



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월04일
(11) 등록번호 10-2119318
(24) 등록일자 2020년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 3/064 (2006.01) C03C 3/089 (2006.01)
C03C 3/091 (2006.01) C03C 8/24 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C03C 3/064 (2013.01)
C03C 3/089 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0117600
(22) 출원일자 2018년10월02일
심사청구일자 2018년10월02일
(65) 공개번호 10-2020-0038024
(43) 공개일자 2020년04월10일
(56) 선행기술조사문헌
JP2016088806 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
공주대학교 산학협력단
충청남도 공주시 공주대학로 56 (신관동)
(72) 발명자
정운진
경기도 오산시 오산로 91-5 한솔솔파크아파트
103-301
이한솔
대전광역시 서구 계룡로568번길 15-7 (괴정동, 궁
전빌리지)
김우식
충청남도 홍성군 홍동면 광금남로446번길 97-18
(74) 대리인
특허법인오암

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이영화

(54) 발명의 명칭 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물 및 이를 포함하는 밀봉 페이스트

(57) 요약

본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물은 SiO₂ 20 내지 40 mol%, B₂O₃ 15 내지 30 mol% 및 BaO 40 내지 60 mol%를 포함하며, 상온 내지 600°C에서 측정된 평균 열팽창계수가 80×10⁻⁷/°C 이상인 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류
C03C 3/091 (2013.01)
C03C 8/24 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
KR101457614 B1*
JP2017141124 A
JP2013056795 A
JP2012162445 A
JPW02016129543 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016M1A2A2940144
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명 다차원 산화물 기반 양방향 수전해 기술(위탁과제명: 수전해-연료전지 장치용 고온 밀봉 소재 개발)
기여율 1/1
주관기관 한국에너지연구원(위탁기관: 공주대학교 산학협력단)
연구기간 2016.12.01 ~ 2020.03.31
공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

SiO₂ 20 내지 40 mol%, B₂O₃ 15 내지 30 mol% 및 BaO 40 내지 60 mol%를 포함하며,

상온 내지 600℃에서 측정된 평균 열팽창계수가 $80 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}$ 이상이고,

(SiO₂ + B₂O₃)/BaO의 몰비는 0.6 내지 0.8이며, 비정질의 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

SiO₂/B₂O₃의 몰비는 0.7 내지 2.0인 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

BaO/B₂O₃의 몰비는 1.7 내지 4인 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

Na₂O, K₂O, Al₂O₃, WO₃ 및 La₂O₃ 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 0 초과 15 mol% 이하로 포함하는 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물 100 중량부에 대하여 세라믹 필러 0 초과 20 중량부 이하를 포함하는 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 세라믹 필러는 상온 내지 600℃에서 측정된 평균 열팽창계수가 $150 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}$ 이상인 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물.

