202113097

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本　(11)公開編號：TW 202113097 A

(43)公開日： 中華民國 110 (2021) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：109126533　(22)申請日： 中華民國 109 (2020) 年 08 月 05 日

(51)Int. Cl.：　*C22C30/00* *(2006.01)*　*C22C27/02* *(2006.01)*

C01B3/00 *(2006.01)*　*C21D9/00* *(2006.01)*

H01M8/065 *(2016.01)*

(30)優先權：2019/08/05　澳大利亞　2019902796

(71)申請人：澳洲商新南創新私人有限公司 (澳大利亞) NEWSOUTH INNOVATIONS PTY LTD (AU)

澳大利亞

(72)發明人：阿桂津蘇　康度法蘭克斯 AGUEY-ZINSOU, KONDO-FRANCOIS (AU)；劉偉 LIU, WEI (CN)

(74)代理人：李世章；彭國洋

申請實體審查：無　申請專利範圍項數：25 項　圖式數：24　共 80 頁

(54)名稱

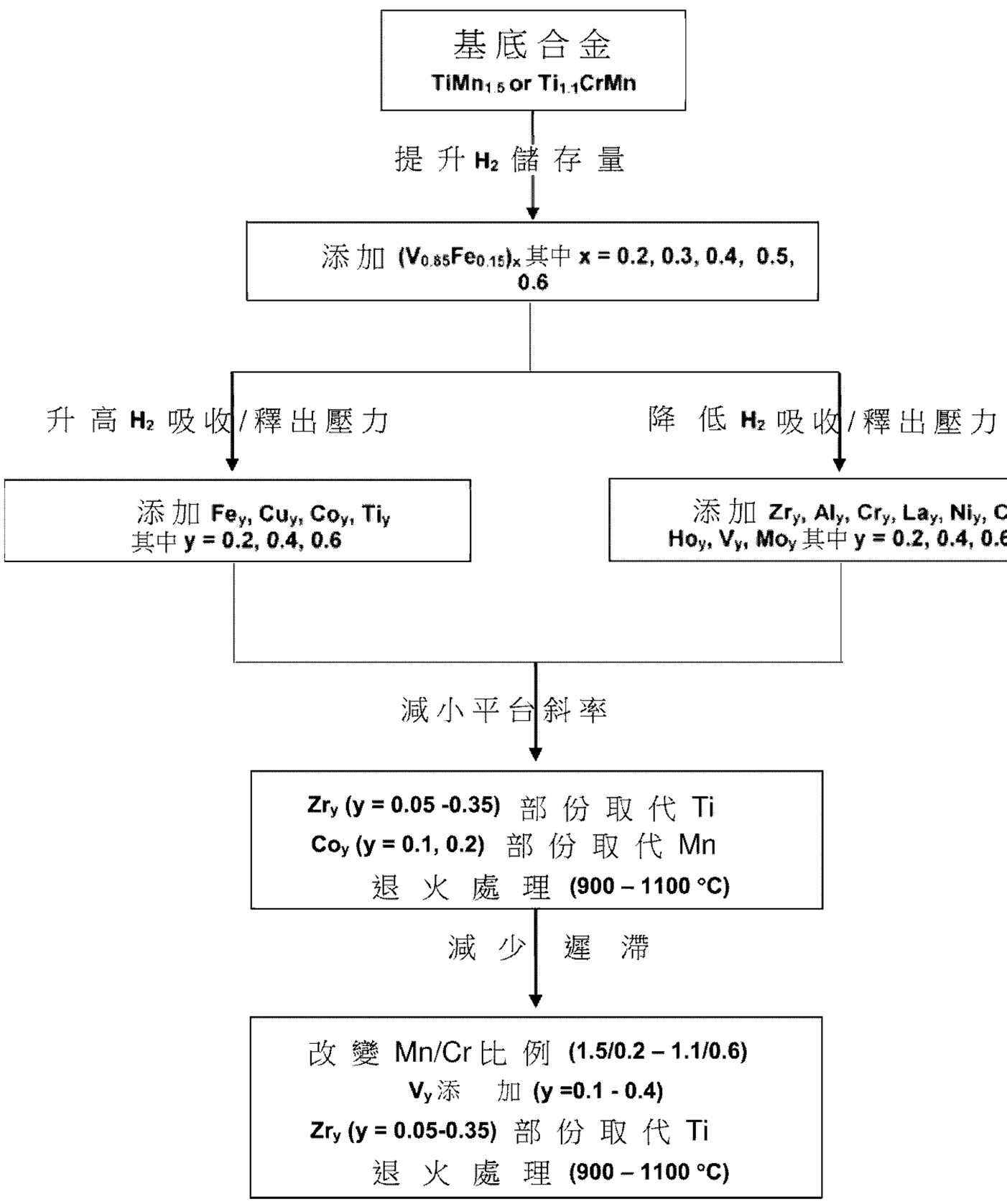
製造儲氫合金的方法

(57)摘要

本揭示內容涉及用於製備 TiMn 系或 TiCrMn 系儲氫合金之方法，所述儲氫合金能吸收和釋出氫。在較佳實施例中，TiMn 系或 TiCrMn 系儲氫合金包含釩鐵(VFe)。

The present disclosure relates to methods for preparing TiMn-based or TiCrMn-based hydrogen storage alloys capable of absorbing and releasing hydrogen. In preferred embodiments the TiMn-based or TiCrMn-based hydrogen storage alloys comprise ferrovanadium (VFe).

指定代表圖：


基底合金
TiMn1.5 or Ti1.1CrMn
提升 H2 儲存量
添加 (V0.85Fe0.15)x 其中 x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6
升高 H2 吸收/釋出壓力
降低 H2 吸收/釋出壓力
添加 Fey, Cuy, Coy, Tiy 其中 y = 0.2, 0.4, 0.6
添加 Zry, Aly, Cry, Lay, Niy, Cey, Hoy, Vy, Moy 其中 y = 0.2, 0.4, 0.6
減小平台斜率
Zry (y = 0.05 -0.35) 部份取代 Ti
Coy (y = 0.1, 0.2) 部份取代 Mn
退火處理 (900 – 1100 °C)
減少遲滯
改變 Mn/Cr 比例 (1.5/0.2 – 1.1/0.6)
Vy 添加 (y =0.1 - 0.4)
Zry (y = 0.05-0.35) 部份取代 Ti
退火處理 (900 – 1100 °C)

第 1 圖

202113097

【發明摘要】

【中文發明名稱】製造儲氫合金的方法

【英文發明名稱】METHOD FOR MAKING HYDROGEN STORAGE ALLOYS

【中文】

本揭示內容涉及用於製備TiMn系或TiCrMn系儲氫合金之方法，所述儲氫合金能吸收和釋出氫。在較佳實施例中，TiMn系或TiCrMn系儲氫合金包含釩鐵(VFe)。

【英文】

The present disclosure relates to methods for preparing TiMn-based or TiCrMn-based hydrogen storage alloys capable of absorbing and releasing hydrogen. In preferred embodiments the TiMn-based or TiCrMn-based hydrogen storage alloys comprise ferrovanadium (VFe).

【指定代表圖】第（ 1 ）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】製造儲氫合金的方法

【英文發明名稱】METHOD FOR MAKING HYDROGEN STORAGE ALLOYS

【技術領域】

【0001】 本申請案主張2019年8月5日提申之名稱為「Hydrogen Storage Alloys」之澳大利亞臨時專利申請案第2019902796號之優先權，該案以引用方式併入本文。

【0002】 本發明涉及了能吸收和釋出氫之儲氫合金。更具體而言，本發明涉及了能在適當溫度和壓力下吸收和釋出氫之儲氫合金。

【先前技術】

【0003】 氫是有吸引力的可再生能源議題，並具有作為化學電池、遠端發電、家用暖氣和可攜式發電之有成本效益替代方案的潛力。氫是非常具有反應性的氣體，在任何化學燃料中每單位重量的能量密度最高，但體積能量密度非常低。

【0004】 商業上可行的儲氫系統理想地需要具有高儲氫量、合適的解吸溫度/壓力輪廓、良好的動力學、良好的可逆性、抗污染物中毒或氧化的能力、相對較低的成本或這些屬性中的任兩種或更多種之組合的儲氫材料。具體而

言，低解吸溫度是理想的，以減少釋出氫所需的能量；良好的可逆性使儲氫材料能夠重複進行吸收-解吸循環而不會顯著損失儲氫能力；而良好的動力學使氫能在適當的時間範圍內被吸收或解吸。

【0005】 已知某些金屬和合金可用於氫的可逆儲存。藉由在特定溫度/壓力或電化學條件下透過形成金屬氫化物吸收氫，並藉由改變這些條件釋放氫，可實現氫在金屬或合金系統中的固相儲存。當與鹼金屬、鹼土金屬、過渡金屬和稀土金屬形式之金屬氫化物結合時，氫可以安全地儲存。金屬氫化物系統透過將氫原子插入金屬晶格中而提供了高密度氫存儲的優勢。

【0006】 已知各種金屬間化合物，表示為AxBy（其中A和B通常分別代表形成氫化物的元素和非氫化元素）。然而，這種合金面臨一系列問題或缺點，包括會阻礙所儲存的氫之完全釋出之高遲滯(遲滯)（Peq_abs >> Peq_des)、對氧化的高敏感性、對雜質的敏感性、自燃性、低儲氫量、高氫解吸平台壓力、無法吸收和釋出氫以符合特定應用要求、能阻塞產生氫之氫單元(包括電解器、蒸氣重組器等)以及氫消耗單元(包括燃料電池)之能力及高成本等等。

【0007】 金屬氫化物合金的成分會影響合金可以結合、儲存和釋出氫的程度。迄今為止，尚未開發出具有氫吸收/解吸輪廓和其他適用於電解器和燃料電池的性質之金屬氫化物合金，包括在商業規模上。

【0008】　需要替代的儲氫合金。還需要可改善或實質克服本案所屬技術領域中已知合金的一或多個缺點或缺陷之儲氫合金。進一步需要製備儲氫合金的替代方法。

【發明內容】

【0009】　根據第一態樣，本發明涉及用於製造TiMn系或TiCrMn系儲氫合金之方法，所述儲氫合金具有性質輪廓，所述方法包含修飾合金的成分以實現性質輪廓，

其中修飾合金的成分包含以下至少一者：

(a)　在合金中包括VFe及視情況一或多種額外修飾劑元素(M)；

(b)　修飾該合金中之兩種或更多種元素的比例；以及

(c)　在介於900 °C至1200 °C之間的退火溫度下將合金退火。

【0010】　在一或多個實施例中，性質輪廓包含選自以下者之至少一種性質：提升的H_2儲存量、升高的H_2吸收/釋出壓力、降低的H_2吸收/釋出壓力、減小的平台斜率、減少的遲滯及實質上平坦的均衡平台壓力。

【0011】　在一或多個實施例中，性質輪廓包含提升的H_2儲存量，且修飾所述成分包含：在合金中包括VFe。

【0012】　在一或多個實施例中，性質輪廓包含升高的H_2吸收/釋出壓力，且修飾所述成分包含：包括選自以下者之至少一種修飾劑元素：Fe、Cu、Co及Ti。

【0013】 在一或多個實施例中，性質輪廓包含降低的H_2吸收/釋出壓力，且修飾所述成分包含：包括選自以下者之至少一種修飾劑元素：Zr、Al、Cr、La、Ni、Ce、Ho、V及Mo。

【0014】 在一或多個實施例中，性質輪廓包含減小的平台斜率，且修飾所述成分包含：包括選自以下者之至少一種修飾劑元素：Zr及Co。在一或多個實施例中，添加Zr以部份取代Ti。在一或多個實施例中，添加Co以部份取代Mn。

【0015】 在一或多個實施例中，性質輪廓包含減少的遲滯，且修飾所述成分包含以下至少一者：

(i) 修飾合金中之Mn與Cr之比例，

(ii) 在合金中包括VFe，以及

(iii) 包括Zr以部份取代Ti。

【0016】 在一或多個實施例中，所述方法進一步包含：在從900 °C至1100 °C之溫度下使合金退火。

【0017】 在一或多個實施例中，性質輪廓適於使合金與電解器及燃料電池一起工作。在一或多個實施例中，合金的性質輪廓包含實質上平坦的均衡平台壓力。在一或多個實施例中，實質上平坦的均衡平台壓力使合金能從由電解器輸送之恆定氫供應中吸收氫，並在恆定的壓力下將氫釋出至燃料電池。

【0018】 在一或多個實施例中，合金在30 bar下具有以下可逆的氫儲存量：至少1.5重量%的H_2、或至少1.6重量%的H_2、或至少1.7重量%的H_2、或至少1.8重量%的H_2、

或至少1.9重量%的H_2、或至少2重量%的H_2、或至少2.1重量%的H_2、或至少2.2重量%的H_2、或至少2.3重量%的H_2、或至少2.4重量%的H_2、或至少2.5重量%的H_2、或至少2.6重量%的H_2、或至少2.7重量%的H_2、或至少2.8重量%的H_2、或至少2.9重量%的H_2、或至少3重量%的H_2、或至少3.25重量%的H_2、或至少3.5重量%的H_2、或至少3.75重量%的H_2、或至少4重量%的H_2。

【0019】 在一或多個實施例中，合金能夠在環境溫度下以至少80%、至少85%、至少90%或至少95%的效率儲存氫。

【0020】 在一或多個較佳實施例中，儲氫合金具有化學式$Ti_xZr_yMn_zCr_u(VFe)_vM_w$，其中

M為選自以下至少一者之修飾劑元素：V、Fe、Cu、Co、Mo、Al、La、Ni、Ce及Ho；

*x*為0.6至1.1；

*y*為0至0.4；

*z*為0.9至1.6；

*u*為0至1；

*v*為0.01至0.6；

*w*為0至0.4。

【0021】 在一或多個實施例中，*v*為0.02至0.6。18. 在一或多個實施例中，VFe為$(V_{0.85}Fe_{0.15})$。在一或

【0022】 多個實施例中，*x*為0.9至1.1。在一或多個實施例中，*y*為0.1至0.4。在一或多個實施例中，*z*為1.0至

1.6。在一或多個實施例中，*u*為0.1至1。在一或多個實施例中，*w*為0.02至0.4。

【0023】 在一或多個實施例中，在從900 °C至1100 °C之溫度下使合金退火。

【0024】 在一或多個實施例中，合金具有C14拉弗斯相結構(Laves phase structure)。

定義

【0025】 在整個說明書中，除非上下文另有明確要求，否則詞語「包含(comprise)」或諸如「包含(comprises)」或「包含(comprising)」之類的變體應理解為暗示包括所述元素、數標或步驟或元素、數標或步驟之群組，但不排除任何其他元素、數標或步驟或元素、數標或步驟之群組。

【0026】 在整個說明書中，術語「基本上由...組成(consisting essentially of)」是指所列出的特徵是必要特徵，但是可以存在不實質上改變本發明的作用方式之其他非必要或非功能性特徵。

【0027】 在整個說明書中，術語「由...組成(consisting of)」是指僅由...組成。

【0028】 本說明書中已經包括的對文件、作動、材料、裝置、物品等之任何討論僅是為了提供本技術的脈絡。不應被視為承認在本說明書的各請求項的優先權日之前存在的任何或所有這些事項構成先前技術基礎的一部分或者是與本技術有關的領域中的公知常識。

【0029】 除非前後文另有要求或有相反的特別說明，否則在本文中以單數數標、步驟或元素所參照之技術的數標、步驟或元素顯然涵蓋所參照的數標、步驟或元素的單數和複數形式。

【0030】 在本說明書的前後文中，術語「一」和「一個」用於指該物品的文法上對像中的一個或多個（即，至少一個）。舉例來說，提及「一元素」或「一數標」意指一個元素或數標，或一個以上的元素或數標。

【0031】 在本說明書中給出數值或數標的範圍之情況下，所述範圍欲包括該範圍內的任何單個數值或數標，包括界定範圍端點的數值或數標。因此，且作為說明，在此說明書中，對範圍「從1至6」之參照包括1、2、3、4、5和6及其間的任何數值，如2.1、3.4、4.6、5.3等等。類似地，對範圍「從0.1至0.6」之參照包括0.1、0.2、0.3、0.4、0.5及0.6及其間的任何數值，如，0.15、0.22、0.38、0.47、0.59等等。

【0032】 在本說明書的前後文中，術語「約」是指對數目或數值的參照不應被視為絕對數目或數值，而是包括本案所屬技術領域中具有通常知識者根據本案所屬技術所能理解之高於或低於該數目或數值的變化餘量，包括在典型的誤差範圍或儀器限制之內者。換句話說，術語「約」的使用應理解為是指在實現相同功能或結果的情況下，本案所屬技術領域中具有通常知識者應認為等同於所載的數目或數值的近似值。

【0033】 在本說明書的前後文中，對「調節」儲氫合金之參照是指調整、修飾或細緻化所述氫合金的性質或特徵，如氫合金的成分或結構及/或合金退火的溫度，以達成期望的性質輪廓。在本文中「性質輪廓(property profile)」是指氫儲存性質輪廓，且包括但不限於：儲氫量、氫吸收/釋出壓力、氫吸收或釋出速率、平台壓力(plateau pressure)、平台斜率(plateau slope)及遲滯(hysteresis)。

【0034】 本案所屬技術領域中具通常知識者將理解到，本文所描述的技術除了具體描述的那些之外還可以進行變化和修飾。應當理解，該技術包括所有這樣的變化和修飾。為避免疑問，本技術還單獨或共同包括在本說明書中提及或指示的所有步驟、特徵和化合物，以及所述步驟、特徵和化合物中任何兩個或更多個的任何和所有組合。亦即，已經揭示了本發明的各種獨立的或較佳的實施例，但是應當理解，即使沒有明確揭示那些已揭示之實施例的所有科學上可行的組合，本揭示內容也隱含地包含所述組合。

【0035】 為了可以更清楚地理解本技術，將參考以下附圖和實例來描述較佳實施例。

縮寫

【0036】

Peq 均衡平台壓力(equilibrium plateau pressure)

Peq_abs 吸收平台壓力(absorption plateau pressure)

Peq_des 解吸平台壓力(desorption plateau pressure)

PCT 壓力-成分溫度(Pressure-Composition Temperature)

【圖式簡單說明】

【0037】 第1圖圖解根據本發明之合金成分的修飾以及用於調節儲氫性質以符合特定終端使用(例如，電解器/燃料電池應用)之通用製程。

【0038】 第2圖顯示基底合金$Ti_{1.1}CrMn$的(A)氫吸收率、(B)氫解吸率及(C) H_2釋出/吸收平台壓力。

【0039】 第3圖顯示合金成分$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$(LHS)及$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$(RHS)的氫吸收率、氫解吸率及$H_2$釋出/吸收壓力。

【0040】 第4圖顯示合金成分$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$的(A)氫吸收率、(B)氫解吸率及(C) H_2釋出/吸收壓力。

【0041】 第5圖顯示合金成分$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$(LHS)及$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.4}$(RHS)的氫吸收

率、氫解吸率及H_2釋出/吸收壓力。鋯的添加調節平台壓力性質，如，降低氫釋出/吸收壓力。

【0042】 第6圖顯示$TiMn_{1.5}$合金(未經退火)的(A)氫吸收率、(B)氫解吸率及(C)H_2釋出/吸收壓力。

【0043】 第7圖顯示$TiMn_{1.5}$合金(經退火)的(A)氫吸收率、(B)氫解吸率及(C)H_2釋出/吸收壓力。退火減小了平台斜率。

【0044】 第8圖顯示$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$合金(未經退火)的$H_2$釋出/吸收壓力。釩鐵的添加提升了儲氫量。

【0045】 第9圖顯示合金$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$在室溫下之氫吸收(30 bar)及釋出(0.5 bar)的實例，顯示以>95%的效率之完全吸收和完全氫釋出和極快的氫吸附速率(< 2分鐘達到滿載)。

【0046】 第10圖圖解如何根據本發明調節合金配方，以符合多變的溫度-壓力工作範圍。

【0047】 第11圖顯示根據本發明之合金的代表性實例，其在空氣中操作而不會自燃。

【0048】 第12圖顯示根據本發明之代表性合金，$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.05}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.15}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$，在室溫下，於30 bar氫氣壓下，進行大約2分鐘的培養時間之活化。

【0049】 第13圖展示釩鐵($V_{0.85}Fe_{0.15}$)對修飾代表性TiCrMn系合金的儲氫量之作用。釩鐵的添加提升了儲氫量。

【0050】 第14圖展示Fe對TiCrMn系合金的均衡平台壓力之作用。

【0051】 第15圖顯示顯示以Zr部份取代Ti對控制以下TiCrMn系合金的平台斜率之作用：(a) $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$；(b) $TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$。這是添加和微調以控制平台壓力的斜率之圖解。

【0052】 第16圖顯示Mn/Cr比例對控制TiCrMn系合金的遲滯之作用。

【0053】 第17圖顯示$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$具有高儲存量及平台壓力，其適於與電解器及燃料電池耦合之氫儲存。

【0054】 第18圖為$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$的XRD圖案，顯示合金的C14拉弗斯相。

【0055】 第19圖顯示釩鐵($V_{0.85}Fe_{0.15}$)對提升TiMn系合金的儲氫量之作用。

【0056】 第20圖顯示退火製程對控制TiMn系合金的平台斜率之作用。已發現在高於900°C的溫度下(特別是1000

°C以上）之退火處理對減小TiMn系合金的平台斜率特別有效。

【0057】 第21圖顯示退火製程對控制TiMn系合金的遲滯之作用。退火製程降低了吸收平台，同時升高了解吸平台壓力，導致減小的遲滯。

【0058】 第22圖顯示$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$具有高儲存量以及合適的平台壓力，適用於與電解器及燃料電池耦合之氫儲存。

【0059】 第23圖為在1100 °C下退火之$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$的XRD圖案，顯示合金的C14拉弗斯相。

【0060】 第24圖為合金$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$的循環，顯示在150個循環之後沒有降解。這是一個長壽命循環的展示，顯示合金的效率> 90%、不會喪失其儲存量，並完全釋出/吸收氫。

【實施方式】

【0061】 本揭示內容廣泛地涉及用於氫的可逆存儲之儲氫合金，較佳地在環境溫度和適當壓力下。這樣，本發明的儲氫合金可與電解器及/或燃料電池結合而實際應用。本文揭示之本發明的其他態樣涉及用於製造和處理儲氫金屬合金的方法，包括改善空氣中的穩定性。本文揭示之發明的其他態樣涉及用於修飾或調整儲氫合金的性質之方法。本

文揭示之發明的具體實施例涉及TiMn系合金或TiCrMn系合金，可根據本發明藉由添加VFe及視情況一或多種額外修飾劑元素(M)以調整或調節合金材料的一或多種性質來修飾所述合金。

【0062】 在一個態樣中，本發明涉及製造具有性質輪廓(property profile)的TiMn系或TiCrMn系儲氫合金之方法，所述方法包含修飾合金的成分以實現性質輪廓，其中修飾該合金的成分包含以下至少一者：

(a) 在合金中包括VFe及視情況一或多種修飾劑元素(M)；

(b) 修飾該合金中之兩種或更多種元素的比例；以及

(c) 在介於900 °C至1100 °C之間的退火溫度下將合金退火。

【0063】 在本說明書中，可以寫出合金成分來指示組成元素之莫耳數及具體的退火溫度。舉例而言，在化學式$TiMn_{1.4}V_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100中，後綴「-1100」指示所述合金在1100°C之溫度下退火。

【0064】 在一或多個實施例中，性質輪廓包含選自以下者之至少一種性質：提升的H_2儲存量、升高的H_2吸收/釋出壓力、降低的H_2吸收/釋出壓力、減小的平台斜率(plateau slope)、減少的遲滯(hysteresis)及實質上平坦的均衡平台壓力(equilibrium plateau pressure)。

【0065】 本文揭示之本發明的另一個態樣涉及調整儲氫合金的性質之方法，其中儲氫合金為TiMn系合金或TiCrMn系合金，所述方法包含以下至少一者：

(a) 在儲氫合金中包括VFe及視情況一或多種額外修飾劑元素(M)，其中M選自以下任何一或多者：Fe、Cu、Co、Ti、Zr、Al、Cr、La、Ni、Ce、Ho、V、Mo；

(b) 修飾合金中之兩種或更多種組分元素的比例；

(c) 使用適當的退火處理對合金進行退火。

【0066】 在較佳實施例中，退火處理包含在以下溫度下退火：約800 °C至約1200 °C，較佳約850 °C至約1150 °C，更佳約900°C至約1100 °C。

【0067】 在一或多個實施例中，儲氫合金具有化學式 $Ti_xZr_yMn_zCr_u(VFe)_vM_w$，其中

M為選自以下一或多者：V、Fe、Cu、Co、Mo、Al、La、Ni、Ce及Ho；

x 為0.6至1.1；

y 為0至0.4；

z 為0.9至1.6；

u 為0至1；

v 為0至0.6（較佳為0.01至0.6）；

w 為0至0.4。

【0068】 數標x、y、z、u、v及w表示合金化學式中之莫耳數。數標*w*代表修飾劑元素M的總比重(莫耳數)，修飾劑元素M可包含單一元素或兩種或更多種元素之組合。當M

