

ICS 77.150.99
H 63



中华人民共和国国家标准

GB/T 37204—2018

全钒液流电池用电解液

Electrolyte for vanadium flow battery

2018-12-28 发布

2019-11-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国有色金属工业协会提出。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243)归口。

本标准起草单位:大连博融新材料有限公司、有色金属技术经济研究院。

本标准主要起草人:宋明明、陈彦博、郝玥、张江峰、丛林、白智辉、仇劲国、许盛、王芳、刘国昌、刘月菊、王红宝。

上海电气集团 专用

订单号: 0100190219036542 防伪编号: 2019-0219-0125-5582-2435 购买单位: 上海电气集团

订单号: 0100190219036542 防伪编号: 2019-0219-0125-5582-2435 购买单位: 上海电气集团

上海电气集团 专用

全钒液流电池用电解液

1 范围

本标准规定了全钒液流电池用电解液的要求、试验方法、检验规则和标志、包装、运输、贮存及质量证明书与订货单(或合同)的内容。

本标准适用于硫酸体系的全钒液流电池用电解液。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB 190—2009 危险货物包装标志

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6680 液体化工产品采样通则

GB/T 6908—2008 锅炉用水和冷却水分析方法 电导率的测定

GB/T 10247—2008 粘度测量方法

GB/T 11901—1989 水质 悬浮物的测定 重量法

GB/T 19161—2016 包装容器 复合式中型散装容器

GB/T 23942 化学试剂 电感耦合等离子体原子发射光谱法通则

GB/T 30903 无机化工产品 杂质元素的测定 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

3 要求

3.1 产品分类

产品按照钒离子价态不同分为三个品种:3价电解液,3.5价电解液,4价电解液。每个品种根据杂质含量分为两个等级:一级品及二级品。

3.2 主成分含量

产品中的钒含量、硫酸根含量、不同价态钒离子比例应符合表1的规定。需方如对产品的主成分含量有其他要求时,在订货单(或合同)中注明。

表 1

产品品种	成分		允许偏差
3价电解液	V	≥ 1.50 mol/L	± 0.05 mol/L
	SO ₄ ²⁻	≥ 2.30 mol/L	± 0.10 mol/L
	V ³⁺ : V	≥ 0.95	—

表 1 (续)

产品品种	成分		允许偏差
3.5 价电解液	V	$\geq 1.50 \text{ mol/L}$	$\pm 0.05 \text{ mol/L}$
	SO_4^{2-}	$\geq 2.30 \text{ mol/L}$	$\pm 0.10 \text{ mol/L}$
	$\text{V}^{3+} : \text{VO}^{2+}$	1.0	± 0.10
4 价电解液	V	$\geq 1.50 \text{ mol/L}$	$\pm 0.05 \text{ mol/L}$
	SO_4^{2-}	$\geq 2.30 \text{ mol/L}$	$\pm 0.10 \text{ mol/L}$
	$\text{VO}^{2+} : \text{V}$	≥ 0.95	—

3.3 杂质元素含量

产品中的杂质元素含量应符合表 2 的规定。需方如对产品的杂质元素含量有其他要求时,在订货单(或合同)中注明。

表 2

单位为毫克每升

杂质元素	一级品 不大于	二级品 不大于
Al	50	80
As	1	1
Au	1	1
Ca	30	70
Cl	100	—
Cr	15	30
Cu	1	5
Fe	50	200
K	100	200
Mg	30	50
Mn	5	30
Mo	20	30
NH_4^+	20	50
Na	80	200
Ni	20	60
Pd	1	1
Pt	1	1
Si	10	—

