

## 대용량 에너지 저장시스템을 위한 나트륨 유황전지

김돌선<sup>1</sup> · 강성환<sup>1</sup> · 김준영<sup>1</sup> · 안주현<sup>1,\*</sup> · 이창희<sup>2</sup> · 정기영<sup>2</sup> · 박윤철<sup>2</sup> · 김고운<sup>2</sup> · 조남웅<sup>2</sup>

<sup>1</sup>경상대학교 나노신소재융합공학과, 생명화학공학과

<sup>2</sup>포항산업과학연구원

(2013년 7월 18일 접수 : 2013년 8월 16일 채택)

## Sodium Sulfur Battery for Energy Storage System

Dul-Sun Kim<sup>1</sup>, Sungwhan Kang<sup>1</sup>, Jun-Young Kim<sup>1</sup>, Jou-Hyeon Ahn<sup>1,\*</sup>, Chang-Hui Lee<sup>2</sup>,  
Keeyoung Jung<sup>2</sup>, Yoon-Cheol Park<sup>2</sup>, Goun Kim<sup>2</sup>, and Namung Cho<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Department of Chemical and Biological Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Republic of Korea

<sup>2</sup>Ultra Large Capacity Battery Research Team, Research Institute of Industrial Science & Technology, Pohang 790-600, Republic of Korea

(Received July 18, 2013 : Accepted August 16, 2013)

### 초 록

나트륨 유황전지(NAS)는 대용량 에너지 저장시스템(energy storage system, ESS) 중 하나로서, 최근 풍력에너지, 태양에너지, 해양에너지 등 그린재생에너지의 사용증가로 ESS에 대한 수요가 급증함에 따라 NAS 전지에 대한 관심이 고조되고 있다. NAS 전지는 에너지 밀도가 높고(납 축전지 밀도의 3배), 사이클 수명이 길고, 자기방전이 없어 대용량 전력저장 시스템에 적합하다. NAS 전지는 양극으로 황(Sulfur), 음극으로 나트륨(Na), 고체 전해질 및 분리막으로  $\beta$ -알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )로 구성되어 있고, 양극 활물질인 황은 부도체이기 때문에 도전체인 탄소섬유(carbon felt)에 함침시켜 양극으로 사용해야 함으로, 양극재 구성 및 특성은 전지성능에 상당한 영향을 미치게 된다. 따라서 본 논문에서는 NAS 전지의 구성, 다황화나트륨( $\text{Na}_2\text{S}_x$ , 방전생성물) 및 양극재의 특성, 전지 성능에 미치는 영향인자들에 대해서 알아보하고자 한다.

**Abstract :** Sodium sulfur (NAS) battery is a high energy storage system (ESS). These days, as the use of renewable green energy like wind energy, solar energy and ocean energy is rapidly increasing, the demand of ESS is increasing and NAS battery is considered to be one of the most promising ESS. Since NAS battery has a high energy density(3 times of lead acid battery), long cycle life and no self-charge and discharge, it is a good candidate for ESS. A NAS battery consists of sulfur as the positive electrode, sodium as the negative electrode and  $\beta$ -alumina as the electrolyte and a separator simultaneously. Since sulfur is an insulator, carbon felt should be used as conductor with sulfur and so the composition and property of the cathode could largely influence the cell performance and life cycle. Therefore, in this paper, the composition of NAS battery, the property of carbon felt and sodium polysulfides ( $\text{Na}_2\text{S}_x$ , intermediates of discharge), and the effects of these factors on cycle performance of cells are described in detail.

**Keywords :** Sodium sulfur (NAS) battery, Energy storage system (ESS), Carbon felt, Sodium polysulfides, High resistance layer

\*E-mail: jhahn@gnu.ac.kr

## 1. 서 론

화석연료 사용에 의한 전 세계적인 심각한 환경오염 문제, 자원고갈 및 원자력발전소의 사고위험 등으로 최근 풍력, 조력, 태양광과 같은 신재생에너지에 대한 수요가 급증하고 있다. 그러나 신재생에너지는 전력을 안정적으로 공급하기 힘들고 전력수요는 주간과 야간, 그리고 계절에 따라서도 전기의 사용방식이 크게 다르며, 특히 한 여름철 주간에 발생하는 냉방수요의 확대 등에 의해 전력수요의 피크하나 주야간 격차의 확대가 문제가 되고 있다. 따라서 이런 격차로 인한 잉여 전력이나 신재생 에너지로부터 발전된 전력을 필요한 시기에 적절하게 사용할 수 있도록 전력을 저장하는 대용량 전력저장시스템(ESS)이 필요하다. ESS를 사용함으로써 전력장치의 효과적인 운영, 비용절감, 재생에너지 산업의 활성화 등이 가능할 것이고 ESS 기술은 미래 시장을 선도할 중요한 기술로서 현대의 전력시스템에 필수적이라 할 수 있다.

대용량 에너지 저장시스템에는 나트륨-황(NAS, Sodium sulfur)전지, 레독스 플로우(Redox flow) 전지, 납축(Lead)전지, 아연-브롬(ZincBr) 전지 등의 다양한 형태가 있고 이들 중에서 NAS 전지는 가장 큰 관심 대상이 되고 있다.<sup>1-7)</sup> NAS 전지는 에너지밀도가 납축 전지에 비해 3배 높고, 85% 이상의 셀 효율, 긴 사이클 수명, 자가방전 미 발생 등의 장점을 갖고 있다.<sup>4,5)</sup> 따라서 관련 연구자들은 이들 NAS 전지의 기술을 개발하고 성능향상을 위해 많은 노력을 하고 있다.

NAS 전지에 대한 연구는 1960년에 시작되었고 소규모 운송장치에서 대규모 전력장치에 걸쳐 넓게 응용되었다. 그 뒤 1980년에는 일본에서 주로 NAS 전지 시스템을 운용하였고,<sup>1)</sup> 일본의 도쿄전력(TEPCO)은 NGK사와 함께 NAS 전지 비용절감을 위한 시스템 개선과 시스템의 신뢰성 및 내구성 확보를 위한 노력을 기울였다.<sup>6)</sup> 2003년 NGK사는 상업적 규모의 NAS 전지 제조를 시작하였고 2010년부터는 전 세계적으로 관심이 집중되면서 상업화를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

NAS 전지는 일반적인 이차전지와 같이 음극, 양극, 전해질 및 분리막으로 구성되어 있고, 양극에는 황, 음극에는 나트륨, 전해질 및 분리막으로  $\beta$ "-알루미나가 사용된다. 양극 활물질인 황은 부도체이기 때문에 도전체로 탄소물질이 양극재로 사용된다. 따라서 이들 양극재를 구성하는 물질은 셀의 용량, 성능 및 셀 사이클 수명에 상당한 영향을 미치게 되므로 셀을 설계하고 조립하기 전에 이들에 대한 특성을 고려해야 한다. 본 논문에서는 NAS 전지의 일반적인 개념, 양극재의 특성, 방전생성물인 다황화나트륨( $\text{Na}_2\text{S}_x$ )의 특성,

전지의 성능향상에 미치는 영향인자들에 대해서 기술하였다.

## 2. NAS 전지

ESS에 이용되는 다양한 전지에 대하여 Table 1에 나타내어 비교 하였다.<sup>5)</sup> NAS 전지는 가장 높은 에너지 밀도(780 Wh/kg)와 높은 충방전 효율 즉, 단위 셀에서는 85%, 모듈로 이루어진 시스템에서는 76%를 나타낸다. 그리고 NAS 전지는 15년의 장수명과 자가방전이 발생하지 않고, 비록 불규칙한 충방전에도 용량감소가 없다. 더구나 NAS 전지 시스템은 풍부한 자원, 값싼 원료물질, 환경변화에 영향을 받지 않는 장점을 갖고 있다. 그러나 작동 온도가 다른 것에 비해 높다는 단점이 있다.

