

表面强化及功能化

双希夫碱对 AB₃ 型储氢合金的表面改性研究

王新颖, 黄红霞, 李国辉, 谢文强, 刘峥

(桂林理工大学 广西电磁化学功能物质重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 目的 提高 Ni/MH 二次电池中 AB₃ 型储氢合金负极的充放电性能与动力学性能。方法 合成一种双希夫碱作为表面改性剂, 添加到 AB₃ 型储氢合金 La_{0.73}Ce_{0.18}Mg_{0.09}Ni_{3.20}Al_{0.21}Mn_{0.10}Co_{0.60} 中, 进行表面处理, 考察添加不同含量的双希夫碱对合金充放电性能及动力学性能的影响。结果 紫外与红外图谱显示, 合成了目标双希夫碱。合金添加双希夫碱后, 合金的相结构基本没有发生变化。表面处理后的合金与未改性合金相比, 最大放电容量从 375.3 mAh/g 增加至 376.4 mAh/g, 相对变化不大, 50 次充放电循环后的放电容量保持率从 62.6% 提高到 81.1% (AB₃/5% 双希夫碱电极)。经过表面处理后的合金电极, 腐蚀电位 E_c 从 -0.902 V 增至 -0.853 V, 交换电流密度 I_0 从 53.8 mA/g 增至 142.5 mA/g, 极限电流密度 I_L 从 511.6 mA/g 增至 872.8 mA/g, 交流阻抗图显示电极与电解液间的电荷转移阻抗减小。结论 添加了双希夫碱的合金, 循环稳定性、腐蚀电位等综合电化学性能有了较大改善。合金添加双希夫碱后, 对强碱电解液的抗腐蚀能力有所增强, 这是一种行之有效的合金表面处理方法。

关键词: 双希夫碱; AB₃ 型储氢合金; 表面改性; 充放电性能; 动力学性能

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)08-0049-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.08.009

Surface Modification of AB₃-type Hydrogen Storage Alloy by Double Schiff Base

WANG Xin-ying, HUANG Hong-xia, LI Guo-hui, XIE Wen-qiang, LIU Zheng

(Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical Functional Materials,
Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the charge-discharge and kinetic properties of AB₃-type hydrogen storage alloy electrode of Ni/MH rechargeable batteries. **Methods** A kind of double Schiff base was synthesized. AB₃-type hydrogen storage alloy La_{0.73}Ce_{0.18}Mg_{0.09}Ni_{3.20}Al_{0.21}Mn_{0.10}Co_{0.60} was modified by using double Schiff base as a modifier, and the effect of adding different

收稿日期: 2015-04-23; 修订日期: 2015-05-26

Received: 2015-04-23; Revised: 2015-05-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (NSFC11364013); 广西矿冶与环境科学实验中心项目 (KH2012YB002)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (NSFC11364013) and Guangxi Scientific Experiment Center of Mining, Metallurgy and Environment Foundation of Guilin University of Technology (KH2012YB002)

作者简介: 王新颖 (1990—), 女, 河南焦作人, 硕士研究生, 主要研究方向是新能源材料的开发。

Biography: WANG Xin-ying (1990—), Female, from Jiaozuo, Henan, Master graduate student, Research focus: development of new energy materials.

通讯作者: 黄红霞 (1975—), 女, 土家族, 湖南人, 博士, 副教授, 主要研究方向为新能源材料的开发。

Corresponding author: HUANG Hong-xia (1975—), Female, Tujia nationality, from Hunan, Ph. D., Associate professor, Research focus: development of new energy materials.

amount of double Schiff base on the charge-discharge and kinetic properties of the treated alloy were systematically investigated.

