



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2016-0044590  
(43) 공개일자 2016년04월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 8/021* (2016.01) *C22C 13/00* (2006.01)  
*C25D 11/34* (2006.01) *C25D 3/38* (2006.01)  
*C25D 3/46* (2006.01) *C25D 5/10* (2006.01)  
*C25D 5/12* (2006.01) *C25D 7/06* (2006.01)  
*H01M 8/0228* (2016.01) *H01M 8/1018* (2016.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01M 8/021* (2013.01)  
*C22C 13/00* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7009288  
 (22) 출원일자(국제) 2014년09월02일  
 심사청구일자 2016년04월08일  
 (85) 번역문제출일자 2016년04월08일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/004509  
 (87) 국제공개번호 WO 2015/059857  
 국제공개일자 2015년04월30일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2013-219381 2013년10월22일 일본(JP)  
 (뒷면에 계속)

- (71) 출원인  
**제이에프이 스틸 가부시키키가이샤**  
 일본 도쿄도 지요다꾸 우치사이와이쵸 2쵸메 2방  
 3고 히비야 고크사이 비루
- (72) 발명자  
**야노 다카요시**  
 일본국 1000011 도쿄도 지요다꾸 우치사이와이쵸  
 2쵸메 2방 3고 제이에프이 스틸 가부시키키가이샤  
 지적재산부내
- 이시카와 신**  
 일본국 1000011 도쿄도 지요다꾸 우치사이와이쵸  
 2쵸메 2방 3고 제이에프이 스틸 가부시키키가이샤  
 지적재산부내
- (74) 대리인  
**특허법인 아이퍼스**

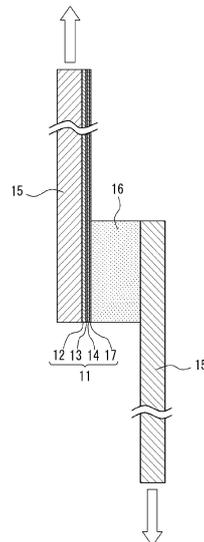
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 스테인리스막**

**(57) 요약**

스테인리스막제의 기체 표면에, 스트라이크 도금층을 통해 Sn 합금층 피막을 피복하고, 해당 스트라이크 도금층의 부착량을 0.001~1g/m<sup>2</sup>로 한다.

**대표도** - 도2



(52) CPC특허분류

*C25D 11/34* (2013.01)  
*C25D 3/38* (2013.01)  
*C25D 3/46* (2013.01)  
*C25D 5/10* (2013.01)  
*C25D 5/12* (2013.01)  
*C25D 7/0614* (2013.01)  
*H01M 8/0228* (2013.01)  
*H01M 2008/1095* (2013.01)  
*Y02E 60/521* (2013.01)

---

(30) 우선권주장

JP-P-2013-227451 2013년10월31일 일본(JP)  
JP-P-2014-002578 2014년01월09일 일본(JP)

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

스테인리스박재의 기체와, 상기 기체 표면에 스트라이크 도금층을 통해 피복한 Sn 합금층 피막을 구비하고, 상기 스트라이크 도금층의 부착량은 0.001~1g/m<sup>2</sup>인 것을 특징으로 하는 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 스테인리스박.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 상기 Sn 합금층 피막은 Ni 및 Fe 중에서 선택한 적어도 일종의 원소를 함유하는 것을 특징으로 하는 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 스테인리스박.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 Sn 합금층 피막은 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, SnFe 및 SnFe<sub>2</sub> 중에서 선택한 적어도 일종을 함유하는 것을 특징으로 하는 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 스테인리스박.

**청구항 4**

제 1 항 내지 제 3 항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 스트라이크 도금층은 Ni, Cu, Ag 및 Au 중에서 선택한 적어도 일종의 원소를 함유하는 것을 특징으로 하는 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 스테인리스박.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서, 상기 스트라이크 도금층은 Ni와 P의 합금층으로 이루어지고, 이 P의 함유량이 5~22질량%의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 스테인리스박.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 Sn 합금층 피막의 표면에, Sn을 포함하는 산화물층을 구비하는 것을 특징으로 하는 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 스테인리스박.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 내식성 및 밀착성이 우수한 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 스테인리스박에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 근래, 지구 환경 보전의 관점에서, 발전 효율이 우수하고, CO<sub>2</sub>를 배출하지 않는 연료 전지의 개발이 진행되고 있다. 이 연료 전지는 H<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>로부터 전기 화학 반응에 의해서 전기를 발생시키는 것으로, 그 기본 구조는 샌드위치와 같은 구조를 갖고 있으며, 전해질막(이온 교환막), 2개의 전극(연료극 및 공기극), O<sub>2</sub>(공기)와 H<sub>2</sub>의 확산층

및 2개의 세퍼레이터로 구성되어 있다.

- [0003] 그리고, 사용되는 전해질막의 종류에 따라, 인산형 연료 전지, 용융 탄산염형 연료 전지, 고체 산화물형 연료 전지, 알칼리형 연료 전지 및 고체 고분자형 연료 전지(PEFC ; proton-exchange membrane fuel cell 또는 polymer electrolyte fuel cell)로 분류되며, 각각 개발이 진행되고 있다.
- [0004] 이들 연료 전지 중, 고체 고분자형 연료 전지는 다른 연료 전지에 비해,
- [0005] (a) 발전 온도가 80℃정도이며, 현격히 낮은 온도에서 발전할 수 있고,
- [0006] (b) 연료 전지 본체의 경량화, 소형화가 가능하며,
- [0007] (c) 단시간에 기동할 수 있고, 연료 효율, 출력 밀도가 높은
- [0008] 등의 이점을 갖고 있다.
- [0009] 이 때문에, 고체 고분자형 연료 전지는 전기 자동차의 탑재용 전원, 가정용 또는 업무용의 정치형 발전기, 휴대용의 소형 발전기로서의 이용이 기대되고 있다.
- [0010] 고체 고분자형 연료 전지는 고분자막을 통해 H<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>로부터 전기를 꺼내는 것이며, 도 1에 나타내는 바와 같이, 막-전극 접합체(1)를, 가스 확산층(2,3)(예를 들어 카본 페이퍼 등) 및 세퍼레이터(4,5)의 사이에 배치하고, 이것을 단일의 구성 요소(소위 단일 셀)로 한다. 그리고, 세퍼레이터(4)와 세퍼레이터(5)의 사이에 기전력을 발생 시킨다.
- [0011] 또한, 상기의 막-전극 접합체(1)는 MEA(Membrane-Electrode Assembly)로 불리고 있으며, 고분자막과 그 막의 표리면에 백금계 촉매를 담지한 카본 블랙 등의 전극 재료를 일체화한 것이고, 두께는 수 10 $\mu$ m~수 100 $\mu$ m이다. 또, 가스 확산층(2,3)은 막-전극 접합체(1)와 일체화되는 경우도 많다.
- [0012] 또, 고체 고분자형 연료 전지를 실용에 제공하는 경우에는 상기와 같은 단일 셀을 직렬로 수십~수백개 연결하여 연료 전지 스택을 구성하고, 사용하는 것이 일반적이다.
- [0013] 여기서, 세퍼레이터(4,5)에는
- [0014] (a) 단일 셀간을 분리하는 격벽으로서의 역할에 부가하여,
- [0015] (b) 발생한 전자를 운반하는 도전체,
- [0016] (c) O<sub>2</sub>(공기)와 H<sub>2</sub>가 흐르는 공기 유로(6), 수소 유로(7),
- [0017] (d) 생성한 물이나 가스를 배출하는 배출로(공기 유로(6), 수소 유로(7)가 겸비)로서의 기능이 요구되므로, 우수한 내구성이나 전기 전도성이 필요하게 된다.
- [0018] 여기서, 내구성에 관해서는 전기 자동차의 탑재용 전원으로서 사용되는 경우에는 약 5000시간으로 상정되어 있다. 또, 가정용의 정치형 발전기 등으로서 사용되는 경우에는 약 40000시간으로 상정되어 있다. 따라서, 세퍼레이터에는 장시간의 발전에 견딜 수 있는 내식성이 요구된다. 그 이유는 부식에 의해서 금속 이온이 용출되면 고분자막(전해질막)의 프로톤 전도성이 저하하기 때문이다.
- [0019] 또, 전기 전도성에 관해서는 세퍼레이터와 가스 확산층의 접촉 저항이 극력 낮은 것이 요망된다. 그 이유는 세퍼레이터와 가스 확산층의 접촉 저항이 증대하면, 고체 고분자형 연료 전지의 발전 효율이 저하하기 때문이다. 즉, 세퍼레이터와 가스 확산층의 접촉 저항이 작을수록, 발전 특성이 우수하다고 할 수 있다.
- [0020] 현재까지, 세퍼레이터로서 그래파이트를 이용한 고체 고분자형 연료 전지가 실용화되고 있다. 이 그래파이트로 이루어지는 세퍼레이터는 접촉 저항이 비교적 낮고, 또한 부식하지 않는다고 하는 이점이 있다. 그러나, 그래파이트제의 세퍼레이터는 충격에 의해서 파손되기 쉬우므로, 소형화가 곤란할 뿐만 아니라, 공기 유로, 수소 유로를 형성하기 위한 가공 코스트가 높다고 하는 결점이 있다. 그래파이트로 이루어지는 세퍼레이터가 갖는 이들 결점은 고체 고분자형 연료 전지의 보급을 방해하는 원인으로 되어 있다.
- [0021] 그래서, 세퍼레이터의 소재로서, 그래파이트 대신에 금속 소재를 적용하는 시도가 이루어지고 있다. 특히, 내구성 향상의 관점에서, 스테인리스강이나 티탄, 티탄 합금 등을 소재로 한 세퍼레이터의 실용화를 위해, 각종 검토가 이루어지고 있다.
- [0022] 예를 들면, 특허문헌 1에는 스테인리스강 또는 티탄 합금 등의 부동태 피막을 형성하기 쉬운 금속을 세퍼레이터

