

储氢合金 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ 及其氘化物的晶体结构

罗永春¹, 章应¹, 孙凯², 康龙¹

(1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 中国原子能科学研究院, 北京 102413)

摘要: 用 X 射线衍射(XRD)、中子衍射(NRD)和 Rietveld 全谱拟合方法分析和研究 PuNi_3 型 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ 合金及其充氘后的氘化物晶体结构。结果表明, 退火合金 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ 由主相(La, Mg) Ni_3 相(PuNi_3 -type)和少量 LaMgNi_4 相(MgCu₄Sn-type) 及 La_2Ni_7 相(Ce_2Ni_7 -type)组成; Co 元素在(La, Mg) Ni_3 相中主要分布在 AB_5 单元中 6c 和 AB_5/AB_2 单元共格处的 18h 位置上; 合金充满氘后形成了 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{D}_{4.0}$, D 原子在(La, Mg) Ni_3 相中主要占据 RM_5 单元中的 36i₂、18h₅、6c₄ 及 RM_2 单元内的 6c₁、18h₃ 和 18h₁ 位置上, 其中 RM_5 单元中的氘含量为 6.5(1)D/ f.u., 而 RM_2 单元中吸纳的氘量为 3.2(2)D/ f.u.。充氘后 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{D}_{4.0}$ 晶胞整体基本呈各向同性膨胀($\delta_a/a=7.1\%$, $\delta_c/c=9.1\%$), 但在 RM_2 单元中其各向异性膨胀较大($\delta_c/c=15.8\%$, $\delta_v/V_{RM_2}=32.8\%$), 而在 RM_5 单元中各向异性膨胀较小($\delta_c/c=2.4\%$, $\delta_v/V_{RM_5}=17.5\%$)。

关键词: $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ 储氢合金; 氘化物; X 射线/中子衍射; 晶体结构

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)02-0281-07

自从 Kohno 等人^[1]报道 La-Mg-Ni-Co 系储氢合金 AB_x ($A=\text{RE}, \text{Mg}, \text{Ca}; B=\text{Ni}, \text{Co}; x=3.0\sim 3.5$)的电极容量可达 410 mAh/g 以来, 新型高容量 R-Mg-Ni ($R=\text{RE}, \text{Ca}$) 系 PuNi_3 型储氢合金引起人们的广泛关注。R-Mg-Ni 系 AB_3 型合金结构可看成是由 AB_5 (CaCu₅ 型)和 AB_2 (MgCu₂, MgZn₂ 或 MgNi₂ 型)单元沿 c 轴交替排列而成^[2]。迄今人们对 AB_3 型合金的氢化物结构已做了大量的研究, 研究表明, 对于 $R\text{Ni}_3$ ($R=\text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$)型合金, 氢化后合金的晶体结构并不发生变化和分解。Solovev 利用中子衍射发现 $\text{HoNi}_3\text{D}_{1.8}$ 氘化物中氘原子占据的位置可能在 18h₁(18h₂)与 6c₁ 位置上^[3]。Benham 和 Bartashevich 等研究了 $R\text{Co}_3$ 氘化物($R=\text{Er}, \text{Y}$)^[4, 5], 对 $R\text{Co}_3\text{D}_y$ ($y=1\sim 1.9, R=\text{Er}, \text{Y}$), AB_5 单元没有变化, D 原子全部占据 AB_2 单元中 36i₁ 位置上, 并产生强烈的各向异性膨胀($\delta_a/a=-0.07\%$, $\delta_c/c=9.72\%$); 而对 $R\text{Co}_3\text{D}_{3.8}$ ($R=\text{Er}, \text{Y}$), 氘原子除占据 AB_2 单元中 36i₁ 位置外, 在 AB_5 单元中的 36i₂ 与 18h₂ 位置上也有占据, 其各向异性膨胀有所减少($\delta_a/a=4.42\%$, $\delta_c/c=8.27\%$)。可以看出, $R\text{Co}_3$ 氢化时氢原子首先占据 RM_2 单元, 然后进入 RM_5 单元中。此外, Andresen 试图研究 $\text{LaNi}_3\text{D}_{2.0}$

氢化物结构, 但由于氢化后合金结构已发生分解和非晶化而未取得成功^[6]。Latroche 等研究了 $\text{LaY}_2\text{Ni}_9\text{D}_{12.8}$ 和 $\text{CeY}_2\text{Ni}_9\text{D}_{7.7}$ 两种不同类型的 PuNi_3 型氢化物^[8], 发现前者氢原子比较均匀地分布在 RM_5 和 Laves 单元中, 其各向异性膨胀并不明显($\delta_a/a=7.2\%$, $\delta_c/c=9.7\%$), 后者氢原子则全部占据在 Laves 单元中, 并产生强烈的各向异性膨胀($\delta_a/a=-2.0\%$, $\delta_c/c=27.6\%$)^[7]。可见, 不同体系的 PuNi_3 型合金中的氢原子分布特点并不完全一样, 甚至有较大差别。由于合金氢化物的晶体化学与其储氢性能关系密切, 而 Co 元素对改善稀土 CaCu₅ 型合金电极的循环寿命具有重要作用, 但国内目前对于 R-Mg-Ni 系 PuNi_3 型合金及其氢化物晶体结构的分析研究报道较少。本实验用 X 射线衍射并结合中子衍射方法, 研究和分析 Co 元素在 PuNi_3 型(LaMg)(NiCo)₃ 合金中的占位分布及其氘化物的晶体结构。

