

LaNi_{5-x}M_x (M=Al, Mn) 合金的稳定性及 储氢性能研究 *

张瑞静 吕曼祺 陈德敏 杨柯

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要 通过对 LaNi_{5-x}Al_x 和 LaNi_{5-x}Mn_x 两个合金系的晶胞参数、热力学性能、吸氢量、平衡氢压等储氢性能进行对比和分析, 建立了 LaNi_{5-x}M_x (M=Al, Mn) 合金系中的 x 与平台压力以及温度间的对应关系, 探讨了晶格常数和晶胞体积及合金稳定性的变化对合金系储氢性能的影响. 结果表明, 与 LaNi_{5-x}Al_x 相比较, LaNi_{5-x}Mn_x 合金的晶胞体积较大, 使其平衡氢压降得更低; 随 x 的增加, LaNi_{5-x}Mn_x 合金晶胞体积膨胀的各向异性程度 (即晶轴比变化) 较小, 且合金稳定性的变化较小, 随 x 增加吸氢量衰减不明显.

关键词 LaNi_{5-x}Al_x, LaNi_{5-x}Mn_x, 吸氢量, 平衡压力, 晶胞参数

中图分类号 TG136

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)04-0427-06

INVESTIGATION OF STABILITY AND HYDROGEN STORAGE PROPERTIES OF LaNi_{5-x}M_x (M=Al, Mn) ALLOYS

ZHANG Ruijing, LÜ Manqi, CHEN Demin, YANG Ke

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: LÜ Manqi, professor, Tel: (024)83971641, E-mail: mqlu@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50276063)

Manuscript received 2004-06-17, in revised form 2004-10-18

ABSTRACT The structure, thermodynamic, hydrogen storage capacity, plateau pressure of LaNi_{5-x}M_x (M=Al, Mn) hydrides have been investigated. A relationship among x , the plateau pressure and the temperature is derived from the experimental data. The influences of the lattice parameter and cell volume, the stability of alloys on the hydrogen storage properties are discussed. As a result, LaNi_{5-x}Mn_x alloys with larger cell volumes compared with LaNi_{5-x}Al_x alloys have lower plateau pressure. The anisotropic degree of the crystal volumes expansion in directions of the a and c axis and the change of stability of LaNi_{5-x}M_x alloys as a function of the Mn content are smaller than that as a function of the Al content. It is in agreement with the un conspicuous attenuation of hydrogen storage capacity in LaNi_{5-x}Mn_x.

KEY WORDS LaNi_{5-x}Al_x, LaNi_{5-x}Mn_x, hydrogen storage capacity, plateau pressure, lattice parameter

储氢材料 LaNi₅ (CaCu₅ 型^[1]) 具有易活化、储氢密度高、良好的动力学性能及抗中毒等优点^[2,3], 具有很大的应用潜力. 然而由于它在吸放氢时的自粉化以及在一定温度下固有的吸放氢平衡压力不能满足某些实际要求, 使其应用受到了一定限制. 通过与其他元素的合金化可以有效改善 LaNi₅ 的储氢性能, 并在合适的平衡氢压下得到

合适的容量. 目前, 有研究者提出了用 Al, Ti, Co 等金属取代部分 Ni^[4,5], 用 Ce, Mm (混合稀土) 和 Ca 等金属取代部分 La^[5,6] 等方法. 由于 Al 无论从价格、化学稳定性, 还是熔炼等角度讲, 与其它可替代金属相比都具有优越性, 用 Al 置换部分 Ni 是主要关注的方向之一. 有研究表明^[7-9], 适量的 Al 部分地替代合金中的 Ni, 可降低氢化物在室温下的平台压力, 改善氢化物的稳定性, 减小饱和吸氢量. Lartigue 等^[10] 首先报道了 Mn 置换 Ni 对储氢性能的影响, 之后 Ide 等^[11] 发现 LaNi_{5-x}Mn_x 能够可逆地吸放氢的同位素气体. 与其它 LaNi_{5-x}M_x (M 为金属元素)-H₂ 系统相比, LaNi_{5-x}Mn_x 的吸放氢 P-

