

산학연 연구실 소개(3)

한양대학교 화학과 고분자 나노 재료 연구실

(Polymer Nano Materials Lab. (PNML), Hanyang University)

주소: 서울특별시 성동구 왕십리로 222 자연과학관 (우:04763)

전화: 02-2220-2556

E-mail: youngjkang@hanyang.ac.kr; Homepage: <http://kang.hanyang.ac.kr>

연구책임자 | **강영중** 교수
한양대학교 화학과

1. 연구실 소개

측정장비들이 점점 발달되면서 인류는 원자의, 분자의 크기인 나노 스케일까지 다룰 수 있게 되었다. 나노물질은 기반이 되는 물질에 따라 광학, 센서, 액츄에이터 그리고 에너지 분야에서 다양하게 활용될 수 있다. 고분자 소재의 경우 나노 스케일에서의 작은 구조적 변화가 거시적 물성에서 많은 변화를 유발할 수 있는데, 이를 기반으로 물리적 화학적 방법을 통해 고분자 소재의 구조적 변화를 유도하여 이를 통한 거시적 물성의 개선을 이루어 낼 수 있으며, 나아가 기존의 단점을 개선하거나 기존과 전혀 다른 방식으로 고분자 소재를 활용할 수 있게 되었다.

본 연구실은 2007년 설립된 이후, polystyrene-*b*-quaternized poly(2-vinyl pyridine) (PS-*b*-P2VP)를 이용한 광결정 소재에서부터 PbX_2 -DMSO를 전구체로한 $FAPbX_3$ 페로브스카이트 나노 결정 합성, 폴리 메틸미타아크릴레이트의 결정화에 이르기까지 다양한 나노 소재의 개발과 그들의 응용성에 대한 연구를 수행해 왔다. 무기 소재 기반이 아닌 유기 고분자 소재를 기반으로 한 고분자 광결정은 유연한 물성을 이용한 색의 가변성을 통해 차세대 디스플레이 소자로서의 응용 가능성을 보여주었다. 또한 빛, 전기, pH같은 다양한 외부 요인을 통해 반사색을 조절할 수 있어 다양한 시스템에서의 활용 가능성을 보여주었다. 또한 페로브스카이트 분야에서 합성하기 어려웠던 $FAPbX_3$ 나노 결정을 전구체를 PbX_2 에서 PbX_2 -DMSO로 대체하여 상온에서 쉽게 합성하였으며, 이렇게 합성한 페로브스카이트를 고분자로 감싸 보호하는 방법을 통해 물과 유기 용매에 대해 안정성이 뛰어난 페로브스카이트를 합성하여 LED 소자로서의 활용 가능성을 보여주었다.

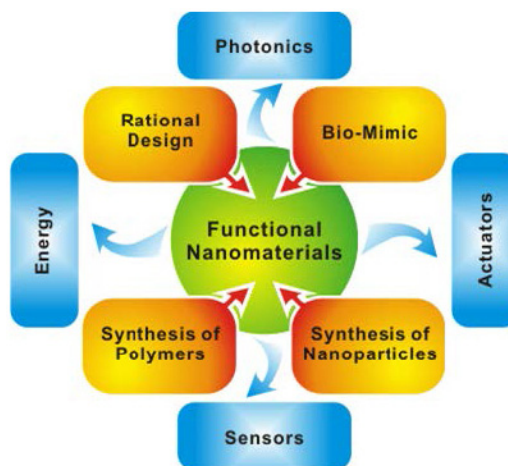


그림 1. 고분자 나노 재료 연구실의 주요 연구분야.

최근에는 기존에 매우 힘들다고 알려져 있던 PMMA의 결정화를 공융계(eutectic system)를 통해 비교적 쉽게 이루어 내어 이를 기반으로 다양한 비정질형 고분자의 결정화 및 그 응용성에 대한 연구를 진행 중이다.

