

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00723

(22) Data de depozit: 02/12/2021

(41) Data publicării cererii:  
29/07/2022 BOPi nr. 7/2022

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICĂ TEHNICĂ - IFT IAȘI,  
BD.PROF.DIMITRIE MANGERON NR.47,  
IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:  
• GRIGORAȘ MARIAN, ȘOS.NICOLINA,  
NR.14, BL.941, ET.41, AP.2, IAȘI, IS, RO;  
• HEREA DUMITRU- DANIEL, STR.REDIU  
NR.6 A, BL.482 E, SC.B, ET.4, AP.17, IAȘI,  
IS, RO;  
• GRIGORAȘ MIHAELA, ȘOS. NICOLINA,  
NR.14, BL.941, ETR.41, AP.2, IAȘI, IS, RO;  
• LUPU NICOLETA, ȘOS.NAȚIONALĂ  
NR.42B, BL.A1, SC.D, ET.4, AP.3, IAȘI, IS,  
RO

(54) NANOPARTICULE Ce(FeCo)B/FeCo DE TIP "CORE-SHELL"  
ȘI PROCEDEU DE PREPARARE A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la nanopulberi realizate din nanoparticule cu structură tip "core - shell" Ce(FeCo)B/FeCo și la un procedeu de acoperire a particulelor miez Ce(FeCo)B de dimensiuni nanometrice cu un înveliș FeCo prin co - precipitare chimică, nanopulberile fiind utilizate pentru prepararea de magneți permanenți de tip "exchange - spring" fără pământuri rare critice. Nanopulberile conform invenției au grosimea stratului de înveliș mai mică decât dublul grosimii peretelui de domeniul Bloch al miezului magnetic, plecându-se de la nanopulberi de  $Ce_{14}Fe_{76}Co_4B_6$  neacoperite, obținute prin măcinare în azot lichid, și un amestec dintre o clorură feroasă și acetat de Co, care se transferă într-un solvent de etinolglicol cu temperatura constantă de 80°C, în prezența a cel puțin unui agent de precipitare, de preferință hidroxid de sodiu, adăugat după 5 secunde, urmat de oprirea încălzirii după 5 min., reacția continuând sub agitare și ultrasunare o perioadă de timp cuprinsă între 5...60 min, urmată de separarea magnetică și spălarea produsului final de șapte ori cu alcool etilic, și uscarea în etuvă la 130°C timp de 2 ore. Procedeu de acoperire conform invenției are loc prin co - precipitare sub agitare într-o baie (1) cu ultrasunete încălzită la temperatură controlată, într-un vas (2) de reacție prevăzut cu orificii (3) de introducere a reactanților și a agitatorului (4) mecanic.

Revendicări: 2  
Figuri: 9

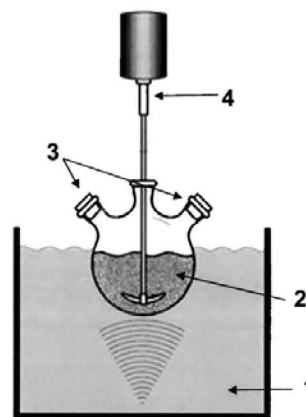


Fig. 9

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



169

## NANOPARTICULE Ce(FeCo)B/FeCo DE TIP "CORE-SHELL" ȘI PROCEDEU DE PREPARARE A ACESTORA

### DESCRIEREA INVENȚIEI

**Invenția se referă** la un procedeu de preparare de noi nanopulberi cu structură tip "core-shell" Ce(FeCo)B/FeCo bazat pe acoperirea particulelor miez Ce(FeCo)B (core) cu dimensiuni nanometrice cu un înveliș FeCo (shell) prin co-precipitare chimică. Obținerea structurii de tip "core-shell" pentru pulberile Ce(FeCo)B/FeCo are ca rezultat: realizarea unui puternic cuplaj de schimb între miez și înveliș, creșterea magnetizației de saturație și implicit a produsului energetic (BH)<sub>max</sub>, recomandând utilizarea acestora pentru prepararea de magneți permanenți nanocompoziți de tip "exchange-spring" fără pământuri rare critice.

#### Nivelul curent al domeniului

**Sunt cunoscute** o serie de procedee de obținere a structurii "core-shell" în magneți nanocompoziți prin difuzia unor elemente din gupa pământurilor rare sau elemente chimice cu umectabilitate ridicată precum Cu, Mg, Ni între granițele grăunților cristalini [1-3].

**Dezavantajul acestui procedeu** consta în aceea ca adâncimea de difuzie a materialelor cu rol de înveliș în interiorul magneților este limitată [4-5] iar forma învelișului este asimetrică de-a lungul graniței grăunților cristalini ai magnetului [6-7].

Sunt cunoscute deasemenea metode de preparare a unor nanoparticule "core-shell" cu potențial în prepararea de magneți permanenți, dar din alte materiale magnetice dure/moi cum ar fi: FePt/FeO<sub>3</sub> sau Co<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O/Co<sub>0.6</sub>Fe<sub>2.4</sub>O<sub>4</sub>. Nanoparticule FePt (core) / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (shell), au fost sintetizate chimic plecând de la nanoparticule de FePt obținute prin descompunerea termică a Fe(CO)<sub>5</sub> și reducere a Pt(acac)<sub>2</sub> - acetilacetonatului de platina (II) în prezența unui agent reducător (poliolul). Acoperirea cu oxid de fier a fost realizată prin dispersia nanoparticulelor de FePt într-o soluție de acetilacetonat de fier (III)/poliol, care la încălzire, în prezența agentului reducător (poliolul) și în urma interacțiunii cu oxigenul (din atmosferă sau dizolvat în soluție) formează oxidul de Fe pe suprafața nanoparticulelor de FePt [8].

