

镍氢电池负极材料 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x(x=0.02\sim0.08)$ 的结构和电化学性能

同艳维¹, 张雪峰², 方民宪²

(攀枝花学院 1. 生物与化学工程学院; 2. 资源与环境工程学院, 攀枝花 617000)

摘 要: 为了改善镍氢电池负极材料的循环稳定性能, 采用真空感应电弧熔炼炉制备了 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim0.08$)合金, 分析了不同含量的 Mo 替代 Ni 之后对合金电极的组织结构及电化学性能的影响。研究结果表明, 电极材料主要由 BCC 结构的 V 基固溶体主相和 TiNi 二次相组成, 随着合金中 Mo 替代 Ni 含量 x 由 0.02 增加到 0.08, 合金电极的放电容量先增加后降低, 合金电极的循环稳定性能以及电化学动力学性能先得到改善而后降低, 合金电极的综合性能均在 $x=0.04$ 时达到最好。

关 键 词: 镍氢电池; 负极材料; 循环稳定性; 电化学性能

中图分类号: TG146 文献标识码: A

Structures and Electrochemical Properties of $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x(x=0.02\sim0.08)$ Ni/MH Battery Anode Materials

TONG Yan-Wei¹, ZHANG Xue-Feng², FANG Min-Xian²

(1. College of Biology and Chemistry Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China; 2. College of Resources and Environmental Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

Abstract: In order to improve the cycle stability of Ni/MH battery, the $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x(x=0.02\sim0.08)$ electrode alloys were prepared by arc-melting, and the effects of Mo content on microstructure and electrochemical properties were investigated systematically. The results show that all of the electrode materials mainly consist of a V-based solid solution phase with BCC structure and TiNi-based secondary phase which precipitates along the grain boundary of the BCC main phase. The electrochemical measurements indicate that the maximum discharge capacity of the alloy electrode increases firstly and then decreases with increasing x from 0.02 to 0.08. The cycle stability and electrochemical kinetic response of the alloy electrodes are strengthened firstly and then weakened, and reach the best performance at $x=0.04$.

Key words: Ni-MH battery; anode material; cycle stability; electrochemical property

我国钒钛和稀土资源丰富, 近年来稀土基 AB_5 型合金^[1]、 AB_2 型 Laves 相合金^[2]、Mg 基合金^[3]和 V 基固溶体贮氢合金^[4]被广泛用作镍氢二次电池负极材料, 但是稀土基 AB_5 型合金的贮氢容量低 (300 mAh/g 左右)、 AB_2 型 Laves 相合金的活化性能

差以及 Mg 基贮氢合金的工作环境苛刻等一系列的因素, 限制了各自的应用。而作为电池负极材料的 V 基贮氢合金具有高的贮氢容量 (理论容量 1018 mAh/g)、高的体积贮氢密度、易活化和无环境污染等优点^[5], 因此, 开发 V 基贮氢合金电极具有

收稿日期: 2015-07-20; 收到修改稿日期: 2015-09-22

基金项目: 四川省教育厅科研项目(15ZB0426); 攀枝花市科技项目(2015CY-S-11); 钒钛资源综合利用四川省重点实验室项目 (VTZ-2015003)

Sichuan Provincial Department of Education(15ZB0426); Panzhihua Science and Technology Bureau(2015CY-S-11); Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization(VTZ-2015003)

作者简介: 同艳维(1984-), 女, 博士, 讲师. E-mail: tongyanwei1984@163.com

重要意义。研究人员针对 V 基贮氢合金材料进行了多元合金化^[6-9]、合金热处理^[10-13]和电极表面改性^[14]等研究, 取得了一定成果。通过多元合金化的改性研究, 合金的综合电化学性能有了很大的提高。李书存等^[15]研究了不同钼含量对钛基贮氢合金的性能影响, 结果表明, 添加 Mo 改善了合金的活化性能、最大放电容量及循环稳定性能。文献[16]研究了 Mo 对 $LaNi_5$ 系列合金的性能影响, 但有关 Mo 元素添加对 V 基固溶体贮氢电极合金的改性研究相对较少。

