

Mo 对 A₂B₇ 型 La-Mg-Ni 贮氢电极合金相结构及电化学性能的影响

Influence of Mo on Microstructure and Electrochemical Properties of A₂B₇-type La-Mg-Ni Hydrogen Storage Electrode Alloy

蒋 明¹, 李子全^{1,2}, 刘劲松¹, 彭 洁¹, 谢理明¹

(1 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 211106;

2 南京化工职业技术学院, 南京 210048)

JIANG Ming¹, LI Zi-quan^{1,2}, LIU Jing-song¹, PENG Jie¹, XIE Li-ming¹

(1 College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 211106, China;

2 Nanjing College of Chemical Technology, Nanjing 210048, China)

摘要: 采用 X 射线衍射技术(XRD)、电池程控测试仪和电化学工作站等技术手段,研究了少量 Mo 替换 Ni 对 La_{0.75}-Mg_{0.25}Ni_{3.5-x}Mo_x ($x=0\sim0.5$, 原子分数/% ,下同)贮氢电极合金相结构及电化学性能的影响。结果表明:La_{0.75}Mg_{0.25}-Ni_{3.5-x}Mo_x 合金具有多相结构,主相由 Gd₂Ni₇ 型结构的 La₂Ni₇ 和 CaCu₅ 型结构的 LaNi₅ 构成,合金活化性能良好,经过 4 次充放电过程基本都能达到活化状态。当 Mo 的加入量达到 0.3% 时,合金中出现 MoNi₄,且 La₂Ni₇ 和 LaNi₅ 的点阵参数随之增大;合金的高倍率放电(HRD)性能显著提高,HRD_{I=900mA/g} 由 82.58% ($x=0$) 增加到 86.72% ($x=0.5$);循环稳定性能(S_{100})也得到较大改善,呈现先增加后降低的变化趋势, $x=0.3$ 时循环稳定性能最好, S_{100} 达到 76.61%,但合金的最大放电比容量(C_{\max})逐渐降低。

关键词: 贮氢电极合金;Mo 替换;相结构;电化学性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2014.09.017

中图分类号: TG146.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)09-0100-06

Abstract: The influence of a small amount substitution of Mo for Ni on microstructure and conventional electrochemical performance of La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5-x}Mo_x ($x=0\sim0.5$, atom fraction/%) hydride storage electrode alloy was investigated by the means of X-ray diffraction(XRD), battery stored program control tester and electrochemical workstation. The results show that the alloys have multiphase-structure which mainly consists of La₂Ni₇ (Ce₂Ni₇-type) and LaNi₅ (CaCu₅-type) and good activation performance which achieve the complete activation state after four charging-discharging process. With the increase of Mo content, MoNi₄ gradually appears in the alloys and the lattice parameters of the La₂Ni₇ and LaNi₅ then linearly increase. The high rate discharge(HRD) performance significantly is improved. HRD_{I=900mA/g} increases from 82.58% ($x=0$) to 86.72% ($x=0.5$). The cycle stability performance(S_{100}) also is improved, increasing firstly and then reduces and achieves the best S_{100} with 76.61% ($x=0.3$). However, the maximum discharge capacity(C_{\max}) gradually slightly decreases.

Key words: hydrogen storage alloy; Mo substitution; phase structure; electrochemical performance

镍/金属氢化物(Ni-MH)二次电池具备功率特性好,耐过充放能力强,无记忆效应,安全环保等优点^[1,2],广泛应用于移动通讯设备,小型移动电动工具等领域,并逐步向高功率的电动汽车、混合动力汽车等行业拓展。Kohno 等^[3], Dumlap 等^[4]对 La-Mg-Ni 系贮氢合金研究发现,A₂B₇ 型 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.0}Co_{0.5}电

极合金具有较高的电化学比容量(410mAh/g),比理论值 320mAh/g 的早期商业化 LaNi₅ 型电极合金^[5,6]有了很大的提高,且 50 次充放电循环过程中具有较好的循环稳定性能。但是要作为商业化 Ni-MH 二次电池用负极材料,尤其是运用于混合动力汽车,尚需进一步提升电容量密度、循环寿命、高倍率放电等性能。

