

SPSPSPSP
SPSPSPS
SPSPSP
SPSPS
SPSP
SPS

SPS-C KBIA-20304-01-
7499

SPS

레독스 흐름 전지용 전극 — 특성 시험방법
SPS-C KBIA-20304-01-7499:2022

한국전지산업협회

2022년 05월 09일 제정

목 차

머 리 말	ii
1 적용범위	1
2 인용표준	1
3 용어와 정의	1
4 일반 요구사항	3
4.1 시험 환경조건과 전처리	3
4.2 측정기기	3
5 두께 균일성	4
5.1 개요	4
5.2 장치와 기구	4
5.3 분석절차	4
5.4 데이터 산출과 단위	5
6 밀도	5
6.1 개요	5
6.2 장치와 기구	5
6.3 분석절차	5
6.4 데이터 산출과 단위	5
7 압축률에 따른 압력과 전기저항	6
7.1 개요	6
7.2 장치와 기구	6
7.3 분석절차	6
7.4 데이터 산출과 단위	7
8 산화/환원 활성도	7
8.1 개요	7
8.2 장치와 기구	7
8.3 분석절차	7
8.4 데이터 산출과 단위	8
참고문헌	9
SPS-C KBIA-20304-01-7499:2022 해 설	10

머 리 말

이 표준은 한국전지산업협회에서 원안을 갖추고 산업표준화법 시행규칙 제19조 및 단체표준 지원 및 촉진 운영 요령에 따라 한국전지산업협회 단체표준심사위원회의 심의를 거쳐 제정한 단체표준이다.

이 표준은 저작권법의 보호 대상이 되는 저작물이다.

이 표준의 일부가 기술적 성질을 가진 특허권, 출원공개 이후의 특허출원, 실용신안권 또는 출원공개 후의 실용신안등록출원에 저촉될 가능성이 있다는 것에 주의를 환기한다. 한국전지산업협회의 장과 단체표준 심사위원회는 이러한 기술적 성질을 가진 특허권, 출원공개 이후의 특허출원, 실용신안권 또는 출원공개 후의 실용신안등록출원에 관계되는 확인에 대하여 책임을 지지 않는다.

레독스 흐름 전지용 전극 — 특성 시험방법

Electrode for use in redox flow batteries — Test methods for characteristics

1 적용범위

이 표준은 레독스 흐름 전지용 전극의 기본 특성을 평가하기 위해 물리적 특성(두께, 밀도, 압축률에 따른 압력과 전기저항)과 화학적 특성(산화/환원 활성도)의 시험방법에 대하여 규정한다.

비고 1 이 표준은 삼차원 구조를 갖는 탄소 또는 흑연입자가 적층된 전극에 적용한다.

비고 2 시료의 상태 조절, 시험 온도, 시료, 시험장치, 기구와 조작이 표준대로 할 수 없을 경우 또는 시험 목적에서 조건을 변경하는 것이 좋을 경우, 이 표준에서 의도하는 목적에 부합하는 수준에서 당사자 간의 합의에 따를 수 있다.

2 인용표준

다음의 인용표준은 전체 또는 부분적으로 이 표준의 적용을 위해 필수적이다. 발행연도가 표기된 인용표준은 인용된 판만을 적용한다. 발행연도가 표기되지 않은 인용표준은 최신판(모든 추록을 포함)을 적용한다.

KS M 0124, 분석 화학 용어(분석기기 부문)

KS M 0128, 분석 화학 용어(전기 화학 부문)

SPS-C KBIA-10304-01-7311, 에너지저장장치용 레독스 흐름 전지 용어

3 용어와 정의

이 표준의 목적을 위하여 다음의 용어와 정의를 적용한다.

