

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## Mg<sub>0.9-x</sub>Ti<sub>0.1</sub>Pd<sub>x</sub>Ni(x=0.04~0.1)贮氢合金电极腐蚀行为研究

田琦峰<sup>1,2</sup> 张耀<sup>1</sup> 谭志诚<sup>1\*</sup> 孙立贤<sup>1</sup> 徐芬<sup>1</sup> 袁华堂<sup>3</sup><sup>1</sup>中国科学院大连化学物理研究所航天催化与新材料研究室, 辽宁大连 116023;<sup>2</sup>中国科学院研究生院, 北京 100049; <sup>3</sup>南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

**摘要** 研究了 Pd 部分替代 Mg 对 Mg<sub>0.9-x</sub>Ti<sub>0.1</sub>Pd<sub>x</sub>Ni(x=0.04~0.1)贮氢合金腐蚀性能的影响. 利用机械合金化方法制备了 Mg<sub>0.9-x</sub>Ti<sub>0.1</sub>Pd<sub>x</sub>Ni(x=0.04~0.1)贮氢合金. XRD 和 TEM 分析表明经 120 h 球磨后该合金完全非晶化. 循环充放电测试结果表明, Pd 的替代有效地延长了 Mg<sub>0.9-x</sub>Ti<sub>0.1</sub>Pd<sub>x</sub>Ni(x=0.04~0.1)合金的循环寿命. 采用开路电位测量, 阳极极化, 电化学阻抗和 X 射线光电子能谱研究了该合金的腐蚀行为. 结果表明, 随着 Pd 含量增加, 合金腐蚀电位正移, 初始腐蚀电流下降, 腐蚀电流增加的速度变缓. 采用本文提出的等效电路模型较好地拟合了合金的电化学阻抗谱. 分析表明, 随着 Pd 含量的增加, 合金表面钝化膜厚度和电阻逐渐增大. X 射线光电子能谱分析表明, Pd 的加入减弱了合金在充放电过程中的氧化程度. 当 Pd 含量达到 0.1 时, Mg<sub>0.9-x</sub>Ti<sub>0.1</sub>Pd<sub>x</sub>Ni(x=0.04~0.1)合金的耐腐蚀性能最好, 其放电容量保持率最高.

**关键词:** 贮氢合金, 元素替代, 腐蚀电位, 腐蚀电流, 钝化膜

**中图分类号:** O646, TG139

## The Corrosion Behaviors of Mg<sub>0.9-x</sub>Ti<sub>0.1</sub>Pd<sub>x</sub>Ni(x=0.04~0.1) Hydrogen Storage Alloy Electrodes

TIAN, Qi-Feng<sup>1,2</sup> ZHANG, Yao<sup>1</sup> TAN, Zhi-Cheng<sup>1\*</sup> SUN, Li-Xian<sup>1</sup> XU, Fen<sup>1</sup> YUAN, Hua-Tang<sup>3</sup><sup>1</sup>Laboratory of Aerospace Catalysis and New Materials, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences,Dalian 116023, P. R. China; <sup>2</sup>Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China;<sup>3</sup>Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China)

**Abstract** The effects of partial substitution of Pd for Mg on the corrosion behaviors of Mg<sub>0.9-x</sub>Ti<sub>0.1</sub>Pd<sub>x</sub>Ni (x=0.04~0.1) hydrogen storage alloys were studied in this paper. The alloys were prepared by mechanical alloying. The alloy structures became amorphous after ball milling 120 h, which was confirmed by XRD and TEM analyses. The cyclic charge-discharge tests showed that the Pd addition prolonged the cycle life of the alloys effectively. The corrosion performances of the alloys were investigated by open circuit potential measurements, anodic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, and XPS experiments. The increase of Pd content shifted the alloy corrosion potentials towards more positive values. The initial corrosion currents of the alloys and its increment rates along with cycle number decreased with the increase of Pd content in the alloys. The measured electrochemical impedance spectra were fitted well with the proposed equivalent circuit model. The analyses suggested that the thickness and the resistance of passive film on the surface of alloys increased with the increase of Pd content in the alloys. The results of XPS experiments demonstrated that the addition of Pd in the alloys suppressed the oxidation and enhanced the anti-corrosion capabilities of the alloys. When the Pd content reached 0.1, the corrosion resistant performances of Mg<sub>0.9-x</sub>Ti<sub>0.1</sub>Pd<sub>x</sub>Ni(x=0.04~0.1) alloys are the best and the discharge capacity retention rate is the highest.

