



中华人民共和国国家标准

GB/T ××××—××××

金属氢化物储氢材料 第2部分：吸放氢性能测试方法

Metal hydride hydrogen storage materials Part II: Test method for the kinetic performance

（征求意见稿）

××××-××-××发布

××××-××-××实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目录

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	2
5 测试方法及原理	2
5.1 测试方法	3
5.2 吸氢反应动力学测试	3
5.3 放氢反应动力学测试	3
5.4 容量保持率测试	3
6 测试系统	3
6.1 装置组成	3
6.2 设备技术要求	4
6.3 测试系统的体积标定	4
7 测试前的准备	4
7.1 试验形状与样品量	4
7.2 样品的装填	5
7.3 样品室体积标定	5
7.4 样品活化	5
8 吸放氢动力学性能测试	5
8.1 吸氢动力学性能测试	5
8.2 放氢动力学性能测试	6
9 容量保持率测试	7
9.1 一般要求	7
9.2 测试步骤	7
10 结果分析与计算	8
10.1 吸氢速率	8
10.2 放氢速率	8
10.3 容量保持率	8
11 试验报告	8
参 考 文 献	9

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国氢能标准化技术委员会（SAC/TC 309）提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

金属氢化物储氢材料 第2部分：吸放氢性能测试方法

1 范围

本文件规定了氢化物吸放氢动力学的测试方法。

本标准适用于金属氢化物、配位金属氢化物、化学氢化物及物理吸附储氢材料的吸/放氢反应动力学性能测试，测试温度范围：77K~873K，测试压力范围：0~75 MPa。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 4962—2008 氢气使用安全技术规程

