

CNIC-01392  
CAEP-0029

# 中国核科技报告

## CHINA NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY REPORT

La-Ni-Al合金的组成、结构与贮氢性能  
的模拟及实验研究

STUDIES ON SIMULATION AND EXPERIMENT OF  
COMPOSITION, STRUCTURES AND STORING  
HYDROGEN PROPERTIES OF La-Ni-Al ALLOYS

*(In Chinese)*



中国核情报中心  
原子能出版社

China Nuclear Information Centre  
Atomic Energy Press



彭述明：1991年毕业于北京大学应用化学专业，于1997年7月获核化学化工硕士学位，现正在攻读博士学位。

PENG Shuming: Graduated from Beijing University, received the master degree of nuclear chemistry in July, 1997, and now studying for doctor degree.

CNIC-01392

CAEP-0029

# La-Ni-Al合金的组成、结构与贮氢性能 的模拟及实验研究

彭述明 赵鹏骥 姚书久 杨茂年 罗顺忠 徐志磊

(中国工程物理研究院, 成都, 610003)

## 摘 要

通过XRD测定了La-Ni-Al系材料的粉末衍射谱, 利用计算机化学软件Cerius 2.0中的Powder Indexing 程序解出了它们的晶胞参数和晶胞体积, 确定了其空间群为P6/mmm。研究了该系合金的吸、放氢性能, 测定了它们的吸附容量和基本的热力学参数  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  值, 确定了随Al含量增大, La-Ni-Al系材料的晶体结构与性能的关系。

**Studies on Simulation and Experiment of  
Composition, Structures and Storing Hydrogen  
Properties of La-Ni-Al Alloys**  
(*In Chinese*)

PENG Shuming ZHAO Pengji YAO Shujiu YANG Maonian  
LUO Shunzhong XU Zhilei  
(China Academy of Engineering and Physics, Chengdu, 610003)

**ABSTRACT**

Based on XRD analysis of La-Ni-Al alloys, their cell parameters and volumes were worked out, space group was determined to be P6/mmm by using powder indexing program in Cerius 2.0 code. Absorbing and desorbing hydrogen properties of La-Ni-Al alloys were investigated, their absorbing capacities, basic thermodynamics  $\Delta H^0$  and  $\Delta S^0$  were tested, the relationship between properties and structure was obtained.

LaNi<sub>5</sub>中掺Al显著改变了原体系的结构参数和焓值,从而改变它的吸氢性能,特别在氚的处理和贮存过程中具有很强的捕集<sup>3</sup>He的能力,致使人们发现了贮氚一定时间的La-Ni-Al氚化物在放氚时<sup>3</sup>He并不随氚的释放而释放,而是稳定地存在于合金的基体中<sup>[1,4]</sup>。这对激光聚变燃料靶制备工艺和其它氚工艺具有很重要的意义。

美国SRL实验室开展了La-Ni-Al系材料的贮氢特性、时效效应、寿命和相特征研究,已将该材料应用于RTF(Replacement Tritium Facility)中(作为贮存、纯化、分离氢同位素)的化学床<sup>[1~4]</sup>,我们曾进行了它的吸、放氢行为研究<sup>[5]</sup>,但对该合金系贮氢机制和贮氚机制的研究未见报道。

对于三元合金的晶体结构的测定常用粉末法,解其X射线衍射(XRD)谱的经典方法是用作图法<sup>[6]</sup>,该法工作比较烦琐,作图也存在一定的系统误差,而MSI公司的计算化学软件中的Powder Indexing程序可解X射线衍射图谱,通过计算获得指标化结果。X射线粉末衍射分析不能确定晶胞中的原子位置,本工作通过开发应用计算机化学软件Cerius 2.0的Cstep计算模块来确定LaNi<sub>4</sub>Al合金中Al原子位置。从晶体组成入手,研究了组分与性能的关系,以进一步探索其贮氢机制、贮氚机制。

## 1 实验部分

### 1.1 XRD分析

将La-Ni-Al系材料样品进行XRD分析,分析条件为: X射线波长为 $1.54178 \times 10^{-10}$  m,扫描速度0.03°/s, 10°~90°连续扫描收谱。图1示出了LaNi<sub>4</sub>Al的XRD图谱。

