

(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
2020 年 10 月 15 日 (15.10.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/207188 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 6/04 (2006.01) *C01B 3/00* (2006.01)
C01B 6/24 (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/079105
- (22) 国际申请日: 2020 年 3 月 13 日 (13.03.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910286493.2 2019 年 4 月 10 日 (10.04.2019) 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); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。张欣(ZHANG, Xin); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。潘洪革(PAN, Hongge); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。高明霞(GAO, Mingxia); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。

- (74) 代理人: 杭州天勤知识产权代理有限公司(HANGZHOU 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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,

(54) Title: METHOD FOR IN-SITU PREPARATION OF NANO-MAGNESIUM HYDRIDE

(54) 发明名称: 一种纳米氢化镁的原位制备方法

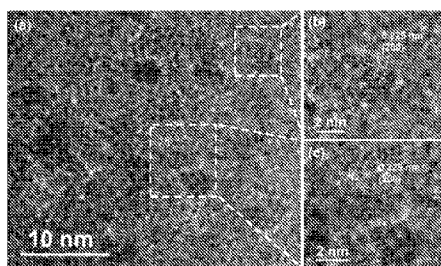


图 3

(57) Abstract: Disclosed is a method for in-situ preparation of nano-magnesium hydride. The method comprises placing magnesium chloride and lithium hydride in an organic solvent and stirring same under the protection of an inert atmosphere so as to obtain an organic turbid liquid of the mixture; subjecting the organic turbid liquid to an ultrasonic treatment, so as to promote a chemical reaction of the mixture to occur, and filtering same after the reaction is finished; and washing, centrifuging and drying a solid reaction product, and removing residual organics, so as to obtain the nano-magnesium hydride. In the method, the energy provided by a cavitation effect generated by an ultrasonic wave in a liquid medium promotes the chemical reaction between magnesium chloride and lithium hydride. Since the cavitation effect can instantaneously provide a large amount of energy in a very small range, the prepared product particles cannot easily grow compared to traditional energy supply through heating and mechanical force; at the same time, the agglomeration of nanoparticles is inhibited using the crush action of the ultrasonic waves, avoiding side effects caused by addition of various carrier materials for inhibiting the growth of the particles, thereby obtaining nano-scaled magnesium hydride with an improved effective hydrogen storage capacity.

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)。

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：一种纳米氢化镁的原位制备方法，包括在惰性气氛保护下，将氯化镁和氢化锂放置于有机溶剂中，搅拌，得到混合物的有机悬浊液；对该有机悬浊液进行超声处理，促进混合物发生化学反应，反应结束后，过滤；对固体反应产物进行清洗、离心和干燥，脱除残留有机物，得到纳米氢化镁。本方法以超声波在液体介质中产生的空化效应提供的能量促进氯化镁和氢化锂之间的化学反应。由于空化效应能够在极小的范围内瞬间提供大量的能量，相比传统的加热和机械力供能，所制备的产物颗粒不易长大；同时利用超声波的破碎作用抑制纳米颗粒团聚，避免了添加各类载体材料抑制颗粒长大所导致的副作用，从而获得有效储氢容量提高的纳米级的氢化镁。

一种纳米氢化镁的原位制备方法

技术领域

本发明涉及储氢材料和纳米材料技术领域，尤其涉及一种纳米氢化镁的原位制备方法。

背景技术

能源危机的加剧和地球环境的恶化，促使人类加快可再生清洁能源的开发。氢能以其丰富的储量和清洁无污染的特点得到了人们的关注。目前，制约氢经济的瓶颈主要是氢气的储运，而开发基于化学储氢的固体储氢材料被誉为是解决车载储氢问题的最有效途径。

MgH_2 是一种典型的轻金属氢化物储氢材料，其理论储氢容量高达 7.6 wt%，且可逆性好，受到了研究者的广泛的关注。但 MgH_2 的热力学稳定性较高，起始放氢温度高达 300 °C，放氢速率缓慢，不利于车载储氢的应用，因此，降低 MgH_2 的吸放氢温度一直是该领域研究的重点。

目前，针对 MgH_2 储氢材料的改性研究主要集中在：（1）催化掺杂，（2）成分调变，和（3）纳米化，这三个方面。

催化剂掺杂是目前研究最多的改性手段，该方法可以在确保一定储氢容量的基础上显著改善 MgH_2 的吸放氢动力学性能。基于催化改性的方法，人们陆续发现 Ti-、Zr-、V-、Nb-、Ni-和 Co-基催化剂对 MgH_2 的脱/加氢动力学性能有明显的改善作用。但 MgH_2 的热力学较为稳定，起始放氢温度仍然较高，而且现有的催化剂主要是基于过渡金属氧化物和卤化物的催化剂，在加热过程中容易与 MgH_2 反应产生副产物 MgCl_2 和 MgO 等，造成储氢容量的损失。

相比于添加催化剂，纳米化有望同时调变 MgH_2 的热力学性能和动力学性能，使 MgH_2 的起始放氢温度显著下降，放氢速率提升，但现有的 MgH_2 纳米化技术大都基于高比表面材料负载 MgH_2 纳米颗粒。为了避免纳米 MgH_2 在制备中发生颗粒长大或团聚需要引入大量的碳、介孔硅等载体材料对纳米产物进行分散，会显著降低材料的储氢容量，不利于实际应用。

因此，制备颗粒尺寸小，催化活性高的金属单质催化剂，同时开发无需载体的纳米 MgH_2 制备技术，并将催化掺杂与纳米化技术结合，开发无载体纳米氢化镁原位催化技术是当前进一步改善 MgH_2 基储氢材料最为可行的途径。

发明内容

本发明的目的在于提供一种催化剂掺杂纳米氢化镁的原位制备方法，该方法以反应 $[\text{MgCl}_2-2\text{LiH} \rightarrow \text{MgH}_2+2\text{LiCl}]$ 为基础，利用超声波在液体介质中引发的空化效应，在

极小范围内快速提供能量，从而促进反应进行；同时，利用超声波的分散效应控制产物的颗粒尺寸，避免颗粒团聚，能有效实现氢化镁的纳米化制备，在制备过程中加入适当的催化剂前驱体，可实现原位催化掺杂，制备方法简便，无需载体，所得催化剂掺杂的氢化镁储氢材料，具有有效储氢容量高，吸放氢温度低，吸放氢速率快的优点。

具体技术方案如下：

一种纳米氢化镁的原位制备方法，包括以下步骤：

(1) 在惰性气氛保护下，将氯化镁和氢化锂放置于有机溶剂中，搅拌，得到混合物的有机悬浊液；

(2) 在惰性气氛保护下，对所述有机悬浊液进行超声处理，促进混合物发生化学反应，反应结束后，过滤，得到固体反应产物；

(3) 在惰性气氛保护下，利用有机溶剂对固体反应产物进行清洗、离心和干燥，脱除残留有机物，得到纳米氢化镁。

本发明以超声波在液体介质中引发的空化效应提供能量，促进氯化镁和氢化锂之间的化学反应，同时利用超声波的破碎作用控制产物的颗粒尺寸，抑制纳米颗粒团聚，从而获得纳米级的氢化镁。所述惰性气氛是指在惰性气体下进行，所述惰性气体为氩气等。

本发明的巧妙之处在于利用超声处理既加速原料反应又控制产物粒径，在简化操作步骤、降低反应能耗的前提下，实现纳米氢化镁的制备。

为了能够将原材料进行充分的颗粒细化，以便原料能够在后续操作中更好地分散到有机溶剂里。作为优选，步骤(1)中，在将氯化镁和氢化锂加入至有机溶剂之前，分别将氯化镁和氢化锂进行球磨，得到球磨后的氯化镁和球磨后的氢化锂；

所述球磨的转速为 100~400 转/小时，时间为 3~12 小时。

进一步地，步骤(1)中，所述氯化镁为无水氯化镁，氯化镁与氢化锂的摩尔比为 1 : 2；选择该配比可使氯化镁充分转变为氢化镁，且氢化锂转化为氯化锂，符合下述反应方程式：



进一步地，所述的有机溶剂为超干四氢呋喃、超干环己烷或超干乙醚。

进一步地，采用步骤(A)替代步骤(1)；

步骤(A)：将氯化镁、氢化锂和过渡金属氯化物一同放置于有机溶剂中，搅拌，得到有机悬浊液；再经步骤(2)和(3)，得到催化剂掺杂的纳米氢化镁；

所述过渡金属氯化物为无结晶水的氯化物，具体为四氯化钛、三氯化钛、四氯化锆、三氯化钒、五氯化铌、二氯化镍或二氯化钴。

本发明以过渡金属氯化物作为催化剂前驱体，氯化镁作为镁源，氢化锂作为氢源及还原剂，超声波产生的空化效应为能量源，通过将粉末分散在有机溶剂中，进行超声处理，促使氢化锂与氯化镁发生化学反应，生成氢化镁和氯化锂，与此同时，氢化锂将过渡金属氯化物还原为金属单质，生成氯化锂；通过有机溶剂清洗超声固体反应产物，可以溶解除去副产物氯化锂，然后离心或抽滤分离，得到固体粉末材料，进一

步在动态真空中干燥处理，获得过渡金属催化剂掺杂的纳米氢化镁。

进一步地，针对不同过渡金属氯化物，过渡金属氯化物与氯化镁摩尔比的适用范围略不同。其中，对于四氯化钛和三氯化钛而言，过渡金属氯化物与氯化镁的摩尔比为 0.01~0.05: 1，该配比可以使样品具有较好的吸放氢动力学，且对储氢容量影响较小，而超过该范围则效果不佳；对于四氯化锆、三氯化钒、五氯化铌、二氯化镍和二氯化钴而言，过渡金属氯化物与氯化镁的摩尔比为 0.01~0.1: 1。

进一步地，所述氢化锂与过渡金属氯化物中氯离子的摩尔比为 1: 1，选择该配比可以使金属氯化物充分被还原，且氢化锂全部转化为氯化锂。

进一步地，步骤（2）中，所述超声的功率为 100~600 W，单次超声时间为 0.5-1 小时，间歇 10-30 分钟，累计超声时间为 3~24 小时。随着超声时间的延长，原料的反应程度逐渐提高， MgH_2 的产量也随之提高，但过长的超声时间会使体系温度明显提高，使 MgH_2 颗粒出现长大，所得产物吸放氢动力学有所减慢；与延长超声时间类似，过高的功率会造成能量过剩，升高体系的温度导致产物的颗粒增大，不利于产物的性能。

