ICS 71.040.50
CCS G 04

中华人民共和国国家标准

GB/T 44007—2024

纳米技术
纳米多孔材料储氢量测定
气体吸附法

Nanotechnologies—Measurement of the hydrogen storage capacity of nanoporous materials—Gas adsorption method

2024-04-25 发布　　2024-08-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会　发布

目　　次

前言 …… Ⅲ
引言 …… Ⅳ
1　范围 …… 1
2　规范性引用文件 …… 1
3　术语和定义 …… 1
4　原理 …… 2
5　试剂或材料 …… 3
6　仪器设备 …… 3
7　测量步骤 …… 4
8　储氢量计算 …… 4
9　不确定度影响因素 …… 6
10　试验报告 …… 6
附录A（资料性）　纳米多孔材料储氢量测定示例 …… 7
参考文献 …… 9

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

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。

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。

本文件由中国科学院提出。

本文件由全国纳米技术标准化技术委员会(SAC/TC 279)归口。

本文件起草单位：国家纳米科学中心、北京国氢中联氢能科技研究院有限公司、浙江师范大学、中国计量大学、贝士德仪器科技(北京)有限公司、国仪量子(合肥)技术有限公司、麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司、广东省科学院新材料研究所、金铠仪器(大连)股份有限公司、中国合格评定国家认可中心、中国计量科学研究院、北京市科学技术研究院分析测试研究所(北京市理化分析测试中心)、安泰科技股份有限公司、壳牌(中国)有限公司、北京粉体技术协会。

本文件主要起草人：闫晓英、刘聪敏、毛立娟、代伟、于明州、柳剑峰、黄卉、熊雯、王娟、谭立新、钟华、王宁、王海、高原、李艳萍、付鑫、周素红、高洁、王孝平、郭延军、葛广路、李旭娟、刘玮、万燕鸣。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

引　言

安全、高效储氢技术突破是氢能实现快速、健康发展的重要环节。储氢技术包括气态储氢、液态储氢和固态储氢。在储氢技术中固态储氢的能量密度高、操作容易、运输方便、成本低、安全程度高，极具发展潜力。气体吸附法固态储氢是指材料能可逆地吸收或吸附原子态的氢和分子态的氢气，用化学或物理的方法压缩氢到高的储氢密度，被认为是目前最安全有效的储氢方式。

本文件关注的是固态储氢中的物理储氢方法，材料和氢气之间为物理吸附，两者之间的作用力为范德华力。氢的临界温度是－240 ℃，即使是液氮温度下的吸附，氢气也处于超临界状态，不会发生凝结。研究发现氢气在超临界状态下只能发生单分子层吸附，故吸附量与吸附剂的比表面积成正比，因此具有高比表面积的纳米多孔材料成为很有竞争力的储氢材料。

随着纳米材料，特别是纳米多孔材料在储氢领域的研究发展，准确测量材料的储氢量非常重要。目前储氢量测量没有统一的方法。本文件描述的气体吸附法测定储氢量的方法将为纳米多孔材料储氢量的准确测量及相互比较提供方法依据。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

纳米技术
纳米多孔材料储氢量测定
气体吸附法

警告：使用本文件的人员应有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。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。宜配备防护手套、坚固的眼罩和脸罩用来安全地处理突发的液氮等液体介质溅出情况。氢气的安全要求应符合 GB 4962—2008 以及 GB/T 3634.1—2006 第 6 章的规定。

1 范围

本文件描述了测定纳米多孔材料储氢量的静态容量气体吸附的方法。

本文件适用于以物理吸附储氢的碳材料、沸石、金属有机框架材料、多孔有机聚合物等纳米多孔材料储氢量的测定。其他多孔材料储氢量的测定也可参照使用。

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 3634.1—2006 氢气 第 1 部分 工业氢

GB 4962—2008 氢气使用安全技术规程

GB/T 5314 粉末冶金用粉末 取样方法

GB/T 19587 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积

GB/T 21650.3 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布与孔隙度 第 3 部分：气体吸附法分析微孔

