



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101618308 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 21

(21) 申请号 200910085974. 3

说明性实施例 11-3, 附图 1-4.

(22) 申请日 2009. 06. 09

US 6179912 B1, 2001. 01. 30, 说明书第 8 栏第 24 行 - 第 10 栏第 4 行, 附图 2.

(73) 专利权人 宋玉军

US 2006/0014271 A1, 2006. 01. 19, 说明书第 0064 段, 附图 7.

地址 100191 北京市海淀区学院路 37 号北
京航空航天大学材料学院

CN 101235546 A, 2008. 08. 06, 权利要求 1、3, 附图 1.

(72) 发明人 宋玉军

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司 11203

审查员 金婷

代理人 刘萍

(51) Int. Cl.

B01J 19/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2008/061632 A1, 2008. 05. 29, 实施例 1-5, 附图 1.

CN 101326001 A, 2008. 12. 17, 实施例 1-2,

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 9 页

(54) 发明名称

用于纳米颗粒制备的微流体反应器及颗粒的可控制备工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种用于纳米颗粒制备的微流体反应器及颗粒的可控制备工艺。其特征是通过微流控技术对颗粒在不同生成阶段的工艺参数在纳升或更小尺度上调控: 在线快速混合反应成核、颗粒均匀长大和低温急冷终止长大, 实现对颗粒的尺寸、形状、晶体结构、表面性质在线调控, 并可对颗粒的层次结构实施调控。本方法有效抑制纳米颗粒形成中由奥斯特瓦尔德熟化和定向粘结导致的尺寸分布变宽和晶格缺陷, 比对颗粒生成各阶段工艺参数无法分别控制的釜式反应器更能提高颗粒的晶体结构和物化性能稳定性, 根据颗粒种类, 其结构和性能至少可以稳定 3 个月到一年以上。该工艺的纳米颗粒产量可达 300 毫升 / 小时以上, 是环境友好型纳米材料连续规模化生产工艺。

1. 一种用于纳米颗粒可控制备的微流体反应器,包括至少两个反应液储罐,这两个储罐各连接一个加热装置后再连接到第一混合反应器,第一混合反应器连接第一微流道,

其特征在于:还设有第二混合反应器,终止液的微流道,终止液储罐,第二微流道和带搅拌装置的低温产品收集器;收集器温度控制在 -40°C 到 20°C ;

第二混合反应器一端同时连接第一微流道和内输送有 -40°C 到 20°C 终止液的微流道,该终止液的微流道和终止液储罐相连,第二混合反应器的另一端连接第二微流道,第二微流道连接带搅拌装置的低温产品收集器;

所述的终止液由反应液溶剂和对颗粒表面进行惰性的终止剂混合而成,其中终止剂体积含量从0.5%到30%。

2. 根据权利要求1所述的微流体反应器,其特征在于:

所述低温产品收集器内也装有终止液,其成分和终止液微流道中的成分相同。

3. 根据权利要求2所述的微流体反应器,其特征在于:

所述低温产品收集器内还加入质量含量为微流体反应器中纳米颗粒总质量的1% -10%的稳定剂。

4. 根据权利要求1所述的微流体反应器,其特征在于:

所述的加热装置采用点式或面式集成方式加热。

5. 根据权利要求1所述的微流体反应器,其特征在于:

微流道的温度采用将点式微型热电偶集成在所测微流道处获得。

6. 根据权利要求1所述的微流体反应器,其特征在于:

第二混合反应器和第二微流道之一,或者第二混合反应器和第二微流道上同时集成另外一层内装有循环冷却液的微流道。

7. 根据权利要求1所述的微流体反应器,其特征在于:

各连接处的管道、接口和微流道外部均有保温层进行保温。

8. 应用权利要求1所述的微流体反应器对纳米颗粒进行可控制备,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 两个储罐内装有的反应液通过加热装置加热到反应温度后,在第一混合反应器内混合反应并成核,然后进入第一微流道;

(2) 在第一微流道中均匀形成的微小胶束通过不断吸收所在溶液中纳米颗粒的原料快速均匀长大成所需尺寸和形状的纳米颗粒,通过设立流道长度和料液流速控制好反应时间,和该阶段温度控制相结合,控制颗粒的尺寸、形貌和晶体结构;

(3) 通过加入 -40°C 到 20°C 的终止液和反应液在第二混合反应器内快速混合降温,并发生终止反应,使颗粒的长大终止在所需范围,通过流量比和终止剂含量调节所需的反应时间和所达的温度,快冷后的生成物在第二微流道继续冷却,同时终止剂不断将颗粒表面惰化,然后进入低温产品收集器;

(4) 低温产品收集器带一搅拌器,在整个反应阶段保持温度 -40°C 到 20°C ,搅拌器对收集的产品进行持续均匀快速搅拌,转速不小于200rpm。

用于纳米颗粒制备的微流体反应器及颗粒的可控制备工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及工艺参数程序可控微流体反应器制备结构和性能稳定的纳米颗粒的方法,属于微流体反应器在材料制备领域的应用。

背景技术

[0002] 工程应用上,对各类纳米颗粒尺寸、形状和晶体结构进行控制的最终目标是为获得具有稳定晶体结构和各种物化性能的纳米颗粒。颗粒的物化性能和颗粒的尺寸、形状、晶体结构、层次结构及表面性质密切相关。其稳定性主要依赖其表面性质和晶体结构。其中晶体结构主要依赖原子间的相互作用以及组成元素间的相互作用,而组成元素之间的相互作用是颗粒内原子间距和原子排列等晶体结构参数共同决定。在颗粒的形成和成长过程中,由于颗粒的初始成核的非均匀性和颗粒长大过程中的奥斯特瓦尔德熟化(OR)和定向粘接(OA),很难获得尺寸、形状、结构和性能均匀的纳米颗粒。理想的方法就是控制所有的反应参数在每个颗粒形成时具有空间和时间上的均匀性,但是由于大的混合体积使反应物在时间和空间上的传质和传热很难均匀一致,常规釜式反应器基本无法实现该类控制。在过去的数十年里,由于微流体反应器工艺可以在线对反应动力学参数在时间和空间上进行精细控制,具有高效的质量和能量传递,它在合成化学和特殊材料的制备方面引起了越来越多的关注。微流体反应器的应用已从单纯地对化学反应效率的提高扩展到在纳升或更小尺度上对微纳米材料的可控合成上。微流体工艺的优势之一就是反应各阶段的动力学参数(温度、压力、时间、浓度)进行在线(时间、空间)控制。通过提高初始成核反应温度和反应物浓度快速达到临界成核条件,缩短成核时间,提高成核的均匀性;通过控制颗粒长大的微环境(温度、微胶束浓度、时间等)来控制颗粒长大的均匀性;通过对不同生长阶段的纳米粒子溶液在微升甚至纳升的体积内进行快速终止,来控制纳米粒子的颗粒大小和形状,并使其具有独特的晶体结构和物理化学性能。这些就需要通过对颗粒形成各阶段的动力学参数分别精确控制实现,微流体工艺比传统的釜式反应器具有明显的获得该类控制的能力,根据需要制备所需物化性能的纳米颗粒。

发明内容

[0003] 本发明开发出一种工艺参数程序可控微流体反应合成工艺来可控制备纳米颗粒。通过对微流体反应器的成核混合反应器、颗粒成长微流道和终止液混合反应器以及终止反应微流道和产品收集器的结构进行优化设计,并分别控制个部位的温度和料液的停留时间,从而做到对纳米颗粒形成个阶段的反应动力学参数进行在线精确控制。

[0004] 本发明提供一种用于纳米颗粒可控制备的微流体反应器,包括至少两个反应液储罐,这两个储罐各连接一个加热装置后再连接到第一混合反应器,第一混合反应器连接第一微流道,

[0005] 其特征在于:还设有第二混合反应器,终止液的微流道,终止液储罐,第二微流道和带搅拌装置的低温产品收集器;

[0006] 第二混合反应器一端同时连接第一微流道和内输送有 -40°C 到 20°C 终止液的微流道,该终止液的微流道和终止液储罐相连,第二混合反应器的另一端连接第二微流道,第二微流道连接带搅拌装置的低温产品收集器。

[0007] 所述的终止液由反应溶剂和对颗粒表面进行惰性化的终止剂混合而成,其中终止剂体积含量从 0.5% 到 30%。

[0008] 所述低温产品收集器内也装有终止液,其成分和微流道中终止液的成分相同,或者还加入质量含量为生成的纳米颗粒总质量的 1-10% 的稳定剂。

[0009] 进一步,所述的加热装置采用点式或面式集成方式加热。

[0010] 进一步,微流道的温度采用将点式微型热电偶集成在所测微流道处获得。

[0011] 进一步,第二混合反应器和第二微流道之一,或者第二混合反应器和第二微流道上同时集成另外一层内装有循环冷却液的微流道。

[0012] 进一步,各连接处的管道、接口和微流道外部均有保温层进行保温。

[0013] 应用所述的微流体反应器进行纳米颗粒可控工艺,包括以下步骤:

[0014] (1) 两个储罐内装有的反应液通过加热装置加热到反应温度后,在第一混合反应器内混合反应并成核,然后进入第一微流道;

[0015] (2) 在第一微流道中均匀形成的微小胶束通过不断吸收所在溶液中的纳米颗粒的原料快速均匀长大成所需尺寸和形状的纳米颗粒,通过设立流道长度和料液流速控制好反应时间,和该阶段温度控制相结合,控制颗粒的尺寸、形貌和晶体结构;

[0016] (3) 通过加入 -40°C 到 20°C 的终止液和反应液在第二混合反应器内快速混合降温,并发生终止反应,使颗粒的长大终止在所需范围,通过流量比和终止剂含量调节所需的反应时间和所达的温度,快冷后的生成物在第二微流道继续冷却,同时终止剂不断将颗粒表面惰化,然后进入低温产品收集器;





[0017] (4) 低温产品收集器带一个搅拌器,在整个反应阶段保持温度 -40°C 到 20°C ,搅拌器对收集的产品进行持续均匀快速搅拌,转速不小于 200rpm。