### 2.1. NAS 전지의 구성

NAS 전지는 중심에 황양극으로 구성된 셀과 나트륨 음극으로 구성된 셀로 나눌 수 있고, 중심에 나트륨 음극으로 구성된 튜브형태의 단위 NAS 셀(a)과 NAS 모듈(b)을 Fig. 1에 나타내었다.<sup>8-10)</sup> 이것은 현재 NGK사에서 상용화한 모델로써 하나의 모듈은 380개의 단위 셀로 구성되어 있고 50 kW 전력을 생산할 수 있으며, 1 MW 시스템은 20개의 단위 모듈로 구성되어 있다. 모듈의 단위 셀 사이 빈 공간에는 모래로 채워져 있는데, 이들은 절연체와 측면의 지지체 역할을 한다.

NAS 전지는 음극으로 나트륨, 양극으로 황, 전해질과 분리막 역할을 동시에 하는  $\beta$ "-알루미나로 구성되어 있고  $\beta$ "-알루미나는 고체전해질로 나트륨이온을 전달하는 역할을 한다. NAS 전지는 양극과 음극의 전극물질을 액상으로 유지시키고  $\beta$ "-알루미나가 이온전도성을 띠게 하기 위하여 300~350°C의 고온에서 작동된다. 셀이 약 300~350°C에서 작동하게 되면 셀의 중심부에 있는 음극전극의 액상 나트륨은 안전관과  $\beta$ "-알루미나 튜브사이로 흘러 들어가 공간을 채우게

Table 1. Batteries for energy storage system

Items	NAS	Lead	Redox Flow	ZincBr
Temperature (°C)	280~350	5~50	40~80	20~50
Voltage (V)	2.08	2.0	1.4	1.8
Efficiency (%)	85	85	80	80
Theoretical energy density (Wh/kg)	780	110	100	430
Auxiliaries	Heater	Pump	Water	Pump
Self-discharge	No	Yes	Yes	Yes

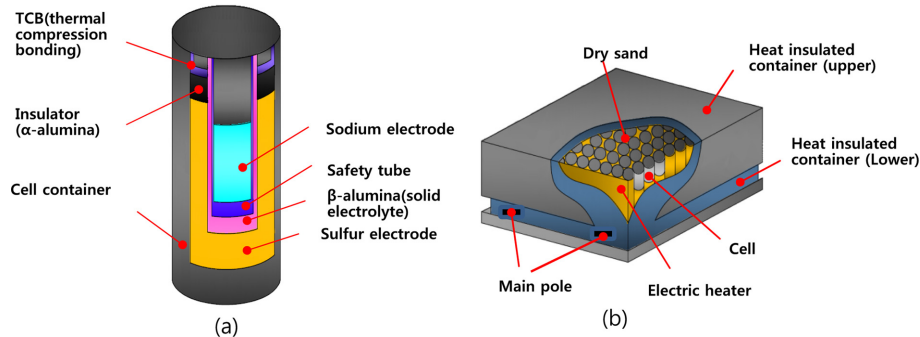
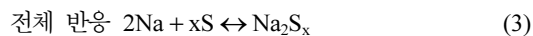


Fig. 1. Tubular unit cell (a) and module (b) of NAS battery.

되고 이것은 차례로 양극 황전극과 접촉을 하면서 전기화학적 반응이 일어나게 된다. 여기서 안전관은 나트륨의 반응면적을 일정하게 유지하고 β"-알루미나 튜브가 갑자기 깨지는 것을 방지하면서 음극전극의 집전체 역할을 한다.<sup>1)</sup>

## 2.2. NAS 전지의 작동 원리

NAS 전지는 나트륨과 황이 전기화학적으로 반응하여 다황화나트륨을 형성하면서 작동하게 된다. 셀이 방전될 때 액상 나트륨은 고체 전해질인 β"-알루미나를 통해 이동하고 나트륨과 β"-알루미나의 계면에서 산화되어 나트륨 이온( $\text{Na}^+$ )이 형성된다(반응식 (1)). 나트륨 이온은 β"-알루미나를 통해 양극으로 이동하고 반응식 (2)에 의해서 생성된 황이온과 반응하여 다황화나트륨을 생성하게 된다(반응식 (3)). 그리고 셀이 충전하게 되면 전기화학반응은 역 반응이 일어나서 다황화나트륨은 양극에서 분해되고 나트륨이온은 음극으로 되돌아 간다.



NAS 전지의 개방전압은 350°C에서 2.076 V이다. 기전력과 방전상태 사이의 관계를 Fig. 2에 나타내었다. 양극에서 생성된 다황화나트륨( $\text{Na}_2\text{S}_x$ )의 성분은 방전의 상태에 따라 달라진다. 방전이 60% 진행 될 때까지 기전력은 일정하게 유지되고 양극은 황과  $\text{Na}_2\text{S}_5$ 의 두 상으로 구성 되고, 셀이 더 방전하게 되면 모든 황은 나트륨과 반응하여  $\text{Na}_2\text{S}_x$ ( $x \leq 5$ )의 단일상을 형성하게 된다. 단일상에서 방전상태와 기전력(전압) 사이의 관계에서  $x$ 가 감소함에 따라, 즉 방전이 진행될수록 전압은 직선형으로 감소하고, 전압이 1.78 V까지 감소하게 될 때,  $\text{Na}_2\text{S}_3$ 의 다황화나트륨의 성분으로 전환된다. 셀이 더욱  $\text{Na}_2\text{S}_2$ 로 방전되면 기전력이

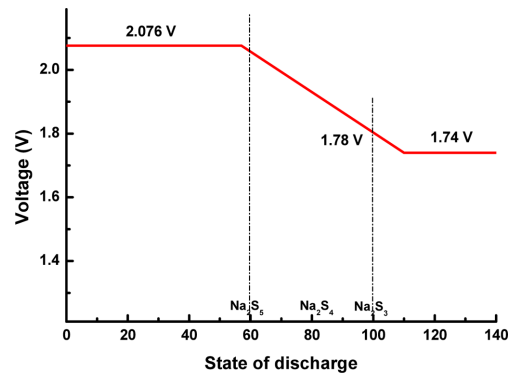


Fig. 2. Electromotive force change of the sodium sulfur cell at 350°C.<sup>10)</sup>

1.74 V로 감소하게 되는데, 이때 생성된  $\text{Na}_2\text{S}_2$ 는 작동 온도에서 고체생성물이므로 양극의 내부저항을 증가시키게 된다. 따라서 셀은 일반적으로  $\text{Na}_2\text{S}_3$ 까지 방전시키고, 종지전압을 1.78 V로 하여 조작하게 된다.<sup>9,10)</sup>

## 3. 다황화나트륨( $\text{Na}_2\text{S}_x$ )

### 3.1. 다황화나트륨의 특성

셀이 방전될 때 나트륨과 황의 전기화학적 반응에 의하여 다양한 다황화나트륨이 생성된다. 다황화나트륨의 물리화학적 특성은 셀의 충방전 거동과 사이클 성능에 상당한 영향을 미치게 된다. 따라서 이전의 연구자들<sup>11-15)</sup>은 높은 에너지밀도를 갖는 NAS 전지의 기초자료로서 다황화나트륨의 특성을 알아보기 위하여 Na-S 상평형도<sup>11)</sup>와 다황화나트륨을 제조하는 방법에 대하여 조사하였다. Sangster와 Pelton<sup>11)</sup>은 온도에 따른 다양한 다황화나트륨( $\text{Na}_2\text{S}_x$ ,  $x=1\sim5$ )의 상태를 알아보기 위하여 Na-S 상평형도를 사용하였고 직접 다황화나트륨을 제조하여 각 성분들의 용융점을 조사하였다.

