

# Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> 储氢材料的反应机械合金化合成及其放氢性能

李松林<sup>1,2</sup>, 刘 燚<sup>1</sup>, 崔建民<sup>2</sup>, 杨文智<sup>1</sup>, 李浩鹏<sup>1</sup>, 何轶伦<sup>1</sup>

1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙, 410083;
2. 莱钢集团 粉末冶金有限公司, 山东 莱芜, 271105)

**摘要:** 以Mg和Fe元素粉末为原料, 在双行星式球磨机的氢气气氛中反应球磨, 合成Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>储氢材料。探讨分别采用Mg和Fe原料配比为化学计量(2:1)和非化学计量(3:1)直接反应球磨, 以及采用将Mg和Fe混合粉末在氩气气氛中预磨20 h后再通氢反应等球磨方式。研究表明: Mg和Fe以非化学计量比(3:1)在氢气气氛中直接球磨所得样品, Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>的合成产率最高, 达到83.7%; DSC和TGA测试显示样品实际放氢量为2.91%, Mg和Fe以化学计量比(2:1)直接反应球磨得到的 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>具有最低的起始放氢温度204.4 °C。

**关键词:** 燃料电池; 镁基储氢材料; 反应机械合金化; 球磨

中图分类号: TG139.7

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2008)01-0001-06

## Synthesis and hydrogen desorption properties of Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> hydrogen storage material by reactive mechanical alloying

LI Song-lin<sup>1,2</sup>, LIU Yi<sup>1</sup>, CUI Jian-min<sup>2</sup>, YANG Wen-zhi<sup>1</sup>, LI Hao-peng<sup>1</sup>, HE Yi-lun<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Powder Metallurgy Corporation Ltd, Laiwu Iron and Steel Group, Laiwu 271105, China)

**Abstract:** Mg and Fe element powders were reactively ball milled under H<sub>2</sub> atmosphere in a planetary ball mill to synthesize Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> hydrogen storage materials. Milling parameters such as the starting powder mole ratio of Mg to Fe as stoichiometric 2:1 and nonstoichiometric 3:1, premilling under Ar atmosphere for 20 h before reactively milling under H<sub>2</sub> atmosphere were investigated. The results show that the highest yield of Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> 83.7%, is acquired in the sample with powder mole ratio of Mg to Fe as 3:1 and directly milled under H<sub>2</sub> atmosphere. DSC and TGA measurements show that the highest hydrogen release amount is 2.91%. The sample milled with the powder mole ratio of Mg to Fe as 2:1 and directly milled under H<sub>2</sub> atmosphere has the minimum hydrogen desorption starting temperature 204.4 °C.

**Key words:** fuel cell; magnesium-based hydrogen storage materials; reactively mechanical alloying; ball milling

镁基储氢材料因其具有高贮氢容量和低廉的价格被认为是最具发展前景的燃料电池贮氢材料。但是, 镁系储氢合金存在吸放氢温度高、反应动力学性能差等缺点, 尚不能实际应用<sup>[1]</sup>。Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>具有最高的体积储氢密度(150 kg/m<sup>3</sup>), 是液氢的2倍, 而其质量储氢密度(5.66%)也远高于LaNi<sub>5</sub>和TiFe等常规的储氢材料的

质量储氢密度。Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>具有K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>型的立方结构, 其离子团[FeH<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>具有八面体结构, 由Mg包围<sup>[2-5]</sup>。Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>没有相应的金属间化合物Mg<sub>2</sub>Fe, 所以, Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>相较难合成。Didisheim等<sup>[6]</sup>采用烧结方法, 在773 K和2~12 MPa氢压下, 用Mg和Fe粉末合成了Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>。但是, 高温高压烧结合成Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>有一

收稿日期: 2007-03-29; 修回日期: 2007-05-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50574105); 湖南省自然科学基金资助项目(05JJ30096); 教育部新世纪优秀人才计划项目(2006年); 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

