

상온형 나트륨/유황 이차전지 개발 동향

유호석 · 김인수 · 박진수[†]
경운대학교 신소재에너지학과

Development of Room Temperature Na/S Secondary Batteries

HOSUK RYU, INSOO KIM, JINSOO PARK[†]

Dept. of Materials & Energy Engineering, College of IT & Energy, Kyungwoon University 730,
Gangdong-ro, Sandong-myeon, Gumi, Gyeongsangbuk-do, 39160, Korea

Abstract >> High temperature sodium/sulfur battery(Na/S battery) has good electrochemical properties, but, the battery has some problems such as explosion and corrosion at al. because of using the liquid electrodes at high temperature and production of high corrosion. Room temperature sodium/sulfur batteries (NAS batteries) is developed to resolve of the battery problem. To recently, room temperature sodium/sulfur batteries has higher discharge capacity than its of lithium ion battery, however, cycle life of the battery is shorter. Because, the sulfur electrode and electrolyte have some problem such as polysulfide resolution in electrolyte and reaction of anode material and polysulfide. Cycle life of the battery is improved by decrease of polysulfide resolution in electrolyte and block of reaction between anode material and polysulfide. If room temperature sodium/sulfur batteries (NAS batteries) with low cost and high capacity improves cycle life, the batteries will be commercialized batteries for electric storage, electric vehicle, and mobile electric items.

Key words : Na/S Battery(나트륨/유황 전지), Room Temperature Secondary Battery(상온형 이차전지), Sulfur Electrode(유황 전극), Electric Power Storage(전력저장), Electrochemical Properties(전기화학 특성)

1. 서 론

화석연료 사용에 따른 지구온난화 가스 발생의 억제와 에너지 수요 증가에 따른 친환경적인 에너지 생산과 에너지 저장의 필요에 따라 신재생에너지에 관한 연구에 관심이 증가하고 있다. 그에 따라 신재생에너지를 이용한 전기 에너지 생산, 보급 및 인프라를 구축하였으며, 친환경 에너지를 생산하고 효율

적으로 분배할 수 있는 스마트 그리드 시스템의 구축까지 관심을 가지게 되었다¹⁾. 효과적인 스마트 그리드 시스템의 구축을 위해서는 변동성이 높고 자연 현상에 의존하는 신재생에너지에 의한 안정한 전력 공급 확보와 원활한 전력의 공급을 위한 발전설비를 활용이 필요하다. 이를 위해 신재생 에너지를 이용한 발전과 동시에 생산된 전력을 저장하고, 전기를 고른 분배를 위해서는 전력을 저장할 수 있는 장치가 필요하다²⁾. 또한 지구 온난화 가스 발생에 가장 영향을 많이 미치는 가솔린차 및 경유차를 전기자동차(electric vehicles, EVs)로 전환하는 연구개발이 증가함에 따라 전기 에너지는 급격하게 증가할 것이며, 이러한

[†]Corresponding author : jsp@ikw.ac.kr

Received : 2016.10.13 in revised form : 2016.11.11 Accepted : 2016.12.30

Copyright © 2016 KHNES

전기에너지를 저장하는 장치는 더욱 필요하게 되었다³⁾.

에너지 저장방법으로는 전기적인 방법, 기계적인 방법, 전기화학적 방법 등이 이용되고 있다. 전기적인 방법으로는 슈퍼 커패시터, 초전도 저장 등이 있으며, 기계적인 방법에는 플라이 휠, 압축공기 저장 등과 같은 방법이 있다. 전기화학적 방법으로는 레독스플로어 전지, 납축전지, 리튬 이온전지, 나트륨 전지 등과 같은 이차 전지가 사용되어지고 있다^{4,5)}. 대부분 전력을 저장을 위해서는 전기화학적 방식이 많이 이용되고 있으며, 그 중 리튬 이온 전지는 고용량을 가지기 때문에 현재 대규모 전기저장용인 납축전지의 대용으로 각광받고 있다. 일반적으로 리튬 이온 전지의 양극재료는 리튬 코발트 옥사이드(LiCoO₂)가 사용되고 있다. 전력저장용 또는 전기자동차용 등의 용도로 리튬 이차전지의 시장이 크게 성장한다면, 리튬과 코발트 등의 소재 소비가 급격하게 증가 할 것이다. 그러나 이러한 소재는 지구상에 매장량이 적고, 편중되어 있기 때문에 공급의 어려움을 가지고 있으며, 공급량 또한 절대적으로 부족할 가능성이 높다⁶⁾. 그러므로 자원의 부족현상을 해결하는 동시에 높은 에너지를 가지는 에너지 저장 방법이 고려되어야 한다. 또한 전력저장용 시스템에는 기존에 널리 사용되고 있던 납축(Lead)전지의 낮은 용량과 환경오염이라는 문제점을 해결하기 위한 리튬이온전지용 양극 물질로 고용량을 가지면서 환경오염이 적으며, 공급이 풍부하고 저가인 물질로는 리튬포스페이트(LiFePO₄)나 리튬망간옥사이드(LiMn₂O₄)의 사용을 검토 중이며, 저가의 나트륨(Na)을 이용한 전지 등이 있다. 특히 현재까지 가격이 저렴한 Na을 이용한 전지 중 나트륨/유황(sodium-sulfur : NAS) 전지와 ZEBRA 전지는 실용화되었거나 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁾. 그 중에서 고온에서 작동하는 NAS전지는 높은 이론 에너지밀도(755 Wh/kg)를 가지고 있으며, 초기에 완전 충전까지 이루어지지 않지만 이후의 사이클 동안 방전용량이 이론용량의 85~90%를 나

타내고 있으며, 기존에 전력저장에 널리 사용되는 납축전지에 비해 높은 에너지 밀도를 나타내어 현재 상용화되어 사용되고 있다^{7,8)}. 단지 고온형 NAS 셀은 고온에서 작동되어야 하기 때문에 셀의 온도를 올려야하고, 이러한 장치 때문에 셀만의 무게는 전지 전체 무게의 50~60%로 구성하고 있으므로 무게 대비 용량은 낮으며, 고온에서 작동하기 때문에 안전성이 낮다는 단점을 가지고 있다. 그럼에도 불구하고 사이클 수명이 좋고 안정적으로 유지되며, 전류밀도 특성이 좋고 자기방전이 발생하지 않기 때문에 일본의 NGK사에서 상용화를 하였다.

