

## 球磨方式对纳米晶 $Mg_2FeH_6$ 储氢材料合成与放氢性能的影响

李松林<sup>1,3</sup>, 刘 焱<sup>1</sup>, R. A. Varin<sup>2</sup>, 刘怀菲<sup>1</sup>, 崔建民<sup>3</sup>, 陈仕奇<sup>1</sup>

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2. Department of Mechanical Engineering, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1;

3. 莱钢集团粉末冶金有限公司, 莱芜 271105)

**摘要:** 分别应用 Uni-Ball-Mill 5 和 XQM-4 变频行星式球磨机将 Mg 粉和 Fe 粉在氢气中直接球磨合成三元储氢相  $Mg_2FeH_6$ 。采用球磨罐中的氢压降、X 射线衍射谱、扫描电镜、热分析、吸放氢测试等测试手段研究了不同球磨方式对纳米晶  $Mg_2FeH_6$  储氢材料的合成结果。结果表明, XQM-4 变频行星式球磨机球磨 150 h,  $Mg_2FeH_6$  相的产率(质量分数)接近 70%; 在 100 kPa 氢压下, 380 °C 放氢量为 2.66%, 粉末呈片状, 晶粒在 7 nm 以下。而采用 Uni-Ball-Mill 5 球磨机 P<sub>2</sub> 方式球磨 270 h,  $Mg_2FeH_6$  相的产率仅为 39.1%, 100 kPa 氧压下, 350 °C 放氢量为 1.15%, 粉末呈球状。两者的差别可能源于前一种球磨方式具有更高的球磨合金化效率。

**关键词:** 储氢材料; 机械合金化; 燃料电池; 纳米材料

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

## Effect of ball milling methods on synthesis and desorption properties of nanocrystalline $Mg_2FeH_6$ hydrogen storage materials

LI Song-lin<sup>1,3</sup>, LIU Yi<sup>1</sup>, R. A. Varin<sup>2</sup>, LIU Huai-fei<sup>1</sup>, CUI Jian-min<sup>3</sup>, CHEN Shi-qi<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Department of Mechanical Engineering, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1;

3. Powder Metallurgy Corporation Ltd, Laiwu Iron and Steel Group, Laiwu, Shandong 271105, China)

**Abstract:** A Uni-Ball-Mill 5 and an XQM-4 type planetary ball mill were adopted respectively in order to compare effects of milling methods on synthesis of  $Mg_2FeH_6$  hydrogen storage materials. Hydrogen pressure loss, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and thermoanalysis were conducted to determine the structure and performance of the milled powders. The results show that the powder milled in XQM-4 type planetary ball mill for 150 h yields 70% of  $Mg_2FeH_6$  phase and can release about 2.66% of hydrogen, desorp at 380 °C and 100 kPa, the powders have flake shapes and grain sizes below 7 nm. Whereas, the powders milled in Uni-Ball-Mill 5 with process P<sub>2</sub> for 270 h have lower yield of  $Mg_2FeH_6$  phase, only 39.1%, desorp 1.15% at 350 °C and 100 kPa, and show spherical shape. The difference may be attributed to the fact that the planetary ball mill has higher milling efficient than the Uni-Ball-Mill 5.

**Key words:** hydrogen storage material; mechanical alloying; fuel cell; nanostructured materials

镁基储氢材料, 因其质量小、价格低、原料丰富、储氢量大, 被认为是最有发展前途的固态储氢介质。

但是镁基储氢合金存在吸放氢温度高、反应动力学性能差等缺点, 离实际应用尚有距离<sup>[1-4]</sup>。 $Mg_2FeH_6$ 是目

**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支持计划资助项目(2006 年); 中南大学粉末冶金研究院院长基金资助项目

**收稿日期:** 2007-02-08; **修订日期:** 2007-11-06

**通讯作者:** 李松林, 研究员, 博士; 电话: 0731-8830614; E-mail: lisl@mail.csu.edu.cn

前发现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>、TiFe 等常规的储氢材料。是一种很有发展潜力的新型储氢材料。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>[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>相合成比较困难。

Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>最早采用烧结法合成, 合成反应需要高温高压和较长时间, 制备成本高, 且反应不完全。采用机械合金化制备储氢材料可显著改善材料的储氢动力学性能<sup>[1-6]</sup>。1998 年 HUOT 等<sup>[7]</sup>率先开展了这方面的研究, 采用机械合金化合成 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> 储氢材料 60 h 后产率为 56%, 且发现球磨后得到的 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> 的循环寿命远远高于烧结所得到的。此后 RAMAN 等<sup>[5]</sup>在 1 MPa 氢压下机械球磨 2Mg+Fe 混合物 20 h, 得到 63% 的 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>。进一步提高相 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> 的合成产率、控制其结构是研究其储氢性能的前提和基础。近年的研究表明, 不同的球磨方式对合成有很大影响。早在 1993 年, KENJIRO 等<sup>[8]</sup>在研究球磨能量及球磨温度对 TiNi 晶粒影响时发现采用 Spex 球磨机比振动式球磨机更易得到纳米晶粒, 采用 Spex 球磨机能得到非晶相, 而采用振动式球磨机则不行。BOBET 等<sup>[9]</sup>在研究 Mg+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合成时, 发现行星式球磨比振动式球磨得到的 MgH<sub>2</sub> 产率更高、晶粒更细小, 而且提高球磨转速, 能缩短合成时间, 提高球磨效率。

Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> 相的合成及其吸放氢动力学是近年储氢材料研究的热门课题。本文作者前期工作表明<sup>[10-13]</sup>, 对于 Uni-Ball-Mill 5 型球磨机采用两种不同的球磨方式(IMP1、IMP2)合成 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> 储氢材料时, 某一种方式(IMP2)总能得到更高的 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> 产率。Uni-Ball-Mill 5 型球磨机是一种新的专利产品, 行星式球磨机是比较通用的机械合金化设备。本研究采用 Uni-Ball-Mill 5 和 XQM-4 变频行星式两种不同球磨机反应合成 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> 储氢材料, 着重研究不同的球磨方式对储氢

材料合成和性能的影响, 以便为制备储氢材料时选择合成设备提供参考。

## 1 实验

在充有纯 Ar (纯度 > 99.99%) 的真空手套箱中按化学计量比 2:1 称取镁粉(纯度 > 99%, 粒度 < 0.85 mm) 和铁粉(纯度 > 99%) 装入球磨罐中, 添加适量甲苯作为分散剂。对球磨罐进行 4 次“氩洗”和 2 次“氢洗”, 然后充入一定压力的高纯 H<sub>2</sub> (纯度 > 99.995%), 分别采用 Uni-Ball-Mill 5 (澳大利亚产) 和 XQM-4 变频行星式 (中国南京产) 两种不同球磨机反应球磨。球磨所用不锈钢磨球直径为 10 mm。每球磨一定时间测量罐内的氢压变化并补氢, 具体实验条件如表 1 所列。每隔一定时刻取少量粉末做分析。

利用日本 D/max 2550 VB+18KW 转靶 X 射线衍射仪 (Cu K<sub>α</sub>) 对各阶段样品作 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。综合热分析在惰性气体保护下进行, 气流量控制为 20 mL/min, 升温速率为 5 K/min。

机械合金化合成的实验参数见表 1。表中 2MFHI 为样品代号, 下文中出现的 2MFHI (80 h) 或 2MFHI (150 h) 等表示 2MFHI 球磨了 80 h 或 150 h。P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub> 表示采用 Uni-Ball-Mill 5 球磨机的两种球磨方式, 其工作模式如图 1 所示。可通过调节外挂的磁性材料, 来改变磁场的方向, 使球磨罐中的钢球被吸引到不同的高度然后落下, 从而改变撞击料的能量。P<sub>3</sub> 表示在 XQM-4 变频行星式球磨机中进行球磨。

