

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2025 년 5 월 30 일 (30.05.2025)



(10) 국제공개번호

WO 2025/110446 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 8/0217 (2016.01)

H01M 8/0228 (2016.01)

H01M 8/0206 (2016.01)

H01M 8/0258 (2016.01)

H01M 8/12 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2024/014168

(22) 국제출원일:

2024 년 9 월 20 일 (20.09.2024)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0162025 2023 년 11 월 21 일 (21.11.2023) KR

(71) 출원인: 동아대학교 산학협력단 (DONG-A UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION FOR INDUSTRY-ACADEMY COOPERATION) [KR/KR]; 49315 부산광역시 사하구 낙동대로 550번길 37 (KR).

(72) 발명자:

김정환 (KIM, Jung Han); 51507 경상남도 창원시 성산구 토월로27번길 18, 107동 1003호 (KR). 이효중 (LEE, Hyo Jong); 48089 부산광역시 해운대구 해운대로 428, 110동 404호 (KR). 박현 (PARK, Hyun); 16698 경기도 수원시 영통구 영통로 232, 803동 1504호 (KR). 이승현 (LEE, Seung Hyeon); 37925 경상북도 포항시 남구 동해면 일월로71번길 9, 가동 301호 (KR). 이기영 (LEE, Ki Young); 49307 부산광역시 사하구 낙동대로563번안길 36-1, 601호 (KR). 신한균 (SHIN, Han Kyun); 51169 경상남도 창원시 의창구 명지로 10번길 6 (KR).

(74) 대리인:

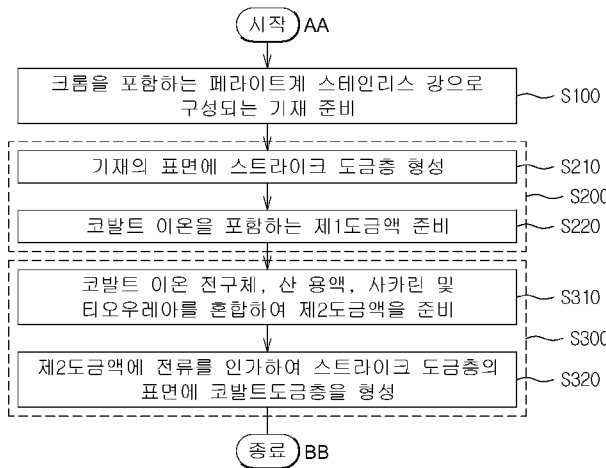
전용철 (JUN, Yong Cheul); 47823 부산광역시 동래구 충렬대로 134-1 2층, 마이스타 24특허법률사무소 (KR).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING INTERCONNECTOR FOR SOLID OXIDE FUEL CELL WITH IMPROVED STEP COVERAGE

(54) 발명의 명칭: 단차피복성이 개선된 고체산화물 연료 전지용 분리판의 제조방법



S100 ... Prepare substrate composed of ferrite-based stainless steel containing chromium

S210 ... Form strike plating layer on surface of substrate

S220 ... Prepare first plating solution containing cobalt ions

S310 ... Prepare second plating solution by mixing cobalt ion precursor, acid solution, saccharin, and thiourea

S320 ... Apply current to second plating solution to form cobalt plating layer on surface of strike plating layer

AA ... Start

BB ... End

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing an interconnector for a solid oxide fuel cell with improved step coverage, the method comprising the steps of: preparing a substrate composed of a ferrite-based stainless steel containing chromium; dipping the substrate in a first plating solution containing cobalt ions to form a strike plating layer on the surface of the substrate; and dipping the substrate with the strike plating layer formed on the surface thereof in a second plating solution containing cobalt ions and organic additives including saccharin and thiourea to form a cobalt plating layer on the surface of the strike plating layer, thereby manufacturing an interconnector for a solid oxide fuel cell.

[다음 쪽 계속]

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(57) 요약서: 본 발명은 크롬을 포함하는 페라이트계 스테인레스 강으로 구성된 기재를 준비하고; 코발트 이온을 포함하는 제1 도금액에 상기 기재를 침지하여 상기 기재의 표면에 스트라이크 도금층을 형성하는 단계; 표면에 상기 스트라이크 도금층이 형성된 상기 기재를 사카린과 티오우레아를 포함하는 유기 첨가제와 코발트 이온을 포함하는 제2 도금액에 침지하여, 상기 스트라이크 도금층의 표면에 코발트 도금층을 형성하여 고체 산화물 연료전지 분리판을 제조하는 단계를 포함하는 단차 피복성이 개선된 고체 산화물 연료전지용 분리판의 제조방법에 관련된 것입니다.

명세서

발명의 명칭: 단차피복성이 개선된 고체산화물 연료 전지용 분리판의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 단차피복성이 개선된 고체산화물 연료 전지용 분리판의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 고체산화물 연료 전지는 분리판(interconnector), 산화전극(anode), 전해질(electrolyte), 환원전극(cathode)을 포함하는 단위셀이 적층되어 구성되고, 고체산화물 연료 전지에서 분리판은 단위셀들 사이에 배치되어 어느 한 셀의 양극과 이웃한 셀의 음극을 전기적으로 연결시키는 역할을 한다. 이러한 분리판은 고온에서 장시간 높은 도전성을 유지하는 것이 중요하다.
- [3] 고체산화물 연료 전지용 분리판의 기재(substrate)로는 일반적으로 크롬을 포함하는 페라이트계 스테인리스 강이 이용된다. 전술한 기재를 포함하는 분리판을 사용하는 경우 고체산화물 연료 전지의 작동 환경에서 기재로부터 크롬이 휘발되고, 휘발된 크롬이 전극과 반응하여 크롬 산화물이 전극에 증착됨에 따라, 증착된 크롬 산화물이 전극의 전기화학 반응을 방해하여 고체산화물 연료 전지의 성능이 저하되는 것으로 알려져 있다.
- [4] 이를 방지하기 위해 분리판의 표면에 CVD 또는 PVD 증착을 이용해 코팅층을 형성하거나 전기도금을 이용해 도금층을 형성하는 것 또는 분리판의 표면을 개질하는 방법에 대한 연구개발이 이루어지고 있다. 그러나 CVD 또는 PVD 증착을 이용해 분리판의 표면에 코팅층을 형성하는 방법은 코팅층을 형성하는 시간이 오래 걸리고, 이로 인해 공정 비용이 비싼 문제가 있었다.
- [5] 전기도금 방식을 이용하여 코팅층을 형성하는 경우 CVD 증착 또는 PVD 증착으로 코팅층을 형성할 때에 비해 시간과 비용이 절약되는 장점이 있으나, 요철과 홈이 교대로 형성되는 고체산화물 연료 전지용 분리판의 형상상 코팅층이 균일하게 형성되기 어려워 단차피복성(step coverage)이 떨어지는 문제가 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명의 목적은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 전기도금을 이용하여 기재의 표면에 도금층을 형성할 때 코팅층이 보다 균일하게 형성되도록 하여 단차피복성을 개선할 수 있도록 전기도금을 이용하여 코팅층의 형성시 유기첨가제를 포함하는 도금액을 이용하는 단차피복성이 개선된 고체산화물 연료 전지용 분리판의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [7] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 전술한 목적을 달성하기 위한, 본 발명의 일 실시예에 따른 단차피복성이 개선된 고체산화물 연료 전지용 분리판의 제조방법은 크롬을 포함하는 페라이트계 스테인리스 강으로 구성되고, 일면에 길이 방향을 따라 요철과 홈이 교대로 형성된 패턴이 형성된 기재를 준비하는 단계; 코발트 이온을 포함하는 제1도금액에 상기 기재를 침지하고, 상기 기재와 상기 제1도금액 간의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 200 내지 400mA/cm²이 되도록 상기 제1도금액에 전류를 인가하여 상기 기재의 표면에 스트라이크 도금층을 형성하는 단계; 및 표면에 상기 스트라이크 도금층이 형성된 상기 기재를 사카린과 티오우레아를 포함하는 유기첨가제와 코발트 이온을 포함하는 제2도금액에 침지하고, 상기 제2도금액에 전류를 인가하여 상기 스트라이크 도금층의 표면에 코발트도금층을 형성하여 고체산화물 연료 전지용 분리판을 제조하는 단계;를 포함한다.

