

Na/NiCl₂ 전지의 연구 개발 동향

김현수* · 이상민

한국전기연구원 전지연구센터

(2012년 8월 20일 접수 : 2012년 8월 30일 채택)

R&D Status of Na/NiCl₂ Battery

Hyun-Soo Kim* and Sang-Min Lee

Battery Research Center, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-120, Korea

(Received August 20, 2012 : Accepted August 30, 2012)

초 록

최근 화석에너지 위기와 지구환경문제 등으로 신재생 에너지에 대한 관심이 높아지고 있으며, 여기에서 발전되는 전력을 저장할 수 있는 에너지저장장치의 수요가 증가하고 있다. Na/NiCl₂ 전지는 에너지효율이 높고, 환경친화적이며, 저가 등 우수한 장점들로 인하여 전력 저장용뿐만 아니라 전기자동차에도 응용 가능하다. 그러나, 본격적인 상용화를 위해서는 재료 및 부품, 셀 설계 및 제조 분야에서 개선이 필요한 부분이 많이 남아 있다. 본 논문에서는 Na/NiCl₂ 전지의 구조, 전기화학, 핵심 재료, 셀 설계 및 제작, 응용분야에 대하여 현재까지의 개발 동향에 대하여 서술하고자 한다.

Abstract : Environmental concerns over the use of fossil fuels and their resource constraints have spurred increasing interest of renewable energy, and the needs for energy storage from the renewable resources is getting rapidly increase. Na/NiCl₂ cell could be use electric vehicles as well as energy storage, because it has a high energy-efficiency, environmental-friendly, low cost. However, there remain several issues on improvement of materials, component, cell design, and process, to use in broad applications and to penetrate to market. This paper offers a comprehensive review on R&D status of the structure, chemistry, key materials, and cell design & manufacture for Na/NiCl₂ cells.

Keywords : Na/CiCl₂ cell, ZEBRA, Na-beta battery (NBB), Sodium-beta battery (SBB), Beta alumina

1. 서 론

화석연료 사용에 대한 지구 환경문제 대두와 자원 고갈, 원자력발전 사고 등으로 풍력, 태양광 등과 같은 신재생 에너지 사용이 증가하고 있다. 그러나, 이러한 풍력과 태양광은 에너지가 계속 변화하고 제어가 곤란하여, 전력 품질을 향상하고 여분의 에너지를 저장했다가 필요시에 사용하기 위한 에너지저장장치 (energy storage system, ESS)가 필요한 실정이다. 이

러한 ESS 기술은 계통전력의 신뢰성과 효율성을 향상시키는 데도 필요하다. 노무라연구소에 따르면 ESS용 이차전지 산업의 시장규모는 2015년 156억불(19조원)에 이를 전망이다. 다양한 ESS 기술 중에서 납축전지, 니켈수소전지, 리튬이차전지, 레독스커플전지, Na/S 전지 등 전기화학적 이차전지가 고효율이면서 가격적으로 전기에너지를 저장하고 재사용이 가능하다. 이 중에서 Na/S 전지는 높은 충방전효율, 높은 에너지밀도와 장시간 많은 에너지를 저장할 수 있어서 신재생에너지 저장과 유틸리티 응용분야에서는 물론 전기자동차분야에서도 관심이 고조되고 있다. Na는 자원이 풍

*E-mail: hskim@keri.re.kr

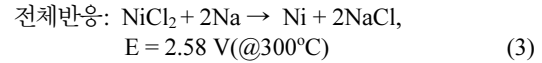
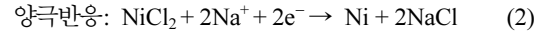
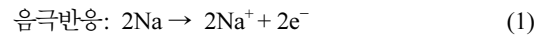
부하여 저가이며, 낮은 산화환원전위 등으로 인하여 음극소재로 적합하다. 그러나 Na는 산소와 수분에 매우 민감하여, 밀폐된 전지에서 Na 이온전도체인 β'' - Al_2O_3 로 양극과 분리된다. 이러한 전지를 Na-beta battery (NBB) 또는 sodium-beta battery (SBB)라고 통칭한다.

1966년 미국 Ford 자동차는 음극에는 Na(융점 98°C), 양극에는 용융 $\text{S}/\text{Na}_2\text{S}_x$ (S의 융점은 115°C)을 사용하고, 전기전도성 향상을 위하여 다공성 흑연 felt를 첨가한 Na/S 전지를 개발하였다.¹⁾ 그러나, Na/S 전지는 β'' - Al_2O_3 고체 전해질(BASE; beta-alumina solid electrolyte)의 파괴 시에 고온에서 양극의 S와 음극의 Na가 집적 반응을 일으켜, 폭발의 위험성이 있다. 또한 셀을 구성하는 재료들이 부식성이 강하여 사용하는 재료 선정이 매우 곤란하다. 그러나 Na/ NiCl_2 전지에는 양극에서 S 대신에 NaCl을 사용함으로써 이러한 문제를 해결하면서, Na/S 전지의 장점을 취할 수 있는 전기화학디바이스로써 관심이 고조되고 있다.²⁻⁵⁾

본 논문에서는 Na/ NiCl_2 전지의 전기화학, 재료, 제조 방법 및 특성 등 전반적인 개괄을 서술하고자 한다. 그리고 전지의 성능향상 및 코스트 삭감을 위한 연구개발 동향을 소개하고자 한다.

2. 셀의 구조 및 전기화학

Na/ NiCl_2 전지는 Na/S 전지와 유사한 전기화학을 채용한다. Fig. 1에는 Na/ NiCl_2 전지의 내부 구조를 나타낸 것이다. 용융 Na 음극과 금속할로겐화합물 양극을 BASE로 격리한다. 고체 상태의 할로겐화합물 전극에 용융 제2 전해질인 NaAlCl_4 (융점 170°C)이 Na 이온이 신속하게 이동할 수 있도록 하기 위하여 첨가된다. 이 전지의 방전 반응 시 전극 및 셀 반응은 아래와 같다:



Na/ NiCl_2 전지의 표준 전위는 300°C 에서 2.58 V 로써, Na/S 전지에 비해서 약간 높다. 양극 챔버에 금속 Ni와 NaCl 혼합물을 주입하면, NiCl_2 와 Na이 초기 충전 중에 생성 된다.^{6,7)} 방전 중에 금속 Na이 BASE 계면에서 산화되어 Na 이온이 되며, 이는 Na/S 전지와 같다. NiCl_2 및 금속 Na은 취급이 매우 곤란하여 셀은 일반적으로 방전상태에서 조립된다.

Fig. 2에는 셀의 충전 과정에서의 전극의 미세구조를 나타낸 것이다. BASE의 Na 이온전도도는 260°C

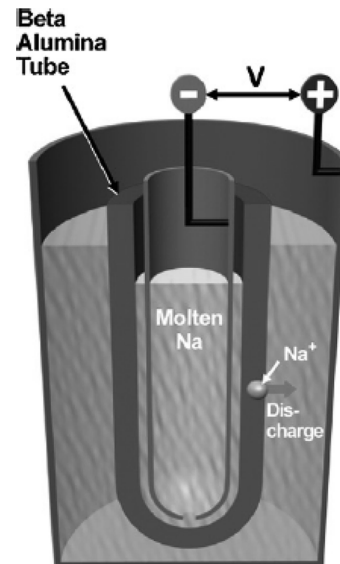


Fig. 1. Single-cell and tubular design of a sodium/nickel chloride battery and electrode reactions.

