

研究简报

Si 对 LaNi_5 相关系与贮 H_2 性能的影响

梁敬魁 赵景泰

(中国科学院物理研究所)

1984年12月15日收到

提 要

本文用X射线多晶衍射方法和差热分析方法研究了 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ ($x \leq 1.25$) 的相关系,用排水取气法测量了样品的吸 H_2 性能. LaNi_5 的固溶体和新的三元化合物 LaNi_4Si 形成共晶体系,共晶温度 1170°C , 共晶点 $x = 0.96$. 在单相区中 LaNi_5 , 相点阵常数随 Si 替代量增加, a 减小, c 增大. 三元化合物 LaNi_4Si 属正交晶系. 点阵常数 $a = 8.382 \text{ \AA}$, $b = 5.210 \text{ \AA}$, $c = 3.989 \text{ \AA}$. 测量密度 $D_0 = 7.59 \text{ g/cm}^3$, 每单胞含两个化合物式单位. 可能的空间群为 D_{2h}^{14} , C_{2v}^{10} 和 C_{2v}^{12} . 它具有可逆的吸放 H_2 性能,吸 H_2 后形成氢化物 $\text{LaNi}_4\text{SiH}_{3.6}$. $\text{La}_{1-x}\text{Si}_x\text{Ni}_5$ 系列样品吸 H_2 量随 Si 含量增加而很快下降. $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ 系列样品吸 H_2 量随 Si 含量的增加稍略下降,平台压力也下降. $\text{LaNi}_{4.8}\text{Si}_{0.2}$ 的生成自由能为 476 cal/mol H_2 , 固溶体氢化物的稳定性比 LaNi_5 高.

一、引 言

七十年代初, Van Vucht 等人^[1]发现金属间化合物 LaNi_5 具有很好的吸放 H_2 性能. 它具有吸 H_2 量大,可逆性好,容易活化等优点,是一种很好的能源材料. 但 LaNi_5 的密度大 (8.26 g/cm^3), 吸 H_2 量的重量比低 ($1.6 \text{ wt\% H}_2$), 价格较贵,这就限制了 LaNi_5 的广泛应用. 为了寻找质优价廉的贮 H_2 材料,对 CaCu_5 型金属间化合物及其固溶体的贮 H_2 性能进行了大量探索,对用第三组元去替代 LaNi_5 的某一组元的贮 H_2 性能进行了许多研究. 作为系统探索的一部分,本文用X射线多晶衍射方法和差热分析方法,研究了 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ ($x \leq 1.25$) 系统的相平衡关系,用排水取气法测量了体系的贮 H_2 性能.

二、实 验 部 分

1. 合金样品制备与均匀化处理

将纯金属 La (纯度为 99.5%), Ni (纯度为 99.9%) 和 Si (纯度为 99.99%) 按以下各分子式的配比,用精密天平称好,每个样品的称量精度到 0.001 g . 总共配了以下 11 个样

品: LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4.8}\text{Si}_{0.2}$, $\text{LaNi}_{4.7}\text{Si}_{0.3}$, $\text{LaNi}_{4.6}\text{Si}_{0.4}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Si}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.35}\text{Si}_{0.65}$, $\text{LaNi}_{4.15}\text{Si}_{0.85}$, LaNi_4Si , $\text{LaNi}_{3.75}\text{Si}_{1.25}$, $\text{La}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{Ni}_5$, $\text{La}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Ni}_5$. 为了防止 La 的氧化, 每次熔炼之前, 最后称量 La, 称完后马上放入非自耗 W 电极电弧炉中, 先将系统抽真空, 然后用纯氩气清洗, 熔炼时一直在高纯氩气保护下进行. 在水冷的铜坩埚中样品反复熔炼六次, 每次熔炼样品都翻个, 以使合金样品达到均匀. 炼好的样品再称重, 失重均小于 1%, 因此未作化学成份分析. 块状样品封在抽真空的石英管内, 管内真空度高于 10^{-3} Torr. 将石英管放在管式炉中 600°C 退火一个月, 使样品进一步均匀化, 然后将炉子以 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度降至室温, 以得到平衡的室温相.

2. X 射线衍射分析

经过均匀化处理的试样, 取一部分磨成细粉, 封在抽真空的玻璃管中, 在 400°C 退火半个月, 以消除加工应力, 然后以 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度缓冷至室温, 作为室温平衡相. 高温相用淬炼方法获得, 将磨成细粉的试样, 封在抽真空的石英管中, 在所需要的温度下恒温 4—6h, 用改进的 Rosenhain 淬炼法将水冲入大石英管内, 将试样骤冷, 并冲出大石英管外, 作为该淬炼温度下的平衡试样.

