汽车镍氢电池负极用 AB_5 型储氢合金成分设计与电化学性能①

范庆科[1]，孟庆华[2]，王可欣[3]
（1.浙江农业商贸职业学院，浙江 绍兴 312088；2.杭州电子科技大学，浙江 杭州 310018；3.宁波大学，浙江 宁波 315211）

摘　要：为了提高镍氢电池负极用 AB_5 型储氢合金的电化学性能，采用中频感应真空熔炼的方法制备了 $La_{0.58}Ce_{0.20}Zr_{0.02}Sm_{0.2}$-$(Ni_{0.85}Co_{0.03}Mn_{0.05}Al_{0.07})_{5+x}$（$x$=0、0.10、0.15、0.30、0.45）储氢合金，研究了 x 值对储氢合金相结构和电化学性能的影响。结果表明，不同 x 值的储氢合金均由主相 $LaNi_5$ 相和 Ni_2MnAl 相组成，随着 x 值从 0 增至 0.45，$LaNi_5$ 相丰度先增后减，晶胞参数 a 逐渐减小，晶胞参数 c 先增大后减小，c/a 逐渐增大，晶胞体积逐渐减小。x=0~0.45 储氢合金电极的放氢平台压均满足汽车用镍氢电池负极材料对放氢平台压介于 0.01~0.5 MPa的要求；随着 x 值从 0 增至 0.45，最大放电容量 C_{max} 依次减小，容量保持率 S_{100} 先增大后减小。x=0.15 时的储氢合金电极具有较优的综合性能（C_{max} 为 313.2 mAh/g，S_{100} 为 94.69%，放电电流密度 3 000 mA/g 时的高倍率放电性能 $HRD_{3\,000}$ 为 60.35%）。不同 x 值储氢合金电极的高倍率放电性能由电荷转移速率和氢扩散速率共同决定。

关键词：镍氢电池；AB_5 型；储氢合金；成分设计；化学计量比；相结构；电化学性能
中图分类号：TG139.7　　**文献标志码**：A　　doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2026.03.043
文章编号：0253-6099(2026)03-0284-07

Composition Design and Electrochemical Properties of AB_5-Type Hydrogen Storage Alloys for Negative Electrode of Automotive Nickel Hydrogen Batteries

FAN Qingke[1], MENG Qinghua[2], WANG Kexin[3]
(1.*Zhejiang Agricultural Business College*, *Shaoxing* 312088, *Zhejiang*, *China*; 2.*Hangzhou Dianzi University*, *Hangzhou* 310018, *Zhejiang*, *China*; 3.*Ningbo University*, *Ningbo* 315211, *Zhejiang*, *China*)

Abstract: To improve the electrochemical properties of AB_5-type hydrogen storage alloy used as negative electrodes of Ni-MH batteries, $La_{0.58}Ce_{0.20}Zr_{0.02}Sm_{0.2}(Ni_{0.85}Co_{0.03}Mn_{0.05}Al_{0.07})_{5+x}$ (x = 0, 0.10, 0.15, 0.30, 0.45) hydrogen storage alloys were prepared by medium-frequency induction vacuum melting method, and the effect of x value on the phase structure and electrochemical properties of hydrogen storage alloys was systematically investigated. The results show that hydrogen storage alloys with different x values are mainly composed of main $LaNi_5$ phase and Ni_2MnAl phase. As x increases from 0 to 0.45, the abundance of $LaNi_5$ phase first increases and then decreases; lattice parameter a decreases gradually; c first increases and then decreases; c/a ratio rises gradually; and cell volume presents a decreasing trend. The hydrogen desorption plateau pressures of alloy electrodes with x ranging from 0 to 0.45 meet the requirement of 0.01−0.5 MPa for negative electrode materials of automotive Ni-MH batteries. With the increase of x, the maximum discharge capacity C_{max} decreases sequentially, while the capacity retention rate S_{100} increases first and then decreases. The alloy electrode with x=0.15 exhibits optimal comprehensive properties: C_{max} of 313.2 mAh/g, S_{100} of 94.69%, and high-rate discharge ability $HRD_{3\,000}$ of 60.35% at discharge current density of 3 000 mA/g. The high-rate discharge performance of hydrogen storage alloy electrodes with different x values is determined by both charge transfer rate and hydrogen diffusion rate.

Key words: nickel-hydrogen battery; AB_5-type; hydrogen storage alloy; composition design; stoichiometric ratio; phase structure; electrochemical property

① **收稿日期**：2025-12-15
基金项目：浙江省自然科学基金（LY16E050003）；浙江省教育厅一般科研项目（Y202351597）
作者简介：范庆科（1991—），男，浙江江山人，硕士，副教授，主要研究方向为汽车电池材料等。E-mail:qingkefan91@126.com