본 논문에서는 많은 장점을 가지고 있는 NAS전지 대하여 알아보고, 최근 고온형 NAS 전지의 단점을 개선하고자 연구되고 있는 상온형 NAS전지의 연구 개발 동향을 알아본다.

2. 고온형 NAS 전지

2.1 고온형 NAS 전지의 개요

1967년 Kummer와 Weber에 의해 처음으로 소개된 나트륨 전지^{9,10)}는 액상 나트륨을 사용하고 전해질로써 베타 알루미나(β' -Al₂O₃)를 사용하는 형태로 개발되었다. 이러한 형태의 나트륨 전지 기술은 나트륨/유황전지와 나트륨/금속 염화물전지에 사용되었다. 고온형 NAS전지는 전극으로 액상의 나트륨(음극)과 액상의 황(양극)을 사용하고, 전해질로 나트륨 이온 전도성을 갖는 베타 알루미나(β' -alumina) 고체 전해질을 사용한다. 고온형 NAS전지에 사용되는 활물질인 나트륨과 황, 그리고 중간에 생성되는 황산나트륨을 용융상태로 유지하기 위해서는 약 300~350°C의 온도를 유지하였다¹¹⁾. 따라서 동작온도를 유지하고 발열 장치의 크기를 줄이기 위해 단전지의 집적화와 단열용기를 이용하여 모듈을 수납하여 전지의 작동에 의한 발열을 이용하였다. 그렇기 때문에

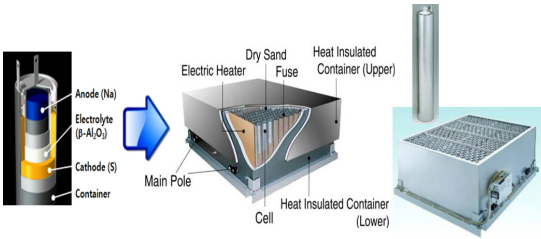


Fig. 1 The schematic model and photo of high temperature NAS battery¹²⁾

운전 중에는 가열할 필요가 없지만 기동 시에는 전기히터 등으로 가열할 필요가 있다. 고온형 NAS 전지의 에너지 밀도는 약 110 Wh/kg (150~250 Wh/L)이며, 고온에서 작동하기 때문에 두 전극(나트륨과 유황)이 액상의 형태로 존재해야 한다. 또한 고온에서 나트륨이온 전도성을 가지면서도 액상의 두 전극을 분리시킬 수 있는 고상 형태의 전해질(베타-알루미늄)이 필요하다¹²⁾. 다음의 Fig. 1은 고온에서 작동되었던 나트륨 유황 전지의 모식도와 실제 모형이다.

2.2 고온형 NAS 전지의 전기화학적 반응

Fig. 2는 고온형 NAS 전지의 전기화학적 반응을 그림으로 나타내었다.

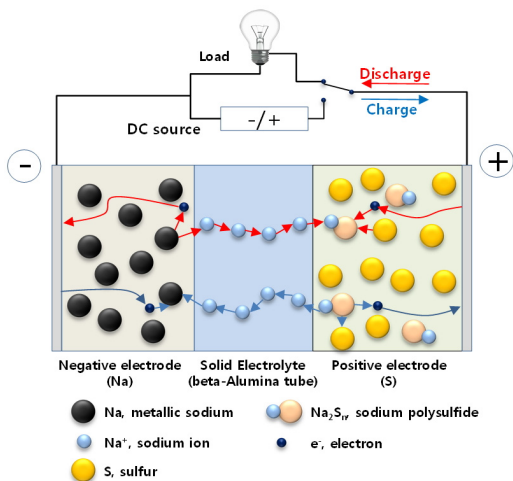
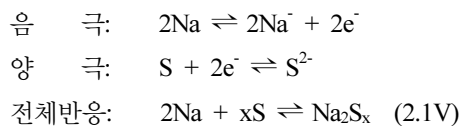


Fig. 2 Schematic diagram of electrochemical reaction in the high temperature NAS battery

Fig. 2에서 보듯이 두 개의 액상전극 사이에 고상의 전해질이 놓이게 된다. 이러한 전지를 방전 시키면 방전 동안 음극인 나트륨전극과 전해질인 베타알루미늄 계면에서 나트륨 이온이 형성되는 산화반응이 일어난다. 이러한 나트륨 이온은 전해질을 통해 이동하며, 양극에서는 양극물질인 유황이 외부 전선을 통해서 들어온 전자와 반응하여 유황 이온으로 변한다. 전해질을 통해 이동해서 온 나트륨 이온과 전극에서 생성된 유황 이온이 반응하여 높은 유황 조성을 가지는 나트륨 폴리설파이드(Na_2S_x)를 형성한다. 전지의 방전반응 동안 생성되는 나트륨폴리설파이드는 전극내의 순수한 유황과 섞이지 않기 때문에 두 개의 상이 혼합된 형태가 된다. 모든 유황이 높은 유황조성을 갖는 단일상의 폴리설파이드(Na_2S_5)로 점진적으로 변한다. 방전반응이 계속된다면 높은 유황조성을 갖는 폴리설파이드(Na_2S_5)는 음극에서 온 나트륨 이온과 계속 반응하여 고상인 Na_5S_5 (Na_2S_2)의 상을 제외한 작동온도에서 액상형태의 중간 조성을 가지는 혼합물이 다시 형성된다. 고상인 Na_5S_5 는 고상이면서 부도체의 성질을 가지고 있기 때문에 나트륨/유황전지의 반응에서 발생할 경우 높은 내부저항과 충전이 잘 되지 않거나 내부손실이 유발될 수 있기 때문에 Na_5S_5 의 형성을 방지하도록 설계하였다. 일반적인 이차 전지와 동일하게 충전반응은 방전반응 동안 일어나는 반응과 반대되는 반응이 발생된다. 부도체인 유황은 충전 시 동작전압이 매우 크게 증가하게 되며, 그와 반대로 방전 반응 시에는 시작전압을 감소시킨다.