* 国家自然科学基金资助项目 50276063

收到初稿日期: 2004-06-17, 收到修改稿日期: 2004-10-18

作者简介: 张瑞静, 女, 1977 年生, 博士生

C-T 曲线的平台压降得更低, 而且吸氢量不会因为 Mn 替代量的增加而明显减少。

合金的储氢性能 (包括氢化反应生成焓、平台压、吸氢量等) 是多种因素综合作用的结果, 如化学亲和力作用、电子浓度因素、原子尺寸因素等^[12]。已有研究者通过计算研究了 $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ ($M=\text{Co}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}$ 等) 合金的储氢性能。赵爽等^[13] 利用逐步回归分析方法建立了几种可能因素影响储氢合金热力学性能模型。Szajek 等^[14] 利用紧束缚-线性 Muffin-tin 轨道原子球近似 (TB-LMTO ASA) 方法研究了 LaNi_5 , LaNi_4Al 和 LaNi_3AlCo 的电子结构。结果表明, 替代 Ni 的 Al 原子和 Co 原子引起了 LaNi_5 键结构的重新构建以及 Fermi 能的变化。所以, 氢化物的稳定性和吸氢量与合金性能的关系可以通过几何因素、热力学性能、电子结构等因素建立起来。文献^[15] 表明不止一种因素在所有体系中起主导作用, 只有综合分析所有因素才能对合金储氢性能的变化做出很好的启示和预测。本文对 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 和 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ 合金系的晶胞参数、热力学特性、合金稳定性等进行对比分析, 并结合已有的计算模拟结果探讨上述因素对两个合金系储氢性能的影响。

1 实验方法

La-Ni-Al 和 La-Ni-Mn 三元合金的制备采用非自耗真空电弧炉, 根据设计成分熔炼成 30 g 左右的纽扣锭。金属 La, Ni, Al, Mn 的纯度分别为 99.5%, 99.9%, 99.7%, 99%, 放置在水冷铜坩埚内, 用高纯氩气充至 3.5×10^4 Pa 清洗 3 次。铸锭熔炼 3 次, 并施以磁力搅拌。将样品封入真空度为 1 Pa 的石英管中, 放入预热到 1303 K 的炉中退火 12 h 后迅速淬入水中。合金活化及储氢性能测试在自制的 P-C-T 测试仪中进行。本研究所用氢气纯度为 99.999%。4 种 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 的化学分析成分为 $x=0.25, 0.51, 0.72, 1.01$; 4 种 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ 的 $x=0.26, 0.52, 0.78, 1.03$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 和 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ 合金的储氢性能

LaNi_5 中的 Ni 元素被部分置换后平衡氢压及吸氢量均有所降低, 其减小程度依赖于替代元素的类型和替代量。图 1 和图 2 为分别用 Al 和 Mn 替代 Ni 元素的两种合金系在不同温度下吸放氢的压力-成分等温线 (P-C-T)。由图可看出, 一方面, 一定组分的 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金随温度升高而减少的吸氢量大于 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$; 而同一温度下, 添加 Al 比添加 Mn 使吸氢量减少得更多, 这与文献^[10] 报道一致。另一方面, 温度升高使合金吸放氢的平衡压力升高。这是由于吸氢反应是放热反应, 即 ΔH 为负值, 又由于 ΔS 也为负值, 而 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 所以随温度升高, ΔG 即系统的 Gibbs 自由能增大, 不利于正反应即吸氢反应的进行。所以, 在温度升高时, 平衡压力升高, 需要更大的压力才能让氢驻留在合金内部。

图 3 为 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 和 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ 合金系的 Van't Hoff 曲线。Van't Hoff 关系式表示如下

$$\ln(p_{\text{H}_2}/p^\circ) = \Delta H^\circ/RT - \Delta S^\circ/R \quad (1)$$

其中, ΔH° , ΔS° 和 p° 分别是标准焓变量, 标准熵变量和标准大气压。根据图 3 和式 (1) 分别计算出两个合金系吸放氢的焓变、熵变特性参数, 如表 1 所示。从表 1 看出, 随 Al 或 Mn 含量增加, ΔH° 的绝对值增大, 说明形成的金属氢化物的稳定性增强, 表现为 Al 或 Mn 的加入使平衡压力降低。

