



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104302476 B

(45)授权公告日 2016.11.16

(21)申请号 201380012606.0

(22)申请日 2013.01.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104302476 A

(43)申请公布日 2015.01.21

(30)优先权数据

61/582,963 2012.01.04 US

61/662,053 2012.06.20 US

61/703,460 2012.09.20 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.04

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/020214 2013.01.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/103762 EN 2013.07.11

(73)专利权人 弗吉尼亚联邦大学

地址 美国弗吉尼亚州里士满市

(72)发明人 E·E·卡朋特 Z·J·休芭

K·J·卡罗尔 A·法尔加利

S·N·康纳 钱梅春

M·贝尔蒂诺

(74)专利代理机构 上海市华诚律师事务所

31210

代理人 汤国华 蔡文清

(51)Int.Cl.

B32B 15/02(2006.01)

(56)对比文件

US 2001/0009119 A1,2001.07.26,

US 2001/0009119 A1,2001.07.26,

WO 2011/032007 A1,2011.03.17,

US 2010/0184928 A1,2010.07.22,

CN 102000816 A,2011.04.06,

审查员 何之贤

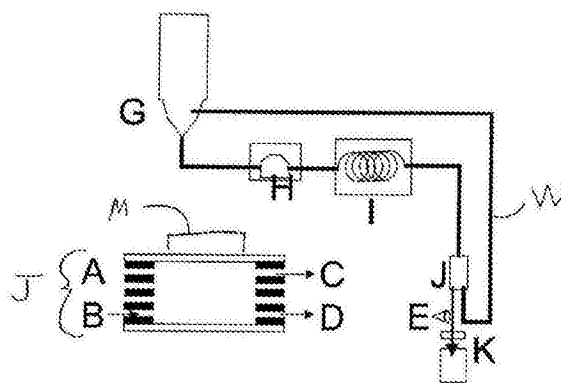
权利要求书1页 说明书21页 附图6页

(54)发明名称

非稀土磁性纳米颗粒

(57)摘要

一种连续流动合成法,用于制造不包含稀土金属的单相磁性金属合金纳米颗粒。由磁性纳米颗粒制造的软磁体和硬磁体用于各种目的,例如电动机、通讯装置等。



1. 一种单相磁合金纳米颗粒, 其特征在于, 所述单相磁合金纳米颗粒选自下组: Fe_3C 、 Fe_5C_2 、和 Fe_7C_3 。

2. 如权利要求1所述的单相磁合金纳米颗粒, 其特征在于, 所述单相磁合金纳米颗粒选自下组: Fe_5C_2 和 Fe_7C_3 。

3. 一种合成单相非稀土纳米颗粒的方法, 其包含:

将一种以上包含金属盐的流体溶液引入连续流动反应器中, 所述金属盐中的金属选自钴、铁、镍、锰、铬、或其合金;

使所述一种以上流体溶液经受允许所述金属盐形成所述单相非稀土纳米颗粒的条件, 其中上述步骤包括将所述流体溶液维持在足以将所述流体溶液转化为超临界流体SCF的压力和温度下一段时间; 以及

回收所述单相非稀土纳米颗粒。

4. 如权利要求3所述的合成单相非稀土纳米颗粒的方法, 其特征在于, 所述单相非稀土纳米颗粒是磁性的。

5. 如权利要求3所述的合成单相非稀土纳米颗粒的方法, 其特征在于, 所述单相非稀土纳米颗粒包含选自下组的材料: Co_xC 、 Fe_xC 、 Fe_xC_2 、和 Fe_xC_3 、或它们的组合, 其中 $x=1-3$ 。

6. 如权利要求3所述的合成单相非稀土纳米颗粒的方法, 其特征在于, 所述单相非稀土纳米颗粒选自下组: Co_2C 、 Co_3C 、 Fe_3C 、 Fe_5C_2 、和 Fe_7C_3 。

7. 如权利要求3所述的合成单相非稀土纳米颗粒的方法, 其特征在于, 所述回收步骤通过使所述单相非稀土纳米颗粒经受磁力来进行。

8. 如权利要求3所述的合成单相非稀土纳米颗粒的方法, 其特征在于, 所述方法进一步包含从所述超临界流体SCF中释放所述压力的步骤以导致所述超临界流体SCF的闪蒸。

9. 如权利要求3所述的合成单相非稀土纳米颗粒的方法, 其特征在于, 所述金属盐包含于被引入到所述连续流动反应器中的两个流体溶液中的一个中, 所述方法包括混合两个流体溶液的步骤, 其中, 所述混合步骤在足以使得所述金属盐形成所述单相非稀土纳米颗粒的温度和pH下进行一段时间。

10. 用于合成单相合金纳米颗粒的系统, 其包含:

连续流动反应器;

控制器, 用以控制连续流动反应器中的条件, 所述控制器控制连续流动反应器中的条件使得将所述连续流动反应器中的所述流体溶液维持在足以将所述流体溶液转化为超临界流体SCF的压力和温度下一段时间; 以及

分离装置, 所述装置配置为使得所述单相合金纳米颗粒经受磁场。

11. 如权利要求10所述的合成单相合金纳米颗粒的系统, 其特征在于, 所述单相合金纳米颗粒是磁性的。

非稀土磁性纳米颗粒

技术领域

[0001] 本发明通常涉及磁合金非稀土纳米颗粒、由此制成的磁体、以及制造其的方法。特别地,非稀土磁性纳米颗粒是单相材料,并且使用连续流动法制造。

背景技术

[0002] 永磁体(PMs),特别是包含稀土金属的那些,是电气、电子、通讯、以及汽车工业中许多应用不可或缺的部件。绿色技术市场的出现例如插电式混合/电动汽车(例如PHEVs和EVs)直接驱动了风力涡轮动力系统,并且储能装置(例如惯性轮)产生了对于PMs的需求增加,因为它们用非常小的马达产生高扭矩。

[0003] 用于生产电动机的主要成本与其中所使用的磁性材料、特别是当前用于生产PMs的稀土金属直接相关。令人遗憾的是,近期市场趋势使得稀土永磁体的生产和获得更具挑战且有效成本较低。对于稀土金属的可靠供应链的缺乏使得它们非常昂贵。如果电动机将实现显著融入绿色技术且是一般消费者可承受的价格,那么将必然降低材料成本。令人遗憾的是,目前并不存在可以替换稀土金属用于生产能量上相当的PMs的替代物。因此在该领域中存在确定新材料从而在PMs的制造中替换稀土金属的迫切需求、以及使用这种材料的高效、成本低廉的制造PMs的方法。

[0004] 描述了使用湿式化学多元醇方法的非稀土钴磁性纳米颗粒的生产,例如,参见公开的美国专利申请2012/0168670(Harris),其全部内容通过参考结合于此。然而,该出版物仅描述了磁性 Co_2C 和磁性 Co_3C 相碳化钴纳米颗粒的混合物或掺合物、以及用于那些颗粒的变批量制造(scalable manufacturing)的方法。

[0005] 美国专利5,783,263、5,549,973和5,456,986(Majetich等人,其每个的全部内容通过参考结合于此)描述了金属碳化物纳米颗粒。然而,颗粒进行了涂敷,并且其制造专门结合了特定加工方法,所述方法涉及制备用磁性金属氧化物封装的石墨棒。

[0006] 迄今为止,现有技术并未提供合金非稀土纳米颗粒及使其数量足以实际用于制造目的的方法。

发明内容

[0007] 本发明提供新颖的单相磁合金非稀土纳米颗粒、由此制成的磁体、以及使得数量足以实际用于制造的方法。磁性纳米颗粒并未包含任何稀土金属,并且在部分具体实施方式中,它们是纯单相材料。纳米颗粒有利地使用连续流动合成系统以及方法制造,这比现有技术的系统和方法生产显著更多的纳米颗粒材料。在典型的实施方式中,连续流动系统使用多元醇合成法和/或采用超临界液态合成法。如此处所述制造的磁性金属材料包括、或用于制造软磁体和硬磁体。

[0008] 在此处所提供的是单相磁合金纳米颗粒。在一些具体实施方式中,单相磁合金纳米颗粒包含选自下组的材料: Co_2C 、 Co_3C 、 Fe_3C 、 Fe_5C_2 和 Fe_7C_3 。在一些具体实施方式中,单相磁合金纳米颗粒不包含稀土金属。

[0009] 本发明还提供合成单相磁合金纳米颗粒的方法,所述方法包含如下步骤:i)将一种以上含有磁性金属盐的流体溶液引入连续流动微流体反应器中;ii)使得一种以上溶液经受反应条件,使得磁性金属的盐形成单相磁合金纳米颗粒;以及iii)通过使它们经过磁力回收单相磁合金纳米颗粒。在一些具体实施方式中,一个流体溶液被引入到连续流动微流体反应器中,并且反应条件包括将流体溶液维持在足以将流体溶液转化为超临界流体(SCF)的压力和温度下。为了使得SCF闪蒸,该具体实施方式可以进一步包括从SCF释放压力的步骤,其留下纳米颗粒。释放步骤可以在收集纳米颗粒步骤前进行。该方法也可以包括在SCF的闪蒸后收集和/或纯化单相磁合金纳米颗粒的步骤,例如,使用磁分离装置。在其它具体实施方式中,磁性金属的盐被包含在两个流体溶液中的一个中,这两个流体溶液被引入到连续流动微流体反应器中,并且所述方法包括混合这两个流体溶液的步骤。混合步骤在温度以及pH下进行,并持续足够使得上述磁性金属盐与溶液的其它组分反应的时间,从而形成单相磁合金非稀土纳米颗粒。

[0010] 在其它具体实施方式中,提供了用于合成单相磁合金纳米颗粒的系统。例如,所述系统包括:i)连续流动反应器;ii)在连续流动反应器中控制条件的控制器;以及iii)配置使得单相磁合金纳米颗粒经受磁场的磁分离装置。

附图说明

[0011] 图1A和1B:识别的具有 Co_xC 和Co相的 Co_2C (A)和 Co_3C (B)的ETXRD扫描。 $(\alpha=\text{HCP-Co}, \beta=\text{FCC-Co})\text{Co}_2\text{C}$ 是直至 250°C 呈现的唯一相。在 250°C , Co_2C (111)峰移动至较低的角,同时 Co_2C 的(020)峰移动至 α -钴的(100)峰。 Co_2C 的(111)峰呈现至 350°C 。在 375°C , α -钴相转化为 β -钴相。 Co_3C 直至 300°C 是主要结晶相。同样,在 275°C 处,注意到了低强度的 α -钴(101)峰。在高于 300°C 处, Co_3C 相转变为 α -钴。在该转变处, Co_3C 的(210)峰移动到 α -钴的(002)峰,并且 Co_3C 的(211)峰演变为 α -钴的(101)峰。

[0012] 图2A和B:制备的(a) Co_3C 和(b) Co_2C 纳米颗粒的XPS C1s扫描。嵌入各扫描的是各碳化物相的空间填充模型,用黑色显示的钴和用灰色显示的碳来由所收集的XRD扫描建模。

[0013] 图3A-H:(a) Co_3C 颗粒的明场TEM图(Bright Field TEM image), (b-d) Co_3C 颗粒表面显示了甘醇酸酯层和精细微晶的存在,两者通过箭头表示, (e-f) Co_3C 颗粒的HRTEM显示甘醇酸酯层和对应于 $\text{Co}_3\text{C}<010>$ 晶带轴的插入FFT, (g) Co_2C 和(h) Co_3C 晶体结构(其中灰点表示钴原子,并且黑点表示碳原子)显示难磁化轴和易磁化轴。

[0014] 图4A-E:等值线图表示在(a) H_c (以 kOe 为单位)、(b) M_s (以 emu/g 为单位)、以及(c) BH_{max} (以 MG0e 为单位)处 Co_2C 成分和粒径的关系。(d) Co_3C 、富含 Co_3C 的纳米复合材料、以及富含 Co_2C 的纳米复合材料的等温剩余磁化强度(IRM)曲线(实线)以及DC消磁曲线(DCD)(虚线)。(e)源自IRM和DCD数值使用等式 $\delta M = M_{\text{DCD}} - (1 - 2M_{\text{IRM}})$ 的Henkel曲线。正 δM 数值表示称为主导磁相互作用的交换耦合,同时负 δM 表示静磁相互作用。

[0015] 图5A-D:XMCD求和规则的描绘。A、依赖螺旋度的光谱(Helicity-dependent spectra)(μ^+ & μ^-); B、XMCD谱(μ^+ & μ^-)以及XMCD积分; C、平均XAS(μ^+ & μ^-)及其积分。数值p、q和r是求和规则中所需要的积分。D、用于轨道(m_{orb})矩以及旋转(m_{spin})矩的表达式。

[0016] 图6:用于在2.5小时反应时间后收集的Ni(顶部)、以及Co(底部)颗粒的XRD扫描。叠加用于Ni/Co的Reitveld修正拟合曲线。表示用于FCC相和HCP-Co相的米勒指数。

