



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

Dye-sensitized Organic Photocatalyst for Hydrogen Evolution from Seawater

해수분해 수소생산을 위한 염료감응 유기광촉매

2022년 8월

서울대학교 대학원

재료공학부

남 현 우

Dye-sensitized Organic Photocatalyst for Hydrogen Evolution from Seawater

해수분해 수소생산을 위한 염료감응 유기광촉매

지도 교수 박수영

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2022년 8월

서울대학교 대학원

재료공학부 재료공학전공

남현우

남현우의 석사 학위논문을 인준함

2022년 8월

위원장 안철희 (인)

부위원장 박수영 (인)

위원 권민상 (인)

Dye-sensitized Organic Photocatalyst for Hydrogen Evolution from Seawater

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUESTMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER
IN ENGINEERING AT THE GRADUATE SCHOOL OF
SEOUL NATIONAL UNIVERSITY

August 2022

By

Hyunwoo Nam

Supervisor

Prof. Soo Young

초록

해수분해 수소생산을 위한 염료감응 유기광촉매

서울대학교 대학원

재료공학부

남 현 우

그린수소에 대한 관심 증가로 광촉매를 이용하여 물로부터 수소를 생산하는 광촉매 물분해 수소생산 방법은 주목받고 있습니다.¹ 특히 그린 수소 상업화를 목표로, 최근 광촉매 물분해 수소생산 분야는 우수한 수소생산효율을 보이는 광촉매 개발과 함께 해수를 직접 이용하여 수소생산단가를 낮추는 연구를 주목하고 있습니다.²⁻³ 하지만 보고된 대부분의 광촉매는 해수에 존재하는 다수의 이온에 의한 수소이온 환원효율저하⁴ 및 광촉매 침전현상⁵ 등으로 해수 친화적 시스템 구현 자체의 어려움이 있으며, 이에 따라 수소생산 효율을 높이기 위해 많이 사용되던 여러 전

략이 해수 시스템에서는 거의 활용되지 않았습니다. 따라서 해수친화적 광촉매 개발과 함께 담수분해 시스템에서 유용하게 활용되었던 염료감응 전략을 적절히 활용하는 것은 수소에너지 상업화의 새로운 돌파구가 될 것입니다. 여기에서, 기존 자가조립 광촉매 시스템 중 해수에서 우수한 수소생산 효율을 보이는 양이온성 광촉매와 음이온성 상용염료를 활용하여 최초의 유기 초분자 염료감응 해수분해 시스템을 구현했습니다. 염료감응 전략을 활용함으로써 수소생산 효율이 증가 ($1103 \mu\text{mol} \rightarrow 1302 \mu\text{mol}$; for 24h in simulated seawater with Pt co-catalyst and sacrificial donor, $38.38 \text{ mmol/g}\cdot\text{h}$) 했고, 따라서 염료감응 유기 초분자 해수분해 수소생산 시스템의 가능성을 확인했습니다. 이를 바탕으로 담수 대비 해수에서 더 높은 수소생산 효율을 보이는 해수 친화적 신규 초분자 유기 광촉매를 개발했으며 정전기적 상호작용 기반의 염료감응 전략을 활용함으로써 준수한 성능 ($681 \mu\text{mol}$; for 24h in simulated seawater with Pt co-catalyst and sacrificial donor, $20.8 \text{ mmol/g}\cdot\text{h}$) 의 염료감응 초분자 해수분해 수소생산 시스템을 구현했습니다.

In chapter 2, 초분자 유기광촉매 중 가장 높은 효율을 보인 M2분자를 이용하여 염료감응 해수분해 시스템의 가능성을 확인했습니다. 양이온성 구조체를 이루는 M2와 음이온성 상용염료인 Rose bengal간 강한 정전

기적 상호작용을 통해 안정적인 rose-sensitized M2 구조체를 형성했으며 염료에 의해 해수에서 더 장파장의 포톤 에너지 (absorption edge : 559 nm → 612 nm, $\Delta + 53$ nm) 까지 이용할 수 있는 것을 확인했습니다. 결과적으로 수소생산 효율이 약 200 μmol (1103 μmol → 1302 μmol ; for 24h in simulated seawater with Pt co-catalyst and sacrificial donor, 38.38 mmol/g·h) 증가했으며 이를 통해 양이온성 유기 초분자 광촉매와 음이온성 염료 간 정전기적 상호작용 기반의 염료감응 유기 초분자 광촉매 해수분해 수소생산 시스템의 가능성을 확인했습니다.

In chapter 3, 새로운 Trilateral Cationic Cyanostilbene - based amphiphilic organic photocatalyst를 합성했습니다. 이 분자는 hydrophilic pyridinium groups were connected to the central triazine moiety via cyanovinylene bridges으로 담수에서 양이온성 초분자 구조체를 형성합니다. 해수에서 초분자 구조체의 사이즈 증가 및 이온에 의한 영향으로 담수조건보다 향상된 수소생산효율 (73,5 μmol → 196 μmol ; for 24h in simulated seawater with Pt co-catalyst and sacrificial donor, 10.3 mmol/g·h) 을 기록했습니다. 또한, 음이온성 상용 염료인 Erythrosin B를 첨가하여 낮은 가시광 activity를 보완하였고 결과적으

로 담수대비 약 9.3배 향상된 수소생산 효율 ($73.5 \mu\text{mol} \rightarrow 681 \mu\text{mol}$ for 24h in simulated seawater with Pt co-catalyst and sacrificial donor, $20.8 \text{ mmol/g}\cdot\text{h}$) 을 기록하며 준수한 성능의 신규 염료 감응 유기 초분자 광촉매 해수분해 시스템을 구현했습니다.

주요어 : 염료감응 시스템, Sea water splitting, 광촉매 수소생산, 초분자, 인공광합성

학 번 : 2020-24173

Contents

| | |
|----------------------------------|-------------|
| Abstracts | i |
| Table of Contents..... | v |
| List of Abbreviation..... | viii |
| List of Scheme | ix |
| List of Table..... | x |
| List of Figures | xi |
| | |
| Chapter 1. 서론..... | 1 |
| 1.1 수소에너지..... | 1 |
| 1.2 인공광합성..... | 3 |
| 1.3 염료감응 수소생산 시스템..... | 5 |
| 1.4 유기 초분자 광촉매 시스템..... | 7 |
| 1.5 참고문헌..... | 9 |

Chapter 2. 수소생산실험 조건..... 13

| | |
|---|----|
| 2.1 모의해수 제작..... | 13 |
| 2.2 수소생산실험..... | 14 |
| 2.2.1 분자 2 및 분자 3 담수조건 수소생산실험..... | 15 |
| 2.2.2 분자 2 및 분자 3 해수조건 수소생산실험..... | 17 |
| 2.2.3 염료감응 분자 2 및 분자 3 해수조건 수소생산실험..... | 18 |
| 2.3 대표적 광촉매 수소생산 시스템..... | 19 |
| 2.4 참고문헌..... | 21 |

Chapter 3. Rose bengal 감응된 양이온 양친매성 초분자 유기광촉매 시스템..... 24

| | |
|---|----|
| 3.1 도입..... | 24 |
| 3.2 실험영역..... | 27 |
| 3.3 결과 및 논의..... | 29 |
| 3.3.1 Rose bengal-sensitized M2 형성..... | 29 |
| 3.3.2 수소생산효율..... | 33 |
| 3.3.3 결론..... | 41 |

3.4 참고문헌..... 43

**Chapter 4. Erythrosin B 감응된 양이온 양친매성 초분자
유기광촉매 시스템..... 45**

4.1 도입..... 45

4.2 실험영역..... 47

4.3 결과 및 논의 54

4.3.1 자가조립분자..... 54

4.3.2 Erythrosin B-sensitized M3 형성 57

4.3.3 수소생산효율..... 59

4.3.4 결론..... 66

4.4 참고문헌..... 67

List of Abbreviations

| | |
|-------|--|
| TBACl | tetrabutylammonium chloride |
| ACT | acetone |
| DCM | dichloromethane |
| DMF | N,N'-dimethylformamide |
| DMSO | dimethylsulfoxide |
| h | hour |
| LUMO | lowest unoccupied molecular orbital |
| THF | tetrahydrofuran |
| TLC | thin layer chromatography |
| ery | erythrosine b |
| rose | rose Bengal |
| M2 | ((4,4',4''-(((1Z,1'Z,1''Z)-(nitro)tris(benzene-4,1-diyl))tris(1-cyanoethene-2,1-diyl))tris(benzene-4,1-diyl))tris(1-methylpyridin-1-ium))4,4',4''-(((1Z,1'Z,1''Z)-((1,3,5-triazine-2,4,6-triyl)tris(benzene-4,1-diyl))tris(2-cyanoethene-2,1-diyl))tris(benzene-4,1-diyl))tris(1-methylpyridin-1-ium |
| M3 | triy)tris(benzene-4,1-diyl)tris(2-cyanoethene-2,1-diyl)tris(benzene-4,1-diyl)tris(1-methylpyridin-1-ium |
| PC | Photocatalyst |

List of Scheme

| | |
|---|----|
| Scheme 3.1 Synthetic route | 48 |
|---|----|

List of Table

| | |
|--|----|
| Table 1.1 Representative Photocatalytic Hydrogen Evolution System | 20 |
|--|----|

List of Figures

| | |
|--|----|
| Figure 1.1 Schematic illustration of natural and artificial photosynthetic systems.. | 4 |
| Figure 1.2 Reductive and oxidative quenching cycles of a photocatalyst (PC)..... | 6 |
| Figure 1.3 Dye-sensitized photocatalytic hydrogen evolution mechanism | 6 |
| Figure 3.1 Molecular structure of the building block and schematic shape of Rose-sensitized M2 | 26 |
| Figure 3.2 UV-vis absorption spectra of M2 rose bengal and rose-sensitized M2(mixture) according to solution (M2 and ROSE aqueous solution is 10 μ M, and rose-sensitized M2 solution is 20 μ M (rose : M2 = 1:1)) | 26 |
| Figure 3.3 Dynamic light scattering (DLS) data of M2 and rose-sensitized M2 according to solution. (M2 sample is prepared from 50 μ M solution ; rose-sensitized M2 is prepared from 100 μ M solution (rose : M2 = 1:1))..... | 31 |
| Figure 3.4 STEM & mapping image. (A) M2 in pure, (B) Rose-sensitized M2, (C) M2 in seawater, (D) M2 after 24h HER in seawater (E) Rose-sensitized M2 after 24h HER in seawater. (sample is prepared from 50 μ M solution) | 32 |
| Figure 3.5 (A) HER change according to working solution and dye addition (B) HER change according to ratio of purewater and seawater. (The conditions of all samples are the same as 0.5 μ mol of K ₂ PtCl ₄ , 0.65 μ mol of M2, and 12 mmol of L-ascorbic acid, and only 0.65 μ mol of rose is added in the dye-sensitized system) | 38 |
| Figure 3.6 Figure 3.6 (A) steady state PL spectra of M2 according to solution, (B) | |

| | |
|--|----|
| TCSPC curves of M2 according to solution. (sample concentration is 10 μ mol and excited at 475 nm) | 38 |
| Figure 3.7 Pictures of sample according to composition ratio (purewater : seawater) after 24h HER test..... | 39 |
| Figure 3.8 Cyclic voltammograms of (A) ferrocene and rose (magenta) / ferrocene and M2 (red), (B) frontier orbital energy levels of rose and M2. (Working electrode : glassy carbon electrode ; counter electrode : Pt wire electrode; reference electrode : Ag/AgNO ₃ electrode ; electrolyte : 0.1 M TBAHFP in DMSO; rose 5 mM and scan rate 100 mV/s ; M2 1 mM and scan rate 100..... | 40 |
| Figure 3.9 (A) Cyclic hydrogen evolution test curves and (B) pictures of the re-distribution process..... | 40 |
| Figure 4.1 Molecular structure of the novel building block, erythrosine B and schematic shape of ery-sensitized M3..... | 55 |
| Figure 4.2 (A) UV-vis absorption spectra according to solution, (B) UV-Vis absorption spectra of M3, erythrosine B and ery-sensitized M3 (mixture), (M3 and ery solution is 10 μ M, and ery-sensitized M3 solution is 20 μ M (ery : M3 = 1:1)) | 56 |
| Figure 4.3 TEM image of M3 (sample is prepared from 50 μ M M3 aqueous solution) | 56 |
| Figure 4.4 Dynamic light scattering (DLS) data of erythrosin B and ery-sensitized M3 in purewater. (ery sample is prepared from 50 μ M solution ; ery-sensitized M3 is prepared from 100 μ M solution (ery : M3 = 1:1))..... | 58 |

| | |
|--|----|
| Figure 4.5 HER change according to working solution and dye addition. (The conditions of all samples are the same as 0.5 μmol of K_2PtCl_4 , 0.65 μmol of M3, and 12 mmol of L-ascorbic acid, and only 0.65 μmol of ery is added in the ery-sensitized M3 system)..... | 62 |
| Figure 4.6 T (A) HER change according to ratio of purewater and seawater, (B) Pictures of sample according to composition ratio (purewater : seawater) after 24h HER test..... | 62 |
| Figure 4.7 (A) steady state PL spectra of M3 according to solution, (B) TCSPC curves of M3 according to solution. (sample concentration is 10 μM and excited at 364 nm) | 63 |
| Figure 4.8 Cyclic voltammograms of (A) ferrocene and M3 (Blue) / ferrocene and ery (red), (B) frontier orbital energy levels of Ery and M3. (Working electrode : glassy carbon electrode ; counter electrode : Pt wire electrode; reference electrode : Ag/AgNO ₃ electrode ; electrolyte : 0.1 M TBAHFP in DMSO; ery 5 mM and scan rate 100 mV/s ; M3 1 mM and scan rate 100 mV/s)..... | 64 |
| Figure 4.9 (A) Hydrogen evolution efficiency curve according to dye type, (B) dye images | 65 |
| Figure 4.10 TEM, STEM and EDS mapping images ; (A) TEM image of ery-sensitized M3 after 24h HER test, (B) STEM image of ery-sensitized M3 after 24h HER test, (C) Pt mapping image of ery-sensitized M3 after 24h HER test..... | 65 |

Chapter 1. 서론

1.1 수소에너지

산업혁명 이후, 에너지 수요 증가로 인류는 석유, 석탄 등의 화석연료에 의존하여 에너지 문제를 해결했습니다. 하지만 화석연료 연소과정에서 생성되는 이산화탄소는 대표적인 온실가스로써 지구온난화를 가속하여 기후변화와 환경문제를 야기했습니다. 이에 따라 에너지·환경문제의 동시 해결을 위해 재생에너지는 주목을 받았습니다. 특히 태양광 에너지는 자연적으로 에너지가 보충되며 공해 배출이 없다는 점에서 활발히 연구되고 있습니다. 하지만 위치·계절에 따라 에너지 공급량이 크게 변동하는 태양광 에너지의 날씨 의존적인 특징으로 태양광 에너지의 효율적 활용을 위해선 태양광 에너지를 저장할 필요가 있습니다. 그리고 에너지 화학 에너지 형태인 수소에너지는 태양광 에너지 저장매체로써 큰 주목을 받고 있습니다.

