

지능형 에너지 저장시스템과 ESS 개발을 위한 소재 및 공정 기술

허관준¹, 김성진^{1,a}

¹ 충북대학교 전자정보대학

Intelligent Energy Harvesting Power Management and Advanced Energy Storage System

Kwan-Jun Heo¹ and Sung-Jin Kim^{1,a}

¹ Department of Computer Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received May 19, 2014; Revised June 5, 2014; Accepted June 10, 2014)

Abstract: Renewable energy sources such as solar, wind and hydro provides utilizing renewable power and reduce the using fossil fuels. On the other hand, it is too critical to apply power system due to the intermittent nature of renewable energy sources, the continuous fluctuations of the power load, and the storage with high energy density. Energy storage system, including pumped-hydroelectric energy storage, compressed-air energy storage, superconducting magnetic energy storage, and electrochemical devices like batteries, supercapacitors and others have shown that solve some of the challenges. In this paper, we review the current state of applications of energy storage systems, and atomic layer deposition technology, graphene materials on the energy storage systems and processes.

Keywords: ESS, PHES, CAES, SMES, Li-ion battery, FIB, Super capacitors, Graphene, ALD

1. 서론

현대사회는 급격한 과학기술의 발전으로 첨단 기술, 노화 방지, 수명 연장 등 인간사회와 생활방식에 급격한 변화를 경험하고 있으며, 사회 전반적으로 개선된 삶의 질을 누리고 있다. 이러한 기술의 발전과 인구 증가의 바탕에는 에너지 소비가 필수적이며, 시간이 갈수록 점점 더 많은 에너지의 수요가 요구되고 있다. EIA (energy information administration)의 2010년에 정리된 자료에 따르면 2007년 전세계 에너

지 소비량은 $458 \times 1,018$ joules, 전기에너지 단위로는 16.2 terawatts에 달하는 것으로 조사되었다. 전세계 에너지 수요는 대략적으로 2050년에는 두 배, 2100년에는 세 배에 달할 것으로 추정된다 [1].

2001년 62억 명으로 추정되는 전세계 인구는 2050년에는 94억 명으로 증가될 것으로 예상된다. 증가된 30억 명의 주거를 위해서 새로운 지정, 환경, 경제 여건 등이 필요하며, 생활의 근본이 되는 에너지 수요 또한 폭발적으로 늘어날 것이다.

표 1은 2007년을 기준으로 주요 국가의 인구 수, 1인당 에너지 소비량, 국가별 소비량 그리고 2050년의 예상되는 인구 증가와 그에 따른 에너지 수요이다 [2,3]. 2050년의 예상되는 에너지 수요는 2007년 국가별 에너지 소비량을 기반으로 예측된 자료이다. 2007년의 국가별 1인당 에너지 소비량과 2050년의 에너지

a. Corresponding author: ksj@cbnu.ac.kr

Table 1. Global energy consumption.

Region	Energy use (in TW) per person	Population in 2007	Energy use by region (in TW) for 2007	Projected energy need (in TW)
Africa	0.05333×10^{-8}	945,914,290	50.44×10^{-2}	5.0
Australia	0.98669×10^{-8}	20,749,630	20.47×10^{-2}	92.7
Brazil	0.17466×10^{-8}	193,918,580	33.87×10^{-2}	16.4
Canada	1.39603×10^{-8}	32,935,960	45.98×10^{-2}	131.2
Chile	0.23675×10^{-8}	16,303,850	3.859×10^{-2}	22.3
China	0.19680×10^{-8}	1,321,851,890	260.1×10^{-2}	18.5
Equatorial Guinea	0.32137×10^{-8}	599,760	19.27×10^{-2}	30.2
France	0.58804×10^{-8}	63,714,450	37.47×10^{-2}	55.3
Germany	0.57478×10^{-8}	82,401,000	47.36×10^{-2}	54.0
Iceland	2.21873×10^{-8}	301,930	0.6699×10^{-2}	208.6
India	0.05679×10^{-8}	1,124,134,800	63.84×10^{-2}	5.3
Italy	0.45795×10^{-8}	58,177,200	26.64×10^{-2}	43.0
Japan	0.58960×10^{-8}	127,433,490	75.13×10^{-2}	55.4
Malaysia	0.32478×10^{-8}	24,835,240	8.066×10^{-2}	30.5
Norway	1.38557×10^{-8}	4,627,930	6.412×10^{-2}	130.2
Russia	0.71784×10^{-8}	141,377,750	101.5×10^{-2}	67.5
Singapore	1.68346×10^{-8}	4,553,010	7.665×10^{-2}	158.2
Spain	0.55106×10^{-8}	40,448,190	22.29×10^{-2}	51.8
Sweden	0.83360×10^{-8}	9,031,090	7.528×10^{-2}	78.4
United Kingdom	0.52041×10^{-8}	60,776,240	31.63×10^{-2}	48.9
Turkey	0.19320×10^{-8}	74,767,840	14.45×10^{-2}	18.2
United States	1.12691×10^{-8}	301,290,330	339.5×10^{-2}	105.9

소비량이 같다고 가정했을 경우, 2050년 기준 전세계적인 에너지 소비량은 미국 (1인당 에너지 소비량: 1.1269×10^{-8} TW)은 105.9 TW, 노르웨이는 (1인당 에너지 소비량: 1.38557×10^{-8} TW) 130.2 TW, 캐나다는 (1인당 에너지 소비량: 1.39603×10^{-8} TW) 131.2 TW에 달한다.

아프리카, 중국, 인도는 위 세 나라의 절반도 안 되는 에너지 소비량으로 미래의 이상적인 에너지 소비 국가로 보이지만, 에너지 소비량은 국가의 국내 총생산과 직결되기 때문에 현대화가 진행될수록 에너지 소비량 또한 급격히 증가할 것이다. 이렇듯 에너지의 사용량은 증가하지만 에너지 발전 및 저장 기술은 폭발적인 수율을 따라가지 못하고 있다. 무분별한 자원의 사용으로 인한 화석연료의 고갈, CO₂ 배출로 인한 지구 온난화, 원자력 발전소의 혐오시설 인식, 안정성

으로 인한 설치의 어려움 등 기존의 에너지 발전시스템은 한계에 직면해있다 [4]. 에너지 발전량의 증가와 더불어 지속 가능 (sustainable)하고 탄소-중립적 (carbon-neutral)인 에너지 자원의 개발이 필요한 실정이다. 기존의 청정 에너지원인 바이오매스 (biomass)는 광합성의 낮은 에너지 효율로 공급이 제한되며, 풍력발전은 에너지 밀도가 너무 낮은 단점이 있다 [5,6].

