

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
H01M 4/38
C22C 14/00
C22C 22/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 03115828.5

[45] 授权公告日 2005 年 5 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1200472C

[22] 申请日 2003.3.14 [21] 申请号 03115828.5
[71] 专利权人 中国科学院上海微系统与信息技术
研究所
地址 200050 上海市长宁区长宁路 865 号
[72] 发明人 余学斌 吴 铸 黄太仲 陈金舟
审查员 史敬久

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
代理人 潘振甦

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

[54] 发明名称 易活化的钛基储氢合金及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种易活化的钛基储氢合金及其制备方法，其特征在于组成分别为 $TiFe_{x-y}Me_yV_j$ 和 $Ti_{1-x}Zr_xMn_yMe_zV_j$ ，前者 $0.7 < x < 1.5$ ， $0 \leq y < 1$ ， $0.1 \leq j \leq 0.3$ ，Me 为 Mn、Cr、Al、Cu、Ni 或 Zn 中一种；后者 $0 \leq x \leq 1$ ， $0.8 \leq y < 2.5$ ； $0 \leq z < 0.5$ ， $0.1 \leq j \leq 0.3$ ，Me 为 Cr、Al、Cu、Ni 或 Zn 中一种。其制备是在磁悬浮高频感应炉氩气保护下反复熔炼 3-4 次，熔炼后所得的铸态合金在 900-1300℃ 惰性气体保护下退火 5-20 小时。经改进后的储氢合金不仅具有高的储氢容量，而且在温和条件下很容易被活化，具有很重要的实用价值。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种易活化的钛基储氢合金，系 Ti-Fe 基 AB 型储氢合金，其特征在于合金组成为 $\text{TiFe}_{x-y}\text{Me}_y\text{V}_j$ ，其中 Me 为 Mn、Cr、Al、Cu、Ni 或 Zn 中一种，式中 $0.7 < x < 1.5$; $0 \leq y < 1$; $0.1 \leq j \leq 0.3$ 。

2. 按权利要求 1 所述的易活化的钛基储氢合金，其特征在于合金组成为 $\text{TiFe}_{1.3}\text{V}_{0.2}$ 。

3. 按权利要求 1 所述的易活化的钛基储氢合金，其特征在于合金组成为 $\text{TiFeMn}_{0.3}\text{V}_{0.2}$ 。

4. 制备如权利要求 1 所述的易活化的钛基储氢合金的方法，包括单质元素按比例称量，然后在磁悬浮高频感应炉氩气保护下熔炼，其特征在于：

(1) 合金反复熔炼 3-4 次；

(2) 熔炼后所得的铸态合金在 900-1300℃ 惰性气体保护下退火 5-20 小时。

易活化的钛基储氢合金及其制备方法

技术领域

本发明涉及一类经过改良后具有较好活化性能的钛基储氢材料。所述的储氢合金是 Ti-Fe 基 AB 型和 Ti-Mn 基 AB₂ 型二元或多元储氢合金。该合金不但拥有高的吸放氢量，而且容易活化。

背景技术

金属氢化物储氢是氢气储存的重要手段。其原理是通过氢气与储氢合金之间进行的可逆反应，实现氢的储存与释放，即外界有热量传递给金属氢化物时，它就分解成为储氢合金并放出氢气，反之，氢和储氢合金构成氢化物时，氢就以固态结合的形式储于其中。

储氢合金在最初状态并不能吸收氢，这是由于在合金的表面通常会形成一层阻止氢进入合金基体的氧化层(Jea-Han Jung, et al., J. Alloys Comp 226 (1995) 166-169), 所以在吸氢之前, 储氢合金均要进行活化处理(S. Bouaricha, et al., J. Alloys Comp. 325 (2001) 245-251)。一般情况下, 储氢合金的完全活化要经过以下几个步骤: (1) 高压低温下吸氢; (2) 抽真空状态下高温赶氢; (3) 多次的吸放氢循环。储氢合金在吸氢前必须活化这一特性决定了储氢容器必须要满足合金活化的压力和温度条件。从应用的角度来说, 如果能够降低合金的活化条件, 那么储氢容器的成本也会降低。理想的活化条件应该是: 在常温下, 合金活化所需的氢压应低于其在完全活化后吸放氢的平衡压。这样的话, 对储氢容器的耐压要求起决定作用的就不是合金的活化条件, 而是活化后合金的吸放氢平台压。

