(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0070437
(43) 공개일자 2024년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/02 (2006.01) *B01J 20/26* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 61/02 (2013.01)
B01J 20/262 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0156102
(22) 출원일자 2023년11월13일
심사청구일자 2023년11월13일
(30) 우선권주장
1020220151978 2022년11월14일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
홍창섭
서울특별시 강남구 압구정로 151, 122동 904호
이수민
서울특별시 강남구 개포로 264
(74) 대리인
정은열, 김태훈

전체 청구항 수 : 총 11 항

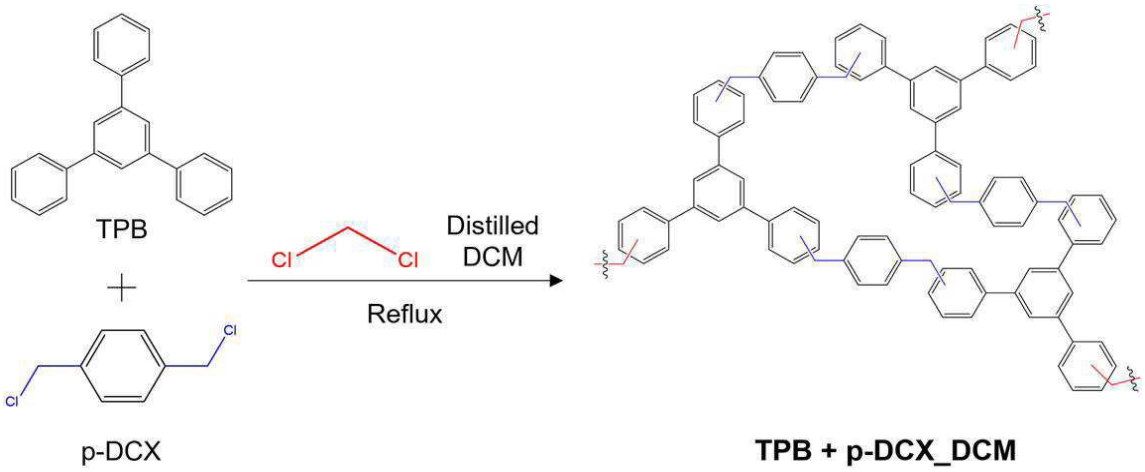
(54) 발명의 명칭 **유연한 외부 연결자를 갖는 다공성 유기 고분자 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 유연한 외부 연결자를 갖는 다공성 유기 고분자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 합성이 용이하고 구조적 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 다양한 단위체와 연결자 도입을 통해 압력에 따라 확장하는 구조를 형성함으로써 용매 저장 능력과 기체 흡착 능력이 현저하게 향상된 다공성 유기 고분자, 그 제조방법 및 저장물질로서의 용도를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 20/28054 (2013.01)
C08G 2261/312 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711157808
과제번호 2021M3I3A1084573
부처명 기획재정부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 미래수소원천기술개발
연구과제명 초다공성 유기 고분자 기반 가볍고 안정한 고성능 수소 저장체 개발
기 여 율 9/10
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345347024
과제번호 2019R1A6A1A11044070
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 기초과학연구소
기 여 율 1/10
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

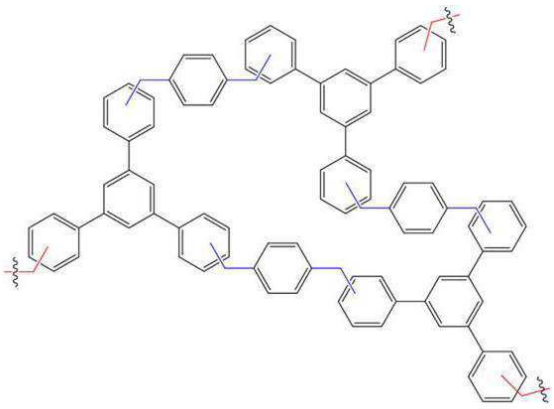
명 세 서

청구범위

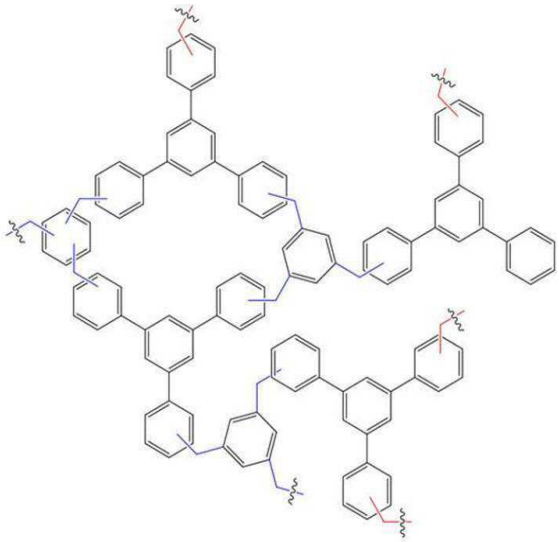
청구항 1

하기 [화학식 1] 내지 [화학식 3] 중 어느 하나로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자:

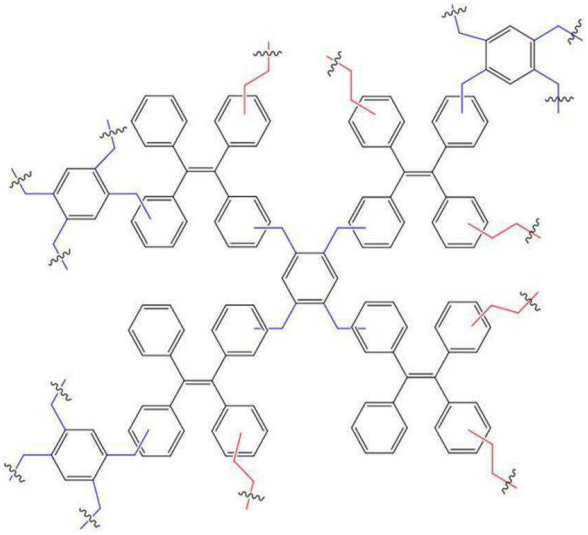
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다고성 유기 고분자는 13 내지 15 ml/g의 용매 저장능을 갖는 것을 특징으로 하는 다공성 유기 고분자.

청구항 3

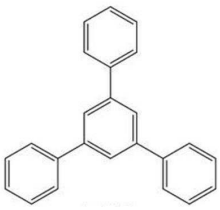
제1항에 있어서,

상기 다고성 유기 고분자의 비표면적은 500 내지 2000 m^2/g인 것을 특징으로 하는 다공성 유기 고분자.

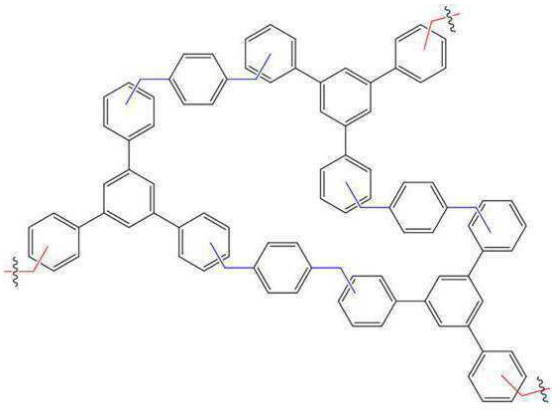
청구항 4

염소계 용매 중 하기 [화학식 4]로 표시되는 방향족 단위체와 α,α'-dichloro-p-xylene을 루이스산 촉매하에서 반응시키는 단계;를 포함하는 하기 [화학식 1]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자의 제조방법:

[화학식 4]



[화학식 1]

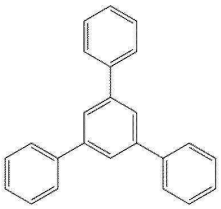


.

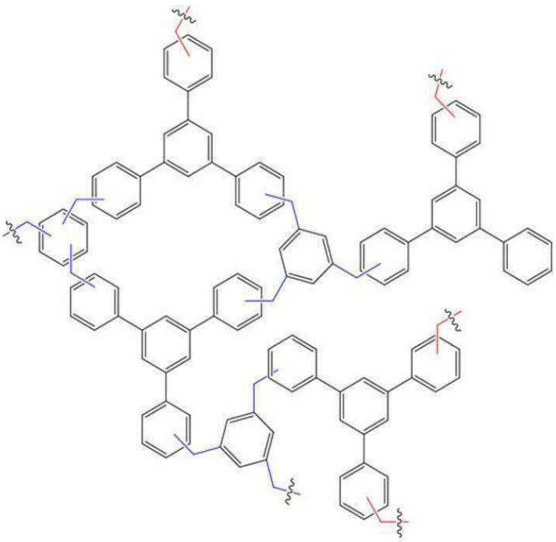
청구항 5

염소계 용매 중 하기 [화학식 4]로 표시되는 방향족 단위체와 1,3,5-triphenylbenzene을 루이스산 촉매하에서 반응시키는 단계;를 포함하는 하기 [화학식 2]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자의 제조방법:

[화학식 4]



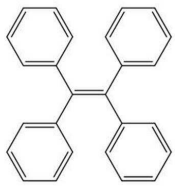
[화학식 2]



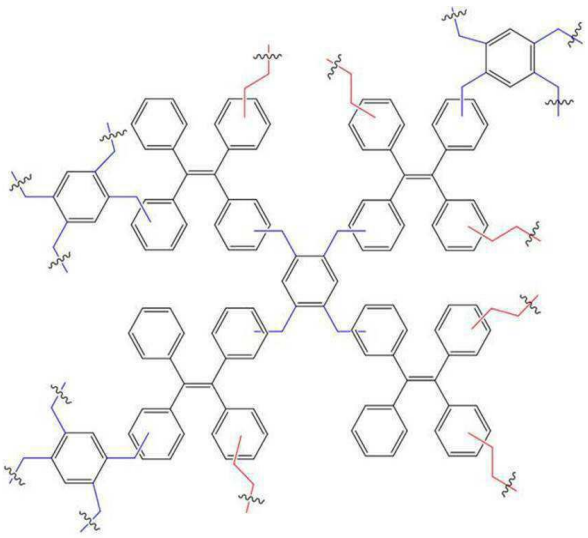
청구항 6

염소계 용매 중 하기 [화학식 5]로 표시되는 방향족 단위체와 1,2,4,5-tetrakis(bromomethyl)benzene을 루이스산 촉매하에서 반응시키는 단계;를 포함하는 하기 [화학식 3]으로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자의 제조방법:

[화학식 5]



[화학식 3]



.

