

ICS 29.220.20
CCS K 84

NB

中华人民共和国能源行业标准

NB/T 42080—2023

代替 NB/T 42080—2016

全钒液流电池用离子传导膜 通用技术条件和测试方法

**Ion conductive membrane for Vanadium flow battery-technical
conditions and test methods**

2023-02-06 发布

2023-08-06 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 技术要求	2
4.1 概述	2
4.2 指标要求	2
5 测试方法	3
5.1 取样方法和通用条件	3
5.2 仪器精度要求	3
5.3 厚度均匀性	3
5.4 吸水率	4
5.5 尺寸变化率	5
5.6 拉伸性能	6
5.7 电导率和膜面电阻	7
5.8 离子交换容量	9
5.9 钒离子扩散性能	9
5.10 离子选择性	11
5.11 抗氧化性能	12
附录 A (规范性) 离子传导膜预处理方法	16
附录 B (规范性) 0.1 mol/L NaOH 标准溶液的标定	17
附录 C (资料性) 离子选择系数测试前准备方法	18
附录 D (资料性) 离子扩散系数公式推导方法	19



前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 NB/T 42080—2016《全钒液流电池用离子传导膜 测试方法》，与 NB/T 42080—2016 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 增加了规范性引用文件；
- 增加了术语及定义中 3.7、3.8、3.9、3.10、3.11 相关内容，删除了“爆破强度”定义及其测试方法附录 B（见 3.7、3.8、3.9、3.10、3.11，2016 版 3.10、附录 B）；
- 增加了离子传导膜的技术要求 4（见 4）；
- 修改了本标准的试验环境条件（见 5.1，2016 版 4）；
- 修改了含水率的定义和测试方法（见 3.10、5.4，2016 版 5.4）；
- 修改了尺寸变化率的定义和测试方法（见 3.11、5.5，2016 版 5.5）；
- 拉伸性能测试方法中将膜材料长度和宽度方向改为横向（TD）和纵向（MD）（见 5.6.2、5.6.4，2016 版 5.6.2、5.6.4）；
- 增加了离子交换容量的定义和测试方法（见 3.9、5.8）；
- 增加了膜钒离子扩散性能的测试方法（见 5.9）；
- 修改了膜离子选择性的测试方法（见 5.10，2016 版 5.8）；
- 修改了膜抗氧化性能评价的测试方法，改正了硫酸亚铁溶液的浓度，删除了拉伸强度变化方法（见 5.11，2016 版 5.9）；
- 修改了膜预处理的方法（见附录 A，2016 版附录 A）；
- 增加了“0.1 mol/L NaOH 标准溶液的标定的方法”（见附录 B）；
- 删除了“离子传导膜对 H^+ 和 VO^{2+} 的选择系数计算实例”（见 2016 版附录 E）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国电器工业协会提出。

本文件由能源行业液流电池标准化技术委员会（NEA/TC 23）归口。

本文件起草单位：江苏科润膜材料有限公司、机械工业北京电工技术经济研究所、清华大学、中国科学院大连化学物理研究所、中国科学院金属研究所、大连融科储能技术发展有限公司、北京和瑞储能科技有限公司、北京低碳清洁能源研究院、上海电气（安徽）储能科技有限公司、山东东岳未来氢能材料股份有限公司、四川星明能源环保科技有限公司、乐山伟力得能源有限公司、安徽理士电源技术有限公司、大连博融新材料有限公司、大连理工大学、上海电力设计院有限公司、国家电投集团氢能科技发展有限公司、北京普能世纪科技有限公司、湖南省银峰新能源有限公司、辽宁科京新材料有限公司、大力电工襄阳股份有限公司、国网电力科学研究院武汉南瑞有限责任公司、国网冀北电力有限公司电力科学研究院、江苏恒安储能科技有限公司。

本文件主要起草人：杨大伟、果岩、王保国、李先锋、张亮、郑琼、张华民、严川伟、曹朋飞、王晓丽、王含、刘庆华、杨霖霖、王丽、邹业成、吴雪文、张忠裕、吴雄伟、范永生、陈继军、董捷、李爱魁、江小松、宋明明、陈文升、孟琳、刘昊、蒲年文、马军、刘会超、余龙海、杜涛、王开让、张建国。

