

상온용 나트륨/유황전지의 방전 특성

김태번[†] · 안효준 · 허보영

경상대학교 신소재공학부, 경상대학교 공학원

Discharge Properties of Sodium-sulfur Batteries at Room Temperature

T. B. Kim[†], H. Y. Ahn and H. Y. Hur

Dept. of Metallurgical and Materials Engineering, Gyeongsang National University,
Engineering Research Institute, Gyeongsang National University

(2006년 2월 13일 접수, 2006년 3월 10일 최종수정본 접수)

Abstract The sodium/sulfur(Na/S) battery has many advantages such as high theoretical specific energy(760 Wh/kg), and low material cost based on the abundance of electrode material in the earth. It has been reported that the electrochemical properties of sodium/sulfur cell above 300°C, utilized a solid ceramic electrolyte and liquid sodium and sulfur electrodes. A lot of researches have been performed in this field. Recently, Na/S battery system was applied for electricity storage system for load-leveling. One of severe problems of sodium/sulfur battery was high operating temperature above 300°C, which could induce the explosion and corrosion by molten sodium, sulfur and polysulfides. In order to develop sodium battery operated at low temperature, sodium ion battery has been studied using carbon anode, and sodium oxides cathodes. However, the energy densities of the sodium ion batteries were much lower than high temperature sodium/sulfur cell. In this study, the sodium/sulfur battery with 1 M NaCF₃SO₃ is tested at room temperature. The charge-discharge mechanism was discussed based on XRD, DSC, SEM and EDS results.

Key words sodium/sulfur battery, sodium salts, discharge process.

1. 서 론

휴대용 전자기기의 급속한 발전으로 인하여 높은 에너지 밀도, 낮은 가격, 소형화, 긴 수명, 안전성, 환경 친화적 요소를 갖춘 이차전지가 요구되고 있다.

상용화된 이차전지는 납축전지 (lead-acid battery)와 니카드전지 (Ni/Cd battery), 니켈/수소저장합금 (Ni/MH) 전지, 리튬이온전지를 들 수 있다. 납축전지, 니카드전지는 전기 활물질로 사용되는 납, 카드뮴이 유해물질로서 심각한 환경오염을 유발시키기 때문에 전자 사용이 규제되고 있으며, 에너지 저장밀도(≤ 50 Wh/kg)도 낮기 때문에 전기자동차, 전기상차, 휴대용 전자 기기의 전원으로 적용하기에 많은 어려움이 있다. 또한, Ni/MH 전지는 유해물질을 함유하고 있지는 않지만 중량당 에너지 밀도가 450 Wh/kg으로 낮은 편이다.

리튬을 음극으로 이용하는 리튬전지는 리튬의 낮은 밀도와 높은 표준 환원전위로 인하여 높은 전압과 고 에너지 밀도의 실현이 가능하다. 그러나 음극으로 리튬금속을

사용할 경우 충·방전이 진행되는 동안 수지상 (dendrite)의 형성으로 인하여 전지단락에 의한 폭발의 위험성이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 음극재료를 리튬 금속 대신 탄소 재료로 대체하고, 전극재료로서는 리튬 전이금속 산화물을 사용하여 리튬 이온의 중간 삽입(inter-cation)반응을 이용한 리튬이온전지가 상용화되고 있다. 현재 상용화된 리튬이온전지에 사용되는 전기 활물질은 LiCoO₂이며 최근에는 LiNiO₂, LiMn₂O₄, V₂O₅ 등으로 대체하기 위한 많은 연구가¹⁻⁴⁾ 이루어지고 있으나, 이런 에너지밀도가 낮으므로, 전지의 에너지밀도를 높이는 것은 한계가 있다. 따라서 고 에너지밀도의 전지를 개발하기 위해서는 이런에너지밀도가 큰 새로운 전극재료에 대한 연구가 필요하다. 최근 연구되어진 바에 의하면 상온에서 리튬/유황전지가 2600 Wh/kg의 높은 이론방전용량을 가진다고 보고되어 있다.⁵⁻⁷⁾ 하지만, 음극으로 사용되는 리튬의 가격이 나트륨의 가격에 비해 비싸므로, 음극으로 나트륨을 사용하고 양극으로는 유황을 사용하면 저가이며 높은 이론방전용량을 가지는 나트륨/유황전지를 구성할 수 있다. 이러한 나트륨/유황전지 시스템은 최근 전기자동차에서 요구되는 특성인 높은 에너지 밀도, 낮은

[†]E-Mail : xoqja78@naver.com

가격을 갖는다.

