

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2015年2月5日 (05.02.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/014034 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 6/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/086220
- (22) 国际申请日: 2013年10月30日 (30.10.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310335388.6 2013年8月2日 (02.08.2013) CN
- (71) 申请人: 浙江大学 (ZHEJIANG UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。
- (72) 发明人: 刘永锋 (LIU, Yongfeng); 中国浙江省杭州市浙江大学材料系金属所, Zhejiang 310027 (CN)。 庞越鹏 (PANG, Yuepeng); 中国浙江省杭州市浙江大学材料系金属所, Zhejiang 310027 (CN)。 潘洪革 (PAN, Hongge); 中国浙江省杭州市浙江大学材料系金属所, Zhejiang 310027 (CN)。 高明霞 (GAO, Mingxia); 中国浙江省杭州市浙江大学材料系金属所, Zhejiang 310027 (CN)。

(74) 代理人: 杭州天勤知识产权代理有限公司 (HANG-ZHOU TIANQIN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国浙江省杭州市西湖区竞舟路 1 号筑品金座 501 室, Zhejiang 310013 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

[见续页]

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR NANO-ROD OF METAL-COORDINATED HYDRIDE

(54) 发明名称: 一种制备金属配位氢化物纳米棒的方法

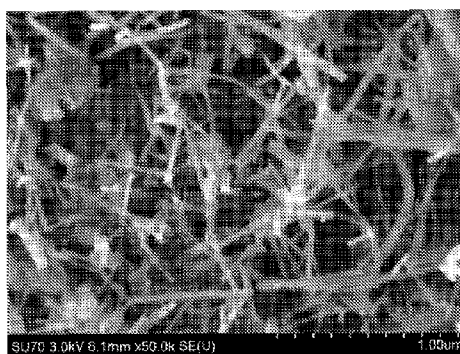


图9(c)/ Fig.9(c)

(57) Abstract: Disclosed is a preparation method for a nano-rod of a metal-coordinated hydride comprising the following steps: (1) mixing the metal-coordinated hydride with an organic solvent and subsequently drying the resultant mixture to obtain a one-dimensionally coordinated polymer; (2) mechanically ball-milling the one-dimensionally coordinated polymer obtained from step (1), and during the process of ball-milling, the vapourized one-dimensionally coordinated polymer is deposited onto a substrate material and grows so as to obtain a nano-rod of a coordinated polymer; and (3) removing the organic ligands in the nano-rod of the coordinated polymer obtained from step (2) so as to obtain the nano-rod of the metal-coordinated hydride. The present invention provides a preparation method for a nano-rod of a metal-coordinated hydride, which method is easy to operate, convenient to implement and has a good universality, and the prepared nano-rod of the metal-coordinated hydride has a high purity.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2015/014034 A1

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明公开了一种制备金属配位氢化物纳米棒的方法，包括以下步骤：（1）将金属配位氢化物与有机溶剂混合后干燥，得到一维配位聚合物；（2）将步骤（1）中得到的一维配位聚合物进行机械球磨，在机械球磨的过程中，气化的一维配位聚合物在衬底材料上沉积生长，得到配位聚合物的纳米棒；（3）将步骤（2）中得到的配位聚合物的纳米棒中的有机配体除去，得到金属配位氢化物纳米棒。本发明提供了一种制备金属配位氢化物纳米棒的方法，该方法操作简单，方便易行，具有良好的普适性，且制备出的金属配位氢化物纳米棒的纯度高。

说明书

发明名称：一种制备金属配位氢化物纳米棒的方法

技术领域

- [1] 本发明涉及纳米材料的制备，具体涉及一种制备金属配位氢化物纳米棒的方法。

背景技术

- [2] 当材料处于纳米尺度时，会拥有新的物理化学性质。对于纳米科技的发展而言，纳米材料制备方法的简便以及可控性是最基本和最重要的。
- [3] 对于纳米材料的制备方法，已经有很多报道，但是仍有多种纳米材料的制备通过现有技术无法实现，例如金属配位氢化物，由于其易于分解且具有极高的化学活性（较易与水、氧气反应），目前尚无 50nm 以下不含杂质的金属配位氢化物纳米材料的制备方法。
- [4] 温室气体的排放以及不可再生能源的消耗是人类面临的两大难题，氢能是有望解决这些难题的备选方案之一。氢能的利用是基于氢气和氧气之间的化学反应，由于该化学反应只产生能量和水，因此绝对洁净，无污染。目前，阻碍氢能在移动领域（如氢燃料汽车，手提电脑和手机）大规模应用的最大挑战是储氢技术。
- [5] 在过去几十年中，人们开发出了四种储氢方法，即液态氢储存、压缩氢储存、低温吸附氢储存和氢化物固态氢储存。其中，液态氢储存和压缩氢储存由于其容器通常非常昂贵和笨重，主要使用在大型设备或是固定场所。
- [6] 低温吸附氢储存在较低的温度条件下具有相对高的质量和体积储氢密度（如在液氮温度下，活性炭可以储存 4.5 wt% 的氢气，参见文献 Ahluwalia RK, Peng JK. Automotive hydrogen storage system using cryo-adsorption on activated carbon. Int J Hydrogen Energy 2009;34:5476-87.），但在日常生活中，如此严苛的低温条件难以达到。
- [7] 用于固态氢储存的氢化物一般分为两类，即金属氢化物和金属配位氢化物。对于金属氢化物，如 LaNi_5H_6 和 MgH_2 ，已经进行了大量的研究。在常温下，1 摩

