

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 6월 4일 (04.06.2020)



(10) 국제공개번호
WO 2020/111837 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 8/0282 (2016.01) C03C 3/091 (2006.01)
H01M 8/0286 (2016.01) C03C 3/087 (2006.01)
C03C 3/064 (2006.01) H01M 8/124 (2016.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/016629
- (22) 국제출원일: 2019년 11월 28일 (28.11.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2018-0151382 2018년 11월 29일 (29.11.2018)KR
- (71) 출원인: 엘지전자 주식회사 (LG ELECTRONICS INC.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR). 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김남진 (KIM, Namjin); 08592 서울시 금천구 가산디지털1로 51 LG전자 특허센터, Seoul (KR). 김영

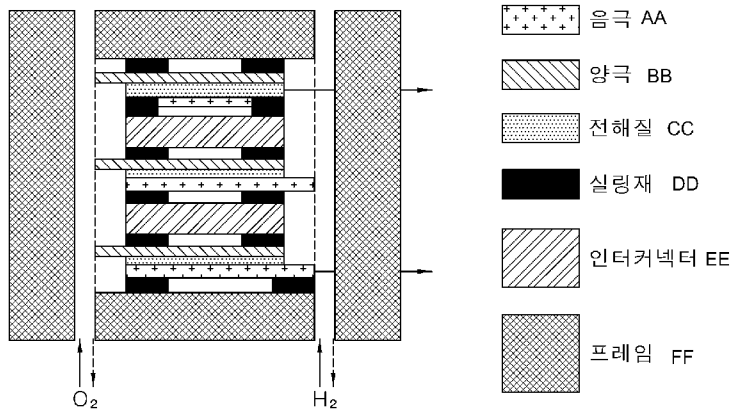
석 (KIM, Young Seok); 08592 서울시 금천구 가산디지털1로 51 LG전자 특허센터, Seoul (KR). 임상혁 (IM, Sanghyeok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인(유한) 대아 (DAE-A INTELLECTUAL PROPERTY CONSULTING); 06243 서울시 강남구 역삼로 123 한양빌딩 3층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: SEALANT GLASS COMPOSITION AND SOLID OXIDE FUEL CELL USING SAME

(54) 발명의 명칭: 실링 유리 조성물 및 이를 이용한 고체산화물 연료 전지



AA ... Anode
 BB ... Cathode
 CC ... Electrolyte
 DD ... Sealant
 EE ... Interconnector
 FF ... Frame

(57) Abstract: The present invention relates to a glass composition capable of being used as a sealant, and a solid oxide fuel cell using same. The sealant glass composition according to the present invention comprises 10-45 wt% of SiO₂, 0.1-20 wt% of B₂O₃, 40-65 wt% of BaO, 0.1-20 wt% of CaO, and 0.1-15 wt% of at least one of Al₂O₃ and ZrO₂, and unlike existing sealant glass compositions, can be suitably used in solid oxide fuel cells operating at intermediate temperatures, and exhibits an advantageous effect in keeping a decrease in sealing adhesion strength to a minimum, even after prolonged use.

WO 2020/111837 A1

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(57) 요약서: 본 발명은 실링재로 사용할 수 있는 유리 조성물 및 이를 이용한 고체산화물 연료전지에 관한 것이다. 본 발명에 따른 실링 유리 조성물은 SiO₂ 10~45 중량%, B₂O₃ 0.1~20 중량%, BaO 40~65 중량%, CaO 0.1~20 중량%, SrO, Al₂O₃ 및 ZrO₂ 가운데 1종 이상 0.1~15 중량%를 포함하여, 종래의 실링제 유리 조성물과 달리 중저온에서 작동하는 고체산화물 연료전지에 적합하게 사용 가능하고 특히 장기간 사용 후에도 실링 접착강도의 저하가 최소화되는 우수한 효과가 있다.

