



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105148817 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201510481612. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 06. 09

B01J 19/08(2006. 01)

(30) 优先权数据

0910000. 9 2009. 06. 09 GB

0909999. 5 2009. 06. 09 GB

(62) 分案原申请数据

201080035273. X 2010. 06. 09

(71) 申请人 黑达勒石墨工业公共有限公司

地址 英国威尔士

(72) 发明人 I·瓦尔特斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王会卿

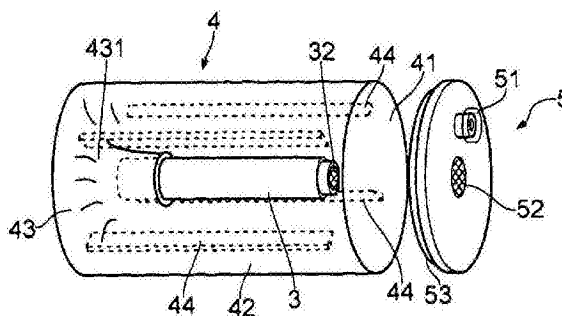
权利要求书2页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

处理颗粒的方法、相关装置和颗粒

(57) 摘要

本发明公开了对小颗粒进行等离子体处理，所述小颗粒例如为碳纳米管。技术目标是实现可控制的处理程度，其在处理的这些颗粒中相当均匀。所提出的方法使用了旋转处理鼓(4)中产生的低压等离子体(辉光放电)。鼓(4)具有轴向电极(3)、内部叶片(44)以及可密封的罩或盖子(5)。它可以经具有颗粒保留过滤器的端口(52)排空。处理气体可以输送给它以维持等离子体，例如，通过中心电极(3)中的进料口(32)。可以提供外部电极，其作为分离的外罩(8)或作为鼓(4)的导电外筒壁。沿中心电极产生辉光放电，并且调整鼓的旋转速度以使颗粒穿过等离子体区落下。鼓(4)还可具有端口(51)，可通过它引入流体以安全地散布颗粒。



1. 一种处理颗粒的方法, 其中颗粒在处理容器中经受等离子体处理, 等离子体在位于处理容器内的区域在相对的电极之间产生, 并且其中:

一个所述电极延伸到所述容器的内部空间中;

在等离子体处理期间, 所述容器被搅动或旋转以引起内部颗粒的相对运动, 以及用于形成等离子体的气体被送入所述容器中;

其中, 通过延伸到所述内部空间中的所述电极将气体送入所述容器中。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述电极是管状的。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中, 所述容器是在等离子体处理期间旋转的鼓。

4. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中, 所述电极沿鼓的轴向方向延伸。

5. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中, 气体通过气体注入结构而注入, 所述气体注入结构在鼓的轴线处位于电极上或电极附近。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 气体通过过滤构件被送入容器中。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 处理容器中的压力为 1000Pa 或更小。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中, 处理容器中的压力小于 500Pa。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 等离子体为在所述电极之间利用直流或小于 100kHz 的 RF 频率形成的辉光放电等离子体。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 在处理期间, 通过排空端口从容器排空气体, 所述排空端口具有用于将颗粒保留在容器中的过滤构件。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 颗粒是碳纳米管或者其他纳米颗粒。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 颗粒的最大尺寸为 1mm 或更小。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 颗粒的最大尺寸为 0.5mm 或更小。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 处理容器具有导电的外壁, 所述外壁包括或构成反电极。

15. 一种处理颗粒的方法, 其中颗粒在处理容器中经受等离子体处理, 等离子体在位于处理容器内的区域在相对的电极之间产生, 并且其中:

在等离子体处理期间, 所述容器被搅动或旋转以引起内部颗粒的相对运动;

处理容器中的压力为 1000Pa 或更小, 以及

等离子体为在所述电极之间利用直流或小于 100kHz 的 RF 频率形成的辉光放电等离子体。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 在等离子体处理之后, 向已处理的颗粒加入流体, 并且已处理的颗粒散布入流体中。

17. 根据权利要求 16 所述的方法, 其中, 所述流体为溶剂、可固化聚合物成分、可固化聚合物组分或可固化聚合物的前体。

18. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 在等离子体处理之后, 密封容器并从装置中移开容器以用作已处理颗粒的容放装置。

19. 用于以根据权利要求 1-15 中任一项所述的方法处理颗粒的装置, 包括所述处理容器和电极。

20. 通过根据权利要求 1-15 中任一项的处理方法获得的颗粒,或通过根据权利要求 16 或 17 的处理方法获得的散布在流体中的散布颗粒。

21. 包括采用根据权利要求 1-15 中任一项的方法处理纳米颗粒并将处理的纳米颗粒结合到聚合物成分中的方法。

处理颗粒的方法、相关装置和颗粒

[0001] 本申请是名称为“用等离子体处理颗粒的方法和装置”、国际申请日为 2010 年 6 月 9 日、国际申请号为 PCT/GB2010/001132、国家申请号为 201080035273.X 的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于小颗粒的等离子体处理的方法和装置。

[0003] 一方面,本发明公开的方法和装置具有特殊的应用,用于碳纳米管、碳纳米球以及其他纳米颗粒的等离子体处理。这些颗粒在先进材料应用中具有很大的潜在实用性,同时在处理和加工方面呈现独特的困难。

