

## Ti-V 基固溶体/AB<sub>5</sub> 型镧镁基合金复合储氢材料的结构与电化学性能

王艳芝<sup>1,2</sup>, 赵敏寿<sup>1,2</sup>

(燕山大学 1. 河北省应用化学重点实验室; 2. 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

**摘 要:** 两步电弧熔炼法制备  $\text{Ti}_{0.10}\text{Zr}_{0.15}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.30} + 5\text{wt}\% \text{La}_{0.85}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{4.5}\text{Co}_{0.35}\text{Al}_{0.15}$  复合储氢合金, X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜-能谱 (SEM-EDS) 显示: 复合储氢合金的主相是体心立方结构的钛基固溶体相和六方结构的 C14 Laves 相, 复合过程中生成了第二相. 电化学研究表明: 复合过程中存在明显的协同效应; 在 303 K 时, 复合合金电极的实际最大放电容量为 361.8 mAh/g; 在 233 K 时, 复合合金电极的低温放电能力 (LTD) 是母体合金电极的 4.05 倍. 与母体合金电极相比, 复合合金电极的高倍率放电性能 (HRD) 提高了 26.87%, 电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ ) 减小了 37.25 mΩ, 同时交换电流密度 ( $I_0$ ) 增大了 115.45 mA/g, 合金体内氢的扩散系数 ( $D$ ) 增大了  $6.13 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

**关 键 词:** 钛钒基固溶体; 复合储氢合金; 电化学性能; 协同效应

中图分类号: O646; TG139

文献标识码: A

## Structure and Electrochemical Characteristics of Ti-V-based Solid Solution/AB<sub>5</sub>-type La-Mg-based Alloy Composite Hydrogen Storage Material

WANG Yan-Zhi<sup>1,2</sup>, ZHAO Min-Shou<sup>1,2</sup>

(1. Hebei Key Laboratory of Applied Chemistry, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China; 2. State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

**Abstract:** Composite hydrogen storage alloy  $\text{Ti}_{0.10}\text{Zr}_{0.15}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.30} + 5\text{wt}\% \text{La}_{0.85}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{4.5}\text{Co}_{0.35}\text{Al}_{0.15}$  was prepared by two-step arc melting. X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscope-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) show that the main phase of the composite alloy consists of V-based solid solution phase with BCC structure and C14 Laves phase with hexagonal structure, while secondary phase also exists in the composite alloy. Electrochemical studies show that distinct synergetic effect appears during the composite process. The real maximum discharge capacity of the composite alloy electrode is 361.8 mAh/g at 303 K, and the low temperature dischargeability (LTD) of the composite alloy electrode is 4.05 times as high as that of the matrix alloy electrode at 233 K. The high rate dischargeability (HRD), the charge-transfer resistance ( $R_{ct}$ ) and the exchange current density ( $I_0$ ) of the composite alloy electrode are 26.87 % bigger, 37.25 mΩ lower and 115.45 mA/g higher than that of the matrix alloy electrode, respectively. The hydrogen diffusion coefficient ( $D$ ) in the bulk of the composite alloy is  $6.13 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  bigger than that of the matrix alloy.

**Key words:** Ti-V-based solid solution; composite hydrogen storage alloy; electrochemical characteristics; synergetic effect

收稿日期: 2011-06-14; 收到修改稿日期: 2011-08-22

基金项目: 河北省自然科学基金(B2011203074) Natural Science Foundation of Hebei Province (B2011203074)

作者简介: 王艳芝(1965-), 女, 博士, 副教授. E-mail: hhwyzz@ysu.edu.cn

MH/Ni 电池是混合电动车(HEV)理想的电源,在 HEV 领域应用的动力电池中, MH/Ni 电池占 90%。近年来,为了开发高容量、大功率的动力电池,各国学者对储氢合金负极材料进行了广泛的研究<sup>[1-5]</sup>。其中钒基固溶体型合金是非常有前途的储氢材料,因为它的理论储氢容量高达 3.8wt%(充放电容量为 1018 mAh/g),是 LaNi<sub>5</sub> 等稀土系合金储氢量的三倍<sup>[6-7]</sup>。但是一些钒基固溶体合金电催化活性较差,在充放电过程中滞后严重,而且钒的溶解速率较高<sup>[8-9]</sup>。为了改善这类合金的综合电化学性能,研究者们对其进行了很多研究工作<sup>[10-12]</sup>。本课题组<sup>[13-14]</sup>曾系统研究了锆取代钛对 Ti-V-Cr-Ni 固溶体储氢合金结构和电化学特性的影响,发现 Ti-Zr-V-Cr-Ni 固溶体合金在常温范围内很难活化,电催化活性差,在充放电过程中滞后严重。