청구항 7

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 염소계 용매는 다이클로로메탄(dichloromethane) 또는 1,2-다이클로로에탄(1,2-dichloroethane)인 것을 특징으로 하는 다공성 유기 고분자의 제조방법.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 루이스산 촉매는 알루미늄 클로라이드(aluminum chloride, $AlCl_3$)인 것을 특징으로 하는 다공성 유기 고분자의 제조방법.

청구항 9

제1항에 따른 다공성 유기 고분자를 포함하는 용매 저장체.

청구항 10

제1항에 따른 다공성 유기 고분자를 포함하는 기체 저장체.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 기체는 수소, 질소, 산소, 이산화탄소, 메탄, 에탄, 천연가스, 아세트산, LPG 및 페놀로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 기체 저장체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유연한 외부 연결자를 갖는 다공성 유기 고분자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 탄소 중립을 목표로 화석 연료의 대체 청정 에너지원에 관한 연구개발 및 실용화가 세계적으로 활발하게 이루어지고 있다. 그중 수소는 고갈 염려가 없는 물을 원료로 한다는 점과, 연소시 공해 물질이 생성되지 않는다는 점, 높은 에너지 효율을 갖는다는 점에서 화석 연료를 대체하기 위한 물질로 주목받고 있다.

[0003] 이에, 수소의 활용 가능성을 높이기 위해, 수소 운반, 저장, 흡착 방법 등에 관한 연구들이 활발히 진행되고 있으나, 여전히 수소를 안정적으로 고효율, 고밀도로 저장, 흡착할 수 있는 소재의 개발이 필요한 실정이다.

[0004] 한편, 다공성 유기 고분자(Porous organic polymer, POP)는 유기 리간드 간 공유결합을 통해 형성되며, 합성에 사용되는 유기 단위체의 종류 및 기능화된 작용기에 따라 다양한 크기와 넓은 비표면적을 가질 수 있다. 또한, 수분 및 산소 노출에도 매우 높은 구조적 안정성을 보여 기존에 많이 연구된 금속-유기 골격체(Metal organic framework, MOF)의 단점을 보완할 수 있는 대체제로 주목받고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

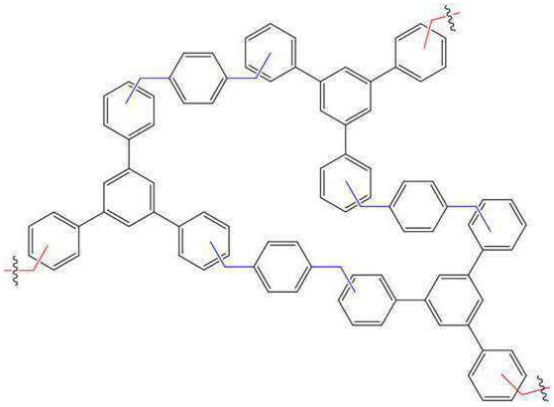
[0005] 본 발명은 구조적 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 다양한 단위체와 연결자 도입을 통해 압력에 따라 확장하는 구조를 형성함으로써 용매 저장 능력과 기체 흡착 능력이 현저하게 향상된 다공성 유기 고분자 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,

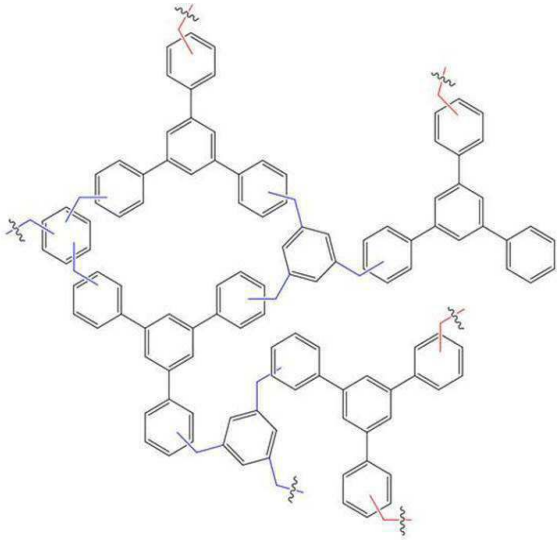
[0007] 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 3] 중 어느 하나로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자를 제공한다:

[0008] [화학식 1]



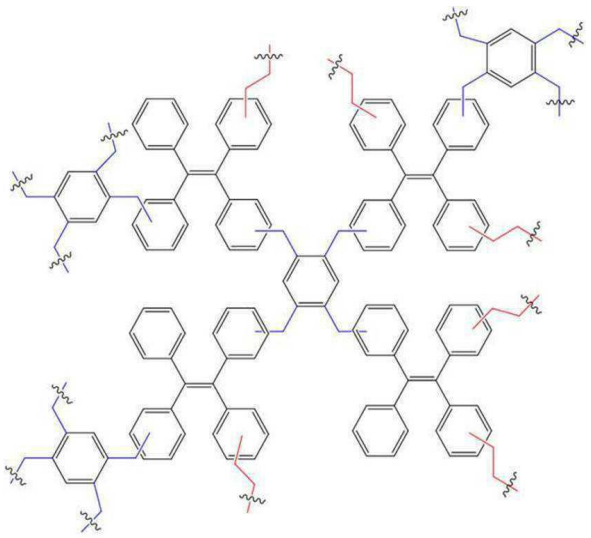
[0009]

[0010] [화학식 2]



[0011]

[0012] [화학식 3]



[0013] .

[0014] 또한, 본 발명은 상기 다공성 유기 고분자의 제조방법을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 다공성 유기 고분자를 포함하는 용매 저장체를 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 다공성 유기 고분자를 포함하는 기체 저장체를 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따르면, 합성이 용이하고 구조적 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 다양한 단위체와 연결자 도입을 통해 압력에 따라 확장하는 구조를 형성함으로써 용매 저장 능력과 기체 흡착 능력이 현저하게 향상된 다공성 유기 고분자, 그 제조방법 및 저장물질로서의 용도를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명에 따른 [화학식 1]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자(TPB + p-DCX_DCM)의 합성 과정을 나타낸 것이다.

도 2는 TPB + p-DCX_DCM의 77K 질소 흡착 실험 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 TPB + p-DCX_DCM의 클로로포름에 의한 구조 확장 평가실험 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명에 따른 [화학식 1]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자 TPB + p-DCX_DCM의 합성 시 단위체인 TPB와 연결자인 p-DCX의 조성비에 따른 (a) 다공성 유기 고분자 합성과정, (b) 77K 질소 흡착 실험 결과, (c) 클로로포름에 의한 구조 확장 평가실험 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 다공성 유기 고분자 합성 시 용매이자 연결자인 DCM 대신 DCE와 DCP를 사용 시 (a) 다공성 유기 고분자 합성과정, (b) 77K 질소 흡착 실험 결과, (c) 클로로포름에 의한 구조 확장 평가실험 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 (a) p-DCX와 DCM 대신 각각 BCMBP, TBB(3), TBB(4)와 DCE를 사용하여 다공성 유기 고분자를 합성하는 과정, (b)는 용매가 DCM일 때 합성된 다공성 유기 고분자들의 77K 질소 흡착 실험 결과, (c) 용매가 DCE일 때 합성된 다공성 유기 고분자들의 77K 질소 흡착 실험 결과, (d)는 합성된 다공성 유기 고분자들의 BET surface area와 클로로포름에 의한 구조 확장 평가실험 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 (a) TPB 대신 TPC, SBF, TPE, TPM을 사용하여 다공성 유기 고분자를 합성하는 과정, (b) 합성된 다공성 유기 고분자들의 77K 질소 흡착 실험 결과, (c) 합성된 다공성 유기 고분자들의 BET surface area와 클로로포름에 의한 구조 확장 평가실험 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 (a) TPE를 단위체로 다양한 연결자를 사용하여 다공성 유기 고분자를 합성하는 과정, (b) 용매가 DCM일 때 합성된 다공성 유기 고분자들의 77K 질소 흡착 실험 결과, (c) 용매가 DCE일 때 합성된 다공성 유기 고분자들의 77K 질소 흡착 실험 결과, (d) 다공성 유기 고분자들의 BET surface area와 클로로포름에 의한 구조 확장 평가실험 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명에 따른 [화학식 2]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자(TPB + TBB(3)_DCM)의

합성 과정을 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명에 따른 [화학식 3]으로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자(TPE + TBB(4)_DCE)의 합성 과정을 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자들(TPB + p-DCX_DCM, TPB + TBB(3)_DCM, TPE + TBB(4)_DCE)의 IR 스펙트럼이다.

도 12는 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자들(TPB + p-DCX_DCM, TPB + TBB(3)_DCM, TPE + TBB(4)_DCE)의 ^{13}C NMR 데이터이다.

도 13은 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자들(TPB + p-DCX_DCM, TPB + TBB(3)_DCM, TPE + TBB(4)_DCE)의 XPS 데이터이다.

도 14는 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자들(TPB + p-DCX_DCM, TPB + TBB(3)_DCM, TPE + TBB(4)_DCE)의 PXRD 그래프이다.

도 15는 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자 (a) TPB + p-DCX_DCM, (b) TPB + TBB(3)_DCM, (c) TPE + TBB(4)_DCE의 SEM 이미지이다.