包含兩種或更多種元素之組合時，各元素可以任何數量或比例存在，以使得總和不超過數值*w*。在較佳實施例中，*w*為0.01至0.4。

【0069】 在一個態樣中，本發明涉及儲氫合金，其包含以下範圍之基本成分：Ti（18至40%）、Mn（25至60%）、Cr（0至25%）、M（0.1至35%），其中M為選自以下一或多者之修飾劑元素：VFe、Fe、Cu、Co、Ti、Zr、Al、Cr、La、Ni、Ce、Ho、Mo及V。在較佳實施例中，合金包含以下範圍之基本成分：Ti（18至40重量%）、Mn（25至60重量%）、Cr（0至25重量%）、M（0.5至35重量%）。

【0070】 在較佳實施例中，修飾劑元素M選自以下任何一或多者：釩鐵(VFe)、Fe、Cu、Co、Ti、Zr、Al、Cr、La、Ce、Mo、Ho。在具體較佳實施例中，修飾劑元素M選自VFe、Fe及Zr，或前述者之任何組合。在較佳實施例中，合金包含VFe。在較佳實施例中，合金包含VFe及視情況的一或多種其他修飾劑元素。在較佳實施例中，合金包含VFe及選自以下者之一或多種修飾劑元素：Zr、V、Fe、Co、Mo。

【0071】 在較佳實施例中，釩鐵具有基本成分範圍$Fe_{(15至65)}V_{(35至85)}$，如，$Fe_{(15至50)}V_{(50至85)}$。在較佳實施例中，釩鐵為$(V_{0.85}Fe_{0.15})$或$(V_{0.5}Fe_{0.5})$。在具體較佳實施例中，釩鐵為$(V_{0.85}Fe_{0.15})$。

【0072】 在較佳實施例中，修飾劑元素M包含以下者或基本上由以下者組成：VFe（0至10重量%）、Fe（0至10重

量%)及Zr(10至15重量%)，較佳是VFe(1至10重量%)、Fe(0至10重量%)及Zr(10至15重量%)。

【0073】 在其他較佳實施例中，修飾劑元素M包含以下者或基本上由以下者組成：VFe(0至50%)、Fe(0至10%)及Zr(10至15%)，較佳是VFe(1至50%)、Fe(0至10%)及Zr(10至15%)。

【0074】 合金中包括一或多種修飾劑元素可使儲氫合金的性質得到修飾或調整。舉例而言，在一或多個實施例中，包括釩鐵(VFe)增加了儲氫量。在一或多個實施例中，包括以下任何一或多者升高了氫吸收/釋出壓力：Fe、Cu、Co及Ti。在一或多個實施例中，包括以下任何一或多者降低了氫吸收/釋出壓力：Zr、Al、Cr、La、Ni、Ce、Ho、Mo及V。在一或多個實施例中，藉由以Zr部份取代Ti或藉由以Co部份取代Mn可實現平台斜率的減小。在替代的實施例中，藉由選擇合金的合適退火處理可實現平台斜率的減小。在其他實施例中，藉由對合金添加一或多種修飾劑元素(M)，如，添加V或以Zr部份取代Ti，或藉由修飾合金內之元素的比例，如，修飾Mn/Cr比例，可減少遲滯(hysteresis)。

【0075】 在較佳實施例中，金屬合金具有以下儲氫量：至少2重量%的H_2、或至少2.5重量%的H_2、或至少3重量%、或至少3.5重量%、或至少4重量%、或至少4.5重量%、或至少5重量%、或至少5.5重量%、或至少6重量%。在替代的實施例中，金屬合金在30 bar下具有以下儲氫量：至少

2重量%的H_2、或至少2.5重量%的H_2、或至少3重量%、或至少3.5重量%、或至少4重量%。在其他實施例中，金屬合金在100 bar下具有至少5重量%、或至少5.5重量%、或至少6重量%之儲氫量。

【0076】 在一或多個較佳實施例中，本發明的金屬合金滿足30 bar的氫輸入壓力及至少3 bar的氫輸出壓力之要求，適用於燃料電池。

【0077】 在一或多個較佳實施例中，本發明涉及了能在適當溫度和壓力下吸收和釋出氫之儲氫合金。有利地，在一或多個較佳實施例中，根據本發明之金屬合金能夠快速吸收(如，30 bar)及釋出(如，0.5 bar)氫，且在較佳實施例中，這可在中等溫度(如，室溫)下實現。在一或多個較佳實施例中，本發明之合金可實現至少約0.5 g H_2/min、或至少約0.75 g H_2/min、或至少約1.0 g H_2/min、或至少約1.25 g H_2/min、或至少約1.4 g H_2/min的充/放速率，這比已知合金具有明顯優勢。

【0078】 本發明之一或多個較佳實施例的另一優點是提供了一種有成本效益的合金，用於大量儲存氫，其中起始原料/元素之含量豐富。作為額外優點，根據本發明之一或多個較佳實施例的合金在中等條件下能夠吸收和釋放大量的氫。

【0079】 根據本發明之金屬合金係基於$TiMn_2$或$TiCr_2$合金，根據本發明，可藉由添加一或多種修飾劑元素(M)來調整或調節合金材料的性質來修飾所述合金。在較佳實施

例中，本發明涉及TiMn系合金(如，$TiMn_{1.5}$系合金)或TiCrMn系合金(如，$Ti_{1.1}CrMn$系合金)，根據本發明，可藉由添加一或多種修飾劑元素(M)來調整或調節合金材料的性質來修飾所述合金。

【0080】 本發明的一個態樣所涉及之儲氫合金包含以下範圍之基本成分：Ti(18至40%)、Mn(25至60%)、Cr(0至25%)、M(0.5至35%)，其中M為選自以下一或多者之修飾劑元素：VFe、Fe、Cu、Co、Ti、Zr、Al、Cr、La、Ni、Ce、Ho及V。因此，在各種實施例中，金屬氫化物儲氫合金可具有基本成分TiMn-M或TiMnCr-M。

【0081】 在較佳實施例中，修飾劑元素M選自以下任何一或多者：釩鐵(VFe)、Fe、Cu、Co、Ti、Zr、Al、Cr、La、Ce、Ho。在具體較佳實施例中，修飾劑元素M選自VFe、Fe及Zr，或前述者之任何組合。在特別較佳實施例中，修飾劑元素M為VFe。在其他較佳實施例中，合金包含VFe及視情況的一或多種其他修飾劑元素。

【0082】 在較佳實施例中，修飾劑元素M包含VFe(0至10重量%)、Fe(0至10重量%)及Zr(10至15重量%)，較佳地為VFe(0.5至10重量%)、Fe(0至10重量%)及Zr(10至15重量%)。

【0083】 包括修飾劑元素使得儲氫合金的性質能被修飾或調節。舉例而言，在一或多個實施例中，包括釩鐵(VFe)增加了儲氫量。在一或多個實施例中，包括以下任何一或多者升高了氫吸收/釋出壓力：Fe、Cu、Co及Ti。在一或

多個實施例中，包括以下任何一或多者降低了氫吸收/釋出壓力：Zr、Al、Cr、La、Ni、Ce、Ho、Mo及V。

【0084】 釩鐵(縮寫為VFe)的成分可根據各組分元素之量而變化。在整個說明書中，術語「釩鐵」及「VFe」涵蓋所有此類變化。在示範實施例中，釩鐵對應於($Fe_{15至65}V_{35至85}$)，其中釩鐵中之釩含量在從35%至85%的範圍內，且釩鐵中之鐵在從15%至65%的範圍內。在較佳實施例中，釩鐵對應於($V_{0.85}Fe_{0.15}$)或($V_{0.5}Fe_{0.5}$)。釩鐵比純釩更有優勢，包括更容易獲得且更便宜。此外，大量的釩導致顯著的遲滯，這在儲氫應用中是不利的。

【0085】 在較佳實施例中，本發明的TiMn系合金具有約30 bar的氫輸入壓力及至少3 bar的氫輸出壓力。這種合金可特別適用於燃料電池中。

【0086】 本發明提供了一般應用的原理，使得本案所屬技術領域中具通常知識者能藉由調節合金的成分來平衡合金的各種性質，以製備具有必要的儲氫性質輪廓的儲氫合金。有利的是，本發明可以被廣泛地應用並適合於特定的合金成分，達成選擇的或較佳的性質或期望的結果。根據本文提供的教示，藉由理解哪些修飾影響合金的哪些性質，本案所屬技術領域中具有通常知識者可將本發明應用於製備儲氫合金。有利的是，本發明使得能夠修飾或調整一定範圍的儲氫性質，這使得能夠選擇或生產適合特定最終用途之合金。根據本發明修飾或調節儲氫合金的性質之能力圖解於第1圖中，其描繪了本發明的特別較佳的實施

例。第1圖總結了本發明的通用性，這是以發明人對調節合金的儲氫性質之不同方法的認識、開發和應用為前提。有利的是，可根據個別情況的需求以任何順序進行用於調節各種性質之一或多種機制。

【0087】 根據本發明之一或多個實施例，TiMn系合金為$TiMn_{1.5}$。在其他實施例中，TiCrMn系合金為$Ti_{1.1}CrMn$。在一或多個實施例中修飾劑元素選自以下任何一或多者：VFe、Fe、Cu、Co、Ti、Zr、Al、Cr、La、Ce、Ho、V、Mo（較佳是VFe），及視情況至少一種其他修飾劑元素。

【0088】 在一或多個實施例中，可藉由對合金添加釩鐵(VFe)來提升儲氫量。在一或多個實施例中，釩鐵具有成分化學式Fe（15至65%）V（35至85%）或Fe（15至50%）V（50至85%）。在一或多個實施例中，合金中包括[Fe（15至65%）V（35至85%）]$_x$或[Fe（15至50%）V(50至85%)]$_x$，其中x = 0.1至0.8或0.2至0.6。在一或多個較佳實施例中，合金中包括$(V_{0.85}Fe_{0.15})_x$，其中x = 0.2至0.6。

【0089】 在一或多個實施例中，可藉由在合金中包括一或多種修飾劑元素(M)來升高氫吸收/釋出壓力。在較佳實施例中，修飾劑元素選自Zr、Fe、Cu、Co及Ti。在較佳實施例中，合金中包括以下一或多者：Zr_y、Fe_w、Cu_w、Co_w及Ti_w，其中y = 0.1至0.6且w = 0.1至0.6，較佳是其中y = 0.1至0.4且w = 0.1至0.4。

【0090】 在一或多個實施例中，可藉由對合金添加一或多種修飾劑元素(M)來降低氫吸收/釋出壓力。在較佳實施例中，修飾劑元素選自Zr、Al、Cr、La、Ni、Ce、Ho、V及Mo。在較佳實施例中，可將以下一或多者添加至合金：Zr_y、Al_w、Cr_u、La_w、Ni_w、Ce_w、Ho_w、V_w及Mo_w，其中y = 0.1至0.6、u = 0.01至1且w = 0.01至0.6，較佳是其中y = 0.1至0.4且w = 0.01至0.4。

【0091】 在一或多個實施例中，可藉由對合金添加一或多種修飾劑元素(M)來減小平台斜率。在較佳實施例中，可藉由以Zr部份取代Ti來減小平台斜率。舉例而言，可以Zr_y(其中y = 0.02至0.40，較佳是y = 0.05至0.35)部份取代Ti。在替代的實施例中，可藉由以Co部份取代Mn來減小平台斜率。舉例而言，可以Co_w(其中w = 0.05至0.3，較佳是w = 0.1、0.2)部份取代Mn。在替代的實施例中，可藉由選擇合金的適當退火處理來減小平台斜率。在較佳實施例中，在以下溫度進行退火：約800 °C至約1200 °C，較佳約850 °C至約1150 °C，更佳約900 °C至約1100 °C。

【0092】 額外實施例與減少遲滯之方法有關。在一或多個實施例中，這可藉由對合金添加一或多種修飾劑元素(M)來達成，或藉由修飾合金內之元素的比例來達成。舉例而言，可藉由將Mn/Cr比例修飾成以下比例來減少遲滯：約1.6/0.2至約1.0/0.8，較佳約1.5/0.2至約1.1/0.6。在替代的實施例中，可藉由對合金添加釩來減少遲滯。在較

佳實施例中，可以V_y之量將釩添加到合金中，其中y = 0.05至0.5，較佳是0.1至0.4。在替代的實施例中，可藉由以Zr部份取代Ti來減少遲滯。舉例而言，可以Zr_y（其中y = 0.02至0.40，較佳是y = 0.05至0.35）部份取代Ti。在替代的實施例中，可藉由選擇合金之適當退火處理來減少遲滯。在較佳實施例中，在以下溫度進行退火：約800 °C至約1200 °C，較佳約900 °C至約1100 °C。

【0093】 在本文揭示之其他實施例中，本發明提供了藉由添加一或多種修飾劑元素來調控氫均衡平台壓力之方法。本文揭示之進一步實施例涉及了藉由對合金添加修飾劑元素來調節氫吸收/釋出的溫度之方法。

【0094】 有利的是，可藉由添加一或多種修飾劑元素來調節合金成分的性質。合適的修飾劑元素包括：釩、釩鐵、鐵、鋯、鈷、銅、銅、鈀、鉬、鈮、鎢、鉑、銀或前述者之組合。在較佳實施例中，合適的修飾劑元素可選自：釩鐵(VFe)、鐵(Fe)及鋯(Zr)。根據本發明的實施例，釩鐵通常比釩更佳，因為高濃度的純釩之生產昂貴，且釩鐵的來源更易取得。在較佳實施例中，釩鐵為$V_{0.85}Fe_{0.15}$。在替代的實施例中，釩鐵為$V_{0.5}Fe_{0.5}$。

【0095】 在本發明的一或多個實施例中，合金成分不包含鎳。

【0096】 在本發明的一或多個實施例中，合金成分不包含純釩。

【0097】 根據本發明的實施例，對合金添加釩鐵可提升儲氫量。有利的是，提高容量有助於在環境溫度下釋出氫。

【0098】 根據本發明的實施例，添加鐵Fe會升高平台壓力，而添加Zr會降低平台壓力。這具有使特定合金的輪廓能夠被調節以反映特定部署環境之優點。在較佳實施例中，本發明的金屬合金在氫吸收壓力和氫解吸壓力之間表現出相對小的差異。本發明的較佳實施例使得合金能被設計成具有反映低遲滯之實質上平坦的平台壓力，及針對吸收/解吸之實質恆定壓力。

【0099】 在本發明之示範實施例中，合金包含以下基本成分範圍或基本上由以下基本成分範圍組成：Ti（18至40重量%）、Mn（25至60重量%）、Cr（0至25重量%）、VFe（0至10重量%）、Fe（0至10重量%）及Zr（10至15重量%），較佳是Ti（18至40重量%）、Mn（25至60重量%）、Cr（0至25重量%）、VFe（0.5至10重量%）、Fe（0至10重量%）及Zr（10至15重量%）。

【0100】 衍生自根據本發明之$Ti_{1.1}CrMn$或$TiMn_{1.5}$系合金之示範合金成分包括：

$Ti_{1.1}CrMn$	$TiMn_{1.5}$
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.3}$	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.3}$
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.4}$	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.4}$

【0101】 在較佳實施例中，金屬氫化物合金具有此成分：$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$。

【0102】 有利的是，根據本發明之較佳實施例的金屬合金能夠儲存相對大量的氫(如，至少2重量%的H_2、或至少2.5重量%的H_2、或至少3重量%、或至少3.5重量%、或至少4重量%、或至少4.5重量%的H_2、或至少5重量%的H_2、或至少5.5重量%的H_2、或至少6重量%的H_2)，包括在中等溫度和壓力下亦然。在較佳實施例中，合適的溫度可為40°C或更低、30°C或更低、25°C或更低、20°C或更低、15°C或更低或10°C或更低。在較佳實施例中，壓力可達100 bar，例如，壓力可在30 bar至100 bar的範圍內，或在30 bar至50 bar的範圍內。在示範性較佳實施例中，氫儲存條件為在30至100 bar下約10 °C，更佳為在約30 bar下約10°C。

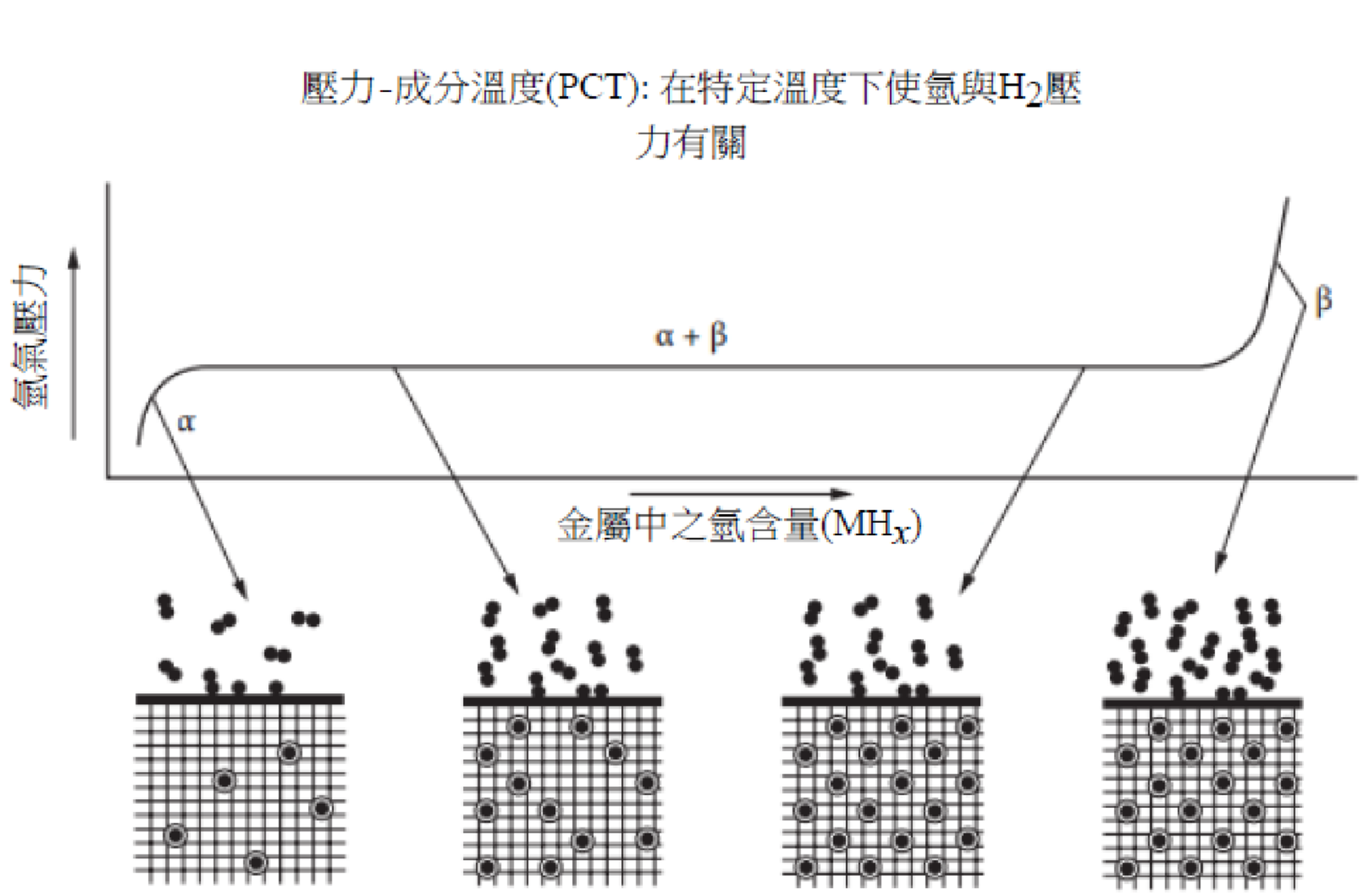
【0103】 在較佳實施例中，本發明之金屬氫化物合金能夠在相對較低的壓力(如，約30 bar的壓力)下解吸大量的氫(如，>65%、或>70%、或>75%、或>80%、或>85%或>90%)。

【0104】 本發明涉及用於氫的可逆儲存(reversible storage)之儲氫合金。更具體而言，本發明涉及金屬氫化物合金，所述金屬氫化物合金較佳地可分別在電解器及燃料電池之嚴格輸入/輸出條件下，以每小時500公升(相當於每分鐘0.749 g的H_2)之範圍內的氫流速吸收並釋出氫，所述電解器及燃料電池通常在~25°C下以30至3 bar壓力操作。因此，本發明之具體較佳實施例的優點在於：金屬氫化物合金能夠快速吸收和釋出氫。舉例而言，在較佳實施例中，金屬氫化物合金可具有以下充/放速率：至少約0.5 g H_2/min、或至少約0.75 g H_2/min、或至少約1.0 g H_2/min、或至少約1.25 g H_2/min、或至少約1.4 g H_2/min，這比先前已知的合金具有明顯優勢。

【0105】 本發明之具體較佳實施例涉及金屬氫化物合金，所述金屬氫化物合金能在約10°C的溫度下達成每分鐘至少1.44 g之氫吸收或釋出。有利的是，在本發明之合金的較佳實施例中，至少70%、或至少75%或至少80%的氫在約10 °C之溫度下被吸收或釋出。

【0106】 發明人已驚訝地發現到，合適的儲氫合金可藉由其均衡平台壓力來識別和表徵，均衡平台壓力也稱為壓力-成分溫度(Pressure-Composition Temperature；PCT)。藉由添加合適的修飾劑元素及/或修飾合金中各種元素的比例，使得能夠根據適合於特定最終用途或環境之期望或理想的PCT來調節合金的成分。

【0107】 下圖(摘自Klebanoff, L. *Hydrogen storage technology: materials and applications*; CRC Press, 2012)圖解了壓力-成分溫度PCT上之氫儲存的理想狀況：



【0108】 因此，可根據上圖描繪之理想儲氫性質來識別或表徵根據本發明之合金。

【0109】 如上所說明，理想的情況是使用最佳的儲氫材料來吸收氫。圖示兩個單相(α及β)和一個平衡平台(α + β)區域。當將氫氣引入到儲存容器內時(所述儲存容器將純金屬或合金保持在特定溫度下)，氫氣首先在金屬表面上解離並形成原子氫。此原子氫接著在金屬內擴散以形成固溶體(氫溶解在金屬中)，即所謂的α相。

【0110】 氫氣壓力進一步增加到平衡平台以上，使更多的氫被金屬吸收。在此過程期間，容器中的壓力保持恆定(平坦的平台)，且溶解在金屬中之氫開始與金屬結合而形成金

屬氫化物(MHx)，即所謂的β相。在所述過程期間，α及β相共存，直到所有金屬位點都與氫鍵結(即，金屬完全轉化為氫化物)為止。當達成此階段時，容器中的壓力會增加。

【0111】 具有平坦的平台壓力，意味著氫可在恆定的壓力(藉由電解器輸送)下被吸收。反之亦然，具有平坦的平台意味著可以在恆定的流速和壓力下將氫輸送到燃料電池。對於實際應用而言，沒有或只有最小的遲滯（即，平衡吸收與解吸平台之間的壓力間隙）是理想的，且在嘗試耦合電解器/儲氫系統/燃料電池時，可以簡化電解器和燃料電池的工程設計和經濟運作。

【0112】 令人驚訝的是，發明人發現可以藉由添加特定修飾劑元素，包括釩鐵(VFe)、鐵(Fe)、銅(Cu)、鈷(Co)及鈦(Ti)，來調節TiMn系合金和TiCrMn系合金以升高氫吸收/釋出平台壓力。此外，發明人亦已發現可藉由添加修飾劑元素，包括鋯(Zr)、鋁(Al)、鉻(Cr)、鑭(La)、鈰(Ce)、鈥(Ho)、鉬(Mo)及釩(V)，以降低氫吸收/釋出平台壓力。

【0113】 因此，包括一或多種根據本發明之修飾劑元素具有能修飾或調節使合金材料可釋出氫之壓力等級之優點。舉例而言，可將一或多種修飾劑元素摻入合金成分內以使平台壓力向上偏移，而使氫能在較高的壓力等級下被吸收和釋出，或反之，可將一或多種修飾劑元素摻入合金成分內以使平台壓力向下偏移，而使氫能在較低的壓力等級下被吸收和釋出。這允許合金及其性質被修飾或調節以適應

不同的環境。此外，修飾劑元素也可形成額外的氫化物相，這可有助於調節合金的儲存量和平台壓力。

【0114】 在具體較佳實施例中，發明人已發現可藉由添加釩鐵(VFe)來提升TiMn系合金及TiCrMn系合金之儲氫量。釩鐵具有易於獲得且比高純度釩更便宜等優點。此外，過量的純釩會導致較大的遲滯，這不利於氫儲存應用。

【0115】 本發明的進一步優點在於，其涉及使用易於獲得且相對較便宜的金屬，且因此所述合金可適用於各種商業應用，包括在工業及住宅環境中之電解器或燃料電池中之應用。

【0116】 在另一個態樣中，本發明與使用合金來儲存氫有關，所述合金包含以下範圍之基本成分：Ti(18至40%)、Mn(25至60%)、Cr(0至25%)、M(0.1至35%)，其中M為選自以下一或多者之修飾劑元素：VFe、Fe、Cu、Co、Ti、Zr、Al、Cr、La、Ni、Ce、Ho、Mo及V，且其中獨立地選擇各修飾劑元素的量或比例。

【0117】 在進一步的態樣中，本發明涉及了製造合金之製程，所述合金包含以下範圍之基本成分：Ti(18至40%)、Mn(25至60%)、Cr(0至25%)、M(0.1至35%)，其中M為選自以下一或多者之修飾劑元素：VFe、Fe、Cu、Co、Ti、Zr、Al、Cr、La、Ni、Ce、Ho、Mo及V，所述製程包含：在一或多個電弧熔化(arc melting)步驟中電弧熔化組分金屬以形成合金，及使合金退火。