GB/T 24499 氢气、氢能与氢能系统术语

GB/T 30544.4 纳米科技 术语 第 4 部分：纳米结构材料

ISO 8213 工业用化学品 取样技术 从粉体到粗糙块体不同形状颗粒的固体化学品（Chemical products for industrial use—Sampling techniques—Solid chemical products in the form of particles varying from powders to coarse lumps）

3 术语和定义

GB/T 19587、GB/T 21650.3、GB/T 24499、GB/T 30544.4 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

纳米多孔材料 nanoporous material

存在纳米孔的固体材料。

[来源：GB/T 30544.4—2019，3.4]

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

3.2

微孔　micropore

孔尺寸小于或约等于 2 nm 的孔。

[来源:GB/T 19587—2017,3.15]

3.3

物理吸附　physisorption

吸附质的弱键合,通过压力或温度的微小变化而可逆的吸附。

[来源:GB/T 21650.3—2011,3.12,有修改]

3.4

物理吸附储氢　hydrogen storage by physisorption

利用物理吸附原理,将氢气吸附在高比表面多孔材料中的储存方式。

[来源:GB/T 24499—2009,4.4]

3.5

储氢量　hydrogen storage capacity

在一定温度和压力下,单位质量或体积的材料吸附氢气的量。

注 1:常用质量分数表示,单位为%,见 8.1.5。

注 2:其他常用单位为 $kg \cdot kg^{-1}$、$mol \cdot kg^{-1}$、$kg \cdot m^{-3}$、$mol \cdot m^{-3}$。

4　原理

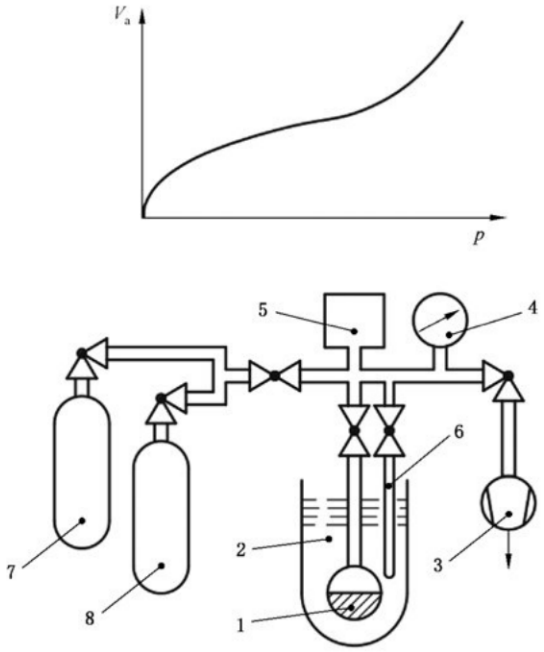
4.1　概述

一般通过测定吸附等温线来得到氢气吸附量,并据此计算出储氢量。吸附等温线的测量原理是,在恒定温度下,将纳米多孔材料置于高纯氢气气氛中,待达到吸附平衡后测定氢气的平衡压力,并计算得出该平衡压力下的氢气吸附量。

4.2　静态容量法

在静态容量法中,将已知量的吸附气体通入处于吸附温度下的装有吸附材料的样品管中(见图 1)。在有限的固定容积中,因样品开始吸附气体导致气压下降,直到吸附达到平衡。在平衡压力下被吸附的气体量是投入样品管的气体量与仍然保留为气相的气体量之差。测量系统压力的同时还应测量体积和温度。体积通过惰性气体如氦气的气体膨胀来测定。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载