尔的 LaNi_5 可以在室温和较高的氢压下吸收 6 摩尔的氢原子，并可以在较低的氢压下把氢放出来，但其重量储氢容量偏低，仅有不到 1.5 wt%，不能满足实用化的要求。尽管 MgH_2 能够储存超过 7 wt% 的氢气，但其操作温度很高，放氢需要高于 300 °C，吸放氢动力学很差，也不能满足实际应用的要求。

- [8] 近年来，金属配位氢化物，如铝氢化物、硼氢化物和氨基化物，由于其高的质量储氢密度、体积储氢密度以及相对适中的吸放氢热力学和动力学，备受世人关注。例如，Ti 掺杂的 NaAlH_4 能够在 130 °C 可逆储氢 4.5 wt%（参见文献 Bogdanović B, Schwickardi M. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. *J Alloys Compd* 1997;253:1-9.）；K 修饰的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\cdot 2\text{LiH}$ 复合物在 130 °C 可以达到 5.2 wt% 的可逆储氢量（参见文献 Wang J, Liu T, Wu GT, Li W, Liu YF, Araujo CM, Scheicher RH, Blomqvist A, Ahuja R, Xiong ZT, Yang P, Gao MX, Pan HG, Chen P. Potassium-modified $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\cdot 2\text{LiH}$ system for hydrogen storage. *Angew Chem Int Edit* 2009;48:5828-32.）； $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ 复合物可以在约 400 °C 储存超过 11 wt% 的氢气（参见文献 Vajo JJ, Skeith SL, Mertens F. Reversible storage of hydrogen in destabilized LiBH_4 . *J Phys Chem B* 2005;109:3719-22.），但上述材料距美国能源部制定的燃料电池对氢源系统的技术要求仍有一定距离。
- [9] 最近的研究发现，通过纳米化可以显著改善氢化物的储氢性能。但是，因为氢化物易于分解且具有极高的化学活性（较易与水、氧气反应），目前的纳米化方法很难适用于纳米氢化物的直接制备，尤其是具有特殊形貌的纳米氢化物。
- [10] 截止目前为止，只有两种间接制备纳米金属氢化物的方法被报道。其中一种方法是用纳米多孔材料对金属氢化物进行限域。研究发现，通过溶液浸渍或高压熔融渗透的方法，可以将 NaAlH_4 和 LiBH_4 装填在纳米结构的碳中，其吸放氢温度较原始材料显著降低（参见文献 Balde CP, Hereijgers BPC, Bitter JH, de Jong KP. Facilitated hydrogen storage in NaAlH_4 supported on carbon nanofibers. *Angew Chem Int Edit* 2006;45:3501-3. 和 Gross AF, Vajo JJ, Van Atta SL, Olson GL. Enhanced hydrogen storage kinetics of LiBH_4 in nanoporous carbon scaffolds. *J Phys Chem C* 2008;112:5651-7.）。碳纳米纤维负载的 NaAlH_4 在 50 °C 就开始放氢（

参见文献 Balde CP, Hereijgers BPC, Bitter JH, de Jong KP. Facilitated hydrogen storage in NaAlH_4 supported on carbon nanofibers. *Angew Chem Int Edit* 2006;45:3501-3.)。但是, 在纳米结构中装填氢化物的效率较低, 纳米结构负载物较高的重量显著降低了原始的金属氢化物的储氢容量。

- [11] 另一种方法是首先制备纳米金属, 然后让纳米金属吸氢, 形成纳米氢化物, 用这种方法制备的 MgH_2 纳米线直径约为 50 纳米, 能够在 300°C 和 30 分钟内吸放大于 7 wt% 的氢气 (参见文献 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.) , 但较高的吸氢温度使得氢化物产物的尺寸显著增大, 且该方法仅适用于单金属元素氢化物, 不适用于含有两种以上非氢元素的金属配位氢化物。
- [12] 配位聚合物是一种含有用配体连接的金属阳离子中心的无机或者有机金属聚合物, 呈阵列扩展, 也即一种重复单元是配位化合物的聚合物。根据阵列的扩展维度的数量, 配位聚合物可以为一维、二维或三维结构。有一类特殊的一维配位聚合物, 是由金属配位氢化物与有机配体形成的, 并且有机配体能够在金属氢化物不分解的情况下除去。
- [13] 如铝氢化镁乙醚配位聚合物 ($\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) (参见文献 Fichtner M, Fuhr O. Synthesis and structures of magnesium alanate and two solvent adducts. *J Alloys Compd* 2002;345:286-96.) , 硼氢化锂配位聚合物 ($\text{LiBH}_4 \cdot \text{X}$, X 为乙醚, 甲基叔丁基醚或四氢呋喃) (参见文献 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 tetrahydroborates with ethers and amines. *Eur J Inorg Chem* 2008;251-66.) 及镧系元素硼氢化物的四氢呋喃配位聚合物 ($\text{Ln}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{THF}$, Ln 为 Eu, Yb) (参见文献 Marks S, Heck JG, Habicht MH, Oña-Burgos P, Feldmann C, Roesky PW. $[\text{Ln}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2]$ (Ln 为 Eu, Yb)-A Highly Luminescent Material. Synthesis, Properties, Reactivity, and NMR Studies. *J Am Chem Soc* 2012;134:16983-6.) 等。这类一维配位聚合物具有