[0018] 本发明的工艺参数程序可控微流体反应器可实现根据纳米颗粒形成的不同阶段的机理对其动力学参数进行精细调控,如实现高温快速成核和恒温均匀长大,在纳升体积上原位低温快速急冷终止。可对纳米颗粒的尺寸、形状、晶体结构进行精确调控和使晶格缺陷最小化,特别是可以形成无缺陷和低表面自由能的表面钝化的非晶态纳米颗粒,是制备具有高稳定物化性能和晶体结构的纳米颗粒一个好方法。较高温度下原子间的高的混合速率将会降低低温下形成的缺陷和杂质,低温快速急冷终止可以有效钝化颗粒表面并抑制颗粒的奥斯特瓦尔德熟化和颗粒的定向粘连,提高颗粒的稳定性。例如,所制备的非晶态纳米 Co 颗粒、CoSm 颗粒的磁性能和晶体结构经验证明能够稳定存在至少 3 个月,对制备的银纳米颗粒、四氧化三铁-银核壳结构型纳米颗粒溶液至少保持稳定一年以上。

[0019] 该类微流体反应器可通过对反应的动力学参数进行精确控制来实现对纳米颗粒的尺寸、形状、晶体结构和层次结构进行调控,从而获得晶体结构和物化性能稳定的纳米颗粒。以下通过实施例对本发明的实施方法作进一步说明,但是本发明不局限于这些实施例,还包括:在不偏离本发明范围条件下,对公开的方法进行本领域技术人员显而易见的各种改变。

附图说明

[0020] 图 1 程序温控微流体反应器装置设计原理及工艺流程简图。1 :带温控的反应液储罐 1, 温度在 18-50℃ 可调 ;2 :带温控的反应液储罐 2, 温度在 18-50℃ 可调 ;3 :终止液储罐, 温度在 -40-20℃ 可调 ;4-5 :加热器 ;6 :第一混合反应器 ;7 :第一微流道 ;8 :第二混合反应器 ;9 :第二微流道 ;10 :低温产品收集器 ;11 :搅拌器, 速率大于 200rpm ;12 :冷却液循环槽 ;13a-d :微流体泵 ;14a-e :微流体阀 ;15a-d :保护气进口 ;16a-d :保护气出口 ;17 :流量控制仪 ;18 :温度控制器 ;19 :循环冷却液储槽。

[0021] 图 2 图 1 中第 8、9 和第 12 部分的冷却液对反应液循环冷却的双层微流道断面结构示意图。20a :  微流道密封和连接材料, PMMA、PC、PEEK、PP、PE、玻璃等 ;20b :  微流道构建材料 :如 SU-8、环氧丙烯酸光敏树脂、PMMA、PC、PP、PE、玻璃等 ;21 :  隔离两层微流道用薄铜片和硅片, 厚 30-200 微米 ;22a-d :  冷却液进出口连接用螺纹 ;23 :冷却液进口 ;24 :冷却液出口 ;25a-d :冷却液循环微流道 ;26 :反应液用微流道

[0022] 图 3 通过高温反应低温快速急冷终止 (IRCMP) 的工艺参数程序可控微流体反应器获得的 Co 纳米颗粒的透射电子显微镜 (TEM) 的照片和其选择区电子衍射 (SAED) 为多个无衍射斑点的圆形衍射环 (右上角插图)。

[0023] 图 4 制备的高深宽比的微流道的横截面的扫描电子显微镜照片。该照片清楚表明该微流道为四方形截面, 具有宽 60 μm 和深 600 μm 的高深宽比。

[0024] 图 5 制备的 Co₅Sm 合金纳米颗粒的 TEM 照片 (A)、SAED (B) 和能级分散波谱 (C) 以及高温反应室温冷却并室温收集下获得的纳米颗粒的 TEM 照片 (D)。

[0025] 图 6 通过高温反应急冷终止 (IRCMP) 和通过室温反应室温终止 (RTMP) 获得的新鲜的 Co 纳米颗粒以及老化 3 个月后的 TEM 图像。

[0026] 图 7 室温下和高流速下合成的 Co 纳米颗粒在 OR 下 24 小时的 XRD 图谱显示出 Co 纳米颗粒未经处理时 (a) 52.95° 处的峰经过 3 个月时效后 (b) 移动到 52.03°。它们的 XRD 图谱也显示出经过三个月时效后, 其峰的半高宽有明显变窄效应。高温合成低温淬火得到的 Co 纳米颗粒的 XRD 图谱显示出 52.79° 处的峰相对于新合成的 (c) 和经过三个月时效处理的纳米颗粒有轻微漂移 (d), 它的非晶峰的半高宽只有轻微的变窄。

[0027] 图 8 通过高温反应低温快速终止的工艺参数程序可控微流体反应器获得的 Co 纳米颗粒与室温反应室温终止获得的纳米颗粒的磁性能的稳定性比较。

[0028] 图 9 通过高温反应无快冷终止的微流体工艺制备的纳米颗粒的电镜照片表明其晶体结构可以在长时间高温下逐渐完善, 但同时也引入了大量缺陷, 颗粒的尺寸分布变得很宽, 形貌也变得不均匀。

[0029] 图 10 通过高温反应低温快速终止的工艺参数程序可控微流体反应器获得的六边形的单分散的金纳米颗粒。

[0030] 图 11 图 A, B 为不同比例的金纳米颗粒。在更高温度反应并通过低温快速终止获得的结晶完善的金纳米颗粒, 但其尺寸分布变宽, 说明并不是反应温度越高越好。

[0031] 图 12 在由玻璃纤维管道构成的微流体反应器内通过高温反应低温快速终止的工艺参数程序可控微流体反应器获得近单分散的银纳米颗粒。

[0032] 图 13 图 A, B 为 Co 的 TEM 照片和 SAED 图案。所示在由不锈钢微管构成的管道基微流体反应器内通过高温反应低温快速终止的工艺参数程序可控微流体反应器获得的窄

分散、高稳定性 ϵ 钴纳米颗粒。

[0033] 图 14 制备核壳型纳米颗粒使用的由两组第一混合反应器和第一微流道串联的微流体反应器的工艺流程图。1:反应液储罐 1,料液温度在 18-50℃可调;2:反应液储罐 2,料液温度在 18-50℃可调;3:终止液储罐,料液温度在 -40-20℃可调;4-5:加热器;6-a:第一组混合反应器和微流道中的第一混合反应器;7-a:第一组混合反应器和微流道中的第一微流道;6-b:串联的第二组混合反应器和微流道中的第一混合反应器;7-b:串联的第二组混合反应器和微流道中的第一微流道;10:低温产品急冷收集器;11:搅拌器,速率大于 200rpm;13a-e:微流体泵;14a-f:微流体阀;15e:保护气进口;16e:保护气出口;17:流量控制仪;18:温度控制器;27:料液储槽;28:加热器。

[0034] 图 15 通过室温反应室温终止且只洗涤一次获得的棒状 Co5Sm 纳米合金颗粒。

具体实施方式

[0035] 其装置设计原理及工艺流程图如图 1 所示。

[0036] 该装置主要包括以下几个单元:

[0037] (i) 原料储罐:反应液储罐 1(纳米颗粒的前身溶液,如金属盐溶液)和反应液储罐 2(成核剂溶液,如还原剂/稳定剂混合液,凝胶剂/稳定剂混合液),可各带一预热器,可将料液温度预热到 50℃以确保料液处于液态和低粘度;终止液储罐 3,可通过冷却器根据所需温度将终止液冷却到 -40℃到 20℃不等;原料储罐均带有保护气体进出口(15a-c 和 16a-c)。

[0038] (ii) 料液进口控制单元,包括微流体泵(13a-d)、阀(14a-e)、流量控制器(17)和加热器(4、5)。加热器可将反应液加热到反应所需的温度。温度范围在 50℃-500℃。所有温度范围的加热均可采用带保温的加热带直接对输送管道加热,也可使用油浴或水浴。反应液和终止液可被微流体泵运送并计量,一台泵将控制一种料液,流量从 0.001 μ L-5mL/min 可调,流量的控制精度为 0.2V%。(iii) 微流体反应器单元。根据纳米颗粒的形成机理,该微流体反应器单元包括四个部分:第一混合反应器(6);第一微流道(7);第二混合反应器(8);第二微流道(9)。在第一混合反应器(6)内,使纳米颗粒的前身(如金属盐溶液)在高温下和成核剂(如还原剂和稳定剂的混合液)混合反应成微小的胶束种子;在第一微流道(7)内,形成的胶束种子在该流道内恒温均匀长大成纳米颗粒;在第二混合反应器(8)内,生成的纳米颗粒溶液直接和低温终止液混合反应,使颗粒表面惰化并将料液温度快速降温,使颗粒的长大终止;在第二微流道(9)内,生成的纳米颗粒溶液继续被保持在低温状态,表面进一步被惰性化,OR 和 OA 过程被强烈抑制,颗粒几乎不再长大。微流道长度:1-100cm;流道宽度从 10-1000 μ m,深度从 20-700 μ m。混合反应器 6 和 7 可根据需要设计成 Y 型和星形结构,其内可构建成立柱阵列结构以提高混合效果。根据纳米颗粒的形成机理可对这四个部分(图 1 点划线所框 6 和 7 部分)进行温度设计和控制(18)。6 和 7 部分加热器采用点式或面式集成方式加热保温,微流道内的温度采用将点式微型热电偶集成在所测微流道处获得。在第二混合反应器(8)处,通过直接将低温终止液和来自 7 的纳米颗粒溶液快速混合降温,通过流量比调节所需的反应时间和所达的温度;快冷后的纳米颗粒溶液继续在第二微流道内(9)进行终止反应,可将颗粒表面钝化,抑制奥斯特瓦尔德熟化(OR)和定向粘连(OA),然后进入低温产品收集器(10)。在 8 和 9 区除用低温终止液

