

文章编号: 1004-0609(2005)10-1532-06

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ 低钴储氢合金的组织与性能^①

魏学东, 张 鹏, 柳永宁

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 通过 X 射线衍射、扫描电镜和能谱分析了新型低钴储氢合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 合金的晶体结构、组织形貌及各相化学成分, 并研究了该合金的电化学性能。结果表明: 当 $x \leq 0.1$ 时, 合金基本保持 LaNi_5 主相和 LaNi_3 第二相; 当 $0.1 < x \leq 0.3$ 时, 出现的 $\text{Al}(\text{NiCo})_3$ 第二相替代了 LaNi_3 第二相。随着 Ca 含量的增加, 合金活化性能变差, 当 $x = 0.2$ 时, 放电容量达到最高值(为 $295 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$), 合金经 300 次充放电后, 循环容量保持率为 82.5%, 且循环寿命得以改善。

关键词: 储氢合金; 放电容量; 循环稳定性

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

Structure and performance of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) low-cobalt hydrogen storage alloys

WEI Xue-dong, ZHANG Peng, LIU Yong-ning

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials,
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The crystal characteristics, microstructure and chemical composition of the new-type low-cobalt hydrogen storage alloys $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) were analyzed by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and EDX, and the electrochemical properties of the alloys were investigated. The results show that the prepared alloys are basically composed of LaNi_5 as matrix phase and LaNi_3 as second phase when $x \leq 0.1$. When $0.1 < x \leq 0.3$, the second phase LaNi_3 is substituted by a new phase $\text{Al}(\text{NiCo})_3$. The activity of alloys become bad with the increase of Ca content. When $x = 0.2$, the discharge capacity reaches the highest value of $295 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, and the capacity of the alloys can hold 82.5% after 300 charge/discharge cycles.

Key words: hydrogen storage alloy; discharge capacity; cycle stability

稀土基 AB_5 型储氢合金由于性能好, 价格适中而被广泛用作 Ni-MH 电池的负极材料。该储氢合金中 Co 含量较高, 一般为 10% (质量分数) 或 15% (摩尔分数), 价格约为材料成本的 40% (质量分数) 以上^[1, 2], 而 Co 又是使 AB_5 型合金保持良好循环寿命的关键元素, 减少合金中 Co 含量虽可降低成本, 但如何保持良好的循环稳定性则是人们普遍关注的课题。据报道, 用 Cr、Cu、Si、Fe、Zn、

Mn^[3-13] 等一种或多种元素替代 Co, 都可以大幅提高低钴或无钴储氢合金的循环寿命, 但容量发生衰减。Hu 等^[2, 9] 研究的 $\text{MmNi}_{3.65}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.36}\text{Cr}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Si}_{0.1}$ 和 $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{3.77}\text{Mn}_{0.36}\text{Al}_{0.27}(\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Cr})_{0.6}$ 合金, 经 300 次充放电循环后, 容量保持率分别为 74.4% 和 76.9%, 但放电容量只有 $273 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 和 $266 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。Vivet 等^[10] 研究的 $\text{MmNi}_{4.07}\text{Mn}_{0.63}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.15}$ 合金经 325 次充放

① 基金项目: 国家教育部科技重点资助项目(104266); 陕西省科技计划资助项目(2003K07-G11)

收稿日期: 2005-04-04; 修订日期: 2005-07-05

作者简介: 魏学东(1977-), 男, 博士研究生

通讯作者: 魏学东, 电话: 029-82669071, E-mail: weixuedong@mail.xjtu.edu.cn

电循环后, 容量保持率为 90%, 但容量也仅有 $287 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。唐等^[5]发展的低钴合金 $\text{M}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$, 放电容量为 $320 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 经 300 次充放电循环后, 容量保持率为 88%。然而由于 Mg 蒸汽压高, 在工艺化过程中, Mg 大量挥发, 给规模冶炼造成极大的困难; Ca 的蒸汽压比 Mg 的蒸汽压低得多, 可望成为一种新的替代元素。本文作者制备了一种新的低钴合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$, 并深入研究了其组织、结构、成分及电化学性能。

