复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
Engineering Village

超晶格La-Mg/Y-Ni复合储氢合金晶体结构及性能研究进展

张晓杰 田晓 张颖 韩家乐 杨艳春 塔娜

Research progress on crystal structures and properties of superlattice La-Mg/Y-Ni composite hydrogen storage alloys

ZHANG Xiaojie, TIAN Xiao, ZHANG Ying, HAN Jiale, YANG Yanchun, TA Na

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231017.001

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金属有机骨架化合物MIL-101负载纳米Ni的制备及储氢性能

Preparation and hydrogen storage properties of metal organic frameworks MIL-101 loaded with nano Ni

复合材料学报. 2018, 35(11): 3205-3211 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180822.001

Ni $(OH)_2$-碳纳米管-还原氧化石墨烯复合材料的制备及电化学性能

Preparation and electrochemical properties of $Ni(OH)_2$-carbon nanotubes-reduced graphene oxide composites

复合材料学报. 2018, 35(7): 1921-1929 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171018.002

混合氨-碱沉淀剂制备Ni（OH）$_2$/还原氧化石墨烯复合材料及其电化学性能

Ammonia-alkali mixed precipitant route for preparation of $Ni(OH)_2$/reduced graphene oxide composites and electrochemical performance

复合材料学报. 2017, 34(7): 1589-1595 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161013.002

稀土氧化物(La_2O_3或CeO_2)对搅拌摩擦加工制备Ni/Al复合材料组织和性能的影响

Influence of rare earth oxides (La_2O_3 or CeO_2) on the microstructure and properties of Ni/Al composites fabricated by friction stir processing

复合材料学报. 2018, 35(9): 2489-2494 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171228.003

Ti-Ni基记忆合金复合材料的研究进展

Progress of Ti-Ni based shape memory alloy composites

复合材料学报. 2021, 38(7): 2070-2077 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210312.007

相变储湿纤维/石膏复合材料的制备及综合性能

Preparation and comprehensive performance of phase change and humidity storage fibers/gypsum composite

复合材料学报. 2018, 35(6): 1566-1573 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170905.003

扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 41 卷 第 3 期 3 月 2024 年
Vol. 41 No. 3 Mar 2024

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20231017.001

超晶格 La-Mg/Y-Ni 复合储氢合金晶体结构及性能研究进展

分享本文

张晓杰[1]，田晓[*1,2,3]，张颖[1]，韩家乐[1]，杨艳春[1]，塔娜[1]

（1. 内蒙古师范大学 物理与电子信息学院，呼和浩特 010022；2. 内蒙古师范大学 稀土功能新能源储能材料内蒙古自治区工程研究中心，呼和浩特 010022；3. 内蒙古师范大学 功能材料物理与化学自治区重点实验室，呼和浩特 010022）

摘 要：超晶格 La-Mg/Y-Ni 复合储氢合金具有放电容量大、能量密度高和成本低等优点，是一种重要的氢能存储和转换材料，目前主要用做镍氢电池负极材料和直接硼氢化物燃料电池阳极催化剂。La-Mg-Ni 复合合金最初是在 La-Ni 基储氢合金的基础上，通过用部分 Mg 替代 La 而发展起来的。由于 La-Mg-Ni 复合合金中金属 Mg 熔点、沸点低，易挥发，导致采用常规熔炼法很难制备；同时合金中的 Mg 在碱性电解液中容易腐蚀、氧化，导致合金的循环稳定性差。为克服 La-Mg-Ni 复合合金制备困难和循环稳定性差等问题，研究者又在 La-Ni 基储氢合金的基础上，通过用部分 Y 替代 La 开发出了 La-Y-Ni 合金。La-Mg-Ni 和 La-Y-Ni 复合合金具有非常相似的超晶格结构，均能表现出很好的储氢性能，均属于同一类新型超晶格结构储氢合金。本文对 La-Mg/Y-Ni 储氢合金近 20 多年的研究成果进行了梳理。本文首先介绍超晶格 La-Mg-Ni 和 La-Y-Ni 复合合金的相结构组成及相结构的演变规律，同时分析了 Mg 元素和 Y 元素部分替代 La 元素分别对 La-Mg/Y-Ni 合金结构和性能的影响，然后讨论了 La-Mg/Y-Ni 复合合金中的相结构对合金性能的影响。最后，指出了超晶格 La-Mg/Y-Ni 复合储氢合金未来所面临的挑战和发展方向。

关键词：储氢材料；La-Mg-Ni 复合储氢合金；La-Y-Ni 复合储氢合金；相结构；电化学性能

中图分类号：TM911；TB331 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2024)03-1204-11

Research progress on crystal structures and properties of superlattice La-Mg/Y-Ni composite hydrogen storage alloys

ZHANG Xiaojie[1], TIAN Xiao[*1,2,3], ZHANG Ying[1], HAN Jiale[1], YANG Yanchun[1], TA Na[1]

(1. School of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China; 2. Inner Mongolia Engineering Research Center of Rare Earth Functional New Energy Storage Materials, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China; 3. Key Laboratory of Physics and Chemistry of Functional Materials, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

Abstract: The La-Mg/Y-Ni composite hydrogen storage alloys with superlattice structure have the advantages of large discharge capacity, high energy density and low cost, and are important hydrogen energy storage and conversion material. At present, they are mainly used as the negative material of nickel-metal hydride batteries and anode catalyst of direct borohydride fuel cell. Superlattice La-Mg-Ni composite alloy was originally developed on the basis of La-Ni based hydrogen storage alloy by replacing La with partial Mg. Due to the low melting point and boiling point of Mg and its volatility, La-Mg-Ni alloy is difficult to be prepared by conventional melting method. At the same

收稿日期：2023-07-17；**修回日期**：2023-09-24；**录用日期**：2023-10-08；**网络首发时间**：2023-10-18 10:28:41

网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231017.001

基金项目：内蒙古自治区高等学校碳达峰碳中和研究专项 (STZX202207); 内蒙古自治区科技计划项目 (2019GG264; 2023YFHH0059); 国家自然科学基金项目 (21865021); 内蒙古自然科学基金项目 (2021MS05047)

Carbon Peak Carbon Neutrality Research Project of the Higher Education Institutions of Inner Mongolia Autonomous Region (STZX202207); Science and Technology Plan Project of Inner Mongolia Autonomous Region (2019GG264; 2023YFHH0059); National Natural Science Foundation of China (21865021); Inner Mongolia Natural Science Foundation Project (2021MS05047)

通信作者：田晓，博士，教授，博士生导师，研究方向为新能源材料、磁性材料 E-mail: nsdtx@126.com

引用格式：张晓杰，田晓，张颖，等. 超晶格 La-Mg/Y-Ni 复合储氢合金晶体结构及性能研究进展 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(3): 1204-1214.

ZHANG Xiaojie, TIAN Xiao, ZHANG Ying, et al. Research progress on crystal structures and properties of superlattice La-Mg/Y-Ni composite hydrogen storage alloys[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(3): 1204-1214(in Chinese).

time, Mg in the alloy is easy to corrode and oxidize in the alkaline electrolyte, resulting in poor cycling stability of the La-Mg-Ni alloy. In order to overcome the difficulties in the preparation and the poor cycle stability of La-Mg-Ni composite alloy, the researchers also developed La-Y-Ni alloy on the basis of La-Ni based hydrogen storage alloy by replacing La with partial Y. La-Mg-Ni and La-Y-Ni alloys have very similar superlattice structures, and both can show good hydrogen storage properties. It can be seen that they belong to the same class of new superlattice structure hydrogen storage alloys. The research achievements of La-Mg/Y-Ni composite hydrogen storage alloys in the past 20 years are reviewed in this paper. The crystal structure and structure evolution of superlattice La-Mg/Y-Ni hydrogen storage alloys are introduced in this paper. Then, the effects of Mg element and Y element partial substitution of La element on the structure and properties of La-Mg/Y-Ni composite alloy are analyzed. At the same time, the effect of phase structures on the properties of La-Mg/Y-Ni composite alloys are discussed. Finally, the future challenges and development directions of superlattice La-Mg/Y-Ni composite hydrogen storage alloys are pointed out.

