

ICS 27.070

K 82

备案号：55689-2016

上海电气集团

NB

中华人民共和国能源行业标准

NB/T 42080 — 2016

全钒液流电池用离子传导膜 测试方法

Ion conductive membrane for Vanadium flow battery-Test method

2016-08-16 发布

2016-12-01 实施

国家能源局 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 抽样方法和通用条件	2
5 测试方法	2
附录 A (资料性附录) 离子传导膜的预处理方法	13
附录 B (资料性附录) 爆破强度测试方法	14
附录 C (资料性附录) 离子选择系数测试前准备方法	15
附录 D (资料性附录) 离子表观扩散系数公式推导方法	16
附录 E (资料性附录) 离子传导膜对 H^+ 和 VO^{2+} 的选择系数计算实例	17

上海电气集团

NB/T 42080 — 2016

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准由中国电器工业协会提出。

本标准由能源行业液流电池标准化技术委员会（NEA/TC 23）归口。

本标准主要起草单位：清华大学、机械工业北京电工技术经济研究所、中国科学院大连化学物理研究所、承德万利通实业集团有限公司、上海神力科技有限公司、大连融科储能技术发展有限公司。

本标准参加起草单位：北京金能燃料电池有限公司、中国电器工业协会、特变电工沈阳变压器集团有限公司自动化分公司、防化研究院第一研究所等。

本标准主要起草人：王保国、李冰洋、田超贺、张华民、张玉贤、卢琛钰、胡里清、张若谷、王晓丽、李颖。

本标准参加起草人：陈晨、骆欣、徐进亮、程杰、李霞等。

本标准为首次制定。

全钒液流电池用离子传导膜 测试方法

1 范围

本标准规定了全钒液流电池用离子传导膜的抽样方法和通用条件以及膜厚度均匀性、含水率、尺寸变化率、拉伸性能、电导率、膜面电阻、离子选择性系数、抗氧化性等测试方法。

本标准适用于全钒液流电池用各种类型的离子传导膜。

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/T 601—2002 化学试剂标准滴定溶液的制备

GB/T 1040.3 塑料 拉伸性能的测定 第3部分：薄膜和薄片的试验条件

GB/T 6672 塑料薄膜和薄片厚度测定 机械测量法

GB/T 20103 膜分离技术 术语

GB/T 29840—2013 全钒液流电池 术语

3 术语和定义

GB/T 29840—2013 及 GB/T 20103 界定的以及下列术语和定义适用于本标准。

3.1

离子传导膜 ion conductive membrane

分隔正极和负极电解液，选择性地传导离子的隔膜。

注1：离子交换膜和多孔离子传导膜都属于离子传导膜，传导离子的机理分别为离子交换机理和筛分机理。

注2：改写 GB/T 29840—2013，定义 2.2。

3.2

离子交换膜 ion exchange membrane

带有离子交换基团，可实现选择性透过离子的离子传导膜。

3.3

多孔离子传导膜 porous ion conductive membrane

利用纳米孔径实现氢离子和钒离子筛分和传导功能的离子传导膜。

3.4

膜电阻 membrane resistance

在给定的温度和溶液组成条件下，膜厚度方向的电阻。

注：膜电阻单位为 Ω 。

3.5

有效面积 effective area

垂直于电流方向，实现离子传导的离子传导膜的几何面积。

上海电气集团

NB / T 42080 — 2016

3.6

膜面电阻 membrane area resistance

膜电阻与测定时膜的有效面积的乘积。

注：膜面电阻单位为 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

3.7

膜电导率 membrane conductivity

膜传递离子的能力，数值等于膜厚度与膜面电阻的比值。

注：膜电导率单位为 S/cm。

3.8

离子扩散系数 ion diffusion coefficient

在给定条件下，给定离子穿过离子传导膜的通量。

注：扩散系数单位为 cm^2/s 。

3.9

离子选择性 ion permeation selectivity

离子传导膜对不同离子进行选择透过的特性，其数值等于在给定条件下测得不同离子的离子扩散系数之比。

3.10

爆破强度 bursting strength

连续通过液体或空气对离子传导膜施加压力直到试样破裂，所测得的压强最大值。

注：爆破强度的单位为 MPa。

4 抽样方法和通用条件

样品从同一批次或不同批次中随机抽取。

除非另有规定，否则试验应在本标准规定的环境下进行。对有特殊环境要求的离子传导膜，应按被测材料的要求，或由供需双方协商确定。

本标准的试验环境条件如下：

——温度： $25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ ；

——相对湿度：5%~95%。

每一项测试至少测试 3 次（确保得到 3 个有效值）。

5 测试方法

5.1 样品要求

按照第 4 章的要求进行抽样。用目视法检测，必要时辅以检光箱观察，离子传导膜应无褶皱、表面缺陷和破损。同一批次的离子传导膜，至少随机抽取 3 个样品进行测试。

5.2 仪器精度要求

本标准中使用的仪器有精度要求的如下：

——厚度测量仪，用于测试离子传导膜的厚度，精度不低于 $0.1\mu\text{m}$ ；

——长度测量仪，用于测试离子传导膜的长度和宽度，精度不低于 0.1mm ；

——普通烘箱，温度控制精度不低于 1°C ；

——分析天平，精度不低于 0.1mg ；

——恒温槽，控温精度不低于 0.5°C ；

