

NaS 배터리 셀 패키지의 알루미나 컴포넌트 접합용 Sealing Glass의 기공을 제어

김치현² · 허유진¹ · 김효태^{2,†}

¹SK-Hynix Inc.

²한국세라믹기술원 나노융합소재센터

Porosity Control of the Sealing Glass for Joining Alumina Components in a NaS Battery Cell Packaging

Chi Heon Kim², Yu Jin Heo¹ and Hyo Tae Kim^{2,†}

¹SK-Hynix Inc., 2091, Gyeongchung-daero, Bubal-eup, Icheon-si, Gyeonggi-do 17336, Korea

²Nano Materials and Convergence Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju-si 52851, Korea

(Received December 2, 2016; Corrected December 23, 2016; Accepted December 28, 2016)

초 록: 대용량 전력저장용 황화나트륨 기반의 전지를 개발함에 있어서 베타 알루미나 고체 전해질 튜브와 알파 알루미나 셀 캡 간의 물리적 접합을 위해서는 세라믹-세라믹 접합용 씰링 글라스 후막 페이스트가 필요하다. 본고에서는 글라스 프리트 분말의 입도, 열처리 조건이 씰링 글라스의 열처리 후 미세구조 특히 기공율과 그 분포에 미치는 영향을 연구하였다. 씰링 글라스 분말의 입자가 클수록 열처리 후의 글라스의 미세 조직상에서의 기공율 및 기공의 수가 감소하였으며, 열처리 온도가 증가 할수록 기공의 수가 감소하는 반면 기공의 크기는 증가함을 확인하였다. 이로써 글라스 씰링의 제조에 있어서, 글라스 페이스트용 글라스 프리트 분말의 입자 크기와 씰링 열처리 온도의 적절한 선정에 의해 글라스 씰링부의 미세구조에서 기공율과 기공의 분포 및 기공의 수를 제어할 수 있음을 보여주었다.

Abstract: Thick film sealing glass paste is required for cell packaging of NaS based battery for energy storage system, to join the beta-alumina electrolyte tube and the alpha-alumina battery cell cap components. This paper presents the effect of the particle sizes of seal glass powder and the sealing temperatures on the microstructure of the glass sealants was investigated. It was found that the larger in the particle size of seal glass powder, the smaller the pore volume and the number of pores in a unit area. Also, the number of pores decreased with increasing the sealing temperatures while the pore size was increased. This result enables the control of porosity, pore distribution and number of pores in a microstructure of glass sealing component by proper selection of glass powders particle size and sealing temperature.

Keywords: NaS battery, package, glass sealing, thick film, porosity control

1. 서 론

대용량 전력저장장치(ESS: energy storage system) 및 전기자동차(EV: electric vehicle)용 배터리 등 스마트 그리드(smart grid)의 핵심기술인 황화나트륨(NaS: sodium sulfide) 2차 전지는 충방전과 반복 사용이 가능한 장점을 지니고 있어, 발전량이 불규칙한 신재생 에너지 플랜트나 순간정전 등의 전력 배송 사고에 대응하기에 적합한 에너지 저장장치이다. NaS 전지는 1960년대 미국의 Ford 자동차 회사에서 처음으로 전기자동차용 배터리로 개발이 시작되었다. 1980년대 이후에는 일본의 'Moonlight' 프로젝트의 일환으로 컨소시엄에 참여한 Tokyo Electric

Power Co.(TEPCO)와 세라믹 절연체 전문 기업인 NGK사의 공동 개발로 NaS 전지 기술의 획기적인 진보를 이루었고 현재에도 이들이 관련 기술을 주도하고 있다. 후발로 시작한 중국의 세라믹 전문연구소인 상해 규산염연구소(SICCAS)에서도 연구개발과 제품화 기술개발이 활발히 진행되고 있으며, 우리나라에서는 포스코(POSCO)가 최근 시제품 개발에 성공하였다. NaS 전지는 리튬이온 전지에 비해 가격이 저렴한 장점이 있는 반면, 300-450 °C의 고온에서 작동함에 따른 안전성 문제, 특히 2011년 쓰쿠바(Tsukuba) 플랜트에서의 화재 사건 등으로 유지관리 문제가 큰 이슈로 되고 있다.^{1,2)}

