

特约专栏

## 稀土储氢材料的研究进展

苑慧萍<sup>1, 2, 3</sup>, 李志念<sup>1, 2, 3</sup>, 沈浩<sup>1, 2, 3</sup>, 蒋利军<sup>1, 2, 3</sup>

(1. 有研工程技术研究院有限公司, 北京 101407)

(2. 有研科技集团有限公司 国家有色金属新能源材料与制品工程技术研究中心, 北京 100088)

(3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

**摘要:** 稀土储氢材料具有易活化, 吸放氢平台平坦、压力适中、压差小, 抗杂质气体中毒性能好, 适合室温操作等优点, 作为镍氢二次电池(Ni/MH)电极材料被广泛应用, 在氢燃料电池领域作为安全高效的储氢材料也发挥着越来越重要的作用。综述了目前面向应用的 LaNi<sub>5</sub> 型和超晶格型稀土储氢材料近些年的主要研究进展, 重点介绍了组分优化、结构控制和性能衰减机理方面的研究, 最后讨论了稀土储氢材料应用面临的挑战和未来的发展方向。我国稀土资源丰富, 大力拓展稀土储氢材料在氢能和二次电池产业的应用, 对我国稀土资源的综合利用具有重大的战略意义。

**关键词:** 稀土储氢材料; 电化学性能; 储氢性能; 相结构

**中图分类号:** TG139<sup>+</sup>.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)02-0098-07

**引用格式:** 苑慧萍, 李志念, 沈浩, 等. 稀土储氢材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(2): 98-104.

YUAN H P, LI Z N, SHEN H, *et al.* Research Progress of Rare Earth Hydrogen Storage Materials[J]. Materials China, 2023, 42(2): 98-104.

## Research Progress of Rare Earth Hydrogen Storage Materials

YUAN Huiping<sup>1, 2, 3</sup>, LI Zhinian<sup>1, 2, 3</sup>, SHEN Hao<sup>1, 2, 3</sup>, JIANG Lijun<sup>1, 2, 3</sup>

(1. GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd., Beijing 101407, China)

(2. National Engineering Research Center of Nonferrous Metals Materials and Products for New Energy, GRINM Group Co., Ltd., Beijing 100088, China)

(3. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

**Abstract:** Rare earth hydrogen storage materials have the advantages of easy activation, flat hydrogen absorption and desorption platforms, moderate pressure, small differential pressure, good resistance to impurity gas poisoning, and room temperature operation ability. They are widely used as electrode materials for Ni/MH secondary batteries, and play an increasingly important role in the field of hydrogen fuel cells as safe and efficient hydrogen storage materials. In this paper, the main research progress of LaNi<sub>5</sub> type and superlattice type rare earth hydrogen storage materials in recent years is reviewed, from three aspects of composition optimization, structure control and properties attenuation mechanism. Finally, the challenges faced by the application of rare earth hydrogen storage materials and the future development direction are discussed. Our country is rich in rare earth resources, to vigorously expand the application of rare earth hydrogen storage materials in hydrogen energy and secondary battery industries, it is of great strategic significance for the comprehensive utilization of rare earth resources in China.

**Key words:** rare earth-based hydrogen storage materials; electrochemical performance; hydrogen storage properties; phase structure

收稿日期: 2022-10-07 修回日期: 2022-11-01

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2021YFB3502200)

第一作者: 苑慧萍, 女, 1982 年生, 正高级工程师, 硕士生导师

通讯作者: 李志念, 男, 1982 年生, 正高级工程师, 博士生导师,

Email: lzn@grinm.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202210004

### 1 前言

稀土储氢材料是一种极具发展潜力的能源材料, 目前镍氢二次电池负极是其最大的应用领域。低自放电小型镍氢二次电池在替代镍镉电池和个人护理等终端应用

方面增长显著。在混合动力汽车的需求拉动下, 动力型镍氢二次电池未来增长空间广阔<sup>[1]</sup>。此外, 稀土储氢材料能够在温和的温度/氢压下可逆吸放氢, 是发展高密度固态储氢技术的重要材料<sup>[2]</sup>。不同的应用领域对储氢材料的性能要求不同, 但储氢材料均需满足易活化、可逆性好、吸放氢条件温和、吸放氢速度快、有较平坦和较宽的平台区、单位质量和单位体积吸氢量大、结构稳定、耐粉化的特性。作为电极材料, 稀土储氢材料室温下分解压应为  $10^{-4} \sim 10^{-1}$  MPa, 且耐碱液腐蚀, 而在固态储氢装置中应用时则要求材料室温下分解压在 0.1 MPa 以上。

稀土储氢材料一般表示为  $AB_x$ , A 是能与 H 形成稳定氢化物的放热型金属, 如各种稀土元素, Mg, Y, Ca 等, 能大量吸氢, 并大量放热; B 为与 H 亲和力小的吸热型金属, 如 Ni, Mn, Al, Co, Fe, Cu 等, 通常不形成氢化物, 但氢在其中容易移动, 具有催化活性。A 侧元素形成的氢化物稳定, 不易放氢, 氢扩散困难, 控制储氢量; B 侧元素控制放氢的可逆性, 起调节生成热与分解压力的作用。目前面向应用的稀土储氢材料主要有两类: ①  $LaNi_5$  型储氢材料; ② 超晶格型储氢材料(主要包括  $AB_3$  型、 $A_2B_7$  型、 $A_5B_{19}$  型等)<sup>[3, 4]</sup>。本文将针对以上种类稀土储氢材料, 阐述近年来的主要进展和研究动态。

