



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0068317
(43) 공개일자 2023년05월17일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08G 8/28</i> (2006.01) <i>C08G 8/20</i> (2006.01)
 <i>C08J 5/20</i> (2006.01) <i>C08J 9/36</i> (2006.01)
 <i>H01M 10/0565</i> (2010.01) <i>H01M 10/36</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08G 8/28</i> (2013.01)
 <i>C08G 8/20</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-0145481
 (22) 출원일자 2022년11월03일
 심사청구일자 2022년11월03일</p> <p>(30) 우선권주장
 1020210154027 2021년11월10일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
 고려대학교 산학협력단
 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)</p> <p>(72) 발명자
 홍창섭
 서울특별시 강남구 압구정로 151, 122동 904호
 강민정
 서울특별시 성북구 고려대로7길 56-10, 501호
 강동원
 서울특별시 동작구 양녕로 274-11, 201호</p> <p>(74) 대리인
 정은열, 김태훈</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 10 항

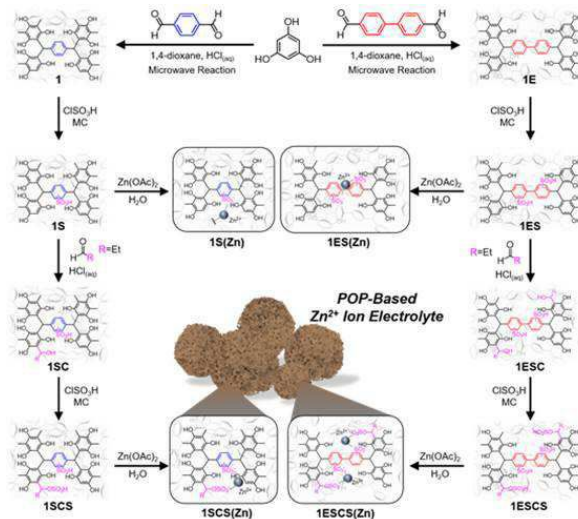
(54) 발명의 명칭 다공성 유기 고분자 기반 전도체 및 이를 포함하는 고체 전해질용 조성물

(57) 요약

본 발명은 다공성 유기 고분자(Porous Organic Polymer, POP)를 기반으로 하는 전도체 및 이를 포함하는 고체 전해질용 조성물에 관한 것이다.

본 발명에 따라 아연 이온이 도입된 다공성 유기 고분자 기반 전도체는 다중 후합성 과정을 통한 제조가 용이할 뿐만 아니라, 아연 이온 전도도가 현저하게 향상되는데, 고체 전해질용 조성물, 아연 배터리 등에 유용하게 활용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 5/20 (2021.05)

C08J 9/36 (2021.05)

H01M 10/0565 (2013.01)

H01M 10/36 (2013.01)

H01M 2300/0082 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345330880
과제번호	2019R1A6A1A11044070
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	기초과학연구소
기 여 율	1/10
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711140490
과제번호	2021R1A2B5B03086313
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	혁신적인 유해물질 탐지/제거를 위한 안정한 다공성 플랫폼 개발
기 여 율	9/10
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2021.09.01 ~ 2022.02.28

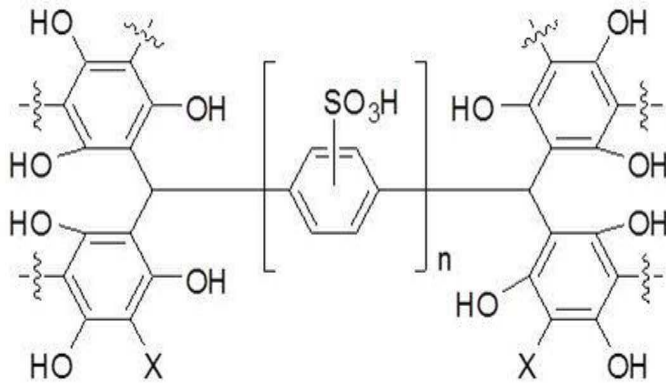
명세서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 1]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 제1 다공성 유기 고분자의 술폰기의 양성자가 아연 이온으로 치환된 것을 특징으로 하는 제2 다공성 유기 고분자;를 포함하는 전도체:

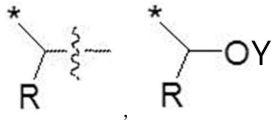
[화학식 1]



상기 [화학식 1]에서,

X는 수소 또는 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[구조식 1]



상기 R은 수소 및 탄소수 1 내지 30의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

상기 Y는 수소 또는 술폰기(SO₃H)이며,

n은 1 또는 2이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 술폰기의 양성자가 이온 교환을 통해 아연 이온으로 치환된 것을 특징으로 하는 전도체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2 다공성 유기 고분자는 아연 이온 전도도가 1.55×10^{-5} S/cm 내지 1.54×10^{-4} S/cm인 것을 특징으로 하는 전도체.

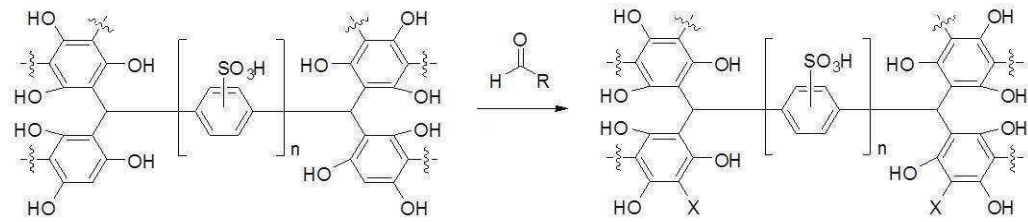
청구항 4

(a) 하기 [반응식 1]에 따라 산성 용매 하에서, 하기 [화학식 2]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 화합물과 알데하이드 용액을 반응시켜 하기 [화학식 1]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 제1 다공성 유기 고분자를 제조하는 단계; 및

(b) 상기 제1 다공성 유기 고분자와 아연염 수용액을 반응시켜 상기 제1 다공성 유기 고분자의 술폰기의 양성자

가 아연 이온으로 치환된 제2 다공성 유기 고분자를 제조하는 단계;를 포함하는 전도체의 제조방법:

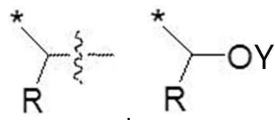
[반응식 1]



[화학식 2] [화학식 1]

상기 X는 수소 또는 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[구조식 1]



상기 R은 수소 및 탄소수 1 내지 30의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

상기 Y는 수소 또는 술폰기(SO₃H)이며,

n은 1 또는 2이다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 아연염은 산화아연(Zinc oxide), 황산아연(Zinc sulfate), 염화아연(Zinc chloride), 질산아연(Zinc nitrate), 수산화아연(Zinc hydroxide), 초산아연(Zinc acetate)으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전도체의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 (a) 단계는 술폰화제(sulfonating agent)를 반응시켜 술폰기를 도입하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전도체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

