



中华人民共和国国家标准

GB/T ××××—××××

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

(征求意见稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

中华人民共和国国家技术监督管理局
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 方法及原理	2
5.1 测量方法	2
5.2 方法原理	2
6 测量装置	2
6.1 装置组成	2
6.2 主要设备仪器	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 测试系统体积	4
6.3.1 系统体积标定	4
7 测量前的准备	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	4
7.2 样品室体积标定	5
7.2.1 体积标定方法	5
7.2.2 样品体积标定过程	5
7.2.3 标定次数	5
7.3 样品活化过程	5
7.3.1 样品原始状态的分类	5
7.3.2 含氢样品的处理	5
7.3.3 不含氢样品的处理	5
8 测量过程	6
8.1 温度设定	6
8.2 吸氢测试过程	6
8.3 放氢测试过程	6
9 储氢量计算	6
9.1 单步储氢容量 $\Delta C_{(m)}$	6

9.2 累计吸/放氢容量 C	7
附录 A (资料性附录) 典型的 P-C-T 曲线.....	1
附录 B (资料性附录) P-C-T 曲线在热力学和动力学计算中的应用	2
附录 C (资料性附录) 氢气压缩因子.....	3
附录 D (资料性附录) P-C-T 曲线测试报告	4
参考文献	5

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提出。

本标准由全国氢能标准化技术委员会（SAC/TC309）归口。

本标准参加单位：

本标准主要起草人：

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) 测定方法。

本标准适用于测量温度77 K~873 K, 压力0~50 MPa范围内可逆吸放氢的金属或化学氢化物材料吸放氢压力-组成等温线P-C-T测定。

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, 仅所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 16943-2009 电子工业用气体, 氢

GB/T 24499-2009 氢气、氢能与氢能系统术语

GB/T 3634.2-2011 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

JB/T 5537-2006 半导体压力传感器

JB/T 7486-2008 温度传感器系列型谱

JISH7201: 2007 Method for measurement of pressure-composition-temperature (PCT) relations of hydrogen absorbing alloys

3 术语和定义

3.1 单步吸/放氢容量, one-step hydrogenation/dehydrogenation capacity

氢化物在某一恒定温度经过一次压力变化后, 氢化物材料中吸附或释放的氢质量与氢化物原始质量比, 用 $\Delta C_{(m)}$ 表示, 单位wt. %。角标表示第m步的单次吸/放氢容量。

3.2 累计吸/放氢容量, total hydrogenation/dehydrogenation capacity

氢化物经过m次连续单步吸附/脱附氢质量/氢化物原始质量比, 用C表示, 单位wt. %。

4 符号与标记

下列符号适用于本文件。

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_{eq} ——平衡压力, 单位 MPa。
 V_{sam} ——样品室体积, 单位 cm^3 。
 V_{sys} ——测试系统体积, 单位 cm^3 。
 V_{con} ——样品连接管道体积, 单位 cm^3 。
 V_i ——阀门及编号, $i=1, 2, 3, 4, 5, 6$ 。
 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 —— 压力传感器满量程, 单位 MPa 。
 Θ —— 压力传感器精度, 单位 ‰ 。
 C —— 累计吸/放氢容量, 单位 wt% 。
 $\Delta C_{(m)}$ —— 单步吸/放氢容量, 单位 wt% 。
 ε —— 系统测试误差, 单位 % 。

注1: V_{sys} 是指包括蓄压室 D 与当阀门 V_1 、 V_2 、 V_4 、 V_5 和 V_6 处于关闭态时内部连接管道体积之和。

注2: V_{con} 是指阀门 V_4 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: 样品室体积 V_{sam} 是指样品室内填充质量 W 氢化物材料后的空体积。

