

## SOFC 밀봉재로서 $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 계에서 $\text{R}_2\text{O}_3$ , RO 변화 따른 특성

양 상진<sup>1),2)</sup>, 최 병현<sup>1)</sup>, 이 미재<sup>1)</sup>, 지 미정<sup>1)</sup>, 이 홍림<sup>2)</sup>, 유 영성<sup>3)</sup>

### Characterization with Change of $\text{R}_2\text{O}_3$ , RO in $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}_3\text{-RO}$ System for SOFC Sealant

Sang-Jin Yang<sup>1),2)</sup>, Byung-Hyun Choi<sup>1)</sup>, Mi-Jai Lee<sup>1)</sup>, Mi-Jung Jee<sup>1)</sup>, Hong-Lim Lee<sup>2)</sup>, Yung-Sung Yoo<sup>3)</sup>

**Key words** : Glass, Sealant, SOFC, filler

**Abstract** : SOFC 스택 밀봉재로서  $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 계를 선정하여  $\text{R}_2\text{O}_3$ 와 RO를 변화 하였을 때 유리 전이 온도, 열팽창계수, 이중 물질간의 젖음성, 환원 가스에 반응성 등을 조사하였다. 또한 모유리에 filler를 넣었을 때 filler 첨가에 따른 특성을 조사한 결과  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  함량비 증가에 따라 열팽창계수는 증가하였고 전이점은 낮아졌으며 밀봉재를 이용한 SUS 와 SUS를 800℃ 접합 후 산화·환원분위기에서 작동했을 때, 화학적 반응 및 확산 반응층은 관찰되지 않았다.

#### 1. 서 론

고체산화물 연료전지(SOFC)는 산소 이온전도성을 띠는 고체산화물을 전해질로 사용하는 연료전지로서 연료전지 중 가장 높은 온도 (600 ~ 1000℃)에서 작동하기 때문에 효율이 높을 뿐만 아니라, 가스터빈과의 열병합발전에 의하여 발생열을 포함하여 효율을 85%까지 향상시킬 수 있으며, 다양한 연료를 사용할 수 있기 때문에 많은 연구들이 진행되고 있다.<sup>1-5)</sup> SOFC 스택은 통상 여러장의 셀을 적층하여 발전 용량을 높여야 하기 때문에 셀과 셀 사이를 밀봉하여야 연료나 가스의 누출이나 흡입을 막을 수 있다, 이때 스택 구성 소재의 하나인 연결자를 저가의 금속을 사용 하고자 하기 때문에 SOFC 특성저하가 없는 온도범위에서 저온으로 밀봉을 해야 한다. 스택에 사용되는 저온로성 밀봉재는 사용온도에서 열적으로 안정하여야 하고, 내충격성이

있어야 하며, 구성요소와 반응이 없어야 하며, 유사한 열팽창계수를 가져야 한다.

Herita 등은 SOFC 봉착용으로 Pyrex를 이용한 피접합체인 안정화 지르코니아 및 란타넘 크로마이트와의 반응성을 조사하였다. Pyrex 유리의 경우 열팽창계수가 안정화 지르코니아나 란타넘 크로마이트에 비해 매우 작아 SOFC의 냉각 시 큰 열팽창률 차로 crack 유발등의 문제점을 발생하였다.<sup>(6)</sup> Yamamoto 등은 밀봉재로 Mica 계 결정화 유리에 대해 연구하였는데, 구성원간에 열적 안정성은 있으나 부착력등이 낮은 단점이 있다.<sup>(7)</sup>

- 1) 요업기술원 전자부품소재본부  
E-mail : n-theplay@nate.com  
Tel : (02)3282-2442 Fax : (02)3282-2460
- 2) 연세대학교 세라믹공학과  
E-mail : htm@yonsei.ac.kr  
Tel : (02)2123-2849 Fax : (02)365-5882
- 3) 한국전력 전력연구원  
E-mail : yungsung@kepri.re.kr  
Tel : (042)865-7555 Fax : (042)865-7804

따라서 본 연구에서는 SOFC 스택 밀봉재로서  $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 계를 선정하여  $\text{R}_2\text{O}_3$  와 RO를 변화하였을 때 부착력과 열팽창계수 조절을 위해  $\text{R}_2\text{O}_3$  ( $\text{R}=\text{Al}, \text{La}$ )를 변화시키면서 이에 따른 밀봉 특성 및 열팽창계수에 미치는 영향을 연구하였다. 또한 결정성 filler를 첨가하여, 이에 따른 구성층간의 열적 안정성, 접합특성 등을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 Frit 및 밀봉재 제조

Filler 첨가하기 전 밀봉재로의 frit 조성은 Table 1. 에 나타내었다.