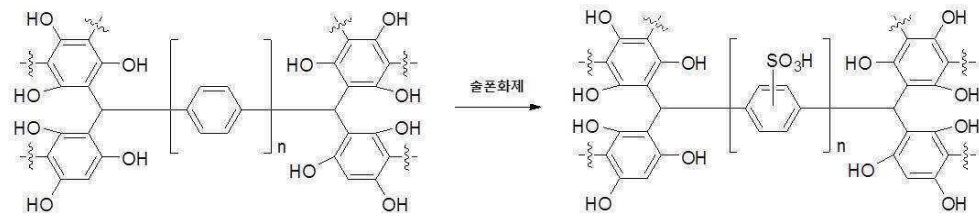
상기 술폰화제는 황산(sulfuric acid, H₂SO₄), 설퍼트리옥사이드(sulfur trioxide, SO₃) 및 클로로술폰산(chlorosulfonic acid, ClSO₃H)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전도체의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 [화학식 2]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 화합물은 하기 [반응식 2]에 따라 하기 [화학식 3]으로 표시되는 것을 반복단위로 하는 화합물과 술폰화제(sulfonating agent)를 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 전도체의 제조방법:

[반응식 2]



[화학식 3] [화학식 2]

n은 1 또는 2이다.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 술폰화제는 황산(sulfuric acid, H_2SO_4), 설퍼트리옥사이드(sulfur trioxide, SO_3) 및 클로로술폰산(chlorosulfonic acid, $ClSO_3H$)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전도체의 제조방법.

청구항 10

제1항의 전도체를 포함하는 고체 전해질용 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다공성 유기 고분자(Porous Organic Polymer, POP)를 기반으로 하는 전도체 및 이를 포함하는 고체 전해질용 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석연료의 고갈로 인해 재생에너지의 개발이 활발하게 이루어지면서 간헐적으로 생산되는 에너지를 저장할 수 있는 배터리의 수요 또한 증가하고 있다. 그중에서도 아연(Zn) 배터리는 기존에 많이 연구된 리튬(Li) 배터리의 문제점인 원재료 고갈 및 위험성을 해결할 수 있는 대체재로 주목받고 있다. 하지만 Zn 배터리를 구성하는 전해질의 경우 Li 배터리와 달리 질량이 더 큰 $+2$ 가 양이온을 전도시켜야 한다는 한계점을 가진다. 고체 전해질의 경우 액체 전해질과 비교해 무게 및 내구성 측면에서 장점이 있기 때문에 기존 양이온 및 Li 이온 전도도 분야에서 활발하게 연구되며 높은 전도도를 가지는 물질들이 다수 보고되었으나, Zn 이온 전도도 분야에서는 아직 관련 연구가 미비하다.

[0003] 한편, 다공성 유기 고분자(Porous Organic Polymer; POP)는 최근 활발히 연구되고 있는 소재로 다양한 유기 단량체로부터 쉽게 합성될 수 있으며 단량체의 종류에 따라 다양한 기공 특성을 가질 수 있고, 넓은 비표면적을 지닌 다양한 구조가 가능하여 많은 분야에서 주목을 받고 있다. 또한, C-C 공유결합으로 구성된 구조 특성상 산/염기 및 수분 조건에서 안정하기 때문에, 후합성 기능화 과정에서 여러 반응 조건의 처리가 가능하다는 장점이 있다.

[0004] 관련하여, 다공성 유기 고분자에 산성 작용기를 도입하여 양성자 전도성을 향상시키는 기술이 보고된바 있으나 실용화를 위해서는 전도도의 향상이 요구되고 있으며, 또한, 아직까지 아연 이온 전도도 향상을 위한 연구는 드문 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2006055호

발명의 내용

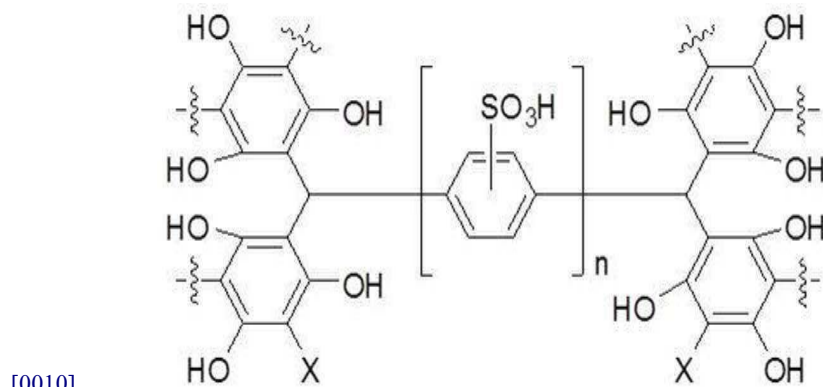
해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 술폰기가 도입된 다공성 유기 고분자에서 이온 교환을 통해 술폰기의 양성자를 아연(Zn) 이온으로 치환시켜, 전도도가 현저하게 향상된, 다공성 유기 고분자를 포함하는 전도체, 및 이를 포함하는 고체 전해질용 조성물을 제공하는 것이다.

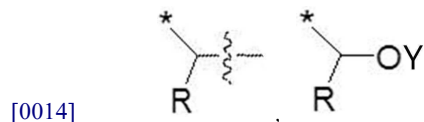
과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,
 [0008] 하기 [화학식 1]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 제1 다공성 유기 고분자의 술폰기의 양성자가 아연 이온으로 치환된 것을 특징으로 하는 제2 다공성 유기 고분자;를 포함하는 전도체를 제공한다:

[0009] [화학식 1]



[0011] 상기 [화학식 1]에서,
 [0012] X는 수소 또는 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이고,
 [0013] [구조식 1]



[0015] 상기 R은 수소 및 탄소수 1 내지 30의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고,
 [0016] 상기 Y는 수소 또는 술폰기(SO₃H)이며,
 [0017] n은 1 또는 2이다.

[0018] 본 발명에 따르면, 상기 술폰기의 양성자가 이온 교환을 통해 아연 이온으로 치환된 것을 특징으로 할 수 있다.

[0019] 본 발명에 따르면, 상기 제2 다공성 유기 고분자는 아연 이온 전도도가 1.55×10^{-5} S/cm 내지 1.54×10^{-4} S/cm인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0021] 본 발명은 또한, (a) 하기 [반응식 1]에 따라 산성 용매 하에서, 하기 [화학식 2]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 화합물과 알데하이드 용액을 반응시켜 하기 [화학식 1]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 제1 다공성 유기 고분자를 제조하는 단계; 및

[0022] (b) 상기 제1 다공성 유기 고분자와 아연염 수용액을 반응시켜 상기 제1 다공성 유기 고분자의 술폰기의 양성자가 아연 이온으로 치환된 제2 다공성 유기 고분자를 제조하는 단계;를 포함하는 전도체의 제조방법을 제공한다:

[0023] [반응식 1]

[0024]

[0026] [화학식 2] [화학식 1]

[0027] 상기 X는 수소 또는 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0028] [구조식 1]

[0029]

[0030] 상기 R은 수소 및 탄소수 1 내지 30의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0031] 상기 Y는 수소 또는 술폰기(SO₃H)이며,

[0032] n은 1 또는 2이다.

