

## Fabrication and Characterization of Composite Sealants for Low Temperature (600~650°C) SOFCs

Hyun-Yub Lim, Hyoungchul Kim, Sun-Hee Choi, Hae-Ryoung Kim,  
Ji-Won Son, Hae-Weon Lee, and Jong-Ho Lee<sup>†</sup>

Center for Energy Materials Research, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea  
(Received October 31, 2008; Revised December 11, 2008; Accepted December 30, 2008)

### 저온작동 (600~650°C) SOFC용 복합밀봉재 제조 및 평가

임현엽 · 김형철 · 최선희 · 김혜령 · 손지원 · 이해원 · 이종호<sup>†</sup>

한국과학기술연구원 에너지재료연구단

(2008년 10월 31일 접수 ; 2008년 12월 11일 수정 ; 2008년 12월 30일 승인)

#### ABSTRACT

A proper sealant for low temperature SOFCs should show zero or low leak rates to avoid direct mixing of the fuel and oxidant gases or leakage of fuel gas during the operation of SOFCs. Furthermore, it should be chemically and/or mechanically stable in both oxidizing and reducing environments and chemically compatible with other fuel cell components. In the present work, we developed a novel compressed seal gasket of glass-based composite reinforced with ceramic particulate particles, which can efficiently control the viscous flow of glass matrix as well as the crystallization of glass phase. This novel sealing gasket showed excellent gas tightness under very low compressive load which would be suitable for the operation of SOFCs in the temperature range 600~650°C.

**Key words :** SOFC, Sealants, Seal gasket, Glass composite, Gas leakage

#### 1. 서 론

연료전지는 연료가 가지고 있는 화학적 에너지를 부가적인 과정을 거치지 않고 직접 전기 에너지로 전환 시켜 주는 고효율 에너지 변환 장치로 미래형 청정에너지원으로 주목받고 있는 차세대 발전방식이다. 그 중 세라믹 소재를 기반으로 한 고체산화물 연료전지(SOFC)는 비교적 높은 온도영역(800°C~1000°C)에서 작동하는 고온형 연료전지 방식보다 에너지 효율이 높고 연료선택성이 가장 좋다는 장점을 가지고 있다. 특히 고온작동 특성 상 고가의 외부 개질장치 없이 자체적인 내부개질에 의해 운전이 가능하기에 고순도의 수소뿐만 아니라 메탄올, 가솔린과 같은 다양한 종류의 탄화수소계 연료 물질들을 부가적인 처리 없이 사용할 수 있다. 또한 SOFC는 다른 유형의 연료전지 시스템에 비해 구조적인 신뢰성을 가지는 모듈화가 용이하며 낮은 소음과 진동으로 인하여 온 사이트 발전에 유리하다고 알려져 있다. 최근 들어선 SOFC 발전 시 발생하는 양질의 고온폐열을 가열공정에 사용하거나 열

병합 발전에 접목하여 열효율을 증가시킬 수 있다는 점 때문에 중소형 발전 시스템뿐만 아니라 중대형 발전 시스템으로도 주목받고 있다.<sup>1-3)</sup>

그러나 800°C~1000°C의 비교적 고온에서 작동하는 SOFC는 높은 운전온도로 인하여 복합 발전화에 유리한 반면 고온에서 발생하는 SOFC 스택 구성요소간의 열적, 기계적 정합성 문제나 구성재료 간의 화학적 반응 및 열화문제로 인하여 상용화에 많은 어려움을 겪고 있다. 이러한 고온작동 조건에 따라 스택 구성요소들에 요구되는 엄격한 열적, 기계적, 화학적, 전기적 특성은 제조공정에 많은 기술적 어려움을 야기 시키며 이로 인하여 스택 제조의 상승 및 신뢰성 저하 등의 문제를 피할 수 없는 실정이다. 실제 SOFC 시스템의 신뢰성 문제는 대부분 고온의 작동환경에 따른 재료물성의 한계에 기인하고 있으며<sup>4)</sup> 이로 인해 최근에는 많은 연구자들이 700°C 이하에서 작동하는 저온형 SOFC를 개발하기 위해 노력하고 있다.

