

热处理 La-Mg-Ni 系贮氢合金微观结构研究进展

董小平¹, 杨丽颖¹, 王青¹, 林玉芳², 赵栋梁², 张羊换²

(1. 河北大学质量技术监督学院, 河北 保定 071002)

(2. 钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081)



董小平

摘要: 热处理对贮氢合金的微观组织结构影响较大。详细综述了 La-Mg-Ni 系贮氢合金近年来热处理对相结构、相组成、晶胞体积、显微组织影响的研究现状, 旨在为改善具有优异电极性能的 La-Mg-Ni 系贮氢合金微观组织的控制因素提供思路和依据。

关键词: 热处理; La-Mg-Ni 系合金; 微观结构

中图分类号: TG139⁺.7 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2010)03-0044-05

Research Progress of Microstructure of the Annealed La-Mg-Ni System Hydrogen Storage Alloy

DONG Xiaoping¹, YANG Liying¹, WANG Qing¹, LIN Yufang²,
ZHAO Dongliang², ZHANG Yanghuan²

(1. College of Quality and Technical Supervision, Hebei University, Baoding, 071002, China)

(2. Department of Functional Material Research, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: It is of great influence to annealing treatment on microstructure for hydrogen storage alloy. Recently, the researches in which annealing treatment can influence the phase structure, phase component, cell volume and microscopic structure of La-Mg-Ni system alloy were reviewed in this paper. It will provide researchers with thinking and ground to improve the control factors of microstructure for hydrogen storage alloy with excellent property.

Key words: annealing treatment; La-Mg-Ni system alloy; microstructure

1 前言

复相 La-Mg-Ni 系合金因其材料晶胞体积较大和电化学容量高($\geq 350 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$)、吸放氢动力学特性良好等特点已在贮氢材料领域受到特别关注^[1-2]。目前文献资料表明此类合金大多采用真空感应炉或电弧炉熔炼, 在熔融合金随炉冷却过程中, 由于冷却速度小, 易造成合金铸锭中组分偏析, 微结构不均匀, 从而影响合金电极的吸放氢性能。为克服这些工艺因素带来的不利影响, 对铸态合金需经后续热处理来改善合金的组织, 以提高合金的性能。研究表明, 热处理是改善贮氢合金电化学吸放氢性能的有效途径之一^[3-4], 对 La-Mg-Ni 系合金

电极更是如此。适当的热处理能消除合金的结构应力, 减少组分偏析, 使合金均质化^[5-6]。本文综述热处理对 La-Mg-Ni 系贮氢合金相结构、相组成、晶胞体积、显微组织的影响。

2 热处理对相结构与相含量的影响

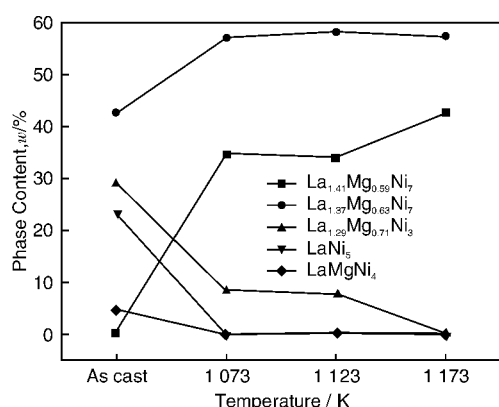
合金的相结构类型与相含量直接影响合金的吸放氢电化学性能和动力学特性^[7]。Zhang 等^[8]对 La-Mg-Ni 系贮氢合金的研究结果表明(图 1), 当退火温度为 1 073 K 和 1 173 K 时, $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ 合金中的 LaNi_5 与 $\text{La}_{1.29}\text{Mg}_{0.71}\text{Ni}_3$ 相消失。随退火温度升高到 1 173 K 时, 合金相由铸态时的 $\text{La}_{1.37}\text{Mg}_{0.63}\text{Ni}_7$, $\text{La}_{1.29}\text{Mg}_{0.71}\text{Ni}_3$, LaNi_5 , LaMgNi_4 等多相组成转变为 $\text{La}_{1.37}\text{Mg}_{0.63}\text{Ni}_7$ 与 $\text{La}_{1.41}\text{Mg}_{0.59}\text{Ni}_7$ 相组成。实验表明, 退火处理有利于合金中 $\text{La}_{1.37}\text{Mg}_{0.63}\text{Ni}_7$ 相的形成, 在 1 173 K 时成为合金主相, 其含量达到 43% (质量分数, 下同)。同时, 随退火温度升高, 合金中 $\text{La}_{1.37}\text{Mg}_{0.63}\text{Ni}_7$ 相的含量从铸态时的 43%

