

# 고체산화물 연료전지용 실링유리 제조기술

글 \_ 강원호, 김용환  
한국과학기술정보연구원 전문연구위원

## 1. 서론

세계적으로 에너지 수요는 산업발전과 인구증가에 따라 계속 증가하는 추세이다. 또한 화석원료 고갈과 환경오염에 의한 지구온난화 등의 문제를 해결하기 위해 효율이 높은 고체산화물 연료전지(SOFC)에 대한 중요성이 강조되고 있다. SOFC는 모든 구성요소가 고체로 이루어지며, 다른 연료전지에 비해 구조가 간단하다. 그리고 상대적으로 소재가 저렴하며, 전해질의 손실 및 보충과 부식 문제가 없다. 또한 복합발전 능력과 높은 효율 등의 장점을 지니고 있다. 현재 연료전지는 PEMFC가 가장 큰 시장을 가지고 있으나, 2020년 이후는 SOFC가 낮은 단가로 발전용 연료전지 시장을 장악하여 선두로 나설 것으로 예측이 된다.

일반적으로 SOFC의 스택은 전해질, 음극, 양극으로 이루어진 단전지와 단전지를 연결하는 연결재료와 연결재료와 단전지를 기밀 접착하는 실링재로 구성된다. 이러한 구성요소는 스택의 형태에 따라 차이가 있다. 셀의 구조상 원통형과 달리 평판형은 연료전지 운전 중에 양극 및 음극 간 또는 단전지 사이의 가스흐름을 차단하고, 구성층 간의 접합 및 스택 전체를 지지하기 위한 기밀 접합재인 실링유리(sealing glass) 개발이 필수적으로 요구된다.

국내 유리산업에서 판유리, 병유리, 디스플레이 등을 제조하는 기술은 선진국과 거의 대등한 기술수준에 도달하였다. 그러나 근래 전기·전자관련 제품이 다양화되면서 적합한 부재료로 유리분말의 실링재가 요구되고 있으나, 이를 충족시키지 못하고 있다.

유리분말은 몇 개의 중견기업을 제외하고는 대부분 중소기업에서 생산하고 있으며, 그 수도 매우 적은 편이다. 실제 수요도 소량 다종제품이라 제품을 모두 생산하기가 곤란한 상황이다. 특히 SOFC용 실링용 유리는 고온에서 장시간 운전이 필요하여, 기계적, 화학적 및 전기적 특성 등의 고려할 사항이 많이 있어 제조가 어려운 재료이다.

이 논문은 실링용 유리 개발자나 기업과 연구기관의 기획 및 전략 수립자들에게 기본적인 자료를 제공하고자 한다.

## 2. SOFC용 실링유리

### 2.1 유리의 구성

#### 2.1.1 유리의 구성성분

유리 제조법이나 물질 종류에 관계없이 완성된 재료의 상태나 특성으로 정의하려면, 「유리전이 현상을 나타내는 비정질 고체」라는 정의가 있다. 이 정의는 종래 전형

적인 유리(협의 정의)보다 더 넓게 유리를 부르려는 관점에서 생긴 것이다. 이 정의는 다음의 두 가지 조건을 포함하고 있다.

① 비정질 고체일 것, ② 유리전이 현상을 나타내는 것이다. ①의 조건은 당연하며, 유리는 결정이 아닌 고체로 불규칙한 원자배열을 가지는 고체이기 때문이다. ②의 조건은 원자배열이 불규칙한 고체를 비정질 고체라 부르며, 그 중에서 유리상태로 있으나, 가열 시에 유리전이 현상을 나타내는 것을 유리라 부르고 있다.

유리형성에 대한 이론은 여러 가지가 발표되어 있다. 대표적인 발표자는 Goldschmidt, Zacharisen, Sun, Smekal, Stanworth 등이 있다.<sup>1)</sup>

유리는 유리화 범위는 영역의 조성인 경우에만 결정화 없이 유리가 된다. 유리화 범위는 용액의 냉각속도, 용액의 양, 냉각방식, 고체표면과 접촉 등의 조건에 따라서 영향을 받는다. 유리화 범위를 검토할 경우 이러한 조건에 주의해야 한다. 실용유리는 대부분 다성분계 유리이다. 3성분계, 4성분계 혹은 그 이상의 것이 많다. 그 이유는 다성분으로 하면 용융온도가 저하되며, 특정 성질을 위한 성분을 함유시킬 수 있기 때문이다.

유리를 구성하는 산화물은 연구자에 따라서 조금은 다르게 구분하고 있다. 일반적으로 망목형성 산화물(Network former), 망목수식 산화물(Network modifier), 중간 산화물(Intermediate)로 구분한다. 그러나 현장에서

는 형성산화물, 안정제, 용제 등으로 구분하기도 한다.<sup>2)</sup>

형성산화물은 망목형성 산화물이라고도 하며, 유리에 3차원적 입체구조를 제공하는 산화물이다. 여기에 해당하는 대표적인 산화물은  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ 와 같은 원자가가 높은 양이온 산화물이다. 수식산화물은 망목수식 산화물이라고도 하며, 단독으로 유리를 형성할 수 없으나 망목형성 산화물에 일부 첨가하여 용융시키면 유리화에 참여한다. 알칼리 금속이나, 알칼리토류 금속이 여기에 해당한다. 중간산화물은 망목형성 산화물과 망목수식 산화물의 중간 성질을 가지고 있으며,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{BeO}$  등이 이에 해당한다.

### 2.1.1 유리의 분류<sup>3)</sup>

유리 제조가 가능한 성분은 약 90종이며, 이를 이용하면 수 없이 많은 종류의 유리제조가 가능하다. 또한 유리는 조성, 형태 등으로 다양하게 구분할 수 있다. 일반적으로 유리형성 산화물을 중심으로 조성에 의한 분류가 많이 이용되고 있다. 그 중에서도 기술적으로 사용되는 유리는 산화물 조성(wt%)에 따라서 크게 3가지로 구분할 수 있다고 본다. 이것을 기본으로 다양한 유리를 용도에 적합하게 조정할 수 있다.

① 붕규산유리(borosilicate glass)는  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{B}_2\text{O}_3$ (8%)을 주성분이다.  $\text{B}_2\text{O}_3$ 가 유리조성에 영향을 미치며, 첨가량은 용도와 물성에 따라 조정한다. 여기에는 무알칼리토류 붕규산유리, 알칼리토류 함유 붕규산유리, 고붕산염 붕규산유리 등이 있다. ② 알칼리토류 알루미늄규산염유리는 무알칼리 유리이며,  $\text{SiO}_2$  50~60%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15~20%에 15%의 알칼리토류 산화물을 함유하고 있다. ③ 알칼리토류 규산염유리(소다석회유리)는 가장 많이 생산되는 유리조성이다.

실제 SOFC 실링유리로는 결정화 유리(crystallization glass)가 주로 사용되고 있다. 이 유리는 조직이 치밀하고, 내열성과 기계적 강도, 연화점이 높아 바이오, 광학, 전해질용 등 다양한 분야에 이용되고 있다.

Table 1. 세라믹 표면개질에 사용되는 유기물질의 내구성 조사

형성산화물	수식산화물	중간산화물	첨가제
$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{NiO}$
$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{PbO}$	$\text{CuO}$
$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{CaO}$	$\text{ZnO}$	$\text{CoO}$
$\text{As}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$
$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
$\text{GeO}_2$	$\text{BaO}$	$\text{BeO}$	$\text{V}_2\text{O}_5$
	$\text{SrO}$	$\text{ZrO}_2$	

## 2.2 SOFC의 구조 및 재료

### 2.2.1 SOFC의 구조<sup>4-6)</sup>

고체산화물 연료전지(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)는 연료가 가진 화학 에너지를 연소과정 없이 공기와 H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>와 같은 환원성 가스를 이용하여, 600~850 °C에서 전기화학적 반응을 통하여 전기를 얻는 방식이다.

SOFC는 단전지로 구성되고, 양극(cathode)/전해질(electrolyte)/음극(anode)으로 이루어지는 단전지와 단전지를 연결하는 연결재료, 연결재료와 단전지를 기밀 접합하는 실링재로 구분한다. 이러한 각각의 구성요소는 스택 형태에 따라서 역할이 차이가 있다. 그 중에서 셀의 구조에서 원통형과 달리 평판형(Planar Solid Oxide Fuel Cell)인 경우 SOFC 운전 중에 양극 및 음극 사이 또는 단전지 간의 가스흐름을 차단하고, 구성층 사이 실링과 스택 전체를 지지하기 위한 접합재료로 실링유리(sealing glass)가 필수적으로 사용된다.

고체전해질 재료는 산소이온 전도성이 크고, 전자전도성은 작아야 한다. 또한 anode(연료극) 및 cathode(공기극)의 재료와 접착력과 화학적으로 안정하고, 전극 열처리 중의 전극/전해질 사이에 계면 반응이 없으며 고온에서 안정하고, 상(phase) 안정성이 우수하여야 한다.

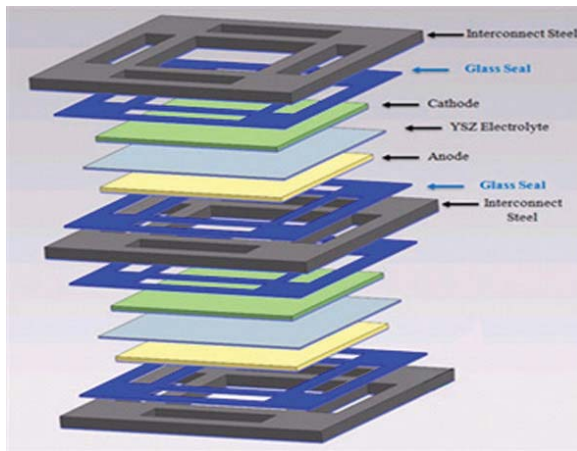


Fig. 1. SOFC의 구조

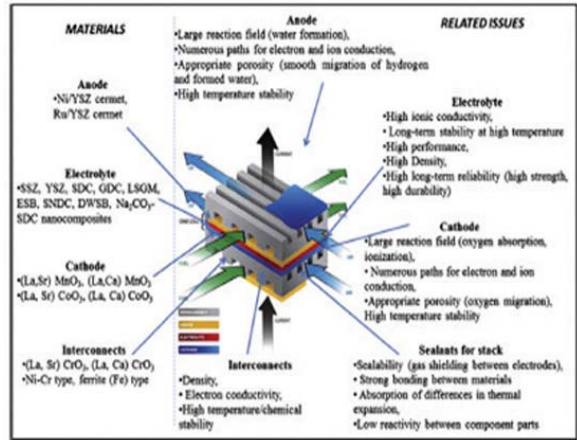


Fig. 2. SOFC의 구성재료<sup>5)</sup>

Cathode 재료는 전자와 산소이온 전도성이 높을수록 우수하다. 전해질과 계면에서 화학적으로 안정하며, 물리적으로 접착력이 우수하고, 열팽창계수가 전해질과 유사하여야 한다. Anode 재료는 연료의 산화반응에 대한 분극저항이 적어야 한다. 동시에 전자 및 이온전도성이 모두 크고, 연료에 포함되어 있는 유황성분과 같은 불순물에 의한 피독 현상이 작아야 한다. 그리고 물리적인 접착력이 높고, 열팽창계수가 비슷하며, 전해질과 계면에서 화학적으로 안정하여야 한다.

