

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C01B 31/04
C01B 31/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98805307.1

[43]公开日 2000 年 6 月 21 日

[11]公开号 CN 1257459A

[22]申请日 1998.3.20 [21]申请号 98805307.1
[30]优先权
[32]1997.3.25 [33]NO [31]971413
[86]国际申请 PCT/NO98/00093 1998.3.20
[87]国际公布 WO98/42621 英 1998.10.1
[85]进入国家阶段日期 1999.11.19
[71]申请人 克瓦纳尔技术研究公司
地址 英国伦敦
[72]发明人 S·莱努姆 J·休格达尔 K·霍克斯
R·希尔德拉姆
M·努尔维克

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 周慧敏

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 8 页

[54]发明名称 微晶畴石墨材料及其生产方法

[57]摘要

本发明涉及一种通过使用等离子方法生产微晶畴石墨材料的方法以及涉及一种新型的微锥形石墨材料。“微晶畴石墨材料”是指各种 fullerene、碳纤管、开口锥形碳结构(也称为微锥体),优选为扁平的石墨片材,或两种或所有这些材料的混合物。新型的碳材料为开口的碳微锥体,其总的旋错度为 60°和/或 120°,对应的锥角分别为 112.9°和/或 83.6°。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种用于生产微晶畴石墨材料的方法，其特征在于：使用一个与等离子发生器相连的反应室以将烃分解为微晶畴石墨材料。
- 5 2. 根据权利要求1的方法，其特征在于：
 - 使烃经历第一次分解步骤，其中将烃送入等离子弧区域附近的分解室中并与等离子气体进行混合，且其中调节各工艺参数使烃不会达到其热解温度，且只有部分发生分解，生成各种多环芳香烃(PAHs)，
 - 10 - 使 PAHs 形式的烃在第一次分解步骤后与等离子气体进行混合，并作为等离子气体的一部分重新引入到分解室中的等离子弧区域内经历第二次分解步骤，其中等离子弧区域中的强热使各种 PAHs 转化为微晶畴石墨材料。
- 15 3. 根据权利要求1和/或2的方法，其特征在于：与等离子发生器相连的反应室由结构为绝热室、其另一端与等离子炬相连的具有最终产物所用的出口的分解室所制成。
4. 根据权利要求1和/或2的方法，其特征在于：微晶畴石墨材料由至少一种选自碳纤管、fullerene、碳微锥体和扁平石墨碳片材的材料所组成。
- 20 5. 根据权利要求4的方法，其特征在于：晶畴的直径粒度小于5微米，或长度方向平行于石墨堆积的方向，在石墨堆积方向中厚度小于100纳米。
6. 根据权利要求1和/或2的方法，其特征在于：烃转化为微晶畴石墨材料的转化率范围为0至90%以上。
- 25 7. 根据权利要求1和/或2的方法，其特征在于：烃转化为微晶畴石墨材料的转化率范围为90%以上。
8. 根据权利要求1和/或2的方法，其特征在于：烃转化为微晶畴石墨材料的转化率在超过50千克/小时、优选超过100千克/小时、

最优选超过 150 千克/小时的工业范围内。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项的方法，其特征在于：至少 10% 所制得的微晶畴石墨材料由总旋错度大于 60° 的开口碳微锥体所组成。

5 10. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法，其特征在于：该方法采用重质燃料油作为转化成微晶畴石墨材料的烃进料。

11. 一种包含微晶畴石墨材料的碳材料，其特征在于：它含有总旋错度为 60° 和/或 120° (对应的锥角分别为 112.9° 和/或 83.6°) 的开口碳微锥体。

10

说明书

微晶畴石墨材料及其生产方法

5 本发明领域

本发明涉及一种通过采用等离子方法生产微晶畴(micro-domain)石墨材料以及生产新型微锥形石墨材料的方法。“微晶畴石墨材料”是指各种 fullerene、碳纤管(carbon natotube)、开口锥形碳结构(也称为微锥体),优选为扁平的石墨片材,或两种或所有这些材料的混合物。新型的碳材料为开口的碳微锥体,其总的旋错度(disclination degree)为 60° 和/或 120° , 对应的锥角分别为 112.9° 和/或 83.6° 。

本发明背景

由于新型碳材料具备各种独特及新型的性能,因而目前人们对其具有广泛的兴趣。例如,碳材料可用来获得高的氢能储存量,可用于各种提纯过程以及在电子/药物领域内的各种应用。其各种性能对碳材料的显微结构敏感,可通过石墨化程度以及在网络中引入非六边形的环来进行改变。Fullerene 是新型石墨结构的例子,在六边形的网络中引入 12 个五边形得到闭合的壳体结构〔1〕。碳纤管也是这种可能性的一个例子〔2〕。开口锥形结构是各种可能的石墨结构的另一个例子,但迄今只合成得到五种可能种类中的三种〔3, 4, 5〕。