为了降低 V 基固溶体贮氢合金电极的原料成本, 并改善合金电极的充放电循环稳定性能, 在前期研究低 V 含量 V-Ti-Cr-Ni 四元合金的基础上, 本工作设计了不同含量 Mo 替代 Ni 的合金配方, 研究其对 V 基贮氢合金电极的组织结构及电化学性能的影响。

1 实验方法

1.1 合金的制备

$V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim0.08$) 合金试样采用 V、Ti、Cr、Ni 和 Mo 为原料(其纯度为 99.9%), 按化学计量比配料, 将原料放入电弧熔炼炉内, 密封抽真空, 在压力小于 10^{-3} Pa 下, 通入氩气保护气氛, 采用真空电弧熔炼炉, 将合金置于循环水冷却保护的铜坩埚内并在氩气氛围下熔炼而成。为了保证熔炼合金的成分和组织的均匀性, 待熔炼合金冷却后, 上下翻转, 对各合金样品均进行五次翻转熔炼。

1.2 样品的表征与电化学性能测试

将一部分铸态合金经过氢化粉碎后, 用玛瑙研钵研制, 粒度在 $48\ \mu\text{m}$ 以下。在 DX-2700 型 X 射线衍射仪上采用 $\text{CuK}\alpha$ 靶对合金的晶体结构进行分析, 扫描角度 $20^\circ\sim90^\circ$, 扫描速率为 $0.04^\circ/\text{s}$ 。其余一部分熔炼合金经切割, 抛光腐蚀(采用腐蚀溶液体积百分比为 $\text{HF}:\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:8$), 观察其显微组织。

将 $0.12\ \text{g}$ 贮氢合金粉与 $0.48\ \text{g}$ 羟基镍粉混合均匀后, 在 $20\ \text{MPa}$ 压强下压制在泡沫镍片上, 压样的直径为 $10\ \text{mm}$, 作为电池负极, 正极采用烧结 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$, Hg/HgO 电极作为参比电极。电解液采用 $7\ \text{mol/L}$ 的 KOH 溶液, 测试环境温度保持在 $(303\pm0.5)\ \text{K}$ 。充放电循环性能测试采用武汉金诺 LAND 测试系统, 其中, 充电电流密度为 $100\ \text{mA/g}$, 恒流充电 $7\ \text{h}$, 静置 $5\ \text{min}$ 后, 以 $60\ \text{mA/g}$ 恒流放电, 放电截至电压为 $-0.6\ \text{V}$ (vs Hg/HgO), 放电结束后静置 $5\ \text{min}$ 。在 50% 的放电深度下静置 $30\ \text{min}$, 利用

LAND 扫描速率在 $5\ \text{mV/min}$ 下, 电位扫描范围 $-5\sim+5\ \text{mV}$ (相对于开路电位) 进行线性极化扫描。在满充状态下将电极静置 $30\ \text{min}$ 后, 以 $+500\ \text{mV}$ 电位进行恒电位阶跃放电, 放电时间为 $3600\ \text{s}$, 测试过程由电脑自动采集数据。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 显示了 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim0.08$) 合金的 XRD 图谱, 可以看出所有合金均由两相组成, 即 BCC 结构的 V 基固溶体主相和 TiNi 二次相组成。并且随着合金中 Mo 替代 Ni 量的增加, V 基固溶体相的衍射峰强度逐渐加强, 其衍射峰的位置向左移动(即小角度的方向), 表明 V 基固溶体主相的晶胞体积有所增大。出现这一变化的原因主要是由于 Mo 的原子半径($0.139\ \text{nm}$)比合金中其它元素 Ni($0.135\ \text{nm}$)、Cr($0.127\ \text{nm}$)和 V($0.135\ \text{nm}$)原子半径大, 随着合金中 Mo 替代 Ni 含量的逐渐增加, 导致合金的晶胞体积增大。

2.2 形貌分析

图 2 为经抛光腐蚀后 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim0.08$) 合金的显微组织照片, 可以看出, 合金主要由呈树枝状分布的 V 基固溶体主相和分布在主相周围的 TiNi 二次相组成。其中, V 基固溶体主相为合金的主要吸氢相, 呈三维网状结构分布在 V 基固溶体主相周围的 TiNi 二次相在合金电极充放电过程中起到电催化活性和导电集流体的作用。这两相组织结构对合金电极的充放电过程起到了至关重要的作用。

