

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016 年 7 月 14 日 (14.07.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/110208 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 6/24 (2006.01) C01B 3/06 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/099641
- (22) 国际申请日: 2015 年 12 月 29 日 (29.12.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510011757.5 2015 年 1 月 9 日 (09.01.2015) CN
- (71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。
- (72) 发明人: 欧阳柳章 (OUYANG, Liuzhang); 中国广东省广州天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 段若明 (DUAN, Ruoming); 中国广东省广州天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 王辉 (WANG, Hui); 中国广东省广州天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 刘江文 (LIU, Ji-

angwen); 中国广东省广州天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 朱敏 (ZHU, Min); 中国广东省广州天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

(74) 代理人: 广州市华学知识产权代理有限公司 (GUANGZHOU HUAXUE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国广东省广州天河区五山路 381 号物资大楼首层, Guangdong 510640 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

[见续页]

(54) Title: CAMG₂-BASED ALLOY HYDRIDE MATERIAL FOR HYDROLYSIS PRODUCTION OF HYDROGEN, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种 CaMg₂ 基合金氢化物水解制氢材料及其制备方法和应用

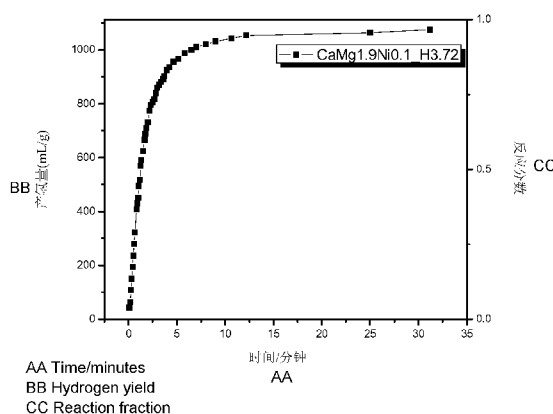


图 7

(57) Abstract: Provided are a CaMg₂-based alloy hydride material for hydrolysis production of hydrogen, a preparation method therefor and a use thereof. The material has a general formula of CaMg_xM_yH_z, wherein M is Ni, Co or Fe, 1.5 ≤ x ≤ 2.0, 0 ≤ y ≤ 0.5, and 3 ≤ z ≤ 6. The preparation method for the material comprises the following steps: (1) stacking three pure metal block materials in a crucible, wherein a metal block material M is placed at the top; (2) installing the crucible in a high-frequency induction melting furnace, evacuating and introducing an argon gas; (3) starting the high-frequency induction melting furnace to heat at a low power first, then increasing the power to uniformly fuse same; and thereafter cooling with the furnace to obtain an alloy ingot, and hammer-milling to obtain a hydrogen storage alloy based on CaMg₂; and (4) hydrogenating the hammer-milled hydrogen storage alloy to obtain the material for hydrolysis production of hydrogen. The preparation method is simple and low in cost. The material can absorb hydrogen at normal temperature with a good hydrogen absorption performance. The prepared hydrogen is pure, and can be directly introduced into and used in a hydrogen fuel battery.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2016/110208 A1



(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

提供一种 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料及其制备方法和应用。该材料的通式为 $\text{CaMg}_x\text{M}_y\text{H}_z$, 其中 M 为 Ni、Co 或 Fe, $1.5 \leq x < 2.0$, $0 < y \leq 0.5$, $3 \leq z < 6$ 。该材料的制备方法包括以下步骤: (1) 将三种纯金属块材叠放于坩埚中, 其中 M 金属块材顶置; (2) 将坩埚安装到高频感应熔炼炉中, 抽真空, 通入氩气; (3) 启动高频感应熔炼炉, 先用低功率加热, 再加大功率使之均匀融合; 之后随炉冷却, 得到合金锭, 锤碎后得到以 CaMg_2 为基的储氢合金; (4) 将锤碎后的储氢合金进行氢化, 得到水解制氢材料。该制备方法简单, 成本低, 该材料可在常温吸氢, 吸氢性能好, 制得的氢气纯净, 可直接通入氢燃料电池使用。

一种CaMg₂基合金氢化物水解制氢材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及储氢材料的设计、制备及其氢化物的水解制氢，是在CaMg₂二元合金的基础上进行合金化，调控合金相结构改变材料的储氢性能；设计氢化相的结构，提高CaMg₂基合金氢化物的水解反应动力学性能。

背景技术

[0002] 氢能具有高燃烧值、零污染、元素丰富等优点，使其成为最有潜力替代传统化石能源的二次能源。氢能的大规模开发和利用有望解决当下环境恶化和能源短缺双重问题，但先要解决氢的制取、储运和应用三大问题。释放储氢合金中氢气的方法除了氢化反应的逆反应之外，还有利用水解反应放氢，与前者相比，其可逆性差，但水解反应能置换出H₂O中的一个H原子，使得放氢量大大增加。而且水解制氢有着现场制氢的特点，原料为纯水，不需加热和压力调节，其应用方便快捷，操作安全。美国千年电池公司（Millennium Cell）于2001年推出的NaBH₄基即时供氢系统成功应用于Chrysler钠型燃料电池概念车，证实了水解供氢即时的实用性。由于水解制氢的诸多优点，水解制氢装置在氢能的大规模利用中必然会占有一席之地。

[0003] 美国能源部（DOE）对于车用氢气储存系统提出的目标是质量储氢密度不低于6.5%，体积储氢密度不低于62kg H₂/m³，要达到该目标，应选用质量相对较轻的元素，考虑到安全性和原料易得的程度，CaMg₂合金具有较大潜力。其理论含氢量为6.3wt.%，原料来源广泛，价格低廉，但吸氢温度过高，同时氢化反应生成CaH₂和MgH₂，可逆性低。有文献报道CaH₂与MgH₂球磨后进行水解反应，CaH₂能有效改善MgH₂水解反应的速度和程度，30min后达到理论放氢量的80%。若以CaMg₂为原料，氢化后原位生成弥散的CaH₂和MgH₂必将更有助于提高水解反应的动力学性能。

[0004] 但 CaMg_2 需在高温高压下才能氢化，氢化反应激活能较高。如何降低其激活能在工业生产中将变得十分重要，用更少的能量得到其氢化物，进而水解制氢是目前需要解决的技术难题。

技术问题

[0005] 本发明的首要目的在于提供一种改善 CaMg_2 合金的吸氢性能的方法，该方法使其吸氢温度从 300°C 以上降到室温，同时尽量不减少其储氢量。本发明通过合金化，尽量保留合金有效储氢量，提高材料的吸氢性能，降低氢化反应激活能，生成一种 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料，将有效改善 CaMg_2 的吸氢性能及其氢化物的水解性能。

[0006] 本发明的另一目的在于提供上述制备方法制备的 $\text{CaMg}_{2-x}\text{M}_x$ ($x=0.1$ 或 0.2 , M 为 Ni 、 Fe 或 Co)储氢合金。

[0007] 本发明的再一目的在于提供所述储氢合金氢化后生成的 CaMg_2 基合金氢化物作为水解制氢材料应用于水解制氢的方法。

问题的解决方案

技术解决方案

[0008] 本发明的目的通过下述技术方案实现：

[0009] 一种 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料，其通式为 $\text{CaMg}_x\text{M}_y\text{H}_z$ ，其中 M 为 Ni 、 Co 或 Fe ， $1.5 \leq x < 2.0$ ， $0 < y \leq 0.5$ ， $3 \leq z < 6$ 。

