

文章编号: 1004-0609(2003)05-1141-05

替代元素在储氢合金 LaNi_4M 中的作用机理^①

方志杰, 苏 强, 李榜全, 朱素华, 张亚萍, 郭 进
(广西大学 物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

摘 要: 利用电荷自洽离散变分 $\text{X}\alpha$ (SCC-DV- $\text{X}\alpha$) 方法计算了 LaNi_4M ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}$) 及其氢化物的电子结构, 分析了 LaNi_4M 合金中替代元素的作用机理。结果发现: 在 LaNi_4M 系中, 替代元素最外轨道的电荷量与平台氢压有很大关系, $\text{Ni}(1)4\text{p}$ 轨道在深势阱处出现的成键峰是合金平台氢压降低的主要特征。

关键词: 储氢合金; DV- $\text{X}\alpha$; 电子结构

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

LaNi_5 合金具有很好的贮氢性能, 但将其应用于氢镍电池中贮氢容量衰减太快且价格昂贵, 故很长时间内没得到应用。为了提高储氢电极的合金性能, 对 AB_5 型电极合金的成分进行综合优化。其中 A 侧组分由一种或多种稀土元素组成, B 侧主要由镍组成, 此外还有掺杂其他金属如 $\text{Co}, \text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Sn}$ 等用以调整电极性能^[1-3]。在实验和理论上, LaNi_5 基合金得到了较为全面的研究, 如 Yukawa 等^[4]研究了合金元素对 LaNi_5 基合金电子结构的影响, 以及吸氢八面体结构中原子间化学键的性质与贮氢性能的关系。本文作者通过 SCC-DV- $\text{X}\alpha$ 方法研究了替代元素 $\text{Al}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}$ 在储氢合金 LaNi_5 中的微观作用机理, 探讨不同的替代元素影响储氢合金性能的原因。

1 计算模型

LaNi_5 是一种典型的 AB_5 型储氢合金, 空间群为 $\text{P6}/\text{mmm}$ 。 $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ 及其氢化物在 x 为 0~1 的范围内仍是单相六方结构的 CaCu_5 型合金相^[5]。 $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ 吸氢后, 氢主要储存在储氢合金的八面体间隙。如 LaNi_5 吸氢后, H 原子处于 La 原子和 Ni 原子组成的 2 种四面体和八面体间隙位置^[6]。但对于四面体间隙, 由于其原来的间隙半径相对较小, 如果已有一个多面体中溶入 H 原子, 使其间隙半径变得更小, 这样的四面体再进入 H 原子是很困难的, 因此, 进入贮氢合金内部的 H 原子应主要是

存贮于八面体间隙。H 原子占据了具有 $\text{P6}/\text{mmm}$ 空间群晶体中的 $3f$ 位置, 这是一个有 2 个 Ni(1) 原子、2 个 M 原子和 2 个 La 原子构成的八面体中心。利用 SCC-DV- $\text{X}\alpha$ 方法^[7]计算时, 为了便于讨论体系的吸氢性能, 选取 LaNi_4M 中八面体间隙结构中最有代表性的 $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{M}_2$ 14 个原子所构成的原子簇模型^[4], 如图 1 所示的原子簇模型吸氢前后分别表为 $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{M}_2$ 和 $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{M}_2\text{H}$ 。原子簇模型的晶胞常数为 $a = 0.5019 \text{ nm}$, $c = 0.3982 \text{ nm}$ ^[5]。计算中, 采用冻壳层模型, 各原子的外层电子组态如下:

La — $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^5 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2 6p^0$;
Ni — $3s^2 3p^6 3d^8 4s^2 4p^0$;
Al — $2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$;
Co — $3s^2 3p^6 3d^7 4s^2 4p^0$;
Cu — $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1 4p^0$;
Mn — $3s^2 3p^6 3d^5 4s^2 4p^0$;
H — $1s^1$ 。

2 结果与讨论

表 1 所示为吸氢前后各原子轨道的电荷分布。从表中可看出, 吸氢前 LaNi_4M 系中替代元素进入最外层轨道电荷量的大小顺序为: LaNi_4Cu , LaNi_4Co , LaNi_4Mn , LaNi_4Al , 而在实验上^[8, 9]这 4 种合金的平台氢压的大小顺序为: LaNi_4Cu , LaNi_4Co , LaNi_4Mn , LaNi_4Al (图 2), 这就说明在

