

《氢化物可逆吸放氢压力-组成等温线（P-C-T）测试方法》

国家标准征求意见稿编制说明

一、任务来源

2011 年国家标准化管理委员会下达了《氢化物可逆吸放氢压力-组成等温线（P-C-T）测试方法》标准的制定计划，起草单位为北京有色金属研究总院、同济大学、浙江大学、南开大学、华南理工大学。该标准的提出和归口单位为全国氢能标准化技术委员会，标准性质为推荐性标准。

计划编号：20110829-T-469

项目名称：氢化物可逆吸放氢压力-组成等温线 (P-C-T) 测试方法

制、修订：制定

上报单位：全国氢能标准化技术委员会（SAC/TC309）

二、标准研制的背景及意义

氢能具有可再生、取材广泛、发热值高、燃烧性能好、无毒无污染等优良特性，可替代传统化石燃料，被视为 21 世纪最具发展潜力的清洁能源。研究和开发氢能源，首先要解决氢气的安全储存和运输问题。储氢材料是一类能可逆地吸放氢气，使氢在氢气和氢化物之间可逆转换的材料。使用储氢材料储氢能很好地解决高压钢瓶储氢存在的耗能高、容器笨重不便、不安全等问题。目前，已使用的储氢材料包括合金、碳材料、有机液体、玻璃微球、络合物、轻质储氢材料等多种，它们在储氢性能上各具特点。对材料储氢性能的表征主要包括热力学性能和动力学性能。其中，最常用的热力学性能表征方法是压力-组成-等温线（P-C-T）。通过测绘 P-C-T 曲线，可以获得储氢材料吸放氢量、吸放氢压力、滞后特性、氢化物生成焓和反应熵。这些参数既是鉴定储氢材料储氢性能的主要指标，也是研发新型储氢材料的依据。因此，在目前的国内外标准体系基础上，制定一个完整的储氢材料 P-C-T 性能测试标准不仅对储氢材料产品标准提供有力的测试方法支持，也对国内储氢材料产业的健康发展起到重要的作用。在此形势下，根据国家标准化管理委员会下达的标准制定要求，北京有色金属研究总院、同济大学、浙江大学、南开大学、华南理工大学共同承担了《氢化物可逆吸放氢压力-组成等温线（P-C-T）测试方法》国家标准的起草任务。

三、工作过程

项目立项后，北京有色金属研究总院的标准主要起草人员于 2012 年 8 月参加了中国标准化研究院举办的标准编制方法培训，为标准编写做准备，并于 2012 年 12 月召开会议，初步讨论了该国家标准的制定原则、基本框架和编制工作计划。蒋利军教授和雷洋博士参加了 2011-2012 全国氢能标准化技术委员会年会，与各专家进行交流，并制定了 2013 年该标准的编制时间表。在总结国内外 P-C-T 测试方法的基础上，参考了 JIS H7201-2007《吸氢合金的压力-组成-温度(PCT)关系用测量方法》标准中相应部分，参照国家标准撰写规范(GB/T 1.1-2009)，结合自身研究成果，编制本标准草案。主要起草人开展了以下工作：

1. 翻译整理了 JIS H7201-2007 标准。
2. 收集了相关国家标准和国外标准。
3. 调研了国内外科研机构在 P-C-T 测试方面研究成果。
4. 在以上工作基础上，编制了《氢化物可逆吸放氢压力-组成等温线(P-C-T)测试方法》草案，并制定了该草案的编制说明。

四、 制定原则

国家标准《氢化物可逆吸放氢压力-组成等温线(P-C-T)测试方法》只要是面向可逆储氢材料，包括传统储氢合金、轻质化学氢化物材料在内的等多种储氢材料的储氢性能测试，经过起草组主要起草人员的认真讨论，初步确立了标准的制定原则为自主研制。

