

전기이중층커패시터의 가속열화시험

정재한* · 김명수**†

한국산업기술시험원 신뢰성기술센터* · 수원대학교 산업정보공학과**

An Accelerated Degradation Test of Electric Double-Layer Capacitors

Jae Han Jung* · Myung Soo Kim**†

Reliability Technology Center, Korea Testing Laboratory* ·
Dept. of Industrial Information Engineering, The Univ. of Suwon**

Abstract

An electric double-layer capacitor(EDLC) is an electrochemical capacitor with relatively high energy density, typically hundreds of times greater than conventional electrolytic capacitors. EDLCs are widely used for energy storage rather than as general-purpose circuit components. They have a variety of commercial applications, notably in energy smoothing and momentary-load devices, and energy-storage and kinetic energy recovery system devices used in vehicles, etc. This paper presents an accelerated degradation test of an EDLC with rated voltage 2.7V, capacitance 100F, and usage temperature $-40^{\circ}\text{C} \sim 65^{\circ}\text{C}$. The EDLCs are tested at 50°C , 60°C , and 70°C , respectively for 1,750hours, and their capacitances are measured at predetermined times by constant current discharge method. The failure times are predicted from their capacitance deterioration patterns, where the failure is defined as 30% capacitance decrease from the initial one. It is assumed that the lifetime distribution of EDLC follows Weibull and Arrhenius life-stress relationship holds. The life-stress relationship, acceleration factor, and B_{10} life at design condition are estimated by analyzing the accelerated life test data.

Keywords : EDLC, Accelerated Life Test, Arrhenius model

† 교신저자 mskim@suwon.ac.kr

논문접수일 : 2012년 04월 18일 논문수정일 : 2012년 05월 29일 게재확정일 : 2012년 06월 01일

1. 서론

전기이중층커패시터(electric double-layer capacitor, EDLC)는 전극과 전해질 계면에서의 이온이동과 전기화학반응에 의한 충전현상을 이용한 2차 에너지 저장장치로서, 축전용량이 매우 커서 초고용량 또는 울트라 커패시터라 부르며 기존의 정전기식 또는 전해 커패시터와 구분하여 전기화학식 커패시터라고 부른다. 1980년대부터 상용화되기 시작한 EDLC는 다른 이차 전지보다 출력밀도, 안전성, 가격 대비 효율이 높아서 각종 전자장치의 에너지원과 전기자동차, 신재생에너지, 분산전원용 전력저장 및 운영시스템 등 스마트그리드산업 전반에 적용되고 있다. <표 1>은 EDLC와 다른 에너지 저장장치의 특징을 비교한 것이다.

EDLC에 대한 기존의 연구는 주로 성능 개발에 초점이 맞추어져 있으며, 신뢰성 평가에 대한 연구, 특히 가속열화시험(accelerated degradation test, ADT)에 대한 연구는 충분히 이루어지지 않은 실정이다. Umemura et al(2003)은 EDLC 6종을 대상으로 온도와 전압에 의한 가속열화시험을 수행하고, 정전용량 감소와 내부저항 증가의 원인을 조사하였으며, 계면의 변화를 통해 열화 메커니즘을 연구하였다. Kobayashi(1992)는 전화, 오디오, 비디오 등 백업용 에너지원으로 사용되는 메탈타입의 고용량·고품질 EDLC에 대해 부하, 무부하, 온습도, PCT 등의 7개 시험을 수행하여 정전용량과 내부저항을 평가하고, 와이블분포와 아레니우스 관계를 적용하여 고온부하시험의 가속계수를 추정하였다. Kötzt et al(2010)은 노화(aging)와 고장모드를 확인하기 위해 부하를 일정하게 유지하고 전압과 온도에 의한 가속열화시험을 수행하였으며, 전압이 온도보다 가속효과가 더 크고 온도와 전압을 복합한 가속열화시험이 가속효과는 크지만 다른 형태의 고장모드가 발생할 수 있음을 제시하였다. 한편, Hwang et al(2011)은 온도와 충·방전 사이클을 동시에 인가하는 복합 가속열화시험을 통해 8개사 EDLC를 비교하였으며, 시험데이터의 통계적 분석을 통해 정상상태에서의 평균수명 및 활성화 에너지를 추정하였다.