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50171023); 教育部科研重点资助项目(03104); 广西科学基金资助项目(桂科基 0144033, 桂科自 0249004); 广西“十百千人才工程”资助项目(2000220) 收稿日期: 2002-11-19; 修订日期: 2003-02-23

作者简介: 方志杰(1979-), 男, 硕士研究生。

通讯联系人: 郭 进, 教授, 博士; 电话: 0771-3232666; E-mail: jguo58@sina.com

表 1 原子轨道电荷分布

Table 1 Charge population in atomic orbits

Element	Atomic orbit	Charge population									
		LaNi ₄ Co	LaNi ₄ CoH	LaNi ₄ Cu	LaNi ₄ CuH	LaNi ₄ Mn	LaNi ₄ MnH	LaNi ₅	LaNi ₅ H	LaNi ₄ Al	LaNi ₄ AlH
H	1s		1.140 59		1.113 97		1.081 69		1.161 45		1.248 21
	4s	1.996 78	1.965 16	1.995 70	1.973 01	1.999 20	1.980 22	1.998 42	1.958 45	1.998 74	1.941 82
	4p	5.988 66	5.985 87	5.985 18	5.989 06	5.997 52	5.992 03	5.994 60	5.982 51	5.995 26	5.973 74
	4d	9.980 26	9.982 55	9.973 70	9.986 74	9.995 49	9.990 01	9.990 58	9.978 62	9.991 47	9.961 00
	4f	0.188 83	0.819 94	0.251 05	0.739 92	0.009 33	0.607 53	0.098 07	1.025 84	0.135 60	1.350 47
La	5s	1.981 73	1.952 18	1.977 96	1.973 16	1.995 62	1.978 27	1.990 78	1.947 20	1.992 45	1.940 03
	5p	5.935 74	5.741 30	5.786 39	5.823 24	5.958 55	5.871 93	5.919 36	5.705 70	5.929 49	5.551 31
	5d	1.000 99	0.968 26	1.009 22	0.990 40	0.987 70	0.983 14	0.988 03	0.966 78	0.989 18	0.979 03
	6s	1.807 51	1.623 50	1.746 93	1.731 88	1.959 83	1.791 62	1.899 71	1.555 85	1.913 30	1.355 63
	6p	0.099 61	0.083 99	0.122 55	0.067 33	0.019 39	0.049 11	0.045 87	0.103 84	0.036 45	0.126 42
Ni(1)	3s	2.002 38	2.006 32	2.002 93	2.004 83	2.000 44	2.003 15	2.001 17	2.007 48	2.001 1	2.011 85
	3p	6.002 87	6.008 87	6.004 87	6.006 49	6.000 72	6.005 53	6.001 14	6.008 80	6.000 59	6.012 18
	3d	8.136 55	8.289 28	8.230 47	8.167 46	8.065 91	8.108 14	8.091 30	8.237 01	8.092 37	8.315 34
	4s	1.714 92	1.501 01	1.625 24	1.607 52	1.923 60	1.711 98	1.859 88	1.425 43	1.882 79	1.210 54
	4p	0.235 41	0.353 68	0.313 32	0.258 16	0.039 05	0.190 95	0.107 54	0.436 33	0.102 19	0.627 77
Ni(2)	3s	2.000 07	2.001 64	2.000 53	2.001 65	1.999 93	2.001 26	1.999 95	2.002 11	1.999 75	2.001 69
	3p	6.000 57	6.000 72	6.000 89	6.000 65	6.000 02	6.000 45	6.000 25	6.001 00	6.000 04	6.001 28
	3d	8.182 89	8.250 25	8.252 14	8.216 06	8.074 81	8.135 67	8.087 84	8.302 70	8.097 80	8.386 91
	4s	1.754 39	1.541 16	1.687 72	1.637 27	1.937 91	1.729 86	1.873 86	1.470 70	1.892 60	1.305 20
	4p	0.026 08	0.053 67	0.034 15	0.033 76	0.002 45	0.026 34	0.011 22	0.069 94	0.010 71	0.169 87
M		Co		Cu		Mn		Ni		Al	
	3s	2.000 27	2.000 96	1.998 81	1.998 84	2.000 2	2.001 54	1.999 93	2.001 16	2s 1.999 81	1.998 28
	3p	6.001 29	6.003 68	5.999 18	5.999 56	6.000 29	6.003 17	6.000 22	6.003 89	2p 6.000 126.000 012	
	3d	7.218 26	7.354 62	9.773 02	9.765 45	5.010 63	5.142 28	8.153 24	8.286 67	3s 1.920 13	1.570 08
	4s	1.782 53	1.571 22	0.965 63	0.943 84	1.941 48	1.754 79	1.893 74	1.516 60	3p 1.015 4	1.490 49
	4p	0.169 44	0.327 56	0.336 08	0.359 02	0.025 55	0.219 44	0.073 95	0.385 33		