[0010] 上述材料的制备方法，包括以下步骤：

[0011] (1) 将 Ca 、 Mg 、 M 三种纯金属块材叠放于坩埚中，其中 M 金属块材顶置；

[0012] (2) 将步骤(1)中装好样的坩埚安装到高频感应熔炼炉中，抽真空，通入氩气作保护气，其中坩埚上部开有通气口（通气口的位置高于块材总高度，防止金属熔成液态流出）；

[0013] (3) 启动高频感应熔炼炉，先用底功率加热2~3分钟，再加大功率，待金属块材熔成液态后保持一定时间使之均匀融合；之后随炉冷却，得到合金锭，合金锭锤碎后得到以 CaMg_2 为基的储氢合金；

[0014] (4) 将锤碎后的储氢合金进行氢化，氢化温度为 $25-100^\circ\text{C}$ ，氢压为 $40-60\text{atm}$ ，时间1~15h，得到 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料。

- [0015] 步骤（1）按通式中纯金属的原子比称重，所述纯金属的原子比Ca: Mg: M为1: (1.8~1.9) : (0.1~0.2)。
- [0016] 步骤（1）中所述Ca和Mg过量6%~8%作为烧损。
- [0017] 在通式 $\text{CaMg}_{2-x}\text{M}_x$ (0.1≤x<0.2)的基础上加上6%~8%的烧损计算得到Ca、Mg、M三种纯金属块材的质量比，按Ni, Co, Fe的顺序分别为(42.4~43.2):(46.4~49.9):(5.8~11.7), (42.4~43.2):(46.4~49.9):(5.9~11.8), (42.4~43.2):(46.4~49.9):(5.6~11.2)。
- [0018] 步骤（1）中所述Ca的纯度≥95%，Mg、M的纯度≥99%。
- [0019] 步骤（2）中抽真空至 $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，通入氩气的压强为0.5atm。
- [0020] 步骤（3）中合金锭按前述方法反复熔炼2~3次。
- [0021] 步骤（1）中纯金属块材装入氧化铝坩埚的过程以及合金锭捶碎的过程均是在充满惰性气体的手套箱中进行。
- [0022] 所述合金氢化前无需活化；制得的 $\text{CaMg}_{2-x}\text{M}_x\text{-H}$ (x=0.1或0.2, M为Ni、Fe或Co) 储氢材料用于水解制氢装置、燃料电池、氢化物储氢装置、蓄热输热、氢分离回收。

发明的有益效果

有益效果

- [0023] 本发明与现有技术相比，具有以下的效果和优点：
- [0024] （1）本发明与未合金化的 CaMg_2 相比，吸氢性能得到巨大改善， CaMg_2 在300℃以上才能吸氢，而本发明制备的以 CaMg_2 为基的三元合金能在25℃下吸氢。
- [0025] （2）材料制备上，使用高频感应熔炼方法，炼制熔点差异大的合金，对低熔点合金要考虑烧损率。
- [0026] （3）材料制备上，与粉末烧结和用钽容器包覆加热相比，更加经济，功耗更少。
- [0027] （4）材料的相组成主要是 CaMg_2 相，而传统储氢合金主要以 CaNi_2 、 CaNi_5 、 Mg_2Ni 为基，与后者相比储氢量大大增高。
- [0028] （5）与传统储氢材料不同，本发明所制材料无需活化，室温下能吸氢，首次吸氢量达到理论吸氢量的90%。

[0029] (6) 与传统储氢材料不同, 本发明所制材料的放氢方式为水解放氢, 该水解制氢材料在常温常压下和纯水发生水解产生氢气, 产氢量高达11.85wt%, 即1g该材料最多可放出1327.8mL氢气, 水解反应动力学较快, 8分钟内放出理论产氢量的96%。与水反应制氢具有不受环境影响, 制取方便的优点, 且反应产物对环境无害。

[0030] (7) 本发明所用材料资源丰富, 价格低廉, 制备方法简单, 可在常温下吸氢得到, 吸氢性能好, 且水解反应制得的氢气纯净, 可直接通入氢燃料电池使用, 有利于工业应用。

对附图的简要说明

附图说明

[0031] 图1是本发明所制备合金的XRD图。a,b,c,d分别为 $\text{CaMg}_{1.8}\text{Co}_{0.2}$, $\text{CaMg}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$, $\text{CaMg}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}$, $\text{CaMg}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}$, 主相均为 CaMg_2 , Ca-Mg-Ni 合金在 20° - 25° 、 40° - 50° 间有C36相 MgNi_2 的峰, Ca-Mg-Co 、 Ca-Mg-Fe 合金除主相 CaMg_2 外未发现明显杂峰。

[0032] 图2是本发明制备 $\text{CaMg}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}$ 合金的吸氢动力学曲线, 吸氢温度从室温到 80°C 。

[0033] 图3是 $\text{CaMg}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}$ 合金在室温下氢化后的XRD图谱。

[0034] 图4是氢化后的 $\text{CaMg}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}$ 合金在 320°C 下脱氢后的XRD图谱。

[0035] 图5是氢化后的 $\text{CaMg}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}$ 合金的背散射电子成像。

[0036] 图6是合金的水解动力学曲线, 合金均为300目颗粒, 在纯水中进行水解反应。合金分别为 CaMg_2 合金, 氢化后的 CaMg_2 合金, $\text{CaMg}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}$ 合金, 氢化后的 $\text{CaMg}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}$ 合金, 去氢化的 $\text{CaMg}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{-H}$ 合金。

[0037] 图7是氢化后的 $\text{CaMg}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}$ 水解动力学曲线。

实施该发明的最佳实施例

本发明的最佳实施方式

[0038] 下面结合一些实例对本发明作进一步的详细说明, 但本发明的实施方式不限于此。

[0039] 实施例1

[0040] 制备 $\text{CaMg}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{-H}$ 氢化物的步骤如下:

[0041] 称取原子比Ca: Mg: Ni为1: 1.9: 0.1的纯金属(纯度大于99%), , 其中Ca、Mg的烧损分别为7%和6%。再将称好的金属Ca、Mg、Ni依次放入准备好的坩埚(坩埚上设有通气口)中, 其中金属Ni块置顶。将坩埚安装到高频感应熔炼炉中, 抽真空至 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 再通入0.5atm氩气作保护气。启动高频感应熔炼炉, 底功率加热2~3分钟, 再加大功率熔炼合金至液态并保持1分钟使金属液均匀混合, 之后随炉冷却得到合金锭, 重熔2次后随炉冷却, 得到以 CaMg_2 为基的储氢合金(其X射线衍射图谱见附图1中d部分)。将合金取出后放入充满惰性气体的手套箱中捶碎, 将捶碎后的储氢合金粉进行氢化, 氢化温度为 25°C , 氢压为50atm, 氢化时间15h, 得到 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料(其X射线衍射图谱见附图3)。该合金为脆性, 易于得到合金粉。其储氢性能相比合金化之前有显著改善, 其吸氢动力学曲线见附图2, 吸氢激活能降低了30%。将氢化后的水解制氢材料在室温下纯水中水解放氢, 其动力学曲线如附图7, 在8分钟内即可放出其理论放氢量的90%以上, 水解放氢性能十分优良(如附图6)。

[0042] 实施例2:

[0043] 制备 $\text{CaMg}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{-H}$ 氢化物的步骤如下:

[0044] 称取原子比Ca: Mg: Ni为1: 1.8: 0.2的纯金属(纯度大于99%), 并加入Ca、Mg的烧损均为7%。再将称好的金属Ca、Mg、Ni依次放入准备好的坩埚(坩埚上设有通气口)中, 其中金属Ni块置顶。将坩埚安装到高频感应熔炼炉中, 抽真空至 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 再通入0.5atm氩气作保护气。启动高频感应熔炼炉, 底功率加热2~3分钟, 再加大功率熔炼合金至液态并保持1分钟使金属液均匀混合, 之后随炉冷却得到合金锭, 重熔2次后随炉冷却, 得到以 CaMg_2 为基的储氢合金(其X射线衍射图谱见附图1中c部分)。将合金取出后放入充满惰性气体的手套箱中捶碎, 将捶碎后的储氢合金粉进行氢化, 氢化温度为 40°C , 氢压为50atm, 氢化时间12h, 得到 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料。该合金为脆性, 易于得到合金粉。其储氢性能相比合金化之前有显著改善, 其吸氢动力学曲线见附图2, 吸氢激活能降低了30%。将氢化后的水解制氢材料在室温下纯水中水解放氢, 其动力学曲线如附图7, 在8分钟内即可放出其理论放氢量的90%以上, 水解放氢性

能十分优良。

[0045] 实施例3:

[0046] 制备 $\text{CaMg}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{-H}$ 氢化物的步骤如下:

[0047] 称取原子比Ca: Mg: Co为1: 1.8: 0.2的纯金属(纯度大于99%), 并加入Ca、Mg的烧损均为7%。再将称好的金属Ca、Mg、Co依次放入准备好的坩埚(坩埚上设有通气口)中, 其中金属Co块置顶。将坩埚安装到高频感应熔炼炉中, 抽真空至 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 再通入0.5atm氩气作保护气。启动高频感应熔炼炉, 底功率加热2~3分钟, 再加大功率熔炼合金至液态并保持1分钟使金属液均匀混合, 之后随炉冷却得到合金锭, 重熔2次后随炉冷却, 得到以 CaMg_2 为基的储氢合金(其X射线衍射图谱见附图1中a部分)。将合金取出后放入充满惰性气体的手套箱中捶碎, 将捶碎后的储氢合金粉进行氢化, 氢化温度为 100°C , 氢压为50atm, 氢化时间10h, 得到 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料。该合金为脆性, 易于得到合金粉。其储氢性能相比合金化之前有显著改善, 吸氢激活能降低了30%。将氢化后的水解制氢材料在室温下纯水中水解放氢, 能在10分钟内放出其理论放氢量的90%以上, 水解放氢性能十分优良。

[0048] 实施例4:

[0049] 制备 $\text{CaMg}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{-H}$ 氢化物的步骤如下:

[0050] 称取原子比Ca: Mg: Co为1: 1.9: 0.1的纯金属(纯度大于99%), 并加入Ca、Mg的烧损分别为7%和6%。再将称好的金属Ca、Mg、Co依次放入准备好的坩埚(坩埚上设有通气口)中, 其中金属Co块置顶。将坩埚安装到高频感应熔炼炉中, 抽真空至 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 再通入0.5atm氩气作保护气。启动高频感应熔炼炉, 底功率加热2~3分钟, 再加大功率熔炼合金至液态并保持1分钟使金属液均匀混合, 之后随炉冷却得到合金锭, 重熔2次后随炉冷却, 得到以 CaMg_2 为基的储氢合金。将合金取出后放入充满惰性气体的手套箱中捶碎, 将捶碎后的储氢合金粉进行氢化, 氢化温度为 100°C , 氢压为50atm, 氢化时间14h, 得到 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料。该合金为脆性, 易于得到合金粉。其储氢性能相比合金化之前有显著改善, 吸氢激活能降低了30%。将氢化后的水解制氢材料在室温下纯水中水解放氢, 能在10分钟内放出其理论放氢量的90%以上, 水解放氢性能

十分优良。

[0051] 实施例5:

[0052] 制备 $\text{CaMg}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{-H}$ 氢化物的步骤如下:

[0053] 称取原子比Ca: Mg: Fe为1: 1.8: 0.2的纯金属(纯度大于99%), 并加入Ca、Mg的烧损均为7%。再将称好的金属Ca、Mg、Fe依次放入准备好的坩埚(坩埚上设有通气口)中, 其中金属Fe块置顶。将坩埚安装到高频感应熔炼炉中, 抽真空至 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 再通入0.5atm氩气作保护气。启动高频感应熔炼炉, 底功率加热2~3分钟, 再加大功率熔炼合金至液态并保持1分钟使金属液均匀混合, 之后随炉冷却得到合金锭, 重熔2次后随炉冷却, 得到以 CaMg_2 为基的储氢合金(其X射线衍射图谱见附图1中b部分)。将合金取出后放入充满惰性气体的手套箱中捶碎, 将捶碎后的储氢合金粉进行氢化, 氢化温度为 100°C , 氢压为50atm, 氢化时间10h, 得到 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料。该合金为脆性, 易于得到合金粉。其储氢性能相比合金化之前有显著改善, 吸氢激活能降低了30%。将氢化后的水解制氢材料在室温下纯水中水解放氢, 能在10分钟内放出其理论放氢量的90%以上, 水解放氢性能十分优良。

[0054] 实施例6:

[0055] 制备 $\text{CaMg}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{-H}$ 氢化物的步骤如下:

[0056] 称取原子比Ca: Mg: Fe为1: 1.9: 0.1的纯金属(纯度大于99%), 并加入Ca、Mg的烧损分别为7%和6%。再将称好的金属Ca、Mg、Fe依次放入准备好的坩埚(坩埚上设有通气口)中, 其中金属Fe块置顶。将坩埚安装到高频感应熔炼炉中, 抽真空至 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 再通入0.5atm氩气作保护气。启动高频感应熔炼炉, 底功率加热2~3分钟, 再加大功率熔炼合金至液态并保持1分钟使金属液均匀混合, 之后随炉冷却得到合金锭, 重熔2次后随炉冷却, 得到以 CaMg_2 为基的储氢合金。将合金取出后放入充满惰性气体的手套箱中捶碎, 将捶碎后的储氢合金粉进行氢化, 氢化温度为 100°C , 氢压为50atm, 氢化时间14h, 得到 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料。该合金为脆性, 易于得到合金粉。其储氢性能相比合金化之前有显著改善, 吸氢激活能降低了30%。将氢化后的水解制氢材料在室温下纯水中水解放氢, 能在10分钟内放出其理论放氢量的90%以上, 水解放氢性能

十分优良。

[0057] 实施例7:

[0058] 制备 $\text{CaMg}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{-H}$ 氢化物的步骤如下:

[0059] 称取原子比Ca: Mg: Ni为1: 1.6: 0.4的纯金属(纯度大于99%), 并加入Ca、Mg的烧损均为8%。再将称好的金属Ca、Mg、Ni依次放入准备好的坩埚(坩埚上设有通气口)中, 其中金属Ni块置顶。将坩埚安装到高频感应熔炼炉中, 抽真空至 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 再通入0.5atm氩气作保护气。启动高频感应熔炼炉, 底功率加热2~3分钟, 再加大功率熔炼合金至液态并保持1分钟使金属液均匀混合, 之后随炉冷却得到合金锭, 重熔2次后随炉冷却, 得到以 CaMg_2 为基的储氢合金。将合金取出后放入充满惰性气体的手套箱中捶碎, 将捶碎后的储氢合金粉进行氢化, 氢化温度为 40°C , 氢压为50atm, 氢化时间10h, 得到 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料。该合金为脆性, 易于得到合金粉。其储氢性能相比合金化之前有显著改善, 吸氢激活能降低了30%。将氢化后的水解制氢材料在室温下纯水中水解放氢, 能在8分钟内放出其理论放氢量的90%以上, 水解放氢性能十分优良。