1 实验

合金成分设计为 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$, 所用金属原材料纯度均在 99.8%以上。合金制备采用在 3×10^{-3}

收稿日期: 2009-03-16

基金项目: 国家自然科学基金(50171021)资助

作者简介: 罗永春, 男, 1964 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2974813, E-mail: luoyc@lut.cn

Pa 真空条件下充入 0.4 MPa 氩气进行真空感应熔炼, 考虑到合金中 Mg 元素在熔炼时易烧损和挥发, 合金中加入一定的过量 Mg。合金热处理采用先抽真空至 4×10^{-2} Pa 后再充氩气至 0.2 MPa, 将合金加热至 850 °C 保温 7d 后随炉冷却。

合金晶体结构分析所用衍射数据在日本 Rigaku D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪上用阶梯扫描方式采集。采用 Cu K α 辐射, 阶宽 0.02°, 每步计数时间为 2 s, 扫描范围 2θ 为 8°~110°。合金相组成观察和分析采用日产 JSM-5000LV 型扫描电镜及 EPMA 电子探针进行。为了分析合金氩化物晶体结构和氩原子可能占据的位置, 用自制 Sieverts 型充氩装置对合金充氩后进行中子衍射分析。采用 Sieverts 型恒容差压法及高精度电子天平分别称量出合金充氩前和充氩后的样品质量, 得出合金氩化物的充氩量。中子衍射测量采用北京中国原子能科学研究院粉末中子衍射谱仪, 扫描阶宽为 0.1°, 监视器计数为 16000(全充), 扫描范围 2θ 为 3.643°-109.53°。充氩时采用 Ti-Mo 合金作为零基底样品盒, 为防止样品盒发生吸氩反应, 在室温下对试样进行充放氩活化处理。

2 结果及讨论

2.1 La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5} 合金组织与结构

用 EPMA 电子探针和背散射电子对合金相组织衬度及微区成分进行分析, 结果如图 1 所示。分析结果表明, 合金的主相成分为 La_{0.677}Mg_{0.323}Ni_{2.525}Co_{0.460} (图 1 中灰色 A 区), 其它第二相分别是 La_{1.029}Mg_{0.971}Ni_{3.764}Co_{0.435} (图 1 中深灰色 B 区) 和 La_{0.785}Mg_{0.215}Ni_{2.851}Co_{0.570} (图 1 中浅灰色 C 区)。由于 Ni 和 Co 原子在 X 射线衍射时散射因子接近, 而 La 和 Mg 原子在中子衍射中散射因子接近, 所以对合金晶体微结构的精修采用 XRD 并结合中子衍射(NRD)数据进行 Rietveld 全谱拟合分析。图 2 是合金 NRD 的 Rietveld 拟合图谱。从图中可以看出, 合金主相为 LaNi₃ 相 (PuNi₃ 型结构), 少量第二相为 LaMgNi₄ 相 (MgCu₄Sn 型) 和 La₂Ni₇ 相 (Ce₂Ni₇ 型), 这与 EPMA 背散射电子分析时合金中相组织的衬度及微区成分分析结果基本一致。合金结构的 XRD 和中子衍射 Rietveld 全谱拟合结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, Mg 元素仅占据 Laves 单元中的 6c 位置, Co 元素占据在 18h 和 6c 位置上, 说明 Co 元素主要分布在 PuNi₃ 型结构中 RM₅ 单元和 RM₅ / RM₂ 单元间的共格面上, 而在 RM₂ 单元 3b 位置上未发现 Co 元素占位。值得注意的是, 在拟合过程中由于 18h 位置为 RM₅ 单元与 RM₂ 单元的共格面, 若假设该位置的 Co 原子在 RM₅ 单元

与 RM₂ 单元各占一半, 则计算得出此时 RM₅ 单元与 RM₂ 单元的化学计量比组成分别为 LaNi_{4.14}Co_{0.86} 和 RNi_{1.73}Co_{0.27} (R 为 La 和 Mg 原子)。据此分别计算出 LaMgNi₄ 相和 La₂Ni₇ 相中 Co 的理论含量, 发现其与 EPMA 分析给出的成分非常接近, 这说明 LaNi₃ 和 La₂Ni₇ 相中的 RM₂ 单元结构与 LaMgNi₄ 相非常相似, 其并不因为晶体结构中 RM₅/RM₂ 堆垛层次的不同而有所改变。

2.2 La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5}D_{4.0} 氩化物晶体结构

对 La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5}-D₂ 系统, 通过测试合金完全吸氩前后的质量变化得到氩化物的充氩量, 其含氩量为 4.0 D/f.u.。由于合金为多相组成, 所以对主相 LaNi₃ 的贮氩量进行估算。Guenee 研究结果表明, NdMgNi₄ 和 LaMgNi₄ 相最大贮氢量为 4 H/f.u.^[9,10], 由表 1 结果可知, LaMgNi₄ 相丰度的质量分数为 13%, La₂Ni₇ 相丰度为 10%, 假设 LaNi₃ 相和 La₂Ni₇ 相贮氢量相当, 而 LaMgNi₄ 相贮氢量为 4 H/f.u., 则得出 LaNi₃ 型合金贮氩量应在 4.0 D/f.u. 左右。

