

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5890593号
(P5890593)

(45) 発行日 平成28年3月22日(2016.3.22)

(24) 登録日 平成28年2月26日(2016.2.26)

(51) Int.Cl.

F 1

CO 1 B	6/24	(2006.01)	CO 1 B	6/24
CO 1 B	6/15	(2006.01)	CO 1 B	6/15
CO 1 B	3/00	(2006.01)	CO 1 B	3/00
B 82 Y	40/00	(2011.01)	B 82 Y	40/00

B

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2015-528865 (P2015-528865)
 (86) (22) 出願日 平成25年10月30日 (2013.10.30)
 (65) 公表番号 特表2015-529624 (P2015-529624A)
 (43) 公表日 平成27年10月8日 (2015.10.8)
 (86) 國際出願番号 PCT/CN2013/086220
 (87) 國際公開番号 WO2015/014034
 (87) 國際公開日 平成27年2月5日 (2015.2.5)
 審査請求日 平成26年7月15日 (2014.7.15)
 (31) 優先権主張番号 201310335388.6
 (32) 優先日 平成25年8月2日 (2013.8.2)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(73) 特許権者 515006157
 浙江大学
 Zhejiang University
 中国 310058 浙江省杭州市西湖区余杭
 ▲塘▼路866号
 No. 866, Yuhangtang
 Road, Xihu Hangzhou
 , Zhejiang 310058 China
 (74) 代理人 110001210
 特許業務法人 YKI 国際特許事務所
 (72) 発明者 リウ ヨンファン
 中国浙江省杭州市浙江大学材料系金属所
 (72) 発明者 パン ユエベン
 中国浙江省杭州市浙江大学材料系金属所
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】金属錯体水素化物ナノロッドを調製する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属錯体水素化物ナノロッドを調製する方法であって、
 (1) 金属錯体水素化物を有機溶剤と混合した後に乾燥し、一次元錯体重合体を得る工程と、
 (2) 前記工程(1)で得た一次元錯体重合体に対してメカニカルミリングを行い、メカニカルミリングを行う中で、ガス化した一次元錯体重合体を基材上に堆積・成長させて錯体重合体のナノロッドを得る工程と、
 (3) 前記工程(2)で得た錯体重合体のナノロッド内の有機リガンドを除去し、金属錯体水素化物ナノロッドを得る工程と、を含み、

前記金属錯体水素化物が金属アルミニウム水素化物又は金属ホウ素水素化物であることを特徴とする金属錯体水素化物ナノロッドを調製する方法。

【請求項 2】

前記有機溶剤がメチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、エチルエーテル、エチルプロピルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エポキシヘキサンであることを特徴とする請求項1に記載の金属錯体水素化物ナノロッドを調製する方法。

【請求項 3】

前記メカニカルミリングが遊星ミリング又は横フライスであることを特徴とする請求項1に記載の金属錯体水素化物ナノロッドを調製する方法。

10

20

【請求項 4】

前記メカニカルミリングのボール・材料比が20～100：1、回転数が300～600 rpm、時間が1～10時間であることを特徴とする請求項3に記載の金属錯体水素化物ナノロッドを調製する方法。

【請求項 5】

前記工程(3)において加熱又は真空化の方法にて、前記工程(2)において得た錯体重合体のナノロッド内の有機リガンドを除去し金属錯体水素化物ナノロッドを得ることを特徴とする請求項1に記載の金属錯体水素化物ナノロッドを調製する方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】**【0001】**

本発明はナノ材料の調製に関する。さらに詳しくは、金属錯体水素化物ナノロッドを調製する1種の方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

ナノスケールの材料は、新たな物理的及び/又は化学的特性を有する。ナノ技術の発展にとって、ナノ材料の簡便で制御可能な調製方法は最も基本的かつ重要なことである。

【0003】

ナノ材料の調製方法については既に多く取り組まれてきたが、従来の技術で依然として多種のナノ材料の調製が実現できない。例えば、金属錯体水素化物は分解しやすく極めて高い化学的活性(水、酸素とやや反応しやすい)を有する。そのため、従来異物が含まれない50nm未満の金属錯体水素化物ナノ材料の調製方法が未だがない。

【0004】

温暖化ガスの排出及び再生不能エネルギーの消費は人類が直面している二つの難問である。水素エネルギーはかかる難問を解決する選択肢の一つであると有望視されている。水素エネルギーの利用は水素ガスと酸素ガスの化学反応を基にしている。当該化学反応はエネルギーと水だけを作り出すため、絶対にクリーンで汚染がない。従来、モバイル分野(例えば、水素燃料自動車、ノートパソコンと携帯電話)における水素エネルギーの大規模応用を妨げる最大のチャレンジは、水素貯蔵技術である。

20

【0005】

過去の数十年において、液体水素貯蔵、圧縮水素貯蔵、低温吸着水素貯蔵、固体水素化物による水素貯蔵との4種の水素貯蔵方法が開発された。その中、液体水素貯蔵と圧縮水素貯蔵は、容器が非常に高価でかさばって重いため、主に大型設備や決まった場所に使用される。