GB/T 3634.2 氢气 第2部分：纯氢、高纯氢和超纯氢

GB/T 4844 纯氢、高纯氢和超纯氢

GB/T 24499 氢气、氢能与氢能系统术语

GB/T 33291 氢化物可逆吸放氢压力-组成-等温线(P-C-T)测试方法

3 术语和定义

GB/T 24499和GB/T 33291界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

样品室初始压力 Initial pressure of sample chamber

在进行吸/放氢动力学性能测试前样品室的氢气压力。

3.2

系统室初始压力 Initial pressure of system chamber

在进行吸/放氢动力学性能测试前系统室的氢气压力。

3.3

初始吸/放氢温度 Initial hydrogen absorption/desorption temperature

在程序升温吸/放氢动力学测试中，氢化物开始显著吸附/脱附（吸/放氢量为不高于0.01%最大吸/放氢量）氢气的最低温度。

3.4

终止吸/放氢温度 Terminational hydrogen absorption/desorption temperature

在程序升温吸/放氢动力学测试中，氢化物基本停止吸附/脱附（吸/放氢量不低于99.9%最大吸/放氢量）氢气的最高温度。

3.5

容量保持率 Capacity retention

在吸/放氢循环稳定性测试中，氢化物第 n 次吸放氢循环吸氢量与第1次吸氢量的比值。

4 符号与标记

下列符号适用于本文件。

w ——氢化物材料质量，单位为克（g）；

T_{sam} ——样品室温度，单位为开尔文（K）；

T_{sys} ——测试系统环境温度，单位为开尔文（K）；

T_{con} ——样品连接管道温度，单位为开尔文（K）；

P_{eq} ——平衡压力，单位为兆帕（MPa）；

P_{sam} ——样品室压力，单位为兆帕（MPa）；

P_{sys} ——测试系统压力，单位为兆帕（MPa）；

V_{sam} ——样品室体积，单位为毫升（ml）；

V_{sys} ——测试系统体积，单位为毫升（ml）；

V_{con} ——样品连接管道体积，单位为毫升（ml）；

Z_{sys} ——压力 P_{sys} 和温度 T_{sys} 下氢气压缩因子；

Z'_{sys} ——压力 P_{sam} 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；

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

M_{H_2} ——氢气的相对分子质量，单位 g/mol。

C_a ——吸氢容量，单位为质量百分数（wt%）；

C_d ——放氢容量，单位为质量百分数（wt%）；

R_a ——吸氢速率，单位为质量百分数/秒（wt%·s⁻¹）。

C_{a1} —— t_1 时间点对应的吸氢容量，单位为质量百分数（wt%）；

C_{a2} —— t_2 时间点对应的吸氢容量，单位为质量百分数（wt%）；

t_1 —— t_1 时间点，单位为秒（s）；

t_2 —— t_2 时间点，单位为秒（s）；

R_d ——放氢速率，单位为（wt.%·s⁻¹）。

C_{d1} —— t_1 时间点对应的放氢容量，单位为质量百分数（wt%）；

C_{d2} —— t_2 时间点对应的放氢容量，单位为质量百分数（wt%）；

T_{as} ——初始吸氢温度，单位为开尔文（K）；

T_{ae} ——终止吸氢温度，单位为开尔文（K）；

T_{ds} ——初始放氢温度，单位为开尔文（K）；

T_{de} ——终止放氢温度，单位为开尔文（K）；

C_1 ——第1次吸放氢循环的最大吸氢容量，单位为质量百分数（wt%）；

C_n ——第 n 次吸放氢循环的最大吸氢容量，单位为质量百分数（wt%）；

λ_n ——第 n 次吸放氢循环时的容量保持率。

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_{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 吸氢反应动力学测试

在恒定温度或设定的升温速率条件下，在一定容积的测试仪器中通入氢气，使放氢后的氢化物发生氢气吸附反应，记录反应前后的气体压力，根据气体状态方程计算吸氢量，由吸氢量随时间的变化趋势得出吸氢反应动力学性能。

5.3 放氢反应动力学测试

在恒定温度或设定的升温速率条件下，在一定容积的测试仪器中抽空或保持一定压力，使放氢后的氢化物发生氢气脱附反应，记录反应前后的气体压力，根据气体状态方程计算放氢量，由放氢量随时间的变化趋势得出放氢反应动力学性能。

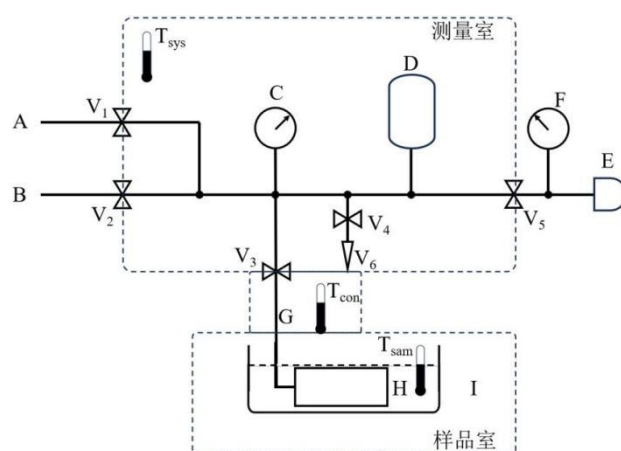
5.4 容量保持率测试

在设定的吸放氢温度和压力条件下，氢化物经多次吸/放氢循环，由吸氢量随循环次数的变化趋势得出吸放氢循环稳定性，由吸放氢循环过程中的容量保持率来表征。

6 测试系统

6.1 装置组成

动力学及循环测试装置由测试系统、样品系统、气体供给与排气系统及温度控制装置构成。其结构示意图如下：



说明：

- A —— 氢气进气口；
- B —— 氢气进气口；
- C —— 压力传感器；
- D —— 蓄压室；
- E —— 真空系统；
- F —— 真空计；
- G —— 连接管道；
- H —— 样品室；
- I —— 加热装置；
- $V_1 \sim V_5$ —— 氢气阀门；
- V_6 —— 单向排气阀。