收稿日期: 2009-10-19

基金项目: 国家 863 计划资助(2007AA03Z230, 2007AA03Z227);

河北大学博士基金资助(2009-152)

通信作者: 董小平, 男, 1974 年生, 博士

图1 La_{1.5}Mg_{0.5}Ni₇合金中相含量随退火温度的变化Fig. 1 Effect of annealing temperature on phase content of La_{1.5}Mg_{0.5}Ni₇ alloy

增加到1 173 K时的57%。储爱民等^[9]报道,在0.3 MPa 氩气气氛中对 La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5}Co_{0.4}合金在1 223 K和1 323 K下退火10 h,有利于(La, Mg)(Ni, Co)₃相形成。Miao等^[10]对 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.45-x}Co_{0.75+x}Mn_{0.1}Al_{0.2}(x=0.15, 0.30)合金在真空中1 173 K退火处理8 h,其合金中LaNi₅和(La, Mg)Ni₃相的含量如表1所示。与铸态合金相比,退火后的LaNi₅物相含量增加,而(La, Mg)Ni₃相

表1 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.45-x}Co_{0.75+x}Mn_{0.1}Al_{0.2}(x=0.15, 0.30)合金中各相的含量(wt%)Table 1 Phases content in the La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.45-x}Co_{0.75+x}Mn_{0.1}Al_{0.2}(x=0.15, 0.30) alloys(wt%)

Alloys		LaNi ₅	(La, Mg)Ni ₃
x=0.15	As-cast	31.68	68.32
	Annealed	34.82	65.18
x=0.30	As-cast	30.27	69.73
	Annealed	33.52	66.48

含量减少。周增林等对 La_{0.7}Mg_{0.3}(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{3.4}合金在1 173 K热处理8 h后,其相结构并没有发生转变,但相含量出现了明显变化,即热处理后,合金中(La, Mg)₂(Ni, Co)₇相含量从铸态的57.2%增加到热处理态的61.6%;(La, Mg)(Ni, Co)₃, (La, Mg)(Ni, Co)₂相分别从铸态的11.3%, 10.3%减少到热处理态的9.7%, 7.5%,而La(Ni, Co)₅相含量几乎不变^[11]。Li等^[12]研究了(LaPrNdZr)_{0.83}Mg_{0.17}(NiCoAlMn)_{3.3}合金在不同温度退火5 h后电化学充放电前后合金相含量的变化,如表2所示,表中A为(LaPrNdZr, Mg), B为(NiCoAlMn)。在退火温度为1 173, 1 198 K时,循环后较循环前合金中A₂B₇相含量减少,在1 223, 1 248, 1 273 K时,循环后A₂B₇相含量也相对减少,同时AB₃相形成。随退火温度升高,循环前合金中的CaCu₅型物

相含量的变化过程为:10.2%→7.7%→0%→8.8%→27.3%;Ce₃Co₁₉相含量随退火温度的升高先增加,并在1 223 K时成为合金的主相,但随温度进一步升高而减少。与循环前相比,合金电极在碱性溶液中35次充放电循环后,合金中A₂B₇相含量减少,AB₃相消失,而AB₅, A₅B₁₉相含量增多,这归因于在碱性溶液中合金物相的腐蚀速率顺序为AB₃>A₂B₇>AB₅~A₅B₁₉。

表2 退火(LaPrNdZr)_{0.83}Mg_{0.17}(NiCoAlMn)_{3.3}合金充放电前后物相含量(wt%)及晶胞体积(nm³)Table 2 Phase content (wt%) and cell volume (nm³) of the annealed alloys before and after charging/discharging

Annealing temperature / K	Phases type	Phase content ^a	Phase content ^b	Cell volume ^a
1 173	A ₂ B ₇	82.0	66.1	0.534 7
	AB ₅	10.2	14.2	0.087 2
	A ₅ B ₁₉	7.8	19.7	1.061 1
1 198	A ₂ B ₇	67.8	56.9	0.534 7
	AB ₅	7.7	12.1	0.087 0
	A ₅ B ₁₉	24.6	30.9	1.065 0
1 223	A ₂ B ₇	36.2	28.8	0.534 5
	A ₅ B ₁₉	61.0	71.2	1.062 1
	AB ₃	2.8	—	0.358 8
1 248	A ₂ B ₇	49.3	39.5	0.536 5
	AB ₅	8.8	10.6	0.087 2
	A ₅ B ₁₉	36.7	49.9	1.061 6
1 273	AB ₃	5.2	—	0.365 9
	A ₂ B ₇	42.9	35.4	0.536 6
	AB ₅	27.3	40.3	0.087 0
1 273	A ₅ B ₁₉	18.1	24.3	1.061 1
	AB ₃	11.7	—	0.366 0

