

Mg₃MNi₂(M=Ti, Al) 的晶体结构*

吕光烈 陈林深 胡秀荣
(浙江大学中心实验室, 杭州 310028)

王连邦 袁华堂
(南开大学新能源材料化学所, 天津 300071)

摘要 Al 和 Ti 对 Mg₂Ni 结构中部分 Mg 的取代, 得到与 Mg₂Ni 晶体结构不同的新型合金. 多晶 X 射线结构分析表明, 其化学式为 Mg₃MNi₂(M=Ti, Al), 立方晶系, 空间群 *Fd3m*, *Z*=16, 48 个 Mg 坐落在 48(*f*), 16 个 *M*(*M*=Al, Ti) 坐落在 16(*d*) 位, 32 个 Ni 坐落在 32(*e*) 位, Mg₃AlNi₂ 的晶胞参数 *a*=1.15474(2)nm, Mg₃TiNi₂ 的 *a*=1.16178(2) nm. 与 Mg₂Ni 相比, Mg₃MNi₂ 合金的晶体密度更大, Mg-Ni 键长更长, 吸放氢温度降低, 循环寿命延长.

关键词 贮氢合金, XRD 结构分析, Mg₂MNi₂(M=Al, Ti)

中图分类号 TG139.7, TG113.12 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2001)05-0459-04

THE CRYSTAL STRUCTURE OF NEW HYDROGEN STORAGE Mg₃MNi₂ (M=Al, Ti) ALLOYS

LÜ Guanglie, CHEN Linshen, HU Xiurong
Center Laboratory, Zhejiang University, Hangzhou 310028

WANG Lianbang, YUAN Huantang
Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071

Correspondent: LÜ Guanglie, professor, Tel: (0571)8273491, Fax: (0571)8273690,
E-mail: gllu@zjuem.zju.edu.cn

Manuscript received 2000-09-08, in revised form 2001-01-05

ABSTRACT A new phase different to Mg₂Ni was obtained when Mg component in Mg₂Ni was partially replaced by Al or Ti. X-ray powder diffraction structure analysis showed that the new phase is of cubic system, S. G. *Fd3m* (No.227), the chemical formula Mg₃MNi₂ (M=Al, Ti). *Z*=16, sixteen molecules per unit cell, cell parameter *a*=1.15474(2) nm for Mg₃AlNi₂ and *a*=1.16178(2) nm for Mg₃TiNi₂, 48 atoms of Mg are located on 48(*f*) sites, 16 atoms of *M* (Ti, Al) on 16(*d*) and 32 atoms of Ni on 32(*e*). Compared with Mg₂Ni, Mg₃AlNi₂ has bigger density and longer Mg-Ni bond length. Meanwhile, the hydriding/dehydriding temperature is lower and the electrochemical cycle life is longer.

KEY WORDS hydrogen storage alloys, XRD structure analysis, Mg₂MNi₂(M=Al, Ti)

A₂B 型合金 Mg₂Ni, 由于其丰富的原料、低廉的价格, 比 AB₅ 型 LaM₅ 和 AB₂ 型 ZrM₂ 有更高的贮氢容量, 近年来受到了广泛的关注和研究^[1]. 为了减弱 Mg-Ni 键强度, 以降低其吸放氢温度, 提高循环寿命, 许多研究者用 V, Cr, Fe, Co 和 Mn 等元素取代 B 位中部分 Ni, 用 Al 和 Ti 等取代 A 位中部分 Mg^[2-4]. 结果表明, 这种取代改善了其贮氢性能. Kohuo^[5] 用 Al 和 Mn 的取代研究表明, 合金的吸放氢温度大幅度下降. 但

是所有的研究报告, 均未有合金相组成和相组成与其吸放氢性质关系的报道.

研究发现, A 位用 Al 和 Ti 部分取代后的合金 Mg_{2-x}M_xNi 已不是单一的六方晶型的 Mg₂Ni 结构, 而是一种多相共存的合金. 主相是一种新型合金, 它决定了其贮氢性能. 在本研究中, 采用 X 射线衍射结构分析研究了 Mg_{2-x}M_xNi 的相结构, 确定了新合金相的化学组成和晶体结构, 并从它的晶体结构特征分析了其吸放氢性能得到改善的原因.