3.4 添加剂

允许向电解液中添加一定量的添加剂,添加剂的种类和加入量应在订货单(或合同)中注明,以实测值报出。

3.5 不溶性杂质

产品应无不溶性杂质。

3.6 物理性能

供方应在质量证明书中提供电解液电导率及黏度指标,以实测值报出。

4 试验方法

4.1 主成分含量

钒含量、不同价态钒离子比例分析参照附录 A 的规定进行,硫酸根含量参照附录 B 的规定进行,如有异议,由供需双方协商解决。

4.2 杂质元素含量

4.2.1 Al、Ca、Cr、Fe、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Si 含量分析按照 GB/T 23942 的规定进行,不同元素分析谱线的波长参见表 3。

表 3

单位为纳米

元素	Al	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Si
谱线波长	396.15	396.85	206.15	239.56	766.49	279.55	257.61	202.03	589.59	231.60	251.61

4.2.2 As、Au、Cu、Pd、Pt 含量分析按照 GB/T 30903 的规定进行。

4.2.3 Cl、NH₄⁺ 含量分析按照供方现行分析方法进行,如有异议,由供需双方协商解决。

4.3 添加剂

添加剂分析按照供方现行方法进行,如有异议,由供需双方协商解决。

4.4 不溶性杂质

4.4.1 不溶性杂质的检测按照 GB/T 11901—1989 的相关规定进行。

4.4.2 过滤设备的准备按照 GB/T 11901—1989 中第 4 章的规定进行。

4.4.3 过滤操作按照 GB/T 11901—1989 中 6.2 的规定进行,样品体积 1 000 mL。

4.4.4 在光线充足的室内观察微孔滤膜,如滤膜表面无肉眼可见异物,颜色为白色,则判定为合格。

4.4.5 肉眼判断困难时,可按照 GB/T 11901—1989 中的规定以重量法判断不溶性杂质含量,并由供需双方协商解决。

4.5 物理性能

4.5.1 电导率的检测按照 GB/T 6908—2008 中 7.3 及 7.5 的规定进行。

4.5.2 黏度的检测按照 GB/T 10247—2008 中第 2 章的规定进行。选用 GB/T 10247—2008 附录 A 中

A.3 规定的乌氏黏度计,根据实际黏度不同,选用 GB/T 10247—2008 附录 A 表 A.3 中规定的尺寸号 0C、0B 或 1 的黏度计进行测量。

5 检验规则

5.1 检查和验收

5.1.1 产品应由供方进行检验,保证产品质量符合本标准及订货单(或合同)的规定,并填写质量证明书。

5.1.2 需方应对收到的产品按本标准的规定进行检验。检验结果与本标准及订货单(或合同)的规定不符时,应在收到产品之日起 30 日内,以书面形式向供方提出,由供需双方协商解决。如需仲裁,可委托供需双方认可的单位进行,并在需方共同取样。

5.2 组批

产品应成批提交验收,每批应由同一生产批次、品种和等级的产品组成,每批不超过 30 m³。

5.3 检验项目

每批产品出厂前均应进行主成分含量、杂质元素含量、添加剂含量、不溶性杂质、物理性能的检验。

5.4 取样

5.4.1 主成分含量、杂质元素含量、添加剂含量及物理性能检验用样品的采取,按照 GB/T 6678 规定确定采样单元数,从选出包装中,用符合 GB/T 6680 中规定的适宜的取样器自包装中上、中、下三处采取等量的样品,将取出的样品混匀,分装至 3 个清洁干燥的聚乙烯瓶中,1 份做供方检测用,1 份做需方检测用,1 份密封保存备查,每份样品量约 500 mL。样品瓶上应贴有写有规定内容的标签(按 GB/T 6678 规定)。

5.4.2 不溶性杂质检验用样品的采取,在每批次产品中随机抽取一个包装,从选出包装中,用符合 GB/T 6680 中规定的适宜的取样器自包装中上、中、下三处采取等量的样品,将取出的样品混匀,样品量约 100 mL。

5.5 检验结果的判定

5.5.1 主成分含量检验不合格时,判该批产品不合格。

5.5.2 杂质元素含量检验不合格时,判该批产品不合格。

5.5.3 不溶性杂质检验不合格时,判该批产品不合格。

6 标志、包装、运输、贮存及质量证明书

6.1 标志

电解液外包装上打印如下标记(或贴标签):