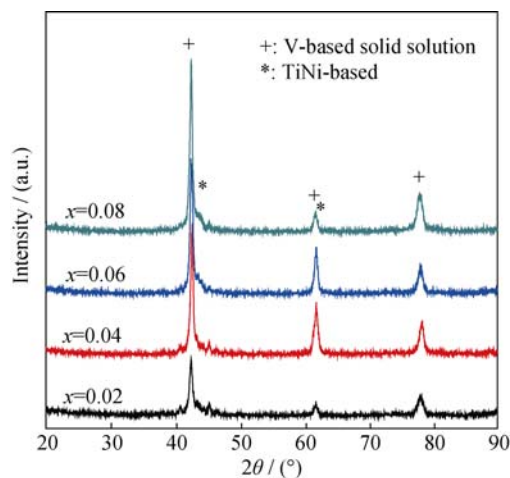


图 1 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim0.08$) 合金的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim0.08$) alloys

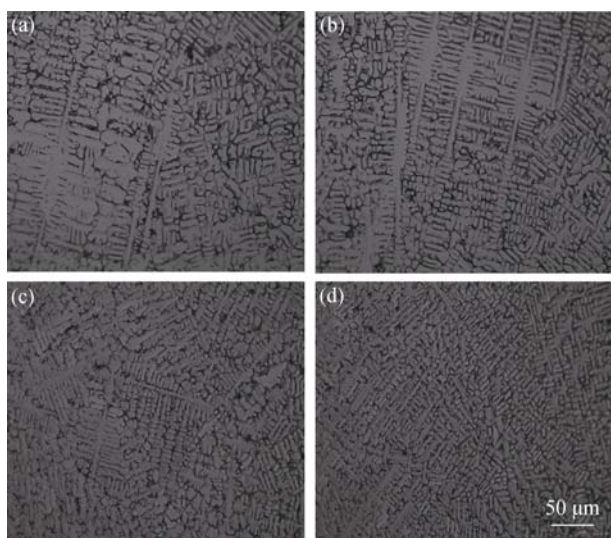
图2 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ 合金的显微结构

Fig. 2 Metallographs of $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ alloys (a) $x=0.02$; (b) $x=0.04$; (c) $x=0.06$; (d) $x=0.08$

2.3 合金电极的电化学性能

图3为 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim 0.08$)合金电极的循环放电性能曲线,从图中可以看出 Mo 替代 Ni 之后合金电极的活化性能降低,这主要是由于合金电极中 Ni 元素的存在对合金电极起到电催化的作用,当 Mo 替代 Ni 之后,导致合金电极中电催化相含量降低。从图3还可以看出,合金中少量 Mo 替代 Ni 之后,合金电极的最大放电容量 C_{max} 由 362.5 mAh/g ($x=0.02$) 增大到 385.7 mAh/g ($x=0.06$),但是进一步提高 Mo 替代 Ni 的含量时,合金电极的最大放电容量降低。合金电极的放电容量降低,可能是由于在氢化制粉过程中形成了部分钒氢化物,降低了合金电极的放电容量。

合金电极的循环稳定性以经过 20 次充放电循环后的容量保持率 C_{20}/C_{max} 来表征,计算结果列在表1中,可以看出合金的容量随着合金中 Mo 替代 Ni 含量的增加先增加而后降低。 $x=0.04$ 时,合金电极经 20 次充放电循环后的容量为 321.7 mAh/g ,容量保持率最大,达到 85%。这个结果表明,采用适量 Mo 替代合金中的 Ni 可以有效地改善合金电极的循环稳定性。文献[15]研究表明,Mo 能够提高合金电极的导电性和抗腐蚀性能,并且抑制合金元素充放电时在电解液中的溶解,从而发现添加适量 Mo 能够提高合金电极的循环稳定性。

