

引用格式: 向鑫, 杨飞龙, 胡立, 等. LaNi₅ 中 C、H 间隙原子间相互作用的第一性原理研究[J]. 中国材料进展, 2025, 44(12): 1162-1167.

XIANG X, YANG F L, HU L, *et al.* Interactions of Carbon and Hydrogen Interstitial Atoms in LaNi₅: A First-Principles Study[J]. Materials China, 2025, 44(12): 1162-1167.

LaNi₅ 中 C、H 间隙原子间相互作用的第一性原理研究

向鑫, 杨飞龙, 胡立, 宋雅琪, 朱宏志

(中国工程物理研究院材料研究所, 四川 江油 621908)

摘要: LaNi₅ 合金因其优良的综合性能, 如吸氢容量大、吸/放氢快、平衡离解压适中, 在氢能及氢同位素工艺等领域得到了广泛的应用。然而, LaNi₅ 合金中间隙杂质如 C、H 等的相互作用机制尚不明确。采用第一性原理计算研究了 LaNi₅ 中 C、H 间隙原子的占位、形成能、迁移行为及二者间的相互影响。从形成能及原子构型来看, LaNi₅ 中 C、H 原子的稳定占位分别是 2d 和 12n 间隙位。因原子半径更小及更低的形成能和迁移势垒, LaNi₅ 中间隙 H 原子比间隙 C 原子更易形成和迁移。LaNi₅ 中 C、H 间隙原子间存在明显的相互作用。具体来讲, LaNi₅ 中的间隙 C、H 原子将分别因 H、C 原子的引入更易形成, 但其迁移能力将变差。上述研究结果对 LaNi₅ 合金中 C 杂质的提纯、控制及含 C 杂质气体形成机理的认识有重要的指导意义。

关键词: LaNi₅; 间隙原子; 相互作用; 第一性原理

中图分类号: TG139⁺.7 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2025)12-1162-06

Interactions of Carbon and Hydrogen Interstitial Atoms in LaNi₅: A First-Principles Study

XIANG Xin, YANG Feilong, HU Li, SONG Yaqi, ZHU Hongzhi
(Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Jiangyou 621908, China)

Abstract: LaNi₅ alloys are widely used in the fields of hydrogen energy and hydrogen isotope technology for their excellent comprehensive performances, such as high hydrogen absorption capacity, fast absorption/desorption kinetics, moderate equilibrium dissociation pressure, *etc.* However, the interaction mechanism of interstitial impurities such as C and H in LaNi₅ is still unclear. The occupancy, formation energies, migration behaviors of C and H interstitial atoms and interactions between C and H interstitial atoms in LaNi₅ have been thus investigated via first-principles calculations. From the view of formation energy and atomic configuration, the stable occupying site of C and H interstitial atoms in LaNi₅ is 2d and 12n site, respectively. An interstitial H atom is more readily to form and migrate than C in LaNi₅ for its smaller atomic size, and much lower formation energy and migration barrier. Obvious interactions between C and H interstitial atoms present in LaNi₅. Specifically, the C or H interstitial atom in LaNi₅ is more readily to form separately with the addition of H or C atom, while the individual migration ability will get worse. The obtained results may be instructive for the purification and control of C impurity and the understanding of the formation mechanism of C containing gas in LaNi₅ alloys.

Key words: LaNi₅; interstitial atom; interaction; first-principles

1 前言

LaNi₅ 合金因具有吸氢容量大(1.38%, 质量分数,

下同)、易活化、吸/放氢快、平衡离解压适中、滞后小、不易中毒等优点, 在氢同位素的固态贮存、转移、泵输、增压、分离、提取、净化及镍氢电池等氢同位素工艺及氢能等领域得到了广泛的应用^[1]。然而, 在 LaNi₅ 合金稀土元素 La 制备过程中, 极易引入间隙杂质, 如 C, N, O, S 等, 含量可达 0.001% ~ 0.1% (质量分数, 下同)^[2]。在吸放氢循环中, 尤其是高温释氢过程中, LaNi₅ 合金中的间隙杂质会与 H 原子结合, 并以 CH₄、NH₃、H₂O、H₂S 等气体形式释放出来, 不仅影响 H₂ 的

