

氮化熱處理對 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 儲氫合金微結構及吸放氫性質之影響研究

Nitriding Effects on Microstructure and Hydrogen-absorbing of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ Alloys

計畫編號：NSC 88-2216-E-007-050

執行期限：87 年 8 月 1 日至 88 年 7 月 31 日

主持人：陳瑞凱副教授 國立清華大學材料科學中心

一、摘要

本計劃以 Al 元素置換部分 Ni 元素形成 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($0 \leq X \leq 0.5$) 系列的儲氫合金，探討 Al 元素的置換對 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金的結構與吸氫性能上的影響。Al 置換合金的鑄造微結構有細化作用。真空均質化處理對合金的微結構沒有改變。均質化後 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金為 CaCu_5 晶體結構；Al 的置換使其晶格產生非等向性膨脹。 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金的氫化物的晶格常數不隨 Al 元素的置換量而變。隨 Al 置換量的增加， $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金平台區的吸放氫平衡壓下降達 30-45 倍。動態吸氫顯示[1]，Al 元素置換可加速 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金中的氫擴散；當 Al 含量在 ($0 \leq X \leq 0.1$) 時為表面滲透機制控制；當含量在 ($0.2 \leq X \leq 0.5$) 時，由擴散機制控制。多次充放氫後(300 次及 600 次)，其吸氫能力降低，尤其是 Al 置換量較多者。滲氫熱處理實驗，發現在極短的時間內取出者，已幾乎喪失吸氫能力，可能與形成的氮化層阻止氫的擴散有關，是值得進一步研究的一個主題。

關鍵詞：儲氫合金、微結構、滲氫熱處理

Abstract

We have obtained a series of hydrogen absorption characterization data for $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ alloys. We have also shown here the kinetics for hydrogen absorption process in this kind of alloys. Al addition to the LaNi_5 alloy tremendously lowers the absorbing pressure of this alloy, so does the nitriding treatment of the alloy. For samples without hydrogen absorption lattice parameters change as the amount of Al addition alters. On the other hand, lattice parameters of the hydrided samples do not change with the amount of the Al addition. Although the nitriding effect for the alloy is not what was expected, the kinetics for hydrogen absorption has been studied. As checked with the kinetic model of Martin et al. [1], experiments show that when X, the amount of Al addition, is ≤ 0.1 , the dominating factor for absorption is surface penetration mechanism. When $0.2 \leq X \leq 0.5$, the mechanism is diffusion control.

Keywords: hydrogen storage, microstructure, nitriding

二、計劃緣由與目的

1960 年代後期美國 Brookhaven 國家實驗室及荷蘭 Philips 實驗室分別發現了 Mg_2Ni 系合金及 SmCo_5 系合金的吸氫特性[2]，隨後研究者亦發現 LaNi_5 系合金在常溫下有良好的可逆吸放氫性能[3]，引起各界極大關注；日本於 1970 年代以後，企業及研究機構亦陸續投入儲氫合金的開發及生產[4]。

LaNi_5 是一個性能優越的儲氫合金，具有易活化、吸放氫易操作、吸放氫遲滯小、儲氫能力強的優點[5]；但 LaNi_5 合金的氫平衡壓較高，此可藉由較大的 Al 原子置換一部份的 Ni 原子，使合金的晶格空隙變大，降低氫化物的解離壓[6]。本計劃乃以電弧熔煉一系列鋁含量的 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($0 \leq X \leq 0.5$) 儲氫合金，探討鋁置換量對此合金的微結構、晶格常數、吸放氫能力、多次吸放氫性能及滲氫的影響。

三、實驗方法

(一) 合金製備

本研究的 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金，其 X 置換值分別為 0.1、0.2、0.3、0.4 及 0.5。將純 La、Ni 及 Al 塊材以使用真空電弧爐(Vacuum Arc Melter)熔煉成合金。

(二) 合金粉末製作

熔煉所得合金於 1100°C 真空下(2×10^{-3} torr)均質化退火 72 小時，去除合金表面氧化物及適當切割後，置入 Sieverts 型量測系統反應器於 500°C ，保持 2 小時。通入 1.96 MPa (20 kg/cm^2) 的氫氣，活化合金表面。將溫度降至室溫通入氫氣進行氫脆；重複此步驟數次，使合金充分進行吸放氫反應。

接著抽真空及升溫至 500°C 下除氫。當真空度低於 5×10^{-3} torr 時開始降溫，待反應器溫度降至室溫後，將合金粉末取出過篩。大於 150 mesh 合金粉末在保護氣氛下用粉碎機粉碎。滲氫使用氣體方式在 900°C 為之。

(三) P-C-T 壓力成分溫度曲線圖之量測

此為儲氫合金吸氫量及平衡壓性質的量測。氫脆後合金置於 Sieverts 系統的反應器。抽至高真空後，升溫至 500°C ，通入 3.43 MPa 氫氣，保持兩

小時。重複此步驟一次後降至室溫，完成活化。

通入氫氣，記錄輸入壓力後，等待合金充份吸氫後而產生壓力降，至壓力穩定後，記錄平衡壓力。接著增加壓力，重複上步驟；慢慢加到 3.43 MPa (35 kg/cm²)時停止加壓。記錄各個平衡壓力及其原來的外加壓力。由外加壓力與平衡壓力的差值，進一步計算得到吸氫之 P-C-T 曲線圖。