로서 이용하는 기술이 개시되어 있다. 그러나, 부동태 피막의 형성은 접촉 저항의 상승을 초래하게 되며, 발전 효율의 저하로 이어진다. 이 때문에, 이들 금속 소재는 그래파이트 소재에 비해 접촉 저항이 크고, 또한 내식성이 뒤떨어지는 등의 개선해야 할 문제점이 지적되고 있었다.

[0023] 특허문헌 2에는 오스테나이트계 강판(SUS304) 등의 금속 세퍼레이터의 표면에 금 도금을 실시하는 것에 의해, 접촉 저항을 저감하고, 고출력을 확보하는 기술이 개시되어 있다. 그러나, 얇은 금 도금에서는 핀홀의 발생을 방지하는 것이 곤란하고, 반대로 두꺼운 금 도금에서는 코스트의 문제가 남는다.

[0024] 상기의 문제를 해결하는 것으로서, 발명자들은 먼저, 특허문헌 3에 있어서, 「금속제의 기체의 표면에 Sn 합금층으로 이루어지는 피막을 갖고, 해당 피막중에 도전성 입자를 함유하는 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 금속판」을 제안하였다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0025] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본국 특허공개공보 평성8-180883호
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본국 특허공개공보 평성10-228914호
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본국 특허공개공보 제2012-178324호
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본국 특허공개공보 제2013-118096호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0026] 상기 특허문헌 3에 기재한 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 금속판의 개발에 의해, 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터의 사용 환경에서의 내식성을 향상시킬 수 있었다.

[0027] 그러나, 자동차 등에서 사용하는 연료 전지에의 적용에 있어서는 탑재 스페이스나 에너지 효율의 관점에서, 세퍼레이터를 얇게 하여, 한층의 콤팩트화를 도모하는 것이 요구되고 있다.

[0028] 그래서, 발명자들은 특허문헌 4에 있어서, 고 Cr 스테인리스강계의 기체의 소지 표면에 대해, 중간층의 형성 처리를 실행하지 않고, Cr 과부동태 용해 반응이 생기는 애노드 전해 처리를 실시한 후, 즉시 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>층의 형성 처리를 실행하는 연료 전지용 세퍼레이터의 표면 처리 방법을 제안하였다.

[0029] 이것에 의해, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>층 등의 Sn 합금층으로 이루어지는 피막(이하, Sn 합금층 피막이라고도 함)을 박막화한 경우에 있어서도, 우수한 내식성을 갖는 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터가 얻어지게 되었다.

[0030] 그러나, 연료 전지의 제조 공정에서는 기체로부터 Sn 합금층 피막이 박리하지 않도록, 기체와 Sn 합금층 피막의 사이에서 높은 밀착성이 필요하게 된다. 이 점에서, 상기 특허문헌 4에 기재된 기술에서는 예를 들면 세퍼레이터를 원하는 형상으로 가공하는 공정이나 연료 전지 셀을 조립하는 공정, 사용시의 진동이 심한 경우에 있어서, 밀착성이 반드시 충분하다고는 할 수 없는 경우가 있으며, 피막의 박리가 우려되었다.

[0031] 본 발명은 상기의 현상을 감안해서 개발된 것으로, 전기 전도성이 우수한 것은 물론이고, Sn 합금층 피막을 얇게 한 경우에도, 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터 사용 환경에서의 우수한 내식성과, 기체와 Sn 합금층 피막의 사이의 우수한 밀착성을 동시에 얻을 수 있는 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 스테인리스박을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0032] 발명자들은 상기의 과제를 해결하기 위해, 고체 고분자형 연료 전지용 세퍼레이터의 소재로서 스테인리스박을 이용하고, 이 스테인리스박에 대한 각종 피막 형성 처리에 대해, 예의 검토를 실행하였다.

[0033] 그 결과, 이하의 지견을 얻었다.

[0034] [1] 우선, 발명자들은 밀착성의 향상을 도모하기 위해, Sn 합금층 피막의 형성에 앞서, 스테인리스박계의 기체

표면에, 하지 피막으로서 Ni나 Cu와 같은 순 금속층 등으로 이루어지는 스트라이크 도금층의 형성을 시도하였다. 그 결과, 스테인리스박제의 기체 표면에 하지 피막으로서 스트라이크 도금층을 마련함으로써, Sn 합금층 피막의 밀착성이 크게 향상하는 것이 판명되었다. 단, 이러한 스트라이크 도금층을 마련하는 것은 콤팩트화의 점에서는 불리하게 된다.

