

|                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <b>(19) 대한민국특허청(KR)</b><br><b>(12) 공개특허공보(A)</b>                                                                                                                   | <b>(11) 공개번호</b> 10-2014-0085228<br><b>(43) 공개일자</b> 2014년07월07일                                                                                                                                                                                                           |
| <b>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)</b><br><i>C08G 61/12</i> (2006.01) <i>C08G 73/06</i> (2006.01)<br><i>C08L 65/00</i> (2006.01) <i>C08L 101/12</i> (2006.01)<br><b>(21) 출원번호</b> 10-2012-0155564<br><b>(22) 출원일자</b> 2012년12월27일<br><b>심사청구일자</b> 2012년12월27일 | <b>(71) 출원인</b><br><b>한국기술교육대학교 산학협력단</b><br>충남 천안시 동남구 병천면 충절로 1600, 내 (한국기술교육대학교)<br><b>(72) 발명자</b><br><b>정용주</b><br>대전 유성구 가정로 65, 102동 1505호 (신성동, 대림두레아파트)<br><b>박성순</b><br>충남 천안시 동남구 서부대로 226-11, 308동 1705호 (신방동, 향촌현대아파트)<br><b>(74) 대리인</b><br><b>특허법인 남앤드남</b> |

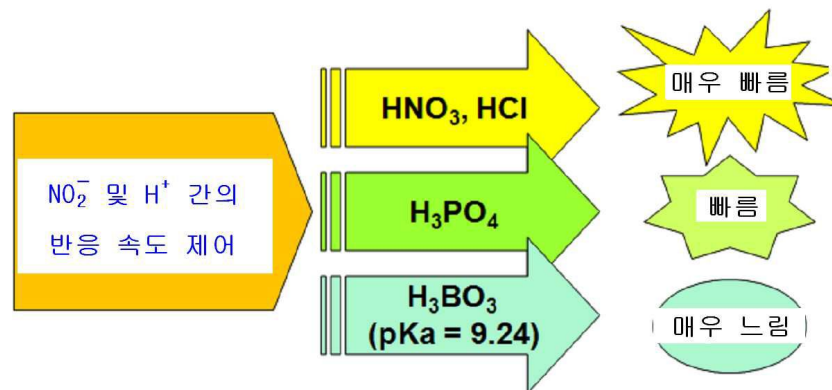
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 **신규한 중합법을 이용한 전도성 고분자의 합성 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 신규한 중합법을 이용한 전도성 고분자의 합성 방법에 관한 것이다. 본 발명의 전도성 고분자의 합성 방법에 의하면, 산의 종류를 변경함으로써 고분자의 중합 속도를 제어할 수 있어, 목적하는 중합 속도를 용이하게 달성할 수 있다.

**대표도** - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

산에 의해 제공된 프로톤( $H^+$ )과 아질산 나트륨( $NaNO_2$ )의 반응에 의해 니트로실 이온( $NO^+$ )이 생성되는 단계; 및 생성된 니트로실 이온과 전도성 고분자의 단량체의 반응에 의해 전도성 고분자가 형성되는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자의 합성 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
전도성 고분자가 폴리피롤인 것을 특징으로 하는 전도성 고분자의 합성 방법.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 전도성 고분자(conductive polymer)의 합성 방법에 관한 것이다. 산화제로서 제자리 발생(*in situ* generated) 니트로실 이온( $NO^+$ )을 사용한 전도성 고분자의 형성 방법이 개시되어 있다. 니트로실 이온은 전기 화학적으로 또는 화학적으로 발생된다. 생성되는 전도성 고분자 및 이를 이용한 고분자-무기 복합 물질은 에너지 전환/저장, 코팅, 센서, 약물 전달, 촉매 작용 등 다양한 분야에서 적용되고 있다.

### 배경 기술

[0002] 유기 고분자의 바람직한 특성 및 반도체의 전자적 성질을 결합한 전도성 고분자는 에너지 전환/저장, 광전자 공학(optoelectronics), 코팅, 센서 기술 등에서 각광을 받고 있는 물질이다.

