

(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
2019 年 3 月 14 日 (14.03.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/047295 A1

(51) 国际专利分类号:
B22F 9/14 (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)
B22F 1/00 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/104333

(22) 国际申请日: 2017 年 9 月 29 日 (29.09.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710801608.8 2017年9月7日 (07.09.2017) CN

(71) 申请人: 北京工业大学(BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。

(72) 发明人: 岳明(YUE, Ming); 中国北京市北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。 吴琼(WU, Qiong); 中国北京市北京市朝阳区平

乐园100号, Beijing 100124 (CN)。 刘卫强(LIU, Weiqiang); 中国北京市北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。

(74) 代理人: 北京思海天达知识产权代理有限公司(BEIJING SIHAI TIANDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市北京市朝阳区平乐园100号北京工业大学旧图东配楼302室, Beijing 100124 (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,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING SAMARIUM-COBALT COMPOUND NANOPARTICLE HAVING ADJUSTABLE COMPOSITION AND PARTICLE SIZE

(54) 发明名称: 一种成分和粒度可调控的钐钴化合物纳米颗粒的制备方法

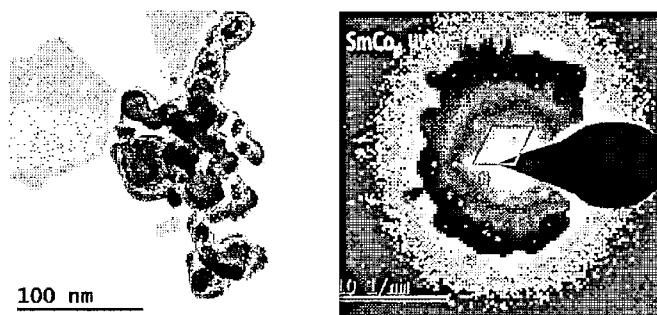


图 1

(57) Abstract: A method for preparing samarium-cobalt compound nanoparticles having an adjustable composition and particle size, belonging to the technical field of nano permanent magnet material preparation. A samarium-cobalt alloy prepared by elemental samarium and cobalt metal smelting is used as the raw material to prepare various samarium-cobalt compound nanoparticles with an average particle size of less than 100 nanometers and being adjustable such as Sm_2Co_7 , SmCo_5 , SmCo_7 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ and the like by means of evaporative condensation manners such as in-situ formation and in-situ collection under the anaerobic conditions of high purity inert gas protection. This method has a simple process and a short production cycle, and provides high-purity inert gas protection throughout the whole manufacturing process, avoiding oxidation, providing products having a good comprehensive magnetic performance.

(57) 摘要: 一种成分和粒度可调控的钐钴化合物纳米颗粒的制备方法, 属于纳米永磁材料制备技术领域。采用单质钐和钴金属熔炼制备的钐钴合金为原料, 在高纯度惰性气体保护的无氧条件下, 以原位生成、原位收集的蒸发冷凝的方式制备出 Sm_2Co_7 、 SmCo_5 、 SmCo_7 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 等多种平均粒径小于100纳米且粒度可控的钐钴化合物纳米颗粒。这种方法工艺简单, 生产周期短, 同时全过程保持高纯度惰性气体保护, 避免氧化, 产品的综合磁性能良好。

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, 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,
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))。

一种成分和粒度可控的钐钴化合物纳米颗粒的制备方法

技术领域

本发明涉及一种利用钐钴合金通过蒸发冷凝制备钐钴化合物纳米颗粒的制备方法的方法，属于纳米永磁材料制备技术领域。

背景技术

钐钴永磁体，是上世纪 60 年代开发的第一代稀土永磁合金，不仅具有优异的内禀磁性能，而且具有良好的高温性能，因此至今仍有较高的实用价值，在温度要求较高的使用环境下发挥着不可替代的作用，目前钐钴基永磁材料在航空航天、核能技术、电动汽车等诸多国防和高技术领域应用广泛。