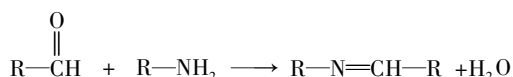
Results The UV spectrogram and the infrared spectrogram showed that the target double Schiff base was synthesized. After surface treatment, the phase structure was not changed. The maximum discharge capacity increased from 375.3 mAh/g to 376.4 mAh/g, which was not a big change. After 50 cycles, the cycle stability of the alloy electrodes was improved from the original 62.6% to 81.1% (adding 5% double Schiff base). Moreover, the corrosion potential E_c increased from -0.902 V to -0.853 V, the exchange current density I_0 increased from 53.8 mA/g to 142.5 mA/g, the limiting current density I_L increased from the original 511.6 mA/g to 872.8 mA/g, and the electrochemical impedance spectra showed that the charge-transfer resistance between the alloy surface and the electrolyte decreased. **Conclusion** The comprehensive electrochemical properties such as cycle stability and the corrosion potential were considerably improved after the addition of double Schiff base. The double Schiff enhanced the corrosion resistance of the alloy in the alkali electrolyte. So adding double Schiff base was a good way to improve the comprehensive electrochemical properties of hydrogen storage alloy.

KEY WORDS: double Schiff base; AB₃-type hydrogen storage alloy; surface treatment; charge-discharge properties; kinetic properties

由于储氢合金具有高能量密度、很好的高倍率放电性能、长寿命、环境友好等优点,被成功地应用于Ni/MH电池中,作为电池的负极材料^[1]。新型AB₃型储氢合金因具有放电容量大、易活化的优点而受到科研工作者的青睐^[2],但因其循环稳定性差,无法满足商业化需求^[3]。

前人研究很多改善储氢合金电化学的方法,如表面改性法^[4]、元素替代法^[5-6]、高温处理法^[7]等。其中,表面改性方法简单有效,目前有许多表面处理的方法,如添加聚合物、石墨烯、氟化处理^[8]、碱处理^[9]、化学镀^[10-12]等。Shen等^[13]研究将聚苯胺包覆在La_{0.80}Mg_{0.20}Ni_{2.70}Mn_{0.10}Co_{0.55}Al_{0.10}合金上,发现200次循环后合金的放电容量及高倍率放电性能均有所提高。Li等^[14]研究在La_{0.88}Mg_{0.12}Ni_{2.95}Mn_{0.10}Co_{0.55}Al_{0.10}合金上化学镀Mo与Ni,发现在1500 mA/g电流密度下,高倍率放电从22.5%提高到39.5%。

希夫碱(Schiff-base)主要指含有亚胺或甲亚胺特性基团(—RC=N—)的一类有机化合物,一般由醛或酮分子中的羰基与伯胺分子中的氨基发生亲核加成反应而成。反应通式为:

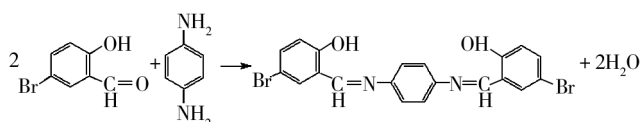


希夫碱可用于金属的抗腐蚀、抗菌消炎、化学传感器、抗癌等^[15]。其中水杨醛及其衍生物与胺类化合物反应所生成的希夫碱在医药合成、分析化学、光致变色领域等均有重要的作用^[16]。含有—OH键芳香族的希夫碱,极易与金属形成络合物,从而阻止金属的腐蚀^[17]。文中合成一种双希夫碱,并添加到合金中,以改善合金的电化学及动力学性能,这种方法文献鲜有报道。

1 实验

采用真空悬浮熔炼技术制备AB₃型储氢合金La_{0.73}Ce_{0.18}Mg_{0.09}Ni_{3.20}Al_{0.21}Mn_{0.10}Co_{0.60},为防止合金氧化,熔炼炉中充入高纯氩气保护,铸锭需翻转重熔2~3次。然后将铸锭研碎,过200目筛备用。

双希夫碱的制备:取2.5 mmol对苯二胺,溶于15 mL无水乙醇后,加入到三口烧瓶中,置于50℃水浴锅中。取5 mmol 5-溴水杨醛,溶于30 mL无水乙醇,然后缓慢滴加到三口烧瓶中,几分钟后即出现淡黄色絮状物,共反应3.5 h。用无水乙醇清洗产物,最后将产物隔绝空气晾干备用。反应式为:



AB₃型合金分别与质量分数为1%、2%、5%的双希夫碱混合,然后分别在玛瑙研钵中进行研磨混合。取添加双希夫碱的合金粉0.1 g与羰基镍粉0.2 g混合,研磨均匀后,在压片机上采用10 MPa的压力压成合金片,然后将泡沫镍与合金片压制成电极片。将AB₃/1%双希夫碱电极、AB₃/2%双希夫碱电极、AB₃/5%双希夫碱电极分别记为M₁、M₂、M₃。

