

镁基储氢材料的研究^{*}

A Review on Mg-based Hydrogen Storage Materials

张松利 周怀营
Zhang Songli Zhou Huaiying

(桂林电子工业学院信息材料科学与工程系 桂林市金鸡路1号 541004)
(Department of Information Material Science and Engineering, Guilin
Institute of Electronic Technology, 1 Jinjilu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 总结近几年来镁基储氢材料的研究发展概况, 重点综述元素取代、复合处理、表面改性及机械合金化等方法对镁基储氢材料性能的影响, 探讨镁基储氢材料研究中存在的问题以及今后研究的重点。

关键词 镁基储氢材料 表面改性 复合处理 机械合金化

中图分类号 TG139.7

Abstract The investigation and developments of Mg-based hydrogen storage are summarized in the recent years. An emphasis is made on the effect of the elements substitution surface rectification compounding disposing and mechanical alloying on the Mg-based hydrogen materials. In addition, some problems in the studies and the emphasis in the future are discussed.

Key words Mg-based hydrogen storage materials, surface rectification, compounding disposing, mechanical alloying

镁是地壳中含量丰富的元素之一, 居第8位, 约占地壳质量的2.35%。镁的储氢量大, 其理论储氢容量可以达到7.6%, 被认为是最有前景的储氢合金。因此, 很多研究工作者都将研究重点放在对镁基储氢材料的研究上。但是镁吸、放氢动力学性能差, 吸放氢的速度很慢, 而且放氢温度比较高, 达到350℃以上, 使其实际应用范围受到限制。这也是镁基储氢材料研究的关键点。

1 镁基储氢材料研究概况

镁可与氢气直接反应, 在300~400℃和较高的氢压下, 反应生成MgH₂,



MgH₂在287℃时的分解压为101.3 kPa, 其理论含氢量(质量分数)可达7.65%, 性能比较稳定。由于纯镁吸氢和放氢速率都很慢, 放氢温度高, 因此人们通过合金化或制成复合材料的办法来改善镁的吸放氢性能。这样镁基储氢材料可以分为镁基合金体系和镁基复合材料体系两大类。

对于镁基储氢材料的研究, 最早由美国布鲁克

海文国立研究所的Reilly和Wiswall^[1]首先以镁和镍混合熔炼而成合金Mg₂Ni, Mg₂Ni合金在2MPa、300℃下能与氢反应生成Mg₂NiH₄, 吸氢量为3.6% (质量分数)。

从储氢材料的研究开始至今, 已被研究过的镁基储氢材料种类据不完全统计已近1000多种, 由于合金元素组成不同, 以及制备的方法不同, 使得各种镁基储氢材料的吸放氢性能和储氢最大容量差别较大, 表1列出一些主要的镁基储氢材料的储氢性能。

表1 镁基储氢材料的储氢性能

Table 1 Hydrogen storage properties of Mg-based hydrogen storage materials

镁基储氢材料 Mg-based Hydrogen Storage Materials	储氢容量 The hydrogen storage capacity (mass%)	温度 temperature (°C)	氢化物生成焓 Creating enthalpy of hydrid (kJ·mol ⁻¹)	参考文献 References
Mg _{1.7} La ₂	3.4	400	—	[2]
Mg ₁₂ La	4.5	—	—	[3]
Mg-5Mn	6.0	—	—	[4]
Mg _{0.59} Al _{0.34} La _{0.05}	3.1	310	—	[5]
Mg ₂ Ni _{0.75} Cr _{0.25}	3.0	248	-59.9	[6]
Mg ₂ Pd	0.9	160	-68	[7]
Mg ₂ Co	4.5	418	-108	[8]
MgNiCuM _L [*]	4.9	357	-68	[9]
Mg ₁₂ Ce _{1.3}	3.8	341	-65	[10]

* M_L: 富La混合稀土。

* M_L: Mixed rare-earth of rich Lanthanum.

