

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2021.05.016

## 球磨时间对 $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金结构和电化学性能的影响

韦世强<sup>1,2</sup> 蒋超超<sup>2</sup> 张亮玖<sup>2</sup> 周慧荣<sup>2</sup> 李宽<sup>2</sup>

(1. 中铝广西有色稀土开发有限公司, 南宁 530024;

2. 广西国盛稀土新材料有限公司, 广西 崇左 532200)

**摘 要:** 先采用真空熔炼技术制备了  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  合金, 然后将合金球磨得到了  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  合金粉末。采用扫描电子显微镜、X射线衍射仪、能谱仪对材料进行了表征。结果表明, 经真空熔炼得到的合金为六方  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ , 其空间群为  $\text{P6}_3/\text{mmc}(194)$ 。六方  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  合金经球磨 2 h 以上, 得到无规则形貌的非晶态合金粉末, 其粒子尺寸随球磨时间的延长而减小。合金经 10 h 球磨后, 得到尺寸分布较为均匀的椭球状合金粉末, 其粒子尺寸在  $10\sim 32\ \mu\text{m}$ 。当将非晶态合金粉末用作储氢材料, 经 10 h 球磨后得到的合金粉末比其他球磨时间的样品具有较高的倍率性能和放电比容量。例如, 当电流密度从  $80\ \text{mA/g}$  升高到  $1\ 500\ \text{mA/g}$  时, 10 h 球磨合金粉末的放电性能从 100% 仅下降至 76.00%。此外, 该合金粉末具有较高初始放电比容量 ( $1\ 050\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$ ) 和长时循环稳定性, 510 次循环后仍能保持高达 63% 容量保持率。球磨 10 h 所得合金粉末的电化学性能显著高于其它球磨时间得到的合金粉末, 归因于 10 h 球磨时间的合金粉末的粒度均匀, 可为氢的电化学反应提供更多的活化位点。

**关键词:** 镧钪合金; 稀土储氢; 微观结构; 电化学性能

**中图分类号:** TG146.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1005-7854(2021)05-0097-06

## Effects of ball milling time on structure and electrochemical properties of $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ alloy

WEI Shi-qiang<sup>1,2</sup> JIANG Chao-chao<sup>2</sup> ZHANG Liang-jiu<sup>2</sup> ZHOU Hui-rong<sup>2</sup> LI Kuan<sup>2</sup>

(1. Chinalco Guangxi Nonferrous Rare Earth Development Co. Ltd., Nanning 530024, China;

2. Guangxi Guosheng Rare Earth New Materials Co. Ltd., Chongzuo 532200, Guangxi, China)

**Abstract:**  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  alloy was prepared by vacuum melting technology, and then  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  alloy powder was obtained by ball milling. The materials were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and energy dispersive spectrometer (EDS). The results show that the alloy obtained by vacuum melting is hexagonal  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  with space group  $\text{P6}_3/\text{mmc}(194)$ . After being ball milled for  $\geq 2\ \text{h}$ , hexagonal  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  alloy was changed into amorphous alloy powder with irregular morphology, and its particle size decreases with the increase in milling time. After ball milling for 10 h, the amorphous alloy powder with ellipsoid morphology and uniform particle size distribution is obtained, and the particle size ranges from  $10.2$  to  $31.8\ \mu\text{m}$ . When amorphous alloy powder was used as hydrogen storage material, the alloy powder obtained after ball milling for 10 h behaved high rate performance and discharge specific capacity than those for other milling time. For example, when the current density increases from  $80\ \text{mA/g}$  to  $1\ 500\ \text{mA/g}$ , the discharge performance of the alloy powder decreased from 100% to 78.09%. In addition, the alloy powder has a high initial discharge specific capacity ( $1\ 050\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$ ). After 510 cycles, it can still maintain a capacity retention

收稿日期: 2020-10-31

基金项目: 广西科技重大专项 (桂科 AA19254005, 桂科 AA18242022)

第一作者: 韦世强, 高级工程师, 主要从事稀有稀土提取与材料制备等研究。E-mail: 1158740842@126.com

rate of up to 63%. The electrochemical properties of the alloy powder obtained for 10 h ball milling time are significantly higher than those obtained for other ball milling time, attributed to the uniform particle size of the alloy powder for 10 h milling time, which can provide more activation sites for the electrochemical reaction of hydrogen.