대체자원으로 떠오르는 태양광, 풍력, 조력 등의 신재생에너지는 에너지의 공급이 불안정하기 때문에 기존의 전력망을 대체하기에는 기술적 한계가 있다. 현재의 부족한 에너지 발전량을 극복하기 위해 유희전력이 버려지지 않도록 전기에너지를 저장하는 기술인 ESS (energy storage system)가 각광받고 있다. ESS는 유희전력과 에너지를 저장해 둔 후, 과부하 혹은 비상 시에 전력이 필요한 장소로 전송하여 피크 부하

Table 2. ESS application areas.

Applications	Expected Effects
Renewable energy power station	- Power quality management - Peak load reduction
Industry	- Power quality management - Peak load reduction
Small and medium-sized building	- Uninterruptible power supply - Emergency generator
Power station	- Power quality management - Peak load reduction
Transportation system	· Railway
	- Storing regenerative energy
	- Power feeding for departure
	· Public transportation - Rental car - Bus charging Business

Table 3. Type and characteristics of ESS.

Technology	Advantage	Disadvantage
PHES	Large storage, low cost	Geography, public acceptance
CAES	Large storage, low cost	Geography, public acceptance
Flywheels	High power	Low energy density
SMES	High power	Low energy density
PSB / VRB / ZnBr	Large storage	Low energy density
Lead-Acid	Low cost	Limited life time
NaS	High energy density	High cost
Ni-Cd	High energy density, high efficiency	-
Metal-Air	High energy density	Short cycle time
Li-Ion	High energy density, high efficiency	High cost
Fluoride-Ion	High energy density	-
Capacitors	Long life time, high storage	Low energy density

의 분산을 통하여 발전소 건설 및 송전선 설치비용 등 투자비를 절감하고 전력 예비율을 높여 에너지 품질 (quality)과 효율 (efficiency)을 높이는 시스템이다. ESS의 원리는 태양광 장치 혹은 발전소에서 전력을 공급받아 리튬이온 배터리와 같은 에너지 저장 장치에 유희전력을 저장해 둔 후, 필요한 상황에 사용할 수 있도록 전력을 제공하는 원리이다. 이러한 ESS 기술은 장/단주기 수용/공급 대응, 화석연료 사용 배제 및 이산화탄소 발생 저감과 같은 에너지 이용 효율화, 전력품질 제고 등의 장점을 제공하며 차세대 에너지 저장시스템으로 각광받고 있다.

2. 실험 방법

ESS는 신재생에너지 뿐만 아니라 에너지가 사용되는 모든 사회 전반에 적용 가능하다.

표 2는 ESS의 적용분야로 일반 가정 및 점포에서부터 교통, 산업 그리고 발전 시스템 분야까지 광범위한 적용 분야를 보여주고 있다. 에너지 발전이 이루어지는 전력발전소와 신재생에너지 발전소에서는 과부하 방지를 위한 전력 품질 관리, 피크 부하 감소가 주로 이루어지며, 일반 가정 및 점포에서는 정전 방지를 위한 UPS (uninterruptible power supply), 비상발전기를 대체할 수 있는 기술로 응용되고 있다. 또한, 대중교통에도 적용되어 기존의 철도시스템에는

제동 및 출발 시 충전이 이루어지는 시스템을 개발 중이며, 전기차를 기반으로 한 렌터카 사업도 계획 중에 있다. 기존의 에너지 저장시스템은 현재의 에너지 수요를 따라가기 힘들며 이를 보완하기 위한 기술인 신재생에너지는 에너지의 근원지가 자연이라는 특성 상 전력량의 제어나 예측이 어렵다. 이에 따라 기존의 문제를 개선할 수 있는 다양한 종류의 에너지 저장장치가 상용화되고 있다.

표 3에서는 상용화되고 있는 ESS의 종류 별 특징을 나열한 것이다. 전기에너지를 회전하는 운동에너지로 저장했다가 다시 전기에너지로 변환하는 기술인 flywheels, 초전도 코일을 이용하여 직류 전류의 흐름을 발생시켜 만든 자기장속에 에너지를 저장하는 전자소자인 SMES 등 다양한 종류의 ESS시스템이 상용화되고 있다. 일반적으로 가전제품에 사용되는 2차 전지 (secondary battery)부터 특수지역에 건설되는 양수발전 시스템 (PHES)까지 다양한 종류의 ESS 기술이 있다. 각각 다른 에너지 저장방식을 이용하며, 이러한 기술들을 에너지 저장방식 별로 분류해보면 다음과 같다.

- 위치에너지: PHES, CAES, Electric charge in super/ultra capacitors
- 운동에너지: Flywheels
- 화학에너지: Battery (lead-acid, NaS, Ni-Cd, metal-air, Li-ion, fluoride-ion)

위치에너지, 운동에너지, 화학에너지에 해당되는 에너지 저장방식을 발전 원리로 다시 구분해 보면 대규모 중앙집중형, 소규모 분산형, 전기 화학에너지 방식이 있으며 각각의 저장 원리 및 기능에 대해 살펴보도록 한다.

2.1 대규모 중앙집중형 에너지 저장시스템 (large scale centralized energy storage)

대표적인 대규모 중앙집중형 에너지 저장시스템으로 PHEs와 CAES가 있다. 대규모 시설의 발전 구조 특성 상 설치를 위해서는 지리적 타당성, 지역 주민들의 수용여부 등 여러 요소를 제고해야 한다.

2.1.1 PHEs (pumped-hydroelectric energy storage)

PHEs는 떨어지는 물의 낙차의 위치 에너지를 이용하여 전기에너지로 변환하는 발전시스템이다. 전력 소비가 적은 시간에 높은 곳에 위치한 웅덩이로 물을 끌어올려 저장한 후, 전력 소비가 많은 시간에 이 물을 떨어뜨려 발전하는 방식으로 전기 에너지를 저장하는 발전 방식이다 [9]. PHEs는 대규모 발전시스템의 특성 상 건설지역이 제한되는 단점이 있지만, 전세계 전력 생산량의 17.4%를 차지할 만큼 높은 발전 효율을 가지는 시스템이다. PHEs는 건설에 지리적 제약을 받지만 높은 발전효율, 견고성, 확장성과 같은 장점들로 인해 일부 국가 (노르웨이: 98.9%, 브라질: 83.7%, 베네수엘라: 73.9%)에서는 주요 에너지원으로 사용하고 있다.

