

贮氢合金 $Zr(Mn_{1-x}Ni_x)_2$ 的相结构*

胡秀荣 顾建明 陈林深 吕光烈

(杭州大学)

张文魁 雷永泉 王启东

(浙江大学)

摘要 贮氢合金 $Zr(Mn_{1-x}Ni_x)_2$ ($0.40 \leq x \leq 0.75$) 的多相 Rietveld 分析表明, 它是以 C15 型 Laves 相 ZrM_2 为主的多相体系. 不同 M/Zr 原子比 ($M=Ni_x$ 或 Mn_{1-x}) 非 Laves 相合金的出现与丰度和整个合金成分分配比中 Ni/Zr 原子比的变化一致, 并与 Ni-Zr 相图中具有同样 Ni/Zr 原子比的金属间化合物有相同的晶型. $x=0.75$, Zr_7M_{10} 的丰度是 38.57%; $x=0.55$, C15 Laves 相的最大丰度达 85.98%, 电化学放电容量也达最大值 242mAh/g; $x \geq 0.55$, C14 型 Laves 相丰度在 2% 左右; $x < 0.55$, C14 型 Laves 相丰度随 Mn 取代量的增加而增加; $x=0.40$, 丰度是 26.38%. 取代量 x 的增减引起每个原子的平均价电子数的变化可以解释 C15 Laves 相出现同丰度的变化.

关键词 贮氢合金 Laves 相 相结构 Rietveld 分析

分类号 TG139

PHASE COMPOSITION FOR $Zr(Mn_{1-x}Ni_x)_2$ ALLOYS

HU Xiurong GU Jianming CHEN Linshen LÜ Guanglie**

(Hangzhou University, Hangzhou 310028)

ZHANG Wenkui LEI Yongquan WANG Qidong

(Zhejiang University)

ABSTRACT The phase composition of $Zr(Mn_{1-x}Ni_x)_2$ ($0.4 \leq x \leq 0.75$) alloys has been revealed by means of multi-phase Rietveld analysis. The major phase in this alloy series is C15-type Laves phase. The minor phases are C14-type Laves phases, intermetallic compounds Zr_7M_{10} , Zr_9M_{11} , ZrM , ZrO_2 and ZrO . The appearance of non-Laves phase and the variation of abundance for different M/Zr atomic ratio correspond with the change of Ni/Zr atomic ratio in the alloy component, its crystal type is the same as the intermetallic compound in Ni-Zr phase diagram. When $x=0.75$, the abundance of Zr_7M_{10} is 38.57%; $x=0.55$, the largest abundance of C15 Laves phase is 85.98%, and the largest

* 国家自然科学基金资助项目 59671016 和浙江省自然科学基金资助项目 594100.

1997年7月14日收到初稿; 1998年9月20日收到修改稿.

本文联系人: 吕光烈, 杭州市 310028, 杭州大学中心实验室材料结构研究所

** To whom correspondence should be addressed

electric chemical discharge capacity is 242mAh/g; $x \geq 0.55$, abundance of C14 Laves phase is 2% or so; $x < 0.55$, abundance of C14 phase increases with the increasing of x ; $x=0.40$, it's abundance is 26.38%. The appearance of C15 Laves and the variation of abundance can be interpreted by the variation of average valence electronic number in the ZrM_2 , which changes with the increasing and decreasing of substitution amount x of Ni.

KEY WORDS hydrogen storage alloy, Laves phase, phase composition, Rietveld analysis

AB₂型锆基二元贮氢合金是新一代Ni/MH电极材料,一般A位是Zr, B位是Mn、Ni、Co、Cr、V或Fe等元素的组合. 与AB₅型稀土基贮氢合金相比,它具有更复杂的相结构,合金元素对它的晶体结构和电化学性能有重要影响^[1,2]. 多相合金是制作电池的好材料. 相的组成和丰度对于理解氢化物的多相效应是必不可少的. Pebbler等发现具有C14型结构的ZrMn₂合金具有吸放氢特性^[3]. 部分Mn被Ni、Co、Cr、Al、Fe取代的合金的吸放氢性能已被广泛研究,但是其相结构仍然不十分清楚^[4~7]. Mn和Ni是一切有实用价值的锆基二元贮氢合金的主要组成元素,研究它们之间的相互取代以及相结构的变化规律,有助于对这类合金的相结构与电化学性能之间关系的认识.

