

THEME

전력 저장 장치(ESS) 최신 연구 동향

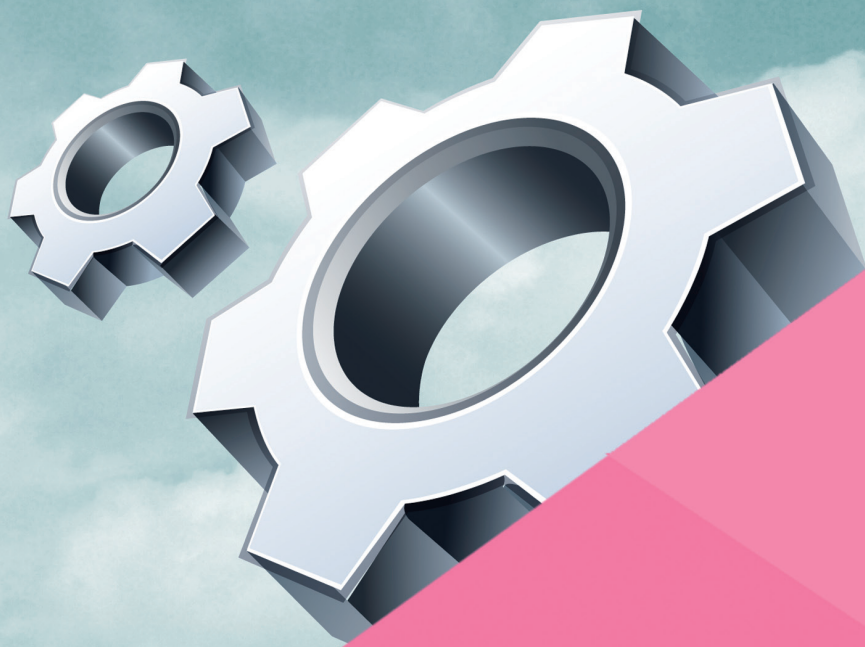
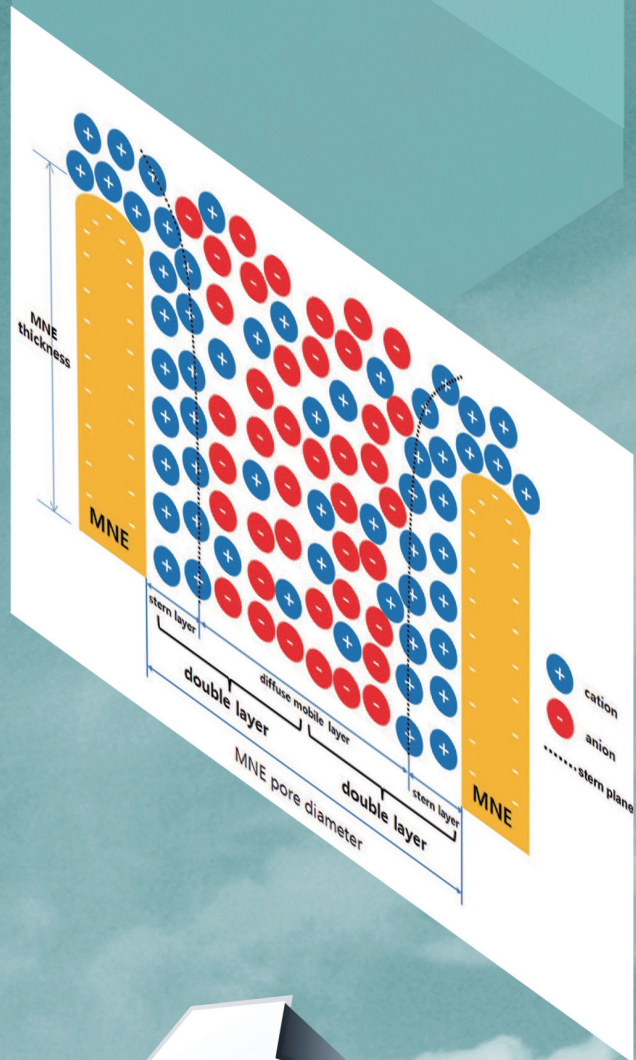
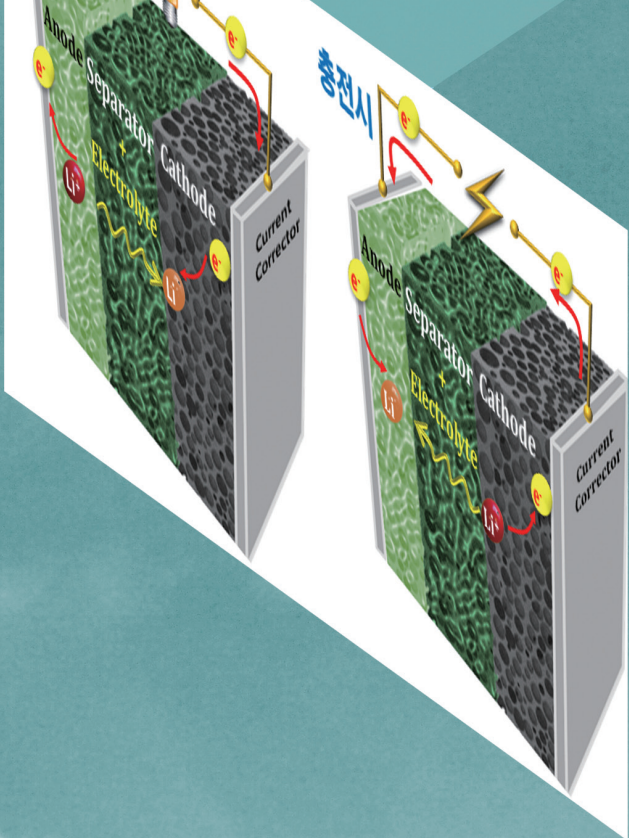
● 담당위원 : 오현석 교수(광주과학기술원)

THEME 01 에너지 저장 장치의 안전 사고 원인과 대책

THEME 02 리튬 이온 전지의 노화 요인

THEME 03 이차 전지 열 거동 분석을 위한 기계-전기 화학-열전달 다중 물리 해석 기법

THEME 04 다공성 전극을 활용한 ESS 성능 향상 기술



이 글에서는 배터리를 이용하여 전기 에너지를 저장하는 에너지 저장 장치의 구성과 안전 사고의 원인, 관련 대책과 조치 사항을 소개하고자 한다

최근 2, 3년 사이에 국내의 에너지 저장 장치에서 다수의 발화 사고가 이어지면서 재생 에너지 및 관련 산업에 대한 우려가 발생하였다. 또한 수소 경제 활성화 정책에 따라 수소차가 확대되기 시작할 시점에 수소 저장고에서 폭발 사고가 발생하여 에너지 저장 산업의 안전성 확보 및 제고가 화두가 되고 있다. 사고가 발생한 에너지 저장 장치에는 리튬 이온 전지가 사용되고 있으며, 전기 에너지를 화학 에너지로 변환하여 저장하고 있다. 리튬 이온 전지는 과거에도 휴대폰과 노트북에서 발화 사고가 발생한 이력이 있다. 특히 급격하게 성장하고 있는 전기 자동차에도 리튬 이온 전지가 사용되고 있으며, 최근에 학계와 산업계에서 가장 많이 연구되고 있는 세라믹 고체 전해질을 이용하는 전고체 전지가 상용화되면 배터리의 안전성이 획기적으로 개선될 전망이다. 그러나 현재의 리튬 이온 전지에서는 다양한 원인에 의한 발열, 발화 가능성이 존재하고 있다.

에너지 저장 장치와 배터리

에너지 저장 장치(ESS: Energy Storage System)는 화력이나 원자력, 그리고 태양광 및 풍력을 이용한 신재생 에너지 발전 등으로 생산된 전기 에너지를 저

장하고 필요할 때 사용할 수 있는 장치를 말한다. 에너지를 저장하는 방식에 따라서 양수 발전, 압축 공기 저장 장치, 플라이 휠 등을 이용하는 물리적 저장과 리튬 이온 전지, 납축전지, 흐름 전지 등의 화학적 저장으로 분류된다. 또한 전기 에너지로 물을 전기 분해하여 수소 형태로 저장하는 것도 일종의 에너지 저장이다.

화학적으로 저장하는 에너지 저장 장치는 배터리와 BMS(Battery Management System), 전력 변환 장치인 PCS(Power Conversion System), 운영 소프트웨어인 PMS(Power Management System)로 구성된다. 배터리는 전기 에너지를 화학 에너지의 형태로 저장하는 역할을 수행한다. BMS는 개별 배터리 셀의 제어를 담당하는 셀(혹은 모듈) BMS와 배터리 팩의 총괄적인 관리 및 제어 역할을 수행하는 팩 BMS로 구분된다.

최근에 가장 주목 받고 있는 방식은 리튬 이온 전지를 이용한 에너지 저장 장치이다. 전력 변환 효율이 약 96%로 다른 방식(플라이 휠(90%), 흐름 전지(70%), 나트륨-황 전지(78%))에 비해 우수하며, 15분 이내의 단주기 방전부터 수 시간의 장주기 발전까지 가능하다. 또한 휴대폰과 전기 자동차에서 리튬 이온 전지 시장이 커짐에 따라서 상용화가 용이하고 친

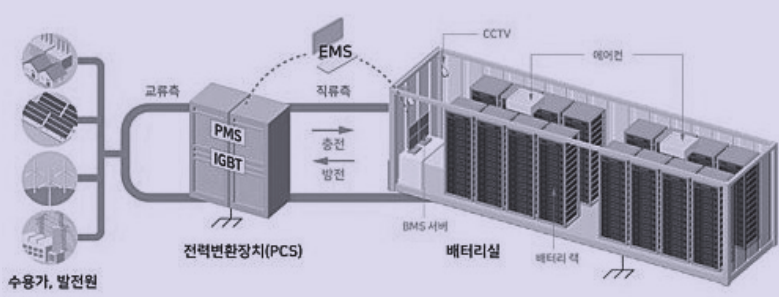


그림 1 ESS 개요

환경적이며 필요 용량에 따른 확장성이 용이하다는 장점이 있다.