전해질 지지형은 가장 두꺼운 구성요소이며, 단전지를 기계적으로 지지하는 구조를 가진다. 전해질 두께는 약 150 $\mu$ m 정도이며, 그 위에 수십  $\mu$ m 정도의 cathode와 anode 후막이 형성된다.

### 2.2.2 SOFC용 실링유리의 요구 조건<sup>7)</sup>

고체산화물 연료전지 중에서 평판형 연료전지(Planar Solid Oxide Fuel Cell)는 전력밀도가 크기 때문에 소형화가 가능하다. 이 연료전지는 사각평면 상태의 고체전해질 모서리를 가스 기밀 실링(gas tight sealing)을 하여야 한다.

SOFC에 사용되는 실링재는 여러 가지 특성이 요구되고 있다. 열적인 특성으로는 CTE가  $9.9-12.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이

**Table 2.** 실링유리의 특성

특성	요구되는 성질
기계적	- 가스 누출을 방지하는 기밀성 - 구성 재료와 열팽창계수 차이 - 적절한 결합강도 - 열적 반복에 대한 안정성 - 진동 및 충격에 대한 내구성
화학적	- 산화/환원 분위기에서 장기간의 화학 안정성 - 접합에서 화학적 안정성 - 수소유기 균열/부식 대한 저항성
전기적	- 절연성
설계/제조	- 설계에 대한 유연성 - 높은 기밀성 - 용융과 공정이 단순 - 낮은 제조원가에 의한 경제성

고, 650-900°C의 고온에서 50,000시간 이상의 수명을 가져야 한다. 화학적으로는 다른 셀 부품과 반응으로 농도 구배에 따른 물질 확산과 반응생성물에 의한 재료의 고 유성능 저하가 없어야 한다.

기계적으로는 운전 중에 발생하는 열 사이클과 진동 등에 견딜 수 있어야 한다. 운전 온도에서 전기저항은  $\geq 10^4 \Omega \text{cm}$ 이며, 실링 하중은  $< 35 \text{kPa}$ , 14-35kPa 압력에 견디어야 한다. 또한 셀 수명 동안에 기체누설은  $< 1\%$  이어야 한다. 실링재 제조는 설계에 유연성과 제조비용이 저렴하며 장기적인 사용에 신뢰성이 중요하다.

지금까지 연구개발 중인 실링 재료로 유리재료, 압축성 마이카(mica)결정, 금속 재질의 박판 등이 있다. 유리 재료는 기밀성이 우수하나, 소재의 장기 고온 안정성과 열충격 저항에 약한 것이 보완할 사항이다

### 3. SOFC용 실링유리의 기술동향

#### 3.1 유리의 구성

##### 3.1.1 실링유리의 종류<sup>8)</sup>

SOFC 개발 초기부터 소다석회유리, 알칼리유리, 알칼

리토류유리, 알칼리붕규산유리 등이 실링재로 사용되었다. 예로서 BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계, SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계, BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZnO계, CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계 등이 문헌에 보고되고 있다. 그러나 이들 유리는 전지구성 재료와 반응하거나 800~1000°C에서 점도가 103Pa·s 이하로 매우 낮아 기밀 실링재에서 누출되는 문제가 있다. 또한 붕규산유리는 열팽창계수가  $35 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  정도로 SOFC 구성재료에 비해 작기 때문에 열응력이 발생하게 된다.

최근에는 결정화 유리를 이용한 연구가 많이 이루어지고 있다. 이 분야에는 알칼리토류유리나 붕규산유리계가 있으며, BaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, MgO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 계 등이 있다. 이 분석 보고서에서는 주로 결정화 유리에 대한 기술동향을 분석하였다.

유리는 조성에 따라서 물성이 변화하며, 검토하여야 할 특성이 많이 있다. 여기서는 주로 SOFC의 실링에 사용되는 유리와 관련한 특성 중에서 열적 성질, 화학적 안정성, 기계적 성질, 전기적 성질에 대해 설명한다.

##### 3.1.2 알루미늄규산염 및 결정화 유리<sup>9)</sup>

###### - 알칼리함유 알루미늄규산염유리/결정화 유리<sup>10)</sup>

알칼리 산화물이 배치에 수산화물로 포함되면 적당한 온도에서 균일한 용융이 될 수 있다. 또한 T<sub>g</sub>를 내리며, 유리 점도가 조절되고 유리의 젖음성을 향상시킨다.

일반적으로 알칼리 및 알칼리토류 알루미늄규산염 실링유리는 수산화물을 20-45mol% 함유하고 있으며, (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)/(CaO+MgO)의 몰 비는 0.03-1.8 사이에서 변화하고 있다. 한편 알칼리 알루미늄규산염유리에서 알칼리토류 산화물이 함유되지 않은 것도 보고되고 있다.

알칼리를 함유한 알루미늄규산염유리 실링재의 특성이 정리되고 있다. 한 예로 Na<sub>2</sub>O를 1.3-1.8mol% 첨가하면 T<sub>g</sub>는 545-780°C, T<sub>s</sub>는 680-740°C이고, 7mol%의 K<sub>2</sub>O

Table 3. 알칼리-알칼리토류 알루미늄규산염 유리조성

Na <sub>2</sub> O/ K <sub>2</sub> O(wt)	CaO/Mg O/BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Others
9.6-23.8	12.9-13	15.7	41.5-55.6	6.1-6.2TiO <sub>2</sub>
6.2/13	2.6/-/17.4	3.9	55.4	1.43
-/5-10	-/-/10-15	0-15	20-25	5-10ZnO
11/6-5.4	-	-	56-65.5	0-10B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
9.4-11.3	20.4-22.1	24.8-27.8	48.4-52.8	
5.7	34.2/-	17.1	32.3	5La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10-12	20-23	10-12	5-55	8-10
17.3-22.1	15.6-15.7	14.2	37.2-42	10.8B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

가 첨가된 유리는  $T_g$ 가 470°C,  $T_s$ 는 530°C이다. 칼슘 알루미늄규산염 유리에서 SiO<sub>2</sub>의 5mol%를 Na<sub>2</sub>O로 대체하면  $T_g$ 가 35°C,  $T_s$ 가 60°C 낮아지고, 열팽창계수는  $9.2 \times 10^{-6}$ 에서  $11.2 \times 10^{-6}/K$ 까지 상승했다.

일반적으로 유리 형성제를 줄이고 알칼리 이온을 도입하는 것은 비공유 산소의 수를 증가시켜 규산염 네트워크를 파괴하는 것으로 알려져 있다. 네트워크 무질서도는  $T_g$ 와  $T_s$ 를 감소시키는  $(Na_2O+K_2O)/(CaO+MgO)$ 의 몰 비에 따라 증가하였다.

SOFC의 실링재로 사용된 몇 가지 알칼리금속 함유 유리는 휘발성이 있는 Na<sub>2</sub>CrO<sub>3</sub>와 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>를 형성함으로써 금속 연결재의 크롬이 손실되고, 이로 인하여 실링재와 연결재 탈리가 발생하는 것으로 알려져 있다.

Chou et al.은 Crofer22APU와 K<sub>2</sub>O를 함유한 유리의 적합성을 검토하였다. K<sub>2</sub>O 첨가는 알칼리토류 크롬산염(chromate) 형성에 의해 실링재가 박리되었다. 그러나 결정화 유리 실링재는 Crofer22APU와 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)에 대해 화학적, 열·기계적으로 양호한 적합성이 보고되고 있다. 또한 Na<sup>+</sup>에 대한 영향은 GC/YSZ과 GC/연결재 인터페이스에 큰 제한은 없다.<sup>11,12)</sup>

#### - 알칼리토류 알루미늄 규산염유리/결정화 유리

알칼리토류 알루미늄규산염유리 실링재는 SOFC나 기타 고체산화물 연료전지 디바이스에 사용되고 있다. 알칼리토류 금속의 전계강도, 이온 반경, 전기음성도와 같

은 화학적 특성은 유리의  $T_g$ ,  $T_s$ , CTE, 결정화 거동, 전기 전도도, 반응성 등에 큰 영향을 미친다. 지금까지 밀봉재로 널리 사용된 시스템은 BaO/SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, BaO/SrO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, BaO/SrO-CaO/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기반으로 하는 유리시스템이다.<sup>13)</sup>

바륨을 함유한 알루미늄규산염 유리는 CaO와 SrO를 함유한 알칼리토유리에 비해 낮은  $T_g$ 와  $T_s$ 를 가지며, 큰 열팽창계수를 나타낸다. 이러한 거동은 전계강도 값을 기초로 설명될 수 있다. 알칼리토류 수식 양이온의 전계강도는  $Mg^{2+}(0.45-0.51) > Ca^{2+}(0.33-0.35) > Sr^{2+}(0.27) > Ba^{2+}(0.24)$  순이다. Mg의 강도는 알칼리 및 알칼리토류 양이온들 중에서 가장 높고, 네트워크 형성 이온 중에서는 가장 낮아 유리 네트워크 안에 있는 Mg<sup>2+</sup> 양이온은 수식산화물과 형성산화물 모두 존재할 수 있다.<sup>14)</sup>

열팽창계수는 BaO 함량을 20에서 40mol%로 높였을 때 향상되었고, BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시스템에서 BaO가 40mol% 일 때 약  $11 \times 10^{-6}/K$ 로 최대값을 나타냈다. 열팽창계수는 SrO 함량에 따라 증가했고, SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시스템에서 25.7mol% SrO에서 최대값  $9.7 \times 10^{-6}/K$ 이었다.

