



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 29918—2023

代替 GB/T 29918—2013

## 稀土系储氢合金 压力-组成等温线 (PCI) 的测试方法

Rare earth-based hydrogen storage alloys—  
Test method for measurement of pressure-composition isotherm (PCI)

2023-08-06 发布

2024-03-01 实施

国家市场监督管理总局  
国家标准化管理委员会 发布

## 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。

本文件代替 GB/T 29918—2013《稀土系 AB<sub>5</sub> 型贮氢合金压力-组成等温线(PCI)的测定方法》，与 GB/T 29918—2013 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了适用范围：方法 1 体积法测定压力范围为“0.001 MPa~10 MPa”，增加了电化学测试方法的适用范围(见第 1 章，2013 年版的第 1 章)；
- b) 增加了方法 1 中试剂和材料的要求(见 4.3)；
- c) 增加了方法 1 中平行试验(见 4.5)；
- d) 更改了方法 1 的精密度的条款和数据(见 4.8，2013 年版的第 8 章)；
- e) 增加了“方法 2：电化学法”(见第 5 章)；
- f) 增加了测试报告中“可能影响结果的任何情况”[见第 6 章 k)，2013 年版的第 9 章]。

本文件由全国稀土标准化技术委员会(SAC/TC 229)提出并归口。

本文件起草单位：包头稀土研究院、内蒙古稀奥科贮氢合金有限公司、安泰环境工程技术有限公司、有研工程技术研究院有限公司、中稀(微山)稀土新材料有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、鄂尔多斯应用技术学院、广东省科学院资源利用与稀土开发研究所。

本文件主要起草人：徐津、王利、李宝犬、王永光、吉力强、苑慧萍、李军、于丽敏、朱晓梅、周庆、宋冠禹、申立汉、闫慧忠、杨帆、王威、蒋利军、张薇、牛晓薇、刘治平、吴岱丰、刘倩雯、刘晓鹏、周增林。

本文件于 2013 年首次发布，本次为第一次修订。

# 稀土系储氢合金

## 压力-组成等温线(PCI)的测试方法

警告——使用本文件的人员应具备正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者应具有一定的专业知识和技能并充分认识到不当的操作可能引起的气体泄漏、电流泄漏、火灾或其他严重后果。

### 1 范围

本文件规定了稀土系储氢合金的压力-组成等温线(PCI)测试方法。

本文件适用于稀土系储氢合金的压力-组成等温线(PCI)测试。

本文件包含 2 个测试方法:方法 1 体积法,测定压力范围:0.001 MPa~10 MPa;方法 2 电化学法,测定范围为平台压力低于当地大气压 0.01 MPa 的稀土系储氢合金。

### 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 3634.2 氢气 第 2 部分:纯氢、高纯氢和超纯氢

GB/T 4842 氩

GB/T 4844 纯氮、高纯氮和超纯氮

GB/T 6003.1—2022 试验筛 技术要求和检验 第 1 部分:金属丝编织网试验筛

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 7160 羰基镍粉

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 15676 稀土术语

GB/T 26412 金属氢化物-镍电池负极用稀土系 AB<sub>5</sub> 型贮氢合金粉

GB/T 31963 金属氢化物-镍电池负极用稀土镁系超晶格贮氢合金粉

YS/T 376 物理纯铂丝

YS/T 484 金属氢化物 镍电池负极用储氢合金 比容量的测定

### 3 术语和定义

GB/T 15676 界定的术语和定义适用于本文件。

### 4 方法 1:体积法

#### 4.1 方法提要

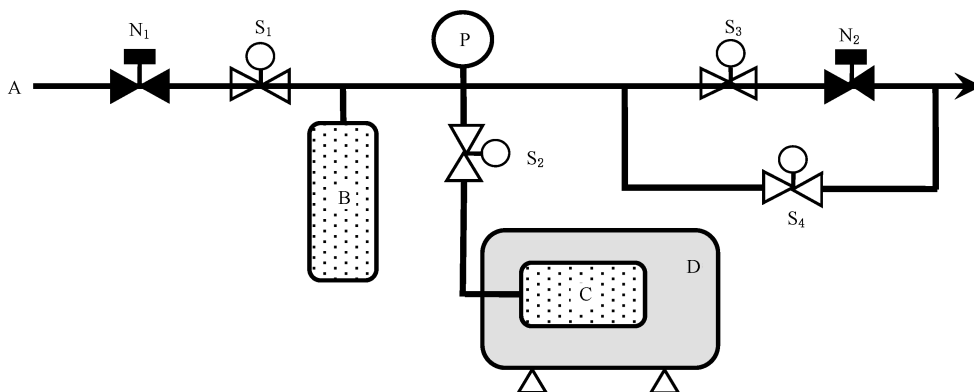
根据稀土系储氢合金在一定的压力和温度下可逆吸/放氢的特性,利用理想气体状态方程计算出在