放氫之 P-C-T 曲線圖，則由真空幫浦將一部份的氣體抽走，使氣體壓力降低，記錄此壓力及平衡後回升的壓力值可計算得放氫之 P-C-T 曲線圖。

(四) X 光繞射分析 (XRD)

以 Rigaku XRD 分析儀對合金體結構進行分析，X 光為 CuK_α特性光。利用繞射峰的位置探討 Al 置換量對晶格膨脹的影響；另一方面鑑定 Al 元素置換量的增加是否會造成其他的析出相。

(五) 光學金相觀察

合金在研磨拋光後，利用光學顯微鏡觀察合金退火前後微結構的變化。

(六) 電子微探儀觀察

利用電子微探儀(EPMA) 做成分分佈的 X 光訊號影像(X-Ray Mapping)，了解各成分原子的濃度分佈，及鑑定是否 Al 置換量的增加會造成析出物產生。

四、結果與討論

(一) 合金的鑄造微結構觀察

LaNi 合金在鑄造凝固狀態的微結構為典型的細胞狀。隨著 Al 元素的置換量的增加，合金逐漸變為樹枝狀結構，且 Al 元素含量增多則樹枝狀結構愈來愈細。X=0.1 時，二次枝間距為 42 μm；X=0.5 時，間距為 25 μm。

(二) 均質化狀態的金相觀察

經過高溫及長時間的均質化處理，合金金相並無改變，僅樹枝狀結構在外形上有稍微的鈍化。

(三) X 光繞射分析

圖 1 為 LaNi_{5-x}Al_x (0 ≤ X ≤ 0.5) 合金單質化粉末之 X 光繞射圖形。六種合金皆為 HCP 晶體結構。且 Al 元素增加，造成 LaNi_{5-x}Al_x 合金的繞射圖形向左偏移，且 Al 元素置換量愈多，繞射圖形向左偏移角度愈多。可知 Al 元素會造成 LaNi_{5-x}Al_x 合金產生晶格膨脹。根據計算，其 HCP 中 a 軸的晶格尺寸 (Å) 和 X 的關係為 $a = 5.022 + 0.043X$ 。c 軸的晶格尺寸 (Å) 和 X 的關係為 $c = 3.974 + 0.107X$ 。

從圖 1 可知，由 X=0.1 置換至 X = 0.5 時，均質化退火後並無產生第二相並保持 HCP 結構。

(四) 電子微探儀觀察

電子微探儀分別對 La、Ni、Al 三個元素進行各成分的 X 光訊號影像分析，如圖 2。La、Ni、Al 三個組成元素在 LaNi_{5-x}Al_x 合金中的分佈均勻，為均勻置換型固溶體，無產生第二相的析出物。

(五) P-C-T 壓力成分溫度曲線量測

P-C-T 曲線是由平衡壓力和氫原子相對於合金原子總數比例(H/M；H 為合金所吸收的氫原子數，M 為儲氫合金的總原子數)兩者所得到的關係圖。

圖 3 為典型之 LaNi₅ P-C-T 曲線圖。吸氫時平衡壓力約為 0.54MPa，放氫時壓力為 0.40 MPa。平台區吸氫量 (H/M) 為 0.85，放氫量 (H/M) 為 0.83，放氫量較少原因為部份氫原子和合金形成氫化物。所有試片的吸放氫特性列於表 1。Al 元素置換造成 LaNi_{5-x}Al_x 合金的吸放氫平衡壓下降，吸放氫量受到影響。吸氫平衡壓由 X=0 時的 0.54 MPa 降到 X=0.5 時的 0.018 MPa。在平台區中的吸氫量(H/M)亦為相同趨勢，由 X=0 的 0.85，降至 X=0.5 的 0.65。在放氫量方面也是減少。

由表 1 可知 X=0.3 時，遲滯效應相當小；其放氫能力相當強，可達吸氫量的 97.3%，表示 LaNi_{5-x}Al_x (0 ≤ X ≤ 0.3) 之氫化物的穩定性不高。LaNi_{4.5}Al_{0.5} 的遲滯效應最大，氫化物最穩定。

(六) 吸氫後產生氫化物的 X 光粉末繞射分析

圖 4 顯示 LaNi_{5-x}Al_x (0 ≤ X ≤ 0.5) 合金氫化物之 X 光繞射圖。LaNi₅ 的繞射圖形為原先的 LaNi₅ 結構(α相)和氫化物(β相)的混合，即(α+β)相的繞射圖形。表示 LaNi₅ 合金在充氫後的β相逐漸轉變成α相。其原因為 LaNi₅ 之吸放氫平衡壓(~0.5 MPa)超過 1 大氣壓(~0.1 MPa)，在大氣壓下平衡相是α相；充分充氫後完全變成β相，取出做 X 光繞射時會轉逐漸變為α相，但時間不足完全相變化故兩相共存。此外在 X ≥ 0.1 時，則全為β相繞射峰，此因 X ≥ 0.3 時，其吸放氫平衡壓都在 1 大氣壓以下，故在大氣下β相氫化物是穩定相。

