

고체산화물 연료전지용 밀봉유리의 제조 및 물성평가

손성범 · 오승한 · 최세영 · 김궁호* · 송휴섭*

연세대학교 재료공학부

*한국과학기술연구원 재료연구부

(2000년 12월 12일 접수)

Preparation and Characterization of Sealing Glass for Solid Oxide Fuel Cell

Sung-Bum Sohn, Seung-Han Oh, Se-Young Choi, Gyeung-Ho Kim* and Hue-Sup Song*

School of Material Science and Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea

*Division of Materials, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791, Korea

(Received December 12, 2000)

초 록

고체산화물 연료전지용 밀봉재로서 전지 구성원과 열팽창계수가 유사하고 비젖음성 특성을 가지며 전지 작동온도에서 화학적 안정성을 갖는 밀봉유리를 개발하고자, $BaO\text{-}La_2O_3\text{-}Al_2O_3\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$ 계 유리를 제조하여 조성 변화에 따른 열적 특성 변화와 접합후의 젖음성 및 반응성 등을 조사하였다. 유리망독 형성산화물인 B_2O_3 과 SiO_2 의 함량비 및 BaO 의 망독 형성산화물($B_2O_3+SiO_2$)에 대한 함량비 변화에 따른 유리의 열적 특성을 조사한 결과, $0.33\sim 0.71$ 의 B_2O_3/SiO_2 함량비 하에서 $BaO/(B_2O_3+SiO_2)$ 가 0.70 일 때 유리의 열팽창계수는 $106\sim 111 \times 10^{-7}/K$ 이었으며 이 때 연료전지 구성원인 YSZ(yttria stabilized zirconia)와의 열팽창 불일치(thermal expansion mismatch)가 가장 적았다. 또한 이러한 조성의 유리로부터 분말성형체를 제조하여 YSZ에 접합을 시도한 결과, 우수한 접합성 및 비젖음성을 확인할 수 있었으며, $800\sim 850^{\circ}C$ 의 전지 작동온도에서 100시간 까지 유지시에도 YSZ와의 계면반응이 일어나지 않음을 관찰할 수 있었다.

ABSTRACT

To develop a suitable sealing glass which shows a small thermal expansion mismatch to solid oxide fuel cell (SOFC) components, non-wetting behavior and no chemical reactions with joining components during the cell operation, the glasses were prepared in $BaO\text{-}La_2O_3\text{-}Al_2O_3\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$ system. Then, the prepared glasses were evaluated from the point of views of thermal properties, wettability and reactivity with YSZ(yttria stabilized zirconia) plate after sealing process. From the investigation over the changes in thermal properties of the glass according to the ratio of two glass network formers i.e. B_2O_3/SiO_2 , and the ratio of BaO /glass network former($B_2O_3+SiO_2$), the glasses which have the compositional conditions as $BaO/(B_2O_3+SiO_2)$ of 0.70 under B_2O_3/SiO_2 of 0.33 ~ 0.71 showed the thermal expansion coefficient value of $106\sim 111 \times 10^{-7}/K$, resulting in minimum thermal expansion mismatch with YSZ. Through bonding test with YSZ using the powder compacts obtained from these glass compositions, it could be found that they showed a good bonding and non-wetting property to YSZ and also that no chemical reaction between glass and YSZ occurred at operation temperature of $800\sim 850^{\circ}C$ for a long duration time(up to 100 hours).

Key words : $BaO\text{-}Al_2O_3\text{-}La_2O_3\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$, Sealing glass for SOFC, Thermal expansion mismatch, Non-wetting, Chemical reaction

1. 서 론

최근 차세대 발전방식으로서 그 중요성이 크게 부각되고 있는 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell ; SOFC)는 높은 전력밀도 및 발전 효율, 배열 이용에 따른 복합 발전의 가능성 및 환경 친화적 특성 등과 같은 우수한 장점을 지닌 발전 시스템이다.¹⁾ 이러한 SOFC는 단전지(unit cell)의 적층 형태에 따라 크게 원통형과 평판형으로 나눌 수 있으며, 그 중 평판형 SOFC는 짧은 전류경로(current path)로 인해 타 형태에 비해 효율성 및 전력밀도면에서 우수한 특성을 보이지만^{2,3)} 이를 구성하는 재료 대부분이 세라믹 복

합 단일체이므로 취성파괴의 문제점과 더불어 복잡한 제조 공정에 따른 여러 가지 기술적 문제점을 안고 있다. 특히 셀의 구조적 특성상 원통형과 달리 평판형의 경우 구성총 사이를 접합하기 위한 밀봉재로서 밀봉유리(sealing glass)의 개발이 필수적이다. 밀봉유리는 연료전지의 운전중 양극 및 음극간 또는 단전지간의 가스흐름을 차단하며 스택 전체를 접합·지지하기 위한 필수재로서, 산화 및 환원 분위기 가스에 대한 기밀성(gas tightness) 및 화학적 안정성을 가져야 하며 고온 유동성과 고온 강도를 동시에 지녀야 한다. 또한 고온의 작동온도($800\sim 1000^{\circ}C$) 및 열충격에 대한 안전성 확보를 위해 SOFC 구성원과의 열팽창 불일치(thermal

