



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116607061 A

(43) 申请公布日 2023.08.18

(21) 申请号 202310691261.1

(22) 申请日 2023.06.12

(71) 申请人 江苏集萃安泰创明先进能源材料研究院有限公司

地址 213001 江苏省常州市新北区东海路202号

(72) 发明人 阎有花 周少雄

(74) 专利代理机构 北京五洲洋和知识产权代理事务所(普通合伙) 11387

专利代理师 荣红颖 刘春成

(51) Int. Cl.

G22C 30/00 (2006.01)

G22C 1/02 (2006.01)

G01B 3/00 (2006.01)

G22F 1/02 (2006.01)

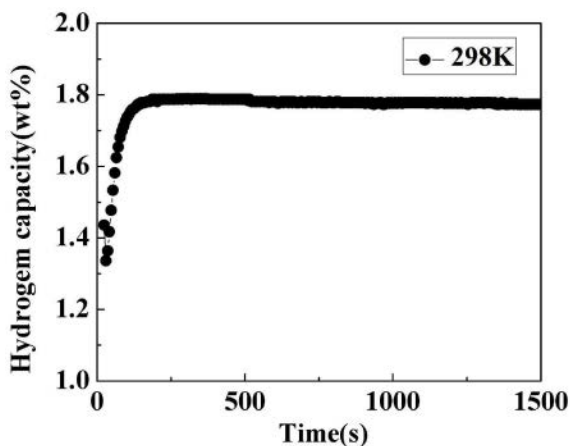
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

## (54) 发明名称

一种Ti-Cr-Mn基储氢合金及制备方法

## (57) 摘要

本发明公开了一种Ti-Cr-Mn基储氢合金及制备方法,该Ti-Cr-Mn基储氢合金的通式为 $(\text{TiZr})_{1+k}\text{Cr}_{2-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y$ ,其中,k表示TiZr侧过化学计量数,x、y分别表示Mn和Fe的原子数,取值范围满足以下条件:k为0.01-0.05,x为0.1-0.9,y为0.1-0.9。该储氢合金的平台压可控,在室温时吸放氢压力 $\leq 8\text{MPa}$ ;90℃以上且低于100℃时吸放氢压力 $> 25\text{Ma}$ ;在298~363K温度范围,放氢平台压从5MPa可升压到27MPa左右,温区范围和压力范围尤其适用于氢压缩机初级氢压缩储氢材料。



1. 一种Ti-Cr-Mn基储氢合金,其特征在于,所述储氢合金的通式为 $(\text{TiZr})_{1+k}\text{Cr}_{2-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y$ ,其中,k表示TiZr侧过化学计量数,x、y分别表示Mn和Fe的原子数,取值范围满足以下条件:k为0.01-0.05,x为0.1-0.9,y为0.1-0.9。

2. 根据权利要求1所述的Ti-Cr-Mn基储氢合金,其特征在于,所述Ti-Cr-Mn基储氢合金由C14型六方Laves型结构组成,Ti-Cr-Mn基体中按比例掺杂Zr和Fe。

3. 根据权利要求1或2所述的Ti-Cr-Mn基储氢合金,其特征在于,在所述 $(\text{TiZr})_{1+k}\text{Cr}_{2-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y$ 储氢合金中,选用Mn和Fe替代部分Cr元素;其中,Mn的原子数范围x为0.1-0.9,优选为0.15-0.6;和/或,

Fe的原子数范围y为0.1-0.9,优选为0.3-0.5;和/或,

所述储氢合金中,Ti元素和Zr元素的原子数比例为(0.90-0.95):(0.07-0.12);优选地,所述Ti元素和Zr元素的原子数比例为0.92:0.1。

4. 根据权利要求3所述的Ti-Cr-Mn基储氢合金,其特征在于,所述储氢合金的通式为 $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.6-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.4}$ ,其中,x为0.15-0.6。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的Ti-Cr-Mn基储氢合金,其特征在于,在298K温度时, $(\text{TiZr})_{1+k}\text{Cr}_{2-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y$ 储氢合金的吸氢平台压4.3~8MPa,优选5~8MPa,放氢平台压3.2~7MPa,优选5~7MPa;在363K下放氢平台压为25~28MPa;

优选地,在298K温度时, $(\text{TiZr})_{1+k}\text{Cr}_{2-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y$ 合金质量储氢密度为1.6~1.8wt.%,体积储氢密度为100~120kg/m<sup>3</sup>,平台斜率0.3~0.31,363K放氢平台压26.5~27.4MPa。

6. 根据权利要求4所述的Ti-Cr-Mn基储氢合金,其特征在于,所述储氢合金的通式为 $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.0}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}$ ,所述 $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.0}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}$ 合金在298K时吸氢平台压为7.82MPa,放氢平台压为6.67MPa,体积储氢密度为115.53kg/m<sup>3</sup>,平台斜率为0.31,363K时吸氢平台压为29.19MPa,放氢平台压为27.21MPa。

7. 一种根据权利要求1-6中任一项所述的Ti-Cr-Mn基储氢合金的制备方法,其特征在于,包括:

合金制备步骤,按上述合金成分配方称取各金属元素单质,通过电弧熔炼法、真空熔炼法、磁悬浮熔炼法或氢化燃烧法制备合金。

8. 根据权利要求7所述的Ti-Cr-Mn基储氢合金的制备方法,其特征在于,所述合金制备步骤中,将各金属元素单质的金属锭原料按照比例称量好放入电弧熔炼中,将熔炼炉腔用惰性气体清洗三遍,随后抽真空,然后再次充入惰性气体进行保护,经过翻身熔炼得到储氢合金,优选地,经过翻身熔炼4~5遍得到储氢合金;