[0017] 图7A-D:(a、b)镍颗粒、以及(c、d)钴颗粒的TEM图。插入显示FFT计算晶格间距。

[0018] 图8:用于所合成的Co颗粒的温度重量曲线。

[0019] 图9A和B:(a)合成钴(黑色)和镍(灰色)颗粒的室温磁化强度对外加场的曲线,(b)在2500e处收集的钴(黑色)以及镍(灰色)颗粒的零场冷却(zero field cooled)(虚线)以及场冷却(field cooled)(实线)磁化强度对温度的曲线。

[0020] 图10:具有磁分离器的连续流动系统的示意图。

具体实施方式

[0021] 本发明提供磁合金非稀土纳米颗粒材料(纳米颗粒),所述纳米颗粒通过连续流动法制造,其获得纯的单相材料。纳米颗粒包含非稀土金属和/或非稀土金属的合金。换言之,纳米颗粒不包含稀土金属,稀土金属不存在于纳米颗粒中,并且纳米颗粒中稀土金属的百分比或含量为0,即,它们不含有稀土。此处,该纳米颗粒可以被称为“单相磁合金纳米颗粒”、“磁合金纳米颗粒材料”、“磁性非稀土纳米颗粒”、“本发明的磁性纳米颗粒”、“金属纳米颗粒”、“纳米颗粒”等。用非稀土磁性纳米颗粒制成的磁体(可以是硬磁体或软磁体)可以被称为“非稀土磁体”、“非稀土永(‘硬’)磁体”、“非稀土软磁体”等,或者通过其它相当的术语或短语称呼。

[0022] 以下定义贯穿全文使用:

[0023] 矫顽磁性:在材料科学中,铁磁材料的矫顽磁性(矫顽磁场、矫顽力)是在试样的磁化强度受激达到饱和后将该材料的磁化强度降低到0所需要施加的磁场的强度。因此,矫顽磁性测定铁磁材料变得消磁的阻力。

[0024] 合金:其中两种以上元素在单晶体结构中结合的材料。晶体结构可能与组成物相同、或者可以与组成物不同。在典型的具体实施方式中,合金是金属合金。

[0025] 纳米颗粒:大小在1和1000纳米之间的超细颗粒。“大小”通常是指颗粒的最小尺寸,例如,如果颗粒基本是球形和/或包含圆弧时的直径;或如果颗粒具棱角时(例如晶体)的长度、宽度等。

[0026] 永(“硬”)磁体:由经磁化(磁性、铁磁材料)的材料制成的物体,并且该物体生成其本身的持续磁场。铁磁材料可以划分为可以磁化但并不趋向于保持磁化的磁性“软”材料、以及趋向于保持磁化的磁性“硬”材料。永磁体由“硬”铁磁材料在制造期间在强大磁场中经受特定处理制成,从而排列其内部微晶结构,使其难以消磁。为了消磁饱和磁体,必须施加特定磁场,并且该阈值取决于各个材料的矫顽磁性。“硬”材料具有高矫顽磁性,例如,典型地大于 1000Am^{-1} 。

[0027] 稀土金属:第十五镧系元素(镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铈、铉、铊、铋、镱、镱、镱)加上铪以及钇。

[0028] 单相或纯相:由通过X射线衍射测定的至少95%的单晶体相组成的任何材料。

[0029] 软磁体:软磁体仅临时保持它们的磁化能力,并且易于通过将其暴露在电流中磁化并通过移去电流消磁。这些磁体通过电流的流动调节,并且其磁化和消磁的控制对于确保依赖它们的装置的可靠性是至关重要的。软磁体在许多装置(MP3播放器、计算机、变压器、中继器、电感线圈等)以及其中电流经常交替的其它装置中被发现。软磁体通常具有低于 1000Am^{-1} 的内矫顽磁性。它们可以由例如具有一种以上的以下元素的铁、镍和/或钴的无

定形纳米结晶合金形成：硼、碳、磷、以及硅；或由软铁氧体形成，软铁氧体是铁磁的，具有立方晶体结构以及通式 $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的组成，其中M是过渡金属例如镍、锰、或锌；或由具有各种各样组成的镍-铁合金(坡莫合金)形成，例如30~80wt%Ni。

[0030] 超临界流体：在高于其临界点的温度和压力处的物质。物质的“临界点”(“气-液临界点”或“临界状态”)在如下条件下出现：例如，在没有相界存在(例如不存在截然不同的液相和气相或蒸汽相)处的温度、压力、或组分的特定值。在该条件下，物质可以兼具气相和液相的性能，例如，类似气体能够流经固体以及类似液体能够溶解材料。在物质的临界点或接近物质的临界点处，压力或温度的小变化可导致密度的大改变，使得超临界流体的许多性能发生“微调”。

[0031] 纳米颗粒的连续流动合成

[0032] 在连续流动法中，提供一种以上溶液，其包含用于发生预期化学合成反应所需的部分或所有反应物。然后，将一种以上溶液引入连续流动装置，并经受条件改变。改变引起或使得所期望的化学反应进行。例如，如果使用单个(仅一个)溶液，则将溶液引入装置，并在入口或之后改变和/或操纵一个以上参数(例如，温度、压力等)，从而使得所期望的反应发生。如果使用两种以上溶液，那么各个溶液可以不同，并且可以包含进行期望反应所需反应物的子集，并且/或者以所期望的方式、或以所期望的速率等使反应向前进行。在引入连续流动装置中时，在控制和/或优化条件下开始溶液混合和反应。例如，至少两种溶液的溶剂，各溶液中的反应物浓度、pH等可以精确且单独地控制；也可以控制在两种以上溶液混合处的速率(例如，进入的速率或各溶液进入常规混合室的流速)，同样能够控制反应器中的温度、压力、滞留时间、流动和混合的其它条件。

[0033] 如果采用两种以上溶液，通常提供第一溶液，其中一种以上金属盐溶解在溶剂中，还提供第二溶液，所述第二溶液在不含有金属盐但包含其它活性成分的情况下含有相同或另一合适溶剂。两种溶液最初储藏在单独的室或容器(储存器等)中，并且例如通过抽吸投入到常规混合室中。通常，在它们混合时，提供用于搅拌或搅动溶液的装置，例如在混合室本身、或仅在位于混合室外的两个流动路径的接触点处(虽然在部分具体实施方式中，流速可以足够高使得两个溶液在它们彼此相遇处充分混合)。混合室可以包含热源。可以调整混合室的流速和/或体积，以便提供在混合室中合适的反应物滞留时间，以便在溶液中的金属盐向固体纳米颗粒的转变可以完成或接近完成，例如，至少约50、55、60、65、70、75、80、85、90、或95%以上完成。典型的平均滞留时间在约0分钟~约20分钟的范围内，例如，约1、2、3、4、5、6、7、8、9、或10分钟，或以上(例如约11、12、13、14、15、16、17、18、19、或20分钟)。

[0034] 在一些具体实施方式中(例如，在微流体反应器)中，混合室是包含例如管子的通道，其可以是直线的或者盘绕的，但典型地是蜿蜒的，并且通常放置在支撑构件上。在其它具体实施方式中，混合室可以是具有足够体积接收溶液并储藏反应混合物的单独容器。

[0035] 当反应在混合室内进行时，金属纳米颗粒形成并释出、和/或通过数个方法中的任一个进行收集。例如，可以停止反应，并且可以收集颗粒或例如通过重力、过滤、通过离心处理、磁分离、喷雾干燥、沉淀、筛分等从反应液体中分离颗粒。可选的，颗粒可以从反应室中连续除去、或在反应进行时在反应室中的特定地点连续汇集(sequestered)，例如通过用过滤器或过滤膜捕获它们、通过磁吸引等，在反应混合物中从其它固体分离纳米颗粒可以使用离心技术、使用磁体、通过根据尺寸筛分等完成。

[0036] 包含低于引入混合室中的水准的金属盐的未反应的反应液体或废弃反应液体,可以从系统中移去或者可以进入反应器中再循环。

[0037] 现有技术微流体反应器在如下中说明,例如US7,615,169(Strouse等人)以及美国专利申请20100184928(Kumacheva),其全部内容通过参考结合于此。在一些具体实施方式中,这些或类似的连续流动反应器可以在该方法中使用。然而,在其它具体实施方式中,采用的连续流动反应器具有被设计成能促进或优化如此处所述磁合金纳米颗粒的反应、产率等的新颖特点。

[0038] 在一些具体实施方式中,本发明还提供用于进行此处所述方法的连续流动系统。典型的系统的示意图如图10所示。在图10中,G是包含溶解在溶剂例如乙醇中的金属盐的反应料斗(室、储存器)。H是高压泵;I是加热到所需温度的毛细管微型反应器;J是分离器(在以下系统中详细显示),(例如,光电二极管、磁控电阻、霍尔探针等),其检测(监控)颗粒并提供回流从而调整泵速、温度等;并且K是接收所期望产品的容器。A-D表示磁分离器J,其中,A是清洗溶剂,B是反应混合物,C是所期望产品,并且D是废液。磁体M放置在分离器的A-C侧上。磁体吸引并影响磁性颗粒的流动路径,并且磁力的量(强度)确定金属颗粒离开分离器时进入那个通道(例如,顶部或底部)。例如,向磁体偏转的金属颗粒可能进入顶部通道以及流经检测器E(flow past detector E),并进入容器K。与此相反,未反应流体和废弃成分不偏转或偏转至较少的程度,并且可能流经来自分离器J出口处的底部通道,进入例如线(导管、通道)W。在如图10所示的具体实施方式中,废蒸汽再循环进入反应中。该典型系统容易适应各种连续流动合成过程。

[0039] 通常,系统还包括在反应器中控制(例如,引发、调整、和/或监控等)条件例如温度、pH、混合时间、滞留时间、压力、流速、混合速度、容量等的控制器。控制器通常是计算机,其经过编程执行需要实现方法步骤的指令、和/或接受来自人类和来自系统各种组件的输入,并提供输出到系统各组件和/或到显示装置,以及监控基于实时基础的输入。计算机也通常编程进行相关处理,例如各种数据的计算等。指令可以保存在非暂时介质例如CD、DVD、闪存盘、手持设备等上,并且/或者可经由因特网下载。来自控制器的输出可以显示,例如在计算机监控器上或其它显示屏幕上,或者可以打印出来或作为硬拷贝提供。

[0040] 批量合成过程至连续流动的改编

[0041] 在本发明的某些具体实施方式中,可变规模的湿式化学批量技术适用于在连续流动中使用。典型使用的方法包括在通过反应物提供的“支承”或载体上的一种以上类型的金属离子的成核,随后通过在支承或载体上的金属生长相形成合金纳米颗粒。

[0042] 取决于所采用的溶剂组分,所生产的纳米颗粒可以是例如碳化物、氮化物、硼化物、磷化物、或者硫化物、或其混合物。该颗粒表现出在原疏松材料(bulk material)中未发现的性能。

[0043] 在一具体实施方式中,湿式化学技术是多元醇法,其中,多元醇(polyol)被碱去质子化(base deprotonated)为甘醇酸酯,这促进金属盐的还原和成核,特别是在高温下。多元醇用作溶剂和还原剂,由此金属前体被还原,从而形成附着于甘醇酸酯的金属核。该核在甘醇酸酯上通过传统的奥斯特瓦尔德熟化机理生长。由此,反应在如下条件下进行:实际上允许配位体变换在除质子化醇和感兴趣的金属盐之间发生。在升温处,多余的甘醇酸酯离子参与金属的还原,并作为封端剂。通过控制反应温度、压力和碱度,可以控制还原、成核、

以及反应的生长动态,从而获得所期望的纳米颗粒组合物。

[0044] 在一些典型的具体实施方式中,纯 Co_2C 相和纯 Co_3C 相磁性纳米颗粒以这样的方式(具体参见实施例1)形成。

[0045] 此外,发现由于多元醇处理,当通过在固定时间间隔处向多元醇增量添加少量金属盐进行反应而不是通过立即向反应混合物中添加全部量的待反应金属盐进行反应时,获得了出色的关于纳米颗粒产率和纯度的结果。在没有理论约束的情况下,似乎是少量金属盐的重复(反复)添加减缓材料的生长。减缓生长可能是形成具有所期望相组成、尺寸、以及形状的碳化物相的关键。金属盐的逐步添加使得有足够时间用于C原子进入Co结构的重建和/或扩散、以及在没有杂质的情况下的所期望材料的形成。因此,连续流动法良好适应于该合成过程。

[0046] 该纳米颗粒的基于多元醇的合成典型地涉及多元醇与至少一种感兴趣的金属盐的混合。在一些具体实施方式中,使用单独一种金属盐。在其它具体实施方式中,使用两种以上的金属盐,导致具有混合的金属成分的纳米颗粒产品。用于在该方法中使用的合适的多元醇包括但不限于例如具有1~20个碳的各种醇,各种二元醇或三元醇;具有末端醇的醚、及其它。

