

전동차 회생에너지 저장 시스템용 슈퍼커패시터의 신뢰성시험에 관한 연구

이상민¹ · 김 남^{2*}

¹충북테크노파크 IT융합센터, ²충북대학교

A Study on Reliability Test of Super-Capacitor for Electric Railway Regenerative Energy Storage System

Sang-Min Lee¹ · Nam Kim^{2*}

¹Battery Assessment Team, IT Convergence Center, Chungbuk Technopark

²Chungbuk University.

Purpose: Domestic electric railway Regenerative Energy Storage System seriously affects the maintenance cost of the total operating expenses of nearly 60% of the total LCC (Life Cycle Cost) due to high dependence on foreign Leading company. Therefore by developing the system, it is important to lower the maintenance cost in the domestic supply. This study about the capacitor Reliability test and the purpose of this study is development electric railway Regenerative Energy Storage System.

Methods: In case of, having a close relation between the temperature and the reaction rate, Accelerated Model was known that according to Arrhenius' law of chemical activity. If you apply this formula in using allowable temperature range of the capacitor can induce the Arrhenius empirical formula used in much Manufacture Fields. We evaluate the capacitors Leading company through the Arrhenius model. in order to providing a base for the localization of Ultra Capacitor.

Conclusion: In this paper, we conducted a reliability test. And it was performed by the accelerated life test and Cycle Test with temperature and C-rate. and then MTBF and B10 life are estimated by analyzing the accelerated life test result. This is thought to need detailed study applying complex stress than about whether it matches the actual behavior in electric railway.

Keywords: Capacitor, EDLC, Railway, On-board, ESS

1. 서론

현대 사회는 화석연료의 고갈과 기후변화 협약에 따른 온실가스 저감 정책 등의 일환으로 환경 친화적

이며 화석연료의 소비를 줄이는 방법, 손실 에너지의 효과적인 사용에 대해 각 산업분야에서 다양한 연구 개발이 이루어지고 있다.

독립된 전원공급장치가 필요한 시스템이나 순간적

* 교신저자 namkim@chungbuk.ac.kr

2016년 8월 29일 접수, 2016년 9월 7일 수정본 접수, 2016년 9월 12일 게재 확정.

인 전기 에너지를 조절 및 공급하는 시스템을 위한 에너지 저장 장치분야도 활성화 되면서 이차전지 분야의 고밀도 에너지 저장 능력과 에너지 효율성 연구가 지속적으로 진행되고 있다, 이와 관련하여 안정적인 에너지 밀도를 가지며 활성화된 표면에서 이온들의 물리적인 흡탈착 반응을 이용한 전기 이중층 커패시터(EDLC)의 응용도 늘어나고 있다. 순간적인 전기 에너지 조절 및 공급능력이 리튬이온 배터리보다 우수한 전기 이중층 커패시터(EDLC)는 고출력 전기 화학 에너지 저장장치로 피크파워(Peak Power) 응용, 하이브리드 전원시스템, 자동차의 스타트용 전원으로 사용되고 있다[1].

국내의 철도시스템 분야를 살펴보면 현재 7천량 이상의 전동차가 운행하고 있다. 이중 98%가 회생에너지를 발생시키는 VVVF 인버터 제어차량과 Chopper 제어 차량이며 나머지 2%는 회생에너지를 발생시킬 수 없는 저항제어 차량으로 알려져 있다. 전동차에서의 회생에너지는 전동차 제동 시 소비되는 에너지의 약 35~45% 가량이 발생되며 그 중 10~20%는 인접차량에 제공되고, 나머지는 전동차 내에 저항기에 의해 열로서 소실된다. 이 저항기에서 소실되는 에너지의 활용방안에 대해 도시철도를 운영하는 기관들은 회생에너지 저장시스템 도입을 대안으로 생각하고 다양한 연구를 진행하고 있다.

현재 국내에서 운영 중인 전동차량의 시스템은 국외 선진사의 의존도가 높아 총 수명주기 비용(Life Cycle Cost, LCC)의 60%에 육박하는 유지보수비가 전체 운영비에 미치는 영향이 크다. 그리하여 전동차량의 회생에너지 저장 시스템을 국산화 하여 유지보수 비용의 절감으로 전체 운영비를 줄여 국내에 보급하는 것이 무엇보다 중요하다.