NaS 전지의 주요 구성부품은, sodium 양극(anode),

[†]Corresponding author

E-mail: hytek@kicet.re.kr

© 2016, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

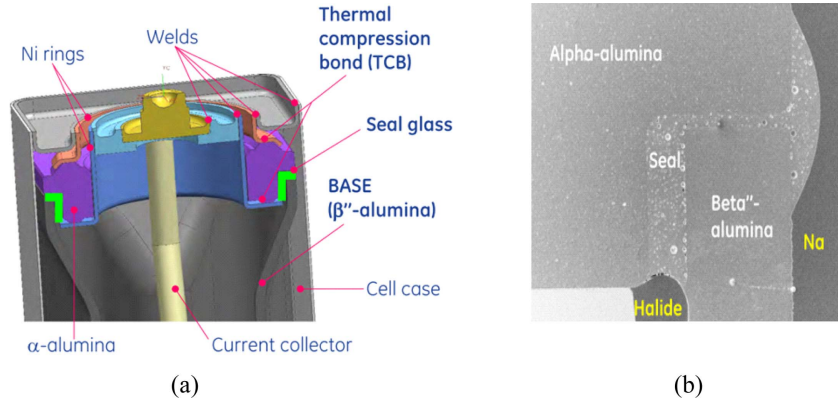


Fig. 1. (a) Schematic illustration of NaS base battery cell package and (b) cross-sectional view of glass sealing joint area (from 2012 General Electric, USA).

sulfur 음극(cathode), 이들 사이에 위치하는 베타(β') 알루미나 전해질 세라믹 튜브, 분리막(separator), 알파(α) 알루미나 세라믹 캡(cap), 외장 알루미늄 케이스 등으로 이루어진다. 이들 부품간의 접합 및 기밀성(hermeticity) 유지를 위하여 금속/세라믹³⁾ 및 세라믹/세라믹 소재간의 접합을 위한 쉘링 기술이 필요하다. 그 중에서 알파 알루미나와 전해질 베타 알루미나 튜브를 접합하는 쉘란트(sealant)로서 글라스 소재가 주로 사용된다(Fig. 1). 쉘링 글라스(sealing glass) 소재가 갖추어야 할 주요 물리적, 화학적 특성 요건은 다음과 같다: 용융 나트륨(Na) 메탈이나 할라이드(halide)에 대한 내화학성, 베타 알루미나와의 상호작용(이온교환)이 없을 것, 높은 결합력, 열팽창계수(CTE: thermal expansion coefficient)가 알파 및 베타 알루미나와 유사할 것, 기밀성, 그리고 낮은 공정온도이다.

Glass sealant의 경우 glass 소재가 가지는 약한 취성과 glass와 알파 알루미나 및 glass와 베타 알루미나 간의 서로 다른 열팽창계수 때문에 열충격 등에 의한 균열 등의 결함을 억제하기 위해 열팽창 계수를 알파와 베타 알루미나와 유사하게 하고, 접합성을 고려하여 글라스의 유리전이온도(T_g)나 연화점(T_s)을 글라스 조성(formulation)을 통하여 조절한다.⁴⁾ 접합부의 내구성 향상을 위하여는 glass 쉘란트와 알파 알루미나 사이에 Na 베타 알루미나 경사필름을 코팅하는 방법도 제안되고 있다.⁵⁾ 고온과 환원분위기에서는 Na 증기(vapour)에 의해 알루미나가 침식이 되는 문제도 발생하므로 이에 대한 내부식성 소재에 대한 연구도 이루어지고 있다.⁶⁾ 알칼리 실리케이트(mixed-alkali silicate)나 보로실리케이트(borosilicate) 글라스와 NaS 배터리의 동작온도인 300-450°C에서 용융된 Na 금속과의 부식반응에 의해 sodium metasilicate 층이 형성되어 글라스의 표면이 변색되는 현상에 대한 연구도 보고되고 있다.⁷⁾

이와 같이 지금까지의 NaS용 glass sealant에 대한 연구는 주로 molten Na metal 또는 Na vapour에 대한 내화학성, 접합 소재간의 열팽창 계수 매칭 방법 등이 이루어져 왔으나, sealant로서의 기본 요건인 glass 소결체의 내부

기공을 및 기공분포 제어에 대한 연구는 매우 드물다.⁸⁾ 글라스 소재로 된 쉘란트의 경우 소결 후의 미세구조에서 기공(pore)은 피할 수 없는 결함이지만 이 기공은 얇은 접합부의 경우 기밀성에, 그리고 열충격 등의 고온 부하 조건에서의 기계적 균열의 원인이 되기도 한다. 본 연구에서는 NaS 배터리의 셀 패키지용 glass sealant를 개발함에 있어서 기밀성과 열충격에 의한 균열의 전파에 영향을 미치는 glass sealant의 기공율의 크기 및 산포를 제어하기 위하여, glass 분말의 입도와 열처리 온도에 따른 glass 소결체 내의 기공율과 분포에 대한 영향을 알아보려고 하였다.