据报道,添加具有较高储氢容量和较好动力学性能的 AB<sub>2</sub> 型储氢合金,有助于改善镁基合金的吸放氢动力学特性<sup>[15]</sup>。近期研究表明利用镧镁基合金作为表面改性剂进行球磨,不仅提高了 AB<sub>2</sub> 型合金 Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.2</sub>Mn<sub>1.5</sub>Cr<sub>0.3</sub>V<sub>0.3</sub> 的放电容量,而且也显著改善了该合金的充/放电动力学特性<sup>[16-17]</sup>。本课题组前期研究发现, La<sub>0.85</sub>Mg<sub>0.25</sub>Ni<sub>4.5</sub>Co<sub>0.35</sub>Al<sub>0.15</sub> 合金作为 MH/Ni 电池负极材料具有优良的电化学性能<sup>[18]</sup>。因此,本工作以该 AB<sub>5</sub> 型镧镁基合金作为添加合金,以钛钒基固溶体型合金为母体合金,利用两步电弧熔炼法制备复合储氢合金。关于两步电弧熔炼法制备的 Ti-V 基固溶体/AB<sub>5</sub> 型镧镁基合金复合储氢材料的报道很少<sup>[19]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 复合储氢材料的制备

复合储氢材料采用两步电弧熔炼法制备。第一步,以纯度高于 99.9% 的纯金属,按照化学计量比进行配料,在 Ar 气保护下,采用非自耗真空电弧炉熔炼制备组分合金 Ti<sub>0.10</sub>Zr<sub>0.15</sub>V<sub>0.35</sub>Cr<sub>0.10</sub>Ni<sub>0.30</sub>(简称为 TVS)和 La<sub>0.85</sub>Mg<sub>0.25</sub>Ni<sub>4.5</sub>Co<sub>0.35</sub>Al<sub>0.15</sub>(简称为 LMBA)。为保证合金成分均匀,在熔炼过程中合金锭翻转重熔三次。第二步,利用上述组分合金,按照设计的质量比精确称量并混合后,再在氩气保护下采用非自耗真空电弧炉熔炼 TVS + 5 wt% LMBA 复合储氢合金(简称为 COM),为保证成分均匀,在熔炼过程中合金锭翻转重熔三次。

### 1.2 合金结构表征

复合储氢合金的物相分析在日本产的

D/Max-rB 型 X 射线衍射仪上进行,合金粉末的粒度为 ~38 μm。采用 KYKY 2800 型扫描电镜-能谱观察块状合金微观形貌,并对各相的组成进行 EDS 分析。

### 1.3 电化学性能测试

合金电化学性能测试在开口三电极测试系统中进行。取 0.15 g 合金粉(48~75 μm)与羰基镍粉按质量比 1:5 混合均匀后,在 12 MPa 压力下冷压成 φ10 mm×1.5 mm 的圆片状金属氢化物电极。该金属氢化物电极为工作电极,高容量烧结式氢氧化镍电极[Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH]为辅助电极, Hg/HgO 电极为参比电极,所用电解液为 6 mol/L KOH 溶液。除高倍率放电性能(HRD)外,合金电极的充放电电流密度均为 60 mA/g,放电截止电压均为 -0.6 V(相对于 Hg/HgO 参比电极)。

采用 Solartron 1287 恒电位仪与 Solartron 1255 频谱分析测试仪测定合金电极在 50% 放电深度(DOD)时的 EIS 图谱,测试时以 ±5 mV 的正弦波交流电压作为扰动信号,频率扫描范围为 1 MHz~0.1 Hz。采用 Z-View 软件对阻抗谱进行拟合,得到合金电极表面电化学反应的  $R_{ct}$ ,进而计算出  $I_0$ 。利用 EG&G PARC Model 273 型电化学工作站,采用恒电位阶跃技术测定合金体内氢的扩散系数( $D$ )。具体测试方法及有关计算见文献[19]。

电化学放氢  $P$ - $C$ - $T$  曲线采用等时间方波脉冲放电的方法测定,详见文献[20]。放氢平台压( $P_{eq}$ )和斜率因子( $S_f$ )分别利用下式计算:

$$P_{eq} = (P_2 + P_1) / 2 \quad (1)$$

$$S_f = \ln(P_2 / P_1) \quad (2)$$

式中,  $P_2$  和  $P_1$  分别为平台起始压强和平台终止压强。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合金结构

