

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 개발” 과제의 위탁연구 “얼음 특성을 활용한 환경/에너지 신소재 개발을 위한 기초연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.



2026. 01. 29

(본과제) 총괄연구책임자	: 김 기 태
위탁연구기관명	: 포항공과대학교
위탁연구책임자	: 박 문 정
위탁참여연구원	: 이 호 준
“	: 최 웅 식
“	: 이 연 지
“	: 심 채 영

보고서 초록

위탁연구과제명		얼음 특성을 활용한 환경/에너지 신소재 개발을 위한 기초연구			
위탁연구책임자	박문정	해당단계 참여연구원수	5 명	해당단계 연구비	120,000,000 원
연구기관명 및 소속부서명	포항공과대학교 화학과		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 : 상대국연구기관명 :				
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자이내)				보고서 면수	41
○ 얼음표면에서 합성된 다공성 전도성 고분자 나노 시트 구조 규명 - 방향성 동결 기반 얼음 표면에서 다공성 2차원 전도성 고분자 박막 대면적 합성 - SEM, TEM, AFM, XRD 분석을 통해 기공 구조, 두께 및 결정성 특성 규명 ○ 얼음표면 특성과 다공성 고분자 구조·물성 상관관계 정립 - 얼음 표면 반응 환경 제어를 통한 기공 형성 메커니즘 및 구조 안정성 분석 - 다공성 구조에 따른 전기화학적 안정성 향상 및 동역학 메커니즘 개선 확인 ○ 얼음 표면 기반 다공성 나노시트의 환경 정화 기능 검증 - 다공성 PANI 나노시트를 활용한 SARS-CoV-2 바이러스 제거 성능 정량 평가 - 중금속(Cd^{2+}, Ni^{2+}) 제거 실험을 통해 높은 flux에서의 우수한 제거 효율 확인 ○ PEG 나노입자가 담지된 다기능 전도성 고분자 나노시트 개발 - PEG 나노입자 도입을 통해 전자·이온 복합 수송이 가능한 다공성 구조 구현 - 리튬-황 전지 인터레이어 적용을 통해 우수한 전지 특성 구현					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	얼음화학, 신물질 개발, 기능성 나노구조체, 유연전극소재, 리튬-황 배터리			
	영 어	Ice chemistry, new material development, functional nanomaterials, flexible electrode materials, Lithium-sulfur battery			

요 약 문

I. 제 목

얼음 특성을 활용한 환경/에너지 신소재 개발을 위한 기초연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 기존 2차원 다공성 전도성 소재 합성의 구조·공정적 한계 극복
- 얼음 표면을 활용한 저온·친환경 2차원 다공성 전도성 고분자 합성 플랫폼의 제안 및 환경/에너지 소재로서의 활용 분야 개척

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 얼음 표면 기반 다공성 전도성 고분자 박막의 구조 분석 및 계층적 구조 구현 메커니즘 규명
 - 방향성 동결된 얼음 표면에서의 준액체층 특성과 단량체-얼음-나노입자 간 다중 상호작용(수소결합, π - π stacking)을 통해 2차원 다공성 전도성 고분자 박막이 형성되는 성장 메커니즘 규명
 - PEG 나노입자 도입 시 얼음 표면 결정성 변화와 confinement 효과 완화가 고분자 결정성 및 구조 정렬도에 영향을 미치며, 분자 간 상호작용 제어를 통한 계층적 나노구조 설계 가능성 제시
- 환경·에너지 기능성 소재로서의 다공성 전도성 고분자 박막 활용
 - 다공성 전도성 고분자 박막은 넓은 표면적과 연속적인 전하·물질 수송 경로를 기반으로 SARS-CoV-2 및 중금속 이온에 대해 90% 이상의 높은 제거 효율과 우수한 유속 특성을 동시에 구현
 - PEG 나노입자가 담지된 다기능 PANI 박막을 활용함으로써 전자 전도성과 리튬 이온 전도성을 동시에 확보하여 리튬-황 전지 인터레이어로 적용 시 반응 동역학 및 사이클 안정성이 현저히 향상되는 것을 확인

IV. 연구개발결과

- 얼음 표면 기반 다공성 전도성 고분자 박막의 신규 합성 전략 확립
 - 방향성 동결된 얼음 표면과 나노입자를 활용하여, 대면적·균일 2차원 다공성

전도성 고분자 박막 합성

- 얼음 제거만으로 나노입자와 용매를 동시에 제거할 수 있는 친환경적 합성 플랫폼 제시
- 다공성 구조에 따른 전기화학적 활성 및 결정 구조 특성 규명
 - 넓은 유효 표면적에 기인한 높은 전류 응답과 우수한 전기화학적 활성 확보
 - 기공 형성 여부 및 입자 개수비에 따라 결정 구조에 미치는 영향 규명
- 다공성 전도성 고분자 박막의 바이러스 제거 필터 응용 가능성 입증
 - SARS-CoV-2에 대해 최대 96.3%의 높은 제거율을 나타내며 기존 필터 소재 대비 우수한 성능 확보
 - Cd^{2+} , Ni^{2+} 에 대해 90% 이상(최대 98%)의 높은 제거 효율과 높은 water flux를 동시에 확보
- PEG 나노입자 담지를 통한 복합 물질 수송 기능 및 배터리 응용
 - 전자·이온 전도성 동시 구현 및 나노입자 비율에 따라 기공 구조 및 전기화학 특성 제어 가능한 방법론 확보
 - 리튬-황 전지 인터레이어로 적용 시 리튬 이온 확산, 반응 동역학, 장기 사이클 안정성이 동시에 향상되어 고성능 다기능 바인더/인터레이어 소재로서의 가능성 입증

V. 연구개발결과의 활용계획

- 얼음 표면 기반 2차원 전도성 고분자 합성 메커니즘 및 설계 원리 확립
 - 얼음 표면에서의 물 분자 배열과 표면 화학 제어를 이용한 새로운 2차원 전도성 고분자 합성 메커니즘을 확립하여, 기존 전도성 고분자의 용매 불용성 및 모폴로지 제어 한계를 극복할 수 있는 합성 전략 제시
 - 합성된 2차원 전도성 고분자의 나노구조와 전기화학적 특성 간 상관관계를 체계적으로 규명하여, 고성능 전도성 고분자 전극 소재를 위한 구조-물성 설계 지침 도출
- 친환경 합성 공정의 확장성 및 에너지 소재 응용 가능성 제시
 - 유해 용매와 부산물 생성을 최소화한 친환경적 합성법을 제안하고, 분자 단위 메커니즘 이해를 바탕으로 대면적·재현성 있는 공정으로의 확장 가능성 확보
 - 높은 비표면적과 연속적 전도 경로를 갖는 2차원 전도성 고분자의 특성을 활용하여 슈퍼커패시터, 이차전지 전극 등 에너지 저장·변환 소자를 포함한 다양한 기능성 고분자 및 에너지 소재 분야로의 응용 가능성 제시

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

- Limitation of conventional synthesis routes for two-dimensional porous conductive materials in terms of structural control and process complexity, and the need for their improvement
- Development of a low-temperature, eco-friendly ice-surface-based synthesis platform for two-dimensional porous conductive polymers and its application to environmental and energy materials

III. Contents and Extent of R&D

- Structural analysis and elucidation of hierarchical structure formation mechanisms of ice-surface-based porous conductive polymer films
 - Elucidation of the growth mechanism of two-dimensional porous conductive polymer films formed through the quasi-liquid layer and multiple interactions among monomers, ice, and nanoparticles
 - Demonstration that PEG nanoparticle incorporation modulates confinement effects, enabling control over polymer crystallinity, structural alignment, and hierarchical nanostructure formation
- Utilization of porous conductive polymer films as environmental and energy functional materials
 - Simultaneous achievement of high removal efficiencies (>90%) for SARS-CoV-2 and heavy metal ions and excellent mass transport properties based on large surface area and continuous charge/mass

transport pathways of porous conductive polymer films

- Realization of electronic and lithium-ion conductivity in PEG-nanoparticle-embedded multifunctional PANI films and their resulting enhancement of reaction kinetics and cycle stability applied as interlayers in lithium-sulfur batteries

IV. R&D Results

- Establishment of a novel synthesis strategy for ice-surface-based porous conductive polymer films
 - Development of large-area, uniform two-dimensional porous conductive polymer films using directionally frozen ice surfaces and nanoparticles
 - Construction of an environmentally friendly synthesis platform enabling simultaneous removal of nanoparticles and solvents through ice melting without additional chemical processes
- Investigation of electrochemical activity and crystalline characteristics induced by porous structures
 - Enhancement of current response and electrochemical activity derived from increased effective surface area of porous conductive polymer structures
 - Systematic identification of the effects of pore formation and nanoparticle number ratios on crystalline structure and electrochemical behavior
- Demonstration of filtration performance of porous conductive polymer films
 - Achievement of a maximum SARS-CoV-2 removal efficiency of 96.3%, exceeding the performance of conventional filtration materials
 - Simultaneous realization of high removal efficiencies (>90%, up to 98%) for Cd^{2+} and Ni^{2+} ions and high water flux characteristics
- Dual charge transport and battery applications enabled by PEG nanoparticle incorporation
 - Establishment of a controllable methodology for simultaneous

electronic and ionic conductivity with tunable pore structures and electrochemical properties depending on nanoparticle content

- Significant enhancement of lithium-ion diffusion, reaction kinetics, and long-term cycling stability in lithium-sulfur batteries through application as multifunctional binder/interlayer materials

V. Application Plans of R&D Results

- Establishment of ice-surface-based synthesis mechanisms and design principles for two-dimensional conductive polymers
 - Establishment of ice-surface-based synthesis mechanisms for two-dimensional conductive polymers through control of water molecule arrangement and surface chemistry, overcoming solvent insolubility and morphology control limitations of conventional conductive polymers
 - Systematic elucidation of structure-property relationships between nanostructure and electrochemical performance and derivation of design guidelines for high-performance conductive polymer electrode materials
- Scalability of eco-friendly processes and applications in energy materials
 - Suggestion of an environmentally benign synthesis process minimizing hazardous solvents and by-products and demonstration of its scalability and reproducibility for large-area fabrication based on molecular-level mechanistic understanding
 - Expansion of the applicability of two-dimensional conductive polymer platforms to diverse functional polymer and energy material systems, including supercapacitors and secondary battery electrodes, leveraging high surface area and continuous conductive pathways

목 차

제 1 장 서론	10
제 2 장 국내외 기술개발 현황	11
제 1 절 국내 동향	11
제 2 절 국외 동향	11
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	13
제 1 절 연구개발 방법	13
1. 추진체계 및 목표달성 방법	13
가. 2020년~2022년 추진체계	13
나. 2023년~2025년 추진체계	14
다. 목표달성 방법	14
제 2 절 얼음표면에서 합성된 다공성 전도성 고분자 박막의 구조 및 전기화학적 특성 연구	14
1. 다공성 전도성 고분자 박막의 합성 및 구조 분석	14
2. 코로나 바이러스 제거 필터 소재로서의 활용	19
3. 중금속 물질 제거 소재로서의 활용	21
제 3 절 얼음 표면 특성을 이용한 2차원 구조 전도성 신물질 개발	22
1. PEG 나노입자가 담지된 다공성 PANI 박막의 합성 및 구조 분석	22
2. PEG 나노입자가 담지된 다공성 PANI 박막의 바인더로서의 활용	27
제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도	31

제 1 절 연구개발목표 달성도	31
제 2 절 대외기여도	35
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	38
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	39
제 7 장 참고문헌	40