Keywords：hydrogen storage materials；La-Mg-Ni composite hydrogen storage alloy；La-Y-Ni composite hydrogen storage alloy；phase structure；electrochemical properties

过度消费化石燃料不仅会引起环境问题，还会加速其枯竭。严重的环境污染和全球变暖的高发生率迫使人类寻求可替代化石能源的新能源[1-2]。氢能被认为是一种绿色、清洁、安全和未来替代化石能源的新能源，近年来受到了越来越多的关注。氢的储存是氢能利用的关键，使用金属氢化物作为氢载体被认为是一种廉价、高效和安全的方法[3-4]。众多金属氢化物中，La-Ni 基储氢合金一直备受关注，La-Ni 基 AB_5 型储氢合金作为镍氢电池的负极材料已被商业化[5]。但是，商业化的 AB_5 型储氢合金因存在放电容量低、成本高的致命缺点，越来越不适应目前人们对镍氢电池提出的高要求。近年来，人们在 AB_5 型储氢合金的基础上发展起来一类超晶格 La-Mg-Ni 复合储氢合金。与已商业化 AB_5 型储氢合金相比，该类合金具有优异的放电容量和低廉的成本[6]。但是，在超晶格 La-Mg-Ni 复合储氢合金中，由于用 Mg 元素替代了 La，一方面由于 Mg 的存在导致 La-Mg-Ni 复合合金在碱性溶液中更易腐蚀和粉化，使储氢合金的循环稳定性变差；另一方面，由于 Mg 的熔点和沸点均低于 La-Mg-Ni 复合合金中其他合金组元成分，从而导致常规熔炼法制备困难[7]。为了克服 La-Mg-Ni 储氢合金制备困难和循环稳定性差的问题，同时期人们又开发了一种与 La-Mg-Ni 复合储氢合金结构相似的储氢合金，即超晶格 La-Y-Ni 复合储氢合金。该类合金具有较高的放电容量、吸附/解吸动力学和温度范围，同时采用常规熔炼法更容易制备，因而也受到了极大的关注[8]。也有人认为，超晶格 La-Y-Ni 复合储氢合金有可能成为超晶格 La-Mg-Ni 复合储氢合金的替代材料[9]。但是，由于 La-Y-Ni 复合储氢合金是新兴起的合金，人们对它的研究不像 La-Mg-Ni 复合储氢合金那么成熟，因此 La-Mg-Ni 复合储氢合金的研究成果对于 La-Y-Ni 储氢合金具有一定的借鉴意义。本文将从 La-Mg-Ni 和 La-Y-Ni 复合储氢合金的晶体结构出发，对比分析二者结构的相似性及相结构的演化机制，同时分析 Mg 元素与 Y 元素分别在 La-Mg-Ni 和 La-Y-Ni 复合储氢合金中的作用。在此基础上，梳理 La-Mg-Ni 和 La-Y-Ni 复合储氢合金的微观结构对合金性能影响的研究成果。

1 超晶格 La-Mg/Y-Ni 复合储氢合金的晶体结构

储氢合金通常被命名为 A_mB_n，其中 A 代表容易形成相对稳定氢化物的元素，B 代表理论上不易形成氢化物的元素。m 和 n 是整数，分别代表元素的原子个数。A_mB_n 储氢合金中包含 AB_5 型结构和 AB_2 型结构储氢合金。其中，AB_5 型结构的储氢合金代表是 $LaNi_5$，通常具有 $CaCu_5$ 晶体结构，其结构示意图见图 1(a)。AB_2 型结构储氢合金通常形成 Laves 相，如 $TiCr_2$，其晶体结构包括六边形 (C14) 的 $MgZn_2$ 结构和面心立方 (C15) 的 $MgCu_2$ 结构，其结构示意图分别见图 1(b) 和图 1(c)[10]。

超晶格 La-Mg/Y-Ni 储氢合金是由 AB_5 型 ($CaCu_5$ 结构) 和 AB_2 型 (C14 结构或 C15 结构) 按一定比例沿 c 轴堆垛起来的。对 AB_5 和 AB_2 从组成成分上来说，A 通常代表稀土和镁或者稀土和钇的混合物，B 通常代表镍或其他过渡金属 (如钴、锰和铝)[11]。根据 AB_5 和 AB_2 型的比例不同，可以堆垛成不同的晶体相结构。当 AB_5 与 AB_2 以 1∶2 比例结合，可以形成 AB_3 型晶体结构；当 AB_5 与

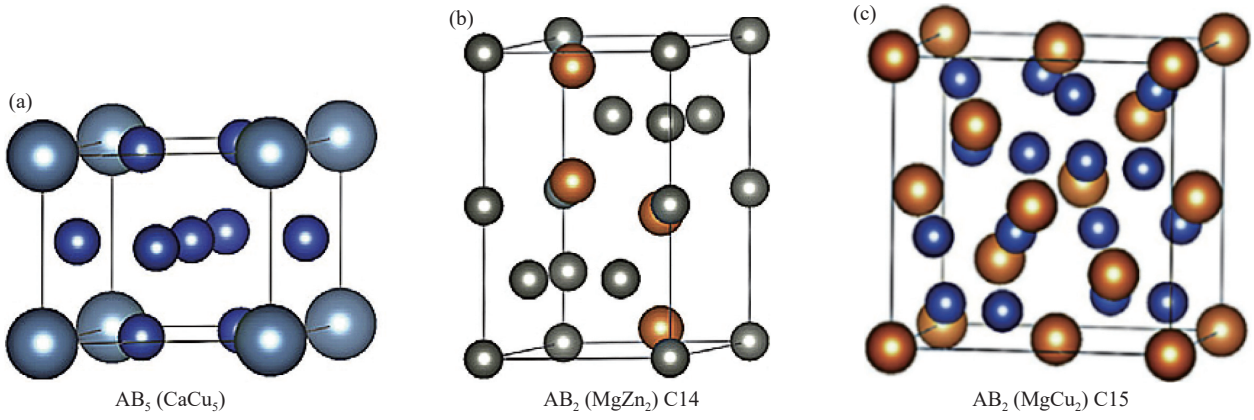

图 1　AB_5 型和 AB_2 型储氢合金的结构示意图[10]：(a) $CaCu_5$；(b) C_{14}；(c) C_{15}

Fig. 1　Schematic diagram of structures of AB_5 and AB_2 hydrogen storage alloys[10]: (a) $CaCu_5$; (b) C_{14}; (c) C_{15}

AB_2 以 2∶2 的比例结合，可以形成 A_2B_7 型晶体结构；当 AB_5 与 AB_2 以 3∶2 的比例结合，可以形成 A_5B_{19} 型晶体结构[12]。同时，由于 AB_2 型 Laves 相有两种晶体结构 C14 和 C15，因此 AB_3、A_2B_7 和 A_5B_{19} 晶体结构又分别可以有 2H 和 3R 两种类型。即 AB_3 晶体结构有 $CeNi_3$ 型 (2H) 和 $PuNi_3$ 型 (3R)；A_2B_7 晶体结构有六边形 Ce_2Ni_7 型 (2H) 和菱形 Gd_2Co_7 型 (3R)；A_5B_{19} 型晶体结构有六边形 Pr_5Co_{19} 型 (2H) 和菱形 Ce_5Co_{19} 型 (3R) 结构[13]。具体结合方式和晶体堆垛结构示意图分别见表 1 和图 2[14-15]。可以看出，La-Mg-Ni (图 2(a)) 和 La-Y-Ni (图 2(b)) 储氢合金的晶体结构是非常相似。而超晶格 La-Mg/Y-Ni 储氢合金就是以其中一种或多种相结构组成的复合材料。

表 1　超晶格 La-Mg/Y-Ni 复合储氢合金的晶体结构

Table 1　Crystal structures of superlattice La-Mg/Y-Ni composite hydrogen storage alloys

Proportion of AB_5 and AB_2	Alloy types	Crystal structures
1∶2	AB_3 type	$CeNi_3$ type (2H) $PuNi_3$ type (3R)
2∶2	A_2B_7 type	Ce_2Ni_7 type (2H) Gd_2Co_7 type (3R)
3∶2	A_5B_{19} type	Pr_5Co_{19} type (2H) Ce_5Co_{19} type (3R)