**Keywords:** Hydrogen storage alloys, Element substitution, Corrosion potential, Corrosion current, Passive film

Received: August 23, 2005; Revised: October 19, 2005. \*Correspondent, E-mail: tzc@dicp. ac. cn; Tel: 0411-84379199; Fax: 0411-84685940.

国家自然科学基金(20373072, 20473091)资助项目

©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

镁基非晶贮氢合金相对于传统的  $AB_5$  和  $AB_2$  型合金具有放电容量高, 储藏量大, 价格低廉等优势, 日益受到国内外学术界和产业界的关注<sup>[1]</sup>. 但是该合金极易被 KOH 溶液氧化腐蚀, 导致放电容量迅速降低, 因此解决镁基非晶合金的腐蚀问题对其实际应用至关重要.

目前, 很多研究主要通过元素替代来提高镁基非晶贮氢合金的循环寿命<sup>[2-3]</sup>. 最近研究发现 Ti 部分替代 Mg 能取得很好的效果<sup>[4-7]</sup>. Zhang 等<sup>[8]</sup>进一步用 Zr、Cr 和 V 部分替代 Ti 显著提高了  $Mg_{35}Ti_{10}Ni_{55}$  合金的耐腐蚀能力. 研究表明耐腐蚀能力的提高是由于合金表面形成了复合钝化膜, 从而有效抑制了合金的腐蚀. 但是, 钝化膜同时也阻滞了合金表面的电荷传递, 因此元素替代后合金的放电容量通常要小于替代前的放电容量.

Pd 能有效地减弱镁基贮氢合金在碱液里的腐蚀. Ma 等<sup>[9-10]</sup>用 Pd 对  $MgNi$  非晶合金的表面和本体分别进行修饰之后均有效地提高了合金的耐腐蚀能力, 从而延长其循环寿命. 他们发现 Pd 的加入能有效抑制  $Mg(OH)_2$  的形成. Park 等<sup>[11]</sup>在充电过程中对  $Mg_2Ni$  合金电极表面进行原位 Pd 沉积, 发现经 Pd 沉积后  $Mg(OH)_2$  的生成速度变缓, 合金电极的循环稳定性和高倍率放电性能提高. Yamaura 等<sup>[12-13]</sup>研究表明, Pd 的添加提高了快凝制备的  $Mg_2Ni$  合金电极的循环稳定性.

作者曾研究了 Pd 部分替代 Mg 后  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi$  ( $x=0.04\sim 0.1$ ) 合金的电化学性质, 发现替代后合金的循环稳定性显著提高<sup>[14]</sup>. 本文详细研究了  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi$  ( $x=0.04\sim 0.1$ ) 合金在 KOH 溶液中的腐蚀行为, 采用开路电位测量, 阳极极化, 电化学阻抗和 X 射线光电子能谱等方法测定了合金在 KOH 溶液中的腐蚀电位、腐蚀电流和合金表面钝化膜的性质, 并对合金的耐蚀机理作了初步探讨.

## 1 实验

实验所用的 Mg、Ti、Pd、Ni 粉的纯度均在 99.5% 以上. 按设计的合金化学计量比将各种金属粉末混匀后与不锈钢球一起放入球磨罐中, 球粉比为 30:1. 先将球磨罐抽真空, 再充入高纯氩气. 球磨机转速为  $450\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 球磨时间为 120 h. X 射线衍射 (XRD) 测试在 Rigaku D/max-2500 X 射线衍射仪上进行, 以  $Cu\ K\alpha$  为衍射束, 用 JEM-2000EX 透射电子显微镜 (TEM) 对球磨后的合金粉末进行选区电子

衍射分析.