2004-04-15 收稿, 2004-06-16 修回。

* 国家自然科学基金(No. 50171024)和广西区自然科学基金(No. 0135053)资助项目。

目前,许多科学研究工作者通过机械合金化、表面改性、元素复合、组元替换等技术对 Mg_2Ni 合金体系而展开的研究工作仍在继续。

2 机械合金化制备的镁基储氢合金及其性能

机械合金化 (MA) 方法是 20 世纪 70 年代发展起来的一种用途广泛的材料制备技术,通过 MA 制备镁基储氢材料,可以很容易使样品获得纳米晶、非晶等结构,大大改善了合金的储氢性能。王仲民等^[11]利用高能机械球磨法,对 $Mg-Ni$ 系储氢合金进行储氢性能研究。实验结果表明,不同的球磨条件对合金的储氢性能有很大的影响 (见图 1)。

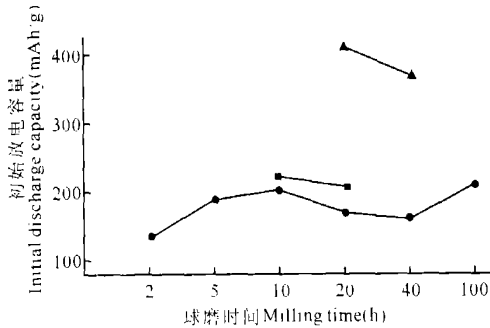


图 1 在不同球磨条件下的 Mg_2Ni 合金的首次放电容量随球磨时间的变化

Fig 1 The variation of the initial discharge capacity with the ball-milling time in different ball-milling conditions

●— Mg_2Ni (200rpm, 10:1); ■— Mg_2Ni (250rpm, 20:1); ▲— Mg_2Ni (400rpm, 25:1)

对于在不同球磨条件下 Mg_2Ni 合金放电容量的变化,被认为是与球磨造成的 Mg_2Ni 合金微结构的变化是密切相关的。采用不同的球磨工艺对 Mg_2Ni 单相合金进行球磨处理,球磨所导致的结构和相的变化是不同的,并且,不同的球磨工艺所引入的球磨能量是不同的,那么不同球磨条件下的微结构变化是与引入的球磨能量密切相关,高的球磨能量导致有利于吸放氢的微结构迅速形成,故其放电容量明显提高。

Mandal 等^[12]通过机械合金化对 $Mg-40wt\%FeTi$ (Mn) 复合合金的研究证明:该合金在室温可容易地吸氢,储氢量达 3.6wt%, $Mg-50wt\%ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 、 $Mg-30wt\%LaNi_5$ 、 $Mg-xwt\%LaNi_5$ ($x=2050$) 等复合储氢合金吸放氢性能也有不同程度的提高^[13]。利用机械合金化方法将纳米结构引入复合储氢合金,对性能的改善更加显著。朱文辉等^[14]将 Mg 粉和熔炼 $MmNi_{5-x}(CoAlMn)_x$ 合金进行机械球磨,该合金室温时最大吸氢量约是熔炼 $MmNi_{5-x}(CoAlMn)_x$ 合金的 1.5,且无需活化,而熔炼 $MmNi_{5-x}(CoAlMn)_x$ 合金需经过数次活化处理才能吸

氢。Ikeda K 等^[15]研究发现,通过机械合金化法合成无定性 (α) $Mg(Ni_{1-x}T_x)$ ($T=Co, Cu; x=0 \sim 0.5$),其中 Co 的替代引起了结晶温度升高,而 Cu 的替代则导致其降低,热力学分析表明该无定形体的生成焓无明显的变化,但其 $P-C-T$ 表明这种替代的氢位能不稳定,更有利于吸放氢。

袁华堂等^[16]采用机械合金化法成功制备 $Mg_{1-x}Ti_xNi$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 系列三元合金。XRD 结构分析表明,不同成分的合金在相同的球磨时间下非晶化程度有所区别,并且合金的非晶化程度随着球磨时间的增加而趋于完全。少量 Ti 的加入使得该系列合金的电化学性能及循环稳定性都有所提高。在球磨 120h 的该系列合金中, $Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni$ 合金的最大初始放电容量达到 $356.85 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ($100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, -0.5 vs. Hg/HgO),而 $Mg_{0.7}Ti_{0.3}Ni$ 合金的循环稳定性最好。 Ti 的加入亦提高了合金的抗腐蚀性能,使其腐蚀电位正移。他们还采用球磨+固相扩散法成功地合成了 $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}V_xNi$ 系列合金,并分析了其中的原因,该合金的放电容量大大提高。

