

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-513780

(P2015-513780A)

(43) 公表日 平成27年5月14日(2015.5.14)

(51) Int.Cl.	F 1		テーマコード (参考)
H01F 1/06 (2006.01)	H01F	1/06	A 4 G 001
C01B 31/30 (2006.01)	C01B	31/30	4 G 002
H01F 1/04 (2006.01)	H01F	1/04	Z 4 G 047
H01F 1/20 (2006.01)	H01F	1/20	4 G 146
B82Y 25/00 (2011.01)	B82Y	25/00	5 E 040

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-551328 (P2014-551328)	(71) 出願人	502066627 ヴァージニア コモンウェルス ユニバ シティ アメリカ合衆国ヴァージニア州 2321 9, リッチモンド, イースト・リー・スト リート 800, スイート 113
(86) (22) 出願日	平成25年1月4日 (2013.1.4)	(74) 代理人	100065916 弁理士 内原 晋
(85) 翻訳文提出日	平成26年9月1日 (2014.9.1)	(72) 発明者	カーペンター, エヴァレット イー. アメリカ合衆国 ヴァージニア州 232 84 リッチモンド, ウエスト メイン ストリート 1001, ヴァージニア コ モンウェルス ユニバーシティ, デパート メント オブ ケミストリー
(86) 國際出願番号	PCT/US2013/020214		
(87) 國際公開番号	W02013/103762		
(87) 國際公開日	平成25年7月11日 (2013.7.11)		
(31) 優先権主張番号	61/662,053		
(32) 優先日	平成24年6月20日 (2012.6.20)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	61/703,460		
(32) 優先日	平成24年9月20日 (2012.9.20)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	61/582,963		
(32) 優先日	平成24年1月4日 (2012.1.4)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非レアアース磁性ナノ粒子

(57) 【要約】

レアアースメタルを含有しない単相磁性金属合金ナノ粒子を連続フロー合成法の利用により形成する。磁性ナノ粒子から形成された軟磁石及び硬磁石は多様な目的、例えば電動機、通信機器等に使用する。

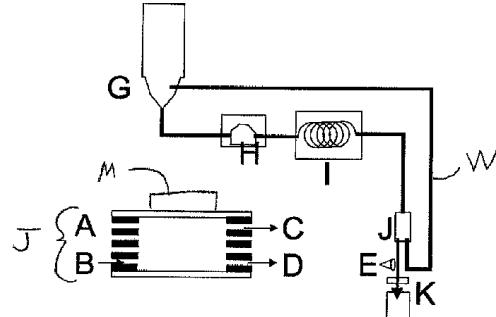


Figure 10

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

単相磁性合金ナノ粒子。

【請求項 2】

前記単相合金磁性ナノ粒子であって、 Co_xC 、 Co_xC 、 Fe_xC 、 Fe_xC_2 及び Fe_xC_3 又はこれらの組み合わせから成る群から選択される材料から形成され、 $X = 1 \sim 3$ であることを特徴とする請求項1記載の単相磁性合金ナノ粒子。

【請求項 3】

前記単相合金磁性ナノ粒子であって、 Co_2C 、 Co_3C 、 Fe_3C 、 Fe_5C_2 及び Fe_7C_3 又はこれらの組み合わせから成る群から選択される請求項2記載の単相磁性合金ナノ粒子。

10

【請求項 4】

金属塩を含む1種以上の流体溶液を連続フロー微小流体反応器に導入する過程と、

前記金属塩が前記単相合金ナノ粒子を形成することを可能にする条件に前記1種以上の溶液を供する過程と、

前記単相合金ナノ粒子を回収する過程と

を含むことを特徴とする単相合金ナノ粒子を合成する方法。

【請求項 5】

前記金属が磁性を有することを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項 6】

前記単相合金ナノ粒子に磁力を印加して前記回収過程を実行することを特徴とする請求項4記載の方法。

20

【請求項 7】

1種の流体溶液を前記連続フロー微小流体反応器に導入し、前記流体溶液を超臨界流体(SCF)に変換するに十分な圧力及び温度に前記流体溶液を維持することを前記条件に含めたことを特徴とする請求項4に記載の方法。

【請求項 8】

前記SCFのフラッシュ蒸発を発生させる為に前記SFCから前記圧力を解放する過程を更に含むことを特徴とする請求項7記載の方法。

【請求項 9】

前記連続フロー微小流体反応器に導入した2種の流体溶液のうちの1種に前記金属塩が含有されており、前記方法が前記2種の流体溶液を混合する過程を含み、前記金属塩が前記単相合金ナノ粒子を形成することを可能にするのに十分な温度、pH及び時間で前記混合過程を実行することを特徴とする請求項4記載の方法。

30

【請求項 10】

連続フロー反応器と、

前記連続フロー反応器内の条件を制御するコントローラーと、

前記単相合金ナノ粒子に磁場を印加するように構築された分離装置とを備え、単相合金ナノ粒子を合成するシステム。

【請求項 11】

前記単相合金ナノ粒子が磁性を有する請求項10記載のシステム。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は概括的には磁性合金非レアアースナノ粒子、磁性合金非レアアースナノ粒子から成る磁石、及びその形成方法に関する。より詳細にいうと、この非レアアース磁性ナノ粒子は単相材料であり、連続フロー工程を利用して形成されるものである。

【背景技術】**【0002】**

50

永久磁石（PM）、特にレアアースメタルを含有するPMは電気、電子、通信及び自動車産業における多くの用途の必須部品である。PMはごく小型の電動機で高トルクを生ずるので、プラグインハイブリッド／電気自動車（例えばPHEV及びEV）、直接駆動風力タービン電力系統、及びエネルギー貯蔵システム（例えばフライホイール）などのグリーンテクノロジー市場の出現によってPMの需要が高まっている。

【0003】

電動機の製造コストの大半は、その内部に使用する磁性材料、特にPM製造用に現在使用されているレアアースメタルに直接関連している。不運にも、近年の市場動向ではレアアース永久磁石の製造及び調達がより困難になり、対費用効果が低くなっている。レアアースメタルの確実なサプライチェーンの欠如はそれを非常に高額なものにしている。電動機がグリーンテクノロジーに統合され、平均的消費者にとって購入し易くなれば、レアアースメタルは材料コストの削減に必要不可欠なものとなろう。不運にも、エネルギー的に同等なPMを製造する為のレアアースメタルの代替品は現在のところ存在しない。従って、PMの製造、並びにこの様な材料を使用する効率的で対費用効果の高いPM製造において、レアアースメタルに取って代わる新規な材料を同定することが当技術分野では緊急に必要となっている。

10

【0004】

湿式化学ポリオール法を利用した非レアアースコバルト磁性ナノ粒子の製造は、例えば米国特許出願第2012/0168670号（Harris）に記載されている。同出願の記載内容全部をここに参照して本明細書に組み入れる。しかし、この公報には、磁性Co₂C及びCo₃C相炭化コバルトナノ粒子の混合物又は混加物、及びそれらの粒子のスケール変更可能な製造法が記載されているに過ぎない。

20

【0005】

米国特許第5,783,263号；同第5,549,973号；及び同第5,456,986号（Majetic）ほか名義。各々、参照によってそれら特許の記載内容全体を本明細書に組み入れる）には、金属炭化物ナノ粒子が記載されている。しかし、それらナノ粒子はコーティングされており、それらの製造は磁性金属酸化物を充填したグラファイト棒の調製を含む特定の工程にのみ関係している。

【0006】

30

【特許文献1】米国特許出願明細書US2012/0168670

【特許文献2】米国特許明細書US5783263

【特許文献3】米国特許明細書US5549973

【特許文献4】米国特許明細書US5456986

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従来技術はこれまで合金非レアアースナノ粒子を供給できておらず、また製造目的で実用的にするのに十分な量のそれら粒子の製造方法を提供できていない。

【課題を解決するための手段】

40

【0008】

この発明は、新規な単相磁性合金非レアアースナノ粒子、それらナノ粒子から成る磁石、及びそれらナノ粒子を製造用で実用に供するに十分な量で製造する方法を提供する。これら磁性ナノ粒子はレアアースメタルを含まず、いくつかの実施態様では、純粋な単相材料である。これらナノ粒子は、連続フロー合成システムを用い、従来技術のシステム及び方法よりも大幅に多量のナノ粒子材料を製造する方法を利用して形成される。例示的な実施態様では、前記連続フローシステムには、ポリオール合成処理、及び／又は超臨界液利用の合成処理を用いている。本明細書に記載したとおりに生成した磁性金属材料は軟質磁性材料及び硬質磁性材料の両方を含み、また、それら軟質及び硬質の両方の磁性材料を形成するのに使用される。

【0009】

50

この発明は単相磁性合金ナノ粒子を提供する。いくつかの実施態様では、この単相磁性合金ナノ粒子は、 Co_2C 、 Co_3C 、 Fe_3C 、 Fe_5C_2 及び Fe_7C_3 から成る群から選択した材料から形成される。いくつかの実施態様では、この単相磁性合金ナノ粒子はレアアースメタルを含有していない。

【0010】

またこの発明によると、単相磁性合金ナノ粒子を合成する方法、すなわち、(i) 磁性金属の塩を含む1種以上の溶液を連続的マイクロ流体反応器に導入する過程と、(ii) 前記1種以上の溶液を磁性金属の塩が単相磁性合金ナノ粒子の形成を可能にする反応条件に曝す過程と、(iii) 単相磁性合金ナノ粒子に磁場をかけることによって単相磁性合金ナノ粒子を回収する過程とを含む方法が提供される。いくつかの実施態様では、1種類の流体溶液を連続フロー微少流体反応器に導入し、その反応条件に、流体溶液を超臨界流体(SCF)に変換するのに十分な圧力及び温度にその流体溶液を維持することを含む。その実施態様には、SCFから圧力を下げ、SCFのフラッシュ蒸発を起こしてナノ粒子を残すようにする過程を更に含めることもできる。圧力低下の過程をナノ粒子の回収工程に先立って行うことも可能である。この方法は、例えば磁性分離装置を用いてSCFのフラッシュ蒸発後に単相磁性合金ナノ粒子を回収及び/又は精製する過程も含み得る。他の実施態様では、磁性材料の塩を連続フローマイクロ流体反応器へと導いた2種の流体溶液のうち1つに含ませ、方法に2種の流体溶液を混合する過程を含める。混合過程は、磁性金属の前記塩が前記溶液の他の成分と反応して単相磁性合金非レアアースナノ粒子を形成することを可能にするに十分な温度、pH及び期間で実行する。

10

20

【0011】

更に別の実施態様では、この発明は単相磁性合金ナノ粒子の合成システムを提供する。それら合成システムは例えば、(i) 連続フロー反応器、(ii) 連続フロー反応器内の条件を制御するコントローラー及び(iii) 前記単相磁性合金ナノ粒子に磁場をかけるように構成された磁性分離装置を備える。

【発明の効果】

【0012】

レアアース材料を含まない永久磁石(PM)を量産ベースで供給できるのでPMの製造コスト削減、PM搭載電気自動車等の製造コスト削減に寄与できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】A及びB：同定した Co_xC 及び Co 相による Co_2C (A)及び Co_3C (B)のETXRDスキャン。(= HCP Co、 = FCC Co)。 Co_2C は最大250で存在する唯一の相。250で Co_2C (111)ピークは低角にシフトし、一方、 Co_2C の(020)ピークはコバルトの(100)ピークにシフトする。 Co_2C の(111)ピークは350まで存在する。375では、コバルト相はコバルト相に移行している。 Co_3C は最大300の主要な結晶相であった。また、275ではコバルト(101)ピークでの強度の低さが顕著である。300を超えたところで、 Co_3C 相はコバルトに移行している。この移行では、 Co_3C の(210)ピークはコバルトの(002)ピークへシフトし、 Co_3C (211)ピークはコバルトの(101)ピークに発展する。

40

【図2】a及びb：調製した(a) Co_3C 及び(b) Co_2C ナノ粒子のXPS C 1sスキャン。各スキャン中の挿入図は、回収したXRDスキャンからモデリングした各炭化物相の空間充填モデルであり、コバルトは黒で、炭素は灰色で示してある。

【図3】a～h：(a) Co_3C 粒子、(b～d)矢印で示されたグリコレート層及び微細結晶子の存在を示す Co_3C 粒子表面を示し、(e～f)グリコレート層を示す Co_3C 粒子のHRTEM及び Co_3C <010>晶帶軸に対応する挿入図FFTを示し、(g) Co_2C 、並びに(h)磁化困難軸及び磁化容易軸を示す Co_3C 結晶構造(灰色丸はコバルト原子を、黒丸は炭素原子を表す)：の明視野TEM画像を示す。