图 1 为 LMBA、TVS 以及 COM 铸态合金的 XRD 图谱。物相分析表明: COM 合金的主相是体心立方(BCC)结构的钒基固溶体相和六方结构的 C14 型 Laves 相,在复合过程中新生成了第二相。此外,在 COM 合金的 XRD 图谱中,未观察到 LMBA 的衍射峰,可以推断 LMBA 合金在熔炼过程中已分解<sup>[19]</sup>。

表 1 给出了 TVS 及 COM 合金中 BCC 相和 C14 Laves 相的晶胞参数,从表 1 可见: COM 合金中 BCC 主相的晶胞参数和晶胞体积均大于 TVS 合金中 BCC 主相的晶胞参数和晶胞体积。图 2 为 COM 合金的 SEM 照片, TVS 合金的 SEM 照片见文献[13]。各相的 EDS 分析结果如表 2 所示。结果表明:在 COM

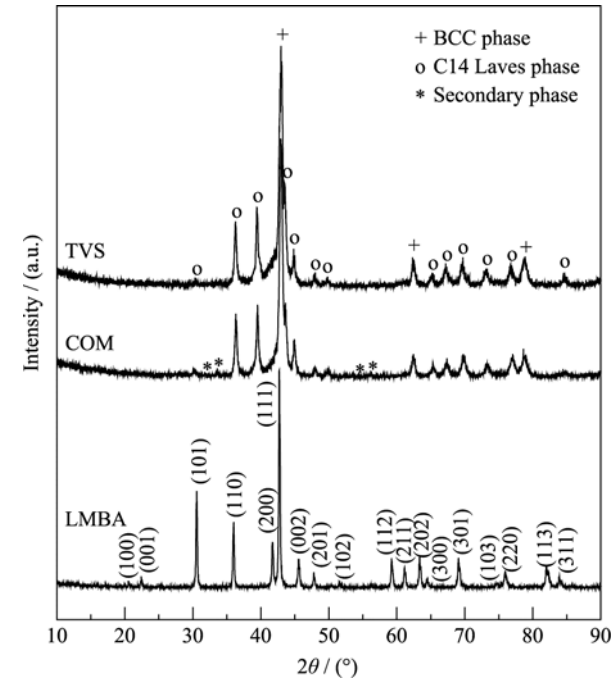


图 1 LMBA、TVS 以及 COM 铸态合金的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of LMBA, TVS and COM as-cast alloy

表 1 TVS 和 COM 合金中 BCC 相和 C14 Laves 相的晶胞参数  
Table 1 Lattice parameters of BCC and C14 Laves phase in TVS and COM alloy

Sample	Phase	Lattice parameter		Cell volume /nm <sup>3</sup>
		a / nm	c / nm	
TVS alloy	BCC	0.2969	—	0.02617
	C14 Laves	0.4948	0.8093	0.17160
COM alloy	BCC	0.2974	—	0.02630
	C14 Laves	0.4943	0.8069	0.17070

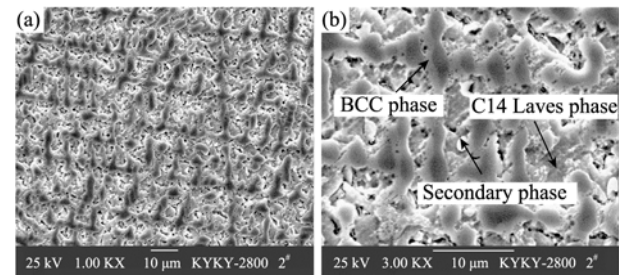


图 2 COM 合金的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM images of COM alloy at different magnification

表 2 COM 合金中各相的组成  
Table 2 Phase compositions of COM alloy

Phase	Composition / at%								
	Ti	Zr	V	Cr	Ni	Mg	Al	Co	La
BCC phase	4.95	10.04	38.03	14.86	7.39	12.02	10.08	2.62	—
C14 Laves phase	26.45	28.54	14.97	2.77	9.56	8.96	7.78	0.98	—
Secondary phase	1.22	29.80	31.54	6.34	9.94	7.49	6.39	1.18	6.10

合金中, 呈枝状分布的是 BCC 相; 呈网状连续分布的是 C14 Laves 相, 镶嵌在 C14 Laves 相中的白色小颗粒就是复合过程中生成的第二相, LMBA 在复合过程中已分解, 且只在第二相中能检测到元素 La, 这一现象不同于文献[21]的报道.