적당한  $T_g$ ,  $T_s$ 와 열팽창계수는 바륨 함유 붕소-알루미늄규산염 유리에서 얻는다. 하지만 SOFC 부품에 대한 화학반응과 낮은 열 안정성으로 BaO 및 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함유 유리에 적용이 제한된다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 유리의 점도를 감소시키는 작용을 하며, 동시에 네트워크 연결성을 낮추기 때문에 열 안정성이 감소한다. 다른 한편으로 붕소를 많이 함유하고 있는 경우 오랜 시간이 지나면 수증기와 반응하여 B<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> 혹은 B(OH)<sub>3</sub> 가스를 형성하여 실링유리를 분해시켜 수명을 감소시킬 수 있다. 또한 붕소의 휘발성 문제가 논의되고 있다.

유리의 결정화를 조절하여 제조하는 결정화 유리(Glass-Ceramics: GCs)는 우수한 물성을 나타낸다. 이러한 GCs의 성능은 결정성 성분 및 양을 조정하여 제어할 수 있다. 일반적으로 결정화는 강도와 CTE를 증가시킨다. 결

정화 유리에서 높은 CTE는 유리에서 성장되는 결정상의 CTE 변화와 일치한다. CTE는 표준첨가 공식  $\alpha = \sum m_i \alpha_i + a$  에 따라서 구한다. 여기서 는 결정화 유리의 CTE,  $m_i$ 와 는 매트릭스 중의 몰 분율과 CTE이고,  $a$  는 상  $i$ 의 고유상수이다.<sup>15)</sup>

$T_g$ ,  $T_c$ , 용융온도( $T_m$ ), 결정화 온도( $T_c$ ), CTE 및 강도와 같은 유리의 열, 결정성 및 기계적 특성은 열처리나 산화물 또는 세라믹 입자를 첨가하여 수정할 수 있다. 예로 MgO 첨가는 CTE를 감소시키고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 5mol% 함유한 BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>는 낮은 실링온도로 SOFC에 적합하다는 보고가 있다.<sup>16)</sup>

### 3.1.3 Clinopyroxene(단사휘석) 기반의 실링제

Pyroxene(휘석)은 규산염으로 구성된 광물이며, 일반 화학식은 M<sub>2</sub>M<sub>1</sub>T<sub>2</sub>O<sub>6</sub>이다. 일반적으로 M<sub>2</sub>는 Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>와 같은 변형된 팔면체 배위수를 가진 양이온이다. M<sub>1</sub>은 Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, Ti<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>과 같이 규칙적인 팔면체 배위수를 가지는 양이온이다. T는 Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>와 같이 사면체 배위를 갖는 양이온이다. 단사정계(monoclinic) 결정에 속하는 pyroxene을 clinopyroxene이라 부른다.

Clinopyroxene의 규산염유리 시스템의 주요한 장점은 다양한 양이온들과 결합할 수 있는 사슬형 규산염 구조를 가진다는 것이다. 또한, 적합한 물리적 특성을 얻을 수 있는 가능성과 넓은 화학조성에서 나타나는 안정성도 clinopyroxene의 큰 장점이다. Diopside{투휘석:CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>}과 Ca-Tschermak[CaTs: CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>]는 clinopyroxene 그룹에 속하며, 일반식은 Ca(Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x/2</sub>)이다. 여러 clinopyroxene을 기본으로 하는 SOFC 실링제의 물성은 참고문헌(8)에 정리가 되어 있다.

#### - BaO의 영향

일반적으로 유리나 GCs(Glass Ceramics)에 BaO를 첨가하면 열팽창계수가 증가하는 것으로 알려져 있다. 그

러나 clinopyroxene 규산염유리는 낮은 celsian의 CTE와 높은 CTE인 BaCrO<sub>4</sub> 상을 방지하기 위해서 BaO의 함량을 5.26%로 제한하고 있다. 또한 BaO를 Di-CaTs에 첨가하면 열팽창계수가 8.0×10<sup>-6</sup>/K에서 8.1×10<sup>-6</sup>/K로 증가하고,  $T_g$ 는 654°C에서 681°C로 상승하였다. 또한 BaO의 낮은 이온전계 강도로 인하여 유리에 BaO 함량이 증가함에 따라 결정화 활성화 에너지  $E_c$ 는 437kJ/mol에서 378kJ/mol로 감소하였다.<sup>17)</sup>

#### - ZnO의 영향

ZnO는 GCs에서 MgO와 CaO를 통해 소결 및 결정화 과정을 강화시켜 치밀하게 소결된 유리분말을 형성하여 기계적으로 강화시킨다. 또한 ZnO는 전도와 열팽창에서는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 비슷한 작용이 관찰된다. 알칼리토류 알루미늄 규산염유리에 10mol%의 ZnO를 첨가하면 전이온도 범위인  $T_g$ 가 50°C 가량 낮아지는 반면 열팽창계수는 다소 증가하고, 습식 수소분위기에서 안정하다.

#### - La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 영향<sup>18)</sup>

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 규산염 유리와 GCs의 점도와 CTE를 조절하는 것으로 알려져 있다. Diopside 유리의 열적특성을 조사하기 위해 CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량을 1.3에서 2.6mol%로 증가시켰을 때  $T_g$ 와  $T_c$ 는 각각 55°C와 16°C만큼 감소하였고, 열팽창계수도 8.7에서 8.5×10<sup>-6</sup>/K로 감소하였다. 결정화를 위한 활성화 에너지는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 증가함에 따라 501 kJ/mol에서 450 kJ/mol로 감소하였다. Diopside 유리에서 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 1.3 mol% 첨가하면 GCs의 CTE는 향상된다.

#### - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 영향

규산염유리에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하면 점도와 결정화 경향이 감소된다는 것은 잘 알려져 있다. Sohn 등은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 비율이 GC 실링제의 특성에 중요한 역할을 하며, 이 비율의 증가에 따라 유리의 CTE가 증가한다고 보고하였

다. 휘발현상을 고려하여  $\text{La}_2\text{O}_3$  및  $\text{BaO}$  함유한 diopside 유리에  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 5-20wt.%에서 다양하게 첨가하였다.  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 함량이 증가함에 따라  $T_g$ 는 685에서  $490^\circ\text{C}$ 로,  $T_s$ 는 716에서  $665^\circ\text{C}$ 로 감소하고, 열팽창계수는 8.7에서  $7.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 로 감소하였다.

**-  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  및  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ 의 영향<sup>19)</sup>**

최적화된  $\text{Ca}_{0.9}\text{MgAl}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{Si}_{1.9}\text{O}_6$ 인 결정화 유리 실링재는 젖음성이 좋고 다른 SOFC 부재들과 화학적 반응이 적다. 하지만 장기간 운전 시에 CTE가 부적합 것은 GC 실링재의 열 안정성에 문제가 되고 있다.

유리-세라믹 조성의 열팽창계수 특성을 향상시키기 위해  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 와  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ 를 첨가하였다.  $\text{Ca}_{0.9}\text{MgAl}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{Si}_{1.9}\text{O}_6$  유리에  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 와  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ 를 첨가하면,  $T_s$ 는 크게 변하지 않았지만, 열팽창계수는  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 를 첨가하였을 때 9.4에서  $9.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ 로,  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ 를 첨가하였을 때 7.1에서  $9.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 로 변화하였다. 고온에서 소결할 경우 열팽창계수가 다소 향상되는 것도 확인되었다.

**Table 3.** 실링유리 중의 결정상 열팽창계수

Devitrified phase	Formula	CTE( $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )
Quartz	$\text{SiO}_2$	11.2-23.3
Enstatite	$\text{MgSiO}_3$	9.0-12.0
Clinoenstatite	$\text{MgSiO}_3$	7.8-13.5
Protenstatite	$\text{MgSiO}_3$	9.8
Forsterite	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	9.4
Wollastonite	$\text{CaSiO}_3$	9.4
Calcium orthosilicate	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	10.8-14.4
Barium silicate	$\text{BaSiO}_3$	10.5-12.5
	$\text{Ba}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	12.6
Barium borate	$\text{BaB}_2\text{O}_4$	$\alpha_g=4.0$ $\alpha_c=36.0$
Hexacelsian	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	6.6-8.0
Monocelsian	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	2.3
Orthorhombic celsian	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	4.5-7.1
Hexacelsian	$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	7.7-11.1
Monocelsian	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	2.7
Orthorhombic celsian	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	5.4-7.6

**-  $\text{SrO}$ 의 영향<sup>20)</sup>**

Diopside 바륨-규산염유리에서 가장 낮은 바륨 함유량

(0.52mol%)은 연결재와 접합이 우수하다. 그러나 모재 유리의 CTE가  $7.1 \times 10^{-6}/\text{K}$ 로 GCs( $10 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) 보다는 많이 낮은 편이다. 모재유리와 결정화된 유리의 열팽창계수를 조절하고, 소결된 유리분말 압축재의 안정적인 열적/기계적 특성을 얻기 위해 Ca를 Sr으로 부분적으로 치환하는 새로운 유리들이 개발되었다

치환 SrO의 함량 증가에 따라 유리 열팽창계수가 7.1에서  $11.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ 로 증가하였다. 이러한 효과는 Ca-O(2.38 Å), Sr-O(2.60 Å)의 결합 길이 차이로 설명될 수 있다. SrO 함량에 따라 소결능력이 상당히 증가하였고,  $900^\circ\text{C}$ 에서 점도가 감소하였다. SrO의 첨가로 안정적이고, 적합한 열팽창계수, 기계적 강도를 얻을 수 있다.

**3.1.4 SOFC용 자기치유 실링재**

자기치유(self-healing) 재료란 스마트 재료의 하나로 장기간 사용에 의한 재료의 노화나 물리, 화학적으로 발생된 손상을 치료할 수 있는 능력을 발휘하도록 구조적, 화학적으로 개질시킨 재료를 일컫는다. 균열과 다른 종류의 손상이 미세한 수준으로 발생하면 열적, 전기적, 음향학적 성질이 변하고, 결과적으로 재료 전체의 파단에까지 이르게 된다. 균열을 사람이 치유할 수도 있지만, 크랙을 발견하는 것이 쉽지 않다. 따라서 재료를 제조하는 과정에서 자연에서 보이는 자기치유 능력을 탑재할 수 있다면 재료의 내구성을 크게 증가시킬 수 있다.