고온형 SOFC 에서와 마찬가지로 저온형 SOFC의 개발에 있어서도 스택의 신뢰성을 확보하는데 있어 가장 중요한 핵심기술은 스택 구성요소 사이를 접합하는데 필요한 저온형 밀봉재의 개발이다. SOFC 스택에서의 밀봉재는 고체전해질과 접촉자 사이에서 음극에 공급되는 연료 가스 및 양극에 공급되는 공기가 서로 혼합되는 것을 방

<sup>†</sup>Corresponding author : Jong-Ho Lee

E-mail : jongho@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5532 Fax : +82-2-958-5529

지하는 역할은 물론 기계적으로 취약한 단전지의 보호 및 스택전체 구조물의 구조적 일체성(Structural integrity)을 부여하는데 주목적이 있다.<sup>5,6)</sup> 현재 기계 기밀성을 유지하기 위한 밀봉재는 크게 유리 및 결정화 유리계,<sup>7)</sup> mica 및 mica/유리복합재료,<sup>8)</sup> 유리/충전재 복합재료<sup>9)</sup> 등이 사용되고 있으나 다수의 단위전지로 구성되는 스택 구성에서 스택의 열기계적 안정성 및 장기수명을 보장하기 위해서는 본 연구에서 개발하고자 하는 분리형 복합밀봉재가 가장 적합할 것으로 예상되고 있다. 본 연구에서는 이러한 저온형 SOFC 구현을 위해 가장 관건이 되고 있는 저온형 밀봉재를 개발하고자 650°C 이하의 낮은 연화점을 갖는 유리를 기지상으로 하고 다양한 형상의 세라믹 보강재와 충전재를 첨가한 저온형 복합밀봉재를 개발하고 그 물리화학적 안정성, 열기계적 안정성 및 밀봉 특성을 평가하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 복합밀봉재 제조

본 연구에서는 저온형 복합 밀봉재 제조를 위해 유리전이점이 낮다고 알려진 soda-lime계 유리(조성:73SiO<sub>2</sub>-14Na<sub>2</sub>O-7CaO-4MgO-2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 사용하였다. 밀봉재 제조에 사용할 저온형 유리분말은 300 rpm에서 72시간 동안 건식 밀링을 하여 평균 입경 10 μm로 분쇄하였으며 균질한 복합체를 구성하기 위해 유리분말의 입자입도분포는 입도분석(LMS-30, Seishin Ltd.)을 통해 정밀하게 조절하였다. 적절한 입도분포를 가지는 저온형 유리분말은 알루미늄 보강재, 분산제, 용매와 혼합하여 슬러리 형태로 제조하였으며 이때 유기첨가제와 원료분말과의 혼합을 균질하게 하며 동시에 혼합과정 중 원료분말의 입도를 좀더 감소시키기 위하여 24시간 동안 추가로 밀링 하였다. 밀링이 끝난 슬러리는 여과공정을 통해 밀링과정에서 분산되지 않은 응집 덩어리를 제거하였으며 낮은 온도로 가열하면서 교반을 통한 탈포 공정을 수행하여 슬러리내의 미세한 기포를 제거하였다. 탈포공정을 끝낸 슬러리는 테이프 캐스팅 장치를 이용해 200~300 μm 두께의 그린 쉬트 형태로 제조하였다.

### 2.2. 밀봉성능 평가

복합밀봉재용 유리와 복합체 형태의 밀봉 가스켓이 가지는 유리전이점(glass transition point, T<sub>g</sub>), 유리연화점(dilatometric softening point, T<sub>s</sub>), 열팽창계수(coefficient of thermal expansion, α) 등의 기본적인 열적특성들은 Dilatometer (Netzsch 402, Germany)를 이용하여 측정하였다. Dilatometry 측정시 승온속도는 2°C/min로 일정하게 유지함으로써 유리 자체의 물성과 복합체 형태 밀봉재간의 물성을 상호 비교하였다. 복합밀봉재 제조시 유리의 결정화

