

# ANi<sub>5</sub> (A= La, Ca, Y)型储氢合金的电子结构与储氢性能分析

张 磊<sup>1,2</sup>, 李世春<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学(华东), 山东 青岛 266555)

(2. 烟台大学, 山东 烟台 264005)

**摘 要:** 基于固体与分子经验电子理论(EET), 计算了 ANi<sub>5</sub> (A= La, Ca, Y) 型储氢合金的价电子结构与性能。结果表明: 三者的价电子结构与其硬度、抗粉化能力及室温下的平衡氢压之间具有良好的相关性。计算结果与实验相符, 对用元素替代法改善 ANi<sub>5</sub> 的储氢性能, 开发适用于不同应用场合的储氢合金具有理论指导意义。

**关键词:** 价电子结构; 硬度; 抗粉化; 键能; 平衡氢压

中图分类号: O641.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)02-0418-34

固体与分子经验电子理论(EET)<sup>[1,2]</sup>是余瑞璜院士在 Pauling 化学键理论<sup>[3]</sup>、量子力学和能带理论基础, 分析、归纳 78 种元素和上千种化合物实验资料后提出的处理复杂体系的电子理论。自从 1978 年发表以来, 该理论在材料科学基础研究和应用研究中获得广泛应用<sup>[4-12]</sup>。

无独有偶, 加拿大晶体化学家 Brown I D 针对离子晶体, 给出描述晶体中原子 A 与 B 成键的键价表达式<sup>[13]</sup>:

$$s = \exp[(d_0 - d)/0.37] \quad (1)$$

式中,  $s$  是键价 (bond valence),  $d_0$  是键参数,  $d$  是键长。随后可根据原子 A 和 B 的原子环境数据, 求得 A 和 B 的原子价。Brown 的键价理论 (bond valence model, BVM) 已经被广泛用于材料、物理、化学等科学领域<sup>[14-16]</sup>。

相比之下, EET 既可以描述离子晶体, 也可以描述金属和金属间化合物。EET 描述原子配对成键的公式如下:

$$D_\alpha = R_A(1) + R_B(1) - \beta \cdot \lg n_\alpha \quad (2)$$

式中,  $R_A(1)$  和  $R_B(1)$  分别是 A 原子和 B 原子的单键半径;  $n_\alpha$  表示 A、B 原子间所成  $\alpha$  键上分布的共价电子对数, 其数值大小可表征 A、B 原子成键的强度, 形式上对应于 Brown 理论中的键价  $s$ ;  $D_\alpha$  是对应于  $n_\alpha$  的 A、B 原子成键的键长;  $\beta$  是常数。

对比式(1)与式(2)不难发现: Brown 的公式与余瑞

璜的公式是等价的, 都可追溯到 Pauling 的化学键理论<sup>[3]</sup>。EET 理论为复杂晶体电子结构的计算提供了一种简洁、有效的方法, 然而, 鲜有报道将该理论用于储氢合金的基础研究。

另一方面, ANi<sub>5</sub>(A=La, Ca, Y)型储氢合金晶体结构虽然完全相同, 但吸氢性能却显著不同, 组元金属与吸氢性能的关系问题因此成为研究焦点。早期的光电谱实验研究表明<sup>[17]</sup>, ANi<sub>5</sub>(A= Ca, La, Y, Th)的价带几乎相同。随后, 众多学者从第一原理出发, 基于 A<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub> 和 A<sub>4</sub>Ni<sub>12</sub> 两种团簇模型, 探索组元金属对合金精细电子结构的影响。Suenobu T<sup>[18]</sup>的研究表明, LaNi<sub>5</sub> 中氢位置的电荷密度低于 YNi<sub>5</sub> 的, 因而更易吸氢。Yukawa H<sup>[19]</sup>的计算结果证实, A<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub> 八面体团簇中原子间的键强决定 ANi<sub>5</sub> 型金属间化合物的吸放氢性能。Guo Jin<sup>[20]</sup>等研究发现, ReNi<sub>5</sub>(Re=La, Ce, Pr, Nd)的平衡氢压随氢化物费米能的降低而增加。与此同时, 也有围绕 LaNi<sub>5</sub> 的电子结构与力学性能开展研究<sup>[21,22]</sup>。尽管如此, 关于储氢合金的基础理论研究依然不足, 如何建立储氢合金电子结构-成分-性能之间的关系仍是极具挑战性的问题。