명세서

발명의 명칭: 실링 유리 조성물 및 이를 이용한 고체산화물 연료 전지

기술분야

- [1] 본 발명은 실링재로 사용할 수 있는 유리 조성물 및 이를 이용한 고체산화물 연료전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell; SOFC)는 공기와 같은 산화성 가스와 H_2 , CO , CH_4 와 같은 환원성 연료가스를 각각 고온에서 공급받아 전기를 발생시키는 화학전지이다. SOFC는 높은 운전온도로 인하여 높은 열효율, 고가 촉매에 대한 낮은 의존도 등의 장점이 있다.
- [3] 그러나, SOFC에서는 구성재료가 고온에 노출되므로 전지 구성재료의 내구성이 큰 문제가 된다. 그 때문에 실용화를 앞두고 작동온도 중저온용 재료나 전지 구성 등에 대한 기초적인 연구를 필요로 하고 있다.
- [4] SOFC는 양극(cathode), 고체 전해질(solid electrolyte), 음극(anode)으로 이루어진 단위전지(unit cell)로 구성되어 있으며, 단위전지를 서로 연결시키는 접속자(interconnect)의 형태에 따라 평판형(planar design), 원통형(tubular design) 및 평판형(plat tube design)이 있으며 평판형 SOFC에는 연료간의 혼합을 막고 단위전지 내의 구성요소 사이의 접합을 위해 실링재의 개발이 필수적이다.
- [5] 최근에 중저온 SOFC의 실용화를 위해 많은 연구가 진행 중이다. $600^{\circ}C \sim 800^{\circ}C$ 에서 작동하는 중저온 고체산화물 연료전지의 경우 $800^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ 에서 작동하는 기존의 고온 고체산화물 연료전지에 비해 많은 장점을 가지고 있다. 고온 고체산화물 연료전지의 경우는 금속 산화 문제로 인하여 접속자를 세라믹으로 써야 하지만 작동온도가 $700^{\circ}C$ 이하로 내려가면 금속 접속자를 사용할 수 있기 때문에 제조원가를 낮출 수 있고, 고체산화물 연료전지 시스템의 가격의 50% 정도를 차지하는 BOP (balance of plant)의 디자인과 재료선택에 있어서 선택의 폭이 넓어져 제조 원가를 혁신적으로 낮출 수 있다. 또한 저온에 작동할수록 스타트업(start up)과 섯다운(shut down)등의 열사이클 대응이 용이하며 내구성을 증가시킬 수 있다.
- [6] 평판형의 경우는 짧은 전류경로로 인해 원통형에 비해 효율성 및 전력밀도면에서 우수한 특성을 보이지만 이를 구성하는 재료 대부분이 세라믹 복합 단일체이므로 취성 파괴의 문제점과 더불어 복잡한 제조공정에 따른 기술적 문제가 있다. 특히 구성층 사이를 접합하기 위한 밀봉 재료로서 실링 유리재의 개발이 필수적이다. 만약, 고온에서 연료가스와 공기가스가 혼합이 일어나는 경우에는 공기에 의한 연료가스의 산화반응에 의해 발열 또는 폭발에 따라 SOFC 스택 구조의 손상을 초래하여 운전이 정지된다. 또한 두 가스의

혼합에 의해 연료극과 공기극에서 각 가스 분압이 낮아지면, 기전력이 감소되어 정상적인 전기 생산이 이루어지지 않는다.

- [7] 현재 평판형 SOFC에서 요구되는 장기 밀봉 성능과 소재에 대한 신뢰성 모두를 만족할 수 있는 적합한 밀봉 방법과 실링재에 대하여 많은 기술개발이 수행되고 있으나 SOFC의 실용화 및 상용화가 가능한 정도의 기술 개발이 이루어지지 못하고 있는 실정이다.
- [8] 이와 관련하여 800°C~1000°C에서 작동하는 고체산화물 연료전지에 적용되는 실링 유리 조성물이 널리 알려져 있다.
- [9] 그러나, 800°C~1000°C에서 작동하는 고체산화물 연료전지에 적용되는 실링재는 최소 850°C 이상에서 열처리가 행해지기 때문에 중저온 고체산화물 연료전지에 사용되기 어려운 문제점이 있다. 이에 따라 중저온 고체산화물 연료전지에 사용 가능하고 장기간 사용 후에도 실링 접착강도가 우수한 실링재의 개발이 요구되고 있다.
- [10] 또한, 기존의 실링재는 유리의 유동성을 향상시키기 위한 성분을 일정량 포함하지만, 모재와의 열팽창 계수를 매칭할 수 있는 적절한 성분 및 조성비를 갖지 못하여 SOFC의 장시간 운전 시 균열이 발생하는 등의 문제점이 있다.
- [11] 또한, 기존의 실링재와는 달리 800 °C 이하에서 열처리가 행해지면서도 700±50°C의 SOFC 운전 조건에서 화학적 내구성 및 내열성이 우수한 실링 유리 조성물의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명은 700±50°C의 중저온에서 작동하는 고체산화물 연료전지에 사용되기 적합하고 장기간 사용 후에도 실링 접착강도가 우수한 새로운 실링 유리 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [13] 또한 본 발명은, 유리의 고온 유동성을 향상시킴과 더불어 모재와의 열팽창 계수가 매칭되어 박리 내지는 파손 현상이 발생하지 않고 내구성이 우수한 새로운 실링 유리 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [14] 또한 본 발명은, 800 °C 이하에서 열처리가 행해지면서도 700±50 °C의 SOFC 운전 조건에서 화학적 내구성 및 내열성이 우수한 새로운 실링 유리 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [15] 중저온에서 작동하는 고체산화물 연료전지에 사용되기 적합하고 장기간 사용 후에도 실링 접착강도가 우수한 실링 유리 조성물을 제공하기 위해, 본 발명에 따른 실링 유리 조성물은 SiO₂ 10~45 중량%, B₂O₃ 0.1~20 중량%, BaO 40~65 중량%, CaO 0.1~20 중량%, SrO, Al₂O₃ 및 ZrO₂ 가운데 1종 이상 0.1~15 중량%를 포함한다.
- [16] 아울러, 유리의 고온 유동성을 향상시킴과 더불어 모재와의 열팽창 계수가