2. 주요 연구 분야

2.1 유기 고분자 기반 광결정

2.1.1 블록 공중합체 기반의 광결정 소자

광결정은 굴절률의 차이가 있는 2가지 이상의 물질이 반복되는 구조의 규칙적 배열에 의해 특정한 파장의 빛을 반사한다. 이때 반사하는 빛의 범위를 광밴드갭(photonic band gap)이라고 하며 가시광선 범위의 광밴드갭을 가질 때 나타나는 광결정의 색은 반사색이라고 한다. 유기 고분자 기반 광결정은 기존의 고전적 무기 소재 기반 광결정에 비해 소프트한 특징을 가지고 있어, 기존의 무기 소재 광결정에서 다루기 힘들었던 비대칭, 비선형 구조의 광결정 제조뿐만 아니라 외부 자극을 통해 광밴드갭을 조절할 수 있는 가변 광결정을 합성할 수 있다. 본 연구실에서는 PS-*b*-QP2VP를 이용하여 물 속의 salt의 농도에 따라 광밴드갭을 조절할 수 있는 고분자 광결정을 제작하였다(그림 2). PS-*b*-QP2VP 중 QP2VP만이 물을 흡수하여 팽윤하게 되고 이로 인해 PS-*b*-QP2VP 광결정의 구조가 변화하게 되고 물속의 crosslinking agent의 농도를 적절하게 조절함으로써 반사색을 직접적으로 조절할 수 있었다(*Nature Materials*, 2007). 더 나아가

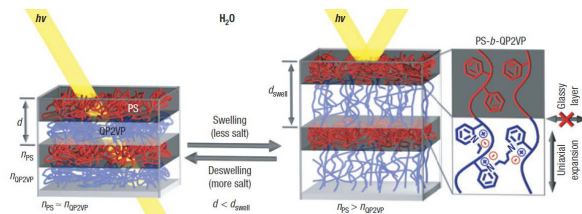


그림 2. PS-*b*-QP2VP를 기반으로 한 광결정 필름 합성.

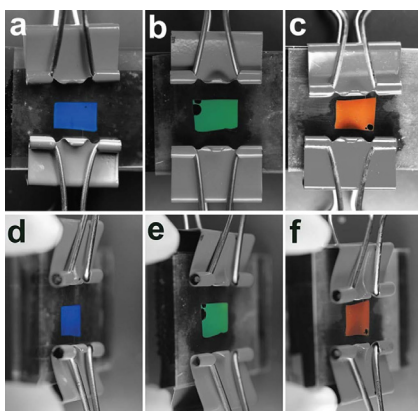


그림 3. 각도의존성이 없는 실리카 나노입자 기반의 photonic solution.

QP2VP 영역에 실리카 나노입자를 첨가하거나(*J. Am. Chem. Soc.*, 2009) 팽윤 용액의 pH를 변화시키는(*Angew. Chem.*, 2011)하는 다양한 방법을 통해 다양한 종류의 가변광결정 필름을 제작하였다.

2.1.2 구형 나노 입자기반 준비정질 광결정 소자

기존의 광결정들의 광밴드갭은 반복 구조의 방향성 때문에 빛의 입사각에 많은 영향을 받는다. 따라서 광결정을 보는 방향에 따라 반사색이 변하게 된다. 이를 해결하기 위해서 많은 연구팀들이 실리카 나노입자의 단거리 정렬(short-range ordering)을 통해 각도의존성이 없는 준비정질의 photonic solution을 제조하였다. 준비정질 photonic solution은 실리카 나노입자를 적절한 농도로 물에 분산시켜 손쉽게 제작 가능하다. 그러나 이러한 방법으로 제조한 photonic solution의 경우 실리카 나노입자 자체의 색과 낮은 반사율로 인해 solution의 색 재현력이 굉장히 낮다.

본 연구진은 이러한 문제점을 해결하기 위해 특정한 광밴드갭을 가지는 photonic solution에 해당 광밴드갭과 같은 파장의 빛을 흡수하는 염료를 소량 첨가하면 반사율이 증가하는 결과를 이용하여 실리카 나노입자의 표면에 폴리도파민을 코팅한 실리카 나노입자를 photonic solution에 소량 첨가하여 가시광선 전 영역에서의 색재현력을 200% 이상 끌어 올린 photonic solution을 제작하였다. 이러한 색재현력의 강화는 photonic solution의 장점인 반사색의 각도의존성 극복과 더불어 야외용 저전력 디스플레이 소자로서의 응용가능성을 높였다.

