

V₂O₅/RGO 复合材料的制备及其电化学性能研究

石 凯 韩丽花 李巧玲*

(中北大学,理学院,太原 030051)

摘 要 采用层层自组合法制备了五氧化二钒/还原氧化石墨烯(V₂O₅/RGO)复合材料。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对样品的结构及形貌进行了表征,采用三电极体系测试了 V₂O₅/RGO 复合材料的比电容量、循环稳定性、充放电性能。结果表明,所制备的 V₂O₅/RGO 复合材料呈层状结构,V₂O₅ 和 RGO 的层间距分别为 1.2990nm 和 0.9019nm,较大的层间距有利于 Li⁺ 在纳米片间迁移;当 V₂O₅ 与氧化石墨烯(GO)的投料比为 2:1 时,在 0.5mol/L 的 Li₂SO₄ 电解液中,复合材料的比容量为 552.04F/g,经过 500 次循环后,比容量保持率为 87.02%。

关键词 五氧化二钒,石墨烯,电化学,层层自组合法

Preparation and electrochemical property of V₂O₅/RGO composite

Shi Kai Han Lihua Li Qiaoling

(School of Science, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract V₂O₅/graphene oxide (V₂O₅/RGO) composite was prepared by layer by layer self-assembly. The structure and morphology of the samples were characterized by X ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy (SEM) and fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR). The specific electrical capacity, cyclic stability and charge discharge properties of the V₂O₅/RGO were tested by three electrode system. The results shown that the V₂O₅/RGO presented layered structure, the interlayer spacing of V₂O₅ and RGO were 1.2990nm, 0.9019nm respectively, which was beneficial to the migration of Li⁺ in the gallery. The ratio of V₂O₅ and graphene oxide was 2:1, the specific capacity was 552.04F/g in the Li₂SO₄ (0.5mol/L) electrolysis solution and the retention rate of specific capacity was 87.02% after the 500 recycle.

Key words vanadium pentoxide, graphene oxide, electrochemistry, layer by layer self assembly

二次锂离子电池具有高能量密度和功率密度、良好的循环寿命,已广泛应用于新能源汽车、数码电子产品等领域^[1-5]。随着高性能二次电池的发展,亟需开发出高比容量、长寿命、充放电性能稳定的电极材料,因此开发高反应活性、稳定性优异的廉价电活性材料极为迫切^[6]。目前已经研究了多种化合物作为锂离子电池正极材料,包括 LiFePO₄^[7]、LiMn₂O₄^[8]、LiCoO₂^[9]、V₂O₅^[10],其中 V₂O₅ 因比容量高和成本低已被广泛研究。V₂O₅ 是由层状 V-O 单元在范德华相互作用力下沿垂直于 C 轴方向堆叠而成^[11],这种典型的层状晶体结构有利于锂离子的可逆嵌入和脱出。V₂O₅ 的理论容量高达 290mA·h/g^[12],比常用 LiFePO₄ (170mA·h/g)、LiCOO₂ (140mA·h/g) 和 LiMn₂O₄ (148mA·h/g)

等正极材料的容量要高得多,是一种理想的锂电池负极材料。但是 V₂O₅ 材料存在稳定性差、电导率低的固有缺陷,严重阻碍了其广泛应用^[13-14]。目前制备不同纳米结构的 V₂O₅ 以改善电化学性能已有报道,例如,梁健等^[15]采用溶剂热法制备 α-V₂O₅ 空心纳米微球,电流密度为 1mA/cm² 时,在固体电解质中比电容达到 346mF/cm²,经 6000 次循环充放电后,材料的容量保持率高达 82%。Mai 等^[16]采用静电纺丝法制备的超长 V₂O₅ 纳米线电流密度为 30mA/g 下循环 50 次后,容量仍保持在 187mA·h/g。Wu 等^[17]制备了碳包覆 V₂O₅,在 0.5C 下循环 50 次,比容量仍为 215mA·h/g。Boruah 等^[18]制备了石墨烯负载 V₂O₅ 纳米线网络,其二维(2D)结构为锂离子传递提供了坚固的骨架和连续通道,容量为