- a) 供方名称;
- b) 产品名称;
- c) 产品批号;
- d) 本标准编号;
- e) 产品包装上应注明符合 GB 190—2009 规定的“腐蚀性物质”标志。

6.2 包装、运输和贮存

6.2.1 产品应使用耐硫酸腐蚀的塑料容器,容积符合组批要求,并使用耐硫酸腐蚀的塑料盖密封。

6.2.2 宜使用符合 GB/T 19161—2016 中 Z 类规格要求的高密度聚乙烯中型散装容器包装,每桶 1 m³。对包装有特殊要求时,由供需双方协商。

6.2.3 产品的运输和贮存温度范围为: -15 ℃~40 ℃,并避免长期阳光直射。

6.2.4 需要时,可以在容器中注入氮气作为保护气体。

6.3 质量证明书

每批产品应附有产品质量证明书,其上注明:

- a) 供方名称、地址、电话、传真;
- b) 产品名称;
- c) 产品批号;
- d) 体积(或净重);
- e) 本标准编号;
- f) 各项分析检验结果及技术监督部门的印记;
- g) 包装日期(或出厂日期);
- h) 保存期限。

7 订货单(或合同)内容

本标准所列材料的订货单(或合同)应包括下列内容:

- a) 产品名称;
- b) 规格要求;
- c) 体积(或净重);
- d) 本标准编号;
- e) 其他需协商的内容。

上海电气集团 专用

附录 A
(资料性附录)

钒电解液中钒离子含量的测定

A.1 范围

本附录规定了钒电解液中钒离子含量的测定方法。其中正三价钒离子含量测定范围为 0.00 mol/L~2.50 mol/L,正四价钒离子含量测定范围为 0.00 mol/L~2.50 mol/L。

A.2 原理

电解液溶液中存在两种相邻价态钒离子。以高锰酸钾和低价钒之间的氧化还原反应为基础,在磷酸缓冲溶液中,采用高锰酸钾标准滴定溶液滴定电解液样品,将低价钒离子逐步氧化直至正五价,每一个电位的突跃对应一次钒价态的变化。根据电位突跃点对应的高锰酸钾标准溶液消耗体积,计算得到各价态钒离子以及全钒的含量。

A.3 试剂和材料

本附录使用试剂和水,除非另有规定,应使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 中三级水要求的水。

试验中所需标准滴定溶液、制剂和制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 603 规定制备。

A.3.1 草酸钠:基准工作试剂。

A.3.2 硫酸:8+92。

A.3.3 高锰酸钾标准滴定溶液: $c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)$ 约 0.15 mol/L。

A.3.3.1 配制

称取 4.0 g 高锰酸钾(优级纯)溶于 1 L 水中,加热至沸腾,并保持微沸 1 h,冷却,补水至 1 L。于暗处放置两周,用处理过的 3# 砂芯漏斗过滤,用少量滤液润洗棕色试剂瓶,弃去润洗液,将高锰酸钾滤液移至该试剂瓶中置于暗处常温保存,待标定。

砂芯漏斗的处理是指砂芯漏斗在同样浓度的高锰酸钾溶液中缓慢煮沸 5 min。

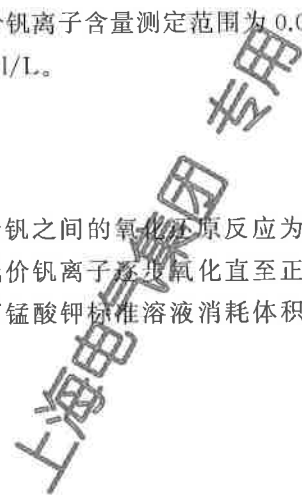
A.3.3.2 标定

准确称取 0.08 g 于 105 °C~110 °C 电烘箱中干燥至恒重的草酸钠基准试剂(A.3.1)于 250 mL 烧杯中,加入 60 mL 硫酸(A.3.2),补加少量水使其溶解,补水至 150 mL 左右,在水浴锅中加热至 65 °C,使用电位滴定设备(A.4.1),趁热用高锰酸钾标准滴定溶液(A.3.3.1)滴定至终点,同时做空白试验。滴定终点按照 GB/T 9725 相关规定判断。