expansion mismatch)가 작아야 하며 장시간 운전에 따른 전지 구성원과의 화학적 반응을 수반하지 않아야 한다.^{4,6)} 이와 더불어 최근에는 발전출력을 크게 향상시키고자 전지 스택을 수십 내지 수백층으로 다층화함에 따라 밀봉재의 요구사항으로서 젖음성(wettability)이 중요한 요소로서 고려되고 있다. 비젖음성(non-wetting ; $\theta > 90^\circ$)이 확보되지 않은 밀봉재를 다층으로 적층된 평판형 SOFC 스택에 사용할 경우, 각 전지의 하중 및 고온에서의 점도저하로 인하여 밀봉 유리가 스택 외부로 흘러내릴 가능성이 있을 뿐만 아니라, 밀봉재로 사용된 유리가 전해질 박막이나 전극 또는 연결자 등의 전지 구성원속으로 스며들어 갈 우려가 있으며⁷⁾ 이는 곧 전지의 발전효율 저하를 초래하게 되기 때문이다. 이와 같은 여러 조건들에 부합하는 밀봉유리를 제조하고자 하는 연구는 SOFC의 개발과 더불어 계속해서 활발하게 진행되어 왔다. 그러나 이전의 많은 연구를 통해 보고된 각각의 밀봉유리들은 높은 열팽창 불일치나 낮은 화학적 안정성, 또는 밀봉 및 작동온도에서의 부적절한 점도 특성 등과 같은 난점들을 보여 왔으며⁸⁻¹⁰⁾ 이중, 특히 연료전지 구성원과의 열팽창 불일치나 장시간 운전에 따른 화학적 반응성과 같은 문제는 개선되어야 할 주요 과제이다. 전지 구성원과의 열팽창 불일치는 밀봉공정이나 전지의 운전중 열용력 발생의 요인으로서 작용하며 이는 곧 연료전지의 즉각적인 파괴를 초래할 수 있다. 또한 고체산화물 연료전지는 일반적으로 800~1000°C의 고온에서 약 40000~50000시간 동안 가동되는데 이와 같은 조건에서 밀봉유리가 전지 구성원과 활발한 화학적 반응을 일으킨다면 이는 곧 전지의 발전효율 저하에 치명적으로 작용하게 되며 궁극적으로는 전지수명을 단축하는 요인이 된다. 따라서 이러한 문제점들을 해결하기 위해서는 유리망목 형성산화물이나 용제로서 도입할 성분 및 그 함량의 선택이 중요하다. 일반적으로 사용되는 유리 망목 형성산화물로는 SiO₂, B₂O₃ 및 P₂O₅ 등이 있으며 이 중 SiO₂는 유리에 우수한 열적·화학적 안정성을 부여하지만 용점 상승 및 점도 증가의 문제점을 수반한다. 이에 반해 B₂O₃는 망목 형성산화물로서의 기능뿐만 아니라 용점 및 점도를 떨어뜨리는 역할을 동시에 수행하는 성분이다.¹¹⁾ 따라서 이 두 성분의 비를 적절히 조절함으로써 유리 형성 능의 증진 및 점도의 제어를 원활하게 수행할 수 있다. 한편 용제로서는 알칼리토류 산화물 및 란타나이드를 사용함으로써 유리의 용점을 낮추고 열팽창계수를 비교적 자유로이 조절할 수 있으며¹¹⁾ 이와 동시에 고온에서의 장시간 운전에 대한 화학적 안정성을 증진시킬 수 있다. 전지 스택의 다층화에 따른 젖음성 문제를 해결하기 위해서는 유리의 표면장력을 증가시킬 수 있는 성분으로서 Al₂O₃나 MgO 등을 적정량 첨가함으로써 비젖음성을 구현할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 borosilicate 유리 조성에 알칼리토류 산화물 및 란타나이드 용제로서 각각 BaO 및 La₂O₃를 첨가하고 표면장력 및 화학적 안정성의 증진을 위해 Al₂O₃

를 도입한 BaO-La₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂계 유리를 다양한 조성으로 제조하였으며, 평판형 SOFC용 밀봉유리로서의 응용 가능성을 검토하고자 열팽창 불일치와 전지 구성원과의 비젖음성 여부 및 고온에서의 화학적 안정성 등에 대한 물성 평가를 시도하였다.

2. 실험방법

2.1. 모유리 및 유리분말성형체의 제조

모유리의 제조를 위하여 BaO-La₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂계 유리 조성의 출발물질로서 고순도의 BaCO₃(99%, Kanto, Japan), La₂O₃(Extra Pure, Yakuri, Japan), Al₂O₃(Extra Pure, Junsei, Japan), H₃BO₃(Extra Pure, Yakuri, Japan) 및 SiO₂(Extra Pure, Junsei, Japan)를 사용하였으며 각 조성은 Table 1과 2에 나타내었다. 각 조성의 batch를 isopropyl alcohol과 알루미나 볼로 습식 혼합하여 건조한 후, 전기로(Lindberg Co. Ltd., USA)에서 1550°C/3시간 용융하였다. 이후 괴상의 모유리를 얻고자 stainless steel 몰드에 부어 상온 굽행하였으며, frit을 얻고자 하는 경우에는 물에 부어 굽행하였다. 괴상 모유리의 경우, 두께 5 mm의 판상으로 성형하였으며 유리전이온도(T_g) 부근의 온도에서 20분 유지 후 상온까지 1 K/min으로 서냉함으로써 내부응력(internal stress)을 제거하였다. 제조된 유리는 열팽창계수 측정을 위한 5×5×10 mm³의 bar 모양 시편 및 분말성형체 제조를 위한 45 μm 이하 크기의 분말상으로 각각 가공하였으며, 유리분말성형체는 첨가제 없이 유리분말만으로 일축기압하여 pellet상(지름 = 3 또는 7 mm, 높이 = 3 mm)으로 제조하였다.