수소에너지는 에너지 밀도(142 kJ/mol)가 높고 저장·수송이 용이하다는 장점으로 수송 연료로 사용되고 있으며, 메탄올·암모니아 합성원료로도 사용되고 있는 중요한 에너지원입니다.⁶ 하지만 현재 생산되는

수소 중 96%는 화석연료 기반의 개질수소 및 부생수소이며 수소생산 과정 중에 상당한 이산화탄소를 배출하게 됩니다.⁷ 따라서 수소에너지가 에너지·환경문제의 완벽한 해결책이 되기 위해서는 수소생산과정에서 이산화탄소를 배출하지 않는 친환경적인 수소 생산 방법이 연구되어야 합니다.

1.2 인공광합성

지구상의 에너지는 태양에너지로부터 비롯됩니다. 지구상의 모든 생명체는 태양에너지를 직접 이용할 수 없으며 광합성 과정을 통해 화학에너지로 변환된 탄소 기반의 에너지를 생명 활동에 이용합니다. 생물의 종에 따라 광합성 능력 여부와 세부 메커니즘은 다르지만, 태양에너지를 화학에너지로 변환하는 광합성 과정은 효율적으로 에너지를 변환한다는 점에서 큰 관심을 받고 있습니다.⁸ 에너지 환경문제를 동시에 해결하고자 물과 이산화탄소로부터 포도당을 합성하는 녹색식물의 광합성 과정은 특히 더 많은 관심을 받고 있습니다.

녹색식물의 광합성은 엽록체 속 광화학반응이 진행되는 광계 (단백질 복합체) 의 반응중심 색소로 빛에너지 전달되어 들뜬 전자를 방출하면서 시작되며 그림처럼 여러 단계의 전자전달 과정을 거쳐 마무리됩니다. 광합성 반응은 크게 광 의존적 반응인 명반응 ($12\text{H}_2\text{O} + 12\text{NADP}^+ + 18\text{ADP} + 18\text{P}_i \rightarrow 6\text{O}_2 + 12\text{NADPH} + 12\text{H}^+ + 18\text{ATP} + 18\text{H}_2\text{O}$) 과 광 비의존적 반응인 암반응 ($6\text{CO}_2 + 12\text{NADPH} + 12\text{H}^+ + 18\text{ATP} + 18\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{glucose}) + 12\text{NADP}^+ + 18\text{ADP} + 18\text{P}_i + 6\text{H}_2\text{O}$) 으로 구분됩니다.

인간은 오랜 역사에 걸쳐 자연 및 자연현상을 직·간접적으로 이용함으로써 인류를 발전시켜왔던 것처럼, 현재는 광합성을 모방하여 에너지 환경문제를 극복하고자 노력 중입니다. 특히 녹색식물의 광합성 과정 중 명반응을 모방하여 watersplitting 을 구현함으로써 에너지 문제를 해결하고자 노력하고, 암반응을 모방하여 CO₂ reduction 을 통해 환경문제를 해결하려 노력 중입니다. 또한 figure 1.1 과 같이 적절한 물질을 활용하여 다양한 고부가가치 물질을 생산할 수 있는 전도유망한 과학기술로 많은 주목을 받고 있습니다.²⁵

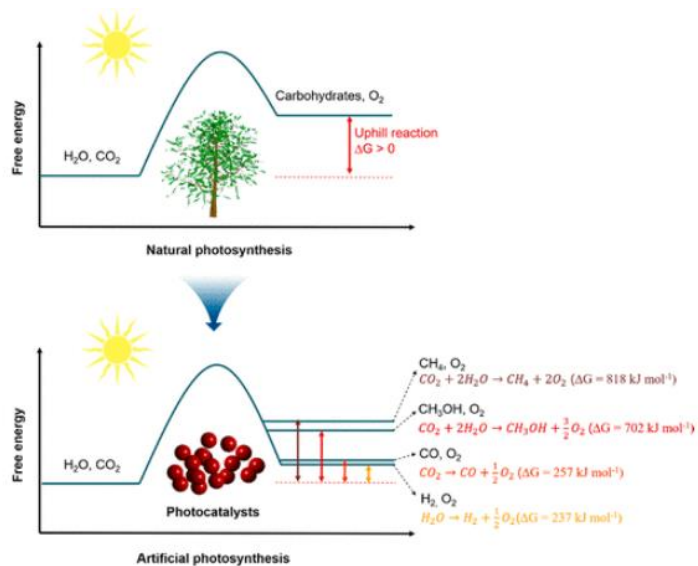


Figure 1.1. Schematic illustration of natural and artificial photosynthetic systems.

1.3 염료감응 수소생산 시스템

염료는 가시광에 강한 활성을 띠는 물질로, 많은 포톤 에너지를 활용해야 하는 광전자재료 분야에서 포톤 안테나 역할로 줄곧 사용되어왔습니다.¹²⁻¹³ 이런 시스템을 염료감응 시스템이라 하며 광촉매 수소생산 분야에서도 다수의 염료감응 수소생산 시스템이 보고되었습니다.¹⁴⁻¹⁵ 염료감응 시스템은 인공 및 자연염료를 사용하여 쉽게 구현될 수 있는 시스템이며 근본적이고 과학적인 이유로 에너지변환 분야에서 오래 연구되어왔습니다.

photocatalytic hydrogen evolution은 water splitting의 반쪽 반응으로, 빛을 받아 들뜬 전자를 생성 및 제공함으로써 두 개의 프로톤을 환원시키는 광촉매 그리고 광촉매로 전자를 제공하는 sacrificial reagent를 필요로 합니다. Process는 크게 두 가지로 나뉩니다. 광촉매가 들뜬 전자를 프로톤으로 제공하여 산화된 이후 sacrificial reagent로부터 전자를 제공받아 다시 중성 상태로 환원되는 oxidative quenching process와, 반대로 sacrificial reagent로부터 전자를 받아 환원된 광촉매가 들뜬 전자를 프로톤에 제공함으로써 다시 중성 상태로 산화가 되는 각각 reductive quenching process입니다 (figure 1.2).¹⁰ 광촉매 수소생산 시스템의 효율과 안정성을 높이기 위해 가시광에 강한 활성을 띠는

photosensitizer 및 들뜬 전자의 빠른 산화·환원 반응을 유도하는 조촉매를 이용할 수 있으며 염료감응 수소생산 메커니즘은 그림 1.3과 같습니다.¹¹

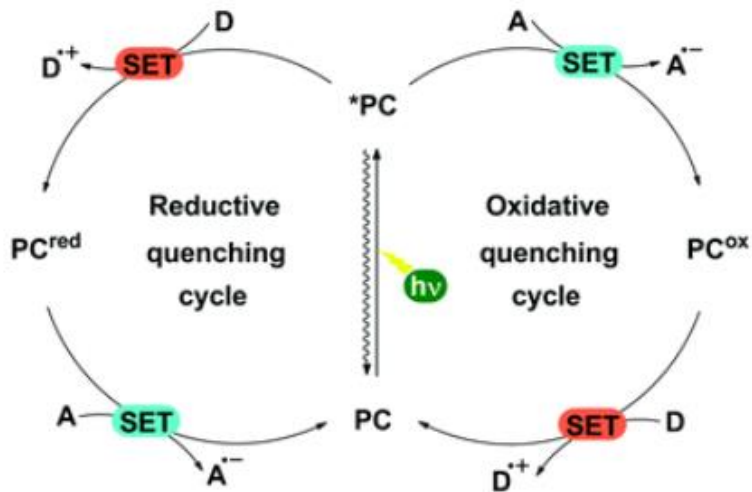


Figure 1.2. Reductive and oxidative quenching cycles of a photocatalyst (PC).

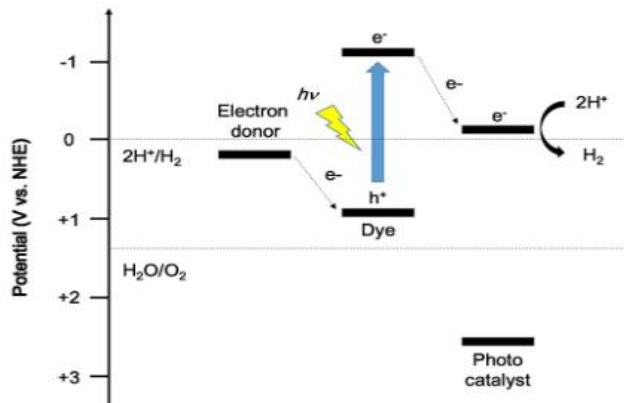


Figure 1.3. Dye-sensitized photocatalytic hydrogen evolution mechanism

1.4 유기 초분자 광촉매 시스템

후지시마와 혼다가 티타늄 옥사이드 광전극을 이용한 물의 산화를 보고한 이래로⁸ 금속 산화물 및 금속 질화물 기반의 많은 무기 광촉매가 보고되었습니다. 무기계 광촉매는 상대적으로 높은 성능 및 안정성을 보이지만 큰 밴드 갭으로 인해 가시광 활성 한계를 보입니다. 무기 광촉매와 달리 유기 광촉매는 분자디자인과 합성을 통해서 밴드 갭을 쉽게 조절할 수 있으며 지구상에 풍부하고 저렴한 장점으로 지속적으로 연구되고 있습니다.¹⁶⁻¹⁹ 1985년 수소생산연구에 liner polymer 보고된 이후 Small-molecule 계열/ Carbon Nitride 계열/ Covalent Organic Framework (COF) 계열 등 다양한 형태의 유기계 촉매가 보고되었으며 고분자 재료¹⁶⁻¹⁸ 및 COF(공유 유기 프레임워크)¹⁹⁻²⁰와 같은 시스템이 담수분해에서 유의미한 성능을 보고하였습니다. (HER ~ 폴리머²¹의 경우 6 mmol/g·h, CPP²²의 경우 30 mmol/g·h). 하지만 합성 중 사용하는 잔류 팔라듐 촉매의 가능성에 대한 낮은 신뢰도 문제와 소수성으로 인한 물과의 낮은 상용성 한계를 보임에 따라 해결책으로 supramolecular system 이나 macromolecular system을 이용한 연구가 주목을 받고 있습니다. 19년에 보고된 포피린 계열의 초분자 시스템은 NaCl 수용액에서 높은 효율을 보이면서 유기 초분자 광촉매 해수분해 시스템의 가능

성을 제시했습니다.²³ 또한, 최근 우리 그룹에서 새로운 빌딩블록을 갖는 초분자 유기광촉매를 보고하면서 초분자 유기광촉매의 성능 수준을 대폭 향상시키기도 했습니다. 따라서 다양한 빌딩 블록을 갖는 유기 초분자 시스템은 광촉매 수소생산 상용화의 획기적인 대안일 수 있습니다.

1.5 참고문헌

1. Qi J.; Zhang W.; Cao R, Solar-to-hydrogen energy conversion based on water splitting. *Adv. Energy Mater* **2018**, 8 (5),
2. Yuan, Y; Xinyu Gao ; Xiangchao Meng, Recent advances on electrocatalytic and photocatalytic seawater splitting for hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, 46 (13), 9087-9100.
3. Zhang, Z.; Hu, W.; Cao, S.; Piao, L., *Recent progress for hydrogen production by photocatalytic natural or simulated seawater splitting* **2020**, 13 (9), 2313–2322.
4. Liu, J.; Liu, Y.; Liu, N.; Han, Y.; Zhang, X.; Huang, H.; Lifshitz, Y.; Lee, S.-T.; Zhong, J.; Kang, Z., *Science*. **2015**, 347, 970–974.
5. Speltini, A.; Scalabrini, A.; Maraschi, F.; Sturin, M.; Pisanu, A.; Malavasi, L.; Profumo, A. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2018**, 43, 14925–14933.
6. Vatsal, J.; Balasubramanian, K., Functionalized graphene materials for hydrogen storage, *J Mater Sci* **2020**, 55, 1865–1903.
7. Liu, k.; Song, C.; Subramani, V., Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies, *American Institute of Chemical Engineers* **2009**.
8. D. G. Nocera, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 767
9. A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, 238, 37.

10. Bo Zhu , Li-Kai Yan ORCID logo, Yun Geng ORCID logo, Hang Ren, Wei Guan ORCID logo and Zhong-Min Su, IrIII/NiII-Metallaphotoredox catalysis: the oxidation state modulation mechanism versus the radical mechanism, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 5968-5971.
11. Motonori Watanabe, Dye-sensitized photocatalyst for effective water splitting catalyst, *science and technology of advanced materials* **2017**, *18* (1)
12. Mathew S, Yella A, Gao P, Humphry-Baker R, Basile F, Curchod E, Stani NA, et al. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nat Chem* **2014**, *6* , 242-247
13. Hao S, Wu J, Huang Y, Lin J. Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell. *Sol Energy* **2006**, *80*, 209-214
14. Maeda K, Sahara G, Eguchi M, et al. Hybrids of a ruthenium(II) polypyridyl complex and a metal oxide nanosheet for dye-sensitized hydrogen evolution with visible light: effects of the energy structure on photocatalytic activity. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1700–1707.
15. Zheng HQ, Yong H, Ou-Yang T. A new photosensitive coordination compound $[\text{RuL}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ and its application in photocatalytic H_2 production under the irradiation of visible light. *Int J Hydro Energy.* **2013**, *38*, 12938–12945.
16. Wang, L.; Fernandez-Teran, R.; Zhang, L.; Fernandes, D. L.; Tian, L.; Chen, H.; Tian, H., Organic Polymer Dots as Photocatalysts for Visible Light-Driven

- Hydrogen Generation. *Angew Chem Int Ed Engl* **2016**, *55* (40), 12306-10.
- 17.** Pati, P. B.; Damas, G.; Tian, L.; Fernandes, D. L. A.; Zhang, L.; Pehlivan, I. B.; Edvinsson, T.; Araujo, C. M.; Tian, H. N., An experimental and theoretical study of an efficient polymer nano-photocatalyst for hydrogen evolution. *Energy & Environmental Science* **2017**, *10* (6), 1372-1376.
 - 18.** Bai, Y.; Wilbraham, L.; Slater, B. J.; Zwiijnenburg, M. A.; Sprick, R. S.; Cooper, A. I., Accelerated Discovery of Organic Polymer Photocatalysts for Hydrogen Evolution from Water through the Integration of Experiment and Theory. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (22), 9063-9071.
 - 19.** Wang, X.; Chen, L.; Chong, S. Y.; Little, M. A.; Wu, Y.; Zhu, W. H.; Clowes, R.; Yan, Y.; Zwiijnenburg, M. A.; Sprick, R. S.; Cooper, A. I., Sulfone-containing covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution from water. *Nat Chem* **2018**, *10* (12), 1180-1189.
 - 20.** Jena, H. S.; Krishnaraj, C.; Parwaiz, S.; Lecoeuvre, F.; Schmidt, J.; Pradhan, D.; Van Der Voort, P., Illustrating the Role of Quaternary-N of BINOL Covalent Triazine-Based Frameworks in Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution Reactions. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12* (40), 44689-44699.
 - 21.** Bai, Y.; Wilbraham, L.; Slater, B. J.; Zwiijnenburg, M. A.; Sprick, R. S.; Cooper, A. I., Accelerated Discovery of Organic Polymer Photocatalysts for Hydrogen Evolution from Water through the Integration of Experiment and Theory. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (22), 9063-9071.