- [0035] [2] 그래서, 다음에, 발명자들은 상기한 스트라이크 도금층을 마련한 후에, Sn 합금층 피막의 한층의 박막화를 시도하였다. 그러나, Sn 합금층 피막을 얇게 하면, Sn 합금층 피막으로부터 소지에 통하는 결함이 증가하고, 그들 결함을 통해, 스트라이크 도금층이 연속적으로 부식해 버린다. 이것에 의해, 스트라이크 도금층의 상층이 되는 Sn 합금층 피막이 박리되어, 스테인리스박제의 기체가 세퍼레이터 사용 환경에서 노출되게 되므로, 결과적으로 내식성이 크게 열화되는 것이 판명되었다.
- [0036] [3] 그래서, 또한 발명자들은 상기한 Sn 합금층 피막의 박막화를 도모한 경우에 생기는 내식성의 열화를 방지하기 위해, 연구를 진행시켰다.
- [0037] 그 결과, 상기의 스트라이크 도금층의 부착량을 종래보다 적은 0.001~1g/m<sup>2</sup>의 범위로 제어함으로써, 스트라이크 도금층의 연속적인 부식이 억제되고, 그 결과, Sn 합금층 피막의 박리에 수반하는 내식성의 열화를 효과적으로 방지할 수 있고, 또한 밀착성의 열화도 생기지 않는다는 지견을 얻었다.
- [0038] 여기에, 상기의 스트라이크 도금층의 부착량을 0.001~1g/m<sup>2</sup>의 범위로 제어함으로써, 스트라이크 도금층의 연속적인 부식을 억제할 수 있는 이유는 발명자들은 다음과 같이 생각하고 있다.
- [0039] 즉, 스트라이크 도금층의 부착량을 종래보다 적은 범위에서 제어함으로써, 스테인리스박제의 기체 표면에 스트라이크 도금층의 불(不)도금 영역과 같은 불연속부가 생기고, 이 스트라이크 도금층의 불연속부가 부식의 진행을 저지하는 영역으로서 작용한다. 그 결과, Sn 합금층 피막을 얇게 한 경우에도, 스트라이크 도금층의 연속적인 부식이 억제되는 것으로 생각하고 있다.
- [0040] [4] 또, 발명자들은 스트라이크 도금층으로서 Au, Ag, Cu나 Ni 등의 순 금속층, 더 나아가서는 이들 원소 중에서 선택한 적어도 1종을 함유하는 합금층으로 할 수 있지만, 그 중에서도, Ni와 P의 합금층으로 이루어지는 Ni-P 스트라이크 도금층이 재료 코스트도 낮고, 내식성도 우수하기 때문에, 스트라이크 도금층으로서 바람직한 것을 알아내었다. 또한, 발명자들은 특히 이 Ni-P 스트라이크 도금층 중의 P함유량을 5~22질량%의 범위로 제어함으로써, 세퍼레이터 환경에 있어서 장시간 고전위에 노출된 경우에도, 우수한 내식성을 더욱 안정하게 유지할 수 있는 것을 알아내었다.
- [0041] 그 이유로서, 발명자들은 Ni-P 스트라이크 도금층 중의 P함유량을 5~22질량%의 범위로 제어함으로써, 세퍼레이터의 사용 환경에서 더욱 안정된 Ni-P 화합물이 형성되고, 이것에 의해, 스트라이크 도금층의 부식이 한층 억제되기 때문으로 생각하고 있다.
- [0042] [5] 이에 부가해서, 발명자들은 상기한 Sn 합금층 피막의 표면을, Sn을 포함하는 산화물층으로 피복하는 것에 의해, 내식성을 한층 향상시킬 수 있다는 지견을 얻었다.
- [0043] 그 이유로서 발명자들은 Sn을 포함하는 산화물층이 세퍼레이터의 사용 환경에 있어서 극히 안정하기 때문에, Sn 합금층 피막의 표면을, Sn을 포함하는 산화물층으로 피복하는 것에 의해, Sn 합금층 피막의 부식이 효과적으로 억제되는 것으로 생각하고 있다. 그리고, 이러한 효과에 의해, 내식성이 한층 향상하는 것으로 생각하고 있다.
- [0044] 본 발명은 상기의 지견에 입각하는 것이다.
- [0045] 즉, 본 발명의 요지 구성은 다음과 같다.
- [0046] 1. 스테인리스박제의 기체와, 해당 기체 표면에 스트라이크 도금층을 통해 피복한 Sn 합금층 피막을 구비하고, 상기 스트라이크 도금층의 부착량은 0.001~1g/m<sup>2</sup>인 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 스테인리스박.
- [0047] 2. 상기 Sn 합금층 피막은 Ni 및 Fe 중에서 선택한 적어도 일종의 원소를 함유하는 상기 1에 기재된 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 스테인리스박.
- [0048] 3. 상기 Sn 합금층 피막은 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, SnFe 및 SnFe<sub>2</sub> 중에서 선택한 적어도 일종을 함유하는 상기 1 또는 2에 기재된 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 스테인리스박.
- [0049] 4. 상기 스트라이크 도금층은 Ni, Cu, Ag 및 Au 중에서 선택한 적어도 일종의 원소를 함유하는 상기 1~3 중의 어느 하나에 기재된 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 스테인리스박.

[0050] 5. 상기 스트라이크 도금층은 Ni와 P의 합금층으로 이루어지고, 이 P의 함유량이 5~22질량%의 범위에 있는 상기 4에 기재된 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 스테인리스박.

[0051] 6. 상기 Sn 합금층 피막의 표면에, Sn을 포함하는 산화물층을 구비하는 상기 1~5 중의 어느 하나에 기재된 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 스테인리스박.

**발명의 효과**

[0052] 본 발명에 따르면, 콤팩트성을 저해하지 않고, 내식성 및 밀착성이 우수한 연료 전지용 세퍼레이터를 얻을 수 있고, 더 나아가서는 내구성이 우수한 고체 고분자형 연료 전지를 저코스트로 얻을 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0053] 도 1은 연료 전지의 기본 구조를 나타내는 모식도이다.  
 도 2는 밀착성 시험용의 시험편을 나타내는 모식도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0054] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0055] [1] 기체로서 이용하는 금속판

[0056] 본 발명에 있어서, 기체로서 이용하는 스테인리스박에 대해서는 특히 제한은 없지만, 내식성이 우수한 스테인리스 강판(페라이트계 스테인리스 강판, 오스테나이트계 스테인리스 강판, 2상 스테인리스 강판)이 특히 유리하게 적합하다.

[0057] 예를 들면, SUS447J1(Cr : 30질량%), SUS445J1(Cr : 22질량%), SUS316L(Cr : 18질량%) 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 특히, Cr을 30질량% 정도 함유하는 SUS447J1은 내식성이 높기 때문에, 엄격한 내식성이 요구되는 환경하에서 사용되는 고체 고분자형 연료 전지 세퍼레이터 기체로서, 특히 유리하게 적합하다.

[0058] 또, 연료 전지 스택시의 탑재 스페이스나 중량을 감안하면, 세퍼레이터용 스테인리스박의 판 두께는 0.03~0.3mm의 범위로 하는 것이 바람직하다. 세퍼레이터용 스테인리스박의 판 두께가 0.03mm이하이면, 스테인리스박의 생산 효율이 저하한다. 한편, 0.3mm를 넘으면, 스택시의 탑재 스페이스나 중량이 증가한다. 더욱 바람직하게는 0.03~0.1mm의 범위이다.

[0059] [2] Sn 합금층 피막

[0060] 상기 기체의 표면에 피복하는 Sn 합금층 피막으로서는 고체 고분자형 연료 전지용의 세퍼레이터의 사용 환경(pH : 3(황산 환경), 사용 온도 : 80℃)에 있어서 내식성이 우수한 Ni 혹은 Fe를 포함하는 Sn합금을 사용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, SnFe 혹은 SnFe<sub>2</sub>이다. 특히 바람직하게는 금속간 화합물의 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>이다.

[0061] 여기에, 고체 고분자형 연료 전지용의 세퍼레이터의 사용 환경에 있어서, 상기한 바와 같은 Sn합금이 내식성이 우수한 이유는 다음과 같다고 생각된다.

[0062] 즉, 금속 Sn단체에 있어서의 Sn-Sn결합보다도 Sn합금에 있어서의 결합, 예를 들면 Sn-Ni 또는 Sn-Fe결합 쪽이 더욱 안정된 결합 상태를 취하기 때문에 내식성이 향상한다. 특히, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>는 Ni-Sn의 2원 합금 상태도에 의하면 형성되는 온도가 790℃이상으로 고온의 영역에 있고, Sn-Ni결합이 매우 안정하기 때문에, 우수한 내식성이 얻어지는 것으로 생각된다.

[0063] 여기에, Sn 합금층 피막의 막 두께는 연료 전지 스택시의 탑재 스페이스나 중량을 고려하면, 5μm이하로 하는 것이 바람직하다. 그러나, Sn 합금층 피막의 막 두께가 0.1μm미만이 되면, 도금 결합이 증가하여 내식성이 열화되기 쉬워진다. 이 때문에, Sn 합금층 피막의 막 두께는 0.1μm이상으로 하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 0.5~3μm의 범위이다.

[0064] 또한, 스테인리스박 기체의 표면에 상기 Sn 합금층 피막을 형성하기 위해서는 도금법을 이용하는 것이 바람직하며, 이 경우는 종래 공지된 도금 방법으로, 소정의 조성으로 조정된 도금액 중에 기체를 침지시키고, 전기 도금을 실시하면 좋다.