매칭되어 박리 내지는 파손 현상이 발생하지 않는 새로운 실링 유리 조성물을 제공하기 위해, 본 발명에 따른 실링 유리 조성물은 SiO_2 의 함량이 BaO의 함량의 1/4 이상 3/4 이하로 제어될 수 있다.

- [17] 아울러, 800°C 이하에서 열처리가 행해지면서도 $700\pm 50^\circ\text{C}$ 의 SOFC 운전 조건에서 화학적 내구성 및 내열성이 우수한 새로운 실링 유리 조성물을 제공하기 위해 SrO 및 ZrO_2 가운데 1종 이상의 함량을 5 중량% 이하로 제어할 수 있다.

발명의 효과

- [18] 본 발명에 따른 실링 유리 조성물은 SiO_2 , B_2O_3 , BaO, CaO, 그리고 SrO, Al_2O_3 및 ZrO_2 가운데 1종 이상을 특유의 조성비로 포함한 새로운 성분계를 가짐으로써, 종래의 실링재 유리 조성물과 달리 중저온에서 작동하기 적합하고 장기간 사용 후에도 실링 접착강도의 저하가 최소화되는 우수한 효과가 있다.
- [19] 아울러, 본 발명에 따른 실링 유리 조성물은 SiO_2 와 BaO의 최적비를 가질 수 있어 유리의 고온 유동성을 향상시킴과 더불어 모재와의 열팽창 계수가 매칭되어 박리 내지는 파손 현상이 발생하지 않는 효과가 있다.
- [20] 더 나아가 본 발명에 따른 실링 유리 조성물은 SrO 및 ZrO_2 가운데 1종 이상의 함량을 제어하여 800°C 이하에서 열처리가 행해지면서도 $700\pm 50^\circ\text{C}$ 의 SOFC 운전 조건에서 화학적 내구성 및 내열성이 우수한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [21] 도 1은 평판형 고체산화물 연료전지의 개략적인 구조를 도시한 단면도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [22] 전술한 목적, 특징 및 장점은 상세하게 후술되며, 이에 따라 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 것이다. 본 발명을 설명함에 있어서 본 발명과 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 상세한 설명을 생략한다. 이하, 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [23] 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다.
- [24] 이하, 본 발명에 따른 실링 유리 조성물 및 이를 이용한 고체산화물 연료전지에 대해 상세히 설명하기로 한다.
- [25]
- [26] <실링 유리 조성물>
- [27]
- [28] 약 $700\pm 50^\circ\text{C}$ 에서 온도조건에서 구동되는 중저온 고체산화물 연료전지에

적용되기 적합한 실링 유리 조성물의 개발이 요구되고 있다. 이에 본 발명자들은 특히 800°C 이하에서 열처리 공정(실링 공정)에 적합하며 중저온 고체산화물 연료전지에 장시간 적용되어도 내구성이 우수하고 특히 모재와의 접착 계면에서 접착강도가 우수한 신규의 실링 유리 조성물을 완성하였다.

[29]

[30] 본 발명에 따른 실링 유리 조성물은 SiO_2 10~45 중량%, B_2O_3 0.1~20 중량%, BaO 40~65 중량%, CaO 0.1~20 중량%, SrO , Al_2O_3 및 ZrO_2 가운데 1종 이상 0.1~15 중량%를 포함한다.

[31]

[32] SiO_2 는 유리형성능력을 향상시키며 유리의 망목구조를 형성하기 위한 성분에 해당한다. 본 발명에 따른 실링 유리 조성물은 상기 SiO_2 를 10~45 중량%의 범위로 포함한다. 상기 SiO_2 가 10 중량% 미만으로 포함되면 유리의 결정화가 쉽게 발생되어 실링 자체가 어려운 문제가 있고 상기 SiO_2 가 45 중량%를 초과하여 포함되면 고온에서의 용합 흐름(fusion flow)이 급격히 높아짐에 따라 구성 부품간에 충분한 실링이 이루어지지 못하는 문제점이 있다.

