

快淬纳米晶 Mg_2Ni 型合金的气态和 电化学贮氢动力学*

张羊换^{1,2} 任慧平² 马志鸿^{1,3} 李霞^{1,2} 张国芳^{1,2} 赵栋梁¹

1. 钢铁研究总院功能材料研究所 北京 100081
2. 内蒙古科技大学省部共建国家重点实验室培育基地 包头 014010
3. 包头稀土研究院 包头 014010

摘要 用快淬技术制备了 $Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 合金, 用 XRD、SEM、HRTEM 分析了铸态和快淬态合金的微观结构, 测试了合金的气态贮氢动力学性能和电化学贮氢动力学。结果表明, 所有快淬态合金均具有纳米晶结构, 没有非晶相。Cu 替代 Ni 不改变合金的主相 Mg_2Ni , 而是使合金的晶粒显著细化。Cu 替代 Ni 和快淬处理均显著地提高了合金的气态及电化学贮氢动力学性能。当淬速从 0 m/s(铸态被定义为淬速 0 m/s) 提高到 30 m/s 时, $Mg_2Ni_{0.8}Cu_{0.2}$ 合金的 5 min 吸氢饱和率从 56.7% 增加到 92.7%, 20 min 放氢率从 14.9% 增加到 40.4%, 高倍率放电能力从 38.5% 增加到 75.5%, 氢扩散系数从 $8.34 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ 增加到 $3.74 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ 。

关键词 无机非金属材料, Mg_2Ni 型合金, 快淬, Cu 替代 Ni, 贮氢动力学

分类号 TB321

文章编号 1005-3093(2011)04-0373-08

Gaseous and Electrochemical Hydrogen Storage Kinetics of As-Spun Nanocrystalline $Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ ($x=0-0.4$) Alloys

ZHANG Yanghuan^{1,2**} REN Huiping² MA Zhihong^{1,3} LI Xia^{1,2}
ZHANG Guofang^{1,2} ZHAO Dongliang¹

1. Department of Functional Material Research, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081

2. Elected State Key Laboratory, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010

3. Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014010

* Supported by National Nature Science Foundation of China Nos.50871050 & 50961009, Nature Science Foundation of Inner Mongolia No.2010ZD05.

Manuscript received November 17, 2010; in revised form June 5, 2011.

** To whom correspondence should addressed, Tel:(010)62183115, E-mail:zyh59@yahoo.com.cn

ABSTRACT The $Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) hydrogen storage alloys have been prepared by melt-spinning technology. The structures of the as-cast and spun alloys are characterized by XRD, SEM and TEM. The gaseous hydrogen absorption and desorption kinetics of the alloys were measured by an automatically controlled Sieverts apparatus. The electrochemical hydrogen storage kinetics of the as-spun alloys is tested by an automatic galvanostatic system. The results show that all the as-spun alloys hold an entire nanocrystalline structure and are free of amorphous phase. The substitution of Cu for Ni, instead of changing the major phase Mg_2Ni , leads to a visible refinement of the grains of the as-cast alloys. Furthermore, both the melt spinning treatment and Cu substitution significantly improve the gaseous and electrochemical hydrogen storage kinetics of the alloys. As the spinning rate increases from 0 (As-cast is defined as spinning rate of 0 m/s) to 30m/s, the hydrogen absorption saturation ratio in 5 min, for the $Mg_2Ni_{0.8}Cu_{0.2}$ alloy, increases from 56.7 to 92.7%, the hydrogen desorption ratio in 20 min from 14.9 to 40.4%, the high rate discharge ability from 38.5 to 75.5%, the hydrogen diffusion coefficient from 8.34×10^{-12} to $3.74 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$.

* 国家自然科学基金 50871050 和 50961009, 内蒙古自治区自然科学基金重大 2010ZD05 资助项目。
2010 年 11 月 17 日收到初稿; 2011 年 6 月 5 日收到修改稿。
本文联系人: 张羊换, 教授

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, Mg₂Ni-type alloy, melt spinning, substituting Ni with Cu, Hydrogen storage kinetics

Mg 及 Mg 基合金的储量丰富, 密度小吸氢容量大, 例如 MgH₂ 吸氢量(质量分数)为 7.6%, Mg₂NiH₄ 为 3.6%, Mg₂CoH₅ 为 4.5%, Mg₂FeH₆ 为 5.4%。这些氢化物极有希望成为燃料电池的贮氢材料^[1] 或 Ni-MH 电池的负极材料^[2]。但是, 这些氢化物极低的吸放氢动力学和很高的热稳定性限制了它们的实际应用。具有纳米晶或非晶结构的 Mg 及 Mg 基合金, 在室温下具有良好的电化学吸氢性能^[3,4]。材料性能的改进归因于纳米晶/非晶结构, 这种结构能为储氢提供了大量的有利位置。各种非平衡处理技术, 特别是机械合金化(MA)^[5] 以及熔体快淬(RQ)^[6], 是获得纳米晶/非晶结构的非常有效的方法。高能球磨能显著提高 Mg 及 Mg 基合金的吸放氢动力学^[7,8], 但是球磨 Mg 及 Mg 基合金的吸放氢循环稳定性很差, 球磨形成的亚稳态结构在多次吸放氢循环的过程中逐渐消失^[9]。熔体快淬是获得纳米晶/非晶结构更有效的方法, 特别适于批量化制备纳米晶/非晶 Mg 基合金。Spassov 等^[3] 用熔体快淬技术制备的 Mg₂(Ni,Y) 型 Mg₆₃Ni₃₀Y₇ 贮氢合金, 其最大吸氢量约为 3.0%, 且吸放氢动力学与 MA 法制备的 Mg₂Ni 合金相当, 远远超过多晶 Mg₂Ni 合金。Huang 等^[4] 用快淬技术制备的非晶 (Mg₆₀Ni₂₅)₉₀Nd₁₀ 合金, 其放电容量为 580 mAh/g, 最大吸氢量达 4.2%。与机械合金化比较, 由熔体快淬技术获得的亚稳态有更高的稳定性, 可有效地抑制 Mg 基合金在吸放氢循环过程中容量的快速衰退^[10-12]。本文用快淬技术制备具有纳米晶结构的 Mg₂Ni 型 Mg₂Ni_{1-x}Cu_x (x=0-0.4) 贮氢合金, 并研究其对合金结构、气态及电化学贮氢动力学的影响。