[0004] 其他特殊方面涉及颗粒的等离子体处理,以备将它们结合进其他产品和材料中,特别是作为散布在基质粘合剂材料中的增充物或加强物、填料、结构填料、功能组分。

背景技术

[0005] CNT

[0006] 已知碳纳米管 (“CNTs”) 的卓越性能接近 20 年。设计利用这些性能的许多重要使用涉及在基质或粘合剂材料中散布 CNTs。因为 CNTs 具有高度化学惰性的性质,它们与其他物质例如溶剂或有机分子很少相互作用。它们也具有极高的纵横比。因此,它们趋向聚集在一起,并且在用于设计应用的所选材料中散布它们往往有不可逾越的障碍。

[0007] 已有通过化学处理以功能化 CNTs 的建议,例如通过在酸中产生沸腾,产生更具化学活性的表面,使 CNTs 能够在溶剂或其他材料中散布。这已满足实验成功的测量标准,但是用于功能化颗粒的技术仍然非常低效且不方便,并且仅对小规模的或实验室目的最有用。

[0008] CNTs 的等离子体处理已经作为一种提供 CNT 表面化学活性的方法提出。等离子体处理,通常利用介质阻挡放电,本身是激活或功能化表面的一种公知的方法,特别是工业中塑料基板的表面。然而,我们不知道此前已经提供了任何有效的方法或装置,能按实际上可用的量、整体活化程度、均匀性以及再现性配置等离子体处理,以表面激活或者表面处理亚微米颗粒,例如 CNTs。

[0009] 一般颗粒处理

[0010] 在一般颗粒处理领域中,已经针对对包括聚合物颗粒的聚合物材料进行等离子体处理提出各种建议。它们包括根据材料的化学性质以及物理形式,使用各种不同类型的等离子体。JP-A-60/00365 描述了在大气压力等离子体中对粉剂进行等离子体处理,在嵌套的金属筒之间的层状间隙内生成等离子体,当这些金属筒以一定倾斜度旋转时,粉剂沿着间隙运动。JP-A-2004/261747 在鼓中旋转粉剂,通过鼓的中心引导电子束以在处理气体中产生等离子体。鼓容放在外部的真空室内。JP-A-2005/135736 在转鼓中处理颗粒,转鼓附属于等离子体产生设备,其可以是高频电场或微波驱动器。

[0011] 我们提出的一般方面涉及颗粒的等离子体处理方法,其中等离子体在转鼓中形

成,并且当鼓旋转时,颗粒暴露在等离子体中。

[0012] 关于这种方法,我们解决以下问题。

[0013] 首先,考虑处理的强度以及均匀性。不难保证所有的颗粒暴露给某些等离子体处理,但是,比较需要提供一种足够均匀的处理程度,从而在许多领域具有较好的或更足够的性能。例如,如果颗粒将加入聚合物基质中,接触基质材料的外露表面的化学活性对获得好的产品性能是关键性的。如果占总体颗粒表面(考虑整个颗粒群体)很大百分比的表面已被过度处理或欠处理,相对于所有表面已经最佳处理的理想状况而言,产品性能缺陷将很大。

[0014] 涉及的实际因素包括获得适合程度的颗粒运动或搅动,以及控制等离子体的难度。广泛用于工业中聚合物表面激活的大气压力等离子体(特别是“介质阻挡放电”等离子体)跨过小间隙产生,在该小间隙中不可能进行自由粒子运动,或者在靠近尖锐电极的区域产生(电晕放电),其中活性区太小而不能用于处理大量颗粒。这些等离子体还倾向于为剧烈的(“热的”),这样,处理时间和暴露的不均等将在粒子性能后处理中导致大的不均匀。低压等离子体更能遍布大部分区域,但依照处理空间的形状和传导率以及外罩结构,特别是在动态条件中(例如鼓的旋转、颗粒的运动、以及如果存在气体的流动),倾向于不稳定,因此,出现不希望的流或电弧以及无等离子体区,并且处理是不成功的。

发明内容

[0015] 第一方面:纳米颗粒

[0016] 根据本申请的一个方面,我们提出了处理颗粒例如 CNTs 的新方法和装置,以及相应的新产品和系统。

[0017] 将颗粒例如 CNTs 或其他纳米颗粒(此后用“颗粒”表示)放入容器,关闭容器,然后通过容器内部产生等离子体而使颗粒经受等离子体处理。

[0018] 等离子体处理涉及相对于容器内部空间在相对位置设置电极,以及在容器内部的区域中在电极之间产生等离子体。在一个优选的实施例中,电极例如作为中心或轴向电极延伸到容器的内部空间,由该空间围绕,而另一个电极是外部的或围绕的电极。理想地,容器的外壁是圆柱形或环形横截面。它可以是或包括反电极。理想地,容器是鼓的形式。

[0019] 在一个特别优选的实施例中,内部例如轴向电极是容器壁的凹入部分或插口结构,或包括容器壁的凹入部分或插口结构,或位于容器壁的凹入部分或插口结构中。例如,容器壁的凹入部分可以作为中空结构轴向地延伸通过容器空间的中部。它可以是(或包括)介电的容器壁部分或导电的容器壁部分。为了产生等离子体,连接到电子驱动器上的中心电极可以连接到或插入到容器的该中心凹入电极或电极罩中。反电极设置在容器壁周围、外部或围绕容器壁。在电极之间应用电场在容器中产生等离子体。

[0020] 特别优选地,等离子体处理借助于“辉光放电”型的低压等离子体进行,通常利用直流或低频 RF(小于 100kHz)。[替代地可使用微波,这种情况下可能不需要特定的电极结构。]容器内用于处理的压力期望地小于 1000Pa,更优选小于 500Pa,小于 300Pa 以及最优选小于 200Pa 或小于 100Pa。

[0021] 为了产生低压或辉光等离子体,容器内部需要排空。为此目的,可以设置排空端口,并且在本发明的方法中,排空端口经合适的过滤器连接到排空器件,该过滤器用于保留