最近人们对于各种 fullerene 和碳纤管的兴趣在于其在储存氢领域中的用途。因此有人报道纤管 75%(重量)的令人惊奇的氢储存量〔6〕。如果情况属实的话,则它将可能代表着在可用于运输领域中的实用氢储存系统方面的突破。据称,使用这种储存技术的未来燃料电池的汽车可达到约 8000 千米的范围。

在 fullerene 的情况中,可获得超过 7%(重量)可逆添加的氢〔7, 8,

9) 。人们也将 fullerene 用于具有各种金属互化物或金属的固相混合物中以获得高含量的氢，即每一个 fullerene 分子具有 24-26 个氢原子 [10] 。由大量二维片材所形成的扁平石墨材料具有高的吸附各种客体元素及化合物的表面积。然而，在这种材料中吸附过程受扩散作用的制约。石墨晶畴越大，则吸附过程将越慢。人们感兴趣的是那些晶畴足够地小以至客体材料通过松散的碳材料进行渗滤便可以容易地到达所有石墨微晶畴的高度石墨化的材料。如果有一些或全部的晶畴具有拓扑旋错度角(disclination)、优选每一个晶畴具有小于或等于 300° 的旋错度以为客体材料的流动提供空腔或微孔，则客体材料进入微晶畴的程度可得到进一步的增强。

目前各种合成这些石墨材料的方法所遇到的常见问题是生产收率低。在还原惰性气体氛围中通过碳弧放电使石墨电极汽化是 fullerene 最常用的合成方法。据报道，fullerene 的转化率为 10-15%，对应于接近 10 克/小时的产生率 [11] 。

碳弧法也是碳纤管最常用的生产方法。在最佳条件下获得收率约为 60% 芯材的纤管 [2] 。所得到的收率仍是克的数量级。

通过电阻加热碳箔，然后在高度定向的热解石墨表面上冷凝碳蒸汽获得少量未明数量的开口锥形碳结构 [3,4] 。通过该方法制得的锥角约为 19° [3] 、和 19° 以及 60° [4] 。电阻加热碳棒，其后再沉积于较冷的表面上来生产视锥角约为 39° 的锥体 [5] 。从连续的石墨片材中可看出，仅可装配五种锥体，其中每一种晶畴是唯一的，由以下通式给出的其拓扑旋错度 TD 所定义：

$$TD = N \times 60 \text{ 度}, \text{ 其中 } N=0、1、2、3、4 \text{ 或 } 5,$$

可大体将这种石墨晶畴的结构描述成大量具有扁平($N = 0$)或锥体结构($N = 1-5$)的石墨片材。因此，其中的两种：锥角为 83.6° 和 112.9° 。迄今尚未报道过。

本发明概要

本发明的目标之一是提供一种生产微晶畴石墨化材料的新方法。该方法可得到高达 90% 以上的高的收率。

5 本发明的目标之二是提供一种适用于工业化生产微晶畴石墨化材料的方法。

此外，本发明的目标之三是提供一种可以生产至少部分由新型高度结晶的、包括锥体夹角为 83.6° 和 112.9° 的开口锥体碳结构的石墨材料所组成的微晶畴石墨化材料的方法。这对应于 $N=1$ 和 2 。其余的微锥形石墨化材料为 fullerene、碳纤管、其它开口碳锥体($N = 3、4$ 或 5)，优选为扁平的石墨片材($N = 0$)，或为两种或两种以上这些材料的混合物。

10

附图简述

图 1 为反应器及其周围设备的示意图。

15 图 2 为揭示本发明各种类型的开口微锥形碳的样品的透射式电子显微镜照片。

图 3 为完美的石墨锥体的投影角，即 19.2° 、 38.9° 、 60° 、 83.6° 和 112.9° ，它们代表的总的旋错度分别为 300° 、 240° 、 180° 、 120° 和 60° 。此外还示意了投影角为 180° 、总旋错度为 0° 的石墨片材。

20

图 4A、4B、4C、4D 和 4E 示意了本发明中旋错度分别为 60° 、 120° 、 180° 、 240° 和 300° 的每一种类型的晶畴的实施例。

本发明详述

25 本发明基于在以等离子为基础的方法中烃分解成碳和氢。在由管状电极(其中，内电极供给一种极性的直流电压，外电极则与电源的相反极性相连接)所组成的等离子发生器中形成等离子弧。等离子发生器与分解反应器相连接，其中反应器设计成具有最终产物所用的出口的特定绝热室。等离子气体在过程中进行循环。一般过程及