本研究中, 应用 EET 计算了 ANi<sub>5</sub>(A= La, Ca, Y) 的价电子结构。计算结果表明, ANi<sub>5</sub>(A= La, Ca, Y)的价电子结构与其硬度、抗粉化性能以及平衡氢压之间具有良好的相关性。研究结果将为元素替代法改善 ANi<sub>5</sub> 型储氢合金的储氢性能, 开发不同应用场所如不

收稿日期: 2013-01-15

基金项目: 国家自然科学基金 (50371059)

作者简介: 张 磊, 女, 1976 年生, 博士生, 讲师, 烟台大学机电汽车工程学院, 山东 烟台 264005, 电话: 0535-6902402, E-mail: zhleile2002@163.com

同平衡氢压、温度下的储氢合金提供一定的理论指导。

## 1 ANi<sub>5</sub> (A=La, Ca, Y) 的晶体结构、实验键距与等同键数

由无机晶体结构数据库(ICSD)可知: ANi<sub>5</sub>(A=La, Ca, Y)型储氢合金同属 CaCu<sub>5</sub> 型六方结构, 空间群为 P6/mmm(191), A 原子占据 1a(0,0,0)位; Ni1 原子占据 2c(1/3, 2/3, 0)位; Ni2 原子占据 3g(0.5,0,0.5)位。3 种合金的晶格常数分列如下, LaNi<sub>5</sub>:  $a=b=0.5017$  nm,  $c=0.3986$  nm; CaNi<sub>5</sub>:  $a=b=0.4952$  nm,  $c=0.3937$  nm; YNi<sub>5</sub>:  $a=b=0.4833$  nm,  $c=0.3967$  nm。由此, 绘出 ANi<sub>5</sub>(A=La, Ca, Y)的晶体结构如图 1 所示。

依据 Atom Environment Calculation 结果<sup>[23]</sup>, 获得 EET 计算所需的实验键距和等同键数, 分别列入表 1~表 3 中。AEC 采用点群操作原子的方法, 自洽地计算原子坐标, 采用循环的方法验证数据, 可消除晶体结构数据中的偶然误差和系统误差, 以保证计算结果准确无误。

## 2 ANi<sub>5</sub>(A=La, Ca, Y) 的价电子结构计算结果

从各元素的杂化表出发, 将相关数据代入 EET 的经验键距公式和文献[2, 24]提出的共价键键能计算公式, 可计算出各键的理论键距和键能, 详细的计算过程参见文献[2]。结合 0.005 nm 的键距差判别原则, 最终确定各组元的最佳杂阶组合态, 由此获得 ANi<sub>5</sub>(A=La, Ca, Y)的价电子结构, 如表 1~表 3 所示。需要说明的是, 为描述问题的方便, 特将 YNi<sub>5</sub> 晶体中的次短键 Ni1-Ni2 排在第 1 键的位置, 而将其最短键 Ni2-Ni2 排在第 2 键的位置, 以使 3 种合金的键序排列保持一致。以下 3 个表格中出现的各个物理量的意义描述如下:

$\sigma$  表示化合物组元原子所处的杂阶,  $C_{hs}$  表示第  $\sigma$  杂阶中首态所占成分,  $n_c$  表示共价电子数,  $n_1$  表示晶

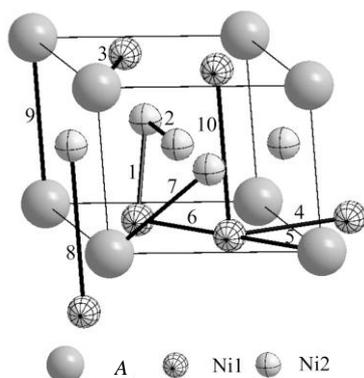


图 1 ANi<sub>5</sub>(A=La, Ca, Y)的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of ANi<sub>5</sub> (A=La, Ca, Y)