제 1 장 서론

- 극지 환경을 대표하는 얼음은 지구 표면의 상당 부분을 차지하는 물질임에도 불구하고, 지금까지는 주로 기후 변화, 빙하 역학, 물리적 상전이 현상 등 자연현상 중심의 연구 대상에 머물러 왔음. 얼음 표면은 저온 환경에서도 분자 이동과 계면 반응이 가능한 독특한 특성을 지니고 있음에도, 이를 적극적으로 활용하려는 시도는 매우 제한적이었음^[1-4].
- 특히 얼음 표면은 동결 과정에서 형성되는 계면 구조와 분자 배열로 인해, 일반적인 고체 표면과는 다른 반응 환경을 제공함. 이러한 특성은 극지 환경에서의 화학 반응, 오염물 거동, 물질 수송 메커니즘을 이해하는 데 핵심적인 요소임에도 불구하고, 지금까지의 극지 연구에서는 얼음 표면을 유기 합성 반응의 매개체로 활용된 사례는 거의 보고된 바 없음^[3,4].
- 그 결과, 얼음 표면에 대한 연구는 주로 물리적·이론적 분석에 국한되어 왔으며, 얼음 표면을 화학 반응의 장으로 활용하거나, 얼음 표면 특성을 이용해 새로운 기능성 물질을 창출하려는 연구는 거의 이루어지지 않았음. 특히 얼음 표면에서 나노구조, 더 나아가 다공성 2차원 나노시트를 직접 형성하려는 시도는 사실상 보고된 바가 극히 드물음.
- 한편, 극지 환경에서는 미세플라스틱^[5-7], 중금속^[8,9], 바이러스^[10]와 같은 오염원이 얼음 및 눈과 상호작용하며 장거리 이동·축적되는 현상이 빈번히 보고되고 있음. 이러한 문제를 근본적으로 이해하고 대응하기 위해서는, 얼음 표면에서 물질이 어떻게 포획되고, 이동하며, 반응하는지를 규명할 수 있는 새로운 연구 접근이 필요함.
- 본 연구는 얼음 표면을 단순한 관측 대상이 아닌, 저온에서도 구조 형성과 기능 부여가 가능한 ‘능동적 반응 플랫폼’으로 재정의하고자 하였음. 이를 위해 얼음 표면에서의 계면 특성을 활용하여 다공성 구조를 갖는 2차원 전도성 고분자 나노시트를 합성하고, 이 과정에서 물질 포획 및 수송 특성을 동시에 구현하고자 하였음.
- 나아가, 본 연구에서 개발된 얼음 표면 기반 다공성 나노시트는 전기화학 에너지 저장 장치뿐만 아니라, 극지 환경에서 실제 문제가 되고 있는 바이러스 및 중금속 제거와 같은 환경 정화 응용으로 확장 가능함. 따라서 본 연구는 얼음 표면 연구를 물리화학적 이해 수준에서 한 단계 도약시켜, 극지 환경 문제 해결을 위한 기능성 소재 및 기술 개발로 연결하는 선도적 연구라는 점에서 높은 필요성과 학문적·사회적 의의를 지님.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내 동향

- 얼음표면의 물리·화학적 특성 연구
 - 얼음표면에서 물분자의 확산 속도, 양성자의 이동도, 물 분자의 H/D 교환 반응 및 얼음표면-분자 간 반응 특성 연구(*Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 893-900).
- 얼음 내 산화물 용출 특성연구
 - 얼음이 가지는 특수한 환경(동결 농축 현상, pH 변화, 화학 반응 경로 변경)에 따른 산화물 용출 속도 향상에 대한 연구(*Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 4142-4148; *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 7355-7362).
- 얼음에서 일어나는 화학적 자정작용 규명
 - 동결에 의한 오염물질(페놀류 오염물질, 중금속 등)의 산화·환원 반응 규명 및 산화제(Periodate, IO_4^-) 활성화 연구를 통한 동결수처리 가능성 확인(*J. Hazard. Mater.* **2017**, *329*, 330-338; *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 5378-5385).
- 얼음화학 특성을 응용한 고분자 합성 연구 및 에너지 소재 응용 연구
 - 얼음의 독특한 화학적 특성(준액체층)을 이용하여 친환경 2차원 전도성 고분자 합성 및 태양전지로 응용(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10497-10501; *ACS Nano* **2019**, *13*, 3953-3963).
- 얼음화학 특성을 이용한 환경·에너지 소재 합성 연구
 - 얼음화학 특성(준액체층)을 이용하여 리튬 이온 배터리 산화전극으로 높은 성능을 지니는 TiO_2 나노 디스크 합성(*Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2932-2938).
- 얼음 화학 특성을 활용한 MXene/Ag-epoxy계 복합체 기능성 구조 제어 연구
 - 얼음 템플레이팅으로 수직 정렬된 3D MXene/Ag 에어로젤 열전달 스켈레톤을 만들고 이를 에폭시 매트릭스에 도입해 계면 열저항을 줄여 낮은 충전량에서도 높은 열전도도를 보고 (*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 24298-24307).

제 2 절 국외 동향

- 동결농축효과에 의한 화학반응 가속화
 - 얼음에서 아질산염의 산화 반응 속도가 동결농축효과에 의해 물에서보다 10 만 배 빨라진다는 것을 보고함(*Nature* **1992**, *358*, 736-738).
- 얼음 내 화학반응에 의한 오염물 독성증가
 - 극지방 얼음이나 얼음 구름 입자에 존재하는 클로로페놀의 광반응에 의해 형성되는 새로운 유형의 유기 오염물질을 보고함(*Environ. Sci. Technol.* **2003**,

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

○ 얼음의 3차원 구조를 이용한 신소재 합성

- 동결주물방법 (freeze-casting method)을 이용하여 3차원 구조의 다공성 나노 복합체 개발을 통해 높은 성능의 전기축매적 특성 및 리튬 이온 저장 성능을 보여줌(*Sci. Rep.* **2015**, 5, 17726).

○ 얼음미세구조에 결빙방지단백질이 미치는 영향

- 결빙방지단백질은 얼음생장을 억제하는 단백질로서 남극어류에서 최초로 발견된 이후 박테리아, 곤충, 미세조류, 식물 등 다양한 분류군에서 보고되고 있으며, 이들은 서열구조에 따라 활성이 상이함(*Ann. Rev. Biochem.* **2016**, 85, 515-542).

○ 극지방 얼음 내에서의 박테리아 활동성 연구

- 북극 겨울철에 채취된 해빙에서 박테리아의 저온 생명 활동성이 관찰되며, 이 생명 활동이 북극 지방의 탄소 순환과 얼음의 물성 변화에 기여함을 확인함 (*Appl. Environ. Microbiol.* **2004**, 70, 550-557).

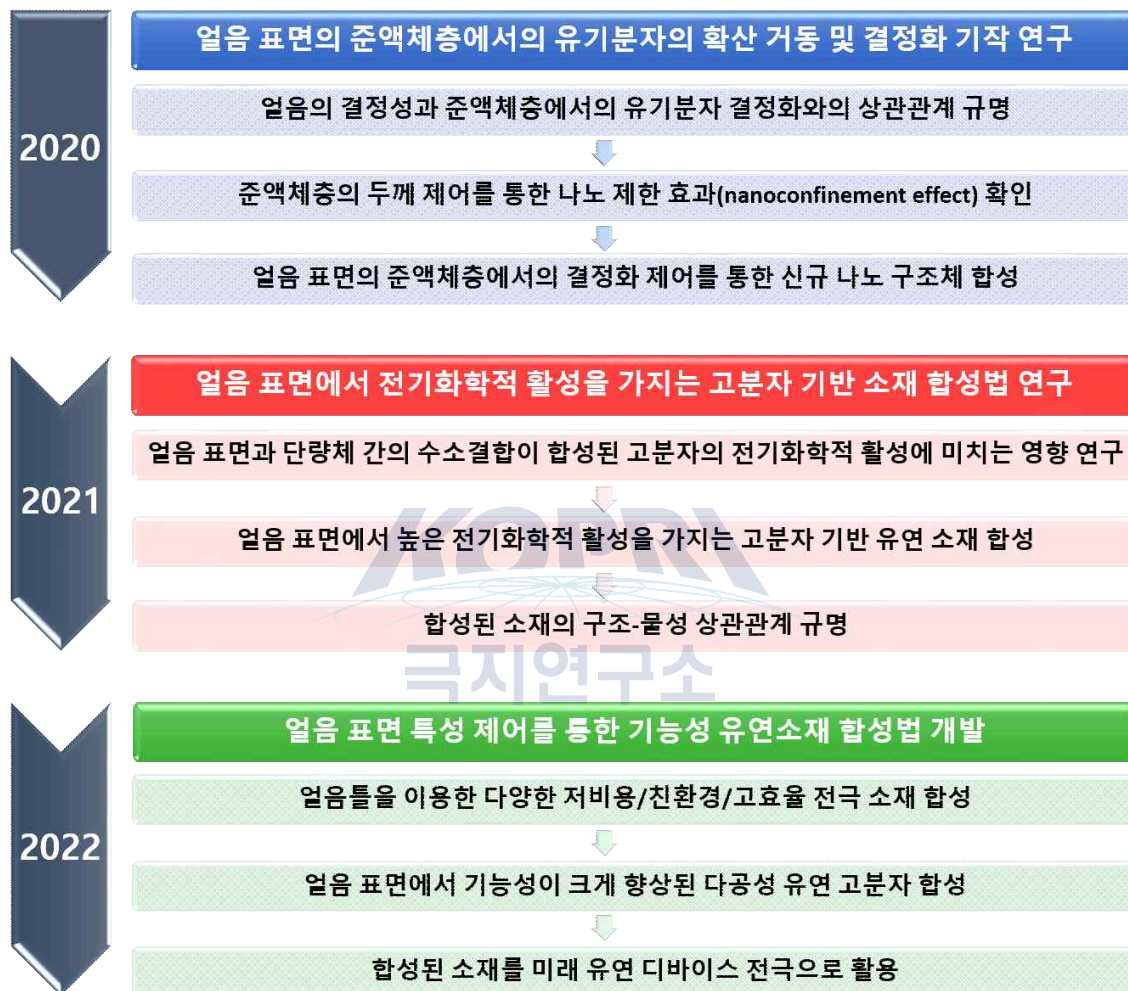


제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

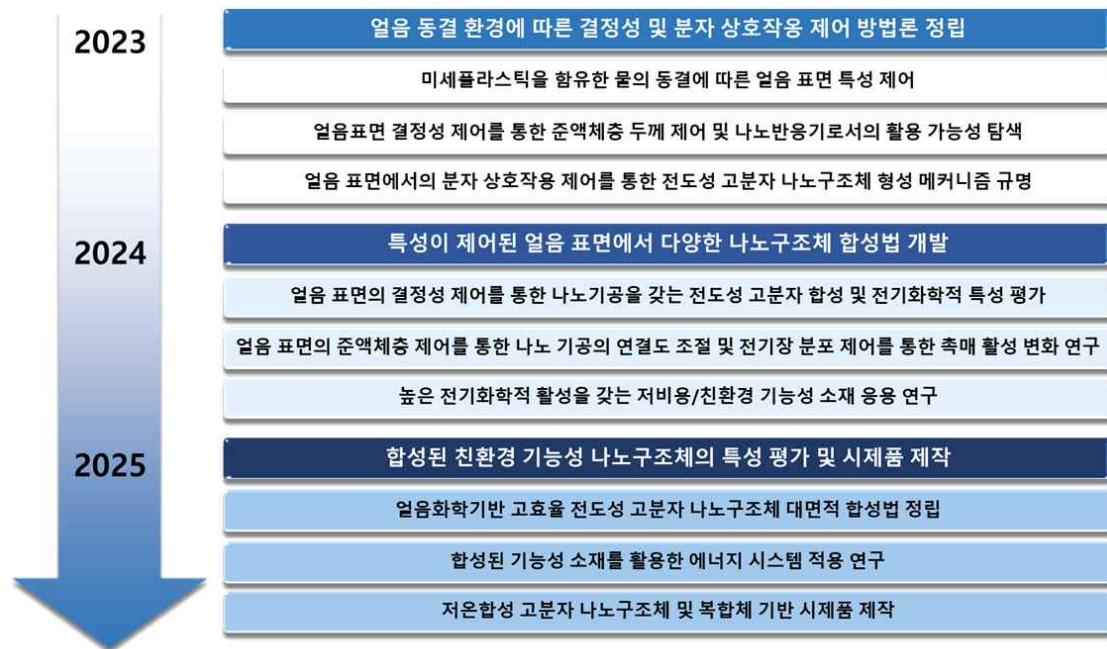
제 1 절 연구개발 방법

1. 추진체계 및 목표달성 방법

가. 2020~2022년 추진체계



나. 2023~2025년 추진체계



다. 목표달성 방법

- 광학현미경을 통한 얼음 표면 분석 및 푸리에 변환 적외선 분광법을 통한 수소 결합 분석.
- 자체적으로 제작된 펄티어 모듈을 통해 온도를 정밀하게 조절하여 준액체층의 두께 정밀 제어.
- X-선 산란 실험을 통한 얼음 표면의 준액체층 두께 조건에 따른 전도성 고분자 구조 분석.
- 전자 현미경을 통해 나노 기공이 도입된 전도성 고분자의 구조 분석.
- 나노 기공을 갖는 전도성 고분자의 기공률 측정과 전기화학적 특성 분석.
- 나노 기공에 따른 전도성 고분자 내의 전기장 분포 시뮬레이션 분석과 전기화학적 활성 분석을 통한 상관관계 규명.