氫吸收和解吸

【0118】 可使用真空技術將稀土金屬和過渡金屬熔化成合金。合金能夠從氣相吸收氫。在室溫和一定的氫氣壓力下，這種合金能夠透過形成固體金屬氫化物而吸收大量的氫。如果氫壓力降低到特定值以下，則氫吸收過程應可逆轉。參與氫化物形成和氫吸收的化學反應伴隨著熱量釋出到環境中，而氫氣的解吸伴隨著從環境吸收熱量。

本發明之一或多個實施例的特徵

【0119】 在具體較佳實施例中，本發明涉及Ti-Mn合金，所述Ti-Mn合金具有至少2重量%的可逆之氫重量儲存量及至少100 kg m^{-3}的體積密度。在較佳實施例中，Ti-Mn合金具有以下可逆之氫重量儲存量：至少2.5重量%、或至少2.75重量%、或至少3重量%、或至少3.5重量%、或至少4重量%、或至少4.5重量%、或至少5重量%、或至少5.5重量%、或至少6重量%。

【0120】 在較佳實施例中，本發明涉及Ti-Mn合金，所述Ti-Mn合金能夠在環境溫度和中等壓力條件下吸收和釋出氫。在較佳實施例中，調節合金的性質之製程包括：添加一或多種修飾劑元素，所述修飾劑元素針對氫吸收/釋出降低均衡平台壓力。

【0121】 在較佳實施例中，合金可在從約-20 °C至約50 °C的溫度範圍中，使用來自周圍之環境熱量來釋出氫。

【0122】 在較佳實施例中，合金理想地在氫吸收與氫釋出平衡平台之間展現最小的(如，接近零)遲滯。由於合金可

更容易地與電解器及燃料電池結合使用，因此這樣的性質特別有利。

【0123】 在較佳實施例中，本發明涉及能夠在約3 bar之壓力下輸送H_2之合金。有利的是，此類合金可以每小時約500公升的流速充填市場上現有的燃料電池。

【0124】 在另一個較佳實施例中，本發明涉及一種合金，在30 bar的最大壓力下，所述合金可在以下流速下吸收H_2：每小時至少250公升、或每小時至少300公升、或每小時至少350公升、或每小時至少400公升、或每小時至少450公升、或每小時至少500公升，較佳是每小時至少500公升的流速。

【0125】 在較佳實施例中，本發明之金屬氫化物合金能夠在少於約10分鐘(較佳是少於約5分鐘)的時段內達成至少70%（相對於最大容量)的氫吸收。在具體較佳實施例中，本發明之金屬氫化物合金能夠在約3分鐘內達成至少80%的氫吸收。

【0126】 根據本發明之合金的進一步優點在於，它們由易獲得的材料構成，所述材料相對便宜，且不依賴昂貴或稀有金屬，如純釩。

【0127】 根據本發明之一或多個實施例，可調節合金以響應隨溫度(即，儲氫系統之地理位置)變化之H_2壓力吸收/釋出需求，使得可使用環境熱量作為從合金釋出氫之能量源。在較佳實施例中，可使用環境熱量作為從合金釋出氫之唯一能量源。

【0128】 在進一步實施例中，本發明涉及一旦活化就不會自燃的合金。這提供了進一步優點，因為在意外刺穿或損壞容器的情況下，可以容易地維持作為容器殼體之合金材料而不會減損安全性或存在起火的風險。

【0129】 在較佳實施例中，一旦活化，根據本發明之合金可有利地暴露於空氣中而實質上沒有氧化且有最小的儲氫量損失。

【0130】 在較佳實施例中，本發明涉及能夠在空氣中製造而不減損H_2活性及儲存量之Ti-Mn合金。

【0131】 有利的是，在一或多個較佳實施例中，根據本發明之合金可展現快速的氫動力學，例如，在少於15分鐘內以超過90%的儲存量被吸收/釋出。在具體較佳實施例中，在不使用催化劑的情況下達成這些動力學。這是一個重要的優勢，因為已知合金通常需要並使用基於昂貴過度金屬(如，Pd、Pt、Ru等)之催化劑。

【0132】 在較佳實施例中，根據本發明之合金能夠承受大量循環(如，超過5,000個、超過10,000個或超過15,000個循環)且在循環後不會易於岐化(disproportionation)。亦即，在本發明的較佳實施例中，在多個氫吸收/解吸循環中，所儲存之氫的至少80%、或至少85%、或至少90%、或至少95%可被可逆地釋出。

【0133】 本文揭示之發明的一或多個較佳實施例之優點是提供了一種具有成本效益的合金，用於氫的大量儲存，其中起始原料/元素之含量豐富。

【0134】 在一或多個較佳實施例中，本發明涉及可進行特定調節以滿足燃料電池的嚴格要求(即，輸送至少2 bar之氫)且滿足電解器的嚴格要求(即，從至少35 bar吸收氫)之合金，並有效地與所述裝置一起作用。

【0135】 在一或多個較佳實施例中，本發明涉及經調節或調適而能與電解器和燃料電池一起工作之合金。合金之合適性質包括平坦的均衡平台壓力，因此合金可從由電解器輸送之恆定氫供應中吸收氫，並在恆定的壓力下將氫釋出至燃料電池。如本文所揭示，且根據本發明，這可藉由一或多種機制來實現，所述機制包括，例如，使用Zr部份取代Ti、以Co部份取代Mn、以Mo部份取代Mn、調整V和Al含量、透過從800 °C至1200 °C的溫度(較佳是900°C至1100°C，如，至少1000 °C及前述者之組合)下之退火。

【0136】 在一或多個較佳實施例中，本發明涉及室溫合金，其不需要額外的熱量來釋出或吸收氫，且因此可在環境溫度下以> 80%，較佳為> 85%、> 90%或>95%之效率完全儲存氫。亦即，實質上所有的氫可被合金完全吸收，並從合金釋出而實質上沒有氫殘留於合金中，較佳是具有快速的氫吸收及釋出速率。第9圖圖解了根據本發明之代表性合金的情況。第9圖呈現代表性合金$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$在室溫下之氫吸收(30 bar)及釋出(0.5 bar)，顯示效率> 95%之完全吸收和完全氫釋出，還有極快的氫吸附速率(< 2分鐘達到滿載容量)。

【0137】 在一或多個較佳實施例中，本發明涉及之合金可經調節而隨著環境溫度(及壓力)調整其氫吸收及釋出條件，以滿足變化的溫度-壓力工作範圍，如區域性溫度變化，如，從50至-10 °C或從38至-40 °C的工作溫度。有利的是，如第10圖所圖解，這在當所述技術與電解器及/或燃料電池結合使用時特別有用(在所示之實例中，以30 bar從電解器饋送，並以1 bar饋入燃料電池)。

【0138】 在一或多個較佳實施例中，本發明涉及在平衡吸收與解吸平台之間具有窄遲滯之合金。有利的是，這種合金能滿足與電解器及燃料電池結合工作之要求。具體而言，具有窄遲滯的這種合金適合在與環境溫度條件有關的限定溫度窗口內工作，並且不需要額外的熱量管理來輔助氫的吸收或釋出。根據本文揭示之發明的實施例，這可藉由一系列策略或其組合來實現，包括Mn/Cr比例的變化、以Zr部份取代Ti、以Co、V部份取代Mn、Co調整、Al及合金退火。

【0139】 在一或多個較佳實施例中，本發明涉及之合金在25 °C下，在30 bar氫吸附壓力下，具有至少1.5重量%，較佳是至少1.8重量%且最好超過2重量%之可逆的儲氫量，而滿足與電解器及燃料電池結合工作之需求。這可根據本文揭示之實施例來實現，例如，藉由微調一系列元素中之一或多者，包括Ti、Zr、Mn、Cr、VFe、V、Fe、Co及Al含量。

【0140】 在一或多個較佳實施例中，本發明之合金具有C14拉弗斯相晶態微結構。C14拉弗斯相可提供合金之有利的儲氫性質，包括，例如，儲氫量及平台壓力。

【0141】 在一或多個較佳實施例中，本發明涉及非自燃性合金。這種合金在安全性方面具有優勢，且還可具有適於大規模生產和降低製造成本等額外益處。舉例而言，一旦從熔爐(個別元素在熔爐中熔化而形成合金)取出合金後，可在空氣中完全處理合金並進一步加工，最後在儲存容器中使用。第11圖顯示根據本發明之代表性合金，其已被暴露於空氣而無自燃性。

【0142】 在一或多個較佳實施例中，本發明涉及可在室溫下於幾分鐘(如，約1至10分鐘，較佳是約1至5分鐘，如，在約1分鐘、約1.5分鐘、約2分鐘、約2.5分鐘、約3分鐘、約3.5分鐘、約4分鐘、約4.5分鐘、約5分鐘、約6分鐘、約7分鐘、約8分鐘、約9分鐘或約10分鐘內)內被活化之合金。根據此實施例，藉由簡單地施加與標準電解器的壓力相應之合適氫氣壓力(如約30 bar的氫氣壓力)，合金可在第一循環後完全且可逆地儲存氫，而無需額外的熱量。這可由第12圖圖解，第12圖繪示在室溫下，在30 bar氫氣壓力下僅約2分鐘的培養時間即可活化代表性合金($Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.05}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.15}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$)。這為大規模製造提供了額外的益處，包括與成本有關的益處。

合成

【0143】 可藉由本案所屬技術領域中具通常知識者所熟知的習用方法來生產本發明之合金，例如感應爐、真空技術，如，電弧熔化、電漿爐或類似製程，其通常在惰性氛圍(如，99.99%的氬等)中進行。本案所屬技術領域中具通常知識者所知的其他方法包括：

- 用於合金粉末製造之氣體霧化(gas atomisation)，包括電漿霧化；
- 增材製造(additive manufacturing)，包括電子束熔化(「e-束」或「EBM」)，及始於粉末狀起始元素之方法；以及
- 高溫冶金(pyrometallurgy)；包括燃燒合成。

【0144】 對小規模或實驗室規模合金製造而言，電弧熔化可能特別有用。對工業規模製造而言，可使用感應熔化及電漿電子束熔化。工業規模熔化的一般程序如下：

1) 原料乾燥 – 在裝入熔爐之前，通常在烤箱中，於100至150 °C下，將原料隔夜乾燥以去除吸收的溼氣。

2) 感應熔化或電漿熔化 – 通常將原材料逐層裝入熔爐。接著以高純度Ar(99.99%)淨化爐腔至少三次，以除去爐腔內部的空氣。接著藉由逐步提高熔化能量來熔化原料1至6次，通常2至6次。

3) 冷卻 – 接著將合金冷卻至室溫，然後打開熔爐取出合金錠。

【0145】 在本文揭示之較佳實施例中，包括在實例中，藉由電弧熔化製程來合成合金。

【0146】 根據本發明之合金成分中所用之各種元素的熔化溫度如下：Ti：1668°C；Mn：1246°C；Cr：1907°C；VFe：1480°C；Fe：1538°C及Zr：1855°C。

【0147】 可根據特定的材料成分來改變用於製備合金之合成溫度。典型的合成溫度將在大約1300°C至2000°C的範圍內，較佳為1200 °C至900 °C。就根據本發明之合金的退火製程而言，較佳上限為約1200 °C，其低於Mn(1246 °C)的熔化溫度。因此，可在約800 °C至約1200 °C的範圍中之溫度下進行退火製程，例如，約800 °C、或約850 °C、或約900 °C、或約950 °C、或約1000 °C、或約1100 °C、或約1150 °C、或約1200 °C。

【0148】 一般而言，當進行電弧熔化製程時，首先熔化具有較高熔化溫度之金屬，以減少來自其他金屬的煙霧，並使元素損失最小化，以達到合適的成分。本案所屬技術領域中具通常知識者將可理解到，當暴露於其他金屬所需之較高溶解溫度時，可能有必要調整添加至混合物之較低熔化溫度金屬的量以補償損失。舉例說明，製備範例合金，如$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$，之製程將首先涉及將各組成元素全部一起添加至電弧熔爐內。通常的方法是將熔化集中在高溫金屬上，如，Ti（及Cr或V，若有使用的話），然後在熔化高熔化溫度金屬時將諸如Mn等低溫金屬注入形成合金之熔融元素。通常製程步驟如下：

1） 製備適當量的所有元素，以形成所需的合金之成分。

2） 將所有元素置入惰性氣氛下之電弧熔爐中。

3）開始融化較高溫金屬，如，Ti，接著熔化較低熔化溫度元素，如，VFe、Cr、Zr、Mn。

【0149】 在較佳實施例中，製程包括管控(即，控制或較佳為降低)諸如Mn等單個元素之蒸發速率至小於0.2%，較佳是小於0.1%。在較佳實施例中，這可藉由控制功率輸出及用於使各種元素合金化之熱量來實現。可藉由遞增的功率提昇來控制功率輸出。舉例說明，在實施例中，可藉由遞增的功率提昇來控制功率輸出，如，從0至30%的全功率輸出達約1至5分鐘，接著從30%至50%的全功率輸出達約1至5分鐘，且最後從50%至80%的全功率輸出達1至5分鐘。可在最終再熔化期間將低沸點元素添加至合金以限制其蒸發並實現具有受控的最終基本成分之最終合金，較佳為0.2%或更少，更加為0.1%或更少。

【0150】 較佳的是，製程利用高純度的起始元素，如，99%或更高的純度。在較佳實施例中，可藉由在真空下再熔化以去除包括氧、氮及氯化物之揮發物，來控制起始材料的純度及其再處理。

【0151】 在較佳實施例中，製程使用高真空。在此類實施例中，製程可包括數個淨化步驟，所述淨化步驟涉及將熔爐抽真空並再填充諸如氬、氦或氮等惰性氣體，以從熔爐融化腔去除氧和殘留的水。

【0152】 為了增進合金的均質性，可再熔化合金一或多次。舉例而言，通常會根據情況適當或需要對合金進行2至10、2至8或4至6個熔化循環。舉例而言，取決於錠的尺寸

(如，1g至1Kg)，製程可包括至少三個再熔化步驟，每次以電弧熔爐熔化達3至15分鐘。有利的是，調整熔化時間和再熔化的次數可實現合金的高均質性及/或較佳的微結構。在具體較佳實施例中，根據本發明之合金具有C14拉弗斯相，較佳為具有162至169 $Angstrom^3$的晶胞體積(crystalline cell volume)之C14拉弗斯相。

【0153】 製程可進一步包括：控制冷卻速率(如，每克合金每分鐘從100°C至70°C)以實現較佳的微結構，如，C14拉弗斯相微結構。

【0154】 一旦熔化，就可以將熔化的合金冷卻成合金錠。在實施例中，電弧熔爐可具有水冷系統，如，位在銅坩鍋下方，水冷系統有助於冷卻錠，並避免使用快速淬火步驟，這具有簡化製造製程之優勢。因此，根據本發明之一或多個較佳實施例，用於製造合金之合成製程不包括快速淬火步驟。

【0155】 在電弧熔化步驟之後，可輾壓、研磨或粉碎合金以形成小顆粒，所述小顆粒較佳地具有10 mm或更小的顆粒尺寸，較佳的是5 mm或更小。可以根據氫化物床膨脹(hydride bed expansion)決定並調整理想的顆粒尺寸。

【0156】 通常，藉由多個(如，10或更多個、15或更多個或20或更多個)完全充/放氫循環來進行合金的活化。通常，在約30 bar的壓力下並在約25°C的溫度下，將高純度的氫饋入容器殼體合金，並從容器釋出約1 bar。容器的

每次完全吸收或解吸通常歷時大約一個小時。在活化過程中使用的氫較佳地具有99.999%或更高的純度。

【0157】 若暴露於氧及水蒸氣，金屬合金可能易於腐蝕。此外，經活化的金屬合金在暴露於空氣時可能易於起火。因此，在進一步實施例中，本發明提供了一種減少或減輕氧化並使合金能夠暴露於空氣和其他毒物(即，氧、水蒸氣、一氧化碳等等)而不會顯著腐蝕或有起火危險之方法。根據本發明的此實施例，聚合物及界面活性劑可用於塗覆合金成分，以提供對氧化的抗性，並在若合金在氫活化後暴露於空氣時防止燃燒。合適的聚合物為疏水性聚合物且包括，例如，高密度聚乙烯(HDPE)、聚四氟乙烯(PTFE，如，Teflon®)、丙烯腈-丁二烯橡膠(Buna N)、氟彈性體(如，Viton A®)等等。合適的界面活性劑包括矽烷系界面活性劑，其優先結合至鈦以形成疏水性表面。作為進一步的優點，藉由在合金上施加聚合物塗層來提高對毒性和腐蝕的抵抗性，還可以改善氫吸收-解吸循環表現。較佳的是，可在合金活化之前施加聚合物或界面活性劑塗層。

進一步實施例

【0158】 本文揭示之進一步實施例廣泛地涉及TiMn系及TiCrMn系儲氫合金。一或多個實施例涉及TiMn系及TiCrMn系儲氫合金，其包含釩鐵(VFe)和視情況的一或多種額外修飾劑元素。

【0159】 一實施例涉及具有化學式$Ti_xZr_yMn_zCr_u(VFe)_vM_w$的儲氫合金，其中

M選自以下一或多者：V、Fe、Cu、Co、Mo、Al、La、Ni、Ce及Ho；

*x*為0.6至1.1；

*y*為0至0.4；

*z*為0.9至1.6；

*u*為0至1；

*v*為0至0.6；

*w*為0至0.4。

【0160】 在一或多個實施例中，*v*為0.01至0.6。在替代實施例中，*v*為0.02至0.6。舉例而言，在一或多個實施例中*v*為0.02、0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.50、0.55或0.60。

【0161】 在一或多個實施例中，*x*為0.9至1.1。在一或多個實施例中，*y*為0.1至0.4。在一或多個實施例中，*z*為1.0至1.6。舉例而言，在一或多個實施例中，*z*為1.0、1.05、1.1、1.15、1.2、1.25、1.3、1.35、1.4、1.45、1.5、1.55或1.6。在一或多個實施例中，*u*為0、0.1、0.15、0.18、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.75、0.8或0.95。在一或多個實施例中，*w*為0、0.02、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.2或0.4。

【0162】 在一或多個實施例中，合金在30 bar下具有以下儲氫量：至少1.5重量%的H_2、或至少1.6重量%的H_2、或至少1.7 重量%的H_2、或至少1.8重量%的H_2、或至少1.9重量%的H_2、或至少2重量%的H_2、或至少2.1重量%的

H_2、或至少2.2重量%的H_2、或至少2.3重量%的H_2、或至少2.4重量%的H_2、或至少2.5重量%的H_2、或至少2.6重量%的H_2、或至少2.7重量%的H_2、或至少2.8重量%的H_2、或至少2.9重量%的H_2、或至少3重量%的H_2、或至少3.25重量%的H_2、或至少3.5重量%的H_2、或至少3.75重量%的H_2、或至少4重量%的H_2。

【0163】 在一或多個實施例中，合金在100 bar下具有以下儲氫量：至少4.5重量%的H_2、或至少5重量%的H_2或至少6重量%的H_2。

【0164】 在一或多個實施例中，合金適於在30 bar下解吸至少65%、或至少75%、至少80%、或至少85%、或至少90%、或至少95%之儲存的氫。

【0165】 在一或多個實施例中，合金能夠以至少約0.5 g H_2/min，或至少約0.75 g H_2/min，或至少約1.0 g H_2/min，或至少約1.25 g H_2/min，或至少約1.4 g H_2/min之速率吸收和釋出氫。

【0166】 在一或多個實施例中，儲氫合金具有C14拉弗斯相(Laves phase)。

【0167】 本文揭示之進一步實施例涉及如本文所界定之具有化學式$Ti_xZr_yMn_zCr_u(VFe)_vM_w$之合金用於儲存及釋出氫之用途。

實例

實例1：範例$TiMn_{1.5}$合金的製造(實驗室規模)

步驟1 – 電弧熔化

【0168】 在惰性高純度氣氛(如，99.99%的氬)下，於銅爐膛坩堝中進行電弧熔化。

【0169】 就$TiMn_{1.5}$而言，需熔化鈦和錳以使合金中的化學劑量比例達到1:1.5。在熔化製程期間，先將高熔化溫度金屬熔化，以減少來自其他金屬的煙霧。在此實例中，先熔化鈦，並使錳保持與鈦金屬緊密接觸，以使錳熔入熔融的鈦金屬達足夠的時間，以確保所有鈦和錳都已熔化在一起。重複六次熔化步驟，且合金在每個循環都被翻轉以形成均質的合金。

註1：由於錳的熔化溫度比鈦低得多，因此有需要使用稍高的量。

註2：鈦對氧有很強的親和力，因此重要的是在惰性氛圍下進行熔化以使鈦的氧化最小。

步驟2 – 退火處理

【0170】 在900°C的溫度下(升溫速率為10°C/min)，在高純度惰性氛圍(99.99%的氬)下，進行退火。將合金加熱並維持在900°C的溫度下達2至24小時，以促進合金的均質化。接著使合金自然冷卻。

步驟3 – 輾壓

【0171】 可視情況在常規環境氛圍下將合金輾壓成具有約略5 mm的直徑之顆粒。

【0172】 表1總結了根據上述製程所製造的各種代表性合金成分。

表 1

合金成分	質量百分比(%)					
	Ti	Cr	Mn	V	Fe	Zr
$Ti_{1.1}CrMn$	33	33	34	-	-	-
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	31	31	32	5	1	-
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	29	29	30	10	2	-
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$	26	26	28	9	2	9
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.3}$	25	25	26	8	2	13
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.4}$	24	24	25	8	2	17
$TiMn_{1.5}$	37	-	63	-	-	-
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	34	-	59	6	1	-
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	32	-	55	11	2	-
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$	28	-	49	10	2	11
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.3}$	29	-	49	5	1	16
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.4}$	27	-	47	5	1	20

實例2 – 通用方法：表徵合金成分的儲氫性質

【0173】 測試根據本發明之儲氫合金，以確定他們的氫吸收性質。為了測量吸收-解吸動力學及壓力-成分溫度(pressure-composition temperature；PCT)，將這些材料安裝在基於Sievert裝置原理(Sievert apparatus principle)的自動化氣體吸附儀器上。借助保持在10 °C的水浴使放置在容器中之材料保持在恆溫下。在30至1 bar的H_2氣體(99.999%純度)壓力下，分別對所有合金測量氫吸收-解吸率。藉由提供2至5 bar H_2氣體壓力的小增量劑量(就吸收增加劑量，並就解吸減少劑量)來進行PCT測量。在高達100 bar的H_2氣體壓力確定了$Ti_{1.1}CrMn$系合金和$TiMn_{1.5}$系合金的儲氫量。(註：相較於$TiMn_{1.5}$，由於$Ti_{1.1}CrMn$的平台壓力較高，因此需要更高的壓力才能吸收氫)。

實例3 – TiCrMn系合金的儲氫性質

【0174】 表2總結了範例TiCrMn系合金成分的氫儲存(吸收/解吸)性質。第2至5圖及第13至15圖顯示代表性合金的結果。

表2

	合金	[1]T 退火 °C	[2]T 測試 °C	H_{2_max} 重量% @ 100-50bar	ΔH_{2_rev} 重量% @ 1 bar	[3]P_{eq_Abs} bar @10 °C	[4]P_{eq_Des} bar @10 °C	吸附時間 min
	$Ti_{1.1}CrMn$	NA	10	0.5	0.2	30	-	
提升儲存量	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	NA	10	1.4	0.8	30	-	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	10	4.9	0.5	36	32	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	10	4.6	2.0	30	25	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$	NA	10	4.0	2.0	20	20	
平坦且降低平台壓力	$Ti_{1.1}Zr_{0.2}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	10	4.0	2.0	10	1	
	$Ti_{1.1}Zr_{0.3}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	10	2.2	1.2	7	0.3	
	$Ti_{1.1}\ Zr_{0.4}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	10	1.9	1.0	<0.1	<0.1	
降低平台壓力	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}V_{0.1}$	NA	10		1.6	17	15, 3	3
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}V_{0.2}$	NA	10		1.5	15	12, <1	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}V_{0.4}$	NA	10		0.2	-	-	
升高平台壓力	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	10		1.8	32	27	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$	NA	10		1.7	39	34	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.2}$	NA	10		2.0	70	60	
平坦且維持平台壓力	$Ti_{1.1}Zr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$	NA	10		1.6	10	-	
	$Ti_{1.1}Zr_{0.2}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.2}$	NA	10		1.1	3	2	
	$TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	10		1.6	9	8	
	$TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$	NA	10		1.7	13	12	
減小平台斜率	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-900	900	10		1.1	25	15	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}Fe_{0.2}$-900	900	10		1.8	3.0	2	
	$Ti_{1.1}Zr_{0.3}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-900	900	10		0.8	0.4	<1	

[1]退火溫度

[2]氫吸收及釋出測試的溫度

[3]吸收平台壓力

[4]解吸平台壓力

【0175】 第2至4圖及第13圖顯示添加釩鐵($V_{0.85}Fe_{0.15}$)對修飾TiCrMn系合金的儲氫量之作用。添加釩鐵提升了儲氫量。第5圖顯示添加鋯可調節平台壓力性

質，如，降低氫釋出/吸收壓力。第14圖顯示Fe對控制TiCrMn系合金的均衡平台壓力之作用。第15圖顯示以Zr部份取代Ti對控制TiCrMn系合金的平台斜率之作用。