1 实验方法

1.1 样品制备

制备合金用的元素 Mg, Al, Ni 和 Mn 纯度均在 99.95% 以上, 按 Mg_{1.7}-Ti_{0.3}-Ni_{0.8}-Mn_{0.2} 和 Mg_{1.5}-

* 国家自然科学基金 59671016, 59781001 和浙江省分析测试基金资助项目

收到初稿日期: 2000-09-08, 收到修改稿日期: 2001-01-05

作者简介: 吕光烈, 男, 1941 年生, 教授

$Al_{0.5}-Ni_{1.0}$ 的组成元素及原子比称取各元素, 经充分混合研磨后, 用 30 MPa 压力压成片子, 置于不锈钢容器在 540—550 °C 温度、Ar 气氛中保温 4 h 后, 冷却至室温, 研磨过 300 目, 供 X 射线结构分析用。

1.2 X 射线结构分析

X 射线结构分析用的数据, 是在 Rigaku D/max-3B 多晶衍射仪上用阶梯扫描方式采集的。条件: Cu $K\alpha$ 辐射, 功率 40 kV×40 mA, 衍射线束中经石墨单色器除去 $K\beta$ 辐射, 扫描范围 (2θ) 为 20°–150°, 阶宽 (2θ) 为 0.02°, 每步计数时间 10 s。

样品的 X 射线衍射表明, 除 Mg_2Ni 外, 还可以发现 Mg 和 MgO 及未能鉴定的强度很强的新相衍射线。为了确定新相的化学式和晶体结构, 首先采用 Rietveld 分析法, 把已知相的衍射线从衍射图中区分出来, 然后用 Dicvol 91 指标化程序^[6] 对留下来的衍射线进行指标化, 确定其晶胞参数和空间群, 再采用晶胞约束的 Lebal 分峰法^[7], 连同已知的物相, 用多相 Rietveld 分析法, 验证所选空间群是否合适, 并对新相衍射线进行分峰, 提取其结构因子, 用 Fourier 变换分析, 获取电子密度图, 从电子密度图的位置和密度值, 结合 Mg, Ti, Ni 的原子数, 初步确定新相原子的位置, 提出新相初始结构, 进行新一轮的多相 Rietveld 分析, 验证初始结构是否合适。再利用差值 Fourier 分析法寻找结构中是否还有遗留的原子位置。经过几轮循环, 确定新相结构和化学式。在完成上述分析后, 再仔细检查 Rietveld 图, 查找是否还存在没有相归属的衍射峰, 若存在, 鉴定其物相, 并把相应的结构模型加到多相 Rietveld 分析中。Rietveld 结构分析使用 Retica 软件, 在 586 计算机上进行^[8]。

2 实验结果与讨论

图 1 示出了元素组成为 $Mg_{1.7}-Ti_{0.3}-Ni_{0.8}-Mn_{0.2}$ 和 $Mg_{1.5}-Al_{0.5}-Ni_{1.0}$ 二种样品的 XRD Rietveld 分析图。Rietveld 分析的指标如下: $Mg_{1.7}-Ti_{0.3}-Ni_{1.0}$ 试样, $R_{wp}=11.57$, $R_p=8.11$, $S=2.39$; $Mg_{1.5}-Al_{0.5}-Ni_{1.0}$ 试样, $R_{wp}=12.64$, $R_p=9.12$, $S=2.55$ 。从图可知, 计算图与实验图在全图范围吻合是好的, 表明物相鉴定、相组成和结构修正成功的。

