

# 红背桂叶提取液合成纳米铁 及对 U(VI) 的去除研究

刘 清<sup>1</sup> 郑嘉鸿<sup>1</sup> 招国栋<sup>2\*</sup>

(1.南华大学污染控制与资源化技术湖南省重点实验室,衡阳 421001;

2.南华大学资源环境与安全工程学院,衡阳 421001)

**摘 要** 采用红背桂叶提取液,制备纳米铁(EL-FeNPs),用于去除水体中的铀离子[U(VI)],并对绿色合成的 EL-FeNPs 去除 U(VI)反应前后的微观结构进行表征和分析,观察其反应前后的形态结构。考察了 EL-FeNPs 的投加量、pH、U(VI)溶液的初始浓度、反应温度及反应时间等因素对 EL-FeNPs 去除 U(VI)的影响。研究表明:EL-FeNPs 呈球状,且均匀分布,其粒径 25~45nm。在 30℃,pH=6,EL-FeNPs 用量 5g/L,U(VI)初始浓度 10mg/L,反应时间 100min 条件下,EL-FeNPs 对 U(VI)的去除率为 89.64%。

**关键词** 绿色合成,纳米铁,红背桂叶,铀离子

## Study on synthesis of EL-FeNPs using the leaf of *excoecaria cochinchensis* for the removal of U(VI)

Liu Qing<sup>1</sup> Zheng Jiahong<sup>1</sup> Zhao Guodong<sup>2</sup>

(1.Hunan Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse,University of South, Hengyang 421001;2.School of Resource Environment and Safety Engineering,University of South,Hengyang 421001)

**Abstract** Iron-based nanoparticles(EL-FeNPs) were synthesized by the leaf of *excoecaria cochinchensis* used to remove U(VI) in aqueous solution.EL-FeNPs were characterized by SEM,XRD,EDS and FT-IR before and after the reaction.The effects of the experimental conditions,such as pH,the dosage of EL-FeNPs,the initial concentration of U(VI),the reaction temperature and the reaction time were investigated.The results showed that EL-FeNPs were spherical and uniformly dispersed,the size of EL-FeNPs was 25~45nm.The optimum removal conditions were as follows:Initial U(VI) concentration of 10mg/L,temperature of 30℃,reaction time of 100min,pH 6,dosing ratio of EL-FeNPs/U(VI) of 5g/L.The removal of U(VI) using EL-FeNPs were 89.64%.

**Key words** green synthesis,mano iron,*excoecaria cochinchensis*,U(VI)

含铀废水是一种对生态环境污染严重的废水,铀在水溶液中主要以铀离子[U(VI)和 U(IV)]2 种价态与其他金属化合物或氧化物共存,成分复杂,含多种重金属,属于低放射性废水。其主要来源于铀矿采冶中产生的废水。传统的含铀废水的处理方法有化学沉淀法、离子交换法和膜法等<sup>[1]</sup>。

纳米铁比表面积大,反应活性强,能够去除重金属、氯代有机物、硝酸盐和亚硝胺等多种污染物,采用还原、络合、沉淀(共沉淀)、吸附和絮凝等机理固定或去除污染物,被认为是最有应用前景的水污染

治理材料之一<sup>[2-3]</sup>。制备纳米铁的方法主要是物理化学方法。物理合成方法具有耗能大、成本高、操作难等<sup>[4-6]</sup>;化学合成方法由于需使用硼氢化钾(KBH<sub>4</sub>)、钠氢化钾(NaBH<sub>4</sub>)和肼(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)等强还原剂,易产生二次污染。因此,必须寻找一种新的合成纳米零价铁技术。

绿色合成纳米铁具有环境友好、反应条件温和等特点<sup>[7-8]</sup>。合成绿色纳米铁颗粒过程中首先是含有蛋白质、多酚和黄酮的植物提取液将亚铁离子或铁离子还原成零价铁,其次是合成的绿色纳米铁被

**基金项目:**国家自然科学基金青年基金项目(51304122);南华大学“青年英才”人才支持计划资助项目(南华政发[2014]49 号)

**作者简介:**刘清(1979-),女,博士,教授,从事放射性矿冶重金属污染修复及资源化领域的研究。

**联系人:**招国栋(1977-),男,博士,副教授,主要从事矿冶工程污染控制与资源化研究。

植物提取液中的有机成分所稳定<sup>[9]</sup>,从而实现还原剂和包裹剂一步法将水溶液中的铁离子制备成纳米铁颗粒。

红背桂(*Excoecaria Cochinchensis*)分布范围广、生长速度快、适应能力强,在我国广西、福建盛产,植物叶子充足,可利用性高。据有关文献报道,红背桂叶中富有酶、蛋白质、多糖、有机酸、多酚和黄酮类等化合物,对制备纳米铁(EL-FeNPs)能起到还原和稳定作用<sup>[10-11]</sup>。

