

化学计量学在贮氢合金研究中的应用进展

唐有根 卢周广 申建斌

(中南大学化学化工学院化学电源与材料研究所 长沙 410083)

摘 要 详细论述了化学计量学在贮氢合金的基础研究与开发中的应用。内容主要涉及贮氢合金的热力学、动力学研究、合金材料的结构表征、合金电极的反应机理、合金成分设计以及合金材料性能综合评价等五个方面。

关键词 化学计量学 贮氢合金 应用

Progress of the Application of Chemometrics in Hydrogen Storage Alloy Research and Development

Tang Yougen, Lu Zhouguang, Shen Jianbin

(Chemistry and Chemical Engineering Department of Central South University, Changsha 410083)

Abstract The application of chemometrics methods in hydrogen storage alloy fundamental research and development was presented. The aspects discussed were as follows: thermodynamic and kinetic research, micro-structural characterization, electrode reaction process, compositional design and working properties evaluation.

Key words Chemometrics, Hydrogen storage alloys, Application

随着计算机在化学中的广泛应用, 一门新的化学分支学科——化学计量学应运而生。它运用数学、统计学与计算机科学的工具和手段设计或选择最优化学量测方法, 并通过解析化学量测数据以最大限度地获取化学及其相关信息^[1]。镍氢电池因具有高比能、无记忆效应、无污染等优点而成为电池研究的热点, 尤其近年来镍氢电池在电动汽车中的应用更是受到广泛关注, 而负极用贮氢合金是镍氢电池开发的关键材料。上世纪 90 年代以来, 人们把化学计量学的一些方法应用于贮氢合金的研究和开发, 如人工神经网络(Artificial Neural Networks, ANN)、化学模式识别(Chemical Pattern Recognition, CPR)以及偏最小二乘法(Partial Least Squares, PLS)等^[2], 取得了很好的效果。本文拟从以下五个方面介绍化学计量学在贮氢合金基础研究与开发中的应用进展。

1 在贮氢合金热力学、动力学研究中的应用

贮氢合金的热力学、动力学特征与其性能之间存在着直接的关系, 一直是该领域科研工作者研究的重要内容。借助一般的化学及物理方法很难对合金电极热力学及动力学特征作出精确而有效的研究, 然而利用化学计量学却可以很方便地实现此目标。

唐有根 男, 41 岁, 教授, 主要从事化学电源新能源材料的研究。 E-mail: ygtang@263.net

2002-03-18 收稿, 2002-11-19 修回

p - C - T 曲线(压力组成等温线)是反映贮氢合金热力学与动力学特征的一个重要指标。人工神经网络是新兴的数据挖掘技术,它具有自适应学习功能和很强的非线性映射能力,通过适当的处理可以方便地应用于合金电极 p - C - T 曲线的计算及预测。郭进等^[3]利用人工神经网络方法研究了 AB_5 型贮氢合金的 p - C - T 曲线、平台宽度和平台压力等,预报的结果与实验结果较为吻合。陆鸿良^[4]设计了一个通用反向传播神经网络(Back Propagation Network, BPN)程序算法模型,取若干 AB_5 型三元系储氢合金相的 40°C 的 p - C 曲线数据作为训练点,筛选出表征 p - C 关系的有效参数集对不作训练的“未知”样本的 p - C (压力组成)关系曲线作计算机预测。其它一些用于预测贮氢合金 p - C - T 曲线的方法如 Lee 等^[5]提出的一个研究 $\text{MmNi}_{4.6}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.03}$ (Mm 为富钕混合稀土金属)合金 p - C - T 曲线的数学模型,用有限域法(Method of Finite Domains)求解。Zhang 等^[6]基于大量实验数据的分析建立了 Zr-Ni 非晶形合金 p - C - T 曲线与储氢容量之间的定量关系。Fang 等^[7]用半经验数学模型来预测 AB_2 型贮氢合金的生成焓、 p - C - T 曲线以及滞后现象。Luo 等^[8]根据 Miedema 理论计算了二元合金 La-M 和 Ni-M 以及三元合金 $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ ($M=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}$) 的生成焓。赵爽等^[9]在研究了 $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ 合金氢化物($M=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Si}$)生成焓、吸氢量与组成、键参数之间的关系的的基础上,建立了生成焓与吸氢量的数学模型,给出了影响生成焓、平衡氢压及吸氢量的主要因素及其影响程度的大小。