标引说明：

V_a ——比吸附体积(标准状况)，单位为立方米每克（$m^3 \cdot g^{-1}$）；

p ——平衡吸附压力，单位为帕斯卡(Pa)。

1 ——样品；

2 ——恒温装置；

3 ——真空系统；

4 ——压力计；

5 ——气体量管；

6 ——饱和压力管(可选)；

7 ——吸附气体(氢气)；

8 ——测量自由空间的气体(如氦气)。

图 1 静态容量法示意图

5 试剂或材料

5.1 氦气，纯度≥99.999%(体积分数)。

5.2 氮气，纯度≥99.999%(体积分数)。

5.3 氢气，纯度≥99.999%(体积分数)。

6 仪器设备

6.1 物理吸附仪

6.1.1 符合本文件规定的温度和压力测量范围和测量原理的物理吸附仪均适用。通常吸附试验温度范围：(−196～50)℃，测量压力范围：(0～20 000)kPa。

6.1.2 真空度不低于 1 Pa，压力传感器准确度±0.15%，气体量管温度传感器准确度±0.1 ℃，恒温装置温度准确度±0.1 ℃。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

6.1.3 加热套和其他样品预处理装置，控温范围：室温～400 ℃，准确度±5 ℃。

6.2 分析天平

称量样品质量的分析天平分度值为 0.1 mg。

7 测量步骤

7.1 取样

7.1.1 样品的取样量宜考虑样品量与系统体积的比值以及压力传感器的准确度，能够精确确定样品储氢量。

7.1.2 若样品为大批量样品，按照 GB/T 5314 或 ISO 8213 的规定取样，所取样品均匀，有代表性。

7.2 脱气与称重

7.2.1 通过脱气除去样品表面的物理吸附物质，同时宜避免样品结构和性质被破坏。脱气的最高温度，即样品性质保持稳定的最高温度，可通过热重分析、光谱法或使用不同的脱气温度和时间的尝试法来确定。采用真空处理时，真空度达到约 1 Pa 或更低时即可。脱气加热完成后将样品管自然冷却到室温。由于在低气压下样品管内热导率降低，样品温度需要一些时间才能达到平衡。对于敏感的样品，宜通过控制脱气速率以及加热速率，避免材料孔结构发生变化及样品扬析。

7.2.2 测量前准确称量空管的质量，脱气完成后回填保护性气体，称量空管和样品的总质量，空管和样品的总质量扣除空管的质量即为脱气后样品的质量，样品质量精确至 0.1 mg。空样品管宜在相同的脱气条件下脱气 0.5 h 以上，完成脱气后回填保护性气体。原位脱气时测量完成并抽真空脱附后回填保护性气体。

7.3 吸附等温线测量

7.3.1 漏气检查

在测量之前应确保在测量压力条件下仪器无泄漏。用压力保持试验进行检查时，系统在最高工作压力下，30 min 内的压降应不大于最高工作压力的 0.1%。另一种检查方法为在系统抽真空后应保证 10 min 内系统增压不超过 20 Pa。

7.3.2 氢气等温线的测量

7.3.2.1 设定绝对压力采样点，压力点的数量以可分辨出等温线的形状为宜。

7.3.2.2 相对平衡时间间隔至少 10 s。

7.3.2.3 设定自由空间在吸附等温线完成之后测量，避免氦气污染。在进行样品分析和自由空间测量过程中，尽量保持样品管处于测量温度的体积稳定。

7.3.2.4 测量条件设定完毕后，开始测量，全部采样点测量完成后，测量结束。

8 储氢量计算

8.1 静态容量法计算

8.1.1 初步吸附过程的氢气吸附量通过公式(1)计算：

$$\Delta n = \frac{p_i V_1}{Z_{i,T_{sys}} R T_{sys}} - \frac{p_f V_1}{Z_{f,T_{sys}} R T_{sys}} - \frac{p_f V_2}{Z_{f,T_{sam}} R T_{sam}} \quad \cdots\cdots(1)$$