발명의 효과

- [9] 상기한 구성에 의한 본 발명의 실시예들에 따른 전술한 목적을 달성하기 위한 다층 도금을 이용한 고체산화물 연료 전지용 분리판의 제조방법은 하기와 같은 효과가 있다.
- [10] 전기도금을 이용하여 기재의 표면에 코팅층을 형성할 때 유기첨가제를 포함하는 도금액을 이용함으로써, 요철이 형성된 부분과 홈이 형성된 부분에 코팅층이 보다 균일하게 형성되도록 하여 단차피복성이 개선된 고체산화물 연료 전지용 분리판을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [11] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 단차피복성이 개선된 고체산화물 연료 전지용 분리판의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [12] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되는 고체산화물 연료 전지용 분리판을 설명하기 위한 단면도이다.
- [13] 도 3은 시험예 1에 따른 분석 결과를 설명하기 위한 도면이다.
- [14] 도 4는 실시예 1에 따라 제조된 고체산화물 연료 전지용 분리판을 시험예 1에 따라 주사전자현미경을 이용해 분석하여 얻은 이미지이다.
- [15] 도 5는 비교예 1에 따라 제조된 고체산화물 연료 전지용 분리판을 시험예 1에 따라 주사전자현미경을 이용해 분석하여 얻은 이미지이다.
- [16] 도 6은 실시예 1과 비교예 1 내지 3 각각에 따라 제조된 고체산화물 연료 전지용 분리판에 대해 시험예 1에 따라 단차피복성을 분석한 결과를 나타낸 도면이다.
- [17] 도 7은 비교예 4 내지 7 각각에 따라 제조된 고체산화물 연료 전지용 분리판에 대해 시험예 1에 따라 단차피복성을 분석한 결과를 나타낸 도면이다.
- [18] 도 8은 참조예에 따른 과전압 변화 분석결과를 나타낸 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [19] 전술한 목적을 달성하기 위한, 본 발명의 일 실시예에 따른 단차피복성이 개선된 고체산화물 연료 전지용 분리판의 제조방법은 크롬을 포함하는 페라이트계 스테인리스 강으로 구성되고, 일면에 길이 방향을 따라 요철과 홈이 교대로 형성된 패턴이 형성된 기재를 준비하는 단계; 코발트 이온을 포함하는 제1도금액에 상기 기재를 침지하고, 상기 기재와 상기 제1도금액 간의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 200 내지 400mA/cm²이 되도록 상기 제1도금액에 전류를 인가하여 상기 기재의 표면에 스트라이크 도금층을 형성하는 단계; 및 표면에 상기 스트라이크 도금층이 형성된 상기 기재를 사카린과 티오우레아를 포함하는 유기첨가제와 코발트 이온을 포함하는 제2도금액에 침지하고, 상기 제2도금액에 전류를 인가하여 상기 스트라이크 도금층의 표면에 코발트도금층을 형성하여 고체산화물 연료 전지용 분리판을 제조하는 단계;를 포함한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [20] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 한편, 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예를 설명하기 위한 것이며, 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [21] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 따른 다층 도금을 이용한 고체산화물 연료 전지용 분리판 및 이의 제조방법을 상세히 설명하기로 한다.
- [22] 본 발명의 일 실시예에 따른 단차피복성이 개선된 고체산화물 연료 전지용 분리판의 제조방법은 전기도금을 이용해 기재(100)의 표면에 스트라이크 도금층과 코발트도금층을 포함하는 코팅층(200)이 형성된 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)을 제조하기 위한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 단차피복성이 개선된 고체산화물 연료 전지용 분리판의 제조방법은 기재 준비단계(S100), 스트라이크 도금층 형성단계(S200) 및 코발트도금층 형성단계(S300)를 포함한다.
- [23]
- [24] 크롬을 포함하는 페라이트계 스테인리스 강으로 구성되는 기재(100)를 준비한다(S100).
- [25] 기재 준비단계(S100)에서 준비되는 기재(100)는 일면에 길이 방향을 따라 요철(110)과 홈(120)이 교대로 형성된 패턴이 형성된 것일 수 있다.
- [26] 기재 준비단계(S100)에서 준비되는 기재(100)에 형성된 홈(120)은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되는 분리판(10)을 고체산화물 연료 전지에 적용시 반응 가스(수소, 산소 또는 공기)의 공급과 물의 배출 통로로 작용할 수 있다.

- [27] 기재 준비단계(S100)에서 준비되는 기재(100)에 형성된 홈(120)의 너비와 깊이는 홈(120)이 반응 가스와 물이 이동하기 위한 유로로서 작용할 수 있는 정도이면 제한되지 않고, 예를 들어, 너비의 경우 1 내지 2 mm일 수 있다.
- [28] 기재(100)에 형성된 홈(120)의 너비가 1 mm 미만이면 스트라이크 도금층 형성단계(S200) 및 코발트도금층 형성단계(S300)에서 각각 스트라이크 도금층과 코발트도금층의 형성시 기재(100)의 요철(110)이 형성된 영역에 형성되는 스트라이크 도금층과 코발트도금층이 홈(120)이 형성된 영역에 형성된 스트라이크 도금층과 코발트도금층 보다 너무 두껍게 형성될 수 있다.
- [29] 기재 준비단계(S100)에서 준비되는 기재(100)의 요철(110)은 홈(120)이 형성됨에 따라 형성되는 것일 수 있고, 이에 따라, 홈(120)은 요철(110)의 너비에 대응되는 간격을 두고 기재(100)의 일면에 복수 개가 형성되는 것일 수 있다.
- [30]
- [31] 기재 준비단계(S100)에서 준비된 기재(100)를 전기도금하여 기재(100)의 표면에 스트라이크 도금층을 형성한다(S200).
- [32] 스트라이크 도금층 형성단계(S200)는 전이금속 이온을 포함하는 제1도금액에 기재 준비단계(S100)에서 준비된 기재(100)를 침지하고, 제1도금액에 전류를 인가하여 기재(100)의 표면에 스트라이크 도금층을 형성하는 단계일 수 있다.
- [33] 스트라이크 도금층 형성단계(S200)는 기재(100)의 표면에 코발트를 포함하여 구성되는 스트라이크 도금층을 형성하는 단계일 수 있다.
- [34] 스트라이크 도금층 형성단계(S200)는 제1도금액 준비단계(S210)와 제1도금단계(S220)를 포함할 수 있다.
- [35] 제1도금액 준비단계(S210)는 제1도금단계(S220)에서 스트라이크 도금층을 형성하기 위해 코발트 이온을 포함하는 제1도금액을 준비하는 단계일 수 있다.
- [36] 제1도금액 준비단계(S210)는 코발트 이온 전구체와 산 용액(acid solution) 및 물을 혼합하여 pH가 3 초과 3.5 이하인 제1도금액을 제조하는 단계일 수 있다.
- [37] 제1도금액 준비단계(S210)에서 제1도금액의 제조시 혼합되는 산 용액은 제1도금액의 pH가 3 초과 3.5 이하가 되도록 하기 위한 것으로, 일반적으로 도금액의 제조시 이용되는 산 용액이면 제한되지 않고, 예를 들어, 염산(HCl)을 사용할 수 있다.
- [38] 제1도금액 준비단계(S210)에서 제1도금액의 pH가 3 초과 3.5 이하이면 제1도금단계(S220)에서 기재(100)의 표면에 스트라이크 도금층의 형성이 원활하게 이루어질 수 있다.
- [39] 제1도금액 준비단계(S210)에서 준비되는 제1도금액의 pH가 3 미만이면 스트라이크 도금층의 형성이 어려울 수 있고, 3.5를 초과하면 pH가 너무 높아 구름 낀 표면(cloudy surface)이 형성된 스트라이크 도금층이 형성될 수 있고, 형성된 스트라이크 도금층의 기계적 물성이 떨어질 수 있다.
- [40] 제1도금액 준비단계(S210)에서 제1도금액의 제조시 혼합되는 코발트 이온 전구체는 제1도금액에 코발트 이온이 포함되도록 하기 위해 혼합되는 것으로, 코

발트(II) 클로라이드 6수화물($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 코발트(II) 설페이트 7수화물($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 중 적어도 하나일 수 있으나 제한되는 것은 아니고, 일반적으로 전기 도금 분야에서 스트라이크 도금층을 형성하기 위해 사용되는 코발트 이온 전구체를 사용할 수 있다.