更优选，所述超声功率为 210 W，单次超声时间为 0.5 小时，间歇 30 分钟，累计超声时间为 6 小时。

进一步地，步骤（2）中，将超声杆插入所述有机悬浊液中，进行超声处理。采用不同超声仪器进行超声，得到的结果不同；利用配备超声杆的超声波仪器进行制备，效率较高，反应速率较快，而利用超声波清洗机进行制备，对反应的加速效果不好，反应速率慢。

进一步地，步骤（3）中，所述的有机溶剂为超干四氢呋喃或超干丙酮；清洗的时间为 1~2 小时，可以确保副产物氯化锂充分溶解。所述干燥在真空环境（真空度不低于 1×10^{-3} Torr）或惰性气氛保护下加热实现，处理时间 1~2 小时。

步骤（3）的多次离心操作，需将样品装入离心管内密封，以防止水氧污染，离心转速为 5000~10000 转/分钟，离心时间为 5~20 分钟。

本发明提供了一种如所述的原位制备方法制得的纳米氢化镁。

与现有技术相比，本发明具有以下有益效果：

（1）本发明以超声波产生的空化效应为能量源促进氯化镁和氢化锂之间的化学反应，同时，利用超声波的破碎作用控制产物的颗粒尺寸，抑制纳米颗粒团聚，避免了添加各类载体材料抑制颗粒长大所导致的副作用，从而获得纳米级的氢化镁，保持了产物的高储氢容量。

（2）本发明方法将氯化镁、氢化锂和过渡金属氯化物一同加入至有机溶剂中进行超声，可同时实现氢化镁的纳米化和催化剂掺杂，充分利用纳米效应及纳米催化效应，使氢化镁的放氢温度大幅度降低。

（3）本发明利用 LiH 作为还原剂，在制备纳米氢化镁的同时，可以充分将高价态金属还原，此外，反应前驱体 $MgCl_2$ 易溶于四氢呋喃等有机溶剂，LiH 密度较低通常漂浮于溶剂表面，氯化锂作为副产物，可溶于多种有机溶剂，上述物质在反应结束

后易于除去，能够确保最终产物的纯度。

(4) 与现有的金属氧化物 (TiO_2 、 ZrO_2 等) 或卤化物 (TiF 、 TiCl_3 、 ZrCl_4 等) 催化剂相比，使用本发明方法制备的催化剂，与氢化镁储氢材料混合后不会产生类似 MgCl_2 或 MgO 的副产物，有利于储氢材料保持高的容量，且催化剂与纳米氢化镁同时生成，同时实现了材料的纳米化和催化剂掺杂，而且催化剂在氢化镁纳米颗粒中分布均匀，催化效果优异。

(5) 本发明方法制备的纳米氢化镁，颗粒尺寸维持在 5 nm 以内，储氢容量高，吸放氢温度相比常规技术制备的氢化镁大幅度降低。

附图说明

图 1 为实施例 1 制备的纳米氢化镁的 EDS 图谱 (a) 和 XPS 图谱 (b)。

图 2 为实施例 1 制备的纳米氢化镁的 SEM 照片。

图 3 为实施例 1 制备的纳米氢化镁的 TEM 图片 (a) 和高分辨 TEM 图片 (b, c)。

图 4 为实施例 1 制备的纳米氢化镁的随温脱气质谱曲线：(a) 氢气析出曲线和(b) 四氢呋喃析出曲线。

图 5 为实施例 1 制备的纳米氢化镁样品与对比例 2、对比例 3 制备的氢化镁随温脱氢质谱曲线的比较图。

图 6 为实施例 1 制备的纳米氢化镁样品 (a) 与对比例 2、对比例 3 制备的氢化镁 (b) 放氢至不同阶段的 XRD 图。

图 7 为实施例 2 制备的 Ti 催化掺杂的纳米氢化镁样品的 EDS 图谱 (a) 和 Ti 元素 XPS 图谱 (b)。

图 8 为实施例 2 制备的 Ti 催化掺杂的纳米氢化镁样品的 TEM 图片 (a) 和高分辨 TEM 图片 (b)。

图 9 为实施例 2 制备的 Ti 催化掺杂的纳米氢化镁样品与对比例 4、对比例 5 制备的 TiCl_4 掺杂的氢化镁随温脱氢质谱曲线的比较图。

图 10 为实施例 2 和对比例 6 制备的不同 Ti 催化剂添加量的氢化镁样品随温脱氢质谱曲线比较图。

图 11 为实施例 2 和对比例 6 制备的不同 Ti 催化剂添加量的氢化镁样品脱氢产物的 XRD 比较图。

图 12 为实施例 3 制备的 V 催化掺杂的纳米氢化镁样品的 EDS 图谱 (a) 和 V 元素 XPS 图谱 (b)。

图 13 为实施例 3 制备的 V 催化掺杂的纳米氢化镁样品与对比例 7、对比例 8 制备的 VCl_2 掺杂的氢化镁随温脱氢质谱曲线的比较图。

图 14 为实施例 4 制备的 Zr 催化掺杂的纳米氢化镁样品的 EDS 图谱 (a) 和 Zr 元素的 XPS 图谱 (b)。

图 15 为实施例 4 制备的 Zr 催化掺杂的纳米氢化镁样品与对比例 9、对比例 10 制备的 ZrCl_4 掺杂的氢化镁随温脱氢质谱曲线的比较图。

图 16 为实施例 5 制备的 Nb 催化掺杂的纳米氢化镁样品与对比例 11、对比例 12 制备的 NbCl₅ 掺杂的氢化镁随温脱氢质谱曲线的比较图。

图 17 为实施例 6 制备的 Ni 催化掺杂的纳米氢化镁样品的 SEM 照片 (a), TEM 照片 (b) 和高分辨 TEM 照片 (c, d)

图 18 为实施例 6 制备的 Ni 催化掺杂的纳米氢化镁样品与传统方法制备的 NiCl₂ 掺杂的氢化镁随温脱氢质谱曲线的比较图。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明作进一步描述, 以下列举的仅是本发明的具体实施例, 但本发明的保护范围不仅限于此。

实施例 1 纳米氢化镁的制备

(1) 将 500 mg 无水氯化镁与 500 mg 氢化锂在氩气气氛手套箱内, 分别装入球磨罐, 以 350 转/分钟的转速球磨破碎 3 小时。

(2) 在氩气气氛手套箱内, 取球磨过的无水氯化镁和氢化锂 (摩尔比 1:2) 共计 600mg, 装入 250 ml 烧瓶内, 随后, 向烧瓶内注入 150 ml 超干四氢呋喃, 搅拌 30 min, 待氯化镁充分溶解。

(3) 将超声杆插入烧瓶内, 保持超声杆末端位于烧瓶内混合物中部, 以 210 W 输出功率进行超声处理, 超声过程中为保持样品温度不至升温过高, 持续超声半小时须间歇半小时, 累计处理 6 小时获得超声产物。

(4) 利用离心的方式 (8000 转/分钟), 分离出步骤 (3) 中超声产物中的固体粉末, 装入 100 ml 烧瓶内, 并注入 50 ml 超干四氢呋喃, 搅拌 2 小时进行清洗, 使副产物氯化锂充分溶解于四氢呋喃中。

(5) 利用离心的方式 (8000 转/分钟) 分离出步骤 (4) 中得到的固体粉末, 再次利用四氢呋喃清洗后离心获得固体粉末, 在动态真空 (真空度为 1×10^{-3} Torr) 中保持 2 小时干燥, 除去残留的四氢呋喃, 可获得纳米氢化镁样品, 随后将样品在手套箱内保存待用。

上述过程中制备的样品为: 纳米氢化镁样品 (nano-MgH₂), 从图 1a 中可以看出, 样品中只含有镁元素, 微弱的氧信号和碳信号来源于空气中的碳氧污染或微量的有机溶剂残留, 表明样品是由镁组成; 从图 1b 中可以看出, 所得样品中镁元素的 2p 自旋轨道峰位于: 50.2 eV, 表明样品中的镁元素全部以氢化镁的形式存在。

从图 2 中可以看出样品是由大量的氢化镁纳米颗粒堆积而成, 颗粒多为近似球状。

从图 3 中可以看出, 氢化镁纳米颗粒基本维持在 5 nm, 从高分辨透射照片可以标定出氢化镁颗粒的晶面间距 0.225 nm 对应为 (200) 晶面族。

从上述分析可以看出, 利用本方法可以成功制备出的纳米氢化镁。将样品以 2 °C/min 从室温加热至 400 °C, 并利用质谱仪分析样品在加热过程中的脱气曲线 (图 4), 从图中可以看出, 纳米氢化镁在加热过程中只放出氢气, 几乎没有四氢呋喃气体放出, 表明有机溶剂在动态真空中已经完全除掉, 从放氢曲线可以看出, 样品的起始

放氢温度低于 100 °C，第一步放氢峰值温度为 190 °C，相比常规方法制备的氢化镁样品放氢温度更低。

对比例 1 无反应促进机制条件下制备氢化镁

(1) 将 500 mg 无水氯化镁与 500 mg 氢化锂在氩气气氛手套箱内，分别装入球磨罐，以 350 转/分钟的转速球磨破碎 3 小时。

(2) 在氩气气氛手套箱内，取球磨过的无水氯化镁和氢化锂（摩尔比 1:2）共计 600mg，装入 250 ml 烧瓶内，随后，向烧瓶内注入 150 ml 超干四氢呋喃，搅拌 12 h。

(3) 利用离心的方式（8000 转/分钟），分离出步骤（3）中超声产物中的固体物质。

经过上述实验后发现，离心无法收集到固体材料，由此可知， MgCl_2 与 LiH 之间的反应有较高的能垒，在没有额外能量输入（超声波）的情况下， MgCl_2 与 LiH 之间在常温常压下反应动力学过慢，因此，超声在本发明中，不但起到控制颗粒团聚长大的作用，还起到加速 MgCl_2 与 LiH 之间化学反应的作用。

对比例 2

在充满氩气的手套箱内，将无水氯化镁和氢化锂（摩尔比 1:2）共计 1.2g，装入球磨罐中在高能球磨机上进行球磨，球磨气氛为氩气气氛，转速为：500 转/分钟，球料比为：120:1，球磨时间为 24 小时，将球磨后的样品在惰性气氛下放入四氢呋喃中进行清洗两次除去副产物氯化锂，随后通过离心取得固体粉末，在动态真空条件下（真空度为 1×10^{-3} Torr）除去残留的四氢呋喃可获得球磨法制备的 MgH_2 样品，随后将样品以 2 °C/min 的升温速率加热至 400 °C，通过质谱仪记录样品在加热过程中的放氢行为。

