

전력저장용 연속전지의 개발방향 및 현황

\* 천명학, 김규태, 박진철, 김호용, 고요, 엄영창  
(세원) (KERI) (KEPCO)

The current status and direction of development of lead acid battery for electric energy storage system.

\* M.H. Chon, K.T. Kim, J.C. Park, H.Y. Kim, Yo Ko, Y.C. Rom

ABSTRACT

For the battery energy storage system (BESS), battery is one of most important parts. Various new type batteries for load shifting are under developing. The lead acid battery technology status such as structure, charge and discharge characteristics, life cycle etc. is reviewed and research trend is also introduced.

1. 서론

대용량 축전지 시스템에 의해 OFF-PEAK 시의 잉여 전력을 전기 화학적 반응을 통하여 충전하여 PEAK 시에 방출하는 LOAD LEVELLING SYSTEM 의 bat대리는 크게 2개의 그룹으로 대분되어진다.

첫째, 현재까지 실용화된 Lead-Acid, Ni-Cd 및 Ni-Fe 등의 전지를 개량하는 것을 목표로 하는 Near-Term Battery 와

둘째, 아직 실용화는 되지 않았으나, 실험실적으로 증명된 Na-S, Zn-Cl, Zn-Br, Fe-Cr 계 Redox 및 기타의 전지 즉, Advanced Battery 가 있다.

현재 미국에서는 D.O.E 를 중심으로 Argon 연구소, Gould, Exide 등의 유수의 회사가 참여하고, 일본에서는 봉산성을 중심으로 Moon Light Project 에 의해 Yuasa, GS, Furugawa, Meidensha 등 유수의 회사가 참여하여 이들

개량 및 신형전지를 개발하고 있다.

Europe 역시 Near Term 및 Advanced Battery를 개발하고 있으며, 현재 Near Term Battery 중 Lead-Acid Battery 를 사용한 시스템은 미국의 Exide Battery가 Chino 에서 10MW급으로, 독일의 HAGEN Battery 가 Berlin 에 8MW급으로, 일본의 GS 가 타즈미에 1 MW 급으로 각각 실증 시험중에 있다.

따라서 개량형 화학 전지의 개발과 이를 이용한 전력저장시스템의 개발을 통하여 균 일한 방전 및 충전을 통하여 에너지 절약, 발전효율향상, 안전운전 등에 기여할 수 있으며

석탄 및 원자력 발전소와 같이 대형발전소 운전개선과 산업의 발달과 생산수준의 향상에 따른 발전효율면, 안전운전면, 에너지 절약면 등의 효과를 위한 본 개량형 연속전지의 연구 개발은 매우 중요하고 시급한 실정이다.

현 시점에서는 양수 발전이 그 역할을 담당하고 있는데, 양수발전은 여러가지 제약 즉, 넓은 용지를 필요로 하는 입지 제약외에 원격지에 있어 송전 Loss를 수반하고, 장거리 송전선을 필요로 하는 것 등의 환경면, 경제성 측면, 기술면 등의 문제점을 안고 있어서 새로운 전력 저장방법이 대두되고 있으며, 여러 방식중에서 효율, 경제성, 기술개발의 전망, 건설공기 등의 면에서 개량형 납축전지 방식이 가장 적합한 것으로 평가된다.

2. 본 본

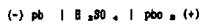
가. 원리와 구조

물질의 화학적 혹은 물리적 변화를 이용하여 이들의 변화에 따라 방출하는 에너지를 직접 전기에너지로 변환하는 장치를 전지라 한다.

일반적으로는 화학반응에 의해 생기는 에너지를 전기에너지로 변환하는 장치를 화학반응전지라 하며, 1차 전지, 2차 전지, 연료 전지등이 있고, 물리반응에 의해 생기는 에너지를 전기 에너지로 변환하는 장치를 물리반응 전지라 하며, 태양 전지, 원자력 전지 등이 있다.

화학 반응전지에서 2차 전지는 축전지라고도 하며, 화학반응이 가역적이라는 점에서 1차 전지와 구별된다.

여기에서는 연축전지에 대하여 검토하였다. 그 반응식은 다음과 같다.



