(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018 년 10 월 18 일 (18.10.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2018/190535 A1

(51) 국제특허분류:
C08G 61/02 (2006.01) *H01M 8/1069* (2016.01)
C08J 3/28 (2006.01) *H01M 8/1004* (2016.01)
H01M 8/1032 (2016.01) *H01M 8/1018* (2016.01)
H01M 8/1067 (2016.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/003619

(22) 국제출원일: 2018 년 3 월 27 일 (27.03.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0047985 2017 년 4 월 13 일 (13.04.2017) KR

(71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

(72) 발명자: 홍창섭 (HONG, Chang Seop); 06001 서울시 강남구 압구정로 151, 122동 904호, Seoul (KR). 강동원 (KANG, Dong Won); 06968 서울시 동작구 양녕로 274-11, 201호, Seoul (KR).

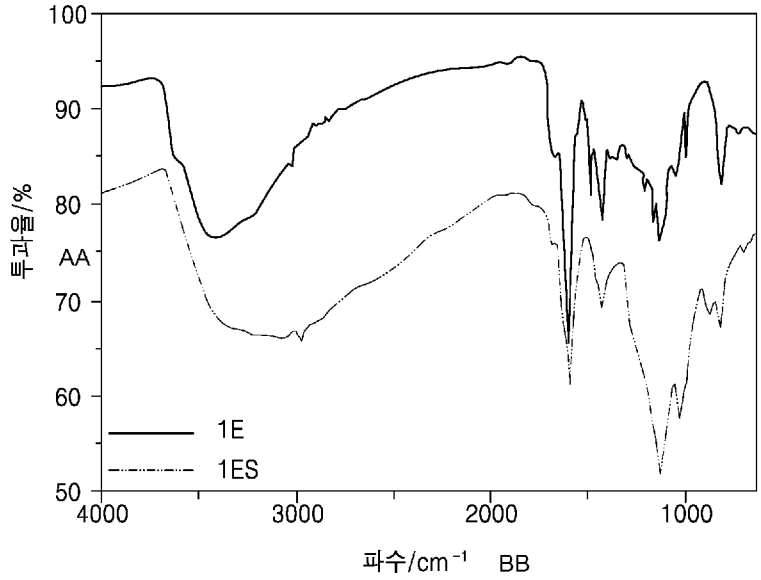
(74) 대리인: 정은열 (JUNG, Eun Youl); 06173 서울시 강남구 테헤란로103길 9, 제일빌딩 2층 (정앤김 특허법률사무소), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

WO 2018/190535 A1

(54) **Title:** EXPANDABLE POROUS ORGANIC POLYMER-BASED HYDROGEN ION CONDUCTIVE MATERIAL AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) **발명의 명칭:** 확장형 다공성 유기 고분자 기반 수소 이온 전도 소재 및 이의 제조방법



AA ... Transmittance/%

BB ... Wavenumber/cm^{-1}

(57) **Abstract:** The present invention relates to a porous organic polymer-based hydrogen ion conductive material and a method for preparing the same. More particularly, the present invention relates to a method for preparing a porous organic polymer (POP) based material having high hydrogen ion conductivity, which can be utilized in a membrane electrode assembly (MEA) in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). According to the present invention, the porous organic polymer-based hydrogen ion conductive material can be prepared easily and simply while shortening process time and reducing process costs by means of a microwave process and an acid treatment process, and can be developed as a material having proton conductivity capable of replacing Nafion through a simple post-synthesis transformation process, and thus can be usefully applied to the proton exchange membrane fuel cell. Also, a membrane electrode assembly based on the porous organic polymer-based hydrogen ion conductive material according to the present invention has excellent mechanical properties and morphological stability and has very excellent hydrogen ion conductivity.

[다음 쪽 계속]

SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(57) 요약서: 본 발명은 다공성 유기 고분자 기반의 수소 이온 전도 소재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 양성자 교환막 연료전지(PEMFC)에서 전극 전해질 접합체(MEA)에 활용 가능한 다공성 유기 고분자(Porous Organic Polymer, POP) 기반의 높은 수소 이온 전도성을 갖는 소재의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따르면 다공성 유기 고분자 기반의 수소 이온 전도 소재를 마이크로파 공정 및 산처리 공정에 의해서 단축된 공정시간과 공정비용 절감을 거두면서 쉽고 간단하게 제조할 수 있으며, 간단한 합성 후 변형 과정을 통해 나피온을 대체할 수 있을만한 양성자 전도성을 갖는 소재로 개발이 가능하여 양성자 교환막 연료전지에 유용하게 활용할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자 기반의 수소 이온 전도 소재를 기반으로 하는 전극 전해질 접합체는 기계적 물성 및 형태 안정성이 우수하고 수소 이온 전도성도 매우 우수하다.

명세서

발명의 명칭: 확장형 다공성 유기 고분자 기반 수소 이온 전도 소재 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 다공성 유기 고분자 기반의 수소 이온 전도 소재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 양성자 교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)에서 전극 전해질 접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)에 활용 가능하고, 술폰산기가 더 많이 도입될 수 있는 확장 형태의 다공성 유기 고분자(Porous Organic Polymer, POP) 기반의 높은 수소 이온 전도성을 갖는 소재의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 1960 년대에 듀폰사에서 개발한 나피온(Nafion)은 지금까지 양성자 교환막 연료전지 분야에게 기준 물질로 활용되고 있으며, 최근에도 연구되고 있는 대표적인 물질이다. 나피온은 수분 조건에서 0.1 S/cm라는 높은 수소 이온 전도성 값을 보이지만 열적 안정성이 떨어지는 등의 단점이 있어 이를 대체할 수 있는 소재의 연구가 활발히 진행되고 있다.

[3] 다공성 유기 고분자는 여러 가지 다양한 구조와 넓은 표면적을 가지는 물질로서 최근 연료 전지 분야에서도 활용되고 있는 추세이다. 하지만, 아직까지 다공성 유기 고분자 중, 나피온의 성능을 뛰어넘는 소재는 개발되지 않았다. 또한 소재의 기반이 되는 출발물질의 합성이 까다롭고 수득률이 매우 낮아 실용적인 면에서 한계를 보인 경우가 대부분이다.

[4] 따라서, 다공성 유기 고분자를 높은 수율로 양성자 교환막 연료 전지의 작동 범위 안에서 안정성을 유지하는 소재로 쉽고 간단하게 합성하는 방법이 절실히 필요한 실정이다. 또한, 합성 후 변형 과정을 통해 나피온을 대체할 수 있을만한 우수한 양성자 전도성을 갖는 소재로 개발하는 것 또한 매우 중요하다고 할 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[5] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, PEMFC의 고체 전해질 소재를 나피온 이상의 수소 이온 전도성을 보이면서도 합성이 간단하고 쉽게 확장된 형태로 변형이 가능한 다공성 유기 고분자 기반의 소재와 그 제조방법을 제공하고자 한다.

