

文章编号: 1004-0609(2006)02-0296-08

Al 对无钴 AB₅ 型贮氢合金微观结构和 电化学性能的影响^①

罗永春, 阎汝煦, 张法亮, 王大辉, 康 龙, 陈剑虹

(兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050)

摘 要: 采用单辊快凝方法制备了过化学计量比稀土贮氢合金 La(NiMn)_{α-x}Al_x (5 < α < 6, x 为 0~0.5), 研究了 Al 含量及淬速对合金电极性能及微观结构的影响。结果表明: 快淬过化学计量比合金相结构均为过饱和 CaCu₅ 型单相, 且随 Al 含量的增加, 合金晶胞体积呈线性增大; 不同淬速条件下合金凝固组织的形貌和晶态存在明显差别。随 Al 含量的增加, 合金电极的放电容量有所降低, 但电极循环寿命得到极大改善。当 x = 0.3 和淬速为 10~15 m/s 时, 合金电极的最大放电容量为 322 和 309 mA·h/g, 经 150 次循环后, 电极容量保持率分别为 93.5% 和 95.5%。低温(400 ℃)退火对合金电极活化性能有所改善, 但并未影响合金的循环寿命。

关键词: AB₅ 型无钴贮氢合金; Al 含量; 微观结构; 电化学性能

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

Influence of aluminum additive on microstructure and electrochemical properties of Co free AB₅-type hydrogen storage alloys

LUO Yong-chun, YAN Ru-xu, ZHANG Fa-liang,

WANG Da-hui, KANG Long, CHEN Jian-hong

(State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The rare earth based over-stoichiometric AB₅ type La(NiMn)_{α-x}Al_x (5 < α < 6, x = 0~0.5) hydrogen storage alloys were prepared by rapid quenching. The effects of Al additive on the microstructures and electrochemical properties of the quenched alloys La(NiMn)_{α-x}Al_x (x = 0~0.5) were investigated comprehensively. The experimental results show that the phase structures of the quenched alloys La(NiMn)_{α-x}Al_x (x = 0~0.5) are only composed of CaCu₅ type phase, both the lattice parameters and the unit cell volume increase with the increase of x. The discharge capacities of the alloys decrease obviously and the cycle stability increases dramatically with the increase of Al content. For alloys with x of 0.3 and at the relative lower quenching rate(10~15 m/s), the maximum discharge capacities of the quenched alloys reach 322 and 309 mA·h/g, respectively, the rates of capacity retention (S₁₅₀) of the alloys after 150 charge/discharge cycles are about 93.5%~95.5%. After annealing at 400 ℃, the discharge capacities of the quenched alloys are enhanced slightly, but the cycle stabilities are not influenced.

Key words: AB₅-type Co-free hydrogen storage alloy; Al content; crystal structure; electrochemical properties

近年来, 基于 AB₅ 型贮氢合金的 MH 电池在 功率特性上的优势以及良好的发展前景, 如何降低

① 基金项目: 甘肃省“十五”科技攻关资助项目(SZ001-A52-05)

收稿日期: 2005-06-27; 修订日期: 2005-10-08

作者简介: 罗永春(1964-), 男, 教授, 博士

通讯作者: 罗永春, 教授; 电话: 0931-2806953; E-mail: Luoyc@lut.edu.cn

合金成本和进一步改善其电化学性能仍在世界范围内深入进行研究^[1, 2]。减少合金中钴含量是降低合金成本最有效的方法, 但钴元素一般对 AB₅ 型合金的电极循环稳定性的改善起着关键作用, 因此如何提高低钴和无钴合金电极的循环稳定性成为近年来 AB₅ 型贮氢合金的研究重点^[3-5]。尽管如此, 迄今已研究的实际低钴或无钴 AB₅ 型合金在综合电化学性能特别是循环稳定性的改善上仍未得到较好的解决。基于 CaCu₅ 型结构过饱和固溶体中能形成 B 端元素双原子占位的哑铃结构模型, Notten 等^[6-8]制备出具有良好综合电化学性能过化学计量比合金 La(NiM)_{5+x} (M = Mn, Cu, Sn)。研究表明, 通过控制和优化双原子哑铃的几何结构和组成能有效地减小吸放氢时合金晶胞的各向异性膨胀和粉化倾向, 但该合金制备需采用长时间高温固溶处理, 因而提高了制备成本。快速凝固方法可使 AB₅ 型贮氢合金形成具有过饱和的微晶、纳米晶及非晶混合结构的特殊微观组织, 该合金具有较好的初始活化性能和电化学稳定性^[9-11]。Nakamura 等^[12, 13]的最近研究表明, 用 Al 和 Sn 元素部分替代 Ni 后能有效抑制充放氢时 AB₅ 合金中位错的形成和减小晶格应变。本文作者通过合金成分设计并结合快速凝固方法, 系统研究了 Al 元素和快淬速度对过化学计量比合金 La(NiMn)_{α-x}Al_x (5 < α < 6, x 为 0~0.5) 微观组织和 MH 电极性能的影响, 获得了能大幅提高电极循环寿命的无钴贮氢电极合金, 并在此基础上讨论了 Al 元素影响和改善过化学计量比快凝合金电极循环稳定性的微观机理。