将球磨后的合金粉 0.1 g 和电解铜粉 0.3 g 混匀后在 30 MPa 压力下冷压成 10 mm 直径的电极片. 电化学性能测试在三电极系统中进行, 负极为待测电极, 正极为烧结的  $NiOOH/Ni(OH)_2$  电极, 参比电极为  $Hg/HgO$ , 电解液为  $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 KOH 溶液. 测试温度为 303 K. 开路电位测量, 电化学阻抗和阳极极化实验均在 Zahner IM6e 电化学工作站上进行. 开路电位测量在合金电极浸入到 KOH 溶液后立即开始直至开路电位在 1 h 内变化不超过 1 mV 为止. 电化学阻抗测试在开路电位测试完成后进行, 测试频率为 5 mHz 到 10 kHz, 电压振幅为 5 mV. 循环充放电实验在 LAND 电池测试系统上进行, 以  $300\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流充电 3 h 后静置 5 min, 随后以  $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流放电, 放电截止电位为  $-0.6\text{ V}$  (*vs*  $Hg/HgO$  电极), 每次充放电时间间隔为 5 min. 阳极极化测试在第 1、5、10、20、30、40、50、60 和 70 次充放电循环结束后进行. 扫描电压范围是 0~100 mV (相对于开路电位), 扫描速率为  $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . 合金经过 40 次充放电循环取出, 用去离子水充分淋洗后在 PHI-550 多功能电子能谱仪上进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析, 激发源为  $Al\ K\alpha$  靶, 电压 10 kV, 电流 30 mA.

## 2 结果与讨论

### 2.1 合金微结构分析

图 1 为经过 120 h 球磨后  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi$  ( $x=0.04\sim 0.1$ ) 合金的 XRD 谱. 由图可见, 四种合金均在  $42^\circ$  ( $2\theta$ ) 位置处出现宽化峰, 并且没有第二相或者残余物的衍射峰出现. 说明经过 120 h 球磨后该合金形成了单一的非晶结构. 为了进一步证明该合金的非晶

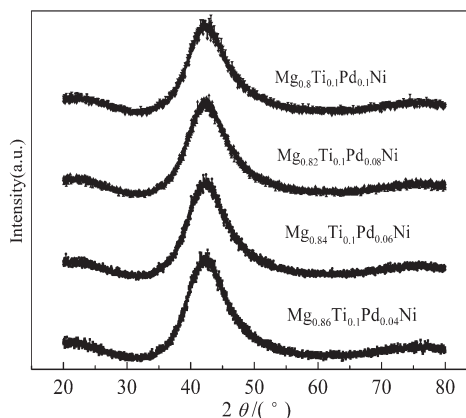


图 1  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi$  ( $x=0.04\sim 0.1$ ) 合金球磨 120 h 的 XRD 谱  
Fig.1 The XRD patterns of ball-milled (120 h)  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi$  ( $x=0.04\sim 0.1$ ) alloys

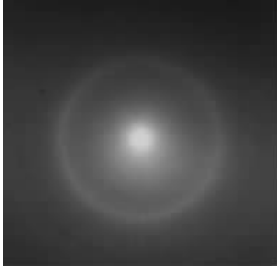


图2 球磨 120 h  $Mg_{0.8}Ti_{0.1}Pd_{0.1}Ni$  合金的选区电子衍射图

Fig.2 The selected area electron diffraction image of ball-milled(120 h)  $Mg_{0.8}Ti_{0.1}Pd_{0.1}Ni$  alloy

结构, 选取  $Mg_{0.8}Ti_{0.1}Pd_{0.1}Ni$  合金粉末在透射电子显微镜(TEM)中进行选区电子衍射分析. 图2是球磨 120 h 后该合金粉末的选区电子衍射照片. 照片中  $Mg_{0.8}Ti_{0.1}Pd_{0.1}Ni$  合金呈现宽化的电子衍射环, 表明经过 120 h 球磨后原来的长程有序结构完全消失而形成了非晶结构. 因此, 球磨 120 h 后的  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi(x=0.04\sim 0.1)$  合金是非晶合金.

