文章编号：1004-0609(2009)10-1854-06

$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 储氢合金的制备及其电化学性能

曹中秋，王 婷，边 静，张 辉，张国英

(沈阳师范大学 化学与生命科学学院，沈阳 110034)

摘 要：采用机械合金化制备$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$储氢合金，研究其在不同球磨时间下的电化学性能以及添加 Ni 对其电化学性能的影响。 结果表明：合金粉末经球磨后产生 $Mg_{17}Al_{12}$ 新相，Ni 未溶入其它相中；合金的放电容量随球磨时间延长先增加而后又降低，其中球磨 20 h 的合金放电容量最大，为 345.8 mA·h/g；合金的腐蚀速度随球磨时间延长先减慢而后加快， 其中球磨 10 h 的合金腐蚀电流密度最低，为 14.85 μA/cm^2，且腐蚀速度最慢；合金的动电位极化曲线出现钝化现象，钝化区间较宽；交流阻抗谱由单容抗弧组成，没有出现扩散尾，腐蚀过程受电化学反应控制；添加 Ni 后，合金放电容量增大，腐蚀速度减慢。

关键词：镁基储氢合金；Ni；电化学性能；交流阻抗谱(EIS)
中图分类号：O 241.81; TG 146.4 文献标识码： A

Preparation and electrochemical properties of $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ hydrogen storage alloy

CAO Zhong-qiu, WANG Ting, BIAN Jing, ZHANG Hui, ZHANG Guo-ying

(College of Chemistry and Life Science, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

Abstract: $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ hydrogen storage alloy was prepared by mechanical alloying (MA) method. Its electrochemical properties and the effect of adding Ni on the electrochemical properties of $Mg_{58}Al_{42}$ alloy were also investigated. The results show that $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ alloy produces a new $Mg_{17}Al_{12}$ phase and Ni cannot be dissolved in the other phases after ball milling. The discharge capacities of the present alloy increase at the beginning of ball milling and afterwards decrease. The maximum discharge capacity is 345.8 mA·h/g when the alloy is milled for 20 h. There are passive phenomena in potentiodynamic polarization curves. The corrosion currents of the present alloy decrease at the beginning of ball milling and afterwards increase. The minimum corrosion rate is 14.85 μA/cm^2 when the alloy is milled for 10 h. The electrochemical impedance spectroscopies (EIS) of the present alloy are composed of single capacitive loop without diffusion tail. The corrosion processes are controlled by electrochemical reactions. The discharge capacities of the present alloy increase and corrosion rates decrease after Ni is added to $Mg_{58}Al_{42}$ hydrogen storage alloy.

Key words: Mg-based hydrogen storage alloy; Ni; electrochemical properties; electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

镁基储氢合金因具有储氢量高、无污染、储量丰富及价格低廉等优点已引起人们的广泛关注[1−5]，而镁铝合金系作为非常有前途的镁基储氢材料之一，其相关研究已有报道[6−11]，如 DOUGLASS[6]研究 Mg-10Al 合金的吸放氢性能时发现 Mg-10Al 在 400 和 450 ℃时的吸氢过程是一个形核生长过程，其吸氢量(质量

基金项目：国家自然科学基金资助项目(50771068)；辽宁省自然科学基金资助项目(20062049)；辽宁省教育厅创新团队资助项目(2007T166)；沈阳师范大学实验中心主任基金资助项目(SY200702)
收稿日期：2008-04-20；修订日期：2009-07-13
通信作者：曹中秋，教授，博士；电话：024-86593317；E-mail: caozhongqiu6508@sina.com

分数)可达 7.0%[6]；CRIVELLO[10]等研究 Mg-50Al 和 Mg-58.6Al 合金的吸氢性能时发现合金中产生了 γ-$Mg_{17}Al_{12}$ 相，吸氢温度为 350 ℃，两种合金的储氢量分别为 3.2%和 3.7%。张辉等[11]研究机械合金化制备的 $Mg_{58}Al_{42}$ 储氢合金的电化学性能时发现合金粉末经高能球磨后产生了 $Mg_{17}Al_{12}$ 新相，合金的放电容量随球磨时间的延长先增加而后则降低，电极反应受合金/电解质溶液界面的电荷迁移所控制等[11]。