AB₃/双希夫碱合金的相结构采用Rigaku D/max-2500型X-射线衍射仪分析(Cu Kα射线,λ=0.154 056 nm,靶压为40 kV,靶流为250 mA,扫描角度为10°~80°)。

电池的最大放电容量和循环稳定性用电池测试系统测试,电池的动力学性能采用电化学工作站测试。测试条件为:采用开口式两电极体系,制备的储

氢合金电极为负极,高容量烧结式 Ni(OH)₂/NiOOH 为正极,参比电极为 Hg/HgO,电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液;室温下测试,测试前工作电极需在 KOH 溶液中浸泡 2 h。

2 结果与讨论

2.1 双希夫碱的红外图谱与紫外图谱及分析

图 1 为双希夫碱的紫外图谱。用 DMF 作溶剂,配制浓度为 5×10^{-5} mol/L 的双希夫碱溶液,以 DMF 作参比。溶剂 DMF 在波长 200 ~ 300 nm 间出现若干杂峰,故仅考虑大于 300 nm 的峰。从图 1 可知,在 380.06 nm 处有峰,这是因为整个分子为共轭体系,体系的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁形成了 K 吸收带,故此峰为整个分子的特征吸收峰。这与一些具有共轭体系的希夫碱出峰波长相符^[16]。

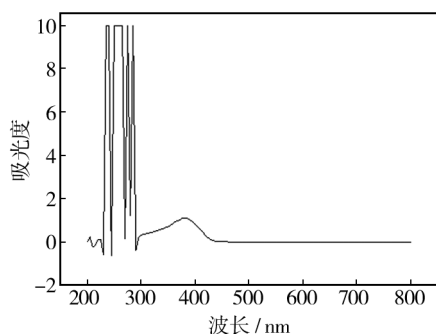


图 1 双希夫碱的紫外图谱

Fig. 1 The UV spectrogram of the double Schiff base

图 2 为双希夫碱的红外图谱。从图 2 可知,C=N 键的振动吸收峰在 1608 cm⁻¹ 处有振动吸收,对比水杨醛的标准红外图谱,水杨醛中 C=O 键在 1665 cm⁻¹ 的振动吸收峰消失了,说明生成了含有 C=N 键的希夫碱。此外,O—H 键的振动吸收峰在 3448 cm⁻¹ 处有

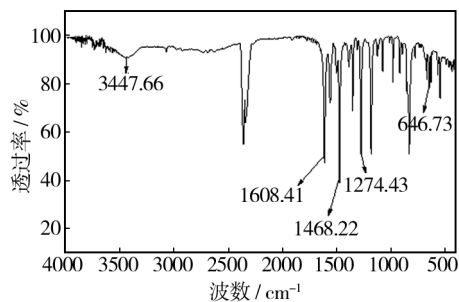


图 2 双希夫碱的红外图谱

Fig. 2 Infrared spectrogram of the double Schiff base

振动吸收,C—Br 键的振动吸收峰在 647 cm⁻¹ 处有振动吸收,在 1468 cm⁻¹ 出现了苯环的振动吸收峰,在 1274 cm⁻¹ 处有 C—N 键振动吸收峰。以上均表明合成了目标希夫碱。

2.2 合金的相结构分析

图 3 为未改性的 AB₃ 型储氢合金以及添加了 5% 双希夫碱的 X 射线衍射图。由图 3 可知,AB₃ 合金主要由 La₂Ni₇, LaNi₅, LaNi₃ 相组成。其中 La₂Ni₇, LaNi₅, LaNi₃ 相是 AB₃ 型储氢合金中常见的相^[18-19]。还可以看出,添加双希夫碱后,相结构基本没有改变,表明添加的少量双希夫碱不会改变合金的相结构。

