



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0083805  
(43) 공개일자 2008년09월19일

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01) C08J 3/28 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0024469

(22) 출원일자 2007년03월13일

심사청구일자 2008년04월28일

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

신정규

대전 유성구 전민동 엑스포아파트 301동 102호

박용수

대전 서구 둔산2동 1239번지 KT그랜드뷰 하우스텔 611

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

함현경, 홍원진

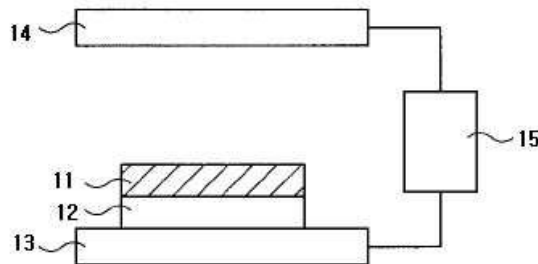
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 전기장을 이용한 고분자 필름 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 1종 이상의 이온성 고분자 및 용매를 함유하는 고분자 용액을 기판 상에 적용(application)하는 제1단계; 및 기판의 두께 방향으로 전기장을 인가하여 용매를 증발하면서 상기 이온성 고분자를 고화시키는 제2단계를 포함하는, 고분자 필름 제조 방법과, 상기 방법에 의해 제조된 고분자 필름을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자  
**김은주**  
대전시 유성구 전민동 청구나래A 102동 602호

**장재혁**  
대전 유성구 지족동 열매마을3단지 대우아파트 30  
8동

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

1종 이상의 이온성 고분자 및 용매를 함유하는 고분자 용액을 기관 상에 적용(application)하는 제1단계; 및 기관의 두께 방향으로 전기장을 인가하여 용매를 증발하면서 상기 이온성 고분자를 고화시키는 제2단계를 포함하는, 고분자 필름 제조 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 이온성 고분자는 술폰산기(-SO<sub>3</sub>H)를 함유하는 것이 특징인 고분자 필름 제조 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 기관은 전기 전도성 기관인 것이 특징인 고분자 필름 제조 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 기관은 이격 배치된 제1전극과 제2전극 중 어느 한 전극 상에 배치되거나, 제1전극 또는 제2전극인 것이 특징인 고분자 필름 제조 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 제1단계에서 고분자 용액을 기관상에 적용 시 상기 고분자 용액만을 기관 상에 도포하거나, 상기 고분자 용액과 다공성 고분자 기재를 사용하는 것이 특징인 고분자 필름 제조 방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 제2단계에서 인가 전압의 범위는 1 내지 200,000V인 것이 특징인 고분자 필름 제조 방법.

**청구항 7**

제4항에 있어서, 제1전극과 제2전극 사이의 간격은 1 내지 1000mm 인 것이 특징인 고분자 필름 제조 방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 이온성 고분자는 이온 전도성 고분자, 전기 전도성 고분자, 또는 양극성 고분자인 것이 특징인 고분자 필름 제조 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 이온성 고분자는 퍼플루오르술폰산(PFSA) 고분자 또는 술폰화 탄화수소계 고분자인 것이 특징인 고분자 필름 제조 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 술폰화 탄화수소계 고분자는 술폰화 폴리아릴렌에테르(polyaryleneether, PAE), 술폰화 폴리아릴렌에테르에테르케톤 (polyaryleneetheretherketone, PAEEK), 술폰화 폴리아릴렌에테르에테르선폰 (polyaryleneetherethersulfone, PAEES), 술폰화 폴리아졸(polyazole), 술폰화 폴리비닐알콜 (polyvinylalcohol, PVA), 술폰화 폴리(페닐렌 옥사이드)(polyphenylene oxide), 술폰화 폴리(페닐렌 설파이드)(polyphenylene sulfide), 술폰화 폴리선폰, 술폰화 폴리카보네이트, 술폰화 폴리스티렌, 선폰화 폴리이미드, 술폰화 폴리이미드, 술폰화 폴리퀴놀살린, 술폰화 (포스페이트드) 폴리포스파젠 및 술폰화 폴리벤즈이미다졸로 구성된 군에서 선택된 것이 특징인 고분자 필름 제조 방법.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된 고분자 필름으로서, 상기 고분자 필름은 두께 방향으로 이온 채널이 형성된 것이 특징인 고분자 필름.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 전해질막으로 사용되는 것이 특징인 고분자 필름.