共同的结构特点，即分子结构呈一维链状，由金属配位氢化物为骨架，其边缘由有机物配体进行保护。

对发明的公开

技术问题

- [14] 本发明提供了一种制备金属配位氢化物纳米棒的方法，该方法操作简单，方便易行，具有良好的普适性，且制备出的金属配位氢化物纳米棒的纯度高。

问题的解决方案

- [15] 一种制备金属配位氢化物纳米棒的方法，包括以下步骤：
- [16] （1）将金属配位氢化物与有机溶剂混合后干燥，得到一维配位聚合物。
- [17] 金属配位氢化物与有机溶剂混合后，金属配位氢化物线性生长成为链状，以链状的金属配位氢化物为骨架，有机溶剂与金属配位氢化物中的金属形成配位键，形成保护。
- [18] 链状的金属配位氢化物以及包裹在链状的金属配位氢化物外围并与之形成配位键的有机溶剂（即有机配体），合称为一维配位聚合物。
- [19] 有机溶剂通常选择包含醚键的溶剂，醚键中的氧原子具有未共用的电子对，容易与具有空轨道的金属形成配位键，对链状的一维金属配位氢化物形成保护，优选地，所述有机溶剂为甲乙醚、甲丙醚、乙醚、乙丙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃、环氧己烷。
- [20] 金属配位氢化物与有机溶剂混合后，搅拌一定的时间，使金属配位氢化物以及有机溶剂充分混合均匀，并形成稳定的配位键，通常情况下，搅拌时间不少于40min。
- [21] 进行干燥时，除去未能与金属形成配位键的有机溶剂，而已经与金属形成配位键的有机溶剂成为有机配体，将不同的链状金属配位氢化物分隔开。
- [22] 干燥可以采用加热方式，加热至相应有机溶剂的沸点，也可以在减压条件下，通过冷冻干燥的方式进行。
- [23] 在干燥过程中，应当保证有机溶剂与金属配位氢化物之间形成的配位键不被破坏，以便后续步骤的正常进行。
- [24] （2）将步骤（1）中得到的一维配位聚合物进行机械球磨，在机械球磨的过

程中，气化的一维配位聚合物在衬底材料上沉积生长，得到配位聚合物的纳米棒。

[25] 对一维配位聚合物进行机械球磨时，由于链状金属配位氢化物之间被有机溶剂分隔开来，不同的链状金属配位氢化物之间的分子间作用力较弱，在高能的机械力作用下，易于彼此分离而气化，气化的一维配位聚合物在衬底材料上沉积生长，由于一维配位聚合物本身具有空间各向异性，在沉积生长的过程中，不同的一维配位聚合物聚集成束，形成纳米尺度的棒状结构。

[26] 机械球磨主要用于提供能量，使一维配位聚合物气化，因此，现有技术中的球磨方式均可使用，优选地，所述机械球磨为行星式球磨或者卧式球磨。所述机械球磨的球料比为 20~100：1，转速为 300~600 转 / 分钟，时间为 1~10 小时。

[27] 在机械球磨过程中，应当保证一维配位聚合物不分解，对于分解温度较高的一维配位聚合物而言，在室温下机械球磨即可，对于分解温度较低的一维配位聚合物而言，由于机械球磨的过程中会产生热量，致使温度升高，因此，需要增加降温设备维持机械球磨过程中的温度始终维持在一维配位聚合物的分解温度以下，优选地，所述降温设备为冰水浴或干冰浴。

[28] 在机械球磨的过程中，需要维持整个球磨过程的温度在一维配位聚合物的分解温度以下，气化温度以上，因此，需要选择合适的球料比、转速以及球磨时间，并辅以降温设备，灵活调控球磨过程中的温度。

[29] 衬底材料没有特殊限制，例如不锈钢或者尼龙均可。

[30] (3) 将步骤(2)中得到的配位聚合物的纳米棒中的有机配体除去，得到金属配位氢化物纳米棒。

[31] 为了得到纯度高的配位聚合物的纳米棒，需要将配位聚合物纳米棒中的有机配体除去，优选地，采用加热或者抽真空的方式，将步骤(2)中得到的配位聚合物的纳米棒中的有机配体除去，得到金属配位氢化物纳米棒。