본 논문에서는 EDLC의 정전용량 감소를 가속하기 위하여 정격전압을 인가한 상태에서 온도를 높인 고온부하 가속열화시험을 다룬다. 정해진 시점에 측정된 정전용량의 열화패턴으로부터 고장시간을 예측하고, 와이블-아레니우스 모형을 적용하여 수명분포의 모수, 수명-스트레스 관계, 사용조건에서의 수명을 추정한다.

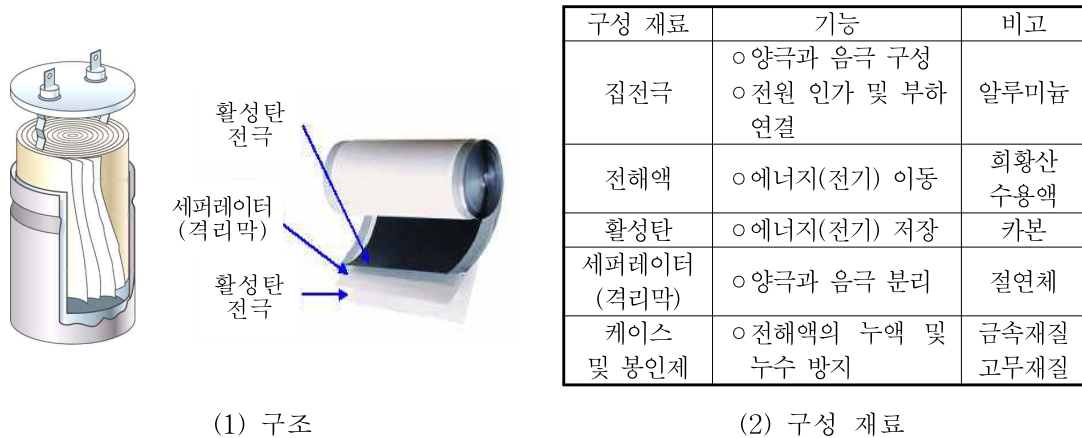
<표 1> 에너지 저장장치의 특징 비교

항 목	EDLC	알루미늄 전해커패시터	니켈-카드뮴 배터리
사용온도(°C)	-25°C ~ +70°C	-55°C ~ +125°C	-20°C ~ +60°C
전극 재질	활성화 카본	알루미늄	(+): 니켈, (-): 카드뮴
오염물질	없음	없음	수산화칼륨
충·방전 사이클	100,000회 이상	100,000회 이상	500회
축전용량(EDLC 대비)	1	1/1000	100

2. EDLC의 구조와 고장메커니즘

2.1 EDLC의 구조와 원리

EDLC는 집전체에 활성탄이 도포된 전극을 세퍼레이터(격리막)로 절연하여 권치시키고, 집전극 사이에 전해액을 넣은 구조로, 활성탄전극은 표면적이 큰 다공질 도체이고 전해액은 희황산 수용액을 사용한다. 활성탄 전극을 전해액에 삼입하면 도체에 눌러진 분자에 의해 도체와 접하는 경계면에 내층이 생기고, 전해액 측에는 충전 전하에 의해 확산운동을 하는 외층이 생긴다. 이때, 전극과 전해액 경계면의 정전기력에 의하여 전기중층에서 분극 전하에 전자가 저장되고, 이온들이 전해액과 전극 사이에 이중층으로 재배열된다. 이와 같이 이중의 층으로 전하량이 저장되어 EDLC라 부르며, 이것이 EDLC의 성능을 결정하는 중요한 원리이다. <그림 1>은 EDLC의 구조, <표 2>는 구성 재료와 기능을 나타낸다(윤중락, 이정민(2011), 전자부품연구원(2003), 한국과학기술정보연구원(2007)).