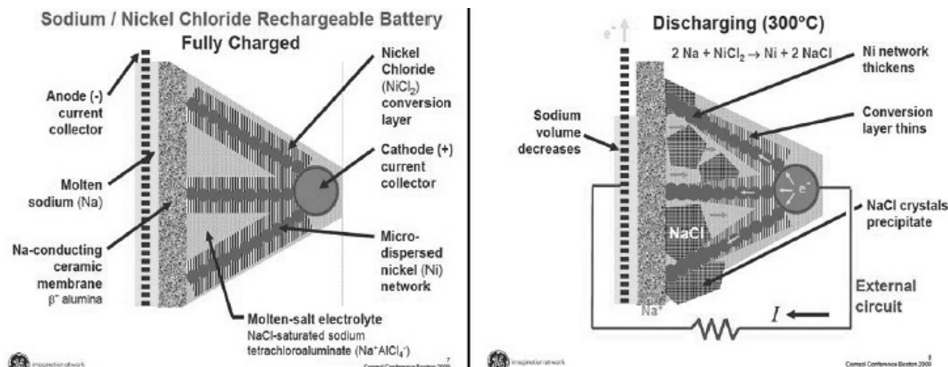


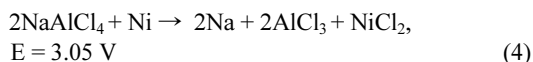
Fig. 2. Schematic of electrode during charge and discharge in Na-metal halide battery.

에서 $\geq 0.2 \text{ Scm}^{-1}$ 이며, 온도 의존성을 갖는다. 이러한 이유로 Na/NiCl₂ 전지는 270-350°C에서 작동된다.

BASE 및 금속 할로겐화합물은 고체이기 때문에 BASE와 반응영역 사이에서 Na 이온이 이동하는 매체로 용융상태의 제2 전해액이 필요하다. 이 용융염 전해질은 양극반응에는 관여하지 않기 때문에 그 조성과 전도도는 충전 및 방전 중에 변하지 않는다. 양극의 금속 할로겐화합물은 sodium polysulfide에 비해 부식성이 덜하기 때문에 Na/S 전지보다는 집전체와 셀 외장재의 재료 선택이 더 쉽다. 또한 이 전지는 세라믹 전해질을 사용하기 때문에 부반응이 없어 충방전효율이 100%이다.

Na/S 전지에 비해 또 다른 장점은 셀 파괴 시의 안전성이다. 만일 BASE가 파괴되면, 액체 NaAlCl₄이 Na와 반응하여 금속 Al과 NaCl을 형성한다. 작은 크랙의 경우는 생성물질로 BASE가 재밀봉 된다. 큰 크랙의 경우에는 생성된 Al이 음극과 양극 사이의 도전 pathway를 형성하여 셀 저항이 낮아진다. 따라서 전체 배터리는 파괴된 셀의 용량 손실 없이 전압만 낮아지고 작동할 수 있다.

Na/NiCl₂ 전지의 또 다른 장점은 과충전과 과방전에 대한 안전성이다. 예를 들어 정상보다 더 높은 전압에서 과충전되면 양극의 Ni와 용융 NaAlCl₄가 반응한다(반응식 (4), Fig. 3). 이는 충전완료를 파악하는 유용한 지시계로 활용가능하며, BASE의 파괴를 피할 수 있다.



과충전 상황에서 Cl 가스가 형성되지 않는 이유는 양극 내에 Ni 양이 필요한 화학양론보다 약 3배 이상 많기 때문이다. 과잉의 Ni는 양극 내에서 전도 backbone 역할을 하며, 안정한 사이클 특성을 위해서도 필요하다. 이러한 과잉 Ni에도 불구하고, kWh 당

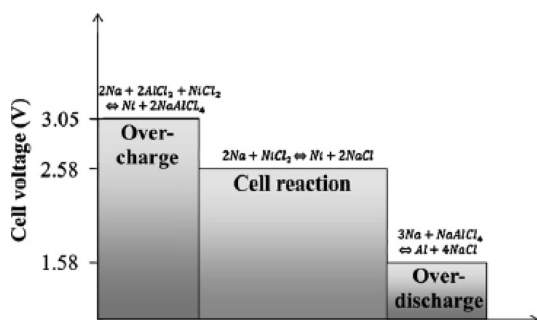


Fig. 3. Cell reactions in sodium battery using nickel chloride cathode at 300°C.

Ni의 질량은 Ni/MH셀의 1/3, Ni/Cd 전지의 1/2에 불과하다. 과방전의 경우는 셀 파괴시의 안전성에서 서술한 바와 같다.

Na/NiCl₂ 전지는 남아프리카에서 개발되어 1978년에 세계 최초로 특허등록 되었고, ZEBRA(Zeolite Battery Research Africa)라고 많이 알려져 있다. 1986년에는 제 2 전해질로 NaAlCl₄를 채용하고 전이금속 할로겐 화합물을 양극에 채용한 새로운 Na/NiCl₂ 전지가 발표되었다.⁸⁾ 그 후 영국의 BETA Research and Development사가 개발을 진행하다가,^{4,9)} 1994년에는 AEG (후에 Daimler가 인수)와 Anglo American Co.가 JV 설립한 AEG Anglo Batteries가 ZEBRA 전지 생산을 위한 pp라인을 구축하였다. 1999년에는 MES-DEA사가 ZEBRA 전지 기술을 취득하였고, 현재는 FIAMM Energy가 MES-DEA와 합작으로 FZ Sonick이라는 신회사를 만들어 Na/NiCl₂ 전지의 양산화를 꾀하고 있다.

3. 셀의 핵심 구성 요소

3.1. β'' -Al₂O₃ 고체 전해질

베타 알루미늄의 결정구조는 조밀 충전된 slab와 느슨하게 충전된 층(loosely-packed layer)이 교대로 이루어진 것이 특징이다(Fig. 4). 전지는 spinel block이라 하고, 후자를 전도대(conduction plane)라고 한다. 전도대에는 이동 가능한 Na 이온을 함유하며, 이 층에서 Na 이온은 전기장 하에서 자유롭게 움직일 수 있다.

베타 알루미늄에는 β -Al₂O₃ (hexagonal; P63/mmc $a_o = 0.559 \text{ nm}$, $c_o = 2.261 \text{ nm}$)와 β'' -Al₂O₃ (rhombohedral; R3m $a_o = 0.560 \text{ nm}$, $c_o = 3.395 \text{ nm}$)^{10,11)}의 서로 다른 결정구조가 있으며, 이 둘은 화학 조성, 산소이온의 적층순서, Na 이온전도도 등이 다르다. 산소의 적층순서 차이에 따라서 β'' -Al₂O₃ 단위 셀은 β -Al₂O₃보다 50% 더 크며, 더 높은 Na 이온전도도(일반적으로 $0.2\text{-}0.4 \text{ Scm}^{-1}$ at 300°C)^{12,13)}를 나타내어, Na계 전지의 전해질로써 더 바람직하다. 화학양론 β -Al₂O₃는 (Na₂O)_{1+x}11Al₂O₃ ($x=0$)의 조성으로 침입형 자리에 Na 원자가 과잉으로 수용되면 전도도가 현저하게 개선되며, Mg²⁺ 도핑으로 x의 최대값은 0.57에서 0.67로 증가한다.³⁾

베타 알루미늄은 준안정한 열역학적 특성을 갖고 있어, 이와 같은 상대적인 열역학적인 불안정성을 해소하고, 전해질 상을 안정적으로 유지시키는 것이 매우 중요하다. 이와 같은 안정화제로 Al의 이온 반경 (0.97 Å)과 도펀트의 이온 반경 및 이온상태의 안정성을 고려하여, Li₂O와 MgO가 가장 널리 상 안정화제

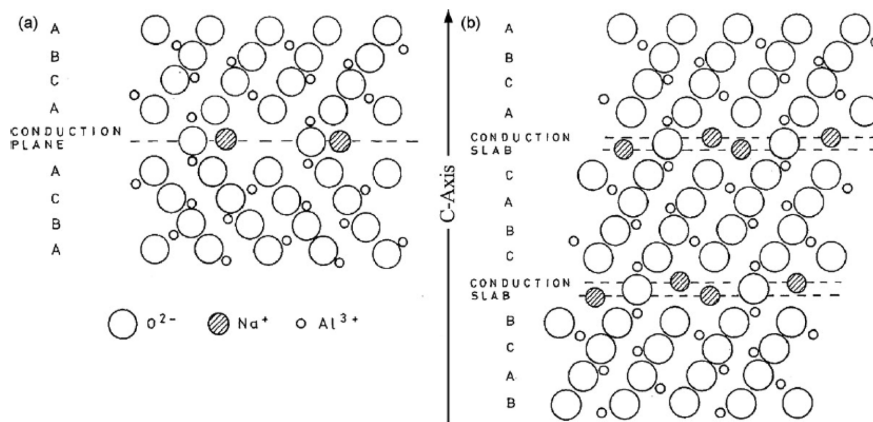


Fig. 4. Projection of (a) β - Al_2O_3 and (b) β'' - Al_2O_3 unit cells on (1120) showing stacking sequence³⁾.

