

团 体 标 准

T/BYXT 167-2026

稀土高能金属有机框架储氢材料技术要求

Technical requirements for rare earth high-energy metal organic framework hydrogen
storage materials

(征求意见稿)

2026-XX-XX 发布

2026-XX-XX 实施

包头市白云鄂博矿区市场监督管理局
包头市白云鄂博矿区工信和科技局 发布
包头市白云鄂博矿区稀土产业标准化协会

目 次

前言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 分类与牌号	2
4.1 分类	2
4.2 牌号表示方法	2
5 技术要求	2
5.1 化学成分	2
5.2 物理性能	3
5.3 储氢性能	4
5.4 安全与环保要求	4
5.5 外观质量	4
6 试验方法	4
6.1 化学成分分析	5
6.2 物理性能测试	5
6.3 储氢性能测试	5
6.4 安全性能测试	5
6.5 碳足迹核算	5
7 检验规则	5
7.1 组批	5
7.2 取样	6
7.3 检验分类	6
7.4 判定规则	6
8 标志、包装、运输、贮存	6
8.1 标志	6
8.2 包装	6
8.3 运输	7
8.4 贮存	7
9 质量证明书	7
附录 A（规范性附录）	8
A.1 工艺参数范围	8
A.2 在线监测要求	8
附录 B（资料性）	9
B.1 XPS 深度剖析法	9
B.2 STEM-EDS 线扫描法	9
附录 C（资料性）	10
C.1 危险性概述	10

C.2 急救措施	10
C.3 消防措施	10
C.4 泄漏应急处理	10

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。

本文件由包头市稀谷科技有限公司提出。

本文件由包头市白云鄂博矿区稀土产业标准化协会归口。

本文件起草单位：包头市检验检测中心、呼和浩特海关技术中心、包头市白云鄂博矿区市场监督管理局、包头市白云鄂博矿区工信和科技局、包头市稀谷科技有限公司、内蒙古圣飞运营科技有限公司、北京飞创世桥文化科技有限公司、北京炎黄医养科技有限公司、北京稀造科技有限公司、北京稀谷科技有限公司、三河悟筛健康科技有限公司、内蒙古稀都酒店管理有限公司、内蒙古沸石山生物科技集团有限责任公司、内蒙古润蒙稀超矿科技有限公司、乌拉特前旗石山矿业有限公司、内蒙古蒙稀超分子材料科技有限公司、内蒙古白庙子鸿雁农牧业生态科技发展有限公司、内蒙古稀都科技发展有限公司、吉安稀谷科技产业有限公司、包头市白云鄂博矿区稀土新材料和产业应用研究院、包头市白云鄂博矿区稀土产业标准化协会。

本文件主要起草人为：侯权恒、李信福、焦智斌、侯照东、陈媛媛、段羚、王霄鹏、吴天相、李波、延涵、张晓毅、李永滔、白夜明、王丽、赵艳霞、侯倩文、郝广诚、李荣腾、周泉书、任渊、尹志军、王振洲、白瑞、王鸿宇、石晓丽、莘俊莲、张沛宇、崔晓宇、刘雨、冶建荣、张丽华、湛军平、王强、那剑、袁玉静、张文权、韩乐、武小丽、敖日格乐、李明、王乐、池慧。

本文件为首次发布。

稀土高能金属有机框架储氢材料技术要求

1 范围

本文件规定了稀土高能金属有机框架（RE-MOFs）储氢材料的术语定义、分类与牌号、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存及质量证明书。

本文件适用于采用超临界二氧化碳辅助电致气相沉积（scCO₂-EVD）工艺制备的、以稀土元素（La、Ce、Y 等）为功能掺杂剂的金属有机框架储氢材料，主要用于车载固态储氢、加氢站低压储氢及便携式氢能电源等领域。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 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 3634.2 氢气 第2部分：纯氢、高纯氢和超纯氢

GB/T 19596 电动汽车术语

GB/T 34499 汽车用空气过滤器

GB/T 37244 质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气

GB/T 40060 液氢贮存和运输技术要求

GB/T 43252 燃料电池电动汽车能量消耗量及续航里程试验方法

T/BYXT 001 稀土产业术语与定义

ISO 14687 氢燃料质量规范（Hydrogen fuel quality—Product specification）

ISO 16111 可运输气体储氢装置（Transportable gas storage devices）

ASTM D4641 计算催化剂的比表面积和孔径分布的标准实践

3 术语和定义

下列术语和定义中的内容适用于本文件。

3.1

稀土高能金属有机框架储氢材料 Rare Earth-enhanced High-energy Metal-Organic Frameworks for Hydrogen Storage