【図4】a～e：(a)単位kOeで表されたHc、(b)単位emu/gで表されたM

50

s、及び(c)単位MGoeで表されたBHmaxに関するCo₂C組成物と粒度との関係を示す輪郭線プロット。(d)Co₃C、富Co₃C及び富Co₂Cナノ複合体の等温残留磁化(IRM)プロット(実線)及びDC消磁プロット(DCD)(破線)。(e)IRMから求めたHenkelプロットと式： $M = M_{DCD} (1 - 2M_{IRM})$ によるDCD値。正のM値はドミナントな磁気相互作用である交換結合を示し、一方、負のMは静磁気相互作用を意味する。

【図5】A～D：XMC'D総和則の描写。A、ヘリシティ依存スペクトル($\mu_+ + \mu_-$)；B、XMC'Dスペクトル($\mu_+ - \mu_-$)及びXMC'D積分；C、平均XAS($\mu_+ + \mu_-$)及びその積分。値p、q及びrは総和則に必要な積分である。D、軌道(m_{orb})及び回転(m_{spin})モーメントの式。

【図6】2.5時間の反応後に回収したNi(最上部)及びCo(底部)粒子のXRDスキャン。Rietveld精製に合わせたNiCo用のプロファイルを重ねている。FCC相及びHCP Co相のミラー指数が示されている。

【図7】a～d：(a, b)ニッケル粒子及び(c, d)コバルト粒子のTEM画像。挿入図はFFTによって計算した格子間隔を示す。

【図8】合成Co粒子の熱重量曲線。

【図9】a及びb：(a)合成コバルト(黒)及びニッケル(灰色)粒子の室温磁化対印加磁場曲線。(b)2500eで回収したコバルト(黒)及びニッケル(灰色)粒子の、ゼロ磁場冷却(破線)及び磁場冷却(実線)磁化対温度。

【図10】磁気分離器付き連続フローシステムの概略図。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

この発明は磁性合金非レアアースナノ粒子材料(ナノ粒子)、すなわち連続フロー工によって形成され、純粋單一相材料となるナノ粒子を提供する。このナノ粒子は非レアアースメタル及び/又は非レアアースメタルの合金を含む。つまり、このナノ粒子はレアアースメタルを含有せず、レアアースメタルはナノ粒子には存在せず、ナノ粒子中のレアアースメタルの割合又は含有量はゼロであり、即ちナノ粒子はレアアースフリーである。この様なナノ粒子は本明細書で、「単相磁性合金ナノ粒子」、「磁性合金ナノ粒子材料」、「磁性非レアアースナノ粒子」、「本発明の磁性ナノ粒子」、「金属ナノ粒子」、「ナノ粒子」等と称する場合もある。非レアアース磁性ナノ粒子で形成された磁石(硬質磁石又は軟質磁石どちらでもよい)は「非レアアース磁石」、「非レアアース永久(「硬」質)磁石」、「非レアアース軟質磁石」等と称する場合もあり、又は他の同義語若しくはフレーズで称する場合もある。

【0015】

以下の定義を明細書全体を通して使用する：

保磁性：材料科学では、強磁性材料の保磁性(保磁力場、保磁力)は、試料の磁化が飽和した後に材料の磁化がゼロに低下する様にしなければならない印加磁場の強さである。よって保磁性は強磁性材料の抵抗が消磁されるまでの尺度となる。

合金：2種以上の元素を单一結晶構造に結合させた材料。結晶構造は成分の結晶構造と同一であっても、異なっていてもよい。例示的な実施態様では、合金は金属合金である。

ナノ粒子：1～1000ナノメートルに寸法調整した超微粒子。「寸法調整」は全体を通して、例えばもし粒子が実質的に球状で、更に/或いは円弧を含んでいれば直径；もし粒子が角を持ち、例えば結晶であれば長さや幅等の粒子最小寸法を意味する。

永久(「硬」質)磁石：磁化され(磁性、強磁性材料)、自身の持続的磁界を形成する材料から成る物体。強磁性材料は、磁化できるが磁化されたままでいることはない磁気的「軟」質材料と、それが可能な磁気的「硬」質材料とに分類することが可能である。永久磁石は、製造中に強力な磁界で特別な処理をされる「硬」質強磁性材料から形成され、内部の微結晶構造を整列させ、極めて消磁しにくい。標準的な磁石を消磁するには、特定の磁界を印加する必要があり、この閾値は個々の材料の飽和保磁力に依存している。「硬」質材料は、例えば多くの場合1000Am⁻¹以上の高い飽和保磁力を有する。

10

20

30

40

50

レアアースメタル：15種のランタニド（ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム）にスカンジウム及びイットリウムを加えたもの。

单一又は純粹相：X線回折による測定では少なくとも95%の単一結晶学的相から成る任意の材料。

軟質磁石：軟質磁石はその磁性能を一時的にのみ保持し、電流への暴露により容易に磁化し、電流を除去することにより消磁される。これらの磁石は電流の流れによって調節され、その磁化及び消磁の制御はそれらに依存する装置の信頼性確保には不可欠なものである。軟質磁石は多くの装置（MP3プレーヤー、コンピューター、変圧器、継電器、インダクター等）や、電流が頻繁に交互に入れ替わる他の装置に見られる。軟質磁石の内在性飽和保磁力は多くの場合 1000 Am^{-1} 未満である。それらは、例えば鉄、ニッケル及び／又はコバルトと、1種以上の下記の元素：ホウ素、炭素、リン及びケイ素との非晶質ナノ結晶性合金から；又は立方結晶構造でフェリ磁性であるソフトフェライト及び一般的な組成物である $\text{MO}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ （Mはニッケル、マンガン又は亜鉛などの遷移金属である）から；広範囲な組成物とのニッケル 鉄合金（パーマロイ）、例えば30~80wt%のNiから形成してもよい。

超臨界流体：その臨界点以上の温度及び圧力の下にある物質。物質の「臨界点」（「蒸気液体臨界点」又は「臨界状態」）は、明確な相境界の存在しない、例えば明確な液体、及び気体又は蒸気の相が存在しない温度、圧力又は組成の特定の値などの条件下で発生する。この様な条件下では、物質は気体と液体両方の特性、例えば気体の様に固体を介して発散したり、液体の様に材料を溶解する能力を有し得る。物質の臨界点、又はその近傍では、圧力又は温度の小さい変化でも、濃度を大きく変化させ、超臨界流体の多くの特性を「微調整」する。

【0016】

ナノ粒子の連続フロー合成

連続フロー方法では、目的の化学合成反応が発生するのに必要な反応物のいくつか又は全てを含む1種以上の溶液を準備する。それら1種以上の溶液を連続フロー装置に導入し、条件を変化させる。それら条件の変化は目的の化学反応を進行させるか、或いは進行可能な状態にする。例えば、単一（一種のみの）溶液を使用する場合、溶液を装置に導入し、投入中に、又はその後に1種以上のパラメーター（例えば温度、圧力等）を変え、更に／又は操作し、目的の反応を発生させる。2種以上の溶液を使用する場合、それら溶液の各々は異なっていてもよく、目的の反応を実行し、更に／又は望ましい方法又は望ましい速度等で反応を進行させる為に必要な反応物のサブセットを含んでもよい。連続フロー装置への導入時、制御及び／又は最適化した条件下で溶液が混合され、反応が開始する。例えば、少なくとも2種の溶液の溶媒、各溶液の反応物濃度、pH等は、正確かつ個別に制御可能であり；反応器内の温度、圧力、滞留時間及びフローと混合の他の条件が制御可能な様に、2種以上の溶液が混合される速度（例えば共通の混合チャンバに入る各溶液の流入量又は流速）も制御可能である。

【0017】

2種以上の溶液を使用する場合、一般的には1種以上の金属塩を溶媒に溶解した第1溶液を準備し、金属塩（单数又は複数）は含まないが他の有効成分は含む同一又は別の好適な溶媒を含有する第2溶液も準備する。それら2種の溶液を初め別々のチャンバ又は容器（貯槽等）に入れ、例えばポンピングによって通常の混合チャンバに誘引する。一般的には、それらを混合するように溶液を攪拌又は混和する手段を、例えば混合チャンバ自体の中、又は混合チャンバの直ぐ外側に配置された2つのフロー経路の分岐合流点に備える（なお、いくつかの実施態様では、流速は互いに合流する点で2種の溶液を適度に混合できる程十分に速い）。混合チャンバには加熱源を備えててもよい。溶液中の金属塩の固体ナノ粒子への変換を完了させるか、或いは例えば少なくとも約50、55、60、65、70、75、80、85、90又は95%以上の完成度に近づけるよう、混合チャンバ内の反

10

20

30

40

50

応物の滞留時間を適切にする為に混合チャンバの流速及び／又は容積を調整することができる。通常の平均滞留時間は約0～約20分の範囲、例えば約1、2、3、4、5、6、7、8、9若しくは10分、又はそれ以上（例えば約11、12、13、14、15、16、17、18、19又は20分）である。

【0018】

いくつかの実施態様では（例えばマイクロ流体反応器）、混合チャンバは、例えば直線状又はコイル状であるが、通常は波状であり、一般的には支持部材に配置された配管から成るチャネルである。他の実施態様では、混合チャンバは溶液（単数又は複数）を受け入れ、反応混合物を収容する為に十分な容積の单一容器である。

【0019】

混合チャンバ内で反応が進行するにつれ、金属ナノ粒子が形成され、数種の方法の中のいずれかによって放出及び／又は回収される。例えば、反応を停止し、粒子を例えば、重力、濾過、遠心分離、磁気分離、噴霧乾燥、沈降、篩分け等によって反応液から回収又は分離することができる。或いは、粒子は反応の進行に伴って、例えば濾紙又はスクリーンでの捕捉、磁気吸引等によって、反応チャンバから連続的に除去するか、或いは反応チャンバ内の粒子用スペースに連続的に分離することができる。反応混合物中の他の固体からのナノ粒子の分離は、例えば遠心分離技術、磁石、寸法等による篩分け等によって達成される。

【0020】

混合チャンバに導入する場合よりも低レベルの金属塩を含有する未反応液又は使用済み反応液はシステムから除去することもでき、反応器に戻して再使用することもできる。

【0021】

従来技術のマイクロ流体反応器は、例えば、米国特許第7,615,169号（S t r o u s eら）及び米国特許出願第20100184928号（K u m a c h e v a）に記載されており、これら特許の記載内容全てをこの参照によって本明細書に組み入れる。いくつかの実施態様では、これらの又は類似の連続フロー反応器を前記方法中で使用してもよい。しかし、他の実施態様では、連続フロー反応器を、本明細書に記載の合金磁性ナノ粒子の反応、収率等を簡便化又は最適化するように設計した新規なもので構成する。

【0022】

いくつかの実施態様では、本発明は又、本明細書に記載の方法を実行する連続フローシステムも提供する。例示的なシステムの概略図を図10に示す。図10では、Gはエタノールなどの溶媒に溶解した金属塩を含む反応ホッパー（チャンバ、貯槽）である。Hは高圧ポンプであり、Iは望ましい温度に加熱するキャピラリーマイクロ反応器であり、Jは粒子を検出（監視）し、ポンプ速度、温度等を調整する為にフィードバックを提供する分離器（詳細はシステムの下に示す）（例えばフォトダイオード、磁気抵抗、ホールプローブ等）であり、Kは目的の生成物を受ける収容器である。A～Dは磁性分離器Jを表し、Aは洗浄溶媒、Bは反応混合物であり、Cは目的の生成物であり、Dは廃水流である。磁石Mは分離器のA～C側に配置する。磁石は磁性粒子のフロー経路を引き寄せて誘導し、磁力の量（力）は分離器から離れるときに金属粒子がどのチャネル（例えば上部又は下部）に入るかを決定する。例えば磁石の方向に逸れた金属粒子は上部チャネルに流入し易くなっている、検出器Eを通り過ぎて収容器Kに入る。その逆に未反応液及び廃棄成分は全く逸れないか、或いは僅かに逸れて、分離器Jから流出するときに下部チャネルを流れ、例えばライン（導管、チャネル）Wに流入し易くなっている。図10に示された実施態様では、廃棄物の流れはリサイクルされ、反応に戻される。この例示としての系は多様な連続フロー合成工程に容易に適合できる。

【0023】

多くの場合、システムは反応器内の条件、例えば温度、pH、混合時間、滞留時間、圧力、流速、混合速度、容積等を制御する（例えば開始、調整、及び／又は監視等を行う）コントローラーも備える。このコントローラーは通常、方法工程を実行し、更に／又は人及びシステムの多様な構成部分から入力を受け、システムの多様な構成部分及び／又は

