

特约专栏

# La-Mg-Ni 系 $A_2B_7$ 型合金相结构 与储氢性能研究进展

李 媛, 陈康莉, 王文凤, 张 璐, 韩树民

(燕山大学环境与化学工程学院, 河北 秦皇岛 066004)

**摘 要:** 氢的燃烧热值高、储量丰富、燃烧产物零污染, 被认为是理想的能源载体。氢能的发展对“双碳”目标的实现具有重要的支撑作用, 而氢能的发展又离不开高密度、低成本的储氢材料。La-Mg-Ni 系  $A_2B_7$  型储氢合金是在 La-Ni 二元合金的基础上发展起来的一类新型储氢合金, 具有储氢容量高、原料成本低等优势。Mg 加入到 La-Ni 合金后进入到  $[A_2B_4]$  亚单元中, 抑制了氢致非晶化现象, 使结构保持稳定, 加速了合金的实用化进程。La-Mg-Ni 系  $A_2B_7$  型储氢合金本征储氢容量可达到 1.80% 以上(质量分数), 显著高于已经商品化的  $AB_5$  型储氢合金。La-Mg-Ni 系  $A_2B_7$  型储氢合金的晶体结构可调控性强, 并且容易受到组成与制备条件细微变化的影响。基于以上认识, 重点关注了关于 La-Mg-Ni 系  $A_2B_7$  型储氢合金组成与制备技术等相关的研究报道, 较为系统地综述了元素取代和制备技术等对 La-Mg-Ni 系  $A_2B_7$  型储氢合金相结构与储氢性能及电化性能的影响, 总结了合金发展中尚需解决的问题, 为制备性能优良的合金提供了思路与依据, 并对合金未来的发展趋势进行了展望。

**关键词:** 储氢合金; La-Mg-Ni 系合金; 超晶格合金; 相结构; 储氢性能

**中图分类号:** TG139<sup>+</sup>.7; TK912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)01-0030-09

**引用格式:** 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 Y, CHEN K L, WANG W F, *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.

## Investigation on Phase Structure and Hydrogen Storage Properties of La-Mg-Ni-Based $A_2B_7$ -Type Alloys

LI Yuan, CHEN Kangli, WANG Wenfeng, ZHANG Lu, HAN Shumin

(School of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

**Abstract:** Hydrogen has been considered as an ideal energy carrier owing to its high combustion heat, abundant resource and zero pollutant. Development of hydrogen energy will play a positive effect on carbon peaking and carbon neutrality goals, while it requires high-capacity and low-cost functional hydrogen storage materials. La-Mg-Ni-based  $A_2B_7$ -type hydrogen storage alloys originated from La-Ni binary alloys have the advantages of high capacity, low raw material cost. Mg addition into  $[A_2B_4]$  sub-units in La-Ni binary alloys suppresses hydrogen introducing amorphization and strengthens the bulk structure. The capacity of La-Mg-Ni-based  $A_2B_7$ -type hydrogen storage alloys is as high as 1.80wt%, much higher than commercial  $AB_5$ -type alloys. The crystal structure of La-Mg-Ni-based  $A_2B_7$ -type hydrogen storage alloys is adjustable and usually influenced by elemental substitution and preparation techniques. Based on these above, this paper reviews the influence of ele-

mental substitution and preparation techniques on phase structure and hydrogen storage properties of La-Mg-Ni-based  $A_2B_7$ -type hydrogen storage alloys and points out problems in alloy development. It is devoted to providing ideas and theoretical guidance for getting high-performance La-Mg-Ni-based  $A_2B_7$ -type hydrogen storage alloys.

**Key words:** hydrogen storage alloys; La-Mg-Ni-based alloys; super-lattice alloys; phase structure; hydrogen storage properties

收稿日期: 2022-08-31 修回日期: 2022-09-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52071281, 51971197);  
河北省自然科学基金项目(E2020203081)

第一作者: 李 媛, 女, 1981 年生, 教授, 博士生导师

通讯作者: 韩树民, 男, 1962 年生, 教授, 博士生导师,

Email: hanshm@ysu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202208037

## 1 前言

氢的能量密度高、来源丰富、燃烧产物零污染,被认为是理想的能源载体,对“双碳”目标的实现具有重要的支撑作用。高效、稳定、安全的储氢材料及在此基础上构建的储氢系统是氢能应用的关键<sup>[1]</sup>。在众多备选储氢材料中,储氢合金以其质量储氢密度高、吸放氢条件温和、可逆性好而成为目前最具实际应用价值的选择之一<sup>[2]</sup>。其中,目前正在镍氢电池负极材料中商用的  $AB_5$  型稀土系储氢合金易活化、大电流放电能力好,但储氢容量难以进一步提升<sup>[3,4]</sup>; Ti、Zr 系  $AB_2$  型 Laves 相合金放电容量较高,但活化困难,动力学性能不理想<sup>[5,6]</sup>; 镁基储氢合金容量显著高于其他类型合金,但是使用温度偏高,且吸放氢缓慢<sup>[7,8]</sup>。稀土系超晶格储氢合金由于晶体结构中含有按照不同的比例进行堆垛的  $[A_2B_4]$  和  $[AB_5]$  亚单元,兼具了  $AB_5$  型与  $AB_2$  型合金的优点<sup>[9,10]</sup>。稀土系超晶格储氢合金表现出较高的本征储氢容量,可达到 1.80% 以上(质量分数,下同),显著高于已经商品化的  $AB_5$  型储氢合金<sup>[11,12]</sup>。近年来大量研究显示,稀土系超晶格储氢合金的晶体结构多变、可调控性强,不仅具有丰富的电化学储氢特性,而且有望用于固态储氢装置<sup>[13,14]</sup>。

稀土系超晶格储氢合金中  $[A_2B_4]$  和  $[AB_5]$  亚单元堆垛比例以及  $[A_2B_4]$  亚单元空间构型的不同可使储氢合金的储氢性能与电化学性能产生明显差异。当亚单元物质的量的比  $n([A_2B_4]):n([AB_5])=1:1$  时形成  $AB_3$  型合金,合金通常具有较高的储氢容量与电化学容量;当  $n([A_2B_4]):n([AB_5])=1:2$  时形成  $A_2B_7$  型合金,储氢容量稍有下降,但合金的循环稳定性显著增强;当