收稿日期: 2024-06-06 修回日期: 2024-11-07

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB3807001); 中国工程物理研究院统筹发展项目(TCGH070405)

第一作者: 向鑫, 男, 1982年生, 研究员, 硕士生导师,

Email: xiangzju@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202406007

纯度,还可能毒化合金,进而影响合金的吸放氢速率、吸氢容量及平台压等储氢性能^[3-9]。例如,CH₄存在时,LaNi₅合金的吸氢速率和吸氢容量均下降^[4]。当气氛中含有1%(体积分数)的H₂S时,LaNi₅合金的饱和吸氢时间不会发生改变,但吸氢容量大幅降低^[5]。在这些间隙杂质中,LaNi₅合金中的C效应尤为受到关注。一方面,La与C可形成高稳定性的固溶体或碳化物如LaC、La₂C₃等,且C在La中的溶解度很可观,775℃时La可溶解0.3%的C^[10],影响LaNi₅合金的提纯。另一方面,在LaNi₅活化和使用过程中,除CH₄外,杂质C还可能形成强毒化气体CO、CO₂等,恶化材料的储氢性能^[3,9]。因此,为满足氢的高效储放,亟需开发低C高纯LaNi₅合金的制备或提纯技术,并明晰LaNi₅合金中C杂质与H的相互作用机理。

对于稀土金属中的C杂质,常用的提纯技术有真空蒸馏、电解精炼、区域熔炼、固态电迁移等单一或联合方法^[11]。采用电弧熔炼-真空蒸馏联合法可将Tb中的C杂质含量由0.02%降低至0.0015%^[11]。近年来,王宏博等^[7,8]利用氢等离子体电弧熔炼技术制得了C含量低至0.0014%的LaNi₅合金(原料La、Ni中初始C含量分别为0.007%和0.0021%)。在LaNi₅合金氢等离子体电弧熔炼和吸/放氢过程中,观察到有明显的CH₄气体逸出^[7-9]。LaNi₅合金中的C含量越高,500℃下热解吸H₂中的CH₄含量越高^[8];且随着吸放氢循环次数的增加,热解吸气体中的CH₄含量显著降低^[8,9]。可见,LaNi₅合金中的C与H发生了明显的相互作用。

然而,目前有关LaNi₅合金中C、H间的相互作用机制还不明确,缺乏相关的理论探索。鉴于此,本文采用第一性原理方法研究了LaNi₅合金中C、H间隙原子间的相互作用,研究结果将有助于理解LaNi₅合金中C、H间的相互作用机制,从而为深入认识氢能及氢同位素工艺等领域中LaNi₅合金中C杂质的提纯、控制及理解含C杂质气体的形成机理等提供理论指导。

2 模型和方法

LaNi₅合金具有CaCu₅型晶体结构,空间群为P6/mmm,其中La原子占据1a(0,0,0)位置,Ni原子占据2c(2/3,1/3,0)、(1/3,2/3,0)和3g(1/2,1/2,1/2)、(1/2,0,1/2)、(0,1/2,1/2)位置。基于晶格参数实验值 $a=0.5018\text{ nm}$, $c=0.3980\text{ nm}$ ^[12],构建了LaNi₅合金的晶胞构型。第一性原理计算采用CASTEP软件完成。交换-关联势用GGA-PBE^[13]框架下的超软赝势^[14]处理。所有计算均采用周期性边界条件,且不考虑电子的自旋极化,并使晶格和所有原子的位置充分弛豫。