- pH计，精度不低于0.01级；
- 紫外可见分光光度计，光度准确度不低于0.5%T。

5.3 厚度均匀性

5.3.1 测试方法

参照 GB/T 6672 中的方法进行膜厚度的测试。样品的厚度均匀性用平均厚度、厚度最大值与最小值之差（即最大偏差）以及厚度平均偏差表示。具体的测试要求如下：

取有效面积至少为 10cm×10cm 的膜样品。测量样品四角及中间部位不少于 9 个点的厚度，测量点分布均匀，且与样品边缘的距离大于 2.5mm。

5.3.2 数据处理

离子传导膜的厚度均匀性采用平均厚度、厚度最大偏差和厚度平均偏差表示。

a) 平均厚度按公式 (1) 计算。

$$d = \sum_{i=1}^n \frac{d_i}{n} \quad (1)$$

式中：

d ——膜的平均厚度，单位为微米 (μm)；

d_i ——某一点膜的厚度测量值， $i=1, 2, 3, \dots, n$ ，单位为微米 (μm)；

n ——测量数据点数。

b) 最大值与最小值之差为最大偏差，按公式 (2) 计算：

$$\Delta d = d_{\max} - d_{\min} \quad (2)$$

式中：

Δd ——膜的厚度最大值和最小值之差为厚度最大偏差，单位为微米 (μm)；

d_{\max} ——膜的厚度最大值，单位为微米 (μm)；

d_{\min} ——膜的厚度最小值，单位为微米 (μm)。

c) 厚度平均偏差按公式 (3) 计算：

$$\Delta d_{\text{ave}} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i - d|}{n} \quad (3)$$

式中：

Δd_{ave} ——膜的厚度平均偏差，单位为微米 (μm)；

d_i ——某一点膜的厚度测量值，单位为微米 (μm)， $i=1, 2, 3, \dots, n$ ；

d ——膜的平均厚度，单位为微米 (μm)。

分别计算出膜的平均厚度 d 、厚度最大偏差 Δd 和厚度平均偏差 Δd_{ave} 。取三个样品为一组，计算出平均值作为试验结果。

5.4 含水率

5.4.1 试剂

测量试剂包括：

——去离子水：25℃时，电导率小于 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；

——1mol/L 氢氧化钠溶液；

NB/T 42080—2016

——1mol/L 硫酸水溶液；

——3mol/L 硫酸水溶液。

溶液配置按 GB/T 601—2002 中 4.3 给出的有关细则操作。

5.4.2 测试方法

先将离子传导膜（面积不小于 10cm×10cm）进行预处理，具体方法参见附录 A，再按照以下步骤，进行测试：

- 将样品膜从去离子水中取出并用吸水纸将膜表面的水分吸干，迅速放入已称恒重的称量瓶中，用分析天平称量质量，记录质量为 m_1 ，立即密封；
- 将密封的称量瓶打开盖置于 100℃~105℃ 普通烘箱中干燥 1h 后再次称量，直到每次称量时相邻两次间质量差小于 1mg；
- 取出试样放进干燥器内冷却至室温，分析天平称量质量，待读数稳定后，记录质量为 m_2 。

5.4.3 数据处理

按照公式（4）计算离子传导膜的含水率：

$$C_w = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (4)$$

式中：

C_w ——离子传导膜的含水率，单位为百分比（%）；

m_1 ——吸干表面水后烘干前离子传导膜的质量，单位为毫克（mg）；

m_2 ——烘干后离子传导膜的质量，单位为毫克（mg）。

5.5 尺寸变化率

5.5.1 测试方法

本试验在相对湿度为（50±10）%的条件下进行测试。

按照以下步骤测试膜尺寸变化率：

- 将样品膜在测试环境条件下放置 24h；
- 厚度测量：按照 5.3.2 进行厚度测量得到膜厚平均值为 d_{oz} ；
- 长度、宽度测量：取另一份 10cm×20cm 的长方形样品膜，在膜长度与宽度方向分别进行标记 x 和 y ，测量样品膜记号间的间距为 l_{ox} 及 l_{oy} ；
- 将上述两个样品膜按附录 A 方法进行预处理；
- 将预处理后的样品膜取出，并测量四个角及中间部位的厚度，取其平均值为 d_{wz} ；
- 将预处理后的样品膜取出，通过与预处理前相同的标记方向测量长度和宽度，记号间的间距为 l_{wx} 及 l_{wy} 。

5.5.2 数据处理

- 离子传导膜的厚度变化率计算：

$$\Phi_d = \frac{d_{wz} - d_{oz}}{d_{oz}} \times 100\% \quad (5)$$

式中：

Φ_d ——厚度变化率，单位为百分比（%）；

d_{wz} ——预处理后样品膜的厚度，单位为微米（ μm ）；

d_{oz} ——预处理前样品膜的厚度，单位为微米 (μm)。

b) 离子传导膜的 x 方向线性溶胀率的计算:

$$\Phi_x = \frac{l_{wx} - l_{ox}}{l_{ox}} \times 100\% \quad (6)$$

式中:

Φ_x —— x 方向线性溶胀率，单位为百分比 (%)；

l_{wx} —— x 方向预处理后样品膜的长度，单位为毫米 (mm)；

l_{ox} —— x 方向预处理前样品膜的长度，单位为毫米 (mm)。

c) 离子传导膜的 y 方向线性溶胀率的计算:

$$\Phi_y = \frac{l_{wy} - l_{oy}}{l_{oy}} \times 100\% \quad (7)$$

式中:

Φ_y —— y 方向线性溶胀率，单位为百分比 (%)；

l_{wy} —— y 方向预处理后样品膜的长度，单位为毫米 (mm)；

l_{oy} —— y 方向预处理前样品膜的长度，单位为毫米 (mm)。

取 3 个样品为一组，计算出平均值作为试验结果。

5.6 拉伸性能

5.6.1 仪器与设备

仪器与设备包括:

——试验机: 任何能满足本部分试验要求的试验机均可。

——试验夹具: 试验夹具不应引起试样在夹持处断裂; 施加负荷时, 应满足试样的纵轴与通过夹具中心线的拉伸方向重合。

——测厚仪和卡尺。

5.6.2 样品制备

按照以下步骤制备样品，具体为:

a) 将预处理后的膜沿送试材料长度 (x 向) 和宽度 (y 向) 双向分别等间隔截取, 按照 GB/T 1040.3 的规定裁成一定尺寸的哑铃或长条形状。样品边缘应平滑无缺口, 可用低倍放大镜检查缺口, 舍去边缘有缺陷的样品。

b) 样品按每个试验方向为一组, 每组样品数应满足 3 次有效试验的要求。

c) 按样品尺寸要求准确打印或画出标线。此标线应对样品不产生任何影响。

d) 应在相对湿度为 $50\% \pm 10\%$ 的条件下进行样品测试, 放置时间至少为 4h。放置条件也可由测试双方协商确定。

5.6.3 测试方法

a) 每个样品的厚度及宽度应在标距内测量 3 点, 取其平均值作为膜的厚度, 记为 d 。将样品置于试验夹具中, 使样品纵轴与上、下夹具中心连线相重合, 并将其夹紧。气动夹具的压强在 $0.3\text{MPa} \sim 0.7\text{MPa}$ 范围内选取。

b) 试验机的拉伸速度在 $50\text{mm/min} \sim 200\text{mm/min}$ 范围内选取。

c) 样品断裂后, 读取相应的负荷值及相应的标线间伸长值。若样品断裂在标线外的部位时, 该次试验无效。

NB/T 42080—2016

5.6.4 数据处理

根据测出的拉伸曲线读取所需负荷及相应的膜厚度、宽度，根据公式（8）计算出膜的最大拉伸强度。

$$\sigma = p/bd \quad (8)$$

式中：

σ ——膜的最大拉伸强度，单位为兆帕（MPa）；

p ——最大负荷，单位为牛顿（N）；

b ——试样宽度，单位为毫米（mm）；

d ——试样厚度，单位为毫米（mm）。

注：离子传导膜的拉伸性能还可用爆破强度表征，测试方法参见附录 B。

根据试样断裂时标线间距离与原始标线间距离之差，使用公式（9）计算断裂拉伸应变。

$$\varepsilon_t = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (9)$$

式中：

ε_t ——断裂拉伸应变；

L_0 ——试样原始标线间距离，单位为毫米（mm）；

L ——试样断裂时标线间距离，单位为毫米（mm）。

取 3 个样品为一组，计算出平均值作为试验结果。

最大拉伸强度和断裂拉伸应变即可表征离子传导膜的拉伸性能。

5.7 电导率和膜面电阻

5.7.1 测试原理

利用高频交流扫描技术测定阻抗，通过快速改变施加在膜两侧的电压方向，消除浓差极化所带来的误差。离子传导膜可以看作带正电荷或带负电荷的固体电解质体系，存在于膜和溶液界面的双电层可以等效为物理电容，两者共同组成电阻与电容的串联等效电路。使用电化学工作站的交流阻抗法，分别测定电解液电阻，以及膜和电解液两者之和的电阻，扣除电解液电阻后，可以得到膜面电阻。

5.7.2 仪器与设备

本试验所需的仪器设备推荐如下：

a) 电化学工作站；

b) 电导率测试装置：主要由两个完全相同的半槽组合成一个整体。半槽带铂电极，通常用有机玻璃加工而成，设计半槽圆孔的直径为 10mm，槽深 8mm，电导池结构如图 1 所示。

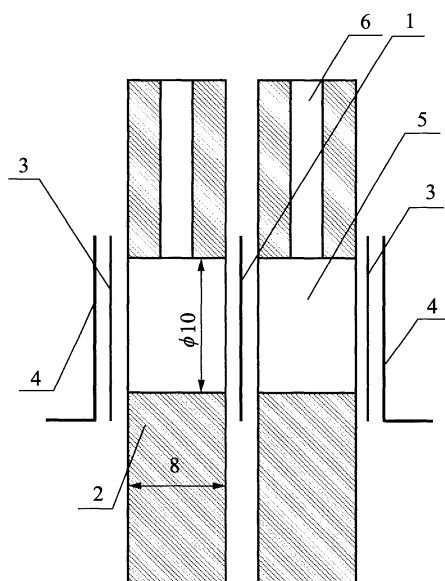
此外，任何满足本试验原理和技术条件的试验设备均可采用。

5.7.3 试剂

本试验需要的化学试剂主要为 3.0mol/L 的硫酸水溶液，按 GB/T 601—2002 中 4.3 给出的有关操作细则。

5.7.4 样品制备

将预处理后的膜裁取一定大小（15mm×15mm）的膜片浸在 3.0mol/L 的硫酸水溶液中，室温下静置 24h，或者在恒温机械振荡器中 40℃ 振荡 4h 以上。



说明:

- 1——待测膜试样;
- 2——电导率测试装置半槽;
- 3——金属铂电极;
- 4——铜制导出电极;
- 5——3mol/L 硫酸水溶液;
- 6——加液孔。

图 1 电导率测试装置示意

5.7.5 测试方法

5.7.5.1 测试条件

- a) 本试验在 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 的条件下测定。
- b) 利用电化学工作站进行测试, 参数设置如下:
 - 检测方法: 交流阻抗法;
 - 扫描频率: $1\text{Hz} \sim 10^5\text{Hz}$;
 - 振幅: 5mV ;
 - 初始电平: 0V 。

5.7.5.2 测试步骤

按照以下步骤进行膜电导率的测试:

- a) 用 3.0mol/L 的硫酸水溶液浸润电导池的内腔室。
- b) 将电导池两个半槽接合, 用铁夹压紧, 用滴管向电导池加液孔滴加 3.0mol/L 的硫酸水溶液并排出气泡。
- c) 将电化学工作站的对电极和参比电极的测试线同时夹在电导池一端电极上, 工作电极测试线夹在电导池另一端的电极上; 测量电导池阻抗, 测试完成后读取与实轴相交的、高频区的电阻值, 即为电导池的空白阻抗 R_1 。
- d) 将预处理后的膜试样夹在两半槽圆孔的中间, 重复操作步骤 b) ~c), 读取数据, 即为安装了

NB/T 42080 — 2016

膜试样的电导池的阻抗 R_2 。

- e) 重复测量 3 次, 记录所有阻抗数据并计算平均值, 记为 $\overline{R_1}$ 、 $\overline{R_2}$ 。
- f) 按照 5.3 给出的方法测量膜的平均厚度, 记为 d 。

5.7.6 数据处理

5.7.6.1 电导池中膜电阻按照公式 (10) 计算如下:

$$R_m = \overline{R_2} - \overline{R_1} \quad (10)$$

式中:

R_m ——膜电阻, 单位为欧姆 (Ω);

$\overline{R_2}$ ——安装了膜试样的电导池的阻抗值, 单位为欧姆 (Ω);

$\overline{R_1}$ ——未安装膜试样的电导池的阻抗值, 单位为欧姆 (Ω)。

5.7.6.2 电导池中膜面电阻按照公式 (11) 计算如下:

$$R_A = R_m A \quad (11)$$

式中:

R_A ——膜面电阻, 单位为欧姆平方厘米 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$);

R_m ——膜电阻, 单位为欧姆 (Ω);

A ——膜的有效面积, 单位为平方厘米 (cm^2)。

5.7.6.3 电导池中离子传导膜的电导率按照公式 (12) 计算如下:

$$\kappa = \frac{d}{R_A} \quad (12)$$

式中:

κ ——膜电导率, 单位为 (S/cm);

R_A ——膜面电阻, 单位为欧姆平方厘米 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$);

d ——膜的平均厚度, 单位为厘米 (cm)。

取 3 个样品为一组, 计算出平均值作为测试结果。

5.8 离子选择性系数

5.8.1 测试原理

使用 1.5mol/L VOSO_4 、3 mol/L 硫酸水溶液模拟全钒液流电池电解液, 测量 H^+ 和 VO^{2+} 的透过离子传导膜向去离子水的空白侧扩散迁移时的离子扩散系数, 利用 H^+ 和 VO^{2+} 的扩散系数之比表征膜的离子选择性。空白侧 H^+ 浓度随时间的变化由 pH 复合电极测出, VO^{2+} 浓度随时间的变化由紫外-可见分光光度计测出。

5.8.2 仪器与设备

本试验所需的仪器设备如下:

——恒温槽, 控温精度不低于 0.5°C;

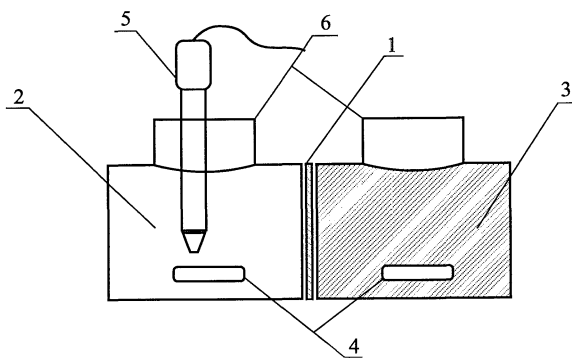
——pH 计, 精度不低于 0.01 级;

——pH 复合电极;

——磁力搅拌器;

——紫外可见分光光度计, 光度准确度不低于 0.5%T;

——传导池由两个完全相同的半槽组合成一个整体, 由耐腐蚀性材料加工而成, 结构如图 2 所示。



说明:

- 1——待测膜试样;
- 2——去离子水;
- 3——电解液 (1.5mol/L VOSO₄+3mol/L H₂SO₄);
- 4——磁搅拌子;
- 5——pH 复合电极;
- 6——加液口。

图 2 膜对氢离子和钒离子的离子选择性测试装置

此外, 任何满足本实验原理和技术条件的试验设备均可采用。

5.8.3 试剂

本试验所用化学试剂如下:

- pH 为 4.00 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液;
- pH 为 6.86 的混合磷酸盐标准溶液;
- 电解液: 成分为含 1.5mol/L VOSO₄、3mol/L H₂SO₄ 的溶液;
- 去离子水: 25℃时, 电导率小于 10μS/cm。

5.8.4 测试步骤

对预处理后的膜进行吸光度测试, 测试方法参见附录 C, 再按照以下步骤进行测试:

- a) 把膜放在两个恒温的传导池中间, 用螺栓压紧传导池。传导池渗透侧腔室中倒入去离子水, 将搅拌子放入传导池两侧腔室中, 并接通磁力搅拌器电源。
- b) 将校准后的 pH 计插入渗透侧溶液中。量取与去离子水相同体积的电解液, 并倒入电解液侧腔室中, 使两侧溶液高度保持一致。电解液倒入后记录 pH 计的显示值并立即开始计时, 此后每过 1min 记录一个 pH 值, 记录至 30min, 共 31 个数据点。记录最后一个数据点后将 pH 计从传导池中移开。
- c) 用吸管从渗透侧溶液中取出 3mL 溶液并加入比色皿中, 用分光光度计测试溶液的吸光度。测试后将溶液倒回传导池渗透侧。此后每 30min 取样并记录其吸光度, 记录 3h, 共获得 6 个数据点。
- d) 拆卸实验装置, 将膜取出, 按照本标准 5.3 所述方法测试膜样品的平均厚度。