도 16은 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자들(TPB + p-DCX_DCM, TPB + TBB(3)_DCM, TPE + TBB(4)_DCE)의 TGA 그래프이다.

도 17은 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자 (a) TPB + p-DCX_DCM, (b) TPB + TBB(3)_DCM, (c) TPE + TBB(4)_DCE의 77K 질소 흡착 실험 결과를 나타낸 것이다.

도 18은 (본 발명에 따른 다공성 유기 고분자 (a) TPB + p-DCX_DCM, (b) TPB + TBB(3)_DCM, (c) TPE + TBB(4)_DCE의 77K 수소 흡착 실험 결과를 나타낸 것이다.

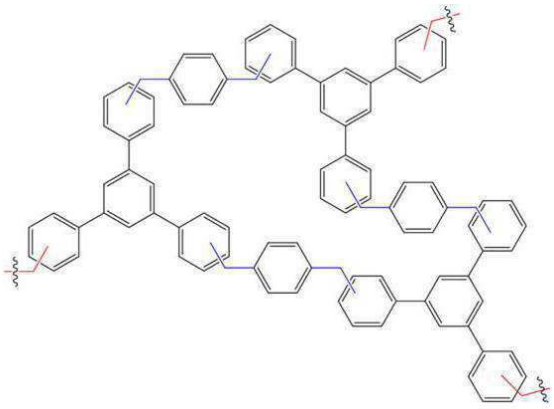
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 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.

[0021] 본 발명에서는 구조적 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 다양한 단위체와 연결자 도입을 통해 압력에 따라 확장하는 구조를 형성함으로써 용매 저장 능력과 기체 흡착 능력이 현저하게 향상된 다공성 유기 고분자 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

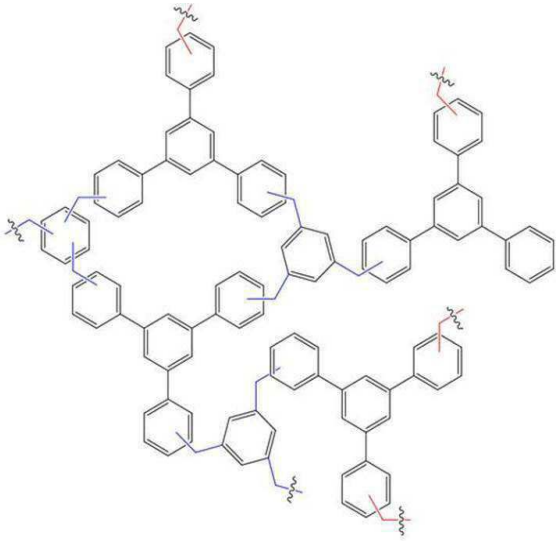
[0023] 이를 위해 먼저 본 발명은 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 3] 중 어느 하나로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자를 제공한다:

[0024] [화학식 1]



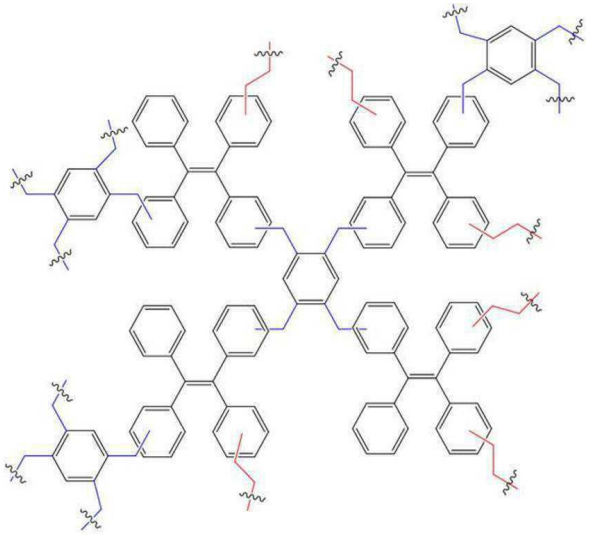
[0025]

[0026] [화학식 2]



[0027]

[0028] [화학식 3]



[0029] .

[0030] 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 다공성 유기 고분자는 13 내지 15 ml/g의 우수한 용매 저장능을 갖는바, 용매 저장체, 용매 흡착제 등으로 유용하게 활용될 수 있다.

[0031] 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 다공성 유기 고분자는 13 내지 15 ml/g의 우수한 용매 저장능을 갖는 바, 용매 저장체, 용매 흡착제 등으로 유용하게 활용될 수 있다. 100 내지 300 cm^3g^{-1}의 우수한 수소 흡착능을 갖는바, 수소를 비롯한 기체 저장체, 기체 흡착제 등으로 유용하게 활용될 수 있다.

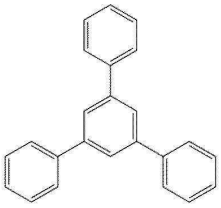
[0032] 또한, 상기 다공성 유기 고분자의 비표면적은 500 내지 2000 m^2/g인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0034] 본 발명은 또한, 방향족 단위체, 연결자(p-DCX, TBB(3), TBB(4))의 혼합물을 반응시켜 다공성 유기 고분자를 제조하는 방법을 제공한다.

[0035] 이때, 상기 방향족 단위체와 연결자는 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 1:0.5 내지 1:2의 몰비율로 혼합되는 것이 바람직하고, 1:1의 몰비율로 혼합되는 것이 더욱 바람직하다.

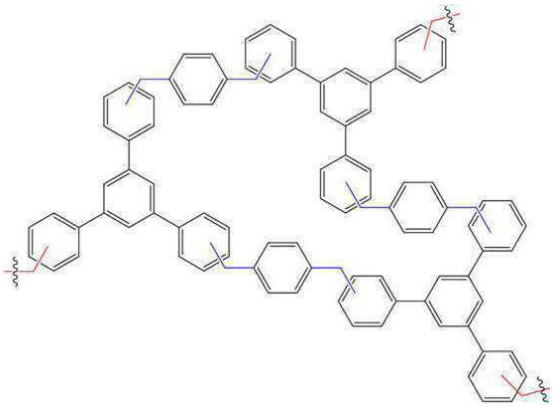
[0036] 구체적으로, 본 발명은 염소계 용매 중 하기 [화학식 4]로 표시되는 방향족 단위체와 α,α'-dichloro-p-xylene을 루이스산 촉매하에서 반응시키는 단계;를 포함하는 하기 [화학식 1]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자의 제조방법을 제공한다:

[0037] [화학식 4]



[0038]

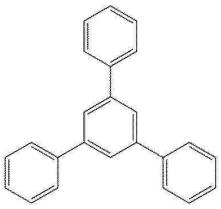
[0039] [화학식 1]



[0040] .

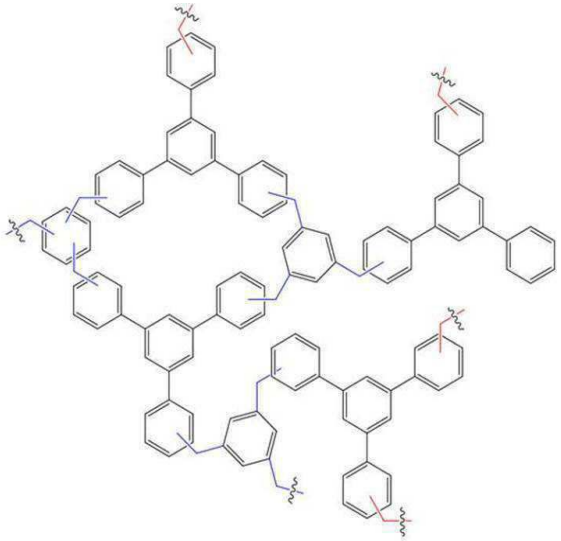
[0041] 본 발명은 또한, 염소계 용매 중 하기 [화학식 4]로 표시되는 방향족 단위체와 1,3,5-triphenylbenzene을 루이스산 촉매하에서 반응시키는 단계;를 포함하는 하기 [화학식 2]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자의 제조방법을 제공한다:

[0042] [화학식 4]



[0043]

[0044] [화학식 2]

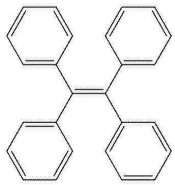


[0045] .

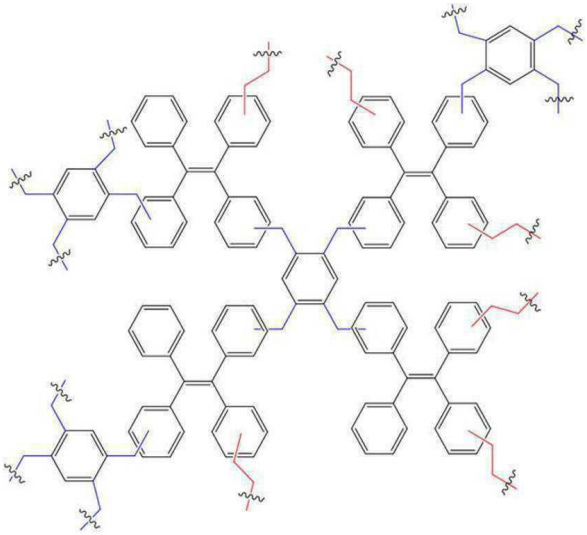
[0046] 본 발명은 또한, 염소계 용매 중 하기 [화학식 5]로 표시되는 방향족 단위체와 1,2,4,5-

tetrakis(bromomethyl)benzene을 루이스산 촉매하에서 반응시키는 단계;를 포함하는 하기 [화학식 3]으로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자의 제조방법을 제공한다:

[0047] [화학식 5]

[0048] 

[0049] [화학식 3]

[0050] 
.

[0051] 본 발명에 따르면, 상기 염소계 용매는 다이클로로메탄(dichloromethane) 또는 1,2-다이클로로에탄(1,2-dichloroethane)인 것이 바람직하다.

