

# LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>D<sub>y</sub> ( $x=0.1, 0.25, 0.3, 0.45, 0.5, 0.75$ ) 微观结构中子衍射研究

李峻宏<sup>1</sup>, 潘鑫<sup>2</sup>, 孙凯<sup>1</sup>, 高建波<sup>1</sup>, 张百生<sup>1</sup>, 刘蕴韬<sup>1</sup>, 陈东风<sup>1</sup>

(1. 中国原子能科学研究院, 北京 102413; 2. 中国机械工业联合会, 北京 100823)

**摘要:** 在室温下分别测量了一系列 LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub> ( $x=0.1, 0.25, 0.3, 0.45, 0.5, 0.75$ ) 合金及其氘化物的中子衍射谱, 利用 FullProf 程序对 LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub> 合金的衍射数据进行了精修, 确定了它们的空间群为 P6/mmm, 得到了合金的晶胞参数、晶胞体积以及原子的占位, 发现 Al 仅替代了部分处于 3g 位置的 Ni, 随着 Al 含量的增加, 晶胞体积的变化量与 Al 替代量之间基本呈线性关系。对 LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>D<sub>y</sub> 衍射数据的精修确定了氘化物的空间群仍为 P6/mmm, 分析了充气后的相成分及晶胞参数、晶胞体积变化, 得到了氘原子在晶胞中的占位和分布。

**关键词:** La-Ni-Al 合金; 晶体结构; 氘化物; 氘占位

中图分类号: O571.56 文献标志码: A 文章编号: 1000-6931 (2010) S0-0022-09

## Neutron Diffraction Study on Microstructure of LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>D<sub>y</sub> ( $x=0.1, 0.25, 0.3, 0.45, 0.5, 0.75$ )

LI Jun-hong<sup>1</sup>, PAN Xin<sup>2</sup>, SUN Kai<sup>1</sup>, GAO Jian-bo<sup>1</sup>,  
ZHANG Bai-sheng<sup>1</sup>, LIU Yun-tao<sup>1</sup>, CHEN Dong-feng<sup>1</sup>

(1. China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;

2. China Machinery Industry Federation, Beijing 100823, China)

**Abstract:** By using neutron scattering technique, a series of LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub> ( $x=0.1, 0.25, 0.3, 0.45, 0.5, 0.75$ ) alloys and their deuterides were studied at room temperature. A series of experimental data of LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub> alloys were refined by means of program FullProf. Their space groups are found to be P6/mmm. The alloys' lattice parameters, cell volumes and atomic positions were obtained. It is discovered that Al atoms just substitute a part of Ni atoms which are at 3g position. Furthermore, it is also learned that the variety of cell volume is almost proportional to the content of Al atoms in the alloys. The refined results of LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>D<sub>y</sub> diffraction data show that the deuterides' space groups are still P6/mmm. The varieties of phase components, lattice parameters and cell volumes were analyzed after charging deuterium. Afterwards, the atomic positions and distribution of deuterium atoms in the cell were obtained.

**Key words:** La-Ni-Al alloys; crystal structure; deuteride; position occupied by deuterium atoms

20 世纪 60 年代末, Philips 实验室首先发现  $\text{LaNi}_5$  合金具有贮氢特性, 引起了学术界和产业界的极大关注<sup>[1]</sup>。 $\text{LaNi}_5$  是稀土系贮氢合金的典型代表, 但它价格较贵, 且因室温下平台压力偏高 ( $\sim 0.2$  MPa) 以及氢化物的抗氧化性能较差等不利因素使其在实际应用中受到限制。为改善  $\text{LaNi}_5$  的吸氢特性, 用其它金属元素  $M$  取代部分  $\text{Ni}$  形成三元合金  $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$  ( $M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}$  等), 其中,  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  最受关注。因  $\text{Al}$  替代部分  $\text{Ni}$ , 显著改变了平台压力, 如  $\text{LaNi}_4\text{Al}$  室温的平台压力降为  $\text{LaNi}_5$  的  $1/300$  左右, 最重要的特点是  $\text{Al}$  含量不同, 平台压力可连续地大幅度改变<sup>[2]</sup>。半径较大的  $\text{Al}$  原子替代了半径较小的  $\text{Ni}$  原子, 改变了  $\text{LaNi}_5$  晶体的晶胞参数和空隙大小, 从而改变了吸附容量、吸附平衡压和吸附速率等吸氢特性。 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  合金在处理氢同位素方面具有特殊的性质。作为贮氚材料, 氚衰变产生的  $^3\text{He}$  陷于晶格中,  $\text{La-Ni-Al}$  氚化物在放氚时,  $^3\text{He}$  并不随着氚的释放而释放, 而是稳定地存在于合金的基体中, 这对操作和处理氚具有重要意义<sup>[3]</sup>。 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  合金在国防和民用上具有重要的应用价值, 因此国内外对其贮氢特性、动力学性质、时效效应、滞后效应和寿命等方面进行了广泛研究<sup>[4-10]</sup>。

$\text{La-Ni-Al}$  贮氢合金虽在许多领域中得到广泛应用, 但目前还有一些基本问题如合金的氢化性能、微观组织及晶体结构仍缺乏深入和系统的研究。研究氢与金属合金相互作用的一项重要内容就是了解氢与合金所形成的氢化物的晶体结构, 因为贮氢合金吸氢贮氢性能与合金结构有内在的联系。氢化物晶体结构中最重要信息是氢原子在氢化物中的位置, 由于 X 射线等测试手段的弱点, 不能直接和准确地给出氢原子在氢化物中的位置, 但中子衍射能够做到 (用中子散射截面大的同位素氘替代氢)。所以, 用中子衍射技术研究氢在氢化物中氢的占位目前已成为世界上各中子散射研究中心的一项重要研究内容。近年来, 随着一些高通量、高分辨中子衍射谱仪的投入使用, 使得在特定压力、温度环境条件下利用中子衍射原位测定氢化物晶体结构成为可能, 已成为氢化物研究的一个重要领域<sup>[11-12]</sup>。