根据文献^[16] 建立的 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金中的 Al 含量 x 和平台压力以及温度间的对应关系

$$\ln p_{\text{eq}} = \frac{-3310 - 2020x}{T} + 12.5 \quad (2)$$

可建立 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ 合金中的 Mn 含量 x 和平台压力间的对应关系

$$\ln p_{\text{eq}} = \frac{-3930 - 1355x}{T} + 13.2 \quad (3)$$

其中, p_{eq} 是温度 $T(\text{K})$ 时的氢平衡压 (10^5 Pa)。

关系式 (2), (3) 包含三个变量, 通过确定某一个变量, 可以得到关于它与其它两个参数的关系曲线。比如 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 和 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ 合金中的某个 Al 或 Mn 含量在某一温度所对应的平衡压力。而在以前的文献中, 只得出了包含两个变量 (p_{eq}, x) 的关系式^[17,18]。可见, 本关系式为研究工作者选择所需性能的合金提供了方便。若样品状态不同或 La, Ni 成分有所波动, 平衡压力也将有微小波动。

2.2 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 和 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ 的晶胞参数对储氢性能的影响

2.2.1 晶胞体积对 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 和 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ 合金平衡氢压的影响 X 射线衍射表明 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 和 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ 样品粉末的晶体结构与 LaNi_5 一致, 均属于 CaCu_5 型六方结构, 空间群为 $P6/mmm$ 。在 $x \leq 1.2$ 的范围内, 晶胞结构都保持不变^[10,19]。随着 Ni 被 Al 或 Mn 替代量的增加, 晶格参数和晶胞体积都有所增大, $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 和 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ 合金的晶格参数和晶胞体积及合金系列相对于 LaNi_5 的体积膨胀率, 如表 2 所示。图 4 为 $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ ($M=\text{Al}, \text{Mn}$) 中的 x 与晶格常数 a, c , 晶胞体积 V 、晶轴比 (a/c) 之间的关系。Al 与 Mn 的加入使晶胞的 a 轴、 c 轴和晶胞体积都成线性增长, 而 a/c 值呈减小趋势, 说明了晶胞膨胀的各向异性, 即沿 c 轴方向的膨胀大于 a 轴方向。对比 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 和 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ 的实验结果 (见表 2), 可以看出随着 x 的增加, 从 LaNi_5 到 $\text{LaNi}_{4.03}\text{Al}_{1.01}$ 和 $\text{LaNi}_{3.98}\text{Mn}_{1.03}$, a/c 值从 1.262 分别减小到 1.244 和 1.251。可见后者没有前者变化的各向异性程度大。Al 和 Mn 的加入使晶胞

体积增大从而间隙空间增大, 氢容易进入晶格中, 有利于系统的吸放氢平衡压力的减小, 系统稳定性增强 [20]. 而 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ 合金的晶胞体积比 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 要大, 这一点支持了 Mn 比 Al 使合金的平衡氢压降得更低的实验结果.

2.2.2 晶轴比对吸氢量的影响 文献 [16] 中指出

$\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金系平台的吸氢量 (即平台宽度) 与晶轴比 a/c 值随温度呈很好的线性关系, 即吸氢量对晶轴比 a/c 的变化非常敏感. 而 Mn 替代 Ni 后, $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ 合金的吸氢量的减少不如 Al 的作用明显. 晶轴比的变化表现在晶胞中四面体间隙、八面体间隙及原子间相互作用的变化等, 从而导致吸氢量的变化. 氢原子在晶格中的占