발전소에 사용되는 에너지 저장 장치는 전력을 생산하는 발전단부터 송전, 변전, 배전, 그리고 수용가에 이르는 전 분야에서 사용되고 있다. 특히 태양광과 풍력 발전에서 불균일하게 생산되는 전력을 고르게 하여 안정된 공급으로 전력의 품질을 향상하는 데 사용된다. 뿐만 아니라 전력 사고에 대비하기 위한 비상 전력의 용도(UPS)로도 사용된다. 최근의 설치 사례를 보면, 전기 자동차 회사인 테슬라가 호주의 혼스데일에 있는 전기 에너지 저장소를 운영하고 있으며, 2년 전 설치한 리튬 이온 배터리 에너지 저장 장치를 150MW의 전력을 공급할 수 있는 시스템으로 확장할 계획이다. 이 저장 시스템은 인근의 풍력 발전소에서 생산한 전기를 테슬라의 배터리에 저장하였다가 전력 사용량이 많은 시간대에 전기를 공급하는 구조이다.

국내 에너지 저장 장치의 사고와 원인

국내에서도 재생 에너지 3020 정책에 따라, 정부의 지원을 바탕으로 에너지 저장 장치가 빠르게 성장하고 있다. 그러나 2017년 이후 설치된 ESS에서 다수의 화재 사고가 발생하였다. 통계에 의하면 2017년 8월부터 2019년 10월까지 총 26건이 발생하였다.

ESS 화재 사고를 조사하고 대안을 마련하기 위하여 2019년 1월에 ‘민관 합동 ESS 화재 사고 원인 조사

위원회(이하 조사위)’가 설치되었다. 이후 2019년 6월, 화재 사고 원인 조사 결과를 발표하였다. 조사위는 배터리 및 PCS 제조 단계, ESS의 설계, 설치, 시공 상에서 발생할 수 있는 문제점을 세부적으로 분석하였다. 특히 사용 및 운전상의 전기적/환경적 요인에 의한 직/간접적 화재 가능성도 조사하였다. 그 결과 사고 원인을 다음과 같은 네 가지 요인으로 분석하였다.

1. 전기적 충격에 대한 배터리 보호 시스템 미흡

화재 사고 현장 분석 결과, 에너지 저장 장치에서 직류 접촉기의 파손을 확인하였다. 이를 근거로 배터리 보호 장치 부품이 손상되어 단락이 되는 현상을 모사한 실증 시험 결과, 배터리 팩의 보호 장치 내에 있는 직류 접촉기에서 폭발이 발생하는 것을 확인하였다. 이로 인한 2차 단락 사고로 배터리에서 화재가 발생할 수 있다. 배터리 입장에서 보면 일종의 외부 단락이 발생한 것이다. 이때 큰 단락 전류가 배터리에 흐르게 되어 이상 발열 현상이 발생할 수 있다. 또한 전력 변환 장치(PCS)에서 지락 사고(절연부가 열화 또는 손상되어 대지로 누전되는 현상)를 모사한 결과, 배터리 측에 강한 전기 충격이 발생하는 것을 확인하였다. 뿐만 아니라 전선 소손 등에 의한 외부 단락으로 전기 충격으로 화재가 발생할 수 있다고 밝혔다.

2. 운영 환경 관리 미흡

에너지 저장 장치는 신재생 에너지 발전과 연계하여 설치가 된다. 따라서 풍력 발전이나 태양광 발전이 이루어지는 해안가나 산지에 설치되는 경우가 많다. 따라서 큰 일교차로 인한 결로와 다량의 먼지 등에 노출되기 쉬운 열악한 환경에서 운영되어 시스템 내부로 수분 및 분진이 유입되었을 때, 배터리 보호 장치의 절연 성능 저하가 발생하여 배터리 모듈에서 화재

가 발생할 수 있음을 확인하였다. 이와 같이 운영 환경 관리가 미흡할 경우, 화재 사고의 원인이 될 수 있다고 밝혔다.

3. 설치 부주의

발화 사고 중 세 건은 설치, 시공 중에 발생하였고, ESS 설치 시 부주의에 의한 배터리 보관 불량, 오결선 등으로 화재가 발생할 수 있음을 확인하였다.

4. 통합 제어·보호 체계 미흡

에너지 저장 장치 내의 배터리, BMS, PCS 등과 같은 구성 요소들 간에 복합적 설계가 미흡하였고, 종합적인 운영 시스템 관리가 되지 못하였다. 이외에도 BMS, PMS, EMS 간 정보 공유 체계 미비, 교류와 직류측 지락/단락 감지 장치 간 충돌 등 통합 관리 체계가 미흡한 사례가 확인되었다.

또한 일부 배터리 셀에서 제조상 결함을 발견하였으나, 이러한 결함을 모사한 실증에서 화재가 발생하지는 않았다. 다만 조사위는 제조 결함이 있는 배터리가 가혹한 조건에서 장기간 사용되면 위험 요소가 될 수 있다고 밝혔다. 배터리의 제조 결함을 실증 분석한 결과, 동일 모델의 배터리 생산 공정 중 발생한 음극판 접힘, 절단면 불량, 양극 활물질 코팅 및 양극 절단면 불량 등이 확인되었다. 이러한 배터리 결함 요인을 모사한 셀을 제작하여 충방전 시험을 180회 이상 수행하였으나, 발화로 이어질 수 있는 내부 단락이 발생하지 않았으며, 이러한 결함이 화재 사고의 직접적 원인이 아닐 수 있다고 분석하였다.

그러나 이러한 결함은 장기간 만충전 상태에서 보

관하거나, 외부 환경의 급격한 변화로 인해 발화로 이어질 수 있는 요인이 될 가능성이 있다. 특히 팩 주변의 적정 범위를 벗어난 온도 상승이나, 급격한 대전류가 발생할 경우, 배터리의 화재 발생 가능성을 높일

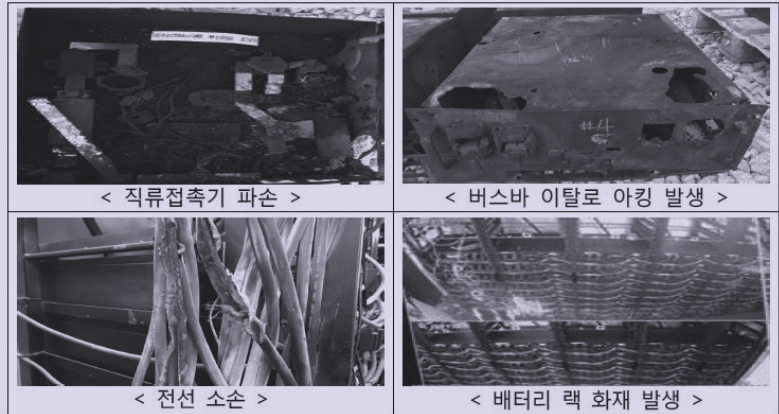


그림 2 화재 사고 현장에서 확인된 외부 전기 충격에 따른 사고 발생 가능성

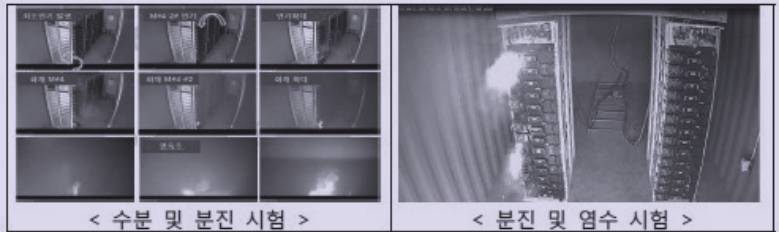


그림 3 에너지 저장 시스템의 운영 환경 관리 미흡에 따른 화재 발생 가능성 분석

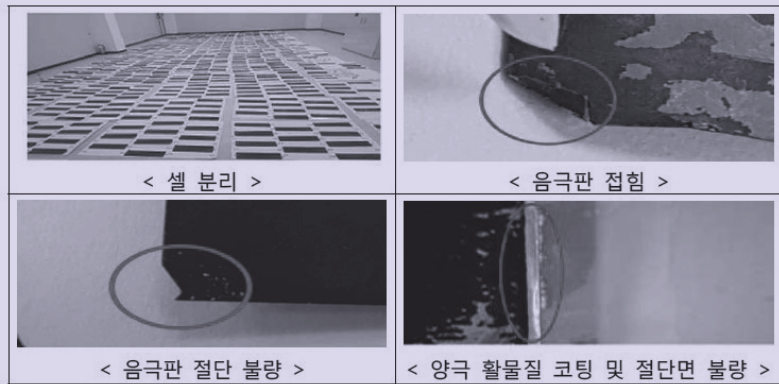


그림 4 사고 현장의 배터리와 동일한 생산 공장 및 생산 시기의 배터리 실증 분석으로 확인된 배터리 결함 요인

수 있다. 또한 이러한 결함들은 사이클 수명과 같은 장기 신뢰성에도 악영향을 미친다. 따라서 배터리 제조사에서는 이러한 배터리의 제조 결함을 근본적으로 방지하여야 한다.

에너지 저장 장치의 안전 강화 대책

위와 같은 원인 조사 결과를 근거로 조사위는 안전 강화 대책을 발표하였다. 그리고 에너지 저장장치의 특성을 반영하여 안전성을 확보하기 위해, 해외 기준과 사고 조사 결과를 토대로 종합적인 대안을 구성하였다고 밝혔다.