由于第二相组成复杂, 而且其主要组成元素 V、Zr、Mg、Al、Ti 和 La 都容易氧化, 因此在本实验条件下, 还不能准确地鉴定其相结构.

2.2 P-C-T 曲线

在 303 K 时, TVS 和 COM 合金电极的电化学放氢 *P-C-T* 曲线如图 3 所示, 由图可见: COM 合金电极的最大储氢容量([H/M]<sub>max</sub>)为 1.61wt%, 明显大于 TVS 合金电极的[H/M]<sub>max</sub>(1.42wt%). 这可能是由于 COM 合金中 BCC 主相的晶胞体积较大的缘故; 另外, COM 合金电极的 *P*<sub>eq</sub> (0.0902 MPa)明显高于 TVS 合金电极的 *P*<sub>eq</sub> (0.0759 MPa), 并且 COM 合金电极的 *S*<sub>F</sub>(6.71)明显小于 TVS 合金电极的 *S*<sub>F</sub>(9.72). 如前所述, COM 合金是多相合金, 其中 BCC 相和 C14 Laves 相都是储氢相, 同时 C14 Laves 相和第二相又可能作为电催化剂和微集流体; COM 合金中 C14 Laves 相的晶胞体积小于 TVS 合金中 C14 Laves 相的晶胞体积, 这些是导致复合储氢合金的放氢平台压升高及斜率因子降低的根本原因.

2.3 活化性能和最大放电容量

在 303 K, TVS、LMBA 及 COM 合金电极的活化性能和最大放电容量(*C*<sub>max</sub>)如图 4 所示, 由图可见, TVS、LMBA 及 COM 合金电极的活化周期数分别为 19 周、5 周和 5 周, COM 合金电极的活化性能显著优于 TVS 合金电极的活化性能. 这是由于复合过程生成了第二相, 导致 COM 合金中晶界明显增多, 生成的第二相可能成为氢扩散的活化点和窗口<sup>[22]</sup>.

TVS 和 LMBA 合金电极的 *C*<sub>max</sub> 分别为 323.6 和 295.7 mAh/g, 据此可以计算出 COM 合金电极的 *C*<sub>max</sub> 值为 322.2 mAh/g, 而实测 COM 合金电极 *C*<sub>max</sub> 为 361.8 mAh/g, *C*<sub>max</sub> 的实测值比计算值大 39.6 mAh/g, 这说明 COM 合金电极的实际放电容量不是其组分合金放电容量的简单相加, 而是存在协同效应.

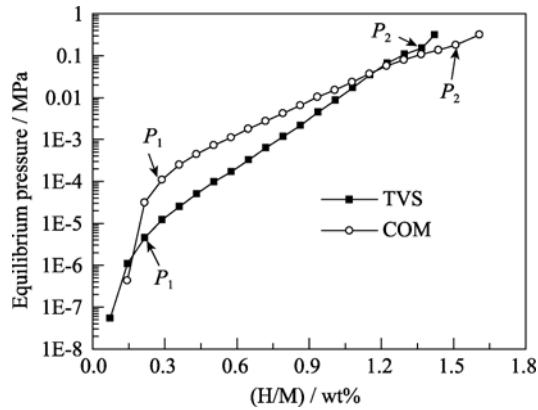


图 3 TVS 和 COM 合金电极的电化学放氢  $P$ - $C$ - $T$  曲线  
Fig. 3 Electrochemical desorption  $P$ - $C$ - $T$  curve of TVS and COM alloy electrode

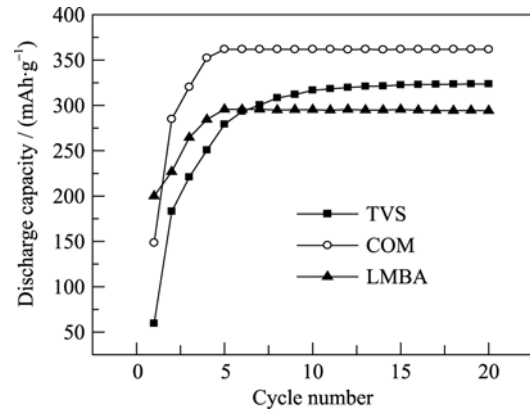


图 4 TVS、LMBA 及 COM 合金电极的活化性能和最大放电容量  
Fig. 4 Activation property and maximum discharge capacity of TVS, LMBA and COM alloy electrode