从图 5 中可以看出，利用超声辅助方法制备的纳米氢化镁比球磨法制备的氢化镁起始温度降低了 180 °C，第一步放氢峰值温度降低了 130 °C 放氢性能得到明显改善。

从图 6a 中可以看出所制备的氢化镁由于颗粒细小 MgH_2 的衍射峰强度较低，峰宽较大，在放氢过程中， Mg 的衍射峰逐渐显现，并随着温度升高而加强，放氢产物经吸氢后， Mg 的峰消失。与对比例 2 中传统方法制备的 MgH_2 放氢过程相比，超声制备的纳米氢化镁分解得到的金属镁，由于颗粒细小，表面原子所占比例较大，晶格有序度差，衍射峰较宽，与之相比传统方法制备的 MgH_2 放氢产物结晶性较好，峰型尖锐。

对比例 3

在充满氩气的手套箱内，将 1 g 镁粉装入不锈钢管式密闭反应器内，在反应器内充入 20 大气压的高纯氢气，随后将反应器加热至 550 和 350 °C，各保温 4 小时，将反应器内的镁粉充分氢化为氢化镁，随后将反应器内的氢化镁转移至球磨罐内并在球磨罐内充入 50 大气压高纯氢气，转速为：500 转/分钟，球料比为：120:1，球磨 24 小时，得到氢化镁样品，随后将样品以 2 °C/min 的升温速率加热至 400 °C，通过质谱仪记录样品在加热过程中的放氢行为。

从图 5 中可以看出,利用超声辅助方法制备的纳米氢化镁比加热-球磨法制备的氢化镁起始温度降低了 125 °C, 第一步放氢峰值温度降低了 90 °C 放氢性能得到明显改善。从图 6b 中可以看出,本实施例的 MgH_2 放氢过程中产生的 Mg 与超声制备的纳米氢化镁分解得到的金属镁晶格结构明显不同。

实施例 2 Ti 催化掺杂的纳米氢化镁样品的制备

(1) 将无水氯化镁 (500 mg) 和氢化锂 (500 mg) 在氩气气氛手套箱内, 分别装入球磨罐, 以 350 转/分钟的转速球磨破碎 3 小时。

(2) 在氩气气氛手套箱内, 取球磨过的无水氯化镁和氢化锂 (摩尔比 1:2) 共计 600 mg 以及四氯化钛 (TiCl_4) (16.4 μL), 装入 250 ml 烧瓶内, 随后向烧瓶内注入 100 ml 超干环己烷搅拌 30 min, 本实施例的配比, Ti 催化剂与氯化镁的摩尔比为 0.03 : 1。

(3) 将超声杆插入烧瓶内, 保持超声杆末端位于烧瓶内混合物中部, 以 210 W 输出功率进行超声处理, 超声过程中为保持样品温度不至升温过高, 持续超声半小时内须间歇半小时, 累计处理 6 小时获得超声产物。

(4) 利用离心的方式 (8000 转/分钟), 分离出步骤 (3) 中超声产物中的固体粉末, 然后装入 100 ml 烧瓶内并注入 50 ml 超干四氢呋喃, 磁力搅拌 2 小时进行清洗, 使副产物氯化锂充分溶解于四氢呋喃中。

(5) 利用离心的方式 (8000 转/分钟) 分离出步骤 (4) 中得到的固体粉末, 再次利用四氢呋喃清洗后离心获得固体粉末, 在动态真空 (真空度为 $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$) 中保持 2 小时脱除残留的四氢呋喃, 可获得 Ti 催化掺杂的纳米氢化镁样品命名为 nano- MgH_2 -0.03Ti, 随后将样品在手套箱内保存待用。

从图 7a 中可以看出样品中只含有镁元素和钛元素, 微弱的氧信号和碳信号来源于空气中的碳氧污染或微量的有机溶剂残留, 表明样品的主相是氢化镁, 少量钛作为催化剂; 从图 7b 中可以看出, 所得样品中钛元素的 $\text{Ti}2p_{3/2}$ - $2p_{1/2}$ 双重自旋轨道峰分别位于: 453.9 和 459.3 eV, 表明利用本方法, TiCl_4 已经完全被还原为 Ti 单质, 由此可见, 超声波不但能够引发 MgH_2 的合成反应, 同样可以引发 LiH 对 TiCl_4 的还原反应。

从图 8 中可以看出, 氢化镁纳米颗粒基本维持在 5 nm, 从高分辨透射照片可以标定出氢化镁颗粒的晶面间距 0.225 nm 对应为 (200) 晶面族。

从上述分析可以看出, 利用本方法可以成功制备出 Ti 催化掺杂的纳米氢化镁样品。将样品以 2 °C/min 从室温加热至 400 °C, 并利用质谱仪分析样品在加热过程中的脱气曲线 (图 9), 从图中可以看出, 样品的起始放氢温度为 40 °C, 第一步放氢峰值温度为 115 °C, 相比常规方法制备的氢化镁样品放氢温度更低。

此外, 针对于 Ti 催化剂与氯化镁的摩尔比为 0.01 : 1 和 0.05 : 1 制备获得的 Ti 催化掺杂的纳米氢化镁样品, 利用质谱仪分析样品在加热过程中的脱气曲线, 样品的起始放氢温度为 35 °C (0.01 : 1) 和 50 °C (0.05 : 1), 第一步放氢峰值温度为 90 °C (0.01 : 1) 和 125 °C (0.05 : 1) (图 9)。

对比例 4

在充满氩气的手套箱内，将无水氯化镁和氢化锂（摩尔比 1:2，共计 1.2g）以及四氯化钛（32.5 μL ）装入球磨罐中在高能球磨机上进行球磨，球磨气氛为氩气气氛，转速为：500 转/分钟，球料比为：120:1，球磨时间为 24 小时，将球磨后的样品在惰性气氛下放入四氢呋喃中进行清洗两次除去副产物氯化锂，随后通过离心取得固体粉末，在动态真空条件下（真空度为 $1 \times 10^{-3} \text{Torr}$ ）除去残留的四氢呋喃，可获得钛催化掺杂的 MgH_2 样品，本对比例所制备的样品中，钛催化剂与氯化镁的摩尔比为：0.03 : 1，随后将样品以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 400°C ，通过质谱仪记录样品在加热过程中的放氢行为。

从图 9 中可以看出，利用超声辅助方法制备的 Ti 催化掺杂的纳米氢化镁比球磨法制备的氢化镁起始温度降低了 140°C ，第一步放氢峰值温度降低了 143°C 放氢性能明显优于球磨法制备的样品。

对比例 5

在充满氩气的手套箱内，将 1g 镁粉装入不锈钢管式密闭反应器内，在反应器内充入 20 大气压高纯氢气，随后将反应器加热至 550°C 和 350°C 各保温 4 小时，将反应器内的镁粉充分氢化为氢化镁，随后将反应器内的氢化镁转移至球磨罐内，并加入 32.5 μL 四氯化钛后，充入 50 大气压高纯氢气，转速为：500 转/分钟，球料比为：120 : 1，球磨 24 小时，得到钛催化掺杂的氢化镁样品，本对比例所制备的样品中，钛催化剂与 MgH_2 的摩尔比为：0.03 : 1，随后将样品以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 400°C ，通过质谱仪记录样品在加热过程中的放氢行为。

从图 9 中可以看出，利用超声辅助方法制备的 Ti 催化掺杂的纳米氢化镁比加热-球磨法制备的 Ti 催化掺杂氢化镁起始温度降低了 120°C ，第一步放氢峰值温度降低了 110°C 放氢性能得到明显改善。

对比例 6

利用实施例 3 中所描述的相同的方法，超声波辅助制备 Ti 催化掺杂的纳米氢化镁，对其中的 TiCl_4 用量进行扩展，Ti 催化剂与氯化镁的摩尔比为 0.1 : 1。

从图 10 中可以发现，本对比例扩大 TiCl_4 的用量后，性能明显变差，主要的放氢峰向着高温区偏移，在低温区只有微弱的放氢，这表明添加过量的催化剂会对超声促进 MgCl_2 与 LiH 的反应产生不利影响，使得 $[\text{MgCl}_2 + 2\text{LiH} \rightarrow \text{MgH}_2 + 2\text{LiCl}]$ 反应的能垒下降，多余的能量促进产物结晶， MgH_2 颗粒尺寸增大。从图 11 从可以看出，添加过量的催化剂后，样品放氢的产物 Mg 出现了与对比例 2（传统方法）中样品放氢产物类似的峰型。

实施例 3 V 催化掺杂的纳米氢化镁样品的制备

与实施例 2 的制备方法相同，不同之处在于所用过渡金属催化剂为：三氯化钒 VCl_3 ，表 1 列出了相应的原料配比及关键工艺，该样品命名为 nano- MgH_2 -0.03V。

表 1 nano-MgH₂-0.03V 样品的制备工艺及原料配比

超声功率 (W)	超声时间 (h)	MgCl ₂ + LiH (mg)	VCl ₃ (mg)
210	6	600	24

从图 12a 中可以看出样品中只含有镁元素和钒元素，微弱的氧信号和碳信号来源于空气中的碳氧污染或微量的有机溶剂残留，表明样品的主相是氢化镁，少量钒作为催化剂；从图 12b 中可以看出，所得样品中钒元素的 V2p_{3/2}-Vp_{1/2} 双重自旋轨道峰分别位于：512.5 和 519.7 eV，表明利用本方法，VCl₃ 已经完全被还原为 V 单质。

利用质谱仪分析样品的脱氢曲线（2 °C/min）（图 13），本实施例样品的放氢性能参数总结在表 4，该样品相比常规方法制备的氢化镁样品放氢温度更低。

对比例 7

与对比例 4 所用方法相同，不同之处在于所用过渡金属氯化物为：三氯化钒，表 2 所示为本对比例所用球磨工艺与原料配比：

表 2 对比例 7 样品的制备工艺及原料配比

转速 (r/min)	球料比	球磨时间 (h)	MgCl ₂ + LiH (mg)	VCl ₃ (mg)
500	120:1	24	1200	47

本对比例所制备的样品中，V 催化剂与 MgH₂ 的摩尔比为：0.03 : 1，图 13 所示为实施例 3 样品与本对比例样品的放氢曲线对比图，相关放氢性能参数总结于表 4。