3 镁基储氢材料的表面改性

表面改性方法能大大改善储氢合金在充放电过程中的粉化和氧化问题,提高储氢合金的综合电化学性能。张耀等^[17]以球磨方法对二元非晶合金 $Mg_{50}Ni_{50}$ 和三元非晶合金 $Mg_{50-x}TiNi_{50}$ ($x=5, 10, 15$) 进行表面包覆处理,结果表明 Y, Al, Ni 等包覆元素皆可在一定程度上延缓非晶合金 $Mg_{50}Ni_{50}$ 较快的循环容量衰退,而且 Ni 对 $Mg_{50-x}TiNi_{50}$ ($x=5, 10, 15$) 合金的包覆可有效地提高其循环稳定性。Suda 等^[18]应用氟处理技术去改善 Mg 基合金的表面特性,结果表明,合金经表面处理后,提高了合金的氢化性能,使处理过的合金在比较温和的条件下表现出良好的吸氢性能;同时合金氟化处理后,在 40°C 下就可吸氢。Luo J L 等^[19]通过化学镀的方法对合金表面进行化学改性,结果表明合金的吸放氢动力学性能大大地改善。

4 镁基储氢材料的复合

复合就是将 2 种储氢合金体系合二为一,其目的是希望以一种体系做催化剂,来催化另一体系的吸氢反应。Yang Q M 等^[20]证实蓬松的 Mg_xNi_{1-x} 对于镁基储氢合金都有较好的催化作用,主要是加入的合金镶嵌在 Mg 或 Mg_2Ni 合金颗粒的表面,同时改变了颗粒表面的结构和相的类型,提供活性中心以及吸放氢和氢扩散的通道。这样形成的镁基合金的多

相结构相互作用极大提高了镁基储氢合金的性能。因此,复合材料比单相 Mg 或 Mg₂Ni 具有更高的活性和更高的吸氢效率。对于镁基储氢合金与 AB₅、AB、AB₂、A₂B 型金属和非金属的复合,另外有文献 [21] 报道。Liang 等^[22] 报道,球磨法制备的 Mg/30wt%LaNi₅ 和 MgH₂/30wt%LaNi₅ 纳米晶复合材料在 573K 时吸放氢量达 5wt%,而且放氢动力学性能明显改善。

单质或化合物在镁基材料颗粒表面的复合可以提高合金的吸放氢的性能。于振兴等^[23] 在镁-镍粉中添加过渡金属氯化物和过渡金属氧化物,获得具有良好充放氢动力学性能的镁基储氢材料。对于镁与非金属材料的复合,Imamura 等^[24] 采用不同添加剂:环己二烯 (DIENE)、环己烯 (ENE)、环己烷 (CH)、苯 (BN) 对镁基材料进行复合研究,发现在 453K 及 66.7kPaH₂ 压力下, Mg-G (石墨) 复合材料在各种添加剂中的吸氢量由高到低排列为: DIENE > ENE > BN > CH, 其中 (Mg-G) / DIENE 与 H₂ 反应 5h 后的氢化物分数 $\alpha = 0.7$; 而不含添加剂的 Mg-G 与 H₂ 反应 20h 后, α 只有 0.05。近年来,镁基复合储氢材料的研究取得了明显突破,特别是对于镁基吸放氢性能的改善大大提高。