로 쓰인다. 현재까지 보고된 조성으로는 Li_2O 의 경우에는 8.9 wt% Na_2O , 0.7 wt% Li_2O , 91.4 wt% Al_2O_3 가, MgO 계열의 경우에는 8 wt% Na_2O , 2 wt% MgO , 90 wt% Al_2O_3 등이 제시되어 있다.¹⁴⁾ 전자는 1977년 미국 포드사가 제안한 Zeta Process에서, 후자는 NGK가 채택하여 사용하고 있다. 제타 프로세스는 불안정한 베타 알루미나의 재현성을 높인 방법으로 널리 사용되고 있으나, 유기 용매를 사용하고 공정이 복잡한 점이 단점이다. 이에 수용액으로 공정이 가능한 MgO 계열을 안정화제로 사용한 방법이 NGK사에서 보고되었다.¹⁵⁾

β'' - Al_2O_3 분말은 통상 solid state reaction,^{16,17)} sol-gel process,¹⁸⁻²⁰⁾ co-precipitation technique,²¹⁾ spray-freeze/freeze-drying method²²⁾ 등으로 합성한다. 고상법에서는 α - Al_2O_3 를 출발원료로 하고, 첨가제로 Na_2O , 소량의 MgO , Li_2O 를 추가한다. 고상법은 불-밀링과 하소, 그리고 1600°C 이상에서 고온 소결로 얻어진다. 이 합성법의 단점은 1) 고온에서 소결할 때 Na 손실과 입자의 과대 성장 (입자의 과대 성장은 기계 특성을 현저하게 저하), 2) 결정입계 부근의 잔류 NaAlO_2 형성(NaAlO_2 는 수분에 민감), 3) β - 및 β'' - Al_2O_3 상의 혼합구조 형성(상대적으로 낮은 전도도) 등이다.

고상법에 비하여 습식법은 균일한 분말 합성이 가능하여 고순도 분말 제조가 가능하고, 비교적 저온 소성이 가능한 고표면적 분말 합성이 가능하다는 장점이 있다. 습식법을 통한 β'' - Al_2O_3 의 합성도 역시 상대적으로 높은 전기전도도 및 Na 이온전도도를 갖는 β'' - Al_2O_3 의 양을 최대화하기 위하여, post-sinter annealing, two-peak firing schedule, Zeta process, pre-reacted β'' - Al_2O_3 와의 반응혼합물 장입²¹⁾ 등과 같은 기술들이 채용된다.

고순도 전구체를 대체할 수 있는 방법으로, boehmite, bayerite와 같은 hydroxyl alumina group으로 된 저렴하고 자원이 풍부한 원재료가 순 β'' - Al_2O_3 를 합성하는 데 사용된다.^{5,23)} 예를 들면 고상법으로 상용 boehmite 전구체를 사용하여 합성하면, 1200°C 정도의 낮은 온도에서 β'' - Al_2O_3 를 합성할 수 있고, 합성 중에 Na 손실을 저감할 수 있다.

이 밖에도 vapor phase method를 이용하여 β'' - Al_2O_3 를 합성한다.²⁴⁾ 출발물질로 α - Al_2O_3 또는 α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ (Yttria-stabilized zirconia)를 사용하며, 먼저 분말은 고밀도(> 99%)를 얻기 위하여 대기 중 1600°C에서 가열한다. 이 방법은 α - Al_2O_3 에서 β'' - Al_2O_3 로 충분히 변환하고, 고상법보다 저온이기 때문에 밀폐화가 필요 없고, 변환된 β'' - Al_2O_3 의 입자 크기는 변환 이전과 동일하며, 변환된 β'' - Al_2O_3 는 수분 침투에 강한 것이 특징이다.

베타알루미나 전해질의 제조는 여러 방법이 이용되며, 합성된 분말은 불-밀 분쇄하여 일정 크기로 하고, 디스크 또는 튜브 등 원하는 형상으로 소결한다.

소결방법에는 isostatic pressing, 전기영동 석출,^{25,26)} slip casting 등이 이용된다. Isostatic pressing은 상대적으로 간단하고 최적화되어 있고 비용효율이 높은 방법으로써, 분말은 폴리우레탄 몰드에 넣고 수압을 가하여 성형한다. 몰드에 정수압으로 압력을 가하여 상대적으로 높은 밀도와 우수한 치수 안정성을 갖는다. 전기영동 석출은 β'' - Al_2O_3 분말 현탁액에 전기장을 가하여 맨드릴에 석출시키는 방법이다. green tube를 맨드릴에서 탈착하고 균질성과 강도 향상을 위하여 재차 압력을 가한다.

베타알루미나 전해질에서 기계강도와 전기전도도 역시 중요하다. β'' - Al_2O_3 의 기계적 특성은 공극율, 입자 크기 등 미세조직과 깊은 관련이 있으며, 평균 입경

이 큰 것은 파괴강도 값이 낮으나, 치밀한 β'' - Al_2O_3 는 파괴강도가 훨씬 더 높다. 비정상적으로 큰 입자 이외에도, 공공, 크랙, 불순물과 같은 결함들도 역시 β'' - Al_2O_3 의 기계 강도에 현저한 영향을 줄 수 있다. 이러한 결함들은 크랙 생성과 전파 site로 작용하여 파괴강도 이하에서도 세라믹 파괴가 일어날 수 있다.

파괴인성은 $\beta\beta''$ - Al_2O_3 에 ZrO_2 를 주입하여 개선할 수 있다.²⁷⁻²⁹ 파괴인성 (KIC)이 증가하면 임계전류밀도 (i_{cr})³⁰가 현저하게 향상되고, 전지 성능이 개선된다. 예를 들어, 전지 수명이 길어질 뿐만 아니라, 충전전류밀도 (충전 중, 전류밀도가 i_{cr} 를 초과할 때 세라믹 전해질의 열화가 일어남)의 증가로 인하여 충전 시간도 현저하게 줄어든다.

ZrO_2 를 주입한 β'' - Al_2O_3 의 밀도는 순 β'' - Al_2O_3 의 밀도보다 높지 않지만, 기계강도는 훨씬 더 높다. ZrO_2 첨가한 β'' - Al_2O_3 의 전형적인 파괴강도 값은 300 MNm^{-2} 이상이며, 이는 순 β'' - Al_2O_3 (200 MNm^{-2})의 값보다 50% 높다. 그러나, ZrO_2 는 전지 작동온도 ($< 450^\circ\text{C}$)에서 Na 이온 전도체가 아니기 때문에 β'' - Al_2O_3 의 전기 성능을 열화시킬 수 있다.²⁹

β 및 β'' - Al_2O_3 는 전도대에서 Na 이온이 자유롭게 이동하여 상대적으로 높은 이온전도도를 나타낸다. Table 1은 단결정, 다결정 β 및 β'' - Al_2O_3 의 대표적인 이온전도도를 나타낸 것이다. 단결정 β'' - Al_2O_3 의 전도도는 300°C 에서 1 Scm^{-1} 로^{31,32} 보고되었으며, 이는 다결정 β'' - Al_2O_3 의 5배 정도 높은 값이다. 다결정 $\beta\beta''$ - Al_2O_3 의 전도도에는 화학양론 조성, β 및 β'' 상의 상대 비율, 미세조직(grain size, porosity, 불순물 등) 등이 영향을 미친다.