对比例 8

与对比例 5 所用方法相同，不同之处在于所用过渡金属氯化物为：三氯化钒，表 3 所示为本对比例中混合催化剂与氢化镁所用球磨工艺与原料配比：

表 3 对比例 8 样品的制备工艺及原料配比

转速 (r/min)	球料比	球磨时间 (h)	Mg 粉(mg)	VCl ₃ (mg)
500	120:1	24	1000	200

本对比例所制备的样品中，V 催化剂与 MgH₂ 的摩尔比为：0.03 : 1，图 13 所示为实施例 3 样品与本对比例样品的放氢曲线对比图，样品的放氢性能参数总结于表 4。

表 4 V 催化 MgH₂ 样品的性能对比

样品名	起始放氢温度 (°C)	峰值温度(°C)
nano-MgH ₂ -0.03V	70	163
对比例 7	245	293
对比例 8	220	263

从表 4 总结的样品性能对比可以看出，超声辅助法制备的样品比传统方法制备的样品具有更优异的放氢动力学性能

实施例 4 Zr 催化掺杂的纳米氢化镁样品的制备

与实施例 2 的制备方法相同，不同之处在于所用过渡金属催化剂为：四氯化锆

ZrCl₄, 表 4 列出了相应的原料配比及关键工艺, 该样品命名为 nano-MgH₂-0.03Zr。

表 5 nano-MgH₂-0.03Zr 样品的制备工艺及原料配比

超声功率 (W)	超声时间 (h)	MgCl ₂ + LiH (mg)	ZrCl ₄ (mg)
210	10	600	35

图 14a 所示为样品的能谱数据 (EDS), 从图中可以看出样品中只含有镁元素和锆元素, 微弱的氧信号和碳信号来源于空气中的碳氧污染或微量的有机溶剂残留, 表明样品的主相是氢化镁, 少量锆作为催化剂; 图 14 所示为样品中钛元素的 X 射线光电子能谱分析图谱 (XPS 图谱), 从图中可以看出, 所得样品中锆元素的 Zr3d_{5/2}-3d_{3/2} 双重自旋轨道峰分别位于: 177.6 和 181.1 eV, 表明利用本方法, ZrCl₄ 已经完全被还原为 Zr 单质。

从上述分析可以看出, 利用本方法可以成功制备出可获得 Zr 催化掺杂的纳米氢化镁样品。利用质谱仪分析样品的脱氢曲线 (2 °C/min) (图 15), 样品的放氢性能参数总结在表 8, 该样品相比常规方法制备的氢化镁样品放氢温度更低。

对比例 9

与对比例 4 所用方法相同, 不同之处在于所用过渡金属氯化物为: 四氯化锆, 表 6 所示为本对比例所用球磨工艺与原料配比:

表 6 对比例 9 样品的制备工艺及原料配比

转速 (r/min)	球料比	球磨时间 (h)	MgCl ₂ + LiH (mg)	ZrCl ₂ (mg)
500	120:1	24	1200	70

图 15 所示为实施例 4 样品与本对比例样品放氢曲线对比图, 本对比例样品的放氢性能参数总结于表 8。

对比例 10

与对比例 5 所用方法相同, 不同之处在于所用过渡金属氯化物为: 四氯化锆, 表 7 所示为本对比例中混合催化剂与氢化镁所用球磨工艺与原料配比:

表 7 对比例 10 样品的制备工艺及原料配比

转速 (r/min)	球料比	球磨时间 (h)	Mg 粉(mg)	ZrCl ₄ (mg)
500	120:1	24	1000	270

本对比例所制备的样品中, Zr 催化剂与 MgH₂ 的摩尔比为: 0.03 : 1, 图 15 所示为实施例 4 样品与本对比例样品放氢曲线对比图, 本对比例样品的性能参数总结于表 8。

表 8 V 催化 MgH₂ 样品的性能对比

样品名	起始放氢温度 (°C)	峰值温度(°C)
nano-MgH ₂ -0.03Zr	75	185
对比例 9	305	338
对比例 10	250	294

从表 8 总结的样品性能对比可以看出, 超声辅助法制备的样品比传统方法制备的

样品具有更优异的放氢动力学性能

实施例 5 Nb 催化掺杂的纳米氢化镁样品的制备

与实施例 2 的制备方法相同，不同之处在于所用过渡金属催化剂为：四氯化铌 NbCl_5 ，表 9 列出了相应的原料配比及关键工艺，该样品命名为 nano-MgH₂-0.03Nb。

表 9 nano-MgH₂-0.03Nb 样品的制备工艺及原料配比

超声功率 (W)	超声时间 (h)	MgCl ₂ + LiH (mg)	NbCl ₅ (mg)
210	10	600	40

图 16 所示为样品在加热过程中的脱氢曲线 (2 °C/min)，该样品的放氢性能参数总结于表 11，相比常规方法制备的氢化镁样品放氢温度更低。

对比例 11

与对比例 4 所用方法相同，不同之处在于所用过渡金属氯化物为：五氯化铌，表 10 所示为本对比例所用球磨工艺与原料配比：

表 10 对比例 11 样品的制备工艺及原料配比

转速 (r/min)	球料比	球磨时间 (h)	MgCl ₂ + LiH (mg)	NbCl ₅ (mg)
500	120:1	24	1200	80

本对比例所制备的样品中，Nb 催化剂与 MgH₂ 的摩尔比为：0.03 : 1，图 16 所示为实施例 5 样品与本对比例样品放氢曲线对比图，本对比例样品的放氢性能参数总结于表 11。

对比例 12

与对比例 5 所用方法相同，不同之处在于所用过渡金属氯化物为：五氯化铌，表 11 所示为本对比例中混合催化剂与氢化镁所用球磨工艺与原料配比：

表 11 对比例 12 样品的制备工艺及原料配比

转速 (r/min)	球料比	球磨时间 (h)	Mg 粉(mg)	NbCl ₅ (mg)
500	120:1	24	1000	310

本对比例所制备的样品中，Nb 催化剂与 MgH₂ 的摩尔比为：0.03 : 1，图 16 所示为实施例 5 样品与本对比例样品放氢曲线对比图，本对比例样品的放氢性能参数总结于表 12。

表 12 V 催化 MgH₂ 样品的性能对比

样品名	起始放氢温度 (°C)	峰值温度(°C)
nano-MgH ₂ -0.03Nb	65	137
对比例 11	205	267
对比例 12	210	247

从表 12 总结的样品性能对比可以看出，超声辅助法制备的样品比传统方法制备的样品具有更优异的放氢动力学性能

实施例 6 Ni 催化掺杂的纳米氢化镁样品的制备

与实施例 2 的制备方法相同，不同之处在于所用过渡金属催化剂为：四氯化锆 NiCl_2 ，表 13 列出了相应的原料配比及关键工艺，该样品命名为 nano-MgH₂-0.03Ni。

表 13 nano-MgH₂-0.03Ni 样品的制备工艺及原料配比

超声功率 (W)	超声时间 (h)	MgCl ₂ + LiH (mg)	NiCl ₂ (mg)
210	10	600	20

图 17 所示为 nano-MgH₂-0.03Ni 样品的 SEM 和 TEM 图片，从图中可以看出，样品呈现出类似石墨烯的层状结构，从样品的 TEM 照片可以看出，每层样品中包含大量相互交叠的纳米 MgH₂ 颗粒，颗粒尺寸维持在 3 纳米左右，可以看出，通过改变添加剂的成分，对产物的形貌具有一定的调变作用。

图 18 所示为本实施例样品的放氢曲线 (2 °C/min)，本实施例样品的放氢性能参数总结于表 16，相比常规方法制备的氢化镁样品放氢温度更低。

对比例 13

与对比例 4 所用方法相同，不同之处在于所用过渡金属氯化物为：二氯化镍，表 14 所示为本对比例所用球磨工艺与原料配比：

表 14 对比例 13 样品的制备工艺及原料配比

转速 (r/min)	球料比	球磨时间 (h)	MgCl ₂ + LiH (mg)	NiCl ₂ (mg)
500	120:1	24	1200	80

本对比例所制备的样品中，Ni 催化剂与 MgH₂ 的摩尔比为：0.03 : 1，图 18 所示为实施例 6 样品与本对比例样品放氢曲线对比图，本对比例样品的放氢性能参数总结于表 16。

对比例 14

与对比例 5 所用方法相同，不同之处在于所用过渡金属氯化物为：二氯化镍，表 15 所示为本对比例中混合催化剂与氢化镁所用球磨工艺与原料配比：

表 15 对比例 14 样品的制备工艺及原料配比

转速 (r/min)	球料比	球磨时间 (h)	Mg 粉(mg)	NiCl ₂ (mg)
500	120:1	24	1000	150

本对比例所制备的样品中，Ni 催化剂与 MgH₂ 的摩尔比为：0.03 : 1，图 18 所示为实施例 6 样品与本对比例样品放氢曲线对比图，本对比例样品的放氢性能参数总结于表 16。

表 16 V 催化 MgH₂ 样品的性能对比

样品名	起始放氢温度 (°C)	峰值温度(°C)
nano-MgH ₂ -0.03Ni	55	175
对比例 13	210	245

对比例 14	210	254
--------	-----	-----

从表 12 总结的样品性能对比可以看出,超声辅助法制备的样品比传统方法制备的样品具有更优异的放氢动力学性能。

权 利 要 求 书

1、一种纳米氢化镁的原位制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 在惰性气氛保护下，将氯化镁和氢化锂放置于有机溶剂中，搅拌，得到混合物的有机悬浊液；

(2) 在惰性气氛保护下，对所述有机悬浊液进行超声处理，促进混合物发生化学反应，反应结束后，过滤，得到固体反应产物；

(3) 在惰性气氛保护下，利用有机溶剂对固体反应产物进行清洗、离心和干燥，脱除残留有机物，得到纳米氢化镁。

2、如权利要求1所述的纳米氢化镁的原位制备方法，其特征在于，步骤(1)中，在将氯化镁和氢化锂放置于有机溶剂之前，将氯化镁和氢化锂分别进行球磨，得到球磨后的氯化镁和球磨后的氢化锂；