- [41] 제1도금액 준비단계(S210)는 코발트 이온 전구체의 농도가 90 내지 110 g/L인 제1도금액을 제조하는 단계일 수 있다.
- [42] 제1도금액 준비단계(S210)에서 제조되는 제1도금액의 코발트 이온 전구체의 농도가 90 g/L 미만이면 제1도금단계(S220)에서 전류를 인가하였을 때 금속으로 환원되는 이온이 적어 도금 효율이 낮아져 스트라이크 도금층의 형성이 효과적으로 이루어지지 않을 수 있다.
- [43] 제1도금액 준비단계(S210)에서 제조되는 제1도금액의 코발트 이온 전구체의 농도가 110 g/L를 초과하면 제1도금단계(S220)에서 스트라이크 도금층의 형성이 이루어질 수 있으나, 스트라이크 도금층의 형성을 위해 코발트 이온 전구체가 과도하게 사용되어 공정 비용이 과도해질 수 있다.
- [44] 제1도금액 준비단계(S210)는 코발트 이온 전구체를 혼합하여 제1도금액을 제조할 때 염산의 농도가 80 내지 90 ml/L가 되도록 염산을 혼합하여 pH가 3 초과 3.5 이하인 제1도금액을 제조할 수 있다.
- [45]
- [46] 제1도금액 준비단계(S210)에서 준비된 제1도금액에 기재 준비단계(S100)에서 준비된 기재(100)와 전극을 침지하고, 제1도금액에 전류를 인가하여 기재(100)의 표면에 스트라이크 도금층을 형성한다(S220).
- [47] 제1도금단계(S220)는 기재 준비단계(S100)에서 준비된 기재(100)의 표면에 코발트를 포함하여 구성되는 스트라이크 도금층을 형성하는 단계일 수 있다.
- [48] 제1도금단계(S220)에서 스트라이크 도금층을 형성하면 코발트도금층 형성단계(S300)에서 기재(100)의 표면에 코발트도금층을 곧바로 형성할 때 보다 코발트도금층의 형성이 원활하게 이루어질 수 있다.
- [49] 또한, 제1도금단계(S220)에서 스트라이크 도금층을 형성하면 코발트도금층이 효과적으로 기재(100)에 밀착될 수 있다.
- [50] 제1도금액 준비단계(S210)는 제1도금액 준비단계(S210)에서 준비된 제1도금액과 기재(100) 간의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 200 내지 400 mA/cm^2 이 되도록 기재(100)를 침지한 제1도금액에 전류를 인가하여 기재(100)의 표면에 스트라이크 도금층을 형성하는 단계일 수 있다.
- [51] 제1도금단계(S220)에서 제1도금액과 기재(100) 간의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 200 mA/cm^2 미만이 되도록 제1도금액에 전류를 인가하면 제1도금액에 인가되는 전류의 세기가 약하여 스트라이크 도금층의 형성이 원활하게 이루어지지 않을 수 있다.

- [52] 제1도금단계(S220)에서 제1도금액과 기재(100) 간의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 400 mA/cm^2 를 초과하도록 제1도금액에 전류를 인가하면 스트라이크 도금층의 형성시 수소가 과도하게 발생하여 스트라이크 도금층에 기포가 형성되는 문제가 발생할 수 있다.
- [53] 바람직하게, 제1도금단계(S220)는 제1도금액과 기재(100) 간의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 250 내지 350 mA/cm^2 이 되도록 기재(100)를 침지한 제1도금액에 전류를 인가하여 코발트를 포함하여 구성되는 스트라이크 도금층을 형성하는 단계일 수 있다.
- [54] 제1도금단계(S220)는 제1도금액 준비단계(S210)에서 준비된 제1도금액을 150 내지 250 rpm의 교반 속도로 교반하면서 제1도금액에 전류를 인가하여 스트라이크 도금층을 형성하는 단계일 수 있다.
- [55] 제1도금단계(S220)에서 스트라이크 도금층의 형성시 제1도금액을 교반하면 제1도금액 내에 이온이 국부적으로 존재하지 않고 균일하게 분산되어 존재함에 따라 스트라이크 도금층의 형성이 원활하게 이루어질 수 있다.
- [56] 제1도금단계(S220)에서 제1도금액을 교반하는 속도가 150 rpm 미만이면 교반 속도가 느려 제1도금액 내의 이온이 전체적으로 균일하게 분산되지 못할 수 있다.
- [57] 제1도금단계(S220)에서 제1도금액을 교반하는 속도가 250 rpm을 초과하면 제1도금액 내의 이온이 전체적으로 균일하게 분산될 수 있으나, 더 이상의 속도 증가가 의미가 없을 수 있다.
- [58] 제1도금단계(S220)에서 형성되는 스트라이크 도금층의 두께는 제2도금단계(320)에서 코발트도금층이 원활하게 접촉될 수 있도록 0.1 내지 $0.3 \mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [59] 제1도금단계(S220)에서 형성되는 스트라이크 도금층의 두께가 $0.3 \mu\text{m}$ 를 초과하면 스트라이크 도금층의 형성시 수소가 과도하게 발생하여 스트라이크 도금층이 충분한 접착력을 가지지 못할 수 있다.
- [60]
- [61] 스트라이크 도금층 형성단계(S200)에서 표면에 스트라이크 도금층이 형성된 기재(100)를 제2도금액에 침지하고, 제2도금액에 전류를 인가하여 스트라이크 도금층의 표면에 코발트도금층을 형성한다(S300).
- [62] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되는 단차피복성이 개선된 고체산화물 연료 전지용 분리판의 제조방법은 기재(100)의 표면에 스트라이크 도금층과 코발트도금층을 포함하는 코팅층(200)이 형성된 구조를 갖는 고체산화물 연료 전지용 분리판을 제조하는 것일 수 있다.
- [63] 코발트도금층 형성단계(S300)는 사카린(saccharin)과 티오우레아(thiourea)를 포함하는 유기첨가제와 코발트 이온을 포함하는 제2도금액을 준비하고, 준비된 도금액에 스트라이크 도금층이 형성된 기재(100)를 침지하며, 기재(100)가 침지된

제2도금액에 전류를 인가하여 스트라이크 도금층의 표면에 코발트도금층을 형성하여 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)을 완성하는 단계일 수 있다.

[64] 코발트도금층 형성단계(S300)는 표면에 스트라이크 도금층이 형성된 기재(100)에 코발트도금층을 형성하는 단계일 수 있다.

[65] 코발트도금층 형성단계(S300)는 제2도금액 준비단계(S310)와 제2도금단계(S320)를 포함할 수 있다.

[66] 제2도금액 준비단계(S310)는 코발트 이온을 포함하는 제2도금액을 준비하는 단계일 수 있다.

[67] 제2도금액 준비단계(S310)는 코발트 이온 전구체, 산 용액(acid solution), 사카린 및 티오우레아를 혼합하여 제2도금액을 준비하는 단계일 수 있다.

[68] 제2도금액 준비단계(S310)에서 제2도금액의 제조시 혼합되는 코발트 이온 전구체는 제2도금액에 코발트 이온이 포함되도록 하기 위해 혼합되는 것으로, 코발트(II) 클로라이드 6수화물($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 코발트(II) 설페이트 7수화물($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 중 적어도 하나일 수 있다.

[69] 제2도금액 준비단계(S310)는 코발트 이온 전구체의 농도가 90 내지 110g/L인 제2도금액을 제조하는 단계일 수 있다.

[70] 제2도금액 준비단계(S310)에서 제조되는 제2도금액의 코발트 이온 전구체의 농도가 90g/L 미만이면 제2도금단계(S320)에서 전류를 인가하였을 때 금속으로 환원되는 이온이 적어 도금 효율이 낮아져 코발트도금층의 형성이 효과적으로 이루어지지 않을 수 있다.

[71] 제2도금액 준비단계(S310)에서 제조되는 제2도금액의 코발트 이온 전구체의 농도가 110 g/L를 초과하면 제2도금단계(S320)에서 코발트도금층의 형성은 이루어질 수 있으나, 코발트도금층의 형성을 위해 코발트 이온 전구체가 과도하게 사용되어 공정 비용이 과도해질 수 있다.

[72] 제2도금액 준비단계(S310)에서 제2도금액의 제조시 혼합되는 산 용액은 제2도금액의 pH가 4 내지 4.5가 되도록 하기 위한 것으로, 일반적으로 도금액의 제조시 이용되는 산 용액이면 제한되지 않고, 예를 들어, 붕산(H_3BO_3)과 황산 중 적어도 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는, 붕산일 수 있다.

[73] 제2도금액 준비단계(S310)에서 제2도금액의 pH가 4 내지 4.5이면 제2도금단계(S320)에서 기재(100)의 표면에 형성된 스트라이크 도금층의 표면에 코발트도금층의 형성이 원활하게 이루어질 수 있다.

[74] 제2도금액 준비단계(S310)에서 준비되는 제2도금액의 pH가 4 미만이면 코발트도금층(300)의 형성이 원활하게 이루어지지 않을 수 있고, 제2도금액 준비단계(S310)에서 준비되는 제2도금액의 pH가 4.5를 초과하면 제2도금단계(S320)에서 구름진 표면(cloudy surface)이 형성된 코발트도금층이 형성될 수 있고, 형성되는 코발트도금층의 기계적 물성이 떨어질 수 있다.