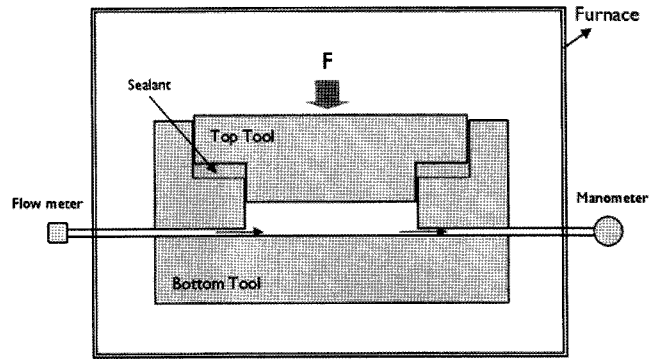


Fig. 1. Schematic showing the experimental setup for the leak test.

를 평가하기 위해 XRD 분석을 수행하였으며 고온에서의 전기절연성을 파악하기 위해 250~600°C 구간에서 전기전도도를 측정하였다. 복합밀봉재의 밀봉성능은 테이프 캐스팅 공정을 통해 제조한 필름을 80°C에서 30 MPa의 하중 하에서 두께 1.2 mm, 면적 28 cm<sup>2</sup>의 적층 성형체를 제조한 후 폭이 1 cm 되는 가스켓 형태로 가공하여 평가하였다. 밀봉성능 평가는 외곽 한변의 길이가 5 cm인 정사각형 형태의 가스켓을 사용하여 수행하였으며 실제 SOFC 스택과 유사한 접속자 구조를 가지는 Fig. 1과 같은 측정 지그를 제작하여 평가하였다.

기계누설률은 Fig. 1에서 보여지는 밀봉된 챔버에 비활성 기체를 주입하고 시간에 따른 내부압력의 변화를 Manometer를 이용하여 측정함으로써 얻었다. 측정시 체결압은 10 psi 이하의 낮은 범위 내에서 조절하였으며 650°C 이하의 온도에서 누설률을 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 저온형 유리물성 평가

SOFC에 사용되는 밀봉재는 연료와 산화제가 혼합되지 않도록 하는 기밀 접착성과 함께 분리판과 분리판간의 전기적 접촉을 막기 위한 전기절연성이 요구되어진다. 또한 스택을 구성하는 타 구성성분과의 반응성이 없어야 하며, 열 사이클 운전시 응력발생을 최소화하기 위해 구성성분과의 열팽창계수 차이가 작아야 한다. 현재 이러한 SOFC용 밀봉재에 유리가 기지상으로 주로 사용되는 이유는 고온작동 조건에서 유리의 점탄성 거동에 의해 밀봉재로서의 가장 주요한 임무인 기밀성이 충분히 확보됨은 물론 전기적인 절연체로서의 성능도 우수하기 때문이다. 그러나 작동조건에서 충분한 기밀성을 가지기 위해서는 기본적으로 유리 소재의 유리전이점 및 연화점이 스택 작동 온도보다 낮아서 스택 운전시 충분한 기밀성을 가질 수 있어야 한다. 본 연구에서는 600~650°C 정도의 비교적 저온영역에서 작동할 수 있는 밀봉재를 개발하기 위하여

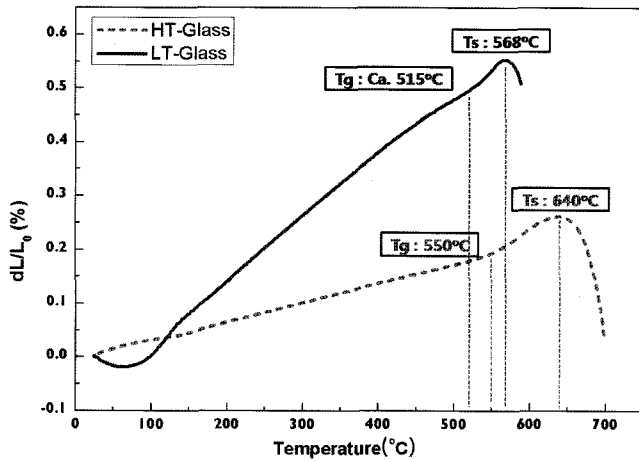


Fig. 2. Dilatometric measurements of glass transition and softening points for the soda-lime and borosilicate glasses used in low- and high-temperature seal gaskets.