[0047] 可采用的金属包括但不限于:例如,钴、铁、镍、锰、铬、或其合金。金属通常以与阴离子(例如, CH_3COO^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 、 $\text{HOC}(\text{COO}^-)$ 、 $(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$ 、 $\text{C}\equiv\text{N}^-$ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} 、和 SO_4^{2-})形成的盐、或有机金属化合物比如CO或 C_6H_5 的形态存在。也可以使用金属合金,其例子包括但不限于:CoNi、CoFe、NiFe、MnFe、CoNiFe、CoMnFe等。

[0048] 在其它具体实施方式中,在溶剂之一或两者中可以包括一种以上表面活性剂。可以使用的典型溶剂的例子包括但不限于:

[0049] 双(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠(AOT)-异辛烷、壬苯基聚氧乙烯醚例如Igepal Co-430TM;聚乙烯醇例如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、溴化十六烷基三甲铵、以及聚乙二醇(PEG)。

[0050] 用于进行反应的条件可以依赖于形成纳米颗粒的金属或其合金进行改变。对于钴系纳米颗粒, $[\text{OH}^-]$ 可以较低(例如,在约0M~约0.1M的范围内,并且通常从约0M~约0.05M的范围内),从而反应偏向 Co_3C ;或者 $[\text{OH}^-]$ 可以较高(例如在约0.2M~约1M的范围内,并且通常在约0.3M~约0.6M的范围内),从而反应偏向 Co_2C 。对于其它金属,调整条件从而实现所期望的多元醇去质子化水平,所期望的水平是允许反应以合适速率进行。例如, Ni_3C 可以在 $[\text{OH}^-]$ 为0M~0.4M且通常0.14M~约0.2M的范围内合成。其水平可以进行调整,例如通过由氢氧化钾或氢氧化钠、或乙醇钠、其它合适的pH调整剂来调整反应混合物的pH。对于钴系纳米颗粒, $[\text{Co}^{+2}]$ 可以较宽(例如,在约0.0001M至溶解度极限的范围内,并且通常从约0.01M~约0.1M的范围内),从而反应偏向 Co_3C ;或者 $[\text{Co}^{+2}]$ 可以较低(例如在约0.5mM~约2mM的范围内,并且通常在约1mM~约1.5mM的范围内),从而反应偏向 Co_2C 。

[0051] 此外,调整金属盐与多元醇的混合速率,从而提供理想的反应速率。通常,以从每1~2分钟约0.2~约0.4mmoles/ml乙二醇的速率添加金属盐。

[0052] 反应可以在合适温度的较宽范围内进行,例如从约180℃~约325℃的范围内,并且通常从约250℃~约325℃,取决于例如所期望的反应速率、所采用的反应物、所期望的产物等。

[0053] 使用超临界流体的纳米颗粒的连续流动合成

[0054] 在一些具体实施方式中,使用超临界流体(SCF)进行连续流动合成法。在本发明的连续流动法中超临界溶剂的使用不仅使得纳米颗粒有效合成,而且有利于使得一旦外加压力释放后纳米颗粒从反应混合物中快速分离。

[0055] 通常,如上述连续流动法描述的那样进行合成法,不同的是,在形成纳米颗粒的反应期间对连续流动系统加压。基本上,代替以与上述多元醇合成相似的方式在低压下在例如乙醇中进行反应,压力增加到足以将乙醇转变为SCF。在反应完成时,压力的释放导致SCF的快速蒸发,留下包含合金纳米颗粒的干燥粉末。换言之,SCF闪蒸,留下干燥粉末。

[0056] 在一些具体实施方式中,所使用的超临界流体包括:醇,其例子包括但不限于乙醇、丙醇、丁醇、乙氧基乙醇等;各种二醇例如如上所列那些;液态二氧化碳;以及乙腈等。基本上,可以使用可溶解感兴趣的金属盐且在连续流动反应器中可达到的压力下能变为SCF的任何液体。优选的是,该试剂有利地是便宜的,而且在从反应混合物中除去时也易于被再俘获,使得它们能够重复使用。这进一步降低了纳米颗粒的制造成本,并由于废物处理最小化而提供了环境优势。

[0057] 可以使用的金属包括在上述标题为“批量合成过程适应于连续流动”部分中所罗列的那些。

[0058] 核-壳纳米颗粒

[0059] 在一些具体实施方式中,如此处所述合成的纳米颗粒是核-壳纳米颗粒。核-壳纳米颗粒是结构化的纳米颗粒,其包含一种材料的核心和另一种材料的涂覆外壳。核心可以是例如直径为约1-100纳米,具有例如约1~100nm厚度的外壳。在一具体实施方式中,核-壳颗粒是铁/氧化铁颗粒,即颗粒表面被氧化,于是颗粒被氧化铁涂覆。

[0060] 为了商业化可能,本发明的连续流动微流体反应器特别适合于提供大量该类型纳米颗粒。

[0061] 技术的典型应用

[0062] 本发明的磁性纳米颗粒可以用于许多应用,包括但不限于制造永磁体。在一具体实施方式中,本发明由此提供了由此处所述磁性纳米颗粒形成(即包括或结合)的永磁体,即不包含稀土金属的永磁体(它们是“非稀土”永磁体),并可以许多不同方式使用。例如,它们可以结合入电动机(例如,插入式混合动力电动车或其它电动车),直接驱动风力涡轮动力系统、各种储能系统(例如,惯性轮)、磁性记录介质(例如,硬盘驱动器、软盘、磁带等)、磁分离装置中、以及在其它产品例如玩具中作为固定装置、作为冰箱磁贴等。

[0063] 特别是,本发明提供包括本发明永磁体的电动机。电动机可以用于各种应用中的任一。

[0064] 在其它具体实施方式中,本发明提供软磁体。本发明的软磁体可以用于任何合适的装置或用于任何合适的应用。

[0065] 实施例

[0066] 实施例1:经由交换耦合碳化钴纳米颗粒的溶液处理组件的非稀土高性能永磁体

[0067] 稀土永磁体在清洁技术应用例如风力涡轮机以及电动车用电机上具有高影响。¹然而,由于稀土商品引入美国的限制的可获得性,稀土永磁体的制造变得越来越昂贵。具有类似或经提高的能积的可选择的资源例如无稀土永磁体变为热烈研究的主题。^{1,2}最近,混合相碳化钴纳米颗粒显示出具有经提高的磁性,并且,由于稀土元素的缺乏,其在清洁能源

技术中的使用是非常吸引人的。^{3,4}然而,为了充分优化磁性,仍然需要更好的理解和控制构成纳米颗粒的相。此处,我们报告经由湿式化学技术处理的纯相 Co_3C 和 Co_2C 纳米颗粒的合成和特性。通过研究磁性和热性能,阐明了磁性的形成机理和成因的详细理解。确定各相在磁性上的效果将通过有效提高其能积导致最先进的永磁体,从而对抗现有技术。

[0068] 永磁体是在许多能量相关应用中的关键组分,典型地经由最大能积 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 呈现的磁体的磁能密度中的增加提高了整个装置的效率(例如电动机的体积对功率的比率)。由于1960年代和1970年代稀土永磁体的研发,通过改变合成过程实现 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 的轻微改进并能够控制各向异性。然而,限制了具有经提高的能积的新型材料的发现。^{1,2}上次主要改进稀土永磁体的日期追溯到对于 AlNiCo 磁体研发的1930年代的中期,并且从那以后,仅报道过 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 的轻微改变。²碳化钴纳米颗粒的最近发现打开了非稀土永磁体材料的新类别的大门,其具有超出 AlNiCo 以及甚至是最好的稀土永磁体的潜力。 Co_xC 纳米颗粒的合成使用湿式化学技术、多元醇法完成,其中钴前体盐溶解于多元醇中并加热至升高的温度(250–325℃),接近溶剂的沸点。在这些升高的温度处,多元醇在其最高反应活性处且用作溶剂、封端剂以及还原剂。使用该湿式化学法,能定制磁性从而生产纯相碳化物,从而生成新的高能积永磁体。

[0069] 在典型的反应中,氢氧化钾溶解在四甘醇(TEG)中,并加热到275℃。一旦溶液到达温度,钴盐以10增量历经20分钟添加到热溶液中。在使用钴盐的单独增加的试验中,所产生的颗粒是金属钴和碳化钴相的复合材料。钴盐的增量添加显著减弱生长步骤,使得碳结合到钴结构中,并导致纯碳化物相纳米颗粒的形成。纯相 Co_2C 以及 Co_3C 碳化物的形成的复杂控制通过改变TEG溶液中的氢氧化物浓度完成。在碱性环境中,多元醇将会经由缩合反应聚合,产生改变链长的聚乙二醇(PEG)。增加氢氧化物浓度增加了PEG链长,导致成核动态的变化,这造成钴核的任一形式($\alpha\text{-Co}$ 或 $\beta\text{-Co}$)。在低氢氧化物浓度处,在成核时形成动态产物 $\alpha\text{-Co}$ (仅密堆积六方结构,HCP),同时,较高的浓度形成热力学产物 $\beta\text{-Co}$ (面心立方体,FCC)。^{5,6}然后,成核钴的最初结构确定了最终的碳化物相的构成; $\alpha\text{-Co}$ 形成 Co_3C ,同时 $\alpha\text{-Co}$ 和 $\beta\text{-Co}$ 形成 Co_2C 。根据X射线衍射数据和结构精炼(structural refinement), Co_2C 试样计算的晶格参数为 $a=4.45$ 埃, $b=4.37$ 埃,并且 $C=2.90$ 埃(空间群Pnnm),同时 Co_3C 的晶格参数为 $a=5.02$ 埃, $b=6.73$ 埃,并且 $C=4.44$ 埃(空间群Pnma)(XRD扫描可以在支持信息(supporting information,SI)中看到)。这些晶格符合松散(bulk) Co_xC 颗粒的晶格参数。⁷

[0070] 高温X射线衍射(ETXRD)进一步支持金属结构和碳化物相之间的该关系(图1)。最初,当温度从25℃升高至250℃时,富含碳的 Co_2C 分解产生 $\alpha\text{-Co}$ 和 $\beta\text{-Co}$ 的混合物。对于 Co_3C ,存在碳含量的降低,这导致在325℃处的较高分解温度。由于较少崩解为碳化物晶格,仅形成 $\alpha\text{-Co}$ 。同时金属钴和碳化物相之间的关系很有趣,在碳化钴体系的形成机理的说明中,其单独地有微乎其微的帮助。

[0071] 虽然几乎没有研究致力于碳化钴纳米颗粒的形成,但广泛研究了在镍催化费舍-特鲁普什合成法期间镍碳化物的形成。镍结晶为与钴相似的金属和碳化物的同素异形体,因此,镍碳化物的形成可以延伸至碳化钴系统。在TEG的升温处,碳化趋向于根据与费舍-特鲁普什催化剂中报告的相似的碳化物循环(carbide cycle)进行。^{8–12}如同金属钴纳米颗粒成核,它们催化甘醇酸酯的分解,从而在纳米颗粒表面上形成碳。由于这些表面碳原子的存在,表面扩散出现并改变金属钴纳米颗粒的结构。所形成的碳化物相取决于成核时的金属

钴相,如ETXRD数据中所示,并且取决于表面碳的量。¹³Co₃C由 α -Co表面的碳填充空点而形成。对于Co₂C,p4g时钟点重构(clock site reconstruction)出现在 α -Co(001)和 β -Co(111)平面上。⁹⁻¹⁴诱导p4g表面重构所需增加的碳是ETXRD研究中所示二相粒子系统的缺陷的结果。虽然碳仅扩散到表面层,但由于由迭代相加产生的减弱的生长率,碳被连续结合导致完全转变为碳化物。当钴前体瞬间被引入时,钴经历迅速生长。因为碳形成比钴生长慢,形成了多相金属/碳化物颗粒。然而,通过重复添加钴前体,生长出现在使得碳完全结合的阶段,生成纯碳化物相。在之前的碳化钴合成报告中,碳被鉴定为金属纳米颗粒上的石墨炭层。¹⁵⁻¹⁸在研究中,为了确定表面碳的结构,X射线光电子能谱探测碳化物颗粒表面。如图2(a,b)所示的Co₃C和Co₂C的碳C1s扫描显示3个碳种类:在288.5eV的C=O,在286.3eV的C-O,以及在284.7eV处的C-C。C-O和C=O种类暗示了表面上甘醇酸酯的存在。¹⁹比较这两个相,由于甘醇酸酯在较高的pH处的氧化,Co₂C具有较高的C=O比率。有趣的是,没有碳化碳在Co₃C或Co₂C的XPS扫描中被鉴定出来。^{9,11}虽然,当观察图2(插入)中填充模型的空间时,碳化碳以低含量存在于Co₃C和Co₂C的表面上。与甘醇酸酯层结合的表面碳的低浓度解释了不能明确鉴别碳化碳。同样,减活的钴系费希尔-特罗普希催化剂的XPS研究鉴定了大量片段烃以及吸附的C-O种类。碳化碳仅在通过H₂还原除去表面碳时被看到。¹⁰

