



## 碳材料掺杂对镁基氢化物释氢性能的影响及其微观机理

张 健<sup>1,2</sup>, 朱 璞<sup>1</sup>, 毛 聪<sup>1</sup>, 周惦武<sup>3</sup>

(1. 长沙理工大学 工程车辆轻量化与可靠性技术湖南省高校重点实验室, 长沙 410114;  
2. 长沙理工大学 能源高效清洁利用湖南省高校重点实验室, 长沙 410114;  
3. 湖南大学 汽车车身先进设计制造国家重点实验室, 长沙 410082)

**摘要:**选取石墨与石墨烯两种碳材料作为掺杂剂,采用机械球磨方法分别制备纯 MgH<sub>2</sub>、MgH<sub>2</sub>-10%石墨(质量分数)及 MgH<sub>2</sub>-10%石墨烯 3 种储氢体系,并结合 XRD、SEM、DSC-TG 实验表征手段与具有原子尺度模拟能力的第一性原理计算方法,研究碳材料掺杂对 MgH<sub>2</sub> 释氢性能的影响及其微观机理。结果表明:微量石墨与石墨烯的掺杂使得 MgH<sub>2</sub> 释氢温度得到降低,相比之下,石墨烯掺杂效果较为明显,其掺杂致使 MgH<sub>2</sub> 初始释氢温度降低近 33 ℃。此外,石墨与石墨烯掺杂均有助于抑制球磨过程中颗粒的团聚,起到结构限域的作用,促进 MgH<sub>2</sub> 快速释氢。第一性原理计算表明,碳材料掺杂改善 MgH<sub>2</sub> 释氢性能的内在原因在于其掺杂削弱了 Mg—H 间的键强,降低了 H 原子从 MgH<sub>2</sub> 基体中释放时的解离能。

**关键词:**MgH<sub>2</sub>; 碳材料; 掺杂; 释氢性能; 第一性原理

中图分类号: TG139.7 文献标志码: A

## Influence and micro-mechanism of carbon materials doping on dehydrogenation properties of magnesium based hydride

ZHANG Jian<sup>1,2</sup>, ZHU Pu<sup>1</sup>, MAO Cong<sup>1</sup>, ZHOU Dian-wu<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Lightweight and Reliability Technology for Engineering Vehicle, Education Department of Hunan Province, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China;  
2. Key Laboratory of Efficient and Clean Energy Utilization, Education Department of Hunan Province, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China;  
3. State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** The pure MgH<sub>2</sub>, MgH<sub>2</sub>-10% graphite (mass fraction) and MgH<sub>2</sub>-10% graphene hydrogen storage systems were prepared by mechanical ball-milling technology with two kinds of carbon materials such as graphite and graphene as the dopants. Using the XRD, SEM, DSC-TG experimental testing methods in combination with the first-principle calculations with the atomic scale simulation ability, the influence of carbon materials doping on the dehydrogenation properties of MgH<sub>2</sub> and the micro-mechanism were investigated. The results show that the doping of a little graphite or graphene lowers the dehydrogenation temperature of MgH<sub>2</sub>. By contrast, the doping effect of graphene is relatively better and it lowers the initial dehydrogenation temperature of MgH<sub>2</sub> by about 33 ℃. Besides, graphite and graphene play the role of structural confinement since they inhibit powder agglomeration during ball-milling, which is beneficial to

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51401036); 湖南省自然科学基金资助项目(14JJ3086); 能源高效清洁利用湖南省重点实验室开放基金资助项目(2015NGQ005)

收稿日期: 2014-09-22; 修订日期: 2015-07-08

通信作者: 张 健, 副教授, 博士; 电话: 0731-85258638; E-mail: zj4343@126.com

accelerating hydrogen desorption. The first-principle calculations show that the doping of carbon materials weakens the bonding strength between Mg and H, which results in the reduced dissociation energy of H atoms from MgH<sub>2</sub> matrix. This may be the intrinsic reason for improving dehydrogenation properties of MgH<sub>2</sub> with carbon materials doping.