$n([A_2B_4]):n([AB_5])=1:3$  时形成  $A_5B_{19}$  型合金,合金的吸放氢速率和大电流放电能力得到明显改善<sup>[15,16]</sup>;而近年来报道的  $n([A_2B_4]):n([AB_5])=1:4$  的  $AB_4$  型合金则由于综合电化学性能良好而成为超晶格储氢合金中更具应用价值的选择<sup>[17,18]</sup>。虽然稀土系超晶格储氢合金具有良好的储氢性能和潜在的应用前景,但是其组分熔点与蒸气压差异大,且常形成复杂的多相结构,导致合金的制备和结构控制相当困难,研究和应用也受到限制。因此,对合金的化学组成和超晶格精细结构进行控制,是稳定并提高合金储氢性能及推进其实际应用的关键之一。本文针对目前研究相对较为系统、综合储氢性能良好的  $A_2B_7$  型合金进行综述,探讨其构效关系变化规律,寻求提高 La-Mg-Ni 系超晶格储氢合金综合储氢性能的途径。

## 2 La-Mg-Ni 系 $A_2B_7$ 型合金及其氢化物的晶体结构

### 2.1 La-Mg-Ni 系 $A_2B_7$ 型合金的晶体结构

La-Mg-Ni 系合金源于 La-Ni 系合金,在物相形成条件与晶体结构等方面都与 La-Ni 系二元合金具有显著的相似性,可以形成  $LaNi_2$ 、 $LaNi_3$ 、 $La_2Ni_7$ 、 $La_5Ni_{19}$ 、 $LaNi_4$ 、 $LaNi_5$  等相,如图 1 中 La-Ni 二元相图所示<sup>[19-21]</sup>。其中  $LaNi_3$ 、 $La_2Ni_7$ 、 $La_5Ni_{19}$ 、 $LaNi_4$  等相具有超堆垛结构,由  $[A_2B_4]$  亚单元和  $[AB_5]$  亚单元按照一定比例沿  $c$  轴堆垛而成。从图 1 中可以看出,  $LaNi_5$  相的熔点最高,在金属熔融体中最先成核,而其他超堆垛相与  $LaNi_2$  相则会在熔融体后续的冷却过程中通过包晶反应形成,因此,能够严格精细控温的分步烧结等方法控制 La-Ni 系(或 La-Mg-Ni 系合金)物相组成的有效方法<sup>[18]</sup>。

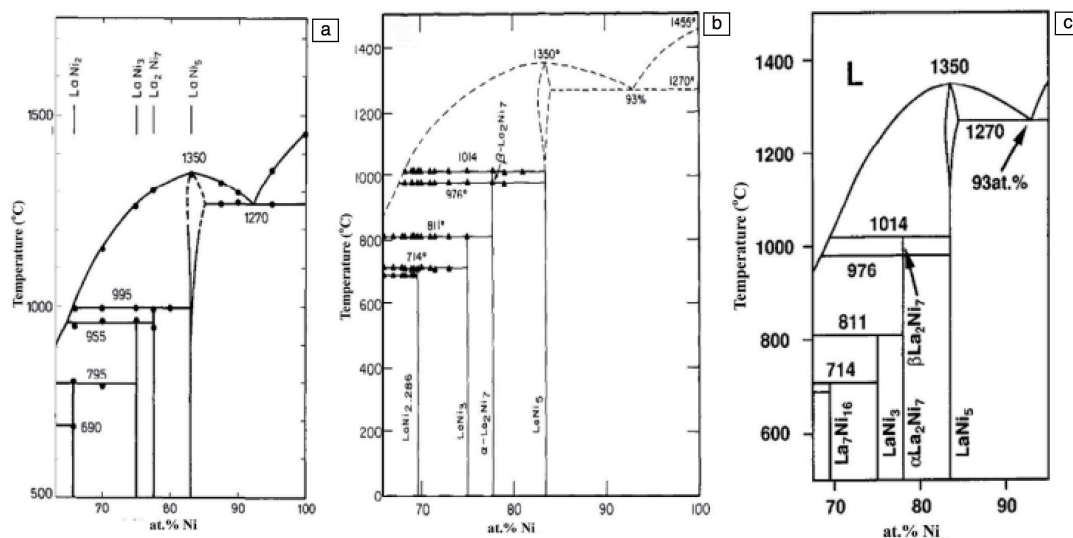


图1 La-Ni 二元相图: (a) 第一版<sup>[19]</sup>, (b) 第二版<sup>[20]</sup>, (c) 第三版<sup>[21]</sup>

Fig. 1 La-Ni binary phase diagram: (a) first edition<sup>[19]</sup>, (b) second edition<sup>[20]</sup>, (c) third edition<sup>[21]</sup>

超堆垛 La-Mg-Ni 合金与  $\text{LaNi}_5$  型合金相比, 储氢量较高<sup>[22]</sup>, 近年来受到广泛的关注。其中,  $\text{A}_2\text{B}_7$  型合金多具有优良的综合储氢性能与电化学性能, 且相关研究更为系统充分<sup>[23]</sup>。La-Mg-Ni 系  $\text{A}_2\text{B}_7$  型合金具有超堆垛结构, 由  $[\text{A}_2\text{B}_4]$  亚单元和  $[\text{AB}_5]$  亚单元按照 1:2 的比例交替排列而成。 $\text{A}_2\text{B}_7$  型合金有 2 种晶体类型: 六方  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  (2H) 型和菱形  $\text{Gd}_2\text{Co}_7$  (3R) 型。这 2 种类型的差别取决于  $[\text{A}_2\text{B}_4]$  亚单元: 在 2H 型相中,  $[\text{A}_2\text{B}_4]$  亚单元具有  $\text{MgCu}_2$  Laves 结构; 在 3R 型相中,  $[\text{A}_2\text{B}_4]$  亚单元具有

$\text{MgZn}_2$  Laves 结构。2H 与 3R  $\text{A}_2\text{B}_7$  型合金的结构示意图如图 2 所示<sup>[24]</sup>。由图 2 可见, 由于在  $[\text{A}_2\text{B}_4]$  亚单元中 La-La 距离小于  $[\text{AB}_5]$  亚单元中的 La-La 距离, 且 Mg 的原子半径小于 La, 因此 Mg 部分取代 La 后, 主要进入  $[\text{A}_2\text{B}_4]$  亚单元中, 并使得晶格收缩<sup>[25]</sup>。当使用 Mg 部分取代  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  中的 La 形成  $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$  后, 晶格参数可由  $a = 5.058 \text{ \AA}$ ,  $c = 24.71 \text{ \AA}$ ,  $V = 547.47 \text{ \AA}^3$  减小至  $a = 5.0285 \text{ \AA}$ ,  $c = 24.222 \text{ \AA}$ ,  $V = 530.42 \text{ \AA}^3$ <sup>[26, 27]</sup>。