本研究采用广西桂林的红背桂叶的提取液还原亚铁离子制备 EL-FeNPs,并将其应用于水体中对铀离子[U(VI)]的去除。通过5个影响因素考察 EL-FeNPs 对 U(VI) 去除效果的影响,探究 EL-FeNPs 去除 U(VI) 的机理。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

七水合硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;红背桂叶,广西桂林。

恒温油水浴锅(XMTE-7000型),上海申顺生物科技有限公司;恒速搅拌器(S212型),上海梅颖浦仪器制造有限公司;真空干燥箱(DZF-6210型),上海一恒科技有限公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F型),日本捷欧路公司;X射线粉末衍射仪(XRD, Ultima IV型),美国 Rigaku 公司;扫描能谱仪(EDS, EDX8300型),中国3V公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet-460型),美国赛默飞公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-mini 1240型),日本岛津公司;气浴恒温振荡器(THZ-82B型),常州申光仪器有限公司。

### 1.2 EL-FeNPs 的制备

称取60g红背桂叶剪碎后装入烧杯中并加入1L蒸馏水,采用恒温油水浴锅(XMTE-7000型,上海申顺生物科技有限公司)80℃加热2h,抽滤得到红背桂叶提取液。在30℃,氮气流速为50mL/min条件下,将红背桂叶提取液与采用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配制好的0.1mol/L的铁离子( $\text{Fe}^{2+}$ )溶液按2:1的体积配合比混合于三角锥瓶中,采用恒速搅拌器(S212型,上海梅颖浦仪器制造有限公司)搅拌90min,得到 EL-FeNPs 悬浊液。将 EL-FeNPs 悬浊液静置2h,倾出上清液,剩下的固体采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)80℃干燥24h,即制得 EL-FeNPs 颗粒。

### 1.3 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F型,日本捷欧路公司)对 EL-FeNPs 的形貌及粒径进行测试。采用X射线粉末衍射仪(XRD, Ultima IV型,美国 Rigaku 公司)对 EL-FeNPs 的晶相进行测试。采用扫描能谱仪(EDS, EDX8300型,中国3V公司)对 EL-FeNPs 微观区域的元素进行分析。采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet-460型,美国赛默飞公司)对样品进行测试。

EL-FeNPs 对 U(VI) 的去除率测试。称取一定量的铀溶液于50mL锥形瓶中,并加入制备好的 EL-FeNPs 颗粒,在一定温度条件下,采用气浴恒温振荡器(THZ-82B型,常州申光仪器有限公司)180r/min振荡180min,过滤,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-mini 1240型,日本岛津公司)在最大吸收波长578nm条件下,测滤液中 U(VI) 的残余浓度,根据式(1)计算 EL-FeNPs 对 U(VI) 的去除率。

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\eta$ 为U(VI)的去除率,%; $C_0$ 为U(VI)初始浓度,mg/L; $C$ 为 $t$ 时U(VI)的浓度,mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

EL-FeNPs 与 U(VI) 反应前后的 SEM 图见图1。从图1(a)可以看出,EL-FeNPs 未与 U(VI) 反应前的颗粒较规则,大都呈球形或椭圆形,粒径25~45nm。从图1(b)可以看出,EL-FeNPs 与 U(VI) 反应后颗粒的粒径变大,且有明显的团聚现象,EL-FeNPs 的粒径和形状都发生了变化,从而可以判断去除 U(VI) 过程中 EL-FeNPs 发生了反应。

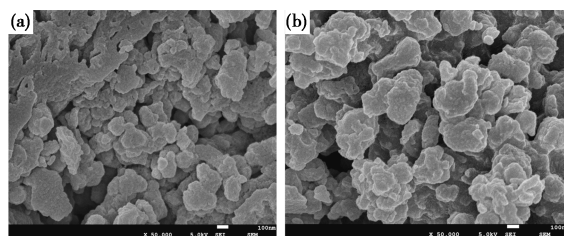


图1 EL-FeNPs 与 U(VI) 反应前后的 SEM 图  
[(a)反应前;(b)反应后]