제 2 절 얼음표면에서 합성된 다공성 전도성 고분자 박막의 구조 및 전기화학적 특성 연구

1. 다공성 전도성 고분자 박막의 합성 및 구조 분석

배터리와 같은 전기화학장치의 경우, 물질 수송 측면에 있어, 넓은 표면적을 가지는 것이 유리한 것으로 잘 알려져 있다. 한편, 본 연구진이 앞서 보고한 얼음

표면에서 합성한 2차원 전도성 고분자의 경우 기공이 없는 구조이기 때문에, 이를 다공성 구조의 2차원 나노시트로 합성할 경우 더 높은 표면적과 전기화학적 활성을 가질 수 있을 것으로 기대되며, 궁극적으로 전극 바인더 소재로의 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.

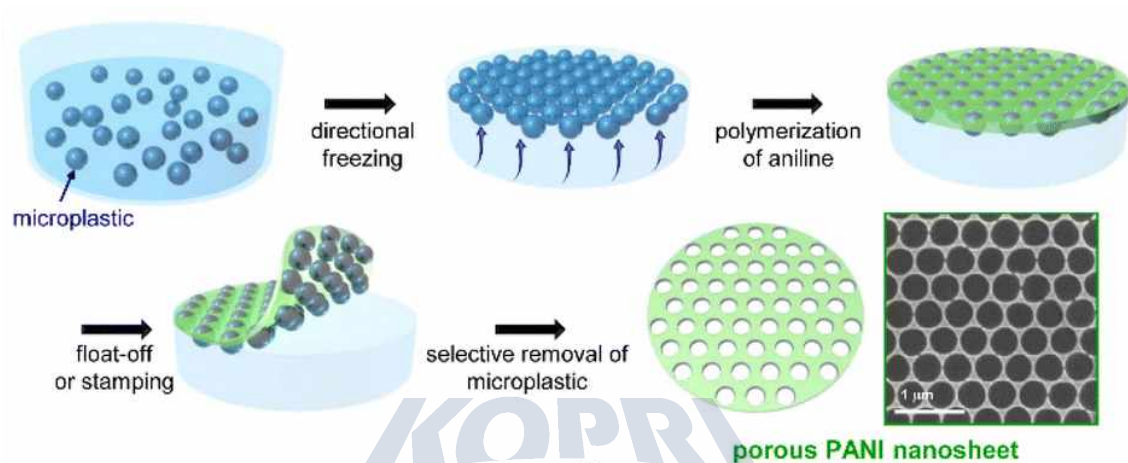


그림 1. 얼음 표면에서 높은 전기화학적 활성을 가지는 다공성 고분자 합성에 대한 도식화.

그림 1은 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.

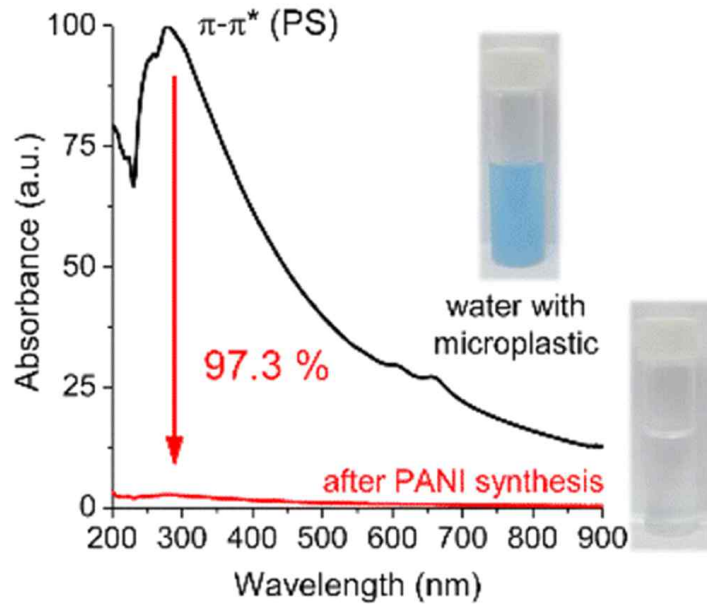


그림 2. 동결하기 전의 미세플라스틱 농도와 동결 후 미세플라스틱을 제거한 뒤의 미세플라스틱의 농도를 보여주는 자외선-가시광선 분광 스펙트럼.

수용액 내의 미세플라스틱에 대한 제거 효율을 확인하기 위하여 그림 2와 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 97.3 %의 미세플라스틱이 제거된 것이 확인되어, 환경적으로 용액 내의 미세플라스틱을 제거하는 데에도 매우 유용한 것을 정량적으로 확인할 수 있었다.

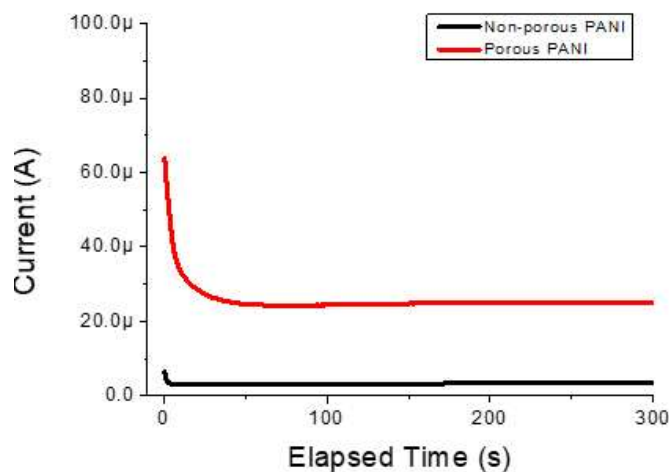


그림 3. 기공이 없는 고분자(Non-porous PANI)와 다공성 고분자(pPANI)의 시간대전류법(chronoamperometry) 곡선.

그림 3은 기공이 없는 고분자(Non-porous PANI)와 다공성 고분자(pPANI)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.

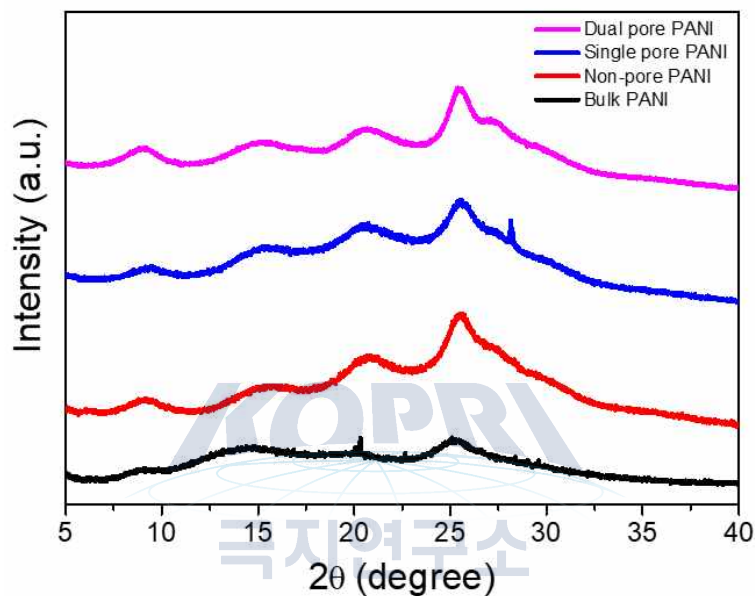


그림 4. 용액 중합 및 열음 표면에서 합성한 폴리아닐린과 다공성 구조의 폴리아닐린의 X-ray diffraction 분석 결과.

이렇게 합성된 다공성 구조의 전도성 고분자의 결정 구조를 확인하기 위하여 그림 4와 같이 X-ray diffraction 실험을 진행하여 결정 구조를 비교하였다. 열음 표면의 물 분자와 단량체의 수소결합으로 인해 더 높은 결정성을 보여주었고, 기공의 유무에 따른 결정 구조에는 큰 영향이 없는 것을 확인하였다. 그 이유로는 열음 표면의 나노입자는 수소결합을 할 수 있는 H-bonding site가 없는 소수성 표면이기 때문에 열음 표면과 단량체 사이의 상호작용이 지배적으로 작용한 것으로 간주된다. 한편 열음 표면에서 합성한 대표적인 전도성 고분자인 폴리아닐린은 합성 조건 및 도핑 처리에 단량체 내의 질소 원자의 전하 상태가 달라지면서 전기화학적 특성이 매우 다양하게 나타난다. 일반적으로 폴리아닐린은 산 도핑으로 인하여 새로운 폴라론 에너지 밴드가 생성되면서 밴드갭 에너지가 줄어 전도도가 향상되어 전기전도성을 장점으로 많이 연구되어왔다. 하지만 양성자 산의 도핑이 된 폴

리아닐린은 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 5처럼 전지에 사용되는 리튬 염을 폴리아닐린에 도핑하여 폴리아닐린을 양극으로 사용했을 때, 전해질과 양전극 사이에 서로 다른 상을 이루는 것이 아니고 같은 전해질을 사용하기 때문에 거의 같은 상이 만들어지기 때문에 고질적인 전극 계면 문제 해결에 도움을 줄 수 있다.

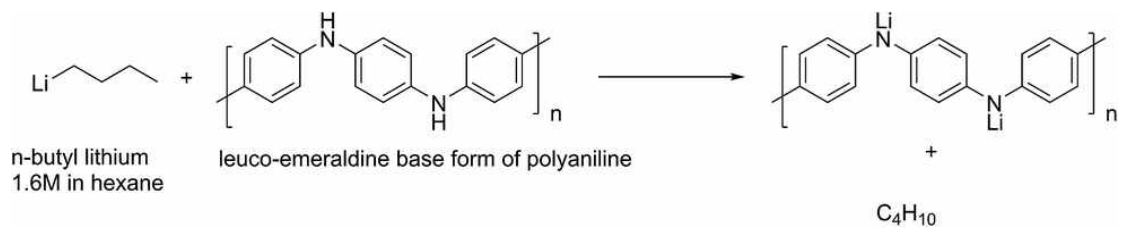


그림 5. 폴리아닐린의 부분 리튬 도핑 프로세스 메카니즘.

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 하게 되면 리튬 이온이 질소원자와 반응을 하여 결합을 이루고 이 질소 원자는 양전하를 가진 상태가 되어 마찬가지로 폴리아닐린의 고분자 사슬을 따라 이동이 가능하다. 하지만 그림 6의 자외선-가시광선 분광 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 π -polaron 밴드 사이의 에너지 준위 차이가 커지면서 전기 전도 특성이 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 충방전 시 비교적 큰 용량과 안정적인 전지 수명을 기대할 수 있다.

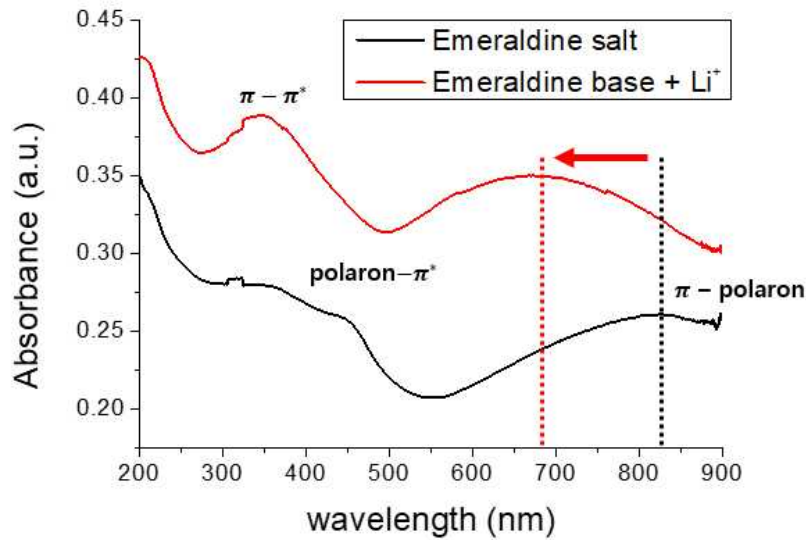


그림 6. 양성자 도핑된 emeraldine salt form과 리튬 이온이 도핑된 emeraldine base form의 자외선-가시광선 분광 스펙트럼.