【0176】 此實例展示了對TiCrMn系合金添加多種修飾元素及退火對調節儲氫性質的作用，包括藉由以Zr部份取代Ti來控制平台壓力的斜率，因此可調節合金的儲氫性質以在一定的溫度範圍內工作。

【0177】 這些結果展示了VFe（$V_{0.85}Fe_{0.15}$）、V、Fe、Zr及Zr-Fe的添加之作用，例如調節合金的儲氫性質以使其適合與電解器及燃料電池結合使用，並展示了本發明的通用性。

實例4 – TiCrMn系合金的儲氫性質

【0178】 表3總結了TiCrMn合金成分的儲氫性質，其為儲氫量、平台壓力、平台斜率及遲滯之調節的函數，其元素變化適於與電解器及燃料電池耦合。第16及17圖繪示代表性合金之結果。

表3

合金	$T_{退火}$	$T_{測試}$	ΔH_{2_rev}	P_{eq_Abs}	P_{eq_Des}
	°C	°C	重量% @ 1 bar	bar	bar
$TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	RT	1.6	16	15
$TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.06}$	NA	RT	1.6	17	15
$TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.07}$	NA	RT	1.4	18	17
$TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.09}$	NA	RT	1.3	19	18
$TiZr_{0.15}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	RT	1.6	14	13
$TiZr_{0.2}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	RT	1.6	4	3
$TiZr_{0.25}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	RT	1.8	3	2
$(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1.05}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$	NA	RT	1.7	2	1
$(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1.05}MnCr_{0.75}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.05}Fe_{0.2}$	NA	RT	1.9	2	1
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.25}$	NA	RT	1.8	13	5

合金	$T_{退火}$	$T_{測試}$	ΔH_{2_rev}	P_{eq_Abs}	P_{eq_Des}
	°C	°C	重量% @ 1 bar	bar	bar
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.9	9	4
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.35}$	NA	RT	1.8	10	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	RT	1.9	9	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.1}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	2.8	14	6
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.1}Fe_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.8	16	7
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.1}Mo_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.7	8	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.5}Cr_{0.2}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.9	12	6
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.4}Cr_{0.3}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.8	11	7
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.3}Cr_{0.4}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.8	10	6
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	2.8	9	6
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.8	8	7
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.18}Mo_{0.02}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	NA	RT	1.8	13	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.15}Mo_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	NA	RT	1.8	11	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.1}Mo_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	NA	RT	1.9	10	4
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.15}Mo_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	RT	1.7	8	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.1}Mo_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	RT	1.8	5.3	3.9
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.15}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.9	10	7
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.8	11	8
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.05}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.15}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.7	12	9
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.5}Co_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.7	12	9
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}MnCr_{0.5}Co_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	RT	1.8	6	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{0.9}Cr_{0.5}Co_{0.2}Mo_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	RT	1.6	5	4
$Ti_{0.88}Zr_{0.17}Mn_{1.15}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.7	8	6
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.18}Cr_{0.5}Co_{0.1}V_{0.02}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.9	8	6
$TiZr_{0.1}Cr_{0.95}Mn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}Al_{0.05}$	NA	10	1.5	13	13
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.15}Cr_{0.5}Co_{0.1}V_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.8	6	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.35}$	NA	RT	1.7	8	7
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	RT	1.9	6	5
$Ti_{0.91}Zr_{0.14}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	RT	1.7	8	7
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.05}Cr_{0.6}Co_{0.1}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.7	9	7
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{0.95}Cr_{0.6}Co_{0.1}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	RT	1.7	5	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.05}Cr_{0.6}Co_{0.1}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	RT	1.8	8	7
$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.6}Cr_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.3	29	-

【0179】 第16圖顯示Mn/Cr比例對控制TiCrMn系合金的遲滯之作用。這是微調以減少遲滯之實例，在第16圖所示之實例中，遲滯可從如，ΔP=8 bar降低至ΔP=0.8 bar。

【0180】 第17圖顯示$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$具有高儲存量及平台壓力，其適於與電解器及燃料電池耦合之氫

儲存。這是微調後之成分的實例，其導致在30 bar下之儲存量為2.8重量%、ΔP= 3 bar之非常窄的遲滯及平坦的平台壓力。

【0181】 這些結果展示了修飾合金成分以調節儲氫性質使其適於結合電解器及燃料電池一起使用之能力。

實例5 – TiMn系合金的儲氫性質

【0182】 表4總結了代表性TiMn系合金成分的儲氫性質，並展示了VFe（$V_{0.85}Fe_{0.15}$）、V、Fe、Zr及Zr-Fe添加之作用，例如調節合金的儲氫性質，使它們能與電解器及燃料電池結合使用，還展示了本發明的通用性。第19圖顯示釩鐵（$V_{0.85}Fe_{0.15}$）對控制TiMn系合金的儲氫量之作用。添加$V_{0.85}Fe_{0.15}$可提升合金的儲存量。

表 4

	合金	$T_{退火}$	$T_{測試}$	H_{2_max}	ΔH_{2_rev}	P_{eq_Abs}	P_{eq_Des}	吸附時間
		°C	°C	重量% @ 100-50bar	重量% @ 1 bar	bar	bar	分鐘
	$TiMn_{1.5}$	NA	10	1.0	0.9	8	9	15
提升儲存量	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	NA	10	1.2	1.7	10	6	10
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	10	3.7	1.6	13	6	10
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.35}$	NA	RT	-	1.7	19	11	10
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	10	2.3	1.9	13	7	20
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$	NA	10	1.2	1.4	10	7	5
降低平台壓力	$TiZr_{0.05}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	10	-	1.7	5	3	5
	$TiZr_{0.1}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	10	-	1.6	2	1	5
	$TiZr_{0.2}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	10	-	0.5	<0.1	<0.1	3
降低平台壓力	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}V_{0.1}$	NA	10	-	1.6	9	7	5
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}V_{0.2}$	NA	10	-	1.6	8	7	5
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}V_{0.4}$	NA	10	-	1.5	4	3	5
升高平台壓力	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.2}$	NA	10	-	1.5	50	20	5
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$	NA	10	-	1.8	20	12	10
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	10	-	0.3	-	-	10

實例6 – TiMn系合金的儲氫性質

【0183】 表5總結了TiMn系合金成分的儲氫性質，其為氫容量、平台壓力、平台斜率及遲滯的調節之函數，其元素變化適於與電解器及燃料電池耦合，還展示了本發明的通用性。第20至22圖繪示代表性合金之結果。

表5

合金	$T_{退火}$	$T_{測試}$	ΔH_{2_rev}	P_{eq_Abs}	P_{eq_Des}
	°C	°C	重量% @ 1 bar	bar	bar
$TiMn_{1.5}$-900	900	10	1.5	20	10
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$ -900	900	10	1.5	10	5
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$ -900	900	10	1.2	7	6
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-900	900	10	2.0	10	5
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-900	900	10	1.2	10	8
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.05}$-900	900	10	0.2	-	-
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.1}$-900	900	10	1.6	0.8	0.7
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$-900	900	10	0.8	1	0.3
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.2}$-900	900	10	0.9	90	20
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$-900	900	10	0.2	-	-
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$-900	900	10	0.2	-	-
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.35}$-1100	1100	10	1.7	10	6
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	10	1.8	10	6
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	10	3.0	10	6
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-1100	1100	10	1.8	10	6
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.55}$-1100	1100	10	1.8	10	7
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.6}$-1100	1100	10	1.7	9	6
$TiMn_{1.48}V_{0.02}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	RT	1.6	13	8
$TiMn_{1.45}V_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	RT	1.6	10	7
$TiMn_{1.4}V_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	RT	1.7	6	5
$Ti_{0.95}Zr_{0.05}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-1100	1100	RT	1.8	8	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-1100	1100	RT	1.7	4	3
$Ti_{0.85}Zr_{0.15}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-1100	1100	RT	1.8	2	1
$Ti_{0.95}Zr_{0.05}Mn_{1.45}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-1100	1100	RT	1.8	9	6
$TiMn_{1.45}Co_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	RT	1.4	-	-
$TiMn_{1.4}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	RT	1.3	23	14
$TiMn_{1.35}Co_{0.15}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	RT	1.4	23	14
$Ti_{0.9}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	RT	1.3	46	25
$Ti_{1.1}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	RT	1.6	5	4
$Ti_{0.95}Zr_{0.05}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	RT	1.7	8	6
$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	RT	1.7	4	3
$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.45}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	RT	1.8	5	3
$Ti_{0.85}Zr_{0.15}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	RT	1.74	2	1
$Ti_{0.85}Zr_{0.15}Mn_{1.45}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	RT	1.88	2	2
$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	RT	1.75	1	1
$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.45}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	RT	1.9	1	1

【0184】 第20圖顯示退火製程對控制TiMn系合金的平台斜率之作用。發現在高於900°C（較佳為高於1000 °C）下進行退火處理是減小TiMn系合金的平台斜率之有效手段。

【0185】 第21圖顯示退火製程對控制TiMn系合金的遲滯之作用。退火製程降低了吸收平台，同時升高了解吸平台壓力，導致減小的遲滯。

【0186】 第22圖顯示$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$具有高儲存量及合適的平台壓力，適於與電解器及燃料電池耦合之氫儲存。這是微調後之成分的實例，其導致在30 bar下之儲存量為2.9重量%、ΔP= 4 bar之非常窄的遲滯及平坦的平台壓力。

實例7 – TiCrMn系合金和TiMn系合金之XRD分析

【0187】 在45 kV及40 mA下操作之Philips X'pert Multipurpose XRD系統上，使用單色Cu Kα 輻射(λ = 1.541 Å)，透過X光繞射(XRD)來表徵藉由電弧熔化獲得之代表性合金。

【0188】 第18圖顯示$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$的XRD圖案，顯示出合金的C14拉弗斯相。這是根據本發明之新的TiCrMn合金家族的典型繞射圖案，並顯示較佳晶態結構，所述晶態結構能實現能滿足燃料電池及電解器之需求的儲氫性質。

【0189】 第23圖顯示在1100 °C下退火之$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$的XRD圖案，顯示出合金的C14拉弗斯相。這是根據本發明之新的合金TiMn家族的典型繞射圖案。

實例8 – 其他氫性質

【0190】 第24圖顯示合金$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$的循環，並有利地展示在150個循環後沒有降解。這是一個長壽命循環的實例，顯示合金的效率> 90%、不會喪失其儲存量，並完全釋出/吸收氫。

【符號說明】

【0191】

無

【生物材料寄存】

國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種用於製造一 TiMn 系或 TiCrMn 系儲氫合金之方法，該 TiMn 系或 TiCrMn 系儲氫合金具有一性質輪廓(property profile)，該方法包含以下步驟：修飾該合金的成分以實現該性質輪廓，

其中修飾該合金的成分之步驟包含以下步驟至少一者：

(a)在該合金中包括 VFe 及視情況一或多種額外修飾劑元素(M)；

(b)修飾該合金中之兩種或更多種元素的比例；以及

(c)在介於 900 °C 至 1200 °C 之間的一退火溫度下將該合金退火。

【請求項2】 如請求項 1 所述之方法，其中該性質輪廓包含選自以下者之至少一種性質：提升的 H_2 儲存量、升高的 H_2 吸收/釋出壓力、降低的 H_2 吸收/釋出壓力、減小的平台斜率(plateau slope)、減少的遲滯(hysteresis)及實質上平坦的均衡平台壓力(equilibrium plateau pressure)。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述之方法，其中該性質輪廓包含提升的 H_2 儲存量，且修飾所述成分之步驟包含以下步驟：在該合金中包括 VFe。

【請求項4】 如請求項 1 至 3 中任一項所述之方法，其中該性質輪廓包含升高的 H_2 吸收/釋出壓力，且修飾所述

成分之步驟包含以下步驟：包括選自以下者之至少一種修飾劑元素：Fe、Cu、Co及Ti。

【請求項5】 如請求項1至4中任一項所述之方法，其中該性質輪廓包含降低的H_2吸收/釋出壓力，且修飾所述成分之步驟包含以下步驟：包括選自以下者之至少一種修飾劑元素：Zr、Al、Cr、La、Ni、Ce、Ho、V及Mo。

【請求項6】 如請求項1至5中任一項所述之方法，其中該性質輪廓包含減小的平台斜率，且修飾所述成分之步驟包含以下步驟：包括選自以下者之至少一種修飾劑元素：Zr及Co。

【請求項7】 如請求項6所述之方法，其中添加Zr以部份取代Ti。

【請求項8】 如請求項6或7所述之方法，其中添加Co以部份取代Mn。

【請求項9】 如請求項1至8中任一項所述之方法，其中該性質輪廓包含減少的遲滯，且修飾所述成分之步驟包含以下步驟至少一者：

(i)修飾該合金中之Mn與Cr之比例，

(ii)在該合金中包括VFe，以及

(iii)包括Zr以部份取代Ti。

【請求項10】如請求項1至9中任一項所述之方法，進一步包含以下步驟：在從900 °C至1100 °C的溫度下退火。

【請求項11】如請求項1至10中任一項所述之方法，其中該性質輪廓適於使該合金與一電解器及燃料電池結合工作。

【請求項12】如請求項11所述之方法，其中該合金的該性質輪廓包含實質上平坦的均衡平台壓力。

【請求項13】如請求項12所述之方法，其中該實質上平坦的均衡平台壓力使該合金能從由該電解器輸送之一恆定的氫供應吸收氫，並在恆定的壓力下將氫釋出至該燃料電池。

【請求項14】如請求項11所述之方法，其中該合金在30 bar下具有以下可逆的氫儲存量：至少1.5重量%的H_2、或至少1.6重量%的H_2、或至少1.7重量%的H_2、或至少1.8重量%的H_2、或至少1.9重量%的H_2、或至少2重量%的H_2、或至少2.1重量%的H_2、或至少2.2重量%的H_2、或至少2.3重量%的H_2、或至少2.4重量%的H_2、或至少2.5重量%的H_2、或至少2.6重量%的H_2、或至少2.7重量%的H_2、或至少2.8重量%的H_2、或至少2.9重量%的H_2、或至少3重量%的H_2、或至少3.25重量%的H_2、或至少3.5重量%的H_2、或至少3.75重量%的H_2、或至少4重量%的H_2。

【請求項15】如請求項11至14中任一項所述之方法，其中該合金能夠在環境溫度下以至少80%、至少85%、至少90%或至少95%之效率儲存氫。

【請求項16】如請求項1至16中任一項所述之方法，其

中該儲氫合金具有化學式 $Ti_xZr_yMn_zCr_u(VFe)_vM_w$，其中

M 選自以下一或多者：V、Fe、Cu、Co、Mo、Al、La、Ni、Ce 及 Ho；

x 為 0.6 至 1.1；

y 為 0 至 0.4；

z 為 0.9 至 1.6；

u 為 0 至 1；

v 為 0.01 至 0.6；

w 為 0 至 0.4。

【請求項17】如請求項 16 所述之方法，其中 *v* 為 0.02 至 0.6。

【請求項18】如請求項 16 或 17 所述之方法，其中 VFe 為 $(V_{0.85}Fe_{0.15})$。

【請求項19】如請求項 16 至 18 中任一項所述之方法，其中 x 為 0.9 至 1.1。

【請求項20】如請求項 16 至 19 中任一項所述之方法，其中 y 為 0.1 至 0.4。

【請求項21】如請求項 16 至 20 中任一項所述之方法，其中 z 為 1.0 至 1.6。

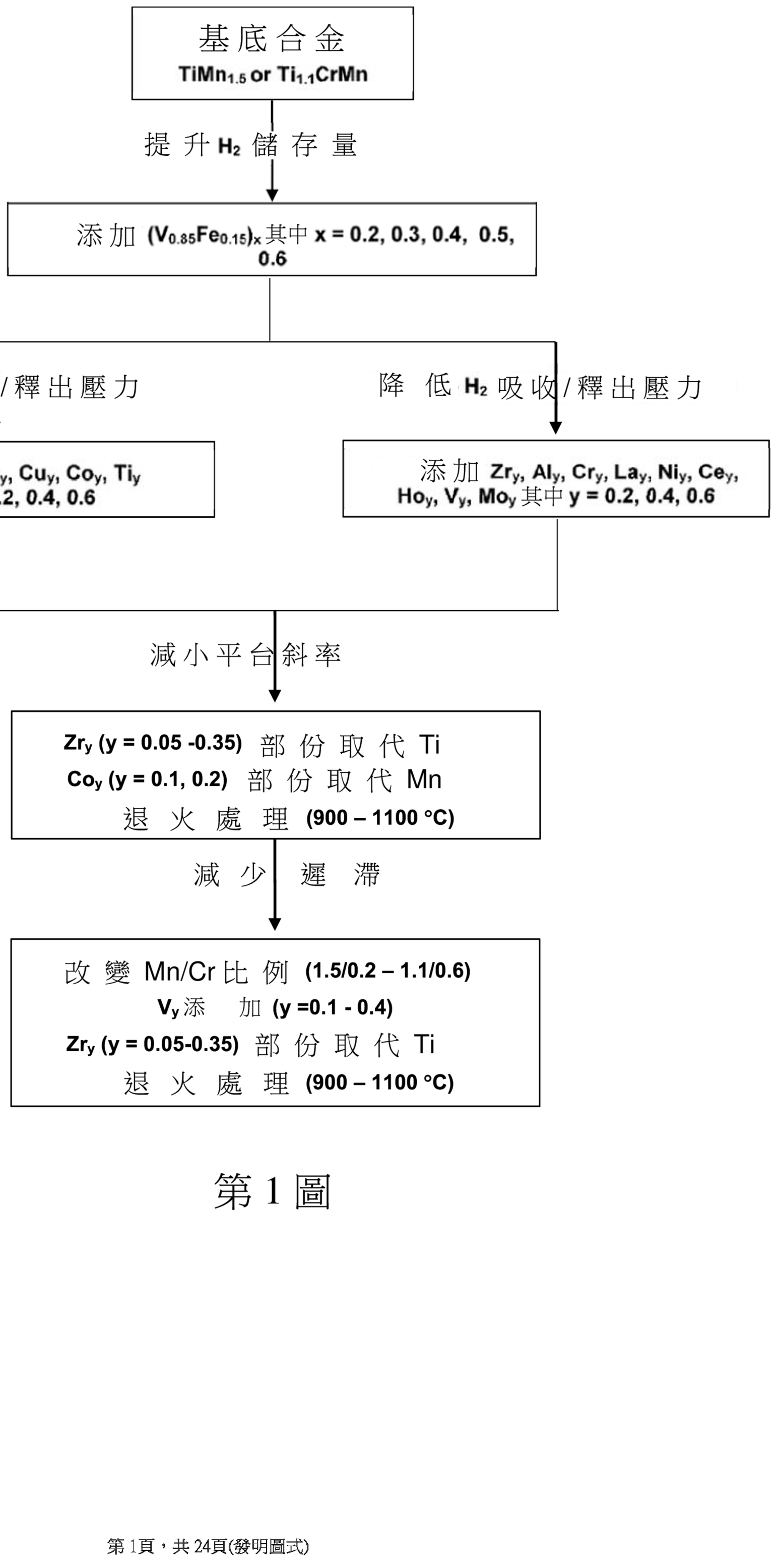
【請求項22】如請求項 16 至 21 中任一項所述之方法，其中 u 為 0.1 至 1。

【請求項23】如請求項 16 至 22 中任一項所述之方法，其中 w 為 0.02 至 0.4。

【請求項24】如請求項16至23中任一項所述之方法，其中該合金在從900 °C至1100 °C之一溫度下退火。

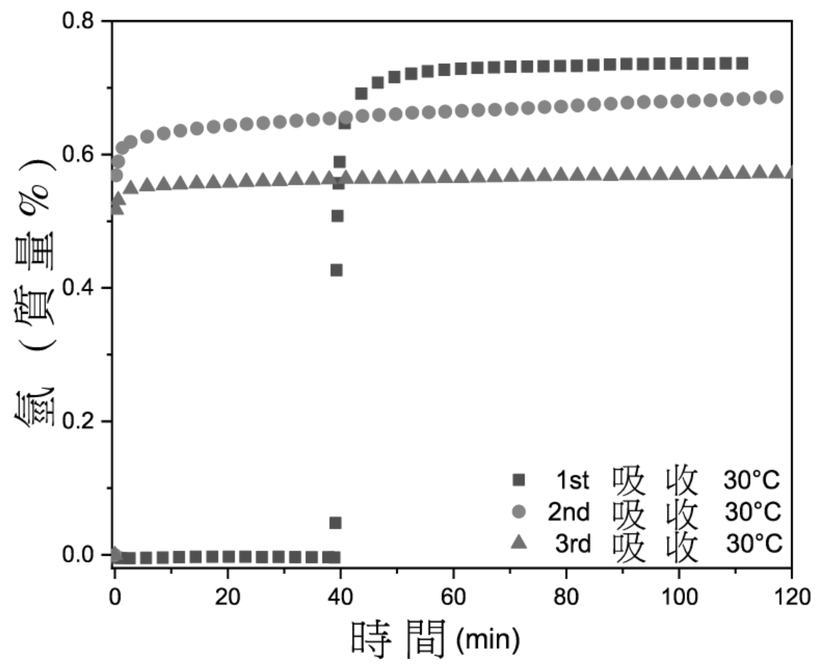
【請求項25】如請求項16至24中任一項所述之方法，其中該合金具有C14拉弗斯相結構(Laves phase structure)。

【發明圖式】

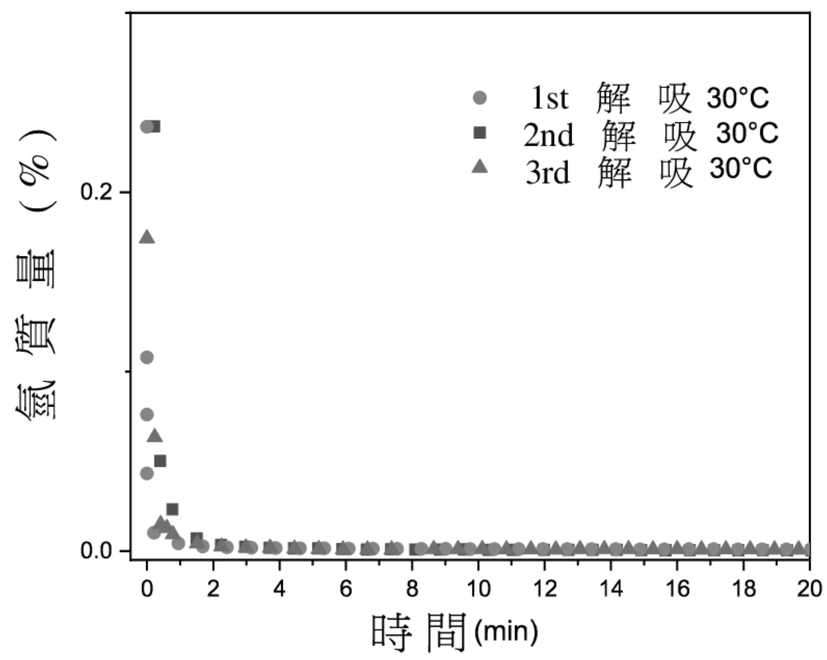

基底合金
TiMn1.5 or Ti1.1CrMn
提升 H2 儲存量
添加 (V0.85Fe0.15)x 其中 x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6
升高 H2 吸收/釋出壓力
降低 H2 吸收/釋出壓力
添加 Fey, Cuy, Coy, Tiy 其中 y = 0.2, 0.4, 0.6
添加 Zry, Aly, Cry, Lay, Niy, Cey, Hoy, Vy, Moy 其中 y = 0.2, 0.4, 0.6
減小平台斜率
Zry (y = 0.05 -0.35) 部份取代 Ti
Coy (y = 0.1, 0.2) 部份取代 Mn
退火處理 (900 – 1100 °C)
減少遲滯
改變 Mn/Cr 比例 (1.5/0.2 – 1.1/0.6)
Vy 添加 (y =0.1 - 0.4)
Zry (y = 0.05-0.35) 部份取代 Ti
退火處理 (900 – 1100 °C)

