



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106967914 A

(43)申请公布日 2017.07.21

(21)申请号 201710293633.X

B22F 9/04(2006.01)

(22)申请日 2017.04.28

H01M 4/90(2006.01)

(71)申请人 内蒙古科技大学

地址 014010 内蒙古自治区包头市昆区阿
尔丁大街7号

(72)发明人 张羊换 侯忠辉 冯佃臣 蔡颖
胡锋 翟亭亭

(74)专利代理机构 北京酷爱智慧知识产权代理
有限公司 11514

代理人 安娜

(51)Int.Cl.

G22C 23/00(2006.01)

G22C 23/06(2006.01)

G22C 32/00(2006.01)

G22C 45/00(2006.01)

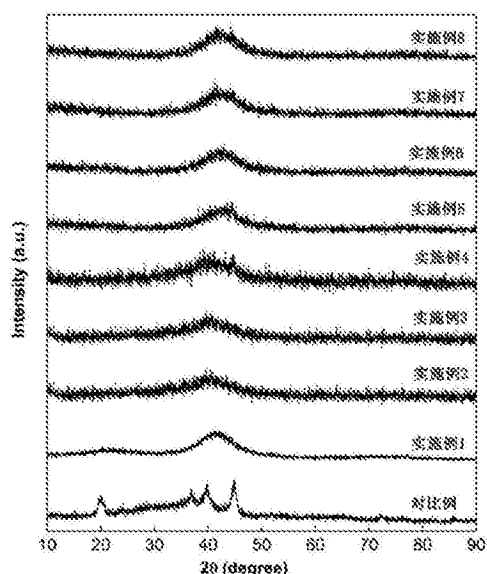
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

纳米五氟化钽催化RE-Mg-Ti-V-Ni-Al-Co基
贮氢合金及制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种纳米五氟化钽催化的RE-Mg-Ti-V-Ni-Al-Co基贮氢合金,其化学组成为: $Ce_{1-x}RE_xMg_{12-y-z}Ti_yV_zNi_{1-m}Al_m+50(wt)\%Co+n(wt)\%NbF_5$,式中x、y、z、m为原子比, $0<x<0.5$, $0.3<y<2$, $0.1<z<1$, $0<m\leq 0.5$,n为NbF₅占Ce_{1-x}RE_xMg_{12-y-z}Ti_yV_zNi_{1-m}Al_m合金的质量百分比,且 $2<n\leq 8$ 。本发明提供的贮氢合金,在CeMg₁₂型合金中添加多元稀土、钛、钒、镍及铝,提高了合金的非晶形成能力,显著改善了合金的气态贮氢性能,且本发明的贮氢合金具有高贮氢容量和良好的吸附氢动力学性能。



1. 一种贮氢合金,其特征在于,所述贮氢合金包括第一组分:
所述第一组分的化学式为 $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{12-y-z}\text{Ti}_y\text{V}_z\text{Ni}_{1-m}\text{Al}_m$;
其中, x 、 y 、 z 、 m 为原子比, $0 < x < 0.5$, $0.3 < y < 2$, $0.1 < z < 1$, $0 < m \leq 0.5$;RE包括稀土元素镧、铈、钕、钐和钇中的至少一种。
2. 根据权利要求1所述的贮氢合金,其特征在于,还包括第二组分,所述第二组分的化学式为Co;所述Co的质量占所述 $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{12-y-z}\text{Ti}_y\text{V}_z\text{Ni}_{1-m}\text{Al}_m$ 质量的50%。
3. 根据权利要求2所述的贮氢合金,其特征在于,还包括第三组分,所述第三组分的化学式为 NbF_5 ;所述 NbF_5 的质量占所述 $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{12-y-z}\text{Ti}_y\text{V}_z\text{Ni}_{1-m}\text{Al}_m$ 质量的2%~8%。
4. 根据权利要求3所述的贮氢合金,其特征在于:
所述贮氢合金中, $x=0.4$, $y=1.2$, $z=0.5$, $m=0.3$, $n=5$ 。
5. 根据权利要求4所述的贮氢合金,其特征在于:
所述Co选用粒度为150目~200目的钴粉。
6. 权利要求3~5任一项所述贮氢合金的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
S101:按化学式 $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{12-y-z}\text{Ti}_y\text{V}_z\text{Ni}_{1-m}\text{Al}_m$ 进行配料,之后加热并得到熔融的 $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{12-y-z}\text{Ti}_y\text{V}_z\text{Ni}_{1-m}\text{Al}_m$ 合金;
S102:将所述熔融的合金浇注到铜模中,获得铸态母合金铸锭;
S103:将所述母合金铸锭置于底部具有狭缝的石英管内,然后加热所述母合金铸锭至熔融状态,再利用保护气体的压力将其从石英管狭缝喷出,落在以35m/s~45m/s的线速度旋转的铜辊的表面,得到快淬合金薄带 $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{12-y-z}\text{Ti}_y\text{V}_z\text{Ni}_{1-m}\text{Al}_m$;
S104:将所述快淬合金薄带机械破碎并过180目~200目筛,之后与钴粉以2:1的质量比混合后在氩气氛围中进行球磨;
S105:将所述S104得到的产物与 NbF_5 混合,之后球磨,得到贮氢合金。
7. 权利要求6所述贮氢合金的制备方法,其特征在于:
所述S101中,所述加热的条件为:抽真空至 $1 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ~ $5 \times 10^{-5}\text{Pa}$,之后通入0.01MPa~1MPa的惰性气体作为保护气体,然后加热到1300℃~1500℃,并保温5min~10min;且所述加热的方式为感应加热法。
8. 权利要求6所述贮氢合金的制备方法,其特征在于:
所述S104和所述S105中,所述球磨的条件均为:球料比为1:40,转速为300rpm~400rpm,且所述球磨在球磨罐中进行;所述S104中的球磨时间为20h~50h,所述S105中的球磨时间为2.5h~3.5h。
9. 权利要求6所述贮氢合金的制备方法,其特征在于:
所述S104中,进行球磨时,每球磨3h停机1h。
10. 权利要求1~5任一项所述贮氢合金在制备燃料电池方面的应用。