(1) 구조

(2) 구성 재료

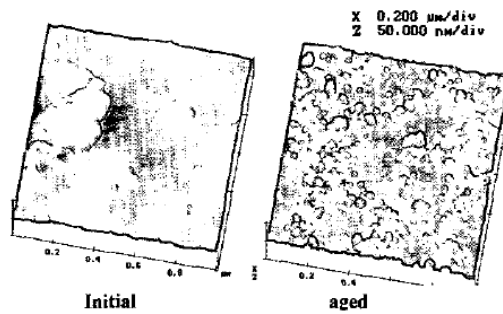
<그림 1> EDLC의 구조, 구성 재료와 기능

2.2 EDLC의 고장메커니즘

EDLC의 고장은 부적절한 사용 또는 과부하에 의한 우발고장과 장기간 사용에 따른 마모 고장으로 구분할 수 있다. 또한 우발고장은 기계적 특성 변화와 전기적 특성 변화로 구분할 수 있다. 기계적 특성 변화는 설치, 조립, 수송과정에서 기계적 스트레스로 인한 고장으로, 사용·조립시의 압력에 의한 단자연결부 파손, 진동, 충격, 충돌 등에 의한 단자연결부 구부러짐과 굽힘, 기밀성 저하로 인한 내부저항의 증가 및 그에 따른 정전용량 감소 등이 있다. 전기적 특성변화는 잘못된 극성 연결 또는 과전압에 의한 고장으로, 과전압에 의한 내부압력 증가는 기밀성을 감소시키고 그로 인해 전해액 누출 및 용량감소를 초래한다. 또한, 역전압은 내부 부품의 특성변화를 일으켜 전극의 단락·개방 또는 파괴 등을 발생시키며 단자의

극성 자체를 변화시키기도 한다.

EDLC의 대표적인 마모 고장메커니즘은 정전용량의 감소이다. 정전용량 감소는 EDLC가 노출된 온도와 사용시간에 가장 영향을 받는다(矢田 静邦(2006)). 높은 온도에 노출된 EDLC는 내부에서 전기분해를 일으켜 프로필렌의 탄산염화와 전극의 활성화된 탄소미립자 표면에 미세 공동이 누적 발생되어 정전용량이 감소하는 것으로 알려져 있다(Umemura et al(2003)). <그림 2>는 60℃에서 정격전압을 인가하고, 9,700시간 경과한 후에 발생한 미세 공동의 시험 전·후 상태를 비교한 것이고(Umemura et al(2003)), [표 2]는 EDLC의 고장모드와 메커니즘을 정리한 것이다.



<그림 2> 시험 전, 후의 활성화 카본의 표면

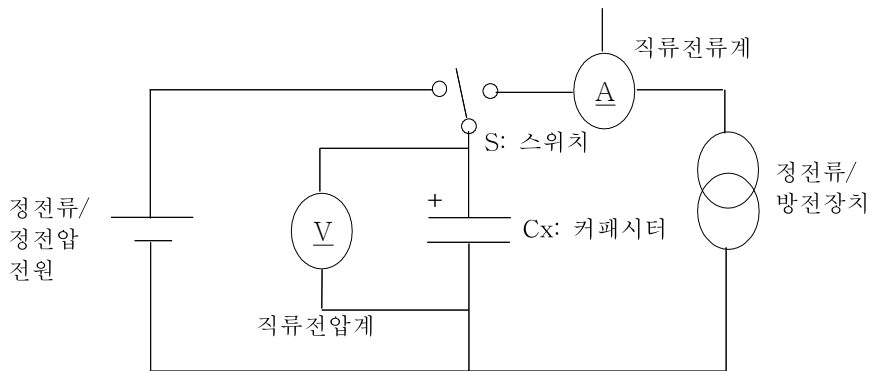
<표 2> EDLC의 고장모드와 메커니즘

구분		고장모드	고장 메커니즘
기계적	단락	- 내부 절연체 소손에 의한 전극의 단락(Short Circuit)	- 진동, 충격에 의한 절연체 분리 - 기계적 압력에 의한 절연체 파손
	개방	- 외부 단자와 전극의 분리	- 진동, 충격에 의한 크랙 발생 - 조임, 기계적 공진에 의한 구부러짐
	누설	- 전해액 누설에 의한 정전용량 감소	- 진동, 충격, 충돌에 의한 기밀성 감소
	멤납 크랙	- 내부저항 증가로 인한 정전용량 감소를 유발	- 이물질에 의한 접촉저항 증가 - 진동, 충격에 의한 크랙 발생
전기적	단락 및 개방	- 전기적 스트레스에 의한 전극과 집전체의 쇼트 및 단락 현상 발생	- 과전압, 역 전압에 의한 전기적 스트레스의 노출 - 리플 및 펄스, 부하 변동에 따른 전기적 스트레스의 노출
	용량 감소	- 전기 분해로 인한 내부 활성화 카본의 공동 발생 - 내부 저항의 증가로 인한 정전용량의 감소	- 고온에서의 사용 - 부적절한 사용에 의한 내부온도 증가 - 오랜 시간의 사용으로 인한 열화