[0033] 본 발명에 따르면, 상기 아연염은 산화아연(Zinc oxide), 황산아연(Zinc sulfate), 염화아연(Zinc chloride), 질산아연(Zinc nitrate), 수산화아연(Zinc hydroxide), 초산아연(Zinc acetate)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0034] 본 발명에 따르면, 상기 (a) 단계는 술폰화제(sulfonating agent)를 반응시켜 술폰기를 도입하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0035] 이때, 상기 술폰화제는 황산(sulfuric acid, H₂SO₄), 설퍼트리옥사이드(sulfur trioxide, SO₃) 및 클로로술폰산(chlorosulfonic acid, ClSO₃H)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0036] 본 발명에 따르면, 상기 [화학식 2]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 화합물은 하기 [반응식 2]에 따라 하기 [화학식 3]으로 표시되는 것을 반복단위로 하는 화합물과 술폰화제(sulfonating agent)를 반응시켜 제조될 수 있다:

[0037] [반응식 2]

[0038]

[0039] [화학식 3] [화학식 2]

[0040] n은 1 또는 2이다.

[0041] 이때, 상기 술폰화제는 황산(sulfuric acid, H₂SO₄), 설퍼트리옥사이드(sulfur trioxide, SO₃) 및 클로로술폰산(chlorosulfonic acid, ClSO₃H)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0042] 본 발명은 또한, 상기 전도체를 포함하는 고체 전해질용 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0043] 본 발명에 따라 아연 이온이 도입된 다공성 유기 고분자 기반 전도체는 다중 후합성 과정을 통한 제조가 용이할 뿐만 아니라, 아연 이온 전도도가 현저하게 향상되는바, 고체 전해질용 조성물, 아연 배터리 등에 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 본 발명에 따른, 숄폰기의 양성자가 아연 이온으로 치환된 다공성 유기 고분자의 합성 과정을 나타낸 모식도이다.

도 2의 (a)는 본 발명에 사용된 다공성 유기 고분자들(1, 1S, 1SC, 1SCS)("1 계열" 고분자)의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이고, (b)는 본 발명에 사용된 다공성 유기 고분자들(1E, 1ES, 1ESC, 1ESCS)("1E 계열" 고분자)의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명에 사용된 "1 계열" 및 "1E 계열" 다공성 유기 고분자의 고체상 ^{13}C NMR을 나타낸 것이다.

도 4의 (a)는 본 발명에 사용된 "1 계열" 및 "1E 계열" 다공성 유기 고분자의 C, S의 원소 분석 결과이고, (b)는 "1E 계열" 다공성 유기 고분자의 암모니아 TPD(Temperature-programmed desorption) 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 5의 (a)는 본 발명에 따라 숄폰기의 양성자가 아연 이온으로 치환된 다공성 유기 고분자(1(Zn), 1S(Zn), 1SCS(Zn), 1E(Zn), 1ES(Zn), 1ESCS(Zn))의 아연 원소 함량 확인을 위한 XPS 측정 결과를 나타내고, (b)는 900 °C까지 승온시킨 이후의 잔여 무게를 비교한 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명에 사용된 다공성 유기 고분자인 1 (a), 1S (b), 1SCS (c), 1E (d), 1ES (e), 및 1ESCS (f)의 온도별 nyquist plot을 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명에 따라 숄폰기의 양성자가 아연 이온으로 치환된 다공성 유기 고분자(1(Zn), 1S(Zn), 1SCS(Zn), 1E(Zn), 1ES(Zn), 1ESCS(Zn))의 Arrhenius plots (a) 및 1ESCS(Zn)의 상대습도별 nyquist plot을 나타낸 것이다.

도 8은 1ESCS(Zn)의 분극화 전/후 임피던스 스펙트럼(a) 및 장시간 전도도 성능 평가(b)를 나타낸 것이다.

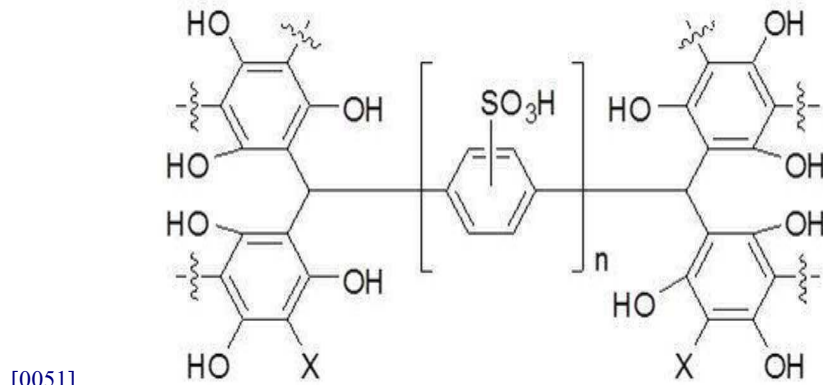
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0047] 본 발명에서는 숄폰기가 도입된 다공성 유기 고분자에서 이온 교환을 통해 숄폰기의 양성자를 아연(Zn) 이온으로 치환시켜, 전도도가 현저하게 향상된, 다공성 유기 고분자를 포함하는 전도체, 및 이를 포함하는 고체 전해질용 조성물을 제공하고자 한다.

[0049] 이를 위해, 본 발명은 하기 [화학식 1]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 제1 다공성 유기 고분자의 숄폰기의 양성자가 아연 이온으로 치환된 것을 특징으로 하는 제2 다공성 유기 고분자;를 포함하는 전도체를 제공한다:

[0050] [화학식 1]

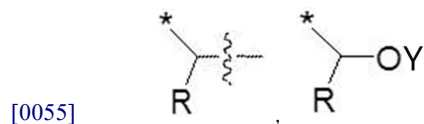


[0051]

[0052] 상기 [화학식 1]에서,

[0053] X는 수소 또는 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0054] [구조식 1]



[0055]

[0056] 상기 R은 수소 및 탄소수 1 내지 30의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0057] 상기 Y는 수소 또는 술폰기(SO₃H)이며,

[0058] n은 1 또는 2이다.

[0059] 본 발명에 따르면, 상기 술폰기의 양성자가 이온 교환을 통해 아연 이온으로 치환된 것을 특징으로 할 수 있다.

