

中华人民共和国国家标准

GB/T 33291—2016

氢化物可逆吸放氢压力-组成-等 温线(P-C-T)测试方法

Measurement method of pressure-composition-temperature for
reversible hydrogen absorption & desorption of hydrides

2016-12-13 发布

2017-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 符号与标记	1
5 测试方法及原理	2
5.1 测试方法	2
5.2 测试原理	2
6 测试装置	3
6.1 装置组成	3
6.2 测试系统技术要求	3
6.2.1 设备仪器的标定	3
6.2.2 压力传感器	3
6.2.3 系统泄漏率	3
6.2.4 连接管道	3
6.2.5 温度波动	4
6.2.6 氢气纯度	4
6.2.7 氦气纯度	4
6.3 测试系统的体积标定	4
7 测试前的准备	4
7.1 样品形状与样品量	4
7.1.1 样品形状	4
7.1.2 样品的量	5
7.2 样品的装填	5
7.3 样品室体积标定	5
7.3.1 标定方法	5
7.3.2 标定步骤	5
7.3.3 标定次数	6
7.4 样品活化	6
7.4.1 样品原始状态的分类	6
7.4.2 含氢样品	6
7.4.3 不含氢样品	6
8 P-C-T 测试	6
8.1 温度设定	6
8.2 吸氢 P-C-T 测试	6
8.3 放氢 P-C-T 测试	7
8.4 压力平衡的判定	7

8.5	测试结果的处理	7
8.6	样品取出及保存	7
9	吸/放氢容量计算	8
9.1	单步吸/放氢容量 $\Delta C_{(m)a}/\Delta C_{(m)d}$	8
9.2	累计吸/放氢容量 C_a/C_d	8
附录 A (资料性附录)	P-C-T 曲线测试报告	9
附录 B (资料性附录)	典型的 P-C-T 曲线	10
参考文献	11
图 1	测试装置组成图	3
图 B.1	Ti-Mn 系金属氢化物储氢材料在不同退火条件下的 P-C-T 曲线	10
图 B.2	NaAlH ₄ 络合氢化物储氢材料的 P-C-T 曲线	10

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国氢能标准化技术委员会(SAC/TC 309)提出并归口。

本标准起草单位:北京有色金属研究总院、中国标准化研究院、清华大学、华南理工大学、浙江大学、南开大学。

本标准主要起草人:刘晓鹏、蒋利军、杨阳、李燕、毛宗强、陈立新、朱敏、陈军。

氢化物可逆吸放氢压力-组成-等温线(P-C-T)测试方法

1 范围

本标准规定了氢化物可逆吸放氢的压力-组成-等温线(P-C-T)测试方法。

本标准适用于测试在温度 77 K~873 K、压力 0~75 MPa 范围内具有可逆吸放氢特性的金属氢化物、络合氢化物、化学氢化物及物理吸附储氢材料的吸放氢压力-组成-等温线(P-C-T)。