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

式中：

Δn ——初步测量氢气吸附量，单位为摩尔(mol)；

p_i ——单步吸附起始压力，单位为帕斯卡(Pa)；

p_f ——单步吸附平衡压力，单位为帕斯卡(Pa)；

V_1 ——图 1 中气体量管的体积，单位为立方米(m^3)；

V_2 ——图 1 中样品管的自由空间，单位为立方米(m^3)；

$Z_{i,T_{sys}}$ ——在 p_i 压力下，温度 T_{sys} 时的氢气压缩因子；

$Z_{f,T_{sys}}$ ——在 p_f 压力下，温度 T_{sys} 时的氢气压缩因子；

$Z_{f,T_{sam}}$ ——在 p_f 压力下，温度 T_{sam} 时的氢气压缩因子；

R ——理想气体常数(=8.314)，单位为焦耳每摩尔开尔文($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)；

T_{sys} ——气体量管所在的测量系统的温度，单位为开尔文(K)；

T_{sam} ——样品管的温度，单位为开尔文(K)。

8.1.2 经过 m 个吸氢步骤后，氢气的累加吸附量通过公式(2)计算：

$$n_m = \sum_{j=1}^{m}\left[\frac{p_{f,j-1}V_2}{Z_{f,j-1,T_{sam}}RT_{sam}} + \frac{p_{i,j}V_1}{Z_{i,j,T_{sys}}RT_{sys}} - \frac{p_{f,j}V_1}{Z_{f,j,T_{sys}}RT_{sys}} - \frac{p_{f,j}V_2}{Z_{f,j,T_{sam}}RT_{sam}}\right] \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：

n_m ——氢气累加吸附量，单位为摩尔(mol)；

$p_{f,j-1}$ ——吸附等温线在 $j-1$ 点的最终压力，单位为帕斯卡(Pa)；

V_2 ——图 1 中样品管的自由空间，单位为立方米(m^3)；

V_1 ——图 1 中气体量管的体积，单位为立方米(m^3)；

$p_{i,j}$ ——吸附等温线在 j 点的起始压力，单位为帕斯卡(Pa)；

$p_{f,j}$ ——吸附等温线在 j 点的最终压力，单位为帕斯卡(Pa)；

$Z_{f,j-1,T_{sam}}$ ——氢气在 $p_{f,j-1}$ 压力下，温度 T_{sam} 时的氢气压缩因子；

$Z_{i,j,T_{sys}}$ ——在 $p_{i,j}$ 压力下，温度 T_{sys} 时的氢气压缩因子；

$Z_{f,j,T_{sys}}$ ——在 $p_{f,j}$ 压力下，温度 T_{sys} 时的氢气压缩因子；

$Z_{f,j,T_{sam}}$ ——在 $p_{f,j}$ 压力下，温度 T_{sam} 时的氢气压缩因子；

R ——理想气体常数(=8.314)，单位为焦耳每摩尔开尔文($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)；

T_{sys} ——气体量管所在的测量系统的温度，单位为开尔文(K)；

T_{sam} ——样品管的温度，单位为开尔文(K)。

8.1.3 氢气压缩因子宜参照 NIST 标准数据库或利用维里方程计算得出。

8.1.4 在实际测量时，并不是 V_2 内所有的温度都和样品温度一样，需要测量冷区容积 V_2 和热区容积的 V_2，对公式(1)和公式(2)修改后计算，详细计算过程参见 GB/T 21650.2—2008 中 9.4 的规定。

8.1.5 静态容量法储氢量可通过公式(3)计算：

$$C_{wt\%} = \frac{V_a M_H}{V_0} \times 100\% \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：

$C_{wt\%}$ ——储氢量质量分数；

V_a ——比吸附体积(标准状况)，单位为立方米每克($m^3 \cdot g^{-1}$)；

M_H ——氢气摩尔质量，单位为克每摩尔($g \cdot mol^{-1}$)；

V_0 ——标准状况下理想气体摩尔体积，单位为立方米每摩尔($m^3 \cdot mol^{-1}$)。

注 1：V_a 和 V_0 的比值即为氢气累加吸附量 n_m。

注 2：公式(3)有多种变形，对应的单位也不同，储氢量的其他常用单位见 3.5 注 2。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