本文件为第一次修订。

全钒液流电池用离子传导膜

通用技术条件和测试方法

1 范围

本标准规定了全钒液流电池用离子传导膜的术语和定义、抽样方法和通用条件、技术要求以及厚度均匀性、面电阻、电导率、离子交换容量、拉伸性能、吸水率、尺寸变化率、钒离子扩散系数、离子选择性、抗氧化性等测试方法。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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—2016 化学试剂标准滴定溶液的制备
- GB/T 1040.3—2006 塑料拉伸性能的测定 第3部分：薄膜和薄片的实验条件
- GB/T 1462—2005 纤维增强塑料吸水性试验方法
- GB/T 6672—2001 塑料薄膜和薄片厚度测定 机械测量法
- GB/T 20042.3 质子交换膜燃料电池 第三部分：质子交换膜测试方法
- 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 和 GB/T 20042.3 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

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。

[来源：GB/T 29840—2013，2.2，有修改]

注：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。

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，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，单位为 cm^2 。

3.6

膜面电阻 membrane area resistance

离子传导膜电阻与测定时膜有效面积的乘积，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，单位为 S/cm。

3.8

干膜 dry membrane

相对于湿膜而言，指膜中不含有自由水的膜。

注：通常将离子传导膜放入 105 °C~110 °C 烘箱中一定时间，至用天平称至恒重得到。

3.9

离子交换容量 ion exchange capacity (IEC)

每克干离子交换膜所对应的离子交换基团摩尔数，单位为 mol/g。

3.10

吸水率 water uptake

在规定的温度和湿度下，干膜吸水前后的质量变化率，单位为百分比 (%)。

3.11

尺寸变化率 dimensional change rate

在规定的温度和湿度下，膜在特定溶剂中浸泡一定的时间，在横向、纵向和厚度方向上的尺寸变化率，单位为百分比 (%)。

3.12

离子扩散系数 ion diffusion coefficient

在给定条件下，离子穿过离子传导膜的量，单位为 cm^2/s 。

3.13

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能力，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。

4 技术要求

4.1 概述

在钒电池中离子传导膜将电池分割成两个半电池，将阴极和阳极的电解液分开，通过传递离子形成电流回路。理想的离子传导膜应具备下列性能：

- 尺寸变化率小；
- 膜电导率和离子选择性高；
- 钒离子扩散系数小；
- 化学稳定性好。

4.2 指标要求

离子传导膜的技术指标应满足表 1 中的要求。

表 1 离子传导膜的技术指标

项目	测试性能	单位	指标要求
1	厚度偏差	%	±5

表 1 (续)

项目	测试性能		单位	指标要求
2	电导率 (25 °C) ^a		mS/cm	≥35
3	拉伸强度 (横向/纵向)		MPa	≥25
4	吸水率	25 °C 24 h	%	≤50
5	尺寸变化率 (25 °C, 4 h)	横向/纵向	%	≤10
		厚度方向	%	≤10
6	钒离子扩散系数	等压静态法	(cm ² /s)	≤1.5 × 10 ⁻⁷
7	抗氧化性测试	VO ²⁺ 氧化测试法	mg/L	≤0.01
		Fenton test 试剂氧化法 (质量变化)	%	≤3

^a 实际使用时, 可以用膜面电阻代替电导率, 要求膜面电阻 ≤ 2.0 Ω · cm²。

5 测试方法

5.1 取样方法和通用条件

离子传导膜的取样应满足下列要求:

- 样品从同一批次或不同批次中随机抽取;
- 同一批次的离子传导膜, 应在不同的位置随机取样, 至少随机抽取 3 个样品;
- 膜外观要求光滑、平整、无褶皱, 表面均匀, 无凹坑、凸点、破损等缺陷。

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。

试验环境条件如下:

- 温度: 25 °C ± 5 °C;
- 相对湿度: 50% ± 10%。

每一项测试至少测试 3 次 (确保得到 3 个有效值)。

5.2 仪器精度要求

仪器精度应满足下列要求:

- 测厚仪, 用于测试离子传导膜的厚度, 精度不低于 0.1 μm;
- 长度测量仪, 用于测试离子传导膜的横向和纵向长度, 精度不低于 0.1 mm;
- 真空干燥烘箱, 温度控制精度为 ± 2 °C, 真空度 < 133 Pa;
- 分析天平, 精度不低于 0.1 mg;
- 恒温槽, 控制精度不低于 0.5 °C;
- 电位滴定仪, pH 值精度不低于 0.1;
- 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—2001 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。膜厚度测试应按照下列步骤进行：

- a) 测试样品测试前需在试验环境条件下放置 24 h 以上；
- b) 取有效面积至少为 10 cm×10 cm 的膜样品；
- c) 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 2.5 cm。