表 1 LaNi<sub>5</sub> 晶胞的键络参数与价电子结构

Table 1 Bond net parameters and valence electron structure of LaNi<sub>5</sub>

Atom	$\sigma$	$C_{hs}$	$n_c$	$n_1$	$n_T$	$R(1)/\text{nm}$
La	1	1.0000	2.0000	1.0000	3.0000	0.15174
Ni1	A8	0.7728	5.4544	0.7728	6.2272	0.11820
Ni2	A14	0.0822	6.8356	0.0822	6.9178	0.11426
No.	Bonds	$I_a$	$D(n_a)/\text{nm}$	$\bar{D}(n_a)/\text{nm}$	$n_a$	$E(\alpha)/\text{kJ mol}^{-1}$
1	Ni1-Ni2	24	0.24628	0.246988	0.57267	42.51156
2	Ni2-Ni2	12	0.25085	0.251558	0.41306	31.34794
3	La-Ni1	12	0.28936	0.290068	0.46193	43.84582
4	Ni1-Ni1	4	0.28937	0.290078	0.12748	7.72558
5	La-Ni1	12	0.28980	0.290508	0.45420	43.04637
6	Ni1-Ni1	2	0.29023	0.290938	0.12335	7.45267
7	La-Ni2	24	0.32038	0.321088	0.12074	10.72050
8	Ni2-Ni2	6	0.39860	0.399308	0.00142	0.06808
9	La-La	2	0.39860	0.399308	0.02529	2.64634
10	Ni1-Ni1	4	0.39860	0.399308	0.00193	0.08485

$\beta=0.060$  nm,  $\Delta D=0.000708$  nm

表 2 CaNi<sub>5</sub> 晶胞的键络参数与价电子结构

Table 2 Bond net parameters and valence electron structure of CaNi<sub>5</sub>

Atom	$\sigma$	$C_{hs}$	$n_c$	$n_1$	$n_T$	$R(1)/\text{nm}$
Ca	2	0.6596	0.6808	1.3192	2.0000	0.15509
Ni1	A15	0.0475	6.9050	0.0475	6.9525	0.11406
Ni2	A14	0.0822	6.8356	0.0822	6.9178	0.11426
No.	Bonds	$I_a$	$D(n_a)/\text{nm}$	$\bar{D}(n_a)/\text{nm}$	$n_a$	$E(\alpha)/\text{kJ mol}^{-1}$
1	Ni1-Ni2	24	0.24320	0.244436	0.53878	42.13927
2	Ni2-Ni2	12	0.24759	0.248826	0.45872	35.19558
3	Ca-Ni1	12	0.28561	0.286846	0.50706	43.44014
4	Ni1-Ni1	4	0.28562	0.286856	0.10498	7.00629
5	Ca-Ni1	12	0.28604	0.287276	0.49877	42.66524
6	Ni1-Ni1	2	0.28647	0.287706	0.10161	6.76140
7	Ca-Ni2	24	0.31631	0.317546	0.15729	12.15166
8	Ni2-Ni2	6	0.39370	0.394936	0.00168	0.08141
9	Ca-Ca	2	0.39370	0.394936	0.03867	2.94343
10	Ni1-Ni1	4	0.39370	0.394936	0.00166	0.08041

$\beta=0.060$  nm,  $\Delta D=0.001236$  nm

格电子数,  $n_T$  表示总价电子数,  $R(1)$  表示单键半距,  $I_a$  表示  $\alpha$  键的等同键数,  $D(n_a)$  表示  $\alpha$  键的实验键距,  $\bar{D}(n_a)$  表示  $\alpha$  键的理论键距,  $n_a$  表示  $\alpha$  键上分布的共价电子对数,  $E(\alpha)$  表示  $\alpha$  键的键能,  $\beta$  表示键距差公式中的常数,  $\Delta D$  表示键距差。

## 3 ANi<sub>5</sub> (A=La, Ca, Y) 的价电子结构与性能分析

### 3.1 价电子结构与硬度、抗粉化性能

硬度是指材料表面局部体积内抵抗因外物压入而引起的塑性变形的抗力, 硬度越高表明材料抵抗塑性变形的能力越强, 材料产生塑性变形越困难。金属及

表 3 YNi<sub>5</sub> 晶胞的键络参数与价电子结构  
Table 3 Bond net parameters and valence electron structure of YNi<sub>5</sub>

