

임피던스 분광법을 이용한 슈퍼커패시터 모듈의 동특성 모델 개발

김상현, 최우진
 숭실대학교 전기공학부

Development of the Dynamic Model of the Supercapacitor Module by the Impedance Spectroscopy

Sang-Hyun Kim, Woojin Choi
 Dept. of Electrical Engineering Soongsil University

ABSTRACT

슈퍼커패시터는 전력밀도가 높고 사이클 수명이 긴 무공해 소자로 신재생에너지원이나 배터리의 동특성 보상 및 수명연장을 목적으로 그 사용이 증대되고 있다. 본 논문에서는 이러한 슈퍼커패시터의 정확한 동특성 모델을 임피던스 분광법(Impedance Spectroscopy)을 이용하여 개발하고, 개발된 모델의 유용함을 시뮬레이션을 통해 검증하였다. 주파수영역에서 개발된 모델은 시간영역으로 등가 변환되어 Matlab/Simulink를 이용하여 시뮬레이션 되었고, 실험결과와 비교되었다. 다수의 제조사에서 제작된 비슷한 용량의 슈퍼커패시터들의 임피던스 모델을 개발하고 전압에 따른 커패시턴스의 변화를 비교하고 분석하였다. 또한, 상용 장비로는 모델링이 불가능한 고압 슈퍼커패시터 모듈의 모델링을 수행할 수 있는 새로운 방법을 제안하고, 제안된 방법에 의해 개발된 모델의 유용함을 실험을 통해 검증하였다.

1. 서론

슈퍼커패시터 또는 EDLC(Electrochemical double-layer capacitor)라고 불리는 고용량 커패시터는 친환경적인 소재를 사용하고 이차전지 보다 높은 전력밀도를 갖고 있으며, 저온에서도 성능 저하가 거의 없고 사이클 수명이 반영구적이다. 이러한 장점으로 인해 에너지 백업용으로 광범위하게 사용되고 있으며, 차세대 에너지 저장 장치로서 각광을 받고 있다. 이러한 슈퍼커패시터의 특성과 성질을 분석하고 동특성 모델을 개발하여 운전특성을 예측하는 것은 함께 사용되는 시스템의 설계에 중요한 정보를 제공할 수 있다는 점에서 유용하다. 본 논문에서는 슈퍼커패시터의 기본 특성에 관해 고찰하고, 임피던스 분광법을 이용하여 슈퍼커패시터의 동특성 모델을 개발하였으며, 다이내믹 시뮬레이션을 통해 예측된 슈퍼커패시터의 모듈의 운전특성을 실험결과와 비교하였다.

2. 본론

2.1 슈퍼커패시터의 구조와 특성

슈퍼커패시터의 구조는 격리막을 가운데 두고 다공성 전극이 양쪽으로 평행하게 위치해 있으며 그 사이를 전해질이 채우고 있는 형태이다. 전해질은 이온화가 가능한 용질과 용매

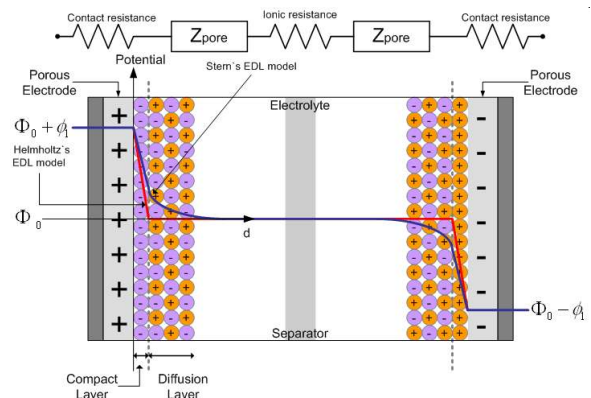


그림 1 슈퍼커패시터의 내부 구조
 Fig. 1 Internal structure of the supercapacitor

로 이루어져 있으며, 그림 1에서와 같이 충전 시에 양전극에는 음이온이 흡착되고 음전극에는 양이온이 흡착되어 에너지를 저장하게 된다.