不同的氢气压力下储氢合金晶体中氢的变化量  $\Delta w$ ，最终得到测试温度下储氢合金中氢含量(体积分数)与氢气压力变化的关系曲线。

## 4.2 仪器设备

### 4.2.1 压力-组成等温线(PCI)测试仪

最高测试温度  $\geq 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，精度  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；最高测试压力  $\geq 5\text{ MPa}$ ，精度  $0.001\text{ MPa}$ 。测试仪器的构造如图 1 所示。



标引符号说明：

- A —— 氢气源；
- B —— 储气瓶；
- P —— 压力表；
- C —— 样品室；
- D —— 控温设备(精度  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，允许控温误差  $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ )；
- $N_1, N_2$  —— 针型阀；
- $S_1, S_2, S_3, S_4$  —— 开关阀。

图 1 压力-组成等温线(PCI)测试仪

### 4.2.2 电子天平

分度值  $0.0001\text{ g}$ 。

## 4.3 试剂或材料

4.3.1 氢气：符合 GB/T 3634.2 中高纯氢的要求。

4.3.2 氦气：符合 GB/T 4844 中高纯氦的要求。

4.3.3 氩气：符合 GB/T 4842 中纯氩的要求。

## 4.4 试样

### 4.4.1 合金颗粒试样

取储氢合金锭试样，首先除去合金锭表面的氧化层，然后将其破碎后依次过  $1.7\text{ mm}$ (10 目)和  $0.3\text{ mm}$ (48 目)试验筛，取适量  $0.3\text{ mm}$ (48 目)筛上的试样备用。 $1.7\text{ mm}$ (10 目)和  $0.3\text{ mm}$ (48 目)试验筛的筛孔尺寸符合 GB/T 6003.1—2022 中 R40/3 分别为  $1.7\text{ mm}$  和  $0.3\text{ mm}$  的要求。注意试样破碎过程中要防止氧化。

#### 4.4.2 合金粉试样

将合金粉先后过 0.6 mm(28 目)和 0.075 mm(200 目)试验筛,取适量 0.075 mm(200 目)筛上的合金粉备用。其中 28 目和 200 目试验筛的筛孔尺寸符合 GB/T 6003.1—2022 中 R40/3 分别为 0.6 mm 和 0.075 mm 的要求。

#### 4.5 平行试验

称取两份试样(4.4)进行平行测定。

#### 4.6 测试步骤

##### 4.6.1 试料量

按照试样(4.4)体积填充率达到样品室容积的 5%~20%的要求,称取 2 g~5 g 试样(4.4),精确到 0.000 1 g。

##### 4.6.2 设备检漏试验

将样品室与测试仪器连接,然后向测试系统充入设备允许的最大压力的氩气或氦气,确保测试系统泄漏率 $\leq 1 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ 即可。

##### 4.6.3 样品室容积的测定

取装有惰性气体的标准容器,初始压力为  $P_1$ ,容积为  $V_1$ 。将标准容器与预先排真空的测试系统连接,接通共存后的压力为  $P_2$ ,系统管线的体积  $V_2$  按公式(1)计算,数值以立方厘米( $\text{cm}^3$ )表示。

$$V_2 = \frac{(P_1 - P_2)V_1}{P_2} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$P_1$ ——标准容器的初始压力,单位为兆帕(MPa);

$P_2$ ——标准容器与待测系统接通共存后的压力,单位为兆帕(MPa);

$V_1$ ——标准容器的容积,单位为立方厘米( $\text{cm}^3$ )。

然后将装有惰性气体的样品室(初始压力  $P_3$ )与测试系统连接,接通共存后的压力为  $P_4$ ,样品室的体积  $V_3$  按公式(2)计算,数值以立方厘米( $\text{cm}^3$ )表示。

$$V_3 = \frac{P_4 V_2}{P_3 - P_4} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$P_4$ ——样品室与测试系统连通后的压力,单位为兆帕(MPa);

$V_2$ ——系统管线的体积,单位为立方厘米( $\text{cm}^3$ );

