

催化剂对 $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ 体系放氢性能的影响及催化机理

丁向前, 朱云峰, 卫灵君, 宦清清, 李李泉

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘 要: 采用机械球磨法在 $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ 体系中添加不同种类催化剂, 以提高复合体系的放氢性能。运用 XRD、SEM、EDS、XPS 以及 Sieverts 法研究复合体系的结构以及放氢性能, 并探讨 TiF_3 的催化机理。结果表明: TiF_3 催化剂的添加显著降低了复合体系的起始放氢温度, 提高了放氢动力学性能, 该体系在 $84.1\text{ }^\circ\text{C}$ 开始脱氢, 放氢量(质量分数)达 8.0% 。热脱附过程中 TiF_3 参与了反应, 并生成含 Ti^{x+} 的未知化合物, 有效地促进了 LiAlH_4 和 MgH_2 之间的协同放氢。复合体系掺杂 TiF_3 后, 其热脱附反应的活化能 E_a 为 79.1 kJ/mol , 与未添加 TiF_3 的复合体系的活化能(91.3 kJ/mol)相比, TiF_3 的添加极大地降低了放氢反应动力学势垒。

关键词: LiAlH_4 ; MgH_2 ; TiF_3 ; 催化机理

中图法分类号: TG139

文献标志码: A

Effect of catalysts on dehydrogenation of $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ composite and catalytic mechanism

DING Xiang-qian, ZHU Yun-feng, WEI Ling-jun, HUAN Qing-qing, LI Li-quan

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ composites doped with different catalysts were prepared by mechanical milling to improve the hydrogen desorption properties. Structural and dehydrogenation properties of the composites were investigated by XRD, SEM, EDS, XPS and Sieverts method. The catalytic mechanism of TiF_3 was also discussed. The results show that doping with TiF_3 decreases effectively the onset hydrogen desorption temperature, and increases the dehydrogenation kinetics of the composite. The TiF_3 -doped system exhibits the onset hydrogen desorption temperature of $84.1\text{ }^\circ\text{C}$ and hydrogen desorption capacity (mass fraction) of 8.0% . The unknown Ti^{x+} -containing compound forms during thermal desorption of the composite, which promotes effectively the synergetic dehydrogenation of LiAlH_4 and MgH_2 . In addition, the dehydrogenation activation energy E_a of the composite doped with TiF_3 is calculated by JMA equation to be 79.1 kJ/mol , which is much lower than that of the composite without TiF_3 addition (91.3 kJ/mol), indicating that TiF_3 addition decreases greatly the kinetic barrier for dehydrogenation.

Key words: LiAlH_4 ; MgH_2 ; TiF_3 ; catalytic mechanism

氢能因清洁和高效被认为是未来的理想能源。开发性能优越的储氢材料在氢能研究中非常重要。众多的储氢材料中, 络合氢化物^[1-4]、镁基氢化物^[5-6]备受关注, 其中 LiAlH_4 和 MgH_2 因其较高的储氢容量而成为研究热点。

LiAlH_4 的放氢分为以下 3 个阶段^[7]:



前 2 步反应在 $150\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$ 之间发生, 分别放出 5.3% 和 2.6% 的 H_2 (质量分数)。第 3 步的脱氢温度较高, 实际应用中不予考虑。过高的放氢温度及较差的吸放

氢动力学是制约 LiAlH_4 应用的重要原因。近几年来,对 LiAlH_4 的研究主要集中在选择合适的催化剂或通过复合的手段以改善其吸放氢性能。刘淑生等^[8]的研究表明,掺杂 2% TiF_3 (摩尔分数)的 LiAlH_4 从 80 °C 开始放氢,比未作任何处理的 LiAlH_4 的起始放氢温度低 70 °C,放氢量(质量分数)高达 6.6%。VITTETOE 等^[9]对 LiAlH_4 /纳米晶 MgH_2 的失稳研究发现,该复合物的脱氢焓变较任何一个单独组分的脱氢焓变都低。 $\text{LiAlH}_4+7\% \text{ MnFeO}_4$ (摩尔分数)样品前两步放氢总量(质量分数)为 7.45%,分别在 62 和 119 °C 开始脱氢,比未经处理的 LiAlH_4 对应的脱氢温度降低了 88 和 71 °C^[10]。

