

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0073- 04

Sn 对稀土系贮氢合金性能的影响^①

赵 爽¹, 林 勤¹, 朱大建¹, 陈 宁¹, 袁永文²

(1. 北京科技大学 物理化学系, 北京 100083; 2. 清华大学 材料科学与工程系, 北京 100084)

摘 要: 研究了 Sn 替代贮氢合金 LaNi_5 和 MmNi_5 (Mm= 富镧混合稀土) 中部分 Ni 对合金的结构、吸氢容量和平衡氢压等性能的影响。用 X 射线衍射进行物相分析, 测试了 298 K, 313 K, 333 K 温度下合金的吸、放氢 $p-c-T$ 曲线。结果表明, $\text{MmNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ 合金 ($x = 0, 0.1$) 为六方晶体结构的单相组织。以 Sn 部分取代 Ni, 使平台压力降低, 吸、放氢滞后减小, 而吸氢能力降低很小。利用电负性、电子浓度及原子尺寸等参数的半经验模型, 计算的 $\Delta H^\ominus$ 与实验值符合较好, 因此, 少量 Sn 替代 Ni 时, 影响合金热力学性质的主要因素是外层电子数的变化。

关键词: 贮氢合金; 稀土金属; 锡

中图分类号: TM201. 4

文献标识码: A

以 LaNi_5 为代表的稀土-镍合金以其优良的贮氢性能而受到人们的重视, 关于这类合金的研究主要集中在利用 Co, Mn, Al, Fe, Cr 等添加元素取代该类合金中的 Ni 来改进其贮氢性能。但是, 这些合金元素的取代在降低平衡氢压的同时, 氢容量往往下降较多; 而少量 Sn 元素部分替代 LaNi_5 合金中的 Ni, 在气相吸、放氢循环中已表现出能够显著提高合金的循环寿命, 而且氢容量和平台宽度下降很少^[1]。本文作者在富镧混合稀土贮氢合金 MmNi_5 的基础上, 较详细地研究了添加少量 Sn 对合金的平衡氢压、吸氢容量、生成热等热力学性能方面的影响, 以寻求具有良好的贮氢特性且价格低廉的贮氢材料。

1 实验

$\text{MmNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ 合金按设计成分 ($x = 0, 0.1$) 和 $\text{LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$ 合金配制各 30 g, 在非自耗钨极真空电弧纽扣炉中熔炼 3~ 4 次, 充高纯氩气保护。所用混合稀土金属组成(质量分数, %)为: Mm(La 80. 45, Ce 0. 28, Nd 18. 81, Pr 0. 46); 金属纯度(质量分数, %)为 La 99. 5, Ni 99. 95, Sn 99. 95。样品经吸放氢后制成 33~ 50 μm 粉末, 在 D/NAX-RB12KW 旋转阳极 X 射线衍射仪上进行结构分析, 测试参数为 40 kV, 100 mA, $\text{CuK}\alpha$, 扫描参数为 0. 04 $^\circ$ /step, 4 $^\circ$ /min。

样品活化均在室温下进行, 使用纯度为

99. 99% 的氢气, 初始氢压均为 4 MPa。合金的吸、放氢压力组成等温线在 298~ 333 K, 10^{-3} ~ 10 MPa 的范围内测定。吸氢性能测定采用活化测试两用装置^[2]。

2 结果与讨论

2. 1 合金结构

经 X 射线衍射分析表明合金均为六方 CaCu_5 型结构, 无第二相存在。通过计算得出的相应合金晶格参数和晶胞体积列于表 1。由表 1 可知, Sn 部分替代 Ni 后, 晶胞体积 V 有所增加。

表 1 合金的组成及结构参数

Table 1 Composition and structure of alloys

Composition	Structure parameter		
	a/nm	c/nm	$V/10^{-3}\text{nm}^3$
$\text{MmNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$	0. 500 3	0. 395 3	85. 69
MmNi_5	0. 497 8	0. 398 2	85. 46

2. 2 吸氢性能

活化后的试样经 2~ 3 次吸、放氢循环后进行 $p-c-T$ 特性测定。图 1~ 3 分别为 MmNi_5 , $\text{MmNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$ 和 $\text{LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$ 合金在 298 K, 313 K, 333 K 温度下的放氢 $p-c-T$ 曲线。对每一个样品而言, 平台压力随着温度升高而升高, 说明氢化物随温度升高其稳定性有所下降, 饱和吸氢量随温度升高而减小。