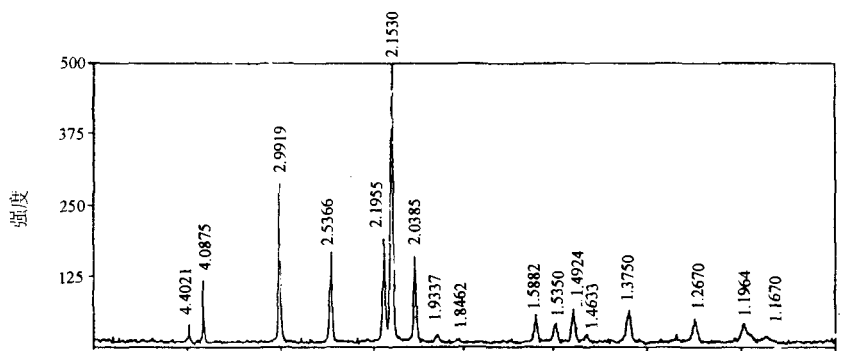


图1 LaNi<sub>4</sub>Al的XRD图谱

### 1.2 室温下饱和吸附容量的测定

使活化的合金在一定的初始氢压下吸氢,测定压力随时间的变化,直至吸附平衡;如此反复至吸附饱和为止。由吸附等温线可确定La-Ni-Al系材料的饱和吸附容量(简称吸附容量)<sup>[5]</sup>,从而也可推出其氢化物的实验表观化学式(见表1)。

显然,La-Ni-Al系材料的吸附容量随Al含量增加而减少。

表1 La-Ni-Al系材料的室温吸附容量和氢化物化学式

合金化学式	氢化物化学式	吸附容量/ml·g <sup>-1</sup>
LaNi <sub>4</sub> Al	LaNi <sub>4</sub> AlH <sub>3.5</sub>	97.8
LaNi <sub>4.25</sub> Al <sub>0.75</sub>	LaNi <sub>4.25</sub> Al <sub>0.75</sub> H <sub>4.2</sub>	115.1
LaNi <sub>4.50</sub> Al <sub>0.50</sub>	LaNi <sub>4.50</sub> Al <sub>0.50</sub> H <sub>4.7</sub>	126.4
LaNi <sub>4.75</sub> Al <sub>0.25</sub>	LaNi <sub>4.75</sub> Al <sub>0.25</sub> H <sub>5.2</sub>	137.2

### 1.3 热力学参数的测定

将饱和吸附的La-Ni-Al系氢化物在不同温度下恒温，使氢脱吸释放，测定La-Ni-Al系氢化物的解吸平衡压与温度的关系。在100~250 °C的温度范围内，LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>氢化物的离解平衡压(ln p<sub>H<sub>2</sub></sub>)与温度的倒数具有良好的线性关系（见图2），而且随着Al含量增加，直

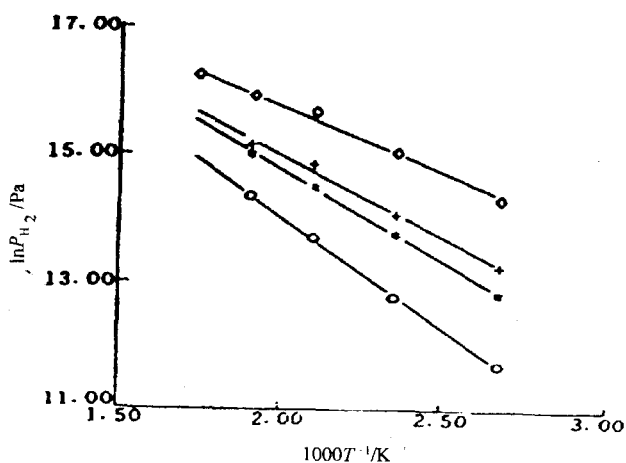


图2 LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>氢化物的离解平衡压(ln p<sub>H<sub>2</sub></sub>)与温度的关系曲线

线斜率增大。金属氢化物具有普遍的热力学性质

$$\ln p_{H_2} = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (1)$$

其中， $p_{H_2}$ ——温度 $T$ 时的解吸平衡压；

$\Delta H^0$ ， $\Delta S^0$ ——分别为标准焓值和熵值。

拟合实验曲线可确定La-Ni-Al系材料的基本热力学参数 $\Delta H^0$ ， $\Delta S^0$ ，结果如表2所示。显然，随着铝含量增加La-Ni-Al系氢化物的稳定性增加，氢化物的室温平衡压降低。

表2 La-Ni-Al系材料的标准焓值 $\Delta H^0$ 和标准熵值 $\Delta S^0$

合金化学式	$\Delta H^0$ / kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^0$ / J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
LaNi <sub>4</sub> Al	-28.7	-78.3
LaNi <sub>4.25</sub> Al <sub>0.75</sub>	-23.4	-73.9
LaNi <sub>4.50</sub> Al <sub>0.50</sub>	-20.5	-69.6
LaNi <sub>4.75</sub> Al <sub>0.25</sub>	-16.7	-68.5