$P_3$ ——样品室初始压力,单位为兆帕(MPa)。

通常采用测量 3 次取平均值的方法。

##### 4.6.4 参数设定

启动仪器,进入测试程序,输入测试所需的试样信息,设定活化条件和吸/放氢测试的截止压力。

##### 4.6.5 压力零点设定

将样品室抽真空,使其压力稳定在 0.001 MPa 以下,并将该状态设定为压力零点。

#### 4.6.6 活化处理

在设定的活化处理温度下抽真空,使系统压力达到压力零点,然后关闭开关阀  $S_2$ 、 $S_3$  和  $S_4$ ,打开针型阀  $N_1$  和开关阀  $S_1$  将设定压力的氢气导入测试系统内,待压力稳定后打开开关阀  $S_2$ ,使试样(4.4)与氢气充分反应,直到压力不再下降为止。然后抽真空脱气,使系统压力达到压力零点,完成试样的一次活化。活化的次数和活化过程是否需要加热取决于试样(4.4),如此方法无法活化,可适当提高活化温度,待活化后再恢复至测试温度。

#### 4.6.7 平衡化处理

在设定温度下使试样(4.4)反复进行吸/放氢气的操作,次数为3次~5次。以加快试样与氢气的反应速度和稳定试样的吸/放氢性能。

#### 4.6.8 PCI 测试

##### 4.6.8.1 测试要求

开始测试前系统真空度应达到压力零点以下,使平衡化处理后的试样完全恢复金属相,抽真空至压力零点,并确认恒温设备将温度恒定在设定值,温度范围  $25\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

##### 4.6.8.2 吸氢测试

吸氢测试步骤如下。

- 关闭开关阀  $S_2$ 、 $S_3$ 、 $S_4$  和针型阀  $N_2$ ,首先打开针型阀  $N_1$ ,然后通过控制开关阀  $S_1$  使氢气进入设备管线并达到设定压力值  $P_d$ 。
- 打开气压阀  $S_2$ ,样品室与设备管线连通,氢气开始与储氢合金试样发生反应。
- 待整个系统压力达到平衡压力  $P_r$  时(平衡过程中压力变化 $\leq 0.01\text{ MPa}$ ),记录平衡压力  $P_r$ 、样品室温度  $T_r$  和在此平衡压力下的氢含量  $w$ ,以  $\lg P_r$  对  $w$  作图,即得 PCI 吸氢曲线在该状态的测试点。其中  $P_r$  和  $T_r$  的数值作为测试下一个数据点的参考依据。
- 再次从 a) 开始重复操作,直至平衡压力  $P_r$  达到设定的截止压力。
- 取不低于 10 个点组成且明显有拐点的吸氢曲线。

##### 4.6.8.3 放氢测试

放氢测试步骤如下。

- 在吸氢测试结束后关闭开关阀  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_4$  和针型阀  $N_1$ ,首先打开针型阀  $N_2$ ,然后通过控制开关阀  $S_3$ ,使样品室以外的氢气压力降到设定值  $P_d$ 。
- 打开开关阀  $S_2$ ,样品室与设备管线连通,试样开始放氢。
- 待整个系统压力达到平衡压力  $P_r$  时(平衡过程中压力变化 $\leq 0.01\text{ MPa}$ ),记录平衡压力  $P_r$ 、样品室温度  $T_r$  和在此平衡压力下的氢含量(体积分数) $w$ ,以  $\lg P_r$  对  $w$  作图,即得 PCI 放氢曲线在该状态的测试点。其中  $P_r$  和  $T_r$  的数值作为测试下一个数据点的参考依据。
- 再次从 a) 开始重复操作,直至平衡压  $P_r \leq 0.005\text{ MPa}$ 。
- 取不低于 10 个点组成放氢曲线。

#### 4.7 试验数据处理



##### 4.7.1 测试数据计算方法

将数据代入公式(3)和公式(4)可分别计算出相对于储氢合金质量分数的变化量( $\Delta w$ )和氢原子数

与储氢合金原子比的变化量 $(\Delta \frac{H}{M})$ 。计算结果的有效数字保留到小数点后第3位。

$$\Delta w = \frac{201.6}{R_m} \left[ \left( \frac{P_d \times V_d}{T_d} + \frac{P_r' \times V_h}{T_h} + \frac{P_r' \times V_r}{T_r} \right) - P_r' \left( \frac{V_r}{T_r'} + \frac{V_h}{T_h'} + \frac{V_d}{T_d'} \right) \right] \dots\dots\dots (3)$$