颗粒。过滤器的选择应考虑其孔径大小,以保留所述的颗粒,并且根据它的目的用途,考虑它的材料以承受处理条件并避免对产品的不需要的化学或物理污染。对于颗粒的保留,根据颗粒的尺寸,HEPA 过滤器、陶瓷、玻璃或烧结过滤器可以是适合的。排空端口可以在主容器壁中或在盖子或罩中。

[0022] 在等离子体处理期间,期望地,搅动或旋转容器以引起内部颗粒的相对运动。优选地,这包括颗粒通过等离子体区穿过容器空间落下的运动。在一个优选的实施例中,容器绕轴线旋转,该轴线例如为上述凹入的电极壁部分的轴线。容器壁可具有挡板、叶片或其它保留颗粒的结构,当容器旋转时,其拾起颗粒,然后使它们下落穿过形成等离子体的中心区域。这些结构可以与容器壁形成一体或固定到容器壁上。期望地,它们由不导电的(介电的)材料构成。

[0023] 在低压等离子体处理系统中,期望地,与用于形成等离子体的气体进料相结合应用真空以使得可以控制处理气氛,以及,如果必要的话,在处理期间除去受污染的或用过的处理气体。再一次说,这种气体进料可以通过内置在容器壁内的颗粒保留过滤器进行。一个适于气体进料过滤器的位置是上述的凹入电极或电极罩部分。

[0024] 为了制造的实用性,上述内部-伸出的电极部分,或其中插有外部电极的电极罩部分可以自身可拆地插入到容器主体中。这可以借助螺纹、磨口接头、插头配合或其他适合的密封连接实现。接头应能防止颗粒的逃逸。这些电极部分或电极罩部分可基本上是管状的。它可以是悬臂式的,或可以桥接在相对的壁之间。当为悬臂时,气体入口过滤器可位于它的末端。

[0025] 容器可具有可拆卸的或能打开的可密封盖或罩,例如用以覆盖通过其向容器内部装载和/或从容器内部卸载颗粒的主要开口。容器壁例如盖可以包括有用于应用真空的端口,例如包括上述过滤器的端口。容器壁例如盖可以结合有用于注入化学处理用的试剂或气体的端口。

[0026] 盖、罩或容器壁可以包括用于注入液体的端口。在颗粒处理后注入或浇入液体是本发明的一个优选方面。在等离子体处理后,颗粒非常难于操纵。未处理的颗粒难散布以用于技术应用,但是相对容易操纵,因为它们聚集在一起。处理后,颗粒更易于散布以用于技术应用,但是难于操纵,因为它们倾向于飞散,通常类似地带静电。它们构成健康风险。

[0027] 通过当将它们限制在容器中时处理颗粒,使得操纵更为容易并且减小健康风险。在处理后,通过在同一容器中将颗粒与液体媒介物、载体、粘合剂或溶剂混合,其中通过上述端口引入液体,可以再次降低操纵难度,因为处理的颗粒散布在引入的液体中并且可随后在液体散布体中操纵。

[0028] 本方法的一个有益的应用是用于颗粒的表面激活,颗粒由没有合适的等离子体处理设备的机构制造或要由其使用,或者在没有合适的等离子体处理设备的场所制造或要由其使用。在已经获得或制备了想要的颗粒之后,可以直接将它们装载入已描述的那种容器中。另一具有等离子体产生机构的机构或场所可以将容器装载在机器上,适当地应用排空和气体进料,相对于容器设置合适的一个电极或多个电极或其它等离子体场发生装置,应用等离子体处理,并且将处理的颗粒返回到第一机构或场所,而颗粒一直无需离开容器。在此之前或之后,可将液体媒介物或基质引入容器。

[0029] 可以将等离子体处理装置的电极电源插入或连接到容器的凹入电极或电极罩结

构中。如果凹入结构本身是导电的,则当系统电极与其连接时,其构成电极。如果容器的凹入结构包括或构成介电材料的电极罩,例如玻璃,则插入的系统电极需要在它内部紧密地配合,以避免在这些部件的间隙中产生不希望的等离子体。于是需要杆状或管状的系统电极,其适配入细长的管状罩内。

[0030] 外部的电极或反电极可以是外部的导电鼓或壳。它可以是处理容器自身的外壁,或包括于处理容器自身的外壁中,例如鼓壁。或者,它可以是用于等离子体装置的分离的可旋转处理鼓,在其中,容纳颗粒的处理容器可以受到支撑以随鼓旋转。

[0031] 已处理的颗粒具有广泛的应用,在一个优选实施例中,采用本发明的方法处理的颗粒结合于聚合物基质中。该聚合物基质可以是或可以形成特殊功能部件(例如导电塑料部件)的基础,或电子功能官能部件或材料(例如光电元件或层)的基础。

[0032] 已根据本发明的方法激活的颗粒的一种应用是用在油墨、油漆或涂料中。相应液体的母料可以在包含活性颗粒的处理容器中直接制备。

[0033] 引入容器用于散布颗粒的液体可以是可固化聚合物成分、或组分或其前体。

[0034] 由于颗粒倾向于载有相同的电荷,它们自然地倾向于自散布在流体或液体基质、媒介物或载体中。

[0035] 液体应用的一种替代方案是在低温下存储颗粒,例如在液氮下,以最小化与激活的颗粒的化学反应。这可以在同一容器中完成。

[0036] 第二方面:一般颗粒处理

[0037] 下面提出的方案不特定于纳米颗粒,例如 CNTs,而是可以与它们一起使用,即与相符合的上述第一方面描述的任何方案结合使用。

[0038] 在此处的第一个方案中,等离子体处理鼓具有中心(轴向的)电极,优选细长形,其中,在等离子体区中产生等离子体,等离子体区沿着电极延伸,并且优选基本上经过电极的全长度延伸。期望地,等离子体也基本上围绕(环绕地)电极的整个周围产生,或者围绕其圆周的至少一半产生。