## 2 晶胞参数和单点能的计算

### 2.1 晶胞参数的计算

将La-Ni-Al合金的XRD谱转化为.3cam形式拷入Cerius 2.0中, 利用ANALATICAL 1模块中的Powder Indexing 程序对其各峰指标化, 结果示于表3(以LaNi<sub>4</sub>Al为例)。由于某些晶面的衍射峰位置相近, 在XRD谱中重叠形成一个峰, 但在计算时都已区分, 根据指标化结果求出其晶胞参数(见表4)。

表3 LaNi<sub>4</sub>Al的XRD指标化结果

h	k	l <sup>1)</sup>	$2\theta_{\text{实}}/^\circ$	$2\theta_{\text{计}}/^\circ$	$\sin^2\theta_{\text{实}} - \sin^2\theta_{\text{计}}$	$10^{10}d_{\text{实}}/\text{m}$	相对强度
1	0	0	20.164	20.169	-0.000015	4.4002	8
-1	0	1		20.224			
0	1	0	21.752	21.813	-0.000197	4.0825	21
1	1	0	29.867	29.879	-0.000053	2.9892	56
-1	1	1		29.917			
0	1	1		29.940			
-2	0	1		35.323			
1	0	1	35.382	35.383	-0.000006	2.5349	34
2	0	0	40.989	40.999	-0.000059	2.2001	26
-2	0	2	41.110	41.116	-0.000033	2.1939	42
1	1	1	41.920	41.900	0.000115	2.1534	100
0	2	0	44.440	44.471	-0.000188	2.0369	34
2	1	0	46.928	46.912	0.000101	1.9346	4
-2	2	1		58.027			
1	2	1	58.060	58.068	-0.000062	1.5874	13
-3	1	1	60.069	60.051	0.000136	1.5390	7
-3	1	2		60.177			
2	1	1		60.118			
-2	1	3	60.310	60.294	0.000120	1.5334	8
-1	1	3		60.334			
2	2	0	62.047	62.074	-0.000211	1.4946	11
0	2	2	62.230	62.213	0.000129	1.4906	13
-3	0	3	63.595	63.570	0.000199	1.4619	4
0	1	3	68.200	68.180	-0.000161	1.3740	16
-1	3	1		72.904			
0	3	1	72.937	72.917	0.000170	1.2960	4
2	0	2	74.856	74.859	-0.000025	1.2674	10
2	0	4	75.067	75.096	-0.000248	1.2644	6
-1	3	2	80.230	80.217	0.000113	1.1955	10

1) h, k, l为衍射米勒指数。

表4 La-Ni-Al合金的晶胞参数和晶胞体积

合金化学式	晶胞参数						$10^{30} \text{ V/m}^3$
	$10^{10} \text{ a/m}$	$10^{10} \text{ b/m}$	$10^{10} \text{ c/m}$	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$	
$\text{LaNi}_5^{1)}$	5.016	3.987	5.016	90	120	90	86.87
$\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$	5.023	4.003	5.027	90	119.98	90	87.53
$\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$	5.054	4.026	5.033	90	119.98	90	88.50
$\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$	5.043	4.049	5.047	90	119.97	90	89.25
$\text{LaNi}_4\text{Al}$	5.078	4.071	5.056	90	119.97	90	90.55

注: 1) 引用文献值<sup>[7]</sup>。

比较La-Ni-Al和LaNi<sub>5</sub>的衍射谱, 显然, LaNi<sub>5</sub>中部分Ni被Al取代后, 晶系并未改变, 仍然是六方结构<sup>[7]</sup>。而且加入Al后, 晶胞体积增大。由于实验和计算的误差, 晶胞参数与正六方结构有微小差别, 也可能用冶金法合成合金时, 均匀化时间不够而导致晶格有微小变形所致。但在误差允许范围( $|\sin^2 \theta_{\text{实}} - \sin^2 \theta_{\text{计}}| < 0.0005$ )之内。

## 2.2 计算单点能(SPE)

### 2.2.1 建立晶体模型

利用Cerius2.0软件的BUILDERS 1模块建立经典LaNi<sub>5</sub> (P6/mmm)的结构<sup>[7]</sup>, 以此为基础向a, b, c各方向扩展, 以形成不同胞数的体系; 用Superlattice程序形成超晶格, 用Disorder程序将LaNi<sub>5</sub>晶胞中的两种Ni(原子坐标为(1/3, 2/3, 0), (0, 1/2, 1/2))按比例用Al取代形成La-Ni-Al合金的超晶格模型。

### 2.2.2 计算方法

局域密度泛函(LDA)方法<sup>[8]</sup>, Metal, Band and Band设置, 选择 Subspace Rotating Wavefunction, 迭代次数20, 收敛指标 $0.2 \times 10^{-4} \text{ eV}$ 。