高倍率性能是动力电池的一个重要性能指标,可以通过公式(1)计算

$$HRD = (C_n / C_{max}) \times 100\% \quad (1)$$

其中, C_{max} 是合金电极以 60 mA/g 放电电流密度放

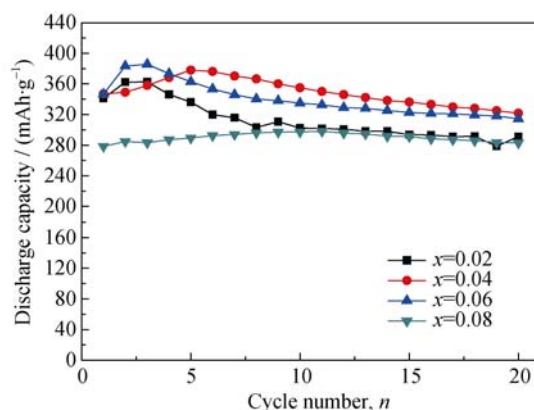


图3 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim 0.08$)电极的循环稳定性
Fig. 3 Cycle stability of $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim 0.08$) electrodes

表1 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim 0.08$)电极电化学性能参数
Table 1 Electrochemical parameters of $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim 0.08$) electrodes

Sample	$(C_{20}/C_{max})/\%$	$I_0/(\text{mA}\cdot\text{g}^{-1})$	$D/(\times 10^{11}, \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$
$x=0.02$	80.4	54	5.0
$x=0.04$	85.0	68	6.8
$x=0.06$	81.5	60	5.9
$x=0.08$	79.4	38	4.7

电时的最大放电容量, C_n 是合金在放电电流密度为 60、100、200、400 以及 800 mA/g 时的放电容量。

图4为 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim 0.08$)合金电极在不同放电电流密度下的放电性能,可以发现,随着放电电流密度的增大,所有合金电极的放电容量都降低,这主要是由于大电流密度放电时,氢原子从合金颗粒内部扩散到合金表面后,将直接以氢分子的方式溢出,来不及参加电化学反应,从而

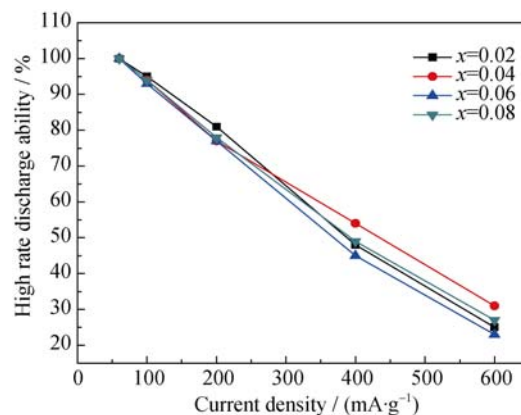


图4 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim 0.08$)电极的高倍率放电性能
Fig. 4 High rate discharge capacity of $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim 0.08$) electrodes

导致真正参加电化学反应的氢原子数量明显下降, 放电容量降低。而随着合金中 Mo 含量的增加, 合金电极的高倍率性能先升高后降低, 这一方面是由于 Mo 替代 Ni 后, 合金中主相的晶胞体积膨胀, 减小了合金体内的氢原子扩散阻力, 扩散速率得到提高; 另一方面由于合金中有电催化作用的相含量降低, 导致其高倍率放电性能降低, 在这两个因素的共同作用下, 合金电极的高倍率性能随着 Mo 替代 Ni 含量的增加先增大而后减小。

图 5 为 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim0.08$) 合金电极的电化学交流阻抗谱(EIS), 可以看出, 合金电极的 EIS 曲线主要由三部分组成, 即高频区的小半圆、中低频区的大半圆和低频区的斜线。Kuriyama 等^[17]提出了阻抗谱的分析模型, 指出高频区的小半圆代表合金颗粒与集流体之间的接触阻抗; 中低频区的大半圆代表电极表面的电化学反应阻抗; 而低频区的斜线则代表氢在合金体内的扩散阻抗。从图 5 可以发现, 高频区的小半圆半径基本没有发生变化, 说明 Mo 替代 Ni 对电极的接触阻抗影响不大; 而随着合金电极中 Mo 替代 Ni 含量的增加, 大半圆的半径则先减小而后增大, 表明合金电极的电化学交流阻抗先减小而后增大。因此, 采用适量 Mo 替代 Ni 可以降低合金电极的电化学反应阻抗, 当 Mo 替代 Ni 含量过高时, 则合金电极的电化学阻抗明显增大。