基金项目:山西省回国留学人员科研资助项目(2014-重点 6)

作者简介:石凯(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为石墨烯复合材料。

联系人:李巧玲,教授,博士研究生导师,主要研究方向为纳米功能材料的结构与性能研究。

$34.28\text{F}/\text{cm}^3$, 经过 1000 次充放电循环后, 容量保持率高达 93.7%。由于 V_2O_5 导电率低, 在水系电解液中会部分溶解, 本研究采用层层自组装法制备了 V_2O_5 /还原氧化石墨烯(V_2O_5 /RGO)复合材料以提高 V_2O_5 的导电性和结构稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

石墨粉(60 目, 分析纯), 青岛腾盛达碳素机械有限公司; 高锰酸钾(KMnO_4 , 分析纯), 天津市天大化工实验厂; 浓硫酸(H_2SO_4 , 分析纯), 成都市科龙化工试剂厂; 浓磷酸(H_3PO_4 , 分析纯), 天津市东丽区天大化学试剂厂; 过氧化氢(30wt%, 优级纯), 国药集团化学试剂有限公司; 偏钒酸铵(分析纯), 百灵威科技有限公司。

扫描电子显微镜(SEM, SU-1500 型), 日本 Hitachi 公司; X-射线衍射仪(XRD, D/max-rA 型), 日本理学公司; 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 8400s 型), 日本岛津公司。

1.2 V_2O_5 水溶胶的制备

将 10.00g 偏钒酸铵在气氛中加热到 450°C , 分解生成 NH_3 和 V_2O_5 ; 保温 3h 后, 升温到 800°C 再保温 30min, 使 V_2O_5 充分熔融; 然后将其急淬于快速搅拌的 100mL 冷水中, 再在电炉上加热至沸腾使其充分溶解; 冷却后过滤 4 次, 将滤液静置陈化 7d, 得到稳定的 V_2O_5 溶胶, 测定其浓度为 $44.5\text{g}/\text{L}$ 。

1.3 氧化石墨的制备

在冰水浴条件下, 将 120.0mL 浓 H_2SO_4 、13.30mL 浓 H_3PO_4 (9:1, V/V) 加入到三口烧瓶中; 搅拌均匀后缓慢加入 1.00g 石墨粉, 预氧化 30min 后少量多次缓慢加入 3.00g KMnO_4 ; 再升温至 45.0°C , 持续搅拌 12h; 然后将反应液滴到冰块上终止反应; 再加入 6.0mL H_2O_2 (30wt%), 搅拌 30min, 即制得氧化石墨; 然后用火棉胶渗透膜对制得的氧化石墨进行纯化, 直至除去杂离子。

1.4 V_2O_5 /RGO 复合材料的制备

将 0.500g 的氧化石墨分散到 100mL 蒸馏水中, 超声分散 1h 得到氧化石墨烯(GO); 再加入 0.3500g 丙酮肟为还原剂, 在 90°C 下水浴回流反应 12h 后加入 1.0mL H_2O_2 除去未反应的丙酮肟, 得到 RGO; 分别加入 1.1mL、5.6mL、11.2mL、22.5mL、44.9mL 上述 V_2O_5 水溶胶(V_2O_5 与 GO 的质量比分别为 0.1:1、0.5:1、1:1、2:1、4:1), 持续反应 6h; 然后离心洗涤 5 次, 冷冻干燥得到粉末状

V_2O_5 /RGO 复合材料, 分别标记为 V_2O_5 /RGO-0.1、 V_2O_5 /RGO-0.5、 V_2O_5 /RGO-1、 V_2O_5 /RGO-2、 V_2O_5 /RGO-4。