表 1 机械合金化合成的实验参数

Table 1 Reactive mechanical alloying (RMA) parameters in experiment

Sample	Mole ratio	$p(\text{H}_2)/\text{kPa}$	Mass ratio of ball to powder	Milling mode	Milling speed/ ( $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ )	Milling time/h
2MFHI	2:1	880	40:1	P <sub>1</sub>	150	270
3MFHI	2:1	880	40:1	P <sub>2</sub>	150	270
2MFHL	2:1	1 000	40:1	P <sub>3</sub>	350	150

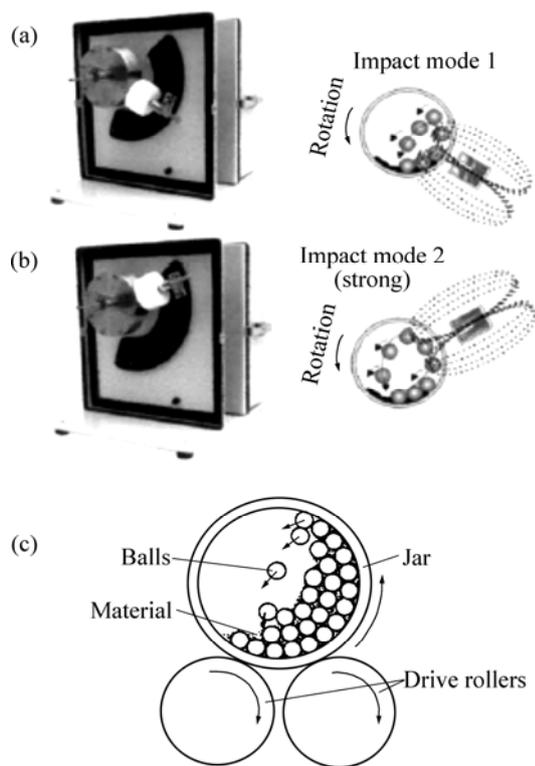


图1 3种球磨方式的工作模式

Fig.1 Work patterns of three kinds of milling mode: (a) P<sub>1</sub>; (b) P<sub>2</sub>; (c) P<sub>3</sub>

## 2 结果与分析

### 2.1 球磨方式对 Mg 氢化速率的影响

图2所示为采用3种方式球磨时粉末吸氢量随球磨时间的变化关系。球磨初始阶段，磨罐内粉末的吸氢速率很快，这是Mg与氢气反应(氢化)导致罐中的氢气消耗所致。随球磨时间增加，罐内吸氢量越来越少，继续球磨，达到“氢化平衡”<sup>[14]</sup>。从图2中可以发现，对于相同的球磨时间，采用P<sub>3</sub>方式进行球磨Mg氢化速度最快，球磨15 h后，吸氢量(质量分数)已达到3%，而采用P<sub>2</sub>方式进行球磨100 h粉末的吸氢量才达到3%；采用P<sub>1</sub>方式球磨的样品2MFHI1反应270 h后，吸氢量仅为2.5%。P<sub>3</sub>方式进行球磨150 h后最终粉末的吸氢量达3.94%。采用反应球磨合成Mg氢化物的研究表明<sup>[8-9, 15]</sup>，高速旋转使球料之间发生剧烈碰撞，Mg的表面能大大增加，金属氢化反应成核位置增加；同时球磨产生大量的热也有利于H<sub>2</sub>的吸附。显然，球磨的能量越高，短时间内球磨产生的表面能越大，球磨产生的热量也越多。通过球磨的转速、钢球的质量、球磨罐的直径可以估算出Uni-Ball-Mill 5球磨机应用