2. 실험 방법

쉘링 글라스 페이스트용 글라스 프리트(glass frit) 분말을 제조하기 위한 세라믹 원료는 $BaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 및 첨가제로서 MgO , ZnO 원료분말 등을 조합한 알루미노 보로실리케이트계 글라스 조성(alumino borosilicate base glass composition)으로 이루어 졌다. 여기서 사용한 세라믹 원료 분말은 모두 고순도 화학(일)의 >99% 또는 99.9% 순도에 평균입도(D_{50}) 1 μm 인 원료를 사용하였다. 각각의 원료분말은 글라스 배치조합(batch formulation) 대로 전자저울로 계량하여 알코올 용매에 지르코니아 볼과 jar를 써서 볼밀링(ball milling)법으로 12시간 혼합하였다. 혼합된 슬러리는 건조 오븐으로 85°C에서 6시간 건조 후 아게이트(agate) 유발에서 거친 분쇄(crushing)를 한 다음 약 1 ton/cm²의 압력에서 글라스 파우더 케익으로 compaction 하였다.

글라스 파우더 케익을 엘리베이터형 전기로에서 1,600°C에서 2시간 이상 용융한 글라스 melt를 우선 스테인레스 스틸 롤러로 급속냉각과 동시에 얇은 글라스 리본으로 만든 다음, 즉시 상온의 탈이온수(D. I. water) 수조에 담그는 수냉 켄칭(quenching)법으로 글라스 플레이크(flake)를 만들었다. 글라스 플레이크를 쉘링 글라스용의 미세한 분말 프리트(frit)으로 제조하기 위해서는 먼저 알루

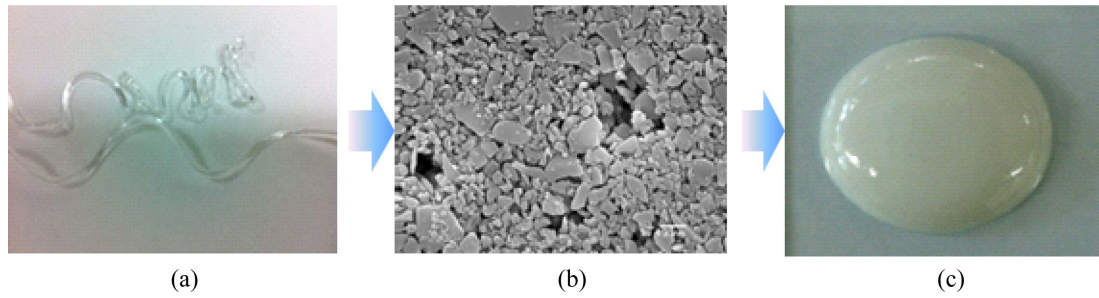


Fig. 2. Fabrication process of (a) quenched glass melt, (b) crushing and milling, (c) pelletization and heat treatment for sealing glass powder evaluation.

미나 유발을 써서 수작업으로 거친 분쇄를 한다. 이후 planetary ball mill(model: Pulverisette 5/4, Fritsch)을 써서 1-4시간 분쇄하여 1-10 μm 크기의 평균입도를 갖는 글라스 프리트 분말을 만들었다. 이 때 분쇄용기(mill jar)는 안정화 지르코니아(YSZ: yttria stabilized zirconia) 소재를 사용하였고, 볼(ball)은 구경이 각각 10 mm 및 5 mm인 YSZ ball을 75:25의 중량비로 혼합하여 사용하였으며, 용매로는 에탄올을 사용하였다. 분쇄한 글라스 분말은 5 wt%의 PVA(polyvinyl alcohol) 바인더가 용해된 수용액을 분사하여 섞은 다음 60-100 mesh의 거름체(sieve)로 그레놀(granule)화 하여 1 ton/cm²의 압력으로 글라스 디스크 시편을 제조하였다. 시편은 1,000-1,150°C의 켈링온도 범위에서 각각 30분씩 유지하여 열처리 한 뒤 미세구조를 관찰하였다(Fig. 2). 이 때 승온속도는 10°C/분으로 하고, 냉