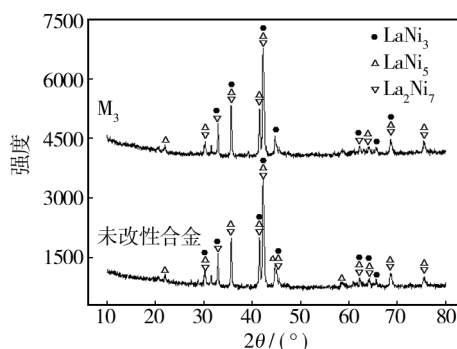


图 3 表面处理前后合金样品的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of the original and treated alloy samples

2.3 循环稳定性

合金负极第一次使用时,释放电量不一定能达到最大放电容量,在不断充放电的过程中才会达到最大放电容量,这是一个激活的过程^[20]。图 4 为合金电极的放电容量随循环次数变化的曲线,可以看出,未改性合金在第一次循环就达到最大放电容量 375.3 mAh/g,添加双希夫碱的合金电极均在第二次循环达到最大放电容量,且最大放电容量改变不大,数据列于表 1。经过 50 次充放循环后,合金电极的容量保持

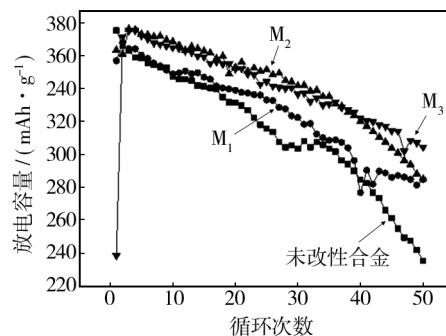


图 4 合金电极的充放电循环曲线

Fig. 4 Discharge capacities of the alloy electrodes

表1 合金电极的充放电性能

Tab.1 The electrochemical properties of the alloy electrodes

样品	$C_{\max}/$ (mAh · g ⁻¹)	$C_{50}/$ (mAh · g ⁻¹)	C_{50}/C_{\max} /%	$I_0/$ (mA · g ⁻¹)	$I_L/$ (mA · g ⁻¹)	$E_c/$ V
未改性合金	375.3	235.0	62.6	53.8	511.6	-0.902
M ₁	364.3	284.7	78.1	105.5	781.8	-0.891
M ₂	376.4	284.9	75.7	128.8	872.8	-0.899
M ₃	375.3	304.2	81.1	142.5	806.6	-0.853

率有很大提高,添加了5%双希夫碱的合金电极容量保持率提高到81.1%。这可能是由于添加少量双希夫碱,起到了一定抑制腐蚀的作用,提高了合金在强碱电解液中的稳定性^[21-22]。

2.4 线性极化和阳极极化

图5为合金电极在50%放电深度下的线性极化曲线,过电位在±5 mV内变化。通常用平衡态时的氢化/脱氢率来判断合金电极与电解液接触面的电荷转移速度^[23]。当电压在一个很小的范围内变化时,交换电流密度 I_0 的数值可由线性极化曲线计算得出, I_0 的计算公式为^[24]:

$$I_0 = \frac{RTI_d}{F\eta}$$

式中: R 为摩尔气体常数,J/(mol · K); T 是热力学温度,K; I_d 表示电流密度,A; F 为法拉第常数,C/mol; η 是过电位,V。添加双希夫碱合金的 I_0 比未改性合金有明显增加,表明添加了双希夫碱的合金电极表面与电解液接触面的电荷转移速度增大,因而合金电极的电化学反应性能提高。

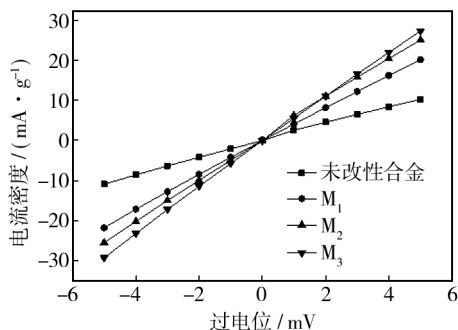


图5 合金电极的线性极化曲线

Fig.5 Linear polarization curves of the alloy electrodes

图6为合金电极的阳极极化曲线,可以用来描述氢在合金内的扩散速率。从阳极极化曲线可以看出,随着过电位的增加,电流密度呈线性增大并达到最大

值(极限电流密度) I_L ,然后再减小。 I_L 越大,表示氢在合金内的扩散速率越大。从图6中可得,经添加双希夫碱后,极限电流密度均有所增加,表明氢扩散速度增加。