**Key words:** lanthanum-yttrium alloy; rare earth hydrogen storage; microstructure; electrochemical performance

可充式的储氢蓄电池具有环境友好、放电容量大等优点,已受到研究者的极大关注。为了满足未来发展对高性能储氢蓄电池的需要,需要开发高容量、长时循环稳定的可充式储氢蓄电池。目前,用作储氢电池材料的合金为 $AB_5$ 型镍氢产品,其理论比容量为 $348\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,目前市场上供应的商用 $AB_5$ 型产品的比容量为 $310\sim 330\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,已十分接近其理论值。因此,进一步提升其比容量的空间已十分有限。 $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金是一种具有更高比容量和较强电化学性能的储氢材料,其理论比容量高达 $1\,300\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ <sup>[1]</sup>,是一种更具应用潜力的储氢蓄电池新型材料,已成为当前的研究热点<sup>[2,3]</sup>。本文采用真空熔炼技术先制备 $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金,然后经球磨处理得到合金粉末,考察球磨时间对该合金晶相、形貌和电化学性能的影响,优化具有最高电化学性能合金的合成条件。

## 1 实验

### 1.1 $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金的制备

制备 $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 系镧钪合金的方法主要包括真空熔炼法、机械合金化法、快淬法和烧结法等。我国普遍采用真空熔炉法制备 $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金<sup>[4]</sup>。本文也采用真空熔炼法制备 $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金。制备过程为:

1)原料准备。按照 $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金的组份,对应准备金属La(La纯度 $\geq 99.5\%$ )、金属Y(Y纯度 $\geq 99.5\%$ )、金属Mg(Mg纯度 $\geq 99.5\%$ )、金属Ni(Ni纯度 $\geq 99.5\%$ )共四种金属原料,备用。

2)称量。将金属La、Y、Mg、Ni按照合金 $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 中的原子比,分别称取金属La 22.22 g、金属Y 3.56 g、金属Mg 38.89 g、金属Ni 5.87 g,备用。

3)熔炼。将称量好的四种金属放入坩埚并置于真空中频感熔炼炉进行熔炼。先将炉内真空度调节为 $10^{-1}\text{ Pa}$ ,然后通入惰性气体氩气(Ar),使熔炼

中的合金始终处于惰性气体氩气保护下,以免金属和合金被氧化,也可防止杂质进入合金。设定熔炼条件:高温区温度 $1\,500\sim 1\,550\text{ }^\circ\text{C}$ 、熔炼时间 $10\sim 15\text{ min}$ <sup>[5]</sup>。

4)球磨。先将上述熔炼得到的合金锭通过蒸馏水快速冷却,然后将合金锭放入球磨罐,置于QM-3SP2型球磨机上进行球磨。球磨过程控制的条件为:先将球磨罐中的真空度抽至 $10^{-1}\text{ Pa}$ ,然后通入惰性气体氩气进行保护,球磨转速为 $350\text{ r/min}$ 。采用交替运行方式且正、反转时间间隔 $10\text{ min}$ <sup>[6]</sup>。

### 1.2 电极的制备

利用模拟电池法测试电极特性,工作电极制作过程为:将合金与羰基Ni粉分别称取 $0.2\text{ g}$ 和 $0.8\text{ g}$ ,以 $2\text{ MPa}$ 冷压成直径为 $15\text{ mm}$ 的圆片电极,再用长度为 $6\text{ cm}$ 、宽度为 $2.5\text{ cm}$ 的泡沫镍片夹压在中间段,主要是避免在研究测试过程中电极片的滑动,接着沿泡沫镍片的边缘进行点焊,并点焊极耳。利用三电极体系进行电化学性能的测试,以合金电极作为工作电极,Hg|HgO作为参比电极,高容量氢氧化镍电极 $\text{Ni}(\text{OH})_2|\text{NiOOH}$ 作为辅助电极,电解液为浓度 $7\text{ mol/L}$ 的KOH溶液。先把合金电极在电解液中浸泡 $24\text{ h}$ 后,再进行电化学性能测试,测试时电极置于 $30\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中。