利用中子衍射研究一系列  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  ( $x=0.1, 0.25, 0.3, 0.45, 0.5, 0.75$ ) 合金及其氧化物的微观结构, 确定合金和氧化物的晶体结构、相成分、氘在晶格中的占位及分布, 为有重要应用价值的  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  贮氢材料研制提供可靠的实验数据。

## 1 实验

$\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  系列样品是用感应熔炼法制备而成。在真空条件下, 将纯度为 99.99% 的镧、镍和铝放入感应炉的水冷铜坩埚内, 反复熔炼几次以保证成相均匀。熔炼后的样品在氩气保护, 温度为  $900^\circ\text{C}$  下进行热处理, 时间为 7 d, 制备了一系列  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  ( $x=0.1, 0.25, 0.3, 0.45, 0.5, 0.75$ ) 合金样品。

$\text{La-Ni-Al}$  合金样品充氘工作在中国原子能科学研究院中子散射研究室自制的充氘装置上进行, 装置如图 1 所示。样品管由不锈钢材料制成, 放置在电热炉内。可对电热炉进行设定来选择合适的活化温度并进行保温。通过对样品在充氘前后进行称量可计算出充氘样品的名义成分。

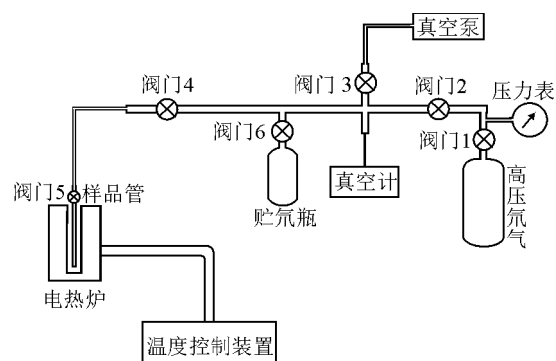


图 1 充氘装置示意图

Fig. 1 Sketch map of deuterium charging equipment

中子衍射实验在中国原子能科学研究院重水研究堆 (HWRR) 三号水平孔道旁的中子粉末衍射仪上进行, 中子波长为  $0.1159$  nm。在室温条件下, 采用步进扫描法 (步距  $0.1^\circ$ ) 收集了  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  ( $x=0.1, 0.25, 0.3, 0.45, 0.5, 0.75$ ) 系列合金和氧化物样品的中子衍射图谱, 如图 2 所示。使用 FullProf 程序对衍射数据进行了 Rietveld 峰形精修方法拟合。

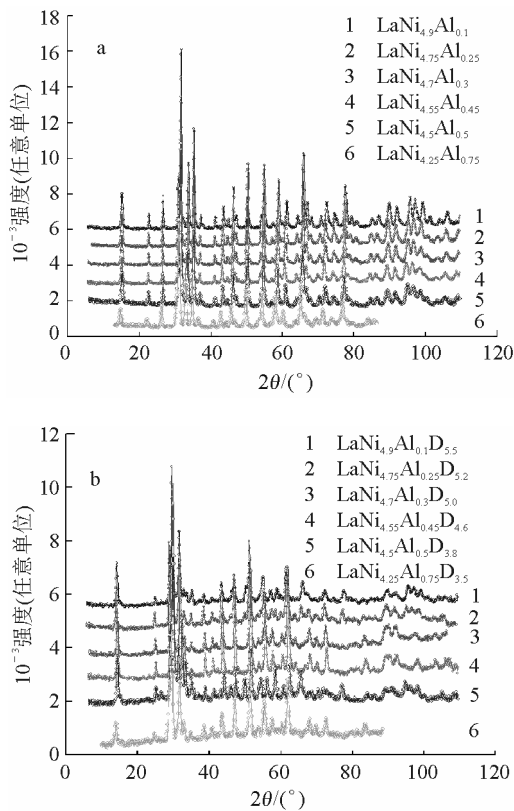


图2 室温下  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  (a) 和  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{Dy}_y$  (b) 样品的中子粉末衍射谱

Fig. 2 Neutron powder diffraction patterns of  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  (a) and  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{Dy}_y$  (b) at room temperature  $x=0.1, 0.25, 0.3, 0.45, 0.5, 0.75$

## 2 结果和讨论

通过 Al 替代部分 Ni 元素获得同构的赓二元化合物  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ，利用中子粉末衍射对  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  ( $x=0.1, 0.25, 0.3, 0.45, 0.5, 0.75$ ) 系列样品进行研究，得到晶胞参数以及替代金属元素 Al 的分布。用 FullProf 程序对中子衍射数据进行了结构精修，以  $\text{CaCu}_5$  结构为初始模型（空间群为  $\text{P6}/\text{mmm}$ , No.191），首先拟合了零点、多项式本底、总比例因子、半高宽参数和晶格常数，使测量的衍射峰与理论计算的各个反射面一一对应，然后再拟合 Al 的原子坐标。 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  样品室温中子衍射精修结果分别列于表 1，其中， $x, y, z$  代表元素所占晶位的原子分数坐标。