청구항 8

제 1항, 제 3항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물; 및 유기 바인더를 포함하는 밀봉 페이스트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물 및 이를 포함하는 밀봉 페이스트에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 일반적으로 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell; SOFC)는 연료가 가지고 있는 화학에너지를 전지 내에서 직접 전기에너지로 바꾸는 장치로서, 최근 자동차의 전원 등으로 관심 있게 연구되고 있는 무공해 발전장치이다.
- [0003] 이러한 고체산화물 연료전지에서는 전기를 생산하는 단위전지가 적층된 연료전지 셀 어셈블리와 그 주변부품으로 이루어진 스택이 애노드로 연료가스인 수소를 공급받고 캐소드로 산화제인 산소를 공급받아 전기를 생산하게 된다.
- [0004] 이와 같은 고체산화물 연료전지에서는 구성요소간에 연료가스인 수소와 산소(공기)가 서로 섞이지 않도록 하거나 새지 않도록 하는 밀봉재가 가스 밀봉부위에 밀봉되어 있다.
- [0005] 연료전지에서 가스 밀봉부위에 사용되는 밀봉재의 기능은 연료극과 공기극 가스 그리고 주변 분위기 가스가 서로 섞이지 않게 해주는 것이다. 가스가 서로 섞이게 되면 연료전지의 효율에 치명적인 영향을 주며, 또한 온도가 국부적으로 상승하게 되어 셀에 좋지 않은 결과를 주게 된다.
- [0006] 또 다른 밀봉재의 기능으로 작동온도에서 충분히 유연하기 때문에 단위전지나 스택 작동 중 발생할 수 있는 기계적인 스트레스를 감소시키는 기능을 할 수가 있다.
- [0007] 700℃ 이상의 고온으로 작동하는 고체산화물 연료전지에서 사용될 수 있는 밀봉재는 피접착재와의 기밀접합이 이루어져야 하고, 또한 열팽창계수 및 내열성의 물성도 사용조건을 충분히 만족할 수 있어야 하는 바, 결정질 세라믹 보다는 유리 또는 결정화 유리 재질이 주로 연구 및 개발되어 왔다.
- [0008] 유리 중에서도 일반 창유리로 잘 알려져 있는 소다 라임(soda lime) 규산 유리는 전지의 구성요소와 반응하거나 700~1000℃에서 점도가 $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 이하로 매우 낮아 밀봉접착재가 누출되는 문제가 있다.
- [0009] 고체산화물 연료전지용 밀봉재로 사용하기 위하여 개발된 유리 또는 결정화 유리 조성으로는 $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리가 있으며, TFT-LCD에 사용되는 $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 상업용 유리기판을 밀봉재로 사용하기도 하였으나, 상기한 유리 또는 결정화 유리의 경우 기체누설을 방지하는데 있어서 만족할 만한 효과를 얻기가 어렵다.
- [0010] 한국공개특허 제10-2005-0028069호에는 BaO , SiO_2 , B_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 의 산화물을 함유한 유리는 이들 산화물의 첨가량을 조정한 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물이 개시되어 있다. 그러나 한국공개특허 제10-2005-0028069호에 따른 유리 조성물은 유리의 연화온도가 700℃ 이하로 낮기 때문에 고온의 고체산화물 연료전지 작동시 접착력이 저하될 수 있고, 또한 알칼리족 원소, 전이금속 등이 함유되어 있기 때문에 고체산화물 연료전지의 전해질과 반응하여 열화되는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2005-0028069호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로, 3원계 조성만으로도 고온의 고체산화물 연료전지 제조공정 시 밀봉재로서 충분히 사용가능한 고텔팽창계수를 갖는 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물을 제공함에 있다.
- [0013] 또한 본 발명은 고온의 고체산화물 연료전지의 작동온도에서 내열성, 내화학성이 우수한 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물을 제공함에 있다.
- [0014] 또한 본 발명은 상기 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물을 포함하는 밀봉 페이스트를 제공함에 있다.
- [0015] 한편, 본 발명의 명시되지 않은 또 다른 목적들은 하기의 상세한 설명 및 그 효과로부터 용이하게 추론할 수 있는 범위 내에서 추가로 고려될 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 이와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물은 SiO₂ 20 내지 40 mol%, B₂O₃ 15 내지 30 mol% 및 BaO 40 내지 60 mol%를 포함하며, 상온 내지 600℃에서 측정된 평균 열팽창계수가 $80 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}$ 이상이다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물에 있어, (SiO₂ + B₂O₃)/BaO의 몰비는 0.6 내지 1일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물에 있어, SiO₂/B₂O₃의 몰비는 0.6 내지 2.7 일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물에 있어, BaO/B₂O₃의 몰비는 1.3 내지 4일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물에 있어, Na₂O, K₂O, Al₂O₃, WO₃ 및 La₂O₃ 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 0 초과 15 mol% 이하로 포함할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물에 있어, 상기 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물 100 중량부에 대하여 세라믹 필러 0 초과 20 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물에 있어, 상기 세라믹 필러는 상온 내지 600℃에서 측정된 평균 열팽창계수가 $150 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}$ 이상일 수 있다.
- [0023] 또한 본 발명은 상술한 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물; 및 유기 바인더를 포함하는 밀봉 페이스트를 포함한다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물은, 3원계 조성만으로도 상온 내지 600℃에서 측정된 평균 열팽창계수가 $80 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}$ 이상을 가질 수 있고, 또한 약 700 내지 800℃의 고온에서 작동하는 고체산화물 연료전지의 작동환경에서도 열충격에 의한 균열 또는 열화없이 안정적으로 사용가능한 장점이 있다.
- [0025] 또한 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물은, 3원계 조성만으로도 고체산화물 연료전지의 제조온도인 약 900 내지 1000℃의 온도에서 신속하게 용융되어 높은 합착강도를 부여하므로 공정의 신속성 및 효율성을 부여할 수 있다.
- [0026] 또한 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물은, 약 700 내지 800℃의 고온에서 작동하는 고체산화물 연료전지의 전해질과의 반응성이 거의 없어 화학적으로 안정하며, 높은 합착강도로 인하여 물리적으로 강하고, 고체산화물 연료전지의 제조온도와 동일한 온도에서 제조하는 것이 가능하다.
- [0027] 또한 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물은 세라믹 필러를 더 포함함으로써, 열팽창계수가 보다 상승된 밀봉 유리를 제공할 수 있다.