设备的进一步描述参见本申请人的挪威专利第 176522 号。

所得碳材料的结构将取决于以下三个工艺参数：烃的加料速度、等离子气体焓以及停留时间。通过改变这些参数，所得的碳材料可以是常规炭黑、微晶畴石墨材料或这两种材料的混合物。在本发明中我们将描述使微晶畴石墨材料最优化的工艺参数。

通过使用自制的喷嘴将烃引入到等离子弧区域附近的分解反应器中，校直喷嘴使烃的喷射方向沿反应器的轴向方向，并设计成能形成粗液滴的形式。如将在下面进一步解释的那样，这是为了推迟烃的蒸发并藉此使微晶畴石墨材料的形成最优化。

从等离子弧中供给能量以加热等离子气体。一些来自等离子弧的能量将用来加热周围反应器器壁以及等离子发生器本身。所得等离子气体的内能(等离子气体焓)将足以使烃蒸发。所述烃开始裂解和聚合，形成各种多环芳香烃(PAHs)。这些 PAHs 是形成微晶畴的石墨片材的基础。使等离子气体焓保持在以所用的具体加料速度和停留时间下大部分气态烃不会达到热解温度的水平。但原料的一小部分将不可避免地在反应器停留时间内获得足够的能量达到热解温度，因而转化为常规炭黑。应将此部分控制到尽可能的低。

各种 PAHs 与等离子气体一起离开反应器，并作为等离子气体的一部分再一次引入到反应器中。等离子气体进入能量强的等离子弧区域，其中作为第二次引入一部分的各种 PAHs 转化为石墨微晶畴。

在本发明人所用的反应器中，用于使石墨微晶畴材料最优化的原料加料速度为 50-150 千克/小时的范围内，但不受限于此范围。可采用较低和较高的原料加料速度。在最佳条件下，石墨微晶畴材料的收率高于 90%。至少 10% 的这些晶畴的总旋错度大于 60° 。考虑到所用的原料加料速度，可获得工业数量的微晶畴碳材料。通过进一步的在比例放大，可得到每单位重量的价格等同于工业常规炭黑材料价格的材料。

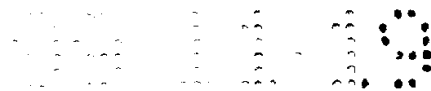


图 1 为反应器的示意图。关于该反应器及其周围设备的进一步细节见述于本申请人的挪威专利第 176511 号中。

图 2 示意了微晶畴材料内容的经典例子。如从电镜中所确定的那样，样品中每一片形成了单一的石墨晶畴，而在每一个晶畴中片材的顺序通常是湍层的。晶畴的直径通常小于 5 微米，厚度小于 100 纳米。

如果除了开口边外锥体是由连续的石墨片所组成，则由于石墨的对称性，仅有的五种可能存在的形式是可能的。它们对应于 60° 、 120° 、 180° 、 240° 和 300° 的总旋错度。总旋错度为 0° 对应于扁平晶畴。图 3 示意了这些结构的投影角。每一种这些类型的晶畴的例子示于图 4A、4B、4C、4D 和 4E 中。注意到所有的锥体均闭合于顶点处，这是很重要的。锥形的晶畴代表着至少 10% 的材料。这种本发明的材料由具有相当明确的总旋错度 TD(曲率)的石墨微晶畴所组成，该总旋错度的离散值由下式得到：

$$TD = N \times 60 \text{ 度}, \text{ 其中 } N=0、1、2、3、4 \text{ 或 } 5,$$
并对应于得到具体总旋错度所需的五边形的有效值。

本方法建立于其基础之上的各种结果表明，总的旋错度几乎常常确定于成核阶段。人们早期发现在晶种中形成五边形的可能性取决于温度〔12〕。因而，通过改变各种工艺参数，包括(但不限于)提高反应温度，可以提高晶种中五边形的数量，其结果在纤管或闭合壳体上形成五边形。

晶畴小的粒度以及在本发明中所生产的石墨材料中存在各种旋错度对于各种客体元素和化合物的掺入相当地有用。各晶畴之间的空间将为客体材料的流动提供微孔，使其能到达每一个晶畴。晶畴的小粒度将使得客体材料可以快速地在构成其的每一层进出扩散。

本发明将参照以下实施例做更为详细的说明，但不应将这些实施例认为是对本发明范畴的局限。在实施例 1 中，选择各种工艺参数使常规的炭黑形成于烃通过反应器的第一次(也是唯一的一次)循环