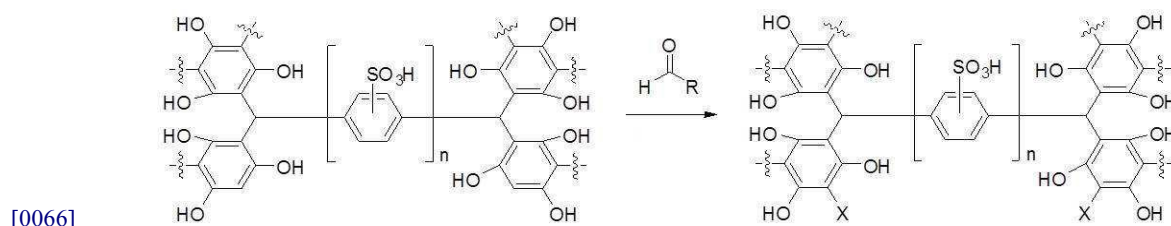
[0060] 본 발명에 따르면, 상기 제2 다공성 유기 고분자는 아연 이온 전도도가 1.55×10^{-5} S/cm 내지 1.54×10^{-4} S/cm인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0062] 본 발명은 또한,

[0063] (a) 하기 [반응식 1]에 따라 산성 용매 하에서, 하기 [화학식 2]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 화합물과 알데하이드 용액을 반응시켜 하기 [화학식 1]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 제1 다공성 유기 고분자를 제조하는 단계; 및

[0064] (b) 상기 제1 다공성 유기 고분자와 아연염 수용액을 반응시켜 상기 제1 다공성 유기 고분자의 술폰기의 양성자가 아연 이온으로 치환된 제2 다공성 유기 고분자를 제조하는 단계;를 포함하는 전도체의 제조방법을 제공한다:

[0065] [반응식 1]

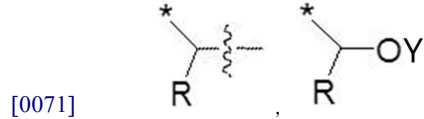


[0066]

[0068] [화학식 2] [화학식 1]

[0069] 상기 X는 수소 또는 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0070] [구조식 1]



[0072] 상기 R은 수소 및 탄소수 1 내지 30의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0073] 상기 Y는 수소 또는 술폰기(SO₃H)이며,

[0074] n은 1 또는 2이다.

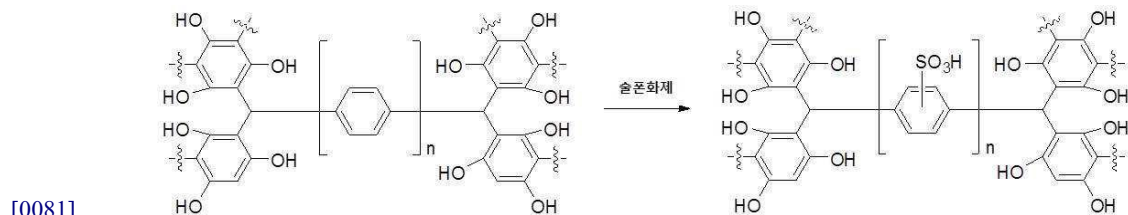
[0075] 이때, 상기 아연염은 산화아연(Zinc oxide), 황산아연(Zinc sulfate), 염화아연(Zinc chloride), 질산아연(Zinc nitrate), 수산화아연(Zinc hydroxide), 초산아연(Zinc acetate)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0076] 또한, 상기 (a) 단계는 술폰화제(sulfonating agent)를 반응시켜 술폰기를 도입하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0077] 이때, 상기 술폰화제는 황산(sulfuric acid, H₂SO₄), 설퍼트리옥사이드(sulfur trioxide, SO₃) 및 클로로술폰산(chlorosulfonic acid, ClSO₃H)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0079] 본 발명에 따르면, 상기 [화학식 2]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 화합물은 하기 [반응식 2]에 따라 하기 [화학식 3]으로 표시되는 것을 반복단위로 하는 화합물과 술폰화제(sulfonating agent)를 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 할 수 있다:

[0080] [반응식 2]



[0082] [화학식 3] [화학식 2]

[0083] n은 1 또는 2이다.

[0084] 이때, 상기 술폰화제는 황산(sulfuric acid, H₂SO₄), 설퍼트리옥사이드(sulfur trioxide, SO₃) 및 클로로술폰산(chlorosulfonic acid, ClSO₃H)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0086] 본 발명은 또한, 상기 전도체를 포함하는 고체 전해질용 조성물을 제공한다.

[0088] [실시예]

[0089] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

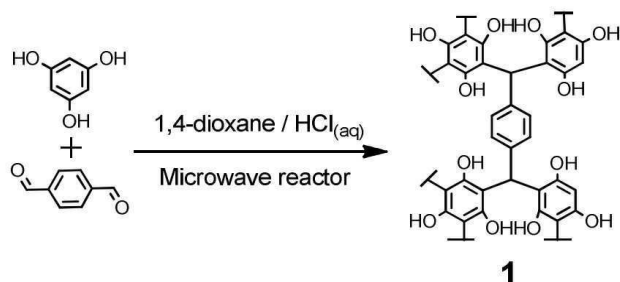
[0091] 다중 후합성 기능화를 통해, 아연 이온이 치환된 다공성 유기 고분자의 제조

[0092] (1) 다공성 유기 고분자의 합성

[0093] 다공성 유기 고분자 화합물 1의 제조

[0094] 하기 [반응식 3]에 따라 하기 화합물 1로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자 화합물 1([화학식 3]에서 n 이 1인 경우에 해당)을 합성하였다. 구체적으로, 15 mL의 1,4-dioxane 용매에 phloroglucinol (0.5 g, 3.96 mmol)와 terephthalaldehyde (0.4 g, 2.98 mmol)을 넣고 초음파분쇄기로 녹여 투명한 용액을 만들었다. 이 용액을 35 mL 마이크로파용 pyrex cell에 옮겨 담은 뒤, 35% HCl 1 mL를 첨가한 후 PTFE cap으로 입구를 닫는다. 220℃에서 2시간 동안 마이크로파 반응기(CEM Discover)로 반응시킨 후, 생성물을 THF 150 mL에 1시간 동안 교반한 후, 여과하고 THF와 메탄올로 씻어준 뒤 100℃ 오븐에 잘 말린 후, 120℃에서 진공펌프를 이용해 10시간 동안 내부 공동에 존재하는 용매분자들을 제거하여 다공성 유기 고분자 화합물 1을 제조하였다(수득률 94%).

[0095] [반응식 3]

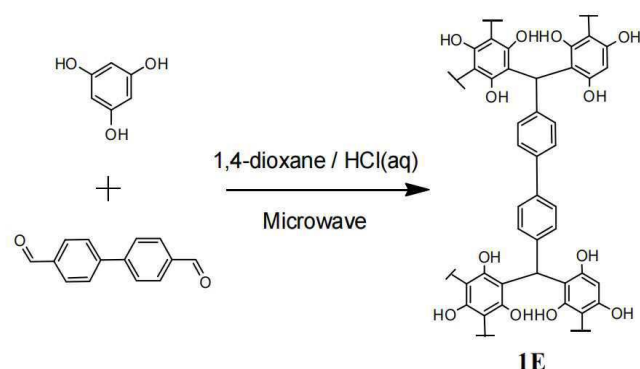


[0096]

[0098] 다공성 유기 고분자 화합물 1E의 제조

[0099] 하기 [반응식 4]에 따라 하기 화합물 1E로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자 화합물 1E([화학식 3]에서 n 이 2인 경우에 해당)을 합성하였다. 구체적으로, 15 mL의 1,4-dioxane 용매에 phloroglucinol (0.5 g, 3.96 mmol)와 4,4'-biphenyldicarboxaldehyde (0.625 g, 2.98 mmol)을 넣고 완전히 녹였다. 이 용액을 35 mL 마이크로파 반응용 pyrex cell에 옮겨 담은 뒤, 35% HCl 1 mL를 첨가한 후 PTFE cap으로 입구를 닫았다. 160℃에서 2시간 동안 마이크로파 반응기(CEM Discover)로 반응시킨 후, 생성물을 THF/MeOH 200 mL에 1시간 동안 교반한 후, 여과하고 THF와 물, 메탄올, 아세톤으로 씻어준 뒤 100℃ 오븐에 잘 말린 후, 120℃에서 진공펌프를 이용해 12시간 동안 내부 공동에 존재하는 용매분자들을 제거하여 화합물 1E를 제조하였다.

