

가스 밀봉재

가. 밀봉재 부품소재의 정의 및 특성

SOFC의 구성은 음극(cathode), 고체 전해질(solid electrolyte), 양극(anode)으로 이루어진 단위전지(unit cell)와 단위전지를 서로 연결하는 연결재(interconnect)로 이루어져 있으며 단전지의 디자인 형태에 따라 평판형(planar design)과 원통형(tubular design)으로 분류된다. 그중 밀봉재의 중요성이 특히 강조되는 것은 평판형 연료전지로서 그 작동조건과 구조에 따라 밀봉재에 요구되어지는 조건이 조금씩 다르게 된다. 일반적으로 평판형 SOFC 스택 내에서 밀봉유리는 다음과 같은 두 가지 기능을 가진다.

첫째로 연료전지 작동 중 산화가스와 연료가스가 서로 섞이지 않도록 하는 기능과 연료가스가 연료전지 외부로 누출되지 않도록 내부공간과 외부공간을 차단하는 역할을 한다. 연료가스와 산화가스의 혼합 또는 연료가스의 외부 누출은 연료의 전기화학 반응에 의한 에너지 생성에 앞서 연료의 연소반응에 의한 연료가스의 손실을 가져와 SOFC의 에너지 효율에 나쁜 영향을 미치게 된다.

둘째로 밀봉재는 스택을 구성하는데 있어 기계적인 결합제로써의 역할과 스택에 주어지는 충격을 완화하는 완충제로써의 역할도 동시에 수행하게 된다. 즉 밀봉재는 밀봉효과를 높이기 위해 스택에 주어지는 압력이나 스택 내·외부의 압력차를 견딜 수 있도록 기계적으로 안정하여야 하는 반면 연료전지 제조시나 연료전지 운전 중 발생하는 열-기계적 응력을 완화시킬 수 있을 만큼 연해야 하는 등 요구되어지는 기계적 특성이 상당히 복잡하다.

이와 같이 SOFC의 원활한 작동을 위해 요구되어지는 밀봉재의 기본적인 조건들을 정리해 보면 다음과 같다. 먼저 밀봉재는 물리적으로 접하게 되는 SOFC 다른 구성요소 등과 접착이 잘 이루어져야 하며 특히 연료전지 작동 중 주어지는 열 사이클에도 접착부위가 약화되지 않아야 한다. 두 번째로 다른 구성성분과의 열팽창계수차가 크지 않아 열 사이클이 주어지더라도 열응력에 의해 파괴가 없어야 한다. 세 번째는 밀봉재와 접하게 되는 다공성 전극으로의 침투가 없어야 한다. 네 번째는 연료전지 작동온도에서 다른 구성성분들과의 화학반응이 일어나지 않는 안정한 물질이어야 한다. 다섯 번째는 연료와 산화가스의 두 극단적인 산소분압 조건에서 화학적으로 분해, 증발되지 않고 사용될 수 있어야 한다. 마지막으로 연료전지 작동온도에서 전기 비저항이 커 전기적 절연을 유지할 수 있어야 한다.

이와 같이 SOFC에 사용되는 밀봉재는 일차적으로 피접착재와 밀봉접합이 이루어져야하고 또한 열팽창계수, 내열성 등 앞에서 언급한 물성들을 모두 만족해야 하므로 결정질 세라믹보다는 유리 또는 결정화 유리 재질이 주로 연구, 개발되었다. SOFC 개발 초기인 1990년 초기에는 일반창유리 재질로 잘 알려져 있는 soda-lime silicates, alkali silicates, alkaline-earth silicate, alkali borosilicates 유리 등을 기밀 접착재로 사용하였다. 그러나 이들 유리는 전지구성요소와 반응하거나 매우 점도가 낮아 기밀 접착재가 누출되거나 열팽창계수가 SOFC 구성요소에 비해 크게 작기

때문에 열응력이 크게 생성되는 등의 이유로 부적합한 것으로 판명된 이후 이러한 점들을 보완할 수 있는 결정화 유리를 기밀 접착재로 사용하려는 연구결과가 진행되었다.