[0052] 본 발명에 따르면, 상기 루이스산 촉매는 알루미늄 클로라이드(aluminum chloride, $AlCl_3$)인 것이 바람직하다.

[0054] 본 발명은 또한, 상기 다공성 유기 고분자를 포함하는 용매 저장체를 제공한다.

[0055] 본 발명은 또한, 상기 다공성 유기 고분자를 포함하는 기체 저장체를 제공한다.

[0056] 본 발명에 따르면, 상기 기체는 수소, 질소, 산소, 이산화탄소, 메탄, 에탄, 천연가스, 아세트산, LPG 및 페놀로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0058] [실시예]

[0059] 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.

[0061] **다공성 유기 고분자 TPB+p-DCX_DCM의 합성**

[0062] (1) TPB+p-DCX_DCM 합성

[0063] 하기 도 1에 따라 [화학식 1]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자(TPB + p-DCX_DCM)를 합성하였다.

[0064] 구체적으로, 리플럭스 냉각기가 연결된 250 ml 쉬링크 플라스크에 무수 aluminium chloride (3. 525 g, 26 mmol)를 넣었다. 또 다른 100 ml 둥근바닥 플라스크에 1,3,5-triphenylbenzene (0.535 g, 1.75 mmol)와 α,α'-dichloro-p-xylene (0.3065 g, 1.75 mmol)을 정량하여 증류된 dichloromethane 50 ml와 초음파 분쇄기로 함께 녹여 투명한 용액을 제조하였다. 상기 용액을 무수 aluminium chloride가 들어있는 250 ml 쉬링크 플라스크에 캐뉼라를 이용해 넣어주었다. 질소 조건에서 80℃, 24시간 동안 반응시킨 후, 여과하고, 에탄올, 메탄올, 아세톤, THF와 클로로포름으로 세척하였다. 120℃에서 진공펌프를 이용해 12시간 동안 내부 공동에 존재하는 용매 분자들을 제거하여 g-단위의 TPB + p-DCX_DCM을 수득하였다.

[0066] (2) TPB + p-DCX_DCM의 기체 흡착 특성 분석

[0067] 다공성 유기 고분자 TPB + p-DCX_DCM의 기공 특성 분석을 위해 샘플을 120℃에서 12시간 이상 진공으로 용매 분자들을 제거한 뒤, 77K에서 질소 흡착 측정을 수행하였고, 그 결과, 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자 TPB + p-DCX_DCM는 1413 $m^2 g^{-1}$의 BET surface area를 가지는 것으로 확인되었다(도 2).

[0069] **다공성 유기 고분자 TPB + TBB(3)_DCM의 합성**

[0070] 하기 도 9에 따라 [화학식 2]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자(TPB + TBB(3)_DCM)를 합성하였다.

[0071] 구체적으로, 리플럭스 냉각기가 연결된 250ml 쉬링크 플라스크에 무수 aluminium chloride (3. 525 g, 26 mmol)를 넣었다. 또 다른 100 ml 둥근바닥 플라스크에 1,3,5-triphenylbenzene (0.535 g, 1.75 mmol)와 1,3,5-tris(bromomethyl)benzene (0.624 g, 1.75 mmol)을 정량하여 증류된 dichloromethane 50 ml와 초음파 분쇄기로 함께 녹여 투명한 용액을 제조하였다. 상기 용액을 무수 aluminium chloride가 들어있는 250 ml 쉬링크 플라스크에 캐뉼라를 이용해 넣어주었다. 질소 조건에서 80℃, 24시간 동안 반응시킨 후, 여과하고, 에탄올, 메탄올, 아세톤, THF와 클로로포름으로 세척하였다. 120℃에서 진공펌프를 이용해 12시간 동안 내부 공동에 존재하는 용매 분자들을 제거하여 g-단위의 TPB + TBB(3)_DCM을 수득하였다.

[0073] **다공성 유기 고분자 TPE + TBB(4)_DCE의 합성**

[0074] 하기 도 10에 따라 [화학식 3]으로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자(TPE + TBB(4)_DCE)를 합성하였다.

[0075] 구체적으로, 리플럭스 냉각기가 연결된 250 ml 쉬링크 플라스크에 무수 aluminium chloride (3. 525 g, 26 mmol)를 넣었다. 또 다른 100 ml 둥근바닥 플라스크에 tetraphenylethylene (0.582 g, 1.75 mmol)와 1,2,4,5-tetrakis(bromomethyl)benzene (0.787 g, 1.75 mmol)을 정량하여 증류된 1,2-dichloroethane 50 ml와 초음파 분쇄기로 함께 녹여 투명한 용액을 제조하였다. 상기 용액을 무수 aluminium chloride가 들어있는 250 ml 쉬링크 플라스크에 캐뉼라를 이용해 넣어주었다. 질소 조건에서 80℃, 24시간 동안 반응시킨 후, 여과하고, 에탄올, 메탄올, 아세톤, THF와 클로로포름으로 세척하였다. 120℃에서 진공펌프를 이용해 12시간 동안 내부 공동에 존재하는 용매 분자들을 제거하여 g-단위의 TPE + TBB(4)_DCE을 수득하였다.

[0077] **다공성 유기 고분자 TPB+p-DCX_DCM의 용매에 의한 구조 확장성 평가**

[0078] 다공성 유기 고분자 TPB+p-DCX_DCM의 구조 확장성을 평가하기 위해 TPB+p-DCX_DCM을 120℃에서 12시간 이상 진공으로 용매 분자들을 제거하였다. 다음으로, 20 ml vial에 TPB+p-DCX_DCM을 100-300 mg 정량한 후, 클로로포름 10 ml와 함께 넣어 24시간 동안 담가두었다. 이후 필터 페이퍼에 용액을 부어 중력 필터 방법을 이용해 여과한 뒤, 하기 [식 1]에 따라 다공성 유기 고분자의 구조 확장을 통해 클로로포름 용매를 머금은 정도를 계산하였다.

[0079] [식 1]

[0080] (확장한 POP 소재의 무게) - (Dry 된 POP 소재 무게) / (클로로포름의 밀도) = (소재가 용매를 저장한 양)

[0081] 하기 도 3은 TPB + p-DCX_DCM의 클로로포름에 의한 구조 확장 평가실험 결과를 나타낸 것이고, 이를 통해, 본 명에 따른 다공성 유기 고분자 TPB+p-DCX_DCM는 14.31 ml g^{-1}의 용매를 저장할 수 있음을 확인하였다.

[0083] **연결자 및 단위체 조절을 통한 최적의 구조확장형 다공성 유기 고분자의 합성**

[0084] 최적의 구조확장형 다공성 유기 고분자 선별을 위해, 단위체와 연결자의 조성비와 종류를 다양화하여 다공성 유기 고분자를 합성한 후, 가장 높은 구조확장성을 보이는 소재를 선별하였다.

[0085] (1) 단위체와 연결자의 조성비 조절

[0086] 전술한, 본 발명에 따른 TPB + p-DCX_DCM 합성 시, 단위체인 1,3,5-triphenylbenzene(TPB)과 연결자인 α,α'-dichloro-p-xylene(p-DCX)의 비율은 1:1 (1.75 mmol : 1.75 mmol)이었다. TPB와 p-DCX의 비율을 각각 1:2, 2:1로 조절한 후, 77K에서 질소 흡착 측정과 용매에 의한 구조확장성 평가 실험을 진행하였으며, 그 결과를 하기 도 4에 나타내었다.

[0087] 그 결과, TPB와 p-DCX의 비율이 각각 1:1, 1:2, 2:1일 때, 1413 $m^2 g^{-1}$, 1135 $m^2 g^{-1}$, 1398 $m^2 g^{-1}$의 BET surface area를 가지며, 14.31 ml g^{-1}, 11.95 ml g^{-1}, 10.8 ml g^{-1}의 용매를 저장할 수 있음을 확인하였다. 따라서, 단위체인 TPB와 연결자인 p-DCX의 비율이 1:1일 때, 구조확장성이 가장 우수함을 확인하였다.

[0089] (2) 연결자의 다양화

[0090] 다공성 유기 고분자 TPB + p-DCX_DCM 합성에서 용매이자 연결자로 사용된 dichloromethane(DCM) 대신 알킬 사슬이 더 긴 1,2-dichloroethane(DCE), 1,3-dichloropropane(DCP) 50 ml를 이용하여 다공성 유기 고분자를 합성한 후, 77K에서 질소 흡착 측정과 용매에 의한 구조확장성 평가 실험을 진행하였으며, 그 결과를 하기 도 5에 나타내었다.

[0091] 그 결과, 용매가 각각 DCM, DCE, DCP일 때, 1413 $m^2 g^{-1}$, 790 $m^2 g^{-1}$, 309 $m^2 g^{-1}$의 BET surface area를 가지며, 14.31 ml g^{-1}, 12.93 ml g^{-1}, 8.62 ml g^{-1}의 용매를 저장할 수 있음을 확인하였다. 따라서, 다공성 유기 고분자 합성 시 DCM과 DCE를 사용할 경우 비표면적과 구조확장성이 우수함을 확인하였다.

[0093] 다음으로, 다공성 유기 고분자 TPB + p-DCX_DCM 합성에서 연결자로 사용된 α,α'-dichloro-p-xylene(p-DCX)를 대신해 4,4′-Bis(chloromethyl)-1,1′-biphenyl(BCMBP), 1,3,5-tris(bromomethyl)benzene(TBB(3)), 1,2,4,5-tetrakis(bromomethyl)benzene(TBB(4))를 이용하되, 용매로 DCM과 DCE를 사용하여 8 가지 종류의 다공성 유기 고분자를 합성한 후, 77K에서 질소 흡착 측정과 용매에 의한 구조확장성 평가 실험을 진행하였으며, 그 결과를 하기 도 6에 나타내었다.