ディスプレー装置に出力を提供し、継続的に入力を監視する為に必要な指示を実行するようプログラミングされたコンピューターである。このコンピューターはまた、関連の処理、例えば多様なデータ計算等を行うようにプログラミングされている。命令は C D、D V D、フラッシュドライブ、携帯機器等の非一時的媒体に格納し、更に / 或いはインターネットを介してダウンロードしてもよい。コントローラーからの出力は例えばコンピューターモニター又は他のディスプレイスクリーン上に表示し、更に / 或いは、印刷し、ハードコピーとして提供してもよい。

【0024】

連続フローへのバッチ合成処理の適合

本発明のいくつかの実施態様では、スケール変更可能な湿式化学バッチ技術を連続フローでの使用に適合させる。利用される方法には、通常は、例えば「骨格」上にある 1 種以上の金属イオン、又は反応物に提供された支持体の核生成、その後の合金ナノ粒子を形成する骨格又は支持体上の金属の成長期が含まれる。利用する溶媒成分に応じて、得られたナノ粒子は例えばカーバイド、窒化物、ホウ化物、リン化物若しくは硫化物又はこれらの混合物となり得る。これらの粒子は、元のバルク材では見られない特性を示している。

【0025】

1 つの実施態様では、湿式化学技術はポリオール処理であり、ここでは多価アルコール（ポリオール）はグリコレートへと脱プロトン化した塩基であり、これは特に高温下で金属塩の還元及び核生成を促進する。ポリオールは溶媒や還元剤として機能し、これよって金属前駆体は還元され、グリコレートに付着した金属核を形成する。

核は従来のオストワルド成長メカニズムを経てグリコレート上で成長する。従って反応は、実質的に、脱プロトン化アルコールと目的の金属塩との間でリガンドが交換される条件下で行われる。高温では、過剰なグリコレトイオンは金属の還元を補助し、キャッピング剤としても作用する。反応温度、圧力及びアルカリ度の制御によって、還元、核生成及び反応の成長動態が制御され、目的のナノ粒子組成物が達成される。

【0026】

いくつかの例示的な実施態様では、純粋な Co_2C 相及び純粋な Co_3C 相の磁性ナノ粒子はこの方式で形成される（詳細は実施例 1 を参照）。

【0027】

また、ポリオール処理では、金属塩を少量に分割した量を時間間隔をとってポリオールに加算添加することによって反応を実行する場合、反応させる金属塩の全量を一挙に反応混合物に添加する工程よりも優れたナノ粒子の収率及び純度の結果が得られることが分かった。理屈に捉われずに考えると、少量の金属塩の添加を繰り返す（反復）と、金属の成長は緩徐になると考えられる。緩徐な成長は、目的の相の組成、寸法及び形状での炭化物相形成の手掛かりとなり得る。金属塩を徐々に添加すると、C 原子が C₆₀ 構造内に再構成及び / 又は拡散して夾雑物の無い目的材料が形成される為に十分な時間が得られる。従って連続フロー法はこの様な合成処理に非常に適している。

【0028】

この様なナノ粒子のポリオールによる合成は通常、ポリオールと少なくとも 1 種の目的の金属塩とを混合する処理を含む。いくつかの実施態様では、単一種の金属塩を使用する。他の実施態様では、2 種以上の金属塩を使用し、結果として混合金属組成物とのナノ粒子が生成される。前記方法で使用する為の好適なポリオールには、例えば炭素数 1 ~ 20 の多様なアルコール、多様なジ又はトリアルコール；末端にルコールを有するエーテル等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0029】

使用し得る金属には、例えばコバルト、鉄、ニッケル、マンガン、クロム、又はこれらの金属の合金が挙げられるがこれらに限定されるものではない。前記金属は一般的に、例えば CH_3COO^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 、 $\text{HO}\text{C}(\text{COO}^-)$ 、 $(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$ 、 CN^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} 及び SO_4^{2-} 、又は CO 若しくは C_6H_5 の様な有機金属などのアニオンで形成された塩の形態である。金属合金も使用

10

20

30

40

50

可能であり、その例としては：CoNi、CoFe、NiFe、MnFe、CoNiFe、CoMnFe等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0030】

更に他の実施態様では、1種以上の界面活性剤が前記溶媒のうち1種又は両方に含まれる。使用可能な溶媒の例には：ビス（2エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム（AOT）イソオクタン、イゲパルCo 430（商標）などのノニルフェニルポリエトキシレート；ポリビニルピロリドン（PVP）などのポリビニルアルコール、臭化セチルトリメチルアンモニウム、及びポリエチレングリコール（PEG）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0031】

反応を実行する為の条件は、ナノ粒子を形成する為に使用する金属（単数又は複数）又はそれらの金属の合金に応じて多様に変化し得る。コバルトをベースとしているナノ粒子では、反応がCo₃Cに向かうように[OH⁻]を低度にしてもよく（例えば約0～約0.1Mの範囲、通常約0～約0.05M）、或いは反応がCo₂Cに向かうように高度にしてもよい（例えば約0.2～約1Mの範囲、通常約0.3～約0.6）。他の金属では、望ましいレベルのポリオール脱プロトン化を達成する為に条件を調整する。望ましいレベルとは、好適な速度で反応を進行させるレベルを言う。例えば、Ni₃Cは0M～0.4Mの範囲、通常0.14M～約0.2Mの範囲の[OH⁻]で合成できる。レベルは、例えば水酸化ナトリウム若しくはカリウム又はナトリウムエトキシド、他の好適なpH変更剤で反応混合物のpHを調整することによって調整し得る。コバルトをベースとしているナノ粒子では、反応がCo₃Cに向かうように[Co⁺²]を広範にしてもよく（例えば約0.0001M～溶解限度の範囲、通常約0.01～約0.1）、或いは反応がCo₂Cに向かうように低度にしてもよい（例えば約0.5mM～約2mMの範囲、通常約1mM～約1.5mM）。

【0032】

又、望ましい反応速度を提供する為にポリオールを含む金属塩の混合速度を調整する。一般的に1～2分毎にグリコール1mL当たり約0.2～約0.4mmolの速度で金属塩を添加する。

【0033】

反応は、例えば望ましい反応速度、使用する反応物、及び目的生成物等に応じて、好適な温度、例えば約180～約325、通常約250～約325の範囲で実行し得る。

【0034】

超臨界流体を使用したナノ粒子の連続フロー合成

いくつかの実施態様では、超臨界流体（SCF）を使用して連続フロー合成法を実行するか、或いは遂行する。本発明の連続フロー工程の超臨界溶媒の使用によってナノ粒子の効率的な合成が可能になるだけでなく、加圧力が解放されたときに反応混合物から得たナノ粒子が有利に、急速に分離できるようになる。

【0035】

一般的に、ナノ粒子形成反応中に連続フローシステムを加圧する以外は、合成法は連続フロー反応で上述のとおり実行する。基本的に、上述したポリオール合成に類似した方式において低圧で例えばエタノール中で反応を行う代わりに、エタノールをSCFに変換する為に十分に圧力を強める。反応の終了時、圧力を解放したところ、SCFは急速に蒸発し、合金ナノ粒子自体であるか、或いはそれを含む乾燥粉末から離脱する。言い換えれば、SCFは乾燥粉末から離脱してフラッシュ蒸発する。

【0036】

いくつかの実施態様では、使用する超臨界流体は：アルコールを含み、その例としては：エタノール、プロパンノール、ブタノール、エトキシエタノール等；上記で列挙した様な多様なグリコール；液体二酸化炭素；及びアセトニトリル等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。基本的に、目的の金属塩が溶解し、連続フロー反応器中で可能な圧

力下で S C F に成り得る液体ならどの様なものでも使用可能である。好ましくは、これらの試薬は安価で都合良く、反応混合物からの除去時に容易に再捕捉され、再使用できるようになる。したがって、廃棄物処理が最小限になり、更にナノ粒子の製造コストを削減し、環境上の利点をもたらす。

【 0 0 3 7 】

使用できる金属には「連続フローへのバッチ合成処理の適合」と題する項で述べたものが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

コア シェルナノ粒子

いくつかの実施態様では、本明細書に述べたとおり合成したナノ粒子はコア シェルナノ粒子である。コアシェルナノ粒子は、1種の材料のコア、及び別種の材料のコーティングシェルを含む構成ナノ粒子である。コアの直径は例えば約 1 ~ 1 0 0 n m であり、シェルの厚さは約 1 ~ 1 0 0 n m である。1つの実施態様では、コアシェル粒子は鉄 / 酸化鉄粒子であり、即ち粒子の表面は酸化され、よって粒子は酸化鉄に被覆される。

【 0 0 3 9 】

本発明の連続フローマイクロ流体反応器は商業化を可能にするようにこのタイプのナノ粒子を大量に提供するのに非常に適している。

【 0 0 4 0 】

この技術の応用の例

本発明の磁性ナノ材料は、永久磁石の製作など多くの用途に限定することなく使用可能である。従って1つの実施態様では、本発明は本明細書に記載の磁性ナノ粒子から形成された（即ち、磁性ナノ粒子を含むか、或いは組み込んでいる）永久磁石、即ち、レアアースメタルは含まず（それらは「非レアアース」永久磁石用である）、多くの異なる方法で使用可能な永久磁石を提供する。例えばそれらは電動機（例えばプラグインハイブリッドその他の電気自動車）、直接駆動風力タービン電力系統、多様なエネルギー貯蔵システム（例えばフライホイール）、磁気記録媒体（例えばハードディスクドライブ、フロッピーディスク、磁気テープ等）、磁性分離装置に組み込んでもよく、又、他の製品、例えば玩具中に組み込んでもよく、締結装置、冷蔵庫用磁石等としても組み込める。

【 0 0 4 1 】

特に、本発明は、本発明の永久磁石を含む電動機を提供する。電動機は様々な用途に使用可能である。

【 0 0 4 2 】

他の実施態様では、本発明は軟磁石を提供する。本発明の軟磁石は好適な装置又は好適な用途であればどのようなものにも使用できる。

【 実施例 1 】

【 0 0 4 3 】

実施例 1 . 交換結合した炭化コバルトナノ粒子の溶液処理集合を介した非レアアース高性能永久磁石

レアアース永久磁石は風力タービン及び電気自動車モーターなどのクリーンテクノロジー用途に大きな影響力を有する¹。しかし、米国へのレアアース商品に関する輸入の権利が規制されているので、レアアース永久磁石はメーカーに対して次第に高額なものとなってきている。類似の、又は増強されたエネルギー生成物と共に、レアアースフリー永久磁石などの代替的資源は集中的に研究対象となりつつある¹，²。近年、混合相炭化コバルトナノ粒子が強化磁性を有することが分かり、レアアース元素が不足しているのでクリーンエネルギー技術での使用に向けて非常に関心が集まっている³，⁴。しかし、磁性能を十分に最適化する為に、ナノ粒子を含む相をより深く理解し、制御する必要が依然としてある。本明細書では、本発明者らが湿式化学技術を介して処理した純粹相 C o₃C 及び C o₂C ナノ粒子の合成及び特徴化を報告している。磁性及び熱特性を研究することによって、形成のメカニズム及び磁性の起源についての詳細な知識を明らかにした。磁性について各相が有する効果を判定すれば、それらのエネルギー生成物を現代技術の磁石に匹敵す

10

20

30

40

50

るよう効果的に促進することにより最新式の永久磁石が得られるであろう。

【0044】

永久磁石は多数のエネルギー関連用途において重要な構成要素であり、そこでは、通常最大エネルギー生成物 (BH_{max}) を介して示される磁石の磁気エネルギー密度の増加が、装置全体の効率が高まる（例えば、電動機の容量対電力比）。1960年代及び1970年代のレアアース永久磁石の開発以来、合成処理及び異方性制御能を変えることで (BH_{max}) は僅かに進歩してきている。しかし、増強されたエネルギー生成物を有する新規な材料を発見することは限界がある^{1・2}。非レアアース永久磁石の最後の主要な進展は $AlNiCo$ 磁石の開発をしていた1930年代半ばに遡るが、それ以来、(BH_{max}) が多少改変されたことしか報告されていない²。 $AlNiCo$ よりも性能が優れた、又、最良のレアアース永久磁石に対してさえ性能が優れている可能性のある非レアアース永久磁石材料の新たなクラスに、近年の炭化コバルトナノ粒子の探索は門戸を開いている。 Co_xC ナノ粒子の合成は湿式化学技術であるポリオール処理を利用して達成され、ここでは、コバルト前駆体の塩を多価アルコール（ポリオール）に溶解し、溶媒の沸点に近い高温（250～325）まで加熱する。ポリオールはこれらの高温でその反応性が最も高く、溶媒、キャッピング剤及び還元剤として作用する。この湿式化学アプローチを利用すると、相純粹炭化物を生成するように磁性を調整することが可能になり、それによって新規な高エネルギー生成物の永久磁石が作り出される。