随着新能源汽车产业的快速发展,镍氢电池(Ni-MH,以氢氧化镍为正极、储氢合金为负极、氢氧化钾溶液为电解液的碱性电池)作为重要的能量存储装置[1],其负极材料性能优化成为研究热点。AB_5 型稀土储氢合金因其优异的吸放氢特性、良好的电化学稳定性以及相对低廉的成本[2]在车用镍氢电池领域展现出广阔的应用前景。目前研究主要集中在通过元素替代(如 Ce、Pr 等稀土元素部分替代 La)和成分调控(调整 B 侧 Ni、Co、Mn、Al 比例)来改善 AB_5 型稀土储氢合金的综合性能[3]。已有研究表明,微量元素的添加可显著影响 AB_5 型稀土储氢合金的晶格参数、相组成及电化学动力学特性,但关于非化学计量比对 AB_5 型合金相结构和电化学性能的系统研究[4-6]仍然较少。尤其是随着车用 Ni-MH 市场对负极用储氢合金低成本、高综合性能提出更高要求,AB_5 型储氢合金作为电池负极材料应用还有如下问题亟待解决:① 高容量与长循环寿命难以兼顾,常规合金在 300 次循环后容量保持率普遍低于 90%[7];② 高倍率放电性能不足,现有储氢合金材料在放电电流密度 3 000 mA/g 时的高倍率放电性能 $HRD_{3\,000}$ 多低于 55%[8]。近年来关于稀土储氢合金的研究结果表明,通过精确控制非化学计量比来调控合金的相组成、晶胞参数等已成为提升储氢合金性能的有效途径[9-10]。本文选择 Zr/Sm 共掺杂的低 Co 类 $La_{0.58}Ce_{0.20}Zr_{0.02}Sm_{0.2}(Ni_{0.85}Co_{0.03}Mn_{0.05}Al_{0.07})_{5+x}$ 储氢合金为研究对象,系统研究 x 值对储氢合金相结构演变规律与电化学性能的影响机制,阐明 Zr/Sm 共掺杂体系中非化学计量比对相丰度与晶胞参数的调控规律,并优化出最佳化学计量比,可为下一代高功率镍氢电池负极材料开发提供理论依据。

1　材料与制备

1.1　实验材料

共设计了 5 种不同化学计量比的 $La_{0.58}Ce_{0.20}Zr_{0.02}Sm_{0.2}(Ni_{0.85}Co_{0.03}Mn_{0.05}Al_{0.07})_{5+x}$($x=0$、0.10、0.15、0.30、0.45)储氢合金,实验材料包括金川集团镍合金有限公司提供的纯度 99.92%的 La、纯度 99.94%的 Ce、纯度 99.96%的 Zr、纯度 99.95%的 Sm、纯度 99.93%的 Ni、纯度 99.94%的 Co、纯度 99.93%的 Mn、纯度99.98%的 Al 块体、纯度 99.93%的羟基镍粉、纯度99.91%的多孔片状泡沫镍。

1.2　储氢合金电极制备

1.2.1　真空熔炼+退火

在考虑储氢合金熔炼过程中各元素烧损的基础上[11],结合储氢合金化学计量比配制原材料,在 QSH-ZP 型中频感应真空熔炼炉中制备了不同 x 值($x=0$、0.10、0.15、0.30、0.45)的储氢合金,熔炼过程中通入高纯氩气保护并在炉外通循环水冷却至室温。采用线切割方法将铸态储氢合金加工成块状后置于 VWKK 型真空热处理炉中进行920 ℃保温 10 h 的退火处理,通过空冷的方式冷却至室温。

1.2.2　电极片制备

将退火态储氢合金破碎、机械研磨并过 0.074 mm 筛后制成粉末,将羟基镍粉和储氢合金粉末按质量比 4:1充分混合均匀后倒入模具中,在 DYP-30TS 型粉末压片机上压制成 Φ10 mm 圆片(压力 18 MPa、保载 30 s),用泡沫镍包裹、镍条点焊后制成储氢合金电极片。

1.3　测试方法

采用 MiniFlex 600 型 X 射线衍射仪分析不同 x 值储氢合金的物相,扫描速度 2 (°)/min,并用 RIETAN-2000 软件进行拟合和精修,计算相丰度和晶胞参数[12];采用 GeminiSEM 560 型扫描电子显微镜分析各合金微观形貌和能谱;采用 PCTPro-Evo 型多通道吸放氢 PCT 测试仪测试各合金压力-组成-温度(P-C-T)曲线;采用 TORKEL950 型电池测试系统和普林斯顿 VersaSTAT 4A 型电化学工作站进行材料电化学性能测试[13]。

2　结果与讨论

图 1 为不同 x 值储氢合金的 XRD 图谱。对比分析可知,不同 x 值时退火态储氢合金都主要由六方晶系 $LaNi_5$ 相和立方晶系 Ni_2MnAl 相组成,且不同 x 值时储氢合金中的主相都为 $LaNi_5$ 相。从局部放大图可见,随着 x 值从 0 增至 0.45,储氢合金中 $LaNi_5$ 相最强衍射峰(42°~43°)有逐渐朝高角度方向偏移的特征,体现在晶面间距上则表现为(111)晶面间距随着 x 值增大而不断降低。对不同 x 值储氢合金的 XRD 图谱进行精修,相结构、相丰度和晶胞参数统计结果如表 1 所示。随着 x 值增大,储氢合金中 $LaNi_5$ 相丰度先增大后减小,Ni_2MnAl 相丰度先减小后增大,$x=0.30$ 时储氢合金获得 $LaNi_5$ 相丰度最大值和 Ni_2MnAl 相丰度最小值。从主相 $LaNi_5$ 相的晶胞参数结果可知,随着 x 值增大,储氢合金中 $LaNi_5$ 相的晶胞参数 a 逐渐减小,晶胞参数 c 先增大后减小,c/a 逐渐增大,晶胞体积逐渐减小,而 Ni_2MnAl 相的 c/a 逐渐减小。由于 Ni_2MnAl 相含量都不超过 1.59%,对储氢合金的电化学性能影响有限[14],这里主要研究主相 $LaNi_5$ 相的影响。主相 $LaNi_5$ 相晶胞参数的变化主要与 x 值变化时造成储氢合金中相的晶胞原子占位变化有关,$x\leqslant0.30$