- [0065] [3] 스트라이크 도금
- [0066] 또, 본 발명에서는 스테인리스박 기체와 Sn 합금층 피막의 사이에 스트라이크 도금층을 마련함으로써, 피막과 기체의 밀착성을 향상시키고 있다. 여기에, 스테인리스박 기체와 Sn 합금층 피막의 사이에 스트라이크 도금층을 마련함으로써, 피막과 기체의 밀착성이 향상하는 이유는 발명자들은 다음과 같이 생각하고 있다.
- [0067] 즉, 스트라이크 도금층이 없는 경우, 스테인리스박 기체 표면에 불활성인 부동태 피막 등이 형성되기 쉽고, 높은 밀착성이 얻어진다고는 한정되지 않는다. 한편, 스트라이크 도금층을 마련하면, 상기의 부동태 피막 등의 형성이 억제되어 스테인리스박 기체 표면이 불활성이 되기 어렵고, 그 결과, 기체와 Sn 합금층 피막의 사이의 밀착성이 향상하는 것으로 생각하고 있다.
- [0068] 또한, 스트라이크 도금층에 요철 등이 있는 경우에는 앵커 효과에 의해 밀착성이 한층 향상하므로, 더욱 유리하다.
- [0069] 이와 같이, 본 발명의 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 스테인리스박에서는 기체와 Sn 합금층 피막의 사이에서 우수한 밀착성이 얻어지므로, 밀착성이 필요하게 되는 세퍼레이터를 원하는 형상으로 가공하는 공정이나 연료 전지 셀을 조립하는 공정, 사용시의 진동이 심한 경우에 유리하게 된다.
- [0070] 그리고, 본 발명에서는 상기의 스트라이크 도금층의 부착량을 이하의 범위로 제어하는 것이 극히 중요하다.
- [0071] 스트라이크 도금층의 부착량 :  $0.001 \sim 1g/m^2$
- [0072] 스트라이크 도금층의 부착량을 상기의 범위로 제어함으로써, Sn 합금층 피막을 얇게 한 경우에도, 세퍼레이터 사용 환경에 있어서의 내식성을 유지할 수 있다. 그 이유는 발명자들은 다음과 같이 생각하고 있다.
- [0073] 즉, 통상, Sn 합금층 피막의 막 두께의 감소에 수반하여, Sn 합금층 피막으로부터 기체에 통하는 피막 중 결합이 증가한다. 그 결과, 상기의 결합을 통해, 스테인리스박 기체와 Sn 합금층 피막의 사이에 있는 스트라이크 도금층이 평면 방향으로 연속적이고 또한 균일하게 넓게 부식하여, 그 상층의 Sn 합금층 피막이 스테인리스박 기체로부터 박리해 버린다. Sn 합금층 피막이 박리되면, 스테인리스강 기체가 세퍼레이터 사용 환경하에서 노출되기 때문에, 내식성이 저하한다.
- [0074] 이에 반해, 스트라이크 도금층의 부착량을 극히 적은 범위에서 제어하면, 스트라이크 도금층이 기체 표면에 불연속 또는 불균일하게 형성되는, 환언하면 기체 표면의 일부에 스트라이크 도금층의 불도금 영역과 같은 불연속부가 생기게 된다. 그리고, 이 스트라이크 도금층의 불연속부가 부식의 진행을 저지하는 영역으로서 작용하게 되어, Sn 합금층 피막을 얇게 한 경우에도, 스트라이크 도금층의 연속적이고 또한 균일한 부식을 억제할 수 있다. 그리고, 그 결과, 내식성의 열화를 방지할 수 있다.
- [0075] 여기에, 스트라이크 도금층의 부착량이  $0.001g/m^2$ 미만이면, 스테인리스박 기체와 Sn 합금층 피막의 밀착성이 저하한다. 한편, 스트라이크 도금층의 부착량이  $1g/m^2$ 를 넘으면, Sn 합금층 피막의 막 두께를 얇게 한 경우의 내식성을 유지할 수 없다. 따라서, 스트라이크 도금의 부착량은  $0.001 \sim 1g/m^2$ 의 범위로 제어한다. 바람직하게는  $0.003 \sim 0.5g/m^2$ 의 범위, 더욱 바람직하게는  $0.003 \sim 0.3g/m^2$ 의 범위, 더욱 바람직하게는  $0.005 \sim 0.05g/m^2$ 의 범위이다.
- [0076] 또한, 스트라이크 도금층으로서는 Au, Ag, Cu나 Ni 등의 순 금속층, 더 나아가서는 이들 원소 중에서 선택한 적어도 일종을 함유하는 합금층으로 하는 것이 바람직하며, 재료 코스트를 고려하면, Ni스트라이크 도금이나 Ni와 P의 합금층으로 이루어지는 Ni-P 스트라이크 도금을 실시하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0077] 특히, Ni-P 스트라이크 도금을 실시하는 경우, Ni-P 스트라이크 도금층 중의 P함유량을 5~22질량%의 범위로 제어하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0078] Ni-P 스트라이크 도금층 중의 P함유량 : 5~22질량%
- [0079] Ni-P 스트라이크 도금층 중의 P함유량을 상기의 범위로 제어함으로써, 세퍼레이터 환경에 있어서 장시간 고전위에 노출된 경우에도, 우수한 내식성을 더욱 안정하게 유지할 수 있다. 그 이유는 발명자들은 다음과 같이 생각하고 있다.
- [0080] 즉, Ni-P 스트라이크 도금층 중의 P함유량을 5~22질량%의 범위로 제어함으로써, 세퍼레이터의 사용 환경에서 더욱 안정된 Ni-P화합물이 형성되고, 이것에 의해, 스트라이크 도금층의 부식이 더욱 장시간, 효과적으로 억제되기 때문으로 생각하고 있다.

- [0081] 여기에, Ni-P 스트라이크 도금층 중의 P함유량이 5질량%미만이면, Ni-P화합물의 내산성 향상 효과가 충분하지 않고, 산성인 세퍼레이터 환경에 있어서 장시간 고전위에 노출된 경우에, 우수한 내식성을 유지한다고 하는 점에서는 바람직하지 않다. 또, Ni-P 스트라이크 도금층 중의 P함유량이 22질량%를 넘으면, Ni-P 스트라이크 도금의 조성이 불균일하게 되기 쉽고, 역시 세퍼레이터 환경에 있어서 장시간 고전위에 노출된 경우에, 우수한 내식성을 유지한다고 하는 점에서는 바람직하지 않다. 따라서, Ni-P 스트라이크 도금층 중의 P함유량은 5~22질량%의 범위로 제어하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 7~20질량%의 범위, 더욱 바람직하게는 10~18질량%의 범위이다.
- [0082] 또한, 스트라이크 도금층의 형성 방법은 종래 공지의 도금 방법으로, 적절한 조성으로 조정된 도금욕 중에서 전기 도금 혹은 무전해 도금을 실시하면 좋다. 또, 스트라이크 도금층의 부착량은 도금욕 중의 체류 시간, 즉 도금 시간에 의해 조정할 수 있다.
- [0083] 또, Ni-P 스트라이크 도금층 중의 P함유량은 도금욕 중의 P농도나, 전기 도금시의 전류 밀도 등에 의해 조정할 수 있다.
- [0084] [4] Sn을 포함하는 산화물층
- [0085] 또, 본 발명의 세퍼레이터용 스테인리스박에서는 상기한 Sn 합금층 피막의 표면을, Sn을 포함하는 산화물층으로 피복하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 세퍼레이터의 사용 환경하에서 장시간 사용했을 때의 내식성을 한층 향상시킬 수 있다.
- [0086] 여기서, Sn 합금층 피막의 표면에 피복하는 Sn을 포함하는 산화물층은 대기 환경하에서 형성되는 자연 산화 피막이 아닌, 산성 용액에 침지시키는 등의 처리를 실시함으로써 의도적으로 형성시킨 산화 피막을 말한다. 또한, 자연 산화 피막의 막 두께는 통상 2~3nm 정도이다.
- [0087] 상기 Sn을 포함하는 산화물층의 주성분으로서 SnO<sub>2</sub>가 바람직하다. 또, 그 막 두께는 5~50nm의 범위에 있는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 10~30nm의 범위이다. 그 이유는 Sn을 포함하는 산화물층이 너무 두꺼워지면, 도전성 저하의 원인으로 되기 때문이다. 한편, Sn을 포함하는 산화물층이 너무 얇으면, 세퍼레이터의 사용 환경에 있어서의 내식성 향상 효과가 얻어지지 않기 때문이다.
- [0088] 또, Sn을 포함하는 산화물층을 Sn 합금층 피막의 표면에 피복하는 것에 의해, 세퍼레이터의 사용 환경하에서 장시간 사용했을 때의 내식성이 향상하는 이유는 Sn을 포함하는 산화물층은 세퍼레이터의 사용 환경에 있어서 극히 안정하므로, 이 Sn을 포함하는 산화물층을 Sn 합금층 피막의 표면에 형성하는 것에 의해서, Sn 합금층 피막의 부식이 효과적으로 억제되기 때문으로 생각하고 있다.
- [0089] 또한, 자연 산화 피막이 아닌, 산성 용액에 침지시키는 등의 처리를 실시하는 것에 의해 의도적으로 산화 피막을 형성하는 것은 이러한 처리를 실행하는 것에 의해서, 산화 피막을 Sn 합금층 피막의 표면에 균일하고 또한 치밀하게 형성할 수 있어, Sn 합금층 피막의 부식을 극히 효과적으로 억제할 수 있기 때문이다.
- [0090] 상기의 Sn을 포함하는 산화물층의 형성에는 과산화수소, 질산 등의 산화성을 갖는 산성 수용액 중에 침지하는 방법이나, 전기 화학적으로 애노드 전해 처리하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0091] 예를 들면, 상기한 Sn 합금층 피막을 형성한 세퍼레이터용 스테인리스박을 온도 60℃, pH:1의 황산 수용액 중에서 전류 밀도: +1mA/cm<sup>2</sup>로 해서 5분간 통전함으로써, 상기한 Sn을 포함하는 산화물층을 형성할 수 있다.
- [0092] 또한, Sn을 포함하는 산화물층을 형성하는 방법으로서 상기에 열거한 방법에 한정되는 것은 아니며, 물리적 기상 성장법(PVD법)이나, 화학적 기상 성장법(CVD법), 코팅법 등도 들 수 있다.
- [0093] [5] 기타
- [0094] 또, 세퍼레이터 요구 특성의 하나인 도전성을 향상시키기 위해, 스테인리스박체의 기체의 표면에, 스트라이크 도금층을 통해 Sn 합금층 피막을 피복한 후, 혹은 스트라이크 도금층을 통해 Sn 합금층 피막을 피복하고 Sn을 포함하는 산화물층을 형성시킨 후, 또한 이 Sn 합금층 피막상 혹은 Sn을 포함하는 산화물층상에 전기 저항이 낮은 도전층을 피복할 수 있다. 예를 들면, 접촉 저항을 저감시킬 목적으로, 순 금속층, 도전성 고분자층, 도전성 입자를 포함한 합금층 또는 도전성 입자를 포함한 고분자층을 상기 Sn 합금층 피막상 또는 Sn을 포함하는 산화물층상에 피복해도 좋다.
- [0095] <실시예>