优选地,所述合金制备步骤中,所述翻身熔炼的熔炼温度为1500~1800℃,单次翻身熔炼时间2~5min;

优选地,所有元素单质纯度在99.5%以上;

优选地,在熔炼过程中,在原材料中添加过量的Mn来弥补熔炼过程中的损耗。

9. 根据权利要求7或8所述的Ti-Cr-Mn基储氢合金的制备方法,其特征在于,所述制备方法还包括:

合金活化步骤,将合金加热到活化温度抽真空,然后在常温下系统中充入9MPa氢气进行吸氢活化,待样品吸氢饱和后,对系统抽真空30min,使合金放氢完全,完成一个吸氢-放氢过程;

优选地,所述合金活化步骤中,活化温度为25~500℃,抽真空时间为0.5h~5h。

10.根据权利要求9所述的Ti-Cr-Mn基储氢合金的制备方法,其特征在于,所述合金活化步骤中,将合金加热到400℃高温抽真空4h,然后在常温下系统中充入9MPa氢气进行吸氢活化,待样品吸氢饱和后,对系统抽真空30min,使合金放氢完全,完成一个吸氢-放氢过程。

## 一种Ti-Cr-Mn基储氢合金及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于储氢材料技术领域,具体而言,本发明涉及一种Ti-Cr-Mn基储氢合金及制备方法。

### 背景技术

[0002] 面向高密度安全储氢需求,创制基于我国资源优势的高密度储氢材料和氢压缩材料,是加氢站用高安全固态储供氢系统的基础。采用三级氢压缩机,初级氢压缩储氢材料供给25MPa压力,中级氢压缩储氢材料供给35MPa压力,末级氢压缩储氢材料供给85MPa。主要是满足加氢站35MPa和70MPa的加注压力需求。初级压缩储氢材料,要求从低压升压到25MPa,材料的选型和制备至关重要,是第一环节。开发平台氢压高度匹配的高压缩比静态氢压缩材料,实现氢压缩材料在低于100℃下放氢平衡压分别达25、45、85MPa是氢压缩材料是实现氢能大规模利用的重要支撑。其中,25MPa初级氢压缩机用储氢合金及制备方法是关键环节。

[0003] AB<sub>2</sub>型储氢材料,有锆基和钛基两大类,该二元合金的储氢量大、易活化、动力学性能好,备受科学界和产业界关注。锆作为我国战略新型矿产资源之一,对外依存度长期在90%以上。2017年,我国产量不足1万吨,需求量达62.3万吨,2020年进口需求量超过100万吨。中国锆资源储量50万t,占全球储量不足1%,均为锆石矿床,锆石砂矿主要集中在以海南文昌为代表的东南沿海地区,其中海南的锆石砂矿储量占全国砂矿总储量的67%,占全国锆资源储量的19%,是国内目前唯一能被开采的滨江砂矿。我国的钛资源居世界首位,国内外发现钛资源总储量近20亿吨,我国约占48%。全国有20个省市自治区有钛矿,其中98.9%是钛铁矿,仅1%左右是金红石矿。钒钛磁铁矿是我国储量最大的一种,占全国钛资源的90%,主要分布在四川攀枝花和承德。因此,基于我国资源优势考虑,创新性制备高密度储氢材料和氢压缩材料,应优先考虑钛基AB<sub>2</sub>型储氢材料。

[0004] 此外,适用于高压力等级的金属氢化物氢增压机的吸放氢材料要求的工作温度范围及对应的吸放氢速率,和适用于低压力等级的金属氢化物氢增压机的吸放氢材料要求的工作温度范围及对应的吸放氢速率,有明显不同。目前压缩材料采用稀土系AB<sub>5</sub>型和钛铁系AB型材料,如LaNi<sub>5</sub>,LaNi<sub>4.63</sub>Al<sub>0.37</sub>,TiFe,TiFe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>等。这些材料一般容量最低(1.5~1.8mass%),同时需150℃以上的温度才能达到20MPa,所以不宜用来作为获得大于20MPa的化学氢压缩材料。王新华等研究了金属氢化物氢压缩器用Ti-Mn/Ti-Cr多元储氢合金,筛选出一对性能优良的储氢合金(Ti<sub>0.95</sub>Zr<sub>0.15</sub>)(Mn<sub>1.1</sub>Cr<sub>0.7</sub>V<sub>0.2</sub>)和(Ti<sub>0.95</sub>Zr<sub>0.07</sub>)(Cr<sub>1.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.1</sub>Cu<sub>0.1</sub>)分别作为两级热驱动化学氢压缩器的低压级和高压级合金,以水为热交换截止可将压力为2.5MPa氢气压缩到40MPa以上。研究表明,在30℃时,Ti<sub>0.83</sub>V<sub>0.08</sub>Nb<sub>0.25</sub>Mn<sub>1.17</sub>Ni<sub>0.60</sub>Al<sub>0.07</sub>化合物在24.2MPa时吸收氢,氢化物被加热到124℃,它将以80MPa的速度释放氢气。因此,三种不同的氢压缩机用储氢材料不能通用。例如,中级氢压缩(即,中压级氢压缩)储氢材料不能应用在初级氢压缩上。