(-)극 : pb + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ⇌ pbSO<sub>4</sub> + 2e<sup>-</sup> (E<sub>0</sub> = -0.3553V) -----(1)

(+)극 : pbO<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 2e<sup>-</sup> ⇌ pbSO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O  
(E<sub>0</sub> = +1.5852V) -----(2)

전체반응 : pb + pbO<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ⇌ 2pbSO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O  
(E<sup>0</sup> = E<sub>2</sub> - E<sub>1</sub> = 2.041V) -----(3)

E = E<sup>0</sup> -  $\frac{RT}{nF} \ln k$  (Nernst식) -----(4)

(n : 전자몰수, E : 이상기계 상수, T : 절대온도, F : Faraday 상수, k : 평형상수)

E = 2.041 +  $\frac{2.303 RT}{2F} \log \frac{a_{H^+}^4 \cdot a_{SO_4}^{-2}}{a_{H_2O}^2}$  -----(5)

(4)와 (5)식에 의하면, 방전시에는 황산이 소모돼서, 그의 농도가 떨어지고 따라서, 기전력은 저하된다. 황산 농도에 대한 개로전압과의 관계는 그림 1에 나와 있는 것처럼 비례 관계에 있음을 볼 수 있다.

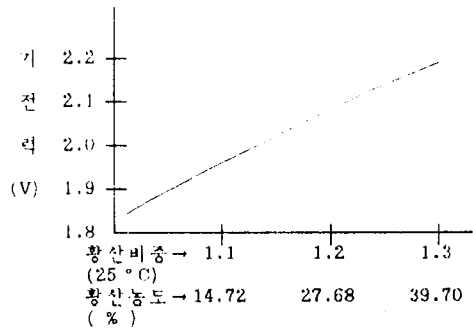


그림 1. 황산농도와 개로전압과의 관계

나. 연축전지의 구성

축전지를 구성하는 주요부품은 다음과 같다.

(1) 양극판 (Positive Plate)

축전지의 극판은 납, 안티몬등의 합금으로 된 기판(Grid)에 납 산화물의 분말(pbO<sub>2</sub>와 금속납의 혼합물)을 묽은 황산과 함께 혼합한 Paste를 도장하여 건조, 화성공정을 거쳐 과산화납의 반응 물질로 생성시킨 페이스트식 극판으로 되어 있다.

암갈색을 띠고 있는 pbO<sub>2</sub>는 산화된 납의 미립자가 무수히 많이 결합되어 있고 다공성이 풍부하며 입시간을 전해액이 자유로이 확산, 침투되도록 되어 있다.

(2) 음극판 (Negative Plate)

음극판은 기판과 활물질인 해면상 납(pb)으로 되어 있으며, 회색을 띠고 있다. 해면상 납은 다공성과 반응성이 풍부하며 전해액이 자유로이 확산, 침투되도록 되어 있다. 해면상 납은 오래 사용하고 있는 동안 수축, 경화하여 성능이 떨어지는 경향이 있기 때문에 이것을 방지하기 위하여 활물질중에 약간의 방축제가 배합되어 있다.

(3) 격리판 (Separator)

양극판과 음극판이 단락되어 에너지를 잃게됨을 방지하기 위하여 두 극판 사이에 비전도성인 다공질의 얇은 판을 끼워 주는 데 이를 격리판이라 부른다. 격리판의 재질은 강화섬유 (필프를 주재료 하고 합성수지로 강화한것) 미공성 고무, 합성수지 (PVC, PE) 등을 사용한다.

또, 양극판은 음극판에 비하여 활물질의 결합력이 약하여 기판에서 탈락되기 쉬우므로 직경 약 20μ의 유리섬유를 총횡으로 교차시켜 만든 Glassmat를 적당한 압력으로 양극판면에 부착시켜 양극 활물질을 지지하여 주기도 한다. Glassmat는 일반적으로 격리판과 함께 사용한다.

(4) 극판군 (Group of Plates)

극판군은 양극판군과 음극판군, 격리판, 극주 등으로 구성되어 있으며, 단로당(Cell당) 기전력은 약 2.0V의 전압을 발생한다.

이 전압은 극판의 크기나 매수에 관계없이 일정하다.

12V 형 축전지는 이 극판군이 전조안에 6개 직렬로 접속되어 있다.

(5) 전해액 (Electrolyte)

●순도 : 축전지에 사용하는 전해액은 순도가 높고 무색 무취의 정제 진한 황산 (KSM 1203의 3호 이상) 을 사용하되 정제수와 혼합하여 사용하여야 한다.

비중 : 축전지에 사용하는 묽은 황산의 비중은 보통액은 25 °C 에서 만충전 시 1.260 - 1.280을 사용한다.