5.3.2 数据处理

离子传导膜的厚度均匀性用平均厚度、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：

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

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，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：

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

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：

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

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 3 个样品为一组，计算出平均值作为试验结果。

5.4 吸水率

5.4.1 测试方法

参照 GB/T 1462—2005 规定的方法，吸水率测试应按照下列步骤进行：

- a) 将一定尺寸的离子传导膜置于 105 °C~110 °C 烘箱中干燥 24 h，移至干燥器中冷却至室温后，用分析天平称取样品质量 m_0 ；
- b) 将样品放入温度为 25 °C 的恒温水浴中，保持时间为 24 h；
- c) 将样品从恒水浴中取出，将其表面上的水用滤纸或清洁的布吸干，在取出后的 1 min 内称其质量 m_1 。

5.4.2 数据处理

按公式（4）计算离子传导膜的吸水率：

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- Δm ——样品的吸水率，单位为%；
- m_1 ——样品恒温水浴后的湿膜质量，单位为克（g）；
- m_0 ——样品干燥后的干膜质量，单位为克（g）。

5.5 尺寸变化率

5.5.1 测试方法

尺寸变化率测试应按照下列步骤进行：

- a) 样品在测试环境条件下放置 24 h；
- b) 测量样品的初始纵向和横向长度，记为 L_0 和 W_0 ，按 5.3 中方法测试所取样品的初始厚度 d_0 ；
- c) 将样品放入 25 °C 恒温水浴中，保持时间为 4 h；
- d) 将样品从恒温水浴中取出，将其平铺于测量平台，并迅速测量样品的纵向和横向的长度 L_1 和 W_1 ；
- e) 将测完横向和纵向长度的样品再次放入 25 °C 恒温水浴中 5 min~10 min，然后将样品取出，用吸水纸将样品表面的水迅速擦干，并按 5.3 中描述方法测试样品的厚度值 d_1 。

5.5.2 数据处理

- a) 离子传导膜的横向（TD）尺寸变化率按公式（5）计算：

$$\Delta W = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

- ΔW ——样品横向的尺寸变化率，单位为百分比（%）；
- W_1 ——样品水浴后的横向长度，单位为厘米（cm）；
- W_0 ——样品初始横向长度，单位为厘米（cm）。

- b) 离子传导膜的纵向（MD）尺寸变化率按公式（6）计算：

$$\Delta L = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：

- ΔL ——样品纵向的尺寸变化率，单位为百分比（%）；
- L_1 ——样品水浴后的纵向长度，单位为厘米（cm）；
- L_0 ——样品初始纵向长度，单位为厘米（cm）。

- c) 离子传导膜的厚度方向尺寸变化率按公式（7）计算：

$$\Delta d = \frac{d_1 - d_0}{d_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中：

- Δd ——样品厚度方向的尺寸变化率，单位为百分比（%）；

- d_1 ——样品水浴后的平均厚度值，单位为微米（ μm ）；
- d_0 ——样品初始平均厚度值，单位为微米（ μm ）。

5.6 拉伸性能

5.6.1 仪器与设备

仪器与设备应满足以下要求：

- 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。

5.6.2 样品制备

样品制备应按照下列步骤进行：

- a) 样品应沿送试样材料横向（TD）和纵向（MD）双向分别等间隔裁取，按 GB/T 1040.3—2006 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) 样品按照每个试验方向为一组，每组样品数应满足至少 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) 样品应在试验环境条件下，放置时间至少 4 h。放置条件也可由相关双方商定。

5.6.3 测试方法

拉伸性能测试应按照下列步骤进行测试：

- a) 按照 5.3 的方法，测量样品厚度。每个样品的厚度及宽度应在标距内测量三点，取其平均值记为 d 。
- b) 将样品置于试样夹具中，使样品纵轴与上、下夹具中心连线相重合，并将其夹紧。如夹具为气动夹具，夹具的压力值在 0.3 MPa~0.7 MPa 范围内选取。
- c) 试验机的拉伸速度在 50 mm/mim~200 mm/mim 范围内选取。
- d) 样品断裂后，读取相应的负荷值。若样品断裂在标线外的部位时，则该次试验无效。

5.6.4 数据处理

- a) 根据测出的拉伸曲线读取所需负荷及相应的膜初始厚度、初始宽度，按公式（8）计算出膜的最大拉伸强度：

$$\sigma_b = \frac{p}{b \cdot d} \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中：