본 연구진은 얼음 표면에서 2차원 구조의 전도성 고분자를 합성한 것을 시작으로 얼음 표면의 특성과 분자 간 상호작용 제어를 통해 고분자의 구조와 물성 간의 상관관계를 규명하는 근본적인 연구를 진행해 왔다. 나아가, 본 연구진은 제안된 연구를 통해 저온 합성 고분자 나노구조체를 실제 필터 소재로 활용하기 위하여 프로토타입을 제작하여 기존 기성품과의 성능 비교와 친환경성 평가를 통해 학문적 의미 뿐만 아니라 산업적 측면에서 얼음 화학 기반의 친환경 프로세스의 장점을 증명하고자 하였다.

2. 코로나 바이러스 제거 필터 소재로서의 활용

COVID-19 팬데믹을 계기로, 본 연구진은 100 nm 크기의 기공을 가진 다공성 PANI 나노시트(pPN-100)를 활용한 바이러스 필터링 가능성을 고찰하였다. 이를 위해, pPN-100을 PTFE 지지막 위에 옮겨 코로나 바이러스 필터 소재를 준비하여, SARS-CoV-2 바이러스의 거부율을 정량적으로 확인하였다. 압력 조건에 관계 없이 전반적으로 90% 이상의 높은 제거율을 나타내었으며, 0.5 bar의 낮은 압력 조건에서는 96.3%의 높은 거부율을 나타냈다. 또한, pPN-100의 여과 성능은 기존의 100 nm 기공을 가진 Al_2O_3 세라믹 및 폴리카보네이트 막보다 우수함을 비교 분석하였다. (그림 7(a)) 나아가, 여과 후 pPN-100은 초록에서 파란색으로의 색 변화가 관찰되었으며, 이는 PANI와 SARS-CoV-2 사이의 정전기적 상호작용으로 인해 발생한 것임을 자외선-가시광선 분광 스펙트럼으로 확인하였다. (그림 7(b))

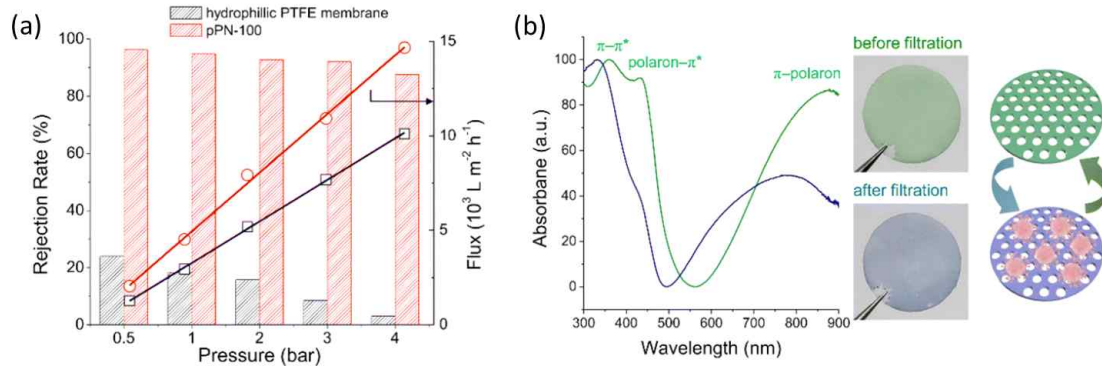


그림 7. (a) pPN-100 소재의 압력에 따른 SARS-CoV-2 바이러스 제거율, (b) 바이러스 제거 전후 사진 및 자외선-가시광선 분광 스펙트럼 결과.

또한 이 소재는 전기장을 이용한 전기영동 흡착을 통해 하전된 입자의 위치와 밀도를 제어할 수 있음을 확인할 수 있었다. (그림 8) 특히, pPN의 기공 크기에 따라 전기영동 흡착에서 차이를 나타내었는데, 기공 크기가 작은 pPN-200은 대부분의 입자가 기공 내부로 이동하는 반면, pPN-400은 입자가 기공 벽면에 선택적으로 흡착됨을 COMSOL 시뮬레이션으로 규명하였다. pPN-200의 경우 기공 내 전기장이 벽면보다 강하게 형성되었고, pPN-400에서는 기공 가장자리에서 전기장이 강하게 나타나는 것으로부터 기인함을 밝힐 수 있었다. 결과적으로, 본 연구진이 개발한 pPN 소재는 바이러스와 같은 하전된 입자를 정밀하게 포획하고, 그 위치를 제어하며, 색 변화로 이를 실시간으로 감지할 수 있는 뛰어난 기능성을 나타내었다.

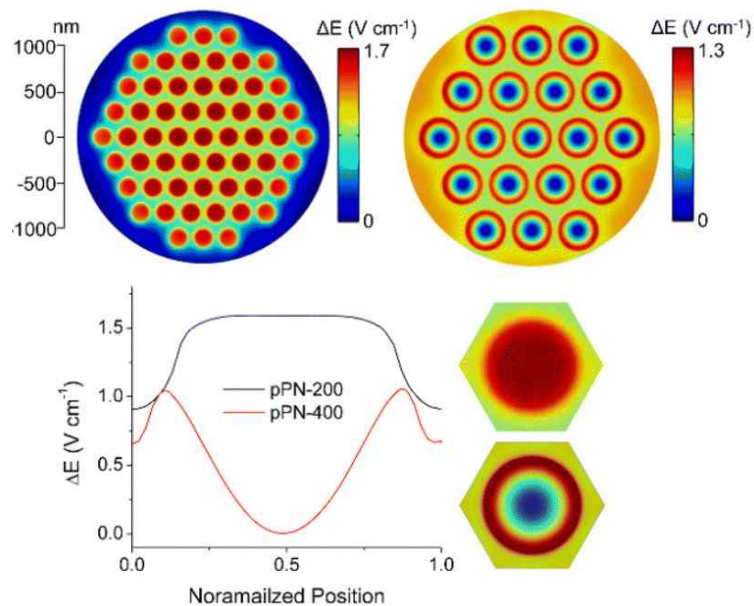


그림 8. 기공 크기에 따른 얼음에서 합성한 다공성 전도성 고분자 박막의 전기장 밀도와 분포 차이를 보여주는 시뮬레이션 결과.

3. 중금속 물질 제거 소재로서의 활용

pPN-100 멤브레인 내부의 bicontinuous하게 연결된 PANI wall의 존재는 다양한 중금속을 흡착할 수 있는 가능성을 제시한다. PANI 표면의 전하로 인해 강한 정전기적 인력이 존재하기 때문이다. 또한 100 nm의 기공은 water flux의 값을 높이는데 큰 기여를 할 것으로 예상하였다. 이렇게 잘 정렬된 기공 구조를 가지는 pPN-100 막의 물 정제 특성을 평가하고자 하였으며, 2종의 2가 이온염($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$)를 사용하였다. 통상적인 역삼투 물 분리막에 비교했을 때 매우 높은 flux 값을 유지하면서도 Cd^{2+} 와 Ni^{2+} 모두에 대해 90% 이상의 높은 제거 특성을 보였다. 특히 Cd^{2+} 에 의해 98% 이상의 우수한 흡착 특성을 보였으며, pPN-100막이 팽윤이 전혀 일어나지 않는 전도성 고분자 막이라는 장점 때문에, 5 bar까지의 압력하에서도 전혀 기계적 변형이 일어나지 않음 또한 확인하였다. 이러한 일련의 결과들은 얼음 위에서 간단한 합성을 통해 대면적으로 개발한 전도성 고분자 막이 다방면의 오염물 제거 분리막으로 효과적으로 활용될 수 있음을 시사한다. 본 연구진이 개발한 분리막은 기계적 강도 뿐만 아니라, 구조적 안정도가 높고 높은 유속 및 중금속 제거율을 높이기 위한 분자 디자인이 가능하다는 점에서 학문적으로 또한 산업적으로 큰 의미를 갖는다.

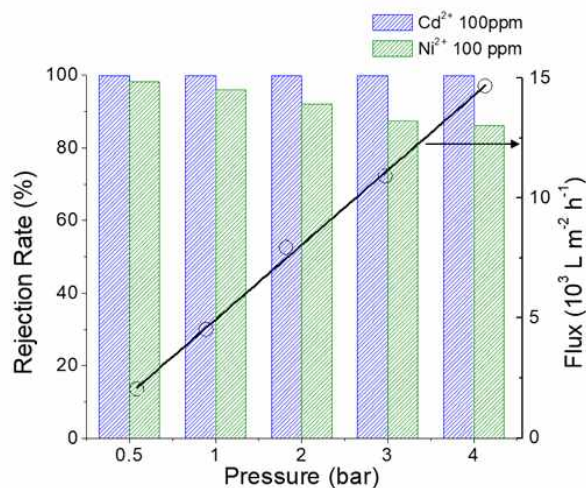


그림 9. pPN-100 소재의 압력에 따른 중금속 필터 특성 실험 결과.

제 3 절 복합 물질 수송이 가능한 다공성 나노시트 소재 개발 및 활용

1. PEG 나노입자가 담지된 다공성 PANI 박막의 합성 및 구조 분석

얼음 표면에서 합성된 단일 기공 다공성 고분자박막에서 추가적인 기능성을 부여하고자 서로 다른 나노입자가 포함된 수용액을 동결시켜 두 가지 나노입자가 균일하게 정렬된 얼음 표면 반응 환경을 최적화하였다. 얼음 표면에서 전도성 고분자 나노시트를 합성한 뒤에 polystyrene (PS) 나노입자를 선택적으로 제거하여 다공성 구조를 만들고, polyethylene glycol (PEG) 나노입자는 다공성 나노시트에 함유시켜 이온 전도 특성을 부여하고자 하였다. PEG 나노입자를 만들기 위해서 실리카 나노입자 합성한 뒤에 표면을 thiol (SH) group으로 개질을 하였고, PEG 말단을 allyl group으로 치환하여 실리카 나노입자 표면에 grafting 하고자 하였다.

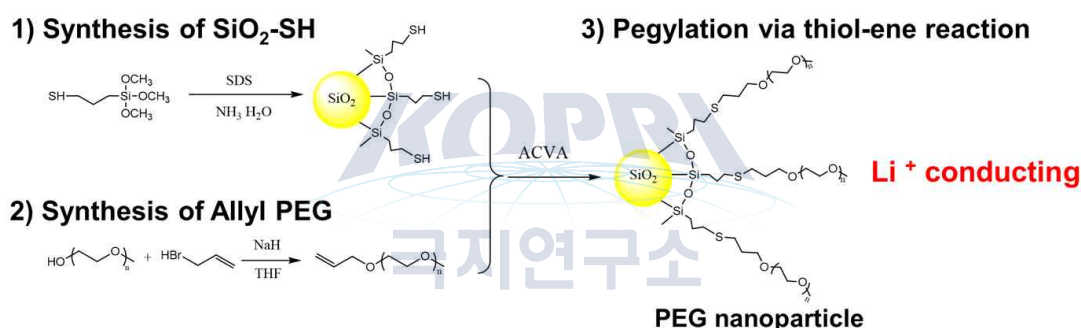


그림 10. PEG가 graft된 실리카 나노입자 합성 스킴.