原子截断能取350 eV。能量、原子间相互作用力、内应力和位移的收敛标准分别取 $5.0\times 10^{-6}\text{ eV/atom}$ 、 0.1 eV/nm 、 0.02 GPa 和 $5.0\times 10^{-5}\text{ nm}$ 。采用6×6×6的布里渊区取样密度后得到优化的晶格参数为 $a=0.5071\text{ nm}$, $c=0.3975\text{ nm}$,与实验值相符。基于优化的晶胞结构,构建了含162个原子的(3×3×3)超胞。在后续的几何优化中,保持能量、原子间相互作用力、内应力和位移的收敛标准不变,仅使所有原子的位置充分弛豫,而布里渊区取样密度变为 $2\times 2\times 2$ 。

LaNi₅合金中缺陷的形成能采用式(1)计算:

$$E_{\text{def}}^{\text{f}}(X) = E_{\text{def}}^{\text{tot}} - E_{\text{perf}}^{\text{tot}} + \sum_i \Delta n_i \mu_i \quad (1)$$

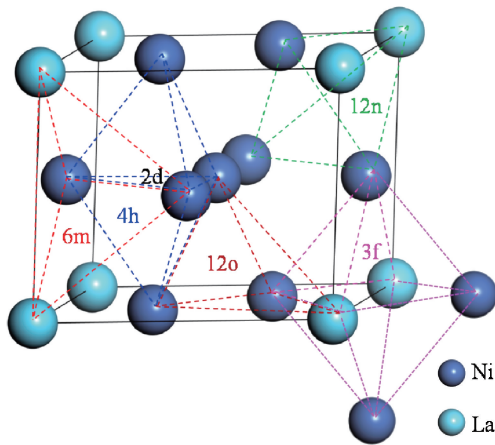
其中, $E_{\text{def}}^{\text{f}}(X)$ 为缺陷X的形成能; $E_{\text{def}}^{\text{tot}}$ 和 $E_{\text{perf}}^{\text{tot}}$ 分别是无缺陷的超胞的总能量; Δn_i 是超胞中得失原子*i*(La,Ni,C或H)的数目; μ_i 是原子*i*的化学势。 μ_{La} 可通过含4个La原子的La元胞总能量来确定,即 $\mu_{\text{La}} = \mu_{\text{La}}^{\text{metal}}/4$;而 μ_{Ni} 可取仅含1个Ni原子的Ni元胞的总能量,即 $\mu_{\text{Ni}} = \mu_{\text{Ni}}^{\text{metal}}$; μ_{H} 可取H₂分子化学势 μ_{H_2} 的一半,即 $\mu_{\text{H}} = \mu_{\text{H}_2}/2$;而 μ_{C} 可通过含4个原子的C的最稳定单质(石墨元胞)的能量来确定,即 $\mu_{\text{C}} = \mu_{\text{Graphite}}/4$ 。

LaNi₅合金中C、H原子的迁移势垒基于完全线性同步转换/二次同步转换(LST/QST)算法^[15]确定。具体过程如下:(1)用过渡态搜索插值法(NEB)^[16]描绘出原子迁移初态和终态之间粗略的最小能量路径;(2)在反应路径上插入镜像以获得完整的能量路径;(3)计算势能面上临界点的频率以确认是否为原子迁移的过渡态及迁移势垒。

3 结果与讨论

3.1 原子占位

C、H的原子半径较小,在LaNi₅合金中主要以间隙原子形式存在。如图1所示,LaNi₅晶格中存在5个可能的间隙位置,即八面体间隙位3f和四面体间隙位4h、6m、12n、12o,相应位置的C、H间隙原子(分别以C_i、H_i表示)的形成能列入表1中。原子构型分析显示,结构优化后LaNi₅中4h、6m和12o间隙位的C_i原子均向由2个Ni_{2c}原子和3个Ni_{3g}原子构成的六面体间隙位(以2d标示,见图1)移动;而处于12n间隙位的C_i原子则进入由2个La原子、2个Ni_{2c}原子和2个Ni_{3g}原子构成的八面体间隙中,即3f位。可见,C_i可在LaNi₅中的2d和3f间隙位稳定存在。然而,C_i原子在2d间隙位的形成能(0.514 eV)远低于3f间隙位(1.300 eV)。二者间的形成能差值(0.786 eV)甚至高于C_i原子在2d间隙位的形成能。更低的形成能意味着缺陷更易形成。因此,从形成能观点来看,C_i原子优先占据LaNi₅中的2d间隙位,与苏旭等^[17]的计算结果一致。