El-Osairy 等^[10]通过计算机用交叉绝对值法(Alternating Direction Implicit, ADI)求出了质能方程的二维解,研究了贮氢合金电极 LaNi_5H_6 的质热传递问题,集中讨论了温度和成分分布对电极质热传递的影响,提出了影响贮氢电极析氢动力学行为的因子:氢压、吸氢量、氢传导速率、温度、基体材料以及几何形貌等,用有限差分数字分析法(Finite Difference Numerical Analysis Method, FDNA)^[11]对模型进行求解。张文霞等^[12]用 5 参数 Morse 势模拟氢-镍表面体系相互作用势,研究了氢原子在 Ni(115)台阶面上吸附扩散行为,同时构造了氢分子与 Ni(100)和 Ni(115)台阶面相互作用推广的 LEPS 势能面,考察了氢分子解离化学吸附的微观动力学性质。Martin 等^[13]用一步速控模型研究了 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 和 $\text{Mg}(\text{Ni})$ 的动力学行为。Senoh 等^[14]用计算机模拟了高温下 LaNi_5 合金成分的热动稳定性,根据 La、Ni 的热动力学数据和反应方程,绘出了不同温度下 $\text{La-H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni-H}_2\text{O}$ 体系的电压- p_{OH} 图,再根据 $P_{\text{OH}}(P_{\text{OH}}=14-\text{pH})$ 值计算了 La 和 Ni 溶解情况。Au 等^[15]用等离子体发射光谱(AES)和金属相观测通过数学建模研究了 Ni、Cu 和 Re(稀土)的表面分凝和接触界面微裂纹通道对 $\text{Mg}_{0.833}\text{Ni}_{0.066}\text{Cu}_{0.095}\text{Ml}_{0.006}$ (Ml 为富镧混合稀土金属)合金吸放氢动力学性能的影响。

热力学与动力学是化学学科中经典的研究课题之一。化学计量学应用于贮氢合金的热力学和动力学的研究相对来说较多也较深入,取得了一定的成果。如何借助化学计量学来解决贮氢合金中的研究过程中提出的动力学、热力学新课题,将会大大加快镍氢电池的研究与开发步伐。

2 在贮氢合金微结构表征中的应用

如何表征贮氢合金微结构是贮氢合金研究中的一个重要内容。晶格常数是表征合金微结构的最直接特征参数,它和表征贮氢合金性能的各种参数直接联系在一起,因而晶格常数的计算对于合金的设计具有非常重要的意义。姚树文等^[16]根据 Miedema 的合金元素胞模型,用人工神经网络-原子参数方法总结 MgCu_2 型 Laves 相晶格常数的规律性,从而提出一种计算 Laves 相晶

格常数的方法。靳红梅等^[17]编制了一种计算机软件用来计算合金材料晶格常数及晶胞体积,所用公式为:

$$\sin^2 \theta = \frac{I^2}{4} \left[\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]$$

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

其中 I 为 $\text{CuK}\alpha$ 波长, θ 是布拉格衍射角, h 、 k 、 l 为晶面指数。

Lu 等用^[18]最小二乘逼近法(Least Squares Approximations)研究了铸态储氢合金 $\text{LaNi}_{4.6+X}\text{Sn}_{0.2}$ ($0 \leq X \leq 0.6$) 的相结构与电化学性能的关系。郭进等^[19]利用电荷自洽离散变分 Xa(SCC-DV-Xa)方法计算了 ReNi_5 ($\text{Re}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 及其氧化物的电子结构, 分析了电子结构对吸氢性能的影响。结果表明: ReNi_5 氧化物的稳定性与氧原子的电荷转移密切相关, 进入 $\text{H}1s$ 轨道的电荷增大, 将会降低其稳定性; Ni 的 $3d$ 轨道不与氧原子作用, 而与 Re 的 $4f$ 轨道有较强的成键作用, 但这种作用在吸氧后被明显减弱, ReNi_5 平台氧压随着相应氧化物 Fermi 能极的提高而降低。马丽等^[20]利用量子力学的自洽场 Xa 散射波方法(SCF-Xa-SW)对 NdNi_4M 系的电子结构进行了计算, 并与它们吸氢性能实验研究结合起来, 建立了电子结构与吸氢性能之间的关系。舒康颖等^[21]将宽化峰的 Fourier 分析和 Rietveld 分析相结合研究了 $\text{Zr}(\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.3}\text{V}_{0.1}\text{Cr}_{0.05})_{2.1}$ 合金的相结构与储氢性能。方法是把普通 Rietveld 分析种依赖衍射角度的峰宽函数用晶粒尺寸-微应变参数模型代替, 通过逆变单峰分析的 Warren-Averbach 过程, 转变成 pseudo-Voigt(pV)函数的参数, 再去拟合实验数据、晶粒尺寸和微应变的各向异性引起的衍射峰形状和宽化随密勒指数的现象, 用类似温度因子所采用的方法, 在模型种引入张量, 并根据晶体的对称性, 施加一定的约束, 获取各向异性的微结构参数, 用 LS1 软件处理数据。结构参数的计算公式为^[22]