Senoh 等研究稀土基和 La-Mg-Ni 系 AB_5 型贮氢电极时发现^[7-11], Mo 以及 $MoNi_4$ 具有较好的表面催化活性以及电催化能力, 能够有效提高电极合金在电解液中的电化学反应活性, 改善合金的高倍率放电性能, 循环稳定性等电化学性能。Zhang 等^[12] 在研究 AB_3 型 $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3-x}(Al_{0.5}Mo_{0.5})$ ($x=0\sim0.5$, 原子分数/%, 下同) 合金发现, Mo 的添加能有效提高合金的高倍率放电性能以及低温放电性能, 改善合金循环初期放电特性。Chai 等^[13] 研究 La-Mg-Ni 系 A_2B_7 型贮氢电极合金发现, Mo 的添加能增大 H 原子在合金中的扩散系数 D , 从而改善合金的高倍率放电性能。

本工作利用 Mo 对 A_2B_7 型 $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5}$ 贮氢电极合金的 Ni 进行部分替换, 揭示 Mo 的引入对 $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5-x}Mo_x$ ($x=0\sim0.5$) 贮氢电极合金的相结构以及电化学性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

原料: 镁, 镍, 钼 (惠州高纯稀有金属材料有限公司), 纯度 $\geq 99.9\%$; 泡沫镍网 (长沙力圆新材料有限公司, 孔隙率 $\geq 95\%$); KOH (南京化学试剂有限公司, AR 级)。

实验前首先将金属表面的氧化皮及杂质用砂轮机仔细打磨除去。考虑到各组分之间熔点的差异性及 La, Mg 在高温时的易挥发性和易烧蚀性, 实验过程中将 La, Mg 放置于坩埚底部, 不易挥发烧蚀的 Ni 等覆盖其上, 并且采用加入 4% (质量分数, 下同) 过量的 La 和 12% 过量的 Mg 的方法来降低烧蚀造成的不利因素^[5]。为保证合金的成分均一性, $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5-x}Mo_x$ ($x=0\sim0.5$) 合金在 0.02MPa 的高纯 Ar (99.99%) 保护下进行高频感应熔炼 3 遍后浇注水冷铜模坩埚制得。

1.2 测试与表征

选取部分铸态合金在氩气保护下用玛瑙研钵研磨至 400 目以下制成粉末样品, 并用 Brucker AXS D8-Advance 型 X 射线衍射仪分析测试合金相结构和组成。衍射仪功率为 $40kV \times 60mA$, Cu 靶 K_α 辐射, 连续扫描采样, 扫描步长为 $0.02^\circ (2\theta)$, 2θ 范围为 $10\sim100^\circ$, 扫描速率为 $2^\circ/\min$ 。

将小于 400 目的合金粉末和电解镍粉按照 1:4 混合均匀后, 在 16MPa 压力下冷压成型为 $\phi 10mm$ 的试样作为负极使用, 如图 1 所示。正极采用容量过剩的烧结 $Ni(OH)_2/NiOOH$ 电极, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 电解液为 6mol/L 的 KOH 溶液, 电极系统置于

298K 下电热恒温水浴槽中。电化学充放电特性和循环寿命测试在 Land-BT1-10 电池程控测试仪上进行, 计算机自动监控和采集数据。电化学性能具体参数确定方法如下:

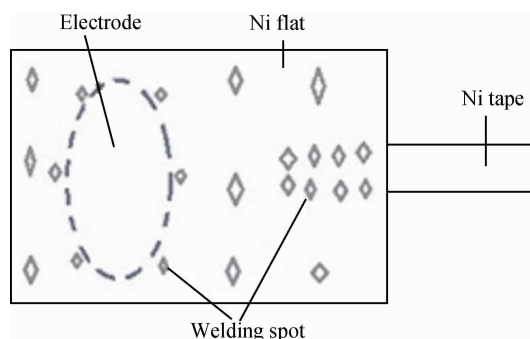


图1 合金电极示意图

Fig. 1 Schematic diagram of alloy electrode

(1) 充放电活化性能 (N): 充放电电流密度为 $100mA/g$, 充电时间 5h, 静置 10min 后开始放电, 放电截止电位为 $-0.06V$ (相对参比电极 Hg/HgO)。放电比容量达到最大值即 C_{max} , 对应的循环次数便是活化性能 N 。

