

ICS 27.070

K 82

备案号: 55691-2016

上海电气集团

NB

中华人民共和国能源行业标准

NB / T 42082 — 2016

全钒液流电池 电极测试方法

Vanadium flow battery-test method for electrode

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、定义和符号..... | 1 |
| 4 通用要求..... | 2 |
| 5 试验准备..... | 2 |
| 6 厚度均匀性测试..... | 3 |
| 7 电阻率测试..... | 4 |
| 8 机械性能测试..... | 5 |
| 9 电化学活性测试..... | 6 |
| 10 表观密度测试..... | 7 |
| 11 面密度测试..... | 7 |
| 12 流动阻力测试..... | 8 |
| 13 试验准备及试验报告..... | 8 |
| 附录 A（资料性附录） 两个测量电极本体电阻、样品与两个测量电极间接触电阻总和测试..... | 9 |
| 附录 B（资料性附录） 流动阻力测试..... | 10 |
| 附录 C（资料性附录） 试验准备..... | 12 |
| 附录 D（资料性附录） 试验报告..... | 13 |
| 参考文献..... | 15 |

上海电气集团

NB/T 42082 — 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、四川省江油润生石墨毡有限公司、机械工业北京电工技术经济研究所。

本标准参加起草单位：中国科学院金属研究所、清华大学、上海神力科技有限公司、佛山市瑞能达特种材料科技有限公司、中国电器工业协会、中国东方电气集团有限公司中央研究院等。

本标准主要起草人：张华民、郑琼、钟和香、王晓丽、李颖、张也、田超贺。

本标准参加起草人：严川伟、陈晨、王保国、张若谷、云廷志、卢琛钰、陶诗涌、侯垚等。

本标准为首次制定。

全钒液流电池 电极测试方法

1 范围

本标准规定了全钒液流电池用电极的通用要求和测试方法，主要包括厚度均匀性测试、电阻率测试、机械性能测试、电化学活性测试、表观密度测试、面密度测试、流动阻力测试。

本标准适用于全钒液流电池电极的测试方法。

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、定义和符号

3.1 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中的一些术语和定义。

3.1.1

电极 electrode

发生电化学反应的场所。

[GB/T 29840—2013 定义 2.6]

3.1.2

电化学活性 electrochemical activity

电极表面发生电化学反应的能力。

3.1.3

电极面积 electrode area

发生电化学反应的电极的几何面积。

[GB/T 29840—2013 定义 2.12]

3.2 符号

本标准中使用的符号及其含义和单位见表 1。

表 1 本标准中使用的符号及其含义和单位

| 符号 | 含 义 | 单 位 |
|-----------|------------------|-----|
| \bar{d} | 一定压强下样品的平均厚度 | mm |
| d_i | 一定压强下样品某一点的厚度测量值 | mm |
| σ | 一定压强下样品的厚度标准偏差 | mm |

上海电气集团

NB/T 42082 — 2016

表 1 (续)

| 符号 | 含 义 | 单位 |
|--------------|--|----------------------------------|
| δ | 离散系数, 反映单位均值上的离散程度 | |
| ρ_i | 样品垂直方向的电阻率 | $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ |
| R_m | 样品电阻测量值, 即单位面积样品垂直方向电阻、两个测量电极本体电阻、样品与两个测量电极间接接触电阻的总和 | $\text{m}\Omega$ |
| R_c | 两个测量电极本体电阻、样品与两个测量电极间接接触电阻总和 | $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ |
| γ | 一定压强下样品的压缩率 | % |
| l_p | 一定压强下样品经压缩降低的厚度 | mm |
| d_0 | 样品的初始厚度, 即压力接近零时的厚度 | mm |
| $\Delta\eta$ | 氧化还原电对的双峰电极电势差的绝对值 | mV |
| η_1 | 氧化峰的电极电势值 | mV |
| η_2 | 还原峰的电极电势值 | mV |
| θ | 氧化还原电对的双峰高度比 | |
| i_{op} | 氧化峰的峰电流 | mA |
| i_{rp} | 还原峰的峰电流 | mA |
| ρ_0 | 样品的表观密度 | g/cm^3 |
| m | 样品的质量 | g |
| V_0 | 样品的表观体积 | cm^3 |
| ρ_s | 样品的面密度 | g/cm^2 |
| S | 样品与两个测量电极之间的接触面积 | cm^2 |
| A | 样品电极面积 | cm^2 |
| Δp | 净流动阻力 | MPa |
| Δp_1 | 液体流经样品夹具的进出口压强差 | MPa |
| Δp_2 | 液体未经样品流经夹具的进出口压强差 | MPa |

