(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114502756 B
(45)授权公告日 2024.04.19

(21)申请号 202080068246.6

(22)申请日 2020.08.05

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114502756 A

(43)申请公布日 2022.05.13

(30)优先权数据
2019902796 2019.08.05 AU

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.03.29

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/AU2020/050805 2020.08.05

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/022331 EN 2021.02.11

(73)专利权人 新南创新私人有限公司
地址 澳大利亚新南威尔士州

(72)发明人 近藤-弗朗索瓦·阿圭-津苏 刘伟

(74)专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理有限责任公司 11290
专利代理师 孙雪 杨国强

(51)Int.Cl.
C22C 14/00(2006.01)
C22C 22/00(2006.01)
C21D 9/00(2006.01)

(56)对比文件
US 2005135961 A1,2005.06.23
WO 0228767 A1,2002.04.11
US 2003103861 A1,2003.06.05
CA 2268620 A1,1999.11.21
CN 101153362 A,2008.04.02
CN 1470661 A,2004.01.28
CN 1552927 A,2004.12.08
CN 1552934 A,2004.12.08
Kouji Sakaki etal..Development of TiZrMn Based Hydrogen Storage Alloys for a Soft Actuator.Materials Transactions,.2014,第55卷(第55期),第1168-1174. (续)

审查员 辛彩萍

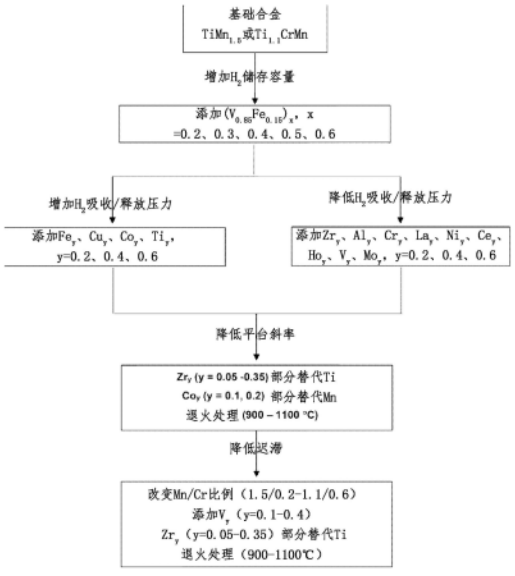
权利要求书2页 说明书23页 附图22页

(54)发明名称

制备储氢合金的方法

(57)摘要

本公开涉及制备能够吸收和释放氢的基于TiMn或基于TiCrMn的储氢合金。在优选的实施方式中,基于TiMn或基于TiCrMn的储氢合金包含铁钒(VFe)。



CN 114502756 B

[转续页]

[接上页]

(56)对比文件

Jin-Ho Kim etal.Effect of heat treatment on microstructure and hydrogen storage properties of mass-produced Ti0.85Zr0.13(FexeV)0.56Mn1.47Ni0.05 alloy.i n t e r n a t i o n a l j ournal o f hydrogen energy.2013,第6215-6220页.

Xuebin Yu etal.Effect of VFe addition on hydrogen storage behavior of TiMn1.5-based alloys.International Journal of Minerals.2014,第11卷(第11期),摘要和第3.1节.

1.一种制备具有式$Ti_xZr_yMn_zCr_u(V_{0.85}Fe_{0.15})_vM_w$并具有性能特征的基于TiCrMn的储氢合金的方法,其中,

M选自V、Fe、Co和Mo中的一种或多种;

x为0.9-1.1;

y为0-0.4;

z为0.9-1.6;

u为0-1;

v为0.01-0.6;

w为0-0.4,

所述方法包括改变所述合金的组成以实现所述性能特征,

其中,制备所述合金包括添加处于$(V_{0.85}Fe_{0.15})$形式的铁钒;并且

其中,改变所述合金的组成包括改变所述合金中的Mn与Cr的比例,来实现降低的迟滞的性能特征。

2.根据权利要求1所述的方法,其中,所述性能特征进一步包括增加的H_2储存容量。

3.根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其中,所述性能特征进一步包括增加的H_2吸收/释放压力,并且改变所述合金的组成包括使选自Fe、Cu、Co和Ti的至少一种改性剂元素包含在内。

4.根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其中,所述性能特征进一步包括降低的H_2吸收/释放压力,并且改变所述合金的组成包括使选自Zr、Al、Cr、V和Mo的至少一种改性剂元素包含在内。

5.根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中,所述性能特征进一步包括降低的平台斜率,并且改变所述合金的组成包括使选自Zr和Co的至少一种改性剂元素包含在内。

6.根据权利要求5所述的方法,其中,改变所述组成进一步包括添加Zr以作为Ti的部分替代。

7.根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其中,改变所述组成进一步包括添加Co以作为Mn的部分替代。

8.根据权利要求1-7中任一项所述的方法,其中,改变所述组成进一步包括添加Zr作为Ti的部分替代。

9.根据权利要求1-8中任一项所述的方法,所述方法进一步包括在900℃-1200℃的温度下退火。

10.根据权利要求1-9中任一项所述的方法,其中,所述性能特征适用于使所述合金与电解器和燃料电池一起工作。

11.根据权利要求10所述的方法,其中,所述合金的所述性能特征包括基本上平坦的平衡平台压力。

12.根据权利要求11所述的方法,其中,所述基本上平坦的平衡平台压力使得所述合金能够在恒定压力下从所述电解器输送的恒定氢供应中吸收氢,并将氢释放到所述燃料电池中。

13.根据权利要求12所述的方法,其中,所述合金在30bar下的可逆储氢容量为至少1.5wt%H_2、或至少1.6wt%H_2、或至少1.7wt%H_2、或至少1.8wt%H_2、或至少1.9wt%H_2、或至

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

14.根据权利要求10-13中任一项所述的方法,其中,所述合金能够以至少80％、至少85％、至少90％或至少95％的效率在环境温度下储存氢。

15.根据权利要求1-14中任一项所述的方法,其中,v为0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.50、0.55或0.6。

16.根据权利要求1-15中任一项所述的方法,其中,y为0.1-0.4。

17.根据权利要求1-16中任一项所述的方法,其中,z为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。

18.根据权利要求1-17中任一项所述的方法,其中,u为0、0.1、0.15、0.18、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.75、0.8或0.95。

19.根据权利要求1-18中任一项所述的方法,其中,z为1,并且u为1。

20.根据权利要求1-19中任一项所述的方法,其中,w为0、0.02、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.2或0.4。

21.根据权利要求1-20中任一项所述的方法,其中,所述合金在900℃-1100℃的温度下退火。

22.根据权利要求1-21中任一项所述的方法,其中,所述合金具有C14莱夫斯相结构。

制备储氢合金的方法

[0001] 本申请要求2019年8月5日提交的名称为“储氢合金(Hydrogen Storage Alloys)”的澳大利亚临时专利申请No 2019902796的优先权,将其全部内容通过交叉引用的方式并入本文。

技术领域

[0002] 本发明涉及能够吸收和释放氢的储氢合金。更具体地,本发明涉及能够在适中的温度和压力下吸收和释放氢的储氢合金。

背景技术

[0003] 作为可再生能源,氢是具有吸引力的主题,并且有潜力成为化学电池、远程发电、家用供暖和便携式发电的成本经济型的替代方案。氢是非常活泼的气体,在任何化学燃料中每单位重量的能量密度是最高的,但它的体积能密度非常低。

[0004] 商业上可行的储氢系统理想地需要下述储氢材料,此种储氢材料具有高储氢容量、合适的解吸温度/压力特征(profile)、良好的动力学、良好的可逆性、耐受污染物毒性或氧化、相对较低的成本,或者这些性能中的任何两种或多种的组合。特别地,低解吸温度对于降低释放氢所需的能量的量而言是期望的;良好的可逆性使得储氢材料能够进行反复吸收-解吸循环,而不显著损失储氢能力;并且良好的动力学使得氢气能够在合适的时间范围内被吸收或解吸。

[0005] 已知某些金属和合金用于氢的可逆储存。金属或合金系统中氢的固相储存的工作原理是通过在特定的温度/压力或电化学条件下形成金属氢化物来吸收氢,并通过改变这些条件来释放氢。当与处于碱金属、碱土金属、过渡金属和稀土金属形式的金属氢化物相结合时,氢可以被安全地储存。金属氢化物系统通过将氢原子插入金属晶格提供了高密度储氢的优势。

[0006] 已知表示为A_xB_y(其中,A和B通常分别代表形成氢化物的元素和非氢化元素)的各种金属间化合物。然而,这种合金具有一系列问题或缺陷,包括妨碍所储存的氢气的完全释放的高迟滞(Peq_abs>>Peq_des)、对氧化的高敏感性、对杂质的敏感性、自燃性、低储氢容量、高氢解吸平台压力、吸收和释放氢以满足特定的应用要求的能力(包括接入产氢装置(包括电解器、蒸汽重整器等)和氢消耗装置(包括燃料电池)的能力)不足、以及高成本等。

[0007] 金属氢化物合金的组成影响合金可结合、储存和释放氢的程度。迄今为止,包括在商业规模上,尚未开发出具有适用于电解器和燃料电池的氢吸收/解吸特征和其它性能的金属氢化物合金。

[0008] 需要替代的储氢合金。还需要能够改善或基本上克服本领域已知的合金的一种或多种缺点或缺陷的储氢合金。还需要制备储氢合金的替代方法。

发明内容

[0009] 根据第一方面,本发明涉及制备具有性能特征的基于TiMn或基于TiCrMn的储氢合

金的方法,所述方法包括改变所述合金的组成以实现所述性能特征,

[0010] 其中,改变所述合金的组成包括如下的至少一项:

[0011] (a)使所述合金中包含VFe和任选的一种或多种额外的改性剂元素(M);

[0012] (b)改变所述合金中的两种以上元素的比例;以及

[0013] (c)在900℃-1200℃的退火温度下使所述合金退火。

[0014] 在一个或多个实施方式中,所述性能特征包括选自如下的至少一种性能:增加的H_2储存容量、增加的H_2吸收/释放压力、降低的H_2吸收/释放压力、降低的平台斜率(plateau slope)、降低的迟滞(hysteresis)、以及基本上平坦的平衡平台压力。

[0015] 在一个或多个实施方式中,所述性能特征包括增加的H_2储存容量,并且改变所述组成包括使所述合金中包含VFe。

[0016] 在一个或多个实施方式中,所述性能特征包括增加的H_2吸收/释放压力,并且改变所述组成包括使选自Fe、Cu、Co和Ti的至少一种改性剂元素包含在内。

[0017] 在一个或多个实施方式中,所述性能特征包括降低的H_2吸收/释放压力,并且改变所述组成包括使选自Zr、Al、Cr、La、Ni、Ce、Ho、V和Mo的至少一种改性剂元素包含在内。

[0018] 在一个或多个实施方式中,所述性能特征包括降低的平台斜率,并且改变所述组成包括使选自Zr和Co的至少一种改性剂元素包含在内。在一个或多个实施方式中,添加Zr以作为Ti的部分替代。在一个或多个实施方式中,添加Co以作为Mn的部分替代。

[0019] 在一个或多个实施方式中,所述性能特征包括降低的迟滞,并且改变所述组成包括如下的至少一项:

[0020] (i)改变所述合金中Mn与Cr的比例;

[0021] (ii)使所述合金中包含VFe;以及

[0022] (iii)包含Zr以作为Ti的部分替代。

[0023] 在一个或多个实施方式中,所述方法进一步包括在900℃-1100℃的温度下退火。

[0024] 在一个或多个实施方式中,所述性能特征适用于使所述合金与电解器和燃料电池一起工作。在一个或多个实施方式中,所述合金的性能特征包括基本上平坦的平衡平台压力。在一个或多个实施方式中,所述基本上平坦的平衡平台压力使得所述合金能够在恒定压力下从所述电解器输送的恒定氢供应中吸收氢,并将氢释放到所述燃料电池中。

[0025] 在一个或多个实施方式中,所述合金在30bar下的可逆储氢容量为至少1.5wt%H_2、或至少1.6wt%H_2、或至少1.7wt%H_2、或至少1.8wt%H_2、或至少1.9wt%H_2、或至少2wt%H_2、或至少2.1wt%H_2、或至少2.2wt%H_2、或至少2.3wt%H_2、或至少2.4wt%H_2、或至少2.5wt%H_2、或至少2.6wt%H_2、或至少2.7wt%H_2、或至少2.8wt%H_2、或至少2.9wt%H_2、或至少3wt%H_2、或至少3.25wt%H_2、或至少3.5wt%H_2、或至少3.75wt%H_2、或至少4wt%H_2。

[0026] 在一个或多个实施方式中,所述合金能够以至少80%、至少85%、至少90%或至少95%的效率在环境温度下储存氢。

[0027] 在一个或多个实施方式中,所述储氢合金具有式$Ti_xZr_yMn_zCr_u(VFe)_vM_w$,其中,

[0028] M为选自V、Fe、Cu、Co、Mo、Al、La、Ni、Ce和Ho中的一种或多种的改性剂元素;

[0029] x为0.6-1.1;

[0030] y为0-0.4;

[0031] z为0.9-1.6;

[0032] u为0-1;

[0033] v为0.01-0.6;

[0034] w为0-0.4。

[0035] 在一个或多个实施方式中,v为0.02-0.6。在一个或多个实施方式中,VFe是$(V_{0.85}Fe_{0.15})$。

[0036] 在一个或多个实施方式中,x为0.9-1.1。在一个或多个实施方式中,y为0.1-0.4。在一个或多个实施方式中,z为1.0-1.6。在一个或多个实施方式中,u为0.1-1。在一个或多个实施方式中,w为0.02-0.4。

[0037] 在一个或多个实施方式中,所述合金在900℃-1100℃的温度下退火。

[0038] 在一个或多个实施方式中,所述合金具有C14莱夫斯相(Laves phase)结构。

[0039] 定义

[0040] 在本说明书中,除非上下文另外需要,词语“包括(comprise/comprises/comprising)”或诸如“包含”或“含有”的变体将被理解为暗示包含了所陈述的元素、整数或步骤,或元素、整数或步骤的组,但不排除任何其它元素、整数或步骤,或元素、整数或步骤的组。

[0041] 在本说明书中,术语“基本上由...组成”意味着所列出的特征为基本特征,但可以存在不实际改变本发明的工作方式的其它非必要或非功能特征。

[0042] 在本说明书中,术语“由...组成”意味着仅由...组成。

[0043] 已经包括在本说明书中的关于文件、行为、材料、设备、物品等的任何讨论仅仅是为了给本技术提供背景。不应由于其在本说明书的各项权利要求的优先权日之前存在,就承认任何或所有这些事项构成现有技术基础的一部分,或是在本技术相关领域中的一般常识。

[0044] 除非上下文另有要求或明确相反地说明,本文所述技术的整数、步骤或元素作为单数整数、步骤或元素明确地包含所述整数、步骤或元素的单数和复数形式。

[0045] 在本说明书的上下文中,术语“一个(a/an)”用于指一个或多于一个(即至少一个)的物体语法对象。举例来说,提及“一个元素”或“一个整数”表示一个元素或一个整数,或多于一个元素或多于一个整数。

[0046] 如果在本说明书中给出了一系列值或整数,则所列举的范围旨在包括该范围内的任何单个值或整数,包括划分范围端点的值或整数。因此,作为说明,在本说明书中,提及范围“1至6”包括1、2、3、4、5和6,以及它们之间的任何值,例如2.1、3.4、4.6、5.3等。类似地,提及范围“0.1至0.6”包括0.1、0.2、0.3、0.4、0.5和0.6,以及它们之间的任何值,例如0.15、0.22、0.38、0.47、0.59等。

[0047] 在本说明书的上下文中,术语“约”意味着提及的数或值不应被视为绝对的数或值,而是与技术人员根据本领域所理解的一致,包括高于或低于该数或值的变化幅度,包括在误差或仪器限制的典型幅度内的变化幅度。换句话说,术语“约”的使用应理解为是指本领域人员或技术人员在实现相同功能或结果的情况下认为与所列举的数或值相当的近似值。

[0048] 在本说明书的上下文中,提及对储氢合金进行“调节(tuning)”是指对氢合金的性质或特性(例如氢合金的组成或结构,和/或合金退火的温度)进行调整、改变或改善,以达

到期望的性能特征。在这种情况下,“性能特征(property profile)”是指储氢性能特征,包括但不限于储氢容量、氢吸收/释放压力、氢吸收或释放速率、平台压力、平台斜率(plateau slope)和迟滞(hysteresis)。

[0049] 本领域技术人员将理解,除了具体描述的那些之外,本文所述的技术易于变化和修改。应当理解,该技术包括所有此类变化和修改。为了避免疑义,该技术还单独或共同包括本说明书中的所有步骤、特征和化合物,以及任何两个以上所述步骤、特征和化合物的任何和所有组合。也就是说,已经公开了本发明的各种单个或优选的实施方式,然而应该理解,即使尚未明确公开这些组合,本公开内容也隐含地包括本文公开的实施方式的所有科学上可行的组合。

[0050] 为了更清楚地理解本技术,将参考以下附图和实施例对优选的实施方式进行描述。

[0051] 缩写

[0052] Peq 平衡平台压力

[0053] Peq_abs 吸收平台压力

[0054] Peq_des 解吸平台压力

[0055] PCT 压力-组成温度

附图说明

[0056] 图1说明了对根据本发明的合金组成的改变、以及用于调节储氢性能以适合特定最终用途(例如电解器/燃料电池应用)的通用方法。

[0057] 图2示出了基础合金$Ti_{1.1}CrMn$的(A)氢吸收速率、(B)氢解吸速率和(C)H_2释放/吸收平台压力。

[0058] 图3示出了合金组合物$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$(LHS)和$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$(RHS)的氢吸收速率、氢解吸速率和$H_2$释放/吸收压力。

[0059] 图4示出了合金组合物$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$的(A)氢吸收速率、(B)氢解吸速率和(C)$H_2$释放/吸收压力。

[0060] 图5示出了合金组合物$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$(LHS)和$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.4}$(RHS)的氢吸收速率、氢解吸速率和$H_2$释放/吸收压力。添加锆来调节平台压力性能,例如,降低氢释放/吸收压力。

[0061] 图6示出了$TiMn_{1.5}$合金(未退火的)的(A)氢吸收速率、(B)氢解吸速率和(C)H_2释放/吸收压力。

[0062] 图7示出了$TiMn_{1.5}$合金(退火的)的(A)氢吸收速率、(B)氢解吸速率和(C)H_2释放/吸收压力。退火降低了平台斜率。

[0063] 图8示出了$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$合金(未退火的)的$H_2$释放/吸收压力。添加铁钒增加了储氢容量。

[0064] 图9示出了合金$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$的室温下的氢吸收(30bar)和释放(0.5bar)的实例,显示了>95%效率的完全氢释放和完全吸收、以及极快的氢吸附速率(<2min达到全容量)。