연화점이 600°C 이하로 알려진 soda-lime계 유리를 대상으로 밀봉재로서의 적용 가능성을 평가하였다.

먼저 dilatometer 측정을 통해 soda-lime계 저온형 유리(LT-Glass, 조성:73SiO<sub>2</sub>-14Na<sub>2</sub>O-7CaO-4MgO-2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)와 borosilicate계 고온용 유리(HT-Glass, 조성:71SiO<sub>2</sub>-4.5Na<sub>2</sub>O-12B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4MgO-2.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 온도에 따른 변형률을 관찰한 결과, Fig. 2의 결과에서 보듯이 저온용 유리의 유리전이점(T<sub>g</sub>)은 515°C, 유리연화점(T<sub>s</sub>)은 568°C로 나타난 반면 고온용 유리의 경우엔 유리전이점(T<sub>g</sub>)이 550°C, 유리연화점(T<sub>s</sub>)이 640°C로 나타났다. 이러한 결과는 본 연구에서 채택한 저온형 유리가 650°C 이하에서 기밀성을 확보할 가능성이 높음을 보여준다. 한편 유리전이 온도 이하에서 저온형 유리가 가지는 열팽창 계수는 11.5 (CTE, ×10<sup>-6</sup>/°C)로 나타난 반면 고온용 유리의 경우엔 열팽창 계수가 3.57 (CTE, ×10<sup>-6</sup>/°C)로 나타나 저온형 유리의 열팽창계수가 나머지 SOFC 구성성분들과 더 유사함을 알 수 있었다.<sup>10)</sup> 이상의 결과로 볼 때 본 연구에서 채택한 저온형 유리가 650°C 이하 저온에서 사용할 밀봉재의 기지상 소재로 적합한 특성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

한편 Fig. 3은 고온 SOFC의 밀봉재로 사용되는 고온용 유리와 본 연구에서 채택한 저온형 유리의 전도도를 비교한 결과이다. Fig. 3의 전기전도도는 AC-impedance 법으로 측정하였으며 장비가 허용하는 250°C 이상의 온도에서 측정된 결과이다. Fig. 3의 결과에서 보면 고온용 유리에 비해 저온용 유리가 상대적으로 높은 전기전도도를 나타내고 있는데 이는 저온용 유리에 포함된 다양한 알칼리 금속들이 전기전도도를 증가시키기 때문이다. 그러나 통상적으로 SOFC 작동에 영향을 주지 않는 밀봉재의 전기저항이 약 10<sup>4</sup> Ω cm 정도임을 감안할 때 soda-lime계 저온용 유리도 650°C 이하의 온도에서는 밀봉재로 적용하기에 충분한 절연성을 가지고 있는 것으로 판단된다.

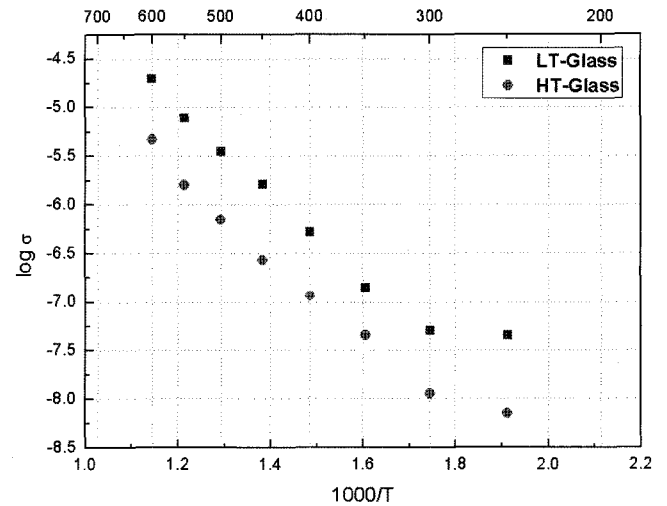


Fig. 3. Electrical conductivities of soda-lime and borosilicate glasses in air atmosphere.