**청구항 13**

제11항에 있어서, 연료전지의 전해질막으로 사용되는 것이 특징인 고분자 필름.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- <4> 본 발명은 1종 이상의 이온성 고분자 및 용매를 함유하는 고분자 용액을 기판 상에 적용(application)하는 제1 단계; 및 기판의 두께 방향으로 전기장을 인가하여 용매를 증발하면서 상기 이온성 고분자를 고화시키는 제2 단계를 포함하는, 고분자 필름 제조 방법과, 상기 방법에 의해 제조된 고분자 필름에 관한 것이다.
- <5> 상기 고분자 필름은 연료전지용 전해질막으로 사용할 수 있다.
- <6> 연료전지는 연료의 화학적 에너지를 직접 전기적 에너지로 변환시키는 에너지 전환 장치로써 높은 에너지 효율성과 오염물 배출이 적은 친환경적인 특징으로 차세대 에너지원으로 연구 개발되어져 왔다. 이중 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 낮은 작동온도, 고체 전해질 사용으로 인한 누수문제 배제, 빠른 구동 등의 장점으로 휴대용, 차량용, 및 가정용 전원장치로 각광 받고 있다.
- <7> 연료전지에서 고체 전해질로 사용되는 이온 교환막(Ion Exchange Membrane)은 두 전극 사이에 존재하며, 산화전극(anode)에서 생성된 수소이온을 환원전극(cathode)으로 이동시킨다. 이때, 보통 술폰산기(sulfonic acid group, -SO<sub>3</sub>H)를 도입시킨 고분자막을 전해질로 사용한다.
- <8> 일반적으로 고분자 전해질 연료전지에서 사용되는 전해질막은 불소화된(perfluorinated) 고분자 전해질과 탄화수소계(hydrocarbon) 고분자 전해질로 나눌 수 있다.
- <9> 상기 불소화된 고분자 전해질은 탄소-불소(C-F)간의 강한 결합력과 불소원자의 특징인 가림(shielding) 효과로 화학적으로 안정하며, 기계적인 물성도 우수하고, 특히 수소이온 교환막으로 전도성이 우수하여 현재 고분자 전해질형 연료전지의 고분자막으로 상용화되고 있다. 미국 듀퐁(Du Pont)사의 상품인 네피온(Nafion, 퍼플루오르화 술폰산 중합체)은 상용화된 수소이온 교환막의 대표적인 예로서 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)을 골격으로 하며 이온전도도, 화학적 안정성, 이온 선택성 등이 우수하여 현재 가장 많이 상용화되고 있다.
- <10> 그러나, 불소화계 고분자 전해질막은 우수한 성능에 반하여 높은 가격으로 인해 산업용으로서의 이용도가 낮으며, 메탄올이 고분자막을 통과하는 메탄올 투과성(methanol crossover)이 높고, 80 °C 이상에서의 고분자막의 효율이 감소되는 단점이 있어 가격면에서 경쟁이 가능한 탄화수소계 고분자 전해질막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 폴리에테르케톤(Polyetherketone), 폴리에테르술폰(Polyethersulfone) 계열의 폴리 아릴렌 에테르[Poly(arylene ether)s] 고분자가 우수한 화학적 안정성과 기계적 물성으로 인해 연료전지에의 적용이 연구되고 있다.
- <11> 한편, US6692857에서는 다공성의 폴리에틸렌 필름(PE film)과 전극을 5% Nafion 용액에 담근 상태에서 전기장을 걸어주어 다공성 PE의 pore에 Nafion이 잘 채워지도록 하여 막을 제조하는 기술이 개시되어 있다. 상기 기술은 용액 내에 전극판과 다공성 막을 넣어 준 상태에서 전기장을 걸어 다공성 막 내에 고분자 전해질이 잘 채워지도록 하는 것이다. 그러나, 용액상에 전기장을 걸어주므로 용매가 전기분해되고, 실제적으로 적용 불가능한 기술이다.
- <12> 또한, 한국 특허 10-2004-0092332에는 고분자 전해질 막을 형성한 후, 제조된 고분자 전해질 막에 전기장을 걸어주어 막 성분을 배향시킴으로써 수소이온 전도도를 향상시킨 기술이 개시되어 있다. 상기 기술은 이미 형성된 고분자 전해질 막에 고압의 전기장을 가해 이미 고체화되어 있는 고분자 사슬을 배향시켜 이온 전도채널을 직선화한 기술이다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