[0003] 전도성 고분자의 중합은 일반적으로 단량체의 라디칼로의 화학적 또는 전기화학적 산화에 의해 개시되고, 이어서 라디칼 커플링(radical coupling) 및 연쇄 성장(chain propagation) 반응이 일어난다. 전기화학적 산화가 전형적으로 단량체 용액에 침지된 전도성 기관에 양극성 바이어스(anodic bias)를 적용함에 의해 달성됨에 반해 (양극성 전기중합), 화학적 산화는  $FeCl_3$ 와 같은 산화제를 사용하게 된다. 양극성 바이어스는 작업 전극(working electrode)에서 일어나는 산화 반응을 일으킨다. 전기화학적으로 개시된 중합은 일반적으로 막- 또는 전극-유형 전도성 고분자를 제조함에 사용된다.

[0004] 최근에는 전기화학적 산화 방법으로서 음극성 증착(cathodic deposition)을 이용하여 니트로실 이온을 산화 개시제로서 이용하는 방법도 제시되었다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005]  $FeCl_3$ ,  $HNO_3$  등과 같은 pH 4 이하의 산화제를 이용한 기존의 화학적 산화법은 산화제의 양을 변화시킴으로써 전도성 고분자의 중합 속도를 조절하지만, 이러한 중합 속도의 조절에는 한계가 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0006] 이에 본 발명에서는 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 예의 검토를 거듭한 결과, 산의 종류를 변경함으로써 전도성 고분자의 중합 속도를 조절할 수 있는 신규한 전도성 고분자의 중합법을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

### 발명의 효과

[0007] 본 발명의 중합법을 이용한 전도성 고분자의 합성 방법에 의하면, 산의 종류를 변경함으로써 고분자의 중합 속도를 조절할 수 있어, 목적하는 바에 따라 중합 속도를 자유롭게 제어할 수 있다. 이에 따라, 다양한 화학적 조건(예를 들어, 넓은 pH 범위)에서 고분자 중합이 가능해지고, 고분자 중합 속도를 다양하게 조절할 수 있고, 사용되는 산의 종류에 따라 중합되는 고분자의 물성(예를 들어, 분자량)이 다양해진다.

### 도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 산의 종류에 따른 고분자 중합 속도를 나타낸 예시적인 모식도이다.

도 2는 실시예에 따라 0.1 M 피롤, 0.1 M NaNO<sub>2</sub> 수용액에 0.2 M 및 0.02 M 인산을 각각 첨가한 후 5 분 정도 방치한 후 용액의 색 변화를 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 다만, 본 발명은 다양한 형태로 변경되어 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되는 것은 아니다.

[0010] 본 발명의 일 측면에서, 기관의 표면 상에 니트로실 이온이 발생될 수 있다. 이를 위해서, 기관은 프로톤 제공 표면을 가질 수 있다. 기관은 메조포러스 실리카(mesoporous silica) 또는 알루미늄실리카(aluminosilica)일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 측면에서, 본 발명은 기관 상에 전도성 고분자의 증착물을 형성하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 전도성 고분자의 단량체 및 니트로실 전구체를 포함하는 조성물을 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 방법은 기관의 표면에 니트로실 이온을 형성시키기 위하여 기관을 상기 조성물에 접촉시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 이에 따라 전도성 고분자의 단량체는 전도성 고분자로 중합되게 된다. 본 발명의 전도성 고분자의 중합은 니트로실 이온에 의해 개시되고, 전도성 고분자는 기관의 표면에 증착된다.

[0012] 상기 전도성 고분자는 실질적으로 기관의 표면에 연속적인 코팅을 형성하여 기관에 전기 전도성을 부여할 수 있다.

[0013] 본 발명에서 다양한 전도성 고분자의 단량체가 비제한적으로 사용될 수 있다. 일 구현예에서, 상기 전도성 고분자는 폴리피롤 또는 폴리티오펜일 수 있다. 상기한 전도성 고분자의 단량체의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0014] 상기 조성물은 수성-기반 또는 유기 용매-기반일 수 있다. 또한, 상기 조성물은 물 및 유기 용매의 혼합물을 포함할 수 있다. 또한, 상기 조성물은 용액, 에멀전 또는 현탁액일 수 있다. 일 구현예에서, 상기 조성물은 수용액이다.

[0015] 일 구현예에서, 상기 조성물은 니트로실 전구체로서 아질산 나트륨(NaNO<sub>2</sub>)과 같은 아질산을 포함할 수 있다.