[0039] 相应的反电极期望地形成在鼓的外侧,作为鼓的外壁的部分或邻近鼓的外壁内侧。

[0040] 期望地,利用 DC 或低频 RF(小于 100kHz)形成“辉光放电”型低压放电等离子体。期望地,在小于 1000Pa 的压力下操作处理室,更优选小于 500Pa,小于 300Pa,以及最优选小于 200Pa 或小于 100Pa。

[0041] 鼓的壁可以具有提升结构,例如桨、叶片、挡板、凹槽、铲子等等,它们的形状和尺寸使得当鼓以预定操作速度旋转时,其中处理室内包含的大量用于处理的颗粒,通过鼓壁结构将颗粒从室的下部区域提起,并且释放以按照选择沿着经过邻近轴向电极的等离子体区的路径下落。

[0042] 鼓中的颗粒装料的尺寸不是关键性的。典型地,它在处理室中占有小于 25% 并且优选小于 15% 的有效容积(在颗粒处于松散床中的情况下估量,例如在装载后或旋转停止后立即进行)。

[0043] 通过实验我们发现,采用该设置,其中转鼓内的等离子体沿着基本上轴向区域定位,并且鼓壁的形成以及鼓的旋转方式使得颗粒优先通过该区域落下,与低压放电等离子体的使用结合,可实现提高均匀性并控制颗粒处理程度。这在改善所得颗粒群体的性能方

面得到反映。

[0044] 此处的第二个独立的方案,涉及一种向处理室送进气体以在邻近细长电极处形成低压放电等离子体的方式,其也可以与上述第一个方案结合使用。期望提供以下条件:其中处理室受到正在进行的并且优选连续的气体排空操作,例如真空泵其经由合适的过滤器,用于将颗粒保留在室内并且保护泵。这可具有重要的作用,特别是,当处理先前混合的材料时,用于逐渐地从处理室清出化学降解以及挥发的产物,否则它们将倾向于积聚在产品或装置部件上。在这种冲洗操作中,需要干净气体进料以补偿排空的气体。对于许多用途,包括颗粒的表面激活,只要气体可以承受等离子体,气体的特殊性质并不是关键的。对于聚合物颗粒的处理,含氧气体并且特别是空气是合适的并且经济的。

[0045] 依据我们的优选方案,通过气体注入结构或分配器将新鲜气体注入室内,其在室的轴线处位于电极上或电极附近。

[0046] 期望地,使得轴向电极可拆卸,例如可从处理鼓的端壁中的开口拆除,以便于清洁和处理。

[0047] 此处的另一个独立的方案涉及轴向电极(通常是阴极)的尺寸,再一次地说,其可与这里的其他方案结合。由于会聚的几何形状,在最靠近中心处,产生等离子体的场最强。过度的等离子体强度可能产生问题,特别是如果有污染。我们推荐的是一种中心电极,例如阴极,其外径占处理室的内部尺寸的显著比例。因而,中心电极的径向(或最大横向)尺寸可为相应处理室尺寸的至少 5%,至少 10%,至少 15%,至少 20%或至少 25%。典型地,这是鼓直径。通过设置与处理中心的几何中心间隔的阴极表面,场强更少,且等离子体可以相应地更少,且同样可为颗粒提供较大的等离子体区域以便与其接触。

[0048] 处理鼓的尺寸并无特别限制。设想它的容量可以是 1 升一直到 2000 升的任意值。

[0049] 尽管中心电极是优选的,并且上述各种方案涉及这种配置,但也可以通过其它器件,例如通过磁控管和波导在已述类型的转鼓中实现等离子体处理但是产生轴向或中心等离子体区域。

[0050] 关于颗粒尺寸,本发明的方法对于以下颗粒特别有益,其中颗粒最大尺寸是 1mm 或更小,更优选 0.5mm 或更小,更加优选的是 0.2mm 或更小。通过有效的等离子体处理对于这些小颗粒实现了最大相关有益效果。材料可以是例如橡胶或聚合物或纳米颗粒诸如碳纳米管。“最大尺寸”可用来指经过相应的筛子的能力,因为颗粒通常由标准筛子尺寸来分级。

[0051] 对于处理时间没有特别限制,并且可以根据涉及的材料、等离子体条件以及目标用途,通过测试而容易地确定和优化处理时间。很多情况下,处理时间(即,用于操作鼓,其中等离子体是活性的且颗粒在其中运动)在 30-500 秒之间将是有效的。

附图说明

[0052] 现在将参照附图进一步说明本发明的技术方案,其中:

[0053] 图 1 是实施本发明的一种处理容器的立体图,用于 CNTs;

[0054] 图 2 是一个方案中的中心电极结构的示意图;

[0055] 图 3 是另一个方案中的中心电极结构的示意图;

[0056] 图 4 是在等离子体产生装置中操作的处理容器的示意端视图;

[0057] 图 5 是同一装置的侧视图;

- [0058] 图 6 是处理装置的第二实施例的示意立体图；
[0059] 图 7 是示出处理期间颗粒运动的示意端视图；
[0060] 图 8 示出了基础电极的形式；
[0061] 图 9 是处理鼓的又一个实施例的立体图，以及
[0062] 图 10 是其轴向横截面。