5 镁基储氢材料的元素取代

很多研究工作者发现,在 Mg₂Ni 合金中添加第 3 种元素 M (Cu、Co、Fe、Cr、Zn、V 等) 可以改善 Mg₂Ni 的储氢性能。添加第 3 种元素之后的 Mg₂Ni 合金有以下几个特点^[24]: (1) 降低了反应的热效应, Mg₂NiH₄ 的摩尔生成热为 64.5 kJ/mol, 添加 Cu 元素之后,生成热有所降低,氢化物的生成热降低到 53.2 kJ/mol^[25]; (2) 提高了储氢材料的充放氢性能,放氢温度有所降低; (3) 添加 M 元素之后,吸氢的容量有所降低,这是由于添加第 3 种元素之后,镁所占的比例进一步缩小,导致储氢容量下降。

王仲民^[26] 等用两步法制备一系列添加稀土元素 Re (Re 为 La、Nd、Ce、Pr、Y) 的三元 Mg_{2-x}Re_xNi 合金。据硅内标法计算出的 Mg₂Ni 相的晶格参数的变化, Mg₂Ni 相的晶格可能沿 a 轴和 c 轴以近似相同的比例变形或膨胀,故计算出的 Δa 、 Δc 变化较大,而 $\Delta (c/a)$ 变化很小。二组元 Mg₂Ni 合金在长期的充放氢之后, Mg₂Ni 合金发生一定量的分解,产生单质镁^[27, 28]。而三元组 Mg_{1.95}Re_{0.05}Ni 合金除此外,还存在替换或固溶的稀土元素 Re 从 Mg₂Ni 晶格结构中离解或脱溶,且其离解或脱溶要早于 Mg₂Ni 相的分解反应而发生。发现了两类具有较好储氢特

性的金属间化合物类型。即 ReMgNi₄ 和 ReMg₂Ni₉ 金属间化合物。其储氢性能随着球磨条件的不同而有很大差异。如图 2 所示。

Mianwu Meng 等^[33] 报道了用稀土 La 来取代 MgNi 合金中的镁,实验结果表明,具有良好的循环稳定性和热力学稳定性。

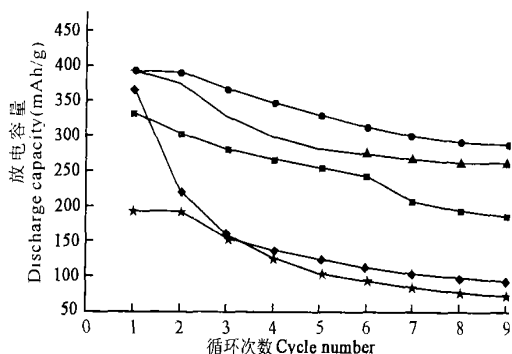


图 2 REMgNi₄ (Re = La, Ce, Pr, Nd) 合金和 Mg₂Ni 合金电极的放电容量随循环次数的变化

Fig. 2 The variation of the discharge capacity of REMgNi₄ (Re = La, Ce, Pr, Nd) and Mg₂Ni alloys with cycle number

—○—: Mg₂Ni; —◆—: MgPrNi₄; —■—: MgCeNi₄; —▲—: MgNdNi₄; —●—: MgLaNi₄.

ReMgNi₄ 金属间化合物具有与 SnMgCu₄ (AuBe₅) 相似的晶格结构,属 F43m (216) 空间群^[29, 30]。在一个晶胞中,有 4 个 A 原子,其占据晶格结构中的顶点和面心位置,有 4 个 Mg 原子、16 个 Ni 原子。Aono 等^[31] 报道 YMgNi₄ 的合成和氢化性能,该合金可逆氢储量为 1.05wt%,其氢化焐约为 -33.8 kJ/mol · H₂,与 LaNi₅-H 体系相似。目前国外关于 ReMgNi₄ 三元合金的制备和性能研究报道甚少。

RMg₂Ni₉ 金属间化合物的晶体结构是由 Ni、Mg 和 R (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd) 原子组成的四面体^[32],在其晶格结构中,原子间距接近以金属键结合的 (C₁₅) MgCu₂, (C₁₄) MgZn₂, (C₃₆) Mg-Ni₂, RNi₃ 和 RNi₅ 相的原子间距。K. Kadir 等^[32] 用相层列表示了 RMg₂Ni₉ 晶体中的局部原子堆垛结构。