Atom	$\sigma$	$C_{hs}$	$n_c$	$n_l$	$n_r$	$R(1)/nm$
Y	1	1.0000	2.0000	1.0000	3.0000	0.14297
Ni1	A12	0.4682	6.0636	0.4682	6.5318	0.11646
Ni2	A18	0	7.0000	0.0000	7.0000	0.11379
No.	Bonds	$I_a$	$D(n_a)/nm$	$\bar{D}(n_a)/nm$	$n_a$	$E(a)/kJ mol^{-1}$
1	Ni1-Ni2	24	0.24242	0.24396	0.59096	45.54715
2	Ni2-Ni2	12	0.24164	0.24318	0.54954	43.42229
3	Y-Ni1	12	0.27875	0.28029	0.44915	49.94999
4	Ni1-Ni1	4	0.27875	0.28029	0.16241	10.65623
5	Y-Ni1	12	0.27918	0.28072	0.44180	49.05719
6	Ni1-Ni1	2	0.27960	0.28114	0.15720	10.28305
7	Y-Ni2	24	0.31262	0.31416	0.11049	11.18955
8	Ni2-Ni2	6	0.39670	0.39824	0.00143	0.06905
9	Y-Y	2	0.39670	0.39824	0.01344	1.77176
10	Ni1-Ni1	4	0.39670	0.39824	0.00176	0.08114
$\beta=0.060 nm, \Delta D=0.00154 nm$						

合金最基本的塑性变形方式是滑移，而要产生晶面滑移，必须克服连接相邻滑移面之间各键的结合力，因此，连接相邻滑移面之间各键的键合力越强，材料的硬度越高。

在 EET 中， $\alpha$  键的键能  $E(\alpha)$  综合考虑了两成键原子的成键能力，电子对核电荷的屏蔽、库仑、交换作用，以及分布在该化学键上的共价电子对数等因素，可以反映化学键的键合强弱。键能  $E(\alpha)$  的计算建立在晶体的价电子结构已知的前提之上。EET 在计算晶体的价电子结构时，首先要确定所研究的计算单元，可以是一个晶胞，一个分子或一个结构式，通常选取一个结构式为计算单元。在一个结构式中， $\alpha$  键的数目可用等同键数  $I_a$  来描述，反映参与键合的  $\alpha$  键的权重，其计算方法如下：

$$I_a = I_M \cdot I_S \cdot I_K \quad (3)$$

其中， $I_M$  表示一个结构式中包含的参考原子数， $I_S$  表示对于一个参考原子来说，形成的  $\alpha$  键的等同键数， $I_K$  是一个参数，当成键原子是同种原子时，其值为 1，当成键原子为不同原子时，其值为 2。同时考虑到不同结构式的晶体含有不同数目的组元原子，比如  $ZrMn_2$  结构式中含有 1 个 Zr 原子和 2 个 Mn 原子总计 3 个原子，而  $LaNi_5$  结构式中含有 1 个 La 原子和 5 个 Ni 原子总计 6 个原子，因此，为方便比较不同结构式化合物的硬度，在对结构式进行“归一化”处理后，特引入硬度表征系数  $\delta_H$ 。对于二元晶体化合物  $A_mB_n$ ，硬度表征系数  $\delta_H$  表达如下：

$$\delta_H = \sum (I_\lambda \cdot E_\lambda) / (N_m + N_n) \quad (4)$$

式中， $N_m$  和  $N_n$  表示  $A_mB_n$  结构式中 A 原子和 B 原子的

个数， $\lambda$  表示连接两相邻滑移面之间的化学键， $I_\lambda$  表示  $\lambda$  键的等同键数， $E_\lambda$  表示  $\lambda$  键的键能。

$ANi_5(A=La, Ca, Y)$  属密排六方结构，其滑移面为 (0001)，结合图 1 可知：晶体滑移时需要克服第 1, 7, 8, 9, 10 共计 5 条共价键的结合力，因此， $ANi_5(A=La, Ca, Y)$  储氢合金的硬度表征系数  $\delta_H$  可以表示为：

$$\delta_H = (I_1 \cdot E_1 + I_7 \cdot E_7 + I_8 \cdot E_8 + I_9 \cdot E_9 + I_{10} \cdot E_{10}) / 6 \quad (5)$$