[33]

[34] B_2O_3 는 SiO_2 와 더불어 충분한 유리화가 가능하도록 유리 형성제로서의 역할을 하며 유리의 용융 온도, 연화 온도, 고온 점도를 낮추고 유리 조성물의 결정화량을 감소시키는 성분에 해당한다. 본 발명에 따른 실링 유리 조성물은 상기 B_2O_3 를 0.1~20 중량% 포함한다. 상기 B_2O_3 가 0.1 중량% 미만으로 포함되면 연화점이 상승하여 고온에서의 점도가 높아 기밀성이 저하될 수 있다. 또한 상기 B_2O_3 가 20 중량%를 초과하여 포함되면 실링재의 내수성이 약해지고 무엇보다 중저온 SOFC의 장시간 운전시 재료의 열화가 발생할 수 있는 문제가 있다.

[35]

[36] BaO 는 유리의 실투를 억제시키며 고온 점도를 낮추어 유동성을 향상시킬 수 있는 성분에 해당한다. 본 발명에 따른 실링 유리 조성물은 상기 BaO 를 40~65 중량% 포함한다. 상기 BaO 가 40 중량% 미만으로 포함되면 유리의 유동성이 저하되는 문제점이 발생할 수 있다. 또한 상기 BaO 가 65 중량%를 초과하여 포함되면 유리 조성물 내의 Ba 성분이 특히 스테인리스 강으로 형성된 모재(연결재)에서 나온 Cr 성분과 반응하여 BaCrO_4 를 생성하게 되며 이를 통해 실링재의 열팽창계수에 큰 변화를 주어 SOFC의 장시간 작동 시 모재와 실링재에 크랙이 발생될 수 있는 문제가 있다.

[37]

[38] CaO 는 실링 유리 조성물의 열팽창계수를 제어하고 실링재의 내구성을 향상시킬 수 있는 성분에 해당한다. 본 발명에 따른 실링 유리 조성물은 상기 CaO 를 0.1~20 중량% 포함한다. 상기 CaO 가 0.1 중량% 미만으로 포함되면 요구되는 열팽창계수를 얻지 못하고 유리의 유동성이 저하되는 문제점이 발생할 수 있다. 또한 상기 CaO 가 15 중량%를 초과하여 포함되면 유리의 실투가

발생할 수 있고 또한 고온 유동성이 저하될 수 있는 문제가 있다.

[39]

[40] SrO, Al₂O₃ 및 ZrO₂ 가운데 1종 이상은 실링재의 화학적 내구성과 내열성을 향상시키는 성분에 해당한다. 본 발명에 따른 실링 유리 조성물은 SrO, Al₂O₃ 및 ZrO₂ 가운데 1종 이상을 0.1~15 중량% 포함한다. 상기 SrO, Al₂O₃ 및 ZrO₂ 가운데 1종 이상이 0.1 중량% 미만으로 포함되면 화학적 내구성과 내열성 향상 효과가 미미할 수 있고, 또한 15 중량%를 초과하여 포함되면 오히려 유리의 실투가 발생할 수 있는 문제가 있다. 바람직하게는 SrO 및 ZrO₂ 가운데 1종 이상이 5 중량% 이하로 제어될 수 있다. SrO 및 ZrO₂ 가운데 1종 이상이 5 중량%를 초과하면 실링 유리 조성물의 켈칭 공정 중에 유리 실투가 발생할 수 있고 실링 공정 중에 과도한 유리 결정화가 발생할 수 있다.

[41]

[42] 보다 바람직하게는, 본 발명에 따른 실링 유리 조성물은 상기 상기 SiO₂의 함량이 상기 BaO의 함량의 1/4 이상 3/4 이하로 조절될 수 있다. BaO 성분은 앞서 언급한 바와 같이 유동성을 향상시키는 성분에 해당하며 특히 본 발명에 따른 실링 유리 조성물의 성분계에서 적절한 유동성을 부여하기 위해 SiO₂의 함량보다 많이 함유되는 것이 바람직하다. 다만, SiO₂의 함량이 BaO 함량의 1/4 미만으로 함유되면 유리의 내열성이 저하됨과 동시에 유동성이 과도하게 커지게 되는 문제가 있다. 또한, SiO₂의 함량이 BaO의 함량의 3/4를 초과하여 함유되면 유리의 유동성이 저하되어 실링이 잘 이루어지지 않는 문제가 있다.

[43]

[44] 또한 본 발명에 따른 실링 유리 조성물은 800 °C 이하의 열처리 공정(실링 공정)에 적합할 수 있도록 바람직하게는 800 °C 이하의 반구형 온도 (hemisphere temperature)를 가질 수 있다. 상기 반구형 온도는 고온 현미경을 이용하여 현미경 방법으로 측정할 수 있으며, 원통형인 시험 시편이 서로 융합하여 반구형 매스를 형성하는 온도를 의미한다. 본 발명에 따른 실링 유리 조성물이 800 °C 이하의 반구형 온도를 가짐으로써 약 700±50 °C의 온도에서 충분한 기밀성을 확보할 수 있다.