作者简介: 李松林(1969-), 男, 湖南耒阳人, 博士, 研究员, 从事粉末冶金及能源材料研究

通信作者: 李松林, 男, 研究员; 电话: 0731-8830614; E-mail: lisl@mail.csu.edu.cn

半的原料未能参与反应。

近些年, 反应机械合金化(反应球磨)越来越多地被用于Mg基储氢材料的制备。研究表明, 球磨是一种改善储氢材料动力学性能的有效途径。反应球磨(RBM)法通过磨球不断对原料粉末进行撞击, 并使原料直接在反应气氛下球磨, 可将材料制备、活化及氢化合并为一次完成。在提高Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>相的产率及改善Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>相动力学方面, 国内外学者进行了大量研究。如Raman等<sup>[7]</sup>在1 MPa氢压下球磨2Mg-Fe混合物合成了63%的Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>。Shang等<sup>[8]</sup>以MgH<sub>2</sub>和Fe为原料, 采用不同的化学计量比进行对比, 发现当 $n(\text{MgH}_2):n(\text{Fe})=3:1$ 时Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>相产率最高达到79.46%。Herrich等<sup>[9]</sup>同样以MgH<sub>2</sub>和Fe为原料, 二者比例分别为2:1, 2:0.76和2:0.56, 发现 $n(\text{MgH}_2):n(\text{Fe})=2:0.56$ 时所合成的Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>相产率高达92%。Castro等<sup>[10]</sup>通过反应球磨MgH<sub>2</sub>+Fe和Mg+Fe的混合物合成Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>发现, 前者合成产率仅是后者的一半。本文作者在前期工作基础上<sup>[3-4]</sup>, 采用一种Uni-Ball-Mill 5的专利球磨机, 通过改变球磨罐外磁场的强度及方向来控制磨球的运动, 以化学计量比的Mg和Fe粉末原料球磨270 h得到57%的Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, 但该种球磨机球磨能量较低。

本工作采用双行星式高能球磨机通过反应球磨制备Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>。研究分别采用化学计量( $n(\text{Mg}):n(\text{Fe})=2:1$ )和非化学计量( $n(\text{Mg}):n(\text{Fe})=3:1$ ), 以及预磨和直接球磨等方式对合成的影响。用X射线分析合成产物随球磨时间的变化, 并利用热分析等手段对放氢性能进行研究。

## 1 实验

在充有纯 Ar(纯度>99.99%)的真空手套箱分别按摩尔比 2:1 和 3:1 称取原料镁粉(纯度为 99%, 粒度为 883 μm)和铁粉(纯度>99.5%)装入球磨罐中, 添加甲苯作为过程控制剂, 以防止 Mg 冷焊。球磨罐充氢反应前, 分别通入氩气和氢气进行洗气, 之后充入 1 MPa 高纯 H<sub>2</sub>(纯度>99.995%), 装入 XQM-4 变频行星式球磨机中进行球磨。球磨采用直径为 10 mm 的不锈钢磨球。在球磨时间为 5~15 h 时, 每 0.5 h 补充氢气 1 次, 同时记录罐内的氢压。具体的实验条件见表 1。

利用日本D/max 2550 VB+18 kW转靶X射线衍射仪(Cu K<sub>α</sub>)对各阶段样品进行X射线衍射测试(XRD), 分析球磨过程中样品的相组成、晶粒尺寸等的变化以及球磨时间、球磨转速等因素对纳米晶形成的影响。

用JSM 6700F场发射扫描电镜(SEM)对粉末的形貌及微观组织进行分析。利用法国SETSYS Evolution-2400综合热分析仪对粉末的热性质进行分析。综合热分析(包括差示扫描分析DSC和热重分析TGA)在惰性气体保护下进行, 气流量为20 mL/min, 升温速率为5 K/min。

表 1 反应球磨的条件

Table 1 Reactive mechanical alloying (RMA) parameters in experiment

样品	$n(\text{Mg}):n(\text{Fe})$	气氛	球料比	转速 /(r·min <sup>-1</sup> )	球磨 时间/h
2MFH	2:1	H <sub>2</sub>	40:1	350	150
3MFH	3:1	H <sub>2</sub>	40:1	350	350
3MFAH	3:1	Ar+H <sub>2</sub>	40:1	350	20+180