从以上分析结果可看出， $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  ( $x=0.1, 0.25, 0.3, 0.45, 0.5, 0.75$ ) 化合物都具有  $\text{CaCu}_5$  型晶体的结构，均为六方晶系，其晶

胞参数中  $a=b \neq c$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ ,  $V=a^2c \sin 120^\circ$ 。 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  ( $x=0.1, 0.25, 0.3, 0.45, 0.5, 0.75$ ) 样品的拟合成分与名义成分有一些差别，由于 Al 的熔点较低，可能在熔炼过程中损失了一部分的 Al。从精修结果也可看出替代元素 Al 的分布情况。Al 原子替代的是处于  $3g$  位置的 Ni 原子 ( $\text{Ni}_{\text{II}}$ )，分布在  $z=1/2$  的平面上（图 3），与 Percheron-Guegan 等<sup>[13]</sup>和 Achard 等<sup>[14]</sup>的结果一致。

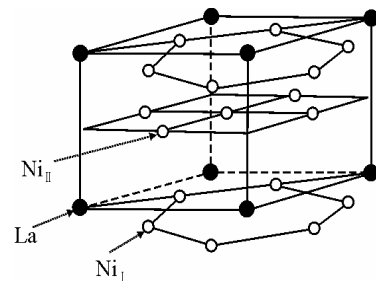


图3  $\text{LaNi}_5$  化合物晶体结构示意图

Fig. 3 Crystal structure of  $\text{LaNi}_5$  compound

胞体积随着 Al 替代 Ni 量的不同而发生变化。图 4 给出了在  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  化合物中晶胞体积  $V$  随着 Al 替代量  $x$  变化的曲线。从图 4 中可看出，随着 Al 替代 Ni 量的增加，晶胞体积逐渐变大。这是因为 Al 原子半径 (0.143 nm) 比 Ni 的原子半径 (0.125 nm) 大，Al 原子替代 Ni 原子，使合金的晶格常数变大，所以，晶胞体积也变大。在所测量的样品范围内 ( $x=0.1, 0.25, 0.3, 0.45, 0.5, 0.75$ )，发现晶胞体积  $V$  的变化量与 Al 替代量  $x$  之间基本上呈线性关系。

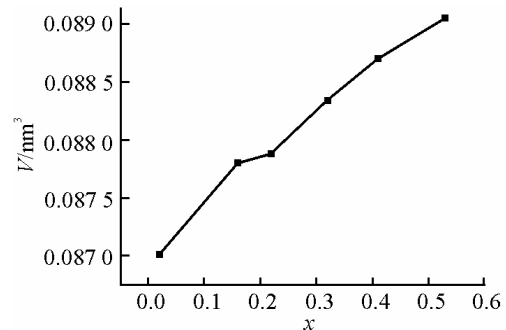


图4 晶胞体积随 Al 替代量变化曲线

Fig. 4 Volume of unit cell as a function of aluminum substituted

表 1  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  样品室温下的中子衍射精修结果Table 1 Refined results of neutron diffraction for  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  at room temperature

样品	晶格常数	原子位置	$x$	$y$	$z$	占位数 $N$	$R$ 因子
$\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}$	$a=b=0.501\ 76(4)$ nm	La(1a)	0	0	0	1	$R_p=4.32\%$
	$c=0.399\ 05(4)$ nm	Ni <sub>I</sub> (2c)	0.333 3	0.666 7	0	2	$R_{wp}=5.71\%$
	$V=87.004\ 7\times 10^{-3}$ nm <sup>3</sup>	Ni <sub>II</sub> (3g)	0.5	0	0.5	2.98(2)	$R_{exp}=3.04\%$
		Al(3g)	0.5	0	0.5	0.02(2)	$\chi^2=3.53$
$\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$	$a=b=0.502\ 86(5)$ nm	La(1a)	0	0	0	1	$R_p=4.71\%$
	$c=0.400\ 91(5)$ nm	Ni <sub>I</sub> (2c)	0.333 3	0.666 7	0	2	$R_{wp}=6.05\%$
	$V=87.796\ 5\times 10^{-3}$ nm <sup>3</sup>	Ni <sub>II</sub> (3g)	0.5	0	0.5	2.84(3)	$R_{exp}=2.95\%$
		Al(3g)	0.5	0	0.5	0.16(3)	$\chi^2=4.20$
$\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$	$a=b=0.502\ 78(5)$ nm	La(1a)	0	0	0	1	$R_p=4.05\%$
	$c=0.401\ 41(4)$ nm	Ni <sub>I</sub> (2c)	0.333 3	0.666 7	0	2	$R_{wp}=5.22\%$
	$V=87.877\ 0\times 10^{-3}$ nm <sup>3</sup>	Ni <sub>II</sub> (3g)	0.5	0	0.5	2.78(2)	$R_{exp}=3.12\%$
		Al(3g)	0.5	0	0.5	0.22(2)	$\chi^2=2.80$
$\text{LaNi}_{4.55}\text{Al}_{0.45}$	$a=b=0.503\ 85(6)$ nm	La(1a)	0	0	0	1	$R_p=4.55\%$
	$c=0.403\ 44(5)$ nm	Ni <sub>I</sub> (2c)	0.333 3	0.666 7	0	2	$R_{wp}=6.11\%$
	$V=88.699\ 3\times 10^{-3}$ nm <sup>3</sup>	Ni <sub>II</sub> (3g)	0.5	0	0.5	2.59(2)	$R_{exp}=3.25\%$
		Al(3g)	0.5	0	0.5	0.41(2)	$\chi^2=3.52$
$\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$	$a=b=0.503\ 81(5)$ nm	La(1a)	0	0	0	1	$R_p=3.17\%$
	$c=0.401\ 88(5)$ nm	Ni <sub>I</sub> (2c)	0.333 3	0.666 7	0	2	$R_{wp}=4.18\%$
	$V=88.341\ 3\times 10^{-3}$ nm <sup>3</sup>	Ni <sub>II</sub> (3g)	0.5	0	0.5	2.68(2)	$R_{exp}=2.89\%$
		Al(3g)	0.5	0	0.5	0.32(2)	$\chi^2=2.08$
$\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$	$a=b=0.504\ 25(5)$ nm	La(1a)	0	0	0	1	$R_p=11.3\%$
	$c=0.404\ 41(5)$ nm	Ni <sub>I</sub> (2c)	0.333 3	0.666 7	0	2	$R_{wp}=11.7\%$
	$V=89.050\ 7\times 10^{-3}$ nm <sup>3</sup>	Ni <sub>II</sub> (3g)	0.5	0	0.5	2.47(0)	$R_{exp}=7.15\%$
		Al(3g)	0.5	0	0.5	0.53(0)	$\chi^2=2.69$