[75] 제2도금액 준비단계(S310)는 제2도금액을 제조할 때 붕산의 농도가 30 내지 40 g/L가 되도록 붕산을 혼합하여 pH가 4 내지 4.5인 제2도금액을 제조할 수 있다.

- [76] 제2도금액 준비단계(S310)에서 제2도금액의 제조시 혼합되는 사카린은 코발트도금층의 형성시 도금이 촉진되도록 하는 도금촉진제(accelerator)로서 작용하는 것일 수 있고, 티오우레아는 코발트도금층의 형성이 코발트도금층이 형성되는 것을 방해하는 도금억제제(suppressor)로서 작용할 수 있다.
- [77] 사카린의 분자량은 183.18 g/mol이고, 티오우레아의 분자량은 76.12 g/mol인 것으로 알려져 있으며, 이에 따라, 제2도금액 준비단계(S310)에서 제조되는 제2도금액을 이용하여 제2도금단계(S320)에서 전기도금의 수행시 제2도금액 내에서 티오우레아가 사카린보다 상대적으로 빠른 속도로 확산될 수 있다.
- [78] 제2도금단계(S320)에서 전기도금의 수행이 티오우레아가 사카린보다 기재(100)의 흠(120)이 형성된 부분으로 빠르게 확산됨에 따라, 전기도금이 상대적으로 이루어지지 않는 기재(100)의 흠(120)이 형성된 부분에서 티오우레아가 주로 작용하여 코발트도금층이 형성되는 것을 촉진할 수 있고, 전기도금이 상대적으로 쉽게 이루어지는 요철(110)이 형성된 부분에서 사카린이 주로 작용하여 코발트도금층이 형성되는 것을 방해하게 됨으로써 요철(110)이 형성된 부분과 흠(120)이 형성된 부분에서 코팅층(200)의 두께차가 줄어들 수 있다.
- [79] 즉, 제2도금액 준비단계(S310)에서 제조되는 제2도금액에 사카린과 티오우레아가 모두 포함되면 단차피복성이 개선된 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)을 제조할 수 있다
- [80]
- [81] 제2도금액 준비단계(S310)는 사카린의 농도가 1 내지 20 mM인 제2도금액을 제조하는 단계일 수 있다.
- [82] 제2도금액 준비단계(S310)에서 제조되는 제2도금액 내 사카린의 농도가 1 mM 미만이면 사카린의 양이 부족해 기재(100)의 요철(110)이 형성된 부분에서 코발트도금층이 형성되는 것이 방해되지 못할 수 있다.
- [83] 제2도금액 준비단계(S310)에서 제조되는 제2도금액 내 사카린의 농도가 20 mM을 초과하면 기재(100)의 흠(120)이 형성된 부분에서도 사카린이 과하게 작용함에 따라 코발트도금층이 형성되는 것이 방해되어 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)의 단차피복성이 개선되지 못할 수 있다.
- [84] 제2도금액 준비단계(S310)는 티오우레아의 농도가 20 내지 50 ppm인 제2도금액을 제조하는 단계일 수 있다.
- [85] 제2도금액 준비단계(S310)에서 제조되는 제2도금액 내 티오우레아의 농도가 20 ppm 미만이면 기재(100)의 흠(120)이 형성된 부분에서 티오우레아가 코발트도금층이 형성되는 것을 충분히 촉진하지 못할 수 있다.
- [86] 제2도금액 준비단계(S310)에서 제조되는 제2도금액 내 티오우레아의 농도가 50 ppm을 초과하면 티오우레아의 농도가 사카린의 농도에 비해 너무 높아 기재(100)의 요철(110)이 형성된 부분에서도 티오우레아가 과하게 작용함에 따라, 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)의 단차피복성이 개선되지 못할 수 있다.
- [87]

- [88] 제2도금단계(S320)는 스트라이크 도금층 형성단계(S200)에서 표면에 스트라이크 도금층이 형성된 기재(100)를 제2도금액 준비단계(S310)에서 준비된 제2도금액에 침지하고, 제2도금액에 전류를 인가하여 스트라이크 도금층의 표면에 코발트도금층을 형성한다.
- [89] 제2도금단계(S320)는 표면에 스트라이크 도금층이 형성된 기재(100)와 제2도금액 준비단계(S310)에서 준비된 제2도금액 간의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 10 초과 30 mA/cm²이하가 되도록 기재(100)를 침지한 제2도금액에 전류를 인가하여 코발트도금층을 형성하는 단계일 수 있다.
- [90] 제2도금단계(S320)에서 제2도금액과 기재(100) 간의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 10 mA/cm²이하가 되도록 제2도금액에 전류를 인가하면 제2도금액에 전류를 인가하면 제2도금액에 인가되는 전류의 세기가 약하여 코발트도금층의 형성이 원활하게 이루어지지 않을 뿐만 아니라, 코발트도금층의 형성이 느려져 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)의 생산성이 떨어질 수 있다.
- [91] 제2도금단계(S320)에서 제2도금액과 기재(100) 간의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 30 mA/cm²를 초과하도록 제2도금액에 전류를 인가하면 코발트도금층의 형성시 수소가 과도하게 발생하여 코발트도금층에 기포가 형성되는 문제가 발생할 수 있다.
- [92]
- [93] <실시예 1>
- [94] 길이 방향을 따라 요철(110)과 홈(120)이 교대로 반복 형성된 기재(100)를 준비하였다. 이때, 기재(100)은 SUS 430 재질로 구성되고, 너비와 깊이가 각각 2 mm와 1 mm인 복수 개의 홈(120)이 형성된 것으로 준비하였다.
- [95] 코발트(II) 클로라이드 6수화물(CoCl₂·6H₂O)과 염산 및 물을 혼합하여 코발트(II) 클로라이드 6수화물(CoCl₂·6H₂O)과 염산의 농도가 각각 100g/L와 85ml/L 인 제1도금액을 준비하고, 준비된 제1도금액에 기재(100)를 침지한 후 전기도금하여 기재(100)의 표면에 스트라이크 도금층을 형성하였다.
- [96] 기재(100)의 표면에 스트라이크 도금층 형성시 양극으로는 백금 메쉬(Pt mesh)를 사용하였고, 음극으로는 기재(100)를 사용하였으며, 제1도금액과 기재(100) 사이의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 300 mA/cm²가 되도록 제1도금액에 전류를 80초 동안 인가하였다. 또한, 제1도금액의 온도는 25 °C였고, 제1도금액을 200 rpm으로 교반하였다.
- [97] 코발트 이온을 포함하는 제2도금액을 준비하였다. 보다 자세하게, 코발트(II) 클로라이드 6수화물(CoCl₂·6H₂O), 붕산, 사카린, 티오우레아 및 물을 혼합하여 코발트(II) 클로라이드 6수화물(CoCl₂·6H₂O), 붕산, 사카린 및 티오우레아의 농도가 각각 100 g/L, 35 g/L, 1 mM 및 20 ppm인 제2도금액을 준비하였다.
- [98] 표면에 스트라이크 도금층이 형성된 기재(100)를 제2도금액에 침지하고 전기도금하여 기재(100)의 표면에 코발트도금층을 형성하였다.

[99] 코발트도금층의 형성시 양극으로는 백금 메쉬(Pt mesh)를 사용하였고, 음극으로는 표면에 스트라이크 도금층이 형성된 기재(100)를 사용하였으며, 제2도금액의 온도는 25 °C였고, 제2도금액을 200 rpm으로 교반하였다. 또한, 제2도금액과 기재(100) 사이의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 30 mA/cm²가 되도록 제2도금액에 전류를 8000초 동안 인가하여 고체산화물 연료 전지용 분리판을 제조하였다.

[100]

[101] <비교예 1>

[102] 제2도금액의 제조시 코발트(II) 클로라이드 6수화물($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 붕산, 사카린, 티오우레아 및 물을 혼합하는 것 대신 코발트(II) 클로라이드 6수화물($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 붕산 및 물을 혼합하여 코발트(II) 클로라이드 6수화물($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 붕산의 농도가 각각 100 g/L, 35 g/L인 제2도금액을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고체산화물 연료 전지용 분리판을 제조하였다.