손상에 대응하여 자기치유 능력을 탑재한 구조재료를 제조하기 위해서는 ① 자기치유제를 미세캡슐과 튜브형태로 함침시켜 기지 재료에 균일하게 함입시키고, ② 치유제가 재료의 작업조건에서 손상 부위에 자동적으로 전달되어야 하며, ③ 손상이 발생된 곳에서 치유제와 구성 재료 사이에 반응이 일어나 작업조건에서 치유되어야 한다.

알칼리토류 알루미늄규산염 결정화 유리는 열 사이클 응력 때문에 파괴에 취약하다. 적합한 유리 실링은 SOFC 작업조건 하에서 점성을 이용하여 설계한다. 실링재가

열적으로 순환될 때 발생하는 응력은 재 가열로 제거된다. Jen-Hsien Hsu 연구그룹은 실링재 중에 형성된 균열은 점성유동으로 자기치유(self-healing) 하는 것을 무알칼리 바륨 붕규산유리에 대해 연구를 하였다.<sup>21)</sup>

Teng Zhang 그룹은 SOFC의 자기치유를 위한 실링재로  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ 에 대한 연구를 하였다. 관찰결과 실온에서 40/분 속도로  $900^\circ\text{C}$ 까지 가열 한 경우 재료표면 상의 마이크로 균열이 치유될 수 있는 것을 확인하였다.<sup>22)</sup>

Wenning N. Liu 그룹은 BCAS를 기본으로 하는 조성을 이용하여 실험을 하였다. 유리조성은 56.4% BaO, 22.1%  $\text{SiO}_2$ , 5.4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8.8% CaO, 7.3%  $\text{B}_2\text{O}_3$ 이다. Ni-YSZ 양극과 YSZ 전해질에 이 조성으로 제조한 페이스트를 사용하여 실험을 하였다.<sup>23)</sup>

### 3.2 실링유리의 조성설계

#### 3.2.1 실링유리의 조성검토

유리는 조성에 따라서 물성이 변화하며, 검토하여야 할 특성이 많이 있다. 여기서는 주로 SOFC의 실링에 사용되는 유리와 관련한 특성 중에서 열적 성질, 화학적 안정성, 기계적 성질, 전기적 성질이 중요하다.

#### 3.2.2 열적 특성에 미치는 유리조성

##### - 유리전이 온도 및 연화점<sup>24)</sup>

실링용 유리의 전이온도( $T_g$ : Transition temperature)와 연화점( $T_s$ : Softening temperature)이 중요하다.  $T_g$ 와  $T_s$ 의 점도는  $\sim 10^{11.3}$ 과  $\sim 10^9$  Pas에 해당한다. 실링용 유리의 점도는 사용되는 제품과 온도에 따라서 다르나,  $10^9$  Pas 이어야 한다.  $T_g$ 와  $T_s$ 는 유리조성에 의존하며 형성산화물, 수식산화물, 중간산화물, 첨가물에 따라서 영향이 다르게 된다.

형성산화물의 영향을 보면, 실링유리는 대부분 규산염, 붕산염, 붕규산유리 시스템을 하고 있다. 또한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 공통적으로 사용한다. 규산염유리의 경우  $T_g$ 와  $T_s$ 는  $\text{SiO}_2$  성

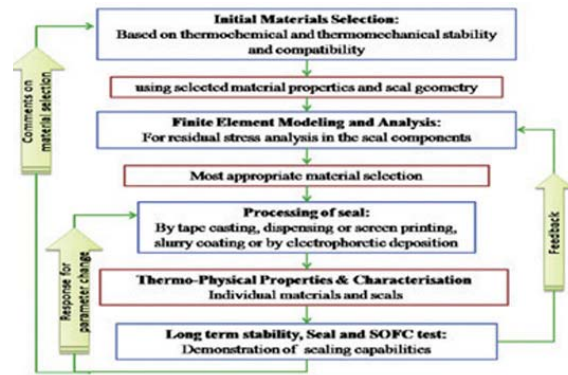


Fig. 3. 실링유리의 개발 프로세스(5)

분이 55%를 넘으면 상승하게 된다.  $T_g$ 는  $675\text{--}725^\circ\text{C}$  범위이며,  $T_s$ 는  $725\text{--}750^\circ\text{C}$  정도이다. 붕규산유리의  $T_g$ 는  $625\text{--}700^\circ\text{C}$  범위이며,  $T_s$ 는  $650\text{--}750^\circ\text{C}$  이다.  $\text{B}_2\text{O}_3$ 는 유리의 점도와 네트워크의 강성에 영향을 미치며,  $\text{B}_2\text{O}_3$  첨가는 붕규산 유리의  $T_g$ 와  $T_s$ 를  $50\text{--}100^\circ\text{C}$  저하시킨다. 또한  $\text{MgO}\text{--}\text{BaO}\text{--}\text{실리케이트}$  유리에  $0.2\text{--}0.5\%$   $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가하면  $T_g$ 가  $50\text{--}100^\circ\text{C}$  저하된다.

수식산화물은  $T_g$ 와  $T_s$ 에 미치는 영향은 유리의 망목구조에 의한다. 전계강도, 이온반경, 편광과 수식산화물의 배위수 등을 고려하여야 한다. 수식산화물을 붕규산 유리에 첨가하는 것은 “boron anomaly”에 의해  $T_g$ 와  $T_s$ 가 증가한다. 수식산화물은 형성산화물인  $\text{SiO}_2$ 나  $\text{B}_2\text{O}_3$ 에 비하여  $T_g$ 와  $T_s$ 에 큰 영향을 미친다. 예로 붕규산 유리에 1-2%의  $\text{Na}_2\text{O}$ 와  $\text{K}_2\text{O}$ 를 증가시키면  $T_g$ 가  $493^\circ\text{C}$ 에서  $480^\circ\text{C}$ 로 감소된다.

수식 양이온의 전계강도 순서는 알칼리 산화물에서  $\text{K}^+(0.17) < \text{Na}^+(0.19) < \text{Li}^+(0.23)$ 이며, 알칼리토류 산화물은  $\text{Ba}^{2+}(0.24) < \text{Sr}^{2+}(0.27) < \text{Ca}^{2+}(0.33\text{--}0.35) < \text{Mg}^{2+}(0.45\text{--}0.51)$ 이다. 알칼리토류 산화물을 함유한 유리의  $T_g$ 와  $T_s$ 는 알칼리 산화물을 함유한 유리에 비하여 높다. 예로서, 붕규산 유리에서 8.6% 알칼리토류 산화물( $\text{MgO} + \text{CaO}$ )을 알칼리 산화물( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ )로 치환한 경우  $T_g$ 는  $110^\circ\text{C}$  저하된다. 알칼리 규산염유리의 경우  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 5% 증가시



키면  $T_g$ 와  $T_s$ 는  $\sim 270^\circ\text{C}$ ( $786^\circ\text{C}$ 에서  $562^\circ\text{C}$ 로)와  $\sim 300^\circ\text{C}$ ( $910^\circ\text{C}$ 에서  $607^\circ\text{C}$ 로) 감소한다.

중간산화물인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 은 대부분의 실링유리에 사용된다.  $\text{Al}^{3+}$  이온이 4배위인 경우  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 성형산화물로 작용하며,  $\text{Al}^{3+}$  이온이 6배위인 경우 수식산화물 역할을 한다. 규산염유리에서  $\text{Al}^{3+}$  이온이  $\text{AlO}_4^{+}$  사면체로 존재하고, 다른 수식산화물과  $\text{Al}^{3+}$  이온의 비가 1:1에 이를 때까지 알칼리 또는 알칼리토류 산화물을 첨가하면  $T_g$ 와  $T_s$ 는 증가한다.

희토류금속이나 전이금속산화물 등이 실링유리의  $T_g$ 와  $T_s$ 를 위해 사용된다. 일반적으로 첨가량이 10mol% 이하이면 결정핵용이라고 볼 수 있다.  $\text{ZrO}_2$ 나  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는  $T_g$ 와  $T_s$ 를 관리하기 위해 실링용 유리분말에 직접 혼합할 수 있으며, 이러한 것이 복합실링이다.<sup>25)</sup>

결정핵 성장제로 사용하는 희토류산화물은 수식산화물과 같은 역할을 한다.  $\text{La}_2\text{O}_3$ 은 주로 결정핵 성장제로 사용된다. 알칼리 산화물을 함유한 규산염유리에  $\text{La}_2\text{O}_3$ 을 5mol% 이상 첨가하면  $T_g$ 가  $\sim 50^\circ\text{C}$  증가된다. 알칼리토류 붕규산 유리에  $\text{La}_2\text{O}_3$ 을 3mol% 첨가하면  $T_g$ 가  $\sim 30^\circ\text{C}$  증가한다. 규산염 실링유리에  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 를 1mol% 첨가하여도  $T_g$ 가  $\sim 10^\circ\text{C}$  향상된다. 전이금속 산화물인  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 도 희토류금속 산화물과 비슷한 역할을 한다.  $\text{Na}_2\text{O}$  규산염유리에 작은 양의  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 을 첨가하여도  $T_g$ 와  $T_s$ 가  $\sim 20^\circ\text{C}$  상승한다.  $\text{MgO}$  붕규산 유리에 2~7mol%  $\text{TiO}_2$  첨가는  $T_g$ 를  $15^\circ\text{C}$  저하시키나,  $\text{Ni}$ ( $<2\text{mol}\%$ ) 또는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ( $<2\text{mol}\%$ ) 첨가는  $T_g$ 를  $\sim 20^\circ\text{C}$  증가시킨다.  $\text{BaO}$ -붕규산 유리에  $\text{ZrO}_2$ 를 3mol% 첨가하면  $T_g$ 가  $15\sim 20^\circ\text{C}$  증가하고,  $\text{Ni}$ 를 5mol% 첨가하면  $5\sim 10^\circ\text{C}$  감소한다.  $\text{SrO}$ - $\text{CaO}$ -붕규산 유리에 5mol%의  $\text{NiO}$ 를 첨가하면  $T_g$ 는  $\sim 25^\circ\text{C}$ ,  $T_s$ 는  $\sim 10^\circ\text{C}$  저하한다.

#### - 열팽창계수

열팽창계수(CTE)는 실링용 유리에서 가장 중요한 열적 특성이다. 실용용 유리와 부품 사이에는 사용 중에 열

적 응력이 발생하게 된다. 인장(CTE부품>CTE유리)과 압축(CTE부품<CTE유리)응력 모두 계면에서 가능하다. CTE 차이는  $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 을 초과하지 않는 것이 좋다. 인장응력은 계면의 유리에 균열을 발생시킬 수 있다. 그러나 실링유리의 압축응력은 인장응력에 비하여 높기 때문에 압축응력은 어느 정도 허용하고 있다(15배).