图 1 氢化物吸放氢动力学测试装置组成图

6.2 设备技术要求

6.2.1 样品室

样品室材质应选用高导热金属，其强度应满足测量温度及压力的要求。样品室壁厚应不超过2mm，且可使测试样品紧密贴合样品室内壁，其质量应不小于样品质量的1000倍，以确保吸放氢过程中样品温度保持恒定。

6.2.2 设备仪器的标定

本测试方法用到的检测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。

6.2.3 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。

6.2.4 系统泄漏率

系统在最高工作压力下、24小时内的压降应不大于最高工作压力的0.1%。

6.2.5 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条的规定。

6.2.6 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。

6.2.7 氢气纯度

氢气纯度应符合GB/T 3634.2 中高纯氢的要求。

6.2.8 氦气纯度

氦气纯度应符合GB/T 4844 中高纯氦的要求。

6.3 测试系统的体积标定

参照 GB/T 33291 的规定对系统体积 V_{sys} 进行标定。

7 测试前的准备

7.1 试验形状与样品量

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 0.5~1.0 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。

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，重量宜为1.0~2.0 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，重量宜不低于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 的氢气；
- 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 ，向样品室充氢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_4 ，将样品室压力降低至约 0.1MPa，关闭阀门 V_4 。

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

样品室体积标定步骤参照 GB/T 33291 进行。

7.4 样品活化

样品的活化步骤参照 GB/T 33291 进行。

8 吸放氢动力学性能测试

8.1 吸氢动力学性能测试

8.1.1 测试步骤

吸氢动力学测试应按照如下步骤进行：

- 将样品室稳定在一定的测试温度下进行等温吸氢动力学测试或设置一定的升温程序进行升温吸氢动力学测试；
- 对样品室和系统室抽真空至不高于 10^{-1} Pa，关闭样品室阀门 V_3 ；
- 对系统室充氢至系统室初始压力 P_{sys} ；
- 打开样品室阀门 V_3 （对于升温吸氢动力学测试，应同步开启升温程序），氢气与样品发生反应，仪器自动记录反应开始后样品室压力 P_{sam} 、样品室温度 T_{sam} 、系统温度 T_{sys} 和吸氢量 C_a 随时间的变化，绘制吸氢量与时间的变化曲线以及吸氢量随温度的变化曲线，如图 1。对于变温吸氢动力学测试曲线，可获得其初始吸氢温度 T_{as} 和终止吸氢温度 T_{ae} ，如图 2。
- 测试结束后关闭样品室阀门 V_3 。

8.1.2 吸氢量计算

样品吸氢量按公式（1）计算：

$$C_a = \frac{M_{H_2} \times 100}{W \times R} \left[\frac{P_{sys} \times V_{sys}}{Z_{sys} T_{sys}} - P_{sam} \left(\frac{V_{sys}}{Z_{sys} T_{sys}} + \frac{V_{con}}{Z_{con} T_{con}} + \frac{V_{sam}}{Z_{sam} T_{sam}} \right) \right] \dots \dots \dots (1)$$