以过渡金属（Zn、Cu、Zr 等）为节点、有机配体（对苯二甲酸、均苯三甲酸等）为连接体，通过稀土元素（La、Ce、Y、Nd 等）双模态掺杂及配体缺失缺陷工程改性，具有超高比表面积（>2000m²/g）和优异储氢性能（>4.0wt%，25℃）的晶态多孔材料。

3.2

双模态掺杂 Double-modal Doping

在 RE-MOFs 结构中，大半径稀土离子（La³⁺、Ce³⁺，离子半径>100pm）富集于晶格核心作为结构稳定剂，小半径稀土离子（Y³⁺、Dy³⁺，离子半径<90pm）偏聚于表面作为活性修饰剂的梯度分布掺杂方式。

3.3

配体缺失缺陷 Missing Linker Defects

在 MOFs 晶格中有机配体缺失（配体/金属摩尔比<1）形成的结构缺陷，缺陷位点由稀土离子锚定

形成不饱和配位中心（配位数 5-7），作为氢气化学吸附活性位。

3.4

scCO₂-EVD 工艺 Supercritical CO₂-assisted Electro-Vapor Deposition

以超临界二氧化碳（温度>31.1℃，压力>7.38MPa）为传输介质，在电场诱导（100-500V/cm）下气相沉积制备 RE-MOFs 的连续流工艺技术。

3.5

质量储氢密度 Gravimetric Hydrogen Storage Capacity

单位质量储氢材料所能储存的氢气质量，单位为质量百分比（wt%）。

3.6

体积储氢密度 Volumetric Hydrogen Storage Capacity

单位体积储氢材料所能储存的氢气质量（标准状态），单位为 kg/m³。

4 分类与牌号

4.1 分类

按稀土掺杂模式分为：

- a) 单稀土掺杂型（S 型）：单一 La 或 Ce 掺杂；
- b) 双模态稀土掺杂型（D 型）：La-Y 或 Ce-Y 双稀土梯度掺杂；
- c) 多稀土协同型（M 型）：三种及以上稀土共掺杂

4.2 牌号表示方法

RE-MOF-□-△-◇-☆

其中：

- ：稀土元素代号（La、Y、Ce 等，双模态用 LaY 表示）；
- △：储氢容量等级（A 级≥4.5wt%，B 级≥4.0wt%，C 级≥3.5wt%）；
- ◇：形态代号（P 粉末，F 薄膜，B 块体）；
- ☆：版本号（001、002...）。

示例：RE-MOF-LaY-A-P-001 表示双模态 La-Y 掺杂、A 级储氢容量、粉末状、001 版本。

5 技术要求

5.1 化学成分

应符合表 1 的要求。

表 1 化学成分要求（质量分数）

成分	要求（%）	允许偏差
稀土总量（REO）	3.0-8.0	±0.2

成分	要求 (%)	允许偏差
其中: La_2O_3	2.0-5.0	± 0.15
Y_2O_3	1.0-3.0	± 0.10
过渡金属 (Zn/Cu/Zr)	25.0-35.0	± 0.5
有机配体 ($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 基)	55.0-65.0	± 1.0
杂质元素		
Fe	≤ 0.05	-
Si	≤ 0.03	-
Cl^-	≤ 0.005	-
H_2O (300°C失重)	≤ 2.0	-

5.2 物理性能

应符合表 2 的要求。

表 2 物理性能要求

项目	指标	测试条件
比表面积 (BET)	$\geq 2500 \text{m}^2/\text{g}$	77K N_2 吸附
孔容	$\geq 1.2 \text{cm}^3/\text{g}$	相对压力 $P/P_0=0.95$
孔径分布	微孔 $< 2 \text{nm}$ 占 60-70%，介孔 2-5nm 占 20-30%	NLDFT 方法
配体缺失缺陷密度	15-25%	^1H NMR 或 XPS 定量
晶体结构	特征峰匹配度 $> 95\%$	XRD (Cu K α)
颗粒尺寸 (粉末)	$D_{50}=2-10 \mu\text{m}$	激光粒度分析
振实密度	$\geq 0.35 \text{g}/\text{cm}^3$	振实密度仪
热稳定性	分解温度 $> 350^\circ\text{C}$ (空气中)	TGA (10°C/min)

