



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0102063
(43) 공개일자 2022년07월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) C25B 1/04 (2022.01)
C25B 11/048 (2021.01)
(52) CPC특허분류
C08G 61/124 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2021-0004276
(22) 출원일자 2021년01월12일
심사청구일자 2021년01월12일

(71) 출원인
동서대학교 산학협력단
부산광역시 사상구 주례로 47(주례동,
동서대학교)
(72) 발명자
이정훈
부산광역시 부산진구 거제대로 37 현대아파트 20
5동 703호
안효진
부산광역시 북구 모분재로138번길 11 행운빌 201
호
(74) 대리인
김석계

전체 청구항 수 : 총 3 항

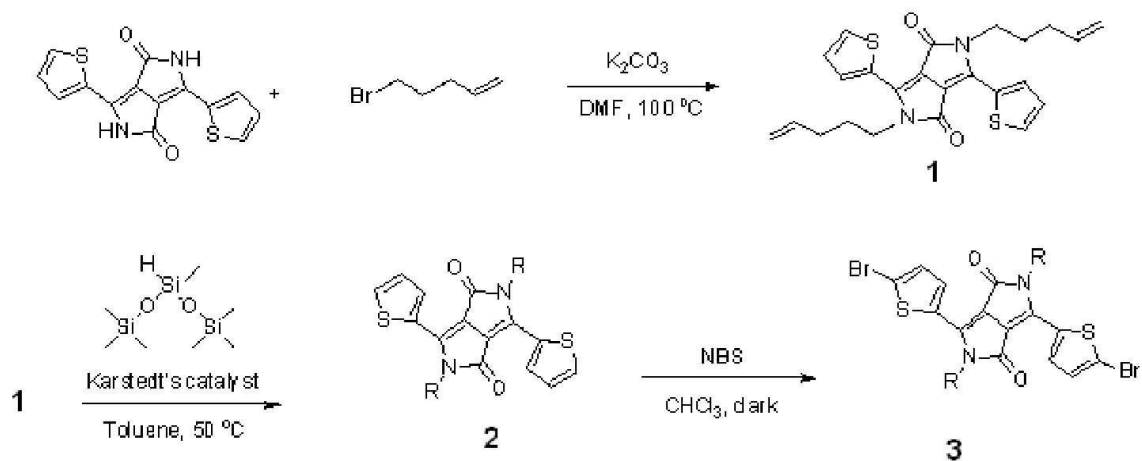
(54) 발명의 명칭 실록산(siloxane)을 결가지(side-chain)로 갖는 PTDPSPBS-SiC5 전도성 고분자 합성 및 물 분해(water-splitting) 적용방법

(57) 요약

본발명은 실록산(siloxane)을 결가지(side-chain)로 갖는 물분해(water-splitting) 적용 diketopyrrolopyrrole (DPP) 전도성 고분자 합성방법에 관한 것으로, 실록산(siloxane)을 갖는 결사슬을 전도성 고분자를 합성하되, 전도성 고분자 메인구조로는 디키토피롤로피롤(diketopyrrolopyrrole, DPP)을 사용하는 것을 특징으로 한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



또한 톨루엔 (toluene) 용매에 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(5-(1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-3-yl)pentyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione과 4,7-bis(5-(trimethylstannyl)selenophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole을 넣고, Pd2(dba)2를 Schlenk flask에 넣고, 함께 화합물을 교반시켰다. 이후, tris(o-tolyl)phosphine리간드를 첨가하고 교반하며 가열한후 반응물을 메탄올 침전시켜 PTDPSPBS-SiC5를 합성하는 것을 특징으로 한다.