对 MgH_2 的改性研究,加入合适的添加剂是常用的手段。XIE 等^[11]研究了纳米 MgH_2 颗粒添加 5% TiF_3 (质量分数)在氢气氛围下球磨后的储氢性能。研究发现,在 300 °C、100 Pa 氢压下,样品 6 min 内放氢总量为 4.5%。周恺武等^[12]对 Ni 掺杂 MgH_2 体系解氢性能的机理研究表明:低温下 Ni 替代 MgH_2 晶格中的 Mg,使结构稳定的 MgH_2 发生转变,生成结构不稳定的 Mg_2NiH_4 ,有利于 MgH_2 体系解氢。GASAN 等^[13]发现 MgH_2 和 5%不同添加剂(V, Nb, Ti)分别进行机械球磨后的脱氢温度比未处理的 MgH_2 降低了 40~50 °C。

上述研究表明,通过复合或者添加合适的催化剂可以有效改善 LiAlH_4 和 MgH_2 的放氢性能。氢化燃烧合成法(Hydriding combustion synthesis, HCS)是一种镁基储氢合金制备新方法,该法制备所得产物具有组织疏松、比表面积大和活性高等优点^[14]。因此,本文作者为了进一步提高 LiAlH_4 和 MgH_2 的放氢性能,将本实验室自制 HCS MgH_2 和 LiAlH_4 复合制备新的体系,并在该体系中添加不同种类的催化剂,系统研究了复合体系的结构以及放氢性能,并探讨了 TiF_3 催化剂的催化机理。

1 实验

LiAlH_4 、 FeCl_2 、 LaCl_3 和 TiO_2 (纯度分别为 98%、99.5%、99.9%和 99.99%), ZnCl_2 (纯度等级:PT)购于上海阿拉丁试剂有限公司; TiF_3 (纯度 99.5%)购于 Alfa Aesar 公司;Ti 粉(纯度 99.0%)购于上海国药试剂有限公司。 MgH_2 为 HCS 法制备而得的产物^[14]。 LiAlH_4 和 MgH_2 以 1:1 的摩尔比混合,加入 3%催化剂(质量分数)及 2%作为助磨剂的石墨,密封在氩气氛保护的不锈钢球磨罐中,采用机械球磨方式混料。球磨机型号为

南京大学仪器厂的 QM-3SP2,球磨速度为 400 r/min,球料比为 40:1,所有样品的球磨时间均为 2 h。

材料的相结构由 XRD 测定,其型号为 Thermo Electron Corporation 生产的 ARL X'TRA 衍射仪。相关参数:Cu K_α 射线,45 kV,35 mA,步长 0.02°。材料的微观形貌采用型号为 JSM-6360LV 的扫描电子显微镜表征,材料表面 Ti 元素的面分布采用 EDS 测定。材料表面元素化学状态采用 PHI-550 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪测定。

样品的脱氢性能采用 Sieverts 法测定,仪器为美国先进材料公司的 Gas Reaction Controller。测试时样品在真空条件下从室温升温至 350 °C,升温速率为 20 K/min,通过记录样品室中压力和温度的变化而得到样品脱氢量和温度的关系曲线。

为了避免样品接触氧气和水分,上述实验过程中装样和取样均在充满氩气的手套箱中进行(MIKROUNA, Super (1220/750/900),水和氧的含量小于 1×10^{-6})。

2 结果与讨论

2.1 催化剂添加对复合体系热脱附性能影响

图 1 所示为催化剂添加前后 $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ 体系的热脱附放氢曲线。表 1 列出了不同样品的起始放氢温度和总放氢量。分析可知,金属氯化物的添加,改善了体系第一、三阶段的脱氢动力学性能,脱氢总量均在 6.7%左右。而 Ti 系催化剂的添加,不但大幅度降低了复合体系的起始放氢温度,同时还显著提高了放氢动力学。放氢量也得到了不同程度的提升。其中 TiF_3 的催化效果最为显著, $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2+\text{TiF}_3$ 复合体系在 84.1 °C 即开始脱氢,较未添加催化剂体系的 127.9 °C 降低了 43.8 °C,且放氢总量达 8.0%,与文献[9]中的 LiAlH_4 +纳米晶 MgH_2 体系的起始放氢温度 118 °C 及脱氢量 5.2%相比,具有明显优势。