时储氢合金中部分 B 侧元素(原子半径相对 La 原子更小)会形成双原子哑铃型结构(两个原子通过化学键连接形成的线性结构),部分占据 $LaNi_5$ 晶胞中 La 的位置,使得晶胞参数 a 减小、c 增大;但$x=0.45$ 时,$LaNi_5$ 晶胞中的原子会由于双原子哑铃型结构的局限性而重新分布[15],晶胞参数 c 减小的同时 $LaNi_5$ 相含量相对减小。整体而言,$x=0.30$ 时,储氢合金中主相 $LaNi_5$ 相丰度(99.11%)和晶胞参数 c/a 值(0.811 0)最大。

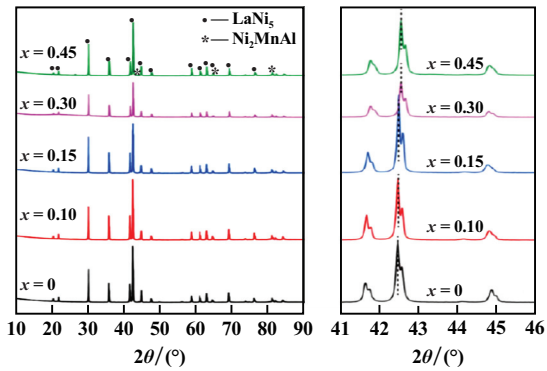


图 1 不同 x 值储氢合金的 XRD 图谱

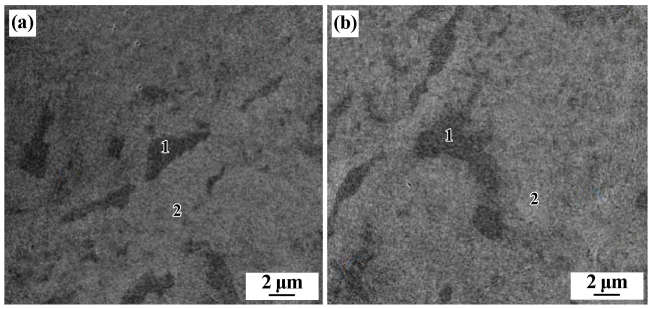
Fig. 1 XRD patterns of hydrogen storage alloy with different x values

表 1 不同 x 值储氢合金的相结构、相丰度和晶胞参数

Table 1 Phase structure, phase abundance and cell parameters of hydrogen storage alloy with different x values

x 值	相类型	相丰度/%	晶胞参数		
			a/nm	c/nm	c/a
0	$LaNi_5$	98.41	0.501 3	0.404 9	0.807 7
	Ni_2MnAl	1.59	0.584 0	0.448 9	0.768 7
0.10	$LaNi_5$	98.52	0.500 9	0.405 2	0.808 9
	Ni_2MnAl	1.48	0.583 9	0.448 7	0.768 5
0.15	$LaNi_5$	98.75	0.500 1	0.405 4	0.810 6
	Ni_2MnAl	1.25	0.583 7	0.448 5	0.768 4
0.30	$LaNi_5$	99.11	0.500 0	0.405 5	0.811 0
	Ni_2MnAl	0.89	0.582 5	0.447 3	0.767 9
0.45	$LaNi_5$	98.54	0.499 9	0.405 4	0.810 9
	Ni_2MnAl	1.46	0.582 2	0.447 0	0.767 8

$x=0$ 和 $x=0.45$ 的储氢合金显微形貌如图 2 所示。$x=0$ 和 $x=0.45$ 的储氢合金中都存在位置 1 和位置 2 两个区域。$x=0$ 时,位置 1 区域的能谱分析结果表明其主要含有原子分数 52.97% 的 Ni、23.06% 的 Mn 和 23.97% 的 Al,Ni、Mn、Al 元素化学计量比接近 2∶1∶1;位置 2 区域的能谱分析结果表明其主要含有原子分数 19.68% 的 La、90.32% 的 Ni,La、Ni 元素化学计量比接近 1∶5。$x=0.45$ 时,储氢合金中位置 1 和位置 2 区域的能谱分析结果与 $x=0$ 时相近。结合图 1 可知,$x=0$ 和 $x=0.45$ 的储氢合金中位置 1 区域为 Ni_2MnAl 相、位置 2 区域为 $LaNi_5$ 相。此外,$x=0$ 和 $x=0.45$的储氢合金中位置 1 区域所占面积相当,这主要与储氢合金中 Ni_2MnAl 相丰度较为接近有关。