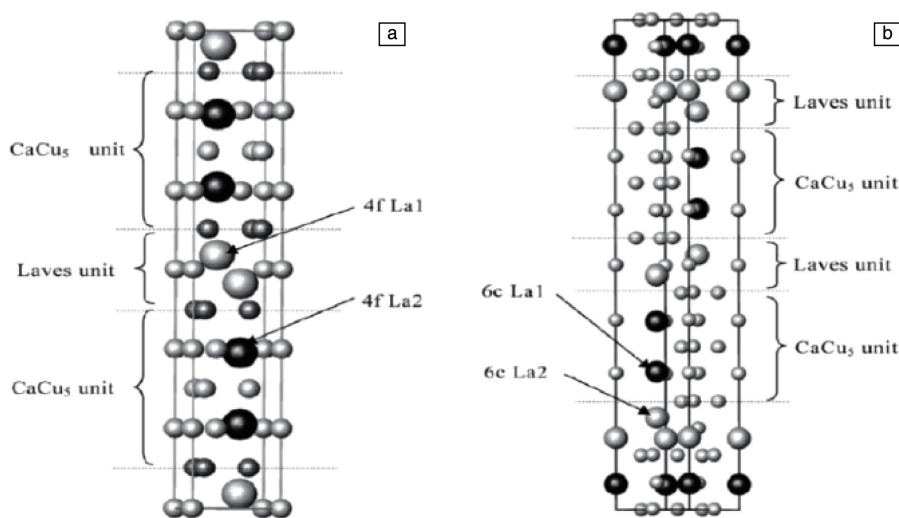


图 2 2H 与 3R  $\text{A}_2\text{B}_7$  型合金结构示意图<sup>[24]</sup>

Fig. 2 Crystal structure of 2H- and 3R-  $\text{A}_2\text{B}_7$ -type alloys<sup>[24]</sup>

## 2.2 La-Mg-Ni 系 $\text{A}_2\text{B}_7$ 型合金氢化物的晶体结构

La-Ni 二元合金中的  $\text{LaNi}_2$ 、 $\text{LaNi}_3$ 、 $\text{La}_2\text{Ni}_7$ 、 $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ 、 $\text{LaNi}_4$ 、 $\text{LaNi}_5$  等多种金属间化合物均可吸氢, 且吸氢容量可观, 然而除  $\text{LaNi}_5$  外, 其余金属间化合物吸氢均产生严重的氢致非晶化现象, 可逆性差<sup>[19, 28]</sup>。直到 20 世纪末, Kadir 等<sup>[29, 30]</sup>成功制备出一系列的  $\text{REMg}_2\text{Ni}_9$  合金 (RE 为稀土元素), 相对于二元合金来说, Mg 元素的加入提高了合金储氢量, 同时也可以减小合金在吸放氢循环过程中的氢致非晶化的程度, 有助于稳定合金的堆垛结构。Denys 等<sup>[26]</sup>研究发现,  $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$  合金的氧化物中氕可进入并稳定存在于合金的  $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_2$ 、 $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ 、 $\text{Ni}_4$ 、 $\text{La}_2\text{Ni}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Mg})_3\text{Ni}_2$  等晶格间隙。形成的氧化物结构示意图如图 3, 相关的晶体结构参数见表 1。

## 2.3 La-Mg-Ni 系 $\text{A}_2\text{B}_7$ 型合金氢化物的构效关系讨论

La-Mg-Ni 系  $\text{A}_2\text{B}_7$  型合金及其氢化物的晶体结构决定了合金的储氢性能与电化学性能。特别是目前 La-Mg-Ni 系  $\text{A}_2\text{B}_7$  型合金的吸放氢循环稳定性仍稍逊于稀土系  $\text{AB}_5$  型合金, 而循环稳定性差与合金的特殊结构密切相关。

Mg 部分取代 La-Ni 二元合金中的 La 提高了材料的稳定性, 抑制了氢致非晶化 (hydrogen induced amorphization, HIA) 现象, 然而超堆垛结构中仍然存在着亚单元吸氢膨胀尺寸失配等问题。为此, 研究人员进行了大量的研究以期找出亚单元失配的阈值。一些作者指出, 当 2 个亚单元体积差不超过  $5 \text{ \AA}^3$  时可避免 HIA<sup>[31, 32]</sup>。另一些研究人员则指出, 依据亚单元体积差不足以确定 HIA 出现可能性, 而是当  $[\text{AB}_5]$  与  $[\text{A}_2\text{B}_4]$  亚单元体积分别小于  $88.3$  和  $89.2 \text{ \AA}^3$  时可有效避免 HIA<sup>[33]</sup>。Mg 的加入使得 La-Mg-Ni 系  $\text{A}_2\text{B}_7$  型合金中的  $[\text{A}_2\text{B}_4]$  亚单元与  $[\text{AB}_5]$  亚单元体积非常接近, 若同时以 Gd, Y 等小原子半径的元素进行部分取代, 则可得  $[\text{A}_2\text{B}_4]$  亚单元与  $[\text{AB}_5]$  亚单元体积基本相当, 显著提高合金本身的结构稳定性<sup>[34, 35]</sup>。目前, 关于 La-Mg-Ni 系  $\text{A}_2\text{B}_7$  型合金初始结构的解析已经较为充分, 然而合金在吸放氢过程中结构的演变及对合金储氢性能与电化学性能的影响等研究仍鲜有报道。若能进一步揭示合金的相结构演变及其作用机制, 将能为提高 La-Mg-Ni 系  $\text{A}_2\text{B}_7$  型合金的储氢性能提供有力的理论指导与支撑。

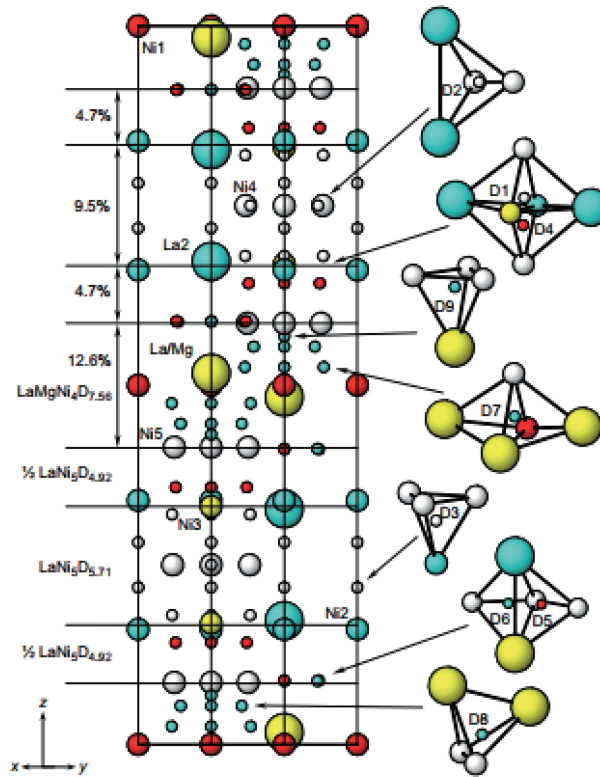


图 3 展示  $\text{LaNi}_5$  与  $\text{LaMgNi}_4$  亚单元及其氘化过程中膨胀现象的  $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7\text{D}_{9.1}$  的晶体结构示意图<sup>[26]</sup>