中。如在实施例 2 中所示，通过改变原料加料速度、等离子气体焓以及停留时间，在通过反应器的第二次循环中，可从在第一次循环中所形成的各种 PAHs 中制得微晶畴石墨材料。

5 实施例 1

将重质燃料油加热至 160℃，然后通过采用自制轴向校直的喷嘴以 67 千克/小时的加料速度引入到反应器中。将反应器的压力保持在 2 巴。将氢用作等离子气体，等离子气体的加料速度为 350Nm³/小时，而来自等离子发生器的总电源为 620 千瓦。得到 1.8 千瓦时/Nm³ H₂ 的等离子气体焓。从雾化油引入到产物离开反应器的时间约为 0.23 秒。

所得炭黑的质量为 N-7xx 的传统非晶形。据测，炭黑的挥发性含量为 0.6%。

15 实施例 2

在该实施例中，调节油的加料速度、氢等离子气体焓以及停留时间，使得在第一次循环期间蒸发的烃不会达到其热解温度。通过提高油和等离子气体加料速度，可使烃在第一次循环期间通过反应器的停留时间减少至最短。

20 将重质燃料油加热至 160℃，然后通过采用自制轴向校直的喷嘴以 115 千克/小时的加料速度引入到反应器中。将反应器的压力保持在 2 巴。氢等离子气体的加料速度为 450Nm³/小时，而来自等离子发生器的电源总功率为 1005 千瓦。得到 2.2 千瓦时/Nm³ H₂ 的等离子气体焓。从油引入到各种 PAHs 离开反应器的时间约为 0.16 秒。

25 将所得各种 PAHs 重新引入到等离子弧区域中的反应器以生产微晶畴石墨材料，其收率大于 90%。据测，碳材料的挥发性含量为 0.7%。所有其他工艺参数与第一次循环的参数完全相同。

虽然在实施例中我们以重质油转化为微晶畴石墨材料为例描述了本方法，但应该理解的是本方法可应用于所有的烃(包括液态和气

态)。同时本方法可采用一个或一个以上串联的等离子反应器等
进行间歇生产，也可进行连续生产。在将第一次分解步骤中所形成的
各种 PAHs 重新引入到相同的等离子反应器的情况中，通过任何常规适
宜的方法当然可以将第二次分解步骤中形成的微晶畴石墨材料从各
种 PAHs 中分离出来。如可通过过滤、旋风器等进行。

此外，任何惰性且不污染微晶畴石墨产物的气体都可用作等离
子气体，但氢是特别适宜的气体，因原料中已有该元素。如需要，
可将等离子气体循环回到反应器中。也可以采用本方法，通过在分
解反应器旁的进口再引入烃以控制分解区中的温度和/或以提高收
率，参见本申请人的挪威专利第 176522 号。

参考文献

1. D. Huffman, Physics Today, 第 22 页, 1991。
2. T. W. Ebbesen, Physics Today, 第 26 页, 1996。
3. M. Ge 和 K. Sattler, Chemical Physics Letters 220, 第 192 页,
5 1994。
4. P. Li 和 K. Sattler, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 359, 第 87 页,
1995。
5. R. Vincent, N. Burton, P. M. Lister 和 J. D. Wright, Inst. Phys.
Conf. Ser., 138, 第 83 页, 1993。
- 10 6. Hydrogen & Fuel Cell Letter, 第 7 卷/第 2 期, 1997 年 2 月。
7. R. M. Baum, Chem. Eng. News, 22, 第 8 页, 1993。
8. 日本专利 JP 27801 A2, 基于 Fullerene-的氢储存介质, 1994
年 8 月 18 日。
9. A. Hirsch, Chemistry of Fullerenes, Thieme Verlag, Stuttgart,
15 第 5 章, 第 117 页, 1994。
10. B. P. Tarasov, V. N. Fokin, A. P. Moravsky, Y. M. Shul' ga,
V. A. Yartys, Journal of Alloys and Compounds 153-254, 第 25 页,
1997。
11. R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. m, Chibante, J. Conceico,
20 C. Jin, L-S Wang, S. Maruyama, R. E. Smalley, Mat. Res. Soc. Symp.
Proc. 206, 第 627 页, 1991。
12. M. Endo 和 H. W. Kroto, J. Phys. Chem. 96, 第 6941 页, 1992。