### 1.3 合金表征及电化学性能测试

采用扫描电子显微镜(SEM)表征合金粉末的微观形貌,通过能量色散X射线光谱仪(EDS)表征合金粉末粒子的表面元素及其原子百分含量,用X射线衍射(XRD)仪表征所得合金及其球磨样品的晶相及组成。采用美国阿美泰克-PARSTAT 2273电化学工作站测试电池的电容容量、充放电容量、极限电流密度。采用LAND CT2001A程控电池测试系统测试电池的放电比容量、循环稳定性、高倍率放电性能。电池的放电比容量和循环稳定性的测试在恒电流密度下进行。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 SEM-EDS 分析

图 1 显示了不同球磨时间所得合金粒子的扫描电镜图像。从图 1a 可以看出,合金经过 6 h 球磨后得到粒子尺寸分布很宽的无规则形貌的粒子,粒子尺寸在  $8\sim 75\ \mu\text{m}$ ,表明球磨 6 h 未能使合金块分裂成粒子尺寸较小、粒子尺寸分布较窄的合金粉末。当球磨时间为 10 h 时(图 1b),得到粒子尺寸分布较为均匀的椭球状合金粉末,其粒子尺寸为  $10\sim 32\ \mu\text{m}$ ,这些椭球状粉末是由许多

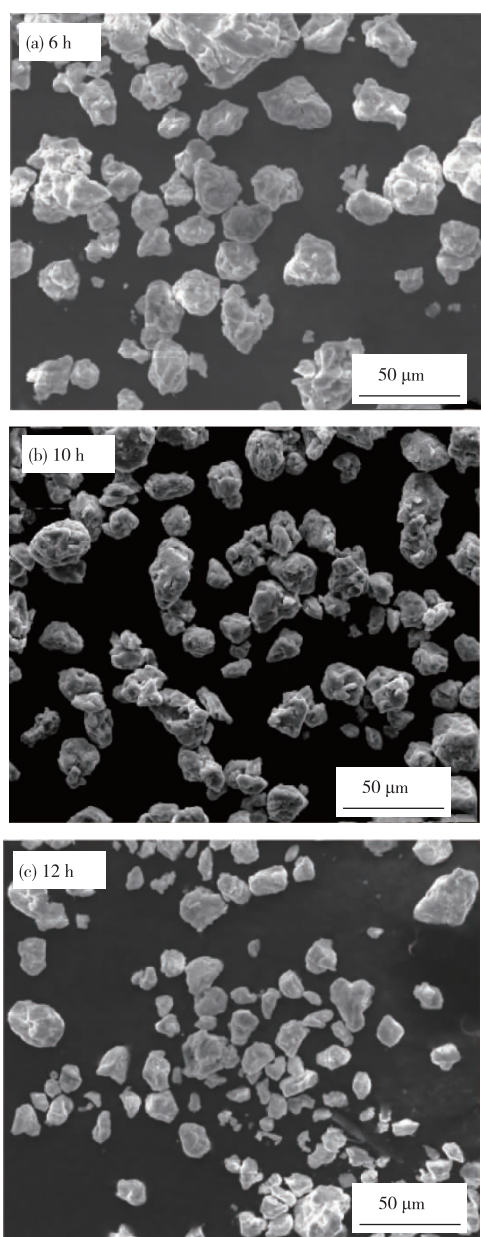


图 1 不同球磨时间所得合金粒子的扫描电镜图像  
Fig. 1 SEM images of alloy particles obtained at different milling times