**Dezavantajul acestui procedeu** constă în faptul că nanoparticulele obținute au magnetizația de saturație mică, ținând cont ca magnetizația de saturație a oxidului de Fe care le acoperă este în jur de 80 emu/g iar, din punct de vedere economic, Pt este un element scump, prepararea unor astfel de particule nefiind rentabilă.



O altă metodă de pentru obținerea structurii “core-shell” este metoda „one-pot” cu rezultate remarcabile la valoarea coercitivității , de exemplu pentru materiale  $\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}/\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$  unde autorii au obținut nanoparticule cu miez antiferomagnetic și înveliș ferimagnetic cu coercivitate de aproximativ 8,6 kOe [9]. **Dezavantajul acestui procedeu** consta în faptul că nanoparticulele obținute au magnetizația de saturație foarte mică, de aproximativ 10 emu/g, ceea ce le face inutilizabile în prepararea de magneți permanenți.

### **Problema pe care o rezolvă invenția**

**Problema tehnică pe care o rezolvă invenția** constă în realizarea unui proces tehnologic original care conduce la obținerea de nanopulberi din sistemul pământ rar (Ce)-metal de tranziție (Fe)-metaloid (B),  $\text{Ce}(\text{FeCo})\text{B}/\text{FeCo}$ , cu structură de tip “core-shell”, cu grosimea controlată (20-60 nm) a stratului de înveliș și proprietăți magnetice superioare ( $M_s$  între 135-156 emu/g și  $H_c$  între 6,1-5,7 kOe) în vederea utilizării acestor nanopulberi la prepararea de magneți nanocompoziți de tip “exchange-spring”.

**Problema economică pe care o rezolvă invenția** constă în reducerea drastică a costului materiei prime pentru magneții permanenți prin înlocuirea pământurilor rare critice, cum ar fi Nd sau Dy, cu pământuri rare necritice cum ar fi Ce.

### **Descrierea detaliată a invenției**

**Procedeul de acoperire conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea** că permite acoperirea integrală, uniformă și individuală a particulelor  $\text{Ce}(\text{FeCo})\text{B}$  cu strat  $\text{FeCo}$  de grosime și compoziție controlată. Procedeul constă în parcurgerea succesivă a etapelor din fluxul tehnologic descris de figura 1, considerând următoarele faze tehnologice principale:

1. Măcinarea benzilor nanocristaline  $\text{Ce}(\text{FeCo})\text{B}$  în azot lichid pentru a obține pulberi cu dimensiunea particulelor sub 150 nm.
2. Mojararea unei cloruri feroase cu acetat de cobalt, într-un anumit raport care permite controlul compoziției stratului  $\text{FeCo}$ .
3. Transferarea pulberilor  $\text{Ce}(\text{FeCo})\text{B}$  (care vor avea rol de centri pe precipitare) împreună cu produsul rezultat în urma mojarării cloruri feroase și acetatul de cobalt, peste un anumit volum de etilenglicol încălzit în prealabil la o anumită temperatură. Vasul în care se află etilenglicolul se află într-o baie de ultrasunete care are rolul de a dispersa particule ce urmează a fi acoperite.



4. Adăugarea de NaOH solid, ca agent de precipitare, urmat de agitarea mecanică și ultrasonarea continuă pentru un timp de reacție bine stabilit prin care se va controla grosimea stratului FeCo.
5. Separarea magnetică și spălarea particulele obținute cu alcool etilic și uscarea ulterioară în etuvă.

**În continuare se dau trei exemple de realizare a invenției în legătură și cu figurile 1 - 8, care prezintă:**

- **Figura 1.** Reprezentarea schematică a fluxului tehnologic de obținere a nanopulberilor  $Ce_{14}Fe_{76}Co_4B_6 / Fe_{65}Co_{35}$  cu structură de tip "core-shell", cu grosimea controlată.

- **Figura 2.** Difractograme de raze X pentru nanoparticule de  $Fe_{65}Co_{35}$  cu diametrul de 60 nm, obținute în cadrul Exemplului 1.

- **Figura 3.** Imagine SEM a nanoparticulelor  $Fe_{65}Co_{35}$  cu diametrul de 60 nm, obținute în cadrul Exemplului 1.

- **Figura 4.** Curba de histerezis a nanoparticulelor  $Fe_{65}Co_{35}$  cu diametrul de 60 nm, obținute în cadrul Exemplului 1.

- **Figura 5.** Imagine SEM a nanoparticulelor  $Fe_{65}Co_{35}$  cu diametrul de 20 nm, obținute în cadrul Exemplului 2.

- **Figura 6.** Difractograme de raze X a nanopulberilor  $Ce_{14}Fe_{76}Co_4B_6 / Fe_{65}Co_{35}$ , obținute în cadrul Exemplului 3.

- **Figura 7. a.** Imagine SEM a nanopulberilor  $Ce_{14}Fe_{76}Co_4B_6$  neacoperite.

- **Figura 7. b.** Imagine SEM a nanopulberilor  $Ce_{14}Fe_{76}Co_4B_6$  acoperite cu  $Fe_{65}Co_{35}$ , obținute în cadrul Exemplului 3.