Z. M. Wang 等人^[33, 34] 研究了用机械合金化法制备的 REMgNi₄ (RE = La, Ce, Pr, Nd) 三元储氢合金的电化学性能,结果表明 REMgNi₄ 具有高的初始放电容量和良好的稳定性,特别是 LaMgNi₄,首次放电容量达到 400mAh/g,是极有应用前景的储氢合金。

王仲民等^[33] 采用真空熔炼法制备中间合金 ReNi (Re = La, Ce, Pr, Nd, Y),然后以中间合金为原料,根据 ReMg₂Ni₉ 金属间化合物的原子计量比,将破碎的 ReNi 合金粉、镁粉、镍粉按比例混合,经过均匀混合、压制、封装、烧结处理等工序制得化合

物, 采用该法制备的 NdMg_2Ni_9 和 PrMg_2Ni_9 化合物的 X 衍射谱图清晰地表明了单相 NdMg_2Ni_9 和 PrMg_2Ni_9 的存在, 电性能测试结果表明了良好的储放氢性能。F. C. Gennari 等^[34] 通过元素取代的方法, 并通过机械合金化手段也证实了 $\text{Mg}-\text{Ni}-\text{Ge}$ 三元合金的良好吸放氢性能。

6 镁基储氢材料研究中出现的问题

一是氧化问题。镁极易氧化, 一旦氧化, 材料的热力学和动力学都将发生很大变化。在某种程度上, 氧化问题所导致的储氢性能差异, 不小于合成手段所导致的差异。

二是应用问题。由于 Mg 或 Mg_2Ni 与氢反应生成氢化物时晶体结构发生变化, MgH_2 生成热为 74.5kJ/mol , Mg_2NiH_4 为 64kJ/mol , 因此, 很难降低吸放氢温度, 无论什么方法或添加何种元素要改变镁基储氢材料氢化物结构是很困难的, 所以我们仅能改变其动力学性能, 而很难改变其热力学性能。镁基储氢材料放氢的热效应比较大, 放氢温度一般为 $300\sim 350^\circ\text{C}$, 给使用带来一定的困难。对镁基储氢材料而言, 如何减少吸放氢过程中的热效应, 降低放氢温度, 将是一个长期的具有挑战性的课题。

7 结束语

以上是我们总结出来的近几年内, 世界各国制备镁基储氢材料的主要技术和方法。同时, 新的技术和方法仍在层出不穷, 有的因为作者没有公开, 或者因为我们没有注意到, 而没有在这里涉及。

参考文献

- 1 Reilly J J, Wiswall R H. The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4 . *Inorg Chem*, 1968, 7: 22542256.
- 2 Darriet B, Pezat M, Hbika A, et al. Application of rich rare-earth alloys to hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy*, 1980, 5: 173-178.
- 3 Pal K. Synthesis, Characterization, and dehydrogenating behavior of the intermetallic compound LaMg_{12} . *Int J Hydrogen Energy*, 1997, 22: 799804.
- 4 Douglass D L. Hydrides for energy storage. In: Andresen A F and Maeland A J, Eds. Pergamon Press, 1978. 151183.
- 5 Nachman J F. On Metal-Hydrogen systems. In: Veziroglu T N, Ed. Pergamon Press, 1982. 577620.
- 6 Damaudery J P, Darriet B, Pezat M. Influence de la Substitution du Cuivre au Nickel dans Mg_2Ni sur le stockage de l'Hydrogene. *Int J of Hydrogen Energy*, 1983, 8: 705708.