[0065] 图10说明了可以如何根据本发明对合金配方进行调节,以满足变化的温度-压力

工作范围。

[0066] 图11示出了在空气中对根据本发明的合金的代表性样品进行处理,而不会自燃。

[0067] 图12示出了以约2分钟的培育时间,根据本发明的代表性合金$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.05}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.15}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$在室温下在30bar氢压力下的活化。

[0068] 图13证明了铁钒$(V_{0.85}Fe_{0.15})$在改变代表性的基于TiCrMn的合金的储氢容量方面的作用。添加铁钒增加了储氢容量。

[0069] 图14证明了Fe对基于TiCrMn的合金的平衡平台压力的作用。

[0070] 图15示出了用Zr部分替代Ti在控制基于TiCrMn的合金的平台斜率方面的作用:(a)$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$;(b)$TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$。这是添加和微调以控制平台压力的斜率的示意图。

[0071] 图16示出了Mn/Cr比例在控制基于TiCrMn的合金的迟滞方面的作用。

[0072] 图17示出了$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$具有适于与电解器和燃料电池相偶联的储氢的高储存容量和平台压力。

[0073] 图18-$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$的XRD图示出了合金的C14莱夫斯相。

[0074] 图19示出了铁钒$(V_{0.85}Fe_{0.15})$在增加基于TiMn的合金的储氢容量方面的作用。

[0075] 图20示出了退火过程在控制基于TiMn的合金的平台斜率方面的作用。发现在高于900℃、特别是高于1000℃的温度下的退火处理特别有效地降低了基于TiMn的合金的平台斜率。

[0076] 图21示出了退火过程在控制基于TiMn的合金的迟滞方面的作用。退火过程降低了吸收平台,同时增加了解吸平台压力,使得迟滞降低。

[0077] 图22示出了$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$具有适于与电解器和燃料电池相偶联的储氢的高储存容量和平台压力。

[0078] 图23-在1100℃下退火的$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$的XRD图,示出了合金的C14莱夫斯相。

[0079] 图24-合金$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$的循环,示出了在150次循环后未降解。这是长寿命循环的示范,示出了该合金的效率>90%,不会损失其储存容量并完全释放/吸收氢。

具体实施方式

[0080] 本公开广泛地涉及优选在环境温度和适中压力下,用于氢的可逆储存的储氢合金。因此,本发明的储氢合金可以与电解器和/或燃料电池相结合而具有实际应用。本文公开的本发明的其它方面涉及用于制造和处理储氢金属合金的方法,包括改善在空气中的稳定性。本文公开的本发明的其它方面涉及用于对储氢合金的性能进行改性或调节的方法。本文公开的本发明的特定实施方式涉及基于TiMn的合金或基于TiCrMn的合金,所述合金可根据本发明通过添加VFe和任选的一种或多种额外的改性剂元素(M)进行改变,以调整或调节合金材料的一种或多种性能。

[0081] 在一个方面,本发明涉及制备具有性能特征的基于TiMn或基于TiCrMn的储氢合金的方法,所述方法包括改变所述合金的组成以实现所述性能特征,

[0082] 其中,改变所述合金的组成包括如下的至少一项:

[0083] (a)使所述合金中包含VFe和任选的一种或多种额外的改性剂元素(M);

[0084] (b)改变所述合金中的两种以上元素的比例;以及

[0085] (c)在900℃-1100℃的退火温度下使所述合金退火。

[0086] 在本说明书中,可将合金组成书写为表明组分元素的摩尔数以及特定的退火温度。例如,在式$TiMn_{1.4}V_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100中,后缀'-1100'表示合金在1100℃的温度下退火。

[0087] 在一个或多个实施方式中,性能特征包括选自如下的至少一种性能:增加的H_2储存容量、增加的H_2吸收/释放压力、降低的H_2吸收/释放压力、降低的平台斜率、降低的迟滞和基本平坦的平衡平台压力。

[0088] 本文公开的本发明的另一方面涉及一种用于对储氢合金的性能进行调节的方法,其中,所述储氢合金为基于TiMn的合金或基于TiCrMn的合金,该方法包括如下的一项或多项:

[0089] (a)使储氢合金中包含VFe和任选的一种或多种额外的改性剂元素(M),其中,M选自Fe、Cu、Co、Ti、Zr、Al、Cr、La、Ni、Ce、Ho、V、Mo中的任一种或多种;

[0090] (b)改变合金中的两种以上组成元素的比例;

[0091] (c)使用适当的退火处理使合金退火。

[0092] 在优选的实施方式中,退火处理包括在约800℃至约1200℃、优选约850℃至约1150℃、更优选约900℃至约1100℃的温度下退火。

[0093] 在一个或多个实施方式中,所述储氢合金具有式$Ti_xZr_yMn_zCr_u(VFe)_vM_w$,其中,

[0094] M为选自V、Fe、Cu、Co、Mo、Al、La、Ni、Ce和Ho中的一种或多种的改性剂元素;

[0095] x为0.6-1.1;

[0096] y为0-0.4;

[0097] z为0.9-1.6;

[0098] u为0-1;

[0099] v为0-0.6(优选0.01-0.6);

[0100] w为0-0.4。

[0101] 在合金公式中,整数x、y、z、u、v和w是指摩尔数。整数w表示改性剂元素M的总比例(摩尔数),改性剂元素M可以由单一元素或者两种以上元素的组合组成。当M包含两种以上元素的组合时,每种元素可以以任何量或比例存在,使得总计不超过值w。在优选的实施方式中,w为0.01-0.4。

[0102] 本发明的一个方面涉及一种储氢合金,所述储氢合金包含以下元素组成范围:Ti(18%-40%)、Mn(25%-60%)、Cr(0%-25%)、M(0.1%-35%),其中,M为选自VFe、Fe、Cu、Co、Ti、Zr、Al、Cr、La、Ni、Ce、Ho、Mo和V中的一种或多种的改性剂元素。在优选的实施方式中,该合金包含以下元素组成范围:Ti(18wt%-40wt%)、Mn(25wt%-60wt%)、Cr(0wt%-25wt%)、M(0.5wt%-35wt%)。

[0103] 在优选的实施方式中,改性剂元素M选自铁钒(VFe)、Fe、Cu、Co、Ti、Zr、Al、Cr、La、Ce、Mo、Ho中的任一种或多种。在特别优选的实施方式中,改性剂元素M选自VFe、Fe和Zr或它们的任何组合。在优选的实施方式中,合金包含VFe。在优选的实施方式中,合金包含VFe和任选的一种或多种其它的改性剂元素。在优选的实施方式中,合金包含VFe和选自Zr、V、Fe、

Co、Mo的一种或多种改性剂元素。

[0104] 在优选的实施方式中,铁钒的元素组成范围为$Fe_{(15-65)}V_{(35-85)}$,例如$Fe_{(15-50)}V_{(50-85)}$。在优选的实施方式中,铁钒为$(V_{0.85}Fe_{0.15})$或$(V_{0.5}Fe_{0.5})$。在特别优选的实施方式中,铁钒为$(V_{0.85}Fe_{0.15})$。

[0105] 在优选的实施方式中,改性剂元素M包含VFe(0wt%-10wt%)、Fe(0wt%-10wt%)和Zr(10wt%-15wt%),或基本上由VFe(0-10wt%)、Fe(0wt%-10wt%)和Zr(10wt%-15wt%)组成,优选地,改性剂元素M包含VFe(1wt%-10wt%)、Fe(0wt%-10wt%)和Zr(10wt%-15wt%),或基本上由VFe(1wt%-10wt%)、Fe(0wt%-10wt%)和Zr(10wt%-15wt%)组成。

[0106] 在其它优选的实施方式中,改性剂元素M包含VFe(0%-50%)、Fe(0%-10%)和Zr(10%-15%),或基本上由VFe(0%-50%)、Fe(0%-10%)和Zr(10%-15%)组成,优选地,改性剂元素M包含VFe(1%-50%)、Fe(0%-10%)和Zr(10%-15%),或基本上由VFe(1%-50%)、Fe(0%-10%)和Zr(10%-15%)组成。

[0107] 在合金中包含一种或多种改性剂元素使得能够对储氢合金的性能进行改性或调节。例如,在一个或多个实施方式中,包含铁钒(VFe)增加了储氢容量。在一个或多个实施方式中,包含Fe、Cu、Co和Ti中的任一种或多种增加了氢吸收/释放压力。在一个或多个实施方式中,包含Zr、Al、Cr、La、Ni、Ce、Ho、Mo和V中的任一种或多种降低了氢吸收/释放压力。在一个或多个实施方式中,通过用Zr部分替代Ti,或用Co部分替代Mn,可以实现平台斜率的降低。在替代的实施方式中,通过选择合金的适当退火处理,可以实现平台斜率的降低。在其它实施方式中,通过向合金中添加一种或多种改性剂元素(M)(例如添加V或用Zr部分替代Ti),或通过改变合金中的元素比例(例如改变Mn/Cr比例),可以降低迟滞。

[0108] 在优选的实施方式中,金属合金的储氢容量为至少2wt%H_2、或至少2.5wt%H_2、或至少3wt%、或至少3.5wt%、或至少4wt%、或至少4.5wt%、或至少5wt%、或至少5.5wt%、或至少6wt%。在替代的实施方式中,金属合金在30bar下的储氢容量为至少2wt%H_2、或至少2.5wt%H_2、或至少3wt%、或至少3.5wt%、或至少4wt%。在其它实施方式中,金属合金在100bar下的储氢容量为至少5wt%、或至少5.5wt%、或至少6wt%。

[0109] 在一个或多个优选的实施方式中,本发明的金属合金满足30bar氢输入压力和至少3bar氢输出压力的要求,适用于燃料电池。

[0110] 在一个或多个优选的实施方式中,本发明涉及能够在适中温度和压力下吸收和释放氢的储氢合金。有利地,在一个或多个优选的实施方式中,根据本发明的金属合金可以能够快速吸收(例如,30bar)和释放(例如,0.5bar)氢,并且在优选的实施方式中,这可以在适中温度(例如,室温)下实现。在一个或多个优选的实施方式中,本发明的合金可以实现至少约0.5g H_2/min、或至少约0.75g H_2/min、或至少约1.0g H_2/min、或至少约1.25g H_2/min、或至少约1.4g H_2/min的充电/放电速率,这提供了超越已知合金的显著优势。

[0111] 本发明的一个或多个优选实施方式的进一步优势是提供一种成本经济型合金以用于氢的大量储存,其中,起始原材料/元素是丰富的。作为额外的优势,根据本发明的一个或多个优选实施方式的合金可以能够在适中条件下吸收和释放大量的氢。

[0112] 根据本发明的金属合金是基于$TiMn_2$或$TiCr_2$的合金,其可根据本发明通过添加一种或多种改性剂元素(M)来进行改性,以调整或调节合金材料的性能。在优选的实施方式

中,本发明涉及基于TiMn的合金(例如,基于$TiMn_{1.5}$的合金)或基于TiCrMn的合金(例如,基于$Ti_{1.1}CrMn$的合金),其可根据本发明通过添加一种或多种改性剂元素(M)来进行改性,以调整或调节合金材料的性能。

[0113] 在一个方面,本发明涉及一种储氢合金,其包含以下元素组成范围:Ti(18%-40%)、Mn(25%-60%)、Cr(0%-25%)、M(0.5%-35%),其中,M为选自VFe、Fe、Cu、Co、Ti、Zr、Al、Cr、La、Ni、Ce、Ho和V中的一种或多种的改性剂元素。因此,在各种实施方式中,金属氢化物储氢合金可以具有元素组成TiMn-M或TiMnCr-M。

[0114] 在优选的实施方式中,改性剂元素M选自铁钒(VFe)、Fe、Cu、Co、Ti、Zr、Al、Cr、La、Ce、Ho中的任一种或多种。在特别优选的实施方式中,改性剂元素M选自VFe、Fe和Zr,或它们的任何组合。在特别优选的实施方式中,改性剂元素M为VFe。在其它优选的实施方式中,合金包含VFe和任选的一种或多种其它的改性剂元素。

[0115] 在优选的实施方式中,改性剂元素M包含VFe(0wt%-10wt%)、Fe(0wt%-10wt%)和Zr(10wt%-15wt%),更优选VFe(0.5wt%-10wt%)、Fe(0wt%-10wt%)和Zr(10wt%-15wt%)。

[0116] 包含改性剂元素使得能够对储氢合金的性能进行改性或调节。例如,在一个或多个实施方式中,包含铁钒(VFe)增加了储氢容量。在一个或多个实施方式中,包含Fe、Cu、Co和Ti中的任一种或多种增加了氢吸收/释放压力。在一个或多个实施方式中,包含Zr、Al、Cr、La、Ni、Ce、Ho、Mo和V中的任一种或多种降低了氢吸收/释放压力。

[0117] 铁钒的组成(缩写为VFe)可以根据各组成元素的量而变化。在本说明书中,术语“铁钒”和“VFe”涵盖所有此类变体。在示例性的实施方式中,铁钒对应于$(Fe_{15-65}V_{35-85})$,其中,铁钒中的钒含量范围为35%-85%,铁钒中的铁的范围为15%-65%。在优选的实施方式中,铁钒对应于$(V_{0.85}Fe_{0.15})$或$(V_{0.5}Fe_{0.5})$。铁钒比纯钒具有优势,包括更易获得和更便宜。此外,大量的钒导致显著的迟滞,这是储氢应用中的缺点。

[0118] 在优选的实施方式中,本发明的基于TiMn的合金具有约30bar的氢输入压力和至少3bar的氢输出压力。此类合金可特别适合在燃料电池中使用。

[0119] 本发明提供了一般应用的原理,其使得技术人员能够通过调整合金的组成以平衡合金的各种性能,从而制备具有所需储氢性能特征的储氢合金。有利地,本发明可以广泛地应用并且适用于特定的合金组合物、所选择的或优选的性能、或待实现的期望的结果。基于本文提供的教导,通过了解哪些改变影响合金的哪些性能,技术人员可以应用本发明来制备储氢合金。有利地,本发明使得能够对储氢性能的范围进行改性或调节,这使得能够对合金进行选择或产生合金,以适应特定的最终用途。图1中说明了根据本发明对储氢合金的性能进行改性或调节的能力,其描绘了本发明特别优选的实施方式。图1总结了本发明的通用性,这是以发明者对调节合金储氢性能的不同方法的认识、开发和应用为前提。有利地,可以根据需要以任何顺序逐个执行用于调节各种性能的一个或所有机制。

[0120] 在根据本发明的一个或多个实施方式中,基于TiMn的合金为$TiMn_{1.5}$。在其它实施方式中,基于TiCrMn的合金为$Ti_{1.1}CrMn$。在一个或多个实施方式中,改性剂元素选自VFe、Fe、Cu、Co、Ti、Zr、Al、Cr、La、Ce、Ho、V、Mo中的任一种或多种,优选VFe和任选的至少一种其它的改性剂元素。

[0121] 在一个或多个实施方式中,可以通过向合金中添加铁钒(VFe)来增加储氢容量。在

一个或多个实施方式中,铁钒的组成式为Fe(15%-65%)V(35%-85%)或Fe(15%-50%)V(50%-85%)。在一个或多个实施方式中,合金中包括$[Fe(15\%-65\%)V(35\%-85\%)]_x$或$[Fe(15\%-50\%)V(50\%-85\%)]_x$,其中,x=0.1-0.8或0.2-0.6。在一个或多个优选的实施方式中,合金中包括$(V_{0.85}Fe_{0.15})_x$,其中,x=0.2-0.6。

[0122] 在一个或多个实施方式中,通过在合金中包含一种或多种改性剂元素(M),可以增加氢吸收/释放压力。在优选的实施方式中,改性剂元素选自Zr、Fe、Cu、Co和Ti。在优选的实施方式中,合金中包含Zr_y、Fe_w、Cu_w、Co_w和Ti_w中的一种或多种,其中,y=0.1-0.6,w=0.1-0.6,优选其中y=0.1-0.4,w=0.1-0.4。

[0123] 在一个或多个实施方式中,通过向合金中添加一种或多种改性剂元素(M),可以降低氢吸收/释放压力。在优选的实施方式中,改性剂元素选自Zr、Al、Cr、La、Ni、Ce、Ho、V和Mo。在优选的实施方式中,向合金中添加Zr_y、Al_w、Cr_u、La_w、Ni_w、Ce_w、Ho_w、V_w和Mo_w中的一种或多种,其中,y=0.1-0.6,u=0.01-1和w=0.01-0.6,优选其中y=0.1-0.4和w=0.01-0.4。

[0124] 在一个或多个实施方式中,通过向合金中添加一种或多种改性剂元素(M),可以实现平台斜率的降低。在优选的实施方式中,可以通过用Zr部分替代Ti来实现平台斜率的降低。例如,可以用Zr_y部分替代Ti(其中,y=0.02-0.40,优选y=0.05-0.35)。在替代的实施方式中,可以通过用Co部分替代Mn来实现平台斜率的降低。例如,可以用Co_w部分替代Mn(其中,w=0.05-0.3,优选w=0.1、0.2)。在替代的实施方式中,可以通过选择适当的合金退火处理来实现平台斜率的降低。在优选的实施方式中,在约800℃至约1200℃、优选约850℃至约1150℃、更优选约900℃至约1100℃的温度下进行退火。

[0125] 另外的实施方式涉及降低迟滞的方法。在一个或多个实施方式中,这可以通过向合金中添加一种或多种改性剂元素(M),或通过改变合金中的元素比例来实现。例如,通过将Mn/Cr比例变为约1.6/0.2至约1.0/0.8、优选约1.5/0.2至约1.1/0.6的比例,可以降低迟滞。在替代的实施方式中,可以通过向合金中添加钒来降低迟滞。在优选的实施方式中,可以以一定量的V_y向合金中添加钒,其中y=0.05-0.5,优选0.1-0.4。在替代的实施方式中,可以通过用Zr部分替代Ti来降低迟滞。例如,可以用Zr_y部分替代Ti(其中,y=0.02-0.40,优选y=0.05-0.35)。在替代的实施方式中,可以通过选择适当的合金退火处理来实现迟滞的降低。在优选的实施方式中,在约800℃至约1200℃、优选约900℃至约1100℃的温度下进行退火。

[0126] 在本文公开的其它实施方式中,本发明提供了通过添加一种或多种改性剂元素来调节氢平衡平台压力的方法。本文公开的进一步实施方式涉及通过向合金中添加改性剂元素来调节氢吸收/释放的温度的方法。

[0127] 有利地,可以通过添加一种或多种改性剂元素来调节合金组合物的性能。合适的改性剂元素包括钒、铁钒、铁、锆、钴、铜、钯、钼、铌、钨、铂、银或它们的组合。在优选的实施方式中,合适的改性剂可以选自铁钒(VFe)、铁(Fe)和锆(Zr)。根据本发明的实施方式,铁钒通常优于钒,因为高浓度的纯钒生产成本昂贵,而铁钒更容易获得。在优选的实施方式中,铁钒为$V_{0.85}Fe_{0.15}$。在替代的实施方式中,铁钒为$V_{0.5}Fe_{0.5}$。