的初始温度控温外,也可在该冷却区采用冷却液快速在微流道上方循环方式强制降温,提高降温效果。如图 2 所示,用导热好材料(21,30-200 μm 厚)(如薄铜片或硅片)对通过该区急冷后的纳米颗粒溶液的微流道(26)进行密封,然后再在其上集成另外一微流道(25),在该微流道内通过流道进出口(23、24)通入冷却液对急冷后的料液进一步降温 and 保温,进出口采用螺纹和外部设备连接。微流道的密封和连接用材料(20-a)可为玻璃、硅片、聚合物(如 PMMA、PC、PE、PP、PEEK 等),微流道的构建材料(20-b)可为玻璃、硅片、聚合物(如 PMMA、PC、PE、PP、PEEK 等)以及各类光敏树脂(如 SU-8、环氧丙烯酸等)。

[0039] (iv) 低温产品收集区,包括微流体反应器出口阀(14-e)和低温产品收集器(10),收集器置于低温冷阱(12)中保持所需低温,收集器温控在 20°C 到 -40°C。收集器内可预装入和终止液同样组成的液体对产品稀释、惰化并保持所需低温,同时带一搅拌器,使产品快速均匀分散在稀释液内,以确保颗粒的奥斯特瓦尔德熟化(OR)和定向粘连(OA)最小。同时带有保护气进出口管(15-d、16-d),需要时可对产品实施惰性气体保护。

[0040] 以上各区的连接管道、接口和微流道外部均有保温层进行保温。

[0041] 芯片级的微流体反应器(6、7、8、9)的制备采用传统的刻蚀工艺(LIGA)(如紫外光刻,X-光刻蚀、电子束刻蚀)在玻璃、硅片或聚合物上制备,也可采用模塑工艺制备聚合物基的微流道。微流体反应器单元中的 6、7、8、9 也可以通过将中空玻璃纤维(内径:20-500 微米)或不锈钢中空管(内径:50-500 微米)通过各类混合器(如三通,四通)连接获得。

[0042] 各段温度通过加热器和冷却器控制,从 -40 到 500°C 不等,对玻璃纤维,可从 -40 到 300°C;对不锈钢,可从 -40 到 800°C 不等。料液在反应器内的停留时间将通过管道长度和料液流速获得(从 1 秒到几百分钟不等)。

[0043] 实施例 1

[0044] 本发明提供了一种微流体工艺制备结构和性能稳定的非晶型钴纳米粒子的方法。其反应器含有图 2 的两层芯片基微流体反应器。20-a 的构建材料为聚醚醚酮基材(PEEK),20-b 的构建材料为光敏树脂 SU8。其微流体反应器的特征在于:如图 2 所示,在图 1 中 9 区的微流道结构中用传热系数高的薄铜片(100 μm 厚)将第一层密封,然后在铜片上与第一层微流道相对应的部位制成微流道(25),并对第二层微流道密封后形成可以通过冷却液对第一层反应液进行冷却的微流体热交换器。反应器的其余部分同图 1 所示的组成一致。其中将反应液输送到第一混合反应器(6)的流道为楔形:宽度从 300 微米逐渐收缩到 100 微米。混合反应后形成微小的胶束,进入 200 微米宽、30cm 长的第一微流道(7),长大成纳米颗粒;然后进入第二混合反应器(8)和低温终止液快速混合降温,输送终止液的微流道端口的流道宽度为 200 微米,流量为反应液的 2 倍,混合后进入 600 微米的第二微流道,约 1cm 长。所有的流道深度为 700 微米。

[0045] 用该微流道反应器制备 Co 纳米颗粒的反应条件如下:将浓度为 4g/L 的 CoCl_2 的四氢呋喃(THF)溶液,通过泵送,经过加热器加热到 50°C 后进入芯片基微流体反应器的第一混合反应器,这里和 50°C 的还原剂溶液(在 THF 里混合有 9.0g/L 的 $\text{Li}[\text{B}(\text{Et})_3]\text{H}$ 和浓度为 3.4g/l 的硫代甜菜碱 12(SB12))混合反应成核,均以 0.1ml/min 的流速泵入微流体反应器内(6-9)。在第一混合反应器(6)内生成微小的 Co 胶核(小于 1nm);然后进入第一微流道(7),在 50°C 下快速均匀长大;再进入到第二混合反应器(8),和温度为 4°C 的冷却液(含 20V% 丙酮的 THF 溶液)直接混合急速冷却,颗粒的平均冷却速率可达 $1.4 \times 10^5 \text{K/s}$,和一般

非晶合金形成时所需的急冷速度处在同一数量级（约 10^5K/s ）；接着经过第二微流道（9）完成低温终止反应，颗粒表面被终止剂（丙酮）氧化惰化后；最后进入到装有温度始终保持在 4°C 的稀释液（含 20V% 丙酮的 100mL THF 溶液）的产品低温收集器（10），收集过程在惰性气体（如氮气）保护下进行，自带的搅拌器在 200rpm 下将收集的产品快速均匀分散，直到反应结束。

[0046] 图 3 是获得的 Co 纳米颗粒的透射电子显微镜（TEM）的照片。从照片可以计算出颗粒基本为球形，尺寸为 $3.2 \pm 0.5\text{nm}$ 。其右上角的选择区电子衍射（SAED）为多个无衍射点的圆形衍射环，说明其为非晶态晶体结构。在该流速下，该反应器的纳米颗粒产量可达 20mg/小时（h）Co 纳米粒子（纯 Co 含量 60wt%）。如果将单台泵的流量提高到 5mL/min，其产量可达 1.0g/h Co 纳米粒子。

[0047] 实施例 2

[0048] 将实例 1 中的反应器结构作如下修改用来生产 Co₅Sm 合金纳米粒子：其中将反应液输送到第一混合反应器（6）的楔形流道宽度从 200 微米逐渐收缩到 30 微米，反应液混合成微小胶核后进入 60 微米宽、600 微米深的第一微流道内（7），流道约 30cm 长，在该区使核长大成纳米颗粒；然后进入第二混合反应器（8），直接和低温终止液接触降温，输送低温终止液的微流道端口的流道宽度为 60 微米，流量为纳米颗粒反应液的 1 倍，混合后进入宽为 120 微米的第二微流道（9），约 15cm 长，继续低温终止反应，其间终止剂丙酮将会使颗粒表面部分氧化，使纳米颗粒惰化；最后经出口进入低温产品收集器（10）。所有的流道深度为 600 微米。图 4 是该微流道横截面的一个扫描电子显微镜的照片，图中可见该微流道为上下很陡直的长方形结构，其宽度约 60 微米，流道的深宽比可达 10。

[0049] 用该微流体反应器，我们制备了具有近单分散的 Co₅Sm 合金纳米颗粒。一个典型的反应工艺如下：将含有浓度为 28.5mM 的 CoCl_2 和浓度为 5.7mM 的 SmCl_3 的 THF 溶液在室温下泵入加热器，加热到 52°C ，然后和通过另一个泵并加热到 52°C 的含有 90mM 三乙基硼氢化锂（ LiBET_3H ）和 0.24mM 聚乙烯吡咯烷酮（PVP）的还原剂溶液在第一个混合反应器（6）处发生反应成核；然后进入第一微流道（7）内，恒温长大成纳米颗粒；再在第二混合反应器（8）内和 2°C 的低温终止液快速混合冷却，急冷终止液为含 30V% 丙酮的 THF 溶液，混合后进入第二微流道（9）内，丙酮将会使颗粒表面逐步部分氧化而惰化纳米颗粒并经后续的冷却用微流道后流出微流体反应器，进入到产品收集器（10）继续保持冷却状态，直到反应结束。

[0050] 图 5A-C 是获得的该 Co₅Sm 合金纳米颗粒的电子显微镜（TEM）照片、选择区的电子衍射图（SAED）和能级分散波谱（EDS）。图中可见，用我们发明的高温反应长大低温急冷终止工艺获得的 CoSm 纳米颗粒的平均粒径（以 100 个左右的颗粒进行平均）为 $4.8 \pm 0.4\text{nm}$ ，粒径分布的标准方差为 8.3%，近单分散。其 SAED 图表明该纳米颗粒的晶态也为非晶态结构。其 EDS 的数据分析表明，该类颗粒的原子比 Co : Sm 基本达到了设计加料时的比例，即 5 : 1；但也发现即使洗得非常干净，颗粒仍含有一定的氧，约 3-5at%，说明这些颗粒已部分氧化。但是通过将颗粒表面钝化，在不太影响其它性能的基础上（如磁性能），可获得窄分散的纳米颗粒。发生部分表面氧化的原因，主要是由于在急冷终止液内加入了氧化性溶剂 - 丙酮，使颗粒表面比较活泼的 Sm 氧化成 Sm_2O_3 。作为对照，我们也将产品直接在室温下冷却。获得的颗粒的 TEM 电镜照片（图 5D）表明该颗粒的粒径为 $5.1 \pm 0.8\text{nm}$ ，粒径分布

的标准方差为 16.7%。说明如果不通过急冷终止和将表面钝化,颗粒的奥斯特瓦尔德熟化(OR)和定向粘连(OA)将急剧增大,是颗粒尺寸分布变宽。

[0051] 实施例 3

[0052] 在实例 1 中的反应器结构作如下修改用来生产结构和性能稳定的 Co 纳米颗粒: 其中将反应液输送到第一个混合反应器(6)的楔形流道宽度从 200 微米逐渐收缩到 30 微米, 反应液混合后进入 60 微米宽的第一微流道(7)内, 使纳米颗粒恒温长大, 该区长度缩短为 20cm, 将料液流速调整到 0.9mL/min 并将第二混合反应器(8)和第二微流道(9)跳过, 直接将获得的 50℃ 的纳米颗粒溶液喷射到含有 4℃ 的 100mL 乙醇和四氢呋喃(20V%乙醇含量)的带搅拌的产品低温收集器(10), 收集器在惰性气体(如氩气)下保护。根据流速, 其喷射的液滴粒径可小到纳升的数量级, 使颗粒急速冷却, 计算得到的冷却速率可达 $7.0 \times 10^4 \text{K/s}$ 。以后的实例中, 我们将这个反应过程简称为 IRCMP。