[6] 또한, 본 발명은 우수한 양성자 전도도 및 장기적 안정성을 보이는 다공성 유기 고분자 기반 전극 전해질 접합체를 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

[7] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 술폰산기를 도입한 다공성

유기 고분자 기반 골격체는 하기 [화학식 1ES]로 표시된다.

[8] [화학식 1ES]

[9] $[C_{11}H_{6.005}O\cdot S_{0.995}O_{2.985}H_{0.995}]_n\cdot 2.61H_2O$

[10] 여기서, 상기 n은 1 내지 100의 정수이다.

[11] 상기 다공성 유기 고분자 기반 골격체는 90% 상대습도 하에서 30 ℃ 내지 80 ℃ 온도범위에서 양성자 전도도가 9.00×10^{-2} S/cm 내지 2.00×10^{-1} S/cm일 수 있다.

[12] 상기 다공성 유기 고분자 기반 골격체는 90% 상대습도 하에서 80 ℃ 온도에서 양성자 전도도가 1.00×10^{-1} S/cm 내지 2.00×10^{-1} S/cm일 수 있다.

[13]

[14] 또한, 상기 [화학식 1ES]로 표시되는 본 발명의 술폰산기가 도입된 다공성 유기 고분자 기반 골격체의 제조방법은 하기 [화학식 1E]로 표시되는 화합물을 유기용매 하에서 술폰산을 첨가하여 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.

[15] [화학식 1E]

[16] $[C_{11}H_7O_2]_n\cdot 0.6716H_2O\cdot 0.2941HCl$

[17] 여기서, 상기 n은 0 내지 100의 정수이다.

[18] 상기 [화학식 1E]로 표시되는 화합물은 마이크로파-보조 용매열 반응에 의해 제조될 수 있다.

[19] 상기 마이크로파-보조 용매열 반응은 마이크로파 반응기에 의해 수행될 수 있다.

[20] 상기 유기용매는 메틸렌 클로라이드이며, 상기 술폰산은 클로로술폰산일 수 있다.

[21] 상기 마이크로파의 출력은 50 내지 300 W일 수 있다.

[22] 상기 마이크로파의 압력은 80 내지 200 psi일 수 있다.

[23] 상기 제조방법에 따라 다공성 유기 고분자 기반 골격체가 제조될 수 있다.

발명의 효과

[24] 본 발명에 따르면 다공성 유기 고분자 기반의 수소 이온 전도 소재를 마이크로파 공정 및 산처리 공정에 의해서 단축된 공정시간과 공정비용 절감을 거두면서 쉽고 간단하게 제조할 수 있으며, 간단한 합성 후 변형 과정을 통해 나피온을 대체할 수 있을만한 양성자 전도성을 갖는 소재로 개발이 가능하여 양성자 교환막 연료전지에 유용하게 활용할 수 있다.

[25] 또한, 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자 기반의 수소 이온 전도 소재를 기반으로 하는 전극 전해질 접합체는 기계적 물성 및 형태 안정성이 우수하고 수소 이온 전도성도 매우 우수하다.

도면의 간단한 설명

[26] 도 1은 [화학식 1E]의 화합물 및 [화학식 1ES]의 화합물에 대한 적외선 분광법으로 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

[27] 도 2는 X-선 광전자 분광법을 이용하여 측정한 [화학식 1E]의 화합물 및

[화학식 1ES]의 화합물에 대한 결합에너지 피크를 나타낸 그래프이다.

[28] 도 3은 [화학식 1E]의 화합물 및 [화학식 1ES]의 화합물 각각에 대한 온도변화에 따른 수소 이온 전도도를 나타낸 그래프(Nyquist plot)이다.

[29] 도 4는 [화학식 1ES]의 화합물에 대해 80 ℃, 상대습도 90% 하에 노출시킨 후 일주일 간격으로 수소 이온 전도성를 측정한 그래프이다.

[30] 하기 도 5는 [화학식 1E]의 화합물 및 [화학식 1ES]의 화합물 각각에 대한 아레니우스 그래프(기울기 값을 통하여 구한 활성화 에너지 값) 및 ^{2}H solid state NMR 실험과 self-diffusion coefficient를 측정하여 도출한 활성화 에너지 값이다.

[31] 도 6은 본 발명에 따른 [화학식 1ES]를 이용한 전해질 전극 접합체를 구성한 이미지(개스킷, 촉매-코팅 가스 확산층 및 펠릿으로 구성된 단위전지)이다.

[32] 도 7은 80 ℃에서 작동하는 H_2/O_2 전기화학전지를 사용한 [화학식 1ES]의 연료전지에 대한 전류-전압 그래프(polarization plot)이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[33] 이하에서, 본 발명의 다공성 유기 고분자 기반 골격체 및 이의 제조방법에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.

[34]

[35] 본 발명의 술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체는 하기 [화학식 1ES]로 표시되며, 술폰산기가 도입되어 보다 우수한 양성자 전도도를 가지며 상기 양성자 전도도에 대하여 장기적 안정성을 나타낸다.

[36] [화학식 1ES]

[37] $[C_{11}H_{6.005}O\cdot S_{0.995}O_{2.985}H_{0.995}]_n\cdot 2.61H_2O$

[38] 여기서, 상기 n은 1 내지 100의 정수이다.

[39] 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자 기반 골격체는 90% 상대습도 하에서 30 ℃ 내지 80 ℃ 온도범위에서 양성자 전도도가 9.00×10^{-2} S/cm 내지 2.00×10^{-1} S/cm일 수 있으며, 바람직하게는 90% 상대습도 하에서 80 ℃ 온도에서 양성자 전도도가 1.00×10^{-1} S/cm 내지 2.00×10^{-1} S/cm일 수 있다.

[40]

[41] 본 발명의 일 측면에서, [화학식 1ES]의 화합물이 우수한 전도도 값을 갖는 것은 유기 연결자에 강한 브뢴스테드-산 자리($-SO_3H$)가 존재함으로 기인한 것으로 볼 수 있다. 이러한 산성의 작용기들은 제한된 공간 안으로 물이 잘 흡수되는 것을 도와 친수성 영역을 조직화하는 것을 가능하게 하며 이로 인하여 효율적인 수소이온 전달 통로를 형성하도록 한다. 이는 나피온에서 보이는 것과 유사하다. 구체적으로는, 물이 매개되는 수소 이온 전도 통로로 많은 양의 수소 이온을 제공할 수 있는 강산 단위체들이 공유결합으로 [화학식 1ES]로 표시되는 화합물의 다공성 유기 고분자 골격체에 존재하고 있는 것으로 볼 수 있으며, 이를 통해 나피온(Nafion)에 상응하는 최고의 전도도 값을 가지는 것을 가능하게 할 수 있다.