(2) 充放电循环性能 (S_n): 充放电电流密度为 $100mA/g$, 充电 5h, 静置 10min 后开始放电, 放电截止电位为 $-0.06V$ (相对参比电极 Hg/HgO)。合金的循环稳定性用放电比容量保持率 S_n 表征, 即 $S_n = C_n / C_{max} \times 100\%$, 其中 C_{max} 为合金电极的最大放电比容量, C_n 为电极第 n 次循环所对应的放电比容量, n 一般取 100。

(3) 高倍率放电 (High Rate Discharge, HRD) 性能: 充放电电流密度分别为 $300, 600, 900mA/g$, 放电截止电位为 $-0.06V$ (参比 Hg/HgO 电极)^[9], $HRD = C_d / (C_d + C_{1000}) \times 100\%$, C_d 为以电流密度 I_d 放电至截止电位时所对应的放电比容量, C_{1000} 为以 I_d 的电流密度放完电后, 再以 $I=1000mA/g$ 放电至截止电压时所对应的残余放电比容量。

(4) 交流阻抗 (Electrochemical Impedance Spectra, EIS): 待合金完全活化后, 以 $100mA/g$ 电流对电极满充, 静置 10min 后再以 $100mA/g$ 电流进行放电, 放电深度为 50%, 待电位稳定后, 使用 CHI600A 电化学工作站进行电极合金的交流阻抗测试。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

图 2 为 $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5-x}Mo_x$ ($x=0\sim0.5$) 电极合金相结构的 XRD 谱。从图 2 可以看出, 合金具有的

多相结构主要是由 Ce_2Ni_7 型结构的 La_2Ni_7 相和 CaCu_5 型结构的 LaNi_5 相构成;当 Mo 的加入量达到 0.3%(原子分数)时,合金中逐渐出现 MoNi_4 新相,合金的晶体结构由原来的两相结构转变成三相结构。

表 1 是根据 XRD 结果用 Fullprof 分析软件计算得到的合金晶格点阵参数及相含量。可以看出,随着 Mo 的引入,合金晶胞点阵参数 a 轴、 c 轴及体积 V 随之线性增大; CaCu_5 型结构的 LaNi_5 相含量增大,而 Ce_2Ni_7 型结构的 La_2Ni_7 相含量减少。这主要是由于 Mo 原子半径(0.140nm)大于 Ni 的原子半径(0.124nm),Mo 原子取代了 Ni 原子后占据了 Ni 的空间位置,增大了晶体的晶格点阵畸变程度,最终导致晶体点阵常数的

线性增大。

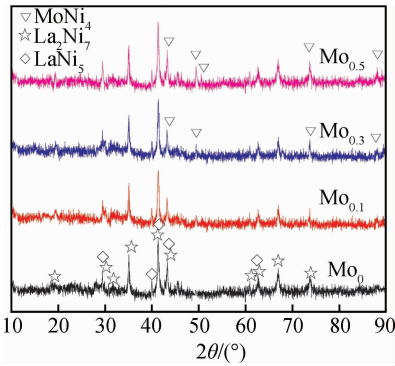


图 2 $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Mo}_x$ ($x=0\sim0.5$) 电极合金的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of the $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Mo}_x$ ($x=0\sim0.5$)

表 1 $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Mo}_x$ ($x=0\sim0.5$) 电极合金的相结构特征
Table 1 The characteristics of phase in the $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Mo}_x$ ($x=0\sim0.5$)