1 实 验 方 法

Zr(Mn_{1-x}Ni_x)₂($x=0.40, 0.45, 0.50, 0.60, 0.65, 0.70, 0.75$)合金是在氩气保护的真空电弧炉中熔炼的(已考虑了元素的烧损率). 锆、镍、锰的纯度分别为99.9%, 99.99%, 99.97%. 各试样合金成份配比中已考虑了各元素的烧损率(Zr、Mn、Ni的烧损率分别为0, 6%, 3%).

Rietveld分析的XRD数据是在Rigaku D/max-3B衍射仪上收集的, CuK α 辐射, 功率为40kV \times 30mA, 衍射线束置石墨单色器除去K β 辐射, 阶梯扫描阶宽为0.02 $^\circ$ 2 θ , 每个阶梯停留时间为5s, 2 θ 范围为20 $^\circ$ ~120 $^\circ$.

Rietveld分析所用的程序是DBWS-9411^[8]. 多相Rietveld分析方法与文献[7]相同. 全图权重指标 R_{wp} , 全图指标 R_p , 拟合度 S , 以及每个相的布拉格反射指标 R_1 值是所鉴定物相的可靠性和是否有漏检的标志^[9].

多相Rietveld分析的峰型是pseudo-Voigt函数, 对2 θ 50 $^\circ$ 以下的峰型作了不对称校正. 背景模型是5次多项式. C14, C15 Laves相、四方相Zr₉M₁₁、正交相Zr₇M₁₀的结构模型与以前用的相同^[7], 正交相ZrM、单斜相ZrO₂、立方相ZrO的结构模型取自文献[10~12].

2 结 果 与 讨 论

2.1 镍含量对相分布的影响

图1是Zr(Mn_{1-x}Ni_x)₂合金样品的XRD图. Laves相和非Laves相的最强衍射线分布在30 $^\circ$ ~50 $^\circ$ 2 θ 之间. 图中标出了根据Rietveld分析确证的各相主要衍射峰位置. 从图可见, C15 Laves相ZrM₂是丰度最大的相, 峰位随Ni取代量 x 值的变化有规律地位移; C14 Laves相ZrM₂的衍射线均与C15 Laves相ZrM₂, 非Laves相Zr₇M₁₀的衍射线重叠. 在 $x \geq 0.55$, Ni原子取代量超过Mn范围, 无明显独立衍射峰; $x < 0.55$, Mn取代量超过Ni的范围, Zr₇M₁₀相消失, C14相丰度明显增加, 只有013, 021二个明显的独立衍射峰. 不同M/Zr原子比的非Laves

相, 分布在不同的 x 值范围, $x=0.4\sim 0.5$ 范围存在 ZrM , $0.45\sim 0.6$ 存在 Zr_9M_{11} , $0.60\sim 0.75$ 存在 Zr_7M_{10} .

2.2 Rietveld 分析结果

$x=0.45$ 的样品, 由 C15 型 ZrM_2 , C14 型 ZrM_2 , Zr_9M_{11} , ZrM , ZrO , ZrO_2 六个相组成. $x=0.60$ 样品由 C15 型 ZrM_2 , C14 型 ZrM_2 , Zr_7M_{10} , Zr_9M_{11} 组成.

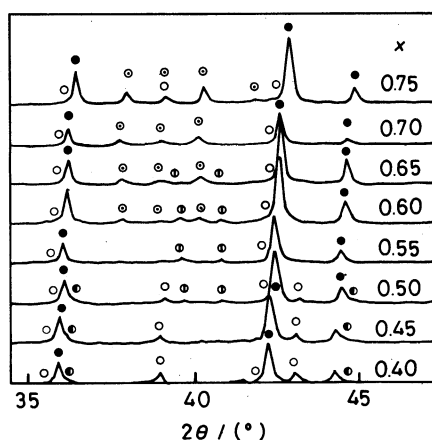


图 1 $Zr(Mn_{1-x}Ni_x)_2$ 的 XRD 图

Fig.1 The XRD patterns for $Zr(Mn_{1-x}Ni_x)_2$ alloys. ● -C15 ZrM_2 ; ○ -C14- ZrM_2 ; ● -ZrM; ○ - Zr_9M_{11} ; ○ - Zr_7M_{10}