纳米五氟化钽催化RE-Mg-Ti-V-Ni-Al-Co基贮氢合金及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及储氢材料技术领域,具体涉及一种纳米NdF₅催化的RE-Mg-Ti-V-Ni-Al-Co基贮氢合金及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前,燃料电池驱动汽车受到了国内外的高度关注;然而,作为氢燃料载体的贮氢材料的容量偏低而使其应用受到了极大的限制。镁基合金由于贮氢密度高及资源极为丰富等特点,被公认为是最具潜力的贮氢材料。特别是CeMg₁₂型镁基合金的贮氢容量大于6wt%,就其容量而言,完全满足燃料电池汽车对贮氢容量的要求。然而,传统工艺制备的多晶CeMg₁₂型合金在室温下几乎没有可逆吸放氢的能力,因此,降低合金氢化物的热稳定性并提高合金吸放氢的动力学性能已成为研究者面临的严峻挑战。

[0003] 基于此,研究一种新型的具有高的吸放氢能力以及优异吸放氢动力学性能的贮氢合金尤为重要。

发明内容

[0004] 针对现有技术中的缺陷,本发明旨在提供一种纳米NdF₅催化的RE-Mg-Ti-V-Ni-Al-Co基贮氢合金及其制备方法。本发明提供的贮氢合金作为一种具有高贮氢容量和良好的吸附氢动力学性能的纳米晶-非晶贮氢合金,显著改善了合金的气态贮氢性能。

[0005] 为此,本发明提供如下技术方案:

[0006] 第一方面,本发明提供一种贮氢合金,贮氢合金包括第一组分,且第一组分的化学式为Ce_{1-x}RE_xMg_{12-y-z}Ti_yV_zNi_{1-m}Al_m;其中,x、y、z、m为原子比,0<x<0.5,0.3<y<2,0.1<z<1,0<m≤0.5;RE包括稀土元素镧、铈、钇、镨和钕中的至少一种。

[0007] 在本发明的进一步实施方式中,贮氢合金还包括第二组分,第二组分的化学式为Co,即金属钴粉;Co的质量占Ce_{1-x}RE_xMg_{12-y-z}Ti_yV_zNi_{1-m}Al_m合金质量的50%,即贮氢合金的化学式为Ce_{1-x}RE_xMg_{12-y-z}Ti_yV_zNi_{1-m}Al_m+50(wt)%Co。

[0008] 在本发明的进一步实施方式中,贮氢合金还包括第三组分,第三组分的化学式为NbF₅;NbF₅的质量占Ce_{1-x}RE_xMg_{12-y-z}Ti_yV_zNi_{1-m}Al_m合金质量的2%~8%,即贮氢合金的化学式为Ce_{1-x}RE_xMg_{12-y-z}Ti_yV_zNi_{1-m}Al_m+50(wt)%Co+n(wt)%NbF₅,n为NbF₅占Ce_{1-x}RE_xMg_{12-y-z}Ti_yV_zNi_{1-m}Al_m的质量百分比。

[0009] 在本发明的进一步实施方式中,贮氢合金中,x=0.4,y=1.2,z=0.5,m=0.3,n=5。

[0010] 在本发明的进一步实施方式中,Co选用粒度为150目~200目的钴粉,催化剂NbF₅的粒径为1nm~100nm。

[0011] 第二方面,本发明提供一种燃料电池用贮氢合金的制备方法,包括如下步骤:
S101:按化学式Ce_{1-x}RE_xMg_{12-y-z}Ti_yV_zNi_{1-m}Al_m进行配料,之后加热并得到熔融的Ce₁₋