1 实验

按化学式 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ (x 为 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) 配比金属, 通过氩气保护下感应熔炼制备合金。所用金属单质纯度均不低于 99.9%。将炼好的铸态合金锭机械粉碎(粉末粒度小于 $106 \mu\text{m}$) 备用。

取 0.5 g 合金粉, 与一定量添加剂、乙炔黑和粘结剂(PVA) 混合均匀, 涂于 $3 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 的多孔镍网上制成待测负极极片。采用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末制成 4 倍于负极容量的正极极片, 制作方法与负极相同。电解液采用 6 mol/L KOH 溶液。采用 DC-5 型电池性能测试仪进行电化学性能测试, 测试最大放电容量时, 采用 100 mA/g 充电 4 h, 60 mA/g 放电, 截止电位为 1 V。循环稳定性采用 1 C 充电与放电, 截止电位为 1 V, 每次充放电后的时间间隔为 10 min。

剩余少许合金粉用 D/max-3A X 射线衍射仪 (Cu $\text{K}\alpha$ 靶) 测定其晶体结构。

合金的组织形貌和化学成分用 MeF-3 金相显微镜, S-2700 扫描电子显微镜及能谱仪检测。使用 MH-5 显微硬度仪测试合金各相在 $4.9 \times 10^{-2} \text{ N}$ 载荷下的 HV 值, 并观察 4.9 N 载荷下合金的裂纹扩展。

2 结果与讨论

2.1 合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ 的晶体结构

图 1 所示为 x 为 0, 0.1 的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ 的 X 射线衍射谱。由图 1 可以看出, 当 x 为 0 和 0.1 时, 合金的主相为典型的 CaCu_5 型六方晶体结构的 LaNi_5 相, 并有 PuNi_3 型结构的 LaNi_3 第二相存在。

图 2 所示为 x 为 0.2, 0.3 和 0.4 的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ 的 X 射线衍射谱。由图 2 可以看出,

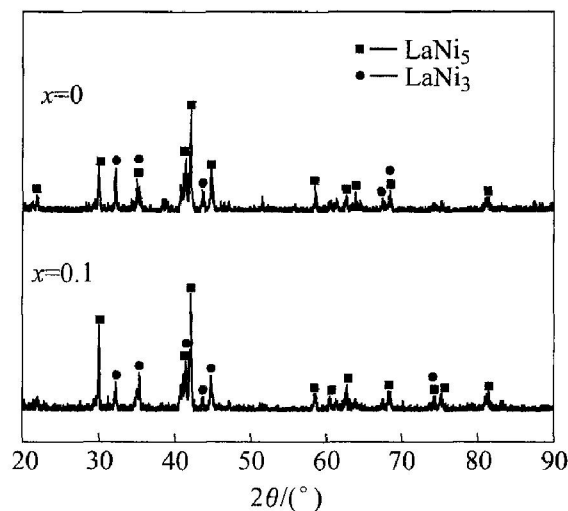


图 1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ 合金的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ alloys

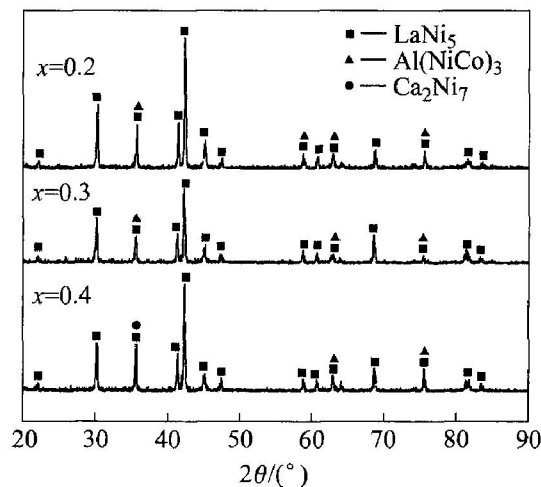


图 2 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ 合金的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ alloys