5 方法及原理

5.1 测量方法

测量采用等容法。

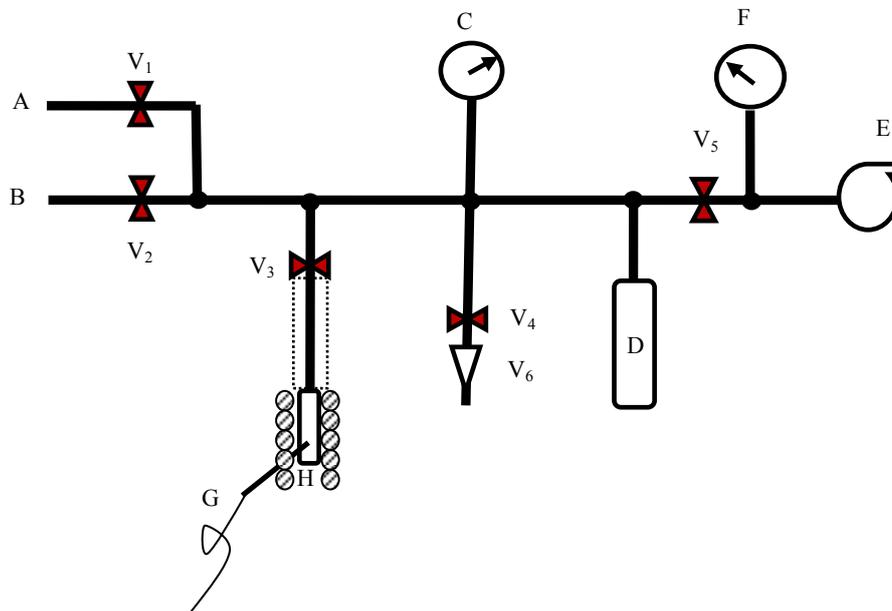
5.2 方法原理

在一定温度下, 向已知容积的容器中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的氢变化量, 此时压力即为平衡压力。上述过程循环多次, 获得氢化物材料该温度下的吸氢或者放氢压力-组成等温线 (P-C-T)。

6 测量装置

6.1 装置组成

氢化物可逆储放氢压力-组成等温线装置组成与装置示意图如图1所示。系统由压力传感器、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 测试装置结构示意图

6.2 主要设备仪器

6.2.1 设备仪器的标定

所有设备仪器都应定期按照国标进行计量标定。

6.2.2 压力传感器

压力传感器精度不低于0.5%；最高工作压力下测量值不低于5位有效数字。

6.2.3 系统泄漏率

系统在内外氢气压差为最高工作压力时30min内泄漏率应不大于 $5 \times 10^{-5} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ 。

6.2.4 连接管道

连接管道应采用内抛光管，压力应符合GB 4962-2008 中4.4.4条的规定。

6.2.5 温度波动

测试系统环境温度和样品室温度恒温温度波动不大于0.5K。

6.2.6 氢气纯度

氢气纯度应符合GB/T 3634.2-2011中高纯氢要求。

6.2.7 氦气纯度

氦气纯度应符合GB/T 16943-2009中高纯氦要求。

6.3 测试系统体积

6.3.1 系统体积标定

系统体积 V_{sys} 标定应在 (298 ± 0.5) K 下进行，标定步骤可按照JISH7201进行，或采用光滑钢球法，后者的标定过程应按照如下步骤进行：

- 用精确的卡尺等器具测量光滑钢球直径，计算出单球的体积 V_b ；
- 将 a 个数钢球密封入空白样品室内（预设空白样品室体积为 V_x ），并将样品室通过 V_3 阀门连接到测试系统中；
- 开启阀门 V_3 和 V_5 测试系统抽真空。关闭 V_5 ，打开 V_2 充入氢气直到系统压力达到 0.5-1.0 MPa 之间，记录稳定压力读数 P_1 （测量值有效位数 4 位以上），关闭 V_3 阀门；
- 开启 V_5 测试系统抽真空后关闭 V_5 阀门，打开 V_3 阀门，记录稳定后压力 P_2 ；
- 按照如下关系式建立方程（1）

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

- 统中，开启阀门 V_3 和 V_5 测试系统抽真空。关闭 V_5 ，打开 V_2 充入氢气直到系统压力达到 0.5-1.0 MPa 之间，记录稳定压力读数 P_3 （测量值有效位数 4 位以上），关闭 V_3 阀门；
- 开启 V_5 测试系统抽真空后关闭 V_5 阀门，打开 V_3 阀门，记录稳定后压力 P_4 ；
- 按照如下关系式建立方程（2）

$$P_3V_x = P_4(V_x + V_{sys}) \dots\dots\dots (2)$$

- 由方程（1）和（2）获得系统体积公式（3）

$$V_{sys} = aV_b \cdot \left(\frac{P_4}{P_3 - P_4} - \frac{P_2}{P_1 - P_2} \right) \dots\dots\dots (3)$$