① 收稿日期: 1998- 10- 18; 修订日期: 1999- 01- 07

作者简介: 赵 爽(1969-), 女, 博士

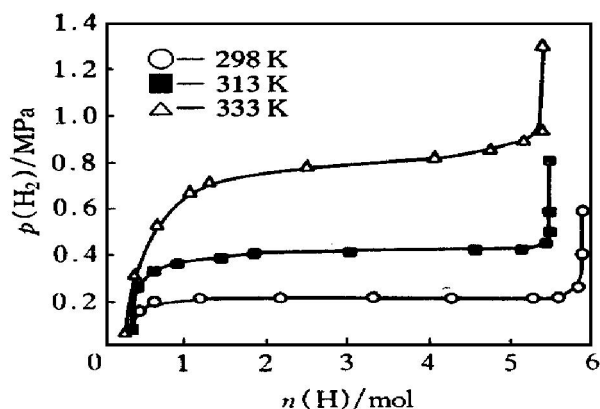


图1 MIn_5 放氢压力($p(\text{H}_2)$)—组成($n(\text{H})$)等温线

Fig. 1 Pressure—composition isotherms for MIn_5 alloys

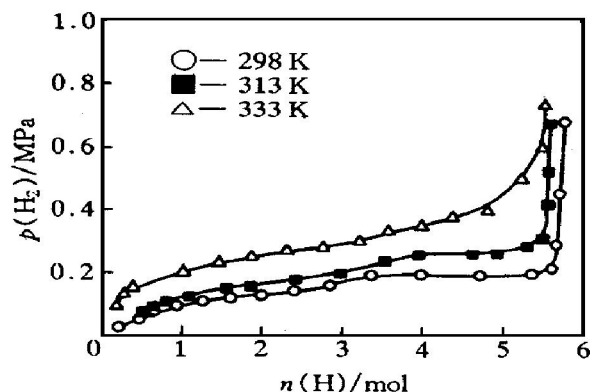


图2 $\text{MIn}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$ 放氢压力—组成等温线

Fig. 2 Pressure—composition isotherms for $\text{MIn}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$

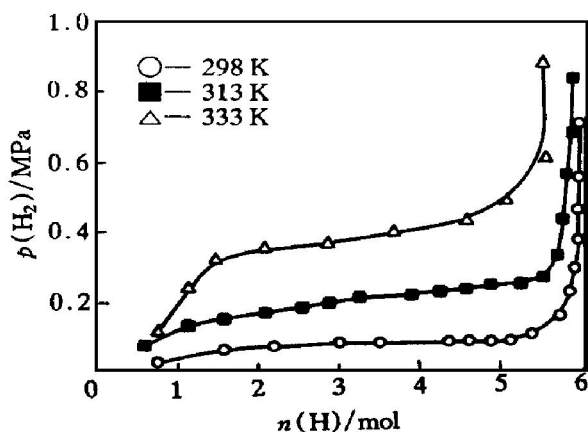


图3 $\text{LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$ 放氢压力—组成等温线

Fig. 3 Pressure—composition isotherms for $\text{LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$

图4为两种合金在298 K时的吸、放氢组成 $p-c-T$ 等温线。由图可见, $\text{MIn}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$ 合金的

吸、放氢 $p-c-T$ 曲线比 MIn_5 的倾斜一些, 但是吸、放氢的滞后压力差减小了。在298 K时, $\text{MIn}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$ 和 MIn_5 的 p_A/p_D (p_D —放氢平台压, p_A —吸氢平台压) 的比值分别为1.28, 1.32; Sn取代Ni后, 滞后变小。Mendelsohn等^[3]曾测得 $\text{LaNi}_{4.6}\text{Sn}_{0.4}$ 在305 K时, $p_D = 15.6 \text{ kPa}$, $p_A/p_D = 1.038$; Lambert^[4]给出 $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ 合金在298 K时经过10次吸、放氢循环后, $p_A/p_D = 1.051$; 我们所测定的值比文献报道的压力比率值大, 这与用混合稀土替代纯镧有关。

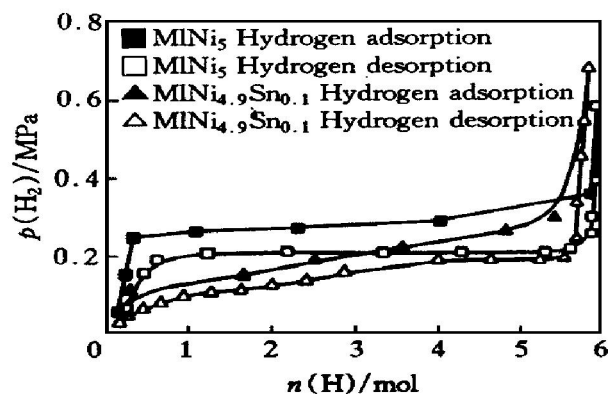


图4 298 K MIn_5 和 $\text{MIn}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$ 的吸放氢 $p-c-T$ 曲线

Fig. 4 Hydrogen absorption and desorption $p-c-T$ curves of MIn_5 and $\text{MIn}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$ at 298 K