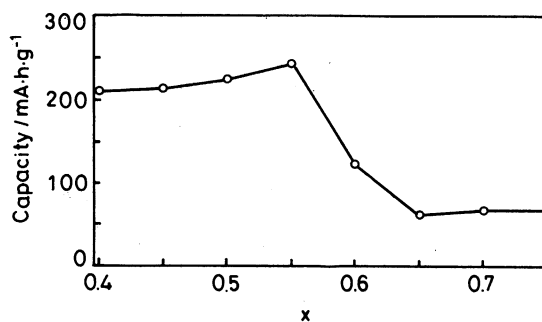


图 2 $Zr(Mn_{1-x}Ni_x)_2$ 在 298K 的放电容量随 x 的变化

Fig.2 Discharge capacity of $Zr(Mn_{1-x}Ni_x)_2$ at 298K as a function of x

表 1 示出了 $Zr(Mn_{1-x}Ni_x)_2$ 体系的相组成和每个相的相对丰度 W_p . 分析发现, 在 $x=0.55$ 处, C15 相的相对丰度有一极大值 85.98(0.98)%, $x > 0.55$ 范围, Ni 原子数增加, C15 相丰度下降, C14 相丰度值保持在 2% 左右, 非 Laves 相的 M/Zr 原子比值和相对丰度随合金成份中 Ni 与 Zr 原子比递增而增加. $x < 0.55$ 范围, C14 相丰度递增, C15 相下降, 非 Laves 相的 M/Zr 原子比和相对丰度下降. 但 $x=0.45, 0.40$ 二只样品中的 Ni/Zr 原子比小于 1, 仍出现 ZrM , 也出现了 ZrO_2, ZrO 相.

从表 1 可知, Rietveld 分析所鉴定的物相和相对丰度随取代量 x 值的增减有规律地改变.

图 2 示出了 $Zr(Mn_{1-x}Ni_x)_2$ 体系在 298K 的电化学放电容量与 x 的关系, 在 $x=0.55$ 处, 放电容量有一极大值 242mAh/g, 其变化趋势与体系中 C15 相丰度的变化趋势一致.

2.3 相结构分析

对于 B 位以 Mn 和 Ni 为主要组成元素的锆基 AB_2 型二元贮氢合金, 许多报道^[4,5] 都不能确定 Laves 相以外的次要相是什么相. 在 Ni 含量高的样品中, 非 Laves 相 Zr_7M_{10} 丰度相当高, 把 C15 型 Laves 相误鉴为 C14 相. 研究表明, C14, C15, Zr_7M_{10} 的主要衍射峰的重叠是造成误鉴的原因. C15 型的 220(0.249nm), 311(0.212nm), 222(0.203nm) 衍射与 C14 型的 110(0.250nm), 112(0.213nm), 004(0.204nm) 衍射重叠, Zr_7M_{10} 的 004(0.2295nm), 204(0.2158nm), 133(0.2218nm),

表 1 Zr(Mn_{1-x}Ni_x)₂ 的相组成、丰度 W_p 和结晶学参数Table 1 Phase composition, phase abundance W_p and cell parameters of Zr(Mn_{1-x}Ni_x)₂