전기 이중층 모델의 정전용량은 조밀층(Compact Layer)과 확산층(Diffusion Layer)에 의해 형성되는 두 가지 성분의 합으로 표현된다. 헬름홀츠 층(Helmholtz Layer)이라고도 불리는 조밀층은 일정한 정전용량(C_H)을 가지며, 확산층(Diffusion Layer)은 전극과 이온 사이의 거리와 충전전압 및 온도에 영향을 받아 가변적인 정전용량을 갖는 Gouy-Champman 정전용량(C_{GC})의 합으로 식(1)과 같이 나타낼 수 있으며, 이를 Stern 모델이라고 한다.^[1-3]

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (1)$$

여기서 Helmholtz's 정전용량과 Gouy-Champman 정전용량은 식(2) 및 (3)과 같다.

$$C_H = \epsilon_0 \epsilon \frac{A}{d} \quad (2)$$

$$C_{GC} = zFA \sqrt{\frac{2\epsilon c}{RT}} \cosh\left(\frac{zF\phi}{2RT}\right) \quad (3)$$

z : valance of the ions
 ϕ : voltage across the double-layer
 c : concentration at the electrode
 F : Faraday constant
 R : universal gas constant
 T : absolute temperature

2.2 슈퍼커패시터의 등가회로 모델링

슈퍼커패시터의 등가회로는 그림 1에서와 같이 전기저항(Electrical Resistance)과 이온저항(Ionic Resistance)의 합인 등가직렬저항(ESR: Equivalent Series Resistance)과 다공성 전극(Porous Electrode)의 임피던스를 나타내는 Z_{pore} 의 직렬회로로 나타낼 수 있다. 다공성 전극의 임피던스는 등가적으로 R_e (Resistance Electrode)와 C_d (Double Layer Capacitance)의 연속적인 직병렬회로로 나타낼 수 있으며, De. Levie에 의해 식 (4)와 같은 수학적 식으로 제시되었다.^[4]

$$Z_{pore} = \sqrt{\left(\frac{R_e}{j\omega C_d}\right)} \coth(\sqrt{j\omega C_d R_e}) \quad (4)$$

따라서, 슈퍼커패시터의 등가임피던스는 등가직렬저항과 다공성 전극의 임피던스 그리고 커패시터 등에 의해 생기는 인덕턴스 및 접촉 저항 성분으로 그림 3과 같이 모델링할 수 있다.

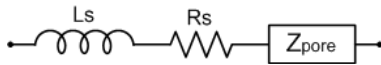


그림 2 슈퍼커패시터의 등가 임피던스 모델
Fig. 2 Equivalent impedance model of the super capacitor

3. 실험 및 고찰

3.1 임피던스 분광법 실험

앞 절에서 설명한 임피던스 모델의 파라미터를 확보하기 위해 전기화학적 분광법(EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy)을 실시하고 그 결과를 그림 2의 등가회로를 이용하여 커브 피팅 하였다. 실험은 본 연구실에서 기 개발된 EIS 측정 소프트웨어를 이용하였고, 슈퍼커패시터의 충/방전을 위해 NF사의 양방향 전원 BP4610을 이용하였다. 슈퍼커패시터의 전류와 전압은 NI사의 DAQ Board 6154를 이용하여 측정되고 디지털 변환된 데이터는 개발된 소프트웨어로 전송되어 모델의 파라미터를 계산한다. 인가된 섭동전류의 크기는 시스템의 선형성을 보장하기 위해 슈퍼커패시터의 충전전하량의 5%미만으로 제한하여 실시하였다, 따라서, 실험 전후의 전압 레벨이 같아야 한다. 하지만 저주파 실험에서는 슈퍼커패시터의 자연방전으로 인하여 섭동 전/후의 전압레벨이 달라지며, 임피던스 계산에 있어서 보정이 필요하다.^{[5][6]}