3.1

전극(electrode)

흐름 전지의 전지 반응인 산화, 환원 반응이 일어나는 반응 장소로 평면, 혹은 삼차원 구조 형태의 극판

3.2

쌍극판(bipolar plate)

각 셀을 분리하는 판으로 스택 적층 시 인접한 두 셀의 음극판과 양극판 역할을 동시에 하며 전해질이 투과하지 않는 극판

3.3

활물질(active material)

전지의 전극 반응에 관여하는 물질

3.4

레독스(redox)

전해질 내 이온들의 산화와 환원반응으로 원자의 산화수가 달라지는 화학 반응

3.5

레독스 흐름 전지(redox flow battery)

전극과 분리막의 공간으로 에너지 저장 유체의 움직임을 특징으로 레독스 반응의 이차전지

3.6

순환전압전류법(cyclic voltammetry)

전극전위를 일정속도의 삼각파로 주사하여 얻어진 전류곡선을 해석해 산화·환원 거동을 분석하는 방법

[출처: KS M 0124:2017, 3.2 2025번]

3.7

피크전위(peak current)

전위가 변화할 때 전류가 최대가 되는 전극 전위

3.8

피크전류(peak potential)

전위전류법 측정 시 나타나는 산화·환원 전류의 최고값

3.9

전기화학시험기(potentiostat)

작업 전극의 전위를 일정하게 유지 또는 변화시킬 수 있는 기기

[출처: KS M 0128:2016, 2246번]

3.10

작업전극(working electrode)

전극 반응을 진행시키기 위한 적어도 2개의 전극 중에서 목적의 반응이 진행되는 전극

[출처: KS M 0128:2016, 2252번]

3.11

기준전극(reference electrode)

작업전극과의 전위를 측정 또는 제어하기 위한 기준으로 하는 전극

[출처:KS M 0128:2016, 3.2 2007번]

3.12

상대전극(counter electrode)

작업전극에 대하여 사용하는 전극

[출처:KS M 0128:2016, 3.2 2002번]

3.13

주사 속도(scan rate)

시간에 따른 전극전위 변화 속도

3.14**비활성가스(inert gas)**

다른 원소와 화학 반응을 일으키기 어려운 기체 원소

3.15**겉보기밀도(apparent density)**

다공성 전극의 기공을 포함한 부피당 질량

3.16**표면밀도(surface density)**

전극 표면의 단위 면적당 질량

4 일반 요구사항**4.1 시험 환경조건과 전처리**

측정 시 온도는 (25 ± 5) °C로 유지되어야 한다. 측정 전 전극 시료는 건조상자 혹은 오븐에서 120 °C 이상에서 최소 2시간 이상 보관하여 수분을 최대한 제거한다.

4.2 측정기기

측정에 사용되는 기기의 상세사항은 결과보고서에 반드시 기록하여야 한다.

4.2.1 측정기기의 범위

사용되는 측정기기는 측정될 전압과 전류값을 잘 나타낼 수 있어야 한다. 측정기기의 범위와 측정 방법은 각 시험항목에서 규정된 또는 실측된 값에 대한 정밀도를 제공할 수 있어야 한다.

4.2.2 허용 오차

규정된 또는 실측된 값에 대한 제어와 측정에 사용되는 시험 장비의 전반적인 정확도에 대한 공차는 다음과 같다.

- a) 전압 : $\pm 0.5 \%$
- b) 전류 : $\pm 1 \%$
- c) 온도 : $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$
- d) 시간 : $\pm 0.1 \%$
- e) 질량 : $\pm 1 \%$
- f) 치수 : $\pm 1 \%$
- g) 압력 : $\pm 2 \%$

이 오차는 측정 기기의 정밀도, 측정 오차와 기타 시험 과정에서 발생하는 다른 모든 요소들을 포함한다.

5 두께 균일성

5.1 개요

이 항은 전극의 두께를 측정하며 전체적으로 균일한지 측정한다.

5.2 장치와 기구

두께 측정기는 다음 구성요소로 이루어진다.