[0094] 그 결과, 본 발명에 따른 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자 TPB + p-DCX_DCM과 TPB + TBB(3)_DCM이 각각 14.31 ml g^{-1}, 13.86 ml g^{-1}의 용매를 저장할 수 있어 가장 우수한 용매 저장능력을 보이는바 최적의 구조확장형 다공성 유기 고분자임을 확인하였다.

[0096] (3) 단위체의 다양화

[0097] 다음으로, 연결자를 1,3,5-tris(bromomethyl)benzene(TBB(3))와 dichloromethane(DCM)으로 고정한 뒤, 단위체를 1,3,5-triphenylbenzene(TPB) 대신 tetraphenylmethane(TPM), 1,1,2,2-tetraphenylethylene(TPE), triptycene(TPC), 9,9'-spirobifluorene(SBF)를 이용하여 4가지 종류의 다공성 유기 고분자를 합성한 후, 77K에서 질소 흡착 측정과 용매에 의한 구조확장성 평가 실험을 진행하였으며, 그 결과를 하기 도 7에 나타내었다.

[0098] 그 결과, TPB외에 TPE 사용시에도 용매 저장 능력이 향상이 확인되었는바, 다공성 유기 고분자 합성 시 TPB외에 TPE를 사용할 경우 구조확장성이 우수함을 확인하였다.

[0100] (4) 1,1,2,2-tetraphenylethylene(TPE)를 이용한 다공성 유기 고분자의 합성

[0101] TPE를 단위체로, 연결자로 p-DCX, BCMBP, TBB(3), TBB(4), 용매로 DCM과 DCE를 이용하여 8가지 종류의 다공성 유기 고분자를 합성한 후, 77K에서 질소 흡착 측정과 용매에 의한 구조확장성 평가 실험을 진행하였으며, 그 결과를 하기 도 8에 나타내었다.

[0102] 그 결과, 본 발명에 따른 [화학식 3]으로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자 TPE + TBB(4)_DCE가 13.19 ml g^{-1}의 용매를 저장할 수 있어 가장 우수한 용매 저장능력을 보이는바 최적의 구조확장형 다공성 유기 고분자임을 확인하였다.

[0104] **다공성 유기 고분자 TPB + p-DCX_DCM, TPB + TBB(3)_DCM, TPE + TBB(4)_DCE의 특성 분석**

[0105] 전술한 결과들을 통해 도출된 최적의 구조확장형 다공성 유기 고분자인, 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자 TPB + p-DCX_DCM, TPB + TBB(3)_DCM, TPE + TBB(4)_DCE의 기본적인 특성 확인을 위한 실험을 진행하고, 그 결과를 하기 도 11 내지 도 11 내지 도 16에 나타내었다.

[0106] 도 11은 다공성 유기 고분자 TPB + p-DCX_DCM, TPB + TBB(3)_DCM, TPE + TBB(4)_DCE의 IR 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다. 도 11의 결과를 통해, 2800-3000 cm^{-1} 위치에서 단위체에서는 보이지 않았던 aliphatic C-H stretching에 해당하는 패턴을 확인하였으며, 증류된 dichloromethane(CH_2Cl_2)을 용매로 사용했을 때 보다 알킬 사슬이 더 긴 1,2-dichloroethane($C_2H_4Cl_2$)을 용매로 사용했을 때, 더 강한 aliphatic C-H stretching peak가 보임을 확인하였다.

[0107] 도 12는 다공성 유기 고분자 TPB + p-DCX_DCM, TPB + TBB(3)_DCM, TPE + TBB(4)_DCE의 ^{13}C NMR 데이터이다. 도 12를 통해, 3개의 다공성 유기 고분자 모두 139와 130 ppm 근처에서 방향족 탄소의 peak가 관찰되었으며, 30과 40 ppm 사이의 peak은 aliphatic 탄소에 대한 패턴으로, IR 스펙트럼과 마찬가지로 증류된 dichloromethane(CH_2Cl_2)을 용매로 사용했을 때 보다 1,2-dichloroethane($C_2H_4Cl_2$)을 용매로 사용했을 때, 더 강한 peak가 관찰되었다.

[0108] 도 13은 다공성 유기 고분자 TPB + p-DCX_DCM, TPB + TBB(3)_DCM, TPE + TBB(4)_DCE의 XPS 데이터이다. 도 13을 통해, 반응하지 않고 남아있는 unsubstituted chloromethyl 기에 의해 Cl2p signal이 확인되었고, 표면에 반응하지 않고 남아있는 alkyl chloride가 반응 이후 씻어주는 과정에서 hydrolysis와 산화 과정을 통해 도입된 O1s signal을 확인하였다.

[0109] 도 14는 다공성 유기 고분자 TPB + p-DCX_DCM, TPB + TBB(3)_DCM, TPE + TBB(4)_DCE의 PXRD 그래프이고, 도 15는 이들의 SEM 이미지이다. 도 14의 PXRD 분석을 통해 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자 모두 PXRD 패턴에서 뚜렷한 peak가 관찰되지 않아 무정형임을 확인하였고, 도 15의 SEM 이미지 분석을 통해 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자 모두 구형임을 확인하였다.

[0110] 도 16은 다공성 유기 고분자 TPB + p-DCX_DCM, TPB + TBB(3)_DCM, TPE + TBB(4)_DCE의 TGA 그래프이다. 도 16의 결과를 통해, 150℃까지는 기공 내 존재하는 용매 분자들로 인해 무게가 감소하지만, 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자 모두 400℃까지 우수한 열적 안정성을 나타냄을 확인하였다.

[0112] **다공성 유기 고분자 TPB + p-DCX_DCM, TPB + TBB(3)_DCM, TPE + TBB(4)_DCE의 기체 흡착 특성 분석**

[0113] 기공 특성 분석을 위해 각 샘플을 120℃에서 12시간 이상 진공으로 용매 분자들을 제거한 뒤, 77K에서 질소 흡착 측정을 진행하였고, 그 결과를 하기 도 17에 나타내었다.

[0114] 도 17의 결과를 통해, 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자 TPB + p-DCX_DCM은 1413 $m^2 g^{-1}$, TPB + TBB(3)_DCM은 1491 $m^2 g^{-1}$, TPE + TBB(4)_DCE는 566 $m^2 g^{-1}$ 의 BET surface area를 가지는 것을 확인하였다.

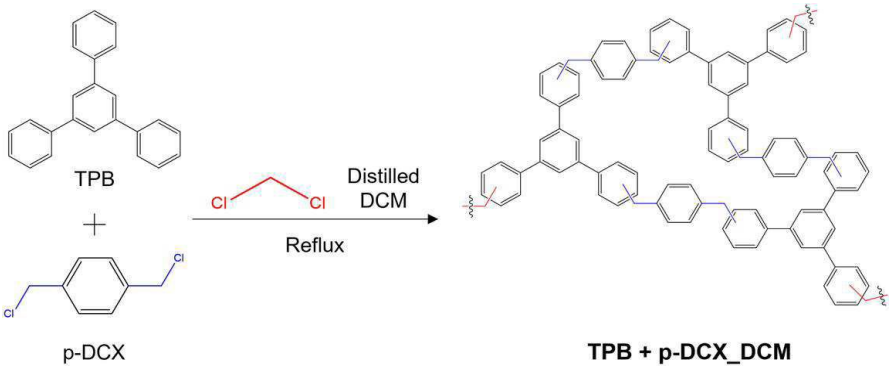
[0115] 다음으로, 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자의 수소 저장체로서의 성능을 평가하기 위해, 77K, 1bar까지의 저압 조건에서 수소 흡착 능력을 평가하였으며, 그 결과를 하기 도 18에 나타내었다.

[0116] 도 18의 결과를 통해, 수소 부분압력 1.2 bar에서 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자 TPB + p-DCX_DCM은 203 $cm^3 g^{-1}$(9.008 mmol g^{-1}, 1.83 wt%), TPB + TBB(3)_DCM은 206 $cm^3 g^{-1}$(9.227 mmol g^{-1}, 1.86 wt%), TPE + TBB(4)_DCE는 119.43 $cm^3 g^{-1}$(5.328 mmol g^{-1}, 1.07 wt%)의 수소 흡착량을 가지는바, 수소 흡착 능력이 매우 우수함을 확인하였다.

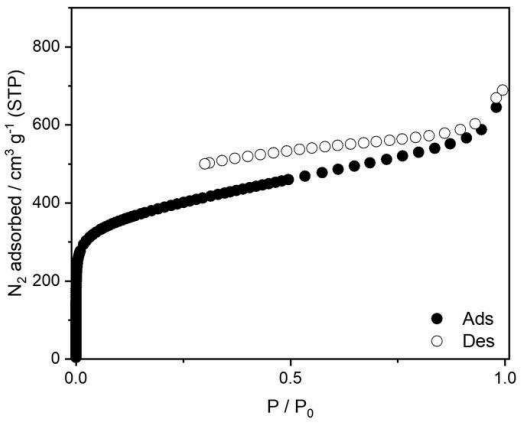
[0118] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