따라서 본발명은 유연성 (flexibility), 광전기적 특성(optoelectronic properties)이 뛰어나고 제조단가가 저렴한 현저한 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

C25B 11/048 (2021.01)

C25B 11/085 (2021.01)

C08G 2261/144 (2013.01)

C08G 2261/3246 (2013.01)

C08G 2261/3247 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711122927
과제번호	1711122927
부처명	과학기술정보통신부, 교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	실험실 특화형 창업선도대학
연구과제명	실험실 특화형 창업선도대학
기 여 율	1/1
과제수행기관명	동서대학교
연구기간	2020.05.01 ~ 2023.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

실록산(siloxane)을 갖는 결사슬을 전도성 고분자를 합성하되, 전도성 고분자 메인구조로는 디키토피롤로피롤(diketopyrrolopyrrole, DPP)을 사용하는 것을 특징으로 하는 실록산(siloxane)을 곁가지(side-chain)로 갖는 물분해(water-splitting) 적용 diketopyrrolopyrrole (DPP) 전도성 고분자 합성방법

청구항 2

제1항에 있어서, 톨루엔 (toluene)용매에 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(5-(1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-3-yl)pentyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione과 4,7-bis(5-(trimethylstannyl)selenophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole을 넣고, Pd2(dba)2를 Schlenk flask에 넣고, 함께 화합물을 교반시켰으며, 이후, tris(o-tolyl)phosphine리간드를 첨가하고 교반하며 가열한 후 반응물을 메탄을 침전시켜 PTDPPSBS-SiC5를 합성하는 것을 특징으로 하는 실록산(siloxane)을 곁가지(side-chain)로 갖는 PTDPPSBS-SiC5 전도성 고분자 합성 및 물 분해(water-splitting) 적용방법

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 PTDPPSBS-SiC5를 FTO 전극에 코팅하여 산소발생용 전극에 이용하는 것을 특징으로 하는 실록산(siloxane)을 곁가지(side-chain)로 갖는 PTDPPSBS-SiC5 전도성 고분자 합성 및 물 분해(water-splitting) 적용방법

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본발명은 실록산(siloxane)을 곁가지(side-chain)로 갖는 물분해(water-splitting) 적용 diketopyrrolopyrrole (DPP) 전도성 고분자 합성방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유연성 (flexibility), 광전기적 특성 (optoelectronic properties)이 뛰어나고 제조단가가 저렴한 실록산(siloxane)을 곁가지(side-chain)로 갖는 PTDPPSBS-SiC5 전도성 고분자 합성 및 물 분해(water-splitting) 적용방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 용액공정(solution-processable)이 가능한 전도성 고분자 (conjugated polymer)는 유연성 (flexibility), 광전기적 특성(optoelectronic properties), 매우 낮은 가격(low-cost) 등의 장점으로 유기반도체에 많이 사용한다. 유기반도체는 유비쿼터스 시대의 유연 디스플레이, RFID (radio frequency identification), 센서 등으로 활용이 가능하다. 전도성 고분자는 크게 곁사슬(side chain)과 고분자 메인구조 (polymer main backbone)로 나눌 수 있다. 현재까지 전도성 고분자에 관한 대부분의 연구는 곁사슬에 관한 연구보다는 고분자 구조에 관한 연구가 진행되었다. 그 이유는 분자구조가 에너지준위(energy level), 결정구조 (crystal structure), 분자 배열(molecular orientation)등을 결정한다고 생각했기 때문이다. 따라서 곁사슬에 관한 연구는 많이 진행되지 않았지만, 전도성 고분자의 곁사슬은 분자간의 상호작용(inter-molecular interaction)과 분자의 배열(molecular packing)에 상당한 영향을 미친다.

[0003] 또한, 등록특허공보 등록번호 10-0864536호에는 폴리디메틸실록산의 프리폴리머와 경화제를 20:1 내지 5:1의 질량비로 혼합한 블렌드를 실리콘 웨이퍼 상에 스핀코팅하여 폴리디메틸실록산 기판을 형성하는 단계;

[0004] 상기 폴리디메틸실록산 기판을 표면 전처리하는 단계;

[0005] 상기 표면 전처리된 폴리디메틸실록산 기판의 상부에 티타늄 층 및 금 층을 순차적으로 증착한 후 미세전극을 패터닝하는 단계;

[0006] 상기 패터닝 된 미세전극의 상부에 포토레지스트를 형성하고, 상기 포토레지스트가 형성되지 않은 폴리디메틸실록산 기판의 상부에 폴리디메틸실록산을 스핀코팅하는 단계; 및 상기 패터닝 된 미세전극의 상부에 형성된 포토

레지스트를 제거한 후, 상기 패터닝된 금 층의 상부에 금 전기도금을 수행하여 미세전극을 패키징하는 단계를 포함하는 폴리디메틸실록산을 이용한 미세전극 형성 방법이 공개되어 있다.