尽管镁基储氢合金具有许多优点，但也存在许多不足之处，如吸放氢温度高、吸放氢速度慢、反应动力学和热力学性能差以及抗腐蚀能力低等[12]，使其应用受到了限制。为改善镁基储氢合金的性能，人们采用元素取代、材料复合和表面处理等多种措施[13−14]，如陈玉安等[13]研究了 Cu 对 Mg_2Ni 储氢合金储氢性能的影响，发现添加元素 Cu 会降低合金的吸氢量，但能有效地提高其放电容量和循环稳定性等[13]，而目前有关添加元素对 $Mg_{58}Al_{42}$ 合金电化学性能的影响研究尚未见报道。为此，本文作者通过向 $Mg_{58}Al_{42}$ 添加 Ni 来研究添加元素对其放电容量、电化学腐蚀以及电化学交流阻抗谱等电化学性能的影响。

1　实验

1.1　合金试样的制备

将$Mg_{58}Al_{42}$和Ni粉按摩尔比为9:1的比例装入不锈钢罐中，在南京大学产QR−1SP行星式高能球磨机上球磨，球磨机转速为300 r/min，球罐与磨球材质均为1Cr18Ni9Ti不锈钢，球料质量比为10:1。为了防止球磨过程中样品的氧化，将球罐抽真空后再充入氩气保护。每球磨1 h，停机15 min以避免过热，共球磨60 h。分别称取适量的球磨1、10、20、40和60 h后的合金粉末，加入质量分数为3%的聚乙烯醇溶液，混合均匀涂在直径2 cm的泡沫镍上，用压力机压成型，焊上导线，制备成储氢合金电极。

1.2　合金的相结构分析

采用X射线粉末衍射方法(XRD)对合金的相结构进行分析，衍射仪的型号为日本理学D/MAX-rA衍射仪(CuK_α)，电压为50 kV，电流为80 mA，环境温度为(26±2)℃。

1.3　电化学性能测试

储氢合金的电化学性能采用美国 EG & G 公司生产的 PARM273A 和 M5210 电化学综合测试仪测试，采用三电极系统即储氢合金为工作电极、$NiOOH/Ni(OH)_2$ 为辅助电极，Hg/HgO 为参比电极，电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液。合金的放电容量测试前，电极先在电解液中静置 30 min，使其充分浸润，然后以 0.5 A/g 的电流密度充电 60 min，结束后静置 10 min，再以 0.05 A/g 的电流密度放电。储氢合金的动电位极化曲线测试的扫描范围为−0.2~0.8 V；扫描速度 5×10^{-4} V/s。采用 Cview2 软件对实验数据进行拟合。储氢合金交流阻抗谱测试的频率范围为 100 kHz~5 mHz，振幅为 5 mV，采用 Zview2 软件对实验数据进行非线性拟合。

2　结果与讨论

2.1　$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 储氢合金的相结构分析

图 1 所示为采用机械合金化法制备的 $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 储氢合金经不同球磨时间的 XRD 谱。由图 1 可见，球磨 1 h 后产生了 $Mg_{17}Al_{12}$ 新相；球磨 10 h 时后，Mg 所对应的衍射峰发生了明显的宽化，说明球磨 10 h 后，合金粉末已变得很细。相对于 Mg 而言，Ni 相的衍射峰有所下降，但未消失，说明 Ni 没有完全溶入其它相中。Al 和 Ni 的细化程度没有 Mg 大。这是因为 Mg 的塑性要比 Al 和 Ni 好，更易粘到球上参与碰撞，从而产生加工硬化使 Mg 的塑性降低，而 Al 和 Ni 由于不易粘到球上，更多参与的是摩擦。从晶体结构上说，Mg 属于密排六方晶体，而 Al 和 Ni 属于面心立方晶体，在受到外力作用时，Al 和 Ni 可以产生交滑移，碎裂倾向小，Mg 则很难产生交滑移，碎裂倾向大。