[0053] 为和传统的室温条件下生产的纳米颗粒的结构和性能的稳定比较, 对室温反应、室温终止和室温收集的微流体反应(RTMP)也进行了研究。

[0054] 图 6 是通过原位高温反应急冷终止(IRCMP)和通过室温反应室温终止(RTMP)制备的新鲜的以及老化 3 个月后 Co 纳米颗粒的 TEM 图像。从图中可见, 由 IRCMP 获得的纳米颗粒的初始颗粒的粒径分布(图 6C, $3.7 \pm 0.4 \text{nm}$) 就比由 RTMP(图 6A, $3.7 \pm 0.5 \text{nm}$) 获得的窄; 经过三个月老化, 由 RTMP 获得的颗粒尺寸变成了 $8.2 \pm 3.4 \text{nm}$ (图 6B), 其形状也变得多分散, 说明其内发生了很大的聚集和长大, 即使单个颗粒也会发生形状的改变, 而由 IRCMP 获得的纳米颗粒的尺寸只略有提高(图 6D), 变为 $3.9 \pm 0.4 \text{nm}$, 而其形状也基本保持为球形或椭球形。从它们的高分辨率 TEM 图像可以看出, 用两个方法合成的纳米颗粒的晶体结构类似非晶态。但也可以看出, 由 RTMP 获得的颗粒内原子堆积密度, 边缘部分比其中间部分看上去要疏松(图 6E), 由 IRCMP 获得的纳米颗粒, 其整个颗粒的原子排列比较均匀(图 6F), 即使老化 3 个月, 其仍保持均匀的排列(图 6G)。这可能是由 IRCMP 获得的纳米颗粒比由 RTMP 获得的颗粒更稳定的一个原因。

[0055] 为了进一步证实我们的方法获得的纳米颗粒是非晶型, 对它们进行了 X 光衍射(XRD)(如图 7)。从图中可见, 它们的 XRD 谱图呈现非晶态特有的宽馒头峰。同时也发现由 IRCMP 获得的纳米颗粒的 XRD 经过 3 个月老化, 峰的位置和半宽值均比由 RTMP 获得的纳米颗粒的小, 表明由 IRCMP 获得的非晶型纳米颗粒的非晶态比较稳定。室温下合成的 Co 纳米颗粒经过 3 个月时效处理后, 其 XRD 图谱的峰位明显由新制备的 Co 纳米颗粒(图 7a)的 52.95° 处蓝移到 52.03° (图 7b); 经过三个月老化处理, 其峰的半宽值也变窄, 说明其颗粒的晶体结构和尺寸有明显的变化。经过三个月老化处理, 高温合成低温终止得到的 Co 纳米颗粒的 XRD 图谱的峰值基本在 52.79° 处不变, 峰的半宽值只稍微变窄(图 7c-d)。

[0056] 纳米颗粒的这些形貌和晶体结构的稳定性和变化也体现在其对形貌和晶体结构非常敏感的磁性能的变化上。为验证由 IRCMP 获得的纳米颗粒的磁性能比由反应、终止和收集均在室温下制备的纳米颗粒具有更优异和更稳定的磁性能。对这两个工艺制备的纳米颗粒经过三个月时效处理前后的磁性能进行了检测, 见图 8。用 RTMP 制备的纳米粒子, 经老化 3 个月后, 10K 下的饱和磁化强度(Ms)和剩磁(Mr)明显减小, Ms 从新鲜的 74emu/g 下降到 19emu/g , 下降了近 4 倍, Mr 也从 44emu/g 下降到 8emu/g , 下降了 5 倍多(图 8A 和 B); 而矫磁力(Hc)显著增加, 其 10K 下的 Hc 从 35000e 增加到 53500e 。它们的阻隔温度也有所

提高,从 300K 提高到约 330K。从前面对老化中的纳米颗粒的形貌和晶体结构的变化分析可知,纳米粒子的这些不稳定的磁性能表明在老化过程中,由于压力释放或组分变化,引起结晶结构显著改变(诸如晶体相的转变,原子间的混合,热量的波动)。这种现象有时称作失衡,对颗粒的长期使用是十分有害的。在实际应用中,需要晶体结构和磁性能均稳定的纳米颗粒。从图 8C-D 中由 IRCMP 制备的纳米颗粒的磁性变化可以看出,该 IRCMP 方法制备的纳米颗粒的磁性能要比 RTMP 方法制备的纳米颗粒稳定得多。经过 3 个月的老化,Co 纳米颗粒的饱和磁化强度仅仅显示出微弱的增加(从 144emu/g 到 153emu/g), H_c 在 10K 下也从 13500e 轻微下降到 10500e(图 8C)。并且在 300K 下,其饱和磁化强度几乎没有变化,Tb 温度只轻微提高(图 8D 中右下的插图)。同时可以看出,在高温下反应生成的纳米颗粒不仅比在低温下生成的颗粒稳定,其磁性能也比低温下生成的颗粒优异,具有高的饱和磁化强度,低的饱和磁场强度,说明其原子磁距、磁通量和饱和磁化强度均大幅提高。

[0057] 为和传统的室温终止室温收集相比较,也进行了在高温下反应、室温下终止和收集的实验。获得的产品-Co 纳米颗粒的 TEM 照片如图 9 所示,获得的纳米颗粒间的聚集和粘连变得剧烈,孤立的单个纳米颗粒比较少见。但是也可以看出,该类产品中出现了结晶比较好的颗粒(右上角是其中一个结晶完善的颗粒,出现明显的晶格阵列),但也发现了许多晶格缺陷(见圈住的颗粒)。可见,通过提高终止液温度和收集温度,较高温度下有利于提高颗粒的结晶完美度,但奥斯特瓦尔德熟化和定向粘连也急剧增大,使得颗粒尺寸分布变宽,形状变得不规则。

[0058] 实施例 4

[0059] 将实施例 3 中的反应器材质换成玻璃,并使用传统的刻蚀工艺和热粘接工艺制备成玻璃基材的微流体反应器。使用该反应器在 110℃ 下制备单分散的纳米金颗粒。将浓度为 2mM 的 $KAuCl_4$ 的 N-甲基吡咯烷酮溶液泵入加热器加热到 100℃,将含有浓度为 20mM 的柠檬酸钠和浓度为 1.4mM 的聚乙烯吡咯烷酮泵入加热器加热到 110℃,然后进入第一混合反应器(6)内快速混合反应成核;成核后进入宽为 60 微米的第一微流道(7)内,使胶核恒温长大成纳米金颗粒。纳米金颗粒溶液流出(7)后,跳过反应器单元中的(8)和(9),直接在 -40℃ 的低温产品收集器(10)内急冷终止,然后经离心分离、洗涤并干燥获得纳米金颗粒。所得纳米金颗粒的 TEM 照片如图 10 所示,由该方法获得的金颗粒大小为 10.2 ± 0.5 nm,基本为单分散。从其放大的单个纳米颗粒的形貌看(右上插图),这些颗粒为近正六边形。

[0060] 实施例 5

[0061] 将实施例 4 中的反应温度提高到 180℃。将浓度为 2mM 的 $KAuCl_4$ 的 N-甲基吡咯烷酮溶液泵入加热器加热到 180℃,将含有浓度为 20mM 的柠檬酸钠和浓度为 1.4mM 的聚乙烯吡咯烷酮泵入加热器加热到 180℃,然后进入第一混合反应器(6)内混合反应成核,并在第一微流道(7)内恒温长大纳米金颗粒。最后流出(7)后,跳过(8)和(9),在室温下终止并收集;然后经离心分离、洗涤并干燥获得纳米金颗粒。图 11 是所得纳米金颗粒的 TEM 照片,其尺寸为 9.2 ± 1.8 nm。和实例 4 比较,在更高温下反应合成的纳米颗粒的粒径分散性变得比较宽,其标准方差约 20%。但是其结晶度有所提高,可以获得结晶非常完善的晶体结构为面心立方(fcc)的金颗粒(如右上插图)。

[0062] 实施例 6

[0063] 将实施例 4 中的芯片基微流体反应器转化成由不锈钢三通和玻璃纤维构成的管

道式微流体反应器。其中连接管道采用内径为 500 微米、壁厚为 500 微米的玻璃纤维。第一混合反应器 (6) 采用不锈钢三通,和三通相连输送料液的管道采用内径为 20 微米的玻璃纤维,采用内径为 50 微米的玻璃纤维作为第一微流道内 (7)。经过加热器加热后的反应器部分均放入一有石棉网制备的保温系统。当纳米颗粒形成后,产液从玻璃纤维的出口直接进入如图 1 中的装有低温终止液的低温产品收集器 (10) 中急冷终止。一个使用该反应器制备纳米银颗粒的典型反应如下。

[0064] 将浓度为 1mM 的 Ag_2SO_4 的 N-甲基吡咯烷酮溶液泵入加热器加热到 110°C ,将含有浓度为 10mM 的柠檬酸钠和浓度为 0.35mM 的聚乙烯吡咯烷酮泵入加热器加热到 110°C 。然后进入 (6) 内反应成核,并在 (7) 内长大成纳米银颗粒。最后流出反应器后,直接在含有低温终止液 (-10°C 的氨水) 的低温产品收集器 (10) 中急冷终止,然后经离心分离、洗涤并干燥获得纳米银颗粒。所得纳米银颗粒的 TEM 照片如图 12 所示,由该方法获得的银纳米颗粒大小为 $25.2 \pm 2.5\text{nm}$,尺寸分散分布近似单分散。