[0060] 实施例8:

[0061] 制备 $\text{CaMg}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{-H}$ 氢化物的步骤如下:

[0062] 称取原子比Ca: Mg: Co为1: 1.6: 0.4的纯金属(纯度大于99%), 并加入Ca、Mg的烧损均为8%。再将称好的金属Ca、Mg、Co依次放入准备好的坩埚(坩埚上设有通气口)中, 其中金属Co块置顶。将坩埚安装到高频感应熔炼炉中, 抽真空至 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 再通入0.5atm氩气作保护气。启动高频感应熔炼炉, 底功率加热2~3分钟, 再加大功率熔炼合金至液态并保持1分钟使金属液均匀混合, 之后随炉冷却得到合金锭, 重熔2次后随炉冷却, 得到以 CaMg_2 为基的储氢合金。将合金取出后放入充满惰性气体的手套箱中捶碎, 将捶碎后的储氢合金粉进行氢化, 氢化温度为 80°C , 氢压为45atm, 氢化时间7h, 得到 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料。该合金为脆性, 易于得到合金粉。其储氢性能相比合金化之前有显著改善, 吸氢激活能降低了30%。将氢化后的水解制氢材料在室温下纯水中水解放氢, 能在8分钟内放出其理论放氢量的90%以上, 水解放氢性能十分优良。

。

[0063] 实施例9:

[0064] 制备 $\text{CaMg}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{-H}$ 氢化物的步骤如下:

[0065] 称取原子比Ca: Mg: Fe为1: 1.6: 0.4的纯金属(纯度大于99%), 并加入Ca、Mg的烧损均为8%。再将称好的金属Ca、Mg、Fe依次放入准备好的坩埚(坩埚上设有通气口)中, 其中金属Fe块置顶。将坩埚安装到高频感应熔炼炉中, 抽真空至 $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 再通入0.5atm氩气作保护气。启动高频感应熔炼炉, 底功率加热2~3分钟, 再加大功率熔炼合金至液态并保持1分钟使金属液均匀混合, 之后随炉冷却得到合金锭, 重熔2次后随炉冷却, 得到以 CaMg_2 为基的储氢合金。将合金取出后放入充满惰性气体的手套箱中捶碎, 将捶碎后的储氢合金粉进行氢化, 氢化温度为 100°C , 氢压为50atm, 氢化时间8h, 得到 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料。该合金为脆性, 易于得到合金粉。其储氢性能相比合金化之前有显著改善, 吸氢激活能降低了30%。将氢化后的水解制氢材料在室温下纯水中水解放氢, 能在8分钟内放出其理论放氢量的90%以上, 水解放氢性能十分优良。

[0066] 实施例10:

[0067] 制备 $\text{CaMg}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{-H}$ 氢化物的步骤如下:

[0068] 称取原子比Ca: Mg: Ni为1: 1.9: 0.1的纯金属(纯度大于99%), , 其中Ca、Mg的烧损分别为7%和6%。再将称好的金属Ca、Mg、Ni依次放入准备好的坩埚(坩埚上设有通气口)中, 其中金属Ni块置顶。将坩埚安装到高频感应熔炼炉中, 抽真空至 $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 再通入0.5atm氩气作保护气。启动高频感应熔炼炉, 底功率加热2~3分钟, 再加大功率熔炼合金至液态并保持1分钟使金属液均匀混合, 之后随炉冷却得到合金锭, 重熔2次后随炉冷却, 得到以 CaMg_2 为基的储氢合金(其X射线衍射图谱见附图1中d部分)。将合金取出后放入充满惰性气体的手套箱中捶碎, 将捶碎后的储氢合金粉进行氢化, 氢化温度为 40°C , 氢压为50atm, 氢化时间8h, 得到 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料。该合金为脆性, 易于得到合金粉。其储氢性能相比合金化之前有显著改善, 其吸氢动力学曲线见附图2, 吸氢激活能降低了30%。将氢化后的水解制氢材料在室温下纯水中水解放

氢，其动力学曲线如附图7，在8分钟内即可放出其理论放氢量的90%以上，水解放氢性能十分优良。

[0069] 实施例11:

[0070] 制备 $\text{CaMg}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{-H}$ 氢化物的步骤如下:

[0071] 称取原子比Ca: Mg: Ni为1: 1.9: 0.1的纯金属（纯度大于99%），其中Ca、Mg的烧损分别为7%和6%。再将称好的金属Ca、Mg、Ni依次放入准备好的坩埚（坩埚上设有通气口）中，其中金属Ni块置顶。将坩埚安装到高频感应熔炼炉中，抽真空至 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ，再通入0.5atm氩气作保护气。启动高频感应熔炼炉，底功率加热2~3分钟，再加大功率熔炼合金至液态并保持1分钟使金属液均匀混合，之后随炉冷却得到合金锭，重熔2次后随炉冷却，得到以 CaMg_2 为基的储氢合金（其X射线衍射图谱见附图1中d部分）。将合金取出后放入充满惰性气体的手套箱中捶碎，将捶碎后的储氢合金粉进行氢化，氢化温度为 60°C ，氢压为40atm，氢化时间5h，得到 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料。该合金为脆性，易于得到合金粉。其储氢性能相比合金化之前有显著改善，其吸氢动力学曲线见附图2，吸氢激活能降低了30%。将氢化后的水解制氢材料在室温下纯水中水解放氢，其动力学曲线如附图7，在8分钟内即可放出其理论放氢量的90%以上，水解放氢性能十分优良。

[0072] 实施例12:

[0073] 制备 $\text{CaMg}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{-H}$ 氢化物的步骤如下:

[0074] 称取原子比Ca: Mg: Ni为1: 1.9: 0.1的纯金属（纯度大于99%），其中Ca、Mg的烧损分别为7%和6%。再将称好的金属Ca、Mg、Ni依次放入准备好的坩埚（坩埚上设有通气口）中，其中金属Ni块置顶。将坩埚安装到高频感应熔炼炉中，抽真空至 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ，再通入0.5atm氩气作保护气。启动高频感应熔炼炉，底功率加热2~3分钟，再加大功率熔炼合金至液态并保持1分钟使金属液均匀混合，之后随炉冷却得到合金锭，重熔2次后随炉冷却，得到以 CaMg_2 为基的储氢合金（其X射线衍射图谱见附图1中d部分）。将合金取出后放入充满惰性气体的手套箱中捶碎，将捶碎后的储氢合金粉进行氢化，氢化温度为 80°C ，氢压为40atm，氢化时间3h，得到 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料。该合金为脆性，易于

得到合金粉。其储氢性能相比合金化之前有显著改善，其吸氢动力学曲线见附图2，吸氢激活能降低了30%。将氢化后的水解制氢材料在室温下纯水中水解放氢，其动力学曲线如附图7，在8分钟内即可放出其理论放氢量的90%以上，水解放氢性能十分优良。

[0075] 实施例13:

[0076] 制备 $\text{CaMg}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{-H}$ 氢化物的步骤如下:

[0077] 称取原子比Ca: Mg: Co为1: 1.8: 0.2的纯金属（纯度大于99%），并加入Ca、Mg的烧损均为7%。再将称好的金属Ca、Mg、Co依次放入准备好的坩埚（坩埚上设有通气口）中，其中金属Co块置顶。将坩埚安装到高频感应熔炼炉中，抽真空至 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ，再通入0.5atm氩气作保护气。启动高频感应熔炼炉，底功率加热2~3分钟，再加大功率熔炼合金至液态并保持1分钟使金属液均匀混合，之后随炉冷却得到合金锭，重熔2次后随炉冷却，得到以 CaMg_2 为基的储氢合金（其X射线衍射图谱见附图1中a部分）。将合金取出后放入充满惰性气体的手套箱中捶碎，将捶碎后的储氢合金粉进行氢化，氢化温度为80°C，氢压为55atm，氢化时间8h，得到 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料。该合金为脆性，易于得到合金粉。其储氢性能相比合金化之前有显著改善，吸氢激活能降低了30%。将氢化后的水解制氢材料在室温下纯水中水解放氢，能在10分钟内放出其理论放氢量的90%以上，水解放氢性能十分优良。

[0078] 实施例14:

[0079] 制备 $\text{CaMg}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{-H}$ 氢化物的步骤如下:

[0080] 称取原子比Ca: Mg: Fe为1: 1.8: 0.2的纯金属（纯度大于99%），并加入Ca、Mg的烧损均为7%。再将称好的金属Ca、Mg、Fe依次放入准备好的坩埚（坩埚上设有通气口）中，其中金属Fe块置顶。将坩埚安装到高频感应熔炼炉中，抽真空至 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ，再通入0.5atm氩气作保护气。启动高频感应熔炼炉，底功率加热2~3分钟，再加大功率熔炼合金至液态并保持1分钟使金属液均匀混合，之后随炉冷却得到合金锭，重熔2次后随炉冷却，得到以 CaMg_2 为基的储氢合金（其X射线衍射图谱见附图1中b部分）。将合金取出后放入充满惰性气体的手套箱中捶碎，将捶碎后的储氢合金粉进行氢化，氢化温度为80°C，氢压为50atm，氢

化时间8h, 得到 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料。该合金为脆性, 易于得到合金粉。其储氢性能相比合金化之前有显著改善, 吸氢激活能降低了30%。将氢化后的水解制氢材料在室温下纯水中水解放氢, 能在10分钟内放出其理论放氢量的90%以上, 水解放氢性能十分优良。

[0081] 实施例15:

[0082] 制备 $\text{CaMg}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{-H}$ 氢化物的步骤如下:

[0083] 称取原子比Ca: Mg: Ni为1: 1.6: 0.4的纯金属(纯度大于99%), 并加入Ca、Mg的烧损均为8%。再将称好的金属Ca、Mg、Ni依次放入准备好的坩埚(坩埚上设有通气口)中, 其中金属Ni块置顶。将坩埚安装到高频感应熔炼炉中, 抽真空至 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 再通入0.5atm氩气作保护气。启动高频感应熔炼炉, 底功率加热2~3分钟, 再加大功率熔炼合金至液态并保持1分钟使金属液均匀混合, 之后随炉冷却得到合金锭, 重熔2次后随炉冷却, 得到以 CaMg_2 为基的储氢合金。将合金取出后放入充满惰性气体的手套箱中捶碎, 将捶碎后的储氢合金粉进行氢化, 氢化温度为 80°C , 氢压为50atm, 氢化时间6h, 得到 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料。该合金为脆性, 易于得到合金粉。其储氢性能相比合金化之前有显著改善, 吸氢激活能降低了30%。将氢化后的水解制氢材料在室温下纯水中水解放氢, 能在8分钟内放出其理论放氢量的90%以上, 水解放氢性能十分优良。

[0084] 实施例16:

[0085] 制备 $\text{CaMg}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{-H}$ 氢化物的步骤如下:

[0086] 称取原子比Ca: Mg: Co为1: 1.6: 0.4的纯金属(纯度大于99%), 并加入Ca、Mg的烧损均为8%。再将称好的金属Ca、Mg、Co依次放入准备好的坩埚(坩埚上设有通气口)中, 其中金属Co块置顶。将坩埚安装到高频感应熔炼炉中, 抽真空至 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 再通入0.5atm氩气作保护气。启动高频感应熔炼炉, 底功率加热2~3分钟, 再加大功率熔炼合金至液态并保持1分钟使金属液均匀混合, 之后随炉冷却得到合金锭, 重熔2次后随炉冷却, 得到以 CaMg_2 为基的储氢合金。将合金取出后放入充满惰性气体的手套箱中捶碎, 将捶碎后的储氢合金粉进行氢化, 氢化温度为 40°C , 氢压为45atm, 氢化时间10h, 得到 CaMg_2 基合金氢化

物水解制氢材料。该合金为脆性，易于得到合金粉。其储氢性能相比合金化之前有显著改善，吸氢激活能降低了30%。将氢化后的水解制氢材料在室温下纯水中水解放氢，能在8分钟内放出其理论放氢量的90%以上，水解放氢性能十分优良。

[0087] 实施例17:

[0088] 制备 $\text{CaMg}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{-H}$ 氢化物的步骤如下:

[0089] 称取原子比Ca: Mg: Fe为1: 1.6: 0.4的纯金属（纯度大于99%），并加入Ca、Mg的烧损均为8%。再将称好的金属Ca、Mg、Fe依次放入准备好的坩埚（坩埚上设有通气口）中，其中金属Fe块置顶。将坩埚安装到高频感应熔炼炉中，抽真空至 $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，再通入0.5atm氩气作保护气。启动高频感应熔炼炉，底功率加热2~3分钟，再加大功率熔炼合金至液态并保持1分钟使金属液均匀混合，之后随炉冷却得到合金锭，重熔2次后随炉冷却，得到以 CaMg_2 为基的储氢合金。将合金取出后放入充满惰性气体的手套箱中捶碎，将捶碎后的储氢合金粉进行氢化，氢化温度为40°C，氢压为50atm，氢化时间12h，得到 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料。该合金为脆性，易于得到合金粉。其储氢性能相比合金化之前有显著改善，吸氢激活能降低了30%。将氢化后的水解制氢材料在室温下纯水中水解放氢，能在10分钟内放出其理论放氢量的90%以上，水解放氢性能十分优良。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料，其特征在于，其通式为 $\text{CaMg}_x\text{M}_y\text{H}_z$ ，其中M为Ni、Co或Fe， $1.5 \leq x < 2.0$ ， $0 < y \leq 0.5$ ， $3 \leq z < 6$ 。
- [权利要求 2] 权利要求1所述材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
- (1) 将Ca、Mg、M三种纯金属块材叠放于坩埚中，其中M金属块材顶置；
 - (2) 将步骤（1）中装好样的坩埚安装到高频感应熔炼炉中，抽真空，通入氩气作保护气，其中坩埚上部开有通气口；
 - (3) 启动高频感应熔炼炉，先用底功率加热2~3分钟，再加大功率，待金属块材熔成液态后保持一定时间使之均匀融合；之后随炉冷却，得到合金锭，合金锭锤碎后得到以 CaMg_2 为基的储氢合金；
 - (4) 将锤碎后的储氢合金进行氢化，氢化温度为25-100°C，氢压为40-60atm，时间1~15h，得到 CaMg_2 基合金氢化物水解制氢材料。
- [权利要求 3] 根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于，步骤（1）按通式中纯金属的原子比称重，所述纯金属的原子比Ca: Mg: M为1: (1.8~1.9) : (0.1~0.2)。
- [权利要求 4] 根据权利要求3所述的制备方法，其特征在于，步骤（1）中所述Ca和Mg过量6%~8%作为烧损。
- [权利要求 5] 根据权利要求2或3或4所述的制备方法，其特征在于，步骤（1）中所述Ca的纯度 $\geq 95\%$ ，Mg、M的纯度 $\geq 99\%$ 。
- [权利要求 6] 根据权利要求2或3所述的制备方法，其特征在于，步骤（2）中抽真空至 $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，通入氩气的压强为0.5atm。
- [权利要求 7] 根据权利要求2或3所述的制备方法，其特征在于，步骤（3）中合金锭按前述方法反复熔炼2~3次。
- [权利要求 8] 根据权利要求2或3所述的制备方法，其特征在于，步骤（1）中纯金属块材装入氧化铝坩埚的过程以及合金锭锤碎的过程均是在充满惰性气体的手套箱中进行。