- **Figura 8. a.** Curbă de histerezis pentru nanopulberi  $Ce_{14}Fe_{76}Co_4B_6$  neacoperite.

- **Figura 8. b.** Curbă de histerezis pentru nanopulberi nanopulberilor  $Ce_{14}Fe_{76}Co_4B_6$  acoperite cu  $Fe_{65}Co_{35}$ , obținute în cadrul Exemplului 3.

- **Fugura 9.** Dispozitiv de co-precipitare.

### Exemplul 1.

Într-o baie cu ultrasunete și încălzire, de capacitate  $3200 \text{ cm}^3$  și putere 120 W se introduce un recipient de sticlă cu un volum de  $800 \text{ cm}^3$  conținând 100 ml de etilenglicol menținut temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . 107 mg clorură feroasă ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ) și 115 mg acetat de cobalt ( $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4 H_2O$ ), se mojarează împreună. Pulberea rezultată se introduce, sub agitarea mecanică (300 rpm), în etilenglicol. După aproximativ 5 secunde, se adaugă 10 g de NaOH



solid. Culoarea soluției a virat rapid spre negru indicând astfel formarea de particulelor FeCo. După 5 minute, s-a oprit încălzirea, iar agitarea a continuat încă 45 minute, după care reacția a fost oprită. Nanoparticulele obținute au fost separate magnetic, spălate cu alcool etilic de 7 ori și uscate în etuvă la 130 °C timp de 2 ore. Pulberea FeCo obținută, are concentrația 65%at-Fe și 35%at-Co, diametrul sub 60 nm și constituie învelișul structurii “core-shell”.

Structura, morfologia și proprietățile magnetice ale nanoparticulelor sintetizate în acest exemplu de realizare a prezentei invenții sunt explicate mai jos.

Difractograma de raze X a nanoparticulelor sintetizate (Figura 2) arată că picurile specifice de difracție corespund planurilor de difracție (110), (200), și (211), arătând că proba sintetizată este compusă din faza FeCo cu structura cubică cu volum centrat.

Figura 3 prezintă o imagine de microscopie electronică de scanare (SEM) a nanoparticulelor sintetizate. Acestea au forme sferice și diametru de aproximativ 60 nm.

În figura 4 este prezentată curba de histerezis a nanopulberilor sintetizate conform invenției. Nanopulberile prezintă o magnetizație specifică de saturație 224 emu/g și un câmp coercitiv de 155 Oe.

### Exemplul 2.

Într-o baie cu ultrasunete și încălzire, de capacitate 3200 cm<sup>3</sup> și putere 120 W se introduce un recipient de sticlă cu un volum de 800 cm<sup>3</sup> conținând 100 ml de etilenglicol menținut temperatura de 80°C. 107 mg clorură feroasă (FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O) și 115 mg acetat de cobalt (Co(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O), se mojarază împreună. Pulberea rezultată se introduce, sub agitare mecanică (300 rpm), în etilenglicol. După aproximativ 5 secunde, se adaugă 10 g de NaOH solid. Culoarea soluției a virat rapid spre negru indicând astfel formarea de particulelor FeCo. După 5 minute, s-a oprit încălzirea, iar agitarea a continuat încă 15 minute, după care reacția a fost oprită. Nanoparticulele obținute au fost separate magnetic, spălate cu alcool etilic de 7 ori și uscate în etuvă la 130 °C timp de 2 ore. Pulberea FeCo obținută, are concentrația 65%at-Fe și 35%at-Co, diametrul sub 20 nm și constituie învelișul structurii “core-shell”.

În Figura 5 este prezentată o imagine SEM a particulelor magnetice obținute în exemplul 2. Particulele magnetice sintetizate prezintă o formă asemănătoare celei descrise în cadrul Exemplului 1, doar diametrul diferă, și este de 20 nm.

### Exemplul 3.

Într-o baie cu ultrasunete și încălzire, de capacitate 3200 cm<sup>3</sup> și putere 120 W se află un recipient de sticlă cu un volum de 800 cm<sup>3</sup> conținând 100 ml de etilenglicol menținut



temperatura de 80°C. 107 mg clorură feroasă ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) și 115 mg acetat de cobalt ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), se mojarăază împreună, iar rezultatul mojarării, împreună cu 300 mg nanopulberi  $\text{Ce}_{14}\text{Fe}_{76}\text{Co}_4\text{B}_6$  cu dimensiuni sub 150 nm (care constituie centri de precipitare) se introduce sub agitare mecanică (300 rpm) peste etilenglicol. După aproximativ 5 secunde, se adaugă 10 g de NaOH solid. După 5 minute, s-a oprit încălzirea, iar agitarea a continuat încă 15 minute, după care reacția a fost oprită. Nanoparticulele obținute au fost separate magnetic, spălate cu alcool etilic de 7 ori și uscate în etuvă la 130 °C timp de 2 ore.

S-au obținut nanopulberi  $\text{Ce}_{14}\text{Fe}_{76}\text{Co}_4\text{B}_6/\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$  cu structură de tip “core-shell” și grosimea stratului de înveliș de 20 nm și concentrație 65%at-Fe și 35%at-Co.