## 2 $LaNi_5$ 型稀土储氢材料

$LaNi_5$  型(即  $AB_5$  型)材料是最早被发现的稀土储氢材料, 优点是吸氢能力较强且条件较温和, 吸放氢速度快, 活化容易, 对杂质不敏感, 平台压适中及滞后小。其缺点是理论最大储氢容量较低, 约为 1.4% (质量分数), 最大放电容量约  $340 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 吸氢后晶胞体积膨胀较大, 容易粉化。 $LaNi_5$  型材料是目前应用最广泛的稀土储氢材料, 在镍氢二次电池中的应用已相当成熟, 在使用稀土储氢材料制备的储氢装置中也主要采用  $LaNi_5$  型稀土储氢材料填充<sup>[5]</sup>。

对  $AB_5$  型材料的研究主要集中在 A、B 侧元素组分优化和化学计量比的调整<sup>[6]</sup>。一般来说, A 侧元素中 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd 原子序数依次升高, 高原子序数元素含量的增加会导致各相晶胞体积减小, 进而导致放电容量降低, P-C-T 曲线平台压升高等, 但一定量的替代也可以提高循环稳定性、高倍率放电性能和低温放电性能等。对 B 侧元素取代研究较多的元素有 Al, Co, Mn, Fe, Cu, Si, B 等。采用原子半径大的金属元素取代 Ni 会使合金晶胞体积增大, 氢化物的分解压力降低。此外, 替代元素的电子浓度越小, 电负性越大, 合金氢化物越稳定, 吸氢量越大。研究表

明, Pr, Nd 和 Co 对提高合金容量和循环稳定性等具有较显著的作用, 但其价格较高, 为了降低材料的成本, 近年来主要针对低/无 Pr, Nd, Co 的合金寻找高效廉价的替代元素。Tan 等<sup>[7]</sup>制备了以  $CaCu_5$  型相为主相的  $La_{3.0-x}Ce_xSm_{0.98-4x}Zr_{0.02}Ni_{3.91}Co_{0.14}Mn_{0.25}Al_{0.30}$  ( $x = 0.08, 0.12, 0.16, 0.20, 0.245$ ) 合金, 采用 Sm 替代 Pr/Nd 进行掺杂, 发现随着  $x$  值的增加, 晶胞体积增大, 放电容量增加, Ce 和 Sm 的协同作用使合金具有较高的循环稳定性。Y 是稀土元素中电负性较高的元素, 可以提高储氢材料的耐腐蚀能力, Wang 等<sup>[8]</sup>采用 Y 替代 La 制备了具有超长循环寿命的  $La_{0.6}Ce_{0.3}Y_{0.1}Ni_{3.7}Co_{0.75}Mn_{0.3}Al_{0.35}$  和  $La_{0.55}Ce_{0.3}Y_{0.15}Ni_{3.7}Co_{0.75}Mn_{0.3}Al_{0.35}$  合金。Chao 等<sup>[9]</sup>采用 Fe, Al, Mn 取代 Ni, 发现 Fe 对放电容量影响较大, 但当 Fe 和 Al 化学计量比之和大于 1 时, 合金表现出良好的循环稳定性, 这可能是 Fe 和 Al 协同作用的影响。

除电负性以外, 原子配位状态也是影响储氢材料耐腐蚀性和循环寿命的另一个关键因素。提高 B 侧元素和 A 侧元素的化学计量比, 合金晶胞中部分 La 原子会被 Ni 原子取代, 因此合金的循环寿命进一步提高<sup>[10]</sup>。非化学计量比促进了合金双相或多相结构的生成, 改变了合金晶界、晶格膨胀等, 是改善储氢合金性能的一种有效手段。Jiang 等<sup>[11]</sup>在  $AB_{5.09}$  型合金  $La_{0.736-x}Ce_{0.238-y}Sm_{x+y}Zr_{0.026}Ni_{4.32}Co_{0.17}Mn_{0.25}Al_{0.35}$  ( $x+y = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) 中发现  $Ni_2MnAl$  催化相, 它们使得合金中相界面密度增加, 表现出良好的高功率放电性能。Wang 等<sup>[12]</sup>通过 Mg 替代降低了储氢合金晶格间隙原子的平均电负性, 使合金表面的 Ni 原子保持了较高的配位数, 从而使储氢合金兼具高的放电容量和长的循环寿命, 制备的  $La_{0.62}Mg_{0.08}Ce_{0.2}Y_{0.1}Ni_{3.25}Co_{0.75}Mn_{0.2}Al_{0.3}$  合金放电容量达到  $326.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 928 周时长时循环后, 容量保持率为 80%。

## 3 超晶格型稀土储氢材料

超晶格型稀土储氢材料的晶体结构是由  $[AB_5]$  型和  $[A_2B_4]$  型亚单元沿  $c$  轴堆垛形成, 兼具  $A_2B_4$  型合金高储氢容量和  $AB_5$  型合金易活化、大电流放电能力好的优点, 理论吸氢量和放电容量最大可达 2% 和  $430 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。稀土-镁-镍系和稀土-钇-镍系是目前主要的两类超晶格稀土储氢材料体系, Mg 或 Y 元素原子半径较小, 主要占位于  $[A_2B_4]$  结构单元中, 能够有效抑制  $[A_2B_4]$  单元的氢致非晶化与歧化分解, 增加合金吸氢后的结构稳定性。

稀土-镁-镍系储氢材料于 20 世纪 90 年代由日本学者首先发现<sup>[13-16]</sup>, 经过 20 多年的发展已经成功应用于低自放电镍氢二次电池, 目前在镍氢动力电池上也开始应用。2016 年, 我国包头稀土研究院对稀土-钇-镍系储

氢材料进行成分调整,使得放电容量和结构稳定性显著提升,与稀土-镁-镍储氢材料性能相当<sup>[17]</sup>。由于超晶格稀土储氢材料更高的储氢容量,近年来研究人员也开始尝试针对固态储氢装置应用要求进行研究开发,以期扩展该材料应用领域。对超晶格稀土储氢材料的研究主要集中在成分设计和优化、相结构调控、容量衰减机理探究等方面。