각은 로냉(furnace cool)으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 평균입도가 각각 $D_{50} = 1-2 \mu\text{m}$, 2-5 μm 및 5-10 μm 인 세 가지의 글라스 분말을 제조하였다. 이들 글라스 분말을 가압 성형하여 만든 디스크 시편을 1,000-1,150°C에서 30분간 열처리 한 시편의 미세구조를 광학 현미경으로 관찰한 사진을 그림 Fig. 3에 나타내었다. 단면 미세구조를 보면 가장 낮은 1,000°C의 켈링온도에서는 작은 크기의 기공들이 다수 균일하게 산포되어 있다가, 온도가 증가하면서 기공의 크기는 증가하면서 기공의 숫자는 줄어드는 것을 볼 수 있다. 초기 글라스 입자의 크기가 작은 시료($D_{50} = 1-2 \mu\text{m}$)에서는 이것 보다 초

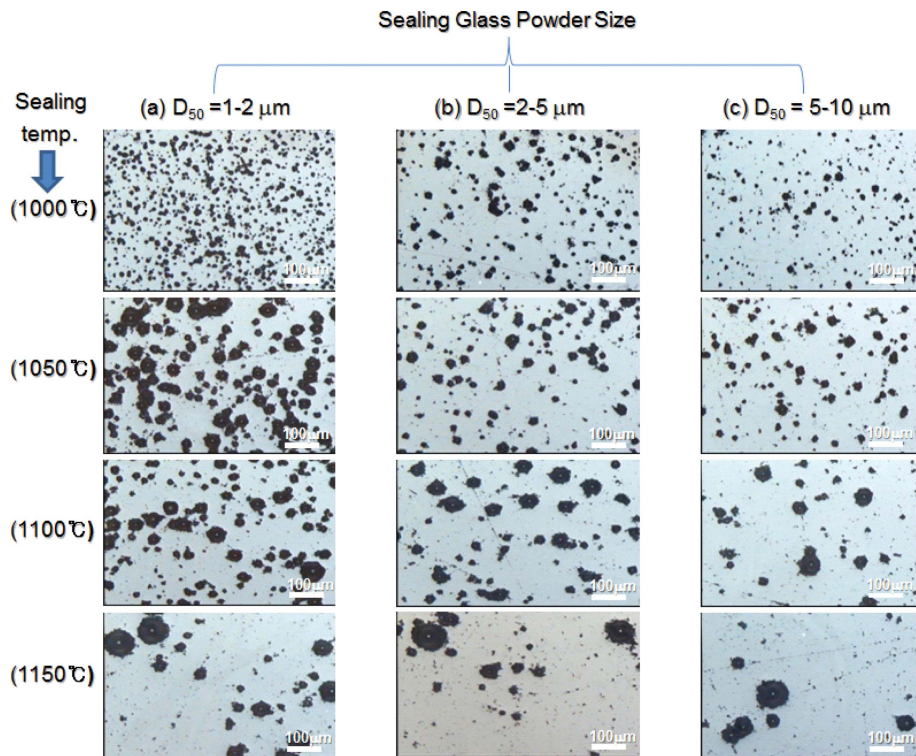


Fig. 3. Pore size and distribution in the sintered glass pellets according to sealing glass powders particle size and heat treatment temperatures.