1 实验

按化学式配比合金 La(NiMn)_{α-x}Al_x (5 < α < 6, x 为 0~0.5), 在高纯 Ar 保护下用真空电弧炉熔炼而成, 所用原材料纯度为: La 99.8%; Ni 99.95%; Mn 和 Al 含量不小于 99.5%。为使合金成分均匀, 每个合金样经翻转重熔 3 次。将母合金进行快速凝固试样制备, 取部分快淬试样进行 400 °C 退火处理 1 h。快速凝固制备采用铜制单辊快淬法 (Melt spinning) 得到合金薄带 (宽度为 0.3~2 mm, 厚度为 20~70 μm)。快凝单辊直径为 250 mm, 通过调节铜辊转速的线速度控制冷却速度。

合金相结构用 Rigaku D/max2400 型 X 射线衍射仪进行分析, 射线源为 Cu K_α, 电流为 150 mA, 电压为 40 kV, 扫描速度为 4(°)/min。用扫描电镜和透射电镜分析了合金微观组织形貌和晶态。电化

学试样是将上述合金机械研磨成 40~60 μm 粉末, 取合金粉 100 mg 与羰基 Ni 粉按质量比为 1:3 混合均匀后冷压成 d 10 mm 圆片状试样。电化学测试在开口标准三电极系统中进行, 正极为烧结式 Ni(OH)₂, 参比电极为 HgO/Hg, 电解液为 6 mol/L KOH 溶液。充放电条件为: 电化学活化时充放电电流密度为 60 mA/g, 电化学循环时充放电电流密度为 250 mA/g, 放电截止电位均为 -0.6 V, 电化学测试温度为 25 °C。合金氢化物试样采用电化学充氢方法制备, 为防止氢化物试样中氢的快速释放, 充氢后在电极合金表面涂上真空油脂后进行结构分析。

2 结果与分析

2.1 Al 对合金电化学性能的影响

2.1.1 电极活化性能

在恒定充放电电流密度下, 合金电极的电化学容量达到最大值时所需的充放电次数被定义为合金的初始活化次数。图 1 所示为在 60 mA/g 充放电时快凝合金的循环次数与电极放电容量关系。由图 1(a) 可知, 随 Al 含量增加, 合金电极最大放电容量依次从 $x=0.2$ 时的 325 mA·h/g 减小至 $x=0.5$ 时的 292 mA·h/g, 活化次数由 5 次增加至 10 次。当 x 为 0.2 和 0.25 时, 含 Al 合金的电极容量明显高于不含 Al 合金 ($x=0$) 的, 说明在过化学计量比条件下, 适量添加 Al 元素有利于提高电极的放电容量。快淬速度对合金电极活化性能的影响如图 1(b) 所示。对 $x=0.3$ 合金, 随快淬速度增加, 合金电极放电容量呈现先减小后增大的变化趋势, 其中淬速为 10 m/s 时的活化性能最好, 其电极放电容量最大达 335 mA·h/g。经 400 °C 低温处理后, 快淬合金的活化性能均得到改善, 合金电极容量有所增加, 但增加幅度不大 (见图 2)。

2.1.2 合金电极高倍率放电性能

高倍率放电特性 (HRD) 是标志氢化物电极应用的一个主要参数, 它等于放电电流密度为 I_d 的放电容量 Q_i 与最大容量 $Q_{\max}$ 的比值。

$$\text{HRD} = (Q_i / Q_{\max}) \times 100\% \quad (1)$$

快淬合金 La(NiMn)_{α-x}Al_x 在不同 Al 含量及淬速下电极的 HRD 如图 3 所示。由图 3 可知, 在淬速为 35 m/s 和 1 C (300 mA/g) 放电条件下, 随着 Al 含量增加, HRD 从 $x=0.2$ 时的 96% 下降至 $x=0.5$ 时的 85.6%; 在 3 C (900 mA/g) 放电条件下, HRD 则从 $x=0.2$ 时的 71.8% 下降至 $x=0.5$

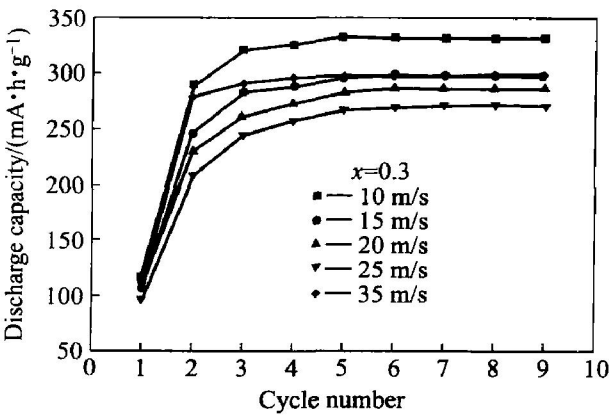
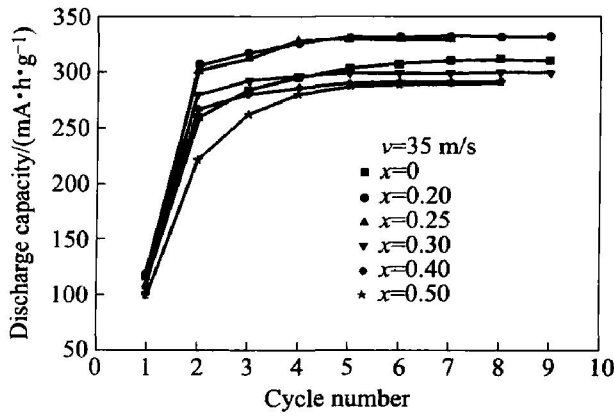