1 实验方法

1.1 合金的制备

用真空中频感应电炉熔炼实验用合金, 用压力为 0.04 MPa 氦气保护, 以防止 Mg 在熔炼过程中的挥发。合金的成分为 Mg₂Ni_{1-x}Cu_x (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4), 其编号为 Cu₀、Cu_{0.1}、Cu_{0.2}、Cu_{0.3}、Cu_{0.4}。将熔炼后的合金用铜模浇铸成母合金锭, 再用真空快淬设备将其重熔后进行单辊快淬处理, 以得到淬速分别为 15 m/s、20 m/s、25 m/s 和 30 m/s 的快淬态合金。

1.2 微观结构和性能表征

用 XRD(D/max/2400) 分析合金的相结构, 用 Scherrer 公式^[13] 计算合金的平均晶粒尺寸。用扫描电镜 SEM(Philips QUANTA 400) 观察了铸态合

金的形貌, 并用能谱(EDS)分析微区成分。将快淬合金薄带用离子减薄法制备成薄膜样品, 用高分辨透射电镜 HRTEM(JEM-2100F) 观察其形貌, 并用电子衍射(ED)分析合金的晶态。

用自动控制的 Sieverts 设备测试合金的吸放氢动力学, 测试前先进行几次吸放氢循环, 以使合金完全活化。吸氢的初始氢压为 1.5 MPa, 放氢的初始压力为 1×10^{-4} MPa。吸、放氢过程均在 200 °C 进行。

将快淬态合金薄带机械破碎后与镍粉以 1:4 的比例充分混合, 在 35 MPa 压力下制成直径为 15 mm 的试验用电极片, 质量约为 1 g。用三电极模拟电池系统测试合金的电化学贮氢动力学。合金电极片作为试验电池的负极, 正极为 Ni(OH)₂/NiOOH, 参比电极为 Hg/HgO, 电解液为 6 mol/L KOH 水溶液, 负极和参比电极之间的电压为放电电压。合金电极以恒定的电流密度充电, 间隔 15 min 后, 以相同的电流密度放电至截止电压 -0.500 V。测试环境温度保持在 30 °C。

用电化学工作站(PARSTAT 2273)测试合金的电化学交流阻抗谱(EIS)。EIS 测试在 50% 放电深度 DOD, 频率范围为 10 KHz~5.0 mHz, 电位扰动幅度为 5 mV。在电极满充状态测定了 +500 mV 电位阶跃后的阳极电流-时间相应曲线, 持续时间为 4500 s。

2 结果与讨论

2.1 Mg₂Ni_{1-x}Cu_x (x=0-0.4) 合金的组成和微观结构

从图 1 可以看出, 合金具有单相结构, 快淬处理及 Cu 替代 Ni 没有影响合金的 Mg₂Ni 型主相。用 Jade 6.0 软件计算了快淬态(25 m/s)合金的晶格常数、晶胞体积以及主衍射峰半高宽值(FWHM), 结果列于表 1。可以看出, 主衍射峰半高宽值随 Cu 含量的增加而增大, Cu 替代 Ni 使晶格常数及晶胞体积增大, 因为 Cu 的原子半径比 Ni 的大。快淬使合金的衍射峰显著宽化, 因为快淬导致晶粒细化和应变能增加。基于(203)晶面衍射峰的 FWHM 数据, 用 Scherrer 公式计算了快淬态合金的晶粒尺寸 $D_{(hkl)}$ (nm), 结果也列入表 1。可以看出, Cu 替代 Ni 使合金的晶粒尺寸减小。

图 2 给出了合金具有典型的枝晶结构。能谱分析结果表明, 铸态合金的主相为 Mg₂Ni 相(以 A 表示), 在含 Cu 合金中能看到一些小的块状物 Mg₂Cu 相(以 B 表示)。需要注意的是, EDS 图谱的结果表明,