2.2. 접합실험 및 물성평가

각 조성에 따라 제조한 유리의 접합성, 젖음성 및 고온에서의 화학적 반응 여부를 조사하고자, SOFC의 전해질 재료로 널리 이용되는 YSZ(yttria stabilized zirconia)에 대하여 유리분말성형체를 접합하였다. YSZ 기판은 일본 Tosho사의 TZ-8Y 분말로부터 일축기압 및 소결을 통하여 제조하였으며 이 때 제조된 YSZ 기판의 열팽창계수는 측정결과 $106.5 \times 10^{-7}/K$ (상온~1000°C)이었다. 또한 접합온도에 따른 YSZ 기판과 유리간 접촉각을 관찰하고자 고온 현미경(Heating Microscope, EG tech, Korea)을 이용하였으며 접합 후 시편을 전지 작동온도에서 장시간 열처리하여 계면에서의 반응성 여부를 검토하였다.

먼저 경면 가공된 YSZ 기판 위에 직경 및 높이가 각각 3 mm인 분말성형체를 올려놓고 5 K/min의 속도로 승온하면서 고온 현미경으로 온도변화에 따른 접합 거동 및 접촉각을 관찰하였다. 또한 직경 7 mm, 높이 3 mm의 분말성형체를 YSZ 기판에 올려놓고 5 K/min의 속도로 900~950°C까지 승온한 후 20분 유지하여 접합을 시도하였으며, 이후 3 K/min의 속도로 800~850°C까지 온도를 내려서 10,

20, 50 및 100시간 유지한 후 상온으로 냉각하여 유리와 YSZ 기관간 계면에서의 미세구조 및 조성의 변화를 조사하였다. 한편 열팽창 불일치에 따른 열충격성을 평가하고자 동일한 조건으로 접합한 시편에 대해서 800~850°C에서 1시간 유지 후 상온으로 급랭하여 미세구조를 관찰하였다.

제조된 각 유리의 유리전이온도(T_g), 연화온도(T_s) 및 열팽창계수는 전면을 경면으로 연마한 5×5×10 mm³ 크기의 bar 시편에 대해 Thermo Mechanical Analyzer(TMA ; TMA-2940, TA Instrument, U.S.A.)를 이용하여 공기중에서 5 K/min의 승온속도로 측정하였다. 이 때, 열팽창계수는 상온에서부터 각 유리의 유리전이온도 이하 온도구간에 대하여 구하였다. 유리와 YSZ간 계면 반응성의 여부는 전자 현미분석기(EMPA ; JXA-8900R, Jeol, Japan)를 이용하여 분석하였으며, 주사전자현미경(SEM, S-4200, Hitachi, Japan)을 통해 접합계면 주위의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조성 변화에 따른 유리의 열적 특성 변화

조성 변화에 따른 유리의 열적 특성 변화를 관찰하고자, 먼저 유리망목 형성산화물인 두 성분, 즉 B_2O_3 와 SiO_2 의 함량비 변화에 따른 유리전이온도(T_g), 연화온도(T_s) 및 열팽창계수 등의 물성 변화를 조사하였으며 이 때의 각 유리 조성은 Table 1에 나타내었다. 제조된 유리에 대한 열특성 분석 결과, Fig. 1에 나타낸 바와 같이 유리전이온도와 연화온도는 SiO_2 에 대한 B_2O_3 의 함량비가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있는데 이는 SiO_2 에 비해 매우 낮은 점도를 갖는 B_2O_3 의 함량 증가가 유리의 고온 점도를 저하시켰기 때문이다.¹¹⁾ 그러나 이와 달리 열팽창계수의 경우 B_2O_3/SiO_2 의 함량비 증가에 따라 특정 범위에서 최대값을 보이고 있음을 관찰할 수 있는데, 이는 B_2O_3 가 그 자체로는 높은 열팽창계수($144 \times 10^{-7}/K$)를 갖지만 다성분계 유리에 도입되면 유리의 열팽창계수를 감소시킨다는 이전의 보고¹¹⁾를 바탕으로 해석될 수 있다. 또한 이는 유리내 존재하는 B의 배위수 변화에 기인한, 즉 B_2O_3 의 봉산이상 현상(Boric acid

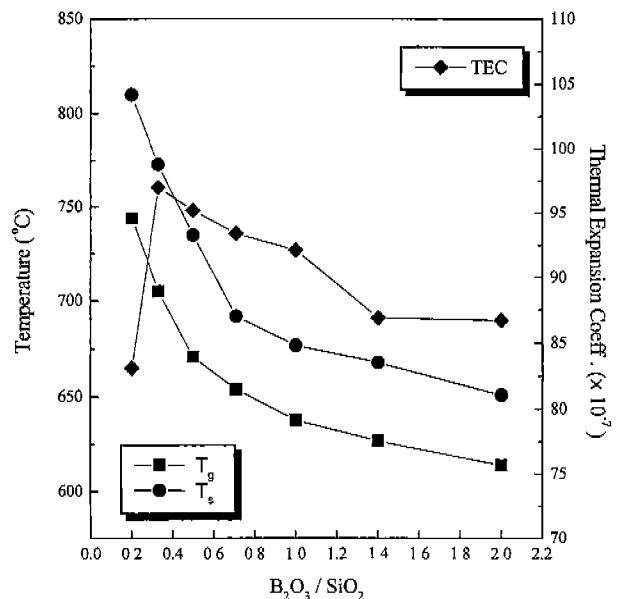


Fig. 1. Changes in thermal properties of the glasses with various B_2O_3/SiO_2 ratio.