$x\text{RE}_x\text{Mg}_{12-y-z}\text{Ti}_y\text{V}_z\text{Ni}_{1-m}\text{Al}_m$ 合金;S102:将熔融的合金浇注到水冷铜模中,获得铸态母合金铸锭;S103:将母合金铸锭置于底部具有狭缝的石英管内,然后加热母合金铸锭至熔融状态,再利用保护气体的压力将其从石英管狭缝喷出,落在以 $35\text{m/s}\sim 45\text{m/s}$ 的线速度旋转的铜辊的表面,得到快淬合金薄带 $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{12-y-z}\text{Ti}_y\text{V}_z\text{Ni}_{1-m}\text{Al}_m$;S104:将快淬合金薄带机械破碎并过180目 ~ 200 目筛,之后与粒度为200目的钴粉以2:1的质量比混合后装入不锈钢球磨罐中,将球磨罐抽真空后充入高纯氩气,在全方位行星式高能球磨机中进行球磨;S105:将S104得到的产物与纳米 NbF_5 催化剂混合,之后球磨,得到贮氢合金。具体地,在步骤S101的配料过程中,化学式组成中的镁、铈和稀土在配比时增加 $5\%\sim 10\%$ 的烧损量,且各金属原材料的纯度均为 $\geq 99.8\%$ 。

[0012] 在本发明的进一步实施方式中,S101中,加热的条件为:抽真空至 $1\times 10^{-2}\text{Pa}\sim 5\times 10^{-5}\text{Pa}$,之后通入 $0.01\text{MPa}\sim 1\text{MPa}$ 的惰性气体作为保护气体,然后加热到 $1300^\circ\text{C}\sim 1500^\circ\text{C}$,并保温 $5\text{min}\sim 10\text{min}$;且加热的方式为感应加热法,当然,选用其他加热方式如电弧熔炼等也是可以的。

[0013] 在本发明的进一步实施方式中,S104和S105中,球磨的条件均为:球料比为1:40,转速为 $300\text{rpm}\sim 400\text{rpm}$,且球磨在球磨罐中进行;S104中的球磨时间为 $20\text{h}\sim 50\text{h}$ (去除停机时间),S105中的球磨时间为 $2.5\text{h}\sim 3.5\text{h}$ 。

[0014] 在本发明的进一步实施方式中,S104中,进行球磨时,每球磨3h停机1h。

[0015] 第三方面,本发明提供的贮氢合金在制备燃料电池方面的应用。

[0016] 本发明提供的上述技术方案具有以下优点:

[0017] (1) 申请人经过大量研究发现:本发明提供的贮氢合金显著改善了合金的气态贮氢性能,其是一种具有高贮氢容量和优异吸附氢动力学性能的纳米晶-非晶贮氢合金。

[0018] (2) 本发明的优点在于:在 CeMg_{12} 型合金中添加多元稀土、钛、钒、镍及铝,提高合金的非晶形成能力,通过快淬工艺获得具有纳米晶-非晶结构的快淬合金薄带,进而使制备得到的贮氢合金表现出更高的稳定性;之后在破碎的快淬合金薄带中混入质量比为2:1的钴粉,经高能球磨使得合金颗粒的表面产生大量的晶体缺陷,从而使合金的表面活性进一步增加,进而提高合金的气态贮氢容量及吸放氢动力学性能;然后添加微量纳米 NbF_5 催化剂,降低合金吸放氢的活化能,使本发明的贮氢合金在较低的温度下具有高的吸放氢能力,从而进一步提升合金的气态贮氢容量及吸放氢动力学。

[0019] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

附图说明

[0020] 图1为本发明实施例1铸态母合金铸锭的微观形貌图;

[0021] 图2为本发明实施例1快淬态合金薄带的示意图;

[0022] 图3为本发明实施例1贮氢合金的形貌图;

[0023] 图4为本发明各实施例贮氢合金的XRD衍射谱图。

具体实施方式

[0024] 下面将结合附图对本发明技术方案的实施例进行详细的描述。以下实施例仅用于

更加清楚的说明本发明的技术方案,因此只作为实例,而不能以此来限制本发明的保护范围。

[0025] 下述实施例中的实验方法,如无特殊说明,均为常规方法。

[0026] 下述实施例中所用的试验材料,如无特殊说明,均为自常规试剂商店购买得到的。

[0027] 以下实施例中的定量试验,均设置三次重复实验,数据为三次重复实验的平均值或平均值±标准差。

[0028] 本发明提供一种贮氢合金,贮氢合金包括第一组分,第一组分的化学式为 $Ce_{1-x}RE_xMg_{12-y-z}Ti_yV_zNi_{1-m}Al_m$;其中, x 、 y 、 z 、 m 为原子比, $0 < x < 0.5$, $0.3 < y < 2$, $0.1 < z < 1$, $0 < m \leq 0.5$;RE包括稀土元素镧、钕、钐、镨和钕中的至少一种。