[0128] 在本发明的一个或多个实施方式中,合金组合物不包含镍。

[0129] 在本发明的一个或多个实施方式中,合金组合物不包含纯钒。

[0130] 根据本发明的实施方式,向合金中添加铁钒增加了储氢容量。有利地,改善容量有

助于在环境温度下的氢释放。

[0131] 根据本发明的实施方式,添加Fe增加了平台压力,而添加Zr降低了平台压力。这具有能够对特定合金的特征进行调节以反映特定部署环境的优点。在优选的实施方式中,在氢吸收压力和氢解吸压力之间,本发明的金属合金表现出相对小的差异。本发明的优选实施方式使得能够对合金进行设计,使其具有反映低迟滞的基本上平坦的平台压力,以及用于吸收/解吸的基本上恒定的压力。

[0132] 在本发明的示例性实施方式中,合金包括以下元素组成范围,或基本上由以下元素组成范围组成:Ti(18wt%-40wt%)、Mn(25wt%-60wt%)、Cr(0wt%-25wt%)、Vfe(0wt%-10wt%)、Fe(0wt%-10wt%)和Zr(10wt%-15wt%),优选Ti(18wt%-40wt%)、Mn(25wt%-60wt%)、Cr(0wt%-25wt%)、Vfe(0.5wt%-10wt%)、Fe(0wt%-10wt%)和Zr(10wt%-15wt%)。

[0133] 根据本发明的衍生自基于$Ti_{1.1}CrMn$或$TiMn_{1.5}$的合金的示例性合金组合物包括:

[0134]

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

。

[0135] 在优选的实施方式中,金属氢化物合金具有以下组成:$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$。

[0136] 有利地,包括在适中的温度和压力下,根据本发明优选实施方式的金属合金能够储存相对大量的氢(例如,至少2wt%H_2、或至少2.5wt%H_2、或至少3wt%H_2、或至少3.5wt%H_2、或至少4wt%H_2、或至少4.5wt%H_2、或至少5wt%H_2、或至少5.5wt%H_2、或至少6wt%H_2)。在优选的实施方式中,合适的温度可以是40℃以下、30℃以下、25℃以下、20℃以下、15℃以下、或10℃以下。在优选的实施方式中,压力可以上至100bar,例如,压力范围为30bar至100bar,或30bar至50bar。在示例性的优选实施方式中,储氢条件为在30bar至100bar的压力下约10℃,更优选在约30bar下约10℃。

[0137] 在优选的实施方式中,本发明的金属氢化物合金在相对低的压力下,例如约30bar的压力下,能够解吸大量氢(例如>65%、或>70%、或>75%、或>80%、或>85%、或>90%)。

[0138] 本发明涉及用于氢的可逆储存的储氢合金。更具体地,本发明涉及金属氢化物合金,该金属氢化物合金可优选分别在电解器和燃料电池的严格输入/输出条件下吸收和释放氢,通常在约25℃下在30bar-3bar的压力、500升/小时的氢流速范围(等于0.749g H_2/min)下操作。因此,本发明特别优选的实施方式的优势是,金属氢化物合金能够快速吸收和释放氢。例如,在优选的实施方式中,金属氢化物合金的充电/放电速率可以为至少约0.5g H_2/min,或至少约0.75g H_2/min,或至少约1.0g H_2/min,或者至少约1.25g H_2/min,或至少约1.4g H_2/min,这提供了超越先前已知合金的显著优势。

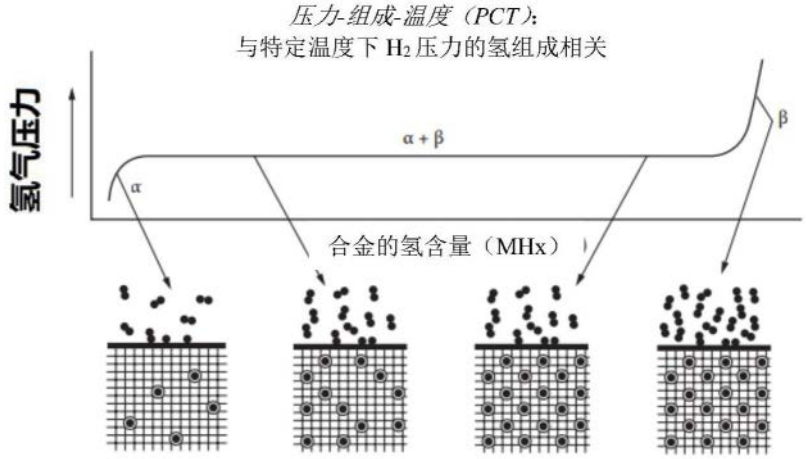
[0139] 本发明的特别优选的实施方式涉及能够在约10℃的温度下,实现至少1.44g/min

的氢吸收或释放的金属氢化物合金。有利地,在本发明合金的优选实施方式中,在约10℃的温度下,至少70%、或至少75%或至少80%的氢被吸收或释放。

[0140] 本发明人惊讶地发现,可以通过其平衡平台压力(也称为压力组成温度,PCT)来鉴定和表征合适的储氢合金。这使得能够通过添加适当的改性剂元素和/或改变合金中的各种元素的比例,根据适合于特定的最终用途或环境的期望的或理想的PCT,来对合金的组成进行调节。

[0141] 下图(摘自Klebanoff,L.Hydrogen storage technology:materials and applications;CRC Press,2012)说明了在压力-组成-温度PCT下储氢的理想情况。

[0142]



[0143] 因此,可以根据上图所描述的理想储氢性能来鉴定或表征本发明的合金。

[0144] 如上所说明的,理想情况是使用最佳储氢材料来吸收氢。该图示出了两个单相(α和β)和一个平衡平台(α+β)区域。当在特定温度下氢气被引入容纳纯金属或合金的储存容器中时,氢气首先在金属表面解离并形成原子氢。该原子氢随后在金属内扩散以形成固溶体(氢溶解在金属中),所谓的α相。

[0145] 进一步增加氢压力以高于平衡平台使得更多的氢被金属吸收。在此过程中,容器中的压力保持恒定(平坦的平台),溶解在金属中的氢开始与金属结合以形成金属氢化物(MH_x)和所谓的β相。在该过程中,α和β相共存,直到所有金属位点与氢键合,即金属完全转化为氢化物。当到达该阶段时,容器中的压力增加。

[0146] 具有平坦的平台压力意味着氢能够以恒定的压力被吸收(通过电解器输送)。反之亦然,具有平坦的平台意味着氢能够以恒定的流量和压力被输送到燃料电池。没有迟滞或最小的迟滞(即平衡吸收和解吸平台之间的压力差)对于实际应用而言是期望的,并且在试图与电解器/储氢系统/燃料电池相偶联时,可以简化电解器和燃料电池的工程设计和经济运行。

[0147] 令人惊讶的是,本发明人发现有可能通过添加包括铁钒(VFe)、铁(Fe)、铜(Cu)、钴(Co)和钛(Ti)的特定改性剂元素对基于TiMn和基于TiCrMn的合金进行调节,来增加氢吸收/释放平台压力。此外,本发明人还发现有可能通过添加包括锆(Zr)、铝(Al)、铬(Cr)、镧(La)、铈(Ce)、钬(Ho)、钼(Mo)和钒(V)的改性剂元素,来降低氢吸收/释放平台压力。

[0148] 因此,包含根据本发明的一种或多种改性剂元素提供了使合金材料能够释放氢的压力水平得以被改性或调节的优势。例如,可以将一种或多种改性剂元素掺入到合金组合物中来上调平台压力,使得氢能够在较高的压力水平下被吸收和释放,或者相反地,可以将

一种或多种改性剂元素掺入到合金组合物中来下调平台压力,以使氢能够在较低压力水平下被吸收和释放。这使得能够对合金及其性能进行改性或调节,以适应不同的环境。另外,改性剂元素还可以形成额外的氢化物相,这可以有助于调节合金的储存容量和平台压力。

[0149] 在特别优选的实施方式中,本发明人发现,通过添加铁钒(VFe)可以增加基于TiMn和基于TiCrMn的合金的储氢容量。铁钒具有易于获得的优点,并且比高纯度钒更便宜。此外,过量的纯钒导致大的迟滞,这对于储氢应用是不利的。

[0150] 本发明的进一步优势是它涉及易于获得且相对便宜的金属的使用,因此,所述合金可以适用于各种商业应用,包括在工业和住宅环境中电解器或燃料电池中的应用。

[0151] 在另一方面,本发明涉及包含以下元素组成范围的合金的用途:Ti(18%-40%)、Mn(25%-60%)、Cr(0%-25%)、M(0.1%-35%),其中,M为选自VFe、Fe、Cu、Co、Ti、Zr、Al、Cr、La、Ni、Ce、Ho、Mo和V中的一种或多种的改性剂元素,并且其中,对每种改性剂元素的量或比例进行独立选择。

[0152] 在另一方面,本发明涉及用于制备包含以下元素组成范围的合金的方法:Ti(18%-40%)、Mn(25%-60%)、Cr(0%-25%)、M(0.1%-35%),其中,M为选自VFe、Fe、Cu、Co、Ti、Zr、Al、Cr、La、Ni、Ce、Ho、Mo和V中的一种或多种的改性剂元素,该方法包括在一个或多个电弧熔融步骤中对组分金属进行电弧熔融以形成合金,并使合金退火。

[0153] 氢吸收和解吸

[0154] 可以使用真空技术将稀土金属和过渡金属熔融成合金。合金能够吸收来自气相的氢。在室温和某些氢压力下,这种合金能够通过形成固体金属氢化物而吸收大量的氢。如果氢压力低于特定值,则氢吸收过程可以逆转。尽管氢化物形成和氢吸收中涉及的化学反应伴随着热量向环境中的释放,但氢气的解吸伴随着从环境中吸热。

[0155] 本发明的一个或多个实施方式的特征

[0156] 在特别优选的实施方式中,本发明涉及一种Ti-Mn合金,其具有至少2wt%的可逆氢重储存容量(hydrogen gravimetric storage capacity),其体积密度为至少100kg m^{-3}。在优选的实施方式中,Ti-Mn合金具有至少2.5wt%、或至少2.75wt%、或至少3wt%、或至少3.5wt%、或者至少4wt%、或至少4.5wt%、或至少5wt%、或至少5.5wt%、或至少6wt%的可逆氢重储存容量。

[0157] 在优选的实施方式中,本发明涉及能够在环境温度和适中压力条件下吸收和释放氢的Ti-Mn合金。在优选的实施方式中,对合金的性能进行调节的方法包括添加降低氢吸收/释放的平衡平台压力的一种或多种改性剂元素。

[0158] 在优选的实施方式中,合金可以使用来自其周围的环境热量在约-20℃至约50℃的温度范围内释放氢。

[0159] 在优选的实施方式中,在氢吸收和氢释放平衡平台之间,合金理想地表现出最小(例如接近零)迟滞。这种性能特别有利,因为合金可以更容易地与电解器和燃料电池相结合进行操作。

[0160] 在优选的实施方式中,本发明涉及能够在约3bar的压力下输送H_2的合金。有利地,这种合金可以以约500升/小时的流速为市场上现有的燃料电池供电。

[0161] 在另一个优选的实施方式中,本发明涉及一种合金,其在30bar的最大压力下能够以至少250升/小时、或至少300升/小时、或至少350升/小时、或至少400升/小时、或至少450

升/小时、或至少500升/小时,优选至少500升/小时的流速吸收H_2。

[0162] 在优选的实施方式中,本发明的金属氢化物合金能够在小于约10分钟、优选小于约5分钟的时间段内实现至少70%(相对于最大容量)的氢吸收。在特别优选的实施方式中,本发明的金属氢化物合金能够在约3分钟内实现至少80%的氢吸收。

[0163] 根据本发明的合金的进一步优势是它们由相对便宜的易于获取的材料组成,并且不依赖于昂贵或稀有金属,例如纯钒。

[0164] 根据本发明的一个或多个实施方式,可以对合金进行调节,以响应作为温度的函数的H_2压力吸收/释放中的需求变化(即储氢系统的地理位置),以便可以将环境热量用作从合金释放氢的能量来源。在优选的实施方式中,可以将环境热量用作从合金释放氢的唯一能量来源。

[0165] 在进一步的实施方式中,本发明涉及一种一旦活化就不会自燃的合金。由于承载合金材料的容器可以很容易地得以保持,而不会在容器被意外刺穿或损坏的情况下存在火灾风险或影响安全,这提供了进一步的优势。

[0166] 在优选的实施方式中,一旦活化,根据本发明的合金可以有利地暴露于空气,而基本上不被氧化并且具有最小的储氢容量损失。

[0167] 在优选的实施方式中,本发明涉及能够在空气中制造而不损害H_2活化和储存容量的Ti-Mn合金。

[0168] 有利地,在一个或多个优选的实施方式中,根据本发明的合金可以表现出快速的氢动力学,例如,在小于15分钟内吸收/释放超过90%的储存容量。在特别优选的实施方式中,在不使用催化剂的情况下实现这些动力学。这是一个重要的优势,因为已知合金通常需要和使用基于昂贵的过渡金属(例如Pd、Pt、Ru等)的催化剂。

[0169] 在优选的实施方式中,根据本发明的合金可以耐受多次循环(例如,超过5,000次、超过10,000次或超过15,000次循环),并且在循环后不容易出现歧化。也就是说,在本发明的优选实施方式中,在多个氢吸收/解吸循环后,可以可逆地释放至少80%、或至少85%、或至少90%、或至少95%的氢。

[0170] 本文公开的本发明的一个或多个优选实施方式的优势在于,提供用于大量储存氢的成本经济型合金,其中,起始原材料/元素是丰富的。

[0171] 在一个或多个优选的实施方式中,本发明涉及下述合金,所述合金可以进行专门调节以满足燃料电池(即在至少2bar下输送氢)和电解器(即在至少35bar下吸收氢)的严格要求,并有效地与这两种设备协同工作。

[0172] 在一个或多个优选的实施方式中,本发明涉及下述合金,对所述合金进行调节以与电解器和燃料电池一起工作,或者所述合金适于与电解器和燃料电池一起工作。该合金的合适性能包括平坦平衡的平台压力,由此合金可以在恒定压力下从电解器输送的恒定氢气供应中吸收氢,并将氢释放到燃料电池中。如本文所公开的以及根据本发明,这可以通过包括如下的一种或多种机制来实现:例如使用Zr部分替代Ti;用Co部分替代Mn;用Mo部分替代Mn;调整V和Al含量;通过在800℃至1200℃、优选900℃至1100℃、例如至少1000℃的温度下退火;以及它们的组合。

[0173] 在一个或多个优选的实施方式中,本发明涉及室温合金,其不需要额外的热量来释放或吸收氢,因此可以在环境温度下以>80%(优选>85%、>90%或>95%)的效率完全储

存氢。即,基本上所有的氢都可以被完全吸收并从合金中释放,而合金中基本上不残留氢,优选具有快的氢吸收和释放速度。对于根据本发明的代表性合金,这在图9中进行了说明。图9示出了在室温下代表性合金$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$的氢吸收(30bar)和释放(0.5bar),示出了>95%的效率的完全吸收和完全氢释放,以及极快的氢吸附速率(<2min达到全容量)。

[0174] 在一个或多个优选的实施方式中,本发明涉及下述合金,所述合金可以进行调节以作为环境温度(和压力)的函数来调整其氢吸收和释放条件,从而满足各种温度-压力工作范围,例如区域温度变化,如从50℃至-10℃或从38℃至-40℃的工作温度。有利地,如图10所说明的,这在将该技术与电解槽和/或燃料电池结合使用时特别有用(在所示的实例中,30bar从电解器供给,1bar供给至燃料电池)。

[0175] 在一个或多个优选的实施方式中,本发明涉及一种在平衡吸收和解吸平台之间具有窄迟滞的合金。有利地,这种合金能够满足与电解器和燃料电池一起工作的要求。特别地,此类具有窄迟滞的合金适合在与环境温度条件相关的规定温度窗口内工作,并且不需要额外的热管控来协助氢吸收或释放。这可以通过本文公开的根据本发明的实施方式的包括如下的一系列策略或它们的组合来实现:Mn/Cr比例的变化;用Zr部分替代Ti;用Co、V部分替代Mn;Co调整;Al和合金退火。

[0176] 在一个或多个优选的实施方式中,本发明涉及下述合金,所述合金在30bar氢吸附压力下在25℃下的可逆储氢容量为至少1.5wt%、优选至少1.8wt%且最好超过2wt%,同时满足与电解器和燃料电池一起工作的要求。这可以根据本文公开的实施方式来实现,例如,通过对包括Ti、Zr、Mn、Cr、VFe、V、Fe、Co和Al的一系列元素含量中的一种或多种进行微调。

[0177] 在一个或多个优选的实施方式中,本发明的合金具有C14莱夫斯相结晶微观结构。C14莱夫斯相可以提供合金的有利的储氢性能,包括例如储氢容量和平台压力。

[0178] 在一个或多个优选的实施方式中,本发明涉及一种不会自燃的合金。这种合金在安全方面具有优势,还可以具有适合大规模生产和降低制造成本的额外益处。例如,一旦从炉(其中单个元素被熔融以形成合金)中移出合金,可以在空气中对合金进行完全处理,并在储存容器中最终使用前进行进一步加工。图11说明了根据本发明的代表性合金,其已经暴露于空气而不显示自燃。

[0179] 在一个或多个优选的实施方式中,本发明涉及可以在几分钟内在室温下活化的合金,例如约1分钟-10分钟,更优选约1分钟-5分钟,例如约1分钟内、约1.5分钟内、约2分钟内、约2.5分钟内、约3分钟内、约3.5分钟内、约4分钟内、约4.5分钟内、约5分钟内、约6分钟内、约7分钟内、约8分钟内、约9分钟内、或约10分钟内。根据该实施方式,通过简单地施加与标准电解器压力相对应的适当氢压力(例如约30bar的氢压力),该合金可以在第一次循环后完全且可逆地储存氢,而不需要额外的热量。这通过图12进行了说明,其示出了在室温下在30bar的氢压力下代表性合金($Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.05}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.15}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$)的活化,活化仅用约2分钟的培育时间。这为大规模制造提供了额外的益处,包括与成本相关的益处。

[0180] 合成

[0181] 本发明的合金可以通过本领域技术人员公知的常规方法生产,例如感应炉、真空技术,如电弧熔融、等离子体炉或类似过程,它们通常在惰性气氛(例如99.99%的氩气等)中进行。本领域技术人员已知的其它方法包括:

[0182] • 用于合金粉末制造的气体雾化,包括等离子体雾化;

[0183] • 增材制造,包括电子束熔融('电子束'或'EBM'),以及从粉末状起始元素开始的方法;以及

[0184] • 高温冶金;包括燃烧合成。

[0185] 电弧熔融可特别适用于小型或实验室规模合金制造。对于工业规模制造,可以使用感应熔融和等离子体电子束熔融。工业规模熔融的一般程序如下:

[0186] 1)原料干燥-在送入熔炉之前,通常将原材料在100℃-150℃下在烘箱中干燥过夜,以除去吸收的水分。

[0187] 2)感应熔融或等离子体熔融-通常将原材料逐层送入熔炉中。然后,用高纯度Ar(99.99%)吹扫熔炉腔室至少三次,以除去熔炉腔室内的空气。然后,通过逐步增加熔融功率,将原材料熔融1-6次,通常为2-6次。

[0188] 3)冷却-然后将合金冷却至室温,随后打开熔炉以取回合金锭。

[0189] 在本文公开的优选实施方式中,包括在实施例中,通过电弧熔融过程合成合金。

[0190] 根据本发明的合金组合物中使用的各种元素的熔融温度如下:Ti:1668℃;Mn:1246℃;Cr:1907℃;VFe:1480℃;Fe:1538℃;和Zr:1855℃。

[0191] 用于制备合金的合成温度可以根据特定的材料组成而改变。典型的合成温度在约1300℃-2000℃、优选1200℃-900℃的范围内。根据本发明的合金的退火过程的优选上限为约1200℃,其低于Mn的熔融温度(1246℃)。因此,退火过程可以在约800℃-约1200℃的温度范围内进行,例如,约800℃、或约850℃、或约900℃、或约950℃、或约1000℃、或约1100℃、或约1150℃、或约1200℃。

[0192] 通常,在进行电弧熔融过程时,首先对具有较高熔融温度的金属进行熔融,以便降低来自其它金属的烟雾并将元素损失最小化,以达到适当的组成。本领域技术人员将理解,可能需要调整添加到混合物中的较低熔融温度的金属的量,以考虑在暴露于其它金属所需的较高熔融温度时的损失。作为说明,制备示例性合金(例如$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$)的方法首先包括将各个组分元素一起全部添加到电弧熔融器中。一般方法是将熔融聚焦在诸如Ti(以及Cr或V,如果使用的话)的高温金属上,然后在对高熔融温度金属进行熔融时,将诸如Mn的低温金属注入形成合金的熔融元素。一般过程步骤如下:

[0193] 1)准备适当量的所有元素,以形成合金所需的组成。

[0194] 2)将所有元素放入惰性气氛下的电弧熔炉中。

[0195] 3)开始熔融高温金属(例如Ti),然后将低熔融温度的元素(例如VFe、Cr、Zr、Mn)熔融。

[0196] 在优选的实施方式中,该过程包括管控(即控制或优选地降低)单个元素(例如Mn)的蒸发速率,使其小于0.2%、优选小于0.1%。在优选的实施方式中,这可以通过控制功率输出和控制用于使各种元素铸成合金的热量来实现。可以通过增量式的功率增加来控制功率输出。作为说明,在一个实施方式中,可以通过增量式的功率增加来控制功率输出,例如进行约1-5分钟的0-30%的全功率输出,然后进行约1-5分钟的30%-50%的全功率输出,最后进行1-5分钟的50%-80%的全功率输出。低沸点元素可在最终的再熔融期间添加到合金中,以限制它们的蒸发并实现最终元素组成得以控制的最终合金,优选控制0.2%以下、更优选0.1%以下。

[0197] 优选地,该过程利用高纯度起始元素,例如99%纯度以上。在优选的实施方式中,可以通过在真空下再熔融来控制起始材料的纯度和它们的再处理,以除去包括氧、氮和氯化物在内的挥发物。

[0198] 在优选的实施方式中,该过程使用高真空。在此类实施方式中,该过程可包括若干吹扫步骤,包括对熔炉真空进行处理并用诸如氩气、氦气或氮气的惰性气体进行重新填充,以从熔炉腔室中除去氧气和残留水。

[0199] 为了改善合金的均匀性,可以将合金再熔融一次或多次。例如,合金通常可以根据情况或根据环境需要进行2-10次、2-8次或4-6次熔融循环。例如,取决于铸锭的尺寸(例如1g至1kg),该过程可包括至少3个再熔融步骤,每次用电弧熔融器进行熔融3分钟-15分钟。有利地,调整熔融时间和再熔融的次数可用于实现合金和/或优选的微观结构的高均匀性。在特别优选的实施方式中,根据本发明的合金具有C14莱夫斯相,优选具有162-169Angstrom^{3}的晶胞体积的C14莱夫斯相。

[0200] 该过程还可包括控制冷却速率(例如100℃-70℃/克合金/min),以实现优选的微观结构,例如C14莱夫斯相微观结构。

[0201] 一旦熔融,熔融合金可以被冷却为合金锭。在一个实施方式中,电弧熔融炉可以具有水冷却系统(例如,在铜坩埚下方),这有助于冷却铸锭,并避免使用快速淬火步骤,这具有简化制造过程的优势。因此,根据本发明的一个或多个优选的实施方式,制造合金的合成过程不包括快速淬火步骤。

[0202] 在电弧熔融步骤之后,可以将合金粉碎、研磨或压碎以形成小颗粒,优选使其具有10mm以下、更优选5mm以下的粒径。如果需要,可以根据氢化物床的膨胀情况来确定和调整理想的粒径。

[0203] 通常,通过多个(例如,10个以上、15个以上或20个以上)的全充电/放电氢循环进行合金活化。通常,在约30bar的压力和约25℃的温度下将高纯度氢供给至容纳合金的容器中,并使其在约1bar下从容器释放。容器的每次充分吸收或解吸通常需要约一小时。在活化过程中使用的氢优选具有99.999%以上的纯度。

[0204] 如果暴露于氧气和水蒸气,则金属合金可能易于腐蚀。此外,在暴露于空气时,活化的金属合金可能易于燃烧。因此,在进一步的实施方式中,本发明提供了减少或减轻氧化并使合金能够暴露于空气和其它毒物(即氧气、水蒸气、一氧化碳(carbo monoxide)等)而没有显著腐蚀或火灾风险的方法。根据本发明的该实施方式,可使用聚合物和表面活性剂来涂覆合金组合物以提供抗氧化性,并且防止在氢活化后合金暴露于空气中的燃烧。合适的聚合物为疏水性聚合物,包括例如高密度聚乙烯(HDPE)、聚四氟乙烯(PTFE,例如Teflon®)、丙烯腈丁二烯橡胶(Buna N)、含氟弹性体(例如,Viton A®)等。合适的表面活性剂包括硅烷基表面活性剂,其优选与钛结合以形成疏水表面。作为进一步的优势,通过向合金施加聚合物涂层来改善抗毒化和抗腐蚀性,还可以改善氢吸收-解吸循环特性。优选地,可以在合金活化前施用聚合物或表面活性剂涂覆。

[0205] 进一步的实施方式

[0206] 本文公开的其它实施方式广泛地涉及基于TiMn和TiCrMn的储氢合金。一个或多个实施方式涉及基于TiMn和基于TiCrMn的储氢合金,所述储氢合金包含铁钒(VFe)和任选的一种或多种额外的改性剂元素。

[0207] 一个实施方式涉及具有式$Ti_xZr_yMn_zCr_u(VFe)_vM_w$的储氢合金,其中,

[0208] M选自V、Fe、Cu、Co、Mo、Al、La、Ni、Ce和Ho中的一种或多种;

[0209] x为0.6-1.1;

[0210] y为0-0.4;

[0211] z为0.9-1.6;

[0212] u为0-1;

[0213] v为0-0.6;

[0214] w为0-0.4。

[0215] 在一个或多个实施方式中,v为0.01-0.6。在替代的实施方式中,v为0.02-0.6。例如,在一个或多个实施方式中,v为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0.6。

[0216] 在一个或多个实施方式中,x为0.9-1.1。在一个或多个实施方式中,y为0.1-0.4。在一个或多个实施方式中,z为1.0-1.6。例如,在一个或多个实施方式中,z为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。在一个或多个实施方式中,u为0、0.1、0.15、0.18、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.75、0.8或0.95。在一个或多个实施方式中,w为0、0.02、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.2或0.4。

[0217] 在一个或多个实施方式中,合金在30bar下的储氢容量为至少1.5wt%H_2、或至少1.6wt%H_2、或至少1.7wt%H_2、或至少1.8wt%H_2、或至少1.9wt%H_2、或至少2wt%H_2、或至少2.1wt%H_2、或至少2.2wt%H_2、或至少2.3wt%H_2、或至少2.4wt%H_2、或至少2.5wt%H_2、或至少2.6wt%H_2、或至少2.7wt%H_2、或至少2.8wt%H_2、或至少2.9wt%H_2、或至少3wt%H_2、或至少3.25wt%H_2、或至少3.5wt%H_2、或至少3.75wt%H_2、或至少4wt%H_2。

[0218] 在一个或多个实施方式中,该合金在100bar下的储氢容量为至少4.5wt%H_2、或至少5wt%H_2、或至少6wt%H_2。

[0219] 在一个或多个实施方式中,该合金在30bar下适于解吸至少65%、或至少75%、或至少80%、或至少85%、或至少90%、或至少95%的所储存的氢。

[0220] 在一个或多个实施方式中,该合金能够以至少约0.5g H_2/min、或至少约0.75g H_2/min、或至少约1.0g H_2/min、或至少约1.25g H_2/min、或至少约1.4g H_2/min的速率吸收和释放氢。

[0221] 在一个或多个实施方式中,储氢合金具有C14莱夫斯相(Laves phase)。

[0222] 本公开的进一步的实施方式涉及如上所定义的具有式$Ti_xZr_yMn_zCr_u(VFe)_vM_w$的合金用于储存和释放氢的用途。

[0223] 实施例

[0224] 实施例1:示例性$TiMn_{1.5}$合金的制造(实验室规模)

[0225] 步骤1-电弧熔融

[0226] 在惰性高纯度气氛(例如,99.99%氩气)下,在铜炉坩埚中进行电弧熔融。

[0227] 对于$TiMn_{1.5}$,需要将钛和锰熔融以在合金中达到1:1.5的化学计量比。在熔融过程中,首先将高熔融温度的金属熔融,从而减少来自其它金属的烟雾。在该实施例中,首先将钛熔融,并使锰与钛金属保持紧密接触足够的时间,以使锰融入熔融的钛金属中,从而确保所有的钛和锰都均已熔融在一起。熔融步骤重复六次,每次循环中使合金翻转以形成均质

的合金。

[0228] 注1:由于锰比钛在低得多的温度下熔融,因此必须使用略高的量。

[0229] 注2:钛对氧有很强的亲和力,因此重要的是在惰性气氛下进行熔融,以使钛的氧化最小化。

[0230] 步骤2-退火处理

[0231] 在高纯度惰性气氛(99.99%的氩气)下,在900℃(升温速率为10℃/min)的温度下进行退火。将合金加热并保持在900℃的温度下2-24小时的时间段,以促进合金的均质化。然后,使合金自然冷却。

[0232] 步骤3-粉碎

[0233] 在正常环境气氛下,可以任选地将合金粉碎成直径约为5mm的颗粒。

[0234] 表1总结了根据上述方法制备的各种代表性合金组合物。

[0235] 表1

[0236]

合金组合物	质量百分比(%)					
	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

[0237] 实施例2-一般方法:合金组合物的储氢性能的表征

[0238] 对根据本发明的储氢合金进行测试,以确定其氢吸收性能。为了测量吸收-解吸动力学和压力组成温度(PCT),将这些材料安装在基于Sievert设备原理的自动气体吸附仪上。借助保持在10℃下的水浴将放置在容器中的材料保持在恒定温度下。分别在30bar至1bar的H_2气体(99.999%纯度)压力下,对所有合金的氢吸收-解吸速率进行测量。通过提供2bar-5bar H_2气体压力的小增量剂量(吸收时剂量增加,解吸时剂量减少)来进行PCT测量。在上至100bar的H_2气体压力下对基于$Ti_{1.1}CrMn$和基于$TiMn_{1.5}$的合金的储氢容量进行测定。(注:与$TiMn_{1.5}$相比,$Ti_{1.1}CrMn$由于其高平台压力需要更高的压力来吸收氢)。

[0239] 实施例3-基于TiCrMn的合金的储氢性能

[0240] 表2总结了示例性的基于TiCrMn的合金组合物的储氢(吸收/解吸)性能。图2-图5和图13-图15示出了代表性合金的结果。

[0241] 表2

[0242]

	合金	[1]T 退火	[2]T 测试	H_{2_max}	ΔH_{2_rev}	[3]P_{eq_Abs}	[4]P_{eq_Des}	吸附时间
		°C	°C	wt.% @ 100-50bar	wt.% @ 1 bar	bar @10 °C	bar @10 °C	min
	$Ti_{1.1}CrMn$	NA	10	0.5	0.2	30	-	
增加储存容量	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	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	
使平台压力平坦和降低平台压力	$Ti_{1.1}Zr_{0.2}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	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	
降低平台压力	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}V_{0.1}$	NA	10		1.6	17	15, 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	-	-	
增加平台压力	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	10		1.8	32	27	3
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$	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	
使平台压力平坦和保持平台压力	$Ti_{1.1}Zr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$	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	
降低平台斜率	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-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	

[0243] [1]退火温度

[0244] [2]用于氢吸收和释放测试的温度

[0245] [3]吸收平台压力

[0246] [4]解吸平台压力

[0247] 图2-图4和图13示出了添加铁钒($V_{0.85}Fe_{0.15}$)在改变基于TiCrMn的合金的储氢容量方面的作用。添加铁钒增加了储氢容量。图5示出了添加锆对平台压力性能进行调节,例如降低氢释放/吸收压力。图14示出了Fe对控制基于TiCrMn的合金的平衡平台压力的作用。图15示出了用Zr部分替代Ti在控制基于TiCrMn的合金的平台斜率方面的作用。

[0248] 该实施例证明了将各种改性剂元素添加到基于TiCrMn的合金中以及退火在调节储氢性能上的作用,包括通过用Zr部分替代Ti来控制平台压力的斜率,因此可以对合金的储氢性能进行调节,以在一定温度范围内工作。

[0249] 这些结果证明了添加VFe($V_{0.85}Fe_{0.15}$)、V、Fe、Zr和Zr-Fe的作用,例如调节合金的储氢性能,以适用于与电解器和燃料电池结合使用,并证明了本发明的通用性。

[0250] 实施例4-基于TiCrMn的合金的储氢性能

[0251] 表3总结了TiCrMn合金组合物的储氢性能,其为对氢容量、平台压力、平台斜率和迟滞进行调节的函数,其元素变化适于与电解器和燃料电池相偶联。图16和图17示出了代表性合金的结果。

[0252] 表3

[0253]

合金	$T_{退火}$	$T_{测试}$	ΔH_{2_rev}	P_{eq_Abs}	P_{eq_Des}
	°C	°C	wt.% @ 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
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	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	-

[0254] 图16示出了Mn/Cr比例在控制基于TiCrMn的合金的迟滞方面的作用。这是进行微调以降低迟滞的实例,在图16中示出的实例中,其可以从例如ΔP=8bar降低至ΔP=0.8bar。

[0255] 图17示出了$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$具有高储存容量和平台压力,适于与电解器和燃料电池相偶联的储氢。这是组分微调后的实例,其产生了30bar氢压力下的2.8wt%的储存容量、ΔP=3bar的非常窄的迟滞、以及平坦的平台压力。

[0256] 这些结果证明了,改变合金组成来调节储氢性能以适于与电解器和燃料电池结合

使用的能力。

[0257] 实施例5-基于TiMn的合金的储氢性能

[0258] 表4总结了代表性的基于TiMn的合金组合物的储氢性能,证明了添加VFe($V_{0.85}Fe_{0.15}$)、V、Fe、Zr和Zr-Fe对于例如调节合金的储氢性能以使得它们与电解器和燃料电池结合使用的作用,进一步证明了本发明的通用性。图19示出了铁钒($V_{0.85}Fe_{0.15}$)在控制基于TiMn的合金的储氢容量方面的作用。添加$V_{0.85}Fe_{0.15}$增加了合金的储存容量。

[0259] 表4

[0260]

	合金	$T_{活化}$	$T_{测试}$	H_{2_max}	ΔH_{2_rev}	P_{eq_Abs}	P_{eq_Des}	吸附时间
		°C	°C	wt.% @ 100-50bar	wt.% @ 1 bar	bar	bar	min
	$TiMn_{1.5}$	NA	10	1.0	0.9	8	9	15
增加储存容量	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	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
降低平台压力	$TiZr_{0.05}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	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
降低平台压力	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}V_{0.1}$	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
增加平台压力	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.2}$	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

[0261] 实施例6-基于TiMn的合金的储氢性能

[0262] 表5总结了基于TiMn的合金组合物的储氢性能,其为对氢容量、平台压力、平台斜率和迟滞进行调节的函数,其元素变化用于与电解器和燃料电池相偶联,进一步证明了本发明的通用性。图20-图22示出了代表性合金的结果。

[0263] 表5

[0264]

合金	$T_{退火}$	$T_{测试}$	ΔH_{2_rev}	P_{eq_Abs}	P_{eq_Des}
	℃	℃	wt.% @ 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

[0265] 图20示出了退火过程在控制基于TiMn的合金的平台斜率方面的作用。发现高于900℃、优选高于1000℃的温度下的退火处理是降低基于TiMn的合金的平台斜率的有效方法。

[0266] 图21示出了退火过程在控制基于TiMn的合金的迟滞方面的作用。退火过程降低了吸收平台压力,同时增加了解吸平台压力,使得迟滞降低。

[0267] 图22示出了$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$具有高的储存容量、以及适于与电解器和燃料电池相偶联的储氢的合适的平台压力。这是组成微调后的实例,其产生了30bar氢压力下的2.9wt%的有利储存容量、ΔP=4bar的非常窄的迟滞、以及平坦的平台压力。

[0268] 实施例7-基于TiCrMn的合金和基于TiMn的合金的XRD分析

[0269] 在飞利浦X'Pert多功能XRD系统上,对通过电弧熔融获得的代表性合金进行X射线衍射(XRD)表征,该系统采用单色Cu Kα辐射(λ=1.541Å)在45kV和40mA下运行。

[0270] 图18示出了$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$的XRD图,其示出了合金的C14

莱夫斯相。这是根据本发明的该新型TiCrMn合金家族的典型衍射图,并且示出了能够满足燃料电池和电解器的要求的储氢性能的优选结晶结构。

[0271] 图23示出了在1100℃下退火的$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$的XRD图,示出了合金的C14莱夫斯相。这是根据本发明的新型合金TiMn家族的典型衍射图。

[0272] 实施例8-另外的氢性能

[0273] 图24示出了合金$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$的循环,并且有利地证明在150次循环后未降解。这是长寿命循环的一个实例,示出了该合金的效率>90%,不会损失其储存容量并完全释放/吸收氢。