$$w_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum S_j(ZMV)_j}$$

式中, S 为标度因子, Z 、 M 、 V 分别是第 p 相单位晶胞中的化学式数, 分子量和晶胞体积。

由此可见, 借助一些先进的现代检测手段如 Rietveld 分析、XRD 等, 运用最小二乘逼近法和自洽离散变分等方法可以有效地表征合金材料微结构, 为进一步探讨合金材料微结构及其宏观性能之间的关系打下了较好的基础。

3 在贮氢合金电极反应机理研究中的应用

镍氢电池的电极反应机理非常复杂, 影响因素较多, 是研究的一个难点。化学计量学的出现大大促进了对合金电极反应机理的研究。

贮氢合金的腐蚀严重影响着它的循环稳定性, 研究它通常用的是 XRD 和 XPS 等物理方法和测定线性极化曲线等电化学方法。但两者都存在缺陷, 前者要进行反应体系外样品处理, 后者伴随有其它反应的干扰, 特别是与充放电过程比较, 腐蚀反应一般微弱, 都使得结果失真。但是, 只要模拟出纯充放电反应的极化特性, 再分析真实的极化数据, 就可以将纯腐蚀过程分离出来; 或者按照一定的理论模型给出极化曲线并与实际的极化数据对比来分析腐蚀的参数,

如腐蚀电位和腐蚀电流等。徐艳辉等^[23]根据电化学基本原理模拟了贮氢合金的极化曲线,研究了温度、交换电流、扩散系数、能量传递系数对极化曲线的影响,并初步分析了电极反应与腐蚀反应共存时的贮氢合金极化曲线特征。

在电极反应过程中,在电极上同时发生多个过程,如固相中的质子扩散、电极表面的电化学反应、液相中的扩散等,也就是说充放电曲线是所有这些过程的综合表现,其中包含了极限扩散电流(表观质子扩散)、交换电流密度(表观表面反应)等信息和参数。这些参数都可以根据相应的理论电化学模型通过模拟充放电曲线计算出来,或者直接利用大量已有的充放电数据训练计算机程序,以拟合参数,总结出半经验的模型,在研究新的材料时利用它的充放电数据优化模型中的参数,以得到相应的数据。Gu 等^[24]建立了一个可以模拟贮氢合金电极充放特性的微观/宏观综合模型,将诸如质子(氢原子)扩散及电子传导等微观行为和电流传递等宏观行为联系起来。模拟的结果和实验数据吻合得很好且效率高。Gu 等^[25]同时用数字仿真技术和实验技术相结合研究了贮氢合金电极的充放性能,解释了电池过充状态下氧的吸放机制,据此提出保证电池安全工作的方法。不用倍率放电的实验结果和文献报道的有关实验结果证实了该模型的可靠性,还得到了大量氧的产生对电池性能,特别是充电性、电池内压和自放电的影响的数据。Jensen 等^[26]对 CaNi_5 样品在 $20\sim 150^\circ\text{C}$ 温度下的吸氢容量衰减过程进行了数学建模。Wu 等^[27]对电池的循环电化学过程作了富有成效的连续仿真模拟。Morinaga 等^[28]用 DV-Xa MO 方法研究了合金成分中吸氢元素 A(La, Zr, Ti, Mg)和非吸氢元素 B(Ni, Mn, Fe)的作用机理,得知氢和 B 吸附得更紧密,但必须是在 A 共存情况下,以如下系数表征合金成分比:

$$2\text{Bo}(\text{A}-\text{B})/[\text{Bo}(\text{A}-\text{A})+\text{Bo}(\text{B}-\text{B})]$$