나트륨/유황전지는 최종 반응 생성물이 Na_2S_3 가 된다고 가정했을 때 이론에너지밀도가 760 Wh/kg으로서 현재 연구되고 있는 다른 전지시스템의 이론에너지밀도(Ni/MH전지: 450 Wh/kg, Li-ion 전지: 580 Wh/kg)에 미하여 큰 이론방전용량을 나타낸다. 또한, 음극재로 사용되는 나트륨은 자원이 아주 풍부한 원소로서 가격 또한 저렴하다는 장점을 가진다. 또한 양극으로 사용되는 유황도 자원이 아주 풍부하고, 다른 전극 재료보다 가격이 저렴하다는 장점을 가진다.⁸⁾ 따라서 나트륨/유황전지 시스템은 전지의 제조단가를 낮출 수 있는 가장 좋은 전지 시스템 중의 하나이다. 많은 연구자⁹⁾들이 나트륨/유황전지에 관한 연구를 활발히 진행하여 왔다.

나트륨/유황전지는 1960년대 Kummer와 Weber¹⁰⁾ 등에 의해 300°C 이상의 고온에서 작동하는 전지로 개발이 시작되었다. 이후에 많은 연구자들이 고온에서의 나트륨/유황전지에 대해 활발한 연구 활동을 하였다. 그러나 고온에서 나트륨/유황전지 전지 시스템을 구성하였을 경우, 음극물질과 양극물질, 그리고 방전생성물이 모두 액체로 셀의 부식과 폭발이 문제점이 발견으로 대두되었다. 셀의 부식과 폭발의 문제점을 해결하기 위하여 Thomas 등의 연구자들이 상온에서 음극으로 카본이나¹¹⁻¹³⁾ 양극으로 금속계 나트륨산화물을 이용하여¹⁴⁻¹⁶⁾ 연구를 진행하였으나 용량이 낮다는 단점을 가진다.

본 연구에서는 음극으로는 나트륨을 양극으로는 유황을 사용하는 나트륨/유황전지 시스템의 전기화학적 특성에 관하여 조사를 하였다.

2. 실험 방법

2.1 나트륨 전극

음극의 전극재료로서 나트륨 금속 (Aldrich Co.)을 사용하였다. 원재료를 0.825 cm²의 면적을 가지는 원형의 전극으로 원형하여 사용하였다.

2.2 유황 전극의 제조

모든 원재료는 사용 전 수분과 불순물을 제거하기 위해 전 처리를 하였다. 유황 (50 μm , Aldrich Co.)은 재에 걸러 25 μm 이하의 크기로 사용하였다. 활물질인 유황은 약 80°C 오븐에서 건조하였고, 전기 전도체인 탄소(acetylene black, 1 μm 이하, 99.9% 이상, Alfa Co.)분말은 120°C에서 24시간 진공 건조를 하였다. 그리고 결합제인 poly(ethylene oxide)(PEO (-CH₂CH₂O)_n, 4 × 10⁶, Aldrich Co.)는 50°C에서 건조하였으며, 용매인 아세토니트릴(Acetonitrile)은 전처리를 하지 않고 사용하였다.

전처리 과정을 거친 후, 유황과 탄소, PEO 고분자물 60(50):30(20):20(20)의 질량비로 실시하였다. 혼합분말을

자기교반 후 2시간 동안 불활형태인 에트리티 불활을 실시하여 균질한 슬러리를 얻었다. 시료와 불의 질량비는 1:20으로 하였다. 슬러리를 집전체인 알루미늄호일 위에 캐스팅 한 후, 용매인 아세토니트릴이 제거되도록 대기 중에서 건조시킨다. 전극내의 불순물이나 수분을 제거시키기 위하여 다시 24시간 동안 진공건조 (5 × 10⁻⁴ torr)시킨 필름형태의 유황전극이 된다. 이렇게 제조된 복합 유황전극을 음극과 같은 크기인 직경 1 cm의 원형으로 원형하여 나트륨/유황전지의 양극으로 적용하였다.