[0007] 또한 공개특허공보 공개번호 10-2011-0015335호에는 내화화성이 높고 완전 평면으로 연마된 기판 위에 폴리이미드를 스핀코팅하며 그 위에 패터닝 필름에 의한 노출폴리이미드를 이용한 미세 전자기계 시스템용 폴리디메틸실록산 전극 고정화 방법이 공개되어 있다.

[0008] 그러나 상기 종래기술들은 유연성 (flexibility)이 떨어지고 광전기적 특성(optoelectronic properties)이 나빠지며 제조단가가 높은 단점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서 본발명은 상기와 같은 문제점을 해결하고자 안출된 것으로, 본발명은 유연성 (flexibility), 광전기적 특성(optoelectronic properties)이 뛰어나고 제조단가가 저렴한 실록산(siloxane)을 곁가지(side-chain)로 갖는 실록산(siloxane)을 곁가지(side-chain)로 갖는 PTDPPSBS-SiC5 전도성 고분자 합성 및 물 분해(water-splitting) 적용방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본발명은 실록산(siloxane)을 곁가지(side-chain)로 갖는 물분해(water-splitting) 적용 diketopyrrolopyrrole (DPP) 전도성 고분자 합성방법에 관한 것으로,

[0011] 실록산(siloxane)을 갖는 곁사슬을 전도성 고분자를 합성하되, 전도성 고분자 메인구조로는 디키토피롤로피롤(diketopyrrolopyrrole, DPP)을 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 또한 톨루엔 (toluene)용매에 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(5-(1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-3-yl)pentyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione과 4,7-bis(5-(trimethylstannyl)selenophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole을 넣고, Pd2(dba)2를 Schlenk flask에 넣고, 함께 화합물을 교반시켰다. 이후, tris(o-tolyl)phosphine리간드를 첨가하고 교반하며 가열한후 반응물을 메탄올 침전시켜 PTDPPSBS-SiC5를 합성하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0013] 따라서 본발명은 유연성 (flexibility), 광전기적 특성(optoelectronic properties)이 뛰어나고 제조단가가 저렴한 현저한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본발명의 3,6-Dithien-2-yl-2,5-di(pen-4-en-1-yl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (1)합성과정도

도 2는 본발명의 PTDPPSBS-SiC5 고분자 합성과정도

도 3. UV-vis absorption spectra of PTDPPSBS-SiC5 in chloroform solution at room temperature and film state from chloroform solution.

도 4. Cyclic voltammograms of PTDPPSBS-SiC5 thin film on the glassy carbon (GC) electrode in 0.1M n-Bu4NPF6 acetonitrile solution at room temperature.

도 5. (a) Linear sweep voltammetry curve of FeOOH, FTO, PTDPPSBS-SiC5 in borate electrolyte and borate electrolyte with Na2SO3 holescavenger, respectively; (b) overpotential required a 10mA/cm2 of FeOOH, FTO and PTDPPSBS-SiC5 in borate, borate+Na2SO3, NaOH and NaOH+Na2SO3 electrolyte, respectively.