●비중의 온도에 따른 변화 : 묽은 황산의 비중은 온도에 따라 변한다. 따라서, 전해액의 비중은 액온을 병기할 필요가 있다.

축전지에 보통 사용하는 비중 범위에서 비중의 온도 계수(온도 1 °C의 변화에 따른 비중의 변화율) 는 근사적으로 0.0007이다. 임의의 온도 t °C 에 서의 비중을 표준 온도로 환산하는 식은 아래와 같다.

$$S_{25} = S_t + 0.0007 (t - 25)$$

단, S<sub>25</sub> : 표준온도 25 °C로 환산한 비중

S<sub>t</sub> : t °C에서의 실측 비중

t : 묽은 황산의 온도 ( °C)

$$\bullet \text{방전량 (Ah)} = \text{축전지 용량 (Ah)} \times \frac{\text{만충전시 비중} - \text{측정비중}}{\text{만충전시 비중} - \text{방전종지 비중}}$$

축전지가 방전될 때 방전량에 비례하여 비중이 낮아진다.

따라서, 전해액의 비중을 측정하면, 충전상태를 알 수 있게 된다.

전해액의 비중과 충전상태의 일례를 표 1 에 적어 놓았다.

그러나, 축전지는 방전상태에서 사용하면 고장이 발생하는 경우가 많으므로 비중이 1.220 (25 °C)정도가 되면 보충전 하는 것이 좋다.

표 1. 전해액 비중과 잔존 용량

전해액 비중		잔존용량 (%)
A	B	
1.280	1.280	100
1.230	1.210	75
1.180	1.160	50
1.130	1.110	25
1.080	1.060	0

(주) A : 만충전시의 비중이 1.280 (25 °C)의 축전지 경우

B : 만충전시의 비중이 1.260 (25 °C)의 축전지 경우

● 전해액의 어는 점

전해액이 어는점은 전해액의 농도나

비중에 따라 변한다. 따라서, 어느점은 축전지의 방전량에 따라 다르게 된다. 그림 2.에서 보는 바와 같이 만충전 상태의 전해액은 어느점이 매우 낮으나, 방전된 축전지, 즉 비중이 1.10부근으로 내려간 축전지는 한냉지방에서 사용하는 전해액이 쉽게 얼게 된다. 한번 얼었던 축전지는 재사용이 불가능하므로 이점에 특별한 주의가 필요하다.

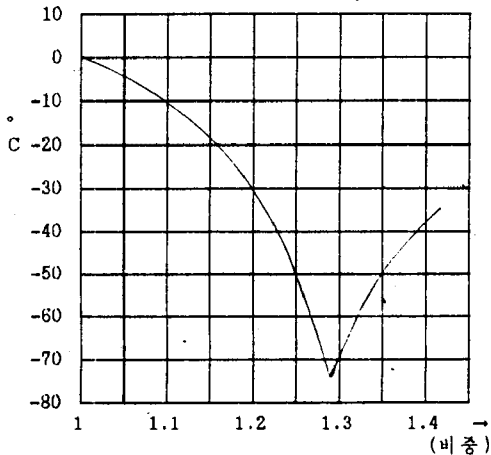


그림 2. 전해액의 농도와 비중에 따른 어는 점

(6) 전조 카바 ( Container and Cover)

전조는 극판군과 전해액을 저장하는 용기로 플라스틱 또는 에보나이트로 만들어 진다. 내부는 격벽(Partition)에 의하여 분할 되어 있고 전조의 밑부분에는 안장이 붙어 있다. 이 안장으로 극판군을 지지하고 동시에 극판에서 탈락된 활물질을 안장사이에서 수용하게 되어 있다. 카바는 축 전지 내부의 전해액이 새어나오지 않게 전조 윗부분을 COVER 하 것이며 주 액검 배기의 역할을 하는 액구가 설치되어 있다.

(7) 액구전 ( Filler Plug)

주액구는 축전지 내부에서 발생하는 가스에 의하여 올라오는 황산무를 여과하여 황산분은 축전지 내에 환류시키고 가스만을 배기공을 통하여 배기시켜 축전지 표면이 황산에 젖지 않도록 되어 있다.

축전지 표면에 황산이 묻어 있으면, 에너지가 새어나가는 원인이 되기도 하고 축전지 캐리어 및 금속 부품이 부식되기도 한다.