当 $x = 0.2$ 时, 合金的主相仍为 LaNi_5 相, 但第二相由 LaNi_3 转变为 $\text{Al}(\text{NiCo})_3$ 相; 当 $0.2 < x < 0.4$ 时, 基本保持 LaNi_5 主相和 $\text{Al}(\text{NiCo})_3$ 第二相的结构, 但随着 Ca 含量的增加, $\text{Al}(\text{NiCo})_3$ 第二相逐渐减少; 当到 $x = 0.4$ 时, 还出现了 Ca_2Ni_7 ^[14] 相。

表 1 所列为合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 主相的晶体学数据。由表 1 可知, 整个合金主相的晶胞体积都大于纯 LaNi_5 的晶胞体积, 并随着 Ca 含量的增加, 合金主相晶胞体积逐渐减小。当 $x = 0.2$ 时, 合金主相的晶胞体积为最小。加 Ca 后各试样的轴比 (c/a) 为 0.798~0.80, 明显大于不加 Ca 的试样(轴比为 0.790), 表明垂直于 c 轴的晶面间距增大了, 从而有利于氢原子的进出, 减小了

表 1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ 合金主相的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of matrix phase for $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ alloys ($0 \leq x \leq 0.4$)

x	a/nm	c/nm	c/a	Crystal volume/ nm^3
0	0.508 0	0.401 2	0.790	0.089 66
0.1	0.505 2	0.403 9	0.799	0.089 27
0.2	0.502 5	0.402 0	0.800	0.087 91
0.3	0.503 5	0.401 9	0.798	0.088 24
0.4	0.502 6	0.402 5	0.800	0.088 05
LaNi	0.501 2	0.398 4	0.795	0.086 68

吸放氢过程中晶格的膨胀^[15]和合金的粉化。

2.2 合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ 的组织结构

图 3 所示为 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ (x 为 0, 0.2, 0.3, 0.4) 合金的扫描电镜像。从图 3 中可看出, 这些合金主要由两部分组成, 一部分为均匀而连续的浅灰色主相; 另一部分为不连续的暗灰色相。这些不连续的暗灰色相从数量和形状上各不相同。在图 3(a) 中, 一些细片状暗灰相分散在主相上, 通过 X 射线衍射分析为 LaNi_3 相。主相上存在

部分黑色斑点, 主要是由于材料本身的缺陷而在抛光和腐蚀过程中留下来的坑洞。在图 3(b) 中, 主相上分布着一些网络条纹状灰色相。在图 3(c) 和(d) 中, 这种暗灰色相变短变粗了(与图 3(b) 相比), 且其外形更像是蠕虫状。

图 4 所示为合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ (x 为 0.2, 0.4) 的微观组织形貌。通过 EDX 分析和 X 射线衍射确认其微观组织中各相组成。 $\text{Al}(\text{NiCo})_3$ 相以凸起的团状分布在主相 LaNi_5 上, 凹坑里为疏松的 Ca_2Ni_7 相。

表 2 所列为合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 各相的化学成分。由表 2 可知, 能谱分析结果与 X 射线衍射结果一致。

2.3 合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ 的电化学性能

图 5 所示为合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 的放电曲线。由图 5 可知, 添加 Ca 可以提高合金容量, 但随着 Ca 含量的增加, 最大放电容量先增大后减小, 不加 Ca 时, 放电容量为 $239 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$; 当 $x = 0.2$ 时, 放电容量最高, 达 $295 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 比不加 Ca 时提高了 23%。