所述球磨的转速为100~400转/小时，时间为3~12小时。

3、如权利要求1所述的纳米氢化镁的原位制备方法，其特征在于，步骤(1)中，所述氯化镁为无水氯化镁，氯化镁与氢化锂的摩尔比为1:2。

4、如权利要求1所述的纳米氢化镁的原位制备方法，其特征在于，步骤(1)，所述的有机溶剂为超干四氢呋喃、超干环己烷或超干乙醚。

5、如权利要求1所述的纳米氢化镁的原位制备方法，其特征在于，采用步骤(A)替代步骤(1)；

步骤(A)：将氯化镁、氢化锂和过渡金属氯化物一同放置于有机溶剂中，搅拌，得到有机悬浊液；再经步骤(2)和(3)，得到催化剂掺杂的纳米氢化镁；

所述过渡金属氯化物为无结晶水的氯化物，具体为四氯化钛、三氯化钛、四氯化锆、三氯化钒、五氯化铌、二氯化镍或二氯化钴。

6、如权利要求5所述的纳米氢化镁的原位制备方法，其特征在于，所述过渡金属氯化物与氯化镁的摩尔比为0.01~0.05:1；氢化锂与过渡金属氯化物中氯离子的摩尔比为1:1。

7、如权利要求1所述的纳米氢化镁的原位制备方法，其特征在于，步骤(2)中，所述超声的功率为100~600 W，单次超声时间为0.5~1小时，间歇10~30分钟，累计超声时间为3~24小时。

8、如权利要求1所述的纳米氢化镁的原位制备方法，其特征在于，步骤(2)中，将超声杆插入所述有机悬浊液中，进行超声处理。

9、如权利要求1所述的纳米氢化镁的原位制备方法，其特征在于，步骤(3)中，所述的有机溶剂为超干四氢呋喃或超干丙酮；清洗的时间为1~2小时，所述干燥在真空环境或惰性气氛保护下加热实现。