Table 1. Ionic conductivity of single crystal and polycrystalline β - and β'' - Al_2O_3 ³⁾

	Ionic conductivity(Scm^{-1})		Ea (eV)
	25°C	300°C	
Single crystal β - Al_2O_3	0.035	0.21	0.13
	0.024	-	0.16
	0.025	-	0.15
	0.03	0.27	0.14
Polycrystalline β - Al_2O_3	0.0012	0.065	0.27 (25-200°C) 0.15 (> 200°C)
	0.1	-	0.20 (80-150°C)
Single crystal β'' - Al_2O_3	-	-	0.12(150-500°C)
	-	1	0.33 (25-50°C)
	-	-	0.10 (> 150)
Polycrystalline β'' - Al_2O_3	-	0.22-0.35	0.15-0.26
	-	-	0.24 (285-330°C)
	-	0.21	0.22 (330-375°C)

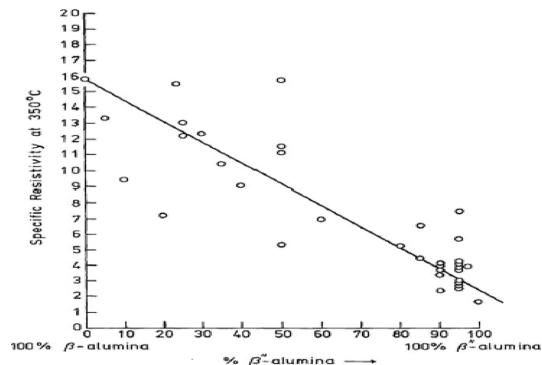


Fig. 5. Resistivity of β - Al_2O_3 as a function of β/β'' ratio.³⁾

Fig. 5는 저항과 β'' 상의 조성의 관계를 나타내며, 거의 직선 관계임을 보여 준다.¹³⁾ 따라서 순 β'' 상이 가장 바람직하지만, 상대적으로 기계적 강도가 낮고, 수분민감성이 높아 전해질로 단독 사용이 어렵다. 실제로는 $\beta + \beta''$ - Al_2O_3 또는 ZrO_2 -주입 β'' - Al_2O_3 이 기계적 강도를 만족시키면서 동시에 우수한 전도도를 나타낸다.

기계적 강도와 마찬가지로, 다결정 β'' - Al_2O_3 의 전도도도 미세조직에 의해 현저하게 영향을 받는다. 평균 입자크기가 작을수록 파괴강도는 높지만, 전도도는 감소한다.³³⁻³⁵ 불순물의 존재도 역시 β/β'' - Al_2O_3 의 전도도에 영향을 미친다. Ca 및 Si는 세라믹 전해질에서 대표적인 오염물질이다. β - Al_2O_3 에 Ca이 존재하면 입계에 calcium aluminate가 형성되고, 이에 따라 이온 이동이 방해받고 저항이 급격하게 증가한다. 또한 전해질 내의 Ca 불순물은 액체 Na 음극과 전해질과의 불완전한 젖음성을 유발한다.

따라서 위에서 서술한 기술적 이슈를 극복한 재료 및 공정 개발이 이루어져야 하는 만큼 다양한 분야의 전문가들의 노력이 절실하다고 할 수 있다.

3.2. 음극

Na 음극의 장점을 충분히 살리기 위하여, 전지는 Na과 BASE와의 양호한 접촉이 유지되는 구조가 되어 있어야 하며, 전지가 수명이 다할 때까지 Na/BASE 계면 분극이 최소한으로 억제되어야 한다. 음극/BASE 사이의 양호한 접촉을 확보하기 위한 방법은 1) 상부 저장고에서 중력으로 Na을 보충하거나, 2) Na을 BASE 표면으로 wicking하거나, 3) 그리고 가스 압으로 저장고에서 Na을 보충해주는 방법이 이용된다 (Fig. 6).

상부 저장고에서 Na을 보충하는 방법이 가장 간단한 방법이지만, 접촉에 의한 밀봉이 어렵고 용융 Na과 밀봉부분 사이에서 반응이 일어날 수 있다. 또한

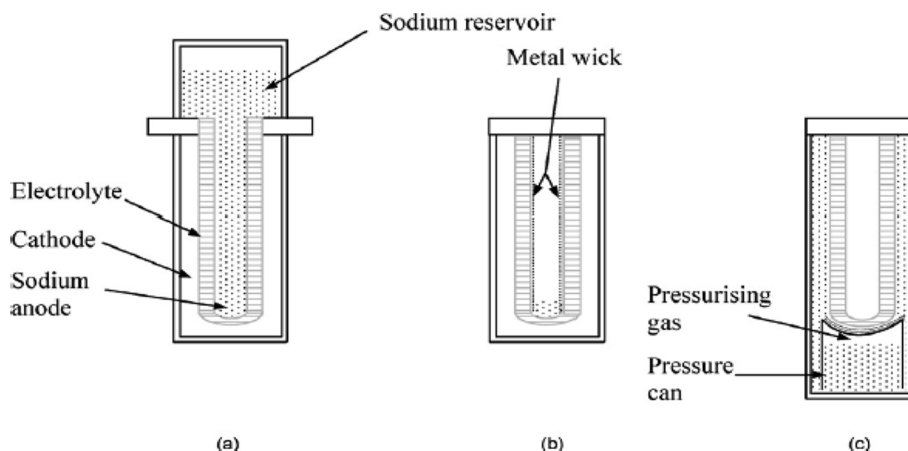


Fig. 6. Schematic of three anode designs in tubular cell.

셀이 완전히 방전된 후에도 여분의 Na이 전해질 튜브에 남아 있어야 하기 때문에 Na 이용율이 저하하고, 여분의 공간이 필요하다. 가장 일반적인 설계는 shims, gauze, metal foam (Fig. 6(b))과 같은 금속 wick로 대체하는 것이다. 모관력 하에서, 음극 chamber 내의 Na 양에 거의 무관하게 BASE 표면으로 빨리 올라간다. 이 방법은 간단하게 제조할 수 있고, 여분의 Na이 없으므로 Na 이용율이 높고, 더 컴팩트한 셀 설계가 가능하다. 불활성 가스로 Na에 압력을 주어 BASE와의 접촉을 향상시키는 방법도 있다(Fig. 6(c)). 이 디자인은 에너지밀도를 약간만 감소시키고 셀 조립을 간단하게 할 수 있어서 대형 셀에 적합하다.

Na 음극과 BASE 계면에서의 분극은 여러 특징이 있다. 예를 들어 비선형 I-V 곡선, 방전 초기 또는 개로상태 유지 후 일시적 저항 증가, 그리고 사이클 중의 셀 저항의 급격한 증가 등이다.^{36,37)}

Demott³⁷⁾는 Na이 BASE 표면에 젖음성이 불충분하면 사이클 중에 셀 저항이 증가한다고 하였다. 이는 Na 음극/BASE 계면에서의 불순물에 기인한다. 연구 결과에 따르면, 원료에 Ca를 소량 첨가되면 BASE 제조 후 저항이 현저하게 증가한다.³⁸⁾ Ca이 산화되어 BASE 표면에서 박막을 형성하고, 이 막이 Na 이온의 이동뿐만 아니라 Na의 용해를 방해하여, 결국 셀 저항이 급격하게 증가하게 된다.

이러한 젖음성은 BASE와 Na 전극의 처리를 통하여 개선할 수 있다. BASE 표면에 납을 얇게 코팅하면 접촉각이 현저하게 감소하여 Na의 초기 젖음성이 향상한다.³⁷⁾ 세라믹 전해질을 lead acetate ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$) 포화 수용액에 침지하여 코팅하면, lead acetate는 열처리 과정에서 금속 납으로 분해된다. 납처리된 증가된 표면적에 칼슘산화물이 분산되어, Na 이온 이동에

대한 간섭이 줄어든다. 또한 미세한 탄소 코팅으로 젖음성이 향상된다. 탄소도 셀 조립 전에 수용성 현탁액 형태로 튜브에 코팅된다. 또 다른 방법은 Ti 또는 Al을 액체 Na에 첨가하는 것이다. 이는 oxygen getter로 작용하여 계면에서 Ca이 산화되는 것을 최소화한다.³⁹⁾

위의 여러 방법의 조합은 계면효과를 완전하게 제거하기 위하여 사용된다. 계면에서의 Ca 산화물의 부정적 효과는 전해질의 조성을 최적화하여 제거할 수도 있다.⁴⁰⁾ 예를 들어 Li^+ 및 Na^+ 의 도핑 레벨을 일정 이하로 억제하면 셀 저항 증가가 현저하게 억제된다. 계면 불순물 이외에도, Breiter³⁶⁾과 Viswanathan, Virkar⁴¹⁾ 등은 Na이 수분과 반응하여 Na 산화물 층을 형성하고, 이것이 BASE의 불완전한 젖음성에 연결된다고 하였다.