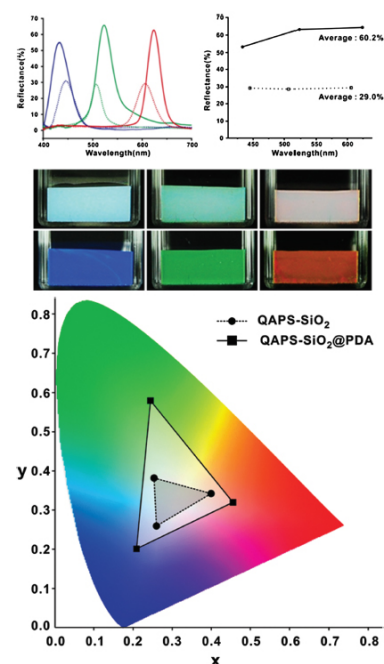


그림 4. PDA코팅 나노입자의 도핑을 통해 채도를 향상시킨 photonic solution 제조.

2.2 페로브스카이트

페로브스카이트는 높은 흡수계수와 낮은 엑시톤 결합에너지, 긴 엑시톤 확산거리, 할로젠 원소를 바꿈으로써 쉽게 조절 가능한 밴드갭 등의 장점으로 인해 태양전지, 발광 다이오드(LED) 등의 재료로 각광받고 있다. 특히 페로브스카이트 나노 결정은 광 발광 양자 수율이 높아 LED 재료로써 더욱 적합하다. 하지만 FAPbX_3 (FA=Formamidinium, X=halide) 나노 결정은 FA의 크기가 크기 때문에 합성되기가 어렵다.

본 연구실에서는 PbX_2 대신 PbX_2 -DMSO를 전구체로 사용함으로써 FAPbX_3 나노 결정을 성공적으로 합성하였다 (Chem. Mater, 2017). DMSO가 PbX_2 의 사이의 간격을 벌리면 FAX가 DMSO의 자리에 들어와 FAPbX_3 나노 결정을 쉽게 합성할 수 있다(그림 5). 이 합성은 상온에서 이루어지고, 색 순도가 높으며, halide를 바꾸거나 올레일아민 리간드의 양을 조절함으로써 가시광선 전 영역(408~784 nm)에 걸쳐 넓은 색상을 나타낼 수 있기 때문에 LED에서의 응용성이 높다.

더 나아가 본 연구실에서는 페로브스카이트와 고분자 전구체의 혼합용액을 UV광중합을 통해 고분자 네트워크 사이의 공간의 선택적 조절을 통해 특정한 공간에 FAPbX_3 나노 입자를 합성함으로써 마이크로패터닝 페로브스카이트를 제작하였다(Adv. Mater, 2018). 이 방법으로 합성된 페로브스카이트 고분자 복합체는 물과 여러 유기 용매에서 뛰어난 안정성을 가지고 다양한 색상의 고해상도 패터닝 이미지를 얻을 수 있다(그림 7). 이 연구를 통해 페로브스카이트가 컬러 필터의 제작에 응용될 수 있는 가능성을 제시하였다.

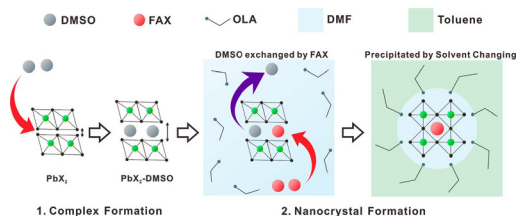


그림 5. PbX_2 -DMSO를 전구체를 통한 FAPbX_3 나노 결정 합성의 모식도.

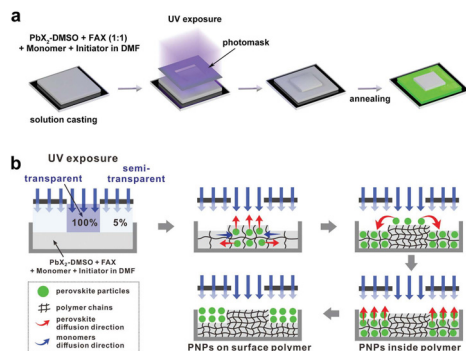


그림 6. Size exclusion lithography를 통한 FAPbX_3 나노입자 합성.