[0028] 한편, 여기에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급됨을 첨언한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하 본 발명에 관하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 실시예 및 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 또한, 본 발명의 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0030] 본 발명을 서술함에 있어, 용어 "열팽창계수"는 상온 내지 600℃에서 측정된 평균 열팽창계수를 의미한다.

[0031] 본 발명을 서술함에 있어, 용어 "유동성"은 밀봉 유리 조성물을 900℃에서 30분간 가열하는 경우, 유리가 용융되어 흐를 수 있는 상태를 의미한다. 또한 본 발명에서 유리 조성물의 유동성이 좋다고 할 때, 상기 밀봉 유리 조성물은 고체산화물 연료전지의 제조온도인 약 900℃ 이상의 온도에서 신속하게 용융된 후 높은 합착강도를 부여하므로 공정의 신속성/효율성을 부여한다고 해석할 수 있다.

[0032] 본 발명에서 특별히 언급하지 않는 한, 밀봉 유리 조성물은 비정질을 의미한다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물은 SiO₂ 20 내지 40 mol%, B₂O₃ 15 내지 30 mol% 및 BaO 40 내지 60 mol%를 포함하며, 상온 내지 600℃에서 측정된 평균 열팽창계수가 80×10⁻⁷℃ 이상인 것을 특징으로 한다.

[0034] 상기의 조성비와 상기 열팽창계수를 갖는 밀봉 유리 조성물은 850℃ 이상에서 우수한 유동성을 나타내므로, 고체산화물 연료전지의 제조온도와 동일한 온도에서 제조가 가능하며, 높은 합착강도로 인하여 물리적으로 강한 특징이 있다. 또한, 상기 밀봉 유리 조성물은 고체산화물 연료전지의 작동온도인 약 700℃에서 연화되지 않고, 전해질과의 반응성이 거의 없어서 물리적, 화학적으로 안정하다는 장점을 가진다.

[0035] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물을 구성하는 각 성분들에 대해 구체적으로 살펴보면, 상기 SiO₂는 내열성 및 내열충격성을 높여주는 유리의 주요 구성물질로서 망목(network) 구조를 형성하는 산화물이며, 그 함량이 높을 경우 유리의 용융점을 상향시키는 한편, 또한 SiO₂의 함량 증가는 열전도도를 증가시킬 수 있다. 따라서, SiO₂의 함량은 20 내지 40 mol%, 바람직하게는 20 내지 30 mol%의 범위를 만족하는 것이 좋다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 SiO₂의 함량이 20 mol% 미만이거나 40 mol%를 초과하게 되면, 유리 제조시 상분리 현상이 나타날 수 있고, 상기 밀봉 유리 조성물이 용융되지 않는 현상이 발생할 수 있다.