Fig. 3 Crystal structure of  $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7\text{D}_{9.1}$  showing the stacking of the  $\text{LaNi}_5$  and  $\text{LaMgNi}_4$  slabs with their relative expansion during deuteration<sup>[26]</sup>

表 1  $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$  氘化物的中子衍射与 Rietveld 分析得出的晶体结构参数<sup>[26]</sup>

Table 1 Atomic parameters in the structure of  $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ -based deuterides from Rietveld refinements of the powder neutron diffraction data<sup>[26]</sup>

Lattice parameters/ $\text{\AA}$		$\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7\text{D}_{9.1}$ $a = 5.3991(1)$ $c = 26.543(2)$				$\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7\text{D}_{8.9}$ $a = 5.3854(1)$ $c = 26.437(2)$			
Atom	Site	$x$	$y$	$z$	Occ.	$x$	$y$	$z$	Occ.
La1	4f	1/3	2/3	0.0169(5)	0.50(—)	1/3	2/3	0.0160(5)	0.50(—)
Mg1	4f	1/3	2/3	0.0169(5)	0.50(—)	1/3	2/3	0.0160(5)	0.50(—)
La2	4f	1/3	2/3	0.1723(6)	1.0(—)	1/3	2/3	0.1735(5)	1.0(—)
Ni1	2a	0	0	0	1.0(—)	0	0	0	1.0(—)
Ni2	4e	0	0	0.1603(4)	1.0(—)	0	0	0.1603(4)	1.0(—)
Ni3	4f	1/3	2/3	0.8314(4)	1.0(—)	1/3	2/3	0.8323(4)	1.0(—)
Ni4	6h	0.843(1)	0.686(2)	1/4	1.0(—)	0.841(1)	0.682(2)	1/4	1.0(—)
Ni5	12k	0.8350(6)	0.670(1)	0.0863(2)	1.0(—)	0.8366(6)	0.673(1)	0.0869(2)	1.0(—)
D1	12k	0.310(3)	0.155(1)	0.1800(5)	0.40(1)	0.306(3)	0.153(1)	0.1809(5)	0.371(9)
D2	6h	0.512(1)	0.488(1)	1/4	0.77(3)	0.509(1)	0.491(1)	1/4	0.82(2)
D3	4e	0	0	0.2186(7)	0.50(—)	0	0	0.2176(6)	0.50(—)
D4	12k	0.342(4)	0.171(2)	0.1419(4)	0.46(1)	0.346(4)	0.173(2)	0.1438(4)	0.492(9)
D5	12k	0.174(3)	0.348(6)	0.0892(6)	0.32(1)	0.166(3)	0.332(6)	0.0942(7)	0.28(1)



续表

Lattice parameters/ $\text{\AA}$		$\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7\text{D}_{9.1}$ $a = 5.3991(1)$ $c = 26.543(2)$				$\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7\text{D}_{8.9}$ $a = 5.3854(1)$ $c = 26.437(2)$			
Atom	Site	$x$	$y$	$z$	Occ.	$x$	$y$	$z$	Occ.
D6	12k	0.484(2)	0.516(2)	0.0885(7)	0.40(2)	0.480(2)	0.520(2)	0.0878(7)	0.39(2)
D7	12k	0.306(2)	0.153(1)	0.0250(4)	0.50(2)	0.292(2)	0.146(1)	0.0240(4)	0.46(2)
D8	12k	0.527(2)	0.473(2)	0.4461(9)	0.31(2)	0.533(1)	0.467(1)	0.4494(8)	0.29(2)
D9	4f	2/3	1/3	0.068(1)	0.27(2)	2/3	1/3	0.073(1)	0.27(2)
		$U_{\text{iso}}(10^{-2}\text{\AA}^2)^a$				$U_{\text{iso}}(10^{-2}\text{\AA}^2)^a$			
La(Mg)		3.1(2)				2.3(2)			
Ni		2.59(6)				2.87(6)			
D		1.0(2)				1.1(1)			
R-factors		$R_{\text{wp}} = 3.88\%$ ; $R_{\text{p}} = 3.23\%$ ; $\chi^2 = 4.95$				$R_{\text{wp}} = 4.02\%$ ; $R_{\text{p}} = 3.43\%$ ; $\chi^2 = 4.33$			

Note: <sup>a</sup> $U_{\text{iso}}$  parameters have been constrained to be equal for the chemically and structurally identical groups of atoms; La1, Mg1 and La2; Ni1 ~ Ni5; D1 ~ D9.

### 3 元素取代对 La-Mg-Ni 系 $\text{A}_2\text{B}_7$ 型合金储氢性能的影响

组成元素对 La-Mg-Ni 系  $\text{A}_2\text{B}_7$  型合金的相结构有至关重要的影响。元素的原子半径与电负性在很大程度上控制了  $[\text{A}_2\text{B}_4]$  亚单元的构型以及  $[\text{A}_2\text{B}_4]$  和  $[\text{AB}_5]$  这 2 种亚单元的比例乃至合金内部的电子结构, 决定了合金的储氢性能与电化学性能<sup>[36, 37]</sup>。因此, 人们从多个角度对 La-Mg-Ni 系  $\text{A}_2\text{B}_7$  型合金的组成元素种类与含量进行了研究, 目前已经获得了较为系统深入的认识。

#### 3.1 A 侧元素部分取代对合金储氢性能的影响

金属 Mg 对 La-Mg-Ni 系储氢合金的储氢性能起着至关重要的作用。正是由于 Mg 加入到 La-Ni 二元合金中抑制了原合金的氢致非晶化, 稳定了合金的本体结构, 才使得 La-Mg-Ni 系合金向实用化迈出了关键的一步<sup>[29]</sup>。Mg 元素的添加还使得放氢时的结构变化由各向异性转变为各向同性, 使合金的吸/放氢的可逆性也有一定提升。