其中 $\text{Bo}(\text{A}-\text{B})$ 、 $\text{Bo}(\text{A}-\text{A})$ 和 $\text{Bo}(\text{B}-\text{B})$ 均代表原子间结合力。Au 等^[29]根据大量实验数据总结出多组分 Mg 基贮氢合金吸放氢过程的数学模型,用之表征电极反应过程中合金材料表面的变化情况。Cui 等^[30]基于球形中心收缩模型(Spherical Core Shrink Model)计算了氢质子在合金 Mg_2Ni 中的扩散系数,结果表明 α -相氢化物的扩散系数比 β -相氢化物的扩散系数大得多,并解释了原因。针对 Ti-Mn 基储氢合金循环稳定性差的问题,张勇等^[31]引入活化特征因子 b 和容量衰减因子 A 表示储氢合金的本征属性,建立了一个关于 Ti-Mn 基储氢合金循环稳定性的简易模型描述合金活化与容量衰减的全过程。通过对 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.21}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{Cr}_{0.03}$ 和 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.19}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{Cr}_{0.05}$ 合金的活化与充放电循环过程实验验证得知, b 值越大,合金越容易活化; A 值越大,合金容量衰减程度越大。

可见研究贮氢合金的电化学反应机理最有效的方法就是对过程进行连续的仿真,并结合相应的实验技术。关键在于如何确定影响反应的各项条件因子。

4 在贮氢合金成分设计中的应用

贮氢合金材料的性能在很大程度上取决于其成分。因此,需要合理设计合金成分,以最大限度地发挥各成分元素的有利因素同时避免其不利因素。利用化学计量学进行模拟仿真,再进行实验,无疑会节省大量的时间、人力和物力。

近年来,模式识别(Pattern Recognition, PR)方法已被成功地运用于化合物的分类和计算机辅助材料设计。同时, BPN 也被广泛用作一种新的 PR 分类法,这种分类法要优于传统的分类法。

从原理上说,这种方法在计算机辅助材料设计上是一种有效的工具。但是,在运用 BPN 于材料设计时,必须要解决两个问题,一是所谓的“过拟合”,另一个问题是“逆运算的不确定性”。为了解决这两个问题,郭进等^[32]提出了 PLS-BPN 方法,即 PLS 和 BPN 结合,将 PLS 与 BPN 优缺点互补,并将此方法成功的应用于贮氢合金材料的实验数据处理和材料设计。成分元素通过改变合金热、动力学性质影响合金的综合性能,刘刚等^[33]通过比较线性 PLS 方法、加非线性项的 PLS 方法和加非线性项的 PLS-ANN 方法建模的效果,得出当材料性能和影响性能的因子间非线性较为严重时,加非线性项的 PLS-ANN 方法建模的效果较好。

AB₅ 型贮氢合金中 A 侧的 La、Ce、Nd 和 Pr 对 RE(NiCoMnTi)₅ 合金电化学性能的影响比较复杂,必须考虑 La、Nd、Ce 及 Pr 的联合效应,因而可引入成分限制条件: $X_{La} + X_{Ce} = a$ (常数),建立起准三维组元 RE=La_{1-x-y-z}Ce_xNd_yPr_z 体系成分四方形,表征四组元受约束的成分关系图描述其综合效应^[34,35]。再根据最优试验设计,选取 $a=0.5$ 时的特定稀土成分体系设计合金成分,测试其电化学性能,将结果经计算机拟合,作出合金的性能对稀土成分的三维图和等性能综合分布图,用以评价稀土组元对贮氢合金性能的影响,得出最优稀土成分组合。郭进等^[36~39]用化学模式识别(CPR)方法研究了 La、Ce、Pr 和 Nd 同时对 AB₅ 型贮氢合金储氢性能的综合影响以及电极构成对 MH-Ni 电池放电性能的影响。他们认为利用化学模式识别偏最小二乘法结合化学键参数可以建立描述过渡金属二元合金贮氢材料形成的数学模型,是贮氢材料设计的一种有用方法。靳红梅等^[40]利用正交设计方法对 AB₅ 型混合稀土镍系合金电极材料 La_{1-x-y-z}Ce_xPr_yNd_zB₅ 的容量、高倍率放电性能、循环寿命和电压平台等性能进行了实验测定,以进一步优化电极材料的 A 组元,提高电极性能。通过模式识别对实验数据进行分类并据此设计了新的样本。利用人工神经网络方法对新样本的电性能进行了预报,结果与实验值基本一致,新设计的样本点具有较好的电化学性能。

