

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1001123

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1001123

51 Int.Cl.⁶
C23F1/12, C01B3/00

22 Ingediend: 01.09.95

41 Ingeschreven:
04.03.97

47 Dagtekening:
04.03.97

45 Uitgegeven:
01.05.97 I.E. 97/05

73 Octrooihouder(s):
Stichting Energieonderzoek Centrum Nederland
te Petten.

72 Uitvinder(s):
Esther Lucia Johanna Vercammen te Utrecht

74 Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

54 Werkwijze voor het activeren van waterstofabsorberende legeringen.

57 Werkwijze voor het activeren van een ijzer-titaanlegering. Het verwijderen van oxiden wordt uitgevoerd door behandeling met een halogeenvverbinding die bij voorkeur koolstof omvat. Daarbij wordt de halogeenvverbinding zodanig gekozen dat het ontstane halogenide vluchtig is onder de gebruikte reactieomstandigheden. Koolstof fungeert als zuurstofacceptor, die in staat is de zuurstof afkomstig van het metaaloxide op te nemen. Het vluchtige metaalhalogenide wordt vervolgens afgevoerd, zodat een van oxiden ontdaan oppervlak ontstaat. Een voorbeeld van een dergelijke halogeenvverbinding is tetrachloorkoolstof.

Werkwijze voor het activeren van waterstofabsorberende legeringen.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het activeren van oppervlakteoxide van een ijzer-titaan, lanthaan-nikkel of magnesium-nikkel legering, omvattende het omzetten van de metaaloxiden in metaalhalogeniden door het blootstellen aan een halogeenverbinding

In het algemeen gebruikt men voor de opslag van waterstof legeringen waarin een minder edel metaal met een meer edel metaal aanwezig is. Voorbeelden zijn lanthaan-nikkel, nikkel-magnesium en titaan-ijzer. Bij blootstellen aan atmosferische lucht reageert het legeringsoppervlak tot de overeenkomstige metaaloxiden. Daardoor wordt het opname- en afgiftevermogen van waterstof in het metaal aanzienlijk beperkt of zelfs onmogelijk gemaakt, zodat verwijdering van het metaaloxide noodzakelijk is.

Het oxide van het meer edele metaal kan in het algemeen door behandeling met waterstof bij enigermate verhoogde temperatuur worden gereduceerd. Het oxide van het minder edele metaal reageert echter niet met waterstof, ook niet bij sterk verhoogde temperaturen. Waterstof wordt als waterstofatomen in de legering opgenomen. Hierdoor is dissociatie van gasvormige moleculaire waterstof vereist voor absorptie in de legering. Nu is het mogelijk dat bij thermische behandeling het oxide van de minder edele component van de legering zich als een driedimensionaal oxide op het oppervlak van de legering afscheidt en wel zodanig dat het oppervlak van de legering niet volledig door het oxide is bedekt. In dat geval kan dissociatie van waterstof op die delen van het oppervlak waar het meer edele metaal aanwezig is optreden. Migratie door de oppervlaktelaag naar de onderliggende legering leidt dan tot opnemen van (grote hoeveelheden) waterstof. Het verwijderen of onschadelijk maken van oxiden wordt met 'activeren' aangeduid.

Volgens de stand der techniek activeert men waterstof absorberende legeringen en in het bijzonder titaan-ijzer legeringen door thermische behandeling bij 400 tot 500°C in waterstof van verhoogde druk. Bij de genoemde temperaturen is een waterstofdruk van 10 bar gebruikelijk. Men past een dergelijke hoge druk toe om het thermodynamische evenwicht naar de kant van het gereduceerde metaal te ver-