3. EDLC의 가속열화시험

3.1 EDLC의 성능 평가

EDLC의 성능은 정전용량과 내부저항으로 평가하며, 내부저항과 정전용량은 서로 밀접한 관계가 있다. 즉, 내부저항의 증가는 충전 속도를 낮추고, 열을 발생시켜 결과적으로 정전용량의 감소로 나타난다. 비록 내부저항이 정전용량과 밀접한 관계가 있지만 본 논문에서는 정전용량을 이용하여 EDLC의 성능을 평가한다. 정전용량은 EDLC 뿐만 아니라 알루미늄 전해커패시터, 배터리와 같은 에너지원의 가장 중요한 성능지표이다. <그림 3>은 대표적인 정전용량 측정방법인 정전류 방전법의 측정회로이며, 이 회로를 이용하여 정전용량을 측정하는 방법은 <표 3>과 같다.



<그림 3> 정전용량 측정회로

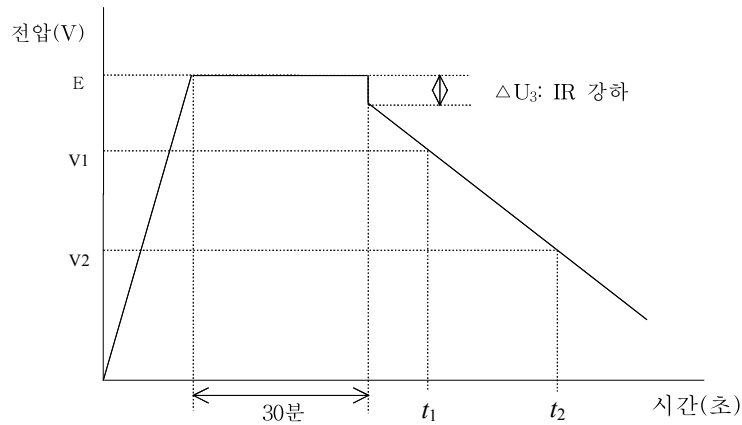
<표 3> 정전류 방전법을 이용한 정전용량 측정방법

순서	측정 순서
1	정전류 정전압 전원 E의 직류전압을 정격전압으로 설정
2	정전류 방전기의 정전류 값을 규정된 방전전류로 설정
3	스위치 S를 직류 전원 측으로 하고 정전류 정전압 전원이 정격전압 E에 도달한 후, 30분간 전압을 인가하여 충전
4	30분 충전 후, 스위치 S를 정전류 방전기 측으로 틀어 일정한 전류로 방전
5	방전시 콘덴서의 단자간 전압이 정격전압의 80%인 V_1 에서 정격전압의 40%인 V_2 로 떨어질 때까지의 시간 T_1 과 T_2 를 각각 측정
6	방전전류 I , 방전전압강하시의 전압 V_1 및 V_2 규정된 값을 사용

한편, 방전시간 및 전압 측정치로부터 정전용량은 식 (1)에 의하여 계산한다.

$$C = \frac{I \times (T_2 - T_1)}{V_1 - V_2} \quad (1)$$

여기서 C 는 정전용량(F), I 는 방전전류(A), V_1 은 측정개시전압(V)으로 정격전압의 80%, V_2 는 측정종료전압(V)으로 정격전압의 40%, T_1 은 V_1 이 되는 방전개시로부터의 시간(초), T_2 는 V_2 가 되는 방전개시로부터의 시간(초)이다. <그림 4>는 EDLC를 100% 충전하고 30분간 휴식기를 거친 후 정해진 용량으로 방전시키며 V_1 과 V_2 , T_1 과 T_2 를 측정하는 것을 나타내며, EDLC의 단자간 전압특성 및 방전 전류의 관계를 보여준다(Kobayashi(1992)).



<그림 4> 단자간 전압 및 전류 특성

3.2 가속열화시험 계획

본 절에서는 EDLC의 가속열화시험 계획에서 고려된 시험대상, 고장판정기준, 가속 스트레스, 시험장비와 측정시점, 시험기간과 시료 수에 대하여 설명한다.

(1) 시험대상

가속열화시험 대상으로 정격전압 2.7V, 정전용량 100F, 사용온도 $-40^{\circ}\text{C} \sim 65^{\circ}\text{C}$ 의 EDLC를 선정하였다. <그림 5>는 시험대상 EDLC의 외형을 나타낸다.

