

ICS 27.070

K 82

备案号: 55690-2016

上海电气集团

NB

中华人民共和国能源行业标准

NB/T 42081 — 2016

全钒液流电池 单电池性能测试方法

Vanadium flow battery-Test Method for single cell performance

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 通用要求	1
5 单电池组成	2
6 单电池组装	2
7 设备与仪器	3
8 测试准备	3
9 性能试验	4
10 试验准备及试验报告	6
附录 A (资料性附录) 单电池欧姆极化电阻、电化学极化电阻和浓差极化电阻的测量	7
附录 B (资料性附录) 单电池的基本信息	10
附录 C (资料性附录) 试验准备	11
附录 D (资料性附录) 试验报告	12

上海电气集团

NB / T 42081 — 2016

前 言

本标准按 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：中国科学院大连化学物理研究所、大连融科储能技术发展有限公司、机械工业北京电工技术经济研究所。

本标准参加起草单位：大力电工襄阳股份有限公司、中国电力科学研究院、中国科学院金属研究所、北京金能燃料电池有限公司、国网电力科学研究院武汉南瑞有限责任公司、湖南省银峰新能源有限公司、中国工程物理研究院电子工程研究所、攀钢集团研究院有限公司等。

本标准主要起草人：张华民、郑琼、钟和香、王晓丽、李颖、田超贺、刘淑芬。

本标准参加起草人：来小康、史小虎、严川伟、骆欣、李爱魁、吴雄伟、吴雪文、刘效疆、李晓兵、彭穗。

本标准为首次制定。

全钒液流电池 单电池性能测试方法

1 范围

本标准规定了全钒液流电池单电池（简称“单电池”）性能测试方法的通用要求、单电池组成、单电池组装、设备与仪器、测试准备和性能试验方法等内容。

本标准适用于全钒液流电池单电池的性能测试。

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 29840—2013 全钒液流电池 术语

3 术语和定义

GB/T 29840—2013 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。为了便于使用，以下重复列出了GB/T 29840—2013 中的一些术语和定义。

3.1

欧姆极化电阻 ohmic polarization resistance

由电子和离子电阻造成的单电池内部电阻之和，单位为欧姆（ Ω ）。

3.2

单电池 single cell

全钒液流电池的基本单元，主要由一组正负电极及分开电极的离子传导膜组成。

[GB/T 29840—2013 术语和定义 2.21.1]

3.3

电化学极化电阻 electrochemical polarization resistance

单电池内电化学反应阻力的大小，单位为欧姆（ Ω ）。

电化学极化电阻与单电池的电极活性、结构和单电池操作条件等有关。

3.4

浓差极化电阻 concentration polarization resistance

由电解液体相到电极表面的液相传质过程引起的电阻，单位为欧姆（ Ω ）。

4 通用要求

试验环境条件：

——温度：25℃±5℃；

——空气湿度：5%~95%。

对环境条件有特殊要求的测试，试验环境条件由供需双方协商确定。

NB/T 42081 — 2016

5 单电池组成

5.1 概述

单电池应包含以下全部或部分组件：

- a) 1 片离子传导膜；
- b) 2 块电极；
- c) 2 块电极框；
- d) 2 块双极板；
- e) 2 块集流板；
- f) 2 块均带有液体进口和出口的端板；
- g) 密封件，连接上述部件的密封材料；
- h) 紧固件，如螺栓、弹簧和垫圈等；
- i) 其他辅助部件。