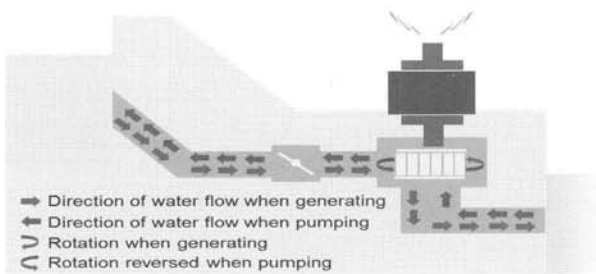


Fig. 1. Principles of PHEs development and storage.

그림 1은 양수발전시스템의 과정을 나타낸 것으로 위에서 아래 방향으로 물이 떨어질 때 에너지 발전이 이뤄지며, 아래에서 위 방향으로 물의 흐름이 진행될 시 중앙의 터보펌프를 이용해 물을 끌어올려 저장한

다. 중앙의 펌프터빈은 펌프와 터빈 기능을 동시에 수행하는 장치이다. 수력 발전의 일종이지만, 수력 발전이 사용한 물을 흘러보내는 반면, 양수발전시스템은 물을 버리지 않고 아래쪽에 별도로 저장해 두었다가 에너지가 남는 시간에 다시 끌어올려 이용하는 방식이다. 끌어올린 물의 저장된 최대 에너지는 물의 위치에너지로 나타낼 수 있으며 식 1과 같다.

$$E_p = mgh \quad (1)$$

여기서 m , g , h 는 각각 물의 양 (kg), 중력 가속도 (9.8 m/s²), 수직 높이 (m)를 나타낸다. 또한 PHEs에 의한 최대 전력 P (watts)는 식 2와 같이 나타낼 수 있다.

$$P = \rho ghQ \quad (2)$$

여기서, g , h 는 식 1에서 말한 중력가속도, 수직높이이며 ρ 는 터빈을 돌리는 유체의 밀도 (kg/m³), Q 는 유량 (m³/s)을 의미한다 [7].

2.1.2 CAES (compressed-air energy storage)

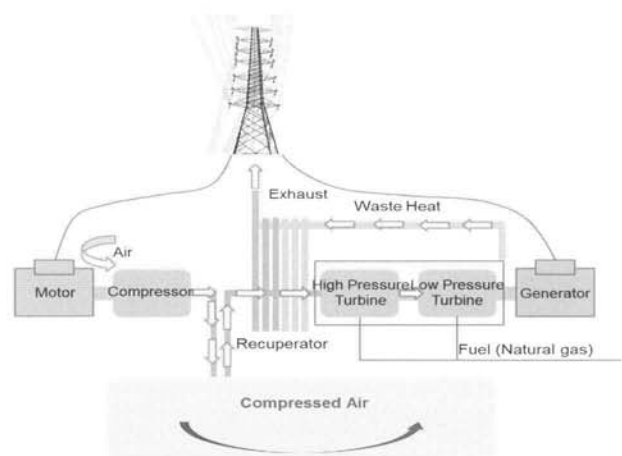


Fig. 2. Electricity generation system using air flow.

CAES는 압축공기저장시스템으로 off-peak 시 공기를 압축하여 저장한 후, peak 시 천연가스 등과 혼합하여 터빈을 작동하여 에너지를 발전시키는 시스템이다.

그림 2는 CAES를 이용한 발전시스템의 원리로, off-peak 시 motor를 이용해 압축한 공기를 저장해 두었다가 peak 시 천연가스와 저장해 둔 압축공기를

recuperator를 이용해 에너지를 발전시키는 과정이다. CAES는 주로 풍력발전에 의해 생성되고 남은 에너지를 저장하지만, 풍력 이외의 다른 자원으로부터 파생된 에너지를 저장하는 것도 가능하다 [8].

CAES는 공기의 압축과 팽창 2가지 과정을 통해 작동된다. 가스가 압축 시에는 온도 상승이 동반되며 팽창 시에는 온도 하강이 일어난다. 압축과 팽창이 일어나는 동안 온도 조절이 일어나며, 결과적으로 열의 상태 (단열 (adiabatic), 비단열 (diabatic), 등온 (isothermal))의 변화에 따라 CAES가 동작한다. 이러한 열역학적 관점에서 CAES의 에너지 밀도는 공기의 양이 변화할 때 ($V_i \sim V_t$) 행해진 일의 양 (w)으로 계산되며 식 3과 같다 [9].

$$w = - \int_{V_i}^{V_t} p_{ex} dV \quad (3)$$

여기서 p_{ex} 는 외부압력이다. CAES는 열 상태에 따라 공기 압축률이 다르며, 저장되는 에너지양도 결정된다. 압축공기의 상태가 가역적, 등온적 그리고 외부압력 (p_{ex})이 항상 같으며, 압축공기와 온도가 일정한 값을 가질 때 최대 에너지밀도를 가지며 식 4로 나타낼 수 있다.

$$E_{\max} = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = -nRT \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \quad (4)$$

여기서, n , R , T 는 각각 몰수, 절대온도, 기체상수를 뜻한다. 오랜 시간동안 공기를 저장 가능하고, 재가동까지 단시간이 소요되는 점, 가스발전 대비 약 66%의 가스를 절감하는 장점이 있지만, 특수지역이 필요한 공간적 제약, 대규모 초기투자 비용, 천연가스의 불가피한 사용으로 환경오염이 우려되는 단점이 있다 [10].

2.2 소규모 분산에너지 저장시스템 (smaller scale distributed energy storage)

2.2.1 Flywheel

Flywheel은 전기에너지를 회전하는 운동에너지로 전환시켜 저장한 후, 필요할 때 다시 전기로 변환하는 저장시스템으로 운동에너지가 저장되는 원리와 같다.

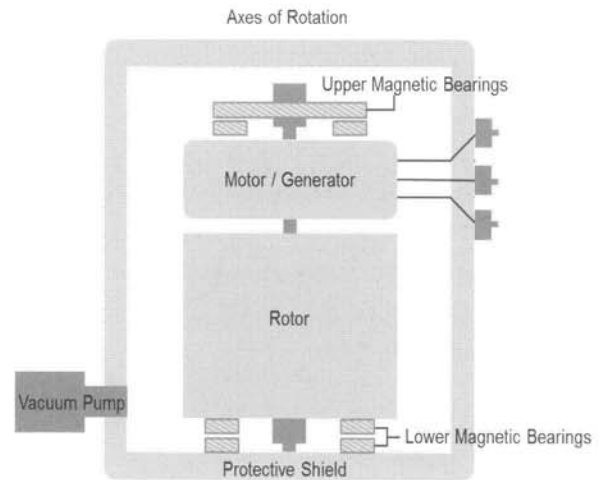


Fig. 3. Principle of flywheel.

