

ICS 27.180
F 19



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

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 reversable hydrogen
asorption & desorption of hydrides

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 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

1 范围	4
2 规范性引用文件	4
3 术语和定义	4
4 符号与标记	6
5 测试方法及原理	8
5.1 测试方法	8
5.2 测试原理	8
6 测试装置	8
6.1 装置组成	8
6.2 测试系统技术要求	9
6.3 测试系统的体积标定	9
7 测试前的准备	10
7.1 样品形状与样品量	10
7.2 样品的装填	10
7.3 样品室体积标定	11
7.4 样品活化	11
8 P-C-T 测试	12
8.1 温度设定	12
8.2 吸氢 P-C-T 测试	12
8.3 放氢 P-C-T 测试	12
8.4 压力平衡的判定	13
8.5 测试结果的处理	13
8.6 样品取出及保存	13
9 吸/放氢容量计算	13
9.1 单步吸/放氢容量 $\Delta C_{(m)a}/\Delta C_{(m)d}$	13
9.2 累计吸/放氢容量 C_a/C_d	14
10 P-C-T 曲线特征参数取值与计算	14
10.1 最大吸氢量	14
10.2 可逆储氢量	14
10.3 有效储氢量	14
10.4 吸/放氢平台压力	15
10.5 滞后系数	15
10.6 斜率因子	16
10.7 吸/放氢反应焓变和熵变	16
附 录 A （资料性附录） P-C-T 曲线测试报告	18
参 考 文 献	19

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。

本标准主要修订内容如下：

——增加了采用标准体积罐进行测试系统的体积标定内容（见6.3）；

——增加了PCT曲线特征参数（最大吸氢量、吸/放氢平台压力、滞后系数、斜率因子和反应焓/熵变）的取值和计算（见10）。

本标准起草单位：。

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

本文件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、储氢容量、吸放氢平台压力、滞后系数、斜率因子、吸放氢反应热力学参数的取值和计算方法。

本文件适用于在温度77~873 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。

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

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

平衡压力 equilibrium pressure

P_{eq}

在一定温度下，氢化物与氢气之间达到热力学平衡时的氢气压力。

3.2

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。

3.3

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。

3.4

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

3.5

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。

3.6

最大吸氢量 maximum hydrogen storage capacity

C_{\max}

吸氢曲线上试样在设定的最大测试压力下吸入氢气的最大质量分数。

3.7

可逆储氢量 reversible hydrogen storage capacity

C_r

在吸/放氢 P-C-T 曲线上, 试样在设定的最大测试压力下吸入氢气的最大质量分数与放出氢气至最小质量分数之间的差值。

3.8

有效储氢量 effective hydrogen storage capacity

C_e

在吸/放氢 P-C-T 曲线上, 试样在设定的最大测试压力下吸入氢气的最大质量分数与放氢至规定压力时剩余的氢气质量分数之间的差值。

3. 9

吸/放氢平台压力 hydrogenation/dehydrogenation platform pressure

$$P_a/P_d$$

吸/放氢曲线上平台起点 P_s 与平台终点 P_e 之间的中点对应的氢气压力。

3. 10

滞后系数 hysteresis coefficient

$$H_f$$

描述吸/放氢平台的压力差异程度的参数。

3. 11

斜率因子 slope factor

$$S_f$$

描述吸/放氢曲线上平台倾斜程度的参数。

3. 12

吸/放氢反应焓变 enthalpy change for hydrogenation or dehydrogenation

$$\Delta H$$

在恒温恒压条件下，储氢材料与氢气发生化学反应生成氢化物或氢化物分解释放氢气时，体系吸收或释放的热量。

3. 13

吸/放氢反应熵变 entropy change for hydrogenation or dehydrogenation

$$\Delta S$$

储氢材料与氢气发生化学反应生成氢化物或氢化物分解释放氢气时，体系在反应前后熵的变化量。

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_{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）；

$P_{\text{sys}(n)}$ —— 第 n 步测试中的系统压力，单位为兆帕（MPa）， $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ；

P_{eq} —— 平衡压力，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）；
 V_b —— 体积标定所用钢球的体积，单位为毫升（ml）；
 V_x —— 未知状态下的空白样品室体积，单位为毫升（ml）；
 V_{sta} —— 体积标定所用标准体积罐的体积，单位为毫升（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， $i=1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots, x$ 。

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

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_{H_2} —— 氢气的相对分子质量，单位为克/摩尔（ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）；