单电池的组成示意如图 1 所示。

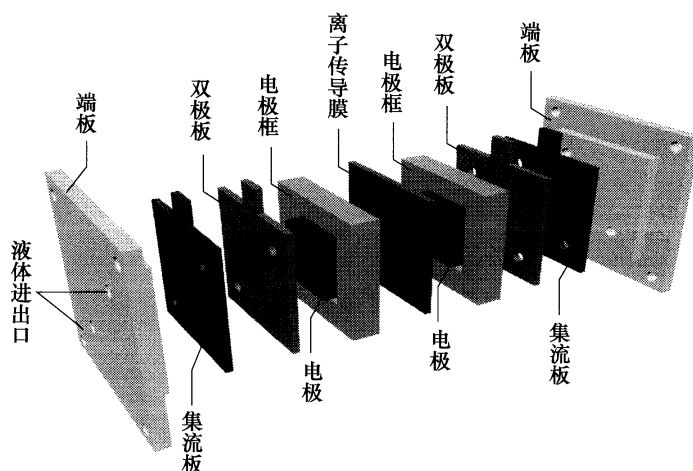


图 1 单电池的组成示意

5.2 电极的尺寸

建议电极面积不小于 50cm^2 。

6 单电池组装

下列组装操作中的一些特定过程应以文件记录下来：

- a) 离子传导膜定位；
- b) 电极定位；
- c) 集流板定位；
- d) 双极板定位；
- e) 密封件/密封的安装；
- f) 固定装置或装配夹具的定位；
- g) 装配过程依据的相关规程规定，例如，电极材料压缩率、螺栓紧固次序、压缩弹簧以及最终的扭矩规定。

装配后，应按照本标准 8.3 中所述方法检查电池是否有内外漏液。

7 设备与仪器

7.1 设备及功能

通过单电池测试台实现对本标准测试参数的监控和管理。单电池测试台应包含以下设备与功能：

- a) 电解液流量监控设备，实现电解液流量的测试、调节与控制；推荐体积流量表、质量流量表或涡轮型流量表等流量计，流量计应由耐酸腐蚀材质组成。
- b) 电解液输送设备，实现电解液从储罐到电池的输送；推荐磁力泵，应能满足单电池测试所需的电解液流量；磁力泵及其接头应为耐酸腐蚀材料，推荐材料为 PVC、PTFE。
- c) 充放电控制设备，加载达到单电池设定的电流；充放电过程应既能以恒电流模式又能以恒电压模式运行。推荐采用恒电流充放电模式。
- d) 监控和数据采集设备，实现单电池电压和电流的测量和记录。
- e) 负极电解液保护，实现单电池负极电解液密封，推荐惰性气体保护。
- f) 电阻测试设备，实现单电池欧姆极化电阻、电化学极化电阻和浓差极化电阻的测量；测量时，设备的正、负端应该分别与单电池正、负极集流板的输出末端相连，推荐方法为电化学阻抗谱法或电流中断法，具体测量方法参见附录 A。

7.2 仪器精度

试验中使用的仪器和器具及其精度要求如下：

- 充放电测试仪：用于测量单电池的电压和电流，电压精度至少为 0.1 级，电流精度至少为 0.1 级；
- 测量尺：用于测量样品的长度和宽度，精度至少为 0.1mm；
- 流量计：用于测量电解液的流量，流量的精度为其满量程 $\pm 1.5\%$ 。

应按照测量值范围选择测量仪器，测量仪器应按规定的要求进行校正与定期校准。

8 测试准备

8.1 单电池的基本信息

待测单电池的基本信息参见附录 B。

8.2 测试要求

既可以对单个样品依次测试，也可以对多个样品同时测试。测试应连续进行。

8.3 气密性检查

所有用于单电池内外漏检查的材料均应与管路及电池组件相匹配。单电池在测试台安装完成后，用惰性气体对单电池、管路、测试台进行气密性检查。

将惰性气体（氮气或氦气）通入配置了减压阀、压力传感器、球阀和气体流量计等器件的通路进入单电池的正极（负极）进口，单电池正极（负极）出口处于封闭状态。给管路施压至 0.05MPa 时，开始测试，并持续 1h 以上，观察压力监测值下降情况；并在所有接口处、所有管路连接接头和各部件连接处涂上渗漏检测液，检测气体泄漏情况。

8.4 电解液

正极电解液：含有 1.5mol/L VO^{2+} 、3mol/L H_2SO_4 的溶液。

NB / T 42081 — 2016

负极电解液：含有 1.5mol/L V^{3+} 、3mol/L H_2SO_4 的溶液。

注1：正负极电解液浓度可由供需双方共同协商确定，应保证正极 VO_2^+/VO^{2+} 和负极 V^{2+}/V^{3+} 的摩尔比相等，且正负极电解液体积和正负极钒离子摩尔总量分别相等。