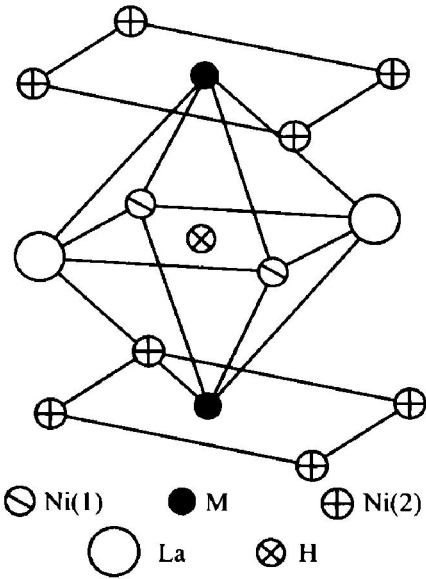


图 1 计算所用的原子簇模型

Fig. 1 Cluster model used in calculation

LaNi₄M 系合金中, 进入替代元素最外层轨道的电荷量与平台氢压有关, 且有相同的变化趋势。无论是吸氢还是没有吸氢, LaNi₄Mn 与其他合金相比较, LaNi₄Mn 合金中的 La(4f, 6p), Mn, Ni(1),

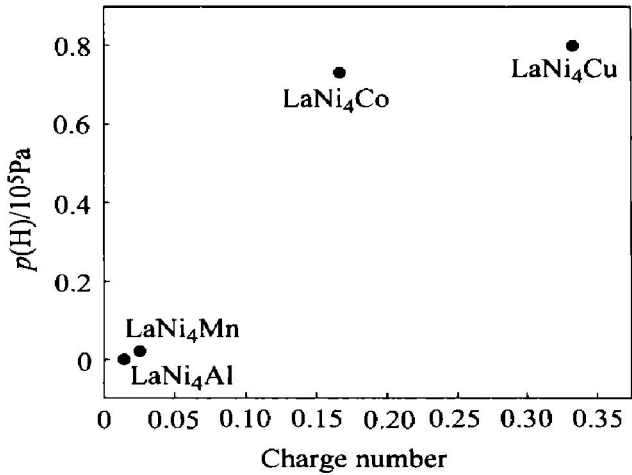


图 2 替代元素最外层电荷量与平台氢压的关系

Fig. 2 Relationship between charge number of hydride outer orbit in substitute element and equilibrium plateau pressure

Ni(2) 以及 H 的最外层轨道电荷均为最少, 这说明在 LaNi₄Mn 合金中, 各原子之间并没有形成强的相互作用, 因此 H 原子与周围原子之间所形成的共价键是比较弱的, 这种较弱的成键有利于 H 被释放

出来, 使 LaNi_4Mn 合金比其他合金更易于吸收、释放氢。这就解释了加 Mn 后合金可提高动力学性能, 使吸放氢滞后明显减小的原因。

分析 LaNi_4M 系中 Ni(1) 4p 轨道分波态密度图(图 3)可知, LaNi_5 的 Ni(1) 4p 轨道在成键区没有出现成键峰, 而 LaNi_4Cu , LaNi_4Co , LaNi_4Al , LaNi_4Mn 的 Ni(1) 4p 轨道在成键区均出现了成键峰, 由于分波态密度分布基本相同, 只列出 LaNi_4Al 中 Ni(1) 4p 轨道分波态密度图, 而可以认为 Ni(1) 4p 轨道在成键区出现成键峰是合金平台氢压降低的主要特征。