在各种储氢合金中, 钛基储氢合金由于其较大的储氢量, 相对便宜的价格, 越来越受到研究者的重视。但是该类合金活化所需的氢压 ($P=40\sim60\text{atm}$)

大大高于其吸放氢平台压 ($P=10\sim 20\text{atm}$), 因而不能达到实际应用的要求。能否通过调整配方设计, 使 Ti 基合金活化条件大大降低, 成为易活化的 Ti 基储氢合金, 也即在温和条件下易被活化, 且具有较高的储氢容量。

发明目的

本发明的目的旨在提供一类具有较好活化性能的钛基储氢合金, 以克服该类储氢合金现有技术的不足。使其能够在氢的规模化运输, 燃料电池的供氢源, 氢的提纯等领域得到广泛的应用。

本发明提供一类具有较好活化性能的 Ti 基储氢合金, 其特征在于所述的储氢合金是 Ti-Fe 基 AB 型和 Ti-Mn 基 AB_2 型储氢合金。Ti-Fe 基 AB 型合金组成为 $TiFe_xMe_yV_j$, 其中 Me 为 Mn、Cr、Al、Cu、Ni、或 Zn 中一种, 式中 $0.7 < x < 1.5$; $0 \leq y < 1$; $0.1 \leq j \leq 0.3$; Ti-Mn 基 AB_2 型合金组成为 $Ti_{1-x}Zr_xMn_yMe_zV_j$, 其中 Me 为 Cr、Al、Cu、Ni 或 Zn 中一种, 式中 $0 \leq x \leq 1$, $0.8 \leq y < 2.5$; $0 \leq z < 0.5$, $0.1 \leq j \leq 0.3$ 。

本发明所述合金可通过如下方法制备: 纯度均在 99.5% 以上单质元素按比例称取 50g。然后在磁悬浮高频感应炉中氩气保护下熔炼。为了保证合金的均匀性, 合金反复翻转熔炼 3 至 4 次, 试验所用原料纯度均在 99.5% 以上, 熔炼后所得的铸态合金在 $900\sim 1300^\circ\text{C}$ 的惰性气体保护下退火 5~20 小时。

由本发明提供的 $TiFe_xMe_yV_j$ 的储氢合金和 $Ti_{1-x}Zr_xMn_yMe_zV_j$ 的储氢合金由于添加一定量的单质元素钒 (V), 经改良后, 这些储氢合金不但拥有较高的储氢容量, 而且在较温和条件下很容易被活化, 表现在或较短时间内基本活化 (实施例 1、3)、或较少活化循环次数完全活化 (实施例 2)、或较少活化循环次数后颗粒细化 (实施例 4), 因而具有很重要的实用价值。

附图说明

图 1 为 $TiMn_{0.85}Cr_{0.35}V_{0.3}$ 和 $TiMn_{1.5}Cr_{0.25}$ 合金粉在空气中暴露 24 小时后, 在 $P=10\text{atm}$ 的氢压, $T=20^\circ\text{C}$ 时的活化曲线图。图中横坐标为吸氢时间, 纵

坐标为吸氢量，用分子比 H/M 表示。

图 2 为 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.7}\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.2}$ 和 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.7}\text{Cu}_{0.1}$ 合金粉在空气中暴露 24 小时后，在 $P=10\text{atm}$ 的氢压， $T=20^\circ\text{C}$ 的条件下，吸氢量与活化循环次数的关系图。图中横坐标为吸氢次数，纵坐标为吸氢量，用分子比 H/M 表示。

