

[文章编号] 1004- 0609(2000)04- 0480- 04

稀土系贮氢合金的生成焓计算^①

罗永春, 康 龙, 张昌青, 陈剑虹
(甘肃工业大学 材料工程系, 兰州 730050)

[摘 要] 利用 Miedema 理论和几何模型计算了二元合金系 LaM , NiM 和三元合金系 $LaNi_{5-x}M_x$ ($M = Co, Mn, Al, Cr, Fe, Cu$) 的生成焓。对二元合金系, 计算结果与已有实验结果在 $x_M \geq 70\%$ (摩尔分数) 范围符合得较好; 三元合金系计算结果表明, 当分别添加合金组元 Mn, Co, Cr, Fe 和 Cu 时, $LaNi_{5-x}M_x$ 的生成焓不同程度地增大, 其中 Cr, Fe 和 Mn 的影响较大, 而添加 Al 时生成焓明显减小。讨论了生成焓对合金高温氢化时发生歧化反应的影响, 合金的生成焓越大, 越有利于歧化反应。

[关键词] Miedema 理论; 稀土系贮氢合金; 生成焓

[中图分类号] TG113. 23

[文献标识码] A

具有 $CaCu_5$ 型结构的 $LaNi_{5-x}M_x$ 稀土系合金是目前重要的几种贮氢材料之一。贮氢材料吸放氢的物理、化学性能很大程度上取决于合金的成分、微观组织和制备方法。近年来人们十分重视通过合金设计研究贮氢合金的成分优化和微观组织。而合金的热力学性质是分析合金系统、第三组元影响以及利用冶金、机械合金化和热扩散- 还原等制备方法的基础^[1, 2], 但目前对稀土系二元合金的热力学实验测定有限, 三元系合金热力学数据比较缺乏, 因此有必要借助理论计算预测合金的热力学性质。本文利用 Miedema 原子模型的经验热力学理论和几何模型计算和预测了 LaM, NiM 二元合金和 $LaNi_{5-x}M_x$ 三元合金的生成焓。

1 Miedema 理论和模型

计算合金生成焓的理论和方法可分为两大类: 一类是根据第一原理计算, 主要有微扰法^[3]、密度函数理论^[4]、赝势法^[5]等。这类方法计算过程复杂, 计算中对处理对象均采用简化, 因而精度受到较大影响, 但其物理基础可靠。另一类通常称经验或半经验方法, 比较成熟的有嵌入原子模型方法^[6] (EAM) 和 Miedema 理论^[7]等, 这类方法以一系列参数为出发点, 通过比较计算与实验结果对参数加以修正。在预测二元合金热力学性质的各种理论模型中, 目前最成功的是 Miedema 模型理论。该模型

根据元素的基本物性参数预测二元合金的生成焓, 其预测准确性较好。

根据 Miedema 模型理论, 二元系合金的生成焓 ΔH_{ij} 可用下式计算:

$$\Delta H_{ij} = \frac{2Pf_{ij}(c_i v_i^{2/3} + c_j v_j^{2/3})}{n_i^{-1/3} + n_j^{-1/3}} \times [- (\phi_i - \phi_j)^2 + (Q/P)(n_i^{1/3} - n_j^{1/3})^2 - R/P] \quad (1a)$$

$$f(c_i^s, c_j^s) = c_i^s \cdot c_j^s [1 + 8(c_i^s \cdot c_j^s)^2] \quad (1b)$$

$$c_{i(j)}^s = c_{i(j)} v_{i(j)}^{2/3} / (c_{i(j)} v_{i(j)}^{2/3} + c_{j(i)} v_{j(i)}^{2/3}) \quad (1c)$$

式中 c_i 和 c_j 为组元 i 和 j 在二元系合金中的原子浓度; v_i 和 v_j, ϕ_i 和 ϕ_j, n_i 和 n_j 及 c_i^s, c_j^s , 则分别表示纯组元 i 和 j 的原子摩尔体积、电负性、电子密度及表面原子浓度; P, Q 和 R 为经验参数; $f(c)$ 为成分函数并反映给定的原子被异种原子所环绕和生成焓对成分的不对称性。

针对二元合金组元是否为过渡族元素, 方程(1)中各经验参数可取不同值。当为过渡族元素时, $P = 14.1, Q/P = 9.4, R = 0$; 当其中一组元为非过渡族元素时, $P = 12.3, Q/P = 9.4, R = \lambda R_A \times R_B$, 其中 λ 为相因子, 对固态合金, $\lambda = 1$, 对液态合金, $\lambda = 0.73$ 。 $R_{A(B)}$ 为纯组元合金化时的 $d-p$ 电子杂化效应引起的修正。