30

【0006】

低温吸着水素貯蔵は、やや低い温度条件下で相対的に高い質量及び体積水素貯蔵密度を有するが、(例えば、液体窒素温度下で、活性炭は4.5wt%の水素ガスを貯蔵できる。参考文献: Ahluwalia RK, Peng JK. Automotive hydrogen storage system using cryo-adsorption on activated carbon. Int J Hydrogen Energy 2009;34:5476-87.) 日常的にこのような過酷な低温条件に達することが難しい。

40

【0007】

固体水素貯蔵の水素化物は通常、金属水素化物と金属錯体水素化物との2種類に分かれ。LaNi₅H₆とMgH₂のような金属水素化物については、大量の研究が行われた。常温下で、1モルのLaNi₅は室温下とやや高い水素圧力下で6モルの水素原子を吸収できるとともに、やや低い水素圧力下で水素を放出することができるが、重量水素貯蔵容量が低すぎて1.5wt%未満となり、実用化要求を満たすことができない。MgH₂は7wt%以上の水素ガスを貯蔵できるが、その操作温度がかなり高く、水素放出温度が300℃を上回り、水素吸蔵・放出速度がかなり弱く、実用化要求を満たすこともできない。

50

【0008】

ここ数年、アルミ水素化物、ほう水素化物とアンモニア水素化物のような金属錯体水素化物は、その高い質量水素貯蔵密度及び体積水素貯蔵密度、並びに相対的に適切な水素吸蔵・放出速度及び熱力学でよく注目されている。例えば、Tiを混ぜ入れたNaAlH₄は、130℃で可逆的に4.5wt%の水素貯蔵ができる（参照文献：Bogdanovic B, Schwickerdi M. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. J Alloys Compd 1997;253:1-9.）。Kで修飾したMg(NH₂)₂-2LiH複合体は130℃で5.2wt%の可逆的水素貯蔵量に達することができる（参照文献：Wang J, Liu T, Wu GT, Li W, Liu YF, Araujo CM, Scheicher R H, Blomqvist A, Ahuja R, Xiong ZT, Yang P, Gao MX, Pan HG, Chen P. Potassium-modified Mg(NH₂)₂/2LiH system for hydrogen storage. Angew Chem Int Edit 2009;48:582-32.）。2LiBH₄-MgH₂複合体は、約400℃で11wt%以上の水素ガスを貯蔵することができる（参照文献：Vajo JJ, Skeith SL, Mertens F. Reversible storage of hydrogen in destabilized LiBH₄. J Phys Chem B 2005;109:3719-22.）。しかし、上記材料は、米国エネルギー部が制定した燃料電池の水素源システムに対する技術要求まで依然として一定のギャップがある。

【0009】

最近の研究成果によると、ナノ化を通じて水素化物の水素貯蔵性能を顕著に改善できると示されている。しかし、水素化物は分解しやすく、かつ極めて高い化学的活性（水、酸素とやや反応しやすい）を有するため、従来のナノ化方法でナノ水素化物（特に特別な形があるナノ水素化物）の直接調製に利用することは至難の業であった。

【0010】

今までナノ金属水素化物の調製方法について、2種の間接調製法がある。その中、1種の方法は、ナノ多孔材料を使って金属水素化物の閉じ込めを行う。研究によると、溶液浸漬又は高圧溶融浸透の方法にてNaAlH₄とLiBH₄をナノ構造のカーボンに充填することができ、その水素吸蔵・放出温度が原材料より顕著に下がった（参照文献：Balde CP, Hereijgers BPC, Bitter JH, de Jong KP. Facilitated hydrogen storage in NaAlH₄ supported on carbon nanofibers. Angew Chem Int Edit 2006;45:3501-3. と Gross AF, Vajo JJ, Van Atta SL, Olson GL. Enhanced hydrogen storage kinetics of LiBH₄ in nanoporous carbon scaffolds. J Phys Chem C 2008;112:5651-7.）。カーボンナノファイバーを含むNaAlH₄は50℃で水素放出を開始する（参照文献：Balde CP, Hereijgers BPC, Bitter JH, de Jong KP. Facilitated hydrogen storage in NaAlH₄ supported on carbon nanofibers. Angew Chem Int Edit 2006;45:3501-3.）。しかし、ナノ構造に水素化物を充填する効率がやや低く、ナノ構造負荷のやや高い重量によって元の金属水素化物の水素貯蔵容量を引き下げられた。