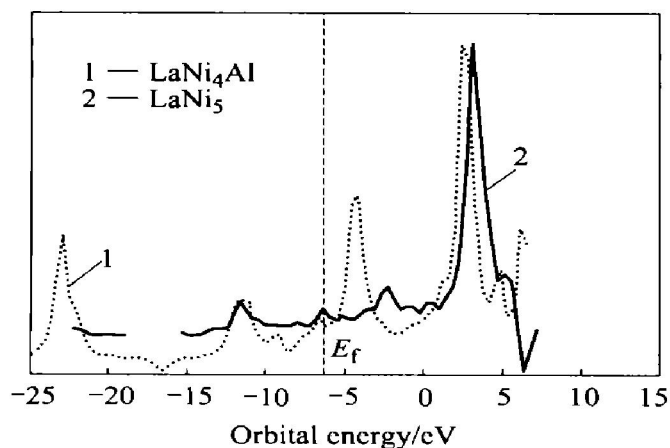


图 3 LaNi_4Al 与 LaNi_5 的 Ni(1) 4p 分波态密度

Fig. 3 4p-type DOS of Ni(1) in LaNi_4Al and LaNi_5

吸氢前, $\text{La}4f$ 轨道与 $\text{Ni}3d$ 轨道有较强的作用, 形成了离域键^[10, 11]。吸氢后, $\text{La}4f$ 轨道分别形成了成键区和非键区, 其中 $\text{La}4f$ 轨道分波态密度主峰向非键区偏移(图 4), 而 $\text{Ni}3d$ 轨道分波态密度主峰也向非键区偏移(图 5), 这说明 $\text{La}4f$ 轨道与 $\text{Ni}3d$ 轨道的成键被减弱了。 La 与 Ni 之间的成键作用在吸氢后被减弱可能是造成贮氢合金经多次吸放氢后出现粉化的原因之一。比较图 6 和 7 可见: LaNi_4Al 合金吸氢后, H 的电荷等密度分布与 Ni(1) 的电荷等密度分布有明显的重叠, 与 Al 的电荷等密度分布则没有重叠的趋向, 表明在 LaNi_4Al 的氢化物中 H 与 Al 没有成键作用, 而是与 Ni(1) 原子形成了较强的离域键, 这是由于 Al 的电负性与 Ni 的电负性的差值为 0.4, 从而使 Al 原子与 Ni 原子形成了较强离域键。从表 1 看出: 吸氢后 Al 原子的轨道电荷有大的转移, 这表明 Al 原子与周围原子有成键作用。再由图 6, 7 可知: 吸氢后 Al 原子与 Ni 原子形成离域键没有减弱反而有所增强, 相比之下其他的合金并没有出现此类现象, 可见这是掺杂 Al 原子

能有效抗粉化的原因之一。从图 8, 9 看出: 在 LaNi_4Co 合金中, 吸氢后替代元素 Co 与 Ni(1) 原子形成的离域键较弱, 而 Co 与 H 原子的成