表2给出了5种合金的热力学数据。文献报道的 MIn_5 ^[5] 的平衡氢压的值要高于我们所测定的相应合金的值, 这是混合稀土成分不同的结果, Ce和Nd的增加会显著提高平台压。 MIn_5 和 LaNi_5 之间性能的差异也是由于所含稀土组元的比例不同, 加入少量Sn后, 平衡氢压都降低。以 $\ln p_D$ 对 $1/T$ 作图(图5), 从直线斜率和截距求得合金的 $\Delta H^\ominus$ 和 $\Delta S^\ominus$ (表2)。加Sn后, 合金的氢化生成焓也减小。一般认为, 分解压力的降低可能与单位晶胞体积的增加有关^[6], 由X射线衍射数据知, $\text{MIn}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$ 合金的晶胞体积比 MIn_5 的增加了0.3%。采用电负性差($\Delta\chi$)、电子浓度(e/a)及原子尺寸(δ)等键参数给出的 $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Si}$) 合金的生成热的半经验模型^[7]为

$$\Delta H^\ominus = -1.611 \times 10^5 - 4.485 \times 10^5 (\Delta\chi)^2 + 3.617 \times 10^6 \delta^2 + 1.151 \times 10^4 (e/a)^{2/3} \quad (1)$$

由此可知, 电负性、电子浓度及原子尺寸等诸因素均影响贮氢合金的生成热和平衡氢压。由式(1)计

表 2 合金的热力学性质(298 K)

Table 2 Thermodynamic properties of the experimental alloys (298 K)

Alloys	$n(\text{H})/\text{mol}$	p_0/MPa	T/K	$-\Delta H^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$-\Delta S^\ominus/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	Data resources
MNi _{4.9} Sn _{0.1}	5.3	0.12	298	28.3	96.7	This paper
MNi ₅	5.7	0.22	298	28.1	101.3	This paper
MNi ₅ [*]	~ 7.0	0.38	293	26.46	103.74	[5]
LaNi _{4.9} Sn _{0.1}	5.7	0.09	298	31.7	106.1	This paper
LaNi ₅	6.0	0.19	293	30.24	109.2	[5]

* Mn composition: $w(\text{La})=51.2\%$; $w(\text{Ce})=3.9\%$; $w(\text{Pr})=8.8\%$; $w(\text{Nd})=26.9\%$

序度大,这与 Mn 原子取代时占据的晶格位置一致,而 Mn 取代的三元合金氢容量降低也很少;对于相应的氢化物来说,Mn 取代时氢原子占据 m,n,o,f 和 h 位置,而吸氢容量的大小与氢原子占据间隙位置的数目多少有关^[10]。

3 结论

1) MNi_{5-x} ($x=0,0.1$) 合金为单相的 CaCu₅ 型结构,Sn 的取代导致晶胞体积增大,平衡氢压降低,生成热减小,氢化物的稳定性提高;Sn 的取代对吸氢量影响较小。部分 Sn 取代 MNi₅ 中的 Ni,改善了 MNi₅ 的吸、放氢的滞后效应。

2) Sn 部分替代 Ni 影响热力学性质的主要因素是外层电子数的变化。

REFERENCES

[1] Bowman R C Jr, LUO C H, AHN C C, *et al.* The effect of tin on the degradation of LaNi_{5-y}Sn_y metal hydrides during thermal cycling [J]. J Alloys Comp, 1995, (217): 185~ 192.

[2] LIN Qin(林勤), LI Rong(李蓉), YE Wen(叶文), *et al.* Mn-Ni-Co-Mn-Al 合成吸氢动力学 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1996, (6): 624~ 628.

[3] Mendelsohn M H, Greun D M and Dwight A E. The effect of aluminum additions on the structural and hydrogen absorption properties of AB₅ alloys with particular reference to the LaNi_{5-x}Al_x ternary alloy system [J]. Inorg Chem, 1979, (18): 3343.

[4] Lambert S W, Chandra D, Cathey W N, *et al.* Investigation of hydriding properties of LaNi_{4.8}Sn_{0.2}, LaNi_{4.27}Sn_{0.24} and La_{0.9}Gd_{0.1}Ni₅ after thermal cycling and aging [J]. J Alloys Comp, 1992, (187): 113~ 135.

[5] WANG Qi-dong(王启东), WU Jing(吴京), CHEN Chang-pin(陈长聘), *et al.* 镧稀土金属-镍贮氢材料 [J]. Rare Earth(稀土), 1984, (3): 8~ 13.