Spectrele de difracție pentru nanopulberile acoperite sintetizate în exemplul 3 (Figura 6), relevă o structură nanocristalină, constând într-un amestec de faze cum ar fi  $\text{Ce}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ ,  $\text{CeFe}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{B}$  specifice aliajului  $\text{Ce}_{14}\text{Fe}_{76}\text{Co}_4\text{B}_6$ , dar și faza FeCo specifică aliajului  $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ .

În Figura 7 sunt prezentate imagini SEM ale nanopulberilor  $\text{Ce}_{14}\text{Fe}_{76}\text{Co}_4\text{B}_6$  neacoperite (figura 7. a) și acoperite (figura 7. b) cu înveliș  $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$  obținute în Exemplul 3. Aspectul general al nanopulberilor acoperite este ușor diferit față de cel obținut pentru pulberile neacoperite. Valorile îmbunătățite ale magnetizației de saturație și magnetizației remanente (134 emu/g respectiv 85 emu/g) obținute din curba de histerezis (Figura 8 .a ) pentru pulberile acoperite, comparativ cu valorile magnetizației de saturație și magnetizației remanente (120 emu/g respectiv 76 emu/g) obținute din curba de histerezis (Figura 8 .b ) pentru pulberile neacoperite, arată o îmbunătățire semnificativă a proprietăților magnetice a pulberilor “core-shell”.



**Bibliografie**

- [1] W. Li et al. "Formation of anti-shell/core structure of heavy rare earth elements (Tb, Dy) in sintered Nd-Fe-B magnet after grain boundary diffusion process" Scripta Materialia 163 (2019) 40-43. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.12.034>
- [2] K. Lu et al. "Boundary optimization and coercivity enhancement of high (BH)<sub>max</sub> Nd-Fe-B magnet by diffusing Pr-Tb-Cu-Al alloys" Scripta Materialia 138 (2017) 83-87. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.05.048>
- [3] S.-q. Hu et al. "Influence of annealing temperature on the Dy diffusion process in NdFeB magnets" J. Mag. Magn. Mat. 426 (2017) 340-346. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.11.111>
- [4] T.-H. Kim et al. "Simultaneous application of Dy-X (X= F or H) powder doping and dip-coating processes to Nd-Fe-B sintered magnets" Acta Materialia 93 (2015) 95-104. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.04.019>
- [5] K.-H. Bae et al. "Magnetic and microstructural characteristics of DyF<sub>3</sub>/DyH<sub>x</sub> dip-coated Nd-Fe-B sintered magnets" Journal of Alloys and Compounds 612 (2014) 183-188. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.166>
- [6] T.-H. Kim et al. "Anisotropic diffusion mechanism in grain boundary diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnet" Acta Materialia 112 (2016) 59-66. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.04.019>
- [7] U.M.R. Seelam et al. "Faceted shell structure in grain boundary diffusion-processed sintered Nd-Fe-B magnets" Journal of Alloys and Compounds 617 (2014) 884-892. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.166>
- [8] Hao Zenga and Shouheng Sun "Tailoring magnetic properties of core/shell nanoparticles" Appl. Phys. Lett. 85, 792 (2004); <https://doi.org/10.1063/1.1776632>
- [9] E. Lottini et al. "Strongly Exchange Coupled Core|Shell Nanoparticles with High Magnetic Anisotropy: A Strategy toward Rare-Earth-Free Permanent Magnets" Chem. Mater. 2016, 28, 4214-4222. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00623>



**REVENDICĂRI**

1. Nanopulberi  $Ce_{14}Fe_{76}Co_4B_6 / Fe_{65}Co_{35}$  cu structura "core-shell", **caracterizate prin aceea că** dimensiunea stratului de înveliș poate fi controlat prin durata timpului de reacție astfel încât să fie mai mică decât dublul grosimii peretelui de domeniului Bloch al miezului magnetic. Se pleacă de la nanopulberi  $Ce_{14}Fe_{76}Co_4B_6$  neacoperite (obținute prin măcinare în azot lichid) și un amestec dintre o clorură feroasă și acetat de cobalt, care se transferă într-un solvent (etilenglicolul) cu temperatura menținută constată la 80 °C, în prezența a cel puțin unui agent de precipitare, de preferință hidroxid de sodiu, adăugat după o scurtă perioadă de timp, de regulă 5 secunde, urmat de oprirea încălzirii după 5 minute, reacția continuând sub agitare și ultrasonare pentru o perioadă de timp, de regulă cuprinsă între 5...60 minute. În final, produsul rezultat se separă magnetic și se spală cu alcool etilic de 7 ori și se usucă în etuvă la 130 °C timp de 2 ore.
2. Procedeu de acoperire prin co-precipitare (figura 9) sub agitare, ultrasonare și temperatura controlate, **caracterizat prin aceea că** este constituit dintr-o baie de ultrasunete cu încălzire (1), vas de reacție (2) prevăzut cu orificii (3) de introducere a reactanților și a agitatorului mecanic (4).