## 2.2 循环寿命

图3是  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi(x=0.04\sim 0.1)$  和  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni$  合金电极的放电容量  $C$  随循环次数的变化曲线. 从图中可以看出, Pd部分替代Mg之后确实能提高合金电极在KOH溶液中的循环寿命, 并且从  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni$  和  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi(x=0.04\sim 0.1)$  合金循环寿命的比较来看,  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi(x=0.04\sim 0.1)$  合金对碱液的抗蚀能力的提高并非是由于导电剂 Cu 粉的影响(因为对  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni$  合金而言, 其电极制备过程中也掺杂了同样比例的 Cu 粉), 而是由于 Pd 的加入提高了合金的耐腐蚀能力.

## 2.3 腐蚀电位测量

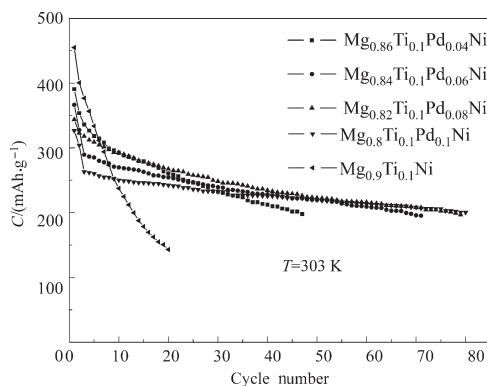


图3  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi(x=0\sim 0.1)$  合金电极的放电容量随充放电循环次数的变化曲线

Fig.3 The discharge capacities of  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi$  ( $x=0\sim 0.1$ ) alloy electrodes as function of cycle number

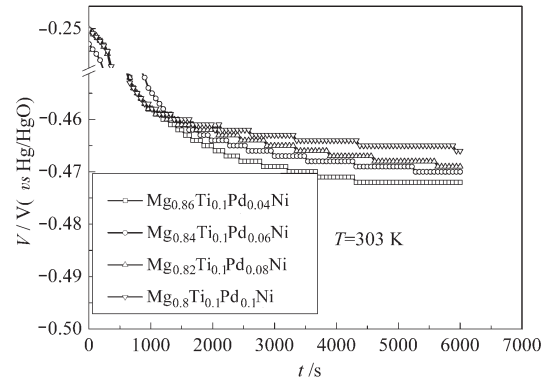


图4  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi(x=0.04\sim 0.1)$  合金电极在 KOH 溶液中的开路电位变化曲线

Fig.4 The open circuit potentials of  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi$  ( $x=0.04\sim 0.1$ ) alloy electrodes in KOH solution

合金的腐蚀电位采用开路电位方法测量. 图4为该合金的开路电位  $V$  随时间  $t$  的变化曲线. 测量是在合金电极浸入到 KOH 溶液后立即进行. 由图4可见, 10 h 后该合金的开路电位基本稳定. 对应于  $x=0.04, 0.06, 0.08, 0.1$ ,  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi$  合金的稳定开路电位即腐蚀电位分别为  $-0.472, -0.470, -0.469, -0.466$  V. 因此, 随着 Pd 含量的增加, 该合金的腐蚀电位逐渐正移. 通常认为腐蚀电位愈正, 合金的耐腐蚀能力愈强. 所以, Pd 含量的增加有利于增强该合金在 KOH 溶液中的耐腐蚀能力.