### 3.2. 저온형 복합밀봉재 평가

앞서 언급한 저온형 유리 기지상에 세라믹 보강재를 첨가하여 저온형 유리-세라믹 복합체 밀봉재를 제조하고 그 특성을 관찰하였다. 먼저 복합밀봉재의 열적변형 특성을 dilatometer로 측정한 결과, 복합밀봉재의 유리전이점(T<sub>g</sub>)은 534°C, 유리연화점(T<sub>s</sub>)은 582°C로 나타나 유리기지상만의 값보다는 다소 증가하였으나 650°C에서 밀봉특성을 구현하는 데는 큰 기술적인 문제가 없을 것으로 보인다. 반면 유리전이점 이하에서의 열팽창 계수는 12.7 (CTE, ×10<sup>-6</sup>/°C)로 역시 유리기지상일 때 보다 약간 증가하였는데 이러한 열팽창계수값의 증가는 유리기지상에 세라믹 보강재가 첨가되었기 때문으로 이러한 수치는 인터커넥터 재료로 널리 쓰이는 Crofer APU22 등의 금속접속자 소재들과 비슷한 수준이라 SOFC 스택 구성시 구성요소간의 열적, 기계적 정합성을 만족할 수 있는 수준이다.

한편 SOFC 작동환경과 동일한 650°C 조건에서 열처리 후 복합밀봉재의 평면 및 단면 미세구조를 관찰하였다. Fig. 4에 나타낸 열처리 후 복합밀봉재의 미세구조를 보면 밀봉재 내부에 부분적으로는 폐기공이 존재하지만 전체적으로 치밀한 미세구조를 가짐을 볼 수 있는데 이러한 미세구조는 실제 작동환경에서 밀봉계면을 통한 이차원적 기체누설과 밀봉재 자체를 통한 삼차원적 기체누설을 모두 효과적으로 방지할 수 있을 것을 의미한다.

한편 유리를 기지상으로 하는 SOFC 밀봉재에서는 고온운전 중 유리기지상이 결정화되면서 밀봉재 자체의 구조가 취약해져 밀봉성능이 떨어지는 현상이 자주 발견된다. 따라서 SOFC 밀봉재의 장기 안정성은 이러한 유리기지상의 결정화 조절여부에 의해 좌우되는데 본 연구에서는 이러한 유리기지상의 결정화 여부를 관찰하고자 SOFC 작동환경과 동일한 조건에서 복합밀봉재를 장시간 열처

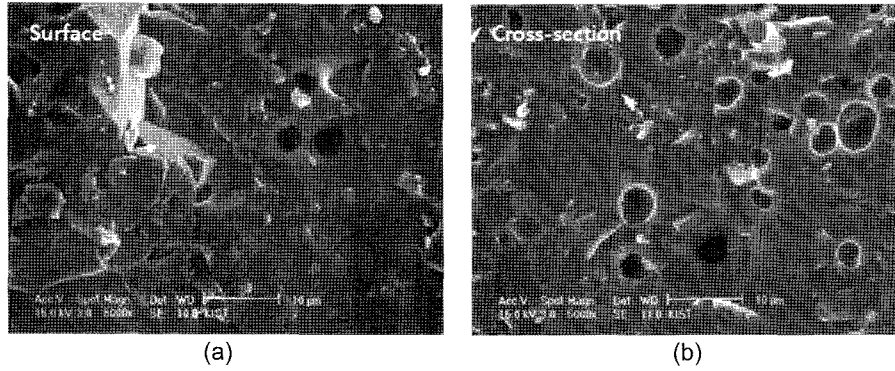


Fig. 4. SEM micrographs of the composite seal gaskets after heat treatment at 650°C: (a) surface, (b) cross-section.