- a) 교환할 수 있는 상판 혹은 프레스푸트(presser-foot)
- b) 상판 혹은 프레스푸트를 수직으로 움직이는 이동 축
- c) 상판 혹은 프레스푸트보다 큰 면적을 가진 하단 기준판
- d) 프레스푸트와 기준판 사이의 거리를 0.01 mm 정밀도로 측정할 수 있는 측정 장치
- e) 초시계

5.3 분석절차

시료를 **그림 1**과 같이 폭의 대각선 방향으로 25 cm² (5 cm × 5 cm)으로 총 5개 채취한다.

- a) 프레스푸트와 기준판을 깨끗이 청소하고, 프레스푸트의 수직 이동축이 자유롭게 움직이는지 점검한다. 기준판 위에 프레스푸트를 올려놓고 영점을 맞춘다. 이때 제조자 또는 사용자가 제시하는 압력강도를 적용하고 기재한다. (그림 2 참고)
- b) 프레스푸트를 올리고 기준판 위에 늘어나거나 비틀림, 구김이 없도록 시료를 놓는다.
- c) 프레스푸트를 시료 위에 서서히 내리고 (30 ± 5) s 후에 두께를 읽고 기록한다.
- d) 상기 절차에 따라 5개 시료들의 두께를 측정 후 기록한다.

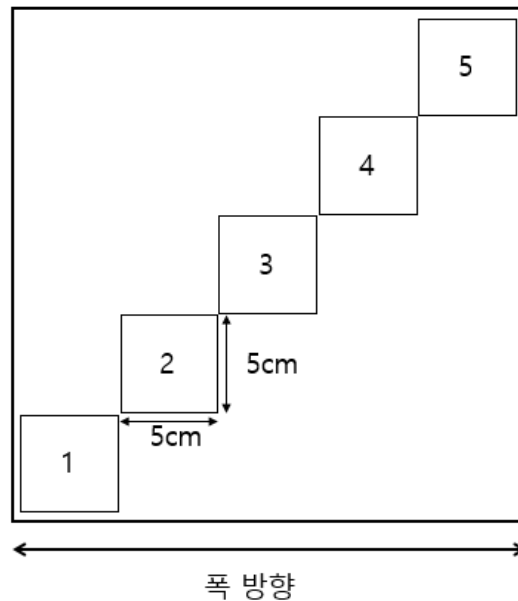


그림 1 — 두께 균일성 측정 시험 부위 채취 모식도

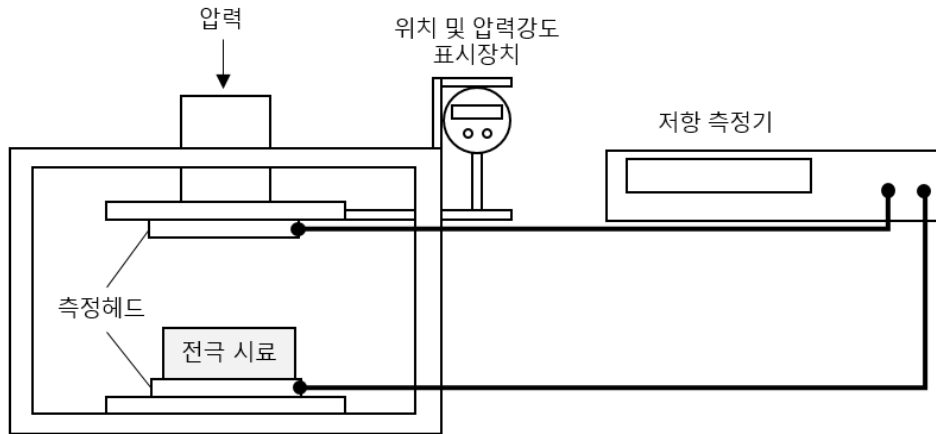


그림 2 — 측정 장치의 예

5.4 데이터 산출과 단위

전극의 두께는 6.3 분석절차에 따라 정밀도 0.01 mm 까지 측정하여 기록하며, 각 지점에서 측정된 두께 값의 평균을 다음 식으로 계산하여 기록한다.