[0036] 상기 B₂O₃는 SiO₂와 유사한 망목형성제 역할을 수행하나 2차원적인 구조를 가지고 있어 유리 소재의 유리 안정성을 높이는 동시에 점도 저하에 기여한다. 그러나, B₂O₃의 함량이 30 mol% 초과이면 열팽창계수가 감소하고 상분리 현상이 발생할 수 있다. 또한 B₂O₃의 함량이 15 mol% 미만이면 상분리 현상이 쉽게 발생하여 용융 및 유리 형성이 어려워지는 문제가 있다. 따라서, B₂O₃의 함량은 15 내지 30 mol%, 또는 15 내지 25 mol%의 범위를 만족하는 것이 좋다.

[0037] 상기 BaO는 망목 변형제로서 유리 구조를 형성하는 주요 성분이며, 화학적 내구성, 열전도도를 증대시키는 역할을 한다. 그러나, BaO가 지나치게 높게 함유되는 경우 상분리 현상이 쉽게 발생하여 용융 및 유리 형성이 어려워지거나, 실투 특성 및 화학적 내성을 떨어뜨리고 점도를 증가시킬 수 있으며, BaO가 지나치게 낮게 함유되는 경우, 열전도도가 낮아질 수 있다. 따라서 BaO의 함량은 40 내지 60 mol%, 또는 50 내지 60 mol%의 범위를 만족하는 것이 좋다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 BaO의 함량이 40 mol% 미만이거나, 60 mol%를 초과하게 되면, 유리 제조시 상분리 현상이 나타날 수 있고, 상기 밀봉 유리 조성물이 용융되지 않는 현상이 발생할 수 있다.

[0038] 한편, 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물에 있어, (SiO₂ + B₂O₃)/BaO의 몰비는 0.6 내지 1일 수 있다. 상기 (SiO₂ + B₂O₃)/BaO의 몰비가 0.6 미만이면 상기 밀봉 유리 조성물이 용융되지 않는 현상이 발생할 수 있고, 상기 (SiO₂ + B₂O₃)/BaO의 몰비가 1 초과이면 제조된 유리의 열팽창계수가 80×

$10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 미만으로 저하될 수 있다. 또한 상기 $(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)/\text{BaO}$ 의 몰비가 0.6 미만이거나 1.2를 초과하면 유동성이 급격히 저하되므로, 상기 $(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)/\text{BaO}$ 의 몰비는 0.6 내지 1, 바람직하게는 0.7 내지 1의 범위를 만족하는 것이 좋다.

[0039] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물에 있어, $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비는 0.6 내지 2.7 일 수 있다. 상기 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 0.6 미만이면 열팽창계수가 $80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 미만으로 저하될 수 있고, 상기 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 2.7을 초과하면 상기 밀봉 유리 조성물이 용융되지 않는 현상이 발생할 수 있다. 또한, 상기 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 0.6 미만이거나 2.7을 초과하면 유동성이 급격히 저하되므로, 상기 $(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)/\text{BaO}$ 의 몰비는 0.6 내지 2.7, 바람직하게는 0.8 내지 2.0의 범위를 만족하는 것이 좋다.

[0040] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물에 있어, $\text{BaO}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비는 1.3 내지 4일 수 있다. 상기 $\text{BaO}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 1.3 미만인 경우에는 제조된 유리의 열팽창계수가 $80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 미만으로 저하될 수 있고, 상기 $\text{BaO}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 4 초과인 경우에는 상기 밀봉 유리 조성물이 용융되지 않는 현상이 발생할 수 있다. 또한, 상기 $\text{BaO}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 1.3 미만이거나 2.75를 초과하면 유동성이 급격히 저하되므로, 상기 $\text{BaO}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비는 1.3 내지 4, 바람직하게는 2 내지 4의 범위를 만족하는 것이 좋다.