目前，国内外与之相关的标准包括 GB/T xxxx-xxx 稀土系 AB₅型贮氢合金压力-组成等温线(PCT)的测试方法(送审稿)、JISH7201: 2007 Method for measurement of pressure- composition- temperature (PCT) relations of hydrogen absorbing alloys。以上标准分别针对稀土系 AB₅型贮氢合金 PCI 测试方法(其中的 PCI 与 PCT 含义相同，在本标准草案及编制说明中统一命名为 P-C-T)，尽管覆盖了储氢合金材料，但是应用压力和范围相对较小。近年来新型高容量储氢材料如钛钒固溶体、镁基储氢材料、氢化铝钠、氨基锂等等，均表现出高温、高压、大储氢容量等特性，与稀土系储氢合金 PCT 测试存在较大差异，因此在测试方法细节上做出了调整。在国家标准的制定中主要起草人员选择性参考了以上标准中所规定的部分条目，但并未将以上标准作为采标对象。

五、 内容说明

本标准充分结合我国实际情况，遵循指导性、适用性和可操作性原则，按照 GB/T 1 等对国家标准的要求进行编制，主要分为范围、规范性引用文件、术语和定义、符号与标记、测量装置、测量前的准备、P-C-T 测试过程、储氢量计算、测试报告、质量保证和控制十一部分。现将各部分内容简述如下：

1. **范围** 本标准适用的对象主要为氢化物储氢材料的 PCT 性能测试，包括合金材料、轻质储氢材料等。
2. **规范性引用文件** 本标准共引用文件 7 份。
3. **术语和定义** 在遵循 GB/T 24999-2009 中的术语的基础上，本部分共收录 2 条定义，对储氢材料吸放氢容量给出了定义。
4. **符号与标记** 本部分共定义符号 22 个，对标准中各公式通用的物理量符号给出了中文定义，部分符号给出了计算方法。
5. **方法及原理** 本部分给出了测量的基本方法和原理。对于材料的平衡等温线，主要的测试方法是等容法和重量法。重量法是通过改变氢气压力，利用天平直接检测样品的氢含量随压力变化的方法。在吸附测量方面，等容法优于重量法，因为重量的测量受气体浮力影响，无法有效的对其进行修正；其次因为测试样品质量过小，易于造成实验误差的进一步放大；最后，当反应气体中含有非氢气等杂质气体时，与与氢化物材料的反应可能引起天平读数的巨大改变，因此不易获得准确的储氢容量测量结果。因此等容法是目前测定储氢材料储氢性能实用最普遍的方法，其测试原理较为简单、操作较为方便、获得的结果较为准确。等容法也被称作 Sieverts 法，是通过在恒温条件下已知容积的封闭系统中，当氢化物吸氢或者放氢过程，都可以由高精度的压力传感器获得系统压力的变化，再依据压力变化值和气体状态方程计算出氢化物的氢变化量。因此本标准采用等容法进行测量。
6. **测量装置** 本部分给出了测量所实用的仪器结构，并规定了仪器应达到的参数、精度和气体纯度。其中：

1) 测试装置组成部件和性能要求说明

(1.1) 温度传感器：温度传感器控制测试系统温度精度对测量结果有显著影响。控制和检测温度传感器可依照 JB/T 7486-2008 温度传感器系列型谱进行，推荐适用 Pt100 型热铂电阻。以系统体积 100ml 的测试装置为例，系

统在 300 K 和 20 MPa 氢压下，室温每波动 1 K，将引起 0.067 MPa 压差变化，折算为 1 克氢化物吸放氢容量变化为 0.54 wt.% ($\Delta\text{wt}\% = 0.067 \times 100 \times 2.016 / (8.314 \times 300 \times 1.0) \times 100\% = 0.54 \text{ wt}\%$)。当测试温度波动控制 0.5 K，同样条件下吸放氢容量变化 0.27 wt%。显然增加氢化物材料重量，降低测试压力和系统体积，减少温度波动，都将有效降低储氢量测量误差。

