

## Effect of Zn/NaCl ratios on the charge/discharge performance in Na-ZnCl<sub>2</sub> battery

Heon-Tae Kim<sup>\*\*\*</sup>, Seong-In Kim<sup>\*\*\*\*</sup>, Hee-Lack Choi<sup>\*\*</sup>, Won-Il Park<sup>\*\*\*</sup> and Chang-sam Kim<sup>\*†</sup>

<sup>\*</sup>Center for Energy Convergence, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

<sup>\*\*</sup>Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

<sup>\*\*\*</sup>Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received March 18, 2015)

(Revised March 30, 2015)

(Accepted April 10, 2015)

**Abstract** Na-ZnCl<sub>2</sub> battery, which operates as the same mechanism of Na-NiCl<sub>2</sub> battery using solid-electrolyte, is able to reduce its material cost by 40 % comparing to the Na-NiCl<sub>2</sub> battery. It has been known that the Na-ZnCl<sub>2</sub> battery produces Na<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> as an intermediate phase during charge/discharge process. Therefore, the redox process is divided into four steps having the voltage range of 1.92~2.13 V. However, effects of the critical factors such as the composition of cathode materials, depth of charge and discharge, and additives have not been reported yet. We examined the effect of the Zn/NaCl ratios and revealed that its optimum ratio was in the range of 1.3~1.7.

**Key words** Zebra battery, Na-ZnCl<sub>2</sub>, Cathode ratio, Na<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, Over-charge

## Na-ZnCl<sub>2</sub> 전지에서 Zn/NaCl 비율이 충방전 특성에 미치는 영향

김헌태<sup>\*\*\*</sup>, 김성인<sup>\*\*\*\*</sup>, 최희락<sup>\*\*</sup>, 박원일<sup>\*\*\*</sup>, 김창삼<sup>\*†</sup>

<sup>\*</sup>한국과학기술연구원 에너지융합연구단, 서울, 136-791

<sup>\*\*</sup>부경대학교 재료공학과, 부산, 608-739

<sup>\*\*\*</sup>한양대학교 신소재공학과, 서울, 133-791

(2015년 3월 18일 접수)

(2015년 3월 30일 심사완료)

(2015년 4월 10일 게재확정)

**요약** 고체 전해질을 사용하는 Na-NiCl<sub>2</sub> 전지와 같은 원리로 작동하는 Na-ZnCl<sub>2</sub> 전지는 Na-NiCl<sub>2</sub> 전지에 비하여 재료 비용을 40 % 절감할 수 있다. Na-ZnCl<sub>2</sub> 전지는 충전과정에서 Zn과 NaCl이 반응하여 직접 ZnCl<sub>2</sub>가 생성되는 것이 아니라, 중간생성물인 Na<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>를 거쳐서 ZnCl<sub>2</sub>이 되기 때문에, 출력 전압이 다른 4개의 구간으로 분리되어 1.92~2.13 V 범위의 전압을 갖는 것으로 알려져 있다. 충전과정에서 Zn과 NaCl이 반응하여 직접 ZnCl<sub>2</sub>가 생성되는 것이 아니라, 중간생성물인 Na<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>를 거쳐서 ZnCl<sub>2</sub>이 된다. 그로인해 출력 전압이 다른 4개의 구간으로 분리되어 1.92~2.13 V 범위의 전압을 갖는 것으로 알려져 있다. 그러나 전지 특성에 영향을 미치는 양극 조성, 충방전 심도 및 첨가제 등에 대해서는 알려져 있지 않다. 여기서는 Na-ZnCl<sub>2</sub> 전지에서 양극으로 사용되는 Zn과 NaCl의 비율을 변화시키면서 양극의 조성비가 전지의 충방전 특성에 미치는 영향을 조사하여, Zn/NaCl 최적 비율이 1.3~1.7 범위에 있음을 알았다.