注2：推荐电解液温度为 $30^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$ 。

9 性能试验

9.1 试验方法

把所有的输入参数定为设定值。试验过程中，记录电池电压、充放电安时容量和充放电瓦时容量。从试验结果计算出在试验状态下的库仑效率、能量效率和电压效率。

试验中，应记录以下参考充电特性曲线：

- a) 电池电压-时间；
- b) 充电安时容量-时间；
- c) 充电瓦时容量-时间。

试验中，应记录以下参考放电特性曲线：

- a) 电池电压-时间；
- b) 放电安时容量-时间；
- c) 放电瓦时容量-时间。

9.2 充放电特性曲线

9.2.1 测试过程

按照如下步骤测量单电池的充放电特性曲线：

- a) 设定恒定电流，并设定充电截止条件和放电截止条件；
- b) 开启电解液输送泵及充放电测试仪；
- c) 将单电池充电至充电截止条件；
- d) 将单电池以恒定电流进行放电直至放电截止条件；
- e) 记录单电池的电池电压-时间曲线、充电安时容量-时间曲线、放电安时容量-时间曲线、充电瓦时容量-时间曲线、放电瓦时容量-时间曲线；
- f) 重复 c) ~d) 步骤至少 6 次。

注：重复 c) ~d) 步骤时应保证单电池的工作状态和环境状态相同。

9.2.2 结果计算

9.2.2.1 单电池库仑效率按式 (1) 中计算：

$$\eta_C = \frac{\bar{A}_d}{\bar{A}_c} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

η_C ——单电池库仑效率，单位为百分比 (%)；

\bar{A}_d ——单电池第 2 个~6 个循环的放电平均安时容量，单位为安时 (Ah)；

\bar{A}_c ——单电池第 2 个~6 个循环的充电平均安时容量，单位为安时 (Ah)。

9.2.2.2 单电池能量效率按式 (2) 计算：

$$\eta_E = \frac{\bar{E}_d}{\bar{E}_c} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

η_E ——单电池能量效率，单位为百分比（%）；

\bar{E}_c ——单电池第 2 个~6 个循环的平均充电瓦时容量，单位为瓦时（Wh）；

\bar{E}_d ——单电池第 2 个~6 个循环的平均放电瓦时容量，单位为瓦时（Wh）。

9.2.2.3 单电池电压效率按式（3）计算：

$$\eta_V = \frac{\eta_E}{\eta_C} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

η_V ——单电池电压效率，单位为百分比（%）；

η_E ——单电池能量效率，单位为百分比（%）；

η_C ——单电池库仑效率，单位为百分比（%）。

9.3 容量保持率

9.3.1 测试过程

按照如下步骤测量单电池的充放电特性曲线：

- 设定恒定电流，并设定充电截止条件和放电截止条件；
- 开启电解液输送泵及充放电测试仪；
- 将单电池充电直至充电截止条件；
- 将单电池以恒定电流放电直至放电截止条件；
- 单电池按 c) ~d) 进行充放电循环，连续循环 100 次以上。

注：进行 c) ~d) 步骤时应保证单电池每次循环的工作状态和环境状态相同。

9.3.2 结果计算

容量保持率按式（4）中计算：

$$R = \frac{E_n}{E_1} \times 100\% \quad (4)$$

式中：

R ——单电池容量保持率，单位为百分比（%）；

E_n ——单电池的第 n 次循环的放电瓦时容量，单位为瓦时（Wh）；

E_1 ——单电池的第一个循环的放电瓦时容量，单位为瓦时（Wh）。

9.4 自放电测试

9.4.1 测试准备

准备相同体积的正极电解液和负极电解液。应保证正极 $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ 和负极 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 的摩尔比相等，且正负极钒离子摩尔总量相等。推荐正极电解液中 $\text{VO}_2^+ / (\text{VO}^{2+} + \text{VO}_2^+)$ 摩尔比与负极电解液中 $\text{V}^{2+} / (\text{V}^{3+} + \text{V}^{2+})$ 摩尔比均为 90%。

注：正负极电解液浓度也可由供需双方共同协商确定。

9.4.2 测试过程

自放电测试过程如下：

- 设定放电截止条件；

上海电气集团

NB / T 42081 — 2016

- b) 开启电解液输送泵及充放电测试仪；
- c) 将单电池开路，静置至放电截止条件；
- d) 记录单电池的放电电压—时间曲线，并记下单电池放电至放电截止条件时对应的时间作为自放电时间 t 。

注：测试过程中负极电解液需在惰性气氛的保护下进行。

取 3 个有效样品为一组，计算出自放电时间的平均值作为试验结果。

10 试验准备及试验报告

试验准备参见附录 C，试验报告参见附录 D。

附录 A (资料性附录)