22. Wei-Ya Huang, Zhao-Qi Shen, Jing-Zhao Cheng, Li-Lin Liu, Kai Yang, Xirong Chen, He-Rui Wen and Shi-Yong Liu C–H activation derived CPPs for photocatalytic hydrogen production excellently accelerated by a DMF cosolvent, *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 24222
23. Yang, X. Y.; Hu, Z. C.; Yin, Q. W.; Shu, C.; Jiang, X. F.; Zhang, J.; Wang, X. H.; Jiang, J. X.; Huang, F.; Cao, Y., Water-Soluble Conjugated Molecule for Solar-Driven Hydrogen Evolution from Salt Water. *Advanced Functional Materials* **2019**, 29 (13), 1808156.
24. Qian Wang Qian, Wang Kazunari Domen, Chem. Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies, *Rev.* **2020**, 120, 2, 919–985

Chapter 2 수소생산실험 조건

2.1 모의해수 제작

천연 해수의 구성은 복잡할 뿐만 아니라 고체 입자와 미생물의 존재 또한 광촉매 해수 분해 연구의 어려움을 증가시킵니다.¹⁵ 따라서 초기 연구의 솔루션으로 정량적 조성의 모의 해수를 사용하는 것이 좋습니다. 비교를 위해 모의해수 (SSW) 는 증류수 1 L에 화학물질 (NaCl, 27.21g, MgCl₂, 3.81g, MgSO₄, 1.66g, CaSO₄, 1.404g, K₂SO₄, 0.577g, K₂CO₃, 0.2124g, MgBr₂)을 용해하여 합성했습니다. 위 조성은 해수의 가용성 이온 중의 99.9%를 구성하는 7가지 주요 용해 성분이며 이렇게 만들어진 모의해수의 염도는 34.95/mill(‰)로 전 세계 평균 염도인 ca. 35‰ 와 매우 유사합니다.¹⁴

2.2 수소생산실험

기존 촉매의 성능을 평가하는 지표로 전환수 (Turnover number, TON)와 전환빈도 (turnover frequency, TOF)가 주로 활용되었습니다. 전환수는 촉매 하나가 촉매활성을 잃어버리기 전까지 수행할 수 있는 촉매 과정의 수로 정의되며, 촉매의 안정성과 직접적인 연관성을 갖습니다.¹ 또한, 전환빈도는 매 과정이 얼마나 빨리 진행되는지에 대한 반응속도론적인 척도로써, 전환 수를 단위시간으로 나눈 값을 의미합니다.¹ 하지만 광촉매 분야에서는 온도뿐 아니라 실험조건 (광원의 강도, 빛의 파장, 광촉매의 질량, sacrificial agent 및 조촉매 사용여부)에 따라 촉매의 성능이 크게 달라지므로 단순한 수치만을 보고하는 것보다는 실험조건을 구체적으로 명시할 필요가 있습니다.¹³

2.2.1 분자 2 및 분자 3 담수조건 수소생산실험

40 mL 밀폐 바이알에 2.112 g의 L-아스코르빈산, 담수, 2 N NaOH(aq) 용액을 첨가하여 pH4 조건의 0.92M 아스코르브산 용액을 만들었습니다 (12.25mL). 이후 1mM 농도의 분자 2 or 분자 3 aqueous stock solution에서 0.65mL를 추출하여 앞서 제작한 아스코르브산 용액에 첨가했고, 마지막으로 5×10^3 mM K_2PtCl_4 aqueous solution에서 0.1 mL을 추출하여 바이알에 넣어 총 13mL의 working solution 샘플을 제작했습니다. 총 사용한 촉매의 양은 M2 : 0.655mg 또는 M3 : 0.696mg과 Pt 0.207mg을 사용했습니다. 수소생산실험은 continuous mode로 측정을 했으며 5 sccm의 Ar에 의해 지속적으로 퍼지되었습니다. 가시광선 조사 30분마다 TOF를 측정했을 때, 가스는 몇 초 동안 GC 컬럼으로 날아갔고, 그 시간 동안 가스 내에서 발생된 H_2 의 양은 열전도율 검출기(TCD)에 의해 계산되었다. 수소의 정확한 양은 교정 가스 (Ar 중 H_2 의 0.1 mol%)를 측정하여 얻은 교정 값에 의해 결정되었습니다. $t = 0$ 분에서 TOF는 $t = 30$ 분에서 TOF 및 $t = 60$ 분에서 TOF를 외삽하여 계산되었습니다. 수소 발생량대 시간 곡선은 H_2 발생 속도 대 시간 곡선을 적분하여 그려졌습니다. 또한, 광원으로는 태양광 시뮬레이터를 광원으로 사용하여 1 sun (100 mW cm^{-2})

조건에서 광촉매 수소생산 실험을 진행하여 보다 실용적인 광촉매 조건을 만들었습니다.

2.2.2 분자 2 및 분자 3 해수조건 수소생산실험

40 mL 밀폐 바이알에 2.112 g의 L-아스코르빈산, 해수, 2 N NaOH(aq) 용액을 첨가하여 pH4 조건의 0.92M 아스코르브산 용액을 만들었습니다 (12.25mL). 이후 1mM 농도의 분자 2 or 분자 3 aqueous stock solution에서 0.65mL를 추출하여 앞서 제작한 아스코르브산 용액에 첨가했고, 마지막으로 5×10^3 mM K_2PtCl_4 aqueous solution에서 0.1 mL을 추출하여 바이알에 넣어 총 13mL의 working solution 샘플을 제작했습니다. 따라서 사용한 촉매의 양은 M2 : 0.655mg 또는 M3 : 0.696mg과 Pt 0.207mg을 사용했습니다. 광원과 샘플 측정 방법은 위와 동일합니다.

2.2.3 염료감응 분자 2 및 분자 3 해수조건 수소생산실험

40 mL 밀폐 바이알에 2.112 g의 L-아스코르빈산, 해수, 2 N NaOH(aq) 용액을 첨가하여 pH4 조건의 0.92M 아스코르브산 용액을 만들었습니다 (11.6 mL). 이후 1mM 농도의 분자 2 or 분자 3 aqueous stock solution에서 0.65 mL를 추출하여 앞서 제작한 아스코르브산 용액에 첨가했고, 1mM 농도의 Rose bengal 또는 Erythrosin B aqueous stock solution에서 0.65 mL를 추출하여 앞서 제작한 아스코르브산 용액에 첨가했으며, 마지막으로 5×10^3 mM K_2PtCl_4 aqueous solution에서 0.1 mL를 추출하여 바이알에 넣어 총 13 mL의 working solution 샘플을 제작했습니다. 따라서 사용한 촉매의 양은 M2 : 0.655 mg + Rose bengal : 0.661 mg 또는 M3 : 0.696 mg + Erythrosin B : 0.543 mg과 Pt 0.207 mg을 사용했습니다. 광원과 샘플 측정 방법은 위와 동일합니다.

2.3 대표적 광촉매 수소생산 시스템

대표적인 광촉매 수소생산 시스템의 실험조건 및 성능을 아래의 표에 정리했습니다. 유기계 촉매에서 가장 높은 수소생산 효율을 기록한 시스템은 conjugated porous polymer 시스템으로 약 30 mmol/g·h의 성능을 보였습니다.¹¹ 하지만 담수분해 시스템이며 DMF를 co-solvent로 사용한 한계를 보입니다. 또한 COF시스템에서는 Dye-sensitized COF가 약 16 mmol/g·h로 높은 효율을 보였으나 역시 담수조건입니다.¹² 해수에서 가장 높은 성능을 보인 유기계 촉매는 Organic conjugated molecules PorFN으로 해수에서 10.8 mmol/g·h 효율을 보였으나 해수의 조성이 언급이 되지 않았습니다.² 이번 논문에서 보고할 Rose-M2 시스템 및 Ery-M3 시스템은 모의 해수조건에서 각각 38.38 mmol/g·h, 20.8 mmol/g·h의 효율을 보이며 보고된 초분자 광촉매 해수분해 수소생산 시스템에서 가장 높은 효율을 기록했습니다.

Table 1. Representative Photocatalytic Hydrogen Evolution System

| Photocatalyst | Working solution | Light source | Sacrificial agent | Amount of catalyst (mg) | Reaction time (h) | Co-catalyst | H ₂ evolution rate ($\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) | Ref |
|--|---|--|---|--|-------------------|--|---|--------------|
| Organic conjugated molecules PorFN | 0.5M NaCl (50 mL) Seawater (not specified, 50 mL) | AM 1.5G, solar simulator (100 mW cm ⁻²) | 10 vol% TEOA | 2 | 6h | 3 wt% Pt | 10,900 10,800 | 2 |
| Conjugated covalent organic polymer (COPTF@CNi2P) | Seawater (not specified, 20 mL) | 300 W Xe lamp ($\lambda \geq 400$ nm) | 0.2M Na ₂ S, Na ₂ SO ₃ | 9 | | Carbon encapsulated nickel phosphide | 2,500 | 3 |
| Supramolecular Zinc Porphyrin (SA-ZnTCPP) | Pure water (100 mL) | 300W Xe lamp (full spectrum, light intensity 650 mW cm ⁻²) | 0.2M AA (pH≈4) | 25 | 6 | 3 wt% Pt | 3487.3 | 4 |
| TPPS/C ₆₀ -NH ₂ | deionized water (100 mL) | 300 W xenon lamp (Full spectrum, light intensity 674.33 mW cm ⁻²) | 0.2M AA | 8 | 2 | 6 wt. % Pt | 34,570 | 5 |
| Supramolecular P-PMPDI | aqueous solution (50 mL) | 300 W xenon lamp (400 nm < λ < 780 nm) | 5 mg AA | 50 | 3 | 3 wt. % Pt | 11,700 | 6 |
| CDs/CdS composites (nanosheet) | Natural seawater (China Yellow Sea and simply filtered before use, 80 mL) Pure water (80 mL) | 300W Xe lamp ($\lambda \geq 420$ nm) AM 1.5 G solar simulator | 10 vol% lactic acid | 40 | 12 | 0.01 g CDs/gcatalyst carbon dots (CDs) | 4,640 6,700 | 7 |
| (PFBT)-(PS-PEG-COOH) organic semiconducting polymer dots | Pure water (3 mL) | LED lamp ($\lambda > 420$ nm) | 0.2M AA (pH≈4) | 16.8 $\mu\text{g mL}^{-1}$ | 80 m | X | 8,300 | 8 |
| p-GaN/InGaN nanowire on Si wafer | Simulated seawater | AM 1.5 | Overall water | ~3 cm ² was estimated to be in the range of 0.38–0.48 | | Rh/Cr ₂ O ₃ , cobalt oxide | 5.1 × 10 ⁶ | 9 |
| conjugated polymers (P16PySO) | Pure water (100 mL) | 300 W Xe ($\lambda > 300$ nm, light intensity 674.33150 mW cm ⁻²) | 20 vol% TEOA | 100 | | 3 wt% Pt | 15,480 | 10 |
| conjugated porous polymer | deionized (30 mL) + DMF (3 mL) | 300 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm) | 6 g AA | 6 | | 0.5 wt% Pt | 30,810 | 11 |
| Dye-sensitized COF | Pure water (25 mL) | 300 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm) | 0.1 M AA | Dye (WS5F, 5) + FS COF (5) | | 8 wt% Pt | 16,300 | 12 |
| Rose-M2 | Simulated Seawater (13 mL) | AM 1.5G, solar simulator (100 mW cm ⁻²) | 0.92 M AA | Rose (0.661) + M2 (0.655) | 24 | 0.5 μmol (0.0975 mg) Pt | 38,380 | at this work |
| Ery-M3 | Simulated Seawater (13 mL) | AM 1.5G, solar simulator (100 mW cm ⁻²) | 0.92 M AA | Ery (0.572) + M3 (0.696) | 24 | 0.5 μmol (0.0975 mg) Pt | 20,800 | at this work |

2.4 참고문헌

1. Dong Ryeol Whang, Molecular Catalysts for Artificial Photosynthesis, *Polymer Science and Technology* **2020**, 31(5), 396-402
2. Yang, X. Y.; Hu, Z. C.; Yin, Q. W.; Shu, C.; Jiang, X. F.; Zhang, J.; Wang, X. H.; Jiang, J. X.; Huang, F.; Cao, Y. Water-soluble conjugated molecule for solar-driven hydrogen evolution from salt water. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1808156.
3. Liu, Y. Y.; Xiang, Z. H. Fully conjugated covalent organic polymer with carbon-encapsulated Ni₂P for highly sustained photocatalytic H₂ production from seawater. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 41313–41320.
4. Jianfang Jing, Jun Yang, Zijian Zhang, and Yongfa Zh, Supramolecular Zinc Porphyrin Photocatalyst with Strong Reduction Ability and Robust Built-In Electric Field for Highly Efficient Hydrogen Production *Adv. Energy Mater.* **2021**, 11, 2101392
5. Jun Yang, Jianfang Jing, Yongfa Zhu, A Full-Spectrum Porphyrin–Fullerene D–A Supramolecular Photocatalyst with Giant Built-In Electric Field for Efficient Hydrogen Production, *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2101026
6. Kangyi Kong,^{†a} Shicong Zhang,^{†a} Yanmeng Chu,^b Yue Hu, ^b Fengtao Yu,^a Haonan Ye,^a Haoran Ding^a and Jianli Hua, A self-assembled perylene diimide nanobelt for efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution, *Chem.*

Commun., **2019**, *55*, 8090—8093

7. Zhu C, Liu Ca, Fu Y, Gao J, Huang H, Liu Y, Kang Z. Construction of CDs/CdS photocatalysts for stable and efficient hydrogen production in water and seawater.

Appl Catal B Environ. **2019**, *242*..

8. Wang, L.; Fernandez-Teran, R.; Zhang, L.; Fernandes, D. L.; Tian, L.; Chen, H.; Tian, H., Organic Polymer Dots as Photocatalysts for Visible Light-Driven Hydrogen Generation. *Angew Chem Int Ed Engl* **2016**, *55* (40), 12306-10.

9. X. Guan, F.A. Chowdhury, N. Pant, L. Guo, L. Vayssieres, Z. Mi, Efficient unassisted overall photocatalytic seawater splitting on GaN-based nanowire arrays, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, pp. 13797-13802

10. C. Cheng, X. Wang and F. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, *495*, 143537

11. Wei-Ya Huang, Zhao-Qi Shen, Jing-Zhao Cheng, Li-Lin Liu, Kai Yang, Xirong Chen, He-Rui Wen and Shi-Yong Liu C–H activation derived CPPs for photocatalytic hydrogen production excellently accelerated by a DMF cosolvent, *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*, 24222

12. Xiaoyan Wang, Linjiang Chen, Samantha Y. Chong, Marc A. Little, Yongzhen Wu, Wei-Hong Zhu, Rob Clowes, Yong Yan, Martijn A. Zwijnenburg, Reiner Sebastian Sprick & Andrew I. Cooper, Sulfone-containing covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution from water, *Nature Chemistry* **2018**, *10*, 1180–1189

13. Dr. Mohammad Rahman, Assoc. Prof. Haining Tian, Prof. Dr. Tomas Edvinsson, Revisiting the Limiting Factors for Overall Water-Splitting on Organic Photocatalysts, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2020**, *132*(38), 16418-16433.
14. Ji, S. M.; Jun, H.; Jang, J. S.; Son, H. C.; Borse, P. H.; Lee, J. S. Photocatalytic Hydrogen Production from Natural Seawater. *J. Photochem. Photobiol.*, **A2007**, *189*, 141–144
15. Zhang, Z.; Hu, W.; Cao, S.; Piao, L., *Recent progress for hydrogen production by photocatalytic natural or simulated seawater splitting* **2020**, *13* (9), 2313–2322.