그림 3은 flywheel의 동작원리를 나타낸 것으로써 rotor (rotating mass)의 회전을 통한 운동에너지를 장치에 공급하고 필요 시 발전기를 돌려 전력을 생산하는 원리이다 [11]. 전기에너지의 저장을 위해 컨버터 조절이 가능한 인터페이스, 컨버터, 전력컨트롤러 등으로 구성되어 있다. 소규모 에너지 저장시스템으로서 전력 순간전압 강하 (short input power sags) 또는 정전 (power outage) 동안 '순간 정전보상에너지'를 제공하여 UPS 시장에서 배터리 대용으로 사용되고 있다. Flywheel에 저장되는 에너지는 식 5와 같다.

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (5)$$

여기서 I 는 관성모멘트, ω 는 회전 속도를 나타낸다. 관성 모멘트는 rotor의 질량과 형태에 따라 값이 결정된다. Flywheel에서의 관성 모멘트는 rotor의 반경과 질량을 중심으로 계산되며 식 6으로 나타낼 수 있다.

$$I = mR^2 \quad (6)$$

따라서, 회전실린더에 저장되는 에너지량은 식 6을 식 5에 대입함으로써 식 7과 같이 구할 수 있다.

$$E_{rot} = \frac{1}{2} mR^2 \omega^2 \quad (7)$$

2.2.2 SMES (superconducting magnetic energy storage)

SMES는 초전도 코일을 이용하여 적류 전류의 흐름을 발생시켜 만든 자기장 속에 에너지를 저장하는 전자 소자이다. 전형적인 SMES 시스템은 초전도 코일과 저온 냉각 냉장고 및 보호/제어 기능을 가지는 전압 보호 회로들로 구성된다. MES 코일에 저장된 에너지의 총량과 전력 등급 (E_{smes})은 식 8과 같이 모델링할 수 있다.

$$\begin{aligned} E_{smes} &= \frac{1}{2} L_{smes} I_{smes}^2, P_{smes} = \frac{dE_{smes}}{dt} \\ &= L_{smes} I_{smes} \frac{dI_{smes}}{dt} = V_{smes} I_{smes} \end{aligned} \quad (8)$$

여기서 E , I , P , V 와 L 은 각각 에너지, 전류, 전력, 전압, 인덕턴스를 나타낸다. 또한 SMES ESS의 최대 에너지는 식 9와 같이 나타낼 수 있다.

$$E_{max} = \frac{1}{2} L_{smes} (I_{max}^2 - I_{min}^2) = P_{smes} t_d \quad (9)$$

I_{max} 와 I_{min} 는 SMES의 최대 전류 및 최소 전류를 나타내고 t_d 는 최대에너지의 방전 시간을 의미한다. 기존의 SMES 시스템은 대규모 저장시스템을 목표로 설계되었지만, 대부분의 SMES 시설은 정전용량 280~830 MWh, 전력출력 2.5 MW의 범위를 가지는 소규모 에너지 저장시스템이다 [12,13]. 시장침투 부분에 있어 규모가 작은 편이지만 SMES는 미국, 일본, 유럽 아프리카 등 여러 국가에 송전전압 지원, 전력품질 관리 등의 기능을 제공해왔으며, 부하 평준화, 예비발전력 등을 지원해줄 수 있는 기술을 가지고 있다.

SMES의 큰 단점으로는 제작에 비교적 높은 비용이 든다는 점이다. 초전도 현상이 나타나는 임계온도까지 낮추는데 드는 가격이 비교적 높기 때문이다. 따라서 SMES의 개발 및 상용화를 위해서는 본질적으로 고온용 SMES의 개발이 필수적일 것으로 보인다.

2.3 전기 화학에너지 저장시스템 (chemical energy storage: electrochemical)

배터리는 가장 일반적인 전기 화학에너지 저장 기술이다. 현재 많은 배터리 기술들이 소비시장에 나와

있으며, 앞으로도 더 많은 새로운 배터리 기술들이 시장에 진출할 예정이다. 이렇듯 배터리는 일상생활과 가장 밀접해있는 ESS기술이라 해도 과언이 아니다. 배터리에서는 일반적으로 양극에서 음극으로 전자의 흐름이 일어나는 과정으로 작동한다. 전기적으로 중성상태를 유지하기 위해 양이온은 전해질 속에서 전자와 같은 방향이지만 다른 통로를 통해 흐르게 되고 결국 배터리는 단락되지 않는다. 배터리가 방전되는 동안 전자와 양이온의 움직임을 통해 다른 장치에 전압을 인가해줄 수 있으며, 전자와 양이온이 외부 에너지 자원을 받아 방전의 반대로 움직이는 과정을 통해 에너지 저장이 이루어진다. 태양에너지를 예를 들면, 태양이 외부 에너지 자원으로써 태양전지에 전력을 공급해주면 배터리의 충전 매커니즘을 따르게 된다. 결국 태양에너지는 전기 화학적 에너지로서 저장된다.

표 4는 재생에너지의 저장장치로 사용가능하여 주목받고 있는 주요 배터리 기술들의 특성이다 [14]. 각각의 배터리의 대한 충/방전 시 anode와 cathode에서 일어나는 화학반응, 에너지 밀도, 수명 등을 보여주고 있다. 배터리는 저에너지 밀도를 가지며 에너지 밀도는 배터리를 구성하는 물질의 물리적 특성에 의해 결정된다. 대부분의 배터리 기술의 진보는 전력 밀도와 수명에서 이루어진다. 전력 밀도는 배터리에서 추출될 수 있는 에너지 양이며 수명은 충/방전 횟수를 말한다. 일반적으로 배터리의 출력은 충/방전의 반복에 의해 방전심도가 80%가 되면 초기 효율의 20%까지 떨어진다. 따라서 배터리의 전력 밀도와 수명을 연장시키기 위해서는 나노영역에서의 새로운 배터리 구조 설계가 필요할 것이다 [15].

2.3.1 Li-ion battery

산화물 양극, 탄소전극 음극, 전해질로 이루어진 리튬이온 배터리 (Li-ion battery)는 이온화 경향 차이가 큰 두 전극의 전해질을 산화/환원 반응을 이용해 전자의 이동현상을 이용하는 배터리다.

그림 4에서는 리튬이온 배터리의 충전/방전 매커니즘을 도식화하였다. 여러 이차전지 가운데 에너지 밀도가 가장 우수한 리튬이온전지는 탄소계 음극, 리튬계 양극, 전해질로 구성되어 있다. 배터리 내부에서의 화학반응에 의해 충전 시에 산화물 양극 ($LiCoO_2$)에서 리튬이온 (Li^+)이 빠져나와 음극인 탄소전극 (graphite)로 이동한다.

Table 4. Characteristics of major battery technology.

