

团体标准

T/CCPMA XXX-2023T/CSTM XXXXX—2023

金属氢化物可逆吸放氢循环稳定性测试方法

Metal hydride reversible hydrogen absorption and discharge cycle stability test method

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

粉末冶金产业技术创新战略联盟

中关村材料试验技术联盟

联合发布

前 言

本文件参照 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》，GB/T 20001.10 《标准编写规则 第 10 部分：产品标准》给出的规则起草。

请注意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。

本文件由北京粉末冶金产业技术创新战略联盟和中国材料与试验团体标准化委员会粉末冶金标准化领域委员会（CSTM/FC90）提出并归口。

本文件为首次发布。

金属氢化物可逆吸放氢循环稳定性测试方法

1 范围

本文件规定了金属氢化物可逆吸放氢循环稳定性测试方法。

本文件适用于放氢平台压为 0.1MPa~5MPa 的金属氢化物的可逆吸放氢循环稳定性测试。

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/T 678	化学试剂 乙醇（无水乙醇）
GB/T 3634.2	氢气 第 2 部分：纯氢、高纯氢和超纯氢
GBT 4842	氩
GB/T 4844	纯氢、高纯氢核超纯氢
GB 4962	氢气使用安全技术规程
GB/T 6003.1	试验筛 技术要求和检验 第一部分：金属丝编织网试验筛
GB/T 8170	数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

3.1

循环稳定性 cycle stability

在一定的温度和压力条件下，金属氢化物在吸/放氢一定循环次数后的容量保持率称为金属氢化物的循环稳定性。

3.2

容量保持率 capacity retention ratio

在一定温度和压力下，试料循环n次数后的吸氢量所占吸/放氢循环过程中最大吸氢量的百分比（%）。

3.3

活化 activation

金属氢化物经过几次吸/放氢后达到最大吸氢量的过程。

3.4

吸氢过程样品室初始平衡压力 initial equilibrium pressure of sample chamber during hydrogen absorption

在系统和样品室连通且样品未吸氢时样品室的压力。

注：测试样品循环稳定性时吸氢过程样品室初始平衡压力须高于样品的吸氢平台压力。

4 试剂及材料

除另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

4.1 氢气：GB/T 3634.2，高纯氢，体积分数 $\geq 99.999\%$ 。

4.2 氦气：GB/T 4844，高纯氦，体积分数 $\geq 99.999\%$ 。

4.3 氩气：GB/T 4842，体积分数 $\geq 99.99\%$ 。

4.4 无水乙醇：GB/T 678。

5 仪器设备

5.1 天平

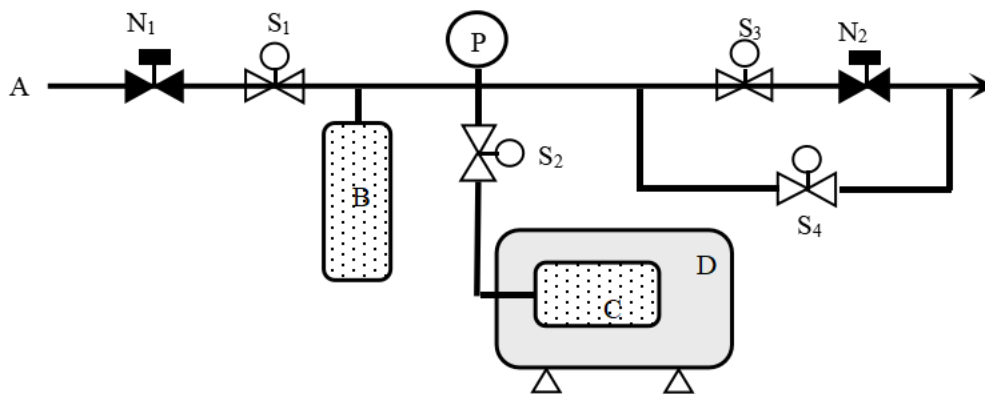
分度值不大于 0.0001 g 。

5.2 循环稳定性测试系统

测试压力精度： $\pm 0.04\%$

温度控制精度： $\pm 0.1^\circ\text{C}$

5.3 测试系统示意图



说明：

A 一氢源；

B 一储气瓶；

C 一样品室；

D 一控温设备（精度 0.1°C ，允许控温误差 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ）；

N1, N2 一针型阀；

S1, S2, S3, S4 一开关阀。

6 测试步骤

6.1 试料样

按照试料体积填充率达到样品反应室容积的5%~20%的要求，称取1g~5g试料，准确到0.0001g。

6.2 装样

打开样品室，用无水乙醇清洗干净并晾干备用。待样品室干燥后装入1.0~2.0g的待测合金样品，将样品室盖拧紧，样品室移动幅度不能过大，防止金属管道折断。

6.3 设备气密性检测

将样品室与系统连接，然后向测试系统充入设备允许的最大压力的氢气（氦气或氩气），确认测试系统泄漏率 $\leq 1 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ 即可。