Chapter 3. Rose Bengal-감응된 양이온 양친매성 초분자 유기 광촉매 시스템

3.1 도입

최근 자가조립 광촉매 시스템 중 가장 높은 수소생산 효율을 보이는 ((4,4',4''-(((1Z,1'Z,1''Z)-(nitrilotris(benzene-4,1-diyl)) tris(1-cyanoethene-2,1-diyl)) tris(benzene-4,1-diyl)) tris(1-methylpyridin-1-ium)) (figure 3.1 ; 이하 M2) 물질이 보고되었습니다. M2 분자는 도너와 억셉터 역할을 하는 모이어티가 사이아노 비닐렌 브릿지로 연결되어 강한 분자 내 전하 이동 (CT) 특성을 보이는 양이온성 초분자 광촉매로 우수한 해수분해 수소생산효율을 기록했습니다. 하지만 담수에서 M2의 absorption edge는 559 nm이며 edge영역에서의 absorbance도 낮아 장파장의 포톤 에너지를 충분히 활용하지 못하는 한계를 보입니다 (figure 3.2 ; black). 따라서 시스템의 가시광 활성도를 높이고자 기존 담수분해 수소생산 시스템에서 주로 사용되었던 염료감응 전략이 해수분해 수소생산 시스템에서도 수소생산 효율을 유의미하게 향상시킬 것으로 기대하여 염료감응 전략을 적용했습니다. 가시광 활성을 높이는 것과 함께 염료와 초분자 광촉매간 효율적인 전자전달을 유도하

기 위해 xanthene-type의 음이온성 상용염료인 rose bengal (이하 rose)을 사용했습니다. 결과적으로 양이온성 초분자와 음이온성 염료간 강한 정전기적 상호작용으로 형성된 안정적인 염료감응 구조체는 최종적으로 absorption edge를 612nm까지 확대했습니다 ($\Delta + 53\text{nm}$; figure 3.2; magenta). 또한, 안정적인 rose-M2 구조체는 염료가 감응되지 않은 조건 대비 해수분해 수소생산 효율을 약 200 μmol (1103 μmol \rightarrow 1302 μmol ; for 24h in simulated seawater with Pt co-catalyst and sacrificial donor, 38.38 mmol/g·h) 향상시켰고, 이를 통해 염료감응 유기 초분자 광촉매 해수분해 수소생산 시스템의 가능성을 확인했습니다.

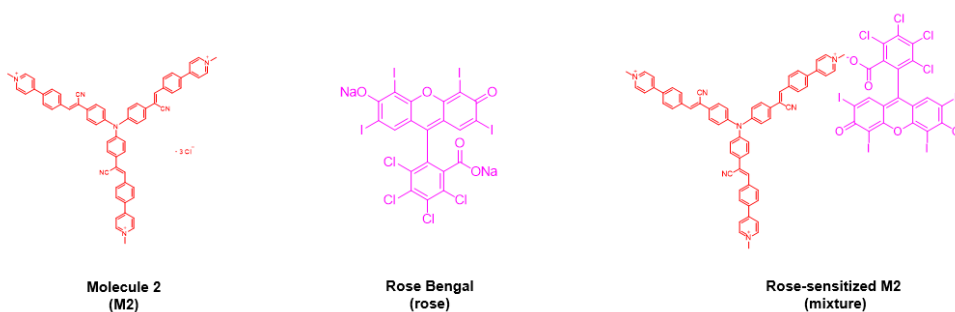


Figure 3.1. Molecular structure of the building block and schematic shape of Rose-sensitized M2

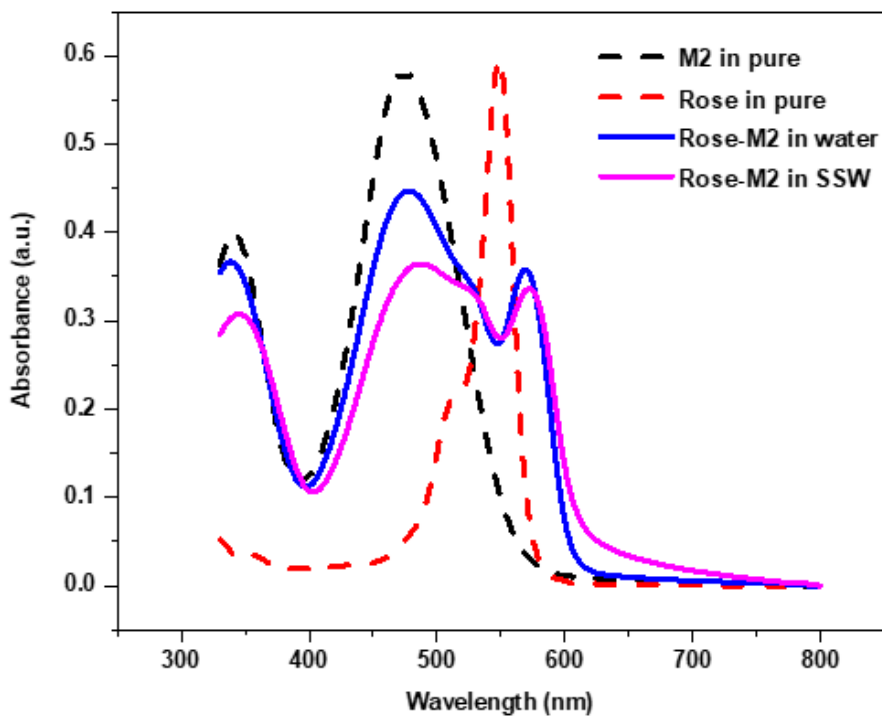


Figure 3.2. UV-vis absorption spectra of M2 rose bengal and rose-sensitized M2(mixture) according to solution. (M2 and ROSE aqueous solution is 10 μ M, and rose-sensitized M2 solution is 20 μ M (rose : M2 = 1:1))

3.2 실험영역

재료

보고된 방법에 따라 분자 2 를 합성했습니다. 스즈키 반응 시 팔라듐 촉매를 사용하였으므로 ICP-MS 분석을 통해 최종 생성물의 잔류 팔라듐 함량을 분석했습니다. 검사결과 팔라듐은 검출되지 않았습니다 (검출 한계 < 몇 ppb). 다른 모든 화학 물질은 Sigma-Aldrich, Acros 및 Alfa Aesar 에서 구입했으며 추가 정제 없이 사용했습니다.

방법 - 일반

UV-Vis 흡수 스펙트럼은 Shimazu, UV-1650 PC 분광계를 사용하여 측정했습니다. Otsuka Electronics, DLS-7000 에서 동적 광산란 (DLS) 측정을, ELS Z-1000 을 사용하여 전기영동 광산란 (ELS) 을 측정했습니다. TEM 샘플은 구리 그리드에 각 샘플 용액을 로딩 후 상온에서 건조시켜 준비했습니다. 용액 상태로 순환 전압전류법 실험을

진행했으며, 백금 와이어 상대 전극 및 은 와이어 준 기준 전극을 포함하는 3 전극 시스템에서 진행되었습니다.

3.3 결과 및 논의

3.3.1 Rose bengal-Sensitized M2 형성

M2분자는 코어에 트리페닐아민 모이어티를 포함하며, 3개의 친수성 피리디늄 그룹이 시아노비닐렌 다리를 통해 중앙 공여체 부분에 연결되었습니다 (figure 3.1). 기존 보고된 M2 물질을 합성하여 Dynamic light scattering (DLS) 및 Electrophoretic light scattering (ELS) 측정을 통해 담수에서 M2의 평균 직경 및 ζ 전위를 해당 농도 조건에서 확인한 결과 각각 343.7 nm (figure 3.3 black), +44.7 mV로 트리아릴 아민 코어와 양이온성 피리디늄 사이드의 적절한 hydrophobic/hydrophilic 밸런스로 인해 담수에서 안정한 양전위의 자체 조립 구조를 형성하는 걸 알 수 있습니다. 또한, DLS 및 ELS에서 측정을 통해 담수에서 rose bengal의 평균 직경 및 ζ 전위를 확인한 결과 DLS는 light scattering intensity가 부족하여 측정이 안 되었으며 -36.9 mV의 ζ 전위를 갖는 것을 확인했습니다. 이를 통해 rose bengal은 담수에서 자체적으로 구조체를 형성하지 않으며 음이온 성을 띠는 채로 존재하는 것을 알 수 있습니다. 이 두 물질을 섞었을 때 구조체의 평균 직경과 ζ 전위는 각각 446.0 nm (figure 3.3 red)와

+37.2 mV로 구조체의 평균 직경 사이즈는 커졌으며 ζ 전위는 감소한 것을 알 수 있습니다. 이는 +전위를 갖는 M2구조체에 -전위를 갖는 rose bengal이 들러붙어 구조체의 평균 직경 사이즈가 커지고 반대전하에 의한 charge의 shielding으로 ζ 전위가 감소한 것으로 해석할 수 있습니다. 담수에서 두 분자를 섞었을 때 친밀하게 존재하는 것을 가시적으로 확인하기 위해서 STEM 및 energy dispersive spectrometry (EDS) mapping 분석을 진행했습니다. EDS mapping 결과 검출된 탄소 질소 산소 클로린 아이오딘 모두 동일한 위치에서 발견된 것을 확인할 수 있었습니다 (figure 3.4 B). 질소의 소스는 M2이며 산소와 아이오딘의 소스는 rose bengal로 M2와 rose bengal을 섞었을 때 상호 간 친밀하게 존재하는 것을 확인할 수 있었습니다. 또한, UV-Vis spectrum에서 두 물질을 섞었을 때 뚜렷한 spectrum의 변화가 관찰됐습니다 (Fig 3.2). M2의 maximum peak 위치 (474 nm \rightarrow 476 nm ; Δ +2 nm)는 거의 변화가 없었지만, rose Bengal의 maximum peak 위치 (546 nm \rightarrow 569 nm ; Δ +23nm)는 23 nm red-shift 하여 spectrum이 전체적으로 red-shift 하는 것과 함께 두 물질의 absorbance 모두 감소했습니다. 따라서 DLS&ELS/EDS mapping/UV-Vis spectroscopy를 통해 두 물질을 섞었을 때 강한 정전기적 상호작용 기반의 친밀한 염료감응 초분자 구조체가 형성되는

것을 확인했습니다.

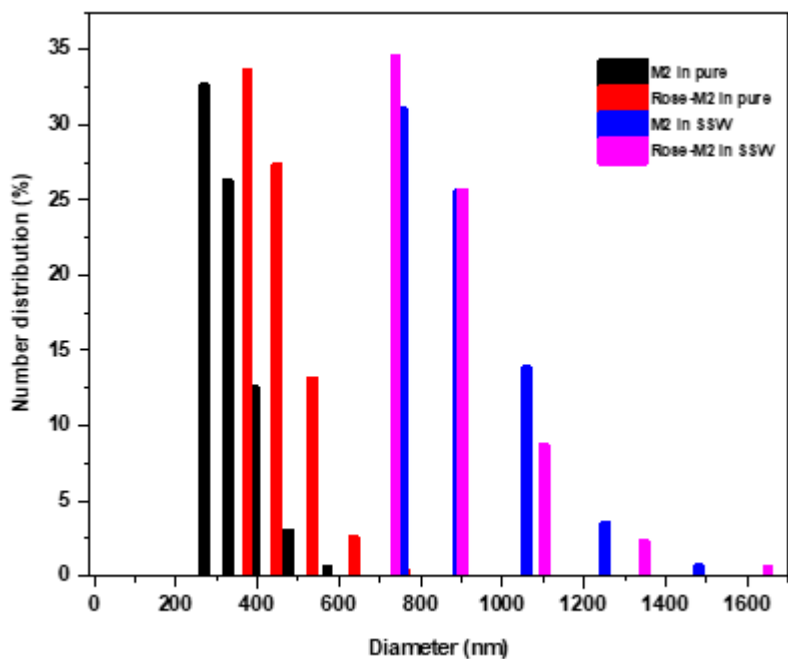


Figure 3.3. Dynamic light scattering (DLS) data of M2 and rose-sensitized M2 according to solution. (M2 sample is prepared from 50 μM solution ; rose-sensitized M2 is prepared from 100 μM solution (rose : M2 = 1:1))

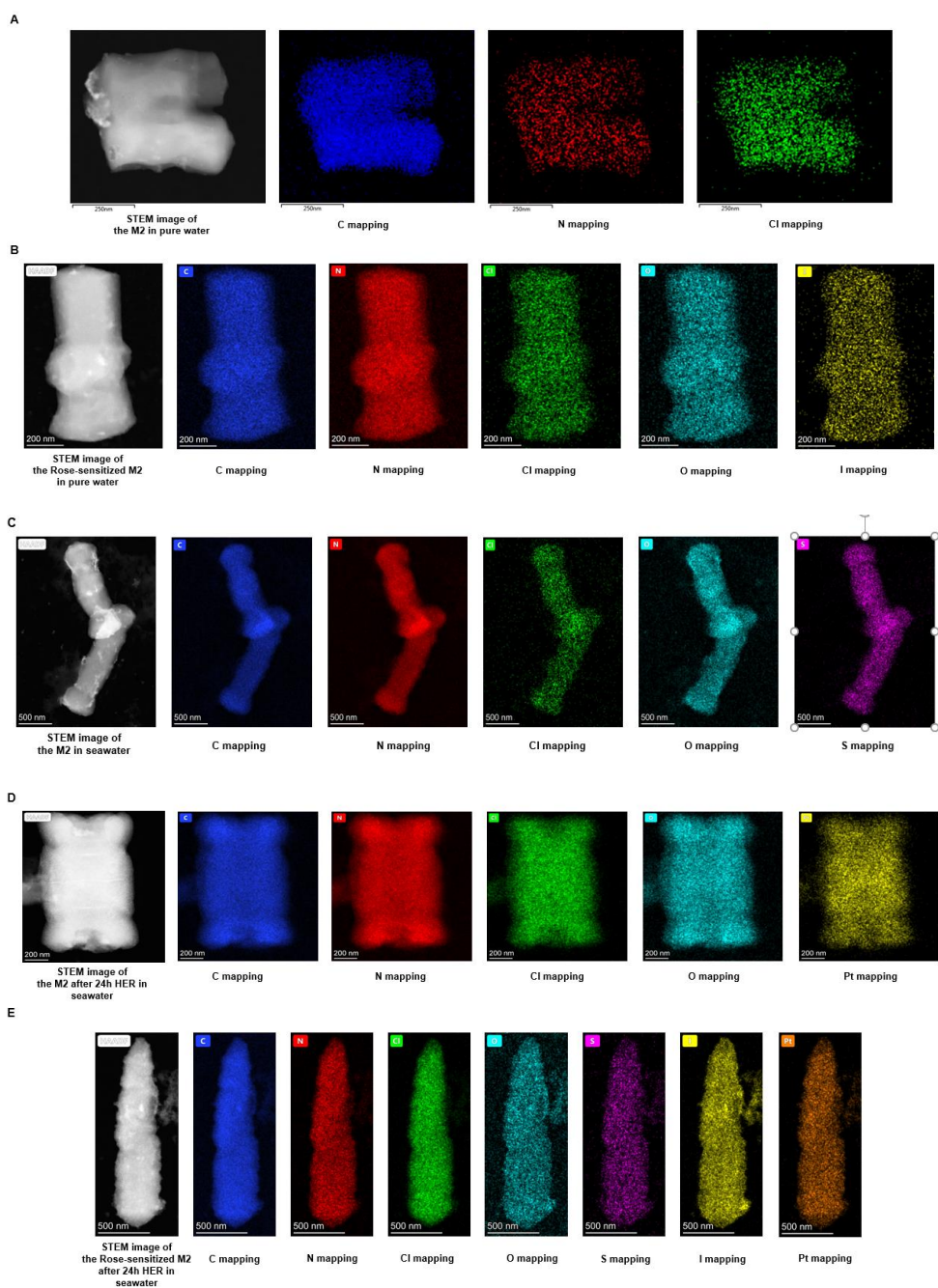


Figure 3.4. STEM & mapping image. (A) M2 in pure, (B) Rose-sensitized M2, (C) M2 in seawater, (D) M2 after 24h HER in seawater (E) Rose-sensitized M2 after 24h HER in seawater. (sample is prepared from 50 μ M solution)