具体实施方式

[0063] 参照图 1，基本上圆柱形的玻璃容器或者鼓 4 具有一体的玻璃后端壁 43 和前开口 41。石英或者硼硅酸盐玻璃是适宜的。轴向延伸的肋条结构 44 沿周向分布并且从鼓壁 42 的内表面向内伸出。它们可以与壁的玻璃一体地形成，或为粘合上的塑料部件。

[0064] 后壁 43 具有中心凹入的部分或插口 431，其形成用于电极结构的绝缘定位支撑件，电极结构沿轴向向前延伸通过鼓内部。该结构可以是固定的金属电极插入物，如图 2 中示例。图 2 的实施例是管状电极，具有经细滤器圆盘 32 的气体送进端口，细滤器圆盘封闭管状电极的前（自由）端，例如通过螺旋环盖 33 夹紧。管状电极的开放的后端通过密封地粘合到，或更优选密封但是可拆卸地连接（例如通过螺纹或锥形塞，如图所示）到玻璃插口 431 的中心开口内。

[0065] 替代地，内部电极结构可以是或者包括电介质电极罩，例如玻璃壁自身的一体的、管状的向前延伸部 3'，如图 3 所示，在其前端具有细颗粒过滤器 32'，例如由烧结玻璃或者陶瓷构成的细颗粒过滤器。一个替代方案为分立的管状电介质电极罩元件，其固定或者粘合于如图 2 的电极中。

[0066] 可拆卸的电极 / 电极罩的一个优点是便于清洗、更换或置换为具有例如不同尺寸、材料、过滤方式等等的不同的电极 / 电极罩。

[0067] 塑料密封盖子 5 提供用于玻璃处理容器的开放前端。该盖子具有周边密封裙缘 53、过滤器端口 52 和流体注入端口 51，周边密封裙缘用以紧密地插入鼓的开口 41 内，过滤器端口 52 结合 HEPA 过滤器元件，用于实现与真空系统的压力平衡，并且流体注入端口 51 用于引入流体，且具有一个密封盖。

[0068] 使用中，颗粒例如 CNTs 的装料被放入容器 4。盖子 5 被密封。HEPA 过滤器 52 足够精细以使得颗粒无法逃出，并且可以在任何情况下用一个密封件覆盖，作为防止损坏的预防措施。载有颗粒的容器被送去等离子体处理。这可以利用等离子体产生装置完成，该等离子体产生装置具有一个能产生真空的处理室、形成等离子体的气体进料、用于旋转容器的装置和系统电极驱动器，其用于产生合适的电场以产生等离子体，例如 RF 能量。

[0069] 在图 2 所示的情况中，电极 3 是集成的，需要借助合适的连接器将此连接到电驱动器上，所述连接器例如为带有气体进料管道 70 的带螺纹元件 6。当然，该连接器可以替代地进一步延伸进入或全部沿着管状电极 3 内侧。然而，任何情况下，连接器被可拆卸地或可松脱地连接。

[0070] 在图 3 所示的情况中，鼓包括电介质电极罩 3'，将等离子体产生装置的细长电极 7 插入，紧密地配合以避免产生介入空间（附图中微小的间隙仅仅是为了指示分立的部件）。

[0071] 中心气体进料通道 70 可以设置在连接器 6 或者电极 7 内，用于经由电极前端的过滤器 32、32' 向容器内部送进气体。

[0072] 图 4 和 5 示意地示出了等离子体处理装置：支撑容放装置 8 可旋转地安装在一个固定的可密封的壳 9 中。这些器件或其部分可以包括反电极。反电极的形状和相对于轴向电极的定位使得稳定的辉光等离子体能够基本上在处理室内一直沿轴向电极形成。将颗粒处理容器 4 通过前部窗口 81 载入支撑容放装置 8，并借助定位衬垫 82 以及借助在其后端的轴向电极的连接而轴向地保持就位。

[0073] 壳 9 经抽空端口 V 排空，并且经由容放装置真空端口 83 和处理容器前过滤器端口 52 将真空应用通过系统。经由电极结构中的过滤器 32、32' 轴向送进气体。通过根据已知的原理施加 RF 或者其他适宜的动力在容器 4 内产生等离子体，特别是在邻近轴向电极结构 3 的区域中。当鼓旋转时（图 4），内部叶片 44 按照选择向上携带纳米颗粒并向下抛下它们通过该富等离子体区。

[0074] 通常简短的等离子体处理足以达到预期效果，例如 5-100 秒。只要能承受等离子体，可以自由选择处理气氛。含氧气氛是一个实例，并且能有效地在颗粒上产生含氧官能团，从而激活他们。

[0075] 因而，处理容器 4 可以插入等离子体装置并操作以等离子体激活 CNTs，而永远无需打开。处理后，可以使用液体引入端口 51 注入合适的液体，用以散布和 / 或携带颗粒。例如可以是溶剂媒介物、水或者聚合物材料。

[0076] 颗粒例如 CNTs 可以首先通过任何已知的方法制备。它们可以是多壁纳米管。[虽然有时在尺寸上描述为“亚微米”，但应当理解，管可以具有很高的纵横比并且事实上可以比一微米更长。]

[0077] 这样生产的 CNTs 通常包含很大比例的无定形碳和污染物，例如合成催化剂残留物。其中一些较弱地粘附在 CNTs 上。松散的细非 CNT 碳残留物或残渣也可能构成材料的很大比例。我们发现我们的处理在减少这些和功能性 CNT 表面方面是有效的。CNTs 在含氧气氛中易受等离子体影响，并且如果产生太多功能缺陷，CNTs 可能结构上受损。然而，采用本发明的方法和装置可以实现暴露的相对均匀性以及可控性，这使得处理强度 / 周期能够得到确定，其将清洁和浓缩 CNTs（通过将上述附着的和伴随的残留物转变成气体产物，例如氧化物而浓缩）并使得能够功能化到需要的程度同时基本上避免损坏 CNTs。