[0041] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물은 Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , WO_3 및 La_2O_3 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 0 초과 15 mol% 이하로 포함할 수 있다. Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , WO_3 및 La_2O_3 는 유리의 안정성을 향상시킬 수 있고, 상기 범주로 포함되는 경우 밀봉 유리 조성물의 평균 열팽창계수를 약 $120 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 이상(상온 내지 600°C 에서 측정)으로 상승시킬 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 만일, Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , WO_3 및 La_2O_3 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상 물질이 상기 밀봉 유리 조성물 중에 15 중량% 초과로 포함되는 경우 유리의 결정화가 발생하여 유동성이 저하될 수 있다.

[0042] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물은 세라믹 필러를 더 포함할 수 있다.

[0043] 상기 세라믹 필러는 상온 내지 600°C 에서 측정된 평균 열팽창계수가 $150 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 이상인 것이면 족하며, 바람직한 일 예로서 KAlSiO_4 등을 들 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 있어, 상기 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물 100 중량부에 대하여 세라믹 필러 0 초과 20 중량부 이하를 포함하는 경우, 상기 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물의 평균 열팽창계수를 약 $110 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 이상 상승시킬 수 있다.

[0045] 또한, 본 발명은 상술한 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물; 및 유기바인더를 포함하는 밀봉 페이스트를 포함한다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 밀봉 페이스트에 있어, 상기 유기바인더는 열가소성 수지일 수 있다. 구체적이고 비한정적인 일 예로, 상기 유기바인더는 에틸셀룰로오스, 아크릴레이트계 고분자 등을 포함할 수 있다.

[0047] 이하 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 하기의 실시예를 들어 상세하게 설명하겠으나, 본 발명이 다음 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0048] (실시예 1 내지 4, 비교예 1 내지 7)

[0049] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물은 하기 표 1에 나타난 바와 같이 각 실시예에 따라 조성별로 칭량한다. 이후, 표 1의 조성으로 혼합한 혼합물을 1400°C 에서 1시간 용융시키고 상온에서 동판 위에 급냉한 후, 바로 열처리로 옮겨 550°C 에서 2시간 어닐링한 후 로냉하여 최종 밀봉 유리 조성물을 제조하였다.

[0050] 또한, 제조된 밀봉 유리 조성물은 투명하게 형성된 유리와 상분리가 발생한 유리를 분류하였으며, 투명한 유리는 열팽창계수 측정을 위해 일정한 규격의 유리 시편으로 가공하였다. 가공을 위한 규격은 5mm(W) x 5mm(D) x 10 내지 15mm(H)로 설정하였고, 다이아몬드 절단기로 가공한 후 표면을 광학연마(polishing)하여 표면의 거칠기

를 최소화하였다.

표 1

	SiO ₂ (mol%)	B ₂ O ₃ (mol%)	BaO (mol%)	열팽창계수 (10 ⁻⁷ /°C)	비고
비교예 1 (KRS-30)	15	35	50	-	상분리
실시예 1(KRS-13)	20	20	60	96.1	
실시예 2 (KRS-22)	25	35	40	91.1	
실시예 3 (KRS-28)	35	20	45	80.6	
실시예 4(KRS-3)	40	15	45	80.2	
비교예 2(KRS-9)	35	10	55	-	미용용
비교예 3 (KRS-15)	35	5	60	-	미용용
비교예 4 (KRS-16)	25	10	65	-	미용용
비교예 5(KRS-19)	45	15	40	72.1	
비교예 6(KRS-23)	20	40	40	66.2	
비교예 7 (KRS-26)	20	15	65	-	미용용

[0052] 상기 표 1에서, "미용용"은 상기 표 1의 조성을 갖는 혼합물을 1400°C에서 1시간 열처리한 후 용융되지 않은 밀봉 유리 조성물을 의미한다.