실링용 유리의 CTE는 유리 구조의 대칭성, 결합 힘강도 등에 영향을 받는다. 예로서 순수  $\text{SiO}_2$  유리의 CTE는 높은 대칭성으로  $0.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 이나  $\text{B}_2\text{O}_3$ 는 낮은 대칭성으로 인하여  $14.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 이다. 규산염유리에서 수식산화물은 CTE를 증가시킨다. 유리의 molar-free volume이나 결합 힘강도가 감소하면 CTE는 증가한다. 또  $T_g$ 와  $T_s$ 와 달리 CTE는 이온 편광에 영향을 받지 않는다. 다성분계 유리의 CTE는 "additive rule"로 추정할 수 있다.

일반적으로 형성산화물인  $\text{SiO}_2$ 는 CTE를 감소시키며,  $\text{B}_2\text{O}_3$ 는 증가시킨다. 알칼리토류 규산염유리에서 5mol%  $\text{SiO}_2$ 가 증가하면 CTE는  $\sim 1.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  정도 감소한다. 붕규산 유리의 CTE는  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  비율에 영향을 받는다.  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  비율이 0.0에서 0.33으로 증가하면 CTE는  $\sim 1.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  정도 증가한다. 그러나  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 함량은 소다석회유리의 CTE에 큰 영향을 미치지 못한다.<sup>26)</sup>

수식산화물이 CTE에 미치는 영향은 복잡하며, 이것은 전계강도와 수식산화물의 양과 관계가 있다. 붕규산 유리에서  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 5mol% 증가시키면 CTE는  $9.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 에서  $11.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 로 증가한다.  $\text{MgO}$ - $\text{BaO}$ - $\text{SiO}_2$  실링용 유리에 2.6mol%의  $\text{K}_2\text{O}$ 를 첨가하면 CTE는  $\sim 3.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  증가된다.

알칼리토류 산화물유리에서 CTE는 수식산화물 이온의 전계강도에 따라 감소하나, 수식산화물의 함량에 따라 증가한다.  $\text{BaO}$ 를 함유한 붕규산 유리에서 CTE는  $\text{BaO}$ 의 증가에 따라서  $\sim 8.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 에서  $12.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 로 증가한다.

중간산화물로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 가장 많이 사용되고 있다. 만약  $\text{Al}^{3+}$ 가 4배위이면 유리형성산화물 역할을 하여 CTE가 감

소한다. SrO-붕규산 유리에서  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량을 9.5에서 14.5mol%로 증가시키면 CTE는  $\sim 17.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 에서  $\sim 9.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 가 된다.

첨가 산화물과 CTE는 어떤 일관적인 경향을 보이지 못한다. 이것은 CTE가 기능을 위해 특별히 첨가한 성분 때문에 전체 네트워크 구조에 의해 결정되기 때문이다. BaO-붕규산 유리와 SrO-붕규산 유리에서 2.0~3.0mol%의  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가는 비가교 산소의 증가로 인하여 CTE가  $1.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  증가한다. BaO-붕규산 유리에서 2mol%  $\text{ZrO}_2$  첨가는 CTE를  $0.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  감소시키나 MgO-붕규산 유리에서는 영향이 없다.

CTE는 열처리에 의해 변화시킬 수 있다. 열처리가 CTE에 영향을 미치는 이유는 구조의 재정리와 결정화 상의 형성에 의한 것이다. 알칼리토류 산화물을 함유한 서로 다른 결정화 상의 CTE는 차이가 있다. BaO-붕규산 유리의  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  형태는 결정화를 위해 750-800°C에서 열처리 한다.  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 는 단사정계, 사방정계, 육방정 celsian의 3가지 형태가 있으며, CTE가 서로 다르다. CTE가 낮은 celsian 상은 완전한 결정화 열처리까지 증가한다. 이 결과 BaO-함유한 유리의 CTE는  $\sim 11.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 에서  $\sim 7.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 로 감소한다. BaO를 함유한 봉산/YSZ 복합 실링에서는 800°C에서 50시간 열처리 한 경우  $\text{BaZrO}_2$  형성에 의해 CTE가  $\sim 9.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 에서  $\sim 7.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 으로 감소한다.

#### - 열 안정성<sup>27)</sup>

유리 형성산화물은 구조가 다른 여러 형태로 존재하며, 열적 안정성에 영향을 미친다. 규산염 유리에서 구조단위는 하나에서 네 개의 비가교 산소원자를 각각 가진  $\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SiO}_4$ 가 있다. 또한 규산염 구조는 체인( $\text{Si}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_{10}$ )이나 링( $\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ )이다.

CaO-붕규산 유리의  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  비율이 높으면 상분리나 결정이 발생한다. MgO-붕규산 유리나 BaO-붕규산 유리에서도 비슷한 결과가 관찰된다.  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  비율이

0에서 0.57로 증가하면 결정화 온도( $T_c$ )는 약 100°C(918에서 805°C) 감소한다. 결정화 시작온도( $T_x$ )는  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  비율의 증가에 따라 점차적으로 감소된다.

열적 안정성은 유리 수식산화물에 크게 영향을 받는다. 전계강도가 높은 수식이온은 결정화 온도 상승에 의해 열적 안정성이 향상된다. 예로서, 알칼리토류 산화물을 함유한 유리의 결정화 온도는 BaO를 MgO로 치환하면 100°C 정도 상승한다. BaO 함유량을 줄이면 열적 안정성은 증가한다. BaO를 함유하지 않은 유리도 검토되고 있다. SrO 붕규산 유리는 750~800°C에서  $\text{SrB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ,  $\text{SrSiO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{AlBO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{Al}_2\text{O}_8$  형태를 가지고 있다.

중산산화물인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 상분리와 실투를 방지하여 유리의 안정성을 향상시킨다. 적당한  $\text{Al}_2\text{O}_3$  양은  $\text{Al}^{3+}$  이온이 4배위로 네트워크 형성에 참여하는 것이다. 그러나 과량의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 첨가하면  $\text{Al}^{3+}$  이온이 6배위가 되어 수식산화물로 작용하여 상분리와 결정을 촉진시킨다. 예로, 10mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가한 MgO-붕규산 유리에서 상분리가 증가한다.

기타 첨가제의 영향을 보면, BaO-붕규산 유리에서 5mol%  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가는 800°C에서  $\text{Ba}_4\text{La}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_4$  상을 형성하며, 열처리 중에서 결정상이 증가한다. 전이금속 산화물은 결정화 경향으로 실링유리의 열적 안정성에 큰 영향을 미친다.  $\text{TiO}_2$  첨가는 MgO-붕규산 유리에서 코디 어라이트 상의 형성을 억제하여 열적 안정성을 증가시킨다.  $\text{ZrO}_2$ 는 BaO-붕규산 유리와 MgO-붕규산 유리에서 유리 네트워크 형성에 참여하여  $T_c$ 가 증가된다.

종합하면 SOFC의 적당한 열 특성을 얻기 위한 조성은 유리 형성제 40-60mol%, 알칼리와 수식산화물은 20-45mol%, 5-10 mol%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  중간체, 3-10 mol% 첨가제이다.

#### - 열적 특성의 향상

$T_g$ ,  $T_c$ , CTE에 따른 실링유리에 요구되는 열적 안정성

을 위해서는 유리 네트워크 구조에서 각 산화물의 역할을 고려하여 조성이 설계되어야 한다. 그러나 실링유리에서 구성성분은 가능한 적은 것이 좋으며, 너무 성분이 많으면 열적 안정성이 저하될 수 있다.

낮은 용점을 가진  $B_2O_3$ 는 유리 형성산화물로 피하여야 한다. 이것은 네트워크 접촉성을 떨어뜨리고, 상 분리를 유발하여 실링유리의 열적 안정성을 저하시킨다. 그러나  $B_2O_3$ 는 대부분의 유리조성에 점도의 저하와 부품의 젖음성 증가를 위해 첨가되고 있다.

수식제인 알칼리산화물은 유리의  $T_g$ 와  $T_s$ 를 저하시켜 피하는 것이 좋다. 알칼리 토류산화물은 유리에서 응집력을 약화시켜 상분리를 일으키며, 그 순서는  $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+}$ 이다. 따라서 자체강도가 낮은 BaO나 SrO가 CaO와 MgO보다 바람직하다.

### 3.2.3 화학적 내구성에 대한 유리조성 영향

#### - 열적 특성의 향상

실링유리의 화학적 안정성에서 고려할 2가지 사항은 실링유리 자신의 휘발과 산화 및 환원 분위기에서 화학적 반응이다. 휘발은 유리조성과 모든 네트워크 구조를 변화시키며, 열적, 기계적, 전기적 특성에 영향을 미친다. 알칼리 산화물과  $B_2O_3$ 는 SOFC 작동온도에서 낮은 용점 및 높은 압력으로 인하여 휘발되는 경향이 나타난다. 그러나 알칼리토류 산화물, 희토류 산화물과  $Al_2O_3$ 는 휘발되지 않는다.

알칼리 산화물을 함유한 봉산염유리와 봉규산 유리도 휘발하는 경향이 있다. 이러한 유리의 휘발은 가스 상태의 봉산염이나 알칼리 메타봉산염이다.  $Na_2O$ 는 알칼리 산화물을 함유한 실링유리에서  $750^\circ C$ 가 되면 휘발하며, 나트륨 봉산염유리는  $1000^\circ C$ 에서 13wt.%가 손실된다.

실링유리에서  $B_2O_3$ 의 휘발은 물이 있으면 크게 되는 경향이 있다. 무알칼리 산화물 유리에서  $B_2O_3$ 이 물과 반응하면  $HBO_3$  가스 형태가 되며, 유리의 네트워크 구조를 파괴한다. 또한 알칼리 산화물을 함유한 유리는 봉소

가  $RBO_2(R=Na,K)$ 이나  $B(OH)_3$  형태로 휘발한다. 그 결과 유리의  $T_g$ 는  $B_2O_3$  함량의 감소와 하이드록실 그룹 형성으로  $50-100^\circ C$  증가할 수 있다.