Atom fraction of Mo/%	Phase	Space group	Phase abundance/%	Lattice parameter		
				a/nm	c/nm	$V/(10^{-3}\text{nm}^3)$
$x=0$	La_2Ni_7	P63/mmc	90.31	0.5034	2.4320	541.800
	LaNi_5	P6/mmm	9.69	0.5027	0.3991	87.598
$x=0.1$	La_2Ni_7	P63/mmc	85.72	0.5047	2.4470	542.600
	LaNi_5	P6/mmm	14.23	0.5031	0.3999	87.835
	La_2Ni_7	P63/mmc	80.12	0.5062	2.4530	543.400
$x=0.3$	LaNi_5	P6/mmm	18.73	0.5034	0.4017	88.467
	MoNi_4	14/m	1.15	0.5720	0.3564	116.600
	La_2Ni_7	P63/mmc	74.26	0.5071	2.4590	544.700
$x=0.5$	LaNi_5	P6/mmm	23.34	0.5037	0.4028	89.213
	MoNi_4	14/m	2.40	0.5721	0.3565	117.500

2.2 电化学性能

2.2.1 活化性能与最大放电比容量

图 3 为 $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Mo}_x$ ($x=0\sim0.5$) 电极合金的电化学活化性能曲线。可以看出,随着 Mo 含量的增加,合金的活化性能没有发生明显的改变,合金

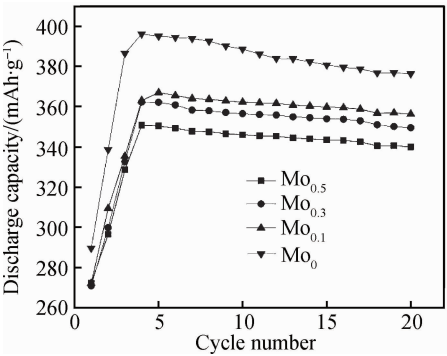


图 3 $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Mo}_x$ ($x=0\sim0.5$) 电极合金的活化性能曲线
Fig. 3 The activation properties curves of the $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Mo}_x$ ($x=0\sim0.5$)

经过 4 次的充放电过程后基本都能够达到活化状态,说明合金具有良好的电化学活化性能;而合金的最大放电比容量 C_{max} 逐渐降低,最大放电比容量 C_{max} 由 391.23mAh/g ($x=0$) 降低至 356.82mAh/g ($x=0.5$),说明 Mo 的添加会在一定程度上降低合金的最大放电比容量。

合金的活化性能主要取决于 H 原子的扩散能力。由于合金具有的多相结构,存在大量的 La_2Ni_7 相和 LaNi_5 相界面,使得合金相界面处具有较大的晶格畸变与应变能,降低了原子在该区域扩散迁移时所需的激活能,故氢原子在相界面处就容易越过能垒而发生扩散与迁移,合金表现出较好的活化性能。

合金最大放电比容量与其晶体结构、相组成、晶粒尺寸、成分均匀性有关。随着 Mo 含量的增加,合金中的 LaNi_5 相含量不断增加,而 La_2Ni_7 相含量不断降低;由于 La_2Ni_7 相的贮氢能力(氢化物含氢量为 1.43%,质量分数,下同)要大于 LaNi_5 相(氢化物含氢量为 1.4%),导致合金放电容量的略微下降。由此可知,Mo 对 Ni 的部分替换会使合金的最大放电比容量

C_{max} 略微下降。

2.2.2 高倍率放电性能

图 4 为 La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5-x}Mo_x ($x=0\sim0.5$) 电极合金分别在电流密度为 300,600,900mA/g 条件下测得的高倍率放电性能曲线。

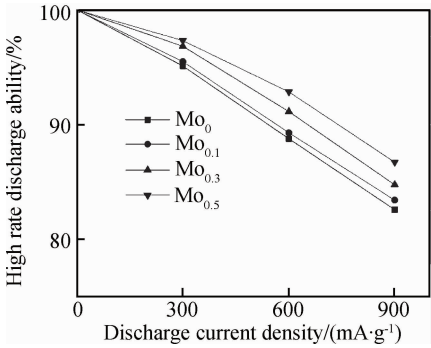


图 4 La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5-x}Mo_x ($x=0\sim0.5$) 电极合金的高倍率放电曲线