실험에는 국내 3개사의 제품과 외국 1개사의 제품이 사용되었으며 0V부터 완충전압까지 매 20%씩의 충전 단계별로 상온(25°C)에서 실험을 실시하였다. 그림 3의 측정결과를 보면 주파수에 따라 저항과 리액턴스 성분이 변함을 알 수 있다. 이는 이온저항과 전극 임피던스의 상호작용 때문이며, 고주파 영역에서는 45°의 직선 형태로 표현되는데 이를 Warburg Impedance라 한다. 저주파 영역에서는 주파수에 따라 리액턴스 성분만이 증가하고 저항성분은 일정한 형태로 나타난다. 리액턴스 성분이 0이 되는 지점에서의 저항값을 교류 등가직렬저항(ESR) 이라고 하여 R_s 로 표현하며, 저주파 영역에서 일정한 형태로 나타나는 저항값을 직류 등가직렬저항이라고 하며 R_s 와 $R_e/3$ 의 합으로 나타낼 수 있다. 슈퍼커패시터의 커패시턴스는 주파수에 따라 달라지고 EIS 측정결과에서 $Im Z$ 의 값은 접촉 인덕턴스 성분과 커패시턴스의 합으로 표현되어지기 때문에 식 (5)를 이용하여 커패시턴스를 계산할 수 있다.^[7]

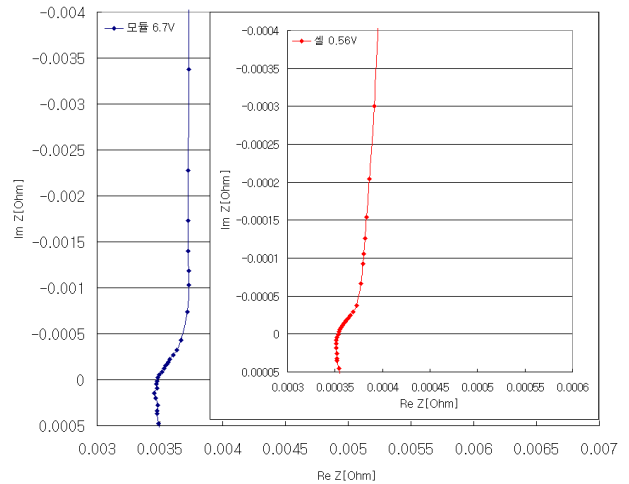


그림 3 L사의 슈퍼커패시터 단셀 및 모듈의 Impedance Nyquist Plot (20% SOC)

Fig. 3 Impedance Nyquist Plot of the supercapacitor single cell and module from Manufacturer L (20% SOC)

$$Im Z = 2\pi f L - \frac{1}{2\pi f C} \quad (5)$$

식(5)를 이용하여 제조사별 슈퍼커패시터의 커패시턴스를 계산해보면 그림 4와 같은 그래프를 얻게 되는데, 국내제품에 비해 외산 제품은 커패시턴스의 변화가 충전상태에 따라 크게 변하는 것을 볼 수 있다. 이것은 내부에 사용된 전해질의 농도에 따른 차이로 판단된다.^[8]