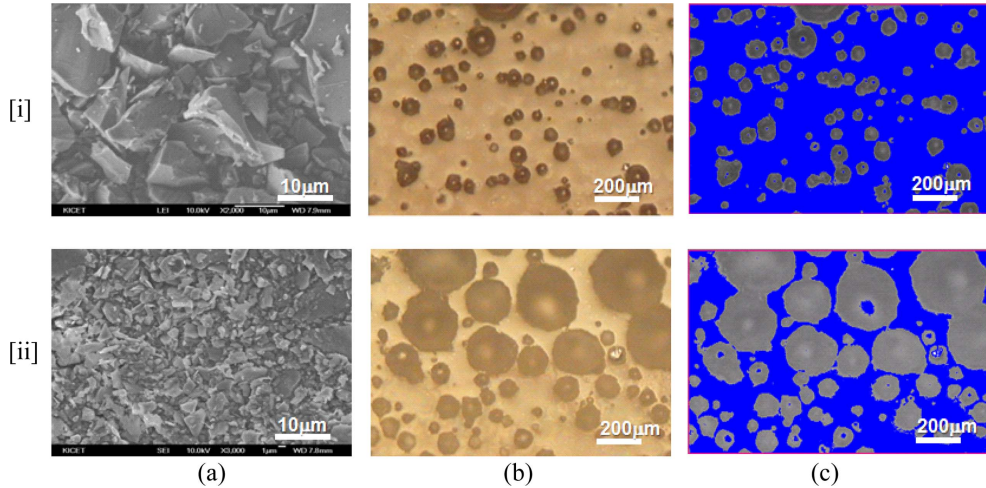


Fig. 4. (a) SEM micrograph of sealing glass powder, (b) cross-sectional view of sintered glass pellet by optical microscopy, and (c) pore size and distribution by image analyzer: for glass powders with [i] $D_{50} = 5-10 \mu\text{m}$ and [ii] $D_{50} = 1-2 \mu\text{m}$.

기 입자가 큰 글라스 분말로 만든 시료들($D_{50} = 2-5, 5-10 \mu\text{m}$)에서 보다 많은 양의 기공이 관찰되었다. 이것은 글라스 프리트 분말의 입자가 작을수록 비표면적이 더 크게 되며, 이로 인해 열처리 시 액상화 된 유리의 치밀화 과정에서 많은 기공이 조직 내에 잔류 포집되기 때문으로 볼 수 있다. 이러한 현상은 켈링 온도가 $1,000-1,100^\circ\text{C}$ 로 상대적으로 낮은 열처리 조건에서 더욱 현저하게 나타났으며, 더욱 높은 온도인 $1,150^\circ\text{C}$ 에서는 다소 차이가 줄어드는 것을 볼 수 있다. 그러나 이러한 시각적 판단으로는 이들 시료간의 기공율(porosity) 및 산포(pore distribution)에 관한 정량적 판단이 어려우므로, 광학 현미경 메이커에서 제공하는 이미지 분석 솔루션(Olympus image analysis software) 프로그램을 사용하여 Fig. 3의 사진을 기공 부분과 세라믹 부분의 두 가지의 콘트라스트(contrast) 이미지로 구분하여 Fig. 4의 (c)와 같이 디지털화하였다. 그런 다음, 그림 Fig. 5의 (a)와 같이 단위 면적당의 2차원 기공을 분포 및 단위 면적당 기공의 수(Fig. 5의 (b))를 산출하여 정량적으로 도시하였다. 여기서 Fig. 4의 (c)와 같이 디

지탈화 한 이미지로부터 계산한 2차원(2D) 및 3차원(3D) 기공율의 차이는 미미하므로, Fig. 5의 (a)에서는 모두 2차원 기공율로 나타내기로 하였다.

$1,000-1,150^\circ\text{C}$ 의 켈링온도에서 열처리 한 세 가지 글라스 입자로 만든 글라스 켈란트의 2D 기공율을 살펴보면 (Fig. 5(a)), 초기 입자의 크기가 $1-2 \mu\text{m}$ 인 글라스 켈란트 소결체의 기공율 범위는 $11-26.4\%$ 에 이른다. 글라스 입자가 $2-5 \mu\text{m}$ 크기인 경우의 기공율 범위는 $7.2-10.3\%$, 그리고 글라스 입자가 $5-10 \mu\text{m}$ 인 시료의 기공율 범위는 $2.6-6.0\%$ 로서 열처리 온도에 따라 각각 다른 기공율 분포를 보였다. 즉, 글라스 켈란트의 열처리 후 미세구조는 글라스 분말의 초기 입자 크기가 작을수록 높은 기공율을, 초기 입자가 클수록 낮은 기공율의 미세구조를 나타내는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 최근의 디스플레이 패널용 글라스 성형(forming) 연구 결과에서도 같은 현상이 관찰된 것으로서,⁹⁾ 이와 같이 작은 글라스 입자를 사용하도록 열처리 후 기공 사이즈가 커지는 것은, 작은 유리 입자일수록 비표면적이 커서 치밀화 초기단계에서 미세조