说明书附图

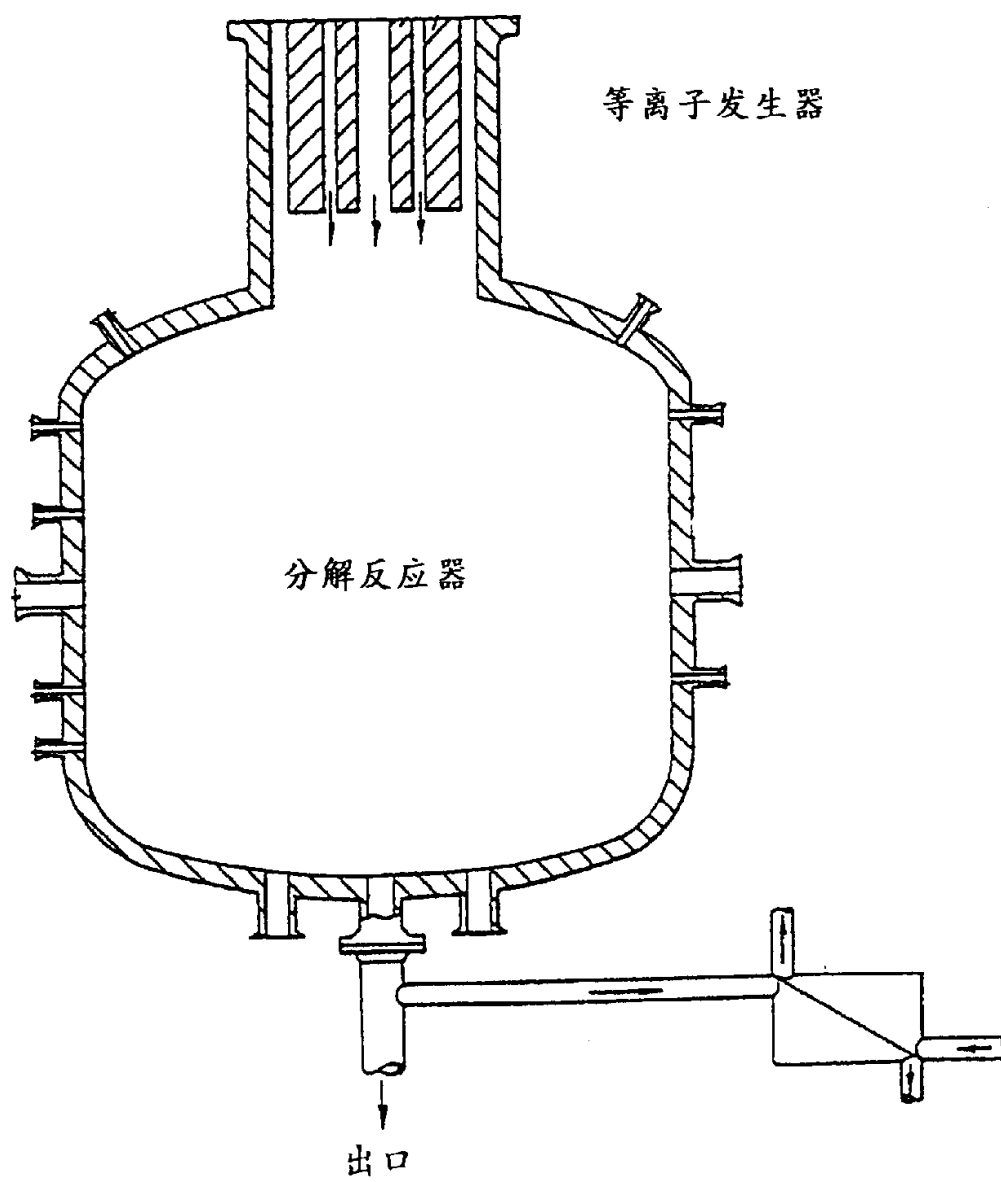


图 1