C_a —— 累计吸氢容量，单位为质量百分数（wt%）；
 C_d —— 累计放氢容量，单位质量百分数（wt%）；
 $\Delta C_{(m)a}$ —— 单步吸氢容量，单位质量百分数（wt%）；
 $\Delta C_{(m)d}$ —— 单步放氢容量，单位质量百分数（wt%）；
 m —— 重复单步吸/放氢测量过程的步数。
 C_{max} —— 最大吸氢量，单位为质量百分数（wt%）；
 C_r —— 可逆储氢量，单位为质量百分数（wt%）；
 C_e —— 有效储氢量，单位为质量百分数（wt%）；
 P_s —— 吸/放氢平台起点对应的平衡压力，单位为兆帕（MPa）；
 P_e —— 吸/放氢平台终点对应的平衡压力，单位为兆帕（MPa）；
 P_a —— 吸氢平台压力，单位为兆帕（MPa）；
 P_d —— 放氢平台压力，单位为兆帕（MPa）；
 C_s —— 吸氢或放氢平台起点对应的氢含量，单位为质量百分数（wt%）；
 C_e —— 吸氢或放氢平台终点对应的氢含量，单位为质量百分数（wt%）；
 H_f —— 滞后系数；
 S_f —— 斜率因子；

ΔH —— 吸/放氢反应焓变，单位为千焦/摩尔 氢气（ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{H}_2$ ）。

ΔS —— 吸/放氢反应熵变，单位为焦耳/开尔文/摩尔 氢气（ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \text{H}_2$ ）。

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。

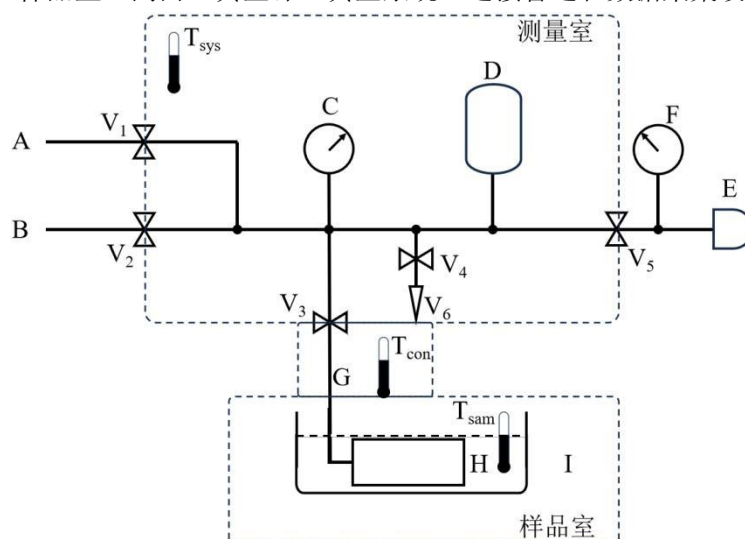
5.2 测试原理

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-等温线测试装置组成如图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 —— 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；
- V₁~V₅ —— 氢气阀门；
- V₆ —— 单向排气阀。

图 1 氢化物可逆吸放氢压力-组成-等温线测试装置组成图

6.2 测试系统技术要求

6.2.1 设备仪器的标定

本测试方法采用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检定。

6.2.2 压力传感器

压力传感器精度应不低于满量程的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小时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 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 4844 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，可采用光滑钢球标定，也可采用经具备资质的检验机构计量标定的标准体积罐标定。

6.3.1 光滑钢球法

采用光滑钢球法进行体积标定时，按如下步骤进行：

- 精确测试光滑钢球直径，计算出单个光滑钢球的体积 V_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；
- 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 V_2 和阀门 V_3 ；
- 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 ；
- 按照如下关系式建立方程（1）
$$P_1 \times (V_x - aV_b) = P_2 \times (V_x - a \times V_b + V_{\text{sys}}) \dots \dots \dots (1)$$
- 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 。
- 按照步骤d) 进行操作，待压力稳定后，记录压力 P_4 ；
- 按照如下关系式建立方程（2）
$$P_3 \times V_x = P_4 \times (V_x + V_{\text{sys}}) \dots \dots \dots (2)$$

i) 由方程 (1) 和 (2) 获得系统体积公式 (3)

$$V_{sys} = a \times V_b \times \left(\frac{P_4}{P_3 - P_4} - \frac{P_2}{P_1 - P_2} \right)^{-1} \dots\dots\dots (3)$$

6.3.2 标准体积法

采用标准体积法进行体积标定时,标准体积罐体积与系统体积比应不小于 1,按如下步骤进行:

- a) 将标准体积罐通过阀门 V₃ 连接至测量系统;
- b) 开启阀门 V₃ 和 V₅,对测试系统抽真空至优于 0.1 Pa,关闭阀门 V₅,打开阀门 V₂ 充入氢气至系统压力达到 P₅ (P₅ 应小于 1.0 MPa),关闭 V₂ 和阀门 V₃;
- c) 开启阀门 V₅,对测试系统抽真空至优于 0.1 Pa,关闭阀门 V₅。打开阀门 V₃,待压力稳定后,记录压力 P₆;
- d) 按照如下关系式 (1) 计算系统体积;

$$V_{sys} = \left(\frac{P_5}{P_6} - 1 \right) \times V_{sta} \dots\dots\dots (4)$$

e) 重复步骤 b) 与 c), P_i 按不低于 0.1 MPa 步长升压,系统体积取不少于 5 次重复的平均值。

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 0.5~1.0 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:

- a) 打开阀门 V₁ 和阀门 V₃,向样品室中充入约 0.1 MPa 的氢气;

- b) 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;
- c) 打开阀门 V_3 和阀门 V_5 , 对样品室抽真空至优于 0.1 Pa;
- d) 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;
- e) 确定样品室无泄漏后, 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

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 V_{sam} 。

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 20K~50K 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:

- a) 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 ;
- b) 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_7 (P_7 应不大于 1.0 MPa);
- c) 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 ;
- d) 打开阀门 V_3 , 记录稳定后压力 P_8 , 依据公式 (5) 计算样品室体积 V_{sam} 。

$$P_7 \times \left(\frac{V_{con}}{T_{con}} + \frac{V_{sam}}{T_{sam}} \right) = P_8 \times \left(\frac{V_{sys}}{T_{sys}} + \frac{V_{con}}{T_{con}} + \frac{V_{sam}}{T_{sam}} \right) \dots\dots\dots (5)$$

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) 采用公式（6）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 曲线测试。

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} 定为下一步吸氢测试的样品室压力 P_{sam} 。根据公式（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 步；
- 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} 定为下一次单步放氢的样品室新压力 P_{sam} 。根据公式（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 步，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：

- 由公式 (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 $P_{eq(m)}$ 为 Y 轴作图，获得 T_{sam} 温度下氢化物的吸放氢 P-C-T 曲线，图 2 为典型的氢化物吸放氢 P-C-T 曲线图。
- 形成测试报告，附录 A 给出了测试报告的范本。

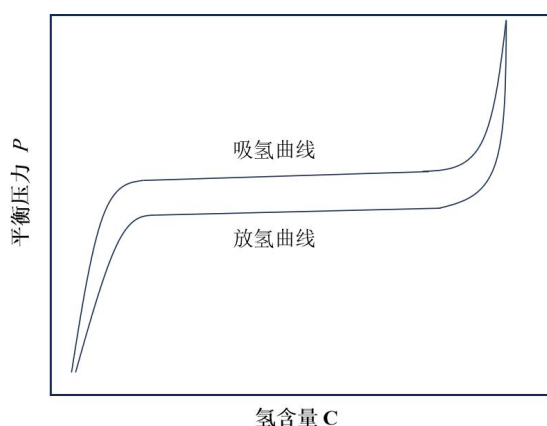


图 2 典型氢化物吸放氢 P-C-T 曲线示意图

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：

- 将样品室温度调节至室温；
- 将系统压力调节至约 0.1 MPa；
- 关闭阀门 V_3 ，开启样品室 H，将样品取出；
- 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 $\Delta C_{(m)a}/\Delta C_{(m)d}$ 应按照公式 (6) 进行计算（计算结果保留 3 位有效数字）：

$$\Delta C_{(m)} = \frac{M_{H_2} \times 100}{W \times R} \left[\left(\frac{P_{sys} V_{sys}}{Z_{sys} T_{sys}} + \frac{P_{sam} V_{con}}{Z_{con} T_{con}} + \frac{P_{sam} V_{sam}}{Z_{sam} T_{sam}} \right) - \left(\frac{P_{eq} V_{sys}}{Z_{sys} T_{sys}} + \frac{P_{eq} V_{con}}{Z_{con} T_{con}} + \frac{P_{eq} V_{sam}}{Z_{sam} T_{sam}} \right) \right] \dots\dots\dots (6)$$