#### - 접촉면의 안정성<sup>28)</sup>

실링유리의 가스 기밀성과 SOFC부품의 강도저하를 방지하기 위해 접촉면이 높은 안정성을 가져야 한다. 또한 조성, 젖음성, 실링유리의 결합조건(온도 압력, 분위기)은 인접한 부품을 고려해야 한다. 산화에 강한 합금이 SOFC의 연결에 선호되고 있다. 페라이트 스테인리스 합금은  $Cr_2O_3$ 이 형성하는 우수한 전기전도성( $7.69 \times 10^4 S/cm$   $25^\circ C$ ,  $1 \times 10^2 S/cm$   $800^\circ C$ )으로 인하여 연결재료로 가장 많이 사용되고 있다. 몇 가지 chromia forming 스테인리스 합금이 연결재로 고려되고 있으며, 여기에는 Crofer22 APU, AISI 441, AISI 430과 AL29-4C 합금이 있다. 이 합금은 22.0wt.% Cr 이상을 함유하고 있다.

실용적인 관점에서 실링유리와 연결재 접촉에서 적당한 내부 확산거리는  $<10\mu m$ 이 바람직하다. BaO-CaO-붕규산 유리에서 Cr의 확산거리는  $800^\circ C$ 에서 열처리 시간에 따라서 ~10에서 ~15 $\mu m$ 로 증가한다. 그러나 Crofer 22 APU 합금에서 Fe, Ti와 Mn 원소와 유리에서 Sr, Si, La 및 Al의 원소 확산은 2-3 $\mu m$  정도이다.

### 3.2.4 유리조성이 기계적 특성에 미치는 영향

#### - 결합강도<sup>29)</sup>

결합강도는 실링유리의 조성, 열처리온도, 실링조건, 접촉면 형태에 영향을 받는다.  $Na_2O$ -실리케이트 유리/MgO 복합실링과 SrO-CaO-붕규산 유리를 Crofer 22 APU 합금 연결재에 사용한 경우 결합강도는 각각 1.87과 6.2MPa이었다. 이러한 강도는 열처리 조건에 따라서 약간 변화한다.

또한 결합강도는 실링의 두께, 온도와 압력 등의 조건에 영향을 받는다.  $Na_2O$ -실리케이트 유리/MgO 복합실링과 SrO-CaO-붕규산 유리를 Crofer 22 APU 합금에 연

결하는 경우 두께가 70에서 75 $\mu$ m로 증가하면 결합강도는 1.85에서 2.36MPa로 증가된다. 상기의 조성을 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>을 코팅한 Crofer 22 APU 합금에 압력 100에서 800kPa로 증가시키면 강도는 1.30에서 1.81MPa로 증가한다.

#### - 열 사이클에 대한 안정성<sup>30)</sup>

실링은 셀이 작동하는 동안 수천 번의 열 사이클에 견디어야 한다. 이 과정에서 실링유리/셀 부품은 열 기계적 응력을 받으며, 대략적으로 70-200kPa 수준이다. 균열의 시작과 성장은 접착면이나 실링유리에서 발생한다. 실링유리/연결 면에서 발생하는 열 기계적인 응력은 두 가지 형태가 있으며, 열응력과 기계적 응력이다. 열응력은 유리 및 인접한 셀 부품의 CTE 영향을 받는다. 기계적 응력은 유리 및 인접 부품의 탄성계수, 전단계수, 포아송 비에 영향을 받는다. 온도가 850°C에서 실온이 되면 탄성계수는 ~200GPa 차이를 보인다.

유리의 CTE나 탄성모듈과 인접한 셀 부품과의 차이는 실링유리의 균열이나 박리(delamination) 문제를 발생시킨다. 열적, 기계적 응력은 실링 두께나 결합 강도에 영향을 받는다. 유리 층의 두께가 250 $\mu$ m을 초과하면 대부분 실링에 실패할 수 있다.

#### - 실링 능력

강도 서로 다른 방법에 의한 가스누출에 대한 연구가 보고되고 있다. 예로 SrO-CaO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 실링유리의 누출비율은 실링 온도에 따라서 10<sup>-2</sup>에서 10<sup>-4</sup>sccm/cm으로 변한다. 누출 비율은 실링온도 950 $\leq$ C에서 1.2 $\times$ 10<sup>-2</sup>sccm/cm이고,  $\geq$ 950°C에서 10<sup>-3</sup>~10<sup>-4</sup>sccm/cm이다.

알칼리토류 실리케이트유리(붕소가 낮고, 인산염 함유)를 ZrO<sub>2</sub> 분말을 혼합한 것은 650와 800°C 사이에서 우수한 결과를 나타내고 있다(누출 비율 <0.094sccm/cm). Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>유리/MgO 복합실링은 750°C에서 0.5-1.2L/min 이며, 2500시간 후에는 0.2-0.4L/min 로 감소한다.

#### - 기계적 특성 향상

실링유리의 기계적인 특성과 셀 부품의 접착은 다른 SOFC 부품과의 탄성응력 차이에 의한 기계적 응력을 줄이기 위한 적절한 유리 조성을 선정하여 증가시킬 수 있다. 자체강도가 높은 수식이온은 유리의 탄성을 증가시킨다. 그 결과 알칼리토류 산화물이 알칼리 산화물 대신에 유리 수식제로 사용된다. 그러나 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 이온은 같은 열적 안정성이 낮아서 주의하여야 한다. 복합실링에서 정방정계 ZrO<sub>2</sub> 첨가는 실링유리의 파괴인성을 향상시킬 수 있다. 또한 ZrO<sub>2</sub> 상전이에 의한 열적, 기계적 응력을 완화할 수 있다.

### 3.2.5 전기 저항률에 대한 유리조성의 영향<sup>31)</sup>

#### - 조성의 영향

실링유리의 전기저항은 유리의 조성과 유리의 결정화와 관련이 있으며, 셀 스택의 운전온도에서 >10<sup>4</sup>  $\Omega$  cm이어야 한다. 실링유리의 전기저항은 유리의 형성산화물, 수식산화물, 중간산화물에 영향을 받는다. 일반적으로 붕산염유리는 수식산화물이 있는 계의 규산염유리보다 높은 전기저항을 가진다. 예로 15Na<sub>2</sub>O-15BaO-10RmOn-60SiO<sub>2</sub> 유리에서 RmOn이 SiO<sub>2</sub>인 경우 10<sup>11.4</sup>  $\Omega$  cm이고 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>인 경우 10<sup>12.5</sup>  $\Omega$  cm 이다.

전기저항은 알칼리 산화물을 함유한 유리에서는 Cs<sup>+</sup>>Rb<sup>+</sup>> K<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>, 알칼리토류 산화물을 함유한 유리에서는 Ba<sup>2+</sup>>Sr<sup>2+</sup>>Ca<sup>2+</sup>> Mg<sup>2+</sup> 순서로 증가한다. 일반적으로 알칼리토류 산화물을 함유한 유리의 전기저항은 알칼리 산화물을 함유한 유리보다 높다. 예로, BaO-SiO<sub>2</sub>유리(1 $\times$ 10<sup>9</sup>  $\Omega$  cm) 저항은 CaO-SiO<sub>2</sub> 유리(5 $\times$ 10<sup>6</sup>  $\Omega$  cm) 보다 높으며, 이것은 Ba<sup>2+</sup> 이온반경이 크기 때문이다.

#### - 결정화 영향

유리결정화는 전기저항에 영향을 미치며, 이것은 조성 과 결정화 상의 형태, 그리고 잔류 결정화 매트릭스에 의한다. 예로서, Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 유리는 650-660°C에서

상분리 하여 50nm  $\text{Na}_2\text{O}$ 와  $\text{B}_2\text{O}_3$ 은 많은 부분이 생긴다.  $\text{Na}_2\text{O}$ 와  $\text{B}_2\text{O}_3$ 이 많은 부분은 전도성이 크다. 일반적으로 실링유리의 전기저항은 온도에 따라서 감소하며, 이것은 온도에 따른 수식이온의 증가와 확산 때문이다. 전기저항은 Arrhenius 식에 따른다.

### 3.2.6 유리조성에 대한 종합 의견

일반적으로 규산염 유리가 열적이나 화학적 면에서 붕산염과 붕규산 유리에 비하여 안정한 시스템이다. 붕산염유리와 붕규산 유리는 휘발성분이나 접촉 안정성으로 낮은 온도에서 사용하는 SOFC에 사용을 고려하여야 할 것이다. 알칼리산화물은 증발로 인하여 실링 능력을 저하시키기 때문에 피하는 것이 좋다.

실링 유리의 실링 능력과 기계적인 특성을 향상시키기 위해서는 더 많은 연구가 필요하다. 실링유리의 열화학적 특성도 연구 대상이다. 실링유리의 응력은 유리조성, 실링온도, 열 사이클링에 대하여 경험적인 것이 확립되어야 한다. 또한 실링유리/연결재와 실링유리/전극 접착면에 대한 연구가 필요하다.

실링유리 제조에서 적합한 유리분말 크기, 바인더 형태, 실링 두께 등에 대한 파라미터가 표준화 되어야 한다. 이 문제는 여러 가지 형태의 SOFC 설계에 따라 다른 실링이 디자인 되겠지만, 이제 부터라도 협의를 시작하여야 할 것이다.

유리는 SOFC의 부품과 기밀실링, 열적특성, 화학적 안정성, 전기저항성, 결합 품질 등에서 다른 재료보다 우수한 점을 가지고 있다. 그러나 나머지 열적, 화학적, 기계적, 전기적인 문제를 해결하기 위해서는 유리의 네트워크 구조와 유리를 구성하는 성분의 효과를 이해하여 우수한 조성을 설계하여야 한다.

## 3.3 실링용 유리의 제조

### 3.3.1 실링유리의 분말 제조

일반적으로 SOFC 부재의 기밀접합에 사용되는 실링재는 유리분말에 바인더를 혼합하여 사용한다. 유리분말 제조 단계별 과정은 ① 유리의 조성 및 원료선정과 배치 계산 ② 원료의 칭량 및 혼합 ③ 유리 용융 ④ 유리 벌크나 프리트를 제조하는 프로세스로 진행된다.

유리 용융에서 우선 중요한 것은 원료의 선정이다. 조성설계에 적합한 원료를 선정하여야 하며, 특히 원료의 불순물과 입도에 주의하여야 한다. 유리 용융은 조성에 따라서 다르나 1300-1600°C에서 이루어지고 있다. 유리 원료가 균질하게 용해되고 성형이 가능한 온도를 선택한다. 필요 이상으로 온도를 올리면 휘발성분이 많게 되며, 이는 목표 조성과의 차이가 발생할 수 있어 주의가 필요하다.