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 3634.2 氢气 第2部分:纯氢、高纯氢和超纯氢

GB 4962—2008 氢气使用安全技术规程

GB/T 16943 电子工业用气体 氮

GB/T 24499 氢气、氢能与氢能系统术语

3 术语和定义

GB/T 24499 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

单步吸氢容量 one-step hydrogenation capacity

氢化物在某一恒定温度经过一次压力变化并达到稳定状态后,氢化物材料中吸附的氢质量与氢化物原始质量比。

3.2

单步放氢容量 one-step dehydrogenation capacity

氢化物在某一恒定温度经过一次压力变化并达到稳定状态后,氢化物材料中释放的氢质量与氢化物原始质量比。

3.3

累计吸氢容量 total hydrogenation capacity

C_a

氢化物多次连续单步吸氢容量的总和。

3.4

累计放氢容量 total dehydrogenation capacity

C_d

氢化物多次连续单步放氢容量的总和。

4 符号与标记

下列符号适用于本文件。

GB/T 33291—2016

- w —— 氢化物材料质量, 单位 g。
- T_{sam} —— 样品室温度, 单位 K。
- T_{sys} —— 测试系统环境温度, 单位 K。
- T_{con} —— 样品连接管道温度, 单位 K。
- P_{sam} —— 样品室内压力, 单位 MPa。
- P_{sys} —— 测试系统压力, 单位 MPa。
- $P_{\text{sys}(n)}$ —— 第 n 步测试中的系统测试压力, 单位 MPa, $n=0, 1, 2, 3, \dots$ 。
- P_{eq} —— 平衡压力, 单位 MPa。
- V_{sam} —— 样品室体积, 单位 mL。
- V_{sys} —— 测试系统体积, 单位 mL。
- V_{con} —— 样品连接管道体积, 单位 mL。
- V_{b} —— 钢球的体积, 单位 mL。
- V_{x} —— 未知状态下的空白样品室体积, 单位 mL。
- V_i —— 阀门及编号, $i=1, 2, 3, 4, 5, 6$ 。
- P_i —— 测试过程中的压力测量值, $i=1, 2, 3, 4, 5, 6, x$ 。
- R —— 理想气体常数, $R=8.314\ 472\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$ 。
- Z_{sys} —— 压力 P_{sys} 和温度 T_{sys} 下氢气压缩因子。
- Z_{sam} —— 压力 P_{sam} 和温度 T_{sam} 下氢气压缩因子。
- Z_{con} —— 压力 P_{sam} 和温度 T_{con} 下氢气压缩因子。
- Z'_{sys} —— 压力 P_{eq} 和温度 T_{sys} 下氢气压缩因子。
- Z'_{sam} —— 压力 P_{eq} 和温度 T_{sam} 下氢气压缩因子。
- Z'_{con} —— 压力 P_{eq} 和温度 T_{con} 下氢气压缩因子。
- M_{r} —— 氢气的相对分子质量, 单位 g/mol。
- C_{a} —— 累计吸氢容量, 单位 wt%。
- C_{d} —— 累计放氢容量, 单位 wt%。
- $\Delta C_{(m)\text{a}}$ —— 单步吸氢容量, 单位 wt%。
- $\Delta C_{(m)\text{d}}$ —— 单步放氢容量, 单位 wt%。
- m —— 重复单步吸/放氢测量过程的步数。

注 1: V_{sys} 是指蓄压室 D 与阀门 V_1 、 V_2 、 V_4 、 V_5 和 V_6 均处于关闭态时的内部连接管道体积之和。

注 2: V_{con} 是指阀门 V_3 与样品室恒温区之外的连接管道体积, 如图 1 中虚线框所示。

注 3: V_{sam} 是指样品室内填充质量为 w 的样品后的空体积。

5 测试方法及原理

5.1 测试方法

测试采用等容法。

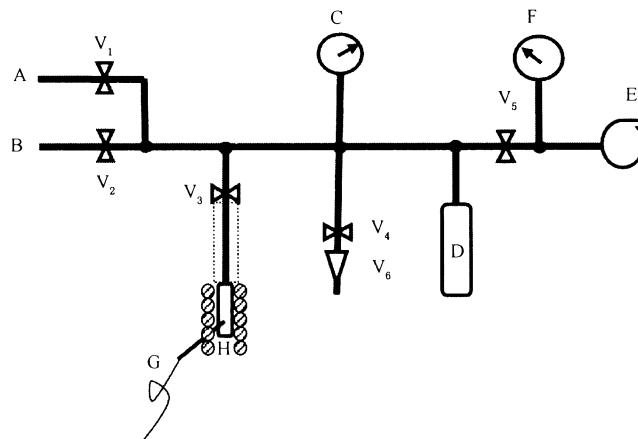
5.2 测试原理

在一定温度下, 向已知容积的容器导入已知压力的氢气, 再使氢化物反应器与容器导通并发生吸氢或者放氢反应, 待系统压力稳定后, 根据反应前后容器内压力的变化量和气体状态方程计算氢化物中的氢变化量。根据不同材料特性, 上述过程循环 m 次, 即获得该氢化物材料在该温度下的吸氢或者放氢压力-组成-等温线(P-C-T)。

6 测试装置

6.1 装置组成

氢化物可逆吸放氢压力-组成-等温线装置组成如图 1 所示。装置由压力传感器、蓄压室、恒温系统、温度传感器、样品室、阀门、真空计、真空系统、连接管道和数据采集设备组成。