### 1. 서론

Sodium-metal halide(Zebra)전지는 1980년대 중반에 자동차용으로 개발되었으나 리튬이온전지가 자동차용으

로도 상용화되면서 수요가 증대되지 않았다[1-3]. 하지만 최근 대용량 에너지 저장 시스템의 필요성이 높아지면서 Zebra 전지가 에너지 저장용 전지로 다시 주목을 받고 있다[4, 5]. Zebra 전지 중 가장 널리 연구되고 있는 것은 Na-NiCl<sub>2</sub> 전지로 FIAMM사와 GE에서 상용화하여 시판하고 있다. Na-S 전지는 조립시에 수분과의 반응성이 큰 Na를 사용하지만[6, 7], Na-NiCl<sub>2</sub> 전지는 조립시에 수분이나 산소와의 반응성이 적은 Ni와 NaCl을 사용

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-2-958-5483

Fax: +82-2-958-5479

E-mail: cskim@kist.re.kr

하기 때문에 제조공정이 안전하고, 전해질이 파괴되어 내부 단락이 일어나도 양극에 있는 액체전해질인 NaAlCl<sub>4</sub>와 음극에 있는 Na가 반응하여 Al과 NaCl이 되기 때문에 폭발성이 없다. 또한 금속 알루미늄이 도선 역할을 하여 셀이 직렬로 연결된 모듈에서도 전압만 약간 떨어질 뿐 모듈 전체가 작동을 중지하지는 않는다[8, 9]. 이런 특징을 가지는 Na-NiCl<sub>2</sub> 전지에서 Ni를 보다 더 저렴한 Zn으로 바꾸면 원료 가격을 낮출 수 있으며, NaCl-ZnCl<sub>2</sub> 염을 액체전해질로 사용하면 금속에 대한 부식성이 없기 때문에 셀의 내구성을 향상시킬 수 있는 장점도 있다[4]. 또 다른 특징은, Na-NiCl<sub>2</sub> 전지는 싸이클이 계속되면 Ni 입자가 성장하여 Ni 표면적이 줄어 셀의 성능저하가 일어날 수 있는데[10], Na-ZnCl<sub>2</sub> 전지는 충방전 중에 양극활물질 전체가 액상이 되는 구간이 있기 때문에 싸이클이 반복되어도 Zn의 입자성장이 일어나지 않는다. 그러나 NaCl-ZnCl<sub>2</sub> 염의 공융점은 262°C로 조성에 따라서 용융점은 이보다 더 높아지기 때문에 전지의 작동 온도가 400°C 정도의 고온이어야 한다. 작동 온도를 낮추기 위해서 Lu 등[5]은 Na-NiCl<sub>2</sub> 전지와서와 같이 용융점이 153°C인 NaAlCl<sub>4</sub>를 액체전해질로 첨가하여 Na-ZnCl<sub>2</sub> 전지의 구동온도를 280°C 이하로 낮출 수 있음을 보여주었다. 이와 같이 Na-ZnCl<sub>2</sub> 전지의 장점에 대해서는 보고되었으나 실제로 전지의 충방전 특성에 크게 영향을 주는 양극 조성에 대해서는 알려진 바가 없다. 따라서 본 논문에서는 양극 조성 중에서 Zn과 NaCl의 비율이 전지의 충방전 특성에 미치는 영향에 대해서 조사하였다.

## 2. 실험방법

양극활물질로 사용한 분말은 99.9% Zn(~75 μm, KOJUNDO chemical Co.), 99.9% NaCl(KOJUNDO chemical Co.)이었으며, 각각 #500(25 μm)과 #200(75 μm) 체를 통과한 분말을 사용하였다. 또한 액체전해질로는 NaAlCl<sub>4</sub>(8 mesh, Alfa Aesar)를 사용하였다. Zn과 NaCl의 비율은 1.0:1, 1.3:1, 1.7:1로 하였고, NaAlCl<sub>4</sub>는 Zn과 NaCl 분말을 더한 무게의 1.8배를 혼합하였다. 정해진 비율로 각 원료를 평량한 후 유발에서 약 30분 동안 분쇄하고 폴리에틸렌 용기에 담아 SPEX mill로 1시간 동안 건식혼합하여 양극활물질을 준비하였다.

Fig. 1은 실험에 사용한 평판형 전지의 모식도이다. 위 아래의 내경이 다른 알루미늄 튜브 중간에 β"-알루미나 디스크가 접합되어 있고, 이 알루미늄 튜브를 스테인레스 스틸 디스크 사이에 끼우고 나사로 조여 외부와 밀폐시켰다. 윗부분의 내경은 12 mm 아랫부분은 19 mm로 유효전해질면적은 1.16 cm<sup>2</sup>이며, 윗부분을 양극으로 하였다.