anomaly)으로 해석될 수 있다. 봉산이상 현상에서 B의 배위수는 유리내 알칼리 산화물이 도입됨에 따라 3에서 4로 변화하게 되며 이러한 4배위 B에 의해 형성되는 치밀한 BO_4 사면체는 유리의 구조를 강화시키게 되므로 열팽창계수가 감소하게 된다. 이러한 현상은 도입되는 알칼리 산화물의 특정농도에서 극대로 나타나게 되며 그 농도이상의 범위에서는 단순 사면체 배위가 상실되어 열팽창계수가 다시 증가하게 된다.¹²⁾ 본 연구에서의 유리조성에서는 알칼리토류 산화물인 BaO에 의해 B의 배위 변화가 발생한다고 예상된다. 즉, 유리내 BaO의 일정 함량(25 mol%) 하에서 B_2O_3 의 함량 증가($10 \rightarrow 40$ mol%)는 곧 치밀한 BO_4 사면체의 증가를 의미하며 이에 따라 유리구조의 강화로 인한 열팽창계수의 감소를 야기시킨다. 그러나 본 연구에서는 B_2O_3 의 함량 증가가 SiO_2 의 감소와 더불어 나타나므로 이로 인한 열팽창계수의 증가 효과가 고려되어야 한다. 따라서 이러한 두가지 영향으로 인해 특정 B_2O_3/SiO_2 의 함량비에서 열팽창계수는 최대값을 나타내게 된다고 예상된다. 이와 같은 BaO 함량 및 B_2O_3/SiO_2 함량비 변화에 따른 borosilicate계 유리의 구조변화는 물성 변화에 큰 영향을 미칠 수 있으므로 보다 체계적인 연구를 통한 고찰이 필수적이다.

위와 같은 결과로부터 본 연구에 부합되는 B_2O_3/SiO_2 함량비로서 0.33, 0.5 및 0.71을 선택하였으며 이를 바탕으로 일정 B_2O_3/SiO_2 하에서 BaO의 함량 변화에 따른 유리의 열적 특성 변화를 관찰하였다. 제조된 각 유리의 조성 및 열적 물성은 Table 2와 3에 나타낸 바와 같다. Table 3에 의하면 각각의 일정 B_2O_3/SiO_2 하에서 BaO의 함량이 35 mol%인 경우(BS 2-4, 3-4, 4-4), 즉 BaO의 유리망목 형성

Table 1. Compositions of Glasses with Various B_2O_3/SiO_2

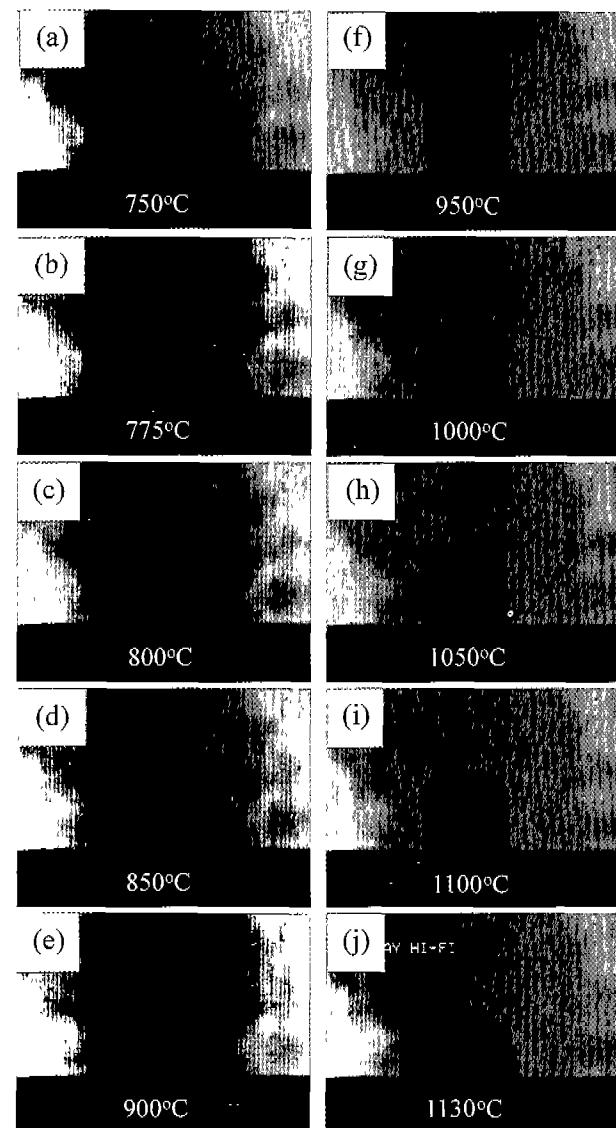
Specimen (B_2O_3/SiO_2)	Compositions (mol %)				
	BaO	La_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2
BS 1 (0.20)	25	5	10	10	50
BS 2 (0.33)	25	5	10	15	45
BS 3 (0.50)	25	5	10	20	40
BS 4 (0.71)	25	5	10	25	35
BS 5 (1.00)	25	5	10	30	30
BS 6 (1.40)	25	5	10	35	25
BS 7 (2.00)	25	5	10	40	20

Table 2. Compositions of Glasses with Various BaO Content under Constant B_2O_3/SiO_2

Specimen	BaO/ ($B_2O_3+SiO_2$)	Compositions (mol %)				
		BaO	La_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2
under B_2O_3/SiO_2 of 0.33						
BS 2-1	0.31	20	5	10	16.25	48.75
BS 2-2	0.42	25	5	10	15.0	45
BS 2-3	0.55	30	5	10	13.75	41.25
BS 2-4	0.70	35	5	10	12.5	37.5
BS 2-5	0.89	40	5	10	11.25	33.75
under B_2O_3/SiO_2 of 0.50						
BS 3-1	0.31	20	5	10	21.67	43.33
BS 3-2	0.42	25	5	10	20.0	40.0
BS 3-3	0.55	30	5	10	18.33	36.67
BS 3-4	0.70	35	5	10	16.67	33.33
BS 3-5	0.89	40	5	10	15.0	30.0
under B_2O_3/SiO_2 of 0.71						
BS 4-1	0.31	20	5	10	27.08	37.92
BS 4-2	0.42	25	5	10	25.0	35.0
BS 4-3	0.55	30	5	10	22.92	32.08
BS 4-4	0.70	35	5	10	20.83	29.17
BS 4-5	0.89	40	5	10	18.75	26.25