粒子尺寸较小的粒子通过软团聚组成的,将有利于提高合金粉末的可逆吸附氢的性能<sup>[7]</sup>。当球磨时间为 12 h 时(图 1c),虽然得到合金粉末的粒子尺寸较小、但粒子的尺寸分布较宽。

表 1 为  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  合金样品的 EDS 分析结果。结果显示,合金中 La、Y、Mg、Ni 的原子百分数分别为: La 8.34%、Y 2.02%、Mg 85.28%、Ni 4.36%,接近设计合成  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  中的理论值: La 8.42%、Y 2.11%、Mg 84.21%、Ni 5.26%。

表 1 EDS 元素分析结果

| Table 1 EDS element analysis results /% |      |      |       |      |
|-----------------------------------------|------|------|-------|------|
| 元素                                      | La   | Y    | Mg    | Ni   |
| 原子百分含量                                  | 8.34 | 2.02 | 85.28 | 4.36 |

### 2.2 $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金粉末的电化学性能

#### 2.2.1 高倍率放电性能

高倍率放电性能(HRD)指的是大电流密度下的放电能力,通过 HRD 可判断出合金在实际应用中的储电容量。球磨时间影响合金粉末的粒子尺寸和晶型,从而直接影响合金粉末的高倍率放电性能<sup>[8,9]</sup>。图 2 显示了在不同球磨时间( $t=2, 6, 10, 12, 16\ \text{h}$ )下制备的  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  合金粉末的高倍率放电性能与电流密度的关系曲线。表 2 列出了不同球磨时间所得合金粉末在不同电流密度下的放电性能。结果显示,所有合金粉末的放电性能均随电流密度的升高而降低。此外,当电流密度高于  $80\ \text{mA/g}$  时,合金粉末的放电性能先随球磨时间的延长而增大,然后随球磨时间的延长而减小。当电流密度高达  $1\ 500\ \text{mA/g}$  时,经 10 h 球磨后所得合金粉末仍能保持 76.00% 的放电性能,远高于其它球磨时间所得合金粉末的放电性能。

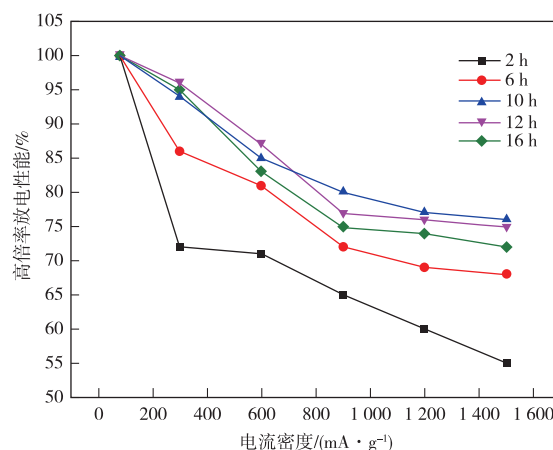


图 2 球磨时间对合金高倍率放电性能的影响

Fig. 2 Effects of ball milling time on high rate discharge properties of alloy

表2 不同球磨时间所得合金高倍率放电性能值

Table 2 Quantitative values of high rate discharge properties of alloys with different milling time

| 序号 | 球磨时间/h | 高倍率放电能力<br>(HRD <sub>80</sub> )/% | 高倍率放电能力<br>(HRD <sub>600</sub> )/% | 高倍率放电能力<br>(HRD <sub>1200</sub> )/% | 高倍率放电能力<br>(HRD <sub>1500</sub> )/% |
|----|--------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1  | 2      | 100.0                             | 71.0                               | 60.0                                | 55.0                                |
| 2  | 6      | 100.0                             | 81.0                               | 69.0                                | 68.0                                |
| 3  | 10     | 100.0                             | 85.0                               | 77.0                                | 76.0                                |
| 4  | 12     | 100.0                             | 87.0                               | 76.0                                | 75.0                                |
| 5  | 16     | 100.0                             | 83.0                               | 74.0                                | 72.0                                |