[32] 金属配位氢化物能够形成一维结构对于后续形成纳米棒是至关重要的，因此，优选地，所述金属配位氢化物为金属铝氢化物或金属硼氢化物。

[33] 优选地，金属铝氢化物中的金属元素为碱金属、碱土金属或镧系元素；金属硼氢化物中的金属元素为碱金属、碱土金属或镧系元素。

[34] 进一步优选，金属铝氢化物中的金属元素为碱金属或碱土金属；金属硼氢化物中的金属元素为碱金属或碱土金属。

[35] 最优选，金属铝氢化物中的金属元素为碱土金属；金属硼氢化物中的金属元素为碱金属。

发明的有益效果

[36] 本发明与现有技术相比，具有以下优点：

[37] 1、能够制备纯度高的金属配位氢化物的纳米棒，纳米棒的直径在 100 纳米以下；

[38] 2、简便易行，对金属配位氢化物具有良好的普适性，即能够实现不同金属配位氢化物纳米棒的制备；

[39] 3、制备得到的金属配位氢化物的纳米棒由于纯度高，直径小，具有优异的储氢性能。

对附图的简要说明

[40] 图 1 为本发明实施例 1 在制备过程中不同阶段的产物的 X 射线衍射图；

[41] 图 2 为本发明实施例 1 在制备过程中不同阶段的产物的傅立叶变换红外吸收谱；

[42] 图 3（a）、图 3（b）、图 3（c）和图 3（d）分别为本发明实施例 1 在制备过程中不同阶段的产物的扫描电子显微镜照片；

[43] 图 4 为机械力驱动物理气相沉积法中球磨沉积过程的示意图；

[44] 图 5 为本发明实施例 2 中最终产物的透射电子显微镜照片；

[45] 图 6 为本发明实施例 2 中最终产物的能量分散谱；

[46] 图 7 为本发明实施例 3 中原始材料与最终产物的程序升温脱附谱；

[47] 图 8 为本发明实施例 3 中原始材料与最终产物的体积放氢曲线；

[48] 图 9（a）为本发明实施例 3 中的最终产物在室温下的扫描电子显微镜照片；

[49] 图 9（b）为本发明实施例 3 中的最终产物在 200 °C 下的扫描电子显微镜照片；

[50] 图 9（c）为本发明实施例 3 中的最终产物在 400 °C 下的扫描电子显微镜照片；

[51] 图 10 为本发明实施例 4 中的最终产物的透射电子显微镜照片。

发明实施例

[52] 各实施例所制备的样品的结构特征由 X 射线衍射图、傅里叶变换红外吸收谱和能量分散谱表征。其中，X 射线衍射图在帕纳科 X'Pert Pro 衍射仪上测定，仪器工作在 40 kV 和 40 mA 下，测试步长为 0.05°；傅里叶变换红外吸收谱在布鲁克 Tensor 27 光谱仪上测定，测试采用透射模式，溴化钾和样品的质量比为 100 : 1；能量分散谱在 FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 电子显微镜上测定，工作电压为 200 kV。

[53] 各实施例所制备的样品的放氢性能由程序升温脱附谱和体积放氢曲线来表征。程序升温脱附谱由质谱仪与控温加热装置联用测得，吹扫气为高纯氩，吹扫气的流速为 20 mL/min，加热速率为 2 °C/min。体积放氢曲线由体积放氢仪测得，起始状态为真空，加热速率为 2 °C/min。

[54] 各实施例所制备的样品的微观形貌由扫描电子显微镜照片和透射电子显微镜照片表征。扫描电子显微镜照片在日立 S4800 电子显微镜上拍摄，工作电压为 5 kV。透射电子显微镜照片在 FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 电子显微镜上拍摄，工作电压 200 kV。

[55] 本发明中各实施例中所使用的球磨罐如图 4 所示，环状箭头所示为球磨罐旋转方向，磨球 2 与待研磨物质在空腔 1 中进行研磨，待研磨物质气化后，气相待研磨物质 4 经由过滤器 3 的通道上升，然后与球磨罐顶部的衬底 6 相接触，在衬底 6 上进行气相沉积，得到沉积物 5。

[56] 实施例 1

[57] 在氩气气氛的手套箱中，将 1 克 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 和 100 mL 乙醚装入烧瓶中搅拌 60 min，然后加热至 40 °C 蒸干，得到 1.8 克白色粉末（即一维配位聚合物）；将该白色粉末装入配有过滤器和衬底的球磨罐中，在常温下，行星式球磨机中，以球料比 60 : 1，转速 500 转/分的条件，球磨 1.5 小时，通过机械力驱动物理气相沉积，在衬底上得到沉积物（即配位聚合物的纳米棒）；最后，对衬底上的沉积物进行 90 °C 的热处理 15 分钟得到最终产物（即金属配位氢化物的纳米棒）。

- [58] 对不同制备阶段的样品分别进行 X 射线衍射、傅立叶变换红外吸收和扫描电子显微镜测试。
- [59] 图 1 所示为 X 射线衍射的测试结果。原始材料（即 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ ）的衍射峰与 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 的标准衍射峰吻合；而与乙醚混合蒸干后的白色粉末（蒸干产物）呈现出 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 的标准衍射峰；经过球磨在衬底上得到沉积物，沉积物的 X 射线衍射图中观察不到衍射峰，在沉积物经过 90°C 热处理后（得到最终产物），又可以重新观察到 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 的标准衍射峰。
- [60] 图 2 所示为傅立叶变换红外吸收测试的结果。原始材料只能看到 Al-H 键的吸收峰；而与乙醚混合蒸干后的白色粉末（蒸干产物）中，除了 Al-H 键的吸收峰外，还可以观察到 C-H 键和 C-O 键的吸收峰；经过球磨在衬底上得到沉积物，沉积物的傅立叶变换红外吸收谱与蒸干后得到的白色粉末相比基本一致；在沉积物经过 90°C 热处理后（得到最终产物），C-H 键和 C-O 键的红外吸收峰消失，只看到 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 中的 Al-H 键的吸收峰。
- [61] 图 3 所示为扫描电子显微镜的照片。从图 3（a）中可以看出，原始材料呈现出大小、形状不一的颗粒；而与乙醚混合蒸干后的白色粉末（蒸干产物）为直径约 1 微米且长度超过 10 微米的均一微米棒，如图 3（b）所示；经机械力驱动物理气相沉积得到的沉积物为直径 20~40 纳米且长度超过 1 微米的纳米棒，如图 3（c）所示；在沉积物经过 90°C 热处理后，得到最终产物，最终产物的纳米棒形貌保持不变，如图 3（d）所示。
- [62] 上述结果表明， $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 首先和乙醚形成 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 微米棒，然后在高能机械球磨过程中进行物理气相沉积，形成 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 纳米棒（即沉积物），再通过热处理，脱去乙醚，最终形成 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 纳米棒。
- [63] 如图 4 所示， $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 微米棒与磨球 1 在球磨罐的空腔 1 中剧烈碰撞而气化，气相 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 穿过过滤器 3 的通道在衬底 6 上沉积形成 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 纳米棒。
- [64] **实施例 2**
- [65] 在氩气气氛的手套箱中，将 0.5 克 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 和 60 mL 甲基叔丁基醚装入烧瓶中搅拌 40 min，然后加热至 45°C 蒸干，得到 0.9 克白色粉末。将该白色粉末

装入图 4 所示的球磨罐中。在冰水浴下，卧式球磨机中，以球料比 80：1，转速 450 转 / 分的条件球磨 1 小时，使得白色粉末样品气化、沉积，收集衬底上的沉积物，将沉积物在 95 °C 的条件下热处理 10 分钟，得到最终产物。