Oei<sup>12)</sup>는 DTA(differential thermal analysis) 분석을

**Table 2. Transition temperatures of sodium polysulfide mixtures<sup>12)</sup>**

Mole ratio of sodium polysulfides			S (wt %)	Transition temp. (°C)
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (%)	Na <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (%)	Na <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (%)		
100			58.3	475
10	1		60.3	465-468
6	1		61.4	461-463
4	1		62.5	428-430
3	1		63.5	398-400
5	2		64.1	368-370
2	1		65.0	325-329
5	3		65.7	303-305
1	1		67.6	255-258
1	2		69.8	268-270
1	3		70.9	270-273
1	4		71.4	285
	100		73.6	273-275
	4	1	74.4	265-269
	2	1	75.1	247-250
	1	1	75.8	235-238
	1	2	76.4	242-244
	3	3	76.6	249-247
	1	3	77.0	252-254
	1	6	77.2	240-238
		100	77.7	258

**Table 3. Density and surface tension of sodium polysulfides at various temperatures**

		Temperature (°C)		
		450±10	400	350±10
Na <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.678	1.776	1.827
	Surface tension (dyn/cm <sup>2</sup> )	130	134	136
Na <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.669	1.728	1.754
	Surface tension (dyn/cm <sup>2</sup> )	114	116	121

기초로 나트륨과 황의 상평형도 및 다황화나트륨과 황의 열적 거동에 대하여 조사하였다. 다황화나트륨은 Brauer법<sup>13)</sup>에 따라 제조하여 황과 각 다황화나트륨의 DTA 피크를 나타내었고, 각 다황화나트륨의 혼합물과 황과 다황화나트륨 혼합물의 혼합 비율을 조절하여 제조한 후 DTA 분석에 의해 Na-S 상평형도를 완성하였다. 혼합물의 DTA 자료로부터 얻어진 전이온도 (transition temperature)를 Table 2에 정리하여 나타내

었다. 황의 함량이 증가할수록 낮은 전이온도를 나타내었고, 이들 결과로부터 Na<sub>2</sub>S와 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 또는 Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 S<sub>8</sub>의 혼합물이 가열될 때 반응은 유황의 용융점에서 일어나고 가장 먼저 Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub>가 형성되는 것을 알 수 있었다.

Janz 등<sup>13)</sup>은 암모니아 용액에서 다황화나트륨을 합성하는 새로운 방법에 의하여 제조한 Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub>의 특성으로 온도에 따른 Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub>의 밀도와 표면장력을 조사하였다(Table 3). 표면장력과 밀도는 온도가 증가할수록 감소하는 것을 알 수 있었고, Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub>의 밀도는 서로 유사하였으나 표면장력은 Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>가 더 높게 나타났다.

Table 4는 350°C에서 다황화나트륨과 용융황의 물리화학적 특성을 나타낸 것이다.<sup>10)</sup> 다황화나트륨의 전도도는 나트륨의 함량이 증가할수록, 즉 셀이 방전함에 따라 증가하였다. 다황화나트륨 (Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>, x=3~5)의 전도도는 황의 전도도보다 더 높고, 용융 Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub>의 점도는 각각 18 cPoise와 18.6 cPoise로 큰 차이는 없으나 황의 점도는 500 cPoise로 매우 높아 다황화나트륨이 황보다 더 유동성 액체인 것을 알 수 있다. 표면장력은 Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub>가 114 MNm<sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>는 127 MNm<sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub>는 172 MNm<sup>-1</sup>으로 다황화나트륨 중에서 Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub>이 가장 높고 황의 표면장력은 46 MNm<sup>-1</sup>으로 다황화나트륨에 비해 상당히 낮았다. 그리고 황의 밀도는 1.66 gcm<sup>-3</sup>로 다황화나트륨 (1.86~1.91 gcm<sup>-3</sup>) 보다 낮은 것을 알 수 있다.

### 3.2. 다황화나트륨의 제조방법

다황화나트륨 (Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>)는 다양한 방법에 의해 제조할 수 있는데 첫 번째는 끓는 톨루엔(toluene), 크실렌(Xylene), 메시틸렌(Mesitylene) 등의 용매에 나트륨과 황을 넣고 직접 반응시켜 제조하는 것이다.<sup>14-17)</sup> 그러나 이 방법은 격렬한 반응이 일어나기 때문에 상당한 주의가 요구된다. 두 번째는 무수 Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O 또는 Na<sub>2</sub>S와 유황(S)을 양론적으로 반응시켜 다황화나트륨을 제조하는 방법이다.<sup>18,19)</sup> 이 방법에 의해서는 순수한 다황화나트륨을 제조하기 어렵다. 왜냐하면 매우 소량의 수분이라도 남아 있으면 최종 다황화나트륨 생성물에 상당량의 Na<sub>2</sub>O 불순물이 존재할 수 있기 때

**Table 4. Physicochemical properties of sodium polysulfides and sulfur at 350°C<sup>10)</sup>**

	Melting Point (°C)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosity of melt (cPoise)	Conductivity (/Ω · cm)	Surface tension (MN/m)
Sulfur	115.3	1.66	500	10 <sup>-7</sup>	46
Na <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	258	1.86	18.6	0.39	114
Na <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	285	1.91	18.0	0.48	127
Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	235	1.87	18.5	0.69	172

문이다.<sup>20)</sup> 그리고 상용적으로 이용되는  $\text{Na}_2\text{S}$ 는 순도가 낮을 수 있어 좋은 반응물이 되기 어렵다. 세 번째는 에탄올을 용매로 사용하며 여기에서  $\text{Na}$ 와  $\text{H}_2\text{S}$ 를 반응시켜  $\text{NaHS}$ 를 형성시킨 후 유황과 반응시켜 다황화나트륨을 제조하는 방법이고,<sup>14,20)</sup> 네 번째는 NAS 셀의 방전을 제어하여 방전생성물인 다황화나트륨을 분리해서 얻는 방법이다.<sup>15,21,22)</sup> Cleaver 등<sup>15)</sup>은 앞의 세 가지 방법에 의해서 다황화나트륨을 제조하였는데 가장 순수한 형태의 다황화나트륨 생성물은 NAS 셀의 방전제어를 통해 얻을 수 있었다고 보고하였다. 그러나 이 방법은 고순도의 다황화나트륨을 얻을 수는 있으나 이들을 대량으로 제조하기에는 어려움이 있다. 그리고 유기용매를 사용하는 방법은 작업 조건을 완전한 무수상태를 유지하기 어렵고, 최종생성물에서 유기용매를 완전히 제거하기가 힘들다. 그래서 Brown 등<sup>23)</sup>은 각 반응성분, 즉 나트륨과 유황을 직접 반응시켜 고순도의 다황화나트륨을 대량 제조하였다. 이 방법은 나트륨과 유황이 격렬한 발열반응을 일으키기 때문에 실험적인 문제점이 있다. 그리고 초기 생성물인  $\text{Na}_2\text{S}$ 와  $\text{Na}_2\text{S}_2$ 의 용융점이 높기 때문에 나트륨의 표면에 피막을 형성시킬 수 있다. Janz 등<sup>13)</sup>은 앞의 두 번째 방법과 유사한 방법으로  $\text{Na}_2\text{S}$ 와 유황을 양론비로 혼합한 후 고온에서 가열하여 다양한 다황화나트륨을 제조하였고, Sangster와 Pelton<sup>24)</sup>은  $\text{Na}_2\text{S}$ 를 먼저  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 로부터 탈수 또는 건조시켜 제조한 후 에탄올 용매에서 제조한  $\text{Na}_2\text{S}$ 와 유황을 반응시켜 다황화나트륨 수화물을 제조하였다. 제조된 다황화나트륨은 오렌지색( $\text{Na}_2\text{S}_2$ ), 진빨강( $\text{Na}_2\text{S}_3$ ), 붉은 갈색( $\text{Na}_2\text{S}_4$ ), 흑갈색( $\text{Na}_2\text{S}_5$ )으로 색이 변하므로 쉽게 확인할 수 있다.

### 3.3. 다황화나트륨의 분석방법

다황화나트륨을 분석하는 방법에는 Raman spectra<sup>23,25,26)</sup>, XRD(X-ray Diffraction)<sup>27)</sup>, DTA(Differential Thermal Analysis)<sup>12)</sup> 등으로 정성분석이 가능하다. Janz 등<sup>13)</sup>은  $\text{Na}_2\text{S}$ 와 유황(S)을 고온 가열하여 다황화나트륨을 제조하였으며 각 성분 분석을 위해 Raman spectra로 흡수 파장을 조사하여 나타내었다 (Table 5).