## 2.4 循环稳定性

图 5 为 TVS 和 COM 合金电极在 303 K 时的充放电循环曲线. COM 合金电极的循环稳定性明显优于 TVS 合金电极的循环稳定性, 例如 COM 合金电极 100 次循环后的容量保持率( $S_{100}$ )为 98.84%, 比 TVS 合金电极的  $S_{100}$  提高了 10.69%. 为了阐明循环稳定性变化的原因, 当电极循环至第 50 和第 100 周时, 利用 ICP-OES 分析了电极合金中主要吸氢元素在 KOH 电解质溶液中的溶出量, 结果见表 3. 可见: 第 100 周时的数值均大于第 50 周时的, 这意味着在循环过程中, 电极合金中组分元素的腐蚀溶出是连续的, 这应该是合金电极容量衰减的主要原因之一. 另外, 相同循环周次时, COM 电极合金中主要元素 Zr 和 V<sup>[23]</sup> 的溶出量均明显小于 TVS 合金中的, 表明添加 5 % LMBA 合金能有效抑制母体合金中 Zr 和 V 的腐蚀溶出, 从而改善钎基固溶体合金的循环稳定性.

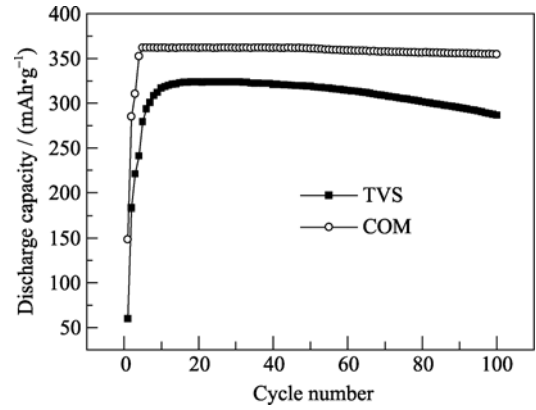


图 5 TVS 和 COM 合金电极的放电容量与循环周次的关系  
Fig. 5 Curve of discharge capacity vs cycle number for TVS and COM alloy electrode

表 3 TVS 和 COM 电极合金中主要元素在 KOH 电解液中的溶出量

Table 3 Concentration of main constituent element dissolved in KOH electrolyte for TVS and COM alloy electrode

Constituent element	Concentration in KOH / (mg·L <sup>-1</sup> )			
	50 cycles		100 cycles	
	TVS	COM	TVS	COM
Ti	0.031	0.024	0.084	0.117
Zr	13.524	12.693	27.393	19.742
V	31.052	26.961	74.094	54.263
La	—	—	—	0.003
Mg	—	—	—	0.004

综上所述, 虽然实测 COM 合金电极的  $C_{\max}$  与一些新型储氢合金电极的  $C_{\max}$  还有一定差距, 但是 COM 合金电极的循环稳定性却明显优于上述新型储氢合金电极的循环稳定性. 例如,  $\text{Mg}_{45}\text{Ti}_3\text{V}_2\text{Ni}_{50}\text{-TiB}(2:1)$  复合合金电极<sup>[24]</sup> 的  $C_{\max}$  为 529.4 mAh/g, 第 50 次循环后的放电容量仅为 277.1 mAh/g;  $\text{Ca}_3\text{Mg}_2\text{Ni}_{13}$  合金电极<sup>[25]</sup> 的  $C_{\max}$  为 411.6 mAh/g,  $S_{30}$  仅为 13.7 %;  $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{2.75}\text{Co}_{0.25}$  ( $x=0\sim0.15$ ) 合金电极<sup>[26]</sup> 的  $C_{\max}$  为 388.1~317.2 mAh/g,  $S_{80}$  仅为 64.2%~45.9%.

## 2.5 高低温特性

温度对 TVS 和 COM 合金电极放电容量的影响如图 6 所示. 可见, COM 合金电极在 293 K 时达到最大放电能力, 而 TVS 合金电极在 303 K 时达到最大放电能力; 尽管 COM 合金电极的高温放电性能 (HTD) 略有下降, 但是其低温放电性能 (LTD) 显著提高, 例如在 233 K 时, COM 合金电极的 LTD 值为 TVS 合金电极的 4.05 倍. 一般认为低温放电过程主