[42]

[43] 또한, 상기 [화학식 1ES]로 표시되는 본 발명의 술폰산기를 도입한 술폰산기가 도입된 다공성 유기 고분자 기반 골격체의 제조방법은 하기 [화학식 1E]로 표시되는 화합물을 유기용매 하에서 술폰산을 첨가하여 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.

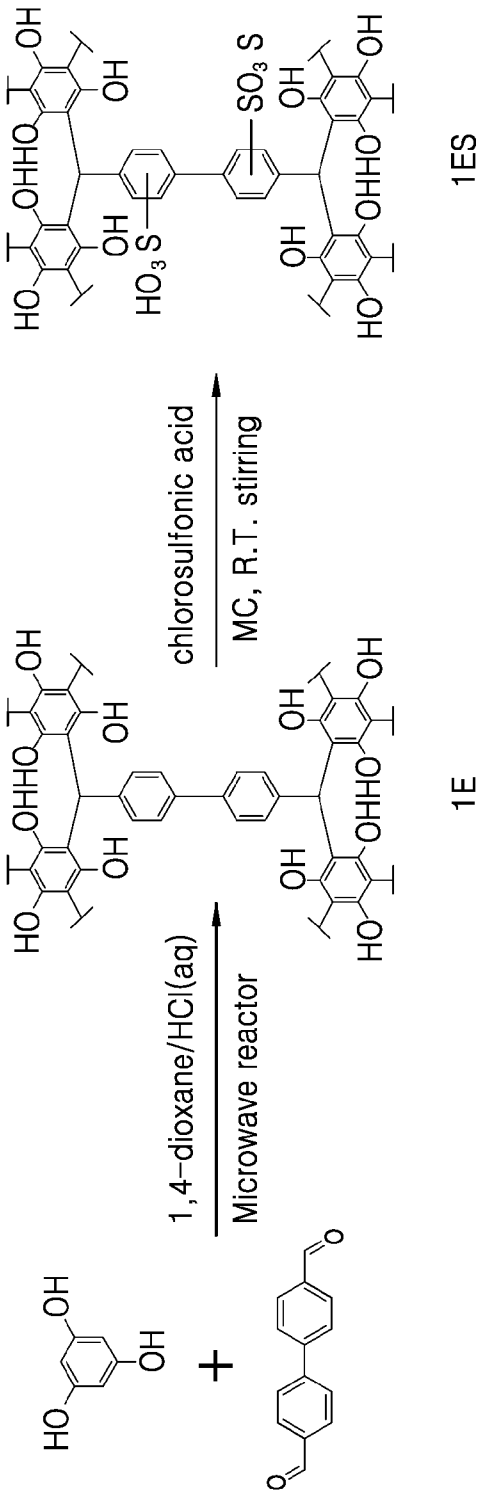
[44] [화학식 1E]

[45] $[C_{11}H_7O_2]_n \cdot 0.6716H_2O \cdot 0.2941HCl$

[46] 여기서, 상기 n은 0 내지 100의 정수이다.

[47] 이러한 [화학식 1ES]로 표시되는 화합물의 전제적인 합성 과정을 나타내면 다음과 같다.

[48]



[49] 상기 [화학식 1E]로 표시되는 화합물은 마이크로파-보조 용매열 반응에 의해 제조될 수 있다. 상기 마이크로파-보조 용매열 반응은 마이크로파 반응기에 의해 수행될 수 있다.

[50] 본 발명의 일 측면에서, 상기 [화학식 1E]의 화합물을 제조 시 이용되는 마이크로파의 출력은 50 내지 300 W, 바람직하게는 100 내지 150 W이다. 마이크로파의 출력이 상기 하한치 미만인 경우에는 원하는 구조의 형성이

어려우며, 상기 상한치 초과인 경우에는 부반응이 많이 발생할 수 있다.

[51] 본 발명의 일 측면에서, 상기 [화학식 1E]의 화합물을 제조 시 이용되는 마이크로파의 압력은 80 내지 200 psi, 바람직하게는 100 내지 150 psi이다. 마이크로파의 압력이 상기 하한치 미만인 경우에는 다른 구조의 골격체가 형성될 수 있으며, 상기 상한치 초과인 경우에는 부반응이 많이 발생할 수 있다.

[52] 상기 제조방법에 따라 다공성 유기 고분자 기반 골격체가 제조될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

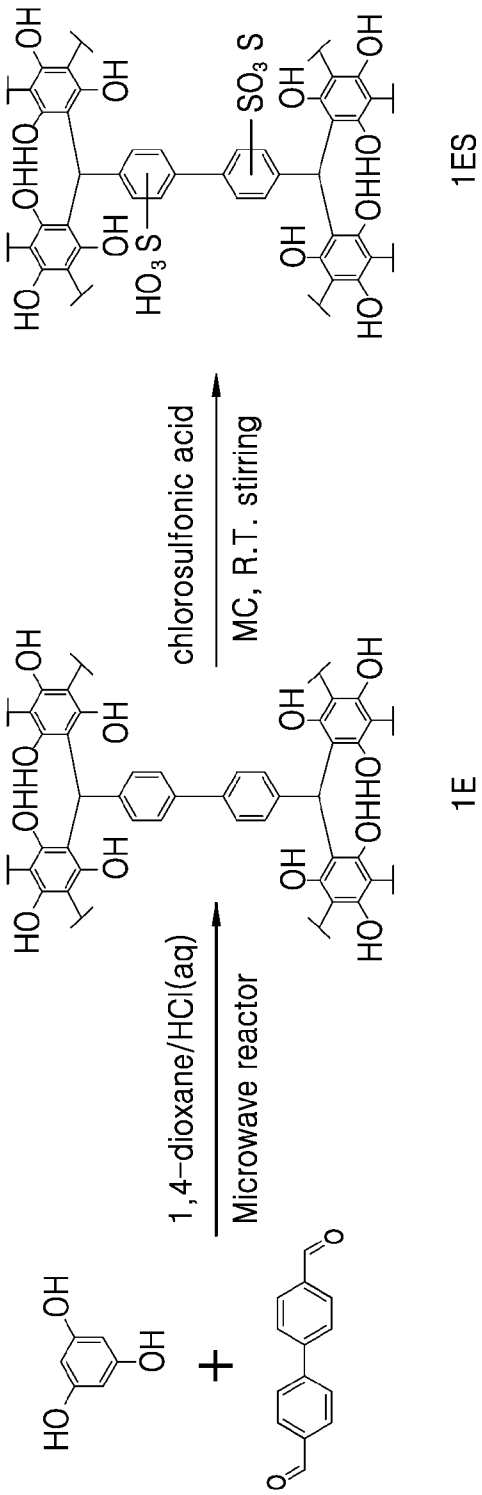
[53] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[54]