[0005] 目前,初级氢压缩储氢机存在的问题聚焦于在低于100℃,放氢平台压力25MPa下,

成本高、吸放氢容量低、吸放氢滞后和活化困难等问题。

### 发明内容

[0006] 基于我国资源优势 and 氢压缩材料的实际应用需求,本发明提供了一种Ti-Cr-Mn基储氢合金及制备方法,在Ti-Cr-Mn合金中添加地壳中丰度较高的Zr和Fe元素,并调整各金属的含量,使所制备储氢合金低成本、平台压可控、易活化和高储氢容量,满足基于我国资源优势的高密度储氢材料和氢压缩材料的实际应用需求。该储氢合金具有成本低,平台压可控的特点,是一种适合于大规模工程应用的无镍储氢材料。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0008] 一种Ti-Cr-Mn基储氢合金,所述储氢合金的通式为 $(\text{TiZr})_{1+k}\text{Cr}_{2-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y$ ,其中,k表示A侧过化学计量数,x、y、z分别表示Mn和Fe的原子数,取值范围满足以下条件:k为0.01-0.05(例如,0.02、0.03、0.04),x为0.1-0.9(例如,0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8),y为0.1-0.9(例如,0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8),其中,A侧指的是 $\text{TiCr}_2$ 型储氢合金中的Ti侧,对应所述通式 $(\text{TiZr})_{1+k}\text{Cr}_{2-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y$ 中的 $(\text{TiZr})_{1+k}$ 侧,B侧是 $\text{TiCr}_2$ 型储氢合金中的Cr侧,对应所述通式 $(\text{TiZr})_{1+k}\text{Cr}_{2-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y$ 中的 $\text{Cr}_{2-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y$ 侧。

[0009] 上述Ti-Cr-Mn基储氢合金,作为一种优选的实施方式,所述Ti-Cr-Mn基储氢合金由C14型六方Laves型结构组成,Ti-Cr-Mn基体中按比例掺杂Zr和Fe,Fe掺杂摩尔数可小于、等于或大于Mn,用于有效调控合金调控储氢容量和平台压。

[0010] 在所述 $(\text{TiZr})_{1+k}\text{Cr}_{2-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y$ 合金中,A侧选用Zr替代部分Ti,A侧过化学计量,过化学计量k的范围为0.01-0.05;B侧选用Mn和Fe替代Cr。

[0011] 本发明中,由于Zr和Ti是属于同一副族过渡元素,具有同样的外层电子结构,

**Zr (2.16Å)的原子半径大于Ti (0.2Å)**,Zr取代合金中的部分Ti原子后,使晶胞体积增大,吸氢容量增加。A侧元素过化学计量对于改善合金的吸氢量、活化性能均有显著作用。随着Ti过化学计量的增大,合金活化性能显著提高,同时会导致合金晶胞体积增大,使合金的吸氢量增大,平台压降低。

[0012] 上述Ti-Cr-Mn基储氢合金,作为一种优选的实施方式,在所述 $(\text{TiZr})_{1+k}\text{Cr}_{2-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y$ 储氢合金中,B侧选用Mn和Fe替代部分Cr元素;其中,Mn替代Cr的范围x选择为0.1-0.9,即所述储氢合金中,Mn的原子数范围为0.1-0.9。由于部分Cr被Mn替代,主相金属间化合物以及相应氢化物的性质发生变化。Mn的加入在相变过程中容易形成缺陷,缺陷即为氢化反应中的活性位点,活性位点的存在使得活化性能和动力学性能提升。同时,由于Mn的电负性低于Cr,会导致合金平台压降低。优选地,x为0.15-0.6(例如,0.15、0.3、0.45、0.6)。

[0013] 上述Ti-Cr-Mn基储氢合金,作为一种优选的实施方式,在所述 $(\text{TiZr})_{1+k}\text{Cr}_{2-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y$ 合金中,Fe替代部分Cr的范围y选择为0.1-0.9,即所述储氢合金中,Fe的原子数范围为0.1-0.9。Fe元素是过渡金属,是储氢合金的重要组成元素,常用来调节合金的金属间的作用力,Fe不与氢直接反应,但能调节合金与氢的作用力,从而改善吸氢-放氢的动力学性能。优选地,y为0.3-0.5(例如,0.35、0.4、0.45)。

[0014] 上述Ti-Cr-Mn基储氢合金,作为一种优选的实施方式,所述储氢合金中,Ti元素和Zr元素的原子数比例(或摩尔比例)为(0.90-0.95):(0.07-0.12),例如,0.90:0.12、0.91:0.11、0.92:0.10、0.93:0.09、0.94:0.08、0.95:0.07。

[0015] 上述Ti-Cr-Mn基储氢合金,作为一种优选的实施方式,所述储氢合金中,Ti元素和Zr元素的原子数比例(或摩尔比例)为0.92:0.1。

[0016] 上述Ti-Cr-Mn基储氢合金,作为一种优选的实施方式,所述储氢合金的通式为 $Ti_{0.92}Zr_{0.1}Cr_{1.6-x}Mn_xFe_{0.4}$ ,其中,x为0.15-0.6(例如,0.15、0.3、0.45、0.6)。

[0017] 上述Ti-Cr-Mn基储氢合金,作为一种优选的实施方式,在298K,  $(TiZr)_{1+k}Cr_{2-x-y}Mn_xFe_y$ 合金的吸氢平台压为4.3~8MPa,优选5~8MPa(例如,5.5MPa、6MPa、7MPa、7.5MPa、7.82MPa),放氢平台压3.2~7MPa,优选5~7MPa(例如,5.5MPa、6MPa、6.5MPa、6.8MPa);在363K下吸氢平台压为26~29.5MPa,放氢平台压为25~28MPa(例如,25.5MPa、26MPa、27MPa、27.21MPa、27.5MPa)。