说明：

- A —— 氦气；
- B —— 氢气；
- C —— 压力传感器；
- D —— 蓄压室；
- E —— 真空系统；
- F —— 真空计；
- G —— 温度传感器；
- H —— 样品室；
- $V_1 \sim V_5$ —— 低漏率高压阀门；
- V_6 —— 单向排气阀。

图 1 测试装置组成图

6.2 测试系统技术要求

6.2.1 设备仪器的标定

本测试方法用到的设备仪器应按照相关国家标准的规定定期由具备资质的检验机构计量标定。

6.2.2 压力传感器

压力传感器精度应不低于 0.5%；最高工作压力下的测试值的有效数字应不少于 5 位。

6.2.3 系统泄漏率

系统在最高工作压力下、24 h 内的压降应不大于最高工作压力的 0.1%。

6.2.4 连接管道

连接管道应采用内抛光不锈钢管，应符合 GB 4962—2008 中 4.4.4 的规定。

GB/T 33291—2016

6.2.5 温度波动

测试系统环境温度和样品室的工作温度波动应不超过 ± 0.5 K。

6.2.6 氢气纯度

氢气纯度应符合 GB/T 3634.2 中高纯氢的要求。

6.2.7 氦气纯度

氦气纯度应符合 GB/T 16943 中高纯氦的要求。

6.3 测试系统的体积标定

系统体积 V_{sys} 标定应在 (298 ± 0.5) K 下进行,宜采用光滑钢球法,按照如下步骤进行:

- a) 精确测试光滑钢球直径,计算出单个光滑钢球的体积 V_b ;
- b) 将 a 个钢球装入空白样品室内(预设空白样品室体积为 V_x),并将样品室通过阀门 V_3 连接到测试系统中;
- c) 开启阀门 V_3 和 V_5 ,对测试系统抽真空至优于 0.1 Pa,关闭阀门 V_5 ,打开阀门 V_2 ,充入氢气至系统压力达到 P_1 (P_1 应小于 1.0 MPa),关闭阀门 V_2 和 V_3 ;
- d) 开启阀门 V_5 ,对测试系统抽真空至优于 0.1 Pa,关闭阀门 V_5 ,打开阀门 V_3 ,待压力稳定后,记录压力 P_2 ;
- e) 按照如下关系式建立式(1):

$$P_1(V_x - aV_b) = P_2(V_x - aV_b + V_{\text{sys}}) \quad \dots\dots\dots(1)$$

- f) 移除样品室内全部光滑钢球,将样品室通过阀门 V_3 连接到测试系统中,按步骤 c) 进行操作,待压力稳定后记录为 P_3 。
- g) 按照步骤 d) 进行操作,待压力稳定后,记录压力 P_1 ;
- h) 按照如下关系式建立式(2):

$$P_3V_x = P_1(V_x + V_{\text{sys}}) \quad \dots\dots\dots(2)$$

- i) 由式(1)和式(2)获得系统体积式(3):

$$V_{\text{sys}} = a \times V_b \times \left(\frac{P_1}{P_3 - P_1} - \frac{P_2}{P_1 - P_2} \right)^{-1} \quad \dots\dots\dots(3)$$

7 测试前的准备

7.1 样品形状与样品量

7.1.1 样品形状

7.1.1.1 块状样品

对于块状样品,宜采用机械破碎方法将其制成 0.5 mm~1.0 mm 的颗粒状样品。

7.1.1.2 细粉末状样品

对于细粉末状样品,宜采用机械压片方法将其制成片状样品,压片压力宜不低于 20 MPa。

7.1.2 样品的量

7.1.2.1 金属氢化物储氢材料

对于金属氢化物储氢材料样品,质量宜为 1.0 g~2.0 g,且样品体积宜不超过样品室体积的 50%。

7.1.2.2 本标准中的其他氢化物储氢材料

对于本标准中的其他氢化物储氢材料样品,质量宜不低于 0.5 g,且样品体积宜不超过样品室体积的 50%。

7.1.2.3 样品的称量精度

应使用精度不低于 0.2 mg 的称量工具称取样品。

7.2 样品的装填

样品的装填应按照如下步骤进行:

- 打开阀门 V_1 和阀门 V_3 ,向样品室中充入约 0.1 MPa 的氦气;
- 关闭阀门 V_1 和阀门 V_3 ,开启样品室 H,将样品装入样品室 H,密封样品室 H;
- 打开阀门 V_3 和阀门 V_5 ,对样品室抽真空至优于 0.1 Pa;
- 关闭阀门 V_5 ,打开阀门 V_1 ,向样品室充氦气至样品最高测试压力,对样品室检漏;
- 当样品室无泄漏后,打开阀门 V_1 ,将样品室压力降低至约 0.1 MPa,关闭阀门 V_1 。

注:对于在空气中活性较高的样品,宜在保护气氛下进行样品的装填。

7.3 样品室体积标定

7.3.1 标定方法

7.3.1.1 颗粒状样品的样品室体积标定

对于 7.1.1.1 中制成的样品,可在室温下标定样品室的体积。

7.3.1.2 粉末状样品的样品室体积标定

对于 7.1.1.2 中制成的样品,宜由室温开始,每间隔 20 K~50 K 进行 T_{sam} 温度下样品室体积 V_{sam} 标定,标定的最高温度应不超过该样品热分解放氢的最低温度。当连续 3 个温度点下测得的样品室体积偏差小于 1.5% 时,取平均值为最终的样品室体积 V_{sam} 。

7.3.2 标定步骤

标定应按照如下步骤进行:

- 打开阀门 V_3 和阀门 V_5 ,将系统抽真空至优于 0.1 Pa 后,关闭阀门 V_5 ;
- 待样品室温度 T_{sam} 稳定后,打开阀门 V_1 ,向样品室中充入氦气,待压力稳定后,记录压力 P_5 (P_5 应不大于 1.0 MPa);
- 关闭阀门 V_3 ,打开阀门 V_5 ,将系统抽真空至优于 0.1 Pa,关闭阀门 V_5 ;
- 打开阀门 V_3 ,记录稳定后压力 P_6 ,依据式(4)计算样品室体积 V_{sam} 。

$$P_5 \left(\frac{V_{\text{con}}}{T_{\text{con}}} + \frac{V_{\text{sam}}}{T_{\text{sam}}} \right) = P_6 \left(\frac{V_{\text{sys}}}{T_{\text{sys}}} + \frac{V_{\text{con}}}{T_{\text{con}}} + \frac{V_{\text{sam}}}{T_{\text{sam}}} \right) \dots\dots\dots (4)$$

GB/T 33291—2016

7.3.3 标定次数

7.3.3.1 颗粒状样品的样品室体积标定次数

对于按 7.1.1.1 方法制成的样品,室温标定次数应不少于 5 次,并采用平均值作为样品最终体积。

7.3.3.2 粉末状样品的样品室体积标定次数

对于按 7.1.1.2 方法制成的样品,每 T_{sam} 温度下的样品体积 V_{sam} 标定次数应不少于 3 次,并取平均值为该温度下的样品体积。

7.4 样品活化

7.4.1 样品原始状态的分类

样品原始状态分含氢样品和非含氢样品两种。

7.4.2 含氢样品

含氢样品可不进行活化处理,直接进行放氢测试。

7.4.3 不含氢样品

对于不含氢样品,应按照如下步骤进行活化:

- a) 打开阀门 V_5 ,将样品室抽真空至优于 0.1 Pa,在保持抽真空状态下将样品室加热至该样品的活化温度,保温,继续抽真空 30 min 以上,关闭阀门 V_5 ;
- b) 关闭阀门 V_3 ,将样品室温度调整为该样品的吸氢温度 T_{sam} 并保持恒温;
- c) 打开阀门 V_2 ,向系统内导入氢气,待压力稳定后记录压力 P_{sys} ;
- d) 打开阀门 V_3 将氢气导入样品室,待压力稳定后记录压力 P_{eq} ;
- e) 采用式(5)计算样品的吸氢容量;
- f) 重复 a)~e) 步骤,直到连续两次活化过程获得的吸氢容量偏差小于 2% 时,活化完成;
- g) 当活化完成后,重新进行 a) 步骤,等待 P-C-T 测试。