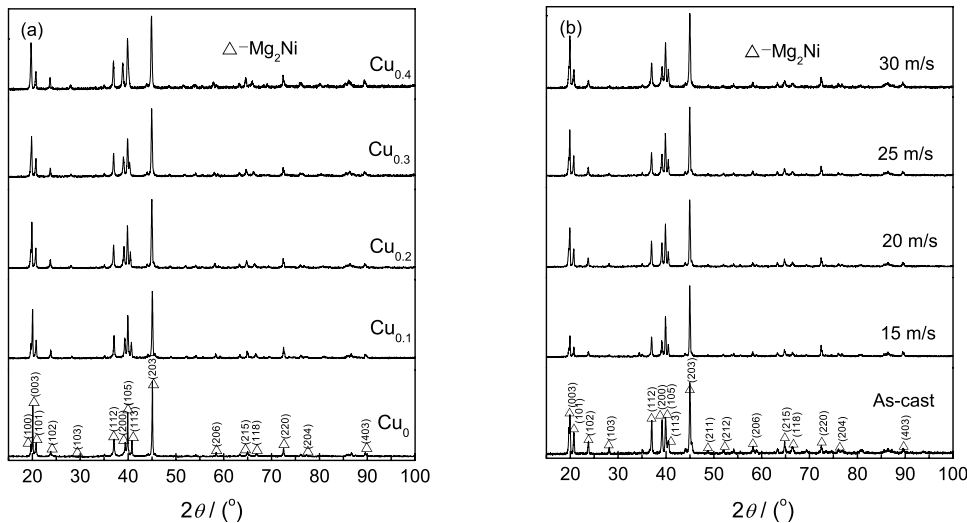


图 1 铸态和快淬态 $Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ ($x=0-0.4$) 合金的 XRD 谱

Fig.1 XRD profiles of the as-cast and spun alloys, (a) As-spun (25 m/s), (b) $Cu_{0.2}$ alloy

表 1 快淬 (25 m/s) 合金的晶格常数、晶胞体积、主衍射峰半高宽值及晶粒尺寸

Table 1 Lattice parameters, cell volumes, the FWHM values and the grain sizes of the as-spun (25 m/s) alloys

Alloys	FWHM values		Grain sizes D_{203}/nm	Lattice parameters and cell Volumes		
	$2\theta=45.14^\circ$			a/nm	c/nm	V/nm ³
Cu_0	0.179		48	0.5211	1.3265	0.3119
$Cu_{0.1}$	0.237		36	0.5216	1.3277	0.3128
$Cu_{0.2}$	0.242		35	0.5217	1.3311	0.3138
$Cu_{0.3}$	0.259		33	0.5219	1.3319	0.3141
$Cu_{0.4}$	0.273		31	0.5221	1.3323	0.3145

主相 Mg_2Ni 中的 Cu 含量随 Cu 替代量的增加而增加, 且随着 Cu 含量的增加 Mg_2Cu 相增加且有聚集的趋势, 表明铸态合金中 Cu 发生局域偏析。这似乎与 XRD 分析结果相矛盾, 其原因可能是主相 Mg_2Ni 和第二相 Mg_2Cu 具有相似的晶体结构, 而且 Mg_2Cu 相的量非常少, 以至于 XRD 没有显示其存在。

图 3 表明, 对于不同的淬速, $Cu_{0.2}$ 合金显示了典型的纳米晶结构, 快淬使合金的晶粒显著地细化, 随着淬速的提高合金中局部区域似出现无序结构, 但是没有非晶相形成。其电子衍射花样显示了尖锐的多环状, 证实为典型的晶体结构, 与 XRD(图 1) 的结果一致。

2.2 气态吸放氢动力学

用给定时间的吸氢饱和度来表示合金的吸氢动力学, 用 R_t^a 表示。吸氢饱和度定义为 $R_t^a = C_t^a / C_{100}^a \times 100\%$ 。其中, C_{100}^a 和 C_t^a 分别为吸氢时间为 100 min 和 t min 时的吸氢量。实验结果表明, 所有合金的 C_{100}^a 值均大于其饱和吸氢量的 98%。因此, 将 C_{100}^a 值近似地作为合金的饱和吸氢量是合理的。显然, 对

于给定的时间 t , R_t^a 值越大表明合金的吸氢动力学越好。类似地, 用给定时间的放氢率来表示放氢动力学, 以 R_t^d 表示。放氢率为 $R_t^d = C_t^d / C_{100}^d \times 100\%$, 其中 C_{100}^d 为吸氢时间为 100 min 时的吸氢量, C_t^d 为 t min 的释氢量。

图 4 给出了 $Cu_{0.2}$ 合金的 $R_5^a(t=5)$ 、 $R_{20}^d(t=20)$ 值与淬速的关系。可以看出, R_5^a 及 R_{20}^d 值均随淬速的增加而增加。当淬速从 0 m/s(即铸态) 增加到 30 m/s 时, $Cu_{0.2}$ 合金的 R_5^a 值从 56.7% 上升到 92.7%, R_{20}^d 值从 14.9% 增加到 40.4%。从图 5 可见, Cu 替代对快淬态合金的吸氢动力学影响较小, 但显著提高了合金的放氢动力学。当 Cu 替代量从 0 增加到 0.4 时, 25 m/s 快淬态合金的 R_5^a 值从 89.0% 增加到 91.8%, 而 R_{20}^d 值从 23.5% 增加到 55.6%。

氢在合金中的扩散能力是影响合金气态吸放氢动力学性能的重要因素。图 6 为满充状态下, 铸态及快淬态合金电极在 +500 mV 电位阶跃后的阳极电流-时间的响应曲线, 采用半对数坐标 $\log i - t$ 的形式。假设合金颗粒为完全的球形, 氢在合金中的扩散系数