Wang 等^[41]引入几何和电子因子提出了表征含 Ca 氢化物(M_{1-x}Ca_xNi₅)的数学模型,认为析氢压和晶胞体积是影响合金材料几何和电子结构的控制因素。

随着合金元素的增加,各元素之间的相互影响变得很复杂,计算量也会大大增加。并且以上方法的数据样本比较小,并不能完全反映元素成分对合金性能的影响。如何利用化学计量学工具对数据进行前期处理,尽量减少参数,同时建立合适的数据库,是今后合金成分设计的首要任务。

5 在贮氢合金性能综合评价中的应用

在合金材料生产之前预测它的性能,对于实际的生产很有意义,这类似于机械工业中的虚拟制造技术。

灰色聚类分析是 20 世纪 80 年代后产生并在模糊聚类基础上发展起来的新分析方法,它可克服综合评判时出现的虚假现象和模糊综合评判时出现的反常或“失真”的弊端,具有分辨率高和分析直观的特点,是多因子综合评判较为理想的方法。用该方法对正交试验的贮氢电池性能、放电流量、循环寿命、大电流充放电、自放电等进行评定,按灰类归纳后判断聚类性能好坏,聚类结果与产品实际性能完全吻合^[42]。文哲蓉等^[43]通过对变流充电优化模式的分析,提出了根据蓄电池各单节端压、电解密度和温度的变化,综合确定蓄电池组内部状态及其实际可接

受充电电流能力的方法,通过合理逼近理想充电曲线实现对充电过程的自由控制。

湛建阶等^[44]用模糊数学多级综合评价模型,对体现贮氢合金性能的主要因素:贮氢容量、循环寿命、大电流快速充放电、自放电等进行综合评价,以此来反映贮氢合金材料性能的好坏。

郭进等^[45,46]还利用偏最小二乘法-人工神经网络方法,对富镧 Ni-MH 电池负极材料的放电曲线、初始容量、比容量等性能进行了研究。结果表明:用 PLS-BPN 对材料性能的研究与实验结果非常吻合,可作为材料性能测试的一种预报手段。

6 结语

贮氢合金的发展是制约或引导 Ni-MH 电池工业发展的一个重要因素。它的研究需要材料科学、化学、物理学、数学、统计学以及计算机科学等相关学科的综合知识,而化学计量学是进行贮氢电极材料研究的一个强有力的工具。近几年,贮氢合金的研究发展非常迅速,合金化元素种类几乎覆盖了周期表中的大部分元素,要使贮氢合金的研究开发再上一个新台阶,就应在总结现有研究成果的基础上利用化学计量学的工具、手段与最新成果,深入研究其合金元素的作用机制及其相互作用,系统地考查合金的相结构及相组成对其电化学性能的影响,分析合金的表面结构对活化和高倍率放电性能的作用,从而优化合金的本体性能和表面性能,设计和制备出新一代贮氢合金。