单电池欧姆极化电阻、电化学反应极化电阻和浓差极化电阻的测量

A.1 概述

本附录规定了单电池欧姆极化电阻、电化学反应极化电阻和浓差极化电阻的测量方法。推荐的测量方法为电化学反应阻抗谱法或电流中断法。

A.2 电化学反应阻抗谱法

A.2.1 测试仪器

(1) 交流阻抗测试仪。

上限频率以单电池的阻抗谱与实轴相交为宜，不应过低，一般大于等于 10kHz；下限频率以能正确反映单电池电阻信息为宜，一般小于 10mHz。

(2) 单电池测试台。

A.2.2 测试取样

样品数量不少于 3 个（保证得到 3 个有效值）。

A.2.3 测试过程

测试过程如下：

- 组装单电池，按本标准 8.3 中的方法进行单电池内外漏检查；
- 利用单电池测试台将单电池充电至充电截止条件推荐为 50%SOC（荷电状态）；
- 将交流阻抗测试仪的工作电极与单电池的正极相连接，其对电极和参比电极与单电池的负极相连接；
- 设定一电流密度，在一定频率范围内，向单电池施加一定幅值的交流信号，测试全频阻抗图谱。

注：推荐施加的电压扰动为 $\pm 10\text{mV}$ 。

A.2.4 数据整理

全频阻抗谱图以 Nyquist 图形式（见图 A.1）给出。使用交流阻抗模拟软件以图 A.1 中的等效电路，对测试获得的交流阻抗谱图进行拟合，计算出相关的欧姆极化电阻 R_{oo} 、电化学反应极化电阻 R_{ct} 和浓差极化电阻 Z_{d} 。

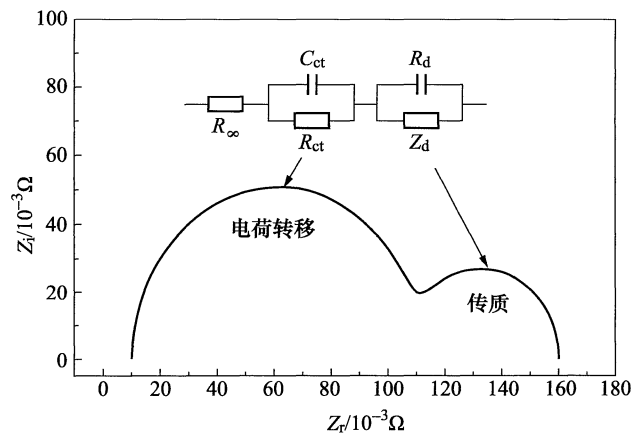
A.3 电流中断法

此方法适用于浓差极化电阻比较小的情况。

A.3.1 测试仪器

- 数字存储示波器，带宽至少为 40MHz；采样速率至少为 1GS/s。
- 单电池测试台。

NB / T 42081 — 2016



说明:

Z_r —— 阻抗的实部;

Z_i —— 阻抗的虚部;

R_∞ —— 欧姆极化电阻;

C_{ct}/C_d —— 非法拉第电流引起的电容;

R_{ct} —— 电化学极化电阻;

Z_d —— 浓差极化电阻。

图 A.1 全频阻抗测试得到的奈奎斯特图及对应的等效电路

A.3.2 测试取样

样品数量不少于 3 个（保证得到 3 个有效值）。

A.3.3 测试过程

测试过程如下:

- 组装单电池，按本标准 8.3 中方法进行单电池内外漏检查;
- 利用单电池测试台将单电池充电至充电截止条件，推荐为 50%SOC;
- 按照图 A.2 方法将单电池与数字存储示波器连接;
- 设定一电流密度，利用单电池测试台对单电池进行放电;
- 切断电流，利用数字存储示波器记录切断电流瞬间的电压变化情况（见图 A.3）。

A.3.4 数据处理

A.3.4.1 单电池的欧姆极化电阻通过公式 (A.1) 计算:

$$R_\infty = \frac{V_r}{I} \times 100\% \quad (\text{A.1})$$

式中:

R_∞ —— 单电池在一定电流密度下的欧姆极化电阻，单位为欧姆 (Ω);

V_r —— 单电池在一定电流密度下的欧姆电压降，单位为伏特 (V);