Oel<sup>12)</sup>도 다황화나트륨을 고온 가열법으로 제조하였으며 이들은 각 성분을 DTA(Differential Thermal Analysis)로 분석하였다 (Fig. 3). 유황과 나트륨의 비율을 5:2 또는 그 이상으로 하였을 때 설파이드 사이의 상호작용을 DTA로 관찰하였다. 순수한 황 및 다황화나트륨의 용융점을 확인할 수 있었고,  $\text{Na}_2\text{S}_5$ 는 용융점에서 존재하지 않고 같은 양론비를 가진 혼합물  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{-Na}_2\text{S}_4(1:1)$ 의 공융혼합물(eutectic)형태로 존재하였다.

Table 5. Raman Spectra of Sodium Polysulfides<sup>13)</sup>

T (°C)	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$
	$\beta\text{-Na}_2\text{S}_2$ : polycrystalline (mp 484°C)
-135	27 (0.5,2), a 64.5 (3,2), 134.5(3,10), 442.1 (0.2,2) 451(10,5)
23	63.5 (4,5), 129.5 (3,20), 450.7 (10,15)
	$\text{Na}_2\text{S}_3$ : polycrystalline (dec pt < 100°C)
25	238 (0.5, 15), 458(8, 10), 476 (10, 20)
	$\text{Na}_2\text{S}_4$ : (a) polycrystalline (mp 292°C); (b) Glass; (c) Aqueous; (d) Molten
25	(a) 48(1,2), 83(1,3), 97(1,2), 1519(1,2), 171(1,4), 206(3,12), 239(1,15), 440(2,9), 445(10,3), 468(2,9), 484(4,6), 876(0.1, 16), 883(0.1, 8), 924(0.2, 14), 935(0.3,4), 962(0.1, 16)
356	(b) 222(1,29), 267(1,22), 446(10,26), 476(3, 17), 487(5, 17)
	(c) 144(<1, 103), 194(2, 44), 256(2, 54), 410(6, 41), 446(10, 21), 484(6, 52)
	(d) 396(2, 62), 445(10,9), 484(9,84)
	$\text{Na}_2\text{S}_5$ : (a) polycrystalline (mp 256°C) [ $\alpha$ (stable); $\beta$ , $\gamma$ (Metastable)]; (b) Glass
25	(a) ( $\alpha$ ) 103 (3,5), 135(2, 10), 214(2, 10), 266(2,11), 391(0.5, 6), 444(10, 7), 488(3, 12)
	( $\beta$ ) 75(0.5, 4), 82(1, 7), 95(0.5, 5), 121(1, 4), 139(1, 4), 187(1, 8), 208(1, 44), 275(1, 21), 419(1, 13), 444(10,9), 449 sh(4, 8), 484(3.5,7)
	( $\gamma$ ) 209(2, 7), 280(2, 11), 427(2, 15), 227 sh(6, 7), 451(10, 4), 479 sh(2, 6), 485(6,6)
25	(b) 200(<0.5, 10), 275(0.5, 10), 410(5, 15), 444(10, 15), 480(4, 10)

\* The first value in parentheses is the peak intensity relative to a scale of 10, and the second is the estimated half-bandwidth in  $\text{cm}^{-1}$

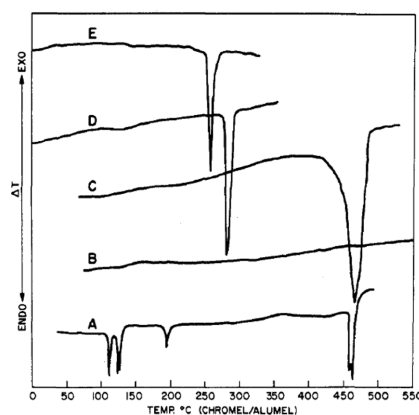


Fig. 3. DTA curves for (A) pure sulfur, (B)  $\text{Na}_2\text{S}$ , anhydrous, (C)  $\text{Na}_2\text{S}_2$ , (D)  $\text{Na}_2\text{S}_4$ , and (E)  $\text{Na}_2\text{S}_5$ .<sup>27)</sup>

#### 4. NAS 전지의 양극재

황은 NAS 전지의 양극 활물질이나 이들은 전기저항이 매우 높기 때문에 양극은 황전극의 저항을 줄이기 위하여 황전극을 통하여 전자전달이 가능한 도전재를 양극재로 사용해야 한다. 셀의 조작온도가 300~350°C로 높고 용융황과 다황화나트륨의 부식성을 고려하여 양극재를 선정하여야 한다. 따라서 적절한 양극재는 좋은 전기전도도와 부식에 강할 뿐만 아니라 황의 로딩량을 증가시키기 위하여 높은 표면적을 가져야 한다. 그리고 조작조건에서 황과 다황화나트륨에 안정하고 집전체와 좋은 전기적 접촉을 유지할 수 있어야 한다.

NAS 전지에 적용할 수 있는 양극재에는 탄소펠트, 흑연펠트, 흑연폼 등과 같은 다공성탄소 물질이다. 이들 양극재의 계면에서 황전극의 전기화학적 반응이 일어나기 때문에 양극재의 특성은 셀의 성능과 셀을 조립하는데 큰 영향을 미친다. 양극재 중에서 탄소펠트와 흑연펠트는 셀 성능향상을 위하여 전극구조를 쉽게 변경할 수 있기 때문에 NAS 전지에 널리 사용되고 있다. 그 동안 NAS 전지에 상업적으로 사용되어 왔던 탄소 및 흑연펠트의 물리적인 특성을 Table 6에 요약하였다. 원료물질에는 PAN(polyacrylonitrile), viscose rayon, phenol aldehyde 등이 있다. 같은 원료물질을 사용하여 만든 탄소펠트도 다른 특성을 나타낼 수 있기 때문에 Wang 등<sup>28)</sup>은 NAS 전지의 성능에 미치는 탄소펠트의 영향에 대하여 조사하였다. 그들은 네 종류의 탄소 및 흑연펠트를 사용하였다. PAN 기반 탄소펠트는 용융황과 다황화나트륨을 강하게 흡착하는 능력과 젖음성이 좋은

특성을 나타내었다. Brennan<sup>29)</sup>은 황이 셀의 중심부에 위치하는 NAS 셀을 사용하여 황전극에 집전체로 사용한 탄소섬유의 특성과 재충전특성(rechargeability)의 관계를 조사하였다.

Tischer<sup>30)</sup>는 흑연펠트(RVG 4000), 탄소섬유(RVC 4000), 탄소매트(Thornel VMA)와 같은 탄소매트릭스의 세 종류에 대한 셀 성능변화에 대해 조사하였다. 이들 중 가장 높은 전도도와 가장 낮은 저항 특성을 나타내는 흑연펠트(RVG 4000)가 그렇지 못한 탄소매트(Thornel VMA)에 비해 셀 성능이 좋았으나 충전율에 대한 변화는 Fig. 4에서와 같이 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다.

일본특허<sup>31-35)</sup>에서는 PAN 기반 탄소펠트의 특성이

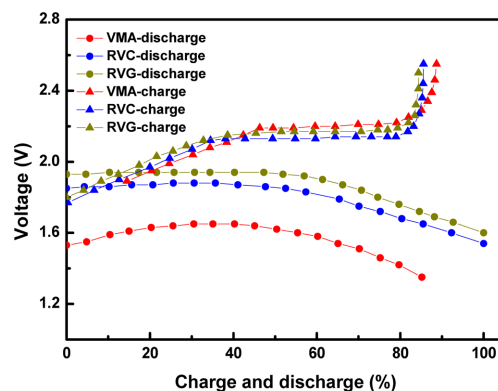


Fig. 4. The cell performance with three different sulfur electrode matrix materials; RVG of graphite felt, RVC of carbon felt and VMA of carbon mat.<sup>30)</sup>