1. 안전 제도 개선

안전 강화 방안으로 시스템 제도에서부터 설치, 운영 등 에너지 저장 장치의 안전 제도를 강화하겠다는 계획이다. 그리고 특정 소방 대상으로 지정하여 화재 발생 시 피해를 최소화하기 위한 방안을 수립하였다. 제조 기준부터 설치 기준, 운영/관리 기준, 소방 기준에 이르는 안전 제도로 과거에 비해 강화되고 개선되었다.

2. 사업장 안전 조치 및 재가동 방안

새로이 설치되는 에너지 저장 장치에 적용되는 안전 제도와 더불어 기존 사업장에 적용되는 안전 조치 및 가동 중단 판정을 받은 설비의 재가동을 위한 방안이 발표되었다. 모든 에너지 저장 시스템 사업장에 적용되는 공통 안전 조치 사항과 추가 보완 조치, 소방 특별 조사, 이행 여부 확인 점검 계획 및 정부 지원 방안을 제시하였다. 특히 공통 안전 조치는 전기적 보호 장치, 비상 정지 장치, 배터리 과충전 방지 장치 등으로 구성되어 있다. 그 외 가동 중단 중인 시설에 대해서는 방화벽 등 보완 조치 후 재가동할 수 있도록 하는 방안, 그리고 다중 이용 시설 등은 소방청의 특별 조사 결과에 따라 별도 운영 조치가 취해질 예정이라고 밝혔다.

맺음말

지난해 다수의 화재 사고가 발생한 에너지 저장 장치에 사용되는 배터리는 리튬 이온 전지이다. 리튬 이온 전지는 1995년 상업화 이후, 휴대폰, 노트북과 같은 IT 기기의 폭발적인 시장 확대와 더불어 성장하였고, 이후 혁신적인 개발을 통해 전동 기기, 전기 자동차와 같이 용량과 파워가 필요한 분야로 영역을 확장하였다. 또한 발전소나 재생 에너지 산업에 필요한 대용량 에너지 저장 장치에 사용되면서 더욱 그 시장이 커지고 있다.

그러나 현재의 리튬 이온 전지를 이용한 배터리는 안전 설계를 벗어나는 경우, 화재의 잠재적 위험이 존재한다. 리튬 이온 전지의 상용화 이후, 휴대폰, 노트북에서도 크고 작은 발화 사고가 발생하였으며, 소니(Sony)의 델 노트북 사고, 삼성 갤럭시 노트의 사고와 같은 대형 리콜의 경험도 있다. 국내에서 발생한 에너지 저장 장치의 발화 사고 원인이 직접적인 배터리 결함이 아니더라도, 에너지 저장 시스템의 큰 틀에서 보면 안전 시스템의 획기적인 강화가 필요하다. 특히 배터리의 화학적 설계, BMS와 PCS의 전기적 설계, 시스템 전체의 기계적 설계에 대하여 한층 높은 안전성 확보와 신뢰성 향상에 대한 연구, 개발이 절실하다.

조사위의 2019년 6월 개선 대책 발표 이후에도 세건의 추가 화재 사고가 발생하여, 2019년 10월에는 ESS 설비의 배터리 제조사가 추가 화재 방지 대책을 발표하였다. 이를 살펴보면 시스템 내에 특수 소화 시스템을 도입하여 특정 셀에서 발화가 발생해도 바로 소화하여, 인근 셀로의 2차 확산을 막을 수 있도록 하는 것이다. 이와 같은 조치는 발화 시 2차 화재 확산을 방지하는 방안이며, 수동적이지만 효과적인 대응 방안이라고 할 수 있다. 또한 안전성이 획기적으로 개선된 전고체 전지가 개발되어, 에너지 저장 산업의 안전성이 획기적으로 향상되기를 기대한다.

이 승 준 동국대학교 기계로봇에너지공학과 조교수

| e-mail: sjunlee@dongguk.edu

이 글에서는 대표적인 이차 전지로 사용되는 리튬 이온 전지의 원리와 노화 현상의 원인에 대하여 간략히 소개하고자 한다.

최근 스마트폰, 태블릿 PC와 같은 소형 전자 기기부터 하이브리드 및 전기 자동차, 대용량 에너지 저장 장치, 드론 등의 로봇 산업에 이르기까지 배터리 활용 영역이 넓어지면서 이차 전지의 수요가 가파르게 증가하고 있다. 이차 전지 중 현재 가장 널리 사용되고 있는 것은 리튬 이온 배터리이다. 리튬 이온은 낮은 전위에서 산화 환원 반응이 일어나기 때문에 높은 전위차를 구현하기 쉽고 비교적 작고 가볍기 때문에 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있는 장점이 있다. 결국 다른 물질에 비해 가볍고 반응성이 좋기 때문에 리튬 이온 배터리가 가장 많이 쓰인다고 할 수 있다.

리튬 이온 전지는 크게 음극과 양극의 전극, 분리막, 전해질로 구성되며, 두 전극은 화학적 전위차가 있는 소재가 사용된다. 두 전극을 전선으로 이어주면 전위차의 균형을 맞추기 위해 전자가 이동하게 되고 전자의 흐름을 이용하여 우리가 원하는 일을 할 수 있는 동력원으로 사용한다. 전지 내부에서는 리튬 이온이 전해질을 통해 두 전극 사이를 이동하게 된다. 분리막은 두 전극의 물리적 접촉을 막는 역할을 한다. 전극 물질은 리튬 이온을 저장할 수 있는 공간이

필요하므로 층상형이나 격자형의 구조를 갖게 된다.

최근에는 초기 리튬 이온 전지 개발에 크게 기여한 세 명의 화학자가 노벨 화학상 수상자로 선정되어 리튬 이온 전지의 활용도와 중요성을 다시 한번 생각해 볼 기회가 있었다. 1970년대 석유 파동을 겪으며 화석 연료 없는 에너지 기술 개발의 필요성이 높아지던 시기에 뉴욕주립대의 스탠리 휘팅엄은 리튬 전극을 사용함으로써 충전식 리튬 이온 전지의 초석을 마련했으며, 1980년 텍사스 오스틴대학의 존 굿이너프는 양극을 금속 산화물로 대체하여 리튬 이온 전지의 전

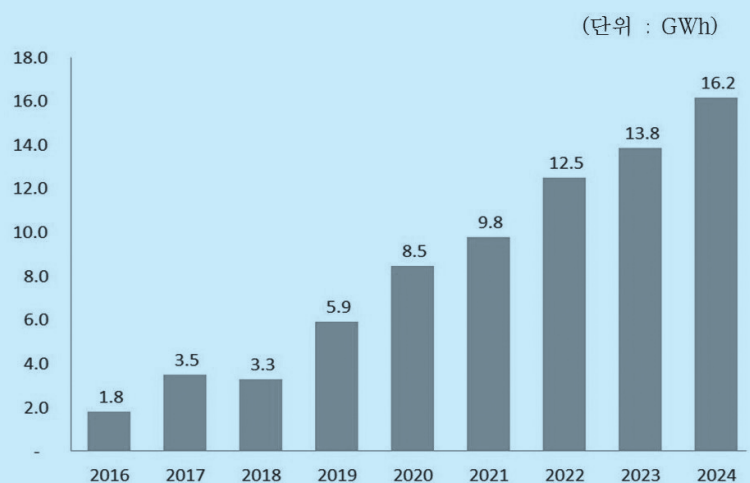


그림 1 세계 에너지 저장용 리튬 이온 전지 시장 전망(EBN)

압을 높임으로써 상용화의 기틀을 마련하였고, 1985년 일본 아사히 카세이 회사에서 배터리를 연구해 온 아키라 요시노는 탄소 소재를 음극에 사용하여 충방전의 안정성을 높여 현재의 리튬 이온 배터리를 완성하였다. 이를 바탕으로 소니에서는 1991년 최초의 상용 리튬 이온 전지를 출시하기도 하였다.

리튬 이온 전지는 과거 주로 스마트폰이나 노트북 등의 모바일 기기에서의 활용도가 컸다면 최근에는 친환경 자동차가 주목을 받으면서 이차 전지를 둘러싼 시장 경쟁이 치열해지고 있다. 화석 연료와 배터리를 동시에 사용하는 하이브리드 자동차나 배터리 충전을 위해 화석 연료를 사용하는 플러그인 전기 자동차가 우수한 연비 효율을 앞세워 소비자들의 좋은 반응을 얻고 있다. 또한 테슬라를 필두로 화석 연료를 전혀 사용하지 않는 완전 전기 자동차에 대한 관심도 급격히 높아지면서 메이저 자동차 회사에서는 전기 자동차 모델 출시에 앞다투고 있다. 이러한 시장 변화는 개인 소비자 측면뿐만 아니라 LG, 삼성, SK 등 국내 유수 대기업에서 모두 배터리 관련 사업에 참여하고 있어 국가적인 측면에서도 앞으로 배터리 시장 확대에 큰 관심과 역량을 집중하고 있다.

이차 전지의 활용도가 증가하면서 배터리의 에너지 밀도, 비용, 수명, 출력, 안전성 등의 요구되는 성능 기준 또한 점차 높아지고 있다. 높아지는 기준을 만족시키기 위해 고에너지 밀도나 고출력을 위한 새로운 물질 개발 연구가 활발히 진행 중이다. 이와 더불어, 기존에 활용되고 있는 배터리를 최대한 효율적으로 사용하고자 하는 노력도 부단히 진행 중이다. 예를 들어 하이브리드 전기 자동차의 시장 점유율이 높아지고 있지만 아직까지 많은 소비자들이 구매를 꺼리는 이유 중 하나는 배터리 수명에 대한 의구심 때문이다. 핸드폰 교체의 주된 이유 중 하나도 오랜 기간 사용하다 보면 배터리 충전 용량이 점점 줄어 간밤에 충전해 둔 배터리가 낮에 방전되는 불편함 때문이기도 하다. 친환경 자동차에 사용되는 배터리도 점점 용량

이 줄어 주행 가능 거리가 짧아진다면 배터리 교체에 대한 비용 증가는 소비자에게 부담으로 다가온다.