【0045】

代表的な反応では、水酸化カリウムをテトラエチレングリコール（TEG）に溶解し、275まで加熱する。溶液がその温度に到達すると、コバルト塩を高温溶液に、10回に分けて徐々に20分間添加する。コバルト塩を1回のみ添加した実験では、得られた粒子は金属コバルト相と炭化コバルト相との組成となる。コバルト塩を徐々に添加すると成長工程が劇的に遅くなり、炭素がコバルト構造に組み込まれ、純粋な炭化物相ナノ粒子が形成される。純粋 Co_2C 及び Co_3C 炭化物の相形成の複雑な制御は、TEG 溶液中の水酸化物濃度を変えることによって完成される。基本環境では、多様な鎖長のポリエチレングリコール（PEG）を生成する濃縮反応を介してポリオールは重合するとされている。

水酸化物濃度が高まれば、PEG鎖長が長くなり、核生成動態が変化し、コバルト核（ Co 又は Co ）のいずれか一方の形態が生成される。低い水酸化物濃度では、核生成中に動力学的生成物 Co （六方密構造、HCP）が形成され、一方、高い濃度では、熱力学的生成物 Co （面心立方構造、FCC）が形成される^{5・6}。核形成されたコバルトの初期の構造はその後、最終的な炭化物相形成を決定する； Co は Co_3C を形成し、一方、 Co と Co との混合物は Co_2C を形成する。X線回折データ及び構造の改質に従えば、 Co_2C の試料の算出した格子定数は、 $a = 4.45$ 、 $b = 4.37$ 、及び $c = 2.90$ （空間群 $Pn\bar{n}m$ ）であり、 Co_3C の格子定数は $a = 5.02$ 、 $b = 6.73$ 、及び $c = 4.44$ （空間群 $Pnma$ ）である（XRDスキャンは補足情報S1において見られる）。これらの格子定数はバルク Co_xC 粒子の格子定数と一致する⁷。

【0046】

高温X線回折（ETXRD）は更に金属構造と炭化物相とのこの相關関係を裏付けた（図1）。初期では、温度が25～250に上昇すると、富炭素 Co_2C は分解し、及び Co 両方の混合物を形成する。 Co_3C では、炭素含有量が減少し、結果として325の高めの分解温度になる。炭化物格子への崩壊が少ないので、 Co のみが形成される。金属コバルト相と炭化物相との関連性は興味深いが、それだけでは炭化コバルト系の形成メカニズムは殆ど解明されることはない。

【0047】

炭化コバルトナノ粒子の形成に取り組んだ研究は殆ど無いが、ニッケルを触媒とした Fisher Tropsch 合成中での炭化ニッケルの形成は広く研究されている。ニッケルは結晶化してコバルトの類似金属や炭化物同素体になり、よって炭化ニッケルの形成は、炭化コバルト系まで拡大することができる。TEGの高温では Fisher Tro

10

20

30

40

50

p s c h 合成で報告されたものと類似の炭化物サイクルに従って炭素化が起こる傾向にある^{8 ~ 12}。金属コバルトナノ粒子が核形成をするにつれ、それらはグリコレートの分解を触媒し、ナノ粒子表面に炭素を形成する。これらの表面に炭素原子が存在する為、表面拡散が起こり、金属コバルトナノ粒子の構造が変わる。E T X R D データに示す様に、炭化物相の形成は、核形成中の金属コバルト相、及び表面炭素の量に依存している¹³。C o₃C は C o 表面の窪んだ部位に充填されている炭素から形成される。C o₂C では、C o (001) 及び C o (111) 平面で p 4 g c l o c k 部位が再構成される^{9, 14}。p 4 g 表面再構成を誘導する為に必要な炭素の増加は、E T X R D 試験に見られる 2 相粒子系に起因する欠陥の結果である¹³。繰返し加算によって成長速度が低下する為に炭素は表面層内に僅かに拡散しながら、炭素は連続的に取り込まれ、完全に炭化物へと変換される。コバルト前駆体が即座に導入されると、コバルトは急速に成長する。炭素形成がコバルトの成長よりも緩やかであるので、多相金属 / 炭化物粒子が形成される。しかし、コバルト前駆体を繰り返し添加することによって、成長が段階的に起こり、炭素が完全に取り込まれ、純粋な炭化物相が形成される。

【0048】

炭化コバルトの合成に関する先行の報告では、炭素は金属ナノ粒子上のグラファイト状炭素層として認識されている^{15 ~ 18}。本研究では、表面炭素の構造を判定する為に、X 線光電子分光法によって炭化物粒子の表面を調べた。図 2 (a, b) に示す C o₃C 及び C o₂C の炭素 C 1s スキャンは 3 つの炭素種： 288.5 eV の C = O、 286.3 eV の C - O、及び 284.7 eV の C - C を示している。C - O 及び C = O 種は表面上のグリコレートの存在を暗示している¹⁹。2 つの相を比較すると、高 pH のグリコレートの酸化によって、C o₂C の C = O の比率は高い。興味深いことに、C o₃C 又は C o₂C の X P S スキャンにおいて化合炭素は同定されなかった^{9, 11}。しかし、図 2 (挿入図) における空間が満たされたモデルを見ると、C o₃C 及び C o₂C 両方の表面に微量の化合炭素が存在している。グリコレート層とカップリングした表面炭素の濃度が低いことは化合炭素の確実な同定が不可能であることを明らかにしている。又、不活性化したコバルトをベースとした F i s c h e r T r o p s c h 触媒の X P S 試験により、大量の断片化された炭化水素、及び吸着された C - O 種が同定される。化合炭素は H₂ における還元による表面炭素の除去中でのみ見られる¹⁰。

【0049】

合成 C o₂C 及び C o₃C 粒子の平均粒子径は約 300 nm (図 3 (a)) である。C o₂C 及び C o₃C 粒子は両方とも同じ直径の球状である (図 3 (b, c))。粒子表面の高解像度 TEM 画像によってグリコレート層と、大きい集塊に付着した微細な晶子の存在が明らかになっている (図 3 (b ~ d))。この多結晶集合体は S A E D 及び X R D S c h e r r e r 分析からも確認された。画像のフーリエ変換によって C o₃C の格子定数 a = 5.05 Å 及び c = 4.48 Å が確認され (図 3 (e, f))、これらは X 線回折から得られた値と同等である。

【0050】

純粋相 C o₂C 及び C o₃C の合成により、各相に本来備わっている磁性を正確に同定することができる。2 つの純粋相と同様、多様な相比から成る C o_xC 粒子も特徴的であった。単相 C o₂C は飽和保磁力が低く (450 Oe)、磁化が低く (13 emu/g)、一方、単相 C o₃C は飽和保磁力が高く (1.6 kOe)、飽和磁化が高い (55 emu/g) ことが分かった (図 4 (a, b))。又、単相 C o₃C 粒子の (B H)_{m a x} は高い (C o₃C では 1.5 MGoe、対して C o₂C では 0.1 MGoe) (図 4 (c))¹。C o₃C の高飽和保磁力の原因是静磁気相互作用にあると考えられる (図 4 (e))。低磁界強度では、C o₃C 系の磁性は、存在する超常磁性成分からの双極子 双極子相互作用によって支配される。C o₂C はその系内にドープされると、双極子 双極子相互作用は交換結合に取って代わられる (図 4 (e))。C o₂C 組成物を 80 % 以上に増加させると、交換結合の程度は低下し、飽和保磁力が減少する。C o_xC 粒子では粒度も (B H)_{m a x} 値に影響を与え、粒度が小さいと交換結合が増加する^{20 ~ 22}。

10

20

30

40

50

【0051】

第1原理理論研究によって、 Co_2C 及び Co_3C 相と関連した磁気モーメント及び磁気結晶異方性エネルギー(MAE)を試験した。方法の項で正確な理論的方法が分かる。純粋 Co では、1原子当たりの計算上の磁気モーメント $1.86\mu\text{b}$ は、実験上のモーメント $1.81\mu\text{b}$ に近似している。又、理論研究によって、 Co_2C も Co_3C も金属性であり、モーメントはそれぞれ Co_2C では $1.0\mu\text{b}/\text{原子}$ 、 Co_3C では $1.65\mu\text{b}/\text{原子}$ であることが示されている。本発明者らの発見は、 Co_2C よりも Co_3C での磁気モーメントで実験的に観察された増加とよく一致している。バルク Co は軟磁性材料(飽和保磁力は $1500\text{e}\text{Oe}$ 未満で低い)であり、本発明者らのMAE計算は実際、[100]の方向に沿った容易軸を示す。[110]及び[111]の方向では、研究は、それぞれ 0.0092 及び $0.0161\text{eV}/\text{原子}$ の Co 原子当たりのMAEを示している。 Co_2C 相では、容易軸は[001]方向に沿い、[111]に沿うMAE/原子は $0.124\text{eV}/\text{Co}_2\text{C}$ である。しかし、 Co_3C 相は[100]容易軸を有するがMAEは他の方向に沿って $0.15\sim0.19\text{meV}/\text{Co}_3\text{C}$ へと増加するので Co_3C 相は独特である。前記化合物の単軸異方性のおかげで飽和保磁力が高まる。

10

【0052】

要約すれば、改変ポリオール処理を利用し、純粋相 Co_2C 及び Co_3C ナノ粒子を合成した。炭化物相の分析を経て、形成のメカニズムが包括的に理解された。初めに、水酸化物濃縮による Co_xC 相の制御、並びに他の必要な合成パラメータを報告する。 Co_3C 及び Co_2C の磁性の特徴化及び第1原理理論研究によって、各相に本来備わっている磁性が同定された。個々のモチーフの寸法及び組成の調整によって Co_xC ナノ粒子のエネルギー生成物が増加できることを各炭化物相の現在公知の磁性によって予測する。出発原料と高エネルギー生成物のコストが低ければ、 Co_xC は多くの技術及び産業用途で現在の永久磁石に取って代わる魅力ある代替物となるであろう。

20

【0053】

方法

代表的な実験では、テトラエチレングリコール(TEG)を磁気的に、又は機械的に攪拌し、蒸留条件下で様々な量のKOHで275まで加熱した。溶液が目的の温度に達すると、10回に分けた分の総量で 2.0×10^{-4} モルの $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を2分間隔で個々に添加した。コバルト前駆体の最終添加後、反応をその温度で15分間維持した後、1時間、室温まで冷却した。その後溶液を遠心分離し、数回洗浄し、磁気的に分離した。初めにエタノールで数回洗浄し、その後5% HNO_3 のエタノール溶液を最終洗浄として使用した。その後、回収した粒子を真空オーブンで乾燥した。

30

【0054】

X線回折(XRD)スキャン像をPanalyticalのX' Pert Pro MPDシリーズ回折計を使用して収集し、Cu K放射($=0.154056$)は~2の幾何学的配置にある。高温X線回折(ETXRD)では、Anton Paar HTK-1200N高温カメラを、TCU 1000温度制御装置と共に使用した。ETXRDスキャン像を流動 N_2 霧囲気下で収集した。熱膨張を補正する為に、各温度でダイレクトビーム二分法を利用して試料高さを調整した。XRD分析はX' Pert High score Plusソフトウェアを使用して行った。粒度を判定する為に、XRDスキャン像を最初にバックグラウンド補正した。その後それらをならし、各ピークのFWHMをProfitアルゴリズムを使用して判定した。その後、 Co_2C (111)ピーク及び Co_3C (210)ピークのFWHMを使用してScherrer式を適用した。120kVで稼働するZeiss Libra120及び200kVで稼働するJEOL 2100LaB₆を用いて電子顕微鏡(TEM)試験を行った。粒子をエタノールに懸濁し、5分間超音波処理することによってTEM用試料を調製した。その後、その少量を超薄炭素TEMグリッド上でビベッティングし、画像化に先立って溶媒を乾燥させた。最大印加磁場10キロエルステッド(kOe)でLakeshore VSMを用いて磁性を判定した。印加磁場の関数として、等温残留磁化(IRM)及び直流脱磁(DCD)のプ