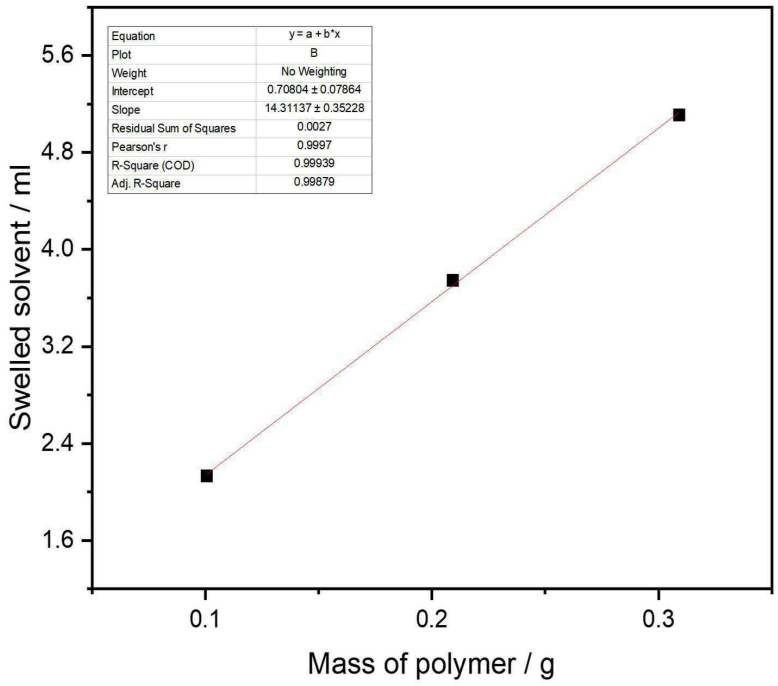
도면1



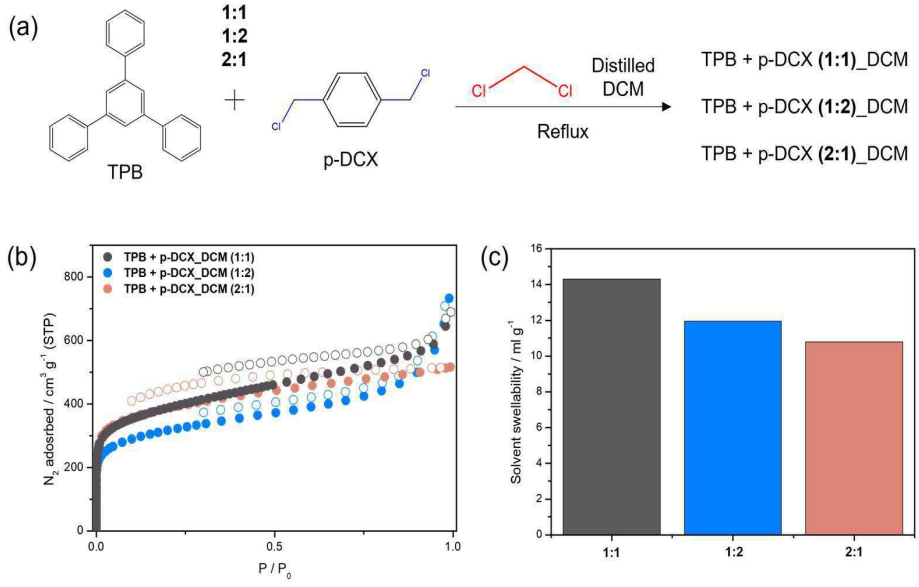
도면2



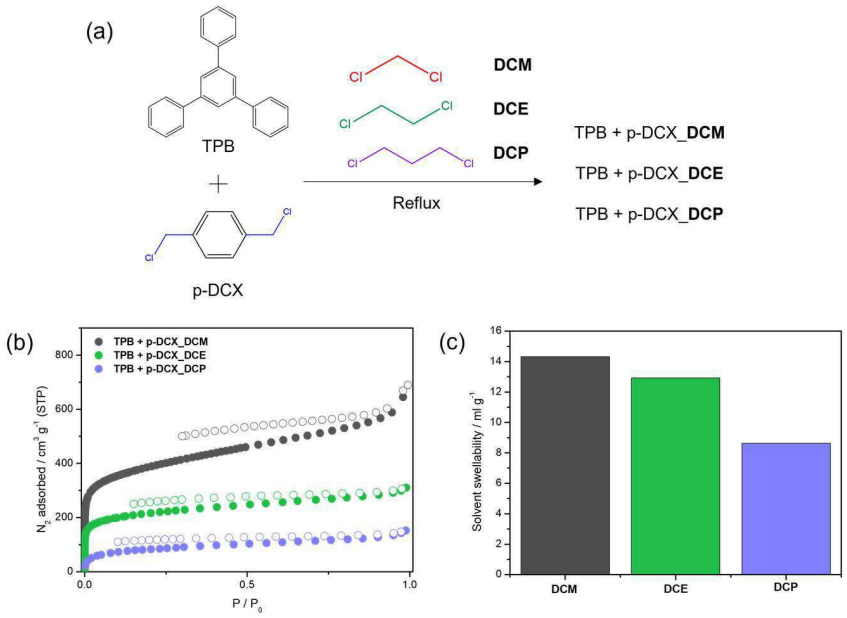
도면3


Equation y = a + b*x
Plot B
Weight No Weighting
Intercept 0.70804 ± 0.07864
Slope 14.31137 ± 0.35228
Residual Sum of Squares 0.0027
Pearson's r 0.9997
R-Square (COD) 0.99939
Adj. R-Square 0.99879
Swelled solvent / ml
5.6
4.8
4.0
3.2
2.4
1.6
0.1
0.2
0.3
Mass of polymer / g

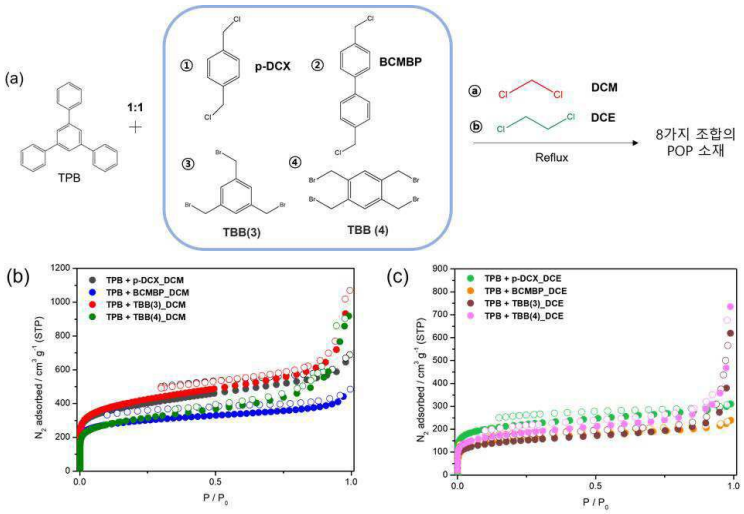
도면4


(a)
1:1
1:2
2:1
TPB
p-DCX
Distilled
DCM
Reflux
TPB + p-DCX (1:1)_DCM
TPB + p-DCX (1:2)_DCM
TPB + p-DCX (2:1)_DCM
(b)
TPB + p-DCX_DCM (1:1)
TPB + p-DCX_DCM (1:2)
TPB + p-DCX_DCM (2:1)
N2 adosrbed / cm3 g-1 (STP)
P / P0
(c)
Solvent swellability / ml g-1
1:1
1:2
2:1

도면5



도면6

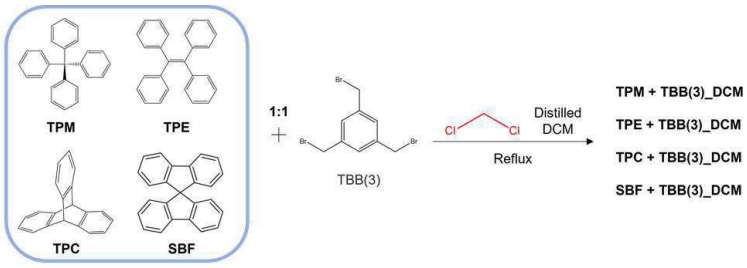


(d)

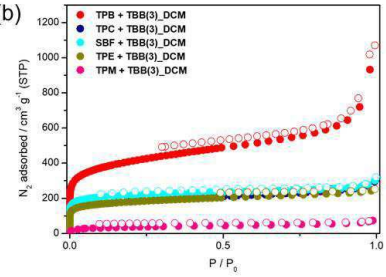
POP	BET ($m^2 g^{-1}$)	Solvent swellability ($ml g^{-1}$)
TPB + p-DCX_DCM (①+ⓐ)	1413	14.31
TPB + p-DCX_DCE (①+ⓑ)	790	12.93
TPB + BCMBP_DCM (②+ⓐ)	1093	6.37
TPB + BCMBP_DCE (②+ⓑ)	560	12.08
TPB + TBB(3)_DCM (③+ⓐ)	1491	13.86
TPB + TBB(3)_DCE (③+ⓑ)	531	10.65
TPB + TBB(4)_DCM (④+ⓐ)	1096	9.16
TPB + TBB(4)_DCE (④+ⓑ)	647	12.12

도면7

(a)



(b)

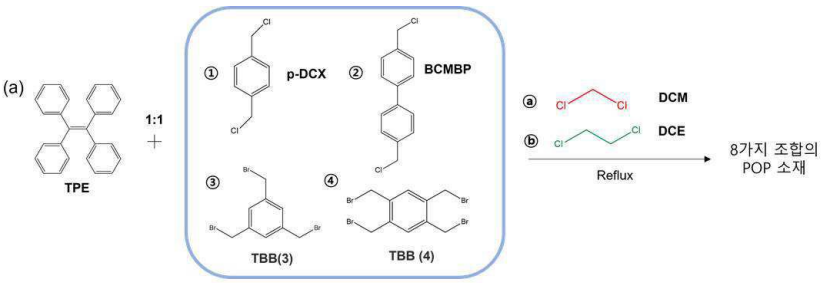


(c)

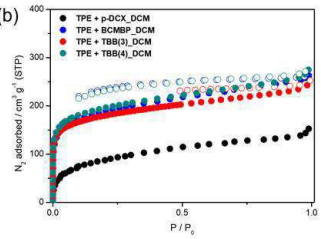
POP	BET ($m^2 g^{-1}$)	Solvent swellability (ml g^{-1})
TPB + TBB(3)_DCM	1491	13.86
TPC + TBB(3)_DCM	702	7.60
SBF + TBB(3)_DCM	817	8.18
TPE + TBB(3)_DCM	660	12.42
TPM + TBB(3)_DCM	129	10.50

도면8

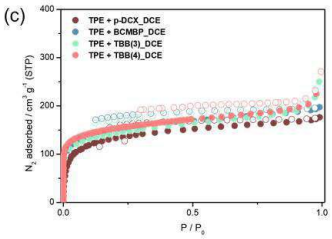
(a)