**Key words:** MgH<sub>2</sub>; carbon material; doping; dehydrogenation property; first-principle

镁基氢化物(MgH<sub>2</sub>)因具有储氢容量高(7.6%, 质量分数)、轻质、价廉、资源丰富等优点而备受国内外学者的广泛关注, 其储氢密度满足国际能源署对于车用氢能源系统提出的要求(储氢量 5%), 被认为是一种极具发展潜力的车载储氢材料<sup>[1]</sup>。然而, MgH<sub>2</sub>的实际应用仍面临一些障碍, 其中, 释氢温度偏高与释氢速率缓慢是亟待解决的瓶颈问题<sup>[2]</sup>。

为改善 MgH<sub>2</sub> 的释氢性能, 国内外学者做了大量的改性研究, 结果表明: 采用如机械球磨、气相沉积、纳米装填等纳米分散技术调制 MgH<sub>2</sub> 纳米结构, 以及添加过渡金属元素、氧化物、卤化物等催化剂均可有效改善 MgH<sub>2</sub> 体系的释氢性能。在纳米结构调制方面, LI 等<sup>[3]</sup>采用气相沉积法制备了直径不等的 Mg/MgH<sub>2</sub> 纳米线, 发现 Mg/MgH<sub>2</sub> 纳米线越细, 其释氢活化能越低, 且直径低于 30 nm 的 MgH<sub>2</sub> 纳米线可同时获得优异的释氢热、动力学性能。在催化剂掺杂方面, LIANG 等<sup>[4]</sup>曾报道添加 5%(摩尔分数)的 3d 过渡金属 Tm(Tm 为 Ti, V, Mn, Fe 和 Ni)在 MgH<sub>2</sub> 中, 通过高能球磨使之以纳米颗粒状态弥散分布在 MgH<sub>2</sub> 基体上, 发现与纯球磨 MgH<sub>2</sub> 相比, 这些过渡金属元素的添加均显著提高了体系的释氢速率。随后, 研究人员又相继采用其他过渡金属元素不同浓度及复合掺杂、过渡金属氧化物或卤化物掺杂等<sup>[5-10]</sup>进行催化性能研究, 并取得不错的效果。

近几年, 碳材料如石墨(graphite)、石墨烯(graphene)等因具有诸多突出的结构与功能特性而受到材料界的极大重视, 将碳材料应用于镁基储氢材料领域也日益引起人们的关注。周仕学等<sup>[11]</sup>将微晶碳通过氢化反应球磨法掺杂于 Mg 粉中, 发现微晶碳对 Mg 具有良好的助磨作用, 并与 Mg 呈现协同吸/释氢效果, 且球磨体系的初始释氢温度显著降低。FUSTER 等<sup>[12]</sup>通过低能球磨技术制备了 MgH<sub>2</sub>-10%石墨(质量分数)储氢体系, 发现石墨的掺杂显著提高了体系的释氢动力学, 与此同时, 层状结构的石墨有助于抑制 MgH<sub>2</sub> 晶粒的长大, 赋予了体系良好的循环稳定性。然而, 至今关于石墨烯这一新型碳材料对 MgH<sub>2</sub> 释氢性能的影响鲜有报道, 且其影响机理也尚未清楚。因此, 本文作者

选取石墨与石墨烯两种碳材料作为掺杂剂, 系统研究并比较两者对 MgH<sub>2</sub> 释氢性能的影响, 并采用具有原子尺度模拟能力的第一性原理计算方法对其掺杂机理进行计算与分析, 为高性能镁基储氢材料的设计开发提供理论依据与指导。

## 1 实验与计算方法

### 1.1 材料制备与表征

表 1 所列为实验中所用到的 MgH<sub>2</sub>、石墨及石墨烯原材料的粒度与纯度。3 组样品的成分组成与质量配比见表 2。采用 XM-4 型行星式球磨机进行球磨, 每组样品的球料比均为 30:1, 球磨转速均为 300 r/min。为防止球磨过程中粉末及球磨罐温升过高, 每球磨 55 min 便停机 5 min。分别采用 X 射线衍射仪(Rigaku D/Max 2500)型、扫描电子显微镜(MIRA3 LMU MI2501373CN)型以及 DSC-TG 综合热分析仪(NETZSCH STA 449C 型)对球磨产物进行物相分析、形貌观察及释氢性能测试。

表 1 实验原材料的粒度与纯度

Table 1 Particles size and purity of experimental raw materials

Material	Particle size/ $\mu\text{m}$	Purity (mass fraction)/%
MgH <sub>2</sub>	75	98
Graphite	75	99
Graphene	75	99

表 2 3 组样品的成分组成与质量配比

Table 2 Compositions and mass ratios of three samples

Sample No.	Composition	Mass ratio
1	MgH <sub>2</sub>	$w(\text{MgH}_2)=100\%$
2	MgH <sub>2</sub> +Graphite	$m(\text{MgH}_2):m(\text{graphite})=9:1$
3	MgH <sub>2</sub> +Graphene	$m(\text{MgH}_2):m(\text{graphene})=9:1$