试样活化后为细粉, 吸 H_2 和放 H_2 后的试样也经 X 射线物相分析, 氢化物试样取出活化器时, 要特别注意保护, 以免自燃和污染, 应马上用胶保护, 尽快照相, 避免跑 H_2 .

试样的相分析用 Guinier-de Wolff X 射线单色聚焦透射式照相机和 Y-3 测角仪, Philips 记录系统和 BD-80 衍射仪微处理机软件收集衍射数据, 用 Si 作为内标 ($a_{\text{Si}} = 5.4308 \text{ \AA}$) 校正衍射角, d 值准确度为 $\Delta d/d = 5 \times 10^{-4}$, 全部 X 射线衍射工作均用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射.

3. 差热分析法

在差热分析中, 取平均颗粒度为 0.5mm 左右的样品碎块 30mg 左右, 放入 Al_2O_3 坩埚, 用 Al_2O_3 粉末作参比物, 在国产 CR-G 型高温差热分析仪上进行差热分析. 炉子升温之前, 先将系统抽真空至 10^{-2} Torr, 然后用氩气清洗三次, 最后充入大于一个大气压的氩气保护, 防止样品氧化. 在抽真空时注意抽气速率的合适, 以防将样品抽走, 污染炉子系统. 为了便于在相同实验条件下实验结果的比较, 每个样品的颗粒度和重量每次都基本相同, 并在差热分析时采用相同的灵敏度和 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度.

4. 体系贮 H_2 性能测量

用排水取气法对每个样品的吸 H_2 性能进行测量. 实验过程分为样品活化和测量两个阶段. 测量装置和具体测量过程都和 La-Ni-Ti 体系的贮 H_2 性能测量方法相同^[4].

在测量时, 活化器系统的压力与测量系统的压力不同, 在作放 H_2 实验时, 活化器系统的高压 H_2 气就会跑到测量系统, 相当于有一个“空白体积”, 应校正.

为了减小测量误差, 活化器的“空白体积”在各压力下校正时, 活化器中均装入和样品同体积的不吸 H_2 物质, 其它测量条件和测量过程均和样品测量时相同.

三、LaNi_{5-x}Si_x ($x \leq 1.25$) 系统的相关系

1. 物相分析

X 射线衍射分析结果表明,衍射线清晰、敏锐(特别是均匀化后的试样),合金均匀化程度很好,室温和淬炼条件下的相状态见表 1。

表 1 LaNi_{5-x}Si_x ($x \leq 1.25$) 系统相关系

试样成份	室温相	1000℃ 淬炼	α 相点阵常数($\text{\AA}$)		吸 H ₂ 后	脱 H ₂ 后
			a	c		
LaNi ₅	α	α	5.024	3.979	α_a	α
LaNi _{4.8} Si _{0.2}	α	α	5.017	3.986	α_a	α
LaNi _{4.7} Si _{0.3}	α	α	5.015	3.993	α_a	α
LaNi _{4.6} Si _{0.4}	α	α	5.008	3.998	α_a	α
LaNi _{4.5} Si _{0.5}	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta'$	5.010	3.998	$\alpha_a + \beta_a$	$\alpha + \beta$
LaNi _{4.35} Si _{0.65}	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta'$	5.008(5.012)*	4.001(4.004)*	$\alpha_a + \beta_a$	$\alpha + \beta$
LaNi _{4.15} Si _{0.85}	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta'$			$\alpha_a + \beta_a$	$\alpha + \beta$
LaNi ₄ Si	β	β'			β_a	β
LaNi _{3.75} Si _{1.25}	$\beta + \gamma$	$\beta' + \gamma$			$\beta_a + \gamma$	$\beta + \gamma$

注: α ——LaNi₅ 相; β ——LaNi₄Si 室温相; β' ——LaNi₄Si 淬火相; α_a ——LaNi₅ 的氢化物相; β_a ——LaNi₄Si 的氢化物相; γ ——未知相。