6.4 样品室体积测定

6.4.1 将样品室与系统卸压，并将样品室稳定在要求的测试温度。

6.4.2 对样品室和系统抽真空至不高于0.001 MPa且读数不再变化，记录样品室压力 P_{r1} 。

6.4.3 关闭试样阀，向系统内缓慢充入氢气（氦气或氩气），使系统压力增加0.1MPa，记录系统压力 P_{d1} ；打开试样阀，稳定后记录样品室压力 P_{r2} 。

6.4.4 重复7.5.3操作5次~7次，得到 P_{ri} ($i=1, 2, 3, \dots$) P_{di} ($i=1, 2, \dots$)。样品室体积 V_2 按公式(1)计算：

$$V_2 = \frac{P_{di} - P_{ri+1}}{P_{ri+1} - P_{ri}} V_1 \dots \dots \dots (1)$$

式中：

P_d ——系统压力，单位为兆帕斯卡（MPa）；

P_{ri} ——样品室压力，单位为兆帕斯卡（MPa）；

V_1 ——系统体积，单位为立方厘米（ cm^3 ）。

结果保留两位有效数字，数值修约按照GB/T 8170规定执行。

6.5 样品的活化

6.5.1 将样品室和系统抽真空至不高于0.001 MPa，再将样品室升温至150℃，继续抽真空30 min，然后将样品室温度降低至40℃。

6.5.2 关闭试样阀，对系统充氢至设备允许最大压力的氢气，打开试样阀使样品与氢气进行充分反应，保持30min。

6.5.3 关闭试样阀，对系统抽真空至不高于0.001 MPa，再打开试样阀使样品放氢，保持20min。

6.5.4 将样品室升温至150℃，继续抽真空30 min，然后将样品室温度降低至40℃完成样品一次活化。

注：活化的温度、压力和次数取决于样品特性，保证样品完全活化。

6.6 PCI 曲线测试

遵照GB/T 29918的测试方法（体积法）测定样品在要求测试温度下（30℃~80℃）的P-C-I曲线，获得样品在要求测试温度下的吸氢平台压力 P_{ap} ；

注：若已知样品在要求测试温度下的吸氢平台压力 P_{ap} 可省略此步骤。

6.7 吸氢动力学测试

测定样品在要求测试温度下（30℃~80℃）的吸氢动力学曲线，获得样品在要求测试温度下吸氢饱和时间 t_a ；

注：若已知样品在要求测试温度下的吸氢饱和时间 t_a 可省略此步骤。

6.8 循环稳定性测试

6.8.1 将样品室稳定在要求的测试温度（温度范围30℃~80℃）。

6.8.2 对样品室和系统抽真空至不高于0.001 MPa。

6.8.3 设定吸氢系统初始压力 P_1 、吸氢平衡时间 t_1 、脱氢时间 t_2 （30min）和循环次数 n 。其中 P_1 按公式（2）计算， t_1 按公式（3）计算：

$$P_1 = \frac{P_2 \times (V_1 + V_2)}{V_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

P_2 ——吸氢过程样品室初始平衡压力（ $P_2 = P_{ap} + 3\text{MPa}$ ），单位为兆帕（MPa）；

V_1 ——系统体积，单位为立方厘米（ cm^3 ）；

V_2 ——样品室体积，单位立方厘米（ cm^3 ）。

$$t_1 = t_a + 15 \dots\dots\dots (3)$$

式中：

t_1 ——吸氢平衡时间，单位为分钟（min）；

t_a ——饱和吸氢时间，单位为分钟（min）；

结果保留两位有效数字，数值修约按照GB/T 8170规定执行。

6.8.4 启动测试程序进行测试。

6.8.5 测试结束后重新进行一次吸氢动力学测试，得到循环 n 次后试样的吸氢量 W_n 。

7 结果表示

试样的循环稳定性用容量保持率 S_n 来表示， S_n 通过公式（4）来计算：

$$S_n = \frac{W_n}{W_{\max}} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中：

S_n ——循环 n 次后容量保持率，单位为百分数（%）；

W_n ——循环 n 次数后试样的吸氢量，单位为质量百分数（wt%）；

W_{\max} ——试料吸/放氢循环过程中最大吸氢量，单位为质量百分数（wt%）。

8 精密度

8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值的差值不超过重复性限 (r)，超过重复性限 (r) 的情况不超过5%，重复性限 (r) 使用表1测得的数据按照GB/T 6379.2的规定求得。

表1 重复性限 (r)

测试项目	吸氢容量保持率 重复性限 (r) %	放氢容量保持率 重复性限 (r) %
100周容量保持率 S_n (%)	0.4	0.4

9 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 本标准号
- b) 鉴别试样的必要说明
- c) 测试时间
- d) 测定结果
- e) 本标准未规定的操作
- f) 可能影响结果的任何情况。

附录 A
(资料性)
起草单位和主要起草人

本文件起草单位：安泰环境工程技术有限公司、中科轩达新能源科技有限公司、内蒙古潮科气体科技有限公司

本文件主要起草人：XXXXX