$\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{D}_y$  ( $x=0.1, 0.25, 0.3, 0.45, 0.5, 0.75$ ) 系列样品是在中国原子能科学研究院核物理研究所中子散射研究室 1 套自制的充气装置上制备的。充气条件及所得样品的名义成分列于表 2。

目前, 对于  $\beta$  相  $\text{LaNi}_5$  氘化物的结构仍存在分歧 ( $\beta$  相结构主要有 2 位置<sup>[15]</sup>和 5 位置模型<sup>[13]</sup>), 部分 Al 元素替代 Ni 元素后形成金属间化合物的氘化物 ( $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{D}_y$ ) 结构更为复杂。样品充气后造成晶格紊乱、晶格应变和其它缺陷, 会导致收集到数据出现衍射峰宽化、不均匀背底或各向异性线展宽现象, 这些因素给数据分析带来一定的困难。使用 FullProf 程序对测量的  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{D}_y$  化合物的中子衍射数据进行结构精修, 先假设某一结

构为初始模型, 然后拟合零点、多项式本底、总比例因子、半高宽参数和晶格常数, 使测量的衍射峰和理论计算各反射面一一对应。经反

表 2  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{D}_y$  样品的充气条件Table 2 Condition of deuterium charging for  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{D}_y$  samples

母合金	活化氘	活化	充气样品 名义成分
	压/kPa	温度/ $^{\circ}\text{C}$	
$\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}$	276	300	$\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}\text{D}_{5.5}$
$\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$	432	160	$\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}\text{D}_{5.2}$
$\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$	174	160	$\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}\text{D}_{5.0}$
$\text{LaNi}_{4.55}\text{Al}_{0.45}$	760	160	$\text{LaNi}_{4.55}\text{Al}_{0.45}\text{D}_{4.6}$
$\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$	500	160	$\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{D}_{4.0}$
$\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$	400	160	$\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}\text{D}_{3.5}$

复尝试<sup>[16-19]</sup>, 发现这些金属间化合物的氧化物用 5 位置模型能够获得很好的精修结果, 空间群仍为 P6/mmm, 只是氧原子占据的晶位数目比他们提出的 5 种要少些, 而且有的氧化物样品中氧原子占据了新的位置。当使用 2 位置模

型时, 无论哪种空间群, 都不能得到满意的  $R$  因子。室温下  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{D}_y$  ( $x=0.1, 0.25, 0.3, 0.45, 0.5, 0.75$ ) 系列样品的中子衍射拟合结果分别列于表 3, 其中,  $x, y, z$  代表元素所占晶位的原子分数坐标。

表 3  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{D}_y$  样品室温下的中子衍射精修结果

Table 3 Refined results of neutron diffraction for  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{D}_y$  at room temperature