배터리의 용량 감소나 수명 단축과 같은 노화의 요인은 배터리를 구성하는 다양한 구성 요소로부터 발생하고 그 요인들이 서로 상호 작용을 일으키므로 메커니즘은 생각보다 복잡하고 구분하기 쉽지 않다. 노화의 주요 요인들은 크게 화학적인 요인과 기계적인 요인으로 나눌 수 있다.

화학적 요인으로는 고체전해질막(SEI layer) 형성, 활성 물질(active material) 분해(dissolution), 전해질 분해, 바인더 분해, 개스 발생(gas evolution), 리튬 플레이팅(lithium plating) 및 덴드라이트(dendrite) 발생 등이 있다. 대부분의 화학적인 요인들은 온도가 높을수록 발생되기 쉬우며 독립적으로 발생하기보다는 연관된 여러 요인들이 연쇄적인 반응으로 나타나 노화 현상을 가속시키기도 한다. 화학적인 원인들은 결국 전기 저항을 높이고, 리튬 이온의 흐름을 방해하며, 리튬 이온이 저장될 수 있는 공간을 감소시키고 전기를 발생시킬 수 있는 데 필요한 리튬의 양을 줄이거나 화학적 반응을 감소시킴으로써 시스템의 저항 증가와 용량 감소를 유발하게 된다.

기계적 요인은 리튬 이온이 전극 내 활성 물질에 들어가면서 부피 변화로 인해 발생한다. 부피 변화로 인해 과도한 응력(stress)이 발생하거나 반복적인 수축과 팽창으로 균열이 발생하고 커지는 현상이 주된 원인이다. 전극에서의 균열 발생은 활성 물질을 고립시켜 리튬이 저장될 수 있는 공간을 감소시키고 전자와 리튬 이온의 이동 경로를 단절시킨다. 또한 전해질에 노출되는 새로운 표면을 발생시켜 고체전해질막 형성이나 활성 물질 용해 등의 화학적 요인을 촉진시키는 문제를 동반하게 된다. 기계적 문제는 고용량 물질 개발이나 전고체 전지 등과 같은 차세대 배터리 개발에서 더 큰 문제가 되고 있다. 예를 들어 기존의 흑연 물질보다 더 많은 양의 리튬 이온을 저장할 수 있는 소재로 실리콘이 거론되고 있지만, 부피 팽창률이

흑연에 비해 3~4배 정도에 이르기 때문에 몇 번의 충방전만으로도 소재가 부서져 버리는 문제가 발생한다. 전고체 전지도 발화나 폭발 등의 위험이 적기 때문에 차세대 배터리로 각광받고 있지만 배터리 구성 요소가 모두 고체 물질이어서 구속 조건이 강화되므로 균열 발생의 여지가 큰 것으로 알려져 있다.

전극은 활성 물질 입자들과 이들을 기계적으로 연결해 주는 바인더 물질이 혼합된 복합재라고 할 수 있다. 활성 입자들의 네트워크로 구성된 전극에서 균열이 발생할 수 있는 시나리오는 활성 입자 내부에서의 균열, 활성 입자와 바인더의 분리, 바인더 내부의 균열, 활성 입자의 집전체로부터의 분리 등 여러 가지로 생각해볼 수 있다. 배터리의 충방전이 반복되면서 어디서 균열이 발생하고 어떻게 균열이 진전되어 가는지에 대한 근본적인 원리와 과정에 대한 이해는 아직 부족하다. 복잡한 구조물 안에서 여러 전기 화학적 요인들이 기계적 요인과 결합되어 발생하고, 리튬 이온의 충방전 과정 중에 일어나는 현상을 실시간으로 관찰하기가 쉽지 않기 때문에 수학적 모델을 이용한 시뮬레이션 기법이 유용하게 사용될 수 있다.

활성 입자 내에서 발생하는 기계적 응력은 리튬 이온의 분포 정도에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다. 입자 내 리튬 이온이 균일하게 분포하는 경우보다 불균일한 정도가 심할수록 발생하는 응력의 정도는 커진다. 단일 입자 모델을 이용한 이론적 연구에 따르면 입자의 크기가 크고 충방전의 속도가 빠를수록 리튬 이온 분포의 경사도(gradient)는 커지므로 이에 따라서 발생하는 응력의 정도도 커지는 것으로 알려져 있다.

입자 내에서 발생하는 균열의 원리에 대해서는 비교적 잘 알려져 있지만 입자 외부에서 발생하는 균열에 대해서는 많은 연구가 이뤄지지 않았다. 최근 입자와 바인더 사이의 분리 현상에 대한 이론 연구에 따르면 바인더 구속에 의한 입자 경계면에서의 균열은 입

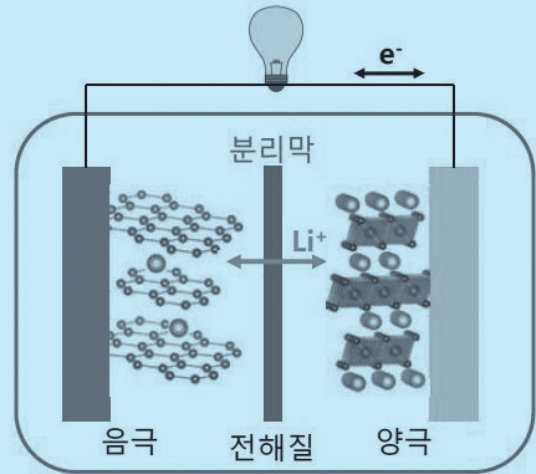


그림 2 리튬 이온 전지 구조

자의 크기가 작고 충전 속도가 느릴수록 발생할 확률이 높아지는 것으로 밝혀졌다. 이는 입자 내 균열 현상과는 반대되는 경향으로 전극의 균열 현상을 최소화하기 위해서는 적절한 입자 크기와 충방전 속도 설정이 중요하다는 사실을 알려주고 있다.

리튬 이온 전지의 구동 원리는 잘 알려져 있지만 노화 현상의 원인을 밝히기 위해서는 여전히 많은 연구가 필요하다. 앞에서 언급한 바와 같이 화학적, 기계적 요인들이 독립적, 또는 상호 작용에 의해 일어나는 복잡한 메커니즘에 기인하며 이러한 원인들은 배터리의 충방전 횟수, 충방전 속도, 온도와 습도 같은 주변 환경, 충방전 구간 등의 다양한 운용 조건에 의해서 영향을 받게 되므로 배터리에 문제가 있을 경우 정확한 원인을 파악하기 쉽지가 않다. 배터리 수명에 영향을 미치는 영향을 연구하기 위해서는 다른 요인들을 통제하여 각각의 요인들의 독립적인 영향을 고려할 수 있어야 한다. 노화 요인들에 대한 이해가 높아질수록 수명을 예측할 수 있는 실용적인 시뮬레이션 모델 개발이 가능할 것이며 새로운 차세대 배터리 개발에도 큰 도움을 줄 수 있을 것이다.

유 기 수 영남대학교 기계공학부 조교수

| e-mail: kisooyoo@yu.ac.kr

이 글은 이차 전지 열 거동에 있어서 기계-전기 화학-열전달의 복합적 현상에 대해서 논의하고 다중 물리 해석법(Multi-Physics Analysis)의 적용 사례를 소개하고자 한다.

이차 전지의 열 문제

전기 자동차는 친환경 미래 교통수단으로 기존 내연 기관 자동차에 비하여 오염 물질 배출이 제로에 가까우면 서도 에너지 효율이 좋고 운행 비용이 적은 획기적인 운송 수단이다. 특히 국내·외의 친환경 자동차 보급 확대 정책에 따라 전기차의 생산 및 판매가 급증하고 있는 실정이며 이는 시장의 기존 예상보다도 빠른 상황이다. 이러한 시장 상황을 반영하여 환경부의 제3차 환경 친화적 자동차 개발 및 보급 계획에서는 2030년까지 전기차 누적 보급이 300만 대를 넘어서는 것을 목표로 하고 있다. 특히 기존에는 저렴한 가격과 친환경인 점을 전기차의 이점으로 내세웠던 반면에 테슬라사의 Roadster를 기점으로 하여 친환경적이면서도 고출력-고성능을 자랑하는 전기차(예: Tesla Model S, 포르쉐 타이칸, BMW i8 등)로 수요가 점차 변화하는 추세에 있다. 또한 전기차의 가장 큰 문제점으로 지적되었던 짧은 주행 거리와 긴 충전 시간 등의 문제가 어느 정도 개선되면서 전기차 수요는 가히 폭발적이라 할 수 있겠다. 이러한 전기차의 수요, 보급의 성장에 따라 리튬 전지를 기반으로 한 이차 전지의 사용량도 함께 증가하고 있으며 이와 더불어 다양한 이동형 전자 기기의 발달은 이차 전지의 수요를 가히 폭발적으로 증가시키기에 이르렀다.