### 3.1 成分设计和优化

对稀土-镁-镍系材料成分的调控与 LaNi<sub>5</sub> 型材料类似,主要包括 A、B 侧元素的取代和化学计量比的调整, A、B 侧替代元素对材料储氢和电化学性能的影响规律与 LaNi<sub>5</sub> 型合金的研究结果相似<sup>[3, 4, 18]</sup>。采用 Pr 和 Nd 取代 La 元素可有效提高合金的循环稳定性,如 Sanyo 公司早期推出的低自放电电池中的储氢合金的 A 侧元素就采用以 Nd 为主的成分。为了降低成本,近年来采用其他稀土元素替代的研究逐渐增多。研究表明,Sm 元素的加入有利于超晶格相结构的形成,同时,可提高合金循环稳定性和倍率性能<sup>[19, 20]</sup>。与 Nd 和 Y 取代相比,以 Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 型相为主相的 Sm 取代合金表现出更好的整体电化学性能,且抗粉碎能力优异<sup>[21]</sup>。Liu 等<sup>[22]</sup>制备了 A<sub>2</sub>B<sub>7</sub> 型单相 La<sub>0.60</sub>R<sub>0.15</sub>Mg<sub>0.25</sub>Ni<sub>3.45</sub> (R=Pr, Nd 和 Gd) 合金,发现 Gd 替代后的合金微应变最小,100 次循环后容量保持率为 89.5%,高于 Nd 和 Pr 替代的合金 79.8%~81.8% 的容量保持率,同时具有高可逆性、平坦平台和小滞后性,在储氢应用中显示出巨大的潜力。Lv 等<sup>[23]</sup>对 La<sub>0.75-x</sub>Ce<sub>x</sub>Mg<sub>0.25</sub>Ni<sub>3</sub>Co<sub>0.5</sub> (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 合金研究发现,随着 Ce 含量增加,合金中的 (La, Mg)Ni<sub>3</sub> 相和 (La, Mg)<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 相的含量减少,LaNi<sub>5</sub> 相增加,循环稳定性显著增加,当 Ce 含量为 0.1 时,合金的大电流放电能力最佳。Ma 等<sup>[24]</sup>也发现,Ce 替代的合金超晶格相与 LaNi<sub>5</sub> 相共存,用适量的 Ce 替代后合金循环稳定性和高倍率放电性能得到改善。

A 侧元素中 Mg 元素含量对合金的性能也有着重要的影响。研究表明,在 [A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>] 亚单元中 Mg 对 La 的有序取代最多可占据 50% 的位置<sup>[25]</sup>,Mg 含量增加,[A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>] 和 [AB<sub>5</sub>] 亚单元晶胞体积均减小,吸放氢平台压力升高。La<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Ni<sub>3</sub> 合金随着 Mg 含量增加并且化学计量比变为 La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub>,可逆储氢容量最大约为 1.5%<sup>[26]</sup>。对于 La<sub>0.8-x</sub>Gd<sub>0.2</sub>Mg<sub>x</sub>Ni<sub>3.1</sub>Co<sub>0.3</sub>Al<sub>0.1</sub> (x=0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4) 合金,当 Mg 含量为 0.15 时合金电极具有最高的电化学放电容量 (393 mAh·g<sup>-1</sup>) 和最佳的循环寿命 (S<sub>100</sub>=92.82%)<sup>[27]</sup>。Mg 含量对相形成有重要影响,Wang 等<sup>[28]</sup>发现合理增加 Mg 含量可以促进 Gd<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> 和 Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 型相的形成,在 (La, Mg)<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 基体中精细分散的

LaNi<sub>5</sub> 结构有利于促进氢的扩散并提高合金的电化学性能。

B 侧元素替代方面,Wei 等<sup>[29]</sup>制备了 La<sub>4</sub>MgNi<sub>17.5</sub>M<sub>1.5</sub> (M=Co, Fe, Mn) 合金,其 AB<sub>5</sub> 型相和 A<sub>5</sub>B<sub>19</sub> 型相的晶胞体积按照 Co<Fe<Mn 的替代顺序逐渐增加,电极最大放电容量的增加顺序为 Fe<Co<Mn。适量添加 Co 可以提高电极的交换电流密度,添加 Fe 有利于氢原子在电极体中的扩散。但由于严重的粉化,Fe 替代合金电极的循环稳定性较 Co 和 Mn 替代的合金差。Al 部分替代 Ni 可改变 A<sub>2</sub>B<sub>7</sub> 型相的晶格参数,增加合金的循环稳定性<sup>[30]</sup>。Mn 取代的超晶格稀土储氢材料氢脱附能力显著提高,当组成为 La<sub>1.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Ni<sub>6.80</sub>Mn<sub>0.20</sub> 时,在 303 K 时的放氢量达到 1.79%,具有作为储氢材料的应用潜力<sup>[31]</sup>。Xu 等<sup>[32]</sup>研究发现 Fe 和 Cu 对 Ni 的部分替代可以提高材料的循环稳定性,而 Si, Fe, Cu, Cr 替代会降低材料的放电容量、动力学性能、氢扩散系数和极限电流密度。