4 通用要求

试验环境条件:

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

——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。

5 试验准备

5.1 样品准备

样品准备工作如下:

——样品从同一批次或不同批次中随机抽取;

——样品应平整、无破损;

——将样品置于丙酮中浸泡至少 1h, 再将其置于烘箱中于 120°C 干燥 2h 以上, 备用。

5.2 测试仪器和器具

本标准中使用的仪器和器具及其精度要求如下：

- 测厚仪：用于测量样品的厚度，精度不低于 10 μm ；
- 卡尺：用于测试样品的长度和宽度，精度不低于 0.1mm；
- 电子天平：用于测试样品的质量，精度不低于 0.1mg；
- 低电阻测试仪：用于测试样品的垂直方向电阻，精度不低于 0.01m Ω ；
- 机械性能试验机：用于测试样品的机械强度，精度为其满量程 $\pm 0.5\%$ ；
- 电化学测试仪：用于测试样品的活性，电流的精度不低于 1mA、电压精度不低于 1mV；
- 精密压力控制器：压力精度为其满量程的 $\pm 2\%$ ；
- 不锈钢夹具；
- 平板成型机；
- 电化学测试池。

6 厚度均匀性测试

6.1 样品制备

样品尺寸为 100cm² (10cm \times 10cm)，样品数量不少于 3 个（保证得到 3 个有效值），样品形状和尺寸也可由供需双方协商确定。

6.2 测试方法

按照以下步骤进行电极厚度的测试：

- a) 每次测量前应校准测厚仪的零点，且在每个样品测量后应重新检查其零点；
- b) 将测厚仪的测量头平缓放下，避免造成样品变形和破损，进行测试；
- c) 测厚仪的测量头与样品之间保持一定的压强，记录样品厚度值；

注：推荐压强为 1.8×10^{-4} Pa。测试压强也可参考 ISO 5084、GB/T 3820 标准，或者由供需双方共同协商确定。

- d) 每个样品的测试点应不少于 9 个，测试点应均匀分布，如图 1 所示。

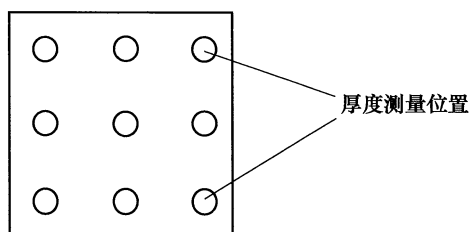


图 1 厚度测试取点位置示意

6.3 数据处理

样品的厚度均匀性用厚度标准偏差和厚度离散系数表示。

6.3.1 平均厚度按式 (1) 计算。

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

NB / T 42082 — 2016

式中:

\bar{d} ——一定压强下样品的平均厚度, 单位为毫米 (mm);

d_i ——一定压强下样品某一点的厚度测量值, 单位为毫米 (mm);

n ——测量数据点数。

6.3.2 厚度标准偏差由公式 (2) 计算。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n}} \quad (2)$$

式中:

σ ——一定压强下样品的厚度标准偏差, 单位为毫米 (mm);

d_i ——一定压强下样品某一点的厚度测量值, 单位为毫米 (mm);

\bar{d} ——一定压强下样品的平均厚度, 单位为毫米 (mm);

n ——测量数据点数。

6.3.3 厚度离散系数由公式 (3) 计算。

$$\delta = \frac{\sigma}{\bar{d}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

δ ——离散系数, 反映单位均值上的离散程度;

