

1、项目名称

高容量长寿命稀土-镁-镍基储氢合金的应用基础研究

2、推荐奖种

滨州市自然科学奖

3、项目简介

能源存储与转换问题是我国实现可持续发展、提高生活质量和保障国家安全的迫切需要，也是山东省新旧动能转换需解决的重大议题之一。稀土储氢材料用作高性能镍氢电池的负极材料，在便携式电子产品、电动工具和混动汽车等方面具有重要的应用价值。商业化 AB_5 型稀土系储氢合金具有较好的综合性能，但受单一 $CaCu_5$ 型六方结构的限制，其可逆吸放氢量不超过 1.40wt%，相应最大放电容量不超过 340mAh/g。近期研究表明，具有 Ce_2Ni_7 型超晶格结构的 A_2B_7 型稀土-镁-镍基储氢合金的可逆吸放氢量可达 1.80wt%，最大放电容量可达 370~410mAh/g，较 AB_5 型合金高约 10~20%；优化该体系合金储氢性能尤其是改善循环寿命，以及实现在密封电池中的集成应用，已经成为近年来国内外高容量长寿命镍氢二次电池领域的研究热点。稀土-镁-镍基储氢合金要走向大规模应用亟待解决的关键科学问题是：高容量长寿命稀土-镁-镍基合金成分的作用机制；合金制备中 Mg 含量和相组成的调控机理；合金容量衰退的本质；合金在密封镍氢电池中匹配和应用技术。

本项目针对上述关键问题，为提高我国稀土储氢材料在高端镍氢电池市场中竞争力，结合我国稀土资源的特点，围绕以高丰度和尚未被充分利用的稀土元素为主要原料，开发高容量长寿命的稀土-镁-镍基储氢合金之目标，基于成分优化-微观组织及相结构调控-性能三者之关系，系统研究 Mg 含量对 A_2B_7 型稀土-镁-镍基储氢合金的作用机制，阐释了单相 A_2B_7 型相组织与稀土-镁-镍基合金的储氢和电化性能的影响规律，证明了稀土-镁-镍基储氢合金容量衰退原因之一的颗粒粉化的本质所在，取得了系列原创性的成果和重要的科学发现：

(1) 阐明和进一步完善了镁和稀土元素在稀土-镁-镍基 A_2B_7 型储氢合金的作用机制，阐释了 Mg 含量能够调节合金氢化物的稳定性并显著影响合金的加氢/脱氢行为。利用低镁含量及混合稀土在密闭退火工艺调控下获得近似单相的 A_2B_7 型合金；利用不同尺寸的稀土元素调控 Ce_2Ni_7 型相晶胞参数，并优化 Mg 含量调控合金电极的电化性能。成果发表在 *J. Power Source*、*J. Solid State Electrochem.*、*J. Rare Earths* 等学术期刊上。该工作受到国内外的广泛关注，被 *J. Alloy. Compd.*、*Int. J. Hydrogen Energy* 等广泛引用，并被评价“高等人的工作向稀土-镁-镍基合金的实用化前进了一步” (*J. Alloy. Compd.* 2015, 623, 311)。

(2) 发展了提高稀土-镁-镍基合金 Ce_2Ni_7 型相丰度的方法。率先将密闭退火工艺应用于调控合金的 Ce_2Ni_7 型相结构，进而调控合金的电化性能。部分成果发表在 *J. Power Source*、*J. Alloy. Compd.* 等学术期刊上。这些工作被 *J. Alloy. Compd.*、*Int. J. Hydrogen Energy* (2015) 的研究论文重点引用。

(3) 揭示了稀土-镁-镍基储氢合金容量衰退原因之一的颗粒粉化的机理。部分成果发表在 *New J. Chem.* 学术期刊上，为稀土-镁-镍基储氢合金的实用化奠定了坚实的基础。该工作被 *J. Power Source* (2015) 等论文多次正面评价。

本项目共发表 SCI 论文 10 篇，代表性 SCI 论文 8 篇，包括 *J. Power Source* (影响因子 6.945) 1 篇、*J. Alloys. Compd.* (影响因子 3.779) 2 篇、*New J. Chem.* (影响因子 3.201) 1 篇、*J. Solid State Electrochem.* (影响因子 2.509) 1 篇、*J. Rare earth* (影响因子 2.524) 1 篇、*Int. J. Electrochem. Sci.* (影响因子 1.369) 1 篇、*Ionics* (影响因子 2.347) 1 篇；SCI 论文被 *J. Power Source*、*Int. J. Hydrogen Energy* (影响因子 4.229)、*J. Alloys. Compd.* 等期刊上发表的 SCI 论文他引 59 次。

4、客观评价

(1) Han S. 等在 *J. Power Source* (2015) 两篇文章中评价，完成人在“Microstructure

and electrochemical hydrogen storage properties of La-R-Mg-Ni-based alloy electrodes”一文中证明储氢合金容量衰退原因之一为颗粒粉化,而颗粒粉化本因是在吸放氢过程中发生的晶格应变。