依据表 1~表 3 的价电子结构资料，可求得 3 种合金的硬度表征系数  $\delta_H$  分别为： $\delta_{H, LaNi_5}=213.9350 kJ/mol$ ， $\delta_{H, CaNi_5}=218.2799 kJ/mol$ ， $\delta_{H, YNi_5}=227.6605 kJ/mol$ 。由此可以从理论上推断，三者的硬度关系为： $LaNi_5 < CaNi_5 < YNi_5$ 。虽然没有三者硬度的直接实验数据作对比，但可由三者的压缩率实验数据推导出硬度关系。早在 1980 年，Takeshita T 等<sup>[25]</sup>通过实验方法证实三者的压缩率  $\kappa$  分别为： $\kappa_{LaNi_5}=2.74$ ， $\kappa_{CaNi_5}=2.24$ ， $\kappa_{YNi_5}=1.77$ 。显然，三者的压缩率关系为： $LaNi_5 > CaNi_5 > YNi_5$ 。Mukhanov V A<sup>[26]</sup> 与 Yang W T<sup>[27]</sup> 等分别证实，物质的硬度与压缩率反向相关，即物质的压缩率越大，硬度越低。如图 2 所示，从 EET 出发给出的  $ANi_5(A=Ca, La, Y)$  硬度关系与压缩率实验结果相吻。

$LaNi_5$  因储氢量大、吸放氢快、易活化等优点，被广泛用于镍氢电池的负极材料，但  $LaNi_5$  电极容量随吸放氢次数的增加而锐减<sup>[28]</sup>。 $CaNi_5$  电极的理论容量虽然高达 482 mAh/g<sup>[29]</sup>，恶劣的循环稳定性依然是其广泛应用的主要障碍。Willems 等<sup>[28]</sup>的研究表明， $LaNi_5$  电极容量衰减的重要原因之一是合金的快速粉化。Sakai T<sup>[30]</sup>与 Chartouni D<sup>[31]</sup>的研究则进一步证实，合金的抗粉化性能与硬度密切相关，合金的硬度越低，抗粉化性能越高。由此，可以推断，三者的抗粉化性能关系为： $LaNi_5 > CaNi_5 > YNi_5$ ，因此，三者做电极材料时的循环稳定性关系为： $LaNi_5 > CaNi_5 > YNi_5$ 。

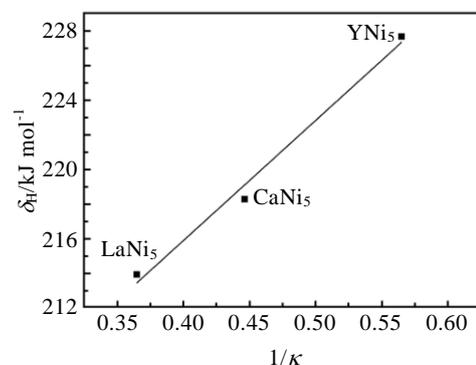


图 2 硬度表征系数  $\delta_H$  与压缩率的倒数  $1/\kappa$  的关系示意图  
Fig.2 Illustration between hardness characterization coefficient  $\delta_H$  and the reciprocal of compressibility  $1/\kappa$ <sup>[25]</sup>

### 3.2 价电子结构与平衡氢压

储氢合金吸氢通常分3步进行,一开始少量吸氢后,形成含氢固溶体,合金结构保持不变;随后,固溶体进一步与氢反应,产生相变,生成氢化物相,之后再提高氢压,金属中的氢含量略有增加。无论是氢固溶体还是氢化物相的形成,都是形核与长大的过程,这个过程伴随着母相结构单元的分解和新相结构单元的形成。 $E_1$ 是结构单元内主干键络的键能,表征了主干键络的结合能力, $E_1$ 值越大,主干键络的结合就越强。若要形成氢化物相,就要拆散母相金属中的主干键络。同理,只有组成结构单元的主干键络,才能形成新相。因此, $E_1$ 可以表征相变的阻力,而相变的驱动力是过冷度或压力的函数。因此, $E_1$ 可以反映储氢合金平衡氢压的大小。 $E_1$ 越大,储氢合金的平衡氢压越大,反之,亦然。