분쇄는 건식과 습식으로 구분된다. 건식분쇄에는 볼밀, 진동밀 등의 분쇄방식이 있다. 볼밀에 사용되는 세라믹 볼은 일반적으로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ 가 이용된다. 진동밀은 진동운동을 이용하기 때문에 분쇄물에 걸리는 충격이 크다. 큰 규모의 생산 공장은 환경이나 수율 등을 감안하여 대부분 건식방법을 채택하고 있다.

### 3.3.2 실링용 유리분말의 물성측정

유리분말의 입도는 여러 가지 물리적인 특성에 영향을 미친다. 입도평가는 레이저 회절법에 의한 입경측정과 질소흡착으로 비표면적을 측정한다. 입경과 표면적을 평가하면 정확한 원료분말의 성상을 파악할 수 있다. 레이저 회절법에서 측정 가능한 범위는 0.1 $\mu\text{m}$ 에서 1000 $\mu\text{m}$ 로 넓다. 기기형태에 따라 건식과 습식방법으로 입도와 입도분포를 측정할 수 있다. 비표면적 측정은 BET법이라 부르는 질소흡착 양으로 계산하는 방법을 이용하는 것이 일반적이다.

시차열분석에 의해 결정화온도, 유리전이점, 연화점을 측정한다. 연화점은 입도의 영향을 받지 않으나, 결정화온도는 입도가 작을수록 저온 측으로 이동한다.

유리 유리의 품질관리는 비중, 열팽창계수, 시차열분석

에 의해 관리하고 있다. 조성변동이나 불순물 혼입 등을 엄밀하게 관리하기 위해서는 조성분석을 하여야 한다. 형광X선에 의한 비교분석이나 ICP 등에 의한 정량분석을 실시한다.

조성유리의 구조분석을 위한 FTIR, MAS-NMR, XRD 과 소결 과정을 연구하기 위한 HMS(Hot-Stage Microscopy), EDS, SEM 등을 활용한다. 기타 측정하여 할 물질은 페이스트(paste)의 점도, 전기비저항, 가스투과율, thermal leak test 등이 있다.

### 3.3.3 실링용 페이스트와 개스킷 제조<sup>32-33)</sup>

유리분말은 조립, 인쇄, 시트성형, 도포나 전착을 위해 용매나 유기수지(바인더), 분산제와 함께 페이스트, 슬러리, 현탁액으로 한다. 페이스트는 일차적으로 유기용매에 바인더를 용해시켜 비이클(vehicle)을 제조하고 유리분말과 분산제를 균일하게 혼합한다. 이 페이스트 제조가 접착이나 인쇄공정에서 중요하므로, 각 부재나 공정에 대해서 회사별로 노하우가 있다.

시트형 가스켓(gasket)을 제조하기 위해서는 우선 유리분말을 불밀에서 습식분쇄 후에 건조한다. 이 혼합한 분말에 결합제, 분산제, 가소제 등을 물과 함께 혼합하여 분무 건조하여 과립을 제조한다. 이 과립은 유리화되는 경우 수축이 발생하므로 이를 고려하여 금형을 제작한다. 금형에 과립을 넣은 후에 압축하여 성형한다. 이 성형체는 실링유리의 연화점보다 약 5-20°C 높은 온도에서 4시간 유지하면 개스킷을 제조할 수 있다.

## 4. 학술정보 분석

### 4.1 문헌정보 분석

#### 4.1.1 분석범위 및 방법

이 보고서의 문헌정보 분석범위는 고체산화물 연료전지의 기밀접합에 사용하는 유리화 결정화 유리 실링재료

에 국한하였다. 특히, 고체산화물 연료전지용 실링재료는 가혹한 조건에서 사용되어 운전조건에 적합한 제품을 제조하는 것이 어려운 재료이다. 문헌정보 분석은 KISTI에서 사용하고 있는 Web of Science, Science direct를 사용하여 예비조사를 하였다. 주로 사용한 용어는 glass sealing, glass ceramic sealing, glass ceramic sealant 등이다.

본 분석에서는 Web of Science(Thomson Reuters) 데이터베이스를 사용하였다. 검색연도는 2006-2015년으로 제한한 결과 458건의 문헌이 검색되었다. 주제 내용과 다른 실링제(예로 치과용 실링제, 바이오와 광학 저널 등) 등을 제외하고, 검색된 총 문헌은 414건이 되었다. 2015년은 8월 현재이므로 금년은 상당히 증가할 여지가 있다.

검색된 논문은 KISTI가 개발하여 서비스 중인 경쟁정보 분석서비스(COMPAS: COMPetitive Analysis Service) D/B의 논문분석(Journal Article Analysis)을 사용하였다. 일부는 전체 논문에서 발췌하여 분석하여 추가하였다. 분석항목은 연도별 발표, 국가/기관별 논문, 국가/기관별 활동도 지수, 논문지수, 저자별, 피인용 논문분석, 주요 저널분석과 한국기관의 발표 현황을 분석하였다.

### 4.2 문헌정보 분석결과

#### 4.2.1 논문발표 현황

##### - 연도별 논문발표 추이

논문은 2008년에 40건이 발표된 이후에 미미한 변동은 있었으나, 대략 일정한 수준을 유지하고 있다.

##### - 국가별 논문발표

고체산화물 연료전지용 실링유리에 관련한 논문의 저자 국적을 분석한 결과 세계적으로 36개 국가에서 연구가 수행되는 것으로 나타났다. 이들 국가 중 USA이 96편의

논문을 발표하여 전체 414편의 논문 중 23.19%를 점유하며 가장 많은 논문을 발표한 것으로 나타난다. China은 78편(18.84%), Germany는 55편(13.29%)의 논문을 발표하여 각각 2, 3위이며, 한국은 27편(6.52%)의 논문을 발표하여 6위에 있다.

**- 국가별 논문의 수준분석**

전체 정의: 특정 기술분야 전체 논문의 평균 피인용 수에 대한 특정 국가 발표논문의 평균 피인용 수의 비로 피인용 수에 기반을 둔 질적 수준 평가지표이다. 수준 지수가 1.0인 경우 특정 국가가 발표한 논문의 평균 피인용 수가 해당 분야 전체 논문의 평균 피인용 수와 같음을 의미하며, 1.0을 초과하는 경우는 해당 분야 평균 피인용 수에 비해 높다는 것을 의미한다.

**- 기관별 논문발표**

고체산화물 연료전지 실링유리의 관련 논문저자 소속 기관을 분석한 결과 세계적으로 282개 기관에서 관련 연구가 수행되는 것으로 나타났다. 이들 기관 중 Pacific NW Natl Lab이 39편의 논문을 발표하여 전체 414편의 논문 중에 9.42%를 점유하였다.



Fig. 4. 연도별 논문 게재추이

**- 주요 저널 등재와 국내현황**

전체 414건의 문헌은 Article 398, Proceeding 34, 리

뷰가 15건이다. 그리고 Web of Science 범주로 구분하여 보면, Electrochemistry 160, Energy Fuel 158, Material

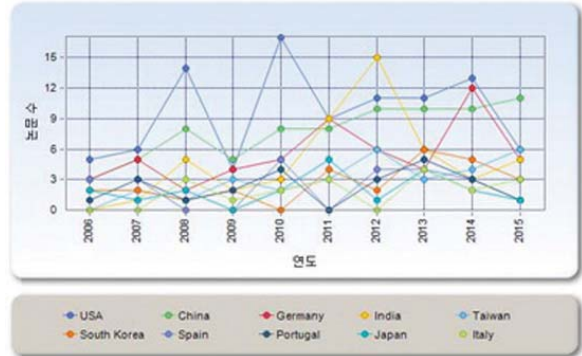


Fig. 5. 국가별 논문의 발표추이

Table 4. 국가별 논문의 수준지수

국가	논문 수	논문 당 피인용 수	수준지수
USA	96	16.344	1.585
Italy	18	16.222	1.574
Spain	23	13.478	1.307
Portugal	23	13.391	1.299
Taiwan	30	10.733	1.041
Germany	55	9.855	0.956
India	49	8,388	0.814
China	78	5.051	0.406
Korea	27	4.185	0.406
Japan	20	3.800	0.369

Table 5. 기관별 논문의 발표현황

순 위	기 관	논문 수	비중 (%)
1	Pacific NW Natl Lab(미국)	39	9.4
2	Univ Aveiro(포르투갈)	23	5.7
2	Forschungszentrum Julich(독일)	23	5.7
4	Thapar(인도)	19	4.6
5	Chinese Acad Sci(중국)	17	4.1
5	CSIC(스페인)	17	4.1
7	Politecn Torino(이탈리아)	14	3.4
8	Fuzhou Univ(중국)	12	2.9
9	Bhabha Atom Res Ctr(인도)	11	2.7
9	Inst Polytech Univ Tashkent(의 2개)	11	2.7

Ceramic 95, Chemistry Physical 65, Physics Applied 28 순이다.

국내에서는 국책연구기관과 대학에서 논문을 제출하여 등재시키고 있다. Korea Inst Sci & Technol(6건), Chonbuk Natl Univ(5), Myongji Univ(5), Sungkyunkwan Univ(4), Korea Inst Energy Res(2), Hanyang Univ(2), Chonnam Natl Univ(2), Konkuk Univ(2), Yeungnam Univ(2) 이외에 19개 기관이 포함되어 있다.

#### 4.2.2 종합 의견

발표된 논문은 미국, 중국, 독일 순서이나 논문의 양이나 질적인 수준에서 미국이 단연 앞서있다. 이 분야의 논문은 주로, 에너지 관련 저널인 JOURNAL OF POWER SOURCES, INTER JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, FUEL CELLS 등과 세라믹 관련 저널인 CERAMICS INTERNATIONAL, J OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, J OF NON CRYSTALLINE SOLIDS, J OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY 등에 많이 발표가 되고 있다.

국내 SOFC 실링재와 관련된 학술자료와 동향연구보고서는 약 40건으로 조사되었다. 이 중에서 가장 많은 분야가 대학의 석·박사 논문으로 약 15건이 나타나고 있다. 국책연구과제는 실링유리만 단독으로 연구한 것은

드물며, 대부분 SOFC 개발과제 내에서 부분적으로 연구가 되었다. 그리고 국내 동향보고서나 리뷰문헌 등을 포함하면 상당한 문헌이 발표되고 있어, 많은 관심이 있는 것을 알 수 있다

우리나라 논문 지수가 매우 낮은 것으로 나타나고 있어, 좀 더 심도 있는 연구가 필요하다고 본다. 향후 상용화를 위한 제품연구에 집중할 필요가 있다고 판단된다.