由圖 3 的各繞射峰角度，可得知 LaNi_{5-x}Al_x 合金的氫化物繞射角度均一致。與α相的繞射峰，會隨著 Al 元素置換量的增加而向較低角度偏移的行為不同，即 LaNi_{5-x}Al_x 合金氫化物的晶格常數是定值，不隨 Al 元素置換量而變。

由此可知：Al 元素置換量在 X ≥ 0.3 時，產生了穩定的氫化物，這些穩定的氫化物在大氣中放氫的速率非常緩慢，經過適當設計包裝後，適合於

(七) 自動充放氫測試

圖 5 列出典型之 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金的動態吸氫曲線圖。從動態吸氫實驗的結果顯示： $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 合金的動態吸氫曲線和 Al 含量及合金活化過程有關。在 $0 \leq x \leq 0.1$ 時，如圖 5(a) 與 (b) 所示，吸氫步驟主要為表面滲透控制。由圖 5(c) 在 $x=0.2$ 時，剛活化完畢後，動態吸氫曲線主要為表面滲透，但是循環 300 次、600 次以後，變成為擴散機制。 $x=0.3$ 以後，由圖 5(d) 至 (e) 可知吸氫為擴散機制。

且由表 1 可知 Al 元素增加，可使 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金的吸放氫平衡壓大幅下降，影響吸氫速率。Al 置換量較多時，以擴散機制為主，吸氫速率較快；Al 置換量較少時 ($0 \leq x \leq 0.1$)，以表面滲透機制為主，吸氫速率比擴散機制緩慢。所以 Al 元素置換 Ni 元素的量增加，將使吸氫速率增快。此外 Al 元素增加會使得吸氫量減少可歸因於晶格膨脹是促使吸放氫平衡壓下降的主因。滲氫熱處理實驗，發現在極短的時間內取出者，已幾乎喪失吸氫能力，可能與形成的氫化層阻止氫的擴散有關。

五、計劃成果自評

本計畫對氫化處理的影響雖未如預期有效，但轉向對吸氫動態研究及微結構的變化探討則做了一些工作，可望整理後發表論文，同時本計畫的研究助理之一林宗賢同學也已順利完成碩士論文。

六、參考文獻

1. M. Martin, C. Gommel, C. Borkhart and E. Fromm, "Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys," J. Alloys and Compounds, 238 (1996) p. 193.
2. K. C. Hoffman, W. E. Winsche, R. H. Wiswall, J. J. Reilly, T. V. Sheehan, and C. H. Waide, International Automotive Engineering Congress, Detroit, 1969.
3. J. H. N. van Vucht, F. A. Kuijpers, and H. C. A. M. Bruning, "Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compound," Philips Res. Rep., 25 (1970) p. 133.
4. Y. Osumi, H. Suzuki, A. Kato, M. Nakane, and Y. Miyake, "Effect of the pulverization of LaNi_5 on the hydrogen absorption rate," J. Less-Common Metals, 24 (1978) p. 125.
5. H. Uchida, A. Hisano, K. Terao, N. Sato, and A. Nagashima, "Sorption hysteresis in the $\text{LaNi}_5\text{-H}$ system," J. Less-Common Metals, 174 (1991) p. 45.
6. P. Dantzer, M. Pons, and A. Guillot, Z. Phys.

七、圖表

表 1、 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金吸放氫性能(平台區吸放氫量 H/M , 平台區吸放氫平衡壓 MPa , 遲滯因子 $H_r = \ln(P_a/P_d)$)比較表

合金, X	H/M, 吸	H/M, 放	MPa, 吸	MPa, 放	H_r
0	0.85	0.83	0.539	0.402	0.29
0.1	0.81	0.79	0.412	0.294	0.34
0.2	0.76	0.74	0.196	0.128	0.43
0.3	0.73	0.72	0.089	0.067	0.28
0.4	0.69	0.66	0.048	0.027	0.58
0.5	0.65	0.60	0.018	0.009	0.69

圖一、均質化後吸氫前合金 XRD 圖

圖二、均質化後 $\text{LaNi}_{4.6}\text{Al}_{0.4}$ 合金 X-ray mapping 影像

(a) Al

圖二、均質化後 $\text{LaNi}_{4.6}\text{Al}_{0.4}$ 合金 X-ray mapping 影像

圖三、 LaNi_5 在 40°C 的 P-C-T 曲線圖

(b) Ni

圖四。合金氫化物 XRD 圖

(c) La

圖五、 $\text{LaNi}_{4.6}\text{Al}_{0.4}$ 合金動態吸氫曲線圖