10、一种如权利要求1~9任一项所述的原位制备方法制得的纳米氢化镁。

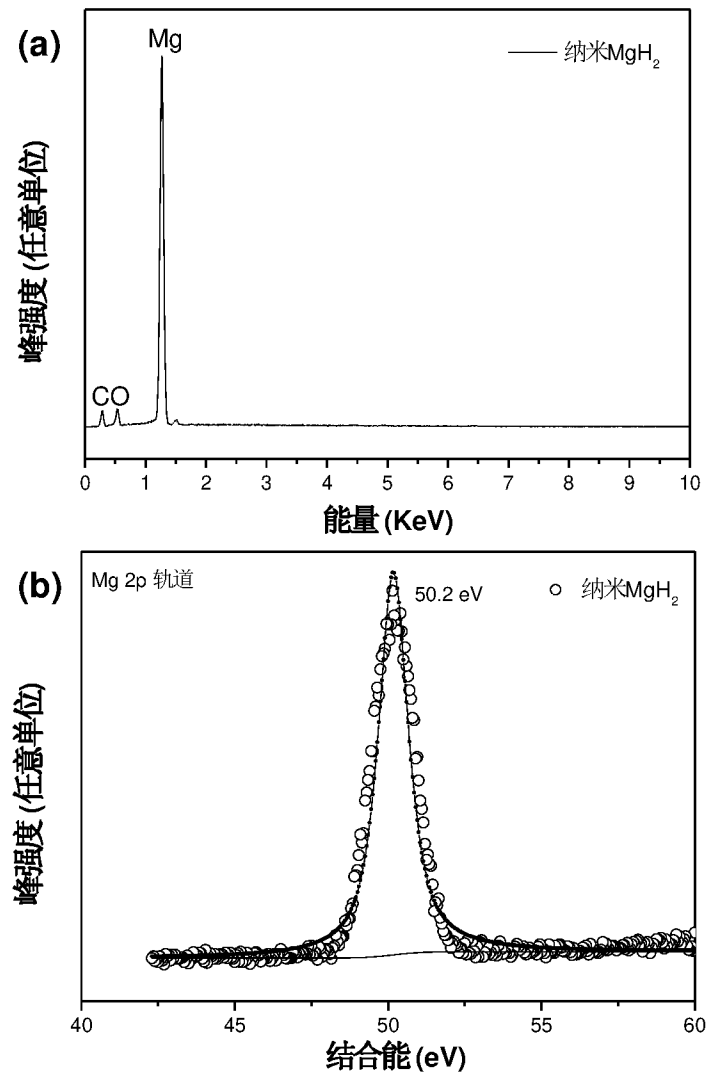


图 1

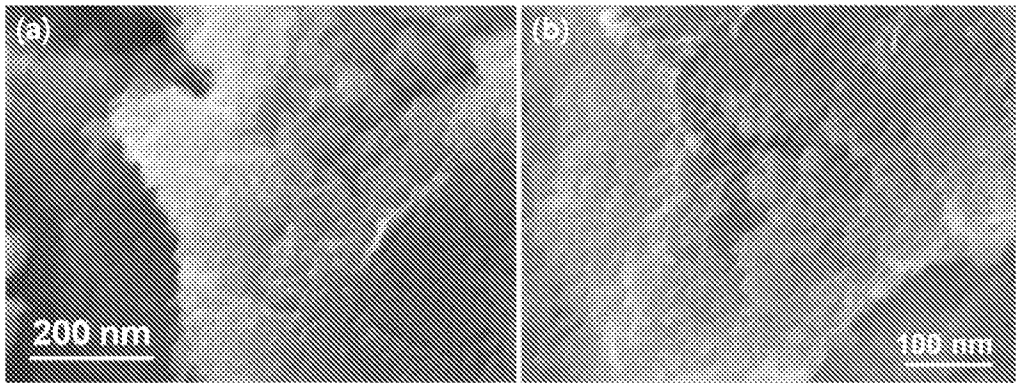


图 2

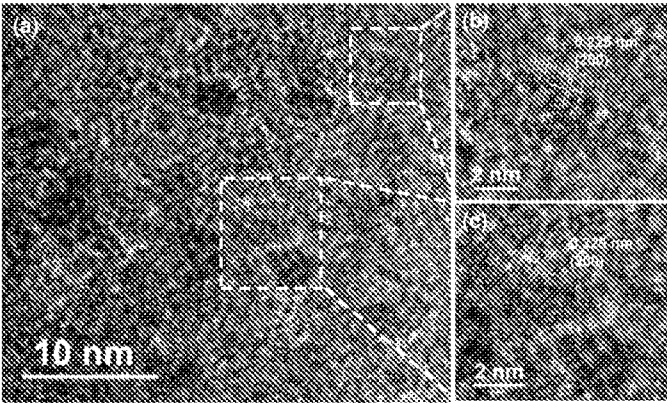


图 3

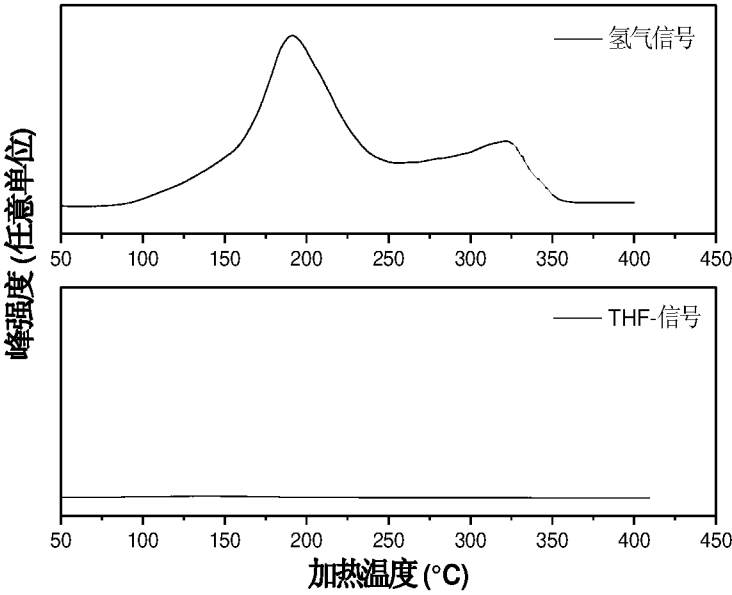


图 4

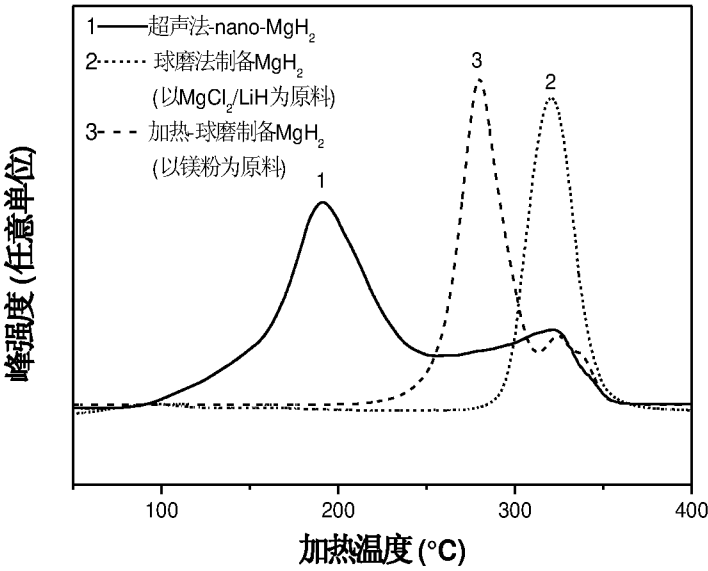


图 5

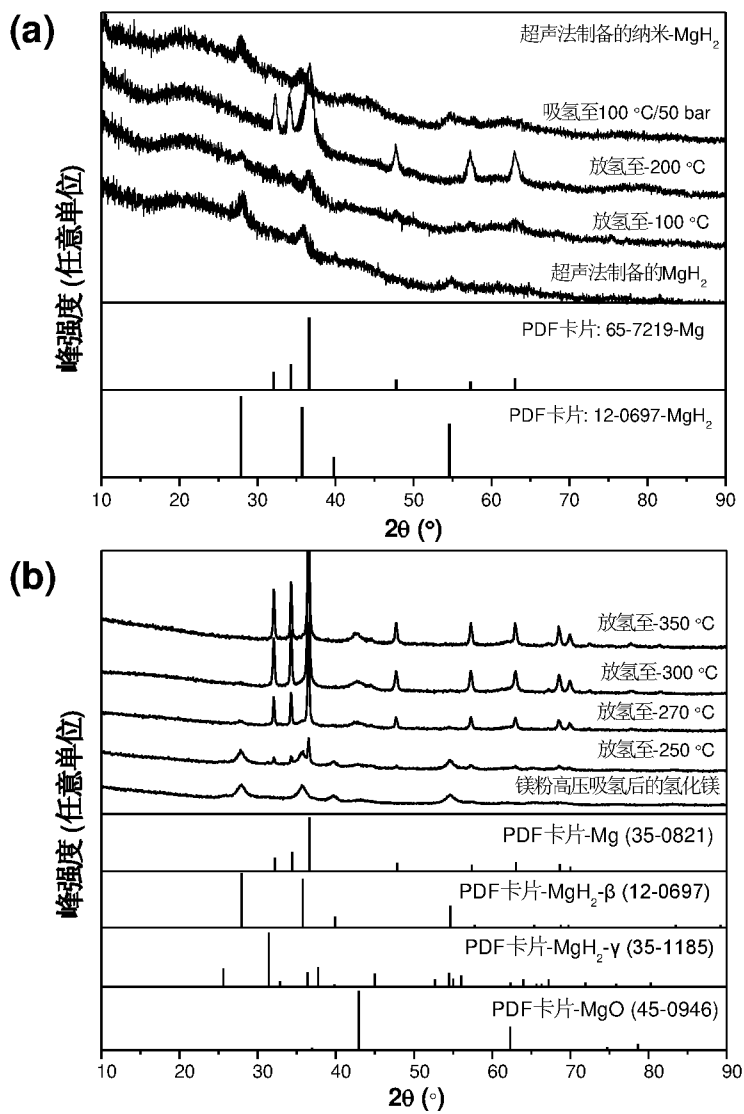


图 6

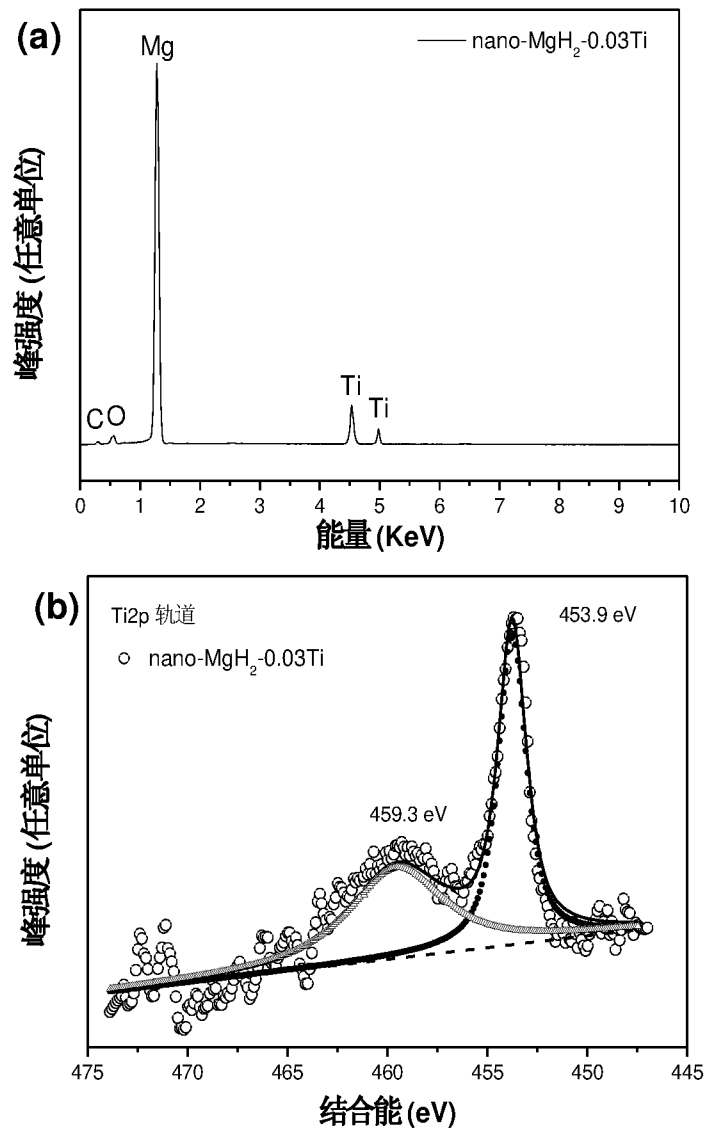


图 7

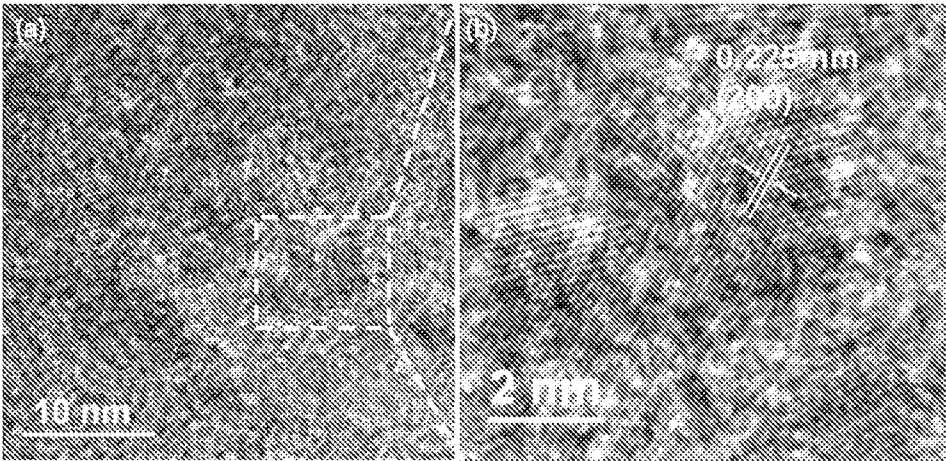


图 8

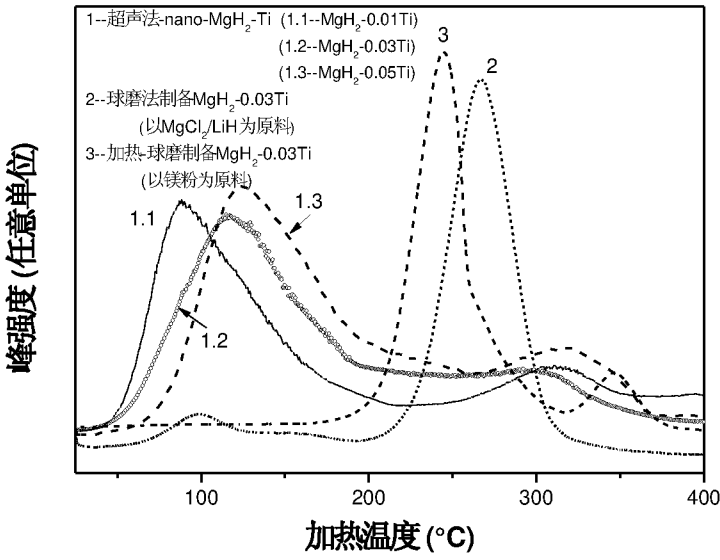


图 9

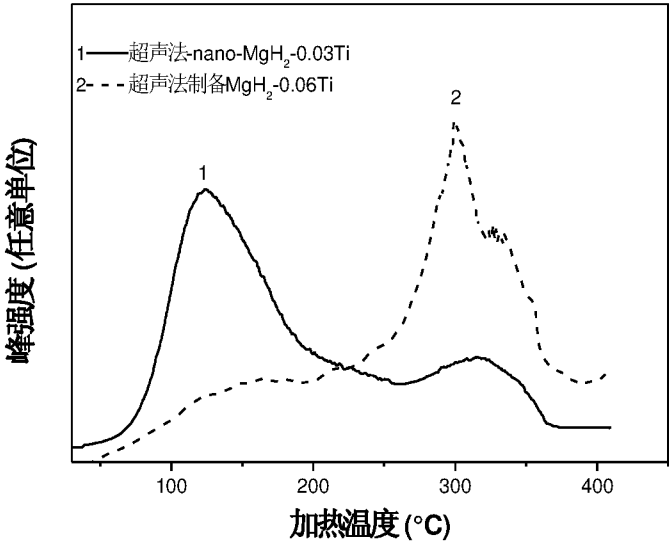


图 10

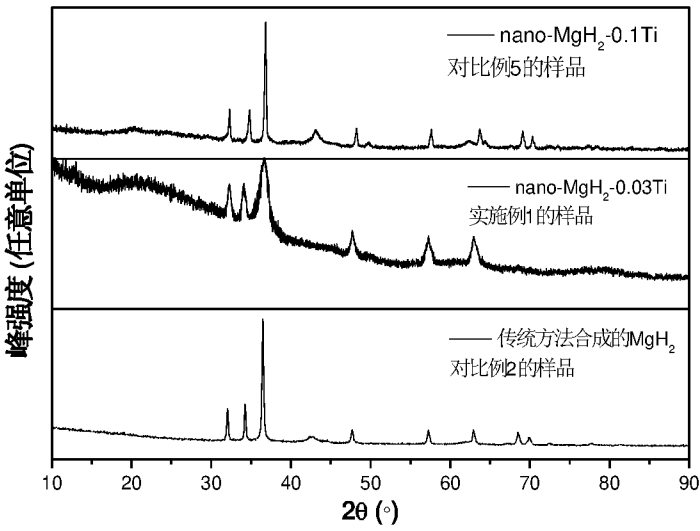


图 11

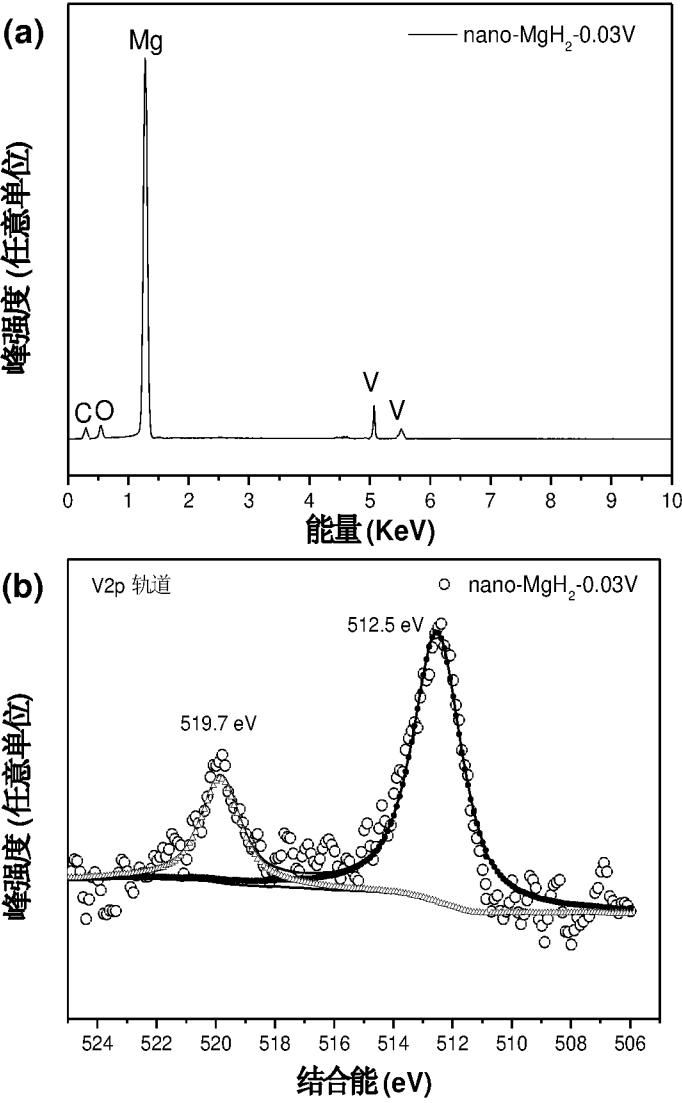


图 12

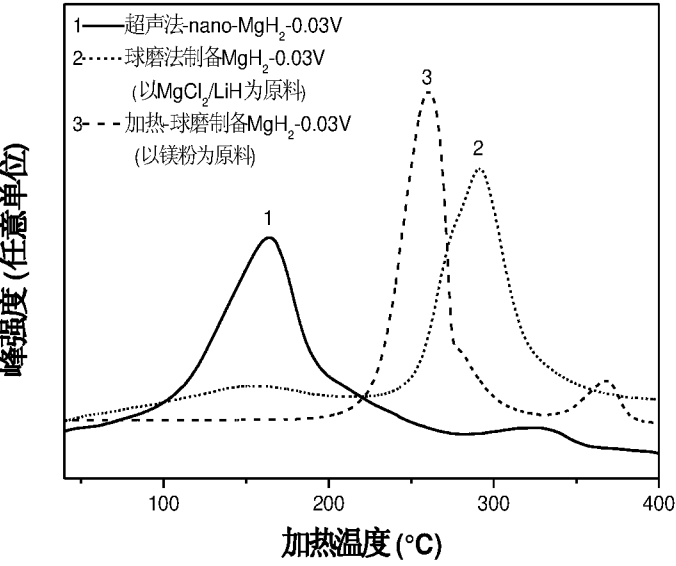


图 13

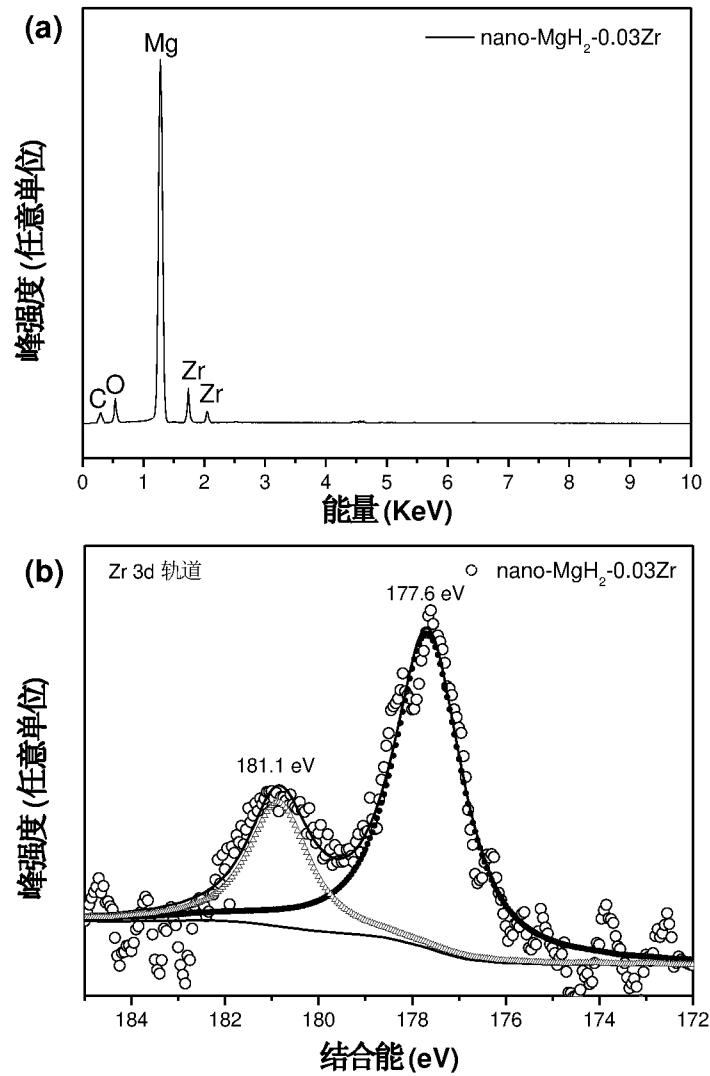


图 14

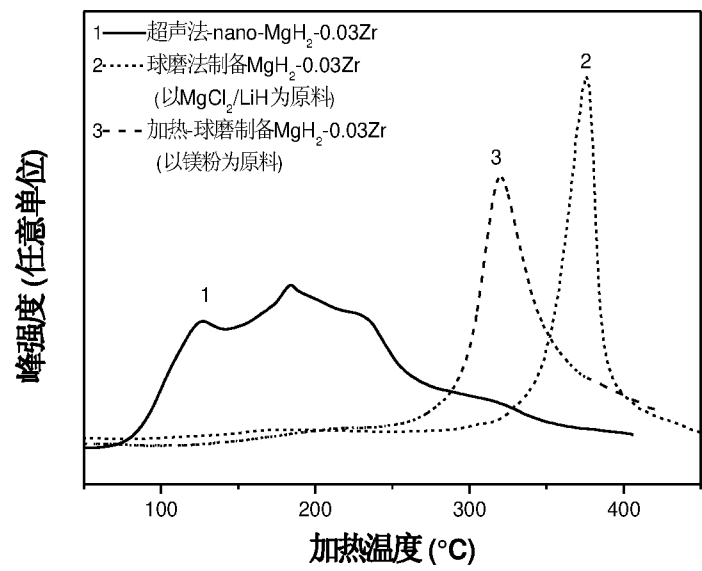


图 15

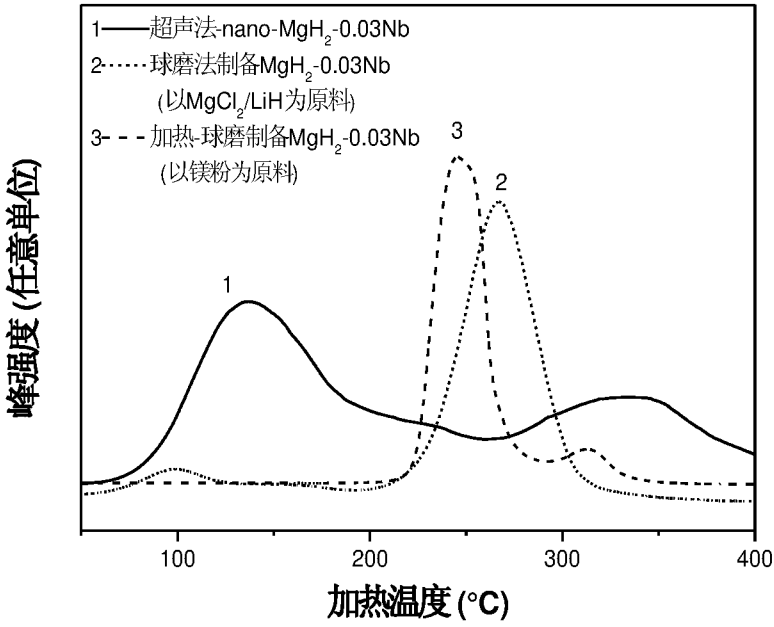


图 16

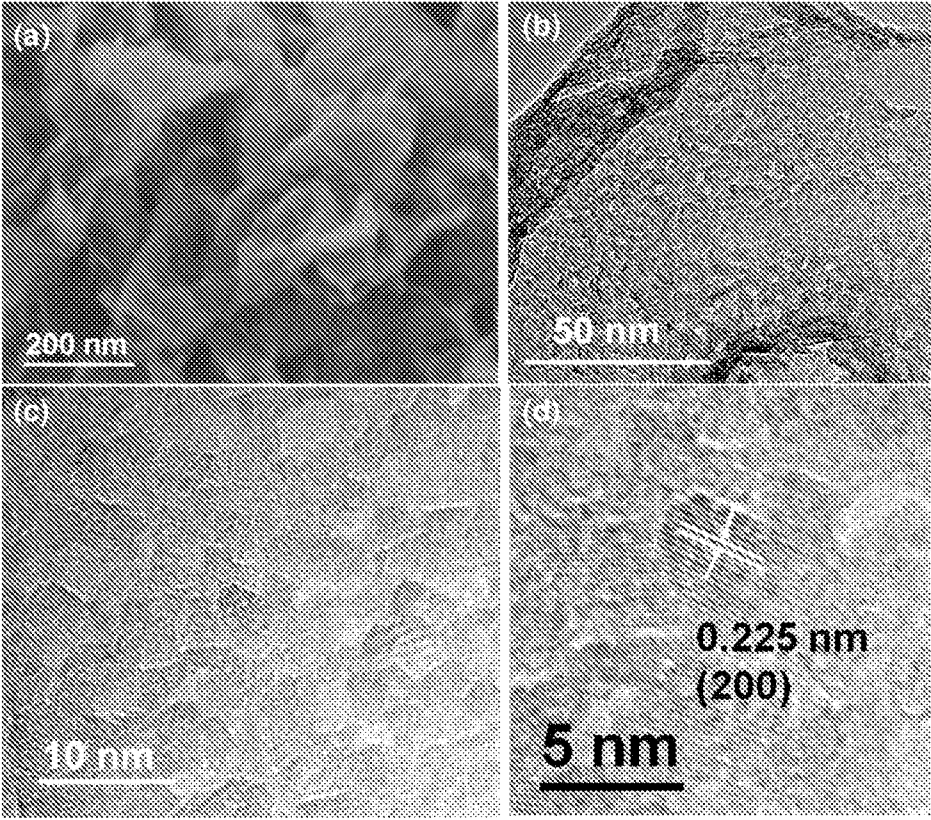


图 17

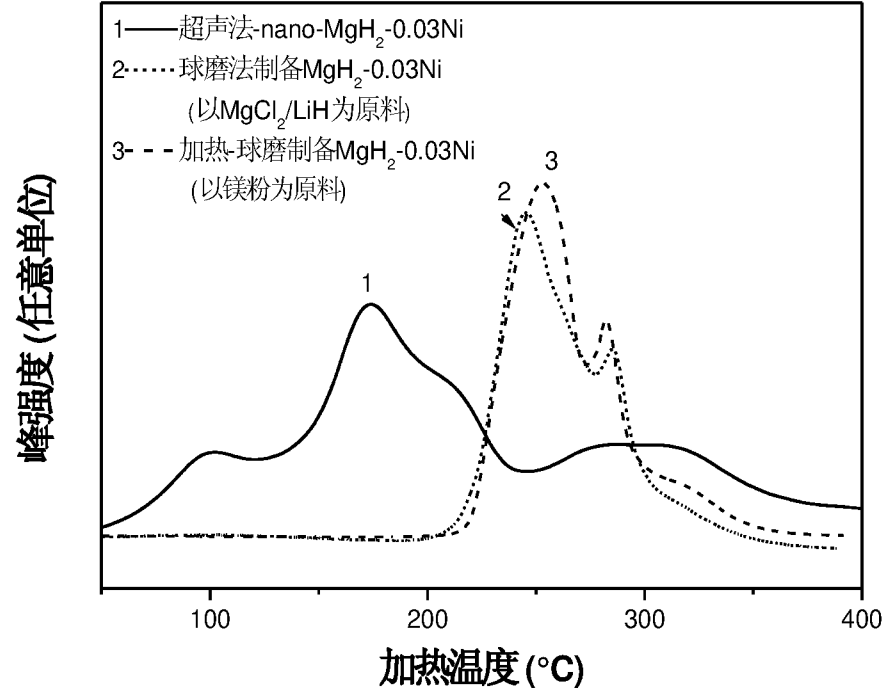


图 18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/079105

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 6/04(2006.01)i; C01B 6/24(2006.01)i; C01B 3/00(2006.01)i; B82Y 30/00(2011.01)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)

C01B 6/-; C01B 3/-; B82Y 30/-

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)

CNABS, CNKI, VEN, WEB OF SCIENCE: 氢化镁, 镁基氢化物, 镁氢化物, MgH₂, 氯化镁, 卤化镁, MgCl₂, 氢化锂, LiH, 超声, 空化, 悬油, 悬浮, 溶剂, magnesium hydride, magnesium chloride, magnesium halide, lithium hydride, ultrasound, ultrasonic wave, cavitation, suspension, solvent**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110116990 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 13 August 2019 (2019-08-13) claims 1-10	1-10
A	CN 106865497 A (NANKAI UNIVERSITY) 20 June 2017 (2017-06-20) description, paragraphs [0004]-[0009]	1-10
A	CN 107995905 A (ALBEMARLE GERMANY GMBH) 04 May 2018 (2018-05-04) description, paragraphs [0012]-[0057] and [0060]	1-10
X	CN 101117211 A (PEKING UNIVERSITY) 06 February 2008 (2008-02-06) description, page 2, penultimate paragraph	10
A	CN 109012664 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 18 December 2018 (2018-12-18) entire document	1-10
A	CN 107915203 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 17 April 2018 (2018-04-17) entire document	1-10
A	EP 0090926 A1 (CONOCO INC.) 12 October 1983 (1983-10-12) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 June 2020

Date of mailing of the international search report