3.3.2 수소생산효율

기존 논문에서 보고한 것처럼 working solution이 담수에서 해수로 바뀔 때 따라 수소생산 효율이 상당히 증가했습니다. M2는 낮은 광안정성으로 인해 담수조건에서 저조한 수소생산 효율을 보이지만 해수 조건에서는 샘플의 겉보기 탁도가 증가하는 것과 함께 수소생산 효율이 약 100배가량 ($11 \mu\text{mol} \rightarrow 1103 \mu\text{mol}$; for 24h in simulated seawater with Pt co-catalyst and sacrificial donor) 증가했습니다 (figure 3.5 A). 해수 이온에 의해 구조체의 물리적 변화가 일어난다는 것을 가시적으로 쉽게 확인할 수 있었지만 형성된 구조체의 대략적인 사이즈를 확인하고자 DLS 분석을 진행했을 때, 담수 대비 해수에서의 M2 구조체의 사이즈가 약 500 nm ($343.7 \text{ nm} \rightarrow 850.3 \text{ nm}$) 커지는 것을 확인했습니다 (Fig 3.3 black and blue). 또한, STEM 및 EDS mapping 분석으로도 working solution이 해수로 바뀔 때 따라 구조체의 사이즈가 커지는 것을 관찰할 수 있었습니다. Fig 3.4 A and C처럼, M2는 담수에서 길이가 약 400 nm인 구조체를 이루지만 해수에서는 구조체의 길이가 약 $1 \mu\text{m}$ 까지 증가했으며 해수에 존재하는 다양한 음이온이 M2 구조체와 같은 자리에서 검출됐습니다. 염에 의한 양친매성 응집현상이 여러 차례 보고된 것 같이,⁴⁻⁶ M2 또한 해수의 높은 ionic strength에 의해 분자간

hydrophobic interaction 크기 증가 및 양의전하를 갖는 구조체와 해수 속 음이온간 직접적인 상호작용으로 담수 대비 큰 구조체를 형성했습니다. 구조체의 크기 증가가 photophysical properties에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었는데, figure 3.6을 보면 담수 대비 해수에서 steady state PL intensity가 증가했고 Time-correlated Single Photon Counting (TCSPC) 측정에서도 더 완만한 decay 곡선을 그리는 것을 확인할 수 있습니다. 따라서 ionic strength 증가에 의해 커진 구조체가 수소생산 프로세스에 더 적합한 특성을 나타내는 것으로 볼 수 있으며, 이는 Cyanostilbene moiety를 포함한 분자가 응집 시에 형광효율증가를 보였던 논문이 보고되기도 한 것같이⁷⁻⁸ 해수의 높은 ionic strength에 의해 초분자가 응집할 때 Cyanostilbene moiety간 강한 interaction으로 분자진동이 완화되고 이에따라 non-radiative deactivation process가 감소하여 photochemical quantum yield가 높아진 결과라고 생각됩니다. 게다가 해수분해 수소생산실험을 진행한 샘플의 EDS mapping data를 보면, 수소생산 효율을 높이고자 첨가했던 K_2PtCl_4 precursor의 광환원 반응으로 형성된 Pt 나노 파티클이 초분자와 함께 위치하는 것을 확인할 수 있었습니다 (figure 3.4 D). Pt 나노 파티클은 음의 제타 전위를 가지며⁹ 기존 초분자 기반 수소생산 연구에서 Pt 나노 파티클이 초분자 구조체 위에 loading되어 효율적으로 조촉매를 이용한 시스템처럼¹⁰,

M2/salt 구조체가 Pt조촉매 성장의 platform으로 역할 함으로써 양의 제타 전위를 갖는 광촉매와 음의 제타 전위를 갖는 Pt 나노 파티클과 친밀하게 존재하는 것을 알 수 있고, 이에 따라 앞서 구조체 변화로 photochemical reaction에 사용할 수 있는 증가된 양의 전자가 초분자 시스템에서 금속 조촉매로 원활하게 이동할 수 있는 환경이 조성됨으로써 큰 폭의 수소생산 효율 증가를 기록한 것으로 생각합니다. 수소생산 효율에 있어 해수 이온 영향을 확인하고자 working solution의 해수 농도 (from 10 : 0 to 0.5 : 9.5) 를 조절하면서 수소생산실험을 진행했습니다. 해수가 들어간 시스템 모두 ionic strength가 증가하여 salting out 현상이 관찰되었지만, 해수비율과 늘어남에 따라 수소생산 효율도 그에 비례하게 증가했습니다 (Fig 3.5 B). figure 3.6을 보면 수소생산 실험을 마친 샘플의 working solution 색이 더 붉은색을 유지하는 것을 관찰할 수 있는데 이를 통해 해수 속 이온이 광촉매 시스템의 안정성을 향상시키는 것으로 볼 수 있습니다. 결과적으로 해수 ionic strength 증가에 의한 광촉매 수소생산 프로세스에 적합한 구조체 형성 및 해수 속 이온에 의한 안정성 증가를 통해 해수 친화적 시스템이 구현되었음을 확인했습니다.

추가적으로 M2 시스템에 장파장의 포톤 에너지를 활용하고자 (Absorption edge : 559 nm) 음이온성 염료인 rose bengal을 첨가한

rose-sensitized M2 시스템의 해수분해 수소생산 효율을 측정했을 때 담수대비 약 118배 ($11 \mu\text{mol} \rightarrow 1302 \mu\text{mol}$; for 24h in simulated seawater with Pt co-catalyst and sacrificial donor, $38.38 \text{ mmol/g}\cdot\text{h}$) 증가하는 것을 확인했습니다 (Fig 3.5 A blue). 앞서 M2와 rose bengal이 정전기적 상호작용 기반의 친밀한 염료감응 초분자 구조체를 형성하는 것을 확인했습니다. 형성된 염료감응 구조체에서 전자전달이 일어나는 것을 확인하고자 CV 통해 에너지 밴드 다이어그램을 구했을 때 염료의 LUMO에서 M2의 LUMO로 electron transfer가 가능할 수 있다는 것을 확인했습니다 (figure 3.8). 실제로 담수조건에서 xanthen dye와 양이온성 초분자 간 정전기적 상호작용 기반 염료감응 시스템의 electron transfer kinetics가 보고된 바가 있으며¹⁰ 이에 따라 rose-sensitized M2도 해수 속 존재하는 다수의 할라이드 이온에 의해 염료의 reductive quenching 프로세스가 효율적으로 일어날 수 있다고 할 수 있습니다. Rose-sensitized M2 구조체의 안정성을 확인하기 위해 cycling test를 진행했습니다. 아스코르빈산 (AA) 은 광화학 반응 주기 동안 탈수소아스코르빈산 (DHA) 으로 변하는 것으로 알려져 있으며, 산화제로 역할 하여 프토론 환원반응을 저해합니다.¹¹ 따라서 원활한 수소생산반응을 위해 DHA를 제거하고자 2일 주기로 새로운 AA가 들어있는 working solution으로 교체했습니다. 원심분리를 통해 rose-

sensitized M2 초분자 구조체를 DHA solution으로부터 분리하여 새로운 working solution에 재분산하여 test를 진행했습니다 (figure 3.9 B). 2일 주기로 생산한 수소의 양이 점점 감소하지만 DHA를 제거하고자 원심분리를 2번 진행하는 과정 중 일부 초분자 구조체도 같이 제거되는 것을 감안했을 때 안정적으로 수소를 생산하는 것을 확인했습니다 (figure 3.8 B). 결과적으로 10일간 총 7.3 mmol의 수소를 생산했습니다 (figure 3.9 A). 또한, 하루 동안 수소생산을 진행한 rose-sensitized M2 샘플에 대해서 STEM 구조분석을 진행한 결과 산소 (from 염료, 해수) 탄소 (from M2 및 염료) 질소 (from M2) 아이오딘 (from rose) 클로린 (from M2, 염료, 해수) 설퍼 (from 해수) 플래티넘 모두 같은 위치에 존재함으로써 하루 동안 수소생산 후에도 염료감응 초분자 구조체가 안정적으로 유지되며 플래티넘 역시 초분자 구조체에 안정적으로 형성된 것을 확인했습니다 (figure 3.4 E). 결과적으로 효율적인 염료감응 초분자 해수분해 시스템을 구현했습니다.

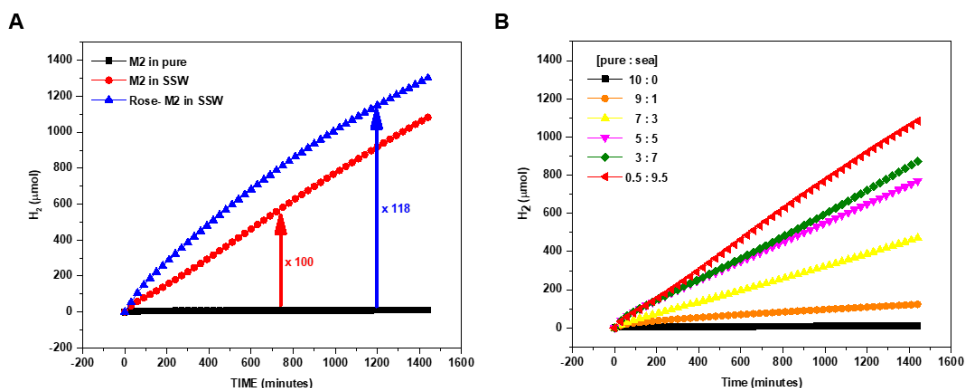


Figure 3.5. (A) HER change according to working solution and dye addition (B) HER change according to ratio of purewater and seawater. (The conditions of all samples are the same as 0.5 μmol of K₂PtCl₄, 0.65 μmol of M2, and 12 mmol of L-ascorbic acid, and only 0.65 μmol of rose is added in the dye-sensitized system)

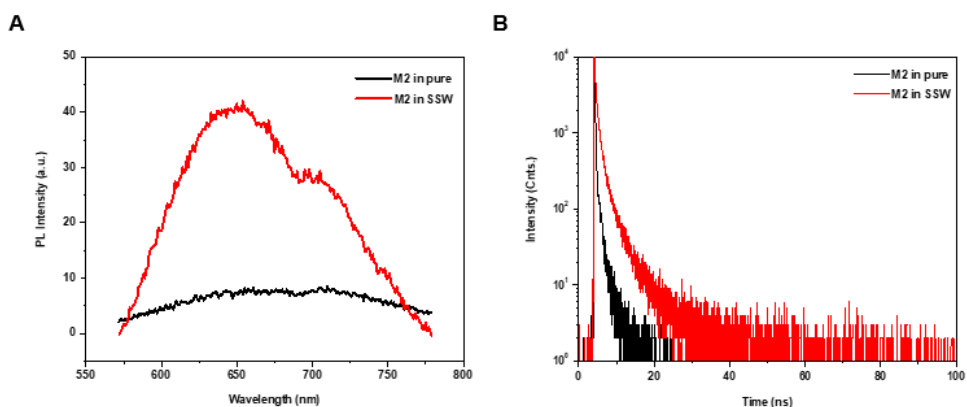


Figure 3.6. (A) steady state PL spectra of M2 according to solution, (B) TCSPC curves of M2 according to solution. (sample concentration is 10 μmol and excited at 475 nm)

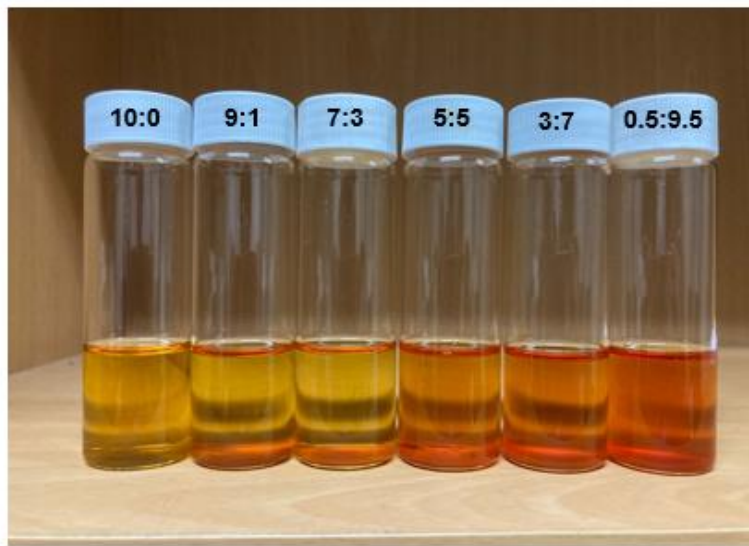


Figure 3.7. Pictures of sample according to composition ratio (purewater : seawater) after 24h HER test.