<13> 본 발명은 기관에 부어진 용액 상태에서부터 완전히 건조되는 단계까지 전 단계에 걸쳐 전기장을 걸어줌으로써 고분자 사슬이 자유로운 상태 (용액 상태)에서 전기장에 의해 자연스럽게 배향되도록 하여 건조시킴으로써 전기장에 의해 보다 잘 배향되고 패킹 (packing)된 고분자 필름으로 제공하고자 한다.

**발명의 구성 및 작용**

<14> 본 발명은 1종 이상의 이온성 고분자 및 용매를 함유하는 고분자 용액을 기관 상에 적용(application)하는 제1 단계; 및 기관의 두께 방향으로 전기장을 인가하여 용매를 증발하면서 상기 이온성 고분자를 고화시키는 제2 단계를 포함하는, 고분자 필름 제조 방법과, 상기 방법에 의해 제조된 고분자 필름을 제공한다.

<15> 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

<16> 본 발명에서 이온성 고분자는 이온 전도성 고분자, 전기 전도성 고분자, 양극성 고분자를 비롯한 전기장에 감응 가능한 모든 고분자를 포함한다. 예를 들어, 연료전지용 고분자 전해질의 경우, 이온성 고분자로 소수성의 주쇄기와 친수성을 가진 관능기를 갖는 고분자들로 특히 Nafion 계열의 퍼플루오르술폰산(PFSA)나 술폰화 탄화수소계 고분자 등이 있다.

<17> 이온성 고분자의 비제한적인 예로는, 술폰화 폴리(아릴렌에테르)계[Sulfonated Poly(arylene ether)s], 술폰화 폴리아미드계[Sulfonated Poly(imide)s], 술폰화 폴리아미드계[Sulfonated Poly(amide)s], 술폰화 폴리포스파젠계[Sulfonated Polyphosphazene], 술폰화 폴리스타이렌계[Sulfonated Polystyrene], 술폰화 radiation-grafted FEP-g-polystyrene, 술폰화 radiation-grafted ETFE-g-polystyrene, 술폰화 radiation-grafted LDPE-g-polystyrene, 술폰화 radiation-grafted PVDF-g-polystyrene 등으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 고분자를 포함하는 단일 공중합체(Homo copolymer), 교대 공중합체(Alternating copolymer), 불규칙 공중합체(Random copolymer), 블록 공중합체 (Block copolymer), 멀티블록 공중합체(Multiblock copolymer), 그라프트 공중합체(Grafting copolymer) 등이 있다.

<18> 이온성 고분자 내에는 이온성 부위와 비이온성 부위가 랜덤하게 또는 규칙적으로 존재하거나, 상기 이온성 고분자는 이온성 블록과 비이온성 블록을 포함하는 블록공중합체일 수 있다. 상기 이온성 부위의 대표적인 예는 술폰산기이다. 고분자 전해질막에서 술폰산기는 수소이온(proton, H<sup>+</sup>) 전도성을 부여하기 위해 도입된다. 그러나, 술폰산기가 친수성이므로 술폰산기를 많이 도입하는 경우 고분자 막의 내수성이 악화되고 물 함량 증가에 따른 팽윤에 의해 고분자 막의 기계적 강도, 집적도가 저하된다.

<19> 한편, 기존의 고분자 필름 제조 방법에 의하면, 필름 내의 고분자 사슬이 특정 방향으로 배향되지 못하고 제각각 다른 방향으로 불규칙하게 배열되는 경우가 대부분이다. 예를 들어, 기존의 고분자 필름 제조 방법에 의해 제조된 연료전지용 고분자 전해질 막의 경우, 막 내 관능기의 배열이 불규칙하여 특히 연료전지 전해질 막으로 사용 시 최적화된 구조를 이루지 못하고 수소이온이 이동하는 채널 형성이 제대로 이루어지지 못하여 초기 aging 시간이 오래 걸리고 본연의 성능을 나타내지 못하는 단점들이 있다.