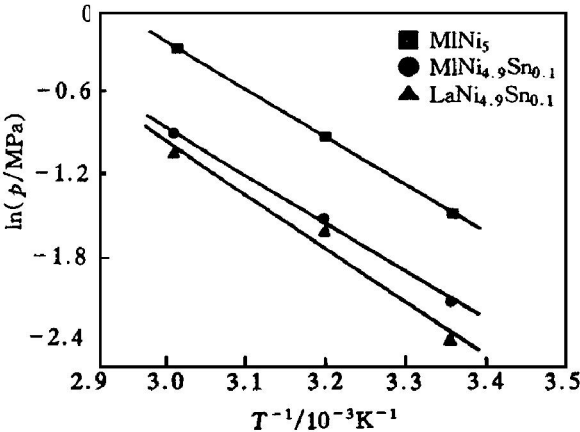


图 5 合金的 Van't Hoff 曲线

Fig.5 Van't Hoff plots of alloys

算的 LaNi_{4.9}Sn_{0.1} 合金氢化反应的 $\Delta H^\ominus_{\text{cal}}(\text{H}_2)$ 为 -30.6 kJ/mol , 而实验测定值为 -31.7 kJ/mol , 两者只差 1.1 kJ/mol , 而文献[8] 38.9 kJ/mol 值偏高。典型合金 LaNi₅ 的 $\Delta H^\ominus_{\text{cal}}=30.2\text{ kJ/mol}$, $\Delta H^\ominus_{\text{exp}}=31.7\text{ kJ/mol}$ 。Sn 原子半径 0.158 nm 比 Ni 原子半径 0.123 nm 大很多, 前者的电负性 1.72 和外层电子数 4 和后者的电负性 1.75 和外层电子数 10 也不同。由此计算得到 LaNi_{4.9}Sn_{0.1} 和 LaNi₅ 对应的键参数 Δx^2 , δ^2 , $(e/a)^{2/3}$ 分别为 0.06235 , 0.03064 , 4.180 和 0.06245 , 0.03051 , 4.214 。添加 Sn 后合金的生成热负值增大、平衡氢压降低, 而从 3 个因素对于生成热的贡献来看, 电子浓度因素的影响是最主要的。由此可以看出, Sn 部分替代 Ni 影响生成热和平衡氢压的主要因素不是原子尺寸因素, 而是外层电子数的变化。

实验结果还表明, Sn 在降低分解压的同时, 氢容量降低很少。Bowman 等人^[1] 的研究表明, LaNi_{4.8}Sn_{0.2} 合金即使在经过 1330 次气相吸、放氢循环后, 其氢容量和平台宽度也只减少了原来的 10%。通过对 XRD 的精细分析, 认为 Sn 原子可在 3g 位 ($Z=1/2$) 和 2c 位 ($Z=0$) 取代 Ni 原子^[9], 无

- [6] Lundin C E, Lynch F E, Magee C B. A correlation between the interstitial hole sizes in intermetallic compounds and the thermodynamic properties of hydrides formed from those compounds [J]. J Less-Common Met, 1977, (56): 19~ 37.
- [7] ZHAO Shuang(赵爽), LIN Qin(林勤), CHEN Ning(陈宁), *et al.* LaNi_{5-x}M_x合金氢化物贮氢性能的计算与预报[J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1999, (1): 65~ 69.
- [8] ZHOU Zuoxiang(周作祥), HE Chunhong(何春红), WANG Zhengping(王正平), *et al.* 电化学方法测定几种稀土贮氢合金的热力学函数[J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 1992, (4): 558~ 562.
- [9] Cantrell J S, Beiter T A and Bowman R C Jr. Crystal structure and hydriding behavior of LaNi_{5-y}Sn_y [J]. J Alloys Comp, 1994, (207~ 208): 372~ 376.
- [10] Lartigue C, Percheron-Guegen A and Achard J C. Thermodynamic and structural properties of LaNi_{5-x}Mn_x compounds and their related hydrides [J]. J Less-Common Met, 1980, (75): 23~ 28.

Effect of Sn on rare earth base hydrogen storage alloys

ZHAO Shuang¹, LIN Qin¹, ZHU Dajian¹, CHEN Ning¹, YUAN Yongwen²

1. Department of Physics and chemistry,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China;

2. Department of Materials Science and Engineering,

Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China

Abstract: The effect of partial substitution of tin for nickel in hydrogen storage alloys LaNi₅ and MLaNi₅ (M= lanthanum-rich mischmetal) on structure, hydrogen content, hydrogen absorption capability and hydrogen equilibrium pressure of those hydrogen storage alloys was investigated. The phase structure was studied by X-ray diffraction analysis. The hydrogen absorption and desorption pressure-composition isotherms were measured under the temperature of 298 K, 313 K and 333 K. The results indicate that the MLaNi_{5-x}Sn_x ($x = 0 \sim 0.1$) alloys have a single phase and hexagonal structure. The partial substitution of tin for nickel in MLaNi₅ results in low hydrogen equilibrium pressure and hysteresis. There is little decrease in hydrogen capability when a small amount of tin is added.

Key words: hydrogen storage alloys; rare earth; tin

(编辑 吴家泉)