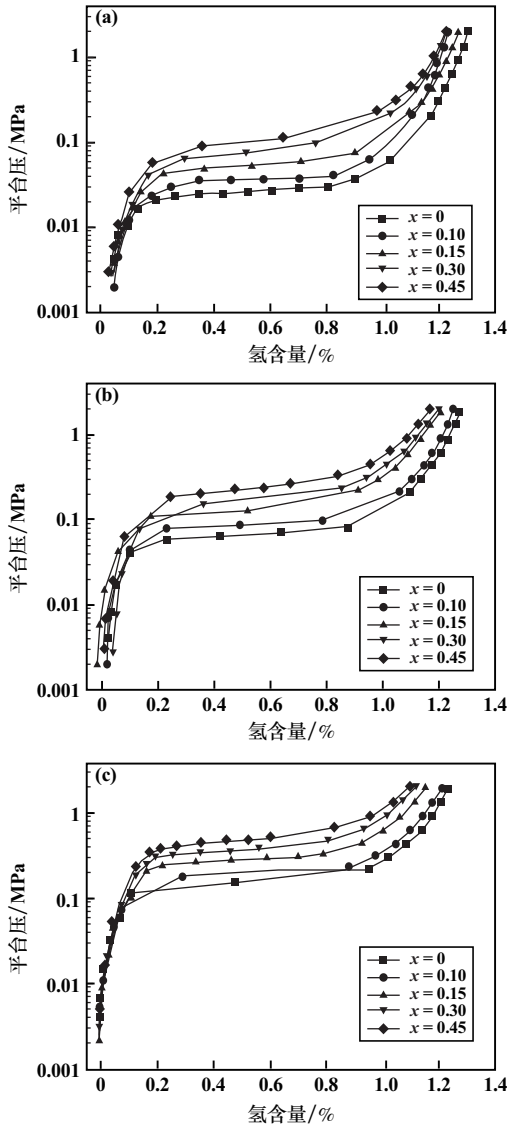
(a) $x=0$; (b) $x=0.45$

图 2 不同 x 值储氢合金的显微形貌

Fig. 2 Microscopic morphology of hydrogen storage alloys with different x values

不同 x 值储氢合金的放氢 P-C-T 曲线如图 3 所示。表 2 为相应的放氢平台压、放氢量和可逆电化学容量(发生气-固吸放氢反应的储氢量)。由图 3 和表 2 可见,储氢合金的放氢 P-C-T 曲线具有明显的放氢平台且放氢平台较宽;相同 x 值时,储氢合金的放氢平台压随着温度升高逐渐增大;相同温度下,储氢合金的放氢平台压随着 x 值增大而增加。这主要是因为 x 值增加会降低主相 $LaNi_5$ 相的晶胞体积,而晶胞体积较低时储氢能力相对较弱,造成吸放氢平台压相对较高[16]。$x=0$ 时,储氢合金在 25、45 和 65 ℃的放氢平台压分别为 0.028、0.072 和 0.127 MPa,放氢量分别为 1.303%、1.279% 和 1.231%,45 ℃可逆电化学容量为 1.158%;$x\geq0.1$ 时,3 种测试温度下储氢合金的放氢平台压要高于 $x=0$ 储氢合金的相应值;$x=0\sim0.45$ 时,储氢合金的放氢平台压都满足汽车镍氢电池负极材料对放氢平台压介于 0.01~0.5 MPa 的要求[17];3 种测试温度下储氢合金的放氢量和 45 ℃可逆电化学容量都会随着 x 值增加而减小,且较高温度下放氢量相对较小,这主要是因为高温更容易使放氢反应逆向进行,平衡状态的氢气含量增加,平台压提高而放氢量减小[18]。增加 B 侧化学计量比(x 值增大)会提升储氢合金的放氢平台压并降低放氢量和 45 ℃可逆电化学容量,这主要与 x 值增大会增加储氢合金中 $LaNi_5$ 相丰度以及降低该相的晶胞体积有关[19]。

图 4 为 25 ℃时不同 x 值储氢合金电极的充放电曲线,充放电电流密度设定为 60 mA/g。表 3 为相应的最大放电容量 C_{max} 和 100 次循环后的容量保持率 S_{100}统计结果。不同 x 值储氢合金的 C_{max}从大至小顺序为:$x=0\rightarrow x=0.10\rightarrow x=0.15\rightarrow x=0.30\rightarrow x=0.45$,$S_{100}$



（a）25 ℃；（b）45 ℃；（c）65 ℃

图 3　不同 x 值储氢合金的放氢 P-C-T 曲线

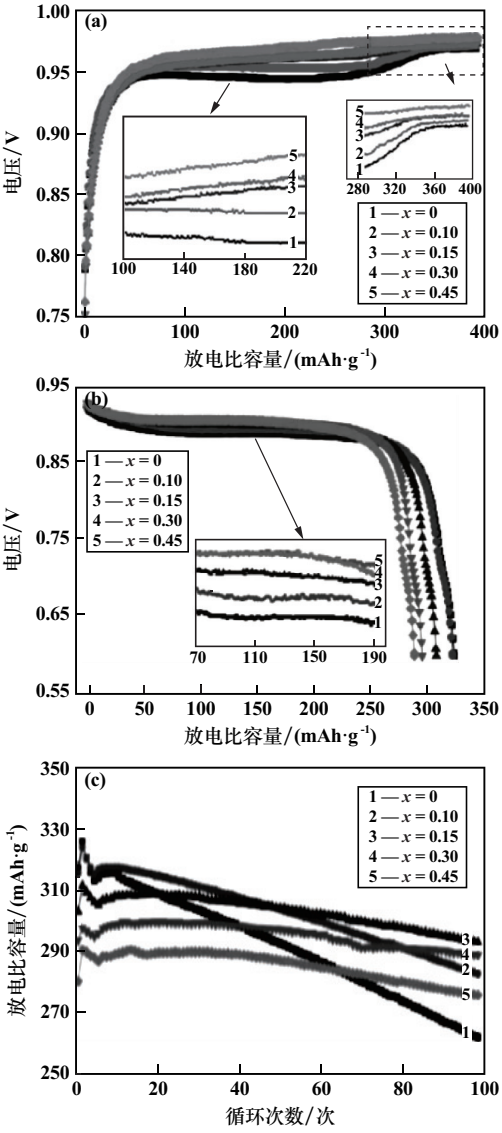
Fig. 3　Hydrogen desorption P-C-T curves of hydrogen storage alloys with different x values