图 1 快淬合金 60 mA/g 充放电循环次数与电化学放电容量关系

Fig. 1 Relationship between discharge capacity and cycle number of quenched alloys at rate of 60 mA/g

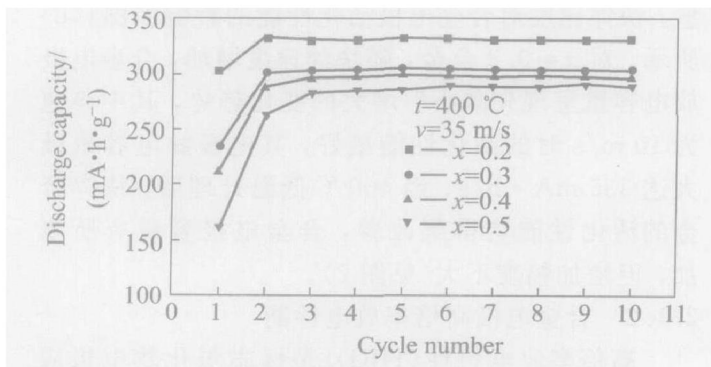


图 2 60 mA/g 充放电循环次数与电化学放电容量关系

Fig. 2 Relationship between discharge capacity and cycle number of annealed alloys at rate of 60 mA/g

时的 51%；当 $x = 0.3$ ，淬速从 10 m/s 增至 35 m/s 时，1 C 放电的 HRD 分别为 91%，89.3%，84%，94.5% 和 93%；3 C 放电时的 HRD 分别为 62%，51%，58%，56% 和 60%。实验结果还表明，与

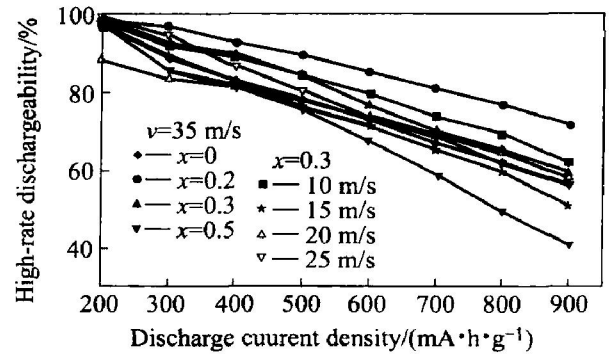


图 3 快淬态合金的高倍率放电性能

Fig. 3 High rate dischargeability HRD of quenched alloys hydride electrodes

$x = 0$ 的合金相比较，适量添加 Al 含量 ($x \leq 0.3$) 有利于改善快淬合金电极的大电流放电性能和电极反应动力学特性。

2. 1. 3 合金电极循环寿命

用 250 mA/g 电流密度恒流充放，以 150 次循环后的电化学容量保持率 ($S_{150} = (C_{150}/C_{\max}) \times 100\%$) 表示合金电化学稳定性。Al 含量对快淬态合金电极循环稳定性的影响如图 4 所示。由图 4 可看出，随 Al 含量的增加，快淬合金循环曲线斜率均不同程度地减小，Al 的加入对合金电极稳定性改善非常明显。在 35 m/s 淬速下，当 Al 含量从 0 增加至 0.5 时，合金电极容量由 312 降至 250 mA·h/g，经 150 次循环后，容量保持率从 86.8% 增加至 95.5%，结果如图 5 所示。由图 5 可看出，经 400 °C 退火后，快淬合金电极容量均有不同程度的提高，低温退火对含 Al 合金循环稳定性的影响并不明显，但 $x = 0$ 合金的容量衰减则变得比较明显(见图 6)。由图 6 可看出，对 $x = 0.3$ 合金，铸态合金循环 100 次后，其电极容量保持率仅为 $S_{100} =$

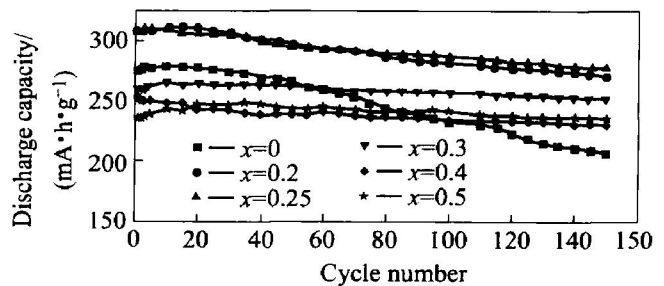


图 4 Al 含量对快淬态合金循环寿命的影响

Fig. 4 Effect of Al content on cycle lives of quenched alloys (35 m/s)

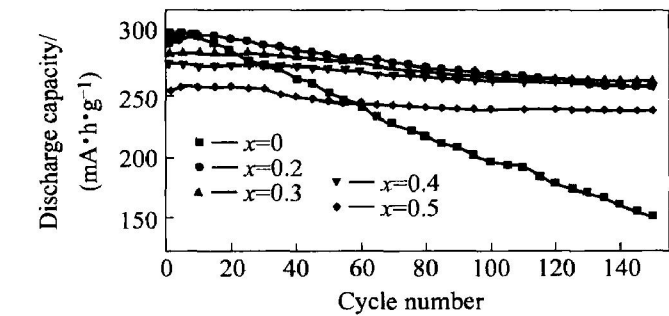


图 5 热处理对快凝合金循环寿命的影响

Fig. 5 Effect of heat treatment on cycle lives of quenched alloys(400 °C)