σ ——一定压强下样品的厚度标准偏差, 单位为毫米 (mm);

\bar{d} ——一定压强下样品的平均厚度, 单位为毫米 (mm)。

取 3 个有效样品为一组, 计算出平均厚度、厚度标准偏差、厚度离散系数作为试验结果。

7 电阻率测试

7.1 样品制备

样品尺寸应不大于测量电极尺寸, 推荐样品为圆形, 直径为 50mm。样品数量不少于 3 个 (保证得到 3 个有效值)。

7.2 测试方法

按照以下步骤测量样品的电阻率:

a) 依据第 6 章方法测量样品的平均厚度 \bar{d} 。

b) 将样品装在图 2 所示测试装置中的两个测量电极之间, 测量电极为金电极或镀金的铜电极。

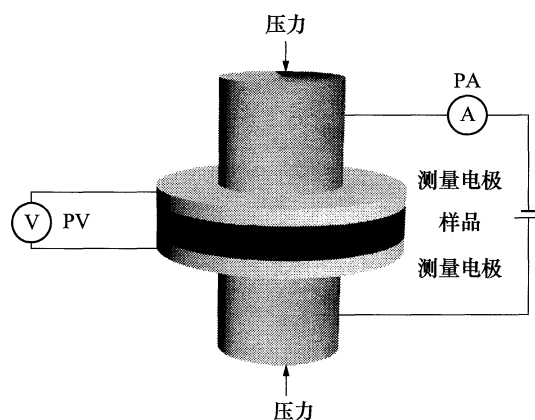


图 2 样品厚度方向电阻测试示意图

c) 逐渐增加施加的压强，每增加 0.1MPa，用低电阻测试仪测量电极之间的电阻值。不同压强下的电阻值记录为 R_m 。

注 1: 推荐测量压强范围为 0.05MPa~1.0MPa。

注 2: 样品放置在两个测量电极之间，在测量电极两侧施加一定的压强，通过记录不同压强下的电流和电压值，得到不同施加压强下的电阻值。

d) 当前测得的电阻值与前一电阻测量值的变化率不大于 5%时，认为达到电阻的最小值，停止测试。

7.3 数据处理

按公式 (4) 计算不同压强下样品厚度方向的电阻率。

$$\rho_t = \frac{R_m S - R_c}{\bar{d}} \quad (4)$$

式中：

ρ_t ——样品厚度方向的电阻率，单位为毫欧厘米 ($m\Omega \cdot cm$)；

R_m ——样品电阻的测量值，即单位面积样品厚度方向电阻、测量电极本体电阻、样品与两个测量电极间的接触电阻的总和，单位为毫欧 ($m\Omega$)；

S ——样品与两个测量电极之间的接触面积，单位为平方厘米 (cm^2)；

R_c ——两个测量电极本体电阻、样品与两个测量电极间的接触电阻总和，单位为毫欧平方厘米 ($m\Omega \cdot cm^2$)；

注： R_c 可以用同种材料，不同厚度的样品，通过附录 A 所示方法测试得到。本实验中测量电极采用金电极或镀金铜块， R_c 数值较小，也可以忽略。

\bar{d} ——一定压强下样品的平均厚度，单位为厘米 (cm)。

取 3 个有效样品为一组，计算出平均值作为试验结果。将不同压强下计算得到的结果绘制成电阻率-压强曲线。

8 机械性能测试

8.1 样品制备

样品应不大于机械性能试验机的平板夹具截面尺寸，推荐样品为圆形，直径为 50mm，样品数量不少于 3 个（保证得到 3 个有效值）。

8.2 压缩率测试

8.2.1 依据第 6 章方法测量样品在压强接近零时的初始平均厚度 d_0 。

8.2.2 将样品装在两块光滑的平板夹具之间，固定下夹板位置，将压强接近零状态时的上夹板对应位置处标定为位移原点，位移移动的正方向标定为竖直向下。

8.2.3 测试过程中，在两块夹具的外侧施加压强，每增加 0.01MPa，记录一个上夹具向下移动对应的位移值 l_p ，直至测得的位移值与前一压强测得的位移值的变化率小于等于 5%时，则认为达到最小值，停止测试。