리튬 계열의 이차 전지는 기존 전지에 비하여 에너지 밀도가 높아, 앞서 언급한 전기 자동차, 스마트폰, 노트북 등 기존 제품의 전기 에너지 저장 장치를 대체하는 것 외에도 전동 스쿠터, 드론 등과 같이 새로운 제품군까지 창출하고 있다. 비록 리튬 이온 전지가 종래의 니켈계 이차 전지(NiCd, NiMH 등)보다 에너지 밀도가 높긴 하지만 더 많은 전기 에너지 저장에 대한 수요가 지속적으로 요구되고 있고, 이에 따라 리튬 이온 전지 및 파워팩 제조사는 보다 높은 에너지 밀도를 달성하기 위하여 극한의 영역까지 전지 및 파워팩 설계를 가져가고 있는 실정이다. 이러한 상황으로 인하여 근래에 들어 이차 전지의 폭발, 발화 등 안전성에 관한 다양한 문제가 보고되고 있으며 대부분의 문제는 전지 열 폭주가 수반되어 대형 사고로 이어지는 형태이다. 얼마 전 있었던 갤럭시 노트 7의 배터리 폭발 사건을 되짚어 보면 전지케이스 설계상의 오류로 생긴 전극 내부 단락이라는 작은 문제가 배터리 열 폭주를 유발한 것이며, 최근에 지속적으로 발생하고 있는 ESS 발화 문제 역시 원인은 아직까지 미상이나 최종적으로는 전지 열 폭주가 문제이다. 때문에 이차 전지에서 안전 작동점을 넘어서는 고온 문제를 야기하는 다양한 요인들에 대한 조사와 전지 발열에 대한 보다 심도 있는 분석이 향후 이차 전지 시장의 성공과 실패를 가르는 중요한 변수가 될 것이다.

기계-전기 화학-열전달 다분야(Multi-Physic) 해석의 중요성

이미 알려진 사실과 같이 다양한 기계, 전기 장치에서 발열은 기계적 또는 전기적 저항(마찰, 점성, 도선 저항)과 같은 비가역적 현상 때문이다. 이차 전지에서도 마찬가지로 전지 내부에서 발생하는 화학적 반응의 비가역성으로 인하여 전지 내부에서 발열 현상이 나타나게 된다. 이러한 발열 현상을 보다 잘 이해하기 위해서는 우선 이차 전지 내부에서 일어나는 화학적 반응을 살펴볼 필요가 있다. 이차 전지, 그중에서도 리튬 이온 전지는 리튬을 안정적으로 담아둘 수 있는 양전극, 음전극과 두 전극의 물리적인 접촉을 막는 분리막, 그리고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 전해질로 이루어져 있다. 일반적인 리튬 이차 전지에서는 이온 전달 특성이 우수한 액체 형태의 전해질을 사용하는데, 전해질은 다공성 전극과 분리막에 침투하여 있고 음극과 양극은 분리막에 의하여 분리되는 형태를 가지고 있다(그림 1 참조). 리튬 전지의 음극은 일반적으로 Li_xC_6 가 반응 물질로 쓰이며 양극은 그 종류가 다양하나 근래에 고밀도 전지에서는 3원계인 NCM(니켈-코발트-망간), NCA(니켈-코발트-알루미늄) 등이 활용된다. 충·방전 중 화학 반응을 이해하기 쉽게 풀어 설명하면 양극과 음극의 활물질은 앞에서 이야기한 바와 같이 리튬을 담아두는 그릇의 역할을 하는데 완전 충전된 전지에서는 리튬 이온이 음극의 Li_xC_6 에 담겨 있다가 방전이 되면서 점차적으로 양극의 활물질(NCM, NCA)로 이동하게 된다. 또한 충전 중에는 이와 반대 방향으로 양극에서 음극으로 리튬 이온이 이동하게 되는데 이러한 리튬 이온의 전극 반응은 전자의 이동을 수반하게 되므로 리튬 전지로부터 전기적 에너지를 얻을 수 있게 된다. 이때 양극과 음극의 리튬 이온에 대한 화학적 반응 에너지 차이가 전기적 에너지로 변환되는데 이러한 변환 과정에서 반응의 비가역성으로 인해 열이 발생하게 된다.

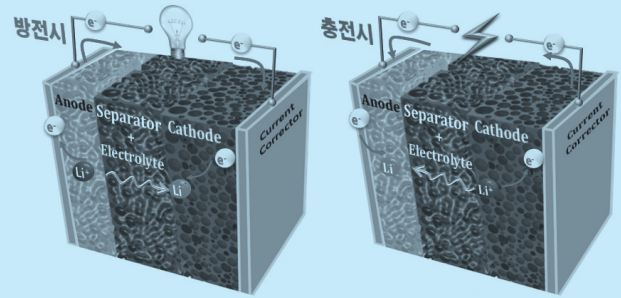


그림 1 리튬 이온 전지 충·방전 시 전기 화학 반응

전지에서의 발열 현상은 전극에서 리튬 이온의 반응 저항에서 오는 발열, 반응에 관여하는 전자 이동의 저항에서 오는 발열, 전해질에서 리튬 이온의 이동 저항에서 오는 발열 등으로 세분화 할 수 있다. 이와 함께 리튬 이온이 활물질에 삽입/탈삽입 될 때의 반응열에 의해서도 열이 일부 발생하나 이는 가역적 반응에 의한 발열로 순수히 발열 현상만 있는 것은 아니고 흡열과 발열이 혼재되어 있으며 열 문제가 심각히 고려되는 고출력 시에는 비가역 반응열에 비하여 그 양이 상대적으로 무시할 수 있는 수준이다. 이때 전지에서의 발열량을 예측하는 것은 매우 어려운 일인데, 이는 발열을 유발하는 비가역적 전기 화학적 반응들에 대해 정확히 구분해야 하고 전기 화학과 열을 연결 짓는 인자를 정량적으로 정의 할 수 있어야 하기 때문이다. 전기 화학적인 반응에 의해 발생한 열은 전지에 축적되어 전지 모듈/팩에 온도 상승이 일어나게 된다. 물론 전기 화학의 비가역 반응에 의해 발생한 열은 계속해서 전지에 쌓이기만 하는 것은 아니며 다양한 열전달 현상에 의해서 밖으로 빠져나가게 된다.

리튬 전지 모듈 및 팩의 방열은 흔히 알고 있는 열전달의 세 가지 경로인 전도, 대류, 복사에 의해 이루어진다. 저출력 전지 모듈/팩의 경우 능동형 냉각 장치 없이 방열 핀이나 대류홀과 같이 주로 자연 대류에 의해 열이 빠져나가도록 설계하는 경우가 일반적이다. 물론 쿼드나 전동 스쿠터, 드론 등 이동형 전자 장치에 장착되는 전지의 경우에도 비록 고출력이긴

하지만 장치가 이동함으로써 발생하는 강제 대류의 효과가 있기 때문에 특별한 냉각 장치를 채용하지 않고 전지 모듈/팩을 노출형으로 두는 경우가 많다. 그러나 전기차와 같이 전지팩이 밀폐형으로 장착되는 경우는 추가적인 방열 대책이 필요한데 강제 대류를 이용한 공랭식 또는 냉각용 유체(cooling fluid)를 순환시키는 수냉식이 있다. 어떠한 방식을 쓰든지 간에 전지 모듈/팩에서 방열 성능을 예측하는 것은 굉장히 어려운 일인데 이는 대류 열전달이 매우 복잡한 유동 현상에 의해 이루어지기 때문이다. 또한 모듈/팩 내부 단위 전지에서 열전달은 전지 고체상 물질 및 부스바, 커넥터의 전도를 통하여 이루어지는데, 이차 전지는 여러 가지 상이한 물질이 층상 구조를 이루고 있으며 부스바, 커넥터는 접촉 열 저항이 존재하여 전도 열전달이 비등방적으로 이루어진다.

종합하면 전기 화학 반응의 정확한 예측과 함께 비등방적 열유동 현상을 엄밀히 분석해야만 이차 전지의 정확한 열거동 예측이 가능하며, 특히 전기 화학 반응 및 비가역적 특성은 전지 작동 온도와 상호 영향을 주는 관계로 전기 화학-열전달의 동시 해석 없이는 이차 전지의 열 거동 예측은 불가능하다 할 수 있다. 더불어 최근에는 진동, 충격과 같은 기계적인 외부 인자가 열 거동에 어떤 영향을 주는 지에 대한 연구 사례가 보고되고 있다. 진동 충격과 같은 기계적 외부력이 전지 전극에 변화를 주고 이러한 전극의 변화가 최종적으로 열적 거동에까지 영향을 주게 되므로 기계-전기 화학-열전달의 다분야(Multiphysics) 해석의 중요성이 한 번 더 강조될 수 있다고 하겠다.

전기 화학적 등가 저항 모델 기반 열 해석 기법

이차 전지 열 거동 분석을 위하여 기계-전기 화학-열전달의 다분야 물리 해석이 필수적임은 앞서 언급한 바와 같이 각 물리적 현상이 밀접하게 상호 연관되어 있기 때문이다. 다만 다분야 해석을 진행할 때 전

기 화학 반응을 구체적으로 기술하기 보다는 발열 및 진동/충격과 관련된 인자로 전기적 반응을 대표하여 열 해석을 수행하는 것이 훨씬 효과적인 방안이 될 수 있다. 예를 들어 단위 전지에서 발생하는 전기 화학 반응을 분석하기 위하여 전해질에서 이온의 이동과 관련된 모델, 음극, 양극에서의 반응과 관련된 모델, 전극에서 전자의 이동과 관련된 모델을 모두 기술하여야 하는데 이는 복잡할 뿐만 아니라 많은 전기 화학적 물성 정보를 필요로 한다. 물론 이와 같은 전기 화학적인 분석을 충실히 수행할 경우 최종적으로 충방전 중 발생하는 기전력 강하값을 계산해 낼 수 있고 전압 강하와 작동 전류의 정보로부터 충방전 중 전지의 발열량을 예측할 수 있다. 그러나 이러한 분석 방법에 따른 발열량은 전기 화학적 물성 정보에 매우 민감하게 반응하는데, 문제는 해당 물성 정보들에 오차가 존재하거나 때로는 물성 정보 자체가 알려져 있지 않아 엄밀한 전기 화학 반응 이론에 기초한 해석법을 통하여 열 해석을 수행하기에는 실제적 한계에 부딪히는 경우가 많다. 설령 전기 화학 물성 정보가 모두 알려져 있다고 하더라도 수백 개에서 수천 개의 전지로 이루어진 대용량 전지 모듈/팩에서 개별 전지별로 전기 화학적 반응을 계산하고 그 결과값을 바탕으로 모듈/팩의 발열량을 예측하는 것은 사실상 불가능하다고 하겠다. 때문에 발열 및 진동/충격의 기계적 외부력과 깊은 연관 관계를 맺으면서 전기 화학 반응을 대표할 수 있는 간단한 형태의 물성 정보를 찾는 것이 무엇보다 중요하다.