图 3 为 $\text{TiFe}_{1.3}\text{V}_{0.2}$ 和 $\text{TiFe}_{1.3}$ 合金粉在空气中暴露 24 小时后，在 $P=20\text{atm}$ 的氢压， $T=20^\circ\text{C}$ 时的活化曲线图。图中横坐标为吸氢时间，纵坐标为吸氢量，用分子比 H/M 表示。

图 4 为 $\text{TiFeMn}_{0.3}\text{V}_{0.2}$ 和 $\text{TiFeMn}_{0.3}$ 合金粉在空气中暴露 24 小时后，在 $P=20\text{atm}$ 的氢压， $T=20^\circ\text{C}$ 的条件下 10 次活化循环后的扫描电镜图片。

具体实施方式

下面通过具体实例对本发明作进一步说明：

实例 1：设计合金组份为 $\text{TiMn}_{0.85}\text{Cr}_{0.35}\text{V}_{0.3}$ ，实验所用原料的纯度均在 99.5% 以上，配取 50 克样品在高频磁悬浮熔炼炉上反复熔炼 4 次，以确保合金均匀。然后在 950°C 条件下退火 8 小时。取 3 克机械破碎至 80 目，在空气中暴露 24 小时后进行活化性能测试，初次活化结果如图 1，从图 1 可以看出，在本发明范围内的 $\text{TiMn}_{0.85}\text{Cr}_{0.35}\text{V}_{0.3}$ 合金在 $P=10\text{atm}$ 的氢压， $T=20^\circ\text{C}$ 的条件下，经过 20 分钟左右即可基本活化，而本发明范围之外的 $\text{TiMn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}$ 合金在相同条件下很难被活化，经过 120 分钟后，其吸氢量仍然很小。

实例 2：设计合金组份为 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.7}\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.2}$ ，实验所用原料的纯度均在 99.5% 以上，配取 50 克样品在高频磁悬浮熔炼炉上反复熔炼 3 次，以确保合金均匀。然后在 1000°C 条件下退火 15 小时。取 3 克机械破碎至 80 目，在空气中暴露 24 小时后进行活化性能测试，活化结果如图 2，从图 2 可以看出，在空气中暴露 24 小时的 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.7}\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.2}$ 合金在 $P=10\text{atm}$ 的氢压， $T=20^\circ\text{C}$ 的条件下，经过 4 次活化循环后即可完全活化，而 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.7}\text{Cu}_{0.1}$ 合金在经过 10 次活化循环后，吸氢量也仅为 $H/M=0.45$ 左右。

实例 3：设计合金组份为 $\text{TiFe}_{1.3}\text{V}_{0.2}$ ，实验所用原料的纯度均在 99.5% 以上，配取 50 克样品在高频磁悬浮熔炼炉上反复熔炼 4 次，以确保合金均匀。然后在 1100°C 条件下退火 15 小时。取 3 克机械破碎至 80 目，在空气中暴露 24 小时后进行活化性能测试，活化结果如图 3，从图 3 可以看出，在本发明范围内的 $\text{TiFe}_{1.3}\text{V}_{0.2}$ 合金在 $P=20\text{atm}$ 的氢压， $T=20^{\circ}\text{C}$ 的条件下，经过 40 分钟左右即可基本活化，而本发明范围之外的 $\text{TiFe}_{1.3}$ 合金在相同条件下没有吸氢现象。

实例 4：设计合金组份为 $\text{TiFeMn}_{0.3}\text{V}_{0.2}$ ，实验所用原料的纯度均在 99.5% 以上，配取 50 克样品在高频磁悬浮熔炼炉上反复熔炼 4 次，以确保合金均匀。然后在 1200°C 条件下退火 10 小时。取 3 克机械破碎至 80 目，在空气中暴露 24 小时后进行活化性能测试。活化结果表明：在 $P=20\text{atm}$ 的氢压， $T=20^{\circ}\text{C}$ 的条件下， $\text{TiFeMn}_{0.3}\text{V}_{0.2}$ 合金很容易被活化，而 $\text{TiFeMn}_{0.3}$ 合金很难活化。图 4 是 $\text{TiFeMn}_{0.3}\text{V}_{0.2}$ 和 $\text{TiFeMn}_{0.3}$ 合金 10 次活化循环后的扫描电镜图片，从图 4 可以看出，在本发明范围内的 $\text{TiFeMn}_{0.3}\text{V}_{0.2}$ 合金在 10 次活化循环后出现了明显的颗粒细化现象，而 $\text{TiFeMn}_{0.3}$ 合金在活化前后粒度没有改变。