현재까지 밀봉재로 개발되어온 결정화 유리계로는 SrO-La₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂계, BaO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃계, MgO-Al₂O₃-P₂O₅계, BaO-Al₂O₃-SiO₂-ZnO계, CaO-TiO₂-SiO₂계 등을 들 수 있는데 대부분의 조성들이 열팽창계수의 차이나 화학적인 안정성 문제로 인해 아직까지 효과적인 밀봉재로 작용하진 못하고 있다. 특히 최근 들어 자동차 보조전원용으로 SOFC를 활용하기 위한 연구들에선 급격한 열 사이클에 대한 요구조건이 심화되어 유리질만을 이용한 밀봉재 개발이 어려워 금속재질을 이용하거나 복합체 구성을 통해 한계를 극복하고자 하는 연구가 이어지고 있다.

나. 국내외 기술 개발 현황

1) 국내 기술개발 동향

국내의 경우 평판형 SOFC 제조와 관련하여 기밀 접착재에 대한 연구를 수 년 전부터 몇몇 기관들에서 수행해오고 있다. 국내에서 처음 연구를 시작한 기관은 인하대와 KIST로 1990년대 중반에 처음 시작하였으며, 그 이후 몇몇 대학 및 연구기관에서도 관련 연구를 수행해 오고 있다. 그러나 국내의 SOFC 연구가 초기단계여서 대부분의 연구들이 밀봉재로 사용할 유리를 합성하거나 해당 유리물성을 파악하는 단계에서 그치고 있다.

최근 들어 KIST-명지대 팀에 의해 750~850°C 온도범위에서 작동되는 SOFC 밀봉에 필요한 유리 및 이 유리를 이용한 밀봉재 조성설계와 제조기술에 대한 본격적인 연구가 시작되었고 이를 적용한 스택에 대해 현재자동차와 공동으로 시험 발전한 결과 300W급 스택운전에 성공한 바 있다. 현재 KIST-명지대 팀의 연구 기반과 수행능력은 외국에서 발표되고 있는 연구수준과 대등한 것으로 평가되고 있다.

지금까지 국내 연구팀에 의해서 밀봉재와 관련된 국내외 학술지 및 학회에 보고된 주요 내용은 다음과 같다.

가) BaO-Al₂O₃-SiO₂-ZnO계 유리¹⁾

산화물계 유리에서 유리형성제 관점에서 SiO₂는 B₂O₃, P₂O₅에 비하여 연료가스와 SOFC 구성요소에 대해 화학적으로 안정하다는 재료설계 개념에 바탕을 두어 BaO를 50% 이상 함유하는 SOFC용 기밀 접착재가 국내 선문대학에서 개발되었다. 알칼리도 금속 산화물이 유리의 열팽창률에 기여하는 정도는 BaO > SrO > CaO > MgO 순으로 크다. 따라서 열팽창계수가 작은 SiO₂를 유리형성제로 사용하는 경우, 과량의 BaO를 유리성분에 포함시킴으로써 유리의 열팽창률이 10~11×10⁻⁶/°C가 될 수 있게끔 하였다. ZnO를 함유한 유리는 결정화되면서 여러 종류의 결정상을 생성시키는 특징을 갖는데, BaO와 ZnO를 함유한 유리를 1000~1100°C에서 열처리함에 따라 BaAl₂Si₂O₈, ZnBa₂Si₂O₇, Zn₂SiO₄ 등 여러 결정상으로 이루어진 결정화 유리로 전환되는 것으로 나타났다.

BaO와 ZnO를 함유한 결정화 유리의 열팽창계수 측정결과, SOFC 구성요소의 열팽창계수와 유사한 10~11×10⁻⁶/°C 값을 가지며, 1000°C까지 탄성 열팽창거동을 나타내었다. YSZ 고체 전해질과 이 유리와의 계면반응 시험결과 고체 전해질로부터 Zr 이온이 기밀접착 유리내로 확산되어 약 10

μm 두께의 $\text{Ba}_2\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 침상결정층이 생성되는 것으로 나타났고 LSC 접속자와도 반응해 ZnCrO_4 결정이 생성되었다. 이러한 계면반응에도 불구하고 BaO-ZnO계 기밀 접착재의 고온 구조안정성은 pyrex 및 알칼리 실리케이트 유리를 기밀 접착재로 사용한 경우에 비해서 크게 향상된 것으로 나타났다.