단일 전지에 대한 Equivalent Electric Circuit Model(EECM)은 양극, 음극, 전해질에서 일어나는 전기 화학적 반응을 저항(resistance), 정전 용량(capacitance), 유도 저항(reactance) 및 기타 전기적 소자로 치환하여 분석하는 방법이다. 물론 기존 전기적 소자들이 이차 전지 내부에서 일어나는 전기 화학적 반응을 모두 치환할 수 없기 때문에 와버그(Warburg)와 같은 독특한 형태의 전기적 소자들이

이용되기도 한다. 이러한 전기적 소자를 이용하여 전극의 반응면, 전해질의 이온 이동, 고체상 물질의 이온 분포 등의 전기 화학적 반응을 대신 할 수 있도록 전기적 등가 소자를 직렬 또는 병렬로 꾸며 해석한다. 그림은 금속 표면에서 전자 이동을 수반하는 전기 화학 반응을 대표하는 전기 회로의 대표적인 예이며 흔히 Randle Model 이라고 부른다(그림 2 참조). EECM을 이용한 전기 화학적 분석법의 장점은 전기적 등가 소자들의 값을 임피던스 테스트를 통하여 비교적 쉽게 구해낼 수 있다는 점이다. 전기 회로에 교류 신호를 인가하여 그 응답 특성을 분석함으로써 회로의 각 소자 상태를 파악하는 교류 신호 분석법이 전기 회로 분석에 일반적으로 많이 쓰이는데 이러한 분석법을 전극에서의 전자의 이동이 수반되는 전기 화학적인 반응 분석으로 확장한 것을 Electrochemical Impedance Spectroscopy라고 하며 전극 부식, 전해질 이온 전도 그리고 최근에는 이차 전지 내부 상태 분석에까지 다양하게 응용이 되고 있다. 전지 해석에 있어서 EIS 테스트 적용의 가장 큰 장점은 1~2분이라는 비교적 짧은 시간 안에 테스트가 진행되며 특히 충방전을 하는 중간에도 전지에 큰 무리를 주지 않고 시험이 가능하다는 점이다. 이러한 EIS 테스트를 통하여 얻어진 EECM의 소자값은 전지의 상태에 따라 변화하는데 일반적인 저항은 물질의 고유한 물성으로 온도가 일정할 경우 고정된 값으로 주어지나 전지에서는 충전의 정도(SOC: State-of-Charge)에 따라 그 값이 변화하게 된다(그림 3 참조). 더불어 전지가 노화됨에 따라 등가 회로의 저항값이 증가하는 특징을 보인다. 때문에 전지 내부의 전기 화학적인 상태를 등가 회로의 저항 변화로서 간단히 대표할 수 있다. 특히 EECM의 저항 소자는 열적인 측면에서 줄 발열(Joule Heating)에 발열 인자로 모델링할 수 있는데 이러한 발열 메커니즘을 통하여 등가 저항이 전기 화학의 전지 내부 반응과 열전달의 발열 현상을 잇는 다중 물리 현상의 공통 변수가 될 수 있다. 특히 최근 기

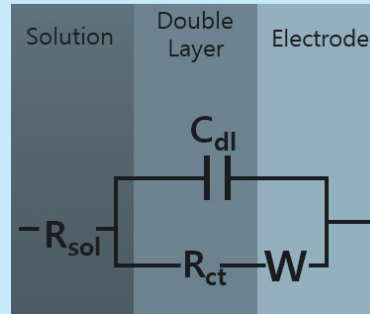


그림 2 전극에서의 Randle 모델

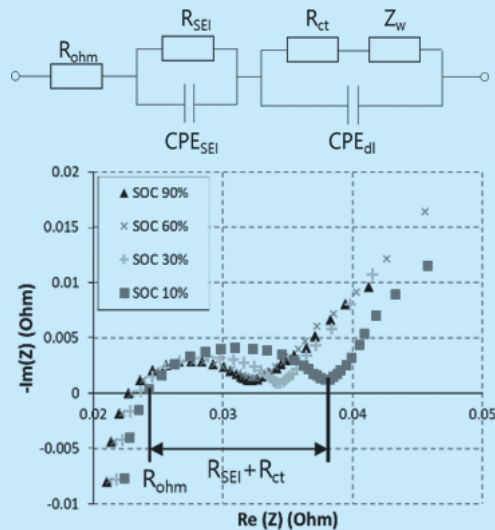


그림 3 전지 등가 회로 모델과 SOC에 따른 저항 변화

계적 진동/충격에 의한 등가 저항의 변화를 살펴본 연구가 보고되었는데 이는 EECM의 등가 저항을 핵심 변수로 하여 기계-전기 화학-열전달의 다중 물리 해석이 가능함을 보여주는 사례라 하겠다.

기계-전기 화학적-열전달 다분야 해석 사례

등가 저항을 이용한 발열 모델을 전지 모듈/팩에 실제적으로 적용하기 위해서는 우선 단일 전지 단위에서 해당 발열 모델의 유용성이 검증 되어야 할 것이다. 이를 위하여 단일 전지에 대한 충방전 시험 중 온도 데이터를 측정하고 이를 통하여 SOC별 발열량을

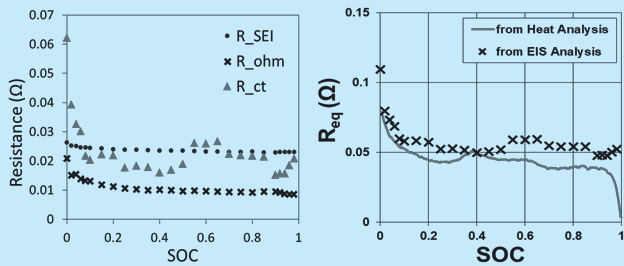


그림 4 SOC에 따른 단위 등가 회로 저항 변화와 단일 전지 열 거동 분석 사례

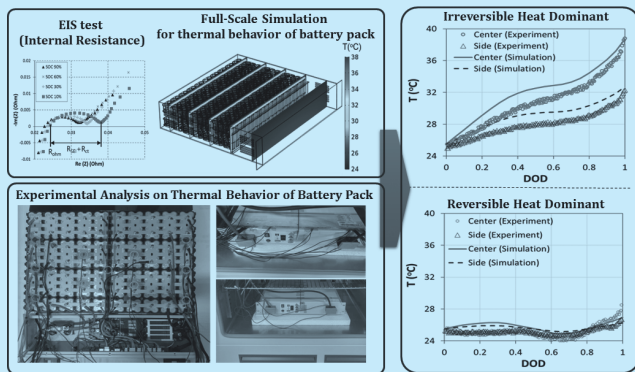


그림 5 리튬 이온 파워팩(14직렬-20병렬) 열 거동 분석 사례

획득한다. 측정된 발열량에 줄 발열(Joule Heating) 모델의 환산식을 적용하면 발열에 관여하는 등가 저항의 값을 역추적할 수가 있다. 이렇게 얻어진 등가 저항을 EIS 테스트를 통해 얻어진 등가 저항과 비교함으로써 전기 화학-열전달 다중 물리 발열 모델의 유효성 검증이 가능하다. 그림은 단일 전지에 대한 온도 측정 및 발열 모델 유효성 검증 사례를 보여주고 있다. 주목할 점은 일반적으로 전지의 충전 및 방전 한계점에서 온도 상승이 두드러지는데 이러한 변화가 EIS 테스트를 통한 등가 저항값의 변화에서 그대로 보여진다는 것이다. 특히 이러한 이차 전지의 발열 특성은 전지 내부 등가 저항 중 리튬 이온의 전극 삽입 저항이 높아지는데서 오는 것으로 판단해 볼 수 있는데 세부적인 등가 저항의 변화를 살펴보면 이는 더욱 확실해진다. 그림 4에서 보듯이 전해질, 또는 전극의 전자 이동에 따른 저항의 값은 SOC에 따라 큰 변

화가 없으나 전극에서 오는 저항값이 충전 및 방전의 한계 근처에서 매우 높음을 확인할 수 있다. 단일 전지의 열 거동 분석 사례에서 보듯이 전지 열 해석에 있어서 EIS 테스트 기반 등가 저항 발열 모델 적용이 매우 유용함을 알 수 있다. 이러한 등가 저항 기반 발열 모델의 유용성은 발열량 예측이 비교적 정확하다는 점뿐만 아니라 수치적 계산 시간을 획기적으로 줄여 모듈/팩의 열 거동 예측을 가능하게 한다고 앞서 언급한 바가 있는데 다음의 모듈/팩 열 거동 분석이 좋은 예라 하겠다.