* 括号的数值系 1000℃ 淬炼试样的点阵常数。

2. α 相点阵常数

从表 1 可见, α 相的点阵常数 a 在单相区随 Si 替代量增加而下降, c 则随之增大. 在两相区保持不变. 固溶区中点阵常数的变化用一般的金属刚球模型 Si 无论是替代 2(c) 位置或 3(g) 位置的 Ni 都是难以解释的. 配位数为 12 时 Si 原子的半径为 1.33 $\text{\AA}$, 而属共价键金刚石型结构配位数为 4 时, Si 的原子半径为 1.17 $\text{\AA}$. 当 Si 置换原子半径介于 1.17—1.33 $\text{\AA}$ 之间的 Fe, Co, Ni, Cu 时, 对点阵常数的影响并不相同^[2], 当 Si 溶到过渡族元素 Fe, Co, Ni 中形成替代固溶体时, 点阵常数减小, 但替代 Cu 时却引起 Cu 的点阵常数增加. 对于 LaNi₂Si₂ 金属间化合物, Ni-Si 的原子间距也小于原子半径的和^[3]. 这些

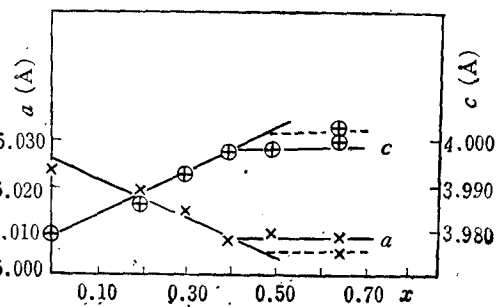


图 1

现象可能与 Si 在这些元素中所形成化合键的性质有关。因此, Si 替代 LaNi_5 中的 Ni 时对点阵常数的影响情况, 也可以用不同方向化合键的不同性质使 Si 成为椭球状加以解释。

我们用点阵常数随成份的变化方法, 测定了室温及 1000°C Si 在 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ 中的溶解度, 见图 1。在室温时 $x = 0.40$, 在 1000°C 时 $x = 0.47$ 。

3. $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ ($x \leq 1.25$) 系统相图

根据 X 射线物相分析、点阵常数和差热分析 (实验测得相变温度标在相图上) 的结

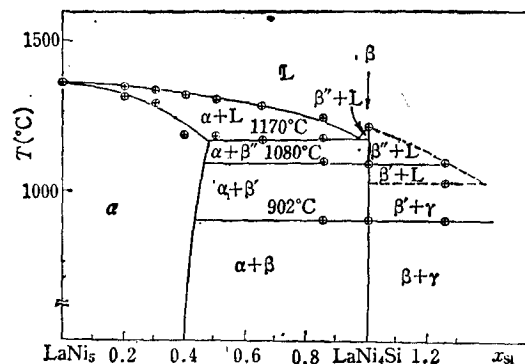


图 2

表 2 LaNi_5Si 衍射数据及指标化结果

No.	hkl	d_o	d_c	I_o	No.	hkl	d_o	d_c	I_o
1	110	4.418	4.4249	2	23	122	1.551	1.5561	5
2	200	4.193	4.1910	3	24	312	1.5101	1.5111	4
3	001	3.991	3.9890	4	25	421	1.4815	1.4817	6
4	101	3.547	3.6019	3	26	511	1.4460	1.4447	4
5	111	2.962	2.9628	6	27	222	1.3962	1.3970	3
6	201	2.887	2.8894	7	28	402	1.3810	1.3834	6
7	020	2.607	2.6050	4	29	600	1.3421	1.3493	2
8	120	2.502	2.4876	5	30	412	1.3308	1.3297	2
9	310	2.462	2.4623	6	31	331	1.3166	1.3185	4
10	301	2.278	2.2885	2	32	322	1.2747	1.2734	4
11	220	2.212	2.2124	8	33	610	1.2295	1.2315	6
12	021	2.183	2.1811	8	34	430	1.2059	1.2081	4
13	400	2.096	2.0955	10	35	003	1.1833	1.1843	7
14	311		2.0953		36	601	1.1684	1.1670	6
15	002	1.997	1.9945	10	37	113			
16	221	1.929	1.9348	1	38	213			
17	320	1.908	1.9053	2	39	620			
18	401	1.854	1.8551	2	40	530			
19	112	1.821	1.8183	2	41	023			
20	500	1.673	1.6764	3	42	313			
21	022	1.583	1.5836	3	43	710			
22	131	1.567	1.5643	3					

果所标绘的 $x \leq 1.25$ 的 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ 系统相图见图 2. 在这一成份范围内存在一个三元化合物 LaNi_4Si , 它在 902°C 和 1080°C 发生多型性相变. LaNi_4Si 的多型性相变被淬炼实验结果所证实. LaNi_5 与 LaNi_4Si 形成共晶体系, 共晶反应温度为 1170°C , 共晶成份 $x \approx 0.96$. 在共晶温度, Si 在 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ 中的溶解度约为 $x = 0.48$.