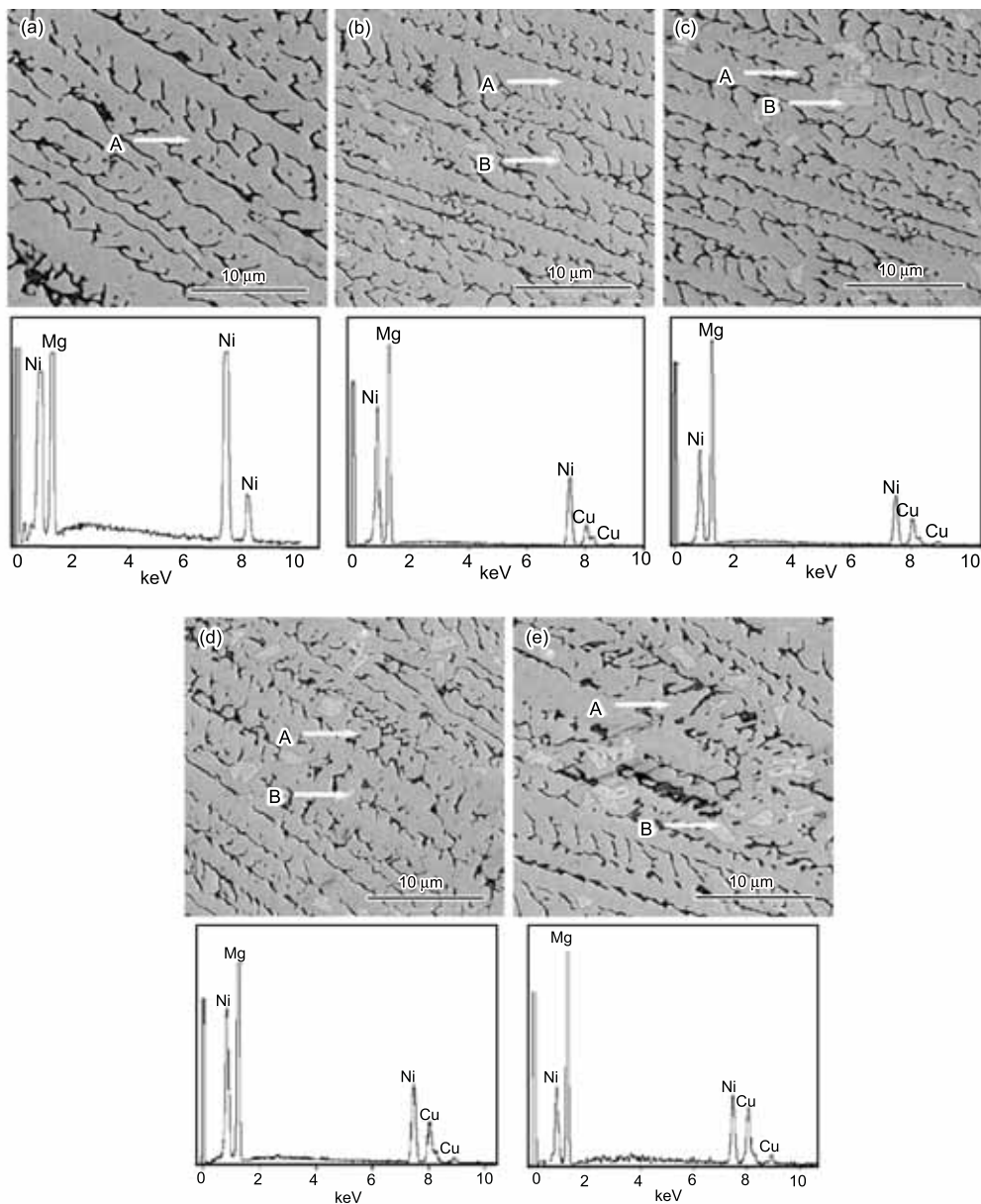


图 2 铸态 $Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ ($x=0-0.4$) 合金的 SEM 形貌及 A 区域的 EDS 图

Fig.2 SEM images of the as-cast alloys together with typical EDS spectra of sections A in Fig.2, (a) Cu_0 alloy, (b) $Cu_{0.1}$ alloy, (c) $Cu_{0.2}$ alloy, (d) $Cu_{0.3}$ alloy, (e) $Cu_{0.4}$ alloy

可由公式

$$\log i = \log \left(\pm \frac{6FD}{da^2} (C_0 - C_s) \right) - \frac{\pi^2 D}{2.303 a^2} t \quad (1)$$

$$D = - \frac{2.303 a^2 d \log i}{\pi^2 dt} \quad (2)$$

计算^[14], 式中 i 为扩散电流密度 (mA/g), a 为合金颗粒半径 (cm), d 为贮氢合金密度 (g/cm^3), F 为法拉第常数, D 为氢扩散系数 (cm^2/s), C_0 为合金电极中的初始氢浓度 (mol/cm^3), C_s 为合金颗粒表面的氢浓度 (mol/cm^3), t 为放电时间。将计算出的氢扩散系数列入图 6。快淬使 $Cu_{0.2}$ 合金的扩散系数明显增加 (图 6a), 当淬速从 0 m/s 增加到 30 m/s

时, $Cu_{0.2}$ 合金的扩散系数从 $8.3 \times 10^{-12} cm^2/s$ 增加到 $3.7 \times 10^{-11} cm^2/s$ 。当 Cu 替代量从 0 增加到 0.4 时, 25 m/s 快淬态合金的扩散系数从 $2.2 \times 10^{-11} cm^2/s$ 增加到 $5.3 \times 10^{-11} cm^2/s$ (图 6b)。