본 연구에서는 전동차 회생에너지 시스템용 저장 기술 개발을 목적으로 초고용량 전기 이중층 커패시터(EDLC)의 수명 예측 및 신뢰성 평가를 연구하였다. 시험에 사용되는 시료는 초고용량 전기 이중층 커패시터로 이하 커패시터로 칭한다.

2. 본 론

커패시터는 전극과 전해질 계면에서의 표면화학 반응으로 많은 에너지를 모아두었다가 수십 초 또는 수

분 동안에 많은 에너지를 내보내는 급속 충방전 동작이 가능하고 높은 충방전 효율을 가지고 있다. 이러한 커패시터의 고장메커니즘 중 하나는 정전용량의 감소이다. 정전용량 감소는 커패시터가 노출된 온도와 사용 시간에 가장 큰 영향을 받는다. 높은 온도에 노출된 커패시터는 내부에서 전기분해를 일으켜 프로필렌의 탄산염화와 전극의 활성화된 탄소미립자 표면에 미세 공동이 누적 발생되어 정전용량이 감소하는 것으로 알려져 있다[2]. 따라서 온도 스트레스를 커패시터의 신뢰성 시험의 스트레스 요인으로 선정하였다.

2.1 커패시터 온도 열화 특성

커패시터는 충전과 방전이 반복되는 수동소자이며, 전압유지 시 고주파성 리플전류(Ripple Current)가 계속 커패시터를 통하여 통전되고 있다고 볼 수 있다. 이러한 리플전류(Ripple Current)는 커패시터의 실효 직렬저항(ESR)과 결합하여 열에너지 형태로 소모되게 된다. 커패시터의 발열은 커패시터의 수명과 연결되는 매우 중요한 특성이다.

커패시터의 수명은 리플전류에 의한 자기발열 온도에 크게 영향을 받으며, 이는 커패시터 전해액과 온도와의 반응 관계에 따른 것으로 정전용량의 변화 및 정전용량의 손실(Dielectric loss tangent, $\tan \delta$)을 주어 수명을 저하시키는 요인이 된다[3]. 또한 커패시터의 수명은 일반적으로 온도가 증가함에 따라 화학반응의 속도가 증가한다는 가속 모형 중에서 온도와 반응 속도가 밀접한 관계를 갖는 경우에 적용할 수 있는 Arrhenius(Arrhenius' law of chemical activity) 화학반응 법칙이라는 관계를 따른다고 알려져 있다[4]. 이 식을 커패시터의 작동허용 온도 범위 내에서 적용할 경우 제조현장에서 많이 사용하는 Arrhenius 경험식을 유도할 수 있는데, 이는 커패시터의 사용 온도가 10°C 감소하면, 사용수명은 두 배로 증가된다는 이론(Law of 10 2 times) 이다[4, 5].

2.2 Arrhenius 이론 수명평가방법

노르웨이 과학자 Arrhenius는 1889년 속도 상수가 반응 온도와 관련되어 있음을 실험적으로 발견하였고, 아래의 식 (1)은 공정 속도의 온도 상관관계를 보여주는 속도 공식이다.

$$AF = \frac{t_u}{t_t} = \exp \left[\frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T_u} - \frac{1}{T_t} \right) \right] \quad (1)$$

여기서 AF 는 가속계수, 첨자 u 와 t 는 각각 사용 환경 온도와 시험 온도로 대문자는 절대 온도를 나타낸다. 또한 E_a 는 활성화 에너지(activation energy), k 는 볼츠만 상수($8.617 \times 10^{-5} eV/K$)를 의미한다[6, 7].

사용 환경에 따른 커패시터의 수명은 식(1)에서 얻어진 가속계수와 커패시터의 사용 환경 온도로 평가되어진다.

$$L_n = AF \times \exp \left[\frac{E_a}{8.617 \times 10^{-5} \times T_n} \right] \quad (2)$$

식 (2)에서 L_n 은 온도 환경에 따른 사용수명이고 T_n 은 사용 환경의 온도이다. 제조현장에서 사용온도에 대한 가속법은 일반적으로 아레니우스 경험식을 수용한다.