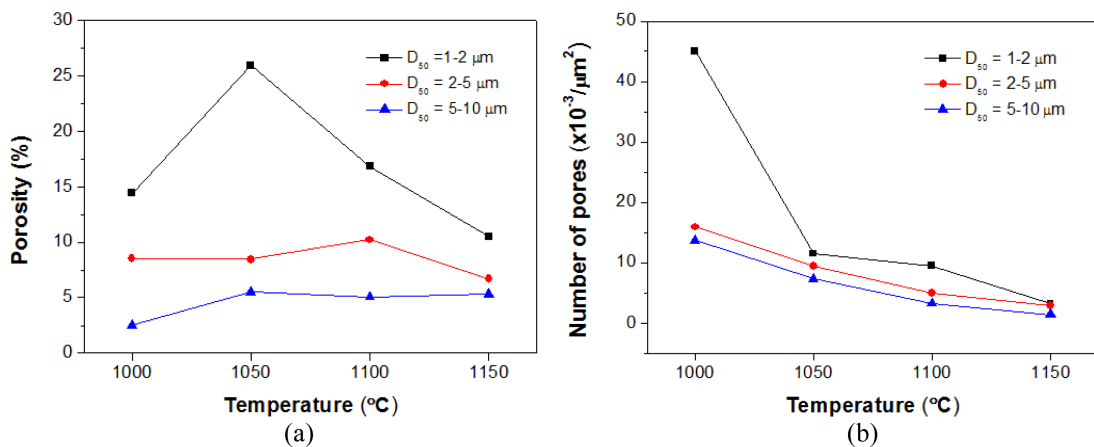


Fig. 5. (a) Porosity and (b) the number of pores in a unit area at the sintered glass pellets with different particle sizes of the sealing glass powder, calculated by a 2D image analysis software.

직 내에서 기공율이 높아지고, 고온 용융 조건에서 글라스의 유동성이 크게 되어 빠른 치밀화에 따른 기공 확대, 즉 fast coalescence 현상, 때문으로 볼 수 있다. 본 연구에서는 후막 페이스트 형태의 글라스 쉐라이트를 제조하는 것이 목적이기 때문에, 쉐라이트 글라스 도포시 후막 스크린 인쇄(thick film screen printing) 공정이나 마이크로 시린지 디스펜싱(micro syringe dispensing) 공정을 적용해야 하므로 입자 크기를 무한정 크게 할 수는 없다. 따라서 글라스 쉐라이트의 기공율을 줄이기 위해서는 공정 여건에 따라 가능한 범위 내에서 입자가 큰 글라스 분말을 사용할 필요가 있다고 생각된다. 실제 NaS 배터리 셀의 알루미늄 나 컴포넌트간의 결합부 공극은 불과 100 μm 에서 1 mm 내외에 불과하므로 평균입도 10 μm 이상의 글라스 프릿 분말을 사용하게 되면 좁은 공극을 균일하게 채워 넣기에 어려움이 많다. 뿐만 아니라 지나치게 조대한(coarse) 글라스 입자가 들어가면 두 개의 알루미늄 나 컴포넌트, 즉 알과 알루미늄 캡과 베타 알루미늄 전해질 튜브의 결합부의 부정합을 초래하기도 한다. 한편 글라스 쉐라이트 소결체의 단위 면적당 기공의 수(number of pores)를 보면, 글라스 분말의 초기 입자가 작을수록 기공의 수도 많아지는 경향을 보이거나 1,050°C 이상으로 열처리 온도가 올라가면 기공율과는 다르게 이들 간의 기공의 분포량 차이는 줄어들음을 볼 수 있다, Fig. 5(b). 또한 기공의 수는 초기 글라스 입자의 크기에 상관없이 열처리 온도의 증가에 따라 일관되게 줄어드는 것을 알 수 있다. 본 실험 조건에서는 쉐라이트부의 기공율, 기공의 수(분포) 및 가능한 낮은 셀 패키지 쉐라이트 공정온도 요건을 감안할 때, 글라스 프릿의 입도는 5-10 μm , 쉐라이트온도는 1,050°C 내외가 적절하다고 판단된다. 쉐라이트온도가 지나치게 높아지게 되면 상대적으로 취약한 베타-알루미늄 튜브의 균열 및 조직 내 상분율(phase volume)의 변화로 전기적 특성의 변화를 수반하며, 셀 패키지내의 다른 세라믹-금속 접합 등에 영향을 줄 수 있기 때문이다. 따라서 보다 안정적인 셀 패키지 품질확보를 위해서는 추후 쉐라이트온도가 이 보다 50-100°C 더 낮은 저용점(low melting point) 글라스 조성의 개발도 필요하다고 본다. 이상의 결과로부터 NaS 배터리 셀 패키지를 위한 세라믹-세라믹 접합 쉐라이트용 글라스 프릿 분말을 제조함에 있어서, 초기 입자의 크기와 열처리 온도를 적절하게 선택함으로써 기공율과 기공의 수를 어느 정도 제어할 수 있음을 보여 주었다.