表 2　不同 x 值储氢合金的放氢平台压、放氢量和可逆电化学容量

Table 2　Hydrogen desorption plateau pressure, hydrogen desorption capacity and reversible electrochemical capacity of hydrogen storage alloys with different x value

x 值	放氢平台压/MPa			放氢量/%			45 ℃可逆电化学容量/%
	25 ℃	45 ℃	65 ℃	25 ℃	45 ℃	65 ℃	
0	0.028	0.072	0.127	1.303	1.279	1.231	1.158
0.10	0.037	0.092	0.189	1.281	1.252	1.211	1.132
0.15	0.057	0.147	0.236	1.273	1.202	1.155	1.074
0.30	0.084	0.192	0.348	1.234	1.189	1.117	1.005
0.45	0.109	0.241	0.417	1.231	1.167	1.093	0.970

从小至大顺序为：$x=0 \rightarrow x=0.10 \rightarrow x=0.15 \rightarrow x=0.45 \rightarrow x=0.30$，可见，不同 x 值的储氢合金电极的循环稳定性会随着 x 值增大先增后减，$x=0.3$ 时储氢合金电极具有最大的 S_{100}（96.22%），循环稳定性最好。结合表 3 数据可知，不同 x 值储氢合金的 C_{max} 与可逆电化学容量变化趋势保持一致，即储氢合金的 C_{max} 与其可逆电化学容量具有正相关性，这主要是因为 x 值增大时储氢合金中主相 $LaNi_5$ 相晶胞体积减小，可逆电化学容量降低的同时会造成储氢合金电极具有更小的 C_{max}[20]。此外，储氢合金电极 100 次循环后的容量保持率 S_{100} 的变化与 $LaNi_5$ 相丰度具有正相关性，较大的 $LaNi_5$ 相丰度使得储氢合金电极具有更高的容量保持率 S_{100}，而 x 值过大时，$LaNi_5$ 相丰度减小的同时容量保持率 S_{100} 降低。



（a）充电曲线；（b）放电曲线；（c）充放电循环曲线

图 4　不同 x 值储氢合金电极的充放电曲线

Fig. 4　Charge-discharge curves of alloy electrodes with different x values

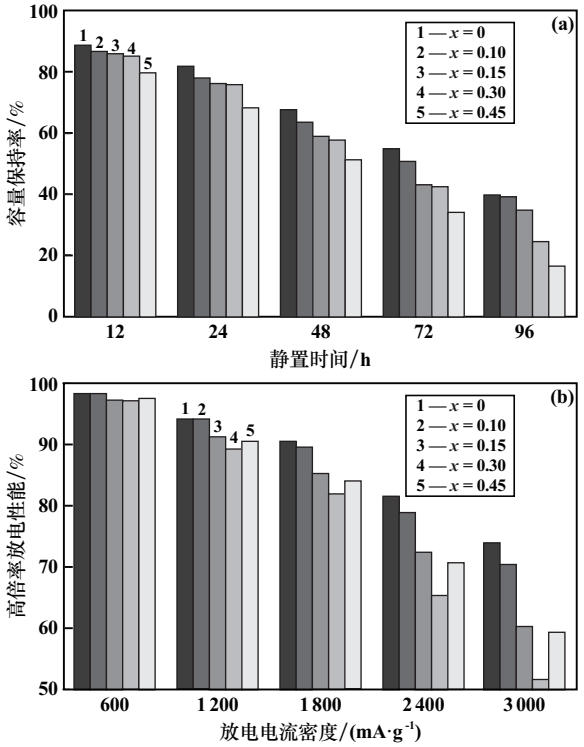
表3 不同 x 值储氢合金电极的最大放电容量和容量保持率

Table 3 Maximum discharge capacity and capacity retention of alloy electrodes with different x values

x 值	最大放电容量 C_{max}/(mAh·g^{-1})	100次循环后容量保持率 S_{100}/%
0	327.3	82.35
0.10	325.7	88.54
0.15	313.2	94.69
0.30	299.6	96.22
0.45	292.4	94.78

图5为不同 x 值储氢合金电极的荷电保持率和高倍率放电性能,柱状图从左至右依次为 x=0、0.10、0.15、0.30和0.45的试样。随着静置时间从12 h延长至96 h,不同 x 值储氢合金电极的荷电保持率逐渐减小;随着 x 值从0增加至0.45,相同静置时间下储氢合金电极的荷电保持率逐渐减小,可见增大 x 值会降低储氢合金的自放电性能,这主要是因为 x 值增大会降低储氢合金电极中金属氢化物稳定性,抗粉化能力减弱,使储氢合金电极易于可逆自放电而降低荷电保持率。随着放电电流密度从600 mA/g增至3 000 mA/g,不同 x 值储氢合金电极的高倍率放电性能不断减小;随着 x 值从0增加至0.45,相同放电电流密度下储氢合金电极的高倍率放电性能先减小后增加,储氢合金电极的高倍率放电性能差异主要与不同 x 值储氢合金电极的相结构和微观组织变化,并造成电荷转移速率(x 值增大会抑制储氢合金电极表面的电荷转移)和氢扩散速率差异有关[21]。整体而言,x=0.15时储氢合金电极具有较优的综合性能,此时储氢合金电极的最大放电容量 C_{max} 为313.2 mAh/g,100次循环后的容量保持率 S_{100} 为94.69%,放电电流密度3 000 mA/g时的高倍率放电性能 $HRD_{3\,000}$ 为60.35%。