表 1 是二种样品多相 Rietveld 分析得到的相组成和各相丰度值及每个相的 Bragg R 值。二种试样均存在 Mg_2Ni , MgO 和 Mg 的物相, Mg_3MnNi_2 的丰度超过 70% 的主相是 ($M=Al, Ti$), 并存在 AlNi 和 $TiNi_3$ 相。把 Rietveld 分析得到的各晶相加合在一起, 组成分别为 $Mg_{1.6}-Ti_{0.34}-Ni_{0.76}$ 和 $Mg_{1.38}-Al_{0.62}-Ni_{1.0}$, Mg/Ti 和 Mg/Al 原子比接近但低于原料配比, Ni 的原子数也比原料配比值略低。造成晶相之和值低于原料中各元素配比值的原因, 同各元素在混合研磨和氩气氛中热扩散烧结过

程氧化有关, Mg 和 Mn 是这几种元素中最易被氧化的元素, 其氧化物的结晶度也较差, 甚至以非晶形式存在。在 $Mg_{1.7}-Ti_{0.3}-Ni_{0.8}-Mn_{0.2}$ 配比样的 Rietveld 分析图中就存在 $d=2.56, 3.21$ 二个未能确证其物相的漫散衍射峰, 参照 JCPD5-0600 粉末衍射卡片, 极有可能是结构不完整的 MnO_2 的衍射峰。

图 2 给出了新型合金 $Mg_{2-x}M_xNi$ ($M=Al, Ni$) 晶体结构图和以 Ni 为中心 12 配位的二十面体沿立方体对角线方向以 ABC 方式堆叠而成的三维图。表 2 至表 4 分别给出了 Mn_3MnNi_2 ($M=Al, Ti$) 的键长数据、结晶学数据和晶体结构数据。分析表 2 和表 3 Mg_3MnNi_2 ($M=Al, Ti$) 结晶学数据和原子间键长值, 可知 Al, Ti 对 Mg_2Ni 中 Mg 的部分取代, 使新型合金具备了 Mg_2Ni 合金所不

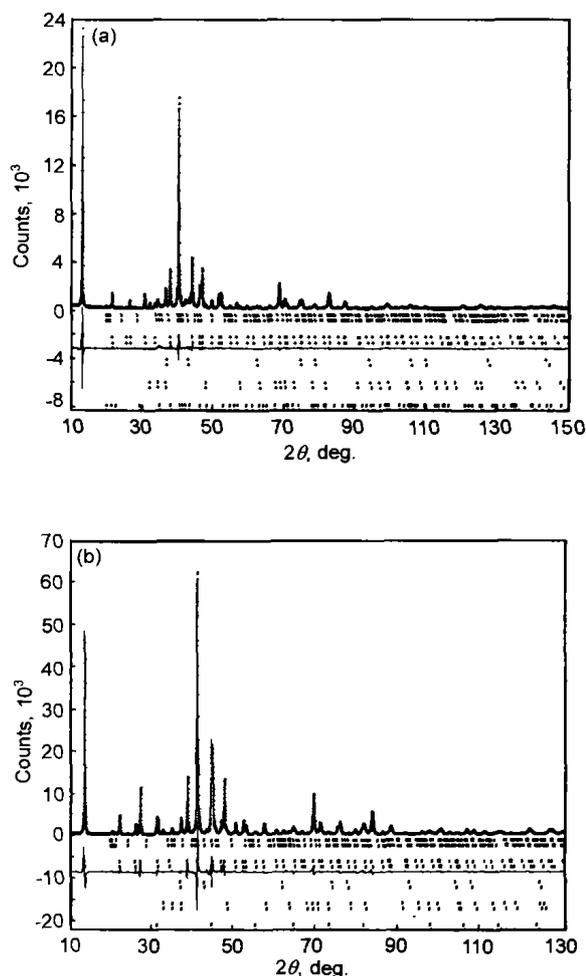


图 1 Mg_3MnNi_2 合金的 Rietveld 分析图

Fig.1 Rietveld analysis profiles of Mg_3TiNi_2 (a) and Mg_3AlNi_2 (b) alloys (cross—the observed pattern, continuous line—the calculated pattern, lower curves—the differences between the observed and the calculated pattern, and the rows of tick marks from up to down are the positions of all possible Bragg reflections of Mg_2Ni , Mg_3MnNi_2 ($M=Ti, Al$), MgO, Mg and $TiNi_3$ (AlNi) respectively)