8

Figura 1

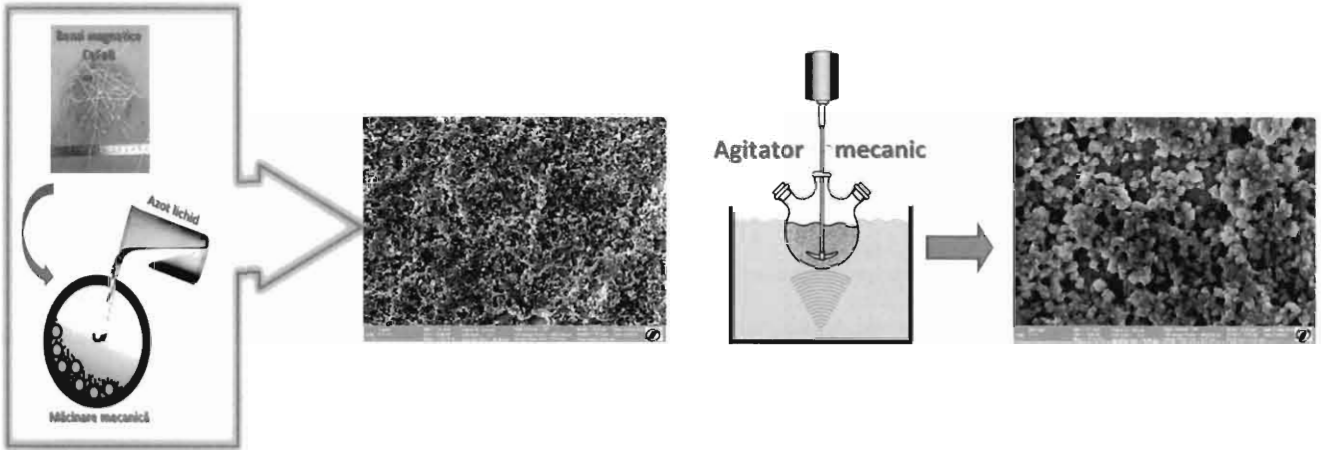
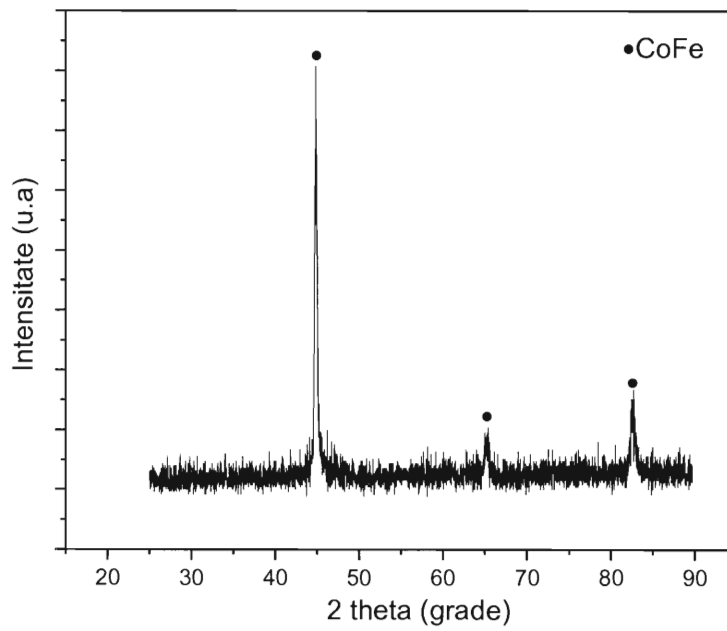


Figura 2



*Handwritten signature and initials.*



*Handwritten signature.*

4

Figura 3

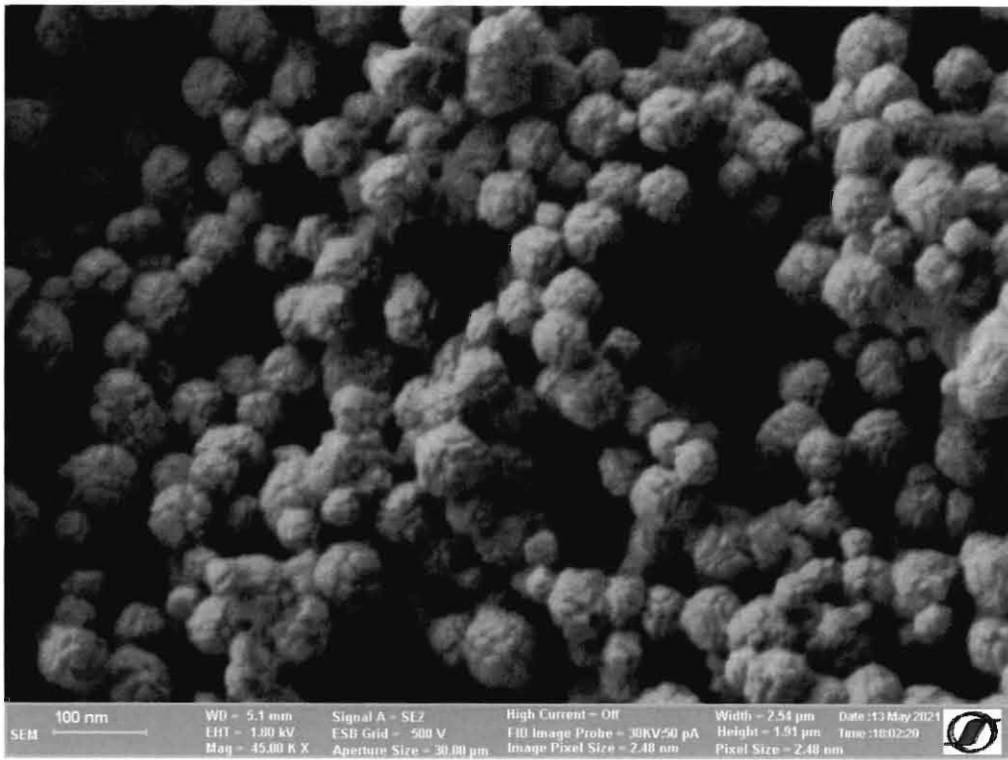
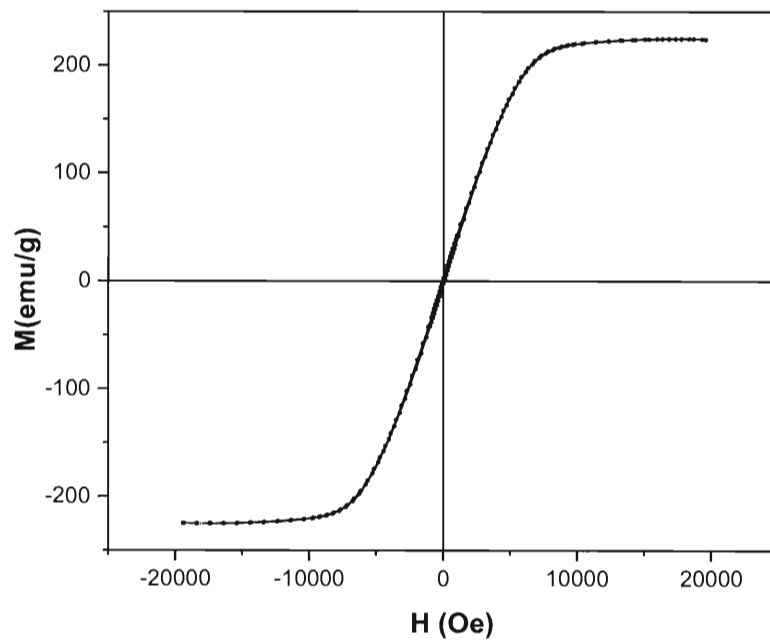