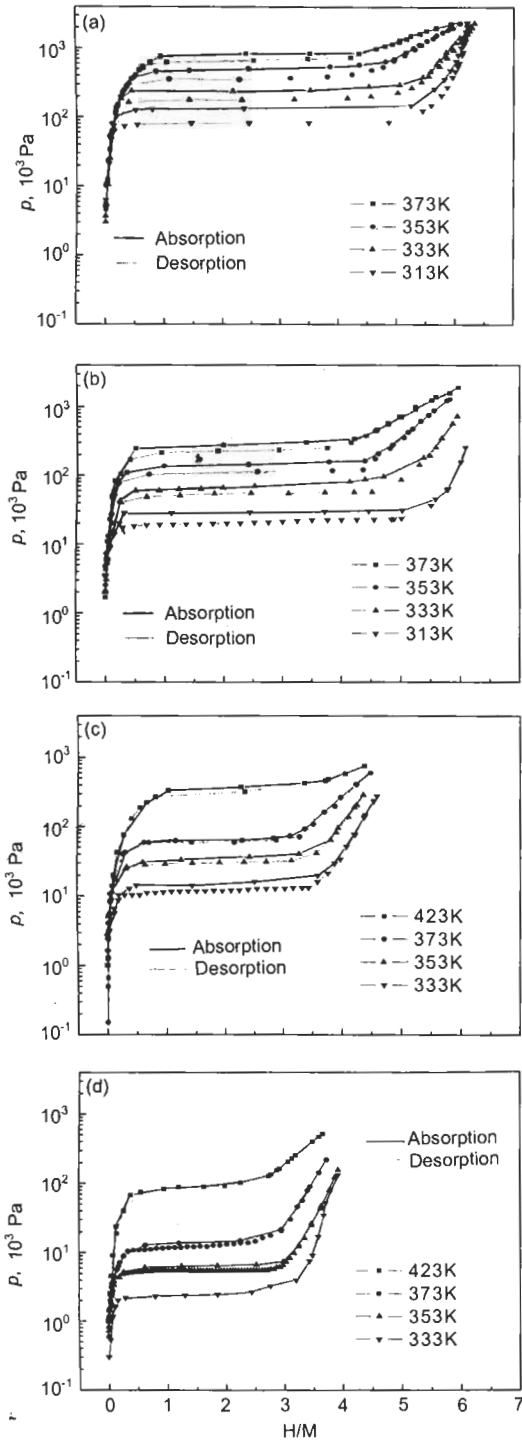


图 1 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金吸放氢的 P-C-T 曲线

Fig.1 P-C-T curves of the fixed compositions at different temperatures for $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ -H system
(a) $x=0.25$ (b) $x=0.51$ (c) $x=0.72$ (d) $x=1.01$