## 2.4 腐蚀电流

$Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi(x=0.04\sim 0.1)$  合金的腐蚀电流采用阳极极化方法测定. 测量在第 1、5、10、20、30、40、50、60 和 70 次循环结束并静置半小时后进行. 测量

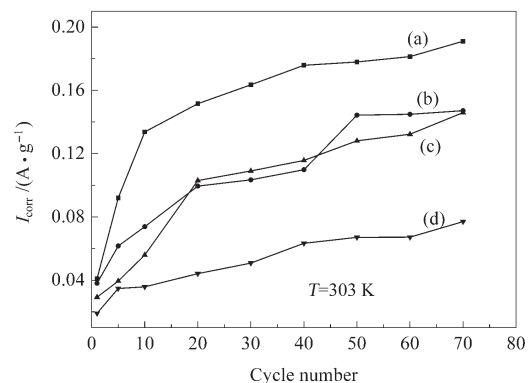


图5  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi(x=0.04\sim 0.1)$  合金电极的腐蚀电流随充放电循环次数的变化曲线

Fig.5 The corrosion currents of  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi$  ( $x=0.04\sim 0.1$ ) alloy electrodes as function of cycle number

(a)  $Mg_{0.86}Ti_{0.1}Pd_{0.04}Ni$ ; (b)  $Mg_{0.84}Ti_{0.1}Pd_{0.06}Ni$ ;  
(c)  $Mg_{0.82}Ti_{0.1}Pd_{0.08}Ni$ ; (d)  $Mg_{0.8}Ti_{0.1}Pd_{0.1}Ni$

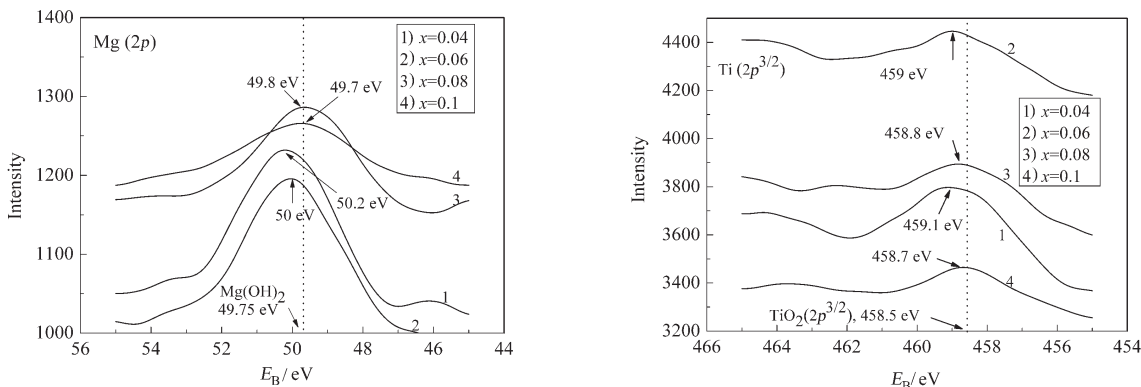


图6 经40次充放电循环后  $\text{Mg}_{0.9-x}\text{Ti}_{0.1}\text{Pd}_x\text{Ni}(x=0.04\sim 0.1)$ 合金表面  $\text{Mg}(2p)$ 和  $\text{Ti}(2p)$ 的结合能谱图

Fig.6 The surface binding energy( $E_B$ ) of  $\text{Mg}(2p)$  and  $\text{Ti}(2p)$  for  $\text{Mg}_{0.9-x}\text{Ti}_{0.1}\text{Pd}_x\text{Ni}(x=0.04\sim 0.1)$  alloy after 40 charge-discharge cycles

得到的曲线采用 Butler-Volmer 方程进行三参数(腐蚀电流, 阴、阳极 Tafel 常数)非线性拟合以确定腐蚀电流. 拟合采用 Levenberg-Marquardt 算法.