### 1.2 理论计算

为探索碳材料对 MgH<sub>2</sub> 释氢性能的影响机理, 本

文作者采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法<sup>[13]</sup>对碳材料与MgH<sub>2</sub>间的微观作用行为及其释氢性能进行模拟与计算。计算采用Dmol<sup>3</sup>程序包，电子交换关联能函数采用GGA近似的PW91<sup>[14]</sup>形式，势函数取全电子位势，电子波函数采用DND<sup>[15]</sup>基组，布里渊区积分采用Monkhorst-Pack形式的特殊K点方法<sup>[16]</sup>。能量计算前先进行几何优化，其精度设置为：能量  $2.0 \times 10^{-5}$  Ha，应力 0.004 Pa，位移 0.005 Å。

## 2 结果与分析

### 2.1 样品物相组成

图1(a)、(b)所示分别为纯MgH<sub>2</sub>粉末球磨前后的XRD谱。由图1可见，未球磨MgH<sub>2</sub>粉末主要由 $\beta$ -MgH<sub>2</sub>相组成；而球磨后，粉末中除含有 $\beta$ -MgH<sub>2</sub>相外，还有少量的Mg相生成，这可能是在球磨过程中 $\beta$ -MgH<sub>2</sub>相因受热或受磨球冲击而分解成Mg单质所致。此外，对比未球磨MgH<sub>2</sub>粉末的XRD谱可见，球磨后 $\beta$ -MgH<sub>2</sub>

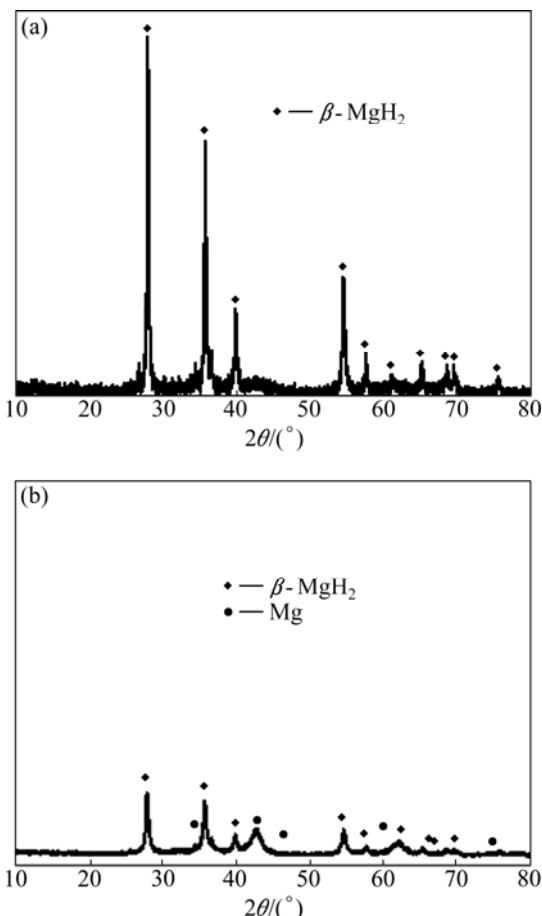


图1 纯MgH<sub>2</sub>体系球磨前后的XRD谱

**Fig. 1** XRD patterns of pure MgH<sub>2</sub> systems before (a) and after (b) ball-milling

相的衍射峰显著降低且宽化，表明样品的晶粒得到细化。

图2(a)和(b)所示分别为掺杂石墨与石墨烯MgH<sub>2</sub>粉末球磨后的XRD谱。由图2可以看出，相对于纯MgH<sub>2</sub>球磨体系而言，石墨与石墨烯的掺杂均使得球磨产物中 $\beta$ -MgH<sub>2</sub>相的衍射峰强显著提高，且特征峰的半高宽也相对较窄，这表明石墨与石墨烯的掺杂并未起到细化MgH<sub>2</sub>晶粒的效果。究其原因，可能是石墨与石墨烯在球磨过程中会附着于MgH<sub>2</sub>基体，进而减少磨球对MgH<sub>2</sub>晶粒的冲击，因此导致其晶粒相对粗大。相比之下，由于石墨较石墨烯具有更多的层数，其对MgH<sub>2</sub>晶粒在球磨过程中的包覆缓冲作用更为明显，因此，石墨掺杂MgH<sub>2</sub>体系较石墨烯掺杂体系的衍射峰更高、更尖锐，其晶粒更为粗大。