Note: ^a before cycling, ^b after cycling

3 热处理对晶体学参数的影响

Denys等^[13]基于XRD谱数据研究了退火温度1 023 K下处理96 h的Ce₂Ni₇型La_{1.5}Mg_{0.5}Ni₇合金的晶体学参数,如表3所示。Ce₂Ni₇型相属P6₃/mmc空间群,晶胞结构4f位置上Mg原子与La原子共享,而Mg原子占有率为0.51。其晶胞常数分别为a=0.502 822 nm, c=2.420 32 nm, V=0.529 95 nm³。文献[8]研究发现,La_{1.5}Mg_{0.5}Ni₇合金经1 123 K退火24 h后与文献[13]相比, Ni原子占有率没有发生改变,而La和Mg原子在4f位置的占有率不同,分别为0.41, 0.59,晶胞常数增大,分别为a=0.503 2 nm, c=2.422 2 nm, V=0.531 238 nm³,两者的差别主要与退火温度、退火时间

不同有关。Pan 等^[14]报道,退火导致 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.45}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.2}$ 合金的晶胞体积膨胀,即随退火温度 (1 173, 1 273, 1 373 K) 升高, $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$, LaNi_5 主相晶胞常数 a 轴分别从铸态时的 0.507 7, 0.505 7 nm 增加到 1 373 K 时的 0.508 6, 0.506 4 nm, c 轴分别从铸态时的 2.486 0, 0.402 8 nm 增加到 1 373 K 时的 2.488 7, 0.404 0 nm, 晶胞体积 V 分别从铸态时 0.554 95, 0.089 20 nm³ 增加到 1 373 K 时的 0.557 67, 0.089 71 nm³。周增林等^[15]对比研究 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 铸态与热处理态合金相的晶胞体积发现,

在 1 173 K 下热处理 8 h 后,各物相的晶胞体积均有所增加,其中 Ce_2Ni_7 型 $(\text{La}, \text{Mg})_2(\text{Ni}, \text{Co})_7$ 相的晶胞体积增加 0.45%, CaCu_5 型 $\text{La}(\text{Ni}, \text{Co})_5$ 相的晶胞体积增加 0.68%,增幅较大。不同退火条件影响金属原子扩散到其它物相晶胞位置,从而导致晶胞体积的改变(表 3),随退火温度升高, $(\text{LaPrNdZr})_{0.83}\text{Mg}_{0.17}(\text{NiCoAlMn})_{3.3}$ 合金中 Ce_2Ni_7 型物相在较低温度时的晶胞体积小于较高温度退火后的晶胞体积, $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型相的晶胞体积在 1 198 K 时相对较大, CeNi_3 型相的晶胞体积增大, CaCu_5 型相的晶胞体积基本保持不变^[12]。

表 3 Ce_2Ni_7 型 $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ 合金的晶体学参数
Table 3 Crystal parameters of Ce_2Ni_7 -type $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ alloy

Atom	Site	x	y	z	Occupancy ^[13]	Occupancy ^[8]
La1	4f	1/3	2/3	0.020 9(3)	0.49(1)	0.41(2)
Mg1	4f	1/3	2/3	0.020 9(3)	0.51(1)	0.59(2)
La	4f	1/3	2/3	0.172 8(2)	1.0	1.0
Ni1	2a	0	0	0	1.0	1.0
Ni2	4e	0	0	0.165 0(4)	1.0	1.0
Ni3	4f	1/3	2/3	0.830 9(5)	1.0	1.0
Ni4	6h	0.834(1)	0.668(2)	1/4	1.0	1.0
Ni5	12k	0.827 1(7)	0.654 2(14)	0.083 4(2)	1.0	1.0