鉴于 Mg 的重要作用, 人们关于 Mg 对 La-Mg-Ni 系  $\text{A}_2\text{B}_7$  型合金结构与性能的影响也进行了比较深入的研究。在 La-Mg-Ni 系储氢合金中, Mg 仅能进入超堆垛结构的  $[\text{A}_2\text{B}_4]$  亚单元中, 而 Mg 在一定范围内的增加也有利于  $[\text{A}_2\text{B}_4]$  亚单元含量较多的超堆垛相的形成。Zhang 等<sup>[38]</sup>制备了不同 La/Mg 比例的 La-Mg-Ni 系  $\text{A}_2\text{B}_7$  型合金, XRD 分析表明合金主相为  $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$  和  $\text{LaNi}_5$  相, 同时含有少量  $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$  相, Mg 含量升高使  $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$  相丰度增加, 当 Mg 含量为 5.71% (原子百分比) 时, 合金的放电容量达最大值  $366 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Liu 等<sup>[39]</sup>在以  $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$  相 (含有少量  $(\text{La}, \text{Mg})_5\text{Ni}_9$  相) 为主相

的 La-Mg-Ni 储氢合金的相结构研究中得到了类似的结果, Mg 含量高有利于  $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$  相的形成。受到相结构的影响, 合金的放电容量随 Mg 含量的增加而提高, 而循环稳定性则略有下降。

对 A 侧稀土元素的取代也有较多的研究, 一些报道用 Ce, Pr, Nd, Sm 等稀土元素部分取代 La, 研究合金相结构与储氢性能的变化。Ce 的添加不利于超堆垛相的形成, 会一定程度上降低合金的储氢量<sup>[40]</sup>。然而, 吕玮<sup>[41]</sup>的研究结果表明 Ce 的添加提高了  $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.5}$  合金的循环寿命。这是因为合金晶胞体积减小了, 即减少了充放电过程中进出合金晶格的氢原子数量, 减弱了氢原子对合金晶格结构的破坏作用, 提高了合金循环稳定性; 同时 Ce 提高了合金表面的抗腐蚀能力。当 Ce 含量逐渐增加至 5.71% 时 (原子百分数), 25 °C 下合金的 100 圈循环容量保持率提高到 84.94%, 相比未添加 Ce 的合金提升 36.14%。Pr 部分取代 La 使得  $\text{La}_{0.8-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.1}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金中  $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$  相含量降低, 而  $(\text{La}, \text{Mg})_5\text{Ni}_9$  相含量增加。无取代的合金在 100 次循环后有轻微 HIA 发生, 而 Pr 含量为  $x=0.2$  的合金能保持结构稳定, 是因为小原子半径的稀土元素有利于减小  $[\text{A}_2\text{B}_4]$  和  $[\text{AB}_5]$  亚单元的体积差, 降低亚单元体积的“失配”。并且  $x=0.2$  的合金抗腐蚀能力也略高, 因此循环稳定性增强, 100 周的放电容量保持率仍可以达到 90.7%<sup>[34, 42, 43]</sup>。除此之外, Pr 元素对合金作为电极材料时的动力学性能也有显著的提高。但是 Pr 的价格较高, 在实际应用中受到一定的限制。同样由于小原子半径的影响, Sm 取代 La 也可以降低亚单元体积的“失配”, 减小晶格内应力, 在气固反应 100 次循环后, 合金的吸放

氢容量基本无衰减<sup>[17]</sup>。Nd 部分取代 La 可以提高材料表面的耐腐蚀性,使材料稳定性显著提高<sup>[44]</sup>。除采用其他稀土元素部分取代 La 以外,也有用 Ti, Zr 等吸氢元素部分取代 La 的相关报道。Ca, Zr 等部分取代 La 对合金的储氢容量有较大的影响,但是可以较大程度提高合金的吸/放氢平台压力<sup>[45, 46]</sup>。

### 3.2 B 侧元素部分取代对合金储氢性能的影响

B 侧元素不能与氢发生反应,但是对调节吸放氢过程中的平衡分压、提升吸放氢反应动力学具有重要作用。在 La-Mg-Ni 系  $A_2B_7$  型合金 B 侧取代元素研究中借鉴了稀土系  $AB_5$  型合金的研究经验,采用较多的 B 侧取代元素有 Mn, Co, Al, Mo 等。Zhang 等<sup>[47]</sup>制备了  $La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_{7-x}Co_x$  ( $x=0\sim 1.8$ ) 合金,主相为  $Ce_2Ni_7$  型相和少量的  $CaCu_5$  型相。合金的晶胞体积增加,更利于吸收氢原子,当 Co 含量为  $x=1.8$  时,合金放电容量达到最大值  $405.69\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,然而过量的 Co 取代降低了合金的循环稳定性<sup>[48]</sup>。Al 在 La-Mg-Ni 系  $A_2B_7$  型合金中不利于超堆垛相的生成,而是更加易于进入到非堆垛  $LaNi_5$  相中。Al 的添加可以提高合金的循环稳定性。这主要是由于 Al 的添加一方面可以减小合金吸/放氢过程中的晶格膨胀/收缩率,另一方面可以在合金表面形成具有抗腐蚀作用的保护层,在这两方面共同作用下,添加 Al 的合金的循环稳定性得到了大幅度提高<sup>[49, 50]</sup>。与 Al 取代对 La-Mg-Ni 系  $A_2B_7$  型合金相结构的影响类似, Mn 取代也不利于超堆垛相的形成。少量的 Mn 取代可以提高合金的放电容量与高倍率放电性能,这是因为 Mn 会少量溶解于强碱性电解质中,从而更好地暴露出合金表面的催化活性点,提高合金充/放电效率<sup>[51, 52]</sup>。与 Co 不影响超堆垛相形成, Mn、Al 不利于超堆垛相形成不同的是, Mo 的加入有利于  $LaNi_5$  相转化为  $(La, Mg)_2Ni_7$  和  $(La, Mg)_5Ni_{10}$  超堆垛相。加入 Mo 后合金的动力学性能与低温性能显著提高,其中  $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.05}Co_{0.2}Al_{0.05}Mo_{0.2}$  合金在  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  的放电容量仍可以达到  $334.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[53]</sup>。

## 4 制备与改性技术对 La-Mg-Ni 系 $A_2B_7$ 型合金储氢性能的影响

La-Mg-Ni 系储氢合金结构灵活性与可控性强,采用不同方法制备的储氢合金往往具有不同的结构,从而在储氢性能与电化学性能方面表现出明显的差异。为了控制 La-Mg-Ni 系储氢合金的微结构,获得储氢综合性能良好的合金,人们采用了感应熔炼、机械合金化等多种方法对合金进行制备,并辅以表面改性等方法提高合金的储氢性能。