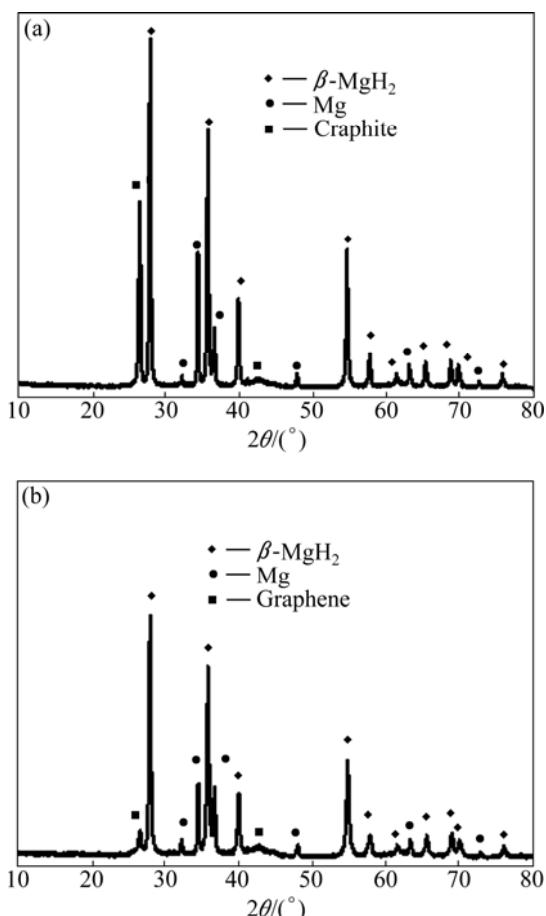


图2 MgH<sub>2</sub>+石墨与MgH<sub>2</sub>+石墨烯体系球磨后的XRD谱

**Fig. 2** XRD patterns of ball-milled MgH<sub>2</sub>+graphite (a) and MgH<sub>2</sub>+graphene (b) systems

### 2.2 样品微观形貌

图3(a)~(f)所示分别为不同放大倍数下纯MgH<sub>2</sub>、MgH<sub>2</sub>+石墨及MgH<sub>2</sub>+石墨烯3组样品球磨后的SEM像。由图3(a)和(b)可见，纯MgH<sub>2</sub>球磨后其颗粒尺寸