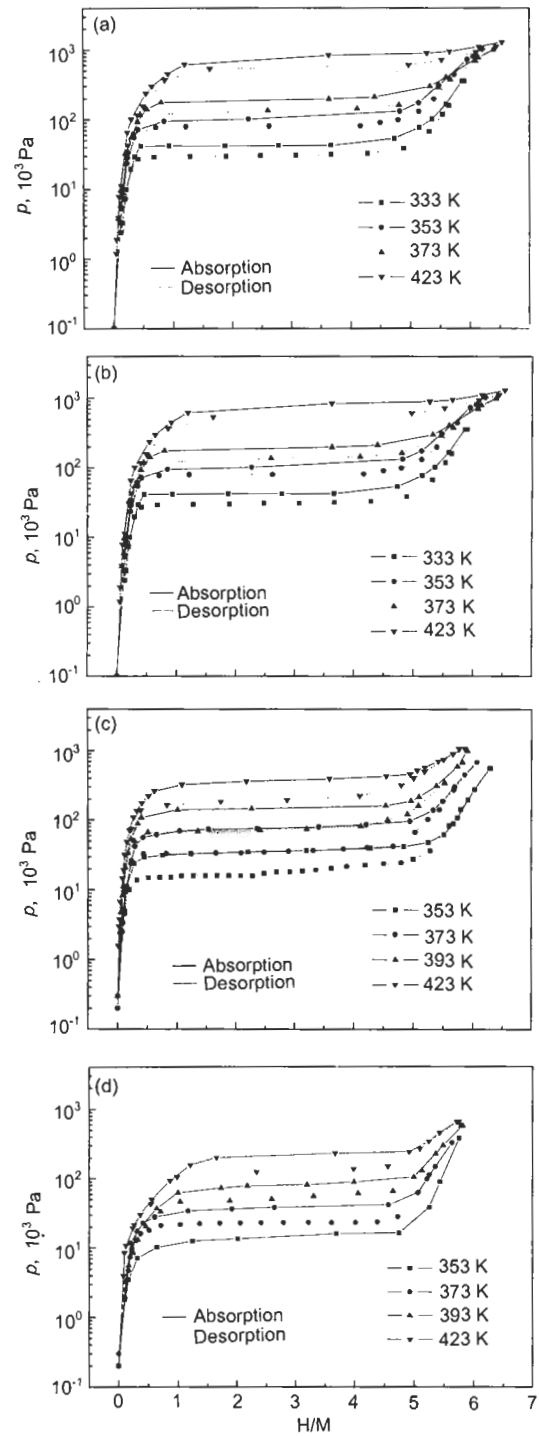


图 2 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ 合金吸放氢的 P-C-T 曲线

Fig.2 P-C-T curves of the fixed compositions at different temperatures for $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ -H system
(a) $x=0.26$ (b) $x=0.52$ (c) $x=0.78$ (d) $x=1.03$

位行为遵循两个结构因素判据: Switendick 判据^[21], 即氢-氢原子间距不小于 0.21 nm; Westlake 判据^[22-24], 即氢所能占据的间隙位置半径不小于 0.04 nm. 所以, 吸氢量的大小不仅与晶体中氢原子的数目有关, 还与氢原子在金属晶格中占据的间隙位置有关^[19]. Al 替代 Ni 使吸氢量减小与 Al 的存在使容纳氢的部分间隙位置减少有直接关系^[25]. 而 Mn 替代 Ni 使氢原子占据的间隙位置只有微量减少. 对于 LaNi₄Al-H 系统, H 只占据 6*m* 和 12*n* 位置; 对于 LaNi₄Mn-H 系统, H 除了占据 6*m* 和

12*n*, 还占据 *o*, *f* 和 *h* 位置^[10,19]. 不同的占位行为造成了 LaNi_{5-x}Mn_x 合金的吸氢量比 LaNi_{5-x}Al_x 大的实验结果. 此外, LaNi_{5-x}Mn_x 合金的晶胞体积膨胀的各向异性程度比 LaNi_{5-x}Al_x 小, 即晶轴比变化较小, 从而 Mn 的加入对间隙大小、比例和位置有较小的影响, 因此有利于 LaNi_{5-x}Mn_x 合金吸氢量衰减的不明显.

2.3 合金稳定性对吸氢量的影响

由于 Al 或 Mn 的加入使吸氢过程的焓值变得更负, 而熵变主要由 H₂ 的熵决定, 因此差别不大. 根据公式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可以知道, 吸氢过程的 Gibbs 自由能降低. 因而合金中 *x* 增加有利于吸氢反应的进行, 平衡氢压降低, 这意味着合金易于吸氢转化为相应氢化物, 即氢化物趋于稳定. 金属氢化物的形成焓遵守反常稳定性关系^[26], 即

$$\Delta H(A_{y_A} B_{y_B} H_x) \cong \Delta H(A_{y_A} H_{x/2}) + \Delta H(B_{y_B} H_{x/2}) - \Delta H(A_{y_A} B_{y_B}) \quad (4)$$

其中, *y_A*, *y_B* 和 *x* 分别描述元素 A, B 和 H 的摩尔原子数. 根据上式可知, 随 *x* 增加, 与相应氢化物相反, 合金应趋于不稳定^[27]. 这与文献^[28]中的 LaNi_{5-x}Mn_x 的实验结果相一致. Mn 含量 *x* 从 0 增加到 1, 合金的形成焓从 -158.9 增加到 -133.9 kJ/mol, 合金稳定性降低. 而 LaNi₄Al 的形成焓为 -246.8 kJ/mol, 表明合金的稳定性随 Al 的加入而增加, 因此反常稳定性关系对于 LaNi_{5-x}Al_x 合金系来说是不适用的. 分析实验结果可以得到式(5-8), 即 ΔH° 随 *x* (0 ≤ *x* ≤ 1) 的变化规律.