表 1 $Mg_{2-x}M_xNi$ ($M=Al, Ti$) 的相丰度和 Bragg R 值
Table 1 The phase abundance ($w_i, \%$) and R_{Bragg} values for $Mg_{2-x}M_xNi$ ($M=Al, Ti$) multiphase system

$Mg_{1.7-Ti_{0.3}-Ni_{0.8}-Mn_{0.2}}$			$Mg_{1.5-Al_{0.5}-Ni_{1.0}}$		
Phase	w_i	R_{Bragg}	Phase	w_i	R_{Bragg}
Mg_2Ni	4.07(9)	2.05	Mg_2Ni	1.54(8)	5.06
Mg_3TiNi_2	71.88(6)	2.46	Mg_3AlNi_2	72.88(7)	4.01
MgO	11.43(4)	2.99	MgO	0.59(3)	5.06
Mg	7.09(3)	4.33	Mg	5.66(3)	4.53
$TiNi_3$	5.53(7)	2.41	$AlNi$	19.33(4)	1.79

表 2 Mg_3TiNi_2 and Mg_3AlNi_2 的键长数据
Table 2 Inter-atomic distances for Mg_3TiNi_2 and Mg_3AlNi_2

		(nm)	
Alloy	Mg_3TiNi_2	Alloy	Mg_3AlNi_2
$Mg-Al$	0.2918(1)	$Mg-Ti$	0.2929(1)
$Mg-Ni$	0.2909(1)	$Mg-Ni$	0.2921(1)
$Mg-Ni$	0.2766(1)	$Mg-Ni$	0.2797(1)
$Al-Ni$	0.2489(1)	$Ti-Ni$	0.2499(1)
$Ni-Ni$	0.2666(1)	$Ni-Ni$	0.2654(1)

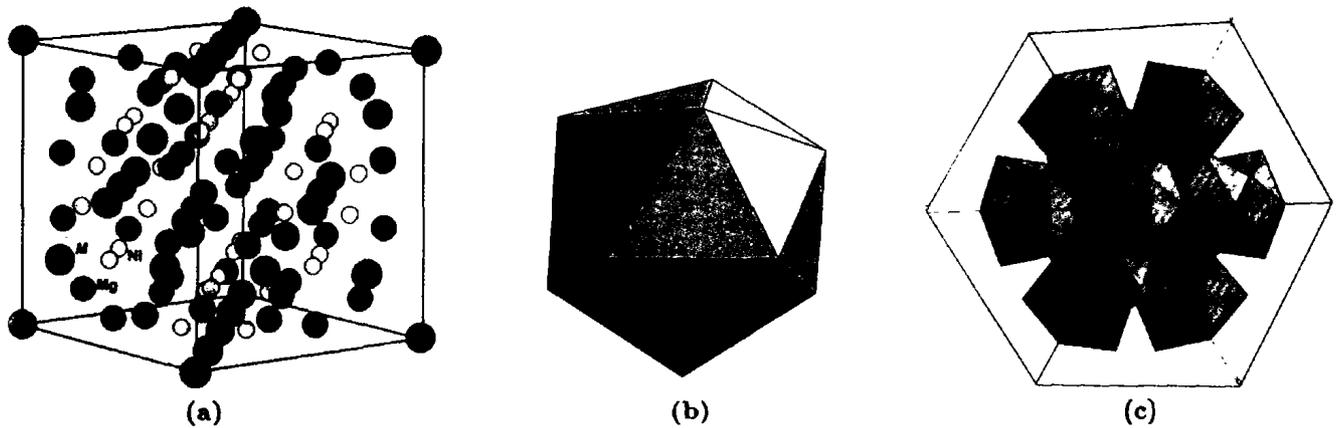


图 2 Mg_3MNi_2 ($M=Al, Ti$) 合金的多面体堆叠图和晶体结构图

Fig.2 3D polyhedra packing structure and crystal structure of Mg_3MNi_2 ($M=Al, Ti$) alloy

- (a) crystal structure of Mg_3MNi_2 ($M=Al, Ti$) alloy
(b) icosahedra of Mg_3MNi_2 ($M=Al, Ti$) alloy
(c) 3D polyhedra packing structure of Mg_3MNi_2 ($M=Al, Ti$) alloy