[权利要求 9] 权利要求1所述材料的应用，其特征在于，该材料用于水解制氢装置、燃料电池、氢化物储氢装置、蓄热输热、氢分离回收。

说明书附图

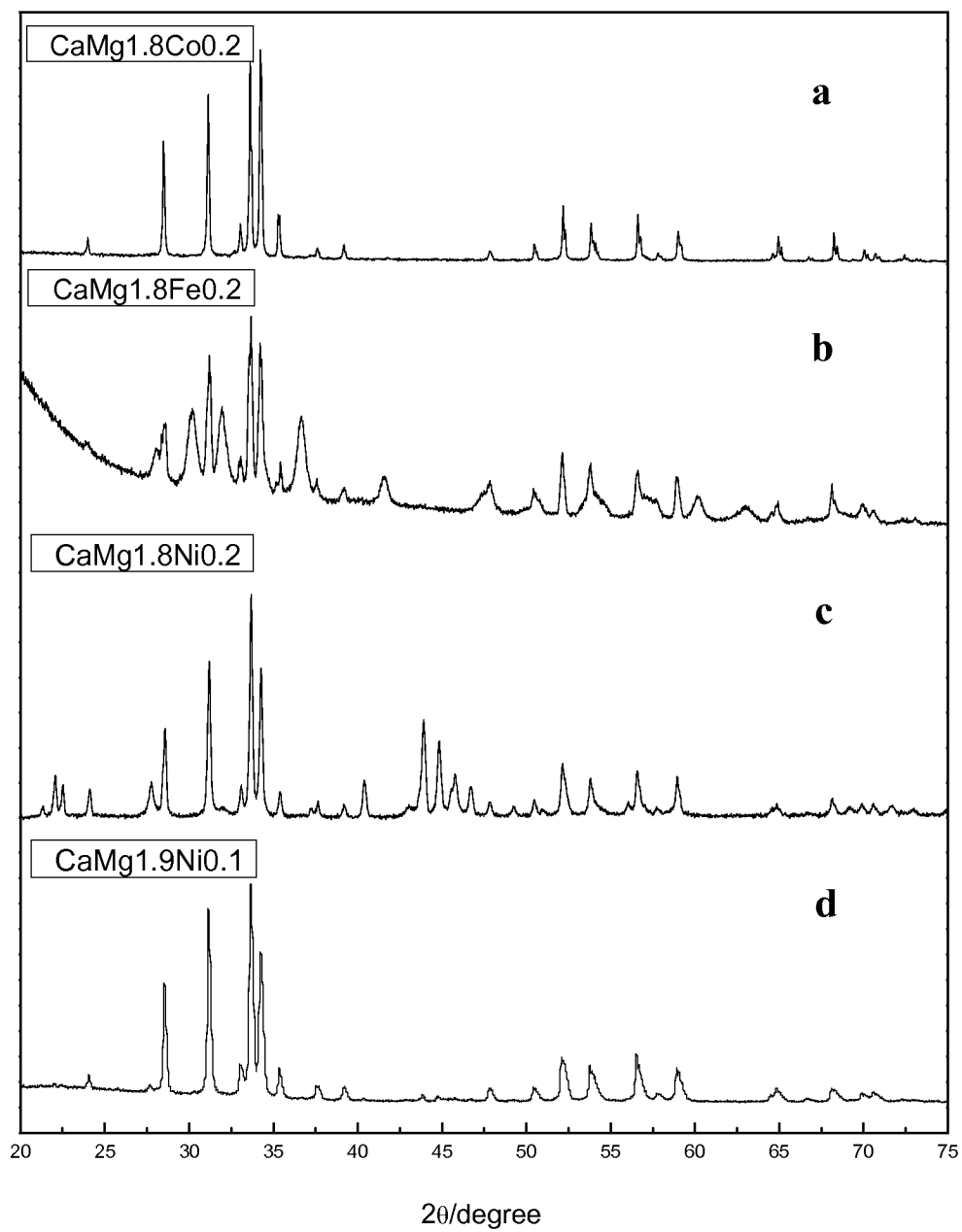


图 1

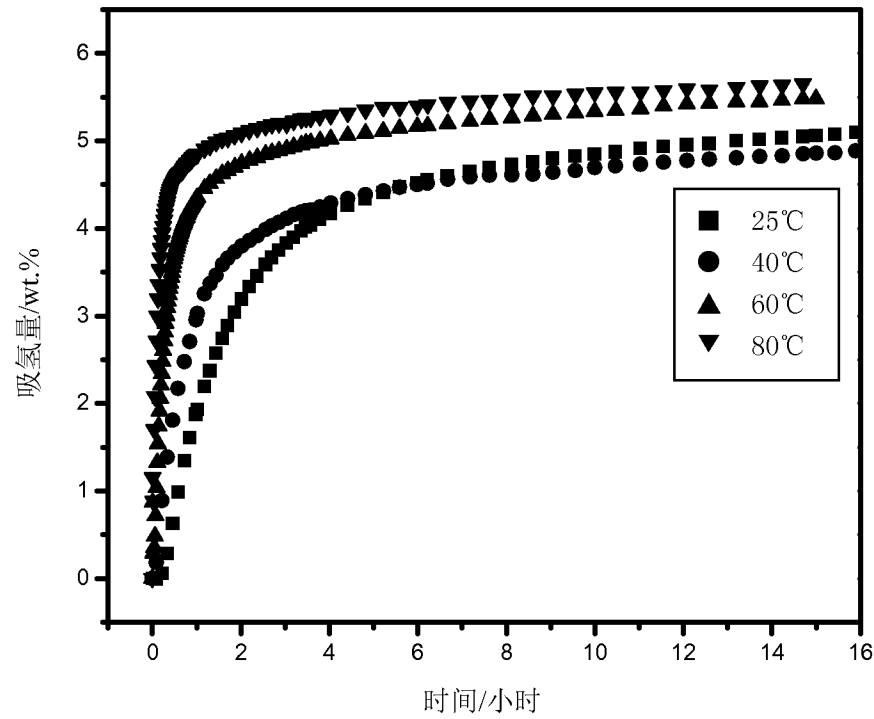


图 2

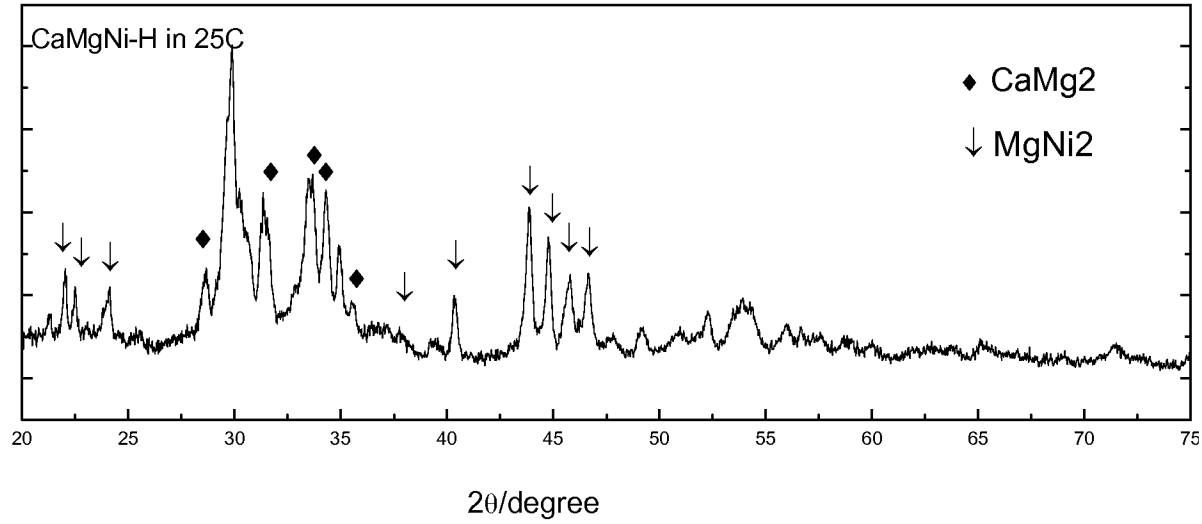


图 3

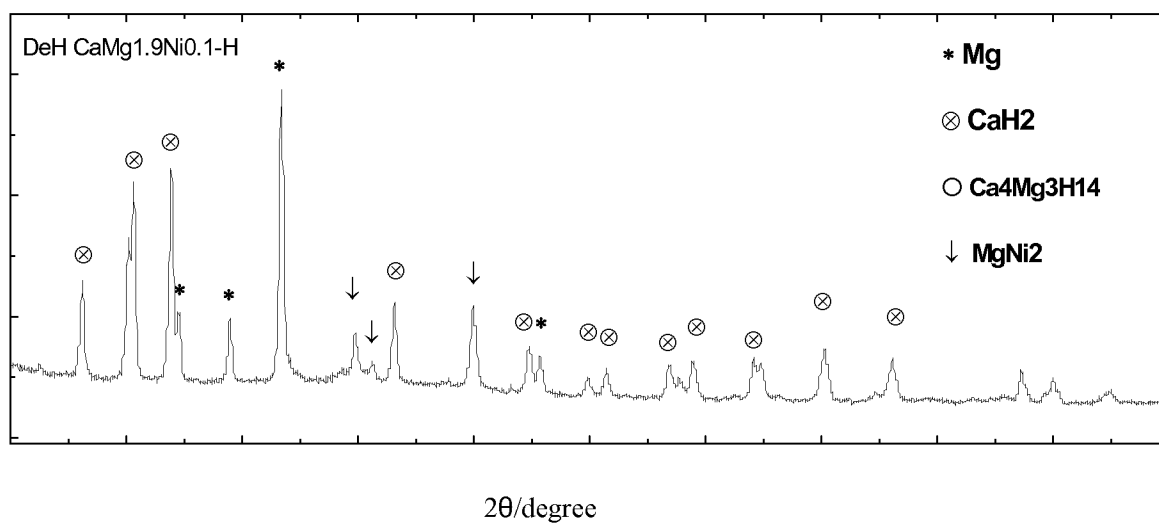


图 4

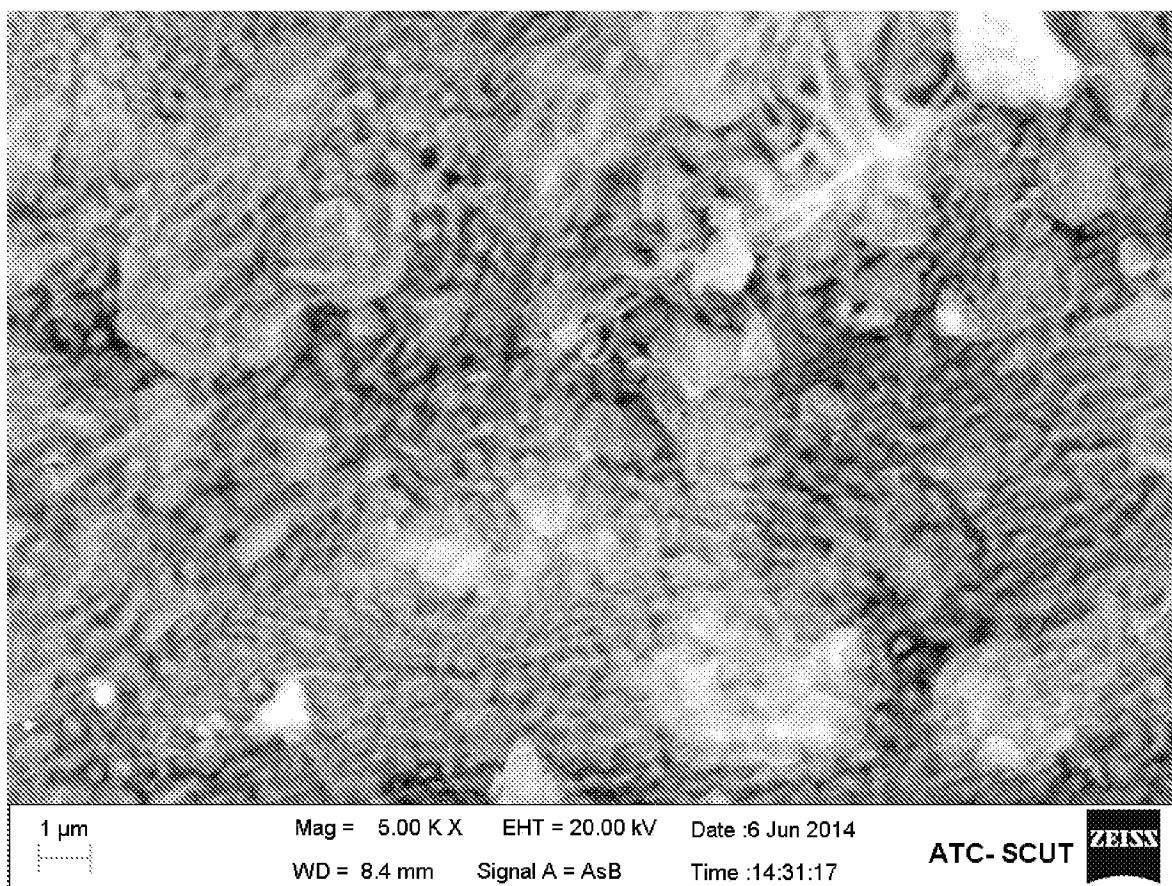


图 5

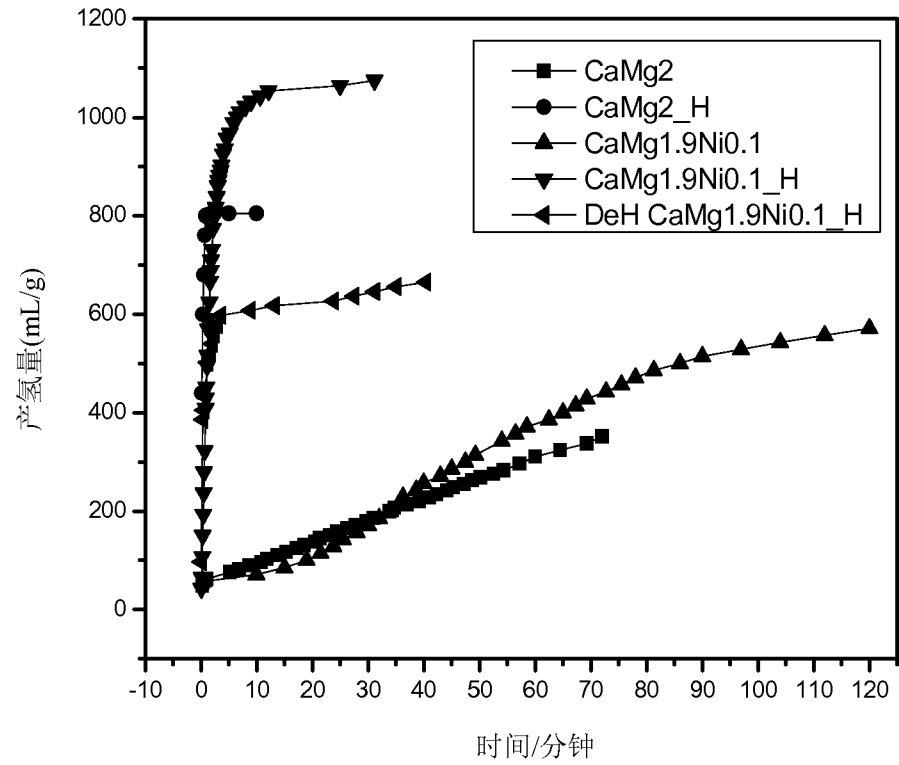


图 6

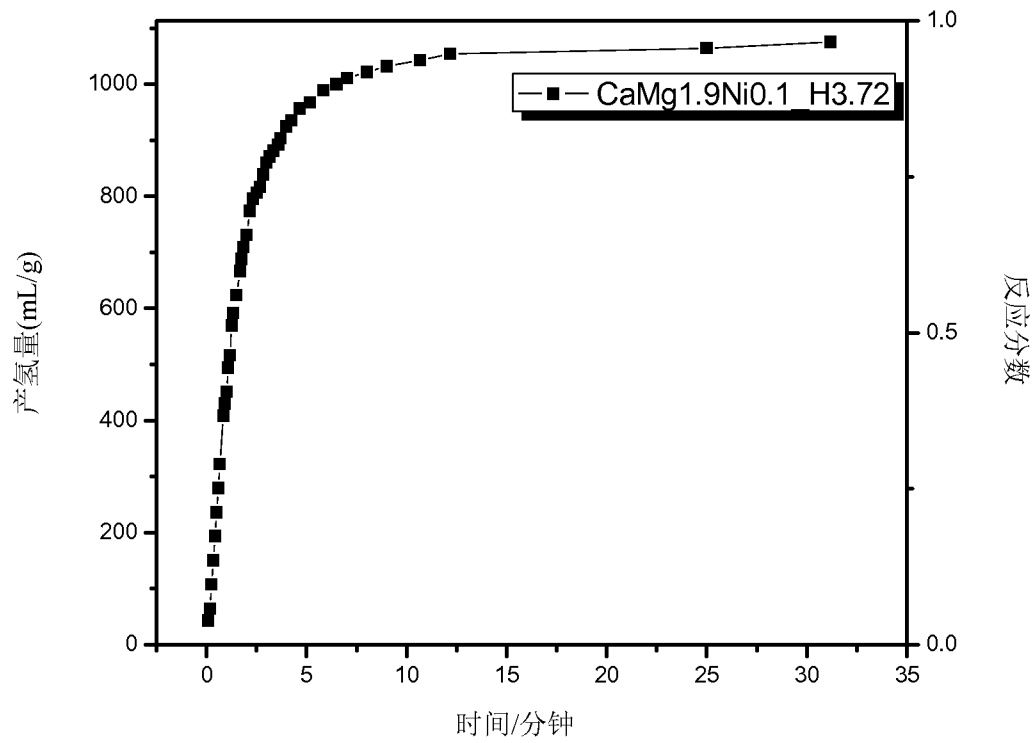


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/099641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 6/24 (2006.01) i; C01B 3/06 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 6/-, C01B 3/-, C22C 28/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, CNTXT, VEN, ISI WEB OF KNOWLEDGE: hydrogen storage, Ca, Mg, hydrogen, storage, alloy, hydride, calcium, magnesium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104528649 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 22 April 2015 (22.04.2015), claims 1-9	1-9
Y	CN 1651587 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 10 August 2005 (10.08.2005), claim 4	2-8
A	CN 101323918 A (ANHUI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 17 December 2008 (17.12.2008), the whole document	1-9