注：推荐测量压强范围小于 1.0MPa。

8.3 数据处理

按公式 (5) 计算不同压强下样品的压缩率。

$$\gamma = \frac{l_p}{d_0} \times 100\% \quad (5)$$

NB / T 42082 — 2016

式中：

γ ——一定压强下样品的压缩率，单位为百分比（%）；

l_p ——一定压强下样品经压缩降低的厚度，单位为毫米（mm）；

d_0 ——样品的初始厚度，即压强接近零时的厚度，单位为毫米（mm）。

取 3 个有效样品为一组，计算出平均值作为试验结果。将不同压强下计算得到的结果绘制成压缩率—压强曲线。

9 电化学活性测试

9.1 样品制备

9.1.1 样品尺寸（有效面积）为 1cm^2 （ $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ ），样品数量不少于 3 个（保证得到 3 个有效值），样品形状和尺寸也可由供需双方协商确定。

9.1.2 将样品放置在两片相同大小的中空边框内，边框中空部分的尺寸为 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ ，样品与镀金铜片连接，制成边缘不漏气的测试电极。

9.2 测试方法

9.2.1 正极活性测试过程

9.2.1.1 以测试电极为工作电极，以饱和甘汞电极（SCE）为参比电极，以铂片或铂丝为辅助电极对样品组装的电池进行测试。

9.2.1.2 利用电化学测试仪，对样品进行循环伏安曲线扫描。其中电解液为含有 0.05mol/L VO_2^+ ， 0.05mol/L VO_2^+ 和 $3\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 的溶液。扫描速率为 20mV/s ，扫描范围为 $0.2\text{V}\sim 1.6\text{V}$ （相对于饱和甘汞电极电压值）。

注：推荐电解液的量不少于 100mL 。

9.2.2 负极活性测试过程

9.2.2.1 以测试电极为工作电极，以饱和甘汞电极（SCE）为参比电极，以铂片或铂丝为辅助电极对样品组装的电池进行测试。

9.2.2.2 利用电化学测试仪，对样品进行循环伏安曲线扫描。其中电解液为含有 0.05mol/L V^{2+} ， 0.05mol/L V^{3+} 和 $3\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 的溶液。扫描速率为 20mV/s ，扫描范围为 $-1.0\text{V}\sim 0.2\text{V}$ （相对于饱和甘汞电极电压值）。

注 1：测试过程需在惰性气氛的保护下进行。

注 2：推荐电解液的量不少于 100mL 。

9.3 数据处理

9.3.1 氧化还原电对的双峰电极电势差按公式（6）计算。

$$\Delta\eta = |\eta_1 - \eta_2| \quad (6)$$

式中：

$\Delta\eta$ ——氧化还原电对的双峰电极电势差的绝对值，单位为毫伏（mV）；

η_1 ——氧化峰的电极电势值，单位为毫伏（mV）；

η_2 ——还原峰的电极电势值，单位为毫伏（mV）。

9.3.2 氧化还原峰值

电极的活性也可由氧化还原电对的氧化峰高度 i_{op} 、还原峰高度 i_{rp} 及双峰高度比 θ 来判断。

$$\theta = \frac{i_{op}}{i_{rp}} \quad (7)$$

式中：

θ ——氧化还原电对的双峰高度比；

i_{op} ——氧化峰的峰电流，单位为毫安（mA）；

i_{rp} ——还原峰的峰电流，单位为毫安（mA）。

取 3 个有效样品为一组，计算出平均值作为试验结果。

10 表观密度测试

10.1 样品制备

样品尺寸为 100cm^2 ($10\text{cm}\times 10\text{cm}$)，样品数量不少于 3 个（保证得到 3 个有效值），样品形状和尺寸也可由供需双方协商确定。