그림 10의 합성과정을 통하여, 나노입자 크기가 잘 제어된 형태의 PEG/SiO₂ 나노입자를 합성하였고, 본 연구에서는 40 nm의 직경을 갖는 나노입자를 사용하였다. 이전의 연구에서 단일 기공 구조에서 더 나아가 다양한 계층적 구조의 다공성 구조를 얼음표면에서 합성하기 위해서 서로 다른 크기가 섞인 나노입자를 포함한 수용액에서 보이는 얼음표면의 특성을 관찰하였다. 다른 크기가 섞인 나노입자 표면에서는 상대적으로 불규칙한 배열을 나타내어 나노입자들 사이의 열역학적으로 안정한 구조를 갖는 조건에 대한 고찰이 필요하였다. 이번 연구에서는 서로 다른 크기 뿐만 아니라 서로 다른 고분자인 PS와 PEG 나노입자를 사용하기 때문에 고분자 간의 상호작용 및 얼음과의 상호작용을 이해하여 추가적인 얼음 표면 특성 제어 과정이 필요하였다.

서로 다른 고분자 나노입자가 함유된 얼음 표면에서는 아닐린은 세 가지

(PS - π - π stacking, PEG - 수소결합, 얼음 - 수소결합) 상호작용을 통해 배열이 이뤄지기 때문에 농도 및 개수비에 표면 특성을 조절할 수 있고, PS 나노입자 간, PEG 나노입자 간 응집되는 문제가 발생할 수 있다. 이러한 이유로 얼음 표면의 온도 및 반응 시간을 조절하였고, PS 나노입자 분산액과 PEG 나노입자 분산액의 농도 및 부피 비율 또한 최적화 실험이 진행되었다.

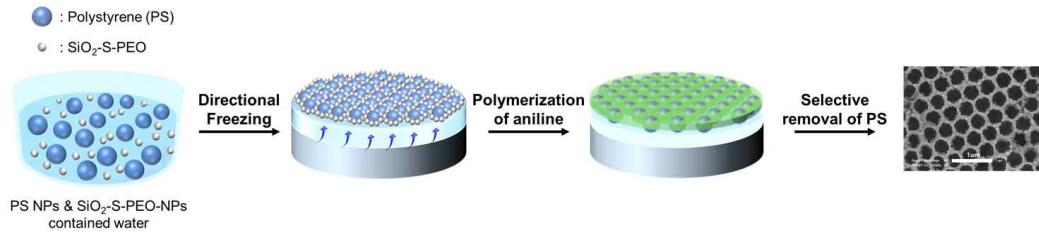


그림 11. PS 나노입자 및 PEG 나노입자가 함유된 수용액의 방향성 동결 기법 및 얼음 표면 특성 제어를 통한 PEG 나노입자가 함유된 다공성 고분자 합성.

그림 11과 같이 PS 나노입자와 PEG 나노입자가 잘 분산된 수용액을 방향성 동결기법을 통하여 얼음 표면의 특성을 제어하였고, 그 위에서 전도성 고분자를 합성하여 PS/PEG 나노입자가 함유된 전도성 고분자 박막을 합성하였다. PS 나노입자를 제거하기 위해 사용된 클로로포름은 PEG 나노입자의 core의 실리카를 녹이지 않고, PANI의 도핑상태에 영향을 주지 않기 때문에 PANI의 결정구조와 전기적 특성을 유지한채로 PEG 나노입자의 전해질 특성을 동시에 보일 것을 기대할 수 있었다.

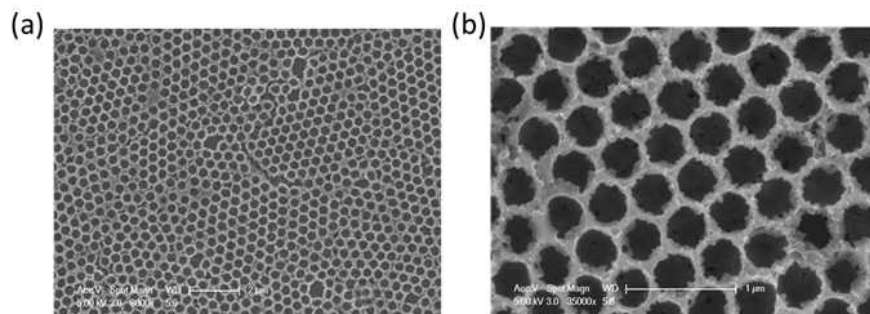


그림 12. Porous PANI/PEG NPs의 SEM 이미지. (a) 대면적의 다공성 전도성 고분자 박막 및 (b) PANI matrix 내의 균일한 PEG NPs의 배열.

얼음 표면의 특성 제어를 통하여 합성된 다공성 전도성 고분자 박막은 수 센티미터 스케일의 대면적과 균일한 배열을 보여준다 (그림 12a). PS 나노입자의

균일한 배열 뿐만 아니라 PEG 나노입자가 다공성 PANI matrix 내에 효과적으로 담지된 것을 확인하였다 (그림 12b).

본 연구진이 오랫동안 개발해온 얼음 표면에서의 고분자 합성은 순수한 얼음에서부터 다양한 첨가물 (PEG, PS 나노입자, PEG 나노입자)을 통해 얼음 표면 결정성을 제어하였다. 순수한 얼음 표면에서는 준액체층의 두께가 molecular scale 이지만 결정성이 감소된 표면에는 confinement effect가 감소하여 고분자가 합성될 때 정렬도 또한 감소하여 결정성이 감소된 전도성 고분자가 합성되었다. 이러한 이유로 PS 나노입자와 PEG 나노입자의 함유된 얼음표면의 준액체층의 두께 또한 증가했을 것으로 예상된다. 본 연구진은 분자 상호작용이 제어된 표면에서 전도성 고분자의 성장 메커니즘을 규명하기 위해 AFM, TEM, XRD 측정을 통하여, 구조 및 모폴로지를 분석 하였다.

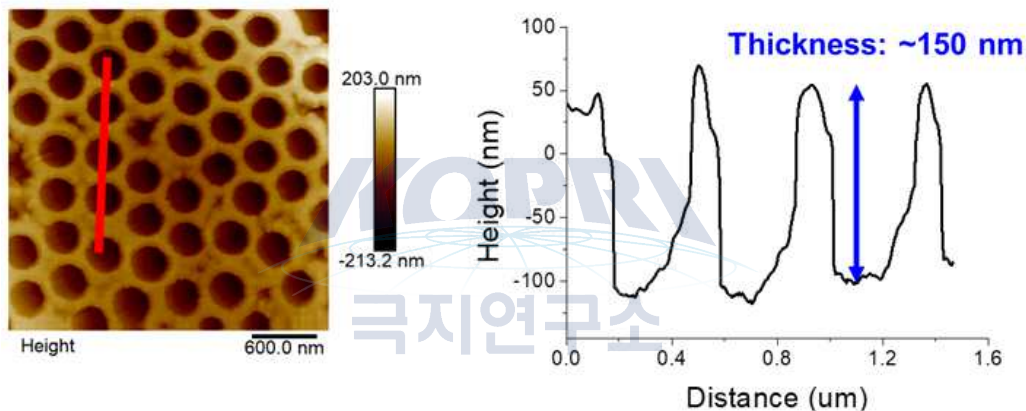


그림 13. AFM 측정을 통한 porous PANI/PEG NPs의 기공 크기 및 두께 분석.

그림 13에서 나타나듯이, 합성된 porous PANI/PEG NPs 박막 두께는 150 nm 수준을 보여준다. 기공을 만들기 위해서 사용된 PS 나노입자는 400 nm인 것을 고려하면, 기공의 직경에 따라 전도성 고분자가 합성되는 공간을 유추할 수 있다. 기공의 직경은 약 400 nm인 것을 고려하면 PS 나노입자의 중간 높이에서 대부분 합성이 진행되는 것으로 판단되며, 이는 기존 PEG 나노입자가 없이 오직 PS 나노입자로만 조성된 환경에서 합성된 다공성 구조와는 다른 것을 알 수 있다. PEG 나노입자가 들어간 환경에서는 PS 나노입자 사이의 빈 공간을 채우기 때문에 단량체가 합성될 때 보다 높은 위치에서부터 합성되어 이러한 구조가 유도된 것으로 간주된다.

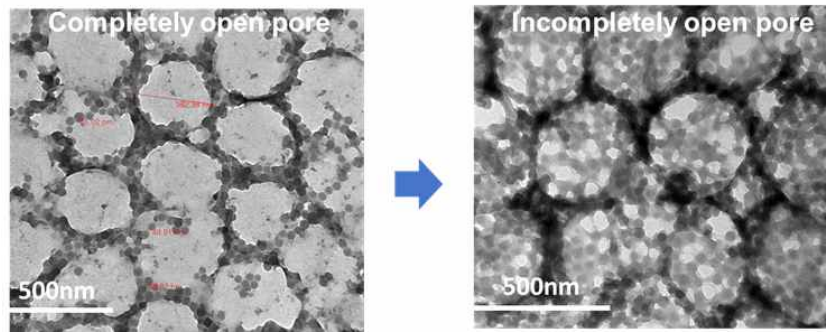


그림 14. PEG 나노입자 농도에 따른 열린 기공과 닫힌 기공의 TEM 이미지.

한편, 합성된 porous PANI/PEG의 이온 전도 특성과 같은 기능성을 활용하기 위해서 박막 내의 PEG 입자의 비율을 높이는 실험을 진행한 바 있다. 그 결과, 특정 농도 이상에서는 나노 입자 간 응집 문제가 있었지만, 농도비와 개수비 (PS:PEG)를 조절하여 응집 없이 균일한 PANI 내의 PEG 담지를 유도할 수 있었다. 그리고 PEG의 비율을 높이는 과정에서 그림 14에서 보는 것과 같이 기공이 완전 열린 형태와 일부 닫힌 기공 형태의 구조를 합성 하였다. PS의 기공의 크기가 400 nm인 것을 고려한다면, 투과되는 입자들이 많아져서 활용도가 제한적일 수 있지만 PEG 나노입자의 밀도가 높아지면서 일부 닫힌 기공이 되었을때는 선택적 투과가 용이한 것으로 예상되었다.

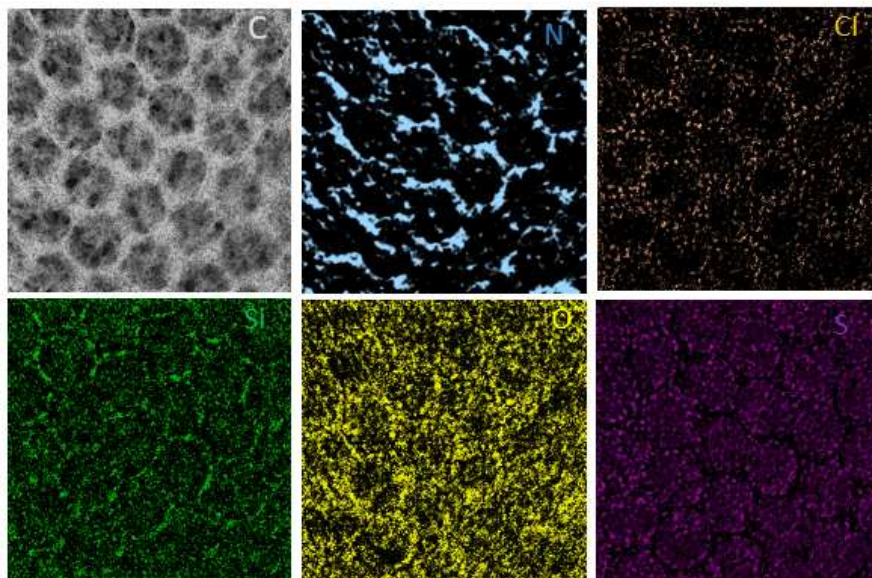


그림 15. 닫힌 기공구조를 갖는 porous PANI/PEG NPs 박막의 TEM-EELS를 통한 elemental mapping (C, N, Cl, Si, O, S).

일부 단힌 기공 구조의 균일한 배열을 확인하기 위해서 TEM-EELS를 활용하여 elemental mapping을 하였고, 그림 15에서 보여주듯이, PEG 나노입자가 PANI의 wall과 기공 안쪽에도 전반적으로 위치해 있는 것을 확인하였다. 질소 mapping을 통해 PANI는 비교적 두꺼운 wall로 구성된 framework에 주로 위치하고 기공 안쪽에는 존재하지 않는 것으로 판단된다. 이는 얼음 표면에서 합성될 때, PANI가 나노입자들 사이를 투과하여 기공을 막는 메커니즘이 아닌 PEG 나노입자 농도 증가로 기공 안쪽을 막은 것으로 해석될 수 있다.