(1.2) 压力传感器：可依照 JB/T 5537-2006 进行。压力传感器量程应该大于氢化物材料 PCT 测试所需要的最高压力的 1.1 倍。因压力传感器量程和精度直接影响氢含量测试结果，因此在满足测试要求下，传感器量程不宜过高。以系统体积 100 ml 的测试系统为例，在 300K@20 MPa 满量程传感器，其分辨精度对 1 g 氢化物储氢容量影响如表 1 所示。

传感器精度 ‰	满量程下压力分辨率 MPa	氢容量误差 $\Delta\text{wt}\%$
0.5	0.01	0.0808%
5	0.10	0.8080%
1	0.20	1.6200%

(1.3) 系统氢漏率：泄漏率检测依照 GB/T 2423.23 进行。系统泄漏率直接影响氢化物材料储氢容量结果。以系统体积 100 ml、满量程 20 MPa 下为例，系统 20 MPa 高压氢下泄漏率为 $y \text{ Pa m}^3/\text{s}$ ，若氢化物 PCT 测试中每个压力下稳定吸氢平衡时间估算为 30 min，因泄漏率产生的压差 $\Delta P(\text{MPa}) = 30 \times 60y / (100 \times 10^{-6}) \times 10^{-6}$ 。在 300 K 下进行 PCT 测试，压差 ΔP 可使 1 克氢化物材料产生吸（放）氢容量测量误差如表 2 所示。（计算公式： $\Delta\text{wt}\% = \Delta P \times 100 \times 2.016 / (8.314 \times 300 \times 1.0) \times 100\%$ ）。

漏率 $\text{Pa m}^3/\text{s}$	压差 ΔP (MPa)	氢容量误差 $\Delta\text{wt}\%$
5×10^{-6}	9×10^{-5}	0.00072%
5×10^{-5}	9×10^{-4}	0.0072%
5×10^{-4}	9×10^{-3}	0.072%
5×10^{-3}	9×10^{-2}	0.72%

2) **气体纯度**应满足国家相关标准的要求，其中氢气应满足 GB/T 7445，氦气应满足 GB/T 16943-2009。

- 3) **测试系统体积 V_{sys}** : 系统体积 V_{sys} 取决于传感器满量程 M 和精度 Θ 、氢容量允许测试误差 ε (%)、氢化物最大储氢容量 H (wt%)，以传感器满量程为 22 MPa，精度为 0.5%，则传感器可分辨的最小压力 δP 为 0.011 MPa。氢化物最大储氢容量 H (wt%) 的最大允许测量误差为 ε (%)，即储氢容量偏差 $\Delta \text{wt}\% = H \cdot \varepsilon$ ，按照气体状态方程 $PV = nRT$ ，假如该误差全部来自与传感器分辨误差，则可允许的最大系统体积 V_{sys} 可用下述公式计算：

$$V_{\text{sys}} \leq \frac{H \varepsilon}{M \Theta} \cdot \frac{8.314 \cdot 300}{2.016}$$

储氢容量 H wt%	允许误差 ε %	满量程 M MPa	精度 Θ %	系统体积 ml
10.0	2.0	22.0	0.5	224.0
5.0	2.0	22.0	0.5	112.0
2.0	2.0	22.0	0.5	45.0

上述公式为计算的可允许的最大系统体积，为了满足 PCT 测试过程不会因为数据点过多而造成的累计误差，应考虑适当减小 V_{sys} 数值，同时参考 JISH7201，可将样品室未装填样品时的空体积与系统体积 V_{sys} 比例控制在 0.15–0.3 之间。

