

나트륨을 활용한 이차전지 연구동향

유철휘¹ · 강성구² · 김진배² · 황갑진^{1†}

¹호서대학교 일반대학원 그린에너지공학과, ²호서대학교 화학공학과

Research Review of Sodium and Sodium Ion Battery

CHEOL-HWI RYU¹, SEONG-GU KANG², JIN-BAE KIM², GAB-JIN HWANG^{1†}

¹Grad. School, Dep. Green Energy Engineering, Hoseo Univ., 20 Hoseo-ro 79 beon-gil, Asan-Si, Chungcheongnam-do, 336-795, Korea

²Dep. Chemical Engineering, Hoseo Univ., 20 Hoseo-ro 79 beon-gil, Asan-Si, Chungcheongnam-do, 336-795, Korea

Abstract >> The secondary battery using sodium is investigating as one of power storage system and power in electric vehicles. The secondary battery using sodium as a sodium battery and sodium ion battery had merits such as a abundant resources, high energy density and safety. Sodium battery (sodium molten salt battery) is operated at lower temperature (100°C) compared to NAS and ZEBRA battery (300~350°C). Sodium ion battery is investigating as one of the post lithium ion battery. In this paper, it is explained for the principle and recent research trends in sodium molten salt and sodium ion battery.

Key words : secondary battery(이차전지), Na ion battery(나트륨 이온전지), Na molten salt battery(나트륨 용융염 전지), sodium(나트륨), energy storage(에너지 저장)

1. 서 론

에너지 수요 증가와 화석연료 사용에 따른 지구온난화 가스의 발생 억제에 관심이 모아지면서 전 세계적으로 친환경적인 에너지와 에너지 저장에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 태양광, 풍력 등 재생에너지를 이용하는 발전시스템의 보급 및 인프라 구축, 이러한 친환경 에너지원을 이용하여 에너지 효율을 최적화하고자 하는 차세대 전력망인 스마트 그리드 시스템에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다¹⁾. 하지만 재생에너지는 변동성이 높은 자연에

지에 의존하기 때문에 전력의 변동성에 대응하기 어렵고, 전력 공급의 안정을 확보하기 어렵다. 따라서 재생에너지의 변동성을 수용하고, 원활한 전력의 공급 및 발전설비의 효율적인 활용을 위해 에너지 저장 기술이 필요하다.

또한 화석연료를 사용하는 자동차에 대한 의존도를 줄이기 위해 전기자동차(electric vehicles, EVs), 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicles, HEVs), 플러그 인 하이브리드 전기자동차(plug-in hybrid electric vehicles, PHEVs) 등이 연구개발 됨에 따라 에너지 저장 기술의 필요성은 더욱 증가하고 있다¹⁾.

에너지 저장 기술은 잉여전력의 저장, 부하평준화, 주파수 조절, 재생에너지의 지속적인 출력 및 에너지 율(energy yield)의 증가를 위해 적용되며, 용량에 따

[†]Corresponding author : gjhwang@hoseo.edu

Received : 2015.01.26 in revised form 2015.02.09 Accepted: 2015.02.28

Copyright © 2015 KHNES

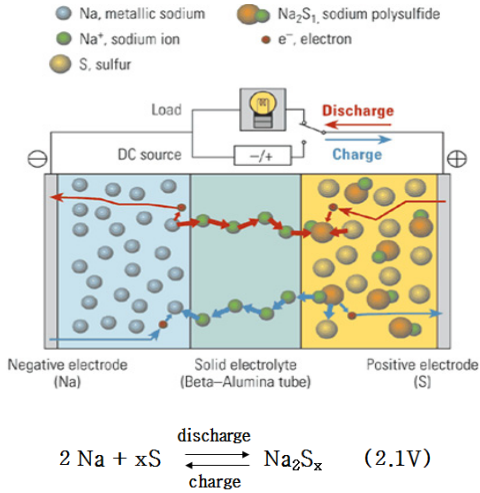


Fig. 1 Concept of the NAS (Na-S) battery⁴⁾

라 분산 형(수 kW~MW), 중간 형(MW급), 대용량 중앙 집중 형(GW급) 시스템이 사용될 수 있다.

에너지 저장 방법은 슈퍼 커패시터, 초전도 저장(superconducting magnetic energy storage, SMES) 등과 같은 전기적인 방법, 압축공기 저장(compressed air energy storage, CAES), 플라이 휠(flywheel) 등과 같은 기계적인 방법, 납축전지, 레독스-흐름 전지, 리튬 이온전지, Na-based전지와 같은 2차전지에 의한 전기화학적 방법으로 크게 나눌 수 있다^{2,3)}.