각 전극에서 일어나는 반응과 전체 전기화학반응은 아래와 같다.



고온형 NAS 전지의 보통 중지방전전압은 1.78 V

이상으로 정의되었다. 그 이유는 방전 반응에서 생성된 나트륨폴리설파이드의 조성 중 Na_2S_4 상은 1.9 V의 전압에서 발생하고, Na_2S_3 의 상은 1.78 V에서 생성되기 때문이다. 또한 Na_2S_3 는 Na_2S_4 보다 부식성이 강하고 전지작동에서 불균일한 반응을 일으키기 때문에 대부분의 실험은 이론방전전압인 1.78 V보다 높은 전압에서 방전을 제어하였으며, 그러므로 대부분의 방전종지전압은 1.9 V에서 실시되었다.

2.3 고온형 NAS전지의 연구개발 현황

1967년 Kummer와 Weber^{9,10)}에 의해 NAS 전지의 기본 원리는 처음으로 알려졌으며, 1973~1976년에는 60 Ah를 가지는 고온형 NAS 단전지가 개발되었다.

미국의 DOE (Department of Energy)는 1975년 ERDA (Energy Research and Development Administration)와 전력저장용 전지기술 개발을 위하여 연구에 착수하였으며, 1979년에는 전기자동차용 전지개발을 위하여 포드계열사인 포드우주항공(Ford Aerospace), 포드자동차(Ford Motor Co.) 삼자간 협약을 시작으로 1981년 100 kWh급 실험용 전지 개발하였다. 제조되어진 시스템은 25 kWh급 모듈을 아용하고, 모듈마다 128개의 단전지를 이용하여 74.6%의 에너지 효율을 나타내었으며, 이러한 특성을 가지고 2년간 460회 사용하였다. 사용된 단전지는 7시간 충전 5시간 방전 시 에너지 밀도 143 kW/kg, 에너지 효율 81% 정도를 나타내었다. 포드사는 나트륨-유황전지를 탑재한 자동차인 에코스타(ECOSTAR)를 1992년부터 1994년까지 시범 운행하였으며 0에서 60마일 도달 시간은 15초, 한번 충전에 94마일의 평균 주행하였으며, 최대로는 155마일을 주행하였다고 기록되었다. 미국의 U.S. Advanced Battery Consortium (USABC) 프로젝트를 통해 이루어진 나트륨-유황전지를 사용한 전기자동차의 시험은 안전성이 문제로 상용화는 이루어지지 못하였다.

영국에서는 1970년대 중반부터 국영 철도회사에서 나트륨-유황전지를 개발하기 시작하였으며 그 결과 발생한 모든 기술들을 1980년대 초 Chloride Silent Power Ltd. (CSPL)사로 이전하였다. 기술을 이전 받은 CSPL사는 미국의 연구기관과 공동으로 기술 개발을 추진하였으며 각국에 다양한 특허를 출원하였다.

독일에서는 Asea Brown Boverly (ABB)사가 1980년대부터 고온형 NAS전지를 개발하였다. 개발된 NAS전지를 독일 및 스위스 등의 유럽 국가에 소량의 전기자동차용 전지로 보급하였다. 이를 바탕으로 포드사 및 BMW사 등과 협약을 통해 파일럿 플랜트 설비 건설 등을 추진하였으며, 1990년대에는 독일 ABB사, 캐나다 ABS사와 함께 나트륨-유황전지의 제조공장을 설립하려고 추진하기도 하였다.

일본에서 나트륨-유황전지를 개발한 NGK사는 이전까지는 전력용 애자 등을 제조하는 세라믹회사였으나 미국의 포드사 및 독일의 ABB사로부터 기술을 이전 받아 고온형 NAS 전지를 개발하였다. 1984년 일본은 국가프로젝트와는 별도로 NGK사는 동경전력(TEPCO)과 함께 NAS프로젝트를 시작하였으며, 1990년에는 전기자동차용 10 kW급 모듈 시험하였으며, 1992년에는 전력 저장용 50 kW 모듈을 개발하였으며, 1997년에는 자사 변전소에 설치하여 실증검정 실험을 하였다. 이러한 실증 실험 이후 일본에 전력 저장 시스템 구축을 위하여 일본 내의 전력회사인 동경전력, 관서전력 등 협력하여 실증 운영을 평가하였다. 이를 바탕으로 2002년부터 본격적인 양산을 하였으며, 2007년에는 생산라인을 확대하였다.

현재 전 세계적으로 NAS전지는 일본의 NGK사가 거의 독점 생산하고 있으며, 일본에서 대용량 전력저장장치로 보급된 NAS전지 시스템은 대략 1,000억 원의 시장을 형성하였다. 또한 그 수요가 급증하고 있기 때문에 NGK사는 NAS 전지의 생산 설비를 확장하고 있다^{12,13)}.

국내에서는 2000년 후반에 포항제철이 중심이 되

Exploding Sodium Sulfur Batteries From NGK Energy Storage

Exploding—and not in the good way. An emerging market faces growing pains as renewables address the globe's largest challenge.

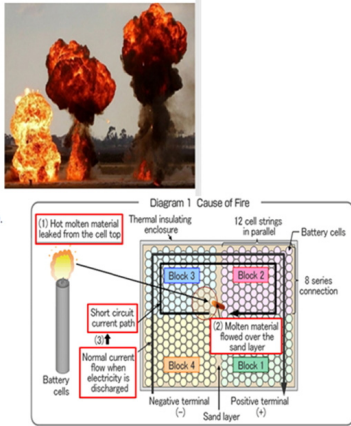


Fig. 3 News of NAS battery explosion and region of explosion

어서, 포스코 에너지, 포항공대, 건국대, 경상대 등에서 고온형 NAS 전지를 개발을 위한 연구를 시작하여 2010년에는 국내 최초 대용량 전력저장용 NAS 전지 개발에 성공하였으며, 알루미늄 고체 전해질 개발을 위하여 조선내화, KIST, 세라믹기술원에서 공동연구를 수행하였다.