[55] <실시예>

[56] 화합물의 합성 (마이크로파를 이용한 확장된 다공성 유기 고분자의 합성과 클로로술폰산을 이용한 다량의 술폰산 기를 골격에 도입)

[57]



[58]

[59] 합성예 1. [화학식 1E]로 표시되는 화합물의 제조

[60] 15 mL 1,4-디옥산에 1,3,5-트리하이드록시벤젠 (0.5 g, 3.96 mmol)와 4,4'-바이페닐디카복시알데하이드 (0.625 g, 2.98 mmol)을 넣고 녹였다. 이 용액을 35 mL 마이크로파용 pyrex cell에 옮겨 담은 뒤, 35% HCl 1 mL를 첨가한 후 PTFE cap으로 입구를 닫았다. 220 ℃에서 2 시간 동안 마이크로파 반응기(CEM

Discover)로 반응한 후, 생성물을 THF/H_2O 200 mL에 1 시간 동안 교반한 후, 여과하고 THF와 물, 메탄올, 아세톤로 씻어준 뒤 100 ℃오븐에 잘 말린 후, 120 ℃에서 진공펌프를 이용해 12 시간 동안 내부 공동에 존재하는 용매분자들을 제거하였다. 이에 따른 수득률은 약 68.4%였다.

[61]

[62] 합성예 2. [화학식 1ES]로 표시되는 화합물의 제조

[63] 100 mL 둥근바닥 플라스크에 메틸렌 클로라이드 24 mL와 상기 합성예 1에서 제조된 화합물 1E 200 mg을 넣고 잠시 교반시켰다. 얼음물 통에 플라스크를 위치시키고 클로로설폰산 2.5 mL를 천천히 한 방울씩 떨어뜨리며 4 일간 반응시켰다. 반응 후, 얼음과 물이 담긴 1000 mL 비이커에 결과물을 붓고 얼음이 다 녹을 때까지 교반시킨 후, 여과한 후, pH 7이 될 때까지 물과 메탄올, 아세톤으로 씻어주고 100 ℃ 오븐에서 밤새 건조시켰다. 그 후, 120 ℃에서 12 시간 동안 펌프를 이용해 내부 공동에 존재하는 용매 분자들을 제거하였다.

[64]

[65] 시험예 1. 골격체 내의 술폰기(SO_3H) 도입 확인

[66] 상기 합성예 2에 따라 제조된 [화학식 1ES]의 화합물에 대해 적외선 분광법과 X-선 광전자 분광법을 이용해 술폰산기의 도입을 평가하였다.

[67] 도 1에 나타낸 바와 같이, S-OH 스트레칭 피크와 O=S=O 비대칭 스트레칭 피크가 각각 884 cm^{-1}와 1150 cm^{-1}에서 나타남을 적외선 분광법을 통해 확인하였다.

[68] 또한, 도 2에 나타낸 바와 같이, X-선 광전자 분광법으로 관찰하였을 때, S2s와 S2p의 피크가 확연하게 관찰되었으며, 피크의 결합에너지 값에 있어서도 SO_3H의 $S2_{p3/2}$ 및 $S2_{p1/2}$ 상태의 결합에너지 값에 해당하는 168.01 eV 및 169.41 eV 피크가 나타남에 따라, 골격체 내에 술폰기가 도입이 되었음을 확인할 수 있었다.

[69]

[70] 시험예 2. 임피던스 장비를 이용한 온도 증가에 따른 수소 이온 전도도 값 평가

[71] 합성예 1에 따라 제조된 [화학식 1E]의 화합물 및 합성예 2에 따라 제조된 [화학식 1ES]의 화합물을 압축기를 이용해 각각 펠렛의 형태로 변형하였다. 이어서, 자체 제작한 백금 전극에 상기 펠렛을 놓고, 상대습도가 90%로 고정된 항온항습기에서 30 ℃ 내지 80 ℃ 범위에서 온도를 변화시키면서 임피던스 장비(Solartron SI 1260)를 이용해 수소 이온 전도성을 평가하였다.

[72] 도 3에 나타낸 바와 같이, [화학식 1E]의 화합물은 80 ℃에서 1.88×10^{-5} S/cm의 전도도 값을 나타내었으며, [화학식 1ES]의 화합물은 80 ℃에서 1.59×10^{-1} S/cm의 값을 나타내었다.

[73] 이와 같이 현저하게 향상된 전도성은 술폰산기의 도입으로 구현되는 것이며, 이러한 수치는 나피온의 성능에 비견될만한 값이다.

[74]

[75] 시험예 3. 소재의 장시간 성능 안정성 평가

[76] [화학식 1ES]의 최고 성능을 보였던 조건에서 장기간의 안정적인 성능의 유지가 가능한 지를 평가하기 위해, 80 ℃, 상도습도 90%의 조건에 노출시킨 후 일주일 될 때마다 시료의 양성자 전도성 정도를 평가하였다.

[77] 도 4에 나타낸 바와 같이, 처음 측정했을 때의 성능을 11 주 넘게 유지하였으며, 이를 통하여 소재가 장기적인 성능의 안정성을 지녀 실용적으로 연료전지에 충분히 잘 활용될 수 있음을 알 수 있다.

[78]

[79] 시험예 4. 소재의 수소 이온 전도 메커니즘 조사

[80] 하기 도 5에 나타나 있는 바와 같이, 아레니우스 그래프를 그려서 기울기 값을 통해 활성화 에너지 값을 구해보았을 때, 0.13 eV로 계산되었다(도 5의 좌측 그래프).

[81] 이 값은 전형적인 그로투스 메커니즘(Grotthuss mechanism)을 의미하는 값의 범위에 속하는 것이며, 또한 이를 뒷받침하는 증거로 ^{2}H solid state NMR 실험과 water diffusion coefficient를 측정하여 활성화 에너지 값(하기 도 5의 우측 그래프)을 계산해보았을 때, 각각 0.14 eV, 0.15 eV로서 거의 일치하여 같은 결론을 뒷받침한다.

[82]

[83] 시험예 5. 실제 전해질 전극 접합체 구성 및 개로 전압 테스트

[84] 하기 도 6과 같이 본 발명에 따른 [화학식 1ES]를 이용한 전해질 전극 접합체를 구성하여 실용성을 평가하였으며, 개로 전압(Open circuit voltage)을 측정하였을 때, 80 ℃, 상대습도 100%에서 약 0.72 V로 측정되었다(도 7).