### 2.2 FT-IR 分析

EL-FeNPs 与 U(VI) 反应前后的 FT-IR 谱图见图2。从图可以看出,在 $3189\text{cm}^{-1}$ (见谱线a)和 $3166\text{cm}^{-1}$ 处(见谱线b)的强吸收峰为羟基 O—H

伸缩振动吸收峰,在  $1617\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰为红背桂叶提取液中多酚类化合物  $\text{C}=\text{C}$  芳环伸缩振动峰<sup>[12]</sup>,  $1083\text{cm}^{-1}$  是  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  基团的伸缩振动峰,  $605\text{cm}^{-1}$  和  $508\text{cm}^{-1}$  是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的伸缩振动峰<sup>[13]</sup>,表明合成的材料中的 EL-FeNPs 颗粒被红背桂叶提取液中的多酚、多糖和黄酮类等有机基团包覆<sup>[14]</sup>,使合成的 EL-FeNPs 更加稳定,且不容易被氧化,同时也说明 EL-FeNPs 与  $\text{U}(\text{VI})$  反应过程中,EL-FeNPs 中的零价铁发生了氧化还原反应,生成了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[15]</sup>。

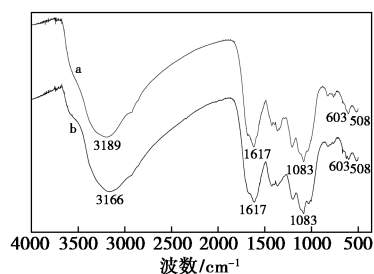


图 2 EL-FeNPs 与  $\text{U}(\text{VI})$  反应前后的 FT-IR 谱图  
(a: 反应前; b: 反应后)

### 2.3 XRD 分析

EL-FeNPs 与  $\text{U}(\text{VI})$  反应前后的 XRD 谱图见图 3。从图可以看出,在  $2\theta=44.8^\circ$  处,EL-FeNPs 与  $\text{U}(\text{VI})$  反应前,EL-FeNPs 中的零价铁的特征衍射峰很弱,这是因为合成后的 EL-FeNPs 没有固定形态;EL-FeNPs 在  $2\theta=24.9^\circ$  处有明显的特征衍射峰,这是红背桂叶提取液中有机物质的特征峰<sup>[12]</sup>,说明有机物包覆在合成的 EL-FeNPs 中;与反应前比较,反应后 EL-FeNPs 中的红背桂叶提取液中有机物质的特征峰区域在  $2\theta=24.9^\circ$  处较不明显,这可能是 EL-FeNPs 与  $\text{U}(\text{VI})$  反应后的产物覆盖在 EL-FeNPs 的表面,致使其特征衍射峰减弱<sup>[15]</sup>。

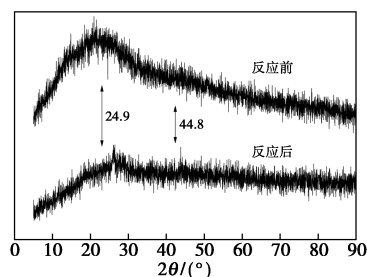


图 3 EL-FeNPs 与  $\text{U}(\text{VI})$  反应前后的 XRD 谱图

### 2.4 EDS 分析

EL-FeNPs 与  $\text{U}(\text{VI})$  反应后的 EDS 谱图见图 4。从图可以看出,EL-FeNPs 除了含有 C(含量为 49.62%)、O(含量为 43.59%) 和 Fe(含量为

5.97%) 以外,还含有铀元素(含量为 0.82%)。这是因为 EL-FeNPs 里面的铁(Fe)在去除铀的过程中发生腐蚀形成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等铁氧化物,使得去除铀后的 EL-FeNPs 中的 Fe 相对含量降低,而且在 EL-FeNPs 去除铀的过程中, $\text{U}(\text{VI})$  通过共沉淀、吸附等方式附着在纳米颗粒上。EL-FeNPs 中的 C 主要来自于红背桂叶提取液中的有机成分,从而作为稳定剂包裹在合成的 EL-FeNPs 纳米铁上,减少了 EL-FeNPs 的氧化。