3. 상온형 NAS 전지

3.1 상온형 NAS 전지의 개요

고온용 나트륨/유황전지는 고용량, 장수명 등의 장점을 가지고 있으나 몇 가지 문제점 역시 존재한다. 고온형 NAS 전지는 고상의 전해질에서 이온의 전도도를 높이기 위하여 300°C 이상에서 작동을 하며, 작동온도가 높기 때문에 활물질이 모두 액상의 상태로 존재하게 된다. 이러한 이유로 활물질의 누액이 발생될 수 있으며, 누액은 셀의 폭발까지 발생할 수 있다. 또한 부식성이 높은 나트륨폴리설파이드에 의해서 셀의 부식이 발생할 수 있다. Fig. 3과 같이 NGK는 2011년 고온형 NAS 전지 폭발에 의한 화재가 발생하면서 일시적으로 생산판매를 중단하였다¹²⁾. NGK에서는 전지의 폭발 원인으로 액상의 전극 물질이

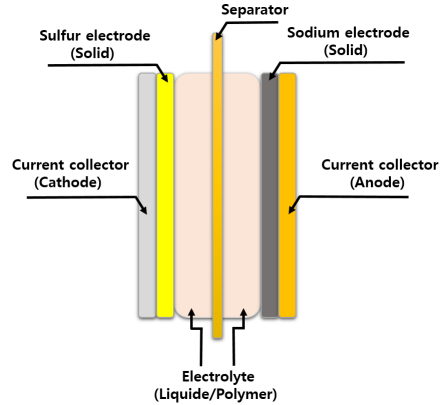


Fig. 4 Section structure of room temperature NAS battery

외부로 유출됨에 따라 발화되었다고 보고하였다. 300°C 이상의 고온에서 작동하는 고온형 NAS 전지는 전극이 액체 상태이기 때문에 높은 부식성(유황 전극)과 높은 반응성(액상 나트륨 전극)을 가지고 있다. 그러므로 고온형 NAS 전지 문제점 해결하기 위한 방안으로 액상의 두 전극을 고체 전극으로 변화시키는 것이다. 전극물질이 낮은 용점(Na: 97°C, S: 121°C)을 가지고 있기 때문에 작동 온도를 낮추어서 전극 물질을 고체화시킴으로서 안전성을 높일 수 있었다.

3.2 상온형 NAS 전지의 전기화학적 반응¹²⁾

초기의 상온형 NAS 전지의 구성은 기존의 상온형 Li/S 전지를 모델로 하여 구성하였다. 상온형 NAS 전지의 구성 요소는 두 개의 전극이 고상이며, 전해질은 고상이나 액상을 사용한다. 상온형 NAS 전지의 음극은 고상의 나트륨 금속 전극을 사용하였으며, 전해질로는 상온에서 작동할 수 있는 유기 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔 고분자 전해질 등이 사용되었으며, 전지의 양극은 고상의 유황 전극을 사용하였다. 이러한 상온형 NAS 전지의 장점은 고온형과 마찬가지로 구성 요소 물질인 유황이나 나트륨이 저가이며, 780 Wh/kg 이상의 높은 이론 에너지 밀도를 가

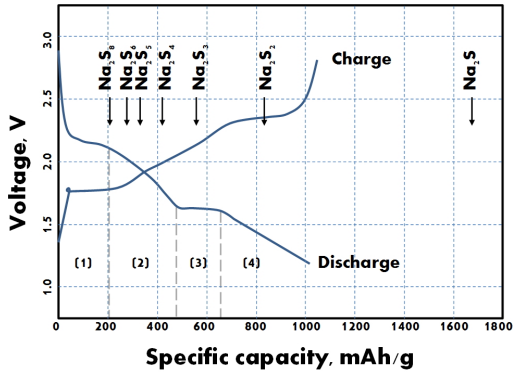


Fig. 5 Charge-discharge curves of room temperature NAS battery¹⁴⁾

지고 있으며, 고상의 전극을 사용하기 때문에 고온형보다 안전성이 향상되었다.

Manthiram 등은 상온형 NAS 전지의 방전 거동을 나타내었다¹⁴⁾. NAS 전지의 방전 거동은 긴 체인(Na₂S_n, 4 ≤ n ≤ 8)으로부터 짧은 체인(Na₂S_n, 1 ≤ n < 4)의 나트륨폴리설파이드가 발생으로 이어지는 복잡한 연쇄과정을 가진다고 보고하였다.

이러한 현상을 Fig. 5와 같이 상온형 NAS 전지의 충·방전 거동으로 나타내었다. 방전하는 동안 2.20~1.65 V와 1.60~1.20 V 전압구간에서 2.20 V와 1.65 V의 2개 전압평탄 구간이 존재한다. 충전에서는 1.75 V와

2.40 V의 2개 전압평탄 구간이 존재한다고 보고하였다.

또한 열역학적인 분석으로부터 Fig. 5의 충·방전 곡선으로 이론적인 방전용량으로부터 생성될 수 있는 물질과 비교를 하였으며 그 결과 4영역((1)~(4))으로 나눌 수 있다고 보고하였다. 4영역의 반응과 그 현상을 Table 1에 나타내었다. 첫 번째 나타나는 반응은 높은 평탄 구간(~2.20 V; Fig. 5 (1))은 고상의 유황이 액상에 용해된 Na₂S₈까지 가는 반응을 나타내며, 2.20~1.65 V의 비스듬한 영역(Fig. 5 (2))에서는 용해되어진 Na₂S₈와 Na₂S₄사이에서 일어나는 액상 내에서 일어나는 현상이다. 세 번째 발생하는 반응은 1.65 V(Fig. 5 (3))에서 나타나는 반응으로 용해되어진 Na₂S₄가 용해될 수 없는 Na₂S₃와 Na₂S₂ 또는 Na₂S로 반응이 발생하며 끝으로 1.65~1.20 V의 비스듬한 영역(Fig. 5 (4))에서 나타나는 반응은 Na₂S₂와 Na₂S사이에서 발생하는 고상의 영역에서의 반응을 나타내었다.

상온형 NAS 전지의 연구 방향은 양극, 음극의 개발과 더불어 효율적인 전해액과 전지의 구성, 사이클의 발전 방향의 이슈를 가지고 시작하여 고용량, 장수명의 향상시키는 방향으로 발달되었다. 다음 영역에서 이들을 요약 정리하였다.