산업상 이용가능성

[85] 본 발명에 따르면 다공성 유기 고분자 기반의 수소 이온 전도 소재를 마이크로파 공정 및 산처리 공정에 의해서 단축된 공정시간과 공정비용 절감을 거두면서 쉽고 간단하게 제조할 수 있으며, 간단한 합성 후 변형 과정을 통해 나피온을 대체할 수 있을만한 양성자 전도성을 갖는 소재로 개발이 가능하여 양성자 교환막 연료전지 분야에 유용하게 활용할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 하기 [화학식 1ES]로 표시되는 술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체:

[화학식 1ES]

$[C_{11}H_{6.005}O\cdot S_{0.995}O_{2.985}H_{0.995}]_n\cdot 2.61H_2O$

상기 n은 1 내지 100의 정수이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,

상기 다공성 유기 고분자 기반 골격체는 90% 상대습도 하에서 30 ℃ 내지 80 ℃ 온도범위에서 양성자 전도도가 9.00×10^{-2} S/cm 내지 2.00×10^{-1} S/cm인 것을 특징으로 하는, 술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체.

[청구항 3] 제2항에 있어서,

상기 다공성 유기 고분자 기반 골격체는 90% 상대습도 하에서 80 ℃ 온도에서 양성자 전도도가 1.00×10^{-1} S/cm 내지 2.00×10^{-1} S/cm인 것을 특징으로 하는, 술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체.

[청구항 4] 하기 [화학식 1E]로 표시되는 화합물을 유기용매 하에서 술폰산을 첨가하여 반응시키는 단계를 포함하는, 하기 [화학식 1ES]로 표시되는 술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체의 제조방법:

[화학식 1ES]

$[C_{11}H_{6.005}O\cdot S_{0.995}O_{2.985}H_{0.995}]_n\cdot 2.61H_2O$

[화학식 1E]

$[C_{11}H_7O_2]_n\cdot 0.6716H_2O\cdot 0.2941HCl$

상기 n은 0 내지 100의 정수이다.

[청구항 5] 제4항에 있어서,

상기 [화학식 1E]로 표시되는 화합물이 마이크로파-보조 용매열 반응에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는, 술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체의 제조방법.

[청구항 6] 제5항에 있어서,

상기 마이크로파-보조 용매열 반응이 마이크로파 반응기에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는, 술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체의 제조방법.

[청구항 7] 제4항에 있어서,

상기 유기용매는 메틸렌 클로라이드이며, 상기 술폰산은 클로로술폰산인 것을 특징으로 하는, 술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체의 제조방법.

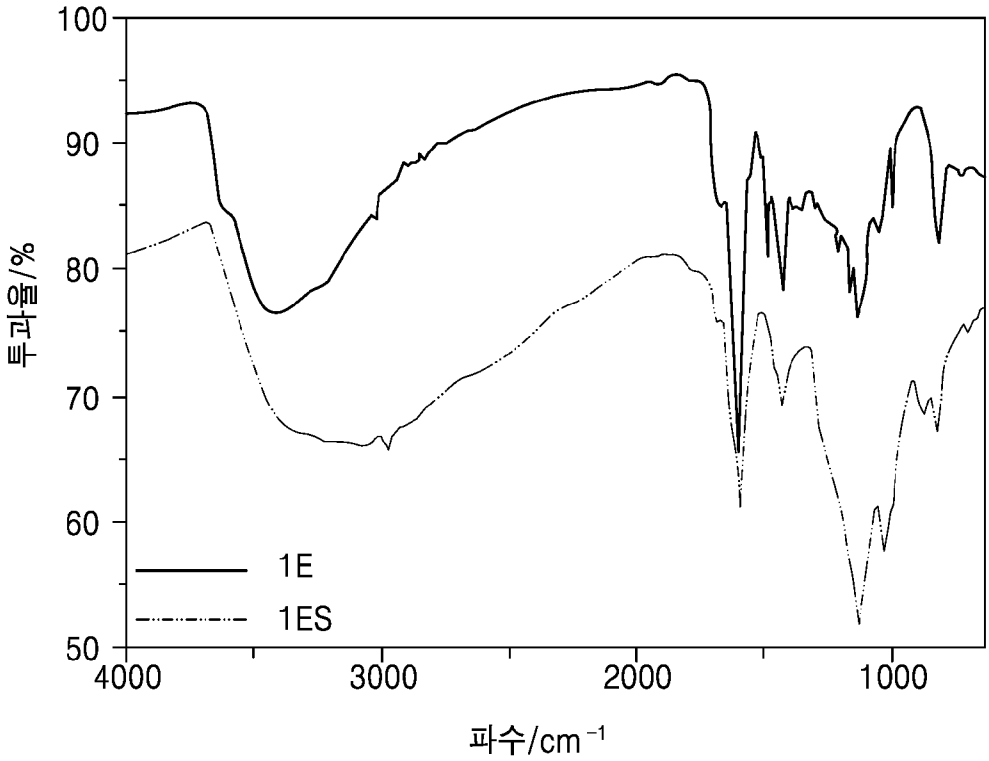
[청구항 8] 제6항에 있어서,

상기 마이크로파의 출력은 50 내지 300 W인 것을 특징으로 하는,

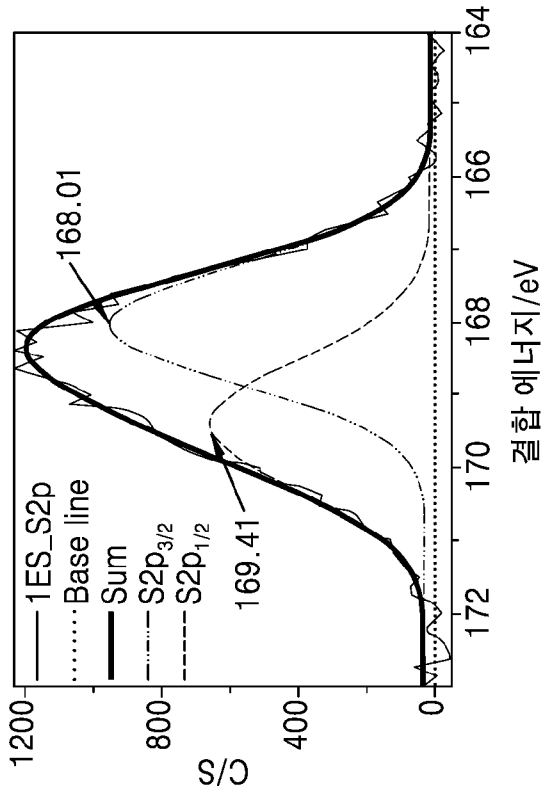
술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체의 제조방법.