- [0096] 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터는 온도 : 80℃, pH : 3 정도의 엄격한 환경에서 사용되기 때문에, 우수한 내식성이 요구된다. 또, 연료 전지의 제조 공정, 예를 들면 세퍼레이터를 원하는 형상으로 가공하는 공정이나 연료 전지 셀을 조립하는 공정에 있어서, 스테인리스박 기체로부터 Sn 합금층 피막이 박리하지 않도록, 스테인리스박 기체와 Sn 합금층 피막의 사이에 높은 밀착성이 요구된다. 또한, 스테인리스박 기체 표면에 피막을 형성한 후의 판 두께 증가율을 저감하여, 연료 전지의 콤팩트성을 향상시키는 것이 요구된다. 그래서, 이들 요구 특성을 감안하여, 후술하는 시료에 대해, 이하의 3개의 평가를 실시하였다.
- [0097] [1] 내식성(세퍼레이터 사용 환경에서의 안정성)의 평가
- [0098] (a) 20시간 경과시의 내식성의 평가
- [0099] 스테인리스강은 일반적으로, 인가되는 전위가 높아질수록 과부동태 용해하기 쉽고, 내식성이 열화하기 쉽다. 그래서, 세퍼레이터 사용 환경에 있어서 고전위 환경에 노출된 경우의 안정성을 평가하기 위해, 시료를 온도 : 80℃, pH : 3의 황산 수용액 중에 침지하고, 참조 전극에 Ag/AgCl(포화 KCl)을 이용해서, 0.9V(vs.SHE)의 전위로 20시간 유지하고, 20시간 경과시의 전류 밀도의 값을 측정하였다. 이 20시간 경과시의 전류 밀도의 값에 의해, 이하의 기준으로, 세퍼레이터 사용 환경에 있어서의 20시간 경과시의 내식성을 평가하였다.
- [0100] ◎(합격, 특히 우수함) : 20시간 경과시의 전류 밀도 0.015 μA/cm<sup>2</sup>미만
- [0101] ○(합격) : 20시간 경과시의 전류 밀도 0.015 μA/cm<sup>2</sup>이상 0.2 μA/cm<sup>2</sup>미만
- [0102] ×(불합격) : 20시간 경과시의 전류 밀도 0.2 μA/cm<sup>2</sup>이상
- [0103] (b) 50시간 경과시의 내식성의 평가
- [0104] 또한, 스트라이크 도금층으로서 Ni-P 스트라이크 도금층을 형성하고, 또한 20시간 경과시에 양호한 내식성이 얻어진 각 시료에 대해, 이하의 평가를 실시하였다.
- [0105] 즉, 세퍼레이터 사용 환경에 있어서 고전위 환경에 의해 장시간 노출된 경우의 안정성을 평가하기 위해, 시료를 온도 : 80℃, pH : 3의 황산 수용액 중에 침지하고, 참조 전극에 Ag/AgCl(포화 KCl)를 이용하여, 0.9V(vs.SHE)의 전위로 50시간 유지하고, 20시간 경과시 및 50시간 경과시의 전류 밀도의 값을 측정하였다. 그리고, 20시간 경과시의 전류 밀도에 대한 50시간 경과시의 전류 밀도의 비율[(50시간 경과시의 전류 밀도)/(20시간 경과시의 전류 밀도)×100]을 구하였다. 이 20시간 경과시의 전류 밀도에 대한 50시간 경과시의 전류 밀도의 비율에 의해, 이하의 기준으로, 세퍼레이터 사용 환경에 있어서의 50시간 경과시의 내식성을 평가하였다.
- [0106] ◎(합격, 특히 우수함) : 20시간 경과시의 전류 밀도에 대한 50시간 경과시의 전류 밀도의 비율 80%미만
- [0107] ○(합격) : 20시간 경과시의 전류 밀도에 대한 50시간 경과시의 전류 밀도의 비율 80%이상 100%미만
- [0108] ×(불합격) : 20시간 경과시의 전류 밀도에 대한 50시간 경과시의 전류 밀도의 비율 100%이상
- [0109] [2] 밀착성의 평가
- [0110] 기체(두께 : 0.05mm)의 표면에 피막을 형성한 시료를 25mmW×80mmL로 절단하였다. 다음에, 절단한 시료와 25mmW×80mmL×1mmt의 냉연강판을 피막이 형성된 면에서 일부가 중첩되도록 접합하고, 도 2에 나타내는 바와 같은 밀착성 평가용의 시험편을 제작하였다. 여기서, 시료와 냉연강판의 접합에는 접착제(선라이즈 MSI(Sunrise MSI Corporation)제 : E-56)를 이용하고, 또 접착제의 두께가 2mm, 접착 면적이 25mmW×20mmL로 되도록 접합하였다. 또한, 시료(기체)의 판 두께가 얇기 때문에, 상기의 냉연강판을 접착한 면과 반대측의 면에도, 별도의 냉연강판(25mmW×80mmL×1mmt)을 접합해서 보강하였다.
- [0111] 도 2 중, '11'은 시료, '12'는 스테인리스박 기체, '13'은 스트라이크 도금층, '14'는 Sn 합금층 피막, '15'는 냉연강판, '16'은 접착제, '17'은 Sn을 포함하는 산화물층이다.
- [0112] 이와 같이 해서 얻어진 밀착성 평가용의 시험편을, 인장 시험기에 의해 양측으로부터 인장하여, 기체와 피막이 박리했을 때의 인장 강도(박리 강도)를 구하고, 다음의 기준에서 피막의 밀착성을 평가하였다.
- [0113] ◎(합격, 특히 우수함) : 박리 강도 6MPa이상
- [0114] ○(합격) : 박리 강도 2MPa이상 6MPa미만
- [0115] ×(불합격) : 박리 강도 2MPa미만