이전의 연구를 통해 PEG와 물 사이의 상호작용이 얼음 표면의 결정성을 감소시켜 합성된 고분자 또한 결정성이 감소되는 부분을 우려하였고, 본 연구에서는 PEG 호모폴리머가 아닌 무기입자 표면에 grafting된 PEG 나노입자를 사용하여 PS 나노입자와 함께 균일하게 배열된 얼음 표면으로부터 고분자 성장을 유도하고자 하였다. PS 나노입자는 단량체인 아닐린과 π - π stacking을 유도할 수 있고, PEG 나노입자는 얼음 및 아닐린과 수소결합을 할 수 있어 기존 연구와 다르게 다양한 분자 간 상호작용을 이해하고 제어하는 데 초점을 맞추었다.

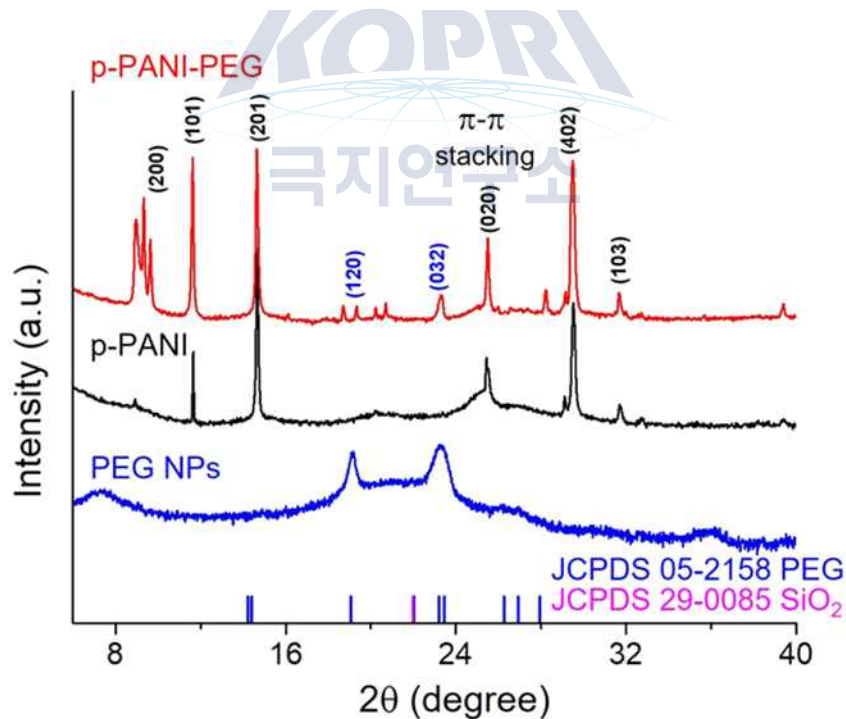


그림 16. 얼음표면 반응 환경 및 PEG 나노입자 유무에 따른 PANI의 X-ray diffraction (XRD) 비교 분석 결과.

AFM이나 전자 현미경을 통해 모폴로지 성장 메커니즘을 유추하였고, X-ray diffraction (XRD) 실험을 통해 결정 구조를 분석하고자 하였다. 결정구조를

XRD 실험 (그림 16)을 통해 비교하였을 때, 기존 용액 중합 및 얼음 표면에서 합성한 PANI와 다른 결정구조를 보여주었지만 여전히 높은 pi-pi stacking 상호작용을 보여주었다. 서로 다른 상호작용을 갖는 고분자 나노입자와 얼음 표면 사이의 다양한 상호작용에 따른 모폴로지 및 구조제어 특성을 확인하였고, 분자 간 상호작용을 정량적, 정성적으로 분석하는 연구를 통해서 나노구조체 형성 메커니즘을 제안할 수 있었다.

2. PEG 나노입자가 담지된 다공성 PANI 박막의 바인더로서의 활용

본 연구진이 얼음 표면에서 합성한 porous PANI/PEG NPs 박막은 전기 전도 특성 뿐만 아니라 PEG 나노입자로 인한 리튬 양이온 수송이 가능하여 기능성 소재로 활용성이 높다. 위 구조 분석 결과를 바탕으로 porous PANI/PEG NPs 나노시트의 전기 전도 특성 및 전기화학 특성 평가를 실시하였다. 선 합성된 porous PANI/PEG NPs의 나노시트의 전기 전도 특성을 평가하기 위하여 -1 V에서 +1 V 범위에서 전류를 측정하였을 때, 그림 17에서 보여주듯이 PEG 나노 입자가 가장 많이 함유된 박막(PS:PEG = 1:60)에서 6 S/cm의 가장 높은 전기 전도도를 나타내었다. 본 연구진은 PEG 나노 입자가 도입되었을 때, PANI의 결정성이 증가한다는 것을 X선 회절 실험을 통해 이미 확인한 바 있다. PANI의 전기 전도도는 고분자 사슬의 결정성과 높은 상관관계를 갖는 것으로 잘 알려져 있으며, 이로부터 PEG 나노 입자 함량이 증가할수록 PANI의 결정성 또한 증가한다는 것을 유추해 볼 수 있다.

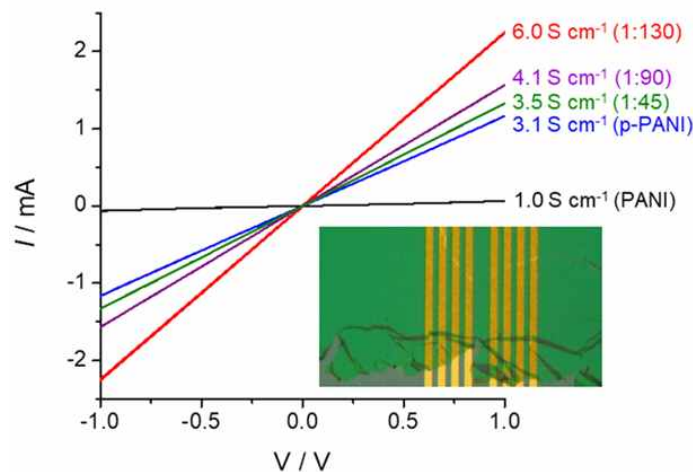


그림 17. PEG 나노입자 비율에 따른 porous PANI/PEG NPs 박막의 전류-전압 그래프.

추가적으로, 다기능 PANI 소재의 리튬 양이온 전도 특성을 확인하기 위해 합성된 다공성 박막을 lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) 용액에 담지하여 리튬염이 도입된 소재를 준비하였다. 이후, blocking electrode에서 전기화학 임피던스분광법 (EIS) 실험을 진행함으로써 전해질 저항을 확인하였다. 그 결과, PEG 나노 입자가 도입되지 않았을 때 보다 전해질 저항이 감소하였으며 PEG 나노 입자의 비율에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내었다. (그림 18) 본 연구진은 PEG 나노 입자 함량이 높아짐에 따라 이온을 전도할 수 있는 도메인 및 자유 부피가 증가하였고 이로부터 높은 이온 전도 효율을 나타내는 것으로 분석하였다. 결론적으로, 전기 전도 특성과 더불어 이온 전도 특성을 가진 porous PANI/PEG NPs 박막은 PEG 나노 입자의 농도 뿐만 아니라 열음 표면의 다른 상호작용 제어를 통해서 나노구조체의 모폴로지 및 전기화학특성을 조절할 수 있음을 규명하였다.

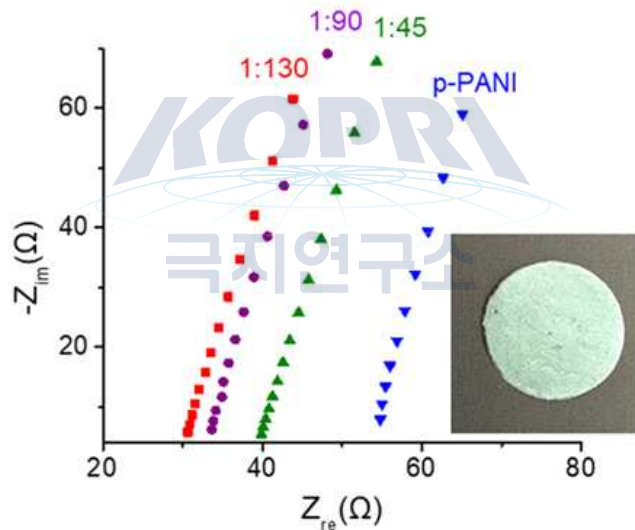


그림 18. 리튬염이 담지된 porous PANI/PEG NPs 박막의 전기화학 임피던스분광법(EIS)을 통한 저항 측정 데이터.

다기능 PANI 소재 인터레이어를 적용한 리튬-황 전지는 순환 전압전류법 분석에서 보다 뚜렷한 산화·환원 피크와 낮은 전압 분극을 나타내어 전기화학적 반응성이 크게 향상되었음을 확인하였다. (그림 19) Randles - Ševčík 분석 결과, 다기능 PANI 소재 인터레이어 도입 시 리튬 이온 확산 계수가 유의미하게 증가하여 빠른 이온 전달이 가능함을 입증하였다. 이는 인터레이어 내 SiO₂ -PEG 나노입자 네트워크에 의해 전해질 접근성과 연속적인 리튬 이온 확산 경로가 동시에 확보되었기 때문으로 판단된다. 또한 Tafel 분석 결과, 폴리설퍼이드의 산화·환원 반응에

대한 기울기가 현저히 감소하여 반응 속도가 효과적으로 가속화되었음을 확인하였다. 반면, PEG 나노구조가 없는 다기능 PANI 소재 인터레이어는 산화·환원 반응 속도 개선에 제한적인 효과만을 보였다. 이러한 결과는 다기능 PANI 소재 인터레이어가 전자 및 이온 전달을 동시에 향상시켜 리튬-황 전지의 반응 동역학을 효과적으로 개선함을 명확히 보여준다.

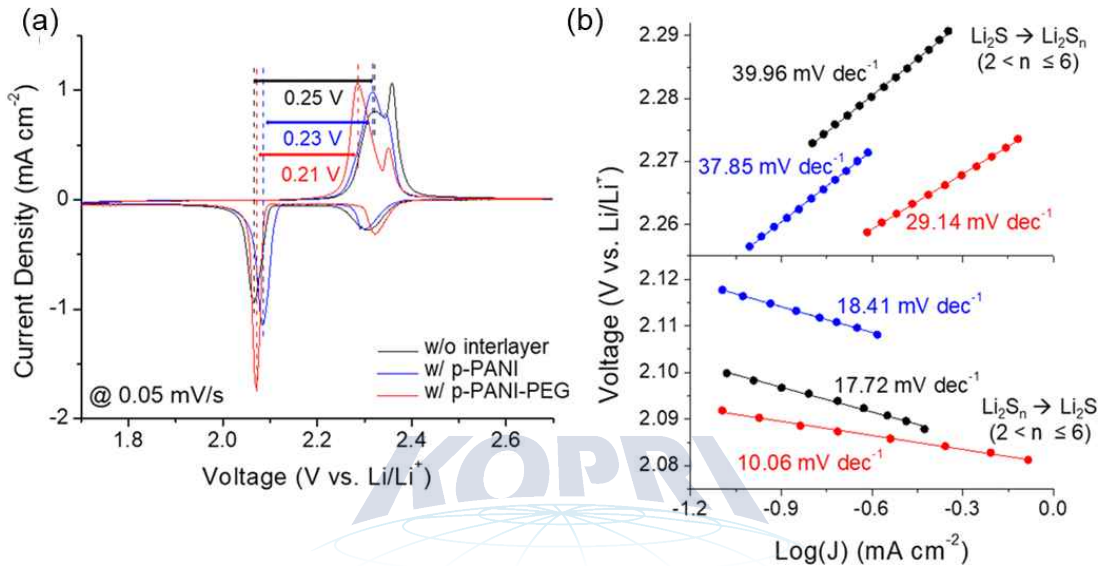


그림 19. (a) 순환 전압전류법 및 (b) 타펠 도식 분석법을 통한 전기화학적 동역학 분석 결과

다기능 PANI 소재 인터레이어를 적용한 리튬-황 전지는 0.1C 조건에서 912 mAh g⁻¹의 높은 비용량과 낮은 전압 분극을 나타내어, 인터레이어가 없는 전지 및 p-PANI 인터레이어 전지에 비해 우수한 성능을 보였다. 이러한 성능 향상은 고 전류 조건에서도 유지되어 0.84, 1.7, 3.3 A g⁻¹에서 각각 789, 717, 544 mAh g⁻¹의 방전 용량과 97% 이상의 높은 쿨롱 효율을 확보하였다. 또한 반복 충·방전 이후에도 안정적인 성능을 유지하여 10회 사이클 이후에도 높은 용량을 유지하였다. 반면, 인터레이어가 없는 전지는 초기 방전 용량이 낮고 사이클 진행에 따라 용량과 쿨롱 효율이 급격히 저하되는 경향을 보였으며, p-PANI 인터레이어 전지는 성능 개선 효과가 제한적이었다.