Battery	Anode	Cathode	Voltage (V)	Energy density $Wh \cdot kg^{-1}$	Cycle life
Lead—acid [16,17]	$Pb+SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4+2e^-$	$Pb+4H^++SO_4^{2-}+2e^- \rightarrow PbSO_4+2H_2O$	2.1	35	800
Nickel—alkaline [17,18]	$M+2OH^- \rightarrow M(OH)_2+2e^-$	$2Ni(OH)_2+2H_2O+2e^- \rightarrow 2Ni(OH)_2 \cdot 2OH^-$			
	M=Cd		1.3	35	700~2,000
	M=Zn		1.6	70~120	500
	M=Fe		1.4	30~50	3,000
	or	$2MH+OH^- \rightarrow 2M+H_2O+2e^-$		1.2	75
or	$H_2+2OH^- \rightarrow 2H_2O+2e^-$		1.2	60	6,000
Lithium-ion [17,18]	$LiC_6 \rightarrow Li^++e^-$	$MO_x+Li^++e^- \rightarrow LiMO_x$ (M= Co, Ni, Mn, V)	2.5~4.5	150	1,200
High T-sodium [17,18,20]	$2Na \rightarrow 2Na^++2e^-$	$2Na^++2e^-+xS \rightarrow Na_2S_x$	2.1	170	1,800
		or $2Na^++2e^-+NiCl_2 \rightarrow Ni+2NaCl$	2.6	115	
Liquid flow [17]	$Zn \rightarrow 2Zn^{2+}+2e^-$	$Br_2+2e^- \rightarrow 2Br^-$	1.3		1,000
	or $V^{2+} \rightarrow V^{3+}+e^-$	or $VO_2^++2H^++e^- \rightarrow VO_2^++H_2O$	1.6	29	
Metal—air [17,21,22]	$Zn \rightarrow 2Zn^{2+}+2e^-$	$O_2+2H_2O+4e^- \rightarrow 4OH^-$	1.2	300	0

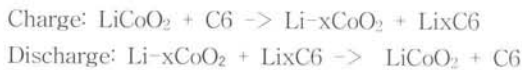
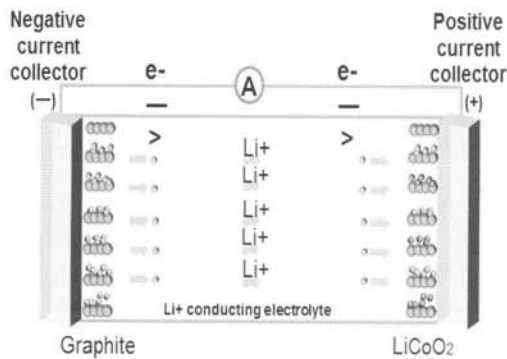


Fig. 4. Schematics of Li on rechargeable battery.

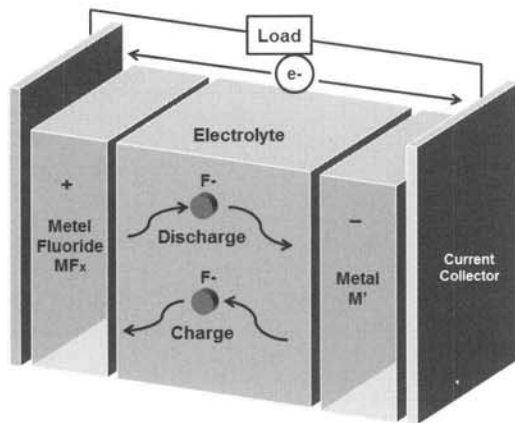
방전 시에는 음극인 탄소전극 속에 있는 리튬이온이 빠져나와 양극으로 이동하는 원리이다. 리튬이온이

음극과 양극 사이를 이동하면서 충/방전이 여러 번 이루어지는 대표적인 이차전지이다.

현재 음극소재로는 흑연 (graphite)이 많이 사용되고 있으며, 0.1 V의 낮은 전기 화학적 환원전위를 가진다. 충/방전 과정 시 안정된 구조로 높은 에너지밀도를 낼 수 있는 장점이 있다. 하지만 흑연의 구조적 특성상 탄소원자 여섯 개 사이에 최대 하나의 리튬이온만이 자리할 수 있다 (Li_xC_6). 이론 용량이 약 372 mAh/g으로 제한되어 있어, 고용량이 요구되는 차세대 이차전지 기술에 적용하기에는 한계가 있다 [23].

차세대 음극 소재로는 실리콘이 주목받고 있으며, 약 0.4 V의 전기 화학적 환원전위, 이론적으로 약 4,200 mAh/g의 값을 가진다. 실리콘은 리튬이온의 삽입과 탈리 시에 약 400%의 큰 부피 변화 발생한다. 이러한 부피변화에 의해 발생하는 음극활물질의 분쇄, 집전체와 접촉이 떨어지는 문제, 활물질과 전해질의 분해 사이의 불안정한 계면층이 형성되는 문제들은 실리콘 음극소재로 적용되기 힘든 치명적인 문제로 알려져 있다.

2.3.2 Fluoride ion battery (FIB)



음극 : $xe^- + MF_x \rightarrow M + xF^-$

양극 : $xF^- + M' \rightarrow M'Fx + xe^-$

Fig. 5. FIB based ESS mechanism model.

스탠포드 연구팀은 실리콘을 나노선으로 성장시켰을 경우, 노선이 가지는 유연함과 부피 팽창을 할 수 있는 빈 공간을 제공하기 때문에 부피 팽창에 의한 비가역적인 충/방전을 극복할 수 있는 연구를 보고하였다 [24]. 리튬이온 배터리는 가볍고 높은 에너지 밀도, 높은 충/방전 효율을 가지고 있으며 대용량 에너지 저장용 기술로 개발하여 실증하는 단계이다. 안정성 문제 (폭발방지 회로) 및 효율 등이 해결 과제로 남아있다. 배터리의 충/방전 수명 및 효율 향상, 안정성 확보, 경제성 등의 문제를 극복하여, 차세대 리튬이온전지의 개발을 위한 연구개발이 필요할 것으로 보인다. 불소 음이온을 이용한 고효율의 에너지 밀도를 가지는 fluoride ion battery의 양극에서는 방전과정 동안 열역학적으로 안정되며 자발적인 산화 환원 반응으로 생성된 전자들이 생성된다. 이러한 전자들은 외부와의 전기회로를 통하여 이동하게 되고 음극 전극 물질들과 재결합을 한다. 이때 불소 전극은 전극 M으로부터 전자를 가지고 오는 과정을 거친다. 방출된 불소 음이온들은 음극을 떠나서 전해질로 이동하여 양극의 M' 전극과 반응하여 불소전극 M'Fx를 생성하며 다음과 같이 모델링을 할 수 있고, 그림 5는 이러한 과정을 도식적으로 보여주고 있다 [25].