Arrhenius model에 의한 수명 L_n 과 온도 T_n 와의 관계는 식 (1)과 같이 표현되고, 커패시터가 동작할 수 있는 온도(L_n, T_n) 즉, 허용범위에서는 다음의 식 (3)과 같이 표현할 수가 있다.

$$AF = 2^{\frac{T_n - T_0}{\theta}} \quad (3)$$

θ 값은 유전체 온도이며 재료에 따라 차이가 있지만, 일반적으로 콘덴서는 7-8℃, 분리막은 12℃로 사용한다. 수명과 온도의 관계를 살펴보면 대략적으로 실온대비 온도가 10℃ 증가하면 수명은 절반으로 감소하게 되어 온도차에 의한 가속 수명 평가를 할 수 있게 된다. 다시 말해 기준 사용 환경 온도 T_n 에 대하여 θ 의 온도가 올라가면 수명이 절반으로 줄어들게 되며 이를 식 (4)와 같이 정리할 수 있고 10℃ 법칙 (Law of 10 2 times)이라고 부른다[5, 8].

$$L_x = L_0 \times AF^{(T_n - T_0)/10} \quad (4)$$

본 연구에서 사용되는 커패시터는 선진사의 1200 F (2.7 V), 3000 F(2.7 V) 제품으로 현재 시판되는 제품 중 초고용량에 속하는 제품이다. 안정성이 확보되어 판매가 이루어지고 있는 선진사 제품을 바탕으로 전동차 회생에너지 저장시스템용 고용량 커패시터의 신뢰성 및 고장수명을 예측하기 위해 신뢰성시험

RS-KTL-2010-0007:2010을 참고하여 평가하였다. 또한 제품 사양서에서 제시하는 기준 내외에서 추가적인 시험을 시행하여 종합적인 고용량 슈퍼 커패시터의 신뢰성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 정전용량과 충방전사이클 시험

커패시터의 가장 중요한 성능 지표인 정전용량의 확인은 정전류방전법과 정저항충전법으로 구분된다. 본 연구에서는 정전류방전법으로 충방전기(Series 4000, MACCOR사)를 이용해 용량을 확인하였다. 정전류방전법은 정격전압까지 정전류를 인가하여 충전하고 30분동안 정전압을 인가하여 충전한 후, 방전전류를 인가하여 방전하는 방법이다. 방전 시 정격전압의 80%, 40%가 되는 전압을 측정하고 이때의 방전 시간을 이용하여 커패시터의 정전용량을 계산하는 방법이다(정전류방전법 RS-KTL-2010-0007:2010). 1200F 제품 5개의 평균용량은 1215F, 3000F 제품 5개의 평균용량은 3014 F로 측정되었다. 또한 커패시터의 사이클에 따른 용량을 확인하기 위하여 충방전사이클 시험(고에너지 저장형, RS-KTL-2010-0007:2010)을 시행하였고 결과를 아래의 <Table 1>에 나타내었다.

1200F 제품은 5,000회 충방전 사이클 진행 시, 5.4%, 3000F 제품은 5.2%의 용량감소율이 확인되었다. 고전압 고용량 커패시터의 개발을 위해서는 3000F 제품에 대한 특성을 파악하는 것이 보다 개발 조건에 부합할 것으로 판단되어 해당 제품에 대해 초점을 맞추어 추가시험을 진행하였다.

Table 1 Cycle Capacitance at 25℃

| 25℃ Cycle | 1200F | | 3000F | |
|--------------|-------------|-------------------|-------------|-------------------|
| | Cap. (F) | Variati-on (%) | Cap. (F) | Variati-on (%) |
| Initial | 1214 | 0 | 2967 | 0 |
| 1,000 | 1176 | -3.1 | 2862 | -3.5 |
| 2,000 | 1167 | -3.9 | 2844 | -4.1 |
| 3,000 | 1161 | -4.4 | 2831 | -4.6 |
| 4,000 | 1156 | -4.8 | 2821 | -4.9 |
| 5,000 | 1149 | -5.4 | 2812 | -5.2 |

3.2 자가방전 및 누설전류

자가방전시험(RS-KTL-2010-0007:2010)은 다음의 그림1과 같이 제품사양에 명시된 정격전압의 95%까지 정격전압을 인가하여 30분 이내 충전, 정격전압에서 8시간 충전하였다. 이후 24시간 경과 후의 전압을 측정하였고 시험법은<Fig. 1>과 같다.