[0029] 优选地,还包括第二组分Co;Co的质量占 $Ce_{1-x}RE_xMg_{12-y-z}Ti_yV_zNi_{1-m}Al_m$ 合金质量的50%,即贮氢合金的化学式为 $Ce_{1-x}RE_xMg_{12-y-z}Ti_yV_zNi_{1-m}Al_m + 50 \text{ (wt) \% Co}$ 。其中,Co选用粒度为150目~200目的钴粉。

[0030] 优选地,还包括第三组分催化剂 NbF_5 ; NbF_5 的质量占 $Ce_{1-x}RE_xMg_{12-y-z}Ti_yV_zNi_{1-m}Al_m$ 合金质量的2%~8%,即贮氢合金的化学式为 $Ce_{1-x}RE_xMg_{12-y-z}Ti_yV_zNi_{1-m}Al_m + 50 \text{ (wt) \% Co} + n \text{ (wt) \% NbF}_5$ 。其中,催化剂 NbF_5 的粒径为1nm~100nm。

[0031] 另外,本发明专门设计了制备贮氢合金的方法,包括以下步骤:

[0032] S101:按化学式 $Ce_{1-x}RE_xMg_{12-y-z}Ti_yV_zNi_{1-m}Al_m$ 进行配料,之后加热并得到熔融的 $Ce_{1-x}RE_xMg_{12-y-z}Ti_yV_zNi_{1-m}Al_m$ 合金。其中,加热的条件为:抽真空至 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$,之后通入0.01MPa~1MPa的惰性气体作为保护气体,然后在温度为640℃~700℃的条件下加热,保温5min~10min,之后在温度为1300℃~1700℃的条件下加热,并保温5min~10min;且加热的方式为感应加热法。

[0033] S102:将熔融的合金浇注到铜模中,获得铸态母合金铸锭。

[0034] S103:将母合金铸锭置于底部具有狭缝的石英管内,然后加热母合金铸锭至熔融状态,再利用保护气体的压力将其从石英管狭缝喷出,落在以35m/s~45m/s的线速度旋转的铜辊的表面,得到快淬合金薄带 $Ce_{1-x}RE_xMg_{12-y-z}Ti_yV_zNi_{1-m}Al_m$ 。

[0035] S104:将快淬合金薄带机械破碎并过180目~200目筛,之后与粒度为200目的钴粉以2:1的质量比混合后在氩气氛围中进行球磨。其中,球磨的条件均为:球料比为1:40,转速为300rpm~400rpm,且球磨在球磨罐中进行,且每球磨3h停机1h,去除停机时间后,S104的球磨时间为20h~50h。

[0036] S105:将S104得到的产物与 NbF_5 催化剂混合,之后球磨,得到贮氢合金。其中,球磨的条件均为:球料比为1:40,转速为300rpm~400rpm,且球磨在球磨罐中进行,S105的球磨时间为2.5h~3.5h。

[0037] 下面结合具体实施方式进行说明:

[0038] 实施例一

[0039] 本发明提供一种贮氢合金,化学式组成为 $Ce_{0.6}Y_{0.4}Mg_{10.3}Ti_{1.2}V_{0.5}Ni_{0.7}Al_{0.3} + 50 \text{ (wt) \% Co} + 5 \text{ (wt) \% NbF}_5$;其中,选用粒度为200目的钴粉,且Co的质量占所述 $Ce_{0.6}Y_{0.4}Mg_{10.3}Ti_{1.2}V_{0.5}Ni_{0.7}Al_{0.3}$ 合金质量的50%; NbF_5 的质量占所述 $Ce_{0.6}Y_{0.4}Mg_{10.3}Ti_{1.2}V_{0.5}Ni_{0.7}Al_{0.3}$ 合金质量的5%。

[0040] 采用本发明提供的制备方法,制备本实施例的贮氢合金,包括如下步骤:

[0041] S101:选取块体稀土金属铈及钪,金属镁、金属钛、金属钒、金属镍及铝;各金属的纯度均 $\geq 99.8\%$,按化学剂量比称重:熔炼炉坩埚容量约为2公斤,配料按每炉2公斤计算,即称取金属铈334.9g、金属钪141.6g、金属镁997.2g、金属钛228.8g、金属钒101.4g、金属镍163.6g、金属铝32.2g。将称取的金属置于中频感应炉的氧化镁坩埚中,然后盖好炉盖,抽真空大约40分钟至真空度 5×10^{-3} Pa以上,之后通入0.04MPa的氦气作为保护气体,调节功率为5kW,温度为700℃,使金属镁熔化;然后调节功率25kW,温度控制在1600℃,使所有金属熔化,金属熔化完毕后保持5分钟,得到熔融的 $\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{10.3}\text{Ti}_{1.2}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$ 合金。