图6为不同 x 值储氢合金电极的动力学性能,表4为相应的动力学参数统计结果。从图6可知,随着 x 值从0增加至0.45,储氢合金电极的拟合曲线斜率逐渐减小;不同 x 值储氢合金电极的电化学阻抗谱图(EIS)都由低频区直线和高频区半圆(电荷转移电阻)组成,x 值从0增加至0.45,储氢合金电极的半圆弧直径增大;随着 x 值从0增加至0.45,储氢合金电极的氢扩散系数和极限电流密度都先减小后增大。x=0时储氢合金电极的交换电流密度为208.9 mA/cm^2,电荷转移电阻为1.887 Ω·cm^2(面积为电极表面积),极限电流密度为3.851 A/cm^2,氢扩散系数为3.972×10^{-10} cm^2/s;不同 x 值储氢合金电极的交换电流密度从大至小顺序为:x=0→x=0.10→x=0.15→x=0.30→x=0.45,电荷转移电阻从大至小顺序为:x=0.45→x=0.30→x=0.15→x=0.10→x=0,极限电流密度从大至小顺序为:x=0→x=0.1→x=0.15→x=0.45→x=0.30,氢扩散系数从大至小顺序为:x=0.45→x=0.30→x=0→x=0.10→x=0.15。

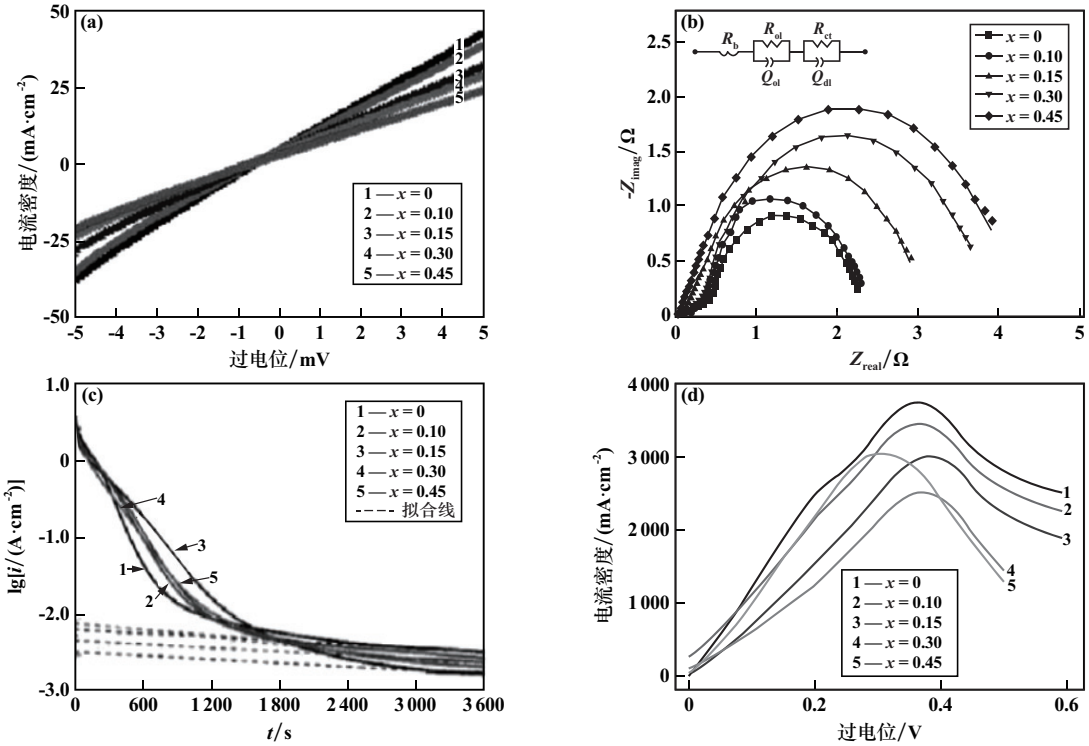


(a) 荷电保持率;(b) 高倍率放电性能

图5 不同 x 值储氢合金电极的荷电保持率和高倍率放电性能

Fig.5 Charge retention rate and high rate discharge performance of alloy electrodes with different x values

交换电流密度和电荷转移电阻是表征储氢合金电极表面电荷转移速率的动力学参数[22],电荷转移电阻越大则电极表面电荷转移速率越慢,交换电流密度越小。对于不同 x 值储氢合金电极,x 值从0增加至0.45时储氢合金电极的电荷转移电阻从1.887 Ω·cm^{2}增大至3.914 Ω·cm^2,表明 x 值增大会削弱储氢合金电极表面的电催化活性和电化学反应动力并降低电荷转移速率,电荷转移电阻增大的同时交换电流密度减小。氢扩散系数是反映储氢合金电极内部氢原子扩散速率的动力学参数[23],x 值从0增加至0.45时,储氢合金电极的氢扩散系数先减小后增大,可见,不同 x 值储氢合金相结构的变化会不同程度抑制内部氢原子扩散速率,从而影响储氢合金电极的氢扩散系数。不同 x 值储氢合金电极的高倍率放电性能与电荷转移速率和氢扩散速率都不存在线性相关性,可见,不同 x 值储氢合金电极的高倍率放电性能由电荷转移速率和氢扩散速率共同决定。



(a) 线性极化曲线;(b) 电化学阻抗谱;(c) 恒电位阶跃曲线;(d) 阳极极化曲线

图 6　不同 x 值储氢合金电极的动力学性能

Fig. 6　Kinetic properties of hydrogen storage alloy electrodes with different x values