图5是该合金的腐蚀电流  $I_{\text{corr}}$  随循环次数的变化曲线. 从图中可以看出, 合金初始腐蚀电流的大小顺序为:  $\text{Mg}_{0.86}\text{Ti}_{0.1}\text{Pd}_{0.04}\text{Ni} > \text{Mg}_{0.84}\text{Ti}_{0.1}\text{Pd}_{0.06}\text{Ni} > \text{Mg}_{0.82}\text{Ti}_{0.1}\text{Pd}_{0.08}\text{Ni} > \text{Mg}_{0.8}\text{Ti}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}\text{Ni}$ . 说明随着 Pd 含量的增加, 合金的初始腐蚀电流逐渐降低. 从图中还可以看到, 随着 Pd 含量的增加, 合金腐蚀电流增大的速度逐渐变缓. 当 Pd 含量为 0.1 时,  $\text{Mg}_{0.8}\text{Ti}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}\text{Ni}$  合金的腐蚀电流始终保持最小, 这与其放电容量保持率最高的结果相一致. 因此, Pd 含量增加降低了

该合金的腐蚀电流, 在一定程度上延缓了合金的腐蚀. 这与 Pd 含量增加导致该合金的腐蚀电位正移的结果也是一致的.

## 2.5 合金表面分析及其耐蚀机理

图6是  $\text{Mg}_{0.9-x}\text{Ti}_{0.1}\text{Pd}_x\text{Ni}(x=0.04\sim 0.1)$ 合金在经过40次充放电循环后其表面  $\text{Mg}(2p)$ 和  $\text{Ti}(2p)$ 两种元素的结合能谱图. 从图中可看出, 随着 Pd 含量的增加, 合金中  $\text{Mg}(2p)$ 结合能降低, Mg的氧化程度减弱, 说明 Pd 的加入有利于抑制 Mg 的腐蚀. 同样, 合金中  $\text{Ti}(2p^{3/2})$ 的结合能也出现与  $\text{Mg}(2p)$ 类似的结果, 说明 Pd 的引入同样也能减弱 Ti 元素的腐蚀, 并且随着 Pd 含量的增加 Ti 元素的氧化程度也逐渐变

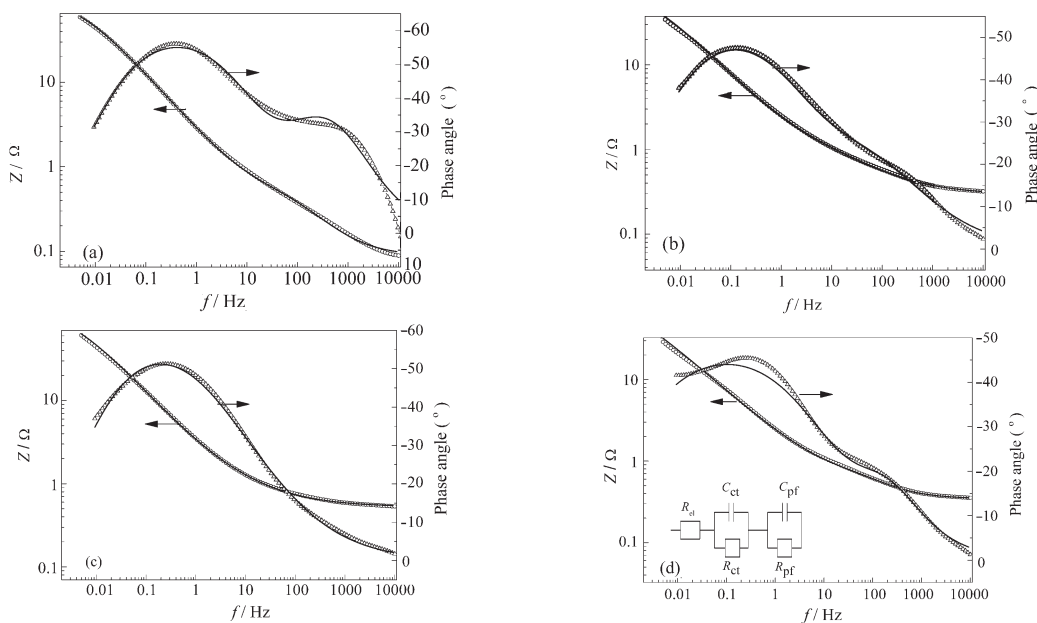


图7  $\text{Mg}_{0.9-x}\text{Ti}_{0.1}\text{Pd}_x\text{Ni}(x=0.04\sim 0.1)$ 合金电极开路电位稳定后的阻抗-相位图