合金电极反应的交换电流密度是影响其高倍率放电性能的一个重要因素。一般在平衡电位附近, 电极的极化电流 I 与极化电位 η 之间有近似的线性关系。图 6 为 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim0.08$) 合金电极的线性极化曲线, 其中线性极化曲线的斜率的倒数为合金电极的极化电阻。由图 6 可以看出, 随着 Mo 替代 Ni 含量的增加, 极化曲线斜率先增大后减小, 即极化电阻先减小后增大, 在 $x=0.04$ 时达到极小值, 与电化学阻抗谱分析出来的电化学阻抗变化规律一致。利用公式(2)^[18]

$$I_0 = \frac{RT}{F\eta} \quad (2)$$

其中, I_0 、 R 、 T 和 F 分别为放电电流密度(mA/g)、气体常数、绝对温度(T)以及法拉第常数(C/mol), 可计算得到电极的交换电流密度 I_0 , 结果列在表 1 中, 可以看出随着合金中 Mo 替代 Ni 含量的增加, 电极的交换电流密度 I_0 先增大后减小, 从 $x=0.02$ 时的 54 mA/g 增大到 $x=0.04$ 时的 68 mA/g, 随后降低到 $x=0.08$ 时的 38 mA/g。

贮氢合金电极的动力学性能除了与电极表面电荷转移速率有关以外, 还与氢在合金体内的扩散系

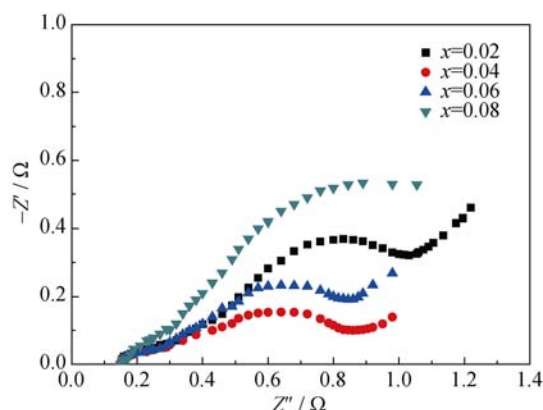


图 5 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim0.08$) 电极的电化学阻抗谱
Fig. 5 EIS spectra of $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim0.08$) electrodes

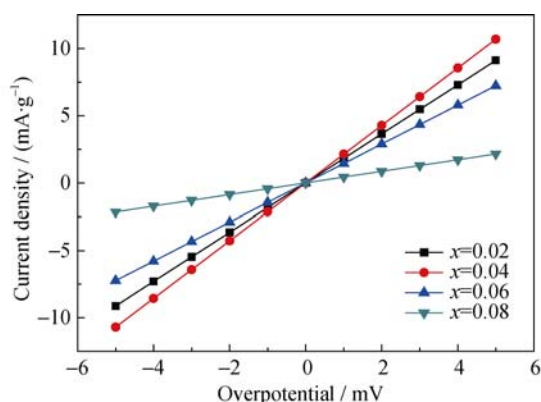


图 6 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim0.08$) 电极的线性极化曲线
Fig. 6 Linear polarization curves of $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim0.08$) electrodes

数大小有关。合金电极的氢扩散系数采用恒电位阶跃法测定。氢的扩散系数通过公式(3, 4)^[19]计算:

$$\lg i = \lg \left(\pm \frac{6FD}{da^2} (c_0 - c_s) \right) - \frac{\pi^2}{2.303} \frac{D}{a^2} t \quad (3)$$