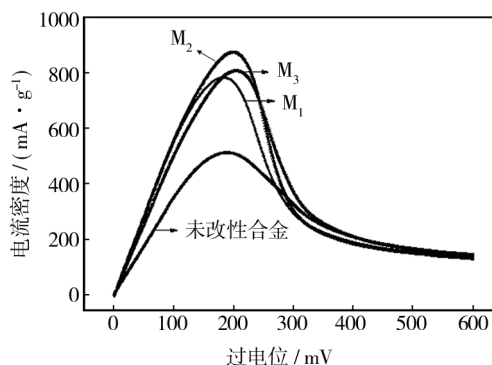


图6 合金电极的阳极极化曲线

Fig.6 Anodic polarization curves of the alloy electrodes

2.5 动电位极化

在充放电过程中,合金成分的腐蚀与粉化将导致容量的衰减。合金的腐蚀特性可从动电位极化曲线得出,腐蚀电位越大,抗腐蚀能力越强^[15]。图7为合金电极的动电位极化曲线,由该曲线可以得到腐蚀电

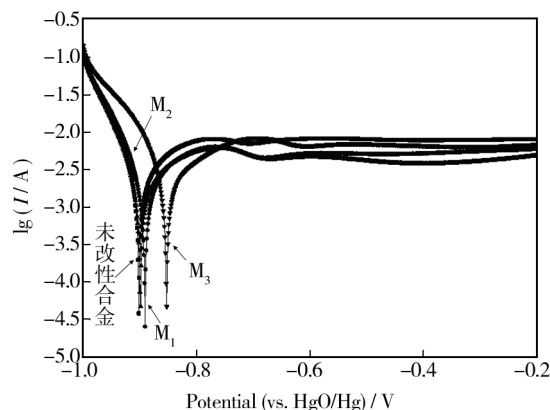


图7 合金电极的动电位极化曲线

Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of the alloy electrodes

位 E_c 。可以看出,添加双希夫碱后,合金电极的腐蚀电位数值变大,表明合金的抗腐蚀能力增加,同时也说明希夫碱的添加可以起到减缓腐蚀的作用,腐蚀电位增加与合金循环稳定性提高相一致。

2.6 交流阻抗分析

交流阻抗曲线一般由高频的一个小弧、低频的一个大弧加一条直线组成。其中,高频弧是合金与金属颗粒间集流体的接触电阻;低频弧是电极与电解液的电子转移过程形成的电化学阻抗;直线表示氢的传质效果^[26]。合金电极在开路电位,放电深度为 50%,室温条件下测的交流阻抗曲线如图 8 所示。可以看出,高频弧与直线的区别不大,主要差别是低频弧的半径。低频弧的半径越小,表示电子转移的阻抗越小^[27]。表面改性后低频弧半径随着添加希夫碱含量的增加而减小,这说明电极与电解液间的电化学阻抗减小,电荷转移速率加快。其中 M₃ 的弧半径最小,这与线性极化曲线一致。

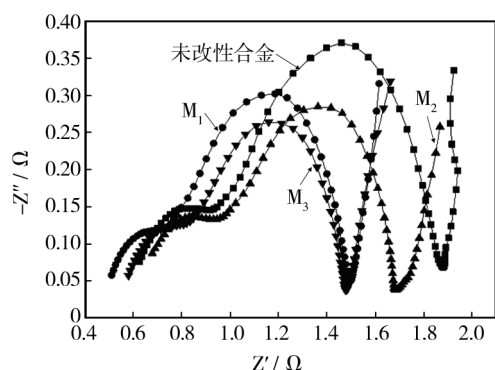


图 8 合金电极的交流阻抗谱

Fig. 8 Electrochemical impedance spectra of the alloy electrodes

3 结语

对 La_{0.73}Ce_{0.18}Mg_{0.09}Ni_{3.20}Al_{0.21}Mn_{0.10}Co_{0.60} AB₅ 型合金进行表面改性,分别添加质量分数为 1%、2%、5% 的 5-溴水杨醛缩对苯二胺双希夫碱。通过相结构的分析可知,添加 5% 的希夫碱不能改变合金的相结构。添加双希夫碱后,电极的最大放电容量改变不大,但循环性能从未改性合金电极的 62.6% 提高到 81.1% (添加 5% 双希夫碱)。改性后,电极的交换电流密度 I_0 与极限电流密度 I_L 均有大幅度提高,分别增加到 142.5 mA/g 和 872.8 mA/g。Tafel 曲线图显示,添加了希夫碱后合金的抗腐蚀能力有所提高。测试结果表明,添加 5-溴水杨醛缩对苯二胺双希夫碱对