schuiven. In het algemeen voert men een dergelijke behandeling in een aantal cycli uit. Hierbij begint men met een behandeling bij 400 tot 500°C in waterstof van 10 bar; vervolgens pompt men bij de verhoogde temperatuur de waterstof af tot een vacuüm van bijvoorbeeld 1 Pascal en koelt af naar kamertemperatuur, waarna men waterstof tot een druk van bijvoorbeeld 50 bar toelaat. Hierna verlaagt men de waterstofdruk weer tot 1 Pascal en voert de temperatuur op tot 400-500°C, waarna men waterstof bij een druk van 10 bar toelaat. Deze cyclus wordt tien tot dertig maal herhaald voordat men een maximale absorptie van waterstof vaststelt (J.J.Reilly, R.H.Wiswall, Inorganic Chemistry 13 (1974)218-222) en duurt enkele weken. Bij de behandeling bij hoge temperatuur scheidt zich waarschijnlijk het oxyde van het onedele metaal af als een lager oxide dat goed hecht op het metaal- of legeringsoppervlak. Bij lagere temperatuur wordt het oxide door nooit volledig te verwijderen resterende waterdamp gereoxideerd, waardoor de hechting op het legeringsoppervlak verdwijnt en het oppervlak van het meer edele metaal vrijkomt. De migratie van de waterstof door de meer edele metaallaag aan het oppervlak wordt bevorderd door de hoge waterstofdruk.

Het activeren door een thermische voorbehandeling in waterstof is echter lastig te controleren. De mate waarin het legeringsoppervlak bij blootstellen aan atmosferische lucht oxideert, varieert sterk en daarmee de mate waarin het legeringsoppervlak door het oxide van de minder edele component wordt bedekt. In het algemeen is activeren door thermische behandeling in waterstof dan ook minder geschikt.

Bij het opnemen en afstaan van waterstof expandeert en krimpt het kristalrooster van de legering. Dit leidt tot desintegratie van de legeringsdeeltjes, waardoor een betrekkelijk fijn poeder ontstaat (van Mal, dissertatie Delft, 1976). Hierbij wordt vers legeringsoppervlak geëxposeerd, waardoor de absorptie van waterstof sneller verloopt. Dit is een van de redenen dat blootstellen bij kamertemperatuur aan waterstof van hoge druk de activering van de legering bevordert. Bij de hoge druk vallen de legeringsdeeltjes uiteen en wordt schoon legeringsoppervlak gevormd. Om de activering van moleculaire waterstof te bevorderen, voegt men palladium aan de legering toe. Palladium is reeds bij kamertemperatuur met waterstof te reduceren, waardoor reeds bij lage temperatuur centra aan het oppervlak

ontstaan die waterstof kunnen dissociëren. Ook nikkel kan men, zij het bij wat hogere temperatuur dan palladium, met waterstof reduceren. Om de afscheiding van onedele oxiden als driedimensionale oxide-deeltjes te bevorderen, voegt men wel onedele componenten, zoals

5 vanadium of mangaan, aan de legering toe. Van de elementaire reacties die bij dergelijke meer ingewikkelde legeringen optreden, is evenwel niet veel bekend.

Uiteenvallen van de legering tot deeltjes van enkele μm 's of minder is gebruikelijk. De hierdoor teweeggebrachte activering is

10 hierboven genoemd. De oppervlakte-volume verhouding van de legerings-deeltjes neemt daardoor echter toe en daarmee de mate van oxidatie bij blootstellen aan atmosferische lucht. In het algemeen zal men daarom kleinere legeringsdeeltjes niet meer door een thermische behandeling in een waterstofstroom kunnen activeren.

15 Wegens de slecht controleerbare activering volgens de stand van de techniek is voorgesteld (X.-L.Wang en S.Suda, Journal of Alloys and Compounds 194 (1993) 73-76) het oppervlak van legeringen van minder en meer edele metalen en in het bijzonder lanthaan-nikkel legeringen te behandelen met fluorbevattende waterige oplossingen.