Table 6. Physical properties of carbon and graphite felts

Material	Company	Type	Average thickness (mm)	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Porosity (%)	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)
Graphite felt	Mersen*	RVC 1000	1.2	0.11	95.0	1.47
Graphite felt	Mersen	RVG 2000	3.5	0.06	97.3	1.62
Graphite felt	Mersen	RVG 4000	9.0	0.10	95.5	1.60
Carbon felt	Mersen	RVC 1000	1.3	0.10	95.5	0.627
Carbon felt	Mersen	RVC 2000	4.0	0.06	97.3	-
Carbon felt	Mersen	RVC 4000	10.0	0.09	95.7	0.475
GF	Carborundum Co	GF graphite	6.3	0.07	97.0	0.628
CF	Carborundum Co	CF carbon	6.3	0.07	96.8	0.482
Graphite felt <sup>18)</sup>	-	PAN base	7.7	0.17	90	-
Carbon felt <sup>18)</sup>	-	PAN base	2.4	0.07	96	-
Carbon felt <sup>18)</sup>	-	PAN base	8.0	0.19	90	-
Carbon felt <sup>18)</sup>	-	Viscose base	5.4	0.1	94	-
Carbon felt <sup>19)</sup>	-	CH	2.5	-	90	0.88
Carbon felt <sup>19)</sup>	-	CH	1.75	-	86	1.1

\* old: Le Carbone

NAS 전지의 조립 및 성능에 영향을 미치는 물리적 특성 항목과 각 항목이 셀에 미치는 영향에 대하여 보고하였다. 각 항목에 대하여 제시한 기준치와 셀에서의 영향을 정리하여 Table 7에 나타내었다. 영향을 미치는 탄소펠트의 특성항목에는 X-선 결정사이즈, 섬유직경, 펠트 두께, 밀도, 두께 방향으로 50% 압축 반발력, 저항, 섬유배열도 등이 있다. 섬유의 직경은 6~20  $\mu\text{m}$ 이 적절하며, 직경이 6  $\mu\text{m}$  미만이면 전해질의 이동이 원활하지 못하고 20  $\mu\text{m}$  이상이면 셀을 조립할 때 반발력이 증가하여 탄소섬유의 가루화가 일어나 셀 내부저항이 증가하거나 전기전도도가 떨어지게 된다. 그리고 탄소섬유의 밀도는 0.08~0.15  $\text{g/cm}^3$ 가 적절하며, 0.08  $\text{g/cm}^3$  미만이 되면 내부저항이 증가하고 0.15  $\text{g/cm}^3$  이상이 되면 전해질의 이동성이 줄어들게 된다. 섬유배열도는 30~80% 이상을 유지하여야 하는데 만일 30% 미만이 되면 펠트의 두께 방향으로 반발력 감소, 전해질의 투과성 저감, 충방전 효율 저하 등의 현상이 나타나게 된다. 80% 이상이 되면 펠트 가공 시 섬유가 잘라지는 현상이 나타나서 가루가 형성되거나 탄소섬유의 강도가 줄어들게 된다.

Kinoshita 등<sup>36)</sup>은 두께가 0.25 cm와 0.175 cm인 탄소펠트의 물질전달 특성에 대하여 조사하였고, Garcia 등<sup>37)</sup>은 탄소섬유의 물리적, 구조적 특성분석에 대하여 연구하였다. 기공도, 평균기공반경, 표면적, 굴절율 등과 같은 구조적인 특성과 투과성, 전기전도도와 같은 물리적인 특성을 다양한 분석기기를 통하여 분석하였고 다른 종류의 탄소펠트에 대하여 비교하였다.

## 5. NAS 전지의 셀 성능에 미치는 영향인자

오래 전부터 NAS 전지의 전지용량 및 사이클 성능에 미치는 영향인자들에 대해 많은 연구가 있었으며, 셀을 설계하기 전에 셀의 충방전 용량의 효율을 증가시키기 위해 황전극의 특성을 고려해야 할 필요가 있다. 황전극은 탄소펠트에 황을 함침시켜 제조하고, 황은 고체전해질과 집전체 사이의 빈공간에 완전히 채워져야 한다. 그런 황전극의 특성은 조작온도, 전극의 두께, 충전영역과 충전시간(전류밀도 또는 충전 전압), 탄소펠트의 전기전도도, 고저항층 등과 같은 다양한 요인들에 의하여 영향을 받는다. 이들 요인들이 셀의 사이클 성능에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

### 5.1. 조작온도

NAS 전지는 전극물질을 액상으로 유지하고  $\beta$ -알루미나 고체전해질을 통한 나트륨이온의 저항을 감소시키기 위하여 300~350°C의 온도에서 일반적으로 운전된다. NAS 전지에 대한 많은 초기 연구들은 300°C의 온도에서 셀을 조작하였다. Tischer<sup>30)</sup>는 조작온도가 셀의 충전특성과 내부저항에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. Fig. 5에서와 같이 300°C에서 조작하는 셀은 다른 온도에 비해 낮은 충전특성을 나타내었고 온도가 300°C에서 400°C로 증가함에 따라 방전 용량, 사이클 성능 및 충전 특성이 증가하였다. 따라서 NAS 전지는 조작조건을 고려하여 셀의 적정 조작온도를 350°C로 하여 가동하였다.

Table 7. The effecting parameters of carbon felt on NAS cell<sup>31)</sup>

Items	value	Effect on NAS cell
X-ray crystallite size	1.3 nm	< 1.3: conductivity of carbon fiber decrease
Fiber diameter	6~20 $\mu\text{m}$	< 6: electrolyte flow reduces ≥ 20: repulsive force rises and carbon powder can be generated during cell fabrication
Felt thickness	< 40 mm	≥ 40: difficult to increase fiber array rate and not easy to punch with needle
Bulk density	0.08~0.15 $\text{g/cm}^3$	< 0.08: specific resistance increases ≥ 0.15: electrolyte is difficult to migrate
Repulsive force (when 50% pressing into thickness direction)	2~4 $\text{kg/cm}^2$	< 2: easy to be make gap inside cells during cell fabrication and cycle test, inhomogeneous electrolyte permeability and decreased charge-discharge efficiency ≥ 4: difficult to press felt when cell fabricated, generation of carbon powder after fabrication, decrease cell performance and damage electrode materials
Specific resistance	< 0.11 cm	≥ 0.11: cell charge-discharge efficiency decreases
Fiber array rate	30~50%	< 30: decreasing of repulsive force into thickness direction, bad electrolyte permeability, decreased charge-discharge efficiency ≥ 80: cutting of carbon fiber during felt processing, carbon powder is generated and felt strength is decreased



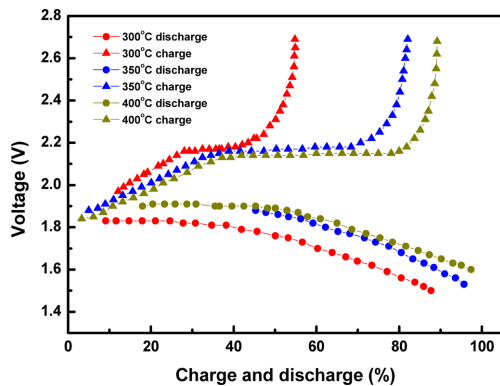


Fig. 5. The effect of operating temperature on cell performance.<sup>30)</sup>

### 5.2. 황 전극의 두께

황 전극의 두께는 전해질의 단위면적당 용량을 결정하고 전극의 저항, 활용성 및 충전특성에 영향을 미치는 중요한 인자이다. Tischer<sup>30)</sup>는 동일한 전류밀도와 탄소섬유를 사용하고 전극의 두께를 0.6 cm와 0.1 cm 인 황 전극을 사용하여 충전특성을 조사하였고, 두께가 두꺼운 전극을 사용한 셀의 충전특성이 얇은 것보다 다소 높은 것으로 보고하였다. Fally 등<sup>38)</sup>은 흑연 분말을 이용한 황양극을 다양한 두께로 제조하여 전극 두께에 대한 황 전극의 저항과 황 함량 사이의 관계에 대하여 연구하였다. 양극의 저항은 황 함량이 증가할수록 높고 빠르게 변하며, 같은 황 함량을 갖는 전극일 경우 두께가 두꺼울수록 저항이 더 크게 나타났다.