(2) 고장판정기준

「RS-KTL-2010-0007 EDLC」을 참고하여 정전용량이 초기치 대비 30% 이상 감소되는 시점을 EDLC의 고장판정기준으로 설정하였다.

(3) 가속 스트레스

EDLC의 정전용량 감소에 가장 큰 영향을 미치는 스트레스는 온도이다. 한편, 전압을 인가한 상태에서의 고온시험은 정전용량 감소를 더 빨리 가속시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 정격전압을 인가한 상태에서 사용조건보다 온도를 가혹하게 설정하고 고온부하 가속열화시험을 실시하였다. 대상제품의 정격전압이 2.7V, 사용온도가 $-40^{\circ}\text{C} \sim 65^{\circ}\text{C}$ 임을 고려하여, 인가전압은 2.7V, 시험온도는 50°C , 60°C , 70°C 로 설정하였다.

(4) 시험장비와 측정장비

시험장비는 상온에서 200°C 까지 사용가능한 일반 항온시험기를 이용하였다. 측정장비는 정확한 정전용량 측정을 위해 2차 전지 시험용으로 많이 활용되는 전용장비를 이용하였다. <그림 6>은 고온부하 시험 장면을 나타낸다.

(5) 측정시점

EDLC의 고장시간을 측정하기 위해 0, 50, 100, 150, 300, 500, 750, 1,000, 1,250, 1,500, 1,750 시간에 정전용량을 측정하였다.

(6) 시험기간과 시료 수

시험기간은 EDLC의 열화를 확인할 수 있도록 가능한 오랜 시간(1,750h)을 시험하였으며, 시료 수는 각 시험조건에 10개씩, 총 30개를 배치하였다. 따라서 본 연구에서는 <표 4>와 같이 고온부하 가속열화시험을 수행하였다.