5.8.5 数据处理

5.8.5.1 根据测得的 pH 值计算氢离子浓度; 根据测得的吸光度数据, 使用公式 (13) 计算 VO²⁺ 的浓度。

$$C_{VO^{2+}} = ka \quad (13)$$

式中:

k ——VO²⁺ 的摩尔吸光系数, 单位为摩尔每升 (mol/L);

NB / T 42080 — 2016

a ——吸光度；

$C_{VO^{2+}}$ —— VO^{2+} 的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）。

5.8.5.2 根据附录 D 公式（D.3）计算 H^+ 和 VO^{2+} 的扩散系数 D_{H^+} 和 $D_{VO^{2+}}$ 。

5.8.5.3 根据式（14）计算膜对 H^+ 和 VO^{2+} 的选择性系数。

$$\alpha = \frac{D_{H^+}}{D_{VO^{2+}}} \quad (14)$$

式中：

α ——膜对 H^+ 和 VO^{2+} 的选择性系数；

D_{H^+} —— H^+ 在膜中的扩散系数；

$D_{VO^{2+}}$ —— VO^{2+} 在膜中的扩散系数。

测定 3 个样品膜的平均值记为该膜的离子选择性系数。

注：具体公式推导过程及计算实例参见附录 D 及附录 E。

5.9 抗氧化性

5.9.1 测试方法

离子传导膜的抗氧化性反映实际使用过程膜材料稳定性，可以采用两种方法进行定量表征：①五价钒离子氧化法；②Fenton 试剂氧化法。

注：建议优先选择五价钒离子氧化法。

5.9.2 五价钒离子氧化法

5.9.2.1 测试原理

将离子传导膜浸入含五价钒离子的硫酸水溶液中，一定时间后，通过检测溶液中是否出现四价钒离子以及四价钒离子浓度增加来间接反映膜被氧化的情况，作为离子传导膜抗氧化性指标。

5.9.2.2 仪器与设备

所使用仪器设备为紫外可见分光光度计。

注： VO^{2+} 对于波长在 765.5nm 处的紫外光具有最大吸收峰。

5.9.2.3 试剂

所使用试剂包括：

——去离子水：25℃时，电导率小于 10 μ S/cm；

——五价钒离子的硫酸水溶液：1.5mol/L 五价钒离子溶液，3mol/L H_2SO_4 。

注：五价钒离子的硫酸水溶液制备方法：将钒离子浓度为 1.5mol/L，硫酸浓度为 3mol/L 的硫酸氧钒溶液置于电池正极侧进行充电，直到四价钒离子浓度低于紫外可见分光光度计检出下限，表明四价钒离子完全转变为五价钒离子。所制备的只含五价钒离子的硫酸水溶液，用作浸渍离子传导膜的溶液。

5.9.2.4 测试方法

将预处理后的膜剪取 5cm \times 5cm 的膜样品置于烧杯中，加入只含五价钒离子的硫酸水溶液 30ml，保证膜被完全浸没。在室温下浸没 7 天后取出膜，利用紫外分光光度计检测溶液中四价钒离子的浓度，并与未加入膜的五价钒离子的硫酸水溶液空白样做对比。

5.9.2.5 抗氧化性能评价

根据测得紫外可见分光光度计的吸光度与 VO_2^+ 浓度关系，如果检测到溶液吸光度大于仪器检测下限，则证明溶液中含有四价钒离子。表明该膜被五价钒离子氧化，已经发生高分子材料的局部降解。

5.9.3 Fenton 试剂氧化法

5.9.3.1 测试原理

离子传导膜经 Fenton 试剂氧化法处理，以膜的重量变化和导电性能变化，作为膜抗氧化性表征方法。

5.9.3.2 试剂

- 双氧水：分析纯，质量分数为 30%；
- 质量分数为 3%的 H_2O_2 溶液：将质量分数为 30%的双氧水直接稀释 10 倍即得；
- 3.0mol/L 的硫酸水溶液；
- 硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)：分析纯；
- 0.01mol/L 的 Fe^{2+} 溶液：称量 6.9508g 硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶于烧杯中，在 250mL 容量瓶中定容；
- Fenton 试剂：质量分数为 3%的 H_2O_2 溶液 50 mL，向其中滴加 0.1mL 0.01mol/L Fe^{2+} 溶液，即配得 Fenton 试剂。Fenton 试剂应现配现用。

5.9.3.3 抗氧化性能评价方法

5.9.3.3.1 质量变化方法

5.9.3.3.1.1 剪取预处理后的膜片段 (2cm×2cm)，放置烘箱内 (70℃~80℃) 烘干至前后两次称量质量差小于 1mg，用天平称量其质量为 m_o 。