- σ_b ——膜的最大拉伸强度，单位为兆帕（MPa）；
- p ——最大负荷，单位为牛（N）；
- b ——试样宽度，单位为毫米（mm）；
- d ——试样厚度，单位为毫米（mm）。

- b) 根据试样断裂时标线间的距离与原始标线间距离之差，按公式（9）计算断裂拉伸应变：

$$\varepsilon = \frac{L_a - L_0}{L_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中：

ε ——断裂拉伸应变，单位为%；

L_0 ——为试样原始标线间距离，单位为毫米（mm）；

L_a ——试样断裂时标线间距离，单位为毫米（mm）。

取 3 个有效结果为一组，计算出平均值作为试验结果。

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物质，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。

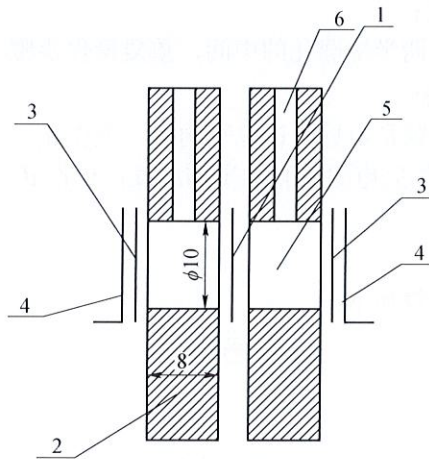
5.7.2 仪器与设备

仪器与设备应满足以下要求：

——电化学工作站；

——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 10 mm，槽深 8 mm，电导率测试装置结构如图 1 所示。

注：任何满足本试验原理和技术条件的试验设备均可采用。



标引序号说明：

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——3.0 mol/L 硫酸水溶液；

6——加液孔。

图 1 电导率测试装置示意图

5.7.3 试剂

试剂应选用 3.0 mol/L 的 H_2SO_4 溶液。

5.7.4 样品制备

将预处理后的裁取一定大小（15 mm × 15 mm）的膜片浸在 3.0 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中，室温下静置 24 h，或者在恒温（40 °C）机械振荡器中振荡 4 h 以上。

5.7.5 测试条件

测试条件应满足以下要求：

- a) 在 25 °C ± 0.5 °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 Hz ~ 10⁵ Hz；
 - 振幅：5 mV；
 - 初始电平：0 V。

5.7.6 测试方法

电导率测试应按照下列步骤进行：

- a) 用 3.0 mol/L 的 H₂SO₄ 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 3.0 mol/L H₂SO₄ 溶液并排出气泡，液面高度要高于半槽圆孔；
- 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，记作 \bar{R}_1 、 \bar{R}_2 ；
- f) 按照 5.3 给出的方法测量测完电阻后膜的平均厚度，记作 d 。

5.7.7 数据处理

- a) 膜电阻按照公式（10）计算如下：

$$R_m = \bar{R}_2 - \bar{R}_1 \dots\dots\dots (10)$$

式中：

- R_m ——膜电阻，单位欧姆（Ω）；
- R_2 ——安装了膜试样的电导池的阻抗值，单位为欧姆（Ω）；
- R_1 ——未安装膜试样的电导池的阻抗值，单位为欧姆（Ω）。

- b) 膜面电阻按照公式（11）计算如下

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

式中：

- R_A ——膜面电阻，单位为欧姆平方厘米（Ω · cm²）；
- 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（cm²）。

- c) 离子传导膜的电导率按照公式（12）计算如下：

$$\sigma = \frac{d}{R_A} \dots\dots\dots (12)$$

式中：

σ ——膜电导率，单位为西门子每厘米 (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，取平均值作为测试结果。

5.8 离子交换容量

5.8.1 仪器与设备

仪器与设备应满足以下要求：

- 分析天平；
- 真空干燥烘箱；
- 电位滴定仪。

5.8.2 试剂

试剂应满足以下要求：

- NaOH 标准溶液：0.1 mol/L，配置完成后需标定，0.1 mol/L NaOH 标准溶液标定见附录 B；
- 饱和 NaCl 溶液。

5.8.3 测试方法

离子交换容量测试应按照下列步骤进行：

- a) 取质量不低于 2 g 的预处理后的样品膜，剪碎后置于真空度为 0.1 MPa、温度为 105 °C~110 °C 的真空干燥箱内干燥至恒重；
- b) 将样品从干燥箱取出后，迅速用分析天平称取干膜的质量 W ；
- c) 将样品放入密封的、装有 100 mL 饱和氯化钠溶液的试剂瓶中连续搅拌 24 h；
- d) 用 NaOH 标准溶液利用电位滴定仪滴定氯化钠溶液至中性，记录消耗的 NaOH 溶液的体积 V_{NaOH} 。