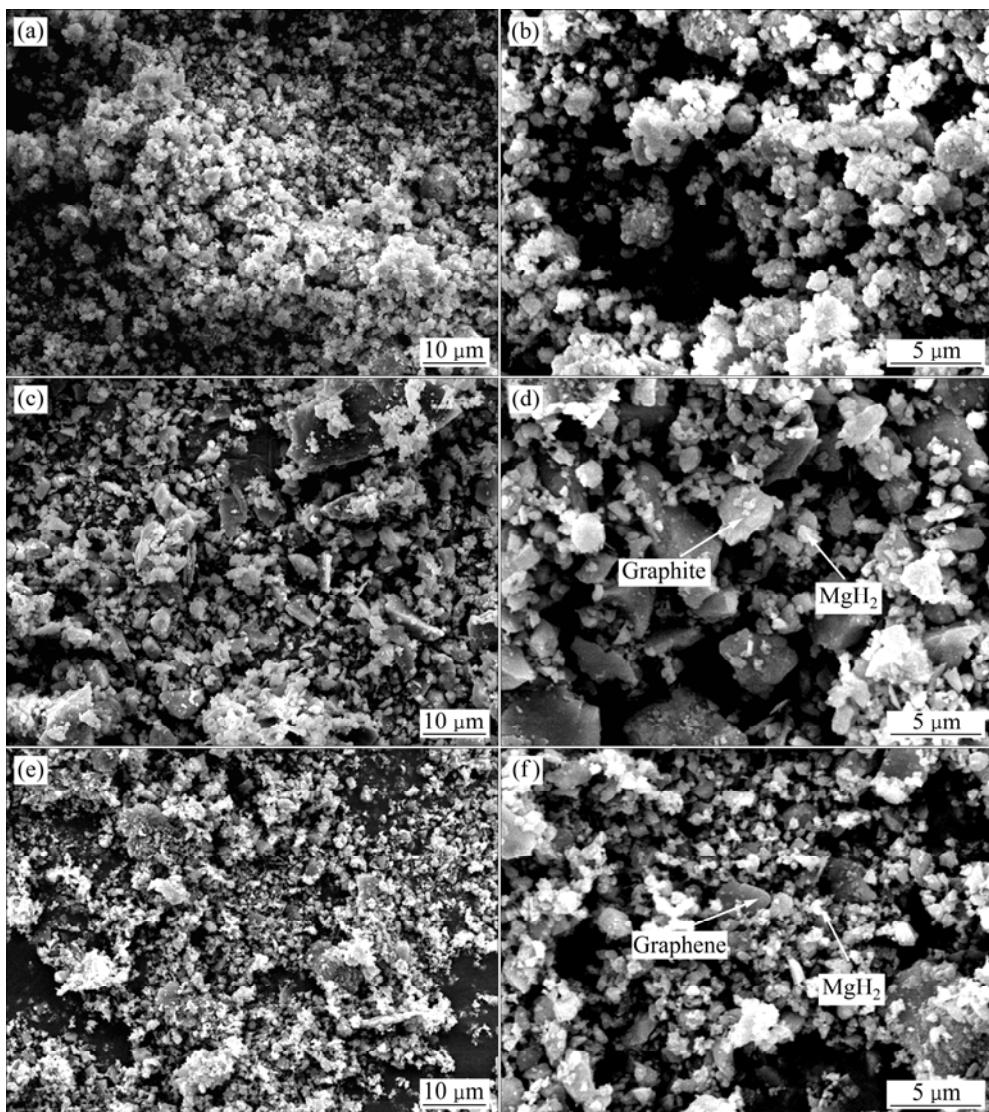


图 3 纯  $\text{MgH}_2$ 、 $\text{MgH}_2$ +石墨及  $\text{MgH}_2$ +石墨烯样品球磨后的 SEM 像

**Fig. 3** SEM images of ball-milled pure  $\text{MgH}_2$  ((a), (b)),  $\text{MgH}_2$ +graphite ((c), (d)) and  $\text{MgH}_2$ +graphene ((e), (f)) systems: (a), (c), (e) Low magnification; (b), (d), (f) High magnification

主要集中在 0.5~3  $\mu\text{m}$  之间，且颗粒团聚较为明显；而掺杂石墨与石墨烯后(见图 3(c)~(f))， $\text{MgH}_2$  颗粒尺寸较为均匀，主要集中在 0.5~2  $\mu\text{m}$  之间，且在其球磨产物中可观察到呈片状的石墨与石墨烯嵌入在  $\text{MgH}_2$  颗粒之间，有效抑制了  $\text{MgH}_2$  颗粒的团聚，起到结构限域的作用，其中，石墨烯的限域效果尤为明显。

### 2.3 样品释氢性能

图 4 所示为 3 组样品球磨后的 DSC 曲线。由图 4 可以看出，纯  $\text{MgH}_2$  体系呈现 2 个吸热峰，其所对应的峰值温度分别为 429.56 和 450.44  $^\circ\text{C}$ ，这可能源于球磨后  $\text{MgH}_2$  颗粒尺寸不均匀，从而导致其在不同温度下实现氢的释放。当  $\text{MgH}_2$  中掺杂少量石墨或石墨烯

时，由于其球磨后  $\text{MgH}_2$  颗粒尺寸较为均匀，因此两组样品均呈现出一个吸热峰，其所对应的峰值温度分别为 419.88 和 396.96  $^\circ\text{C}$ ，相对于纯  $\text{MgH}_2$  体系而言，掺杂石墨或石墨烯体系的释氢温度均得到降低。究其原因，由于受石墨或石墨烯的结构限域作用， $\text{MgH}_2$  颗粒细化、尺寸均匀，且团聚现象不为明显，H 原子更易从颗粒内部扩散至表面而实现释氢，而纯  $\text{MgH}_2$  球磨产物团聚严重，颗粒会形成团聚簇，团聚簇的形成实质上增加了氢原子扩散的距离，不利于释氢。显然，颗粒分布更为均匀的  $\text{MgH}_2$ +石墨烯体系赋予了其更低的释氢温度(396.96  $^\circ\text{C}$ )。

图 5 所示为 3 组样品球磨后的 TG 曲线。通过作释氢阶段曲线的内切线，可间接评估样品的释氢速率，

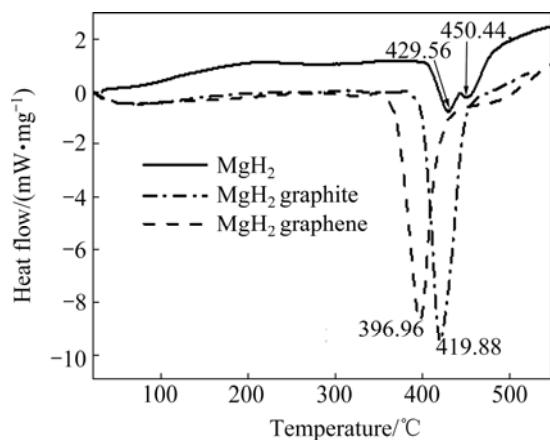


图4 纯MgH<sub>2</sub>、MgH<sub>2</sub>+石墨及MgH<sub>2</sub>+石墨烯3种体系球磨后的DSC曲线

Fig. 4 DSC curves of ball-milled pure MgH<sub>2</sub>, MgH<sub>2</sub>+graphite and MgH<sub>2</sub>+graphene systems