2.2 TiF_3 添加对复合体系微观结构影响

图 2 所示为 $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ 复合体系添加 3% TiF_3 球磨后的 XRD 谱。由图 2 可知,体系相组成为 LiAlH_4 和 MgH_2 。可见,虽然样品球磨 2 h,但是没有出现新相,这意味着 MgH_2 和 LiAlH_4 在球磨过程中没有发生化学反应。此外,样品中并未发现 Li_3AlH_6 相,说明 LiAlH_4 在球磨过程中没有发生分解。 TiF_3 未被检测到,这可能是由于添加量较少并且经过球磨后转变成纳米晶/非晶结构的缘故。

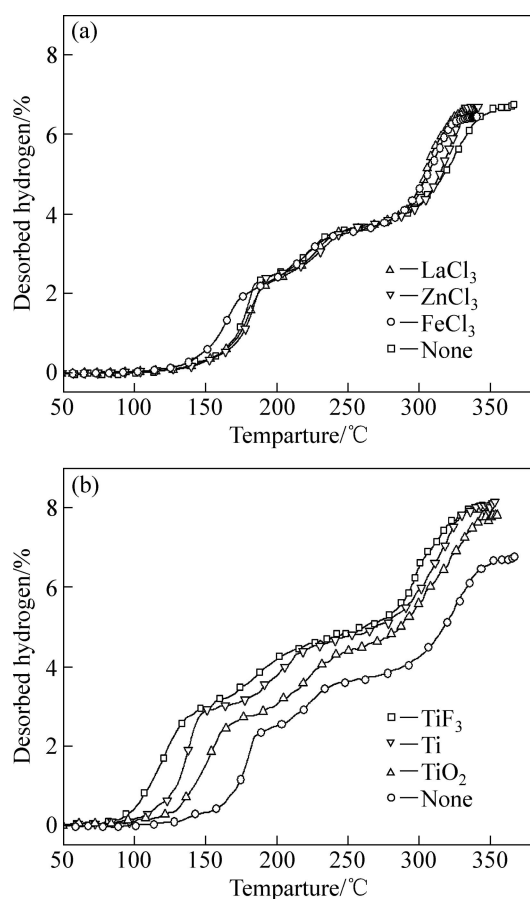


图 1 添加催化剂前后 $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ 体系的热脱附曲线

Fig. 1 Thermal desorption profiles of $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ composite before and after doping with different catalysts

表 1 添加催化剂前后 $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ 体系的起始放氢温度与放氢总量

Table 1 Onset hydrogen desorption temperature and total hydrogen desorption capacity of $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ composite before and after doping with different catalysts

Catalyst	Onset hydrogen desorption temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Total hydrogen desorption capacity/%
None	127.9	6.7
Ti	88.6	8.0
TiO_2	92.9	7.8
TiF_3	84.1	8.0
LaCl_3	127.1	6.7
FeCl_2	115.9	6.6
ZnCl_2	122.5	6.8

图 3 所示为添加 TiF_3 后 $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ 体系的 SEM 像和 Ti 元素的面分布图。由图 3(a)可知, 大部分的颗粒尺寸约为 $1\ \mu\text{m}$, 且分布比较均匀, 表明经过

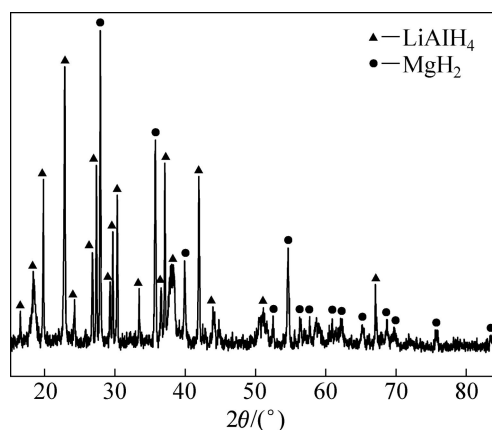


图 2 $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ 体系添加 TiF_3 球磨后的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ composite doped with TiF_3