图 1 LaNi₅ 晶格中的间隙位Fig. 1 Interstitial sites in LaNi₅ crystal lattice

另一方面, 结构优化后, H_i 在 LaNi₅ 各间隙位中均能稳定存在。除 6m、2d 间隙位外, 其他间隙位 H_i 的形成能均为负值(表 1)。可见, 一旦 H 原子进入完美 LaNi₅ 晶格中时, 将几乎自发地占据各间隙位, 显示了 LaNi₅ 合金的高氢亲和性。原子构型分析显示, 结构优化后 LaNi₅ 中 3f 间隙位的 H_i 原子将向 12n 位移动, 而其他间隙位的 H_i 原子仍留在原位。结合形成能数据可以看出, 因具有更低的形成能, H_i 优先占据 LaNi₅ 中的 12n 间隙位, 与刘扬等的理论预测^[18] 和刘显坤的中子衍射实验结果^[19] 一致。显然, LaNi₅ 中 H_i 与 C_i 的占位情形存在明显差异。H_i 原子将不占据 LaNi₅ 中的 2d 间隙位, 符合氢化物中 H_i 原子占位的经验规则^[20], 该规则指出 H_i 原子所在间隙位半径最小为 0.04 nm。此外, 比较形成能发现, LaNi₅ 中 H_i 原子缺陷比 C_i 原子缺陷更易形成。

表 1 LaNi₅ 中 C_i 和 H_i 的形成能Table 1 Formation energies of C_i and H_i in LaNi₅ (eV)

| Interstitial site | 3f | 4h | 6m | 12n | 12o | 2d |
|-------------------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|
| C _i | 1.300 | 0.515 | 0.536 | 1.304 | 0.516 | 0.514 |
| H _i | -0.131 | -0.012 | 0.062 | -0.135 | -0.013 | 0.056 |

3.2 C_i、H_i 原子的迁移行为

采用 LST/QST 方法研究了 C_i、H_i 原子在 LaNi₅ 中的迁移行为。考察了 H_i 原子在 LaNi₅ 中 12n、12o、4h 和 6m 间隙位之间的迁移, 其迁移势垒列入表 2 中。可见, H_i 原子在 LaNi₅ 中各间隙位之间的迁移势垒存在明显差

异, 最小值仅为 0.247 eV (4h→6m), 略低于 H₂ 分子在 LaNi₅(111) 表面解离成两个 H 原子的反应活化能 (0.27 eV)^[21]。如此小的迁移势垒表明, 在 LaNi₅ 合金吸氢过程中, 一旦吸附的 H₂ 分子解离后, 形成的 H 原子很容易在材料中迁移扩散。图 2a 显示了 LaNi₅ 中 H_i 原子

表 2 LaNi₅ 中 H_i 的迁移势垒Table 2 Migration barriers of H_i in LaNi₅ (eV)

| 12n→12o | 12n→4h | 12n→6m | 12o→4h | 12o→6m | 4h→6m |
|---------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 0.413 | 0.687 | 0.267 | 0.514 | 0.417 | 0.247 |