3.3. 양극

양극 활물질의 핵심 요구조건은 충방전 중에 전기화학적 활성인 물질이 용융 NaAlCl_4 에 불용이어야 한다. 이렇게 하여 물질이 BASE 표면으로 물질 이동과 전해질 내 Na과 이온교환이 방지된다. 지금까지 NiCl_2 ^{6,7)} 및 FeCl_2 ^{42,43)} 등 다양한 전이금속 염화물이 이러한 요구조건을 만족하여 광범위하게 연구되었다.⁴⁴⁻⁴⁸⁾

염화니켈 양극의 경우 식 (1)~(3)에서와 같이, 반쪽- 및 셀 전체반응이 간단하다. 셀의 OCV는 250°C에서 2.59 V이며, FeCl_2 양극에 비하여 0.24 V 더 높다. 그러나 양극에서는 충방전 과정에서 여러 문제들을 야기한다. 우선 충전 중에 Ni 표면에 전도성이 낮은 NiCl_2 층이 형성된다. 그 층은 1 μm 정도의 두께 이상이 되면 전지의 충전이 억제되어 전극의 이용율과 용량이 제한된다.⁴⁸⁾ 뿐만 아니라, 고온에서 용융 NaAlCl_4 내에 NiCl_2 의 용해도 문제를 야기한다.

Redey 등은⁴⁸⁾ 용융염 내에서 고농도의 Ni 이온은 BASE 내 Na과 이온 교환될 수 있으며, 이는 전도도 저하와 전해질 조기 파괴의 원인이 된다. 또한 충방전 사이클 중에 양극 내 Ni 입자가 과다 성장하게 되고, 이에 따라 이온들의 접근성 감소되어 결국 시간이 경과함에 따라 용량이 감소한다.⁷⁾

용융 전해질의 개질과 화학 첨가제를 첨가한 다공성 양극이 용량 감소를 최소화하는데 도움이 된다. 화학적 첨가제는 금속할로겐화합물 양극의 성능을 향상시키는 중요한 역할을 한다. Prakash 등은⁴⁸⁾ 용융 전해질 내에 NaBr, NaI, S 등을 소량 첨가하면 Ni 이온 용율이 크게 증가하고 저항이 감소한다고 하였다. NiBr₂나 NiI₂는 NiCl₂보다 결정격자가 더 커서 충방전 중에 이온 이동이 더 용이하기 때문이다. 또한 NaBr, NaI, S 등의 첨가는 용융염 내에서 NiCl₂의 용해도를 현저하게 저하시키고,⁴⁸⁾ 용융염에 1.5 swt% S를 첨가하면 사이클 중에 Ni 입자의 조대화가 현저하게 억제된다. S를 도핑한 NiCl₂ 양극을 채용한 셀은 2,000 사이클 충방전 후 75% 이상의 용량유지율과 매우 낮은 저항 증가를 보였다.⁷⁾

셀 특성을 향상시키는 다른 방법은 NiCl₂ 전극에 Al, Fe, FeS를 첨가하는 것이다.^{9,49)} Na/NiCl₂ 전지는 정상 작동 중이라도 금속 Na의 일부가 음극 챔버 내에 잔류하는 것을 피할 수 없다. 이는 음극 전극에 의하여 결정되는 셀 저항에 영향을 주며, 방전 말기 셀의 갑작스런 분극으로 나타난다. 이를 피하기 위하여 Al 분말을 양극에 주입하며, 이 경우 아래 반응이 일어난다.



이것이 방전말기 특성에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었으며, 그림에서 보이는 중간 plateau는 전극 내 S의 존재와 관련되는 것이다. 이는 Ni의 입자크기를 안정화시키기 위하여 첨가한 FeS와 관련이 있다. S는 Ni 결정 표면을 오염시키고, 방전 중에 용액에서 석출

되어 나오는 Ni 층 성장을 억제한다.⁵⁰⁾

또한 Al 분말을 양극에 첨가하면, Al이 용해하여 NaAlCl₄를 형성하고, 전극 내에 미세공을 남긴다. 이러한 공공은 전극의 고율특성을 개선한다.

조성 최적화 이외에도, 전극 형상도 전지 성능에 현저한 영향을 미친다. Prakash 등은⁴⁷⁾ 비다공성 Ni 기판, Ni felt, 다공성 소결 전극 등 3가지 형상의 NiCl₂ 전극에 대한 전기화학적 성능에 대하여 연구하였다. 그 결과, 전기화학적 특성과 형상 인자(BET 표면적, 기공 크기 및 분포) 사이에는 직접적인 관계가 있었고, 다공성 소결 전극의 경우 가장 우수한 성능이 얻어졌다. pore-former를 첨가하면 셀 특성이 향상되는 것도 역시 보고되었다.

NiCl₂ 양극은 1) 소결 Ni grid에 NiCl₂를 함침하거나,^{45,46)} 2) 방전상태의 전극을 형성하기 위하여 Ni felt 내로 NaCl 함침 또는 NaCl의 물리적 진동,⁴⁷⁾ 3) 고온(700°C), 불활성 가스 분위기에서 NaCl 및 Ni 분말의 동시 소결⁷⁾ 등 다양한 방법으로 제조할 수 있다.

한편, Fe는 가격이 Ni에 비해 매우 저가이므로, FeCl₂가 ZEBRA 전지의 유망한 양극 재료로 검토된 바 있다.⁵⁰⁻⁵²⁾ Na/FeCl₂ 양극은 Na/NiCl₂ couple과 유사한 작동 전압 영역을 보여준다. 그러나 과충전 시에 양극 내의 잔류 Fe가 더 높은 전위(2.75 V)에서 NaCl 성분과 반응한다. 또한 과충전 반응으로 용융염 내 NaCl이 고갈되고, 이로 인해 용융염에 산성 AlCl₃이 과잉 존재하게 된다. Moseley 등에⁴³⁾ 따르면, 과충전 시에 BASE 표면 층 사이로 Fe 이온이 침투되어 표면층이 물리적으로 손상되고, 전기장이 가해졌을 때 FeCl₃ 또는 용융 NaAlCl₄ 내 과잉 AlCl₃의 이온이 침투하여 손상을 유발하는 것을 관찰하였다. 두 경우 모두 고체 전해질의 열화를 유발한다. 즉, Na/FeCl₂ 셀은 과충전에 민감하여 Na/NiCl₂ 양극으로 대체되었다.

4. Na/NiCl₂ 셀 제조 및 특성

4.1. 셀 제조

튜브형 Na/Na/NiCl₂ 셀을 제조하는 순서를 간략하게 서술한다.⁴⁾ 음극부분은 β"-Al₂O₃ 튜브 주위에 모세관 겹을 형성하기 위하여 0.1 mm 두께의 합금강으로 된 steel shim을 감싼다. 모세관 현상에 의하여 Na는 튜브 상단부까지 빨리 올라가서 음극부의 Na 양과 무관하게 wetting할 수 있게 된다. Na/NiCl₂ 셀은 방전상태에서 조립하며, 세라믹 튜브는 탄소가 용해된 현탁액에서 침지후 탄소 코팅 후 오븐에서 건조한다.

양극을 구성하는 혼합 분말은 편석을 방지하고, 취

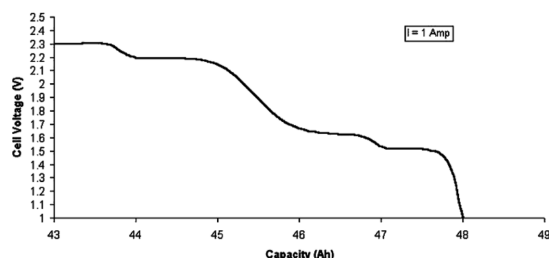


Fig. 7. Characteristics of second generation cell at end of discharge.