- [0116] [3] 콤팩트성의 평가
- [0117] 이하의 계산식에 의해서 판 두께 증가율을 계산하고, 다음의 기준에서 연료 전지 스택시의 콤팩트성을 평가하였다.
- [0118] 판 두께 증가율(%)=[(편면당 피막 막 두께)×2]/[스테인리스막 기체의 막 두께]×100
- [0119] ○(합격) : 판 두께 증가율 20%이하
- [0120] ×(불합격) : 판 두께 증가율 20%초과
- [0121] 또한, 여기서 말하는 피막 막 두께는 부착량으로부터 환산한 스트라이크 도금층의 평균 막 두께와 Sn 합금층 피막의 막 두께의 합계, 혹은 부착량으로부터 환산한 스트라이크 도금층의 평균 막 두께와 Sn 합금층 피막 및 Sn을 포함하는 산화물층의 막 두께의 합계이다.
- [0122] <실시에 1>
- [0123] 판 두께 0.05mm의 SUS447J1(Cr : 30질량%), SUS445J1(Cr : 22질량%), SUS316L(Cr:18질량%)을 스테인리스막 기체로서 이용하고, 탈지 등의 적절한 전처리를 실시한 후, 하기의 도금욕 조성 및 도금 조건으로, 스테인리스막 기체상에 표 1에 나타내는 부착량으로 되는 스트라이크 도금층을 형성하였다. 다음에, 하기의 도금욕 조성 및 도금 조건으로, 상기 스트라이크 도금층을 실시한 스테인리스막 기체상에, 표 1에 나타내는 평균 막 두께로 되는 Sn 합금층 피막을 형성하고, 세퍼레이터용의 스테인리스막을 얻었다.
- [0124] 또, 일부의 시료에서는 상기와 같이 해서 얻어진 세퍼레이터용 스테인리스막을 온도 : 60℃, pH : 1의 황산 수용액 중에서 전류 밀도 : +1mA/cm<sup>2</sup>로 해서 5분간 통전함으로써, 상기 Sn 합금층 피막의 표면에 Sn을 포함하는 산화물층을 형성하였다.
- [0125] 이렇게 해서 얻어진 세퍼레이터용의 스테인리스막을 이용하여, 상기의 요령으로 각종 특성의 평가를 실행하였다.
- [0126] 또한, 스트라이크 도금층의 부착량, Sn 합금층 피막의 평균 막 두께 및 Sn을 포함하는 산화물층의 평균 막 두께는 미리, 도금 시간 혹은 애노드 전해 시간의 관계를 조사해 두는 것에 의해, 각각 제어하였다. 또, 비교를 위해, 스트라이크 도금층을 마련하지 않았던 세퍼레이터용의 스테인리스막에 대해서도 제작하고, 상기와 동일한 요령으로 각종 특성의 평가를 실행하였다.
- [0127] 여기에, 스트라이크 도금층의 부착량은 하기의 방법으로 측정하였다. 우선, 기체(두께 : 0.05mm)의 표면에 스트라이크 도금층을 형성한 시료를 약 50mmW×50mmL로 절단하고, 2변의 길이를 노기스로 측정하고, 시료 면적을 산출하였다. 다음에, 스트라이크 도금층을 용해 가능한 용액중(이하, 공지의 박리액을 이용하면 좋고, 예를 들면 Ni, Ni-P 및 Cu스트라이크 도금에서는 30%질산, Ag스트라이크 도금에서는 90%황산+10%질산, Au스트라이크 도금에서는 시안화나트륨 30g/L+과산화수소 40 mL/L)에 시료를 10분간 침지하여 스트라이크 도금층을 용해시키고, 용액중에 용해한 스트라이크 도금층 구성 원소를 ICP(Inductively Coupled Plasma) 발광 분광 분석 장치로 정량하고, 시료 면적을 나누는 것에 의해, 도금 부착량(g/m<sup>2</sup>)을 산출하였다. 또, 이 도금 부착량을 스트라이크 도금 금속의 밀도로 나누는 것에 의해, 스트라이크 도금층의 평균 막 두께를 구하였다. 또한, 스트라이크 도금을 형성하고 있지 않은 시료에 대해서는 표 1 중, 스트라이크 도금층의 부착량 및 환산 평균 막 두께의 란을 모두 「-」로 하고 있다.
- [0128] 또, Sn 합금층 피막의 평균 막 두께는 하기의 방법으로 측정하였다. 우선, 기체(두께 : 0.05mm)의 표면에 스트라이크 도금층 및 Sn 합금층 피막을 형성한 시료를 약 10mmW×15mmL로 절단하였다. 다음에, 시료를 수지중에 매립하고, 단면을 연마한 후, 주사형 전자 현미경(SEM)으로 관찰함으로써, Sn 합금층 피막의 막 두께를 측정하였다. 또한, Sn 합금층 피막의 막 두께의 측정은 각각, Sn 합금층 피막을 형성한 동일한 시료로부터 상기의 형상으로 절단한 10개의 시료에 대해 실행하고, 이들 평균값을 Sn 합금층 피막의 평균 막 두께로 하였다.
- [0129] 여기서, Sn 합금층 피막의 조성은 SEM 관찰시에 실시한 에너지 분산형 X선 분광기(EDX) 및 X선 회절 장치(XRD)에 의해 동정(同定)하였다.
- [0130] 또한, Sn을 포함하는 산화물층의 평균 막 두께는 하기의 방법으로 측정하였다. 우선, 기체(두께 : 0.05mm)의 표면에 스트라이크 도금층 및 Sn 합금층 피막에 부가해서, Sn을 포함하는 산화물층을 형성한 시료를 집속 이온 빔으로 가공함으로써, 단면 관찰용 박막을 제작하였다. 다음에, 제작한 단면 관찰용 박막을 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰함으로써, Sn을 포함하는 산화물층의 평균 막 두께를 측정하였다. 또한, Sn을 포함하는 산화물층

의 막 두께의 측정은 제작한 단면 관찰용 박막의 Sn을 포함하는 산화물층의 막 두께를 3점 측정하고, 이들 평균 값을, Sn을 포함하는 산화물층의 평균 막 두께로 하였다.

- [0131] 여기서, 산화물층의 조성은 TEM 관찰시에 실시한 에너지 분산형 X선 분광기(EDX) 및 X선 광전자 분광법(XPS)에 의해 동정하였다.
- [0132] (스트라이크 도금층의 도금욕 조성 및 도금 조건)
- [0133] <Ni 스트라이크 도금>
- [0134] 염화 니켈 : 240g/L
- [0135] 염산 : 125ml/L
- [0136] 온도 : 50℃
- [0137] 전류 밀도 : 5A/dm<sup>2</sup>
- [0138] <Ni-P 스트라이크 도금>
- [0139] 황산 니켈 : 1mol/L
- [0140] 염화 니켈 : 0.1mol/L
- [0141] 붕산 : 0.5mol/L
- [0142] 아인산나트륨 : 0.05~5mol/L
- [0143] 온도 : 50℃
- [0144] 전류 밀도 : 5A/dm<sup>2</sup>
- [0145] <Cu 스트라이크 도금>
- [0146] 시안화 동 : 30g/L
- [0147] 시안화나트륨 : 40g/L
- [0148] 수산화칼륨 : 4g/L
- [0149] 온도 : 40℃
- [0150] 전류 밀도 : 5A/dm<sup>2</sup>
- [0151] <Ag 스트라이크 도금>
- [0152] 시안화 은 칼륨 : 2g/L
- [0153] 시안화나트륨 : 120g/L
- [0154] 온도 : 30℃
- [0155] 전류 밀도 : 3A/dm<sup>2</sup>
- [0156] <Au 스트라이크 도금>
- [0157] 시안화 금 칼륨 : 8g/L
- [0158] 구연산 나트륨 : 80g/L
- [0159] 술폰산 니켈 : 3g/L
- [0160] 초산 아연 : 0.3g/L
- [0161] 온도 : 30℃
- [0162] 전류 밀도 : 3A/dm<sup>2</sup>
- [0163] (Sn 합금층 피막의 도금욕 조성 및 도금 조건)