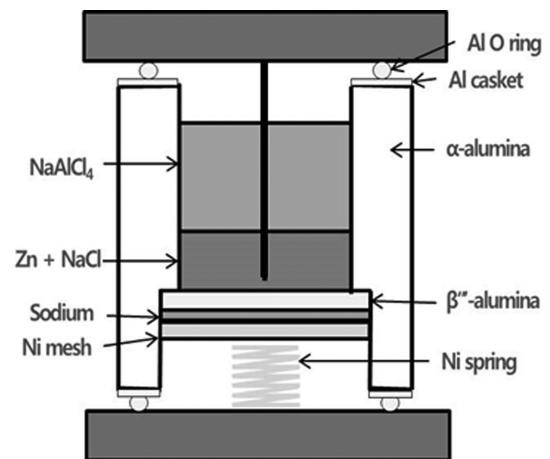


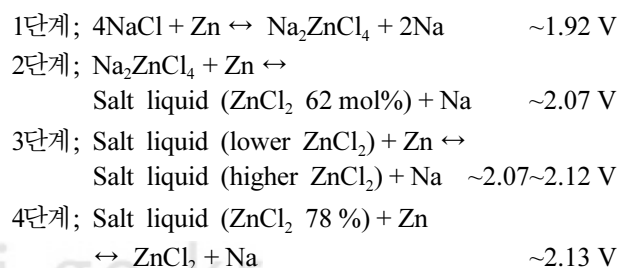
Fig. 1. Schematics of planar-type Zebra cell.

혼합한 활물질분말을 전지의 양극부에 넣고 금속 봉으로 다져서 활물질을 최대한 치밀하게 하였다. 음극에는 얇게 편 고체 나트륨을 전해질과 니켈망 사이에 끼우고 니켈스프링으로 니켈망을 밀어 올려 나트륨이 항상 전해질과 밀착하도록 하였다. 각 전지에 들어가는 NaCl의 양을 같게 하여 조립한 전지의 이론용량이 모두 82.5 mAh가 되게 하였다. 이 때 들어간 양극활물질의 무게는 1.0:1, 1.3:1, 1.7:1의 전지에서 각각 1.1 g, 1.15 g, 1.37 g이었다. 활물질 혼합 이외의 모든 전지 조립은 수분과 산소 농도가 0.5 ppm 이하인 글로브박스에서 수행하였다.

조립한 전지를 280°C까지 10시간에 걸쳐 승온하고 3시간 유지한 후 충방전 시험을 시작하였으며, 충방전 전류밀도는 모두 5 mA/cm<sup>2</sup>로 하였다. Zn과 NaCl의 비율이 1.0:1인 전지는 구간별로 전압 평탄구간을 확인하기 위해 55 mAh를 충전하고 50 mAh 방전하는 싸이클을 총 8회 진행하여 점차적으로 충전심도를 높여갔다. 1.3:1과 1.7:1 전지는 충전과 방전을 용량으로 제어하면서 충방전 시험을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Na-ZnCl<sub>2</sub> 전지는 아래와 같은 4단계의 전위 구간을 갖는다[5].