样品	晶格常数/nm	原子位置	$x$	$y$	$z$	占位数 $N$
$\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}\text{D}_{5.5}$	$a=b=0.535\ 48(13)$ nm	La(1a)	0	0	0	1
$\beta$ 相	$c=0.424\ 24(15)$	$\text{Ni}_I(2c)$	0.333 3	0.666 7	0	2
质量分数 88.60%	$V=105.347\ 8\times 10^{-3}$ nm <sup>3</sup>	$\text{Ni}_{II}(3g)$	0.5	0	0.5	2.98
	$R_p=3.64\%$	Al(3g)	0.5	0	0.5	0.02
	$R_{wp}=4.56\%$	$\text{D}_1(12q)$	0.165 7(110)	0.289 8(50)	0.5	1.36(9)
	$R_{exp}=3.24\%$	$\text{D}_2(12o)$	0.789 1(69)	-0.789 1(69)	0.651 4(217)	0.58(10)
	$\chi^2=1.98$	$\text{D}_3(12n)$	0.475 1(66)	0	0.098 6(20)	2.19(6)
$\alpha$ 相	$a=b=0.502\ 11(11)$ nm	$\text{D}_4(4h)$	0.333 3	0.666 7	0.385 8(111)	0.40(4)
质量分数 11.40%	$c=0.399\ 45(12)$ nm	La(1a)	0	0	0	1
	$V=87.216\ 1\times 10^{-3}$ nm <sup>3</sup>	$\text{Ni}_I(2c)$	0.333 3	0.666 7	0	2
		$\text{Ni}_{II}(3g)$	0.5	0	0.5	2.98
		Al(3g)	0.5	0	0.5	0.02
$\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}\text{D}_{5.2}$	$a=b=0.532\ 13(17)$ nm	La(1a)	0	0	0	1
$\beta$ 相	$c=0.419\ 80(16)$ nm	$\text{Ni}_I(2c)$	0.333 3	0.666 7	0	2
	$V=102.946\ 2\times 10^{-3}$ nm <sup>3</sup>	$\text{Ni}_{II}(3g)$	0.5	0	0.5	2.84
	$R_p=4.79\%$	Al(3g)	0.5	0	0.5	0.16
	$R_{wp}=6.72\%$	$\text{D}_1(6m)$	0.151 3(40)	0.302 6(80)	0.5	1.73(6)
	$R_{exp}=2.85\%$	$\text{D}_2(12n)$	0.467 1(46)	0	0.085 7(28)	2.25(7)
	$\chi^2=5.58$	$\text{D}_3(4h)$	0.333 3	0.666 7	0.391 2(224)	0.22(4)
$\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}\text{D}_{5.0}$	$a=b=0.531\ 82(10)$ nm	La(1a)	0	0	0	1
$\beta$ 相	$c=0.420\ 62(10)$ nm	$\text{Ni}_I(2c)$	0.333 3	0.666 7	0	2
	$V=103.026\ 2\times 10^{-3}$ nm <sup>3</sup>	$\text{Ni}_{II}(3g)$	0.5	0	0.5	2.69(5)
	$R_p=4.09\%$	Al(3g)	0.5	0	0.5	0.31(5)
	$R_{wp}=5.20\%$	$\text{D}_1(12q)$	0.165 6(72)	0.297 3(29)	0.5	1.53(6)
	$R_{exp}=2.76\%$	$\text{D}_2(12n)$	0.471 4(29)	0	0.091 7(16)	2.26(5)
	$\chi^2=3.55$	$\text{D}_3(4h)$	0.333 3	0.666 7	0.376 3(112)	0.27(3)
$\text{LaNi}_{4.55}\text{Al}_{0.45}\text{D}_{4.6}$	$a=b=0.530\ 22(10)$ nm	La(1a)	0	0	0	1
$\beta$ 相	$c=0.420\ 18(9)$ nm	$\text{Ni}_I(2c)$	0.333 3	0.666 7	0	2
	$V=102.302\ 1\times 10^{-3}$ nm <sup>3</sup>	$\text{Ni}_{II}(3g)$	0.5	0	0.5	2.59
	$R_p=4.08\%$	Al(3g)	0.5	0	0.5	0.41
	$R_{wp}=5.25\%$	$\text{D}_1(12q)$	0.157 2(101)	0.286 5(30)	0.5	1.29(4)
	$R_{exp}=2.70\%$	$\text{D}_2(12n)$	0.486 0(62)	0	0.093 9(16)	2.01(4)
	$\chi^2=3.79$	$\text{D}_3(4h)$	0.333 3	0.666 7	0.397 9(261)	0.11(3)

续表 3

样品	晶格常数/nm	原子位置	$x$	$y$	$z$	占位数 $N$
$\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{D}_{4.0}$	$a=b=0.531\ 28(11)$ nm	La(1a)	0	0	0	1
$\beta$ 相	$c=0.415\ 70(10)$ nm	$\text{Ni}_I(2c)$	0.333 3	0.666 7	0	2
质量分数	$V=101.614\ 3\times 10^{-3}$ nm <sup>3</sup>	$\text{Ni}_{II}(3g)$	0.5	0	0.5	2.68
84.80%	$R_p=3.40\%$	Al(3g)	0.5	0	0.5	0.32
	$R_{wp}=4.26\%$	$\text{D}_1(12q)$	0.206 6(43)	0.301 8(41)	0.5	1.44(6)
	$R_{exp}=2.68\%$	$\text{D}_2(12n)$	0.467 6(42)	0	0.084 0(26)	1.96(5)
	$\chi^2=2.52$					
	$a=b=0.505\ 60(9)$ nm	La(1a)	0	0	0	1
$\alpha$ 相	$c=0.402\ 56(11)$ nm	$\text{Ni}_I(2c)$	0.333 3	0.666 7	0	2
质量分数	$V=89.121\ 4\times 10^{-3}$ nm <sup>3</sup>	$\text{Ni}_{II}(3g)$	0.5	0	0.5	2.68
15.20%		Al(3g)	0.5	0	0.5	0.32
		$\text{D}_1(12n)$	0.441 6(116)	0	0.085 9(139)	0.40(9)
$\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}\text{D}_3$	$a=b=0.529\ 27(10)$ nm	La(1a)	0	0	0	1
$\beta$ 相	$c=0.418\ 59(12)$ nm	$\text{Ni}_I(2c)$	0.333 3	0.666 7	0	2
	$V=101.548\ 6\times 10^{-3}$ nm <sup>3</sup>	$\text{Ni}_{II}(3g)$	0.5	0	0.5	2.47
	$R_p=5.74\%$	Al(3g)	0.5	0	0.5	0.53
	$R_{wp}=7.39\%$	$\text{D}_1(12q)$	0.172 9(62)	0.275 8(41)	0.5	1.29(6)
	$R_{exp}=3.34\%$	$\text{D}_2(12n)$	0.478 1(59)	0	0.091 1(22)	1.95(6)
	$\chi^2=4.89$					

