

汽车电池用 La-Mg-Ni 基储氢合金的元素替代及电化学性能^①

王飞¹, 李丽君², 梅琼珍¹, 李振坤³

(1.重庆科创职业学院,重庆 402160; 2.重庆理工大学,重庆 400054; 3.重庆大学,重庆 400044)

摘要: 采用感应熔炼方法制备了 $\text{La}_{0.7}\text{R}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.15}$ ($\text{R}=\text{La}/\text{Nd}/\text{Sm}$) 储氢合金,研究了稀土元素 Nd/Sm 替代 La 对储氢合金相结构和电化学性能的影响。结果表明,采用 Nd 或 Sm 替代 La 时,储氢合金物相组成未发生改变,仍由 LaNi_5 、 $(\text{LaMg})_2\text{Ni}_7$ 和 $(\text{LaMg})_5\text{Ni}_{19}$ 相组成,但储氢合金中 LaNi_5 相和 $(\text{LaMg})_5\text{Ni}_{19}$ 相丰度会增加、 $(\text{LaMg})_2\text{Ni}_7$ 相丰度减小。R 为 La、Nd 和 Sm 时储氢合金的最大放电比容量均在第 2 次充放电循环时获得,分别为 377 mAh/g、382 mAh/g 和 376 mAh/g;采用 Nd 或 Sm 替代 La,储氢合金高倍率放电性能、24 h 荷电保持率和充放电循环 100 次时的容量保持率都不同程度地增加,且 R 为 Nd 时储氢合金的相应值最大。采用 Nd 或 Sm 替代 La 会使得储氢合金的交换电流密度、氢扩散系数增加,储氢合金电极的高倍率放电性能与交换电流密度和氢扩散系数变化趋势一致,表明储氢合金电极的高倍率放电性能由交换电流密度和氢扩散系数共同决定。

关键词: 储氢合金; 稀土掺杂; La; Nd; Sm; 元素替代; 相结构; 电化学性能; 汽车电池; La-Mg-Ni

中图分类号: U465;TG139.7

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.017

文章编号: 0253-6099(2024)04-0090-05

Element Substitution and Electrochemical Performance of La-Mg-Ni Based Hydrogen Storage Alloys for Automotive Batteries

WANG Fei¹, LI Lijun², MEI Qiongzhen¹, LI Zhenkun³

(1. Chongqing Creation Vocational College, Chongqing 402160, China; 2. Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China; 3. Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: A kind of hydrogen storage alloy of $\text{La}_{0.7}\text{R}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.15}$ ($\text{R}=\text{La}/\text{Nd}/\text{Sm}$) was synthesized with induction melting method, and the effect of La substituted with rare earth element Nd/Sm on the phase structure, microstructure, and electrochemical performance of the hydrogen storage alloy was explored. The results show that the substitution of Nd or Sm for La doesn't change the phase composition of the hydrogen storage alloy, which is still composed of LaNi_5 , $(\text{LaMg})_2\text{Ni}_7$, and $(\text{LaMg})_5\text{Ni}_{19}$ phases, but leads to higher abundance of LaNi_5 and $(\text{LaMg})_5\text{Ni}_{19}$ phases, and lower abundance of $(\text{LaMg})_2\text{Ni}_7$ phase in the hydrogen storage alloy. The hydrogen storage alloy, with La, Nd and Sm as R, deliver the maximum discharge capacities of 377 mAh/g, 382 mAh/g and 376 mAh/g, respectively, after the second charge-discharge cycle. With La substituted with Nd or Sm, the hydrogen storage alloy has its high-rate discharge capacity, the charge retention rate after 24 hours, and capacity retention rate after 100 cycles all improved to some extent, among which the hydrogen storage alloy with Nd as R is the best in all corresponding performance. Moreover, the substitution of La with Nd or Sm can make the hydrogen storage alloy with higher exchange current density and higher coefficient of hydrogen diffusion. Its high-rate discharge performance, exchange current density and hydrogen diffusion coefficient are all in the same trend, indicating that high-rate discharge performance of the hydrogen storage depends on both exchange current density and hydrogen diffusion coefficient.