Na-based전지 중에서 현재 연구가 활발히 진행되고 있거나 실용화되고 있는 전지는 NAS(sodium-sulfur) 전지와 ZEBRA(sodium metal chloride battery)전지가 있다.

NAS전지는 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 음극으로 나트륨, 양극으로 황을 사용하고, 전해질로 나트륨 이온 전도성을 갖는 베타 알루미나(β'' -alumina) 고체 전해질을 사용한다.

NAS전지는 활물질인 나트륨과 황, 그리고 생성물인 황산나트륨을 용융상태로 유지하기 위해 약300~350°C의 온도에서 작동된다. 따라서 동작온도를 유지하기 위해 Fig. 2와 같이 단전지를 집적화시켜 단열용기에 수납한 모듈을 사용함으로써 전지의 충방

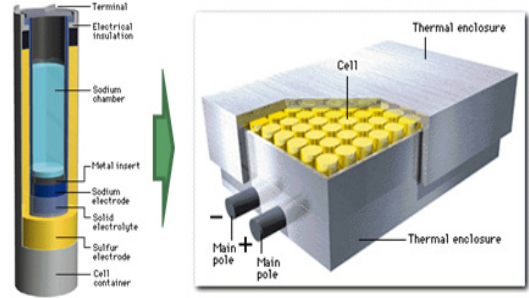


Fig. 2 Unit Cell and module of the NAS (Na-S) battery

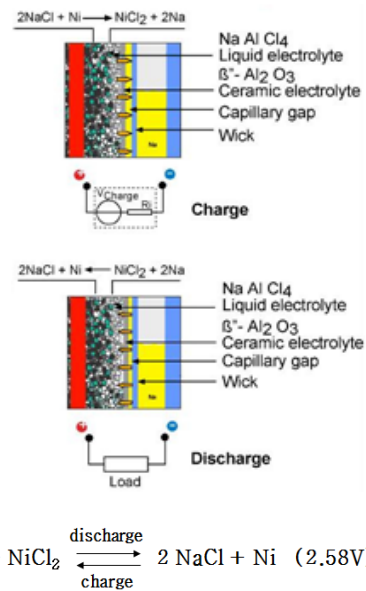


Fig. 3 Concept of the ZEBRA battery⁶⁾

전에 따른 발열을 이용한다⁵⁾. 운전 중에는 가열할 필요가 없지만 기동 시에는 전기히터 등으로 가열할 필요가 있다. NAS전지의 에너지 밀도는 약 110Wh/kg (150~250Wh/L)이다.

ZEBRA전지는 Na-NiCl₂전지라고도 불리며, Fig. 3에 나타낸 것과 같이 염화알루미늄나트륨(NaAlCl₄)를 전해액으로 사용한다.

음극으로 나트륨, 양극으로는 염화니켈을 사용하고, 나트륨 이온 전도성을 갖는 베타 알루미나(β'' -alumina)를 전해액으로부터 나트륨을 분리하는데 사용한다^{7,8)}.

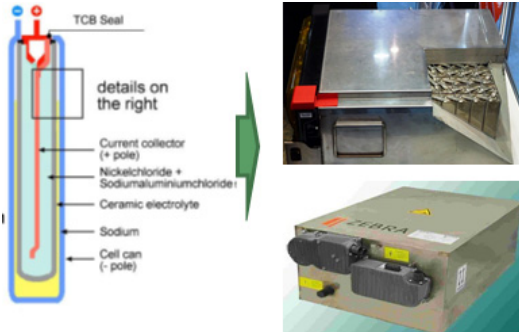


Fig. 4 Unit Cell and module of the ZEBRA battery

ZEBRA전지도 NAS전지와 같이 300~350℃의 온도에서 작동되고, Fig. 4와 같이 단전지를 집적화시켜 단열용기에 수납한 모듈을 사용함으로써 전지의 충방전을 진행한다. ZEBRA전지의 에너지 밀도는 약 100Wh/kg(150~180Wh/L)이다.

본 논문에서는 나트륨을 활용하는 전지로서 앞에서 살펴본 NAS전지와 ZEBRA전지 이외에, 최근 연구가 활발히 진행되고 있는 나트륨 용융염 전지(sodium molten salt battery)와 나트륨 이온 전지(sodium ion battery)에 대해 전지의 개념과 연구동향에 대해 정리하고자 한다.

2. 나트륨 용융염 전지

2.1 나트륨 용융염 전지의 특징

나트륨 용융염 전지는 100℃이하에서 작동할 수 있는 이온성 액체(ionic liquid)를 전해액으로 사용함으로써 기존의 NAS전지와 ZEBRA전지가 300℃이상의 고온에서 작동함으로써 발생하는 재료열화와 Na의 폭발 등의 문제를 해결할 수 있다는 장점을 가지고 있다⁹⁾. 또한 에너지 밀도가 270~290Wh/L(167~224Wh/kg)으로 높은 값을 갖는다.