1.5 工作电极制备及电化学测试

将上述制备的 V_2O_5 /RGO 样品、导电炭黑、聚四氟乙烯按质量比 8:1:1, 滴加适量的无水乙醇超声混合均匀; 然后将其涂在直径为 14mm 的泡沫镍片上, 滴涂的样品质量控制在 $3.0\sim 5.0\text{mg}$; 于 60°C 下真空干燥 12h 后, 在压片机上以 10MPa 的压力将其压成薄片。采用电化学工作站(法国比奥罗杰有限公司 VSP-300)测试材料的电化学性能; 采用三电极体系, 以 $0.5\text{mol}/\text{L}$ Li_2SO_4 水溶液为电解液, 分别以 V_2O_5 /RGO 复合材料为工作电极, 石墨棒为对电极、甘汞电极为参比电极。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为 V_2O_5 和 V_2O_5 /RGO 复合材料的 SEM 图。由图 1(a)可见, V_2O_5 具有典型的层状结构, 熔融态的 V_2O_5 层间作用力被破坏, 急淬于冷水中时在 V_2O_5 纳米片表面迅速形成水膜, 保留了原始的层状晶体结构阻止纳米片相互聚集成块状; V_2O_5 /RGO 复合材料[图 1(b)]则为管状结构, 在自组装过程中, H_2O_2 分解生成 O_2 作为复合材料生长的模板, 从而使 V_2O_5 /RGO 卷曲形成管状结构。这种空腔结构能增加材料与电解液的接触面积, 且管壁上的孔道能加快电解质的迁移。

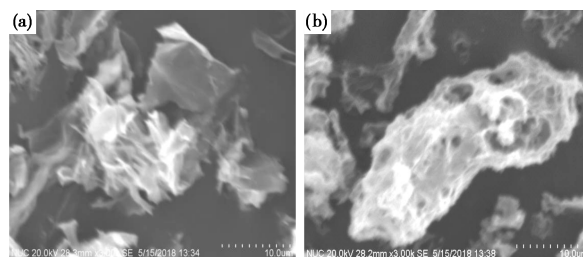


图 1 V_2O_5 (a) 和 V_2O_5 /RGO 复合材料(b)的 SEM 图

2.2 FT-IR 分析

V_2O_5 和 V_2O_5 /RGO 复合材料的 FT-IR 谱图如图 2 所示。由图可见, V_2O_5 和 V_2O_5 /RGO 在 1630cm^{-1} 和 3450cm^{-1} 处都出现了两个较大的吸收带, 分别对应于水分子的 O—H 弯曲振动和伸缩振动。在 $1200\sim 500\text{cm}^{-1}$ 范围内, V_2O_5 出现了 3 个主要的吸收峰, 分别位于 1008cm^{-1} 、 765cm^{-1} 和 510cm^{-1} 处, 分别为 $\text{V}=\text{O}$ 伸缩振动、 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 非对称和对称伸缩振动。 918cm^{-1} 处微弱的吸收峰归

属于 V—H₂O 键。在 V₂O₅/RGO 的 FT-IR 谱图中,在 1600cm⁻¹、1508cm⁻¹ 的振动吸收峰对应于石墨烯骨架振动,采用丙酮肟对 GO 还原,N 原子能够插入石墨烯的空位缺陷处形成石墨氮、吡咯氮、吡啶氮^[19],加强了石墨烯中原子间的相互作用,使谱带裂分;1300cm⁻¹ 处的峰对应为 C—N 的伸缩振动,1175cm⁻¹ 的峰对应于 C=N 吸收峰,995cm⁻¹ 处的宽峰为 V—N 特征吸收^[20],与 V=O 伸缩振动峰相叠加而宽化。在 840cm⁻¹、580cm⁻¹ 附近没有出现 VO₂、V₂O₃ 的 V—O 振动峰,说明加入 H₂O₂ 能保护 V₂O₅ 不被还原。