Key words: hydrogen storage alloy; substitution of rare earth element; La; Nd; Sm; elemental substitution; phase structure; electrochemical performance; automotive battery; La-Mg-Ni

① 收稿日期: 2024-03-04

基金项目: 重庆市教委科技技术研究项目(KJQN202005404)

作者简介: 王飞(1979—),男,河北张家口人,硕士,副教授,主要研究方向为汽车电池。E-mail: flyking79@sina.com

La-Mg-Ni基储氢合金具有成本低、容量高、易活化等特性,在汽车电池用金属氢化物-镍(MH-Ni)电池负极材料领域受到广泛关注^[1]。目前,La-Mg-Ni基储氢合金的研究热点主要集中在A/B侧元素替代^[2-3]、制备工艺(球磨法^[4]、快速凝固法^[5-6])、热处理(退火、冷却方式)等方面。此外,采用La、Ce、Pr等稀土元素替代A侧La元素来降低储氢合金生产成本以及改善储氢性能^[7-9]的研究也有相关报道,并已证实添加稀土元素有助于改善储氢合金的电化学性能。而采用Nd、Sm元素部分替代La-Mg-Ni基储氢合金中Ni元素及其对相结构和电化学性能的影响规律方面的研究报道较少,具体作用机理也不清楚。本文选取稀土元素Nd、Sm为替代元素,对比分析了Nd/Sm部分替代La对La-Mg-Ni基无钴储氢合金相结构与电化学性能的影响,研究结果有助于开发出价格低廉、节能环保和电化学性能良好的汽车电池负极用La-Mg-Ni基储氢合金,并推动其在新能源汽车等领域的工业应用。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料

实验原料包括金属La、Nd、Sm、Mg、Ni和Al(纯度均高于99.2%),按照元素化学计量比在Nabertherm TOP16R/C440型真空感应炉中进行熔炼,并采用水冷铜模进行浇铸,得到 $\text{La}_{0.7}\text{R}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.15}$ (R=La/Nd/Sm,下同)储氢合金铸锭,其中易烧损的Mg元素过量15%。在SAFtherm 1200℃真空气氛箱式电阻炉中对储氢合金铸锭进行910℃、保温12h的退火热处理,到温后随炉冷却至室温。采用ThermoFisher iCAP 6300型电感耦合等离子发射光谱仪测试退火态储氢合金的化学成分,直至退火态储氢合金的化学成分与设计成分相符。储氢合金电极和三电极测试系统制备所需原料^[10]包括羟基镍粉(99.4%,0.074 mm)、烧结合态 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 、镍条、隔膜等。

1.2 储氢合金电极制备

将退火态储氢合金进行机械破碎、研磨并过400目(0.038 mm)筛得到储氢合金粉末,在RC-FA-1004E型电子天平上按羟基镍粉/储氢合金粉质量比1:5称量并混合均匀,采用YKQ7-DY-30型电动粉末压片机在压力13 MPa、保压时间60 s条件下进行压片处理,制备得到直径1 cm、厚度1 mm的储氢合金电极片。

1.3 测试与表征

采用帕纳科panalytical多功能粉末X射线衍射仪分析储氢合金的物相组成;采用日立S-4800型扫描电子显微镜及附带能谱仪观察储氢合金的显微形貌和分

析微区成分。在CBA IV PRO型电池测试仪上测试储氢合金电极的电化学性能^[11],测试前先采用点焊方法将储氢合金电极片与镍条进行焊接形成负极,并与烧结合态 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 和 Hg/HgO (电解液为6 mol/L KOH溶液)组成三电极体系^[12],分别进行活化性能、高倍率放电性能、自放电性能、容量保持率、线性极化曲线、电化学阻抗谱和恒电位阶跃曲线测试。