表 4　不同 x 值储氢合金电极的动力学参数

Table 4　Kinetic parameters of alloy electrodes with different x values

x 值	交换电流密度/($mA \cdot cm^{-2}$)	电荷转移电阻/($\Omega \cdot cm^2$)	极限电流密度/($A \cdot cm^{-2}$)	氢扩散系数/($10^{-10}\ cm^2 \cdot s^{-1}$)
0	208.9	1.887	3.851	3.972
0.10	189.6	2.205	3.501	3.867
0.15	155.2	2.786	3.138	2.820
0.30	134.9	3.420	2.584	5.858
0.45	116.3	3.914	3.102	7.473

3　结论

1) 随着 x 值从 0 增加至 0.45,储氢合金中 $LaNi_5$ 相丰度先增大后减小,Ni_2MnAl 相丰度先减小后增大,$x = 0.30$ 时,储氢合金获得 $LaNi_5$ 相丰度最大值和 Ni_2MnAl 相丰度最小值。随着 x 值增大,储氢合金中 $LaNi_5$ 相的晶胞参数 a 逐渐减小,晶胞参数 c 先增大后减小,c/a 逐渐增大,晶胞体积逐渐减小。

2) $x \geqslant 0.1$ 时,3 种测试温度下储氢合金的放氢平台压要高于 $x=0$ 的储氢合金,且 $x=0\sim0.45$ 储氢合金的放氢平台压都满足汽车用镍氢电池负极材料对放氢平台压介于 0.01~0.5 MPa 的要求。不同 x 值储氢合金电极的 C_{max} 从大至小顺序为:$x=0 \rightarrow x=0.10 \rightarrow x=0.15 \rightarrow x=0.30 \rightarrow x=0.45$,$S_{100}$ 从小至大顺序为:$x=0 \rightarrow x=0.10 \rightarrow x=0.15 \rightarrow x=0.45 \rightarrow x=0.30$。

3) $x=0.15$ 时储氢合金电极具有较优的综合性能,此时储氢合金电极的最大放电容量 C_{max} 为 313.2 mAh/g,100 次循环后的容量保持率 S_{100} 为 94.69%,$HRD_{3\,000}$ 为 60.35%。不同 x 值储氢合金电极的高倍率放电性能由电荷转移速率和氢扩散速率共同决定。

参考文献(References):

[1] 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.
LI Yuan, CHEN Kangli, WANG Wenfeng, et al. Investigation on phase structure and hydrogen storage properties of La-Mg-Ni-based A_2B_7-type alloys[J]. Materials China, 2023,42(1):30-38.

[2] 张兆刚. 锂离子电池铝壳性能影响因素及腐蚀特性探讨[J]. 物理测试, 2025,43(5):1-7.
ZHANG Zhaogang. Discussion on influencing factors and corrosion characteristics of aluminum shell for lithium-ion battery[J]. Physics Examination and Testing, 2025,43(5):1-7.

[3] 熊玮,周淑娟,赵玉园,等. 超晶格稀土储氢合金材料的研究进展[J]. 稀土, 2023,44(4):40-57.
XIONG Wei, ZHOU Shujuan, ZHAO Yuyuan, et al. Review of rare earth hydrogen storage alloy materials with superlattice structures[J]. Chinese Rare Earths, 2023,44(4):40-57.

[4] 郑波,谢懋良,任权兵,等. 含锰中间合金的制备及其在稀土储氢合金中的应用[J]. 矿冶工程, 2025,45(5):170-175.
ZHENG Bo, XIE Maoliang, REN Quanbing, et al. Preparation of

manganese-containing master alloy and its application in rare-earth-based hydrogen storage alloys[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(5):170-175.

[5] LIU Y C, CHABANE D, ELKEDIM O. Optimization of $LaNi_5$ hydrogen storage properties by the combination of mechanical alloying and element substitution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024,53:394-402.

[6] 李英杰,姚继伟,雍辉,等. 稀土掺杂对稀土-镁基合金储氢性能的影响[J]. 材料导报, 2022,36(20):183-190.
LI Yingjie, YAO Jiwei, YONG Hui, et al. Effect of rare earth doping on hydrogen storage properties of RE-Mg based hydrogen storage alloys[J]. Materials Review, 2022,36(20):183-190.

[7] 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.
LIU Wenwen, LAI Huasheng, WANG Yuxiang, et al. Effect of La/Y ratio on properties of A_2B_7-type La-Y-Ni hydrogen storage alloy[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(2):149-153.

[8] 谢云丁,周健飞,雷鸣,等. $ANi_{3.33}Mn_{0.17}Co_{0.2}Al_{0.1}$(A=La,Sm,Gd,Y)型储氢合金微观结构和电化学性能[J]. 金属功能材料, 2024,31(5):27-38.
XIE Yunding, ZHOU Jianfei, LEI Ming, et al. Microstructure and electrochemical characteristics of $ANi_{3.33}Mn_{0.17}Co_{0.2}Al_{0.1}$ (A = La, Sm, Gd, Y) type hydrogen storage alloys[J]. Metallic Functional Materials, 2024, 31(5):27-38.

[9] ZHANG X, ZHAO Y Y, ZHOU S J, et al. Preparation and hydrogen storage properties of single-phase Ce_2Ni_7-type La-Sm-Y-Ni based hydrogen storage alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023,48(20):7181-7191.