[0078] 第二实施例：一般颗粒处理

[0079] 参照图 6，示出了一个箱形式的外部导电壳 101，其带有可打开的前壁 111 和中心观察窗 110。实质上，这是已知类型的等离子体处理装置。它具有与真空源连接连接器 1121 和与压力计连接连接器 1122。它还具有一个 RF 动力源 1124，该 RF 动力源连接在外部导电壳 101 与中心轴向电极 103 之间，下文将对其进行讨论。

[0080] 处理鼓 104 轴向地、水平地安装在壳 101 内，可由驱动器 105 在可选择的速度范围内旋转。它具有平的前壁或盖子 141、圆柱形外壁或鼓壁 142 和平的后壁 143。后壁 143 具有中心开口 1430，固定地安装到壳的后壁 113 上的中心电极 103 穿过该中心开口伸入鼓内的处理室中。电极 103 延伸过鼓的大部分长度。

[0081] 外鼓壁载有一组径向向内伸出的叶片 144，参见图 7。

[0082] 装置的尺寸无特别限制。在小规模的工作中，使用了直径大约 250mm 的鼓，但可以使用更大的尺寸。

[0083] 等离子体产生场可以施加在壳和中心电极 3 之间，如图所示。电压不是关键性的，

例如 200–250V。作为代替,可通过鼓 104 设置反电极,例如通过其金属圆柱形鼓壁 142,或通过固定于鼓壁外侧或内侧上的金属结构。

[0084] 需要采取合适的措施以抑制在最接近轴向电极 103 的位置与电性相反的鼓壁或壳壁之间产生电弧。鼓壁可以具有带有颗粒保留结构例如过滤器的压力平衡端口,以使得气体可以进出鼓。

[0085] 鼓内部具有一组纵向延伸的叶片或挡板 144,它们等间隔地围绕其内周布置。期望地,它们由非导电材料构成,以抑制电极 103 与挡板 144 边缘之间产生电弧或等离子体流。

[0086] 一个进一步的特征是向处理鼓 4 内部送进合适的气体以形成等离子体。该气体送进形式 123 示意性地表示在图 1 中,并可以采用多种形式。特别优选在基本上管状的中心电极 3 处或沿着该中心电极送进气体。气体以受控制的速率送进。在操作期间,真空系统 121 连续地、有规律地或根据压力来应用。这些流被平衡以在室内维持预定的低压等离子体形成条件,被污染或用过的气体从处理空间排出,新鲜的干净气体流替代废气以维持合适的操作条件。合适的工作压力已在上面描述。

[0087] 操作中,将 RF 动力施加在导电的壳 1(或鼓壁,如果这是反电极的话)和中心电极 103 之间。低压气体等离子体的原理是众所周知的。在沿着电极紧邻的区域形成期望的辉光区,如图 7 中附图标记 106 所示。

[0088] 图 7 中示意性地显示了基本操作。位于处理鼓 104 内的颗粒 107 装料的一部分 107' 由每个经过的挡板 144 携带转动。转速通过常规试验结合挡板的适当可达范围和形状设置以使得挡板向上携带颗粒然后使它们向下抛下或者降落穿过邻近电极 3 的中心区,即,按照选择穿过等离子体的活性辉光区 106。发现这种方式在实现对所有颗粒的有效处理方面很有价值。如果鼓以随机速度转动,或没有挡板,仍能通过等离子体对颗粒进行表面激活,但是这样较缓慢并且在粒子群体中更多变。

[0089] 图 8 示出了一种简单形式的中心电极,钢管 1103 相对于壳 101 固定地安装。气体可以沿着这种管子送进并出现在尖端。或者,多个开口可以一直沿着/绕着管子间隔地设置,以使得气体一直沿着/绕着它的长度弥漫。

[0090] 在一个基础试验中,以直径为 6.5mm 的所示的简单中心阴极 1103、250mm 直径的鼓、40kHz 的 RF 动力、0.4mbar 的操作压力、通过管状阴极送进的处理气体空气来操作系统。载入 1 千回收的橡胶颗粒(废胎橡胶),最大粒径为大约 0.4mm。一直围绕或一直沿着电极 3 形成相对均匀的辉光等离子体区。鼓以一定速度旋转以使得碎橡胶按照选择地穿过辉光区落下。处理大约两分钟后,颗粒从鼓中清空并发现极好地散布在水中,表明具有高水平的表面激活。

[0091] 为了注入处理气体,处理室可以设有超过一个气体注入点(例如在壳或鼓内的不同点和/或用于在中心电极处或沿着中心电极注入气体的不同选择)。因此,可以根据待处理材料选择合适的点以产生有效的处理。

[0092] 理想地,处理鼓的转速是可调整的,以使颗粒按照选择穿过辉光等离子体区落下。

[0093] 鼓能以各种方式形成。一个可能方案是导电鼓壁自身形成反电极用于等离子体形成。前和后端板可以是介电的。另一可能方案是充分介电的鼓,具有分离的反电极结构或其他等离子体激励结构。该结构可以是外部壳。

[0094] 玻璃是用于形成挡板、鼓端板以及鼓壁中任一合适的并且容易获得的介电材

料。也可以使用塑料或陶瓷材料。

[0095] 第三实施例

[0096] 图 9 和 10 示出了另一处理鼓,其适合用于处理纳米颗粒,例如 CNTs。它具有金属(例如钢或铝)的圆柱形鼓壁 2004 作为反电极。它将安装在真空室内用于旋转,例如安在支撑滚子上。