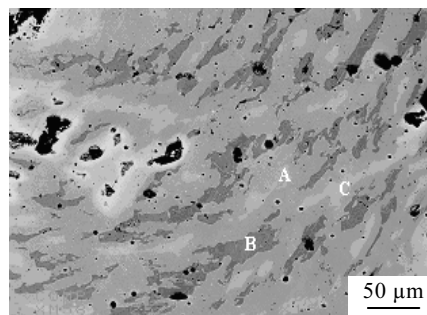


图 1 La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5} 合金的 EPMA 背散射电子图像
Fig.1 EPMA microstructure of La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5} (A area: LaNi₃; B area: LaMgNi₄; C area: La₂Ni₇)

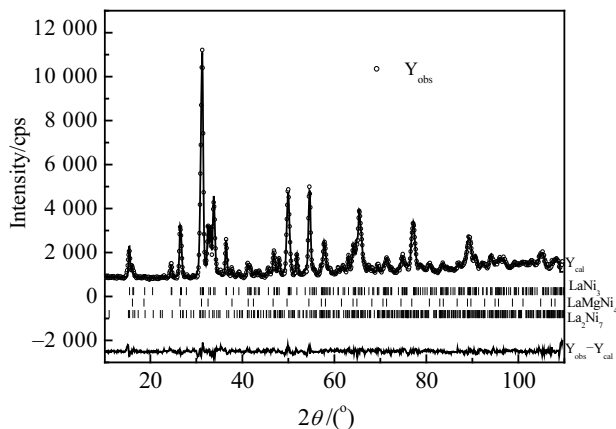


图 2 La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5} 合金中子衍射 Rietveld 拟合图谱
Fig.2 Neutron diffraction pattern and Rietveld analysis of the La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5} alloy (Y_{obs}: observation value; Y_{cal}: calculation value)

表 1 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ 合金晶体结构 XRD/NRD 全谱拟合结果

Table 1 Structure refinement results on XRD/NRD powder diffraction data for $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ alloy

Atom	Site	x	y	z	B	Occupancy
La1	3a	0	0	0	046(1)	1
La2	6c	0	0	0.1416(2)	0.51(9)	0.528(21)
Mg	6c	0	0	0.1416(2)	0.51(9)	0.472(21)
Ni1	6c	0	0	0.3321(2)	0.76(1)	0.833(22)
Co1	6c	0	0	0.3321(2)	0.76(1)	0.167(22)
Ni2	18h	0.5006(5)	1-x	0.0827(3)	0.42(6)	0.824 (13)
Co2	18h	0.5006(5)	1-x	0.0779(3)	0.42(6)	0.176 (13)
Ni3	3b	0	0	0.5	0.51(1)	1

Phase 1: $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ (PuNi_3 type structure, Space group: $R\text{-}3\text{m}$, $a=0.50477(2)$ nm, $c=2.4412(1)$ nm, phase content ~77% (mass fraction, similarly hereinafter))
 $R_B=3.85\%$, $R_F=2.57\%$

Phase 2: LaMgNi_4 (MgCu_4Sn type structure, Space group: $F\text{-}43\text{m}$, $a=0.71749(2)$ nm, phase content ~13%).
 $R_B=2.97\%$, $R_F=2.15\%$

Phase 3: $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ (Ce_2Ni_7 type structure, Space group: $P6_3/\text{mmc}$, $a=0.5037(1)$ nm, $c=2.4339(7)$ nm, phase content ~10%).

R-factors: $R_B=6.48\%$, $R_F=3.75\%$, $R_P=3.45\%$, $R_{WP}=4.40\%$, $\text{Chi}^2=2.97$

根据 Burnasheva 研究结果^[3], PuNi_3 型结构中有 13 种间隙可供氢原子占据, 分别是 $36i_1$ 、 $36i_2$ 、 $6c_1$ 、 $6c_2$ 、 $6c_3$ 、 $6c_4$ 、 $18h_1$ 、 $18h_2$ 、 $18h_3$ 、 $18h_4$ 、 $18h_5$ 、 $18h_6$ 与 $9e$, 其中 RM_2 单元中有 5 种间隙, RM_5 单元中有 6 种, 而 $18h_1$ 和 $18h_2$ 介于两单元之间。如果在 $18h_1$ 与 $18h_2$ 间隙中氢原子的 Z 坐标大于 $18h$ 位置上金属原子 M 占位坐标 $Z(M=\text{Ni}, \text{Co})$, 则氢原子属于 RM_2 单元, 反之则属于 RM_5 单元。在 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{D}_{4.0}$ 氘化物进行中子衍射 Rietveld 拟合时, 对所有不同间隙类型进行了尝试, 其中 Rietveld 拟合后的较好结果如图 3 所示。表 2 为其精修结果。此外, 由于采用各向同性温度因子得不到可靠的拟合结果, 而氘原子强烈地倾向于占据 3b 上 Ni 原子附近, D-D 原子之间和 Ni-D 原子距离只有 0.04 nm 左右, 因此引入各向异性温度因子得到较好的拟合结果, 表 3 为所采用的各向异性温度因子参数。

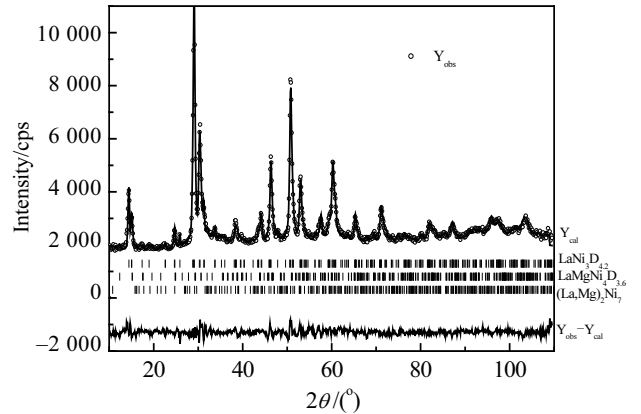


图 3 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{D}_{4.0}$ 中子衍射 Rietveld 拟合图谱
 Fig.3 Neutron diffraction pattern and Rietveld analysis of the $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{D}_{4.0}$ (Y_{obs} : observation value; Y_{cal} : calculation value)