[0018] 上述Ti-Cr-Mn基储氢合金,作为一种优选的实施方式,采用本发明的成分配方和工程化制备技术,298K下,  $(TiZr)_{1+k}Cr_{2-x-y}Mn_xFe_y$ 合金质量储氢密度为1.6~1.8wt.%,体积储氢密度为100~120kg/m<sup>3</sup>,平台斜率0.3~0.31,363K放氢平台压26.5~27.4MPa,百公斤级批量制备的储供氢材料批次间储氢容量偏差2.6~2.62%,成本低于45元/kg。

[0019] 上述Ti-Cr-Mn基储氢合金,作为一种优选的实施方式,所述储氢合金的通式为 $Ti_{0.92}Zr_{0.1}Cr_{1.0}Mn_{0.6}Fe_{0.4}$ ,在298K,  $Ti_{0.92}Zr_{0.1}Cr_{1.0}Mn_{0.6}Fe_{0.4}$ 合金吸氢平台压为7.82MPa,体积储氢密度为115.53kg/m<sup>3</sup>,平台斜率0.31,363K时吸氢平台压为29.19MPa,放氢平台压27.21MPa,百公斤级批量制备的储供氢材料批次间储氢容量偏差2.62%,成本低于45元/kg。

[0020] 本发明还提供了一种上述Ti-Cr-Mn基储氢合金的制备方法,包括:

[0021] 合金制备:按上述合金成分配方称取各金属元素单质,通过电弧熔炼法、真空熔炼法、磁悬浮熔炼法或氢化燃烧法制备合金。

[0022] 上述Ti-Cr-Mn基储氢合金的制备方法中,作为一种优选的实施方式,将各金属元素单质的金属锭原料按照比例称量好放入电弧熔炼中,将熔炼炉腔用惰性气体(例如,高纯氩气(99.99%))清洗三遍,随后抽真空(例如,抽真空2小时),再次充入惰性气体进行保护,经过翻身熔炼得到储氢合金,优选地,经过翻身熔炼4~5遍以确保储氢合金成分的均匀性。

[0023] 上述Ti-Cr-Mn基储氢合金的制备方法中,作为一种优选的实施方式,所述翻身熔炼的熔炼温度为1500~1800℃(例如,1550℃、1600℃、1650℃、1700℃、1750℃),单次翻身熔炼时间2~5min(例如,3min、4min)。

[0024] 上述Ti-Cr-Mn基储氢合金的制备方法中,作为一种优选的实施方式,所有元素单质纯度在99.5%以上。

[0025] 上述Ti-Cr-Mn基储氢合金的制备方法中,作为一种优选的实施方式,由于Mn的饱和蒸汽压较高,在熔炼过程中易挥发造成成分偏差,在原材料中添加适量过量的Mn来弥补熔炼过程中的损耗。

[0026] 上述Ti-Cr-Mn基储氢合金的制备方法中,作为一种优选的实施方式,所述制备方法还包括合金活化步骤:

[0027] 将合金加热到活化温度抽真空,以去除合金表面附着的水分和放氢后合金中残余的氢,然后在常温下系统中充入9MPa氢气(纯度99.999%)进行吸氢活化,使合金样品与氢气反应,待样品吸氢饱和后,对系统抽真空30min,使合金放氢完全,完成一个吸氢-放氢过程,为了确保合金完全活化,该吸氢-放氢过程重复2遍以上,合金完全活化。

[0028] 上述Ti-Cr-Mn基储氢合金的制备方法中,作为一种优选的实施方式,所述合金活化步骤中,活化温度为25~500℃(例如,50℃、100℃、200℃、300℃、400℃、450℃、480℃),抽真空时间为0.5h~5h(例如,1h、2h、3h、4h、4.5h)。

[0029] 上述Ti-Cr-Mn基储氢合金的制备方法中,作为一种优选的实施方式,所述合金活化步骤中,将合金加热到400℃高温抽真空4h,以去除合金表面附着的水分和放氢后合金中残余的氢,然后在常温下系统中充入9MPa氢气(纯度99.999%)进行吸氢活化,使合金样品与氢气反应,待样品吸氢饱和后,对系统抽真空30min,使合金放氢完全,完成一个吸氢-放氢过程,为了确保合金完全活化,该吸氢-放氢过程重复2遍以上,合金完全活化。

[0030] 与现有技术相比,本发明的有益技术效果如下:

[0031] 1、本发明的Ti-Cr-Mn基储氢合金成分无稀土元素、无金属钴、镍等贵金属,所以合金元素均为矿产资源丰富的元素,成本低廉,价格成本低于45元/kg,远低于稀土类储氢合金100元/kg以上的高成本,价格优势显著;

[0032] 2、根据本发明的Ti-Cr-Mn基储氢合金,平台压可控(即,平台压可控制到在室温吸放氢压力 $\leq 8\text{MPa}$ ;90℃以上且低于100℃,吸放氢压力 $> 25\text{Ma}$ ),在298~363K温度范围,放氢平台压从5MPa可升压到27MPa左右,温区范围和压力范围尤其适用于氢压缩机初级氢压缩储氢材料;

[0033] 3、本发明开发了系列 $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.6-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.4}$  ( $x=0.15、0.3、0.45、0.6$ ) 储氢材料,获得最优成分配方和工程化制备技术;例如,在298K, $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.0}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}$ 合金吸氢平台压7.82MPa,质量储氢密度为1.79wt.%,体积储氢密度为115.53kg/m<sup>3</sup>,平台斜率0.31,363K放氢平台压27.21MPa,百公斤级批量制备的储供氢材料批次间储氢容量偏差2.62%,成本40.42元/kg;满足初级压缩机用储氢材料示范工程和实际应用需求。