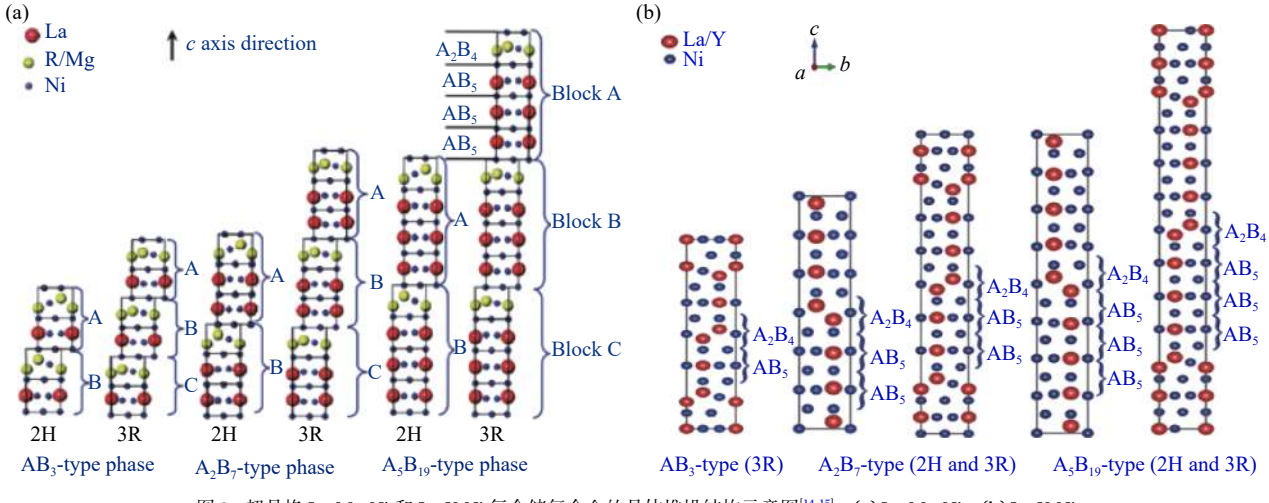

图 2　超晶格 La-Mg-Ni 和 La-Y-Ni 复合储氢合金的晶体堆垛结构示意图[14-15]：(a) La-Mg-Ni；(b) La-Y-Ni

Fig. 2　Schematic diagram of crystal structures of superlattice La-Mg-Ni and La-Y-Ni composite alloys[14-15]: (a) La-Mg-Ni; (b) La-Y-Ni

2　超晶格 La-Mg/Y-Ni 复合储氢合金晶体结构的演化

人们对超晶格 La-Mg/Y-Ni 复合储氢合金的广泛研究起始于 AB_3 型储氢合金。1997 年，Kadir 等[16] 首先用 $MgNi_2$ 与 RNi_5 (R 代表稀土元素) 化合物发生反应，获得了 R-Mg-Ni 系储氢合金，即

AB_3 型结构储氢合金，具体反应为

$$RNi_5 + 2MgNi_2 \xrightarrow[6\times10^5\ \text{Pa Ar}]{900\text{-}1\,000^\circ\text{C}} RMg_2Ni_9 \quad (1)$$

他们还通过原子比为 R：Mg：Ni=1：2：9 的元素直接组合发生反应获得 R-Mg-Ni 系储氢合金，即 AB_3 型结构，具体反应为

$$R + 2Mg + 9Ni \xrightarrow[6\times10^5\ \text{Pa Ar}]{900\text{-}1\,000^\circ\text{C}} RMg_2Ni_9 \quad (2)$$

随后，研究者们在 AB_3 型储氢合金的基础上，研究了 A_2B_7、A_5B_{19} 型等超晶格 La-Mg-Ni 系储氢合金，并通过元素替代或者改变合金的制备工艺[17-21]来提高合金的综合性能。但是，由于 Mg 元素熔沸点低、易挥发等带来的 La-Mg-Ni 系储氢合金制备困难无法得到很好的解决。研究者们将目光转到了 La-Y-Ni 三元储氢合金[22-24]。将最初的 Mg 元素替代 La 元素变为用 Y 元素替代 La 元素，希望解决因 Mg 元素带来的制备困难问题。

超晶格合金的形成过程是一个十分复杂的过程，在制备合金的过程中不仅涉及到 AB_3、A_2B_7、A_5B_{19} 的生成过程，还会涉及 AB_3、A_2B_7、A_5B_{19} 的分解过程及 2H 和 3R 晶体结构之间的转变，受到很多因素的影响。其中包括改变合金中 A 侧和 B 侧元素的化学计量比[25-27]、元素替代[7, 28-34]、制备工艺[14-15, 35-42]等，相比之下，元素替代、制备工艺是实际应用最多的，因此下面将讨论这两种方法对合金相演变的规律。Mg 元素在 $(La, Mg)_2Ni_7$ 的溶解度为 25at% (at% 是原子百分比) 大于 Mg 在 $(La, Mg)_5Ni_{19}$ 的溶解度 20at%，因此 Mg 在 A_2B_7 型相结构的溶解度未达到饱和时，会优先生成 A_2B_7 型相并且 A_5B_{19} 型相也会向 A_2B_7 型相转变。当 Mg 进一步增加时，Mg 的加入会不利于 $(La, Mg)_2Ni_7$ 和 $(La, Mg)_5Ni_{19}$ 相的形成而会利于 $LaNi_5$ 相的形成[28-29]。Y 元素能够诱导 A_2B_7 型相结构的生成，促进 Gd_2Co_7 型相结构向 Ce_2Ni_7 型相结构转变，较高的 Y 浓度还会导致 AB_3 型相结构的生成[7, 30-31]。此外，提高合金中 La 元素的比例也会对合金的相结构产生影响，例如 Guo 等[32]发现 La 含量的增加可以使 La_2Ni_3 相的含量增加，$(La, Mg)Ni_3$ 和 $LaNi_5$ 相消失。但也有研究表明，Mg、Y、La 元素含量的变化不会引起合金相结构的变化而只是影响相丰度的变化[33-34]，这可能是替代元素的含量较少或者制备工艺的不同导致的。此外，当用其他元素替代时也会影响合金的相结构及相的丰度。例如 Xue 等[35]发现，用 Sm、Gd 和 Y 取代 La 会导致 AB_5 相的含量下降，A_5B_{19} 和 A_2B_7 相含量上升。而 Pr 和 Nd 有助于 A_2B_7 相的形成，但是却限制了 A_5B_{19} 相的生成。Fan 等[36]发现 Al 的取代明显导致 A_5B_{19} 相的丰度增加和 A_2B_7 相的消失。Cu 和 Co 在相组成中表现出相似的作用，并有助于 A_2B_7 相的形成。Wang 等[37]同样发现，Dy 的引入会促进 $(La, Mg)_2Ni_7$ 相的形成。

其次，温度在 La-Mg/Y-Ni 超晶格合金相结构形成过程中起着十分重要的作用。AB_3、A_2B_7 和 A_5B_{19} 型储氢合金相的合成规律具体表现在：当达到一定温度时，具有低熔点的 AB_2 相变为液相，具有高熔点的 $LaNi_5$ 相仍保持固态。然后，液相与 $LaNi_5$ 固相反应生成 AB_3 相[14-15, 38]，具体反应为

$$AB_2 \rightarrow \text{Liquid 1} \quad (3)$$

$$LaNi_5 + \text{Liquid 1} \rightarrow AB_3 \quad (4)$$

随着温度继续上升，AB_3 相变成液相 2，$LaNi_5$ 依旧保持固相，然后液相 2 与剩余的 $LaNi_5$ 相反应生成 A_2B_7 相，其反应为

$$AB_3 \rightarrow \text{Liquid 2} \quad (5)$$

$$LaNi_5 + \text{Liquid 2} \rightarrow A_2B_7 \quad (6)$$

之后，温度继续上升，A_2B_7 相转变为液相 3 并与固体 $LaNi_5$ 相生成 A_5B_{19} 相，其反应为

$$A_2B_7 \rightarrow \text{Liquid 3} \quad (7)$$

$$LaNi_5 + \text{Liquid 3} \rightarrow A_5B_{19} \quad (8)$$

可见，AB_3、A_2B_7 和 A_5B_{19} 相的生成反应需要达到一定的温度条件。而且，Mg 和 Y 元素的加入对反应 (4)、(6) 和 (8) 的温度有着一定的影响，表 2 给出了在不同前驱体条件下 La-Mg/Y-Ni 合金中反应 (4)、(6) 和 (8) 过程的温度条件。