CaNi<sub>5</sub>室温下的平衡氢压仅为0.05 MPa<sup>[32]</sup>,LaNi<sub>5</sub>室温下的平衡氢压适中,为0.2 MPa;而YNi<sub>5</sub>室温下的平衡氢压高达30 MPa<sup>[32]</sup>。图3所示为ANi<sub>5</sub>的主键络键能 $E_1$ 与平衡氢压 $P_{H_2}$ 的关系示意图,图中横坐标为 $E_1/(10^3R)$ , $R$ 为气体常数 $8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,纵坐标为平衡氢压的自然对数值。从图3可以看出,平衡氢压也与键能 $E_1$ 正向相关。 $E_1$ 值越大,平衡氢压越大。

选择储氢合金时,往往依据氢的释放条件,即:某一温度时的平衡氢压和平衡氢压为0.1 MPa时的温度,来确定评价基准<sup>[33]</sup>。储氢合金做储氢用途时,在室温到50℃条件下,其平衡氢压应为几个大气压。其中作电池负极材料的储氢合金,平衡氢压要低,若平衡氢压高,产生的氢气易将正极还原,引起自放电现象,导致充电效率降低。而当储氢合金用于蓄热目的时,热源温度下的平衡氢压应为一到几十个大气压。因此,应根据不同应用场合,选择不同平衡氢压的储氢合金。

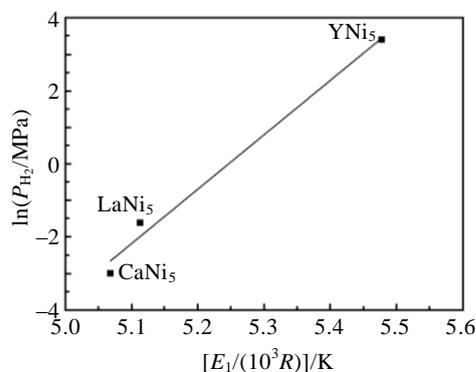


图3 ANi<sub>5</sub>的主键络键能 $E_1$ 与室温下平衡氢压 $P_{H_2}$ 的关系示意图

Fig.3 Illustration between bonding energies  $E_1$  of main nets and hydrogen pressure  $P_{H_2}$  at room temperature for ANi<sub>5</sub> alloys

## 4 结论

1) 虽然ANi<sub>5</sub>(A=La, Ca, Y)同属CaCu<sub>5</sub>型六方结构,但因为A元素的不同,电子结构不同。由电子结构计算结果可知,ANi<sub>5</sub>(A=La, Ca, Y)三者的硬度表征系数顺次增加,因此,三者的硬度顺次增加,抗粉化性能顺次降低。EET给出的硬度分析结果与实验结果一致。

2) ANi<sub>5</sub>(A=La, Ca, Y)的主键络键能 $E_1$ 与室温下的平衡氢压正向相关。 $E_1$ 越大,室温下的平衡氢压也越大。

3) 计算结果对于用元素替代法改善ANi<sub>5</sub>的储氢性能,开发不同用途的储氢合金,具有一定的理论指导意义。

### 参考文献 References

- [1] Yu Ruihuang(余瑞璜). *Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 1978, 23(4): 217
- [2] Zhang Ruilin(张瑞林). *Empirical Electron Theory of Solids and Molecules*(固体与分子经验电子理论)[M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1993: 51
- [3] Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*[M]. New York: Cornell University Press, 1960: 400
- [4] Liu Zhilin(刘志林), Li Zhilin(李志林), Liu Weidong(刘伟东). *Interfacial Electron Structure and Interfacial Properties*(界面电子结构与界面性能)[M]. Beijing: Science Press, 2002: 50
- [5] Zhang Lei, Li Shichun. *Rare Metals*[J], 2011, 30(S1): 71
- [6] Feng Peizhong(冯培忠), Liu Weisheng(刘伟生), Wang Xiaohong(王晓虹) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(4): 595
- [7] Jia Bin(贾斌), Peng Yan(彭艳). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(10): 1725
- [8] Jiang Shuying(蒋淑英), Li Shichun(李世春). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(8): 1355
- [9] Jiang Shuying(蒋淑英), Li Shichun(李世春). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(1): 36
- [10] Zhan Chunyao(占春耀), Wang Wei(王为), Liu Yangbang(刘扬邦) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(4): 650
- [11] Mi Guangbao(弭光宝), Li Peijie(李培杰), He Liangju(何良菊). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(11): 1881