本文采用最新修订的 Miedema 经验参数^[8], 在计算二元合金生成焓的基础上, 利用 Toop 几何模型^[9]预测三元合金系 $LaNi_{5-x}M_x$ ($M = Co, Mn,$

① [基金项目] 甘肃省自然科学基金资助项目(ZQ- 96- 062)
[作者简介] 罗永春(1964-), 博士, 副教授。

[收稿日期] 1999- 09- 21; [修订日期] 2000- 03- 01

Fe, Cr, Al, Ga) 的生成焓。

2 结果和讨论

2.1 二元合金生成焓

二元合金系 La-M 和 Ni-M 的生成焓计算结果如图 1 所示, 可见, La-Cr, La-Fe, La-Mn, Ni-Co, Ni-Fe 和 Ni-Cu 二元系的生成焓在整个成分范围内为正值, 其余二元系为负值, 其中 La-Ga 和 Ni-Al 合金的生成焓最负。不同合金系生成焓对成分的对称性有所不同, Ni-M 系对称性较好, 而 La-M 系对称性偏向原子尺寸相对较小的 M 一端。图 2 比较了 La-Ni, La-Al 和 Ni-Al 生成焓的计算值与实验值, 可见, 当 $x_M \geq 70\%$, 上述 3 个二元系合金的计算值与实验结果^[10~12]符合较好。对 La-Ni, La-Al 和 Ni-Al 系, 计算值与实验值存在差别的原因有 3 个: 1) 本文依据 Miedema 理论计算时仅考虑了原子形成合金时的化学相互作用, 未考虑合金组元间由于原子大小不匹配所产生的弹性畸变能, 即合金生成焓应是 Miedema 理论计算值和弹性畸变能两者之和; 2) 本文计算的是室温条件的生成焓, 而实验结果大都是在高温下测定的; 3) 本文假定所研究的二元系合金为有序化合物, 而规则溶液、无序合金与有序化合物的对称函数可取不同形式。

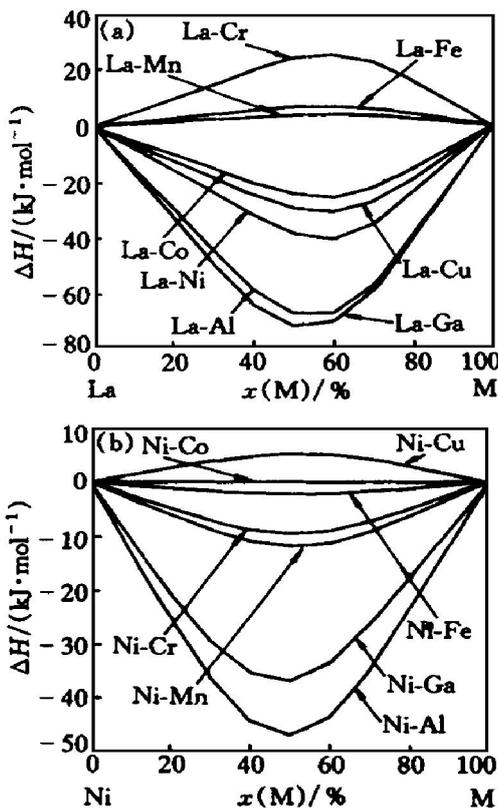


图 1 La-M 和 Ni-M 二元合金生成焓计算曲线
Fig. 1 Calculated curves of formation enthalpies for binary alloy La-M (a) and Ni-M (b)