[66] 图 5 是最终产物的透射电子显微镜照片，可以看到，产物为直径 20 纳米，长度大于 200 纳米的纳米棒。

[67] 图 6 是最终产物的光电子能谱，由图 6 可见，Mg 和 Al 是主要元素，最终产物的纯度约为 95 %。

[68] 实施例 3

[69] 在真空手套箱中，将 2 克 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 和 150 mL 乙醚装入烧瓶中搅拌 60 min，然后加热至 40 °C 蒸干，得到 3.6 克白色粉末。将该白色粉末装入配有过滤器和衬底的球磨罐中。在冰水浴下，在行星式球磨机上，以球料比 50：1，转速 550 转 / 分的条件球磨 2 小时，使白色粉末气化、沉积，收集衬底上的沉积物，对沉积物进行抽真空处理 6h，得到最终产物。

[70] 图 7 所示为原始材料（即 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ ）与最终产物的程序升温脱附谱。从图 7 中可以看到，最终产物的放氢峰值温度较原始材料的降低了 25 °C。

[71] 图 8 为原始材料与最终产物的体积放氢曲线。从图 8 中可以发现，最终产物在 450 °C 时的总放氢量为 8.7 wt%，最终产物的纯度为 94%。

[72] 图 9（a）为最终产物在室温的扫描电子显微镜照片，图 9（b）为最终产物在 200 °C 的扫描电子显微镜照片，图 9（c）为最终产物在 400 °C 的扫描电子显微镜照片，可以看出，在放氢过程中最终产物的形貌基本保持不变。

[73] 实施例 4

[74] 在氩气气氛的手套箱中，将 1 克 LiBH_4 和 100 mL 甲基叔丁基醚装入烧瓶中搅拌 60 min，然后在 -10 °C 和低于 10 Pa 的气压下蒸干，得到 4.3 克白色粉末，将该白色粉末装入配有过滤器和衬底的球磨罐中，在干冰浴下，在行星式球磨机上，以球料比 50：1，转速 550 转 / 分的条件球磨 0.5 小时，使白色粉末气化并在衬底上沉积，收集衬底上的沉积物，得到最终产物。

[75] 图 10 所示是最终产物的透射电子显微镜照片，可以看出最终产物为直径 20 纳米的棒。

[76] 实施例 5

[77] 在真空手套箱中，将 1 克 $\text{Eu}(\text{BH}_4)_2$ 和 100 mL 四氢呋喃（THF）装入烧瓶中搅拌 60 min，然后在 30 °C 和低于 5 Pa 的气压下蒸干，得到固态粉末。将该固态粉末装入配有过滤器和衬底的球磨罐中。在室温下，在卧式球磨机上，以球料比 70：1，转速 550 转 / 分的条件球磨 2 小时，使其在衬底上沉积，收集衬底上的沉积物，在 80 °C 的条件下热处理 15 分钟，得到最终产物，最终产物为直径 30 纳米的纳米棒。

[78] 实施例 6

[79] 在真空手套箱中，将 1 克 $\text{Yb}(\text{BH}_4)_2$ 和 100 mL 四氢呋喃（THF）装入烧瓶中搅拌 60 min，然后在 30 °C 和低于 5 Pa 的气压下蒸干，得到固态粉末。将该固态粉末装入配有过滤器和衬底的球磨罐中。在冰水浴下，在卧式球磨机上，以球料比 70：1，转速 550 转 / 分的条件球磨 2 小时，使其在衬底上沉积，收集衬底上的沉积物，在 80 °C 的条件下热处理 15 分钟，得到最终产物，最终产物为直径 25 纳米的纳米棒。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种制备金属配位氢化物纳米棒的方法，其特征在于，包括以下步骤：
- （1）将金属配位氢化物与有机溶剂混合后干燥，得到一维配位聚合物；
- （2）将步骤（1）中得到的一维配位聚合物进行机械球磨，在机械球磨的过程中，气化的一维配位聚合物在衬底材料上沉积生长，得到配位聚合物的纳米棒；
- （3）将步骤（2）中得到的配位聚合物的纳米棒中的有机配体除去，得到金属配位氢化物纳米棒。
- [权利要求 2] 如权利要求 1 所述的制备金属配位氢化物纳米棒的方法，其特征在于，所述金属配位氢化物为金属铝氢化物或金属硼氢化物。
- [权利要求 3] 如权利要求 1 所述的制备金属配位氢化物纳米棒的方法，其特征在于，所述有机溶剂为甲乙醚、甲丙醚、乙醚、乙丙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃、环氧己烷。
- [权利要求 4] 如权利要求 1 所述的制备金属配位氢化物纳米棒的方法，其特征在于，所述机械球磨为行星式球磨或者卧式球磨。
- [权利要求 5] 如权利要求 4 所述的制备金属配位氢化物纳米棒的方法，其特征在于，所述机械球磨的球料比为 20~100：1，转速为 300~600 转/分钟，时间为 1~10 小时。
- [权利要求 6] 如权利要求 1 所述的制备金属配位氢化物纳米棒的方法，其特征在于，所述步骤（3）中采用加热或者抽真空的方式，将步骤（2）中得到的配位聚合物的纳米棒中的有机配体除去，得到金属配位氢化物纳米棒。