Table 1 Discharge behaviors of room temperature NAS battery¹⁴⁾

Area	Description	Electrochemical reaction
(1)	2.20V (plate region) : Solid - liquid reaction from solid sulfur to the dissolved polysulfide (Na ₂ S ₈)	$S_8 + 2Na^+ + 2e^- \rightarrow Na_2S_8$
(2)	2.20~1.65V (slope region) : Liquid - liquid reaction between dissolved polysulfides (Na ₂ S ₈ and Na ₂ S ₈)	$Na_2S_8 + 2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na_2S_4$ Various reactions such as $Na_2S_8 + 2/3Na^+ + 2/3e^- \rightarrow 4/3Na_2S_6$ $Na_2S_6 + 2/5Na^+ + 2/5e^- \rightarrow 6/5Na_2S_5$ $Na_2S_5 + 1/2Na^+ + 1/2e^- \rightarrow 5/4Na_2S_4$
(3)	1.65V (plate region) : Liquid - liquid reaction from the solved polysulfide (Na ₂ S ₈) to the undissolved polysulfides (Na ₂ S ₈ and Na ₂ S ₂) or sulfide (Na ₂ S)	$Na_2S_4 + 2/3Na^+ + 2/3e^- \rightarrow 4/3Na_2S_8$ $Na_2S_4 + 2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na_2S_2$ $Na_2S_4 + 6Na^+ + 6e^- \rightarrow 4Na_2S$
(4)	1.65~1.20V(slope region) : Solid - solid reaction between the undissolved polysulfides (Na ₂ S ₂) or sulfide (Na ₂ S)	$Na_2S_2 + 2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na_2S$

3.3 상온형 NAS전지의 연구개발 현황

2000년대 초반까지는 상온형 NAS전지에 관하여 보고된 논문은 찾을 수 없으나 실제적으로는 짧은 사이클 수명을 가지고 에너지 밀도가 낮은 것으로 알려져 있었다.

2000년대 중반 이러한 문제점들을 개선하기 위한 시도가 시행되었으며, 경상대의 박철환^{15,16)} 등은 PEO를 이용한 전해질과 PVdF 겔 고분자 전해질을 이용하여 300°C의 고온이 아닌 90°C와 상온(25°C)에서 작동을 할 수 있는 나트륨/유황전지를 연구, 보고하였다. 두 온도에서 작동 가능한 나트륨/유황전지는 500 mAh/g의 초기 방전용량을 나타내었으나 두 번째 방전반응부터 급격하게 용량이 감소하였으며, 20 사이클에서는 초기 방전용량의 1/5의 값을 나타내었다고 보고하였다.

Wang 등은 리튬/유황전지에서 연구되어진 순수한 유황이 아닌 유황과 PAN의 합성물을 이용하여 상온(25°C)에서 실험을 하여 20사이클에서 복합물 대비 500 mAh/g의 높은 용량을 가지는 나트륨/유황합성물 전지를 개발하였다. 이는 기존에 알려진 순수한 유황을 사용하거나 고온에서 작동한 NAS 전지와는 다른 방전 거동을 나타내었다.¹⁷⁾

2011년도 유호석 등¹⁸⁾은 XRD, DSC와 SEM을 통하여 PVdF 겔 고분자 전해질을 이용한 상온형 NAS 전지의 방전 메커니즘을 연구하였으며, 연구 결과 Table 1에서 알려진 (1)~(3) 영역에서 나타날 수 있는 물질들을 분석되었으나 완전하게 방전 후에 Na₂S의 관찰은 확인되지 않았다.

또한 D. Kumar 등¹⁹⁾은 전해질의 특성을 향상시키기 위하여 PVdF 겔고분자 전해질에 SiO₂분말을 첨가하여 복합 전해질을 제조하였으며, 제조된 복합전해질의 이온 전도도는 3.3×10^{-3} S/cm에서 4.1×10^{-3} S/cm로 향상시켰으나 상온형 NAS전지의 방전용량은 이전의 연구 결과보다 낮은 용량을 나타내었으며

두 개의 평탄 구간 중 상부 평탄 구간이 나타나지 않았다.

2013년도 S. Wenzel 등²⁰⁾은 액체전해질과 액체/고체전해질을 이용하여 상온형 NAS전지의 전기화학적 특성을 평가하고, XPS를 통하여 셀의 화학 반응을 연구하였다. 고체 전해질인 β-알루미나를 사용하여 사이클 특성을 향상시켰으며, Na₂S까지 반응할 수 있는 방안이 적용되었다.

한양대의 이동주 등²¹⁾은 속이 빈 구형의 카본을 이용하여 유황과 복합체를 구성한 양극과 Na이온이 들어가 있는 Sn-C 복합 음극을 이용하여 상온에서 연구를 하였다. Na음극을 사용했을 때에는 1.3 V의 평탄전압구간과 1000 mAh/g 이상의 초기 용량을 나타내었다. 또한 20 사이클이 진행된 이후에도 600 mAh/g 이상의 용량을 나타내었으며, Na이온이 들어가 있는 Sn-C 복합 음극을 사용하였을 때에는 평탄전압이 1.0 V의 평탄전압구간과 900 mAh/g 이상의 초기 용량을 나타내었으며 20 사이클 이후에는 550 mAh/g 이상의 용량을 나타냈다.

KAIST의 황태훈 등²²⁾은 PAN의 전기 방사를 통하여 고분자 망을 이용하여 유황과 열적으로 반응시켜 복합 전극을 제조하여 전기화학적 특성을 평가하여 2007년의 Wang¹⁶⁾ 등이 연구한 결과와 유사한 방전 거동을 나타내었으며, 초기 용량은 250 정도의 용량을 나타내었으며, 500사이클 이후에도 150 mAh/g 정도의 용량을 유지하였다.

Li/S 전지의 방전 용량 향상과 사이클 특성의 개선을 위하여 유황 전극과 전해질이 개발됨에 따라 상온형 NAS전지에도 다양하게 적용이 되었다. 또한 2014년 이후 상온형 NAS 전지에 대한 연구가 활발하게 이루어지기 시작하였다.