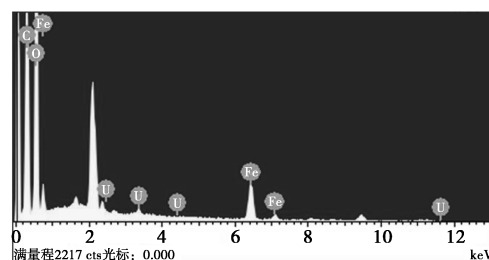


图 4 EL-FeNPs 与  $\text{U}(\text{VI})$  反应后的 EDS 谱图

## 2.5 反应条件对 EL-FeNPs 去除 $\text{U}(\text{VI})$ 的影响

### 2.5.1 EL-FeNPs 用量对去除率的影响

EL-FeNPs 用量对  $\text{U}(\text{VI})$  去除率的影响见图 5。从图可以看出,随着 EL-FeNPs 用量上升,EL-FeNPs 对  $\text{U}(\text{VI})$  的去除率呈上升态势,在 EL-FeNPs 用量由  $2.5\text{g/L}$  上升至  $5\text{g/L}$  条件下,EL-FeNPs 对  $\text{U}(\text{VI})$  的去除率由 69.69% 增加至 81.34%,继续增加 EL-FeNPs 用量,EL-FeNPs 对  $\text{U}(\text{VI})$  的去除率上升不明显。这是因为在溶液中金属离子的浓度一定条件下,随着 EL-FeNPs 用量的上升,可供反应的零价铁增多,零价铁与铀酰离子接触的机会增加,EL-FeNPs 对  $\text{U}(\text{VI})$  的去除率上升;在反应达到平衡条件下,EL-FeNPs 用量对去除率影响不大。EL-FeNPs 去除  $\text{U}(\text{VI})$  的最佳用量为  $5\text{g/L}$ 。

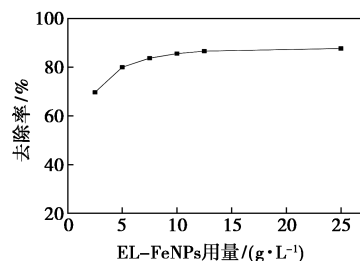


图 5 EL-FeNPs 用量对  $\text{U}(\text{VI})$  去除率的影响

### 2.5.2 $\text{U}(\text{VI})$ 溶液初始浓度对去除率的影响

$\text{U}(\text{VI})$  初始浓度对  $\text{U}(\text{VI})$  去除率的影响见图 6。从图可以看出,溶液中随着  $\text{U}(\text{VI})$  初始浓度的上升,EL-FeNPs 对  $\text{U}(\text{VI})$  的去除率呈下降趋势,在

U(VI)初始浓度为 10mg/L 条件下,EL-FeNPs 对 U(VI)的去除率达到 81.34%,在 U(VI)初始浓度为 100mg/L 条件下,EL-FeNPs 对 U(VI)的去除率只有 55.01%,在溶液中 U(VI)初始浓度升高条件下,EL-FeNPs 对 U(VI)的去除率下降,由此可知 EL-FeNPs 对低浓度的含铀废水处理效果较好。

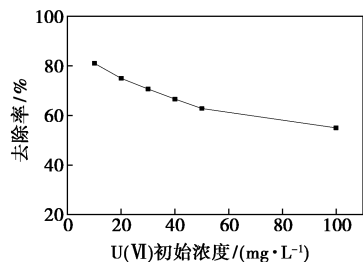


图6 U(VI)初始浓度对U(VI)去除率的影响

### 2.5.3 反应温度对去除率的影响

反应温度对 U(VI)去除率的影响见图 7。从图可以看出,在反应温度从 15℃ 升至 30℃ 条件下,EL-FeNPs 对 U(VI)的去除率呈快速增长态势,在反应温度从 >30℃ 升高至 45℃ 条件下,EL-FeNPs 对 U(VI)的去除率呈缓慢增长态势,EL-FeNPs 对 U(VI)的去除率在反应温度为 15℃ 条件下的 59.82%,升高至反应温度为 45℃ 条件下的 81.34%,升高反应温度有利于 EL-FeNPs 对 U(VI)的去除。分析原因可能是 EL-FeNPs 的腐蚀过程是吸热反应,升高反应温度有利于对 U(VI)的吸附,但吸附过程则是放热反应,反应温度升高至一定条件下则不利于吸附。因此,选择最佳反应温度为 30℃。