高锰酸钾标准滴定溶液的浓度 $[c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)]$,单位为摩尔每升(mol/L)表示,按式(A.1)计算:

$$c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2)M} \dots\dots\dots (A.1)$$

订购号: 0100190219036542 防伪编号: 2019-0219-0125-5582-2435 购买单位: 上海电气集团



式中:

m ——草酸钠的质量的准确数值,单位为克(g);

V_1 ——滴定消耗高锰酸钾标准滴定溶液(A.3)的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗高锰酸钾标准滴定溶液(A.3)的体积的数值,单位为毫升(mL);

M ——草酸钠的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)[$M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=66.999$]

A.3.4 磷酸: $\rho=1.70$ g/mL,优级纯。

A.3.5 硫酸亚铁铵溶液:40 g/L。

A.4 仪器设备

A.4.1 电位滴定测定装置的指示电极使用铂电极,参比电极使用饱和甘汞电极。电位计测定精度为 ± 0.1 mV。

A.4.2 称量使用分析天平,精度为0.000 1 g。

A.4.3 其他仪器和设备使用一般实验室仪器及设备。

A.5 分析步骤

A.5.1 准确移取5.00 mL电解液于100 mL容量瓶中,用水定容,摇匀。

A.5.2 向250 mL烧杯中加入10 mL磷酸(A.3.4),加水至150 mL左右。

A.5.3 准确移取10.00 mL稀释后电解液(A.5.1)于烧杯(A.5.2)中。

A.5.4 用少量水冲洗杯壁。

A.5.5 采用高锰酸钾标准滴定溶液(A.3.3),利用电位滴定测定装置(A.4.1)进行滴定至先后出现两个突跃终点,突跃终点按照GB/T 9725相关规定判断。按照突跃终点出现的时间先后顺序,对应消耗高锰酸钾标准滴定液(A.3.3)的体积为 V_3 及 V_4 。

A.5.6 根据式(A.2)、式(A.3)及式(A.4)计算相应钒离子浓度。

A.6 结果计算

全钒含量及不同价态钒离子含量,按式(A.2)、式(A.3)及式(A.4)计算:

$$c(V_{\text{III}}) = \frac{c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)V_3}{0.5} \dots\dots\dots(\text{A.2})$$

$$c(V_{\text{全}}) = \frac{c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)(V_4 - V_3)}{0.5} \dots\dots\dots(\text{A.3})$$

$$c(V_{\text{IV}}) = c(V_{\text{全}}) - c(V_{\text{III}}) \dots\dots\dots(\text{A.4})$$

式中:

$c(V_{\text{III}})$ ——电解液中正三价钒离子含量,单位为摩尔每升(mol/L);

$c(V_{\text{全}})$ ——电解液中全钒含量,单位为摩尔每升(mol/L);

$c(V_{\text{IV}})$ ——电解液中正四价钒离子含量,单位为摩尔每升(mol/L);

$c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)$ ——高锰酸钾标准滴定溶液(A.3.3)的含量(A.3.3.2),单位为摩尔每升(mol/L);

V_3 ——第一个突跃终点消耗高锰酸钾标准滴定溶液总体积(A.5.5),单位为毫升(mL);

GB/T 37204—2018

V_1 ——第二个突跃终点消耗高锰酸钾标准滴定溶液总体积(A.5.5),单位为毫升(mL);
0.5 ——样品体积,单位为毫升(mL)。

A.7 允许差

平行测定结果之差的绝对值,不应大于 0.02 mol/L。

订单号: 0100190219036542 防伪编号: 2019-0219-0125-5582-2435 购买单位: 上海电气集团

上海电气集团 专用

附录 B

(资料性附录)