나트륨 용융염 전지는 무기계 이온성 액체인 용융염을 사용함으로써 완전 불연성이고, 전지의 소형화, 경량화가 가능하다.

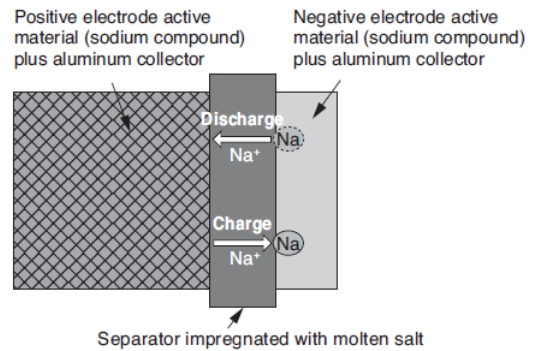


Fig. 5 Concept of the Na molten salt battery⁹⁾

Table 1 Thermal properties of alkali metal amide salts⁹⁾

Anion	Melting point	Alkali metal cation				
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
TFSA	K	506	530	472	450	395
FSA	K	403	379	375	368	365

나트륨 용융염 전지는 Fig. 5를 보면 알 수 있듯이 나트륨 화합물로 이루어지는 양극재, 음극재, 그리고 이 사이에 전해액을 포함한 격막으로 구성되며, 충전 시에는 양극에서 나트륨 이온이 음극으로 이동하여 나트륨 합금을 형성하고, 방전 시에는 음극에서 양극으로 나트륨 이온이 이동하는 역 반응이 진행된다. 나트륨 용융염 전지의 평균전압은 약 3.0V를 나타낸다.

2.2 무기계 이온성 액체(용융염)

무기계 이온성 액체로는 알칼리 금속 아마이드 염이 사용되고 있다.

알칼리 금속 아마이드 염으로 bis(fluorosulfonyl) amide ((FSO₂)₂N, FSA)염과 bis(trifluoromethylsulfonyl) amide ((CF₃SO₂)₂N, TFSA)염이 사용된다¹⁰⁻¹³⁾.

Table 1은 FSA 염과 TFSA 염의 열적성질을 나타낸다.

FSA 염이 TFSA 염보다 융점이 낮아 낮은 온도에서 사용이 가능하다.

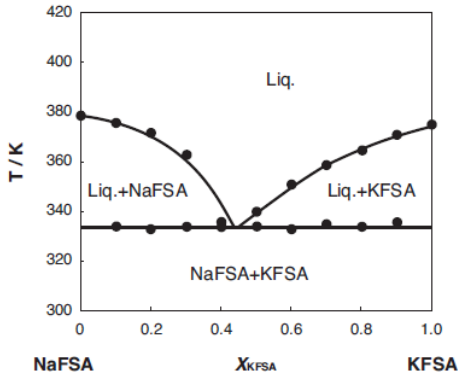


Fig. 6 Phase diagram of NaFSA-KFSA⁹⁾

또한 2종류 이상의 염을 혼합함으로써 용점을 낮출 수 있다.

Table 1에 나타낸 알칼리 금속 아미드 염 중에서 100°C 전후에서 동작이 가능한 것은 FSA 염이다.

이 FSA염 중에서 두 종류의 염을 혼합한 FSA 혼합염은 2성분 공정(eutectic)이 된다. 대표적인 FSA 혼합염은 NaFSA-KFSA로 공정온도(eutectic temperature)는 약 61°C이다.

Fig. 6은 NaFSA-KFSA 혼합염의 상태도를 나타낸다.

공정조성이 NaFSA : KFSA = 56 : 44(몰비)에서 혼합염의 분해온도는 463K(190°C)이며, 약 334K~463K의 온도범위에서 열적으로 안정한 전해질로 사용 가능하다.

2.3 코인 셀 측정

Fig. 7은 스미토모 전공에서 측정한 코인 셀의 구성을 나타내며, Table 2는 충방전 운전조건을 나타낸다.

충전시의 상한전압은 3.5V, 방전시의 하한전압은 2.5V로 하여 충방전을 진행한 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 충전용량은 약 74.7Ah/kg, 방전용량은 74.0Ah/Kg을 나타냈으며, 전류효율은 약 99.1%를 나타냈다.