2 结果与分析

2.1 相结构

图1为 $\text{La}_{0.7}\text{R}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.15}$ 储氢合金的X射线衍射图谱,表1列出了对应储氢合金的相丰度和晶格参数统计结果。对比分析可知,当R为La时,储氢合金主要由CaCu₅型结构的LaNi₅相、Ce₂Ni₇型结构的(LaMg)₂Ni₇相、Pr₅Co₁₉型和Ce₅Co₁₉型结构的(LaMg)₅Ni₁₉相组成,对应的丰度分别为4%、76%、6%和14%;当R为Nd或Sm时,储氢合金物相组成并未发生改变,但对应相的晶格常数和相丰度都发生了改变,具体表现在:相较La时储氢合金中LaNi₅相和(LaMg)₅Ni₁₉相丰度增加、(LaMg)₂Ni₇相丰度减小,晶胞体积有所减小,这主要是La的原子半径相对Nd/Sm更

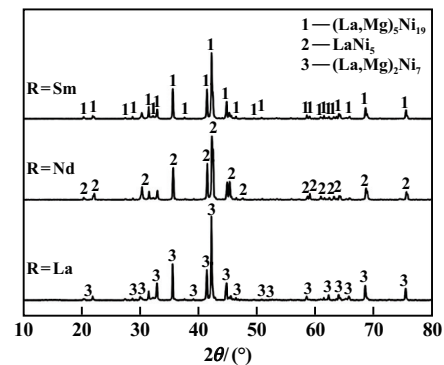


图1 $\text{La}_{0.7}\text{R}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.15}$ 储氢合金的X射线衍射图谱

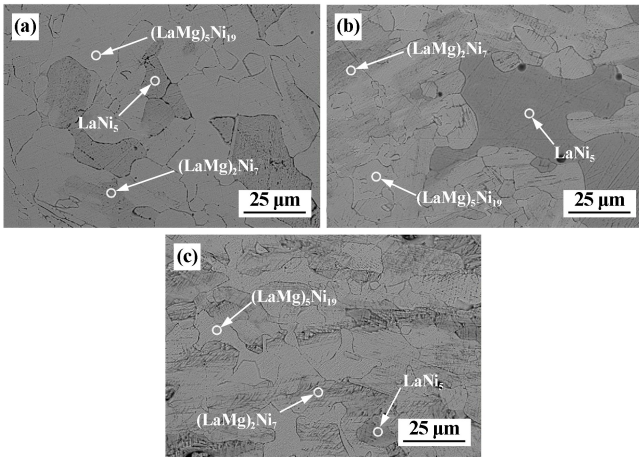
表1 $\text{La}_{0.7}\text{R}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.15}$ 储氢合金的相丰度和晶格参数统计结果

R	相结构	相组成	晶格参数		相丰度/%
			a/nm	c/nm	
La	CaCu ₅	LaNi ₅	0.504 9	0.402 6	4
	Ce ₂ Ni ₇	(LaMg) ₂ Ni ₇	0.505 2	2.432 8	76
	Pr ₅ Co ₁₉	(LaMg) ₅ Ni ₁₉	0.505 8	3.237 3	6
	Ce ₅ Co ₁₉	(LaMg) ₅ Ni ₁₉	0.505 5	4.855 8	14
Nd	CaCu ₅	LaNi ₅	0.504 3	0.401 7	43
	Ce ₂ Ni ₇	(LaMg) ₂ Ni ₇	0.505 1	2.434 2	32
	Pr ₅ Co ₁₉	(LaMg) ₅ Ni ₁₉	0.504 6	3.246 9	4
	Ce ₅ Co ₁₉	(LaMg) ₅ Ni ₁₉	0.504 5	4.851 4	21
Sm	CaCu ₅	LaNi ₅	0.504 3	0.404 3	28
	Ce ₂ Ni ₇	(LaMg) ₂ Ni ₇	0.505 5	2.433 6	35
	Pr ₅ Co ₁₉	(LaMg) ₅ Ni ₁₉	0.505 2	3.241 7	9
	Ce ₅ Co ₁₉	(LaMg) ₅ Ni ₁₉	0.504 6	4.857 1	38