24시간에서의 자가방전율은 4.07%로 매우 우수한 성능을 나타내었다. 또한 누설전류(Leakage Current)는 정격전압의 95%까지 정전류를 인가하여 30분 이내로 충전한 후 정격전압을 인가하여 72시간 동안 측정된 결과, 2.2mA로 사양서의 기준을 만족하였다.

3.3 온도 저장 및 변화 시험

저온저장 및 고온저장 시험(RS-KTL-2010-0007:2010)은 <Table 2>와 같은 온도 조건에서 저장한 후 96시간 이후의 용량 변화율을 측정하여 <Table 2>에 나타내었다.

다음으로 제품 사양서가 제시하는 동작온도의 극 조건에서의 용량변화율을 보기 위해 아래의 온도조건에서 5회 사이클 성능을 시험하여 그 결과를 <Table 3>과 <Fig. 2>에 나타내었다(각 온도 유지시간 30분).

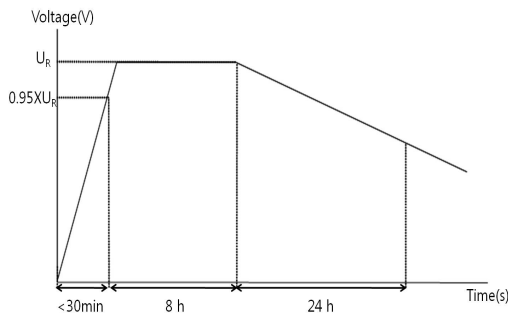


Fig. 1 Selfdischarge test method

Table 2 Low and high temperature storage test result

| -40 °C | | 65 °C | |
|------------------|-------|------------------|-------|
| Capacitance(F) | | Capacitance(F) | |
| Before | After | Before | After |
| 2903 | 2892 | 2892 | 2815 |
| Variation: -0.4% | | Variation: -2.7% | |

Table 3 Capacitance according to the temperature conditions(3000F)

| Cap. (F) | 1st | 2nd | 3rd | 4th | 5th |
|----------|------|------|------|------|------|
| -35 °C | 3003 | 2997 | 2994 | 2991 | 2990 |
| 25 °C | 3026 | 3016 | 3010 | 3008 | 3004 |
| 85 °C | 3034 | 3014 | 2996 | 2983 | 2970 |

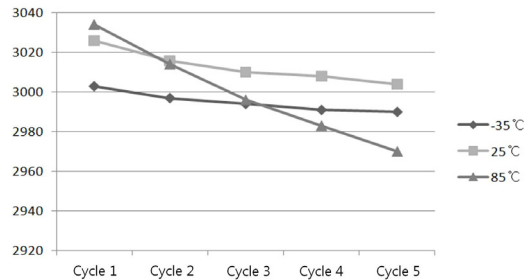


Fig. 2 Capacitance Variation according to the temperature conditions(3000F)

시험결과 외관에 결함이 없었고 전해액의 누설도 없었으며 용량의 변화율도 초기치 대비 3%도 되지 않는 뛰어난 성능을 나타내었다. 이는 커패시터 내의 가스발생도 충분히 고려하여 제어하고 있다는 것으로 볼 수 있다.

3.4 커패시터의 가속열화시험

본 연구에서는 가속열화 모델을 검증하기 위해 커패시터 전해액과 온도와의 반응 관계를 고려하여 60도 10C, 60도 15C, 70도 15C의 조건을 설정하여 각 조건당 60,000회의 사이클 시험(고에너지 저장형-수명 시험, RS-KTL-2010-0007:2010)을 진행하였고, 그 결과를 <Table 4>~<Table 6>에 나타내었다.