[0042] S102:将熔融的合金浇注到铜模中,在注入锭模时,将功率调节到8.5kW。在氦气保护气氛下冷却20min后出炉,获得铸态母合金铸锭,其微观形貌如图1所示。

[0043] S103:将母合金铸锭约200g放入直径为30mm、底部具有狭缝的石英管中,狭缝的尺寸为 $0.05\text{mm} \times 20\text{mm}$ (狭缝长度可根据需要增加或者减小);用245kHz的射频加热至熔融,氦气气氛保护下,加热功率为1kW;在1.05atm氦气压力下通过石英管底部狭缝喷口将熔融合金喷射到表面线速度为 40m/s 的水冷铜辊表面上,获得快淬态合金薄带 $\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{10.3}\text{Ti}_{1.2}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$,如图2所示。

[0044] S104:将快淬合金薄带 $\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{10.3}\text{Ti}_{1.2}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$ 机械破碎并过200目筛,称过筛合金粉末50克与粒度为200目的钴粉25克混合装入不锈钢球磨罐中,抽真空并充入高纯氦气后密封,在全方位行星式高能球磨机中在球料比为1:40,转速为350rpm的条件下球磨20小时(去除了停机时间),且每球磨3小时停机1小时。其中,球磨的条件均为:球料比为1:40,转速为350rpm。

[0045] S105:将S104得到的产物与纳米 NbF_5 2.5g (5wt%)混合,之后继续在球料比为1:40,转速为350rpm的条件下球磨3h,得到贮氢合金。用高分辨透射电镜观察球磨粉末的形貌,并用选区电子衍射(SAED)分析球磨粉末的晶态,发现球磨合金具有纳米金-非晶结构,结果见图3。

[0046] 实施例二

[0047] 本发明提供一种贮氢合金,化学式组成为 $\text{Ce}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Mg}_{10.3}\text{Ti}_{1.2}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_{0.3}+50(\text{wt})\% \text{Co}+3(\text{wt})\% \text{NbF}_5$;其中,选用粒度为200目的钴粉,且Co的质量占所述 $\text{Ce}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Mg}_{10.3}\text{Ti}_{1.2}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$ 合金质量的50%; NbF_5 的质量占所述 $\text{Ce}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Mg}_{10.3}\text{Ti}_{1.2}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$ 合金质量的3%。

[0048] 按照实施例一的方法制备本实施例的合金粉末。其中,除S101和S105中原料的称取质量不同外,其他参数均同实施例一。

[0049] 具体地,S101:选取块体稀土金属铈及钪,金属镁、金属钛、金属钒、金属镍及铝;各金属的纯度均 $\geq 99.8\%$,按化学剂量比称重:熔炼炉坩埚容量约为2公斤,配料按每炉2公斤计算,即称取金属铈320.7g、金属钪220.1g、金属镁955.1g、金属钛219.2g、金属钒97.1g、金属镍156.7g、金属铝30.9g。

[0050] S105:将S104得到的产物与纳米 NbF_5 1.5g (3wt%)混合,之后继续在球料比为1:40,转速为350rpm的条件下球磨3h,得到贮氢合金。

[0051] 实施例三

[0052] 本发明提供一种贮氢合金,化学式组成为 $\text{Ce}_{0.6}\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Mg}_{10.3}\text{Ti}_{1.2}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_{0.3}+50(\text{wt})\% \text{Co}+8(\text{wt})\% \text{NbF}_5$;其中,选用粒度为200目的钴粉,且Co的质量占所述

$\text{Ce}_{0.6}\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Mg}_{10.3}\text{Ti}_{1.2}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$ 合金质量的50%； NbF_5 的质量占所述 $\text{Ce}_{0.6}\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Mg}_{10.3}\text{Ti}_{1.2}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$ 合金质量的8%。

[0053] 按照实施例一的方法制备本实施例的合金粉末。其中，除S101和S105中原料的称取质量不同外，其他参数均同实施例一。

[0054] 具体地，S101：选取块体稀土金属铈、钪及镧，金属镁、金属钛、金属钒、金属镍及铝；各金属的纯度均 $\geq 99.8\%$ ，按化学剂量比称重：熔炼炉坩埚容量约为2公斤，配料按每炉2公斤计算，即称取金属铈330.8g、金属钪54.8g、金属镧109.3g、金属镁985.1g、金属钛226.0g、金属钒100.2g、金属镍161.6g、金属铝31.8g。

[0055] S105：将S104得到的产物与纳米 NbF_5 4g (8wt%) 混合，之后继续在球料比为1:40，转速为350rpm的条件下球磨3h，得到贮氢合金。

[0056] 实施例四

[0057] 本发明提供一种贮氢合金，化学式组成为 $\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Mg}_9\text{Ti}_2\text{V}_1\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.5}+50$ (wt) % Co + 5 (wt) % NbF_5 ；其中，选用粒度为200目的钴粉，且Co的质量占所述 $\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Mg}_9\text{Ti}_2\text{V}_1\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 合金质量的50%； NbF_5 的质量占所述 $\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Mg}_9\text{Ti}_2\text{V}_1\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 合金质量的5%。