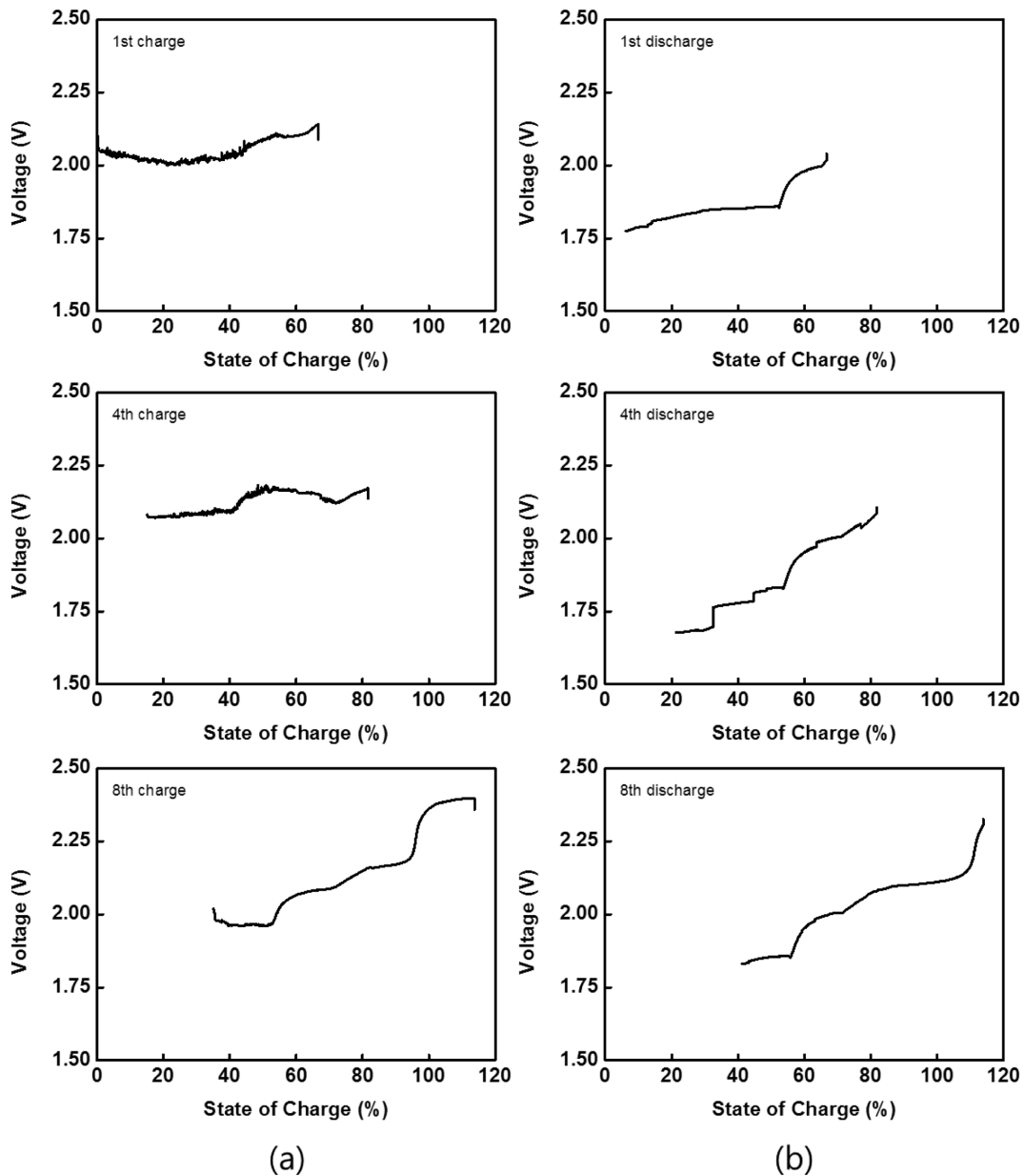


Fig. 2. Charge (a) and discharge (b) profiles of the 1.0 : 1 ratio cell.

1, 2, 4단계는 2상이 공존하기 때문에 일정한 전위를 나타내는 평탄전위구간이고, 3단계는 조성이 변하지만 액상만 존재하기 때문에 전위가 반응이 진행함에 따라서 변화하는 구간이다. 1단계는 모든  $\text{NaCl}$ 이 중간생성물인  $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4$ 로 변하며 이론용량의 50%를 차지한다. 2단계는 모든  $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4$ 가 액상으로 변하며 이론용량의 26.5%를 차지한다. 3단계는 액상만이 존재하고, 4단계는 액상과  $\text{ZnCl}_2$ 이 공존하며, 각각이 이론용량에서 차지하는 비중은 11.1과 12.4%이다.

모든 전지는 충전부터 사이클 시험을 시작하였다. Fig. 2(a), (b)는 1.0 : 1 전지의 충전과 방전 곡선이다. 충전시에는 단계별 전압 변화가 확실하지 않고 5번째 사이클

까지 전압이 불안정하였다. 반면, 방전시에는 각 단계가 확실하게 구별되었으며 첫 사이클에서부터 전압이 안정하였다. 6번째 충전부터는 4단계 보다 더 높은 충전과정인 과충전에 의해서 전압이 2.37 V까지 상승하였으며, 과충전이 일어난 후 4단계 방전 용량은 늘어났다. 방전은  $5 \text{ mA/cm}^2$ 의 낮은 전류밀도에서 충전량의 90%만 했음에도 불구하고 1, 2단계 평탄 구역에서의 전압이 계단식으로 떨어지는 현상이 나타났으며, 충전과 방전 전위 차이가 사이클이 진행됨에 따라서 증가하였다.