[0072] 经合成的Co₂C和Co₃C颗粒具有约300nm的平均粒径(图3(a))。Co₂C和Co₃C颗粒都拥有具有类似直径的球形(图3(b,c))。表面颗粒的高分辨率TEM图揭示了甘醇酸酯层以及附着于较大凝聚体上的更精细的微晶的存在(图3(b-d))。该多晶体也由SAED和XRD Scherrer分析证实了。图的傅里叶变换确认了 $a=5.05$ 埃和 $c=4.48$ 埃的Co₃C晶格参数(图3(e,f)),其与从X射线衍射获得的数值相当。

[0073] 对于纯相Co₂C和Co₃C的合成,可以精确鉴定各相固有的磁性。与这两个纯相一起,也可表征包含各相比例的Co_xC颗粒。发现单相Co₂C具有低矫顽磁性(4500e)和低磁化强度(13emu/g),同时单相Co₃C显示出高矫顽磁性(1.6kOe)和高饱和磁化强度(55emu/g)(图4(a,b))。单相Co₃C颗粒也具有较高的(BH)_{max}(Co₃C为1.5MG0e,而Co₂C为0.1MG0e)(图4(c))。¹Co₃C的高矫顽磁性可归因于静磁相互作用(图4(e))。在低磁场强度处,Co₃C系统的磁性由通过超顺磁组分呈现的偶极-偶极相互作用所主导。在Co₂C被掺杂入系统中时,偶极-偶极相互作用被交换耦合代替(图4(e))。当Co₂C成分增加至超过80%时,交换耦合度降低,导致矫顽磁性减小。由于较低的粒径增加交换耦合,粒径也影响Co_xC颗粒的(BH)_{max}值。²⁰⁻²²

[0074] 第一原理理论研究调查了与Co₂C和Co₃C相相关的磁矩和磁晶各向异性能量(MAE)。确切的理论方法可以在方法部分中被发现。对于纯 β -Co,所计算的每个原子1.86 μ_B 的磁矩接近1.81 μ_B 的试验磁矩。此外,理论研究表明Co₂C和Co₃C是分别具有如下矩的金属:对于Co₂C为1.0 μ_B /原子,对于Co₃C为1.65 μ_B /原子。我们的发现与如下具有良好一致性:试验观察到Co₃C的磁矩的增加超过Co₂C。松散的Co是软磁体材料(具有低矫顽磁性,低于1500e),并且我们的MAE计算实际上表示沿着[100]方向的易磁化轴。对于[110]和[111]方向,研究表明每个Co原子的MAE分别为0.0092eV/原子和0.0161eV/原子。对于Co₂C相,易磁化轴是沿着[001]方向的,并且沿着[111]的MAE/原子是0.124eV/Co₂C。然而,Co₃C是唯一的,因为它具有[100]易磁化轴,但是MAE沿着其它方向增加至0.15-0.19meV/Co₃C。化合物的单轴各向异性促使较高的矫顽磁性。

¹ BH_{max} 计算为在磁体磁滞曲线的第二象限中由磁化和外加场的乘积形成的最大面积矩形。

[0075] 总之,改性多元醇法被用于合成纯相 Co_2C 和 Co_3C 纳米颗粒。通过碳化物相的分析,发展了形成机理的综合性理解。第一次地,报告了 Co_xC 相通过氢氧化物浓度、以及其它必需的合成参数进行控制。 Co_3C 和 Co_2C 的磁性特性和第一原理理论研究鉴定了各相的固有磁性。对于各碳化物相的磁性,现在已知的是,预期 Co_xC 纳米颗粒的能积能够通过调整尺寸和单独个案(motifs)的成分进行增加。原材料的低成本和高能积将会使得 Co_xC 纳米颗粒是对现有永磁体在许多技术及工业应用中的诱人的替代品。

[0076] 方法

[0077] 在典型的试验中,在蒸馏条件下,在变化量的 KOH 下,磁力搅拌或机械搅拌四甘醇(TEG),并加热到 275°C 。一旦溶液到达所需温度,间隔2分钟单独添加总共10个量的 $2.0 \times 10^{-4}\text{mol}$ 的 $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。在最后添加钴前体后,反应在该温度保持15分钟,然后历时1小时冷却至室温。然后,溶液进行离心、洗涤若干次、并进行磁分离。洗涤首先用乙醇进行数次,然后使用乙醇溶液中5%的 HNO_3 进行最后的洗涤。然后,所收集的颗粒在真空烘箱中干燥。

[0078] X射线衍射(XRD)扫描使用Panalytical X'Pert Pro MPD系列衍射器,用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.154056$ 埃)在 θ - 2θ 几何(geometry)中进行采集。对于高温X射线衍射,使用Anton Paar HTK-1200N高温照相机,加上TCU-1000温控仪。ETXRD扫描在流通 N_2 气氛下收集。在各温度处使用直射光束对分法调整样品高度,从而校正热膨胀。使用X'Pert Highscore Plus软件进行XRD分析。对于粒径的确定,XRD扫描首先进行背景校正。然后,使它们平滑,并对个峰的FWHM使用Profit算法进行确定。然后使用 $\text{Co}_2\text{C}(111)$ 峰和 $\text{Co}_3\text{C}(210)$ 峰的FWHM,运用Scherrer等式。用在120kV操作的Zeiss Libra120以及在200kV操作的JEOL2100LaB₆,进行电子显微照片(TEM)研究。TEM样品通过将颗粒悬浮在乙醇中并超声5分钟进行制备。然后用滴管吸取少量滴在超薄碳TEM格子上,并且在成像前使得溶剂干燥。用10千欧(KOe)的最大外加场,使用Lakeshore VSM测定磁性。等温剩余磁化(IRM)和直流电消磁(DCD)曲线被采集作为外加场的函数。对于IRM曲线,在零场处测定磁化强度,然后倾斜至 ΔH ,并返回零场。然后测定磁化强度,并重复 ΔH 的增加步骤。对于DCD曲线,样品首先在负场(negative field)中饱和,然后返回零场。然后测定磁化强度,作为对于IRM曲线的说明。IRM以及DCD曲线的 ΔH 为200e。X射线光电子能谱(XPS)在具有聚焦单色 $\text{Al K}\alpha$ X射线(1486.6eV)源、以及180度半球形分析器(具有6元素多波段检测器)的Thermo Scientific ESCALAB250微探针上进行。入射的X射线光线为偏离垂直于样品方向成 45° ,同时X射线光电子检测器垂直于样品。从正常直至峰强度到达消失以 4° 增量进行角分辨试验。样品用金团粒溅射,并且结合能校正为在83.95eV处的 $\text{Au}4f$ 峰。在恒定分析能量(CAE)模式中具有 $500\mu\text{m}$ 点大小的大面积磁透镜以20eV的通能被应用。基于0.100eV的步长的灵敏度,每个区域收集5~20个扫描。将粉末状样品压制在铜箔上,并使用双侧导电碳带保障样品固定器。

[0079] 在密度函数构架范围内使用原子尺度材料模拟程序包(Vienna Ab-initio Simulation Package, VASP)进行第一原理研究。^{23,24}缀加平面波(projector-augmented wave)法用于电子-离子交互作用模型,并且Co和C的价态分别通过 $[\text{Ar}]3d^84s^1$ 、和 $[\text{He}]2s^22p^2$ 电子排布进行描述。²⁵交换关联的贡献用杂化泛函(hybrid functional)B3LYP被结合。²⁶我们还尝试在GGA+U方法中用4.0eV的U值归纳Perdew、Burke、以及Ernzerof提出的梯度函数(gradient functional),从而发现相似结果。^{27,28}使用具有400eV能量截止(energy cutoff)的平面波基(plane wave basis),并且使用 $5 \times 5 \times 5$ 分割的Mokhorst-Pack方案

(Mokhorst-Pack scheme),从而制造出用于构造电荷密度的特定k点(k-points)。²⁹使用来自自旋轨道耦合的贡献,计算磁晶各向异性能(MAE)。对于Co₂C和Co₃C相,进一步优化基于X射线衍射的结构。也对松散Co进行补充计算(Supplementary calculations)。

[0080] 用于实施例1的参考

[0081] 1Sugimoto,S.Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets(稀土永磁体的当前状态和近期话题).Journal of Physics D-Applied Physics44,11,doi:06400110.1088/0022-3727/44/6/064001.

[0082] 2Gutfleisch,O.等人,Magnetic Materials and Devices for the21st Century:Stronger,Lighter,and More Energy Efficient(21世纪的磁性材料和装置:更强、更轻、且更节能).Adv.Mater.(Weinheim,Ger.)23,821-842,doi:10.1002/adma.201002180.

[0083] 3Harris,V.G.等人,High coercivity cobalt carbide nanoparticles processed via polyol reaction:a new permanent magnet material(经由多元醇反应的高矫顽磁性碳化钴纳米颗粒:一个新的永磁材料).Journal of Physics D-Applied Physics43,7,doi:16500310.1088/0022-3727/43/16/165003(2010).

[0084] 4Zhang,Y.等人,Controlled synthesis and magnetic properties of hard magnetic CoxC(x=2,3)nanocrystals(硬磁体CoxC(x=2,3)纳米晶体的控制合成和磁性性能).J.Magn.Magn.Mater.323,1495-1500(2011).

[0085] 5Chakroune,N.,Viau,G.,Ricolleau,C,Fievet-Vincent,F.& Fievet,F.Cobalt-based anisotropic particles prepared by the polyol process(通过多元醇法制备的钴系各向异性颗粒).J.Mater.Chem.13,312-318,doi:10.1039/b209383a(2003).

[0086] 6Hinotsu,T.,Jeyadevan,B.,Chinnasamy,C.N.,Shinoda,K.& Tohji,K.Size and structure control of magnetic nanoparticles by using a modified polyol process(通过使用改性多元醇法的磁性纳米颗粒的大小和结构控制).J.Appl.Phys.95,7477-7479,doi:10.1063/1.1688534(2004).

[0087] 7Pearson,W.B.Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals(金属的晶格间距和结构手册).Vol.2(Pergamon Press,1967).

[0088] 8Cheng,J.等人,Density Functional Theory Study of Iron and Cobalt Carbides for Fischer-Tropsch Synthesis(用于费希尔-托罗普希合成的铁和钴碳化物的密度泛函理论研究).J.Phys.Chem.C114,1085-1093,doi:10.1021/jp908482q.

[0089] 9Tan,K.F.,Xu,J.,Chang,J.,Borgna,A.& Saeys,M.Carbon deposition on Co catalysts during Fischer-Tropsch synthesis:A computational and experimental study(在费希尔-托罗普希合成期间在Co催化剂上的碳沉积:计算及实验研究).J.Catal.274,121-129,doi:10.1016/j.jcat.2010.06.008.

[0090] 10Beitel,G.A.,de Groot,C.P.M.,Oosterbeek,H.& Wilson,J.H.A Combined in-Situ PM-RAIRS and Kinetic Study of Single-Crystal Cobalt Catalysts under Synthesis Gas at Pressures up to300mbar(在压力高达300mbar处在合成气体下单晶钴催化剂的组合原位PM-RAIRS和动力学研究).The Journal of Physical Chemistry B101,4035-4043(1997).

- [0091] 11Xiong,J.等人,The formation of Co_2C species in activated carbon supported cobalt-based catalysts and its impact on Fischer-Tropsch reaction (在负载钴系催化剂的活化的碳中 Co_2C 的形成和其对费希尔-托罗普希反应的影响).Catal.Lett.102,265-269(2005).
- [0092] 12Bezemer,G.L.等人,Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts(用碳纳米纤维负载催化剂研究的在费希尔-托罗普希反应中钴颗粒大小效果).J.Am.Chem.Soc.128,3956-3964,doi:10.1021/ja058282w(2006).
- [0093] 13Stolbov,S.,Hong,S.Y.,Kara,A.& Rahman,T.S.Origin of the C-induced p4g reconstruction of Ni(001)(Ni(001)的引入C的p4g重构的起源).Physical Review B72,doi:15542310.1103/PhysRevB.72.155423(2005).
- [0094] 14Lee,B.W.,Alsenz,R.,Ignatiev,A.& Van Hove,M.A.Surface structures of the two allotropic phases of cobalt(钴的两个同素异形相的表面结构).Physical Review B17,1510(1978).
- [0095] 15Wiltner,A.& Linsmeier,C.Formation of endothermic carbides on iron and nickel(铁和镍上吸热碳化物的形成).Physica Status Solidi a-Applied Research 201,881-887,doi:10.1002/pssa.200304362(2004).
- [0096] 16Pola,J.等人,IR laser-induced formation of amorphous Co-C films with crystalline Co, Co_2C and Co_3C nanograms in a graphitic shell(用在石墨壳中结晶Co、 Co_2C 和 Co_3C 纳克的无定形Co-C薄膜的IR激光诱发形成).Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry210,153-161,doi:10.1016/j.jphotochem.2010.01.003.
- [0097] 17Zaikovskii,V.I.,Chesnokov,V.V.& Buyanov,R.A.State of disperse alloy particles catalyzing hydrocarbon decomposition by the carbide cycle mechanism:TEM and EDX studies of the Cu-Ni/ Al_2O_3 and Cu-Co/ Al_2O_3 catalysts(通过碳化物循环机理的分散的合金催化烃分解的状态:Cu-Ni/ Al_2O_3 和Cu-Co/ Al_2O_3 催化剂的TEM和EDX研究).Kinetics and Catalysis47,603-609,doi:10.1134/s0023158406040173(2006).
- [0098] 18Huo,J.P.,Song,H.H.,Chen,X.H.,Zhao,S.Q.& Xu,C.M.Structural transformation of carbon-encapsulated iron nanoparticles during heat treatment at1000degrees C(在1000℃的热处理期间碳包覆铁纳米颗粒的结构转变).Mater.Chem.Phys.101,221-227,doi:10.1016/j.matchemphys.2005.12.048(2007).
- [0099] 19Carroll,K.J.,Reveles,J.U.,Shultz,M.D.,Khanna,S.N.& Carpenter,E.E.Preparation of Elemental Cu and Ni Nanoparticles by the Polyol Method:An Experimental and Theoretical Approach(通过多元醇法的元素Cu和Ni纳米颗粒的制备:实验和理论方法).J.Phys.Chem.C115,2656-2664,doi:10.1021/jp1104196(2011).
- [0100] 20Fischer,R.,Schrefl,T.,Kronmüller,H.& Fidler,J.Grain-size dependence of remanence and coercive field of isotropic nanocrystalline composite permanent magnets(各向同性纳米结晶复合永磁体的剩磁和矫顽磁场的粒径关系).J.Magn.Magn.Mater.153,35-49(1996).