Fig. 6은 중량 에너지밀도, 부피 에너지밀도, 전압효율, 전류밀도, 비용(cost)을 직경 3.0 cm의 전해질 튜브가 장착된 나트륨 중심 셀에 대해 황전극 두께의 함수로서 나타내었다<sup>30)</sup>. 최적의 전극두께를 선정할 때 전압효율을 고려하여야 하고, 전극의 두께가 0.8 cm에서 중량당 및 용적당 에너지밀도의 최대값이 얻어진다. 그러나 전극의 두께가 0.6 cm일 때 중량당 에너지밀도는 0.8 cm일 때 보다 더 낮으나 전압효율은 더 높고 전류밀도는 280 mA/cm<sup>2</sup>에서 200 mA/cm<sup>2</sup>로 낮아진다. 그리고 0.6 cm 이하의 전극두께에서는 부피 에너지밀도는 감소하나 비용(cost)은 상당히 증가하는 것을 알 수 있다.

### 5.3. 고저항층

Mehaute 등<sup>39)</sup>은 셀의 충전을 개선하기 위하여 탄소 섬유와 고체전해질 사이에 고저항층을 고려한 셀 조립 방법을 개발하였다. 그들은 단지 고저항층으로써 빈 공간(gap)을 제한하였고, 탄소섬유와 고체전해질 사

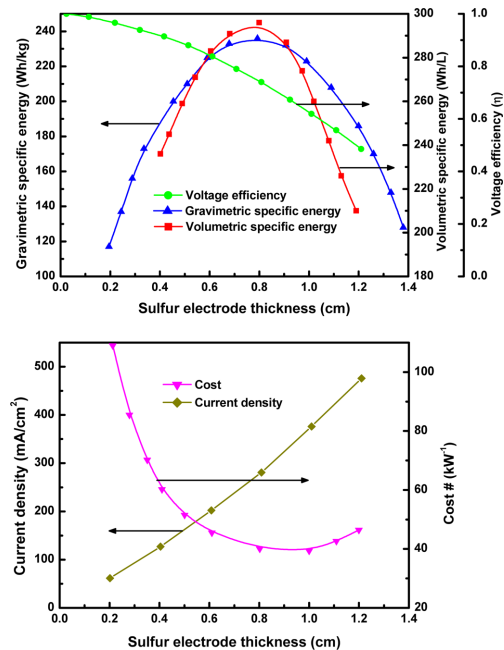


Fig. 6. The variation of central sodium cell characteristics with sulfur electrode thickness.<sup>30)</sup>

이에 빈 공간을 뒀으로써 고체전해질과 인접한 빈 공간에서 반응속도가 줄어들게 되고 따라서 전극의 피막 형성이 줄어들어 충전율이 향상된다고 하였다. Fig. 7은 탄소섬유와 고체전해질 사이 빈 공간의 크기에 따른 충전특성을 나타내었다. 빈 공간이 없을 때보다 빈 공간이 있을 때 충전특성이 향상되었으나 공간이 너무 넓으면 오히려 저항이 증가하여 충전특성이 나빠지게 되어 적절한 빈 공간이 요구되었다.

Fally 등<sup>38)</sup>은 고체전해질과 접촉하는 곳에 고저항층으로써 알루미늄 섬유를 삽입한 셀을 제조하여 셀의 용량을 개선시켰다. 탄소와 알루미늄 섬유로 구성된 양극재를 사용할 때 고체전해질과 접촉하고 있는 부분의 알루미늄 섬유는 황 보다는 방전생성물인 다황화나트륨과 친화성과 젖음성이 뛰어나기 때문에 다황화나트륨이 알루미늄 섬유에 채워져 섬유를 따라 이동하게 되어 황은 고체전해질표면과 접촉할 수 없게 된다. 따라서 양극재와 고체전해질의 접촉면에서 황에 의한 막힘 현상이 일어나지 않아 전극에서의 피막형성을 줄일 수 있다. 따라서  $\alpha$ -알루미늄 또는 유리섬유 등의 고저항층을 삽입하여 양극재로 사용하게 되면 충전특성을 향상시킬 수 있다.

Hidaka 등<sup>40)</sup>은 충전회복특성(charge recovery property)이 좋고 낮은 내부저항을 갖는 NAS 전지의 양극 도전재에 대하여 연구하였다. 도전재는 탄소섬유



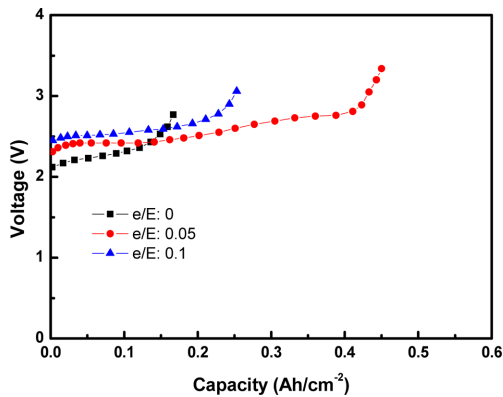


Fig. 7. The effect of a gap between the carbon felt and the solid electrolyte on charge acceptance at 50 mA/cm<sup>2</sup>; e is the annular space around the  $\beta''$ -alumina tube and E is the radius of the cathode tank.<sup>39)</sup>

또는 흑연섬유내부에 5~15  $\mu$ m 섬유직경을 갖는 유리섬유를 니들펀칭(needle punching)하여 고저항층을 형성시켰다. 그들은 니들펀칭된 유리섬유의 최적 박음 깊이가 탄소섬유 두께의 85~100%일 때 셀의 성능이 향상된다고 보고하였다.

일본특허<sup>41)</sup>에서는 고저항층의 밀도와 셀의 충전회복성 및 셀의 내부저항과의 관계에 대하여 조사하였다. 고저항층으로 다황화나트륨과 높은 친화성을 나타내는 유리섬유를 사용하여 탄소펠트의 내부에 유리섬유를 니들펀칭하여 양극재를 제조하였다. 펠트의 두께방향으로 유리섬유의 배열에 의해 유리섬유가 다황화나트륨의 함침특성을 향상시키기 때문에 다황화나트륨이 유리섬유를 따라 집전체로 이동이 원활하게 된다. 따라서 비록 전지의 규모가 확대되어 양극재의 두께가 증가할 지라도 충전이 원활하게 이루어지고 충전회복 특성이 증진된다. 니들펀칭에 의한 유리섬유의 최대 내부 도달율은 섬유 두께의 85~100%로 하는 것이 최적이다. 만일 유리섬유가 탄소섬유의 반대편으로 통과하여 도출이 되면 오히려 접촉저항이 양극재의 표면근처와 집전체 사이에서 증가하게 된다. 따라서 니들펀칭에 의한 유리섬유의 최대 내부 도달율은 섬유 두께의 100% 또는 100%이하로 하여야 한다. Fig. 8에서는 탄소섬유의 두께 방향으로 유리섬유의 내부도달율을 다르게 한 탄소섬유를 두께 방향으로 네 구간(0~25%, 25~50%, 50~75%, 75~100%)으로 나누어 각 구간에서의 유리섬유의 밀도를 나타내었고 각 시료(A~G)들을 사용한 셀의 충전회복성 및 내부저항과의 관계를 조사하였다. A~D시료의 유리섬유의 밀도는 섬유 표면으로부터의 깊이가 증가할수록 선형적으로 감소하였고, E와 F시료의 각 구간에서의 유리섬유

밀도는 곡선형태를 나타내었다. 충전회복성은 A~D시료가 E~G시료에 비해 높게 나타났고 내부 저항도 A~D시료가 사이클에 따라 크게 증가하지 않았다. 따라서 탄소섬유 내부의 유리섬유 밀도가 셀의 성능에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있었고 적절한 유리섬유의 밀도는 0~25% 구간에서는 5~25 mg/cm<sup>3</sup>이고,