(8) 단자 (Terminal)

단자는 전기의 출입구이며 축전지 양단 Cell의 끝에 설치되어 있다.

(9) 봉구재 (Sealing Compound)

봉구재는 전조와 카바를 밀착시켜 새 전지로 보관중 외부와 공기를 차단하여 전지의 Dry 시동능력을 유지하며 사용시 전해액이 새지 않도록 한다.

에보나이트 전조의 경우에는 Epoxy Resin 또는 아스팔트 혼합물로 되어 있으며, 최근 합성수지 (PP)의 경우에는 열융착 (Heat Sealing)방법을 적용하여 봉구재를 사용하지 않는 경우가 많다. 다. 축전지의 제조 공정도

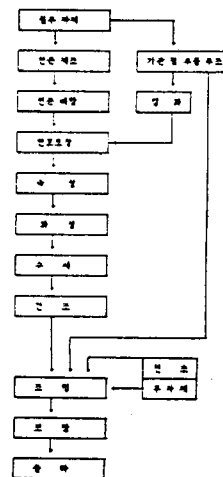


그림 3. 축전지의 제조 공정도

라. 납 축전지의 특성

에너지 저장용으로서의 납 축전지의 특성을 논하면 다음과 같다. 직류로서 충방전시킴에의 전형적인 충방전 곡선을 아래그림에 나타낸다. 이 충방전 곡선에 따르면, 충전제시와 같이 단자전압은 곡선AB를 따라서, 완만하게 상승하고 B점(충전종지전압)에 가까우면 가스발생이 심해서 전압은 급상승한다. 방전시는 수초간에 B'에 까지 전압이 급격히 강하여, 전압은 곡선 B'C'를 따라서 완만하게 저하하고, D점에 이르면 급격히 강하게 시작한다.

전지의 수명 및 실용성을 고려하여 초기전압 (B'점)의 대략 10-20 감소한 전압을 방전종지 전압 (D점)으로 하여 여기에서 방전을 중지한다. 전지를 연속적으로 방전하여, 방전 종지 전압으로 되기까지의 시간을 방전가능 시간 (지속시간, 방전수명)이라 하고, 이 시간에 방전한 전기량을 방전용량 (암페어아워 (Ah) 용량)이라 부르고 있다. 또 전지의 저장에너지량을 에너지용량 또는 Wh 용량이라고도 한다. 일반적으로 2차 전지는 방전용량이 크고, 단자전압이 높아 전압변동이 적은 것이 바람직하다.

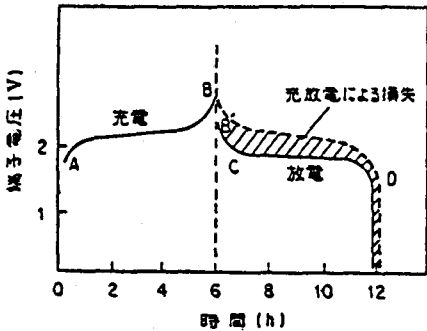


그림 4. 충방전곡선

충방전에 수반되는 전압변동이 비교적 큰 것이 전지의 단점이며, 인버터의 설계시 주의가 필요하다. 위그림의 방전곡선 상부의 사선 부분은 민적은 충방전에 의한 에너지 손실에 해당하며, 이 손실은 주로 열로서 소모된다.

이와같은 에너지손실때문에 충전에 사용된 에너지를 100 유효하게 이용할 수는 없다. 일반적으로 충전전압을  $E_c$ , 방전전압을  $E_d$ , 충전전류를  $I_c$ , 방전전류를  $I_d$ 라고 하면 충방전효율은 전압효율  $\eta_e$  전류효율  $\eta_i$ , 전력저장효율 (에너지효율)  $\eta_u$ 로 나타내고 각각 다음 식으로 정의 된다.

$$\eta_e = \frac{\frac{1}{T_d} \int_0^{T_d} E_d dt}{\frac{1}{T_c} \int_0^{T_c} E_c dt}$$

$$\eta_i = \frac{\int_0^{T_d} I_d dt}{\int_0^{T_c} I_c dt}$$

$$\eta_u = \frac{\int_0^{T_d} I_d E_d dt}{\int_0^{T_c} I_c E_c dt}$$

납 축전지인 경우,  $\eta_e$ 는 약 85  $\eta_i$ 는 약 90 따라서  $\eta_u$ 는 75로a 양수발전 방식의 효율과 같거나 높다. 대부분의 실용전지는 이보다 효율이 낮는데, 개발 중의 전력저장용 신행 2차전지에서는 70 이상의 효율이 기대되고 있다. 충방전에 의한 에너지 손실의 주요 원인은 내부저항에 기인하는 발열 (주로  $\eta_e$ 에 대응) 및 부반응에 의한 손실 (주로  $\eta_i$ 에 대응)이다.