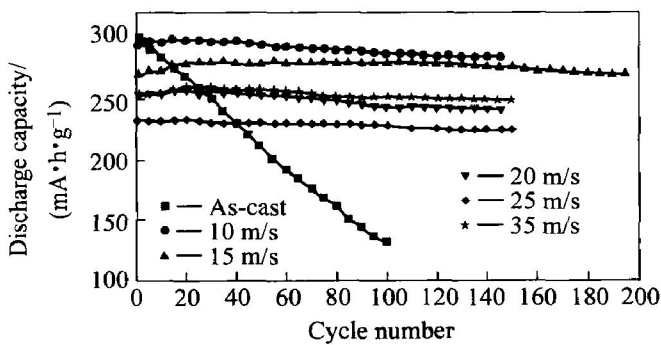


图 6 快淬速度对快凝合金循环寿命的影响

Fig. 6 Effect of quenched rate on cycle lives of quenched alloys($x = 0.3$)

44.3%，而淬速为 10 m/s 和 15 m/s 两种快凝合金的电极容量分别为 305 和 290 mA · h/g，循环 150 次后，其电极容量保持率分别为 93.5% 和 95.5%，合金的综合电极性能良好，但合金电极放电容量随淬速增大而减小。由此说明，快凝处理对含 Al 合金电极反应稳定性改善十分明显。

2.2 合金微观结构的影响

图 7 所示为快凝合金 $\text{La}(\text{NiMn})_{0.5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0 \sim 0.5$) 的 X 射线衍射谱。由图 7 中可看出，铸态合金经快凝处理后，第二相消失，表明淬态合金已形成过饱和 CaCu_5 型亚稳单相组织；经 400 °C 退火后，快淬合金中无第二相析出，合金组织仍为 CaCu_5 型单相组织。采用单晶 Si 作为内标物对 CaCu_5 相 (101)、(110)、(200)、(111)、(002) 和 (201) 晶面衍射峰用最小二乘法求得晶格参数，结果如表 1 所列。由表 1 可看出，随 Al 含量的增加，快淬合金 CaCu_5 相中的晶格参数 a 、 c 值及晶胞体积 V 均有所增大。合金晶胞体积的增大虽然对增加合金的电极容量有利，但当合金中 Al 增加较多时，

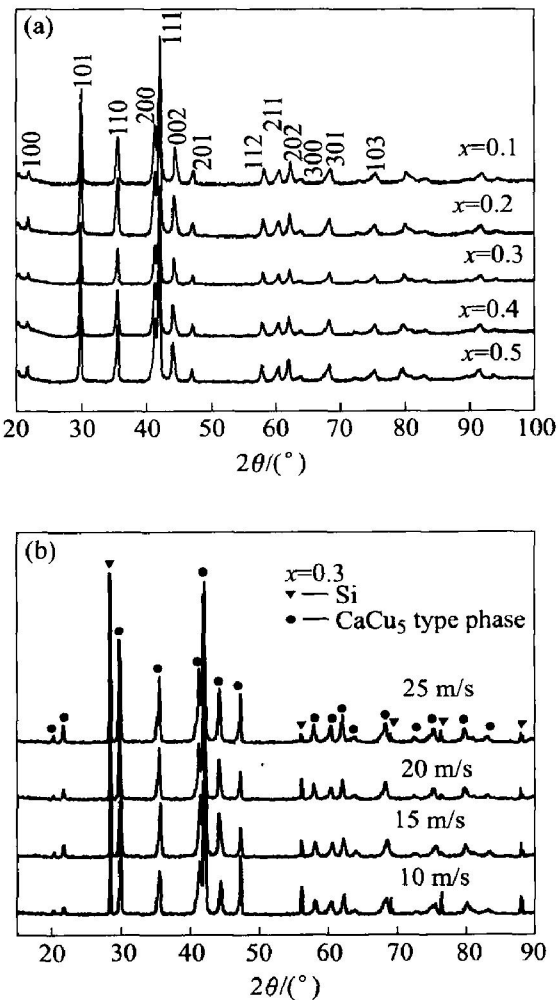


图 7 贮氢合金的 X 射线衍射谱

Fig. 7 XRD patterns of hydrogen storage alloys

(a) —Quenched with 35 m/s and annealed at 400 °C;

(b) —Quenched

电极容量明显降低。根据 Wagner^[14] 关于电子浓度影响合金吸氢理论，合金中的电子浓度越高，合金吸氢量就越低。Al 原子在合金中可提供 3 个价电子 ($3s^2 3p^1$)，使合金电子浓度增加，从而影响了氢的进入。Sakai 等^[15] 和 Fukai 等^[16] 指出，在六方晶格中八面体间隙的能量低于四面体位置，而 X 射线衍射和中子衍射已经证实 Al 原子主要占据 CaCu_5 结构中 3 g 位置^[17, 18]，这使得本可容纳氢原子的四面体位由于尺寸效应所产生的晶格畸变和电子结构影响而不能储氢，导致吸氢量减小。图 8 所示为铸态及快淬态合金的微观组织形貌。从图 8 可以看出，不同淬速下合金凝固组织形貌有明显差别，当淬速为 10 m/s 时，合金组织呈细小柱状晶组织(见图 8(b) 和 (c))；而当淬速为 35 m/s 时，凝固组织则由细小柱状晶、等轴晶及少量枝晶组成(见图