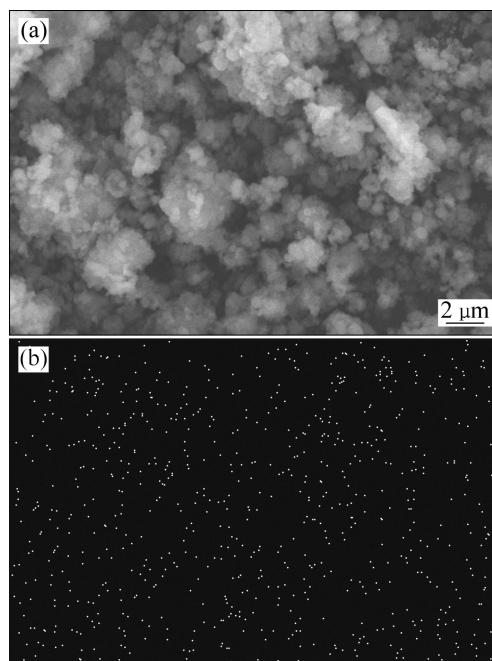


图 3 $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ 体系添加 TiF_3 球磨后的 SEM 像和 Ti 元素的面分布图

Fig. 3 SEM image(a) of $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ composite doped with TiF_3 and EDS map(b) showing distribution of Ti on surface

2 h 球磨处理后, LiAlH_4 和 MgH_2 已经均匀复合。从图 3(b)可以看到, Ti 元素总体分布较均匀, 说明 TiF_3 在球磨的过程中已经均匀地分布在复合体系的颗粒表面上, 这将有其催化体系的放氢反应。

图 4 所示为 $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2+3\%\text{TiF}_3$ 脱氢产物的 XRD 谱。样品脱氢后由 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 、 LiH/Al 和 MgO 组成。 LiAlH_4 分解生成的 Al 和 MgH_2 反应生成了合金相 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, 该合金相的出现意味着 LiAlH_4 和 MgH_2

之间存在着失稳作用, 有利于提升体系的脱氢性能^[15]。 MgO 的出现是由于样品在转移过程中表面被氧化所致。

图 5 所示为添加 TiF_3 复合体系放氢后的 SEM 像和 Ti 元素的面分布图。热脱附后, Ti 元素依然分布均匀, 但与放氢反应前相比, 颗粒出现明显团聚, 尺寸变大。原因可能是热脱附过程中, 由于生成 Mg-Al 合金, 导致 MgH_2 颗粒和 LiAlH_4 颗粒之间相互聚集所致。

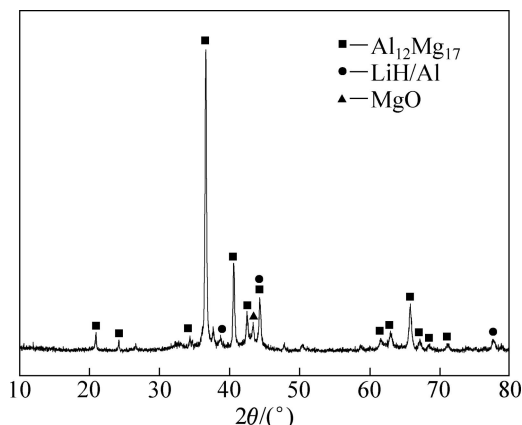


图 4 $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2+3\%\text{TiF}_3$ 复合体系脱氢产物的 XRD 谱
Fig. 4 XRD pattern of $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2+3\%\text{TiF}_3$ composite after dehydrogenation

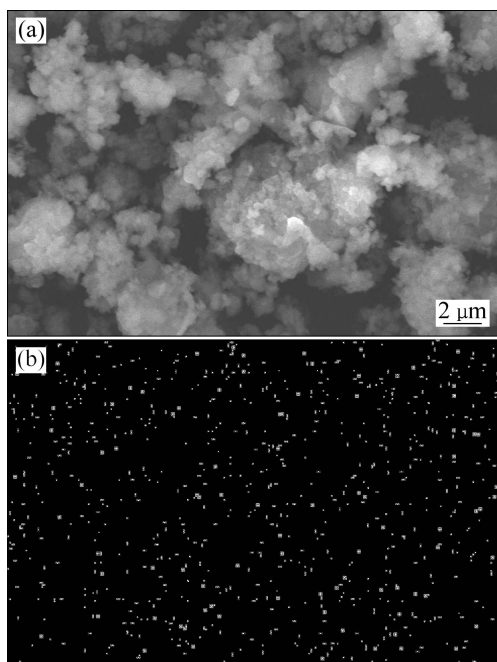


图 5 $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2+3\%\text{TiF}_3$ 复合体系放氢后的 SEM 像和 Ti 元素的面分布图