5.9.3.3.1.2 将烘干的膜片段放入烧杯，加入配制好的 Fenton 试剂，保证膜被完全浸没，之后将烧杯置于 60℃水浴中加热，恒温保持 3h。

5.9.3.3.1.3 将膜取出，放入装有 3 mol/L 稀硫酸水溶液的烧杯中，浸泡数分钟并轻轻摇晃烧杯，之后用去离子水冲洗膜样，至洗涤后水 pH 值为中性。

注：用广泛 pH 试纸检测 pH 值为 7，则视为中性。

5.9.3.3.1.4 将冲洗干净的膜放入烘箱内 (70℃~80℃) 再次烘干至前后两次称量质量差小于 1mg，用天平称量其质量为 m_a 。

使用公式 (15) 比较 Fenton 试剂处理前后膜的质量变化表征膜抗氧化性能，其数值越大，表示在 Fenton 试剂处理过程高分子膜降解程度越严重，膜的抗氧化性越差。抗氧化性系数用 S_{fm} 表示。

$$S_f = \frac{m_o - m_a}{m_a} \times 100\% \quad (15)$$

式中：

S_f ——Fenton 试剂氧化法测得，用质量变化表征的抗氧化性系数；

m_o ——Fenton 试剂处理前膜的质量；

m_a ——Fenton 试剂处理烘干后膜的质量。

5.9.3.3.2 电导率变化方法

5.9.3.3.2.1 剪取一定的膜片段 (2cm×2cm), 按照 5.7 测试其电导率, 记录为 κ_0 。

5.9.3.3.2.2 测试完面电阻之后, 将膜片段用去离子水冲洗干净, 放入烧杯中, 加入配制好的 Fenton 试剂, 保证膜被完全浸没, 之后将烧杯置于 60℃ 水浴中加热, 恒温保持 3h。

5.9.3.3.2.3 将膜取出, 放入装有 3moL/L 稀硫酸的烧杯中浸泡膜数分钟并轻轻摇晃烧杯, 之后用去离子水冲洗膜膜样, 至洗涤后水 pH 值为中性。

注: 用广泛 pH 试纸检测 pH 值为 7, 则视为中性。

5.9.3.3.2.4 再次按照 5.7 测试冲洗干净的膜的电导率, 记录为 κ_a 。

使用公式 (16) 比较 Fenton 试剂处理前后膜的电导率变化率表征膜抗氧化性能, 其数值越大, 表示膜的稳定性越强。抗氧化性系数用 S_{fk} 表示。

$$S_{fk} = \frac{\kappa_a}{\kappa_0} \times 100\% \quad (16)$$

式中:

S_{fk} ——Fenton 试剂氧化法测得, 用电导率变化表征的抗氧化性系数;

κ_0 ——Fenton 试剂处理前膜电导率;

κ_a ——Fenton 试剂处理后膜电导率。

5.9.3.3.3 拉伸强度变化方法

5.9.3.3.3.1 按照 5.6 所述, 测试样品膜的最大拉伸强度, 记为 σ_0 。

5.9.3.3.3.2 将平行膜样品放入烧杯中, 加入配制好的 Fenton 试剂, 保证膜被完全浸没, 之后将烧杯置于 60℃ 水浴中加热, 恒温保持 3h。

5.9.3.3.3.3 将膜取出, 放入装有 3moL/L 稀硫酸的烧杯中浸泡膜数分钟并轻轻摇晃烧杯, 之后用去离子水冲洗膜样, 至洗涤后水 pH 值为中性。

注: 用广泛 pH 试纸检测 pH 值为 7, 则视为中性。

5.9.3.3.3.4 再次按照 5.6 所述, 测试平行膜样品的最大拉伸强度, 记为 σ_a ;

使用公式 (17) 比较 Fenton 试剂处理前后, 膜的拉伸强度变化表征膜抗氧化性能, 其数值越大, 表示膜的抗氧化性越强。抗氧化性系数用 S_{fs} 表示。

$$S_{fs} = \frac{\sigma_a}{\sigma_0} \times 100\% \quad (17)$$

式中:

S_{fs} ——Fenton 试剂氧化法测得, 用拉伸强度变化表征的抗氧化性系数;

σ_0 ——Fenton 试剂处理前膜最大拉伸强度;

σ_a ——Fenton 试剂处理后膜最大拉伸强度。

此外, 还可以采用爆破强度变化来表征膜抗氧化性, 爆破强度测试具体方法参见附录 B。

附录 A (资料性附录)

离子传导膜的预处理方法

A.1 离子交换膜的预处理方法

将离子交换膜按以下步骤进行预处理：

- a) 根据试验要求裁取的膜样品，用去离子水将膜浸渍 12h；
- b) 取出膜样品，用 400mL 1mol/L 氢氧化钠溶液浸泡至少 2h，取出，用去离子水清洗至少 3 次至中性（可用广泛 pH 试纸检测），然后用 400mL 1mol/L 硫酸水溶液浸泡至少 2h，取出，用去离子水清洗至少 3 次至中性（可用广泛 pH 试纸检测），如此交替处理 2 次；
- c) 将膜用 80℃的 3mol/L 硫酸水溶液浸泡 1h；
- d) 取出膜，用去离子水洗至中性（可用广泛 pH 试纸检测），并确保无硫酸根离子检出（可用 0.1mol/L 氯化钡检测，无白色沉淀），在去离子水中存放备用。

A.2 多孔离子传导膜的预处理方法

根据试验要求裁取膜样品，用去离子水清洗 3 次~5 次后，在去离子水中存放备用。

附录 B
(资料性附录)
爆破强度测试方法

B.1 测试仪器与设备

本实验所需的仪器设备如下：

- a) 施压系统：由自动气泵、贮气罐、单向阀、调压阀、压强表、气管等组成；
- b) 强度装置：由两个大小相同的半槽组合而成，可使用有机玻璃加工制成，下半槽无支撑板，离子传导膜安装于中间部位，将直径不大于 30.5mm 的通孔完全覆盖，膜周边用垫圈密封，上半槽接口与排气管相连。