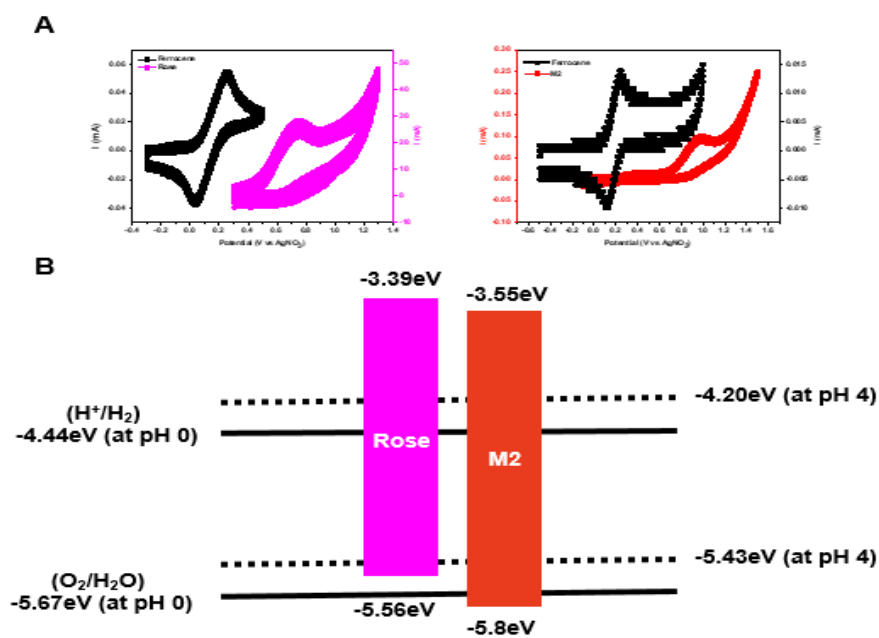


Figure 3.8. Cyclic voltammograms of (A) ferrocene and rose (magenta) / ferrocene and M2 (red), (B) frontier orbital energy levels of rose and M2. (Working electrode : glassy carbon electrode ; counter electrode : Pt wire electrode; reference electrode : Ag/AgNO₃ electrode ; electrolyte : 0.1 M TBAHFP in DMSO; rose 5 mM and scan rate 100 mV/s ; M2 1 mM and scan rate 100 mV/s)

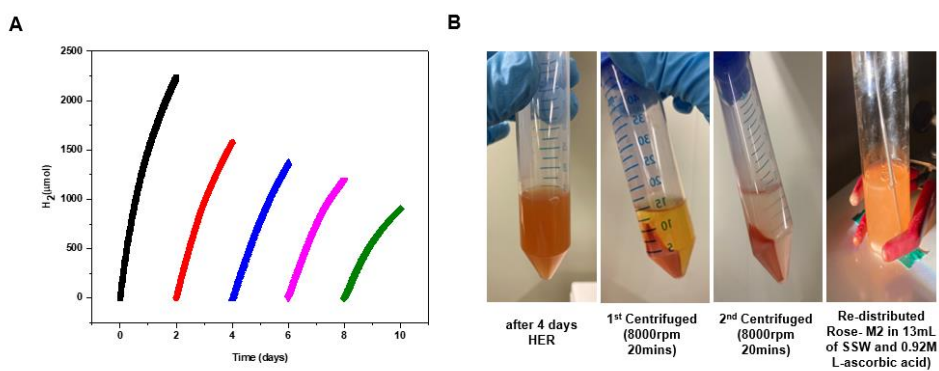


Figure 3.9. (A) Cyclic hydrogen evolution test curves and (B) pictures of the re-distribution process

3.3.3 결론

요약하면, 보고된 M2 광촉매를 활용하여 해수분해 수소생산을 위한 최초의 염료 감응 해수분해 수소생산 시스템을 구현했습니다. 자체 조립 구조는 넓은 표면적과 우수한 물 상용성으로 인해 광촉매 해수 분해 플랫폼으로 적합했으며, 분자의 양이온 성질은 해수 속 음이온 및 Pt와 쉽게 초분자 구조체를 형성할 수 있게 했습니다. M2 시스템은 해수의 높은 ionic strength 증가로 인한 구조체의 물리적 변화 및 해수 속 존재하는 이온에 의한 안정성이 증가로 효율적이며 안정적으로 수소를 생산했습니다. 가시광 활성도를 높이려고 음이온성 염료를 첨가하여 안정적인 염료감응 구조체를 형성했고, 이에 따라 absorption edge가 612 nm 까지 확대됨으로써 장파장의 포톤 에너지를 사용할 수 있었습니다. Pt 조촉매와 함께 구조체를 이룬 최초의 염료감응 초분자 광촉매 해수분해 시스템을 다음과 같이 효율적이었습니다. 담수 대비 성능을 118배 향상시켜 1302 μmol (for 24h in simulated seawater with Pt co-catalyst and sacrificial donor, 38.38 mmol/g·h)의 수소를 생산했으며, 10일 동안 총 7.3 mmol (in simulated seawater with Pt co-catalyst and sacrificial donor)의 수소를 안정적으로 생산했습니다. 이는 염료감응 초분자 시스

템이 유기 광촉매 수소생산 분야의 획기적인 대안일 수 있음을 시사합니다.

3.4 참고문헌

1. Shimidzu, T.; Iyoda, T.; Koide, Y. An Advanced Visible-Light- Induced Water Reduction with Dye-Sensitized Semiconductor Powder Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 35–41.
2. Abe, R.; Hara, K.; Sayama, K.; Domen, K.; Arakawa, H. Steady Hydrogen Evolution from Water on Eosin Y-Fixed TiO₂ Photocatalyst Using a Silane-Coupling Reagent under Visible Light Irradiation. *J. Photochem. Photobiol., A* **2000**, *137*, 63–69.
3. Fleming, G. R.; Knight, A. W. E.; Morris, J. M.; Morrison, R. J. S.; Robinson, G. W. Picosecond Fluorescence Studies of Xanthene Dyes. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4306–4311.
4. Yang, X.; Hu, Z.; Yin, Q.; Shu, C.; Jiang, X.-F.; Zhang, J.; Wang, X.; Jiang, J.-X.; Huang, F.; Cao, Y. Water-Soluble Conjugated Molecule for Solar-Driven Hydrogen Evolution from Salt Water. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1808156.
5. Weingarten, A. S.; Kazantsev, R. V.; Palmer, L. C.; McClendon, M.; Koltonow, A. R.; Samuel, A. P. S.; Kiebal, D. J.; Wasielewski, M. R.; Stupp, S. I. Self-Assembling Hydrogel Scaffolds for Photocatalytic Hydrogen Production. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 964–970.
6. Weingarten, A. S.; Kazantsev, R. V.; Palmer, L. C.; Fairfield, D. J.; Koltonow, A. R.; Stupp, S. I. Supramolecular Packing Controls H₂

- Photocatalysis in Chromophore Amphiphile Hydrogels. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15241–15246.
7. Byeong-Kwan An, Dueg-Sang Lee, Jong-Soon Lee, Yil-Sung Park, Hyung-Su Song, Soo Young Park, "Strongly Fluorescent Organogel System Comprising Fibrillar Self-assembly of Trifluoromethyl-Based Cyanostilbene Derivative", *J. Am. Chem. Soc. (Communication)* **2004**, *126* (33), 10232-10233.
 8. Byeong-Kwan An, Soon-Ki Kwon, Sang-Don Jung, and Soo Young Park, "Enhanced Emission and Its Switching in Fluorescent Organic Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc. (Article)* **2002**, *124* (48), 14410-14415.
 9. Wang, S.; Wang, X.; Jiang, S. P., Self-assembly of mixed Pt and Au nanoparticles on PDDA-functionalized graphene as effective electrocatalysts for formic acid oxidation of fuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (15), 6883-6891.
 10. Lee, H. J.; Kim, J.; Abudulimu, A.; Cabanillas-Gonzalez, J.; Nandajan, P. C.; Gierschner, J.; Luer, L.; Park, S. Y., Self-Assembled Amphiphilic Molecules for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water. *Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124* (13), 6971-6978.
 11. Pellegrin, Y.; Odobel, F. Sacrificial Electron Donor Reagents for Solar Fuel Production. *C. R. Chim.* **2017**, *20*, 283–295.

Chapter 4. Erythrosin B-감응된 신규 양이온 양친매성 초분자 유기광촉매 시스템

4.1 도입

앞선 실험을 통해 음이온성 염료와 양이온성 촉매 간 강한 정전기적 상호작용을 통해 염료에서 초분자로 전자전달이 수월하게 일어나는 것을 확인했습니다. 따라서 음이온성 염료와 양이온성 촉매간 더 강한 상호작용을 유도하고자 전자부족 특성을 보이는 트리아젠 분자를 코어로 부분으로 사용하여 3개의 친수성 피리디늄 그룹이 시아노비닐렌 다리를 통해 연결된 양이온성 양친매성 초분자를 합성했습니다. 이 분자는 hydrophilic 한 트리아젠 코어를 사용함으로써 물과의 상용성이 증가하여 담수에서 10 nm이하의 초분자 구조체를 형성했습니다. Erythrosin B, rose bengal, rhodamine 6G 염료를 사용하여 수소생산 성능을 비교했을 때 음이온성이며 초분자의 LUMO level보다 더 얕은 LUMO level을 갖는 Erythrosin B 염료만 유의미한 성능향상을 기록했습니다. 따라서 적절한 염료를 선택함으로써 초분자 유기광촉매의 해수분해 수소생산 효율 향상시킬 수 있음을 확인했습니다. 결과적으로 담수 대비 해수에서 2.7

배 성능향상 ($73.5 \mu\text{mol} \rightarrow 196 \mu\text{mol}$; for 24h in simulated seawater with Pt co-catalyst and sacrificial donor, $10.3 \text{ mmol/g}\cdot\text{h}$)을 보였고 Erythrosin B 염료를 첨가해줌에 따라 9.3배 성능 향상 ($73.5 \mu\text{mol} \rightarrow 681 \mu\text{mol}$ for 24h in simulated seawater with Pt co-catalyst and sacrificial donor, $20.8 \text{ mmol/g}\cdot\text{h}$)을 보이며 준수한 성능의 염료감응 유기 초분자 광촉매 시스템을 구현했습니다.

4.2 실험영역

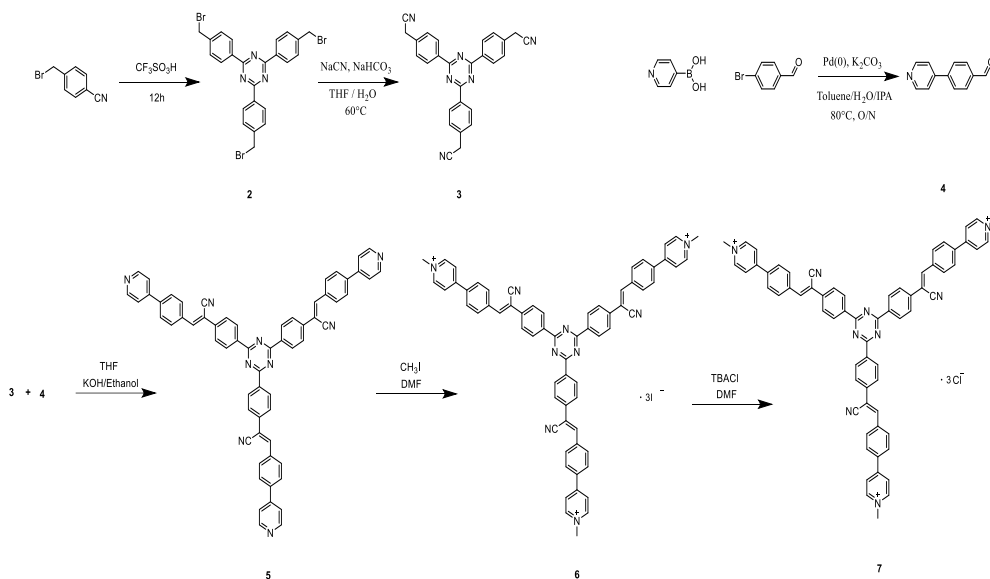
재료

사용한 모든 화학 물질은 Sigma-Aldrich, Acros 및 Alfa Aesar 에서 구입했으며 추가 정제 없이 사용했습니다.

방법 - 일반

UV-Vis 흡수 스펙트럼은 Shimazu, UV-1650 PC 분광계를 사용하여 측정했습니다. Otsuka Electronics, DLS-7000 에서 동적 광산란(DLS) 측정을, ELS Z-1000 을 사용하여 전기영동 광산란(ELS)을 측정했습니다. TEM 샘플은 구리 그리드에 각 샘플 용액을 로딩 후 상온에서 건조시켜 준비했습니다. 용액 상태로 순환 전압전류법 실험을 진행했으며, 백금 와이어 상대 전극 및 은 와이어 준 기준 전극을 포함하는 3 전극 시스템에서 진행했습니다.

합성



Scheme 3.1. M3 synthesis route

2,4,6-Triazine tribenzyl bromide (2)

보고된 방법에 따라 2,4,6-Triazintribenzyl bromide (2)를 합성했습니다.⁴ 트리플루오로메탄설포산 (1.35 mL, 15.3 mmol) 을 0°C, 질소 분위기 하에서 4-시아노벤질 브로마이드 (1 g, 5.1 mmol) 가 들어있는 one neck 둥근 플라스크에 천천히 첨가했습니다. 그다음 상온조건에서, 12시간 동안 교반했습니다. 반응 후 반응물을 냉수에 부어 백색 침전물을 생성하였으며 암모니아 수용액을 첨가하여 산을 중화시켰습니다. 침

전물을 여과하고, 아세톤으로 세척 및 재결정을 진행한 후, 백색 분말 형태의 생성물 (0.985 g, 98.5%) 을 얻었습니다. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8.70(\text{d}, J = 8.4 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.58(\text{d}, J = 8.4 \text{ Hz}, 2\text{H}), 4.58(\text{s}, 2\text{H})$ ppm.

Synthesis of 2,2',2''-((1,3,5-triazine-2,4,6-triyl)tris(benzene-4,1-diyl)) triacetonitrile (3):

500 mL two neck 둥근 플라스크에 NaCN (4.17 g, 96.12 mmol)을 넣고 이어서 25 mL의 물을 넣고 30 mL의 탄산수소 나트륨 포화 수용액을 넣었습니다 그후 2,4,6-트리아진트리벤질 브로마이드(4 g, 6.84 mmol)가 녹은 70 mL THF 용액과 섞어줬습니다. 상온에서 48시간 동안 반응을 진행했습니다. 반응 후 pH가 약 6이 될 때까지 1M HCl로 중화시켜 침전물을 수집하고 EA:HEX 용출액 조건에서 컬럼크로마토그래피 정제를 진행하여 백색 고체를 얻었습니다. $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm $\delta = 8.77(\text{d}, J = 8.4\text{Hz}, 2\text{H}), 7.54(\text{d}, J = 8.4\text{Hz}, 2\text{H}), 3.89(\text{s}, 2\text{H})$ ppm.