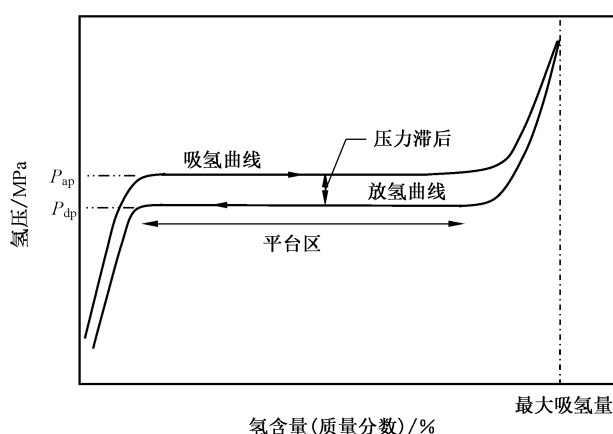
$$\Delta \frac{H}{M} = \frac{2}{RM} \left[ \left( \frac{P_d \times V_d}{T_d} + \frac{P_r' \times V_h}{T_h} + \frac{P_r' \times V_r}{T_r} \right) - P_r' \left( \frac{V_r}{T_r'} + \frac{V_h}{T_h'} + \frac{V_d}{T_d'} \right) \right] \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- $\Delta w$  ——吸入氢气质量相对于储氢合金的质量分数，%；
- $P_d$  ——测试系统内的平衡压力，单位为兆帕(MPa)；
- $V_d$  ——测试系统的容积，单位为立方厘米( $\text{cm}^3$ )；
- $P_r'$  ——试样吸/放氢前样品室内的平衡压力，单位为兆帕(MPa)；
- $V_h$  ——管线内的容积，单位为立方厘米( $\text{cm}^3$ )；
- $V_r$  ——样品室内的容积，单位为立方厘米( $\text{cm}^3$ )；
- $P_r'$  ——试样吸/放氢后样品室内的平衡压力，单位为兆帕(MPa)；
- $R$  ——气体常数，单位为焦每摩开( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )；
- $m$  ——试样质量，单位为克(g)；
- $T_d$  ——测试系统的标准温度，单位为开尔文(K)；
- $P_r'$  ——试样吸/放氢后样品室内的平衡压力，单位为兆帕(MPa)；
- $T_h$  ——试样吸/放氢前管线的温度，单位为开尔文(K)；
- $T_r$  ——试样吸/放氢前的温度，单位为开尔文(K)；
- $T_r'$  ——试样吸/放氢后的温度，单位为开尔文(K)；
- $T_h'$  ——试样吸/放氢后管线的温度，单位为开尔文(K)；
- $T_d'$  ——试样吸/放氢后测试系统的标准温度，单位为开尔文(K)；
- $\Delta \frac{H}{M}$  ——氢原子数与储氢合金原子数之比。

#### 4.7.2 PCI 曲线

根据 4.6.8.2 和 4.6.8.3 绘制 PCI 曲线图，如图 2。



标引符号说明：

- $P_{ap}$  ——试样吸氢平台压力，单位为兆帕(MPa)；
- $P_{dp}$  ——试样放氢平台压力，单位为兆帕(MPa)。

图 2 PCI 曲线图

4.7.3 特征参数取值

4.7.3.1 最大吸氢量

根据图 2,在吸氢曲线上试料在设定的最大测试压力下吸入氢气的最大质量分数,用  $w_{\max}$  表示。

4.7.3.2 吸/放氢平台压力

根据图 2,在吸/放氢曲线上氢含量等于 50% 时的氢气压力,分别用  $P_{\text{ap}}$  和  $P_{\text{dp}}$  表示。

4.7.3.3 滞后系数

根据图 2,吸/放氢平台的压力差,即  $P_{\text{ap}}$  和  $P_{\text{dp}}$  之差。用  $H_f$  表示,见公式(5)。

$$H_f = \ln\left(\frac{P_{\text{ap}}}{P_{\text{dp}}}\right) \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$P_{\text{ap}}$ ——吸氢平台压力,单位为兆帕(MPa);

$P_{\text{dp}}$ ——放氢平台压力,单位为兆帕(MPa)。

4.7.3.4 斜率因子

根据图 2,在放氢曲线上氢含量分别为  $75\%w_{\max}$  和  $25\%w_{\max}$  这两点之间的斜率,用  $F$  表示,见公式(6)。

$$F = \frac{\ln(P_{75\%}/P_{25\%})}{75\%w_{\max} - 25\%w_{\max}} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

$P_{75\%}$ ——放氢曲线上氢含量等于  $75\%w_{\max}$  时的氢气压力,单位为兆帕(MPa);

$P_{25\%}$ ——放氢曲线上氢含量等于  $25\%w_{\max}$  时的氢气压力,单位为兆帕(MPa)。

4.8 精密度

4.8.1 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( $r$ )使用在表 1 的测试温度下测得的数据按照 GB/T 6379.2 的规定求得,结果如表 1 所示。

表 1 重复性限( $r$ )

测试结果取值项目	测试温度	重复性限( $r$ )
最大吸氢量( $w_{\max}$ )	40 °C	0.08
	55 °C	0.08
	70 °C	0.08
吸氢平台压力	40 °C	0.04
	55 °C	0.04
	70 °C	0.06