对稀土-钇-镍系储氢合金早期的研究表明,AB<sub>3</sub> 型 LaY<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> 储氢合金容量和循环稳定性都较低,5 次循环后,合金电极的放电容量增加到 258 mAh·g<sup>-1</sup>,100 次循环后减小到 140 mAh·g<sup>-1</sup>,然后保持稳定<sup>[33]</sup>。进一步,Yan 等<sup>[34]</sup>首先采用 Mn, Al 等元素部分替代 Ni 制备了 AB<sub>3</sub> 型 LaY<sub>2</sub>Ni<sub>8.2</sub>Mn<sub>0.5</sub>Al<sub>0.3</sub>、A<sub>2</sub>B<sub>7</sub> 型 LaY<sub>2</sub>Ni<sub>9.7</sub>Mn<sub>0.5</sub>Al<sub>0.3</sub> 和 A<sub>5</sub>B<sub>19</sub> 型 LaY<sub>2</sub>Ni<sub>10.6</sub>Mn<sub>0.5</sub>Al<sub>0.3</sub> 储氢合金,合金气固相和电化学吸/放氢特性得到显著改善(图 1)。其中 A<sub>2</sub>B<sub>7</sub> 型 LaY<sub>2</sub>Ni<sub>9.7</sub>Mn<sub>0.5</sub>Al<sub>0.3</sub> 合金的综合电化学性能最佳,最大放电容量可达 385.7 mAh·g<sup>-1</sup>,300 周循环后容量保持率 S<sub>300</sub> 为 76.6%。B 侧元素中 Mn 对 Ni 的替代对合金储氢容量和结构稳定性的提升起到至关重要的作用<sup>[35]</sup>。郑坤等<sup>[36]</sup>研究发现,Y 和 Mn 含量关系具有协同性,当合金中 Y 含量降低 (La 和 Y 的原子比小于 1 时),在合金中添加 Mn 不仅能改善合金的可逆吸放氢性能,还能增大合金的储氢容量。对超晶格 La<sub>5.42</sub>Y<sub>18.50</sub>Ni<sub>76.08-x</sub>Mn<sub>x</sub> (x=0, 2, 4, 6) 合金的研究发现,Mn 替代 Ni 的含量的增加可使超晶格 AB<sub>3</sub> 型相增加,合金初始和循环后容量均得到改善<sup>[37]</sup>。适量 Al 元素的添加可进一步提高合金的抗腐蚀能力和循环寿命。

A 侧元素 La 和 Y 元素的原子比小于 1 时,吸氢时的氢致非晶化倾向得到有效抑制,且合金具有明显的吸放氢平台<sup>[38]</sup>。不同的研究均表明,A 侧元素中稀土 La 和 Y 元素的原子比在 1/3~1/2 时,合金具有最好的综合电化学性能<sup>[39]</sup>。在众多的稀土元素中,少量 Nd 或 Sm 替代对合金循环稳定性的改善效果较明显<sup>[40, 41]</sup>。采用 Ce 替代,则可有效提高低温下合金的放电容量<sup>[42]</sup>。



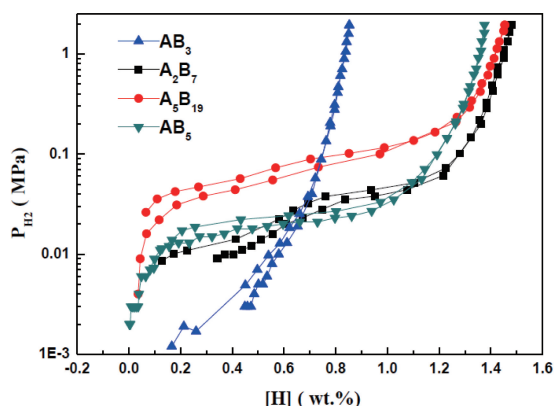


图1 La-Y-Ni-Mn-Al合金在313 K下的吸放氢压力-组成-温度(PCT)曲线<sup>[34]</sup>

Fig. 1 PCT curves of La-Y-Ni-Mn-Al alloys measured at 313 K<sup>[34]</sup>

### 3.2 相结构调控

当超晶格稀土储氢材料中 $[A_2B_4]$ 和数量不同的 $[AB_5]$ 亚单元堆垛时,可形成 $AB_3$ 、 $A_2B_7$ 、 $A_5B_{19}$ 等多种相结构,组成分子式 $AB_x$ 与 $AB_5$ 单元数 $n$ 满足关系式 $x = (5n+4)/(n+2)$ 。由于价电子浓度不同, $[A_2B_4]$ 亚单元又可分为 $C_{14}$ 和 $C_{15}$ 型,导致堆垛形成的各相普遍具有2H型和3R型两种构型。目前认为超晶格结构是通过包晶反应形成的<sup>[43, 44]</sup>,由于不同超晶格结构热力学稳定性和价电子的选择性不同,化学组成和热处理条件是影响其形成和稳定性的主要原因(图2)<sup>[45]</sup>。

对稀土-镁-镍系储氢合金进行特殊的化学成分、制备方法和热处理条件的控制,获得了部分相结构的单相合金,如 $PuNi_3$ 型 $Pr_2MgNi_9$ 合金<sup>[46]</sup>、 $Gd_2Co_7$ 型 $Sm_{1.6}Mg_{0.4}Ni_7$ 合金<sup>[47]</sup>、 $Ce_2Ni_7$ 型 $La_{0.78}Mg_{0.22}Ni_{3.45}$ 合金<sup>[48]</sup>、 $Pr_5Co_{19}$ 型 $La_{0.6}Gd_{0.15}Mg_{0.25}Ni_{3.8}$ 合金<sup>[49]</sup>等等。此外,新型的以 $AB_4$ 型相为主相的合金<sup>[50]</sup>和 $A_7B_{23}$ 型单相合金<sup>[51]</sup>也被制备出来。通常单相合金较含有杂相的合金具有更高的放电容量和更好的循环稳定性。不同相结构对吸放氢性能和电化学性能,如容量、循环稳定性、高倍率放电性能等均产生不同影响。随着B侧元素和A侧元素的化学计量比的增加,合金的容量逐渐减小,循环稳定性和倍率性能逐渐提高。

研究发现,Sm, Gd和Y等元素有助于形成 $A_5B_{19}$ 相,尤其是 $Ce_5Co_{19}$ 型相的形成,Pr和Nd则促进 $La_3RMgNi_{19}$ 合金中 $A_2B_7$ 相的形成<sup>[52]</sup>。不同的化学组成,尤其是低熔点元素Mg含量的变化,将导致相形成的最佳热处理温度发生变化<sup>[53]</sup>。 $(La, Mg)_2Ni_4$ 和 $(La, Mg)Ni_3$ 型相的丰度在1073 K以上逐渐降低;在1123 K以上, $(La, Mg)_2Ni_7$ 型相的丰度开始下降; $(La, Mg)_5Ni_{19}$ 型相在1223 K以上从3R转变为2H<sup>[54]</sup>。Wang等<sup>[55]</sup>制备了具有 $A_5B_{19}$ 型相