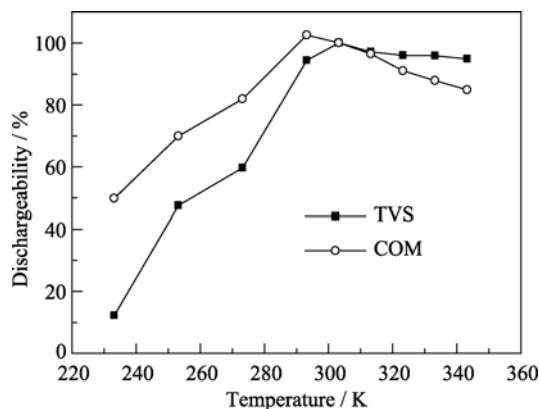


图6 温度对TVS和COM合金电极放电容量的影响

Fig. 6 Dependence of dischargeability on temperature for TVS and COM alloy electrode

要受扩散控制, COM合金中BCC主相的晶胞体积较大、且第二相的生成导致合金中存在丰富的缺陷和晶界,从而为氢的扩散提供更多的通道,因此COM合金电极具有优异的LTD; HTD的变化规律可以用放氢 $P_{eq}$ 来解释<sup>[27]</sup>, COM合金电极的放氢 $P_{eq}$ 明显高于TVS合金电极的放氢 $P_{eq}$ ,且根据Van't Hoff公式,合金吸放氢的平衡压力随着温度的升高而上升,从而使可逆容量损失随着温度的升高而增大,这不可避免地导致复合储氢合金的HTD随着温度的升高而减小。

## 2.6 高倍率放电性能

在303 K时, TVS和COM合金电极的HRD如图7所示,由此可见, COM合金电极的HRD显著优于TVS母体合金电极的,例如放电电流密度为1500 mA/g时, COM合金电极的HRD值比TVS合金电极的HRD值提高了26.87%,这种改进可能与第二相的形成有关。

## 2.7 电化学阻抗谱

图8为TVS和COM合金电极在303 K、50%

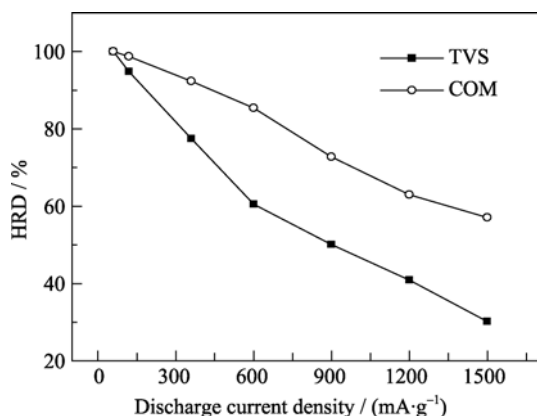


图7 TVS和COM合金电极的高倍率放电性能

Fig. 7 High rate dischargeability of TVS and COM alloy electrode

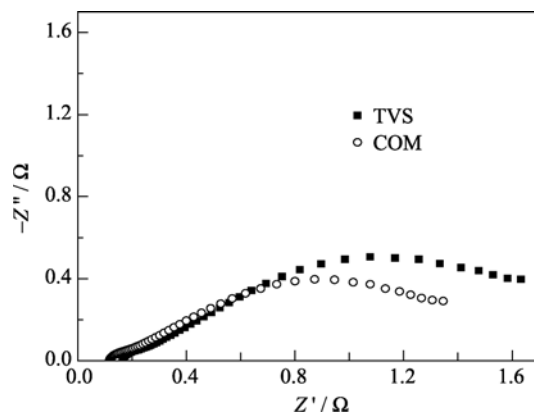


图8 TVS和COM合金电极的EIS图谱

Fig. 8 Electrochemical impedance spectra of TVS and COM alloy electrode

DOD时的EIS图. 根据Kuriyama等<sup>[28]</sup>的模型, 拟合出TVS和COM合金电极的 $R_{ct}$ , 其值分别为75.05和112.3 mΩ, 然后再计算出二者的 $I_0$ , 其值分别为232.61和348.06 mA/g. 可见, 与TVS合金电极相比, COM合金电极的 $R_{ct}$ 减小了37.25 mΩ, 同时 $I_0$ 增大了115.45 mA/g, 从而使COM合金电极的HRD值显著优于TVS合金电极, 这与图7的结果一致。

## 2.8 合金体内氢的扩散系数

储氢合金电极的电化学动力学性能不仅与电极表面的 $R_{ct}$ 和 $I_0$ 有关, 也与合金体内氢的 $D$ 值有关. 根据Zheng等<sup>[29]</sup>提出的模型, 在303 K时, 利用恒电位阶跃法, 求得的TVS和COM合金体内氢的 $D$ 值分别为 $11.31 \times 10^{-10}$ 和 $17.44 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s. 可见, 与TVS合金相比, COM合金体内氢的 $D$ 增大了 $6.13 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s, 这可能是由于COM合金内部新生成了第二相, 这必然产生大量的晶界和丰富的缺陷, 从而为氢的扩散提供良好的通道; 同时COM合金具有多相结构, 能够避免氢的长程扩散。