[45]

[46] <고체산화물 연료전지 및 이의 실링 방법>

[47]

[48] 본 발명은 앞서 언급한 실링 유리 조성물로 형성되는 실링재를 포함한 고체산화물 연료전지를 제공한다. 보다 바람직하게는 상기 고체산화물 연료전지는 700±50 °C 온도 범위에서 작동하는 중저온 고체산화물 연료전지일 수 있다.

[49]

도 1을 참조하면, 고체산화물 연료전지는 음극과 양극, 상기 음극과 양극 사이에 구비된 전해질, 인터커넥터 및 프레임을 포함할 수 있으며, 그 구조가 특별히 제한되는 것은 아니다.

- [50] 고체산화물 연료전지는 상기 양극과 음극의 가스 혼합을 방지하고, 각 셀의 전극, 전해질 및 인터커넥터의 가장자리에 전기적 절연을 위해서 완벽한 밀봉이 요구된다.
- [51] 이를 위해 본 발명에 따른 실링 유리 조성물로 형성된 실링재는 각 전극과 인터커넥터 사이, 전해질과 인터커넥터 사이, 셀 스택과 프레임 사이를 밀봉하도록 적용될 수 있다.
- [52] 또한, 본 발명에 따른 실링 유리 조성물로 형성된 실링재는 고체산화물 연료전지의 구조에 따라 여러 부분에 적용될 수 있다.
- [53] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지의 실링 방법은 실링이 필요한 부분에 본 발명에 따른 실링 유리 조성물을 도포하는 등의 방식으로 적용하고 800 °C 이하의 온도에서 열처리하는 공정(실링 공정)을 통해 수행된다.
- [54]
- [55] 이하, 이하, 실시예를 통해 본 발명의 구체적인 태양을 살펴보기로 한다.

[56]

[57] <실링 유리 조성물의 제조>

- [58] 하기 표 1에 기재된 조성비를 갖는 실링 유리 조성물을 제조하였다. 각 성분 가운데 BaO, CaO 및 SrO의 원재료는 각각 BaCO₃, CaCO₃ 및 SrCO₃를 사용하였고 나머지 성분은 하기 표 1에 기재된 성분과 동일한 성분을 사용하였다. 제조된 유리 조성물을 전기로에서 1200 ~ 1350 °C의 온도 범위에서 용융시킨 후 트윈롤을 이용하여 건식으로 급냉하였다. 급냉하여 얻은 컬릿을 건식분쇄기로 분쇄 후 230 메쉬 시브에 통과시켜 D₅₀ 입경이 15 ~ 25 μm인 유리 분말을 제조하였다.

[59]

[60] [표1]

성분(중량%)	실시예			비교예	
	1	2	3	1	2
SiO ₂	20.4	22.8	20.2	34.7	13.9
B ₂ O ₃	15.7	11.5	15.7	7.9	35.9
Na ₂ O	0	0	0	13.3	0
BaO	50.5	53.2	49.5	30.8	35.2
CaO	12.3	7.3	12.3	0	3.2
Al ₂ O ₃	0.8	4.7	1.2	2.2	5.9
ZrO ₂	0	0.5	0.8	0	0
SrO	0.3	0	0.3	0	5.9
ZnO	0	0	0	11.1	0

[61] <실험예>

[62] 상기 실시예 및 비교예에 의해 제조된 실링 유리 조성물에 대해 열팽창계수를 측정하고 시편을 제작하여 모재(스테인리스강)와의 반응성을 검토하였다. 물성 측정 및 반응성에 대한 결과는 하기 표 2에 정리하였다.

[63]

[64] 1. 열팽창계수(CTE($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)) 측정

[65] 상기 실시예 및 비교예로부터 제작한 분말을 펠릿으로 제작한 후 750°C 에서 유지하고 노냉(furnace cooling) 후 TMA 장비(TMA-Q400 TA instrument)를 이용하여 열팽창계수를 측정하였다. 열팽창계수는 하기 표 2와 각 샘플에 대해 2가지 조건에서 측정하였다.