## 附图说明

[0034] 图1为本发明实施例1-4中 $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.6-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.4}$ 合金在298K,308K和318K温度下的PCT吸/放氢曲线图,其中,x分别为0.15(图1a)、0.3(图1b)、0.45(图1c)和0.6(图1d)。

[0035] 图2为 $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.0}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}$ 合金在298~363K温度下的(a)PCT吸/放氢曲线和(b)平台压力随温度变化的曲线图。

[0036] 图3为 $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.0}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}$ 储氢合金的Van' t Hoff图,其中,(a)吸氢,(b)放氢。

[0037] 图4为 $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.0}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}$ 合金的RMC曲线图。

[0038] 图5为不同批次的 $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.0}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}$ 合金的PCT吸/放氢曲线图。

## 具体实施方式

[0039] 下面将结合本发明的实施例及说明书附图,对本发明具体实施方式中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施方式,都属于本发明保护的范围。

[0040] 实施例1

[0041] 实施例1提供了一种Ti-Cr-Mn基储氢合金,通式为 $(\text{TiZr})_{1+k}\text{Cr}_{2-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y$ ,其中,k

$=0.02, y=0.4$ 时,即,储氢合金的通式为 $Ti_{0.92}Zr_{0.1}Cr_{1.6-x}Mn_xFe_{0.4}$ 时, $x$ 分别为0.15、0.3、0.45和0.6。

[0042] 该Ti-Cr-Mn基储氢合金的制备方法、活化及吸氢-放氢性能测试如下。

[0043] (1)合金制备

[0044] 将纯度高于99.5wt%的原料按照比例称量好放入电弧熔炼中,将熔炼炉腔用高纯氩气(99.99%)清洗三遍,随后抽真空2小时,再次充入一定量高纯氩气(99.99%)保护,合金经过翻身熔炼4~5遍以确保成分的均匀性;得到的铸态合金经过砂纸打磨去掉表面氧化层,经无水酒精清洗后放入氩气气氛保护的手套箱( $H_2O < 3ppm, O_2 < 5ppm$ )中,破碎成粉并过200目筛子,取筛下物。

[0045] (2)储氢合金的活化及吸氢-放氢性能测试

[0046] 使用日本Suzuki Shokang公司生产的PCT测试仪对上述储氢合金样品进行活化并测试其吸氢-放氢性能。在合金活化前,需将块体样品机械粉碎成大于等于200目细小的颗粒,是使合金暴露出较大的新鲜表面,以利于储氢合金与氢气的反应,将2g储氢合金粉体装入PCT测试仪样品室。

[0047] 样品活化是将粉碎后储氢合金粉体加热到400金高温抽真空4h,以去除储氢合金表面附着的水分和放氢后储氢合金中残余的氢,然后在常温下向系统中充入9MPa氢气(纯度99.999%)进行吸氢活化,使储氢合金样品与氢气反应,待样品吸氢饱和后,对系统抽真空30min,使储氢合金完全放氢,从而完成一个吸氢-放氢过程,为了确保储氢合金完全活化,该吸氢-放氢过程重复2遍以上,使储氢合金完全活化,在不同温度下对其进行压力-浓度-温度(P-C-T)曲线测试,研究储氢合金的吸热-放热力学和动力学性能。

[0048] 图1示出了实施例1中 $Ti_{0.92}Zr_{0.1}Cr_{1.6-x}Mn_xFe_{0.4}$  ( $x=0.15, 0.3, 0.45, 0.6$ )储氢合金在298K、308K和318K温度下的吸放氢PCT曲线测试结果。

[0049] 由图1可知,储氢合金中,Mn部分替代Cr,随着Mn原子数(含量)的升高,储氢合金的吸放氢平台压升高,当Mn原子数从0.15(图1a)增加到0.6(图1d)时,储氢合金在298K吸氢平台压从4.32MPa明显升高到7.82MPa,同时放氢平台压从3.21MPa升高到6.67MPa,归因于Mn(原子半径:127pm,共价半径:117pm)比Cr(原子半径128pm,共价半径:118pm)半径小,晶胞体积缩减有关。当Mn原子数为0.6时,吸氢温度从298K升高到318K,吸氢压力从7.82MPa升高到12.59MPa,放氢平台压从6.67MPa升高到10.57MPa。在298K-318K温度范围,Mn化学计量从0.15增加到0.6,最大储氢容量(储氢容量即质量储氢密度)和可逆储氢容量没有明显变化。298K时,Mn化学计量为0.6时最大储氢容量为1.79wt.%。由此可见,Mn含量对储氢容量无明显作用,主要是调控材料平台压和活化性能。。

[0050] 表1列出了 $Ti_{0.92}Zr_{0.1}Cr_{1.6-x}Mn_xFe_{0.4}$  ( $x=0.15, 0.3, 0.45, 0.6$ )合金的动力学性能参数。 $H_f$ 为滞后因子, $H_f = \ln(P_a/P_d)$ ,  $P_a$ 为吸氢平台压力,  $P_d$ 为放氢平台压力,较大的滞后因子导致能量的损耗,损耗的能量用来克服氢吸收和解吸过程中的微应变; $S_f$ 为斜率因子 $S_f = \ln(P_2/P_1)$ ,  $P_1$ 为平台左端点压力,  $P_2$ 为平台右端点压力; $H_{Max}$ 为最大吸氢量,  $H_{Re}$ 为可逆吸氢量。