[103]

[104] <비교예 2>

[105] 제2도금액의 제조시 코발트(II) 클로라이드 6수화물($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 붕산, 사카린, 티오우레아 및 물을 혼합하는 것 대신 코발트(II) 클로라이드 6수화물($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 붕산, 티오우레아 및 물을 혼합하여 코발트(II) 클로라이드 6수화물($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 붕산 및 티오우레아의 농도가 각각 100 g/L, 35 g/L 및 20ppm인 제2도금액을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)을 제조하였다.

[106]

[107] <비교예 3>

[108] 제2도금액의 제조시 코발트(II) 클로라이드 6수화물($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 붕산, 사카린, 티오우레아 및 물을 혼합하는 것 대신 코발트(II) 클로라이드 6수화물($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 붕산, 사카린 및 물을 혼합하여 코발트(II) 클로라이드 6수화물($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 붕산 및 사카린의 농도가 각각 100 g/L, 35 g/L 및 1mM인 제2도금액을 제조하는 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 고체산화물 연료 전지용 분리판을 제조하였다.

[109]

[110] <비교예 4>

[111] 코발트도금층의 형성시 제2도금액과 기재(100) 사이의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 30 mA/cm²가 되도록 제2도금액에 전류를 인가하는 것 대신 제2도금액과 기재(100) 사이의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 10 mA/cm²가 되도록 제2도금액에 전류를 인가하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)을 제조하였다.

[112]

[113] <비교예 5>

[114] 코발트도금층의 형성시 제2도금액과 기재(100) 사이의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 30 mA/cm^2 가 되도록 제2도금액에 전류를 인가하는 것 대신 제2도금액과 기재(100) 사이의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 10 mA/cm^2 가 되도록 제2도금액에 전류를 인가하는 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)을 제조하였다.

[115]

[116] <비교예 6>

[117] 코발트도금층의 형성시 제2도금액과 기재(100) 사이의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 30 mA/cm^2 가 되도록 제2도금액에 전류를 인가하는 것 대신 제2도금액과 기재(100) 사이의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 10 mA/cm^2 가 되도록 제2도금액에 전류를 인가하는 것을 제외하고는 비교예 2와 동일한 방법으로 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)을 제조하였다.

[118]

[119] <비교예 7>

[120] 코발트도금층의 형성시 제2도금액과 기재(100) 사이의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 30 mA/cm^2 가 되도록 제2도금액에 전류를 인가하는 것 대신 제2도금액과 기재(100) 사이의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 10 mA/cm^2 가 되도록 제2도금액에 전류를 인가하는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)을 제조하였다.

[121]

[122] <시험예 1>

[123] 시험예 1은 실시예 1과 비교예 1 내지 7에 따라 제조된 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)의 단차피복성(step coverage)을 확인하기 위한 시험이다.

[124] 이를 위해 시험예 1에서는 실시예 1과 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)의 한 쌍의 요철(110)과, 이들 사이에 형성된 홈(120)을 주사전자현미경을 이용해 촬영하였다. 이후 주사전자현미경을 이용하여 얻은 이미지를 이용해 단차피복성을 측정하였다.

[125] 보다 자세하게, 도 3을 참조하면 어느 하나의 요철(110)의 상면에 대응되는 제1지점(1)부터 이웃한 요철(110)의 상면에 대응되는 제9지점(9)까지 총 9개의 지점(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9)에서 스트라이크 도금층과 코발트도금층을 포함한 코팅층(200)의 두께를 측정한 후 측정된 두께와 제1지점(1)에서 측정된 두께의 비율을 계산함으로써 단차피복성(step coverage)을 분석하였다.

[126] 분석 결과를 도 4 내지 7에 나타내었다.

[127] 도 4는 실시예 1에 따라 제조된 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)을 주사전자현미경으로 촬영하여 얻은 이미지이고, 도 5는 비교예 1에 따라 제조된 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)을 주사전자현미경으로 촬영하여 얻은 이미지이다. 도

4 내지 5에는 각각 실시예 1과 비교예 1에 따라 제조된 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)의 제1 내지 9지점(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9)에서 촬영하여 얻은 이미지를 함께 나타내었다.

[128] 도 6은 실시예 1과 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)의 시험예 1에 따른 단차피복성 측정 결과를 나타낸 것이고, 도 7은 비교예 4 내지 7에 따라 제조된 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)의 시험예 1에 따른 단차피복성 측정 결과를 나타낸 것이다.

[129] 도 4 내지 5를 참조하면 실시예 1에 따라 제조된 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)이 비교예 1에 따라 제조된 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)보다 제1 내지 9지점(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9)에서 코팅층(200)이 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있고, 이는 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)의 제조시 제2도금액에 사카린과 티오우레아가 유기첨가제로 포함되면 단차피복성이 개선되는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[130] 도 6을 참조하면 실시예 1에 따라 제조된 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)이 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)보다 단차피복성(step-coverage)이 개선된 것을 확인할 수 있고, 이 또한 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)의 제조시 제2도금액에 사카린과 티오우레아가 포함되면 단차피복성이 개선되는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[131] 보다 자세하게, 고체산화물 연료 전지용 분리판(10)의 제조시 제2도금액에 사카린과 티오우레아가 포함되면 사카린이 요철(110)의 상면 방향에서 우세하게 작용하고, 흠(120)의 내측으로 갈수록 티오우레아가 우세하게 작용함에 따라 단차피복성이 개선되는 것을 확인할 수 있다.

[132] 한편, 도 7을 참조하면 코발트도금액층의 형성시 전류밀도가 10 mA/cm^2 이 되도록 제2도금액에 전류를 인가하면 제2도금액에 유기첨가제로 티오우레아만 혼합되는 경우를 제외하고 단차피복성이 비슷한 것을 확인할 수 있다.

[133]

[134] <참고예>

[135] 참고예는 코발트(II) 클로라이드 6수화물($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 붕산 및 물을 혼합하여 제조되고, 코발트(II) 클로라이드 6수화물($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 붕산의 농도가 각각 100 g/L , 35 g/L 인 도금액에 유기첨가제로 각각 사카린, 티오우레아, 히드록시에틸 셀룰로오스, 젤라틴을 혼합하였을 때 과전압의 변화를 확인하기 위한 시험이다.

[136]

[137] 1 실험 방법

[138] 코발트(II) 클로라이드 6수화물($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 붕산 및 물을 혼합하여 코발트(II) 클로라이드 6수화물($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 붕산의 농도가 각각 100 g/L , 35 g/L 인 도금액을 제조하였다.

- [139] 제조된 도금액에 작동 전극(working electrode), 상대 전극(Counter electrode) 및 기준 전극(Reference electrode)을 침지하였다. 작동 전극과 상대 전극 및 기준 전극으로는 각각 Cu 회전 원반 전극(Rotating Disk Electrode), Pt 상대 전극 및 Ag/AgCl 기준 전극을 사용하였다.
- [140] 작동 전극과 상대 전극 및 기준 전극을 침지한 도금액을 200초 동안 300 rpm으로 교반함과 동시에 도금액과 작동 전극 사이의 반응 면적에 따라 산출되는 전류밀도가 30 mA/cm^2 가 되도록 도금액에 전류를 인가하여 도금액을 안정화하였다.
- [141] 이후 도금액에 전류를 1800초 동안 인가하면서 과전압을 측정하였다.
- [142] 도금액에 전류를 인가할 때 도금액의 온도는 25°C 가 되도록 하였고, 도금액과 작동 전극 사이의 반응 면적에 따라 산출되는 전류밀도가 30 mA/cm^2 이 하였으며, 도금액에 전류를 인가하는 도중 300rpm의 속도로 도금액을 교반하였다.
- [143] 또한, 참조예에서는 도금액에 전류를 1800 초 동안 인가하는 도중에 0 초로부터 400 초에 도달하는 시점에 도금액의 사카린 농도가 0.1mM 이 되도록 사카린을 도금액에 첨가하였다. 아울러, 0초로부터 600 초, 800 초, 1000 초, 1200 초, 1400 초, 1600 초에 도달하는 시점에 각각 사카린을 추가로 투입하여 도금액 내 사카린의 농도가 1, 2, 5, 10, 15, $20 \mu\text{M}$ 이 되도록 하였다.
- [144]
- [145] 아울러, 전술한 방법과 동일한 방법으로 사카린 대신 티오우레아(Thiourea(TU)), 젤라틴(Gelatin(Gel)), 히드록시에틸 셀룰로오스(Hydroxyethyl cellulose(HEC))에 대해서도 과전압 변화를 분석하였고, 유기첨가제의 과전압 변화를 효과적으로 관찰하기 위해 유기첨가제를 투입하지 않는 도금액(VMS)의 과전압 변화도 함께 분석하였다.
- [146] 시간에 따른 도금액 내 유기첨가제의 농도 변화를 아래 표 1에 나타내었다.
- [147] [표1]

		전류 인가 시간(초)								
		0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600
유기첨 가제 (농도단 위)	사카린 (mM)	0	0	0.1	1	2	5	10	15	20
	티오우레 아 (ppm)	0	0	0.1	1	2	5	10	20	50
	젤라틴 (pp m)	0	0	0.1	1	2	5	10	20	50
	히드록시 에틸 셀룰	0	0	0.1	1	2	5	10	20	50

	로오스(ppm)									
	유기첨가제 투입 X	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[148] 분석 결과를 도 8에 나타내었다.