2014년부터 X. Yu^{23~27)} 등은 유황의 입자 크기를 작게 만들어서 유황 전극을 제조하였으며, 유황 전극과 분리막 사이에 탄소필름을 이용하여 전기화학적 실험을 하였다. 그 결과 초기에 900 mAh/g의 방전

용량을 나타내었으며, 20사이클 이후에 400 mAh/g의 용량을 유지하였고, 또한 사이클이 진행됨에 따라 하부 평탄 구간이 줄어들었다고 보고하였다. 또한 이를 이용하여 상부 평탄 구간만을 충·방전 실험을 한 결과 250 mAh/g 정도의 용량을 50사이클까지 유지하였다. 또한 다양한 탄소계열의 필름(CNT, CNF, CCF)들을 이용하여 전기화학적 특성과 전기화학적 반응 메커니즘을 XPS를 이용하여 분석하였다. CCF interlayer를 이용한 NAS전지는 초기 높은 용량을 나타내었으나 사이클에 따른 용량은 20 사이클 이후에 450 mAh/g 정도로 유사한 결과를 나타낸다고 보고하였다. 또 다른 실험으로는 CCF를 이용하여 폴리설파이드인 Na_2S_6 를 함침시켜 바인더가 들어가지 않는 액상의 유황전극을 만들어서 실험 한 결과도 보고하였다. 또한 X. Yu 등은 양 전극의 물질을 기존의 활물질인 유황과 리튬을 사용하지 않고, 한쪽 전극에 나트륨과 유황이 함께 존재하도록 하여 실험을 연구하였다. 초기의 연구에서는 한쪽 전극을 카본나노튜브 만을 이용하여 전극으로 제조하고 다른 전극은 NaS-카본나노튜브 형태의 전지를 구성하였다. 일반적인 상온형 NAS 전지의 충·방전 곡선과 유사한 곡선을 나타내었다. 방전 용량은 C/10에서 초기방전용량은 660 mAh/g을 나타냈었으며, 50사이클 이후에는 560 mAh/g의 방전 용량을 나타내었다. 이후에는 물질의 이동을 막고, 보다 높은 전기 전도성을 위하여 나피온(Nafion) 막과 카본나노튜브-활성탄을 이용하여 전극을 제조하여 C/20에서 1200 mAh/g의 용량을 나타내었다. 분리막으로 셀가드를 사용했을 때 보다 좋은 사이클 특성과 높은 방전용량을 나타냈다.

I. Bauer²⁸⁾ 등은 액체 전해질에 의하여 사이클 특성이 감소하는 원인인 셔틀 현상을 없애기 위하여 Na-Nafion을 분리막로 사용되는 폴리프로필렌필름에 코팅한 NAS전지를 실험결과를 보고하였다. 실험 결과 코팅을 하지 않은 분리막을 사용한 결과 350 mAh/g의 초기 방전 용량에서 급격한 용량 감소가 일어나

서 지속적으로 감소하여 20사이클에는 200 mAh/g을 나타냈다. 그러나 Na-Nafion을 코팅한 분리막을 사용한 결과 초기방전용량은 400 mAh/g으로 나타났으며, 10사이클 이후부터는 350 mAh/g으로 유지되었다.

H. Nagata 등²⁹⁾은 전고상의 황화물 계열을 전해질로 사용하여 상온형 NAS전지를 구성하여 1500 mAh/g 이상의 첫 번째 방전 용량을 나타내었다. 하지만 첫 번째 충전용량이 700 mAh/g을 나타냈으며, 그 결과 두 번째 방전에서 700 mAh/g 정도의 용량을 나타내었다. 임피던스 이용하여 분석한 결과 초기 방전 전에는 높은 이온전도성을 나타내었으나 첫 번째 방전 후에 전해질의 이온전도도는 감소하였으며, 계면 저항이 발생한 것을 관찰하였으며, 첫 번째 충전 후에는 이러한 현상이 거의 유지되는 것을 관찰하였다고 보고하였다.

S. Xin³⁰⁾ 등은 카본 나노튜브 내부에 유황-마이크로포러스 카본(MPC) 넣은 복합체를 활물질로 사용하여 상온형 NAS전지를 평가하였다고 보고하였다. 초기 용량은 1600 mAh/g의 용량을 나타내었으며, 이후 20사이클에는 1000 mAh/g의 용량을 보여 주었다. 이는 마이크로 포어 안의 유황을 넣은 복합체를 나노튜브 안에 존재하게 하여 내부에서 유황이 나노튜브 내에서 변화 하게 만들어 사이클 특성을 향상시킨다고 보고하였다.

K. Kohl³¹⁾ 등은 하드 카본에 나트륨을 전기화학적 방법으로 넣은 후 다공성 카본에 유황을 넣어서 전지를 제조하여 전기화학적 평가를 하였다. 각 부분의 성능을 평가하기 위하여 반쪽 전지를 이용하여 연구를 하였으며, 전해질로는 액체 전해질에 의한 폴리설파이드의 용해를 줄이고 복합물 생성을 위하여 고상의 전해질인 $\text{Na}_2\text{S}_5/\text{P}_2\text{S}_5$ 를 액체전해질에 용해하여 사용하였다. 반쪽 전지 실험 후 전체적으로 전지를 구성한 결과 초기 용량은 1000 mAh/g 정도의 높은 용량을 나타내었으며, 1000사이클에서는 200 mAh/g의 용량이 나타난다고 보고하였다. 이러한 사

이클 곡선에서는 초기 200 사이클까지는 급격하게 방전 용량이 감소하여 400 mAh/g 정도를 나타내었으며, 이후 500 사이클까지는 유지하였다. 이후 2개월 동안 자기방전 형태로 유지한 다음 사이클을 하였을 경우 1000 사이클까지 점차적으로 감소하여 방전 용량은 200 mAh/g의 용량을 나타내었다.