20 Volgens deze publicatie wordt het oppervlak van lanthaan-nikkel legeringen behandeld met waterige oplossingen van een fluoride zout. Volgens deze publikatie scheidt zich dan een continue laag lanthaan-fluoride af op het oppervlak van de legering. Deze fluoride laag zou transparant zijn voor moleculaire waterstof, die vervolgens op het

25 onderliggende, zuivere nikkeloppervlak dissocieert en door de nikkel-laag naar de onderliggende legering migreert. Een voordeel van de continue lanthaanfluoride laag zou zijn dat deze laag oxidatie van het legeringsoppervlak voorkomt. Aan de lucht reageert de fluoride-laag geleidelijk weer met water tot lanthaanoxide, dat niet doorlaat-

30 baar is voor moleculaire waterstof, waardoor het vermogen waterstof op te nemen, bij blootstellen aan waterdamp geleidelijk weer verloren gaat. Voor titaan-ijzer legeringen, die gunstiger eigenschappen qua waterstofabsorptie vertonen, werkt de reactie van het titaanoxide aan het oppervlak tot fluoride echter minder goed wegens de geringere

35 stabiliteit en de oplosbaarheid van het titaanfluoride.

Door de aanwezigheid van water blijft het gevaar van oxideren bestaan indien dit water niet volledig verwijderd wordt.

Men heeft eveneens voorgesteld (H.Imamura, T.Takahashi, R.Gal-

leguillos, S.Tsuchiya, Journal of the Less-Common Metals 89 (1983) 251-256) het oppervlak van legeringen te behandelen met organische verbindingen. Beschreven wordt dat door een hoge electronenaffiniteit van de organische verbinding waterstof wordt geactiveerd en door de
 5 oppervlaktelaag kan penetreren. Behandeling van het oppervlak van een magnesium-nikkel legering met tetracyaanetheen of ftalonitril leidt tot een versnelde opneming van waterstof bij relatief lage temperaturen. Een bezwaar van deze activeringsprocedure is echter dat het oppervlak door de organische moleculen of de ontledingsproducten
 10 gedeeltelijk bedekt blijft, waardoor de desorptie van waterstof trager verloopt. Ook is deze werkwijze niet toepasbaar voor titaan-ijzerlegeringen.

Doel van de uitvinding is derhalve een meer universele activeringsprocedure voor waterstofabsorberende legeringen en in het bijzonder voor ijzer-titaanlegeringen, die bij niet te hoge temperaturen
 15 vlot en goed reproduceerbaar is uit te voeren.

Bovendien dient het mogelijk te zijn bij niet te hoge druk waterstof in de legering op te nemen resp. daarvan te onttrekken.

Dit doel wordt bij een hierboven beschreven werkwijze verwezen-
 20 lijkt doordat men de halogeenverbinding zodanig kiest, dat het metaalhalogenide omvat een tenminste bij verhoogde temperatuur tussen 100°C en 700°C dampvormige verbinding, welke van het metaaloppervlak verwijderd wordt, en waarbij een zuurstofacceptor toegevoegd wordt, die in staat is de zuurstof afkomstig van het metaaloxide op te nemen.
 25 In tegenstelling tot de hiervoor beschreven werkwijze waarbij een voor moleculaire waterstof transparante fluoridelaag gevormd wordt, wordt thans de halogenidelaag verwijderd. Dit is op eenvoudige wijze en zonder resten mogelijk doordat deze halogenidelaag gemakkelijk verdampt. Talrijke halogeenverbindingen zijn voorstelbaar die
 30 toepasbaar zijn. Als voorbeeld worden chloriden genoemd omdat bijvoorbeeld zowel ijzerchloride als titaanchloride bij verhoudingsgewijs lage temperatuur vluchtig zijn en 'wegkoken'. Bij een dergelijke werkwijze is het niet noodzakelijk een waterige oplossing toe te passen, zodat het probleem met resterend water resp. waterdamp niet
 35 aanwezig is.

De bij de omzetting van metaaloxide naar metaalhalogenide vrijkomende zuurstof dient vanzelfsprekend niet aan de onder de oxidelaag liggende niet geoxideerde legering gebonden te worden. Daarom is het

noodzakelijk dat bovendien een zuurstofacceptor toegevoegd wordt, die in staat is de zuurstof afkomstig van het metaaloxide op te neen. Een voorbeeld daarvan is een koolstofbevattende verbinding. Het blootstellen aan deze koolstof bevattende verbinding kan zowel vóór het
 5 blootstellen aan de halogeenvverbinding plaatsvinden als gelijktijdig. Aan koolstof wordt de voorkeur gegeven omdat bij verbinding met zuurstof een gasvormig produkt (CO of CO_2) ontstaat dat gemakkelijk van het metaaloppervlak kan desorberen.