[149] 도 8을 참조하면 젤라틴(Gelatin(Gel))과 히드록시에틸 셀룰로오스(Hydroxyethyl cellulose(HEC))를 유기첨가제로 첨가하는 경우 과전압의 변화가 사카린(Saccharin(Sac))과 티오우레아(Thiourea(TU))를 첨가할 때에 비해 현저히 적은 것을 확인할 수 있다.

[150] 아울러, 사카린의 경우 도금액 내 농도가 1mM일 때 과전압 변화가 급격하게 나타나는 것을 확인할 수 있고, 티오우레아의 경우 도금액 내 농도가 20ppm일 때 과전압 변화가 급격하게 나타나는 것을 확인할 수 있는데, 이는 코발트(II) 클로라이드 6수화물($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 붕산의 농도가 각각 100 g/L, 35 g/L인 도금액에 사카린과 티오우레아를 첨가할 때 각각 도금액제제와 도금촉진제로 작용하기 위해서는 도금액 내 농도가 1 mM과 20 ppm 이상이어야 한다는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[151]

[152] 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구의 범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구의 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

산업상 이용가능성

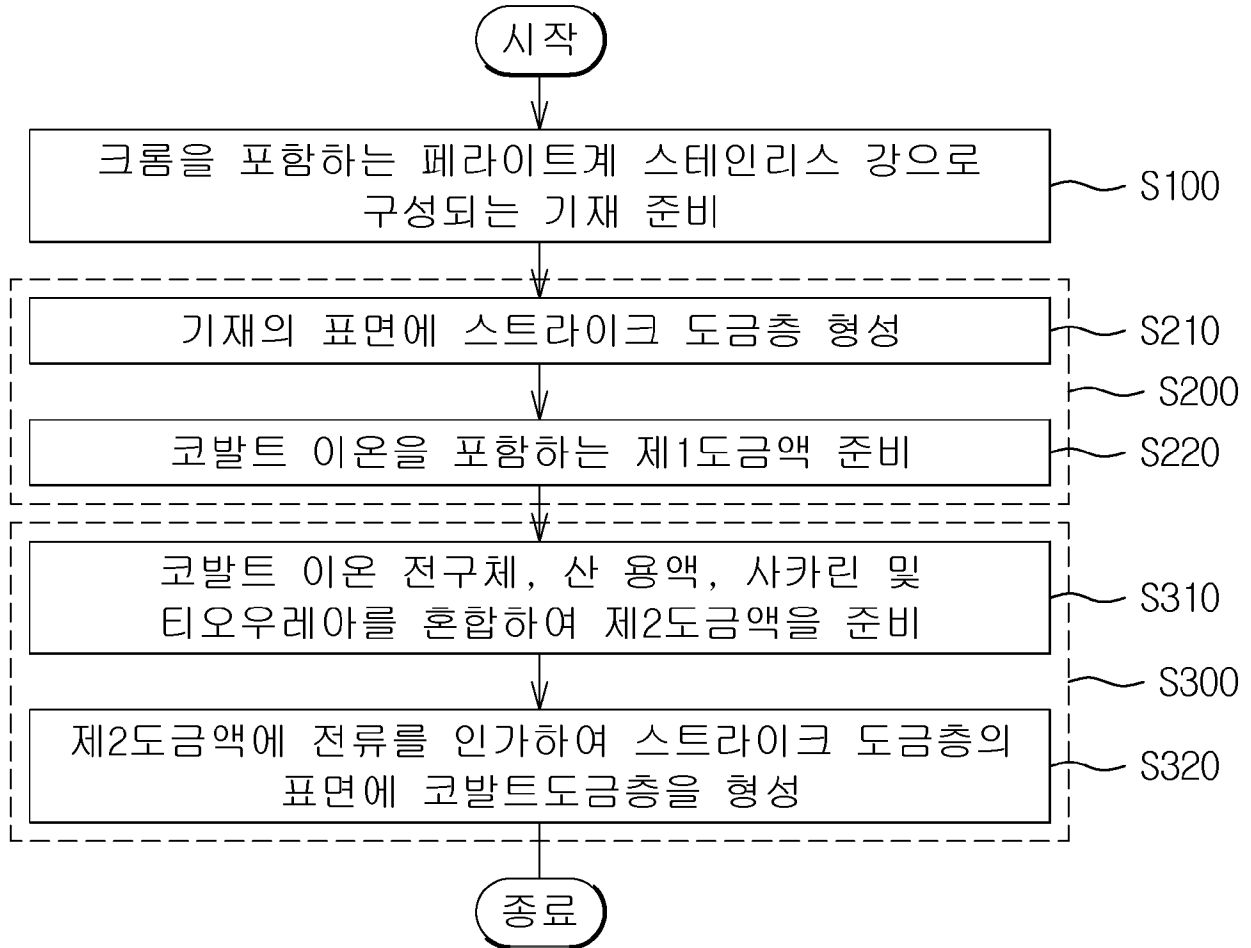
[153] 본 발명은 단차피복성이 개선된 고체산화물 연료 전지용 분리판의 제조방법에 관한 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 크롬을 포함하는 페라이트계 스테인리스 강으로 구성되고, 일면에 길이 방향을 따라 요철과 홈이 교대로 형성된 패턴이 형성된 기재를 준비하는 단계;
코발트 이온을 포함하는 제1도금액에 상기 기재를 침지하고, 상기 기재와 상기 제1도금액 간의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 200 내지 400 mA/cm²이 되도록 상기 제1도금액에 전류를 인가하여 상기 기재의 표면에 스트라이크 도금층을 형성하는 단계; 및
표면에 상기 스트라이크 도금층이 형성된 상기 기재를 사카린과 티오우레아를 포함하는 유기첨가제와 코발트 이온을 포함하는 제2도금액에 침지하고, 상기 제2도금액에 전류를 인가하여 상기 스트라이크 도금층의 표면에 코발트도금층을 형성하여 고체산화물 연료 전지용 분리판을 제조하는 단계;를 포함하는 것
인 단차피복성이 개선된 고체산화물 연료 전지용 분리판의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 스트라이크 도금층을 형성하는 단계는
코발트 이온 전구체와 산 용액을 혼합하여 코발트 이온 전구체의 농도가 90 내지 110 g/L인 제1도금액을 준비하는 단계; 및
상기 기재를 상기 제1도금액에 침지하고 상기 기재와 상기 제1도금액 간의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 200 내지 400 mA/cm²이 되도록 상기 기재를 침지한 상기 제1도금액에 전류를 인가하여 코발트를 포함하여 구성되는 상기 스트라이크 도금층을 형성하는 단계;를 포함하는 것
인 단차피복성이 개선된 고체산화물 연료 전지용 분리판의 제조방법.
- [청구항 3] 제 2항에 있어서, 상기 제1도금액을 준비하는 단계는
상기 코발트 이온 전구체로 염화코발트 6수화물을 혼합하고, 상기 산 용액으로 염산을 혼합하여 상기 제1도금액을 준비하되, 염산의 농도가 80 내지 90 ml/L인 상기 제1도금액을 준비하는 것
인 단차피복성이 개선된 고체산화물 연료 전지용 분리판의 제조방법.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 코발트도금층을 형성하는 단계는
코발트 이온 전구체, 산 용액, 사카린과 티오우레아 중 적어도 하나를 포함하는 유기첨가제를 혼합하여 제2도금액을 준비하는 단계; 및
상기 스트라이크 도금층이 형성된 상기 기재를 상기 제2도금액에 침지하고 상기 기재와 상기 제2도금액 간의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 10 초과 30 mA/cm² 이하가 되도록 상기 기재를 침지한 상기 제2도금액에 전류를 인가하여 상기 코발트도금층을 형성하는 단계;를 포함하는 것
인 단차피복성이 개선된 고체산화물 연료 전지용 분리판의 제조방법.