表 1 合金 La(Ni, Mn)_{α-x}Al_x 和氢化物 β 相的晶格参数

Table 1 Lattice parameters of quenched alloys La(Ni, Mn)_{α-x}Al_x and hydrides

Alloy	<i>a</i> / nm		<i>c</i> / nm		<i>V</i> / nm ³		(Δ <i>a</i> / <i>a</i>) / %	(Δ <i>c</i> / <i>c</i>) / %	(Δ <i>V</i> / <i>V</i>) / %
	Alloy	Hydride(β)	Alloy	Hydride(β)	Alloy	Hydride(β)			
35 m/ s									
<i>x</i> = 0	0. 504 53	0. 529 87	0. 407 16	0. 425 31	0. 089 75	0. 103 41	5. 02	4. 46	15. 22
<i>x</i> = 0. 2	0. 505 21	0. 530 67	0. 408 86	0. 427 83	0. 090 38	0. 104 35	5. 04	4. 64	15. 45
<i>x</i> = 0. 3	0. 505 46	0. 530 42	0. 409 45	0. 428 72	0. 090 59	0. 104 16	4. 96	4. 71	14. 98
<i>x</i> = 0. 4	0. 505 42	0. 528 67	0. 410 37	0. 427 63	0. 090 78	0. 103 51	4. 60	4. 21	14. 02
<i>x</i> = 0. 5	0. 505 54	0. 528 04	0. 410 95	0. 427 48	0. 090 95	0. 103 22	4. 45	4. 02	13. 49
<i>x</i> = 0. 3									
As cast	0. 505 84	0. 530 58	0. 405 16	0. 427 15	0. 089 78	0. 104 14	4. 89	5. 43	15. 99
10 m/ s	0. 505 43	0. 530 62	0. 409 35	0. 428 83	0. 090 56	0. 104 56	4. 19	4. 75	15. 46
15 m/ s	0. 505 36	0. 530 44	0. 409 33	0. 428 75	0. 090 53	0. 104 47	4. 96	4. 74	15. 41
20 m/ s	0. 505 20	0. 530 37	0. 409 40	0. 428 17	0. 090 48	0. 104 31	4. 98	4. 71	15. 29
25 m/ s	0. 505 23	0. 530 35	0. 409 34	0. 427 65	0. 090 47	0. 104 17	4. 97	4. 47	15. 14
35 m/ s	0. 505 46	0. 530 41	0. 409 45	0. 428 72	0. 090 59	0. 104 16	4. 96	4. 71	14. 98