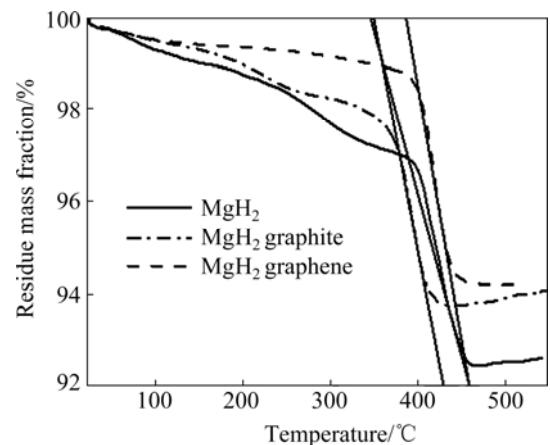


图5 纯MgH<sub>2</sub>、MgH<sub>2</sub>+石墨及MgH<sub>2</sub>+石墨烯3种体系球磨后的TG曲线

Fig. 5 TG curves of ball-milled pure MgH<sub>2</sub>, MgH<sub>2</sub>+graphite and MgH<sub>2</sub>+graphene systems

即斜率越大，释氢速率越快。从图5可见，石墨或石墨烯掺杂均不同程度地提高了MgH<sub>2</sub>体系的释氢速率，其原因可能在于，石墨或石墨烯的掺杂一方面细化了MgH<sub>2</sub>颗粒，缩短了其释氢时H原子的扩散距离，另一方面则可能源于石墨或石墨烯掺杂复合体系具有丰富的MgH<sub>2</sub>/石墨或MgH<sub>2</sub>/石墨烯界面，为H原子扩散提供了更多的通道，进而改善了体系的释氢动力学。

## 2.4 微观机理分析

基于上述实验结果，本文作者选取单层石墨烯（见图6）与MgH<sub>2</sub>团簇（见图7）为理论计算模型，通过计算MgH<sub>2</sub>团簇与单层石墨烯的微观反应行为，进一步探



图6 MgH<sub>2</sub>团簇

Fig. 6 MgH<sub>2</sub> cluster

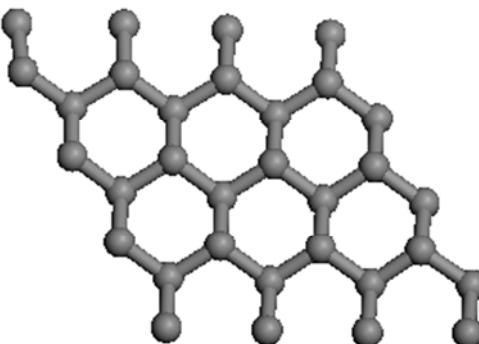


图7 单层石墨烯

Fig. 7 Single-layer graphene

讨碳材料掺杂对MgH<sub>2</sub>释氢性能的影响机理。

计算时，首先将MgH<sub>2</sub>团簇平行放置于石墨烯正上方，且两者间垂直距离尽可能小（见图8），然后对其进行自由弛豫。弛豫结束后发现，MgH<sub>2</sub>团簇和石墨烯间相互排斥，两者间未发生化学成键作用，而呈现物理吸附作用（见图9），这与前述XRD图谱中未发现MgH<sub>2</sub>、Mg及C三者间发生化学反应而产生新相的实验结果一致。进一步分析纯MgH<sub>2</sub>团簇以及MgH<sub>2</sub>团簇吸附于石墨烯表面弛豫后的Mg—H键长，可发现，纯MgH<sub>2</sub>团簇弛豫后的Mg—H键长为0.1719 nm，而在石墨烯的物理吸附作用下，Mg—H键长被拉长为0.1721 nm（见图10），这表明石墨烯的存在有助于削弱MgH<sub>2</sub>团簇中的Mg—H键强。

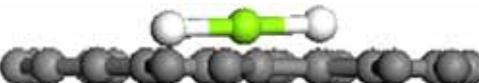


图8 MgH<sub>2</sub>+石墨烯体系的未弛豫结构

Fig. 8 Unrelaxed structure of MgH<sub>2</sub>+graphene system



图9 MgH<sub>2</sub>+石墨烯体系的弛豫结构

Fig. 9 Relaxed structure of MgH<sub>2</sub>+graphene system

在此基础上, 进一步计算并比较了 H 原子从  $\text{MgH}_2$  团簇中释放时的解离能  $\Delta E$ , 计算公式如式(1)和(2)所示<sup>[17]</sup>:

$$\Delta E(\text{MgH}_2) = E_{\text{tot}}(\text{MgH}_{2-n}) + \frac{n}{2} E_{\text{tot}}(\text{H}_2) - E_{\text{tot}}(\text{MgH}_2)(n=1,2) \quad (1)$$

$$\Delta E(\text{MgH}_2 + \text{graphene}) = E_{\text{tot}}(\text{MgH}_{2-n} + \text{graphene}) + \frac{n}{2} E_{\text{tot}}(\text{H}_2) - E_{\text{tot}}(\text{MgH}_2 + \text{graphene})(n=1,2) \quad (2)$$