4. LaNi_4Si 结构

LaNi_4Si 的室温相衍射线用计算机程序进行了指标化. 全部衍射线可用正交晶系标定. 点阵常数为: $a = 8.382 \text{ \AA}$, $b = 5.210 \text{ \AA}$, $c = 3.989 \text{ \AA}$. 每个单胞中含有两个化合物量, 即含有 $2\text{La} + 2\text{Si} + 8\text{Ni}$, 计算得密度 $D_x = 7.657 \text{ g/cm}^3$, 用排容法测得密度 $D_o = 7.59 \text{ g/cm}^3$, 两者符合较好. LaNi_4Si 的衍射数据和指标化结果见表 2. 其中的衍射强度为视测结果. 根据衍射线的指标化结果, 只有 $(0kl)$ 型的衍射线存在 $k \neq 2n$ 的系统消光, 因此可能的空间群为 D_{2h}^5 , C_{2v}^2 和 C_{2v}^4 . 原子位置有待于进一步确定.

四、 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ 及 $\text{La}_{1-y}\text{Si}_y\text{Ni}_5$ 的贮 H_2 性能

按照实验部分所述的方法, 在相同条件下, 即 25°C 和 10atm 下的各样品的最大吸 H_2 量进行了测量. 测量了 LaNi_5 的 25°C 时吸 H_2 等温曲线. 测量了 $\text{LaNi}_{4.8}\text{Si}_{0.2}$ 在 25°C , 40°C , 60°C , 80°C 的吸 H_2 等温曲线, 并利用测量数据计算了相应的热力学参数.

1. $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ 和 $\text{La}_{1-y}\text{Si}_y\text{Ni}_5$ 的最大吸 H_2 量

经过 24h 的活化, $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ 系列的样品粉化很好, 吸 H_2 量大的, 靠近 LaNi_5 的样品活化后暴露于空气时产生自燃, 而 $\text{La}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{Ni}_5$ 和 $\text{La}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Ni}_5$ 是多相试样, 其硬度比 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ 系列大, 经 24h 活化后粉化程度也比前一系列样品差, 吸 H_2 量随 y 增加很快下降. 而 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ 系列样品吸 H_2 量随 x 变化较缓慢, 尤其在 α 单相区内随 Si 含量不

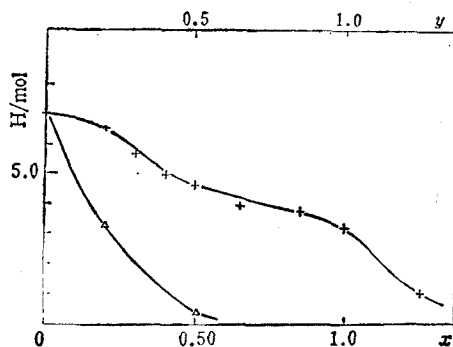


图 3

Δ为 $\text{La}_{1-y}\text{Si}_y\text{Ni}_5$; +为 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$

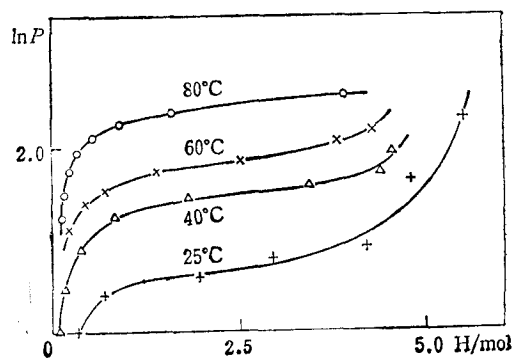


图 4

是线性减小,而是开始缓慢而后快. 在固溶体和 LaNi_4Si 两相区内,其吸 H_2 量是两相含量的线性相加. 测量结果见图 3.

2. $\text{LaNi}_{4.8}\text{Si}_{0.2}$ 的吸 H_2 等温曲线

在不同温度下改变压力,测出 $\text{LaNi}_{4.8}\text{Si}_{0.2}$ 的吸 H_2 量,可以得到 $\text{LaNi}_{4.8}\text{Si}_{0.2}$ 的吸 H_2 等温曲线,如图 4. 在我们的测试条件下, LaNi_5 在 25°C 时的平台压力为 4.5 atm. $\text{LaNi}_{4.8}\text{Si}_{0.2}$ 在 25°C 的平台压力为 2.2 atm. 这表明 Si 替代 LaNi_5 中的 Ni 后提高了氢化物的稳定性. 从等温曲线上所得不同温度的平台压力见表 3.