$\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}\text{D}_{5.5}$  样品由两相组成 ( $\alpha$  相+ $\beta$  相), 充氘前  $a/c=1.257\ 4$ , 充氘后  $\alpha$  相的  $a/c=1.257\ 0$ ,  $a$  向和  $c$  向的膨胀率分别为 0.1% 和 0.1%;  $\beta$  相的  $a/c=1.262\ 2$ ,  $a$  向和  $c$  向的膨胀率分别为 6.7% 和 6.3%。 $\alpha$  相和  $\beta$  相相对于  $\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}$  母合金的体积膨胀率分别为 0.2% 和 21.1%。 $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}\text{D}_{5.2}$  样品为单相 ( $\beta$  相), 充氘前  $a/c=1.254\ 3$ , 充氘后  $a/c=1.267\ 6$ ,  $a$  和  $c$  向的膨胀率分别为 5.8% 和 4.7%, 体积膨胀率为 17.3%。 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}\text{D}_{5.0}$  样品为单相 ( $\beta$  相), 充氘前  $a/c=1.252\ 5$ , 充氘后  $a/c=1.264\ 4$ ,  $a$  向和  $c$  向的膨胀率分别为 5.8% 和 4.8%, 体积膨胀率为 17.2%。 $\text{LaNi}_{4.55}\text{Al}_{0.45}\text{D}_{4.6}$  样品为单相 ( $\beta$  相), 充氘前  $a/c=1.248\ 9$ , 充氘后  $a/c=1.261\ 9$ ,  $a$  向和  $c$  向的膨胀率分别为 5.2% 和 4.1%, 体积膨胀率为 15.3%。 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{D}_{4.0}$  样品由两相组成 ( $\alpha$  相+ $\beta$  相), 充氘前  $a/c=1.253\ 6$ , 充氘后  $\alpha$  相的  $a/c=1.256\ 0$ ,  $a$  和  $c$  向的膨胀率分别为 0.4% 和 0.2%,  $\beta$  相的  $a/c=1.278\ 0$ ,  $a$  向和  $c$  向的膨胀率分别为 5.5% 和 3.4%。 $\alpha$  相和  $\beta$  相氘化物相对于  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$  样

品的体积膨胀率分别为 0.9% 和 15.0%。 $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}\text{D}_{3.5}$  样品为单相 ( $\beta$  相), 充氘前  $a/c=1.246\ 9$ , 充氘后  $a/c=1.264\ 4$ ,  $a$  向和  $c$  向的膨胀率分别为 5.0% 和 3.5%, 体积膨胀率为 14.0%。

氘进入晶格间位置形成  $\beta$  相氘化物后晶格膨胀较大, 图 5 给出了  $\beta$  相氘化物体积膨胀率 ( $\Delta V/V$ ) 与吸氘浓度之间的关系。山中一助等的结论是体积膨胀率与氘浓度成正比, 他们认为膨胀完全由吸收的氢原子引起, 单位氢原子体积为  $0.002\ 9\ \text{nm}^3$ , 所以当 1 个氢原子进入晶体晶格后引起的体积增加量不变, 与金属和合金的种类无关<sup>[20]</sup>。但从图 5 可看出, 体积膨胀率 ( $\Delta V/V$ ) 与吸氘浓度之间并没有一定的比例关系。这说明吸氘 (氢) 过程并不是单纯地机械进入, 还存在 D (H) 与其它元素及元素之间的作用, 包括电子的重新分布过程<sup>[21]</sup>。

从数据拟合和结果分析可看出: 氘化物  $\alpha$  相和  $\beta$  相的晶胞参数差别较大;  $\beta$  相氘化物相对于母合金的体积膨胀率较大 (14.0%~21.1%), 但体积膨胀率与吸氘浓度之间没有一定的比例

关系;  $\beta$  相氧化物晶胞参数中  $a$  向的膨胀率大于  $c$  向的膨胀率; 基本上吸氘量越多, 氧化物晶胞体积越大。精修的  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{D}_y$  ( $x=0.1, 0.25, 0.3, 0.45, 0.5, 0.75$ ) 系列样品中氘含量以及氘占据的晶位数目和类型列于表 4。

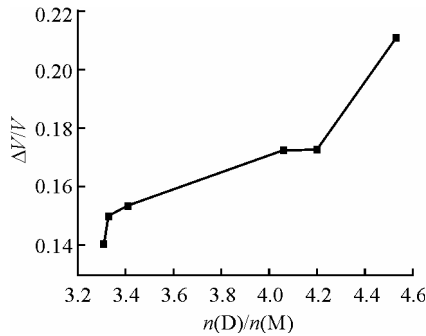


图 5 体积膨胀率与吸氘浓度的关系

Fig.5 Expansivity as a function of deuterium concentration

表 4 样品中氘含量以及氘占据的晶位数目和类型

Table 4 Deuterium contents, number and type of crystal sites occupied by deuteriums

充氘样品	拟合氘含量	氘占据的晶位数目	氘占据的晶位类型
$\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}\text{D}_{5.5}$	4.53	4	$12n, 12q, 12o, 4h$
$\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}\text{D}_{5.2}$	4.20	3	$12n, 6m, 4h$
$\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}\text{D}_{5.0}$	4.06	3	$12n, 12q, 4h$
$\text{LaNi}_{4.55}\text{Al}_{0.45}\text{D}_{4.6}$	3.41	3	$12n, 12q, 4h$
$\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{D}_{4.0}$	3.80	2	$12n, 12q$
$\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}\text{D}_{3.5}$	3.24	2	$12n, 12q$