第 1 圖

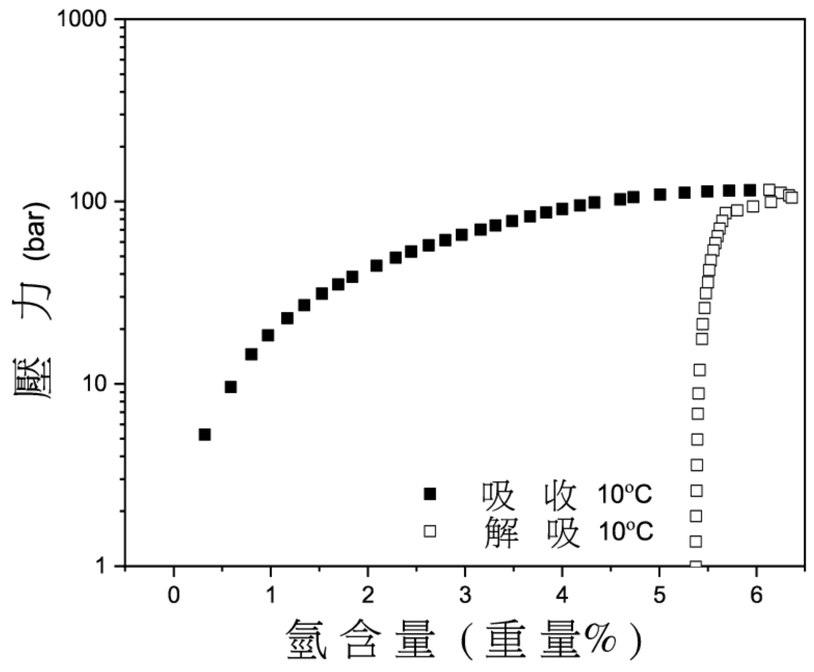
基 底 材 料 – $Ti_{1.1}CrMn$



A

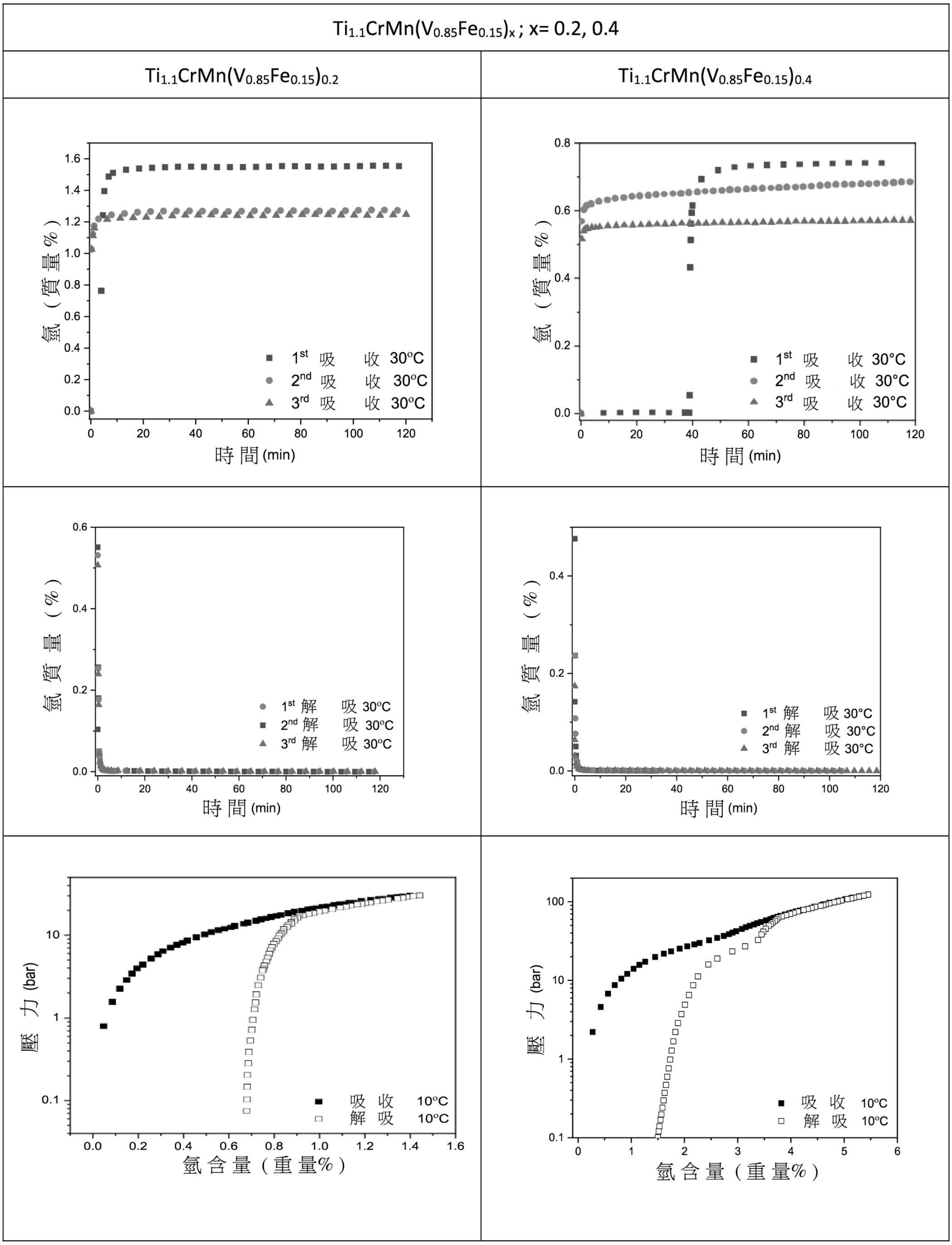


B



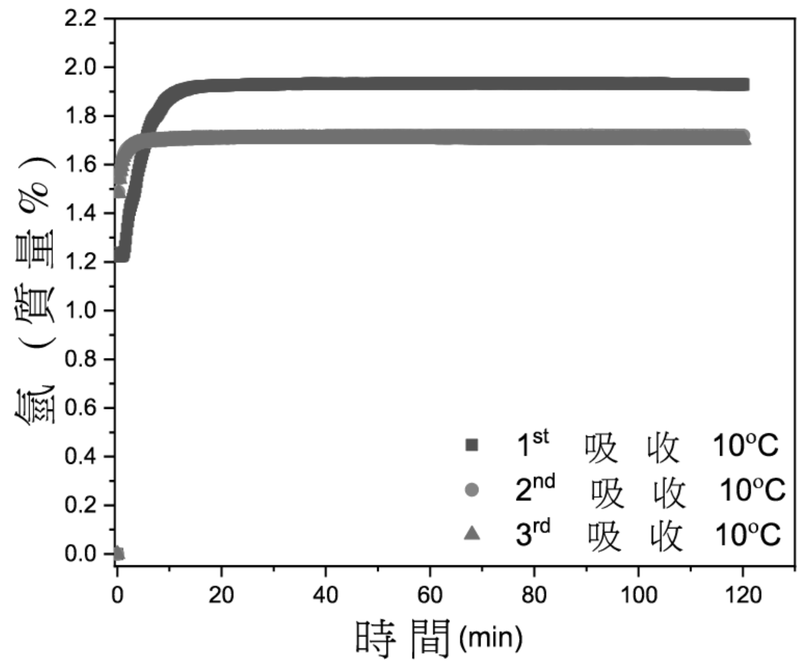
C

第 2 圖

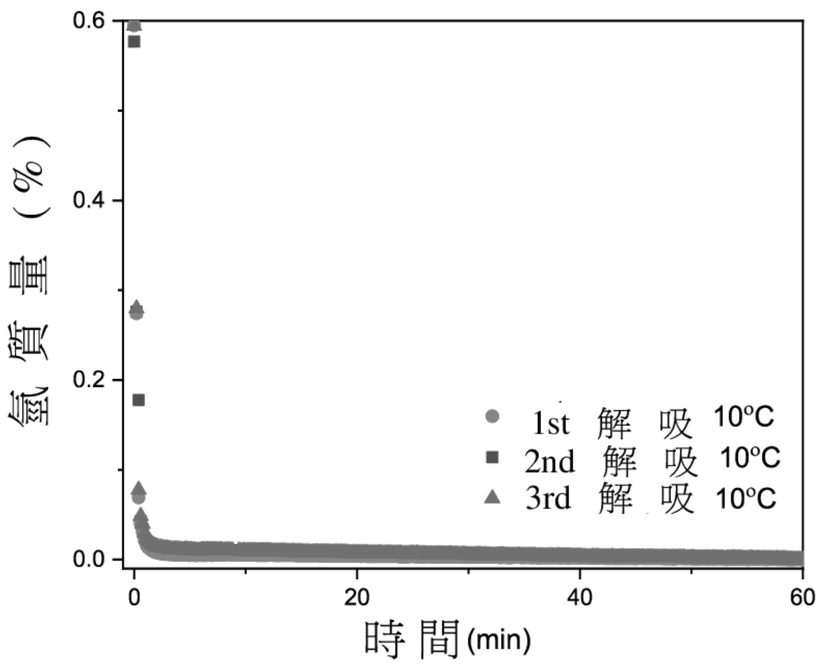

Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)x ; x= 0.2, 0.4
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.2
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4
氫（質量 %）
時 間 (min)
1st 吸 收 30°C
2nd 吸 收 30°C
3rd 吸 收 30°C
氫 質 量（%）
1st 解 吸 30°C
2nd 解 吸 30°C
3rd 解 吸 30°C
壓 力 (bar)
吸 收 10°C
解 吸 10°C
氫含量（重量%）

第 3 圖

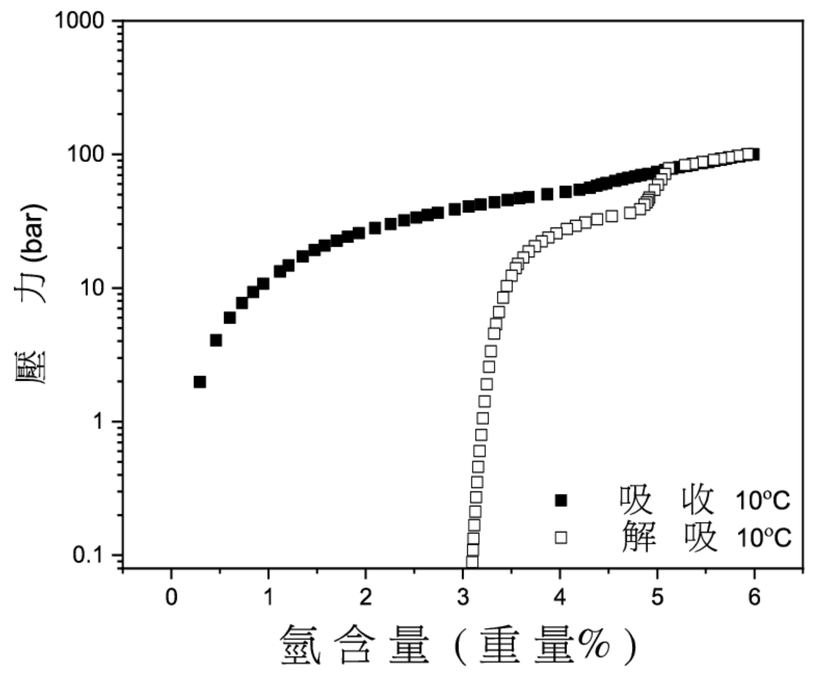
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$



A

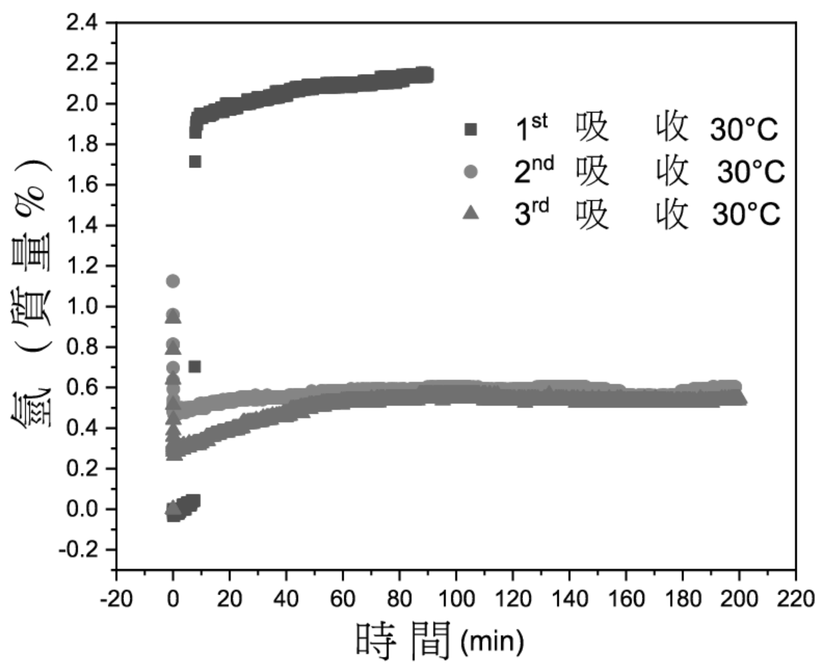
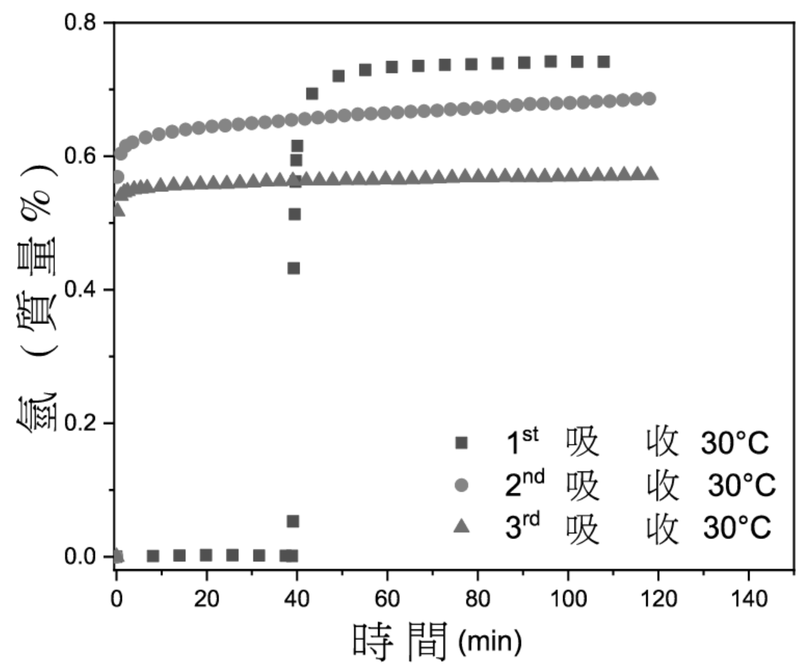
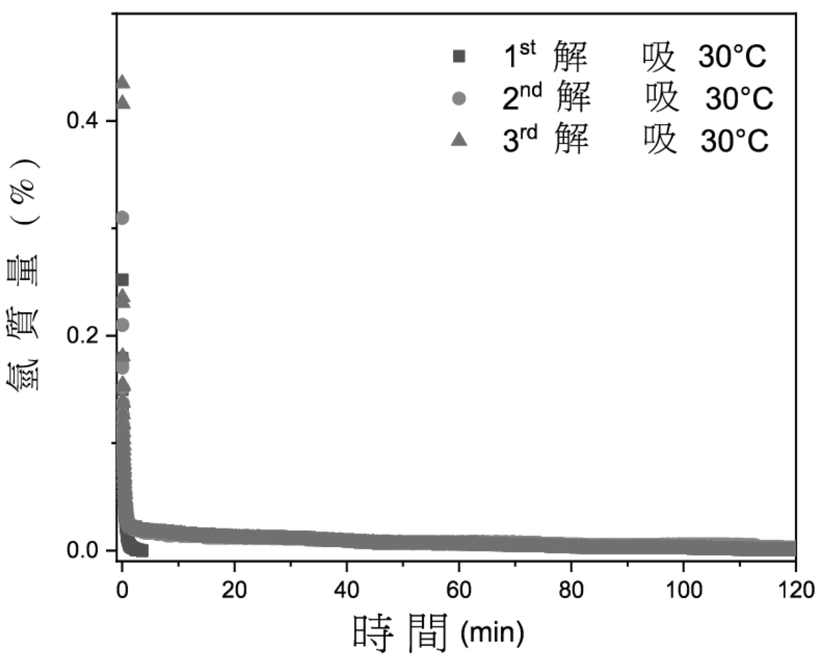
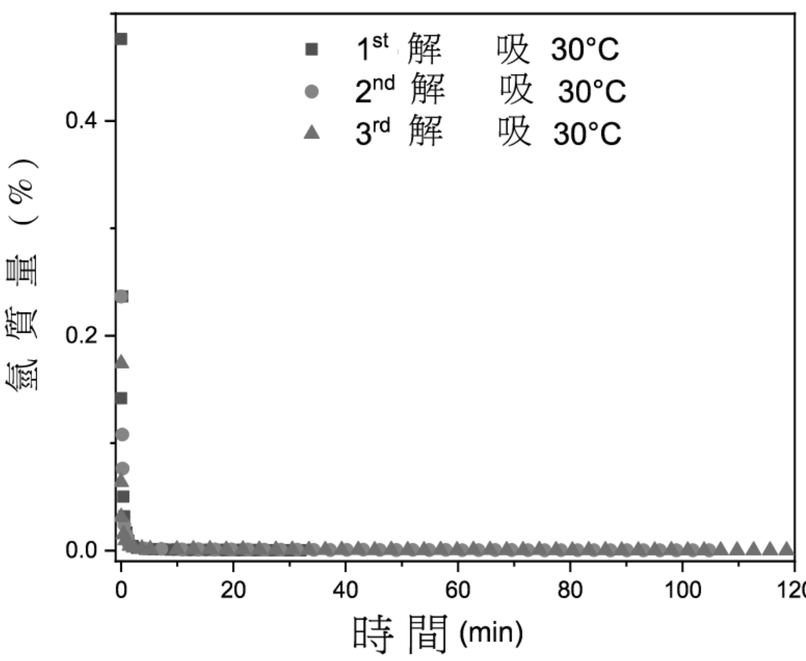
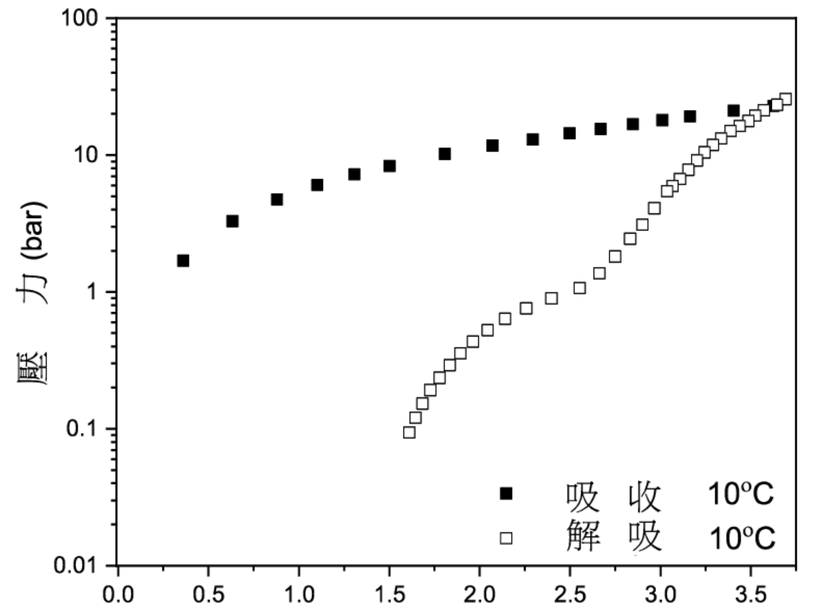
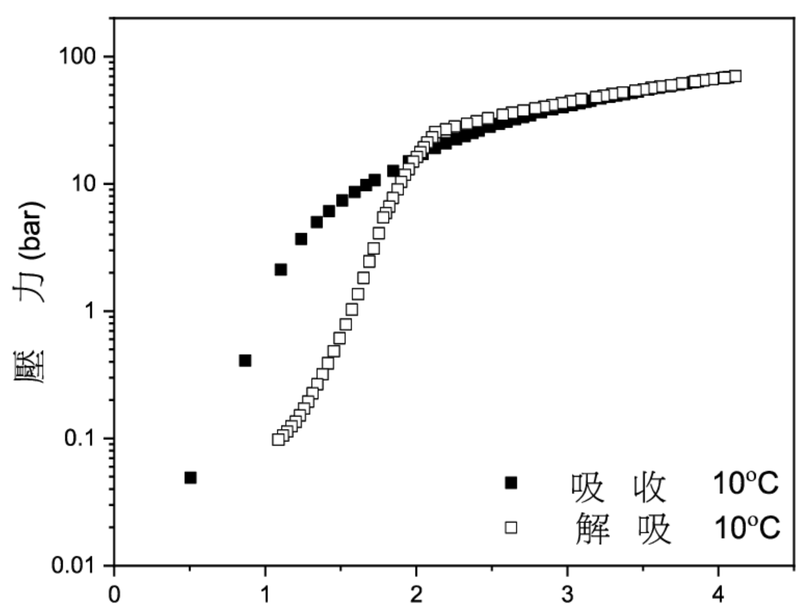


B

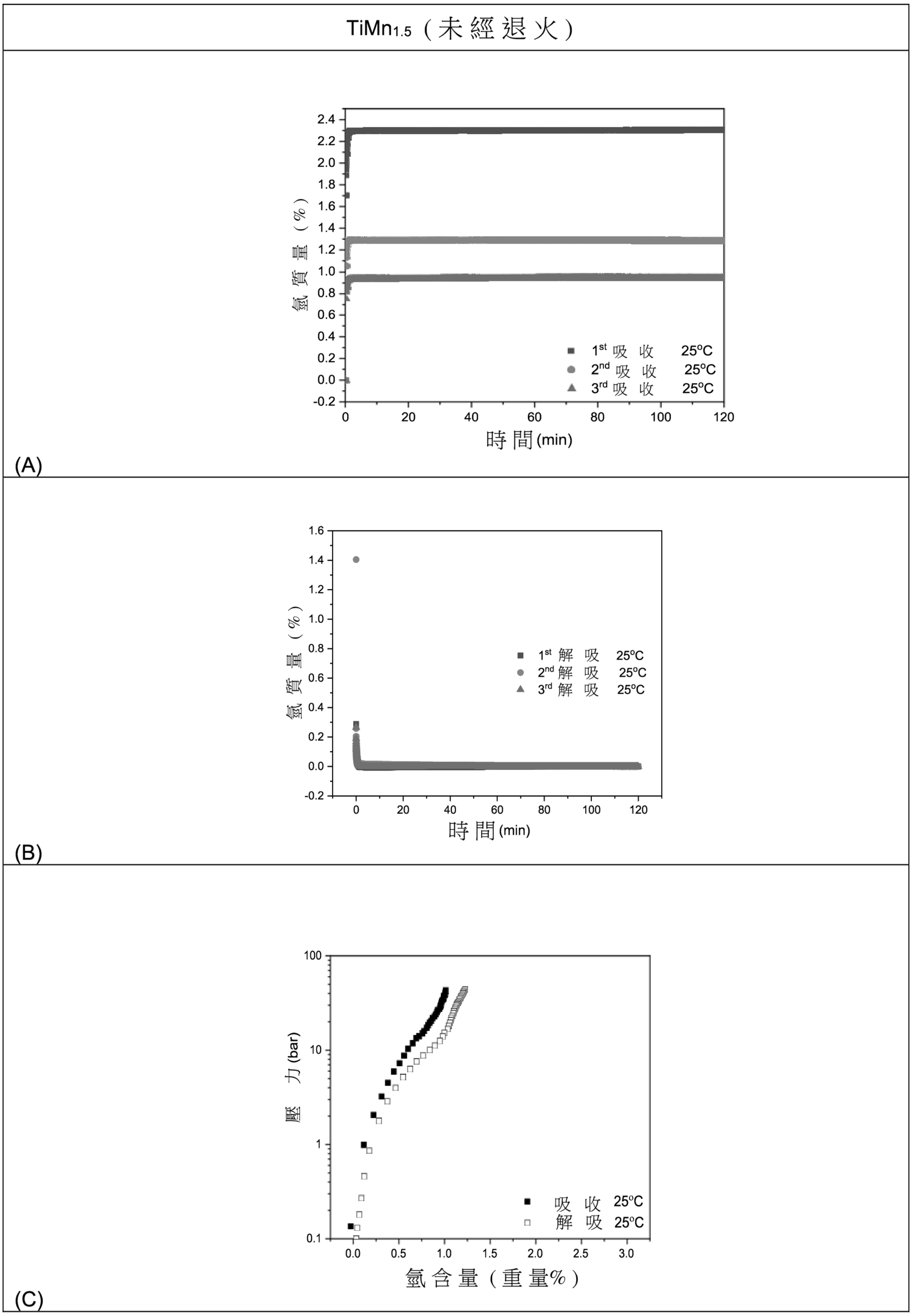


C

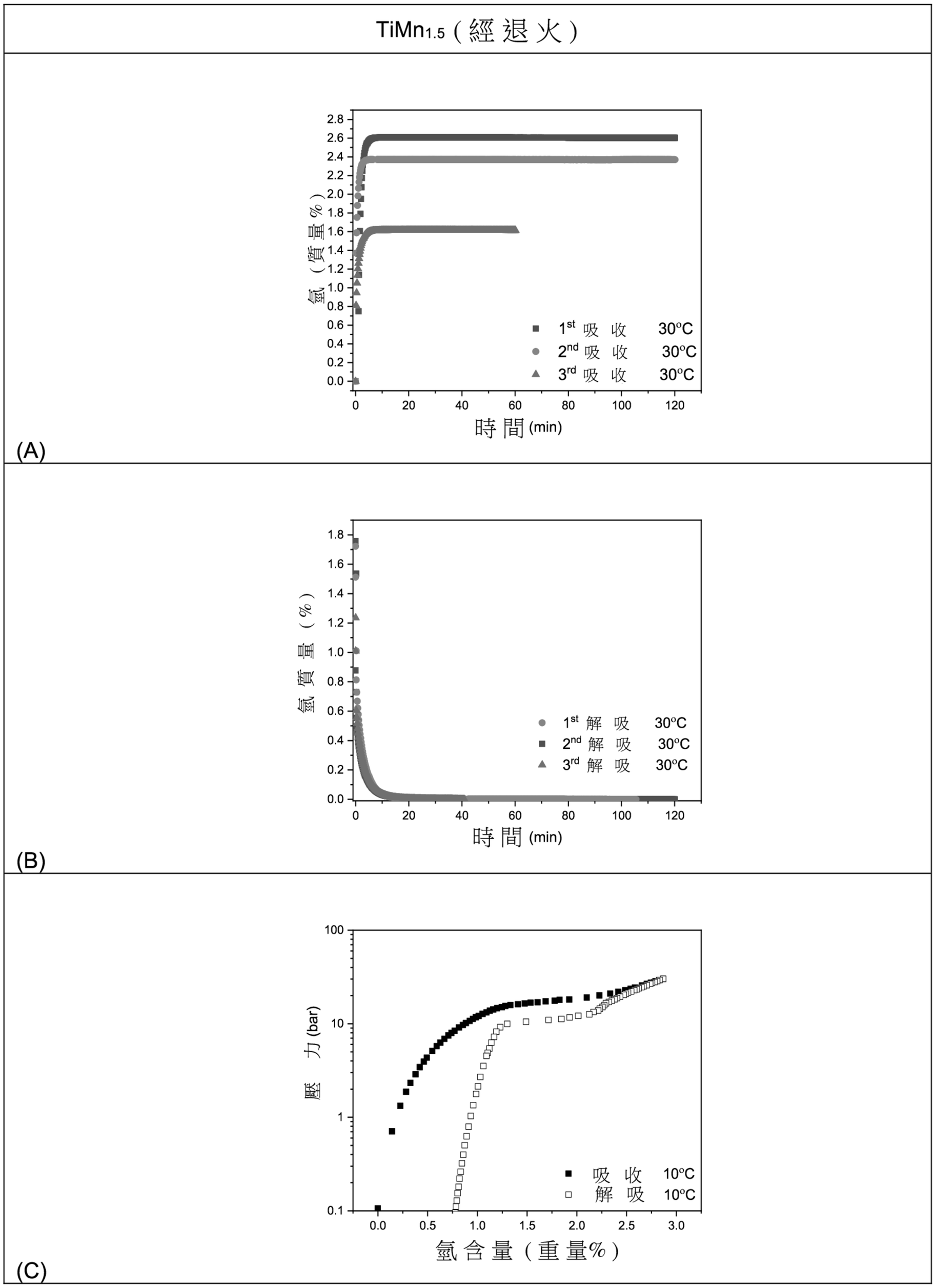
第 4 圖

$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.4}$
	
	
	