【0011】

もう1種の方法は、まずナノ金属を調製した後に、ナノ金属に水素を吸収させてナノ水素化物を形成する。このような方法で調製したMgH₂ナノワイヤは、直径が約50ナノメートルに達し、300℃で30分以内に7wt%の水素ガスの吸収・放出を行うことができる（参照文献：Li WY, Li CS, Ma H, Chen J. Magnesium nanowires: Enhanced kinetics for hydrogen absorption and desorption. J Am Chem Soc 2007;129:6710-1.）。しかし、やや高い水素吸収温度によって水素化物生成物の寸法が顕著に増大し、かつ当該方法は単一金属元素の水素化物だけに使用されるが、2種以上の非水素元素を含有する金属錯体水素化物に使用することができない。

【0012】

錯体重合体は、リガンドで接続する金属陽イオン中心を含有する1種の無機又は有機金属重合体であり、配列状で拡張し、繰り返し単位が錯体化合物である重合体もある。配列の拡張次元の数により、錯体重合体は、一次元、二次元又は三次元構造でよい。1種の特別な一次元錯体重合体は、金属錯体水素化物と有機リガンドで構成し、かつ金属水素化物が分解不能な状況下で有機リガンドを除去することができる。

【0013】

例としては、アルミニウム水素化物マグネシウムエチルエーテル錯体重合体 ($Mg(A1H_4)_2/Et_2O$) (参考文献: Fichtner M, Fuhr O. Synthesis and structures of magnesium alanate and two solvent adducts. J Alloys Compd 2002;345:286-96.) 、ホウ水素化物リチウム錯体重合体 ($LiBH_4 \cdot X$, Xがエーテル、メチルtert-ブチルエーテル又はテトラヒドロフラン) (参考文献: Giese HH, Noth H, Schwenk H, Thomas S. Metal tetrahydridoborates and tetrahydridometallates. 22 - Structural chemistry of lithium tetrahydroborate ether solvates. Eur J Inorg Chem 1998;941-9. 和 Ruiz JCG, Noeth H, Warchhold M. Coordination compounds of alkali metal tetrahydrides with ethers and amines. Eur J Inorg Chem 2008;251-66.) 及びランタニド類ホウ水素化物であるテトラヒドロフラン錯体重合体 ($Ln(BH_4)_2 \cdot 2THF$, LnはEu, Yb) (参考文献: Marks S, Heck JG, Habicht MH, Ona-Burgos P, Feldmann C, Roesky PW. $[Ln(BH_4)_2(THF)_2]$ (Ln がEu, Yb)-A Highly Luminescent Material. Synthesis, Properties, Reactivity, and NMR Studies. J Am Chem Soc 2012;134:16983-6.)などを挙げられる。このような一次元錯体重合体は共同の構造特徴を有し、即ち、分子構造が一次元鎖状を呈し、金属錯体水素化物を骨組みとし、そのエッジ部を有機物リガンドで保護する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】米国特許第7608233号明細書

【特許文献2】米国特許第8147788号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、金属錯体水素化物ナノロッドを調製する方法を提供する。当該方法は操作が簡単で、利便性、操作性及び良好な汎用性を有し、かつ調製できた金属錯体水素化物ナノロッドの純度が高い。

【課題を解決するための手段】

【0016】

金属錯体水素化物ナノロッドを調製する方法であり、次の手順を含む。

【0017】

(1) 金属錯体水素化物を有機溶剤と混合した後に乾燥し、一次元錯体重合体を得る。

【0018】

金属錯体水素化物と有機溶剤を混ぜた後、金属錯体水素化物が線形成長して鎖状となり、鎖状の金属錯体水素化物を骨組みとし、有機溶剤と金属錯体水素化物での金属とは錯体結合による保護を形成する。

【0019】

鎖状の金属錯体水素化物と鎖状の金属錯体水素化物外部を包む、錯体結合を形成する有機溶剤(即ち有機リガンド)とは、一次元錯体重合体と総称する。

【0020】

有機溶剤は通常エーテル結合を含む溶剤を選定する。エーテル結合での酸素原子が非共有電子対を有し、空軌道を有する金属とリガンド結合を形成しやすく、鎖状の一次元金属錯体水素化物に対し保護を形成し、前記有機溶剤はメチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、エーテル、エチルプロピルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エポキシヘキサンとすることが望ましい。

【0021】

金属錯体水素化物と有機溶剤を混ぜ、一定時間攪拌することで金属錯体及び有機溶剤を十分に均等に混ぜるとともに、安定したリガンド結合を形成する。通常、攪拌時間を40min以上とする。

10

20

30

40

50

【0022】

乾燥時に、金属とリガンド結合を形成できなかった有機溶剤を除去し、金属とリガンド結合を形成した有機溶剤は有機リガンドとなり、鎖状が異なる金属錯体水素化物を仕切る。

【0023】

乾燥は加熱法を採用することができ、当該有機溶剤の沸点まで加熱する。また減圧条件下で冷凍乾燥法を採用することもできる。

【0024】

乾燥中に後続手順を正常に実施するために、有機溶剤と金属錯体水素化物との間に形成するリガンド結合が破壊されないことを保証する。

10

【0025】

(2) 前記工程(1)で得た一次元錯体重合体に対してメカニカルミリングを行う。メカニカルミリングを行う中で、ガス化した一次元錯体重合体を基材上に堆積・成長させて錯体重合体のナノロッドを得る。