<20> 따라서, 본 발명은 고분자 필름 제조시 필름 내의 고분자 사슬이 불규칙하게 배향되어 술폰산기와 같은 이온성 부위가 고분자 사슬 내 불규칙하게 넓게 배열됨으로써 상기 고분자 필름이 물 또는 메탄올 등의 알콜류에 녹아(dissolved) 필름의 집적도를 유지하지 못하는 것을 억제하고 원하는 방향으로 고분자 사슬을 배향시켜 필름 내 고분자 사슬의 패킹 (packing)을 최적화할 수 있는 고분자 필름을 제공하기 위해, 하나의 분자 내에 이온성 부위와 비이온성 부위가 혼재되어 있는 이온성 고분자의 용액을 기관 위에 부은 상태에서부터 전기장을 걸어준 상태로 용매 건조 단계 (필름 형성 단계)를 수행하는 것을 특징으로 한다.

<21> 하나의 분자 내에 원자간의 공유결합으로 이온성 부위와 비이온성 부위가 공존하는 이온성 고분자의 용액에 전기장을 걸어준 상태로 용매를 제거하면, 분자 내 이온성 부위들과 비이온성 부위들 간에 미세 상분리가 일어나면서, 전기장에 의해 형성된 분자 간(inner-molecule)의 상호 인력에 의하여 이온성 부위(수소이온 전도성을 발휘하는 부분)들의 집단에 의해서는 이온채널이 형성되고, 비이온성 부위들의 집단에 의해서는 기계적 강도 및 집적도를 부여하는 필름 기체가 형성될 수 있다. 이때, 전기장에 의해 이온성 말단부가 수소이온의 이동 방향으로 편향 형성되어 직선화된 이온전도 채널을 형성함으로써 효율적인 수소이동 채널을 가진 필름을 얻을 수 있다.

<22> 또, 국부적으로 이온성 부위들이 밀집되어 있는 이온채널 내에 술폰산기와 같은 이온성 부위의 친수성으로 인해

물, 메탄올, 에탄올과 같은 극성 용매 하에 고분자가 해리되어 기계적 강도가 저하되는 것은 상기 비이온성 부위들의 집단에 의해 발휘되는 기계적 강도 및 집적도에 의해 억제될 수 있다.