Table 1. Sealant Composition before filler addition

Sampl	Chemical Composition (wt%)						
	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{SrO}$	$\text{BaO}$
1	46	9	0	0	45	0	0
2	44	11	0	0	45	0	0
3	42	13	0	0	45	0	0
3-A1	33	13	6	3	45	0	0
3-A2	33	13	4	5	45	0	0
3-A3	33	13	2	7	45	0	0
3-A4	33	10	5.5	6.5	35	4	6
3-A5	33	10	5.5	6.5	35	6	4
3-A6	33	10	5.5	6.5	35	8	2

우선 사용해야할 출발원료를 선정한 다음 Tabel 1. 에 따라 칭량 한 후 혼합하였다. 혼합된 시료는  $1450^\circ\text{C}$ 로 가열된 전기로에 넣어 대기 분위기에서 10분간 용융하여 frit로 제조하였다. Filler 제조는 TZ8Y 조성을 선택하여  $1300^\circ\text{C}$ 에서 5시간 하소하여 입자 크기를 성장 시켰다. 하소된 분말을 유성밀을 이용하여 2시간 동안 밀링 하여 평균입자  $45\mu\text{m}$ 로 입자크기를 조정하였다.

### 2.2 특성 평가

Frit과 밀봉재의 특성으로는 전이점과 열팽창계수를 우선 측정하였다. 이때 시료는  $5\times 5\times 15\text{ mm}$  로 연마하여 사용하였고 측정 속도는  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  이었으며 reference 물질로는 quartz를 사용 하였다 Frit만의 밀봉재의 대한 접합

성, 젖음성, 및 고온에서의 화학적 반응은 SUS 430 기관위에 frit 밀봉재를 Pellet형태로 성형하여 올려 놓은 다음에 (지름·높이 =  $3\text{mm}$ )로 제조하여 고온현미경 (Heating Microscope, Okdu, Korea)을 사용하여 승온 속도  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  로 온도 따른 성형체의 형상변화를 관찰함으로써 평가하였다.

모유리에 filler를 첨가한 밀봉재에서는 SUS 430 기관사이 밀봉성형체를 넣어  $800^\circ\text{C}$  에서 30분 소성한후 접합성 및 계면반응성을 주사전자현미경(SEM, JSM-6380, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 이때 성형체는 앞의 frit만의 밀봉재와 동일하게 성형하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 계에서 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 비에 따른 영향

시료 1, 2 및 3은  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 계에서 CaO를 고정 하고  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  에 따라 실험하였다. Fig. 1 과 Fig. 2는  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  비에 따라 frit만의 밀봉재를 제조한 후에 나타낸 것이다.

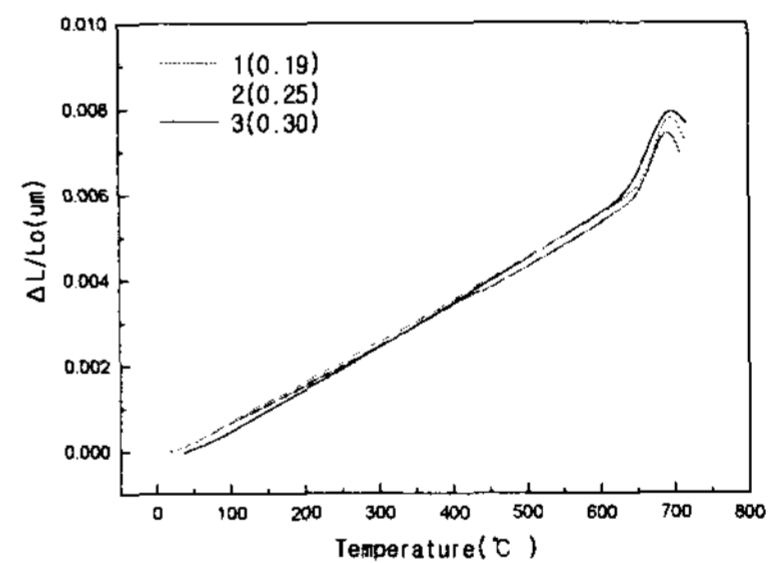


Fig. 1. Changes in thermal expansion coefficient of glasses with various  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ratio