[0097] 端壁是绝缘的。后端壁是玻璃或惰性塑料,例如 PTFE,并包括内层和外层 2432、2431,其间夹有过滤层(未示出)。这种端壁过滤模块具有占其面积一半以上的大窗口 2111,这样,通过过滤器的气体流速低。发现这将改善等离子体稳定性,即抑制电弧产生。后端壁的中心具有用于轴向电极的支座,未示出。电极是管状金属电极,在使用中,处理气体沿其送进。可以将它容放在外套内。

[0098] 一组八个非导电的(塑料)提升叶片 244 在金属鼓内部周围安装。前端壁具有简单的绝缘密封壁或盖子,其由紧固轴环夹持,该紧固轴环可以任选地螺旋到金属鼓端上,后端处的模块也是同样。

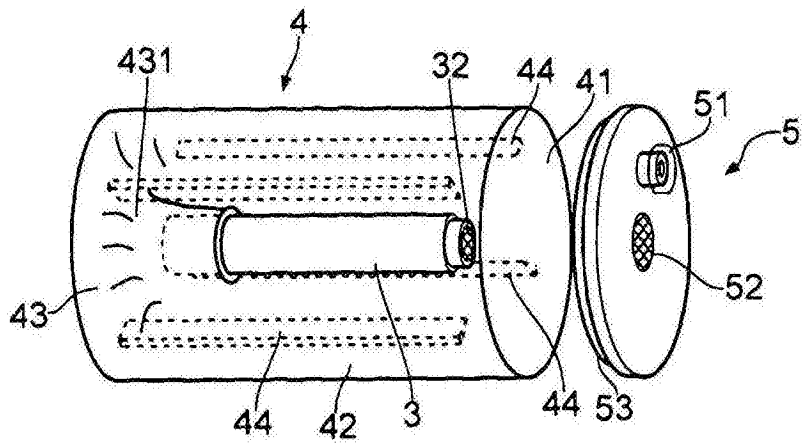


图 1

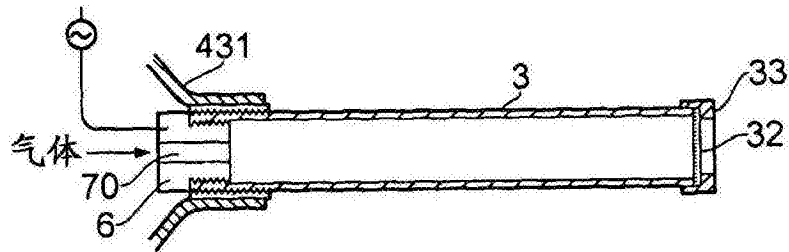


图 2