Table 4 60 °C 10C 30A Cycle test result

| Cycle | Capacitance(F) | | | | Vari-ation (%) |
|--------|----------------|------|------|------|----------------|
| | #1 | #2 | #3 | #4 | |
| 1 | 2959 | 2984 | 2944 | 2973 | 0 |
| 10,000 | 2675 | 2700 | 2673 | 2680 | -9.1 |
| 20,000 | 2610 | 2638 | 2611 | 2619 | -10.9 |
| 30,000 | 2576 | 2601 | 2575 | 2583 | -12.0 |
| 40,000 | 2550 | 2575 | 2548 | 2557 | -12.8 |
| 50,000 | 2519 | 2552 | 2530 | 2529 | -13.4 |
| 60,000 | 2496 | 2531 | 2510 | 2508 | -14.1 |

Table 5 60°C 15C 45A Cycle test result

| Cycle | Capacitance(F) | | | | Vari-ation (%) |
|--------|----------------|------|------|------|----------------|
| | #1 | #2 | #3 | #4 | |
| 1 | 2972 | 2987 | 2971 | 2953 | 0 |
| 10,000 | 2690 | 2704 | 2707 | 2691 | -9.5 |
| 20,000 | 2637 | 2652 | 2656 | 2638 | -11.6 |
| 30,000 | 2604 | 2620 | 2624 | 2607 | -12.8 |
| 40,000 | 2580 | 2595 | 2599 | 2584 | -13.7 |
| 50,000 | 2562 | 2578 | 2581 | 2566 | -14.6 |
| 60,000 | 2543 | 2556 | 2562 | 2545 | -15.2 |

Table 6 70°C 15C 45A Cycle test result

| Cycle | Capacitance(F) | | | | Vari-ation (%) |
|--------|----------------|------|------|------|----------------|
| | #1 | #2 | #3 | #4 | |
| 1 | 2911 | 2942 | 2879 | 2914 | 0 |
| 10,000 | 2618 | 2649 | 2635 | 2614 | -9.7 |
| 20,000 | 2566 | 2595 | 2580 | 2561 | -11.5 |
| 30,000 | 2530 | 2558 | 2544 | 2527 | -12.7 |
| 40,000 | 2502 | 2529 | 2516 | 2499 | -13.7 |
| 50,000 | 2476 | 2526 | 2496 | 2474 | -14.4 |
| 60,000 | 2455 | 2486 | 2443 | 2455 | -15.5 |

3.5 커패시터의 수명추정

제3.4절의 가속열화시험에서 얻은 결과를 토대로 가속수명시험분석 툴(ALTA)을 이용하여 MTBF, B10 수명추정분석을 진행하였다. 12개 시료 중 4개를 선정하여 1,000 cycles 단위로 산출한 열화량에 적합한 열화모형은 Logarithmic 모형으로 3개의 가속조건에서 #1에 측정된 열화량을 적합한 그래프는 <Fig. 3> ~ <Fig. 5>와 같다.

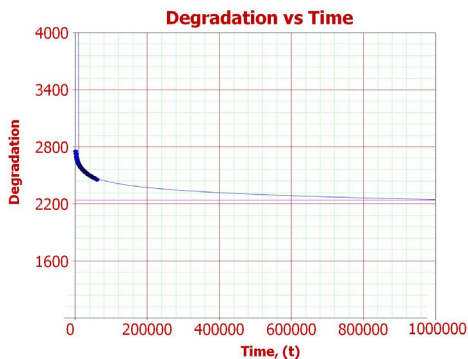


Fig. 3 Accelerated Degradation Model Verification result (60°C, 10C, #1)

가속열화 분석의 고장기준은 각 커패시터의 1 cycle에서 측정된 용량의 80% 수준으로 선정하였고, 12개의 시료에서 측정된 열화량에 적합한 Logarithmic 모형을 이용하여 고장판정기준에 도달할 고장시점을 추정 한 결과는 <Table 7>과 같다.