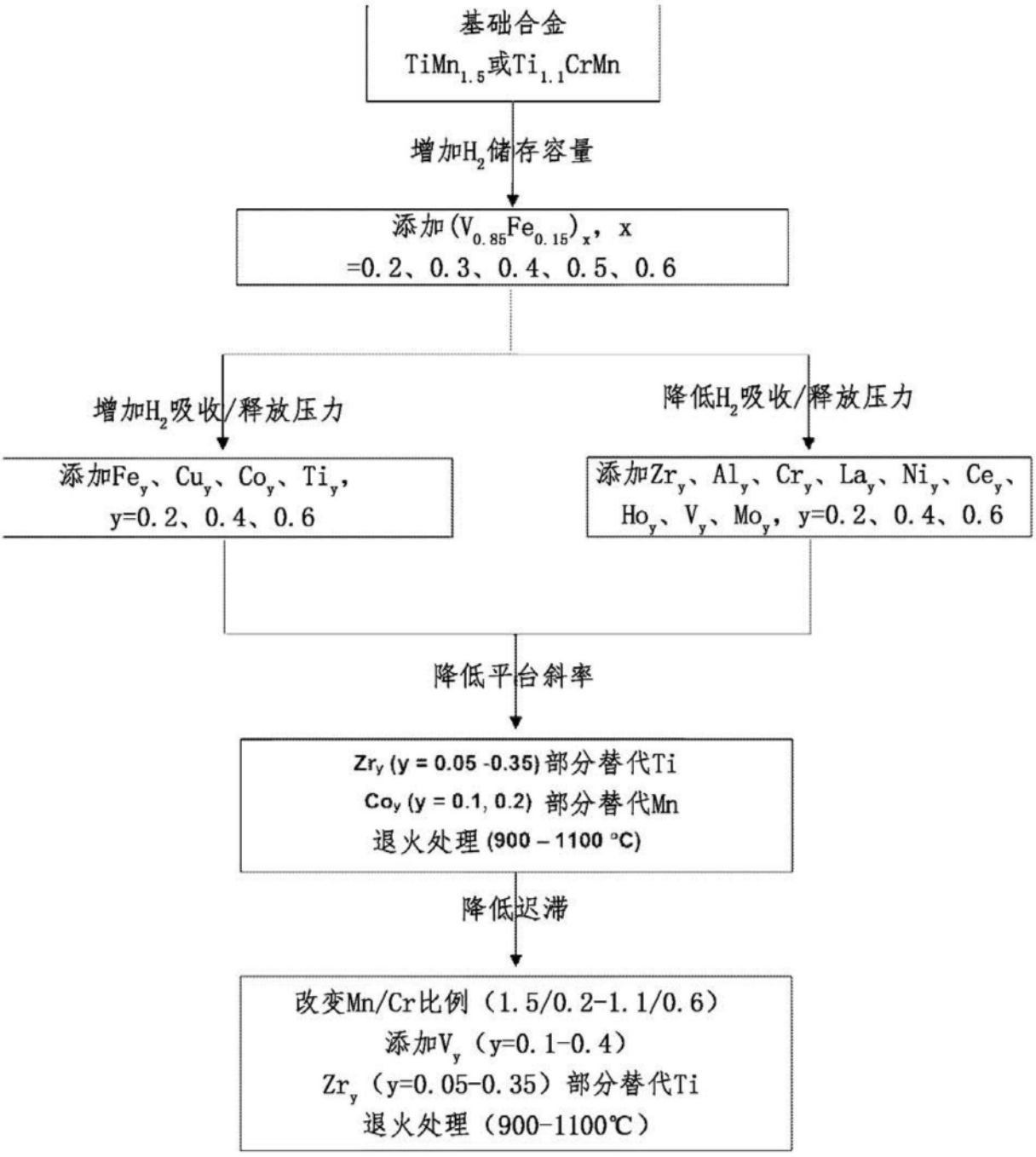

基础合金
$TiMn_{1.5}$或$Ti_{1.1}CrMn$
增加H_2储存容量
添加$(V_{0.85}Fe_{0.15})_x$，x
=0.2、0.3、0.4、0.5、0.6
增加H_2吸收/释放压力
降低H_2吸收/释放压力
添加Fe_y、Cu_y、Co_y、Ti_y，
y=0.2、0.4、0.6
添加Zr_y、Al_y、Cr_y、La_y、Ni_y、Ce_y、
Ho_y、V_y、Mo_y，y=0.2、0.4、0.6
降低平台斜率
Zr_y (y = 0.05 -0.35) 部分替代Ti
Co_y (y = 0.1, 0.2) 部分替代Mn
退火处理 (900 – 1100 °C)
降低迟滞
改变Mn/Cr比例（1.5/0.2-1.1/0.6）
添加V_y（y=0.1-0.4）
Zr_y（y=0.05-0.35）部分替代Ti
退火处理（900-1100℃）

图1

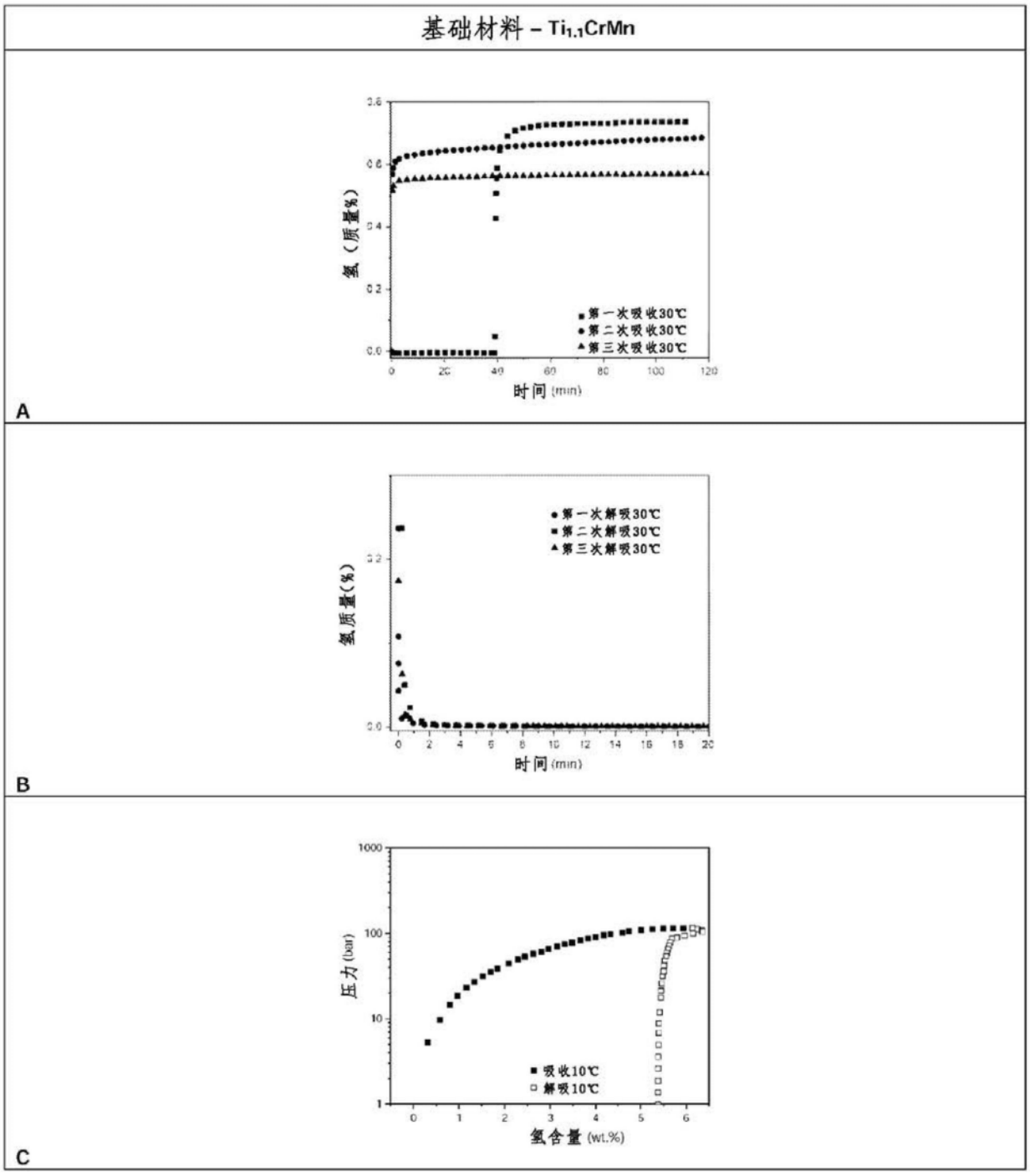

基础材料 – $Ti_{1.1}CrMn$
氢（质量%）
时间 (min)
第一次吸收30℃
第二次吸收30℃
第三次吸收30℃
A
氢质量(%)
时间 (min)
第一次解吸30℃
第二次解吸30℃
第三次解吸30℃
B
压力 (bar)
氢含量 (wt.%)
吸收10℃
解吸10℃
C

图2

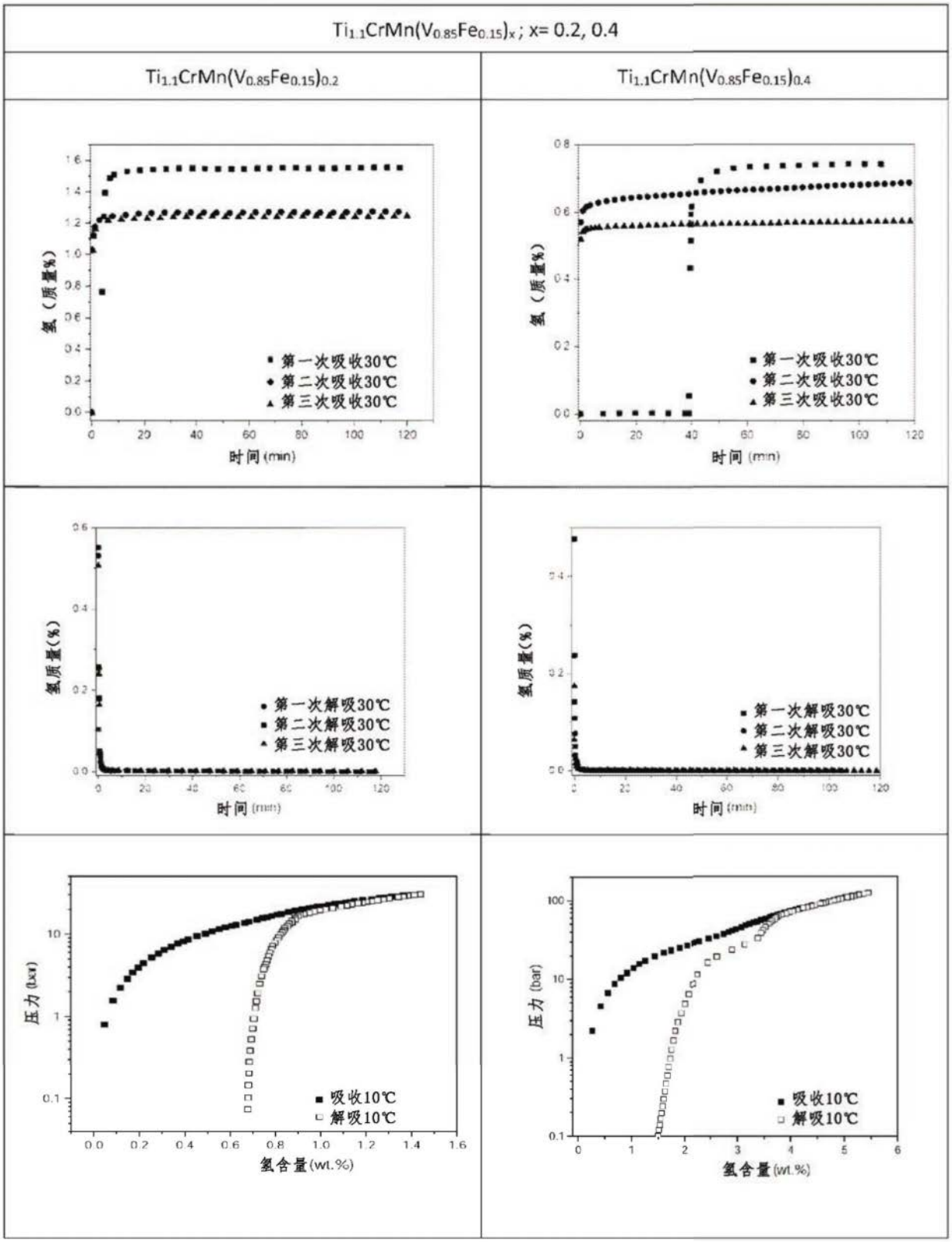
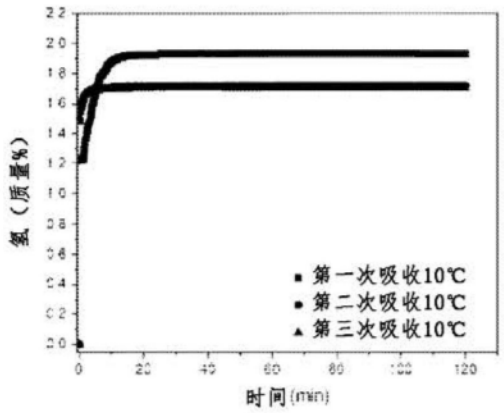
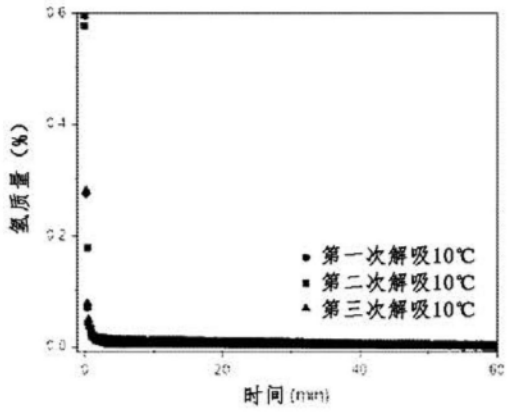

Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)x; x= 0.2, 0.4
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.2
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4
氢（质量%）
时间(min)
第一次吸收30℃
第二次吸收30℃
第三次吸收30℃
氢质量(%)
第一次解吸30℃
第二次解吸30℃
第三次解吸30℃
压力(bar)
吸收10℃
解吸10℃
氢含量(wt.%)

图3

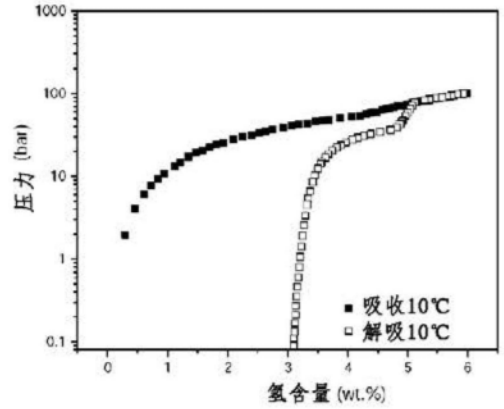
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$



A



B



C

图4

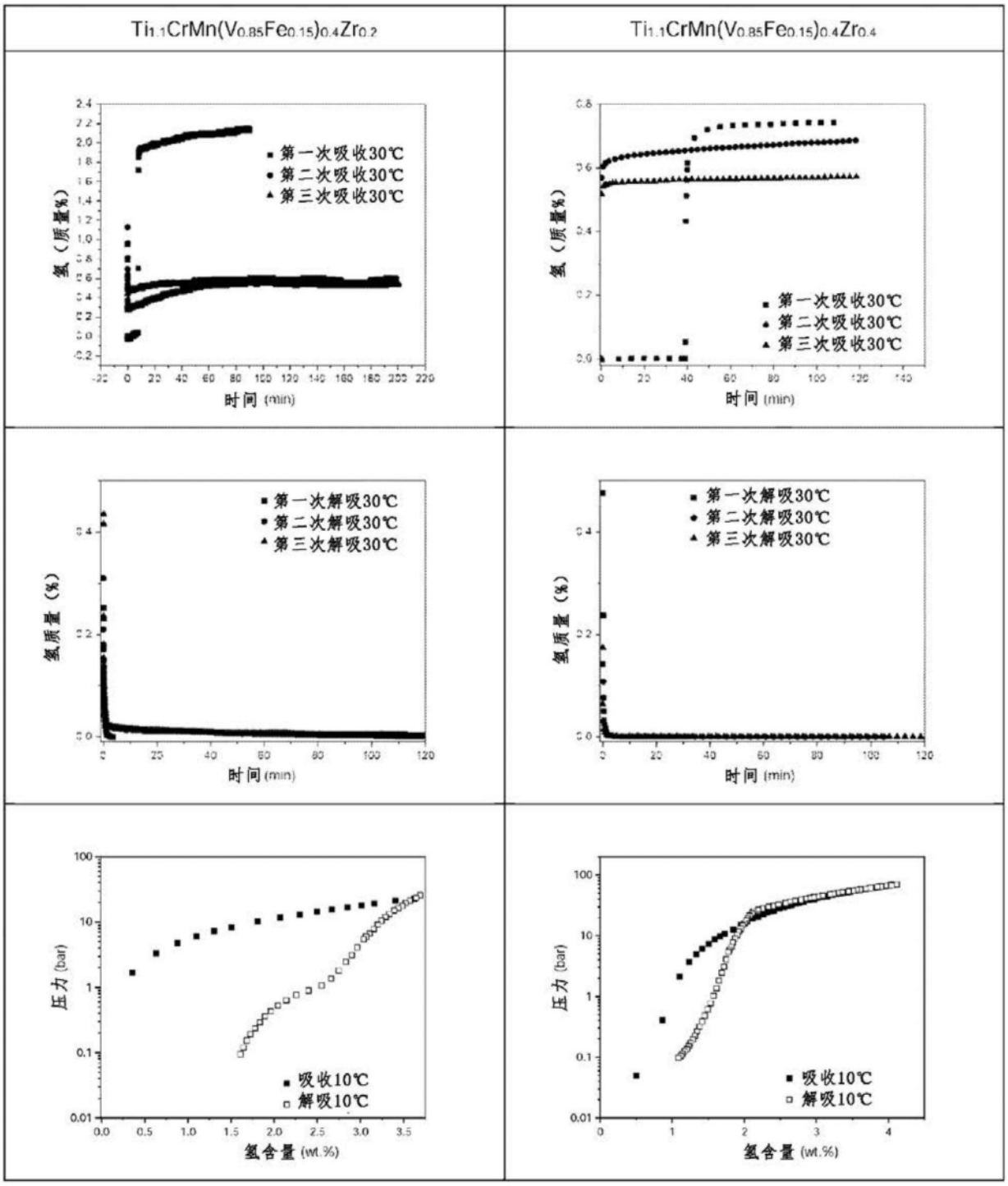
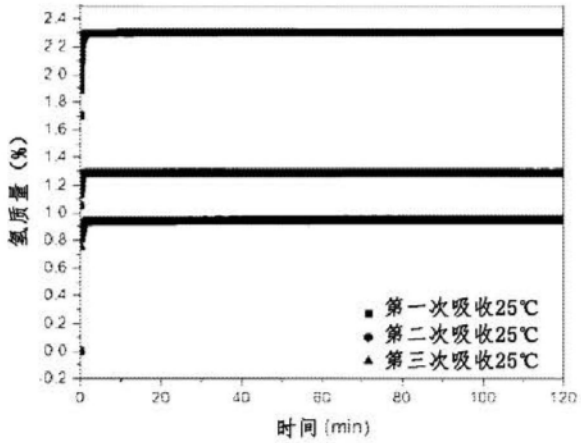
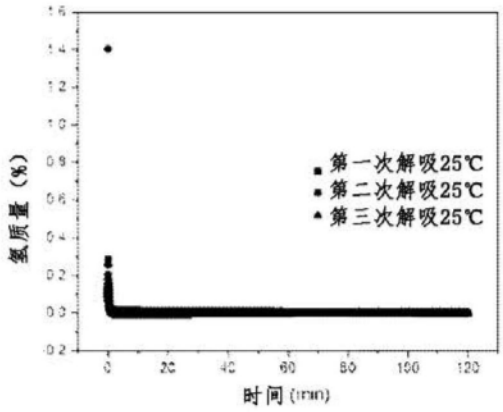

Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4Zr0.2
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4Zr0.4
氢（质量%）
时间 (min)
第一次吸收30℃
第二次吸收30℃
第三次吸收30℃
氢质量（%）
第一次解吸30℃
第二次解吸30℃
第三次解吸30℃
压力 (bar)
氢含量 (wt.%)
吸收10℃
解吸10℃

图5

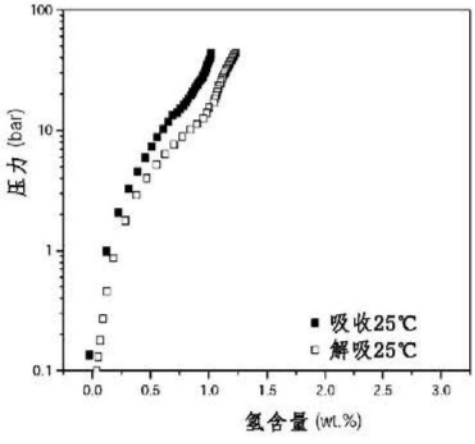
$TiMn_{1.5}$（未退火的）



(A)



(B)



(C)

图6

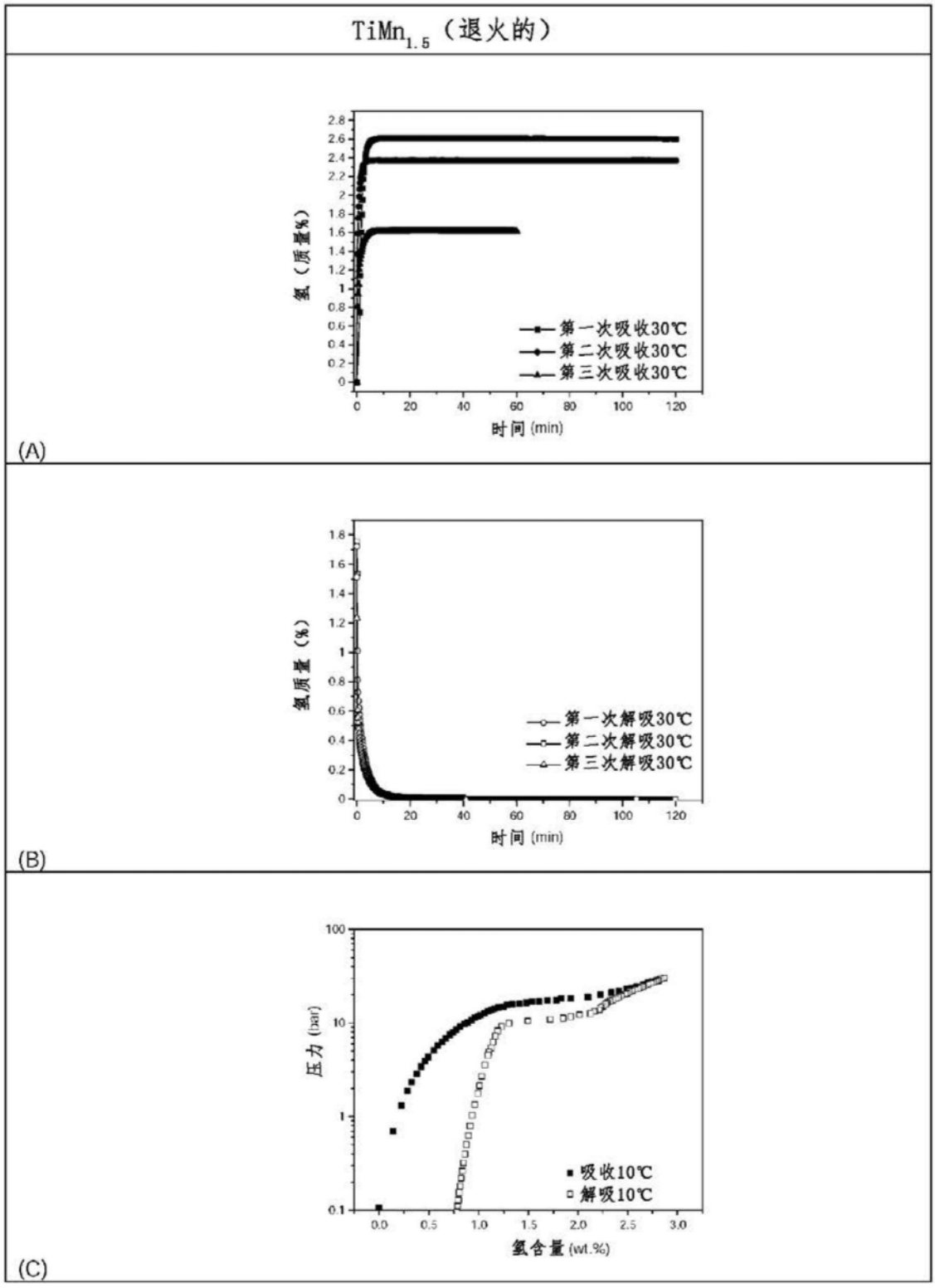

TiMn1.5（退火的）
氢（质量%）
时间 (min)
第一次吸收30℃
第二次吸收30℃
第三次吸收30℃
(A)
氢质量（%）
时间 (min)
第一次解吸30℃
第二次解吸30℃
第三次解吸30℃
(B)
压力 (bar)
氢含量 (wt.%)
吸收10℃
解吸10℃
(C)

图7

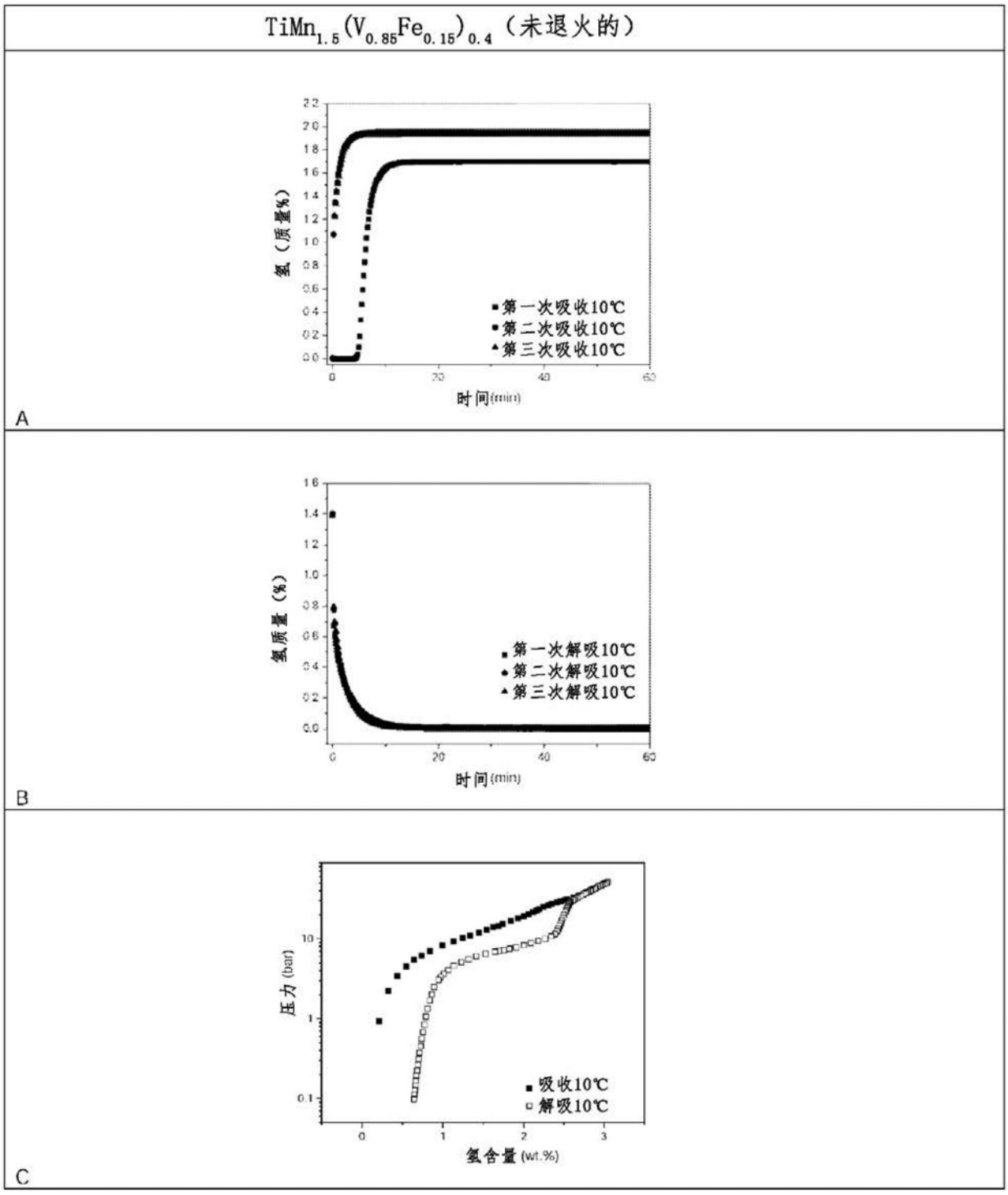

$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$（未退火的）
氢（质量%）
时间(min)
第一次吸收10℃
第二次吸收10℃
第三次吸收10℃
A
氢质量（%）
时间(min)
第一次解吸10℃
第二次解吸10℃
第三次解吸10℃
B
压力(bar)
氢含量(wt.%)
吸收10℃
解吸10℃
C

图8

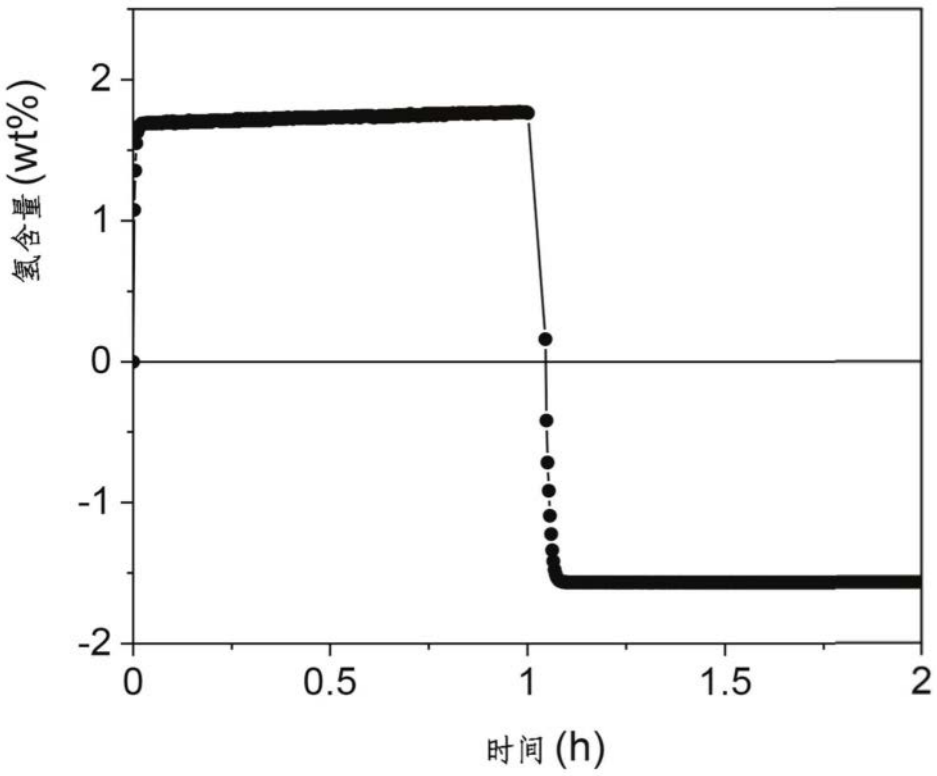


图9

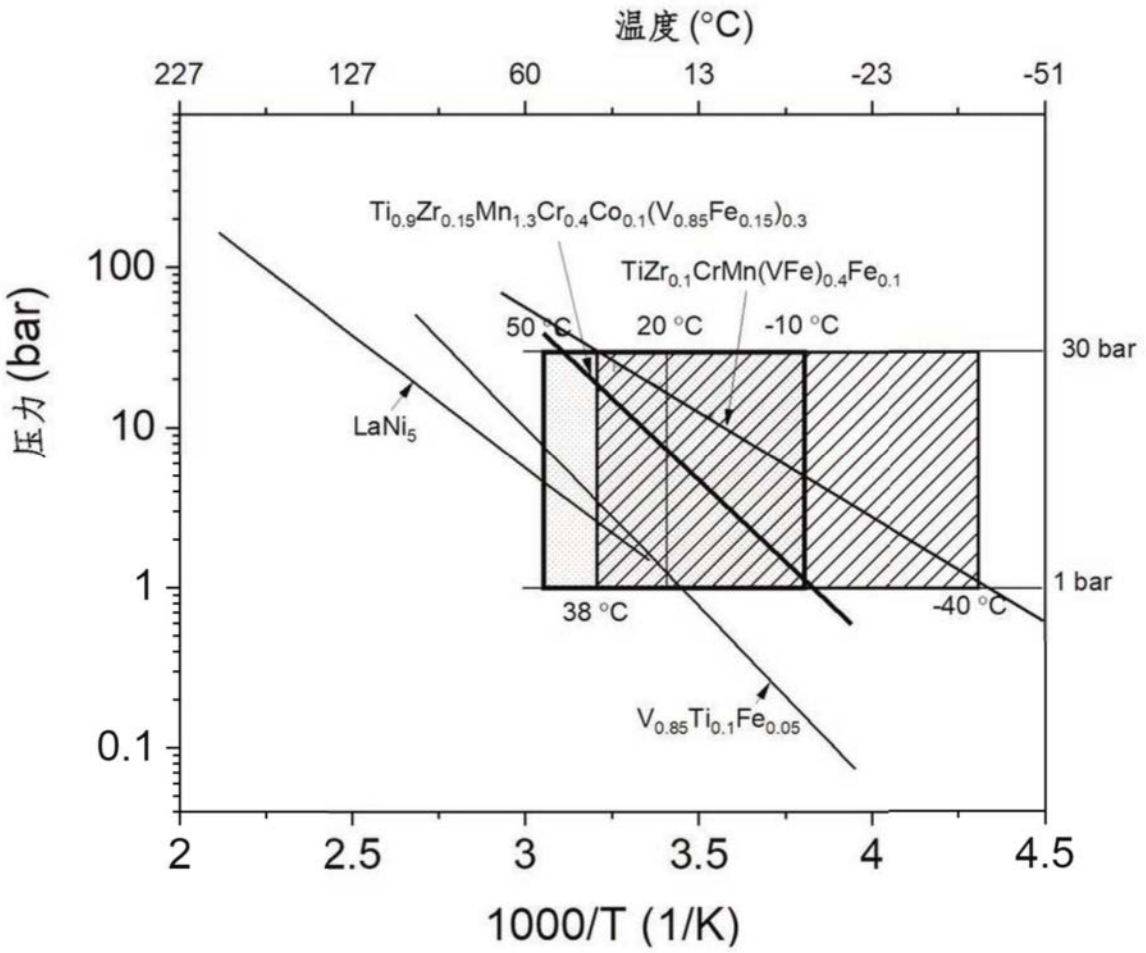

温度 (°C)
227
127
60
13
-23
-51
压力 (bar)
100
10
1
0.1
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.3}Cr_{0.4}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$
$TiZr_{0.1}CrMn(VFe)_{0.4}Fe_{0.1}$
50 °C
20 °C
-10 °C
30 bar
1 bar
$LaNi_5$
38 °C
-40 °C
$V_{0.85}Ti_{0.1}Fe_{0.05}$
2
2.5
3
3.5
4
4.5
1000/T (1/K)