表 1 重复性限( $r$ ) (续)

测试结果取值项目	测试温度	重复性限( $r$ )
放氢平台压力	40 °C	0.02
	55 °C	0.02
	70 °C	0.04
斜率因子	40 °C	0.02
	55 °C	0.04
	70 °C	0.04
滞后系数	40 °C	0.05
	55 °C	0.03
	70 °C	0.03

## 4.8.2 再现性



在再现性条件下获得的两次独立测试结果的差值不超过再现性限( $R$ ),超过再现性限( $R$ )的情况不超过 5%,再现性限( $R$ )使用表 2 的测试温度下测得的数据按照 GB/T 6379.2 的规定求得,结果如表 2 所示。

表 2 再现性限( $R$ )

测试结果取值项目	测试温度	再现性( $R$ )
最大吸氢量( $w_{\max}$ )	40 °C	0.10
	55 °C	0.09
	70 °C	0.09
吸氢平台压力	40 °C	0.08
	55 °C	0.08
	70 °C	0.10
放氢平台压力	40 °C	0.04
	55 °C	0.04
	70 °C	0.08
斜率因子	40 °C	0.05
	55 °C	0.05
	70 °C	0.05
滞后系数	40 °C	0.06
	55 °C	0.04
	70 °C	0.04

## 5 方法 2: 电化学法

### 5.1 方法提要

以储氢合金作负极, 烧结氢氧化亚镍作正极, 氢氧化钾水溶液作电解液, 组装开口三电极模拟电池测试系统。通过测量系统电动势, 计算储氢合金电极在一定放电容量下的平衡氢压, 通过充/放电容量计算电极的吸/放氢量, 得出储氢合金中氢含量随氢气压力变化的关系曲线。

### 5.2 仪器设备

5.2.1 电子天平: 分度值 0.000 1 g。

5.2.2 电压表: 0.5 级, 直流; 输入阻抗  $\geq 1 \text{ M}\Omega$ 。

5.2.3 电流表: 0.5 级, 直流; 输入阻抗  $\geq 1 \text{ M}\Omega$ 。

5.2.4 粉末压制成型模具: 规格尺寸  $\phi 15 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$ 。

5.2.5 小型压片机: 最大压力 40 MPa。

5.2.6 小型点焊机: 焊点面积  $1 \text{ mm}^2 \sim 2 \text{ mm}^2$ 。

5.2.7 水浴恒温槽: 控温精度  $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

5.2.8 充/放电测试仪性能如下:

- a) 直流电流范围: 2 mA ~ 1 A;
- b) 电流控制精度:  $\pm 1 \text{ mA}$ ;
- c) 直流电压范围: 10 mV ~ 5 V;
- d) 电压控制精度:  $\pm 5 \text{ mV}$ 。

### 5.3 试剂与材料

除非另有说明, 在分析中仅适用确认为分析纯及以上试剂和符合实验室 GB/T 6682 规定的三级水。

5.3.1 羰基镍粉: 符合 GB/T 7160 中 FNiT06 的要求。

5.3.2 泡沫镍: 孔隙率  $\geq 96\%$ , 孔数 100 PPI ~ 110 PPI, 面密度  $430 \text{ g/m}^2 \pm 25 \text{ g/m}^2$ , 厚度  $1.6 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$ , 长  $75 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$ , 宽  $24 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$ 。

5.3.3 金属镍带: 电池级, 厚度为  $0.1 \text{ mm} \pm 0.01 \text{ mm}$ , 宽度为  $4 \text{ mm} \pm 0.05 \text{ mm}$ , 长度为  $150 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$ 。

5.3.4 烧结氢氧化亚镍: 片状, 充/放电循环寿命不低于 1 000 次。

5.3.5 汞。

5.3.6 氧化汞。

5.3.7 隔膜: 纤维尼龙, 碱性电池用。

5.3.8 电解液: 6 mol/L 氢氧化钾溶液。称取 336 g 的氢氧化钾, 溶解在适量纯水中定容至 1 L, 配制出  $6 \text{ mol/L} \pm 0.05 \text{ mol/L}$  氢氧化钾水溶液, 密封储存备用。