表 2 $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{D}_{4.0}$ 氘化物晶体结构和原子占位

Table 2 Atomic coordinates and site occupancies for the crystal structure of the $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3\text{D}_{4.0}$ deuteride from Rietveld refinement of the powder neutron diffraction data

Atoms	Site	x	y	z	Occupancy
La1	3a	0	0	0	1
La2	6c	0	0	0.1508(12)	0.528
Mg	6c	0	0	0.1508(12)	1- La2
Ni1	6c	0	0	0.3289(5)	0.833
Co1	6c	0	0	0.3289(5)	0.167
Ni2	18h	0.490(1)	1-x	0.0776(3)	0.824
Co2	18h	0.4950(1)	1-x	0.0776(3)	0.176
Ni3	3b	0	0	0.5	1
D1	18h1	0.164(4)	2x	0.0837(6)	0.69(3)
D2	6c1	0	0	0.736(3)	0.34(3)
D3	18h3	0.830(4)	1-x	0.118(2)	0.28(3)
D4	36i2	0.423(4)	-0.020(5)	0.0199(8)	0.37(2)
D5	6c4	0	0	0.615(4)	0.28(3)
D6	18h5	0.832(6)	1-x	0.0654(1)	0.22(3)

Phase I: $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{D}_{4.0}$ (space group: $R\text{-}3\text{m}$, $a=0.54068(6)$ nm, $c=2.6641(3)$ nm). $R_B=4.74\%$, $R_F=2.81\%$

Phase II: $\text{LaMgNi}_4\text{D}_{3.2}$ (space group: $P\text{m}\bar{n}2_1$, $a=0.5382(2)$ nm, $b=0.5341(2)$ nm, $c=0.7631(2)$ nm). $R_B=5.35\%$, $R_F=2.87\%$

Phase III: $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7\text{D}_{8.7}$ (Space group: $P6_3/\text{mmc}$, $a=0.5338(3)$ nm, $c=2.619(4)$ nm). $R_B=7.60\%$, $R_F=3.39\%$
 R-factors: $R_P=2.88\%$, $R_{WP}=3.73\%$, $\text{Chi}^2(\times^2)=3.74$

从图 3 中氘化物的 NRD 拟合图谱可以看出, 充气后 LaNi_3 型相已完全转变为氘化物 β 相, 其拟合后的氘化物组成为 $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{D}_{4.0}$, 氘化物的晶胞参数 $a=0.540\ 68(6)\ \text{nm}$ 、 $c=2.664\ 1(3)\ \text{nm}$, $\Delta V/V(\%)=25.2\%$ 。由表 2 中精修结果可以看出, 氘原子主要位于 CaCu_5 单元中 $36i_2$ 、 $18h_5$ 、 $6c_4$ 位置及 Laves 单元中 $6c_1$ 、 $18h_3$ 和 CaCu_5 单元与 Laves 单元间的 $18h_1$ 位置上, 其中 $18h_1$ 位置上的 Z 轴坐标 $(0.0837(6))$ 大于 $18h$ 位置上 Ni 的 Z 轴坐标 $(0.0776(3))$, 故 $18h_1$ 位置属于 Laves 单元。由上述分析和计算结果可以得出, RM_5 单元中的氘含量达 $6.5(1)\ \text{D/f.u.}$, 而 RM_2 单元中的氘含量为 $3.2(2)\ \text{D/f.u.}$ 。依据 $18h$ 位置上的 Z 轴坐标, 可以分别得出 RM_5 单元和 RM_2 单元充气后的膨胀率和各向异性大小, 其结果如表 4 所示。从表 4 可以看出, RM_5 单元的 c 轴变化不大, $\delta_{c(RM_5)}/c_{(RM_5)}$ 为 2.4% 左右, 但在 RM_2 单元中 c 轴在充气前后变化却较大, $\delta_{c(RM_2)}/c_{(RM_2)}$ 达到 15.8% 。从 c/a 的比值看, RM_5 单元充气前后从 0.80 变化到 0.77 , 可以看出 c/a 有减少的趋势, 表明各向异性膨胀不明显, 但 RM_2 单元的 c/a 比值却从 0.81 变化至 0.88 , 说明有较强的各向异性膨胀。从表 2 可以看出, 在 Laves 单元中, 氘原子在 $18h_1$ 位置的占有率为 $0.69(3)$, 此位置类似于 MgZn_2 单胞中的 $6h_2$ 位置, 在 $18h_3$ 位置上的占有率为 $0.28(3)$, 此位置类似于 MgZn_2 单胞中的 $12k_1$ 位置, 这与 Yartys^[11] 得出氢原子在 MgZn_2 型结构中可能占位

的几种间隙组合 $(6h_2+12k_1)$ 结果相一致, 差别只是此时有少量的氘原子进入了间隙半径较大的 $6c_4$ 位置。在 CaCu_5 单元中, 氘原子在 $36i_2$ 、 $18h_5$ 和 $6c_4$ 位置的占有率分别为 $0.37(2)$ 、 $0.22(3)$ 和 $0.28(3)$, 其中 $36i_2$ 和 $18h_5$ 位置分别与 CaCu_5 型结构中的 $12n$ 和 $12o$ 位置相类似, 而在 CaCu_5 型结构中该位置是氢原子最易占据的位置。 $(\text{La}, \text{Mg})(\text{NiCo})_3\text{D}_{4.0}$ 氘化物晶体结构中可储氘的四面体间隙位置如图 4 所示。