Note: figures between brackets expressing error

4 热处理对显微组织的影响

一般来说,合金的显微组织均匀,贮氢合金电极的吸放氢平台的平坦性得到改善。电化学吸放氢容量高,则电极抗腐蚀性能好。可以从 XRD 谱主相衍射峰宽度定性判断合金的均匀性。刘永峰等人^[16-18]分析 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 铸态合金的 XRD 谱主峰宽度发现,合金退火处理后其 XRD 衍射峰的宽度明显变窄,表明退火后合金中偏析相减少,合金成分更加均匀。Zhang 等人^[19]用 SEM 对 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ 合金在 1 023, 1 173 K 退火后的显微组织进行观察发现,在 1 023 K 时,由于合金的共析反应不完全导致合金微观组织不均匀,而 1 173 K

时,合金的组织及合金成分相对比较均匀。Dong 等^[20-21]对 $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5}\text{Co}_{0.2}$ 铸态和 1 123, 1 323 K 退火态进行 SEM 观察的结果如图 2 所示,分析图 2 可见,退火后合金组织与铸态组织比较,均匀性得到改善,各物相之间的相界更加清晰,同时晶粒变得粗大。此外,由于退火后合金中残余相的溶解,导致组织形貌中出现大量的孔隙。周增林等^[15]研究了 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 合金铸态及 1 173 K, 8 h 热处理态的显微组织,结果表明,铸态合金组织为薄板状或扁条状,或相互平行的板条形成交叉板条束,1 173 K, 8 h 条件下热处理后,板条状组织消失,合金中 Ni 相消失而出现富 Mg 相;同时,1 173 K, 8 h 热处理还使合金中 $(\text{La}, \text{Mg})(\text{Ni}$

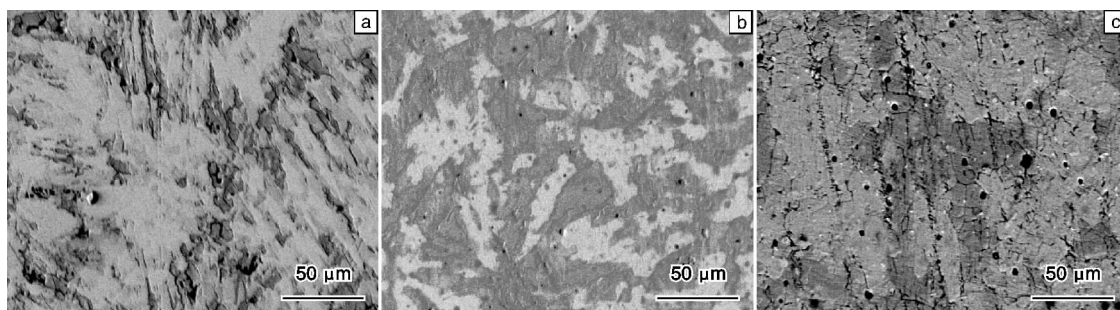


图 2 $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5}\text{Co}_{0.2}$ 合金的 SEM 照片: (a) 铸态, (b) 1 123 K, (c) 1 323 K 退火态

Fig. 2 SEM micrographs of the $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5}\text{Co}_{0.2}$ alloys: (a) as-cast, (b) annealed at 1 123 K, and (c) annealed at 1 323 K

CoAl)_{3.1~3.5}相和 La(NiCoAl)_{4.8} ~ (La, Mg)(NiCoAl)_{4.0}相中 Ni 元素和 Mg 元素的浓度差减小。Song 等^[22]分析了 La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{2.4}Mn_{0.10}Co_{0.55}Al_{0.10}合金的断口形貌,发现铸态合金的断口表面平滑,经过 1 173 K 退火后,断口表面粗糙,并出现细小颗粒,如图 3 所示。

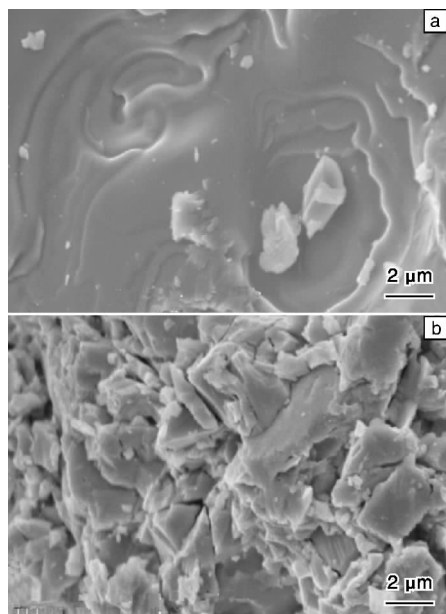


图3 La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{2.4}Mn_{0.10}Co_{0.55}Al_{0.10}合金断口的 SEM 照片:
(a)铸态, (b)1 173 K 退火态