8.2 储氢量测定示例

静态容量法测定材料储氢量的示例见附录 A。

9 不确定度影响因素

储氢量不确定度的主要来源有：天平准确度、压力传感器准确度、温度传感器准确度、吸附量测量重复性及准确度。

10 试验报告

试验报告应包括但不限于以下内容：

a) 本文件编号；
b) 实验室、设备型号、操作者、检测日期；
c) 样品标识(样品的特征)，例如：样品来源、化学成分、纯度、取样方法、样品细分；
d) 样品预处理和脱气条件，如真空脱气，脱气温度和时间；
e) 脱气后样品的质量；
f) 吸附气体；
g) 吸附等温线，测量温度；
h) 一定压力和一定温度下的储氢量；
i) 用于仪器性能测量和结果验证的有证标准样品或实验室用标样。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

附 录 A
（资料性）
纳米多孔材料储氢量测定示例

A.1 低压静态容量法测定材料储氢量

实验样品：5A 分子筛材料。

仪器：低压物理吸附仪。

实验内容：5A 分子筛材料的储氢量测量。

实验地点：Micromeritics 亚太中心演示实验室。

实验分析方法：低压静态容量法。

测量绝对压力范围：(0～120)kPa；测量温度：－196 ℃。

样品质量：1.254 2 g。

储氢量-压力等温线见图 A.1，在绝对压力 100 kPa，测量温度－196 ℃下，石墨烯-杂多酸复合材料的储氢量质量分数为 1.25%。

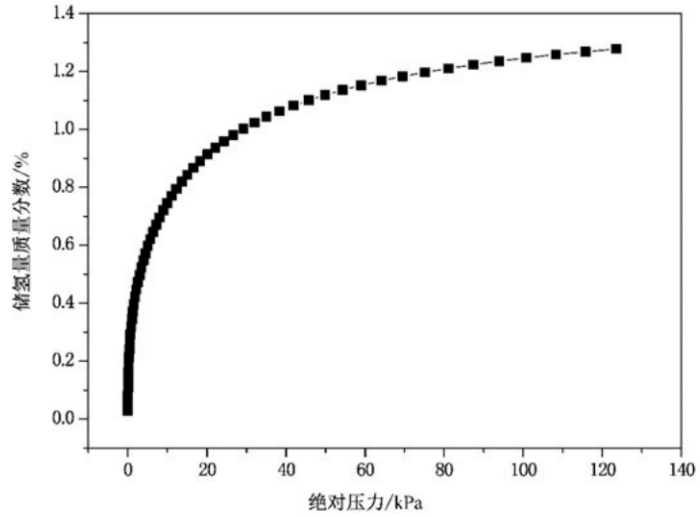


图 A.1 5A 分子筛材料的储氢量-压力等温线

A.2 高压静态容量法测定材料储氢量

A.2.1 高压静态容量法测定 CaLSX 分子筛材料储氢量

实验样品：CaLSX 分子筛材料。

仪器：高压物理吸附仪。

实验内容：CaLSX 分子筛材料的储氢量测量。

实验地点：国仪量子(合肥)吸附应用中心。

实验分析方法：高压静态容量法。

测量绝对压力范围：(0～3 500)kPa；测量温度：5 ℃。

样品质量：2.059 8 g。

储氢量-压力等温线见图 A.2，在绝对压力 3 500 kPa，测量温度 5 ℃下，CaLSX 分子筛材料的储氢量质量分数为 0.19%。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