Fig. 9는 Table 3의 운전조건에서 실험한 결과를

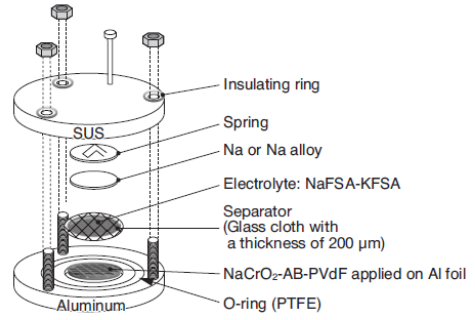


Fig. 7 Coin cell for the charge-discharge test⁹⁾

Table 2 Experimental condition of coin cell⁸⁾

Temperature	80°C
SOC (state of charge)	100%
Charge-discharge rate	0.2C

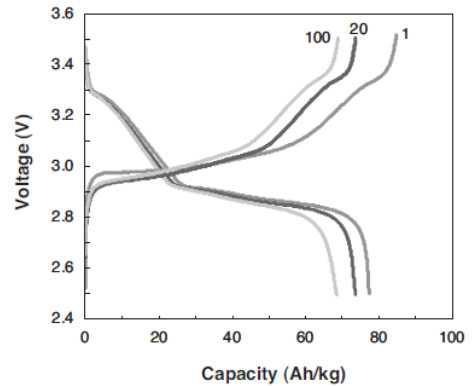


Fig. 8 Charge-discharge curves in the cycle test⁹⁾

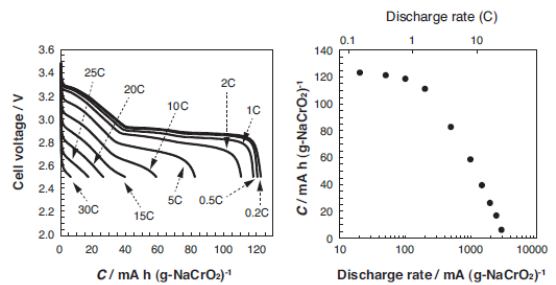


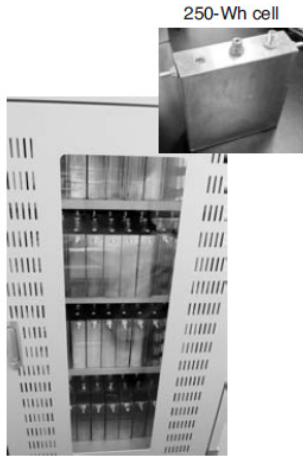
Fig. 9 C-rate properties in discharge⁹⁾

나타낸다.

Fig. 9의 결과는 10초 정도의 단시간에 어느 정도의 전류밀도로 방전이 가능한지 실험한 결과로, 단시

Table 3 Experimental condition of coin cell⁹⁾

Temperature	90°C
Cut-off voltage	2.5V
Charge-discharge rate	0.2~30C
Separator	50- μ m micro-porous membrane

**Fig. 10** 36kWh scale Na molten salt battery⁹⁾

간이라면 15C(50mA/cm²)에서 방전이 가능하다는 것을 나타낸다.

2.4 kWh급 스택

스미토모 전공에서는 2010년 Fig. 10에 나타난 것과 같이 36kWh급 스택을 구성하여 시험 운전하였다.

36kWh급 스택은 250Wh-3V급 단전지(150×180×40 mm) 4개를 직렬로 연결하여 1kWh-12V급 전지를 제작한 다음, 이 1kWh급 전지 36개를 조합하여 제작하였다. 1개의 단전지는 각 20장의 양극, 음극재를 격막 사이에 두고 적층하여 알루미늄 케이스에 수납한 뒤 용융염을 주입한 후 용접하여 제작하였다. 이렇게 제작한 단전지의 에너지밀도는 270Wh/L(167 Wh/kg)을 나타냈다.

또한 36kWh급 스택의 500사이클 운전에도 성공하였다.

250Wh급 전지를 이용하여 안정성 시험을 진행한

Table 4 Comparison of lithium and sodium¹⁴⁾

	Lithium	Sodium
Ratio of reserves	1	1,000
Cost (for carbonate)	5,000\$/ton	150\$/ton
Atomic weight	6.9g/mol	23g/mol
Ionic volume	1.84 Å ³	4.44 Å ³
Theoretical capacity	3,829mAh/g	1,165mAh/g
Normal electrode potential vs SHE	-3.045V	-2.714V

결과 리튬 전지에서 발생하던 전지 전압의 저하와 온도상승에 의한 발화 등의 문제점은 관측되지 않았다고 보고하고 있다⁹⁾.

3. 나트륨 이온 전지

3.1 나트륨 이온 전지의 특징

리튬 이온 전지(Li-ion battery)는 연구개발과 상용화에 있어서 2차 전지 기술 중에 주류를 점하고 있지만, 리튬 자원의 한정 및 지역 편재에 의해 축전지 시장이 급격하게 확대될 경우 급격한 가격상승이 예상되고 있다¹⁾. 또한 리튬 이온 전지는 전해질로 가연성의 유기 전해액을 사용하고 있기 때문에 안정성과 액 누출 등의 위험이 있고, 에너지 밀도의 한계에 의해 방전속도 상승에 따른 온도상승과 함께 발화의 위험도 있다. 따라서 전기자동차와 에너지 저장 시스템으로 사용하기 위해 고안정성, 고용량, 장 수명, 저가격의 특성을 지니는 새로운 2차 전지 기술의 필요성이 대두되고 있다.