### 2.2.2 放电比容量

评价合金材料储氢实用性的关键性指标是材料的首次放电容量及其长时循环稳定性。合金材料的初始放电比容量越高、长时循环后的容量保持率越高则合金的性能越高<sup>[10]</sup>。为此,考察了不同球磨时间( $t=2, 6, 10, 12, 16$  h)所得  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  合金粉末的放电比容量随循环时间的变化,结果如图3所示。从图3可以看出,总体上,合金粉末的初始放电容量取决于球磨时间,球磨时间越长,合金粉末的初始放电容量越高<sup>[11]</sup>。与其它球磨时间相比,球磨时间2 h和6 h所得合金粉末的初始放电容量均很低。此外,球磨时间为10 h所得合金粉末的初始次放电比容量为  $1\ 050\ \text{mA} \cdot \text{h/g}$ ,循环次数达到40次后,其放电比容量仍能保持  $550\ \text{mA} \cdot \text{h/g}$ ,远高于其它球磨时间的合金粉末的放电比容量。

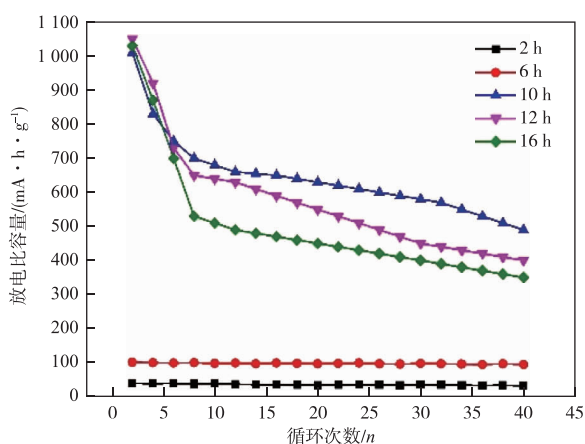


图3 不同球磨时间所得  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  的放电比容量与循环次数的关系

Fig. 3 Relationships between discharge specific capacity and cycle number of  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  obtained at different ball milling time

### 2.2.3 活化及循环稳定性

合金电极的循环稳定性通过合金电化学循环寿命曲线来评估,初次放电合金的电极即可活化,达到最大放电容量保持率<sup>[12]</sup>。合金电极的活化及循

环稳定性实验是在恒电流密度为  $600\ \text{mA/g}$  下进行的。考察了不同球磨时间( $t=2, 6, 10, 12, 16$  h)对合金电极循环稳定性的影响,结果如图4所示。从图4可以看出,合金具有很好的活化性能,初次放电时其首次电容量保持率高达100%。随着充放电循环次数的增加,合金的放电容量保持率随循环次数的增加而减小。此外,合金粉末的放电容量保持率先随球磨时间的增加而增大,然后随球磨时间的增加而减小。与其它球磨时间所得的合金粉末相比,10 h球磨时间所得的合金粉末具有较高的循环稳定及容量保持率,即具有较长的电化学循环寿命。在510次循环后,球磨2、6、10、12、16 h所得合金的容量保持率分别为8%、23%、63%、57%、53%。

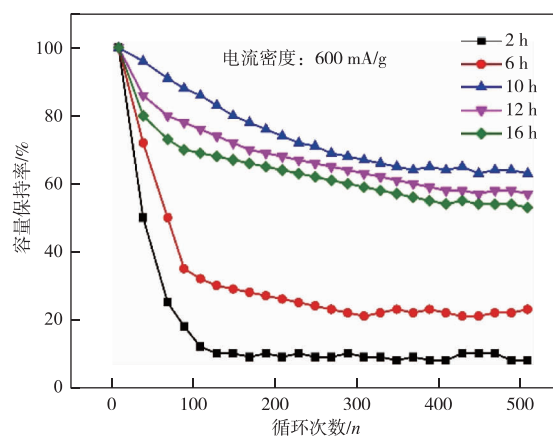


图4 球磨时间对  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  合金容量保持率的影响  
Fig. 4 Effects of ball milling time on capacity retention of alloy