20

【0026】

一次元錯体重合体に対しメカニカルミリングを行うとき、鎖状金属錯体水素化物間を有機溶剤によって仕切られ、鎖状が異なる金属錯体水素化物間の分子間力がやや弱いため、高エネルギーの機械力によって互いに分離してガス化しやすく、ガス化した一次元錯体重合体を基材上に堆積・成長させる。一次元錯体重合体自身が空間異方性を有するため、体積・成長中に異なる一次元錯体重合体が集中して束となり、ナノスケールのロッド状構造を形成する。

20

【0027】

メカニカルミリングは一次元錯体重合体のガス化を目的として主にエネルギーの提供に使用される。従って、従来技術におけるミリング方法はいずれも使用できるが、前記メカニカルミリングが遊星ミリング又は横フライスであることが望ましい。前記メカニカルミリングのボール・材料比は20～100：1とし、回転数は300～600rpmとし、時間は1～10時間とする。

【0028】

メカニカルミリング中に一次元錯体重合体が分解しないことを保証する。分解温度がやや高い一次元錯体重合体にとっては、室温下でメカニカルミリングを行ってよい。分解温度がやや低い一次元錯体重合体にとっては、メカニカルミリング中に熱が生じ、温度が上昇するため、メカニカルミリング中の温度を一次元錯体重合体の分解温度未満に維持する冷却設備を追加する必要がある。前記冷却設備は、氷水浴又はドライアイス浴であることが望ましい。

30

【0029】

メカニカルミリングの全過程においてミリング温度を一次元錯体重合体の分解温度未満、ガス化温度超に維持する必要があるため、適切なボール・材料比、回転数及びミリング時間を選定する必要があるほか、補助措置として冷却設備を追加することでミリング中の温度を柔軟に制御する。

【0030】

40

基材については特別な制限がない。例えば、ステンレススチールやナイロンはいずれもよい。

【0031】

(3) 前記工程(2)で得た錯体重合体のナノロッド内の有機リガンドを除去し、金属錯体水素化物ナノロッドを得る。

【0032】

純度が高い錯体重合体のナノロッドを得るために、錯体重合体のナノロッド内の有機リガンドを除去する必要があり、加熱又は真空化方法を採用することが望ましい。手順(2)で得た錯体重合体のナノロッド内の有機リガンドを除去し、金属錯体水素化物ナノロッドを得る。

50

【0033】

金属錯体水素化物が一次元構造を形成できることは、後続のナノロッド形成にとって極めて重要であるため、前記金属錯体水素化物は金属アルミ水素化物又は金属ホウ水素化物であることが望ましい。

【0034】

金属アルミ水素化物内の金属元素は、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はランタニド類元素であることが望ましい。金属ホウ水素化物内の金属元素は、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はランタニド類元素であることが望ましい。

【0035】

また、金属アルミ水素化物内の金属元素は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属であることがさらに望ましい。金属ホウ水素化物内の金属元素は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属であることがさらに望ましい。

【0036】

金属アルミ水素化物内の金属元素は、アルカリ土類金属であることが最も望ましい。金属ホウ水素化物内の金属元素は、アルカリ金属であることが最も望ましい。

【発明の効果】**【0037】**

本発明は従来の技術と比べ、次のような長所を有する。

【0038】

1. 純度が高い金属錯体水素化物のナノロッドを調製でき、ナノロッドの直径が100ナノメートル未満となる。

【0039】

2. 簡単で操作しやすく、金属錯体水素化物にとって良好な汎用性を有し、即ち異なる金属錯体水素化物ナノロッドの調製を実現することができる。

【0040】

3. 調製で得た金属錯体水素化物ナノロッドは、純度が高く直径が小さいため、優れた水素貯蔵性能を有する。

【図面の簡単な説明】**【0041】**

【図1】実施例1の調製過程における各段階の生成物のX線回折パターンである。

【図2】実施例1の調製過程における各段階の生成物のフーリエ変換赤外吸収スペクトルである。

【図3】(a)～(d)は、それぞれ実施例1の調製過程における各段階の走査型電子顕微鏡写真である。

【図4】機械力によって駆動される物理的気相蒸着法におけるミリング堆積過程の概略図である。

【図5】実施例2における最終的生成物の透過型電子顕微鏡写真である。

【図6】実施例2における最終的生成物のエネルギー分散型スペクトルを示す。

【図7】実施例3における原材料と最終的生成物のTPDスペクトルを示す。

【図8】実施例3における原材料と最終的生成物の体積水素放出曲線を示す。

【図9】(a)は、実施例3における最終的生成物の室温下での走査型電子顕微鏡写真であり、(b)は、実施例3における最終的生成物の200下での走査型電子顕微鏡写真であり、(c)は、実施例3における最終的生成物の400下での走査型電子顕微鏡写真である。