Fig. 3(a), (b)는 1.3 : 1 전지의 충전과 방전 곡선이다. 첫 사이클 충전시 1, 2단계에서 약간 전압이 불안정하였으나 그 후로는 충전과 방전에서 모두 안정하였다. 충전

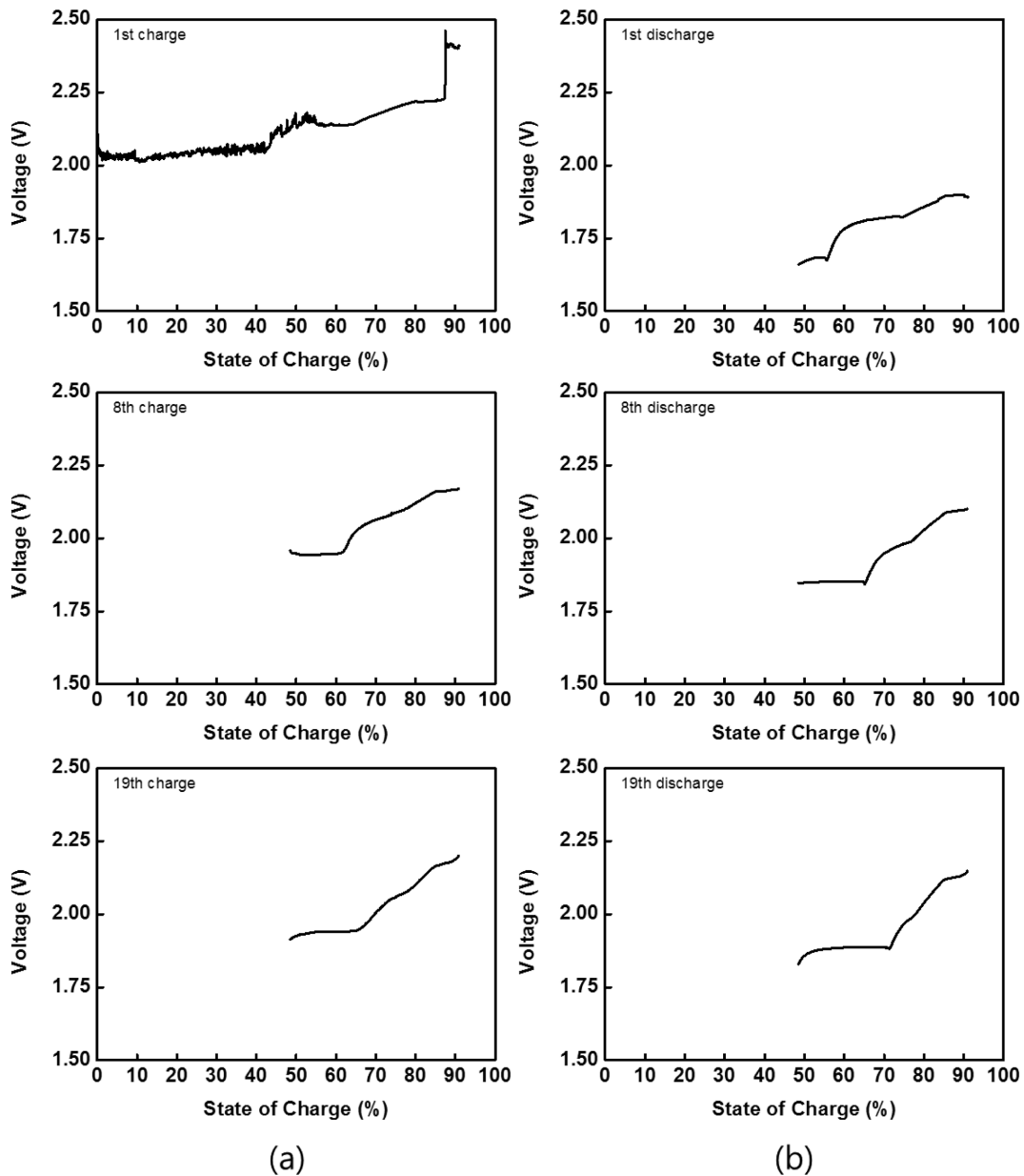


Fig. 3. Charge (a) and discharge (b) profiles of the 1.3 : 1 ratio cell.