Fig. 5 SEM image(a) of $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2+3\%\text{TiF}_3$ composite after dehydrogenation and Ti EDS map(b) showing distribution of Ti on surface

2.3 TiF_3 催化机理研究

为了研究 TiF_3 的催化机理, 对添加 TiF_3 的样品热脱附前后进行 XPS 测试, 明确 Ti 的存在形式, 图 6 所示为测试结果。

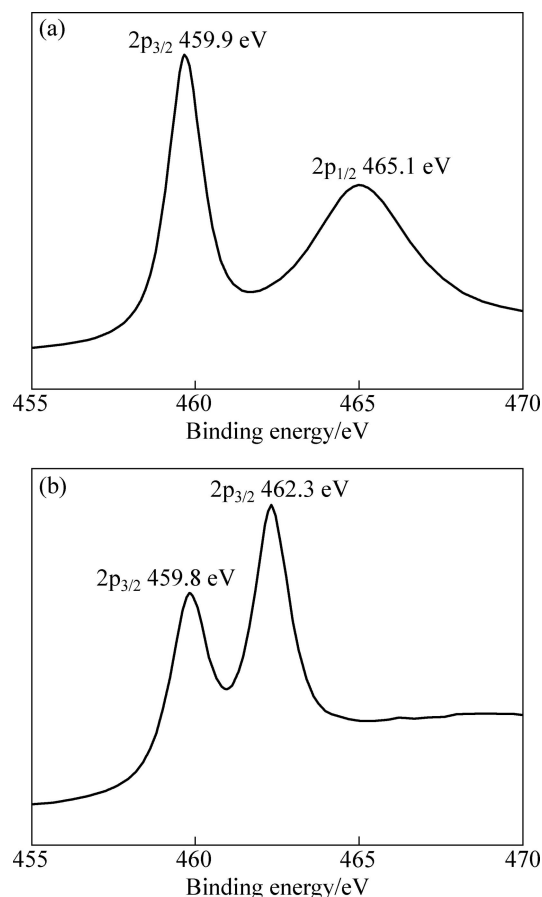


图 6 $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2+3\%\text{TiF}_3$ 复合体系放氢前和放氢后表面 Ti 2p 电子的 XPS 结合能谱

Fig. 6 XPS spectra of Ti 2p on surface of $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2+3\%\text{TiF}_3$ composite before (a) and after (b) dehydrogenation

从图 6 可以看出, 样品放氢前表面 Ti 2p 电子的结合能为 459.9 和 465.1 eV, 对应化合物为 TiF_3 , 说明在机械球磨的过程中, TiF_3 并未与 MgH_2 或 LiAlH_4 发生反应。放氢后 Ti 2p_{3/2} 电子的结合能为 459.8 和 462.3 eV, 前者对应 TiF_3 。在 XPS 标准谱中, Ti 2p_{3/2} 电子结合能为 462.3 eV 时, 对应的化合物为 Na_2TiF_6 。根据结构相似原理, 推断样品中可能含有 Li-Ti-F 三元未知化合物。而这种类型的三元化合物据报道拥有较好的催化效果^[16]。因此, 可认为部分 TiF_3 在复合体系的热脱附过程中参与了反应, 生成了含 Ti^{x+} 的未知化合物。

在热脱附反应的初期, 这种含 Ti^{x+} 的化合物依附在 LiAlH_4 的表面, 对其分解反应起到催化作用, 降低

了 LiAlH_4 分解反应的能垒并增加氢的扩散通道, 有利于 LiAlH_4 分解放氢^[17]。另一方面, 在样品脱氢的过程中, MgH_2 中的 Mg-H 键被催化剂失稳。TSUDA 等^[18]认为, MgH_2 成键轨道上的电子将被给予催化剂中空着的电子轨道, 而后催化剂电子轨道上的电子将给予 MgH_2 的反键轨道。含 Ti^{x+} 的化合物可能拥有大量的空电子轨道, 这将增大其与 MgH_2 发生电子交换的几率, 使 Mg-H 键更容易断裂, 进而促进 LiAlH_4 和 MgH_2 之间的协同放氢效应, 并生成 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 合金。