Fig. 3 SEM images of fracture of La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{2.4}Mn_{0.10}Co_{0.55}Al_{0.10} alloy: (a) as-cast and (b) as-annealed at 1 173 K

5 结 语

贮氢合金微观组织对电极的电化学性能有很大影响。由于热处理参数的不同,热处理后 La-Mg-Ni 系合金的结构和性能改变均有差异。应选择适当的热处理工艺使获得的相结构、相含量有利于合金电极性能的改善。但热处理温度不宜过高,温度过高易使晶粒粗大,或使合金过烧,导致性能变差。为了获得有利于合金电极性能的微观组织结构,仍需进一步从保温时间、热处理温度、升温/冷却速率、热处理方式等进行优化匹配,以取得更好的效果,在这方面虽然已进行了大量的实验研究,但探究具有更优异电极性能的贮氢合金微观组织的控制因素,仍有许多工作要做。

参考文献 References

[1] Pan H G, Jin Q W, Gao M X, *et al.* Effect of Cerium Content on the Structural and Electrochemical Properties of the La_{0.7-x}Ce_xMg_{0.3}Ni_{2.875}Mn_{0.1}Co_{0.525} ($x=0 \sim 0.5$) Hydrogen Storage Alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 373(1/2): 237

-245.

- [2] Dong X P, Li F X, Yang L Y, *et al.* Influence of Spark Plasma Sintering Temperature on Electrochemical Performance of La_{0.80}Mg_{0.20}Ni_{3.75} Alloy [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 112(2): 596-602.
- [3] Hayawa H, Enoki H, Akiba E. Annealing Conditions with Mg Vapor-Pressure Control and Hydrogen Storage Characteristic of La₄MgNi₁₉ Hydrogen Storage Alloy [J]. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 2006, 70(2): 158-161.
- [4] Dong Xiaoping (董小平), Zhang Yangchuan (张羊换), Li Fanxiu (吕反修), *et al.* 退火对 La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5}Co_x ($x=0, 0.6$) 合金结构与电化学性能影响 [J]. *Functional Materials* (功能材料), 2008, 39(2): 238-241.
- [5] Zhao X J, Li Q, Chou K C, *et al.* Effect of Co Substitution for Ni and Magnetic-Heat Treatment on the Structures and Electrochemical Properties of La-Mg-Ni-type Hydrogen Storage Alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 473(1/2): 428-432.
- [6] Tang Yougen (唐有根). *Nickel-Hydrogen Battery* (镍氢电池) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 163-165.
- [7] Li M, Han S M, Li Y, *et al.* Study on the Phase Structure and Electrochemical Properties of RE_{0.93}Mg_{0.07}Ni_{2.96}Co_{0.60}Mn_{0.37}Al_{0.17} Hydrogen Storage Alloy [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(26): 5 926-5 931.
- [8] Zhang F L, Luo Y C, Chen J P. La-Mg-Ni Ternary Hydrogen Storage Alloys with Ce₂Ni₇-Type and Gd₂Co₇-Type Structure as Negative Electrodes for Ni/Mn Batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 430(1-2): 302-307.
- [9] Chu Aimin (储爱民), Yang Liying (杨丽颖), Liu Houcai (刘厚才), *et al.* 退火对 La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5}Co_{0.4}贮氢合金电化学性能的影响 [J]. *Transaction of Materials Heat Treatment* (材料热处理学报), 2008, 29(1): 16-19.
- [10] Miao H, Pan H G, Zhang S C, *et al.* Influences of Co Substitution and Annealing Treatment on the Structure and Electrochemical Properties of Hydrogen Storage Alloys La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.45-x}Co_{0.75+x}Mn_{0.1}Al_{0.2} ($x=0.00, 0.15, 0.30$) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(15): 3 387-3 394.
- [11] Zhou Zenglin (周增林), Song Yueqing (宋月清), Huang changgeng (黄长庚), *et al.* 热处理对 La_{0.7}Mg_{0.3}(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{3.4}贮氢电极合金性能的影响 [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University* (西安交通大学学报), 2007, 41(11): 1 373-1 379.
- [12] Li F, Young K, Ouchi T, *et al.* Annealing Effects on Structural and Electrochemical Properties of (LaPrNdZr)_{0.83}Mg_{0.17}(NiCoAlMn)_{3.3} Alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 471(1-2): 371-377.
- [13] Denys R V, Riabov B, Yartys V A, *et al.* Hydrogen Storage Properties and Structure of La_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}Mn_y)₃ Intermetallics and Their Hydrides [J]. *Journal of Alloys and Compounds*,