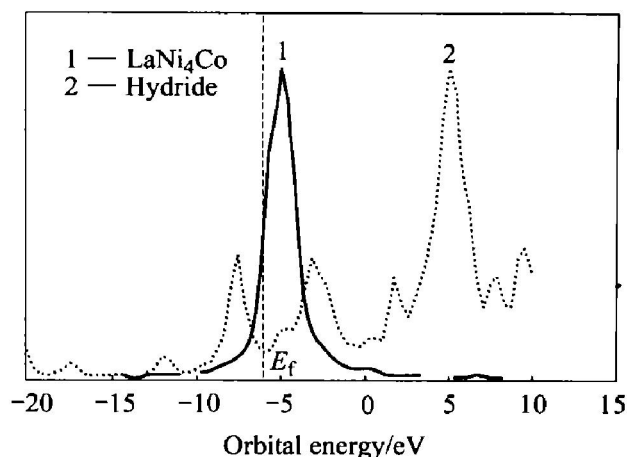


图 4 LaNi_4Co 及其氢化物的 La4f 分波态密度

Fig. 4 4f-type DOS of La in LaNi_4Co and its hydride

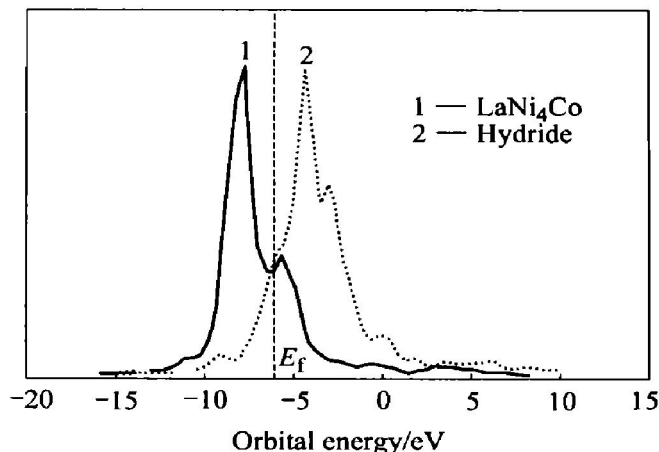


图 5 LaNi_4Co 及其氢化物的 Ni3d 分波态密度

Fig. 5 3d-type DOS of Ni in LaNi_4Co and its hydride

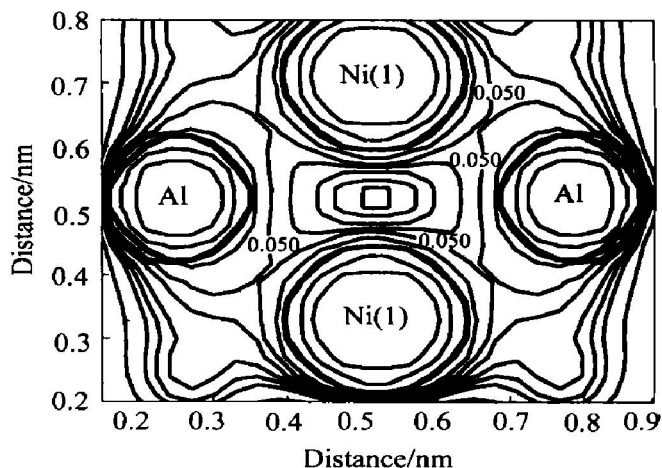
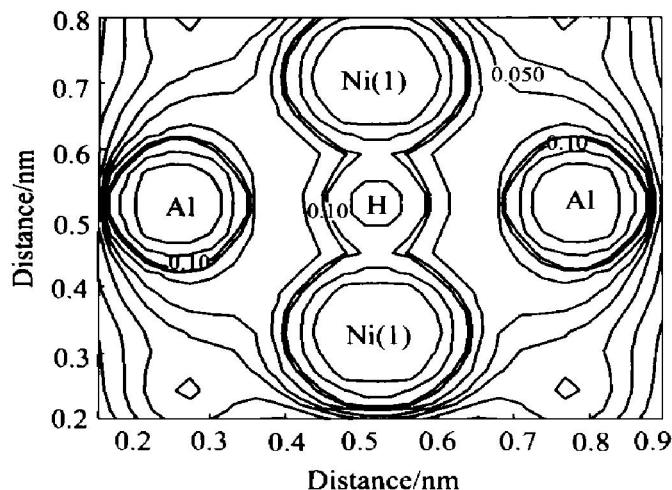
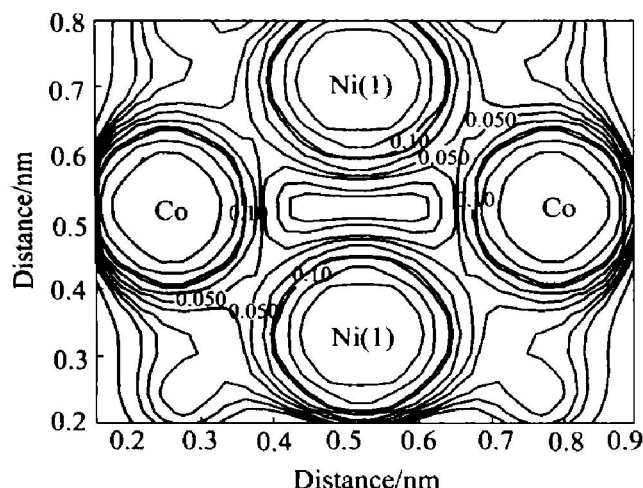
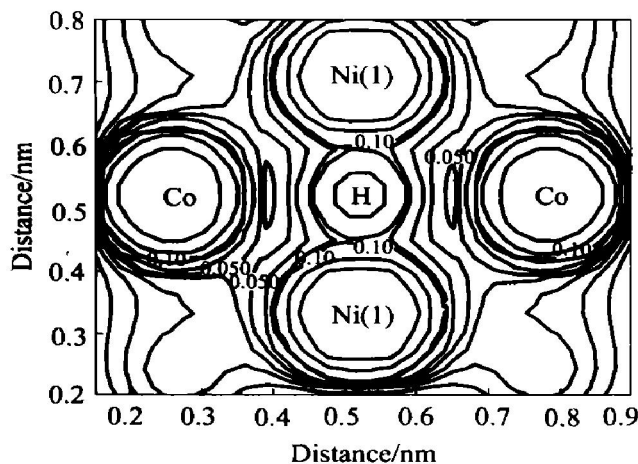