## 3 结论

- 1) LMBA合金的添加并不改变TVS合金的主相晶体结构, 但是在复合过程中生成了第二相;
- 2) COM合金电极放氢 $P-C-T$ 曲线的特征明显优于TVS合金电极的放氢 $P-C-T$ 曲线的特征;
- 3) 与TVS相比, COM电极的活化性能、最大放电容量、循环稳定性和低温放电能力均有显著提高;
- 4) 与TVS相比, COM电极的动力学性能显著改善, HRD显著提高,  $R_{ct}$ 显著降低,  $I_0$ 显著增大。

## 参考文献:

- [1] Feng F, Geng M, Northwood D O. Electrochemical behaviour of intermetallic-based metal hydrides used in Ni/metal hydride (MH) batteries: a review. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2001, **26**(7): 725–734.
- [2] Liu Y, Wang Y, Xiao L, *et al.* Study on the structure and electrochemical performance of AB<sub>3</sub>-type hydrogen storage composite electrode material. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, **32**(17): 4220–4224.
- [3] Singh B K, Cho S W, Bartwal K S. Effect on structure and hydrogen storage characteristics of composite alloys Ti<sub>0.32</sub>Cr<sub>0.43</sub>V<sub>0.25</sub> with LaNi<sub>5</sub> and rare-earth elements La, Ce, Y. *J. Alloys Compd.*, 2009, **478**(1/2): 785–788.
- [4] Zhao X, Ma L. Recent progress in hydrogen storage alloys for nickel/metal hydride secondary batteries. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**(11): 4788–4796.
- [5] Zhang W, Zhu Y, Yang C, *et al.* Effects of metal additive on electrochemical performances of Mg-based hydrogen storage materials prepared by hydriding combustion synthesis and subsequent mechanical milling (HCS+MM). *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**(15): 8241–8246.
- [6] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T, *et al.* Phase structure of V-based solid solutions containing Ti and Ni and their hydrogen absorption-desorption properties. *J. Alloys Compd.*, 1995, **224**(1): 162–167.
- [7] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T, *et al.* Metal hydride electrodes based on solid solution type alloy TiV<sub>3</sub>Ni<sub>x</sub> (0≤x≤0.75). *J. Alloys Compd.*, 1995, **226**(1): 203–207.
- [8] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T, *et al.* Vanadium-based solid solution alloys with three dimensional network structure for high capacity metal hydride electrodes. *J. Alloys Compd.*, 1997, **253-254**: 583–586.
- [9] Kuriyama N, Tsukahara M, Takahashi K, *et al.* Deterioration behavior of a multiphase vanadium-based solid solution alloy electrode. *J. Alloys Compd.*, 2003, **356-357**: 738–741.
- [10] Zhang Q A, Lei Y Q, Yang X G, *et al.* Phase structure and electrochemical properties of Cr-added V<sub>3</sub>TiNi<sub>0.56</sub>Hf<sub>0.24</sub>Mn<sub>0.15</sub> alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2000, **25**(10): 977–981.
- [11] Zhang Q A, Lei Y Q, Yang X G, *et al.* Effects of annealing treatment on phase structures, hydrogen absorption-desorption characteristics and electrochemical properties of a V<sub>3</sub>TiNi<sub>0.56</sub>Hf<sub>0.24</sub>Mn<sub>0.15</sub>Cr<sub>0.1</sub> alloy. *J. Alloys Compd.*, 2000, **305**(1/2): 125–129.
- [12] Kim J H, Lee H, Lee P S, *et al.* A study on the improvement of the cyclic durability by Cr substitution in V–Ti alloy and surface modification by the ball-milling process. *J. Alloys Compd.*, 2003, **348**(1/2): 293–300.
- [13] Chai Y J, Yin W Y, Li Z Y, *et al.* Structure and electrochemical characteristics of Ti<sub>0.25-x</sub>Zr<sub>x</sub>V<sub>0.35</sub>Cr<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.3</sub>(x=0.05–0.15) alloys. *Intermetallics*, 2005, **13**(11): 1141–1145.
- [14] Qiao Y Q, Zhao M S, Zhu X J, *et al.* Microstructure and some dynamic performances of Ti<sub>0.17</sub>Zr<sub>0.08</sub>V<sub>0.34</sub>RE<sub>0.01</sub>Cr<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.3</sub>(RE= Ce, Dy) hydrogen storage electrode alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, **32**(15): 3427–3434.