Table 3. Thermal Properties of Various Glasses with BaO Content under Constant B_2O_3/SiO_2

Specimen	T_g (°C)	T_s (°C)	TEC ($\times 10^{-7}/K$) (R.T ~ T_g)
BS 2-1	714	778	79.9
BS 2-2	705	773	97.0
BS 2-3	733	781	104.8
BS 2-4	735	776	106.7
BS 2-5	738	794	107.4
BS 3-1	670	736	77.2
BS 3-2	671	735	95.2
BS 3-3	669	737	98.0
BS 3-4	670	742	107.4
BS 3-5	668	734	111.8
BS 4-1	653	697	73.6
BS 4-2	654	692	93.4
BS 4-3	646	688	97.8
BS 4-4	650	695	110.8
BS 4-5	654	686	114.5

**Fig. 2.** Shape change of the glass powder compact of BS 3-4 as a function of temperature (heating rate of 5 K/min).

산화물에 대한 비($BaO/(B_2O_3+SiO_2)$)가 0.7에 해당할 때 YSZ($106.5 \times 10^{-7}/K$)와의 열팽창 불일치가 가장 크게 나타남을 알 수 있다. 또한 일정 BaO 함량에 대해서 B_2O_3/SiO_2 함량비가 증가함에 따라 BO_4 사면체의 증가에 따른 열팽창 계수의 감소 경향을 관찰할 수 있는데 이는 앞서 제시한 열팽창계수의 변화 경향과 일치하는 결과이다. 그러나 이와 같은 열팽창계수의 감소 경향은 BaO의 함량이 35 mol% 이상이 되면서 나타나지 않게 되는데 이는 봉산이상 현상에서 유리의 열팽창계수 감소가 도입되는 알칼리 산화물의 특정 농도에서 극대로 나타나게 되는 경우와 유사한 결과라 생각된다. 즉, BaO의 함량이 약 35 mol% 이상이 되면 더 이상의 BO_4 사면체 증가는 나타나지 않게 되며, 따라서 B_2O_3/SiO_2 함량비 증가에 따른 열팽창계수의 증가 경향이 지배

적으로 나타남으로 인해 열팽창계수가 증가함을 알 수 있다. 유리조성 변화에 따른 이와 같은 결과들을 바탕으로 본 연구에서는 YSZ와의 열팽창 불일치가 가장 작은 조성으로서 BS 2-4, 3-4 및 4-4를 선택하여 YSZ 기판에 대한 젖음성 및 화학적 반응 여부를 조사하였다.

3.2 유리 조성에 따른 접합성 및 젖음성

선택된 세 가지 조성의 유리분말로부터 얻은 분말성형체를 YSZ 기판에 올려놓고 5 K/min의 속도로 승온하면서 고온 현미경으로 관찰한 결과, BS 4-4의 경우 695°C의 낮은 연화점으로 인해 용착이 약 750°C부터 시작되었으며 약 1055°C부터는 기판에 대한 젖음성이 관찰되었다. 또한 BS 2-4는 높은 연화점(776°C)에 기인하여 분말성형체의 소결수축이 약 800°C까지 계속적으로 진행되었으며 이로 인해 부적합한 접합특성을 나타내었다. 그러나 BS 3-4의 경우 Fig. 2에서 보아 알 수 있듯이 소결수축이 약 775°C까지 진행된 후

용착이 개시되었으며 약 1100°C까지 비젖음성을 나타내었다. 이와 같은 접합특성은 다층으로 적층된 평판형 SOFC 스택에 적용시 발생 가능한 밀봉유리의 문제점, 즉 각 전지 하중 및 고온에서의 점도저하로 인한 밀봉유리의 흘러내림 및 전해질 박막이나 전극 또는 연결자 등의 전지 구성원속으로의 스며듦을 방지할 수 있다는 장점을 갖는다. 따라서 접합성이 가장 우수한 BS 3-4를 밀봉유리 제조를 위한 최적 조성으로 선택하였다.

3.3 YSZ와의 화학적 반응성 및 계면 관찰

고체산화물 연료전지는 고온의 작동온도(800~1000°C)에서 장시간동안 가동되므로 이러한 조건에서의 전지 구성원에 대한 밀봉유리의 화학적 안정성은 전지 발전효율에 중요한 요소로서 작용한다. 고온 작동시 밀봉유리를 구성하는 원소의 일부가 전지 구성원으로 확산되어 들어갈 경우, 전지 구성원의 성능 저하 및 전기적 특성 저하를 야기할 수 있으