这些氧化物拟合的氘含量与名义值相比有一些差别, 主要是因为称重法有一定的误差。在氘进入的晶胞位置中,  $12q$  是 5 位置模型所没有的。将  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{D}_y$  ( $x=0.1, 0.25, 0.3, 0.45, 0.5, 0.75$ ) 样品占据  $12q$  晶位的原子坐标与同一样品使用 5 位置模型, 但令 D 原子占据  $6m$  晶位精修得到的原子坐标作比较, 从  $R$  因子和 D 含量上看, 占据  $12q$  位置要好于占据  $6m$  位置。从所得结果的比较中能够看出, 氘原子占据的  $12q$  位置是从  $6m$  位置作微小偏移而得到的。

La、Ni 和 Al 的半径分别为 0.188、0.125、0.143 nm, 基于硬球堆积模型, 通过计算, 所

有的 La-La、La-Ni、La-D、Ni-D 距离都在合理范围内, 因此, 可肯定 D 占据  $12q$  晶位是有意义的, 这应该与充氘样品制备时的条件 (氘压、温度) 有一定关系<sup>[22]</sup>。

D. G. Westlake 等<sup>[23-24]</sup>通过研究  $\text{LaNi}_5\text{D}_{6.5}$ 、 $\text{LaNi}_4\text{AlD}_{4.8}$  和  $\text{LaNi}_4\text{MnD}_{5.9}$  样品, 总结出贮氢合金最优模型应遵循以下几何规则: 1) 在母体金属晶格中, 氘原子最先填充的位置是半径  $r_h \geq 0.04$  nm 的四面体空隙; 2) 在金属氧化物晶格中, M-D 原子间距离最小允许值  $r_{m+}$  为 0.02~0.03 nm; 3) 金属氧化物中, D-D 原子间距不小于 0.21 nm; 4) 金属氧化物晶格的空隙中, 优先被占据的是最大程度被金属 M 包围的空隙; 5) 与相应的金属半径之和相比, 构成氘所能填充的配位多面体的原子之间的距离 M-M 越大, 则多面体越易变形, 氘原子越容易进入到空隙中。根据实验拟合得到的原子分数坐标等数据, 再结合 D. G. Westlake 提出的几何规则, 可得到 D 在晶胞中的分布。

在晶胞能容纳氘原子的几个位置当中,  $12n$  位置 ( $z \approx 0.1$ ) 的氘最多, 如在  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{D}_y$  ( $x=0.1, 0.25, 0.3, 0.45, 0.5, 0.75$ ) 样品中  $12n$  位置处的氘占样品中总氘量的百分比分别为 48.3%、53.6%、55.7%、58.9%、62.1%、60.2%;  $6m$  (或  $12q$ ) 位置 ( $z=0.5$ ) 的氘量次之。因为  $12n$ 、 $6m$  这两个位置总是满足最小空隙规则, 其它的 3 个位置则不是这种情况。 $12o$  和  $4h$  位置至少与  $z=0.5$  平面上的两个金属原子紧密联系, 而  $z=0.5$  平面又是原子半径较大的替代元素 Al 存在的地方, 替代元素分布是随机的, 它们可能引起局域效应, 因此无法定量预测氘占据的位置。

### 3 结论

本文通过对  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  ( $x=0.1, 0.25, 0.3, 0.45, 0.5, 0.75$ ) 合金及其氧化物中子粉末衍射数据进行的拟合与分析, 得到如下结论:

1)  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  ( $x=0.1, 0.25, 0.3, 0.45, 0.5, 0.75$ ) 合金为  $\text{CaCu}_5$  结构, 空间群为  $P6/mmm$ , Al 元素仅部分替代了处在  $3g$  位置的 Ni 原子。随着 Al 含量增加, 合金的晶胞参数和晶胞体积都变大, 且晶胞体积的变化量与 Al 替代量之间基本呈线性关系。

2)  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  合金充氘后, 有的氘化物  $\alpha$ 、 $\beta$  两相共存, 有的只有  $\beta$  相。 $\alpha$  相和  $\beta$  相空间群相同, 均为 P6/mmm, 只是晶胞参数不同。

3)  $\beta$  相氘化物相对于母合金的体积膨胀率较大 (14.0%~21.1%), 但并不与吸氘浓度成正比。晶胞参数中  $a$  向的膨胀率大于  $c$  向的膨胀率。

4) 氘化物相的金属晶格结构与母合金相同, 氘原子进入到  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  合金的  $12q(6m)$ 、 $12n$ 、 $12o$  和  $4h$  间隙位置 (空间群 P6/mmm), 首次发现氘原子进入到  $12q$  位置, 这与充氘时的条件有关。其中,  $12n$  位置 ( $z \approx 0.1$ ) 的氘最多, 其次为  $12q(6m)$  位置 ( $z=0.5$ )。