说明书附图

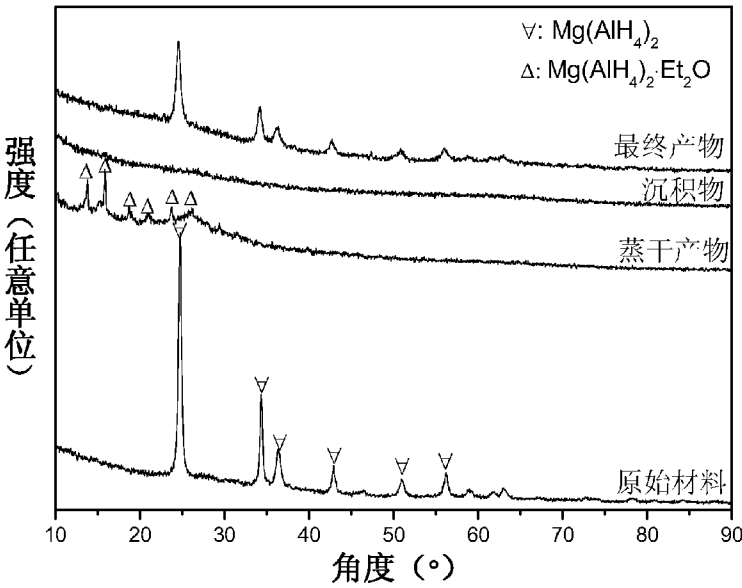


图 1

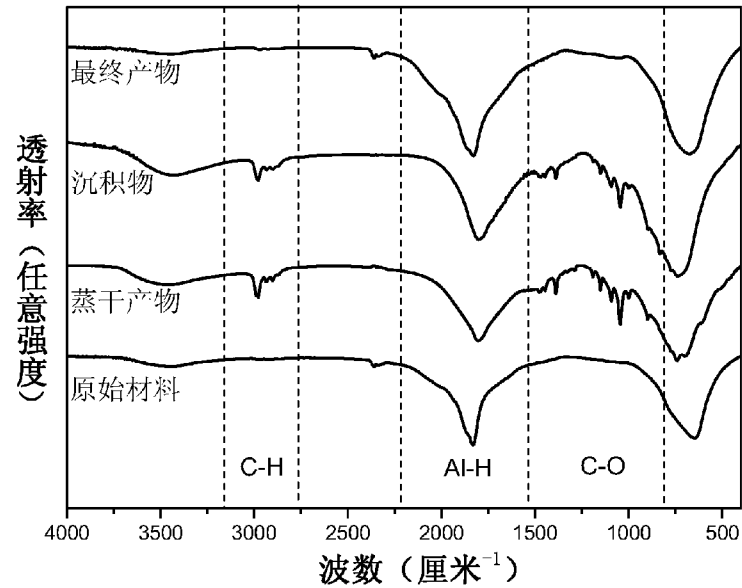


图 2

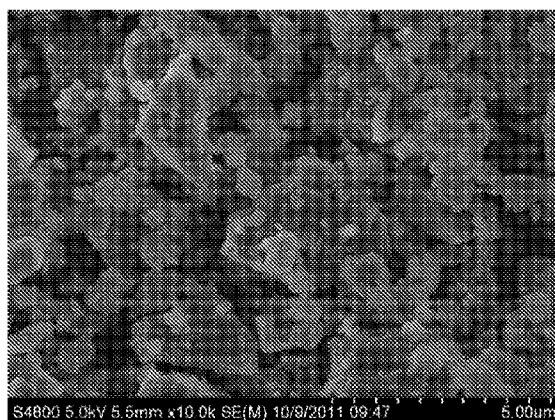


图 3 (a)

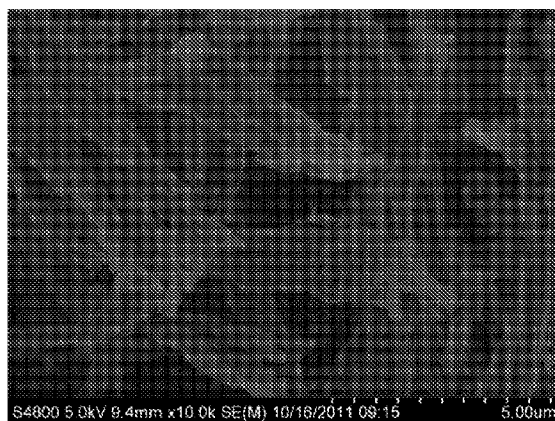


图 3 (b)



图 3 (c)

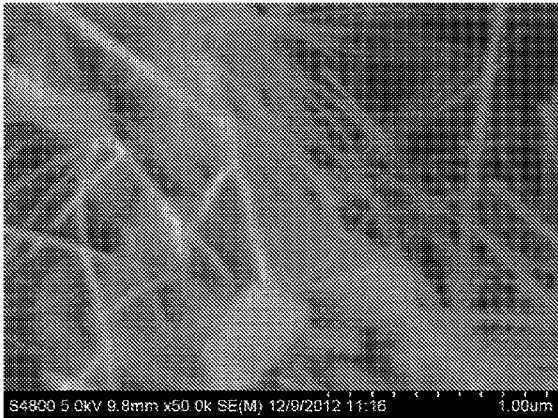


图 3 (d)

