

鈳基塊狀非晶質合金之儲氫性能研究

(NSC91-2216-E-002-027)

摘要：

本實驗的目標是研究非晶質合金的吸氫性能，利用 XRD 及 DTA 鑑定其經吸放氫反應後之結晶狀態；並且利用本實驗室自行設計之 PCI(Pressure-Composition-Isotherms) 系統來量測鈳基塊狀非晶質合金在室溫下之吸氫量大小，以瞭解其基本的儲氫性質。結果顯示 Pd 基及 Zr 基兩種非晶合金之吸氫量效果有限，無法達成我們所預期的效果。

關鍵詞：非晶質合金、儲氫性質

Abstract

The purpose of this experiment is to check out the hydrogen absorbing capability of the bulk metallic glasses. For the Zr-Cu-Ni-Al-Ti BMG, the hydrogen content was only about 0.3wt% under 250°C and 15atm of hydrogen for a week. A Pd layer was deposited on the Zr-based BMG by thermal evaporation method. The hydrogen content of the BMG was increased to about 0.5wt%, under the same charging conditions. It was proved that the Pd plating is helpful for the kinetics and the maximum hydrogen content. For the Pd-Ni-Cu-P sample, it is strange that the amount of hydrogen absorbed is extremely small.

Keywords: Bulk metallic glasses, Hydrogen storage property

1. 前言

非晶合金具有固體型態，其原子排列類似液態之短程有序結構材料。它具有高強度、破壞韌性，以及高抗磨耗性、高抗腐蝕性優點。除了可作為結構材料外，非晶合金的光、電、磁特性亦使它有廣泛的用處。

在 1977 年 Maeland 研究了 TiCu 及 Ti₂Cu 非晶合金的吸氫性能，發現兩種非晶合金都比結晶合金有更好的吸氫能力，這個發現開啟了對非晶合金儲氫的研究。數年後，Aoki 等人研究 Zr-Ni 合金的儲氫量，發現在 50atom%Zr 以上之非晶合金，其吸氫量遠比不上結晶材料。此後的研究亦有發現非晶材料吸放氫比較多，亦有研究發現結晶材料吸放氫量較多，不同成分有不同吸氫能力，如表 1 顯示。但以上研究的材料、試驗條件（如溫度、壓力、成分）都不一樣，把他們合併比較顯然困難很多。

表 1. 各種非晶質合金在不同條件下的吸氫量

合金種類	溫度	壓力	吸氫量
Zr ₂₅ Ni _{37.5} V _{37.5}	423 K	3MPa	H/M=0.6~0.95wt%
Zr ₃₅ Ni ₅₅ V ₁₀	423 K	3MPa	H/M=0.4~0.58wt%
Ni _{1-x} Zr _x	273 K	25 bar	H/M=1.2~1.6wt%
Ni ₃₃ Zr ₆₇	450 K	0.6MPa	H/M=1.2~1.6wt%
Ni ₇₀ Zr ₃₀	450 K	0.6MPa	H/M=0.2~0.29wt%
Zr ₅₅ Al ₁₀ Ni ₅ Cu ₃₀	673 K	0.5MPa	H/M=1.7~2.2wt%

氫在非晶合金中的表現也與在結晶合金中有不少相異之處。例如，Ni(Zr,Ti)非晶材料中的 pressure- concentration-isotherms (PCI) 曲線並沒有發現平台。這個現象也於 Zr 基非晶合金的 PCI 中得到證實。這說明了在這些非晶材料中，在很高的氫含量下（ $\sim 1\text{H/M}$ ），氫並不是以氫化物的型態存在。雖然非晶材料之吸放氫能力並不一定比結晶材料來的多，但因為沒有氫化物的形成，就沒有氫化物所引起的塑性變形，使往覆充放氫的破壞得以減低。所以 Spit 等人認為可以考慮利用合適的非晶材料來儲存氫。