[0051] 表1 $Ti_{0.92}Zr_{0.1}Cr_{1.6-x}Mn_xFe_{0.4}$  ( $x=0.15, 0.3, 0.45, 0.6$ )储氢合金的动力学性能参数



Alloys (合金)	P <sub>a</sub> (MPa)			P <sub>d</sub> (MPa)			H <sub>Max</sub> (wt.%)	H <sub>Re</sub> (wt.%)	H <sub>f</sub>	S <sub>f</sub>
	298K	308K	318K	298K	308K	318K	298K	298K	298K	298K
[0052] x=0.15	4.32	5.47	7.11	3.21	4.40	6.04	1.80	1.13	0.11	0.48
x=0.30	4.73	5.98	7.98	4.16	5.80	7.85	1.80	1.13	0.13	0.35
x=0.45	5.45	7.60	8.67	5.30	6.79	8.80	1.80	1.13	0.15	0.34
x=0.60	7.82	10.20	12.59	6.67	8.27	10.57	1.79	1.12	0.16	0.31

[0053] 由表1可知,298K时,四种合金的斜率因子 $S_f$ 随着合金中Mn含量的增大由0.48依次下降,且斜率因子 $S_f$ 均小于0.5。 $Ti_{0.92}Zr_{0.1}Cr_{1.0}Mn_{0.6}Fe_{0.4}$ 合金的滞后因子和斜率因子分别为0.16和0.31。斜率因子越小,这些间隙位置(间隙位置指金属化学物间原子间间隙)的氢键结合能力的差异越小,促进氢气的释放。结合合金PCT曲线(图1)和表1可以看出,合金吸放氢平台的滞后( $H_f$ )都非常小,在Ti-Zr-Cr-Mn-Fe合金中,随着Mn含量增加,平台滞后因子从0.11依次升高,但平台滞后因子 $H_f$ 均小于0.2。因此, $Ti_{0.92}Zr_{0.1}Cr_{1.0}Mn_{0.6}Fe_{0.4}$ 合金具有优良的综合性能。

[0054] 图2示出了 $Ti_{0.92}Zr_{0.1}Cr_{1.0}Mn_{0.6}Fe_{0.4}$ 合金在298~363K温度下合金的(a)PCT曲线和(b)平台压力随温度变化的曲线。

[0055] 由图2可知,随着工作温度的升高, $Ti_{0.92}Zr_{0.1}Cr_{1.0}Mn_{0.6}Fe_{0.4}$ 合金的平台压力单调增加,储氢容量逐渐减小。 $Ti_{0.92}Zr_{0.1}Cr_{1.0}Mn_{0.6}Fe_{0.4}$ 合金在298、308、318、353和363K时的对应的放氢平台压力分别为6.67MPa、8.27MPa、10.57MPa、22.05MPa和27.21MPa;储氢容量(质量储氢密度)分别为:1.77wt%、1.74wt%、1.69wt%、1.61wt%和1.54wt%。在298、308、318、353和363K时的对应的吸氢平台压力分别为7.82MPa、10.20MPa、12.59MPa、23.09MPa和29.19MPa。

[0056] 图3示出了 $Ti_{0.92}Zr_{0.1}Cr_{1.0}Mn_{0.6}Fe_{0.4}$ 储氢合金的Van't Hoff图,其中,(a)为吸氢;(b)为放氢。

[0057] 本发明中,储氢材料吸氢-放氢平衡压力与温度的关系符合Van't Hoff方程: $R \ln PH_2 = \Delta H_0/T - \Delta S_0$ ,其中, $PH_2$ 表示氢平衡压力, $\Delta S_0$ 表示熵变,R为摩尔气体常数8.314J/(mol·K), $\Delta H_0$ 氢化物生成焓是表征氢化物稳定性的一个重要参数;合金的van't Hoff曲线根据合金在不同温度的吸氢平台压力而得到,吸放氢反应焓变值和熵变值如表2所示。

[0058] 由表2可知,随锰含量增加,氢化物的焓变和熵变均呈单调下降,表明氢化物稳定性降低。锰原子数由0.15增加至0.6,放氢焓变 $\Delta Hd$ 由25.06kJ/mol降至19.50kJ/mol,熵变 $\Delta Sd$ 由112.8kJ/mol.K降至100.12kJ/mol.K。 $Ti_{0.92}Zr_{0.1}Cr_{1.0}Mn_{0.6}Fe_{0.4}$ 合金的氢化物吸收焓变和熵变分别为17.30kJ/mol和94.64J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>,表明形成有序的氢化物相结构,从能量效率的角度可满足实际应用要求。

[0059] 表2 $Ti_{0.92}Zr_{0.1}Cr_{1.6-x}Mn_xFe_{0.4}$ (x=0.15,0.3,0.45,0.6)储氢合金的热力学性能

组分	$\Delta H_a$ (kJ/mol)	$\Delta S_a$ (J/mol·K)	$\Delta H_d$ (kJ/mol)	$\Delta S_d$ (kJ/mol·K)
x=0.15	20.7	101.38	25.06	112.8
x=0.30	19.76	97.49	23.3	109.5
x=0.45	18.94	96.68	20.1	100.3
x=0.60	17.3	94.64	19.5	100.12