合金的表面处理是一种行之有效的方法。

参考文献

- [1] KIM J H, YAMAMOTO K, YONEZAWA S, et al. Effects of Ni-PTFE Composite Plating on AB₅-type Hydrogen Storage Alloy[J]. Materials Letters, 2012, 82: 217—219.
- [2] LIU Y X, XU L Q, JIANG W Q, et al. Effect of Substituting Al for Co on the Hydrogen-storage Performance of La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.6}Al_xCo_{0.5-x} ($x=0.0 \sim 0.3$) Alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(7): 2986—2991.
- [3] JIANG W Q, MO X H, WEI Y Y, et al. Hydrogen Storage Properties of Co-free La-Mg-Ni-based Alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(6): 891—896.
- [4] ZHANG Q Q, SU G, LI A S, et al. Electrochemical Performances of AB₅-type Hydrogen Storage Alloy Modified with Co₃O₄ [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(6): 1428—1434.
- [5] WANG D H, WU Y J, YAN R X, et al. Influence of Al Substitution for Mg on Phase Structure and Electrochemical Properties of La₂MgNi_{7.5}Co_{1.5} Hydrogen Storage Alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(1): 45—49.
- [6] ZHANG Y H, LI P X, YANG T, et al. Effects of Substituting La with M (M=Sm, Nd, Pr) on Electrochemical Hydrogen Storage Characteristics of A₂B₇-type Electrode Alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(12): 4012—4022.
- [7] LIN J, CHENG Y, LIANG F, et al. High Temperature Performance of La_{0.6}Ce_{0.4}Ni_{3.45}Co_{0.75}Mn_{0.7}Al_{0.1} Hydrogen Storage Alloy for Nickel/Metal Hydride Batteries[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(25): 13291—13299.
- [8] 白瑞, 赵九蓬, 李垚, 等. 氟化石墨烯的研究及其在表面处理方面的应用进展[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 131—136.
- [9] BAI Rui, ZHAO Jiu-peng, LI Yao, et al. Research of Fluorinated Graphene and Its Applications in Surface Treatment [J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 131—136.
- [9] 张玉洁, 杨猛, 丁毅, 等. 表面处理对储氢合金电化学性能的影响研究[J]. 表面技术, 2008, 37(4): 9—11.
- [9] ZHANG Yu-jie, YANG Meng, DING Yi, et al. The Effect of Surface Treatment on Electrochemical Performance of Hydrogen Storage Alloy [J]. Surface Technology, 2008, 37(4): 9—11.
- [10] KUANG G Z, LI Y G, REN F, et al. The Effect of Surface