表 5 和表 6 分别列出了 $(\text{La}, \text{Mg})(\text{NiCo})_3\text{D}_{4.0}$ 氘化物和合金 $(\text{La}, \text{Mg})(\text{NiCo})_3$ 中原子间距小于 $0.3\ \text{nm}$ 的配位距离 (氘原子在这些位置上随机占据)。可以看出, $(\text{La}, \text{Mg})(\text{NiCo})_3\text{D}_{4.0}$ 氘化物中 D-D 原子间距离基本符合氢原子在晶体多面体间隙占位后其原子间最小间距 ($0.2\ \text{nm}$) 的经验法则^[12], 但 D1-D3、D1-D5、D1-D6、D2-D6、D3-D6、D4-D5 和 D4-D6 的原子间距小于 $0.2\ \text{nm}$, 据此可认为, 在这些位置上由于氘原子间存在相互排斥作用而呈现有序占位。值得注意的是, 按照氢原子在晶体多面体间隙中占位的最小间距 ($0.2\ \text{nm}$) 经验法则, 氢在 $36i_2$ 位置上最多占有率为 0.25 , 但拟合过程中占有率却为 $0.37(2)$, 这必然导致某些氢原子间的平均距离为 $0.1293(31)\ \text{nm}$, 使其不满足上述经验性判据, 其原因可能与结构精修时第二相对主相的影响以及国内中子衍射谱仪精度不高有关, 导致对原子占位拟合时可能有误差。

表 3 $(\text{La}, \text{Mg})(\text{Ni}, \text{Co})_{3.0}\text{D}_{4.0}$ 氘化物各向异性热振动因子

Table 3 Anisotropic displacement parameters $\beta_{ij} (\times 10^{-4})$ for $(\text{La}, \text{Mg})(\text{Ni}, \text{Co})_{3.0}\text{D}_{4.0}$ phase

$(\text{La}, \text{Mg})(\text{Ni}, \text{Co})_{3.0}\text{D}_{4.0}$	β_{11}, β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}, β_{23}
La, Mg	521.5 (103.4)	21.2(5.4)	260.8 (103.4)	0
Ni ₁ , Co ₁	261.5 (79.9)	-4.1(1.2)	130.6(79.9)	0
Ni ₂ , Co ₂	277.0 (34.2)	0.0(0.8)	74.3(34.2)	0
Ni ₃	-11.4 (62.3)	4.4(2.4)	-5.5(62.3)	0
18h ₁ , 18h ₃ , 18h ₅ , 6c ₁ , 6c ₂ , 36i ₂	41.8 (37.1)	25.0 (3.6)	20.9(37.1)	0

表 4 $(\text{La}, \text{Mg})(\text{Ni}, \text{Co})_{3.0}$ 和 $(\text{La}, \text{Mg})(\text{Ni}, \text{Co})_{3.0}\text{D}_{4.0}$ 的晶体学参数

Table 4(a) Crystallographic data for the $(\text{La}, \text{Mg})(\text{Ni}, \text{Co})_{3.0}$ and $(\text{La}, \text{Mg})(\text{Ni}, \text{Co})_{3.0}\text{D}_{4.0}$

Phase	D/f.u	a/nm	c/nm	V/nm^3	$\delta_a/a/\%$	$\delta_c/c/\%$	$\delta_V/V/\%$	c/a
$(\text{La}, \text{Mg})(\text{Ni}, \text{Co})_{3.0}$	0	0.504 8	2.441 2	0.5386 6	—	—	—	4.84
$(\text{La}, \text{Mg})(\text{Ni}, \text{Co})_{3.0}\text{D}_{4.0}$	4.2	0.540 7	2.664 1	0.674 39	7.1	9.1	25.2	4.93

Table 4(b) Crystallographic data of the AB_5 and AB_2 slabs for the $(\text{La}, \text{Mg})(\text{Ni}, \text{Co})_{3.0}$ and $(\text{La}, \text{Mg})(\text{Ni}, \text{Co})_{3.0}\text{D}_{4.0}$

Phase	a/nm	$c(RM_5)/\text{nm}$	$c(RM_2)/\text{nm}$	$\delta_c/c(RM_5)/\%$	$\delta_c/c(RM_2)/\%$	c/a	$\delta_V/V/\%$
$(\text{La}, \text{Mg})(\text{Ni}, \text{Co})_{3.0}$	0.504 8	0.403 8	0.409 9	—	—	$0.80(RM_5)$ $0.81(RM_2)$	—
$(\text{La}, \text{Mg})(\text{Ni}, \text{Co})_{3.0}\text{D}_{4.0}$	0.540 7	0.413 5	0.474 5	2.4	15.8	$0.77(RM_5)$ $0.88(RM_2)$	$17.5 (\delta_V/V_{RM_5})$ $32.8 (\delta_V/V_{RM_2})$

表 5 $(\text{La},\text{Mg})(\text{NiCo})_3\text{D}_{4.0}$ 氘化物原子间距离Table 5 Interatomic distances in the structure of $(\text{La},\text{Mg})(\text{NiCo})_3\text{D}_{4.0}$ deuteride