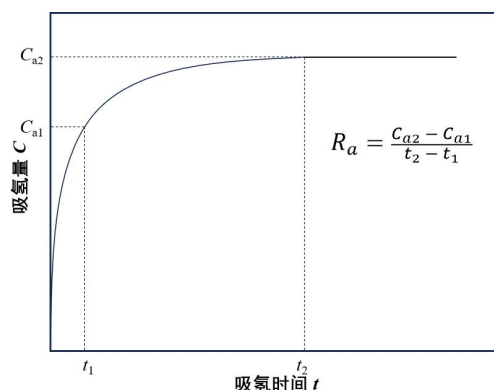


图 1 氢化物恒温吸氢动力学曲线示意图

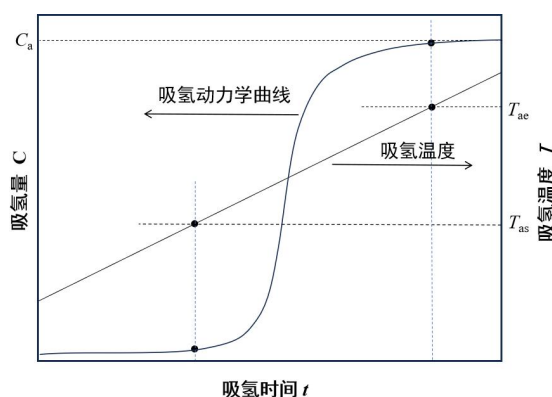


图 2 氢化物变温吸氢动力学曲线示意图

8.2 放氢动力学性能测

8.2.1 测试步骤

放氢动力学测试应按照如下步骤进行：

- 将样品室稳定在一定的测试温度进行等温放氢动力学测试或设置一定的升温程序进行升温放氢动力学测试，记录样品室压力 P_{sam} ，关闭样品室阀门 V_3 ；
- 对系统室抽真空至不高于 10^{-1}Pa 或者保持一定压力，记录该压力；
- 打开样品室阀门 V_3 ，仪器自动记录反应后系统室压力 P_{sys} 、样品室温度 T_{sam} 、系统温度 T_{sys} 和放氢量 C_d 随时间的变化，绘制放氢量与时间的变化曲线以及放氢量随温度的变化曲线，如图 3 所示。对于变温放氢动力学测试曲线，可获得其初始放氢温度 T_{ds} 和终止放氢温度 T_{de} ，如图 4 所示。
- 测试结束后对样品室和系统抽真空至不高于 10^{-1}Pa 。
- 测试结束后关闭样品室阀门 V_3 阀。

注：程序升温吸/放氢动力学性能测试通常应用于配位金属氢化物、化学氢化物和部分金属氢化物（储氢金属单质，如 MgH_2 、 AlH_3 等）样品。

8.2.2 放氢量计算

样品放氢量 C_d 按公式 (2) 计算：

$$C_d = \frac{M_{\text{H}_2} \times 100}{W \times R} \left[\frac{P_{\text{sys}} V_{\text{sys}}}{Z_{\text{sys}} T_{\text{sys}}} + \frac{P_{\text{sam}} V_{\text{con}}}{Z_{\text{con}} T_{\text{con}}} + \frac{P_{\text{sam}} V_{\text{sam}}}{Z_{\text{sam}} T_{\text{sam}}} \right] - P_{\text{eq}} \left(\frac{V_{\text{sys}}}{Z_{\text{sys}} T_{\text{sys}}} + \frac{V_{\text{con}}}{Z_{\text{con}} T_{\text{con}}} + \frac{V_{\text{sam}}}{Z_{\text{sam}} T_{\text{sam}}} \right) \dots \dots \dots (2)$$