나트륨 이온 전지(Na-ion battery)는 리튬 이온 전지를 대체할 수 있는 2차 전지 중의 하나로 연구가 진행되고 있고, 일본에서는 “post Li-ion battery”로 연구가 활발히 진행되고 있다.

Table 4는 나트륨과 리튬의 비교를 나타낸다.

Table 4에 나타난 것과 같이, 나트륨은 리튬에 비해 가격이 약 33배 낮고, 표준전극전위가 약 0.3V, 이온 체적이 약 2.4배, 원자량이 약 3.3배 높으며, 이

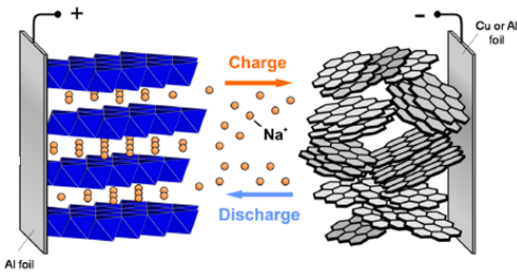


Fig. 11 Concept of the Na-ion battery¹⁵⁾

론용량은 약 3.2배 낮다.

나트륨은 리튬에 비해 자원이 풍부하지만, 나트륨 이온의 크기와 중량이 리튬보다 크기 때문에 이온의 전극 간 이동이 어려워, 전기저장 장치로서의 약점이 있다. 하지만, 나트륨 이온의 3d 전이금속 이온보다도 크기가 크다는 특징은 층상산화물이나 옥소산염(oxo acid salt)계 재료에서는 리튬과 비교하여 결정구조의 다양성이 향상된다는 이점이 있다¹⁵⁾. 따라서 나트륨 이온전지의 개발은 원자레벨에서 나트륨과 잘 반응하는 축전지의 화학반응의 선택이 중요하다¹⁶⁾.

Fig. 11은 나트륨 이온 전지의 동작원리를 나타낸다.

나트륨 이온 전지는 양극재, 격막, 액체 전해질, 음극재로 구성되며, 충전 시에는 양극에서 나트륨 이온이 음극으로 이동하고, 방전 시에는 음극에서 양극으로 나트륨 이온이 이동하는 역 반응이 진행된다. 나트륨 이온 전지의 평균전압은 약 3.0V를 나타낸다.

3.2 나트륨 이온 전지의 양극재

Sauvage 등은 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 를 고상법으로 제작하여 성능을 측정된 결과, 나트륨의 흡·탈착에 의해 2~3.8V에서 약 140mAh/g의 방전용량을 보였다고 보고하고 있다¹⁷⁾. Cao 등은 $\text{Na}_x\text{MnO}_2(0.25 < x < 0.65)$ 를 고분자 열분해법으로 제작하여 측정된 결과, $\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_2$ 의 경우 0.1C(C-rate)에서 1,000 사이클 동안 128mAh/g

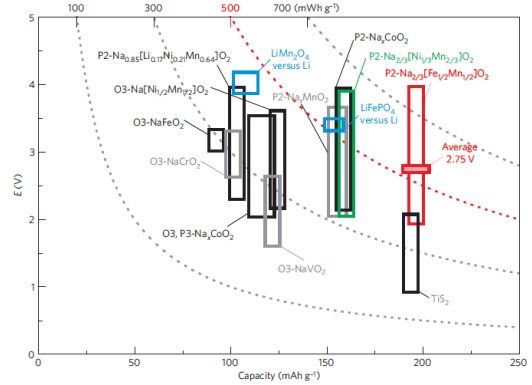


Fig. 12 Comparison of reversible capacity of the sodium insertion materials²²⁾

의 방전용량을 유지하였다고 보고하고 있다¹⁸⁾. 또한 $\text{NaMO}_2(\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})$ 타입의 층상산화물을 고상법으로 제작하여 실험한 결과, 평균전압 2.8~3.2V에서 방전용량은 NaCoO_2 가 120mAh/g, NaFeO_2 가 80mAh/g, NaNiO_2 가 110mAh/g, $\text{NaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 가 140mAh/g를 보였다고 보고하고 있다¹⁹⁾.