2.3 전해질의 제조

전해질에 사용한 유기용매는 Tetraglyme, tetra(ethylene glycol) dimethyl ether (TEGDME, 99%, Aldrich Co.)이며, 나트륨 염으로는 sodium trifluoromethanesulfonate (NaCF₃SO₃, Aldrich Co.)를 100°C, 아르곤 분위기에서 24시간 건조하여 사용하였다. 액체전해질은 TEGDME 유기용매에 0.5, 0.7, 1 M NaCF₃SO₃를 용해시켜 제조하였다. 모든 제조 공정은 아르곤 분위기의 글로브 박스(glove box)내에서 실시하였으며, 제조 되어진 액체전해질은 4 Å molecular sieve를 첨가하여 72시간 경과한 후 Karl-Fischer coulometer (Metrohm)로 수분 함량을 측정하여 20 ppm 이하가 되었을 때 사용하였다.

2.4 전지 조립

전지의 구성은 음극으로서 나트륨 금속, 양극으로는 유황 전극, 전해질로는 TEGDME + 1 M NaCF₃SO₃ 액체 전해질을 이용하여, 나트륨 금속/전해질/유황전극 순으로 적층하였다. 액체전해질은 Celgard®-2400에 4 μl 를 함침시켜서 사용하였으며, 전지제작의 모든 공정은 내부 수분 함량 10 ppm 이하의 아르곤 분위기의 글로브 박스내에서 실시하였다. 전지내부는 아르곤으로 채운 후 밀폐시켰다. 조립된 전지의 안정화를 위해 1시간이 지난 후 실험을 하였다.

나트륨/유황전지의 방전실험은 WBCS 3000 (WonA Tech. Co.)을 사용하였으며, 충·방전시 전류밀도는 50 mA g⁻¹의 정전류 (Galvanostatic mode)방법으로 실시하였고, 중지전압 (Cut-off Voltage)은 방전시 1.2 V와 충전시 2.3 V로 하였다. 모든 나트륨/유황전지의 실험은 상온에서 실시하였다.

특성조사는 충·방전 전 후의 유황전극 및 나트륨금속의 표면형상과 성분분석을 위해 SEM (Scanning Electron Microscopy)과 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 실시하였고, 충·방전 전후의 전극의 산화환원의 거동과 나트륨과 전해질사이의 계면저항을 측정하고자 CV (Cycle Voltammetry)와 EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 나트륨/전해질/유황전극 순으로 적층한 셀을 상온에서 1회 충·방전한 결과를 나타낸 것이다. 초기방전용량은 623 mAh/g-sulfur 얻었으며 이때 평탄구역은 1.7 V에서 나타났다. Fig. 1에 표시한 바와 같이 방전시간에 따라 1시간 방전 (50 mAh/g-sulfur), 4시간 방전 (200 mAh/g-sulfur), 완전방전, 완전충전의 구간별로 샘플을 채취하여 나트륨/유황전지의 방전거동을 조사하였다.

Fig. 2는 나트륨 금속/1 M NaCF₃SO₃/60 wt.%유황전극 순으로 적층한 셀을 상온에서 0.05 mV/s의 주사속도로 순환전압전류법을 실험한 것이다. 순환전압전류법은 전극의 산화·환원과정이 발생하는 전기화학적 과정을 나타내는 것으로 아래의 피크는 방전시 나트륨이 산화(반대로 유황의 환원)하면서 생기는 피크이며, 반대로 위의 피크는 나트륨이 환원(반대로 유황의 산화)하면서 생기는 피크이며 각각의 피크에 따른 전압이 반응이 일어나는 전압구간이다. 주사속도를 0.05 mV/s로 실시하였기 때문에 충·방전 곡선의 평탄전압구간과는 다른 전압에서 피크가 생겼다. 그리고 피크면적은 충·방전시의 각각의 용량에 해당하는 것이다.

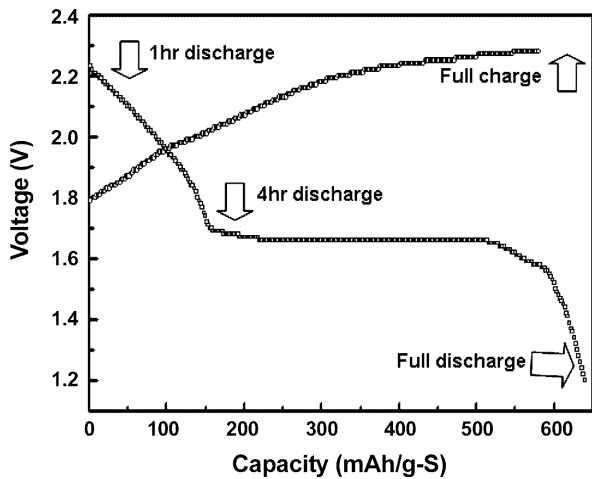


Fig. 1. Charge-discharge voltage profiles of Na/1M NaCF₃SO₃electrolyte/60wt%S at room temperature.