[66]

[67] [표2]

		실시예			비교예	
		1	2	3	1	2
열팽창계수(CTE($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$))	780 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10시간 유지 후 측정	107.9	105.2	106.9	92.2	60.5
	780 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10시간 유지하고, 이후 670 $^{\circ}\text{C}$ 에서 200시간 유지 후 측정	103.8	108.1	104.7	91.3	61.1

[68] 상기 표 2에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1~3은 열팽창 계수가 103 ~ 114 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)의 범위 내에 속한다. 접합 모재는 스테인리스 강(SUS441)으로서 이의 열팽창계수는 약 115 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)에 해당하는 바, 실시예 1~3은 접합 모재와 열팽창계수가 매칭이 되는 것을 알 수 있다. 그러나, 비교예는 열팽창 계수가 92 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) 이하의 범위에 해당하여 접합 모재와 열팽창계수가 매칭이 되지 않는 것을 확인할 수 있다.

[69]

[70] 2. 접착 강도 평가

[71] 다음으로, 실시예 1 내지 5로부터 제작된 실링재와 비교예 1로부터 제작된 실링재를 스테인리스 강(SUS441) 위에 올린 후 650°C 에서 5시간 열처리한 이후 접착강도 특성을 관찰하였다. 비교예 2는 모재와 접착이 불가능하여 접착 강도 특성을 관찰할 수 없었다.

[72] 접착 강도는 실링재와 모재와의 전단인장응력을 측정하여 관찰하였다. 상기 전단인장응력은 상기 샘플의 양끝단을 측정장치(만능재료시험기)에 고정시키고 스테인리스 강(SUS441)과 실링재를 양쪽으로 당겨서 접착력을 시험하는 방법에 의하였다. 실시예 1 내지 5와 비교예 1의 전단인장응력 측정 결과는 하기 표 3에

기재하였다.

[73]

[74] [표3]

	실시예			비교예	
	1	2	3	1	2
열처리 전 전단응력(kgf)	101.2	100.8	101.3	84.4	77.8
650°C에서 5시간 열처리 후 전단인장응력(kgf)	95.1	94.5	95.2	79.7	65.4

[75] 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예에 따른 실링재는 열처리 후에도 실링재의 열물성이 우수하여 전단인장응력의 감소가 최소화되는 것을 확인할 수 있다. 이와 달리 비교예에 따른 실링재는 열물성이 너무 낮아 열처리 후 전단인장응력이 급격히 감소함을 알 수 있다

[76]

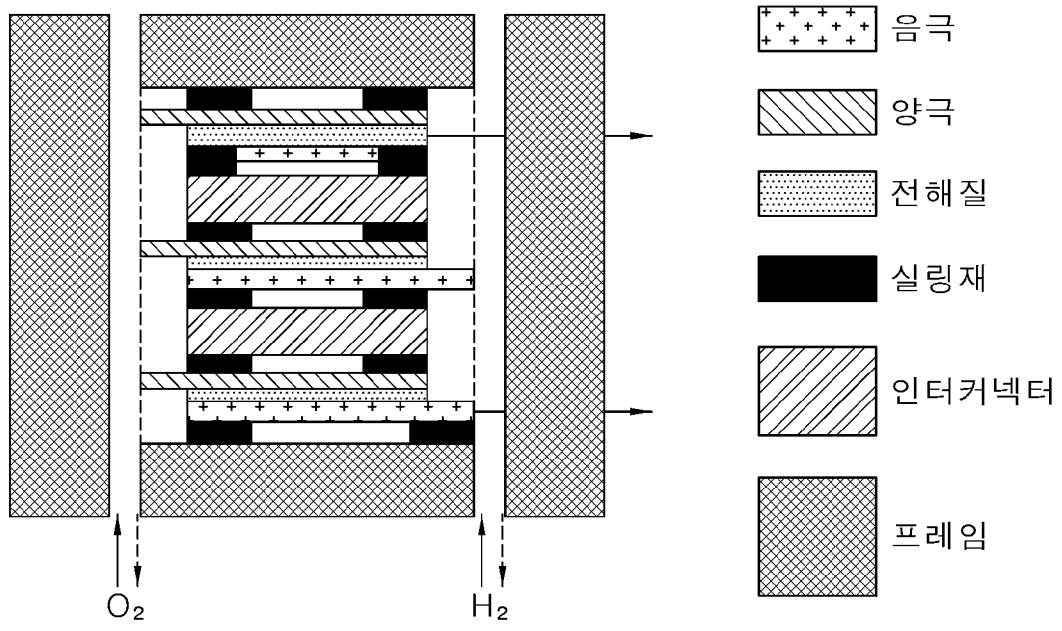
[77] 이상과 같이 본 발명에 대해 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 통상의 기술자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 자명하다. 아울러 앞서 본 발명의 실시예를 설명하면서 본 발명의 구성에 따른 작용 효과를 명시적으로 기재하여 설명하지 않았을지라도, 해당 구성에 의해 예측 가능한 효과 또한 인정되어야 함은 당연하다.