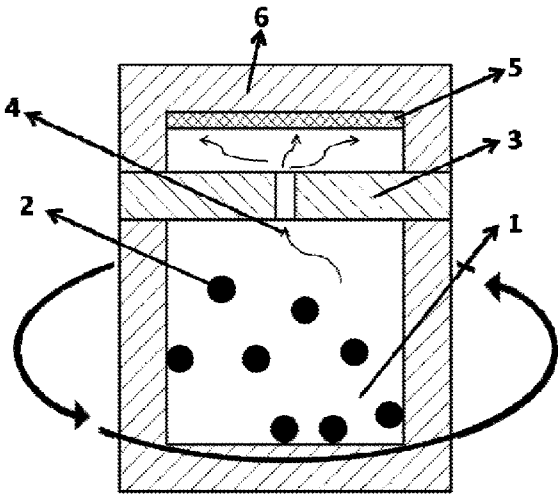


图 4

4/7

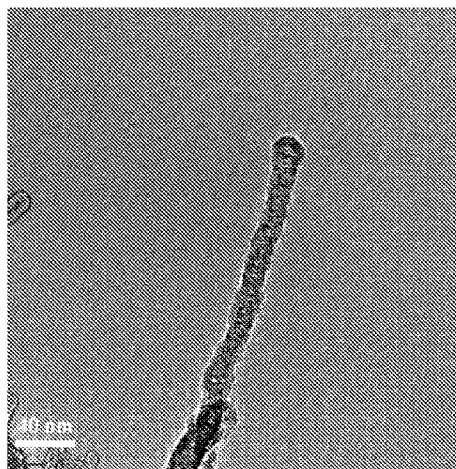


图 5

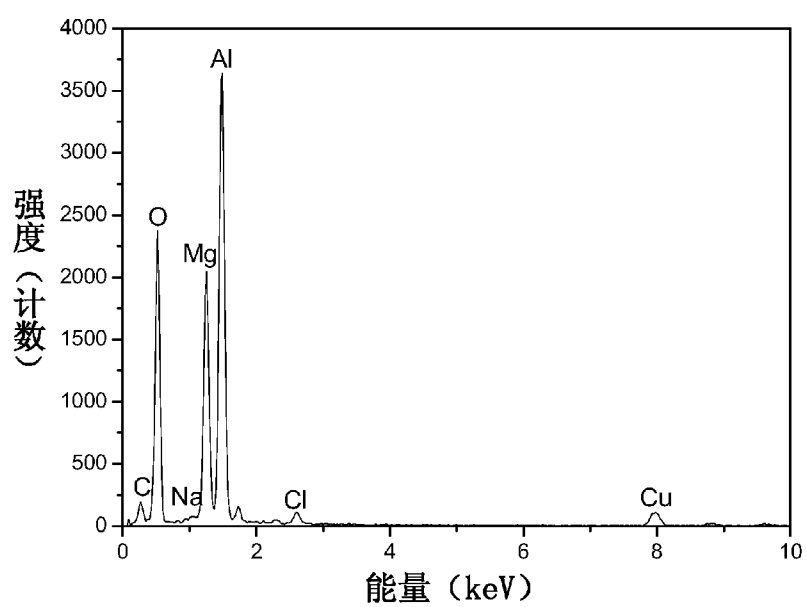


图 6

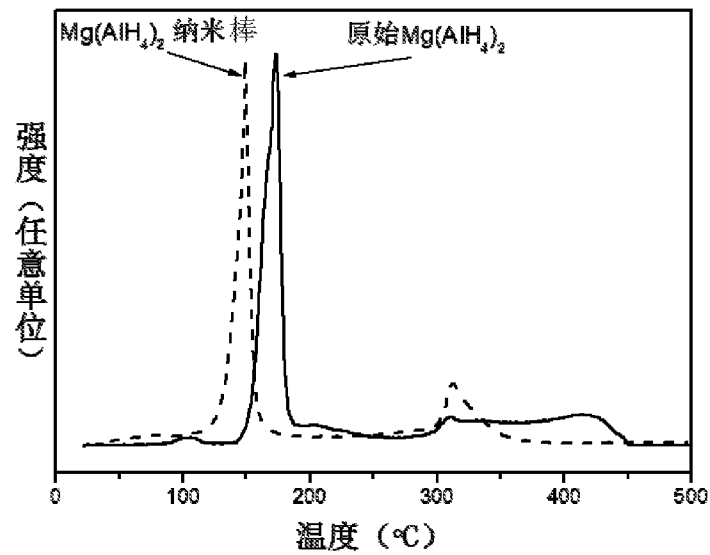


图 7

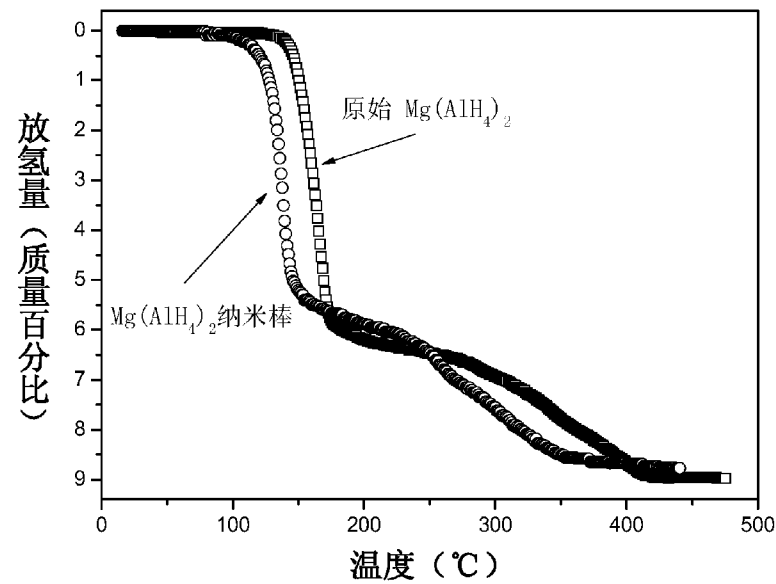


图 8

6/7

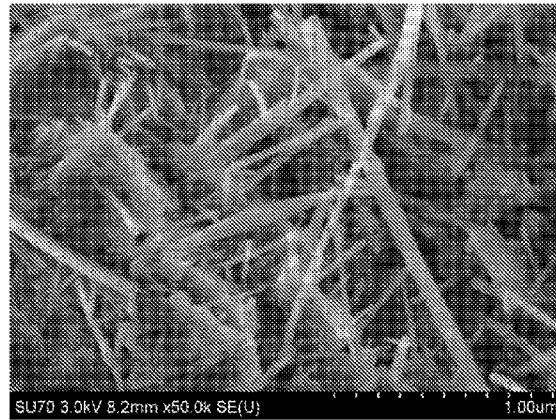


图 9 (a)