- [0101] 21Billoni,O.V.,Urreta,S.E.,Fabiatti,L.M.& Bertorello,H.R.Dependence of the coercivity on the grain size in a FeNdB+[alpha]Fe nanocrystalline composite with enhanced remanence(具有增强剩磁的FeNdB+[α]Fe纳米结晶复合材料中粒径与矫顽磁性的关系).J.Magn.Magn.Mater.187,371-380(1998).
- [0102] 22Feng,W.C,Gao,R.W.,Li,W.,Han,G.B.& Sun,Y.Dependence of coercivity on phase distribution and grain size in nanocomposite Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe magnets (Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe纳米结晶复合材料磁体中粒径和相分布与矫顽磁性的关系).Chinese Physics14,1649-1652(2005).
- [0103] 23Kresse,G.& Furthmuller,J.Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set(使用平面波基组用于从头开始总能量计算的有效迭代序列).Physical Review B54,11169-11186(1996).
- [0104] 24Kresse,G.& Hafner,J.Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition-elements(用于第一排过渡元素的超软赝势和模守恒赝势).Journal of Physics-Condensed Matter6,8245-8257(1994).
- [0105] 25Kresse,G.& Joubert,D.From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method(从超软赝势到投影缀加波法).Physical Review B59,1758-1775(1999).
- [0106] 26Becke,A.D.A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories(一个从头算和局域密度泛函理论的新型混合).J.Chem.Phys.98,1372-1377 (1993).
- [0107] 27Dudarev,S.L.,Botton,G.A.,Savrasov,S.Y.,Humphreys,C.J.& Sutton, A.P.Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide:An LSDA+U study(氧化镍的电子能量损失谱和结构稳定性:LSDA+U研究).Physical Review B 57,1505-1509(1998).
- [0108] 28Perdew,J.P.,Burke,K.& Ernzerhof,M.Generalized gradient approximation made simple(简单进行的广义梯度近似).Phys.Rev.Lett.77,3865-3868 (1996).
- [0109] 29Monkhorst,H.J.& Pack,J.D.Special points for brillouin-zone integrations(布里渊区积分的特殊点).Physical Review B13,5188-5192(1976).
- [0110] 30Wohlfarth,E.P.Relations between Different Modes of Acquisition of the Remanent Magnetization of Ferromagnetic Particles(铁磁颗粒的剩余磁化采集的不同模式之间的关系).J.Appl.Phys.29,595-596(1958).
- [0111] 实施例2:将Co的发现扩展到其它II族元素
- [0112] 在实施例1中所述的结果可以被外延为由其它金属制成的合金材料。例如,涉及 Fe₃C的计算表示:在易磁化轴以及难磁化轴之间,Fe点具有2.58 μ_B /原子的磁矩以及0.815meV/Fe₃C的能量差。在松散BCC Fe中每个原子的对应计算的磁矩为2.76 μ_B /原子以及0.0092meV/原子的能量差。这些计算表示,通过用铁代替钴,所获得磁性材料的能积相对于钴能够增加50%。
- [0113] 当缺乏关于化学机理的完整的资料时,能量计算可用于成功预测可在合成法中采

用的其它金属。例如,使用deMon2k软件,采用库伦电位的变分拟合(variational fitting),从而避免使用GEN-A2函数集的四中心电子排斥积分(four-center electron repulsion integrals)的计算。经由轨道密度的数值积分计算交换关联势。所有电子明确地使用用于广义阶梯函数优化的双- ξ 化合价加极化基组(double ξ -valence plus polarization basis sets)处理。在离域内坐标中的拟牛顿法用于几何优化。考虑数个初始配置,并且在没有任何对称性约束的情况下几何形状 geometries 完全优化,从而确定不同物种(different species)的基态,其通过频率分析进一步确定。

[0114] 如实施例1中所述的碳化钴纳米磁体是新型材料,其证实了在原松散材料中没有发现的性能。当对该系统进行最初计算时,高矫顽磁性的特定起点变得清楚。第一原理理论研究调查了 Co_2C 和 Co_3C 相的磁矩以及磁晶各向异性。在密度函构架范围内使用原子尺度材料模拟程序包(Vienna Ab-initio Simulation Package, VASP)进行该研究,并且交换关联的贡献使用杂化泛函(hybrid functional)B3LYP和GGA+U方法结合。使用来自自旋轨道耦合的贡献,计算磁晶各向异性能(MAE)。对于 Co_2C 和 Co_3C 相,进一步优化基于X射线衍射的结构。也对松散Co进行补充计算。

[0115] 对于纯 β -Co,每个原子的 $1.86\mu\text{B}$ 的计算磁矩接近每个原子 $1.81\mu\text{B}$ 的试验磁矩。理论研究表明 Co_2C 和 Co_3C 都是金属性的;然而,松散Co磁矩分别降低为 $1.0\mu\text{B}/\text{原子}$ (对于 Co_2C)和 $1.65\mu\text{B}/\text{原子}$ (对于 Co_3C)。因此,我们的发现契合从 Co_2C 到 Co_3C 相的磁矩的增加的实验观测。松散的Co是软磁体材料,并且我们的MAE计算实际上证实沿着[100]方向的易磁化轴。对于[110]和[111]方向,研究表明每个Co原子的MAE分别为 $0.0092\text{eV}/\text{原子}$ 和 $0.0161\text{eV}/\text{原子}$ 。对于 Co_2C 相,易磁化轴沿着[001]方向,并且沿着[111]的MAE/原子是 $0.124\text{eV}/\text{Co}_2\text{C}$ 。然而, Co_3C 相是唯一的。它具有[100]易磁化轴,但是MAE沿着其它方向增加至 $0.15\text{--}0.19\text{meV}/\text{Co}_3\text{C}$ 。该化合物的单轴各向异性促使较高的矫顽磁性。实验结果符合这些理论发现。

[0116] 在检查复合磁性系统中,所述系统常常在多个晶格位置中包含多个磁性元件(elements)、或者限制在多层结构中的特定层,在整个样品上平均的磁化强度测定可提供支配宏观性质的相互作用的不完全图像。包括磁灵敏度的局部探针(local probe)可以说明在各种组成物之间的相互作用;X射线磁性圆二色性(XMCD)是最良好建立的分光技术,其可以单独绘制复合磁体中单独组分的贡献。XMCD提供许多重要能力(有益于对提高的B-H乘积碳化物的探究):(a)元素特异性(element-specificity)、(b)自旋矩和轨道矩的分离、(c)对于晶体场的灵敏度、(d)深度选择性(depth-selectivity)、以及(e)元素特异性磁力测定。在其最简单形态中,基于圆偏振光子的螺旋性(helicity)的排列和样品的磁化,XMCD可被称为圆偏振x射线差异吸收。XMCD由一对XAS扫描对组成,具有光子螺旋度以及在排列构造或反向排列构造中样品磁化(最通常用在正反方向中磁化至饱和的样品完成)。XMCD谱在这两个扫描之间存在差异。自旋矩和轨道矩的分离产生于自旋-轨道耦合,其用非零轨道角动量分离原子核(即, $l \neq 0$,此处, l 是轨道角动量量子数)。在第二行过渡金属(TM)L边缘的情况下,这导致自旋-轨道分离 $2p_{3/2}$ (总角动量 $J=L+S=1+1/2=3/2$)和 $2p_{1/2}$ ($J=L-S=1-1/2=1/2$)。在通常用于检查XAS谱的偶极近似下,求和规则分析(sumrule analyses)表示:采取XMCD谱的适当加权总和或者加权差分(更确切地说,这些量的积分),(图5)如图5D所示可以分别测定特定元素的轨道(m_{orb})矩和自旋(m_{spin})矩。

[0117] 在如图5D所示表中,积分限(integration limits)(例如, L_3 、 L_2 等)涉及 $L_3(2p_{3/2})$

2)和 $L2(2p_{1/2})$ 核心能级, $\mu^+(\mu^-)$ 是在排列(反向排列)构造中采集的XAS谱,并且量 $(1-n3d)$ 计算在过渡金属离子周围的局域态密度(LDOS)的空3d状态的数量(即3d空穴(holes)的数量)。在自旋矩表达式中括号中的末项是对自旋矩的较小的高阶点校正(higher-pole correction),并且通常会被忽略。

[0118] 在分析XMCD谱中,不确定性的最大来源是3d-空穴布局(3d-hole population)的确定,因为 m_{orb} 和 m_{spin} 直接正比于该量。与第一原理计算相比,被认为该提议的一部分,因此将会非常有用,因为这是直接来自于这种计算的量。

[0119] 如上所述,XAS是局部探针,并且对围绕吸收原子周围的化学环境是敏感的。因此,所获得的谱反应了原子以及晶体场周围的状态的局部密度。在谱中的多个效果用作样品和局部晶体场环境中阳离子的氧化态的指数。这在监控Co原子和结合入样品的其它元素周围的局部化学环境非常有用。XAS和XMCD的深度选择性来源于颗粒的不同逸出深度携带了样品的光谱信号。总电子产额(TEY)是最简单的方法,并提供了距离样品表面4-10nm的深度灵敏度(注意,这可以是纳米颗粒的表面)。局部电子产额(PEY)使用电场,以消除来自低能量次级电子的信号,因此,驱动电子平均自由程降至将深度灵敏度减少为 $\sim 0.5-1nm$ 。荧光产额(FY)是光子进入/光子逸出技术(photon-in/photon-out technique),并由此提供更大的深度灵敏度。在软X射线(xrays)的情况下,FY信号可以探测表面下几十个nm的埋层。

[0120] 因此,通过结合来自相同样品的不同测量技术(TEY、PEY、FY),发展了样品磁力测定的深度曲线,这可以反过来揭示表面磁化以及化学组成中的差异。该研究用于设计用于所发现的高B-H乘积材料的成功压紧(compaction)和按比例增加的策略。

[0121] 最终,不同磁性元件(magnetic elements)之间的耦合的场依赖性可以通过用XMCD测定的特定元素磁滞(ESMH)回路(element-specific magnetic hysteresis loops)来揭示。EMSH通过如下测定:将X射线能量调整到选择的核心能级(例如Co和/或Fe $L3$ 边缘(edge)),固定x射线光线的螺旋度,并记录作为外加磁场函数的信号。在复合系统中,该测定揭示了转换是否与单相或单个元素有关。而且,通过将扫场与先前提及的不同检测方法结合,揭示了表面和松散体之间磁力测定的差异。最后,EMSH测定是在研究界面现象例如交换偏压(exchange bias)中的重要工具,这也是有价值的。

[0122] 这些计算导致数个不同碳化铁合金的合成,即 Fe_3C 、 Fe_5C_2 和 Fe_7C_3 。化合物具有由增加的各向异性产生的提高的矫顽磁性(超过 $100\times$ 松散 Fe_xC 的矫顽磁性)。目前,制成的 Fe_3C 材料是较大的纳米颗粒。由于尺寸变小,矫顽磁性将会增加,如同它们在钴系统中那样。

[0123] 实施例3:进一步的研究

[0124] 永磁体,特别是包含稀土金属的那些,是电气、电子、通讯、以及汽车工业中的许多应用不可或缺的部件。绿色技术市场的出现例如混合/电动汽车(例如PHEV和EV)、直接驱动风力涡轮动力系统,以及储能装置(例如惯性轮)产生了对于永磁体的增加的需求。

[0125] 关于永磁体碳化钴系统合成的进一步研发使得下一代具有超过45MG0e能积的高能永磁体的合成变为可能,从而在实际上减少成本的情况下提供了优于现有磁性材料的新一代永磁体材料。

