등가 임피던스 모델을 이용한 슈퍼커패시터의 성능평가 방법

김상현, 최우진*
포스코 ICT, 숭실대학교*

Performance Evaluation of the Supercapacitor Using Equivalent Impedance Model

Sang-Hyun Kim, Woojin Choi*
POSCO ICT, Soongsil University*

ABSTRACT

슈퍼커패시터의 성능을 시험하기 위해 필요한 기존의 실험 방법들에는 충방전을 통한 커패시턴스의 측정, AC 임피던스법에 의한 등가직렬저항(ESR)의 측정 및 자연방전의 측정 등이 포함되는데, 이러한 방법들은 번거롭고 많은 시간을 소요하므로 대량 생산되는 슈퍼커패시터의 모든 셀의 특성을 파악하는데 사용하기는 곤란하다. 따라서 본 논문에서는 전기화학적 임피던스 분광법에 의해 슈퍼커패시터의 등가 임피던스 모델의 파라미터를 추출하고 이를 이용하여 슈퍼커패시터의 제반 특성들을 간접적으로 파악함으로써, 번거로운 여러 가지 실험 없이 전기화학적 임피던스 분광법만으로 슈퍼커패시터의 성능을 판별할 수 있는 새로운 방식을 제안한다.

1. 서 론

슈퍼커패시터는 많은 응용분야에서 다수의 셀을 이용한 모듈로 구성되어 사용된다. 슈퍼커패시터 모듈의 구성에 있어서 성능이 균일하지 못한 셀들이 사용될 경우 모듈의 성능이 최적화 될 수 없으며 사용 시 고장의 원인이 된다. 또한, 성능이 균일하지 못한 셀로 모듈이 구성될 경우 밸런싱 문제도 야기될 수 있다. 그러므로 생산 단계에서 불량한 셀을 선별하여 배제시키고 균일한 성능을 갖는 슈퍼커패시터를 출하시키는 것은 매우 중요하다. 그러나 슈퍼커패시터의 성능을 평가하기 위한 기존의 시험법은 많은 시간을 소요하는 작업이어서 생산되는 모든 셀에 적용하기는 곤란하며, 따라서 현재 제조사에서는 출고 단계에서 선별적인 시험만을 실시하고 있다.

본 논문에서는 슈퍼커패시터의 성능을 결정하는 대표적인 요인인 등가직렬저항, 정전용량, 자연방전률을 전기화학적 임피던스 분광법을 이용하여 평가하는 방법을 제안한다. 또한, 슈퍼커패시터의 임피던스 스펙트럼의 기하학적 특성을 이용하여 4개의 주파수에서 추출된 임피던스만으로 간단하게 슈퍼커패시터 등가회로의 파라미터를 추출하는 방법을 제안한다.

2. 슈퍼커패시터 평가 방법

2.1 DC Test

슈퍼커패시터의 성능을 측정하기 위해서 산업계에서는 생산 후 출하단계에서 각각의 셀을 대상으로 IEC 62391-1에 의거한 DC Test인 정전류에 의한 충방전 실험, DC저항 측정실험과 함께 24시간 이상의 방치를 통해 자연방전을 측정하고 있다. 하지만 이와 같은 방법은 장시간의 시험시간으로 인해 생산성의 현저한 저하를 가져오게 된다.

2.2 등가임피던스 모델을 이용한 성능평가

본 논문에서는 전기화학적 임피던스 분광법을 이용하여 슈퍼커패시터 등가 임피던스 모델의 파라미터를 추출하고 임피던스 스펙트럼 분석을 통하여 슈퍼커패시터 성능 평가 방법을 제안한다. 제안된 방법은 한 번의 실험을 통해 슈퍼커패시터의 등가 임피던스 모델의 다양한 파라미터를 한꺼번에 추출할 수 있으며, 추출된 모델의 파라미터와 슈퍼커패시터의 성능과의 상관관계의 분석을 통해 슈퍼커패시터의 성능을 명확히 파악할 수 있는 장점이 있다.