2.3 고분자 결정화

고분자 결정화는 고분자의 응용 분야를 넓힐 수 있는 방법 중 하나로 그동안 자연과학 계열과 더불어 공학 계열에서도 많은 관심을 보이며 활발히 연구가 이루어져 왔다. 하지만 비교적 간단한 단분자 물질의 결정화와는 달리, 고분자의 결정화는 열역학적인 법칙뿐만 아니라 고분자 사슬의 움직임 등의 동역학적 요인들도 영향을 미치기 때문에 그 원리를 완벽히 이해하는데 아직까지도 어려움을 겪고 있다. 또한 고분자는 결정이 생성되기 전 엉켜 있는 사슬을 풀기 위해 사행 운동을 하게 되는데, 이 때 발생하는 엔트로피 손실로 인해 안정적으로 결정화를 이루기 전에 다시 사슬이 꼬여 있는 구 형태로 돌아가게 되는 문제점이 존재한다. 이를 극복하기 위해 비정질 고분자의 사슬을 인위적으로 피는 기계적 인장이 주로 사용된다.

범용 플라스틱으로 잘 알려진 폴리메틸메타아크릴레이트(poly(methyl methacrylate))는 안경 렌즈와 인공삽입물 등 많은 분야에 활용되며, 대표적인 비정질 고분자 중 하나이다. 이 고분자가 지니는 부피가 큰 결사슬은 결정화를 위해 사슬이 펴지는 과정에서 상당한 입체 장애를 발생시키고 고분자의 마찰력 또한 크기 때문에 결정화가 어렵다고 알려져 있다. 하지만 본 연구실에서는 엔트로피 희석제인 벤조산(benzoic acid)을 이용한 독특한 방법으로 폴리메틸메타아크릴레이트의 결정화를 이루었다(Materials Today, 2020).

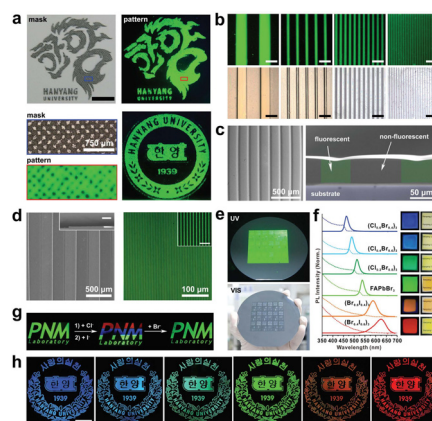


그림 7. 다양한 색상의 고해상도 패터닝 필름.

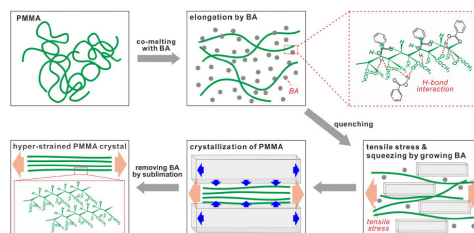


그림 8. 엔트로피 희석제와 빠른 담금질을 이용한 고분자 결정화 과정의 모식도.

이 고분자의 결정화는 벤조산과 혼합하여 녹인 뒤 담금질하여 결정화시키는 방법(그림 8)을 사용하였다. 이 과정에서 고분자 결사슬의 카보닐기가 같이 섞여 넣어준 벤조산의 하이드록실기와 수소 결합을 형성하며 엔트로피 손실을 보완해주고, 이후 빠른 담금질은 고분자 사슬에 인장 응력을 축적시켜 준다. 따라서, 고분자 결정화에서 보편적으로 발생하는 문제점과 고분자 자체의 한계점들을 극복할 수 있었으며 이렇게 만들어진 고분자 결정은 높은 녹는점($270^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$)을 나타냈다.

본 연구실에서는 이 새로운 결정화 방법을 이용하여 결정화시킨 고분자 결정이 이전까지의 고분자 결정들과는 다른 특성을 지니는 것을 확인하였다. 생성된 고분자는 한가지 축으로만 정렬된 1D-hypo 결정 구조를 가지며 그림 9와 그림 10에 나와있는 것과 같이 결정화의 여부가 입체 규칙성과 분자량에 거의 무관하기 때문에 높은 분자량을 가진 동일 배열-, 혼성 배열-, 규칙성 교대 배열 폴리 메타아크릴레이트 모두 빠른 시간 내에(1초 미만) 결정을 이루는 것을 확인하였다. 결정화된 고분자는 동일한 고분자의 비정질 상태와 비교하여 20배가량 향상된 저장 탄성률을 자랑하였다. 이 외의 다른 물질적 특성들의 변화도 분석 중에 있으며, 기존에는 비정질 상태 고분자의 한계점으로 인해 활용하지 못하였던 분야에도 적용될 수 있는지 그 응용 가능성 또한 연구 중에 있다.