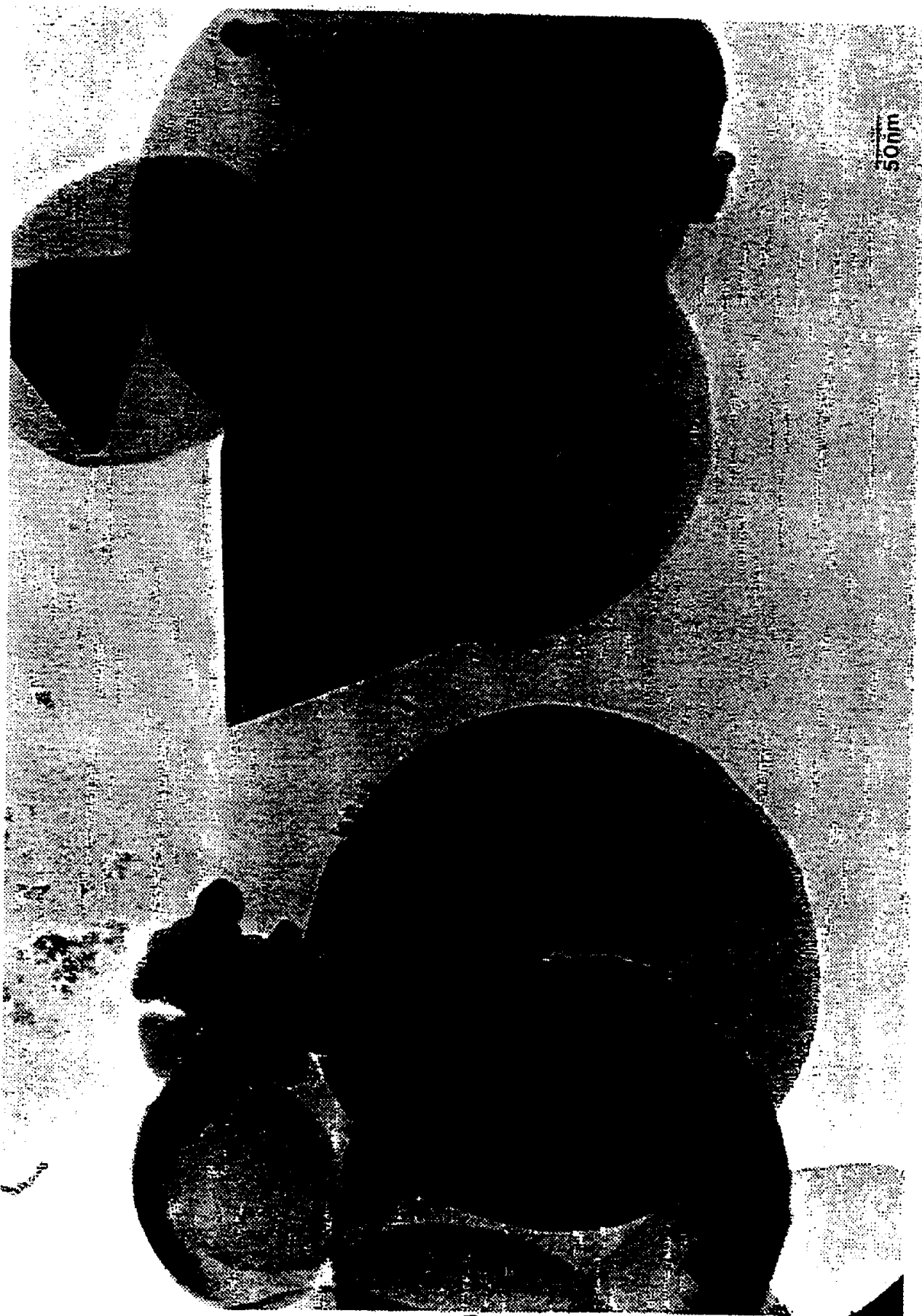


图 2

总旋错度

投影角