Fig.7 The Bode plots of  $\text{Mg}_{0.9-x}\text{Ti}_{0.1}\text{Pd}_x\text{Ni}(x=0.04\sim 0.1)$  alloy electrodes after its open circuit potentials stabilizing

(a)  $\text{Mg}_{0.86}\text{Ti}_{0.1}\text{Pd}_{0.04}\text{Ni}$ ; (b)  $\text{Mg}_{0.84}\text{Ti}_{0.1}\text{Pd}_{0.06}\text{Ni}$ ; (c)  $\text{Mg}_{0.82}\text{Ti}_{0.1}\text{Pd}_{0.08}\text{Ni}$ ; (d)  $\text{Mg}_{0.8}\text{Ti}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}\text{Ni}$ ;

○: measured impedance, △: measured phase angle, —: simulated value

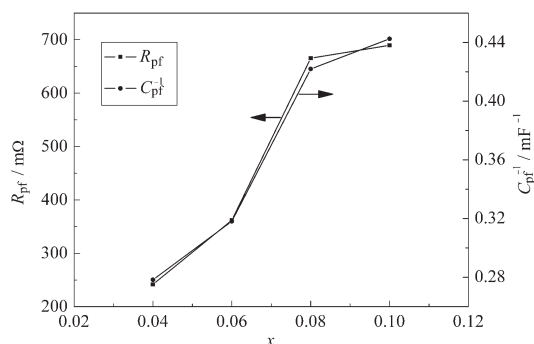


图8  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi$ 合金电极的 $R_{pf}$ 和 $C_{pf}^{-1}$ 与Pd含量的关系

Fig.8 The relationship between  $R_{pf}$  or  $C_{pf}^{-1}$  and Pd content for  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi$  alloy electrodes

弱。张耀曾报道  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni$  合金在经过 40 次充放电循环后  $Mg(2p)$  和  $Ti(2p^{3/2})$  两种元素的表面结合能分别达到了 50.25 eV 和 459.5 eV<sup>[15]</sup>, 二者均高于本研究中 40 次充放电循环后的  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi$  ( $x=0.04\sim 0.1$ ) 合金中  $Mg(2p)$  和  $Ti(2p^{3/2})$  的表面结合能。因此, Pd 对 Mg 的部分替代的确能提高  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi(x=0.04\sim 0.1)$  合金的耐腐蚀性能, 而且随着 Pd 替代量的增加, 合金的耐腐蚀性能也随之增强。

## 2.6 电化学阻抗

图 7 是  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi(x=0.04\sim 0.1)$  合金在其开路电位稳定以后测得的阻抗-相位图及其拟合结果, 其中图 7(d) 的内插图是用于拟合阻抗-相位实验数据的等效电路模型。在该等效电路中,  $C$  代表常相位元件,  $R_{el}$  代表工作电极和参比电极之间的溶液电阻,  $R_{ct}$  和  $C_{ct}$  分别代表低频段合金电荷传递电阻和双层电容,  $R_{pf}$  和  $C_{pf}$  分别代表高频段合金表面钝化膜电阻及其双层电容。从图 7 可以看出, 采用本文提出的等效电路模型能较好地拟合阻抗-相位实验数据。图 8 是拟合的合金表面钝化膜电阻  $R_{pf}$  和双层电容倒数  $C_{pf}^{-1}$  与合金中 Pd 含量之间的关系。由图可见, 随着 Pd 含量的增加, 合金表面钝化膜电阻  $R_{pf}$  也逐渐增加, 合金的耐腐蚀性能增强。通常认为钝化膜的厚度与其双层电容的倒数成正比<sup>[16]</sup>, 从图 8 也可以看出, 随着 Pd 含量的增加, 合金表面钝化膜双层电容的倒数也逐渐增加, 亦即合金表面钝化膜的厚度逐渐增厚。逐渐增厚的钝化膜有效地保护了合金免受深度腐蚀, 提高了合金的耐腐蚀能力和放电容量保持率。由图 8 可知, 当 Pd 含量达到 0.1 时,  $Mg_{0.8}Ti_{0.1}Pd_{0.1}Ni$  合金的钝化膜电阻最大, 其厚度也达到最大。因此, 电化学阻抗测量及其拟合结果说明  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi(x=0.04\sim 0.1)$  合金的耐腐蚀性能随着 Pd 含量的增加