기존의 배터리보다 훨씬 향상된 성능을 보유하고 있는 fluoride ion battery는 Li-ion 배터리의 10배에 달하는 에너지 밀도를 목표로 개발 중에 있다.

2.3.3 Super capacitors

수퍼 캐패시터 (super capacitor)는 축전용량이 큰 캐패시터로 울트라 캐패시터 (ultra capacitor)로 불리기도 한다. 수퍼 캐패시터는 전극과 전해질 계면에서의 이온 흐름 혹은 화학반응에 의한 축전현상을 이용한다. 이러한 매커니즘은 높은 충방전 효율, 큰 축전용량과 반영구적인 사이클 수명을 가능하게 한다.

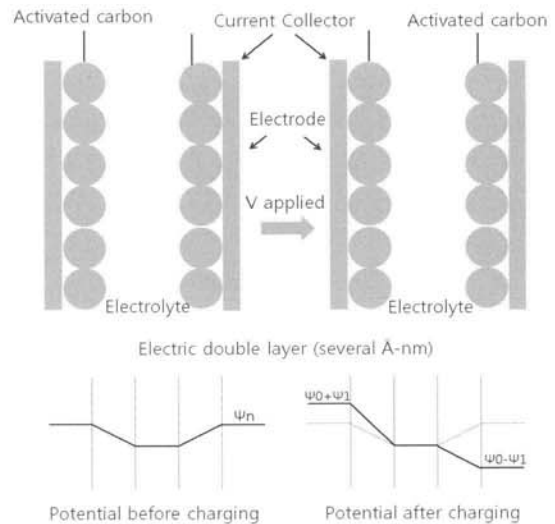


Fig. 6. Charge and discharge mechanism of EDLC.

수퍼 캐패시터는 구성물질과 축전 매커니즘에 의해 전기이중층 캐패시터 (electric double layer capacitor, EDLC)와 의사 캐패시터 (pseudo capacitor)로 나뉜다. 일반적으로 상용화가 많이 되어있는 전기이중층 캐패시터를 사용한다 [26]. 전기이중층 캐패시터는 특수 활성탄을 전극으로 사용하여 전극과 전해질의 계면에 형성되는 축전현상을 응용한 것이다.

그림 6은 전기이중층 캐패시터의 충방전 매커니즘으로 활성탄 전극과 전해질 이온, 외부회로를 통한 전자의 움직임을 보여주고 있다. 전극이 음 혹은 양 전하를 띠 경우 표면에 음이온 혹은 양이온이 배열된다. 이 전하의 배열에 의해 전기이중층이 발생하며, 이때 저장되는 용량을 전기이중층 비축전용량이라 한다. 전하분리 및 산화환원 반응의 원리를 이용한 수퍼 캐패시터는 많은 양의 전기에너지를 저장 및 방출하는 소자로 각광받고 있으며, 더 높은 효율을 위해 활발한 연구가 진행 중이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 차세대 에너지 저장시스템을 위한 공정 및 물질

3.1.1 고효율 전기 화학에너지 저장시스템 개발을 위한 탄소 기반 신소재

탄소체인 흑연 (graphite)은 독특한 층상구조로 인해 리튬이온전지의 음극물질로 사용되고 있다. 하지만 제한적인 용량과 충/방전 횟수로 인해 차세대 물질로서 한계에 이르렀다. 이러한 한계를 극복하기 위해 탄소원자의 결합물인 그래핀이 각광받고 있으며, 전기 화학적 특성을 이용하여 리튬 이온전지의 음극, 슈퍼 캐패시터의 전극 등의 에너지저장장치에 활용할 수 있도록 다양한 연구가 진행되고 있다 [27-30].

그래핀은 탄소원자들이 2차원 상에서 sp^2 결합에 의한 벌집격자 배열을 이루면서 원자 한 층의 두께를 가지는 반금속성 물질이다. 3차원으로 적층하면 흑연 (graphite) 구조를, 1차원적으로 말리면 탄소 나노튜브 (carbon nanotubes, CNT), 0차원의 공 모양 (buckyball)을 이루는 물질로 다양한 저차원 나노 현상을 연구하는 데 모델이 되는 중요한 물질이다.

구조적, 화학적으로 매우 안정되어 있으며, 뛰어난 열전도도와 전도체로서의 특징을 갖고 있다 [31]. 기존 반도체의 경우 표면의 비결합 원자들과 결정구조의 결함은 저항을 발생시키고, 이는 나노소자 크기의 효율의 한계로 이어지지만, 그래핀은 원자 하나의 두께를 가지면서도 상대적으로 표면 결함이 적고 양자역학적 구조 특성으로 인해 매우 우수한 전도성을 보인다. 그래핀은 리튬을 무질서하게 배열된 그래핀 층 사이에 저장할 수 있기 때문에 흑연의 용량보다 확장 가능하다 [32]. 그래핀의 전극 소재 활용에 관한 연구는 그래핀 단일층을 많이 포함하고 있는 소재를 전극으로 사용하는 것이 주로 이용되며, 그래핀이 장영역으로 배향된 경우 (241 mAhg^{-1})보다 임의로 응집된 경우가 더 큰 용량을 저장할 수 있다고 알려져 있다 [33]. 그래핀을 리튬이온전지용 전극으로 활용하는 경우로 이중 화합물과의 복합체를 형성하는 방법이 주로 사용되고 있다. 이중 화합물과의 복합화를 통해 특성 보완, 상승 효과 등을 목적으로 사용되는 방법이다. 그래핀과 복합화로 사용되는 복합소재는 금속도핑 (B 도핑 [34]), 복합체 (Sn [35], Si [36]), 탄소 및 고분자 소재와 복합체 (CNT, C60 복합체 [37]), 전도성 고분자 polyaniline 복합체 [38]) 등이 있다.

또한, 금속산화물 (TiO_2 [39], SnO_2 [40], CoO_4 [41])

과의 복합체 제조를 통한 전기 화학적 특성을 이용하는 방법도 있으며, 특히 TiO_2 를 사용하는 고속 충방전 효율에 대한 연구가 가장 활발히 진행되고 있다.