(b)



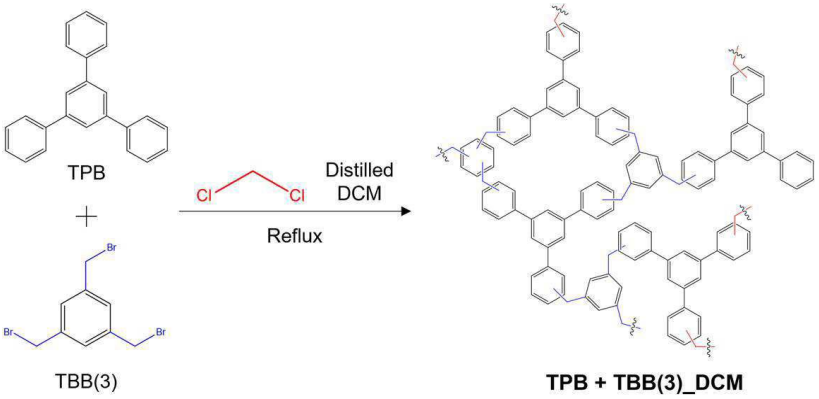
(c)



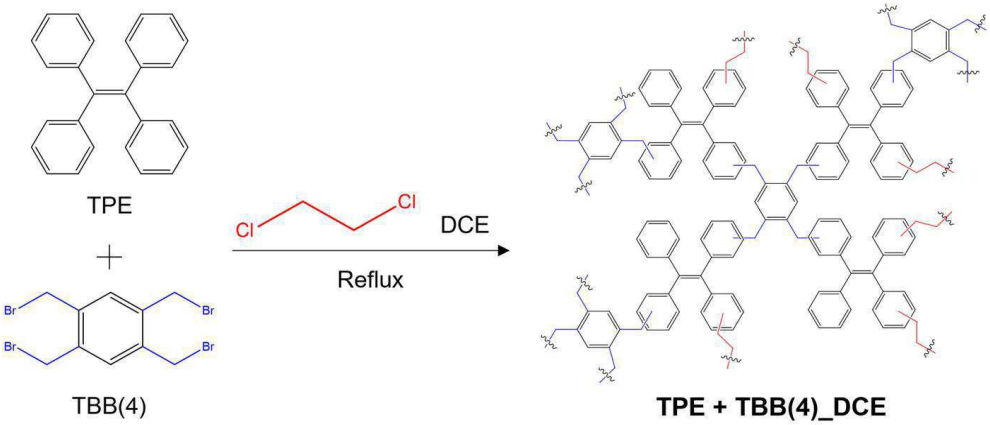
(d)

POP	BET ($m^2 g^{-1}$)	Solvent swellability (ml g^{-1})
TPE + p-DCX_DCM (①+ⓐ)	318	5.91
TPE + p-DCX_DCE (①+ⓑ)	491	11.64
TPE + BCMBP_DCM (②+ⓐ)	675	9.80
TPE + BCMBP_DCE (②+ⓑ)	533	10.40
TPE + TBB(3)_DCM (③+ⓐ)	660	12.42
TPE + TBB(3)_DCE (③+ⓑ)	517	11.02
TPE + TBB(4)_DCM (④+ⓐ)	708	10.42
TPE + TBB(4)_DCE (④+ⓑ)	566	13.19

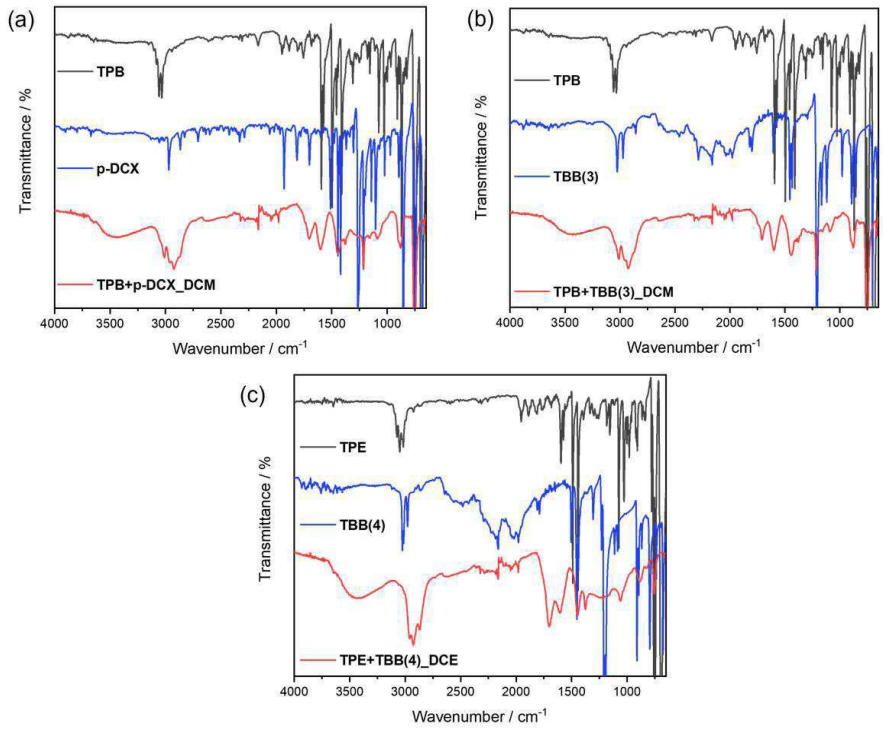
도면9


TPB
TBB(3)
Cl
Cl
Distilled
DCM
Reflux
TPB + TBB(3)_DCM

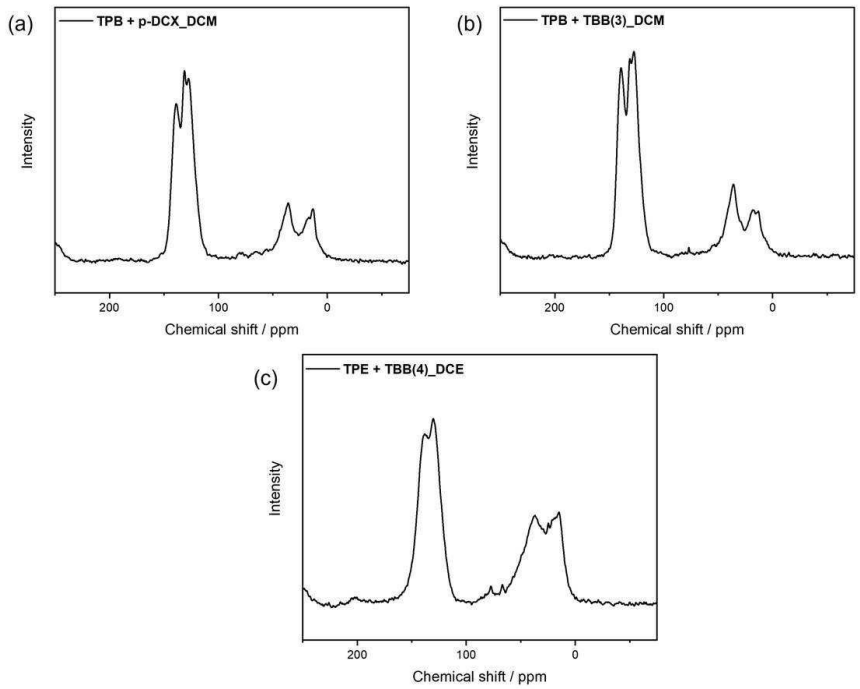
도면10


TPE
TBB(4)
Cl
Cl
DCE
Reflux
TPE + TBB(4)_DCE

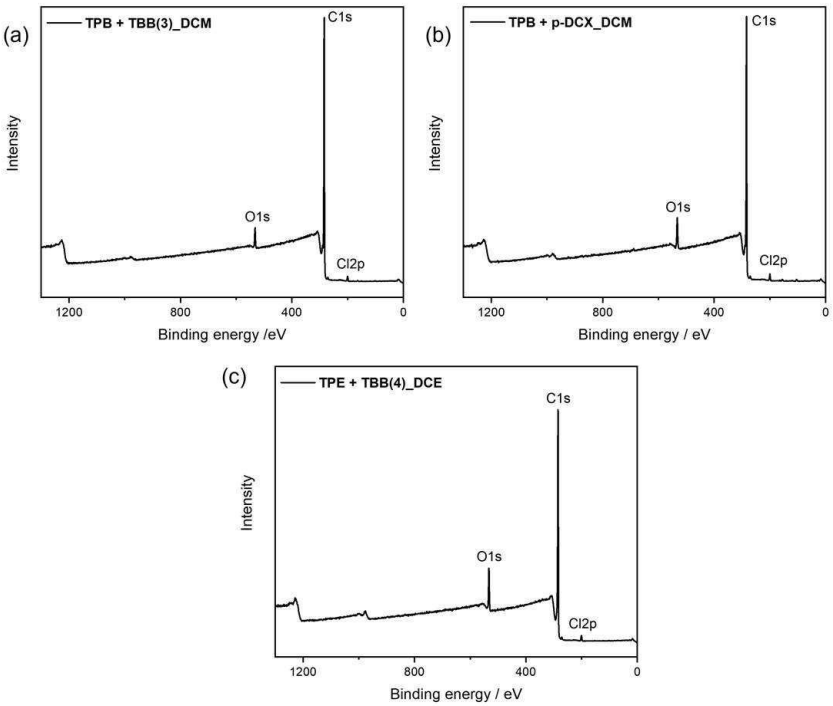
도면11


(a)
TPB
p-DCX
TPB+p-DCX_DCM
Transmittance / %
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000
Wavenumber / cm-1
(b)
TPB
TBB(3)
TPB+TBB(3)_DCM
Transmittance / %
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000
Wavenumber / cm-1
(c)
TPE
TBB(4)
TPE+TBB(4)_DCE
Transmittance / %
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000
Wavenumber / cm-1