#### 参考文献:

- [1] van VUCHT J H N, KUIJPERS F A, BRUNING H C A M. Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds[J]. Philips Res Repts, 1970, 25: 133-140.
- [2] MARSHALL H M, DIETER M G, AUSTIN E D.  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  is a versatile alloy system for metal hydride applications[J]. Nature, 1977, 269: 45-47.
- [3] NOBILE A. Effects of radiolytic tritium decay on thermodynamic behaviour of  $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ [J]. J Less-Common Met, 1991, 172-174: 1 352-1 362.
- [4] MENDELSON M H, GRUEN D M, DWIGHT A E. The effect of aluminum additions on the structural and hydrogen absorption properties of  $\text{AB}_5$  alloys with particular reference to the  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  ternary alloy system[J]. J Less-Common Met, 1979, 63: 193-207.
- [5] 熊义富, 敬文勇, 罗德礼. Al 效应对  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  系合金贮氢性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34 (2): 240-243.  
XIONG Yifu, JING Wenyong, LUO Deli. Influence of aluminium-effect on absorption/desorption function of  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(2): 240-243(in Chinese).
- [6] 彭述明, 赵鹏骥, 姚书久, 等. La-Ni-Al 系贮氢材料的吸、放氢行为研究[J]. 原子能科学技术, 1997, 31 (4): 351-354.  
PENG Shuming, ZHAO Pengji, YAO Shujiu, et al. Studies on behaviors of hydrogen absorption and desorption of La-Ni-Al[J]. Atomic Energy Science and Technology, 1997, 31(4): 351-354(in Chinese).
- [7] ZHANGW, CIMATOJ, GOUDY A J. The hydriding and dehydriding kinetics of some  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  alloys[J]. J Alloys Comp, 1993, 201: 175-179.
- [8] 熊义富, 陈虎翅, 罗德礼. 铝含量对  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  合金氘化与去氘化动力学函数的影响[J]. 中国稀土学报, 2001, 19 (2): 121-124.  
XIONG Yifu, CHEN Huchi, LUO Deli. Influence of aluminium content on kinetics function of  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2001, 19(2): 121-124(in Chinese).
- [9] 李嵘, 蒋国强, 薛炎, 等.  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  合金贮氘后的老化效应[J]. 核化学与放射化学, 2002, 24 (1): 30-33.  
LI Rong, JIANG Guoqiang, XUE Yan, et al. Aging effects of  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  loaded with deuterium tritium[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2002, 24(1): 30-33(in Chinese).
- [10] INUI H, YAMAMOTO T, HIROTA M, et al. Lattice defects introduced during hydrogen absorption-desorption cycles and their effects on P-C characteristics in some intermetallic compounds[J]. J Alloys Comp, 2002, 330-332: 117-124.
- [11] CERNY L, JOUBERT J M, LATROCHE M, et al. Anisotropic diffraction peak broadening and dislocation substructure in hydrogen-cycled  $\text{LaNi}_5$  and substitutional derivatives[J]. J Appl Cryst, 2000, 33: 997-1 005.
- [12] KISI E H, WU E, KEMALI M, et al. In-situ neutron powder diffraction study of annealing activated  $\text{LaNi}_5$ [J]. J Alloys Comp, 2002, 330-332: 202-207.
- [13] PERCHERON-GUEGAN A, LARTIGUE C, ACHARD J C, et al. Neutron and X-ray diffraction profile analyses and structure of  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  and  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$  intermetallics and their hydrides (deuterides) [J]. J Less-Common Met, 1980, 74: 1-12.
- [14] ACHARD J C, DIANOUX A J, LARTIGUE C, et al. The rare earths in modern science and technology[M]. [S. l.]: [s. n.], 1982: 481-486.



- [15] PERCHERON-GUEGAN A, LARTIGUE C, ACHARD J C. Correlations between the structural properties, the stability and the hydrogen content of substituted  $\text{LaNi}_5$  compounds[J]. *J Less-Common Met*, 1985, 109: 287-309.
- [16] THOMPSON P, REILLY J J, CORLISS L M, et al. The crystal structure of  $\text{LaNi}_5\text{D}_7$ [J]. *J Phys F: Met Phys*, 1986, 16: 675-685.
- [17] YUMIKO N, ETSUO A. In-situ X-ray diffraction study on  $\text{LaNi}_5$  and  $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$  in the initial activation process[J]. *J Alloys Comp*, 2000, 308: 309-318.
- [18] DU Honglin, ZHANG Wenyong, WANG Changsheng, et al. Neutron powder diffraction study on the structures of  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{D}_y$  compounds[J]. *Solid State Communications*, 2003, 128: 157-161.
- [19] LARTIGUE C, PERCHERON-GUEGAN A, ACHARD J C. Hydrogen (deuterium) ordering in the  $\beta\text{-LaNi}_5\text{D}_{x>5}$  phases: A neutron diffraction study[J]. *J Less-Common Met*, 1985, 113: 127-148.
- [20] 大角泰章. 金属氢化物的性质与应用[M]. 吴永宽, 苗艳秋, 译. 1版. 北京: 化学工业出版社, 1990: 63-64.
- [21] 康龙, 罗永春.  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 贮氢合金的研究[J]. 稀土, 1997, 18(2): 6-10.  
KANG Long, LUO Yongchun. Development of hydrogen storage alloy  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ [J]. *Chinese Rare Earths*, 1997, 18(2): 6-10.
- [22] MUELLER M H, BEYERLEIN R A, JORGENSEN J D, et al. Structure of  $\text{Th}_4\text{D}_{15}$  from measurements at the argonne ZING-P pulsed neutron source[J]. *J Appl Crystallogr*, 1977, 10: 79-83.
- [23] WESTLAKE D G. Geometric model for the stoichiometry and interstitial site occupancy in hydrides (deuterides) of  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{LaNi}_4\text{Al}$  and  $\text{LaNi}_4\text{Mn}$ [J]. *J Less-Common Met*, 1983, 91: 275-292.
- [24] 袁满雪, 韩剑文, 赖城明.  $\text{LaNi}_5$ 储氢材料中储氢状态的理论研究[J]. 南开大学学报: 自然科学版, 1998, 31(1): 84-89.  
YUAN Manxue, HAN Jianwen, LAI Chengming. Theoretical study on state of storage hydrogen in hydrogen storage material  $\text{LaNi}_5$ [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis*, 1998, 31(1): 84-89(in Chinese).