그래핀은 에너지 저장장치로 각광받는 슈퍼 커패시터에도 적용 가능성이 높은 것으로 알려졌다. EDLC 전극으로 그래핀을 응용할 경우, 층간 분포에 의존한 유효 표면적, 활성탄에 비해 낮은 전기 저항도 등의 장점이 있다. 실제로 다양한 방법의 연구를 통하여 슈퍼 커패시터의 활용 가능성을 확인하였다. 그래핀 옥사이드를 hydrazine 환원제로 환원시켜 그래핀 시트 응집체를 사용하여 153 F/g 정도의 높은 비축전용량을 얻는 방법 [42], 그래핀 옥사이드의 환원시간을 72시간으로 늘리고 400°C 의 열처리를 통해 전류밀도 100 mAg^{-1} 조건에서 205 Fg^{-1} 의 비축전용량, 1,200 회의 용량 유지율 90%를 얻는 방법이다 [43]. 또한, 그래핀 복합체 또한 높은 전도성 고분자 polyaniline 과 나노 복합체를 슈퍼 커패시터 전극으로 사용한 결과, 높은 비축전용량을 보여 슈퍼 커패시터의 전극으로서의 가능성을 확인할 수 있었다 [40,41].

3.1.2 전기 화학 ESS 개발을 위한 공정 기술

ALD (atomic layer deposition)는 박막증착 기술로 원자 단위의 박막 형성을 통해 매우 얇은 막을 제어할 수 있으며, 박막의 균일성을 유지할 수 있는 기술이다. 기존의 가스의 화학반응으로 형성된 입자들을 기판의 표면에 증착시키는 CVD와는 다르게 원자층을 한 층씩 늘려서 성장시킬 수 있다.

ALD 기술은 현재 사용되는 CVD, PVD 등의 기존 증착 기술보다 뛰어난 장점을 가지고 있다. 첫 번째는 공정온도이다. CVD는 대부분 600°C 이상의 높은 온도에서 증착이 이뤄지는 반면 ALD는 300°C 이하의 낮은 온도에서 이루어진다. 두 번째는 원자 단위의 박막 증착 기술이다. 원자 단위로 막을 제어 가능하기 때문에 매우 얇은 막을 형성할 수 있으며, 불순물의 함량 또한 낮다. 세 번째는 높은 종횡비 (aspect ratio)에서의 뛰어난 단차 피복성 (step coverage)이다. 이러한 장점을 기반으로 한 ALD 기술은 반도체에서의 gate insulator, metal barrier 등과 같은 수 나노 단위의 제어가 가능한 공정에 적용되고 있다. 또한, 전기 화학에너지 저장시스템에서 중요한 요소인 큰 축전용량, 신뢰성, 높은 에너지변환 효율 등을 보장할 수 있는 새로운 공정 기술로 연구를 진행 중이다 [44,45]. ALD의 증착원리는 2가지 precursor를 사용하여 표면

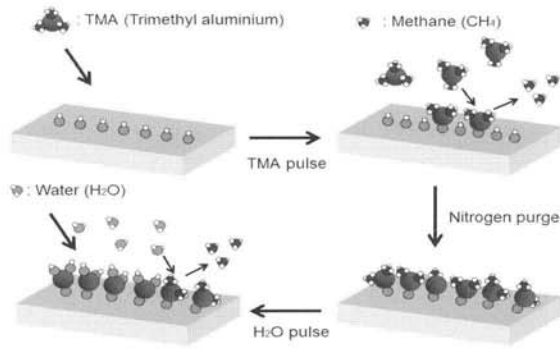


Fig. 7. Scheme of atomic layer deposition by using Al_2O_3 ALD.

에 반응물을 증착하며 self-limiting 및 surface reaction의 특성을 이용해 원자 단위로 박막을 증착하는 것이다. 불활성기체 (Ar , N_2)에 의해 분리되어진 반응물을 웨이퍼 위에 공급함으로써 하나의 원자층이 증착되며, 원하는 두께를 얻기 위해 반복적인 과정으로 증착한다. 즉, ALD는 반응 기체가 기상 반응에 의해 박막이 증착되는 CVD와는 다르게, 반응물이 기판과 화학 흡착을 한 후 제 2의 기체가 흘러들어 기판 위에서 화학 흡착이 일어나며 박막을 형성하는 증착 방법이다.

그림 7은 ALD를 이용한 Al_2O_3 의 증착 과정이다 [46]. 먼저 (1) 웨이퍼에 H_2O 가 공급되면 표면과 화학 흡착이 일어난다. 원자층을 형성하면 더 이상 반응을 하지 않는 자기 제한적 반응 (self-limiting reaction) 상태가 된다. (2) 불활성 기체를 이용해 잉여 반응물을 날리는 purge 과정을 통해 H_2O 를 제거한 후, (3) TMA (trimethyl aluminum)를 공급하게 되면 표면과 흡착된 반응물과 화학 흡착하게 된다. (4) 원자층을 형성하면 자기 제한적 반응 (self-limiting reaction) 상태가 되며, purge 과정을 통해 TMA를 제거한다. (1)~(4)까지의 과정이 하나의 사이클이며, 이러한 사이클을 반복하여 원하는 두께 만큼 박막을 성장시킬 수 있다.

초창기 ALD의 경우 다른 증착기술에 비해 여러 단계의 공정으로 인해 장시간 소요되어 양산공정에는 부적합한 기술로 판단되었다. 현재는 사이클 시간을 줄이거나 다수의 웨이퍼를 동시에 증착하여 공정시간을 단축하여 양산성을 보장하는 in-line ALD, high-rate ALD 등 다양한 기술이 개발되고 있다 [47,48]. 이러한 ALD 기술을 이용해 얇은 막의 증착을 위한 일부 양산공정에 응용하는 연구가 진행 중에 있다.

4. 결론

현재 전세계적으로 직면한 에너지 문제는 시간이 갈수록 이슈화될 전망이다. 정보기기의 발전으로 급증하는 에너지 수요와 화석연료의 고갈, 환경오염 문제는 새로운 에너지시스템의 발전을 촉구하고 있다. 새로운 에너지 기술로 신재생에너지와 스마트 그리드 사업이 추진 중이지만 예상되는 에너지 수요를 감당하기에는 한계가 있다. 기존의 에너지 발전 시스템으로 부족한 전력수요를 보완하기 위한 기술로 에너지 저장시스템이 각광받고 있다. ESS는 에너지 저장시스템으로 전력수요가 적을 때 유휴전력과 에너지를 저장해 둔 후, 전력수요가 클 때 저장된 전력을 사용하는 기술이다. 이러한 ESS는 전력 예비율을 높여 에너지 품질 (quality)과 효율 (efficiency)을 높이는 장점을 제공하며 차세대 에너지 저장 시장을 개척할 만한 잠재력을 지닌 기술로 급부상하고 있다.