式中：

注：氢气压缩因子宜参照 NIST 标准数据库^[1]。

注：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 应按公式 (7) 计算：

$$C_a = \sum_{i=1}^m \Delta C_{(m)a} \dots\dots\dots (7)$$

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

10 P-C-T 曲线特征参数取值与计算

10.1 最大吸氢量

在吸氢曲线上，试样在设定的最大测试压力下吸入氢气的最大质量分数，用 C_{\max} 表示，如图3所示。

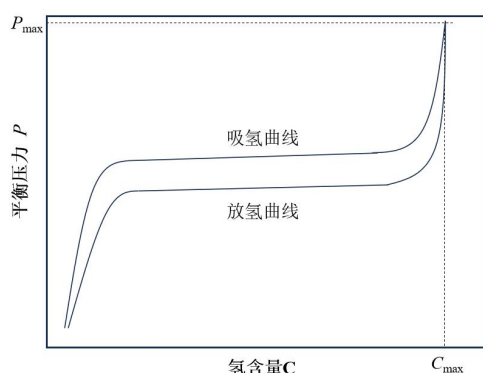


图 3 氢化物吸放氢 P-C-T 曲线最大吸氢量取值示意图

10.2 可逆储氢量

在吸/放氢P-C-T曲线上，试样在设定的最大测试压力下吸入氢气的最大质量分数 C_{\max} 与放出氢气至最小质量分数 C_{\min} 之间的差值，用 C_r 表示，如图4所示。

$$C_r = C_{\max} - C_{\min} \dots\dots\dots (8)$$

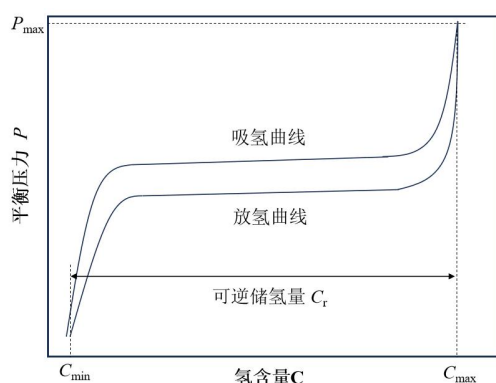


图 4 氢化物吸放氢 P-C-T 曲线可逆储氢量取值示意图

10.3 有效储氢量

在吸/放氢P-C-T曲线上，试样在设定的最大测试压力下吸入氢气的最大质量分数 C_{\max} 与放氢至规定压力时剩余的氢气质量分数 C_w 之间的差值，用 C_e 表示，如图5所示。

$$C_e = C_{\max} - C_w \dots\dots\dots (9)$$

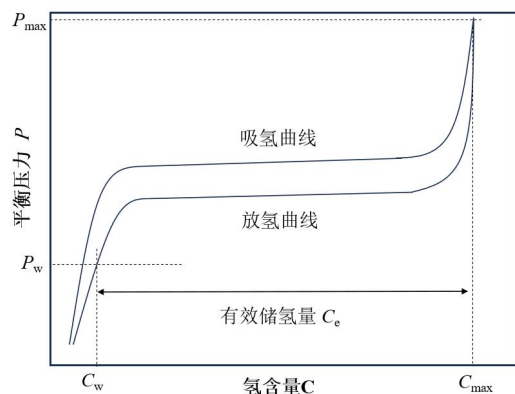


图 5 氢化物吸放氢 P-C-T 曲线有效储氢量取值示意图

10.4 吸/放氢平台压力

10.4.1 相变材料吸/放氢平台压力

对于吸放氢过程中发生相变反应的氢化物，在其吸/放氢P-C-T曲线上平台起点与平台终点之间的中间点对应的氢气压力，即为吸/放氢平台压力，分别用 P_a 和 P_d 表示，如图6所示。其中平台的起点和终点的确定方法如下：

- 分别做出 α 相区曲线和 $\alpha + \beta$ 相区曲线的切线，由两切线的交点做角平分线，其与PCT曲线的交点，即为平台起点；
- 分别做出 $\alpha + \beta$ 相区曲线和 β 相区曲线的切线，由两切线的交点做角平分线，其与PCT曲线的交点，即为平台终点。