[0065] 实施例 7

[0066] 将例 6 中的由玻璃纤维构成的微流体反应器换成由不锈钢三通和不锈钢管道构成的管道基微流体反应器。其中连接管道采用内径为 300 微米的不锈钢管道。第一混合反应器采用不锈钢制成的三通,和三通相连输送料液的管道采用内径为 80 微米的不锈钢管道,混合反应后的管道采用内径为 160 微米的不锈钢管道作为第一微流道 (7)。经过加热器加热后的部分均放入一有石棉网制备的保温系统。当纳米颗粒形成后,产液从不锈钢管道的出口直接进入如图 1 中的装有低温终止液的低温产品收集器 (10) 中急冷终止。一个使用该反应器制备纳米单晶 ϵ -Co 颗粒的典型反应如下。

[0067] 将含有浓度为 18mM 的 CoSO_4 的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液在室温下泵入加热器加热到 180°C ,通过另一个泵输送并加热到 180°C 的含有 54mM 硼氢化钠 (NaBH_4) 和 18mM 的 12 硫代甜菜碱 (SB12) 的 NMP 还原剂溶液,这两个泵的流量均控制在 $0.9\text{mL}/\text{min}$ 。将这两种溶液在具有保温设施的不锈钢的三通构成的第一混合反应器 (6) 内混合反应成核,然后进入约有 100cm 长的内径为 160 微米的螺旋状不锈钢管道构成的第一微流道 (7) 内长大,该螺旋管外部缠有加热带和保温的石棉带,螺旋管外壁和一热电偶直接接触并由控温仪控制加热功率来调节温度恒定在 180°C 。长大后的 Co 纳米颗粒溶液直接喷射到含有 100mL 终止液 (冷却到 2°C 的含 1% 丙酮的 N-甲基吡咯烷酮溶液) 的低温产品收集器 (10) 内,直到反应结束。获得的 Co 的 TEM 照片和 SAED 图案如图 13 所示。可见合成的钴纳米颗粒为球形或椭球型,SAED 分析发现,该类颗粒的晶体结构为 ϵ -Co。通过近半年的观察,该类纳米颗粒十分稳定,其颗粒尺寸、形状和晶体结构基本不变,其磁性能也十分稳定,其饱和磁化强度维持在 $160\text{emu}/\text{g}$,10K 的矫顽力为 10000e ,阻隔温度 T_b 为 300K,室温下的矫顽力基本为 0.00010e ,具有优异的超顺磁性。

[0068] 实施例 8

[0069] 用实例 2 中的反应工艺制备 $\text{Co}_{60}\text{Fe}_{40}$ 合金纳米颗粒。

[0070] 将含有浓度为 18mM 的 CoSO_4 和浓度为 12mM 的 FeSO_4 的 N-甲基吡咯烷酮溶液在室温下泵入加热器加热到 110°C ,进入微流体反应器的第一混合反应器 (6),和通过另一个泵运送并加热到 110°C 的含有 90mM 三乙基硼氢化锂 (LiBEt_3H) 和 30mM 的 12 硫代甜菜碱 (SB12) 的 N-甲基吡咯烷酮还原剂溶液在微流体反应器的 (6) 内混合反应并快速成核。这

两个泵的流量均控制在 1.0mL/min。然后进入微流体反应器的第一微流道 (7) 内长大成纳米颗粒;再在第二混合反应器 (8),和 2℃的急冷终止液(含 0.5V%乙醇的 NMP)快速混合终止,并经后续的第二微流道 (9) 经低温终止反应后流出微流体反应器,进入到带搅拌的低温产品收集器 (10),直到反应结束。获得的 CoFe 合金的颗粒为球形或椭球形,尺寸为 $12.4 \pm 0.8\text{nm}$,具有很好的单分散性,其饱和磁感应强度 M_s 可达 220emu/g,接近块体 CoFe 合金的理论值 235emu/g。

[0071] 实施例 9

[0072] 在实施例 8 中,通过重复使用第一混合反应器 (6) 和第一微流道内 (7) 两次合成核壳结构纳米颗粒。如图 14 所示,制备出两组串联的第一混合反应器 (6) 和第一微流道内 (7),分别为 6-a、7-a 和 6-b、7-b,。在实施例 8 中,将含有 90mM 三乙基硼氢化锂 (LiEt_3H) 和 30mM 的 12 硫代甜菜碱 (SB12) 的 N-甲基吡咯烷酮还原剂溶液中的三乙基硼氢化锂 (LiEt_3H) 量改为 70mM,并加入浓度为 280mM 的柠檬酸钠。在第一组的第一混合反应器 (6-a) 和第一微流道内 (7-b) 内恒温长大成 $\text{Co}_{60}\text{Fe}_{40}$ 纳米合金颗粒后,进入第二组第一混合反应器 (6-a),和来自储罐 27 并被加热器 28 加热到 50℃的含有 14mM HAuCl_4 的 NMP 溶液混合均匀后,进入第二组第一微流道 (7-b) 内, HAuCl_4 不断被还原成金原子并不断通过外延生长到 CoFe 合金表面;之后,流出微流体反应器并跳过第二混合反应器 (8) 和第二微流道 (9),直接喷射进入含有低温终止剂 (100mL 2℃的含 20V%丙酮的 NMP) 的产品收集器内 (10),进行低温终止反应,直到反应结束。获得的 FeCo@Au 核壳型纳米颗粒的粒径约为 $16.8 \pm 1.8\text{nm}$,具有较窄的分散性,壳层厚度大约为 4 纳米左右。其磁性能约为 210emu/g Co,基本和纯的 CoFe 纳米颗粒一样,同时其紫外光波谱表明,其在 580 纳米处有明显的吸收。该纳米颗粒的磁性能可以保持一年以上基本不变,具有优异的稳定性。

[0073] 实施例 10

[0074] 为进一步说明高温反应低温快速急冷终止的优点,在实施例 8 中,将所有的反应温度降到室温,同时为检查合成的纳米颗粒的初始形貌,我们也只对纳米颗粒进行一次洗涤。图 15 是合成的 CoSm 合金纳米颗粒的 TEM 照片,从照片上看,其形貌为类似虫形的棒状,具有长径比约 1.5 : 1。其右上的 SAED 图案是具有无衍射斑点的圆形圈,和非晶态结构的衍射图案一样,说明该室温条件下合成的纳米颗粒也为非晶态的晶体结构。然而,当我们检测其磁性能的稳定性时,不到 2 个星期,其饱和磁化强度就从 30emu/g 降到 10emu/g,矫顽力从 15000e 增加到 25000e,表现出比通过高温快速急冷终止获得的纳米颗粒差得多的稳定性。

[0075] 实施例 11

[0076] 为进一步说明高温快速急冷终止的优点和该反应器在制备不同种类纳米颗粒上的灵活性,将之用于高稳定性核壳结构型纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Ag}$ 的制备。将实施例 2 中的两个反应器串联使用。首先在第一个反应器中,将 FeCl_2 (2mmol/L) 和 FeCl_3 (4mmol/L) 加入到已经脱氧的水溶液中,加入一定量的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, 0.8mmol/L) 作为稳定剂和防氧化剂,然后通过预热并在流速为 0.01mL/min 下送入加热器将之加热到 90℃;然后进入第一混合反应器 (6) 和预热到 90℃的 48mmol/L 的 NaOH 溶液混合反应,形成 Fe_3O_4 微胶束,然后进入第一微流道 (7) 内使颗粒恒温长大成 Fe_3O_4 纳米颗粒。之后再在第二混合反应器 (8) 内和 2℃的含有浓度为 280mmol/L 的柠檬酸钠溶液混合反应,混合均匀后进入和第二微流道 (9),颗

粒表面的 PVP 继续和柠檬酸钠进行置换,然后被收集到低温产品收集器 (10) 内获得柠檬酸钠保护的纳米 Fe_3O_4 颗粒。

[0077] 收集的被柠檬酸钠保护的纳米 Fe_3O_4 颗粒然后进入到第二个微流体反应器,通过加热到 90°C ,再进入第二个反应器的第一混合反应器 (6);这里遇到被加热到 90°C 的 Ag_2SO_4 溶液 (4mmol/L),柠檬酸钠将 Ag_2SO_4 还原成 Ag 原子;之后进入第二个反应器的第一微流道 (7) 内,不断被还原的 Ag 原子在 Fe_3O_4 颗粒表面进行外延生长成银壳;之后在第二个反应器的第二混合反应器 (8) 内遇到 2°C 含有 10% 丙酮的蒸馏水,Ag 原子在 Fe_3O_4 颗粒表面的外延生长被急冷终止,之后经过第二个反应器的第二微流道 (9),Ag 原子在 Fe_3O_4 颗粒表面的外延生长被继续终止,被收集到低温产品收集器 (10) 内。最终可获得银壳厚度约 3 纳米的颗粒直径约 16 纳米的核壳结构型 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$ 颗粒。对该颗粒的紫外-可见光吸收波谱在 420nm ,经过 6 个月的紫外-可见光光谱检测,其 420nm 处的吸收峰仅红移到 422nm ,在水溶液中仍很稳定,无沉淀发生。该纳米颗粒至少可以稳定 6 个月,而常温下合成的颗粒不到一周就发生沉淀。

[0078] 实施例 12

[0079] 将实施例 11 中的 Ag_2SO_4 溶液 (4mmol/L) 换成 HAuCl_4 溶液,可获的 Au 厚度约 4nm 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 颗粒。

[0080] 实施例 13

[0081] 将实施例 11 中的 Ag_2SO_4 溶液 (4mmol/L) 换成 3-(3 甲氧基硅) 丙基甲基丙烯酸甲酯和聚乙二醇甲基丙烯酸酯的共聚物的水溶液 (0.3mmol/L),获得 SiO_2 厚度为 5nm 的水溶性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PEG}$ 的磁性纳米颗粒,该颗粒在水中可以稳定一年以上不沉淀,而常温下合成的颗粒不到两周就发生沉淀。