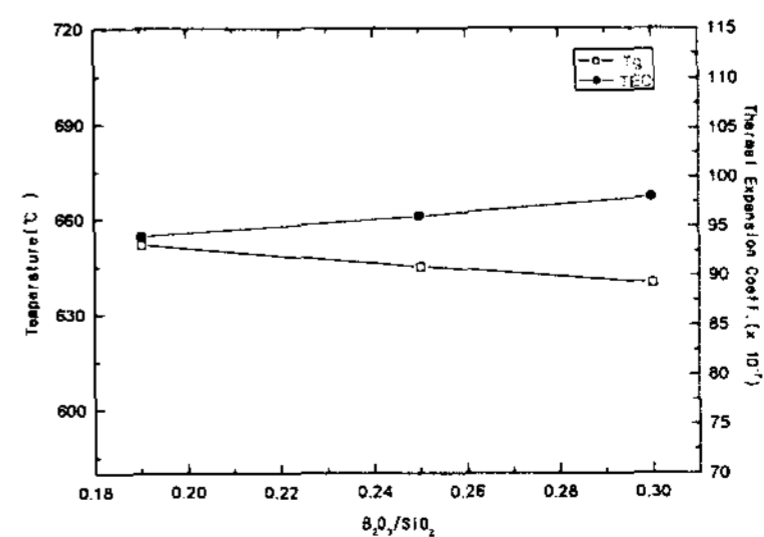


Fig. 2. Changes in TEC and  $T_g$  of the glasses with various  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ratio

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 조성비가 가장 작은 1 조성에서 가장 큰 조성 3으로 갈수록 CTE 값이 증가하였다.

이는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 그 자체로는 높은 열팽창계수 (144×10<sup>-7</sup>/K)를 갖지만 다성분계 유리에 도입되면 붕산 이상 현상으로 유리의 열팽창계수를 감소시키고 있음을 알 수 있다.

붕산이상 현상에서 B의 배위수는 유리내 알칼리 산화물이 도입됨에 따라 3배위에서 4배위로 변화하게 되며 이러한 4배위 B에 의해 형성되는 치밀한 BO<sub>4</sub> 사면체는 유리 구조를 강화시키게 되며 열팽창계수를 감소시키게 된다. 이 현상을 해석하게 되면 알칼리 산화물은 특정농도에서 극대로 나타나게 되며 그 농도 이상의 범위에서는 단순 사면체 배위가 상실되어 열팽창계수가 다시 증가하게 된다.<sup>9)</sup> 따라서 본 연구에서는 초기 모유리 조성에서 알칼리토류 산화물 RO에 의해 B의 배위 변화가 발생한다고 예상된다.

유리전이온도와 연화온도는 SiO<sub>2</sub>에 대한 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량비가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있는데, 이는 SiO<sub>2</sub>에 비해 매우 낮은 점도를 갖는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량 증가가 유리의 고온 점도를 저하시켰다고 사료된다.

밀봉재가 연화온도 보다 낮은 온도에서 완전히 소결수축됨을 보여주고 있다. SUS기판에 대한 frit 성형체의 접합은 소결수축의 완료 지점에서 이루어지며 여기서의 소결 수축은 유리의 연화에 따른 액상소결에 의해 나타난다. 이에 유리의 연화온도값과 접합온도가 비교적 유사함을 확인할 수 있다.

Table 2. Thermal Properties of Glasses 3-A1 and 3-A6

Sample	TEC ( × 10 <sup>-7</sup> )	T <sub>g</sub>
3-A1	102	634
3-A2	103	634
3-A3	102	623
3-A4	102	655
3-A5	103	659
3-A6	102	654

Table 1.의 SiO<sub>2</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- CaO계에서 열팽창계수가 높고 전이점이 낮은 시료 3을 선택하였으며 이를 바탕으로 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RO첨가를 하여 변화량에 따른 열적 특성을 측정하여 Table 2에 나타내었다.