大概十年前 Zhang 等人及 Peker 和 Johnson 製造了 Zr 基的塊狀非晶合金 (Bulk metallic glass)，使非晶合金有了新的一個重要發展。這些塊狀非晶合金有較高的過冷，冷卻速度較慢（1~2 K/S）使體積較急冷的同樣材料小，而且沒有脆化的現象。另外，無論急冷的薄片或塊狀非晶合金，Zr 基非晶材料有很多的短程有序四面體，適合儲存氫。

許多研究者發現氫在非晶質合金中有許多不同於在結晶態的特殊現象。因此我們將藉由本實驗室自行設計之 PCI 系統來量測鈳基塊狀非晶質合金在室溫下之吸氫量大小，以瞭解其基本的儲氫性質。另外亦在室溫與玻璃轉換溫度間分別取數個溫度來進行吸放氫量之量測，以獲得不同溫度之 PCI 曲線，進而探討合金是否有平台壓(Plateau pressure)現象，若出現平台區則

探討其平台壓之高低、平台區之寬度、遲滯現象等；此外，另將合金進行真空封管升溫至高過其結晶溫度，使其成為奈米結晶態及一般結晶態，將此兩種結晶態之合金同樣進行數個溫度下之吸放氫量測試，所得之結果可與非晶態合金相互比較，以瞭解非晶態、奈米結晶態及一般結晶態在吸放氫能力、吸放氫機制上的不同及吸放氫速率快慢等動力學特性。

2. 研究方法

本實驗主要討論以 Pd 基及 Zr 基兩種非晶質合金吸放氫量，此為儲氫合金製作鎳氫電池時，最基礎也是最重要的參考資料。實驗內容包括 X 光繞射分析、DSC 結晶結構鑑定及 PCI 充放氫測試。

2.1 非結晶合金之物理分析

將材料進行 XRD 分析，此步驟只針對非晶質合金材料，探討在吸放氫反應前後結晶型態的變化。XRD 以特性波長 $k\alpha$ 為 $1.5405 \text{ \AA}$ 之銅靶產生 X-ray，操作電流為 15mA，操作電壓為 30mV， $1^\circ/\text{min}$ 連續掃描， 2θ 角範圍 15° 到 75° 。另外，進行 DSC 鑑定，以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 為升溫速度，加熱至 600°C 。

2.2 非結晶合金之吸放氫測試

將氫氣載入的方法有很多種，其中我們所採用的方式為利用氣體載入法，採用本實驗室所裝備之 PCI 量測系統，可精確量測出樣品在 1torr 至 20atm 的範圍內吸放氫性質，並可連接電腦紀錄實驗進行時壓力，溫度等的改變。其詳細步驟如下：

1. 首先先將一板狀試片剪裁成片狀樣品。
2. 接著利用砂紙研磨樣品表面，並且使用丙酮清洗。
3. 樣品前處理(熱處理、HF 或熱鹼處理)。
4. 載台內部必須清潔抽氣三次以上。
5. 進行高壓, 接近大氣壓力, 室溫, 150°C , 250°C 和 350°C 進行測試。
6. 降低約 3~4atm 壓力。當壓力降低到一定程度時，記錄此金屬的平衡壓力。
7. 再一次降低壓力，並且重複以上步驟。