P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>方式球磨时每次碰撞所产生的能量(动能与势能之和)，并与文献报道采用P<sub>3</sub>方式球磨的能量进行对比列于表2。由表2可见，P<sub>3</sub>方式球磨能量最高，传递给粉末的能量也相应较多，另一方面从图1中可以发现，采用P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>方式球磨时，球磨罐内钢球数为几个到十几个，撞击的频率低，每次撞击的能量小，容易导致球磨的终止。而采用P<sub>3</sub>方式进行球磨时，钢球有几百个之多，球与球之间距离小，撞击的频率高，行星式球磨机转速最高可达800 r/min，而P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>方式球磨转速最高只有300 r/min。因此P<sub>3</sub>方式球磨通过频繁碰撞传递给粉末的能量最多，合成反应愈剧烈，相应地在相同反应时间内反应物吸氢量也最多。

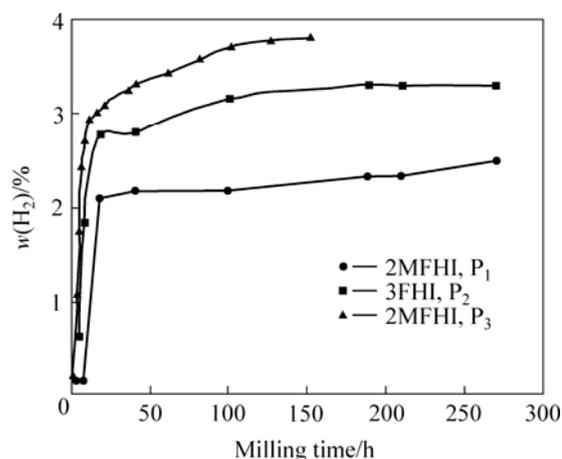


图2 球磨罐中粉末的吸氢量与球磨时间的关系

Fig.2 Absorption curves of samples for various milling time

表2 3种球磨方式每次碰撞所产生的能量对比

Table 2 Comparison of energy obtained for milled powders via each collision for three kinds of milling modes

Milling mode	Milling energy/J
P <sub>1</sub>	0.05
P <sub>2</sub>	0.067
P <sub>3</sub> <sup>[6]</sup>	0.4

### 2.2 粉末的 XRD 分析

图3所示为球磨产物的XRD谱。2MFHI试样经188 h球磨后，出现了MgH<sub>2</sub>峰，随球磨时间增加，MgH<sub>2</sub>峰逐渐减弱；至270 h时出现了微弱的Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>峰，同时还伴随MgO副产物的生成。3MFHL样品采用P<sub>2</sub>方式球磨了270 h也出现了Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>相，与2MFHI试样所得到的Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>相相比，前者的峰明显。采用P<sub>3</sub>方式球磨2MFHL样品80 h就出现了非常明显的Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>峰，且只存在单一的氢化物，说明在球磨短时间内生成的MgH<sub>2</sub>相很快继续反应完全。随

球磨时间增加,  $Mg_2FeH_6$  相的峰强越来越强, Fe 和  $Mg_2FeH_6$  的峰越来越宽化。球磨至 150 h, 可以清晰地看到  $Mg_2FeH_6$ 、Fe 峰以及微弱的 MgO 峰。2MFHL(P<sub>1</sub>方式)、3MFHI(P<sub>2</sub>方式) 样品球磨 270 h, XRD 谱出现的  $Mg_2FeH_6$  相峰强度较弱, 同时还出现较多的残余 Fe 相峰, 以及 MgO 相峰。

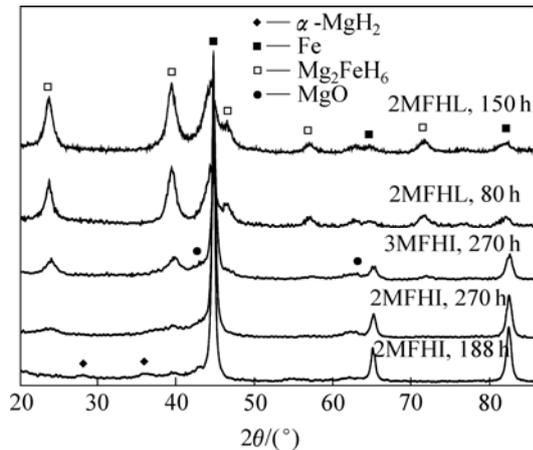


图 3 经不同方式和时间球磨后样品的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of powders milled with different milling modes and times