式中:  $E_{\text{tot}}(\text{MgH}_2)$ 、 $E_{\text{tot}}(\text{MgH}_2 + \text{graphene})$  分别为  $\text{MgH}_2$  团簇、 $\text{MgH}_2$  团簇吸附于石墨烯体系的总能量;  $E_{\text{tot}}(\text{MgH}_{2-n})$ 、 $E_{\text{tot}}(\text{MgH}_{2-n} + \text{graphene})$  分别为  $\text{MgH}_2$  团簇、 $\text{MgH}_2$  团簇吸附于石墨烯体系释放  $n(n=1, 2)$  个 H 原子后的总能量,  $E_{\text{tot}}(\text{H}_2)$  为单个自由态  $\text{H}_2$  分子的总能量。计算结果如图 11 所示。由图 11 可见, 纯

$\text{MgH}_2$  团簇释放一个 H 原子的解离能为 4.3658 eV, 同时释放两个 H 原子的解离能为 6.6493 eV; 而在石墨烯作用下,  $\text{MgH}_2$  团簇无论是释放一个 H 原子解离能(0.9246 eV)还是同时释放两个 H 原子的解离能(4.4539 eV)均显著降低, 该结果进一步表明了石墨烯的存在削弱了  $\text{MgH}_2$  团簇中的 Mg—H 键强, 这或许就是碳材料掺杂改善  $\text{MgH}_2$  释氢性能的本质原因。

### 3 结论

1) 在球磨过程中, 石墨与石墨烯对  $\text{MgH}_2$  起到包覆缓冲与结构限域的作用, 使其颗粒尺寸分布均匀, 团聚现象减弱, 但未起到晶粒细化效果。

2) 微量石墨与石墨烯掺杂导致  $\text{MgH}_2$  释氢温度降低, 相比而言, 石墨烯的掺杂效果尤为明显, 使得  $\text{MgH}_2$  释氢温度降低了近 33 ℃, 且加快了  $\text{MgH}_2$  的释氢速率。

3) 石墨与石墨烯掺杂致使  $\text{MgH}_2$  释氢性能改善的本质原因在于其掺杂削弱了 Mg—H 间的键强, 降低了 H 原子从  $\text{MgH}_2$  基体中释放时的解离能。

### REFERENCES

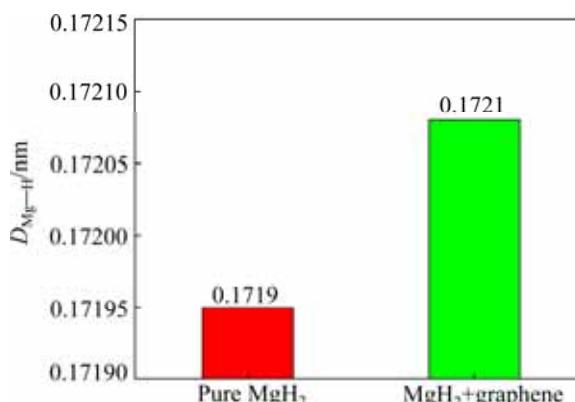


图 10 纯  $\text{MgH}_2$  与  $\text{MgH}_2$ +石墨烯体系中 Mg—H 间的键长 ( $D_{\text{Mg}-\text{H}}$ )

Fig. 10 Bond lengths ( $D_{\text{Mg}-\text{H}}$ ) of Mg—H in pure  $\text{MgH}_2$  and  $\text{MgH}_2+\text{graphene}$  systems

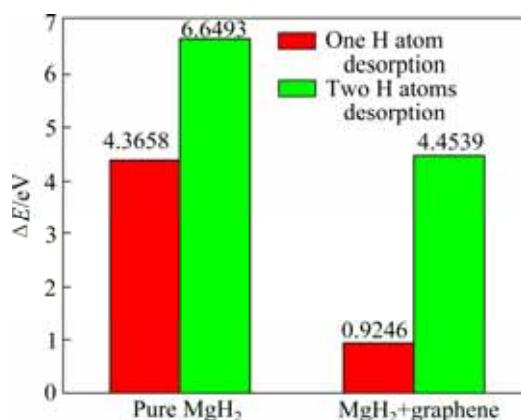


图 11 纯  $\text{MgH}_2$  与  $\text{MgH}_2$ +石墨烯体系中释放 H 原子时的解离能( $\Delta E$ )