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n}$$

여기에서

- \bar{d} : 평균 두께(mm)
- d_i : 각 지점에서의 두께 측정값(mm)
- n : 측정 지점 수

6 밀도

6.1 개요

이 항은 전자 저울과 자를 사용하여 전극의 표면 밀도, 겉보기 밀도를 측정한다.

6.2 장치와 기구

- a) 각 시험편 질량을 0.001 g 단위까지 정확하게 측정할 수 있는 정밀도를 가진 전자 저울
- b) 밀리미터(mm)까지 측정할 수 있는 정밀도를 가진 자

6.3 분석절차

- a) 시료를 25 cm² (5 cm × 5 cm)으로 총 5개 준비한다. 면적에 상기 5.3에서 측정된 두께의 평균값을 곱하여 겉보기 부피(V)를 계산한다.
- b) 시료의 질량을 0.001 g 단위까지 측정한다.
- c) 상기 절차에 따라 5개 시료들의 질량을 측정 후 기록한다.

6.4 데이터 산출과 단위

6.4.1 표면 밀도

다음 식으로 시료의 표면 밀도를 계산한다.

$$\rho_s = \frac{m}{A}$$

여기에서

ρ_s : 시료의 면 밀도, 단위는 제곱센티미터당 그램(g/cm^2)

m : 시료의 질량, 단위는 그램(g)

A : 시료의 면적, 단위는 제곱센티미터(cm^2)

6.4.2 겉보기 밀도

다음 식으로 시료의 겉보기밀도를 계산한다.

$$\rho_a = \frac{m}{V}$$

여기에서

ρ_a : 시료의 겉보기 밀도, 단위는 세제곱센티미터당 그램(g/cm^3)

m : 시료의 질량, 단위는 그램(g)

V : 시료의 겉보기 부피, 단위는 세제곱센티미터(cm^3)

7 압축률에 따른 압력과 전기저항

7.1 개요

이 항은 압축저항 측정 장치를 사용하여 전극의 압축률에 따른 압력과 전기저항을 측정하는 방법을 규정한다.

7.2 장치와 기구

압축률에 따른 압력과 전기저항 측정 장치는 다음 구성요소로 이루어진다.

- 압축저항 측정 지그: 수직방향으로 시료 압축이 가능한 2개의 측정헤드로 구성된 지그
- 저항 측정기: 저항측정이 $1 \text{ m}\Omega$ 단위까지 측정되는 정밀도가 99.5 % 이상인 것으로 한다.
- 초시계

비고 측정헤드의 표면은 금 혹은 도금된 구리로 한다.

7.3 분석절차

시료를 측정헤드보다 크지 않은 동일한 면적으로 총 3개 준비한다.

- 저항 측정기를 압축저항 지그의 상하단 측정헤드에 연결하며, 측정헤드 양표면에는 불순물이 없도록 깨끗이 한다.
- 시료를 그림 2와 같이 시험장치의 2개의 측정헤드 사이에 위치시킨다.

- c) 2개의 측정헤드가 시료와 접촉하되 압력은 가해지지 않은 상태를 영점으로 맞춘다.
- d) 상기 5.4에서 측정된 시료의 평균두께 10%에 해당하는 거리만큼 시료를 압축한다.
- e) (30 ± 5) s 후에 압축률과 압력과 전기저항을 측정하고 기록한다.
- f) 상기 d) ~ e) 과정을 반복하여 압력이 더 이상 증가하지 않거나 압축률이 90%인 경우 해당 시료의 측정을 종료한다.
- g) 준비된 시료 3개에 대해 위 시험을 반복하고 각 압축률에 대한 압력과 전기저항의 평균값을 계산하여 소수점 셋째 자리까지 기록한다.

7.4 데이터 산출과 단위

압축률에 따른 압력과 전기저항은 평균값으로 기록한다.

8 산화/환원 활성화도

8.1 개요

이 항은 순환전압전류법을 통하여 전극의 양극·음극에서의 산화·환원 활성화도를 측정한다. 활성화도는 산화·환원 피크전위차와 피크전류비로 나타낸다.