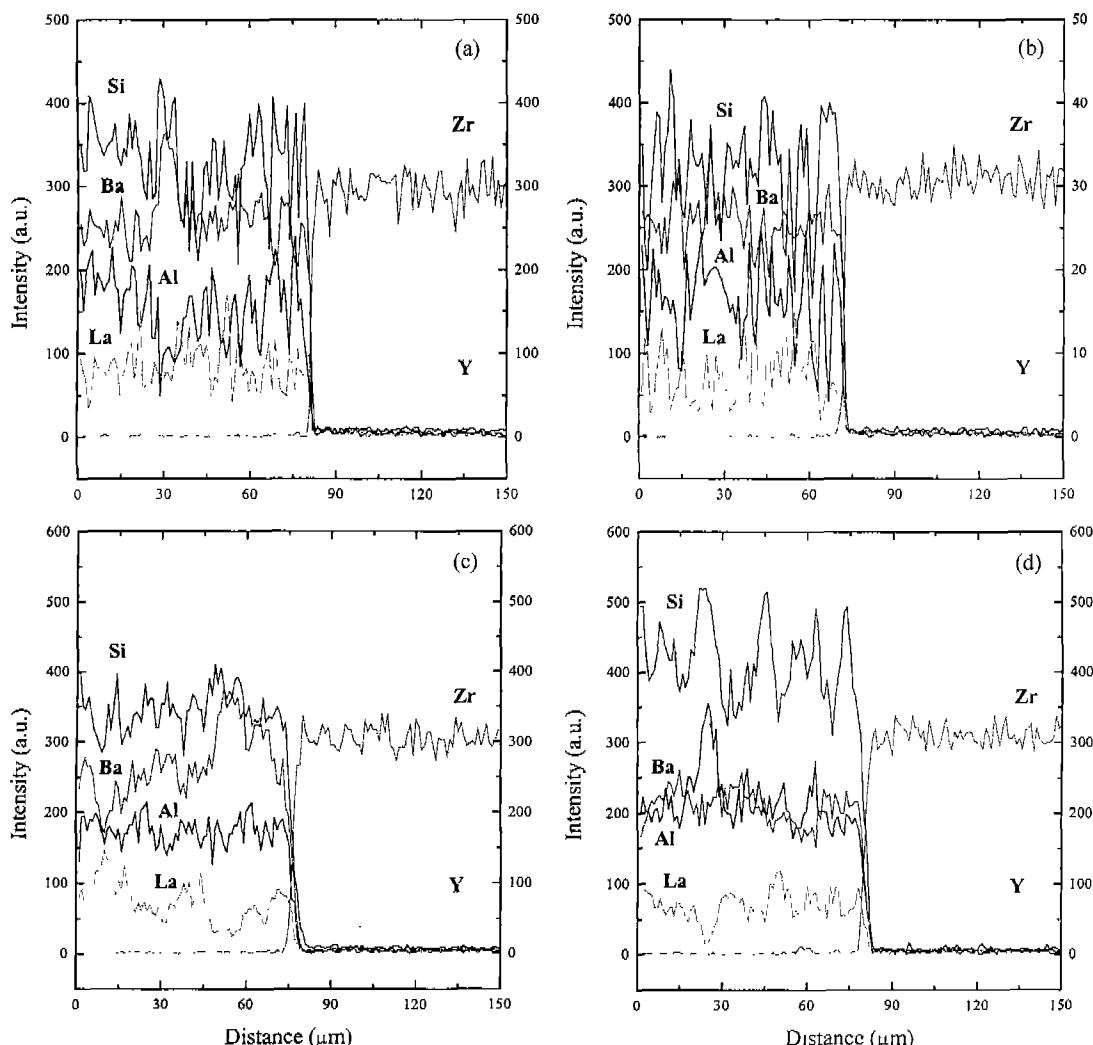


Fig. 3. EPMA line analyses for the interface between BS 3-4 glass and YSZ after duration at 800°C for (a) 10, (b) 20, (c) 50 and (d) 100 hrs (sealing condition : 900°C/20 min.).

며, 특히 밀봉재와 SOFC 구성원 사이의 반응에 의해 생성되는 반응층은 구성원 및 밀봉재와 상이한 열팽창 계수를 가질 수 있으며 이로 인한 열응력의 발달은 치명적인 발전 효율 저하를 유발하게 된다.¹³⁾ 따라서 고온에서의 장시간 운행시 유리와 YSZ 기판간의 화학적 반응 여부를 조사하고자 각 조성의 유리분말성형체를 YSZ 기판에 올려놓고 5 K/min의 속도로 900~950°C까지 승온한 후 20분 유지하여 접합을 시도하였으며, 이후 3 K/min의 속도로 800~850°C 까지 온도를 내려서 10, 20, 50 및 100시간 열처리한 후 상온으로 냉여하여 유리와 YSZ 기판간 계면에서의 미세구조 및 조성 변화를 관찰하였다.

Fig. 3은 900°C에서 접합한 BS 3-4 유리/YSZ 시편을 800°C에서 10, 20, 50 및 100시간 열처리한 후 접합 계면에 대해 EPMA를 이용하여 성분 분석한 결과이다. 그림에서 보아 알 수 있듯이 유리와 YSZ 계면 사이에서 어떠한 성분의 확산도 관찰되지 않으며 계면반응에 의해 형성 가능

한 반응층도 발견되지 않았다. 또한 유지시간이 50시간을 초과함에 따라 경계면이 약 10 μm 정도로 얇어지는 경향은 있으나 100시간 유지 후에도 더 이상 증가하는 모습은 보이지 않았다. 이러한 경향은 950°C에서 접합한 시편을 850°C에서 10, 20, 50 및 100시간 유지한 경우에서도 동일하게 나타났으며 이를 Fig. 4에 나타내었다. 본 연구에서 EPMA 분석시 B의 경우, 측정조건에서 검출이 용이하지 않으므로 B의 확산 여부를 조사하고자 유리와의 경계면 부근 및 계면으로부터 충분히 멀어진 부근의 YSZ에 대해 정량 분석을 행하였다. 그 결과 경계부근과 내부에서 동일한 ZrO₂ 및 Y₂O₃ 함량을 얻을 수 있었으므로 고온에서 장시간 유지하여도 B의 확산은 나타나지 않음을 알 수 있었다.