나) CaO-TiO₂-SiO₂계 유리²⁾

유리형성제가 SiO₂인 유리에서는 TiO₂와 ZrO₂가 첨가된 유리는 경도, 파괴인성, 화학적 안정성 등을 증가시키는 것으로 알려져 있다. 또한 SiO₂가 50mol% 이하인 유리에 TiO₂를 첨가하면 유리의 열팽창계수는 증가하며 CaO와 ZrO₂는 Sr₂O₃, BaO, MgO처럼 표면장력을 증대시킨다. ZrO₂, CaO, TiO₂는 B₂O₃에 비해 탄성계수가 큰 반면, 전기비저항은 낮다. CaO, TiO₂, SiO₂ 삼성분계 유리의 열팽창계수는 $6.8\sim 9.0\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 범위를 가지나 이러한 유리조성에 B₂O₃, Al₂O₃, ZrO₂가 첨가되어 제조된 유리의 열팽창계수는 $9.0\sim 10.0\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 로 SOFC 구성요소의 열팽창계수와 근접한다.

한편 모유리를 1000~1100 $^\circ\text{C}$ 에서 열처리함에 따라 유리전이온도가 약 680 $^\circ\text{C}$ 이면서 CaOTiO₂SiO₂ 단일 결정상을 갖는 결정화 유리로 전환된다. 열팽창계수 측정결과, 열팽창률은 탄성영역에서 모 유리보다 약간 감소된 $8.4\sim 8.7\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 값을 나타내는데 전이온도이상에서는 결정화 유리가 갖는 유리상의 점성유동에 의해서 가해진 응력이 이완되는 것이 열팽창 시험결과에 의해 나타난다. 800 $^\circ\text{C}$ 에서 결정화 유리의 전기비저항은 $2.5\times 10^4\Omega\cdot\text{cm}$ 로 SOFC 기밀 접착재로 사용이 가능한 수준이었으나 접합계면에서 Ca, Si, Ti 이온이 YSZ 입계로 확산하는 것이 관찰되었다.

다) BaO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃계 유리³⁾

연세대-KIST 팀에서는 작동온도가 800~850 $^\circ\text{C}$ 인 SOFC 밀봉재로 BaO-Al₂O₃-La₂O₃-B₂O₃-SiO₂계 유리를 제조하고 B₂O₃-SiO₂ 몰 비율에 따른 열팽창률 거동을 조사하여 열 사이클에 견딜 수 있으며 800 $^\circ\text{C}$ 에서 100시간 동안 이 유리를 YSZ와 반응 시험한 결과 반응생성물이 나타나지 않음을 규명하였다.

2) 국외 기술 개발 동향

외국의 경우도 SOFC에 사용되는 기밀 접착재는 앞에서 언급한 물성들을 모두 만족해야 하므로 결정질 세라믹보다는 유리 또는 결정화 유리 재질이 주로 연구, 개발되었다. SOFC 개발 초기인 1990년 초기에는 일반창유리 재질로 잘 알려져 있는 soda-lime silicates, alkali silicates, alkaline-earth silicate, alkali borosilicates 유리 등을 기밀 접착재로 사용하였다. 그러나 이들 유리는 전지구성요소와 반응하거나 800~1000 $^\circ\text{C}$ 에서 점도가 $10^3\text{Pa}\cdot\text{sec}$ 이하로 매우 낮아 기밀 접착재가 누출되는 문제가 있으며 pyrex와 같은 붕규산유리는 열팽창계수가 $3.2\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 로 SOFC 구성요소에 비해 크게 작기 때문에 열응력이 크게 생성되는 등의 이유로 부적합한 것으로 판명된 이후 이러한 점들을 보완할 수 있는 결정화 유리를 기밀 접착재로 사용하려는 연구결과가 진행되었다. 지금까지 국외 학술지에 발표된 SOFC 밀봉재에 대한 개발현황은 다음과 같다.

가) SrO-La₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂계 유리^{4,5)}

SOFC 운전온도인 800~1000℃에서 탄성거동을 갖는 기밀 접착제는 SOFC 구성요소와 기밀 접착제 간에 발생할 수 있는 열팽창률 차이에 의해서 SOFC 작동온도에서 열응력에 의한 밀봉접합 부위의 손상이 예상될 수 있다. 따라서 열팽창률 차이에 의해 생성된 열응력을 이완할 수 있게 SOFC 작동온도 영역에서 점성유동 특성을 갖는 기밀 접착제 개발을 위해 SrO와 La₂O₃를 함유하는 붕규산유리 조성이 미국 Argonne 국립연구소와 Chicago 대학에서 연구되었다. 유리의 탄성과 점성거동 온도를 가름짓는 온도인 유리전이온도 T_g는 SOFC 운전온도인 800℃보다 낮게 유리조성을 선정하였다. 이를 위해서 유리형성제인 SiO₂와 B₂O₃를 모두 사용하여 열팽창계수가 8~13×10⁻⁶/℃에 이르는 유리 또는 결정화 유리를 제조하였다.