注: 3MFAH 样品表示 Mg 和 Fe 按非化学计量比(3:1)在 Ar 中预磨 20 h, 然后通入 H<sub>2</sub> 反应球磨。

## 2 结果与讨论

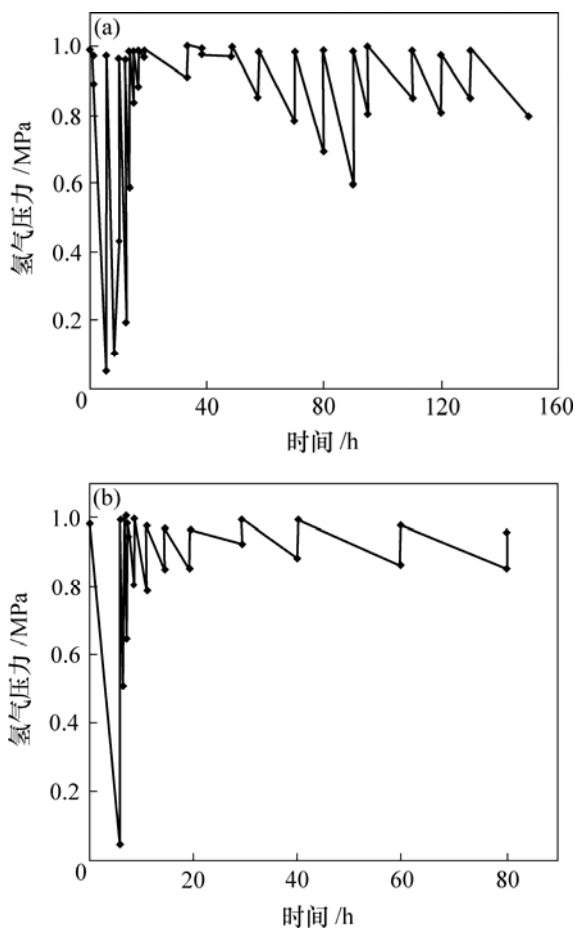
### 2.1 球磨时间对Mg氢化的影响

球磨过程中球磨罐内氢压随时间的变化如图1所示。在球磨最初的10 h, 球磨罐内氢压下降很快, 说明在球磨下, Mg很快被氢化, 形成MgH<sub>2</sub>。球磨10 h后, 吸氢速度降低很快, 但直到球磨150 h仍有吸氢发生。王平等<sup>[11-12]</sup>在研究Mg的氢化行为时, 认为反应球磨存在氢化动态平衡。球磨的瞬间高能碰撞会使局部升温过高, 导致已生成的部分氢化相发生分解。当Mg的氢化比例达到一定程度时, 氢的化合分解将实现动态平衡, 之后降低缓慢。在进行压力与吸放氢量的换算时, 需采用下面的气体状态方程:

$$n = \frac{pV}{ZRT} \quad (1)$$

$$\omega = \frac{2\Delta p \cdot V}{2\Delta p \cdot V + ZmRT} \quad (2)$$

式中:  $p$  为氢气的压力;  $V$  和  $T$  分别为测试装置的体积和绝对温度;  $m$  为样品的质量;  $R$  是气体常数;  $Z$  是一个无量纲的压缩系数, 它修正了实际氢气与理想气体之间的偏差, 可以通过查表得到。按氢气压力计算出样品的吸氢量见表 2。通过氢压降计算出 2MFH 的吸氢量比 3MFH 的小得多。但 3MFH 球磨 150 h 后吸氢量达 6.4%, 比 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> 储氢的结果 (5.66%) 还大, 表明球磨 150 h 后依然有 MgH<sub>2</sub> 存在。



(a) 3MFH; (b) 2MFH

图 1 样品球磨过程中球磨罐中氢压的变化

Fig.1 Variation of hydrogen pressure in milling vial as a function of milling time

表 2 按氢气压力降计算出的吸氢量

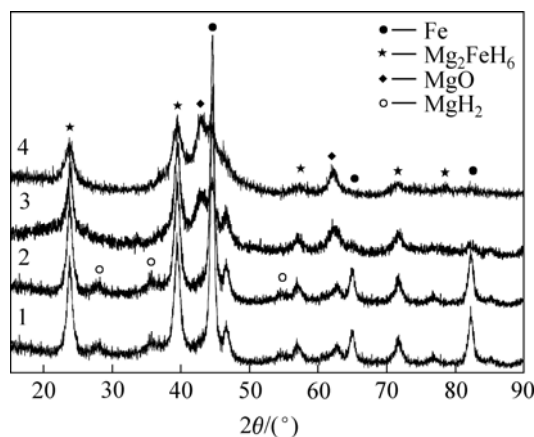
Table 2 Hydrogen storage capacity of 3MFH and 2MFH powders by H<sub>2</sub> pressure reduction