上述结果表明, Mg_2Ni 型合金的吸放氢动力学性能对其成分及结构非常敏感, 与相同成分的晶态材料相比, 快淬纳米晶 Mg_2Ni 型合金具有更加优良的吸放氢动力学性能, 这归因于快淬造成的晶粒细化^[15]。快淬导致的晶粒细化将产生大量的新晶粒和晶界, 为氢的扩散提供了良好的通道^[16]。对晶态材料进行快淬处理, 使材料显著细化甚至获得纳米晶结构。这样形成的高密度晶体缺陷, 如位错、堆垛层错、晶界、

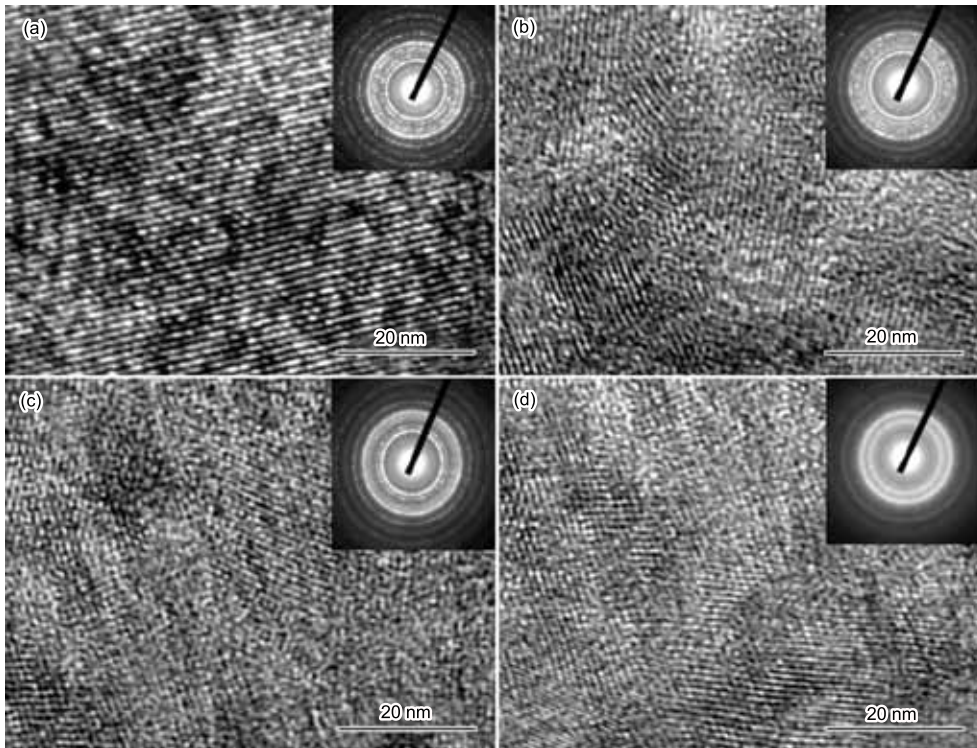


图 3 快淬态 $Cu_{0.2}$ 合金的 HRTEM 形貌及电子衍射花样 (ED)

Fig.3 HRTEM micrographs and ED patterns of the as-spun $Cu_{0.2}$ alloys, (a) 15 m/s, (b) 20 m/s, (c) 25 m/s, (d) 30 m/s

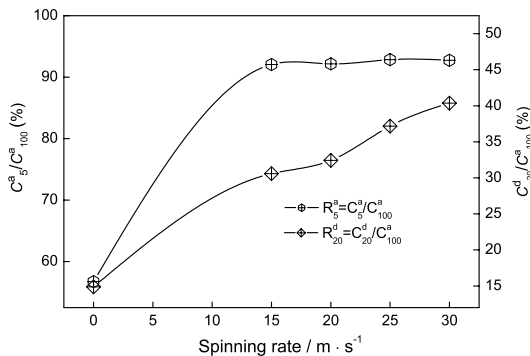


图 4 $Cu_{0.2}$ 合金的 R_5^a 、 R_{20}^d 值与淬速的关系

Fig.4 Evolution of the R_5^a 、 R_{20}^d values of the $Cu_{0.2}$ alloy with the spinning rate

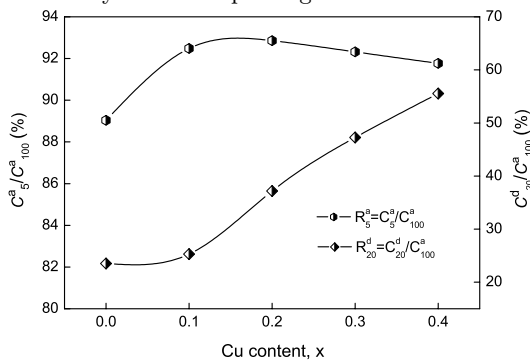


图 5 淬速为 25m/s 的快淬态合金其 R_5^a 、 R_{20}^d 值与 Cu 含量的关系

Fig.5 Evolution of the R_5^a and R_{20}^d values of the as-spun (25 m/s) alloys with Cu content