장기 사이클링 시험에서도 다기능 PANI 소재 인터레이어를 적용한 전지는 120회 사이클 이후에도 618 mAh g⁻¹의 용량을 유지하며 사이클당 0.11%의 낮은 용량 감소율을 나타냈다. 이러한 성능 향상은 전도성 PANI 골격에 의한 전자 전달 개선, PEG 나노입자에 의한 리튬 이온 이동성 향상, 그리고 계층적 pore-in-pore

구조에 의한 폴리설파이드 셔틀 억제가 동시에 작용한 결과로 판단된다.

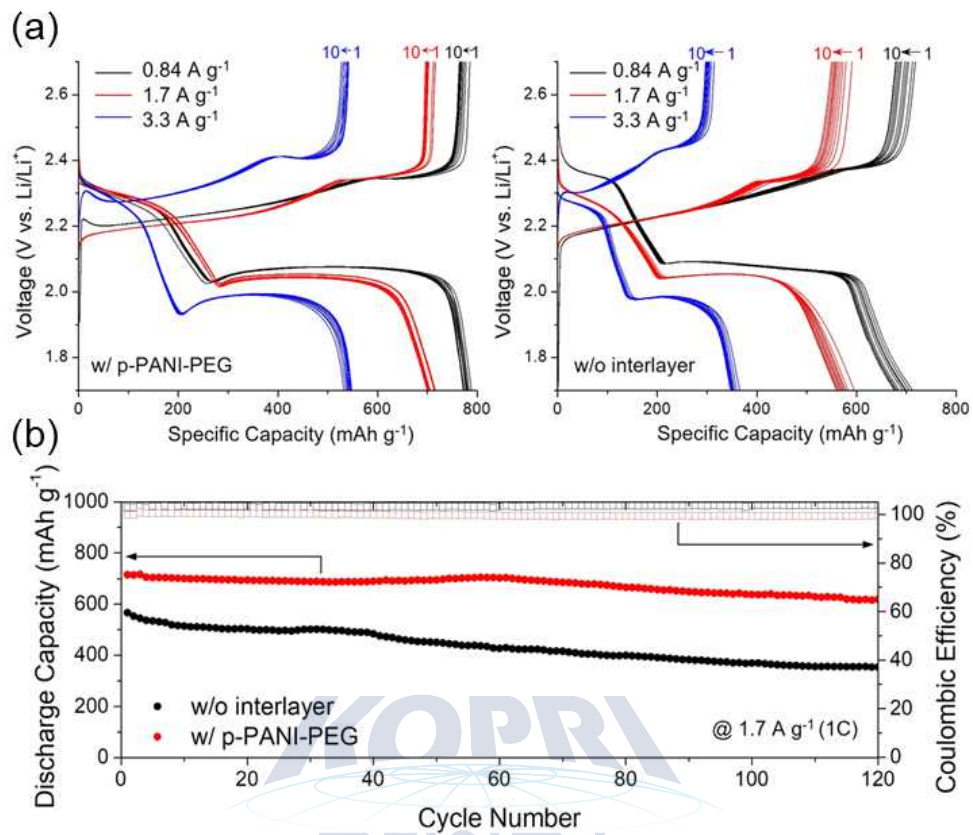


그림 20. 다기능 PANI (P-PANI-PEG) 소재가 도입된 또는 도입되지 않은 리튬-황 전지의 (a) 충방전 곡선 그래프 및 (b) 사용 수명 데이터

제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 1 절 연구개발목표 달성도

성과목표	세부목표		달성 주요내용	달성도(%)
얼음 표면의 준액체층에서의 유기 분자의 확산 거동 및 결정화 기작 연구	1-1	얼음의 결정성과 준액체층에서의 유기분자 결정화와의 상관관계 규명	- 얼음 자체의 결정성 조절 및 확인 - X-선 회절 실험을 통해 얼음 표면의 준액체층에서의 유기분자 결정화 관측	달성도: 100%
	1-2	준액체층의 두께 제어를 통한 나노 제한 효과(nanoc onfinement effect) 확인	- 펄티어 챔버를 이용한 온도 정밀 제어로 얼음 표면의 준액체층 두께 제어 - 얼음 표면에 존재하는 준액체층의 두께와 온도와의 상관관계 확인 - 원자 힘 현미경을 통해 서로 다른 준액체층 조건에서 합성된 고분자물질의 구조 및 두께 분석	달성도: 100%
	1-3	얼음 표면의 준액체층에서의 결정화 제어를 통한 신규 나노 구조체 합성	- 수용액 상과 얼음 표면에서 동일한 고분자를 합성하기 위한 조건 최적화 - 수용액 상과 얼음 표면에서 각각 합성된 물질의 구조적 특성 비교	달성도: 100%
얼음 표면에서 전기화학적 활성을 가지는 고분자 기반 소재 합성법 연구	2-1	얼음 표면과 단량체 간의 수소결합이 합성된 고분자의 전기화학적 활성에 미치는 영향 연구	- 수소결합 상호작용에 기여하는 얼음 기관과, 동일한 조건 하에 수소결합에 영향을 주지 않는 crystalline polystyrene 기관에서 고분자를 합성. - 두 고분자의 비교와 in-situ GI-WAXS 실험을 통해 수소결합이 얼음 표면에서 합성되는 고분자에 미치는 영향 확인	달성도: 100%
	2-2	얼음	- 손쉽게 제거할 수 있는 나노입	달성도: 100%

		표면에서 높은 전기화학적 활성을 가지는 고분자 기반 유연 소재 합성	자를 포함하는 수용액에 방향성 동결 기법을 이용하여 높은 전기화학적 활성을 가지는 다공성 고분자 합성법 개발. - 시간대전류법을 통하여 넓은 표면적으로 인한 다공성 전도성 고분자의 높은 전기화학적 활성 확인	
	2-3	합성된 소재의 구조-물성 상관관계 규명	- X-선 산란 실험을 통해 서로 다른 결정성의 얼음 표면에서 고분자를 합성하여 결정성이 합성된 고분자의 물성에 미치는 영향 확인 - oncotic agent를 도입하여 얼음의 결정성을 체계적으로 조절.	달성도: 100%
얼음 표면 특성 제어를 통한 기능성 유연소재 합성법 개발	3-1	얼음 템플릿을 이용한 다양한 저비용/친환경/고효율 전극 소재 합성	- 얼음 표면의 온도 및 반응 시간을 조절하여 전극 활용에 적합한 두께를 갖는 다공성 구조의 전도성 고분자를 합성하 및 결정 구조 및 분광학적 특성 비교. - 합성된 다공성 전도성 고분자의 전극 소재 활용을 위한 리튬이온 도핑 및 비교 분석	달성도: 100%
	3-2	얼음 표면에서 기능성이 크게 향상된 다공성 유연 고분자 합성	- 기능성을 향상시키기 위해 서로 다른 크기 (50 ~ 500 nm)의 이중 기공을 갖는 다공성 구조의 전도성 고분자 나노시트를 얼음에서 합성. - 동일한 전기장 내에서 기공 크기에 따른 전기장 밀도와 분포 차이를 시뮬레이션 실험을 통해 전기적 특성을 규명.	달성도: 100%
	3-3	합성된 소재를 미래 유연 디바이스 전극으로 활용	- 얼음의 이방성 응고 거동을 이용하여 디바이스 전극으로 활용 가능한 전도성고분자 유연 전극을 제작. - 유연한 기계적 특성과 동시에 고효율의 전하축적을 갖는 전도성 고분자 전극을 제작하여 액추에이터의 전기 기계적 변형 성능을 달성.	달성도: 100%
얼음 동결 환경에 따른	4-1	미세플라스틱을 함유한	- PEG가 grafted된 실리카 나노입자(40nm)를 합성	달성도: 100%

결정성 및 분자 상호작용 제어 방법론 정립		물의 동결에 따른 얼음 표면 특성 제어	- PS 나노입자 및 PEG 나노입자가 함유된 수용액의 방향성 동결 기법 및 얼음 표면 특성 제어를 통한 PEG 나노입자가 함유된 다공성 고분자 합성 - 얼음 표면의 surface energy를 안정화 시키는 특성 제어를 통해 PEG 나노입자가 PANI matrix안에 잘 함유된 균일한 배열을 갖는 구조의 박막 합성.	
	4-2	얼음표면 결정성 제어를 통한 준액체층 두께 제어 및 나노반응기로 서의 활용 가능성 탐색	- 고분자 나노입자의 크기 변화에 따른 얼음 표면의 준액체층 제어 및 다양한 크기의 기공구조를 보여주는 다공성 전도성 고분자 박막 합성 - PEG 나노입자가 포함된 다공성 전도성 고분자 박막의 높은 전기전도도 달성 - 리튬 황 배터리에 양극재 인터레이어 도입하였을 때, 균일한 기공 구조와 전기적 특성을 가지는 전도성 고분자의 특성으로 인해 계면저항 감소. - 유기전극 기반의 리튬 배터리에 분리막에 인터레이어로 도입하여 향상된 충방전 용량을 보였음.	달성도: 100%
	4-3	얼음 표면에서의 분자 상호작용 제어를 통한 전도성 고분자 나노구조체 형성 메커니즘	- 분자 상호작용이 제어된 표면에서 전도성 고분자의 성장 메커니즘을 규명하기 위해 AFM, TEM, XRD 측정을 통하여, 구조 및 모폴로지를 분석. - AFM의 박막의 모폴로지 분석을 통해 PANI가 PS입자 중간 높이에서 합성되는 것으로 유추됨. - PEG 나노입자의 농도를 조절	달성도: 100%

		규명	하여 일부 단헨기공의 구조를 추가적으로 제작하였고, TEM 이미지 분석을 통해 고분자 성장의 반응 메커니즘을 규명함. - XRD 결과에서 높은 pi-pi stacking 상호작용을 보여주었고, 이는 얼음 표면의 PEG 나노입자 또한 단량체와 수소결합을 할 수 있어 다양한 상호작용 특성을 규명함.	
특성이 제어된 얼음 표면에서 다양한 나노구조체 합성법 개발	5-1	얼음 표면의 결정성 제어를 통한 나노기공을 갖는 전도성 고분자 합성 및 전기화학적 특성 평가	- Poly(ethylene glycol) (PEG) 고분자가 graft된 실리카 나노입자와 polystyrene (PS) 나노 입자를 다양한 조성비로 혼합한 얼음을 템플릿으로 하여 전기전도성 고분자인 polyaniline (PANI)를 합성. - TEM을 통해 PANI의 벽 (Wall)에 PEG 나노 입자가 도입된 PANI 박막 구조를 확인. - 조성에 따라 PS 입자에 의한 pore 개폐 정도가 상이한 porous PANI 박막구조를 얻음.	달성도: 100%
	5-2	얼음 표면의 준액체층 두께 제어를 통한 나노기공의 연결도 미세 조절 및 기공 주변 전기장 분포 제어를 통한 촉매 활성 변화 연구	- 전기 전도성이 있는 PANI sheet 벽면에 리튬 이온 전도가 가능한 PEG 나노 입자를 도입함으로써 전기 및 이온 전도가 동시에 가능한 소재를 합성. - PS:PEG 나노입자 조성에 따른 wall-functionalized PANI 나노시트의 전기 전도도와 이온 전도도를 측정. - PEG 나노 입자 비율이 증가할수록 전기 전도도 및 이온 전도도가 모두 향상되었음을 확인.	달성도: 100%
	5-3	높은 전기화학적 활성을	- 용량이 우수한 C₆O₆ 유기 양극재를 합성하였음. - 리튬-유기 전극 소재	달성도: 100%