第 5 圖

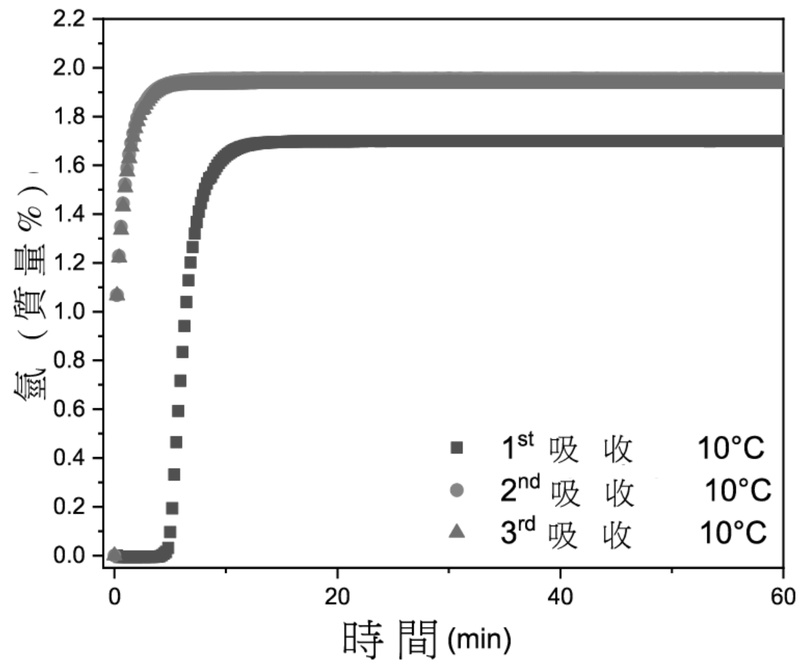

TiMn1.5（未經退火）
氫質量（%）
時間(min)
1st 吸收 25°C
2nd 吸收 25°C
3rd 吸收 25°C
(A)
氫質量（%）
時間(min)
1st 解吸 25°C
2nd 解吸 25°C
3rd 解吸 25°C
(B)
壓力 (bar)
氫含量（重量%）
吸收 25°C
解吸 25°C
(C)

第 6 圖

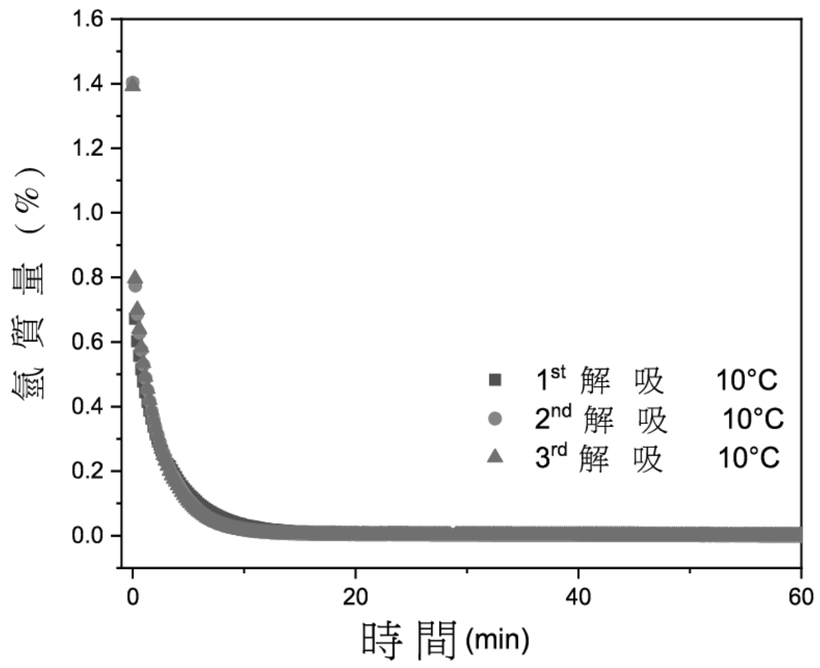

TiMn1.5（經退火）
氫（質量%）
時間 (min)
1st 吸收 30°C
2nd 吸收 30°C
3rd 吸收 30°C
(A)
氫質量（%）
時間 (min)
1st 解吸 30°C
2nd 解吸 30°C
3rd 解吸 30°C
(B)
壓力 (bar)
吸收 10°C
解吸 10°C
氫含量（重量%）
(C)

第 7 圖

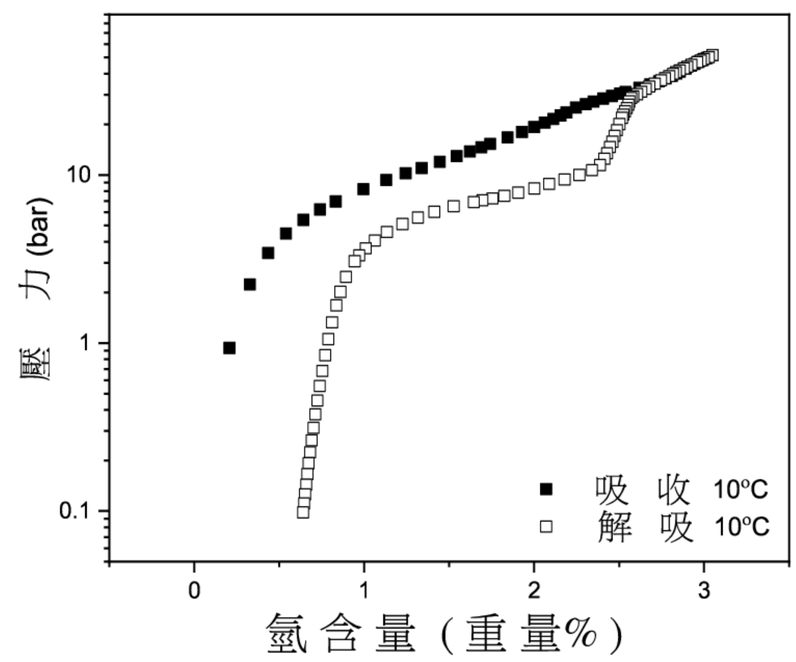
TiMn$_{1.5}$ (V$_{0.85}$Fe$_{0.15}$)$_{0.4}$ (未 經 退 火)



A

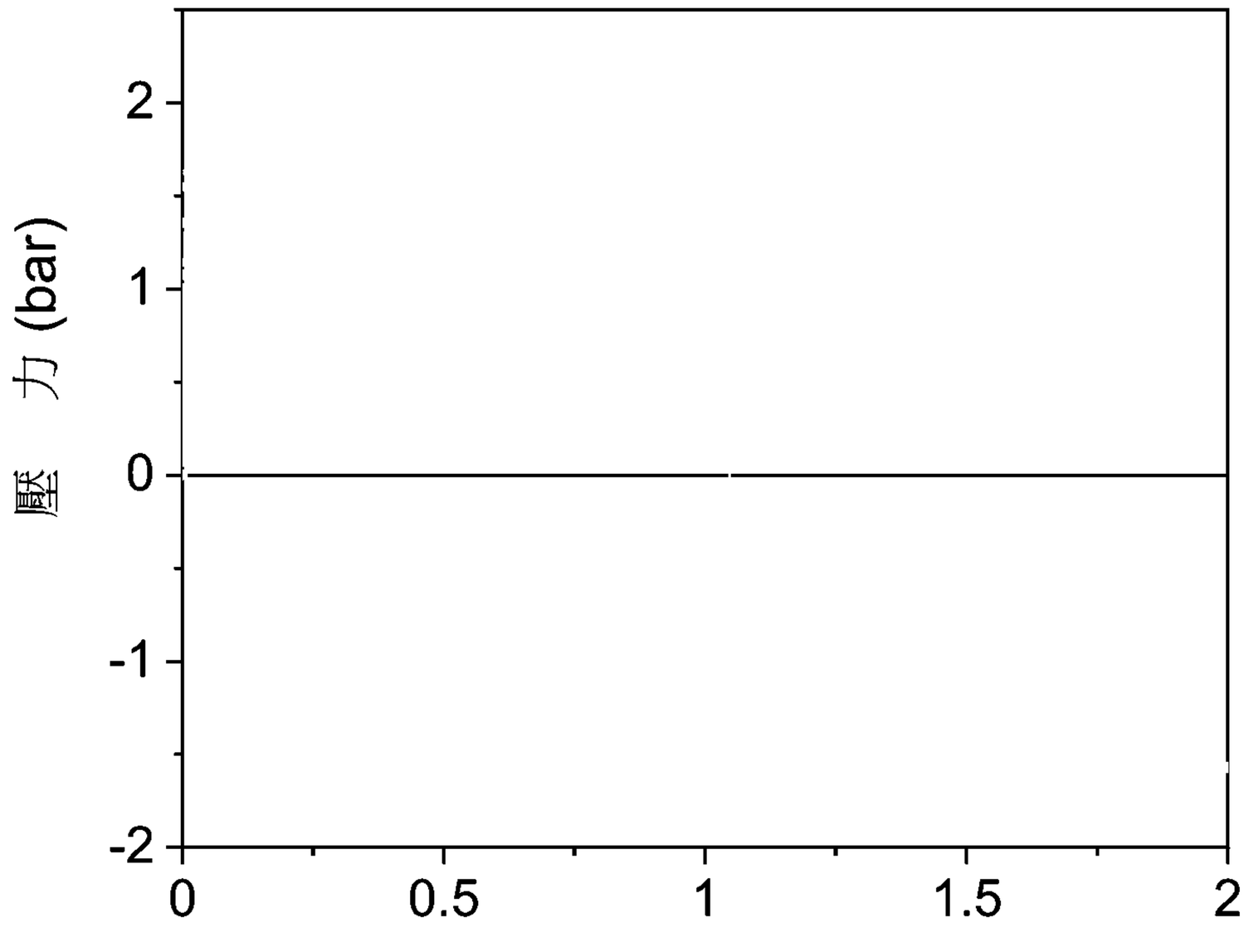


B

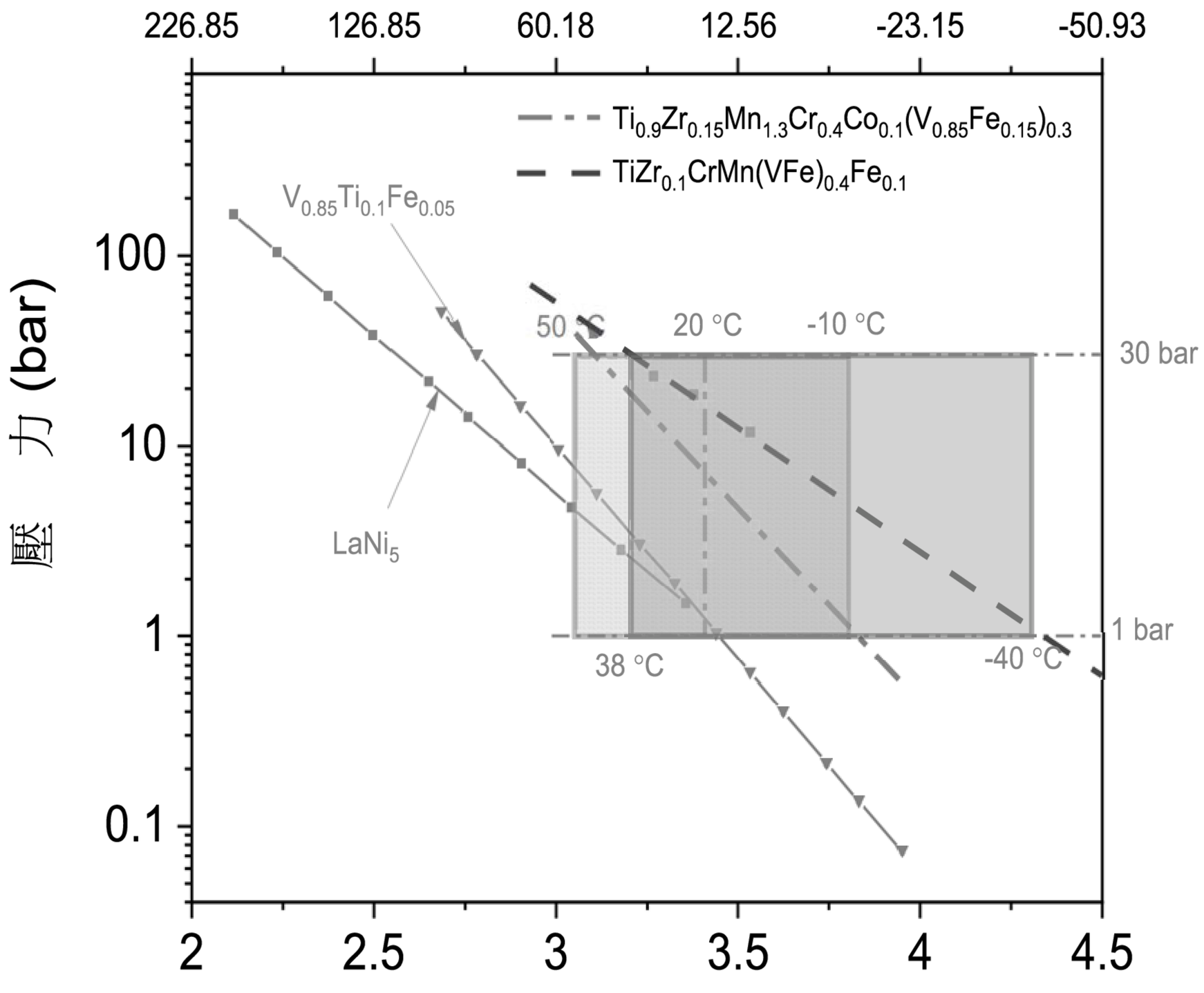


C

第 8 圖



第 9 圖

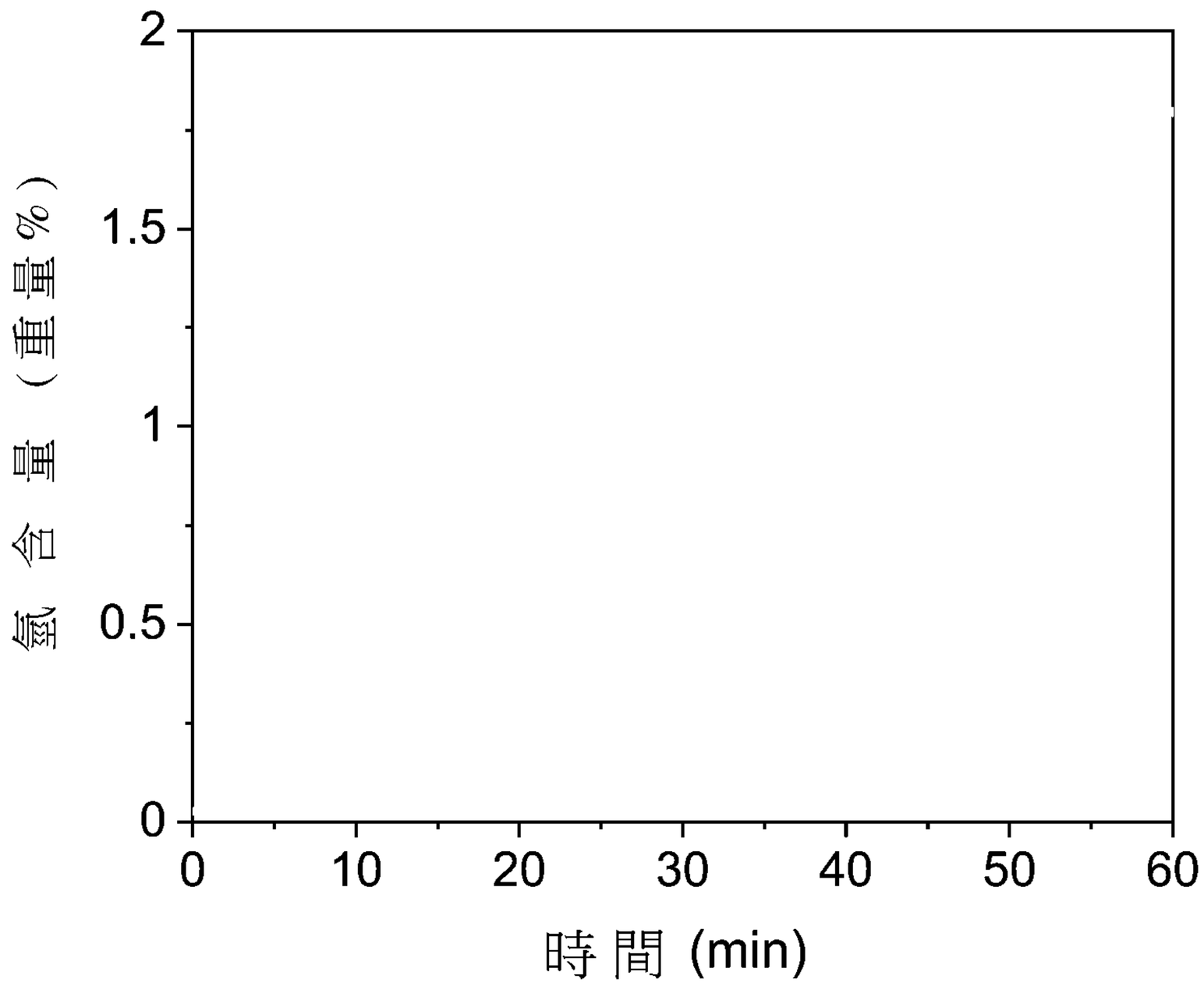

226.85
126.85
60.18
12.56
-23.15
-50.93
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.3}Cr_{0.4}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$
$TiZr_{0.1}CrMn(VFe)_{0.4}Fe_{0.1}$
$V_{0.85}Ti_{0.1}Fe_{0.05}$
$LaNi_5$
50 °C
20 °C
-10 °C
38 °C
-40 °C
30 bar
1 bar
壓 力 (bar)
100
10
1
0.1
2
2.5
3
3.5
4
4.5
1000/T (1/K)