5.8.4 数据处理

离子传导膜的离子交换容量按公式 (13) 计算：

$$\text{IEC} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{W} \dots\dots\dots (13)$$

式中：

IEC ——膜的离子交换容量，单位为摩尔每克 (mol/g)；

C_{NaOH} ——NaOH 溶液的摩尔浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

V_{NaOH} ——所消耗 NaOH 溶液的体积，单位为升 (L)；

W ——干膜重量，单位为克 (g)。

5.9 钒离子扩散性能

5.9.1 测试原理

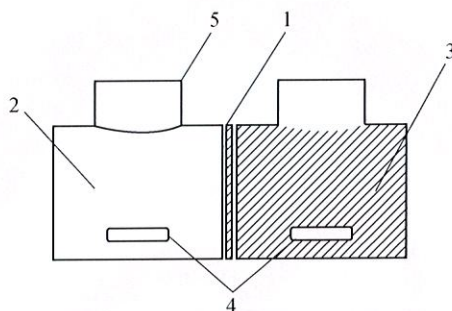
使用 1.5 mol/L VOSO_4 、3.0 mol/L H_2SO_4 的水溶液模拟全钒液流电池电解液，使用 1.5 mol/L MgSO_4 、3.0 mol/L H_2SO_4 的水溶液作为空白参比液，空白侧 VO^{2+} 浓度随时间的变化由紫外-可见分光光度计测出，计算出 VO^{2+} 透过离子传导膜向空白侧扩散迁移时的离子扩散系数。

5.9.2 仪器与设备

仪器与设备应满足以下要求：

- 恒温槽；
- 磁力搅拌器；
- 紫外可见分光光度计；
- 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。

注：任何满足本实验原理和技术条件的试验设备均可采用。



标引序号说明：

- 1——待测膜试样；
- 2——空白参比液；
- 3——电解液；
- 4——磁搅拌子；
- 5——加液口。

图 2 钒离子扩散性测试装置图

5.9.3 试剂

试剂应满足以下要求：

- 电解液：1.5 mol/L VO_2^+ 、3.0 mol/L H_2SO_4 的水溶液；
- 空白参比液：1.5 mol/L MgSO_4 、3.0 mol/L H_2SO_4 的水溶液；
- 去离子水：25 °C 时，电导率小于 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

5.9.4 测试方法

测试应按照以下步骤进行：

- a) 把预处理后的膜样品放在两个 25 °C 的恒温传导池中间，用螺栓压紧传导池。传导池渗透侧腔室中倒入空白参比溶液，量取与空白溶液相同体积的电解液，并倒入电解液侧腔室中，使两侧溶液高度保持一致，且完全浸没待测膜样品的有效面积。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) 用吸管从渗透侧溶液中取出溶液，测试溶液的浓度值。测试后将溶液倒回传导池渗透侧。此后每隔 1 h 取样并记录其浓度值，共获得 6 个数据点，或由测试双方协商确定。
- c) 拆卸实验装置，将膜取出，按照 5.3 所述方法测试膜样品的平均厚度。

5.9.5 数据处理

根据公式 (13) 计算 VO_2^+ 离子的扩散系数 $D_{\text{VO}_2^+}$ 。

$$D = -\frac{dV_B}{2S} \cdot \frac{d \ln \left[\frac{1}{2} C_A(0) - C_B(t) \right]}{dt} \dots\dots\dots (13)$$