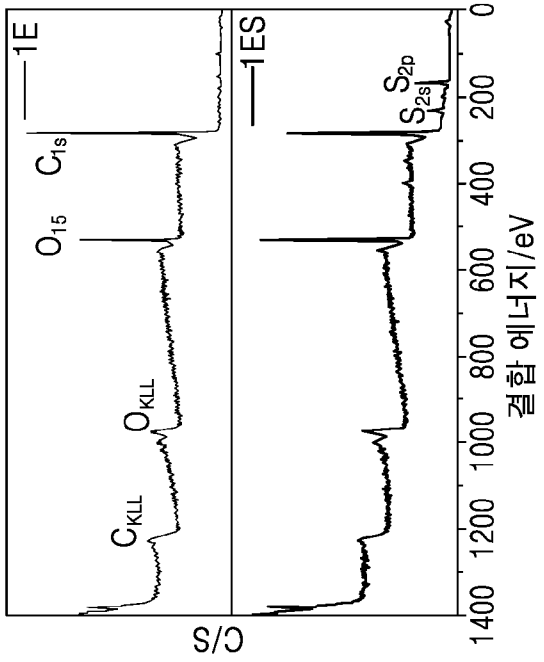
[청구항 9] 제6항에 있어서,
상기 마이크로파의 압력은 80 내지 200 psi인 것을 특징으로 하는,
술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체의 제조방법.

[도1]

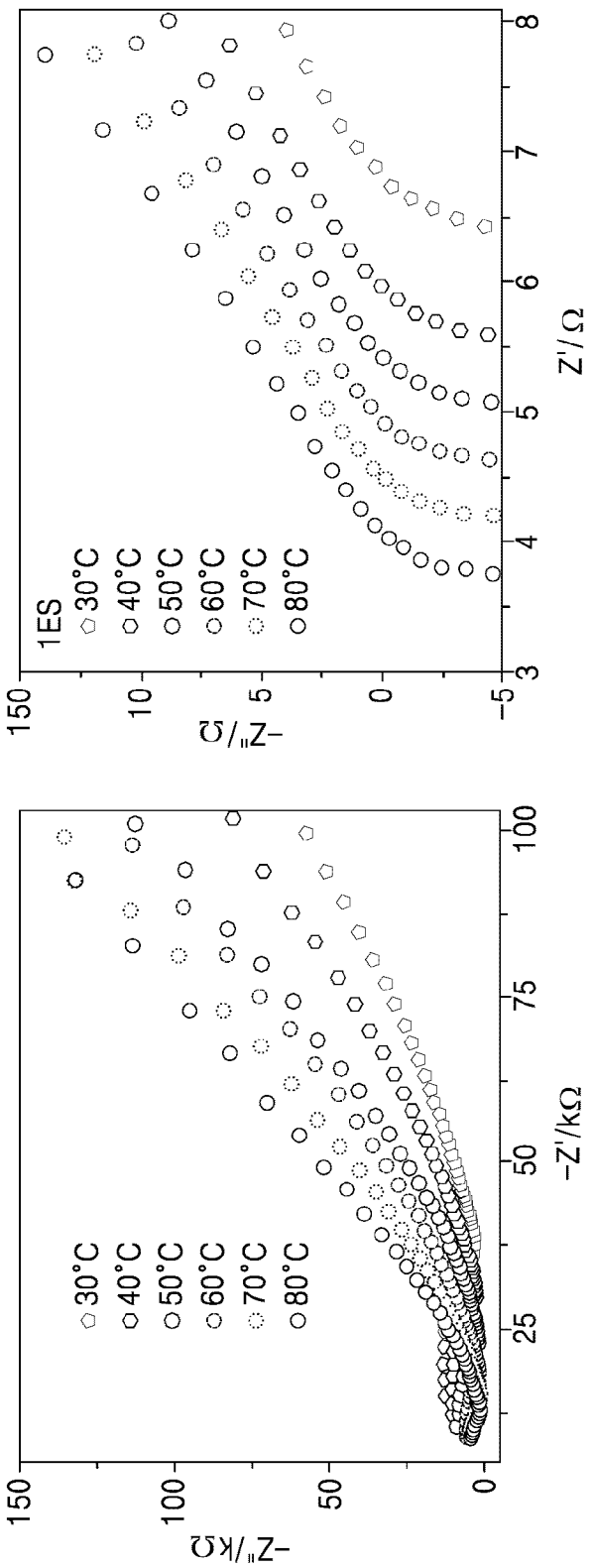


[도2]