[0016] 일 측면에서, 본 발명은 니트로실 이온을 산화제로 이용하여 전도성 고분자를 형성하는 방법에 관한 것이다. 니트로실 이온은 아질산 이온(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)과 프로톤(H<sup>+</sup>) 간의 반응에 의해 형성될 수 있다. 따라서, 아질산염, 프로톤 도너(donor) 및 단량체가 용액에 혼합되고, 중합은 용액 내에서 일어난다. 니트로실 이온의 발생이 기관 상에 국한되면, 그 다음의 중합 또한 기관 상에 국한되게 되고, 그로 인해 기관 상에 전도성 고분자 증착물이 형성되게 된다.

[0017] 구체적으로, 본 발명의 전도성 고분자 중합법은 NO<sup>+</sup>-개시 중합으로서, 이의 메커니즘은 하기 제 1 반응 및 제 2 반응을 포함할 수 있다.

[0018] (제 1 반응)  $\text{NaNO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NO}^+$

[0019] 제 1 반응은 아질산 나트륨(NaNO<sub>2</sub>)과 양성자(프로톤)가 반응하여 니트로실 이온(NO<sup>+</sup>)이 생성되는 반응이다. 아질산 나트륨이 아질산 이온(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)을 제공한다. 프로톤의 제공원은 산으로서, 질산, 염산 등과 같은 강산, 인산과 같은 약산뿐 아니라 붕산과 같은 초약산이나 pH 7의 완충 용액까지 프로톤을 제공할 수 있는 산이라면 어느 것이나 사용가능하다. 제 1 반응에서 생성된 니트로실 이온이 제 2 반응에서 이용된다.

[0020] (제 2 반응)  $\text{NO}^+$  + 단량체 → 중합체(고분자)

[0021] 제 2 반응은 니트로실 이온과 단량체가 반응하여 고분자가 형성되는 반응이다. 니트로실 이온이 산화 개시제로 작용하여 중합이 이루어진다.

[0022] 본 발명의 고분자 중합법은 수소 이온의 농도에 의해서 반응 속도를 쉽게 제어할 수 있다(도 1). 즉, 산의 종류에 따라 제공되는 수소 이온의 농도가 달라져 질산, 염산 등과 같은 강산의 경우에는 동일한 시간 내에 제공되는 수소 이온의 농도가 높아 반응이 매우 빨리 진행되도록 할 수 있고, 인산과 같은 약산의 경우에도 반응이 빠르게 진행되도록 할 수 있으며, 붕산과 같은 초약산이나 pH 7의 완충 용액에서는 반응이 느리게 진행되도록 하여 반응 속도를 적절히 조절할 수 있다.

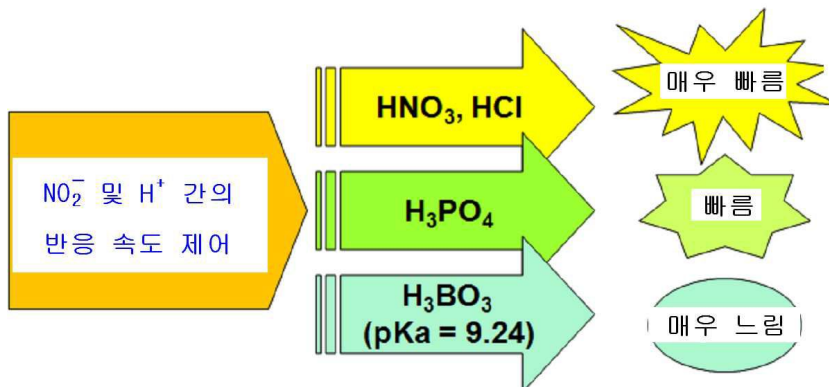
[0023] 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 내용을 구체화하기 위한 것일 뿐 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0024] [실시예]

[0025] 0.1 M 피롤, 0.1 M  $\text{NaNO}_2$  수용액에 0.2 M 및 0.02 M 인산을 각각 첨가한 후, 5 분 정도 방치한 후 용액의 색을 관찰하였다. 0.02 M 인산 용액에서는 용액의 색이 크게 변화하지 않았으나, 0.2 M 인산 용액에서는 폴리피롤이 상당량 생성되어 용액의 색이 검게 변화된 것을 확인하였다(도 2).

## 도면

### 도면1



### 도면2