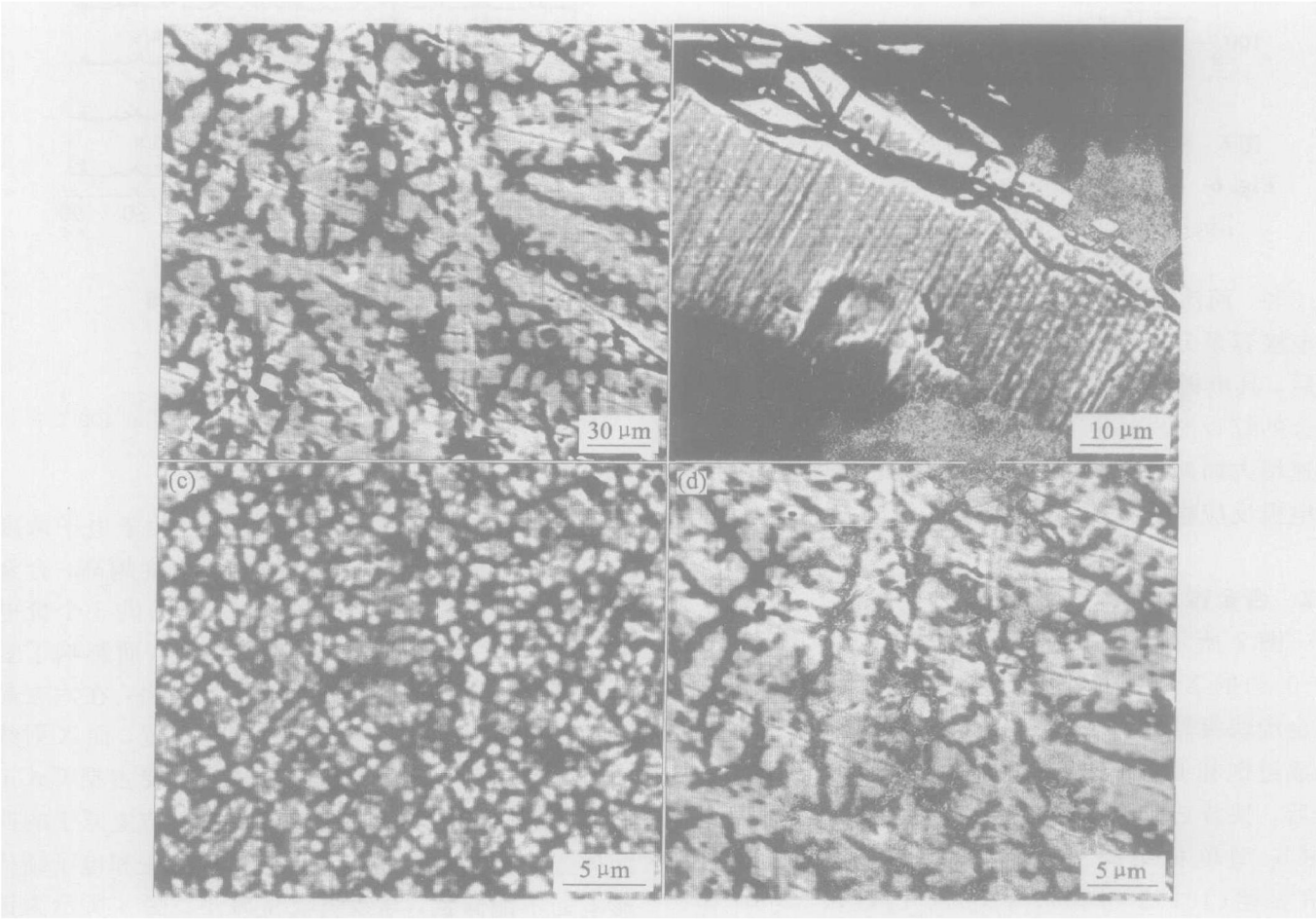


图 8 铸态及淬态合金背散射电子图像的微观形貌

Fig. 8 Morphologies of as cast and quenched alloys(x = 0. 3)
(a) —As cast; (b) —As quenched, 10 m/ s;
(c) —As quenched, 10 m/ s; (d) —As quenched, 35 m/ s

8(d))。图 9 所示为快淬合金组织晶态的 TEM 像及选区的电子衍射 (SAED) 谱。从图 9 中可以看出, 当淬速为 10 m/s 时, 合金晶粒已细化成微晶; 而淬速增加至 35 m/s 时, 合金中有明显非晶相出现。通常快凝处理对合金电极容量的影响比较复杂, 快淬使 AB_{5+x} 相单相体积增大, 显然这对容量增加有利, 而非晶相的形成和晶界的增多对容量的增加则不利。合金经 400 °C 退火后, 电极容量有所增加, 这是由于低温退火消除了快淬合金中的部分非晶相, 但并未完全消除和缓解合金中的晶格应变及内应力, 也未改变退火前快淬合金电极容量的变化顺序, 因此快淬合金 La(NiMn)_{1-x}Al_x 电极容量的变化主要与 Al 元素的掺杂有关。

3 讨论

文献[19]的研究证实, 导致贮氢合金容量衰减的主要原因是由于合金在充放电过程中的氧化和粉化。贮氢合金吸放氢时必然导致晶格体积膨胀并诱发产生晶格内应力, 这是导致贮氢合金粉化的内在驱动力。张羊换等^[20]认为, 快凝合金中存在的部分非晶化是导致贮氢合金电极稳定性提高的主要原因, 但本研究表明, 低温热处理后, 含 Al 快凝合金的电极循环稳定性依然良好, 而不含 Al 的退火合金 ($x=0$) 电极的稳定性变差, 这说明非晶相的存在对含 Al 合金电极稳定性的提高并不起主要作用。从表 1 可以看出, 快淬合金氢化物的晶格体积膨胀率 ($\Delta V/V$, %) 随 Al 含量增加而减小, 这与合金吸氢量依次减小有关, 虽然淬速对 $x=0.3$ 合金氢化

物的体积膨胀率影响并不明显。但淬态合金 ($x=0$) 和铸态合金 ($x=0.3$) 的晶格膨胀率与含 Al 快淬合金的晶格膨胀率相近, 但其电极循环稳定性却差别很大, 说明合金氢化物的晶格膨胀行为与电极循环稳定性之间并不存在简单的对应关系, 可能还与合金的弹性模量、强度、塑性及应力应变的行为关系密切。

Nacamura 等^[11]对 LaNi_{5-x}M_x ($M = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Mn}$) 合金的吸放氢原位 X 射线衍射分析表明, 含 Al 合金吸氢前后的衍射峰宽化并不明显, 合金氢化物中也不存在各向异性应变, 认为这与含 Al 合金能有效抑制吸放氢过程中位错的产生有关, 此外添加 Al 和 Sn 还能降低 AB₅ 合金的弹性模量和硬度^[21]。另一方面, 袁志庆等^[22]研究表明, 淬速对 AB₅ 快凝合金各向异性生长的晶粒尺寸 (衍射畴) 和形状会产生明显影响, 在适宜的快凝条件下, 晶粒各向同性生长的凝固组织有较好的综合电化学性能。合金经低温退火后, 电极容量虽有改善, 但因快淬 (速度为 35 m/s) 组织中存在部分细小等轴晶和枝晶 (见图 8(d)), 使合金吸放氢时易产生和累积各向异性应变和应力, 导致合金吸氢后易沿细小的晶界粉化, 使合金电极腐蚀和失活加快, 从而降低了 $x=0$ 合金电极的稳定性。对含 Al 合金, 由于合金本征结构已具有有效抑制和减小吸放氢时合金中的位错产生和晶格应变, 因而凝固结晶后合金中不同微观组织形态对合金电极稳定性的影响较弱, 淬速为 10~15 m/s 的含 Al 合金由于具有晶粒生长各向同性和细小柱状晶组织 (见图 8(c) 和 9(a)), 使合金电极表现出优良的综合电化学性能。