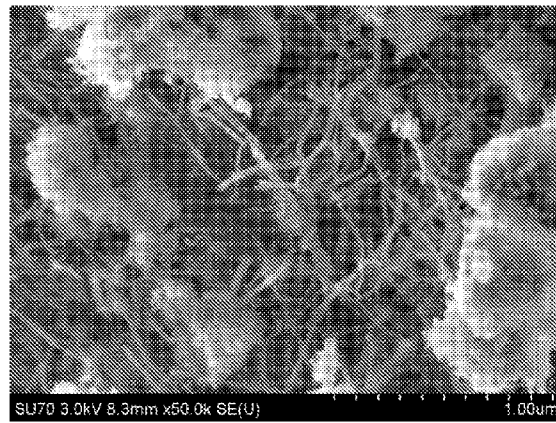


图 9 (b)

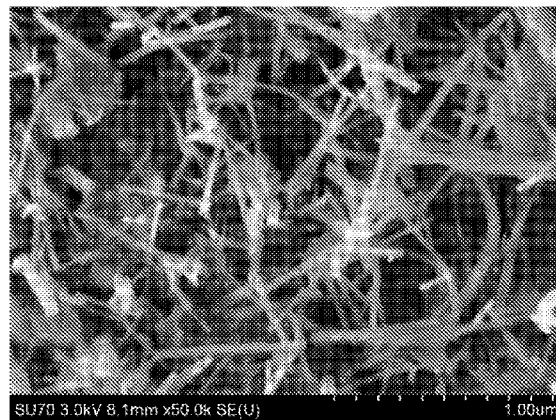


图 9 (c)

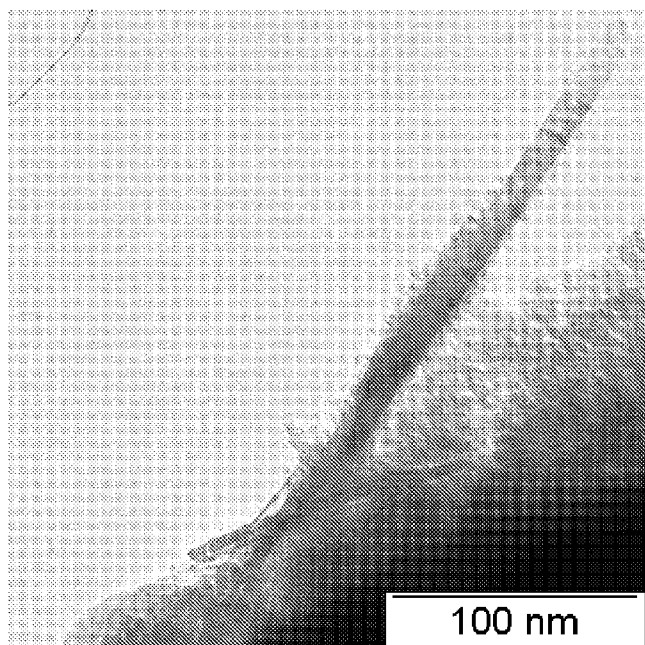


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/086220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 6/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C01B 6/- H01M 8/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTEXT; CNABS; VEN; CNKI; ISI WEB OF KNOWLEDGE; GOOGLE S: ball mill+, grind+, alkaline earth+, hydruret?, hydride?, hydrogenide?, polymer, solvent?, organic, alkali+, lanthanoid?, lanthanide?, LiBH₄, Mg?AlH₄??, nano+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 7608233 B1 (SANDIA CORP.) 27 October 2009 (27.10.2009) the whole document	1-6
A	US 8147788 B1 (SANDIA CORP.) 03 April 2012 (03.04.2012) the whole document	1-6
A	CN 1632979 A (UNIV NANKAI) 29 June 2005 (29.06.2005) the whole document	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 03 April 2014	Date of mailing of the international search report 28 April 2014
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer ZHOU, Quan Telephone No. (86-10) 62084698

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/086220

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 7608233 B1	27 October 2009	None	
US 8147788 B1	03 April 2012	None	
CN 1632979 A	29 June 2005	CN 100347892 C	07 November 2007

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2013/086220

A. 主题的分类

C01B 6/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C01B 6/-; H01M 8/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNXTX;CNABS;VEN; CNKI; ISI WEB OF KNOWLEDGE; GOOGLE S:金属, 配位, 氢化物, 有机溶剂, 球磨, 硼氢化锂, 氢化铝镁, 氢化镁铝, 硼氢化锂, 醚, ball mill+, grind+, alkaline earth+, hydruret?, hydride?, hydrogenide?, polymer, solvent?, organic, alkali+, lanthanoid?, lanthanide?, LiBH₄, Mg?AlH₄??, nano+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	US 7608233B1 (SANDIA CORP) 2009年 10月 27日 (2009 - 10 - 27) 全文	1-6
A	US 8147788B1 (SANDIA CORP) 2012年 4月 03日 (2012 - 04 - 03) 全文	1-6
A	CN 1632979A (南开大学) 2005年 6月 29日 (2005 - 06 - 29) 全文	1-6

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2014年 4月 03日

国际检索报告邮寄日期

2014年 4月 28日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

周荃

电话号码 (86-10)62084698

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2013/086220

检索报告引用的专利文件		公布日 (年/月/日)	同族专利		公布日 (年/月/日)
US	7608233B1	2009年 10月 27日	无		
US	8147788B1	2012年 4月 03日	无		
CN	1632979A	2005年 6月 29日	CN	100347892C	2007年 11月 07日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)