		갖는 저비용/친환 경 기능성 소재 응용 연구	(Li-organic) 전지 시스템에 wall-functionalized PANI를 interlayer로 도입하여 배터리 특성을 확인. - 전하 전달 저항 및 전극-전해질 계면에서의 저항이 효과적으로 감소되었음. - 충방전 실험을 통해 Li-organic battery의 용량이 크게 증가하였음을 확인.	
합성된 친환경 기능성 나노구조체 의 특성 평가 및 시제품 제작	6-1	얼음화학기반 고효율 전도성 고분자 나노구조체 대면적 합성법 정립	- 균일하고 대면적의 기공이 잘 정렬된 전도성 고분자 합성 및 최적화 과정	달성도: 100%
	6-2	합성된 기능성 소재를 활용한 에너지 시스템 적용 연구	- 합성된 기능성 나노구조체를 에너지 소재에 활용하여 전극 계면의 특성 분석 - 고효율의 전기화학적 특성을 이용한 촉매 특성 비교 분석	달성도: 100%
	6-3	저온합성 고분자 나노구조체 및 복합체 기반 시제품 제작	- 저온합성 기반의 나노구조체의 상용화를 위한 디바이스 디자인 제시 및 프로토타입 제작	달성도: 100%

제 2 절 대외기여도

- 지금까지 얼음 표면에 대한 연구는 주로 얼음의 물리화학적 특성, 준액체층 구조, 수소결합 네트워크 분석 등에 집중되어 왔으며, 얼음 표면을 반응 플랫폼으로 활용하여 다공성 나노시트 구조의 기능성 소재를 합성한 연구는 거의 이루어지지 않았음. 본 연구진은 얼음 표면의 분자 배열과 동결 과정에서 형성되는 계면 특성을 활용하여, 세계적으로 선도적으로 다공성 구조를 갖는 2차원 전도성 고분자 나노시트를 얼음 표면에서 직접 합성하였음.

- 기존의 2차원 전도성 고분자 연구는 그래핀, MXene 등 고가의 2차원 무기 소재와의 복합화에 의존하거나, 기공 제어가 어려운 용액 중합 방식에 한정되어 있었음. 이에 반해 본 연구에서는 방향성 동결 기법과 제거 가능한 나노입자를 도입함으로써, 얼음 표면이라는 단일 플랫폼에서 대면적·다공성·2차원 전도성 고분자 나노시트를 구현한 선도적 합성 전략을 제시하였음. 특히, 본 연구에서 제시한 합성법은 다공성 전도성 고분자 나노시트의 제조와 동시에 용액 내 미세플라스틱과 같은 유해 입자를 얼음으로부터 선택적으로 제거할 수 있음을 정량적으로 입증하였음. 이는 얼음 표면 기반 합성 공정이 환경 정화 기능을 동시에 수행할 수 있음을 세계 최초 수준으로 실증한 사례로, 기존 소재 합성 연구와 차별화되는 중요한 대외 기여임.
- 나아가, 본 연구에서 합성된 다공성 PANI 나노시트를 활용하여 SARS-CoV-2 바이러스 제거 필터로서의 가능성을 검증하였으며, 낮은 압력 조건에서도 90% 이상의 높은 바이러스 제거율을 나타냄을 확인하였음. 이는 얼음 표면에서 합성된 다공성 전도성 고분자 나노시트가 실제 바이오·환경 응용 필터 소재로 활용가능함을 실증한 선도적 연구 성과임. 또한, 동일한 다공성 나노시트를 중금속 이온(Cd^{2+} , Ni^{2+}) 제거용 분리막으로 적용하여, 높은 water flux와 90% 이상의 우수한 제거 효율을 동시에 달성하였으며, 고압 조건에서도 구조적 안정성을 유지함을 확인하였음. 이는 얼음 표면 기반 저온 합성 전도성 고분자 막이 다목적 오염물 제거 필터로 활용될 수 있음을 최초로 제시한 결과임.
- 전도성 고분자 기반 소재는 전기 전도 특성과 이온 수송 기능을 동시에 구현하기 어려워 복합 기능성 소재로의 확장에 한계가 있었음. 본 연구진은 얼음 표면 특성 제어를 통해 PEG 나노입자가 담지된 다공성 PANI 박막을 합성함으로써, 전자-이온 동시 수송이 가능한 다기능 전도성 고분자 나노시트를 세계적으로 선도적으로 제시하였음.
- 기존 다공성 전도성 고분자 연구에서는 기공 형성과 기능성 부여가 별도의 공정으로 이루어졌으나, 본 연구에서는 얼음 표면에서의 분자 상호작용 제어를 통해 기공 구조 형성과 이온 전도 기능을 동시에 유도할 수 있음을 제시하였음. 이는 ‘얼음 표면 기반 동시 공정(구조 형성+기능 부여)’이라는 새로운 설계 전략을 선도한 성과로서, 공정 단순화와 구조 정밀 제어를 동시에 달성할 수 있는 기반을 제공하였음.
- PEG 나노입자의 농도 및 배열 제어를 통해 열린 기공과 닫힌 기공 구조를 선택적으로 구현하고, 이에 따른 이온 수송 및 선택적 투과 특성의 차이를 규명함으로써, 다공성 나노시트의 구조-기능 상관관계를 체계적으로 제시하였음. 이는

향후 분리막, 전극 인터레이어, 에너지 소재 등 다양한 응용 분야로의 확장 가능성을 제공하는 선도적 구조-물성 연구임.

- 나아가, 본 연구에서 개발한 다기능 PANI 인터레이어를 리튬-황 전지에 적용하여 반응 동역학, 고율 특성, 장기 사이클 안정성을 동시에 향상시킴으로써, 얼음 화학 기반 나노시트 소재가 실제 전기화학 디바이스 성능 향상에 직접적으로 기여할 수 있음을 실증하였음. 이는 얼음 표면 합성 기술이 단순한 구조 제어를 넘어 실질적인 에너지 소자 응용으로 확장될 수 있음을 보여주는 세계적 수준의 선도 사례로 의미가 있음.



제 5 장 연구개발결과의 활용계획

- 본 연구를 통해 확립된 얼음 표면에서의 물 분자 배열을 이용한 2차원 전도성 고분자 합성 메커니즘은, 기존 전도성 고분자의 용매 불용성 및 모폴로지 제어 한계를 극복할 수 있는 새로운 합성 전략으로 활용될 수 있음.
- 얼음 표면 화학 제어를 통해 합성된 2차원 전도성 고분자의 나노구조와 전기화학적 특성 간의 상관관계를 체계적으로 분석함으로써, 고성능 전도성 고분자 전극 소재 설계를 위한 구조-물성 설계 메커니즘을 제시하였음.
- 본 연구에서 제안한 합성법은 유해 용매 및 부산물 발생을 최소화하는 친환경적 접근법으로, 지속가능한 전도성 고분자 합성 공정 개발에 활용될 수 있음.
- 합성된 2차원 전도성 고분자는 높은 비표면적과 연속적인 전도 경로를 바탕으로 슈퍼커패시터, 이차전지 전극, 전기화학적 에너지 저장 및 변환 소자 등 다양한 에너지 소재 분야에 적용 가능함.
- 얼음 표면 제어를 통한 나노구조 도입 전략은 전도성 고분자뿐만 아니라 다양한 기능성 고분자 시스템으로 확장 가능하며, 고분자 나노구조 제어 연구 분야에 새로운 실험적 접근법으로 활용될 수 있음.
- 분자 단위에서의 합성 메커니즘 이해를 바탕으로 대면적 합성 공정으로의 확장이 가능하며, 실제 소재 및 디바이스 적용을 위한 재현성과 공정 신뢰성 확보에 기여할 수 있음.
- 본 연구 결과는 친환경 에너지 소재 및 차세대 기능성 고분자 소재 개발을 위한 기반 기술로 활용될 수 있으며, 향후 관련 산업 및 학문 분야 전반에 걸쳐 파급 효과를 가질 것으로 기대됨.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

○ 준액체층(quasi-liquid layer)의 나노 반응기로의 활용 사례

- 물이 고화될 때 고분자가 얼음 결정 경계로 밀려나는 현상을 이용해 대면적 2D PEDOT:PSS 시트를 얼음 템플레이팅으로 제조하여 supercapacitor 소재로 활용하였음. (*ACS Nano* **2021**, *15*, 8870-8882)
- 얼음 표면의 준액체층을 나노-리액터로 활용해 중합의 열역학·동역학을 정밀 제어하였으며 합성된 2D PANI로 제작한 chemiresistive 센서가 상온·대기 중에서 암모니아를 10 ppt까지 검출 가능하며 우수한 선택성·반복성을 보고하였음. (*Macromol. Rapid Commun.* **2024**, *45*, 2400037)

○ 2차원 신소재의 바이러스 필터/제거 활용 사례

- 액정성 자기조립 구조를 고정화해 정렬 나노채널 막을 만들고, SARS-CoV-2 및 수계 바이러스 제거 성능을 제시함. (*J. Mater. Chem. A*, **2023**, *11*, 22178-22186)
- 이온성 액정 기반 나노채널 멤브레인을 이용해 바이러스 혼합 용액에서 바이러스 제거 가능성을 제안함. (*Polymer Journal* **2022**, *54*, 821-825)

○ 2차원 신소재의 리튬 전지 바인더/인터레이어로서의 활용 사례

- 상용 전도성 고분자를 바인더/도전재로 동시에 활용해 전극 제조를 단순화할 수 있음을 보였으며, 우수한 전기화학 특성을 나타냄. (*ACS Nano* **2016**, *10*, 3702-3713)
- Polysaccharide 기반 고분자를 바인더로 활용해 Li-S 배터리의 성능 개선과 함께 수계 공정 기반의 친환경 전극 제조 가능성을 제시함. (*Communications Materials* **2025**, *6*, 17.)

제 7 장 참고문헌

1. Bartels-Rausch, T.; Jacobi, H.-W.; Kahan, T. F.; et al. A review of air - ice chemical and physical interactions (AICI): liquids, quasi-liquids, and solids in snow. *Atmos. Chem. Phys.* **2014**, *14*, 1587-1633.
2. Grannas, A. M.; Jones, A. E.; Dibb, J.; et al. An overview of snow photochemistry: Evidence, mechanisms and impacts. *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, *7*, 4329-4373.
3. Sazaki, G.; Zepeda, S.; Nakatsubo, S.; et al. Quasi-liquid layers on ice crystal surfaces are made up of two different phases. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109*, 1052-1055.
4. Sazaki, G.; Asakawa, H.; Nagashima, K.; et al. How do quasi-liquid layers emerge from ice crystal surfaces? *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 1761-1766.
5. Bergmann, M.; Mützel, S.; Primpke, S.; et al. White and wonderful? Microplastics prevail in snow from the Alps to the Arctic. *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaax1157.
6. Aves, A. R.; Revell, L. E.; Gaw, S.; et al. First evidence of microplastics in Antarctic snow. *The Cryosphere* **2022**, *16*, 2127-2145.
7. Mountford, A. S.; Morales Maqueda, M. A. Modeling the accumulation and transport of microplastics by sea ice. *J. Geophys. Res. Oceans* **2021**, *126*, e2020JC016826.
8. Mart, L. Seasonal variations of Cd, Pb, Cu and Ni levels in snow from the eastern Arctic Ocean. *Tellus B* **1983**, *35B*, 131-141.
9. Garbarino, J. R.; Snyder-Conn, E.; Leiker, T. J.; Hoffman, G. L. Contaminants in Arctic snow collected over northwest Alaskan sea ice. *Water Air Soil Pollut.* **2002**, *139*, 183-214.
10. Zhong, Z.-P.; Tian, F.; Roux, S.; et al. Glacier ice archives nearly 15,000-year-old microbes and phages. *Microbiome* **2021**, *9*, 160.

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.