Fig. 11 Dissociation energies ( $\Delta E$ ) for H atoms desorption in pure  $\text{MgH}_2$  and  $\text{MgH}_2+\text{graphene}$  systems

- [1] KLEBANOFF L E, KELLER J O. 5 years of hydrogen storage research in the U.S. DOE metal hydride center of excellence (MHCoE)[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(11): 4533–4576.
- [2] ZHU M, LU Y S, OUYANG L Z, WANG H. Thermodynamic tuning of Mg-based hydrogen storage alloys: A review[J]. Materials, 2013, 6(10): 4654–4674.
- [3] LI W Y, LI C S, MA H, CHEN J. Magnesium nanowires: Enhanced kinetics for hydrogen absorption and desorption[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(21): 6710–6711.
- [4] LIANG G, HUOT J, BOILY S, VAN NESTE A, SCHULZ R. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled  $\text{MgH}_2$ -Tm(Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 292(1/2): 247–252.
- [5] ZHONG H C, WANG H, OUYANG L Z, ZHU M. Microstructure and hydrogen storage properties of Mg-Sn nanocomposite by mechanical milling[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(11): 4268–4272.
- [6] 杨 阳, 朱云峰, 卫灵君, 宦清清, 李李泉. 多壁碳纳米管载镍对镁基合金储氢性能影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(7): 1459–1463.

- YANG Yang, ZHU Yun-feng, WEI Ling-jun, HUAN Qing-qing, LI Li-quan. Effect of multi-wall carbon nanotubes supported nickel on hydrogen storage properties of Mg-based alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(7): 1459–1463.
- [7] PAN Yin-cheng, ZOU Jian-xin, ZENG Xiao-qin, DING Wen-jiang. Hydrogen storage properties of Mg-TiO<sub>2</sub> composite power prepared by arc plasma method[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(12): 3834–3839.
- [8] KHANDELWAL A, AGRESTI F, CAPURSO G, RUSSO S L, MADDALENS A, GIALANELLA S, PRINCIPI G. Pellets of MgH<sub>2</sub>-based composites as practical material for solid state hydrogen storage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(8): 3565–3571.
- [9] 彭书科, 肖学章, 杭州明, 吴凡, 李长旭, 李寿权, 陈立新. Mg+10%Ni<sub>2</sub>P 储氢材料的相结构和吸放氢性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(8): 1387–1391.  
PENG Shu-ke, XIAO Xue-zhang, HANG Zhou-ming, WU Fan, LI Chang-xu, LI Shou-quan, CHEN Li-xin. Phase-structure and hydrogen storage behaviors of Mg+10%Ni<sub>2</sub>P composite prepared by reactive ball-milling[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(8): 1387–1391.
- [10] MALKA I E, CZUJKO T, BYSTRZYCKI J. Catalytic effect of halide additives ball milled with magnesium hydride[J]. Acta Materialia, 2010, 58(4): 1706–1712.
- [11] 周仕学, 杨敏建, 马怀营, 张同环, 张光伟. 微晶碳在镁基复合储氢材料中的作用[J]. 山东科技大学学报, 2009, 28(5): 54–57.  
ZHOU Shi-xue, YANG Min-jian, MA Huai-ying, ZHANG Tong-huan, ZHANG Guang-wei. The effect of microlitic carbon in Mg-based composite hydrogen-stored materials[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology, 2009, 28(5): 54–57.
- [12] FUSTER V, CASTRO F J, TROIANI H, URRETAVIZCAYA G. Characterization of graphite catalytic effect in reactively ball-milled MgH<sub>2</sub>-C and Mg-C composites[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(15): 9051–9061.
- [13] KAXIRS E. Atomic and electronic structure of solids[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2003.
- [14] PERDEW J P, WANG Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correction energy[J]. Physical Review B, 1992, 45(23): 13244–13249.
- [15] DELLEY B. Analytic energy derivatives in the numerical local-density-functional approach[J]. The Journal of Chemical Physics, 1991, 94(11): 7245–7250.
- [16] PACK J D, MONKHORST H J. Special points for brillouin-zone integrations—A reply[J]. Physical Review B, 1977, 16(4): 1748–1749.
- [17] 张健, 华漫煜, 毛聪, 龙春光, 周惦武. MgH<sub>2</sub>的表面稳定性及其解氢热力学的第一性原理研究[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(3): 786–792.  
ZHANG Jian, HUA Man-yu, MAO Cong, LONG Chun-guang, ZHOU Dian-wu. First-principles study on structural stability and dehydrogenation thermodynamics of MgH<sub>2</sub> surface[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(3): 786–792.

(编辑 王超)