本研究整體實驗之流程圖見圖 1。事實上，這些載入條件是材料而定。

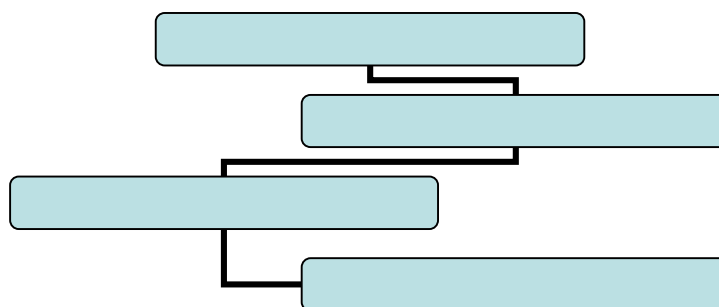
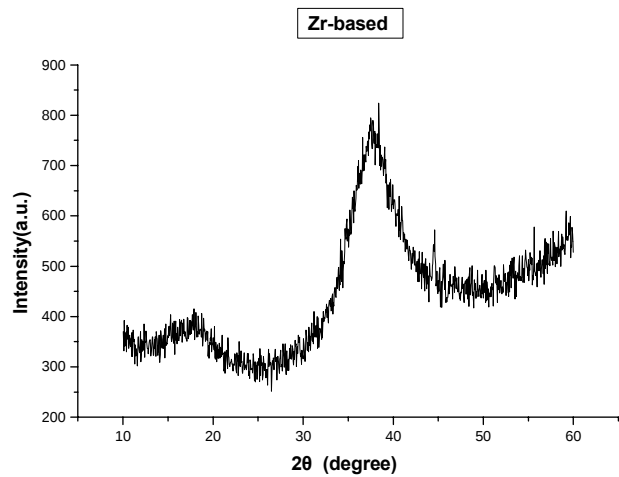


圖 1. 整體實驗之流程圖

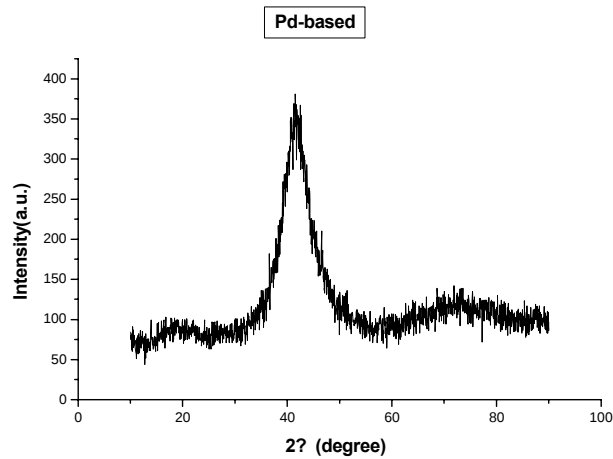
3. 結果與討論

3.1 XRD 分析

理論推斷由非晶質變成結晶體，在 XRD 鑑定上，非晶質峰值的半高寬較寬廣，經充放氫反應後，由於產生結晶體，所以半高寬變得稍窄且長，如圖 2 所示。結果顯示，此兩種非晶合金經反應後只有少部分形成結晶，大部分仍呈現非晶質狀態。



(a)



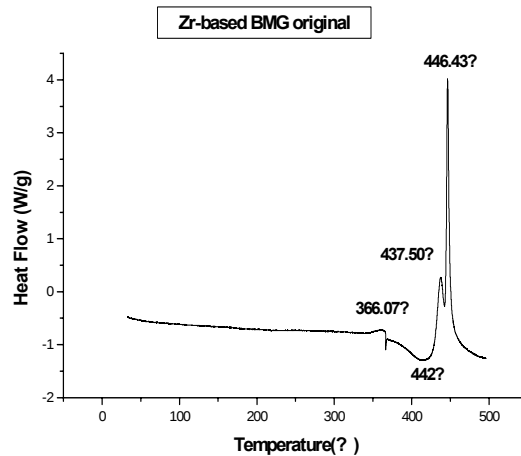
(b)

圖 2. XRD 圖形:(a) $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$; (b) $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$

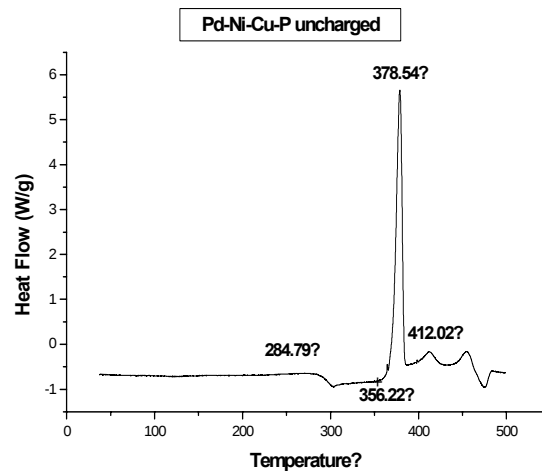
3.2 DSC 相變化分析

由圖 3 顯示，兩種非晶質合金有放熱峰，此為結晶轉換溫度，對於 Zr 基非晶質合金在 446°C 為結晶溫度，而對於 Pd 基非晶質合金在 378°C 為結

晶溫度。



(a)