$$D = - \frac{2.303a^2}{\pi^2} \frac{d \lg i}{dt} \quad (4)$$

式中: i 代表扩散电流密度(mA/g), F 为法拉第常数(C/mol), c_0 代表合金体内初始氢浓度(mol/cm³), c_s 代表合金颗粒表面氢浓度(mol/cm³), t 是放电时间(s), d 为合金密度(g/cm³), D 为氢的扩散系数(cm²/s), a 为合金颗粒半径(cm)。图 7 为满充状态下, $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim0.08$) 合金电极 +500mV 恒电位阶跃后的阳极电流与时间响应曲线。通过拟合曲线上的线性部分, 再结合公式(3)、(4), 其中 a 值取 15 μ m, 计算得出合金电极中氢的扩散系数 D 列在表 1 中, 可以看出随着合金中 Mo 替代 Ni 含量的增加, 氢的扩散系数先增大后减小, 从 5.0×10^{-11} cm²/s ($x=0.02$) 增大到 6.8×10^{-11} cm²/s ($x=$

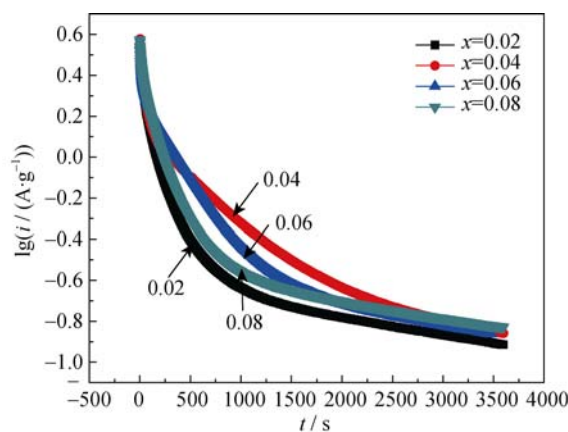


图 7 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim 0.08$) 电极的阳极电流-时间响应曲线

Fig. 7 Anodic current-time responses of $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim 0.08$) electrodes

0.04), 而后又降低到 $4.7\times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($x=0.08$), 表明适量的 Mo 替代 Ni 有利于氢原子的扩散, 能够提高氢原子的扩散速率。这可能是由于适量 Mo 替代 Ni 可以改善合金电极的电催化活性, 而当 Mo 替代 Ni 含量过高时, 将导致 TiNi 二次相含量减少, 降低钒基相的催化活性, 从而降低氢原子从 TiNi 相向钒基相的扩散。这说明合金含有适量 Mo 能够提高合金中氢的扩散速率, 这是电极的高倍率放电性能得到提高的另一个重要原因。

3 结论

实验采用真空感应电弧熔炼炉制备了 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mo_x$ ($x=0.02\sim 0.08$) 贮氢合金。物相分析表明, 合金主要由 BCC 结构的 V 基固溶体主相和以三维网状结构分布在其周围的 TiNi 二次相组成。电化学测试显示, 随着合金电极中 Mo 替代 Ni 含量的增加, 在 $x=0.06$ 时合金电极的最大放电容量 C_{\max} 达到最大值, 为 385.7 mAh/g ; 在 $x=0.04$ 时合金电极经过 20 次充放电循环后的容量保持率取得最佳值, 达到 85%。合金电极的电化学动力学性能均先得到改善而后降低, 在 $x=0.04$ 时合金电极的综合性能最好。综上所述, 适量 Mo 替代 Ni 可以改善合金电极的循环稳定性及电化学动力学性能。

参考文献:

[1] IWAKURA C, OHKAWA K, SENOH H, *et al.* A Co-free AB_5 -type hydrogen storage alloy for nickel-metal hydride batteries: $\text{La}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}$. *Electrochem. Soc.*, 2002, **149**(4): 462–465.

[2] YOUNG K, WONG D F, NEI J, *et al.* Electrochemical properties of hypo-stoichiometric Y-doped AB_5 metal hydride alloys at ultra-low temperature. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, **643**(11): 17–27.

[3] LV Y J, ZHANG B, WU Y. Effect of Ni content on microstructural evolution and hydrogen storage properties of $\text{Mg}-x\text{Ni}-3\text{La}$ ($x=5, 10, 15, 20\text{at\%}$) alloys. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, **641**(5): 176–180.

[4] IWAKURA C, CHOI W K, MIYAUCHO R, *et al.* Electrochemical and structural characterization of Ti-V-Ni hydrogen storage alloy with BCC structure. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, **147**: 2503–2506.