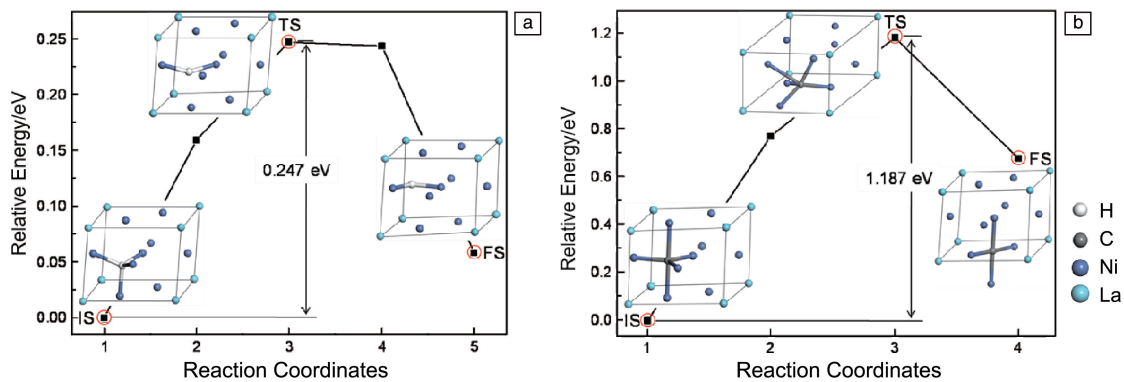
图 2 LaNi₅ 中 H_i(a)、C_i(b) 原子迁移的能量曲线及关键点的局域原子构型

Fig. 2 Energy profiles for H_i(a) and C_i(b) migration in LaNi₅ and local atomic configurations at critical points of each energy profile (IS, TS and FS indicate initial state, transition state and final state, respectively)

在 4h→6m 间隙位间迁移的能量曲线, 并给出了迁移关键点 H_i 的局域构型和成键状态。在 H_i 迁移过程中, H_i 原子仅与 Ni 原子成键, 并会发生 H-Ni 键的断裂、伸缩、转向等过程。

另一方面, 因 C_i 在 LaNi₅ 中的稳定间隙位仅有 2d 和 3f 位, 故只考虑了 C_i 在这两者间的迁移, 其迁移势垒为 1.187 eV, 与苏旭等^[17]的计算结果接近。可见, 在通常情况下, LaNi₅ 中的固溶 C 原子难以迁移, 需通过热激发或引入空位等缺陷的方式实现原子迁移。实验上^[22]已观察到, 长时间高温热处理后, C 杂质将从 LaNi₅ 晶内扩散到表面。此外, 如图 2b 所示, C_i 原子在 2d→3f 间隙位之间的迁移行为与 H_i 原子类似。在 C_i 迁移过程中, C_i 原子同样只与 Ni 原子成键, 且伴随着 C-Ni 键的断裂、伸缩和转向等行为。另一方面, 从能量的角度看, 因具有更低的迁移势垒, H_i 原子比 C_i 原子更易在 LaNi₅ 中迁移, 显然与其更小的原子半径有关。

3.3 C_i 对 H_i 原子形成和迁移行为的影响

在 LaNi₅ 超胞几何中心附近 2d 间隙位放置一个 C_i 原子, 随后在距离 C_i 原子不同距离间隙位分别添加一个 H_i 原子。结构优化后, 通过比较含 C_i-H_i 的 LaNi₅ 超胞总能量确定其最稳定构型。分析显示, LaNi₅ 中位于 C_i 原子附近的 H_i 原子将远离 C_i 原子。C 掺杂 LaNi₅ 中 H_i 原子的最低形成能为 -0.163 eV, 其与 C_i 的原子距离将由 0.2124 增大到 0.2801 nm。可见, LaNi₅ 中 C_i、H_i 原子间存在排斥相互作用。另一方面, 比较形成能发现, C 掺杂后, LaNi₅ 中 H_i 的形成能小幅降低, 降幅为 0.028 eV。可见, C 掺杂对 LaNi₅ 中 H_i 的形成有利。

图 3 为 C 掺杂 LaNi₅ 中 H_i 原子迁移的能量曲线。图中也给出了各关键点 C_i、H_i 原子的局域原子构型和成键状态。可以看出, C_i 和 H_i 原子均与邻近的 Ni 原子成键, 分别形成 C-Ni 和 H-Ni 键, 且两原子间不会成键。在 H_i 迁移过程中, C_i 的成键状态包括成键 Ni 原子数、键长等基本不变, 但 H-Ni 键将发生断裂、重新形成、伸缩、转向等过程。从原子构型看, H_i 原子通过围绕 C_i 原子旋转实现原子迁移, 且二者间的距离将伸长或缩短。另一方面, 从能量观点看, C_i 存在情形下, LaNi₅ 中 H_i 原子的迁移势垒显著增加, 增幅达 1.031 eV。可见, C 对 LaNi₅ 中 H_i 的迁移不利。