8 P-C-T 测试

8.1 温度设定

温度设定应按照如下步骤进行:

- a) 将系统温度设定为 $(298 \pm 0.5) \text{K}$;
- b) 将样品室温度设定至 P-C-T 测试温度 T_{sam} 并保持恒温。

8.2 吸氢 P-C-T 测试

吸氢 P-C-T 测试应按照如下步骤进行:

- a) 记录样品室压力 P_{sam} ,关闭阀门 V_3 ,打开阀门 V_2 ,向系统充入氢气,待系统压力稳定后,记录系统压力 $P_{\text{sys}(0)}$ 。
- b) 打开阀门 V_3 ,连通系统与样品室,当压力满足 8.4 的平衡条件时,记录平衡压力 P_{eq} 、样品室温度 T_{sam} 、系统温度 T_{sys} ,关闭阀门 V_3 ,完成一次单步吸氢,将平衡压力 P_{eq} 定义为下一步吸氢测试的样品室压力 P_{sam} 。根据式(5)计算样品单步吸氢容量 $\Delta C_{(m)}$,获得一组压力和吸氢容量

数据。

- c) 将系统压力升高 ΔP_{sys} ，待系统压力稳定后，记录系统压力 $P_{\text{sys}(n)}$ ，按 b) 步骤继续进行单步吸氢测试。若第 $(n+1)$ 次与第 n 次的平衡压力之差 ΔP_{eq} 小于系统满量程的 0.5‰，则应在第 $(n+2)$ 次单步吸氢测量中将系统压力升高量 ΔP_{sys} 提高 1.5 倍，否则应继续按照 ΔP_{sys} 进行系统压力的调整。
- d) 重复单步吸氢步骤，步数宜不小于 10。
- e) 当系统平衡压力达到样品规定的最高吸氢压力时，完成吸氢 P-C-T 测试。

8.3 放氢 P-C-T 测试

放氢 P-C-T 测试应按照如下步骤进行：

- a) 记录样品室压力 P_{sam} ，根据样品室压力 P_{sam} 和系统体积 V_{sys} 以及样品室体积 V_{sam} ，调节系统的初始压力 $P_{\text{sys}(0)}$ 。
- b) 打开阀门 V_3 ，连通系统与样品室，当压力满足 8.4 的平衡条件时，记录压力 P_{eq} 、样品室温度 T_{sam} 、系统温度 T_{sys} ，关闭阀门 V_3 ，样品完成一次单步放氢，将压力 P_{eq} 定义为下一次单步放氢的样品室新压力 P_{sam} 。根据式(5)计算氢化物单步放氢容量 $\Delta C_{(m)}$ ，获得一组压力和放氢容量数据。
- c) 按 b) 步骤继续进行单步放氢测试。若第 $(n+1)$ 次与第 n 次的稳定后压力差 $\Delta P_{\text{eq}} = P_{\text{eq}(n)} - P_{\text{eq}(n+1)}$ 小于系统满量程的 0.5‰，则应在第 $(n+2)$ 次系统单步放氢测量中将系统压力变量 ΔP_{sys} 提高 1.5 倍，否则应继续按照 ΔP_{sys} 进行系统压力的调整。
- d) 重复单步放氢步骤，步数宜不小于 10，直到最终压力 P_{eq} 不大于系统满量程的 0.5‰，完成放氢 P-C-T 测试。

8.4 压力平衡的判定

当 30 min 内压力变化值不大于系统满量程的 0.5‰ 时，认为压力达到平衡。否则应继续进行下一 30 min 的压力平衡判定，直至达到压力平衡。

8.5 测试结果的处理

测试结果的处理应按照如下步骤进行：

- a) 由式(6)计算氢化物累计吸/放氢容量，以吸/放氢容量 $C_{(m)}$ 为 X 轴，压力 $P_{\text{eq}(m)}$ 为 Y 轴作图，获得氢化物 T_{sam} 温度下氢化物吸放氢 P-C-T 曲线；
- b) 形成测试报告，附录 A 给出了测试报告的范本。