球磨时间/h	吸氢量/%	
	3MFH	2MFH
80	5.7	3.44
150	6.4	—

## 2.2 XRD 分析

3MFH 样品经不同时间球磨后的 XRD 谱如图 2 所示。球磨 100 h 后出现了 MgH<sub>2</sub> 相和 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> 相, 随球磨时间增加, MgH<sub>2</sub> 与剩余的 Fe 继续反应生成 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> 相。球磨 150 h 后存在 MgH<sub>2</sub>, 衍射峰比较微弱, Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> 相的衍射峰达到最强, 但此时也出现了 MgO 副产物相。继续增加球磨时间, 250 h 后, MgH<sub>2</sub> 相消失, Fe 和 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> 的峰变弱, 且越来越宽化; 而

MgO 峰越强, 球磨至 350 h 后, MgO 峰比 Fe 和 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> 的峰强。



球磨时间/h: 1—100; 2—150; 3—250; 4—350

图 2 不同球磨时间的 3MFH 样品的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of 3MFH powder after different milling time

周怙武等<sup>[13-14]</sup>运用第一原理计算和比较 MgH<sub>2</sub>, (MgFe)H<sub>2</sub> 和 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> 的生成焓, 认为 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> 的形成步骤为: Mg 与 H<sub>2</sub> 生成 MgH<sub>2</sub>, 然后, Fe 原子溶解在 MgH<sub>2</sub> 的晶格形成(MgFe)H<sub>2</sub> 固溶体, 随着 Fe 固溶度的增加, 生成 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>。这一结果与以上 XRD 分析结果相符。Gennari 等<sup>[15]</sup>研究 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> 的合成及分解时, 认为发生如下反应:

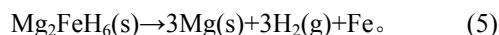
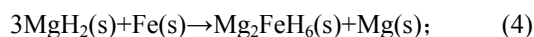
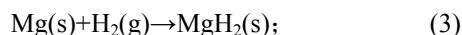


表3所示为对XRD测试曲线的定量计算结果。可见, 球磨约150 h后3MFH 样品的Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>相产率达到最大值83.7%, 而采用2:1配比的2MFH样品和采用3:1配比且预先在Ar中球磨20 h的3MFAH样品球磨产率都较低。说明采用3:1的非化学计量比直接在氢气中反应球磨的工艺更有利于Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>的合成反应。这可能是因为Mg较活泼, Fe相反应性较弱, 故Mg过量有利于Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>的生成。然而, 当将Mg和Fe预磨后, 其粉末粒度减小, 反应活性大大提高, 导致Mg更易与气氛中的杂质反应, 生成薄层氧化物阻止粉末基体Mg与Fe和H<sub>2</sub>的进一步反应。球磨150 h后, 随球磨时间增加, MgO的含量增加, 相应地, Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>相的生成量减小, 如当3MFH球磨至350 h时, Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>相减少至35%, 而MgO的含量增至50%。

表 3 不同球磨工艺得到的产物中物相含量

Table 3 Yield of  $Mg_2FeH_6$  hydride obtained from different milling parameters

样品	球磨时间/h	$Mg_2FeH_6$ 相含量/%
2MFH	150	69.0
3MFH	150	83.7
3MFAH	20+180	61.0

为进一步考察球磨时间对合成的影响, 分别取球磨 80, 150 和 350 h 的 3MFH 样品测量其比表面积, 结果见表 4。可见, 随球磨时间增加, 粉末比表面积先增加后减小, 表明随球磨时间增加粉末粒度变小, 至一定时间后粉末的反应活性降低, 据此推测, 该反应球磨应该有 1 个最佳合成时间。房文斌等<sup>[16]</sup>研究了镁基储氢材料颗粒尺寸与吸放氢动力学性能的关系, 建立了氢吸放动力学方程:

$$t = \frac{RT\pi\rho_{Mg}R_1^2}{K_f p_{H_2}} \left[ 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \right] \quad (6)$$

式中:  $t$  为反应时间, s;  $R_1$  为颗粒的直径, m;  $T$  为热力学温度, K;  $r_c$  为内核半径, m;  $K_f$  为吸氢总反应