表 3 Mg_3TiNi_2 and Mg_3AlNi_2 的结晶学数据
Table 3 Crystallographic data for Mg_3TiNi_2 and Mg_3AlNi_2

	Mg_3TiNi_2	Mg_3AlNi_2
Space group	$Fd3m$ (No.227)	$Fd3m$ (No.227)
Origin choice	1(Origin at $1/8, 1/8, 1/8$ from center $\sqrt{3}$ m)	
Cell parameter, nm	1.15474(2)	1.16178(2)
Density	3.748	4.035

表 4 Mg_3TiNi_2 (Mg_3AlNi_2) 的晶体结构数据
Table 4 Atomic fractional coordinates, isotropic thermal displacements and occupation numbers for Mg_3TiNi_2 (Mg_3AlNi_2)

Atom	Site	x	y	z	$B, 10^{-2} \text{ nm}^2$	n
Mg	48f	0.4305(2)	0.1250	0.1250	0.54(5)	1.0
Mg*	48f	0.4298(1)	0.1250	0.1250	0.54(4)	1.0
Ti	16c	0.0	0.0	0.0	0.21(4)	1.0
Al*	16c	0.0	0.0	0.0	0.16(7)	1.0
Ni	32e	0.2067(1)	0.2067(1)	0.2067(1)	0.51(4)	1.0
Ni*	32e	0.2058(1)	0.2058(1)	0.2058(1)	0.56(3)	1.0

* corresponding Mg_3AlNi_2

具备的结构特点. 在 Mg_2Ni 结构中, 以 Ni 为中心的配位数是 10, 而在 Mg_3MNi_2 中, 配位数是 12, 正是这二种结构中 Ni 的配位数的差异, 造成它们晶体结构特征的差异. 首先是晶体结构的稳定性, Mg_2Ni 合金的晶体密度值是 2.981, 而新型合金是 3.748 和 4.035, 表明新型合金结构比 Mg_2Ni 要稳定, 第二点是新型合金中 Mg-Ni 间键长是 0.2909(1) 和 0.2766(1) nm, 远比 Mg_2Ni 中 0.2642 和 0.268 nm 长, 意味着新型合金中 Mg-Ni 键较 Mg_2Ni 中 Mg-Ni 键弱. 这导致新型合金 Mg_3MNi_2 的吸放氢温度从 Mg_2Ni 的 250—350 °C 降至 150 °C 以下, 而制成合金后的电化学容量从 33 mA·h/g 增加到 333 mA·h/g, 循环半衰期从 8 次增至 33 次.

3 结论

(1) Mg_3MNi_2 ($M=Al, Ti$) 是一种新型贮氢合金, 立方晶系, 空间群为 $Fd3m$.

(2) Mg_3MNi_2 合金较 Mg_2Ni 合金有较大的堆叠密

度和较弱的 Mg-Ni 键, 决定了它较 Mg_2Ni 合金有较低的吸放氢温度和更长的循环寿命.

参考文献

- [1] Iwakura C, Hazui S, Inoue H. *Electrochimica Acta*, 1996; 41: 471
- [2] Zhang Y S, Yang H B, Yuan H T, Yang E D, Zhou Z X, Song D Y. *J Alloys Compds*, 1998; 269: 278
- [3] Takahashi Y, Yukawa H, Morinaga M. *J Alloys Compds*, 1996; 242: 98
- [4] Aymard L, Ichitsubo M, Uchida K, Sekreta E, Ikazaki F. *J Alloys Compds*, 1997; 259: L5
- [5] Kohuo T, Kanda M. *J Electrochem. Soc*, 1997; 144: 2384
- [6] Boulitif A, Louer D. *J Appl Cryst*, 1991; 24: 987
- [7] Le Bail A, Duroy H, Fourquet J L. *Mater Res Bull*, 1988; 23: 447
- [8] Howard C J, Hunter B A. *A Computer Program for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*. Australia, Lucas Heights Research Laboratories, 1997: 2