I —— 测试的电流值，单位为安培 (A)。

A.3.4.2 单电池的电化学极化电阻通过公式 (A.2) 计算:

$$R_{ct} = \frac{V_a}{I} \times 100\% \quad (\text{A.2})$$

式中：

R_{ct} ——单电池在一定电流密度下的电化学极化电阻值，单位为欧姆 (Ω)；

V_a ——单电池在一定电流密度下电化学极化电阻引起的电压降，单位为伏特 (V)；

I ——测试的电流值，单位为安培 (A)。

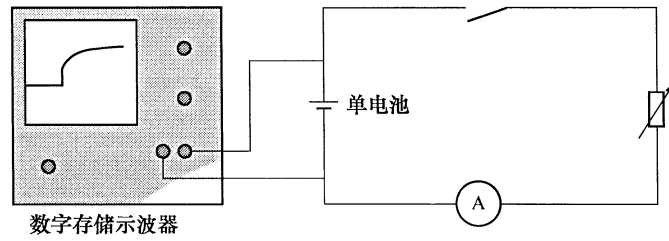


图 A.2 电流中断法示意图

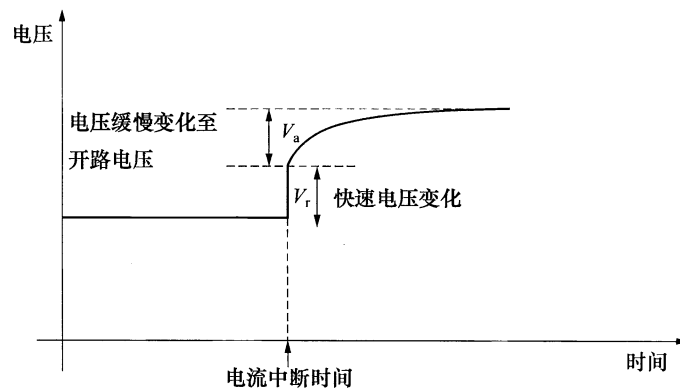


图 A.3 电流中断后电压随时间变化

附 录 B
(资料性附录)
单电池的基本信息

B.1 待测单电池的基本信息

- B.1.1** 电极面积。
- B.1.2** 电解液流量。
- B.1.3** 电流密度。
- B.1.4** 充电截止条件。
- B.1.5** 放电截止条件。
- B.1.6** 测试循环数。
- B.1.7** 库仑效率。
- B.1.8** 能量效率。
- B.1.9** 电压效率。

附录 C (资料性附录) 试验准备

C.1 概述

本附录给出在进行测试之前应该考虑的典型项目。对于每项试验来说，应选择高精度的检测仪器及设备，以便将不确定因素减到最少。应准备一个书面的测试计划，下列各项应该列入测试计划：

- a) 测试目的；
- b) 测试规范；
- c) 对测量仪器及设备的要求；
- d) 测试参数范围的估计；
- e) 数据采集计划。

C.2 数据采集和记录

为满足目标误差要求，数据采集系统和数据记录设备应满足采集频次与采集速度的需要，其性能应优于性能试验设备。

上海电气集团

NB/T 42081 — 2016

附录 D (资料性附录) 试验报告

D.1 单电池性能试验报告，可参考表 D.1 给出的模板进行编写。

表 D.1 试验报告模板

报告类型:		报告编号:	
制造商名称:		样品类型:	
制造时间: 年 月		测试时间: 年 月	
委托单位:		送/抽样人:	
测试单位:		测试仪器:	
液流电池 样品参数	额定工作电压:	V±	V
	额定工作电流:	A±	A
	额定功率:	W	
测试条件	试验温度:	℃	空气湿度:
	电极面积:	cm ²	电流密度: mA/cm ²
	充电截止条件:		放电截止条件:
	电解液平均流量:	mL/min	单侧电解液体积: mL
	初始负极电解液浓度:	mol/L	初始正极电解液浓度: mol/L
测试过程	(1) 充放电特性曲线试验 测试结束满足条件: 达到放电截止条件 达到 次循环 (2) 容量保持率试验 测试结束满足条件: 达到放电截止条件 达到 次循环 (3) 自放电测试试验 测试结束满足条件: 达到放电截止条件		
测试结果	A. 库仑效率: % B. 能量效率: % C. 电压效率: % D. 次循环后的容量保持率: % E. 自放电时间: h		
备注			