的La-Sm-Nd-Mg-Ni-Al合金,发现2H型 $Pr_5Co_{19}$ 相是由3R型 $Ce_5Co_{19}$ 相在更高的温度下转化形成。2H型 $Pr_5Co_{19}$ 相的循环稳定性更好,但是3R型 $Ce_5Co_{19}$ 相的倍率性能更高。此外,铸态合金的相组成、晶粒尺寸和微观形貌对退火过程中的相变动力学也有重要影响。研究发现,对熔体纺丝方法制备的铸态合金,减少其中 $LaNi_5$ 相的含量,更易获得 $A_2B_7$ 型单相合金。同时提高冷却速度可获得更细小的组织结构,有利于超晶格相含量的增加<sup>[56, 57]</sup>。研究还发现,La-Mg-Ni相的成核更容易发生在(0001)平面<sup>[58]</sup>。

对稀土-钇-镍系储氢合金进行结构控制的研究刚刚开始,Zhao等<sup>[59]</sup>研究了铸态 $LaY_2Ni_{10.5}$ 多相合金在不同退火温度下的结构演变,制备了3R- $Gd_2Co_7$ 型和2H- $Ce_2Ni_7$ 型结构的单相合金。研究发现,3R结构在低温下更稳定,2H结构在高温下更稳定。2H相具有较小的 $[A_2B_4]$ 亚单位体积,充放电循环时结构稳定性更高。He等<sup>[60]</sup>采用粉末烧结法分别在1173, 1353和1423 K下制备了单相 $LaY_2Ni_9$ (3R- $PuNi_3$ 相)、 $La_2Y_4Ni_{21}$ (2H- $Ce_2Ni_7$ 相+3R- $Gd_2Co_7$ 相)和 $La_5Y_{10}Ni_{57}$ (2H- $Pr_5Co_{19}$ 相+3R- $Ce_5Co_{19}$ 相)合金。 $La_2Y_4Ni_{21}$ 合金具有最大的储氢容量(1.59%)。 $LaY_2Ni_9$ 、 $La_2Y_4Ni_{21}$ 和 $La_5Y_{10}Ni_{57}$ 合金的最大放电容量逐渐减小,但循环稳定性依次提高。

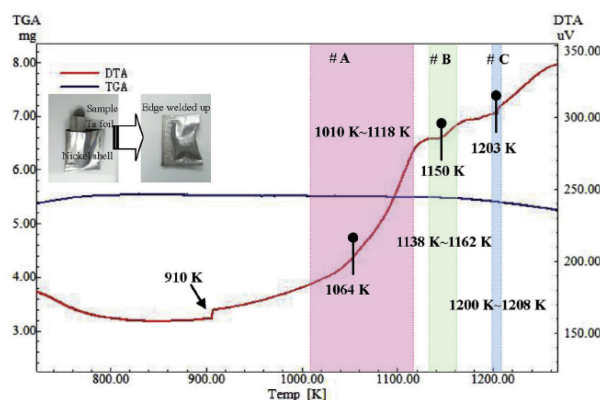


图2 压片混合物的差热分析(DTA)和热重分析(TGA)结果(#A为 $(La, Mg)Ni_3$ 相, #B为 $(La, Mg)_2Ni_7$ 相, #C为 $(La, Mg)_5Ni_{19}$ 相)<sup>[45]</sup>

Fig. 2 Differential thermal analysis (DTA) and thermal gravity analysis (TGA) results of the cold pressing precursor mixture (#A:  $(La, Mg)Ni_3$ , #B:  $(La, Mg)_2Ni_7$ , #C:  $(La, Mg)_5Ni_{19}$ )<sup>[45]</sup>

### 3.3 容量衰减机理

超晶格稀土储氢材料的堆垛结构在吸放氢过程中不稳定,循环寿命较 $LaNi_5$ 型合金差。对吸放氢过程中的结构演变研究表明,合金在初始阶段容量衰减较快,B侧元素和A侧元素的化学计量比越低结构稳定性越

差<sup>[61]</sup>。增加合金中结构更稳定的 $[AB_5]$ 亚单元数量,即 $n_{[AB_5]}/n_{[A_2B_4]}$ 比例越高,合金的结构稳定性越好<sup>[62]</sup>。对 3 种典型的 La-Mg-Ni 基合金  $La_2MgNi_9$ 、 $La_3MgNi_{14}$  和  $La_4MgNi_{19}$  的研究发现,三者氢化后都发生了氢致非晶化和歧化。各相结构稳定性顺序如下: $LaNi_5 > (La, Mg)_5Ni_{19} > (La, Mg)_2Ni_7 > (La, Mg)Ni_3 > (La, Mg)Ni_2$ <sup>[63]</sup>。

Fang 等<sup>[64]</sup>对  $AB_3$  型材料的研究表明,当氢化的 $[A_2B_4]$ 和 $[AB_5]$ 亚单元体积分别同时控制在  $89.2 \text{ \AA}^3$  和  $88.3 \text{ \AA}^3$  以下时,氢可以完全脱附,即合金的吸放氢可逆性好(如图 3)。在吸氢/充电过程中体积较大的 $[A_2B_4]$ 亚单元较 $[AB_5]$ 亚单元先吸氢,在放氢/放电过程中 $[A_2B_4]$ 亚单元放氢更慢,使得在氢吸收/脱附过程中在 $[A_2B_4]$ 和 $[AB_5]$ 界面上产生大量微应变,结构失稳。因此,调整两个亚单元晶胞体积大小,是克服结构不稳定性问题的关键。Liu 等<sup>[65]</sup>采用具有较小原子半径的 Gd 替代  $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5}$  合金中的 La,使得 $[A_2B_4]$ 和 $[AB_5]$ 的亚晶格体积几乎相同,在吸放氢过程中  $La_{0.6}Gd_{0.15}Mg_{0.25}Ni_{3.5}$  合金的 $[A_2B_4]$ 和 $[AB_5]$ 亚单元之间的体积差仅为  $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5}$  合金的一半,经过 100 周循环后保持了较好的晶体结构。