7 测量前的准备

7.1 样品形状与样品量

7.1.1 样品形状

样品应按照如下规则进行形状加工：

- 对于块状金属氢化物，采用机械破碎至(0.5~1.0) mm 的颗粒；
- 对于细粉末状金属或化学氢化物，推荐采用机械压片，压力应不超过 10 MPa。

7.1.2 样品的量

应采用精度不低于0.2 mg天平称取样品，样品占样品室体积应不超过50%。

7.2 样品室体积标定

7.2.1 体积标定方法

对于不同样品，应按照如下方法进行标定：

- 对于由块状金属氢化物机械破碎而成的样品，可采用室温标定样品体积的方法；
- 对于由机械液压片而成的原始细粉末状金属或化学氢化物，宜由室温开始，每间隔（20~50）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氢化物材料热分解放氢最低温度。

7.2.2 样品体积标定过程

标定应按照如下过程进行：

- a) 标定前，打开阀门 V_3 和 V_5 系统抽真空优于 5.0×10^{-3} Pa；
- j) 样品室在 T_{sam} 温度稳定后，打开阀门 V_1 、 V_3 向样品室中充入 $P_1=(0.5 \sim 1.0)$ MPa 氦气；
- k) 关闭 V_1 和 V_3 ，打开 V_5 系统重新抽真空优于 5.0×10^{-3} Pa，打开 V_3 ，记录稳定后压力 P_2 ，依据公式（4）计算 V_{sam} 。

$$P_1 \left(\frac{V_{\text{sam}}}{T_{\text{sam}}} + \frac{V_{\text{con}}}{T_{\text{con}}} \right) = P_2 \left(\frac{V_{\text{sys}}}{T_{\text{sys}}} + \frac{V_{\text{sam}}}{T_{\text{sam}}} + \frac{V_{\text{con}}}{T_{\text{con}}} \right) \dots\dots\dots (4)$$

注：对于77K的低温，对氦气需要重新标定。

7.2.3 标定次数

对于不同样品，标定次数应遵循如下规则：

- 对于块状金属氢化物机械破碎而成的样品，室温标定次数不少于 5 次，采用平均值作为样品最终体积；
- 对于机械压片而成的原始细粉末状金属或化学氢化物，每 T_{sam} 温度下的样品体积 V_{sam} 标定不少于 3 次，取平均值为该 T_{sam} 温度样品室体积；连续 3 个温度间隔样品室体积误差小于 1.5% 时，取平均值为最终的样品室体积 V_{sam} 。

7.3 样品活化过程

7.3.1 样品原始状态的分类

样品活化分原始态含氢样品和非含氢两种，对2种样品应使用不同方法活化处理。

7.3.2 含氢样品的处理

对于含氢样品则无需进行活化过程，直接进行 8. 测量过程的放氢测试。

7.3.3 不含氢样品的处理

对于不含氢样品应按照如下步骤活化后，进行 8. 测量过程吸氢和放氢测试，活化过程如下：

- a) 将样品室保持氢化物活化所需温度恒温抽真空，真空度优于 5×10^{-3} Pa；
- b) 关闭 V_3 阀，将样品室恒温至氢化物吸氢温度 T_{sam} ；
- c) 打开 V_2 阀，系统导入压力为 P_{sys} 的高压氢气等待稳定；
- d) 打开 V_3 将氢气导入样品室，记录一定时间段后压力重新稳定 P_{eq} ；
- e) 采用公式（2）计算氢化物活化吸氢容量；

- f) 重复 a) -e) 过程 2-3 次, 若连续两次吸氢容量差值小于 2%, 活化过程完成;
- g) 活化处理完样品重新进行 a) 过程真空处理后, 等待 P-C-T 测试。

8 测量过程

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 ± 0.5) K。
- b) 样品室恒温至 P-C-T 测试温度 T_{sam} ;

8.2 吸氢测试过程

吸氢测试应按照如下步骤进行:

- a) 记录样品室压力 P_{sam} , 关闭 V_3 , 打开 V_2 向系统充入氢气, 记录稳定后压力 P_{sys} ;
- b) 打开 V_3 连通系统与样品室, 当 30min 内压力变化值不大于 0.2 Pa 时, 吸氢达到平衡, 记录压力 P_{eq} 、样品室温度 T_{sam} 、系统温度 T_{sys} , 关闭 V_3 ; 样品完成一次单步吸氢, 压力 P_{eq} 定义为后续样品室新压力 P_{sam} ; 若 30min 压力变化值大于 0.2 Pa, 继续进行下一 30min 的压力稳定判断直至压力稳定。根据公式 (5) 计算氢化物单步吸氢容量 $\Delta C_{(m)}$, 获得一组压力和氢容量数据组;
- c) 重复 b) 过程, 升高系统压力 P_{sys} , 其中系统压力第 $(n+1)$ 次与第 n 次之间满足 $P_{sys(n+1)} = P_{sys(n)} + \Delta P_{sys}$, 若第 $(n+1)$ 次与第 n 次的稳定后压力差 $\Delta P_{eq} = P_{eq(n+1)} - P_{eq(n)}$ 小于 100 Pa 时, 则第 $(n+2)$ 次系统压力变量提高 1.5 倍, 即 $1.5 \Delta P_{sys}$, 否则继续按照 ΔP_{sys} 进行系统压力的调整。
- d) 重复 b)-c) 过程 m 次, 获得 m 组 $\Delta C_{(m)}$ 和 $P_{eq(m)}$ 数据, m 不宜大于 10;
- e) 当 m 次吸氢完成后平衡压力达到氢化物吸氢所需的压力时, 进入放氢测试。

8.3 放氢测试过程

放氢测试应按照如下步骤进行:

- a) 当系统压力高于 0.1 MPa 时打开阀门 V_4 , 或者当系统压力低于 0.1 MPa 打开 V_5 来调整系统压力 P_{sys} , 执行过程 8.2 b) -d)。与吸氢测试不同, 放氢中每次系统压力变量 $\Delta P_{sys} < 0$, 直到最终压力 P_{eq} 不大于 2 Pa;
- b) 由公式 (6) 计算氢化物累计吸/放氢容量, 以吸氢容量为 X 轴, 压力为 Y 轴, $C_{(m)}$ 和压力 $P_{eq(m)}$ 作图, 获得氢化物 T_{sam} 温度下氢化物吸放氢 P-C-T 曲线;
- c) 形成测试报告, 附录 C 给出了测试报告的范本。

注: 在 P-C-T 曲线中储氢容量随压力变化而发生突变区域两端, 数据点个数应不少于 5 个。

9 储氢量计算

9.1 单步储氢容量 $\Delta C_{(m)}$

单步储氢容量 $\Delta C_{(m)}$ 应按照公式 (5) 进行计算 (计算结果保留 3 位有效数字):

$$\Delta C_{(m)} = \frac{201.6}{wR} \left[\left(\frac{P_{sys} V_{sys}}{Z_{sys} T_{sys}} + \frac{P_{sam} V_{con}}{Z_{con} T_{con}} + \frac{P_{sam} V_{sam}}{Z_{sam} T_{sam}} \right) - \left(\frac{P_{eq} V_{sys}}{Z'_{sys} T_{sys}} + \frac{P_{eq} V_{con}}{Z'_{con} T_{con}} + \frac{P_{eq} V_{sam}}{Z'_{sam} T_{sam}} \right) \right] \dots \dots \dots (5)$$

式中:

R——理想气体常数, $R = 8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

Z——氢气压缩因子。

注: 氢气压缩因子计算可参考附录 D。

9.2 累计吸/放氢容量 C

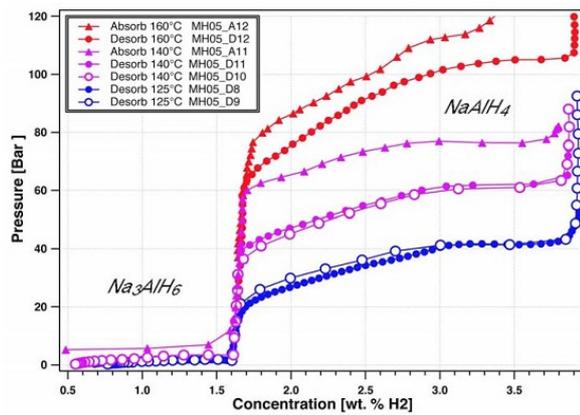
累计吸/放氢容量 C 应按公式(6)计算:

$$C = \sum_{i=1}^m \Delta H_{(m)} \dots\dots\dots (6)$$

附录 A
(资料性附录)
典型的 P-C-T 曲线

A.1 轻质储氢材料的P-C-T曲线

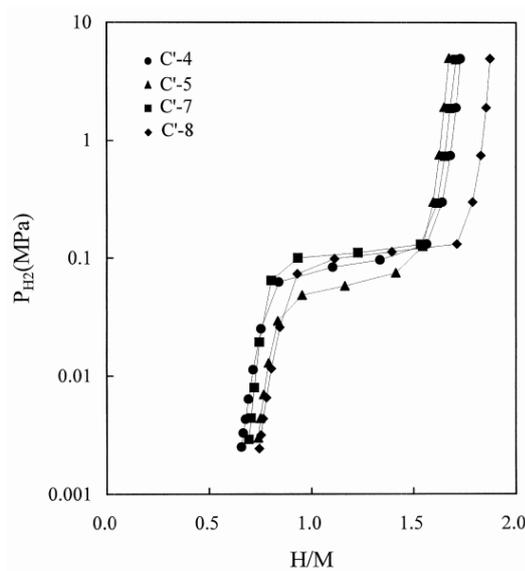
典型的轻质储氢材料如 NaAlH_4 的P-C-T曲线见图A.1。



图A.1 NaAlH_4 和 Na_3AlH_6 的P-C-T曲线^[1]

A.2 合金材料的P-C-T曲线

典型的合金材料P-C-T曲线见图A.2。

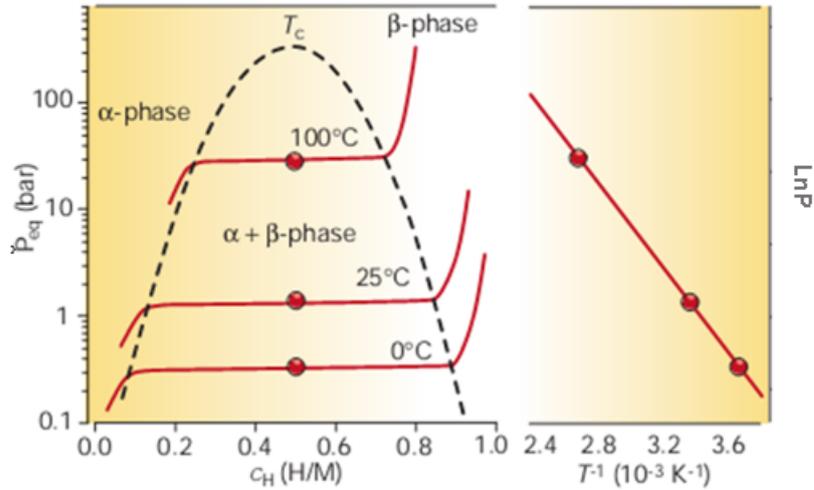


图A.2 Ti-Zr-Cr-V合金的P-C-T曲线^[2]

附录 B
(资料性附录)

P-C-T 曲线在热力学和动力学计算中的应用

热力学参数计算过程见图B.1。



图B.1 由P-C-T 曲线测定热力学参数

平台压力和反应热焓、反应熵的关系由公式 (7) 表示:

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

P ——PCT曲线中的吸放氢平台压力, 单位为MPa;

T ——温度, 单位为K;