[0100] [반응식 4]



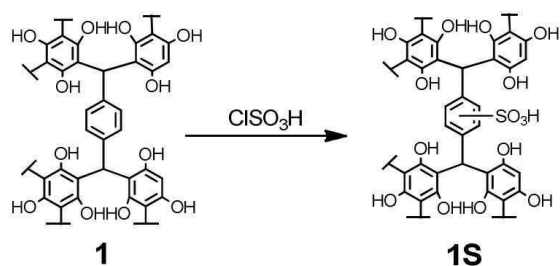
[0101]

[0103] 다공성 유기 고분자 화합물 1S의 제조

[0104] 하기 [반응식 5]에 따라 하기 화합물 1S로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자 화합물 1S([화학식 2]에서 n 이 1인 경우에 해당)을 합성하였다. 구체적으로, 100 mL 둥근바닥 플라스크에 methylene chloride 120 mL와 100 mg의 화합물 1을 넣고 1시간 동안 교반시켰다. 얼음물 통에 플라스크를 위치시키고 chlorosulfonic acid 1.2 mL를 천천히 한 방울씩 떨어뜨리며 4일간 반응시켰다. 반응 후, 얼음과 물이 담긴 1000 mL 비이커에 결과물을 붓고 6시간 동안 교반시킨 후, 여과하고, pH가 7이 될 때까지 물과 메탄올로 씻어주

고 100℃ 오븐에 밤새 말렸다. 그 후, 120℃에서 10시간 동안 내부 공동에 존재하는 용매 분자들을 제거하여 다공성 유기 고분자 화합물 1S를 제조하였다.

[0105] [반응식 5]

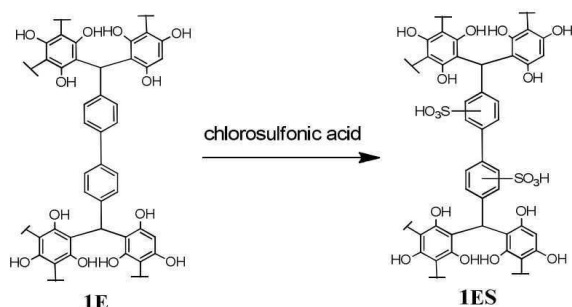


[0106]

[0108] 다공성 유기 고분자 화합물 1ES의 제조

[0109] 하기 [반응식 6]에 따라 하기 화합물 1ES로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자 화합물 1ES([화학식 2]에서 n 이 2인 경우에 해당)을 합성하였다. 구체적으로, 250 mL 둥근바닥 플라스크에 methylene chloride 120 mL와 1 g의 화합물 1E를 넣고 1시간 동안 교반시켰다. 얼음물 통에 플라스크를 위치시키고 dropping funnel를 이용해 chlorosulfonic acid 12 mL를 천천히 한 방울씩 떨어뜨리며 4일간 반응시켰다. 반응 후, 얼음과 물이 담긴 1000 mL 비이커에 결과물을 붓고 얼음이 다 녹을 때까지 교반시킨 후, 여과하고, pH가 7이 될 때까지 물과 메탄올, 아세톤으로 씻어주고 100℃ 오븐에 밤새 말렸다. 그 후, 120℃에서 12시간 동안 펌프를 이용해 내부 공동에 존재하는 용매 분자들을 제거하여 다공성 유기 고분자 화합물 1ES를 합성하였다.

[0110] [반응식 6]



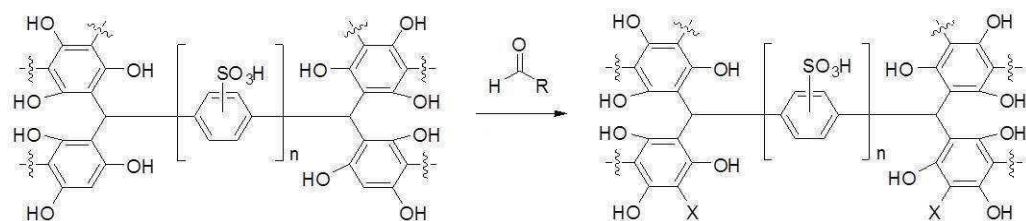
[0111]

[0113] 다공성 유기 고분자 화합물 1SC_x의 제조

[0114] 하기 [반응식 1-1]에 따라 하기 화합물 1SC_x로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자 화합물 1SC_x([화학식 1]에서 n 이 1인 경우에 해당)를 합성하였다. 구체적으로, 탄소의 개수가 x 개인 ($x=1$ 이상의 정수) 알데하이드 용매 10 mL와 200 mg의 1S를 20 mL 바이알에 넣고 35% HCl 수용액 0.2 mL를 첨가한 후 x 가 4 이상인 경우 80℃에서 12시간 동안 반응시켰다. x 가 3 이하인 경우 50℃에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 헥세인과 아세톤을 이용해 충분히 씻어준 후 100℃ 오븐에 밤새 말렸다. 그 후, 120℃에서 10시간 동안 내부 공동에 존재하는 용매 분자들을 제거하여 다공성 유기 고분자 화합물 1SC_x를 합성하였다.

[0115] [반응식 1-1]

[0116]

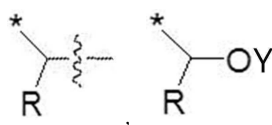


[0118] [화학식 2] [화학식 1]

[0119] 상기 X는 수소 또는 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0120] [구조식 1]

[0121]



[0122] 상기 R은 수소 및 탄소수 1 내지 30의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

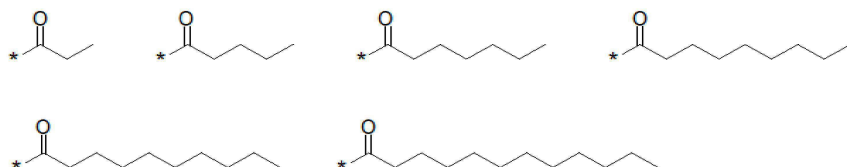
[0123] 상기 Y는 수소이며,

[0124] n은 1이다.

[0125] 알데하이드 용매로는 하기 구조식 2로 표시되는 화합물들이 사용가능하며, 탄소수에 따라 1SC₃, 화합물 1SC₅, 화합물 1SC₇, 화합물 1SC₉, 화합물 1SC₁₀, 화합물 1SC₁₂로 표시될 수 있으며, 본 실시예에서는 Propionaldehyde를 사용하여 1SC₃를 합성하였으며, 이하에서는 1SC₃를 1SC로 표시하였다.