[0058] 按照实施例一的方法制备本实施例的合金粉末。其中，除S101和S105中原料的称取质量不同外，其他参数均同实施例一。

[0059] 具体地，S101：选取块体稀土金属铈、钪及镨，金属镁、金属钛、金属钒、金属镍及铝；各金属的纯度均 $\geq 99.8\%$ ，按化学剂量比称重：熔炼炉坩埚容量约为2公斤，配料按每炉2公斤计算，即称取金属铈312.3g、金属钪66.1g、金属镨104.7g、金属镁812.7g、金属钛355.6g、金属钒189.2g、金属镍109.0g、金属铝50.1g。

[0060] S105：将S104得到的产物与纳米 NbF_5 2.5g (5wt%) 混合，之后继续在球料比为1:40，转速为350rpm的条件下球磨3h，得到贮氢合金。

[0061] 实施例五

[0062] 本发明提供一种贮氢合金，化学式组成为 $\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Mg}_{10}\text{Ti}_1\text{V}_1\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.5}+50$ (wt) % Co + 5 (wt) % NbF_5 ；其中，选用粒度为200目的钴粉，且Co的质量占所述 $\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Mg}_{10}\text{Ti}_1\text{V}_1\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 合金质量的50%； NbF_5 的质量占所述 $\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Mg}_{10}\text{Ti}_1\text{V}_1\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 合金质量的5%。

[0063] 按照实施例一的方法制备本实施例的合金粉末。其中，除S101和S105中原料的称取质量不同外，其他参数均同实施例一。

[0064] 具体地，S101：选取块体稀土金属铈、钪及镨，金属镁、金属钛、金属钒、金属镍及铝；各金属的纯度均 $\geq 99.8\%$ ，按化学剂量比称重：熔炼炉坩埚容量约为2公斤，配料按每炉2公斤计算，即称取金属铈326.6g、金属钪69.1g、金属镨109.5g、金属镁944.3g、金属钛185.9g、金属钒197.3g、金属镍114.0g、金属铝52.4g。

[0065] S105：将S104得到的产物与纳米 NbF_5 2.5g (5wt%) 混合，之后继续在球料比为1:40，转速为350rpm的条件下球磨3h，得到贮氢合金。

[0066] 实施例六

[0067] 本发明提供一种贮氢合金，化学式组成为 $\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{Nd}_{0.3}\text{Mg}_{11.6}\text{Ti}_{0.3}\text{V}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_{0.2}+50$ (wt) % Co + 6 (wt) % NbF_5 ；其中，选用粒度为200目的钴粉，且Co的质量占所述

$\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{Nd}_{0.3}\text{Mg}_{11.6}\text{Ti}_{0.3}\text{V}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$ 合金质量的50%； NbF_5 的质量占所述 $\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{Nd}_{0.3}\text{Mg}_{11.6}\text{Ti}_{0.3}\text{V}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$ 合金质量的6%。

[0068] 按照实施例一的方法制备本实施例的合金粉末。其中，除S101和S105中原料的称取质量不同外，其他参数均同实施例一。

[0069] 具体地，S101：选取块体稀土金属铈、钇及镨，金属镁、金属钛、金属钒、金属镍及铝；各金属的纯度均 $\geq 99.8\%$ ，按化学剂量比称重：熔炼炉坩埚容量约为2公斤，配料按每炉2公斤计算，即称取金属铈343.1g、金属钇36.3g、金属钕176.6g、金属镁1150.8g、金属钛58.6g、金属钒20.8g、金属镍191.6g、金属铝22.0g。

[0070] S105：将S104得到的产物与纳米 NbF_5 3g (6wt%) 混合，之后继续在球料比为1:40，转速为350rpm的条件下球磨3h，得到贮氢合金。

[0071] 实施例七

[0072] 本发明提供一种贮氢合金，化学式组成为 $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.1}\text{Mg}_{10}\text{Ti}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.5}+50$ (wt) % Co + 7 (wt) % NbF_5 ；其中，选用粒度为200目的钴粉，且Co的质量占所述 $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.1}\text{Mg}_{10}\text{Ti}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 合金质量的50%； NbF_5 的质量占所述 $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.1}\text{Mg}_{10}\text{Ti}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 合金质量的7%。

[0073] 按照实施例一的方法制备本实施例的合金粉末。其中，除S101和S105中原料的称取质量不同外，其他参数均同实施例一。

[0074] 具体地，S101：选取块体稀土金属铈、镧及钕，金属镁、金属钛、金属钒、金属镍及铝；各金属的纯度均 $\geq 99.8\%$ ，按化学剂量比称重：熔炼炉坩埚容量约为2公斤，配料按每炉2公斤计算，即称取金属铈321.3g、金属镧159.2g、金属钕55.1g、金属镁928.8g、金属钛274.4g、金属钒97.3g、金属镍112.1g、金属铝51.5g。