그리고 전지는 충전상태에서는 자기방전에 의해 저장 에너지가 서서히 소모되는데 이것은 일일부하 변동조정을 목적으로 하는 한은 그다지 중요한 인자는 아니다. 공시 정격 용량 100Ah의 납 축전지를 10, 16, 23, 50A의 정격전류조건으로 방 전시킨 경우의 시간 및 방전 전기량에 대한 변화의 예를 그림 5와 그림 6에 나타 낸다.

그림에 따르면 부하전류의 증대에 따라, 방전용량도 50A로 방전시킨 경우는 10A 방전인 경우의 약 절반으로 감소한다. 이 전지는 대전류로 급속 방전시키면 정격 방전(10A)에 비해 방전용량 및 효율이 상당히 작아진다.

이와 같이 전지의 특성은 방전전류에 의해 대폭적으로 변화한다. 따라서 용량 결정에서 최적의 경제적 규모가 대두된다.

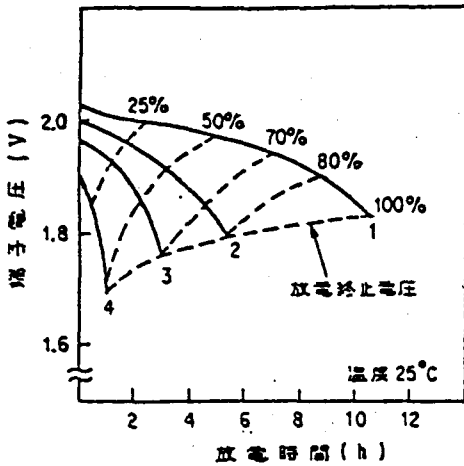


그림 5. 방전시간에 따른 전압변화

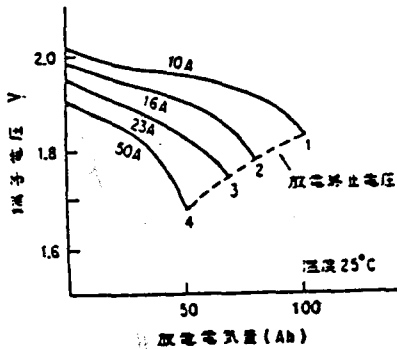


그림 6. 방전전류에 따른 전압변화

(그림중의 백분율은 방전심도를 표시)

- |           |         |
|-----------|---------|
| 1. I = 10 | 10시간 방전 |
| 2. I = 16 | 5시간 방전  |
| 3. I = 23 | 3시간 방전  |
| 4. I = 50 | 1시간 방전  |

마. 납 축전지의 수명

2차 전지의 수명은 사업 경제성에 직접 관련하므로 수명특성에 대하여 논하고자 한다. 충방전의 반복에 의해 전지특성이 규정의

특성치에 저하되기까지의 전지의 충방전 Cycle 수를 Cycle 수명이라 부른다. 전지의 수명은 전지의 사용, 상황에 따라 매우 다른데, 급속 충방전 및 전지용량의 한계 가까이까지의 방전 (Deep Discharge) 등에 의해 전지성능이 현저하게 저하하기 쉽다. 납 축전지의 방전 심도와 Cycle 수명과 관계는 대략 반비례 곡선이다. 또한 납 축전지의 에너지 밀도와 Cycle 수명과 관계도 반비례 관계 직선인데, 높은 에너지 밀도의 전지만큼 수명이 짧은 것을 알 수 있다.

극판에 Cu, Sb의 합금을 사용하여 전지성능을 향상시키고 있으며, 이 또한 수명과 같은 관계가 있으므로 많은 연구 대상이다. (국내 CSM 기술 도입 사용)

바. 유지 보수 특성

보수관리 시스템에 필요한 사항들을 아래에 열거한다.

- 1) 전지의 적정온도를 하기 위하여 전해액 교반장치 및 전지냉각장치
- 2) 보수관리의 적정화, 무인화, 원격제어를 도모하기 위하여 전 Cell 전압 측정

장치, 충방전 전력 감시 장치, 전지 과충전, 과방전 경보 장치, 전해액 비중, 액면온도 측정 장치 및 일괄 보수 장치등.