【図10】実施例4における最終的生成物の透過型電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】**【0042】**

各実施例で調製したサンプルの構造特徴は、X線回折パターン、フーリエ変換赤外吸収スペクトルとエネルギー分散スペクトルにて示す。そのうち、X線回折パターンはパナリティカルX' Pert Pro回折計で測定し、40kVと40mAで計器を動作させ、

10

20

30

40

50

テストステップを0.05°とした。フーリエ変換赤外吸収スペクトルはブルカーテンソル27分光計で測定し、テストに透過モードを採用し、臭化カリウムとサンプルの質量比が100:1であった。エネルギー分散スペクトルはFEI Tecnai G2 F20 S-TWIN電子顕微鏡で測定し、作動電圧を200kVとした。

【0043】

各実施例で調製したサンプルの水素放出性能は、TPDスペクトルと体積水素放出曲線で示す。TPDスペクトルは、質量分析計と温調加熱装置を組み合わせて測定し、バージガスを高純度アルゴンとし、バージガスの流速を20mL/minとし、加熱速度を2/minとした。体積水素放出曲線は体積水素放出計で測定し、初期状態を真空とし、加熱速度を2/minとした。

10

【0044】

各実施例で調製したサンプルの微視的形態は、走査型電子顕微鏡写真と透過型電子顕微鏡写真で示す。走査型電子顕微鏡写真は日立S4800電子顕微鏡で撮影し、作動電圧を5kVとした。透過型電子顕微鏡写真はFEI Tecnai G2 F20 S-TWIN電子顕微鏡で撮影し、作動電圧を200kVとした。

【0045】

本発明の各実施例に使用されたミリングポットは図4に示すように、環状矢印がミリングポットの回転方向を示し、チャンバー1の中でボール2と研磨待ちの物質を研磨し、研磨物質がガス化した後、気相の研磨待ち物質4がフィルタ3の通路を経由して上昇した後、ミリングポットトップの基材6と接触し、基材6の上に気相蒸着を行い、堆積物5を得た。

20

【実施例】

【0046】

(実施例1)

アルゴン雰囲気下のグローブボックスでは、1gのMg(AlH₄)₂と100mLのエーテルをフラスコに入れて60min攪拌した後、40まで蒸発乾固させて1.8gの白い粉末（即ち一次元錯体重合体）を得た。フィルタ及び基材付きのミリングポットに当該白い粉末を入れ、常温下で、遊星ミリングマシンでボール・材料比が60:1、回転数が500rpmの条件でミリングを1.5時間行い、機械力にて物理的気相蒸着を駆動して基材上で堆積物（即ち錯体重合体のナノロッド）を得た。最後に基材上の堆積物に対し、90で熱処理を15分を行って最終的生成物（即ち金属錯体水素化物ナノロッド）を得た。

30

【0047】

各調製段階のサンプルに対し、それぞれX線回折、フーリエ変換赤外吸収と走査型電子顕微鏡テストを行った。

【0048】

図1は、X線回折のテスト結果を示す。原材料（即ちMg(AlH₄)₂）の回折ピークとMg(AlH₄)₂の標準回折ピークとは一致した。そして、エーテルと混ぜて蒸発乾固させた後の白い粉末（蒸発乾固生成物）はMg(AlH₄)₂·Et₂Oの標準回折ピークを呈した。ミリングを経て基材上で得た堆積物については、堆積物のX線回折パターンの中で回折ピークを観測することができず、堆積物を90で熱処理した（最終的生成物を得た）後、再度Mg(AlH₄)₂の標準回折ピークを観測できた。

40

【0049】

図2はフーリエ変換赤外吸収テストの結果を示す。原材料は、Al-H結合の吸収ピークしか見えなかった。そしてエーテルと混ぜて蒸発乾固させた後の白い粉末（蒸発乾固生成物）の中では、Al-H結合の吸収ピークのほか、C-H結合とC-O結合の吸収ピークも観測できた。ミリングを経て基材上で得た堆積物では、堆積物のフーリエ変換赤外吸収スペクトルは、蒸発乾固後に得た白い粉末と比べて基本的に一致した。堆積物を90で熱処理した（最終的生成物を得た）後、C-H結合とC-O結合の赤外吸収ピークが消え、Mg(AlH₄)₂でのAl-H結合の吸収ピークしか見えなくなった。

50

【0050】

図3は、走査型電子顕微鏡の写真を示す。図3(a)によると、原材料がサイズや形状が異なる粒子を呈したことは分かった。エーテルと混ぜて蒸発乾固後の白い粉末(蒸発乾固生成物)は、図3(b)に示すように、直径が約1ミクロン、かつ長さが10ミクロンを超える均一なミクロンロッドであった。機械力で物理的気相蒸着を駆動して得た堆積物は、図3(c)に示すように直径が20~40ナノメートル、かつ長さが1ミクロンを超えるナノロッドであった。堆積物を90熱処理して最終的生成物を得た。図3(d)に示すように、最終的生成物はナノロッド形態を保持した。