[0082] 实施例 14

[0083] 将实施例 7 中的 CoSO_4 溶液换成含 100mmol/L 十八烷烯的浓度为 26.4mmol/L 的 CdO 的油酸溶液,将含有硼氢化钠 (NaBH_4) 和 12 硫代甜菜碱 (SB12) 的 N-甲基吡咯烷酮还原剂溶液换成浓度为 26.4mmol/L 三正辛基硒膦的三正辛基膦溶液。然后将这两个溶液分别升温到 320°C 在第一个高温混合反应器 (6) 内反应,之后进入反应单元 (7) 内,温度保持在 320°C 下长大成 CdSe 纳米颗粒,之后直接进入 18°C 、含 10mmol/L 十八烷烯的 100mL 油酸急冷终止也的低温产品收集器 (10) 内喷射急冷终止。由此,可获得结晶优异的 CdSe 纳米颗粒,一年内颗粒的紫外-可见光吸收波谱持续保持在 580nm 不动。而未急冷的颗粒,在 2 个月后颗粒的紫外-可见光吸收波谱就红移到 603nm 。

[0084] 实施例 15

[0085] 将实施例 7 中的 CdO 溶液换成 ZnO 溶液,可以制备高稳定性的 ZnSe 颗粒。

[0086] 实施例 16

[0087] 将实施例 8 中的 CoSO_4 溶液换成 PtCl_2 溶液,同样条件下,可以制备高稳定性的 FePt 纳米颗粒。

[0088] 实施例 17

[0089] 将实施例 9 中的 HAuCl_4 溶液换成 Ag_2SO_4 溶液,同样条件下,可以制备高稳定性的 $(\text{CoFe})@\text{Ag}$ 纳米颗粒。

[0090] 实施例 18

[0091] 将实施例 9 中的 HAuCl_4 溶液换成 Ag_2SO_4 溶液, 去掉反应液 1 中的 CoSO_4 同样条件下, 可以制备高稳定性的 Fe@Ag 纳米颗粒。

[0092] 实施例 19

[0093] 将实施例 9 中反应液 1 中的 CoSO_4 去掉, 同样条件下, 可以制备高稳定性的 Fe@Au 纳米颗粒。

[0094] 实施例 20

[0095] 将实施例 11 中第一个反应器的反应用实施例 9 的条件进行, 获得 CoFe@Au 纳米颗粒, 然后进入实施例 13 中的反应器进行反应, 可以获得三层核壳结构的纳米颗粒, 即 $(\text{CoFe})\text{@Au@SiO}_2\text{-PEG}$, 该颗粒具有高度的水溶性和对人体液的稳定性, 在 pH 小于 4 下保持稳定至少一年以上。

[0096] 实施例 21

[0097] 将实施例 11 中的 Ag_2SO_4 溶液 (4mmol/L) 换成二 (三乙醇胺) 钛酸二异丙酯的异丙醇溶液 (0.3mmol/L), 并将从第一组微流体反应器获得的 Fe_3O_4 溶液的 pH 值调到大于 10, 可制备出 TiO_2 厚度为 3-5nm 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@TiO}_2$ 核壳结构型磁性纳米颗粒, 具有特殊的宽波段 (波长从 200nm 到 2000nm) 吸光特性和磁性能该颗粒在水中可以稳定一年以上不沉淀, 而常温下合成的颗粒不到两周就发生沉淀。