表 3

温 度 (K)	298	313	333	353
平台压力 (atm)	2.2	4.5	6.7	11.0

根据上面求得的平台压力数据,作出 $\text{LaNi}_{4.8}\text{Si}_{0.2}$ 的 $\ln P-1/T$ 图,可得一条直线如图 5. 直线方程为 $\ln P = 11.08 - 3.06 \times 10^3/T$. 根据 $\ln P = (\Delta H/RT) - (\Delta S/R)$, 可求得氢化反应的焓变 ΔH 和熵变 ΔS . 并由热力学关系 $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ 求得氢化物 $\text{LaNi}_{4.8}\text{Si}_{0.2}\text{H}_{6.5}$ 的形成自由能. $\Delta S = -11.08R = -22.0\text{cal/K} \cdot \text{mol H}_2$, $\Delta H = -6.08\text{kcal/mol H}_2$, 在 25°C 时, $\Delta F = 476\text{cal/mol H}_2$. 小于 LaNi_5H_7 在 25°C 的形成自由能 $\Delta F = 540\text{cal/mol H}_2$. 因此,这也表明 Si 替代 Ni 后使得氢化物的稳定性提高. 其它原子半径大于 Ni 原子半径的原子替代 Ni 后也有这样的情况.

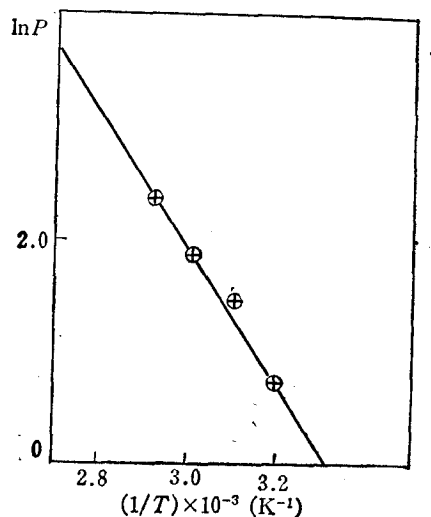


图 5

3. LaNi_4Si 的贮 H_2 性能

LaNi_4Si 的氢化物为 $\text{LaNi}_4\text{SiH}_{3.6}$, 在 100°C 放出 3.2 个 H 原子, 在大于 200°C 时, 放 H_2 完毕并回到 LaNi_4Si 相. 因此 LaNi_4Si 的吸放 H_2 过程是可逆的. LaNi_4Si 在 25°C

时的平台压力小于一个大气压。

参 考 文 献

- [1] J. H. N. Van Vucht *et al.*, *Philips Res. Reports*, **25** (1970), 133.
- [2] W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, London-New York, (1958), 522; 610; 656; 787.
- [3] 梁敬魁, 赵景泰, 科学通报, **15** (1985), 1144.
- [4] 梁敬魁, 赵景泰, 金属学报, 待发表.

THE INFLUENCE OF Si ON PHASE RELATION AND HYDROGEN ABSORPTION PROPERTIES OF LaNi_5

LIANG JING-KUI ZHAO JING-TAI

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In this work, the phase relations of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ ($x \leq 1.25$) have been studied by means of X-ray powder diffraction method and DTA method, and the hydrogen absorption properties of the samples have been measured using gas-gathering method. The α -phase (LaNi_5) and the new discovered ternary compound LaNi_4Si (β) forms a eutectic system. The eutectic reaction is $\alpha + \beta \xrightleftharpoons{1170^\circ\text{C}} \text{L}$. The eutectic point is at $x = 0.96$. In the single phase area of α -phase, the lattice parameter a decreases and c increases with the substitution of Si. The ternary compound LaNi_4Si belongs to orthorhombic system with lattice parameters $a = 8.382 \text{ \AA}$, $b = 5.210 \text{ \AA}$, $c = 3.989 \text{ \AA}$. The measured density is 7.59 g/cm^3 . There are two formula unit per unit cell. Possible space groups are D_{2h}^5 , C_{2v}^2 , C_{2v}^4 . The hydrogen quantities absorbed by the $\text{La}_{1-y}\text{Si}_y\text{Ni}_5$ samples decrease rapidly with Si content increasing. The absorbed hydrogen quantities of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ samples vary slowly with the Si content and the plateau pressures decrease. The formation free energy of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Si}_{0.2}\text{H}_{6.5}$ is 475 cal/mol H_2 . Si substitution increased the stability of hydrides. The new compound LaNi_4Si has reversible hydrogen absorption and desorption properties with formation of hydride $\text{LaNi}_4\text{SiH}_{3.6}$.