式中：

$C_A(0)$ ——初始时刻传导池电解液侧待测离子的浓度，单位为摩尔每立方厘米（mol/cm³）；

$C_B(t)$ —— t 时刻传导池渗透侧待测离子的浓度，单位为摩尔每立方厘米（mol/cm³）；

V_B ——传导池渗透侧渗透的体积，单位为立方厘米（cm³）；

S ——待测膜样的有效面积，单位为平方厘米（cm²）；

d ——待测膜样的厚度，单位为厘米（cm）；

D ——待测离子在膜中的离子扩散系数（cm²/s）。

测定 3 个样品膜的平均值记为该膜的离子扩散系数。

注：具体公式推导过程参见附录 D。

5.10 离子选择性

5.10.1 测试原理

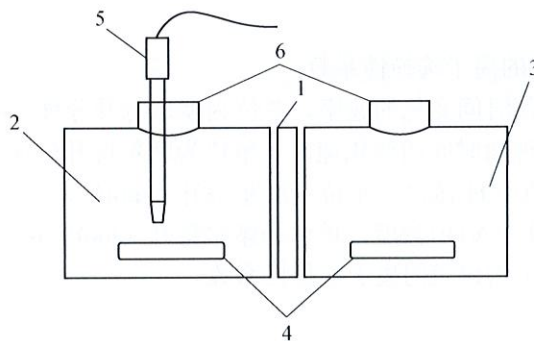
使用 1.5 mol/L VOSO₄、3.0 mol/L H₂SO₄ 溶液模拟全钒液流电池电解液，以去离子水作为空白参比液，空白侧 H⁺浓度随时间的变化由 pH 复合电极测出，VO²⁺浓度随时间的变化由紫外-可见分光光度计测出。

5.10.2 仪器与设备

仪器与设备应满足以下要求：

- 恒温槽；
- pH 计；
- pH 复合电极；
- 磁力搅拌器；
- 紫外可见分光光度计；
- 传导池，由两个完全相同的半槽组成一个整体，由耐腐蚀性材料加工而成，结构如图 2 所示。

注：任何满足本实验原理和技术条件的试验设备均可采用。



标引序号说明：

- 1——待测膜试样；
- 2——去离子水；
- 3——电解液（1.5 mol/L VOSO₄+3.0 mol/L H₂SO₄）；
- 4——磁搅拌子；
- 5——pH 复合电极；
- 6——加液口。

图 3 离子选择性测试装置

5.10.3 试剂

试剂应满足以下要求：

- 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 1.5 mol/L VO^{2+} 、3.0 mol/L H_2SO_4 的溶液；
- 去离子水：25 ℃时，电导率小于 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

5.10.4 测试步骤

对预处理后的膜按照附录 C 的方法进行测试前准备，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，且完全浸没待测膜样品的有效面积。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 1 min 记录一个 pH 值，记录至 30 min，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 3 mL 溶液并加入石英比色皿中，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 30 min 取样、测试并记录其吸光度，记录至 3 h。
- d) 拆卸实验装置，将膜取出，按照 5.3 所述方法测试膜样品的平均厚度。

5.10.5 数据处理

根据测得的 pH 值计算 H^+ 浓度；并通过线性拟合得到渗透侧 H^+ 浓度随时间变化的速率 K_{H^+} ，单位为摩尔每升每分 ($\text{mol}/\text{L} \cdot \text{min}$)；根据测得的吸光度数据，计算出 VO^{2+} 的浓度，并通过线性拟合得到渗透侧 VO^{2+} 浓度随时间的变化速率 $K_{\text{VO}^{2+}}$ ，单位为摩尔每升每分 ($\text{mol}/\text{L} \cdot \text{min}$)。

按公式 (14) 计算膜对 H^+ 和 VO^{2+} 的选择性系数。

$$\alpha = \frac{K_{\text{H}^+} \cdot C_{0\text{VO}^{2+}}}{K_{\text{VO}^{2+}} \cdot C_{0\text{H}^+}} \dots\dots\dots (14)$$

式中：

- α ——膜对 H^+ 和 VO^{2+} 的离子选择性系数；
- K_{H^+} ——渗透侧 H^+ 浓度随时间变化的速率，单位为摩尔每升分钟 ($\text{mol}/\text{L} \cdot \text{min}$)；
- $K_{\text{VO}^{2+}}$ ——渗透侧 VO^{2+} 浓度随时间的变化速率，单位为摩尔每升分钟 ($\text{mol}/\text{L} \cdot \text{min}$)；
- $C_{0\text{H}^+}$ ——初始时刻电解液中 H^+ 浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；
- $C_{0\text{VO}^{2+}}$ ——初始时刻电解液中 VO^{2+} 浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

测定 3 个样品膜的平均值记为该膜的离子选择性系数。

5.11 抗氧化性能

5.11.1 概述

离子传导膜的抗氧化性反映实际使用过程中膜材料的化学稳定性，可以采用两种方法进行定量表征：

- VO_2^+ 氧化法；
- Fenton 试剂氧化法。

5.11.2 五价钒离子氧化法

5.11.2.1 测试原理

将离子传导膜浸入含 VO_2^+ 的 H_2SO_4 溶液中，一定时间后，通过检测溶液中是否出现 VO^{2+} 以及 VO^{2+} 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。