图 6 LaNi_4Al 的电荷等密度分布

Fig. 6 Contour map of electron density distributions in LaNi_4Al

图 7 吸氢后 LaNi_4Al 的电荷等密度分布Fig. 7 Contour map of electron density distributions in LaNi_4Al hydride图 8 LaNi_4Co 的电荷等密度分布Fig. 8 Contour map of electron density distributions in LaNi_4Co 图 9 吸氢后 LaNi_4Co 的电荷等密度分布Fig. 9 Contour map of electron density distributions in LaNi_4Co hydride

键作用较强, 因此掺杂 Co 能增加上下 2 层的键能, 使合金上下 2 层的连接得到增强从而达到强化合金, 这是掺杂 Co 后合金能有效延缓合金粉化的原因之一。

从原子半径的方面来看, Al 的原子半径最大, 从而合金原子的间隙也最大, 可掺杂 Al 后合金的吸氢量却会有所降低^[8]。根据 Wagner 关于电子浓度影响合金吸氢量的理论^[12]: 合金中的电子浓度越高, 合金的吸氢量就越低。对 Al 原子, 其外层电子结构为 $3s^2 3p^1$, 在合金中 Al 原子能供应了 3 个价电子, 使合金的电子浓度增加, 从而影响了氢的进入。对于 Cu 原子, 其外层电子结构为 $3d^{10} 4s^1$, 由于 3d 层已被填满, 使得 Cu 原子在提供价电子方面并不活跃, 因此掺杂 Cu 后合金间隙位置的电子浓度降低, 使氢更易于进入。对于 Mn 原子, 其外层电子结构为 $3d^5 4s^2$, 由于具有稳定的半填满的 d 层电子结构, 也使掺杂 Mn 后合金的电子浓度降低使氢易于进入。对于 Co 原子, 无论从电负性、原子半径、升华热的方面来看, Co 原子的性质与 Ni 原子的性质最接近。按照合金能量学的观点^[13]来看, Co 原子最易于替代 Ni 原子的晶格位置, 其它的替代元素则因为较难替代 Ni 原子的晶格位置而可能出现了替代元素的富集区, 这不利于发挥替代元素的作用。

总之, LaNi_4M 系合金的吸氢性能主要受到替代元素 2 个方面的影响: 一方面是替代元素 3d 层和最外层电子活动的影响; 另一方面是替代元素的原子半径和电负性等因素的影响。以上所列的替代元素 Al, Co, Cu, Mn 在影响合金吸氢性能的方面各有优劣, 如何选择替代元素以及替代元素在合金中的成分比是设计好储氢合金的关键。