[0126] [구조식 2]

[0127]



[0129] 다공성 유기 고분자 화합물 1ESC_x의 제조

[0130] 하기 [반응식 1-1]에 따라 하기 화합물 1ESC_x로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자 화합물 1ESC_x([화학식 1]에서 n이 2인 경우에 해당)를 합성하였다. 구체적으로, 탄소의 개수가 x개인 (x=1이상의 정수) 알데하이드 용매 10 mL와 200 mg의 1S를 20 mL 바이알에 넣고 35% HCl 수용액 0.2 mL를 첨가한 후 x가 4 이상인 경우 80℃에서 12시간 동안 반응시켰다. x가 3 이하인 경우 50℃에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 헥세인과 아세톤을 이용해 충분히 씻어준 후 100℃ 오븐에 밤새 말렸다. 그 후, 120℃에서 10시간 동안 내부 공동에 존재하는 용매 분자들을 제거하여 다공성 유기 고분자 화합물 1ESC_x를 합성하였다.

[0131] [반응식 1-1]

[0132]

[0134] [화학식 2] [화학식 1]

[0135] 상기 X는 수소 또는 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0136] [구조식 1]

[0137]

[0138] 상기 R은 수소 및 탄소수 1 내지 30의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0139] 상기 Y는 수소이며,

[0140] n은 2이다.

[0141] 알데하이드 용매로는 하기 구조식 2로 표시되는 화합물들이 사용가능하며, 탄소수에 따라 화합물 1ESC₃, 화합물 1ESC₅, 화합물 1ESC₇, 화합물 1ESC₉, 화합물 1ESC₁₀, 화합물 1ESC₁₂로 표시로 표시될 수 있으며, 본 실시예에서는 Propionaldehyde를 사용하여 1ESC₃를 합성하였으며, 이하에서는 1ESC₃를 1ESC로 표시하였다.

[0142] [구조식 2]

[0143]

[0145] 다공성 유기 고분자 화합물 1SCS 및 1ESCS 제조

[0146] 100 mL 둥근바닥 플라스크에 methylene chloride 12 mL와 100 mg양의 1SC 또는 1ESC를 넣고 1시간 동안 교반시켰다. 얼음물 통에 플라스크를 위치시키고 chlorosulfonic acid 1.2 mL를 천천히 한 방울씩 떨어뜨리며 4일간 반응시켰다. 반응 후, 얼음과 물이 담긴 1000 mL 비이커에 결과물을 붓고 6시간 동안 교반시킨 후, 여과한 후, pH 7이 될 때까지 물과 메탄올로 씻어주고 100℃ 오븐에 밤새 말렸다. 그 후, 120℃에서 10시간 동안 내부 공동에 존재하는 용매 분자들을 제거하여 술폰기가 추가적으로 도입된, 다공성 유기 고분자 화합물 1SCS(상기 [화학식 1]의 [구조식 1]에서 Y가 술폰기(SO₃H)이고, n=1인 경우에 해당), 및 다공성 유기 고분자 화합물(상기 [화학식 1]의 [구조식 1]에서 Y가 술폰기(SO₃H)이고, n=2인 경우에 해당)를 합성하였다.

[0148] (2) 아연 이온이 치환된 다공성 유기 고분자의 합성

[0149] 상기 (1)에서 합성한 각각의 다공성 유기 고분자 화합물(1, 1S, 1SCS, 1E, 1ES, 1ESC) 200 mg을 1M 농도의 zinc acetate 수용액에 분산시키고 50℃에서 24시간 동안 교반시켰다. 그 후 수용액을 새로운 zinc acetate로 교환해 같은 조건에서 24시간 더 교반시켜 이온을 교환시켜준 뒤 여과하고 증류수로 세척하였다. 생성물을 100℃ 오븐에 밤새 말린 후, 120℃에서 10시간 동안 내부 공동에 존재하는 용매 분자들을 제거하여 다공성 유기 고

분자 화합물에 도입된 술폰기의 양성자가 아연 이온으로 치환된 화합물을 제조하였으며, 이들은 각 화합물의 명칭 뒤에 (Zn)을 붙여서 표시하였다(1(Zn), 1S(Zn), 1SCS(Zn), 1E(Zn), 1ES(Zn), 1ESCS(Zn))(도 1).

[0151] 다공성 유기 고분자 화합물의 특성 분석

[0152] 상기 합성된 다공성 유기 고분자 화합물들("1 계열" 고분자: 1, 1S, 1SC, 1SCS, "1E 계열" 고분자: 1E, 1ES, 1ESC, 1ESCS)의 기본적인 특성 분석을 수행하였다. 먼저, 합성된 POP의 물성 분석을 위해 IR 스펙트럼을 측정하고 그 결과를 하기 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타난 바와 같이, 1145 cm^{-1} 에서의 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 관련 신호의 패턴으로 부터 chlorosulfonic acid를 처리하는 단계에서 $-\text{SO}_3\text{H}$ 작용기가 효과적으로 도입된 것을 확인할 수 있었고(1S, 1SC, 1SCS, 1ES, 1ESC, 1ESCS), 또한, Propionaldehyde를 처리한 후 2930 cm^{-1} 과 2960 cm^{-1} 위치에서 C-H에 해당하는 패턴을 확인할 수 있었다(1SC, 1SCS, 1ESC, 1ESCS). 이러한 결과를 통해, 다중 후합성 기능화 과정에서 작용기가 다공성 유기 고분자 내부에 도입되었음을 확인하였다.

[0153] 다음으로, 고체상 ^{13}C NMR을 통해서도 구조적 특성분석을 진행하였으며 그 결과를 하기 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타난 바와 같이, 변형을 시키지 않은 다공성 유기 고분자인 1과 1E의 경우 POP 합성 과정에서 중합으로 형성되는 tertiary C의 존재를 확인할 수 있었다. 또한, 마찬가지로 chlorosulfonic acid 처리 이후에는 sulfonated C, Propionaldehyde 처리 이후에는 alkyl C에 해당하는 영역의 세기가 강해지는 것으로부터 작용기가 효과적으로 도입되었음을 확인하였다.

[0154] 다음으로, 보다 정량적으로 작용기의 기능화 정도를 확인하기 위해 원소 분석을 진행하였고, 그 결과를 하기 도 4a에 나타내었다. 도 4에 나타난 바와 같이, "1 계열" 및 "1E 계열" 모두 처음에는 S를 포함하고 있지 않았지만 chlorosulfonic acid 처리 이후 그 함량이 크게 증가함을 확인할 수 있었다. 또한, Propionaldehyde 처리 이후에는 작용기 도입으로 인한 POP의 무게 증가로 S의 함량이 다소 낮아졌으나 알킬기의 기능화로 인해 C의 함량이 늘어난 것을 확인하였다. 이후, 두 번째 chlorosulfonic acid 처리를 통해 S의 함량이 이전보다 더 높아지는 것을 확인하였다.

[0155] 또한, 산성 작용기의 분석을 위해 암모니아 기체를 이용한 TPD (Temperature-programmed desorption) 측정을 수행하였으며, 그 결과를 하기 도 4b에 나타내었다. 도 4b를 통해, 산성 작용기가 도입된 POP의 경우 270°C 부근에서 높은 세기를 가지는 peak을 보이며 암모니아와 상호작용 가능한 술폰기($-\text{SO}_3\text{H}$)의 존재를 확인할 수 있었다.