Figura 4



*Handwritten signature and scribbles.*

*Stamp: INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU FIZICA-TEHNICA I.F.T. - IASI*  
*Handwritten signature.*

6

Figura 5

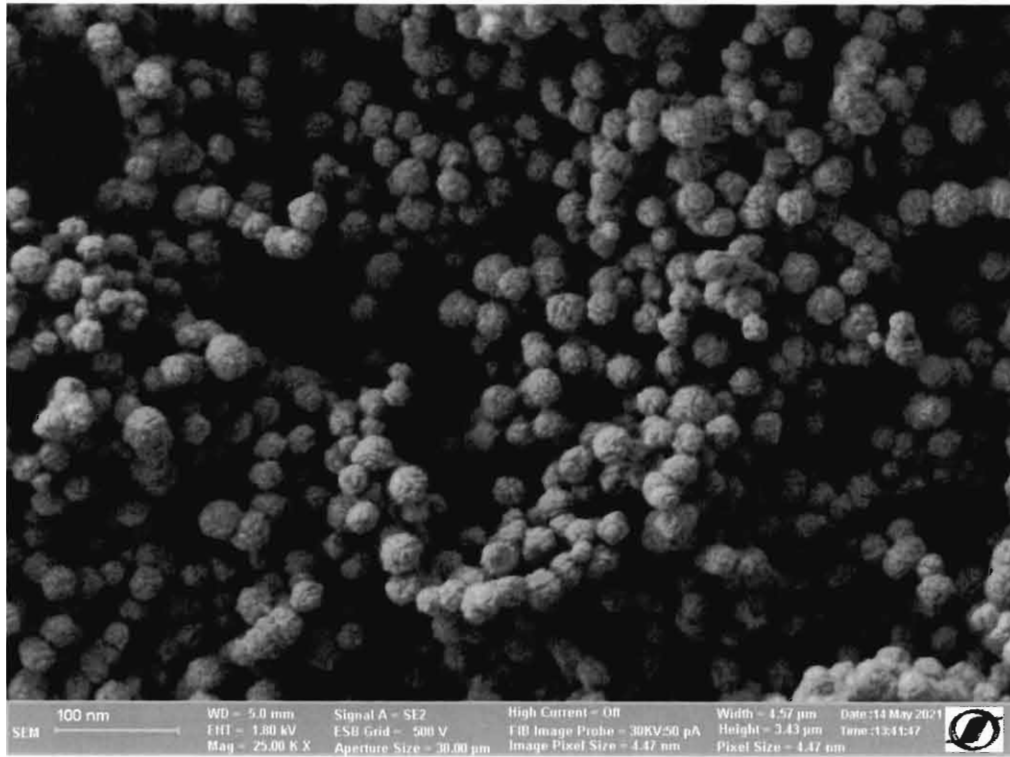
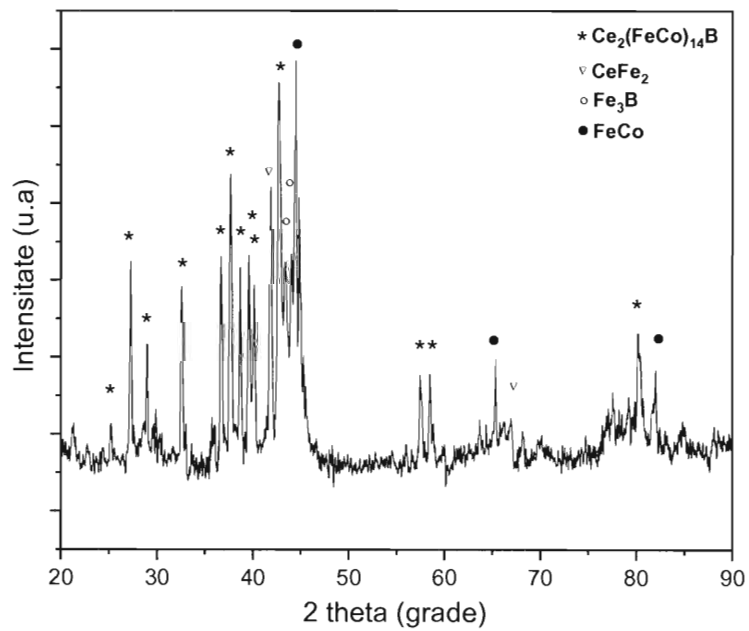