2.2.1 슈퍼커패시터의 등가임피던스 모델링

슈퍼커패시터 등가 임피던스의 주된 성분은 다공성 전극(Porous Electrode)의 임피던스 이다. 여기서 다공성 전극은 전해질 저항(Electrolyte Resistance) 성분 R_e와 CPE(Constant Phase Element)가 병렬 연결된 사다리 회로로 나타낼 수 있으며, 여기에 등가직렬저항 R_s를 더하여 슈퍼커패시터의 등가 임피던스는 식 (1)과 같은 수학식으로 모델링될 수 있다.[1]

$$Z_{SC} = \sqrt{\left(\frac{R_e}{(j\omega)^d Q_d}\right)} \coth\left(\sqrt{(j\omega)^d Q_d R_e}\right) \quad (1)$$

본 연구에서는 Maxwell 사의 대용량 슈퍼커패시터(2.7V 2600F)를 대상으로 SOC 100%에서 전기화학적 임피던스 분광법을 실시하고, 그 결과를 그림 1에 도시하였다.

2.2.2 등가직렬저항

슈퍼커패시터는 다공성 전극으로 이루어져 있기 때문에 등가 직렬저항과 순수한 커패시터로 나타낼 수 없다. 그러므로 주파수에 따라 실수 성분의 크기가 달라지며, 고주파에서의 고주파 등가직렬저항(HF ESR)과 저주파에서의 저주파 등가직렬저항(LF ESR)로 구분할 수 있다. 여기서 HF ESR은 R_s로 나타낼 수 있고 LF ESR은 $R_s+R_e/3$으로 나타낼 수 있다. 이는 그림 1에 나타내었다.

2.2.3 정전용량

슈퍼커패시터의 정전용량은 식 (2)와 같이 임피던스 스펙트럼의 허수 성분(Im Z)의 값을 이용하여 계산할 수 있다. AC Test에 있어서 섭동전류의 주파수에 따라 다공성 전극에 영향을 미치는 시간이 다르며, 0.01Hz이하에서야 일정한 값으로 수렴한다. 따라서 전기화학적 임피던스 실험 결과를 통해 정전용량 값을 추출할 경우 0.01Hz이하에서의 실험은 필수적이다.

$$Im\,Z = -1/2\pi fC \quad (2)$$

2.2.3 자연방전

슈퍼커패시터는 충/방전 직후 전극으로부터의 거리에 따른 전하의 농도 차와 흡착의 형태에 의해 반대 방향으로의 확산현상이 발생한다. 이러한 확산 반응은 슈퍼커패시터에서는 자연방전의 형태로 나타나게 되며, 슈퍼커패시터는 순수한 커패시터(C)로서 표현될 수 없고, 이는 슈퍼커패시터 등가회로 파라미터 d가 1보다 작은 형태인 CPE로서 나타난다. 그러므로 슈퍼커패시터 등가회로 파라미터 의 계수 d는 자연방전에 가장 많은 영향을 미친다. 그림 2에서는 V_{rated} 0%에서 100%까지 충전 후 전류를 차단했을 때 측정된 슈퍼커패시터의 전압과 시뮬레이션 결과를 비교하였다. 그림 2에서 보듯이 시뮬레이션 결과가 충전 전압뿐만 아니라 자연방전 현상도 잘 모사하고 있음을 알 수 있다. 그러므로 등가회로의 파라미터 d를 통해 슈퍼커패시터의 자연방전률을 계산할 수 있다.