급이 용이하도록 분말화한다. 이 혼합 분말은 셀을 진동하면서 양극 챔버 내로 주입한다. 분말의 무게는 $\pm 0.5\%$ 이내로 제어하여, 각 셀이 동일 용량을 갖게 한다. 건조공정으로 모든 수분을 제거한 후에, 액체 상태의 NaAlCl_4 를 첨가한다.

양극 내 Ni backbone은 전극 내에서 충분한 전도도를 제공하지만 셀 단자까지의 길이방향으로 도전을 위하여 집전체가 필요하다. Cu는 비저항이 300°C 에서 $3.7 \times 10^{-6} \text{ cm}$ 으로 낮지만, 전기화학적 활성이고 부식이 용이하다. 그러나 Ni의 비저항은 $26 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ 으로 높지만, Cu 표면에 코팅하면 집전체로 사용가능하다.⁴⁹⁾ 이는 집전체 저항을 80%까지 저하시키고, 또한 Ni 부품의 20% 가격으로 제조가 가능하다.

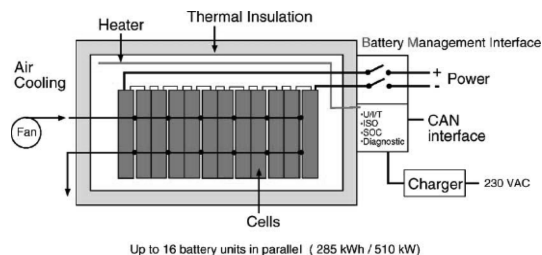
충분한 전도도를 더 확보하기 위하여 탄소 felt sheet를 두 부품 사이에 두기도 한다. 이 재료는 95% 이상 다공성이어서 셀 무게가 거의 증가하지 않고, NaAlCl_4 가 다공성 전극 상부까지 충분하게 wetting이 되게 한다. 용융 NaAlCl_4 가 셀에 분산되기 전에, 양극 내 분말은 in-situ로 진공 건조된다. 셀 케이스는 음극이 되고, 셀은 α -알루미늄과 β -알루미늄 튜브는 글래스 접합되어 있고, α -알루미늄과 레이저 용접된 Ni 링은 thermo-compression-bonding (TCB)으로 완전 밀폐한다. 마지막 단계는 양극 셀 top과 집전체의 레이저 용접이다.

Na/NiCl_2 셀은 직병렬로 연결하여 전압과 용량을 설계한다. 모듈 제작시에는 셀 사이에 공기가 순환되도록 냉각판을 설치하며, 열적인 밀폐와 기계적 보호를 위하여 전지팩은 진공 절연층으로 둘러싸인다. 한번 밀봉되면, 진공은 전지수명이 다할 때까지 유지된다.

Fig. 8에는 Na/NiCl_2 셀 조립을 위한 부품 및 시스템을 나타낸 것이다. 열관리를 위하여 전기히터와 냉각 팬은 battery management interface (BMI)에 의하여 제어된다. (+) 극과 (-) 극은 주 회로차단기에 연결되어 외부로부터 전지를 차단할 수 있다. 회로차단기도 BMI로 제어할 수 있다. BMI가 한번 연결되면, 전지는 완전 충전되고 방전되어 전지성능과 BMI 기능을 검사하고, 그 후 재충전하고 출하를 위해 냉각된다. BMI는 전압, 전류, 충전상태, (+)와 (-)의 절연저항을 측정하고 감시하며, CAN-bus 통신을 이용하여 충전기를 제어한다. Fig. 9에는 MES-DEA가 생산하는 Z5C 모델의 외관사진과 사양을 나타낸 것이다.

4.2. 전지 특성 및 안전성

전지의 안전성은 성능, 가격과 더불어 상용화에 있어서 가장 중요한 항목의 하나이다. 전지는 어떠한 가혹 조건하에서도 전지에서 발생하는 부가적인 위험은 없어야 한다. Na/NiCl_2 전지는 Na/S 전지에 비해 매



Up to 16 battery units in parallel (285 kWh / 510 kW)

Fig. 8. Na/NiCl_2 battery system.⁴⁾



Type	Z5-278-ML-64	Z5-557-ML-32
Capacity	64	32
Rated Energy	17.8	17.8
Open Circuit Voltage	V	278.6
0-15% DOD	A	224
Max. discharge current		112
Cell Type/N° of cells		ML3 / 216
Weight with BMI	kg	195
Specific energy without BMI	Wh/kg	94
Energy density without BMI	Wh/l	148
Specific power	W/kg	169
Power density	W/l	265
Peak power	kW	32
80% DOD, 25 OCV, 30s, 35°C		
Ambient temperature	°C	-40 to +50
Thermal loss at 25°C internal temperature	W	< 110

Fig. 9. Z5C standard battery and specification of MES-DEA.⁴⁾

우 안전한 전지이다. Na/NiCl_2 전지에 심한 기계적 손상이 가해질 경우 강철제 셀 케이스는 변형되고 취약한 세라믹은 파괴될 수 있다. 그러나 액체 상태의 제 2 전해액이 액체 Na와 접촉하여도 상술한 바와 같이 염과 Al을 생성한다. 이 반응생성물은 NaCl_2 양극을 덮는 층을 형성하여 부동태화시킨다. 이 반응은 전기화학적 저장 에너지의 3/1 정도로 열부하를 감소시킨다. 또한 전지 팩 외관의 열 절연물질은 foamed SiO_2 로 만들어져 있어서 $1,000^\circ\text{C}$ 이상까지 안정하다. 보온병 구조와 같이 중간에 진공층이 있어서 열전도는 고작 0.006 W/mK 정도이다. 이 값은 진공이 없으면 3배까지 증가한다. 열적 밀폐의 기본적인 기능 이외에도 어떠한 사고나 오용조건에서도 보호 컨테이너 역할을 한다. 뿐만 아니라 BMI는 전지를 감시하고 사양 이외 조건에서 작동하는 것을 방지하여 안전성을 이중 삼중으로 확보하고 있다.

전지에는 안전성 뿐만 아니라 우수한 수명 특성, 고출력 특성 등이 요구된다. 전지의 수명에는 calender 및 사이클 성능이 있으며, MES-DEA사에 의하면 11년의 칼렌더 수명이 얻어졌다 (Fig. 10). 또한 5% pulse power로 시험한 사이클 시험에서 2,500회 충방전 후에도 80% 이상의 우수한 성능을 나타내었다 (Fig. 11).

5. 응용분야 및 향후 전망

높은 에너지밀도 및 충방전효율, 우수한 사이클 성능 등의 특성으로 Na/NiCl_2 전지는 전기자동차, 버스,

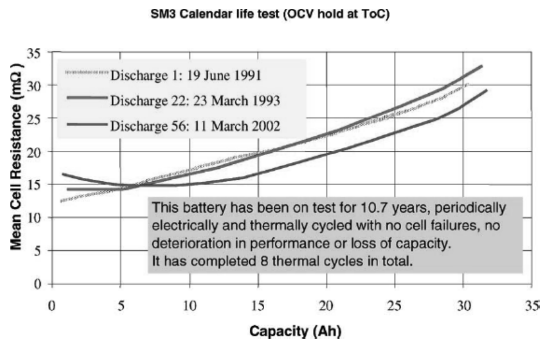


Fig. 10. Calendar life test-development of mean cell resistance.⁴⁾

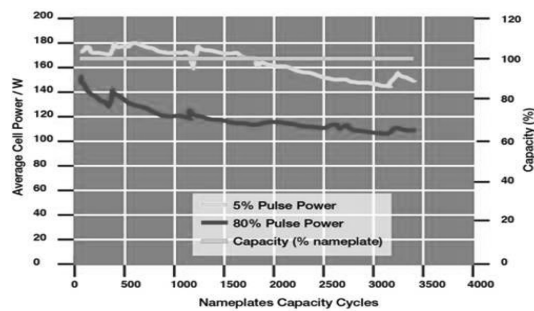


Fig. 11. Life cycle test results of battery (FIAMM Sonick).