Figura 6



*[Handwritten signature]*



*[Handwritten signature]*

5

Figura 7. a.

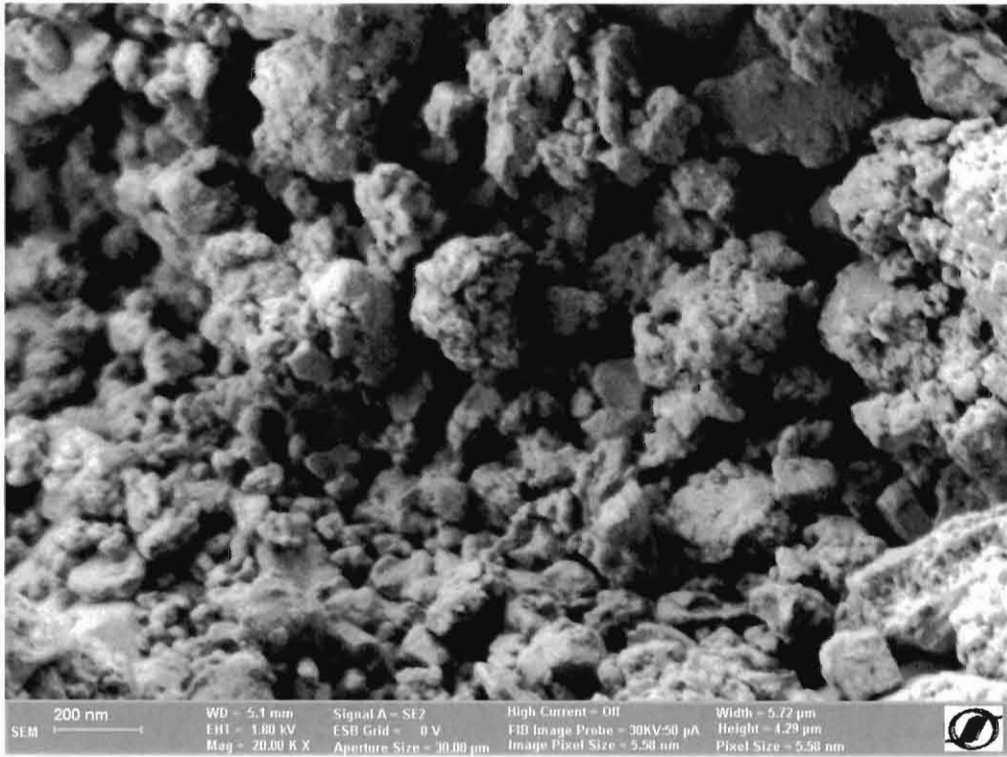
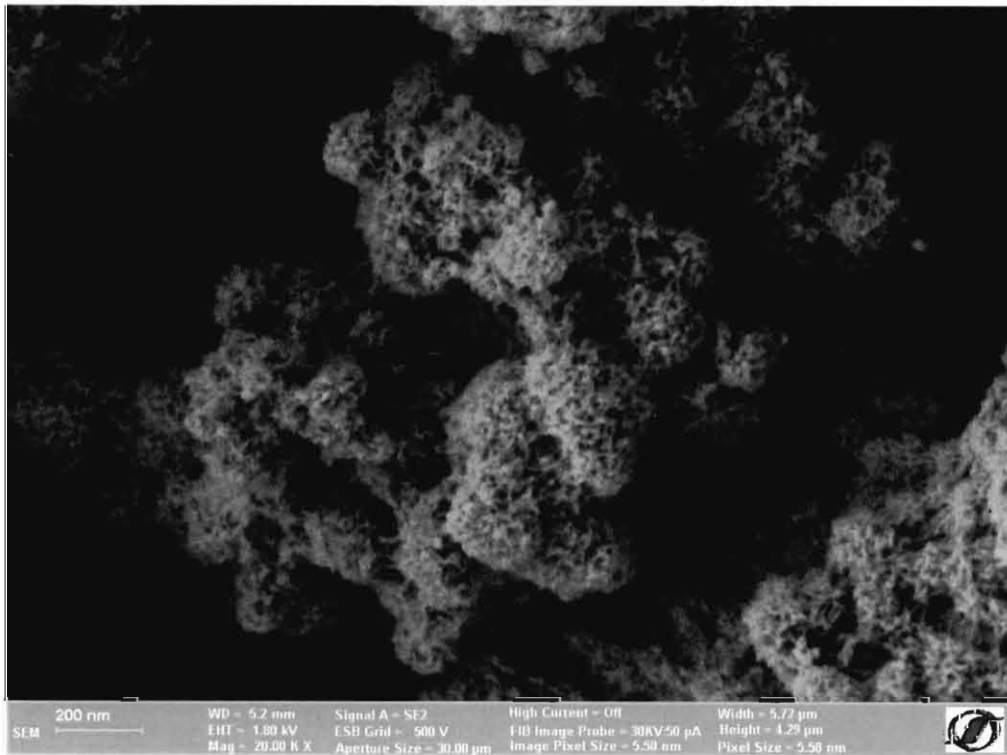


Figura 7. b.