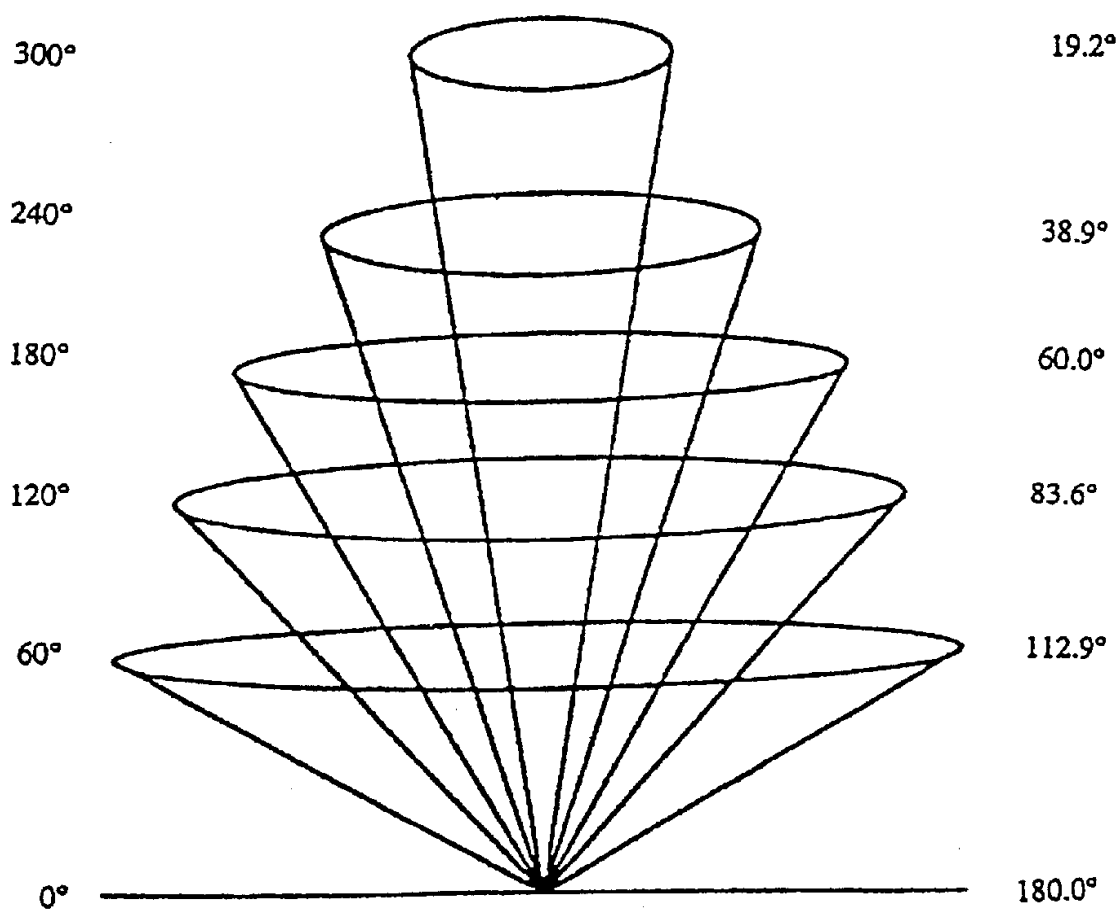


图 3



图 4A

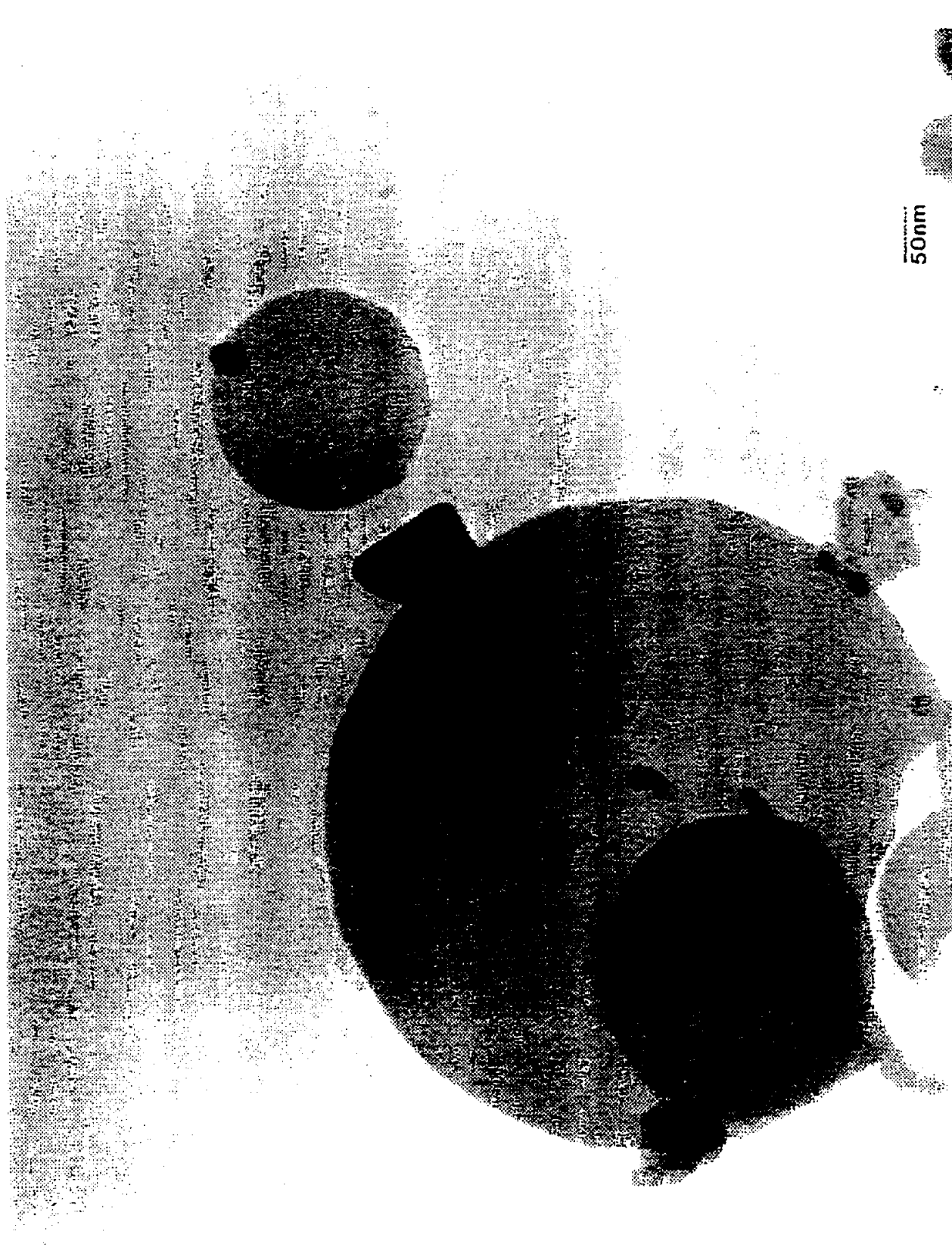