Liu 등은 나시콘(natrium super ion conductor, NASICON) 타입의 $\text{NaV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F}$ 를 고상법으로 제작하여 실험한 결과, $\text{NaV}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{PO}_4\text{F}$ 의 경우, 3.0~4.5V의 전압에서 방전용량은 80.4mAh/g을 보였고, 30cycle 측정 후에 용량은 85%를 보였다고 보고하고 있다²⁰⁾. Barker 등은 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 를 제작하여 0.5C~2C로 충방전 실험을 진행한 결과 방전용량은 115~120mAh/g을 보였고, 400사이클 후에 용량이 서서히 감소하는 경향을 보였다고 보고하고 있다²¹⁾.

Yabuuchi 등은 $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 를 제작하여 실험한 결과, 180mAh/g을 넘는 방전용량을 보였고, 평균전압이 3V이하이지만, 에너지밀도는 500mWh/g 이상으로 리튬계 양극재와 비교하여 동등한 값에 도달하였다고 보고하고 있다¹⁵⁾.

Fig. 12는 지금까지 연구된 나트륨 이온전지용 양극재의 전압 따른 방전용량을 나타낸다.

Fig. 12에 나타난 O3-, P2-는 Fig. 13과 같은 층상산화물의 구조를 나타낸다.

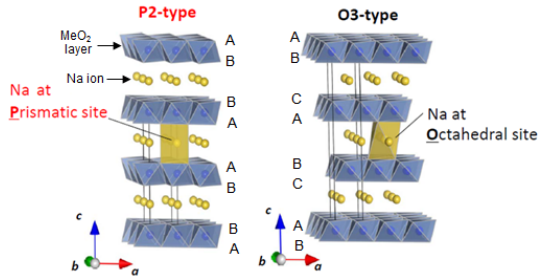


Fig. 13 Schematic illustrations of O3- and P2-type layered materials¹⁵⁾

나트륨 이온이 팔면체사이트(octahedral site)를 점유하고 3종류의 MeO_2 층이 존재하는 것을 O3-형 층상 구조라 하고, 나트륨 이온이 삼각주사이트(prismatic site)를 점유하고 2종류의 MeO_2 층이 존재하는 것을 P2형 층상구조라 한다.

Xia 등은 NaCrO_2 를 제작하고, 전해액을 이용하여 안정성 실험을 진행한 결과, 350°C 로 용매가 없어질 상태까지 가열하여도 발열거동은 일어나지 않았다고 보고하고 있다²³⁾.

3.3 나트륨 이온 전지의 음극재

Komaba 등은 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 를 제작하여 충전용량을 측정한 결과 0~0.8V의 전압에서 500mAh/g에 도달하였으며 20사이클 동안 변화가 없었다고 보고하고 있다²⁴⁾. Kuze 등은 칼릭사렌(calixarene)으로부터 만들어진 하드카본(hard carbon)을 이용하여 측정한 결과, 0~2V의 전압에서 약 320mAh/g의 층방전 용량이 얻어졌고 유효한 사이클 특성을 보였다고 보고하고 있다¹⁴⁾. Darwiche 등은 Na_3Sb 를 제작하여 충전용량을 측정한 결과, 0.5C에서 537mAh/g, 2C에서 506mAh/g, 4C에서 491mAh/g을 나타냈으며, 80사이클 동안 큰 용량저하 없이 98%이상의 전류효율을 보였다고 보고하고 있다²⁵⁾. Xiao 등은 SnSb/C 를 제작하여 충전용량을 측정한 결과 약 550mAh/g을 나타냈고, 50사이클 운전 후에 약490mAh/g을 나타냈다고 보고하고

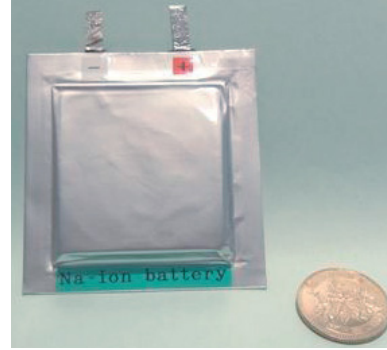


Fig. 14 Na ion battery prepared by Sumitomo Chemical Ltd.¹⁴⁾

있다²⁶⁾.

Park 등은 나시콘 타입의 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 를 제작하여 전해액과 비 전해액 상태에서 충전용량을 측정한 결과, 각각의 상태에서 120mAh/g과 123mAh/g을 나타냈다고 보고하고 있다²⁷⁾. 이 외에도 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ²⁸⁾, NaVO_2 ²⁹⁾, $\text{Na}_{0.6}\text{VO}_2$ ³⁰⁾, NaSi와 NaGe와 같은 나트륨 합금(Na alloy)³¹⁾에 대한 연구결과도 보고되고 있다.