한편 850°C에서 20, 50 및 100시간 열처리한 BS 3-4 유리/YSZ 시편의 계면에 대한 SEM 관찰 결과를 Fig. 5(a) ~(c)에 나타내었는데, 계면에서의 화학적 반응 및 확산으로 인한 반응층의 형성은 관찰되지 않음을 알 수 있었으며 이

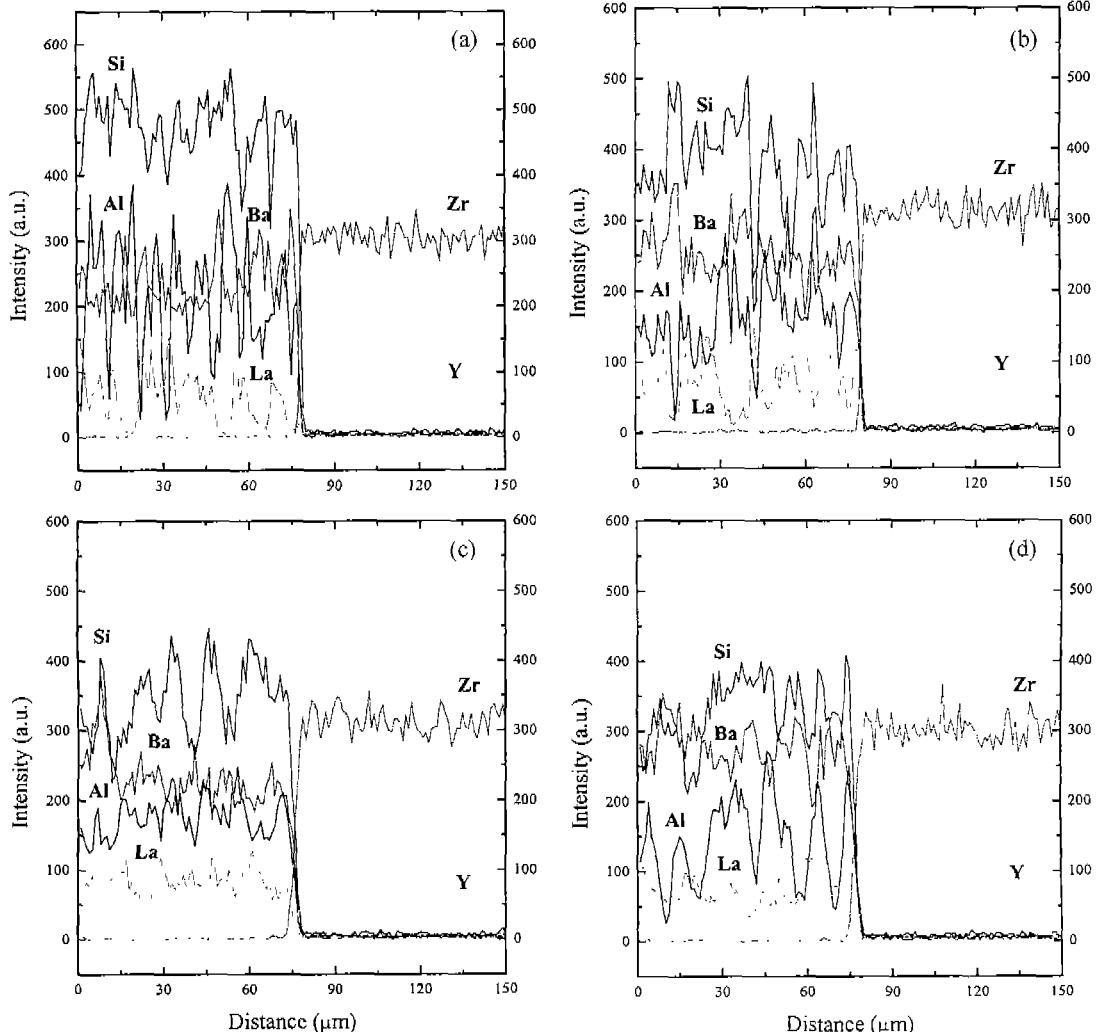


Fig. 4. EPMA line analyses for the interface between BS 3-4 glass and YSZ after duration at 850°C for (a) 10, (b) 20, (c) 50 and (d) 100 hrs (sealing condition : 950°C/20 min).