도 6. EIS Nuquist plots and fitting curves of PTDPPSBS-SiC5 in various electrolytes at 1.85 V vs. RHE. The inset shows a fitted equivalent circuit consisting of a series resistance (Rs), a charge transfer resistance (R1) and a capacitance (C1).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본발명은 실록산(siloxane)을 곁가지(side-chain)로 갖는 물분해(water-splitting) 적용 diketopyrrolopyrrole (DPP) 전도성 고분자 합성방법에 관한 것으로,
- [0016] 실록산(siloxane)을 갖는 곁사슬을 전도성 고분자를 합성하되, 전도성 고분자 메인구조로는 디키토피롤로피롤(diketopyrrolopyrrole, DPP)을 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 또한 톨루엔 (toluene)용매에
- [0018] 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(5-(1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-3-yl)pentyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione과 4,7-bis(5-(trimethylstannyl)selenophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole을 넣고, Pd2(dba)2를 Schlenk flask에 넣고, 함께 화합물을 교반시켰다. 이후, tris(o-tolyl)phosphine리간드를 첨가하고 교반하며 가열한후 반응물을 메탄올 침전시켜 PTDPPSBS-SiC5를 합성하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 또한, 상기 PTDPPSBS-SiC5를 FTO 전극에 코팅하여 산소발생용 전극에 이용하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본발명을 첨부도면에 의해 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0021] 본발명에서는 기존에 전도성 고분자의 곁사슬로 대부분 사용하던 탄화수소가 아닌 실록산(siloxane)을 곁사슬로 사용하여 전도성 고분자를 합성하였다. 전도성 고분자 메인구조로는 디키토피롤로피롤(diketopyrrolopyrrole, DPP)을 사용하였다. DPP 분자의 경우는 열적 안정성(thermal stability), 좋은 평면성(planarity) 등의 장점으로 유기 전자재료로 많이 활용된다. DPP를 메인구조로 갖는 PTDPPSBS-SiC5 전도성 고분자의 합성 과정은 다음과 같다.
- [0022] 도 1은 본발명의
- [0023] 3,6-Dithien-2-yl-2,5-di(pen-4-en-1-yl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (1)합성과정도이다.
- [0024] 둥근 바닥 플라스크를 준비한 후 N,N-Dimethylformamide (DMF)용매에 2.5배의 3,6-dithien-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione, K2CO3을 넣었다. 그런 후 2.2배의 5-bromo-1-pentene 용액을 한 방울씩 천천히 떨어뜨린 후 120℃로 24시간 가열하였다. 반응 후 온도를 상온까지 낮춘 후 농축기를 사용하여 DMF를 제거하였고 dichloromethane (DCM)과 증류수로 추출(extraction)하여 물층을 제거하였다. 유기층을 분리한 후 MgSO4를 넣고 여분의 물을 제거하였다. 얻어진 고체를 메탄올 (methanol)로 두 번 씻은 후 진한 자주색의 3,6-dithien-2-yl-2,5-di(pen-4-en-1-yl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (1)을 73%의 수득률로 합성하였다.
- [0026] 3,6-Dithien-2-yl-2,5-bis[5-(1,1,1,3,5,5,5,-heptamethyltrisiloxan-3-yl)pentyl]-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (2)
- [0027] 둥근바닥플라스크를 준비한 후 아르곤(argon) 환경에서 톨루엔 (toluene)용매에 3,6-dithien-2-yl-2,5-di(pen-4-en-1-yl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (1)을 용해시키고, 2.2배의 1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane을 천천히 주입한 후 Karstedt 뮐 촉매(platinum divinyltetramethy-siloxane complex in xylen, 3wt)를 넣고 70℃로 24시간 동안 가열하였다. 이후, 용매 제거와 실리카젤을 고정상으로 하는 컬럼크로마토그래피로 헥산(hexane)을 이동상으로 하여 dichloromethane (DCM)을 추가하여 극성을 50%까지 올리면서 분리정제 하였다. 83%의 수득률로 진한 자주색 고체인 가진 진한 자주색 생성물 2,5-bis(5-(1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-3-yl)pentyl)-3,6-di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione을 합성하였다.
- [0029] 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(5-(1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-3-yl)pentyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione
- [0030] 둥근바닥플라스크에 150ml 클로로포름으로
- [0031] 3,6-Dithien-2-yl-2,5-bis[4-(1,1,1,3,5,5,5,-heptamethyltrisiloxan-3-yl)butyl]-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione을 녹인 후, N-Bromosuccinimide (NBS, 2.29 g, 12.9 mmol)를 조금씩 넣었다. 빛 차단 후 상온에서 48시간동안 교반시켰다. 반응혼합물에 물 100ml를 넣고 반응을 중단시킨 후, dichloromethane (DCM)으로 유기물을 추출했다. 유기층에 소량 남아있는 물은 MgSO4를 넣어서 제거하였고, 낮은 압력으로 용매를 증발시켰다. 생성물은 이후, 용매 제거와 실리카젤을 고정상으로 하는 컬럼크로마토그래피로 헥산(hexane)을 이동상으로 하여

dichloromethane (DCM)을 추가하여 극성을 50%까지 올리면서 분리정제 하였다. 진한 자주색 고체인

,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(5-(1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-3-yl)pentyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione을 1.34 g 합성 하였으며, 수득율은 23%였다.