第 10 圖

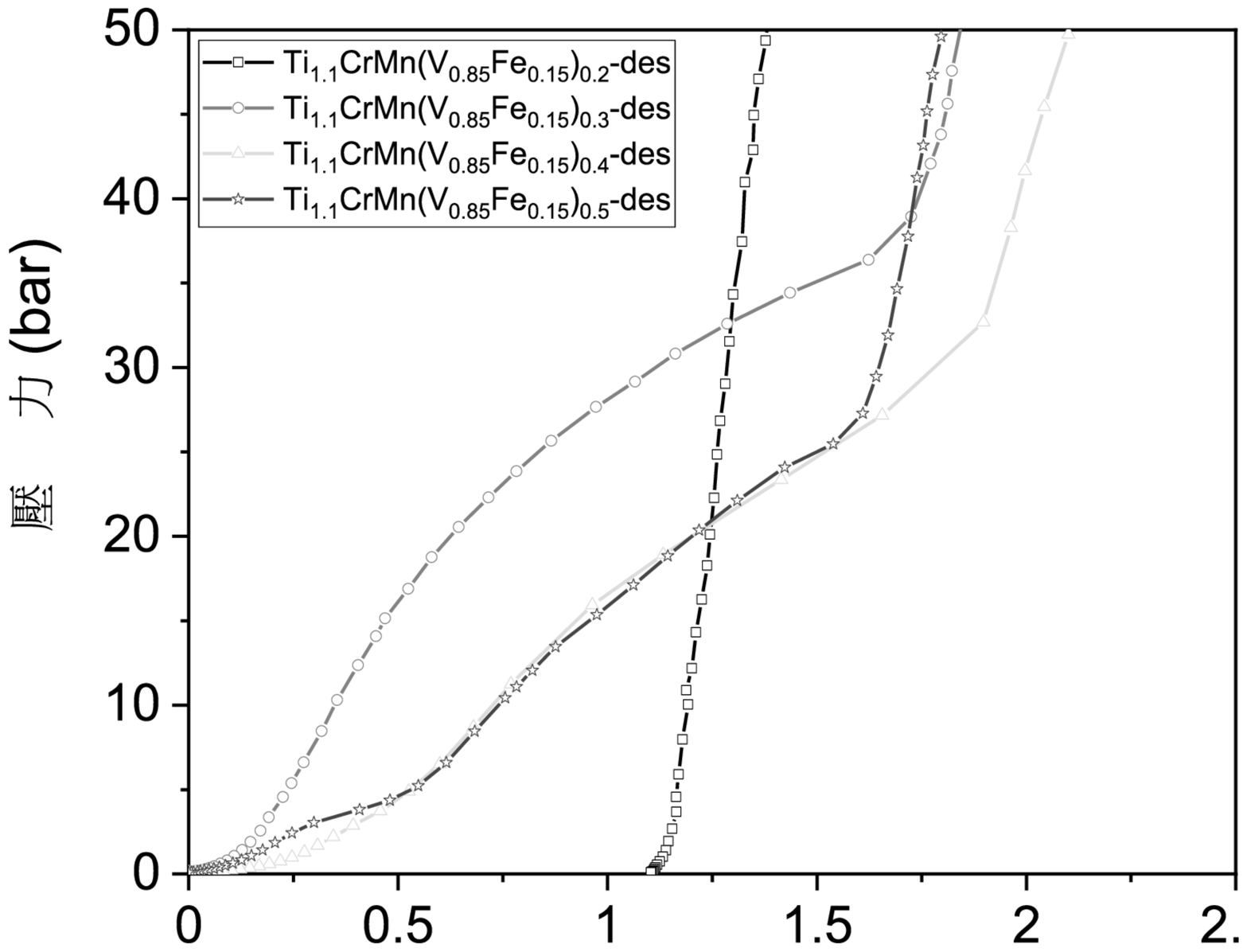
202113097



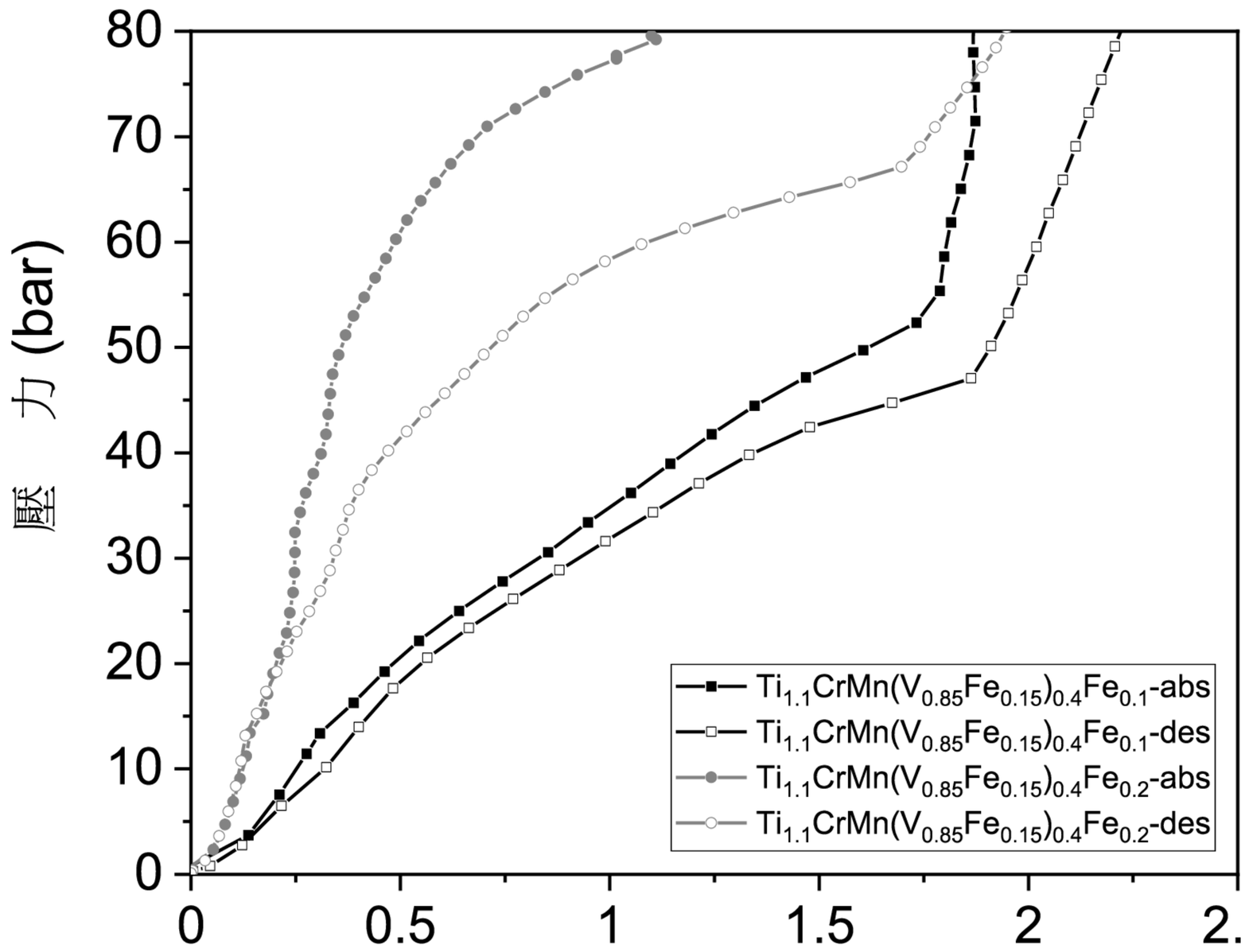
第 11 圖



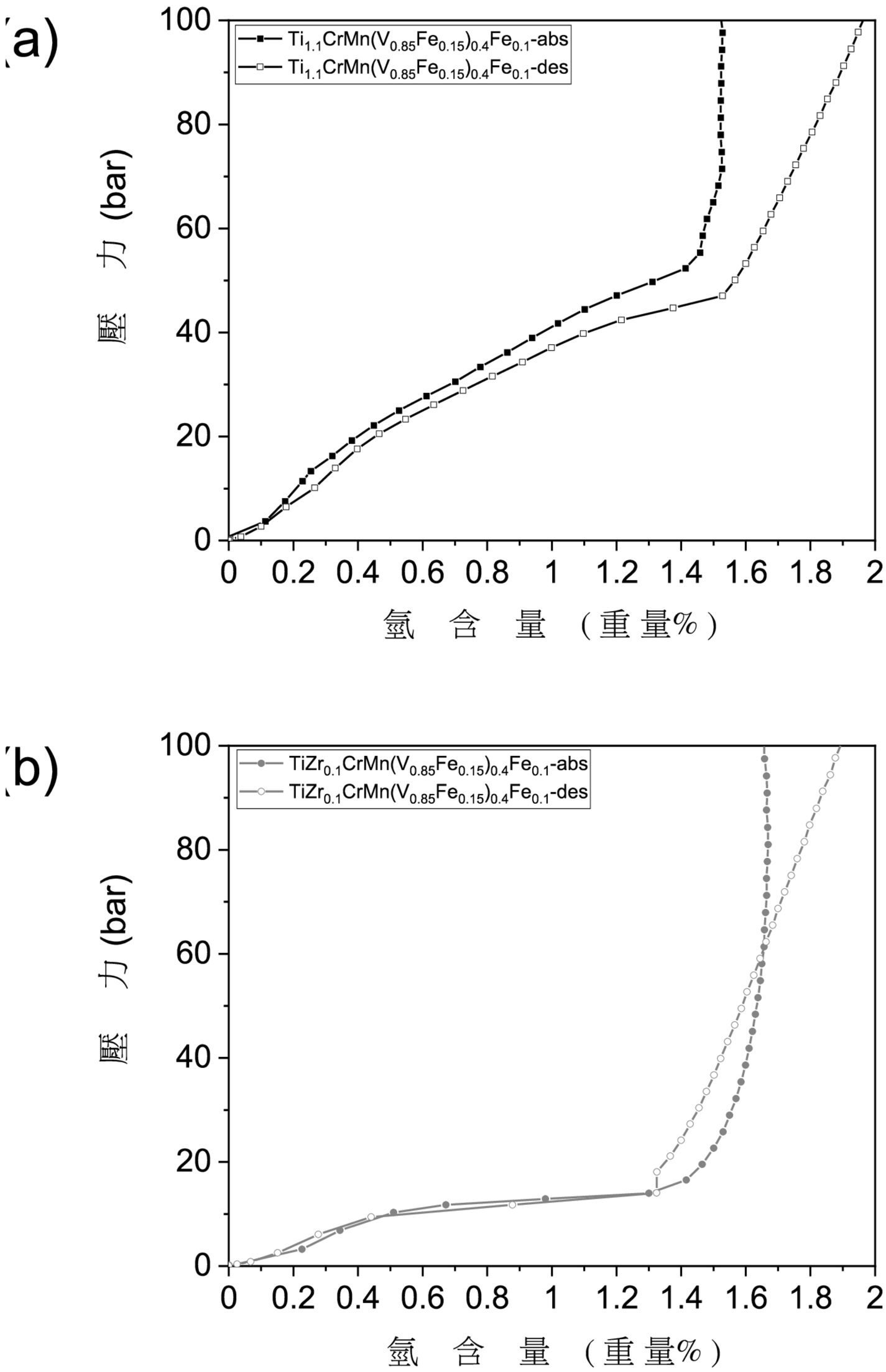
第 12 圖


Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.2-des
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.3-des
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4-des
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.5-des
壓 力 (bar)
0
10
20
30
40
50
0
0.5
1
1.5
2
2.5
氫 含 量 (重量%)

第 13 圖

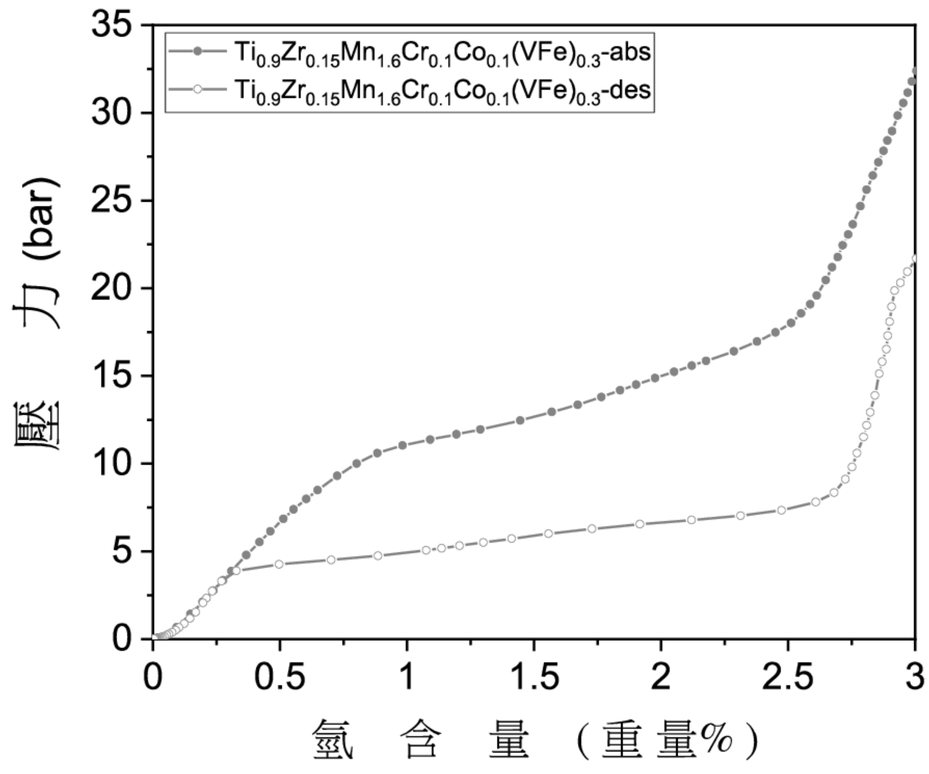

壓　力 (bar)
氫　含　量　(重量%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
0
0.5
1
1.5
2
2.5
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4Fe0.1-abs
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4Fe0.1-des
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4Fe0.2-abs
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4Fe0.2-des

第 14 圖

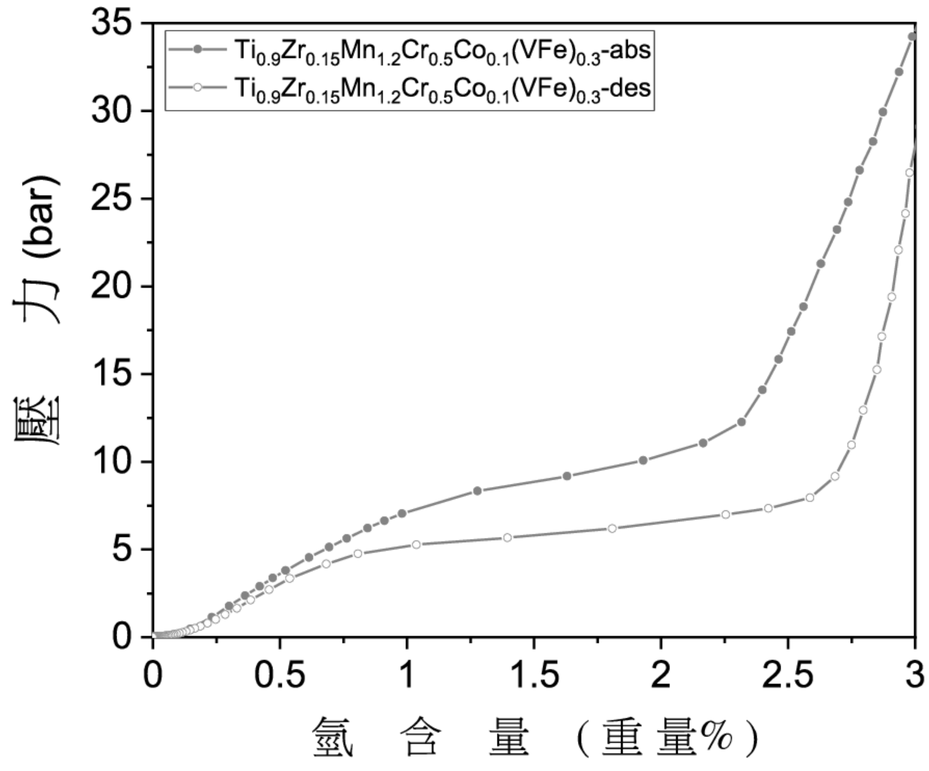

(a)
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4Fe0.1-abs
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4Fe0.1-des
壓 力 (bar)
氫 含 量 (重量%)
(b)
TiZr0.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4Fe0.1-abs
TiZr0.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4Fe0.1-des
壓 力 (bar)
氫 含 量 (重量%)

第 15 圖

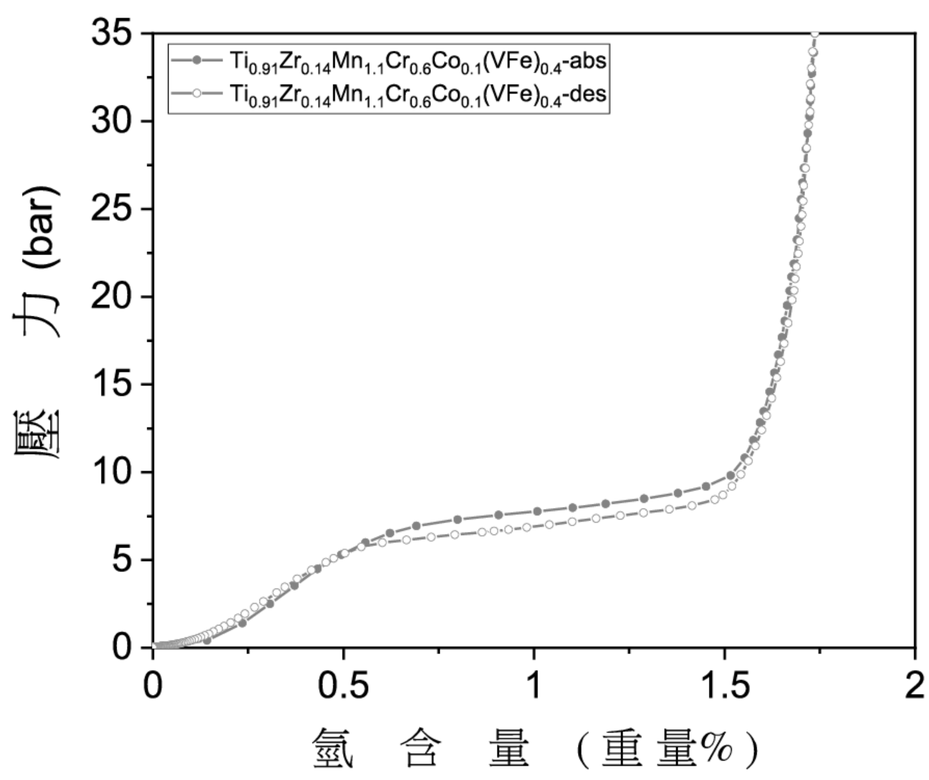
(a)


Ti0.9Zr0.15Mn1.6Cr0.1Co0.1(VFe)0.3-abs
Ti0.9Zr0.15Mn1.6Cr0.1Co0.1(VFe)0.3-des
壓 力 (bar)
氫 含 量 （重量%）

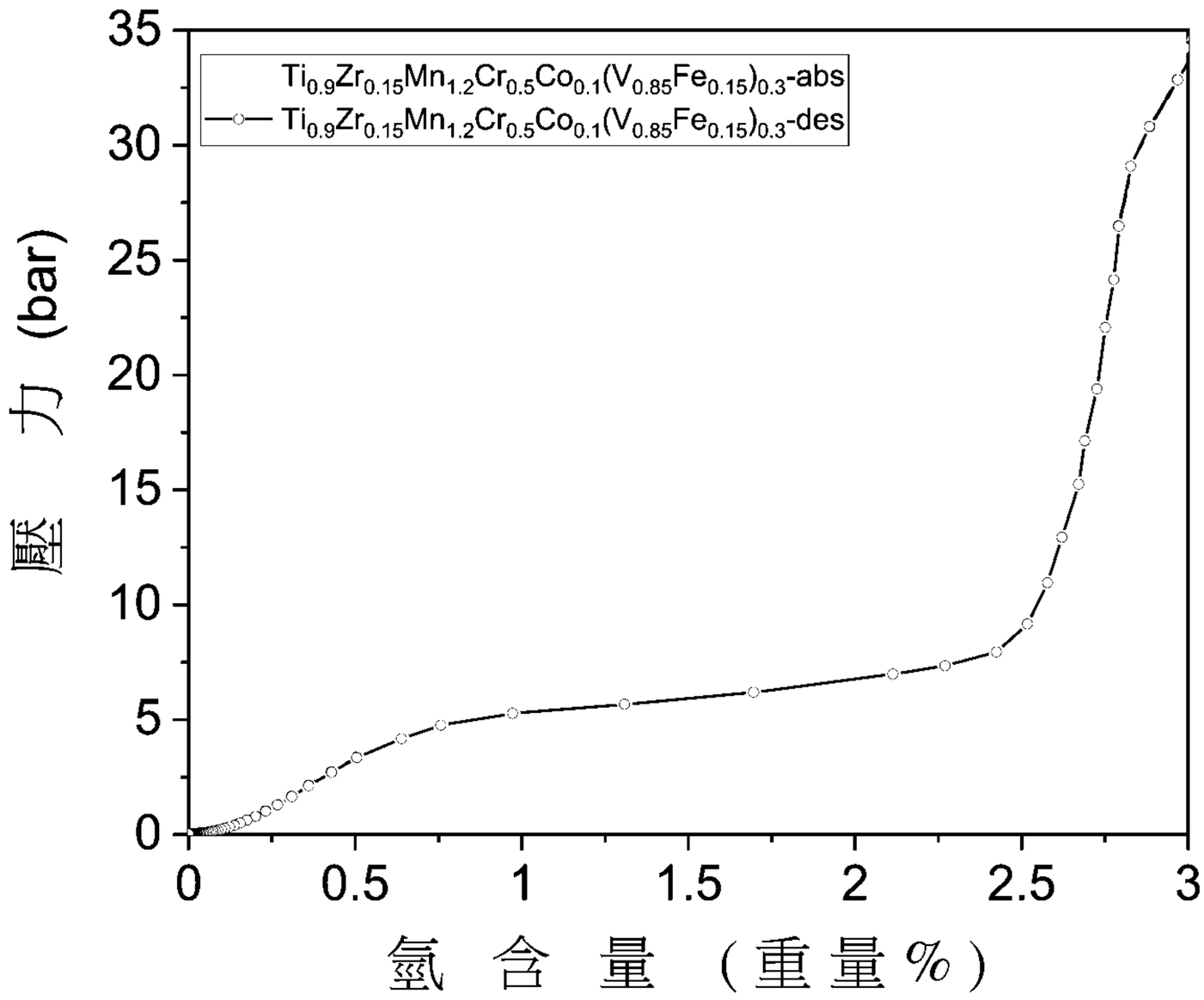
(b)


Ti0.9Zr0.15Mn1.2Cr0.5Co0.1(VFe)0.3-abs
Ti0.9Zr0.15Mn1.2Cr0.5Co0.1(VFe)0.3-des
壓 力 (bar)
氫 含 量 （重量%）

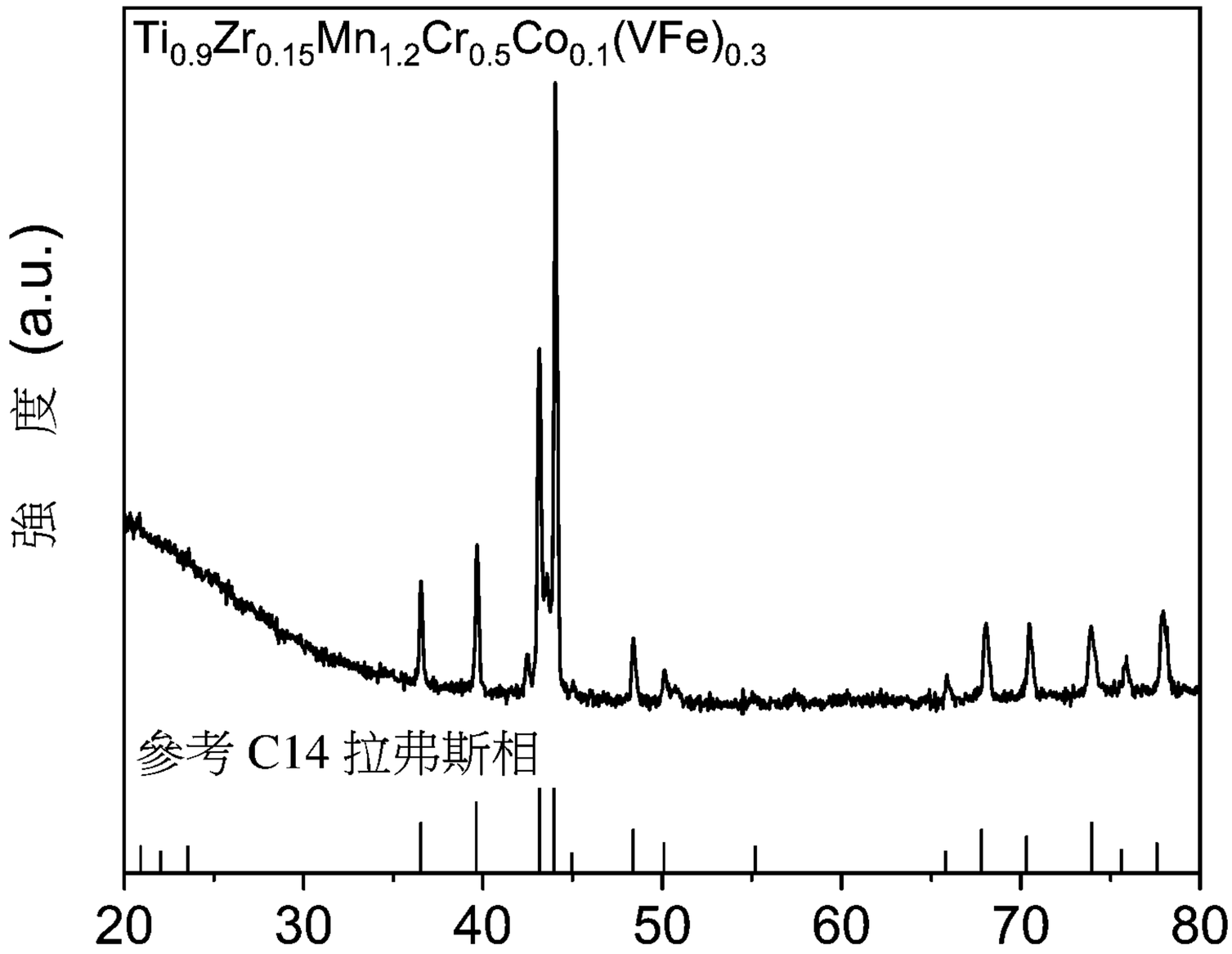
(c)


Ti0.91Zr0.14Mn1.1Cr0.6Co0.1(VFe)0.4-abs
Ti0.91Zr0.14Mn1.1Cr0.6Co0.1(VFe)0.4-des
壓 力 (bar)
氫 含 量 （重量%）

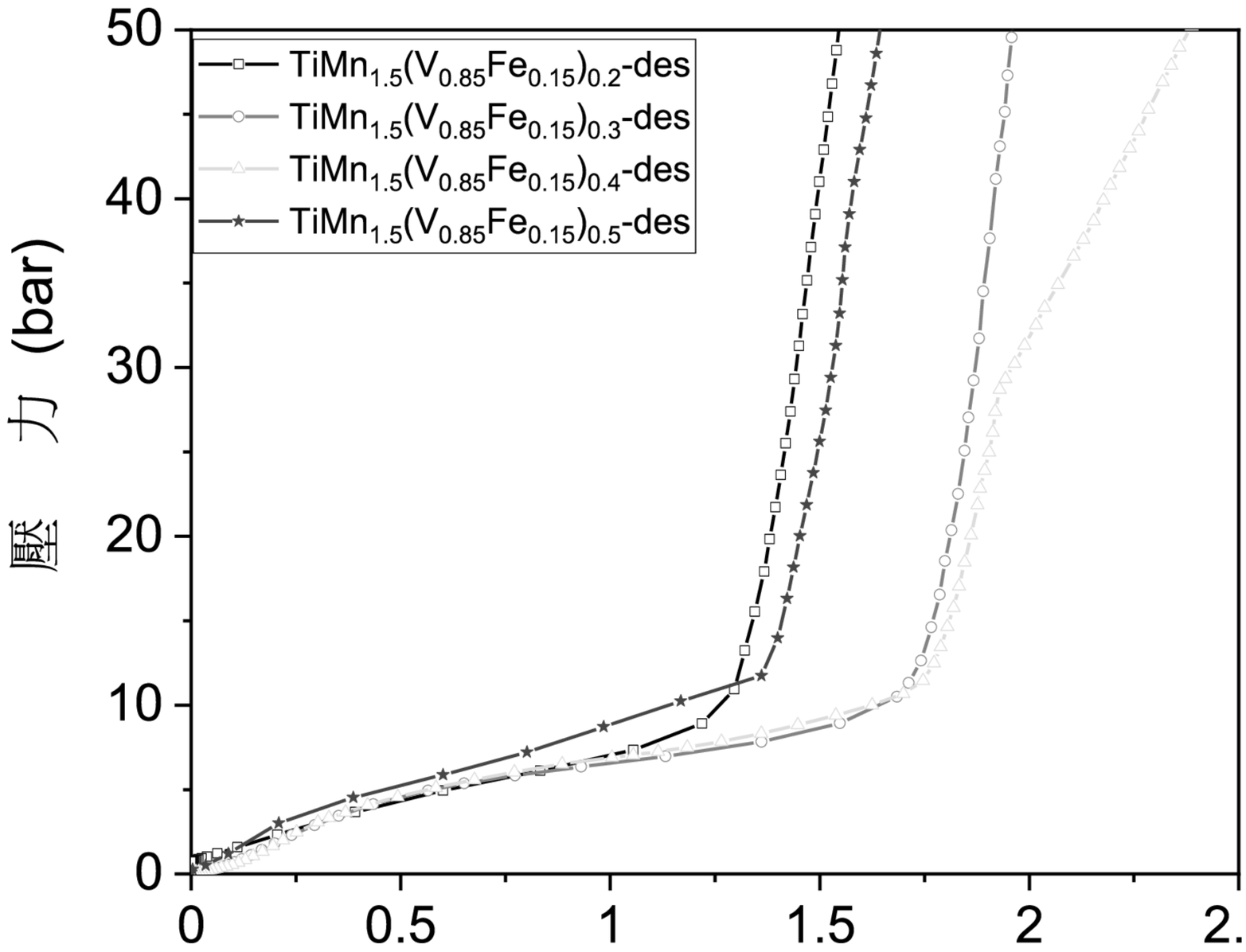
第 16 圖


Ti0.9Zr0.15Mn1.2Cr0.5Co0.1(V0.85Fe0.15)0.3-abs
Ti0.9Zr0.15Mn1.2Cr0.5Co0.1(V0.85Fe0.15)0.3-des
壓 力 (bar)
氫 含 量 (重量%)
0
5
10
15
20
25
30
35
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3