- <23> 이온성 고분자와 비이온성 고분자가 혼재되어 있는 고분자 용액에 전기장을 가해주면서 고분자 필름을 형성하는 경우는, 이온성 고분자끼리 그리고 비이온성 고분자끼리 거대 상(macro phase) 분리가 일어난다. 한 분자 내에 공유결합으로 연결된 이온성 부위들과 비이온성 부위들 간의 미세 상분리에 의해 발휘되는, 즉 비이온성 부위들의 집단이 공유결합에 의해 하나의 분자 내에 구속되어 있는 이온 채널에 제공할 수 있는 기계적 강도는, 이온성 고분자와 비이온성 고분자 혼재 시 전기장에 의해 형성되는 거대 상분리에 의해서는 제공될 수 없으며, 거대 상분리되어 있는 비이온성 고분자와의 상호 작용에 의해 약화될 수 있다. 또한 비이온성 고분자의 거대 상 존재로 인해, 이온성 고분자 내부에서 형성되는 이온 채널 면적이 상대적으로 작아진다.
- <24> 연료전지 구동시 요구되는 고분자 전해질막의 최소 기계적 강도는 연신율 5 %, 인장강도 10 MPa 내외이다.
- <25> 본 발명의 이온성 고분자의 분자량은 4,000 (g/mol) 내지 400,000 (g/mol)인 것이 바람직하다. 분자량이 4,000 (g/mol) 미만인 경우 전해질막으로서 충분한 강도를 얻을 수 없으며, 분자량이 400,000 (g/mol) 초과인 경우 가공이 곤란하다.
- <26> 상기 이온성 고분자 용액 중 용매는 통상의 유기용매, 물, 또는 유기용매와의 혼합액을 사용할 수 있다. 유기용매의 비제한적인 예로서는 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, 디메틸설폭사이드, N-메틸피롤리돈, 알코올류 등이 있다.
- <27> 이온성 고분자 용액의 농도는 1 ~ 40 wt%, 바람직하게 2 ~ 15 wt%인 것이 좋다.
- <28> 본 발명에 따라 고분자 필름 제조시 사용되는 전기장 인가 장치는 도 1에 도시되어 있다.
- <29> 전압 인가용 전극(13)상 배치되는 유리 기판과 같은 부도체성 기판(12)에 이온성 고분자 용액(11)을 도포하는 것 보다는, 전기전도성 기판(12, 13), 예컨대 스테인레스강 (SUS)과 같은 금속기판에 고분자 용액을 직접 캐스팅한 후 상기 전기전도성 기판에 전압을 인가하는 것이 바람직하다.
- <30> 실험결과, 유리기판에 고분자 용액을 캐스팅한 경우 보다 철판에 고분자 용액을 캐스팅한 경우가 성능 면에서 우수하였다. 철판을 사용한 경우 이온 채널 형성이 더 잘 되기 때문인 것으로 유추된다.
- <31> 이온성 고분자 용액을 기판상에 적용한 후 용액 두께를 film applicator로 조절하여 50 ~ 1,000  $\mu\text{m}$ 가 되도록 실시하는 것이 바람직하다.
- <32> 또, 기판 상에 적용된 이온성 고분자 용액에 인가되는 전압은 1 ~ 200,000 V의 범위로 할 수 있으며, 10 내지 50,000V 인 것이 바람직하다.
- <33> 고분자 용액을 기판상에 적용시 상기 고분자 용액만을 기판 상에 도포하거나, 상기 고분자 용액과 다공성 고분자 기재를 사용하여 수행할 수 있다.
- <34> 이온성 고분자 용액만을 사용할 경우에는 고분자 용액을 기판 위에 도포한 후, 전기장을 걸어준 상태에서 건조 과정을 진행한다.
- <35> 다공성 고분자 기재를 고분자 용액과 함께 사용할 경우에는, (1) 먼저 고분자 용액을 기판 위에 도포하고 건조한 후 다공성 고분자 기재를 그 위에 올리고, 다시 그 위에 고분자 용액을 도포하고 건조하는 방법, (2) 기판 위에 바로 다공성 고분자 기재를 놓고 그 위에 고분자 용액을 도포하고 건조하는 방법, (3) 다공성 고분자 기재를 고분자 용액에 담귀 코팅한 것을 기판 위에 적용하고 건조하는 방법을 사용할 수 있다. 이때, 각 단계마다 혹은 선택적으로 각각의 막 형성 단계 (건조)에서 전기장을 인가할 수 있으며, 각 과정은 반복적으로 혹은 병행하여 시행할 수 있다. 이 경우, 전기장에 의해 고분자 사슬이 재배열되면서 다공성 고분자 기재의 구멍에 더 잘 채워지는 효과를 기대할 수 있다. 또한 상기와 같이 채워진 고분자 사슬이 위에서 언급한 바와 같이 수소이온이 전도되는 채널을 효율적으로 형성하여 성능을 향상 시키는 효과를 기대할 수 있다.
- <36> 이때 다공성 고분자 기재 재료의 비제한적인 예는 폴리에틸렌 (polyethylene), 폴리프로필렌 (polypropylene), 폴리비닐다이플로에틸렌(polyvinylidifluoroethylene), 폴리에틸렌테레프탈레이트 (polyethyleneterephthalate), 폴리이미드 (polyimide), 폴리아미드 (polyamide) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- <37> 상기 다공성 고분자 기재는 3  $\mu\text{m}$  이상 1,000  $\mu\text{m}$  이하의 두께, 바람직하게는 5  $\mu\text{m}$  이상 50  $\mu\text{m}$  이하의 두께를 갖



고, 공극율이 20 % 이상 95 % 이하, 바람직하게는 60 % 이상 95 % 이하이며, 기공의 크기가 0.05  $\mu\text{m}$  이상 20  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 0.1  $\mu\text{m}$  이상 2  $\mu\text{m}$  이하인 것이 좋다.