[0126] 有时观察到纳米团粒中宽粒径分布的微晶。在该系统中较小微晶的存在可以导致能够降低磁滞曲线的方形比(squareness)的超顺磁杂质。控制纳米颗粒的大小和分布,由此增加总剩余磁化强度。此外,大小的控制使得能够生成用于交换耦合纳米复合材料的特

定大小颗粒。例如,通过反应时间、前体浓度、以及pH控制颗粒或团粒(cluster)大小。也可以运用表面活性剂。聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是通常用于多元醇法的表面活性剂,从而控制粒径。由于钴对于Co-N成键而不是Co-O成键的偏好,PVP优先被吸附在颗粒表面并缓慢生长。表面活性剂对金属浓度的比例有助于确定颗粒的大小,如同PVP分子量那样。通过定制颗粒大小,系统的矫顽磁性增加。由于大小变小,表面效应导致矫顽磁性增加到最大值,提供例如50%总能积的增加。尽管可以采用其它表面活性剂,但例如十六烷三甲基溴化胺、壬苯基聚氧乙烯醚、以及聚乙烯醇用于在多元醇法中控制粒径。

[0127] 形状各向异性被引入碳化物颗粒,从而增加矫顽磁性。在Co纳米颗粒系统中,这导致该系统的总矫顽磁性增加800%,近似2倍,导致矫顽磁性以及能积的显著增加,导致超过20MG0e的能积增加。在多元醇法中,通过如下四种不同方法形成形状:溶剂、表面活性剂、催化剂和反应条件。铜纳米颗粒的复杂形状已通过改变系统中使用的溶剂被实现。当表面活性剂吸附在生长核的表面上时,它们不影响以同样方式沿着所有晶面的生长。这可以导致杆状、立方体、或者椭圆体的形成。也可以通过使用催化剂例如氯化钨控制形状。反应条件也影响生长的纳米颗粒的大小。通过改变温度、前体、搅拌方法、以及反应溶液的pH,形成了具有各种长度以及长宽比的颗粒。

[0128] 此外,(BH)_{max}通过交换耦合增加。在交换耦合中,软磁材料的高磁化强度与硬磁材料的高矫顽磁性耦合。这些交换耦合磁体的研发可以经由两个截然不同的途径:核-壳表面形状以及纳米复合材料。核-壳纳米颗粒可以通过控制反应中的沉淀和生长步骤进行合成。例如,一种金属可以在另一种金属被引入前进行成核和生长。晶体生长的热动力学促使颗粒在另一个成核上的颗粒生长。因此,第二金属生长在第一金属上,产生了核-壳颗粒。由于硬磁碳化物更具空气稳定性、并提供软金属核的更好的保护,故各种软磁金属和合金用于钴壳的核。替代材料用于替换碳化钴。用于实现交换耦合的第二主要方法是通过纳米复合材料的混合。例如,分别制造硬磁材料和软磁材料,然后物理上混合在一起并压紧。两种不同的多元醇反应一起进行,并且产品在颗粒净化(clean-up)之前立刻进行混合,提供均匀性。通过混合两种不同大小的颗粒,实现了更好的堆积密度,进一步改进了总磁体性能。使用姆-罗瑟里规则确定粒径,这是基于不同大小的堆叠的刚性球的简单几何形状。当球体之间的半径比例为0.414~0.732时,出现最佳堆积(packing)。如此,例如,20nm铁钴纳米颗粒和30nm碳化钴纳米颗粒一起使用。这使得总磁化强度翻倍,导致能积增加3倍。

[0129] 在压紧处理中的重要步骤是烧结。烧结的目的在于进一步改进压紧体的密度。烧结也正面或负面地影响样品的微观结构。因为烧结温度和时间同时影响密度和表面形状,要仔细控制两者的相互影响。在晶体织构的情况下,最佳密度是在没有促使二次再结晶的情况下实现的,因为重结晶能够导致许多晶体织构的损耗,并因此降低Br以及随后的(BH)_{max}。

[0130] 为了批量规模化(scale-up),实验室合成实际上是在较大的反应器中进行的,并且优化混合、加热和材料处理。对于大规模合成,顶部搅拌(overhead stirring)是可行的。因此,评估搅拌对系统的表面形状和磁性的影响。在实验室合成中,磁力搅拌导致更多的叶片状颗粒,而顶部搅拌导致更多的球状颗粒。在这两种情况下,磁性是相同的。在较大的反应体积中,混合是低效的,扩散是重点;因此,评估不同的搅拌条件对于产品的影响。因为混合在大批量中是低效的,因此材料处理也是问题并需要考虑。同样控制加热。在100ml规模

上,将加热速度控制为,例如,15℃/分钟。将方法调整为用于较大容量,例如5升以上。可以使用微波加热。如以下实施例4所描述的流动过程用于生产材料,用于磁体的生产。

[0131] 理论计算(例如,原位X射线吸收光谱(XAS)、x射线磁性圆二色(XMCD)、机械模拟等)用于鉴别附加替代金属或进一步增加能积的插层(intercalates)。此外,其它成分被鉴定为用于Co和/或C的替代物并进行合成。例如,铁是用于钴的替换。使用铁的较高磁化强度和碳化铁的较高各向异性性能,能积增加差不多500%,由此增加超过40MG0e的能积。很大程度上由于磁矩的排列,压制(压紧)和烧结使能积增加超过100%。通过该系列改进,实现了45MG0e的目标。

[0132] 该技术扩大了最终部件的粉末处理、加工的工业规模,用于PM电动机原型的设计、分级(fraction)、以及试验。

[0133] 实施例4:流经反应器用于磁性纳米颗粒的合成

[0134] 纳米颗粒的湿式化学合成给产品表面形状和成分提供了更好的控制。附加地,湿式化学合成是可以得到核-壳纳米颗粒的唯一方法,其在催化反应以及电子和生物医学应用中有极大的应用。

[0135] 随着潜在纳米科技应用的增长,发展了不同的方法用于合成纳米颗粒或纳米催化剂。作为概念证明研究,这些纳米颗粒合成法典型地作为实验室规模间歇反应进行。

[0136] 纳米颗粒随后的实际应用需要大量均匀功能性颗粒的生产。因此,使得该应用用于主流使用中的关键步骤是增加纳米颗粒合成的生产量,同时保持均匀的功能性。

[0137] 所以,我们设计并构造了微流体反应器用于如此处所述纳米颗粒的合成。微流体反应器模块附着于具有用于两个进料流的蠕动泵的T-混合机上。银纳米颗粒按照如下合成:第一液流是0.01M硝酸银的混合物,并且第二液流是2M甲醛和氢氧化钠的混合物。混合两个液流,并保持NaOH对AgNO₃为1:1的比率。在1.5ml/min的流速处,反应器中的平均滞留时间为约4分钟。收集所合成的纳米银颗粒,洗涤、并在37℃的真空烘箱中干燥一整夜。使用X射线衍射(XRD)分析纳米颗粒。结果显示产生了纳米颗粒的宽范围粒径分布。为了缩窄范围,调整两个液流的混合比以提供更均匀流动。

[0138] 使用连续流动合成额外的纳米颗粒,包括:

[0139] 1)Fe₂O₃以及Fe₃O₄纳米颗粒,通过使用FeCl₂的金属盐溶液和具有气溶胶的二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠(AOT)-异辛烷的表面活性剂系统的NH₄OH碱性溶液。

[0140] 2)CdS,使用CdCl₂作为阳离子溶液,并且Na₂S是具有AOT-异辛烷表面活性剂体系的阴离子溶液。

[0141] 3)Fe,使用FeCl₂作为阳离子溶液,并且NaBH₄作为具有聚乙氧基化壬基酚-甲苯表面活性剂体系的还原剂。

[0142] 4)碳化钴,使用四甘醇中的CoCl₂和四甘醇中的NaOH。

[0143] 实施例5:铁磁Co和Ni纳米晶颗粒的乙醇辅助还原和成核

[0144] 摘要

[0145] 后半段3d过渡金属的溶剂辅助还原通常采用溶剂系统例如多元醇或者长链烷基胺。在该报告中,我们研究了伯醇还原Co和Ni的能力。使用溶剂热法,我们发现使用乙醇作为溶剂和还原剂的Co和Ni颗粒的还原和成核现象。成核的Co和Ni颗粒是分别具有25nm和34nm粒径的多晶。Ni颗粒是形状上具有300nm平均直径的球形,同时Co颗粒严重团聚,成为

微米级的二次颗粒。高分辨率透射电子显微镜图像揭示了合成的Co颗粒中堆垛层错的存在。高结晶性Ni和Co颗粒显示出室温铁磁性,具有类似松散体Ni和Co的磁化饱和值。所呈现的结果为使用伯醇作为用于其它过渡金属颗粒系统的有效且有成本效益的还原剂提供了基础。

[0146] 纳米晶磁性材料引起了相当大的注意力,这是由于当与松散材料比较时它们令人感兴趣的磁性。¹通过颗粒的晶粒大小以及形状的适当控制,对于颗粒系统,可以操纵磁性。用于完成颗粒形状和大小控制的常规方法是基于溶液的合成路线。¹基于溶液的磁性纳米颗粒的合成方法通常采用还原剂并加热至引发氧化还原反应,其中还原剂可以是反应物形式,例如基于硼氢化物的盐和联氨、或者是具有足够还原能力的溶剂的形式。¹

[0147] 用于磁性纳米颗粒的溶剂辅助还原的最常规溶剂是多元醇(polyols)以及长链烷基胺。¹⁻⁷Fievet等人在1988年第一次证明了在乙二醇中还原Ni(OH)₂和Co(OH)₂用以形成磁性颗粒的能力。⁸因为该最初发现,已经研究了较宽范围的多元醇中的众多铁磁颗粒系统。虽然众多报告证实在多元醇和烷基胺中的Ni和Co磁性颗粒的溶剂辅助还原和形成,但不存在使用较低沸点伯醇作为还原剂合成Ni和Co颗粒的报告。^{2,3,5-7,9}较低沸点溶剂的使用可以通过降低能量消耗增加成本效益,导致更工业可行性的方法。在该研究中,我们报告了使用乙醇作为溶剂和还原剂的Ni和Co颗粒的合成。

[0148] 虽然还未曾报道过使用乙醇作为还原剂的Ni和Co纳米颗粒的合成,但在乙醇水蒸气重整(Ethanol Steam Reforming,ESR)的催化工艺期间以及在超临界条件下使用伯醇时观察到通过乙醇的Ni和Co的还原。¹⁰⁻¹²为了研究乙醇作为还原剂用于在亚临界条件下合成Ni和Co颗粒的可行性,将1mmol的醋酸镍或醋酸钴溶解于25mL的95%乙醇溶液中。与镍和钴前体一起,添加 6×10^{-3} mmol的K₂PtCl₄作为成核剂。然后,溶液进行超声处理,从而溶解金属盐,密封在50mL容量的高压锅中,并历时2.5小时加热到200℃。然后,将容器冷却至室温,并且所获得的颗粒用乙醇洗涤并磁性分离。

[0149] Ni颗粒的异相成核形成了具有34nm平均晶体粒径的纯相面心立方体(FCC)Ni。醋酸钴成核颗粒的还原包含54%密堆积六方结构Co(HCP)和46%FCC-Co结晶相。由HCP-Co和FCC-Co组成的双相系统通常在基于Co颗粒的溶液中观察到,并且可以归因于出现在Co同素异形结构之间的堆垛层错形成所需的低能垒。^{3,9,13,14}堆垛层错的形成通常沿着HCP(011)面引入缺陷,这可以由在与图6中所制备Co颗粒的另一HCP峰比较时HCP(011)峰的扩大所证明。³用于HCP和FCC-Co相的粒径分别计算为25nm和28nm。对于FCC-Ni、FCC-Co、以及HCP-Co的晶体结构精修揭示了晶格常数随着块体值(bulk values)略有增加。¹⁵感应耦合等离子体-光发射谱(ICP-OES)揭示了相对于Ni和Co分别为0.22%和0.94%的Pt摩尔百分比。来自晶体结构精修和ICP-OES的结果表示合金形成,从而出现在用作成核剂的Ni或Co和Pt原子之间。

[0150] 表1:精修的晶格常数,用于FCC Ni、FCC-Co、和HCP-Co相(块体值低于以下括号中的精修值)

[0151]

相	空间组	晶格参数 (Å)			质量 % Pt ^a	摩尔 % Pt ^a
		a	b	c		
FCC-Ni	Fm-3m	3.526	-	-	0.74	0.22
		[3.52]				
FCC-Co	Fm-3m	3.546	-	-	3.12	0.94
		[3.544]				
HCP-Co	P6 ₃ mmc	2.514	-	4.105	3.12	0.94
		[2.507]		[4.070]		