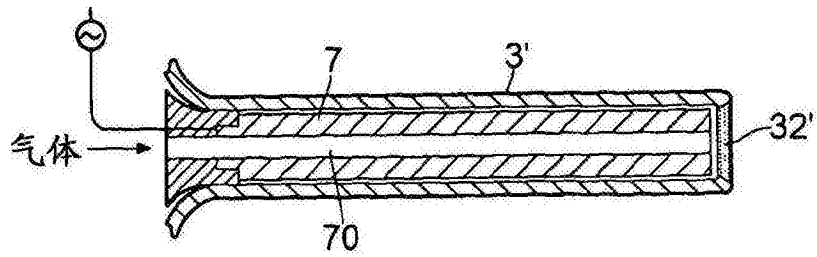


图 3

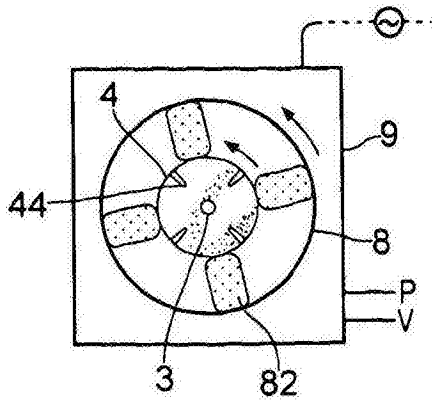


图 4

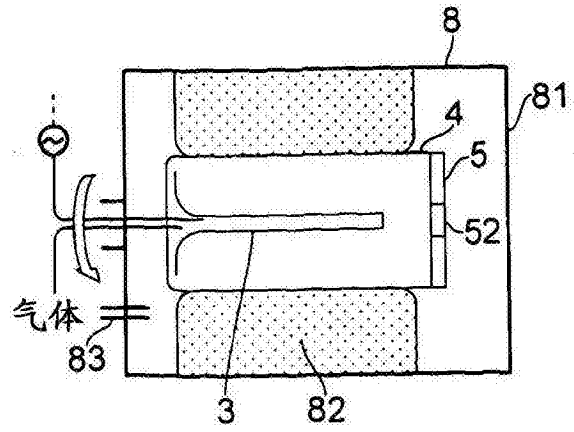


图 5

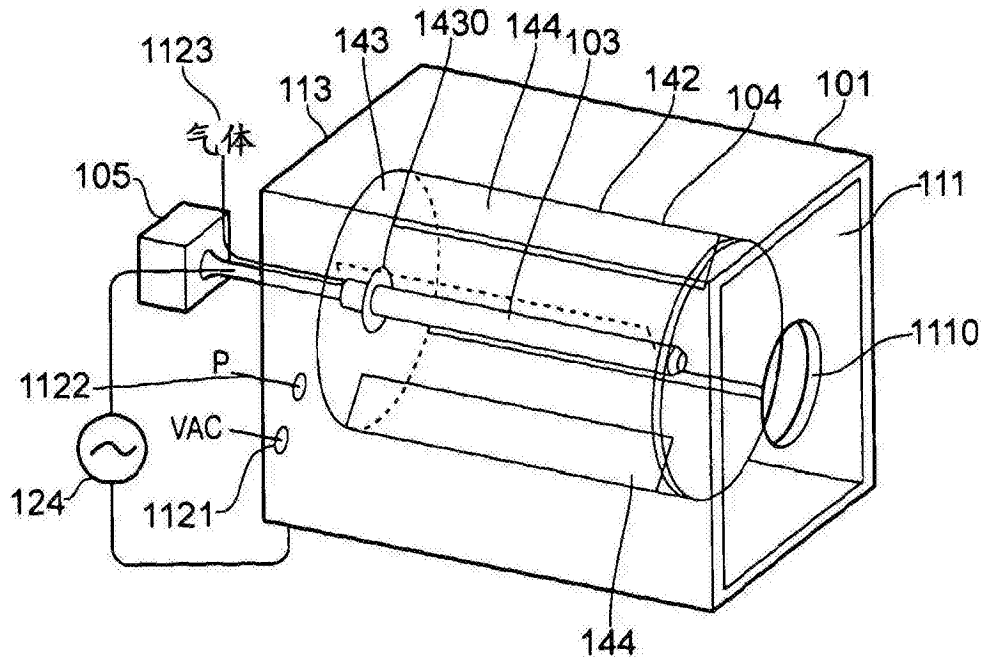


图 6

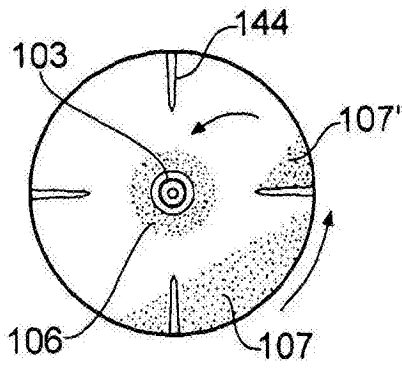


图 7

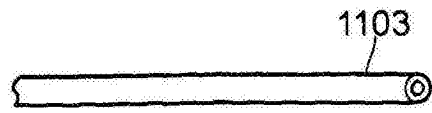


图 8

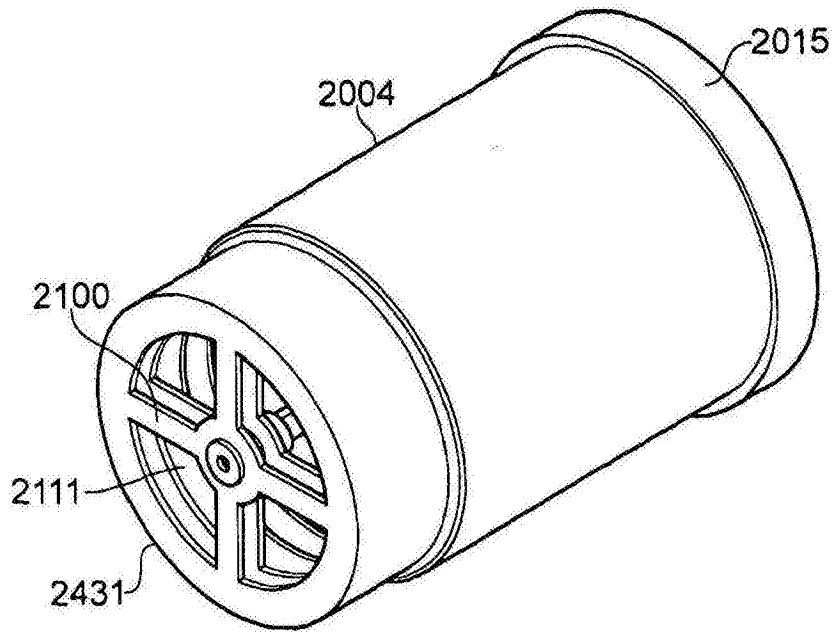


图 9

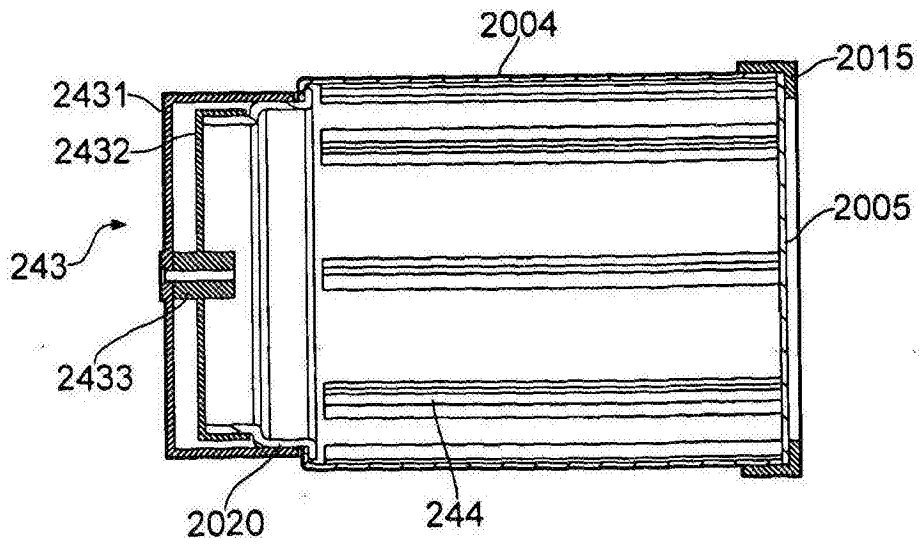


图 10