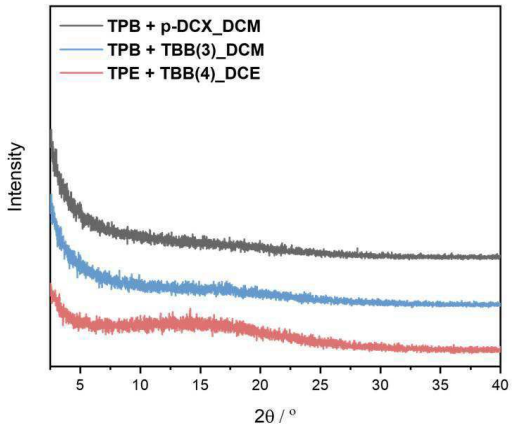
도면12


(a)
TPB + p-DCX_DCM
Intensity
200 100 0
Chemical shift / ppm
(b)
TPB + TBB(3)_DCM
Intensity
200 100 0
Chemical shift / ppm
(c)
TPE + TBB(4)_DCE
Intensity
200 100 0
Chemical shift / ppm

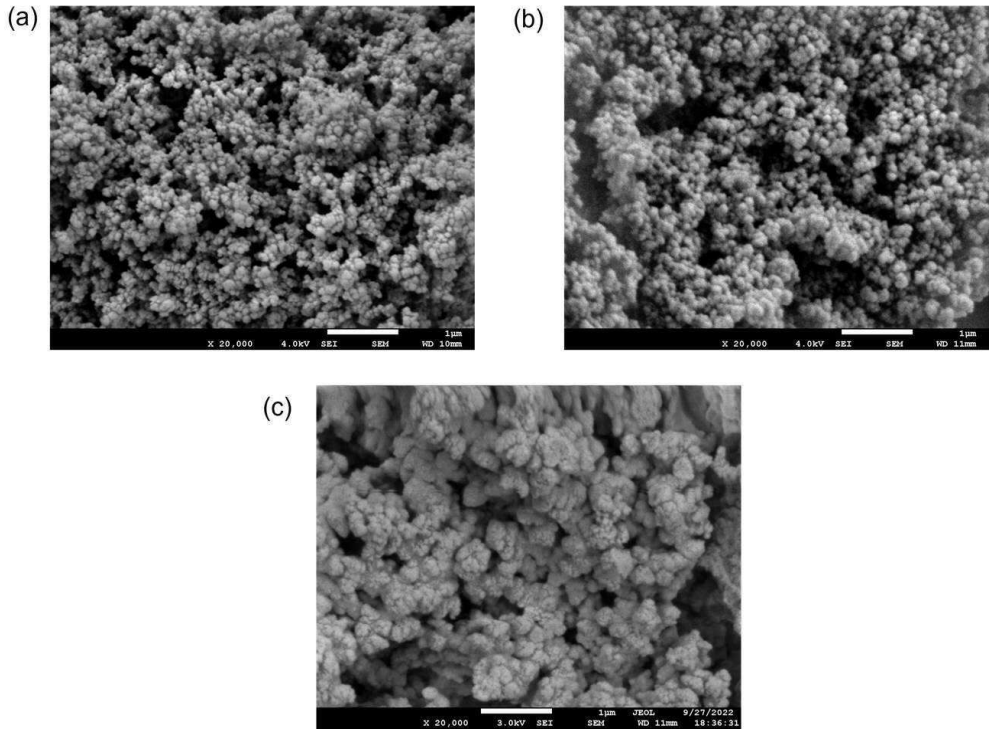
도면13


(a)
TPB + TBB(3)_DCM
C1s
O1s
Cl2p
Intensity
1200
800
400
0
Binding energy /eV
(b)
TPB + p-DCX_DCM
C1s
O1s
Cl2p
Intensity
1200
800
400
0
Binding energy / eV
(c)
TPE + TBB(4)_DCE
C1s
O1s
Cl2p
Intensity
1200
800
400
0
Binding energy / eV

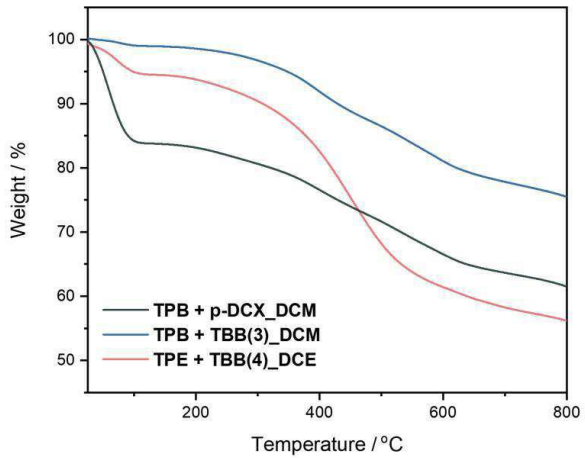
도면14


TPB + p-DCX_DCM
TPB + TBB(3)_DCM
TPE + TBB(4)_DCE
Intensity
5
10
15
20
25
30
35
40
2θ / °

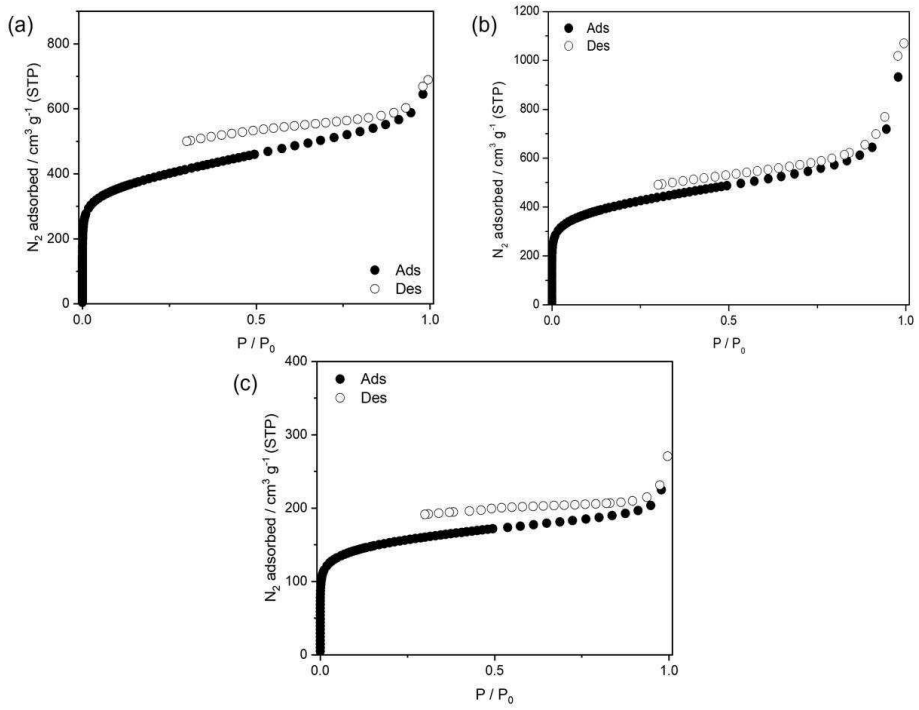
도면15


(a)
(b)
(c)

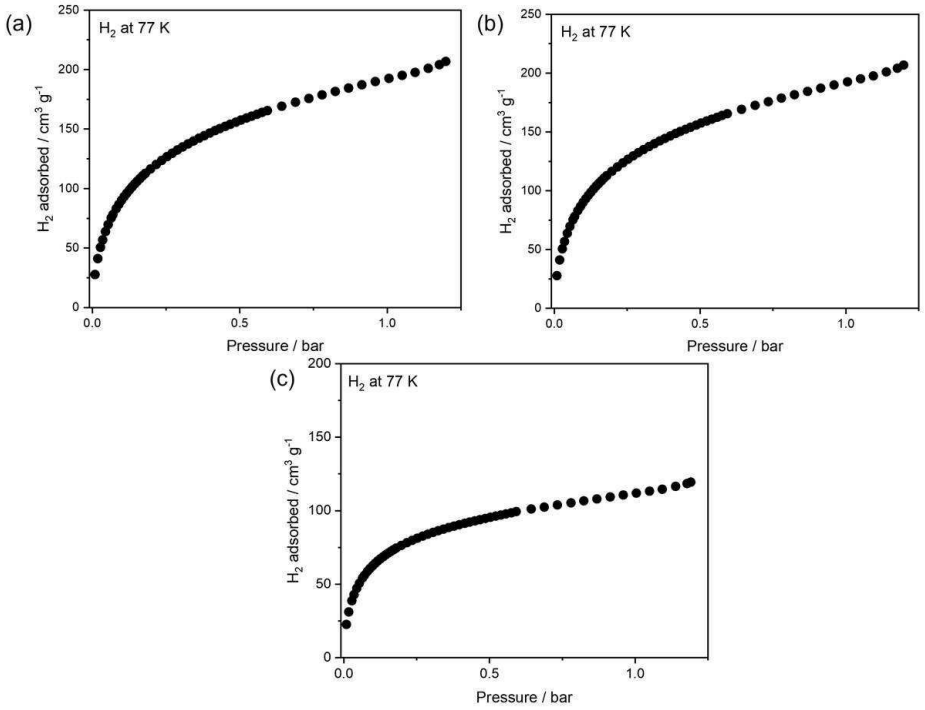
도면16


Weight / %
Temperature / °C
TPB + p-DCX_DCM
TPB + TBB(3)_DCM
TPE + TBB(4)_DCE

도면17


(a)
(b)
(c)
Ads
Des
N_2 adsorbed / cm^3 g^{-1} (STP)
P / P_0

도면18


(a)
(b)
(c)
H_2 at 77 K
H_2 adsorbed / cm^3 g^{-1}
Pressure / bar