- <38> 다공성 고분자 기재 중 고분자의 상태는 비제한적인 예로 피브릴 상, 직포 상태, 부직포 상태, 스펀지 상태 등 일 수 있다.
- <39> 또한, 본 발명의 이온성 고분자 용액은 필요에 따라 산화 방지제, 열안정제, 윤활제, 점착부여제, 가소제, 가교제, 소포제, 분산제 등 각종 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- <40> 전기장을 인가하는 제1전극과 제2전극 사이의 간격은 고분자 용액에 닿지 않고 기화되는 용매가 원활히 배출될 수 있는 범위 내에서 전압의 세기에 따라 정하도록 하며, 1 내지 1000 mm 사이의 범위에서 조절할 수 있다.
- <41> 고분자 용액으로부터 고분 필름 형성 작업은 oven 안 혹은 heating plate 위 등과 같은 건조가 가능한 조건에서 전기장을 걸어 준 상태로 건조시키면서 진행할 수 있다. 이때 건조 온도는 상온 내지 300℃, 바람직하게는 30℃ 내지 150℃가 좋다.
- <42> 본 발명에 따라 제조된 고분자 필름이 연료전지용 전해질막으로 사용할 경우 고분자 필름의 두께는 1 $\mu\text{m}$  내지 50  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 또, 다공성 기재가 구비된 고분자 필름의 경우는 두께가 10 $\mu\text{m}$  내지 100 $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.
- <43> 고분자 필름 제작 단계가 종료된 후, 상기 기판을 제거하는 것이 바람직하다.
- <44> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <45> [실시예]
- <46> <실시예 1> 전기장에 의해 배향된 나피온계 전해질 막의 제조
- <47> 20% 나피온 용액을 15 mm 두께 스테인레스 판에 캐스팅하였다. 캐스팅된 스테인레스 판 위에 다른 금속기판을 이격 배치한 후 전기장을 인가하였다. 이 때 누전 현상이 일어나지 않도록 기판 사이를 절연 물질로 분리시켰다. 기판 사이 간격은 전기장의 세기에 따라 조금씩 다를 수 있으며, 10mm 이상 분리하여 용매의 기화가 원활히 일어나도록 하였다. 1 kV의 전압을 가해준 상태에서 80℃까지 열을 가해주면서 용매를 제거하였다. 열처리 과정을 거친 후 전기장을 끊어 준 후 생성된 막을 스테인레스 판에서 분리하였다. 산처리 과정과 세척 과정을 거친 후 최종 고분자 필름을 얻었다.
- <48> <실시예 2> 술폰화 블록 공중합체로부터 전기장에 의해서 배향된 탄화수소계 전해질 막의 제조
- <49> 한국 특허출원 제10-2004-0110487호에 제시된 실시예에 의해 제조된 술폰화 폴리에테르케톤[Sulfonated Poly(ether keton)s] 블록 공중합체 10 g을 디메틸아세트아미드 (DMAc) 90 g에 용해시킨 후, 상기 용액을 BORU 유리 필터(pore size 3)로 여과시켜 먼지 등을 제거하였다. 상기 공중합체 용액을 스테인레스 판 위에 붓고 film applicator로 기판 위에 부은 공중합체 용액을 도포한 후, 적절한 간격을 두고 짝전극용 스테인레스 판을 설치한 후, 1 kV의 전압을 가해준 상태에서 50℃의 heating plate위에서 건조하여 50  $\mu\text{m}$  두께의 강화 전해질막을 제조하였다. 상기와 같이 제조된 전해질 막은 산처리 과정과 세척 과정을 거쳐 최종 전해질 막을 얻었다.
- <50> <실시예 3> 술폰화 블록 공중합체로부터 전기장에 의해서 배향된 탄화수소계 강화/전해질 막의 제조
- <51> 상기 실시예 2에서 사용한 술폰화 폴리에테르케톤[Sulfonated Poly(ether keton)s] 공중합체 용액을 SUS 기판 위에 붓고 film applicator로 기판 위에 부은 공중합체 용액을 도포한 후, 적절한 간격을 두고 짝전극용 스테인레스 판을 설치한 후, 1 kV의 전압을 가해준 상태에서 50℃의 heating plate위에서 1시간 이상 공중합체 용액을 건조하고, 전기장을 제거하였다. 이어서, 그 위에 폴리에틸렌 미세 다공성 막을 잘 펴서 붙이고, 그 위에 다시 상기 공중합체 용액을 붓고 film applicator로 미세 다공성 막 위에 부은 공중합체 용액을 도포한 후, 처음과 동일한 조건에서 공중합체 용액을 건조하여 50  $\mu\text{m}$  두께의 강화 전해질 막을 제조하였다. 상기와 같이 제조된 전해질 막은 산처리 과정과 세척 과정을 거쳐 최종 연료전지용 전해질 막을 얻었다.
- <52> <비교예 1> 나피온 고분자 전해질 막의 제조
- <53> 20% 나피온 용액을 15 mm 두께 스테인레스 판에 캐스팅하였다. 80℃까지 열을 가해주면서 용매를 제거하였다. 열처리 과정을 거친 후 생성된 막을 스테인레스 판에서 분리하였다. 산처리 과정과 세척 과정을 거친 후 최종