相比于其它两种球磨方式, 采用 P<sub>3</sub> 方式进行反应球磨, 可以大大地缩短反应时间。采用 XRD 谱计算

出 2MFHL、3MFHI 样  $Mg_2FeH_6$  的产率如表 3 所列。随球磨时间增加,  $Mg_2FeH_6$  的产率增加。3MFHI 样经 188~270 h 球磨, 产率从 29.4% 增加到 39.1%; 而 2MFHL 在球磨 80 h 后, 产率已达 66.5%, 球磨 150 h 后,  $Mg_2FeH_6$  产率为 70%。

表 3 采用 XRD 谱计算出  $Mg_2FeH_6$  的产率

Table 3 Yields of  $Mg_2FeH_6$  calculated from XRD patterns

Sample (time)	$w(Mg_2FeH_6)/\%$
3MFHI (188 h)	29.4
3MFHI (270 h)	39.1
2MFHL (80 h)	66.5
2MFHL (150 h)	70.0

### 2.3 粉末的微观形貌

采用 P<sub>2</sub>、P<sub>3</sub> 方式球磨粉末的 SEM 像如图 4 所示。反应原料 Fe 的颗粒大小为 2~8  $\mu m$ , Mg 的为 5~20  $\mu m$ 。随球磨时间增加, 粉末颗粒不断减小, 形状发生变化。2MFHL(P<sub>3</sub>方式球磨)样品球磨至 80 h, 颗粒大小减小至 0.2~1  $\mu m$  之间。3MFHI(P<sub>2</sub>方式球磨)样品球磨 100 h 后, 约一半粉末为大颗粒(1~2  $\mu m$ ), 小颗粒嵌在大颗粒表面。球磨 188 h 后, 粉末颗粒直径仍有所减少, 大部分颗粒尺寸在 200~500 nm 之间, 颗粒分布均匀。