大,被 Nd/Sm 替代后储氢合金的晶胞体积减小,相应造成衍射峰角度向大角度偏移^[13-14]。

2.2 显微形貌

$\text{La}_{0.7}\text{R}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.15}$ 储氢合金的显微形貌和圆框所示区域的能谱分析结果分别见图 2 和表 2。对比分析可知,当 R 为 La、Nd 和 Sm 时储氢合金的显微形貌中都出现了 3 种不同颜色的组织,分别对应图 1 中的 3 种相;结合图 1 与表 2 可知,图 2 中黑灰色区域为 LaNi_5 相、灰白色区域为 $(\text{LaMg})_2\text{Ni}_7$ 相、白色区域为 $(\text{LaMg})_5\text{Ni}_{19}$ 相。此外,R 为 La、Nd 和 Sm 时储氢合金中的 3 种相都含有 Al、Mg、Ni 和 La 元素,且 CaCu_5 型结构的 LaNi_5 相中 Mg 元素相对较少、Al 元素相对较多;R 为 Nd 时储氢合金中的 3 种相都含有 Nd 元素;R 为 Sm 时储氢合金中的 3 种相都含有 Sm 元素。



(a) R=La; (b) R=Nd; (c) R=Sm

图 2 $\text{La}_{0.7}\text{R}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.15}$ 储氢合金的显微形貌

表 2 $\text{La}_{0.7}\text{R}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.15}$ 储氢合金的微区能谱分析

R	相组成	元素原子分数/%					
		Al	Mg	Ni	La	Nd	Sm
La	LaNi_5	3.66	0.14	79.44	16.76	—	—
	$(\text{LaMg})_2\text{Ni}_7$	1.15	4.18	76.74	17.93	—	—
	$(\text{LaMg})_5\text{Ni}_{19}$	1.46	3.63	78.48	16.43	—	—
Nd	LaNi_5	2.84	0.79	81.80	13.44	1.13	—
	$(\text{LaMg})_2\text{Ni}_7$	1.02	1.30	76.53	19.56	1.59	—
	$(\text{LaMg})_5\text{Ni}_{19}$	1.03	0.15	78.44	18.34	2.01	—
Sm	LaNi_5	3.09	0.21	80.42	15.10	—	1.18
	$(\text{LaMg})_2\text{Ni}_7$	1.64	1.79	76.06	19.59	—	0.92
	$(\text{LaMg})_5\text{Ni}_{19}$	1.54	1.96	78.90	16.58	—	1.02

2.3 电化学性能

图 3 为 $\text{La}_{0.7}\text{R}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.15}$ 储氢合金的室温活化曲线,充放电电流密度为 72 mA/g 。可见,在前 10 个循环周期内,随着充放电循环次数增加,储氢合金放电比容量先增加后减小,R 为 La、Nd 和 Sm 时储氢合

金的最大放电比容量都在第 2 次充放电循环时获得,分别为 377 mAh/g 、 382 mAh/g 和 376 mAh/g 。由此可见, $\text{La}_{0.7}\text{R}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.15}$ 储氢合金都具有良好的活化性能,这主要与储氢合金的自身相结构有关^[15],即都含有 CaCu_5 型结构的 LaNi_5 相、 Ce_2Ni_7 型结构的 $(\text{LaMg})_2\text{Ni}_7$ 相、 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型和 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结构的 $(\text{LaMg})_5\text{Ni}_{19}$ 相,有助于抑制充放电过程中储氢合金的应变和晶格变形,且在吸放氢过程中可以为氢原子提供扩散通道^[16]。整体而言,在相同充放电循环次数下,R 为 Nd 的储氢合金的放电比容量最大,其次是 R 为 La 的储氢合金,再次是 R 为 Sm 的储氢合金。