김익표^{32,33)} 등은 다양한 전극, 전해질을 이용하여 상온형 NAS 전지의 전기화학적 특성을 평가하였다. 테트라글라임(TEGDME; Tetraethylene glycol dimethyl ether)을 이용하여 전극내의 폴리설파이드와 설파이드의 변화를 관찰하였으며, 이때에 분리막 겸 전해질로 베타II알루미나(β -Al₂O₃)를 사용하였다. 폴리설파이드의 용해도를 계산하여 실험을 한 결과 초기 방전 용량은 1070 mAh/g의 용량을 얻었으며, 전류 밀도에 따른 실험에서도 좋은 결과를 나타낸다고 보고하였다. 전류 밀도를 변화시키면서 실험을 한 결과 3 사이클씩 전류 밀도를 2배로 올려 1/128C 부터 1/2C 까지 증가 시켰다가 다시 감소 시켰을 경우 40 사이클에서 782 mAh/g의 용량을 나타내었다. 또한 1/2C 에서도 569 mAh/g의 용량을 나타낸다고 보고하였다. 또한 김익표 등은 양극으로 활성탄에 유황을 함침시켜 양극을 제조한 다음에 테트라글라임(TEGDME)을 전해질로 베타II알루미나(β -Al₂O₃)를 분리막으로 하여 실험을 하였다. 초기 방전 용량은 초기에 855 mAh/g의 용량을 나타냈으며, 초기 15 사이클 동안 대부분의 감소가 일어나 652 mAh/g으로 감소하였으며 이후 아주 느리게 감소하여 104 사이클에서는 521 mAh/g을 나타내었다. 또한 사이클이 진행됨에 따라 용량의 감소가 일어나는 부분이 두 번째 평탄 구간인 1.7V인 것으로 설명하였다.

김익표 등³⁴⁾은 고분자 망을 제조하고, 유황을 첨가하여 열처리를 통하여 고분자가 탄화를 통하여 전극 형태로 제조하였다. 사용되어진 고분자로는 폴리아크로니트릴(Polyacrylonitrile : PAN)을 이용하였으며, 고분자 망은 전기 방사로 만들어서 사용하였다.

PAN은 열처리 온도에 따라 전도성을 나타내지만 유황의 존재를 최대한으로 제조하기 위하여 고분자 망에 유황을 고르게 뿌린 후 450°C에서 열처리를 통하여 유황 복합체를 제조하였다. 단순하게 PAN만을 열처리 한 경우에는 유연성을 나타내지 않았지만 유황을 첨가 하였을 때에는 유연성을 나타내었다. 이러한 유연성을 가지는 전극을 이용하여 상온형 NAS 전지를 제조하여 연구하였다. 그 결과 방전 곡선은 이전에 Wang 등에 의해 연구된 상온형 NAS 전지의 거동과 유사 하였으며, 0.1C에서 342 mAh/g의 초기 방전 용량을 나타내었으며, 200 사이클 동안 총 방전 시험을 거친 이후에도 266 mAh/g의 방전 용량이 유지된다고 보고하였다.

4. 상온형 NAS 전지의 미래와 발전

고온의 NAS 전지가 가지는 전기화학적 장점을 가지면서 안정성을 가지는 상온형 NAS 전지를 상용화하기 위해서는 기존에 Li/S 전지에서 가지는 유황의 문제점과 더불어 Na 전지가 가지는 문제점을 해결 방향으로 접근을 해야 할 것이다. 상온형 NAS 전지의 개발에 따라 기존에 사용되고 있는 전력 저장용 중대형 이차전지를 대체하기에는 충분한 장점을 가지고 있다. 최근에 유황 전극의 개발과 나트륨과 유황 전극에 적합한 전해질의 개발은 더욱 상온형 NAS 전지의 상용화에 박차를 가할 것이다. 미래에는 전기 자동차는 물론 전력 저장에 필요한 이차전지로 Li/S 전지, 리튬 에어전지, 레독스플로어 전지와 더불어 상온형 NAS 전지도 충분히 가능성을 가진다고 생각할 수 있다.

References

1. Cheol-Hwi Ryu, Seong-Gu Kang, Jin-Bae Kim, Gab-Jin Hwang, "Research review of sodium and sodium ion battery", Trans. of the Korea Hydrogen

- and New Energy Society, Vol. 26, No. 1, pp. 54-63, 2015.
2. Haree Kwun, Preparation and characterization of carbon-PE composite electrode using PTFE for zinc-bromine flow battery, University of Hongik 2014.
 3. B.L. Ellis, L.F. Nazar, "Sodium and sodium-ion energy storage batteries", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 16, No. 4 pp. 168-177, 2012.
 4. Ho-Sang Choi, Jae-Chul Kim, Cheol-Hwi Ryu, Gab-Jin Hwang, "Research Review of the All Vanadium Redox-flow Battery for Large Scale Power Storage", *Membrane Journal*, Vol. 21, No. 2, pp. 107-117, 2011.
 5. G-J. Hwang, A-S. Kang, H. Ohya, "Review of the redox-flow secondary battery", *Chemical Industry and Technology*, Vol. 16, No. 5, pp. 455-465, 1998.
 6. Won-Do Huh, expectation and prospect of sodium ion secondary battery, KISTI, 2012.
 7. Daeyoun Gho, Electrochemical properties of Na/Ni₃S₂ battery using MWNT-added cathode material Ni₃S₂ for sodium batteries, Gyeongsang National University, 2014.
 8. Jongsun Kim, A Study on Electrochemical Properties of Na/Ni₃S₂ Battery at Room Temperature, Gyeongsang National University, 2008.
 9. Y. Yung-Fang Yu, J.T. Kummer, "Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in beta-alumina" *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 29, pp. 2453-2475, 1967.
 10. J.T. Kummer, N. Weber, in, Ford Motor Co, "Battery having a molten alkali metal anode and a molten sulfur cathode", US Pat.3413150 A, 1968.
 11. T. Horie, Y. Ishida, H. Fujioka, New trends in power storage systems, NTT Building Technology Institute Report, 2004.
 12. NGK homepage, <http://www.ngk.co.jp>
 13. E. Kodama and Y. Kurashima, "Development of a compact sodium-sulphur battery" *Power Engineering Journal*, Vol. 13, pp. 136-141 (1999).
 14. Arumugam Manthiram, Xingwen Yu, "Ambient Temperature Sodium-Sulfur Batteries", *Small* Vol. 11, No. 18, pp. 2108-2114, 2015.
 15. Cheol-Wan Park, Jou-Hyeon Ahn, Ho-Suk Ryu, Ki-Won Kim, and Hyo-Jun Ahn, "Room-Temperature Solid-State Sodium/Sulfur Battery", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 9, No. 3, pp. A123-A125, 2006.
 16. Cheol-Wan Park, Ho-Suk Ryu, Ki-Won Kim, Jou-Hyeon Ahn, Jai-Young Lee, Hyo-Jun Ahn, "Discharge properties of all-solid sodium-sulfur battery using PEO electrolyte", *Journal of Power Sources* Vol. 165, pp. 450-454, 2007.
 17. Jiulin Wang, Jun Yang, Yanna Nuli, Rudolf Holze, "Room temperature Na/S batteries with sulfur composite cathode materials", *Electrochemistry Communications* Vol. 9, pp. 31-34, 2007.
 18. Hosuk Ryu, Taebum Kim, Kiwon Kim, Jou-Hyeon Ahn, Taehyun Nam, Guoxiu Wang, Hyo-Jun Ahn, "Discharge reaction mechanism of room-temperature sodium-sulfur battery with tetra ethylene glycol dimethyl ether liquid electrolyte", *Journal of Power Sources* Vol. 196, pp. 5186-5190, 2011.
 19. Deepak Kumar, Mohd. Suleman, S.A. Hashmi, "Studies on poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) based gel electrolyte, nanocomposite for sodium-sulfur batteries", *Solid State Ionics*, Vol. 202, pp. 45-53, 2011.
 20. Sebastian Wenzel, Hauke Metelmann, Christine Reiß, Anna Katharina Dürr, Jürgen Janek, Philipp Adelhelm, "Thermodynamics and cell chemistry of room temperature sodium/sulfur cells with liquid and liquid/solid electrolyte", *Journal of Power Sources*, Vol. 243, pp. 758-765, 2013.
 21. Dong-Ju Lee, Ju-Won Park, Ivana Hasa, Yang-Kook Sun, Bruno Scrosati, and Jusef Hassoun, "Alternative materials for sodium ion-sulphur batteries", *J. Mater. Chem. A* Vol. 1, pp.5256-5261, 2013.
 22. Tae Hoon Hwang, Dae Soo Jung, Joo-Seong Kim, Byung Gon Kim, and Jang Wook Choi,