Synthesis of 4-(4-Formylphenyl)pyridine (4) :

Two neck 둥근 플라스크에 4-브로모 벤즈 알데히드 (5 g, 27.2 mmol) 가 녹아있는 톨루엔 40 mL와 4-피리딘 붕소산 (4 g, 32.6 mmol) 이 녹아있는 K_2CO_3 (14 g, 101 mmol) 수용액 50mL 넣어줍니다. 마지막으로 40 mL의 아이소프로필 알코올을 가합니다. 혼합물을 80°C 질소 조건하에서 교반시켜준 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (0.89 g, 0.8 mmol)이 용해된 톨루엔 20 mL를 혼합물에 넣어줍니다. 80°C 질소 분위기 하에서 밤새 교반했습니다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 분별 깔때기를 이용하여 에틸 아세테이트(200 mL) 로 3회 추출했습니다. 추출한 유기층을 $MgSO_4$ 이용하여 건조시키고 rotary vacuum evaporator를 이용하여 증발시켰습니다. 이후 불순물을 컬럼 크로마토그래피 (용리액, 헥산:에틸 아세테이트 = 5:5, v/v)로 정제하여 백색 결정질 생성물을 얻었습니다. 1H NMR (300MHz, $CDCl_3$) δ 7.54(dd, J = 4.5, 1.6Hz, 2H), 7.80(d, J = 8.2Hz, 2H), 8.01(d, J = 8.3Hz, 2H), 8.73(dd, J = 4.5, 1.6Hz, 2H), 10.10(s, 1H)

Synthesis of (2Z,2'Z,2''Z)-2,2',2''-((1,3,5-triazine-2,4,6-triyl)tris(benzene-4,1-diyl))tris(3-(4-(pyridin-4-yl)phenyl)acrylonitrile) (5) :

2,2',2''-((1,3,5-트리아진-2,4,6-트리일)트리스(벤젠-4,1-디일)) (0.64 g, 1.5 mmol) 및 4-(4-포름일페닐)피리딘 (0.91 g, 4.95 mmol)을 THF 30 mL에 용해시키고, 에탄올 60 mL를 첨가하고, 용액을 50°C에서 30분 동안 질소기체를 이용하여 탈기시켰습니다. 그런 다음, 0.5 g의 KOH를 50 mL의 에탄올에 녹여 천천히 첨가하며 노베나겔 반응을 진행했습니다. 혼합물을 50°C, 질소 분위기에서 10시간 더 교반했습니다. 용액을 실온으로 냉각시킨 후 메탄올을 이용하여 생성물을 침전시켰습니다. 부산물을 여과하고 잔류물을 메탄올로 철저히 세척하여 녹색 고체를 얻었습니다. ¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ 8.86(d, 2H), 8.71(d, 2H), 8.10(d, 2H), 7.95(J = 7.9Hz, 2H), 7.76(d, 3H), 7.56 (d, 2H)

Synthesis of 4,4',4''-(((1Z,1'Z,1''Z)-((1,3,5-triazine-2,4,6-triyl)tris(benzene-4,1-diyl))tris(2-cyanoethene-2,1-diyl))tris(benzene-4,1-diyl))tris(1-methylpyridin-1-ium) (6) : (2Z,2'Z,2''Z)-2,2',2''-((1,3,5-triazine-2,4,6-triyl)tris(benzene-4,1-diyl))tris(3-(4-(pyridin-4-yl)phenyl)acrylonitrile)

(0.5 g, 0.543 mmol) 을 20 mL DMSO에 녹이고, 요오도메탄 (2.31 g, 16.3 mmol) 을 천천히 첨가했습니다. 용액을 실온에서 밤새 추가로 교반했습니다. 그 후, 용액을 100 mL 디클로로메탄에 부어 생성물을 침전시켰습니다. 부산물을 여과하고 잔류물을 디클로로메탄으로 철저히 세척하여 황색 생성물을 얻었습니다. ¹H NMR (300MHz, DMSO) δ 9.09(d, 6H), 8.65(d, 6H), 8.49(d, 6H), 8.29(s, 3H), 8.14(m, 12H), 7.96(d, 6H), 4.41(s, 9H)

Synthesis of 4,4',4''-(((1Z,1'Z,1''Z)-((1,3,5-triazine-2,4,6-triyl)tris(benzene-4,1-diyl))tris(2-cyanoethene-2,1-diyl))tris(benzene-4,1-diyl))tris(1-methylpyridin-1-ium) (7) :

6 (0.54 g, 0.4 mmol) 을 30 mL DMF에 녹이고 테트라부틸암모늄 클로라이드 (3.7 g, 13.2 mmol) 가 녹아있는 20 mL MeOH 용액을 천천히 첨가했습니다. 용액을 2일 동안 추가로 교반하고, 톨루엔 150 mL에 부어 생성물을 침전시켰습니다. 침전물을 여과로 수집하고 디클로로 메탄과 톨루엔으로 세척하여 황색고체 생성물을 얻었습니다. ¹H NMR(300MHz, DMSO) δ 9.09(d, 6H), 8.65(d, 6H), 8.49(d, 6H), 8.29(s, 3H), 8.14(m, 12H), 7.96(d, 6H) , 4.41 (s, 9H) MS (ESI) (C₆₆H₄₈N₉ 3+ 322.13에 대한 계산치 m/z; 실측치, 322.24) m/z: 966.62, 482.83, 322.24, 228.18, 198.1

4.3 결과 및 논의

4.3.1 자가조립분자

앞선 실험에서 Trilateral Cationic Cyanostilbene moiety를 갖는 초분자 building block이 해수 조건에서 안정적으로 수소를 생산하는 것과 함께 음이온성 염료와 정전기적 상호작용을 통해 효율적인 염료감응 시스템이 구현하는 것을 확인했습니다. 따라서 위의 moiety를 가지며 음이온성 염료로부터 전자를 더 수월하게 받기를 기대하여 전자부족 특성을 보이는 트리아젠 분자를 코어 부분으로 사용함으로써 4,4',4''-(((1Z,1'Z,1''Z)-((1,3,5-triazine-2,4,6-triyl) tris (benzene-4,1-diyl))tris(2-cyanoethene-2,1-diyl))tris(benzene-4,1-diyl))tris(1-methylpyridin-1-ium, 이하 M3)의 신규 유기 물질을 합성했습니다 (figure 4.1). Building block으로 역할 할 수 있는지 확인하고자 M3의 평균 직경 및 ζ 전위를 측정한 결과 DLS로는 light scattering intensity가 부족하여 측정이 불가능했고 +47.3 mV의 ζ 전위를 갖는 것을 확인했습니다. DLS 측정으로는 구조체 형성을 확인할 수가 없어서 DMSO 조건과 담수조건에서 UV-Vis 실험을 진행했을 때 담수조건에서 absorbance가 낮아지고

spectrum이 broad (absorption edge 420 nm → 441 nm) 해지는 것을 통해 초분자 구조를 형성하는 것을 확인했습니다 (figure 4.2). 또한 TEM 분석을 통해서 10 nm 이하의 작은 초분자 구조체를 형성하는 것을 가지적으로 확인했습니다 (figure 4.3). 따라서 M3는 코어와 사이드 간 극성의 균형을 통해 담수에서 buliding block으로 역할 할 수 있는 것을 확인했습니다. 결과적으로 트리아젠 코어에 의해 전체적인 hydrophilic 특성이 증가하여 담수에서 M2 대비 더 작은 초분자 구조체를 이루며 더 안정하게 존재하는 것을 확인했습니다.

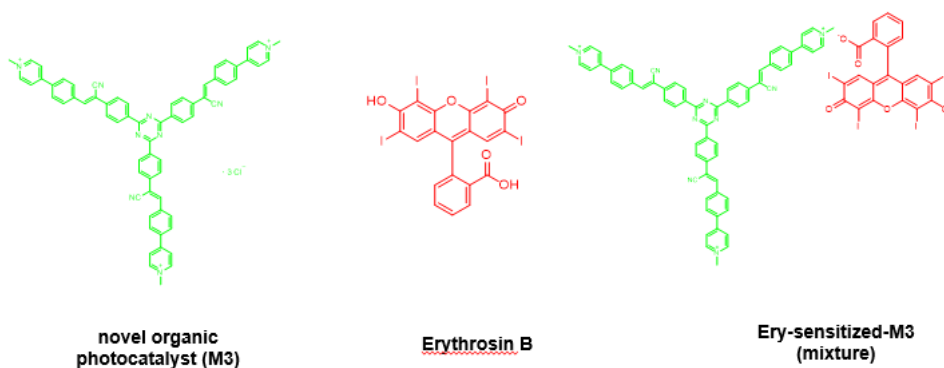


Figure 4.1. Molecular structure of the novel building block, erythrosine B and schematic shape of ery-sensitized M3

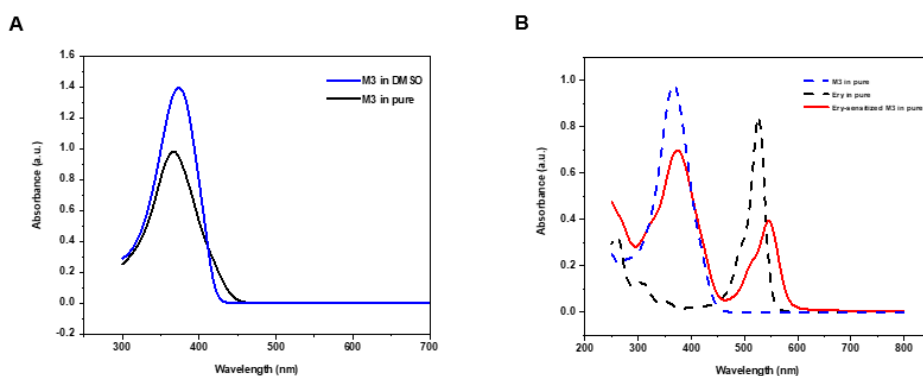


Figure 4.2. (A) UV-vis absorption spectra according to solution, (B) UV-Vis absorption spectra of M3, erythrocyte B and ery-sensitized M3 (mixture), (M3 and ery solution is 10 μM , and ery-sensitized M3 solution is 20 μM (ery : M3 = 1:1)).

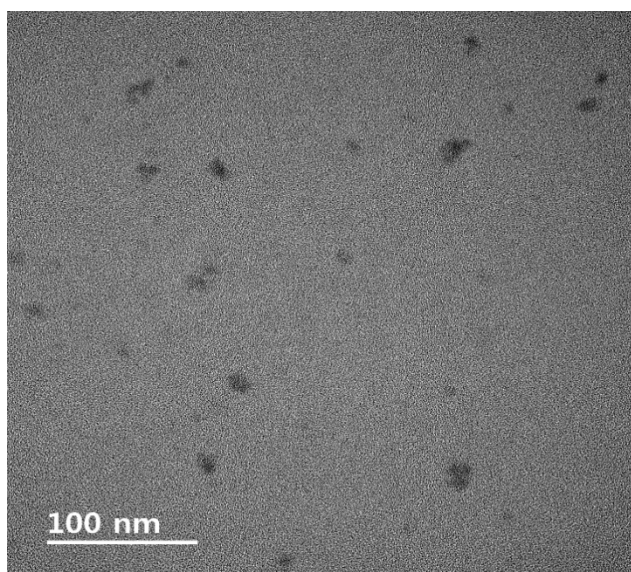


Figure 4.3. TEM image of M3 (sample is prepared from 50 μM M3 aqueous solution).

4.3.2 Erythrosin B-Sensitized M3 형성

Erythrosin B는 다양한 photocatalytic system에서 photosensitizer로써 좋은 성능을 보여온 xanthene-type의 상용 염료입니다. DLS 및 ELS에서 측정을 통해 담수에서 Erythrosin B의 평균 직경 및 ζ 전위를 확인한 결과 평균 직경이 194.7 nm이며 -32.7 mV의 ζ 전위를 갖는 것을 확인했습니다 (figure 4.4 black). 이를 통해 Erythrosin B는 담수에서 자체적으로 음이온성의 구조체를 형성하는 것을 알 수 있습니다. M3와 염료를 섞었을 때 구조체의 평균 직경과 ζ 전위는 각각 323.2 nm와 +37.8 mV로 구조체의 평균 직경 사이즈는 커졌으며 ζ 전위는 감소한 것을 알 수 있습니다 (figure 4.4 red). 이는 +전위를 갖는 M3 구조체와 -전위를 갖는 Erythrosin B의 정전기적 상호작용으로 구조체의 평균 직경사이즈가 커지고 반대전하에 의한 charge의 shielding으로 ζ 전위가 감소한 것으로 해석할 수 있습니다. 그리고 이런 실험 결과는 챕터2의 rose-sensitized M2 시스템과 같은 경향성을 보입니다. 또한, UV-vis spectrum에서 두 물질을 섞었을 때 뚜렷한 spectrum의 변화가 관찰됐습니다 (figure 4.2 B). M3의 maximum peak 위치 (365 nm \rightarrow 373 nm ; Δ +8 nm) 와 Erythrosin B의 maximum peak 위치 (525 nm \rightarrow 546 nm ; Δ +21 nm) 모두

red-shift 하는 것과 함께 두 물질의 absorbance 모두 감소했습니다. 따라서 DLS&ELS/UV-Vis spectroscopy를 통해 두 물질을 섞었을 때 강한 정전기적 상호작용 기반의 친밀한 염료감응 초분자 구조체가 형성되는 것을 확인했습니다.

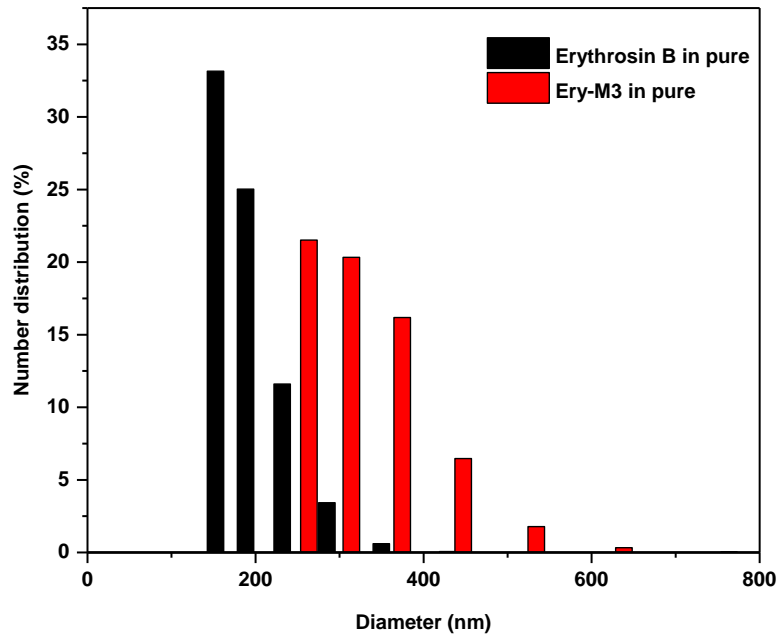


Figure 4.4. Dynamic light scattering (DLS) data of erythrosin B and ery-sensitized M3 in purewater. (ery sample is prepared from 50 μ M solution ; ery-sensitized M3 is prepared from 100 μ M solution (ery : M3 = 1:1))

4.3.3 수소생산효율

M3는 담수대비 (73.5 μmol ; for 24h in pure water with Pt co-catalyst and sacrificial donor) 을 해수 조건에서 약 2.7배가량 증가한 (195.8 μmol ; for 24h in simulated seawater with Pt co-catalyst and sacrificial donor 10.3 mmol/g-h) 수소생산 효율을 기록했습니다 (figure 4.5 black and red). 챕터 2와 같이 수소생산 효율에 있어 해수 이온영향을 확인하고자 working solution의 해수 농도 (from 10 : 0 to 0.5 : 9.5, pure : sea) 를 조절하면서 수소생산실험을 진행했습니다. 담수 해수 조성비율이 7 : 3조건까지 수소생산 효율 (233.9 μmol) 이 증가하다 해수 비율이 늘어남에 따라 성능이 점점 감소하는 것을 확인했습니다 (figure 4.6 A). 이는 앞선 챕터 2의 실험 결과와 대비되는 결과이며 수소생산 실험을 마친 샘플의 겉보기 색 변화에도 차이가 있는 것을 확인했습니다 (figure 4.5 B). M2 물질의 경우 해수 비율이 커짐에 따라 photobleaching 덜 진행되어 샘플이 점점 붉은색을 유지했지만, M3의 경우 해수비율에 따른 working solution의 겉보기 색 차이가 없었습니다. M2와 M3의 담수분해 수소생산을 보면 M3가 더 안정적인 수소생산 (M2 : 11 μmol ; M3 : 73.5 μmol) 을 유지하는 것을

통해 M3 자체의 안정성이 좋아 해수비율이 증가함에 따른 안정성 증가보다 salting out 현상이 더 크게 작용하여 7 : 3조건 이후에 수소생산 효율이 감소하는 것이라 할 수 있습니다. 또한, 앞선 챗터와 마찬가지로 구조체의 크기 증가가 photophysical properties에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었는데, figure 4.7을 보면 담수 대비 해수에서 steady state PL intensity가 증가했고 Time-correlated Single Photon Counting (TCSPC) 측정에서도 더 완만한 decay 곡선을 그리는 것을 확인할 수 있습니다. 따라서 ionic strength 증가에 의해 커진 구조체가 수소생산 프로세스에 더 적합한 특성을 나타내는 것으로 볼 수 있으며, 이는 앞선 챗터 2의 M2와 같이 해수의 높은 ionic strength에 의해 초분자가 응집할 때 Cyanostilbene moiety간 강한 interaction으로 분자진동이 완화되고 이에 따라 non-radiative deactivation process가 감소하여¹⁻² photochemical quantum yield가 높아진 결과라고 생각됩니다.