[0152] ^aPt使用ICP-OES测定的百分比

[0153] 合成的Ni颗粒的透射电子显微镜(TEM)图像揭示了形状上为具有300nm平均直径的球形的颗粒(图7A和B)。观察到的粒径远超过由XRD计算的晶体粒径,揭示了颗粒本质上是多晶。观察到合成的Co颗粒严重团聚为直径数微米的二次颗粒(图7C)。高分辨率TEM图像揭示了Co颗粒系统中令人感兴趣的晶体学特征的存在。在选择Co颗粒(图7D)中观察到1.28nm的晶格间距。对于Co颗粒观察到的晶格间距显著大于对于Co(FCC或HCP)同素异形体的晶格间距,并且是远程晶序(long range crystallographic ordering)的指标。含FCC和HCP相的Co颗粒中,通常观察到的堆垛层错(common observance)是对于大晶格间距的可能说明,然而,此时,需要进一步调查从而更好地理解这个有趣的晶序。¹⁴Ni和Co颗粒表面的检查显示有机包覆层的微乎其微的存在,这通常在采用较高沸点溶剂时被证明。然而,热重分析鉴定了挥发性有机吸附物的存在,导致当将颗粒加热到200℃时2.5%的重量减小。典型TGA曲线如图8所示。

[0154] 室温磁化强度相对外加场(M(H))的曲线显示Ni和Co颗粒各自具有51emu/g和148emu/g的磁化饱和(M_s)值(图9A)。这些M_s值比58emu/g(对于Ni)和163emu/g(对于Co)的体磁化强度(bulk magnetization)好。¹⁶对于Co和Ni系统,记录1800e的矫顽磁性值。对于Ni颗粒,其矫顽磁性被增加地超过Ni块体(bulk)值;然而,这通常是对于磁性纳米材料的,因为晶体粒径接近其临界磁畴尺寸。¹⁷⁻¹⁹对于Co颗粒,硬铁磁HCP-Co相的存在也导致矫顽磁性增加地超过纯FCC-Co。²⁰用于Ni和Co的零场冷却(ZFC)曲线呈现出低于室温的磁性阻断事件,再次符合接近临界磁畴尺寸的晶体粒径。用于Ni和Co颗粒的场冷却(FC)磁化强度相对温度的曲线显示出磁化率从50K~300K有很少的变化,这表明其为强烈相互作用的铁磁系统(图9B)。Co的ZFC曲线显示在160K处的拐点,这通常用于Co纳米材料。该现象可以归因于克服CoO的尼耳温度。¹⁷与形成的较少CoPt合金耦合的微量CoO以及有机吸附物的确认均帮助解释了当与块体值比较时经合成的Co颗粒的M_s值的轻微降低。

[0155] 该报告的目的在于研究乙醇作为用于Co和Ni纳米晶颗粒的辅助还原和形成的溶剂的有效性。为了诱发颗粒形成,K₂PtCl₄用作成核剂,从而促进异相成核。XRD揭示了Ni和Co颗粒本质上是纳米结晶。TEM显示了在本质上是纳米结晶的同时,Ni和Co形成的多晶颗粒分别具有300nm和500nm以上的直径。经合成的Ni和Co颗粒的磁化强度值优于体磁化强度。¹⁶这报告证实了低沸点伯醇可以用作有效溶剂,用于铁磁Co和Ni纳米晶颗粒的溶剂辅助还原。使用低沸点溶剂例如乙醇,可以实现更好的成本效益以及用于合成铁磁纳米晶颗粒的环境友好方法。

[0156] 用于实施例5的参考

[0157] (1)Willard,M.A.;Kurihara,L.K.;Carpenter,E.E.;Calvin,S.;Harris,V.G.International Materials Reviews2004,49,125-170.

[0158] (2)Carroll,K.J.;Reveles,J.U.;Shultz,M.D.;Khanna,S.N.;Carpenter,E.E.Journal of Physical Chemistry C2010,115,2656-2664.

[0159] (3)Chakroune,N.;Viau,G.;Ricolleau,C;Fievet-Vincent,F.;Fievet,F.Journal of Materials Chemistry2003,13,312-318.

[0160] (4)Sun,S.F.;Murray,C.B.;Weller,D.;Folks,L.;Moser,A.Science2000,287,1989-1992.

[0161] (5)Ung,D.;Soumare,Y.;Chakroune,N.;Viau,G.;Vaulay,M.J.;Richard,V.;Fievet,F.Chemistry of Materials2007,19,2084-2094.

[0162] (6)Ung,D.;Viau,G.;Ricolleau,C;Warmont,F.;Gredin,P.;Fievet,F.F.Advanced Materials2005,17,338-+.

[0163] (7)Viau,G.;Garcia,C;Maurer,T.;Chaboussant,G.;Ott,F.;Soumare,Y.;Piquemal,J.Y.Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science 2009,206,663-666.

[0164] (8)Fievet,F.;Lagier,J.P.;Blin,B.;Beaudoin,B.;Figlarz,M.Solid State Ionics1989,32-3,198-205.

[0165] (9)Hinotsu,T.;Jeyadevan,B.;Chinnasamy,C.N.;Shinoda,K.;Tohji,K.Journal of Applied Physics2004,95,7477-7479.

[0166] (10)Bayram,B.;Soykal,I.I.;von Deak,D.;Miller,J.T.;Ozkan,U.S.Journal of Catalysis2011,284,77-89.

[0167] (11)Choi,H.;Veriansyah,B.;Kim,J.;Kim,J.D.;Kang,J.W.Journal of Supercritical Fluids,52,285-291.

[0168] (12)Kim,J.;Kim,D.;Veriansyah,B.;Kang,J.W.;Kim,J.-D.Materials Letters2009,63,1880-1882.

[0169] (13)Victor Antonio de la Pena,O.S.;Iberio de,P.R.M.;Alberto,R.;Francesc,I.The Journal of Chemical Physics 2010,133,024701.

[0170] (14)Dureuil,V.;Ricolleau,C;Gandais,M.;Grigis,C.European Physical Journal D2001,14,83-88.

[0171] (15)Pearson,W.B.Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals;Pergamon Press:London,1967;Vol.2.

[0172] (16)CRC Handbook of Chemistry and Physics;55ed.;CRC Press:Cleveland, Ohio,1974.

[0173] (17)Gangopadhyay,S.;Hadjipanayis,G.C;Sorensen,C.M.;Klabunde,K.J.Magnetics,IEEE Transactions on1992,28,3174-3176.

[0174] (18)Gong,W.;Li,H.;Zhao,Z.G.;Chen,J.C.Journal of Applied Physics1991,69,5119-5121.

[0175] (19)Du,Y.W.;Xu,M.X.;Jian,W.;Shi,Y.B.;Lu,H.X.;Xue,R.H.Journal of

Applied Physics1991,70,5903-5905.

[0176] (20)Sato,H.;Kitakami,O.;Sakurai,T.;Shimada,Y.;Otani,Y.;Fukamichi,K.Journal of Applied Physics1997,81,1858-1862.

[0177] (21)Dormann,J.L.,Fiorani,D Magnetic Properties of Fine Particle Systems;North-Holland:Amsterdam,1992.

[0178] 在本发明根据其优选实施方式进行描述的同时,本领域技术人员公认本发明可以用所附加权利要求的精神和范围内的变形进行。因此,本发明应当不限于上述实施方式,而是应当进一步包括在此处所提供的说明书的精神和范围内的其所有变形和等效方式。