[0157] 아연 이온이 치환된 다공성 유기 고분자의 특성 분석 및 아연 이온 전도도 평가

[0158] 다중 기능화 과정으로 산성 작용기의 밀도를 높인 POP는 기공 내부에 높은 농도의 양성자 이온을 포함하고 있다. 이 양성자는 아연염 수용액(본 실시예에서는 에 zinc acetate 용액을 사용)에 POP를 분산시키는 이온 교환 과정을 거쳐 고밀도의 Zn 이온으로 치환될 수 있다. 산성 작용기를 기능화한 POP에 대하여 이온 교환을 진행하였으며 이를 통해 합성된 아연 이온이 치환된 다공성 유기 고분자의 특성을 분석하였다.

[0159] 먼저, 치환된 Zn 이온의 농도를 정량적으로 분석하기 위해 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 측정을 수행하였다(도 5a). 기능화를 하지 않은 1과 1E, 첫 번째 chlorosulfonic acid 처리 이후인 1S와 1ES, 그리고 두 번째 chlorosulfonic acid를 처리한 1SCS와 1ESCS에 각각 Zn 이온 교환을 진행한 결과 기능화 단계가 진행될수록 더 많은 양의 Zn 이온을 포함하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 900°C 까지 가열한 이후 잔여 무게를 비교한 결과, Zn 이온을 교환한 이후에 그 무게가 더 증가하는 것을 확인할 수 있었다(도 5b). 이러한 결과는 Zn 이온이 900°C 에서 ZnO 등의 형태로 남아서 존재하기 때문이며, 다공성 유기 고분자 내부로 Zn 이온이 효과적으로 교환되었음을 의미한다.

[0160] 다음으로, 아연 이온이 치환된 다공성 유기 고분자를 자체 제작한 백금 전극에 올려 항온항습기 안에서 상대습도는 95%로 고정 후, 온도를 변화시키면서 임피던스 장비를 이용해 전도성을 평가하였다. 25°C 에서의 각 POP 별 전도도는 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0161]

POP	전도도 (S cm^{-1})
1(Zn)	1.14×10^{-5}
1S(Zn)	1.55×10^{-5}
1SCS(Zn)	3.47×10^{-5}
1E(Zn)	3.62×10^{-6}
1ES(Zn)	5.59×10^{-5}
1ESCS(Zn)	1.14×10^{-4}

[0163]

상기 표 1의 결과를 통해, 다공성 유기 고분자 1(Zn)과 1E(Zn)에 비해 다중 기능화를 시킨 이후인 1SCS(Zn)와 1ESCS(Zn)의 경우 전도도가 현저하게 향상됨을 확인하였다. 특히, 1E의 경우 유기 단량체의 길이가 1보다 길어 더 큰 기공 크기를 가질 수 있지만 작용기 도입 전에는 넓은 빈공간으로 인해 효과적으로 이온을 전달해줄 수 있는 통로를 제공하지 못한다는 문제가 있지만, 이러한 큰 기공을 이용해 더 많은 작용기의 도입이 가능한바, 본 발명에 따라 다중 기능화 과정을 거칠 경우 그 전도성이 현저하게 향상될 수 있음을 확인하였다.

[0164]

다음으로, 아연 이온이 치환된 다공성 유기 고분자의 Arrhenius plots을 측정하고 그 결과를 하기 도 7a에 나타내었고, 1ESCS(Zn)의 상대습도별 nyquist plot을 하기 도 7b에 나타내었다. 먼저 도 7a를 통해, 다중 기능화 및 아연 이온 치환에 따라 전도성이 현저하게 향상됨을 확인할 수 있었다. 다음으로 도 7b에서와 같이, 1ESCS(Zn)을 이용해 25℃에서 상대습도를 변화시키며 전도도를 측정한 결과, 특히 상대습도 99%에서 전도도가 $1.14 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 로 현재까지 보고된 다공성 물질 기반의 Zn 이온 전도성 소재 중 가장 높은 전도도 값을 보임을 확인하였다.

[0165]

측정된 전도도 중 Zn 이온의 기여도를 확인하기 위해 t_{Zn}^{2+} (transference number of Zn)를 평가하고 그 결과를 하기 도 8a에 나타내었다. t_{Zn}^{2+} 값은 분극화 전/후의 전류 및 저항값 변화를 통해 계산하였으며, 계산된 t_{Zn}^{2+} 값은 0.94로 이는 현재까지 보고된 모든 Zn 이온 전도성 물질 중 가장 높은 값을 보임을 확인하였다. 또한, 7일간의 장시간 Zn 이온 전도도 유지 평가를 통해 우수한 전도도 성능을 장시간 유지할 수 있음을 확인하였다(도 8b).

[0166]

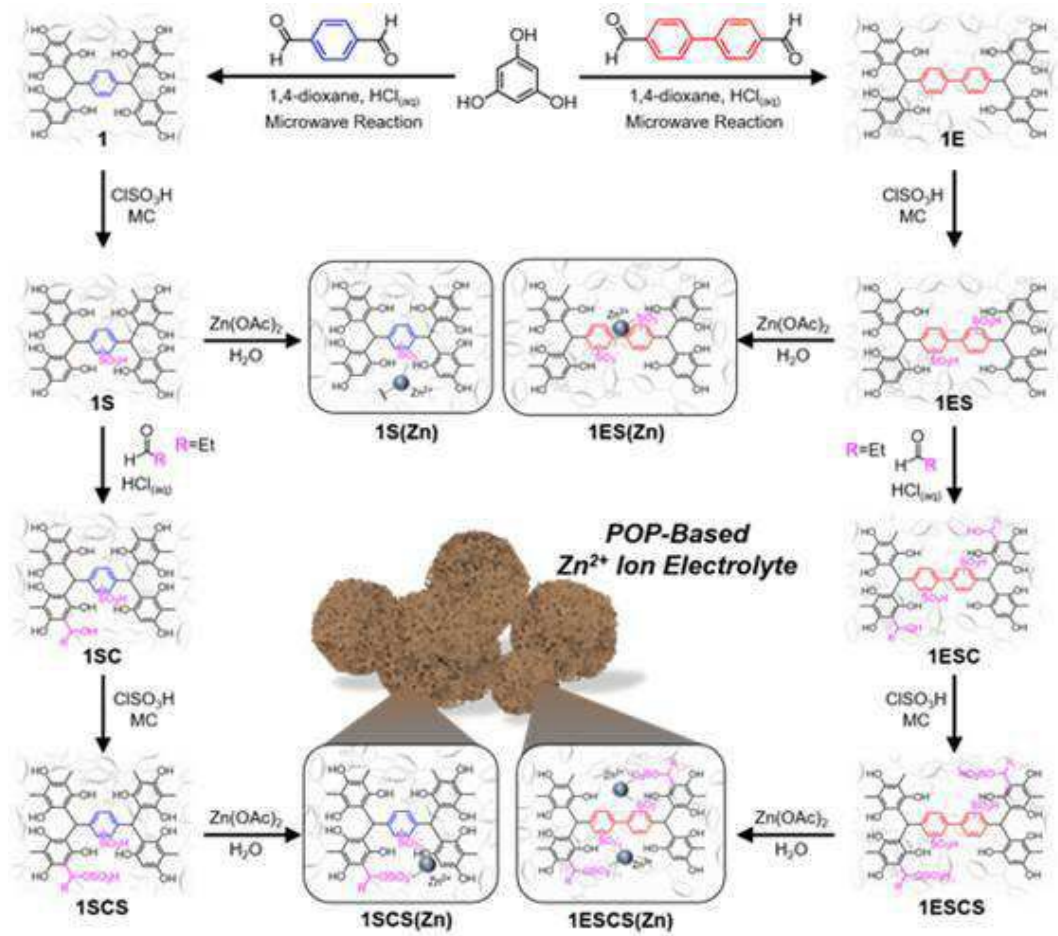
전술한 결과들을 통해, 본 발명에 따른 아연 이온이 치환된 다공성 유기 고분자를 포함하는 전도체는 아연 이온 전도도가 매우 우수한바, 아연 이온 배터리 적용에 있어 고체 전해질로 매우 유용하게 활용될 수 있음을 확인하였다.