近年来，纳米材料因为其独特的性能而广受关注。常规材料在实现纳米化以后会具有许多新的性能，因而具有更好的潜在应用价值。钐钴化合物纳米颗粒在磁存储、生物医用和新型复合永磁等方面均具有良好的应用前景。遗憾的是，目前制备钐钴纳米颗粒的方法及其制备出的材料均存在较多问题。例如目前较为流行的化学合成法，只能研制出具有纳米晶的微米级钐钴颗粒，而且产量极低，无法实现大规模制造。又如近期发展的表面活性剂辅助球磨法制备的钐钴纳米颗粒会引入难以去除的有机表面活性剂，造成颗粒氧化和磁性能大幅下降。因此，发展一种能够批量制造高性能钐钴纳米颗粒的新技术迫在眉睫。

针对这种状况，我们发明了一种以钐钴合金为原料，通过惰性气体保护的蒸发冷凝技术制备成分和粒度可控的钐钴化合

物纳米颗粒的方法，以期推动高性能钐钴纳米颗粒永磁材料的实用化进程。

发明内容

本发明以采用单质钐和钴金属熔炼制备的钐钴合金为原料，在惰性气体保护的无氧条件下，以原位生成、原位收集的方式成功的制备出 Sm_2Co_7 、 SmCo_5 、 SmCo_7 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 等多种粒度可控的钐钴化合物纳米颗粒。

本发明提供一种利用原位的惰性气体蒸发冷凝技术制备钐钴化合物纳米颗粒的方法。目的在于获得平均粒径小于 100 纳米且颗粒度均匀的钐钴化合物纳米颗粒。具体过程包括如下的钐钴合金熔炼和蒸发冷凝步骤：

1) 选用纯度大于 99.99% 的 Sm 和 Co 金属单质原料，按照 $\text{Sm}_x\text{Co}_{100-x}$ 中元素摩尔比准备原料，然后在纯度为 99.9999% 的氩气气氛保护下的悬浮熔炼炉中熔炼得到 $\text{Sm}_x\text{Co}_{100-x}$ 母合金， $0 < x \leq 24$ ；

2) 以步骤 1) 得到的 $\text{Sm}_x\text{Co}_{100-x}$ 母合金中的任何一种作为阳极，金属钨作为阴极，在纯度为 99.9999% 的氩气、纯度为 99.9999% 氮气或者二者的混合气氛(二者比例在 0~100% 间任意可调)下，总气压为 1 个大气压，选择电弧电流 100—300A，电弧电压 20—40V，起弧时间 0.1—1 小时将 $\text{Sm}_x\text{Co}_{100-x}$ 母合金制备成 SmCo 纳米颗粒，并将颗粒通过气氛保护密封罐进行收集。

本发明提供的钐钴纳米颗粒度均匀，平均粒径小于等于 100

纳米，通过调控母合金的成分，可以获得具有不同化学成分、晶体结构和磁性能的多种钐钴纳米颗粒。通过调节蒸发冷凝过程的各项工艺参数可以实现对生产钐钴纳米颗粒平均粒径的调控，而且所制备的纳米颗粒具有较好的粒度分布，即粒度均匀性较好。同时全过程保持高纯度惰性气体保护，避免氧化，产品的综合磁性能良好。附图 1-2 和表 1 给出了所制备钐钴纳米颗粒的微结构（以 SmCo_5 纳米颗粒为代表）和磁性能的结果。

附图说明

图 1 是本发明所制备的 SmCo_5 纳米颗粒的微观形貌和晶体结构（透射电子显微镜照片和选区电子衍射图片）。

图 2 是本发明所制备的 SmCo_5 纳米颗粒的磁滞回线图。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步说明，但本发明并不限于以下实施例。

实施例 1：

1) 选用纯度大于 99.99% 的 Sm 和 Co 金属原料，按照 24:76 摩尔比的成分配比，在纯度为 99.999% 的氩气气氛保护下的悬浮熔炼炉中熔炼得到 $\text{Sm}_{24}\text{Co}_{76}$ 母合金。

2) 将 $\text{Sm}_{24}\text{Co}_{76}$ 母合金作为阳极，金属钨作为阴极，在纯度为 99.9999% 的氦气气氛保护下通过蒸发冷凝的方法制备纳米颗粒，反应中采用电弧电流 100A，电弧电压 20V，起弧时间 0.1 小时。制备出平均粒径 30 纳米的 Sm_2Co_7 纳米颗粒，并将颗粒通过

气氛保护密封罐进行收集。

实施例 2:

1) 选用纯度大于 99.99%的 Sm 和 Co 金属原料, 按照 18:82 的摩尔比成分配比, 在纯度为 99.999%的氩气气氛保护下的悬浮熔炼炉中熔炼得到 $\text{Sm}_{18}\text{Co}_{82}$ 母合金。