[0061] 图4和图5分别示出了 $Ti_{0.92}Zr_{0.1}Cr_{1.0}Mn_{0.6}Fe_{0.4}$ 储氢合金的RMC曲线和不同批次的 $Ti_{0.92}Zr_{0.1}Cr_{1.0}Mn_{0.6}Fe_{0.4}$ 储氢合金的PCT曲线。由图4可知,合金吸氢速度非常快,在298K下168s可吸氢饱和,合金都有优异的吸氢动力学性能,储氢容量达1.794wt%。由图5可知,5批次 $Ti_{0.92}Zr_{0.1}Cr_{1.0}Mn_{0.6}Fe_{0.4}$ 储氢合金的最大储氢容量分别为1.750wt%、1.794wt%、1.778wt%、1.797wt%和1.762wt%,不同批次贮氢容量的最大偏差为2.62%,小于3%的考核指标。按2019年原材料价格进行核算,由Ti、Zr、Cr、Mn和Fe原材料单价进一步计算可知 $Ti_{0.92}Zr_{0.1}Cr_{1.0}Mn_{0.6}Fe_{0.4}$ 合金的价格为40.42元/公斤,具有显著价格优势。

[0062] 综上所述,本发明研制的Ti-Cr-Mn基储氢合金,具有低成本和平台压可控的特点,满足基于我国资源优势的高密度储氢材料和氢压缩材料的实际应用需求,即,满足加氢站用初级氢压缩机的需要。