当没有达到相结构转变为液相所需的包晶反应温度条件时，固相与固相同样可以发生反应。例如 Liu 等[40]发现，在温度分别为 800℃、850℃时可以发生固相与固相之间的反应：

$$(La,Mg)Ni_3 + LaNi_5 \rightarrow (La,Mg)_2Ni_7 \quad (9)$$

$$(La,Mg)_2Ni_7 + LaNi_5 \rightarrow (La,Mg)_5Ni_{19} \quad (10)$$

除了上述所发生的反应外，在合成超晶格合金时，还会发生 3R 晶体结构向 2H 晶体结构发生转变。例如，Wan 等[39]发现，当温度为 1 223 K 时，发生反应

表 2　La-Mg/Y-Ni 复合合金中反应温度条件

Table 2　Reaction temperature conditions in La-Mg/Y-Ni composite alloy

Reaction	$LaMgNi_4$, $LaNi_5$ (alloy powders)[38]	Y_2Ni_4, $LaNi_5$, La_2YNi_{15} and $La_5Y_4Ni_{45}$ (alloy powders)[15]	La_2MgNi_9 (as-cast)[39]	La-Ni phase diagram[39]
Formula (4)	1 010-1 118 K	1 173-1 223 K	1 073 K	987 K
Formula (6)	1 138-1 162 K	1 353-1 383 K	1 123 K	1 084 K
Formula (8)	1 200-1 208 K	1 415-1 435 K	1 123 K	1 249 K

$$La_4MgNi_{19}\ (3R) \rightarrow La_4MgNi_{19}\ (2H) \tag{11}$$

Liu 等[40] 发现，当温度从 850℃ 升至 900℃ 时，发生反应

$$(La,Mg)_2Ni_7\ (3R) \rightarrow (La,Mg)_2Ni_7\ (2H) \tag{12}$$

Zhang 等[41] 同样发现，当温度从 840℃ 升至 960℃ 时，发生式 (11) 反应。

此外，当温度达到一定条件时，晶体结构还会发生分解。例如，Zhang 等[42] 发现，当温度达到 900℃ 时，Gd_2Co_7 可以分解为液相和 Ce_5Co_{19} 相，并且随着温度的升高，Ce_5Co_{19} 相可以与液相反应生成 Ce_2Ni_7 相，其反应为

$$Gd_2Co_7 \rightarrow Ce_5Co_{19} + Liquid \tag{13}$$

$$Ce_5Co_{19} + Liquid \rightarrow Ce_2Ni_7 \tag{14}$$

Wan 等[39] 发现，当温度达到 1 000℃ 时，La_4MgNi_{19} (2H) 可以发生如下分解反应：

$$La_4MgNi_{19}\ (2H) \rightarrow LaNi_5 + Liquid \tag{15}$$

Liu 等[40] 发现，当温度达到 975℃ 时，La_4MgNi_{19} (3R) 也可以发生分解，其反应如下：

$$(La,Mg)_5Ni_{19}\ (3R) \rightarrow (La,Mg)_2Ni_7\ (2H) + LaNi_5 \tag{16}$$

La-Y-Ni 系储氢合金的相合成过程与 La-Mg-Ni 系储氢合金非常类似，都是通过包晶反应生成，但其合成温度普遍要高于 La-Mg-Ni 系储氢合金，在没有达到包晶反应所需要的温度时，合金还可以通过固-固相互作用形成 A_2B_7 和 A_5B_{19} 相。此外，在生成合金的时候，随着温度的变化，相结构还会转变成其他的相结构。

3　Mg/Y 元素部分替代 La 对超晶格复合储氢合金晶体结构和性能的影响

Mg 元素与 Y 元素对超晶格 La-Mg/Y-Ni 中 La 的取代具有一定的规律性。对于 AB_3 型结构中的 $PuNi_3$ 型相，Mg 只会进入 A_2B_4 亚基取代其中的 La 而不会进入 AB_5 亚基。但是对于 Y 元素来说，它不但会进入 A_2B_4 亚基还会进入 AB_5 亚基。对于 A_2B_7 型中的 2H-Ce_2Ni_7 结构，Mg 在 A_2B_4 亚基中的 4f 位点取代 La，Y 在 A_2B_4 亚基的 $4f_1$ 位点和 AB_5 亚基的 $4f_2$ 位点取代 La。对于 A_2B_7 型中的 3R-Gd_2Co_7 结构，Mg 在 A_2B_4 亚基中的 6c 位点取代 La，Y 会取代 A_2B_4 亚基的 $6c_1$ 位点与 AB_5 亚基的 $6c_2$ 位点。对于 A_5B_{19} 型结构中的 2H-Pr_5Co_{19} 型结构，Mg 的取代位置不变，而 Y 会取代 A_2B_4 亚基的 $4f_1$ 位点、$4f_2$ 位点和 AB_5 亚基的 2c 位点[43-48]。表 3 列出了超晶格 La-Mg/Y-Ni 合金常见的晶体学参数。

Mg 占据了 Laves 相 [La_2Ni_4] 层中的 La 位置，其中 La-La 距离为 0.32 nm，而 AB_5 型 [$LaNi_5$] 层中的 La-La 距离为 0.38 nm。Mg 的原子半径 (r=0.16 nm) 小于 La 的原子半径 (r=0.186 nm)，因此 Mg 倾向于占据 [La_2Ni_4] 层中 La-La 距离较短的位置[49]。Mg 在 La 位点的选择性占据会缩短 AB_2 相中的 La-La 距离并且会导致 AB_2 相的体积显著减小，从而使与 AB_2 连接处的 AB_5 相外层与内层有了显著差异，但是会促进 A_2B_4 亚基较高的相生成，从而调节 A_2B_4 和 AB_5 亚基之间的体积失配，进而稳定合金的结构[50-51]。Mg 对 La 的替代还会增加 $LaNi_5$ 的间隙位点，增加 AB_5 的储氢能力，进而导致合金各向同性膨胀。Mg 替代 La 后，合金的氢化能力下降，可逆氢化能力显著增强。且氢会在 A_2B_4 和 AB_5 中均匀分布，但是由于 AB_2 与 AB_5 的晶格失配，氢在 AB_2 和 AB_5 边界处的占有率低于其他位点[52-54]。Balcerzak 等[55] 研究了 Mg 替代 La 对 $La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_7$ 合金的影响，发现储氢容量随着 Mg 含量的增加而增加，达到最大值 1.53wt%。此外，Mg 对 La 的部分取代还会改善合金其他的电化学性能。Werwiński 等[56] 发现，随着 Mg 替代 La 含量的增加，合金的最大放电容量和循环稳定性随之升高，并在 x=0.5 时表现出最大的放电容量 (C_{max}=304 mA·h/g)，在 x=0.75 时获得了最佳的循环稳定性。Amélie 等[47] 发现，Mg 会导致摩尔质量的降低、电池体积的减少，也可以通过用原子半径大的元素替代 A 侧元素或者用原子半径小的元素替代 B 侧元素来稳定 [La_2Ni_4] 亚单元，进而改善电化学容量和平衡压力。相比于二元相的最大

表 3 超晶格 La-Mg/Y-Ni 复合合金常见的晶体学参数

Table 3 Common crystallographic parameters of superlattice La-Mg/Y-Ni composite alloys

Phases and sample	Atoms	Site	x	y	z
$PuNi_3$-type La_2MgNi_9[43]	La_1	3a	0	0	0
	La_2	6c	0	0	0.14330
	Mg	6c	0	0	0.14330
$PuNi_3$-type $Y_{0.75}La_{0.25}Ni_{3.2}Mn_{0.3}$[44]	La	3a	0	0	0
	Y	3a	0	0	0
	La	6c	0	0	0.1418(7)
	Y	6c	0	0	0.1418(7)
2H-Ce_2Ni_7 $La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_7$[45]	La_1	4f	0.33333	0.66667	0.0295(6)
	La_2	4f	0.33333	0.66667	0.0295(6)
	Mg	4f	0.33333	0.66667	0.1710(4)
3R-Gd_2Co_7 $La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_7$[45]	La_1	6c	0	0	0.0527(3)
	La_2	6c	0	0	0.0527(3)
	Mg_1	6c	0	0	0.1534(3)
	Mg_2	6c	0	0	0.1534(3)
2H-Ce_2Ni_7 $LaY_2Ni_{10.5}$[46]	La	$4f_1$	0.33333	0.66667	0.02840
	Y	$4f_2$	0.33333	0.66667	0.02840
	La	$4f_1$	0.33333	0.66667	0.17367
	Y	$4f_2$	0.33333	0.66667	0.17367
3R-Gd_2Co_7 $LaY_2Ni_{10.5}$[46]	La	$6c_1$	0	0	0.14711
	Y	$6c_2$	0	0	0.14711
	La	$6c_1$	0	0	0.05117
	Y	$6c_2$	0	0	0.05117
2H-Pr_5Co_{19}-type La_4MgNi_{19}[47]	La	$2c_1$	0.33333	0.66667	0.25000
	La	$4f_1$	0.33333	0.66667	0.1279(5)
	La	$4f_2$	0.33333	0.66667	0.0194(9)
	Mg	$4f_2$	0.33333	0.66667	0.0194(9)
2H-Pr_5Co_{19} $(La_{0.33}Y_{0.67})_5Ni_{17.6}Mn_{0.9}Al_{0.5}$[48]	La	2c	0.33333	0.66667	0.25000
	Y	2c	0.33333	0.66667	0.25000
	La	$4f_1$	0.33333	0.66667	0.12942
	Y	$4f_1$	0.33333	0.66667	0.12942
	La	$4f_2$	0.33333	0.66667	0.02066
	Y	$4f_2$	0.33333	0.66667	0.02066