Atom	Site	Ligand atoms	Distance ^a / $\times 10^{-1}$ nm	X, Y, Z of Ligand atom		
				X	Y	Z
La1	3a	D1	2.704(19)	0.163 74	0.327 48	0.083 64
La1	3a	D4	2.404(20)	0.423 26	0.443 44	0.019 85
La1	3a	D6	2.348(18)	0.336 35	0.168 17	0.065 39
(La2, Mg)	6c	D1	2.356(32)	0.163 74	0.327 48	0.083 64
(La2, Mg)	6c	1D3	1.820(39)	0.341 08	0.170 55	0.118 06
(La2, Mg)	6c	2D3	2.296(49)	0.325 58	0.162 79	0.215 28
(La2, Mg)	6c	D6	2.767(33)	0.336 35	0.168 17	0.065 39
(Ni1, Co)	6c	(Ni2,Co)	2.633(12)	0.156 98	0.313 95	0.410 94
(Ni1, Co)	6c	D1	2.833(21)	0.339 18	0.169 59	0.416 98
(Ni1, Co)	6c	D2	1.726(21)	0.000 00	0.000 00	0.264 04
(Ni1, Co)	6c	1D4	1.643(23)	0.089 92	0.313 15	0.353 18
(Ni1, Co)	6c	2D4	1.743(21)	0.110 11	0.353 52	0.313 48
(Ni1, Co)	6c	D5	1.484(61)	0.000 00	0.000 00	0.384 61
(Ni1, Co)	6c	D6	2.241(25)	0.330 32	0.165 16	0.267 95
(Ni2, Co)	18h	1(Ni2,Co)	2.547(9)	0.490 31	0.980 62	0.077 60
(Ni2, Co)	18h	2(Ni2,Co)	2.861(10)	0.490 31	-0.019 38	0.077 60
(Ni2, Co)	18h	D1	1.541(18)	0.163 74	0.327 48	0.083 64
(Ni2, Co)	18h	D2	1.667(13)	0.666 67	0.333 33	0.069 30
(Ni2, Co)	18h	D3	1.922(35)	0.341 08	0.170 55	0.118 06
(Ni2, Co)	18h	1D4	2.836(27)	0.020 19	0.443 44	0.019 85
(Ni2, Co)	18h	2D4	2.626(22)	0.576 74	0.556 56	-0.019 85
(Ni2, Co)	18h	3D4	1.580(17)	0.423 26	0.443 44	0.019 85
(Ni2, Co)	18h	D5	1.629(42)	0.333 33	0.666 67	0.051 28
(Ni2, Co)	18h	D6	1.635(27)	0.336 35	0.168 17	0.065 39
Ni3	3b	(Ni2, Co)	2.790(7)	0.156 98	0.313 95	0.410 94
Ni3	3b	D1	2.722(13)	0.339 18	0.169 59	0.416 98
Ni3	3b	D3	2.998(31)	0.007 75	0.503 88	0.45139
D1	18h	D1	2.751(25)	0.163 75	0.836 26	0.083 64
D1	18h	D2	2.731(19)	0.666 67	0.333 33	0.069 30
D1	18h	D3	1.815(40)*	0.341 08	0.170 55	0.118 06
D1	18h	1D4	2.520(29)	0.020 19	0.576 74	0.019 85
D1	18h	2D4	2.090(30)	0.020 19	0.443 44	0.019 85
D1	18h	D5	1.807(49)*	0.333 33	0.666 67	0.051 28
D1	18h	D6	1.629 (38)*	0.336 35	0.168 17	0.065 39
D2	6c	D3	2.003(64)	0.162 80	0.325 58	0.784 72
D2	6c	1D4	2.813(70)	0.313 15	0.089 92	0.646 82
D2	6c	2D4	2.146(54)	0.353 52	0.110 11	0.686 52
D2	6c	D6	1.551(28)*	0.165 15	0.330 32	0.732 05
D3	18h	1D3	2.767(34)	0.829 46	-0.341 08	0.118 06
D3	18h	2D3	2.641(34)	0.341 08	0.170 55	0.118 06
D3	18h	3D3	2.590(72)	0.837 21	0.162 80	0.215 28
D3	18h	D4	2.925(51)	0.556 56	-0.020 19	0.019 85
D3	18h	D6	1.403(51)*	0.831 83	0.168 18	0.065 39
D4	36i	1D4	2.900(31)	0.423 26	-0.556 56	0.01985
D4	36i	2D4	2.935(31)	0.556 56	0.576 74	0.019 85
D4	36i	3D4	2.180(31)	0.020 19	-0.423 26	0.019 85
D4	36i	4D4	2.616(31)	0.020 19	-0.556 56	0.019 85
D4	36i	5D4	2.507(31)	0.423 26	0.443 44	0.019 85
D4	36i	6D4	1.293(31)*	0.576 74	0.020 19	-0.019 85
D4	36i	7D4	2.573(31)	0.443 44	0.423 26	-0.019 85
D4	36i	1D5	2.541(75)	0.666 67	0.333 33	-0.051 28
D4	36i	2D5	1.727(52)*	0.333 33	-0.333 33	0.051 28
D4	36i	1D6	2.267(36)	0.831 83	0.168 18	0.065 39
D4	36i	2D6	1.791(32)*	0.336 35	0.168 17	0.065 39
D4	36i	3D6	2.567(28)	0.168 17	-0.16818	-0.065 39
D4	36i	4D6	2.919(31)	0.663 65	-0.168 17	-0.065 39
D5	6c	D6	2.730(32)	0.501 51	0.003 02	0.601 28
D6	18h	1D6	2.728(50)	1.336 35	0.168 17	0.065 39
D6	18h	2D6	2.680(50)	0.336 35	0.168 17	0.065 39