- [0164] <Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>>
- [0165] 염화 니켈 : 0.15mol/L
- [0166] 염화 주석 : 0.15mol/L
- [0167] 피로인산 칼륨 : 0.45mol/L
- [0168] 글리신 : 0.15mol/L
- [0169] 온도 : 60℃
- [0170] 전류 밀도 : 1A/dm<sup>2</sup>
- [0171] <Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>>
- [0172] 염화 니켈 : 0.15mol/L
- [0173] 염화 주석 : 0.30mol/L
- [0174] 피로인산 칼륨 : 0.45mol/L
- [0175] 온도 : 60℃
- [0176] 전류 밀도 : 1A/dm<sup>2</sup>
- [0177] <FeSn>
- [0178] 염화 철 : 0.15mol/L
- [0179] 염화 주석 : 0.18mol/L
- [0180] 피로인산 칼륨 : 0.45mol/L
- [0181] 온도 : 60℃
- [0182] 전류 밀도 : 1A/dm<sup>2</sup>
- [0183] <FeSn<sub>2</sub>>
- [0184] 염화 철 : 0.15mol/L
- [0185] 염화 주석 : 0.36mol/L
- [0186] 피로인산 칼륨 : 0.45mol/L
- [0187] 온도 : 60℃
- [0188] 전류 밀도 : 1A/dm<sup>2</sup>
- [0189] 또한, 본 발명에 있어서, 상기에서 나타낸 도금욕 조성 이외의 것이라도, 원하는 도금을 형성할 수 있으면, 공지 도금 방법에 따라도 좋다.
- [0190] 상기와 같이 해서 얻어진 각 시료에 대해, 내식성(세퍼레이터 사용 환경에서의 안정성), 밀착성 및 콤팩트성을 평가한 결과를 표 1 및 표 2에 정리해서 나타낸다.

[0191] [표 1]

시료 No.	기재	스트라이크 도금층						Sn을 포함하는 산화물층				20시간 경과시의 전류밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	50시간 경과시의 전류밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	전류밀도의 비율* (%)	바리 강도 (MPa)	관두케 증가율 (%)	평가결과				비고
		종류	부착량 (g/m <sup>2</sup> )	P의농량 (질량%)	환산 평균 막두께 (nm)	평균막 두께(μm)	주성분	평균막 두께 (nm)	주성분	20시간 경과시와 50시간 경과시의 내식성	밀착성						폼드링				
1		없음	-	-	-	3.0	-	-	0.018	-	-	-	-	-	1.7	12.0	○	○	○	○	비교예
2		0.001	-	-	0.1	3.0	-	-	0.020	-	-	-	-	4.7	12.0	○	○	○	○	○	발명예
3		0.05	-	-	5.6	0.5	-	-	0.036	-	-	-	-	6.7	2.0	○	○	○	○	○	발명예
4		0.05	-	-	5.6	1.0	-	-	0.027	-	-	-	-	6.5	4.0	○	○	○	○	○	발명예
5		0.1	-	-	11.2	3.0	-	-	0.025	-	-	-	-	8.7	12.0	○	○	○	○	○	발명예
6		0.1	-	-	11.2	3.0	SnO <sub>2</sub>	15	0.014	-	-	-	-	8.5	12.1	○	○	○	○	○	발명예
7		0.4	-	-	44.9	1.0	-	-	0.036	-	-	-	-	9.0	4.2	○	○	○	○	○	발명예
8		0.4	-	-	44.9	3.0	-	-	0.030	-	-	-	-	9.4	12.2	○	○	○	○	○	발명예
9		0.4	-	-	44.9	4.9	-	-	0.024	-	-	-	-	9.2	19.8	○	○	○	○	○	발명예
10		0.9	-	-	101.1	3.0	-	-	0.064	-	-	-	-	9.8	12.4	○	○	○	○	○	발명예
11		4.5	-	-	505.6	3.0	-	-	36.725	-	-	-	-	10.3	14.0	○	○	○	○	○	비교예
12		4.5	-	-	505.6	8.0	-	-	0.079	-	-	-	-	10.6	34.0	○	○	○	○	○	비교예
13		0.003	15	-	0.4	3.0	-	-	0.026	0.018	-	-	69.2	4.2	12.0	○	○	○	○	○	발명예
14		0.005	13	-	0.7	1.0	-	-	0.020	0.015	-	-	75.0	6.0	4.0	○	○	○	○	○	발명예
15		0.005	15	-	0.7	1.0	SnO <sub>2</sub>	15	0.011	0.008	-	-	72.7	6.3	4.1	○	○	○	○	○	발명예
15a	SnS4471	0.01	3	-	1.3	1.0	-	-	0.034	0.033	-	-	97.1	6.2	4.0	○	○	○	○	○	발명예
15b		0.01	5	-	1.3	1.0	-	-	0.028	0.022	-	-	78.6	6.8	4.0	○	○	○	○	○	발명예
15c		0.01	7	-	1.3	1.0	-	-	0.025	0.019	-	-	76.0	6.3	4.0	○	○	○	○	○	발명예
15d		0.01	10	-	1.3	1.0	-	-	0.024	0.017	-	-	70.8	6.5	4.0	○	○	○	○	○	발명예
16		0.01	13	-	1.3	0.5	-	-	0.023	0.018	-	-	78.3	6.4	2.0	○	○	○	○	○	발명예
17		0.01	15	-	1.3	1.0	-	-	0.021	0.015	-	-	71.4	6.2	4.0	○	○	○	○	○	발명예
18		0.01	15	-	1.3	1.0	SnO <sub>2</sub>	15	0.012	0.009	-	-	75.0	6.1	4.1	○	○	○	○	○	발명예
18a		0.01	18	-	1.3	1.0	-	-	0.023	0.017	-	-	73.9	6.5	4.0	○	○	○	○	○	발명예
18b		0.01	22	-	1.3	1.0	-	-	0.029	0.023	-	-	79.3	7.1	4.0	○	○	○	○	○	발명예
18c		0.01	30	-	1.3	1.0	-	-	0.036	0.034	-	-	94.4	6.8	4.0	○	○	○	○	○	발명예
19		0.15	14	-	19.7	1.0	-	-	0.029	0.022	-	-	75.9	7.5	4.1	○	○	○	○	○	발명예
19a		0.15	14	-	19.7	1.0	SnO <sub>2</sub>	15	0.011	0.008	-	-	72.7	7.3	4.1	○	○	○	○	○	발명예
20		0.15	15	-	19.7	3.0	-	-	0.028	0.021	-	-	75.0	7.3	12.1	○	○	○	○	○	발명예
21		0.15	13	-	19.7	4.9	-	-	0.024	0.017	-	-	70.8	7.6	19.7	○	○	○	○	○	발명예
22		0.3	14	-	39.5	3.0	-	-	0.031	0.024	-	-	77.4	8.2	12.2	○	○	○	○	○	발명예
23		1.0	14	-	131.6	3.0	-	-	0.055	0.043	-	-	78.2	8.5	12.5	○	○	○	○	○	발명예
24		1.5	15	-	197.4	3.0	-	-	0.348	-	-	-	-	9.1	12.8	○	○	○	○	○	비교예

\* 20시간 경과시의 전류밀도에 대한 50시간 경과시의 전류밀도의 비율

[0192] 표 1

[0193] [표 2]