【0051】

上記の結果によると次のことは分かった。 $Mg(A1H_4)_2$ がまずエーテルと $Mg(A1H_4)_2 \cdot Et_2O$ ミクロンロッドを形成した後、高エネルギー・カニカルミリング過程で物理的気相蒸着を行って、 $Mg(A1H_4)_2 \cdot Et_2O$ ナノロッド(即ち堆積物)を形成し、さらに熱処理を通じてエーテルを除去し、最終的に $Mg(A1H_4)_2$ ナノロッドを形成した。

【0052】

図4に示すように、 $Mg(A1H_4)_2 \cdot Et_2O$ ミクロンロッドがボール1とミリングポットのチャンバー1の中で激突してガス化し、気相 $Mg(A1H_4)_2 \cdot Et_2O$ がフィルタ3の通路を通して基材6上で堆積し、 $Mg(A1H_4)_2 \cdot Et_2O$ ナノロッドを形成した。

【0053】**(実施例2)**

アルゴン雰囲気下のグローブボックスでは、0.5gの $Mg(A1H_4)_2$ と60mLのメチルtert-ブチルエーテルをフラスコに入れて40min攪拌した後、45まで蒸発乾固させて0.9gの白い粉末を得た。図4に示すミリングポットの中に当該白い粉末を入れた。氷水浴下で横フライス盤の中でボール・材料比が80:1、回転数が450rpmの条件でミリングを1時間行うことで白い粉末サンプルをガス化・堆積させて基材上の堆積物を収集し、さらに堆積物を95で10分間熱処理して最終的生成物を得た。

【0054】

図5は最終的生成物の透過型電子顕微鏡写真である。生成物は直径が20ナノメートル、長さが200ナノメートルを超えるナノロッドであった。

【0055】

図6は最終的生成物の光電子エネルギー・スペクトルを示す。図6によると、MgとAlが主要元素であり、最終的生成物の純度が約95%であった。

【0056】**(実施例3)**

真空グローブボックスでは、2gの $Mg(A1H_4)_2$ と150mLのエーテルをフラスコに入れて60min攪拌した後、40まで蒸発乾固させて3.6gの白い粉末を得た。フィルタ及び基材付きのミリングポットの中に当該白い粉末を入れた。氷水浴下で、遊星ミリングマシンでボール・材料比が50:1、回転数が550rpmの条件でミリングを2時間行うことで白い粉末をガス化・堆積させて基材上の堆積物を収集し、さらに堆積物を6h真空化処理して最終的生成物を得た。

【0057】

図7は原材料(即ち $Mg(A1H_4)_2$)と最終的生成物のTPDスペクトルを示す。図7によると、最終的生成物の水素放出ピーク温度が原材料より25下がった。

【0058】

図8は、原材料と最終的生成物の体積水素放出曲線を示す。図8によると、最終的生成物は、450時の総水素放出量が8.7wt%であり、純度が94%であった。

【0059】

図9(a)は室温下での最終的生成物の走査型電子顕微鏡写真、図9(b)は200

10

20

30

40

50

での最終的生成物の走査型電子顕微鏡写真、図9(c)は400¹⁰での最終的生成物の走査型電子顕微鏡写真であり、これらの図によると、水素放出過程において最終的生成物の形態が基本的に不变を保持した。

【0060】

(実施例4)

アルゴン雰囲気下のグローブボックスでは、1gのLiBH₄と100mLのメチルtert-ブチルエーテルをフラスコに入れて60min攪拌した後、-10¹⁰と10Pa未満の気圧下で蒸発乾固させて4.3gの白い粉末を得た。フィルタ及び基材付きのミリングポットの中に当該白い粉末を入れた。ドライアイス浴下で、遊星ミリングマシンでボール・材料比が50:1、回転数が550rpmの条件でミリングを0.5時間行うことで白い粉末をガス化させて基材上で堆積させ、さらに基材上の堆積物を収集して最終的生成物を得た。¹⁰

【0061】

図10は最終的生成物の透過型電子顕微鏡写真である。生成物は直径が20ナノメートルのロッドであった。

【0062】

(実施例5)

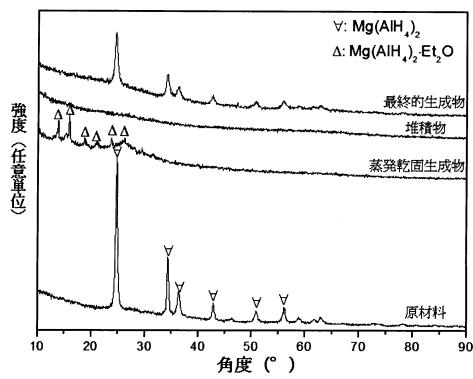
真空グローブボックスでは、1gのEu(BH₄)₂と100mLのテトラヒドロフラン(THF)をフラスコに入れて60min攪拌した後、30²⁰と5Pa未満の気圧下で蒸発乾固させて固体粉末を得た。フィルタ及び基材付きのミリングポットの中に当該固体粉末を入れた。室温下で横フライス盤の上でボール・材料比が70:1、回転数が550rpmの条件でミリングを2時間行うことで基材上で堆積させ、さらに基材上の堆積物を収集し、80²⁰の条件下で15分間熱処理して最終的生成物を得た。最終的生成物は直径が30ナノメートルのナノロッドであった。