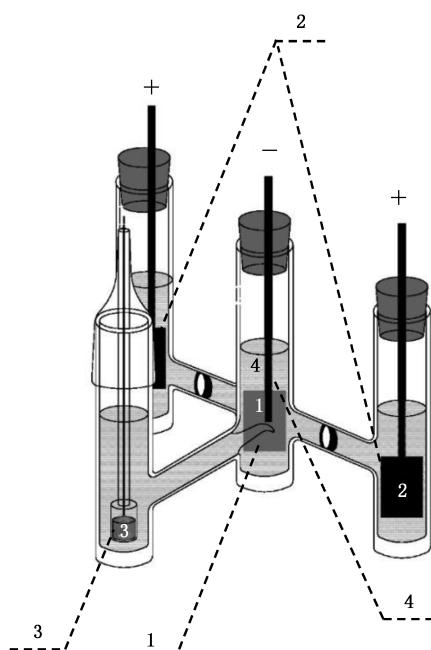
5.3.9 耐碱瓶塞。

5.3.10 铂丝: 符合 YS/T 376 中 WL Pt-1 的要求。

### 5.4 测试装置及说明

#### 5.4.1 开口三电极模拟电池测试装置

图 3 为开口三电极模拟电池测试装置示意图。



标引序号说明：

- 1——储氢合金工作电极；
- 2——烧结氢氧化亚镍辅助电极；
- 3——Hg/HgO 参比电极；
- 4——6 mol/L 氢氧化钾电解液。

图3 开口三电极模拟电池测试装置示意图

#### 5.4.2 测试装置说明

5.4.2.1 为便于储氢合金负极双面放电，提高放电效果，装置采用烧结氢氧化亚镍过量设计，采用两个辅助电极设计，并与储氢合金负极平行放置。

5.4.2.2 正、负极区域用隔膜或多孔石英砂隔开。

5.4.2.3 参比电极与工作电极以鲁金毛细管连接，鲁金毛细管用来消除液接电势、溶液电阻及电阻超电势，毛细管口与工作电极保持  $2\text{ mm} \pm 0.5\text{ mm}$  间距。

#### 5.4.3 辅助电极

辅助电极为烧结氢氧化亚镍电极 $[\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}]$ 。将烧结氢氧化亚镍电极片裁成 $(22.0\text{ mm} \pm 0.5\text{ mm}) \times (40.0\text{ mm} \pm 0.5\text{ mm})$ ，在烧结氢氧化亚镍电极片的短边中间处去掉部分氢氧化亚镍后漏出金属网状物，在金属网状物上点焊连接金属镍带(5.3.3)，引出连接点，制备出辅助电极。

#### 5.4.4 参比电极

氧化汞(Hg/HgO)电极，电解液为 6 mol/L 氢氧化钾水溶液。

制作方法：将汞(5.3.5)置于参比电极用玻璃试管底部并用氧化汞(5.3.6)覆盖，用铂丝连接金属镍带(5.3.3)，将铂丝(5.3.10)端插入液体汞中，金属镍带(5.3.3)引出做为导线用。加入电解液浸泡。新制备的参比电极需要静置浸泡不少于 24 h，可重复使用。

#### 5.5 试样

储氢合金粉，粒径 $\leq 0.150\text{ mm}$ 。

## 5.6 平行试验

称取两份试样(5.5)进行平行测定。

## 5.7 工作电极制备

### 5.7.1 称量

准确称取试样(5.5)0.200 0 g±0.020 0 g 精确至 0.000 1 g, 羰基镍粉(5.3.1)0.800 0 g±0.020 0 g 精确至 0.000 1 g, 在玛瑙研钵中混合均匀(混合时间不少于 3 min)。

### 5.7.2 压片

将混合后的样品(5.7.1)放入粉末压制成型模具(5.2.4)中, 在 20 MPa 的压力下保持 3 min, 得到  $\phi 15 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$ 、厚度  $1 \text{ mm} \pm 0.5 \text{ mm}$  的负极圆片, 再次称重, 根据公式(7)计算出活性物质的有效质量  $m_4$ , 数值以克(g)表示。

$$m_4 = m_3 \times \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

$m_3$ ——负极圆片的质量, 单位为克(g);

$m_1$ ——储氢合金粉试样的质量, 单位为克(g);

$m_2$ ——羰基镍粉的质量, 单位为克(g)。

注:  $m_4$  在 0.18 g~0.22 g 范围内视为有效试样。

### 5.7.3 包覆泡沫镍

将泡沫镍(5.3.2)对折, 将 5.7.2 中压制的负极圆片放在对折后的泡沫镍中间包覆, 使用小型压片机(5.2.5)在 1 MPa 的压力下保持 1 min, 保证泡沫镍紧密包覆住负极圆片, 负极圆片周边应有 2 mm~3 mm 的泡沫镍空边。