Het is mogelijk afzonderlijk kool op het oppervlak aan te brengen en de halogeenvverbinding afzonderlijk toe te voeren. Het is ook
 10 mogelijk beide atoomsoorten tot een molecuul te combineren.

Indien een chloor bevattende halogeenvverbinding toegepast wordt, bevat de koolstof en halogeenv bevattende verbinding bij voorkeur tetrachloorkoolstof.

15 Hierbij is het mogelijk het geoxideerde legeringsoppervlak bij verhoogde temperatuur bloot te stellen aan geschikte gasmoleculen die koolstof en halogenen bevatten, of deze moleculen eerst bij lagere temperatuur op het oppervlakte te adsorberen en vervolgens de temperatuur zodanig te verhogen dat de reactie plaatsvindt.

20 Volgens een verdere uitvoering van de uitvinding is de halogeenv (koolstof)verbinding bij verlaagde temperatuur vloeibaar en reageert verhoudingsgewijs traag met de metaaloxiden. Daardoor is het mogelijk deze verbinding in de legering op te nemen in vloeibare toestand en door het vervolgens verhogen van de temperatuur wordt enerzijds de
 25 reactiesnelheid verhoogd en worden anderzijds de omstandigheden verwezenlijkt waarbij de metaalhalogeniden vluchtig zijn en eenvoudig kunnen worden verwijderd. Zonder de omvang van de uitvinding te beperken, wordt verondersteld dat het thermodynamisch evenwicht door de stabiliteit van het metaalchloride in de gewenste richting verschoven
 30 wordt. In het algemeen verloopt de reductie van de oppervlakteoxiden bij een temperatuur van 300 tot 500°C terwijl de vervluchtiging van de gevormde chloriden temperaturen van 100 tot 700°C vergt.

De uitvinding zal hieronder nader aan de hand van een uitvoeringsvoorbeeld verduidelijkt worden.

35

Voorbeeld:

1 gram titaan-ijzer met een deeltjesgrootte liggend tussen 500 en 850 micron voorzien van een oxidelaag aan het oppervlak werd

geplaatst in een reactor. De reactor werd in een inerte gasstroom verwarmd tot 350°C met een opwarmsnelheid van 300°C/uur.

Bij deze temperatuur werd 20 ml gasvormig tetrachloorkoolstof via een septum in de reactor geïnjecteerd waarna gedurende 15 minuten
5 een inert gas door de reactor heen werd geleid.

Vervolgens werd de reactor verwarmd tot 500°C met een opwarm snelheid van 300°C/uur in een 10 vol.% waterstof in argon stroom en gedurende 1 uur op deze temperatuur gehouden.

Daarna werd de reactor bij de hierboven genoemde temperatuur
10 geëvacueerd tot een vacuüm van 10^{-5} mbar en gedurende één uur op deze temperatuur en druk gehouden.

Dat de hierboven beschreven werkwijze doelmatig was, bleek bij
15 het vervolgens onderwerpen aan een waterstofdruk van 1 bar bij een reaktietemperatuur van 258 K. Binnen 24 uur werd een opname van waterstof in de metaallegering waargenomen, die overeenkomt met het theoretische maximum.

Hoewel hierboven wordt uitgegaan van de veronderstelling dat
20 zowel het ijzeroxide als het titaanoxide met de halogeenverbinding reageert tot de betreffende vluchtige halogeniden, dient begrepen te worden dat het goed mogelijk is, dat slechts één van de twee metalen op deze wijze reageert en dat het andere metaaloxide op een andere in de stand der techniek bekende wijze verwijderd of onschadelijk ge-
25 maakt wordt. Met name in dit geval kan in plaats van een chloor bevattende halogeenverbinding broom, jodium of fluor bevattende verbinding toegepast worden.