| Alloy | Phase | Cell parameters/nm | | | $W_p/\%$ |
|---|---------------------------------|--------------------|----------------|----------------|--------------|
| Zr(Mn _{0.60} Ni _{0.40}) ₂ * | C15 | $a=0.70711(2)$ | | | 66.15(1.07) |
| | C14 | $a=0.50075(2)$ | | | 26.38(0.49) |
| | ZrM | $a=0.32599(1)$ | $b=0.99620(2)$ | $c=0.40797(2)$ | 5.18(0.34) |
| Zr(Mn _{0.55} Ni _{0.45}) ₂ * | C15 | $a=0.70695(2)$ | | | 75.74(0.95) |
| | C14 | $a=0.50042(2)$ | | | 11.19(0.27) |
| | Zr ₉ M ₁₁ | $a=b=0.99233(1)$ | | | 3.60(0.43) |
| | ZrM | $a=0.32828(1)$ | $b=0.99483(4)$ | $c=0.40794(2)$ | 7.88(0.42) |
| Zr(Mn _{0.50} Ni _{0.50}) ₂ | C15 | $a=0.70604(1)$ | | | 77.31(0.740) |
| | C14 | $a=0.50050(1)$ | | | 7.70(0.18) |
| | Zr ₉ M ₁₁ | $a=b=0.98767(8)$ | | | 11.16(0.65) |
| | ZrM | $a=0.32775(3)$ | $b=0.99594(3)$ | $c=0.40808(1)$ | 3.32(0.10) |
| Zr(Mn _{0.45} Ni _{0.55}) ₂ | C15 | $a=0.70511(2)$ | | | 85.98(0.89) |
| | C14 | $a=0.49855(2)$ | | | 1.25(0.35) |
| | Zr ₉ M ₁₁ | $a=b=0.98703(5)$ | | | 12.78(0.63) |
| Zr(Mn _{0.40} Ni _{0.60}) ₂ | C15 | $a=0.70386(1)$ | | | 72.86(0.51) |
| | C14 | $a=0.49311(12)$ | | | 1.83(0.18) |
| | Zr ₇ M ₁₀ | $a=0.12340(2)$ | $b=0.92000(1)$ | $c=0.93483(1)$ | 15.11(0.29) |
| | Zr ₉ M ₁₁ | $a=b=0.98798(3)$ | | | 10.20(0.38) |
| Zr(Mn _{0.35} Ni _{0.65}) ₂ | C15 | $a=0.70233(2)$ | | | 71.31(0.60) |
| | C14 | $a=0.49825(2)$ | | | 1.86(0.21) |
| | Zr ₇ M ₁₀ | $a=0.12339(1)$ | $b=0.92031(1)$ | $c=0.92384(1)$ | 24.22(0.43) |
| | Zr ₉ M ₁₁ | $a=b=0.98774(3)$ | | | 2.61(0.31) |
| Zr(Mn _{0.25} Ni _{0.75}) ₂ | C15 | $a=0.69972(2)$ | | | 58.44(0.86) |
| | C14 | $a=0.49695(17)$ | | | 2.98(0.23) |
| | Zr ₇ M ₁₀ | $a=0.12327(2)$ | $b=0.91895(2)$ | $c=0.92177(2)$ | 38.57(0.56) |

Note: 1. There are monoclinic phase ZrO₂ and about 2% cubic for the ‘*’ samples

2. The space groups of phase C15, C14, Zr₇M₁₀, Zr₉M₁₁, ZrM, ZrO₂ and ZrO are Fd3m, P6₃/mmc, Aba2, I4/m, Cmc₂m, PZ₁ and Fm3m, respectively

333(0.1918nm) 衍射与 C14 型的 103(0.230nm), 200(0.217nm), 112(0.214nm), 202(0.192nm) 衍射重叠。这种重叠在普通的常规相分析中是难以区分的。多相 Rietveld 分析较好地解决了重叠峰的分离, 阶梯扫描采集衍射数据, 提高了弱衍射峰的信噪比, 给相对丰度小的物相的鉴定提供了可能。在 $x \geq 0.55$ 范围, C14 相的丰度只有 2% 左右, 从表 1 所列的 C14 相晶胞参数可见, C14 相的存在是无疑的, C14 相的 (d 值为 0.297nm)102 衍射峰更说明了它的存在。它的出现可能与制备时的冷却速度有关^[13]。对 Zr(Ni_{0.65}, Mn_{0.3}, Cr_{0.125}, V_{0.005})₂ 样品退火试验发现 C14 Laves 相消失。