- 4) **样品连接管道体积 V_{con}** : 主要是针对新型储氢材料高温储放氢条件要求特别引入了样品室与样品阀门连接管道体积 V_{con} 参数。对于传统 AB_5 和 AB_2 储氢材料，吸放氢反应通常在室温附近完成，样品管与测试系统之间温差较小，因此将样品室恒温区之外到系统样品阀门的体积一并归为样品体积，计算结果带来的误差较小，然而对于新型轻质储氢材料，储放氢温度与室温又较大的温差，如镁基储氢材料吸放氢温度在 200–300 °C，氢化铝钠和氨基锂（镁）等在 100–200 °C 吸附/脱附氢等，由此造成样品室与测试系统之间存在较大的温差，引入样品室与样品阀门之间连接管道体积 V_{con} 参数，可一定程度上减小因为温度差而造成储氢容量测量计算误差，下面结合标准草案和研究结果举例说明。在尽可能情况下尽量减小 V_{con} 数值，以降低其因为温度梯度原因对测试结果的误差。

测试系统体积 $V_{\text{sys}} = 38 \text{ ml}$ ($T_{\text{sys}} = 300 \text{ K}$)，样品室中装入 1g 的 Li-Mg-N-H 储氢材料，采用 0.5–1.5 MPa 的氢气标定从阀门 V_3 之后到样品室总体积为

18ml, 若不引入连接管道体积 V_{con} , 则样品体积 $V_{\text{sam}} = 18\text{ml}$ 。实际考虑连接管道体积 $V_{\text{con}} = 5.2\text{ml}$, 则样品实际体积 $V_{\text{sam}} = 12.8\text{ml}$ 。图 1 为有无管道体积 V_{con} 情况下测量计算 Li-Mg-N-H 材料 503 K 储氢容量随压力变化曲线。存在 V_{con} 时计算 Li-Mg-N-H 材料在 503K@9.5 MPa 下吸氢容量为 4.95%, 而无 V_{con} 参数时同条件下储氢容量计算结果为 6.43%。

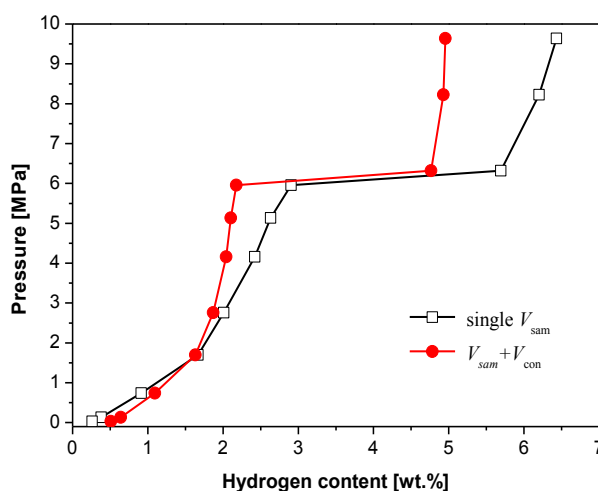


图 1 连接管道体积 V_{con} 参数引入对 Li-Mg-N-H 材料储氢性能影响

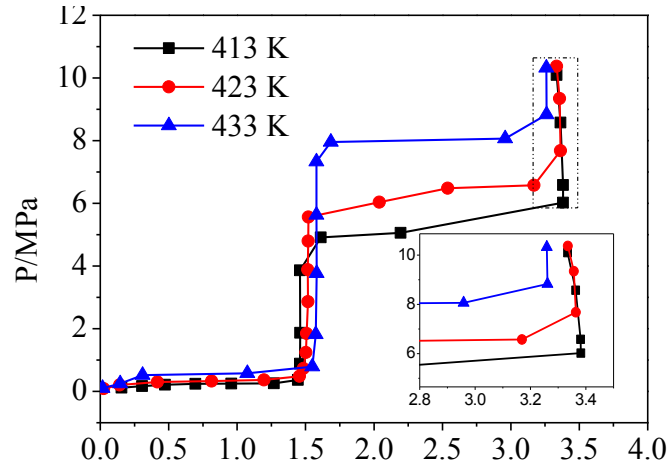
7. **测量前的准备** 本部分包括样品的形状及质量、样品室体积标定、样品活化三部分内容内容，是每次测量进前必要的准备。