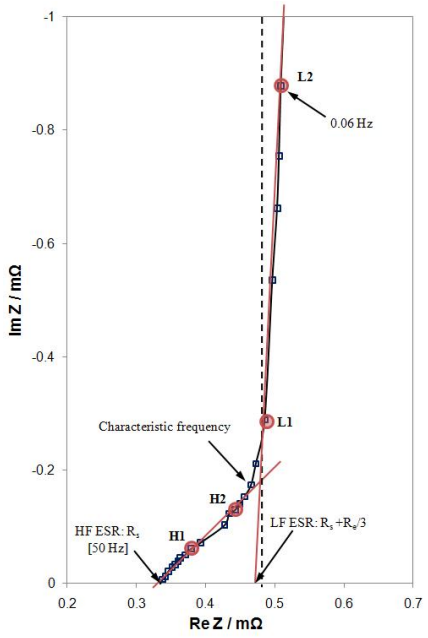

그림 1 SOC 100%에서의 슈퍼커패시터의 임피던스 스펙트럼과 슈퍼커패시터의 등가임피던스 모델의 기하학적 특성

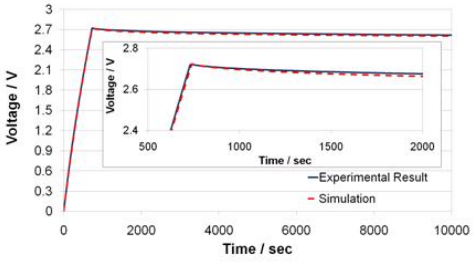

그림 2 슈퍼커패시터의 충전 및 자연방전전압과 시뮬레이션 결과

2.3 주파수 중첩법

전기화학적 임피던스 분광법에 소요되는 시간은 모든 측정 주파수들의 역의 합으로 계산되며, 많은 주파수의 임피던스 성분의 측정을 필요로 하고 0.01Hz이하의 성분이 요구되기 때문에 장시간이 소요된다. 그래서 본 논문에서는 슈퍼커패시터의 임피던스 스펙트럼의 기하학적 특성을 이용하여 4개의 주파수 성분만으로 파라미터를 추출할 수 있는 방법을 제시한다. 시험방법으로는 그림 3과 같이 4개의 주파수성분(H1, H2, L1, L2)을 더해서 슈퍼커패시터에 인가하고 측정된 전류 및 전압 파형으로부터 디지털 록인 앰프를 이용하여 4개의 인가 주파수에서의 임피던스 성분을 각각 계산한다. 주파수 중첩법은 가장 저주파 성분의 시험에 걸리는 시간만을 요하므로 실험 시간을 매우 단축할 수 있다.

HF ESR (R_s)는 그림 1에서와 같이 고주파수의 성분 H1과 H2의 주파수정보에서 얻어진 직선의 실수축과의 교점에서부터 얻어질 수 있다. 또한 LF ESR는 저주파수의 성분 L1과 L2의 주파수 정보에서 얻어진 직선의 실수축과의 교점에서부터 얻어질 수 있으므로, $R_s+R_e/3$의 관계에서 전해질 저항(Electrolyte Resistance) 성분 R_e의 파라미터를 추출할 수 있다.

또한 L1과 L2의 주파수정보에서 얻어진 직선과 그림 1에서의 90도 점근선과의 기울기로부터 'd' 파라미터 값을 구할 수 있으며, 그리고 가장 저주파수(L2) 에서의 임피던스 정보를 이용하면 Q_d 파라미터의 값을 구할 수 있다.

본 실험에서는 0.01, 0.1, 1 10Hz의 4개의 주파수를 이용하여 실험 하였으며, 그림 3과 표 1에서는 전 주파수의 임피던스 분광법으로부터 얻어진 결과와 4개의 주파수 중첩법으로 부터 얻어진 결과를 비교하였고, 두 실험의 결과가 매우 일치함을 알 수 있다.

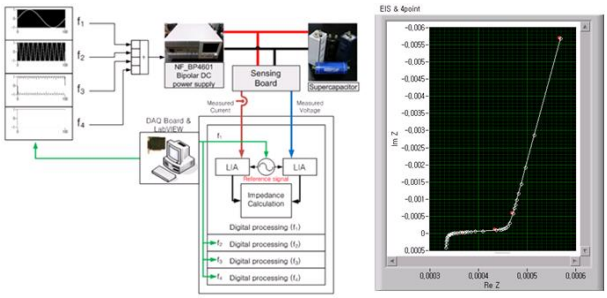

그림 3 주파수 중첩법의 개념도와 전 주파수 영역의 임피던스 분광법 결과와 주파수 중첩법의 결과 비교

표 1 전 주파수 영역의 임피던스 분광법을 통해 추출된 등가임피던스 모델 파라미터와 주파수 중첩법의 결과 비교

	R_s (mOhm)	R_e (mOhm)	Q_d	d
임피던스 분광법	0.3321	0.3816	2703	0.9878
주파수 중첩법	0.3382	0.3574	2699	0.9878

3. 결 론

본 논문에서는 전기화학적 임피던스 분광법을 이용하여 슈퍼커패시터의 등가 임피던스 모델의 파라미터를 추출하였고 등가 임피던스 모델의 파라미터와 슈퍼커패시터 성능의 상관관계 분석을 통하여 성능을 평가할 수 있는 방법을 제시하였다. 또한 주파수 중첩법을 이용하여 실험 시간을 획기적으로 단축할 수 있는 방법을 제시하였다. 본 논문에서 제시한 방법을 이용하면 슈퍼커패시터 출하 단계에서 보다 빠르고 정확하게 각 셀의 성능을 평가 분석하여, 성능이 좋은 모듈을 구성할 수 있을 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

[1] O. Bohlen, J. Kowal, D.U. Sauer, "Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors Part I. Experimental study and ageing model," *J.PowerSources*, vol. 172, pp. 468-475, 2007.