对 B 位 Ni 原子数占多数的合金, 在 d 值 0.249nm 与 0.203nm 之间, 可以找到 Zr₇M₁₀ 所

特有的 d 值为 0.238nm, 0.230nm, 0.2245nm 的衍射线, d 值为 0.221, 0.227nm 衍射线是存在 Zr_7M_{11} 相的标志. 在阶梯扫描的衍射图中很容易发现这两个物相. 在 Ni 原子数不占主要成份的合金中, 很难发现 ZrM 相, 仔细分析 Rietveld 分析图, 可以发现它的存在. 原因是 d 值为 0.246, 0.202, 0.204nm 的主要衍射峰非常靠近 Laves 相的强衍射峰, 加上 ZrM 相结晶较差, 峰型较弥散, 丰度较低, 往往被漏检. 分析图 1 所示的 $x=0.4, 0.45, 0.5$ 衍射图可以发现. 由于 ZrM 相的存在, C15 相的 220, 222 衍射峰的高角侧明显地存在肩膀形的特征.

根据 Rietveld 分析, 还发现存在丰度为 0.5%~2% 的单斜 ZrO_2 和立方 ZrO , 其特征峰 d 值分别为 0.317nm 和 0.267nm.

2.4 Ni, Mn 对 $Zr(Mn_{1-x}Ni_x)_2$ 相结构的作用

根据密堆积理论, 形成 Laves 相的 A, B 原子半径比 $r_A/r_B=1.225$, Laves 相结构的分析表明, r_A/r_B 的范围是 1.05~1.67^[14]. 从几何因素考虑, 锆与所有过渡金属元素都可以形成 Laves 结构, 但是实际上不能单独与镍形成 $ZrNi_2$ Laves 相结构^[15]. 在 Ni/Zr 原子比为 1.5~1.8, 除出现 Zr_7Ni_{11} 相外, 还出现 $ZrNi_5$ 相^[7]. Zr, Ni, Mn 在密堆积合金结构中原子体积分别为 23.2, 10.9, 11.0^[16], 由此可知, Zr 与 Ni、Mn 的原子半径比分别为 1.286, 1.278. 因 Mn 的存在可形成 C15 型 Laves 相结构 $Zr(Mn_{1-x}Ni_x)_2$. 可见 Ni 与 Zr 虽然满足 Laves 相结构形成几何条件, 实际上只有在 Mn 存在的条件下才能形成这种结构. 从 C15 相的丰度、晶胞参数与 Mn 含量“ $1-x$ ”的关系中可见, “ $1-x$ ”为 0.25~0.45, C15 相晶胞参数、丰度都随“ $1-x$ ”增加而增加, C14 相丰度基本不变; 在 0.45~0.60, C15 Laves 相晶胞参数继续增加, 相对丰度下降, C14 Laves 相相对丰度也增加. 根据这些变化规律, 为了形成含 Ni 的 C15 相, Mn 含量有一最低值, 也有最高值.

分析非 Laves 相的相对丰度与 Ni 含量“ x ”的关系, 并参照 $Zr(Ni_{1.3}, Mn_{0.6}, Cr_{0.25}, V_{0.005})$ 的结果^[7], 以及 Zr-Ni 相图^[17], 可以发现, 在 Ni/Zr 原子比 0.8~1.5 这一范围, 出现了与 $ZrNi$, Zr_9Ni_{11} , Zr_7Ni_{10} 相对应的 ZrM , Zr_7M_{11} , Zr_7M_{10} 非 Laves 相. Zr-Ni 的成相规律和 $Zr(Mn_{1-x}Ni_x)_2$ 中 Zr/Ni 的原子比决定了非 Laves 相的种类和相对丰度. 但 Ni/Zr 原子比小于 1 时, Mn 的存在, 使其能够形成 ZrM 结构. 因此, 在 $Zr(Mn_{1-x}Ni_x)_2$ 体系中非 Laves 相的形成受 Zr-Ni 成相规律支配.