10.2 测试方法

用电子天平称量样品的质量，记为 m 。用测厚仪测量样品厚度方向的尺寸，用卡尺测量样品在横向和纵向方向的尺寸，计算出电极的表观体积 V_0 。

10.3 数据处理

电极的表观密度按公式（8）计算。

$$\rho_0 = \frac{m}{V_0} \quad (8)$$

式中：

ρ_0 ——样品的表观密度，单位为克每立方厘米（ g/cm^3 ）；

m ——样品的质量，单位为克（g）；

V_0 ——样品的表观体积，单位为立方厘米（ cm^3 ）。

注： V_0 为样品在横向、纵向及一定压强下厚度方向的尺寸之积，推荐压强为 $0.5\times 10^{-4}\text{Pa}$ 。

取 3 个有效样品为一组，计算出平均值作为试验结果。

11 面密度测试

11.1 样品制备

样品尺寸为 100cm^2 ($10\text{cm}\times 10\text{cm}$)，样品数量不少于 3 个（保证得到 3 个有效值），样品形状和尺寸也可由供需双方协商确定。

11.2 测试方法

用电子天平称取样品的质量，记为 m 。用卡尺测量样品在横向和纵向方向的尺寸，计算出样品电极面积 A 。

11.3 数据处理

电极的面密度按公式（9）计算。

$$\rho_s = \frac{m}{A} \quad (9)$$

式中：

ρ_s ——样品面密度，单位为克每平方米（ g/cm^2 ）；

上海电气集团

NB / T 42082 — 2016

m ——样品质量，单位为克 (g)；

A ——样品电极面积，单位为平方厘米 (cm²)。

取 3 个有效样品为一组，计算出平均值作为试验结果。

12 流动阻力测试

流动阻力测试参见附录 B。

13 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)

两个测量电极本体电阻、样品与两个测量电极间接触电阻总和测试

两个测量电极本体电阻、样品与两个电极间的接触电阻总和可以按照公式 (A.1) 计算。

$$R_c = \frac{(R_{m1}\bar{d}_2 - R_{m2}\bar{d}_1)S}{(\bar{d}_2 - \bar{d}_1)} \quad (\text{A.1})$$

式中:

R_c ——两个测量电极本体电阻、样品与两个测量电极间的接触电阻总和, 单位为毫欧平方厘米 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$);

R_{m1} ——厚度为 \bar{d}_1 时, 样品电阻的测量值, 即单位面积样品垂直方向电阻、两个测量电极本体电阻、样品与两个测量电极间的接触电阻的总和, 单位为毫欧 ($\text{m}\Omega$);

\bar{d}_1 ——样品 1 的平均厚度, 单位为厘米 (cm);

R_{m2} ——厚度为 \bar{d}_2 时, 样品电阻的测量值, 即单位面积样品垂直方向电阻、两个测量电极本体电阻、样品与两个测量电极间的接触电阻的总和, 单位为毫欧 ($\text{m}\Omega$);

\bar{d}_2 ——样品 2 的平均厚度, 单位为厘米 (cm);

S ——样品与两个测量电极之间的接触面积, 单位为平方厘米 (cm^2)。

注: 至少取 3 个不同厚度的样品进行测试。对于每个厚度的样品, 应取 3 个有效样品为一组, 计算出平均值作为对应厚度下的试验结果。

附录 B (资料性附录) 流动阻力测试

B.1 样品制备

B.1.1 样品尺寸为 100cm^2 ($10\text{cm}\times 10\text{cm}$)，样品数量不少于 3 个（保证得到 3 个有效值），样品形状和尺寸也可由供需双方协商确定。

B.1.2 将样品放置在两片相同大小的中空边框内，边框中空部分的尺寸为 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ ，制成边缘不漏气的测试电极。

B.2 测试方法

B.2.1 将测试电极组装到具有密封胶线和一侧具有液体进口和出口的夹具之间，并在两夹具上施加一定压强，保证夹具的边缘无漏液现象，如图 B.1 所示。

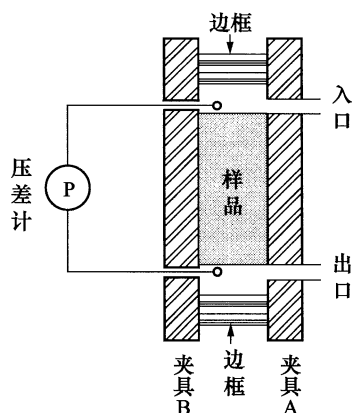
B.2.2 在具有液体进出口的一侧进液，在一定液体入口流量和入口压强下，测量液体流经夹具的进出口压强差，记为 Δp_1 。