[0075] S105：将S104得到的产物与纳米 NbF_5 3.5g (7wt%) 混合，之后继续在球料比为1:40，转速为350rpm的条件下球磨3h，得到贮氢合金。

[0076] 实施例八

[0077] 本发明提供一种贮氢合金，化学式组成为 $\text{Ce}_{0.6}\text{Gd}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Mg}_{11}\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_{0.2}+50$ (wt) % Co + 4 (wt) % NbF_5 ；其中，选用粒度为200目的钴粉，且Co的质量占所述 $\text{Ce}_{0.6}\text{Gd}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Mg}_{11}\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$ 合金质量的50%； NbF_5 的质量占所述 $\text{Ce}_{0.6}\text{Gd}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Mg}_{11}\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$ 合金质量的4%。

[0078] 按照实施例一的方法制备本实施例的合金粉末。其中，除S101和S105中原料的称取质量不同外，其他参数均同实施例一。

[0079] 具体地，S101：选取块体稀土金属铈、镧及钕，金属镁、金属钛、金属钒、金属镍及铝；各金属的纯度均 $\geq 99.8\%$ ，按化学剂量比称重：熔炼炉坩埚容量约为2公斤，配料按每炉2公斤计算，即称取金属铈348.1g、金属钆86.6g、金属钕36.8g、金属镁1107.1g、金属钛99.1g、金属钒105.4g、金属镍194.4g、金属铝22.3g。

[0080] S105：将S104得到的产物与纳米 NbF_5 2g (4wt%) 混合，之后继续在球料比为1:40，转速为350rpm的条件下球磨3h，得到贮氢合金。

[0081] 另外，为了进一步说明本发明各实施例制备得到的贮氢合金的性能，进行以下测试：

[0082] 将各实施例得到的贮氢合金采用XRD法测试贮氢合金的结构，结果如图4所示。此

外,采用全自动Sieverts设备测试各实施例贮氢合金粉末的气态贮氢容量及吸放氢动力学的电化学循环稳定性,吸放氢温度为250℃,吸氢初始氢压为3MPa,放氢在 1×10^{-4} MPa压力下进行,具体测试结果如表1所示。此外,将本发明各实施例贮氢合金的性能与常规贮氢合金CeMg₁₁Ni的性能(即表1中对比例)进行比较,其制备方法为:根据化学组成配置CeMg₁₁Ni,然后将各金属原料混合后快淬,之后球磨45h。

[0083] 表1不同成分合金粉末的贮氢合金的气态贮氢容量及循环稳定性

[0084]

	贮氢合金	C_5^a	C_{10}^d	S_{200} (%)
实施例一	Ce _{0.6} Y _{0.4} Mg _{10.3} Ti _{1.2} V _{0.5} Ni _{0.7} Al _{0.3} +50%Co+5%NbF ₅	5.56	5.02	94.5
实施例二	Ce _{0.6} Nd _{0.4} Mg _{10.3} Ti _{1.2} V _{0.5} Ni _{0.7} Al _{0.3} +50%Co+3%NbF ₅	5.27	4.72	93.2
实施例三	Ce _{0.6} Gd _{0.2} La _{0.2} Mg _{10.3} Ti _{1.2} V _{0.5} Ni _{0.7} Al _{0.3} +50%Co+8%NbF ₅	5.32	4.83	94.6
实施例四	Ce _{0.6} Y _{0.2} Pr _{0.2} Mg ₉ Ti ₂ V ₁ Ni _{0.5} Al _{0.5} +50%Co+5%NbF ₅	5.69	5.13	95.1
实施例五	Ce _{0.6} Y _{0.2} Pr _{0.2} Mg ₁₀ Ti ₁ V ₁ Ni _{0.5} Al _{0.5} +50%Co+5%NbF ₅	5.82	5.25	96.3
实施例六	Ce _{0.6} Y _{0.1} Nd _{0.3} Mg _{11.6} Ti _{0.3} V _{0.1} Ni _{0.8} Al _{0.2} +50%Co+6%NbF ₅	5.53	4.96	96.5
实施例七	Ce _{0.6} La _{0.3} Nd _{0.1} Mg ₁₀ Ti _{1.5} V _{0.5} Ni _{0.5} Al _{0.5} +50%Co+7%NbF ₅	5.26	4.57	95.1
实施例八	Ce _{0.6} Gd _{0.3} Y _{0.1} Mg ₁₁ Ti _{0.5} V _{0.5} Ni _{0.8} Al _{0.2} +50%Co+4%NbF ₅	5.48	4.02	96.3
对比例	CeMg ₁₁ Ni (快淬+45h 球磨)	3.74	2.49	84.5