도 2는 본발명의 PTDPPSBS-SiC5 고분자 합성과정도 이다.

PTDPPSBS-SiC5 교대배열 고분자를 합성하기 위해서, 톨루엔 (toluene)용매에 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(5-(1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-3-yl)pentyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (0.16 mmol)과 4,7-bis(5-(trimethylstannyl)selenophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (0.16 mmol)을 1:1 비율로 넣고, Pd2(dba)2 (4.72 μ mol)를 Schlenk flask에 넣고, 10분간 아르곤 분위기에서 함께 화합물을 교반 시켰다. 이후, tris(o-tolyl)phosphine (18.89 μ mol)리간드를 첨가하고 교반하며 95℃로 하루동안 가열했다. 반응물을 300ml 메탄올 침전시키고 결과로 나온 고체를 여과하였다. 작은 분자량을 가지는 물질을 제거하기 위해 메탄올, 아세톤, 헥산 그리고 메틸렌클로라이드 순으로 Soxhlet 추출을 거쳤다. 잔여물은 클로로포름으로 추출하여 PTDPPSBS-SiC5를 합성하였다.

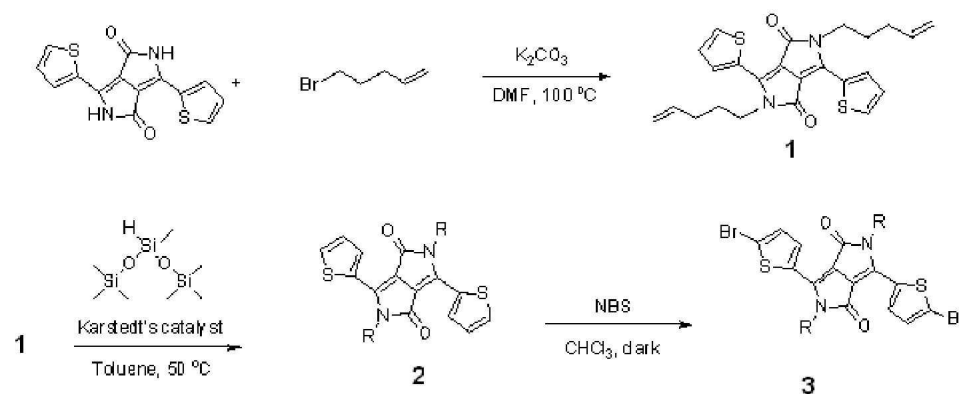
합성한 PTDPPSBS-SiC5를 사용하여 광학적 특성과 에너지 준위(energy level)을 분광광도법(spectrophotometry)과 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)으로 각각 분석하였고, 그림 1과 그림 2에 나타내었다.

합성한 PTDPPSBS-SiC5를 FTO 전극에 코팅하여 산소발생용 전극에 이용하였고 우수한 산소발생용 촉매인 FeOOH와 비교하여 Figure 3에 요약 하였다. 산소발생용 촉매의 성능은 선형주사전위법 (Linear sweep voltammetry)를 이용하여 Borate 전해질 내에서 측정하였다. Borate 용액 내에서 PTDPPSBS-SiC5의촉매 성능은 FeOOH에 비해서는 높은 과전압과 낮은 전류에서 확인 할 수 있듯이 좋지 못한 성능을 보였으나, hole scavenger 역할을 하는 Na2SO3와 함께 측정 했을 경우에는 낮은 과전압과 높은 전류를 보였다. 이러한 현상은 그림 4와 같이 전기화학적 임피던스 분광법 (Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 이용하여 분석 할 수있다. Na2SO3가 없을 경우, 소수성인 PTDPPSBS-SiC5 표면에서 전해질과 전자교환이 원활하지가 않음을 높은 저항을 통해서 확인 할 수 있다. Na2SO3를 첨가 할 경우에는 SO32-로 인해서 PTDPPSBS-SiC5 표면에서 정공이 빠르게 소비되어, 전자교환에 대한 저항이 낮아 지게 된다. 이러한 메카니즘을 이용하여, 물분해 효율이 향상되고 수소 발생량이 늘어나게 된다.