40

50

ロットを収集した。IRMプロットでは、零磁場で磁化を測定した後、勾配を与えてHにして零磁場に戻した。次いで、磁化を測定しHの増加工程を繰り返した。DCDプロットでは、初めに試料を負磁場で飽和させ、零磁場に戻した。その後、IRMプロットで説明した通りに磁化を測定した。IRM及びDCDプロットのHは両方とも200eVであった。集束単色AlK X線(1486.6eV)光源を備えるThermo Scientific ESCALAB 250マイクロプローブ及び6元素多チャンネル検出器を備える180°半球状分析器でX線光電子分光法(XPS)を行った。入射X線ビームは試料に対して45°非法線であり、一方、X線光電子検出器は試料に対して法線であった。角度分解実験は正常角度から4°刻みで、ピーク強度が消滅するまで行った。試料を金クラスタでスパッタし、Au 4Fピークが83.95eVになるように結合エネルギーを補正した。一定分析器エネルギー(CAE)モードではスポットサイズが500μmである広域磁気レンズを20eVのパスエネルギーで利用した。0.100eVの刻み幅の感度に基づいて1領域当たり5~20枚のスキャン像を収集した。粉末化した試料をインジウム箔に押し付け、両面導電性カーボンテープを用いて試料ホルダーに固定した。

10

【0055】

Vienna Ab initio Simulation Package(VASP)を用いて密度関数フレームワーク内で第1原理研究を行った^{23, 24}。電子イオン相互作用をモデリングする為に投影器拡大波法を利用し、Co及びCの価電子状態はそれぞれ[Ar]3d⁸4s¹及び[He]2s²2p²電子配置によって説明した²⁵。複合機能的B3LYPを使用して交換相関寄与を組み込んだ²⁶。U値が4.0eVであるGGA+Uアプローチにおいて、本発明者らはPerdew、Burke及びErnzerhofが提案した一般化傾斜汎関数も試みたところ、同様の結果が見られた^{27, 28}。エネルギー・カットオフ値が400eVの平面波基盤を使用し、5×5×5区画のMonkhorst Packスキームを利用し、電荷密度を構成する為の特別な極限点を形成した²⁹。スピント軌道カップリングからの寄与を利用して磁気結晶異方性エネルギー(MAE)を計算した。Co₂C及びCo₃C相では、X線回折に基づく構造を更に最適化した。バルクCoで補助計算も行った。

20

【0056】

(実施例1の参考文献)

30

- 1 Sugimoto, S. Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets. Journal of Physics D-Applied Physics 44, 11, doi: 06400110.1088/0022-3727/44/6/064001.
- 2 Gutfleisch, O. et al. Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient. Adv. Mater. (Weinheim, Ger.) 23, 821-842, doi: 10.1002/adma.201002180.
- 3 Harris, V. G. et al. High coercivity cobalt carbide nanoparticles processed via polyol reaction: a new permanent magnet material. Journal of Physics D-Applied Physics 43, 7, doi: 16500310.1088/0022-3727/43/16/165003 (2010).
- 4 Zhang, Y. et al. Controlled synthesis and magnetic properties of hard magnetic Co_xC(x=2, 3) nanocrystals. J. Magn. Magn. Mater. 323, 1495-1500 (2011).

40

50

- 5 Chakroune, N., Viau, G., Ricolleau, C.,
Fievet-Vincent, F. & Fievet, F. Cobalt
-based anisotropic particles prepared by
the polyol process. *J. Mater. Chem.* 13,
312 - 318, doi: 10.1039/b209383a (2003).
- 6 Hinotsu, T., Jeyadevan, B., Chinnasamy,
C. N., Shinoda, K. & Tohji, K. Size and
structure control of magnetic nanoparticles
by using a modified polyol process.
J. Appl. Phys. 95, 7477 - 7479, doi: 10.
1063/1.1688534 (2004). 10
- 7 Pearson, W. B. *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*. Vol. 2 (Pergamon Press, 1967).
- 8 Cheng, J. et al. Density Functional Theory Study of Iron and Cobalt Carbides for Fischer-Tropsch Synthesis. *J. Phys. Chem. C* 114, 1085 - 1093, doi: 10.1021/jp908482q.
- 9 Tan, K. F., Xu, J., Chang, J., Borgna, A. & Saeys, M. Carbon deposition on Co catalysts during Fischer-Tropsch synthesis: A computational and experimental study. *J. Catal.* 274, 121 - 129, doi: 10.1016/j.jcat.2010.06.008. 20
- 10 Beitel, 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 to 300 mbar. *The Journal of Physical Chemistry B* 101, 4035 - 4043 (1997). 30
- 11 Xiong, J. et al. The formation of Co₂C species in activated carbon supported cobalt-based catalysts and its impact on Fischer-Tropsch reaction. *Catal. Lett.* 102, 265 - 269 (2005).
- 12 Bezemer, G. L. et al. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 3956 - 3964, doi: 10.1021/ja058282w (2006). 40
- 13 Stolbov, S., Hong, S. Y., Kara, A. & Rahman, T. S. Origin of the C-induced p4g reconstruction of Ni(001). *Physical Review B* 72, doi: 15542310.1103/PhysRevB.72.155423 (2005).
- 14 Lee, B. W., Alsenz, R., Ignatiev, A. & Van Hove, M. A. Surface structures of the two allotropic phases of cobalt. *Phy* 50

sical Review B 17, 1510 (1978).

15 Wiltner, A. & Linsmeier, C. Formation of endothermic carbides on iron and nickel. Physica Status Solidi a-Applied Research 201, 881-887, doi: 10.1002/pssa.200304362 (2004).

16 Pola, J. et al. IR laser-induced formation of amorphous Co-C films with crystalline Co, Co₂C and Co₃C nanograms in a graphitic shell. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry 210, 153-161, doi:10.1016/j.jphotochem.2010.01.003.

17 Zaikovskii, 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/A₁₂O₃ and Cu-Co/A₁₂O₃ catalysts. Kinetics and Catalysis 47, 603-609, doi: 10.1134/s0023158406040173 (2006). 20

18 Huo, J. P., Song, H. H., Chen, X. H., Zhao, S. Q. & Xu, C. M. Structural transformation of carbon-encapsulated iron nanoparticles during heat treatment at 100 degrees C. Mater. Chem. Phys. 101, 221-227, doi:10.1016/j.matchemphys.2005.12.048 (2007).

19 Carroll, 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. J. Phys. Chem. C 115, 2656-2664, doi: 10.1021/jpl 104196 (2011). 30

20 Fischer, R., Schrefl, T., Kronmüller, H. & Fidler, J. Grain-size dependence of remanence and coercive field of isotropic nanocrystalline composite permanent magnets. J. Magn. Magn. Mater. 153, 35-49 (1996). 40

21 Billoni, O. V., Urreta, S. E., Fabietti, L. M. & Bertorello, H. R. Dependence of the coercivity on the grain size in a FeNdB+[alpha]Fe nanocrystalline composite with enhanced remanence. J. Magn. Magn. Mater. 187, 371-380 (1998).

22 Feng, W. C, Gao, R. W., Li, W., Han, G. B. & Sun, Y. Dependence of coercivity on phase distribution and grain size in 50

- nanocomposite Nd₂Fe₁₄B / alpha-Fe magnets. Chinese Physics 14, 1649 - 1652 (2005).
- 23 Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Physical Review B 54, 11169 - 11186 (1996).
- 24 Kresse, G. & Hafner, J. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition-elements. Journal of Physics-Condensed Matter 6, 8245 - 8257 (1994). 10
- 25 Kresse, G. & Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. Physical Review B 59, 1758 - 1775 (1999).
- 26 Becke, A. D. A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories. J. Chem. Phys. 98, 1372 - 1377 (1993).
- 27 Dudarev, 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: A LSDA+U study. Physical Review B 57, 1505 - 1509 (1998). 20
- 28 Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett. 77, 3865 - 3868 (1996).
- 29 Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. Physical Review B 13, 5188 - 5192 (1976) 30
- .
- 30 Wohlfarth, E. P. Relations between Different Modes of Acquisition of the Remanent Magnetization of Ferrromagnetic Particles. J. Appl. Phys. 29, 595 - 596 (1958).

【実施例2】

【0057】

実施例2. 他のII族元素にまで拡大するCoでの結果

実施例1に記載した結果を他の金属と合わせて形成した合金材料に外挿することが可能である。例えば、Fe₃Cに関する計算は、Fe部位には2.58 μ_B / 原子のモーメントがあり、磁化容易軸と磁化困難軸間には0.815 meV / Fe₃Cのエネルギー差があることを示している。バルクBCC Feにおける1原子当たりの対応する算出モーメントは2.76 μ_B / 原子であり、0.0092 meV / 原子のエネルギー差がある。これらの計算から、得られた磁性材料のエネルギー生成物は、コバルトを鉄に代えることによって、コバルトよりも50%増加する。

【0058】

化学的メカニズムに関連する情報が完全ではない場合、エネルギー計算を利用して、合

成法で採用されるべき追加金属をうまく予測することが可能である。例えば、d e M o n 2 k ソフトウェアを使用して、クーロンポテンシャルの変化調整を採用し、G E N A 2 関数セットによって4中心電子反発積分の計算を回避する。交換相関ポテンシャルは軌道の密度から数値積分法によって計算する。一般化傾斜汎関数用に最適化した二重 値と分極基底関数系とを併用して全電子を明確に処理する。非局在化した内部座標での疑似ニュートン法を利用して配列を最適化する。頻度分析によって更に確認すべき多様な種の基底状態を判定する為、数種の初期配置を考慮し、そして対称制約が無い状態で配列を完全に最適化する。

【 0 0 5 9 】

実施例1に記載された炭化コバルトナノ磁石は、元のバルク材には無い特性を明らかに示す新規な材料である。初期の計算はシステム上で行うと、高飽和保磁力の特定の起源が明確になる。第1原理理論研究によって、C o₂C及びC o₃C相の磁気モーメント及び磁気結晶異方性を試験した。前記試験はVienna Ab initio Simulation Package (VASP) を用いて密度関数フレームワーク内で行い、複合機能的B3LYP及びGGA+Uアプローチを使用して交換相関寄与を組み込んだ。スピン 軌道カップリングの寄与を利用して磁気結晶異方性エネルギー (MAE) を計算した。C o₂C及びC o₃C相では、X線回折に基づく構造を更に最適化した。バルクCoで補助計算も行った。

【 0 0 6 0 】

純粋な Coでは、1原子当たりの計算上の磁気モーメント1.86 μ bは、1原子当たりの実験上のモーメント1.81 μ bと近似している。理論的研究からC o₂CもC o₃Cも金属製であることが示されている；しかしバルクCoモーメントはそれぞれ、C o₂C相では1.0 μ b / 原子まで、C o₃C相では1.65 μ b / 原子まで低下する。従って本発明者らの発見はC o₂CからC o₃C相の磁気モーメント増加の実験上所見と一致する。バルクCoは軟磁性材料であり、本発明者らのMAE計算は実際、[100] 方向に沿った容易軸を示している。[110] 及び[111] 方向では、試験から、それぞれCo原子1個当たりのMAE 0.0092 及び 0.0161 eV / 原子が示されている。C o₂C相では、容易軸は[001] 方向に沿い、[111] に沿うMAE / 原子は0.124 eV / C o₂Cである。しかし、C o₃C相は固有であり、それは[100] 容易軸を有するが、MAEは他の方向に沿って0.15 ~ 0.19 meV / C o₃Cまで増加している。化合物の単軸異方性によって飽和保磁力は高まる。実験上の結果はこれらの理論上の所見と一致している。

【 0 0 6 1 】

複数の格子部位に存在するか、或いは多層構造内の特定の層に限定的であることが多い複数の磁性元素を含有している可能性がある複合磁性系を試験する際は、全試料の平均値を出す磁化測定では、巨視的特性を統制する相互作用の画像が不完全なものとなり得る。磁気感受性を有する局所プローブによって様々な構成間の相互作用が明らかになり；X線磁気円二色性 (XMCD) は最もよく確立された分光学的技術であり、これは複合磁石中の個々の成分の役割を別々に把握することを可能にする。XMCDは促進されたB H生成物である炭化物の探索に寄与する多数の重要な能力：(a) 元素特異性、(b) スピン及び軌道モーメントの分離、(c) 結晶場に対する感受性、(d) 深度選択性、(e) 元素特異的磁気測定を提供する。その最も簡単な形態では、XMCDは円偏光光子の螺旋構造の配列と試料の磁化に基づいた円偏光X線の示差吸収と言える。XMCDは、光子螺旋構造と整列又は非整列配列の試料磁化との対になったXASスキャンから成る（正及び負方向の飽和状態に磁化された試料で完成されることが最も多い）。XMCDスペクトルはこれらの2種のスキャン間の差である。スピン及び軌道モーメントの分離はスピン 軌道カップリングから始まり、これは非ゼロ軌道角運動量（即ちl ≠ 0、ここではlは軌道角運動量である量子数）で原子芯レベルを分裂させる。第二列遷移金属 (TM) Lエッジの場合、その結果、スピン 軌道分裂は2p3/2（総角運動量J = L + S = 1 + 1/2 = 3/2）及び2p1/2（J = L - S = 1 - 1/2 = 1/2）となる。XASスペクトル