[10] 曹生亮,郑标帝,周曦,等. Nd 替代 Y 对汽车电池负极用储氢合金电化学性能的影响[J]. 无机盐工业, 2025,57(4):45-51.
CAO Shengliang, ZHENG Biaodi, ZHOU Xi, et al. Effect of Nd replacing Y on electrochemical performance of hydrogen storage alloys for automotive battery anodes[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2025,57(4):45-51.

[11] 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.
WANG Fei, LI Lijun, MEI Qiongzhen, et al. Element substitution and electrochemical performance of La-Mg-Ni based hydrogen storage alloys for automotive batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(4):90-94.

[12] 鲁航,王文凤,陶旭杰,等. AB_4 相对 A_5B_{19} 型稀土镁镍系合金储氢性能的影响研究[J]. 稀土, 2023,44(1):157-164.
LU Hang, WANG Wenfeng, TAO Xujie, et al. Effect of AB_4 phase on hydrogen storage properties of A_5B_{19}-type RE-Mg-Ni-based alloy[J]. Chinese Rare Earths, 2023,44(1):157-164.

[13] REN Z Z, XU J Y, MI H, et al. Phase structure and electrochemical properties of A_5B_{19} $La_{0.8-x}Pr_xMg_{0.2}Ni_{3.8}$ (x=0-0.3) hydrogen storage alloy anode material[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024,1002:175412.

[14] TENG Y S, WANG R X, SUN X, et al. Composition screening and cycling degradation mechanisms of long-cycle-life superlattice hydrogen storage alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1025:180349.

[15] 陈成春,李云琴,赵美琴. 汽车电池负极用储氢合金的相结构与性能研究[J]. 无机盐工业, 2025(7):73-79.
CHEN Chengchun, LI Yunqin, ZHAO Meiqin. Study on phase structure and properties of hydrogen storage alloy for automotive battery anode[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2025(7):73-79.

[16] 王成均,雷鸣,沈秉金,等. 杂多酸处理对 La-Y-Ni 系 A_2B_7 型储氢合金电化学性能的影响[J]. 兰州理工大学学报, 2025,51(1):25-33.
WANG Chengjun, LEI Ming, SHEN Bingjin, et al. Effect of heteropolyacid treatment on the electrochemical properties of La-Y-Ni system A_2B_7-type hydrogen storage alloy performance[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2025,51(1):25-33.

[17] 范庆科,孟庆华. 汽车用 $La_{0.79}Mg_{0.21}Ni_{3.95}$ 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.
FAN Qingke, MENG Qinghua. Study on preparation and electrochemical properties of $La_{0.79}Mg_{0.21}Ni_{3.95}$ hydrogen storage alloy for vehicles[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022,54(3):71-76.

[18] 贺祥云,王辉,徐杰,等. AB_4 型 $La_2YNi_{12-x}Mn_x$(x=0.5,1.0,1.5)合金的结构和电化学储氢性能[J]. 稀土, 2024,45(6):27-38.
HE Xiangyun, WANG Hui, XU Jie, et al. Structural and electrochemical hydrogen storage properties of AB_4-type $La_2YNi_{12-x}Mn_x$ (x=0.5, 1.0, 1.5) alloys[J]. Chinese Rare Earths, 2024,45(6):27-38.

[19] 张旭,王利,李宝犬,等. Cu 对 La-Y-Ni 系 A_2B_7 型储氢合金微观结构及电化学性能的影响[J]. 稀有金属, 2021,45(12):1438-1447.
ZHANG Xu, WANG Li, LI Baoquan, et al. Effects of substituting Ni with Cu on microstructure and electrochemical performance of A_2B_7-type La-Y-Ni-based hydrogen storage alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2021,45(12):1438-1447.

[20] 王晨,和豪涛,张昊. 汽车电池用 RE-Mg-Ni 储氢合金的制备工艺与电化学性能[J]. 稀土, 2025,46(1):47-56.
WANG Chen, HE Haotao, ZHANG Hao. Preparation process and electrochemical properties of RE-Mg-Ni hydrogen storage alloy for automotive battery[J]. Chinese Rare Earths, 2025,46(1):47-56.

[21] GUO Y N, WANG W F, SU H H, et al. Insights into the effect of Y substitution on superlattice structure and electrochemical performance of A_5B_{19}-type La-Mg-Ni-based hydrogen storage alloy for nickel metal hydride battery[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2025,207:60-69.

[22] 彭卫锋,施卫. Co 替代 Ni 对汽车电池用 $La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{3.8-x}Co_x$ 储氢合金电化学性能的影响[J]. 无机盐工业, 2024,56(11):65-71.
PENG Weifeng, SHI Wei. Effect of Co replacing Ni on electrochemical performance of $La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{3.8-x}Co_x$ hydrogen storage alloy for automotive batteries[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, 56(11):65-71.

[23] 刘宇,张健,庞小通,等. 镧镍系合金对氢化镁组织结构与储氢性能的影响及机理[J]. 材料导报, 2025,39(8):134-139.
LIU Yu, ZHANG Jian, PANG Xiaotong, et al. Effect and mechanism of lanthanum-nickel series alloy on the microstructures and hydrogen storage performance of magnesium hydride[J]. Materials Reports, 2025,39(8):134-139.

引用本文:范庆科,孟庆华,王可欣. 汽车镍氢电池负极用 AB_5 型储氢合金成分设计与电化学性能[J]. 矿冶工程, 2026,46(3):284-290.

FAN Qingke, MENG Qinghua, WANG Kexin. Composition design and electrochemical properties of AB_5-type hydrogen storage alloys for negative electrode of automotive nickel hydrogen batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(3):284-290.