4. 결 론

본고에서는 NaS 전지용 베타 알루미늄 전해질 튜브와 알과 알루미늄 캡의 접합을 위한 글라스 쉐라이트를 개발함에 있어서 쉐라이트 글라스의 입도와 열처리 조건이 미세 조직의 기공율 및 분포에 미치는 영향을 연구하였다. 쉐라이트온도 1,050°C에서 글라스 프릿의 입도가 1-2 μm 인 시료의 기공율이 26%에 달하는 반면 입도가 5-10 μm 인 경

우 6%로 크게 감소하였다. 열처리 후 글라스 조직내의 기공의 수는 온도가 증가 할수록 감소함을 확인하였다. NaS 전지의 셀 패키지에서의 글라스 쉐라이트 공정에 있어서 기공이 적고 치밀한 미세구조를 얻기 위해서는 가능한 glass powder의 입도는 크고, sealing 온도는 높게 할 필요가 있음을 알 수 있다. 본 실험 조건에서는 쉐라이트부의 기공율, 기공의 수 및 가능한 낮은 공정온도 요건을 감안할 때, 글라스 프릿의 입도는 5-10 μm , 쉐라이트온도는 1,050°C 내외가 적절하다고 판단된다.

Acknowledgements

This work was supported by the “Development of Ceramic Core Materials for NaS Base Rechargeable Battery for Energy Storage System” by SKC Solmics, funded from KETEP R&D program under the MOCIE (Grant No. 2011201010004B).

References

1. Z. Wen, J. Cao, Z. Gu, X. Xu, F. Zhang and Z. Lin, “Research on Sodium Sulfur Battery for Energy Storage”, *Solid State Ionics*, 179, 1697 (2008).
2. J. L. Sullivan and L. Gaines, “A Review of Battery Life-Cycle Analysis: State of Knowledge and Critical Needs”, by Center for Transportation Research Energy Systems Division, Argonne National Laboratory, October 1, ANL/ESD/10-7 (2010).
3. S. H. Kee, Z. F. Xu, J. P. Jung and W. J. Kim, “Joining of Ceramic and Metal using Active Metal Brazing”, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 18(3), 1 (2011).
4. S. Song, Z. Wen, Q. Zhang and Y. Liu, “A Novel Bi-doped Borosilicate Glass as Sealant for Sodium Sulfur Battery. Part 1. Thermophysical Characteristics and Structure”, *J. Power Sources*, 195, 384 (2010).
5. G. Zhang, Z. Wen, X. Wu and G. Ma, “Improvement of Sealing Performance, Seal for NaS Battery by Surface Modification Process”, *Solid State Ionics: Ionics for Sustainable World - Proc. the 13th Asian Conference, Sendai, Japan*, B. V. R. Chowdari, J. Kawamura, J. Mizsaki and K. Amezawa, Eds., 152, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (2012).
6. P. Prigent, M. L. Boucheto and J. Poirier, “Andalucite: An Amazing Refractory Raw Materials with Excellent Corrosion Resistance to Sodium Vapors”, *Ceramics International*, 37, 2287 (2011).
7. L. C. Klein and C. J. Brinker, “Behavior of Silicate and Borosilicate Glasses in Contact with Metallic Sodium. II. Borosilicate Glasses”, *Physics and Chemistry of Glasses*, 22, 22 (1981).
8. Y. B. Son, S. W. Kim and M. H. Kim, “Study on Filler Effects of High temperature Glass Sealant”, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 6(1), 51 (1999).
9. J. König, R. R. Petersen and Y. Yue, “Influence of the Glass Particle Size on the Foaming Process and Physical Characteristics of Foam Glasses”, *J. Non-cryst. Solids*, 447, 190 (2016).