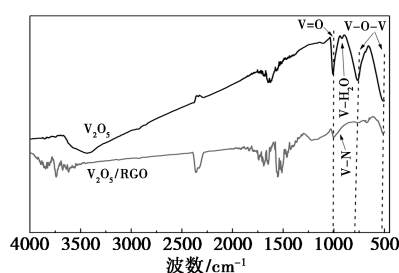


图 2 V₂O₅ 和 V₂O₅/RGO 复合材料的 FT-IR 谱图

2.3 XRD 分析

V₂O₅/RGO 复合材料的 XRD 图如图 3 所示。由图可见,在 15.7°、26.8°、31.8°、33.4°、47.4°、50.9° 和 61.5° 的衍射峰分别对应于 V₂O₅ (200)、(110)、(011)、(111)、(600)、(020)、(601) 晶面 (PDF 45-0429)。复合材料在 5~15° 的宽峰经 Lorentz 分峰拟合后在 6.8° 处的峰对应于 V₂O₅·1.6H₂O 的 (001) 晶面 (JPDS 00-040-1296),层间距为 1.2990nm;9.8° 处的峰对应于石墨烯的特征峰,层间距为 0.9019nm;各个衍射峰的半峰宽都较大,峰形较钝,说明 RGO 与 V₂O₅ 相互插层,破坏了 V₂O₅ 的层状有序结构。

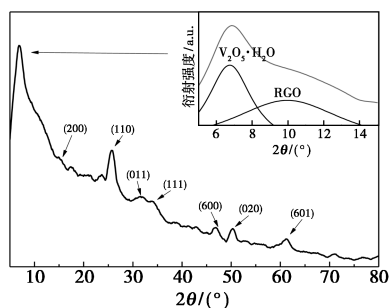


图 3 V₂O₅/RGO 复合材料的 XRD 图
(插图为 V₂O₅/RGO 复合材料在 2θ=5~15° 的峰 Lorentz 拟合结果)

2.4 循环伏安分析

图 4 为 V₂O₅/RGO 复合材料分别在 5、10、20、

50、100mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线。从图中可以看出,复合电极在扫描速率为 5mV/s 使时,在 -0.63V、-0.32V 处出现明显的氧化峰,在 -0.16V、-0.7V 处有明显的还原峰,对应 V₂O₅ 与 Li⁺ 有不同结合方式,见反应式(1)、(2)。当扫描速率大于 20mV/s 时,由于锂离子在原子层之间的快速迁移,无法与 V₂O₅ 结合,故没有出现明显的氧化还原峰。

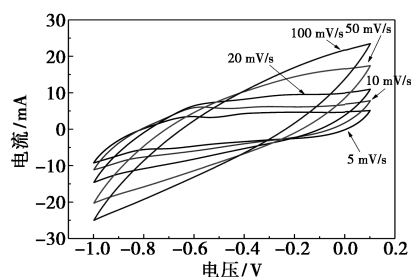
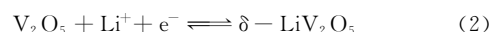


图 4 V₂O₅/RGO 复合材料的循环伏安曲线

2.5 恒电流充放电研究

图 5 为 V₂O₅/RGO 复合材料在 0.5A/g 的恒电流充放电结果以及比容量与电流密度的关系图。由图 5(a)可见,V₂O₅/RGO 复合材料的恒电流充放电曲线较为对称,放电平台比充电平台宽,表明 V₂O₅/RGO 复合材料具有良好的储锂性能和化学可逆性。根据公式(3)计算得,V₂O₅/RGO-0.1、V₂O₅/RGO-0.5、V₂O₅/RGO-1、V₂O₅/RGO-2、V₂O₅/RGO-4 的比容量分别为 276.16F/g、356.53F/g、460.24F/g、552.04F/g 和 304.10F/g。

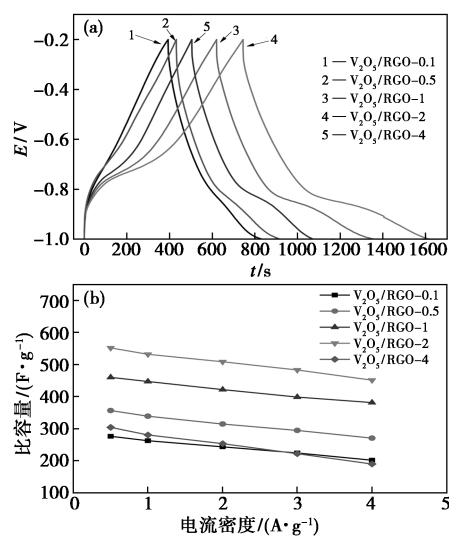


图 5 V₂O₅/RGO 复合材料在 0.5A/g 的恒电流充放电结果(a)和比容量随电流密度的变化曲线(b)