### 2.3 XRD 表征

为了探明合金粉末的晶相与电化学能的关联,对球磨前及经不同球磨时间所得合金粉末进行了XRD分析,如图5所示。从图5a可以看出,通过真空熔炼技术制备的  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  合金(即球磨前样品)的XRD图形的衍射峰尖锐,基线平滑,表明合金具有很高的结晶度。图5a中  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  合金的衍射峰除了位于  $2\theta$  为  $58^\circ \sim 72^\circ$  的几个弱的衍

射峰外, 其它衍射峰与 JCPDS 卡号为 17-0399、空间群为  $\text{P63}/\text{mmc}(194)$  的六方  $\text{Mg}_{17}\text{La}_2$  的衍射峰一致, 表明  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  合金的晶体结构为六方晶相。从图 5b 可以看出, 合金经 2 h 球磨后, 所得合金粉末的 XRD 图形中除了出现一个弱的、位于  $2\theta$  约为  $35^\circ$  的衍射峰外, 其它衍射峰均消失, 表明合金经 2 h 球磨后已从结晶态转变成了非结晶态。进一步延长球磨时间, 所得合金粉末仍维持非结晶态。基于所有球磨后的合金粉末均呈非结晶态特征, 可以推断影响合金电化学性能的主要因素是其粉末的形态、粒子尺寸及粒子尺寸分布。实验证实了 10 h 球磨时间所得合金粉末的形态、粒子尺寸及粒子尺寸分布最有利于合金材料获得较高的电化学性能。

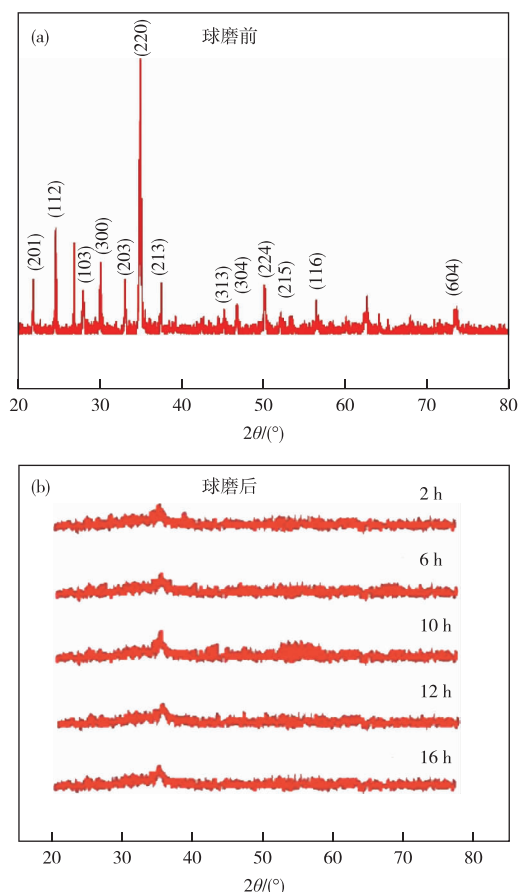


图 5 不同球磨时间所得合金的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of alloys obtained at different ball milling times

### 3 结论

1) 以高纯金属 La、金属 Y、金属 Mg 和金属 Ni 为原料, 采用真空熔炼技术可制备出具有六

方结构的  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  合金。对所得六方结构的  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  合金进行球磨处理, 六方结构的  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  合金转变成非结晶态的  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  合金粉末。

2)  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  合金粉末的形貌和粒子尺寸取决于球磨时间。粒子尺寸随球磨时间的增加而减小, 球磨 10 h 后得到的合金粉末呈较为均匀的椭球状, 其粒子尺寸为  $10\sim 32\ \mu\text{m}$ , 这些椭球状的合金粉末由许多粒子尺寸较小的粒子通过软团聚组成。当将不同球磨时间的合金粉末用作储氢材料, 球磨 10 h 得到的合金粉末表现出较好的电化学性能, 具有较高的高倍率放电性能、循环稳定性。在  $600\ \text{mA/g}$  恒电流密度下循环时, 循环 510 次后其放电比容量仍能保持首次放电容量的 63%, 远高于其它球磨时间得到的合金的放电比容量。XRD 研究揭示了不同球磨时间得到的合金粉末均为非结晶态, 表明 10 h 球磨时间所得合金粉末的形态、粒子尺寸及粒子尺寸分布最有利于获得较高的电化学性能。