速率常数;  $R$  为气体常数;  $p_{H_2}$  为氢气压力, Pa;  $\rho_{Mg}$  为金属镁摩尔密度,  $\text{mol/m}^3$ 。

由式(6)可得出, 颗粒越小, 吸放氢动力学性能越优异。但是, 球磨时间过长, 生成的  $MgO$  太多, 又将抑制放氢速率。因此, 长时间球磨对合成反应不但没有促进作用, 可能还会带来负面影响。

表 4 不同球磨时间的粉末比表面积的变化

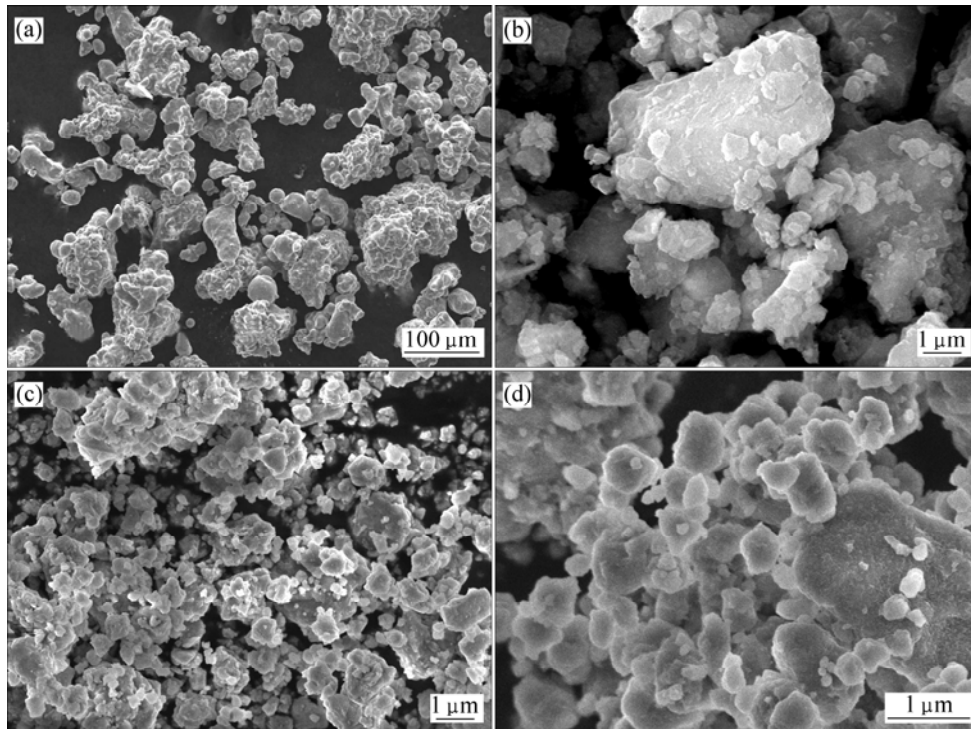
Table 4 Specific surface area of milled powder as a function of milling time

球磨时间/h	$S(3MFH)/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$
80	2.29
150	4.43
350	3.00

注:  $S$  为比表面积。

### 2.3 球磨对颗粒形态及微观结构的影响

原料铁粉和经不同时间球磨的粉末的 SEM 照片如图 3 所示。原料铁粉的粒度为 50~100  $\mu\text{m}$ 。球磨 20 h 后, 粉末颗粒粒径减少, 但颗粒粒径差别大, 冷焊较严重, 小颗粒粒度约为 0.5  $\mu\text{m}$ , 大颗粒粒度达 5  $\mu\text{m}$  以上。球磨 248 h 后, 粉末颗粒粒径仍有所减少, 大



(a) 原料 Fe; (b) 20 h; (c) 150 h; (d) 248 h

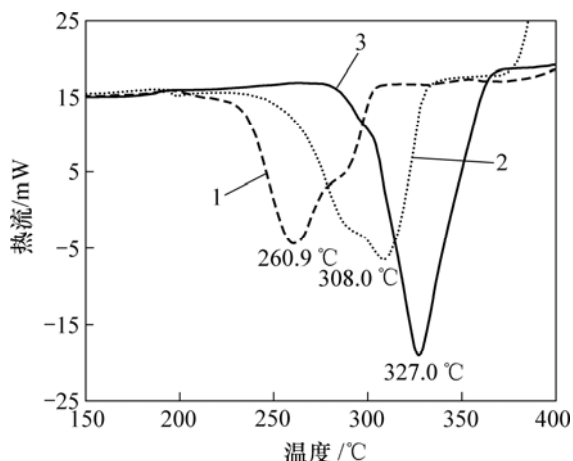
图 3 不同球磨时间粉末的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of milled powders with different milling time