시 1, 2단계의 경계와 3, 4단계의 경계는 구분할 수 있었으나 2, 3단계의 경계는 구분이 어려웠다. 그러나 방전시에는 모든 단계를 확실히 구별할 수 있었다. 첫 충전에서 3단계까지 충전된 양은 SOC(state of charge)의 80%로 계산에 의해 구해진 87.6%보다 7.6% 적었다. 그러나 사이클이 진행되면서 충전되는 양은 증가하여 5번째 사이클부터는 SOC의 85%가 되었기 때문에, 첫 사이클에서 충전량이 적었던 것은 분말 상태의 활물질이 액체 전해질에 완전히 젖지 못하였기 때문이라 생각되었다. 과전압은 사이클이 진행하여도 거의 증가하지 않았다.

Fig. 4(a), (b)는 1.7 : 1 전지의 충전과 방전 곡선이다. 첫 방전 초기에 잠시 전압이 불안정하였으나 곧 안정화

하여 그 후 충방전 모든 구간에서 안정하였다. 충전과 방전시에 각 단계의 구별을 확실히 할 수 있었으며, 사이클이 진행되면서 충전과 방전 전압 차이에 변화가 거의 없었다. 그러나 5사이클에서 1.6 V 이하로 떨어지는 과방전 현상이 나타났다. 특히 충전시의 2단계 용량에 비하여 방전시의 2단계 용량이 현격하게 줄어들었다. 1.7 : 1 전지에서 사이클에 따른 각 단계의 충방전 용량을 Table 1에 정리하였다. 첫 3단계까지의 충전 용량은 1단계 48%, 2단계 22%, 3단계 16%, 총 86%로 계산에 의해서 구해진 87.6%에 근접하였으며, 2단계에서 충전되지 않았던 4.5%가 3단계에서 보상되고 있었다.