本研究在 423、443 和 473 K 条件下对复合体系进行了等温脱氢测试。根据 Johnson-Mehl-Avrami (JMA) 方程^[19]:

$$\ln\{-\ln[1-a(t)]\}=n\ln(t)+n\ln(k) \quad (4)$$

式中: $a(t)$ 为反应时间为 t 时的反应率, n 为 Avrami 指数, k 为反应速率常数。将 $\ln\{-\ln[1-a(t)]\}$ 对 $\ln(t)$ 作图, 并拟合得反应速率常数 k 。然后, 根据 Arrhenius 方程^[20]:

$$\ln k=-E_a/(RT)+\ln A \quad (5)$$

式中: A 为指前因子, E_a 为活化能, R 为摩尔气体常数, T 为热力学温度。将 $\ln(k)$ 对 $1/T$ 作图, 拟合可得到活化能 E_a 。结果表明: $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2+3\%\text{TiF}_3$ 复合体系热脱附反应的表现活化能为 79.1 kJ/mol, 而未添加 TiF_3 的 $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ 复合体系的放氢反应表现活化能为 91.3 kJ/mol, 说明 TiF_3 的添加能有效地降低 $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ 复合体系放氢反应的动力学势垒, 改善复合体系的放氢性能。

3 结论

1) 添加 Ti 系催化剂后, 大幅度地降低了 $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ 复合体系的起始放氢温度, 提高了放氢动力学, 并且放氢总量也得到了不同程度的提升。其中 TiF_3 的催化效果最为显著: 复合体系在 84.1 °C 开始脱氢, 放氢总量达 8.0%。

2) TiF_3 在复合体系热脱附过程中发生反应生成了含 Ti^{x+} 的未知化合物。这种含 Ti^{x+} 的化合物均匀分布在 $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ 复合物的表面, 不仅催化 LiAlH_4 和 MgH_2 放氢, 而且有利于促进 LiAlH_4 和 MgH_2 之间的协同放氢反应。

3) TiF_3 的添加有效降低了 $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ 复合体系放氢反应的动力学势垒, 体系的放氢活化能由未添加 TiF_3 时的 91.3 kJ/mol 下降为添加 TiF_3 时的 79.1 kJ/mol。

REFERENCES

- [1] 马俊, 李洁, 唐仁英, 李文章, 陈启元. 孔道 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 对 $\text{NaAlH}_4\text{-Ti}_2\text{O}_3$ 体系储氢性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1659-1666.
MA Jun, LI Jie, TANG Ren-ying, LI Wen-zhang, CHEN Qi-yuan. Effects of porous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ on hydrogen storage capacities of $\text{NaAlH}_4\text{-Ti}_2\text{O}_3$ system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1659-1666.
- [2] KOU Hua-qin, XIAO Xue-zhang, CHEN Li-xin, LI Shou-quan, WANG Qi-dong. Formation mechanism of MgB_2 in $2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$ system for reversible hydrogen storage[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(5): 1040-1046.
- [3] 孙大林, 陈国荣, 江建军, 雷永泉, 王启东. 新型贮氢材料研究的最新动态[J]. 材料导报, 2004, 18(5): 72-75.
SUN Da-lin, CHEN Guo-rong, JIANG Jian-jun, LEI Yong-quan, WANG Qi-dong. New progress in the study of novel hydrogen storage materials[J]. Materials Review, 2004, 18(5): 72-75.
- [4] 庄鹏辉, 刘晓鹏, 李志念, 王树茂, 蒋利军, 李华玲. TiZr 氢化物掺杂 NaAlH_4 的储氢性能[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(4): 671-675.
ZHUANG Peng-hui, LIU Xiao-peng, LI Zhi-nian, WANG Shu-mao, JIANG Li-jun, Li Hua-ling. Hydrogen storage properties of NaAlH_4 doped by Ti-Zr alloy hydride[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(4): 671-675.
- [5] 胡壮麒, 张海峰, 王爱民, 丁炳哲. 球磨和催化反应球磨制备的镁基复合贮氢材料及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(S1): 285-291.
HU Zhuang-qi, ZHANG Hai-feng, WANG Ai-min, DIN Bing-zhe. Mg base hydrogen storage material prepared by ball-milling and reactive ball-milling and its properties[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(S1): 285-291.
- [6] ZHANG Yang-huan, SONG Chun-hong, REN Hui-ping, LI Zhi-gang, HU Feng, ZHAO Dong-liang. Enhanced hydrogen storage kinetics of nanocrystalline and amorphous Mg_2Ni -type alloy by substituting Ni with Co[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(9): 2002-2009.
- [7] GARNER W E, HAYCOCK E W. The thermal decomposition of lithium aluminium hydride[J]. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1952, 211(1106): 335-351.
- [8] 刘淑生, 孙立贤, 宋莉芳, 姜春红, 张箭, 张耀, 徐芬, 张志恒. TiF_3 对 LiAlH_4 放氢性能的影响[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(4): 796-799.
LIU Shu-sheng, SUN Li-xian, SONG Li-fang, JIANG Chun-hong, ZHANG Jian, ZHANG Yao, XU Fen, ZHANG Zhi-heng. Effect of TiF_3 on the dehydrogenation of LiAlH_4 [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2010, 31(4): 796-799.