[0168]

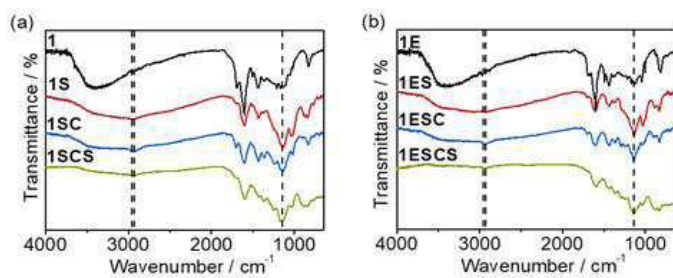
이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

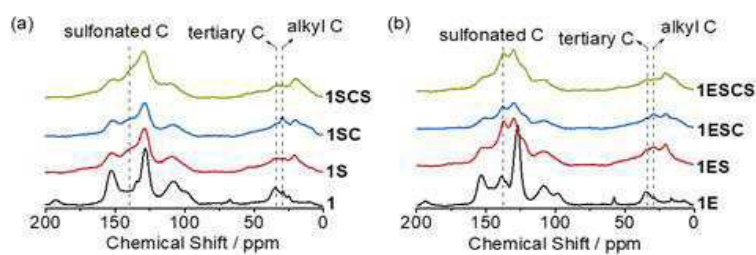
도면1



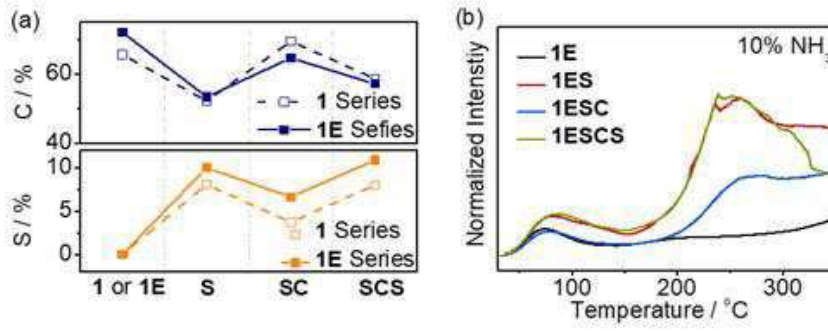
도면2



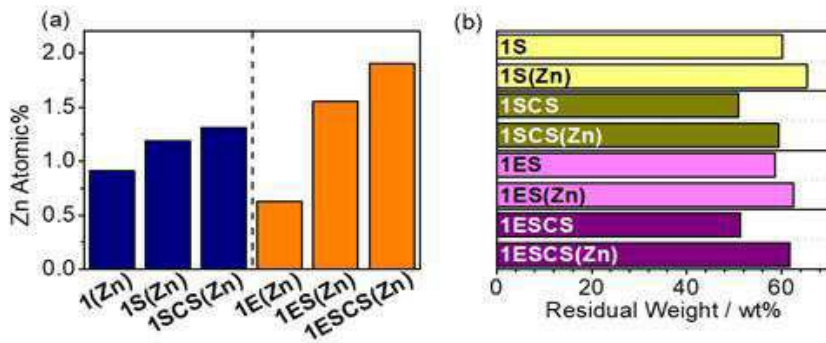
도면3



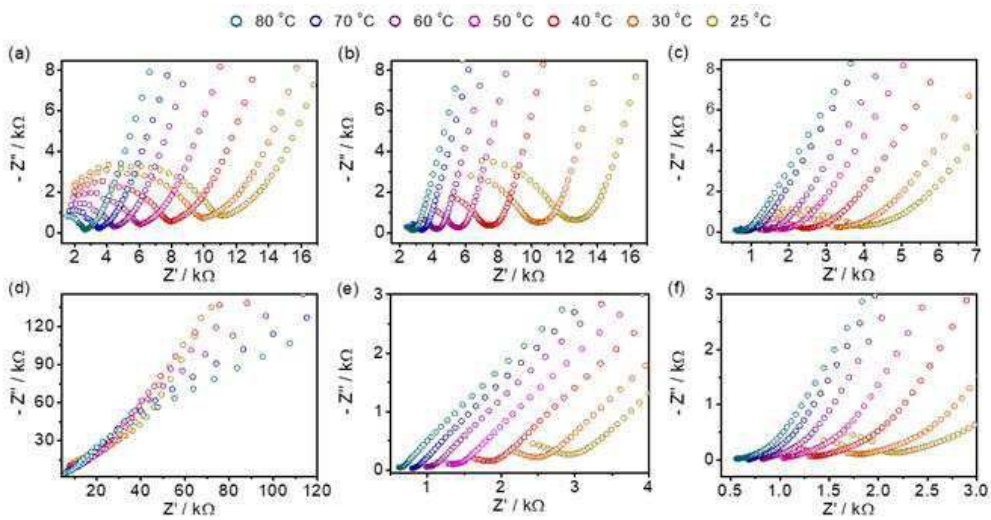
도면4



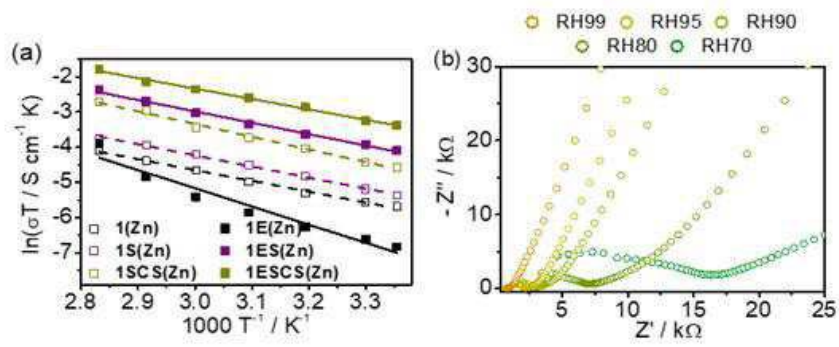
도면5



도면6



도면7



도면8