2) 将 $\text{Sm}_{24}\text{Co}_{76}$ 母合金作为阳极, 金属钨作为阴极, 在纯度为 99.9999%的氦氩混合气氛(氦气: 氩气=30: 70) 保护下通过蒸发冷凝的方法制备纳米颗粒, 反应中采用电弧电流 150A, 电弧电压 25V, 起弧时间 0.3 小时。制备出 SmCo_5 纳米颗粒, 并将颗粒通过气氛保护密封罐进行收集。所得到的平均粒径 50 纳米的 SmCo_5 纳米颗粒的微观形貌和晶体结构如图 1 所示, 磁滞回线如图 2 所示。

实施例 3:

1) 选用纯度大于 99.99%的 Sm 和 Co 金属原料, 按照 14:86 的摩尔比成分配比, 在纯度为 99.999%的氩气气氛保护下的悬浮熔炼炉中熔炼得到 $\text{Sm}_{14}\text{Co}_{86}$ 母合金。

2) 将 $\text{Sm}_{14}\text{Co}_{86}$ 母合金作为阳极, 金属钨作为阴极, 在纯度为 99.9999%的氦氩混合气氛(氦气: 氩气=70: 30) 保护下通过蒸发冷凝的方法制备纳米颗粒, 反应中采用电弧电流 250A, 电弧电压 30V, 起弧时间 0.8 小时。制备出平均粒径 80 纳米的 SmCo_7 纳米颗粒, 并将颗粒通过气氛保护密封罐进行收集。

实施例 4:

1) 选用纯度大于 99.99%的 Sm 和 Co 金属原料, 按照 12:88 的成分配比, 在纯度为 99.999%的氩气气氛保护下的悬浮熔炼炉中熔炼得到 $\text{Sm}_{12}\text{Co}_{88}$ 母合金。

2) 将 $\text{Sm}_{14}\text{Co}_{86}$ 母合金作为阳极, 金属钨作为阴极, 在纯度为 99.9999%的氩气气氛保护下通过蒸发冷凝的方法制备纳米颗粒, 反应中采用电弧电流 300A, 电弧电压 40V, 起弧时间 1 小时。制备出平均粒径 100 纳米的 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 纳米颗粒, 并将颗粒通过气氛保护密封罐进行收集。

表 1 实施例 1-4 中制备的 SmCo 磁体的主要磁性能参数: 饱和磁化强度、剩余磁化强度、矫顽力和磁能积

磁性能 \ 实 施 例	1	2	3	4
饱和磁化强度 kGs	3.48	7.66	9.10	9.62
剩余磁化强度 kGs	2.20	6.83	6.84	7.57
矫顽力 kOe	14.09	11.48	8.09	7.78
磁能积 MGOe	0.91	9.03	5.36	5.71

。

权 利 要 求 书

1、一种成分和粒度可调控的钐钴化合物纳米颗粒的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

1) 选用纯度大于 99.99% 的 Sm 和 Co 金属单质原料，按照 $\text{Sm}_x\text{Co}_{100-x}$ 中元素摩尔比准备原料，然后在纯度为 99.9999% 的氩气气氛保护下的悬浮熔炼炉中熔炼得到 $\text{Sm}_x\text{Co}_{100-x}$ 母合金， $0 < x \leq 24$ ；

2) 以步骤 1) 得到的 $\text{Sm}_x\text{Co}_{100-x}$ 母合金中的任何一种作为阳极，金属钨作为阴极，在纯度为 99.9999% 的氩气、纯度为 99.9999% 氦气或者二者的混合气氛（二者比例在 0~100% 间任意可调）下，总气压为 1 个大气压，选择电弧电流 100—300A，电弧电压 20—40V，起弧时间 0.1—1 小时将 $\text{Sm}_x\text{Co}_{100-x}$ 母合金制备成 SmCo 纳米颗粒，并将颗粒通过气氛保护密封罐进行收集。