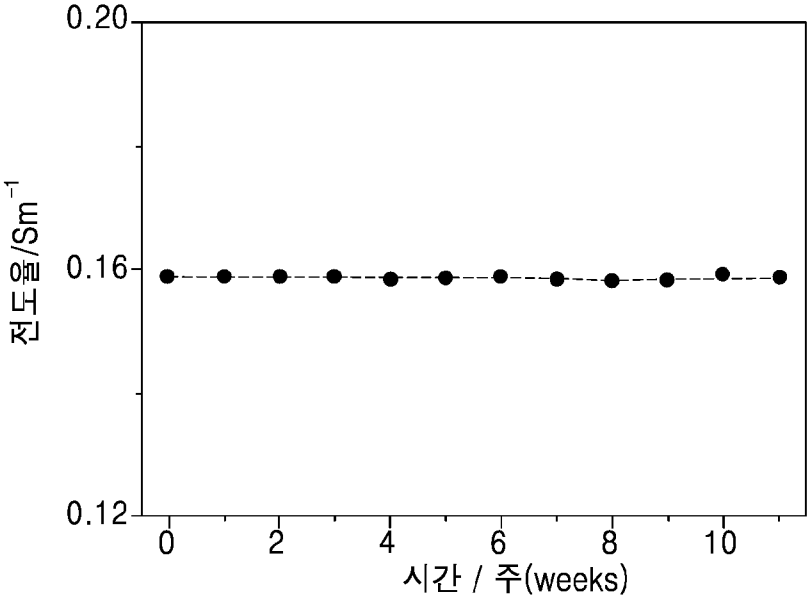

1ES_S2p
Base line
Sum
S2p3/2
S2p1/2
168.01
169.41
C/S
결합 에너지/eV


1E
1ES
C1s
O1s
OKLL
CKLL
S2p
S2s
C/S
결합 에너지/eV

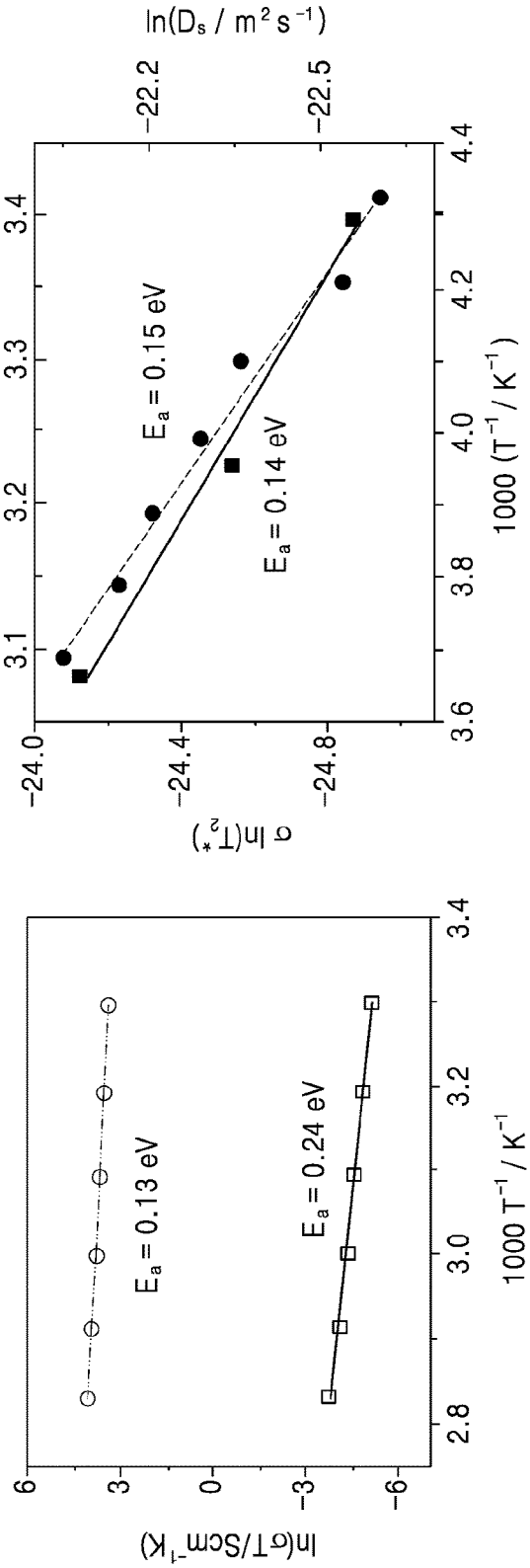
[도3]



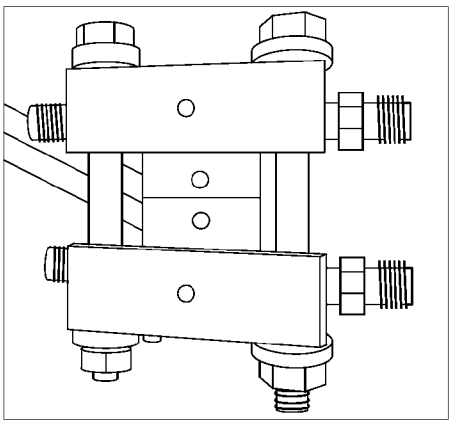
[도4]



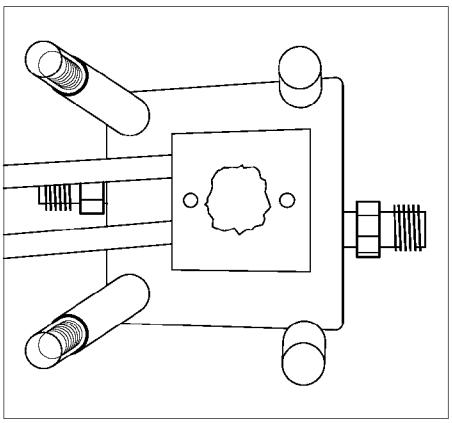
[도5]


ln(Ds / m2 s-1)
-22.2
-22.5
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
1000 (T-1 / K-1)
3.4
3.3
3.2
3.1
Ea = 0.15 eV
Ea = 0.14 eV
-24.0
-24.4
-24.8
q ln(T2*)
6
3
0
-3
-6
ln(σT/Scm-1K)
Ea = 0.13 eV
Ea = 0.24 eV
2.8
3.0
3.2
3.4
1000 T-1 / K-1

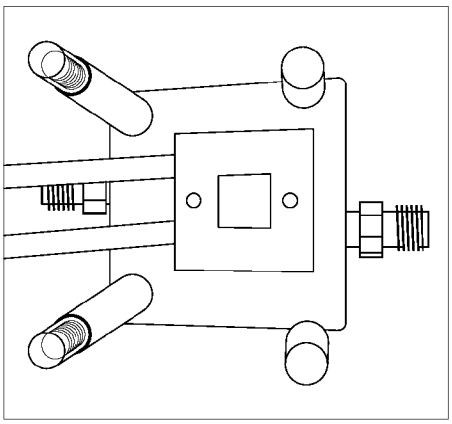
[도6]



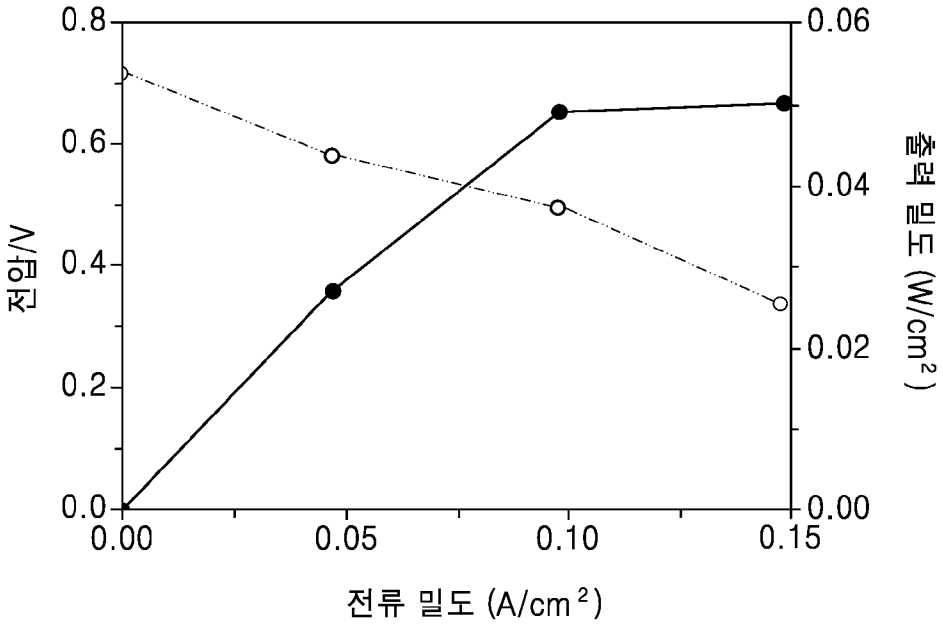
싱글 셀



개스킷 + 촉매-코팅 가스확산층(GDL) 개스킷 + 촉매-코팅 가스확산층 GDL + 펠릿



[도7]