Fig. 4 High rate discharge performance curves of the La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5-x}Mo_x ($x=0-0.5$)

从图 4 可以看出,所有合金的 HRD 都会随着电流密度增大而有一定的下降;而在给定的已知电流密度条件下,合金的 HRD 随着 Mo 含量的增大而增大,说明合金的高倍率放电性能得到改善。其中, $I=900\text{mA/g}$ 时,当 Mo 含量由 0% 增大到 0.5% 时,合金的 HRD 由原来的 82.58% ($x=0$) 增加到 86.72% ($x=0.5$)。

根据文献[12—14]的研究结果,合金的高倍率放电性能主要取决于合金表面的电化学反应速率以及合金颗粒内部氢的扩散系数。随着 Mo 的不断替换,合金的相组成与结构发生变化。首先,Mo 的加入造成合金中逐渐出现了 MoNi₄ 新相。Sakai 等^[15] 研究发现,MoNi₄ 具有较好的表面催化活性以及电催化能力,可以降低合金在放电过程中的极化电阻,减少了合金表面电荷迁移阻力,致使合金的电荷反应速率较未替换的合金反应速率有很大的提升;其次,既是吸氢相又是催化相的 LaNi₅ 含量在不断地增加,很好地协调和促进了 La₂Ni₇ 相的吸放氢过程,增大了合金整体的吸放氢反应速率,利于 H 的扩散与迁移。正是这两方面的因素共同作用下,合金的 HRD 有了一定的提高。所以,Mo 的替换有利于提高合金的反应动力学。

图 5 为 La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5-x}Mo_x ($x=0\sim0.5$) 电极合金电化学阻抗谱。图 5 中的斜线代表 Warburg 扩散阻抗,表征氢扩散系数 D 的大小;低频半圆区(大圆部分)代表电极合金表面电化学反应电荷转移阻抗,表

征合金电化学反应速率的快慢;高频半圆区(小圆部分)代表电极合金与集电极间的接触阻抗^[14]。

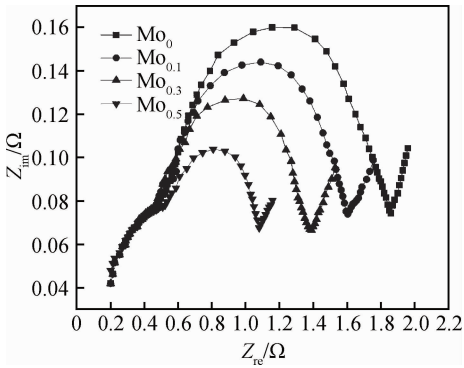


图 5 La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5-x}Mo_x ($x=0\sim0.5$) 电极合金电化学阻抗谱
Fig. 5 EIS of the La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5-x}Mo_x ($x=0-0.5$)

从图 5 中可以看出,随着 Mo 含量的增加,电极合金的高频半圆半径基本不变,说明合金的制备方法和过程一致,接触阻抗基本相同;而低频半圆半径逐渐减小,反映出电极合金的电化学反应阻抗不断减少,说明电极合金的电化学反应变得容易发生。这与图 4 得到的高倍率放电性能变化趋势相吻合。

2.2.3 循环稳定性

图 6 为 La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5-x}Mo_x ($x=0\sim0.5$) 电极合金循环稳定性性能曲线,可以看出,随着 Mo 含量的增加,合金的循环稳定性呈现先增加后减小的变化趋势, S_{100} 先由 72.14% ($x=0$) 增大至 76.61% ($x=0.3$) 随后减至 75.86% ($x=0.5$), $x=0.3$ 时合金循环稳定性性能最好, S_{100} 达到 76.61%。