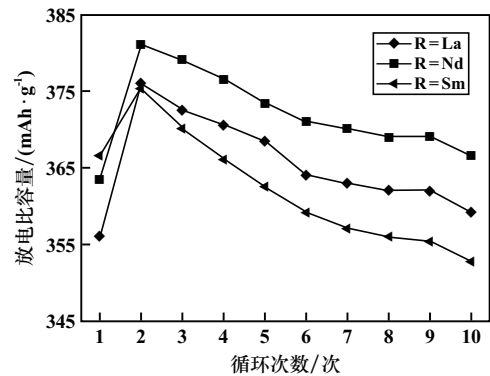


图 3 $\text{La}_{0.7}\text{R}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.15}$ 储氢合金的室温活化曲线

图 4 为 $\text{La}_{0.7}\text{R}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.15}$ 储氢合金的高倍率放电性能。可见,放电电流密度从 100 mA/g 增至 1800 mA/g ,R 为 La、Nd 和 Sm 的储氢合金高倍率放电性能(HRD)都呈现逐渐减小的趋势,在相同放电电流密度下,R 为 Nd 的储氢合金 HRD 最大,其次是 R 为 Sm 的储氢合金,再次是 R 为 La 的储氢合金。可见,采用 Nd 或 Sm 替代 La,都有助于提升储氢合金的高倍率放电性能,且 Nd 替代 La 的效果要优于 Sm,这主要是 Nd 或 Sm 替代的储氢合金中 CaCu_5 型结构的 LaNi_5 相丰度相对较高,而 LaNi_5 相较其他相能更好地提高储氢合金倍率放电性能^[17]。

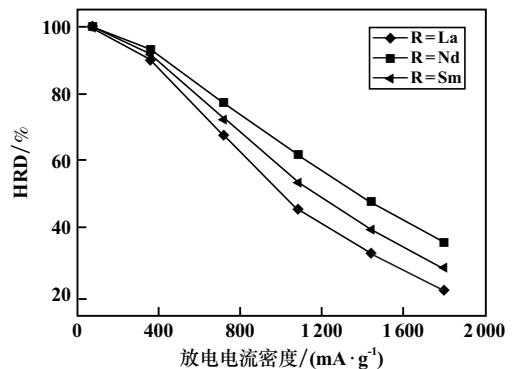


图 4 $\text{La}_{0.7}\text{R}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.15}$ 储氢合金的高倍率放电性能

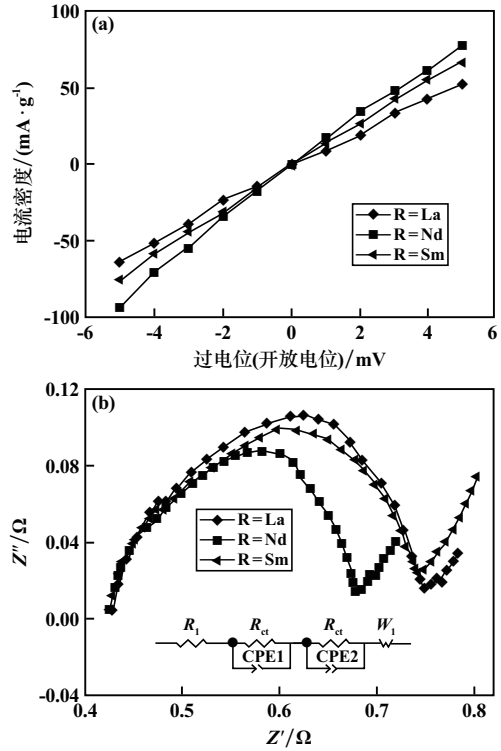
La_{0.7}R_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.35}Al_{0.15} 储氢合金在室温下 24 h 荷电保持率(CR)和充放电循环 100 次时的容量保持率(S₁₀₀)见表 3。由表 3 可见,采用 Nd 或 Sm 替代 La,储氢合金的 CR 和 S₁₀₀ 都不同程度地增加,且 R 为 Nd 的储氢合金 CR 和 S₁₀₀ 最大。La_{0.7}R_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.35}Al_{0.15} 储氢合金的自放电性能和循环稳定性的变化主要与储氢合金中相组成及其含量有关^[18],由储氢合金中不同类型相与耐电化学腐蚀的对应关系可知,CaCu₅ 型结构的 LaNi₅ 相抗腐蚀和粉化能力高于 Pr₅Co₁₉ 型和 Ce₅Co₁₉ 型结构的 (LaMg)₅Ni₁₉ 相,且都高于 Ce₂Ni₇ 型结构的 (LaMg)₂Ni₇ 相^[19],Nd 或 Sm 替代 La 后,储氢合金中 LaNi₅ 相和 (LaMg)₅Ni₁₉ 相丰度增加,会不同程度提高储氢合金的自放电性能和循环稳定性^[20],且 R 为 Nd 的储氢合金中 LaNi₅ 相和 (LaMg)₅Ni₁₉ 相丰度较高、(LaMg)₂Ni₇ 相丰度低,具有极佳的自放电性能和循环稳定性。