^aAtom cut-off distance <0.3 nm

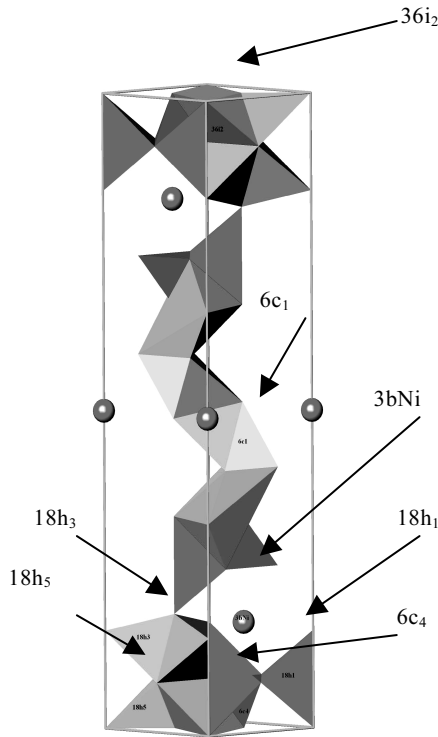


图 4 氘原子在(La,Mg)Ni₃D_{4.0} 氧化物中 18h₁、18h₃、6c₁、18h₅、6c₄ 和 36i₂ 位置上的分布

Fig.4 Site distribution of deuterium occupancy in 18h₁, 18h₃, 6c₁, 18h₅, 6c₄ and 36i₂ of (La, Mg)Ni₃D_{4.0}

表 6 (La,Mg)(NiCo)₃ 合金 PuNi₃ 型结构中的原子间距离
Table 6 Interatomic distances in the structure with PuNi₃ type of (La, Mg)(NiCo)₃ alloy

Atom	Site	Ligand atoms	Distance ^a /nm
La1	3a	(Ni1,Co)	0.291 41(1)
(La2,Mg)	6c	(Ni2,Co)	0.290 74(44)
(La2,Mg)	6c	Ni3	0.297 69(14)
(Ni1,Co)	6c	(Ni1,Co)	0.291 44(1)
(Ni1,Co)	6c	(Ni2,Co)	0.246 94(60)
(Ni2,Co)	18h	(Ni2,Co)	0.251 62(43) or 0.25311(43)
(Ni2,Co)	18h	Ni3	0.251 90(33)

PuNi₃ 型 La₂MgNi₉ 合金晶体结构构型可看成: La₂MgNi₉ → LaNi₅ + LaMgNi₄。据 Kadir 报道^[13], LaMgNi₄ 相中 La-Ni、Mg-Ni、Ni-Ni 原子间距离分别为 2.976 42(13), 2.976 43(12)和 2.538 26(11)(nm), 这与表 5 中相对应的 Laves 相单元的原子间距非常接近。虽然 LaMgNi₄ 相与(La,Mg)Ni₃ 相中的 Laves 结构单元的组成及原子排列相似, 但贮氢量却相差较大, LaMgNi₄ 相最大贮氢量为 4 H/f.u.^[10], 其吸纳的氢原子明显低于 AB₃ 型合金中的 Laves 相单元。可见, PuNi₃

型相中 CaCu₅ 单元的存在对合金吸氢过程可起到某种协同和催化作用。

刘永锋和廖兵等研究表明^[14,15], (LaMg)(NiCo)₃ 合金电极的循环稳定性较差, 认为合金电极容量衰退主要与循环过程中表面的 La 和 Mg 元素腐蚀和合金严重粉化有关^[16]。表 4 表明, (La,Mg)(Ni,Co)₃ 合金中 PuNi₃ 型结构吸氢后体膨胀较大, 同时 Laves 和 CaCu₅ 单元膨胀行为和大小明显不同, 其中 Laves 单元的体积膨胀(δ_V/V)和沿 c 轴膨胀(δ_c/c)明显高于 CaCu₅ 单元, 说明(La,Mg)Ni₃ 相的易粉化倾向可能与 Laves 单元的膨胀和应变较大有关。虽然目前对 (La,Mg)Ni₃ 合金吸放氢时的粉化倾向与 Laves 单元及 Laves/ CaCu₅ 单元间界面结构的关系和影响机制并不清楚, 但降低 Laves 单元吸放氢时的体积膨胀率和各向异性膨胀可能是抑制 R-Mg-Ni 系 PuNi₃ 型储氢电极合金粉化的关键之一。此外, Co 元素并未进入 Laves 单元内部, 而是主要分布在 CaCu₅ 单元内和 Laves/ CaCu₅ 单元的界面处, 这对改善和降低合金吸放氢时 CaCu₅ 单元的晶格膨胀有利, 但并没有较好地抑制合金 PuNi₃ 型相中的 Laves 单元膨胀和改善合金电极吸放氢时的粉化, 其原因有待进一步研究。

3 结 论

1) La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5} 合金退火组织主相为 (La,Mg)Ni₃ 相, 同时含少量的 LaMgNi₄ 相和 La₂Ni₇ 相。Co 元素主要分布 AB₅ 单元的 6c 和 AB₅/AB₂ 单元共格的 18h 位置上。