- 3) 시스템의 안전, 보호를 위한 Leak 검출 장치, 수소 가스 검출 장치, 고속 차단 기동 이상의 어느 것이나 작은 에너지로 운전할 수 있도록 개선되어야 하고, 신뢰성을 확보하는 것이 중요하다.

상기와 같은 조건을 갖추기 위한 연속전지 중요구성품의 특징은 아래와 같은 방식으로 개량되어질 것이다.

- 1) 부식이 심한 양극판에 복수한 합금을 사용해야 한다. (Sb 3 이상 및 기타 미량 원소 첨가)
- 2) Intercell Connector 에는 Voltage Drop 을 감소시키기 위해 Copper insert를 사용해야 한다.

- 3) 부식의 위험성을 막기 위해 Terminal 과 Connector 에는 Lead-Sealing을 해야 한다.
- 4) 충방전 수입성 효율을 높이기 위한 circulation system을 사용해야 한다.
- 5) 극판위로 전해액량을 유지하는데 필요한 특별히 큰 전조의 설계와 밀집된 극판 배열을 갖추어야 한다.
- 6) 양극판에는 Singel tube 구조를 사용하고, 음극판에는 CSM 격자판을 사용하는 추세이며, CSM 기판을 사용할 경우에는 다음과 같은 장점이 있다.
  - 음극판의 내부 저항 감소로 보다 좋은 전기 전도성을 가지고 있다.
  - 더 낮은 Joule 손실로 인한 단전지의 보다 좋은 에너지 효율을 가지고 있다.
  - 극판의 더욱 균등한 전류 밀도 분포 및 더욱 많은 활물질 이용률 (더욱 큰 용량), 더욱 향상된 Voltage Position 특히 방전시에 더욱 높은 전압을 가져올 수 있다.
  - 극판 아랫부분의 충전능력이 증가되어서 Sulfation 위험이 줄어든다.

이상과 같은 조건을 갖춘 개량형 축전지를 이용한 Load Levelling의 결과로 원자력이나 석탄 화력 발전소 등의 부하율이 향상되어져서, Base전원의 최고효율 정격 운전이 가능하게 되어서 에너지 효과를 창출할 수 있다.

또, Peak 시에는 석유 화력 Peak 전원 대신에 Base전원으로 부터 전력을 공급하는 것이 되기 때문에 에너지원의 큰 대체 효과가 기대된다.

더우기 전지 시스템은 환경 보존성이 좋고 도시내에 설치할 수 있기 때문에 송배전에 의한 전력 손실을 감소시켜서 송배전 설비의 감소를 가능케 한다.

### 3. 결 론

자원의 빈약한 우리나라에 있어서, 에너지

절약 효과나 석유 에너지 대체 방법은 급후 점점 중요성을 더해가고 있다. 또한, 대용량의 2차 전지 시스템의 개발은 (1) 전기, 화학 공업, 전동 공업, 전철 사업에 의한 직류, 대전력을 사용하는 분야 (2) 태양, 풍력, 해양 발전소 등 간헐적인 자연 에너지를 이용한 발전시스템의 적용을 확대시키는 효과는 유발할 수 있다. 국내의 동향을 살펴보면 에너지 저장의 중요성은 날로 심각하게 대두되고 있으며, 특히, 발전소의 대형화에 따라 화학전지이용 전력저장시스템 연구가 첨단전기 에너지 저장 시스템으로 대두되면서 전기 수요 패턴에 따른 최적 시스템화가 요구 되고 있다.

### < 참 고 문 헌 >

1. 일본, 兒玉踏雄, 전력 저장과 2 차 전지, 1981
2. 일본, 田川彌八郎, 연전지에 의한 전력 저장, 1981
3. "Elektrizitätswerk HAMMERMOHLE" seven years' experience of a Battery peak - Load compensation plant.
4. 사단법인 전자정보 통신학회 편찬 高村勳 외, "사용자를 위한 전지독본", 1988.
5. 전지전력 저장 시스템 구축 및 시뮬레이터 개발 (전력 계통에의 BESS 적용 연구), 1988.
6. 전지전력저장시스템 연구, 김영남외, 1988.
7. Lead-Acid Batteries, 1984, 세방전지(주).
8. Storage Battery, Vinal