- 2008, 181(4): 812–821.
- [14] Pan H G, Chen N, Gao M X. Effects of Annealing Temperature on Structure and the Electrochemical Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.45}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.2}$ Hydrogen Storage Alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 397(1/2): 306–312.
- [15] Zhou Zenglin(周增林), Song Yueqing(宋月清), Cui Shun(崔舜), *et al.* 热处理对 La-Mg-Ni 系贮氢电极合金性能的影响—显微组织及相分析[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 2008, 37(7): 1 188–1 192.
- [16] Liu Yongfeng(刘永锋), Jin Qinwei(金勤伟), Gao Mingxia(高明霞), *et al.* 热处理对 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 贮氢合金电化学性能的影响[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 2003, 32(11): 943–945.
- [17] Pan H G, Liu Y F, Gao M X, *et al.* A Study on the Effect of Annealing Treatment on the Electrochemical Properties of $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ Alloy Electrodes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, 28(1): 113–117.
- [18] Liu Y F, Pan H G, Gao M X, *et al.* Influences of Heat Treatment on Electrochemical Characteristics of $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ Hydrogen Storage Electrode Alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2003, 13(1): 25–28.
- [19] Zhang F L, Luo Y C, Chen J P, *et al.* Effect of Annealing Treatment on Structure and Electrochemical Properties of $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ Alloy Electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 150: 247–254.
- [20] Dong X P, Lü F X, Zhang Y H, *et al.* Effect of Annealing Temperature on Microstructure and Electrochemical Performance of $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5}\text{Co}_{0.2}$ Hydrogen Storage Electrode Alloy[J]. *Journal of Rare earths*, 2008, 26(1): 99–104.
- [21] Peng C H, ZHU M. Microstructure and Hydrogen Storage Properties of a Multi-Phase $\text{Mg}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.2}$ Hydrogen Storage Alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 375(1/2): 324–329.
- [22] Song D W, Wang Y J, Liu Y, *et al.* Effects of Annealing on Microstructures and Electrochemical Properties of $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.4}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.55}\text{Al}_{0.10}$ Alloy[J]. *Journal of Rare Earths*, 2008, 26(3): 398–401.

多种形态与尺度发光材料研究获突破

中科院长春应用化学研究所在“多种形态与尺度发光材料的制备、结构、性能及其应用探索研究”方面取得突破性进展,研究成果在 SCI 杂志上发表论文 165 篇,其中影响因子大于 3.0 的论文 70 篇,主要论文 SCI 他引 1 387 次;获授权中国发明专利 3 项,在国际国内会议上作邀请报告 30 余次。

中科院长春应化所瞄准这一重要方向,重点采用溶胶—凝胶法、水热及溶剂热法、高温溶剂法、超声法和喷雾干燥法等各种软化学方法,制备了多种形态结构和尺度的稀土及半导体发光材料以及以碳杂质和氧缺陷为发光中心的新型高效环境友好发光材料。在发光薄膜及其图案化技术、新型粉体发光材料及其形貌尺寸调控、单分散稀土及半导体纳米发光材料的制备等方面取得突破性进展。

具体创立了一种简单易控并具有普适性的制备发光薄膜并实现其图案化的方法,即溶胶—凝胶软石印法,利用该方法制备了数十种无机盐和氧化物等薄膜发光材料,图案线宽可以达到 5 微米,该方法被多篇综述文章评价为软石印技术的新进展之一;开发了一种通用性的、利用 SiO_2 微球为模板并结合溶胶—凝胶表面涂敷技术来制备非团聚球形发光材料的新方法,实现了材料形貌和发光性能的双重调控;制备出以稀土、碳杂质及氧缺陷为发光中心的多种新型发光材料,在场发射显示及白光照明领域有潜在应用价值;首次将发光功能化介孔分子筛用作药物缓释载体,可以通过发光强度变化来监控药物的释放量,有望成为一种新型智能药物缓释体系;成功制备出多种单分散的稀土及半导体纳米发光材料,探索出利用核壳结构来提高其发光效率的有效途径;同时合成出各种多种特殊形貌(管、棒、线、棱柱等)纳米—微米结构的氧化物、氟化物等光功能材料,研究了其生长机理,揭示了材料的形态结构对其光学性能的影响规律。

日前,该成果荣获 2009 年度吉林省科技进步奖一等奖。

(摘自中国科学院网站)