- [15] Yonkeu A L, Swainson I P, Dufour J, *et al.* Kinetic investigation of the catalytic effect of a body centered cubic-alloy TiV<sub>1.1</sub>Mn<sub>0.9</sub>(BCC) on hydriding/dehydriding properties of magnesium. *J. Alloys Compd.*, 2008, **460**(1/2): 559–564.
- [16] Chu H L, Zhang Y, Sun L X, *et al.* The electrochemical properties of Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.2</sub>Mn<sub>1.5</sub>Cr<sub>0.3</sub>V<sub>0.3-x</sub> wt%La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.05</sub>Ni<sub>2.975</sub>Co<sub>0.525</sub> (x=0.5,10) hydrogen storage composite electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, **32**(12): 1898–1904.
- [17] Chu H, Zhang Y, Sun L, *et al.* Structure, morphology and hydrogen storage properties of composites prepared by ball milling Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.2</sub>Mn<sub>1.5</sub>Cr<sub>0.3</sub>V<sub>0.3</sub> with La-Mg-based alloy. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, **32**(15): 3363–3369.
- [18] Zhang X B, Chai Y J, Yin W Y, *et al.* Crystal structure and electrochemical properties of rare earth non-stoichiometric AB<sub>5</sub>-type alloy as negative electrode material in Ni-MH battery. *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**(7): 2373–2377.
- [19] Wang Y Z, Zhao M S, Li S C, *et al.* Structure and electrochemical characteristics of melted composite Ti<sub>0.10</sub>Zr<sub>0.15</sub>V<sub>0.35</sub>Cr<sub>0.10</sub>Ni<sub>0.30</sub>–LaNi<sub>5</sub> hydrogen storage alloys. *Electrochim. Acta*, 2008, **53**(27): 7831–7837.
- [20] Wang Y Z, Zhao M S. Structure and electrochemical characteristics of LaNi<sub>5</sub>–Ti<sub>0.10</sub>Zr<sub>0.16</sub>V<sub>0.34</sub>Cr<sub>0.10</sub>Ni<sub>0.30</sub> composite alloy electrode. *J. Rare Earths*, 2010, **28**(5): 774–780.
- [21] Seo C Y, Choi S J, Choi J, *et al.* Effect of V and Zr on the electrochemical properties of La-based AB<sub>5</sub>-type metal hydride electrodes. *J. Alloys Compd.*, 2003, **351**(1/2): 255–263.
- [22] Park H Y, Chang I, Cho W I, *et al.* Electrode characteristics of the Cr and La doped AB<sub>2</sub>-type hydrogen storage alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2001, **26**(9): 949–955.
- [23] Qiao Y Q, Zhao M S, Li M Y, *et al.* Microstructure and electrochemical performance of Ti<sub>0.17</sub>Zr<sub>0.08</sub>V<sub>0.34</sub>Pd<sub>0.01</sub>Cr<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.3</sub> electrode alloy. *Scripta Materialia*, 2006, **55**(3): 279–282.
- [24] 杨桂玲, 王 春, 杨晓民, 等(YANG Gui-Ling, *et al.*) 非金属与金属的协同作用对镁基储氢合金电化学性能的影响. 物理化学学报(Acta Phys. Chem. Sin.), 2010, **26**(4): 833–839.
- [25] Si T Z, Pang G, Liu D M, *et al.* Structural investigation and hydrogen storage properties of Ca<sub>3</sub>La<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>Ni<sub>13</sub> alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**(3): 1267–1272.
- [26] Dong Z, Wu Y, Ma L, *et al.* Microstructure and electrochemical hydrogen storage characteristics of La<sub>0.67</sub>Mg<sub>0.33-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ni<sub>2.75</sub>Co<sub>0.25</sub> (x=0–0.15) electrode alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**(4): 3050–3055.
- [27] Iwakura C, Kajiya Y, Yoneyama H, *et al.* Self-discharge mechanism of nickel–hydrogen batteries using metal hydride anodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, **136**(5): 1351–1355.
- [28] Kuriyama N, Sakai T, Miyamura H, *et al.* Electrochemical impedance and deterioration behavior of metal hydride electrodes. *J. Alloys Compd.*, 1993, **202**(1/2): 183–197.
- [29] Zheng G, Popov B N, White R E. Electrochemical determination of the diffusion coefficient of hydrogen through a LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> electrode in alkaline aqueous solution. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**(8): 2695–2698.