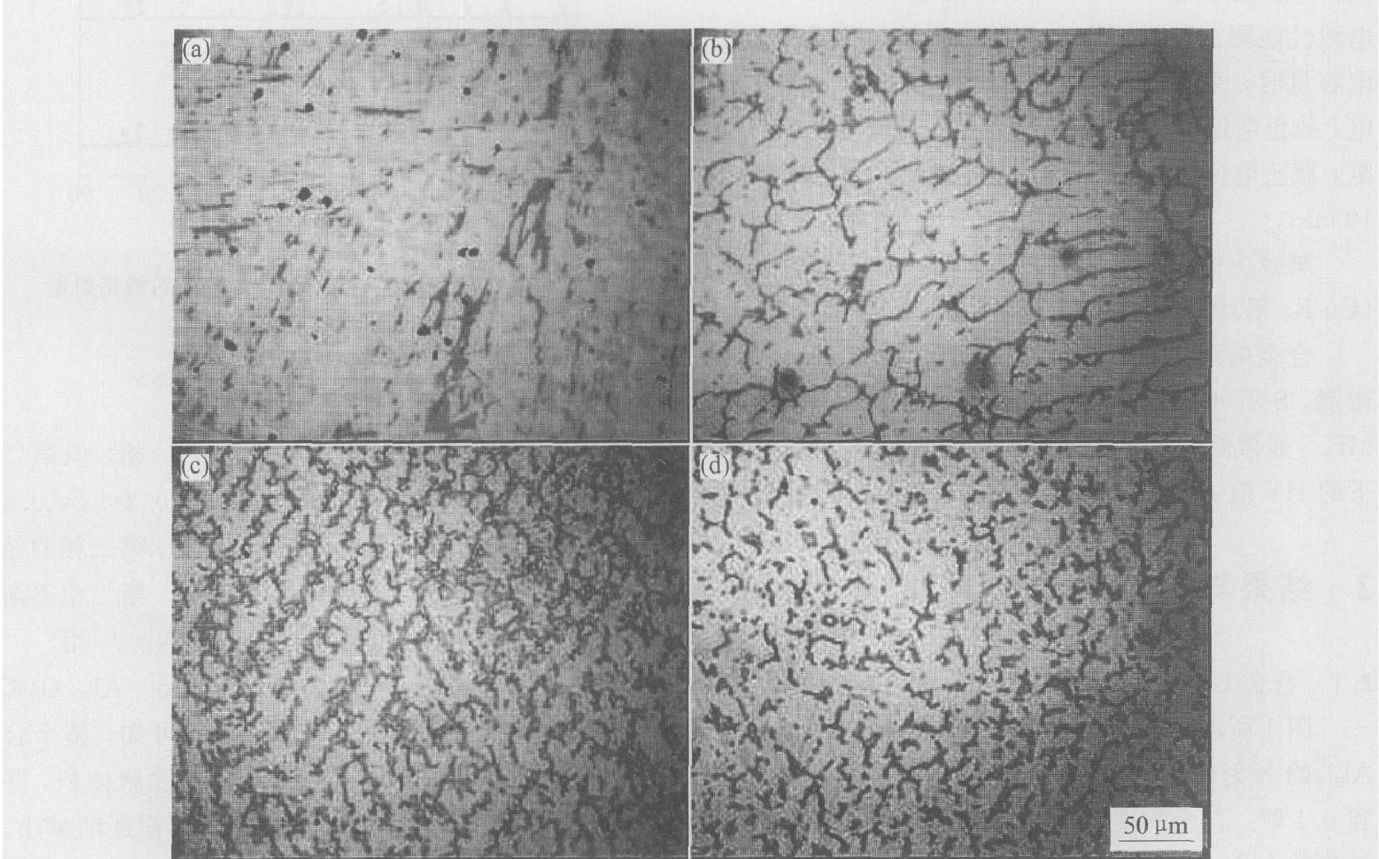


图 3 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ 系列合金的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ alloys