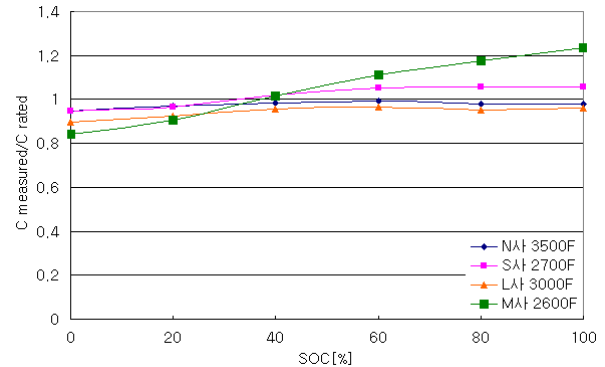


그림 4 충전상태에 따른 커패시턴스의 변화

Fig. 4 Variation of the capacitance at different state of charges

3.2 슈퍼커패시터의 모듈의 임피던스 분광법

앞서 슈퍼커패시터 단 셀의 임피던스를 측정하고 커브 피팅을 통해 파라미터를 도출함으로써 모델링하였다. 그러나 슈퍼커패시터는 시스템에 적용 시 단 셀로 사용되기 보다는 다수의 단 셀을 직병렬 연결한 모듈로 사용되는 경우가 많으며, 따라서 이들의 임피던스나 동특성에 대한 모델링이 실질적으로 더욱 중요하다. 그러나 모듈 구성에 의해 높아진 전압으로 인해 측정 전압범위가 10[V]이내인 상용 EIS 장비로는 임피던스 측정이 불가능하다. 따라서 본 논문에서는 실험실에서 흔히 사용하는 DC 전원장치와 전자부하를 사용해 슈퍼커패시터 모듈의 임피던스를 측정할 수 있는 새로운 방법을 제안한다.

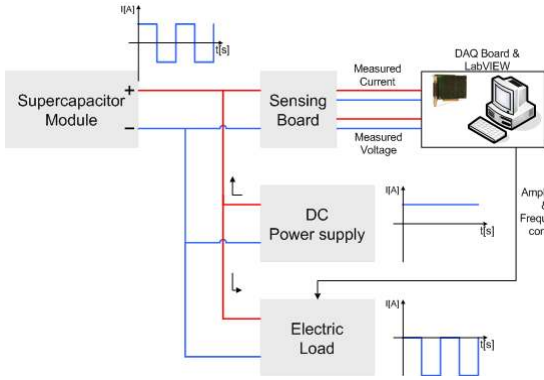


그림 5 슈퍼커패시터 모듈의 모델링을 위한 임피던스 분광시스템의 블록도

Fig. 5 Block diagram of the proposed impedance spectroscopy system for modeling the supercapacitor module

그림 5와 같이 슈퍼커패시터 모듈에 직류전원장치와 전자부하를 병렬연결하고 각각을 제어하면 그림과 같이 원하는 진폭의 구형파로 슈퍼커패시터 모듈을 충/방전 할 수 있으며, 구형파의 주파수를 가변하며 각 주파수에서 슈퍼커패시터 모듈의 전압 및 전류를 센서회로를 이용하여 측정하고, 임피던스를 계산하였다. 측정에는 L사의 33.6V 250F (2.8V/3000F * 12EA) 슈퍼커패시터 모듈이 이용되었다.

그림 3에는 20%의 충전상태에서 측정된 슈퍼커패시터 모듈의 임피던스 스펙트럼이 나타나 있는데, 전체적인 모양은 단셀 측정결과와 동일한 양상을 보이며, 따라서 같은 임피던스 모델을 이용하여 모델링하는 것이 가능함을 알 수 있다.

3.3 Matlab/Simulink를 이용한 다이내믹 시뮬레이션

그림 7은 식(4)와 그림 2를 결합한 슈퍼커패시터 모듈의 등가 임피던스 모델이다. 다공성 전극은 그림 6에서와 같이 저항과 커패시터의 연속적인 직병렬회로로 나타난다.^[9]

여기서,

$$R_n = \frac{2R_e}{n^2\pi^2C}$$

이다.

Matlab/Simulink를 이용하여 모델링한 슈퍼커패시터 등가회로로 시뮬레이션 함으로써 등가회로의 정확성을 검증하였다. 시뮬레이션에서 사용된 모델의 파라미터는 전압을 계산하는 각각의 루프에서 충전상태를 피드백 받아 상응하는 충전상태에서 측정된 파라미터를 적용하여 계산함으로써 정확한 결과를 얻어내도록 하였다. 그림 7을 보면 실험결과와 시뮬레이션 결과가 거의 같은 값을 보임을 알 수 있으며, 그림 6의 등가회로 모델이 슈퍼커패시터 모듈의 동특성을 설명하는데 적합함을 알 수 있다.