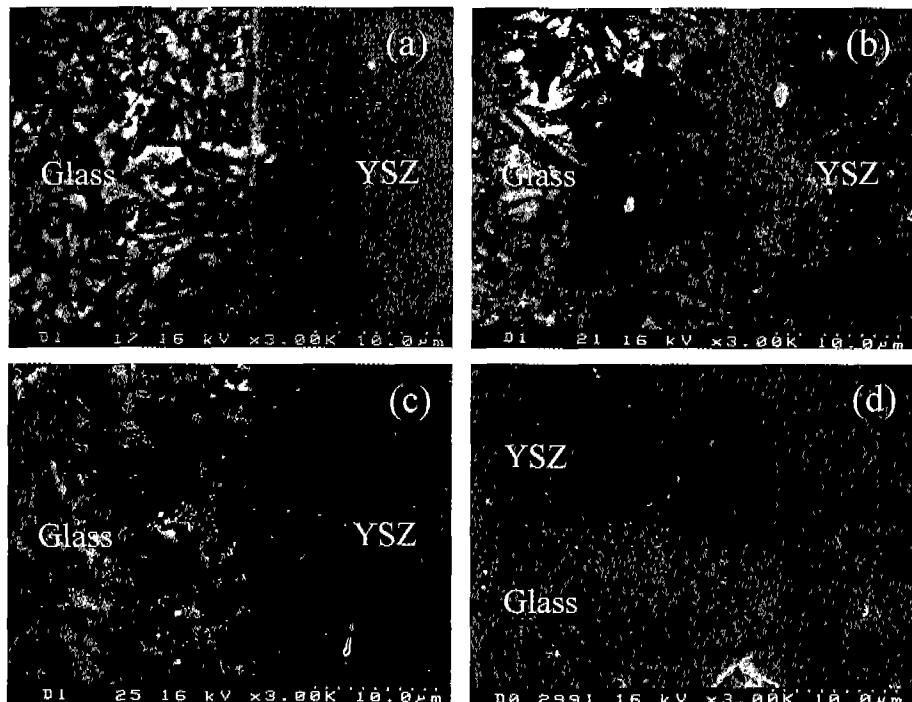


Fig. 5. SEM cross-sectional views of the BS 3-4 glass/YSZ interface heat-treated at 850°C for (a) 20, (b) 50 and (c) 100 hrs and (d) as quenched interface after soaking at 800°C for 1 h.

는 EPMA 분석과 일치하는 결과이었다. Fig. 5(d)는 열팽창 불일치에 따른 열충격성을 조사하고자 BS 3-4 유리분말 성형체를 900°C에서 YSZ 기판에 접합하고 800°C에서 1시간 유지한 후 상온으로 급랭한 시편의 SEM 관찰 결과이다. Table 3의 결과로부터 알 수 있듯이 BS 3-4 유리와 YSZ의 열팽창계수 차이는 약 $0.9 \times 10^{-7}/\text{K}$ 로서 매우 작은 열팽창 불일치를 보이며 이에 따라 열충격에 의한 계면균열현상은 발생하지 않으리라 예상되었으며 Fig. 5(d)를 통해 이를 확인할 수 있었다.

4. 결 론

고체산화물 연료전지용 밀봉재로서 우수한 접합성 및 고온·장기 안정성을 갖는 밀봉유리를 개발하고자 $\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 유리를 제조하여 조성변화에 따른 열적 특성과 접합후의 젖음성 및 반응성 등을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 및 $\text{BaO}/(\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ 함량비 변화에 따른 유리의 열적 특성 변화를 조사한 결과, 0.33~0.71의 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 함량비하에서 $\text{BaO}/(\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ 비가 0.70일 때 YSZ에 가장 근접한 열팽창계수 범위를 나타내었다.
2. 온도변화에 따른 YSZ에 대한 유리의 접합성 및 젖음성을 관찰한 결과, BS 3-4 ($35\text{BaO}-5\text{La}_2\text{O}_3-10\text{Al}_2\text{O}_3-16.7\text{B}_2\text{O}_3-33.3\text{SiO}_2$, mol%) 조성의 유리가 SOFC 밀봉재로서 사용하기에 가장 적합한 특성을 나타내었다.

3. BS 3-4 조성의 유리를 900~950°C에서 YSZ에 접합한 후 800~850°C에서 장시간 열처리한 결과, 100시간 경과시에도 유리/YSZ간 계면에서의 화학적 반응 및 확산으로 인한 반응층의 형성은 관찰되지 않았다.

4. 900~950°C에서 접합한 BS 3-4 유리/YSZ 시편을 800~850°C에서 1시간 유지한 후 상온으로 급랭한 결과, 열팽창 불일치에 따른 계면균열현상은 관찰되지 않았다.

5. 이상의 결과를 바탕으로 본 연구에서 제조한 BS 3-4 유리가 800~850°C의 작동온도를 갖는 고체산화물 연료전지의 밀봉제로서 사용하기에 적합함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과기부 기관고유사업(2E16460)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563-588 (1993).
2. S. Taniguchi, M. Kadokawa, T. Yasuo, Y. Akiyama, Y. Miyake and K. Nishio, "Improvement of Thermal Cycle Characteristics of a Planar-type Solid Oxide Fuel Cell by using Ceramic Fiber as Sealing Material," *J. Power Sources*, **90**, 163-169 (2000).
3. H. J. Beile, L. Blum, W. Drenckhahn, H. Greiner, B. Rudolf

- and H. schichl, "SOFC Development at Siemens," pp.51-60 in *Proc. 5th Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells*, Ed. by U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehner, The Electrochemical Society, Pennington, NJ (1997).
4. K. Eichler, G. Solow, P. Otschik and W. Schaffrath, "BAS ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)-glasses for High Temperature Applications," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19**, 1101-1104 (1999).
 5. D. Stolten, "Soft Glass Ceramic Sealing for Gas Tight SOFC Stacks," pp.517-524 in *Proc. 1st European SOFC Forum* (1994).
 6. 이경호, "평판형 고체산화물 연료전지 구성층의 봉착을 위한 유리 및 결정화유리질 봉착재의 제조에 관한 연구," *한국요업학회지*, **35**(2), 151-162 (1998).
 7. J. S. Lee, M. J. Park, H. I. Shin and J. C. Lee, "Properties of Glass-ceramics in the System $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ with the Additives of Al_2O_3 , ZrO_2 and B_2O_3 for Use in the Solid Oxide Fuel Cells," *The Kor. J of Ceramics*, **5**(4), 336-340 (1999).
 8. 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), 575-81 (1996).
 9. Y. Harufuji, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04-47,672 (Feb. 17, 1992).
 10. T. Horita, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa and M. Dokiya, "Reaction of SOFC Components with Sealing Materials," *Denki Kagaku*, **61**(7), 760-62 (1993).
 11. M. B. Volf, *Chemical Approach to Glass, Glass Science and Technology*, 7, Elsevier, New York, 1984.
 12. A. K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, pp.107-111, Academic Press, New York, 1994.
 13. T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, "Reaction between Solid Oxide Fuel Cell Materials," *Solid State Ionics*, **50**, 189-96 (1992).