800~1000℃ 온도에서 측정된 유리의 점도는 10⁴~10⁶Pa·sec로 점성유동에 의하여 기밀접속재가 응력을 받는 경우, 쉽게 이러한 응력을 이완시킬 수 있을 것으로 예상되었으며 실제 이 조성의 유리로 제작된 기밀접합부위에 대한 열피로 시험과 계면반응시험 결과 뚜렷한 문제점이 없는 것으로 보고하였다. 한편, 유리의 전기비저항은 1000℃에서 10³Ω·cm를 나타냄으로써, 전기절연성이 요구되는 기밀 접착재로 사용할 수 있다고 보고하였다.

또한 열처리에 의해 일부 유리를 결정화시켜 부피분율로 40~60%의 LaBO₃ 결정과 비정질 유리상으로 이루어진 유리를 만든 후 밀봉재로 사용해 SOFC에서 발생하는 기전력을 800~1000℃에서 72시간 동안 측정한 결과, 기전력이 감소되지 않는 것을 확인하여 이 조성으로 만든 유리기밀 접착제의 성능을 입증하였다.

나) BaO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃계 유리^{6,7)}

전자기기의 display용 박판 기판유리으로써 상업적으로 생산되는 BaO를 함유한 유리를 SOFC 기밀접합에 이용한 연구가 독일 Siemens사와 Dresden의 Fraunhofer 연구소에서 수행되었다. 이 유리의 전이온도 T_g는 662℃이며 610℃에서 전기비저항은 10⁸Ω·cm로 매우 높으며 따라서 전기절연성이 우수하다. 유리의 열팽창계수는 20~300℃ 온도에서 4.5×10⁻⁶/℃로 비교적 낮다. 그러나 이 유리는 950℃에서 기밀접착을 하는 동안 열팽창계수가 7.1×10⁻⁶/℃인 BaAl₂Si₂O₈와 11.0×10⁻⁶/℃인 MgSiO₃ 결정이 생성하는 결정화 유리로 전환되는 것이 관찰되었다.

수증기를 함유한 환원분위기(H₂/H₂O)에서 850℃의 온도에서 3,500시간 유지시킨 후에 기밀 접착제에 대한 화학분석과 미세구조, 상분석등을 통해서 구조안정성을 평가하였다. 분석결과, 저융점 유리형성제인 B₂O₃ 성분은 모두 없어지면서 기공이 형성되었으며 잔류상은 SiO₂와 BaO·Al₂O₃·2SiO₂로 나타났다. 열역학적 계산결과에서도 H₂/Air 분위기에서 B₂O₃는 고상으로써 안정되게 유리상 내에 존재할 수 있으나, H₂/H₂O 분위기에서는 모두 증기화 되는 것으로 나타났다. 이러한 시험결과는 850℃로 유지되는 고온 환원 분위기에서 B₂O₃를 함유한 Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃계 유리 기밀 접착제가 구조적으로 불안정하다는 것을 나타내고 있다.

다) MgO-Al₂O₃-P₂O₅계 유리^{8,9)}

유리형성제로 P₂O₅를 사용한 유리가 SOFC 기밀 접착재로 활용하기 위한 연구를 Denmark Riso

국립연구소에서 수행하였다. P_2O_5 는 SiO_2 에 비해 열팽창계수가 커서 금속과의 저온 기밀 접착제로 많이 사용되고 있으나 화학적 내구성은 취약한 것으로 잘 알려져 있다. 알칼리토금속을 함유한 알루미노인산유리를 기밀 접착제로 사용한 결과, 환원분위기인 음극과 접한 인산유리 접착제는 분해되는 것으로 나타났다. 9% H_2 /91% N_2 분위기에서 100시간 동안 유지한 후에 SiO_2 를 유리형성제로 사용한 기밀 접착제의 무게감소는 $0.004\sim 0.009\mu gcm^{-1}h^{-1}$ 로 나타난 반면, P_2O_5 를 사용한 경우에는 $2.5\sim 15mgcm^{-1}h^{-1}$ 로써, P_2O_5 를 함유한 기밀 접착제의 고온구조 안정성이 매우 취약하였다. 또한, 열팽창률도 $4.5\sim 5.5\times 10^{-6}/^{\circ}C$ 로써 SOFC 구성요소보다 크게 낮으므로, P_2O_5 를 함유한 유리는 SOFC 기밀 접착제로 사용하기에 부적합한 것으로 나타났다.