- “One-Dimensional Carbon–Sulfur Composite Fibers for Na–S Rechargeable Batteries Operating at Room Temperature”, *Nano Lett.* Vol. 13, pp. 4532-4538, 2013.
23. Xingwen Yu and Arumugam Manthiram, “Capacity Enhancement and Discharge Mechanisms of Room-Temperature Sodium–Sulfur Batteries”, *Chem Electro Chem*, Vol. 1, pp. 1275-1280, 2014.
24. Xingwen Yu and Arumugam Manthiram, “Highly Reversible Room-Temperature Sulfur/Long-Chain Sodium Polysulfide Batteries”, *J. Phys. Chem. Lett.* Vol. 5, pp. 1943-1947, 2014.
25. Xingwen Yu and Arumugam Manthiram, “Room-Temperature Sodium–Sulfur Batteries with Liquid-Phase Sodium Polysulfide Catholytes and Binder-Free Multiwall Carbon Nanotube Fabric Electrodes”, *J. Phys. Chem. C* Vol. 118, pp. 22952-22959, 2014.
26. Xingwen Yu and Arumugam Manthiram, “Ambient-Temperature Sodium–Sulfur Batteries with a Sodiated Nafion Membrane and a Carbon Nanofiber Activated Carbon Composite Electrode”, *Adv. Energy Mater.* Vol. 5, No. 12, pp. 1500350, 2015.
27. Xingwen Yu and Arumugam Manthiram, “Na₂S–Carbon Nanotube Fabric Electrodes for Room-Temperature Sodium–Sulfur Batteries”, *Chem. Eur. J.* Vol. 21, pp. 4233-4237, 2015.
28. I. Bauer, M. Kohl, H. Althues and S. Kaskel, “Shuttle suppression in room temperature sodium–sulfur batteries using ion selective polymer membranes”, *Chem. Commun.*, Vol. 50, pp. 3208-3210, 2014.
29. Hiroshi Nagata and Yasuo Chikusa, “An all-solid-state sodium-sulfur battery operating at room temperature using a high-sulfur -content positive composite electrode”, *Chem. Lett.* Vol. 43, pp. 1333-1334, 2014.
30. Sen Xin, Ya-Xia Yin, Yu-Guo Guo, and Li-Jun Wan, “A High-Energy Room-Temperature Sodium-Sulfur Battery”, *Adv. Mater.* Vol. 26, pp. 1261-1265, 2014.
31. M. Kohl, F. Borrmann, H. Althues, and S. Kaskel, “Hard Carbon Anodes and Novel Electrolytes for Long-Cycle-Life Room Temperature Sodium-Sulfur Full Cell Batteries”, *Adv. Energy Mater.*, Vol. 6 No. 6 1502185, 2016.
32. Icpyo Kim, Jin-Young Park, ChangHyeon Kim, Jin-Woo Park, Jae-Pyoung Ahn, Jou-Hyeon Ahn, Ki-Won Kim, and Hyo-Jun Ahn, “Sodium Polysulfides during Charge/Discharge of the Room-Temperature Na/S Battery Using TEGDME Electrolyte”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 163, No. 5, pp. A611-A616, 2016.
33. Icpyo Kim, Jin-Young Park, Chang Hyeon Kim, Jin-Woo Park, Jae-Pyoung Ahn, Jou-Hyeon Ahn, Ki-Won Kim, Hyo-Jun Ahn, “A room temperature Na/S battery using a β - alumina solid electrolyte separator, tetra -ethylene glycol dimethyl ether electrolyte, and a S/C composite cathode”, *Journal of Power Sources*, Vol. 301, pp. 332-337, 2016.
34. Icpyo Kim, Chang Hyeon Kim, Sun hwa Choi, Jae-Pyoung Ahn, Jou-Hyeon Ahn, Ki-Won Kim, Elton J. Cairns, Hyo-Jun Ahn, “A singular flexible cathode for room temperature sodium/sulfur battery”, *Journal of Power Sources*, Vol. 307, pp. 31-37, 2016.