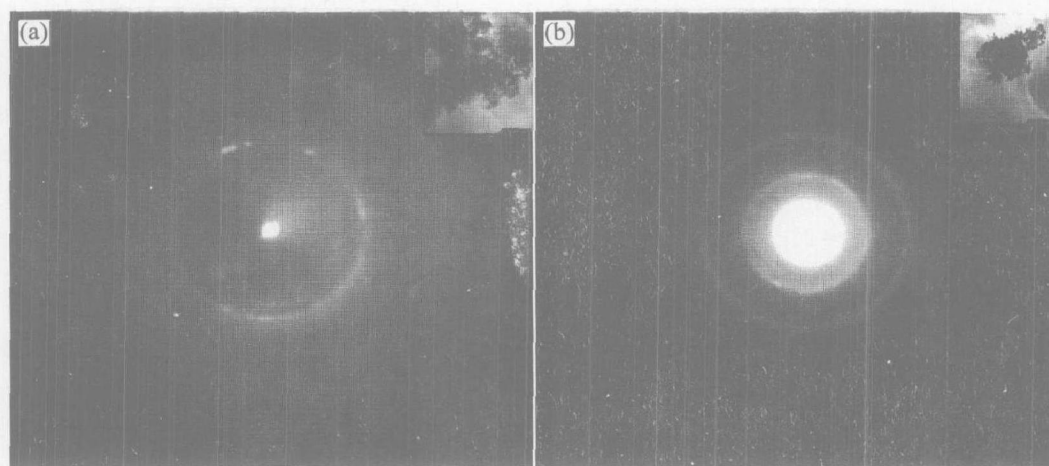


图 9 不同淬速下快淬态合金 ($x=0.3$) 的 TEM 像和选区电子衍射谱

Fig. 9 TEM images and SAED patterns of as-quenched alloys ($x=0.3$) at different quenching rates

(a) —10 m/s; (b) —35 m/s

根据上述结果和分析, 本研究认为上述快淬合金电极循环稳定性的极大改善主要与 3 方面因素有关: 1) 通过快凝可获得过化学计量比的过饱和固溶单相组织, 此时 B 端部分的 Mn 原子可部分替代 1a 位置的 La 原子并在 2e 位置形成双原子哑铃型结构; 2) 掺杂 Al 元素能有效抑制和减小吸放氢时合金中的位错产生和晶格应变; 3) 通过控制淬速和凝固条件得到晶粒尺寸(衍射畴)近似各向同性和成分均匀的柱状晶组织。含 Al 快淬合金具有较好的大电流放电性能, 这是由于一方面合金具有较大晶胞体积和晶粒细化, 这对提高贮氢容量和氢原子扩散有利; 另一方面含 Al 合金能有效抑制和减少位错缺陷的产生, 这减少了氢原子在位错缺陷处的捕获和钉扎, 从而表现出较好的电极放电性能。但当 Al 含量较高时, 大电流放电性能明显下降, 这可能与进一步增加 Al 后合金氢化物稳定性的增大和放氢平台压降低有关。关于 Al 元素掺杂后如何影响快凝合金在吸放氢过程中的晶格应变行为的研究仍在进行之中。

从上述实验结果可看出, 掺入 Al 元素后能有效提高和改善 CaCu_5 型过化学计量比快凝合金电极的综合电化学性能, 特别是电极循环稳定性, 调整和优化合金中 Al 含量并选择适宜的淬速凝固时, 可获得与含钴商用贮氢合金相媲美的低成本无钴贮氢电极合金。

4 结论

1) 快淬贮氢合金 $\text{La}(\text{NiMn})_{1-x}\text{Al}_x$ ($5 < x < 6$, x 为 0~0.5) 具有单一的 CaCu_5 型相结构, 随 Al 含量的增加, 合金晶胞体积增大。不同淬速条件下, 合金凝固结晶组织形貌差别明显, 在 10 m/s 和 15 m/s 淬速下, 快凝合金具有结构和成分均匀的细小柱状晶组织特征。

2) Al 元素的加入能有效改善和提高合金电极的循环稳定性, 但 Al 含量增多时会明显降低合金的电极容量, 当 $x = 0.3$ 及淬速分别为 10 和 15 m/s 时, 合金具有优良的综合电化学性能。低温退火处理对快凝合金的电极容量有改善, 但对含 Al 合金的电极循环寿命几乎无影响。

3) 快淬合金 $\text{La}(\text{NiMn})_{1-x}\text{Al}_x$ 良好的电极循环稳定性不仅与合金中形成部分非晶相有关, 而且本质上主要与含 Al 合金可减小吸放氢过程中的晶格应变及合金相中存在 B 端双原子呈哑铃型占位的微结构有关。