稀土储氢材料主要应用于镍氢二次电池,以 KOH 和 NaOH 为主的电解液为强碱性,电极材料主要组成元素稀土、Mn、Al 等均易发生腐蚀溶解和氧化,这也是电极材料循环寿命差的另一个主要原因。研究表明,电极材料在碱性电解液中活化后,体相合金到最外层依次为 50 nm 左右的氧化缓冲层、100 nm 左右的富镍氧化层、沉积的针状稀土氧化物<sup>[66]</sup>。超晶格稀土储氢材料中的 Mg、Y 元素较其他元素更易腐蚀氧化,充放电过程中表面元素的分布状态更加复杂。

Monnier 等<sup>[67]</sup>发现稀土-镁-镍系储氢材料在碱性电解液中经过充放电循环后 Ni 和 Mg 结合成伪二元氢氧化物  $Mg_{1-x}Ni_x(OH)_2$ ,而 La 则腐蚀成纳米多孔的针状  $La(OH)_3$ 。稀土-镁-镍系储氢材料的失效过程分为以下步骤:粉化,镁的氧化,镁和镧、铝等的氧化,更深层的氧化和钝化<sup>[68]</sup>。当合金中含有 Al 时会形成惰性的氧化铝薄膜,可减缓合金的进一步氧化腐蚀。虽然富镁相更容易腐蚀,但是对  $La_2MgNi_9$ 、 $La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_7$  和  $La_4MgNi_{19}$  循环稳定性的研究结果表明,镁含量最高的  $La_2MgNi_9$  合金尽管抗腐蚀性较差,但其韧性更好,具有更好的抗粉化能力,因此腐蚀程度最小<sup>[69]</sup>。对几种稀土储氢合金在碱性电解液中浸泡后的氧含量及物相分析表明,Y、Ce、Nd 替代后的合金腐蚀产物主要为  $Y(OH)_3$ 、 $CeO_2$  和  $Nd(OH)_3$ ,均可不同程度地提高合金本征的耐腐蚀性,其中 Y 元素替代的效果最为显著<sup>[70]</sup>。电负性( $\chi$ )是

表征元素耐腐蚀性的一个重要参数, $\chi$  值较大的元素具有较好的耐腐蚀性。Y 元素电负性值  $\chi_Y$  为 1.22,大于 La 元素的 1.10,在增强合金耐蚀性方面起着至关重要的作用,从而使合金具有良好的循环寿命<sup>[71]</sup>。

稀土-钪-镍系储氢材料在吸氢后沿  $c$  轴方向的膨胀率较大,导致合金粉化明显<sup>[72]</sup>。研究表明,采用淬火冷却得到的材料比退火方法制备的材料更容易粉化,因为 Y 与  $O_2$  和  $H_2O$  的反应活性较其他稀土元素更高,所以淬火合金表面 Y 的氧化物含量是退火合金的 2 倍以上,合金的循环寿命更差<sup>[73]</sup>。虽然添加 Al 可以在合金表面形成钝化膜提高稀土-钪-镍系储氢材料的循环寿命,但研究发现,Al 不能有效抑制合金的粉化,随着 Al 含量的增加,合金的循环稳定性先增加后降低<sup>[74]</sup>。可见,减少稀土-钪-镍系储氢材料的粉化是提高其循环稳定性的关键。

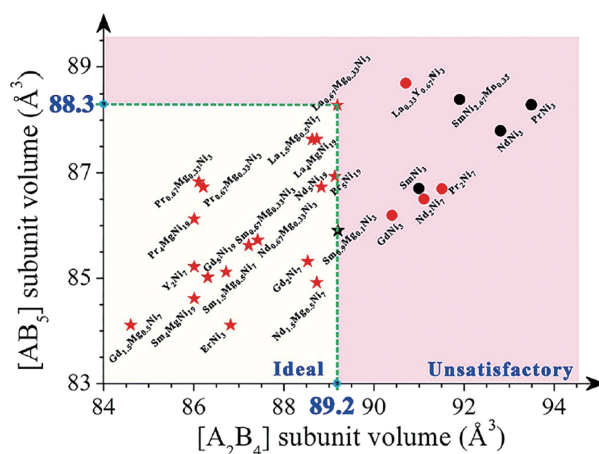


图 3  $AB_3$ 、 $A_2B_7$  和  $A_5B_{19}$  型合金的 $[A_2B_4]$ 和 $[AB_5]$ 亚单元体积汇总,星号表示吸放氢可逆性较好,圆圈表示可逆性较差<sup>[64]</sup>

Fig. 3 Summarization of  $[A_2B_4]$  and  $[AB_5]$  subunit volumes for a series of  $AB_3$ ,  $A_2B_7$ , and  $A_5B_{19}$ -type intermetallics, the stars represent superior de-/hydrogenation reversibility, while the circles do poor reversibility<sup>[64]</sup>

## 4 结 语

稀土储氢材料自 1968 年被发现至今,经过 50 多年的研究,在体系发展、成分优化、结构调控和表面改性等方面都取得了较大的进展,材料性能逐年提高。目前已发展了以 La、Ce 为主要稀土元素的稀土储氢材料,并拓展了材料在储氢和镍氢二次电池产业的应用,对我国稀土资源的综合利用具有重大的战略意义。在稀土储氢材料今后的开发和应用研究中,应重点关注以下问题:

首先,如何在保持高容量的前提下,提高稀土储氢材料的电化学循环寿命,拓宽使用温度范围,满足大电流充放电需求,是面向镍氢二次电池的应用研究中亟待

解决的关键问题。同时, 开发兼具高容量和高放氢平台的材料并制成储氢装置, 用于风能的跨季度储存、太阳能热发电的储热及燃料电池的氢源, 是下一阶段稀土储氢材料的又一应用开发重点。

其次, 稀土储氢材料尤其是超晶格型材料结构复杂, 组成元素种类不同, 成分繁多, 对化学成分和热处理条件对相结构形成和转变的机制影响仍没有统一的认识, 单纯依靠实验测定和基于经验的合金设计开发难度较大, 亟需借助计算与实验相结合的手段, 弄清替代元素、亚单元堆垛等因素对材料物相结构、电子结构和储氢能力的影响, 通过热力学计算预测物相关系和相结构稳定性, 助力设计高性能的稀土储氢材料, 为发展可精确控制合金化学组成和物相结构的制备技术提供理论依据。

再次, 对稀土储氢材料失效机制的研究还很匮乏, 明确合金中各元素对相组织结构在吸放氢过程的膨胀/收缩和材料表面在电化学循环过程中氧化腐蚀的影响, 是改善合金循环稳定性的关键。亟需借助新型的在线分析方法研究循环过程中相结构和表面组成的演变规律, 阐明上述机制。

最后,  $\text{LaNi}_5$  和超晶格稀土储氢材料的容量仍较低, B 侧元素中主要元素 Ni 价格偏高, 且近年来价格波动较大, 严重影响了稀土储氢材料的市场竞争力。未来应开发具有实用价值、容量更高的镍基或非镍基稀土储氢材料体系。近些年已经开展了一些相关的研究, 如对  $\text{YNi}_2$  基<sup>[75]</sup>和  $\text{YFe}_2$  基<sup>[76, 77]</sup>储氢材料的优化和性能改进。这些探索性的研究作为稀土储氢材料的进一步发展奠定了基础。

## 参考文献 References

- [1] 陈云贵, 周万海, 朱丁. 金属功能材料[J], 2017, 24(1): 1-24.  
CHEN Y G, ZHOU W H, ZHU D. Metallic Functional Materials[J], 2017, 24(1): 1-24.
- [2] LIANG F, LIN J, CHENG Y, *et al.* Science China Technological Sciences[J], 2018, 61(9): 1309-1318.
- [3] 李媛, 张璐, 韩树民. 燕山大学学报[J], 2020, 44(3): 323-330.  
LI Y, ZHANG L, HAN S M. Journal of Yanshan University[J], 2020, 44(3): 323-330.
- [4] LIU W, WEBB C J, GRAY E M A. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2016, 41(5): 3485-3507.
- [5] JOUBERT J M, PAUL-BONCOUR V, CUEVAS F, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 862: 158163.
- [6] PANWAR K, SRIVASTAVA S. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(57): 30208-30217.
- [7] TAN C, OUYANG L Z, CHEN M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 829: 154530.
- [8] YANG C C, WANG C C, LI M M, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2016, 5(3): 1145-1152.
- [9] CHAO D L, CHEN Y G, ZHU C R, *et al.* Journal of Rare Earths[J], 2012, 30(4): 361-366.
- [10] WANG C C, ZHOU Y T, YANG C C, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2018, 352: 325-332.
- [11] JIANG W B, TAN C, HUANG J L, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2021, 493: 229725.
- [12] WANG C C, ZHOU Y T, YANG C C, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2018, 398: 42-48.
- [13] KADIR K, SAKAI T, UEHARA I. Journal of Alloys and Compounds[J], 1997, 257: 115-121.
- [14] KADIR K, SAKAI T, UEHARA I. Journal of Alloys and Compounds[J], 2000, 302(1-2): 112-117.
- [15] KOHNO K T, YOSHIDA H, KAWASHIMA F, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2000, 311(2): L5-L7.
- [16] KADIR K, SAKAI T, UEHARA I. Journal of Alloys and Compounds[J], 1999, 287(1-2): 264-270.
- [17] 徐津, 闫慧忠, 王利, 等. 稀土[J], 2020, 41(5): 114-122.  
XU J, YAN H Z, WANG L, *et al.* Chinese Rare Earths[J], 2020, 41(5): 114-122.
- [18] ZHANG H W, ZHENG X Y, TIAN X, *et al.* Progress in Natural Science: Materials International[J], 2017, 27: 50-57.
- [19] ZHANG L, DING Y Q, ZHAO Y M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2016, 41(3): 1791-1800.
- [20] LI P, HOU Z H, YANG T, *et al.* Journal of Rare Earths[J], 2012, 30(7): 696-704.
- [21] GAO Z J, ZHANG B, LUO Y C, *et al.* Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers[J], 2018, 89: 183-190.
- [22] LIU J J, CHENG H H, HAN S M, *et al.* Energy[J], 2021, 192: 116617.
- [23] LV W, YUAN J G, ZHANG B, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 730: 360-368.
- [24] DONG Z W, MA L Q, WU Y M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2011, 36(4): 3016-3021.
- [25] YARTYS V, DENYS R. Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 645: S412-S418.
- [26] DENYS R V, YARTYS V A. Journal of Alloys and Compounds[J], 2011, 509(S2): S540-S548.
- [27] 高志杰, 康龙, 罗永春. 高等学校化学学报[J], 2012, 33(9): 2035-2042.  
GAO Z J, KANG L, LUO Y C. Chemical Journal of Chinese Universities[J], 2012, 33(9): 2035-2042.
- [28] WANG B P, WANG Y Y, XUE T, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(72): 35653-35661.
- [29] WEI F S, CAI X, ZHANG Y, *et al.* International Journal of Electrochemical Science[J], 2017, 12: 429-439.
- [30] SHIGEKAZU Y, JUN I, TAKUYA K, *et al.* International Journal of Electrochemical Science[J], 2017, 42: 11574-11583.
- [31] NOWAK M, BALCERZAK M, JURCZYK M. Metals[J], 2020, 10: 578.
- [32] XU G C, HAN S M, HAO J S, *et al.* Journal of Rare Earths[J], 2009, 27(2): 250-254.