시료 No.	기계	스트라이크 도금층				Sn함금층 피막		Sn을 포함하는 산화물층		20시간 경과시의 전류 밀도 (μA/cm <sup>2</sup> )	50시간 경과시의 전류 밀도 (μA/cm <sup>2</sup> )	경투밀도의 비율* (%)	박피경도 (MPa)	편두께 증가율 (%)	평가결과			비고
		종류	부착량 (g/m <sup>2</sup> )	P 함유량 (질량%)	환산 평균 박두께 (nm)	주성분	평균 박두께 (nm)	주성분	평균 두께 (nm)						20시간 경과시의 내식성	50시간 경과시의 내식성	밀착성	
25		Cu	0.4	-	44.9		3.0	-	-	0.033	-	9.6	12.2	○	○	◎	○	발명예
26			0.4	-	44.9		3.0	SnO <sub>2</sub>	15	0.013	-	9.3	12.2	◎	◎	◎	○	발명예
27		Ag	0.5	-	56.2	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	3.0	-	-	0.029	-	9.3	12.2	○	○	◎	○	발명예
28			0.5	-	56.2	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	3.0	SnO <sub>2</sub>	15	0.012	-	9.5	12.3	◎	◎	◎	○	발명예
29		Au	0.9	-	101.1		3.0	-	-	0.017	-	9.8	12.4	○	○	◎	○	발명예
30	SUS471		0.4	-	44.9	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	3.0	SnO <sub>2</sub>	15	0.010	-	9.4	12.5	◎	◎	◎	○	발명예
31			0.4	-	44.9	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	3.0	SnO <sub>2</sub>	20	0.013	-	8.8	12.3	◎	◎	◎	○	발명예
32			0.4	-	44.9		3.0	-	-	0.066	-	8.8	12.2	○	○	◎	○	발명예
33		Ni	0.4	-	44.9	FeSn	3.0	SnO <sub>2</sub>	25	0.014	-	8.5	12.3	◎	◎	◎	○	발명예
34			0.4	-	44.9	FeSn	3.0	SnO <sub>2</sub>	25	0.064	-	9.3	12.2	○	○	◎	○	발명예
35			0.4	-	44.9	FeSn <sub>2</sub>	3.0	SnO <sub>2</sub>	25	0.013	-	9.0	12.3	◎	◎	◎	○	발명예
36			0.4	-	44.9	FeSn <sub>2</sub>	3.0	SnO <sub>2</sub>	25	0.038	-	1.4	12.0	○	○	◎	○	비교예
37		없음	-	-	-		3.0	-	-	0.045	-	9.3	12.2	○	○	◎	○	비교예
38		Ni	0.4	-	44.9		3.0	-	-	0.041	-	8.1	12.2	○	◎	◎	○	발명예
38a		Ni-P	0.3	15	39.5	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	3.0	-	-	0.032	78.0	8.8	12.2	○	◎	◎	○	발명예
40		Cu	0.4	-	44.9		3.0	-	-	0.038	-	9.0	12.2	○	○	◎	○	발명예
41		Ag	0.5	-	47.6		3.0	-	-	0.041	-	9.0	12.2	○	○	◎	○	발명예
42		Au	0.9	-	46.6		3.0	-	-	0.035	-	9.3	12.2	○	○	◎	○	발명예
43		없음	-	-	-		3.0	-	-	0.046	-	1.6	12.0	○	○	◎	○	비교예
44		Ni	0.4	-	44.9		3.0	-	-	0.054	-	9.2	12.2	○	○	◎	○	발명예
44a		Ni-P	0.3	15	39.5	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	3.0	-	-	0.049	0.037	75.5	7.9	12.2	◎	◎	○	발명예
46	SUS316L	Cu	0.4	-	44.9		3.0	-	-	0.044	-	9.6	12.2	○	○	◎	○	발명예
47		Ag	0.5	-	47.6		3.0	-	-	0.043	-	9.5	12.2	○	○	◎	○	발명예
48		Au	0.9	-	46.6		3.0	-	-	0.038	-	10.1	12.2	○	○	◎	○	발명예

\* 20시간 경과시의 전류 밀도에 대한 50시간 경과시의 전류 밀도의 비율

[0194]

[0195]

[0196]

[0197]

동일 표로부터, 다음의 사항이 명백하다.

(a) 발명예의 시료는 모두, 내식성 평가에 있어서의 20시간 경과시의 전류 밀도가 모두 작고, 세퍼레이터 사용 환경과 같은 고전위 환경에 장시간 노출된 경우에도, 양호한 내식성이 얻어지고 있다. 특히, Sn을 포함하는 산화물층을 형성한 No.6, No.15, No.18, No.19a, No.26, No.28, No.30, No.32, No.34 및 No.36은 우수한 내식성이 얻어지고 있다.

(b) 또, 스트라이크 도금층으로서 Ni-P 스트라이크 도금을 실시한 발명예의 시료는 모두, 내식성 평가에 있어서의 20시간 경과시의 전류 밀도에 대한 50시간 경과시의 전류 밀도의 비율이 100%미만이고, 세퍼레이터 사용 환경과 같은 고전위 환경에 더욱 긴 시간 노출된 경우에도, 양호한 내식성이 안정하게 유지되고 있다. 특히, P의 함유량이 바람직한 범위로 되는 No.13~23, No.15b, No.15c, No.15d, No.18a, No.18b 및 No.19a의 시료에서는 모두, 20시간 경과시의 전류 밀도에 대한 50시간 경과시의 전류 밀도의 비율이 80%미만으로 양호한 내식성이 더욱 안정하게 유지되고 있다.

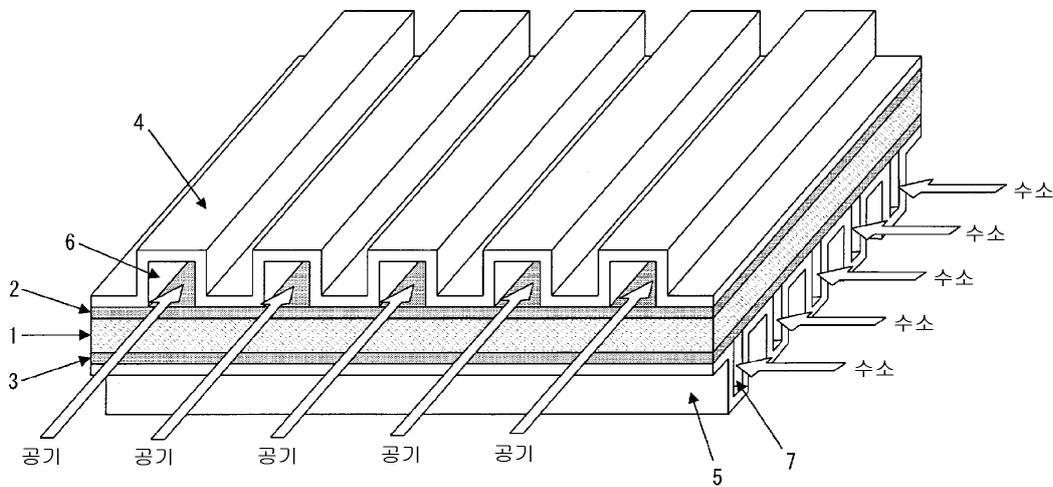
- [0198] (c) 발명예의 시료는 모두 피막의 박리에 필요한 인장 강도(박리 강도)가 대폭 증가하고 있으며, 밀착성이 대폭 향상하고 있다.
- [0199] (d) 발명예의 시료는 모두 판 두께 증가율이 작고, 연료 전지 스택시의 콤팩트성이 우수하다.
- [0200] (e) 비교예 No.1, 37, 43의 시료는 모두 스트라이크 도금층을 형성하고 있지 않기 때문에, 피막의 박리에 필요한 인장 강도(박리 강도)가 낮으며, 원하는 밀착성을 얻을 수 없다.
- [0201] (f) 비교예 No.11, 24의 시료는 스트라이크 도금층의 부착량이 적정 범위를 넘고 있기 때문에, 내식성 평가에 있어서의 20시간 경과시의 전류 밀도가 크며, 원하는 내식성을 얻을 수 없다.
- [0202] (g) 비교예 No.12의 시료는 스트라이크 도금층의 부착량이 적정 범위를 넘고 있지만, Sn 합금층 피막의 막 두께가 크므로, 내식성은 확보되어 있지만, 판 두께 증가율이 크며, 원하는 콤팩트성을 얻을 수 없다.

**부호의 설명**

- [0203] 1; 막-전극 접합체    2, 3; 가스 확산층
- 4, 5; 세퍼레이터    6; 공기 유로
- 7; 수소 유로    11; 시료
- 12; 스테인리스박 기체    13; 스트라이크 도금층
- 14; Sn 합금층 피막    15; 냉연강판
- 16; 접착제    17; Sn을 포함하는 산화물층

**도면**

**도면1**



도면2