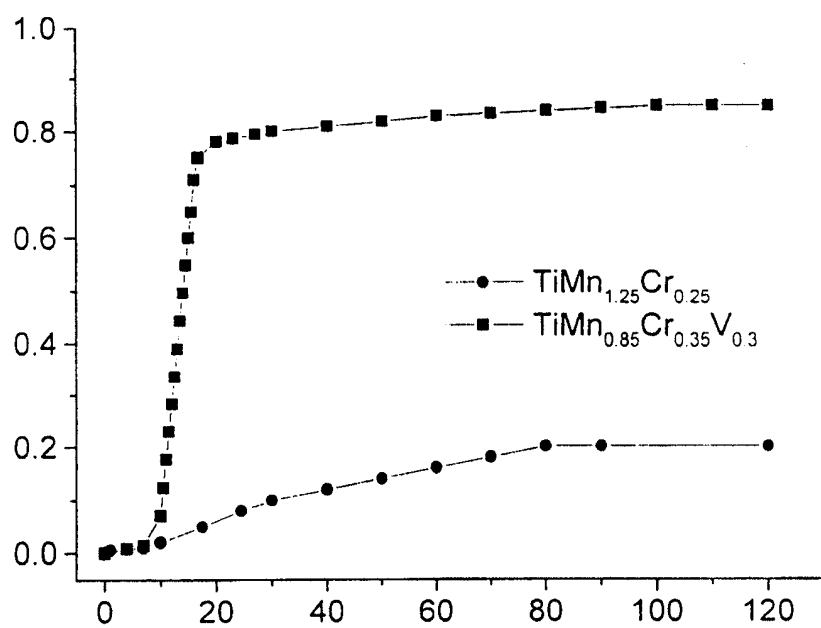


图 1

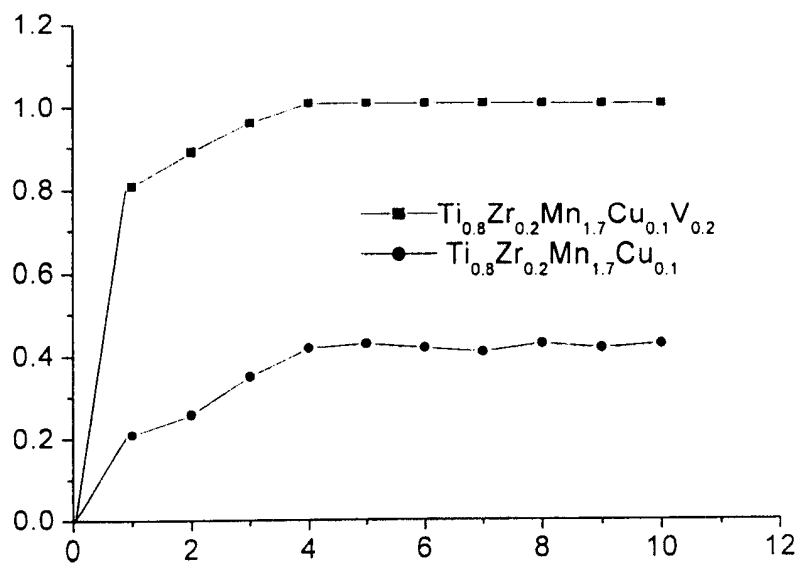


图 2