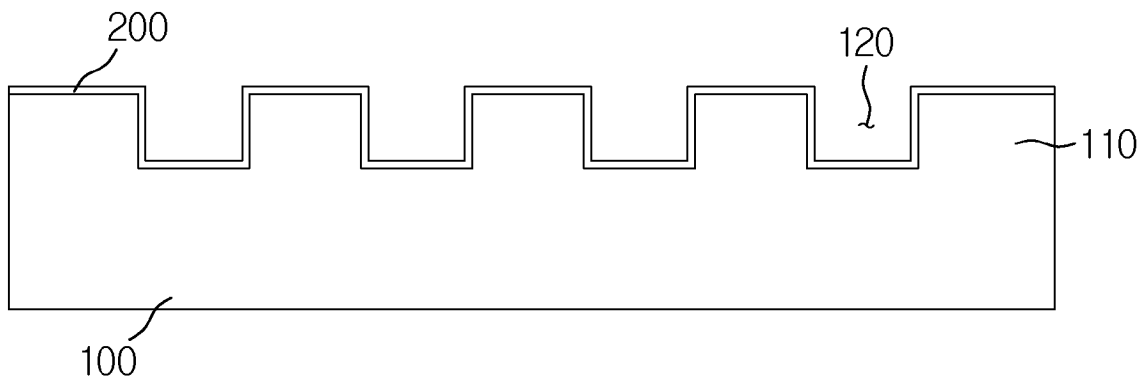
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 제2도금액을 준비하는 단계는
코발트 이온 전구체, 산 용액, 사카린 및 티오우레아를 혼합하여 코발트 이온 전구체, 산 용액, 사카린 및 티오우레아 각각의 농도가 90 내지 110 g/L, 30 내지 40 g/L, 1 내지 20 mM 및 20 내지 50 ppm인 상기 제2도금액을 준비하는 것
인 단차피복성이 개선된 고체산화물 연료 전지용 분리판의 제조방법.

[도1]

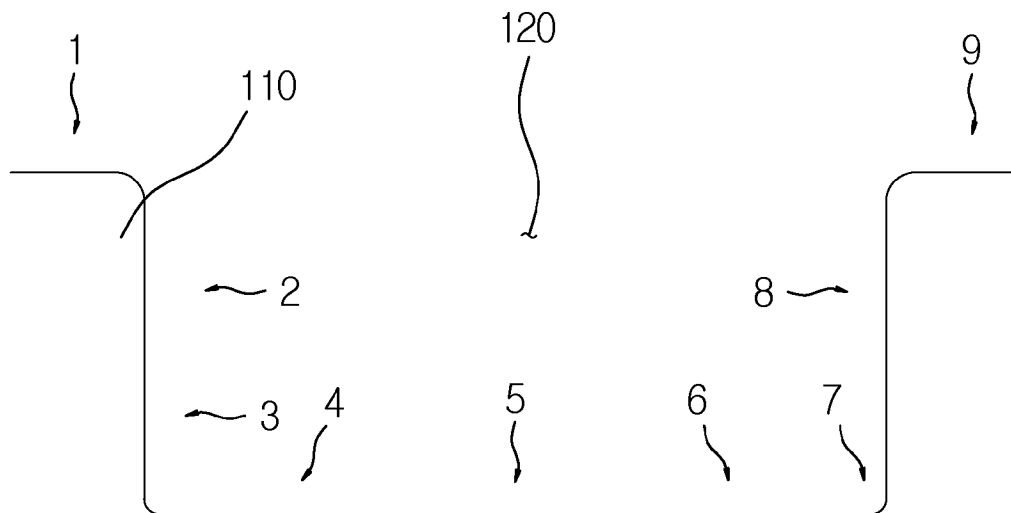


[도2]

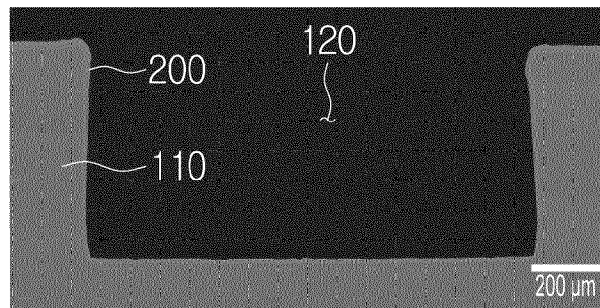
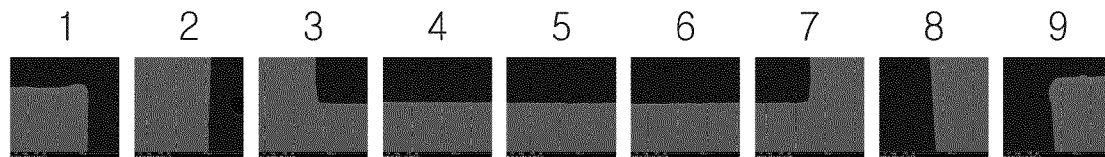
10



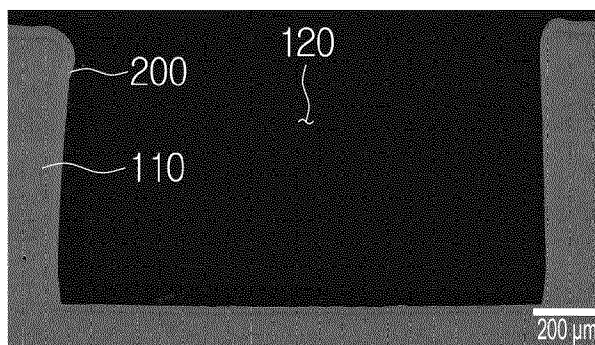
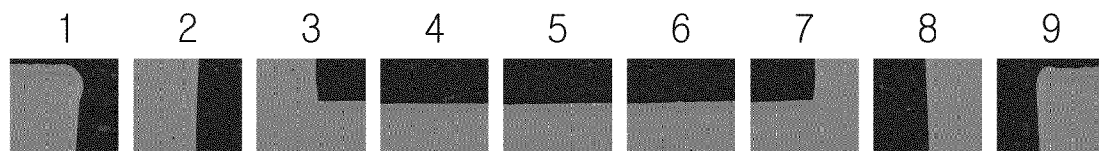
[도3]



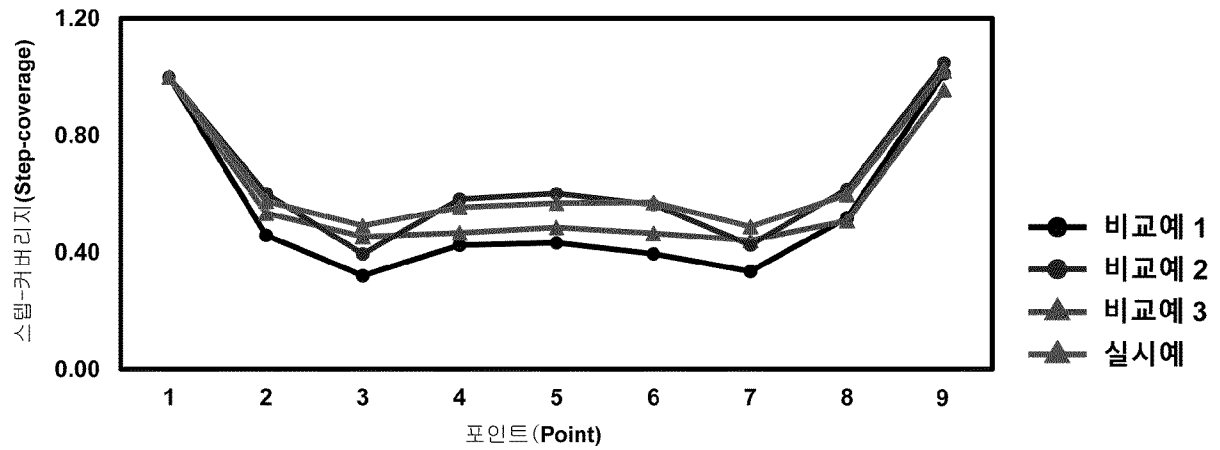
[도4]