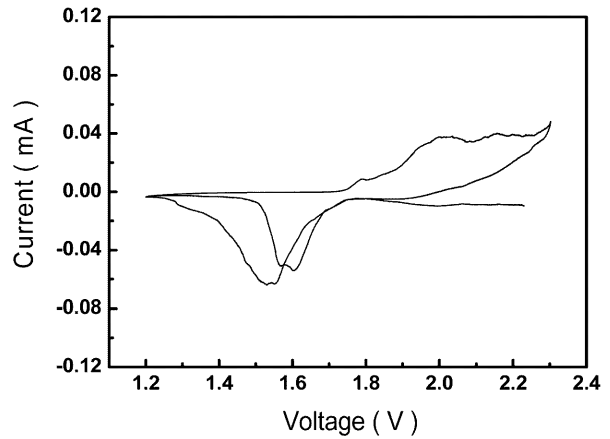


Fig. 2. Cyclic voltammograms of Na/1M NaCF₃SO₃/60wt%S at R.T. and 0.05 mV/s scan rate.

Fig. 3은 충·방전 후 유황전극을 주사전자현미경으로 관찰한 것을 나타낸다. 방전 전에 균일하게 분포하던 유황전극의 유황입자들이 방전 이후 균일하게 분포하지 않고 서로 뭉쳐져 있는 형상을 볼 수 있으며, 특히 완전히 방전했을 경우, 뭉쳐져 있는 경향이 심한 것을 확인할 수 있다. 원활한 충·방전이 일어나기 위해서는 활물질의 입자가 작을수록 나트륨 이온의 확산거리가 짧아지기 때문에 우수한 전극특성을 나타내는데, 이처럼 유황입자들이 방전이 진행됨에 따라 뭉쳐진다는 것은 오히려 전극의 특성을 저해시키는 요인이 된다. 유황전극은 방전이 진행됨에 따라 활물질로 작용하는 유황의 형상이 점차 사라지고 충전과정을 거치면서 다시 유황의 형상이 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 이는 방전이 진행됨에 따라 나트륨 이온이 유황전극내로 들어와 유황과 반응함으로써 나트륨 설퍼아이드를 만들고 다시 충전하게 되면 다시 유황으로 환원되어 진다고 생각된다.

Fig. 4는 Fig. 3의 주사전자현미경으로 관찰된 사진을 EDS 결과로 정량적으로 분석한 것이다. 전극의 표면에서 나트륨과 유황의 원소가 관찰 되었다. 방전이 진행됨에 따라 유황의 함량이 감소하고 나트륨의 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4의 정량적인 분석에 의하면 방전시간에 따라 각각 나트륨과 유황은 비율은

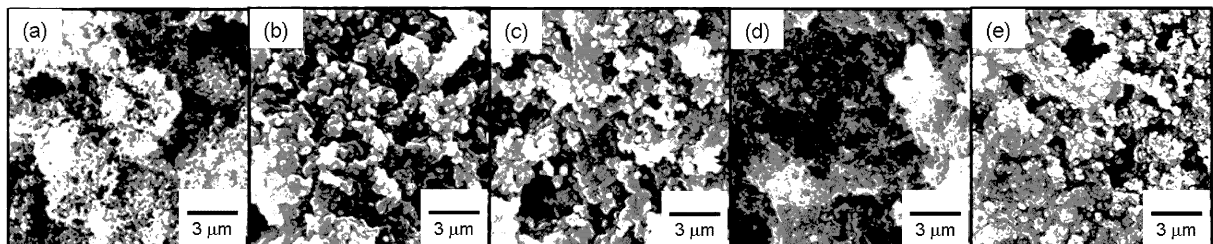


Fig. 3. SEM photographs of sulfur electrode with cut-off voltage; (a) sulfur electrode, (b) 1 hr discharge, (c) 4 hr discharge and (d) full discharge (e) full charge.