<Table 7>과 같이 추정된 가속수명데이터를 대상으로 가속모형은 온도-비열 모형, 적합한 수명분포는 Lognormal 로 선택하여 분석하였다. 온도-비열 Lognormal 모형에 적합하여 추정된 모수는 식(5)와 같다.

$$\sigma = 0.1909$$

$$\mu = L(V, U) = \frac{C}{U^n e^{-\frac{B}{V}}} = \frac{0.0037}{U^{1.2284} e^{-\frac{7487.67}{V}}} \quad (5)$$

커패시터의 사용조건이 25°C 10C, 25°C 15C와 같을 때 각 조건에 대한 평균 수명 Mean Time Between Failure, MTBF)과 B10 수명(전체부품에서 10% 정도

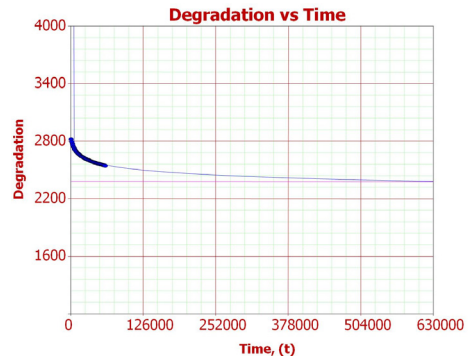


Fig. 4 Accelerated Degradation Model Verification result(60°C, 15C, #1)

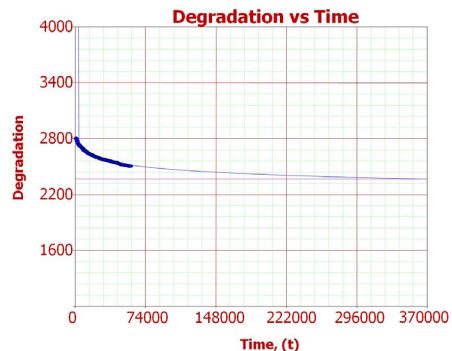


Fig. 5 Accelerated Degradation Model Verification result(70°C, 15C, #1)

가 고장이 발생할 수 있는 시점을 추정해본 결과를 <Table 8>에 나타내었다. <Table 7>과 같이 변환된 가속수명데이터에 대해 Lognormal에 적합한 결과, 온도와 수명과의 관계, C-rate와 수명과의 관계를 그래프로 도시한 것이 <Fig. 6>~<Fig. 8>이다.

Table 7 Predict failure point according to the C-rate and temperature conditions

| Temp (°C) | C-rate | No. | Predict failure point (Cycle) |
|-----------|--------|-----|-------------------------------|
| 60 °C | 10C | #1 | 1,062,209 |
| | | #2 | 1,944,452 |
| | | #3 | 1,186,515 |
| | | #4 | 1,095,095 |
| 60 °C | 15C | #1 | 637,786 |
| | | #2 | 658,881 |
| | | #3 | 933,678 |
| | | #4 | 932,893 |
| 70 °C | 15C | #1 | 370,151 |
| | | #2 | 420,092 |
| | | #3 | 487,299 |
| | | #4 | 350,897 |

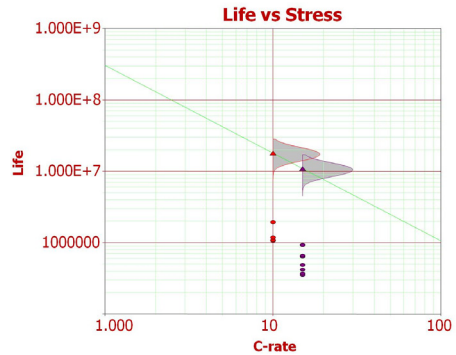


Fig. 8 Relationship between C-rate and life

Table 8 Estimation of MTBF, B10 life at 25°C

| 25 °C | MTBF(cycle) | B10(cycle) |
|-------|-------------|------------|
| 10C | 18,282,000 | 14,056,000 |
| 15C | 11,110,000 | 8,542,000 |

온도와 수명, C-rate와 수명간의 그래프를 보면 부하수치가 커짐에 따라 수명이 단축되는 결과를 보인다. 이는 온도와 C-rate가 커패시터의 수명에 확연히 영향을 미치는 인자라는 것을 나타낸다.