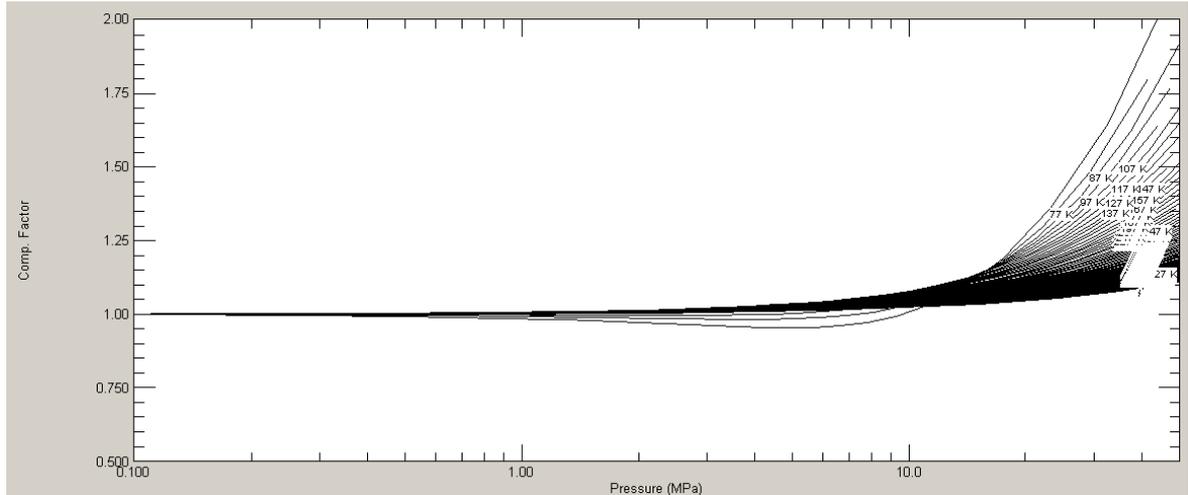
ΔH ——反应热焓, 单位kJ/molH₂;

ΔS ——反应熵, 单位kJ/K molH₂;

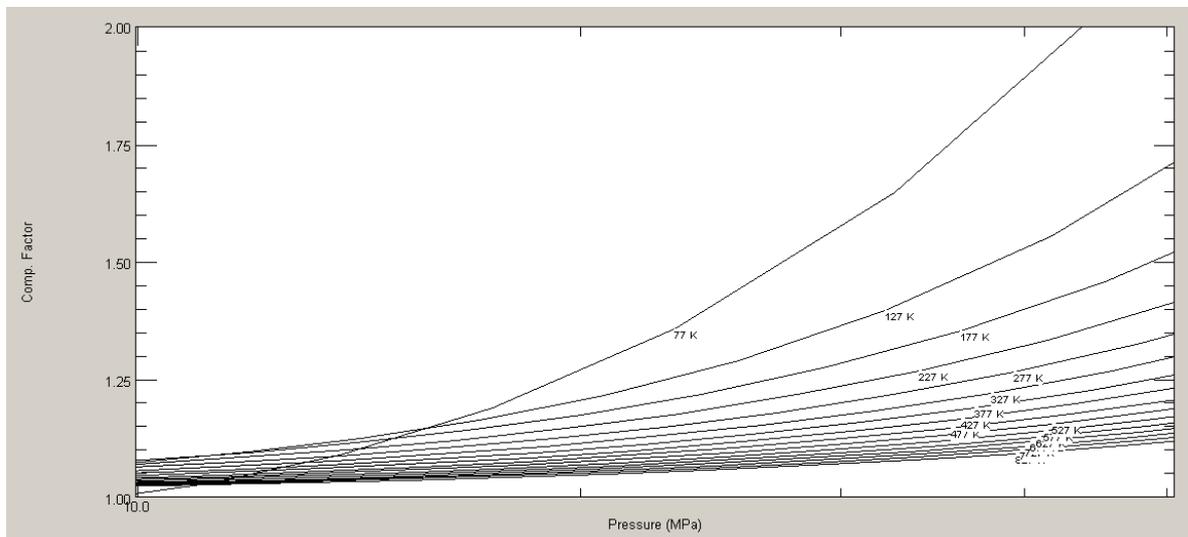
R ——气体常数 8.3145 KJ/K mol。

附录 C
(资料性附录)
氢气压缩因子

本标准测试范围内的氢气压缩因子见图D.1及图D.2。具体数据可查阅美国NIST标准数据库^[3]。



图C.1 氢气压缩因子



图C.2 氢气压缩因子 (10~50 MPa 范围)

附录 D
(资料性附录)
P-C-T 曲线测试报告

压力-组成等温线测试报告

样品名称		活化条件	
氢气纯度		测试温度	
压力-组成等温线			
测试日期		测试人	
备注			

参 考 文 献

- [1] K.J. Gross et al., Presentation US DOE Hydrogen and Fuel Cells , Annual Merit Review, Berkeley, CA May 19-22, 2003.
 - [2] S. Cho et al., Journal of Alloys and Compounds 289 (1999) 244 – 250.
 - [3] <http://www.nist.gov/srd/nist23.cfm>
-