(b)

圖 3. DSC 圖形：(a) $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$; (b) $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$

3.3 吸氫量測定

如表 2 顯示，對於 Pd-based Amorphous 來看，在不同壓力及溫度下，並無法偵測氫氣的儲存；同時，在其外觀與 PCI 曲線上皆沒有任何改變。

而對於 Zr-based Amorphous 來看，在 250°C、15atm 下僅有 0.3wt% 的氫氣儲存。當我們將其形成奈米晶及結晶化時，在 150°C、15atm 下卻無法測量其儲氫量。另外，我們對於 Zr-based Amorphous 表面以熱蒸鍍方式鍍上一層 Pd 層，在 0~25atm、室溫、150 及 250°C 下量測其儲氫量亦僅有 0.5wt%。對於此種結果，我們推測 Pd 層可以增加其吸氫動力及吸氫量，但其效果有限；而且對於 Pd-based Amorphous 來說，卻無法量測其儲氫量，因此並沒有達成如我們所預期的結果。

對於 Zr-based Amorphous，其吸氫量亦無法達到 AB_2 或 AB_5 儲氫合金的吸氫量(1.3wt%)，僅只有少量氫氣儲存。

表 2. 研究結果數據

Composition	Condition	Result
Pd-based amorphous	21, 16, 4.8atm RT, 150 °C, 250 °C	No hydrogen absorption detected
Pd-based amorphous	0 to 15atm, RT, 150 °C	No hydrogen absorption detected
Zr-based amorphous with Pd plating	20 to 5atm RT, 150 °C and 250 °C	0.5wt%
AB ₅ alloy	17atm 150 °C	1.3wt%
Zr nano & crystal	15 atm 150 °C	No hydrogen absorption detected
Zr-based amorphous	15 atm 250 °C	0.3wt%

4. 結論

由以上實驗結果顯示，鈰基及鋇基非晶質不管是在不同溫度下吸氫，或是改變試片成分，呈現的結果數據皆無法達到所預期的理想。與 AB₂ 或 AB₅ 儲氫合金的吸氫量(1.3wt%)相比較，吸氫量不及其二分之一。

5. 參考文獻

1. Inoue, bulk amorphous alloys preparation and fundamental characteristics, 1998.
2. Gust Bambakidis, Robert C. Bowman,jr. ,Hydrogen in disordered and amorphous solids,pp.127-138 (1985) 203,
3. Tadashi shoji, Akihisa Inoue, J. Alloys and compounds 292 (1999) 275.
4. K. Tanaka, M. Sowa, Y. Kita, T. Kubota, N. Tanaka, J. Alloys and compounds 330-332 (2002) 732.
5. L. K. Varga, K. Tompa, A. Lovas, J. M. Joubert and A. Percheron-Guegan, int. J. Hydrogen energy 21 (1996) 927.
6. R. Kirchmeim, F. Sommer and G. Schluckebier, hydrogen in amorphous metals-1, (1981) 530-569.

計畫結果自評:

本研究結果進行過程與原計畫一致，研究鋅基及鈹基非晶質合金的儲氫性質，雖然吸放氫氣的性質結果未達到理想，但是亦獲得許多非晶質合金所特有的性質。因為近年來，各國研究非晶質合金的儲氫性質有各種不同結果，因此在學術研究上，本計畫之完成所提出之資料及數據可彌補國內外文獻之不足。對參與本研究工作的人員來說，本計畫所使用到的貴重儀器操作必可藉此實驗過程得到一完整之概念，同時對於實驗設計及分析也有更深入的了解。