对 LaNi_{5-x}Al_x-H 系统:

吸氢过程

$$\Delta H^\circ = -24.81 - 21.18x \pm 2.6 \text{ (kJ/molH}_2\text{)} \quad (5)$$

放氢过程

$$\Delta H^\circ = 28.52 + 20.88x \pm 1.6 \text{ (kJ/molH}_2\text{)} \quad (6)$$

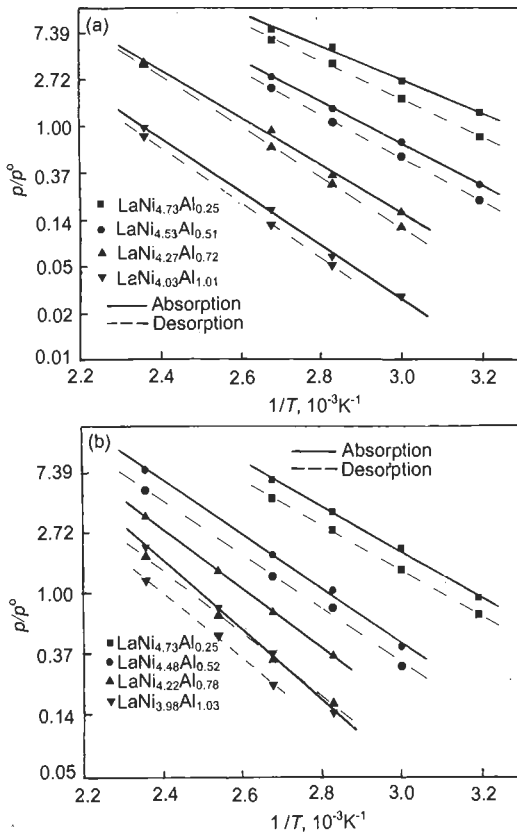


图 3 LaNi_{5-x}Al_x-H 和 LaNi_{5-x}Mn_x-H 系的 Van't Hoff 曲线
Fig.3 The Van't Hoff curves of LaNi_{5-x}Al_x-H (a) and LaNi_{5-x}Mn_x-H (b) systems

表 1 LaNi_{5-x}M_x (M=Al, Mn)-H 合金系的热力学参数
Table 1 The thermodynamic parameters for LaNi_{5-x}M_x (M=Al, Mn)-H systems

Alloy	ΔH° , kJ/molH ₂		ΔS° , J/(K·molH ₂)	
	Absorption	Desorption	Absorption	Desorption
LaNi _{4.73} Al _{0.25}	-28.87±0.9	33.73±1.3	-94.86±2.7	106.18±3.7
LaNi _{4.53} Al _{0.51}	-36.37±0.7	38.40±0.6	-106.09±2.2	109.68±1.7
LaNi _{4.27} Al _{0.72}	-42.20±0.4	45.09±0.4	-111.00±1.0	117.35±1.1
LaNi _{4.03} Al _{1.01}	-44.76±1.0	49.07±0.5	-103.70±2.7	114.18±1.4
LaNi _{4.73} Mn _{0.26}	-31.51±1.0	31.43±0.6	-100.34±3.0	97.53±1.7
LaNi _{4.48} Mn _{0.52}	-37.60±1.5	37.26±1.9	-106.18±4.0	102.52±5.0
LaNi _{4.22} Mn _{0.78}	-41.05±0.4	43.38±0.9	-107.68±1.0	107.65±2.0
LaNi _{3.98} Mn _{1.03}	-48.39±1.4	45.36±2.2	-121.22±3.6	109.38±5.5

表 2 LaNi_{5-x}Al_x 和 LaNi_{5-x}Mn_x 合金系的晶格常数和晶胞体积
Table 2 Lattice parameters and cell volumes of the alloys LaNi_{5-x}Al_x and LaNi_{5-x}Mn_x