Hoewel de uitvinding hierboven aan de hand van een voorkeurs- uitvoering beschreven is, dient begrepen te worden dat talrijke wij-
30 zigingen kunnen worden aangebracht die zowel de omstandigheden waaronder de legering geactiveerd wordt als de daarvoor gebruikte verbindingen omvatten.

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor het activeren van oppervlakteoxide van een ijzer-titaan, lanthaan-nikkel of magnesium-nikkel legering, omvatten-
5 de het omzetten van de metaaloxiden in metaalhalogeniden door het blootstellen aan een halogeenverbinding, met het kenmerk, dat men de halogeenverbinding zodanig kiest, dat het metaalhalogenide omvat een tenminste bij verhoogde temperatuur tussen 100°C en 700°C dampvormige
10 verbinding, welke van het metaaloppervlak verwijderd wordt, en waarbij een zuurstofacceptor toegevoegd wordt, die in staat is de zuurstof afkomstig van het metaaloxide op te nemen.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de halogeenverbinding chloor omvat.

3. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij
15 de reductor een koolstof bevattende verbinding omvat.

4. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies in combinatie met conclusie 3, waarbij de halogeenverbinding koolstof bevat.

5. Werkwijze volgens conclusie 4, waarbij de koolstof/halogeenverbinding tetrachloorkoolstof omvat.

20 6. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij men het omzetten bij een temperatuur tot 500°C uitvoert.

7. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij men de halogeenverbinding een in hoofdzaak vloeibare toestand in de metaallegering adsorbeert bij een verhoudingsgewijs lage temperatuur
25 en vervolgens de temperatuur van de halogeenverbinding bevattende legering verhoogt.

**SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE**

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde N.O. 39449 TM
Nederlandse aanvraag nr. 1001123	Indieningsdatum 1 september 1995
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) STICHTING ENERGIEONDERZOEK CENTRUM NEDERLAND	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type --	Door de instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 26362 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale classificatie (IPC) Int. Cl. ⁶ : C 01 B 3/00	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int. Cl. ⁶	C 01 B
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1001123

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 C01B3/00

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 6 C01B

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 096 (C-484), 29 Maart 1988 & JP,A,62 228443 (SANTOKU KINZOKU KOGYO KK), 7 Oktober 1987, zie samenvatting ---	1,3,4
A	JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, deel 194, 1993, LAUSANNE CH, bladzijden 73-76, XP002001378 X. L. WANG ET AL. : "Surface study of chemically treated LaNi _{4.7} Al _{0.3} alloy" in de aanvraag genoemd zie het gehele document --- -/-	1

☒ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☐ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- *A* document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- *E* eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- *L* document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- *O* document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
- *P* document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

- *T* later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt
- *X* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten
- *Y* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt
- *Z* document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

29 April 1996

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

- 5 JUNI 1996

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Van der Poel, W

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1001123

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN		
Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9417 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 94-141192 XP002001814 & JP,A,06 088 150 (CHUO DENKI KOGYO KK) , 29 Maart 1994 zie samenvatting ---	1,2
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8749 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E37, AN 87-344133 XP002001367 & JP,A,62 246 804 (SEKISUI CHEM IND KK) , 28 Oktober 1987 zie samenvatting ---	1,3,4
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9227 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 92-223310 XP002001379 & JP,A,04 149 001 (SANYO ELECTRIC CO) , 22 Mei 1992 zie samenvatting ---	1-5
A	JOURNAL OF THE LESS-COMMON METALS, deel 89, 1983, LAUSANNE CH, bladzijden 251-256, XP002001812 H. IMAMURA ET AL. : "Hydrogen absorption in modified intermetallic compound systems" in de aanvraag genoemd zie het gehele document ---	1
A	JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, deel 115, 1986, LAUSANNE CH, bladzijden 235-241, XP002001813 P. RAJ ET AL.: "On the acid hydriding and activation of FeTi" zie bladzijde 237, alinea 1 -----	1,2