亚晶界等, 如图 7 所示。高的比表面以及大量晶界的存在, 有利于放氢反应的进行^[3]。当晶粒尺寸减小到 20–30 nm 时, 可使机械合金化制备的 Mg_2Ni 型合金的低温 ($<200\text{ }^\circ\text{C}$) 吸放氢性能得到显著改善^[17,18]。Cu 替代 Ni 可提高 Mg_2Ni 型合金的放氢动力学。首先, Cu 部分替代 Mg_2Ni 中的 Ni 降低了氢化物的稳定性, 使放氢反应更加容易进行^[19]。其次, Mg_2Cu 相的存在显然对 Mg 基合金的吸放氢反应具有催化作用^[9,20]。另外, Cu 的添加可提高快淬获得的纳米结构的稳定性^[3,21], 对于 Mg_2Ni 型贮氢材料的实际应用是非常重要的。

2.3 电化学贮氢动力学

在较高的充放电电流密度下, 抑制放电容量的显著下降对实用化 Ni-MH 电池的负极极为重要。合金的电化学动力学用其高倍率放电能力 (HRD) 来表征, $HRD = C_{i,max} / C_{20,max} \times 100\%$, 其中 $C_{i,max}$ 和 $C_{20,max}$ 分别为放电电流密度为 i 和 20 mA/g 时合金的最大放电容量。从图 8 可以看出, 快淬及 Cu 替代均提高合金的高倍率放电性能。由图 8a 可得, 当淬速从 0 m/s 增加到 30 m/s 时, 合金的 HRD 值 ($i=100\text{ mA/g}$) 从 38.5% 增加到 75.5%。由图 8b 可得, 当 Cu 替代量从 0 增加到 0.4 时, 25 m/s 快淬态合金的 HRD ($i=100\text{ mA/g}$) 从 60.2% 增加到 78.3%。

合金的高倍率放电能力 (HRD) 象征着合金吸放

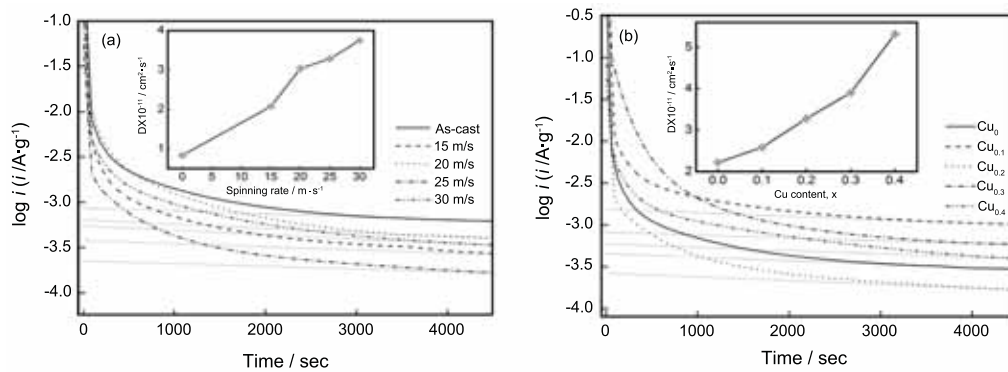


图6 铸态及快淬态 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x=0-0.4$) 合金在满充状态下的阳极电流与时间相应半对数曲线

Fig.6 Semilogarithmic curves of anodic current vs. time responses of the Cu_0 alloy electrodes in fully charged state, (a) $\text{Cu}_{0.2}$ alloy, (b) As-spun (25 m/s)

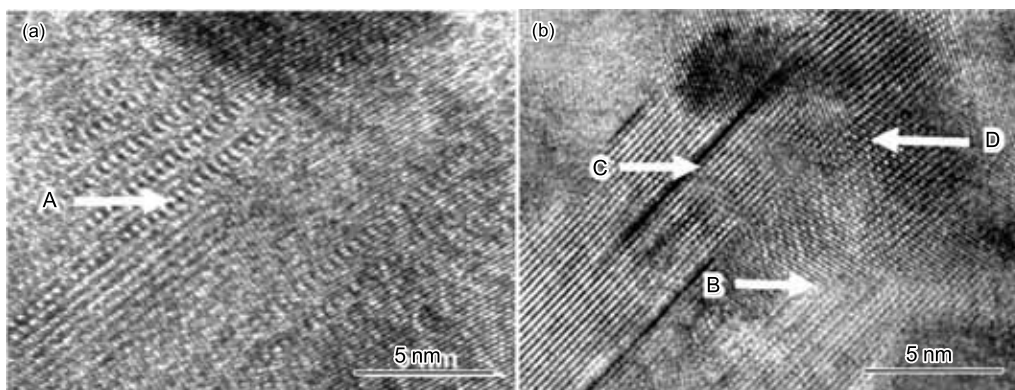


图7 快淬态 (30 m/s) $\text{Cu}_{0.2}$ 合金中的晶体缺陷 (HRTEM)

Fig.7 The crystal defects in the as-spun (30 m/s) $\text{Cu}_{0.2}$ alloy taken by HRTEM (a) Stacking fault denoted as A, (b) Twin grain boundary denoted as B, Dislocations denoted as C and sub-grain boundaries denoted as D