[0053] 상기 표 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 밀봉 유리 조성물은 SiO₂ 20 내지 40 mol%, B₂O₃ 15 내지 30 mol% 및 BaO 40 내지 60 mol%를 포함함으로써, 투명한 유리를 제조할 수 있고, 제조된 유리의 상분리를 방지할 수 있으며, 특히 열팽창계수가 80×10⁻⁷/°C 이상으로 나타났다. 상술한 바와 같이, 80×10⁻⁷/°C 이상의 열팽창계수를 갖는 밀봉 유리 조성물은 고온의 고체산화물 연료전지 제조공정에서 합착강도를 향상시키므로, 고체산화물 연료전지 제조용 밀봉재로서 사용될 수 있다.

[0054] 그러나, 비교예 1 내지 7에서 볼 수 있는 바와 같이, SiO₂ 20 내지 40 mol%, B₂O₃ 15 내지 30 mol% 및 BaO 40 내지 60 mol%로 이루어진 유리 조성 중 적어도 어느 하나를 벗어나게 되면, 상분리 또는 미용용 상태가 발생하거나, 열팽창계수가 80×10⁻⁷/°C 미만으로 크게 저하되므로 고체산화물 연료전지 제조공정에서 밀봉재로 사용하기 어렵다.

[0055] (실시예 5 내지 9)

[0056] 실시예 1과 동일하게 실시하되, (SiO₂ + B₂O₃)/BaO의 몰비, SiO₂/B₂O₃의 몰비, 및 BaO/B₂O₃의 몰비를 조절하여 유리를 제조하였다.

[0057] 상기 실시예 1 내지 9에 따른 밀봉 유리 조성물의 열전도도 및 유동성 측정결과를 표 2에 수록하였다.

[0058] 유동성 측정은 상기 밀봉 유리 조성물을 직경 12mm × 높이 20mm로 성형체를 제조한 후, 상기 성형체를 고체산화물 연료전지 스택에 사용되는 세라믹 기판 상에 놓은 후 공기중에서 900°C에서 30분간 가열함으로써, 상기 성형체가 용융되어 흘러 내리면서 상기 세라믹 기판 상에 접촉된 흐름 크기(flow size)를 측정된 후 하기 A 내지 D로 표기하였다.

[0059] - A: 20 mm 초과,

[0060] - B: 16~20 mm,

- [0061] - C: 13~16 mm,
- [0062] - D: 13 mm 미만
- [0063] - E: 용융되지 않음

표 2

[0064]	SiO ₂ (mol%)	B ₂ O ₃ (mol%)	BaO (mol%)	(SiO ₂ + B ₂ O ₃) /BaO	SiO ₂ /B ₂ O ₃	BaO/B ₂ O ₃	열팽창계수 (10 ⁻⁷ /°C)	유동성	비고
실시예 1 (KRS-13)	20	20	60	0.7	1.0	3.0	96.1	A	
실시예 2 (KRS-22)	25	35	40	1.5	0.7	1.1	91.1	D	
실시예 3 (KRS-28)	35	20	45	1.2	1.8	2.3	80.6	D	
실시예 4 (KRS-3)	40	15	45	1.2	2.7	3.0	80.2	D	
실시예 5 (KRS-14)	20	30	50	1.0	0.7	1.7	83.6	B	
실시예 6 (KRS-25)	20	25	55	0.8	0.8	2.2	84.2	A	
실시예 7 (KRS-12)	25	20	55	0.8	1.3	2.8	84.4	A	
실시예 8 (KRS-11)	30	15	55	0.8	2.0	3.7	89.2	A	
실시예 9 (KRS-17)	25	15	60	0.7	1.7	4.0	102.6	A	
비교예 8 (KRS-33)	15	20	65	0.5	0.8	3.3	-	-	상분리
비교예 9 (KRS-31)	15	30	55	0.8	0.5	1.8	-	-	상분리
비교예 2 (KRS-9)	35	10	55	0.8	3.8	5.5	-	-	미용융
비교예 7 (KRS-26)	20	15	65	0.5	1.3	4.3	-	-	미용융

[0065] 상기 표 2에 보는 바와 같이, 실시예 1, 실시예 5 내지 9의 밀봉 유리 조성물은 상술한 밀봉 유리 조성물의 조성범위를 만족함과 동시에 (SiO₂ + B₂O₃)/BaO의 몰비 0.6 내지 1, SiO₂/B₂O₃의 몰비 0.6 내지 2.7, 및 BaO/B₂O₃의 몰비 1.3 내지 4인 수치 범위를 만족하기 때문에, 열팽창계수가 80×10⁻⁷/°C 이상으로 우수할 뿐 아니라, 유동성 특성에서도 우수한 결과를 나타낸다.