$$C = I \Delta t / m \Delta V \quad (3)$$

式中, C 为电极的比电容, F/g ; I 为充放电电流, mA ; Δt 为放电时间, s ; ΔV 为电位区间, V ; m 为活性物质量, mg 。

由图 5(b)可以看出, V_2O_5 含量对 V_2O_5 /RGO 复合材料的比容量有很大的影响, 复合材料的比容量随 V_2O_5 含量先增加后减小, 当 V_2O_5 与 GO 的投料比为 2:1 时(样品 V_2O_5 /RGO-2), 比容量最大。由于存在浓差极化, 电流密度越大, 界面膜越厚, 导致扩散阻力增加以及活性锂与 V_2O_5 接触的难度增加, 测得的比容量减小, 且复合材料中 V_2O_5 比例越高, 比容量衰减越明显。

图 6 是 V_2O_5 /RGO 复合材料在 $0.5 A/g$ 电流密度下的循环稳定性曲线。由图可见, 经过 500 次循环后, V_2O_5 /RGO-0.1、 V_2O_5 /RGO-0.5、 V_2O_5 /RGO-1、 V_2O_5 /RGO-2 和 V_2O_5 /RGO-4 复合材料的比电容保持率分别为 91.44%、89.29%、86.55%、87.02% 和 73.71%, 循环稳定性随 V_2O_5 含量的增加而下降。由于 V_2O_5 结构不稳定且可溶于水, 而 RGO 具有良好的循环稳定性, 两者复合后, RGO 包覆到 V_2O_5 表面提高了复合材料的稳定性, 有效缓解了 V_2O_5 电极在使用过程中易分解的缺陷。

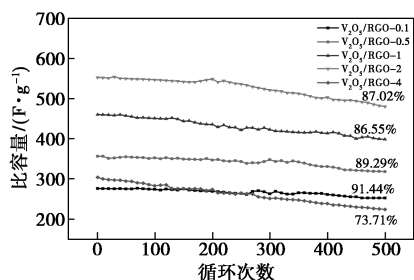


图 6 V_2O_5 /RGO 复合材料的循环稳定性

2.6 交流阻抗分析

图 7 为 V_2O_5 /RGO 复合材料的 Nyquist 图, 是由高频区的半圆和低频区的直线组成, 表明各样品的电极过程均由电荷传递过程和扩散过程共同控制。由于 V_2O_5 的导电性差, 当 V_2O_5 的含量增加时, 在高频区圆弧的半径逐渐增大, 即 V_2O_5 具有较大的电荷传递电阻。而 V_2O_5 /RGO-2 的半径小于 V_2O_5 /RGO-4, 在该比例下二者协同作用实现了优势互补。在低频区, V_2O_5 /RGO-0.1 的斜率最大, 电容性最好, 此时复合材料中主要为 RGO, 这与其特殊的层状结构有关, 表现为双层电容器储能; 增加 V_2O_5 的含量, 样品的斜率逐渐减小, 锂离子与

V_2O_5 结合的概率越大, 具有法拉第赝电容特征。

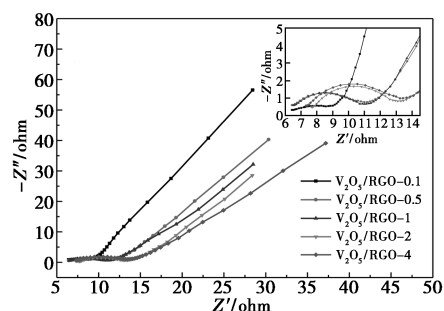


图 7 V_2O_5 /RGO 复合材料的 Nyquist 图
(插图为高频区放大图)