钒电解液中硫酸根含量的测定

B.1 范围

本附录规定了钒储能介质中硫酸根的测定方法,测定范围为 2.00 mol/L~5.50 mol/L。

B.2 原理

样品加盐酸羟胺,还原可能存在的正五价钒,以防止正五价钒在弱酸性条件下生成钒酸钡沉淀。调节 pH 值在 3.1~4.4,以防止硫酸钡在强酸下微量溶解,加入无二氧化碳的氯化钡溶液作沉淀剂,使硫酸根生成硫酸钡沉淀,加入少量纸浆并煮沸以扩大沉淀晶粒,在 810 °C 下灼烧(温度高于 850 °C,则硫酸钡易被熔融分解)后称量即得硫酸钡的重量,计算后获得硫酸根含量。

B.3 试剂和材料

本附录使用试剂和水,除非另有规定,应使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 中三级水要求的水。

试验中所需标准滴定溶液、试剂和制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 603 之规定制备。

B.3.1 盐酸羟胺。

B.3.2 氢氧化钠溶液:500 g/L。

B.3.3 盐酸溶液:5 mol/L。

B.3.4 氯化钡溶液:100 g/L。

B.3.5 定量纸浆。

B.3.6 硝酸银溶液:10 g/L,溶解 1.0 g 硝酸银于少量水中,用水稀释至 100 mL,混匀,如有沉淀则需过滤后使用。

B.4 仪器设备

B.4.1 称量使用分析天平,精度为 0.000 1 g。

B.4.2 其他仪器和设备使用一般实验室仪器及设备。

B.5 分析步骤

B.5.1 准确移取 1.00 mL 电解液于 500 mL 预先装入 300 mL 热水的烧杯中。

B.5.2 加 0.5 g 盐酸羟胺(B.3.1),用 pH 试纸测其 pH 值(3.1~4.4),超出范围用氢氧化钠溶液(B.3.2)或盐酸溶液(B.3.3)调节 pH 值至 3.1~4.4。

B.5.3 加热煮沸,取下。

B.5.4 在不断快速搅拌下快速(1 s 内,水流连续倾倒)加入 25 mL 氯化钡溶液(B.3.4)。

B.5.5 加入少量定量纸浆(B.3.5),在不断搅拌下加热煮沸,取下静置沉淀 20 min。

B.5.6 用中速定量滤纸过滤,先用倾泻法洗涤,再将沉淀转入滤纸中,用热水洗涤沉淀,直至在 10 mL 滤液中加入 10 mL 硝酸银溶液(B.3.6)后,滤液在 5 min 内保持澄清为止。

B.5.7 将步骤 B.5.6 获得的沉淀、纸浆及滤纸置于预先在 810 °C 加热并于干燥器中冷却并称量后的瓷坩埚中,于 810 °C 电炉中灼烧 30 min,取出,置于干燥器中冷却至室温后称量。

B.6 结果计算

按式(B.1)计算硫酸根 $[c(\text{SO}_4^{2-})]$ 的含量,单位为摩尔每升(mol/L):

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{m_0}{V_0 \times 233.40} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

m_0 ——硫酸钡的质量,单位为克(g);

V_0 ——样品体积,单位为毫升(mL);

233.40 ——硫酸钡的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

B.7 允许差

平行测定结果之差的绝对值,不应大于 0.03 mol/L。

上海电气集团 专用

订购号: 0100190219036542 防伪编号: 2019-0219-0125-5582-2435 购买单位: 上海电气集团

参 考 文 献

- [1] GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- [2] GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用试剂及制品的制备
- [3] GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- [4] GB/T 9725 化学试剂 电位滴定法通则

上海电气集团 专用