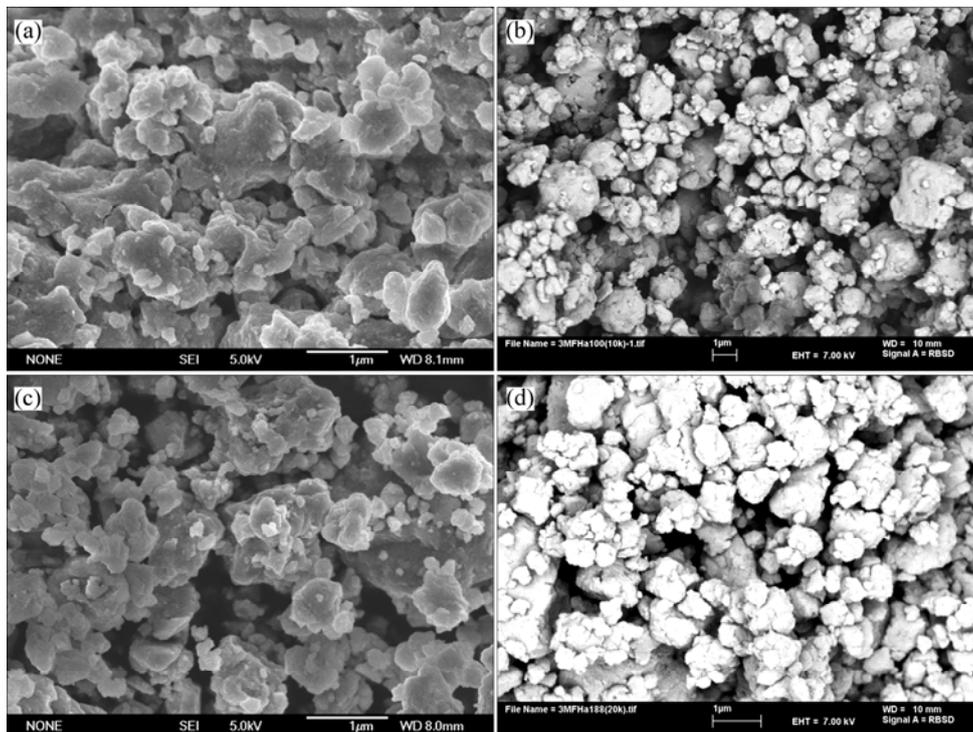


图 4 经不同方式和时间下球磨粉末的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of milled powders with different milling modes and times: (a) 2MFHL, P<sub>3</sub>, 80 h; (b) 3MFHI, P<sub>2</sub>, 100 h; (c) 2MFHL, P<sub>3</sub>, 150 h; (d) 3MFHI, P<sub>2</sub>, 188 h

2MFHL和3MFHI样品球磨后的微观形貌相差较大。2MFHL样品经高能球磨后,颗粒大小及形状很快发生改变。采用P<sub>2</sub>方式球磨时,球料之间主要发生冲击和摩擦作用;采用P<sub>3</sub>方式球磨时,球料之间除了碰撞冲击、摩擦,还存在剪切作用。采用P<sub>3</sub>方式球磨时的钢球数量远多于采用P<sub>2</sub>方式球磨时的钢球数量,在高速旋转时,球与球之间距离很小,碰撞的频率增大,传递给粉末的能量高得多。有研究认为<sup>[14]</sup>球磨能量越高,球料之间摩擦力越大,粉末颗粒形状越不规则;反之,球磨得到的混合物形状规则,且表面光滑。2MFHL样在球磨下变为片状,而3MFHI2样球磨188 h后,粉末依然为近球形。

#### 2.4 球磨对放氢性能及晶粒大小的影响

球磨粉末的热重分析结果如图5和表4所示,采用P<sub>1</sub>方式球磨2MFHI样品270 h后放氢量为1.95%,而2MFHL(P<sub>3</sub>方式球磨)球磨150 h后放氢量为2.24%;后者的放氢起止温度比P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>两种方式球磨产物的要低10~30 °C。说明高能球磨(P<sub>3</sub>)产生大量的缺陷可能有助于降低Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>的放氢温度,改善其吸放氢动力学。

通过吸放氢测试可对比不同球磨方式对Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>吸放氢动力学的影响。放氢曲线如图6所示,3MFHI(270 h)为采用P<sub>2</sub>方式球磨270 h后,在350 °C、100 kPa的氢压下1 000 s放氢量为1%,1 800 s后放氢

量也只有1.15%。采用P<sub>3</sub>方式球磨150 h后得到的试样2MFHL(150 h)在350 °C、100 kPa的氢压下1 000 s放氢量为1.65%,1 800 s后放氢量达到1.93%;当放氢温度提高到380 °C时,放氢量与放氢速度均迅速增加,500 s已完成95%的放氢量,达到2.51%,1 000 s放氢量为2.66%。采用P<sub>3</sub>方式球磨得到的Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>在相同的条件下放氢速率与放氢量均高于P<sub>2</sub>方式球磨得到的Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>,这可能是P<sub>3</sub>方式球磨能量高,使Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>的结构缺陷、内应力增加,样品体系自由能更高,从而提高了Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>的放氢性能。然而总的来看,经球磨合成的Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>的放氢温度较高。在350 °C依然不能放氢完全。目前国内外对于Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>的吸放氢性能研究较少,这方面工作有待于进一步的深入研究和探索。