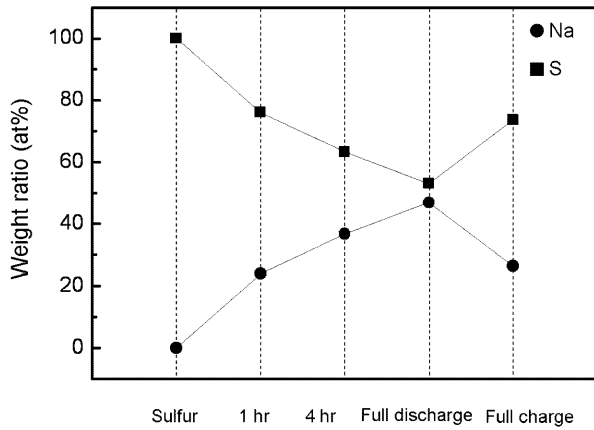


Fig. 4. EDS results of sulfur electrode with cut-off voltage.

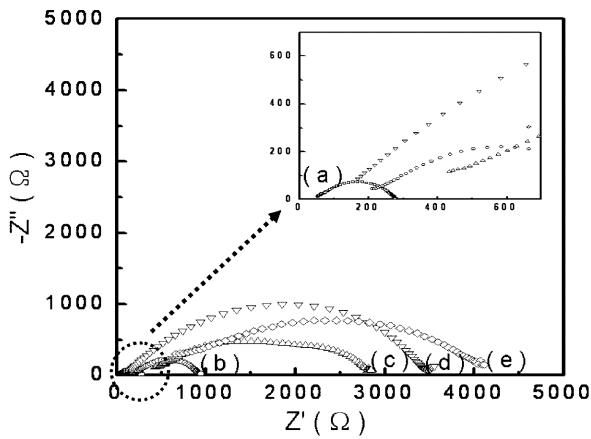


Fig. 5. Nyquist plots of Na/1M NaCF₃SO₃/60 wt% cell for interfacial resistance between sodium and electrolyte of cathode on cycling; (a) just assemble, (b) 1 hr discharge, (c) 4 hr discharge and (d) full discharge (e) full charge.

1:2, 2:3, 1:1, 1:2이다. 방전시간에 따른 EDS 정량분석에 의하면 방전시간에 따라 각각 Na₂S₂, Na₂S₃, NaS, NaS₂가 생성되어 진다고 생각된다.

Fig. 5는 방전시 나트륨과 전해질사이의 계면저항을 측정하기 위하여 임피던스 실험한 것을 Nyquist plot으로 도시한 것이다. 리튬/유황전지의 이전연구¹⁷⁻²⁰⁾에 의하면 리튬과 유황이 반응하여 생성된 폴리설파이드의 S_x²⁻가 리튬음극과 반응하면 리튬음극을 부식시킬 뿐만 아니라, 양극재료의 손실을 가져온다고 보고되어졌다. 나트륨/유황전지에서도 나트륨과 전해질 사이의 계면저항이 크다면, 나트륨 설파이드의 용해된 양도 비례할 거라고 예상된다. 계면저항을 조사한 결과 방전시간에 따라 계면의 저항뿐만 아니라 전해질의 저항도 함께 커지는 것을 확인할 수 있었다. 계면저항의 실험결과 만으로 조성에 따른 나트륨 설파이드의 용해량과 직접적으로 연관시키기는 어렵지만, 방전이 진행되면서 계면 또는 전해질의 저항이 커

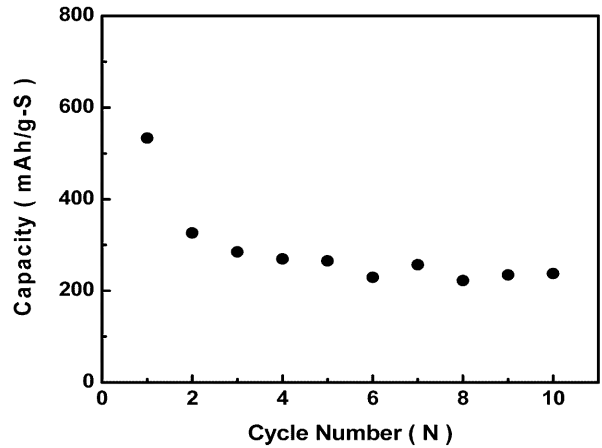


Fig. 6. Capacity vs. cycle number for Na/1MNaCF₃SO₃/60wt%S on cycling at R.T. and 50 mA/g.

짐으로 나트륨/유황전극의 사이클 특성이 계면 및 전해질의 저항에 영향을 받아 용량이 많이 감소할 것으로 생각된다.