12 June 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/079105**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016144396 A1 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 15 September 2016 (2016-09-15) entire document	1-10
A	CA 1294414 C (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 21 January 1992 (1992-01-21) entire document	1-10
A	LI, Shu et al. "Influence of Chloride Salts on Hydrogen Generation via Hydrolysis of MgH_2 Prepared by Hydriding Combustion Synthesis and Mechanical Milling" <i>Trans. Nonferrous Met. Soc. China</i> , Vol. vol. 27, 31 December 2017 (2017-12-31), pages 562-568	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/079105

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110116990	A	13 August 2019	None			
CN	106865497	A	20 June 2017	CN	106865497	B	18 December 2018
CN	107995905	A	04 May 2018	JP	2018516228	A	21 June 2018
				WO	2016156195	A3	24 November 2016
				CA	2984691	A1	06 October 2016
				US	2020040012	A1	06 February 2020
				US	2018162881	A1	14 June 2018
				AU	2016239913	A1	16 November 2017
				KR	20180008448	A	24 January 2018
				WO	2016156195	A2	06 October 2016
				DE	102016204927	A1	06 October 2016
				EP	3277624	A2	07 February 2018
CN	101117211	A	06 February 2008	CN	100554142	C	28 October 2009
CN	109012664	A	18 December 2018	None			
CN	107915203	A	17 April 2018	None			
EP	0090926	A1	12 October 1983	JP	S58176105	A	15 October 1983
WO	2016144396	A1	15 September 2016	US	9499880	B2	22 November 2016
				US	2016258037	A1	08 September 2016
CA	1294414	C	21 January 1992	DK	163493	C	03 August 1992
				JP	S60215503	A	28 October 1985
				EP	0157297	B1	01 June 1988
				IE	850729	L	23 September 1985
				ES	541488	A0	16 March 1986
				DE	3410640	A1	10 October 1985
				IE	59529	B1	09 March 1994
				AT	34725	T	15 June 1988
				ES	8605442	A1	16 March 1986
				ES	541488	D0	16 March 1986
				JP	H0621002	B2	23 March 1994
				EP	0157297	A1	09 October 1985
				DK	125685	D0	20 March 1985
				DK	125685	A	24 September 1985
				DK	163493	B	09 March 1992

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/079105

A. 主题的分类

C01B 6/04(2006.01)i; C01B 6/24(2006.01)i; C01B 3/00(2006.01)i; B82Y 30/00(2011.01)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/-; C01B 3/-; B82Y 30/-

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))

CNABS、CNKI、VEN、WEB OF SCIENCE: 氢化镁、镁基氢化物、镁氢化物、MgH₂、氯化镁、卤化镁、MgCl₂、氢化锂、LiH、超声、空化、悬浊、悬浮、溶剂、magnesium hydride、magnesium chloride、magnesium halide、lithium hydride、ultrasound、ultrasonic wave、cavitation、suspension、solvent

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
PX	CN 110116990 A (浙江大学) 2019年 8月 13日 (2019 - 08 - 13) 权利要求1-10	1-10