- [33] BELGACEM Y B, KHALDI C, BOUSSAMI S, *et al.* Journal of Solid State Electrochemistry[J], 2014, 18(7): 2019–2026.
- [34] YAN H Z, XIONG W, WANG L, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2017, 42(2): 2257–2264.
- [35] XIONG W, YAN H Z, WANG L, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2017, 42(24): 10131–10141.
- [36] 郑坤, 杨倩, 杨洋, 等. 金属功能材料[J], 2020, 27(1): 16–23.  
ZHENG K, YANG Q, YANG Y, *et al.* Metallic Functional Materials [J], 2020, 27(1): 16–23.
- [37] SHI Y, LENG H Y, WEI L, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2019, 296: 18–26.
- [38] 赵磊, 罗永春, 邓安强, 等. 高等学校化学学报[J], 2018, 39(9): 145–154.  
ZHAO L, LUO Y C, DENG A Q, *et al.* Chemical Journal of Chinese Universities[J], 2018, 39(9): 145–154.
- [39] LIU Y R, YUAN H P, GUO M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(39): 22064–22073.
- [40] 姜婉婷, 罗永春, 赵磊, 等. 无机化学学报[J], 2018, 34(10): 1817–1825.  
JIANG W T, LUO Y C, ZHAO L, *et al.* Chinese Journal of Inorganic Chemistry[J], 2018, 34(10): 1817–1825.
- [41] GUO M, YUAN H P, LIU Y R, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(10): 7432–7441.
- [42] ZHOU S J, ZHANG X, WANG L, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(5): 3414–3424.
- [43] WAN C B, DENYS R V, YARTYS V A. Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 670: 210–216.
- [44] LIU J J, LI Y, HAN D, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2015, 300: 77–86.
- [45] LIU J J, HAN S M, LI Y, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2016, 41(44): 20261–20275.
- [46] LU Z, DU W K, HAN S M, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2015, 173: 200–208.
- [47] ZHANG L, DING Y Q, LI Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2016, 4(24): 9419–9429.
- [48] ZHANG L, LI Y, ZHAO X, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2015, 3(26): 13679–13690.
- [49] ZHAO Y, LIU X, ZHANG S, *et al.* Intermetallics [J], 2020, 124: 106852.
- [50] WANG W, GUO W, LIU X, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2020, 445: 227273.
- [51] LI Y M, LIU Z C, ZHANG G F, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2019, 441: 126667.
- [52] XUE C J, ZHANG L, FAN Y P, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2017, 42(9): 6051–6064.
- [53] VOLODIN A A, WAN C B, DENYS R V, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2016, 41(23): 9954–9967.
- [54] WAN C B, DENYS R V, YARTYS V A. Progress in Natural Science: Materials International[J], 2021, 32(5): 698–704.
- [55] WANG W F, QIN R Y, WU R X, *et al.* Journal of Power Sources [J], 2020, 465: 228236.
- [56] LI Y M, LIU Z C, ZHANG G F, *et al.* Journal of Rare Earths[J], 2019, 37: 1305–1311.
- [57] LI Y M, AN X H, LIU Z C, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(55): 29344–29355.
- [58] LI Y M, LIU Z C, ZHANG G F, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 834: 154282.
- [59] ZHAO S Q, WANG H, HU R Z, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 868: 159254.
- [60] HE X Y, XIONG W, WANG L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 921: 166064.
- [61] LI Y M, ZHANG H W, ZHANG Y H, *et al.* Rare Metals[J], 2017, 36(2): 101–107.
- [62] ZHANG Q A, CHEN Z L, LI Y T, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2015, 119(9): 4719–4727.
- [63] LI Y M, DUAN B Y, LIU Z C, *et al.* Acta Metallurgica Sinica[J], 2018, 31: 897–909.
- [64] FANG F, CHEN Z L, WU D Y, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2019, 427: 145–153.
- [65] LIU J J, CHEN X Y, XU J, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2021, 418(3): 129395.
- [66] YOUNG K, CHAO B, LIU Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2014, 606: 97–104.
- [67] MONNIER J, CHEN H, JOIRET S, *et al.* Journal of Power Sources [J], 2014, 266: 162–169.
- [68] LIU Y F, PAN H G, GAO M X, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2008, 33(1): 124–133.
- [69] LI Y M, ZHANG Y H, REN H P. Acta Metallurgica Sinica [J], 2018, 31: 723–734.
- [70] 邢磊, 李一鸣, 金自力, 等. 内蒙古科技大学学报[J], 2017, 36(2): 115–119.  
XING L, LI Y M, JIN Z L, *et al.* Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology[J], 2017, 36(2): 115–119.
- [71] GAO Z J, YANG Z N, LI Y T, *et al.* Dalton Transactions[J], 2018, 47(46): 16453–16460.
- [72] BEATRIZ P, SUZANNE J, VINCENT V, *et al.* ChemElectronChem [J], 2015, 2: 1321–1330.
- [73] XIONG W, YAN H Z, WANG L, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2017, 42(22): 15319–15327.
- [74] WANG L, ZHANG X, ZHOU S J, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2020, 45(33): 16677–16689.
- [75] SHEN H, PAUL-BONCOUR V, LATROCHE M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 888: 161375.
- [76] LI Z M, HUI W, OUYANG L Z, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 689: 843–848.
- [77] LI Z M, HUI W, OUYANG L Z, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 787: 158–164.