5.3 储氢性能

应符合表 3 的要求，测试条件为氢气纯度 $\geq 99.999\%$ 。

表 3 储氢性能要求

性能指标	A 级	B 级	C 级	测试条件
质量储氢密度 (25℃)	$\geq 4.5\text{wt}\%$	$\geq 4.0\text{wt}\%$	$\geq 3.5\text{wt}\%$	5MPa, 平衡时间 2h
质量储氢密度 (-40℃)	$\geq 5.5\text{wt}\%$	$\geq 5.0\text{wt}\%$	$\geq 4.5\text{wt}\%$	5MPa
体积储氢密度	$\geq 45\text{kg}/\text{m}^3$	$\geq 40\text{kg}/\text{m}^3$	$\geq 35\text{kg}/\text{m}^3$	计算值
吸氢速率 (至 90%饱和)	$\leq 5\text{min}$	$\leq 10\text{min}$	$\leq 15\text{min}$	25℃, 5MPa
放氢速率 (至 90%释放)	$\leq 10\text{min}$	$\leq 15\text{min}$	$\leq 20\text{min}$	25℃, 0.1MPa
循环寿命 (1000 次衰减)	$\leq 5\%$	$\leq 8\%$	$\leq 10\%$	25℃, 吸放氢循环
动力学性能 (h_2) *	> 0.08	> 0.06	> 0.04	25℃, 初始速率

* h_2 为二级动力学速率常数，单位 wt%/min。

5.4 安全与环保要求

5.4.1 安全性能

- 粉尘爆炸下限 (MEC) : $\geq 60\text{g}/\text{m}^3$ (ASTM E1515) ;
- 自燃温度 (TIT) : $\geq 400^\circ\text{C}$;
- 静电积累电位 : $\leq 1000\text{V}$ (表面电阻 10^6 - $10^9\ \Omega$) ;
- 毒性 : 急性吸入毒性 $\text{LC}_{50} > 5000\text{mg}/\text{m}^3$ (大鼠, 4h) 。

5.4.2 环保要求

- 碳足迹 (从摇篮到大门) : $\leq 4.0\text{tCO}_2\text{-eq}/\text{t}$ 产品 ;
- 生产过程 scCO_2 循环率 : $\geq 95\%$;
- 废水排放 : $\text{COD} < 50\text{mg}/\text{L}$, 重金属离子未检出 ;
- 稀土回收率 (废弃后) : $\geq 98\%$ 。

5.5 外观质量

粉末产品应为白色至淡黄色粉末，无结块、无肉眼可见杂质；薄膜产品表面平整，无气泡、裂纹；块体产品无崩边、缺角。

6 试验方法

6.1 化学成分分析

- a) 稀土总量：按 GB/T 18114.1（稀土精矿化学分析方法）或 ICP-OES 法；
- b) 配体含量：元素分析（CHN 模式）结合热重分析（TGA）；
- c) 氯离子：离子色谱法（IC）；
- d) 水分：卡尔·费休法或 TGA 300℃失重法。

6.2 物理性能测试

- a) 比表面积与孔结构：按 ASTM D4641，77K 氮气吸附-脱附等温线，BET 法计算比表面积，NLDFT 法计算孔径分布；
- b) 缺陷密度：¹H 固体核磁共振（NMR）定量配体缺失率，或 XPS C 1s 谱拟合羧基碳/苯环碳比例；
- c) 晶体结构：X 射线衍射（XRD），Cu K α 辐射，扫描范围 $2\theta=3^\circ-50^\circ$ ，步长 0.02° ，与标准模拟图谱对比；
- d) 粒度分布：激光粒度分析仪，分散介质为无水乙醇；
- e) 热稳定性：热重分析（TGA），氮气或空气氛围，升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，记录 5%失重温度。

6.3 储氢性能测试

- a) 储氢容量：体积法（Sievert 法），使用高压气体吸附仪，温度控制精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ，压力精度 $\pm 0.1\%\text{FS}$ ；
- b) 动力学测试：记录不同时间点的吸氢量，拟合二级动力学方程 $q_t - t = h_2 - 1 + q_e - t$ ；
- c) 循环稳定性：自动化吸放氢循环测试，压力循环范围 0.1-5MPa，温度 25°C ，记录每 100 次循环的容量保持率；
- d) 体积储氢密度：按公式 $\rho_v = \rho_{\text{bulk}} \times C_{\text{grav}} \times 10$ 计算，其中 ρ_{bulk} 为材料振实密度 (kg/m^3)， C_{grav} 为质量储氢密度 (wt%)。

6.4 安全性能测试

- a) 粉尘爆炸性：按 GB/T 16426，使用 20L 球形爆炸测试装置；
- b) 静电性能：表面电阻测试仪（ASTM D257）；
- c) 毒性测试：GB/T 15670（农药登记毒理学试验方法，参考执行）。

6.5 碳足迹核算

按 T/BYXT 190.13 或 ISO 14067，建立从原料获取（稀土矿、有机配体）到产品出厂的生命周期清单（LCI），采用 IPCC 2021 GWP 100a 方法学计算。