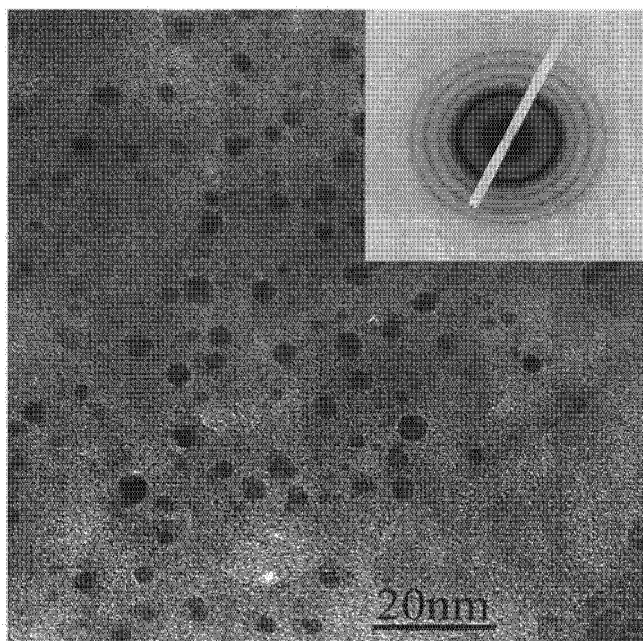


图 3

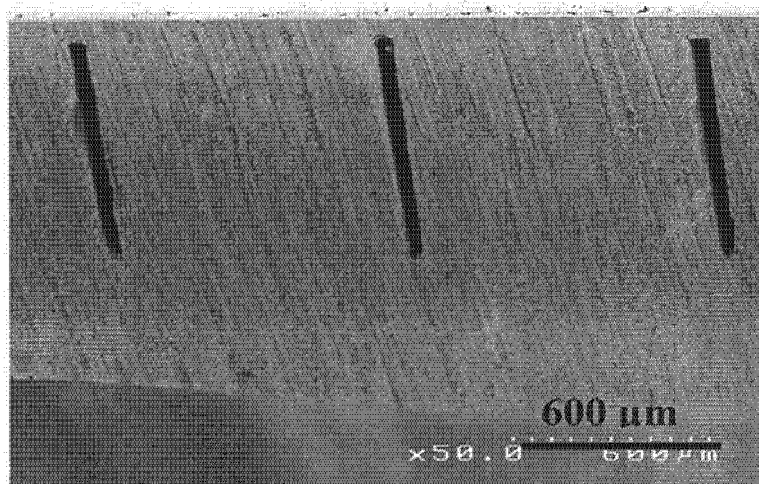


图 4

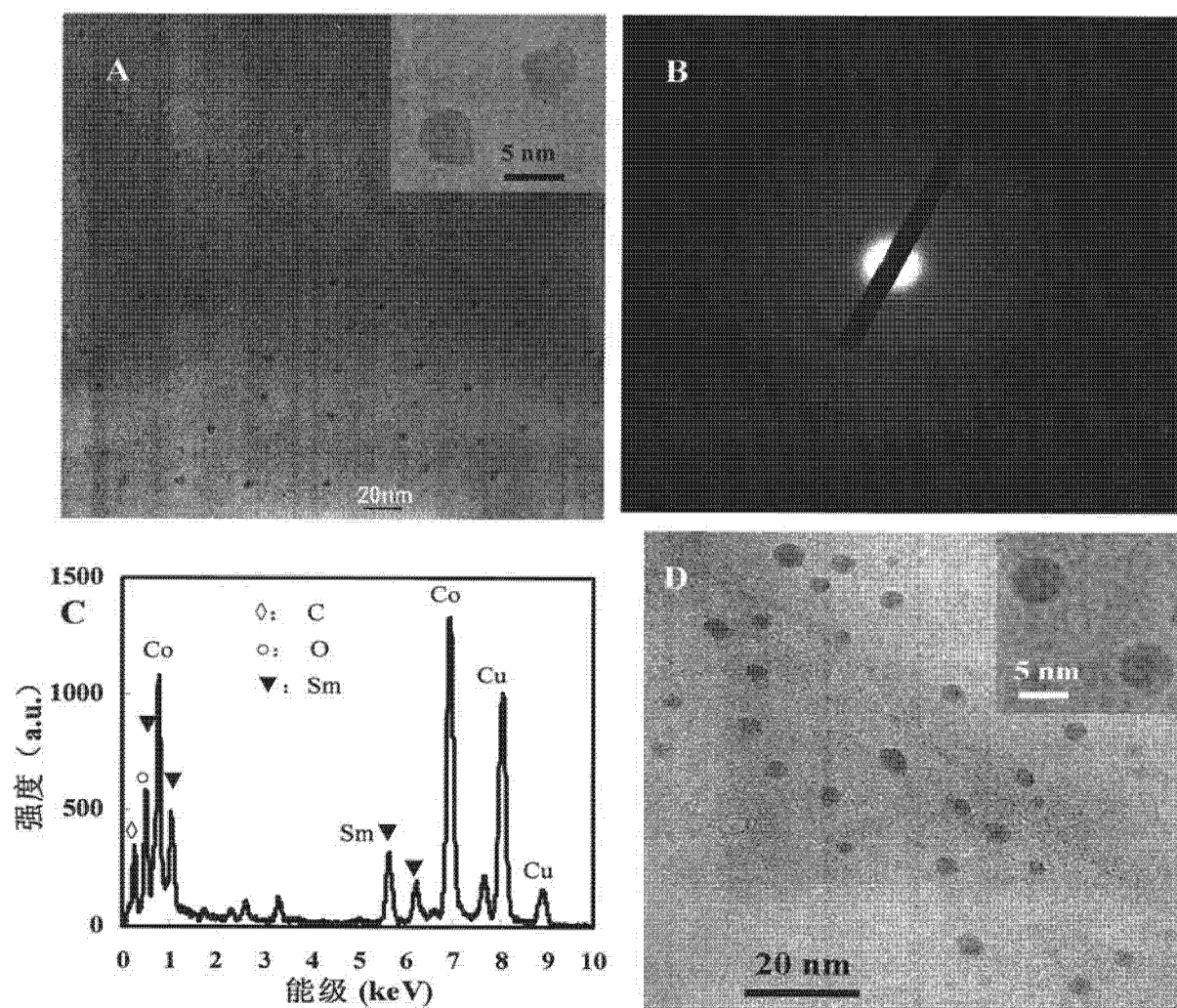


图 5

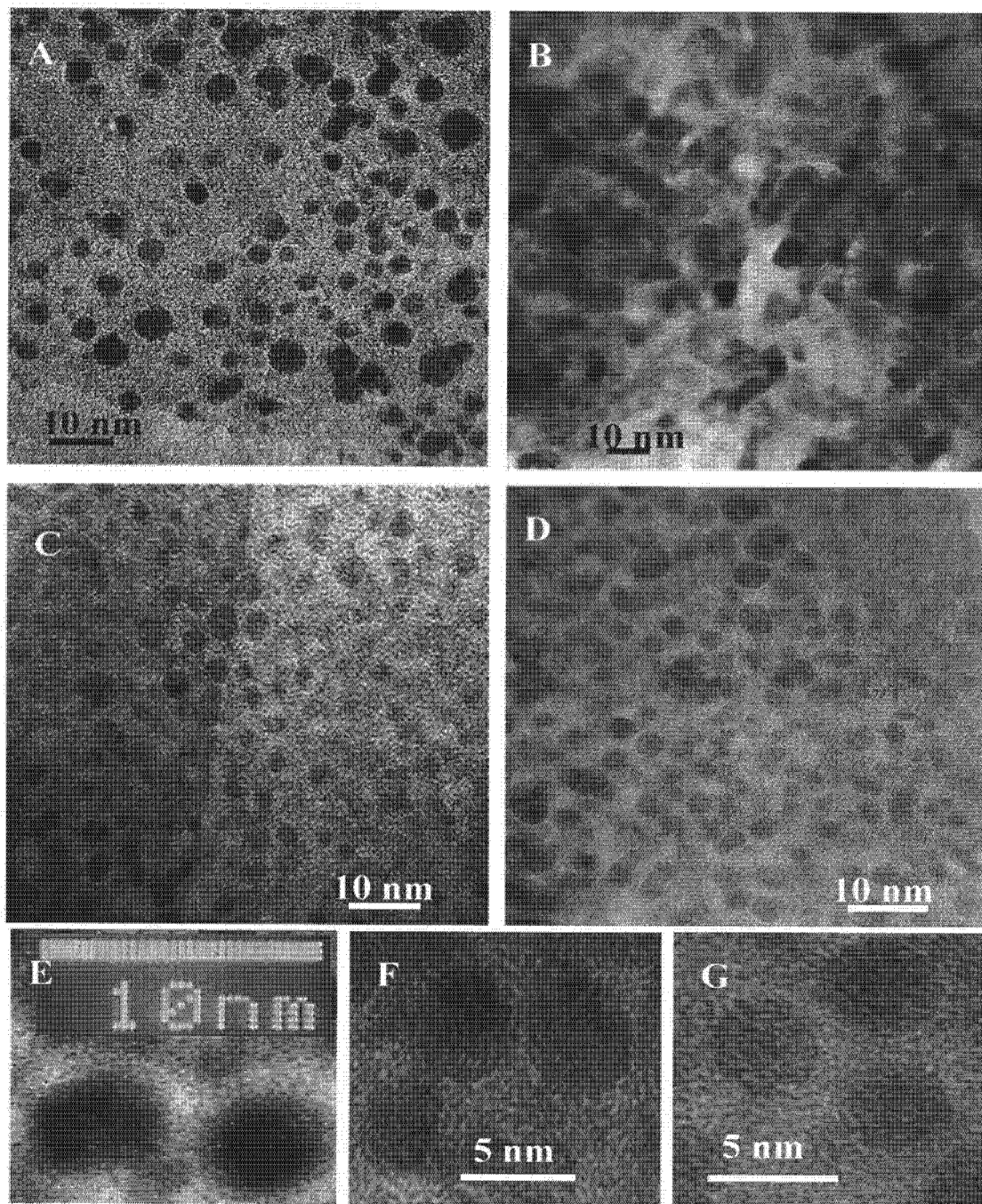


图 6

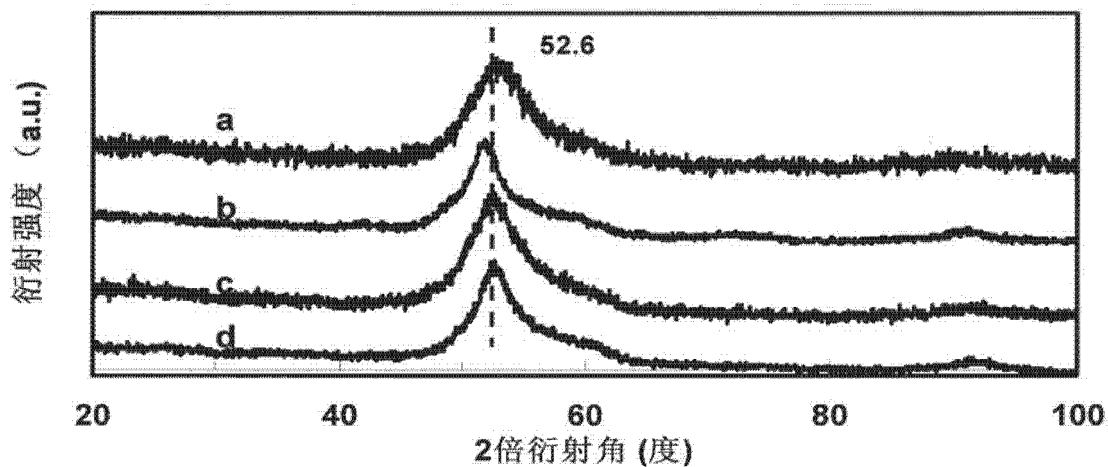


图 7

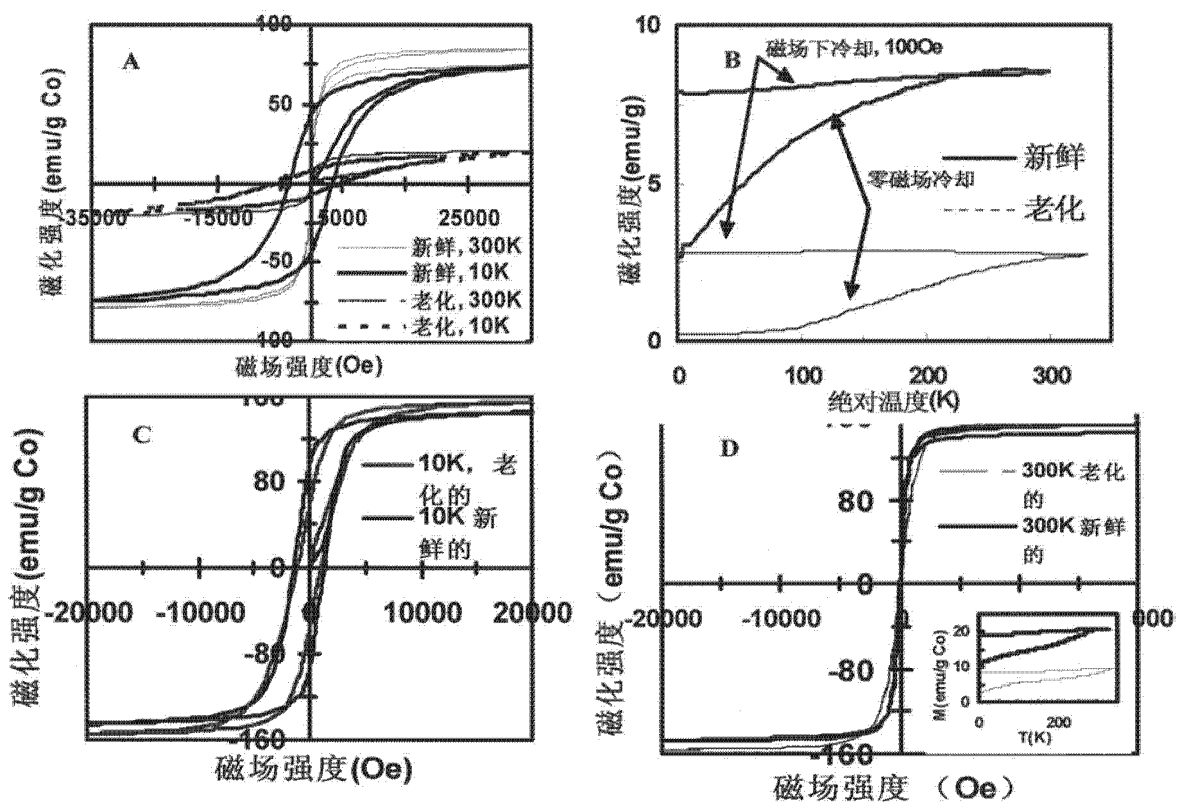


图 8

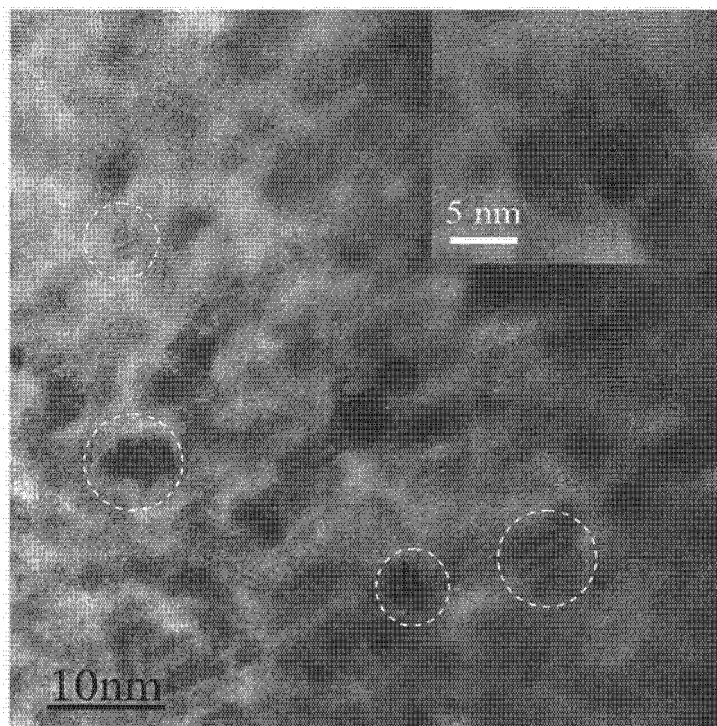


图 9