【0063】

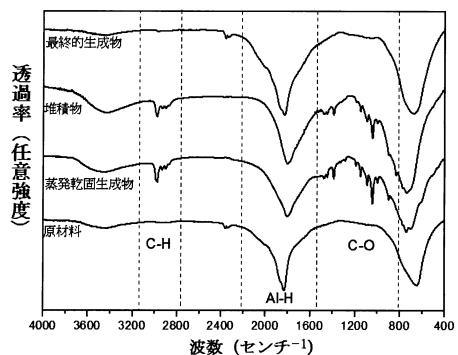
(実施例6)

真空グローブボックスでは、1gのYb(BH₄)₂と100mLのテトラヒドロフラン(THF)をフラスコに入れて60min攪拌した後、30³⁰と5Pa未満の気圧下で蒸発乾固させて固体粉末を得た。フィルタ及び基材付きのミリングポットの中に当該固体粉末を入れた。氷水浴下で横フライス盤の上でボール・材料比が70:1、回転数が550rpmの条件でミリングを2時間行うことで基材上で堆積させ、さらに基材上の堆積物を収集し、80³⁰の条件下で15分間熱処理して最終的生成物を得た。最終的生成物は直径が25ナノメートルのナノロッドであった。

【図1】



【図2】



【図3(a)】

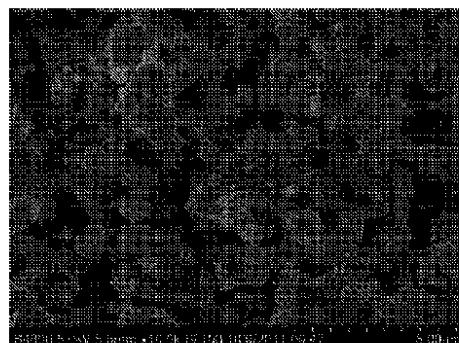


图3(a)

【図3(b)】

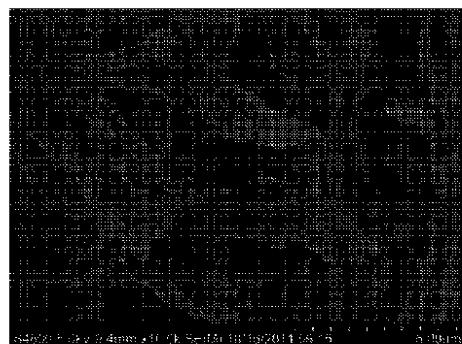


图3(b)

【図3(c)】

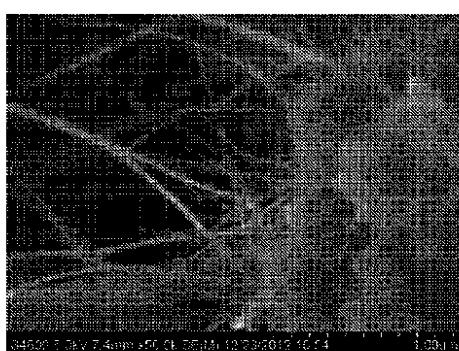


图3(c)

【図4】

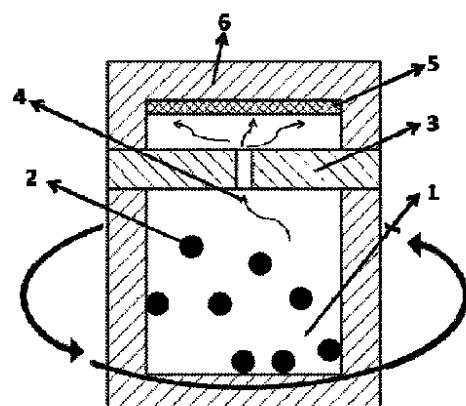


图4

【図3(d)】

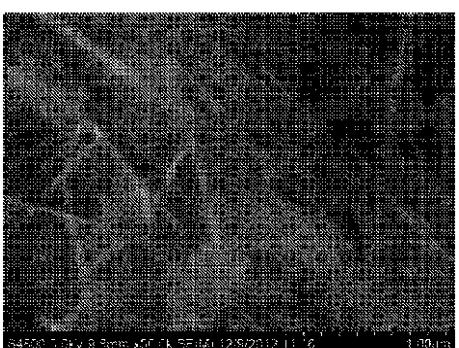


图3(d)