전자전도 역할을 하는 Zn 분말이 적은 1.0 : 1과 1.3 : 1

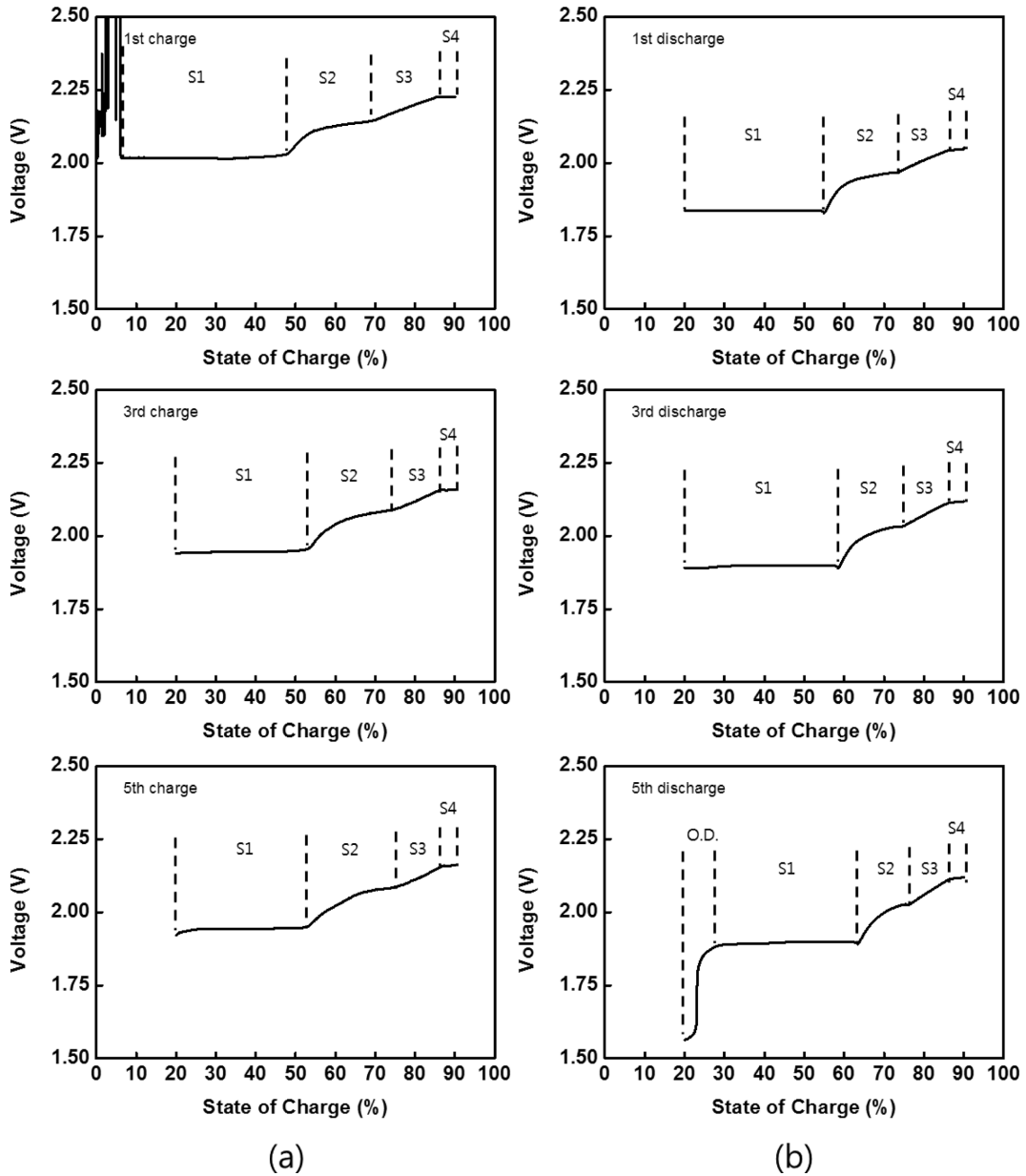


Fig. 4. Charge (a) and discharge (b) profiles of the 1.7 : 1 ratio cell.

Table 1  
Charge and discharge capacities of each step in the 1.7 : 1 ratio cell. Numbers in parentheses are invalid value because of the controlled cycling

	Step 1		Step 2		Step 3		Step 4		O.D.
	Charge	Discharge	Charge	Discharge	Charge	Discharge	Charge	Discharge	
1	48	(35)	22	18	16	13	(4)	(4)	-
3	(33)	(39)	22	15	11	12	(4)	(4)	-
4	(31)	41	26	16	11	11	(2)	(2)	-
5	33	36	24	14	11	11	(2)	(2)	7

O.D.; over-discharge.

의 경우는 충전시에 1, 2단계에서 전압이 안정하지 않고 미세하게 흔들렸다가 반응물이 모두 액상으로 변하면서 안정화되는 것에서, 충전 초기의 전압 불안정은 도전제

역할을 하는 Zn 분말과 반응물의 접촉이 불량하기 때문으로 생각되었다. 1.0 : 1의 경우는 첫 사이클만이 아니라 그 후의 사이클에서도 계속하여 충전시 전압이 불안

정한 것에서, 전자전도를 하는 분말은 최소한 NaCl 분말보다 1.3배 이상 필요한 것을 알았다.

Na-ZnCl<sub>2</sub> 전지에서 과충전 반응은,  $Zn + 2NaAlCl_4 \rightarrow 2Na + 2AlCl_3 + ZnCl_2$ . 과방전은,  $3Na + NaAlCl_4 \rightarrow 4NaCl + Al$  반응으로 예상된다[9]. 과충전이 일어난 1.0 : 1 전지에서 그 다음 4단계 방전량이 늘어난 이유는, 과충전으로 ZnCl<sub>2</sub>가 생성되었기 때문인 것을 알 수 있었다. 또한, 과충전 전위가 ~2.37 V인 것을 알았다. 한편, Na-ZnCl<sub>2</sub> 전지에서 과방전 전위는 ~1.55 V로 Na-NiCl<sub>2</sub> 전지의 1.58 V와 거의 일치하였다. 과방전이 일어나면 NaCl이 생성되어 충전량이 늘고, Al이 생성되어 전자전도도가 향상될 것이라 기대할 수도 있다. 그러나 과충전이나 과방전 반응 모두 액체전해질을 소모하기 때문에 양극에서의 Na<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup> 이온의 확산속도가 느려져 전지 특성은 떨어지며, 과량의 액체전해질이 소모되면 전지는 작동을 못하게 되기 때문에 과충전이나 과방전이 일어나는 것은 바람직하지 않다.