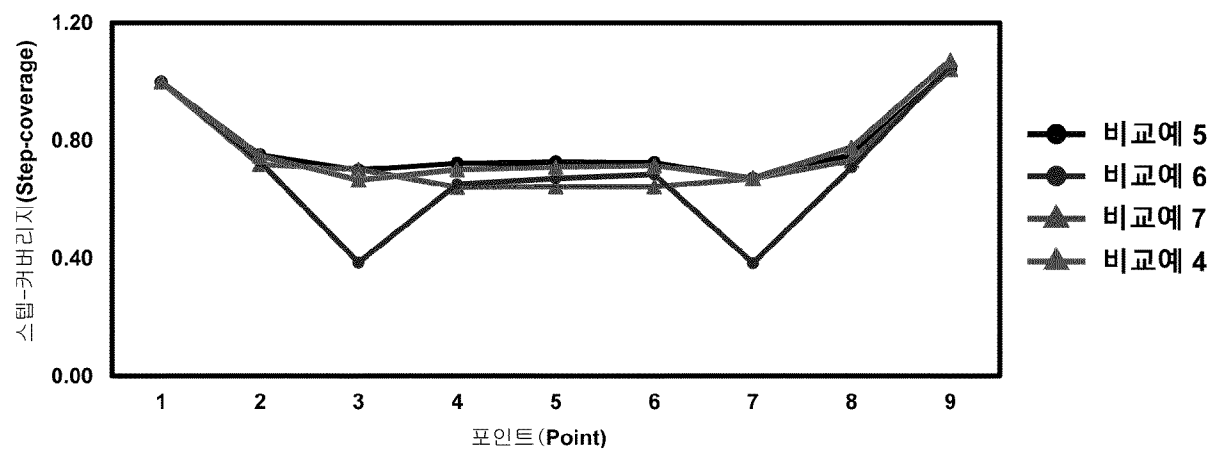
[도5]



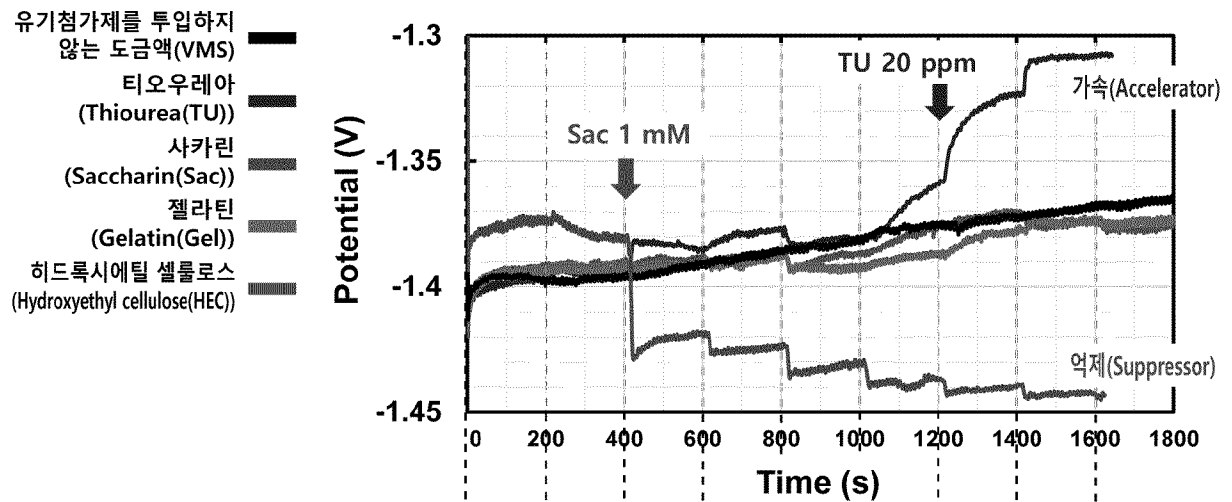
[도6]



[도7]



[도8]



농도(Concentration)

Sac (mM)	0	0.1	1	2	5	10	15	20	-
TU, Gel, HEC (ppm)	0	0.1	1	2	5	10	20	50	-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/014168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 8/0217(2016.01)i; H01M 8/0228(2016.01)i; H01M 8/0206(2016.01)i; H01M 8/0258(2016.01)i; H01M 8/12(2006.01)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)

H01M 8/0217(2016.01); C23C 18/50(2006.01); H01M 50/403(2021.01); H01M 8/02(2006.01); H01M 8/12(2006.01)

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: 단차 피복성 (step coverage), 전기증착 (electro deposition), 고체산화물 연료전지 (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell), 코발트 이온 (cobalt ion), 사카린 (saccharin), 티오우레아 (thiourea)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2023-0102756 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 07 July 2023 (2023-07-07) See abstract; paragraph [0013]; and claims 1 and 2.	1-5
A	KR 10-0669373 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 15 January 2007 (2007-01-15) See abstract; paragraphs [0027] and [0063]; and figure 1.	1-5
A	KR 10-2010-0094948 A (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBELCO STEEL, LTD.)) 27 August 2010 (2010-08-27) See abstract; and claims 1-11.	1-5
A	US 2015-0125777 A1 (TOYO KOHAN CO., LTD.) 07 May 2015 (2015-05-07) See abstract; and claims 1-4.	1-5
A	LALLEMAND, F. et al. Effects of the structure of organic additives in the electrochemical preparation and characterization of CoFe film. Electrochimica acta. 2002, vol. 47, pp. 4149-4156. See abstract; and page 4149.	1-5



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

24 December 2024

Date of mailing of the international search report

24 December 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/014168

Patent document cited in search report				Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
KR	10-2023-0102756	A	07 July 2023		None				
KR	10-0669373	B1	15 January 2007		JP	2006-156386	A	15 June 2006	
					KR	10-0669318	B1	15 January 2007	
					KR	10-0669319	B1	15 January 2007	
					KR	10-2006-0058368	A	30 May 2006	
					KR	10-2006-0058370	A	30 May 2006	
					US	2006-0134501	A1	22 June 2006	
KR	10-2010-0094948	A	27 August 2010		CN	101814615	A	25 August 2010	
					CN	101814615	B	31 October 2012	
					DE	102010007624	A1	21 October 2010	
					DE	102010007624	B4	06 July 2017	
					JP	2011-071080	A	07 April 2011	
					JP	5244078	B2	24 July 2013	
					US	2010-0209786	A1	19 August 2010	
					US	8367241	B2	05 February 2013	
US	2015-0125777	A1	07 May 2015		CN	104428934	A	18 March 2015	
					CN	104428934	B	08 December 2017	
					EP	2874220	A1	20 May 2015	
					JP	6254942	B2	27 December 2017	
					WO	2014-010663	A1	23 June 2016	
					WO	2014-010663	A1	16 January 2014	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 8/0217(2016.01)i; H01M 8/0228(2016.01)i; H01M 8/0206(2016.01)i; H01M 8/0258(2016.01)i; H01M 8/12(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 8/0217(2016.01); C23C 18/50(2006.01); H01M 50/403(2021.01); H01M 8/02(2006.01); H01M 8/12(2006.01) 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: 단차 피복성 (step coverage), 전기증착 (electro deposition), 고체산화물 연료전지 (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell), 코발트 이온 (cobalt ion), 사카린 (saccharin), 티오우레아 (thiourea)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2023-0102756 A (한국에너지기술연구원) 2023.07.07 요약; 단락 [0013]; 청구항 1, 2	1-5
A	KR 10-0669373 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2007.01.15 요약; 단락 [0027], [0063]; 도면 1	1-5
A	KR 10-2010-0094948 A (가부시키가이샤 고베 세이코쇼) 2010.08.27 요약; 청구항 1-11	1-5
A	US 2015-0125777 A1 (TOYO KOHAN CO., LTD.) 2015.05.07 요약; 청구항 1-4	1-5
A	LALLEMAND, F. 등, "Effects of the structure of organic additives in the electrochemical preparation and characterization of CoFe film", Electrochimica acta, 2002, 47권, 페이지 4149-4156 초록; 페이지 4149	1-5
☐ 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 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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 2024년12월24일 (24.12.2024)		국제조사보고서 발송일 2024년12월24일 (24.12.2024)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2023-0102756 A	2023/07/07	없음	
KR 10-0669373 B1	2007/01/15	JP 2006-156386 A	2006/06/15
		KR 10-0669318 B1	2007/01/15
		KR 10-0669319 B1	2007/01/15
		KR 10-2006-0058368 A	2006/05/30
		KR 10-2006-0058370 A	2006/05/30
		US 2006-0134501 A1	2006/06/22
KR 10-2010-0094948 A	2010/08/27	CN 101814615 A	2010/08/25
		CN 101814615 B	2012/10/31
		DE 102010007624 A1	2010/10/21
		DE 102010007624 B4	2017/07/06
		JP 2011-071080 A	2011/04/07
		JP 5244078 B2	2013/07/24
		US 2010-0209786 A1	2010/08/19
		US 8367241 B2	2013/02/05
US 2015-0125777 A1	2015/05/07	CN 104428934 A	2015/03/18
		CN 104428934 B	2017/12/08
		EP 2874220 A1	2015/05/20
		JP 6254942 B2	2017/12/27
		WO 2014-010663 A1	2016/06/23
		WO 2014-010663 A1	2014/01/16