(a) $x = 0$; (b) $x = 0.2$; (c) $x = 0.3$; (d) $x = 0.4$

表 2 合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ 的能谱分析结果

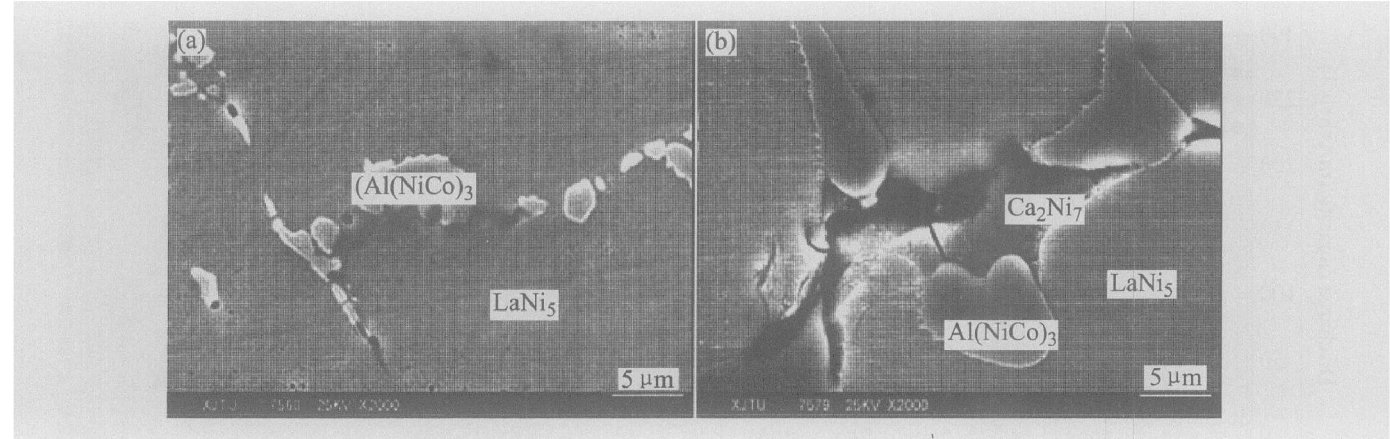


图 4 合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ 的扫描电镜像

Fig. 4 SEM images of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ alloys
(a) $x=0.2$; (b) $x=0.4$

Table 2 EDX analysis results of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ alloys($0 \leq x \leq 0.4$) (molar fraction, %)						
x	Phase	La	Ca	Ni	Co	Al
0	Matrix	16.57	—	70.23	7.59	5.60
	Secondary phase	23.69	—	66.86	5.64	3.81
0.1	Matrix	18.29	0.25	70.00	7.22	4.24
	Secondary phase	24.16	0.56	66.05	5.39	3.83
0.2	Matrix	16.65	2.05	69.06	7.00	5.24
	Secondary phase	0.42	—	63.40	10.75	25.47
0.3	Matrix	17.68	1.74	70.98	5.94	3.66
	Secondary phase	0.75	0.38	63.05	10.80	25.01
0.4	Matrix	15.62	2.00	74.79	7.59	—
	Secondary phase	0.67	0.53	62.25	11.16	25.39
	Third phase	2.08	22.71	69.44	5.76	—

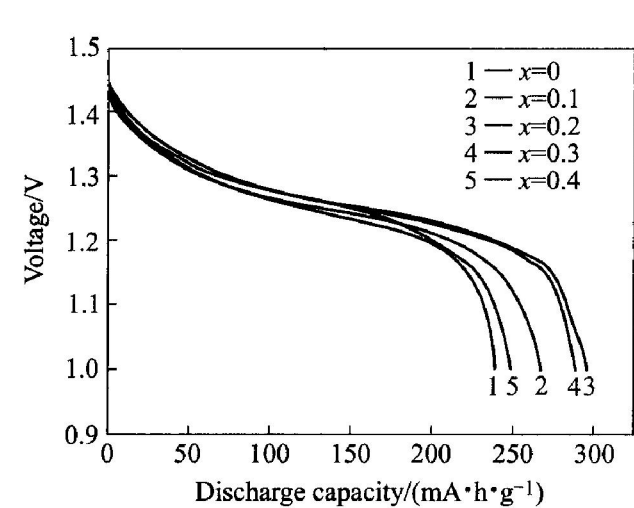


图 5 合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ 的放电容量曲线

Fig. 5 Discharge capacity curves of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ alloys ($0 \leq x \leq 0.4$)