리 한 후 결정화 상태를 분석하였다. Fig. 5는 650°C에서 72시간 동안 장시간 열처리 한 후의 복합밀봉재에 대한 XRD분석 결과이다. 그림의 결과에서 보면 저온형 복합밀봉재의 경우 850°C에서 열처리 한 고온형 복합밀봉재에 비해 유리 결정화가 거의 진행되지 않았음을 보여주고 이러한 결과는 저온형 복합밀봉재가 작동환경 중에서 화학적으로 안정하다는 것을 의미한다. 이러한 특성은 저온형 복합밀봉재의 경우 장기안정성 측면에서도 우수한 것임을 말해준다.

한편 Fig. 1의 밀봉평가용 측정지그를 이용하여 복합밀봉재의 기체누설률을 측정하였다. 이 때 기체누설률 L은 이상기체라 가정할 때 다음과 같이 얻어진다.<sup>11)</sup>

$$L = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{n_f - n_i}{t_f - t_i} = \frac{(p_f - p_i)V}{RT(t_f - t_i)}$$

여기서 n은 기체의 몰수, T는 온도, V는 챔버 내부의 부피, R은 기체상수, t는 시간, P는 압력을 나타낸다. Subscript i와 f는 각각 초기 조건, 최종 조건을 나타낸다. 이 때 누

설률 L (in Standard cubic centimeters per minute at STP, sccm)은 측정지그에서의 밀봉 길이에 대하여 normalize한 값이다.

이와 같은 방법으로 계산한 기체누설률은 Fig. 5에서 보는 것처럼 타 연구결과들<sup>10-12)</sup>에 비해 훨씬 낮은 온도인 650°C에서 10<sup>-3</sup> sccm/cm 이하의 값을 가져 보고된 비슷한 개념의 다른 고온형 복합밀봉재보다 훨씬 우수한 밀봉성능을 보여주었다. 특히 타 연구결과들<sup>10-12)</sup>에 비해 훨씬 낮은 체결압력에서도 우수한 밀봉특성을 보여 대형 스택구성에도 아주 유리함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

에너지 효율이 높고 공해물질 배출이 적은 차세대 청정에너지원인 고체 산화물 연료전지(SOFC)가 상용화되기 위해서는 작동조건에서 오랜 시간동안 안정적으로 운용할 수 있는 스택기술이 요구된다. 특히 스택의 신뢰성과 안정성을 보장하기 위해서는 스택의 밀봉기술이 가장 핵

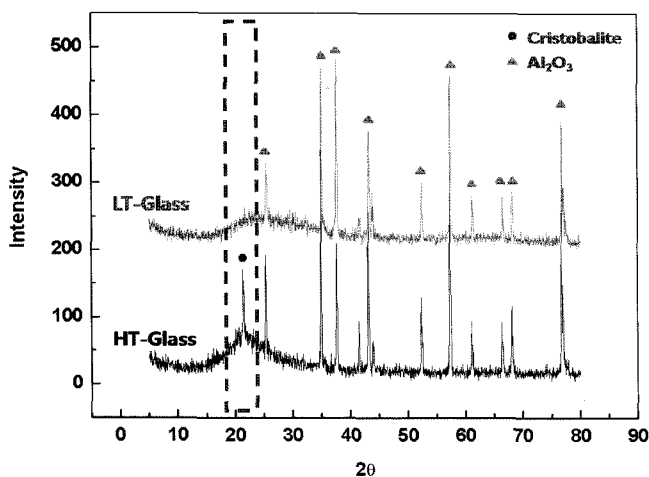


Fig. 5. XRD results showing the crystallization behavior of the glass in the composite seal gasket after heat treatment at 650°C for 72 h for LT-glass based seal and at 850°C for 72 h for HT-glass based seal.