可逆容量 50 mA·h/g，三元相可以达到 340 mA·h/g，并保持很好的循环稳定性。Gal 等[57]究了 $La_{2-x}Mg_xNi_7$ (x=0~0.9) 的氢化性能和电化学行为，发现用 Mg 代替 La 会在实际的电化学窗口内引起平台压力的稳定，从而产生显著的可逆电化学容量。25at%Mg 的替代率为容量和平台压力提供了最佳折衷。

与 Mg 元素不同的是，Y 元素在 AB_5 合金中具有一定的固溶度。因此，不仅可以进入 AB_2 亚基，还可以进入 AB_5 亚基替代部分 La 元素，使含 Y 掺杂的 $LaNi_5$ 型合金的腐蚀速率随着含 Y 钝化膜的腐蚀抑制而降低，导致 LaY_2Ni_9 合金具有了低腐蚀速率。但是，由于 YNi_2 合金的形成比 YNi_5 合金拥有更加稳定吉布斯自由能。因此，Y 原素对 $[A_2B_4]$ 亚基的 6c 位点表现出强烈的偏好[46, 58]。Zhang 等[24]合成 LaY_2Ni_9 合金后，发现其最大放电容量可以达到 260 mA·h/g，并且有着良好的循环稳定性。Guo 等[59]发现，由于 Y 元素在稀土元素中具有最小的原子半径。因此，对稳定合金的堆叠结构具有一定的作用。Deng 等[44]发现，Y 元素替代 La 元素会促进 Gd_2Co_7 相转变为 Ce_2Ni_7 相，当 Y 含量从 x=1 增加到 2.5 时，合金电极的高倍率 HRD_{1200}=56.98%(x=1) 增加到 HRD_{1200}=83.76%，最大放电容量也从 279.3 mA·h/g 增加到 383.8 mA·h/g，并且对合金的循环稳定性有着一定的改善。Li 等[60]同样发现，Y 元素可以改善合金在氢化/脱氢过程中的结构稳定性，并且可以有效调节合金的高倍率性能。

在 La-Ni 体系中添加 Mg、Y 可以提高所形成的金属间化合物的储氢能力和热力学稳定性，然

而这种置换也导致在超晶格储氢合金中形成多相结构，多相结构的存在对合金的性能有着很大的影响。超晶格合金出现较多的 AB_3 相、A_2B_7 相和 A_5B_{19} 相，它们就会表现不一样的性能。Yan 等[61]提出 AB_3 相具有非常高的放电容量，但是同时也表现出最差的循环稳定性。A_5B_{19} 相因拥有较高的 $[AB_5]/[A_2B_4]$ 比例，从而表现出更高的循环稳定性。但是，该相也表现了相对低的放电容量。而 A_2B_7 相的性能介于两者之间。Xue 等[35]提出 $LaNi_5$ 相可以作为催化剂促进放电性能，而 A_5B_{19} 相也可以增强 A_2B_7 相的放电过程，由于 A_5B_{19} 相比 A_2B_7 相更早地脱附氢气，降低了 A_2B_7 周围的氢气压力，导致 A_2B_7 相中的快速放电。因此，可以通过调节相的含量及相的比例来获得最高放电容量和最佳性能的合金电极。下面，从相结构的角度出发，分析相结构组成对合金储氢性能和电化学性能的影响。

单相合金归因于成分的均匀性，往往具有良好的结构稳定性和循环稳定性。而多相结构往往具有良好的高倍率性能，这是由于相种类增加的同时也增加了合金中的边界，提高了氢转运的速度。Zhang 等[42]发现，Ce_2Ni_7 型单相 $La_{0.78}Mg_{0.22}Ni_{3.45}$ 合金能够降低晶格应变，并表现出最高的放电容量 (394 mA·h/g) 和良好的循环稳定性。当以 Ce_5Co_{19} 型为第二相时，可以明显提高合金的高倍率性能。这是由于 Ce_5Co_{19} 相与 $LaNi_5$ 相一样发挥催化作用所致，源于 Ni 含量高于 A_2B_7 型相，对高倍率性能提供了协同效应。Zhao 等[48]同样发现，单相 $(La_{0.33}Y_{0.67})_5Ni_{17.6}Mn_{0.9}Al_{0.5}$ 具有比多相合金更好的储氢容量 (C_{max}=368.8 mA·h/g)、倍率性能 (HRD=58.6%) 和循环稳定性 (S_{200}=73.4%)，而且发现 2H-Pr_5Co_{19} 具有更小的亚基体积失配。因此，2H-Pr_5Co_{19} 相比 3R-Ce_5Co_{19} 相和 2H-Ce_2Ni_7 相具有更好的结构稳定性，2H-Pr_5Co_{19} 相含量的增加有利于循环稳定性的提高。除此之外，单相合金还表现出更好的耐腐蚀性。Zhang 等[62]研究了 $PuNi_3$ 和 Ce_2Ni_7 型相丰度对 La-Mg-Ni 基合金电化学性能的影响。研究表明，(La, Mg)Ni_3 单相和 $(La, Mg)_2Ni_7$ 的混合增加了合金的储氢容量，并且发现当 $(La, Mg)_2Ni_7$ 与 (La, Mg)Ni_3 相丰度比趋于 1∶1 时，合金高倍率比具有 $PuNi_3$ 型单相结构的电极高出 10.9%，这是由于 $PuNi_3$ 和 Ce_2Ni_7 混合相的相边界达到了最大值，从而可以为氢原子的扩散提供更多的通道，合金电极可以表现出最佳的动力学特性。Zhao 等[56]研究了单一的 Gd_2Co_7 或 Ce_2Ni_7 结构对 $LaY_2Ni_{10.5}$ 超晶格合金的储氢性能，发现 2H-$LaY_2Ni_{10.5}$ 合金较差的循环稳定性；第 100 次循环时的容量保持率仅为 52.9%。尽管 3R-$LaY_2Ni_{10.5}$ 合金在 100 次循环中表现出高达 85.1% 的容量保持，但其放电容量远低于 2H-$LaY_2Ni_{10.5}$ 合金。这是由于六方相拥有较小的 $[A_2B_4]$ 亚基体积，表现出比菱形相更好的结构稳定性。