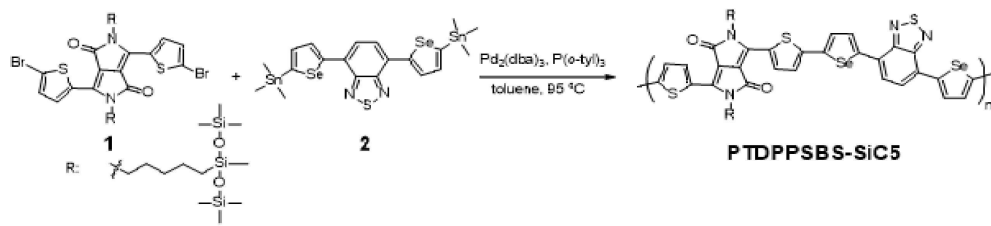
따라서 본발명은 유연성 (flexibility), 광전기적 특성(optoelectronic properties)이 뛰어나고 제조단가가 저렴한 현저한 효과가 있다.

도면

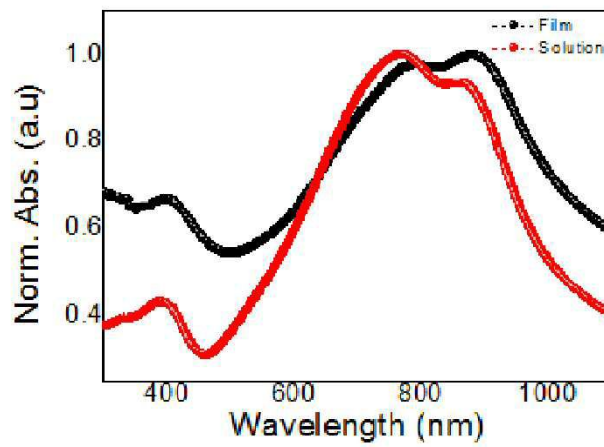
도면1



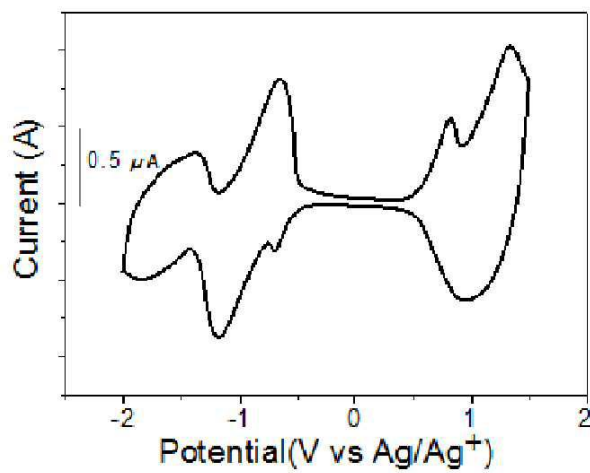
도면2



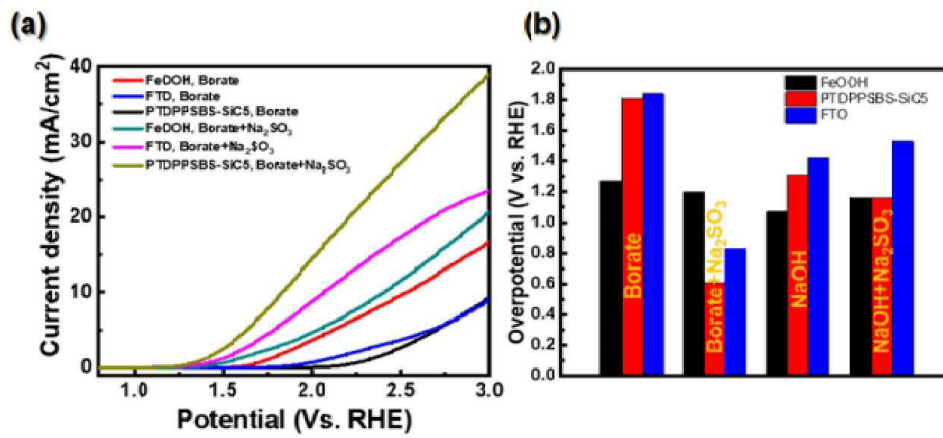
도면3



도면4



도면5



도면6