EV 구동 가능한 하이브리드 버스 등에 적용되어 주행 시험 중이다(Fig. 12). 또한 최근에는 UPS 등 전력저장용 정지형 Na/NiCl₂ 전지시스템에 대한 관심이 고조되고 있다. 이들은 더운 지방이나 빈번하게 충방전이 반복되는 용도에 이점이 있다. 빈번한 충방전 사이클링은 기존 전지의 수명은 감소하게 되어 Na/NiCl₂ 전지가 다소 고가이어도 사이클 수명이 길면, 배터리 교체비용을 줄일 수 있게 된다.



Fig. 12. Electric and hybrid vehicles equipped with Na/NiCl₂ batteries.

그러나 Na/NiCl₂ 전지는 지난 2-30년간 많은 기술적 진보가 있었음에도 불구하고, 향후 전기자동차 등 수송기기 분야와 대형 전력저장 등의 응용분야에서 본격적인 상용화를 위해서는 새로운 소재 및 부품, 셀 설계 및 제작 기술 개발 등을 통하여 성능, 안전성, 가격저감 등이 필요하다.

MoCl₂, CoCl₂, ZnCl₂, SnI₄ 등은 용융 전해질에 불용으로 새로운 후보 양극 물질로 제안되어 있으나,⁵³⁾ 일부는 전기장이 가해질 경우에는 이온교환이 일어나는 것으로 알려져 있어서 좀 더 연구가 필요하다.⁵⁴⁾

현재 Na/NiCl₂ 전지의 작동온도를 낮춰서 재료의 내구성을 개선하고, 비용효율이 높은 셀 및 스택 재료를 사용하며, 열관리를 용이하게 하려는 시도가 활발하게 추진 중이다. 이를 위해서는 Na 이온이 저온에서도 잘 이동할 수 있도록 현재 전해질의 최적화 또는 sodium superionic conductor (NASICON)^{49,55,56)} 등 대체 Na 이온 전도체 개발이 필요하다. 뿐만 아니라 작동온도의 저하는 낮은 온도에서 전기화학적으로 활성인 새로운 양극재료가 필요하다. 예를 들어 많은 유기 물질들이 시도되고 있으며, 그 중 tetracyanoethylene (TCNE)는 아직 상용화에는 여러 문제가 있지만 약 3.0 V (vs. Na⁺/Na)의 전위와 620 Wh/kg의 에너지밀도를 갖는다. 고체 전해질의 두께를 줄이면 역시 작동온도를 낮출 수 있다. 현재 BASE의 두께는 1.0-2.0 mm이나, Fig. 13에서와 같이 두께를 1.0 mm 이하로 줄이면 저항을 더 낮출 수 있다. 그러나 BASE가 얇아지더라도 구조적 및 기계적 안정성이 만족되어야 한다.

또한 새로운 소재 및 부품의 사용과 더불어 새로운 설계 개념은 성능 향상과 가격 저감에 매우 유용하다. Na/NiCl₂ 전지에서 BASE 튜브를 원형에서 클로버 잎 형상(Fig. 14)으로 하면,^{9,49)} 가용 전해질 표면적이 40% 증가되어 양극 두께가 줄어들고, 셀 저항이 1/3

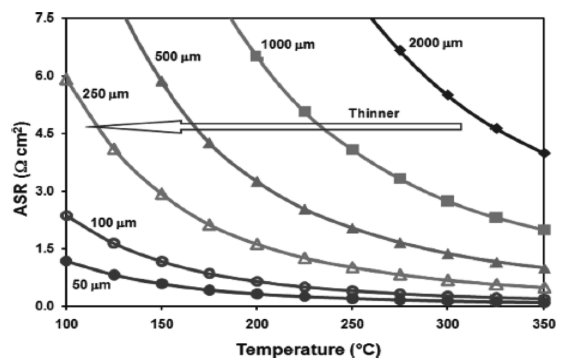


Fig. 13. Area specific resistance of β'' -Al₂O₃ as a function of temperature and thickness of the samples.²⁾

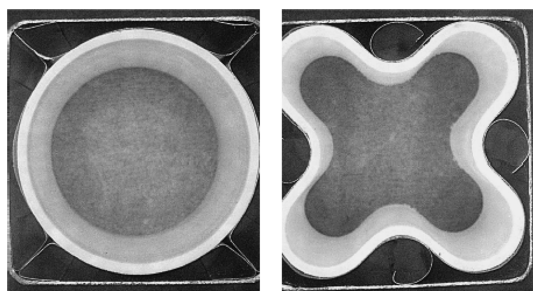


Fig. 14. Cross-sections of beta alumina tube for Na/NiCl₂ cells.

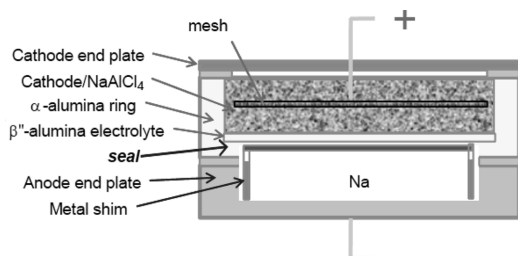


Fig. 15. Planar-type Na/NiCl₂ cell structure (Eagle Picher Technologies).

로 감소됨으로써 셀의 출력밀도가 증가되었다.⁴⁹⁾ 이는 Na/NiCl₂ 전지의 단점이 낮은 출력특성을 향상시키는 좋은 방안의 하나이다.

Na/NiCl₂ 전지가 최초 개발된 이래 튜브형이 주류였으나, 최근에는 평판형이 제안되고 있다(Fig. 15). 미국 EaglePicher Technologies와 Pacific Northwest National Laboratory(PNNL)는 에너지청(DOE)의 ARPA-E program 지원으로 평판형 Na/NiCl₂ 전지를 개발 중이다. 이러한 과감한 디자인의 변화는 에너지 밀도 및 출력밀도를 향상시키고 전지의 제조를 용이하게 할 것이다.

향후 ESS용 이차전지는 사용되는 핵심 부품소재 시장을 포함할 경우 산업의 중요성은 더욱 커지며, 향후 이차전지 산업의 가장 큰 중심축으로 성장할 가능성이 높다. 이에 따라 이차전지를 생산하고 있는 대기업 뿐만 아니라 ESS용 이차전지라는 새로운 비즈니스 영역에 특화하여 신규 참가하는 국내의 기업이 점차 증가하고 있는 추세이다. 따라서 Na/NiCl₂ 전지는 리튬 이차전지, Na/S 전지 레독스커플전지 등과 전지 성능, 안전성, 가격 면에서 향후 치열한 경쟁이 예상된다. ESS 시장에서 요구되는 가격은 150 \$/kWh 이하의 수준이며, 이를 달성하기 위해서는 원가절감을 위해 Cell 양산체계 구축, 저가 및 고성능 소재/부품 개발, 고에너지 이차전지의 개발이 요구된다.