[5] HANG Z M, XIAO X Z, LI S Q, *et al.* Influence of heat treatment on the microstructure and hydrogen storage property of $\text{Ti}_{10}\text{V}_{77}\text{Cr}_6\text{Fe}_6\text{Zr}$ alloy. *Journal of Alloys & Compounds*, 2012, **529**: 128–133.

[6] WANG Y Z, ZHAO M S, CHEN X Y. Structure and electrochemical characteristics of Ti-V-based solid solution La-Mg-based alloy composite hydrogen storage material. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, **42**(1): 64–69.

[7] INOUE H S, KOYAMA S S, HIGUCHI E J. Charge-discharge performance of Cr-substituted V-based hydrogen storage alloy negative electrodes for use in nickel-metal hydride batteries. *Electrochimica Acta*, 2012, **59**: 23–31.

[8] WANG Y, ZHAO M S. Electrochemical hydrogen storage characteristics of $\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}\text{-10\%LaNi}_3$ composite and its synergistic effect. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, **22**: 2000–2006.

[9] BENDERSKY L A, WANG K, LEVIN I, *et al.* $\text{Ti}_{2.5}\text{Zr}_{2.1}\text{Cr}_{8.5}\text{Mn}_x\text{Co}_{1.5}\text{Ni}_{46.5-x}$ AB_5 -type metal hydride alloys for electrochemical storage application: Part I. Structural characteristics. *Power Sources*, 2012, **218**: 474–486.

[10] NEI J, YOUNG K, SALLEY S O, *et al.* Effects of annealing on $\text{Zr}_8\text{Ni}_{19}\text{X}_2$ ($X=\text{Ni, Mg, Al, Sc, V, Mn, Co, Sn, La}$ and Hf): structural characteristics. *Journal of Alloys & Compounds*, 2012, **516**: 144–152.

[11] NEI J, YOUNG K, SALLEY S O, *et al.* Effects of annealing on $\text{Zr}_8\text{Ni}_{19}\text{X}_2$ ($X=\text{Ni, Mg, Al, Sc, V, Mn, Co, Sn, La}$, and Hf): hydrogen storage and electrochemical properties. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**: 8418–8427.

[12] YU X B, WU Z, XIA B J, *et al.* The activation mechanism of Ti-V-based hydrogen storage alloys. *Journal of Alloys & Compounds*, 2004, **375**: 221–223.

[13] LI P, HOU Z H, YANG T, *et al.* Structure and electrochemical hydrogen storage characteristics of the as-cast and annealed $\text{La}_{0.8-x}\text{Sm}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.15}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.05}$ ($x=0\sim 0.4$) alloys. *Journal of Rare Earth*, 2012, **30**(7): 696–704.

[14] LEE H J, YANG D C, PARK C J, *et al.* Effects of surface modifications of the $\text{La}_{0.3}\text{Ni}_{3.9}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ alloy in a KOH/NaBH_4 solution upon its electrode characteristics within a Ni-MH secondary battery. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**: 481–486.

[15] LI S C, ZHOU M S, WANG L M, *et al.* Structures and electrochemical characteristics of $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{Mo}_x$ ($x=0\sim 0.1$) hydrogen storage alloys. *Materials science and Engineering B*, 2008, **150**: 168–174.

[16] YEH M T, BEIBUTIAN V M, HSU S E. Effect of Mo additive on hydrogen absorption of rare-earth based hydrogen storage alloy. *Journal of Alloys & Compounds*, 1999, **293–295**: 721–723.

[17] KURIYAMA N, TSUKAHARA M, TAKAHASHI K, *et al.* Deterioration behavior of a multi-phase V-based solid solution alloy electrode. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, **356**: 738–741.

[18] NOTTEN P H L, HOKKELING P. Double-phase hydride forming compounds: a new class of highly electrocatalytic materials. *Electrochem. Soc.*, 1991, **138**(7): 1877–1885.

[19] LIU W Q, YOSHITERU K, LIANG F, *et al.* A composite based on Fe substituted TiVNi alloy: synthesis, structure and electrochemical hydrogen storage property. *Intermetallics*, 2013, **34**: 18–22.