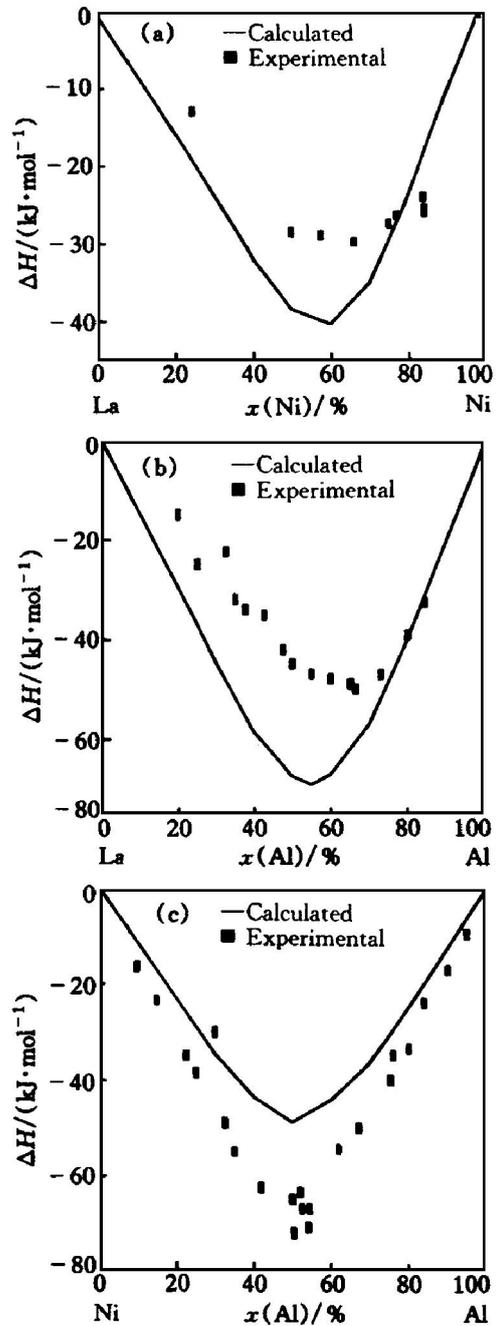


图 2 二元合金生成焓计算值与实验数据的比较
Fig. 2 Comparisons of calculated enthalpies and experimental data

2.2 三元合金生成焓

在二元合金生成焓计算基础上, 利用非对称性 TOOP 几何模型计算的 $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ 三元系合金生成焓曲线如图 3 所示, 可见, LaNi_5 的生成焓为 -24 kJ/mol , 当第三组元 M 部分替代 Ni 元素时, 合金 $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ 生成焓随 x 的增加变化趋势明显。添加 Al 时, 合金 ΔH 向更负的方向变化; 添加 Co 和 Cu 时, 合金 ΔH 略有增大且仍为负值; 添加 Cr, Fe 和 Mn 元素时, 随着 x 的增加合金的 ΔH 由负值变为正值, 且 Cr 和 Fe 的影响最大, 而 Mn 元素在 $x \geq 1.3$ 时其对 ΔH 的影响才变得明显。计算结

果表明, 当 $x_{Mn} \geq 4.71$, $x_{Fe} \geq 4.15$ 和 $x_{Cr} \geq 3.51$ 时, 合金 $LaNi_{5-x}M_x$ ($M = Mn, Fe, Cr$) 的生成焓大于 0。由于 $\Delta H \geq 0$, 可以判断此时组成的三元合金不可能存在任何金属间化合物相, 只可能存在某种固溶体。因此, 为了得到吸氢的 $CaCu_5$ 型相结构, 合金化时 Mn, Cr 和 Fe 元素的添加量不宜过多。

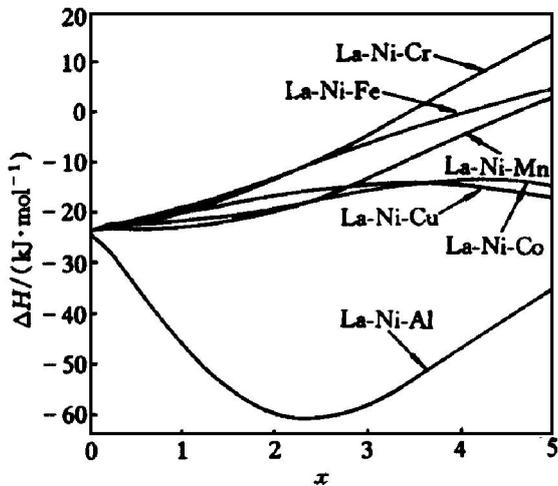
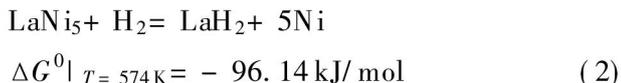


图 3 $LaNi_{5-x}M_x$ 三元合金生成焓计算曲线

Fig. 3 Calculated curves of formation enthalpies for $LaNi_{5-x}M_x$ alloys

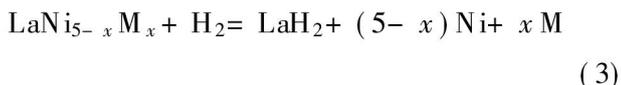
2.3 生成焓与储氢合金歧化反应的关系

文献[13, 14]曾报道了 $LaNi_5$ 在高温氢化时发生下列歧化反应:



在 600 °C 时该反应的平衡氢压为 0.0964 MPa。

对 $LaNi_{5-x}M_x$ ($M = Co, Mn, Fe, Cr$ 和 Al) 在 600 °C 和 3 MPa 下所作的高温氢化反应实验表明^[15], 虽然此时氢压明显高于歧化反应的平衡压力, 但 $LaNi_5$ 和 $LaNi_{4.2}Al_{0.8}$ 很难发生歧化反应。当添加 Mn, Co, Cr 和 Fe 时, 合金 $LaNi_{5-x}M_x$ 容易发生歧化反应, 并按下式进行:



$$\Delta H_{\text{反应}} = \Delta H_{LaH_2} - \Delta H_{LaNi_{5-x}M_x}$$

可见, 反应式 (3) 的反应焓主要取决于 $LaNi_{5-x}M_x$ 的生成焓, LaH_2 的生成焓为 -69.7 kJ/mol ^[16]。合金的生成焓越大, $\Delta H_{\text{反应}}$ 的值越负, 则反应式 (3) 的驱动力越大, 反映在高温氢化时合金越不稳定, 易发生歧化分解。计算结果表明: $LaNi_5$, $LaNi_{4.2}Mn_{0.8}$, $LaNi_{2.5}Co_{2.5}$, $LaNi_{4.2}Cr_{0.8}$, $LaNi_{4.2}Fe_{0.8}$ 和 $LaNi_{4.2}Al_{0.8}$ 的生成焓分别为 -24 , -23.5 , -22.4 , -21.4 , -19.86 和 -43.5 kJ/

mol。据此求得各合金歧化反应的 $\Delta H_{\text{反应}}$ 分别为 -45.7 , -46.2 , -47.3 , -48.3 , -49.8 和 -26.2 kJ/mol 。实验与计算结果表明, 合金生成焓与合金发生歧化反应的难易程度存在图 4 所示关系: 当 Ni 元素被不同第三组元 M 部分替代时, $LaNi_{5-x}M_x$ 的生成焓随 Al, Co, Mn, Cr, Fe 的加入依次增大, 合金生成焓越大, 则高温氢化时越易发生歧化分解。贮氢合金发生歧化分解与合金稳定性和组成元素的可动性及扩散关系密切。根据 Miedema 逆转定律^[17], $LaNi_{5-x}M_x$ 合金越稳定, 其氢化物稳定性越差, 随着温度升高氢化物吸氢加快, 合金中氢含量减少, 这不利于合金中 La 元素在高温下扩散, 因而减小合金的生成焓 ΔH 从热力学上对歧化反应产生抑制作用。据此认为, 可用计算得到的合金生成焓大小作为预测和判断稀土系贮氢合金在高温氢化时能否发生歧化反应的热力学依据。

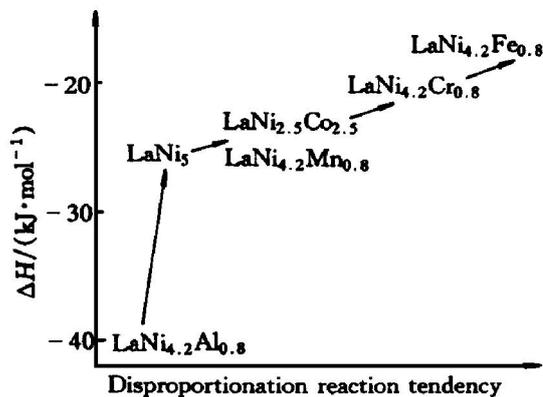


图 4 生成焓与合金 $LaNi_{5-x}M_x$ 发生歧化反应趋势的关系

Fig. 4 Relationship between formation enthalpy and tendency of disproportionation reaction for $LaNi_{5-x}M_x$ alloys

3 结论

运用 Miedema 半经验模型系统地计算了 $La, Ni, Co, Mn, Al, Fe, Cr,$ 和 Ga 构成的 15 个二元系统在整个成分范围内的生成焓, 计算结果与已有实验结果在 $x_M \geq 70\%$ 的范围内符合得较为理想。三元合金 $LaNi_{5-x}M_x$ ($M = Co, Mn, Fe, Cr, Al$ 和 Ga) 生成焓计算表明, 当添加合金组元 Mn, Co, Cr, Fe 和 Cu 时, $LaNi_{5-x}M_x$ 的生成焓均不同程度地增大, 其中 Cr, Fe 和 Mn 的影响较大, 而添加 Al 则能明显减小生成焓。理论计算和实验结果说明, Miedema 理论模型在预测稀土贮氢合金系统的热力学性质时是合适的, 利用该方法可判断合金化元素

对高温氢化时合金稳定性的影响。

[REFERENCES]