超晶格合金中不同相结构间的作用也是影响合金性能的关键因素。Liu 等[63]制备了具有 $(La, Mg)_5Ni_{19}$ 和 $(La, Mg)_2Ni_7$ 相结构共存的合金，研究了 $(La, Mg)_5Ni_{19}$ 第二相对 A_2B_7 型合金的微观结构和性能的影响。$[AB_5]$ 亚基的体积通常小于 $[A_2B_4]$ 亚基的容量。因此，$[AB_5]/[A_2B_4]$ 比率较高的 $(La, Mg)_5Ni_{19}$ 相的平均亚基体积往往小于 $(La, Mg)_2Ni_7$ 相的平均亚基体积，在特定的合金中，具有较小亚基参数的 $(La, Mg)_5Ni_{19}$ 相和具有较大亚基参数 $(La, Mg)_2Ni_7$ 相的相互作用是产生合金内部应变的因素，因此仅含有 $(La, Mg)_2Ni_7$ 相或 $(La, Mg)_5Ni_{19}$ 相的合金显示出比同时含有 $(La, Mg)_2Ni_7$ 和 $(La, Mg)_5Ni_{19}$ 相的合金低得多的应变，由于应变的增加，$(La, Mg)_2Ni_7$ 相的收缩效应增强，导致 $(La, Mg)_2Ni_7$ 和 $(La, Mg)_5Ni_{19}$ 相的组成亚基体积和晶胞体积减小。而且 Ni 含量较高的 $(La, Mg)_5Ni_{19}$ 相对 $(La, Mg)_2Ni_7$ 相的吸氢/脱附具有催化作用，这可能是由于 $(La, Mg)_5Ni_{19}$ 相丰度的增加会增加合金的平台压力，使其更容易解吸氢。其次，$(La, Mg)_5Ni_{19}$ 相在 $(La, Mg)_2Ni_7$ 相之前解吸氢，在 $(La, Mg)_2Ni_7$ 相周围形成较低的氢压力，因此，$(La, Mg)_5Ni_{19}$ 相含量较高的 A_2B_7 合金解吸氢速度更快[64]。此外，当 $(La, Mg)_5Ni_{19}$ 相作为第二相出现时，晶界的量增加，相边界的高密度促进了 $(La, Mg)_2Ni_7$ 和 $(La, Mg)_5Ni_{19}$ 相之间催化界面的形成，从而提高了合金的储氢性能和高倍率性能。$(La, Mg)_5Ni_{19}$ 相分布在 $(La, Mg)_2Ni_7$ 主相中，促进了合金的循环稳定性，不仅降低了应变，减轻了合金电极的粉碎和氧化，而且提高了合金在吸氢/脱氢过程中的抗粉碎性。Liu 等[65]通过热处理和引入 $LaNi_5$ 化合物，研究了晶体转变对 A_2B_7 型超堆叠结构 La-Mg-Ni 基合金电化学性能的影响，发现 $LaNi_5$ 相的加入，有助于 2H 相向 3R 相的转变。具有不同 2H 和 3R 型同素异形体 $(La, Mg)_2Ni_7$ 相

的 $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5}$ 合金具有相似的最大放电容量和循环稳定性，而含有更多 3R 相的合金在 HRD 中表现更好，$LaNi_5$ 化合物会降低 3R 型相丰度的比率，因此可以通过调节 $LaNi_5$ 相的量，改善合金的 HRD。但在吸氢过程中，由于 $LaNi_5$ 和 $(La, Mg)_2Ni_7$ 相之间的膨胀比不一致，会导致更严重的粉碎和氧化，加剧了合金电极的退化。Zhao 等[66] 研究了 Ce_2Ni_7 型或 $LaNi_5$ 型第二相对 Pr_5Co_{19} 型合金电化学性能的影响。研究表明，Pr_5Co_{19} 型单相 $La_{0.84}Mg_{0.16}Ni_{3.80}$ 合金电极的最大放电容量为 338 mA·h/g。当引入 Ce_2Ni_7 相时，最大放电容量可以达到 388 mA·h/g。但是与 Pr_5Co_{19} 型相相比，$LaNi_5$ 相由于其储氢能力较低，从而降低了合金的放电容量，而且第二相的存在增加了相边界，这可以释放充放电过程中形成的应力，从而提高循环稳定性。而且能够产生更多的氢扩散路径，从而导致更快的氢扩散，获得更高的高倍率。值得注意的是，$LaNi_5$ 相的存在对高倍率有着有利影响，由于 $LaNi_5$ 不仅作为氢吸收/解吸相，而且作为电催化剂加速电化学反应。Zhao 等[67] 用粉末烧结法合成了 $La_{0.60}M_{0.20}Mg_{0.20}Ni_{3.80}$ (M=La, Pr, Nd, Gd) 化合物，研究发现 Ce_5Co_{19} 型相的增加会使氢的表面电荷转移速率和体扩散速率加快，从而减轻了合金颗粒在充电/放电过程中的粉碎，并促进了合金的循环稳定性，同时合金的高倍率性能也得到了增强。并通过计算验证了具有单一 Ce_5Co_{19} 型结构的 $La_{0.60}Gd_{0.20}Mg_{0.20}Ni_{3.80}$ 具有更高的结构稳定性。Wang 等[68] 报道了由 Pr_5Co_{19} 和 Ce_5Co_{19} 型结构组成的 A_5B_{19} 型 La-Sm-Nd-Mg-Ni-Al 基合金，发现 2H 型 Pr_5Co_{19} 相 $La_{0.64}Sm_{0.07}Nd_{0.08}Mg_{0.21}Ni_{3.57}$-$Al_{0.10}$ 具有良好的循环稳定性，其放电容量为 331.5 mA·h/g，在第 100 次电化学循环中的保留率为 89.4%。Du 等[69] 发现 3R-Gd_2Co_7 型和 Ce_5Co_{19} 相间具有良好的结构匹配性，从而使晶格参数 c/a 的比例降低，减少充放电过程中电池膨胀/收缩的差异，提高了合金的抗粉碎能力，降低了合金的氧化和腐蚀，增加了合金的循环稳定性。王浩等[70] 发现，当主相 Ce_2Ni_7 型的相丰度最高、Ce_5Co_{19} 相为辅相时，A_2B_7 型 $La_{0.33}Y_{0.67}Ni_{3.25}Mn_{0.15}Al_{0.1}$ 合金具有较低的放氢平台压、最高的储氢量 (1.35wt%) 及电化学放电容量 (371 mA·h/g). Wang 等[71] 研究了不同 2H 和 3R 含量的 A_5B_{19} 型 $LaY_2Ni_{10.6}Mn_{0.5}Al_{0.3}$ 合金的储氢性能和电化学性能，发现 2H-和 3R-A_5B_{19} 相具有相似的储氢性能和电化学性能，但是 2H-A_5B_{19} 相在吸氢/脱氢循环过程中晶格应变更小，结构稳定性比 3R-A_5B_{19} 相更好，循环稳定性更好，两相组成的合金具有约 76% 的高倍率放电能力和 1 500 mA/g 放电电流密度下 265 mA·h/g 的放电容量。

4 结论与展望

超晶格 La-Mg/Y-Ni 复合储氢合金主要由 AB_3 型、A_2B_7 型、A_5B_{19} 型结构构成，且均可在一定的温度条件下通过包晶反应生成。Mg、Y 元素在超晶格 La-Mg/Y-Ni 复合储氢合金中具有相似的作用，都能够增加合金的储氢能力和结构稳定性，并抑制合金的氢诱导非晶化。此外，相结构组成是影响合金性能的重要因素。从应用角度看，La-Y-Ni 比 La-Mg-Ni 系复合储氢合金具有更大的应用潜力，但仍存在许多需要改进与提高的地方，今后可以从下几方面继续进行深入研究：(1) 研究 Y 元素在超晶格合金中占据的位置及对合金结构变化的影响；(2) 探索如何控制和调整合金的元素组成及温度的变化制备不同相结构组成的 La-Y-Ni 复合合金；(3) 分析结构对合金性能影响的内在机制。

参考文献：

[1] ZHANG Y H, YUAN Z M, SHANG H W, et al. Structures and electrochemical hydrogen storage properties of the as-spun RE-Mg-Ni-Co-Al-based AB_2-type alloys applied to Ni-MH battery[J]. Metallurgical and Materials Transactions A—Physical Metallurgy and Materials Science, 2017, 48A(5): 2472-2482.

[2] 闫晨宣, 杨启荣, 李昭莹, 等. 介孔材料界面效应对混合硝酸盐复合相变材料热输运特性的影响 [J]. 复合材料学报, 2014, 41(1): 427-445.
YAN Chenxuan, YANG Qirong, LI Zhaoying, et al. Influence of interfacial effect of mesoporous materials on heat transport characteristics of composite phase change materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 41(1): 427-445(in Chinese).

[3] 李筱霏, 赵恩德, 彭少波, 等. MOF 衍生 $CoSe_2$ 基电催化剂的制备及其电解水性能研究进展 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(8): 4374-4389.
LI Xiaofei, ZHAO Ende, PENG Shaobo, et al. Research progress of synthesis of metal organic framework derived $CoSe_2$-based electrocatalysts for overall water splitting[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(8): 4374-4389(in Chinese).

[4] ZHAI T T, YUAN Z M, HU F, et al. Influence of melt

spinning and annealing treatment on structures and hydrogen storage thermodynamic properties of $La_{0.8}Pr_{0.2}MgNi_{3.6}Co_{0.4}$ alloy[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2019, 27(1): 114-120.