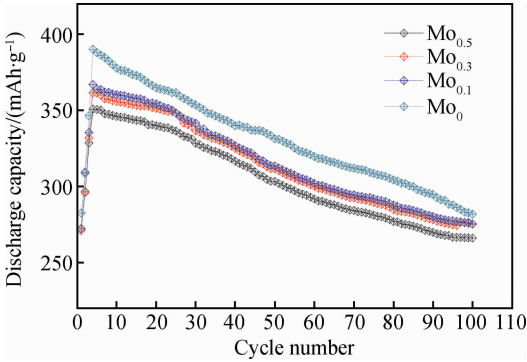


图 6 La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5-x}Mo_x ($x=0\sim0.5$) 合金循环稳定性性能曲线
Fig. 6 Cycle stability performance curves of the La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5-x}Mo_x ($x=0-0.5$)

在循环初期,由于合金的吸放氢作用导致合金迅速粉化,具有高催化活性的新表面的不断露出和表面积的增加显著增大了合金表面电化学催化活性,表现为合金电化学反应阻抗降低。到了循环中后期,合金

表面的 La, Mg 等元素受到 KOH 电解液的氧化腐蚀从而形成的腐蚀产物不断地沉积在合金表面, 显著降低了合金电化学反应活性, 表现为合金电化学阻抗增加。正是吸氢粉化与氧化腐蚀共同作用致使合金的电化学阻抗值随循环次数增加而呈现如图 7 所示的先减小后增大的抛物线变化趋势。

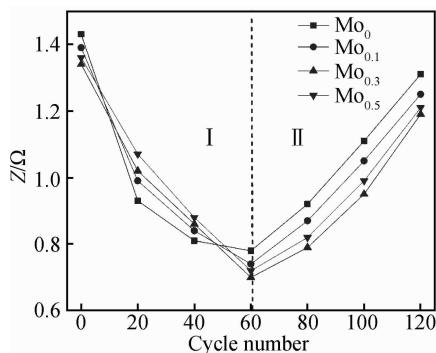


图 7 $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Mo}_x$ ($x=0\sim0.5$)

电极合金电化学阻抗随循环次数变化曲线

Fig. 7 Variation curves of reaction resistance vs cycle number of $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Mo}_x$ ($x=0\sim0.5$)

当 Mo 原子分数小于 0.3% 时, 由于 Mo 的原子半径大于 Ni 的原子半径, 增大了合金晶胞中的间隙体积, 从而减弱了氢原子进出晶格点阵时的畸变作用, 使得合金体积膨胀率 $\Delta V/V$ 明显减少, 抑制了一定的合金粉化, 电极反应活性受到抑制, 如图 7 中 I 区所示, 表现为较大的电化学反应阻抗值, 反映了较好的抗粉化能力; 另一方面, 适当的 Mo 的替换造成合金相组成结构发生变化, 循环稳定性较好的 LaNi_5 相含量增加, 循环稳定性较差的 La_2Ni_7 相含量减少, 如图 7 中 II 区所示, 较小的电化学阻抗值反映了合金较好的抗腐蚀氧化能力。

当 Mo 原子分数超过 0.3%, 继续增加至 0.5% 时, 合金中有催化活性的 MoNi_4 含量进一步增大, 合金的电化学催化活性与吸放氢反应速率明显提高, 造成晶胞体积膨胀作用增加, 合金的粉化程度相比于替换量为 0.3% 时的要大, 这恰好与图 7 中所示不同 Mo 含量合金阻抗变化趋势相一致, 此时合金的循环性能较 Mo 原子分数为 0.3% 时有一定的下降。由此可知, Mo 的替换引起合金的相组成结构的变化正是合金循环稳定性变化的主要原因。

3 结论

(1) 在 $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Mo}_x$ ($x=0\sim0.5$) 合金中引入 Mo 促进生成 MoNi_4 相, 增大合金中 CaCu_5 型

LaNi_5 的相对量。

(2) 随 Mo 含量增加, 合金中 La_2Ni_7 相以及 LaNi_5 相的晶胞点阵参数 a 轴和 c 轴及晶胞体积 V 单调增大。

(3) $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Mo}_x$ ($x=0\sim0.5$) 合金都具有良好的活化性能, 经过 4 次充放电均能达到活化状态; Mo 的引入显著提高了合金的高倍率放电性能及循环稳定性能, 但合金的最大放电比容量 C_{\max} 略有下降。