### 5.7.4 成型

泡沫镍(5.7.3)一 endpoint 焊的金属镍带(5.3.3)作为负极极耳, 图 4 为工作电极成型图。

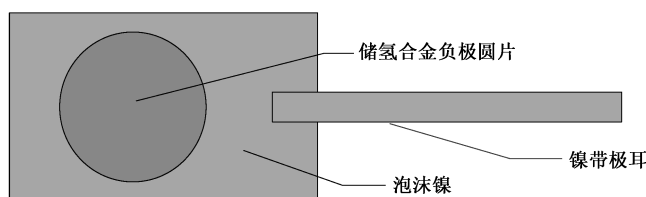


图 4 工作电极成型图

## 5.8 装配

### 5.8.1 装电极

装电极步骤如下:

- a) 将工作电极放置在测试装置(5.4.1)图 3 中位置 2, 极片中心正对鲁金毛细管口, 保持距离鲁金毛细管  $2 \text{ mm} \pm 0.5 \text{ mm}$ , 将金属镍带极耳引出测试装置;
- b) 将参比电极放置在测试装置(5.4.1)图 3 中位置 3, 参比电极侧面小圆孔正对鲁金毛细管, 引出

参比电极的极耳；

- c) 将两个辅助电极分别放置在测试装置(5.4.1)图3中位置1,将正极极耳引出测试装置。

### 5.8.2 加电解液

向测试装置(5.4.1)中加入电解液(5.3.8)至测试装置(5.4.1)高度2/3处并超出工作电极(5.7.4)的负极圆片、辅助电极(5.4.3)及参比电极(5.4.4)中侧面小圆孔。

### 5.8.3 固定极耳

将工作电极所在的测试装置(5.4.1)口与辅助电极所在的测试装置(5.4.1)口用耐碱瓶塞(5.3.9)堵住并固定极耳。

### 5.8.4 建立测试系统

将工作电极(5.7.4)的极耳与充/放电测试仪(5.2.8)相应负极的电流和电位导线连接,辅助电极(5.4.3)极耳与充/放电测试仪(5.2.8)相应的正极电流导线连接,参比电极与充/放电测试仪(5.2.8)的正极电位线连接,将测试装置(5.4.1)放置于恒温水浴槽中。

## 5.9 测试步骤

### 5.9.1 活化

将测试系统(5.8.4)保持在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 静置3h,设置充电电流密度 $65\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (稀土系超晶格合金电流密度设置为 $75\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ),充电6.0h;搁置10min;设置放电电流密度 $65\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (稀土系超晶格合金电流密度设置为 $75\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ),放电至相对于Hg/HgO参比电极的截止电位为 $-0.6\text{ V}$ ;搁置时间为10min;充放电循环5个周期~10个周期,以储氢合金获得最大放电比容量 $C_{\text{max}}$ 为准。

### 5.9.2 电量归零

将测试系统(5.8.4)恒流放电,设置放电电流 $12\text{ mA}$ ( $60\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ),放电截止电位 $-0.1\text{ V}$ 。

### 5.9.3 恒流充电

搁置10min;设置充电电流 $12\text{ mA}$ ( $60\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ),充电时间为10min;搁置15min;重复以上充电步骤,重复次数 $N$ 根据材料的最大放电比容量 $C_{\text{max}}$ 采用公式(8)来计算。

$$N = \frac{C_{\text{max}} \times (1 + 0.2)}{60} \times \frac{60}{10} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

$N$  —— 充电重复次数;

$C_{\text{max}}$  —— 最大放电比容量。

### 5.9.4 恒流放电

设置放电电流 $12\text{ mA}$ ( $60\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ),放电时间为10min,放电后搁置15min;重复以上放电步骤,重复次数与恒流充电(5.9.3)次数相同。

### 5.9.5 电位和容量

#### 5.9.5.1 充电电位和容量

通过测试软件导出每个搁置周期的平衡电位和每个充电周期的容量,计算每个充电周期的累计容

量。如：第一个充电周期容量记为  $C_1$ ，第二个充电周期的容量记为  $C_2$ ，则第一个充电周期累计容量为  $C_1$ ，第二个充电周期累计容量为  $C_1 + C_2$ ，依此类推直至达到试样的最大放电比容量  $C_{max}$ 。

5.9.5.2 放电电位和容量

通过测试软件导出每个搁置周期的平衡电位和每个放电周期的容量，计算放电容量总和  $C_d$ ，然后计算每个放电周期累计放电剩余容量。如：第一个放电周期容量记为  $C_{d1}$ ，第二个放电周期容量记为  $C_{d2}$ ，则第一个放电周期累计放电剩余容量为  $C_d - C_{d1}$ ，第二个放电周期累计放电剩余容量为  $C_d - C_{d1} - C_{d2}$ ，依此类推。

5.9.6 试验数据处理

将获得的充电电位和容量(5.9.5.1)、放电电位和容量(5.9.5.2)参照附录 A 进行换算，分别得出吸/放氢过程的氢压和相应的吸氢量，绘制 PCI 曲线图，见图 2。