【図5】

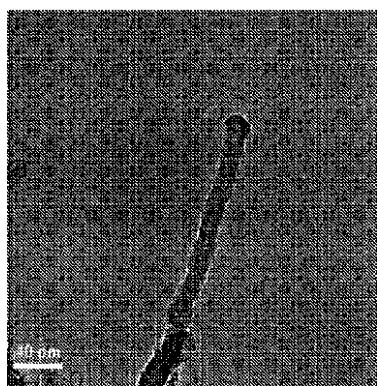


图5

【図6】

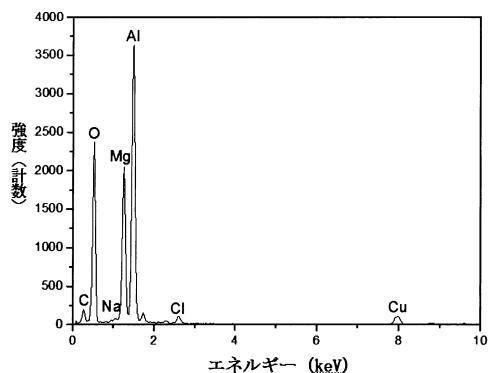
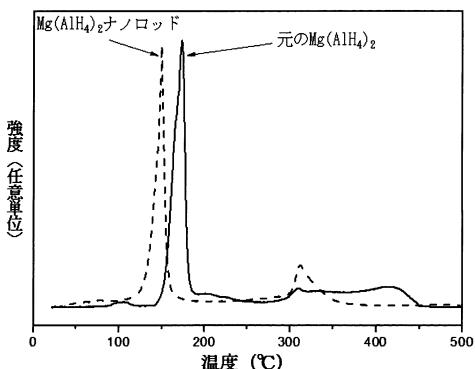
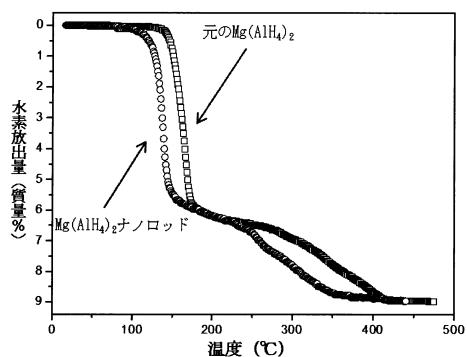


图6

【図7】



【図8】



【図9(a)】



图9(a)

【図9(b)】

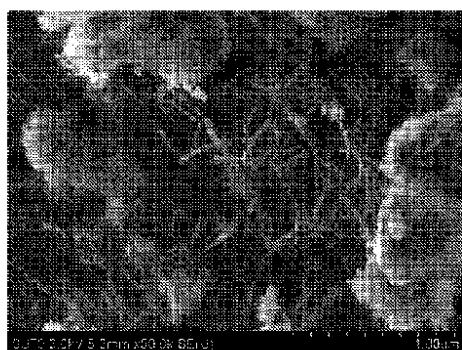


图9(b)

【図 9 (c)】

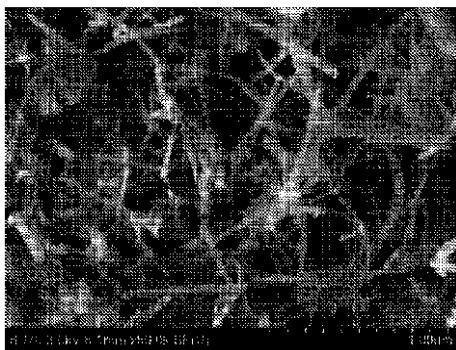


图 9 (c)

【図 10】

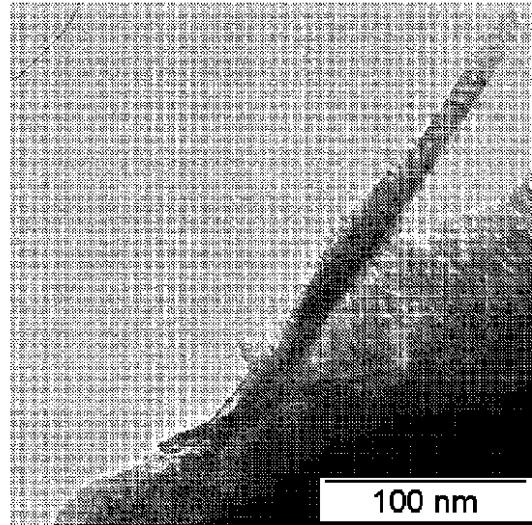


图 10

フロントページの続き

(72)発明者 パン ホンゴー^ア
中国浙江省杭州市浙江大学材料系金属所

(72)発明者 ガオ ミンシア
中国浙江省杭州市浙江大学材料系金属所

審査官 延平 修一

(56)参考文献 特開2011-020901(JP, A)
米国特許第07608233(US, B1)
米国特許第08147788(US, B1)
中国特許出願公開第1632979(CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 3/00 - 6/34
B82Y 40/00