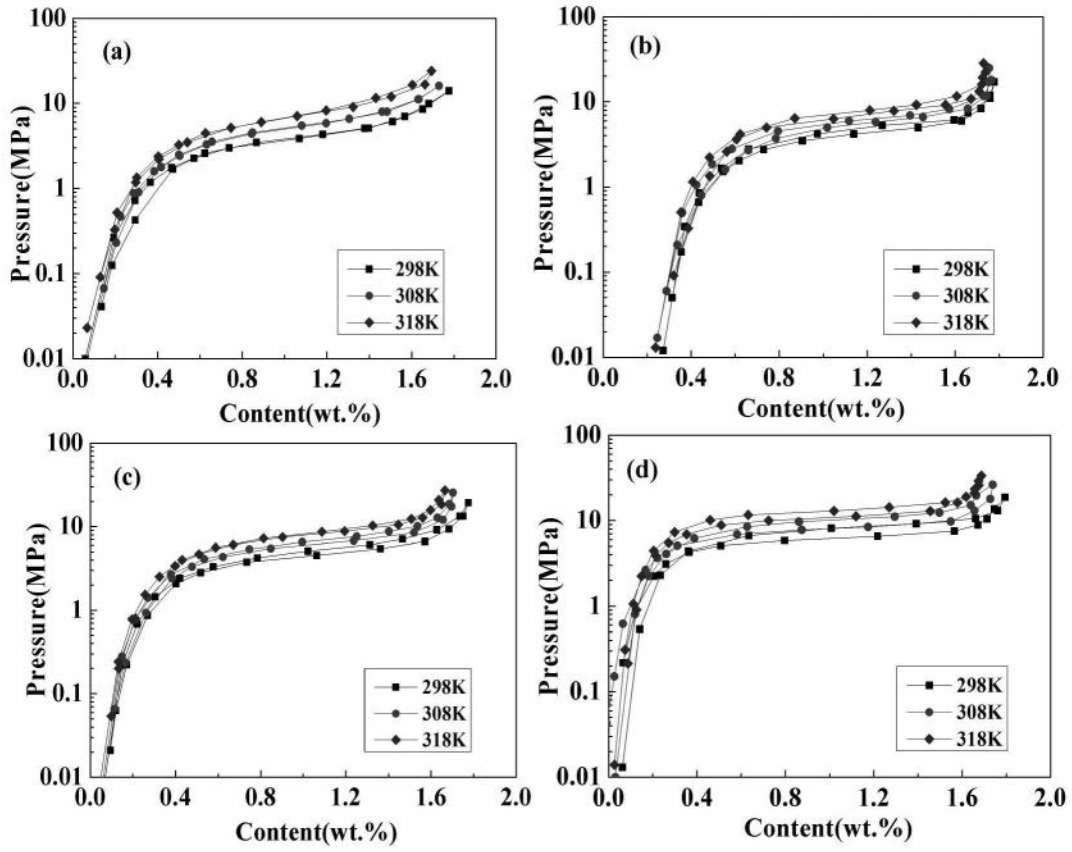


图1

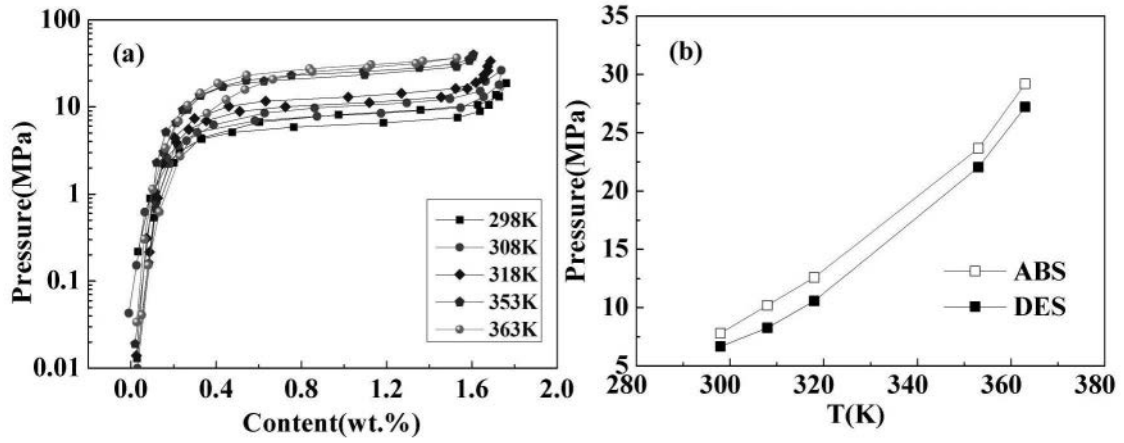


图2

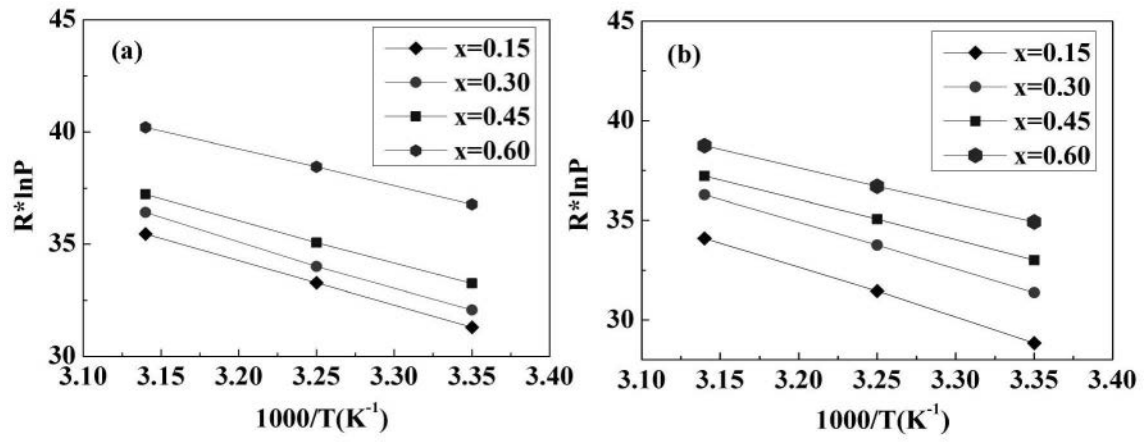


图3

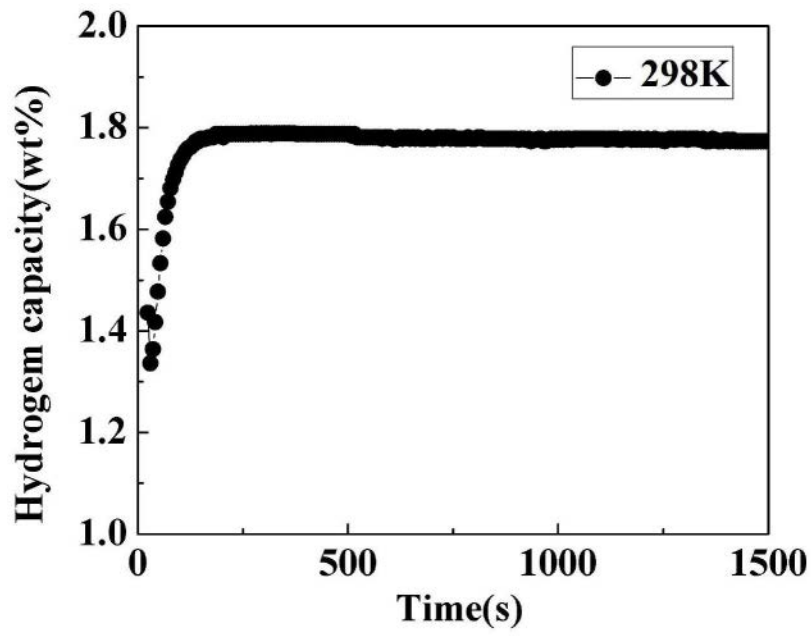


图4

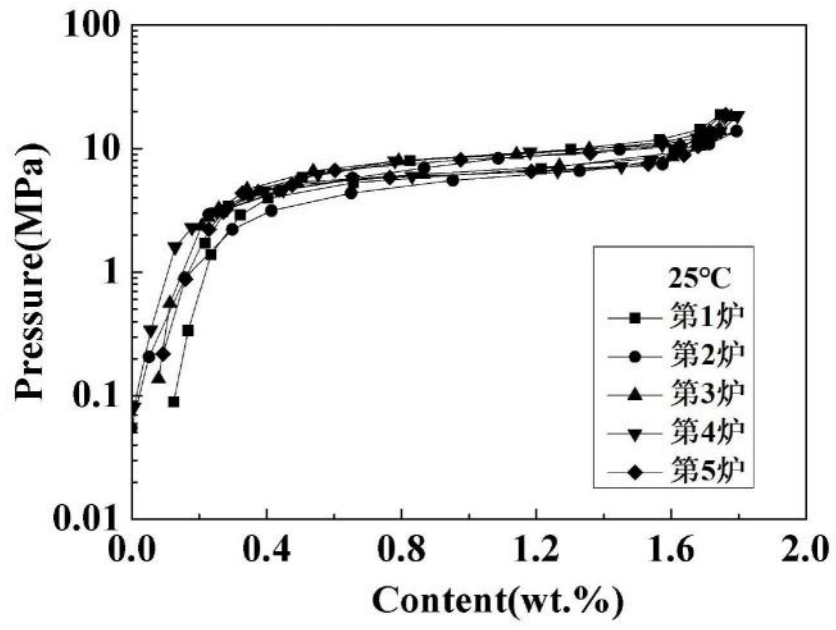


图5