참고문헌

1. J. Kummer and N. Weber, U.S. Patent 3,413,150 (1968).
2. Z. Yang, J. Zhang, M. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. Lemmon, and J. Liu, 'Electrochemical energy storage for green grid' *Chem. Rev.*, **111**, 3577 (2011).
3. X. Lu, G. Xia, J. Lemmon, and Z. Yang, 'Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status, challenges and perspectives' *J. Power Sources*, **195**, 2431 (2010).
4. C. Dustmann, 'Advances in ZEBRA batteries' *J. Power Sources*, **127**, 85 (2004).
5. A. van Zyl, 'Review of the zebra battery system development' *Solid State Ionics*, **86-88**, 883 (1996).
6. R. Galloway, 'A sodium/beta alumina/nickel chloride secondary cell accelerated brief communications' *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 256 (1987).
7. R. Bones, D. Teagle, S. Brooker, and F. Cullen, 'Development of a Ni,NiCl₂ positive electrode for a liquid sodium (ZEBRA) battery cell' *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1274 (1989).
8. J. Coetzer, 'A new high energy density battery system' *J. Power Sources*, **18**, 377 (1986).
9. J. Sudworth, 'The sodium/nickel chloride (ZEBRA) battery' *J. Power Sources*, **100**, 149 (2001).
10. G. Yamaguchi and K. Suzuki, 'On the structures of alkali polyaluminates' *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 93 (1968).
11. M. Bettman and C. Peters, 'Crystal structure of Na₂O·MgO·5Al₂O₃ [sodium oxide-magnesia-alumina] with reference to Na₂O·5Al₂O₃ and other isotypal compounds' *J. Phys. Chem.*, **73**, 1774 (1969).
12. A. Virkar, G. Miller, and R. Gordon, 'Resistivity-microstructure relations in lithia-stabilized polycrystalline β'-alumina' *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 250 (1978).
13. G. Youngblood, G. Miller, and R. Gordon, 'Relative effects of phase conversion and grain size on sodium ion conduction in polycrystalline, lithia-stabilized β-alumina' *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 86 (1978).
14. S. Tan, 'The dependence of the fracture stress of beta-alumina on microstructural defects' *J. Mater. Sci.*, **12**, 1058 (1977).
15. J. Hwang, S. Bae, and M. Kim, 'NaS battery for high-format energy storage' *Ceramist*, **15**, 45 (2012).
16. A. Ray and E. Subbarao, 'Synthesis of sodium β and β' alumina' *Mater. Res. Bull.*, **10**, 583 (1975).
17. Y. Sheng, P. Sarkar, and P. Nicholson, 'The mechanical and electrical properties of ZrO₂-Naβ'-Al₂O₃ composites' *J. Mater. Sci.*, **23**, 958 (1988).
18. P. Morgan, 'Low temperature synthetic studies of beta-aluminas' *Mater. Res. Bull.*, **11**, 233 (1976).
19. M. Zaharescu, C. Parlog, V. Stancovschi, D. Crisan, A. Braileanu, and T. Surdeanu, 'The influence of the powders synthesis method on the microstructure of lanthanum-stabilized β-alumina ceramics' *Solid State Ionics*, **15**, 55 (1985).
20. S. Yamaguchi, K. Terabe, Y. Iguchi, and A. Imai,

- 'Formation and crystallization of beta-alumina from precursor prepared by sol-gel method using metal alkoxides' *Solid State Ionics*, **25**, 171 (1987).
21. T. Takahashi and K. Kuwabara, ' β - Al_2O_3 synthesis from m- Al_2O_3 ' *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 291 (1980) 291.
 22. A. Pekarsky and P.S. Nicholson, 'The relative stability of spray-frozen/freeze-dried β' - Al_2O_3 powders' *Mater. Res. Bull.*, **15**, 1517 (1980).
 23. A. Vanzyl, M. M. Thackeray, G. K. Duncan, A. I. Kingon, and R. O. Heckrodt, 'The synthesis of beta alumina from aluminium hydroxide and oxyhydroxide precursors' *Mater. Res. Bull.*, **28**, 145 (1993).
 24. P. Parthasarathy, N. Weber, and A. Virkar, 'High temperature sodium-zinc chloride batteries with sodium beta-alumina solid electrolyte' *ECS Trans.*, **6**, 67 (2007).
 25. J. Kennedy and A. Foissy, 'Fabrication of betaalumina tubes by electrophoretic deposition from suspensions in dichloromethane' *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 482 (1975).
 26. R. Powers, 'The electrophoretic forming of betaalumina ceramic' *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 490 (1975).
 27. J. Binner and R. Stevens, 'Improvement in the mechanical properties of polycrystalline beta-alumina via the use of zirconia particles containing stabilizing oxide additions' *J. Mater. Sci.*, **20**, 3119 (1985).
 28. D. Green, *J. Mater. Sci.*, 'Transformation toughening and grain size control in β' - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites', **20**, 2639 (1985).
 29. S. Heavens, 'Strength improvement in β' alumina by incorporation of zirconia' *J. Mater. Sci.*, **23**, 3515 (1988).
 30. A. Virkar, 'On some aspects of breakdown of β' -alumina solid electrolyte' *J. Mater. Sci.*, **16**, 1142 (1981).
 31. H. Engstrom, J. Bates, W. Brundage, and J. Wang, 'Ionic conductivity of sodium beta-alumina' *Solid State Ionics*, **2**, 265 (1981).
 32. J. Bates, H. Engstrom, J. Wang, B. Larson, N. Dudney, and W. Brundage, 'Composition, ion-ion correlations and conductivity of beta alumina' *Solid State Ionics*, **5**, 159 (1981).
 33. A. Virkar, G. Tennenhouse, and R. Gordon, 'Hot-pressing of Li_2O -stabilized β' -alumina' *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 508 (1974).
 34. T. Whalen, G. Tennenhouse, C. Meyer, 'Relation of properties to microstructure in β' -alumina ceramic' *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 497 (1974).
 35. A. Virkar and R. Gordon, 'Fracture properties of polycrystalline lithia-stabilized β' -alumina' *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 58 (1977).
 36. M. Breiter, B. Dunn, and R. Powers, 'Asymmetric behavior of beta-alumina' *Electrochim. Acta*, **25**, 613 (1980).
 37. D. Demott, 'Resistance rise in sodiumsulphur cells accelerated brief communications' *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2312 (1980).
 - 38) A. Imai, M. Harata, 'Ionic conduction of impurity-doped beta-alumina ceramics' *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11**, 180 (1972).
 39. M. Wright and M. Hames, British Patent Application 2,080,608 (1982).
 40. W. Bugden, P. Barrow, and J. Duncan, 'The control of the resistance rise of sodium sulphur cells' *Solid State Ionics*, **5**, 275 (1981).
 41. L. Viswanathan, A. Virkar, 'Wetting characteristics of sodium on β' -alumina and on nasicon' *J. Mater. Sci.*, **17**, 753 (1982).
 42. R. Bones, J. Coetzer, R. Galloway, and D. Teagle, 'A sodium/iron(ii) chloride cell with a beta alumina electrolyte' *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2379 (1987).
 43. P. Moseley, R. Bones, D. Teagle, B. Bellamy, and R. Hawes, 'Stability of beta alumina electrolyte in sodium/ FeCl_2 (ZEBRA) cells' *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1361 (1989).
 44. B. Ratnakumar, S. Distefano, and G. Halpert, 'Electrochemistry of metal chloride cathodes in sodium batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2991 (1990).
 45. S. Distefano, B. Ratnakumar, and C. Bankston, 'Advanced rechargeable sodium batteries with novel cathodes' *J. Power Sources*, **29**, 301 (1990).
 46. B. Ratnakumar, A. Attia, and G. Halpert, 'Sodium metal chloride battery research at the Jet Propulsion Laboratory (JPL)' *J. Power Sources*, **36**, 385 (1991).
 47. J. Prakash, L. Redey, and D. Vissers, 'Morphological considerations of the nickel chloride electrodes for zebra batteries' *J. Power Sources*, **84**, 63 (1999).
 48. J. Prakash, L. Redey, and D. Vissers, 'Electrochemical behavior of nonporous Ni/NiCl_2 electrodes in chloroaluminate melts' *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 502 (2000).
 49. R. Galloway and S. Haslam, 'The ZEBRA electric vehicle battery: power and energy improvements' *J. Power Sources*, **80**, 164 (1999).
 50. J. Coetzer, G. Wald, and S. Orchard, *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 790 (1993).
 51. K. Adendorff and M. Thackeray, 'The crystal chemistry of the Na/FeCl_2 battery' *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2121 (1988).
 52. S. Orchard and J. Weaving, 'Modelling of the sodium-ferrous chloride electrochemical cell' *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 1214 (1993).
 53. B. Ratnakumar, A. Attia, and G. Halpert, 'Alternate cathodes for sodium-metal chloride batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 883 (1991).
 54. R. Roumieu and A. Pelton, 'EMF measurements in nickel chloridesodium chloride melts with betaalumina electrolytes' *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 50 (1981).
 55. J. Goodenough, H. Hong, and J. Kafalas, 'Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures' *Mater. Res. Bull.*, **11**, 203 (1976).
 56. H. Hong, 'Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ' *Mater. Res. Bull.*, **11**, 173 (1976).