시료 3에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 대체하여 첨가한 경우는 시료 3보다 열팽창계수가 커지고 전이온도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 이와 같은 이

유는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가로 망목구조가 약화되었고 시료 3에서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>양을 줄이고 CaO대신 BaO와 SrO로 상호치환 한 경우 시료 3에서 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우보다는 전이온도가 높아졌으나 RO를 첨가한 경우 망목구조 내부에 RO가 채워져 다소 치밀해지므로써 내부에 RO가 채워져 전이온도가 상승한 것이라고 사료된다. 그러나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 상호 치환하여 첨가한 경우는 전이점이나 열팽창계수에 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

온도를 고온현미경으로 관찰 하여 그 결과를 Fig. 3 에 나타내었다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>의 비가 증가함에 따라 연화하는 온도는 상승한 것으로 나타났다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 비가 0.19인 시료 1의 계는 750℃에서 수축이 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>비가 0.3인 시료3은 800℃에서 수축이 일어난것으로 관찰되었다.

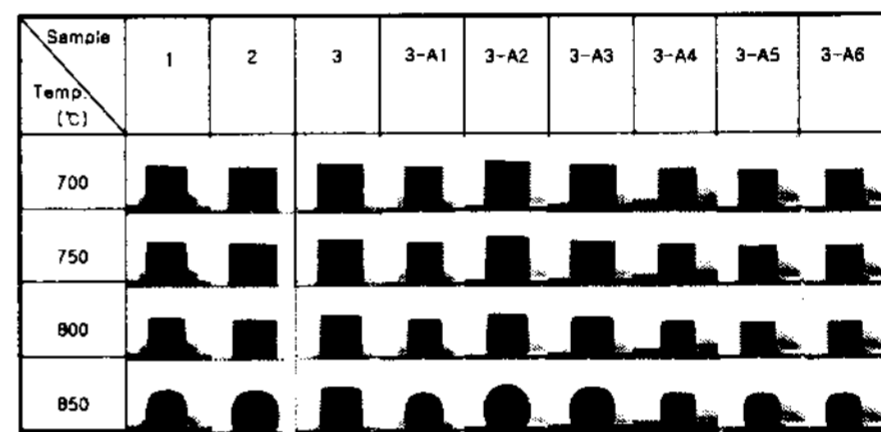


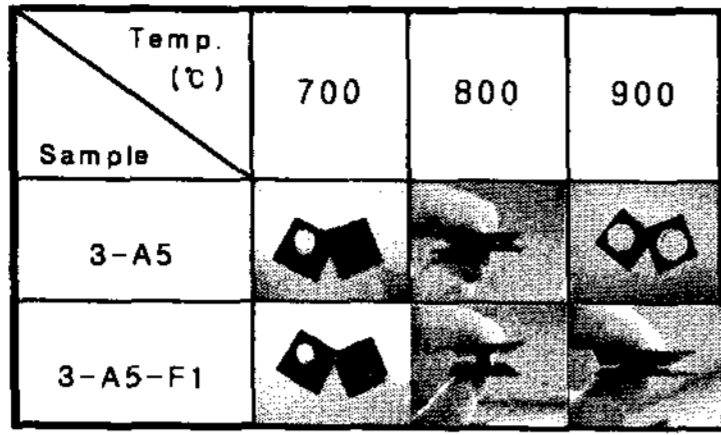
Fig. 3. Shape change of the pressed pellet type specimen with increasing temperature for glasses 1 and 3-A6 on various substrates (heating rate = 5℃/min)

Table 3. Thermal Properties of Glasses 3-A1 and 3-A6

Sample	T <sub>s</sub>
3-A1	634
3-A2	634
3-A3	623
3-A4	655
3-A5	659
3-A6	654

### 3.3 SUS 430과의 접합 및 계면 관찰

산화 분위기에서 3-A5의 유리분말성형체 와 3-A5-F1를 SUS 430 기판에 800℃ 2시간 유지 후 접합 한 그림을 Fig. 4.에 나타내었다.



F1 : Zirconia ( 10wt% )

Fig. 4. Contact Characteristics by the differential thermal treatments.

Fig. 4.에서 소결수축 지점 800°C에서 SUS 430이 접합되었음을 알 수 있었으며 단전지와 각 구성층간 구조적인 지지를 보완하기 위해 Zirconia filler를 첨가하여 접합한 사진을 Fig. 4. 나타내었다.