ESS연구는 앞에서 소개한 ESS기술의 상용화와 더불어 차세대 소자와 공정 기술의 연구를 통해 활발히 이루어질 것으로 예상된다. 탄소원자의 복합체로 높은 전기 화학적 특성을 가지는 그래핀, Å단위로 high uniformity한 증착이 가능한 ALD 기술은 차세대 이차전지 및 슈퍼 커패시터에 적극적으로 활용될 전망이다. 전세계적인 관심 속에서 ESS는 발전하고 있으며 향후 대표적인 에너지 관리 시스템으로 성장할 것이라 예상된다. 가까운 미래의 ESS는 에너지의 생산과 소비를 조절하는 효과를 통해 궁극적으로 전력에 대한 수요자, 공급자 모두를 위한 에너지시스템의 미래가 될 것이다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음 (This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2012).

REFERENCES

- [1] N. S. Lewis and D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 103, 15729 (2006).
- [2] M. I. Hoffert, K. Caldeira, A. K. Jain, E. F. Haites,

- L.D.D. Harvey, S. D. Potter, M. E. Schlesinger, S. H. Schneider, R. G. Watts, T.M.L. Wigley, and D. J. Wuebbles, *Nature*, 395, 881 (1998).
- [3] D. G. Nocera, *Daedalus*, 135, 112 (2006).
- [4] D. Abbott, *Proc. IEEE*, 98, 42 (2010).
- [5] D. J. C. MacKay, *Sustainable Energys-Without the Hot Air* (UIT Cambridge, Cambridge, UK, 2009).
- [6] K. Caralis, A. Rados, and Zervos, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 2221 (2010).
- [7] Z. Glasnovic and J. Margeta, *Renewable Energy*, 34, 1742 (2009).
- [8] P. Denholm, *Renewable Energy*, 31, 1355 (2006).
- [9] P. Atkins, *Physical Chemistry, 6th ed.* (Freeman, New York, 1998).
- [10] H. Lund, G. Salgi, *Energy Conversion and Management*, 50, 1172 (2009).
- [11] B. Bolund, H. Bernhoff, and M. Leijon, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 11, 235 (2007).
- [12] R. J. Loyd, S. M. Schoenung, T. Nakamura, W. V. Hassenzahl, J. D. Rogers, J. R. Purcell, D. W. Lieurance, and M. A. Hilal, *IEEE Trans. Magn.*, 23, 1323 (1987).
- [13] W. V. Hassenzahl, D. W. Hazelton, B. K. Johnson, P. Komarek, M. Noe, and C. T. Reis, *Proc. IEEE*, 92, 1655 (2004).
- [14] M. R. Palacín, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 2565 (2009).
- [15] P. G. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47, 29 (2008).
- [16] R. M. Dell, D. A. J. Rand, *Understanding Batteries* (Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2001).
- [17] S.F.J.J. Flipsen, *Power Sources*, 162, 927 (2006).
- [18] A. K. Shukla, S. Venugopalan, and B. J. Hariprakash, *Power Sources*, 100, 125 (2001).
- [19] A. Ritchie and W. J. Howard, *Power Sources*, 162, 809 (2006).
- [20] J. L. J. Sudworth, *Power Sources*, 11, 143 (1984).
- [21] Y. C. Lu, H. A. Gasteiger, M. C. Parent, V. Chiloyan, and Y. Shao-Horn, *Electrochem. Solid State Lett.*, 13, A69 (2010).
- [22] C. Chakkaravarthy, A. K. Abdul Waheed, and H.V.K.J. Udupa, *Power Sources*, 6, 203 (1981).
- [23] M. Armand and J. M. Tarascon, *Nature*, 451, 652 (2008).
- [24] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, and X. F. Zhang, *Nature Nanotech.*, 3, 31 (2007).
- [25] M. A. Reddy and M. Fichtner, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 17059 (2011).
- [26] J. R. Bolton and D. O. Hall, *Annu. Rev. Energy*, 4, 353 (1979).
- [27] N. A. Kaskhedikar, *J. Maier, Adv. Mater.*, 21, 2664 (2009).
- [28] M. H. Liang, B. Luo, and L. J. Zhi, *Int. J. Energy Res.*, 33, 1161 (2009).
- [29] M. Liang and L. Zhi, *J. Mater. Chem.*, 19, 5871 (2009).
- [30] M. Pumera, *Chem. Record*, 9, 211 (2009).
- [31] Y. Si and E. T. Samulski, *Chem. Mater.*, 20, 6792 (2008).
- [32] I. Mukhopadhyay, N. Hoshino, S. Kawasaki, F. Okino, W. K. Hsu, and H. Touhara, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A39 (2002).
- [33] S. Gautier, F. Leroux, E. Frackowiak, A. M. Faugere, J. N. Rouzaud, and F. Beguin, *J. Phys. Chem.*, 105, 5794 (2001).
- [34] X. Wang, Z. Zeng, H. Ahn, and G. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 183103 (2009).
- [35] G. Wang, B. Wang, X. Wang, J. Park, S. Dou, H. Ahn, and K. Kim, *J. Mater. Chem.*, 19, 8378 (2009).
- [36] S. L. Chou, J. L. Wang, M. Choucair, H. K. Liu, J. A. Stride, and S. X. Dou, *Electrochem. Commun.*, 12, 303 (2010).
- [37] E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo, and I. Honma, *Nano Lett.*, 8, 2277 (2008).
- [38] A. V. Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram, *Chem. Mater.*, 21, 5004, (2009).
- [39] D. Wang, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, D. Hu, C. Wang, L. V. Saraf, J. Zhang, I. A. Aksay, and J. Liu, *ACS Nano*, 3, 907 (2009).
- [40] S. M. Paek, E. Yoo, and I. Honma, *Nano Lett.*, 9, 72 (2009).
- [41] S. Yang, G. Cui, S. Pang, Q. Cao, U. Kolb, X. Fang, J. Maier, and K. Mullen, *ChemSus Chem.*, 3, 236 (2010).
- [42] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, 8, 3498 (2008).
- [43] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, and Y. Chen, *J. Phys. Chem.*, C113, 13103 (2009).
- [44] Q. Peng, J. S. Lewis, and Paul G. Hoertz, J. T. Glass, and G. N. Parsons, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 30, 010803 (2012).
- [45] R. Shah, N. Mithulananthan, and R. C. Bansal, *Appl. Energ.*, 96, 235 (2012).
- [46] X. Meng, X. Q. Yang, and X. Sun, *Adv. Mater.*, 24, 3589 (2012).
- [47] F. Werner, W. Stals, R. Görtzen, B. Veith, R. Brendel, and J. Schmidt, *Energy Procedia*, 8, 301 (2011).
- [48] E. D. Litta, P. E. Hellström, C. Henkel, S. Valerio, A. Hallén, and M. Östling, *J. Electrochem. Soc.*, 160, D538 (2013).