Alloy	a, nm	c, nm	a/c	V, 10 ⁻³ nm ³	ΔV/V _{LaNi₅}
LaNi ₅	0.50198	0.39771	1.262	86.79	0%
LaNi _{4.73} Al _{0.25}	0.50215	0.39808	1.261	86.93	0.16%
LaNi _{4.53} Al _{0.51}	0.50378	0.40070	1.257	88.07	1.47%
LaNi _{4.27} Al _{0.72}	0.50448	0.40497	1.246	89.26	2.85%
LaNi _{4.03} Al _{1.01}	0.50552	0.40635	1.244	89.93	3.62%
LaNi _{4.73} Mn _{0.26}	0.50316	0.39907	1.261	87.49	0.81%
LaNi _{4.48} Mn _{0.52}	0.50432	0.40004	1.260	88.11	1.52%
LaNi _{4.22} Mn _{0.78}	0.50562	0.40384	1.252	89.41	3.02%
LaNi _{3.98} Mn _{1.03}	0.50695	0.40509	1.251	90.16	3.88%

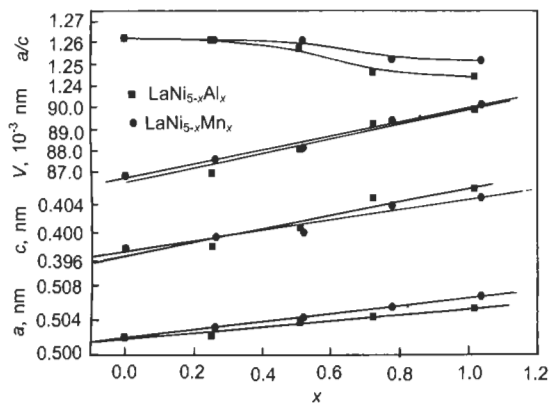


图 4 LaNi_{5-x}M_x (M=Al, Mn) 中的 x 与晶格常数 a , c 、单位晶胞体积 V 、晶轴比 (a/c) 之间的关系图

Fig.4 Dependences of unit cell constants a and c , cell volume V and axis ratio a/c on content x in LaNi_{5-x}M_x (M=Al, Mn)

对 LaNi_{5-x}Mn_x-H 系统:
吸氢过程

$$\Delta H^\circ = -26.02 - 21.03x \pm 1.5 \text{ (kJ/molH}_2\text{)} \quad (7)$$

放氢过程

$$\Delta H^\circ = 27.26 + 18.68x \pm 1.8 \text{ (kJ/molH}_2\text{)} \quad (8)$$

式中, x 的系数反映了 ΔH° 随 x 的变化程度, 因此, 比较 (5), (7) 和 (6), (8) 可知, 合金与氢反应体系中的焓变值随 Mn 的变化比随 Al 的变化略小; 而合金的形成焓随 Mn 的变化明显小于随 Al 的变化. 显然, 合金的稳定性比其氢化物的稳定性随 x 的变化明显得多. 所以, 对于 LaNi_{5-x}Al_x 和 LaNi_{5-x}Mn_x, 合金的稳定性变化越大, 吸氢量减少越明显.

计算表明^[29], 在许多情况下, 替代 LaNi₅ 中部分 Ni 元素都伴随着晶胞体积的膨胀, 通过计算总能量可分析晶胞膨胀在改变合金稳定性方面的作用, 以及原子间相互作用的变化, 从而导致吸氢量的变化. 总之, 合金化导致了

原子间距的重新调整, 以及晶轴的各向异性膨胀, 并影响了原子间的相互作用, 从而导致了储氢性能的变化.

3 结论

(1) 通过实验得出关于两个合金系的含有三个变量 (压力、组成、温度) 的储氢性能关系式.