Fig. 6은 나트륨 금속/1M NaCF₃SO₃ TEGDME/유황전극의 순으로 적층하여 셀을 구성하여 사이클 횟수에 따른 용량변화를 나타낸 것이다. 사이클이 진행됨에 따라 용량이 감소하였다. 초기에 약 207 mAh/g-sulfur의 용량이 감소되지만 그 이후의 사이클이 진행됨에 따라 용량의 변화가 거의 없음을 관찰할 수 있다. 이는 초기에 유황이 나트륨 전극으로 이동하여 용량의 감소를 보이지만, 그 이후의 사이클에서는 가역적인 것으로 생각되어진다.

4. 결 론

상온에서 나트륨/유황전지의 전기화학적 거동을 조사하기 위하여 60 wt%의 유황전극을 제조하고 나트륨 금속/1M NaCF₃SO₃ TEGDME/유황전극의 순으로 적층하여 셀을 구성하여 실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 나트륨/유황전지의 사이클 실험결과 60 wt% 유황의 경우, 초기방전용량이 535 mAh/g-sulfur, 10회 사이클 이후에 219로 초기방전대비 41%의 효율을 보였다
- 2) 나트륨/유황전지의 방전시간에 따라 유황전극을 분석한 결과 충·방전시에 나트륨이온의 이동이 가역적으로 일어나지 않는 것을 알 수 있었다.
- 3) 상온에서 나트륨/유황전지에 대한 시험을 실시한 결과, 이전연구인 고온에서의 나트륨/유황전지에서와는 다른 반응생성물이 생기는 것을 확인할 수 있었다. 고온에서의 나트륨/유황전지에서는 최종생성물이 Na₂S₃로 이론용량이 558 mAh/g-sulfur이었으나 상온에서의 결과는 이론용량을 초과함으로서 반응생성물이 Na₂S₃가 아닌 NaS (837.5 mAh/g-sulfur) 일 것으로 생각된다.

감사의 글

This work was supported (in part) by ERI-AMRC at Gyeongsang National University and Ministry of Environment as "The Eco-technopia 21 project"

참 고 문 헌

1. M. Ishikawa, M. Kanemoto and M. Morita, *J. Power Sources*, **81-82**, 217 (1999).
2. T. Tatsuma, M. Taguchi and N. Oyama, *Electrochimica Acta*, **46**, 1201 (2001).
3. B. Scrosati, F. Croce and S. Panero, *J. Power Sources*, **100**, 93 (2001).
4. C. W. Kwon, S. E. Cheon, J. M. Song, H. T. Kim, K. B. Kim, C. B. Shin and S. W. Kim, *J. Power Sources*, **93**, 145 (2001).
5. H. S. Ryu, H. J. Ahn, K. W. Kim, J. H. Ahn, J. Y. Lee, E. J. Cairns, *J. Power Sources*, **140**, 365 (2005).
6. D. Marmorstein, T. H. Yu, K. A. Striebel, F. R. McLarnon, J. Hou and E. J. Cairns, *J. Power Sources*, **89**, 219 (2000).
7. E. S. Nimon, M. Sukeshini and S. J. Visco, *IMLB*, (2002).
8. The Sodium Sulfur Battery (Edited by J. L. Sudworth and A. R. Tilley Chapman & Hall, London, 1985), p236-238.
9. R. Chang and R. Minck, *J. Power Sources*, **29**, 555 (1990).
10. J. T. Kummer and N. Weber, *SAE Trans.*, **76**, 1003 (1968).
11. D. A. Stevens and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4428 (2000).
12. M. M. Doeff, Y. Ma, S. J. Visco and L. C. DeJonghe, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L169 (1993).
13. P. Thomas, J. Ghanbaja and D. Billaud, *Electrochim. Acta*, **45**, 423 (1999).
14. I. Saadoune, A. Maszaz, M. Menetrier and C. Delmas, *J. Solid State Chem.*, **122**, 111 (1996).
15. J. Barker, M. Y. Saidi and J. L. Swoyer, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 545 (1999).
16. M. M. Doeff, A. Ferry, Y. Ma, L. Ding and L. C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L20 (1997).
17. R. D. Rauh, K. M. Abraham, G. F. Pearson, J. K. Surprenant and S. B. Brummer, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 4 (1979).
18. H. Yamin and E. Peled, *J. Power Sources*, **9**, 281 (1983).
19. E. Peled, A. Gorenshtein, M. Segal and Y. Sternberg, *J. Power Sources*, **26**, 269 (1989).
20. C. W. Park, H. S. Ryu, K. W. Kim, B. Y. Hur, K. K. Cho, J. H. Ahn, J. Y. Lee and H. J. Ahn, *Metals and Materials International*, **10**(4), 375 (2004).