表 3 La_{0.7}R_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.35}Al_{0.15} 储氢合金的荷电保持率和容量保持率

R	室温下 24 h 荷电保持率/%	充放电循环 100 次后的容量保持率/%
La	93.5	81.4
Nd	97.5	85.8
Sm	95.6	83.7

图 5 为 La_{0.7}R_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.35}Al_{0.15} 储氢合金的线性极化曲线和电化学阻抗谱,测试温度为 25 ℃,相应的动力学参数拟合结果见表 4。从表 4 可知,R 为 La、Nd、Sm 时,储氢合金的交换电流密度分别为 299.55 mA/g、435.66 mA/g、365.63 mA/g,可见,采用 Nd 或 Sm 替代 La 会使储氢合金的交换电流密度增加,且 R 为 Nd 时交换电流密度更大;R 为 La、Nd、Sm 时,储氢合金电荷转移阻抗分别为 272.67 mΩ、221.49 mΩ 和 261.87 mΩ,即采用 Nd 或 Sm 替代 La 会使储氢合金的电荷转移电阻减小,且 R 为 Nd 时电荷转移电阻更小。整体而言,采用 Nd 或 Sm 替代 La 能改变储氢合金的相结构,从而改善储氢合金电极表面的电荷转移速率^[21],使储氢合金电极的电荷转移电阻减小、交换电流密度增大。

图 6 为 La_{0.7}R_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.35}Al_{0.15} 储氢合金电极的时间-电流半对数曲线,测试温度为 25 ℃,曲线拟合得到的氢扩散系数 D₀ 计算结果亦列于表 4。在放电初期,储氢合金电极的电流会随着时间延长迅速降低;放电时间 2 500 s 时曲线拟合得到 R 为 La、Nd、Sm 时储氢合金电极的氢扩散系数 D₀ 分别为 1.23 × 10⁻¹⁰、



(a) 线性极化曲线; (b) 电化学阻抗谱

图 5 La_{0.7}R_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.35}Al_{0.15} 储氢合金的线性极化曲线和电化学阻抗谱

表 4 La_{0.7}R_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.35}Al_{0.15} 储氢合金的动力学参数

R	交换电流密度 I ₀ /(mA·g ⁻¹)	电荷转移阻抗 R _{ct} /mΩ	氢扩散系数 D ₀ /(10 ⁻¹⁰ cm ² ·s ⁻¹)
La	299.55	272.67	1.23
Nd	435.66	221.49	1.33
Sm	365.63	261.87	1.28

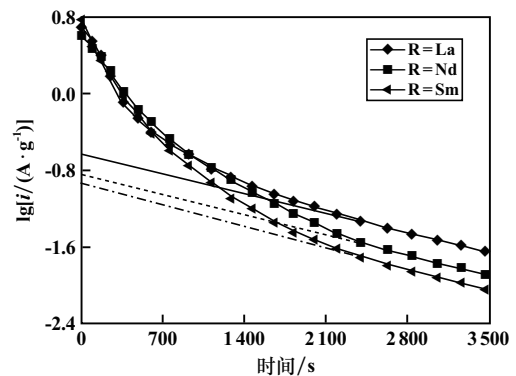


图 6 La_{0.7}R_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.35}Al_{0.15} 储氢合金电极的时间-电流半对数曲线