고분자 필름을 얻었다.

- <54> <비교예 2> 술폰화 블록 공중합체로부터 전해질 막의 제조
- <55> 상기 실시예 2에서 사용한 술폰화 폴리에테르케톤[Sulfonated Poly(ether keton)s] 블록 공중합체 용액을 스테인레스 판에 붓고 film applicator로 공중합체 용액을 도포한 후, 80 ℃의 오븐에서 2 시간 이상 공중합체 용액을 건조하여 50 μm 두께의 전해질 막을 제조하였다. 상기와 같이 제조된 전해질 막에 산처리 과정과 세척 과정을 거쳐 최종 연료전지용 전해질 막을 얻었다.
- <56> <비교예 3> 술폰화 블록 공중합체로부터 강화-전해질 막의 제조
- <57> 상기 실시예 2에서 사용한 술폰화 폴리에테르케톤[Sulfonated Poly(ether keton)s] 공중합체 용액을 스테인레스 판위에 붓고 film applicator로 기판 위에 부은 공중합체 용액을 도포한 후, 80 ℃의 오븐에서 2 시간 이상 공중합체 용액을 건조하고, 그 위에 폴리에틸렌 미세 다공성 막을 잘 펴서 붙이고, 그 위에 다시 공중합체 용액을 붓고 film applicator로 미세 다공성 막 위에 부은 공중합체 용액을 도포한 후, 처음과 동일한 조건에서 공중합체 용액을 건조하여 50 μm 두께의 강화 전해질 막을 제조하였다. 상기와 같이 제조된 전해질 막에 산처리 과정과 세척 과정을 수행한 후 연료전지용 전해질 막을 얻었다.
- <58> <실험예 1> 수소이온 전도도 측정
- <59> 상기 실시예 1 내지 3, 비교예 1 내지 3에서 제조된 전해질 막 각각의 수소이온 전도도를 potentio-static two-probe 방법에 의해 측정하였다. 먼저 면적이 2×2(cm<sup>2</sup>)인 시편 양편에 각각 1×1(cm<sup>2</sup>), 1.5×1.5(cm<sup>2</sup>)의 카본 페이퍼(cabon paper) 전극을 일정한 압력으로 맞대고, 그 외부로 초순수를 흘려주면서 5 mV의 교류전압을 전극 양단에 1 MHz~100 Hz의 주파수를 인가하였다. 이때, 전극 양단에 걸리는 교류전류를 통하여 임피던스를 얻을 수 있었고, 이를 이용하여 각 전해질 막의 수소이온 전도도를 측정하였다.
- <60> 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 고분자 필름 형성시 전기장을 인가하면서 제작된 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3의 전해질 막은 전기장을 적용하지 않은 각각의 비교예 1, 비교예 2, 비교예 3 보다 향상된 수소이온 전도도를 확인할 수 있었다.