注：典型的 P-C-T 曲线参见附录 B。

8.6 样品取出及保存

样品的取出及保存应按照如下步骤进行：

- a) 将样品室温度调节至室温；
- b) 将系统压力调节至约 0.1 MPa；
- c) 关闭阀门 V_3 ，开启样品室 H，将样品取出；
- d) 将样品真空封存。

注：对于在空气中活性较高的样品，宜在保护气氛下进行样品的取出。

9 吸/放氢容量计算

9.1 单步吸/放氢容量 $\Delta C_{(m)a}/\Delta C_{(m)d}$

单步吸/放氢容量 $\Delta C_{(m)a}/\Delta C_{(m)d}$ 应按照式(5)进行计算(计算结果保留 3 位有效数字):

$$\Delta C_{(m)a} = \frac{100M_r}{\tau\psi R} \left[\left(\frac{P_{sys} V_{sys}}{Z_{sys} T_{sys}} + \frac{P_{sam} V_{con}}{Z_{con} T_{con}} + \frac{P_{sam} V_{sam}}{Z_{sam} T_{sam}} \right) - \left(\frac{P_{cl} V_{sys}}{Z'_{sys} T_{sys}} + \frac{P_{cl} V_{con}}{Z'_{con} T_{con}} + \frac{P_{cl} V_{sam}}{Z'_{sam} T_{sam}} \right) \right] \dots\dots\dots (5)$$

注 1: 氢气压缩因子宜参照 NIST 标准数据库^[1]。

注 2: 单步放氢容量 $\Delta C_{(m)d}$ 和单步吸氢容量 $\Delta C_{(m)a}$ 的计算方法相同。

9.2 累计吸/放氢容量 C_a/C_d

累计吸/放氢容量 C_a/C_d 应按式(6)计算:

$$C_a = \sum_{i=1}^m \Delta C_{(m)a}$$

$$C_d = \sum_{i=1}^m \Delta C_{(m)d} \dots\dots\dots (6)$$

附 录 A
(资料性附录)
P-C-T 曲线测试报告

测试信息					
样品名称	样品重量	测试设备	测试日期	测试人	备注
样品室体积标定					
次数	1	2	3	4	5
V_{sam}					
测试数据					
次数	P_{sys}	P_{sam}	P_{eq}	T_{sam}	T_{sys}
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
P-C-T 曲线					

附录 B
(资料性附录)
典型的 P-C-T 曲线

B.1 金属氢化物储氢材料的 P-C-T 曲线

典型的金属氢化物储氢材料 P-C-T 曲线见图 B.1。

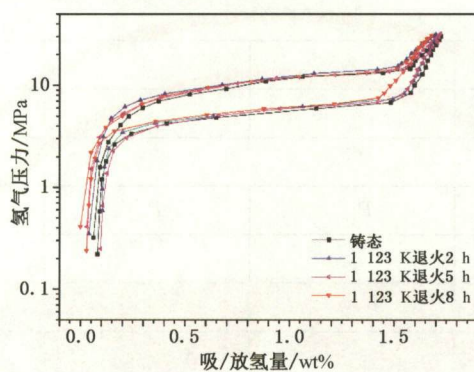


图 B.1 Ti-Mn 系金属氢化物储氢材料在不同退火条件下的 P-C-T 曲线

B.2 络合氢化物储氢材料的 P-C-T 曲线

络合氢化物储氢材料的 P-C-T 曲线见图 B.2。

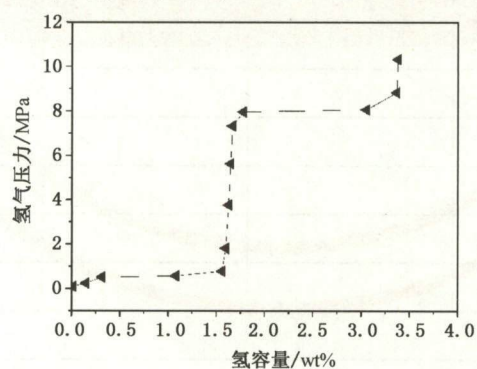


图 B.2 NaAlH₄ 络合氢化物储氢材料的 P-C-T 曲线

参 考 文 献

- [1] <http://www.nist.gov/srd/nist23.cfm>
-