<그림 5> 시험대상 EDLC의 외형



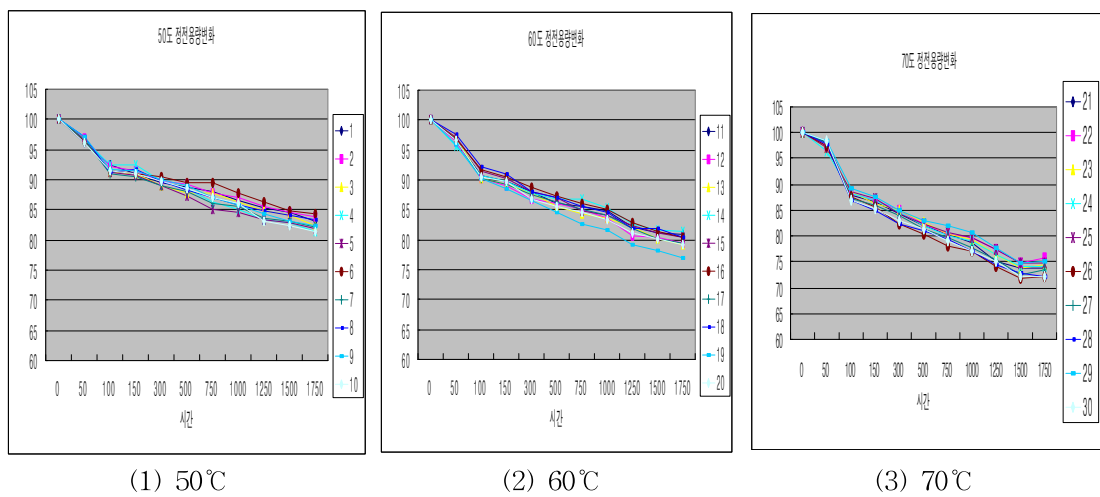
<그림 6> 고온부하 시험 장면

<표 4> EDLC의 가속열화시험 조건

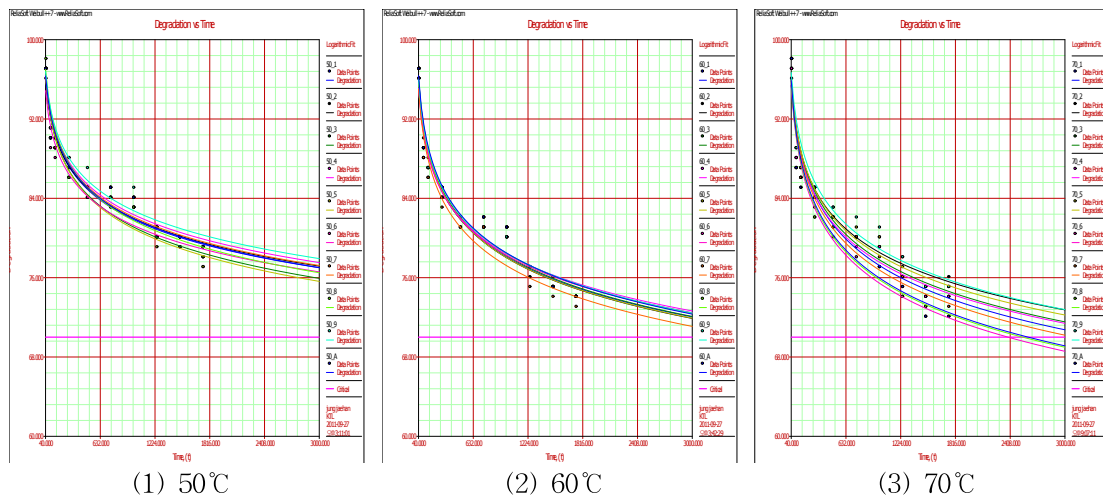
대상제품	총 시료수	시험조건	시료수	시험시간
전기이중층 커패시터	30 개	고온부하시험(50°C)	10 개	1,750 H
		고온부하시험(60°C)	10 개	1,750 H
		고온부하시험(70°C)	10 개	1,750 H

3.3 시험 데이터 분석

<그림 7>은 각 가속열화시험 조건에서 측정된 정전용량의 시간에 따른 변화를 나타내며, 온도와 시간에 따라 정전용량이 저하됨을 알 수 있다. 그러나 50℃, 60℃와 70℃에서 모두 최종 관측시점인 1,750시간까지 고장판정 기준인 정전용량 초기치 대비 70%까지 열화되지 않았다. 따라서 <그림 8>과 같이 Weibull++을 이용하여 각 시료의 정전용량 열화 모델을 추정하고, 이를 정전용량 초기치 대비 70%까지 외삽하여 고장시간을 예측하였다. <표 5>는 EDLC의 예측 고장시간을 나타낸다(윤중락, 이경민(2011)).



<그림 7> 온도별 정전용량의 변화



<그림 8> 온도별 정전용량의 열화패턴

<표 5>의 데이터를 분석하기 위해 수명분포는 와이블, 수명-스트레스 관계는 아레니우스 관계를 가정하였다. 아레니우스 관계는 고온 가속수명시험에 가장 널리 사용되는 수명-스트레스 관계로, 식 (2)와 같이 표현된다.

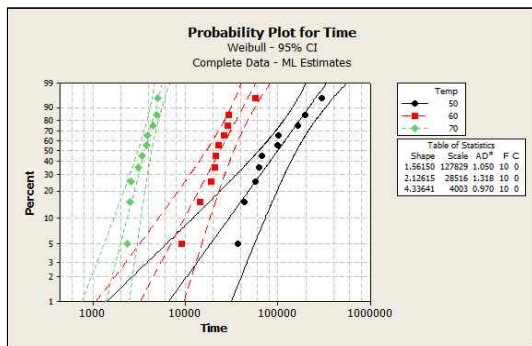
$$\eta(T) = A \exp\left[\frac{E_a}{kT}\right] \tag{2}$$

여기서, T 는 절대온도(temperature in K, 섭씨온도+273.16), $\eta(T)$ 는 와이블분포의 척도모수, E_a 는 활성화 에너지(activation energy), k 는 볼츠만상수(Boltzman's constant) = 8.617×10^{-5} eV/K, A 는 물성과 시험조건에 따른 상수이다.