[78]

청구범위

- [청구항 1] SiO_2 10~45 중량%,
 B_2O_3 0.1~20 중량%,
 BaO 40~65 중량%,
 CaO 0.1~20 중량%,
 SrO , Al_2O_3 및 ZrO_2 가운데 1종 이상 0.1~15 중량%를 포함하는
실링 유리 조성물.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 SiO_2 의 함량은 상기 BaO 의 함량의 1/4 이상 3/4 이하인 것을
특징으로 하는
실링 유리 조성물.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
 SrO 및 ZrO_2 가운데 1종 이상이 5 중량% 이하인 것을 특징으로 하는
실링 유리 조성물.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
반구형 온도가 800°C 이하인 것을 특징으로 하는 실링 유리 조성물.
- [청구항 5] 제1항 내지 제4항 가운데 어느 한 항에 기재된 실링 유리 조성물로 형성된
실링재를 포함하는 고체 산화물 연료전지.
- [청구항 6] 제1항 내지 제4항 가운데 어느 한 항에 기재된 실링 유리를 800°C
이하에서 열처리하는 공정을 포함하는 고체 산화물 연료전지의 실링
방법.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/016629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 8/0282(2016.01)i, H01M 8/0286(2016.01)i, C03C 3/064(2006.01)i, C03C 3/091(2006.01)i, C03C 3/087(2006.01)i, H01M 8/124(2016.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 8/0282; C03C 3/064; H01M 2/06; H01M 8/02; H01M 8/12; H01M 8/0286; C03C 3/091; C03C 3/087; H01M 8/124

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: SiO₂, B₂O₃, BaO, CaO, SrO, Al₂O₃, ZrO₂, sealing glass composition, fuel cell

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HEYDARI, Fatemeh et al. Evaluation on properties of CaO-BaO-B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ glass-ceramic sealants for intermediate temperature solid oxide fuel cells. Journal of Materials Science & Technology. 24 December 2012 (Online publication date), vol. 29, no. 1, pages 49-54 See abstract; and pages 50, 51, 53.	1-6
X	KR 10-2011-0128332 A (SCHOTT AG.) 29 November 2011 See paragraphs [0001], [0002], [0007], [0017]-[0040].	1-6
X	JP 2010-524193 A (CORNING INC.) 15 July 2010 See paragraphs [0007]-[0020], [0042].	1-6
X	KR 10-2015-0052017 A (MO-SCI CORPORATION et al.) 13 May 2015 See paragraphs [0013]-[0022]; and claims 1-27.	1-6
X	KR 10-2015-0075438 A (POSCO et al.) 06 July 2015 See paragraphs [0030]-[0066]; and figures 2a-3c.	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

30 MARCH 2020 (30.03.2020)

Date of mailing of the international search report

30 MARCH 2020 (30.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea
Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/016629



Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
KR 10-2011-0128332 A	29/11/2011	AU 2010-220562 A1	18/08/2011		
		AU 2010-220562 B2	18/06/2015		
		CN 102190440 A	21/09/2011		
		CN 102190440 B	30/09/2015		
		CN 102341357 A	01/02/2012		
		CN 102341357 B	31/12/2014		
		DE 102009011182 A1	09/09/2010		
		DE 102009011182 B4	23/03/2017		
		DE 102010035251 A9	29/11/2012		
		DE 102010035251 B4	26/09/2013		
		DK 2403812 T3	18/03/2019		
		EP 2403812 A1	11/01/2012		
		EP 2403812 B1	14/11/2018		
		JP 2011-168480 A	01/09/2011		
		JP 2012-519149 A	23/08/2012		
		JP 5486612 B2	07/05/2014		
		JP 5818454 B2	18/11/2015		
		KR 10-1640275 B1	15/07/2016		
		US 2011-0198029 A1	18/08/2011		
		US 2011-0312482 A1	22/12/2011		
		US 2012-0065049 A1	15/03/2012		
		US 2014-0179507 A1	26/06/2014		
		US 8658549 B2	25/02/2014		
		US 8664134 B2	04/03/2014		
		US 9133053 B2	15/09/2015		
		US 9296644 B2	29/03/2016		
		WO 2010-099939 A1	10/09/2010		
		WO 2010-099939 A4	12/05/2011		
		JP 2010-524193 A	15/07/2010	CN 101682069 A	24/03/2010
				CN 101682069 B	20/11/2013
				EP 2135316 A2	23/12/2009
				EP 2135316 B1	16/11/2011
				EP 2403044 A1	04/01/2012
EP 2403044 B1	20/02/2013				
JP 5307795 B2	02/10/2013				
US 2010-0086825 A1	08/04/2010				
WO 2008-127565 A2	23/10/2008				
WO 2008-127565 A3	12/03/2009				
KR 10-2015-0052017 A	13/05/2015	EP 2875537 A1	27/05/2015		
		IN 1487DEN2015 A	03/07/2015		
		JP 2015-529621 A	08/10/2015		
		JP 6328111 B2	23/05/2018		
		KR 10-1972632 B1	25/04/2019		
		US 2015-0125780 A1	07/05/2015		
		US 9530991 B2	27/12/2016		
WO 2014-018536 A1	30/01/2014				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/016629