[0066] 그러나, 상기 실시예 2 내지 4는 열팽창계수가 80×10⁻⁷/°C 이상을 가짐에도 불구하고, 유동성 특성에서 미흡한 것을 알 수 있다. D 등급은 흐름 크기가 13 mm 미만이므로 일부 용융되었다고 볼 수 있지만, 성형체 직경(12 mm)이 반영된 것이므로 초기 성형체 직경에서 1 mm 크기 이내로 추가로 흐른 것이기 때문에 미흡하다고 볼 수 있다.

[0067] 이러한 유동성 결과는 상기 표 2 수록된 각 조성간 몰비 수치와 연관이 있는 것을 알 수 있다.

[0068] 상세하게, (SiO₂ + B₂O₃)/BaO의 몰비가 1을 초과하면 유동성이 D 등급으로 나타났고(실시예 2,3,4), (SiO₂ + B₂O₃)/BaO의 몰비가 0.6 미만이면 유리 제조시 미용융되는 현상이 발생하였다(비교예 8).

[0069] 또한 SiO₂/B₂O₃ 몰비가 0.6 미만이면 상분리가 일어났고(비교예 9), SiO₂/B₂O₃ 몰비가 2.7을 초과하면 유리 제조

시 미용용되는 현상이 발생하였다(비교예 2).

[0070] 또한 BaO/B₂O₃ 몰비가 1.3 미만이면 유동성이 D 등급으로 나타났고(실시예 2), BaO/B₂O₃ 몰비가 4 초과이면 유리 제조시 미용용되는 현상이 발생하였다(비교예 7).

[0071] (실시예 10 내지 13, 비교예 8)

[0072] 상기 실시예 9의 고체산화물 연료전지용 밀봉 유리 조성물 100 중량부에 세라믹 필러를 5, 10, 15, 20, 25 중량부 더 첨가하여 혼합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 9와 동일하게 실시하였다. 세라믹 필러로서 KAlSiO₄를 사용하였다.

[0073] 상기 실시예 9 내지 13, 비교예 8에 따른 밀봉 유리 조성물의 열전도도 및 유동성 측정결과를 표 3에 수록하였다.

표 3

	SiO ₂ (mol%)	B ₂ O ₃ (mol%)	BaO (mol%)	세라믹필러	열팽창계수 (10 ⁻⁷ /°C)	유동성	비고
실시예 9 (KRS-17)	25	15	60	-	102.6	A	
실시예 10	25	15	60	5	111.5	B	
실시예 11	25	15	60	10	115.1	B	
실시예 12	25	15	60	15	118.6	B	
실시예 13	25	15	60	20	121.3	B	
비교예 10	25	15	60	25	-	E	치밀화

[0075] 상기 표 3에서, "치밀화"는 유동성 측정 시 분말이 재 유리화 되지 않고 소결된 상태를 의미한다.

[0076] 상기 표 3에 보는 바와 같이, 실시예 10 내지 13의 밀봉 유리 조성물은 상기 세라믹 필러를 더 포함함으로써, 그 열팽창계수가 상기 실시예 9 대비 약 10 내지 20% 향상된 것을 알 수 있다. 그러나, 비교예 10에 따른 밀봉 유리 조성물은 상기 세라믹 필러의 과도한 첨가량으로 인해 유리 제조 시 결정화가 나타난 것을 확인하였다.

[0077] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0078] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.