3.4 H_i 对 C_i 原子形成和迁移行为的影响

在 LaNi₅ 超胞几何中心附近 12n 间隙位放置一个 H_i 原子, 随后在距离 H_i 原子不同距离间隙位分别添加一个 C_i 原子。结构优化后, 通过比较含 H_i-C_i 的 LaNi₅ 超胞总能量确定其最稳定构型。分析显示, 引入 C_i 后 LaNi₅ 中预先存在的 H_i 原子将离开原来位置并远离 C_i 原子。有

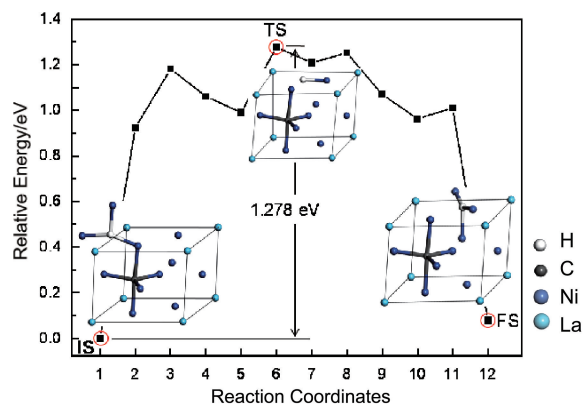


图 3 C 掺杂 LaNi₅ 中 H_i 原子迁移的能量曲线及关键点的局域原子构型

Fig. 3 Energy profile for H_i migration in C doped LaNi₅ and local atomic configurations at critical points of the energy profile

H_i 预先存在的 LaNi₅ 中 C_i 原子的最低形成能为 0.486 eV, 其与 H_i 的原子距离由 0.2072 增大到 0.2808 nm, 同样显示了 LaNi₅ 中 H_i、C_i 原子间的排斥相互作用。从形成能观点看, H_i 预先存在的情形下, LaNi₅ 中 C_i 的形成能降低。可见, H 对 LaNi₅ 中 C_i 的形成有利。

图 4 为 H_i 预先存在的 LaNi₅ 中 C_i 原子迁移的能量曲线及关键点的局域原子构型。可以看出, H_i、C_i 原子不直接成键, 仅分别与邻近的 Ni 原子成键, 但二者间的距离将发生改变。在 C_i 迁移过程中, 与 H_i 成键的 Ni 原子数目保持不变, 但 H-Ni 键的键长和键角将发生一定改变。同时, C-Ni 键将发生断裂、重新形成、伸缩、转向等行为, 导致从原子构型上看 C_i 原子的迁移通过其围绕 H_i 原子旋转而实现。另一方面, 从能量观点看, H_i 存在情形下, LaNi₅ 中 C_i 的迁移势垒由 1.187 小幅增加至 1.757 eV, 即 H 对 LaNi₅ 中 C_i 的迁移不利。

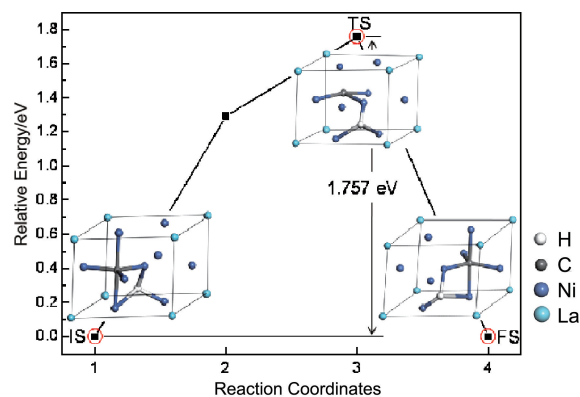


图 4 H_i 预先存在的 LaNi₅ 中 C_i 原子迁移的能量曲线及关键点的局域原子构型

Fig. 4 Energy profile for C_i migration in H_i pre-existing LaNi₅ and local atomic configurations at critical points of the energy profile