3.4 나트륨 이온 전지의 구현

나트륨 이온 전지를 구현하기 위해서는 앞에서 살펴본 양극재와 음극재 외에도 액체전해질과 격막이 필요하다.

액체전해질은 일반적으로 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC)를 단독 또는 조합하여 여기에 NaClO_4 또는 NaPF_6 를 용해한 것이 사용되며, 격막으로는 50 μm 이하의 다공성 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등이 사용된다.

스미토모 화학은 양극재로 $\text{NaFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$, 음극재로 하드카본, 액체 전해질로 1M NaPF_6 in PC, 격막으로 폴리프로필렌을 사용하여 Fig. 14와 같은 20층의 나트륨 이온전지를 제작하여 25°C , 2.0~4.0V의 전압범위에서 층방전 성능을 평가하였다¹⁴⁾.

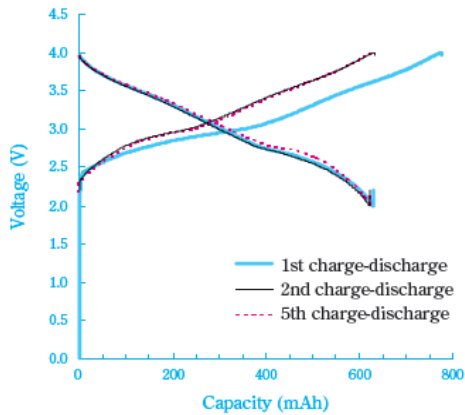


Fig. 15 Charge-discharge curves of Na-ion battery¹⁴⁾

그 결과, Fig. 15에 나타난 것과 같은 충방전 곡선을 나타냈으며, 방전용량은 약 120mAh/g을 나타낸다고 보고하고 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 최근 연구가 활발히 진행되고 있는 나트륨 용융염 전지와 나트륨 이온 전지에 대한 연구동향에 대해 살펴보았다.

나트륨 용융염 전지의 경우, 기존의 NAS전지, ZEBRA전지와 비교하여 안정성과 에너지밀도가 높다는 것을 알 수 있었다. 현재 스미토모 전공에서는 나트륨 용융염 전지의 상용화를 진행 중에 있다.

나트륨 이온전지의 경우, 자원이 풍부하여 리튬 이온전지가 가지고 있는 자원의 한정과 지역편재에 따른 급격한 가격 상승이 없다는 이점은 있지만, 아직 실용화 전 단계에 있다는 것을 알 수 있었다. 하지만, 미국, 유럽, 일본, 중국 등 여러 국가에서 “post Li-ion battery”로 연구가 활발히 진행되고 있고, 관련 학회 등에서 나트륨 이온전지에 대한 발표가 많이 이루어지는 것으로부터 수년~십년 안에 상용화 단계에 근접하리라 여겨지며, 리튬 이온전지의 일부분을 대체하리라 판단된다.

후 기

본 연구는 2014년도 호서대학교의 재원으로 FRC 사업 연구비 지원을 받아 수행되었으며 재원지원에 감사드립니다.(2014-0079)

References

1. B.L. Ellis, L.F. Nazar, "Sodium and sodium-ion energy storage batteries", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 16, 2012, p. 168.
2. H-S. Choi, J-C. Kim, C-H. Ryu, G-J. Hwang, "Research review of the all vanadium redox-flow battery for large scale power storage", *Membrane Journal*, Vol. 21, No. 2, 2011, p. 107.
3. G-J. Hwang, A-S. Kang, H. Ohya, "Review of the redox-flow secondary battery", *Chemical Industry and Technology*, Vol. 16, No. 5, 1998, p. 455.
4. NGK homepage, <http://www.ngk.co.jp>
5. T. Horie, Y. Ishida, H. Fujioka, "New trends in power storage systems", *NTT Building Technology Institute Report*, 2004.
6. R.C. Galloway, C.-H. Dustmann, "ZEBRA battery-metal cost availability and recycling", *EVS-20*, Nov.15~19, California, USA, 2003.
7. M. Mack, R. Pitchai, "Batteries 2010", *The Big Batteries Industry Guide-Battery overview*, Batteries International, January 2010.
8. J.L. Sudworth, "The sodium/nickel chloride (ZEBRA) battery", *J. Power Sources*, Vol. 100, 2001, p. 149.
9. K. Nitta, S. Inazawa, S. Sakai, A. Fukunaga, E. Itani, K. Numata, R. Hagiwara, T. Nohira, "Development of molten salt electrolyte battery", *SEI Technical Review*, No. 76, April 2013, p. 33.