- [9] VITTETOE A W, NIEMANN M U, SRINIVASAN S S, MCGRATH K, KUMAR A, GOSWAMI D Y, STEFANAKOS E K, THOMAS S. Destabilization of LiAlH_4 by nanocrystalline MgH_2 [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(5): 2333–2339.
- [10] ZHAI F Q, LI P, SUN A Z, WU S, WAN Q, ZHANG W N, LI Y L, CUI L Q, QU X H. Significantly improved dehydrogenation of LiAlH_4 destabilized by MnFe_2O_4 nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(22): 11939–11945.
- [11] XIE L, LIU Y, WANG Y T, ZHENG J, LI X G. Superior hydrogen storage kinetics of MgH_2 nanoparticles doped with TiF_3 [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(13): 4585–4591.
- [12] 周惦武, 张健, 刘金水. Ni 掺杂 MgH_2 体系解氢性能的机理[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(2): 315–321.
ZHOU Dian-wu, ZHANG Jian, LIU Jin-shui. Mechanism of dehydrogenating properties of Ni doped MgH_2 systems[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(2): 315–321.
- [13] GASAN H, CELIK O N, AYDINBEYLI N, YAMAN Y M. Effect of V, Nb, Ti and graphite additions on the hydrogen desorption temperature of magnesium hydride[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(2): 1912–1918.
- [14] 柳东明, 巴志新, 韦涛, 李李泉. 镁基储氢合金制备新方法—氢化燃烧合成法[J]. *粉末冶金技术*, 2005, 23(3): 224–228.
LIU Dong-ming, BA Zhi-xin, WEI Tao, LI Li-quan. Innovative processing of magnesium based hydrogen storage alloys—Hydriding combustion synthesis[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2005, 23(3): 224–228.
- [15] ZHANG Y, TIAN Q F, LIU S S, SUN L X. The destabilization mechanism and de/re-hydrogenation kinetics of MgH_2 - LiAlH_4 hydrogen, storage system[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(2): 1514–1518.
- [16] LI Z B, LIU S S, SI X L, ZHANG J, JIAO C L, WANG S. Significantly improved dehydrogenation of LiAlH_4 destabilized by K_2TiF_6 [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(4): 3261–3267.
- [17] CHEN J, KURIYAMA N, XU Q, TAKESHITA H T, SAKAI T. Reversible hydrogen storage via titanium-catalyzed LiAlH_4 and Li_3AlH_6 [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(45): 11214–11220.
- [18] TSUDA M, DIÑNO W A, KASAI H, NAKANISHI H, AIKAWA H. Mg-H dissociation of magnesium hydride MgH_2 catalyzed by 3d transition metals[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 509(1/2): 157–159.
- [19] FANFONI M, TOMELLINI M. The Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov model: A brief review[J]. *Il Nuovo Cimento D*, 1998, 20(7/8): 1171–1182.
- [20] LAIDLER K J. The development of the Arrhenius equation[J]. *Journal of Chemical Education*, 1984, 61(6): 494.

(编辑 何学锋)