此外，任何满足本实验原理和技术条件的试验设备均可。

B.2 测试试剂

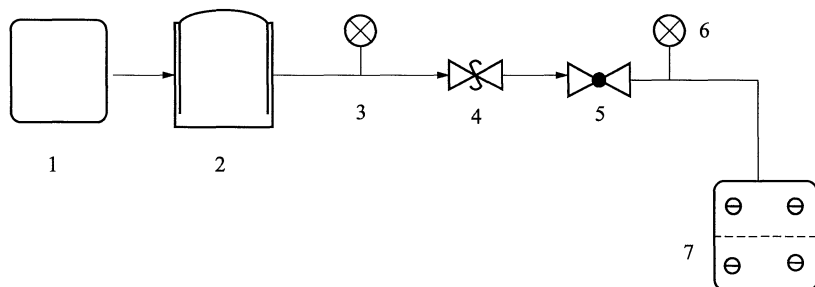
甘油，质量不低于分析纯。

B.3 测试方法

按照如下步骤进行膜爆破强度的测试：

- a) 对膜进行预处理，将预处理后的膜剪成适当大小（大于垫圈的面积）；
- b) 将待测膜夹于强度装置的半槽间，用对位螺杆使两个半槽吻合旋紧至不漏液；
- c) 用滴管加入一定量的甘油于上半槽中，并将上半槽的接口处的两通接头与气体管路连接后锁紧，防止气体泄漏；
- d) 把连接气源的测试槽放入自选的防溅容器中，以防膜破裂时液体溅出和承接流出的甘油；
- e) 打开气泵，逐渐调节调压阀；
- f) 气压逐渐上升，注意观察压强表的压强，直至膜面破裂，记录压强表所指的压强 p ，即为膜的爆破强度。重复测量 5 次，并计算平均值。

图 B.1 为测试流程图。



说明：

- 1——充气装置；
- 2——储气罐；
- 3——压强表；
- 4——单向阀；
- 5——调节阀；
- 6——双指针电压表；
- 7——爆破强度测试池。

图 B.1 爆破强度测试设备流程图

附录 C

(资料性附录)

离子选择系数测试前准备方法

离子选择系数测试前准备步骤如下：

- a) 裁取 10cm×10cm 的膜样品进行预处理，将预处理后的膜放在去离子水中备用。
- b) 使用去离子水清洗传导池 3 次~5 次。
- c) 用软管将传导池装置的外腔室入水管口与恒温水浴槽的出水管口相连，打开恒温水浴，设置水浴温度为 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ，待水浴槽中的水流入传导池的外腔室，静置 1h 等待温度稳定，以保证传导池的内部恒温。
- d) 将测试待用的电解液置于恒温水浴中使温度稳定在 25°C 。
- e) 利用邻苯二甲酸氢钾和混合磷酸盐标准物质配置 pH 为 4.00 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液和 pH 为 6.86 的混合磷酸盐标准溶液，用于标定 pH 计，溶液现配现用；每次使用 pH 计前或使用时间超过 2h 需要重新标定。
- f) 配制一系列已知浓度的 VO^{2+} 溶液，保证该范围之内吸光度与溶液浓度呈线性关系，利用紫外可见分光光度计测定其吸光度，将所获得的吸光度与溶液浓度绘制成标准曲线。对标准曲线进行直线拟合即可获得标准曲线方程，即

$$C_{\text{VO}^{2+}} = ka$$

式中：

$C_{\text{VO}^{2+}}$ —— VO^{2+} 浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

k —— 标准曲线的斜率；

a —— VO^{2+} 的吸光度。

附录 D (资料性附录)

离子表观扩散系数公式推导方法

根据质量守恒等原理推导出计算氢离子和钒离子的表观扩散系数的公式。

推导过程如下：

根据离子传质过程的质量守恒原理得到公式 (D.1)：

$$V_B \frac{dC_B(t)}{dt} = S \frac{D}{d} [C_A(t) - C_B(t)] \quad (D.1)$$

式中：

$C_A(t)$ —— t 时刻传导池电解液侧待测离子的浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

$C_B(t)$ —— t 时刻传导池渗透侧待测离子的浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

V_B —— 传导池渗透侧渗透的体积，等于传导池半槽的内容积，认为是常数，单位为立方米 (m^3)；

S —— 待测膜样的有效面积，即液体垂直通过膜的面积，以图 2 为例，即半导电池为放置膜的缺口圆的面积，单位为平方米 (m^2)；

d —— 待测膜样的厚度；

D —— 待测离子在膜中的表观扩散系数，单位为平方米每秒 (m^2/s)。

传导池是封闭系统，忽略离子迁移造成体积的微小变化，由质量守恒关系可得到公式 (D.2)

$$C_A(t) + C_B(t) = C_A(0) = \text{常数} \quad (D.2)$$

式中：

$C_A(0)$ —— $t=0$ 时刻传导池电解液侧待测离子的浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)。

将式 (D.2) 代入式 (D.1)，得到计算离子扩散系数的公式，见公式 (D.3)：

$$D = - \frac{dV_B}{2S} \frac{d \ln \left[\frac{1}{2} C_A(0) - C_B(t) \right]}{dt} \quad (D.3)$$

附录 E (资料性附录)

离子传导膜对 H^+ 和 VO^{2+} 的选择系数计算实例

E.1 计算 VO^{2+} 和 H^+ 的浓度

首先对记录的渗透池 pH 随时间变化的数据以及 VO^{2+} 浓度随时间的变化数据进行处理，得到 VO^{2+} 和 H^+ 的浓度。表 E.1 为渗透池 pH 随时间的变化及通过式子 $C_{H^+} = 10^{-pH}$ 计算 H^+ 渗透侧浓度值 $C_B(t)$ 随时间的变化原始数据。