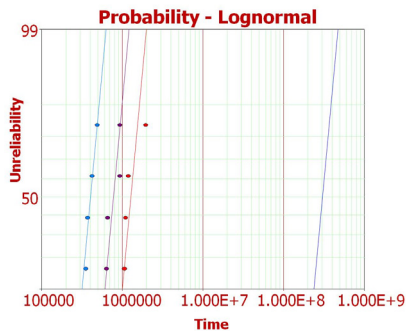


Fig. 6 Lognormal Verification result

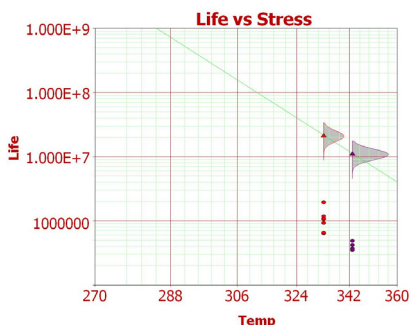


Fig. 7 Relationship between temperature and life

4. 결 론

본 연구에서는 초고용량 커패시터의 신뢰성 시험과 고온부하 가속열화시험에 대하여 다루었다. 정격전압 2.7V 정격용량 1,200F, 3,000F, 사용온도 -40°C ~ 65°C인 커패시터를 사용하여 품질시험 중, 성능시험으로 72시간에서의 누설전류, 정전류방전법으로 정전용량을 확인하였고, 자가방전을, 저온저장(-40°C), 고온저장시험(65°C)을 진행하였다.

수명시험으로 C-rate별 충방전 사이클시험을 진행하였으며 고장판정의 기준은 업계의 사실상 표준인 초기치 대비 정전용량이 80% 수준에 도달하는 시점으로 정하였다.

가속열화 시험을 통한 데이터를 바탕으로 고장시간을 예측해보고 대수정규분포 모형을 이용하여 수명분포의 모수, 온도와 수명의 관계, C-rate와 수명의 관계, C-rate에 따른 사용조건에서의 수명을 추정하였다.

또한 6만 cycle의 온도 및 C-rate별 충방전시험으로 가속수명시험을 진행한 결과, <Table 8>과 같은 결과

를 얻었다.

최종적으로 전동차 회생 저장 시스템용 커패시터는 CMS(Capacitor Management System)보드와 결합한 모듈로 설계하게 되는데, 이 경우 절연저항 변화와 모듈간의 분배전압 변화에 따른 열화 현상도 발생하므로 이를 파악하기 위한 세부적인 추가연구가 필요하다.

References

- [1] An, K. H. (2003). "Storage Technology using Carbon Materials". pp. 28-29.
- [2] Jung, J. H. and Kim, M. S. (2012). "An Accelerated Degradation Test of Electric Double-Layer Capacitors". *Journal of Applied Reliability*, Vol 12, No.2, pp. 67-78.
- [3] Park, J. W. and Lee, J. H. (2002). "Development of Accelerated Life Tests for Aluminum Electrolyte Capacitor Made by Domestic Manufacturing Company and Comparison of Characteristics between Domestic Products and Foreign Advanced Products". *Journal of the Applied Reliability*, Vol. 2, No. 1, pp. 1-14.
- [4] Smith, D. J. (2011). "Reliability, maintainability and risk: Practical methods for engineers." Elsevier, pp. 181-184.
- [5] Han, J. H., Bae, C. H. and Koo, J. S. (2014). "A Study on the Reliability Prediction and Lifetime of the Electrolytic Condenser for EMU Inverter". *Journal of the Korean Society of Safety*, Vol. 29, No. 1, pp. 7-14.
- [6] Jun, T. B. (2010). "Electrical/Electronic System Reliability Prediction". Gyowoosa, p. 182.
- [7] Korea coil Engineering Co. (2003). "Reliability and Accelerated Test Methods for Magnetic Components". p. 14.
- [8] Kim, J. G. and Park, Y. J. (2009). "Analysis of hrs Thermal Distribution by the Variance of Voltage & Frequency". *Proceedings of KIIEE Annual Conference*, p. 465.
- [9] RS-KTL-2010-0007:2010 "Electric Double Layer Capacitor". Korea Testing Laboratory.