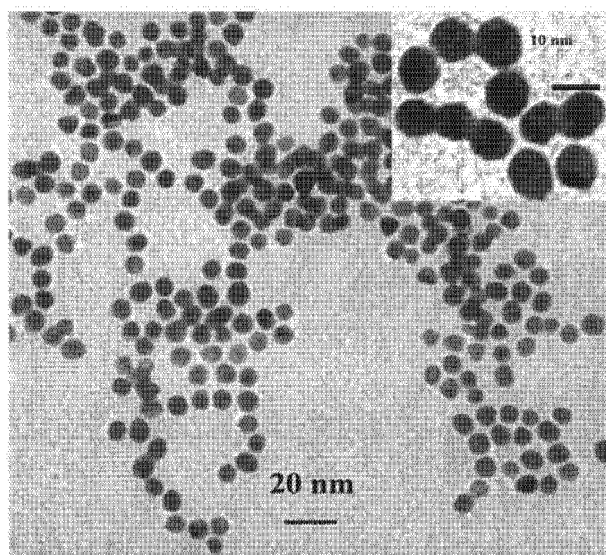


图 10

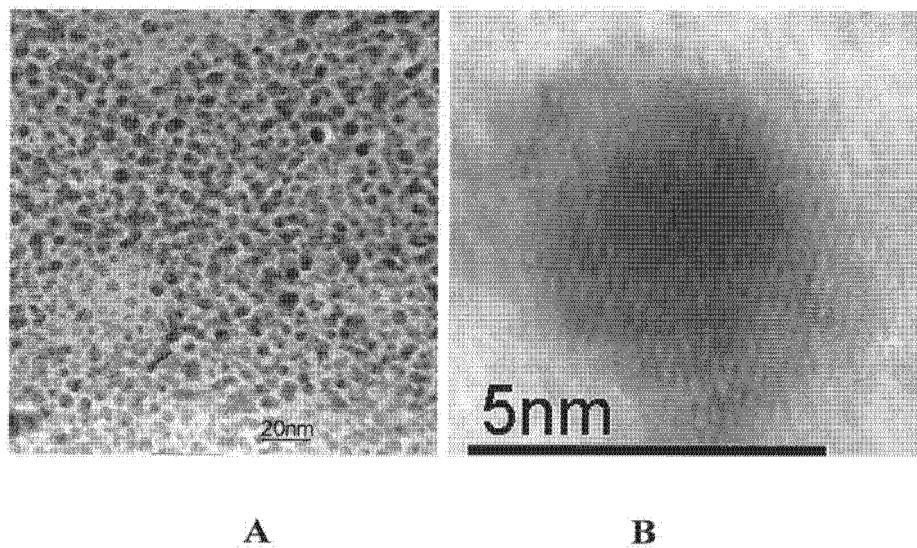


图 11

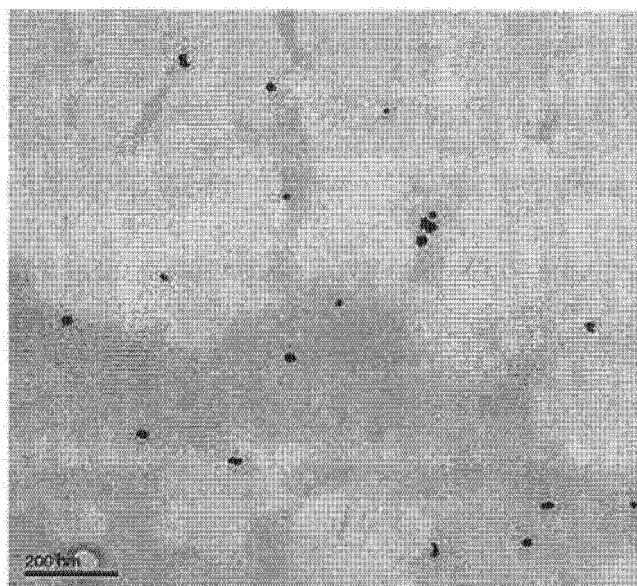


图 12

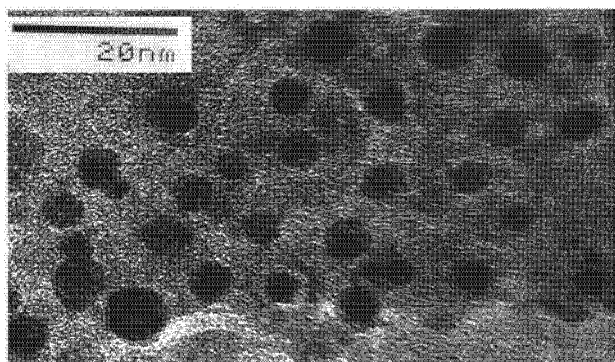
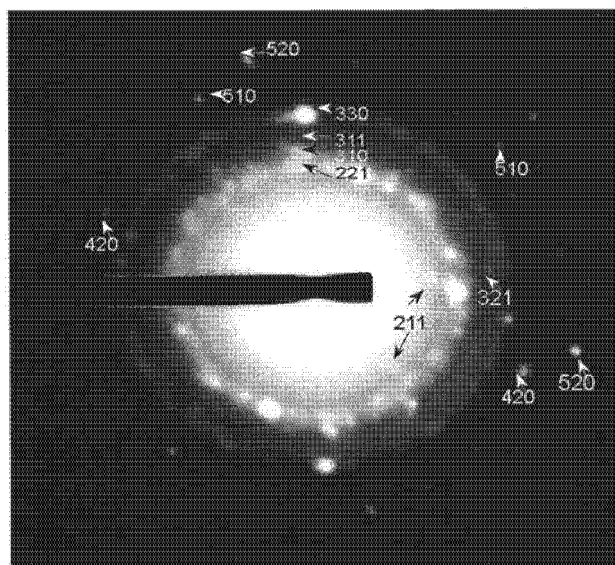
**A****B**

图 13

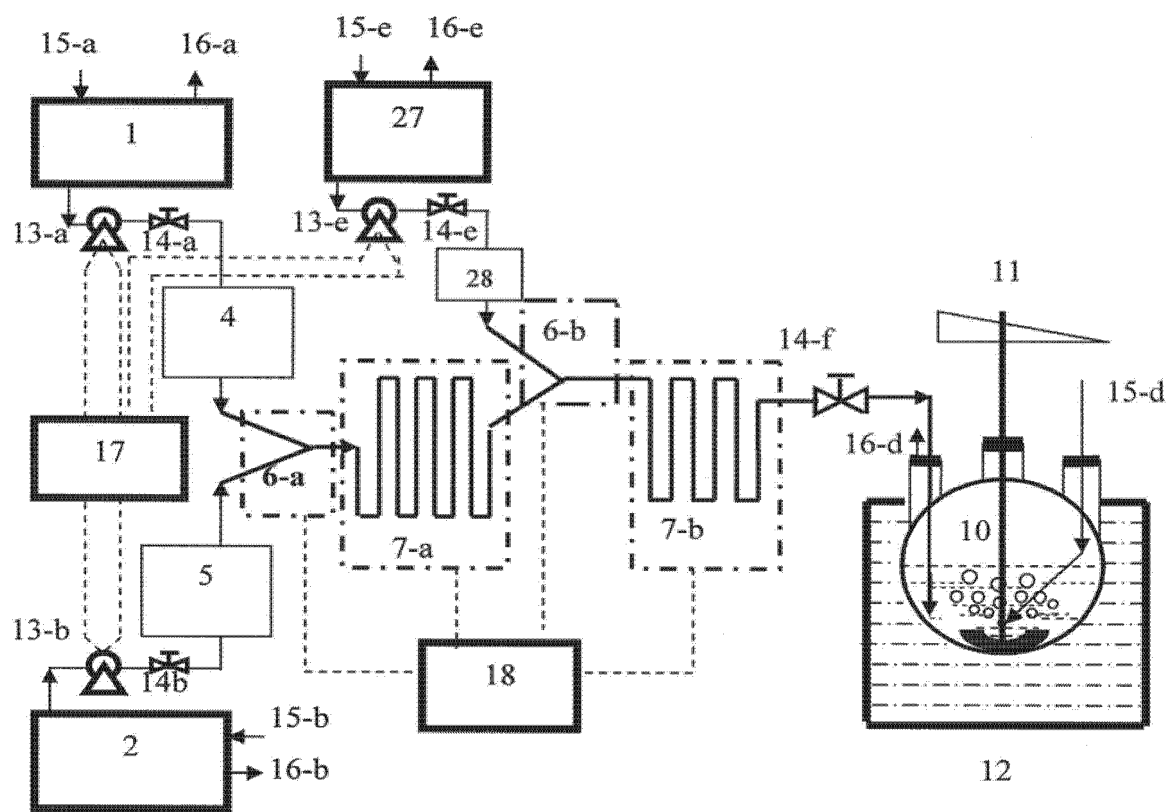


图 14

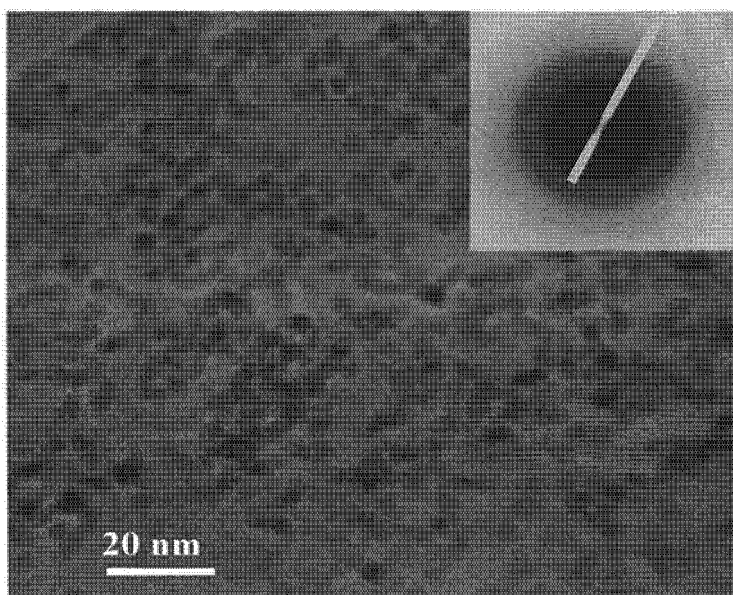


图 15