10

20

30

40

50

を試験する為に通常使用する双極子近似下では、図 5 D に示すように、総和規則分析から、X M C D スペクトルの総計又は差（より正確にはこれらの量の積分）を適切に計測することで、特定の元素の軌道 (m_{orb}) 及びスピン (m_{spin}) モーメントを別々に測定できることが示されている（図 5）。

【0062】

図 5 D に示す式では、積分限界（例えば L 3、L 2 等）は L 3 (2 p 3 / 2) 及び L 2 (2 p 1 / 2) 芯レベルを意味し、 μ_+ (μ_-) は整列（非整列）配列で収集された X A S スペクトルであり、量 (1 - n 3 d) は遷移金属イオンの周囲の局所状態密度 (L D O S) における非占領 3 d 状態の数（即ち 3 d ホールの数）と見做す。スピンモーメント式中の括弧内の最終項はスピンモーメントに対する多少高い極補正であり、通常は無視できる。

10

【0063】

X M C D スペクトルを分析する際、不確実性の最大の要因は 3 d ホール数の測定であり、何故なら m_{orb} 及び m_{spin} はこの量に正比例するからである。従ってこの提案の一部として行われた第 1 原理計算との比較は非常に有用であり、何故ならこれがこの様な計算に直接由来する量である為である。

【0064】

上述したように、X A S は局所プローブであり、吸収性原子を取り囲む化学環境に感受性を持つ。従って、得られたスペクトルは、原子並びに結晶場の周囲の状態の局所密度を反映する。スペクトルの多重項効果は試料並びに局所結晶場環境両方のカチオンの酸化状態の明確な特徴として作用する。したがって、C o 原子周囲の局所的化学環境、及び試料中に組み込まれた他の元素を監視する際に非常に有用である。X A S 及び X M C D の深度感受性は、試料から得られる分光シグナルを有する粒子の様々な脱出深さから生じる。総電子収量 (T E Y) は最も簡単な方法であり、試料表面から 4 ~ 10 nm の深度感受性が得られる（但し、これはナノ粒子の表面である場合もある）。部分的電子収量 (P E Y) は低エネルギー 2 次電子から得られるシグナルを排除する電場を使用し、よって電子の平均自由行路を下げて深度感受性を 0.5 から 1 nm まで低下させる。蛍光収量 (F Y) は光子入／出技術であり、よって深度感受性が非常に大きくなる。軟 X 線の場合、F Y シグナルは表面下数十 nm の埋め込み層を探査する。従って、同じ試料から異なる測定技術 (T E Y、P E Y、F Y) を併用することによって、試料磁気測定の深度プロファイルが開発され、これにより、表面磁化及び化学組成の差異が次々に明らかになる。このような研究は、発見された高 B / H 生成物材料を上手く小型化及び大型化させる戦略を考案する為に利用する。

20

【0065】

最終的に、X M C D で測定した元素特異的磁気ヒステリシス (E S M H) から、異なる磁性元素間の結合における磁場依存性が明らかになる。E S M H の測定は、X 線エネルギーを選択の芯レベル（例えば C o 及び / 又は F e L 3 エッジ）に調整し、X 線ビームの螺旋構造を固定し、印加した磁場の関数としてシグナルを記録することによって行われる。複合系では、このような測定によって、切り替えが单一相又は単一元素に付随しているかどうかが分かる。又、磁場掃引と、前述した様々な検出法とを併用することによって、表面とバルク間の磁気測定の違いが明らかになる。最後に、E S M H 測定は交換バイアスなど界面現象の調査における重要なツールであり、価値ある測定でもある。

30

【0066】

これらの計算は数種の異なる炭化鉄合金、即ち F e₃ C、F e₅ C₂ 及び F e₇ C₃ の合成を導くものである。前記化合物は、異方性の増加に起因する飽和保磁力を促進している（バルク F e_x C の 100 × 以上）。現在のところ、既に形成されている F e₃ C 材料が大型ナノ粒子である。寸法を小さくすると、飽和保磁力はコバルト系の場合と同様に増加する。

40

【実施例 3】

【0067】

50

実施例 3 . 更なる開発

永久磁石（PM）、特にレアアースメタルを含有するPMは電気、電子、通信及び自動車産業における多くの用途の必須部品である。ハイブリッド／電気自動車（PHEVやEV）、直接駆動風力タービン電力系統、及びエネルギー貯蔵システム（例えばフライホイール）などのグリーンテクノロジー市場の出現によって永久磁石の需要が高まっている。

【0068】

永久磁石、炭化コバルト系の合成に関する更なる開発によって、45MGOeを凌ぐ、エネルギー生成物と次世代高エネルギー永久磁石との合成が可能になり、これは現存の磁性材料よりも優れた新たなクラスの永久磁石材料を非常に低いコストで提供するものである。

10

【0069】

ナノクラスター中に大型サイズ晶子の分布が観察される場合がある。系における小型晶子の存在によって、磁性ヒステリシス曲線の直角度を低減する超常磁性の不純物が生じる。ナノ粒子の寸法及び分布を制御し、これによって全体的な残留磁気を増加させる。また、寸法を調節することによって、交換結合したナノ複合体で使用する特定の寸法の粒子が形成される。例えば反応時間、前駆体の濃度及びpHによって粒子又はクラスターの寸法が調節される。界面活性剤を利用してよい。ポリビニルピロリドン（PVP）は通常、粒度を調節するポリオール処理に使用する界面活性剤である。コバルトはCoOよりもCoN結合と相性が良い為、PVPは粒子表面に選択的に吸収され、ゆっくりと成長する。PVPの分子量の場合と同様、金属濃度に対する界面活性剤の比率は粒度の判定に役立つ。粒度を調整することによって、系の飽和保磁力が高まる。表面効果は結果として、粒度の縮小に伴って飽和保磁力が最大限に増加し、例えばエネルギー生成物全体の50%増加する。ポリオール処理で粒度を調節する為に、他の界面活性剤も使用できるが、例えば臭化セチルトリメチルアンモニウム、ノニルフェニルポリエトキシレート及びポリビニルアルコールを使用する。

20

【0070】

形状異方性を炭化物粒子に導入し、飽和保磁力を高める。Coナノ粒子系では、これにより結果として、系全体の飽和保磁力の800%増加が約2倍になり、劇的に飽和保磁力とエネルギー生成物が増加し、エネルギー生成物が20MGOe以上に増加する。ポリオール処理では、形状は4つの異なる方法、すなわち溶媒、界面活性剤、触媒及び反応条件によって形成される。銅ナノ粒子の複合体形状は系に使用される溶媒を様々に変えて作られる。成長中の核の表面に界面活性剤が吸収されるとき、界面活性剤は同様に結晶面全体にわたって成長に影響を与える訳ではない。このことによって棒形状、立方体又は楕円体が形成される。形状は又、塩化ルテニウムなどの触媒を用いて調節する。反応条件も又、成長中のナノ粒子の寸法に影響を及ぼし得る。反応溶液の温度、前駆体、攪拌方法及びpHを変えることによって、多様な長さやアスペクト比の粒子が形成される。

30

【0071】

また、 $(BH)_{max}$ は交換結合を経て増加する。交換結合では、軟質磁性材料の高磁化を硬質磁性材料の高飽和保磁力と組み合わせる。これらの交換結合磁石の開発は2種の全く異なるルート、すなわちコアシェル形態及びナノ複合を経ている。コアシェルナノ粒子は反応の沈殿工程及び成長工程を制御することで合成できる。例えば、別の金属が導入される前に1種の金属が核になり、成長できるようになる。結晶成長の熱力学は他方の核形成よりも粒子の成長を優先する。結果として、第2の金属が第1の金属上で成長し、コアシェル粒子を形成する。硬質磁性炭化物に続いてコバルトシェル用の芯として使用される様々な軟質磁性材料及び合金は空気に比較的安定的であり、軟金属芯の保護が強くなる。代替的材料を使用して炭化コバルトを置換する。交換結合を可能にする第2の主要な方法はナノ複合材料の混合を経ている。例えば、硬質及び軟質磁性材料を別々に作成し、その後、物理的に混合し、圧縮する。2種の異なるポリオール反応を同時に行い、粒子を除去する直前に生成物を混合し、均質にする。2種の異なる寸法の粒子を混合することによって、充填密度が高くなり、更に全体的な磁石特性が向上する。スタッキングが起

40

50

こつた様々な寸法の剛体球の簡単な配列に基づくヒューム・ロザリーの法則を利用して粒度を測定する。球体間の半径比が 0.414 ~ 0.732 であると、充填は最適なものとなる。よって例えば、20 nm の鉄コバルトナノ粒子を 30 nm の炭化コバルトナノ粒子と併用する。これによって全体の磁化が 2 倍になり、エネルギー生成物が 3 × 増加する。

【0072】

成形体の処理における重要な工程は焼結である。焼結の目的は成形体の密度を更に改善することである。焼結は又、試料微細構造にプラスにもマイナスにも影響を与える。焼成温度及び時間は濃度と形態の両方に影響を与えるので、両者の相互作用は注意深く制御する。結晶学的組織の場合、再結晶化は結晶学的組織が大量に失われ、よって Br、ひいては (BH)_{max} が低下するので、最適な密度は二次的再結晶化を誘導せずに達成される。

10

【0073】

バッチをスケールアップする為に、実験室合成は基本的に大きめの反応器で実行し、混合、加熱及び材料処理を最適化する。大規模合成ではオーバーヘッド攪拌が利用可能である。最終的に系の形態及び磁性に対する攪拌の効果を評価する。実験室合成では、磁気攪拌では刃の様な粒子が増え、一方、オーバーヘッド攪拌では球状粒子が増える。両ケースでは磁性は同等である。混合があまり効率的でないやや規模の大きい反応ボリュームでは、拡散が懸念される。従って生成物への影響について様々な攪拌条件を評価する。混合は大規模バッチでは効率が低いので、材料取扱いも問題となり、考慮する。加熱も制御する。100 ml スケールでは、加熱速度を例えば 15 / 分に制御する。処理を調節して大きめの体積、例えば 5 リットル以上にする。マイクロ波加熱を利用してもよい。後述の実施例 4 で説明しているフロー処理を利用し、磁石製造用材料を生成する。

20

【0074】

理論的計算（例えばインサイツでの X 線吸着分光法（XAS）、X 線磁気円二色性（XMCD）、機械論的モデリング等）を利用し、エネルギー生成物を更に増加させる追加の代替金属又は層間物質を同定する。又、他の組成物が Co 及び / 又は C の代替物であることを同定し、合成する。例えば、鉄はコバルトの代替物である。鉄の高磁化及び炭化鉄の高異方性エネルギーを利用して、エネルギー生成物は 500 % も増加し、それによってエネルギー生成物は 40 MGoe 以上に上昇する。磁気モーメントの配列に部分的に起因して、押圧（圧縮）及び焼結によってエネルギー生成物は 100 % 以上増加する。この一連の改善を経て、45 MGoe という目標は達成される。

30

【0075】

仕上げ成分の粉体処理や技術、設計では分級及び PM 電動機原型の試験に関し、産業規模にまで技術をスケールアップする。

【実施例 4】

【0076】

実施例 4 . 磁性ナノ粒子の合成用反応器を介するフロー

ナノ粒子の湿式化学合成は生成物の形態及び組成全体を最大に制御する。又、湿式化学合成は、触媒反応の膨大な用途並びに電子及び生物医学的用途を持つコア シェルナノ粒子を生成できる唯一の方法である。

40

【0077】

可能性のあるナノテクノロジー用途の発展に伴い、ナノ粒子又はナノ触媒を合成する為に様々な方法が開発されてきている。ナノ粒子合成法は通常、概念実証研究であるベンチスケールバッチ反応として行われる。ナノ粒子の次の実践的用途には、機能が均質な大量的の粒子が製造される必要がある。従って、このような用途が主流として利用されるようにする為の重要なステップは、均質な機能特性を維持しながらナノ粒子合成の処理能力を増加させることである。

【0078】

その為に、本発明者らは、本明細書に記載したナノ粒子の合成用微小流体反応器を設計し、製作してきた。2 つの供給ストリーム用の駆動ポンプを備えた T ミキサーに、微小

50

流体反応器モジュールを取り付けた。銀ナノ粒子を次に述べるとおり合成した。すなわち、第1ストリームは0.01Mの硝酸銀の混合物であり、第2ストリームは2Mのホルムアルデヒドと水酸化ナトリウムとの混合物である。2つのストリームを混合し、NaOH対AgNO₃の比を1:1に維持した。流速1.5ml/分では、反応器内の平均滞留時間は約4分であった。合成ナノ銀粒子を回収し、洗浄し、37で一晩、真空乾燥した。X線回折(XRD)を使用してナノ粒子を分析した。結果から、広範な粒度分布のナノ粒子が生成されたことが分かった。範囲を絞る為に、2つのストリームの混合比を調整し、より均質なフローを提供する。