1.33 × 10⁻¹⁰、1.28 × 10⁻¹⁰ cm²/s,即采用 Nd 或 Sm 替代 La 会使得储氢合金的氢扩散系数 D₀ 增大,且 R 为 Nd 时氢扩散系数 D₀ 更大。

结合前述的储氢合金电极的交换电流密度的变化

规律可知, $\text{La}_{0.7}\text{R}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.15}$ 储氢合金电极的高倍率放电性能、交换电流密度和氢扩散系数变化趋势一致,说明储氢合金电极的高倍率放电性能主要由交换电流密度和氢扩散系数决定,这主要与 Nd 或 Sm 替代 La 会使储氢合金电极的相结构发生变化有关^[22],即 Nd 或 Sm 替代 La 会使储氢合金中 Ce_2Ni_7 型结构的 $(\text{LaMg})_2\text{Ni}_7$ 相向 CaCu_5 型结构的 LaNi_5 相、 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型和 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结构的 $(\text{LaMg})_5\text{Ni}_{19}$ 相转变,而 LaNi_5 相和 $(\text{LaMg})_5\text{Ni}_{19}$ 相具有相对 $(\text{LaMg})_2\text{Ni}_7$ 相更好的倍率放电性能、自放电性能和循环稳定性等。

3 结 论

1) 采用 Nd 或 Sm 替代 La 时,储氢合金物相组成未发生改变,仍然由 CaCu_5 型结构的 LaNi_5 相、 Ce_2Ni_7 型结构的 $(\text{LaMg})_2\text{Ni}_7$ 相、 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型和 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结构的 $(\text{LaMg})_5\text{Ni}_{19}$ 相组成,且 Nd 或 Sm 替代 La 使储氢合金中 LaNi_5 相和 $(\text{LaMg})_5\text{Ni}_{19}$ 相丰度增加、 $(\text{LaMg})_2\text{Ni}_7$ 相丰度减小,晶胞体积相对减小。

2) R 为 La、Nd 和 Sm 时储氢合金的最大放电比容量都在第 2 次充放电循环时获得,分别为 377 mAh/g、382 mAh/g 和 376 mAh/g。采用 Nd 或 Sm 替代 La,都有助于提升储氢合金的高倍率放电性能,且 Nd 替代 La 的效果要优于 Sm。

3) 采用 Nd 或 Sm 替代 La,储氢合金的 24 h 荷电保持率和充放电 100 次的容量保持率都不同程度地增加,且 R 为 Nd 时储氢合金的相应值更大。采用 Nd 或 Sm 替代 La 会使得储氢合金的交换电流密度增加、电荷转移电阻减小,且 R 为 Nd 时交换电流密度最大、电荷转移电阻最小。 $\text{La}_{0.7}\text{R}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.15}$ 储氢合金电极的高倍率放电性能、交换电流密度和氢扩散系统变化趋势一致。

参考文献:

[1] 刘冬梅,肖润谋,余翔. 新能源汽车用储氢合金的制备与电化学性能研究[J]. 化工新型材料, 2021,49(6):131-136.
 [2] 石和. $\text{LaMg}_{8.52}\text{Ni}_{2.23}\text{M}_{0.15}$ (M=Ni, Cu, Cr) 多相储氢合金的相结构和储氢性能[D]. 秦皇岛:燕山大学, 2013.
 [3] 齐颖,李宏鑫,万初斌. 元素替代在 La-Mg-Ni 系储氢合金中应用的研究进展[J]. 稀土, 2023,44(5):117-126.
 [4] 李亚琴,尚宏伟,查文珂,等. La-Mg-Ni 系 A_2B_7 型电极材料的研究进展[J]. 电池, 2022,52(6):698-702.