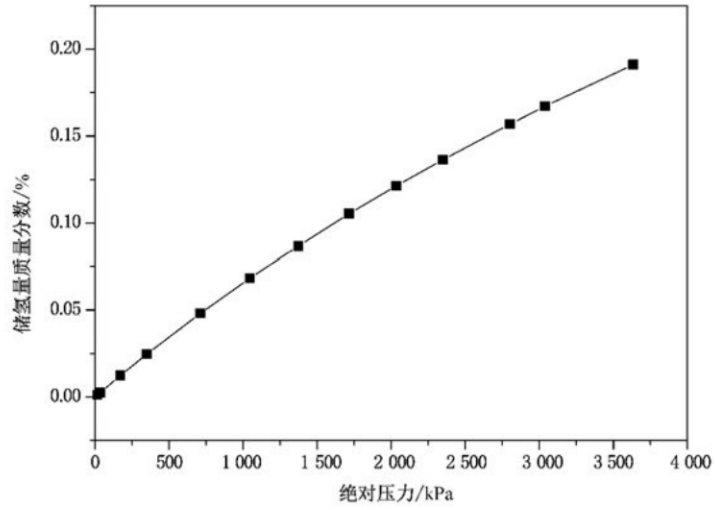


图 A.2　CaLSX 分子筛材料的储氢量-压力等温线

A.2.2　高压静态容量法测定 LiX 分子筛材料储氢量

实验样品：LiX 分子筛材料。

仪器：高压物理吸附仪。

实验内容：LiX 分子筛材料的储氢量测量。

实验地点：贝士德仪器科技(北京)应用实验室。

实验分析方法：高压静态容量法。

测量绝对压力范围：(0～3 500)kPa；测量温度：25 ℃。

样品质量：2.001 5 g。

储氢量-压力等温线见图 A.3，在绝对压力 3 500 kPa，测量温度 25 ℃下，LiX 分子筛材料的储氢量质量分数为 0.12%。

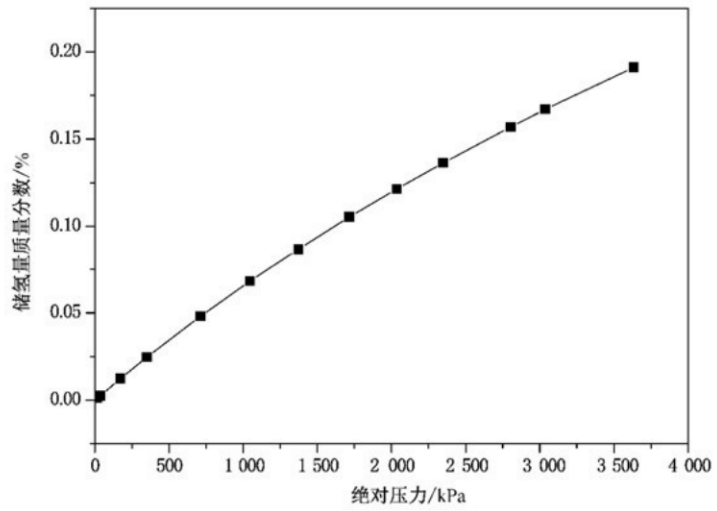


图 A.3　LiX 分子筛材料的储氢量-压力等温线

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

参 考 文 献

[1] GB/T 21650.2 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第2部分:气体吸附法分析介孔和大孔

[2] Darren P. Broom. Hydrogen Storage Materials. The Characterization of Their Storage Properties, Springer London: 2011

[3] 袁权.能源化学进展[M]. 北京:化学工业出版社,2005.

[4] Zhou L, Zhou YP, LiM, etal. Langmuir, 2000, 16(14): 5955-5959.

[5] 辛勤,罗孟飞. 现代催化研究方法[M]. 北京:科学出版社,2009.

[6] http://www.nist.gov/srd/nist23.cfm.

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
纳米技术
纳米多孔材料储氢量测定
气体吸附法
GB/T 44007—2024
*
中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)
网址:www.spc.net.cn
服务热线:400-168-0010
2024 年 4 月第一版
*
书号:155066·1-76105

版权专有 侵权必究

GB/T 44007-2024

粉体圈 www.360powder.com 标准下载