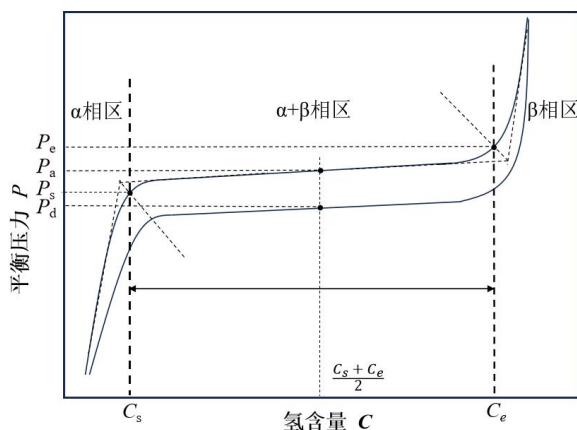


图 6 氢化物吸放氢 P-C-T 曲线吸放氢平台压力取值示意图

10.4.2 无相变材料吸/放氢平台压力

对于吸放氢过程中不发生相变反应的氢化物，在吸/放氢P-C-T曲线上， $1/2C_{\max}$ 储氢量对应的吸氢和放氢压力即为吸/放氢平台压力，分别用 P_a 和 P_d 表示。

10.5 滞后系数

在吸/放氢P-C-T曲线上，吸/放氢平台压力之间的差异，即 P_a 和 P_d 之间的差异，用滞后系数 H_f 表示，表示形式见公式（8）：

$$H_f = \ln\left(\frac{P_a}{P_d}\right) \dots\dots\dots (8)$$

10.6 斜率因子

根据图2，在放氢P-C-T曲线上，平台起点与平台终点两点间的斜率。

平台起点和终点对应的平衡压力分别为 P_s 和 P_e ，氢含量分别为 C_s 和 C_e ，斜率因子用 S_f 表示，表示形式见公式（9）：

$$S_f = \ln\left(\frac{P_e}{P_s}\right) \dots\dots\dots (9)$$

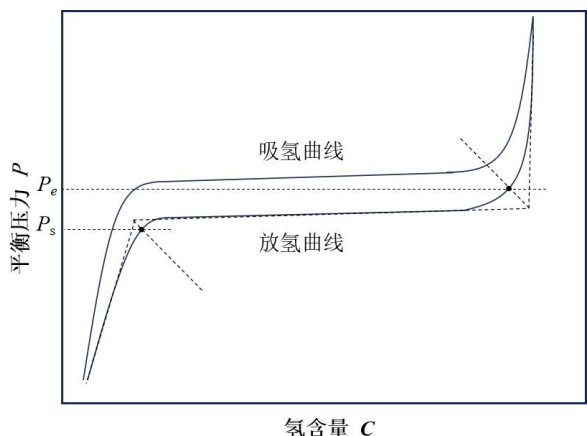


图 7 氢化物吸放氢 P-C-T 曲线平台斜率取值示意图

10.7 吸/放氢反应焓变和熵变

氢化物吸/放氢反应的焓变 ΔH 和熵变 ΔS 通过Van't Hoff方程计算，见公式（10）：

$$\ln P_{eq} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \dots\dots\dots (10)$$

根据不同温度下的P-C-T曲线，按照10.2选取不少于4个不同温度下的吸/放氢平台压力，以 $1/T$ 为横坐标， $\ln P$ 为纵坐标，对数据点进行线性拟合后分别得出Van't Hoff曲线的斜率和截距，计算得出 ΔH 与 ΔS ，如图3所示。

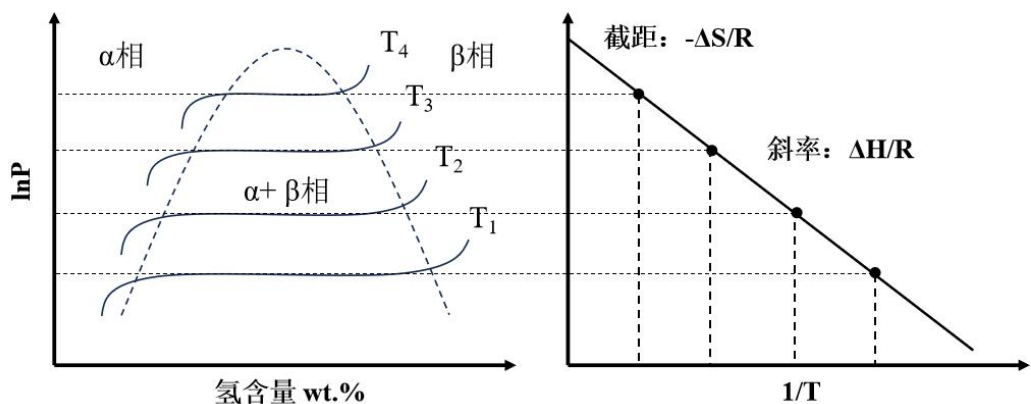


图 8 Van't Hoff 方程拟合示意图

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 曲线附图					

参 考 文 献

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