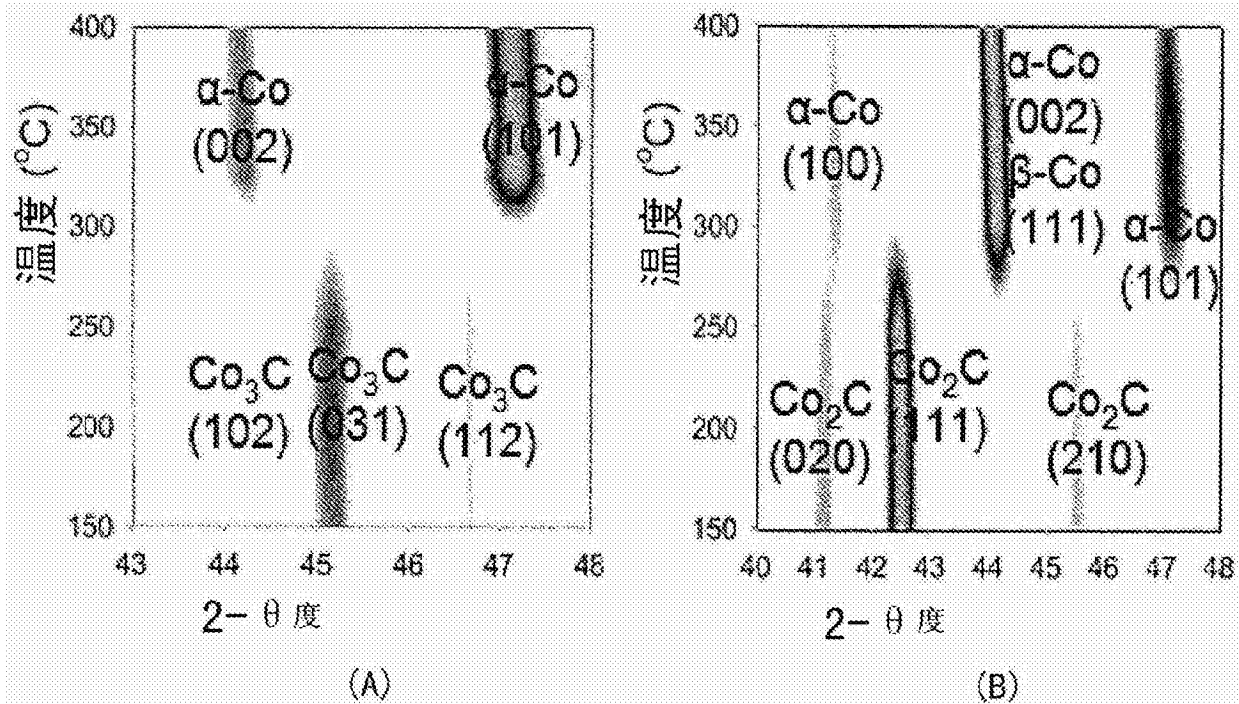


图1

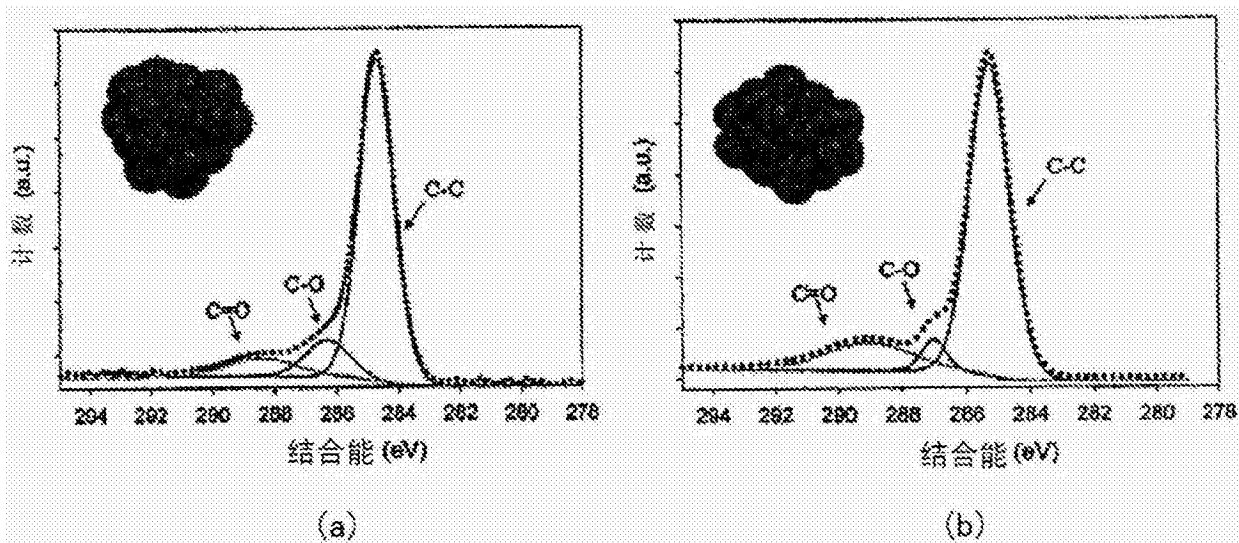


图2

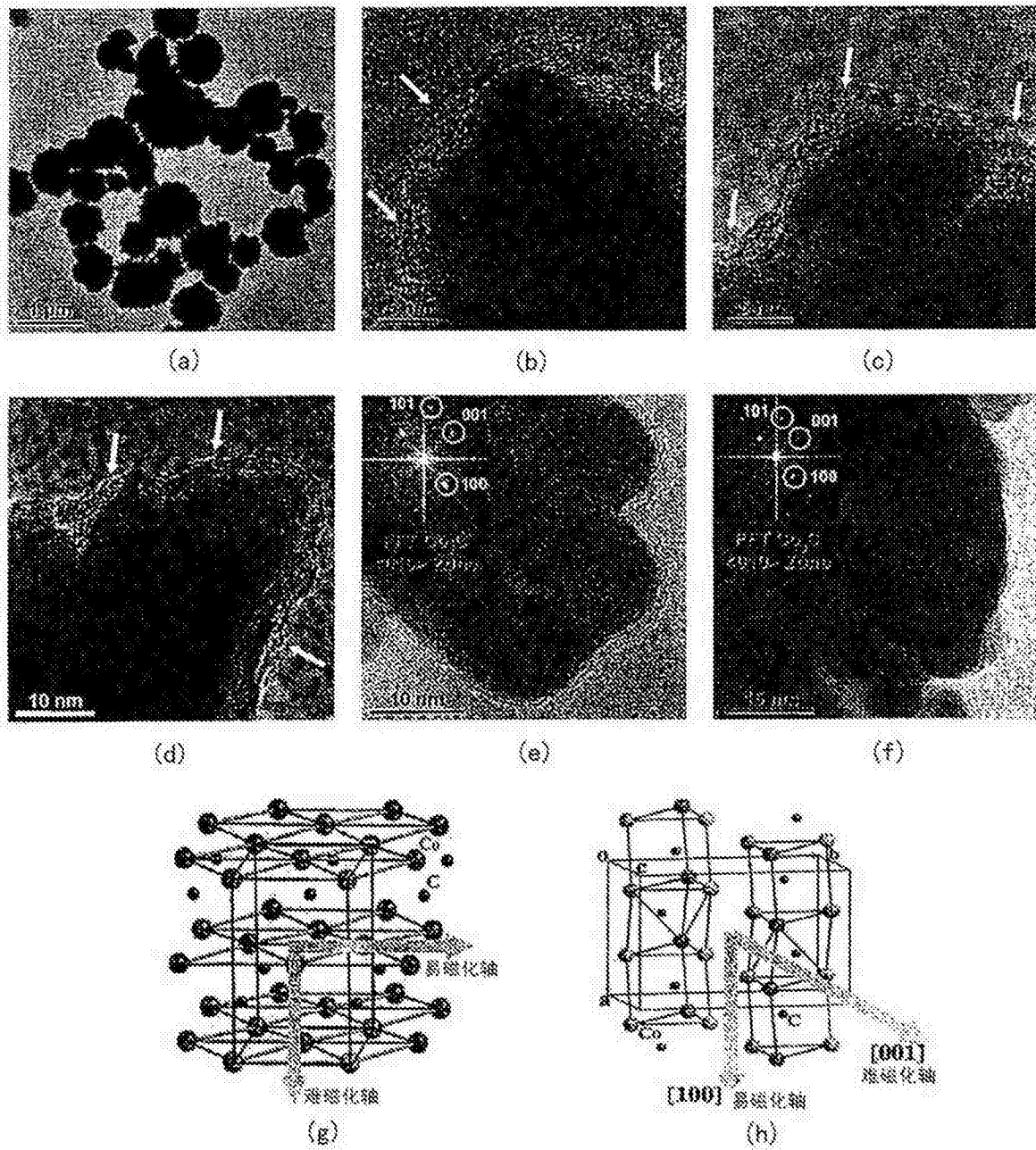


图3

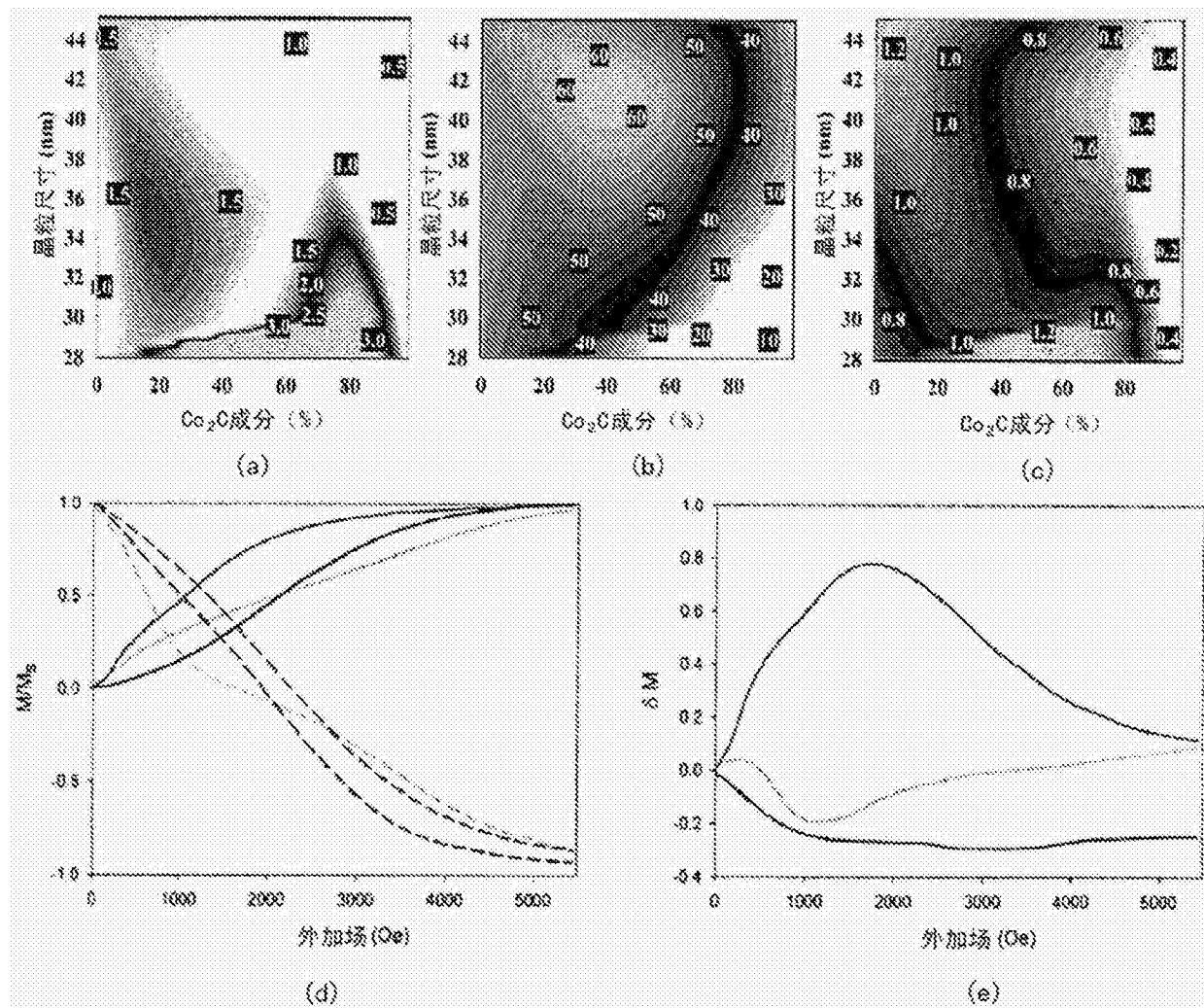
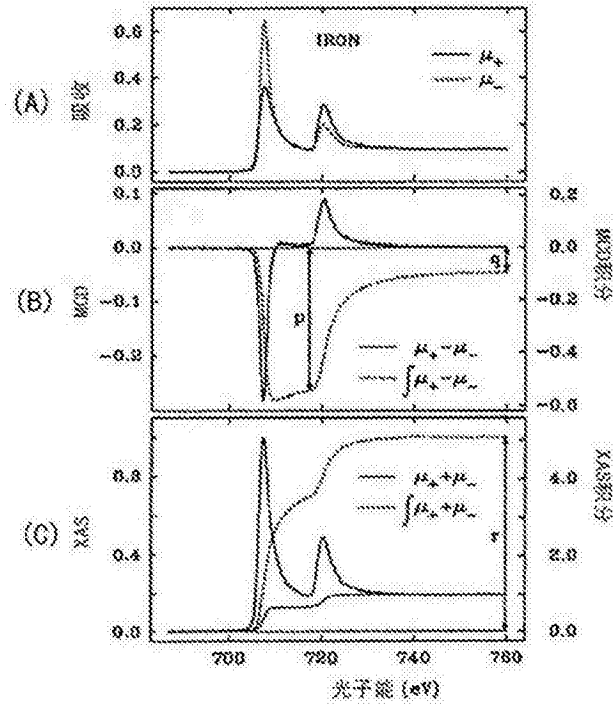


图4



$$m_{orb} = -\frac{4 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega}{3 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) d\omega} (10 - n_{3d})$$

$$m_{spin} = -\frac{6 \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) d\omega - 4 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) d\omega} (10 - n_{3d}) \left(1 + \frac{7\langle T_z \rangle}{2\langle S_z \rangle}\right)^{-1}$$

(D)

图5

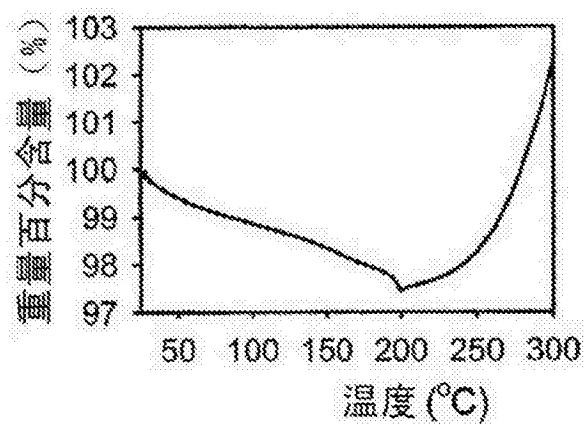


图8

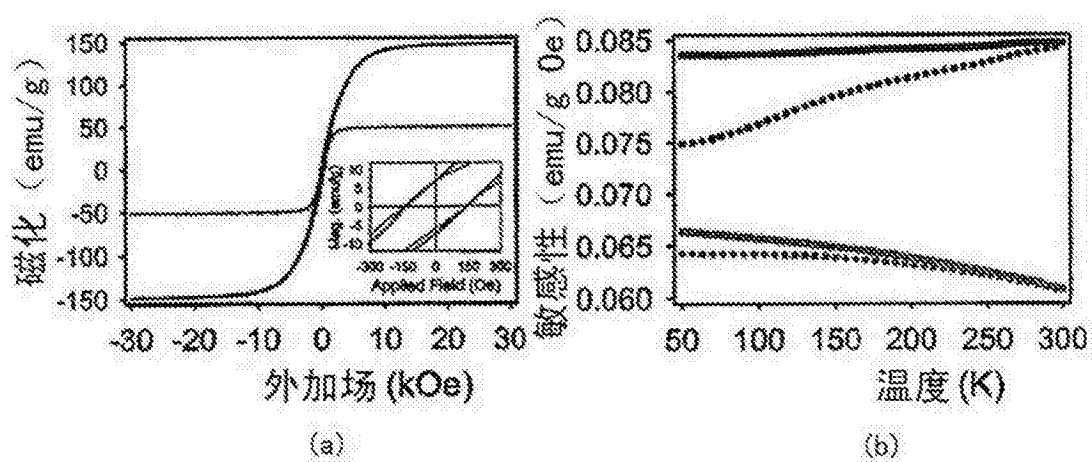


图9

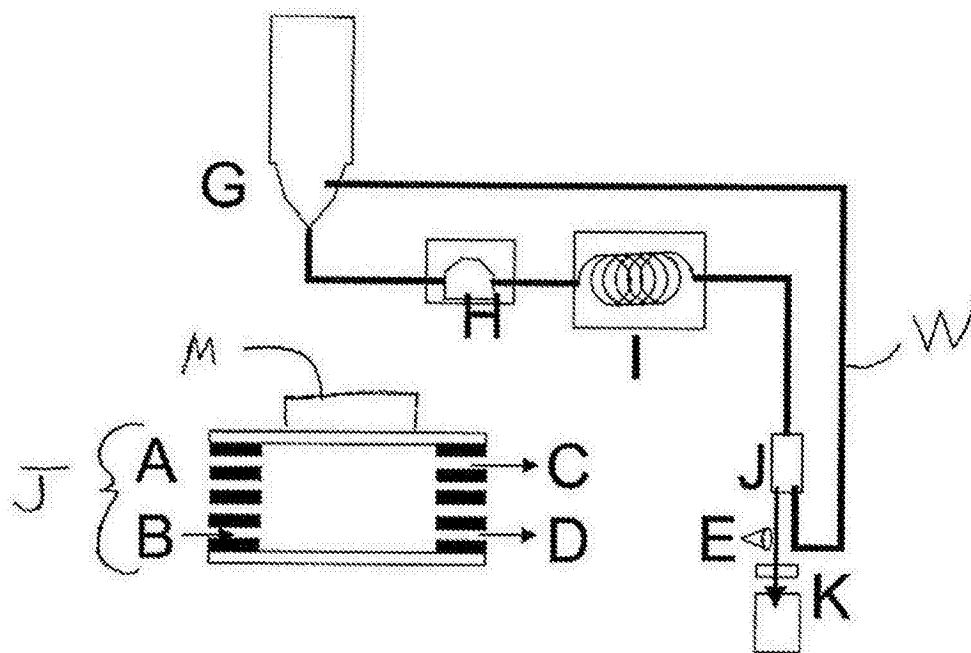


图10