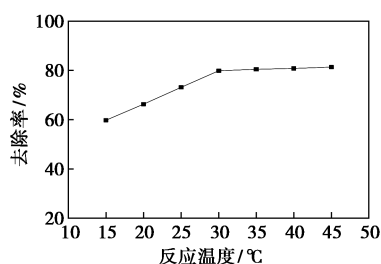


图7 反应温度对U(VI)去除率的影响

### 2.5.4 反应时间对去除率的影响

反应时间对 U(VI)去除率的影响见图 8。从图可以看出,在反应时间从一开始到 100min 条件下,EL-FeNPs 对 U(VI)的去除率呈快速增长态势,在反应时间为 100min 条件下,EL-FeNPs 对 U(VI)的去除率达到 81.34%,在反应时间从 >100min 至 180min 条件下,EL-FeNPs 对 U(VI)的去除率呈缓慢增长态势。分析原因可能是反应伊始,溶液含有大量的 H<sup>+</sup>,且 EL-FeNPs 表面附着的沉淀物比较

少,从而使得该反应时间阶段 EL-FeNPs 对 U(VI)的去除比较快,反应一段时间后,溶液中 H<sup>+</sup> 减少,使得溶液中 pH 上升,从而使 EL-FeNPs 的腐蚀产物铁氧化物附着在 EL-FeNPs 的表面,妨碍反应的进行,最终使得 EL-FeNPs 对 U(VI)的去除速率变慢。所以,选择最佳反应时间为 100min。

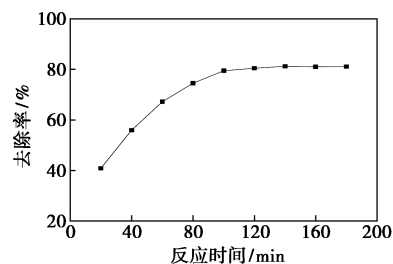


图8 反应时间对U(VI)去除率的影响

### 2.5.5 pH 对去除率的影响

不同 pH 对 U(VI)去除率的影响见图 9。从图可以看出,在溶液初始 pH 从 2 至 6 条件下,EL-FeNPs 对 U(VI)的去除率呈快速上升态势,在 pH 从 >6 至 8 条件下,EL-FeNPs 对 U(VI)的去除率呈下降态势,在 pH=6 条件下,EL-FeNPs 对 U(VI)的去除率最高达到 89.64%。EL-FeNPs 对 U(VI)更好的去除前提是在弱酸性条件下,这是因为,在溶液中大量 H<sup>+</sup> 条件下,铀主要形式是 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>,EL-FeNPs 表面被铀溶液中大量的水合氢离子(H<sub>3</sub>O)所占据,导致 U(VI)与 EL-FeNPs 反应的机会被减少,在溶液 pH 接近 7 条件下,UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 水解生成 U(OH)<sub>4</sub> 沉淀增加,EL-FeNPs 对铀的去除率上升,而铀酰离子具有酸性和碱性性质,UO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 U<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 在碱性环境下再次进入溶液,铀的去除率随 pH 升高而下降。因此,在 pH=6 条件下,EL-FeNPs 去除 U(VI)的效果最佳。

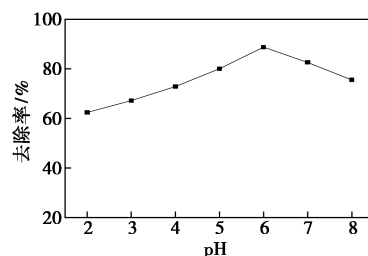


图9 pH对U(VI)去除率的影响

## 3 结论

(1) 采用红背桂叶提取液,成功制得 EL-FeNPs,EL-FeNPs 呈球状和椭球状,粒径 25~45nm,其中铁以 Fe<sup>0</sup>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等多种形态存在,并在

表面被大量的—OH、C=C 等有机官能团包裹,从而使 EL-FeNPs 不易被氧化。

(2) 考察 EL-FeNPs 的用量、U(VI) 的初始浓度、反应时间、反应温度和 pH 等因素对 EL-FeNPs 去除 U(VI) 的影响。研究表明:在反应温度 30℃, pH=6, EL-FeNPs 用量为 5g/L, U(VI) 的初始浓度为 10mg/L, 反应时间为 100min 条件下, EL-FeNPs 对 U(VI) 的去除率达到 89.64%。

(3) 在红背桂叶提取液合成绿色合纳米铁反应中, 提取液中的—OH、C=O、C=C 等有机官能团参与了合成反应。

(4) EL-FeNPs 去除 U(VI) 主要机理为还原、吸附、络合的共同作用, 发生在 EL-FeNPs 颗粒的表面, 且包裹的有机基团促进了对 U(VI) 的去除。