[5] 纪铭悦,田晓,刘昕瑀,等. 铸态和快淬态 La-Mg-Ni 储氢合金的电化学性能及其对 BH^+ 的催化氧化性能[J]. 金属功能材料, 2022,29(4):56-63.
 [6] 郝玉平,罗志欢,田可欣. 快淬速度对汽车用储氢合金电化学性能的影响[J]. 实验室研究与探索, 2022,41(2):8-12.
 [7] 纪铭悦,田晓,刘昕瑀,等. 新型 La-Mg-Ni 系储氢合金相结构及其制备工艺研究进展[J]. 材料导报, 2022,36(15):91-100.
 [8] 李媛,陈康莉,王文凤,等. La-Mg-Ni 系 A_2B_7 型合金相结构与储氢性能研究进展[J]. 中国材料进展, 2023,42(1):30-38.
 [9] 李志强,郭正华,何玉汝. Zr/Mn 元素替代及退火处理对汽车电池用储氢合金电化学性能的影响[J]. 无机盐工业, 2023,55(6):78-84.
 [10] 范庆科,孟庆华. 汽车用 $\text{La}_{0.79}\text{Mg}_{0.21}\text{Ni}_{3.95}$ 储氢合金的制备与电化学性能研究[J]. 无机盐工业, 2022,54(3):71-76.
 [11] 宋捷,李琦峰. 添加剂对汽车电池用 Mg_2Ni 合金性能的影响[J]. 电池, 2022,52(5):559-563.
 [12] 刘雯雯,赖华生,王玉香,等. La/Y 比对 A_2B_7 型 La-Y-Ni 储氢合金性能的影响[J]. 矿冶工程, 2023,43(2):149-153.
 [13] 苏张磊,李玮,罗志敏. 汽车电池负极材料的制备与电化学性能研究[J]. 现代化工, 2022,42(7):141-146.
 [14] 马玉蕊,董小平,陈亚方,等. La-Mg-Ni 系储氢合金的容量衰减与组织结构[J]. 科学技术与工程, 2020,20(25):10214-10218.
 [15] 邵光俭,王克乐. 成分对汽车用 $(\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{Ni}_x$ 合金储氢特性的影响[J]. 无机盐工业, 2021,53(9):51-56.
 [16] ZHANG H, BAO L, QI J, et al. Effects of nano-molybdenum coatings on the hydrogen storage properties of La-Mg-Ni based alloys[J]. Renewable Energy, 2020,157:1053-1060.
 [17] 郝玉平,罗志欢. 氢化物载体 LaMg_2Ni 对汽车用 Mg_2Ni 合金储氢性能的影响[J]. 无机盐工业, 2022,54(5):61-66.
 [18] HUANG D. Remarkable enhancement in electrochemical performances of La-Mg-Ni-based alloy decorated with the reduced graphene oxide supported cobalt[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020,15(8):7483-7492.
 [19] 杨天辉,刘力,周曦,等. 汽车电池用无镁储氢合金的合金化与电化学性能[J]. 实验室研究与探索, 2022,41(12):57-62.
 [20] YANG S, WANG Y, LI Y, et al. Improved electrochemical kinetic performances of La-Mg-Ni-based hydrogen storage alloy modified by Ni-Polypyrrole complex surface treatment[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2019,35(7):1052-1057.
 [21] 孟禄超,陈庆荣,吴春桃,等. 锂离子电池 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 正极材料的制备及其电化学性能[J]. 矿冶工程, 2022,42(1):136-139.
 [22] 赵刘强,邓安强,杨洋,等. La-Nd-Y-Ni 系 A_5B_{19} 型退火合金的相结构及储氢与电化学性能研究[J]. 中国稀土学报, 2022,40(2):250-260.

引用本文: 王飞,李丽君,梅琼珍,等. 汽车电池用 La-Mg-Ni 基储氢合金的元素替代及电化学性能[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):90-94.