*Handwritten signature*



*Handwritten signature*

Figura 8. a.

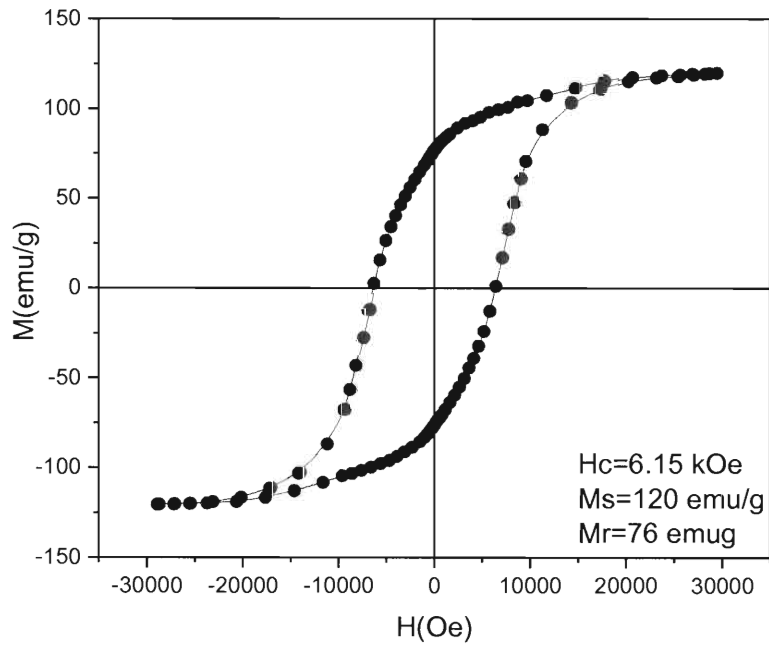
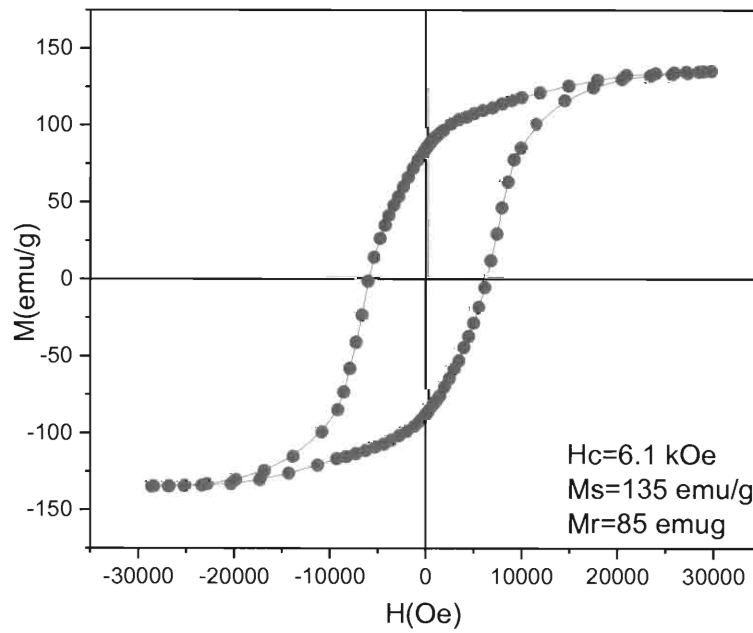


Figura 8.b.

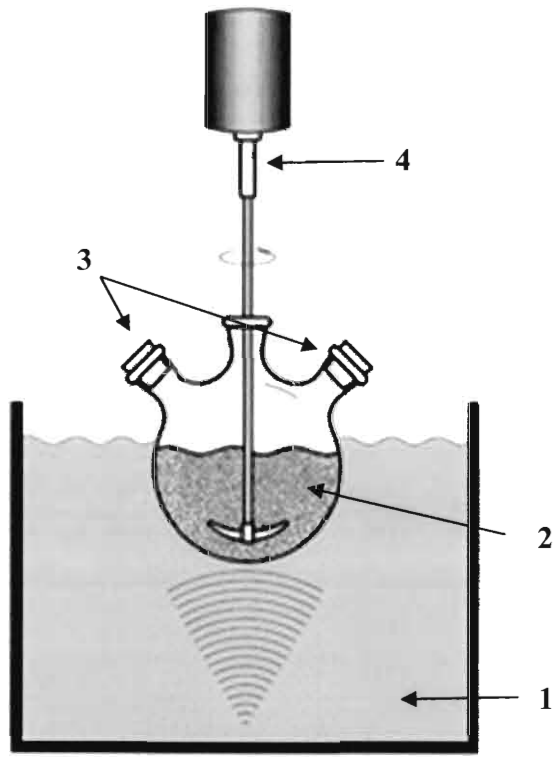


*Handwritten signature and initials.*



*Handwritten signature.*

Figura 9



*[Handwritten signature]*



*[Handwritten signature]*