图10

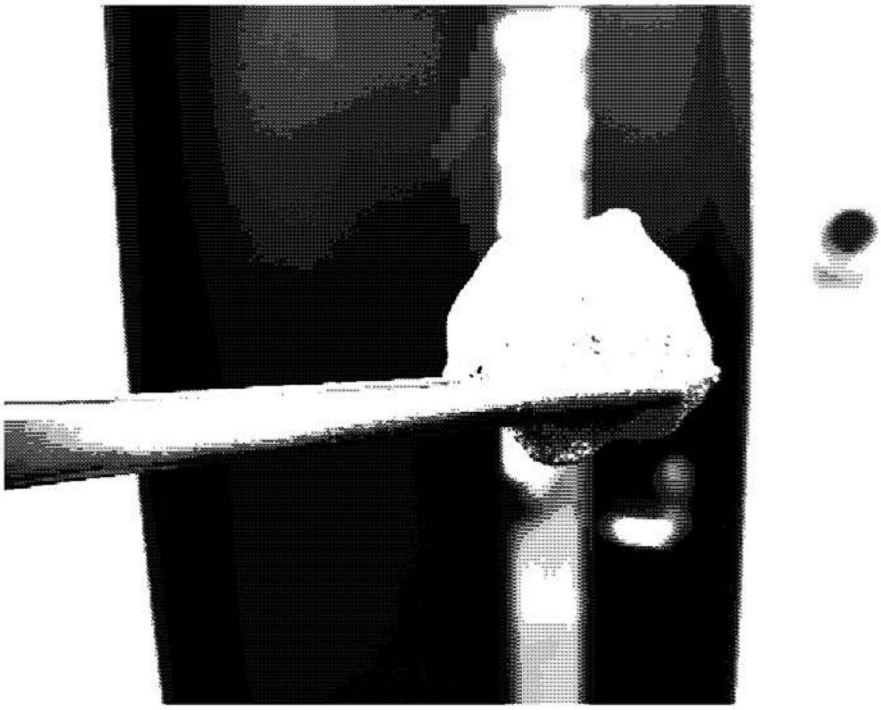


图11

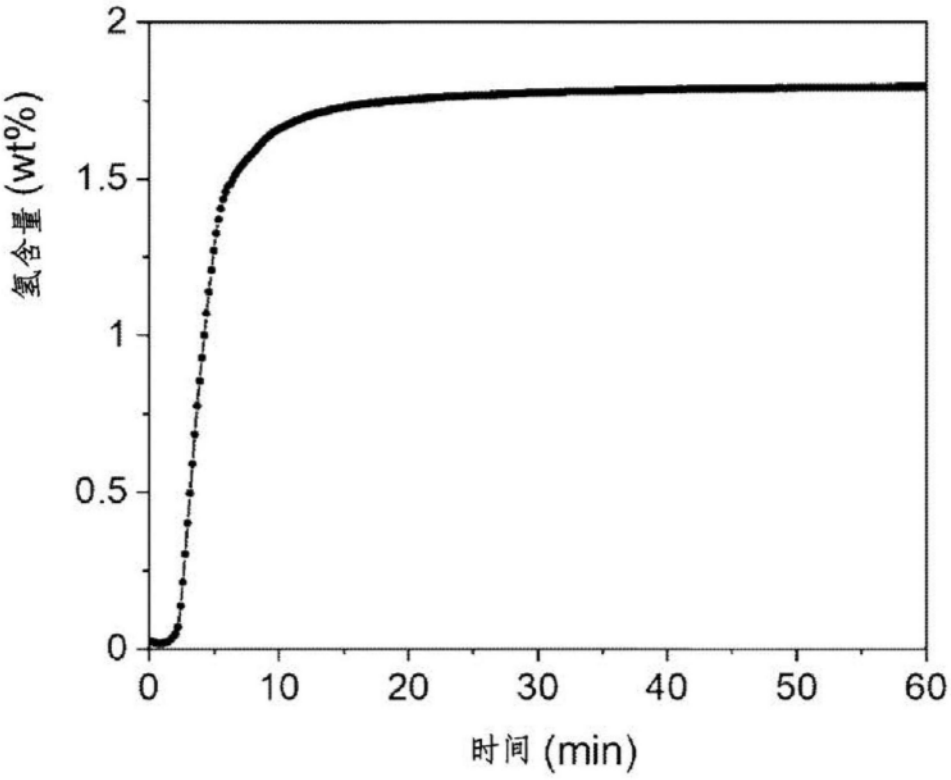


图12

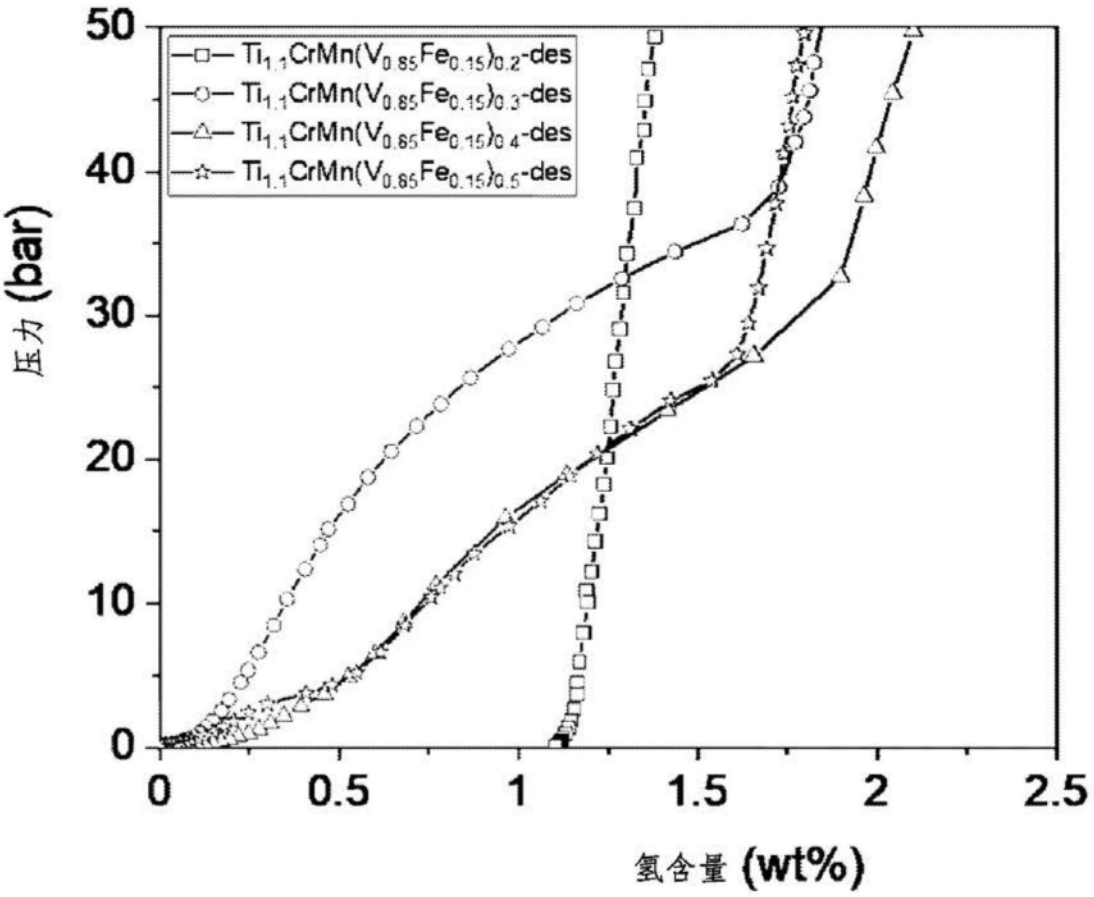

Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.2-des
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.3-des
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4-des
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.5-des
压力 (bar)
氢含量 (wt%)
0
10
20
30
40
50
0
0.5
1
1.5
2
2.5

图13

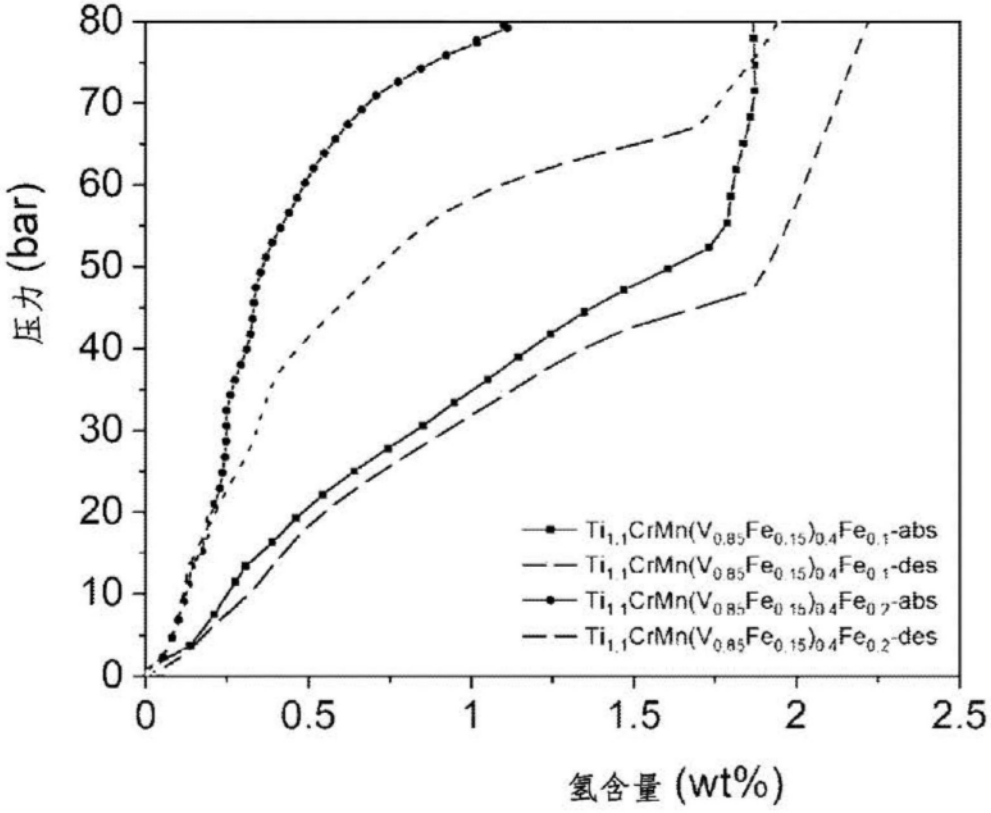

80
70
60
50
40
30
20
10
0
压力 (bar)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
氢含量 (wt%)
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4Fe0.1-abs
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4Fe0.1-des
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4Fe0.2-abs
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4Fe0.2-des

图14

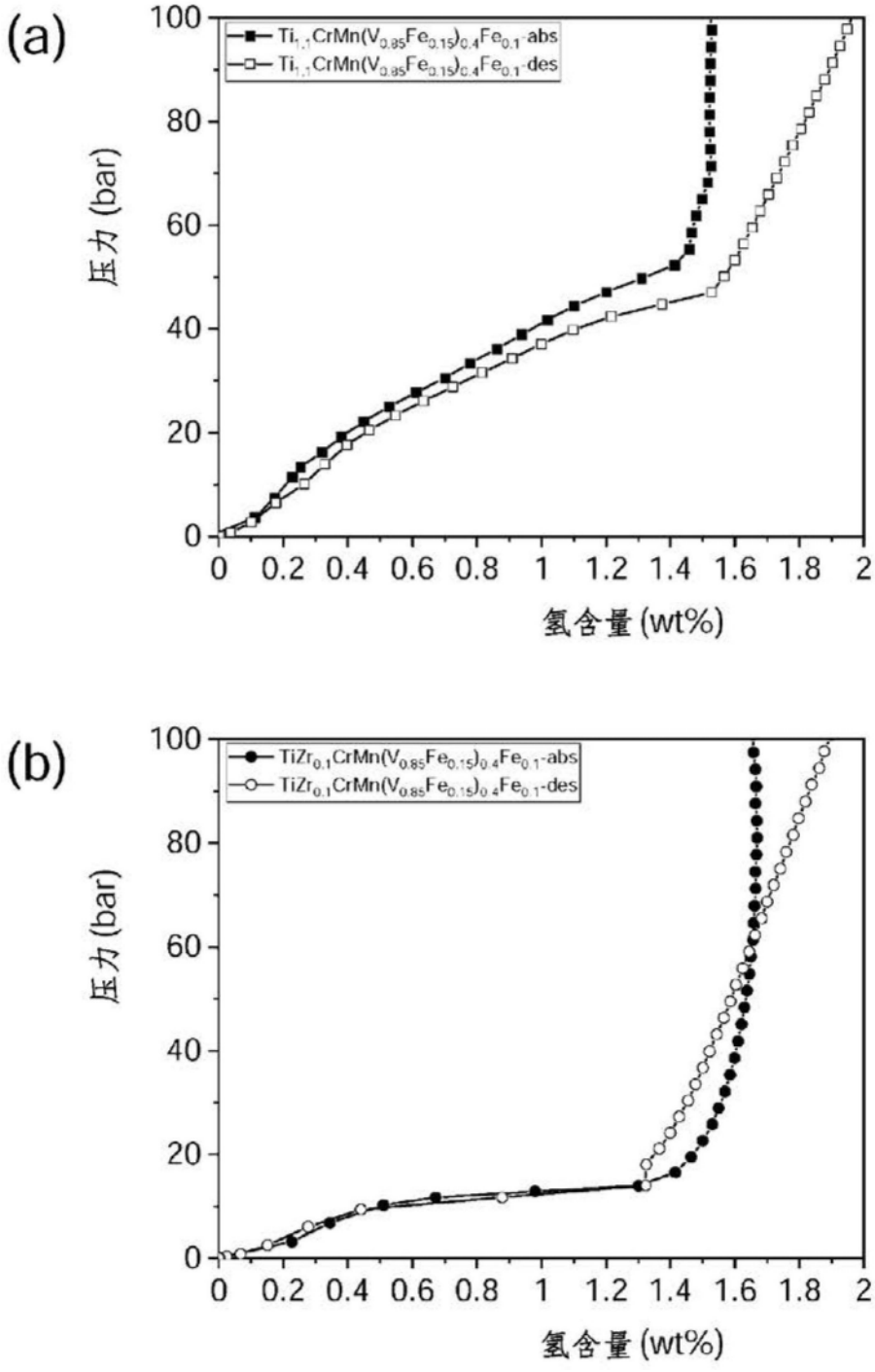

(a)
Ti$_{1.1}$CrMn(V$_{0.85}$Fe$_{0.15}$)$_{0.4}$Fe$_{0.1}$-abs
Ti$_{1.1}$CrMn(V$_{0.85}$Fe$_{0.15}$)$_{0.4}$Fe$_{0.1}$-des
压力 (bar)
氢含量 (wt%)
(b)
TiZr$_{0.1}$CrMn(V$_{0.85}$Fe$_{0.15}$)$_{0.4}$Fe$_{0.1}$-abs
TiZr$_{0.1}$CrMn(V$_{0.85}$Fe$_{0.15}$)$_{0.4}$Fe$_{0.1}$-des
压力 (bar)
氢含量 (wt%)

图15

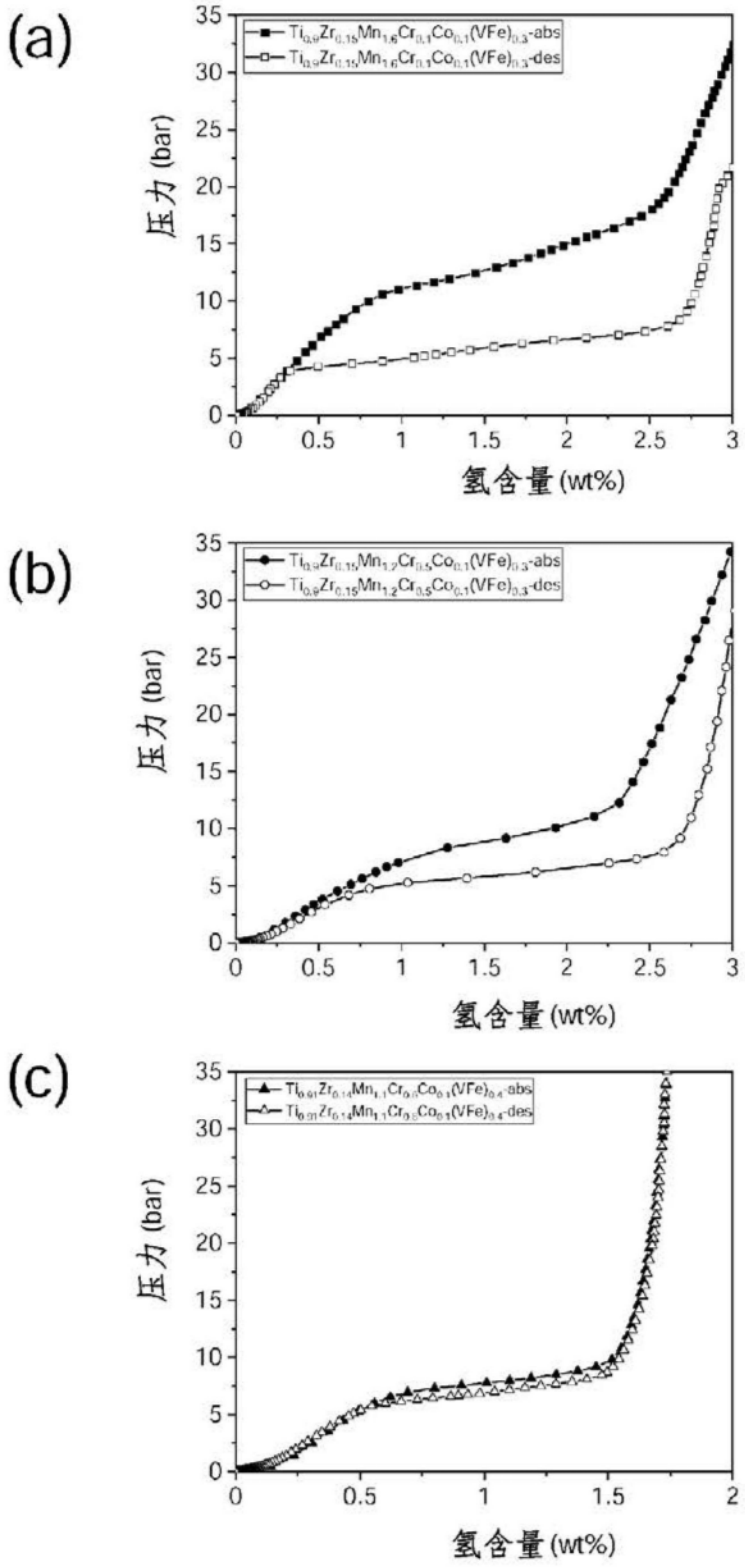


图16

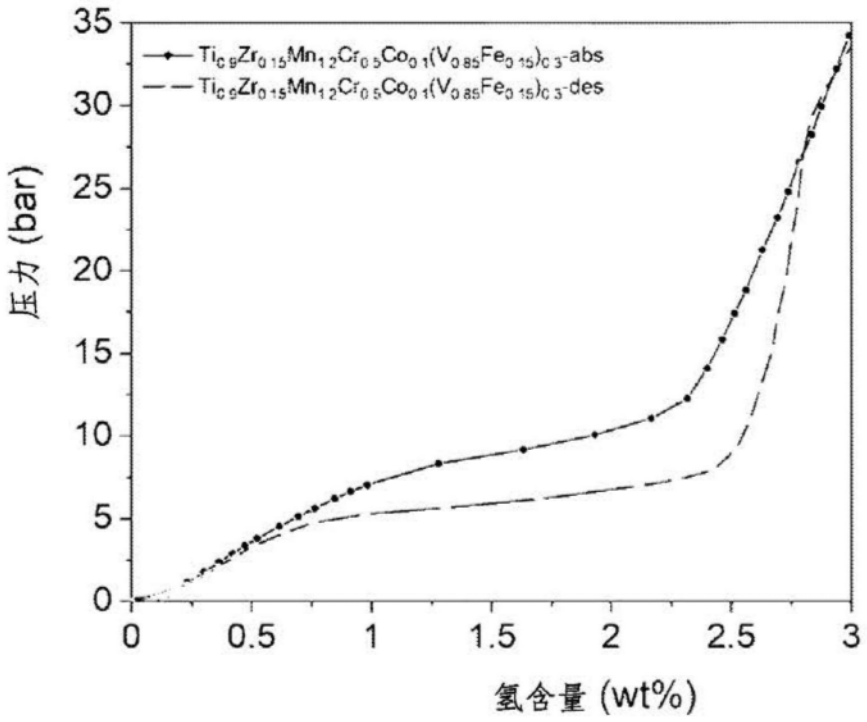

Ti0.9Zr0.15Mn1.2Cr0.5Co0.1(V0.85Fe0.15)0.3-abs
Ti0.9Zr0.15Mn1.2Cr0.5Co0.1(V0.85Fe0.15)0.3-des
压力 (bar)
氢含量 (wt%)
0
5
10
15
20
25
30
35
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3