图 6 所示为合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 的循环寿命曲线。由图 6 可以看出, Ca 替代部分 La 后, 合金的循环寿命得到明显改善。当 $x=0.2$ 时, 合金的容量保持率最高, 达 82.5%; 当 x 为 0.3 和 0.4 时, 容量保持率分别为 75.4% 和 72.4%; 当 x 为 0 和 0.1 时, 合金的容量保持率分别为 59.9% 和 56.9%。根据上述晶体结构分析认为, 循环寿命得以提高的主要原因是由于合金中含有较多的 $\text{Al}(\text{NiCo})_3$ 第二相。

2.4 合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ 的裂纹扩展

表 3 所列为 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ ($x=0, 0.2, 0.4$) 合金各相的显微硬度值。由表 3 可见, $\text{Al}(\text{NiCo})_3$ 相的显微硬度不仅低于 LaNi_5 主相, 低于 LaNi_3 相和 Ca_2Ni_7 相, 且为不吸氢相, 因此有利

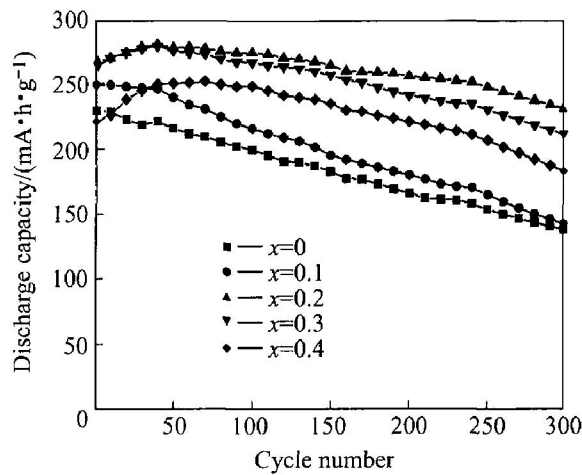


图 6 合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 的放电容量与循环次数的关系

Fig. 6 Relationship between discharge capacity and cycle number of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ alloys ($0 \leq x \leq 0.4$)

表 3 合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ 各相的显微硬度

Table 3 Microhardness of every phase for $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ alloys (GPa)

x	LaNi_5	LaNi_3	$\text{Al}(\text{NiCo})_3$	Ca_2Ni_7
0	7.3	6.3	—	—
0.2	7.5	—	5.1	—
0.4	7.6	—	5.2	8.1

于抑制合金的粉化从而提高合金循环稳定性。而 $x = 0.4$ 中的 Ca_2Ni_7 相显微硬度高于 LaNi_5 主相, 且为吸氢相易粉化和氧化溶解, 因此 Ca_2Ni_7 相不利于循环寿命的提高。

图 7 所示为 4.9 N 载荷下合金的菱形压痕。由图 7(a) 可知, 压痕的 4 个尖角产生 4 条裂纹, 裂纹穿过黑色 LaNi_3 第二相继续扩展。在图 7(b) 中, 仅有两条裂纹产生于垂直对角线的两端, 在水平对角线两端与 $\text{Al}(\text{NiCo})_3$ 的相衔接处未见裂纹产生, 因此, $\text{Al}(\text{NiCo})_3$ 相有利于提高合金整体的断裂韧性。它象一个软垫^[16] 分布在主相之间, 在合金膨胀收缩过程中起到一种很好的缓冲作用, 松弛了应力的集中, 减小了裂纹的扩展, 从而有效地提高了合金的循环寿命。