3.5 C_i 、 H_i 原子的相互作用

前述计算表明, C 对 $LaNi_5$ 中 H_i 的形成有利, 但对 H_i 的迁移不利; 而 H 对 $LaNi_5$ 中 C_i 的形成有利, 却对 C_i 的迁移不利。可见, $LaNi_5$ 中 C、H 原子间存在明显的相互作用。结合几何构型分析可知, $LaNi_5$ 中 C_i 、 H_i 原子间存在排斥型相互作用。因此, 实验上可采用氢等离子体电弧熔炼或吸/放氢循环处理的方法来降低 $LaNi_5$ 合金中的 C 杂质含量^[7-9]。然而, 从能量观点来看, C 存在时, $LaNi_5$ 中 H 的驻留更容易; 而 H 存在时, $LaNi_5$ 中 C 的驻留也更容易, 导致当 $LaNi_5$ 中的 C 含量降低到一定程度时, 无论怎么优化处理工艺, 合金中的 C 含量将达到平衡而不再降低^[7, 8]。 $LaNi_5$ 中 C_i 、 H_i 原子间的相互作用也可从其电荷性质中反映出来。如图 5 所示, 含 C_i 、 H_i 原子 $LaNi_5$ 中 C、H 原子的电子谱主要在 $-8.3 \sim -5.1$ eV 范围内重叠, 且在 $-16.8 \sim -15.8$ eV, $0.5 \sim 1.2$ eV, $6.2 \sim 7.4$ eV 范围内也有部分重叠, 证实了 C_i 、 H_i 原子间存在明显的相互作用。

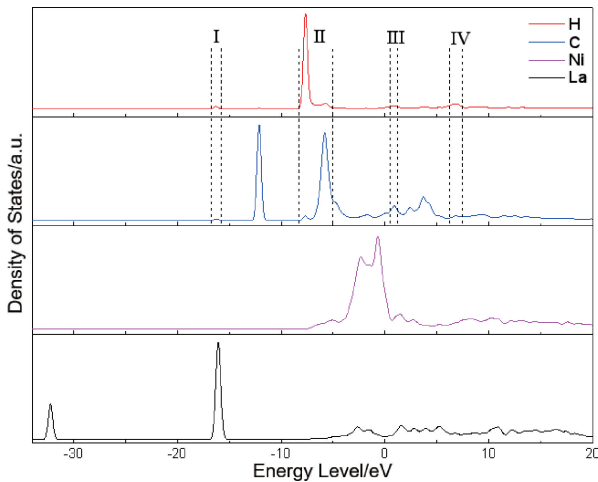


图 5 含 C_i 、 H_i 原子的 $LaNi_5$ 中各原子的分波态密度

Fig. 5 Partial density of states for each type of atoms in C_i and H_i contained $LaNi_5$

4 结 论

采用第一性原理方法计算研究了 $LaNi_5$ 中 C、H 间隙原子间的相互作用, 得到以下结论:

(1) $LaNi_5$ 中 C 原子优先占据 2d 间隙位, 而 H 原子优先占据 12n 间隙位。

(2) 从能量观点来看, $LaNi_5$ 中间隙 H 原子比间隙 C 原子更易形成和迁移。

(3) $LaNi_5$ 中 C 掺杂对间隙 H 原子的形成有利, 但对间隙 H 原子的迁移不利。

(4) $LaNi_5$ 中预先存在的 H 对间隙 C 原子的形成有

利, 但对间隙 C 原子的迁移不利。

(5) $LaNi_5$ 中间隙 C、H 原子间存在排斥型相互作用。

参考文献 References

- [1] 蒋国强, 罗德礼, 陆光达, 等. 氚和氙的工程技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007.
JIANG G Q, LUO D L, LU G D, *et al.* Tritium and Industry Techniques of Tritium [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007.
- [2] 王祥生, 王志强, 陈德宏, 等. 稀土[J], 2015, 36(5): 123-132.
WANG X S, WANG Z Q, CHEN D H, *et al.* Chinese Rare Earths [J], 2015, 36(5): 123-132.
- [3] 胡彦泽, 但贵萍, 杜良, 等. 化学研究与应用[J], 2012, 24(7): 1009-1014.
HU Y Z, DAN G P, DU L, *et al.* Chemical Research and Application [J], 2012, 24(7): 1009-1014.
- [4] GUO S H, WANG G Q, ZHAO D L, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering [J], 2011, 40(2): 189-194.
- [5] BLOCK F R, BAHS H J. Journal of the Less Common Metals [J], 1983, 89(1): 77-84.
- [6] SANDROCK G D, GOODELL P D. Journal of the Less Common Metals [J], 1984, 104(1): 159-173.
- [7] 王宏博, 王树茂, 武媛方, 等. 稀土[J], 2019, 40(5): 24-31.
WANG H B, WANG S M, WU Y F, *et al.* Chinese Rare Earths [J], 2019, 40(5): 24-31.
- [8] 王宏博, 王树茂, 武媛方, 等. 稀有金属[J], 2023, 47(4): 587-593.
WANG H B, WANG S M, WU Y F, *et al.* Rare Metals [J], 2023, 47(4): 587-593.
- [9] 詹斌, 朱宏志, 刘孟, 等. 功能材料[J], 2019, 50(8): 08123-08132.
ZHAN B, ZHU H Z, LIU M, *et al.* Journal of Functional Materials [J], 2019, 50(8): 08123-08132.
- [10] 侯庆烈, 王振华. 上海有色金属[J], 1999, 20(3): 132-141.
HOU Q L, WANG Z H. Shanghai Nonferrous Metals [J], 1999, 20(3): 132-141.
- [11] 武淑珍, 王铁虎, 许方, 等. 稀有金属与硬质合金[J], 2013, 41(4): 10-13.
WU S Z, WANG T H, XU F, *et al.* Rare Metals and Cemented Carbides [J], 2013, 41(4): 10-13.
- [12] LIU G L, CHEN D, WANG Y M, *et al.* Journal of Materials Science & Technology [J], 2018, 34(9): 1699-1712.
- [13] WHITE J A, MBIRD D M. Physical Review B [J], 1994, 50: 4954-4957.
- [14] VANDERBILT D. Physical Review B [J], 1990, 41: 7892-7895.
- [15] FISCHER S, KARPLUS M. Chemical Physics Letters [J], 1992, 194: 252-261.
- [16] HENKELMAN G, JÓNSSON H. Journal of Chemical Physics [J],

- 2000, 113: 9978-9985.
- [17] 苏旭, 张桂凯, 杨江荣. 稀土[J], 2021, 42(6): 25-30.
SU X, ZHANG G K, YANG J R. Chinese Rare Earths[J], 2021, 42(6): 25-30.
- [18] 刘杨, 吴锋. 稀有金属材料与工程[J], 2005, 34(10): 1541-1545.
LIU Y, WU F. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2005, 34(10): 1541-1545.
- [19] 刘显坤. LaNi_5 基贮氢材料的中子衍射实验和理论计算研究[D]. 成都: 四川大学, 2006.
LIU X K. Investigation of the Crystallographic Structures of LaNi_5 -type Hydrogen Storage Materials[D]. Chengdu: Sichuan University[D], 2006.
- [20] WESTLAKE D G. Journal of the Less Common Metals[J], 1991, 91(2): 275-292.
- [21] 刘奕新, 郑定山, 张怡, 等. 中国有色金属学报[J], 2008, 18(9): 1692-1698.
LIU Y X, ZHENG D S, ZHANG Y, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2008, 18(9): 1692-1698.
- [22] 苏旭. LaNi_5 中固溶碳杂质氢化行为的第一性原理研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2021.
SU X. Hydrogenation Behaviors of Carbon Impurity in LaNi_5 : A First-principles Study[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2021.