[0085] 其中, C_5^a --在初始氢压为3MPa及250℃下,5分钟内的吸氢量(wt. %); C_{10}^d --在初始压力为 1×10^{-4} MPa及250℃下,10分钟内的放氢量(wt. %); $S_{200} = C_{200}/C_{\max} \times 100\%$,其中, $C_{\max}$ 是合金的饱和吸氢量, C_{200} 第200次循环后的吸氢量。

[0086] 从表1数据可以看出:本发明的贮氢合金具有高的气态贮氢容量及优异的吸放氢动力学性能。与国内外同类合金比较,本发明合金的性能特别是低温吸放氢动力学得到了显著的改善。

[0087] 本发明提供的贮氢合金显著改善了合金的气态贮氢性能,其是一种具有高贮氢容量和良好的吸附氢动力学性能的纳米晶-非晶贮氢合金。在CeMg₁₂型合金中添加多元稀土、钛、钒、镍及铝,提高合金的非晶形成能力,通过快淬工艺获得具有纳米晶-非晶结构的快淬合金薄带,进而使制备得到的贮氢合金表现出更高的稳定性;之后在破碎的快淬合金薄带中混入质量比为2:1的钴粉,经高能球磨使得合金颗粒的表面产生大量的晶体缺陷,从而使合金的表面活性进一步增加,进而提高合金的气态贮氢容量及吸放氢动力学性能;然后添加微量纳米NbF₅催化剂,降低合金吸放氢的活化能,使本发明的贮氢合金在较低的温度下具有高的吸放氢能力,从而进一步提升合金的气态贮氢容量及吸放氢动力学。

[0088] 在本说明书的描述中,需要理解的是,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不必须针对的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外,在不相互矛盾的情况下,

本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

[0089] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

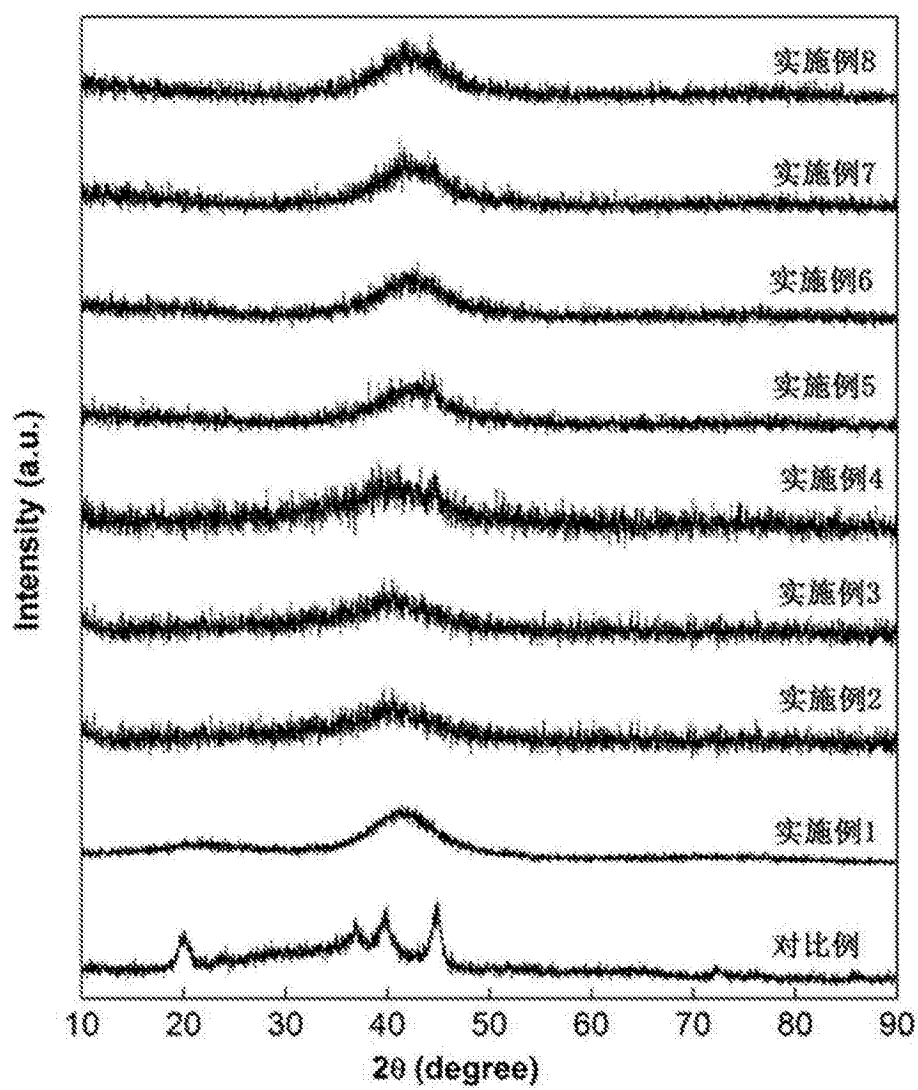


图4