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0075438 A	06/07/2015	KR 10-1617206 B1	04/05/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 8/0282(2016.01)i, H01M 8/0286(2016.01)i, C03C 3/064(2006.01)i, C03C 3/091(2006.01)i, C03C 3/087(2006.01)i, H01M 8/124(2016.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 8/0282; C03C 3/064; H01M 2/06; H01M 8/02; H01M 8/12; H01M 8/0286; C03C 3/091; C03C 3/087; H01M 8/124 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: SiO ₂ , B ₂ O ₃ , BaO, CaO, SrO, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , 실링 유리 조성물(sealing glass composition), 연료전지(fuel cell)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	HEYDARI, FATEMEH 등, "Evaluation on properties of CaO-BaO-B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ glass-ceramic sealants for intermediate temperature solid oxide fuel cells", Journal of Materials Science & Technology, 2012년 12월 24일 (온라인 공개일), 29권, 1호, 페이지 49-54 요약; 및 페이지 50, 51, 53 참조.	1-6
X	KR 10-2011-0128332 A (쇼오트 아게) 2011.11.29 단락 [0001], [0002], [0007], [0017]-[0040] 참조.	1-6
X	JP 2010-524193 A (CORNING INC.) 2010.07.15 단락 [0007]-[0020], [0042] 참조.	1-6
X	KR 10-2015-0052017 A (엠오-싸이 코포레이션 등) 2015.05.13 단락 [0013]-[0022]; 및 청구항 1-27 참조.	1-6
X	KR 10-2015-0075438 A (주식회사 포스코 등) 2015.07.06 단락 [0030]-[0066]; 및 도 2a-3c 참조.	1-6
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 "X"에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2020년 03월 30일 (30.03.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 03월 30일 (30.03.2020)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일		
KR 10-2011-0128332 A	2011/11/29	AU 2010-220562 A1	2011/08/18		
		AU 2010-220562 B2	2015/06/18		
		CN 102190440 A	2011/09/21		
		CN 102190440 B	2015/09/30		
		CN 102341357 A	2012/02/01		
		CN 102341357 B	2014/12/31		
		DE 102009011182 A1	2010/09/09		
		DE 102009011182 B4	2017/03/23		
		DE 102010035251 A9	2012/11/29		
		DE 102010035251 B4	2013/09/26		
		DK 2403812 T3	2019/03/18		
		EP 2403812 A1	2012/01/11		
		EP 2403812 B1	2018/11/14		
		JP 2011-168480 A	2011/09/01		
		JP 2012-519149 A	2012/08/23		
		JP 5486612 B2	2014/05/07		
		JP 5818454 B2	2015/11/18		
		KR 10-1640275 B1	2016/07/15		
		US 2011-0198029 A1	2011/08/18		
		US 2011-0312482 A1	2011/12/22		
		US 2012-0065049 A1	2012/03/15		
		US 2014-0179507 A1	2014/06/26		
		US 8658549 B2	2014/02/25		
		US 8664134 B2	2014/03/04		
		US 9133053 B2	2015/09/15		
		US 9296644 B2	2016/03/29		
		WO 2010-099939 A1	2010/09/10		
		WO 2010-099939 A4	2011/05/12		
		JP 2010-524193 A	2010/07/15	CN 101682069 A	2010/03/24
				CN 101682069 B	2013/11/20
				EP 2135316 A2	2009/12/23
				EP 2135316 B1	2011/11/16
				EP 2403044 A1	2012/01/04
EP 2403044 B1	2013/02/20				
JP 5307795 B2	2013/10/02				
US 2010-0086825 A1	2010/04/08				
WO 2008-127565 A2	2008/10/23				
WO 2008-127565 A3	2009/03/12				
KR 10-2015-0052017 A	2015/05/13			EP 2875537 A1	2015/05/27
		IN 1487DEN2015 A	2015/07/03		
		JP 2015-529621 A	2015/10/08		
		JP 6328111 B2	2018/05/23		
		KR 10-1972632 B1	2019/04/25		
		US 2015-0125780 A1	2015/05/07		
		US 9530991 B2	2016/12/27		
		WO 2014-018536 A1	2014/01/30		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0075438 A	2015/07/06	KR 10-1617206 B1	2016/05/04