8.2 장치와 기구

- a) 전기화학시험기(전위 가변기)
- b) 3-전극(작업전극, 기준전극, 보조전극) 측정셀
- c) 전해질 보관용기
- d) 비활성가스(필요시)

8.3 분석절차

8.3.1 시료준비

- a) 시료를 1 cm^2 ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$)으로 총 3개 준비한다.
- b) 전해질은 산화·환원될 전해질이 각각 1 : 1 비율로 구성된 전해질을 사용하며, 충분히 희석된 농도로 진행한다(바나듐 전해질의 경우 0.05 mol/L 이하 권장). 전해질 양은 3-전극의 측정부분이 모두 잠길 수 있는 양으로 한다.

비고 필요 시 비활성가스로 전해질 내 용존산소를 제거할 수 있다.

8.3.2 산화/환원 활성화도 측정

- a) 시료를 작업전극으로 연결하고 기준전극은 시료에 최대한 인접하게 위치시킨다.
- b) 순환전압전류법 측정을 시작한다. 주사 속도는 평형상태를 보장하기 위하여 활물질에 따라서 충분히 낮은 속도로 주사하며, 권장 주사 속도는 20 mV/s 이하 이다. 주사 전위 범위는 전해질 종류에 따른 산화/환원 피크 측정이 가능한 범위로 한다. 연속 3 사이클을 실시하며, 3번째 사이클 측정값을 유효한 것으로 간주한다. 활물질 종류에 따른 전위범위는 아래 표 1을 참고할 수 있다. 다만, 실제 측정값은 전해질의 구성과 시험환경에 따라 달라질 수 있다.

c) 측정된 산화/환원 피크 전위와 전류값을 소수점 셋째 자리까지 기록한다.

표 1 — 주요 활물질 종류에 따른 반응 화학식 및 표준환원 전위

활물질 종류	활물질	주요 반응	활물질의 표준 환원전위 vs. 표준수소전극(SHE, Standard hydrogen electrode)
전 바나듐 레독스 흐름전지	V/V	$VO^{2+} + H_2O \rightleftharpoons VO_2^+ + 2H^+ + e$ $V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+}$	$E^\circ = +1.00 \text{ V}$ $E^\circ = -0.26 \text{ V}$
아연-브롬 레독스 흐름전지	Zn/Br	$2Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2e$ $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	$E^\circ = +1.08 \text{ V}$ $E^\circ = -0.76 \text{ V}$
철-크롬 레독스 흐름전지	Fe/Cr	$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$ $Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	$E^\circ = +0.77 \text{ V}$ $E^\circ = -0.42 \text{ V}$
바나듐-브롬 레독스 흐름전지	V/Br	$2Br^- + Cl^- \rightleftharpoons ClBr_2 + 2e$ $V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+}$	$E^\circ = +1.04 \text{ V}$ $E^\circ = -0.26 \text{ V}$
아연-세륨 레독스 흐름전지	Zn/Ce	$2Ce^{3+} \rightleftharpoons 2Ce^{4+} + 2e$ $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	$E^\circ = +1.28 \sim 1.72 \text{ V}$ $E^\circ = -0.76 \text{ V}$

비고 1 산화 혹은 환원된 전해질이 대기와 반응할 경우 비활성가스 환경 내에서 진행하여야 한다.

비고 2 표준수소전극(SHE)은 $E^\circ=0.0V$ 로 표준전위의 기준점이 되도록 구성된 전지이다.

8.4 데이터 산출과 단위

피크전위차는 다음 식으로 계산한다.

$$\Delta E = |E_c - E_a|$$

여기에서

ΔE : 산화·환원 피크전위차의 절대값(mV)

E_c : 산화 피크 전위값(mV)

E_a : 환원 피크 전위값(mV)

피크전류비는 다음 식으로 계산한다.

$$\theta = \frac{i_{pc}}{i_{pa}}$$

여기에서

θ : 산화 환원 피크전류의 높이비

i_{pc} : 산화 피크의 피크 전류(mA)

i_{pa} : 환원 피크의 피크 전류(mA)

준비된 시료 3개에 대해 위 시험을 반복하고 평균값을 계산하여 소수점 둘째 자리까지 기록한다.