图17

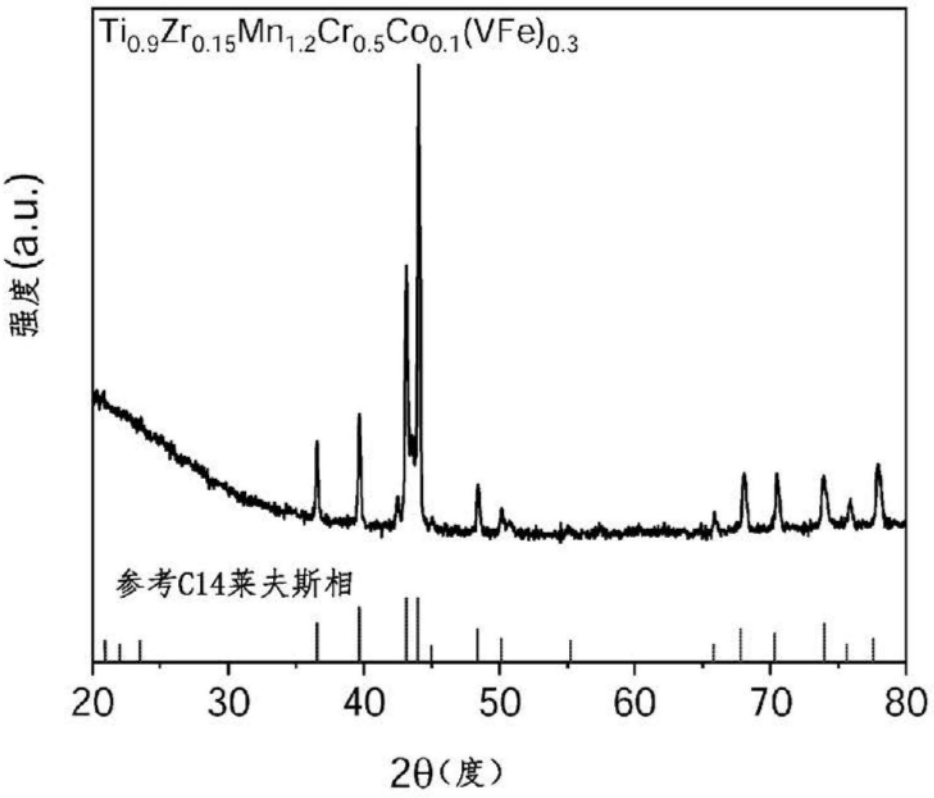

Ti0.9Zr0.15Mn1.2Cr0.5Co0.1(VFe)0.3
参考C14莱夫斯相
强度(a.u.)
2θ(度)
20
30
40
50
60
70
80

图18

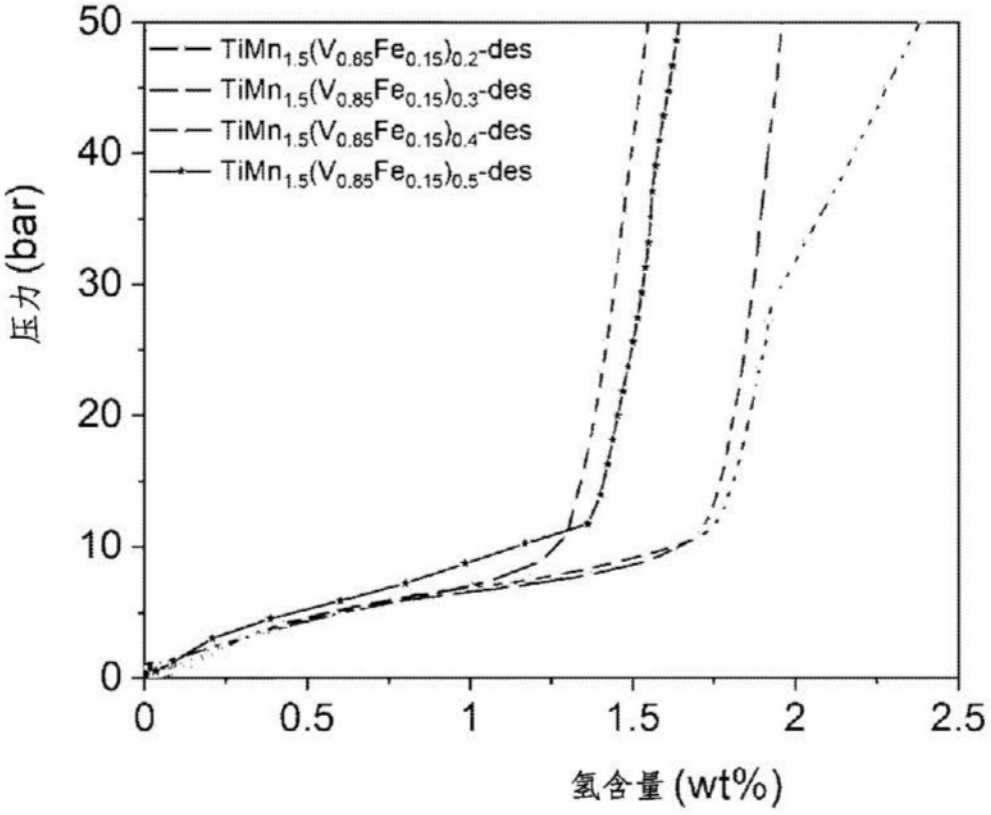

TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.2-des
TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.3-des
TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.4-des
TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.5-des
压力(bar)
氢含量(wt%)
0
10
20
30
40
50
0
0.5
1
1.5
2
2.5

图19

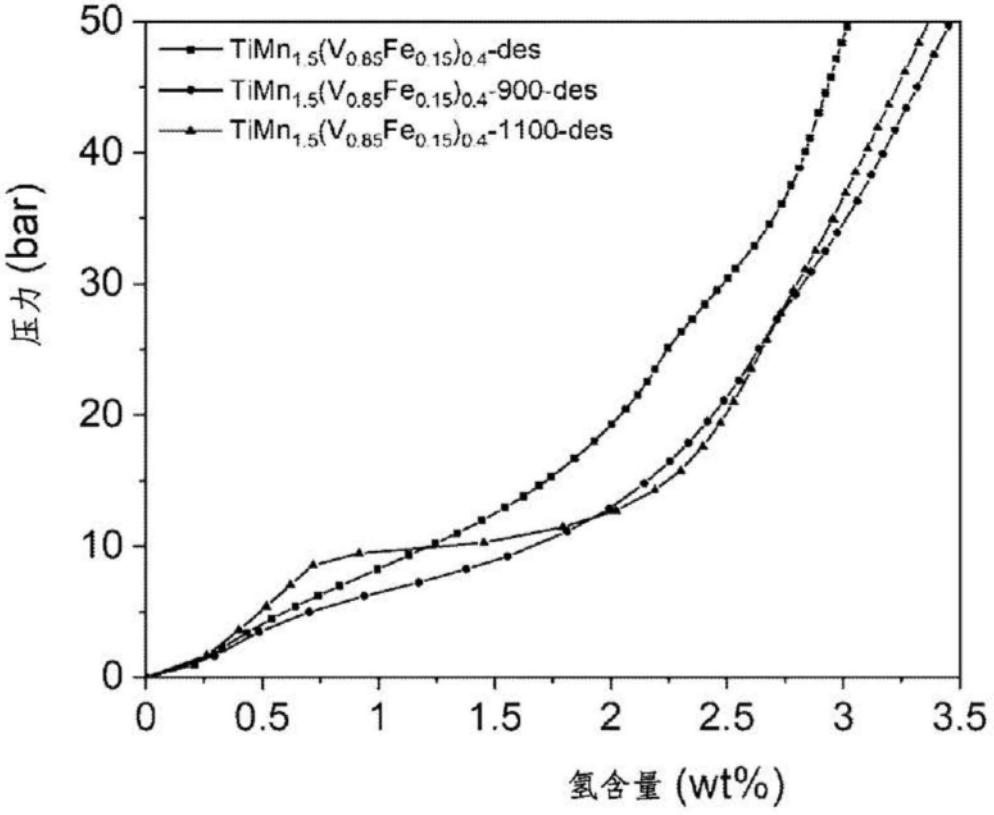

TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.4-des
TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.4-900-des
TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.4-1100-des
压力 (bar)
氢含量 (wt%)
0
10
20
30
40
50
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5

图20

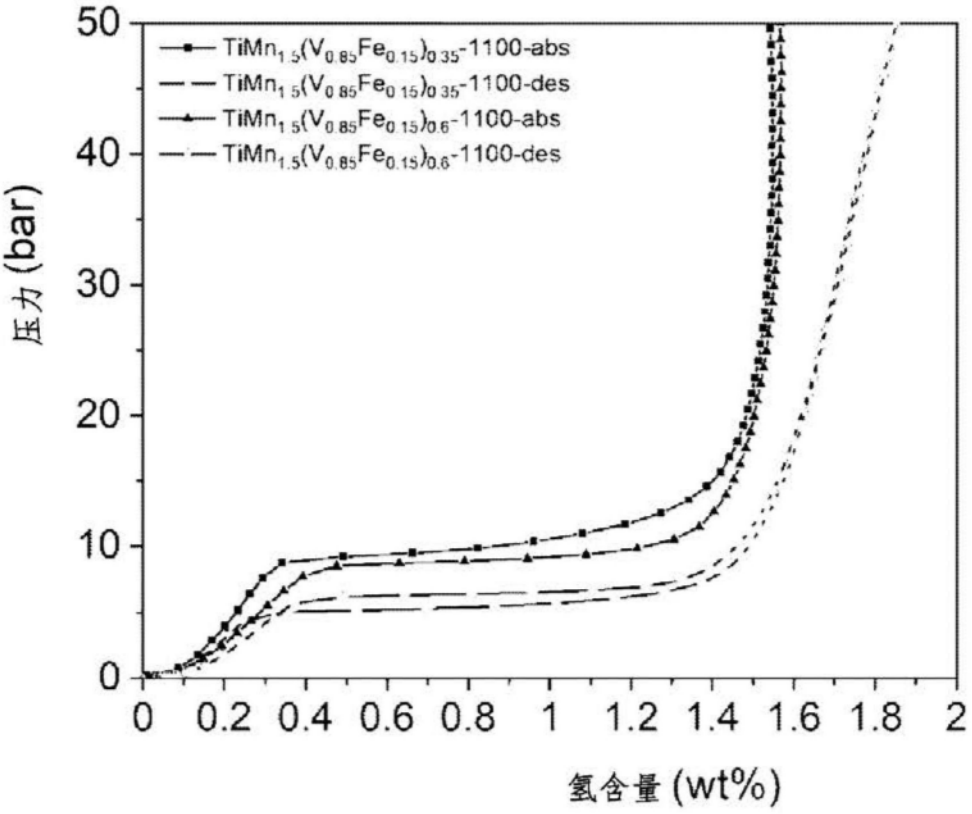

TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.35-1100-abs
TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.35-1100-des
TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.6-1100-abs
TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.6-1100-des
压力 (bar)
氢含量 (wt%)
0
10
20
30
40
50
0 0.2 0.4 0.6 0.8 1 1.2 1.4 1.6 1.8 2

图21

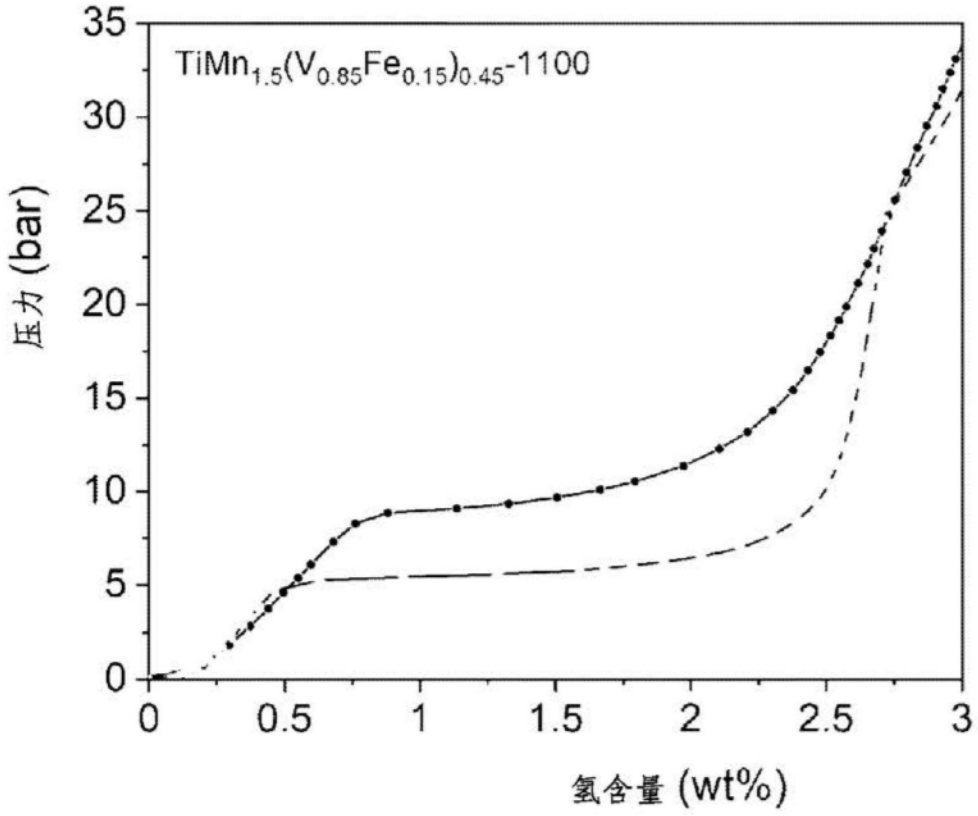

TiMn1.5(V0.85Fe0.15)0.45-1100
压力 (bar)
氢含量 (wt%)
0
5
10
15
20
25
30
35
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3

图22

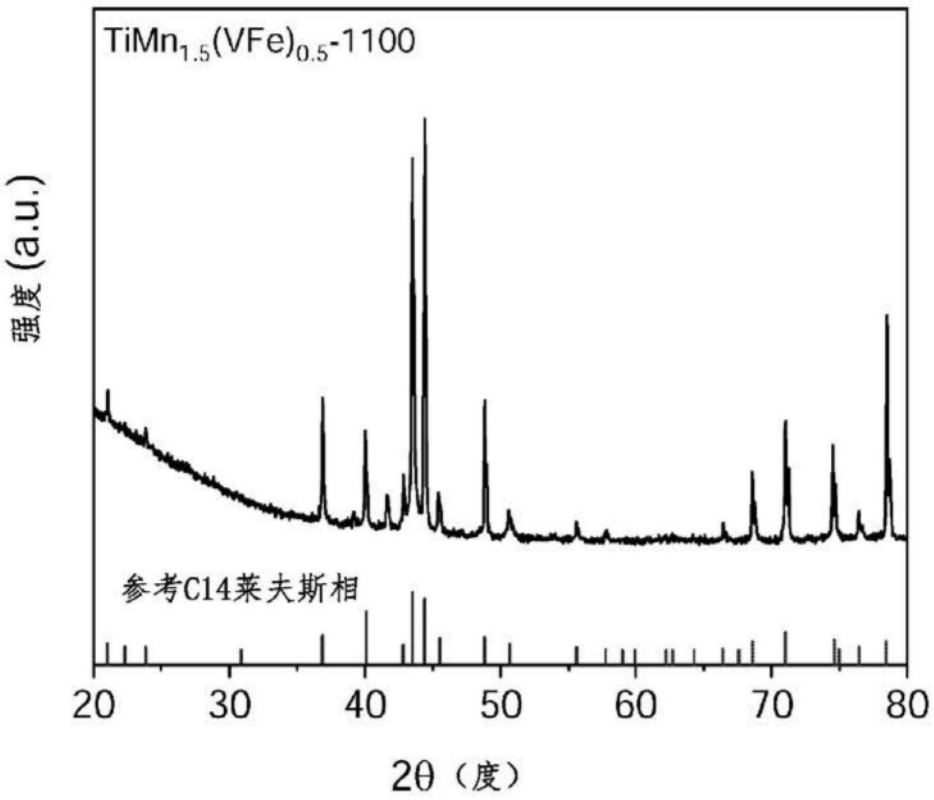


图23

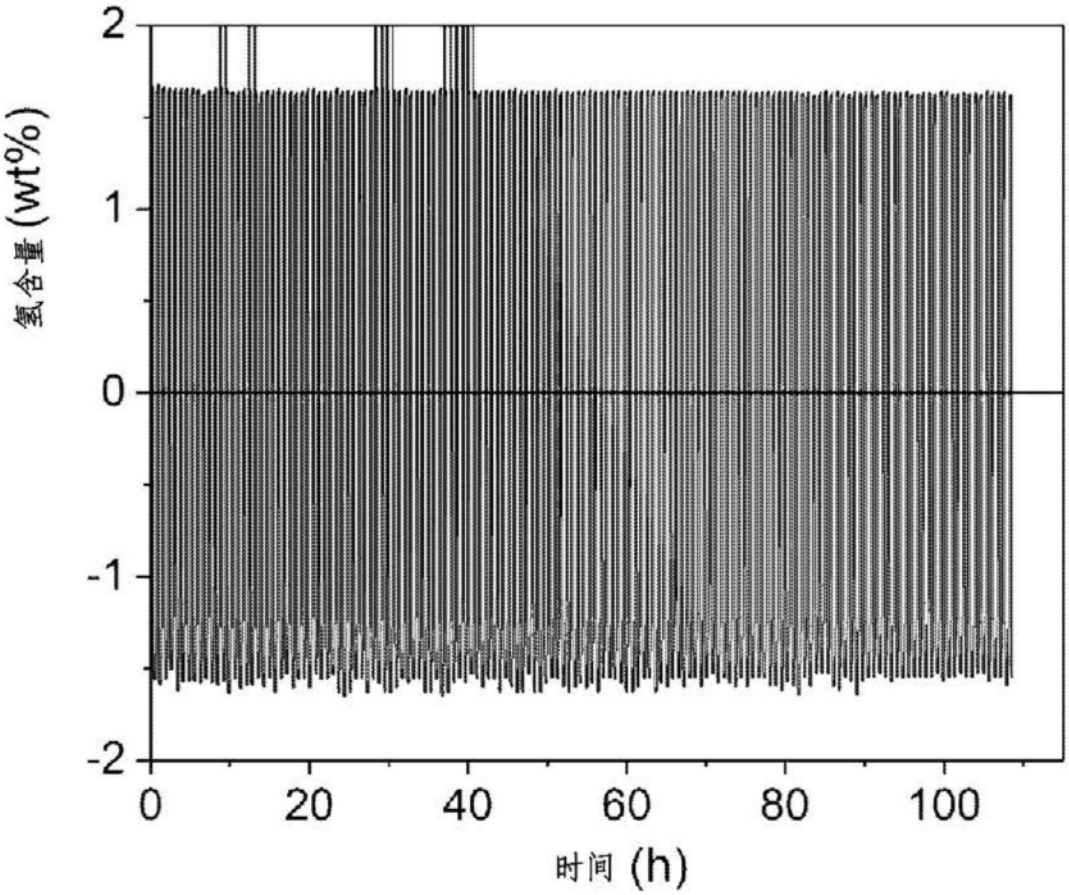


图24