## 5. 결론

세계적으로 에너지 수요가 산업발전과 인구증가에 따라 계속 증가하는 추세이다. 또한 화석원료의 고갈과 환경오염에 의한 지구온난화 등의 문제를 해결하기 위해 효율이 높은 고체산화물 연료전지(SOFC)에 대한 관심이 높아지고 있다. 이에 따라 선진국을 중심으로 시장을 선점하기 위한 개발이 진행되고 있다.

일반적으로 SOFC의 스택은 전해질, 음극, 양극으로 이루어진 단전지와 단전지를 연결하는 연결재료와 연결재료와 단전지를 기밀 접착하는 실링재로 구성된다. 셀의 구조상 원통형과 달리 평판형은 연료전지 운전 중에 양극 및 음극 간 또는 단전지 사이의 가스흐름을 차단하고, 구성층 사이를 접합 및 스택 전체를 지지하기 위한 기밀 접합재인 실링유리(sealing glass) 개발이 필수적으로 요구된다.

SOFC 개발 초기부터 소다석회유리, 알칼리유리, 알칼리토류유리, 알칼리붕규산 유리 등이 실링재로 사용되었다. 최근에는 결정화 유리를 이용한 연구가 많이 이루어지고 있다. 이 분야에는 알칼리토류유리나 붕규산 유리계가 있으며, 예로서 BaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, MgO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 등이 있다.

국내에서도 1990년대 이후에 SOFC 개발에 대한 국책연구가 시작되어 여러 건의 프로젝트가 수행되었다. 프로젝트 내에 실링재에 대한 연구도 포함되어 있었다. 또

Table 6. 주요 저널별 등재현황

순위	저널명	등재수
1	JOURNAL OF POWER SOURCES	96
2	INTER JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY	38
3	J OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY	26
4	CERAMICS INTERNATIONAL	17
5	FUEL CELLS	14
6	J OF NON CRYSTALLINE SOLIDS	13
7	J OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY	11
8	J OF MATERIALS SCIENCE	11
9	J OF THE CERAMIC SOCIETY OF JAPAN	8
10	J OF INORGANIC MATERIALS	7



한 그간 국내에서 실링 유리에 대한 연구논문이나 학위 논문 등이 상당히 많이 발표되었다. 그러나 상용화에 이른 것은 거의 없는 실정이다.

최근에 선진국에서 발표되고 있는 SOFC용 실링유리는 유리 분말 중에서도 물리, 화학, 기계적, 전기적으로 높은 물성이 요구되고 있어, 제조가 어려운 유리재료로 판단된다.

SOFC용 실링유리와 같이 유리분말에 사용되는 분야는 다양하며, 제품의 용도에 따라서 요구되는 특성도 다르게 된다. 따라서 일부 용도에 사용되는 제품을 제외하고는 소량 다품종이다. 국내 시장규모로 보아 대기업보다는 중소기업용 품목으로 생각되며, 기술인력 및 자금이 부족한 중소기업을 전략적으로 지원하여 소재의 국산화를 지원할 필요가 있다.

그간 정부의 지원으로 국책연구소의 SOFC에 대한 연구나, 대학 등에서 연구논문이 많이 발표되었다. 그러나 문헌정보 분석결과 국내의 논문 수준은 매우 낮아, 이를 개선하여야 한다. 향후에도 연구 분위기와 상품화가 될 수 있도록 산·학·연의 연계와 정부의 지속적인 지원이 요구된다.

## 감사의 글

이 논문은 미래창조과학부의 과학기술진흥기금과 복권기금사업으로 한국과학기술정보연구원이 수행하는 ReSEAT 프로그램의 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. 作花濟夫 등 “ガラスハンドブック”, 朝倉書店, 1977
2. M. K. Mahapatra, K. Lu, “Glass-based Seals for Solid Oxide Fuel and Electrolyzer Cells-A Review,” *Mater. Sci. Eng.*, **67** 65-85 (2010).
3. SCHOTT Technical Glasses”, <http://us.schott.com/>
4. 최병현 등, “1kW급 중온형 고체산화물 연료전지(SOFC) 모듈 및 시스템 개발”, 산업자원부, 2006
5. N. Mahato, et al, “Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review,” *Prog. Mater. Sci.*, **72** 141-337 (2015).
6. B.-K. Park, R.-H. Song, S.-B. Lee, T.-H. Lim, S.-J. Park, C.-O. Park, and J.-W. Lee, “Ceramic Materials for Interconnects in Solid Oxide Fuel Cells - A Review(in Korean),” *J. Korean. Ceram. Soc.*, **51** [4] 231-41 (2014).
7. 화학공학소재연구정보센터, <https://cheric.org>
8. D. U. Tulyaganov, A. A. Reddy, V. V. Kharton, and J. M.F. Ferreira, “Aluminosilicate-based Sealants for SOFCs and Other Electrochemical Applications - A Brief Review,” *J. Power Sources*, **242** 486-502 (2013).
9. H. R. Fernandes, et al, “Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>O Content on Structure, Properties and Devitrification of Glasses in the Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> System,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30** 2017-30 (2010).
10. J. J. Tong, et al, “Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition of the Properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-SiO<sub>2</sub>-RxOy(R= K, Zn, etc) Glass Sealant,” *J. Non-Crystalline Solids*, **358** 1038-43 (2012).
11. Bhupinder Kaur, et al, “Microstructure Study of Cofer 22 APU-glass Interface for SOFC Application,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** 3839-47 (2012).
12. Y.-S. Chou, et al, “Compliant Alkali Silicate Sealing Glass for Solid Fuel Application: Combined Stability in Isothermal Ageing Thermal Cycling with YSZ Coated Ferritic Stainless Steels,” *J. Power Sources*, **197** 154-60 (2012).
13. H.-T. Chang, et al, “High-temperature Mechanical Properties of a Solid Oxide Fuel Cell Glass Sealant in Sintered Forms,” *J. Power Sources*, **196** 3583-91 (2011).
14. Y.-S. Chou, et al, “Novel Refractory Alkaline Earth Silicate Sealing Glasses for Planar Solid Oxide Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, **154** [7] B644-51 (2007).
15. M. B. Volf, “Glass Science and Technology,” Elsevier Amsterdam, 1984.
16. C. Thieme and C. Rüssel, “Cobalt Containing Crystallizing Glass Seal for Solid Oxide Fuel Cells,” *J. Power Sources*, **258** 182-88 (2014).
17. Ashutoosh Goel, et al, “Effect of BaO on the Crystallization Kinetics of Glass along the Diopside-Ca-Tschermak Join,” **355** 193-202 (2009).

18. S.-B. Sohn, et al, "Stable Sealing Glass for Planar Solid Oxide Fuel Cell," *J. Non-Cryst. Solids*, **297** 103-112 (2002).
19. A. A. Reddy, et al, "Diopside-Mg Orthosilicate and Diopside-Ba Disilicate Glass-ceramics for Sealing Application in SOFC: Sintering and Chemical Interactions Studies," *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** 12528-39 (2012).
20. A. A. Reddy, et al, "Diopside-Ba Disilicate Glass-ceramic Sealants for SOFC: Enhanced Adhesion and Thermal Stability by Sr for Ca Substitution," *Int. J. Hydrogen Energy*, **38** 3073-86 (2013).
21. J.-H. Hsu, et al, "An Alkali-free Barium Borosilicate Viscous Sealing Glass for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, **270** 14-20 (2014).
22. T. Zhang, et al, "Development of Ceramic Sealant for Solid Oxide Fuel Cell Application: Self-healing Property, Mechanical Stability and Thermal Stability," *J. Power Sources*, **204** 122-26 (2012).
23. W. N. Liu et al, "Experimental Study of the Aging and Self-Healing of the Glass/Ceramic Sealant Used in SOFCs," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **7** [1] 22-9 (2010).
24. M. K. Mahapatra, et al, "Thermophysical Properties and Devitrification of SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-based Glass Sealant for Solid Oxide Fuel/Electrolyzer Cells," *J. Power Sources*, **179** 106-12 (2008).
25. M. J. Pascual, et al, "Optimization of Glass-ceramic Sealant Compositions in the System MgO-BaO-SiO<sub>2</sub> for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)," *J. Power Sources*, **169** 40-6 (2007).
26. C. Lara, et al., "Glass-forming Ability, Sinterability and Thermal Properties in the Systems RO-BaO-SiO<sub>2</sub>(R=Mg, Zn)," *J. Non-Crystalline Solids*, **348** 149-55 (2004).
27. Marcio L. F, et al, "Can Glass Stability Parameters Infer Glass Forming Ability?," *J. Non-Crystalline Solids*, **351** 3296-308 (2005).
28. Y.-S. Chou, et al, "Effect of Pre-oxidation and Environmental Aging on the Seal Strength of a Novel High-temperature Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Sealing Glass with Metallic Interconnect," *J. Power Sources*, **184** 238-44 (2008).
29. Y.-S. Chou, et al., "Effect of Aluminizing of Cr-Containing Alloys on the Seal Strength of a Novel High-temperature Solid Oxide Fuel Cell Sealing Glass," *J. Power Sources*, **185** 1001-8 (2008).
30. C.-K. Lin, et al, "Thermal Stress Analysis of a Planar SOFC Stack," *J. Power Sources*, **164** 238-51 (2007).
31. C. Lara, et al, "Electrical Behaviour of Glass ceramics in the Systems RO-BaO-SiO<sub>2</sub>(R = Mg, Zn) for Sealing SOFCs," *J. Power Sources*, **157** 377-84 (2006).
32. 김용환, "PDP용 형광체 기술동향," 한국과학기술정보연구원, 2007.
33. 세라(김일원), "평판형 SOFC 기밀접착을 고온용 유리 paste 소재개발," 중소기업청, 2013.

### ●● 강원호



- 한양대학교 요업공학과 공학사
- 한양대학교 대학원 무기재료 공학 (석사, 박사)
- 한국세라믹학회 회장 역임
- 단국대학교 공과대학 신소재공학과 명예교수
- 2010년-현재 KISTI 전문연구위원

### ●● 김용환



- 1969년 한양대학교 무기재료 학사
- 1978년 한양대학교 화학재료 석사
- 2001년 배재대학교 무기재료 박사
- 1970-1984년 두산유리
- 1984-1997년 포스코 포스테이터
- 2002-2013년 배재대학교 겸임교수
- 2004년-현재 KISTI 전문연구위원