Zn 분말이 가장 많이 들어간 1.7 : 1 전지는, 충방전시 전압이 안정하고 첫 충전에서 3단계까지 1.3 : 1 전지보다 6%가 높은 거의 이론용량에 가까운 충전을 보였다. 그러나 방전효율은 3, 4단계에서는 100%에 가까웠으나 2단계에서는 60% 정도로 낮았다. 또한 1단계에서도 상당한 양의 용량저하가 있었다. 액상과 ZnCl<sub>2</sub>가 반응하는 3, 4단계에서의 용량 저하는 적었으나 Na<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> 고상이 참여하는 1, 2단계에서 용량 감소가 크게 일어나고 있었다.

이러한 결과에서 양극활물질인 Zn과 NaCl의 적절한 혼합비는 1.3~1.7 : 1 사이에 있으며, 전지의 충방전 특성을 향상시키기 위해서는 고상반응 구간에서의 반응 속도를 높이는 방안이 필요하다는 것을 알았다.

#### 4. 결 론

Na-ZnCl<sub>2</sub> 전지에서 양극활물질인 Zn/NaCl의 비율이 전지의 충방전 특성에 미치는 영향을 조사하였다. Zn/NaCl 비율이 1.0인 경우는 도전제 역할을 하는 Zn과 양극물질의 접촉이 불량하여 충전 중에 계속 전압이 일정하지 않았다. Zn/NaCl 비율이 1.3과 1.7인 경우는 첫 충전에서만 전압이 불안정하고 곧 안정되었다. 충방전 효율은 Na<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> 중간상이 관여하는 구간에서 크게 떨어

졌으며, 과충전 전위는 ~2.37 V, 과방전 전위는 ~1.55 V이었다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 에너지기술개발사업(“저단가 유틸리티 규모의 니켈소금전지 시스템 개발”, 과제번호; 20142010102460)의 지원으로 수행되었습니다.

#### References

- [1] P.T. Moseley, R.J. Bones, D.A. Teagle, B.A. Bellamy and R.W. M. Hawes, “Stability of beta alumina electrolyte in sodium/FeCl<sub>2</sub> (zebra) cells”, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 1361.
- [2] R.J. Bones, D.A. Teagle, S.D. Brooker and F.L. Cullen, “Development of a Ni, NiCl<sub>2</sub> positive electrode for a liquid sodium (ZEBRA) battery cell”, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 1274.
- [3] R.C. Galloway and S. Haslam, “The ZEBRA electric vehicle battery: Power and energy improvements”, J. Power Sources 80 (1999) 164.
- [4] P. Parthasarathy, N. Weber and A.V. Virkar, “High temperature sodium-zinc chloride batteries with sodium beta"-alumina solid electrolyte (BASE)”, ECS Trans. 6 (2007) 67.
- [5] X. Lu, G. Li, J.Y. Kim, J.P. Lemmon, V.L. Sprenkle and Z. Yang, “A novel low-cost sodium-zinc chloride battery”, Energy Environ. Sci. 6 (2013) 1837.
- [6] S.I. Kim, H.T. Kim, H.L. Choi, S.S.D. Lim, K.D. Yang, J.H. Beum and C.S. Kim, “Changes of discharge voltage of plate-type sodium sulfur batteries in the early charge/discharge cycles”, J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 25 (2015) 27.
- [7] Z. Yang, J. Zhang, M.C. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J.P. Lemmon and J. Liu, “Electrochemical energy storage for green grid”, Chemical Reviews 111 (2011) 3577.
- [8] J.L. Sudworth, “The sodium/nickel chloride (ZEBRA) battery”, J. Power Sources 100 (2001) 149.
- [9] Cord-H. Dustmann, “Advances in ZEBRA batteries”, J. Power Sources 127 (2004) 85.
- [10] X.C. Lu, G.L. Li, J.Y. Kim, J.P. Lemmon, V. Sprenkle and Z.G. Yang, “The effects of temperature on the electrochemical performance of sodium-nickel chloride batteries”, J. Power Sources 215 (2012) 288.