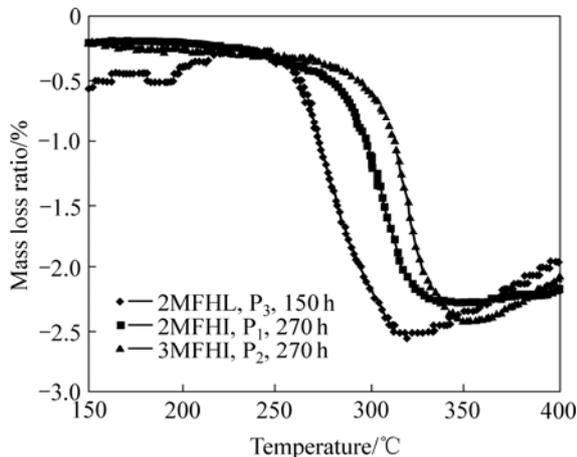


图5 球磨样品的TGA测试曲线

Fig.5 TGA curves for milled powders

表4 TGA曲线定量分析结果

Table 4 Summary of results calculated from TGA test

Sample	Milling time/h	$t_{on}/^{\circ}\text{C}$	$t_{end}/^{\circ}\text{C}$	$w(\text{H})/\%$
3MFHI	270	278.3	355.7	2.03
2MFHI	270	254.4	346.6	1.95
2MFHL	150	243.9	322.1	2.24

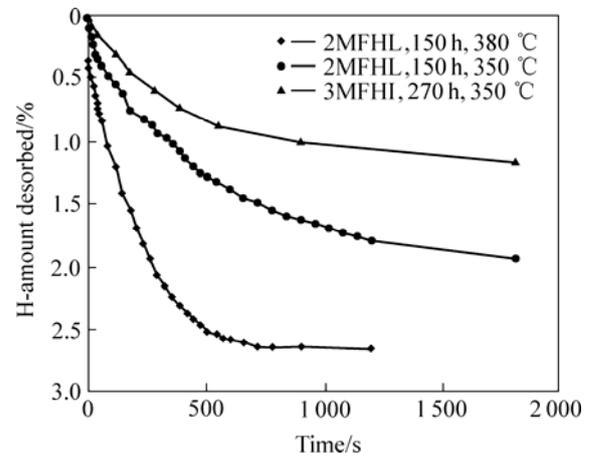


图6 2MFHL和3MFHI在不同温度下的放氢曲线

Fig.6 Hydrogen desorption kinetics of samples 2MFHL and 3MFHI at different temperatures

通过XRD谱用谢乐公式可计算出各相晶粒大小,结果如表5所列。机械球磨后各相晶粒尺寸都达到

表5 由XRD谱计算Fe、MgH<sub>2</sub>和Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>各相的晶粒大小  
Table 5 Grain size of Fe, MgH<sub>2</sub> and Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> calculated from XRD patterns

Sample (time)	Grain size/nm		
	Fe	MgH <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> FeH <sub>6</sub>
3MFHI (100 h)	31.4	5.60	—
3MFHI (188 h)	22.7	7.94	—
3MFHI (210 h)	21.1	—	6.14
3MFHI (270 h)	17.1	—	6.11
2MFHI (188 h)	48.3	5.67	—
2MFHI (270 h)	31.4	—	7.56
2MFHL (150 h)	19.0	—	7.50

纳米级。随球磨时间增加, Fe 的晶粒逐渐减小, 而对  $Mg_2FeH_6$  晶粒影响不大, 这是由于 Fe 是一种脆性相, 而  $Mg_2FeH_6$  为韧性相所致。从表 5 中可以看出, 采用  $P_1$  方式球磨的 2MFHI(270 h) 试样的  $Mg_2FeH_6$  晶粒最大为 7.56 nm, 采用  $P_3$  方式球磨得到的  $Mg_2FeH_6$  晶粒最小, 为 6.11 nm。结合图 5 及表 4 可发现, 并不是晶粒越小其放氢温度就越低, 当晶粒达到一定尺寸时, 其大小与放氢温度无明显关系。这与作者前期的研究一致<sup>[10, 12]</sup>。