部分粉末颗粒粒径为 100~500 nm, 分散较为均匀, 但仍存在个别较大的片状粉末, 可能是球磨过程冷焊形成的。

#### 2.4 合成产物的放氢量

球磨样品的 DSC 曲线如图 4 所示, 相应的计算结果见表 5。其中, 2MFH150 表示 Mg 和 Fe 按化学计量比(2:1)直接在氢气中反应球磨 150 h 所得样品; 3MFH150 表示 Mg 和 Fe 按非化学计量比(3:1)直接在氢气中反应球磨 150 h 所得样品; 3MFAH20+138 表示 Mg 和 Fe 按非化学计量比(3:1)在 Ar 中预磨 20 h, 然后在氢气中反应球磨 138 h 所得样品。2MFH150 样品放氢温度最低, 比 3MFH150 和 3MFAH20+138 样品的放氢起始温度  $t_{on}$  和终止温度  $t_{end}$  低 17~70 °C。3MFH150 吸热峰面积最大, 表明其中含氢化物最多。说明在某一工艺下得到较高的合成产率, 但并不一定能在此工艺条件下得到放氢动力学性能较好的储氢材料。



1—2MFH150; 2—3MFH150; 3—3MFAH20+138

图 4 球磨样品的 DSC 曲线

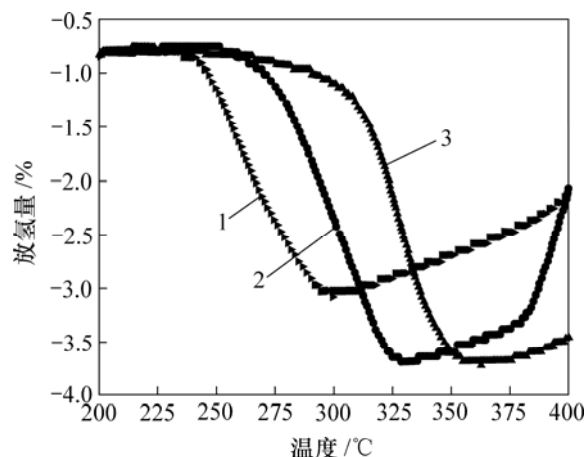
Fig.4 DSC curves for milled powders

表 5 DSC 测试结果计算

Table 5 Results calculated from DSC test

样品	$t_{on}/^{\circ}C$	$t_{end}/^{\circ}C$	$t_{peak}/^{\circ}C$
3MFAH20+138	277.7	369.0	327.0
3MFH150	240.0	335.0	308.0
2MFH150	204.4	305.6	260.9

球磨样品的 TGA 测试结果如图 5 所示。可见, 随球磨时间的增加, 混合物吸氢量增加。由图 5 所示曲线测得 3MFH150 样品的放氢量为 2.91%, 而 2MFH150 样品的放氢量为 2.24%。由 TGA 曲线得到



1—2MFH150; 2—3MFH150; 3—3MFAH20+138

图 5 球磨样品的 TGA 曲线

Fig.5 TGA curves for milled powders

3 种方式球磨产物的放氢速率相近, 16 min 内能放氢完全, 2MFH150 样品放氢温度最低。

### 3 结 论

a. 采用高能球磨合成  $Mg_2FeH_6$  时, 球磨时间有 1 个最佳值。当球磨时间超过这最佳值时,  $Mg_2FeH_6$  的产率降低。

b. 当 Mg 和 Fe 以非化学计量比(3:1)直接球磨得到的  $Mg_2FeH_6$  产率最高, 为 83.7%, DSC 和 TGA 测试显示最高放氢量为 2.91%。Mg 和 Fe 以化学计量比(2:1)直接球磨或在 Ar 气中预磨后在氢气中反应球磨得到的  $Mg_2FeH_6$  产率较低。