5.11.2.2 仪器设备

试验设备应选用紫外可见分光光度计。

注： VO^{2+} 在波长为 765 nm 左右出现最大吸收峰。

5.11.2.3 试剂

试剂应满足以下要求：

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

—— VO_2^+ 的 H_2SO_4 溶液：1.5 mol/L VO_2^+ ，3.0 mol/L 的 H_2SO_4 。

注： VO_2^+ 的 H_2SO_4 溶液制备方法：将 1.5 mol/L VO_2^+ ，3.0 mol/L 的 H_2SO_4 溶液置于电池正极侧进行充电，直到 VO^{2+} 浓度低于紫外可见分光光度计检出下限，表明 VO^{2+} 完全转变为 VO_2^+ 。

5.11.2.4 测试方法

裁取 5 cm × 5 cm 的预处理后膜样品置于烧杯中，加入只含 VO_2^+ 的 H_2SO_4 溶液 30 mL，保证膜被完全被浸没，在室温下浸没 7 d 后取出膜，利用紫外分光光度计检测溶液中 VO^{2+} 的浓度，并与未加入膜的 VO_2^+ 的 H_2SO_4 溶液空白样进行对比。

5.11.2.5 抗氧化性能评价

根据测得紫外-可见分光光度计的吸光度，根据附录 C 公式 C.1 计算溶液中 VO^{2+} 的浓度；

溶液中含有 VO^{2+} ，表明该膜被 VO^{2+} 氧化，已经发生局部降解。 VO^{2+} 的浓度越高，膜的抗氧化性越差。

5.11.3 Fenton 试剂氧化法

5.11.3.1 测试原理

离子传导膜经 Fenton 试剂氧化处理，以膜的质量变化和离子电导率变化，作为膜抗氧化性表征方法。

5.11.3.2 仪器设备

仪器设备应满足以下要求：

——真空干燥烘箱；

——分析天平；

——电化学工作站；

——电导率测试装置。

5.11.3.3 试剂

试剂应满足以下要求：

- H₂O₂: 分析纯, 质量分数为 30%;
- 质量分数为 3%的 H₂O₂ 溶液: 将质量分数为 30%的双氧水直接稀释 10 倍即得;
- 3.0 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液;
- 硫酸亚铁 (FeSO₄ · 7H₂O): 分析纯;
- 0.1 mol/L 的 Fe²⁺溶液: 称量 6.950 8 g 硫酸亚铁 (FeSO₄ · 7H₂O) 溶于烧杯中, 在 250 mL 容量瓶中定容;
- Fenton 试剂: 质量分数为 3%的 H₂O₂ 溶液 50 mL, 向其中滴加 0.1 mL 0.1 mol/L 的 Fe²⁺溶液, 即配得 Fenton 试剂。Fenton 试剂应现配现用。

5.11.3.4 抗氧化性能评价

5.11.3.4.1 质量变化评价

质量变化法评价抗氧化性能测试应按照下列步骤进行:

- a) 剪取预处理后的膜片段 (5 cm × 5 cm), 放置烘箱内 (105 °C ~ 110 °C) 烘干至前后两次称量质量差小于 0.2 mg, 用天平称量其质量为 m_0 ;
 - b) 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, 之后将烧杯于 60 °C 水浴中加热, 恒温保持 3 h;
 - c) 将膜取出, 放入装有 3 mol/L 稀硫酸水溶液的烧杯中, 浸泡 30 min 并轻轻摇晃烧杯, 再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。
- d) 将冲洗干净的膜放入烘箱内 (105 °C ~ 110 °C) 再次烘干至前后两次称量质量差小于 0.2 mg, 天平称量其质量为 m_a 。

按公式 (15) 比较 Fenton 试剂处理前后烘干膜的质量变化表征膜抗氧化性能, 其数值越大, 表示 Fenton 试剂处理过程中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。

$$S_{fm} = \frac{m_0 - m_a}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (16)$$

式中:

- S_{fm} ——Fenton 试剂氧化法测得, 用质量变化表征的抗氧化性系数;
- m_0 ——Fenton 试剂处理前烘干膜的质量;
- m_a ——Fenton 试剂处理后烘干膜的质量。

5.11.3.4.2 膜面电阻评价

膜面电阻变化法评价抗氧化性能测试应按照下列步骤进行:

- a) 剪取一定的膜片段 (2 cm × 2 cm), 按照 5.7 测试其面电阻, 记录为 A ;
- b) 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, 之后将烧杯于 60 °C 水浴中加热, 恒温保持 3 h;
- c) 恒温 3 h 后, 将膜取出, 放入装有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;
- d) 再次按照 5.7 测试冲洗干净的膜的面电阻, 记录为 B 。

按公式 (17) 比较双氧水处理前后烘干膜的面电阻变化表征膜抗氧化性能, 式中 C_{or} 为抗氧化性系数, 其绝对值越大, 表示在测试过程中膜的成分发生的变化越大, 膜的抗氧化性越差。

$$C_{\text{or}} = \left| \frac{R_0 - R_e}{R_0} \right| \dots\dots\dots (17)$$

式中：

C_{or} ——Fenton 试剂氧化法测得，用面电阻变化表征的抗氧化性系数；

R_0 ——Fenton 试剂处理前膜的面电阻，单位为欧姆平方厘米 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)；

R_e ——Fenton 试剂处理后膜的面电阻，单位为欧姆平方厘米 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)。

附录 A

(规范性)

离子传导膜预处理方法

离子传导膜预处理应按照下列步骤进行：

- a) 根据实验要求将需要裁剪规格的离子传导膜样品，浸没于离子水中不少于 12 h，建议浸泡 24 h，浸泡结束后，将膜取出擦干；
- b) 用 0.5 mol/L 硫酸溶液在 80 °C~100 °C 下浸泡离子传导膜样品 1 h，取出膜样品，用去离子水冲掉膜面上的残留酸液；
- c) 用去离子水在 80 °C~100 °C 下浸泡离子传导膜样品，每次间隔 1 h 后，将膜取出，更换新鲜的去离子水直至洗至中性（可用广泛 pH 试纸检测），并确保无硫酸根离子检出（可用 0.1 mol/L 氯化钡检测，无白色沉淀），将预处理后的膜在去离子水中存放备用。

附录 B
(规范性)

0.1 mol/L NaOH 标准溶液的标定

0.1 mol/L NaOH 标准溶液的标定应按下述步骤进行：

- 将基准邻苯二甲酸氢钾加入干燥的称量瓶内，于 105 °C~110 °C 烘至恒重；
- 用分析天平准确称取邻苯二甲酸氢钾约 0.600 0 g，置于 250 mL 锥形瓶中，加 50 mL 无 CO₂ 蒸馏水，温热使其溶解，冷却；
- 加酚酞指示剂 2~3 滴，用预先配置好的 NaOH 溶液进行滴定，直到溶液呈粉红色，半分钟不褪色。同时做空白对比试验（不加基准邻苯二甲酸氢钾）进行。

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{m}{M \cdot (V - V_0)} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

C_{NaOH} ——氢氧化钠标准溶液之物质的浓度，摩尔每升 (mol/L)；

V ——消耗氢氧化钠的量，毫升 (mL)；

V_0 ——空白试验消耗氢氧化钠的量，毫升 (mL)；

m ——邻苯二甲酸氢钾的质量，克 (g)；

M ——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量，千克每摩尔 (kg/mol)。

平行测定三次，计算 NaOH 溶液的浓度，三次测定的相对平均偏差应小于 0.2%。

附录 C

(资料性)

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 10 cm × 10 cm 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 3~5 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 °C ± 0.5 °C，待水浴槽中的水流入传导池的外腔室，静置 1 h 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 值为 4.00 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液和 pH 值为 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 2 h 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

$$C_{\text{VO}^{2+}} = \kappa a \dots\dots\dots (C.1)$$

式中：

- $C_{\text{VO}^{2+}}$ —— VO^{2+} 浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；
- κ —— 标准曲线的斜率；
- a —— VO^{2+} 的吸光度。

附录 D

(资料性)

离子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：

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

式中：

- 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，单位为升 (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)；
- $C_A(t)$ —— 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)；
- 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，单位为平方厘米 (cm²)；
- D —— 待测离子在膜中的表观扩散系数，单位为平方厘米每秒 (cm²/s)；
- d —— 待测膜样的厚度。

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：

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

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)。

将公式 (D.2) 代入公式 (D.1)，得到计算离子扩散系数：

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

在实际应用中，由于 $C_B(t) \ll C_A(0)$ ，因此公式 (D.3) 也可简化为公式 (D.4) 进行计算：

$$D = \frac{dV_B}{S} \cdot \frac{dC_B(t)}{dt} \quad \dots\dots\dots (D.4)$$