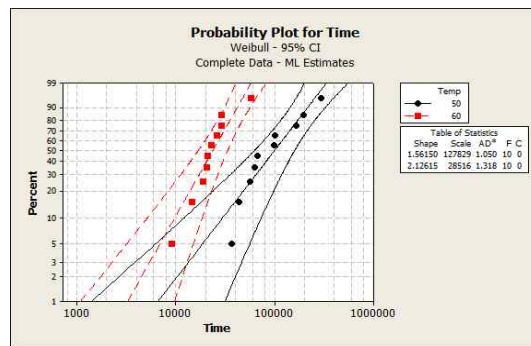
분포의 적합성은 Minitab을 이용하여 확인하였다. 대수정규와 와이블 모두 적합한 것으로 나타났지만 와이블분포가 더 적합하다고 판단되어 가정하였다. 다음으로 시험조건 50℃, 60℃, 70℃ 사이의 가속성을 검정하였다. 형상모수의 동일성을 검정한 결과 P-값이 0.010로 유의수준 5%에서 가속성이 성립하지 않았으며, 그 원인은 <그림 9>의 (1)과 같이 70℃의 기울기가 다른 조건과 다르기 때문으로 예상되었다. 한편, 70℃ 데이터는 사용온도 범위인 65℃를 벗어나서 가속성이 성립하지 않는다고 판단되어 이를 제외하고 50℃와 60℃ 데이터의 가속성을 재검정하였다. 그 결과 <그림 9>의 (2)와 같이 기울기가 평행하게 나타나며, P-값이 0.342로 유의수준 5%에서 가속성이 성립함을 확인하였다.

<표 5> EDLC의 예측 고장시간

온도	시료	고장시간	온도	시료	고장시간	온도	시료	고장시간
50℃	1	197980	60℃	11	29499	70℃	21	3404
	2	167299		12	20984		22	5072
	3	101618		13	19184		23	3939
	4	37473		14	58353		24	3849
	5	44235		15	26239		25	4517
	6	299344		16	29175		26	2385
	7	68165		17	22925		27	3102
	8	100292		18	21365		28	2544
	9	57461		19	9187		29	4952
	10	63906		20	14662		30	2603



(1) 50℃, 60℃, 70℃ 가속성 검정



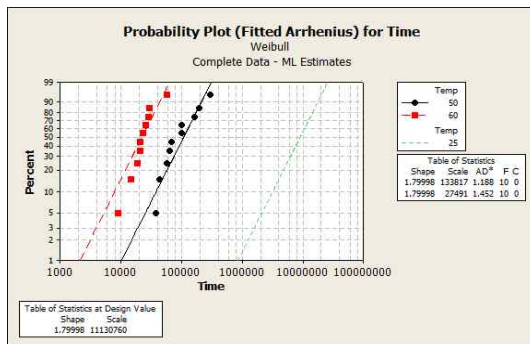
(2) 50℃, 60℃ 가속성 검정

<그림 9> 가속성 검정

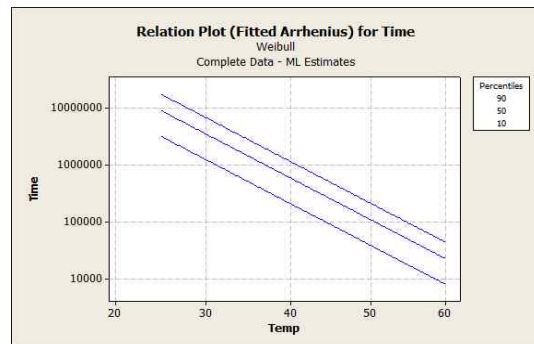
<그림 10>은 50℃와 60℃의 가속열화시험 데이터의 확률용지, 아레니우스 수명-스트레스 관계를 나타내고, <표 6>은 와이블분포의 형상모수와 아레니우스 관계의 모수들에 대한 점 추정치와 구간추정치를 나타낸다. 표에서 와이블 형상모수 β 는 1.79998, E_a 는 1.46828, $\ln(A)$ 는 -40.9224으로 추정되었다. 따라서 아레니우스 수명-스트레스 관계는 다음과 같이 추정된다.

$$\eta(T) = e^{-40.9224} \exp\left[\frac{1.46828}{kT}\right] \quad (3)$$

<표 7>은 사용조건 25℃에서 B_5 , B_{10} , $MTTF$ 의 점추정치와 95% 양측 신뢰구간을 나타낸다. B_{10} 수명의 점추정치는 3,188,315시간, 95% 양측신뢰구간은 (558,687, 18,195,078)으로 추정된다. 또한, $MTTF$ 의 점추정치는 11,128,733시간, 95% 양측신뢰구간은 (2,162,362, 57,274,727)으로 추정된다.