【0079】

連続フローを利用して次に挙げる追加的ナノ粒子を合成する：

10

- 1) エアロゾルの界面活性剤系ビス(2エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム(AOT) イソオクタンと共にFeCl₂の金属塩溶液及びNH₄OHの塩基溶液を使用したFe₂O₃及びFe₃O₄ナノ粒子。
- 2) AOT イソオクタンの界面活性剤系と共にカチオン溶液としてのCdCl₂及びアニオン溶液としてのNa₂Sを使用したCdS。
- 3) 界面活性剤系ノニルフェニルポリエトキシレート トルエンと共にカチオン溶液としてのFeCl₂及び還元剤としてのNaBH₄を使用したFe。
- 4) テトラエチレングリコール中のCoCl₂及びテトラエチレングリコール中のNaOHを使用した炭化コバルト。

20

【実施例5】

【0080】

実施例5. 強磁性Co及びNiナノ結晶粒子のエタノール利用還元と核形成要旨

後列3d遷移金属の溶媒利用還元では多価アルコール又は長鎖アルキルアミンなどの溶媒系を使用することが多い。本報告では、本発明者らはCo及びNiを還元する第1級アルコールの能力を調査している。溶媒及び還元剤としてエタノールを使用したCo及びNi粒子の還元及び核形成を、ソルボサーマル法を利用して説明する。核形成されたCo及びNi粒子は、それぞれ粒度25及び34nmの多結晶であった。Ni粒子は平均径300nmの球形であり、一方、Co粒子は濃密に塊状になりミクロスケールの2次粒子になっていた。高解像度透過電子顕微鏡画像処理によって、合成Co粒子におけるスタッキング障害の存在が明らかになった。高結晶性Ni及びCo粒子は室温強磁性を示し、バルクNi及びCoと同等の磁気飽和値を有する。示された結果から、他の遷移金属粒子系用の効果的かつ費用効率の高い還元剤として第1級アルコールを使用する根拠が示されている。

30

【0081】

バルク材と比較すると、ナノ結晶磁性材料はその磁性が興味深いことから非常に注目に値する¹。粒子の結晶粒度及び形状の適切な調節によって、磁性はその粒子系用に操作することが可能である。粒子の形状及び寸法を完全に調節する為に利用する共通の方法は溶液ベースの合成ルートである¹。磁性ナノ粒子の溶液ベースの合成には一般的に酸化還元反応を開始する還元剤及び熱が利用され、ここでは還元剤は、ホウ化水素ベースの塩及びヒドラジンなどの反応物の形態、或いは、十分な還元能を有する溶媒の形態とし得る¹。

40

【0082】

磁性ナノ粒子の溶媒利用還元に使用する最も一般的な溶媒は多価アルコール(ポリオール)と長鎖アルキルアミンである^{1~7}。1988年、Fievetらは最初に、磁性粒子を形成するエチレングリコール中のNi(OH)₂及びCo(OH)₂の還元能を明らかにした⁸。この初期の発見以来、広範な多価アルコールの強磁性粒子系が多数調査されている。ポリオール及びアルキルアミン中におけるNi及びCo磁性粒子の溶媒利用還元及び形成を説明している報告は多数あるが、Ni及びCo粒子を合成する還元剤として低沸点第1級アルコールを使用した報告は無い^{2,3,5~7,9}。低沸点溶媒の使用では、エネルギー消費を低減することによってコスト効率が高まり、その結果、もっと産業上

50

実行可能な工程がもたらされる。本研究では、本発明者らは、エタノールを溶媒及び還元剤として使用するNi及びCo粒子の合成を報告する。

【0083】

還元剤としてエタノールを使用するNi及びCoナノ粒子の合成は報告されていないが、エタノールによるNi及びCoの還元はエタノール水蒸気改質(ESR)の触媒処理中や、超臨界条件下での第1級アルコール使用時に観察されている^{10~12}。臨界未満条件下でNi及びCo粒子を合成する為の還元剤としてのエタノールの実行可能性を調査する為、1mmolの酢酸ニッケル又は酢酸コバルトを25mLの95%エタノール溶液に溶解した。ニッケル及びコバルト前駆体と同様に、6×10⁻³mmolのK₂PtCl₄を核形成剤として添加した。その後、溶液を超音波処理し、金属塩を溶解し、50mL容量のオートクレーブに密封し、200まで2.5時間加熱した。その後容器を室温まで冷却し、得られた粒子をエタノールで洗浄し、磁気的に分離した。

10

【0084】

Ni粒子の異種核形成によって、平均結晶粒度34nmの純粋相の面心立方(FCC)が形成された。酢酸コバルトを還元すると、54%の六方稠密構造Co(HCP)及び46%のFCC-Co結晶相から成る粒子が核形成された。HCP-Co及びFCC-Coから成る2相系はCo粒子ベースの溶液中で見られるのが一般的であり、Co同素構造間で発生するスタッキング障害に不可欠な低エネルギーバリアに原因があると考えられる^{3, 9, 13, 14}。スタッキング障害が形成されると、一般的にHCP(011)面上に不規則性が現れ、これは図6での調製されたCo粒子の他のHCPピークと比べると拡大しているHCP(011)ピークの証拠となり得る³。HCP及びFCC-Co相の粒度を計算したところ、それぞれ25nm及び28nmであった。FCC-Ni、FCC-Co及びHCP-Coについて結晶構造精密化を行ったところ、バルク値よりも格子定数がやや大きいことが明らかになった¹⁵。誘導結合されたプラズマ発光分光法(ICP-OES)によって、Ni及びCoに対するPtモル比がそれぞれ0.22%及び0.94%であることが明らかになった。結晶構造精密化及びICP-OESでの結果から、Ni又はCoと、核形成剤として使用するPt原子との間で合金が形成されることが示されている。

20

【0085】

【表1】

30

表1. FCC-Ni、FCC-Co及びHCP-Co相の精密化された格子定数(バルク値は、精密化値の下段にある括弧内)

相	空間群	格子定数(Å)			質量% Pt ^a	モル% 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	P63mm _c	2.514	-	4.105	3.12	0.94
		[2.507]		[4.070]		

40

^a Pt-ICP-OESによって測定した百分率

【0086】

合成Ni粒子の透過電子顕微鏡法(TEM)画像から、粒子は平均径300nmの形態の球形であることが明らかになった(図7A及びB)。観察された粒径は、XRDから計算した結晶粒度よりも遥かに大きく、その粒子が天然では多結晶であることを示していた

50

。合成Co粒子が高密度に凝集し、直径数ミクロンの2次粒子になることが観察された(図7C)。高解像度TEM画像処理によって、Co粒子系の興味深い結晶学的特徴が明らかになった。精選したCo粒子において1.28nmの格子間隔が観察された(図7D)。Co粒子で観察された格子間隔はCo(FCC又はHCP)同素体での格子間隔よりも大幅に大きく、長い範囲の結晶整列の指標となる。FCC及びHCP相を含有するCo粒子にスタッキング障害が共通して観察されるということは、格子間隔が大きいことが説明できるということであるが、このとき、この興味深い結晶整列を更に理解するには調査を更に行うことが必要である¹⁴。Ni及びCo粒子の表面の検査から、高めの沸点溶媒の使用において通常見られる有機キャッピング層が非常に少ないことが示された。しかし、熱重量分析から、粒子を200まで加熱すると揮発性有機吸着質の存在によって重量が2.5%減少することが示された。代表的なTGA曲線を図8に示す。

10

【0087】

室温磁化対印加磁場($M(H)$)曲線では、Ni及びCo粒子の磁化飽和(M_s)値はそれぞれ51emu/g及び148emu/gであることが示されている(図9A)。これらの M_s 値はNiの58emu/g及びCoの163emu/gのバルク磁化とかなり同等である¹⁶。Co及びNi系について1800eの飽和保磁力値が記録された。Ni粒子では、この飽和保磁力はNiバルク値よりも高い;しかしこのことは磁気ナノ材料では一般的であり、何故なら結晶粒度は臨界磁気ドメインの寸法に近似しているからである^{17~19}。Co粒子では、強磁性HCP-Co相の存在も、純粋なFCC-Coに勝る飽和保磁力を高めている²⁰。Ni及びCoのゼロ磁界低温(ZFC)曲線は室温以下で磁気遮断事象を示し、臨界磁気ドメインの寸法に近似した結晶粒度と再度一致している。Ni及びCo粒子に関する磁界低温(FC)磁化対温度プロットによって、50K~300Kの磁性感受性にわずかな分散が示され、これは強く相互作用している強磁性系の指標である²¹(図9B)。CoのZFC曲線から160K地点で変曲点が示され、これはCoナノ材料にはよくある現象である。この現象によって、CoOのネール温度が克服できると考えられる¹⁷。少量のCoOと小型のCoPt合金形成物及び有機吸着質との結合が確認されたことは全て、合成Co粒子の M_s 値がバルク値と比較して多少減少したことを説明付けるものとなる。

20

【0088】

本発明の目的はCo及びNiナノ結晶粒子の還元及び形成を促進する為の溶媒としてのエタノールの有効性を調査することであった。粒子形成を誘導する為に、 K_2PtCl_4 を核形成剤として使用し、異種核形成を促進した。XRDからNi及びCo粒子が天然では本来はナノ結晶であることが明らかになった。天然ではナノ結晶ではあるがNi及びCoはそれぞれ直径300nm及び500nm以上の多結晶粒子を形成することがTEMから分かった。合成されたNi及びCo粒子の磁化値はバルク磁化とほぼ同等である¹⁶。低沸点第1級アルコールは強磁性Co及びNiナノ結晶粒子の溶液利用還元用の効率的な溶媒として作用し得る。エタノールなどの低沸点溶媒を使用することで、強磁性ナノ結晶粒子の合成用の、費用効率の高い環境に優しい処理工程を実現し得る。

30

【0089】

(実施例5の参考文献)

(1) Willard, M. A.; Kurihara, L. K.; Carpenter, E. E.; Calvin, S.; Harris, V. G. International Materials Reviews 2004, 49, 125-170.

40

(2) Carroll, K. J.; Revelles, J. U.; Shultz, M. D.; Khanna, S. N.; Carpenter, E. E. Journal of Physical Chemistry C 2010, 115, 2656-2664.

(3) Chakroune, N.; Viau, G.; Ricolleau, C.; Fievet-Vincent, F.; Fievet, F. Journal