### 3 结论

1) XQM-4 变频行星式球磨机比 Uni-Ball-Mill 5 球磨机具有更高的球磨合金化效率。

2) 球磨能量提高, 可以有效缩短反应合成时间。XQM-4 变频行星式球磨机球磨 150 h,  $Mg_2FeH_6$  相的产率达 70%, 在常压下 380 °C 放氢量为 2.66%, 粉末呈片状。而 Uni-Ball-Mill 5 球磨机  $P_2$  方式球磨 270 h, 合成  $Mg_2FeH_6$  相的产率仅为 39.1%, 在 350 °C, 100 kPa 氢压下放氢量为 1.15%。球磨后的  $Mg_2FeH_6$  在 350 °C 下放氢不完全。

3) XQM-4 变频行星式球磨机球磨过程中, 高能剪切、摩擦、冲击, 生成的  $Mg_2FeH_6$  晶粒低于 7 nm, 不用任何活化就可以直接放氢。

### REFERENCES

- [1] 马树元, 黄丹, 郑定山, 肖荣军, 郭进.  $Mg_2Ni$  合金及其氢化物的电子结构及成键特性的第一原理计算[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(10): 118-123.  
MA Shu-yuan, HUANG Dan, ZHENG Ding-shan, XIAO Rong-jun, GUO Jin. First principles calculation on  $Mg_2Ni$  alloy and its hydride electronic structure and bond characteristics[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(10): 118-123.
- [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] VARIN R A, CZUJKO T, CHIU C, WRONSKI Z. Particle size effects on the desorption properties of nanostructured magnesium dihydride ( $MgH_2$ ) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 424: 356-364.
- [4] ZHOU D W, LI S L, VARIN R A, PENG P, LIU J S, YANG F. Mechanical alloying and electronic simulations of 2Mg-Fe mixture powders for hydrogen storage[J]. Mater Sci Eng A, 2006,

427: 306-315.

- [5] RAMAN S S S, DAVIDSON D J, BOBET J L, SRIVASTAVA O N. 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.
- [6] 乔玉卿, 赵敏寿, 朱新坚, 曹广益. 机械合金化制备 Mg-Ni 合金氢化物电极材料的研究进展[J]. 无机材料学报, 2005(1): 33-41.  
QIAO Yu-qing, ZHAO Min-shou, ZHU Xin-jian, CAO Guang-yi. Progress of research on preparation of Mg-Ni based alloy by mechanical alloying for hydride electrode materials[J]. Journal of Inorganic Materials, 2005(1): 33-41.
- [7] HUOT J, BOILY S, AKIBA E, SCHULZ R. Direct synthesis of  $Mg_2FeH_6$  by mechanical alloying[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 280: 306-309.
- [8] KENJIRO Y, KOCH C C. The influence of mill energy and temperature on the structure of the TiNi intermetallic after mechanical attrition[J]. Journal of Materials Research, 1993, 8(6): 1317-1326.
- [9] BOBET J L, CASTRO F J, CHEVALIER B. Effects of reactive mechanical milling conditions on the physico-chemical properties of Mg+ $Cr_2O_3$  mixtures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 376: 205-210.
- [10] VARIN R A, LI S L, WRONSKI Z, MOROZOVA O, KHOMENKO T. The effect of sequential and continuous high-energy on mechano-chemical synthesis of nanostructured ternary complex Hydride  $Mg_2FeH_6$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 390: 282-296.
- [11] VARIN R A, LI S L, CALKA A. Environmental degradation by hydrolysis of nanostructured  $\beta$ - $MgH_2$  hydride synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM) of Mg[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 376: 222-231.
- [12] LI S L, VARIN R A, MOROZOVA O, KHOMENKO T. 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: 231-248.
- [13] VARIN R A, LI S L, CALKA A. Formation and environmental stability of nanocrystalline and amorphous hydrides in the 2Mg-Fe mixture processed by controlled reactive mechanical milling (CRMA)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 373: 270-286.
- [14] 王平, 张海峰, 丁炳哲. 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. Direct hydrogenation of Mg in reaction ball milling[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(10): 1118-1120.
- [15] HWANG S, NISHIMURA C, MCCORMICK P G. Mechanical milling of magnesium powder[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 318: 22-33.

(编辑 何学锋)