而提高。当 Pd 含量达到 0.1 时, 该合金在 KOH 溶液中的耐腐蚀性能最强。

## 3 结论

利用机械合金化方法制备了  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi(x=0.04\sim 0.1)$  贮氢合金电极材料。XRD 和 TEM 分析表明, 经 120 h 球磨后合金的结构完全非晶化。采用开路电位测量, 阳极极化, 电化学阻抗和 X 射线光电子能谱等方法研究了该合金在 KOH 溶液中的腐蚀行为。结果表明, 随着 Pd 含量的增加, 合金的腐蚀电位逐渐正移; 充放电循环过程中合金腐蚀电流增加速度逐渐变缓; 合金表面的氧化程度逐渐减弱; 合金表面钝化膜电阻及厚度逐渐增加。在本研究中当 Pd 含量达到 0.1 时,  $Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi(x=0.04\sim 0.1)$  合金的耐腐蚀性能最强, 放电容量保持率最高。

## References

- 1 Lei, Y. Q.; Wu, Y. M.; Yang, Q. M.; Wu, J.; Wang, Q. D. *Z. Phys. Chem. Bd.*, **1994**, **183**: 379
- 2 Nohara, S.; Hamasaki, K.; Zhang, S. G.; Inoue, H.; Iwakura, C. *J. Alloys Compd.*, **1998**, **280**: 104
- 3 Liu, W. H.; Wu, H. Q.; Lei, Y. Q.; Wang, Q. D.; Wu, J. *J. Alloys Compd.*, **1997**, **261**: 289
- 4 Ye, H.; Lei, Y. Q.; Chen, L. S.; Zhang, H. *J. Alloys Compd.*, **2000**, **311**: 194
- 5 Han, S. C.; Lee, P. S.; Lee, J. Y.; Züttel, A.; Schlapbach, L. *J. Alloys Compd.*, **2000**, **306**: 219
- 6 Zhang, Y.; Zhang, S. K.; Chen, L. X.; Lei, Y. Q.; Wang, Q. D. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2001**, **26**: 801
- 7 Ruggeri, S.; Roué, L.; Huot, J.; Schulz, R.; Aymard, L.; Tarascon, J. M. *J. Power Sources*, **2002**, **112**: 547
- 8 Zhang, Y.; Chen, L. X.; Lei, Y. Q.; Wang, Q. D. *Electrochim. Acta*, **2002**, **47**: 1739
- 9 Ma, T. J.; Hatano, Y.; Abe, T.; Watanabe, K. *J. Alloys Compd.*, **2004**, **372**: 251
- 10 Ma, T. J.; Hatano, Y.; Abe, T.; Watanabe, K. *J. Alloys Compd.*, **2005**, **391**: 313
- 11 Park, H. J.; Goo, N. H.; Lee, K. S. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**: A1328
- 12 Yamaura, S. I.; Kim, H. Y.; Kimura, H.; Inoue, A.; Arata, Y. *J. Alloys Compd.*, **2002**, **339**: 230
- 13 Yamaura, S. I.; Kimura, H.; Inoue, A. *J. Alloys Compd.*, **2003**, **358**: 173
- 14 Tian, Q. F.; Zhang, Y.; Sun, L. X.; Xu, F.; Tan, Z. C.; Yuan, H. T.; Zhang, T. *J. Power Sources*, (accepted)
- 15 Zhang, Y. Ph. D. Dissertation. Hangzhou: Zhejiang University, 2002 [张耀. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2002]
- 16 Badawy, W. A.; Ismail, K. M.; Fathi, A. M. *Electrochim. Acta*, **2005**, **50**: 3603