表 E.1 渗透池 pH 及 H^+ 渗透侧浓度随时间的变化数据

时间 t/min	pH	$C_B(t)$ mol/L	时间 t/min	pH	$C_B(t)$ mol/L
0	6.18	6.61×10^{-4}	16	1.83	14.8
1	3.44	3.63×10^{-1}	17	1.80	15.8
2	2.88	1.32	18	1.78	16.6
3	2.62	2.40	19	1.76	17.4
4	2.46	3.47	20	1.74	18.2
5	2.35	4.47	21	1.72	19.1
6	2.26	5.50	22	1.70	20.0
7	2.19	6.46	23	1.68	20.9
8	2.13	7.41	24	1.66	21.9
9	2.08	8.32	25	1.65	22.4
10	2.03	9.33	26	1.63	23.4
11	1.99	10.2	27	1.62	24.0
12	1.95	11.2	28	1.60	25.1
13	1.91	12.3	29	1.59	25.7
14	1.89	12.9	30	1.58	26.3
15	1.86	13.8			

表 E.2 为渗透池溶液吸光度及通过式 $C_{VO^{2+}} = ka$ 计算 VO^{2+} 渗透侧浓度随时间变化的数据， k 值为 VO^{2+} 的摩尔吸光系数，与比色皿厚度与材质有关，可通过吸光度和浓度的标准曲线的斜率确定，本计算中根据实验计算得到 $k=0.058$ 。

表 E.2 渗透池溶液吸光度及 VO^{2+} 渗透侧浓度随时间的变化

时间 h	吸光度 ABS	$C_B(t)$ mol/L	时间 h	吸光度 ABS	$C_B(t)$ mol/L
0.5	0	0.00	4.0	0.018	1.04
1.0	0.002	0.12	5.0	0.026	1.51
1.5	0.004	0.23	8.0	0.049	2.84
2.0	0.008	0.46	9.0	0.059	3.42
2.5	0.01	0.58	10.0	0.069	4.00
3.0	0.012	0.70			

NB/T 42080 — 2016

E.2 计算 H^+ 扩散系数 D_{H^+} 和 VO^{2+} 扩散系数 $D_{VO^{2+}}$

E.2.1 计算 d 、 S 、 V_B

表 E.3 有效面积内膜厚度的测量值

测量序数	1	2	3	4	5
膜厚 mm	0.179	0.158	0.167	0.153	0.176

对表 E.3 中数据做算术平均, 得到有效面积内平均膜厚度 $d=0.167\text{mm}=1.67\times 10^{-4}\text{m}$ 。

S 和 V_B 为传导池结构参数, 参照 5.8.2 中的图 2 装置, 根据传导池放置膜的缺口圆半径 $R=0.02\text{m}$, 传导池半槽长度 $L=0.06\text{m}$, 计算得 $S=\pi R^2=1.256\times 10^{-3}\text{m}^2$, $V_B=SL=7.536\times 10^{-5}\text{m}^3$ 。

E.2.2 计算 H^+ 的 $\frac{d\ln\left[\frac{1}{2}C_A(0)-C_B(t)\right]}{dt}$

由于测试时间较短, 且为计算方便, 假定硫酸只发生一级电离。由表 D.1 数据计算 $\ln\left[\frac{1}{2}C_A(0)-C_B(t)\right]$, 做 $\ln\left[\frac{1}{2}C_A(0)-C_B(t)\right]-t$ 散点图并对 $\ln\left[\frac{1}{2}C_A(0)-C_B(t)\right]-t$ 曲线拟合, 拟合结果得到直线的斜率为 -1.008×10^{-5} , 即

$$\frac{d\ln\left[\frac{1}{2}C_A(0)-C_B(t)\right]}{dt} = -1.008\times 10^{-5}$$

E.2.3 计算 VO^{2+} 的 $\frac{d\ln\left[\frac{1}{2}C_A(0)-C_B(t)\right]}{dt}$

由表 E.2 数据计算 $\ln\left[\frac{1}{2}C_A(0)-C_B(t)\right]$, 并做 $\ln\left[\frac{1}{2}C_A(0)-C_B(t)\right]-t$ 散点图, 发现选择性测试实验时间超过 3h 后, 可能因为水的浓差扩散等原因对溶液浓度产生严重影响, 导致测量偏差, 因此在计算 VO^{2+} 离子扩散系数的过程中, 一般采用前 3 个小时的吸光度数据计算斜率。取前 3h 数据点拟合直线, 得到直线的斜率为 -1.221×10^{-7} , 即

$$\frac{d\ln\left[\frac{1}{2}C_A(0)-C_B(t)\right]}{dt} = -1.221\times 10^{-7}$$

E.2.4 求取 D_{H^+} 和 $D_{VO^{2+}}$

由附录 D 中式 (D.3) 可知, $D = -\frac{LV_B}{2S} \frac{d\ln\left[\frac{1}{2}C_A(0)-C_B(t)\right]}{dt}$, 分别带入 d 、 S 、 V_B , H^+ 和 VO^{2+} 的 $\frac{d\ln\left[\frac{1}{2}C_A(0)-C_B(t)\right]}{dt}$ 值, 计算得到 $D_{H^+} = 5.05\times 10^{-11}\text{m}^2/\text{s}$, $D_{VO^{2+}} = 6.11\times 10^{-13}\text{m}^2/\text{s}$ 。

E.3 计算离子传导膜对 H^+ 和 VO^{2+} 的选择性

由式 (14) $a = \frac{D_{\text{H}^+}}{D_{\text{VO}^{2+}}}$, 带入 $D_{\text{H}^+} = 5.05 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ 和 $D_{\text{VO}^{2+}} = 6.11 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$, 计算得选择性系数 $\alpha = 82.6$ 。