(2) Han S.等在《Int. J. Hydrogen Energy》评价,完成人在“Phase structures and electrochemical properties of $\text{La}_{0.8-x}\text{Gd}_{0.2}\text{Mg}_x\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}$ hydrogen storage alloys”一文中阐释了 La-Mg-Ni 基合金中的 Mg 的作用机制: Mg 含量能够调节合金氢化物的稳定性并显著影响合金的加氢/脱氢行为。

(3) Guo J.等《J. Alloy. Compd.》评价“高等人的工作向稀土-镁-镍基合金的实用化前进了一步”。

5、主要代表性论文目录

(1) **Zhijie Gao**, Yongchun Luo, Rongfeng Li, Zhen Lin, Long Kang. Phase structure and electrochemical properties of $\text{La}_{0.8-x}\text{Gd}_{0.2}\text{Mg}_x\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}$ hydrogen storage alloy. Journal of Power Sources, 2013, 241: 509-516.

(2) **Zhijie Gao**, Long Kang, Yongchun Luo. Microstructure and electrochemical hydrogen storage properties of La-R-Mg-Ni-based alloy electrodes. New Journal of Chemistry, 2013, 37(4): 1105-1114.

(3) **Zhijie Gao**, Yongchun Luo, Zhen Lin, Rongfeng Li, Jianyi Wang, Long Kang. Effect of Co substitution for Ni on the microstructure and electrochemical properties of La-R-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013, 17(3): 727-735.

(4) **Zhijie Gao**, Yongchun Luo, Zhen Lin, Rongfeng Li, Jianyi Wang, Long Kang. Study on structure and electrochemical properties of the $(\text{LaGdMg})\text{Ni}_{3.35-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.15}$ ($x = 0-2.0$) hydrogen storage alloys. Journal of Rare Earths, 2010, 28: 425-430.

(5) **Zhijie Gao**, Huiming Zhang. $(\text{La}_{1.66}\text{Mg}_{0.34})\text{Ni}_7$ -based alloys: Structural and Hydrogen Storage Properties. International Journal of Electrochemical Science, 2016, 11(2): 1282-1292.

(6) **Zheng Xiaodong**. Electrochemical characteristics of pyrrhotine as anode material for lithium-ion batteries. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 661: 483-489.

(7) **Zheng Xiaodong**, Li Jianlong. A review of research on hematite as anode material for lithium-ion batteries. Ionics, 2014, 20: 1651-1663.

(8) **Zhang Suqing**, Chen Tijun, Cheng Faliang. Effects of mould temperature on microstructure and tensile properties of thixoforged $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{AM60B}$ in-situ composites. 2016, 657: 582-592.

6、全部完成人排序及对项目的贡献

(1) **高志杰**, 讲师, 滨州学院, 对本项目的主要学术贡献:

项目负责人, 利用低镁含量和密封退火工艺获得单相 Ce_2Ni_7 型合金并调控合金电化学性能之理念和学术思路的提出者, 对本项目之重要科学发现均有重要贡献, 5 篇代表性论文的第一(通讯)作者。投入本项目的工作量约 80% 左右。

(2) **张会明**, 讲师, 滨州学院, 对本项目的主要学术贡献:

项目主要研究者。发现了稀土元素钐调控 $(\text{La}_{1.66}\text{Mg}_{0.34})\text{Ni}_7$ 基储氢合金相结构及储氢性能的影响规律, 在合金稀土成分优化层面, 研究诠释了稀土材料钐对稀土-镁-镍基储氢合金的作用机制。投入本项目的工作量大于 80%。

(3) **郑晓冬**, 讲师, 滨州学院, 对本项目的主要学术贡献:

项目主要研究者。提出了磁黄铁矿 (Fe_7S_8) 作为锂离子电池负极材料在充放电过程中的两步反应机理, 发现了在锂离子电池充放电循环中, 不同充放电电压与容量保持率及库伦效应还存在耦合作用。投入本项目的工作量大于 80%。

(4) **张素卿**，助理研究员，山东省科学院新材料研究所，对本项目的主要学术贡献：

为“稀土-镁-镍基储氢合金”的材料制备提供技术指导服务。稀土-镁-镍基储氢合金材料在制备过程因 Mg 的熔点较低及饱和蒸汽压较高等原因，容易挥发，并且由于晶粒粉化的问题，导致储氢合金容量衰退。张素卿博士一直从事金属材料液态成形领域的研究工作，包括熔体的净化、保护、细化处理等，研究成果受到学术界普遍认可。项目聘用期间，张素卿博士对储氢合金的制备工艺提出了改进措施与建议，避免了熔炼过程中 Mg 的挥发，提高了材料的强韧性，工艺改进后对储氢合金中氢化物的稳定性以及合金的加氢/脱氢行为产生了显著的影响；并以同样的学术思想、制备工艺，以第一作者在国际著名学术刊物《Journal of Alloys and Compounds》发表一篇论文。

7、全部完成单位及排序

滨州学院（第一），山东省科学院新材料研究所（第二）