### 4.1 感应熔炼法

感应熔炼法是一种传统的金属熔炼方法。在真空

环境下,电磁感应过程中产生涡电流,使金属熔化,然后浇铸得到合金铸锭。感应熔炼法是最普遍采用且最适合规模化生产 La-Mg-Ni 系储氢合金的制备方法。一般来讲,原材料采用较高纯度的金属单质,在惰性气体保护下熔炼。Akiba 等<sup>[54]</sup>用感应熔炼法制备了  $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.0}Co_{0.5}$  合金并研究了相结构。结果表明,  $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.0}Co_{0.5}$  合金主要由  $Ce_2Ni_7$  型相和  $Pr_5Co_{19}$  型相组成,并且 Mg 进入到  $[A_2B_4]$  亚单元中,占据 6c 位置。Pan 等<sup>[55]</sup>采用真空磁悬浮熔炼技术制备的  $La_{0.7}Mg_{0.3}-(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{3.5}$  的储氢容量可以达到  $395.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,比  $LaNi_5$  合金的理论容量 ( $372\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 高出 6.4%。感应熔炼法制备超晶格 La-Mg-Ni 系合金最大的困扰在于 Mg 的损耗严重,合金组成一致性难以保证。而常用的减少 Mg 损失的方法有:① 添加过量的 Mg;② 添加覆盖剂;③ 采用 Mg-Ni 等中间合金代替纯 Mg。

### 4.2 机械合金化法

机械合金化是指金属或合金粉末在高速球磨机中通过与磨球之间长时间激烈的冲击、碰撞,反复产生冷焊、断裂,导致粉末颗粒中原子扩散,从而获得合金化粉末的一种粉末制备技术。与传统的熔炼法相比,机械合金化的优点是不受合金成分的熔点限制,在 La-Mg-Ni 系储氢合金的制备过程中尤为重要。然而该方法也存在一些问题:① 某些金属组分,如 Mg,有可能粘附在罐体或者磨球上,导致成分偏离设计组成;② 球磨过程中可能引入罐体或者磨球组分的杂质。可以通过对组分损失规律的摸索与后续热处理获得确定化学组分与物相结构的 La-Mg-Ni 系合金。Dymek 等<sup>[56]</sup>通过机械合金化和后续热处理的方法制备了  $La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_7$  合金,经过 48 h 的机械合金化与  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  的热处理后,合金内部结构纳米晶化。与普通的  $La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_7$  合金相比,该合金交换电流密度可以提高 15% 以上,抗腐蚀率提高了 30%。Werwiński 等<sup>[57]</sup>通过机械合金化的方法制备了  $La_{2-x}Mg_xNi_7$  ( $x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ ) 等一系列合金,并针对放电容量较高的  $La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_7$  进行了理论计算,发现  $Ce_2Ni_7$  和  $Gd_2Co_7$  这 2 型相的能量近似相等,且 Mg 在这 2 型相中的占位也相似。

### 4.3 快淬法

快淬法是将液态合金喷射到旋转冷却的水冷铜辊上急冷凝固,凝固后的合金为薄带状。该方法也是快速改变合金晶体结构的一种有效方法,快淬后的合金具有纳米晶、微晶及少量非晶结构,这种结构的合金具有高的电化学容量和优良的电化学循环稳定性。经过快淬处理的  $La_{0.75-x}Pr_xMg_{0.25}Ni_{3.2}Co_{0.2}Al_{0.1}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 合金晶粒显著细化,合金具有优异的抗粉化能力,

并且随着淬速的增加,合金电极的循环稳定性也显著提升。其中  $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.4}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}$  合金在 100 次充放电循环后,容量仍能保持最大放电容量的 93.1%<sup>[58]</sup>。对 La-Mg-Ni 合金进行快淬处理,发现快淬处理会使合金中出现非超晶格相  $\text{LaNi}_5$  相,而且随着淬速的增加, $\text{LaNi}_5$  相的含量也有所增加。这可能是由于  $\text{LaNi}_5$  相的熔点高,快淬过程中优先析出<sup>[59]</sup>。而对淬速  $5\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  下快淬后的合金进行退火处理后,可得到  $\text{A}_2\text{B}_7$  型单相合金,以此方法制备的单相合金容量高且循环稳定性良好,放电容量可以达到  $357.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,100 圈的放电容量保持率为 76.3%。

#### 4.4 粉末烧结法

粉末烧结法是将粉末或压坯在低于主要组分熔点的温度下进行热处理,目的在于通过颗粒间的冶金结合获得合金材料。与熔炼法相比,烧结过程反应条件温和、易于控制,可以参考相图(图 1)选择相应的物料配比与温度区间,以获得特定的物相结构。对于结构丰富、性能多样的 La-Mg-Ni 系储氢合金来说,粉末烧结法是一种进行结构调制的有效手段。常用的粉末烧结过程有常规烧结、高压烧结、放电等离子烧结以及激光烧结等几种。常规烧结是指压制成型后的粉状物料在低于熔点的高温作用下(压力为常压附近),通过坯体颗粒间相互粘结和金属原子的热扩散,逐渐变成具有一定结构的固体物料的整个过程。近年来,作者课题组在 La-Mg-Ni 系储氢合金的粉末烧结制备对合金相结构及储氢性能的影响等方面开展了大量的研究工作,探索了与  $\text{A}_2\text{B}_7$  相形成相关的两个包晶反应(式(1)与式(2))的反应条件及元素组成对两个反应的影响等:



获得了 Sm-Mg-Ni、La-Mg-Ni、La-Nd-Mg-Ni、La-Nd-Mg-Ni-Mn、La-Nd-Mg-Ni-Al 等多个  $\text{Gd}_2\text{Co}_7$  型或  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  型单相  $\text{A}_2\text{B}_7$  型合金。这些单相合金表现出良好的储氢性能与电化学性能,其中  $\text{Sm}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_7$  合金的储氢量可以达到 1.88%,且 100 周的容量衰减仅为 0.7%<sup>[17,60]</sup>。

高压烧结是在 GPa 级机械压力的作用下将预成型的合金坯料进行高温处理,从而获得储氢合金的过程。Liu 等<sup>[61]</sup>采用在六面顶压机中高压烧结的方法制备了  $\text{La}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Ni}_{3.5}$  合金,加压促进了具有较高结晶密度的  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  型相的形成。但当压力持续升高后,原子扩散受阻,导致  $\text{LaNi}_5$  相含量升高。当压力为 2 GPa 时,合金的放电容量达到  $353\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,且大电流下放电力良好,  $1200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下,高倍率放电性能可以达到 43.8%。放电等离子烧结是在模具和粉末颗粒间或块体样品中直接通入脉冲电流进行烧结或连接的一种快速新