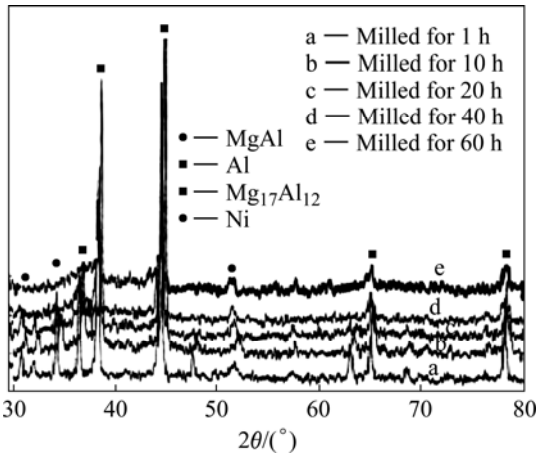

图 1　$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 储氢合金粉末的 XRD 谱

Fig.1　XRD patterns of $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ hydrogen storage alloy powders

2.2 $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 储氢合金的放电容量测试

图 2 所示为$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$储氢合金经不同球磨时间的放电曲线，其不同球磨时间的放电时间及放电容量见表 1。由图 2 和表 1 可见，合金的最大放电容量为球磨 20 h，放电时间为 415 min，放电容量为 345.8 mA·h/g，放电容量随着球磨时间的延长呈先增加后减少的趋势，球磨 0~20 h 时，放电容量随球磨时间的延长而增加，而球磨 20 h 后，放电容量呈下降的趋势。这是因为随着球磨时间的增加，晶粒尺寸降低，合金的表面积增加，放电容量增加，球磨到一定程度后，合金的微结构因晶粒细化和缺陷密度增加而有利于合金的吸放氢，但该微结构在碱性电解液中极易腐蚀，导致储氢活性物质减少，从而降低了合金的放电容量[15]。

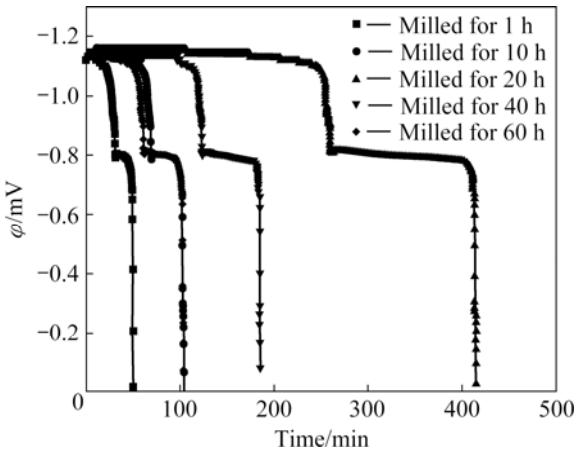

图 2 $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 储氢合金经不同球磨时间的放电曲线

Fig.2 Discharge curves of $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ hydrogen storage alloy

表 1 $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 储氢合金放电容量

Table 1 Discharge capacities of $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ hydrogen storage alloy

Ball milling time/h	Discharge time/min	Discharge capacity/(mA·h·g^{-1})
1	50	41.7
10	105	87.5
20	415	345.8
40	185	154.2
60	105	87.5

2.3 $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 储氢合金动电位极化曲线测试

图 3 所示为$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$储氢合金经不同球磨时间的动电位极化曲线。由图 3 可见，合金不同球磨时间的极化曲线形状大体相同，随着阳极电位的升高，合金出现了钝化现象且钝化区间较宽；而后合金的电流密度迅速降低，出现了二次钝化，但钝化区间很短；随着阳极电位进一步升高，腐蚀速度快速上升，钝化膜破裂，但随后又出现三次钝化现象。

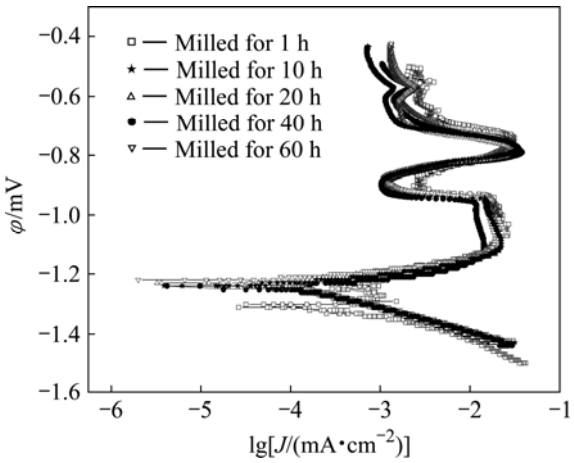

图 3 $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 储氢合金不同球磨时间的动电位极化曲线

Fig.3 Polarization curves of $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ hydrogen storage alloy