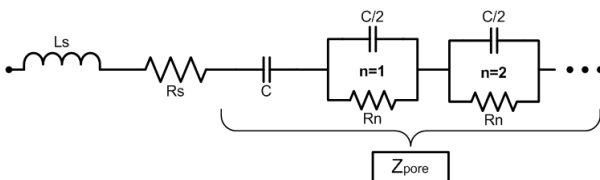


그림 6 슈퍼커패시터 모듈의 등가 임피던스 모델

Fig. 6 Equivalent circuit model of the supercapacitor module

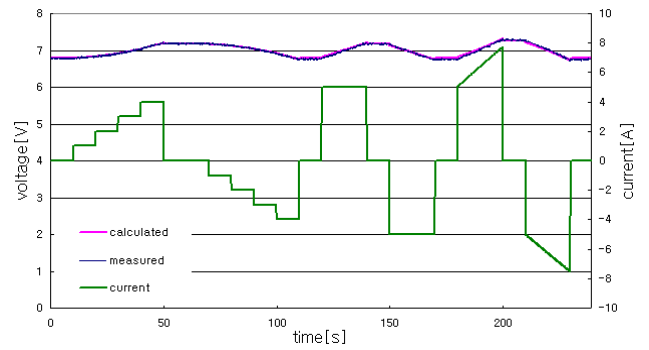


그림 7 슈퍼커패시터 모듈 다이내믹 실험 결과와 시뮬레이션
Fig. 7 Supercapacitor module dynamic experimentation result and simulation

4. 결론

본 논문에서는 슈퍼커패시터 모듈의 모델링을 위한 새로운 방법을 제안하였다. 제안된 방법을 통해 구한 임피던스 모델을 이용하여 동특성 시뮬레이션을 실시하고 실험결과와 비교함으로써 모델의 정확함을 검증하였다. 제안된 모델링 및 시뮬레이션 방법은 다양한 종류의 슈퍼커패시터 모듈의 모델링에 적용되어 정확한 슈퍼커패시터 모듈의 동특성을 예측할 수 있게 해줄 뿐 아니라 경제적이며 효율적인 전력변환기 및 시스템의 설계에 도움이 될 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] Atsushi Nishino, "Capacitor: operating principle, current market and technical trends" Journal of Power Sources, Vol.60, pp. 137-147, 1996.
- [2] F. Belhachemi, S. Rael, B. Davat, "A physical based model of power electric double-layer supercapacitors" IEEE-IAC, Vol.5, pp. 3069-3076, 2000.
- [3] 백운기, 박수문, 전기화학, 청문각, 2007
- [4] R. De Levie, "Electrochemical Response of Porous and Rough Electrodes" Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol.6 1967.
- [5] 이주형, 최우진, "전기화학적 전력기기의 모델링을 위한 저가형 임피던스 분광 시스템의 개발", 전력전자학회, Vol. 13, No. 1, pp. 46-54, 2008, Feb.
- [6] J.R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy" A John Wiley & Sons, Inc. Publication 1987.
- [7] F. Rafik, H. Gualous, R. Gallay, A. Crausaz, A. Berthon, "Frequency, thermal and voltage supercapacitor characterization and modeling" Journal of Power Sources, Vol.165, pp. 928-934, 2007.
- [8] B.E. Conway, Electrochemical Supercapacitors: Scientific Principles and Technological Applications, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999
- [9] S. Buller, E. Karden, D. kok, De Doncker. "Modeling the Dynamic Behavior of Supercapacitors Using Impedance Spectroscopy" IEEE, Vol.38, No.6, 2002.