参考文献

- [1] 梁逸曾. 白灰黑复杂多组份分析体系及其化学计量学算法. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1996(12): 1.
- [2] W P Hagan. Journal of Power Sources, 2001, 96(1): 245.
- [3] 郭进, 李重河, 钦佩等. 金属学报, 1996, 32(3): 333~336.
- [4] 陆鸿良, 邱锡钧. 1999, 30(3): 274~275.
- [5] S G Lee, K Y Lee, T G Kim et al. International Journal of Hydrogen Energy, 1996, 21(9): 733~740.
- [6] D M Zhang, Z Y Fu. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000, 62(1): 173~176.
- [7] S S Fang, Z Q Zhou, J L Zhang. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293~295: 10~13.
- [8] Y C Luo, L Kang, C Q Zhang et al. The Chinese Journal of nonferrous metals, 2000, 10(4): 480~483.
- [9] 赵爽, 林勤, 陈宁. 金属学报, 1999, 35(1): 65~69.
- [10] M A El-Osairy, I A El-Osery, A M Metwally et al. International Journal of Hydrogen Energy, 1993, 18(6): 517~524.
- [11] M A El-Osairy, I A El-Osery, A M Metwally et al. International Journal of Hydrogen Energy, 1992, 17(2): 125~128.
- [12] 张文霞, 王泽新. 物理化学学报, 1996, 12(10): 910~915.
- [13] M Martin, C B Gommel, C E Fromm et al. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 238(1~2): 193~201.
- [14] H Senoh, M Ueda, H Inoue et al. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 266(1~2): 111~117.
- [15] M Au, J Wu, Q D Wang. International Journal of Hydrogen Energy, 1995, 20(2): 141~150.
- [16] 姚树文, 李重河, 钦佩等. 计算机与应用化学, 1997, 14(1): 75~78.
- [17] 靳红梅, 李国勋, 张昭良等. 中国稀土学报, 1998, 16(1): 22~25.
- [18] H Lu, X P Gao, D Y Song et al. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 238(1~2): 110~112.
- [19] 郭进, 李卫. 金属学报, 2000, 36(11): 1149~1152.
- [20] 马丽, 陈宁, 林勤等. 中国稀土学报, 2000, 18(1): 41~44.
- [21] 舒康颖, 雷永泉, 吕光烈等. 金属学报, 1999, 35(5): 453~457.
- [22] 雷永泉, 张文魁, 杨晓光等. 金属学报, 1998, 34(1): 45~50.
- [23] 徐艳辉, 陈长聘, 王小琳. 计算机与应用化学, 2002, 19(2): 135~138.
- [24] W B Gu, C Y Wang, B Y Liaw. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(10): 3418~3427.
- [25] W B Gu, C Y Wang, S M Li et al. Electrochimica Acta, 1999, 44(25): 4525~4541.
- [26] J O Jensen, T S Moller, N J Bjerrum. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 330~332: 215~218.
- [27] B Wu, R E White. Journal of Power Sources, 2001, 92(1~2): 177~186.
- [28] M Morinaga, H Yukawa. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 13(2): 593~599.

- [29] M Au, J Wu, Q D Wang. International Journal of Hydrogen Energy, 1995, 20(2): 141~150.
- [30] N Cui, J L Luo, K T Chuang et al. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 503(1-2): 92~98.
- [31] 张 勇, 郭生武, 柳永宁 等. 中国有色金属学报, 2001, 11(1): 79~83.
- [32] 郭 进, 刘洪霖, 黄铁生 等. 计算机与应用化学, 1996, 13(4): 253~256.
- [33] 刘 刚, 钦 佩, 陈念贻. 功能材料与器件学报, 1998, 4(4): 281~285.
- [34] 江建军, 雷永泉, 孙大林 等. 中国稀土学报, 1997, 15(4): 318~324.
- [35] J Guo, C H Li, H L Liu et al. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144: 2276~2278.
- [36] J Guo, C H Li, N Y Chen. Journal of Materials Science and Technology, 1999, 1: 25.
- [37] 郭 进, 李 卫, 蒙冕武. 电源技术, 2000, 24(6): 319~321.
- [38] 黄王乐, 郭 进. 广西科学, 1998, 5(2): 113~115.
- [39] 郭 进, 李重河, 陈念贻. 金属学报, 1996, 32(5): 557~560.
- [40] 靳红梅, 李国勋, 周传华 等. 中国稀土学报, 1998, 16(4): 348~352.
- [41] X H Wang. Acta Metallurgica, 1998(11)2: 116~120.
- [42] 刘静宇, 湛建阶, 周旭章 等. 计算机与应用化学, 2000, 17(4): 355~358.
- [43] 文哲蓉, 刘仰云. 电源技术, 2000, 24(4): 226~229.
- [44] 湛建阶, 周旭章, 范真祥 等. 计算机与应用化学, 1999, 16(4): 291~294.
- [45] 郭 进, 刘洪霖, 黄铁生 等. 中国稀土学报, 1996, 14(4): 369~371.
- [46] J Guo, C H Li, H L Liu et al. Materials Science & Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 1997, B47(2): 96~100.