더 나아가 본 연구실에서는 엔트로피 희석제와 빠른 담

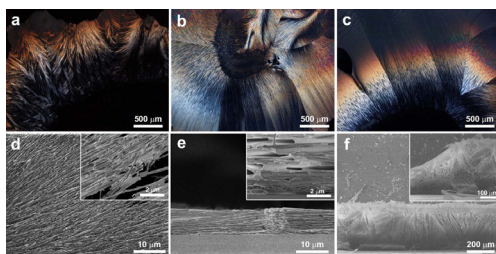


그림 9. 입체 규칙성에 무관하게 일차원적으로 배열된 폴리메틸메타아크릴레이트의 (a-c) 편광 광학 현미경, (d-f) 주사 전자 현미경 이미지.

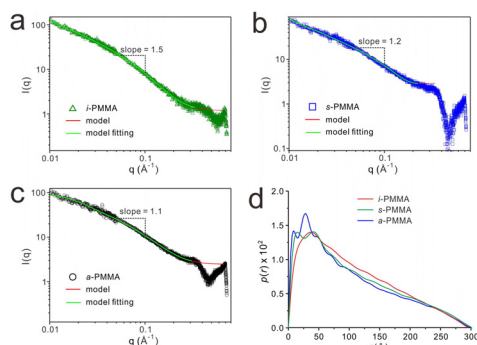


그림 10. 폴리메틸메타아크릴레이트/벤조산 혼합 용액의 X-선 소각 산란 분석 그래프.

금질을 이용한 결정화의 메커니즘을 좀 더 정확히 규명하고자 고분자 물리에 기반한 연구를 진행하고 있다. 이와 더불어 개발한 결정화 방법을 용액 공정에 접합시켜 좀 더 편리하고 범용성 있게 발전시키려 하고 있으며, 이를 통해 여러 디바이스에 활용될 수 있도록 필름과 같은 형태를 손쉽게 만들 수 있는 방법도 연구하고 있다. 또한 이 결정화 방법을 폴리메타메틸아크릴레이트만 국한하지 않고 폴리카보네이트(polycarbonate) 및 강유전성 고분자 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride)를 비롯한 다양한 고분자에 적용해 해당 고분자들의 물성과 응용 범위를 넓히는 연구도 진행하고 있다.

3. 연구실 현황

한양대학교 화학과 고분자 나노재료 연구실은 지난 13년간 고분자재료 및 유기/무기 물질을 이용하여 화학, 물리, 엔지니어링과 같은 다양한 연구분야의 종합적 이해와 해석을 바탕으로 새로운 나노 물질 개발 또는 그들을 이용한 광학, 센서, 액츄에이터 등의 연구를 지속적으로 진행해 왔다. 현재는 강영종 교수님과 함께 연구교수 2명, 석박사 통합과정 6명, 석사과정 5명 및 2명의 학부 연구생이 무질서하게 배열되어 있는 다양한 기본적 나노물질들을 이용하여 특정 배열을 가진 새로운 고차원 나노물질 및 나노 구조 물질의 물리적 성질을 조절하는 연구를 진행하고 있다. 최근에는 비정질 폴리메틸메타아크릴레이트에 특정한 배열을 만드는 공정을 개발하여 *Materials Today* 국제 학술지에 논문을 게재하였으며, 고분자 물성에 대한 연구와 함께 페로브스카이트 나노 입자 합성 및 물성 연구를 바탕으로 *Advanced Materials*, *Chemistry of Materials* 등 다양한 국제 학술지에 논문들을 게재하였다. 이러한 연구 성과로 2020 춘계 고분자 학회에서 중견학술상을 수상하였다. 더 나아가 고분자 나노 구조체 연구를 바탕으로 PMMA뿐만 아니라 산업에서 사용되는 다양한 고분자 및 전도성 고분자들을 결정화시켜 나노 물질 결정에 대한 깊은 학문적 발판을 마련함과 동시에 개발된 결정성 나노 물질들의 미래산업 연구에 응용하기 위하여 모든 구성원들이 최선을 다해 연구하고 있다.



그림 11. 고분자나노재료 연구단 단체 사진.