3 结论

采用层层自组合法制备了兼具多孔和中空结构的 V_2O_5 /RGO 复合材料, 其特殊结构有效提高了材料的电化学性能: RGO 的插层使 V_2O_5 的层间距变大, 有利于锂离子在纳米片间迁移; 复合材料表面的孔道为电解质迁移和扩散提供了良好的通道, 且 RGO 包覆到 V_2O_5 表面提高了 V_2O_5 的稳定性, 实现了 V_2O_5 与 RGO 的优势互补。在 $0.5 mol/L$ 的 Li_2SO_4 电解液中, V_2O_5 /RGO 复合材料的比容量为 $552.04 F/g$, 经过 500 次循环后, 比容量保持率在 85% 左右, 可作为一种应用前景广阔的锂离子电池的电极材料。

参考文献

- [1] Blomgren G. The development and future of lithium ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164 (1): A5019-A5025.
- [2] 林慧龙, 李赛. 基于粒子滤波的锂离子电池剩余使用寿命预测[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(29): 296-301.
- [3] Hannan M A, Lipu M S H, Hussain A, et al. A review of lithium-ion battery state of charge estimation and management system in electric vehicle applications: challenges and recommendations[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017, 78(4): 834-854.
- [4] Manthiram A. Materials challenges and opportunities of lithium-ion batteries for electrical energy storage[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 2(5): 176-184.
- [5] Hu X, Tang X. Review of modeling techniques for lithium-ion traction batteries in electric vehicles[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2017, 53(16): 20-31.
- [6] Kumar K S, Choudhary N, Jung Y, et al. Recent advances in two-dimensional nanomaterials for supercapacitor electrode applications[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(2): 428-495.
- [7] Naoi K, Kisu K, Iwama E, et al. Ultrafast charge-discharge