48V의 전격 전압을 갖는 파워팩은 가정용 ESS, 전동 스쿠터, 소형 전기차 등에 주로 쓰이는 전지 모듈/팩 인데 14개의 전지가 직렬로 연결되어 있으며 개별 전지 및 파워팩 필요 용량에 따라 병렬 연결 구성이 정해지는 형태이다. 그림 5는 18650 Cylindrical Cell을 14개의 직렬, 20개의 병렬 연결한 ESS용 파워팩에서의 열 거동 분석 사례로, 향온 챔버에서 방전 속도에 따른 파워팩의 최대 온도점을 측정하고 등가 저항 기반 발열 모델을 적용한 열 해석과 그 값을 비교한 결과이다. 1시간에 완전 방전이 이루어지는 정도의 방전 전류(1-C rate)에서 파워팩의 온도는 지속적으로 상승하고 특히 방전의 끝단(DOD: Depth of Discharge: 100% 근방)에서 온도가 급격히 상승하는 것을 확인할 수 있는데 이와 같은 현상은 실험과 해석이 정성적으로 일치함을 보여준다. 특히 주목할 점은 매우 낮은 방전 조건에서는 방전 중간쯤(DOD 50% 근방)에서 오히려 전지의 온도가 초기보다도 낮아지는 것을 볼 수 있는데 이는 가역 반응에 의한 흡열(reversible heat) 때문이다. 물론 대부분의 파워팩 열 문제는 빠른 방전 조건에서 심화되기 때문에 낮은 방전 조건에서 열 해석은 심도 있게 다루지 않는 경향이 있으나, 본 결과 비교를 통하여 등가 저항 기반 발열 모델의 검증이 좀 더 확실해 질 수 있다 하겠다.

등가 저항 기반 발열 모델은 전기 화학-열전달의 다중 물리 해석을 가능하게 해주는데 이때 등가 저항

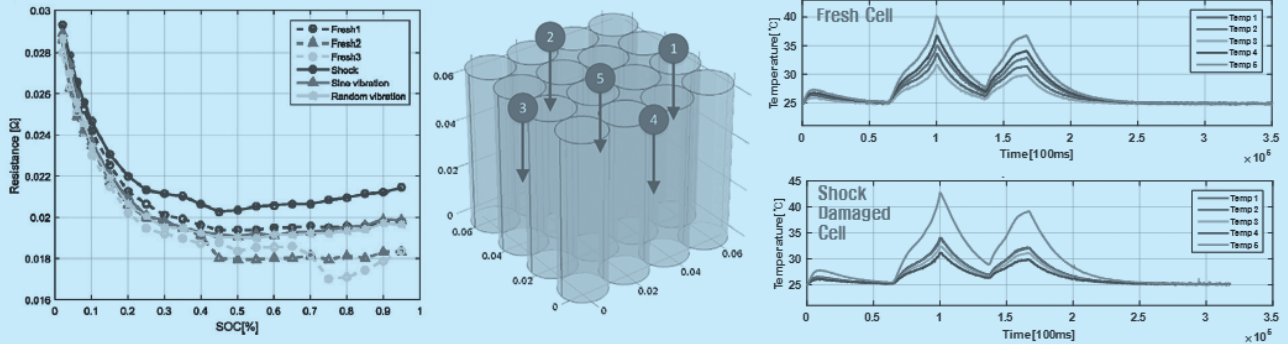


그림 6 기계적 충격에 따른 내부 저항 및 열 거동 변화

의 값이 기계적인 진동이나 충격에 의해 달라질 수 있다. 최종적으로 진동 또는 충격을 겪은 전지의 열 거동 특성이 달라지는 것을 확인할 수 있는데 다음의 사례에서 진동과 열 거동의 정량적 분석이 충실히 수행되었다. 그림 6은 여러 가지 진동이나 충격이 가해진 전지와 그렇지 않은 전지의 등가 저항값의 변화를 비교하여 살펴보고 열 해석 및 온도 측정을 수행한 결과이다. 그림에서 확인할 수 있듯이 진동/충격과 같은 외부력은 전지에 손상을 가하게 되는데 이로 인해 등가 저항값이 상승하게 되고 결과적으로 충·방전 중 전지의 온도 상승 특성이 또한 달라지게 된다. 이는 기계적 외부 요인이 전지 내부의 전기 화학 반응에 영향을 주고 이로 인해 최종적으로 전지의 열 거동이 달라지는 다중 물리 상호 작용의 좋은 예라 하겠다. 이러한 경우에도 등가 저항 발열 모델을 적용하면 기계-전기 화학-열전달의 다중 현상을 효과적으로 분석할 수 있으며 상당한 정도의 정확도로 파워팩의 열 거동을 예측할 수 있다.

맺음말

등가 저항 기반 줄 발열(Joule Heating) 모델은 이차 전지 열 거동 분석에 있어서 전기 화학적인 변화와 이에 따른 영향을 열전달 문제로 연결지어 주는 유용한 발열 모델이다. 특히 전기차, 퍼스널 모빌리티,

ESS 등 고출력 시스템에 이차 전지 파워팩을 적용함에 있어서 전지 노화 및 열 문제가 중요한 이슈가 되고 있는 상황에서 기계-전기 화학-열전달의 다중 물리 해석법은 그 적용 가능성이 매우 높다고 볼 수 있다. 그러나 이러한 다중 물리 해석법의 개발 및 적용은 이제 연구의 시작 단계이며 보다 정확한 등가 저항 발열 모델의 개발 및 다양한 운전 조건에 대한 검증은 아직 남겨진 숙제이다. 예를 들면 등가회로의 단위 모델인 와버그항과 발열과 정확한 상관관계는 아직도 완벽히 정립되어 있지 않은 상황이다. 또한 고온 및 다양한 진동/충격 환경에서 전지 노화 및 발열 변화의 관계도 좀 더 탐구해야 할 부분이다. 이러한 몇 가지 미완의 문제도 불구하고 등가 저항 발열 모델 및 이를 중심으로 한 기계-전기 화학-열전달의 다중 물리 해석법은 물리적 변수가 비교적 간단하면서도 빠른 시간 안에 정확히 얻어진다는 간결성과 기계-전기 화학-열전달의 물리적 상황이 종합적으로 고려될 수 있다는 포괄성 때문에 다중 물리 현상이 혼재되어 있는 이차 전지의 열 거동 문제에 있어서 효과적인 연구 방안이 될 수 있다. 또한 기존의 전지 열 거동 해석 대비 최소화된 해석 변수 및 빠른 계산 시간과 같은 이점으로 이차 전지 파워팩 방열 설계와 같은 실제 적용에 있어서도 산업적 이용 가치가 높은 기법이라 하겠다.

김 승 한 중앙대학교 기계공학부 조교수

| e-mail: sunghankim@cau.ac.kr

이 글은 에너지 저장 장치(ESS)로 활용되는 배터리의 성능을 향상시키기 위해 사용될 수 있는 다공성 전극에 대한 연구의 필요성과 기술적 개요에 대해 서술하였다.

다공성 전극의 필요성

최근 스마트폰, 태블릿 PC 등의 모바일 기기 및 전기 자동차에 대한 수요가 현격히 증감함에 따라 전기 에너지를 장시간 안정적으로 공급할 수 있는 에너지 저장 장치(ESS) 용 배터리 기술에 대한 비약적인 발전이 요구되고 있다. 배터리의 전체적인 성능을 향상시키기 위해서는 기본적으로 전기 에너지를 발생시킬 수 있는 전기 화학 반응의 효율화 및 고도화가 필요하다. 전기 화학 반응은 각각의 정해진 전해질과 전극 사이에서 발생하는 물리 화학적 현상으로 전극과 전해질이 서로 만나 반응할 수 있는 접촉 면적이 커질수록 반응의 정도가 활성화된다. 이런 특성으로 인해 전극의 크기를 키우는 것이 일차적으로 배터리의 성능을 향상시킬 수 있는 방안으로 대두될 수 있지만, 배터리의 전체 부피도 함께 늘어나야 하는 필수불가결한 상황이 발생하게 된다. 고정형 ESS 배터리의 크기 및 부피는 설계적인 측면에서 큰 제약 사항이 발생하지 않을 수 있지만, 포터블 또는 웨어러블 디바이스에 장착되게 되는 이동형 ESS 배터리는 크기가 커지면 에너지를 공급받는 장치의 전체적인 부피가 늘어나게 되므로 이동형 장치 본연의 목적을 구현해 낼 수 없는 상황이 발생할 수 있다.

이러한 단점들을 극복해내기 위해서 전극의 전체적인 크기 및 부피는 늘리지 않으면서 전기 화학 반응의 효율성을 높여 이동형 ESS 배터리의 성능을 향상시킬 수 있는 방안에 대한 연구가 계속 진행되어오고 있다. 여러 가지 방안들 중에서도 배터리 전극의 구조를 3차원적인 다공성 구조로 바꾸어 주는 방안에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 다공성 구조의 전극을 활용함에 따라 전극의 부피를 키우지 않고도 전해질과 전극 사이의 계면에서 전기 화학 반응을 넓은 표면적 아래에서 발생시켜 배터리의 성능을 높일 수 있게 된다. 아울러 3차원 구조의 다공성 전극을 활용하면 부피뿐만 아니라 배터리의 무게도 줄일 수 있게 되어 활용성을 더욱 높일 수 있게 된다. 이렇듯 배터리의 성능뿐만 아니라 전기 에너지를 필요로 하는 장치의 부피 및 무게까지 줄일 수 있게 되어 시스템 전체의 활용성을 높일 수 있는 방향으로 설계를 할 수 있게 되므로, 보다 우수한 특성을 보이는 다공성 전극에 대한 연구 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