**표 1**

계열	나피온계		탄화수소계		탄화수소계 강화	
	실시예1	비교예1	실시예 2	비교예 2	실시예 3	비교예 3
전해질 막 #						
수소이온 전도도 (S/cm)	0.18	0.12	0.20	0.13	0.17	0.11
80℃, r.h.100%						

- <62> <실험예 2> 셀 성능 분석
- <63> 실시예 1, 3 및 비교예 1, 3에서 제조된 각 전해질 막을 전극 복합체(MEA ; Membrane Electrode Assembly) 단 위전지 셀을 구성하여 성능을 확인하였다. 전극 유효면적은 25cm<sup>2</sup>, 셀 온도는 70℃이며 SGL 10BC GDL과 DANAKA의 Pt/C 촉매를 사용하였다. 백금 촉매의 loading량은 0.4mg/cm<sup>2</sup>이며 수소의 유량은 200cc/m, 공기의 유량은 1000cc/m, 셀은 대기압 상태에서 운전하였다. 그 성능 평가를 도 2 및 3에 나타내었다. 고분자 필름 형성시 전기장을 인가하면서 제작된 실시예 1, 3의 셀 성능이 비교예1, 3의 성능에 비해 향상된 것을 확인할 수 있었다.

**발명의 효과**

- <64> 본 발명은, 기존에 일반적인 방법으로 제조되어 왔던 고분자 필름 제조법에 비해 고분자 용액에 전기장을 걸어 준 상태로 건조시킴으로써 고분자 사슬의 배향을 용이하게 조절하여 배향에 따른 고분자 특성을 필요에 따라 조절하여 부여할 수 있다.
- <65> 이상에서 본 발명의 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만, 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

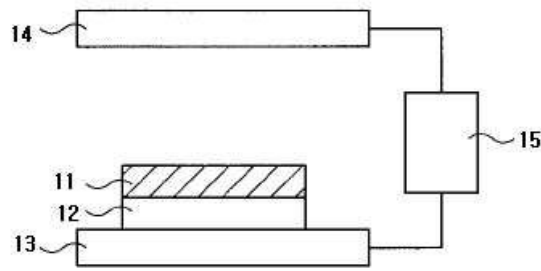


**도면의 간단한 설명**

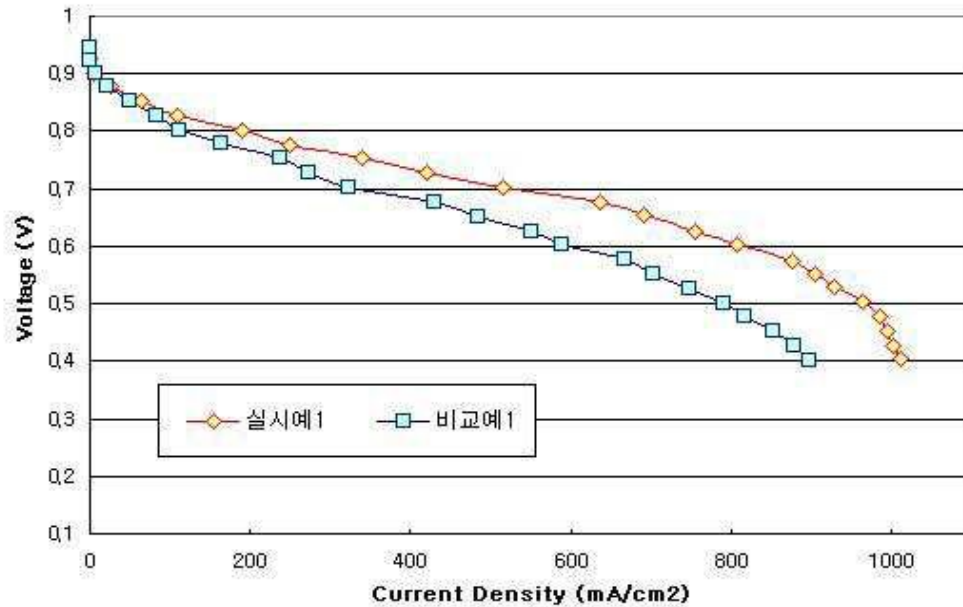
- <1> 도 1은 본 발명에 따라 고분자 필름 제조시 사용되는 전기장 인가 장치를 도시한 것이다. (11: 이온성 고분자 용액, 12: 기판, 13, 14: 전극, 15: 전원)
- <2> 도 2는 실시예 1, 비교예 1에서 제조된 전해질막을 사용한 단위전지 셀의 성능을 도시한 그래프이다.
- <3> 도 3은 실시예 3, 비교예 3에서 제조된 전해질막을 사용한 단위전지 셀의 성능을 도시한 그래프이다.

**도면**

**도면1**



**도면2**



도면3