(2) 在 x 相同情况下, LaNi_{5-x}Mn_x 合金的晶胞体积比 LaNi_{5-x}Al_x 大, 使前者比后者有更低的平衡氢压; LaNi_{5-x}Mn_x 合金晶胞体积各向异性膨胀的程度比 LaNi_{5-x}Al_x 小, 使其吸氢量对晶轴比的敏感程度没有 LaNi_{5-x}Al_x 强烈, 吸氢量衰减不明显.

(3) 与 LaNi_{5-x}Al_x 合金相比较, 随 x 的增加, LaNi_{5-x}Mn_x 合金的不稳定性增加得较为平缓, 有利于形成较小的吸氢量变化.

参考文献

- [1] Kuijpers F A, Loopstra B O. *J Phys Chem Sol*, 1974; 35: 301
- [2] Nakamura H, Nguyen-Manh D, Pettifor D G. *J Alloys Compd*, 1998; 281: 81
- [3] Kisi E H, Wu E, Kemali M. *J Alloys Compd*, 2002; 330-332: 202
- [4] Wang X L, Suda S. *Z Phys Chem*, 1989; 164: 1235
- [5] Dayan D, Mintz M H. *J Less-Common Met*, 1980; 73: 15
- [6] Paul-Boncour V, Joubert J M, Latroche M, Percheron-Guegan A. *J Alloys Compd*, 2002; 330-332: 246
- [7] Mendelsohn M H, Gruen D M, Dwight A E. *Nature*, 1977; 269: 45
- [8] Takeshita T, Malik S K, Wallace W E. *J Solid State Chem*, 1978; 23: 271
- [9] Mendelsohn M H, Gruen D M, Dwight A E. *J Less-Common Met*, 1979; 63: 193
- [10] Lartigue C, Percheron-Guegan A, Achard J C, Tasset F. *J Less-Common Met*, 1980; 75: 23
- [11] Ide T, Sakai F, Yorozu M. *Fusion Technol*, 1988; 14: 769
- [12] Xiao J M, Zhu F W. *The Subject of Materials Energy*. Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 1999: 256
(肖纪美, 朱逢吾. 材料能量学. 上海: 上海科技出版社, 1999: 256)
- [13] Zhao S, Lin Q, Chen N, Ma L, Ye W. *Acta Metall Sin*,

- 1999; 35: 65
(赵爽, 林勤, 陈宁, 马丽, 叶文. 金属学报, 1999; 35: 65)
- [14] Szajek A, Jurczyk M, Rajewski W. *J Alloys Compd*, 2000; 307: 290
- [15] Westlake D G. *J Less-Common Met*, 1983; 91: 1
- [16] Zhang R J, Lü M Q, Cao D L, Chen D M, Yang K. *Rare Met*, 2004; 28: 678
(张瑞静, 吕曼祺, 曹大力, 陈德敏, 杨柯. 稀有金属, 2004; 28: 678)
- [17] Lartigue C, Percheron-Guegan A, Achard J C. *J Less-Common Met*, 1980; 75: 23
- [18] Walters R T. *J Less-Common Met*, 1990; 157: 97
- [19] Percheron-Guegan A, Lartigue C, Achard J C, Germe P, Tasset F. *J Less-Common Met*, 1980; 74: 1
- [20] Luder C E, Lynch F E, Magee C B. *J Less-Common Met*, 1977; 56: 19
- [21] Switendick A C. *Z Phys Chem*, 1979; 117: 89
- [22] Westlake D G. *J Less-Common Met*, 1980; 75: 177
- [23] Westlake D G. *J Less-Common Met*, 1983; 90: 251
- [24] Westlake D G. *J Less-Common Met*, 1983; 91: 275
- [25] Lartigue C, Percheron-Guegan A, Achard J C. *J Less-Common Met*, 1984; 101: 391
- [26] Miedema A R. *J Less-Common Met*, 1975; 41: 283; 1976; 46: 67
- [27] Gruen D M, Mendelsohn M. *J Less-Common Met*, 1977; 55: 149
- [28] Percheron-Guegan A, Lartigue C, Achard J C. *J Less-Common Met*, 1985; 109: 287
- [29] Gupta M. *J Alloys Compd*, 1999; 293-295: 190