추가적으로 M3 시스템에 장파장의 포톤 에너지를 활용하고자 (absorption edge of M3 : 441 nm) 음이온성 염료인 Erythrosin B를 첨가하여 ery-sensitized M3 시스템에서의 수소생산 효율을 측정했을 때 담수 대비 약 9.3배 증가 (681 μmol ; for 24h in simulated seawater with Pt co-catalyst and sacrificial donor 20.8 mmol/g·h) 하는 것을

확인했습니다 (figure 4.5 blue). 앞서 M3와 Erythrosin B가 정전기적 상호작용 기반의 친밀한 염료감응 초분자 구조체를 형성하는 것을 확인했으며, 형성된 염료감응 구조체에서 전자전달이 일어나는 것을 확인하고자 CV 통해 에너지 밴드 다이어그램을 구했을 때 염료의 LUMO에서 M3의 LUMO로 electron transfer가 가능할 수 있다는 것을 확인했습니다 (figure 4.8). 염료를 바꿔서 수소생산 실험을 진행했을 때, 양이온성 염료인 rhodamine 6G와 음이온성이지만 M3보다 깊은 LUMO level을 갖는 Erythrosin B 염료는 유의미한 성능향상을 보이지 못했고 음이온성이며 M3보다 얇은 LUMO level을 갖는 Erythrosin B염료만이 유의미한 성능향상을 보였습니다 (figure 4.9). 따라서 ery-sensitized M3시스템은 강한 정전기적 상호작용을 통해 염료로부터 효율적인 전자전달이 일어난 것을 확인할 수 있었습니다. 하루 동안 수소생산을 진행한 ery-sensitized M3 샘플에 대해서 STEM 분석을 진행했을 때, 구조체가 Pt조촉매 성장의 platform으로 역할 함으로써 양의 제타 전위를 갖는 광촉매와 음의 제타 전위를 갖는 Pt 나노 파티클이³ 친밀하게 존재하는 것을 알 수 있었으며, 앞선 rose-sensitized M2 시스템과 같은 결과를 보였습니다 (figure 4.10). 결과적으로 준수한 성능의 염료감응 초분자 해수분해 수소생산 시스템을 구현했습니다.

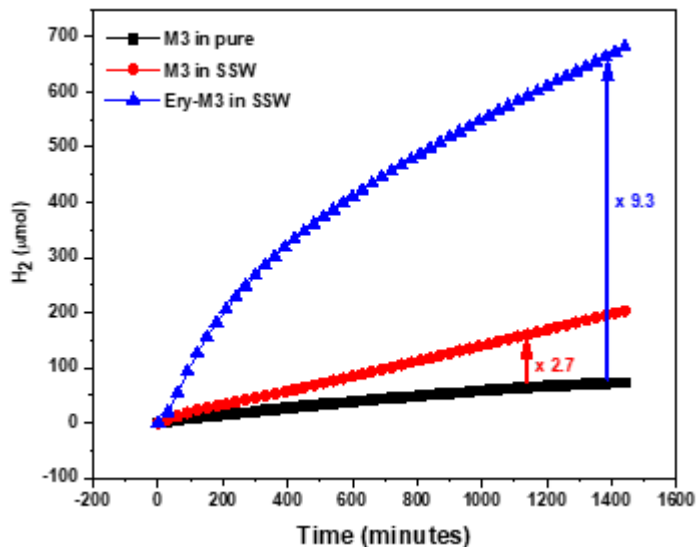


Figure 4.5. HER change according to working solution and dye addition. (The conditions of all samples are the same as 0.5 μmol of K_2PtCl_4 , 0.65 μmol of M3, and 12 mmol of L-ascorbic acid, and only 0.65 μmol of ery is added in the ery-sensitized M3 system)

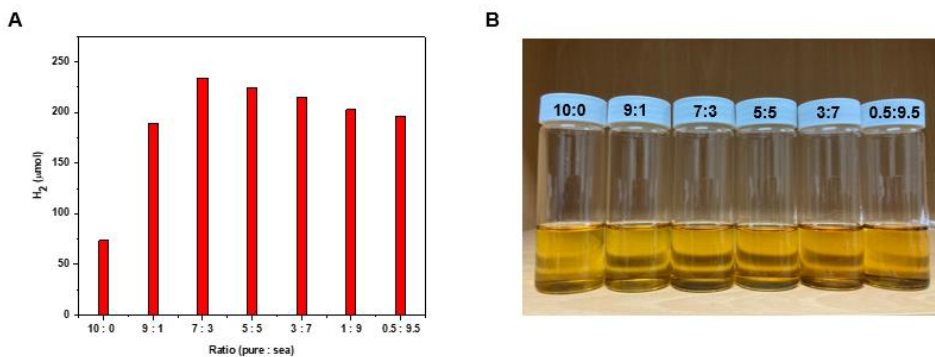


Figure 4.6. (A) HER change according to ratio of purewater and seawater, (B) Pictures of sample according to composition ratio (purewater : seawater) after 24h HER test

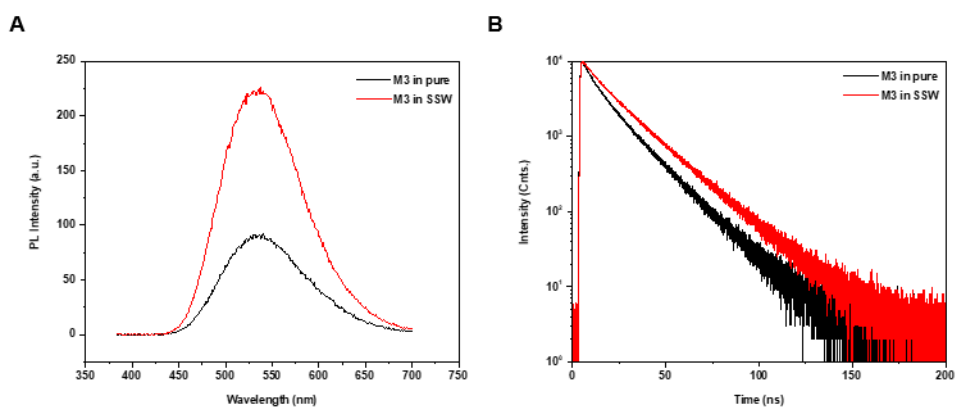


Figure 4.7. (A) steady state PL spectra of M3 according to solution, (B) TCSPC curves of M3 according to solution. (sample concentration is 10 μM and excited at 364 nm)

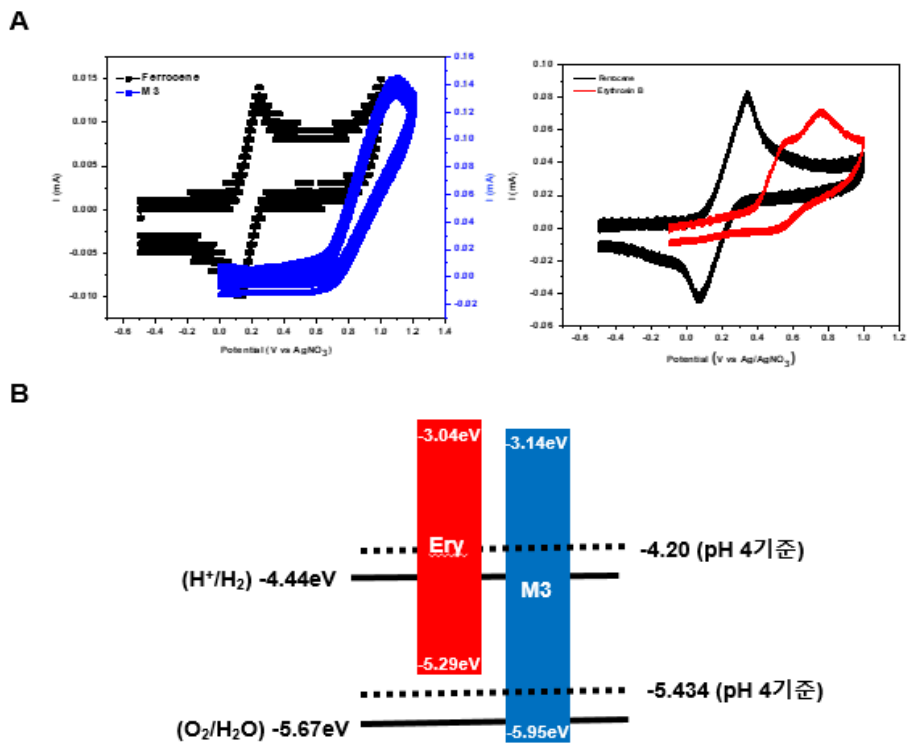


Figure 4.8. Cyclic voltammograms of (A) ferrocene and M3 (Blue) / ferrocene and ery (red), (B) frontier orbital energy levels of Ery and M3. (Working electrode : glassy carbon electrode ; counter electrode : Pt wire electrode; reference electrode : Ag/AgNO₃ electrode ; electrolyte : 0.1 M TBAHFP in DMSO; ery 5 mM and scan rate 100 mV/s ; M3 1 mM and scan rate 100 mV/s)

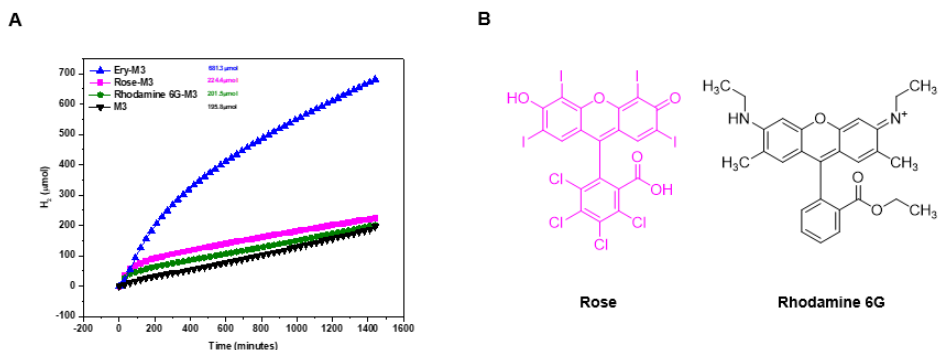


Figure 4.9. (A) Hydrogen evolution efficiency curve according to dye type, (B) dye images

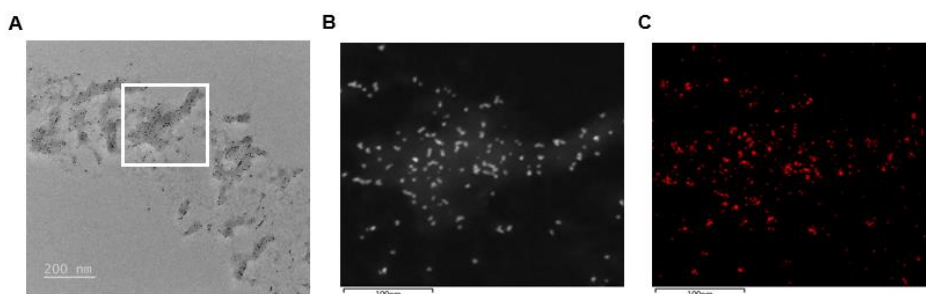


Figure 4.10. TEM, STEM and EDS mapping images; (A) TEM image of ery-sensitized M3 after 24h HER test, (B) STEM image of ery-sensitized M3 after 24h HER test, (C) Pt mapping image of ery-sensitized M3 after 24h HER test

4.3.4 결론

요약하면, 트리아젠 코어를 가지며 Trilateral Cationic Cyanostilbene moiety를 갖는 신규 광촉매를 개발했습니다. 자체 조립 구조는 넓은 표면적과 우수한 물 상용성으로 인해 광촉매 해수 분해 플랫폼으로 적합했으며, 분자의 양이온 성질은 음이온성 염료 및 해수 속 음이온 그리고 Pt와 쉽게 염료감응 초분자 구조체를 형성할 수 있게 했습니다. 이 시스템은 해수의 높은 ionic strength를 이용하여 구조체의 물리적 변화 유도했고, 염료를 첨가함으로써 absorption edge를 584nm까지 확대하여 더 많은 포톤 에너지를 사용했습니다. 세 가지 염료를 이용하여 대조 실험한 결과, 음이온성이며 광촉매보다 얇은 LUMO level을 염료만이 유의미한 성능향상을 보였고, 정전기적 상호작용 기반의 염료감응 전략이 수소생산효율을 증가시킬 수 있는 유용한 전략임을 확인했습니다. 결과적으로 하루 동안 681 μmol (for 24h in simulated seawater with Pt co-catalyst and sacrificial donor 20.8 mmol/g·h)의 수소를 생산했고, 준수한 수소생산성능을 통해 염료감응 초분자 해수분해 시스템이 유기광촉매 수소생산 분야의 획기적인 대안일 수 있음을 다시 한번 확인했습니다.

4.4 참고문헌

1. Byeong-Kwan An, Dueg-Sang Lee, Jong-Soon Lee, Yil-Sung Park, Hyung-Su Song, Soo Young Park, "Strongly Fluorescent Organogel System Comprising Fibrillar Self-assembly of Trifluoromethyl-Based Cyanostilbene Derivative", *J. Am. Chem. Soc* (Communication) **2004**, *126* (33), 10232-10233.
2. Byeong-Kwan An, Soon-Ki Kwon, Sang-Don Jung, and Soo Young Park, "Enhanced Emission and Its Switching in Fluorescent Organic Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.* (Article) **2002**, *124* (48), 14410-14415.
3. Wang, S.; Wang, X.; Jiang, S. P., Self-assembly of mixed Pt and Au nanoparticles on PDDA-functionalized graphene as effective electrocatalysts for formic acid oxidation of fuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (15), 6883-6891.
4. Jayanta Samanta,, Ramalingam Natarajan, Cofacial Organic Click Cage to Intercalate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Org. Lett.* **2016**, *18*(14), 3394–3397.