3 结论

1) 低钴储氢合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ ($0 \leq$

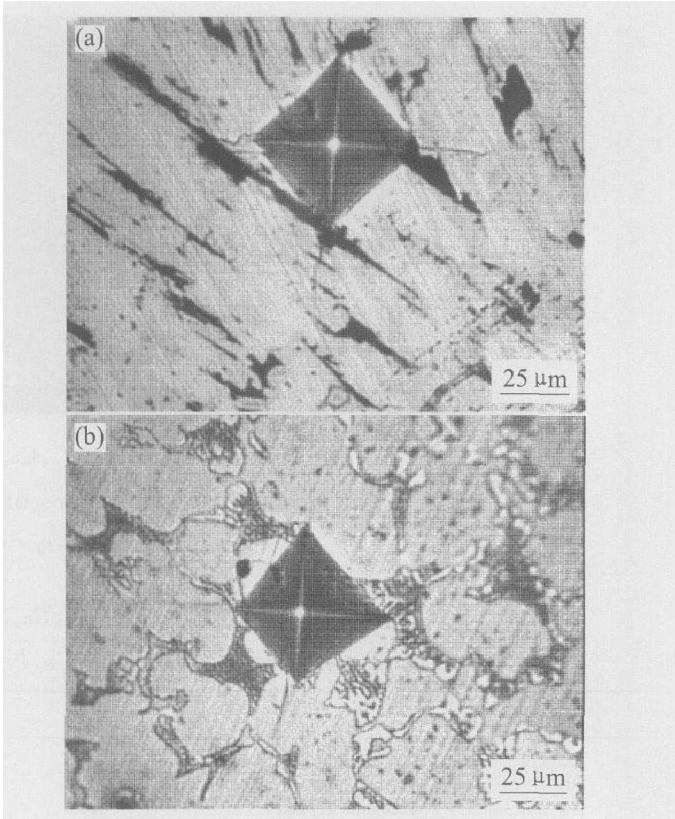


图 7 合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ 在 4.9 N 载荷下的裂纹扩展

Fig. 7 Crack propagation of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ alloys under load of 4.9 N
(a) $-x = 0$; (b) $-x = 0.2$

$x \leq 0.4$) 主相为 CaCu_5 型结构的 LaNi_5 , 但随着 Ca 含量的增加, 第二相由 LaNi_3 逐渐转变为 $\text{Al}(\text{NiCo})_3$; 当 $x > 0.3$ 时, 逐渐析出 Ca_2Ni_7 相。

2) Ca 部分替代 La 的合金试样轴比 c/a 增大, 氢原子更容易进出, 合金更不易粉化。

3) x 为 0.1, 0.2 和 0.3 的合金, 循环寿命明显提高, 合金中含有较多的 $\text{Al}(\text{NiCo})_3$ 相是循环寿命提高的主要原因。当 $x = 0.2$ 时, 综合性能最佳, 其最大放电容量为 $295 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 经 300 次充、放电循环后, 容量保持率为 82.5%。

REFERENCES

[1] HUANG Yue-xiang, ZHANG Hong. Characteristics of a low-cobalt AB₅-type hydrogen storage alloy obtained by a gas-atomization processing[J]. J Alloys Comp, 2000, 305: 76-81.

[2] Hu W K. Studies on cobalt AB₅-type hydrogen storage alloys[J]. J Alloys Comp, 1999, 289: 299-305.