10. A. Fukunaga, T. Nohira, Y. Kozawa, R. Hagiwara, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, "Intermediate-temperature ionic liquid NaFSA-KFSA and its application to sodium secondary batteries", *J. Power Sources*, Vol. 209, 2012, p. 52.
11. C.-Y. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, "Electrochemical and structural investigation of NaCrO_2 as a positive electrode for sodium secondary battery using inorganic ionic liquid NaFSA-KFSA", *J. Power Sources*, Vol. 237, 2013, p. 52.
12. A. Fukunaga, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, "A safe and high-rate negative electrode for sodium-ion batteries: Hard carbon in NaFSA- $\text{C}_1\text{C}_3\text{pyrFSA}$ ionic liquid at 363K", *J. Power Sources*, Vol. 246, 2014, p. 387.
13. C.-Y. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, "Pyrophosphate $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ as a low-cost and high-performance positive electrode material for sodium secondary batteries utilizing an inorganic ionic liquid", *J. Power Sources*, Vol. 246, 2014, p. 783.
14. S. Kuze, J. Kageura, S. Mastumoto, T. Nakayama, M. Makidera, M. Saka, T. Yamaguchi, T. Yamamoto, K. Nakane, "Development of a sodium ion secondary battery", *Sumitomo Kagaku*, Vol. 2013, 2013, p. 1.
15. N. Yabuuchi, S. Komaba, "A study on Iron-based layered Na-insertion materials", *PF NEWS*, Vol. 30, No. 3, Nov., 2012, p. 11.
16. NEDO report No. 1079, "Making sodium-ion batteries that are worth their salt", 2011. 11. 16.
17. F. Sauvage, L. Laffont, J.-M. Tarascon, E. Baudrin, "Study of the insertion/deinsertion mechanism of sodium into $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ ", *Inorg. Chem.*, Vol. 46, 2007, p. 3289.
18. Y. Cao, L. Xiao, W. Wang, D. Choi, Z. Nie, J. Yu, L.-V. Saraf, Z. Yang, J. Liu, "Reversible sodium ion insertion in single crystalline manganese oxide nanowire with long cycle life", *Adv. Mater.*, Vol. 23, 2011, p. 3155.
19. T. Omori, "Natoriumu ion denchino denkyoku tokuseito zenkotaidenchino sisaku", Central Research Institute of Electric Power Industry (Japan) report, No. Q12011, May, 2013.
20. Z. Liu, X. Wang, Y. Wang, A. Tang, S. Yang, L. He, "Preparation of $\text{NaV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F}$ cathode materials for application of sodium-ion battery", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 18, 2008, p. 346.
21. J. Barker, RKB. Gover, P. Burns, AJ. Bryan, "Hybrid-ion a lithium-ion cell based on a sodium insertion materials", *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 9, 2006, A190.
22. N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada, S. Komaba, " P_2 -type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ made from earth abundant elements for rechargeable Na batteries", *Nature Materials*, Vol. 11, 2012, p. 512.
23. X. Xia, J.R. Dahn, " NaCrO_2 is a fundamentally safe positive electrode material for sodium-ion batteries with liquid electrolytes", *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 15, No. 1, 2012, A1.
24. S. Komaba, Y. Matsuura, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, S. Kuze, "Redox reaction of Sn-polyacrylate electrodes in aprotic Na cell", *Electrochem. Commun.*, Vol. 21, 2012, 65.
25. A. Darwiche, C. Marino, M.T. Sougrati, B. Fraisse, L. Stievano, L. Monconduit, "Better cycling performances of bulk Sb in Na-ion batteries compared to Li ion systems: An unexpected electrochemical mechanism", *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 134, 2012, 20805.
26. L. Xiao, Y. Cao, J. Xiao, W. Wang, L. Kovarik,

- Z. Nie, J. Liu, "High capacity, reversible alloying reactions in SnSb/C nano-composites for Na-ion battery applications", *Chem. Commun.*, Vol. 48, 2012, 3321.
27. S.-I. Park, I. Gocheva, S. Okada, J. Yamaki, "Electrochemical properties of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ anode for rechargeable aqueous sodium-ion batteries", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 158, 2011, A1067.
28. P. Senguttuvan, M. Palacin, " $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: lowest voltage ever reported oxide insertion electrode for sodium ion batteries", *Chem. Mater.*, Vol. 23, 2011, 4109.
29. C. Didier, M. Guignard, C. Denage, O. Szajwaj, S. Ito, I. Saasoune, J. Darriet, C. Delmas, "Electrochemical Na deintercalation from NaVO_2 ", *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 14, 2011, A75.
30. O. Szajwaj, E. Gaudin, F. Weill, J. Darriet, C. Delmas, "Investigation of the new $\text{P}^3\text{-Na}_{0.6}\text{VO}_2$ phase: structural and physical properties", *Inorg. Chem.*, Vol. 48, 2009, 9147.
31. V. Chevrier, G. Ceder, "Challenges for Na-ion negative electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 158, 2011, A1011.