2.5 外层电子数与 Laves 相结构的关系

早在 50 年代, Elliot 就发现 Ti 基和 Zr 基合金的结构类型同平均外层电子数 ANOE(the averaged number of outer electrons) 有关^[18]. ANOE 小于 4.67 时, 无 Laves 相结构形成; 在 4.67~5.40 范围, 形成 Zr 基 C15 Laves 结构, 不能形成 Ti 基 Laves 结构; 在 5.4~7.0 范围, Zr 与 Ti 基合金都形成 C14 Laves 结构; 大于 7 时, Zr 基与 Ti 基合金中均形成 C15 Laves 结构. 在 $Zr(Mn_{1-x}Ni_x)_2$ 合金中, 我们若用取代量 x 近似地代表 Laves 相中 Ni 的取代量, $x=0.55$, $ANOE=(1 \times 4 + 0.9 \times 7 + 1.1 \times 10)/3=7.1$, $x=0.4, 0.75$, ANOE 值为 6.8, 7.5. 不难发现, C14 和 C15 Laves 相的相对丰度与 ANOE 间存在一种对应关系. ANOE 大于 7, C15 相为主; ANOE 小于 7, C14 相丰度逐渐增大. C14 型 Laves 相 ZrM_2 的 ANOE 是 6.0. Ni 是所有过渡金属元素中价电子数最高的元素, 若形成 $ZrNi_2$ Laves 型结构, 其 ANOE 值为 8, 但未能形成 Laves 结构. Mn 的掺杂使 ANOE 值降至形成 C15 Laves 相结构的范围. 与 Zr 原子大小相同, 价电子数只有 2 的 Mg 与 Ni 间可以形成 Laves 结构, 其平均价电子数是 7.3. 因此, 除原子半径外, 原子外层价电子数是不可忽视的因素.

3 结 论

1. Zr 基赧二元 $Zr(Mn_{1-x}Ni_x)_2$ 合金中, Mn 的存在和取代量决定体系中 C15 Laves 相结构的出现和相对丰度, Ni-Zr 间的成相规律和合金配比中 Ni/Zr 原子比支配非 Laves 相的成相.

2. 赧二元 $Zr(Mn_{1-x}Ni_x)_2$ 合金体系中, 平均核外电子数对于 C15, C14 Laves 相的形成和相对丰度是重要因素.

3. 电化学放电容量与 Laves 相的相对丰度直接相关.

参 考 文 献

- 1 S.R.Ovshinsky, M.A.Fetcenko, Ross J.Science, **176**, 260(1993)
- 2 Y.Moriwaki, T.Gamo, H.Seri, T.Iwaki, J Less-Common Met, **172**, 1211(1991)
- 3 A.Pebler, E.A.Gulbransen, Electrochem. Tech., **4**, 211(1966)
- 4 A.Sukuzi, Nishimiya, Mat. Res. Bull., **19**, 1559(1983)
- 5 Y.S.Hsu, T.P.Perng, J Alloy and Compounds, **227**, 180(1995)
- 6 J.Hout, E.Akiba, T.Ogura, Y.Ishido, J Alloy Compounds, **101**, 218(1995)
- 7 吕光烈, 刘顺洪, 陈林深, 吴红丽, 雷永泉, 金属学报, **32**, 779(1996)
- 8 R.A.Young, D.B.Wiles, J Appl. Crystallogr., **15**, 430(1982)
- 9 R.A.YOUNG, *The Rietveld Methods* (Oxford University Press, 1993) p.43,95
- 10 D.G.Westlake, H.Shked, P.R.Mason, J COMAH, **88**, 17(1982)
- 11 D.K.Smith, H.W.Newkirk, ACCRA, **18**, 983(1965)
- 12 International Centre for Diffraction Data, PDF, 20-684(1978)
- 13 Rostocher, J Metals, **5**, 304(1953)
- 14 K.Girgis, *Physical Metallurgy* (Amsterdam, New York,1983) p.240
- 15 O.Bernauer, J.Topler, D.Noreus, J Hydrogen Energy, **187**, 14(1989)
- 16 E.T.Tretum, K.A.Gschneidner, J.T.Waber, Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-4003 (1968)
- 17 M.E.Kirkpatrick, W.L.Larsen, Trans Am.Soc.Met. **54**, 580(1961)
- 18 R.P.Elliott, W.Rostoker, Trans of ASM, **6**, 617(1958)