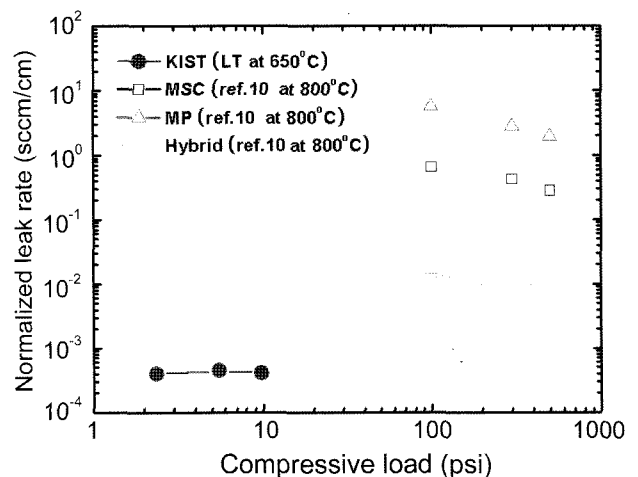


Fig. 6. Normalized leak rate of the present seal gasket showing superior sealing integrity to other types of seal gaskets: MSC (Muscovite single crystal), MP (Muscovite paper), Hybrid (MP-glass hybrid form).

심이라 할 수 있는데 본 연구에서는 최근 SOFC의 상용화를 위해 기존 작동온도보다 훨씬 낮은 600~650°C 저온에서 작동하는 저온형 SOFC 스택에 적용할 수 있는 밀봉재를 개발하였다. 650°C 이하의 낮은 연화점을 갖는 유리를 기지상으로 하고 다양한 형상의 세라믹 보강재와 충전재를 첨가한 복합체를 사용하여 저온형 밀봉재를 개발하고 그 특성을 평가해 본 결과 본 연구에서 개발한 저온형 복합 밀봉재는 낮은 체결압 조건에서 우수한 밀봉 특성을 가짐은 물론 작동온도 영역에서 전기적으로도 충분한 절연성을 가져 기존 작동온도 보다 훨씬 낮은 600~650°C의 저온 작동환경에서도 적용 가능성을 알 수 있었다.

### Acknowledgment

본 연구는 서울시 산학연 협력사업(CS070157)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. N. Q. Minh, "High Temperature Fuel Cells. Part II: The Solid Oxide Fuel Cell," *Chemtech.*, **21** 120-26 (1991).
2. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [3] 563-88 (1993).
3. P. Singh, "Solid Oxide Fuel Cell Power Generation: Technology Status," SECA Workshop/Meeting, Sandia Labs July 8-9 2003.
4. H.W. Lee, J.H. Lee, G.H. Kim, and J.S. Kim, "Components of Solid Oxide Fuel Cells," *Trends in Metals & Materials Engineering (in Kor.)*, **15** [7] 42-52 (2002).
5. Y.S. Chou and J.W. Stevenson, "Long-term Thermal Cycling of Phlogopite Mica-based Compressive Seals for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, **140** [2] 340-45 (2005).
6. Z. Yang, G. Xia, D. Kerry, K. Meinhardt, Scott Weil, and W. Stevenson, "Chemical Stability of Glass Seal Interfaces in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *J. Mat. Eng. Perform.*, **13** [3] 327-34 (2007).
7. H.E. Shin and J.C. Lee, "Glass Based Sealants for SOFC Application," *Ceramist (in Kor.)*, **3** [5] 91-6 (2000).
8. S.P. Simner and J.W. Stevenson, "Compressive Mica Seals for SOFC Applications," *J. Power Sources*, **102** [2] 310-16 (2001).
9. D.B. Marshall and J.E. Ritter, "Reliability of Advanced Structural Ceramics and Ceramic Matrix Composites-a Review," *Ceram. Bull.*, **66** [2] 309-17 (1987).
10. Raj N. Singh, "Sealing Technology for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **4** [2] 134-44 (2007).
11. Y.S. Chou, J.W. Stevenson, and L.A. Chick, "Ultra-low Leak Rate of Hybrid Compressive Mica Seals for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, **112** [1] 130-36 (2002).
12. Y.S. Chou and J.W. Stevenson, "Thermal Cycling And Degradation Mechanisms of Compressive Mica-based Seals for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, **112** [2] 376-83 (2002).