A	CN 106865497 A (南开大学) 2017年 6月 20日 (2017 - 06 - 20) 说明书第 [0004]-[0009]段	1-10
A	CN 107995905 A (雅宝德国有限责任公司) 2018年 5月 4日 (2018 - 05 - 04) 说明书第 [0012]-[0057]和[0060]段	1-10
X	CN 101117211 A (北京大学) 2008年 2月 6日 (2008 - 02 - 06) 说明书第2页倒数第2段	10
A	CN 109012664 A (浙江大学) 2018年 12月 18日 (2018 - 12 - 18) 全文	1-10
A	CN 107915203 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2018年 4月 17日 (2018 - 04 - 17) 全文	1-10
A	EP 0090926 A1 (CONOCO INC) 1983年 10月 12日 (1983 - 10 - 12) 全文	1-10

☒ 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

2020年 6月 4日

国际检索报告邮寄日期

2020年 6月 12日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

徐东勇

电话号码 62084852

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	W0 2016144396 A1 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 2016年 9月 15日 (2016 - 09 - 15) 全文	1-10
A	CA 1294414 C (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 1992年 1月 21日 (1992 - 01 - 21) 全文	1-10
A	Shu LI等. "Influence of chloride salts on hydrogen generation via hydrolysis of MgH ₂ prepared by hydriding combustion synthesis and mechanical milling" Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 第27卷, 2017年 12月 31日 (2017 - 12 - 31), 第562-568页	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/079105

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)
CN	110116990	A	2019年 8月 13日	无			
CN	106865497	A	2017年 6月 20日	CN	106865497	B	2018年 12月 18日
CN	107995905	A	2018年 5月 4日	JP	2018516228	A	2018年 6月 21日
				WO	2016156195	A3	2016年 11月 24日
				CA	2984691	A1	2016年 10月 6日
				US	2020040012	A1	2020年 2月 6日
				US	2018162881	A1	2018年 6月 14日
				AU	2016239913	A1	2017年 11月 16日
				KR	20180008448	A	2018年 1月 24日
				WO	2016156195	A2	2016年 10月 6日
				DE	102016204927	A1	2016年 10月 6日
				EP	3277624	A2	2018年 2月 7日
CN	101117211	A	2008年 2月 6日	CN	100554142	C	2009年 10月 28日
CN	109012664	A	2018年 12月 18日	无			
CN	107915203	A	2018年 4月 17日	无			
EP	0090926	A1	1983年 10月 12日	JP	S58176105	A	1983年 10月 15日
WO	2016144396	A1	2016年 9月 15日	US	9499880	B2	2016年 11月 22日
				US	2016258037	A1	2016年 9月 8日
CA	1294414	C	1992年 1月 21日	DK	163493	C	1992年 8月 3日
				JP	S60215503	A	1985年 10月 28日
				EP	0157297	B1	1988年 6月 1日
				IE	850729	L	1985年 9月 23日
				ES	541488	A0	1986年 3月 16日
				DE	3410640	A1	1985年 10月 10日
				IE	59529	B1	1994年 3月 9日
				AT	34725	T	1988年 6月 15日
				ES	8605442	A1	1986年 3月 16日
				ES	541488	D0	1986年 3月 16日
				JP	H0621002	B2	1994年 3月 23日
				EP	0157297	A1	1985年 10月 9日
				DK	125685	D0	1985年 3月 20日
				DK	125685	A	1985年 9月 24日
				DK	163493	B	1992年 3月 9日