REFERENCES

- [1] Lartroche M, Perchroir-Guegan A, Notten P H L. Structural, thermodynamic and electrochemical properties of over-stoichiometric $\text{La}_{1-y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Sn}_x)_{5+2y}$ hydride forming compounds[J]. J Alloys and Compounds, 2004, 377: 133 - 140.
- [2] Brateng R, Gulbrandser-Dahl S, Valen L O, et al. Structural and electrochemical characterization of a melt spun AB_5 -type alloy[J]. J Alloys and Compounds, 2005, 396: 100 - 107.
- [3] Iwakura C, Kazuhiro O, Hiroshi S, et al. Electrochemical and crystallographic characterization of Co-free hydrogen storage alloys for use in nickel-metal hydride batteries[J]. Electrochemical Acta, 2001, 46: 4383 - 4388.
- [4] Ayari M, Paul-Boncour V, Lamloumi J, et al. Decomposition of the $\text{LaNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.75}$ compound upon electrochemical cycling studied by magnetic properties[J]. J Alloys and Compounds, 2003, 356: 133 - 136.
- [5] ZHAO Yan-ping, ZHANG Yang-huan, WANG Guo-qing, et al. Effects of substituting Co with Fe on the microstructures and electro-chemical characteristics of the as-cast and quenched $\text{Mm}(\text{NiMnSiAl})_{4.3}\text{Co}_{0.6-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.6$) electrode alloys[J]. J Alloys and Compounds, 2005, 388: 284 - 292.
- [6] Notten P H L, Lartroche M, Perchroir-Guegan A, et al. The influence on the crystallography and electrochemistry of nonstoichiometric AB_5 -type hydride-forming compounds[J]. Journal of The electrochemical Society, 1999, 146(9): 3181 - 3189.
- [7] Vogt T, Relly J J, Johnson J R, et al. Crystal structure of Nonstichiometric $\text{La}(\text{Ni}, \text{Sn})_{5+x}$ alloys and their properties as metal hydride electrodes[J]. Electrochemical and Solid-state Letter, 1999, 2(3): 111 - 114.
- [8] Joubert J M, Cerny R, Lartroche M, et al. A structural study of the homogeneity domain of LaNi_5 [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2002, 166: 1 - 6.
- [9] LI Chuan-jian, WANG Feng-rong, CHENG Wen-hao, et al. The influence of high-rate quenching on the cycle stability and the structure of the AB_5 -type hydrogen storage alloys with different Co content[J]. J Alloys and Compounds, 2001, 315: 218 - 223.
- [10] SHU Kang-ying, ZHANG Shu-kai, LEI Yong-quan, et al. Study on structure and electrochemical performance of melt-spun non-stoichiometry alloys

- Ml(NiCoMnTi)_{5+x} [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28: 1101 - 1105.
- [11] 张书凯, 雷永泉, 吕光烈, 等. 过化学计量比无钴合金 Ml(NiMnAlFe)_{5.4} 的晶体结构和电化学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31: 44 - 47.
- ZANG Shu-kai, LEI Yong-quan, LÜ Guang-lie, et al. Microstructure and electrochemical properties of Co-free over-stoichiometric alloys Ml(NiMnAlFe)_{5.4} [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2002, 31: 44 - 47.
- [12] Nakamura Y, Oguro K, Uehara I, et al. X-ray diffraction peak broadening and lattice strain in LaNi₅-based alloys [J]. J Alloys and Compounds, 2000, 298: 138 - 145.
- [13] Nakamura Y, Bowman R C, Akiba E, et al. Strain formation and lattice parameter change in LaNi_{4.75}-Sn_{0.25}-H system during the initial activation process [J]. J Alloys and Compounds, 2004, 373: 183 - 193.
- [14] Wagner C. Thermodynamics of Alloys [M]. London: Addison Wesley, 1952.
- [15] Sakai T, Oguro K, Miyamura H, et al. Same factors affecting the cycle lives of LaNi₅ based alloys electrodes of hydrogen batteries [J]. J Less-common Met, 1990, 161: 193 - 202.
- [16] Fukai Y. Site preference of interstitial hydrogen in metals [J]. J Less-common Met, 1984, 101: 1 - 16.
- [17] Lartigue C, Percher-Guegan A, Achard J C, et al. Study of the different types of hydrogen motion in the β -LaNi₅ and β -LaNi_{4.5}Al_{0.5} hydrides by quasi-elastic neutron scattering [J]. J Less-common Met, 1984, 101: 391 - 403.
- [18] Percher-Guegan A, Lartigue C, Achard J C, et al. Correlations between the structural properties and the hydrogen content of substituted LaNi₅ compounds [J]. J Less-common Met, 1985, 109: 287 - 309.
- [19] XIE Jia-ying, CHEN Nan-xian. Site preference and structural transition of R(Ni, M)₅ (R = La, Nd, Gd), (M = Al, Fe, Co, Cu, Mn) [J]. J Alloys and Compounds, 2004, 381: 1 - 8.
- [20] 张羊换, 陈梅艳, 王新林, 等. 硼对稀土系 AB₅ 型贮氢合金微观结构及电化学性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4): 580 - 586.
- ZHANG Yang-huan, CHEN Mei-yan, WANG Xin-lin, et al. Effect of boron additive on microstructure and electrochemical properties of rare earth based AB₅ hydrogen storage alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(4): 580 - 586.
- [21] Atteberry J E, Agosta D S, Nattas C E, et al. Temperature dependence of the elastic moduli of polycrystalline LaAl_xNi_{5-x} and LaSn_xNi_{5-x} (x = 0 - 0.4) [J]. J Alloys and Compounds, 2004, 376: 139 - 144.
- [22] 袁志庆, 吕光烈, 曾跃武, 等. La(Ni, Sn)_{5+x} (x = 0.1 ~ 0.4) 三元合金的晶体结构及微结构研究 [J]. 金属学报, 2004, 40(8): 805 - 809.
- YUAN Zhi-qing, LÜ Guang-lie, ZENG Yue-wu, et al. Crystal structure and microstructure of rapidly solidified La(Ni, Sn)_{5+x} (x = 0.1 - 0.4) hydrogen storage alloys [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(8): 805 - 809.

(编辑 李艳红)