### 参考文献

- [1] 赵素芬, 史梦洁, 安小刚, 等. 零价铁处理含铈废水的试验研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(7): 71-72.
- [2] Yin X C, Liu W, Ni J R. Removal of coexisting Cr(VI) and 4-chlorophenol through reduction and fenton reaction in a sinEle system[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 248: 89-97.
- [3] Mystrioti C, Xenidis A, Papassiopi N. Application of iron nanoparticles synthesized by green tea for the removal of hexavalent chromium in column tests[J]. Journal of Geo-science and Environment Protection, 2014, 2(4): 28-36.
- [4] Iravani S. Green synthesis of metal nanoparticles using plants[J]. Green Chemistry, 2011, 13(10): 2638-2650.
- [5] Philip D. Green synthesis of gold and silver nanoparticles using hibiscus rosa sinensis[J]. Physica E (Low-dimensional Systems and Nanostructures), 2010, 42(5): 1417-1424.
- [6] Weng X L, Huang L L, Chen Z L. Synthesis of iron-based nanoparticles by green tea extract and their degradation of malachite[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 51: 342-347.
- [7] 金晓英, 黄兰兰, 陈祖亮. CTAB 作用下绿色合成纳米铁的制备及降解孔雀绿[J]. 环境科学学报, 2014, 34(3): 645-650.
- [8] Shahwan T, Sirrlah S A, Nairat M, et al. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(1): 258-266.
- [9] Mttal A K, Chisti Y, Banerjee U C. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts[J]. Biotechnology Advances, 2013, 31(2): 346-356.
- [10] 王业玲, 黎平, 郭凯静, 等. 红背桂化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(1): 47-49.
- [11] 陈兵祥, 王小玲. 红背桂花的化学成分研究[J]. 药学研究, 2015, 34(3): 147-149.
- [12] Huang L L, Weng X L, Chen Z L, et al. Synthesis of iron-based nanoparticles using oolong tea extract for the degradation of malachite green[J]. Spectrochimica Acta Part A (Molecular and Biomolecular Spectroscopy), 2014, 117: 801-804.
- [13] Luo F, Chen Z L, Mallavarapu M, et al. Biomolecules in grape leaf extract involved in one-step synthesis of iron-based nanoparticles[J]. Rsc Advances, 2014, 4: 53467-53474.
- [14] Lu F F, Sun D H, Huang J L, et al. Plant-mediated synthesis of Ag-Pd alloy nanoparticle and their application as catalyst towards selective hydrogenation[J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(5): 1212-1218.
- [15] Wang T, Jin X Y, Chen Z L, et al. Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater[J]. Science of the Total Environment, 2014, 466/467: 210-213.

收稿日期: 2018-02-06

修稿日期: 2019-04-03

(上接第 177 页)

- [12] Kohno T, Yoshida H, Kawashima F, et al. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys:  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ ,  $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ ,  $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$  [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 311: 5-7.
- [13] Jiang W Q, Lan Z Q, Xu L Q, et al. A study on the hydrogen-storage properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Ti}_x\text{MgNi}_9$  ( $x=0, 1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34: 4827-4832.
- [14] 董振伟, 马立群, 王立民, 等. Ti 替代 La 对  $\text{AB}_3$  型储氢电极合金的结构与电化学性能的影响[J]. 南京工业大学学报科学版, 2011, 33(1): 57-62.
- [15] Dong Z W, Wu Y M, Ma L Q, et al. Influences of low-Ti substitution for La and Mg on the electrochemical and kinetic characteristics of  $\text{AB}_3$ -type hydrogen storage alloy electrodes[J]. Science in China Series E (Technological Sciences), 2010, 1: 242-247.
- [16] Dong Z W, Wu Y M, Ma L Q, et al. Electrochemical properties of  $(\text{La}_{1-x}\text{Ti}_x)_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.75}\text{Co}_{0.25}$  ( $x=0-0.20$ , at%) hydrogen storage alloys[J]. Materials Research Bulletin, 2010, 45: 256-261.
- [17] Kuriyama N, Sakai T, Miyamura H, et al. Electrochemical impedance spectra and deterioration mechanism of metal hydride electrodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1992, 139: L72-L76.

收稿日期: 2017-12-29

修稿日期: 2019-04-30