- Modification of LaNi_5 Hydrogen Storage Alloy with CuCl on Its Electrochemical Performances[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 605: 51—55.
- [11] 张庆乐, 付传起, 苏宝华, 等. 镀液活性剂和 PTFE 含量对 Ni-P-PTFE 复合镀层防垢性能的影响[J]. *表面技术*, 2014, 43(1): 86—89.
- ZHANG Qing-le, FU Chuan-qi, SU Bao-hua, et al. Effect of Surfactant and PTFE Content in Plating Solution on the Antifouling Properties of Ni-P-PTFE Composite Coating[J]. *Surface Technology*, 2014, 43(1): 86—89.
- [12] 沟引宁, 黄伟九, 朱翊. 镁合金表面化学镀 Ni-P 和 Ni-P-SiC 的对比[J]. *表面技术*, 2014, 43(1): 16—20.
- GOU Yin-ning, HUANG Wei-jiu, ZHU Yi. Comparative Study of Electroless Ni-P and Ni-P-SiC on AZ91D Magnesium Alloy[J]. *Surface Technology*, 2014, 43(1): 16—20.
- [13] SHEN W Z, HAN S M, LI Y, et al. Effect of Electroplating Polyaniline on Electrochemical Kinetics of La-Mg-Ni-based Hydrogen Storage Alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(17): 6316—6320.
- [14] LI Y, HAN S M, LIU Z P. Effect of Mo-Ni Treatment on Electrochemical Kinetics of La-Mg-Ni-based Hydrogen Storage Alloys[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(23): 12858—12863.
- [15] ASLIHAN Y O, HALIL I U. Novel Dipodal Schiff Base Compounds: Synthesis, Characterization and Spectroscopic Studies[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1081: 74—78.
- [16] 刘会涛, 周子彦. 水杨醛类希夫碱的合成及其光谱性能的研究[J]. *山东理工大学学报*, 2012, 26(6): 49—52.
- LIU Hui-tao, ZHOU Zi-yan. Synthesis Salicylaldehyde Schiff Base and Study Its Spectral Properties[J]. *Journal of Shandong University of Technology*, 2012, 26(6): 49—52.
- [17] 刘柳, 曹贺, 张晨, 等. 天冬氨酸及其希夫碱的缓蚀性能研究[J]. *沈阳化工大学学报*, 2013, 27(4): 297—301.
- LIU Liu, CAO He, ZHANG Chen, et al. Inhibition Performance of Aspartic Acid and Schiff Base[J]. *Journal of Shenyang University of Chemical Technology*, 2013, 27(4): 297—301.
- [18] DONG Z W, MA L Q, WU Y M, et al. Microstructure and Electrochemical Hydrogen Storage Characteristics of $(\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ ($x = 0 \sim 0.20$) Electrode Alloys[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(4): 3016—3021.
- [19] CHENG L F, WANG Y X. Microstructure and Electrochemical Investigations of $\text{La}_{0.76-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.24}\text{Ni}_{3.15}\text{Co}_{0.245}\text{Al}_{0.105}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) Hydrogen Storage Alloys[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(19): 8073—8078.
- [20] BALOGUN M S, WANG Z M, CHEN H X, et al. Effect of Al Content on Structure and Electrochemical Properties of $\text{LaNi}_{4.4-x}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_x$ Hydrogen Storage Alloys[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(25): 10926—10931.
- [21] THIRUGNANASELVI S, KUTTIRANI S, EMELDA A R. Effect of Schiff Base as Corrosion Inhibitor on AZ31 Magnesium Alloy in Hydrochloric Acid Solution[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(6): 1969—1977.
- [22] YURT A, DURAN B, DAL H. An Experimental and Theoretical Investigation on Adsorption Properties of Some Diphenolic Schiff Bases as Corrosion Inhibitors at Acidic Solution/Mild Steel Interface[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2014, 7(5): 732—740.
- [23] YANG S Q, HAN S M, LI Y, et al. Effect of Substituting B for Ni on Electrochemical Kinetic Properties of AB_5 -type Hydrogen Storage Alloys for High-power Nickel/Metal Hydride Batteries[J]. *Materials Science and Engineering*, 2011, 176(3): 231—236.
- [24] WANG B P, CHEN Y Z, WANG L, et al. Effect of Annealing Time on the Structure and Electrochemical Properties of $\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.08}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.1}$ Hydrogen Storage Alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 541: 305—309.
- [25] MA Z W, ZHU D, WU C L, et al. Effects of Mg on the Structures and Cycling Properties of the $\text{LaNi}_{3.8}$ Hydrogen Storage Alloy for Negative Electrode in Ni/MH Battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 620: 149—155.
- [26] DONG X P, YANG L Y, LI X T, et al. Effect of Substitution of Aluminum for Nickel on Electrochemical Properties of $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_x$ Hydrogen Storage Alloys[J]. *Journal of Rare Earths*, 2011, 29(2): 143—149.
- [27] ZHANG Y H, REN H P, CAI Y, et al. Structures and Electrochemical Hydrogen Storage Performance of Si Added A_2B_7 -type Alloy Electrodes[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(2): 406—414.