型材料制备方法。该方法具有升温速度快、烧结时间短、获得的烧结体致密度高、晶粒均匀、性能好等特点。董小平等<sup>[62]</sup>通过放电等离子烧结工艺制备了储氢合金  $\text{La}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{Ni}_{3.75}$ ,除了  $\text{LaNi}_5$  相与  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  相之外,合金中含有少量的 Ni 与  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$  相。放电等离子烧结使得合金内部晶粒细小、组织均匀,且 Ni 与  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$  相弥散分布,可以提高抗粉化能力,提高充放电循环稳定性,150 周的循环容量保持率可达到约 70%。

#### 4.5 热处理与表面处理

La-Mg-Ni 系储氢合金由于具有复杂的超堆垛结构,且各种超堆垛相之间形成条件接近,因此结构的调控显得尤为重要。长时间热处理是一种结构调控的有效手段。通过在一定温度范围内进行退火处理,有效降低超晶格储氢合金中的杂相,随着物相结构的优化,能够有效提升材料的储氢性能。对  $\text{La}_{0.72}\text{Nd}_{0.08}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.1}$  合金在 900 °C 进行退火处理,随着热处理时间的延长,合金中的杂相逐渐消失,  $\text{Gd}_2\text{Co}_7$  型相的含量逐渐增加,合金的放电容量也逐渐从  $365.0\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (铸态)提高到  $389.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (热处理 20 h)<sup>[63]</sup>。作者课题组<sup>[64]</sup>对  $\text{La}_{0.78}\text{Mg}_{0.22}\text{Ni}_{3.45}$  合金的退火温度与物相结构对应关系进行了细致分析,发现在 890 °C 下  $\text{CaCu}_5$  型与  $\text{MgCu}_4\text{Sn}$  型相等非超堆垛相消失,  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  型相逐渐通过包晶反应形成,并随着退火温度的提高而增多,950 °C 退火后合金转变为  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  型单相,并在 975 °C 以下能够维持单相结构。该单相合金的放电容量可达到  $394\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

表面处理主要是指在合金表面添加修饰层如金属、合金、导电高分子、石墨烯等,以提高表面的电催化活性,改善材料的倍率性能和循环稳定性。Wang 等<sup>[65]</sup>通过在  $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}$  表面镀覆 Cu-Pd 修饰层获得了良好的高倍率放电性能与循环稳定性,1500  $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  下的高倍率放电性能达到 86.4%,且 100 周的循环稳定性达到 82.7%。表面处理可以在合金相结构确定的前提下改善表面催化活性,加速氢分子(水分子)分解,提高吸/放氢反应速率。

## 5 结 语

La-Mg-Ni 系  $\text{A}_2\text{B}_7$  型合金是研究较为系统的一类稀土系超晶格储氢合金,具有优良的储氢性能与电化学性能,在固态储氢材料与高能二次电池电极材料方面具有较高的应用价值与广阔的市场前景。然而合金的循环稳定性仍不理想,衰减机理尚不完全清晰;不同批次合金成分与相结构之间的稳定性控制技术也需要进一步突破。因此,今后关于 La-Mg-Ni 系  $\text{A}_2\text{B}_7$  型储氢合金的研究可能集中在以下几个方面:



(1) 超晶格结构形成机制与稳定超晶格结构设计。目前超晶格结构形成机制尚不完全明确, 因此研究不同取代元素对超晶格晶体结构的影响, 探明取代元素影响超晶格结构的本质原因, 揭示超晶格结构形成机制具有重要的理论研究意义。在此基础上构筑稳定的超晶格稀土储氢合金更将对 La-Mg-Ni 系  $A_2B_7$  型合金综合储氢性能的提高起到极大的促进作用。

(2) 长循环过程中的结构演变机制与抗衰减策略。La-Mg-Ni 系  $A_2B_7$  型合金当前存在的主要性能缺陷是循环稳定性较差。研究长循环过程中亚单元膨胀与各亚单元匹配性差异, 以及吸放氢导致的亚单元及晶格结构变化, 揭示超晶格结构在长循环过程中的结构演变机制, 提出抗衰减策略, 是获得长寿命超晶格储氢合金的重要途径。

(3) 成分与相结构可控的制备技术。La-Mg-Ni 系  $A_2B_7$  型合金中组分熔点差异大, 多物相形成条件接近, 成分与相结构调控困难, 因此亟需研究各组分在熔炼(烧结)与二次热处理过程中的挥发规律, 提出组分挥发抑制技术; 总结温度、时间等制备条件对相结构生成的影响规律, 掌握相结构调控技术。建立成分与相结构可控的制备技术体系将支撑 La-Mg-Ni 系  $A_2B_7$  型储氢合金的性能提升和实际应用。