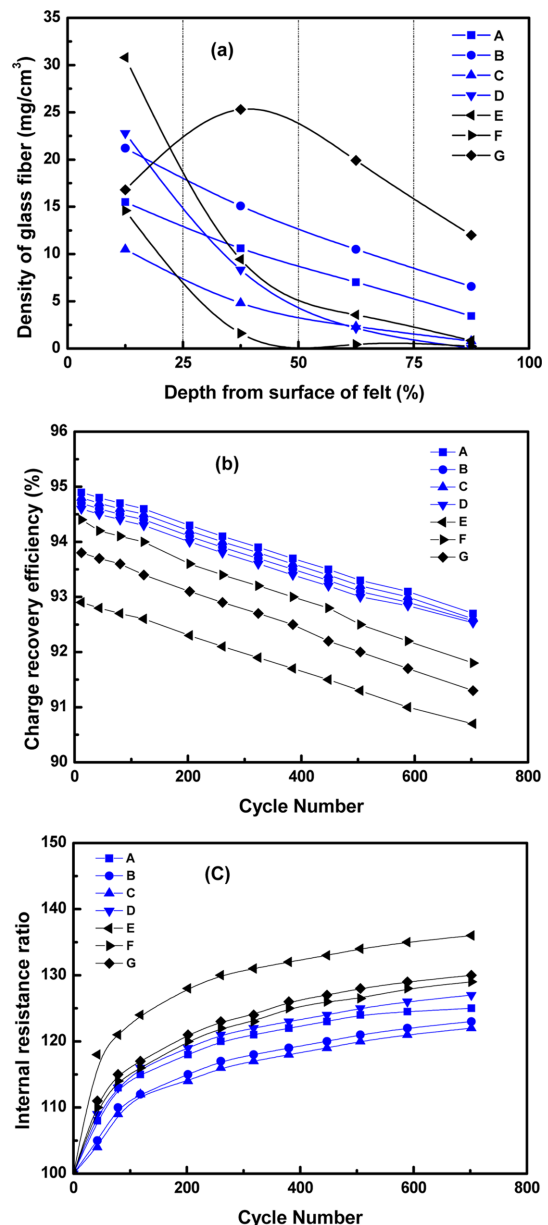


Fig. 8. The density of glass fiber with depth from surface of felt (a), effect of charge recovery efficiency (b) and internal resistance of cell (c).<sup>40)</sup>

25~50% 구간에서는 3~20 mg/cm<sup>3</sup>인 것으로 조사되었다.

#### 5.4. NAS 전지의 부식에 대한 영향

초기에 NAS 전지의 황양극 집전체인 셀 케이스는 스테인레스를 사용하였으나 장기적으로 사이클이 진행되는 동안 집전체는 심각한 부식을 나타내었다. NAS 전지의 작동온도가 상대적으로 높고(300~350°C), 양극물질(황과 다황화나트륨)은 부식성이 강하기 때문에 셀 케이스의 부식은 NAS 전지 성능의 주요 영향인자 중의 하나가 된다.<sup>42)</sup> 셀 케이스 부식에 의해 발생하는 문제점으로는 셀 케이스의 부식에 의해 생성된 미세기공(pinhole)을 통해 양극 활물질의 누출 가능성과 셀 케이스 부식에 의해 생성된 금속황화물(metal sulfide)에 의한 셀 성능 저하이다<sup>43)</sup>. 실제 NAS 전지는 부식에 의한 활물질의 누출이 발생하기 전에 성능이 저하되기 때문에 부식에 의한 NAS 전지의 주요한 문제는 금속황화물에 의한 성능저하이다<sup>44)</sup>. Brennan<sup>29)</sup>은 유황이 중심부에 구성된 NAS 전지가 나트륨이 중심부에 구성된 NAS 전지보다 부식에 덜 민감하지만 여전히 100 사이클에 50%까지 성능이 저하되는 것을 확인하였다. 이것은 사이클이 진행되는 동안 두 개의 상(two-phase) 영역에서 완전한 충전이 이루어지지 않기 때문이다. Bones와 Markin<sup>45)</sup>도 NAS 전지의 부식성에 대하여 연구하였다. 이들은 사이클이 진행되는 동안 용량감소가 누적되는 것을 관찰하였고 이런 현상들은 유황과 접하고 있는 금속의 부식으로 분극현상이 증가하기 때문인 것으로 보고하였다.

Okuyama 등<sup>44)</sup>은 셀 케이스 부식에 의해 생성된 금속황화물이 NAS 전지의 성능에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 부식생성물인 FeS<sub>2</sub>, CoS<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, NiS<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 등을 양극재에 첨가하여 전지의 성능저하를 비교하였는데, FeS<sub>2</sub>, CoS<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>에 의해서는 성능저하가 심각하였고 NiS<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>에 의해서는 성능저하가 심하지 않았다. 이런 금속황화물에 의한 성능저하는 주로 양극의 충전율이 낮아진 원인인었고 양극의 구조와도 밀접한 관계가 있다는 것을 보여주었다. 양극의 구조에는 Fig. 9에서와 같이 A-type과 B-type이 있다. A-type은 고저항층이 β"-알루미나와 수평으로 접촉하고 있고 B-type은 탄소펠트층과 고저항층을 포함하는 층이 β"-알루미나에 수직방향으로 접하고 있다. B-type의 셀 구조가 A-type의 셀 구조에 비해 거의 용량감소가 일어나지 않았고 FeS<sub>2</sub>를 양극재에 첨가하여도 저항이 증가하지 않았다.

Ando 등<sup>45)</sup>은 셀파이드에 의한 부식저항과 0.1~10년 동안 사용된 NAS 전지의 원통형 알루미늄 컨테이너의 내부표면에 코팅된 Cr-Fe 합금의 흡착강도에 대하여 조사하였다. 사이클이 진행되는 동안 그들은 Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

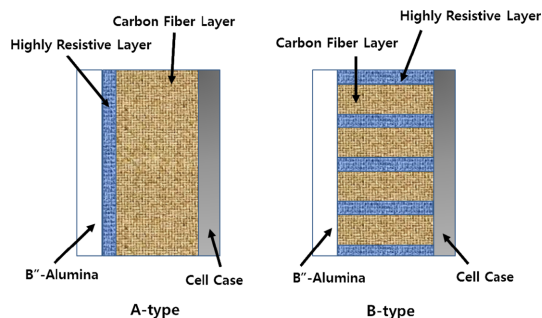


Fig. 9. Schematic of cathode structures.<sup>44)</sup>

와 Cr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>로 구성된 셀파이드층이 Cr-Fe 합금 코팅층의 표면에 형성되었고 연간 최대 2 mm 두께로 금속 셀파이드가 형성되는 것으로 보고하였다.

## 6. 결 론

본 연구에서는 대용량 에너지 저장시스템(energy storage system, ESS)으로 많은 관심대상이 되고 있는 NAS 전지에 대한 기본적인 전지의 구성 및 작동원리, 방전생성물인 다황화나트륨과 도전재로 이용되는 탄소섬유의 특성 그리고 셀 성능에 미치는 영향인자들에 대하여 알아보았다. NAS 전지 음극으로 나트륨, 양극으로 황, 전해질 및 분리막으로 동시 기능을 하는 β"-알루미나로 구성되어 있고, 황이 부도체이기 때문에 탄소와 흑연펠트와 같은 탄소물질을 도전재로 사용하게 된다. 이런 탄소물질들은 높은 전도성, 부식저항성, 황과 다황화나트륨에 대한 안정성 등의 요구조건을 충족해야만 한다. 그리고 방전생성물인 다황화나트륨의 제조 및 분석법에 대하여 정리하였고 그 결과 자료들은 NAS 전지의 충방전 거동을 분석하는데 기초자료가 될 것이다. 특히, NAS 전지의 사이클 성능에 영향을 미치는 인자로서, 운전온도, 전극의 두께, 탄소섬유와 고체전해질 사이의 고저항층 등에 대하여 조사하였다. 셀의 충전특성 향상을 위하여 고저항층을 사용하였는데, 고저항층으로서 빈 공간이나 세라믹 펠트(α-알루미나 또는 유리섬유)등이 이용되었고 고저항층을 탄소섬유와 고체전해질 사이에 삽입하여 사용하게 되면 탄소와 고체전해질의 접촉면에서 황에 의한 마힘현상이 일어나지 않기 때문에 피막형성을 막을 수 있고 따라서 전지의 충전특성을 향상시킬 수 있다.