[3] Hu W K. Improvement in capacity of cobalt-free Mm-based hydrogen storage alloys with good cycling

- stability[J]. J Alloys Comp, 2000, 297: 206 - 210.
- [4] WANG Yr-jing, YUAN Huatang, WANG Gerr-shi, et al. Characteristics of novel Co-free $\text{M}(\text{Ni}_{4.2-x}\text{Cu}_{0.5-x}\text{Al}_{0.3}\text{Zn}_x)$ ($0 < x < 0.1$) hydrogen storage alloys[J]. Solid State Ionics, 2002, 148: 509 - 512.
- [5] TANG Rui, ZHANG Zhao-hui, LIU Li-qing, et al. Study on low-cobalt $\text{M}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ alloy[J]. J Hydrogen Energy, 2004, 29: 851 - 858.
- [6] Lei Y Q, Zhang S K, Lü G L, et al. Influence of the material processing on the electrochemical properties of cobalt-free $\text{M}(\text{NiMnAlFe})_5$ alloy[J]. J Alloys Comp, 2002, 330 - 332: 861 - 865.
- [7] TANG Rui, LIU Li-qing, LIU Yong-ning, et al. Study on microstructure and the electrochemical properties of $\text{M}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ hydrogen storage alloys[J]. J Hydrogen Energy, 2003, 28: 815 - 819.
- [8] ZHANG Yang-huan, CHEN Mei-yan, WANG Xin-lin. Effect of boron additive on the cycle life of low-Co AB_5 -type electrode consisting of alloy prepared by cast and rapid quenching[J]. J Power Sources, 2004, 125: 273 - 279.
- [9] Hu W K. Effect of microstructure, composition and non-stoichiometry on electrochemical properties of low-Co rare-earth nickel hydrogen storage alloys[J]. J Alloys Comp, 1998, 279: 295 - 300.
- [10] Viveta, S, Jouberta J M, Knospa B, et al. Effects of cobalt replacement by nickel, manganese, aluminium and iron on the crystallographic and electrochemical properties of AB_5 -type alloys[J]. J Alloys Comp, 2003, 356 - 357: 779 - 783.
- [11] 马志鸿, 陈立新, 雷永泉, 等. 热处理对低 Co 贮氢合金 $\text{M}(\text{NiCoMnAlFe})_5$ 电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(S1): 220 - 222.
- MA Zhi-hong, CHEN Li-xin, LEI Yong-quan, et al. Effects of heat treatment on electrochemical properties of low Co contained $\text{M}(\text{NiCoMnAlFe})_5$ hydrogen storage alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(S1): 220 - 222.
- [12] 邓凌峰, 李新海, 徐洪辉, 等. 低钴 AB_5 型贮氢合金的制备及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(S1): 114 - 117.
- DEN Ling-feng, LI Xin-hai, XU Hong-hui, et al. Preparation and electrochemical properties of low Co AB_5 -type hydrogen storage alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(S1): 114 - 117.
- [13] 陈贤礼, 雷永泉, 廖彬, 等. 退火处理对 $\text{M}(\text{Ni}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{0.1}\text{Fe}_{0.6})$ 无 Co 储氢电极合金的微结构和电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(11): 1862 - 1868.
- CHEN Xian-li, LEI Yong-quan, LIAO Bin, et al. Effects of annealing treatment on microstructure and electrochemical performances of Co-free $\text{M}(\text{Ni}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{0.1}\text{Fe}_{0.6})$ hydrogen storage alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(11): 1862 - 1868.
- [14] Liang G, Schulz R. Phase structures and hydrogen storage properties of Ca-Mg-Ni alloys prepared by mechanical alloying[J]. J Alloys Comp, 2003, 356 - 357: 612 - 616.
- [15] Maeda T, Takao S, Takefu M, et al. Hydrogen Absorbing Alloy and Nickel-metal Hydride Rechargeable Battery[P]. EP 1075032 A1, 2001.
- [16] HUANG Yue-xiang, YE Hui, ZHANG Hong. Effects of particle size and heat treatment on the electrode performance of a low-cobalt atomized AB_5 -type hydrogen storage alloy[J]. J Alloys Comp, 2002, 330 - 332: 831 - 834.

(编辑 李艳红)