ESS 배터리 성능 향상에 대한 다공성 전극의 기술적 개요

앞서 서술한 바 배터리 전극의 구조적 형태를 조작

함으로써, 전극과 전해질 용액 사이의 계면에서 전기 화학 반응 특성을 향상시킬 수 있다. 전기 에너지를 발생시키는 배터리 내부에서의 전기 화학 반응 기작에 영향을 미치는 주요한 요인 중 하나는 전해질과 전극 사이 계면에서의 '이온'(또는 '전하') 전달 현상이다. 배터리 성능을 향상시키기 위해서는 전극과 전해질 사이 계면에서의 이온 전달 현상이 개선되어야 하며 이는 전기 화학 반응이 발생할 수 있는 계면에서의 표면적을 넓힘으로 전기 화학적 산화-환원 거동을 더욱 활성화시켜 달성될 수 있다. 이러한 기술적 접근 속에서 전극의 계면에서의 표면적을 넓히는 방안에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근에는 많은 연구자들이 배터리 성능 향상을 위해 표면적이 큰 3차원 구조 유형 전극을 제조하기 위해 많은 노력을 기울이고 있다. 연세대학교 강인영 교수 연구팀은 실리콘/실리사이드/탄소 복합체 기반 나노 스케일의 구조화된 전극은 표면적의 증가를 통해 충방전 효율을 높임으로 배터리의 성능을 향상시킬 수 있다고 보고하였다(그림 1 참조). 충칭대학의 Yao는 3차원 구조화된 몰리브덴/그래핀 폼 전극을 활용하여 전하 이동성을 증가시켜 배터리의 성능을 향상시킬 수 있음을 보여주었다(그림 2 참조). 허페이기술대학교(Hefei university of Technology)의 Zhang은 니켈-코발트 기반의 다공성 나노플레이크 기반 전극을 활용하여 전기 화학 반응이 발생하는 표면적을 증가시켜 계면에서의 이온 전달 능력을 향상시킴으로 에너지 저장 장치의 효율을 높일 수 있다고 보고하였다(그림 3 참조). 여러 가지 3차원 구조의 전극들 중에서도 부피를 키우지 않고도 계면에서의 표면적 증가를 극대화할 수 있는 다공성 나노 구조 기반의 배터리 전극 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 배터리 전극 상에 다공성 구조의 형성으로 인해 이온 및 전하 전달에 대한 저항이 줄어들게 되며 이는 전기 화학 반응의 전반적인 향상을 야기할 수 있게 된다.

배터리 전극 상에 다공성 구조가 형성되게 되면 기

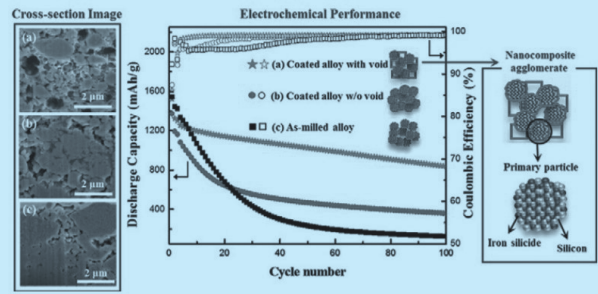


그림 1 구조화된 나노 복합체 전극에 대한 전기화학적 반응 특성(출처: I. Kang et al., Materials & Design, 120 (2017), 230-237)

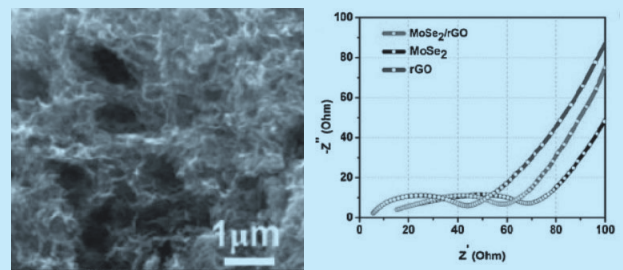


그림 2 3차원 몰리브덴/그래핀옥사이드 나노 복합체 전극에 대한 전기 화학적 반응 특성(출처: J. Yao et al., Electrochimica Acta, 176 (2015) 103-111)

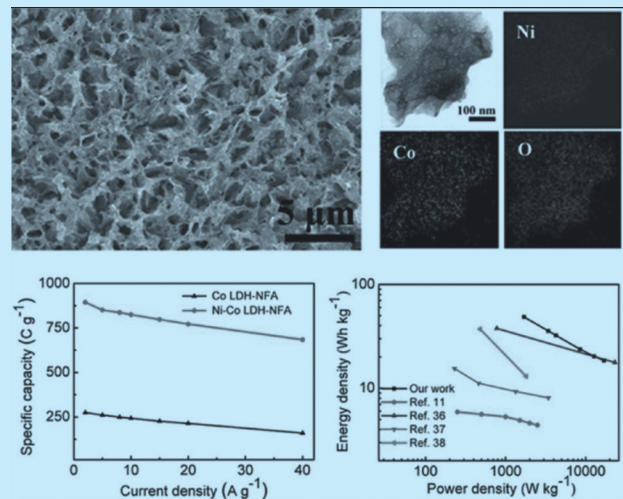


그림 3 니켈/코발트 다공성 나노 복합체 전극의 전기 화학적 특성 (출처: J. Zhang et al., Electrochimica Acta, 226 (2017) 113-120)

본적으로 전극의 전체 표면적이 증가하지만, 전해질과 전극 사이의 계면에서 발생하는 전기 화학 반응을 극

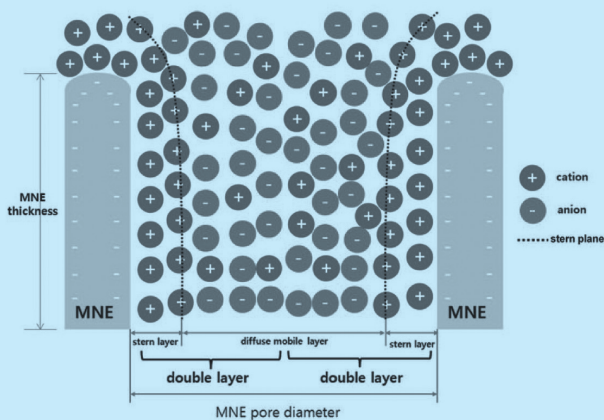


그림 4 스텐-모델 기반 단일 기공에서의 전기화학 이중층 구조
(출처: S. Kim, Journal of The Electrochemical Society 161 (10) (2014) A1475-A1479)

대화하기 위해서는 전기 화학 이중층(electrochemical double layer)에 대한 이해가 필요하다. 또한 다공성 나노 구조를 갖는 배터리 전극의 표면에서 발생하는 이온 및 전하 전달의 기본 원리와 관계를 이해하기 위해서 단일 기공에서 발생하는 전기 화학 반응의 기본 메커니즘을 알아야 한다. 전기 화학 이중층은 전극 표면과 전해질 사이의 계면에서 이온 및 전하를 상호 간에 주고받기 위한 플랫폼 역할을 한다. 즉 전기 화학 반응을 통한 에너지 생성 메커니즘의 원동력인 이온 및 전하의 전달은 전기 화학 이중층에서 발생하게 되는 것이다. 스텐-모델(Stern-model)은 전기 화학 이중층에서 발생하는 이온 및 전하 이동 현상을 설명하는 대표적인 이론이다. 스텐-모델을 이용한 해석을 통해 다공성 전극의 단일 기공 구조의 전극 표면 근처에 주로 양이온(cation)으로 구성되어 있는 스텐층(Stern layer)이 존재하며, 전극과 전해질 계면에 인접한 부분에서 전극의 표면과 평행한 스텐 평면(Stern plane)이 형성됨을 확인할 수 있다(그림 4 참조). 스텐 평면을 기준으로 전기 화학 이중층은 스텐층과 확산 이동층(diffuse mobile layer)의 두 층으로 나누어지며, 스텐층과 확산 이동층을 모두 포함하여 전기 화학 이중층이라 표현할 수 있게 된다. 양이온은 주로 전극

표면과 전해질 사이 계면에 부착되어 선미층에서 거의 움직이지 않는다. 이에 반하여, 확산성 이동층에 존재하는 양이온 및 음이온(anion)들은 계면으로 끌려당겨지지 않고 이동성을 가지게 되어 자유롭게 움직일 수 있다. 전기 화학 이중층이 전극 및 전해질 사이 계면에서 넓게 분포될수록 이온 및 전하의 이동 현상이 활발하게 발생하게 되어 전반적으로 전기 화학 거동 특성이 향상될 수 있다. 결과적으로 다공성 표면을 갖는 나노 구조 전극의 단위 기공 크기 및 형상이 전기 화학 이중층 형성에 영향을 미칠 수 있으므로 다공성 구조의 기하학적 형상에 대한 체계적인 설계 및 제조가 결과적으로 에너지 저장장치의 효율을 향상시킬 수 있는 핵심 기술로 대두되고 있다.

맺음말

에너지 저장 장치(ESS)로의 배터리의 성능을 향상시키는 기술적인 방안은 여러 가지가 있지만, 그 중에서도 전기 에너지를 발생시킴에 핵심 요소로 작용하는 전극의 구조적 특성을 고려하여 전기 화학 반응을 향상시키는 연구가 지속적으로 수행되고 있다. 이러한 맥락 속에서 다공성 구조를 갖는 전극을 개발하여 전기 화학 반응을 향상시켜 배터리의 전체 성능을 향상시키는 연구가 최근 주목을 받고 있다. 다공성 구조를 갖는 전극을 개발함에 있어 전기 화학 이중층의 역할에 대한 이해가 수반되어야 한다. 전기 화학 이중층의 형성을 통한 이온 및 전하의 이동 효과를 증진시켜 전반적인 배터리의 성능을 향상시킬 수 있게 된다. 결론적으로 배터리의 소형화 및 성능의 고도화가 지속적으로 요구되는 상황 속에서 부피 및 밀도가 작으면서도 충·방전 거동 특성 및 에너지 저장 효율이 우수한 에너지 저장 장치를 개발해 나아가기 위한 핵심 기술로 다공성 배터리 전극에 대한 체계적인 연구가 향후에도 계속적으로 주목받게 될 것으로 사료된다.