[5] LU X, WANG D, JOHNSEN R. Hydrogen diffusion and trapping in nickel-based alloy 625: An electrochemical permeation study[J]. Electrochimica Acta, 2022, 421: 140447.

[6] LI Y M, LIU Z Z, ZHANG G F, et al. Phase transformation by a step-growth mechanism in annealed La-Mg-Ni-based layered-stacking alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 834: 154282.

[7] LIU Y R, YUAN H P, GUO M, et al. Effect of Y element on cyclic stability of A_2B_7-type La-Y-Ni-based hydrogen storage alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(39): 22064-22073.

[8] ZHOU S J, ZHANG X, WANG L, et al. Effect of element substitution and surface treatment on low temperature properties of $AB_{3.42}$-type La-Y-Ni based hydrogen storage alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(5): 3414-3424.

[9] WU S X, WANG L, YUAN H P. Experimental investigation and thermodynamic assessment of La-Y-Ni ternary system in Ni-rich corner[J]. Rare Metals, 2023, 42(4): 1316-1331.

[10] LIU W, WEBB C J, GRAY E M. Review of hydrogen storage in AB_3 alloys targeting stationary fuel cell applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(5): 3485-3507.

[11] HU W K, DENYS R V, NWAKWUO C C, et al. Annealing effect on phase composition and electrochemical properties of the Co-free La_2MgNi_9 anode for Ni-metal hydride batteries[J]. Electrochimica Acta, 2013, 96: 27-33.

[12] CRIVELLO J C, ZHANG J, LATROCHE M. Structural stability of AB_y phases in the (La, Mg)-Ni system obtained by density functional theory calculations[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(51): 25470-25478.

[13] LI Y M, LIU Z C, ZHANG G F, et al. Single phase A_2B_7-type La-Mg-Ni alloy with improved electrochemical properties prepared by melt-spinning and annealing[J]. Journal of Rare Earths, 2019, 37(12): 1305-1311.

[14] LIU J J, HAN S M, LI Y, et al. Phase structures and electrochemical properties of La-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys with superlattice structure[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(44): 20261-20275.

[15] HE X Y, XIONG W, WANG L, et al. Study on the evolution of phase and properties for ternary La-Y-Ni-based hydrogen storage alloys with different stoichiometric ratios[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 921: 166064.

[16] KADIR K, SAKAI T, UEHARA I. Synthesis and structure determination of a new series of hydrogen storage alloys: RMg_2Ni_9 (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd) built from $MgNi_2$ Laves-type layers alternating with AB_5 layers[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 257(1-2): 115-121.

[17] GUIZK M N, LANG J L, HUOT J, et al. Effect of Al presence and synthesis method on phase composition of the hydrogen absorbing La-Mg-Ni-based compounds[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(51): 30135-30144.

[18] ZHAO Y, GAO M X, LIU Y F, et al. The correlative effects of Al and Co on the structure and electrochemical properties of a La-Mg-Ni-based hydrogen storage electrode alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 496(1-2): 454-461.

[19] ZHANG L, DING Y Q, ZHAO Y M, et al. Phase structure and cycling stability of A_2B_7 superlattice $La_{0.60}Sm_{0.15}Mg_{0.25}Ni_{3.4}$ metal hydride alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(3): 1791-1800.

[20] GAO J, YAN X L, ZHAO Z Y, et al. Effect of annealed treatment on microstructure and cyclic stability for La-Mg-Ni hydrogen storage alloys[J]. Journal of Power Sources, 2012, 209: 257-261.

[21] 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.

[22] BADDOUR-HADJEAN R, MEYER L, PEREURA-RAMOS J P, et al. An electrochemical study of new $La_{1-x}Ce_xY_2Ni_9$ ($0\leqslant x\leqslant 1$) hydrogen storage alloys[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(15): 2385-2393.

[23] BEN B Y, KHALDI C, BOUSSAMI S, et al. Electrochemical properties of LaY_2Ni_9 hydrogen storage alloy, used as an anode in nickel-metal hydride batteries[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2014, 18(7): 2019-2026.

[24] ZHANG J, ZHANG F F, ZHENG S Y, et al. Hydrogen-induced phase transitions in RNi_3 and RY_2Ni_9 (R=La, Ce) compounds[J]. Journal of Power Sources, 2007, 172(1): 446-450.

[25] PAN H G, LIU Y F, GAO M X, et al. An investigation on the structural and electrochemical properties of $La_{0.7}Mg_{0.3}$-$(Ni_{0.85}Co_{0.15})_x$ (x=3.15-3.80) hydrogen storage electrode alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 351(1-2): 228-234.

[26] DONG X P, YANG L P, ZHANG Y H, et al. Effect of Ni/(La+Mg) ratio on structure and electrochemical performance of La-Mg-Ni alloy system[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2009, 16(3): 83-88.

[27] 熊玮, 张旭, 周淑娟, 等. 不同化学计量比 La-Y-Ni 系储氢合金的研究 I: 表面状态与组织结构 [J]. 稀土, 2020, 41(6): 9-17.
XIONG Wei, ZHANG Xu, ZHOU Shujuan, et al. Study on La-Y-Ni hydrogen storage alloys with different stoichiometric

ratios I: Surface state and structure[J]. Chinese Rare Earths, 2020, 41(6): 9-17(in Chinese).

[28] LIU J J, HAN S M, LI Y, et al. Cooperative effects of Sm and Mg on electrochemical performance of La-Mg-Ni-based alloys with A_2B_7- and A_5B_{19}-type super-stacking structure[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(2): 1116-1127.

[29] WANG B P, WANG Y Y, XUE T, et al. The morphology and electrochemical properties of $La_{1-x}Mg_xNi_{3.4}Al_{0.1}$ (x=0.1-0.4) hydrogen storage alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(72): 35653-35661.

[30] 赵磊, 罗永春, 邓安强, 等. 无镁超点阵结构 A_2B_7 型 $La_{1-x}Y_xNi_{3.25}Mn_{0.15}Al_{0.1}$ 合金的储氢和电化学性能 [J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(9): 1993-2002.

ZHAO Lei, LUO Yongchun, DENG Anqiang, et al. Hydrogen storage and electrochemical properties of the Mg-free A_2B_7-type $La_{1-x}Y_xNi_{3.25}Mn_{0.15}Al_{0.1}$ alloys with superlattice structure[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2018, 39(9): 1993-2002(in Chinese).

[31] EMIL H J, LORIS L, ALESSANDRO G. The effect of Y content on structural and sorption properties of A_2B_7-type phase in the La-Y-Ni-Al-Mn system[J]. Molecules, 2023, 28(9): 3749.

[32] GUO J, DAN H, LI G X. Effect of La/Mg on the hydrogen storage capacities and electrochemical performances of La-Mg-Ni alloys[J]. Materials Science and Engineering: B, 2006, 131(1-3): 169-172.

[33] ZHANG Y H, YANG T, ZHAI T T, et al. Effects of stoichio metric ratio La/Mg on structures and electrochemical performances of as-cast and annealed La-Mg-Ni-based A_2B_7-type electrode alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(6): 1968-1977.

[34] FENG D C, LIU X, YUAN Z M, et al. Electrochemical properties of as-cast $La_{2-x}Y_xMg_{16}Ni$ (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) alloys[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2021, 154: 110062.

[35] XUE C J, ZHANG L, FAN Y P, et al. Phase transformation and electrochemical hydrogen storage performances of La_3RMgNi_{19} (R=La, Pr, Nd, Sm, Gd and Y) alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(9): 6051-6064.

[36] FAN Y P, ZHANG L, XUE C J, et al. Phase structure and electrochemical hydrogen storage performance of $La_4MgNi_{18}M$ (M=Ni, Al, Cu and Co) alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 727: 398-409.

[37] WANG B P, CHEN Y Z, LIU Y N, et al. Structure and electrochemical properties of $(La_{1-x}Dy_x)_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{3.4}Al_{0.1}$ (x=0.0-0.20) hydrogen storage alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(11): 9082-9087.

[38] LIU J J, LI Y, HAN D, et al. Electrochemical performance and capacity degradation mechanism of single-phase La-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys[J]. Journal of Power Sources, 2015, 300: 77-86.