X	SHI, Changxu et al. "Hydrogen Storage Material", MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING HANDBOOK (volume II), article 11, Special Functional Materials, CHEMICAL INDUSTRY PRESS et al., version 1, 31 January 2004 (31.01.2004), pages 182-183	1 and 9
Y	SHI, Changxu et al. "Hydrogen Storage Material", MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING HANDBOOK (volume II), article 11, Special Functional Materials, CHEMICAL INDUSTRY PRESS et al., version 1, 31 January 2004 (31.01.2004), pages 182-183	2-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 21 March 2016 (21.03.2016)	Date of mailing of the international search report 05 April 2016 (05.04.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer LI, Yinghui Telephone No.: (86-10) 62084694

International application No.
PCT/CN2015/099641

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/099641

A. 主题的分类

C01B 6/24(2006.01)i; C01B 3/06(2006.01)n

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C01B 6/-, C01B 3/-, C22C 28/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNKI, CNTXT, VEN, ISI WEB OF KNOWLEDGE: 储氢, 贮氢, 合金, 氢化物, 钙, 镁, Ca, Mg, hydrogen, storage, alloy, hydride, calcium, magnesium

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 104528649 A (华南理工大学) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 权利要求1-9	1-9
Y	CN 1651587 A (华南理工大学) 2005年 8月 10日 (2005 - 08 - 10) 权利要求4	2-8
A	CN 101323918 A (安徽工业大学) 2008年 12月 17日 (2008 - 12 - 17) 全文	1-9
X	师昌绪等. "储氢材料" 材料科学与工程手册(下卷)第11篇 特种功能材料篇 化学工业出版社等 第1版, 2004年 1月 31日 (2004 - 01 - 31), 第182-183页	1和9
Y	师昌绪等. "储氢材料" 材料科学与工程手册(下卷)第11篇 特种功能材料篇 化学工业出版社等 第1版, 2004年 1月 31日 (2004 - 01 - 31), 第182-183页	2-8

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2016年 3月 21日

国际检索报告邮寄日期

2016年 4月 5日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

李应会

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)62084694

国际申请号	PCT/CN2015/099641
-------	-------------------

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利		公布日 (年/月/日)
CN	104528649	A	2015年 4月 22日	无		
CN	1651587	A	2005年 8月 10日	CN	1314823	C 2007年 5月 9日
CN	101323918	A	2008年 12月 17日	CN	101323918	B 2010年 9月 15日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)