B.2.3 将测试电极取出，重复 B.2.1 和 B.2.2，测量液体流经夹具的进出口压强差，记为 Δp_2 ；在此条件下， Δp_1 与 Δp_2 之差即为液体流经样品的净流动阻力。

B.2.4 逐渐增加施加的入口压强，每增加 0.1MPa ，重复 B.2.2 和 B.2.3，并记录不同压强下的净流动阻力值。

注：推荐测量的入口压强差范围为 $0.05\text{MPa}\sim 1.0\text{MPa}$ 。

B.2.5 当前测得的样品净流动阻力值与前一次测得的净流动阻力值的变化率不大于 5% 时，停止测试。



注：测试装置包括压强差测试器件、液体进出控制器和两片具有密封胶线的耐酸腐蚀夹具。样品组装到两块具有密封元件和液体进出口的耐酸腐蚀夹具之间，夹具与样品之间利用密封件进行密封。进出口液体的压强差较小时可以通过 U 形管或压力传感器测试，压强差较大时可以通过精密压差计测试。

图 B.1 流动阻力测试示意图

B.3 数据处理

液体流经样品的净流动阻力按公式 (B.1) 计算。

$$\Delta p = \Delta p_1 - \Delta p_2 \quad (\text{B.1})$$

式中：

Δp ——净流动阻力，单位为兆帕（MPa）；

Δp_1 ——液体流经样品夹具的进出口压强差，单位为兆帕（MPa）；

Δp_2 ——液体未经样品流经夹具的进出口压强差，单位为兆帕（MPa）。

取 3 个有效样品为一组，计算出平均值作为试验结果。将不同压强下计算得到的结果绘制成净流动阻力-压强曲线。

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。试验前需要准备一个书面的测试计划，下列各项应该列入测试计划：

- a) 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。

附录 D (资料性附录) 试验报告

D.1 概述

根据所做试验，试验报告应提供足够多正确、清晰和客观的数据用来进行分析和参考。报告有三种形式，摘要式、详细式和完整式。每个类型的报告都应包含相同的标题页和内容目录。

D.2 报告内容

D.2.1 标题页

标题页应介绍下列各项信息：

- a) 国家标准代号；
- b) 样品名称、材料组成、规格；
- c) 样品状态调节及测试标准环境；
- d) 试验机型号；
- e) 每次测试的结果以及结果的平均值；
- f) 试验日期、人员。

标题页还应包括下列内容：

- 报告编号（可选择）；
- 报告的类型（摘要式、详细式和完整式）；
- 报告作者；
- 试验者；
- 报告日期；
- 试验场所；
- 试验名称；
- 试验日期和时间；
- 试验申请单位。

D.2.2 内容目录

每种类型的报告都应提供一个目录。

D.3 报告类型

D.3.1 摘要式报告

摘要式报告应包括下列各项数据：

- 试验目的；
- 试验种类，仪器和设备；
- 所有的试验结果；
- 每个试验结果的不确定因素和确定因素；
- 摘要性结论。

D.3.2 详细式报告

详细式报告除包含摘要式报告的内容外，还应包括下列各项数据：

- 试验操作方式和试验流程图；

NB/T 42082 — 2016

- 仪器和设备的安排、布置和操作条件的描述；
- 仪器设备校准情况；
- 用图或表的形式说明试验结果；
- 试验结果的讨论分析。

D.3.3 完整式报告

完整式报告除了包含详细式报告的内容外，还应有原始数据的副本。

参 考 文 献

- [1] GB/T 3820 纺织品和纺织制品厚度的测定。
 - [2] ISO 5084 Textiles-Determination of thickness of textiles and textile products.
-