参考文献

- [1] 张法亮, 罗永春, 孙凯, 等. $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{7-x}\text{Co}_x$ ($x=0\sim1.8$) 贮氢合金结构和电化学研究[J]. 功能材料, 2006, 37(2): 265—269.
ZHANG Fa-liang, LUO Yong-chun, SUN Kai, et al. A study on the structure and electrochemical properties of $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{7-x}\text{Co}_x$ ($x=0\sim1.8$) hydrogen storage alloys[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(2): 265—269.
- [2] 林玉芳, 郭佩佩, 郭世海, 等. $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5}\text{Si}_{0.1}$ 贮氢合金高温动力学性能研究[J]. 功能材料, 2011, 42(12): 2261—2264.
LIN Yu-fang, GUO Pei-pe, GUO Shi-hai, et al. Research on the dynamic characteristics of $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5}\text{Si}_{0.1}$ alloy under high temperature[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(12): 2261—2264.
- [3] KOHNO T, YOSHIDA H, KAWASHIMA F, et al. Hydrogen storage properties of new ternary system alloy: La_2MgNi_9 , $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$, $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 311(2): L5—L7.
- [4] DUMLAP B D, VICCRARO P J, SHENOY G K. Structural relationships in rare earth-transition metal hydrides[J]. Journal of the Less Common Metal, 1980, 74(1): 75—79.
- [5] WILLEMS J J. Metal hydride electrodes stability of LaNi_5 -related compounds[J]. Philips Journal of Research, 1986, 147(1—2): 231.
- [6] REILLY J J. Metal Hydrides Electrode[C]. New York: Wiley, 2000.
- [7] SENOH H, HARA Y, INOUE H, et al. Charge efficiency of misch metal-based hydrogen storage alloy electrodes at relatively low temperatures[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(7): 967—971.
- [8] YANG Shu-qin, HAN Shu-min, SONG Jian-zheng, et al. Influences of molybdenum substitution for cobalt on the phase structure and electrochemical kinetic properties of AB_5 -type hydrogen storage alloys[J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(7): 692—697.
- [9] LIU J, WANG W H, YE S H, et al. The chemical preparation of Mo(W)Co(Ni) and their influence on hydrogen storage electrode[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 285(8): 263—266.
- [10] YEH M T, BEIBUTIAN V M, HSU S E, et al. Effect of Mo additive on hydrogen absorption of rare-earth based hydrogen

storage alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 32 (9): 293—295.

[11] YOUNG K, OUCHI T, KURIYAMA N, et al. Effect of Mo additive on the structure and electrochemical properties of low-temperature AB_5 metal hydride alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 59(15): 3995—4001.

[12] ZHANG X B, SUN D Z. Crystallographic and electrochemical characteristics of $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3-x}(Al_{0.5}Mo_{0.5})_x$ ($x=0-0.4$) hydrogen storage alloys[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(8): 3407—3413.

[13] CHAI Y J, ZHAO M S. Crystallographic and electrochemical characteristic of $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.5-x}(Al_{0.5}Mo_{0.5})_x$ ($x=0-0.5$) hydrogen storage alloys[J]. Power Sources, 2006, 154(3): 290—297.

[14] LI Yuan, HAN Shu-min, YIN Wen-ya, et al. Effect of Mo-Ni treatment on electrochemical kinetics of La-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(12): 12858—12863.

[15] SAKAI T, OGUIO K, MIYAMURA H, et al. Some factors affecting the cycle lives of $LaNi_5$ -based alloy electrodes of hydrogen batteries[J]. Journal of the Less Common Metal, 1990, 161 (2): 192—193.

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK2009379);南京航空航天大学基本科研业务费专项科研项目(1006-56XNA12069);南京航空航天大学引进人才基金(1006-909308)

收稿日期:2012-09-25;**修订日期:**2014-03-10

通讯作者:李子全(1964—),男,教授,博士生导师,主要从事功能金属材料,联系地址:江苏省南京市江宁区将军大道 29 号南京航空航天大学材料学院(211106),E-mail:ziquanli@nuaa.edu.cn