- 7 Kume Y, Weiss A. On the interaction of hydrogen with the intermetallic phase Mg_6Pd . *J of Less-Common Metals* 1987, 136: 51-54.
- 8 Selvam P, Yvon K. Synthesis of Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 and Mg_2NiH_4 by high-pressure sintering of the elements. *Int J of Hydrogen Energy*, 1991, 9: 615617.
- 9 Au M, Wu J, Wang Q. The hydrogen storage properties and the Mechanism-base hydrogen storage alloys. *Int J of Hydrogen Energy*, 1995, 20: 141150.
- 10 Boulet J M, Gerard N. The mechanism and kinetics of hydride formation in $\text{Mg}-10\text{wt}\% \text{Ni}$ and CeMg_{12} . *J of Less-Common Metals*, 1983, 89: 151161.
- 11 王仲民, 朱敏, 彭成红, 等. Mg_2Ni 型合金与 AB_5 型稀土储氢合金纳米复合对电极性能的影响. *中国有色金属学报*, 2002, 12(2): 300304.
- 12 Mandal P, Srivasstava O N. Investigation on the synthesis characterization and hydrogenation behaviour of new Mg-based composite materials $\text{Mg}_{x\text{wt}\%} \text{MnNi}_{4.6} \text{Fe}_{0.4}$ Prepared through mechanical alloying. *J Alloy Comp* 1999, (205): 111.
- 13 Ling G, Huot J. Hydrogen storage properties of nanocrystalline $\text{Mg}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}$ made by mechanical alloying. *J Alloying and Compounds*, 1999, (282): 286290.
- 14 朱文辉, 朱敏, 罗堪昌, 等. 高能球磨在 $\text{MmNi}_{5-x}(\text{Co}, \text{Al}, \text{Mn})_x/\text{Mg}$ 体系中诱导的固态反应及纳米相复合储氢合金的形成. *金属学报*, 1999, 35(5): 541545.
- 15 Ikeda K, Orimo S, Zuttel A, et al. Cobalt and copper-substitution effects on thermal stabilities and hydriding properties of amorphous MgNi . *Journal of Alloys and Compounds* 1998, 280: 279-283.
- 16 袁华堂, 宋赫男, 李秋荻. $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ni}(0 \leq x \leq 0.4)$ 系列合金的合成及性能研究. *高等学校化学学报*, 2003, 24(4): 584587.
- 17 张耀. 球磨表面包覆对镁基储氢合金电化学性能的影响. *中国有色金属学报*, 2001, 11(4): 582586.
- 18 Suad S. Studies on the fluorination method for improving surface properties and characteristics of AB_5 -types of hydrides. *Journal of Alloys and Compounds* 2002, 330: 627631.
- 19 Luo J L, Cui N. Effects of oxide additions on electrochemical hydriding and dehydriding behavior of Mg_2Ni type hydrogen storage alloy electrode in 6 M KOH solution. *Alloys Compounds* 1998, 264: 299.
- 20 Yang Q M, Ciureanu M, Ryan D H, et al. Composite hydride electrode materials. *Journal of Alloys and Compounds* 1998, (7): 466273.
- 21 王芳香, 闫晓琪, 高学平, 等. 镁基复合储氢材料. *化学通报*, 2002, (2): 8589.
- 22 Liang G, Huot J, Boily S et al. *J. Alloys and Compounds* 2000, 297: 261265.
- 23 于振兴. CrCl_3 对球磨 Mg_2Ni 合金储氢性能的影响. *中国有色金属学报*, 2001, 11(6): 10311036.
- 24 Imamura H, Tabata S, Takesue Y. Hydriding-dehydriding behavior of magnesium composites obtained by mechanical grinding with graphite carbon. *Alloys and Compounds* 2000, 25: 837843.

(下转第 331 页 Continue on page 331)

theoretic analysis on the turbulent kinetic energy and interfacial mass transfer coefficient of turbulent water, the conclusions are as follows.

(I) The results of reaeration trials of water body show that dissolved oxygen level in water body is related not only to liquid-gas interface mass transfer ratio, but also to diffusion within water body.

(II) Surface reaeration process of turbulent water is dependent on surface turbulent kinetic energy (or turbulent state), advancing oxygen in air contact with water by eddy flow and promoting the air drawn/inhaled into water near interface. Oxygen diffusion and distribution in water is put forward by the concept of oxygen-penetration.

(III) Neutral salts have few effect on the reaeration of water. But reaeration ratio of water dropped obviously when glucose is added into water.