3) 研究结果可为  $\text{La}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$  合金的储氢应用提供理论依据, 也可为其其它高性能稀土储氢材料的设计合成提供一种新的策略。

### 参考文献

- [1] 王景儒. 制氢方法及储氢材料研制进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004, 2(2): 13-18.  
WANG J R. Methods of the hydrogen preparation and development progress of hydrogen storage materials [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2004, 2(2): 13-18.
- [2] 彭能, 苏玉长, 肖方明. La-Mg-Ni 系储氢合金储氢性能研究 [J]. 材料研究与应用, 2011 (2): 121-124.  
PENG N, SU Y C, XIAO F M. Research on hydrogen storage performance of La-Mg-Ni system hydrogen storage alloy [J]. Materials Research and Application, 2011(2): 121-124.
- [3] 王利伟. La-Mg-Ni 系储氢合金结构与电化学性能研究 [D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2009.  
WANG L W. Study on structure and electrochemical properties of La-Mg-Ni hydrogen storage alloys [D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2009.
- [4] 王建军, 侯岩, 刘杰. 储氢合金制备工艺研究 [J]. 电源技术, 2002, 26(5): 344-345, 382.  
WANG J J, HOU Y, LIU J. Study on preparation

- technology of hydrogen storage alloy[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2002, 26(5): 344-345, 382.
- [5] 房文斌, 张文丛, 于振兴, 等. 镁基储氢材料的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 853-860.
- FANG W B, ZHANG W C, YU Z X, et al. Research progress of magnesium based hydrogen storage materials [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 853-860.
- [6] 李克杰, 李全安, 李守英, 等.  $AB_5$  型储氢合金制备工艺综述 [J]. 铸造技术, 2005, 26(11): 1045-1048.
- LI K J, LI Q A, LI S Y, et al. Review on preparation process of  $AB_5$  hydrogen storage alloy [J]. Casting Technology, 2005, 26(11): 1045-1048.
- [7] 罗永春, 章应, 阎汝煦, 等.  $La_{2-x}MgNi_{9-5x}$  储氢合金的晶体结构与电化学性能研究[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(1): 11-15.
- LUO Y C, ZHANG Y, YAN R X, et al. Study on crystal structure and electrochemical properties of  $La_{2-x}MgNi_{9-5x}$  hydrogen storage alloys [J]. Chinese Journal of Rare Earth Sciences, 2005, 23(1): 11-15.
- [8] 苏鹤祥. Mg-Ni 储氢合金制备、显微组织及其电化学性能的研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2012.
- SU H X. Preparation, microstructure and electrochemical properties of Mg-Ni hydrogen storage alloys[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2012.
- [9] 查全性. 电极过程动力学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002: 1-80.
- ZHA Q X. Electrode process dynamics [M]. Beijing: Science Press, 2002: 1-80.
- [10] 黄显吞. Re-Mg-Ni 系合金储氢及电化学性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2011.
- HUANG X T. Hydrogen storage and electrochemical properties of RE-Mg-Ni alloys [D]. Nanning: Guangxi University, 2011.
- [11] 肖方明. RE-Mg-Ni 系稀土镁基储氢合金的制备工艺探索及其结构与性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- XIAO F M. Preparation and properties of Re-Mg-Ni rare earth Mg-based hydrogen storage alloys [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [12] 章应. La-Mg-Ni 系  $AB_n$  ( $n=2, 3$ ) 型储氢合金和氢化物晶体结构及 MH 电极性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2005.
- ZANG Y. Crystal structure of La-Mg-Ni  $AB_n$  ( $n=2, 3$ ) type hydrogen storage alloy and hydride and properties of MH electrode [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2005.