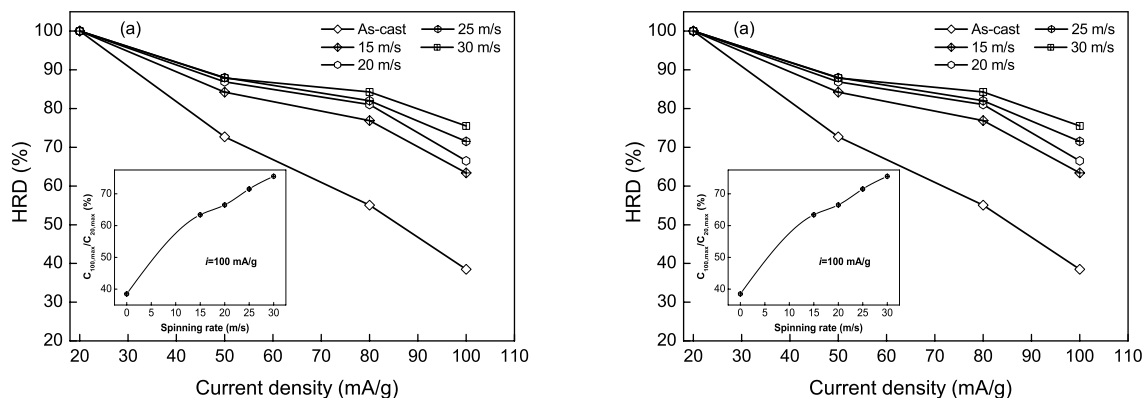


图8 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x=0-0.4$) 合金的高倍率放电能力 (HRD, $i=100 \text{ mA/g}$) 与放电电流密度的关系

Fig.8 Evolution of the high rate discharge ability (HRD, $i=100 \text{ mA/g}$) of the alloys with the discharge current density, (a) $\text{Cu}_{0.2}$ alloy, (b) As-spun (25 m/s)

氢动力学性能, 主要取决于合金与电解液界面的电荷转移及氢从合金电极内部到电极表面的扩散能力^[22]。而合金与电解液界面的电荷转移由合金电极表面的电化学反应阻抗来表征。图9表明, 铸态及快淬态合金电极的电化学阻抗谱由两段半圆弧和一段

斜线组成。根据 Kuriyama 模型^[23], 高频区反映了合金与集流体之间的接触电阻, 低频区的半圆弧反映了合金电极表面的电化学反应, 主要与合金表面的电化学反应活性及氢的扩散相关。从图9可以看出, 高频区的半圆弧半径基本不变, 低频区的圆弧半径随淬速的增加

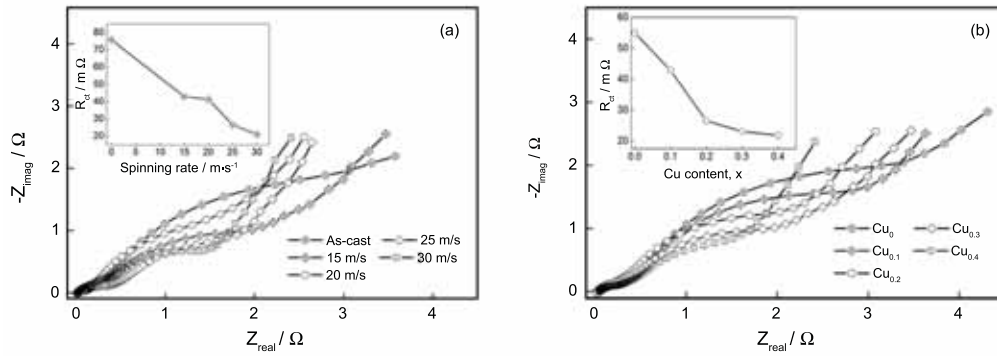


图 9 在 50%(DOD) 放电深度条件下 $Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ ($x=0-0.4$) 合金的交流阻抗谱

Fig.9 Electrochemical impedance spectra (EIS) of the alloy electrodes at the 50% depth of discharge (DOD): (a) $Cu_{0.2}$ alloy, (b) As-spun (25 m/s)

而减小。其总的趋势与图 8 结果基本一致,这说明,合金的结构特点是合金电极表面电化学反应阻抗的重要因素。根据等效电路图以及 Zsimpwin3.0 电化学阻抗软件,用最小二乘法对图 9 数据进行非线性拟合,可以计算出合金电极的电化学反应阻抗 (R_{ct}),得到电化学反应阻抗 (R_{ct}) 与淬速及 Cu 含量的关系(图 9)。可以看出,合金电极的电化学反应阻抗随淬速及 Cu 含量的增加而降低,进一步说明快淬处理及 Cu 替代有利于提高合金的电化学贮氢动力学。快淬产生的大量晶体缺陷必然导致晶格畸变,进而产生内应力。Northwood^[24] 等证实,交换电流密度及氢扩散系数与晶格内应力成正比。因此,快淬提高了合金的 HRD 性能。

3 结 论

1. 快淬态 $Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 合金具有完全的纳米晶结构,快淬不改变合金的主相 Mg_2Ni ,在极限淬速条件下合金中没有出现非晶相。

2. 快淬能显著地提高 Mg_2Ni 型合金的气态及电化学贮氢动力学,吸氢饱和率 (R_5^a) 和放氢率 (R_{20}^d) 以及高倍率放电能力 (HRD) 均随淬速的增加而增加,因为用快淬得到的纳米晶结构有利于氢的扩散和降低合金的电化学反应阻抗。

3. Cu 替代 Ni 显著地改善 Mg_2Ni 型合金的放氢动力学以及高倍率放电性能,因为 Cu 的加入降低了氯化物的稳定性以及 Mg_2Cu 的催化作用。

参 考 文 献

1. I.P.Jain, C.Lal, A.Jain, Hydrogen storage in Mg: A most promising material, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(10), 5133(2010)
2. X.Y.ZHAO, L.Q.MA, Recent progress in hydrogen storage alloys for nickel/metal hydride secondary batteries, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**(11), 4788(2009)
3. T.Spaso, U.Köster, Thermal stability and hydriding properties of nanocrystalline melt-spun $Mg_{63}Ni_{30}Y_7$ alloy, *J. Alloys Compd*, **279**(2), 279(1998)