Reference

1 Atkinson J F, Blair S, Taylor S, et al. Surface aeration. Journal of

Environmental Engineering, 1995, 121(1): 113118.

- 2 Lewis W K, Whitman W C. Principles of gas absorption. Industrial and Engineering Chemistry, 1924. 16.
- 3 Ma Youguang, Bei Pong, Yu Guozong. Research progress in gas-liquid mass transfer theory. Chemical Engineering(China), 1996, 24(6): 711.
- 4 Ma Youguang, Song Baole, Yu Guozong. Interface property on gas-liquid mass transfer. Chemical Engineering(China), 1997, 25(4): 67, 20.
- 5 Shanghai College of Chemical Engineering, et al. Chemical Engineering. Beijing: Chemical Engineering Press 1980.
- 6 Li Ran, Li Jia, Zhao Wenqian, et al. Study on reaeration laws of turbulent water body. ACTA Scientian Circumstantiae, 2000, 20(6): 723726.

(责任编辑: 蒋汉明 邓大玉)

(上接第 326 页 Continue from page 326)

- 25 Dehouche Z, Djiaozandry R, Goyette J, et al. Evaluation Techniques of cycling effect on the remodynamic and crystal structure properties of Mg₂Ni alloys. Journal of Alloys and Compands 1999, (288): 269276.
- 26 周怀营, 王仲民, 顾正飞, 等. Preparation and structure of Mg_{2-x}Re_xNi (where Re= La, Ce, Pr, Nd, Y). 中国稀土学报, 2004, 22: 263267.
- 27 Dehouche Z, Djiaozandry R, Goyette J, et al. Evaluation techniques of cycling effect on the remodynamic and crystal structure properties of Mg₂Ni alloys. Journal of Alloys and Compands, 1999, (288): 269276.
- 28 Song M Y. Phase separation of Mg₂Ni by hydriding dehydriding cycling. Journal of Alloys and Compands 1999, (282): 297301.
- 29 Kadir K, Noreus D, Yamashita I. Structure detemination of AMg-Ni₄ (where A= Ca, La, Ce, Pr, Nd and Y) in the AuBe₅ type structure. Journal of Alloys and Compounds, 2002, (345): 140-143.
- 30 Werner P E, Eriksson L. World Directory of Powder Diffraction Programs. Release, 1993, 2, 12.
- 31 Aono K, Orimo S, Fujii H. Structural and hydriding properties of MgYNi₄: A new intermetallic compound with C₁₅b-type Laves phase structure. Journal of Alloys and Compounds

2000, (309): 14.

- 32 Kadir K, Sakai T, Uehara I. Synthesis and structure detemination of a new series of hydrogen storage alloys RMg₂Ni₉ (R= La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd) built from MgNi₂ Laves-type layers alternating with AB₅ layers. J Alloys and Comp, 1997, 257: 115121.
- 33 Wang Z M, Zhou H Y, Gu Z F, et al. Preparation Preparation of LaMgNi₄ alloy and its electrode properties. J Alloys and compounds, 2004, 377: 79.
- 34 Wang Z M, Zhou H Y, Cheng G, et al. Preparation and electrode properties of new ternary alloys: REMgNi₄ (RE = La, Ce, Pr, Nd). Alloys and Compounds 2004, 384: 279282.
- 35 王仲民. 添加稀土元素对 Mg₂Ni 储氢合金的结构和性能的影响. 稀有金属, 2004, 28(1): 108111.
- 36 Gennari F G, Urretavizcaya G, Andrade Gamboa J J, et al. New Mg-based alloy obtained by mechanical alloying in the Mg-Ni-Ge system. Journal of Alloys and Compounds, 2003, (354): 187192.
- 37 Meng Mianwu, Liu Xinyu, Jun Cheng, et al. Electrochemical characteristics of the Mg_{1-x}La_xNi (x= 0, 0.05, 0.10) alloy synthesized by mechanical alloying. Journal of Alloys and compounds, 2004, 372, 285289.

(责任编辑: 邓大玉)