5.9.7 特征参数取值

5.9.7.1 最大吸氢量

根据图 2，在吸氢曲线上选取达到试料最大放电比容量  $C_{max}$  计算的吸氢量，用  $w_{max}$  表示。

5.9.7.2 放氢平台压力

根据图 2，在放氢曲线上氢含量等于  $50\%w_{max}$  时的氢气压力，用  $P_{dp}$  表示。

5.9.7.3 滞后系数

根据图 2，吸/放氢平台的压力差，即  $P_{ap}$  和  $P_{dp}$  之差。用  $H_f$  表示，见公式(9)。

$$H_f = \ln\left(\frac{P_{ap}}{P_{dp}}\right) \dots\dots\dots(9)$$

式中：

$P_{ap}$ ——吸氢平台压力，单位为兆帕(MPa)；

$P_{dp}$ ——放氢平台压力，单位为兆帕(MPa)。

5.9.7.4 斜率因子

根据图 2，在放氢曲线上氢含量分别为  $75\%w_{max}$  和  $25\%w_{max}$  这两点之间的斜率，用  $F$  表示，见式(10)。

$$F = \frac{\ln\left(\frac{P_{75\%}}{P_{25\%}}\right)}{75\%w_{max} - 25\%w_{max}} \dots\dots\dots(10)$$

式中：

$P_{75\%}$ ——放氢曲线上氢含量等于  $75\%w_{max}$  时的氢气压力，单位为兆帕(MPa)；

$P_{25\%}$ ——放氢曲线上氢含量等于  $25\%w_{max}$  时的氢气压力，单位为兆帕(MPa)。

5.10 精密度

5.10.1 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( $r$ )采用在  $40 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$  温度下测得的数据按照 GB/T 6379.2 的规定求



得,结果如表 3 所示。

表 3 重复性限( $r$ )

测试结果取值项目	重复性限( $r$ )
最大吸氢量	0.03
放氢平台压力	0.01
斜率因子	0.34
滞后系数	0.07

### 5.10.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的差值不超过再现性限( $R$ ),超过再现性限( $R$ )的情况不超过 5%,再现性限( $R$ )采用在  $40\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  温度下测得的数据按照 GB/T 6379.2 的规定求得,结果如表 4 所示。



表 4 再现性限( $R$ )

测试结果取值项目	再现性限( $R$ )
最大吸氢量	0.03
放氢平台压力	0.01
斜率因子	0.40
滞后系数	0.08

## 6 试验报告

测试报告应包括以下内容:

- a) 测试方法和本文件编号;
- b) 样品名称;
- c) 活化条件;
- d) 氢气纯度;
- e) 测试温度;
- f) 压力-组成等温线;
- g) 最大吸氢量、放氢平台压力、滞后系数、斜率因子;
- h) 测试日期;
- i) 测试人员;
- j) 其他必要事项;
- k) 可能影响结果的任何情况。

附录 A

(资料性)

电化学法 氢压和容量的换算

A.1 氢压的换算

平衡电极电位  $E_{eq}$  的单位为 V(负极电位取负值,如  $-0.925$  V),氢压  $P_{H_2}$  的单位为 MPa。

换算公式(40 °C)如公式(A.1)所示:

$$P_{H_2} = 10^{-(E_{eq}+0.9270)/0.0311-1} \dots\dots\dots (A.1)$$

A.2 吸氢量的换算

充电过程金属氢化物的吸氢质量分数( $w$ )根据公式(A.2)进行计算:

$$w = \frac{3.6(C_1 + C_2 + \dots + C_i) \times M_H}{F} = \frac{3.6(C_1 + C_2 + \dots + C_i) \times M_H}{96\,485} \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

- $w$  —— 吸氢质量分数;
- $F$  —— 法拉第常数;
- $C_i$  —— 第  $i$  次充电容量,单位为毫安时每克(mAh/g);
- $M_H$  —— 氢的相对原子质量。

放电过程金属氢化物的吸氢质量分数( $w$ )根据公式(A.3)进行计算:

$$w = \frac{3.6(C_d - C_{d1} - C_{d2} - \dots - C_{di}) \times M_H}{F} = \frac{3.6(C_d - C_{d1} - C_{d2} - \dots - C_{di}) \times M_H}{96\,485} \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

- $w$  —— 吸氢质量分数;
- $F$  —— 法拉第常数;
- $C_d$  —— 累计总放电容量,单位为毫安时每克(mAh/g);
- $C_{di}$  —— 第  $i$  次放电容量,单位为毫安时每克(mAh/g);
- $M_H$  —— 氢的相对原子质量。