2、按照权利要求 1 所述的一种成分和粒度可调控的钐钴化合物纳米颗粒的制备方法，其特征在于，钐钴化合物纳米颗粒平均粒径小于等于 100 纳米。

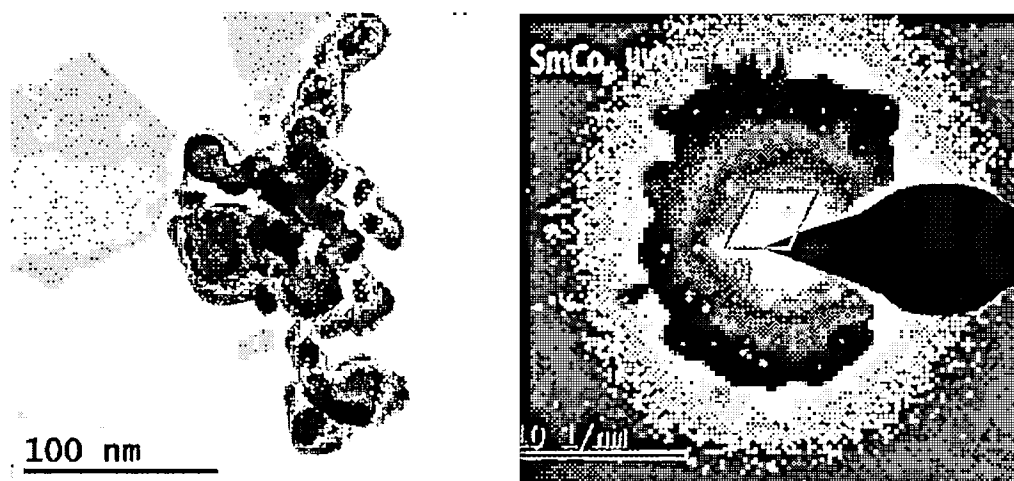


图 1

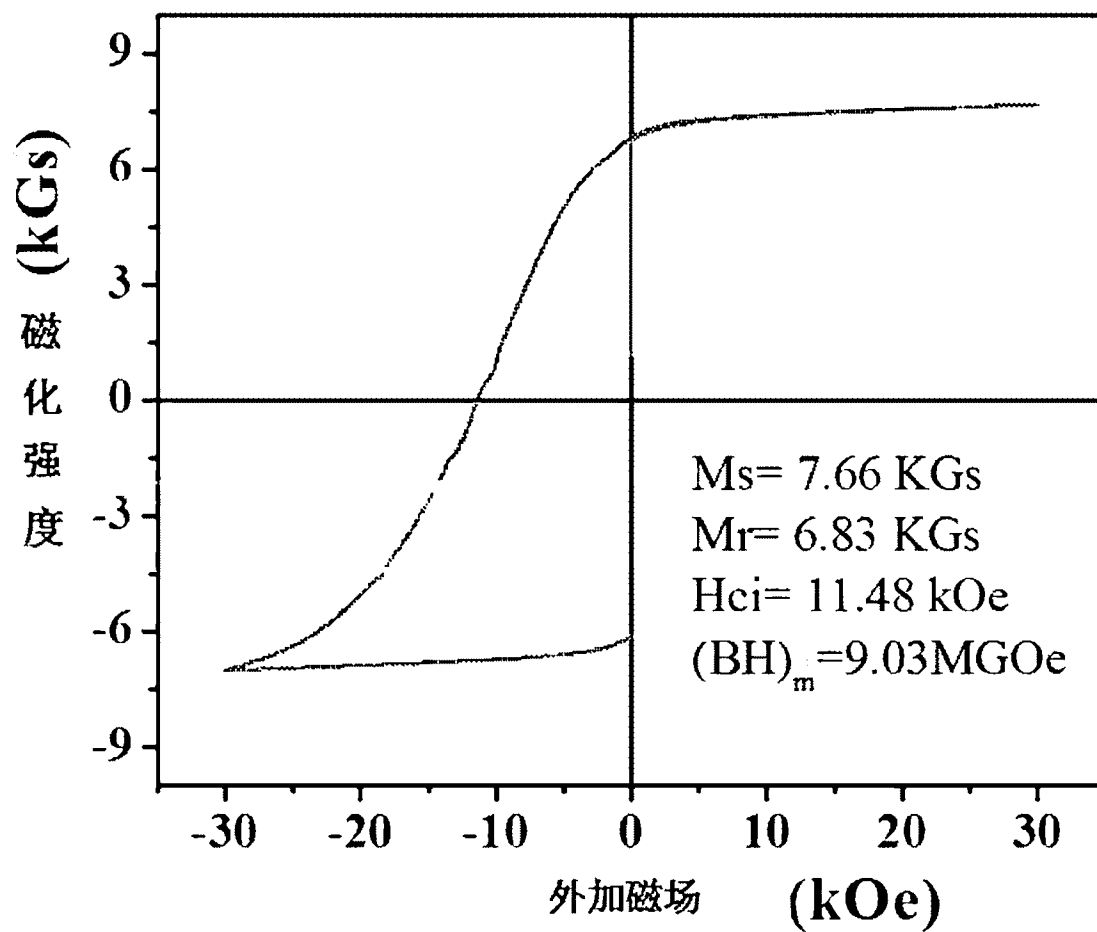


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/104333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 9/14 (2006.01) i; B22F 1/00 (2006.01) i; B82Y 30/00 (2011.01) i; B82Y 40/00 (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)

B22F, C22C, B82Y, H01F

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; VEN, CNKI: 钎钎, 纳米, 电流, 电压, 起弧, 电弧, 电极, 阴极, 阳极, 蒸发, 冷凝; samarium, cobalt nano, current, voltage, arc, electrode, pole, cathode, kathode, cathodal, anode, anticathode, anodic, zincous, vaporize, ablate, evaporat+, exhalat+, transpirat+, condensat+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101476055 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 08 July 2009 (08.07.2009), entire document	1, 2
A	CN 101319284 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 10 December 2008 (10.12.2008), entire document	1, 2
A	JP 2014116436 A (SAMSUNG RESEARCH & DEVELOPMENT INSTITUTE JAPAN CO., LTD.) 26 June 2014 (26.06.2014), entire document	1, 2

☐ 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 11 May 2018	Date of mailing of the international search report 30 May 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimengqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer CHEN, Hua Telephone No. (86-10) 62085416

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/104333

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101476055 A	08 July 2009	CN 101476055 B	02 February 2011
CN 101319284 A	10 December 2008	CN 100595303 C	24 March 2010
JP 2014116436 A	26 June 2014	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/104333