7 检验规则

7.1 组批

同一生产批次、同一牌号的产品为一批，每批不超过 5 吨。

7.2 取样

按 GB/T 5314（粉末冶金用粉末的取样方法），每批取 3 个代表性样品，每个样品不少于 100g，分别用于化学成分、物理性能、储氢性能测试。

7.3 检验分类

分为出厂检验和型式检验。

7.3.1 出厂检验

每批产品必须进行：化学成分（稀土总量、杂质）、比表面积、振实密度、外观质量。

7.3.2 型式检验

有下列情况之一时，应进行型式检验：

- a) 新产品定型或老产品转厂生产；
- b) 原材料、工艺有重大改变；
- c) 停产 6 个月以上恢复生产；
- d) 质量监督机构提出要求。

型式检验包括本文件第 5 章全部项目。

7.4 判定规则

所有检验项目合格则该批产品合格。若有不合格项，允许从同批产品中双倍取样复检，复检仍不合格则判该批产品不合格。

8 标志、包装、运输、贮存

8.1 标志

产品包装应标明：

- a) 产品名称及牌号（如 RE-MOF-LaY-A-P-001）；
- b) 生产单位名称及地址；
- c) 批号及生产日期；
- d) 净含量；
- e) 储氢容量等级及测试条件；
- f) 防潮、防静电警示标识；
- g) 二维码追溯标识（含碳足迹信息）。

8.2 包装

- a) 粉末产品：双层包装，内层为铝塑复合袋（真空封装，残留真空度 $\leq 100\text{Pa}$ ），外层为铁桶或塑料桶，充氮气或氩气保护；
- b) 薄膜产品：卷芯包装，表面覆保护膜，防潮袋密封；
- c) 包装量：每桶净重 25kg 或根据客户要求定制。

8.3 运输

运输工具应清洁、干燥、防雨，避免与酸、碱、氧化剂混装。运输过程中防止机械损伤和包装破损。

8.4 贮存

应贮存在阴凉、干燥、通风的库房内，温度 5-30℃，相对湿度<60%，远离火源和热源。保质期自生产之日起 24 个月，超期需重新检验。

9 质量证明书

每批产品应附有质量证明书，注明：

- a) 供方名称；
- b) 产品名称及牌号；
- c) 批号及数量；
- d) 各项检验结果及检验部门印记；
- e) 本标准编号；
- f) 出厂日期。

附录 A

(规范性附录)

scCO₂-EVD 工艺过程控制参数

A.1 工艺参数范围

- A.1.1 超临界 CO₂ 状态：温度 $150 \pm 5^\circ\text{C}$ ，压力 $15.0 \pm 0.5\text{MPa}$ ，密度 $> 650\text{kg/m}^3$ 。
- A.1.2 前驱体浓度：La(thd)₃ 0.4-0.6wt%，Y(thd)₃ 0.2-0.4wt%，H₂BDC 0.8-1.2wt%。
- A.1.3 电场参数：直流电场强度 $200 \pm 50\text{V/cm}$ ，电流密度 $< 1\text{mA/cm}^2$ 。
- A.1.4 沉积时间：连续流停留时间 30-60min，薄膜生长速率 10-50nm/min。
- A.1.5 焦耳热处理：脉冲电流加热，升温速率 $> 1000^\circ\text{C/s}$ ，峰值温度 $300 \pm 10^\circ\text{C}$ ，保持时间 0.5-2s。

A.2 在线监测要求

应实时监测并记录：反应器压力、温度场分布（红外热像仪）、前驱体浓度（在线 UV-Vis）、基底表面电位。

附录 B

(资料性)

双模态稀土分布验证方法

B.1 XPS 深度剖析法

使用 Ar⁺溅射（能量 3keV），每 30 秒采集一次 XPS 谱，记录 La3d 和 Y3d 峰强度随溅射时间（深度）的变化，拟合得到元素分布曲线。合格判据：La 在表面下 0-20nm 区域富集（强度峰值），Y 在 5-10nm 处出现次峰。

B.2 STEM-EDS 线扫描法

制备横截面透射电镜样品，沿颗粒直径进行 EDS 线扫描，空间分辨率<1nm。合格判据：La 信号在颗粒中心区域强度高于边缘 20%以上，Y 信号在边缘 5nm 区域强度高于中心 30%以上。

附录 C

(资料性)

安全数据表 (SDS) 关键信息

C.1 危险性概述

粉尘可能形成爆炸性混合物，避免产生粉尘云。对呼吸道可能有刺激作用。

C.2 急救措施

吸入：转移至空气新鲜处，保持呼吸道通畅。

皮肤接触：用肥皂水清洗。

眼睛接触：用流动清水冲洗 15 分钟。

C.3 消防措施

使用干粉、二氧化碳或砂土灭火，禁止用水直接冲击粉末。

C.4 泄漏应急处理

佩戴防尘口罩和防静电服，用干燥工具收集至密封容器，避免扬尘。