Cview2 软件拟合出的腐蚀电化学参数见表 2。随着球磨时间的延长，合金在不同腐蚀电位下出现钝化，腐蚀电位随球磨时间的延长先正移而后负移，球磨 1 h 样品的自腐蚀电位明显低于其它样品，仅为−1.309 mV。腐蚀电流随球磨时间的延长呈现先减小后增大的趋势，球磨 0~10 h 时，腐蚀电流随着球磨时间的延长而减小，合金腐蚀速度减慢；而球磨 10 h 后，腐蚀电流随着球磨时间的延长而增加，合金腐蚀速度加快。事实上，晶粒尺寸对 Mg-Al 系合金腐蚀行为的影响包括两方面的作用：第一方面，随着球磨时间的增加，晶粒细化，合金中存在大量的晶界和缺陷，晶格畸变

表 2 不同球磨时间后$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 的动电位极化曲线拟合结果

Table 2 Simulation results of potenliodynamic polarization curves of $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ hydrogen storage alloys

Ball milling time/h	β_a/mV	β_c/mV	φ_{corr}/mV	J_{corr}/(μA·cm^{-2})
1	56.33	36.49	−1.309	49.41
10	25.75	52.032	−1.220	14.85
20	32.65	67.08	−1.233	22.49
40	29.89	64.58	−1.237	23.38
60	33.29	87.90	−1.245	40.71

能大，具有较高的活性，容易发生化学反应形成钝化膜，从而降低合金的腐蚀速度；第二方面，随着球磨时间的增加,合金表面钝化膜尺寸也降低，它的溶解速率也加快，这又使合金的腐蚀速度加快。球磨 0~10 h 时，腐蚀电流随着球磨时间的延长而减小，即第一方面作用占主导，合金腐蚀速度减慢；而球磨 10 h 后，腐蚀电流随着球磨时间的延长而增加，即第二方面作用占主导，合金腐蚀速度加快。

2.4　$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 储氢合金交流阻抗测试

图 4 所示为$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 储氢合金经不同球磨时间的交流阻抗谱(EIS)。由图 4 可见，它们都由单容抗弧组成，对应于氢原子的产生，并吸附到电极的过程；同时与充电状态有关，因此它代表的是电化学反应过程。容抗弧偏离实轴，这是由弥散效应引起的。此时的等效电路如图 5 所示，拟合结果见表 3，其中 R_s 为溶液电阻，R_t 表示电荷传递电阻，CPE 为常相位角元件。由图 4 可见，随着球磨时间的延长，其电荷传递电阻呈现先增大后减小的趋势，与 2.3 节中测定的结果相一致。由表 3 也可看出，CPE-P＜1，这充分说明了合金在腐蚀过程中存在弥散效应，这归因于存在于合金中许多的缺陷导致电流分配不均匀。

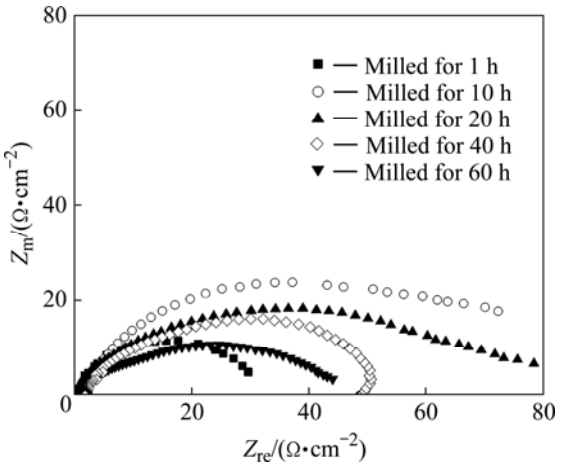

图 4　$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 储氢合金的交流阻抗谱

Fig.4　EIS plots of $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ hydrogen storage alloy

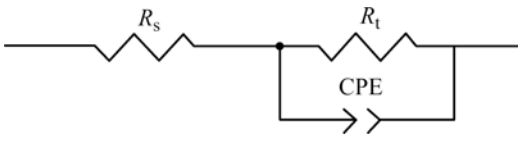

图 5　$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 储氢合金不同球磨时间的等效电路

Fig.5　Equivalent circuit of $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ hydrogen storage alloy

表 3　$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 储氢合金等效电路元件参数

Table 3　Equivalent circuit parameters of $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ hydrogen storage alloy