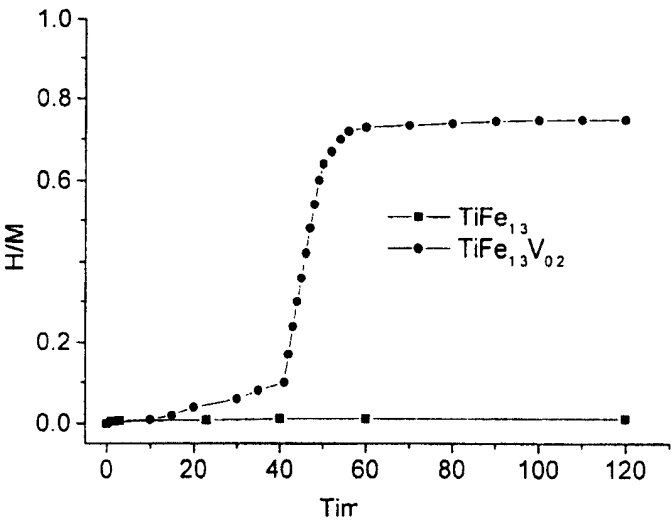


图 3

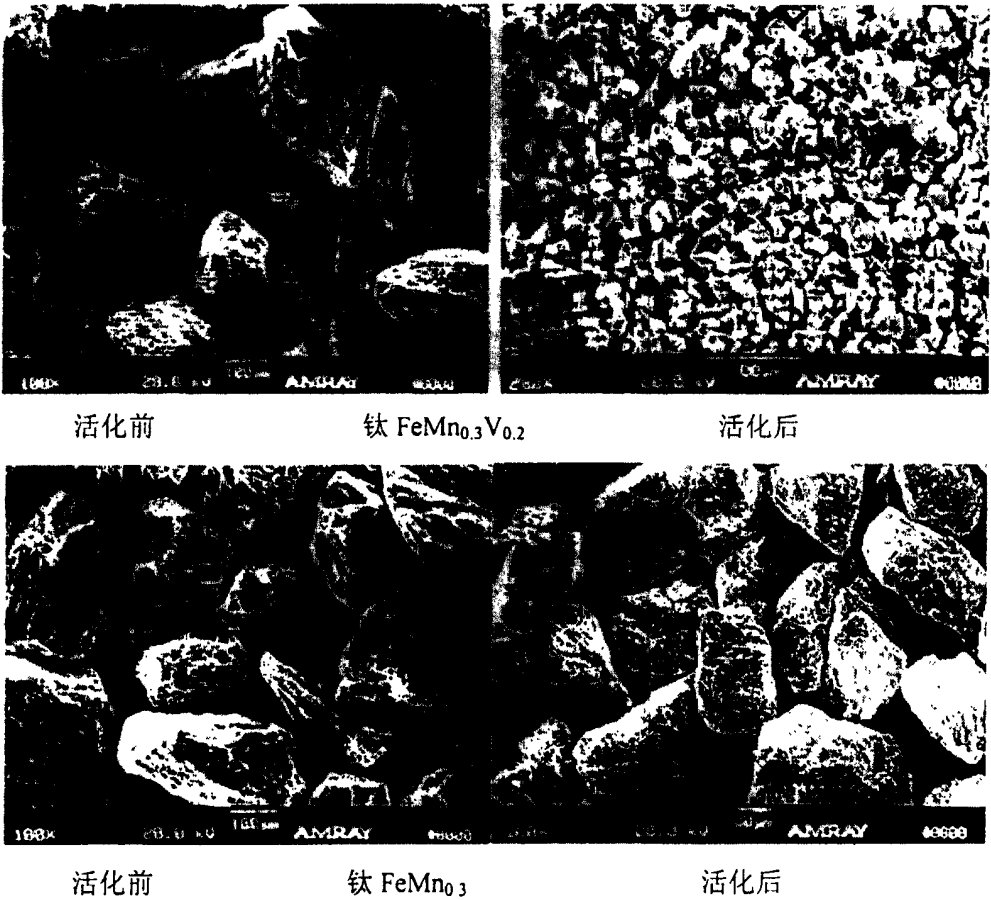


图 4