A. 主题的分类 B22F 9/14(2006.01)i; B22F 1/00(2006.01)i; B82Y 30/00(2011.01)i; B82Y 40/00(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) B22F, C22C, B82Y, H01F 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;VEN,CNKI:钐钴, 纳米, 电流, 电压, 起弧, 电弧, 电极, 阴极, 阳极, 蒸发, 冷凝; samarium, cobalt nano, current, voltage, arc, electrode, pole, cathode, kathode, cathodal, anode, anticathode, anodic, zincous, vaporize, ablate, evaporat+, exhalat+, transpirat+, condensat+														
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 101476055 A (北京工业大学) 2009年 7月 8日 (2009 - 07 - 08) 全文</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101319284 A (北京工业大学) 2008年 12月 10日 (2008 - 12 - 10) 全文</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014116436 A (SAMSUNG R & D INST JAPAN CO LTD) 2014年 6月 26日 (2014 - 06 - 26) 全文</td> <td>1-2</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 101476055 A (北京工业大学) 2009年 7月 8日 (2009 - 07 - 08) 全文	1-2	A	CN 101319284 A (北京工业大学) 2008年 12月 10日 (2008 - 12 - 10) 全文	1-2	A	JP 2014116436 A (SAMSUNG R & D INST JAPAN CO LTD) 2014年 6月 26日 (2014 - 06 - 26) 全文	1-2
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
A	CN 101476055 A (北京工业大学) 2009年 7月 8日 (2009 - 07 - 08) 全文	1-2												
A	CN 101319284 A (北京工业大学) 2008年 12月 10日 (2008 - 12 - 10) 全文	1-2												
A	JP 2014116436 A (SAMSUNG R & D INST JAPAN CO LTD) 2014年 6月 26日 (2014 - 06 - 26) 全文	1-2												
☐ 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 2018年 5月 11日		国际检索报告邮寄日期 2018年 5月 30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 传真号 (86-10)62019451		授权官员 陈华 电话号码 62085416												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/104333

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	101476055	A	2009年 7月 8日	CN 101476055 B	2011年 2月 2日
CN	101319284	A	2008年 12月 10日	CN 100595303 C	2010年 3月 24日
JP	2014116436	A	2014年 6月 26日	无	