Ball milled time/h	$R_s/(\Omega\cdot cm^2)$	$R_t/(\Omega\cdot cm^2)$	CPE-T/$(mF\cdot cm^{-2})$	CPE-P
1	0.310 5	29.17	5.119	0.827 1
10	1.811 0	81.47	5.192	0.771 0
20	0.300 9	63.71	6.954	0.746 5
40	1.713 0	50.75	9.247	0.709 3
60	0.603 8	39.98	10.61	0.726 8

2.5　Ni的加入对$Mg_{58}Al_{42}$储氢合金电化学性能的影响

图 6 所示为 $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 与前面研究的 $Mg_{58}Al_{42}$储氢合金[11]放电容量的比较。由图6可见，两种合金的放电容量均随着球磨时间的延长呈先增加而后则减少的趋势，即球磨0~20 h时，放电容量随球磨时间的延长而增加，而球磨20 h后，放电容量呈下降的趋势。在球磨0~10 h期间，$Mg_{58}Al_{42}$的放电容量比$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$的要大，球磨10 h时，$Mg_{58}Al_{42}$的放电容量为127.0 mA·h/g，而$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$放电容量只为87.50 mA·h/g。在球磨10~20 h期间，则$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$放电容量超过了$Mg_{58}Al_{42}$的，球磨20 h后，$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$放电容量达到最大，为345.8 mA·h/g。而球磨后期，$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$放电容量超过了$Mg_{58}Al_{42}$。但球磨时间60h时，$Mg_{58}Al_{42}$合金的放电容量为116.7 mA·h/g，要高于$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$。事实上，当向$Mg_{58}Al_{42}$合金中添加Ni后，在机械合金化过程中由于Ni没有溶入其它相中，它均匀分散在合金表面形

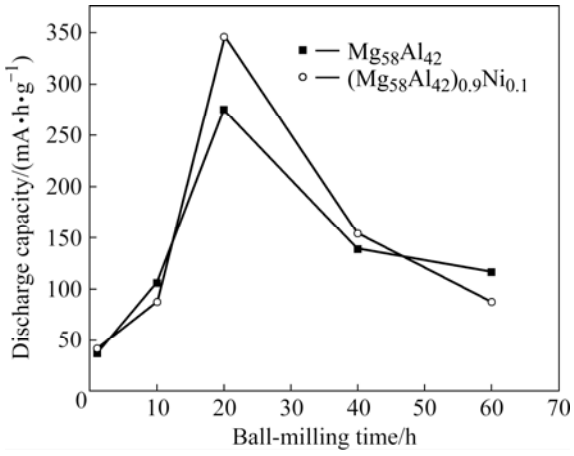

图 6　$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 与前面研究的 $Mg_{58}Al_{42}$ 储氢合金[11]放电容量的比较

Fig.6　Comparison of discharge capacities of $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ with $Mg_{58}Al_{42}$ hydrogen storage alloy examined previously

成具有催化活性的 Ni 原子，因而就会促使合金在充电过程中容易和氢原子结合生成氢化物，同时又可以使生成的氢化物在放电过程中迅速释放出来，以使合金充分放电，从而就可以达到最大放电容量[13]。但该结构在碱性电解液中极易腐蚀，随着时间的增加导致储氢活性物质的减少，从而降低了合金的放电容量。

图 7 所示为 $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 与前面研究的 $Mg_{58}Al_{42}$ 储氢合金[11]腐蚀电流密度的比较，图 8 所示为 $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 与前面研究的 $Mg_{58}Al_{42}$ 储氢合金[11]电荷传递电阻的比较。由图 7 和 8 可见，两种合金的腐蚀电流密度随球磨时间的延长呈现先减小后增大的趋势，球磨 0~10 h 时，腐蚀电流密度随着球磨时间的延长而减小，合金腐蚀速度减慢；当球磨 10 h 后，腐蚀电流密度随着球磨时间的延长而增加，合金腐蚀速度加快。事实上，球磨 1 h 时，$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 合金的腐蚀电流密度明显高于 $Mg_{58}Al_{42}$ 合金的，这主要是由于加入 Ni 后，Ni 分散在合金表面，由于 Ni 的晶粒尺寸较大，合金表面的钝化倾向减弱，合金的腐蚀速度较快，但随着球磨时间的增加，由于 Ni 的晶粒尺寸降低，合金表面的钝化倾向增强，$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 合金的腐蚀电流密度明显下降，当球磨 10 h 后，$(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 合金的腐蚀速度低于 $Mg_{58}Al_{42}$ 合金的。