## 参考文献 References

- [1] YUE M L, LAMBERT H, PAHON E, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2021, 146: 111180.
- [2] ABE J O, POPOOLA A P I, AJENIFUJA E, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(29): 15072.
- [3] SLEPSKI P, DAROWICKI K, KOPCZYK M, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2010, 195(9): 2457-2462.
- [4] CHEN X, XU J, ZHANG W, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(42): 21973-21983.
- [5] MA P, LI W, WU E. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(69): 34389-34398.
- [6] BANERJEE S, KUMAR A, PILLAI C G S. Intermetallics[J], 2014, 51: 30-36.
- [7] HITAM C N C, AZIZ M A A, RUHAIMI A H, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(60): 31067-31083.
- [8] SADHASIVAM T, KIM H T, JUNG S, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2017, 72: 523-534.
- [9] WEI F, CAI X, ZHOU J, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2019, 166(14): A3154-A3161.
- [10] YOUNG K, OUCHI T, HUANG B. Journal of Power Sources[J], 2012, 215: 152-159.
- [11] JIANG W Q, CHEN Y J, HU M R, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 887: 161381.
- [12] WANG W F, ZHANG L, RODRIGUEZ-PEREZ I A, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2019, 317: 211-220.
- [13] ZENG L, LAN Z, SUN Z, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(47): 25840-25849.
- [14] OUYANG L Z, HUANG J L, WANG H, *et al.* Materials Chemistry and Physics[J], 2017, 200: 164-178.
- [15] ZHAO Y M, LIU X X, ZHANG S, *et al.* Intermetallics[J], 2020, 124: 106852.
- [16] ZHAO Y M, HAN S M, LI Y, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2015, 152: 265-273.
- [17] ZHANG L, DING Y Q, LI Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2016, 4(24): 9419-9429.
- [18] LIU J J, HAN S M, LI Y, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2016, 41(44): 20261-20275.
- [19] BUSCHOW K H J, van MAL H. Journal of the Less Common Metals[J], 1972, 29(2): 203-210.
- [20] ZHANG D, TANG J, GSCHNEIDNER K A. Journal of the Less Common Metals[J], 1991, 169(1): 45-53.
- [21] YAMAMOTO T, INUI H, YAMAGUCHI M, *et al.* Acta Materialia[J], 1997, 45(12): 5213-5221.
- [22] LIU Y, PAN H, GAO M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2005, 387(1): 147-153.
- [23] LIU Y, CAO Y, HUANG L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2011, 509(3): 675-686.
- [24] 王大辉. La-Mg-Ni 系  $La_2MgNi_{7.5}Co_{1.5}$  贮氢合金的结构和电化学性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2007.  
WANG D H. Study on Structure and Electrochemical Properties of La-Mg-Ni System  $La_2MgNi_{7.5}Co_{1.5}$  Hydrogen Storage Alloy [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2007.
- [25] CHAI Y J, SAKAKI K, ASANO K, *et al.* Scripta Materialia[J], 2007, 57(6): 545-548.
- [26] BUSCHOW K H J, van der GOOT A S. Journal of the Less Common Metals[J], 1970, 22(4): 419-428.
- [27] DENYS R V, RIABOV A B, YARTYS V A, *et al.* Journal of Solid State Chemistry[J], 2008, 181(4): 812-821.
- [28] SRIVASTAVA S, SRIVASTAVA O N. Journal of Alloys and Compounds[J], 1999, 282(1-2): 197-205.
- [29] KADIR K, SAKAI T, UEHARA I. Journal of Alloys and Compounds[J], 1997, 257(1): 115-121.
- [30] KADIR K, SAKAI T, UEHARA I. Journal of Alloys and Compounds[J], 2000, 302(1): 112-117.
- [31] CHEN J, TAKESHITA H T, TANAKA H, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2000, 302(1): 304-313.
- [32] IWASE K, TERASHITA N, MORI K, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2014, 39(24): 12773-12777.
- [33] ZHANG F L, LUO Y C, CHEN J P, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2007, 430(1): 302-307.
- [34] LIU J, CHEN X, XU J, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2021, 418: 129395.
- [35] GUO M, YUAN H, LIU Y, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(10): 7432-7441.



- [36] CRIVELLO J C, ZHANG J, LATRO M. Journal of Physical Chemistry C[J], 2015, 115(51): 25470–25478.
- [37] YOUNG K, OUCHI T, WANG L, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2015, 279: 172–179.
- [38] ZHANG Y H, YANG T, ZHAI T T, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2015, 25(6): 1968–1977.
- [39] LIU J, HAN S, HAN D, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2015, 287(1): 237–246.
- [40] LI Y, HAN D, HAN S, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2009, 34(3): 1399–1404.
- [41] 吕玮. Ce 添加  $A_2B_7$  型 La-Mg-Ni 储氢合金的组织结构演变及其电化学性能改善[D]. 北京: 钢铁研究总院, 2018.
- LV W. Microstructural Evolution and Improvement of Electrochemical Properties for Ce-Added  $A_2B_7$ -Type La-Mg-Ni Hydrogen Storage Alloys [D]. Beijing: Central Iron & Steel Research Institute, 2018.
- [42] LIU J, HAN S, LI Y, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2015, 184: 257–263.
- [43] LIU J, MONNIER J, LATROCHE M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 907: 164448.
- [44] LI Y, HAN S, LI J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2008, 458(1): 357–362.
- [45] PAN H, YUE Y, GAO M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2005, 397(1): 269–275.
- [46] LIANG G, SCHULZ R. Journal of Alloys and Compounds[J], 2003, 356–357: 612–616.
- [47] ZHANG F, LUO Y, SUN K, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2006, 424: 218–224.
- [48] LV W, SHI Y, DENG W, *et al.* Progress in Natural Science: Materials International[J], 2017, 27(4): 424–429.
- [49] LIU Y, PAN H, GAO M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2008, 33(1): 124–133.
- [50] LIU J, HAN S, LI Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 619: 778–787.
- [51] WANG W, XU G, ZHANG L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2021, 861: 158469.
- [52] LIU Y, PAN H, GAO M, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2004, 49(4): 545–555.
- [53] YUAN J, LI W, WU Y. Progress in Natural Science: Materials International[J], 2017, 27(2): 169–176.
- [54] AKIBA E, HAYAKAWA H, KOHNO T. Journal of Alloys and Compounds[J], 2006, 408–412: 280–283.
- [55] PAN H, LIU Y, GAO M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2003, 28(11): 1219–1228.
- [56] DYMEK M, NOWAK M, JURCZYK M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 749: 534–542.
- [57] WERWIŃSKI M, SZAJEK A, MARCZYŃSKA A, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 763: 951–959.
- [58] 张羊换, 赵栋梁, 任慧平, 等. 功能材料[J], 2010, 41(3): 488–492.
- ZHANG Y H, ZHAO D L, REN H P, *et al.* Journal of Functional Materials[J], 2010, 41(3): 488–492.
- [59] LI Y M, LIU Z C, ZHANG G F, *et al.* Journal of Rare Earths[J], 2019, 37(12): 1305–1311.
- [60] 马春萍.  $Ce_2Ni_7$  型 La-Mg-Ni 基贮氢合金的相转变及电化学性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2017.
- MA C P. Studies on Phase Transformation and Electrochemical Properties of  $Ce_2Ni_7$ -Type La-Mg-Ni-Based Hydrogen Storage Alloys [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2017.
- [61] LIU J, HAN S, LI Y, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2013, 111: 18–24.
- [62] 董小平, 杨丽颖, 林玉芳, 等. 稀有金属与硬质合金[J], 2010, 38(1): 11–15.
- DONG X P, YANG L Y, LIN Y F, *et al.* Rare Metals and Cemented Carbides[J], 2010, 38(1): 11–15.
- [63] WANG B, CHEN Y, WANG L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2012, 541: 305–309.
- [64] ZHANG L, LI Y, ZHAO X, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2015, 3(26): 13679–13690.
- [65] WANG Y, TANG W, WANG F, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2018, 43(6): 3244–3252.

(编辑 张雨明)