Fig. 4.에서 Zirconia filler 첨가 시 샘플에 변형이 보완되었음을 알 수 있다. Fig. 5. 산화 분위기에서 800°C 접합 750°C에서 2시간 유지 후 3-A5-F1 계면 관찰 사진을 나타내었다.

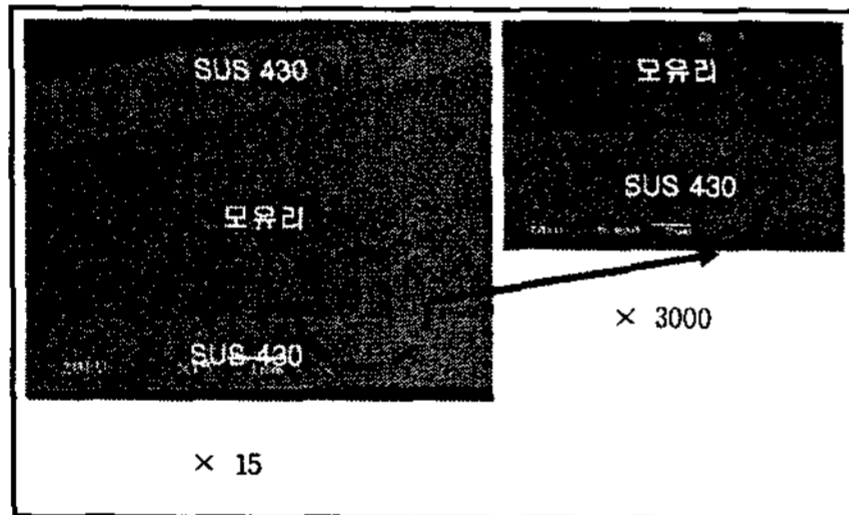


Fig. 5. SEM cross-sectional views of the SUS 430/3-A5-F1 glass interfaces heat-treated at 750°C for 2hr

Fig. 5. 에서 알 수 있듯이 3-A5-F1 와 SUS 430 사이에 열팽창계수차가 매우 적어 열팽창 불일치로 인한 열충격에 따른 계면균일현상이 발생하지 않으리라 예상됨을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

SiO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO계에서 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RO 변화에 따른 밀봉재의 열적 특성과 젖음성 및 filler 첨가에 따른 접합 후 계면 반응을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 함량비 변화에 따른 모유리의 열적 특성 변화를 조사한 결과, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 함량

비가 증가함에 따라 열팽창계수는 증가하였고 전이점은 낮아졌다.

2. 작동 온도 750°C에서 SUS 430 기판의 접합에 최적 밀봉재조성은 33%SiO<sub>2</sub>-10%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5.5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6.5%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35%CaO-6SrO-4BaO 조성이었다.

3. 밀봉재를 이용해 SUS 와 SUS를 800°C 접합 후 산화 . 환원분위기에서 작동했을 때, 화학적 반응 및 확산 반응층은 관찰되지 않았다.

#### 참고 문헌

- [1] Fuel cells look good under pressure, MPS review, Modern Power Systems, (1996) 23.
- [2] J. H. Hirschenhofer et al, Fuel Cell Handbook, Fourth Edition, for US Department of Energy (1998).
- [3] W. Winkler, European Fuel Cell News, 8(4) (2002) 9.
- [4] Hybrid Fuel Cell Technology Overview, National Energy Technology Laboratory, no DOE/NETL-2001/1145 (2001).
- [5] G.J.William et al, Design optimisation of a Hybride Solid Oxide Fuel Cell and Gas Turbine Power Generation System, Alstom power Technology Centre, ETSU project np. F/01/0021/REP (2001).
- [6] T.Horita, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa and M. Dokiya, "Reaction of SOFC Components with Sealing Materials," Denki Kagaku, 61(7), 760-762 (1993).
- [7] T.yamamoto, H, Itoh, M. Mori, N. Mori and T. Watanabe, "Compatibility of Mica Glass-Ceramics as Gas-sealing Materials for SOFC," Denki Kagaku, 64(6), 575-581 (1996)
- [8] M.B.Volf, Chemical Approach to Glass, Glass Science and Technology, 7, Elsevier, New York, 1984
- [9] A.K.Varshneys, Fundamentals of Inorganic Glasses, pp. 107-11. Academic press, New York, 1994