### 2.3 单点能的计算结果与讨论

La-Ni-Al合金(以LaNi<sub>4</sub>Al为例)的单体、双胞和八胞体系的单点能计算结果示于表5。

可见加入Al后, LaNi<sub>4</sub>Al单胞体系的SPE都收敛, 其k points的密度已能代表整个LaNi<sub>4</sub>Al固体中电子状况。在Al含量相同、原子坐标不同的情况下, 总能相同, 说明Al取代LaNi<sub>5</sub>中不同位置Ni原子的焓变基本相等, 故取代是随机的。如果将单胞在a方向扩大一倍计算SPE, 体系SPE都收敛, 在Al含量相同、原子坐标不同的情况下, 总能相近, 再一次说明Al对LaNi<sub>5</sub>中不同位置Ni原子的取代是随机的, 因此La-Ni-Al合金的空间群与LaNi<sub>5</sub>相同, 为P6/mmm。如果将单胞在a, b, c三方向各扩大一倍计算SPE, 各体系SPE都收敛。再比较LaNi<sub>4</sub>Al的单体、双胞及八胞的总能, 表明SPE在一定的收敛指标下, 所得收敛的SPE与所计算的体系大小无关, 然而体系越大, k points的密度越大, 计算时间越长, 计算结果就与实际越相近, 但由于计算机容量和速度的限制, 使计算的体系不可能无限增大, 基于定域密度近似理论, 只要对建立的体系的k points取样具有代表性, 所得收敛结果都可靠, 因此, 对La-Ni-Al系贮氢合金的Castep计算, 选取双胞作为计算对象是可以满足要求的。



表5 LaNi<sub>4</sub>Al合金的单胞、双胞及八胞体系的单点能计算结果

体系	Al原子坐标	SPE/eV	收敛情况	10 <sup>8</sup> Et ot /J • mol <sup>-1</sup>
单胞	1/3, 2/3, 0	-2776.22026	收敛	-2.68
胞	0, 1/2, 1/2	-2777.29568	收敛	-2.68
双胞	1/3, 2/3, 0	-5569.81112	收敛	-2.68
胞	0, 1/2, 1/2	-5560.69181	收敛	-2.68
八胞	1/4, 1/4, 0	-22264.52071	收敛	-2.68

### 3 结 论

利用计算机化学软件Cerius 2.0中的Powder Indexing 程序解出了La-Ni-Al系合金的晶胞参数和晶胞体积, Castep从头算确定了其空间群为P6/mmm。测定了它们的吸附容量和基本的热力学参数 $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ 值, 确定了随着 $x$  ( $x= 0.25, 0.50, 0.75, 1$ )的增大, 晶胞体积从 $87.83 \times 10^{-30}$ 增加到 $90.55 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ , 氢化物的饱和吸附容量从137.2降低至97.8 ml/g, 标准焓值 $\Delta H^0$ 由-16.7减少到-28.7 kJ/mol, 标准熵 $\Delta S^0$ 值由-68.5减少到-78.3 J/mol • K的变化规律, 为该系材料的进一步的理论研究和应用提供了依据。

### 参 考 文 献

- 1 Nobile A, Waters R T, Mosley W C. Effect of Radiolytic Tritium Decay on the Thermodynamic Behavior of LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> Tritides. J Less-Common Metals, 1991, 174: 1352
- 2 Waters R T. Tritium Storage Effects on La-Ni-Al Alloys: Preliminary Results. Report No.: DPST-88-756
- 3 HSU R H. Significance of LANA Tritium Data for RTF. Report No.: DPST-87-317
- 4 Wenner J R. Characterization of LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> Tritide for Use as a Long Term Tritium Storage Medium(U). Report No.:WSRC-MS-94-0476
- 5 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. 原子能科学技术, 1997, 31(4): 351
- 6 周公度. 晶体结构测定, 北京. 科学出版社, 1981, 243
- 7 ASTM Powder Diffraction File 17—126, LaNi<sub>5</sub>
- 8 Payne M C. Ab Initio Iterative Minimization Techniques. Reviews Modern Physics. 1992, 64(4): 1405

## 图书在版编目 (CIP) 数据

中国核科技报告 CNIC-01392, CAEP-0029: La-Ni-Al 合金的组成、结构与贮氢性能的模拟及实验研究/彭述明等著. —北京: 原子能出版社, 1999. 9

ISBN 7-5022-2057-7

I. 中... II. 彭... III. 核技术-研究报告-中国 IV. TL-2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 29761 号

原子能出版社出版 发行

责任编辑: 武洁

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

开本 787×1092 mm 1/16 印张 1/2 字数 10 千字

1999年 12 月北京第一版 1999年 12 月北京第一次印刷

印数: 1—150

定价: 5.00 元

# CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN 7-5022-2057-7



9 787502 220570 >