4. L.J.Huang, G.Y.Liang, Z.B.Sun, D.C.Wu, Electrode properties of melt-spun Mg-Ni-Nd amorphous alloys, *J. Power Sources*, **160**(1), 684(2006)
5. S.N.Kwon, S.H.Baek, D.R.Mumm, S.H.Hong, M.Y.Song, Enhancement of the hydrogen storage characteristics of Mg by reactive mechanical grinding with Ni, Fe and Ti, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**(17), 4586(2008)
6. P.Palade, S.Sartori, A.Maddalena, G.Principi, S.Lo Russo, M.Lazarescu, G.Schintieie, V.Kuncser, G.Filoti, Hydrogen storage in Mg-Ni-Fe compounds prepared by rapid quenching and ball milling, *J. Alloys Compd*, **415**(1-2), 170(2006)
7. G.Mulas, F.Delogu, G.Cocco, Effects of mechanical processing on the kinetics of H_2 absorption in Mg_2Ni alloys, *J. Alloys Compd*, **473**(1-2), 180(2009)
8. I.González Fernández, G.O.Meyer, F.C.Gennari, Hydriding/dehydriding behavior of Mg_2CoH_5 produced by reactive mechanical milling, *J. Alloys Compd*, **464**(1-2), 111(2008)
9. M.Y.Song, S.N.Kwon, J.S.Bae, S.H.Hong, Hydrogen-storage properties of Mg-23.5Ni-(0 and 5)Cu prepared by melt spinning and crystallization heat treatment, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**(6), 1711(2008)
10. M.Savyak, S.Hirnyj, H.-D.Bauer, M.Uhlemann, J.Eckert, L.Schultz, A.Gebert, Electrochemical hydrogenation of $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ metallic glass, *J. Alloys Compd*, **364**(1-2), 229(2004)
11. L.J.Huang, G.Y.Liang, Z.B.Sun, Y.F.Zhou, Nanocrystallization and hydriding properties of amorphous melt-spun $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$ alloy, *J. Alloys Compd*, **432**(1-2), 172(2007)
12. G.Y.Liang, D.C.Wu, Lu Li, L.J.Huang, A discussion on decay of discharge capacity for amorphous Mg-Ni-Nd hydrogen storage alloy, *J. Power Sources*, **186**(2), 528(2009)
13. G.K.Williamson, W.H.Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metall*, **1**(1), 22(1953)
14. G.Zheng, B.N.Popov, R.E.White, Electrochemical Determination of the Diffusion Coefficient of Hydrogen Through an $LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ Electrode in Alkaline Aqueous Solution, *J. Electrochem. Soc*, **142**(8), 2695(1995)

- 15 K.Tanaka, Y.Kanda, M.Furuhashi, K.Saito, K.Kuroda, H.Saka, Improvement of hydrogen storage properties of melt-spun Mg-Ni-RE alloys by nanocrystallization, *J. Alloy Compd*, **295**, 521(1999)
- 16 Y.Wu, W.Han, S.X.Zhou, M.V.Lototsky, J.K.Solberg, V.A.Yartys, Microstructure and hydrogenation behavior of ball-milled and melt-spun Mg-10Ni-2Mm alloys, *J. Alloys Compd*, **466**(1-2), 176(2008)
- 17 L.Zaluski, A.Zaluska, J.O.Ström-Olsen, Nanocrystalline metal hydrides, *J. Alloys Compd*. **253-254**, 70(1997)
- 18 S.Orimo, H.Fujii, K.Ikeda, Notable hydriding properties of a nanostructured composite material of the Mg₂Ni-H system synthesized by reactive mechanical grinding, *Acta Mater*, **45**(1), 331(1997)
- 19 J.H.Woo, K.S.Lee, Electrode characteristics of nanostructured Mg₂Ni-type alloys prepared by mechanical alloying, *J. Electrochem. Soc*, **146**(3), 819(1999)
- 20 M.Y.Song, C-D.Yim, S.N.Kwon, J-S.Bae, S-H.Hong, Preparation of Mg-23.5Ni-10(Cu or La) hydrogen-storage alloys by melt spinning and crystallization heat treatment, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**(1), 87(2008)
- 21 M.Au, J.Wu, Q.Wang, The hydrogen storage properties and the mechanism of the hydriding process of some multi-component magnesium-base hydrogen storage alloys, *Int. J. Hydrogen Energy*, **20**(2), 141(1995)
- 22 A.Gasiorowski, W.Iwasieczko, D.Skoryna, H.Drulis, M.Jurczyk, Hydriding properties of nanocrystalline Mg_{2-x}M_xNi alloys synthesized by mechanical alloying (M=Mn, Al), *J. Alloys Compd*, **364**(1-2), 283(2004)
- 23 N.Kuriyama, T.Sakai, H.Miyamura, I.Uehara, H.Ishikawa, T.Iwasaki, Electrochemical impedance and deterioration behavior of metal hydride electrodes, *J. Alloys Compd*, **202**(1-2), 183(1993)
- 24 H.Niu, D.O.Northwood, Enhanced electrochemical properties of ball-milled Mg₂Ni electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**(1), 69(2002)