c. Mg 和 Fe 以化学计量比(2:1)直接反应球磨得到的  $Mg_2FeH_6$  具有最低的起始放氢温度 204.4 °C。

#### 参考文献:

- [1] 蒙冕武, 刘心宇, 成 钧, 等. 机械合金化合成 Mg-La-Ni 系合金的相结构[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2005, 36(1): 10-14.  
MENG Mian-wu, LIU Xin-yu, CHENG Jun, et al. Phase structure of  $Mg_2La_2Ni$  alloys prepared by mechanical alloying[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2005, 36(1): 10-14.
- [2] 丁福臣, 易玉峰. 制氢储氢材料技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 416-427.  
DING Fu-chen, YI Yu-feng. The technology of producing and storing hydrogen[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006:

- 416-427.
- [3] LI Song-lin, Varin R A, Wronski Z, et al. Controlled mechano-chemical synthesis of nanostructured ternary complex hydride  $Mg_2FeH_6$  under low-energy impact mode with and without premilling[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 384: 232-243.
- [4] Varin R A, LI Song-lin, Wronski Z, et al. The effect of sequential and continuous high-energy on mechanochemical synthesis of nanostructured ternary complex Hydride  $Mg_2FeH_6$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 390: 282-296.
- [5] Bogdanovic B, Reiser A, Schlichte K, et al. Thermodynamics and dynamics of the Mg-Fe-H system and its potential for thermochemical thermal energy storage[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 345: 77-89.
- [6] Didisheim J J, Zolliker P, Yvon K. Magnesium iron hydride  $Mg_2FeH_6$  containing octahedral  $FeH_6^{4-}$  anions[J]. *Inorganic Chemistry*, 1984, 23: 1953-1957.
- [7] Raman S S S, Davidson D J, Bobet J L. Investigations on the synthesis, structural and microstructural characterizations of Mg-based K PtCl type  $Mg_2FeH_6$  hydrogen storage material prepared by mechanical alloying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 333: 282-290.
- [8] Shang C X, Bououdina M, Gao Z X. Direct mechanical synthesis and characterization of  $Mg_2FeH_6$ [J]. *Journal of alloys and Compounds*, 2003, 351/356: 626-629.
- [9] Herrich M, Lsmail N. Synthesis and decomposition of  $Mg_2FeH_6$  prepared by reactive milling materials[J]. *Science and Engineering B*, 2004, 108: 28-32.
- [10] Castro F J, Gennar I F C. Effect of the nature of the starting materials on the formation of  $Mg_2FeH_6$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 375: 292-296.
- [11] 王 平, 张海峰, 丁炳哲, 等. 反应球磨中 Mg 的直接氢化[J]. *金属学报*, 2000, 36(10): 1118-1120.
- WANG Ping, ZHANG Hai-feng, DING Bing-zhe, et al. Direct hydrogenation of Mg in reaction ball milling[J]. *Actametallurgica Sinica*, 2000, 36(10): 1118-1120.
- [12] 王 平. 镁基复合贮氢材料的制备、结构与性能研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2001: 23.
- WANG Ping. Investigation on preparation microstructure and properties of Mg-based composite for hydrogen storage[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2001: 23.
- [13] 周惦武, 彭 平, 刘金水.  $MgH_2$ -Ti体系解氢能力的第一原理计算[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(9): 1403-1409.
- ZHOU Dian-wu, PENG Ping, LIU Jin-shui. First-principles calculation of dehydrogenating properties of  $MgH_2$ -Ti systems[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(9): 1403-1409.
- [14] ZHOU Dian-wu, LI Song-lin, Varin R A, et al. Mechanical alloying and electronic simulations of 2Mg-Fe mixture powders for hydrogen storage[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 427: 306-315.
- [15] Gennari F C, Castro F J, Gamboa J J A. Synthesis of  $Mg_2FeH_6$  by reactive mechanical alloying: Formation and decomposition properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 339: 261-267.
- [16] 房文斌, 张文丛, 于振兴, 等. 镁基储氢材料颗粒尺寸对吸放氢动力学性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(7): 1017-1020.
- FANG Wen-bin, ZHANG Wen-cong, YU Zhen-xing, et al. Effects of grain sizes of Mg-based hydrogen storage materials on hydrogen absorption and desorption kinetics[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(7): 1017-1020.