- [1] McCormick P G. Application of mechanical alloys to chemical refining [J]. Material Transactions JIM, 1995 (36): 161– 169.
- [2] Yamaguchi K, Kim D Y and Ohtuka M. Heat content and heat formation measurements of RNi_{5-x} alloys (R= La, Co, Pr, Cr, Nd) and heat balance in a reduction diffusion process [J]. J Alloys Compounds, 1995(221): 161– 168.
- [3] Bieber A, Gautier F and Ducastelle F. Electronic structure, pairwise interaction and ordering energies in binary fcc. transition metal alloys [J]. Solid State Commun, 1981(39): 149.
- [4] Hohenberg P and Kohn W. Inhomogeneous electron gas [J]. Phys Rev, 1964(B136): 864.
- [5] Hafner J. Structure and thermodynamics of liquid metals and alloys [J]. Phys Rev, 1977(A16): 351.
- [6] OUYANG Yi Fang(欧阳义芳) and JIN Zhan peng(金展鹏). 贵金属-Al二元合金形成焓的EAM计算 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1999, 35(5): 541– 543.
- [7] Miedema A R, Boom R and Deboer F R J. On the heat of formation of solid alloys [J]. J Alloys and Compounds, 1975(41): 283– 298.
- [8] de Boer F R, Boom R, Mattens W C M, et al. Cohesion in Transition Metal Alloys [M]. North-Holland: Elsevier Science Publishers BV, 1998. 26.
- [9] YAN Xiao-hua(鄢晓华), TANG Wei-hua(唐伟华), QIAO Zhi-yu(乔芝郁), et al. 三元合金生成热的一种计算方法 [J]. The Chinese Journal of Rare Earth(中国稀土学报), 1994, 12(3): 218– 221.
- [10] DU Z, WANG D and ZHANG W J. Thermodynamic assessment of the $La-Ni$ system [J]. Alloys Compounds, 1998(264): 209– 213.
- [11] Ibrahim Ansara, Nathalie Dupin and Hans Leo Lukas J. Thermodynamics assessment of the $Al-Ni$ system [J]. J Alloys and Compounds, 1997(247): 20– 30.
- [12] Gabriella Borzone, Anna Maria Cardinale and Nadia Parodi J. Aluminum compounds of the rare earths: enthalpies of $Yb-Al$ alloys [J]. Alloys and Compounds, 1997(247): 141– 147.
- [13] Reilly J J, Andresen S F and Mael A J. Hydrides for Energy storage [M]. Oxford: Pergamon, 1978. 301.
- [14] ZHU H Y, WU J and WAN Q D. Disproportionation of $LaNi_5$ and $TiFe$ in 4 MPa H_2 at 300 °C [J]. J Alloys and Compounds, 1992(185): 1– 6.
- [15] LUO Yong-chun(罗永春), KANG Long(康龙), ZHANG Chang-qing(张昌青), et al. $LaNi_{5-x}M_x$ 高温氢化时的歧化行为研究 [J]. Journal of Gansu University of Technology(甘肃工业大学学报), 1999, 25(4): 1– 6.
- [16] 大角泰章. Properties and Application of Metal Hydrides(金属氢化物性质与应用) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1990. 55.
- [17] Van Mal H H, Buschow K H J and Miedema A R. Hydrogen absorption in $LaNi_5$ and related compounds: experimental observation and their explanation [J]. J Alloys and Compounds. 1974(35): 65– 67.

Calculation of formation enthalpies for rare earth-based ternary hydrogen storage alloys

LUO Yong-chun, KANG Long, ZHANG Chang-qing, CHEN Jian-hong
(Department of Materials Engineering,
Gansu University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China)

[Abstract] Miedema theory and geometrical model were used to calculate the formation enthalpies of binary alloys LaM , NiM and ternary hydrogen storage alloys $LaNi_{5-x}M_x$ ($M = Co, Mn, Cr, Fe, Cu, Al$). For binary alloys system LaM and NiM ($M = Co, Mn, Al, Cr, Fe, Cu, Ga$), the calculated results are consistent well with the available experimental data in the range of $x_M \geq 70\%$. For the ternary alloys, the calculated results indicate that the substitution of elements Mn, Co, Fe, Cr and Cu for Ni can increase the formation enthalpies of $LaNi_{5-x}M_x$ in different degree, and Cr, Fe, Mn have more significant effects, while the addition of Al remarkably lowers the enthalpies. The effect of the formation enthalpy on disproportionation reaction of the alloys in the process of hydriding at high temperatures is discussed, and it is found that the greater the enthalpies of alloys are, the more favorable it is for the disproportionation reaction.

[Key words] Miedema theory; rare earth hydrogen storage alloys; enthalpy of formation

(编辑 杨兵)