참고문헌

- [1] KS K ISO 5084, 텍스타일 — 섬유제품의 두께 측정
- [2] NB/T 42082-2016, Vanadium flow battery — test method for electrode

SPS-C KBIA-20304-01-7499:2022

해 설

이 해설은 이 표준과 관련된 사항을 설명하는 것으로 표준의 일부는 아니다.

1 제정의 취지

최근 이차전지를 이용한 에너지저장장치의 수요 증가와 안전성 확보에 대한 이슈가 대두되고 있으며 다양한 이차전지 중 높은 안전성과 수명특성을 가진 흐름 전지시스템이 크게 주목 받고 있다. 특히 레독스 흐름전지는 일반적인 리튬이차전지 대비 높은 안전성, 우수한 수명특성과 대용량 설계의 용이성 등의 장점으로 차세대 에너지저장장치로 부각되고 있지만, 세부 소재에 대한 시험방법에 대한 구체적인 가이드라인이 부재한 상황이다.

따라서 레독스 흐름전지용 전극의 일반적인 시험방법을 제시하기 위해 본 표준을 제정하였다. 전극은 레독스 흐름전지를 구성하는 중요한 소재로 소재내부공간에 전해질이 흐르며 산화, 환원 반응을 일으키는 면과 두께를 가진 탄소입자가 적층된 삼차원구조로 이루어져 있다. 이 단체표준 제정을 통하여 다양한 전극의 기본 특성을 비교평가 할 수 있고, 장비 구입의 최소화, 시험시간과 비용 단축도모 등의 효과뿐만 아니라 국내 이차전지 산업 육성과 사용되는 응용분야의 산업 발전의 효과를 기대할 수 있다. 이 표준의 요구사항은 레독스 흐름전지 품질을 위해 전극이 갖춰야 할 최소의 역할 중심으로 고려하여 작성되었으며, 모든 내용은 권장사항이다.

2 제정 내용

전극 특성에 대한 시험방법 및 요구사항은 아래항목 기입 근거에 따라 제정하였다.

종류	시험항목	항목 기입 근거	참고 표준과의 차이점
기본특성 시험	5 두께 균일성	<ul style="list-style-type: none"> KS K ISO 5084의 장비 사용절차를 참고하여 전극의 두께 균일성 측정방법 기입 	<ul style="list-style-type: none"> 사용환경과 사용자 사용목적을 고려하여 제시한 압력 강도를 적용한 전극의 소재 두께 분석절차 적용하여 시험방법 구체화
	6 밀도	<ul style="list-style-type: none"> NB/T 42082-2016의 겉보기 및 면밀도 시험절차를 참고하여 전극의 표면 밀도와 겉보기 밀도를 측정 제시 	<ul style="list-style-type: none"> 두께 균일성 항목을 이용한 부피 분석절차를 활용하여 제품의 폭 방향 위치에 따른 밀도 측정방법을 제시
	7 압축률에 따른 압력과 전기저항	<ul style="list-style-type: none"> NB/T 42082-2016의 최대압축률에서의 저항측정방법을 참고하여 전극의 압축률에 따른 전기저항 측정방법 제시 	<ul style="list-style-type: none"> 전극의 압축률에 따른 시험방법을 제시하여 다양한 압력과 전기저항을 요구사항 제시
	8 산화/환원 활성화도	<ul style="list-style-type: none"> NB/T 42082-2016의 바나듐 흐름전지의 분석방법을 참고하여 다양한 활물질의 전기화학 분석 방법을 제시 	<ul style="list-style-type: none"> 산화/환원 활성화도 분석절차를 적용하여 전극을 활용한 다양한 산화/환원 활물질의 특성 평가방법을 제시