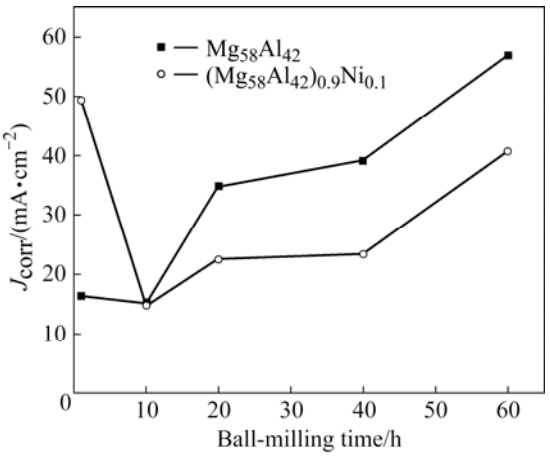

图 7 $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 与前面研究的 $Mg_{58}Al_{42}$ 储氢合金[11]腐蚀电流密度的比较

Fig.7 Comparison of corrosion rates of $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ with $Mg_{58}Al_{42}$ hydrogen storage alloy[11] examined previously

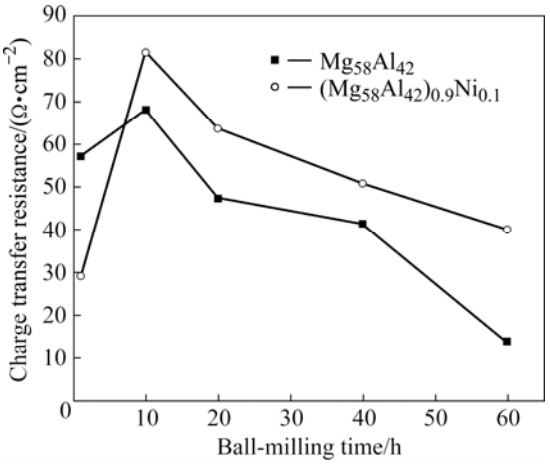

图 8 $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 与前面研究的 $Mg_{58}Al_{42}$ 储氢合金[11]电荷传递电阻的比较

Fig.8 Comparison of discharge transfer resistances of $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ with $Mg_{58}Al_{42}$ hydrogen storage alloy[11] examined previously

3 结 论

1) $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 合金在球磨后产生了 $Mg_{17}Al_{12}$ 新相，Ni 没有溶入其它相中，随着球磨时间的增加，衍射峰的相对强度下降，衍射峰变宽，晶粒尺寸降低。

2) $(Mg_{58}Al_{42})_{0.9}Ni_{0.1}$ 合金的放电容量随球磨时间的延长先增加而后又降低，其中球磨 20 h，放电容量最大，为 345.8 mA·h/g； 合金的腐蚀速度随球磨时间的延长先减慢而后加快，其中球磨 10 h，腐蚀电流密度最低，为 14.85 μA/cm^2，腐蚀速度最慢。合金的动电位极化曲线出现了钝化现象，钝化区间较宽；合金的交流阻抗谱由单容抗弧组成，没有出现扩散尾，腐蚀过程受电化学反应控制。

3) 向 $Mg_{58}Al_{42}$ 合金中添加元素 Ni 后，合金的放电容量增大，腐蚀速度减慢。

REFERENCES

[1] YUAN H T, LI Q D, SONG H N, WANG Y J, LIU J W. Electrochemical characteristics of Mg_2Ni-type alloys prepared by mechanical alloying[J]. J Alloy & Comps, 2003, 353: 322−326.

[2] WRONSKI Z, VARIN R A, CHIU C, CZUJKO T, CALKA A. Mechanochemical synthesis of nanostructured chemical hydrides in hydrogen alloying mills[J]. J Alloy & Comps, 2007, 434/435: 743−746.

[3] HIROMASA Y, TOSHIRO K J. Thermal stability and hydrogen absorption/desorption properties of $Mg_{17}Al_{12}$ produced by bulk mechanical alloying[J]. J Alloy & Comps, 2007, 433: 241−245.