## 감사의 글

본 연구는 2013년 산업통상자원부의 재원으로 한국 에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연

구과제입니다. (과제명: 대용량 전력저장용 Na-base 전지 제조 및 평가, 과제번호: 2011201010004A)

## References

1. A. Bito, 'Over of the sodium-sulfur battery for the IEEE stationary battery committee' *Power Engineering Society General Meeting, IEEE*, **2**, 1232 (2005).
2. Y. Hida, R. Yokoyama, K. Iba, and K. Tanaka, 'Practical load following operation of NAS battery' *8<sup>th</sup> WSEAS International Conference on Power Systems (PS 2008), Santander, Cantabria, Spain, September 23-25*, 101 (2008).
3. K. B. Song, S. K. Ha, J. W. Park, D. J. Kweon, and K. H. Kim, 'Hybrid load forecasting method with analysis of temperature sensitivities' *IEEE Transactions on Power System*, **21**, 869 (2006).
4. M. Kamibayashi, and K. Tanaka, 'Recent sodium sulfur battery application' *Transmission and Distribution Conference and Exposition, IEEE/PES*, 1169 (2001).
5. K. Iba, R. Ideta and K. 'Analysis and operational records of NAS battery' *Suzuki, Universities Power Engineering Conference, UPEC'06, Proceeding of the 41<sup>st</sup> International*, 491(2006).
6. E. Kodama and Y. Kurashima, 'Development of a compact sodium-sulphur battery' *Power Engineering Journal*, **13**, 136 (1999).
7. P. Braford and P. E. Roberts, 'Sodium-sulfur(NaS) batteries for utility energy storage application' *Power and Energy Society General Meeting-Conversion and Delivery of Electrical Energy in the 21<sup>st</sup> Century, IEEE 1* (2008).
8. 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).
9. T. Oshima and M. Kajita, 'Development of sodium-sulfur battery' *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **1**, 269 (2004).
10. J. L. Sudworth and A.R. Tilley, 'Sodium sulfur battery' Chapman & Hall, New York (1985).
11. J. Sangster and A. D. Pelton, 'The Na-S(sodium-sulfur) system' *Journal of phase equilibria*, **18**, 1 (1997).
12. D. G. OEI, 'The sodium-sulfur system. I. Differential thermal analysis' *Inorganic Chemistry*, **12**, 435 (1973).
13. G. J. Janz, J. R. Downey, Jr., E. Roduner, G. J. Wasilczyk, J. W. Coutts, and A. Eluard, 'Raman Studies of Sulfur-Containing Anions in Inorganic Polysulfides. Sodium Polysulfides' *Inorganic Chemistry*, **15**, 1759 (1976).
14. G. Brauer, 'Handbuch der preparativen anorganischen Chemie', *Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart*, (1960)
15. B. Cleaver, A. J. Davies, and M. D. Hames, 'Properties of fused polysulphides- I. The electrical conductivity of fused sodium and potassium polysulphides' *Electrochim. Acta*, **18**, 719 (1973).
16. T. G. Pearson and P. L. Robinson, 'The polysulphides of the alkalis. Part I. Sodium(i)' *J. Chem. Soc.*, 1473 (1930).
17. F. Feher and H. J. Berthold, 'Beiträge zur Chemie des Schwefels. XIV. Über das System Natrium-Schwefel' *Z. Anorg. Chem.*, **273**, 144 (1953).
18. G. Brauer, 'Handbook of Preparative Inorganic Chemistry', 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press, NY, (1965).
19. N. K. Gupta and R. P. Tischer, 'Thermodynamic and physical properties of molten sodium polysulfides from open-circuit voltage measurements' *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1033 (1972).
20. G. Weddigen, H. Kleinschmager, and S. Hoppe, 'Synthesis of sodium polysulfides' *J. Chem. Res. (S)*, **3**, 96 (1978).
21. A. Wicker, G. Desplanches, and H. Saisse, 'Behaviour of chromium-coated steels in sodium polysulphide environments' *Thin Solid Films*, **83**, 437 (1981).
22. M. P. J. Brennan, 'Power Sources 5' Ed. D. H. Collins, Academic Press, NY, 693(1977).
23. A. P. Brown and J. E. Battles, 'The Direct Synthesis of Sodium Polysulfides from Sodium and Sulfur' *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **14**, 945 (1984).
24. J. Sangster and A. D. Pelton, 'The Na-S (Sodium-Sulfur) System' *Journal of Phase Equilibria*, **18**, 89 (1997).
25. O. E. Jaroudi, E. Picquenard, A. Demortier, J. P. Lelieur, and J. Corset, 'Polysulfide Anions II: Structure and Vibrational Spectra of the  $S_4^{2-}$  and  $S_5^{2-}$  Anions. Influence of the Cations on Bond Length, Valence, and Torsion Angle' *Inorg. Chem.*, **39**, 2593 (2000).
26. O. E. Jaroudi, E. Picquenard, N. Gobeltz, A. Demortier, and J. Corset, 'Raman Spectroscopy Study of the Reaction between Sodium Sulfide or Disulfide and Sulfur: Identity of the Species Formed in Solid and Liquid Phases' *Inorg. Chem.*, **38**, 2917 (1999).
27. D. G. Oei, 'The Sodium-Sulfur System. II. Polysulfides of Sodium', *Inorganic Chemistry*, **12**, 438 (1973).
28. Z. H. Wang, 'The influence of carbon felt on the performance of sodium-sulfur cells' *Solid State Ionics*, **3**, 425 (1981).
29. M. P. J. Brennan, 'The influence of carbon matrix characteristics on the performance of sulfur electrodes for sodium-sulfur cells' *J. Electrochem. Soc.; Electrochemical Science and Technology*, **125**, 705 (1978).
30. R. P. Tischer, 'The Sulfur Electrode - Fused Salts and Solid Electrolytes' Academic Press (1983).
31. Toho Tenax Co. Ltd., Japan Patent, 4407854 (2009).
32. NGK Insulators Ltd. and Tokyo Electric Power Co. Inc., Japan Patent, 3363124 (2002).
33. Tokyo Electric Power Co. Inc. and NGK Insulators Ltd., Japan Patent, 2832155 (1998).
34. NGK Insulators Ltd. and Tokyo Electric Power Co. Inc., Japan Patent, 3195685 (2001).
35. NGK Insulators Ltd. and Tokyo Electric Power Co. Inc., Japan Patent, 3416607 (2003).
36. K. Kinoshita and S. C. Leach, 'Mass-transfer study of carbon felt, flow-through electrode' *J. Electrochem. Soc., Electrochemical Science and Technology*, **129**, 1993 (1982).

37. J. G. Garcia, P. Bonete, E. Exposito, V. Montiel, A. Aldaz, and R. T. Macia, 'Characterization of a carbon felt electrode: structural and physical properties' *J. Mater. Chem.*, **9**, 419 (1999).
38. J. Fally, C. Lasne, Y. Lazennec, and P. Margotin, 'Some aspects of sodium-sulfur cell operation' *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1292 (1973).
39. A. L. Mehaute and P. Bordet, U.S. Patent, 4,037,028 (1977).
40. M. Hidaka, K. Furuta, M. Shimizu, A. Okuno, and H. Rachi, 'Current collector of positive electrode and sodium-sulfur battery using the same' U.S. Patent, 6,902,842 B2 (2005).
41. NGK Insulators Ltd. and Tokyo Electric Power Co. Inc., Japan Patent, 4076331 (2008).
42. R. J. Bones and T. L. Markin, 'Polarization and corrosion in sodium/sulfur cells' *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1587 (1978).
43. A. Kunimoto, M. Shimizu, I. Morotomi, and E. Nomura, *Proceedings of 6th International Conference on Batteries for Utility Energy Storage*, Gelsenkirchen and Herne, Germany, 21-23 September 1999, Workshop T3-A.
44. R. Okuyama, H. Nakashima, T. Sano, and E. Nomura, 'The effect of metal sulfides in the cathode on Na/S battery performance' *J. Power Sources*, **93**, 50 (2001).
45. T. Ando, K. Togoe, and Y. Harada, 'Sulfide corrosion resistance and adhesive strength of a high Cr-Fe alloy plasma spray coating applied to the inner surface of cylindrical aluminum containers of NAS batteries to store electrical power for extended period of time' *J. Japan Inst. Metals*, **72**, 581 (2008).