[39] WAN C B, DENYS R V, YARTYS V A, et al. In situ neutron powder diffraction study of phase-structural transformations in the La-Mg-Ni battery anode alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 670: 210-216.

[40] LIU J J, YAN Y K, CHENG H H, et al. Phase transformation and high electrochemical performance of $La_{0.78}Mg_{0.22}Ni_{3.73}$ alloy with $(La, Mg)_5Ni_{19}$ superlattice structure[J]. Journal of Power Sources, 2017, 351: 26-34.

[41] ZHANG Q A, FANG M H, SI T Z, et al. Phase stability, structural transition, and hydrogen absorption-desorption features of the polymorphic La_4MgNi_{19} compound[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(26): 11686-11692.

[42] ZHANG L, LI Y, ZHAO X, et al. Phase transformation and cycling characteristics of a Ce_2Ni_7-type single-phase $La_{0.78}Mg_{0.22}Ni_{3.45}$ metal hydride alloy[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(26): 13679-13690.

[43] LIAO B, LEI Y Q, CHEN L X, et al. Effect of the La/Mg ratio on the structure and electrochemical properties of $La_xMg_{3-x}Ni_9$ (x=1.6-2.2) hydrogen storage electrode alloys for nickel-metal hydride batteries[J]. Journal of Power Sources, 2004, 129(2): 358-367.

[44] DENG A Q, LUO Y C, ZHOU F, et al. Effect of Mn element on the structures and properties of A_2B_7-type La-Y-Ni-based hydrogen storage alloys[J]. Metals, 2022, 12(7): 1122.

[45] ZHANG F L, LUO Y C, CHEN J P, et al. La-Mg-Ni ternary hydrogen storage alloys with Ce_2Ni_7-type and Gd_2Co_7-type structure as negative electrodes for Ni/MH batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 430(1-2): 302-307.

[46] ZHAO S Q, WANG H, HU R Z, et al. Phase transformation and hydrogen storage properties of $LaY_2Ni_{10.5}$ superlattice alloy with single Gd_2Co_7-type or Ce_2Ni_7-type structure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 868: 159254.

[47] FEREY A, CUEVAS F, LATROCHE M, et al. Elaboration and characterization of magnesium-substituted La_5Ni_{19} hydride forming alloys as active materials for negative electrode in Ni-MH battery[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(6): 1710-1714.

[48] ZHAO S Q, YANG L C, LIU J W, et al. Structural evolution and electrochemical hydrogen storage properties of single phase A_5B_{19}-type $(La_{0.33}Y_{0.67})_5Ni_{17.6}Mn_{0.9}Al_{0.5}$ alloy[J]. Journal of Power Sources, 2022, 548: 232039.

[49] AKIBA E, HAYAKAWA H, KOHNO T. Crystal structures of novel La-Mg-Ni hydrogen absorbing alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 408-412: 280-283.

[50] CHAI Y J, SAKAKI K, ASANO K, et al. Crystal structure and hydrogen storage properties of La-Mg-Ni-Co alloy with superstructure[J]. Scripta Materialia, 2007, 57(6): 545-548.

[51] KOHNO T, YOSHIDA H, KAWASHIMA F, et al. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La_2MgNi_9, $La_5Mg_2Ni_{23}$, La_3MgNi_{14}[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 311(2): L5-L7.

[52] DENYS R V, RIABOV A B, YARTYS V A, et al. Mg substitution effect on the hydrogenation behaviour, thermodynamic and structural properties of the La_2Ni_7-H(D)$_2$ system[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181(4): 812-821.

[53] GUZIK M N, HAUBACK B C, YVON K. Hydrogen atom distribution and hydrogen induced site depopulation for the $La_{2-x}Mg_xNi_7$-H system[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2012, 186: 9-16.

[54] NAKAMURA J, IWASE K, HAYAKAWA H, et al. Structural study of La_4MgNi_{19} hydride by in situ X-ray and neutron powder diffraction[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(14): 5853-5859.

[55] BALCERZAK M, NOWAK M, JURCZYK M. Hydrogenation and electrochemical studies of La-Mg-Ni alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(2): 1436-1443.

[56] WERWIŃSKI M, SZAJEK A, MARCZYŃSKA A, et al. Effect of substitution La by Mg on electrochemical and electronic properties in $La_{2-x}Mg_xNi_7$ alloys: A combined experimental and *ab initio* studies[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 763: 951-959.

[57] GAL L, CHARBONNIER V, ZHANG J X, et al. Optimization of the La substitution by Mg in the La_2Ni_7 hydride-forming system for use as negative electrode in Ni-MH battery[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(47): 17017-17020.

[58] SHI Y, LENG H Y, LUO Q, et al. Effect of substituting Y with Mg on the microstructure and electrochemical performance of LaY_2Ni_9 hydrogen storage alloy[J]. Catalysis Today, 2018, 318: 86-90.

[59] GUO M, YUAN H P, LIU Y R, et al. Effect of Sm on the cyclic stability of La-Y-Ni-based alloys and their comparison with RE-Mg-Ni-based hydrogen storage alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(10): 7432-7441.

[60] LI J X, HE X Y, WEI X, et al. Phase forming law and electrochemical properties of A_2B_7-type La-Y-Ni-based hydrogen storage alloys with different La/Y ratios[J]. Journal of Rare Earths, 2023, 41(2): 268-276.

[61] YAN H Z, WEI X, WANG L, et al. Investigations on AB_3-, A_2B_7- and A_5B_{19}-type La-Y-Ni system hydrogen storage alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(4): 2257-2264.

[62] ZHANG J L, HAN S M, LI Y, et al. Effects of $PuNi_3$- and Ce_2Ni_7-type phase abundance on electrochemical characteristics of La-Mg-Ni-based alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 581: 693-698.

[63] LIU J J, HAN S M, HAN D, et al. Enhanced cycling stability and high rate dischargeability of (La, Mg)$_2$Ni$_7$-type hydrogen storage alloys with (La, Mg)$_5$Ni$_{19}$ minor phase[J]. Journal of Power Sources, 2015, 287: 237-246.

[64] LIU J J, ZHU S, CHENG H H, et al. Enhanced cycling stability and high rate dischargeability of A_2B_7-type La-Mg-Ni-based alloys by in-situ formed (La, Mg)$_5$Ni$_{19}$ superlattice phase[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 777: 1087-1097.

[65] LIU J J, HAN S M, LI Y, et al. Effect of crystal transformation on electrochemical characteristics of La-Mg-Ni-based alloys with A_2B_7-type super-stacking structures[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(34): 14903-14911.

[66] ZHAO Y M, HAN S M, LI Y A, et al. Characterization and improvement of electrochemical properties of Pr_5Co_{19}-type single-phase $La_{0.84}Mg_{0.16}Ni_{3.80}$ alloy[J]. Electrochimica Acta, 2015, 152(14): 265-273.

[67] ZHAO Y M, ZHANG S, LIU X X, et al. Phase formation of Ce_5Co_{19}-type super-stacking structure and its effect on electrochemical and hydrogen storage properties of $La_{0.60}M_{0.20}Mg_{0.20}Ni_{3.80}$ (M = La, Pr, Nd, Gd) compounds[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(37): 17809-17820.

[68] WANG W F, QIN R Y, WU R X, et al. A promising anode candidate for rechargeable nickel metal hydride power battery: An A_5B_{19}-type La-Sm-Nd-Mg-Ni-Al-based hydrogen storage alloy[J]. Journal of Power Sources, 2020, 465: 228236.

[69] DU W K, CAO S B, LI Y, et al. Phase structure and electrochemical characteristics of rhombohedral super-stacking $La_{0.77}Mg_{0.23}Ni_{3.72}$ hydrogen storage alloy[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(10): A2180-A2187.

[70] 王浩, 罗永春, 邓安强, 等. 退火温度对无镁 La-Y-Ni 系 A_2B_7 型合金相结构和电化学性能的影响 [J]. 无机材料学报, 2018, 33(4): 434-440.
WANG Hao, LUO Yongchun, DENG Anqiang, et al. An nealing temperature on structural and electrochemical property of Mg-free La-Y-Ni based A_2B_7-type hydrogen storage alloys[J]. Journal of Inorganic Materials, 2018, 33(4): 434-440.

[71] WANG L, ZHAO Y Y, ZHANG X, et al. Hydrogen stor age and electrochemical properties of 3R- and 2H-A_5B_{19} structures in La-Y-Ni-based alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 960: 170951.