[4] UMBRAJKA S M, SCHOENITZ M, JONES S R, DREIZIN E L. Effect of temperature on synthesis and properties of aluminum-magnesium mechanical alloys[J]. J Alloy Comps, 2007, 402: 70−77.

[5] 王仲民, 曾美琴, 杨永强, 李伯林, 朱　敏. 机械合金化对 Mg_2Ni 相形成的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 236−239.
WANG Zhong-min, ZENG Mei-qing, YANG Yong-qiang, LI Bo-lin, ZHU Min. Effect of mechanical alloying on formation of Mg_2Ni[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 236−239.

[6] DOUGLASS D L. The formation and dissociation of magnesium alloy hydrides and their use for fuel storage in the hydrogen car[J]. Metallurgical Transactions A, 1975, 6: 2179−2189.

[7] BOUARICHA S, DODELET J P, GUAY D, HUOT J, BOILY S, SCHULZET R. Hydriding behavior of Mg-Al and leached Mg-Al compounds prepared by high-energy ball-milling[J]. J Alloy Comps, 2000, 297: 282−293.

[8] LUPU B, BIRIS A, BUCUR R V, INDREA E, BOGDAN M. Hydrogen absorption in aluminum-magnesium-titanium alloys [C]// Proc Miami Int Symp on Metal-hydrogen Systems. Oxford: Porgamon Press, 1982: 437−443.

[9] MINTZ M H, MALKIELY S, GRAVRAETAL Z, HADARI Z. Effect of group IIIA metal additives on the kinetics of magnesium hydride formation[J]. J Inorg Nucl Chem, 1978, 40: 1947−1951.

[10] CRIVELLO J C, NOBUKI T, KATO S, M. ABE M, KUJI J. Hydrogen absorption properties of the γ-$Mg_{17}Al_{12}$ phase and its Al-richer domain[J]. J Alloy & Comps, 2007, 353: 322−326.

[11] 张　辉, 王　婷, 曹中秋, 张国英. $Mg_{58}Al_{42}$储氢合金的制备及其电化学性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(3): 536−540.
ZHANG Hui, WANG Ting, CAO Zhong-qiu, ZHANG Guo-ying. Studies on preparation and electrochemical properties of $Mg_{58}Al_{42}$ hydrogen storage alloy[J]. Rare Metals Materials and Engineering, 2009, 38(3): 536−540.

[12] 黄　丹, 郑定山, 肖荣军, 蒋卫卿, 郭　进. $La_{1+x}Mg_{2-x}Ni_9$(x=0, 0.5, 1.0, 1.5)合金的储氢性能及电化学性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(12): 1991−1994.
HUANG Dan, ZHENG Ding-shan, XIAO Rong-jun, JIANG Wei-qing, GUO Jin. Hydrogen storage capacities and electrochemical performances of $La_{1+x}Mg_{2-x}Ni_9$ (x=0, 0.5, 1.0, 1.5) alloys[J]. Rare Metals Materials and Engineering, 2006, 35(12): 1991−1994.

[13] 陈玉安, 唐体春, 傅　洁, 潘复生, 邓世平, 李家鸣, 赵光明. Cu的添加对Mg_2Ni 合金储氢性能的影响[J]. 功能材料, 2007, 38(6): 952-954.
CHEN Yu-an, TANG Ti-chun, FU Jie, PAN Fu-sheng, DENG Shi-ping, LI Jia-ming, ZHAO Guang-ming. The effect of Cu addition on hydrogenation properties of Mg_2Ni alloy[J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38(6): 952−954.

[14] YE H, LEI Y Q, CHEN L S. Electrochemical characteristics of amorphous $Mg_{0.9}M_{0.1}Ni$(M=Ni, Ti, Zr, Co and Si) ternary alloys prepared by mechanical alloying[J]. Alloys Comp, 2000, 311(2): 194−199.

[15] 王仲民, 周怀营, 顾正飞, 成　刚. Mgx/Mg_2Ni 复合储氢合金的机械合金化制备及电极性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(2): 316−319.
WANG Zhong-min, ZHOU Huai-ying, GU Zheng-fei, CHENG Gang. Mgx/Mg_2Ni composite synthesized by mechanical alloying and its electrochemical characteristics[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(2): 316−319.

(编辑　何学锋)