Boxe, C. S.; Colussi, A. J.; Hoffmann, M. R.; Tan, D.; Mastromarino, J.; Case, A. T.; Sandholm, S. T.; Davis, D. D. Multiscale Ice Fluidity in NO_x Photodesorption from Frozen Nitrate Solutions. *J. Phys. Chem. A* 2003, 107 (51), 11409 - 11413. <https://doi.org/10.1021/jp0349536>.
- (9) Hori, Y. Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes. In *Modern Aspects of Electrochemistry*; Vayenas, C. G., White, R. E., Gamboa-Aldeco, M. E., Eds.; Springer: New York, NY, 2008; pp 89 - 189. https://doi.org/10.1007/978-0-387-49489-0_3.
- (10) Nitopi, S.; Bertheussen, E.; Scott, S. B.; Liu, X.; Engstfeld, A. K.; Horch, S.; Seger, B.; Stephens, I. E. L.; Chan, K.; Hahn, C.; Nørskov, J. K.; Jaramillo, T. F.; Chorkendorff, I. Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. *Chem. Rev.* 2019, 119 (12), 7610 - 7672. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00705>.
- (11) Kim, J.; Choi, W. J. K.; Choi, J.; Hoffmann, M. R.; Park, H. Electrolysis of Urea and Urine for Solar Hydrogen. *Catalysis Today* 2013, 199, 2 - 7.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.02.009>.

(12) Bunce, N. J.; Bejan, D. Mechanism of Electrochemical Oxidation of Ammonia. *Electrochimica Acta* 2011, 56 (24), 8085 - 8093. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.078>.

(13) Coridan, R. H.; Nielander, A. C.; Francis, S. A.; McDowell, M. T.; Dix, V.; Chatman, S. M.; Lewis, N. S. Methods for Comparing the Performance of Energy-Conversion Systems for Use in Solar Fuels and Solar Electricity Generation. *Energy Environ. Sci.* 2015, 8 (10), 2886–2901.



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.