0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0.06
0.04
0.02
0.00
0.00
0.05
0.10
0.15
전압/V
출력 밀도 (W/cm²)
전류 밀도 (A/cm²)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2018/003619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 61/02(2006.01)i, C08J 3/28(2006.01)i, H01M 8/1032(2016.01)i, H01M 8/1067(2016.01)i, H01M 8/1069(2016.01)i, H01M 8/1004(2016.01)i, H01M 8/1018(2016.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 61/02; C08G 69/48; C08G 73/06; C08J 3/28; H01M 8/1032; H01M 8/1067; H01M 8/1069; H01M 8/1004; H01M 8/1018

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: porous organic polymer, fuel cell, proton exchange membrane, sulfonation, 1,3,5-trihydroxybenzene, 4,4'-biphenyldicarboxyaldehyde, microwave

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DING, Meili et al., "One-step Assembly of a Hierarchically Porous Phenolic Resin-type Polymer with High Stability for CO 2 Capture and Conversion", Chemical Communications, 2016, vol. 52, pages 12294-12297 See Scheme 1.	1-9
A	KATSOULIDIS, P. Alexandros et al., "Phloroglucinol Based Microporous Polymeric Organic Frameworks with -OH Functional Groups and High CO2 Capture Capacity", Chemistry of Materials, 2011, vol. 23, no. 7, pages 1818-1824 See Scheme 1.	1-9
A	LU, Weigang et al., "Sulfonate-Grafted Porous Polymer Networks for Preferential CO2 Adsorption at Low Pressure", Journal of the American Chemical Society, 2011, vol. 133, no. 45, pages 18126-18129 See Scheme 1; and ABSTRACT.	1-9
A	KANG, Dong Won et al., "Cost-Effective, High-Performance Porous-Organic-Polymer Conductors Functionalized with Sulfonic Acid Groups by Direct Postsynthetic Substitution", Angewandte Chemie International Edition, 2016, vol. 55, no. 52, pages 16123-16126 See Scheme 1.	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 AUGUST 2018 (23.08.2018)	**23 AUGUST 2018 (23.08.2018)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2018/003619

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2006-0071275 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 26 June 2006 See claims 1-9.	1-9
A	WO 2017-014284 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 26 January 2017 See the entire document.	1-9
PX	KANG, Dong Won et al., "A Conductive Porous Organic Polymer with Superprotonic Conductivity of a Nafion-type Electrolyte", Journal of Materials Chemistry A, 2017 (Publication date 25 July 2017), vol. 5, pages 17492-17498 See page 17493, Synthesis of 1E; page 17497, Conclusions; and Fig. 1(a).	1-9
PX	KR 10-1823822 B1 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 31 January 2018 See claims 1-9.	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2018/003619

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2006-0071275 A	26/06/2006	KR 10-0622722 B1	19/09/2006
WO 2017-014284 A1	26/01/2017	CN 107850848 A	27/03/2018
		EP 3327505 A1	30/05/2018
		KR 10-2018-0030847 A	26/03/2018
		TW 201718452 A	01/06/2017
		US 2018-201570 A1	19/07/2018
KR 10-1823822 B1	31/01/2018	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2018/003619

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 61/02(2006.01)i, C08J 3/28(2006.01)i, H01M 8/1032(2016.01)i, H01M 8/1067(2016.01)i, H01M 8/1069(2016.01)i, H01M 8/1004(2016.01)i, H01M 8/1018(2016.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08G 61/02; C08G 69/48; C08G 73/06; C08J 3/28; H01M 8/1032; H01M 8/1067; H01M 8/1069; H01M 8/1004; H01M 8/1018

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 다공성 유기 고분자, 연료전지, 양성자 교환막, 술폰화, 1,3,5-트리히드록시벤젠, 4,4'-비페닐디카복시알데히드, 마이크로파

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	DING, MEILI 등,"One-step assembly of a hierarchically porous phenolic resin-type polymer with high stability for CO 2 capture and conversion", Chemical Communications, 2016, 52권, 페이지 12294-12297 Scheme 1 참조.	1-9
A	KATSOULIDIS, P. ALEXANDROS 등,"Phloroglucinol Based Microporous Polymeric Organic Frameworks with -OH Functional Groups and High CO2 Capture Capacity", Chemistry of Materials, 2011, 23권, 7호, 페이지 1818-1824 Scheme 1 참조.	1-9
A	LU, WEIGANG 등,"Sulfonate-Grafted Porous Polymer Networks for Preferential CO2 Adsorption at Low Pressure", Journal of the American Chemical Society, 2011, 133권, 45호, 페이지 18126-18129 Scheme 1; 및 ABSTRACT 참조.	1-9
A	KANG, DONG WON 등,"Cost-Effective, High-Performance Porous-Organic-Polymer Conductors Functionalized with Sulfonic Acid Groups by Direct Postsynthetic Substitution", Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55권, 52호, 페이지 16123-16126 Scheme 1 참조.	1-9

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2018년 08월 23일 (23.08.2018)	2018년 08월 23일 (23.08.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2018/003619

C(계속). 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2006-0071275 A (현대자동차주식회사) 2006.06.26 청구항 1-9 참조.	1-9
A	WO 2017-014284 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 2017.01.26 문서 전체 참조.	1-9
PX	KANG, DONG WON 등,"A conductive porous organic polymer with superprotonic conductivity of a Nafion-type electrolyte", Journal of Materials Chemistry A, 2017(공개일 2017.07.25), 5권, 페이지 17492-17498 페이지 17493, Synthesis of 1E; 페이지 17497, Conclusions; 및 Fig. 1(a) 참조.	1-9
PX	KR 10-1823822 B1 (고려대학교 산학협력단) 2018.01.31 청구항 1-9 참조.	1-9

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2018/003619

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2006-0071275 A	2006/06/26	KR 10-0622722 B1	2006/09/19
WO 2017-014284 A1	2017/01/26	CN 107850848 A	2018/03/27
		EP 3327505 A1	2018/05/30
		KR 10-2018-0030847 A	2018/03/26
		TW 201718452 A	2017/06/01
		US 2018-201570 A1	2018/07/19
KR 10-1823822 B1	2018/01/31	없음	