(1) 확률용지



(2) 수명-스트레스 관계

<그림 10> EDLC 가속열화시험 데이터의 확률용지 및 수명-스트레스 관계

<표 6> 와이블분포의 형상모수와 아레니우스 관계의 모수에 대한 추정치

	모수	점추정치	표준오차	95% 신뢰하한	95% 신뢰상한
Intercept	$\ln(A)$	-40.9224	8.1825	-56.9599	-24.8849
Temp	E_a	1.46828	0.23141	1.01472	1.92184
Shape	β	1.79998	0.297151	1.30240	2.48765

<표 7> 25℃에서 B_5 , B_{10} , $MTTF$ 의 추정치

수명지표	점추정치	95% 양측 신뢰구간	
		신뢰하한	신뢰상한
B_5	2,137,385	355,855	12,837,855
B_{10}	3,188,315	558,687	18,195,078
$MTTF$	11,128,733	2,162,362	57,274,727

4. 결론

본 논문에서는 EDLC의 고온부하 가속열화시험에 대하여 다루었다. 정격전압 2.7V, 정전용량 100F, 사용온도 $-40^{\circ}\text{C} \sim 65^{\circ}\text{C}$ 의 EDLC를 대상으로 정격전압을 인가한 상태에서 50°C , 60°C , 70°C 에서 각각 시료 10개를 1,750 시간동안 시험하였으며, 정해진 시점에 방전시간 및 전압을 측정하고 정전류 방전법을 이용하여 정전용량을 산출하였다. 이때 고장판정기준은 RS-KTL-2010-0007 EDLC에 따라 정전용량이 초기치 대비 30% 이상 감소되는 시점으로 정하였다. 가속열화시험을 통해 수집된 정전용량 데이터로부터 열화패턴과 고장시간을 예측하고, 와이블-아레니우스 모형을 적용하여 수명분포의 모수, 수명-스트레스 관계, 가속계수 및 사용조건에서의 수명을 추정하였다.

정격전압, 정전용량 및 사용온도에 따라 여러 종류의 EDLC에 대하여 고온부하 가속열화시험을 적용하여 가속수명시험 모델을 개발하는 것이 필요하고, 또한 전압, 충·방전 사이클 등 복합 스트레스를 이용한 가속열화시험에 대한 연구가 앞으로 필요하다고 생각된다.

참고문헌

- [1] 수원대학교 신뢰성혁신센터(2004), 가속수명시험 Guideline - 1부: 가속수명시험의 개요.
- [2] 수원대학교 신뢰성혁신센터(2004), 가속수명시험 Guideline-3부: 가속수명시험 데이터분석.
- [3] 윤중락, 이경민(2011), “스마트 그리드 시스템에서 전력안정화 및 에너지저장용으로 적용되는 초고용량 커패시터 기술 동향”, 전기전자재료 제24권 제3호, 45-51.
- [4] 전자부품연구원(2003), 초고용량 커패시터.
- [5] 한국과학기술정보연구원(2007), 슈퍼커패시터.
- [6] Hwang, D.H, Park, J.W., Jung, J.H.(2011), “A Study on the Lifetime Comparison for Electric Double Layer Capacitors using Accelerated Degradation Test,” International Conference on Quality, Reliability, Risk, Maintenance, and Safety Engineering (ICQR2MSE), 302-307.
- [7] IEC 60068-2-2(1993), Basic environmental testing procedures Part 2: Tests, Tests B: Dry heat.
- [8] Kobayashi, Y.(1992), “Acceleration coefficient of the molded electric double layer capacitor,” Proceedings of 42nd Electronic Components and Technology Conference, 617-623.
- [9] Kötz, R., Ruch, P.W., and Cericola, D.(2010), “Aging and failure mode of electro-chemical double layer capacitors during accelerated constant load tests,” Journal of Power Sources, Volume 195, Issue 3, 923 - 928.
- [10] RS-KTL-2010-0007(2010), 전기이중층커패시터, 기술표준원.
- [11] Umemura, T., Mizutani, Y., Okamoto, T., Taguchi, T., Nakajima, K., and Tanaka,

K.T.(2003), "Life Expectancy and Degradation behavior of Electric double layer Capacitor Part I," Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, 944-948.

[12] 矢田 靜邦(2006), 리튬이온전지, 커패시터의 실천평가기술, 기술정보협회.

[13] 高向 芳典, 井澤 武紀, 渡邊 郁(2003), "전기 이중층커패시터의 개발동향", 월간전기기술, 54-57.