样品形状体积标定要求：针对近年来发展的新型大储氢容量、球磨制备细粉态轻质储氢材料如氨基锂、氢化铝钠、镁基储氢材料等，上述粉末材料密度远低于 AB_5 和 AB_2 传统储氢合金，因此难以有效填充样品室，造成样品室填装材料质量过小，由此而造成较大的实验误差。因此建议对上述粉末装材料进行压片，但为了避免因压片造成氢在材料中扩散系数降低，因此压片压力小于10 MPa。考虑到氢化物材料吸氢后体积膨胀等因素，氢化物材料装填样品室后的剩余体积，不能低于样品室空白体积的50%。

采用He惰性气体标定样室体积是储氢材料中通用方法，但因粉末状材料多孔和高比表面积特征对He依然有少量的吸附，因此标准草案中对样品室体积标定中做了补充规定。为了降低样品对He的吸附而造成的样品室体积标定误差，推荐由室温开始，每间隔20~50℃进行恒温下样品室体积的He气标定，恒温的最高温度应不超过氢化物材料热分解放氢最低温度。每个

温度样品体积标定不少于3次，取平均值为该温度样品室体积；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。

以球磨方法制备的 NaAlH_4 储氢PCT测试为例，在系统体积 $V_{\text{sys}}=38\text{ ml}$ 测试系统中，对2 g NaAlH_4 轻质储氢材料样品进行413~433 K下放氢PCT性能测试。按照样品对氢气零吸附假设，在室温298 K下标定样品室体积 $V_{\text{sc}}=18.64\text{ml}$ ，采用该体积进行PCT性能测定过程中，样品中氢含量的计算，储氢量随压力变化关系，结果如图2所示：



见室温下 NaAlH_4 对氢气有少量吸附，而不是所假设的零吸附容量。随着温度升高，样品对氢气的物理吸附作用减弱，样品体积相对较为稳定。采用稳定后样品体积重新进行413~433 K放氢PCT测试，结果如图4所示。

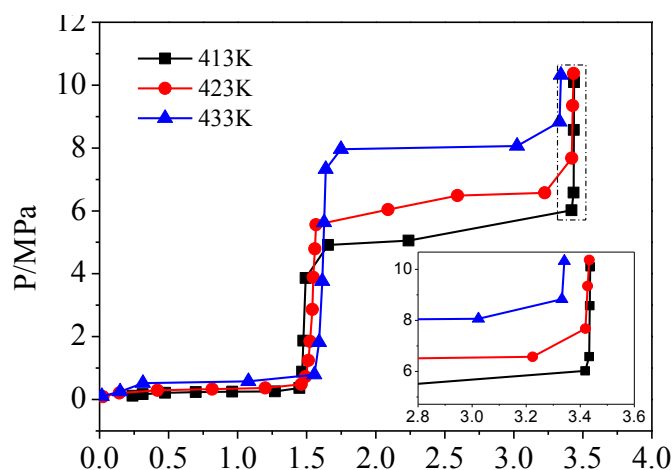


图4 NaAlH_4 采用高温标定样品体积的放氢PCT曲线

8. **P-C-T 测量过程** 本部分给出了测量时的操作步骤。
9. **储氢量的计算** 本部分包括单步储氢容量的计算和累计吸/放氢容量的计算方法。其中等容法在测量等体积密闭系统中储氢材料吸放氢前后压力的变化后，需要利用氢气状态方程计算获得储氢材料的储氢容量。目前，等容法中涉及的氢气状态方程包括理想气体状态方程、经验方程（JIS-H7201）、SRK 气体方程和 BWR 气体方程等，各方程参数个数以及使用范围不同，应根据实际使用温度和压力选择适当气体状态方程。