- characteristics of a nanosized core-shell structured LiFePO_4 material for hybrid supercapacitor applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(6): 2143-2151.
- [8] Zeng X, Wu J, Hu Q. Effects of magnesium and chlorine co-doping on the structural and electrochemical performance of the spinel LiMn_2O_4 cathode materials[J]. *Let Micro & Nano Letters*, 2016, 11(12): 789-791.
- [9] Wilson J R, Cronin J S, Barnett S A, et al. Measurement of three-dimensional microstructure in a LiCoO_2 positive electrode[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 196(7): 3443-3447.
- [10] Xu Y, Dunwell M, Li F, et al. Two-dimensional V_2O_5 sheet network as electrode for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(22): 20408-20413.
- [11] Zhou X, Chen Q, Wang A, et al. Bamboo-like composites of V_2O_5 /Polyindole and activated carbon cloth as electrodes for all-solid-state flexible asymmetric supercapacitors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(6): 3776.
- [12] Liu J, Xia H, Xue D, et al. Double-shelled nanocapsules of V_2O_5 -based composites as high-performance anode and cathode materials for Li ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(34): 12086-12087.
- [13] 万慧, 程浩, 胡兵兵, 等. 超级电容器用五氧化二钒材料的研究进展[J]. *电池*, 2017, 47(1): 60-63.
- [14] Grégoire G, Baffier N, Kahn-Harari A, et al. X-Ray powder diffraction study of a new vanadium oxide $\text{Cr}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}$ synthesized by a sol-gel process[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1998, 8(9): 2103-2108.
- [15] 梁健, 杨飞, 张永明, 等. 溶剂热法制备 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 空心纳米微球及其电化学性能研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(9): 121-123.
- [16] Mai L, Xu L, Han C, et al. Electrospun ultralong hierarchical vanadium oxide nanowires with high performance for lithium ion batteries[J]. *Nano Lett*, 2010, 10(11): 4750-4755.
- [17] Wu L, Zhang Y, Li B, et al. N doped carbon coated V_2O_5 nanobelt arrays growing on carbon cloth toward enhanced performance cathodes for lithium ion batteries[J]. *Rsc Advances*, 2018, 12(8): 6540-6543.
- [18] Boruah B D, Nandi S, Misra A. Layered assembly of reduced graphene oxide and vanadium oxide heterostructure supercapacitor electrodes with larger surface area for efficient energy storage performance[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1(4): 1567-1574.
- [19] 彭三, 郭慧林, 亢晓峰. 氮掺杂石墨烯的制备及其对氧还原反应的电催化性能[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(9): 1778-1786.
- [20] Gajbhiye N S, Ningthoujam R S. Low temperature synthesis, crystal structure and thermal stability studies of nanocrystalline VN particles[J]. *Materials Research Bulletin*, 2006, 41(9): 1612-1621.
- 收稿日期: 2018-06-21
- ~~~~~
- (上接第 235 页)
- [15] Imamura H, Takesue Y, Akimoto T. Hydrogen-absorbing magnesium composites prepared by mechanical grinding with graphite: effects of additives on composite structures and hydriding properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 293-295: 564-568.
- [16] Imamura H, Tabata S, Shigetomi N. Composites for hydrogen storage by mechanical grinding with graphite carbon and magnesium[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 330-332: 579-583.
- [17] 张国芳, 张羊换, 许剑轶, 等. $\text{Mg}_2\text{Ni-Ni-}x\text{CeO}_2$ 复合材料储氢性能研究[J]. *稀有金属*, 2014, 38(6): 1035-1042.
- [18] 黄显吞, 李柳杰, 覃昌生, 等. $\text{Mg}_{10}\text{Al}_{(7-x)}\text{Li}_2\text{Ti}_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) 合金的制备及储氢性能研究[J]. *有色金属*, 2017, 16(1): 65-74.
- [19] 申伴文, 张允什, 袁华堂, 等. 储氢材料新合成方法的研究—置换扩散法合成 Mg_2Cu [J]. *高等学校化学学报*, 1982, 3(4): 580-582.
- [20] 袁华堂, 李秋荻, 王一菁, 等. 新型镁基储氢合金的合成及电化学性能的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23(4): 517-520.
- [21] 李小雷, 巩帅, 张世杰, 等. $\text{Mg}_3\text{MnNi}_{2-x}\text{Co}$ ($x=0\sim 0.2$) 储氢合金的相结构及电化学性能研究[J]. *金属功能材料*, 2016, 23(1): 26-31.
- [22] 单秀萍, 刘卫红. 电沉积工艺对 Mg-Ni 储氢合金的电化学性能的影响[J]. *化学研究*, 2005, 16(1): 55-58.
- [23] Sankara Sarma V, Tatiparti and fereshteh ebrahimi. electro-deposition of Al-Mg alloy powders[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, 155(5): 363-368.
- [24] 李晓峰, 李顺阳, 王力臻, 等. 电沉积非晶态 Ni-Mg 合金及其储氢性能研究[J]. *电镀与精饰*, 2010, 32(6): 6-10.
- [25] 夏同驰, 李晓峰, 董会超, 等. 电沉积制备 La-Mg-Ni 贮氢合金薄膜及其性能的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(3): 545-547.
- [26] 彭雯琦, 戴豪, 邓年进, 等. Fe 部分取代 Co 对 ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 合金储氢性能的影响[J]. *材料导报*, 2014, 28(1): 25-33.
- [27] 王北平, 蔡春山, 王淑霞. Nd 替代 La 对 R-Mg-Ni 基储氢合金结构和电化学性能的影响[J]. *稀土*, 2015, 36(4): 15-19.
- [28] 林振, 罗永春, 高志杰, 等. 钐对 La-Mg-Ni 系 A_2B_7 型储氢合金微观结构和电化学性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 2011, 29(3): 344-350.
- [29] 王新颖, 黄红霞, 谢文强, 等. 金属酞菁对新型 La-Mg-Ni 基储氢合金表面处理研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(6): 182-184.
- [30] 王新颖, 黄红霞, 谢文强. 酞菁铁对新型 La-Mg-Ni 基储氢合金电化学性能的影响[J]. *有色金属工程*, 2016, 6(6): 14-19.
- 收稿日期: 2018-09-18
修稿日期: 2018-11-08