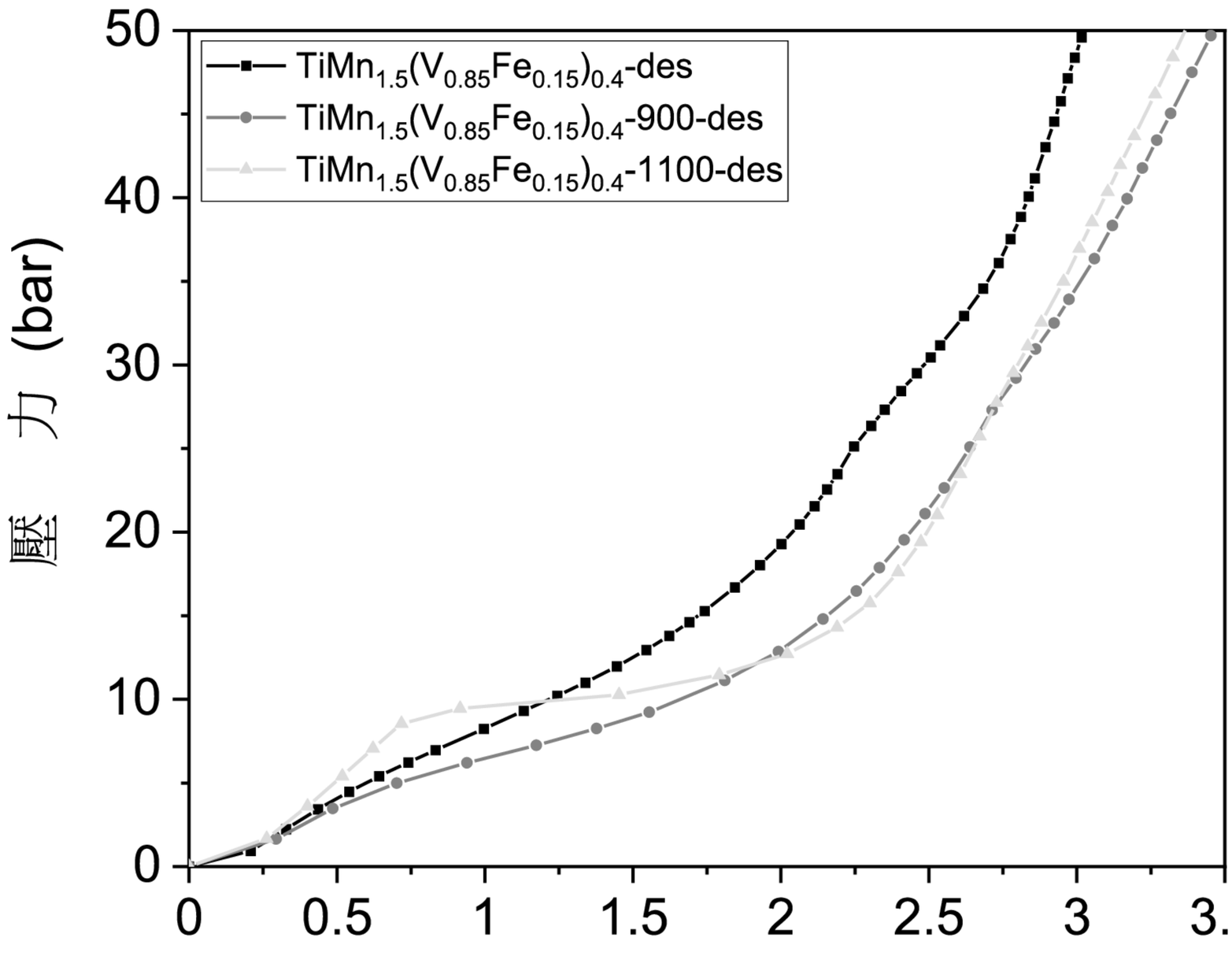
第 17 圖


$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(VFe)_{0.3}$
強 度 (a.u.)
參考 C14 拉弗斯相
20
30
40
50
60
70
80
2θ (度)

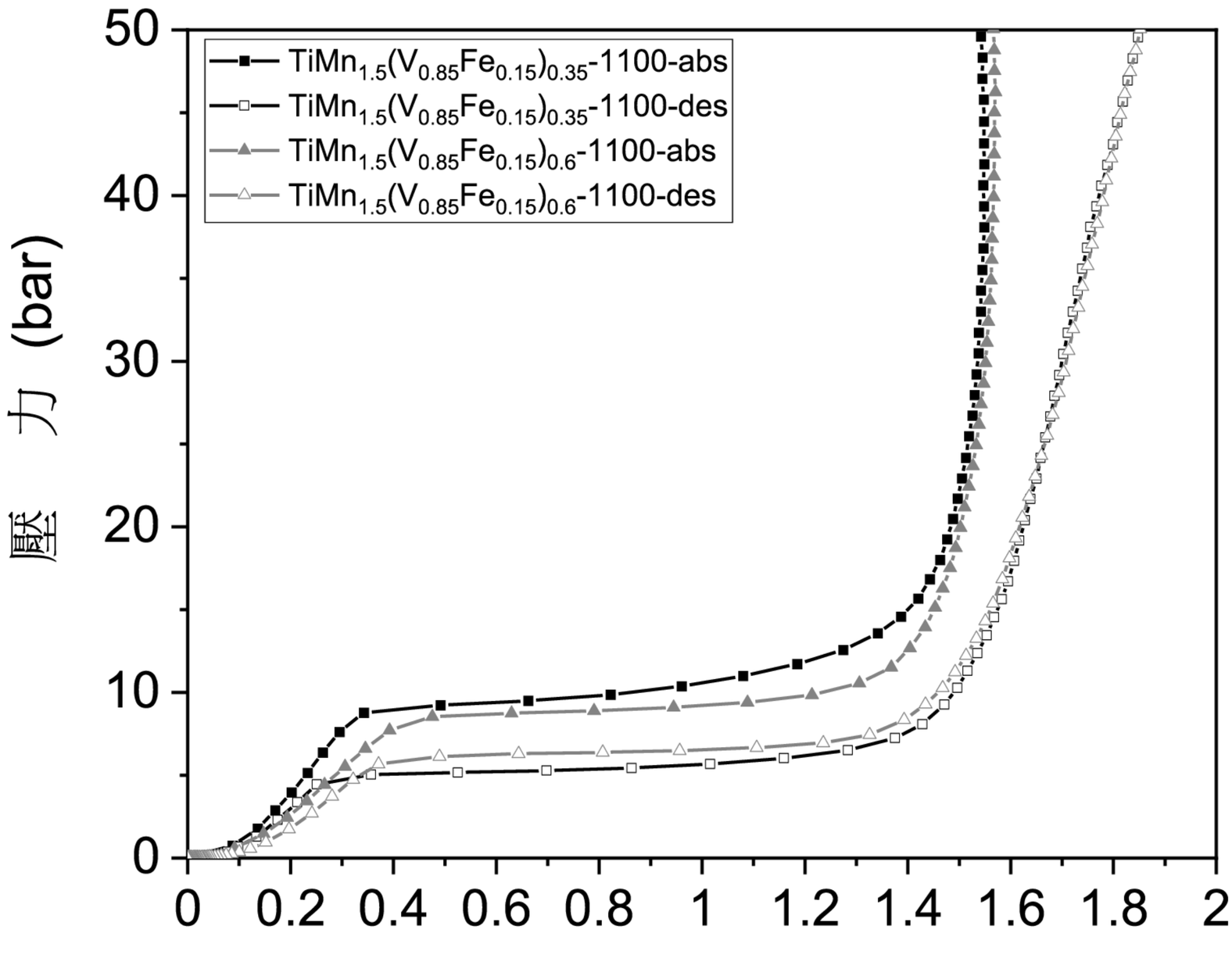
第 18 圖


TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.2-des
TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.3-des
TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.4-des
TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.5-des
壓 力 (bar)
0
10
20
30
40
50
0
0.5
1
1.5
2
2.5
氫 含 量 (重量%)

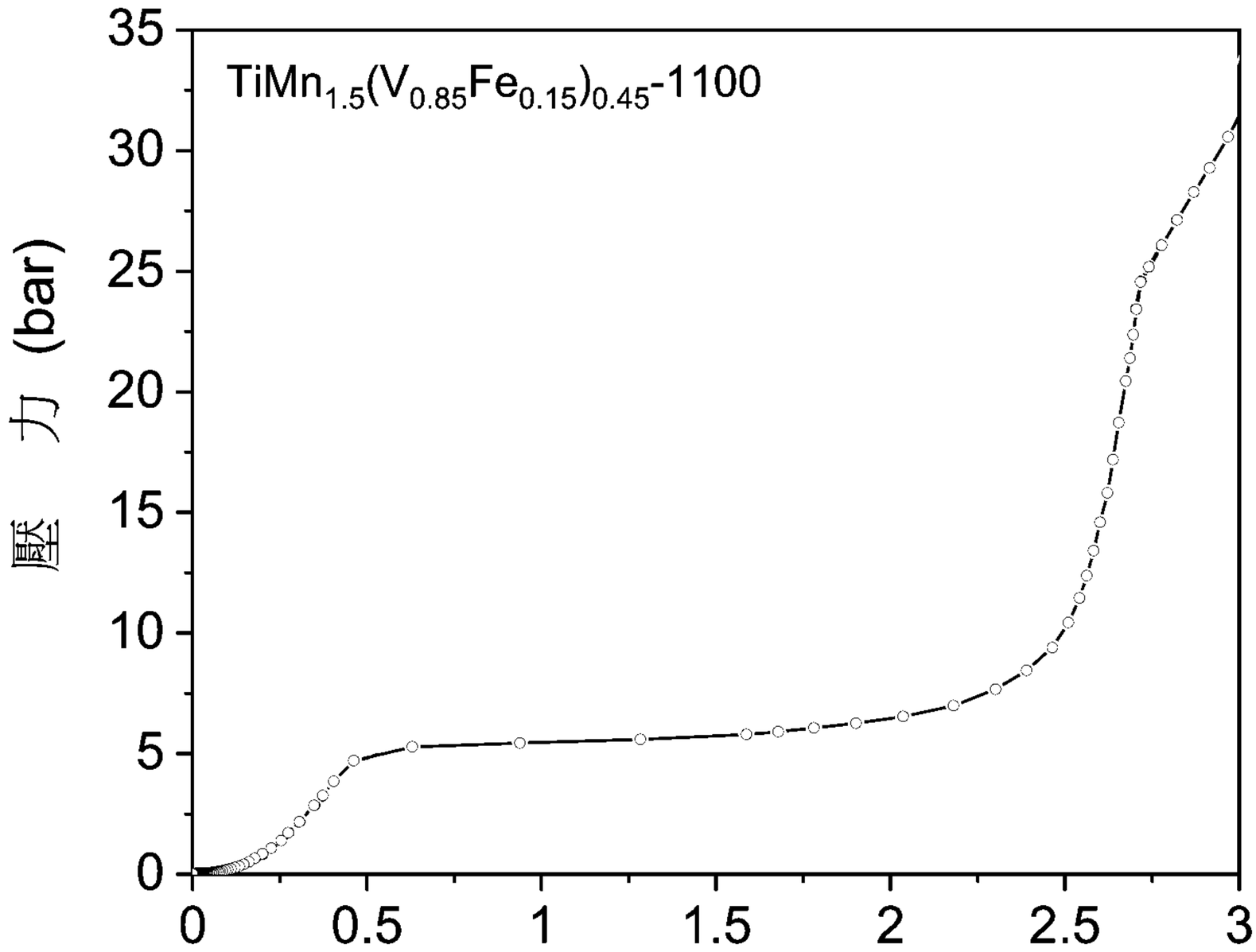
第 19 圖


TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.4-des
TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.4-900-des
TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.4-1100-des
壓 力 (bar)
0
10
20
30
40
50
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
氫 含 量 (重量%)

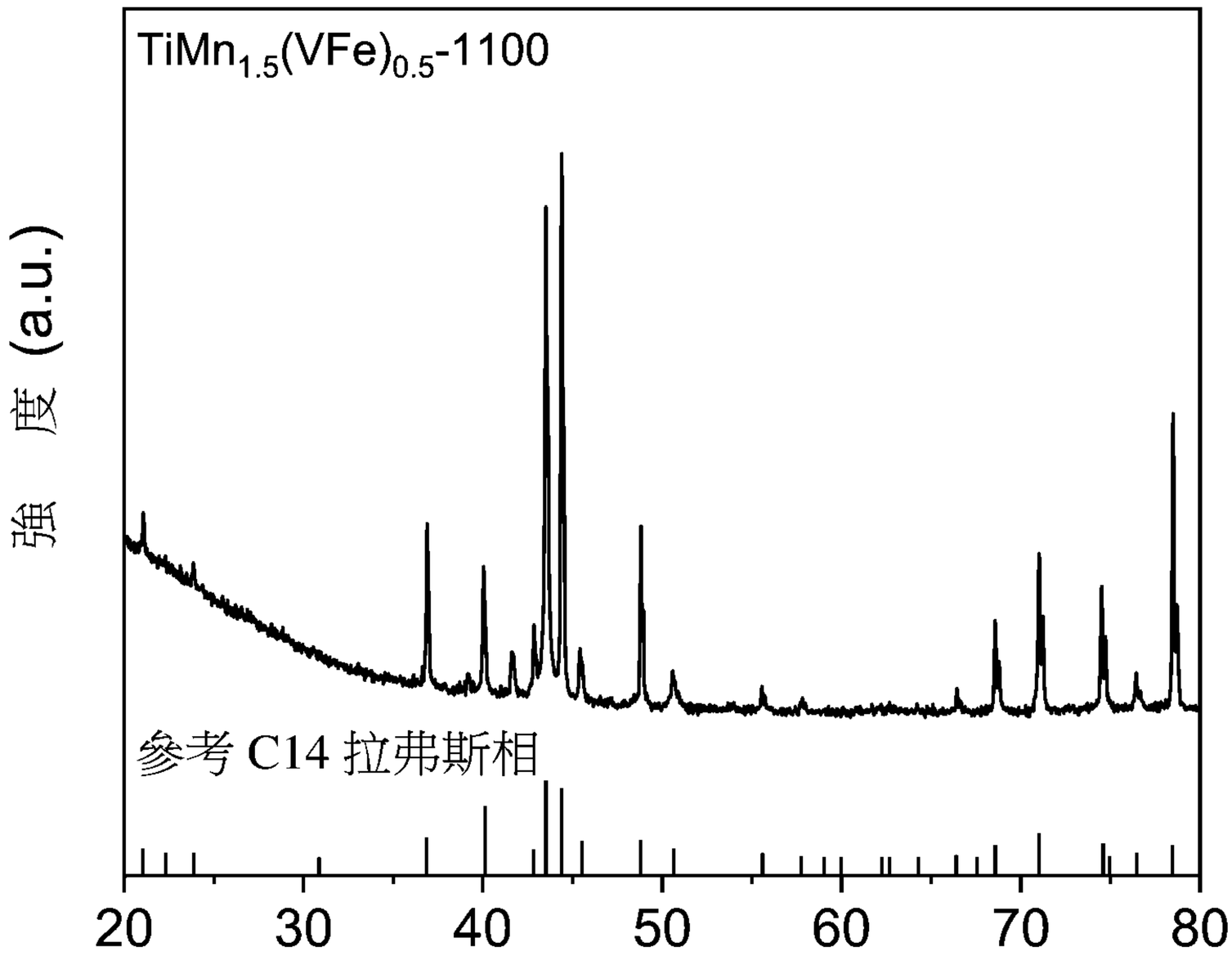
第 20 圖


TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.35-1100-abs
TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.35-1100-des
TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.6-1100-abs
TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.6-1100-des
壓 力 (bar)
0
10
20
30
40
50
0 0.2 0.4 0.6 0.8 1 1.2 1.4 1.6 1.8 2
氫 含 量 (重量%)

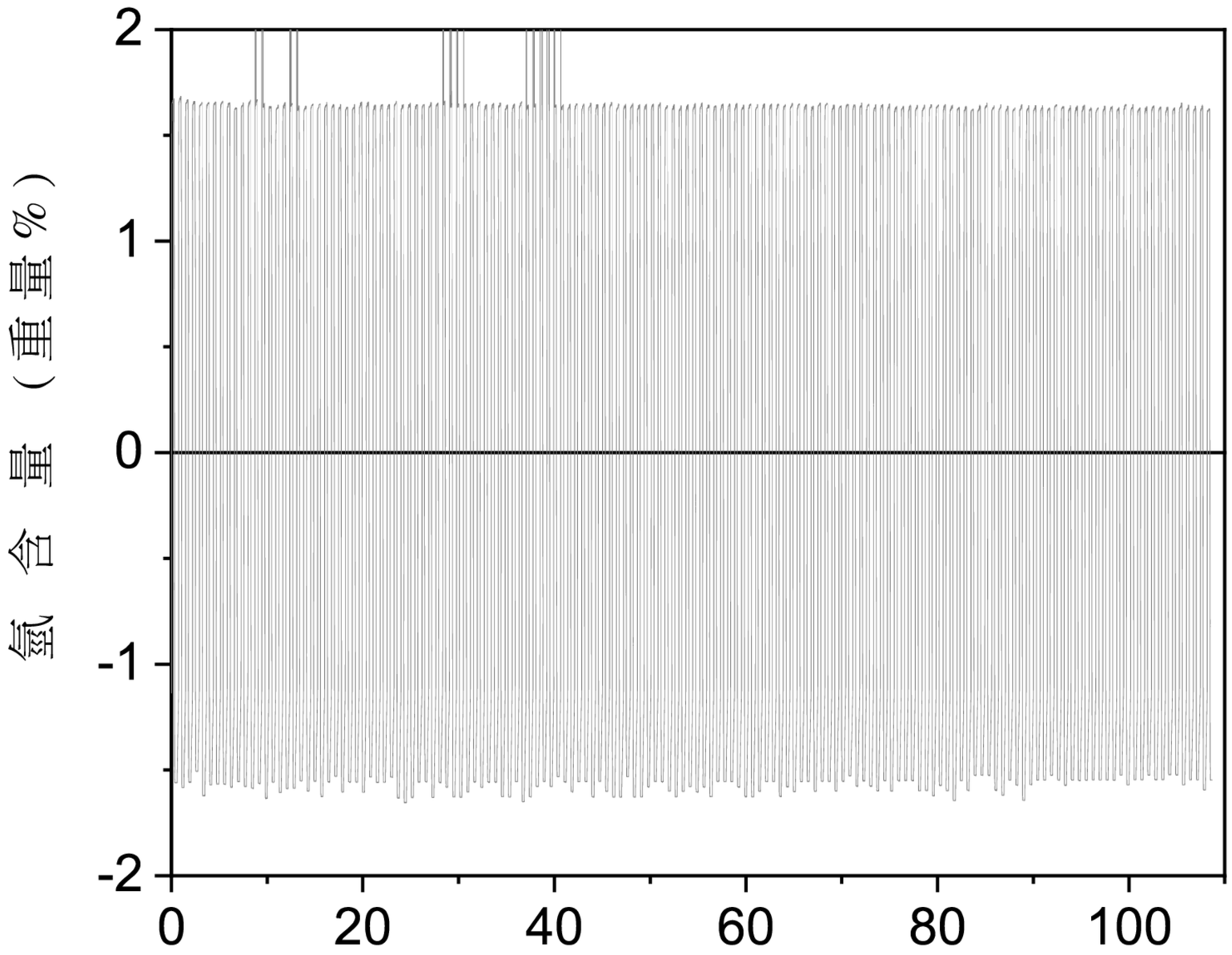
第 21 圖


TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.45-1100
壓 力 (bar)
0
5
10
15
20
25
30
35
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
氫 含 量 (重量%)

第 22 圖



第 23 圖



第 24 圖

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種用於製造一 TiMn 系或 TiCrMn 系儲氫合金之方法，該 TiMn 系或 TiCrMn 系儲氫合金具有一性質輪廓(property profile)，該方法包含以下步驟：修飾該合金的成分以實現該性質輪廓，

其中修飾該合金的成分之步驟包含以下步驟至少一者：

(a)在該合金中包括 VFe 及視情況一或多種額外修飾劑元素(M)；

(b)修飾該合金中之兩種或更多種元素的比例；以及

(c)在介於 900 °C 至 1200 °C 之間的一退火溫度下將該合金退火。

【請求項2】 如請求項 1 所述之方法，其中該性質輪廓包含選自以下者之至少一種性質：提升的 H_2 儲存量、升高的 H_2 吸收/釋出壓力、降低的 H_2 吸收/釋出壓力、減小的平台斜率(plateau slope)、減少的遲滯(hysteresis)及實質上平坦的均衡平台壓力(equilibrium plateau pressure)。

【請求項3】 如請求項 1 所述之方法，其中該性質輪廓包含提升的 H_2 儲存量，且修飾所述成分之步驟包含以下步驟：在該合金中包括 VFe。

【請求項4】 如請求項 1 所述之方法，其中該性質輪廓包含升高的 H_2 吸收/釋出壓力，且修飾所述成分之步驟包

含以下步驟：包括選自以下者之至少一種修飾劑元素：Fe、Cu、Co及Ti。

【請求項5】 如請求項1所述之方法，其中該性質輪廓包含降低的H_2吸收/釋出壓力，且修飾所述成分之步驟包含以下步驟：包括選自以下者之至少一種修飾劑元素：Zr、Al、Cr、La、Ni、Ce、Ho、V及Mo。

【請求項6】 如請求項1所述之方法，其中該性質輪廓包含減小的平台斜率，且修飾所述成分之步驟包含以下步驟：包括選自以下者之至少一種修飾劑元素：Zr及Co。

【請求項7】 如請求項6所述之方法，其中添加Zr以部份取代Ti。

【請求項8】 如請求項6所述之方法，其中添加Co以部份取代Mn。

【請求項9】 如請求項1所述之方法，其中該性質輪廓包含減少的遲滯，且修飾所述成分之步驟包含以下步驟至少一者：

(i)修飾該合金中之Mn與Cr之比例，

(ii)在該合金中包括VFe，以及

(iii)包括Zr以部份取代Ti。

【請求項10】如請求項1所述之方法，進一步包含以下步驟：在從900 °C至1100 °C的溫度下退火。

【請求項11】如請求項1所述之方法，其中該性質輪廓適於使該合金與一電解器及燃料電池結合工作。

【請求項12】如請求項11所述之方法，其中該合金的該

性質輪廓包含實質上平坦的均衡平台壓力。

【請求項13】如請求項12所述之方法，其中該實質上平坦的均衡平台壓力使該合金能從由該電解器輸送之一恆定的氫供應吸收氫，並在恆定的壓力下將氫釋出至該燃料電池。

【請求項14】如請求項11所述之方法，其中該合金在30 bar下具有以下可逆的氫儲存量：至少1.5重量%的H_2、或至少1.6重量%的H_2、或至少1.7重量%的H_2、或至少1.8重量%的H_2、或至少1.9重量%的H_2、或至少2重量%的H_2、或至少2.1重量%的H_2、或至少2.2重量%的H_2、或至少2.3重量%的H_2、或至少2.4重量%的H_2、或至少2.5重量%的H_2、或至少2.6重量%的H_2、或至少2.7重量%的H_2、或至少2.8重量%的H_2、或至少2.9重量%的H_2、或至少3重量%的H_2、或至少3.25重量%的H_2、或至少3.5重量%的H_2、或至少3.75重量%的H_2、或至少4重量%的H_2。

【請求項15】如請求項11所述之方法，其中該合金能夠在環境溫度下以至少80%、至少85%、至少90%或至少95%之效率儲存氫。

【請求項16】如請求項1所述之方法，其中該儲氫合金具有化學式$Ti_xZr_yMn_zCr_u(VFe)_vM_w$，其中

M選自以下一或多者：V、Fe、Cu、Co、Mo、Al、La、Ni、Ce及Ho；

x為0.6至1.1；

y 為 0 至 0.4；

z 為 0.9 至 1.6；

u 為 0 至 1；

v 為 0.01 至 0.6；

w 為 0 至 0.4。

【請求項17】如請求項16所述之方法，其中 *v* 為 0.02 至 0.6。

【請求項18】如請求項16所述之方法，其中 VFe 為 $(V_{0.85}Fe_{0.15})$。

【請求項19】如請求項16所述之方法，其中 x 為 0.9 至 1.1。

【請求項20】如請求項16所述之方法，其中 y 為 0.1 至 0.4。

【請求項21】如請求項16所述之方法，其中 z 為 1.0 至 1.6。

【請求項22】如請求項16所述之方法，其中 u 為 0.1 至 1。

【請求項23】如請求項16所述之方法，其中 w 為 0.02 至 0.4。

【請求項24】如請求項16所述之方法，其中該合金在從 900 °C 至 1100 °C 之一溫度下退火。

【請求項25】如請求項16所述之方法，其中該合金具有 C14 拉弗斯相結構(Laves phase structure)。