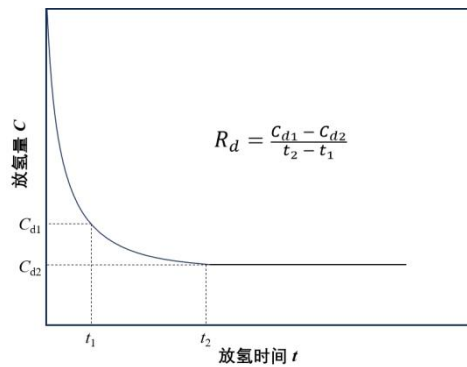


图 3 氢化物恒温放氢动力学曲线示意图

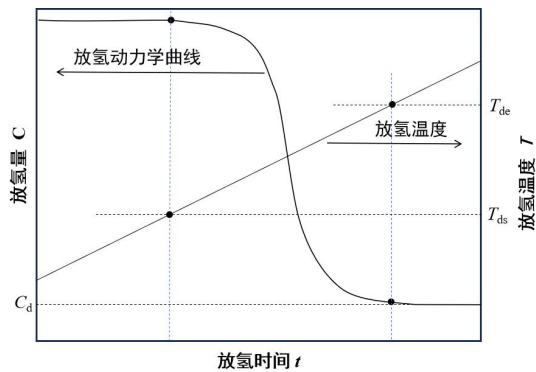


图 4 氢化物升温放氢动力学曲线示意图

9 容量保持率测试

9.1 一般要求

金属氢化物容量保持率根据其在吸/放氢循环过程中的容量变化获得，吸/放氢循环测试包含等温吸放氢循环和变温吸放氢循环测试，根据测试需要设定样品吸放氢循环测试条件，包括吸放氢温度、升温速率、吸放氢时间、平衡压力、循环次数等。

9.2 测试步骤

样品容量保持率测试依据如下步骤进行：

- a) 将样品室稳定在一定的测试温度下进行等温吸放氢动力学测试或设置一定的升温程序进行升温吸放氢动力学测试；
- b) 对样品室和系统室抽真空至不高于 10^{-1}Pa ，关闭样品室阀门 V_3 ；
- c) 对系统室充氢至系统初始压力 P_{sys} ；
- d) 打开样品室阀门 V_3 （对于升温吸氢动力学测试，应同步开启升温程序），氢气与样品发生反应，仪器自动记录反应开始后样品室压力 P_{sam} 、样品室温度 T_{sam} 、系统温度 T_{sys} 和吸氢量 C_1 随时间的变化，绘制吸氢量与时间的变化曲线以及吸氢量随温度的变化曲线；
- f) 关闭样品室阀门 V_3 ，对系统室抽真空至不高于 10^{-1}Pa 或者保持一定压力，记录该压力；
- g) 打开样品室阀门 V_3 ，样品开始放氢，系统压力开始升高直至稳定；
- h) 重复执行步骤 b) ~g) 的操作，直至第 n 次循环测试完成，获得第 n 次吸放氢循环过程中的吸氢量 C_n 。

注：如测试循环次数超过100次，可在第1次吸放氢循环测试后，缩小金属氢化物在吸放氢循环过程中的容量变化区间进行测试，其吸氢容量应不低于最大吸氢量的80%，放氢后剩余氢量应不高于最大吸氢量的20%，且应经过一定循环次数间隔后，重复a)~g)的过程，获得全充全放条件下的吸氢容量数据，循环次数间隔应不高于100次。

10 结果分析与计算

10.1 吸氢速率

在8.1获得的吸氢量与时间的变化曲线上读取 t_1 和 t_2 两个时间点下的吸氢量 C_{a1} 和 C_{a2} ，并通过公式（3）计算吸氢速率 R_a ，吸氢速率 R_a 表示样品的等温吸氢动力学性能。

$$R_a = \frac{C_{a2} - C_{a1}}{t_2 - t_1} \dots\dots\dots (3)$$

10.2 放氢速率

在8.2获得的放氢量与时间的变化曲线上读取 t_1 和 t_2 两个时间点下的吸氢量 C_{d1} 和 C_{d2} ，并通过公式（4）计算放氢速率 R_d ，放氢速率 R_d 表示样品的等温放氢动力学性能。

$$R_d = \frac{C_{d2} - C_{d1}}{t_2 - t_1} \dots\dots\dots (4)$$

10.3 容量保持率

第 n 次容量保持率 λ_n 通过公式（5）计算：

$$\lambda_n = \frac{C_n}{C_1} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

11 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 本标准号；
- b) 样品信息：样品所属种类（金属氢化物、配位金属氢化物、化学氢化物及物理吸附储氢材料）、颗粒度分布范围；
- c) 测试时间；
- d) 测试条件：活化处理情况、室温、测试样品室温度和升温速率、样品室和系统室压力；
- e) 测定结果：吸/放氢量与时间变化曲线、吸/放氢量与温度变化曲线、容量随循环次数的变化曲线，分析结果；
- f) 本标准未规定的操作；
- g) 其他可能影响结果的情况。

参 考 文 献

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