- [12] Peng Ke(彭可), Yi Maozhong(易茂中), Ran Liping(冉丽萍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(3): 414
- [13] Brown I D. *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry-the Bond Valence Model*[M]. Oxford: Oxford University Press, 2002
- [14] Okeeffe M, Hyde B G. *Nature*[J], 1984, 309: 411
- [15] McGibbon M M. *Science*[J], 1994, 266: 102
- [16] Pannetier J. *Nature*[J], 1990, 346: 343
- [17] Weaver J H, Franciosi A, Peterman D J. *Journal of the Less-Common Metals*[J], 1982, 86: 195
- [18] Suenobu T, Tanak I, Adachi H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 1995, 221: 200
- [19] Yukawa H, Takahashi Y, Morinaga M. *Intermetallics*[J], 1996, 4(S1): 215
- [20] Guo Jin, Huang Li. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2001, 62: 2055
- [21] Hector L G Jr, Herbst J F, Capehart T W. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 353: 74
- [22] Wu Yeqiong, Yan Mufu. *Rare Metals*[J], 2010, 29(4): 351
- [23] Li Shichun. *Materials Science Forum*[J], 2011, 689: 245
- [24] Xu Wandong(徐万东), Zhang Ruilin(张瑞林), Yu Ruihuang(余瑞璜). *Science in China Series A*(中国科学 A)[J], 1988, 18(3): 323
- [25] Takeshita T, Gschneidner K A Jr, Thome D K *et al. Physical Review B*[J], 1980, 21(12): 5636
- [26] Mukhanov V A, Kurakevych O O, Solozhenko V L. *Journal of Superhard Materials*[J], 2008, 30(6): 368
- [27] Yang W T, Parr R G, Uytterhoeven L. *Physics and Chemistry of Minerals*[J], 1987, 15: 191
- [28] Willems J J G. *Philips Journal of Research*[J], 1984, 39(S1): 1
- [29] Li Z P, Suda S. *Electrochimica Acta*[J], 1995, 40(4): 467
- [30] Sakai T, Oguro K, Miyamura H *et al. Journal of the Less Common Metals*[J], 1990, 161(2): 193
- [31] Chartouni D, Meli F, Züttel A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 1996, 241(1): 160
- [32] Takeshita T, Gschneidner K A Jr, Lakner J F. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1981, 78(2): 43
- [33] Hu Zilong(胡子龙). *Hydrogen Storage Materials*(储氢材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 45

## Valence Electron Structure and Hydrogen Storage Property Analysis of ANi<sub>5</sub> (A=La, Ca, Y) Type Hydrogen Storage Alloys

Zhang Lei<sup>1,2</sup>, Li Shichun<sup>1</sup>

(1. China University of Petroleum (East China), Qingdao 266555, China)

(2. Yantai University, Yantai 264005, China)

**Abstract:** The valence electron structures and the properties of ANi<sub>5</sub> (A=La, Ca, Y) hydrogen storage alloys were calculated according to the empirical electron theory of solids and molecules (EET). Results show that there exist good correlations among their electron structures and hardness, anti-pulverization abilities together with equilibrium hydrogen pressures at the room temperature. The theoretical results agree with that of experiments and have a theoretical guiding significance to improving the hydrogen storage properties of ANi<sub>5</sub> alloys with the element substitution method and exploring versatile hydrogen storage alloys suitable for different situations.

**Key words:** valence electron structure; hardness; anti-pulverization; bonding energy; equilibrium hydrogen pressure

---

Corresponding author: Li Shichun, Ph. D., Professor, College of Mechanical and Electronic Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266555, P. R. China, E-mail: lishchlichch@163.com