3 结论

1) LaNi_4M 系中, 进入替代元素(M)最外层轨道电荷量的大小与平台氢压有关, 且有相同的变化趋势。

2) LaNi_4M 系中, Ni(1) 4p 轨道在成键区出现了成键峰是合金平台氢压降低的主要特征。

3) 吸氢后, La4f 轨道与 Ni3d 轨道的成键被减弱了, 这种成键作用在吸氢后被减弱是造成贮氢合金经多次吸放氢后出现粉化的原因之一。

4) 在 LaNi_4Co 合金中, 吸氢后替代元素 Co 与 H 原子的成键作用较强, 使合金层间的连接得到增强从而达到强化合金, 能有效延缓合金粉化。

REFERENCES

- [1] 王志兴, 李新海. LaNi_xSn_y 金属氢化物电极的制备及性能[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(4): 45 - 48.
WANG Zhi-xing, LI Xin-hai. Preparation and characteristics of LaNi_xSn_y metal hydride electrode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(4): 45 - 48.
- [2] 陈启元, 王志兴, 李新海, 等. 贮氢合金 $\text{La}(\text{NiSnCo})_{5.12}$ 微包裹镍研究[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(3): 477 - 481.
CHEN Qi-yuan, WANG Zhi-xing, LI Xin-hai, et al. Study on nickel micro encapsulation of hydrogen-storage alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(3): 477 - 481.
- [3] 邓凌峰, 李新海, 徐洪辉, 等. 低钴 AB_5 型贮氢合金的制备及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 114 - 117.
DEN Ling-feng, LI Xin-hai, XU Hong-hui, et al. Preparation and electrochemical properties of low-Co AB_5 -type hydrogen storage alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 114 - 117.
- [4] Yukawa H, Moriga M, Takahashi Y. Alloying effect on the electronic structures of hydrogen storage compounds[J]. J Alloys Comp, 1997, 253 - 254: 322 - 325.
- [5] 杜森林, 杨振国, 殷素云, 等. 贮氢合金的进展[J]. 电源技术, 1994, 18(4): 42 - 45.
DU Seng-ling, YANG Zhen-guo, YIN Su-yun, et al. Development of hydrogen storage alloys[J]. Chinese Journal of Power Source, 1994, 18(4): 42 - 45.
- [6] van Vucht J H N, Kuijpers F A, Bruning H C M, et al. Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds[J]. Philips Res Repts, 1970, 25: 133 - 140.
- [7] 肖慎修, 孙泽民, 刘洪霖, 等. 量子化学中的离散变分 $X\alpha$ 方法及计算程序[M]. 成都: 四川大学出版社, 1986, 120 - 129.
XIAO Shen-xiu, SUN Zhe-ming, LIU Hong-lin, et al. Discrete Variational $X\alpha$ Method for Quantum Chemistry and Computational Program[M]. Chengdu: Sichuan University Press, 1986. 120 - 129.
- [8] Sakai T, Oguro K, Miyamura H, et al. Some factors affecting the cycle lives of LaNi_5 -based alloy electrode of hydrogen batteries[J]. J Less-Common, 1990, 161(2): 193 - 202.
- [9] Colinet C, Pasturel A, Achard J C. Enthalpies of formation and hydrogenation of $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$ compounds[J]. J Less-Common Metals, 1987, 134(1): 109 - 121.
- [10] Guo J, Huang L. A study on the correlation between electronic structures of RENi_5 and their hydrides and hydrogen absorption properties[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2001, 62(11): 2055 - 2058.
- [11] 韦文楼, 郭进, 邓文. LaNi_5 基合金电极性能与其电子结构的相关性研究[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 501 - 504.
WEI Wen-lou, GUO Jin, DENG Wen. A study on the correlation between electronic structure of LaNi_5 base alloys and hydrogen absorption properties[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 501 - 504.
- [12] Wagner C. Thermodynamics of Alloys[M]. London: Addison Wesley, 1952. 65.
- [13] 肖纪美. 合金能量学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985. 17 - 20.
XIAO Ji-mei. Energetics of Materials[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985. 17 - 20.

Functions of M(Al, Co, Cu, Mn) in LaNi_4M hydrogen storage alloys

FANG Zhi-jie, SU Qiang, LI Bang-quan, ZHU Su-hua, ZHANG Ya-ping, GUO Jin

(Department of Physics, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The electronic structures of LaNi_4M ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}$) and their hydrides were investigated by the SCC-DV- $X\alpha$ (self-consistent-charge discrete variational $X\alpha$) method, and the functions of M (Al, Co, Cu, Mn) in LaNi_4M alloy were analyzed. The results show that, in LaNi_4M alloy, the charge number of outer orbits in substitute element is related to the equilibrium plateau pressure. The 4p orbit in Ni(1) atom appears as bond peak in the lower energy region, which is a mainly character that decreases the equilibrium plateau pressure.

Key words: hydrogen storage alloy; DV- $X\alpha$; electronic structure

(编辑 陈爱华)