2) 当充满氘后, 氧化物 La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5}D_{4.0} 并未改变晶体结构, 在(La,Mg)(NiCo)₃ 相中 D 原子主要占据 RM₅ 单元中的 36i₂、18h₅、6c₄ 位置及 RM₂ 单元的 6c₁、18h₃ 和 18h₁ 位置上, 其中在 RM₅ 单元中可吸纳氘量 6.5(1)D/f.u., 而 RM₂ 单元中含氘量为 3.2(2) D/f.u.; 充氘后合金晶胞整体的各向异性膨胀不明显 ($\delta_a/a=7.1\%$, $\delta_c/c=9.1\%$), 但在 RM₂ 单元中各向异性膨胀较大 ($\delta_c/c=15.8\%$, $\delta_V/(V_{RM_2})=32.8\%$), 而在 RM₅ 单元中各向异性膨胀较小 ($\delta_c/c=2.4\%$, $\delta_V/V_{RM_5}=17.5\%$)。

参考文献 References

[1] Kohno T, Yoshida H, Kawashima F *et al.* *J Alloys Compd*[J], 2000, 311: L5
 [2] Kadir K, Uehara I, Sakai T *et al.* *J Alloys Compd*[J], 1999, 284: 145
 [3] Burnasheva. V V, Yartys V A, Soloeve S P *et al.* *Sov Phys Crystallogr*[J], 1982, 27(4): 409
 [4] Benham M J, Bennington S, Ross D K *et al.* *Z Phas Chem*

- Neue Folge*[J], 1989, 163: 283
- [5] Bartashevich M I, Pirogov A N, Voronin V I *et al. J Alloys Compd*[J], 1995(1-2): 104
- [6] Andresen A F, Maeland A J. *Proceedings of an International Symposium on Hydrides for Energy Storage*[C]. Oxford, New York: Pergamon Press, 1978: 61
- [7] Latroche M K, Paul-Boncour V, Percheron-Guegan A. *J Alloys Compd*[J], 2004, 177: 2542
- [8] Kadir K, Sakai T, Uehara I. *J Alloys Compd*[J], 2000, 302: 112
- [9] Guenee L., Favre-Nicolin V, Yvon K. *J Alloys Compd*[J], 2003, 348: 129
- [10] Luo Yongchun(罗永春), Zhang Ying(章 应), Wang Dahui(王大辉) *et al. Journal of the Chinese Rare Earth* (中国稀土学报)[J], 2005, 23(1): 11
- [11] Yartys V A, Burnasheva V V, Semenenko K N *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 1982(7): 957
- [12] Westlake D G. *J Less-common Met*[J], 1983, 91(2): 275
- [13] Kadir K, Noreus D, Yamashita I. *J Alloys Compd*[J], 2002, 345: 140
- [14] Liu Yongfeng(刘永峰), Ying Tiao(应 窈), Pan Hongge(潘洪革). *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2003, 17(4): 383
- [15] Liao B, Lei Y Q, Chen L X *et al. J Alloys Compd*[J], 2004, 376: 186
- [16] Liao Bing(廖 彬), Lie Yongquan(雷永权), Lü Guanglie(吕光烈). *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报)[J], 2005, 41 (1): 41

Crystal Structure of Hydrogen Storage Alloy $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ and Its Deuteride $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{D}_{4.0}$

Luo Yongchun¹, Zhang Ying¹, Sun Kai², Kang Long¹

(1. State key Lab. of Gansu Advanced Nonferrous Metal Material, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: Crystal structure of annealed alloy $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ and $(\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5})\text{D}_{4.0}$ deuterides were studied by X-ray diffraction, neutron diffraction and Rietveld refinement. It is found that the alloys are mainly composed of $(\text{La},\text{Mg})\text{Ni}_3$ phase with rhombohedra PuNi_3 type (space group: $R\bar{3}m$) structure, and the second phases are LaMgNi_4 phase (MgCu_4Sn type) and La_2Ni_7 phase (Ce_2Ni_7 type). In the $(\text{La},\text{Mg})\text{Ni}_3$ phase, the Mg atoms only occupy at 6c sites in the RM_2 unit, while the Co atoms mainly occupy at 18h in the RM_5 unit and 6c positions in the boundary between the RM_5 and RM_2 blocks. The full deuteride of the main phase $(\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5})\text{D}_{4.0}$ has a rhombohedral structure. For the $(\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5})\text{D}_{4.0}$ deuteride, the significant occupancy of deuterium atoms are mainly six sites: $6c_1$, $18h_3$ and $18h_1$ within the RM_2 units and $36i_2$, $18h_5$, $6c_4$ within the RM_5 units. At the same time, it is found that the $6.5(1)\text{D}/\text{f.u.}$ is located within the RM_5 units whereas the $3.2(2)\text{D}/\text{f.u.}$ belongs to the RM_2 units. For the PuNi_3 type structure of $(\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5})\text{D}_{4.0}$, the total isotropic lattice expansions of the a -axis and c -axis are $\delta_a/a=7.1\%$ and $\delta_c/c=9.1\%$, respectively. A significant anisotropic volume expansion ($\delta_c/c=15.8\%$, $\delta_V/V_{RM_2}=32.8\%$) is found inside the RM_2 unit, but inside the RM_5 unit, the volumetric expansions are 2.4% (δ_c/c) and 17.5% (δ_V/V_{RM_5}).

Key words: hydrogen storage alloy $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$; deuterides; X-ray and neutron diffraction; crystal structure

Corresponding author: Luo Yongchun, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Science and Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-974813, E-mail: luoyc@lut.cn