50

- l o f M a t e r i a l s C h e m i s t r y 2 0 0 3 , 1 3 , 3 1 2 - 3
1 8 .
- (4) S u n , S . F L ; M u r r a y , C . B . ; W e l l e r , D . ; F o l k s , L . ; M o s e r , A . S c i e n c e 2 0 0 0 , 2 8 7 , 1 9 8 9 - 1 9 9 2 .
- (5) U n g , D . ; S o u m a r e , Y . ; C h a k r o u n e , N . ; V i a u , G . ; V a u l a y , M . J . ; R i c h a r d , V . ; F i e v e t , F . C h e m i s t r y o f M a t e r i a l s 2 0 0 7 , 1 9 , 2 0 8 4 - 2 0 9 4 .
- (6) U n g , D . ; V i a u , G . ; R i c o l l e a u , C ; W a r m o n t , F . ; G r e d i n , P . ; F i e v e t , F . F . A d v a n c e d M a t e r i a l s 2 0 0 5 , 1 7 , 3 3 8 - + .
- (7) V i a u , G . ; G a r c i a , C ; M a u r e r , T . ; C h a b o u s s a n t , G . ; O t t , F . ; S o u m a r e , Y . ; P i q u e m a l , J . Y . P h y s i c a S t a t u s S o l i d i a - A p p l i c a t i o n s a n d M a t e r i a l s S c i e n c e 2 0 0 9 , 2 0 6 , 6 6 3 - 6 6 6 .
- (8) F i e v e t , F . ; L a g i e r , J . P . ; B l i n , B . ; B e a u d o i n , B . ; F i g l a r z , M . S o l i d S t a t e I o n i c s 1 9 8 9 , 3 2 - 3 , 1 9 8 - 2 0 5 .
- (9) H i n o t s u , T . ; J e y a d e v a n , B . ; C h i n n a s a m y , C . N . ; S h i n o d a , K . ; T o h j i , K . J o u r n a l o f A p p l i e d P h y s i c s 2 0 0 4 , 9 5 , 7 4 7 7 - 7 4 7 9 .
- (1 0) B a y r a m , B . ; S o y k a l , 1 . 1 . ; v o n D e a k , D . ; M i l l e r , J . T . ; O z k a n , U . S . J o u r n a l o f C a t a l y s i s 2 0 1 1 , 2 8 4 , 7 7 - 8 9 .
- (1 1) C h o i , H . ; V e r i a n s y a h , B . ; K i m , J . ; K i m , J . D . ; K a n g , J . W . J o u r n a l o f S u p e r c r i t i c a l F l u i d s , 5 2 , 2 8 5 - 2 9 1 .
- (1 2) K i m , J . ; K i m , D . ; V e r i a n s y a h , B . ; K a n g , J . W . ; K i m , J . - D . M a t e r i a l s L e t t e r s 2 0 0 9 , 6 3 , 1 8 8 0 - 1 8 8 2 .
- (1 3) V i c t o r A n t o n i o d e l a P e n a , O . S . ; I b e r i o d e , P . R . M . ; A l b e r t o , R . ; F r a n c e s c , I . T h e J o u r n a l o f C h e m i c a l P h y s i c s 2 0 1 0 , 1 3 3 , 0 2 4 7 0 1 .
- (1 4) D u r e u i l , V . ; R i c o l l e a u , C ; G a n d a i s , M . ; G r i g i s , C . E u r o p e a n P h y s i c a l J o u r n a l D 2 0 0 1 , 1 4 , 8 3 - 8 8 .
- (1 5) P e a r s o n , W . B . H a n d b o o k o f L a t t i c e S p a c i n g s a n d S t r u c t u r e s o f M e t a l s ; P e r g a m o n P r e s s : L o n d o n , 1 9 6 7 ; V o l . 2 .
- (1 6) C R C H a n d b o o k o f C h e m i s t r y a n d P h y s i c s ; 5 5 e d . ; C R C P r e s s : C l e v e l a n d , O h i o , 1 9 7 4 .
- (1 7) G a n g o p a d h y a y , S . ; H a d j i p a n a y i s , G . C ; S o r e n s e n , C . M . ; K l a b u n d e , K . J . M a g n e t i c s , I E E E T r a n s a c t i o n s o n 1 9 9 2 , 2 8 , 3 1 7 4 - 3 1 7 6 .

(1 8) G o n g , W . ; L i , H . ; Z h a o , Z . G . ; C h e n , J . C . J o u r n a l o f A p p l i e d P h y s i c s 1 9 9 1 , 6 9 , 5 1 1 9 - 5 1 2 1 .

(1 9) D u , Y . W . ; X u , M . X . ; J i a n , W . ; S h i , Y . B . ; L u , H . X . ; X u e , R . H . J o u r n a l o f A p p l i e d P h y s i c s 1 9 9 1 , 7 0 , 5 9 0 3 - 5 9 0 5 .

(2 0) S a t o , H . ; K i t a k a m i , O . ; S a k u r a i , T . ; S h i m a d a , Y . ; O t a n i , Y . ; F u k a m i c h i , K . J o u r n a l o f A p p l i e d P h y s i c s 1 9 9 7 , 8 1 , 1 8 5 8 - 1 8 6 2 .

(2 1) D o r m a n n , J . L . , F i o r a n i , D M a g n e t i c P r o p e r t i e s o f F i n e P a r t i c l e S y s t e m s ; N o r t h - H o l l a n d : A m s t e r d a m , 1 9 9 2 .

【 0 0 9 0 】

本発明を好ましい実施態様について述べてきたが、添付の請求項の真意及び範囲内で改良を加えて本発明を実施できることは当業者に認識されているであろう。従って、本発明は上述の実施態様に限定されるものではなく、本明細書で提供された記述の真意及び範囲内で、当然その全ての改良物及び均等物を更に包含するものである。

【 0 0 9 1 】

(図面の符号等の対応訳)

10

20

[図 1]

(縦軸) 温度 ()

(横軸) 2 シータ (度)

[図 2]

(縦軸) 数 (a . u .)

(横軸) 結合エネルギー (e V)

[図 3]

30

(図中) F F T C o₃C

< 0 1 0 > 晶帶

(図中) (磁化) 容易軸

(図中) (磁化) 困難軸

[図 4]

(縦軸) 粒度 (n m)

(横軸) C o₂C 組成物 (%)

[図 5 A D]

40

(A 縦軸) 吸收

(A 図中) 鉄

(B 右縦軸) M C D 積分

(C 右縦軸) X A S 積分

(横軸) 光子エネルギー (e V)

[図 8]

(縦軸) 重量パーセント (%)

(横軸) 温度 ()

50

【図9(a)-(b)】

(a 縦軸) 磁化 (emu/g)

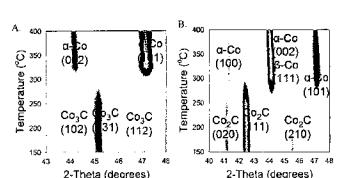
(b 縦軸) 感受性 (emu/g Oe)

(5) 磁化 (emu/g)

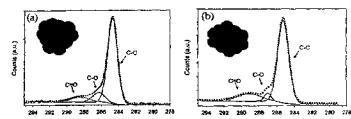
(a 横軸) 印加磁場 (kOe)

(b 横軸) 温度 (K)

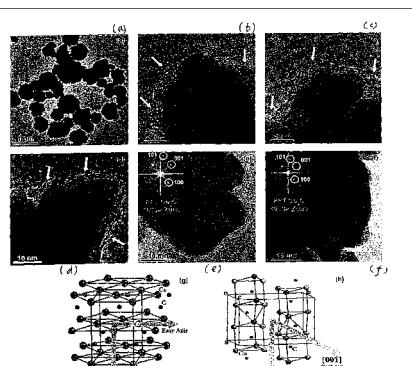
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

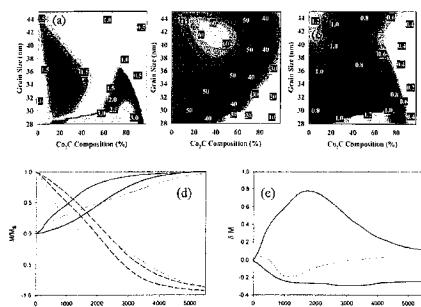
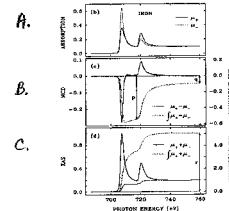


Figure 4A-E

【図5】



$$D_1 = \frac{4 \int_{\mu_+ + \mu_0}^{\mu_+ + \mu_0} (\mu_+ - \mu_-) d\omega}{3 \int_{\mu_+ + \mu_0}^{\mu_+ + \mu_0} (\mu_+ + \mu_-) d\omega} (10 - n_{2d})$$

$$m_{spin} = - \frac{6 \int_{\mu_+}^{\mu_+} (\mu_+ - \mu_-) d\omega + 4 \int_{\mu_+ + \mu_0}^{\mu_+ + \mu_0} (\mu_+ - \mu_-) d\omega}{\int_{\mu_+ + \mu_0}^{\mu_+ + \mu_0} (\mu_+ + \mu_-) d\omega} (10 - n_{2d}) \left(1 + \frac{T(T_2)}{2(S_2)} \right)^{-1}$$

Figure 5A-D

【図8】

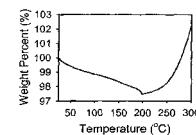


Figure 8

【図9】

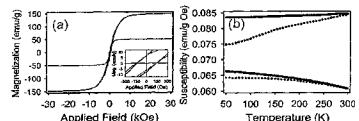


Figure 9A and B

【図10】

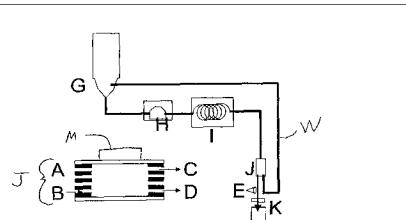


Figure 10

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2013/020214
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
B32B 15/02(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: B32B 15/02; B03C 1/01; C02F 1/48; B29C 67/00; B22F 9/14; H01F 1/06; B22F 9/00; B22F 9/16		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: single phase, magnetic, alloy, nanoparticle, non rare-earth, cobalt carbide, and iron carbide		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001-0009119 A1 (MURRAY et al.) 26 July 2001 See abstract; paragraphs [0009]-[0012]; and claim 1.	1
Y		2,3
A		4-11
Y	WO 2011-032007 A1 (NORTHEASTERN UNIVERSITY) 17 March 2011 See abstract; page 3, line 15 – page 4, line 7; and claims 1,18,19,21.	2,3
A	US 2006-0061017 A1 (STROUSE et al.) 23 March 2006 See abstract; paragraphs [0023]-[0028],[0028],[0039]; and claims 1-8.	1-11
A	US 2009-0308814 A1 (COLVIN et al.) 17 December 2009 See abstract; paragraph [0032]; and claims 1-9.	1-11
A	US 2006-0225535 A1 (MAINWARING, DAVID) 12 October 2006 See abstract; paragraphs [0057]-[0068]; and claims 1,4.	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* 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 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 </p>		<p>"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 </p>
Date of the actual completion of the international search 24 April 2013 (24.04.2013)	Date of mailing of the international search report 25 April 2013 (25.04.2013)	
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer SONG, Ho Keun Telephone No. 82-42-481-5580 	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members			International application No. PCT/US2013/020214
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2001-0009119 A1	26.07.2001	US 6254662 B1 US 6302940 B2	03.07.2001 16.10.2001
WO 2011-032007 A1	17.03.2011	EP 2475483 A1 WO 2011-032007 A8	18.07.2012 17.03.2011
US 2006-0061017 A1	23.03.2006	JP 2008-515748 A US 2006-0060998 A1 US 2007-0264634 A1 US 7575699 B2 US 7615169 B2 US 7927516 B2 WO 2006-034280 A2	15.05.2008 23.03.2006 15.11.2007 18.08.2009 10.11.2009 19.04.2011 30.03.2006
US 2009-0308814 A1	17.12.2009	US 7938969 B2 WO 2008-136853 A2 WO 2008-136853 A3	10.05.2011 13.11.2008 30.04.2009
US 2006-0225535 A1	12.10.2006	AU 2003-902785 D0 AU 2004-244668 A1 AU 2004-244668 B2 EP 1638719 A1 EP 1638719 A4 WO 2004-106330 A1	19.06.2003 16.12.2004 05.07.2007 29.03.2006 06.05.2009 16.12.2004

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 8 2 Y 40/00 (2011.01)	B 8 2 Y 40/00	5 E 0 4 1
B 8 2 Y 30/00 (2011.01)	B 8 2 Y 30/00	
C 0 4 B 35/56 (2006.01)	C 0 4 B 35/56	A
C 0 1 G 49/02 (2006.01)	C 0 1 G 49/02	Z
C 0 1 G 11/02 (2006.01)	C 0 1 G 11/02	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,H,U,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(72)発明者 フーバ , ザカリイ ジェイ .

アメリカ合衆国 ヴァージニア州 2 3 0 6 0 グレン アレン , アッテムズ ウェイ 1 0 4 2
C

(72)発明者 キャロル , カイラー ジェイ .

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 2 1 2 2 サン ディエゴ , チャーマント ドライブ 7
5 8 4 , アパートメント 2 1 2 1

(72)発明者 フアルハリイ , アハメド

アメリカ合衆国 ヴァージニア州 2 3 2 2 5 リッチモンド , フォレスト ヒル アヴェニュー
3 9 0 6 , アパートメント 2 B

(72)発明者 カナ , シヴ エヌ .

アメリカ合衆国 ヴァージニア州 2 3 2 8 4 リッチモンド , ウエスト グレース ストリート
7 0 1 , ヴァージニア コモンウェルス ユニバーシティ , デパートメント オブ フィジックス

(72)発明者 キアン , メイフン

アメリカ合衆国 ヴァージニア州 2 3 2 8 4 リッチモンド , ウエスト グレース ストリート
7 0 1 , ヴァージニア コモンウェルス ユニバーシティ , デパートメント オブ フィジックス

(72)発明者 ベルティーノ , マッシモ

アメリカ合衆国 ヴァージニア州 2 3 2 8 4 リッチモンド , ウエスト グレース ストリート
7 0 1 , ヴァージニア コモンウェルス ユニバーシティ , デパートメント オブ フィジックス

F ターム(参考) 4G001 BA21 BB21 BC01 BD27

4G002 AA03 AA04 AB04 AD04 AE02 AF01

4G047 BA01 BB01 BC02 BD04

4G146 MA12 MA20 MB02 MB07 MB21 NA04 NA11 NA21 NB03 NB10
NB17 QA01 QA05 QA07

5E040 AA11 AA14 CA01 HB17 NN01

5E041 AA14 AA17 HB17