图 4B

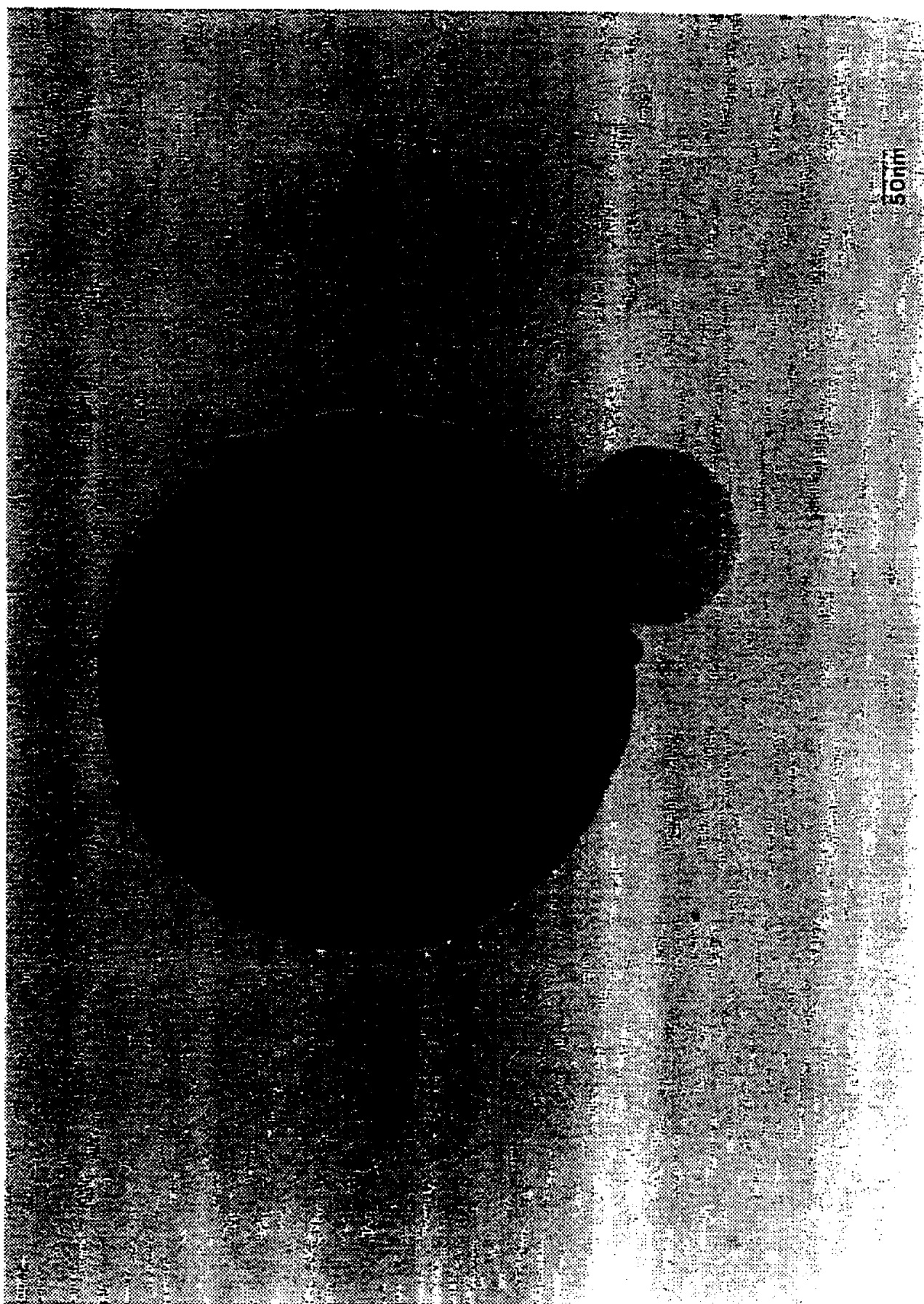


图 4C

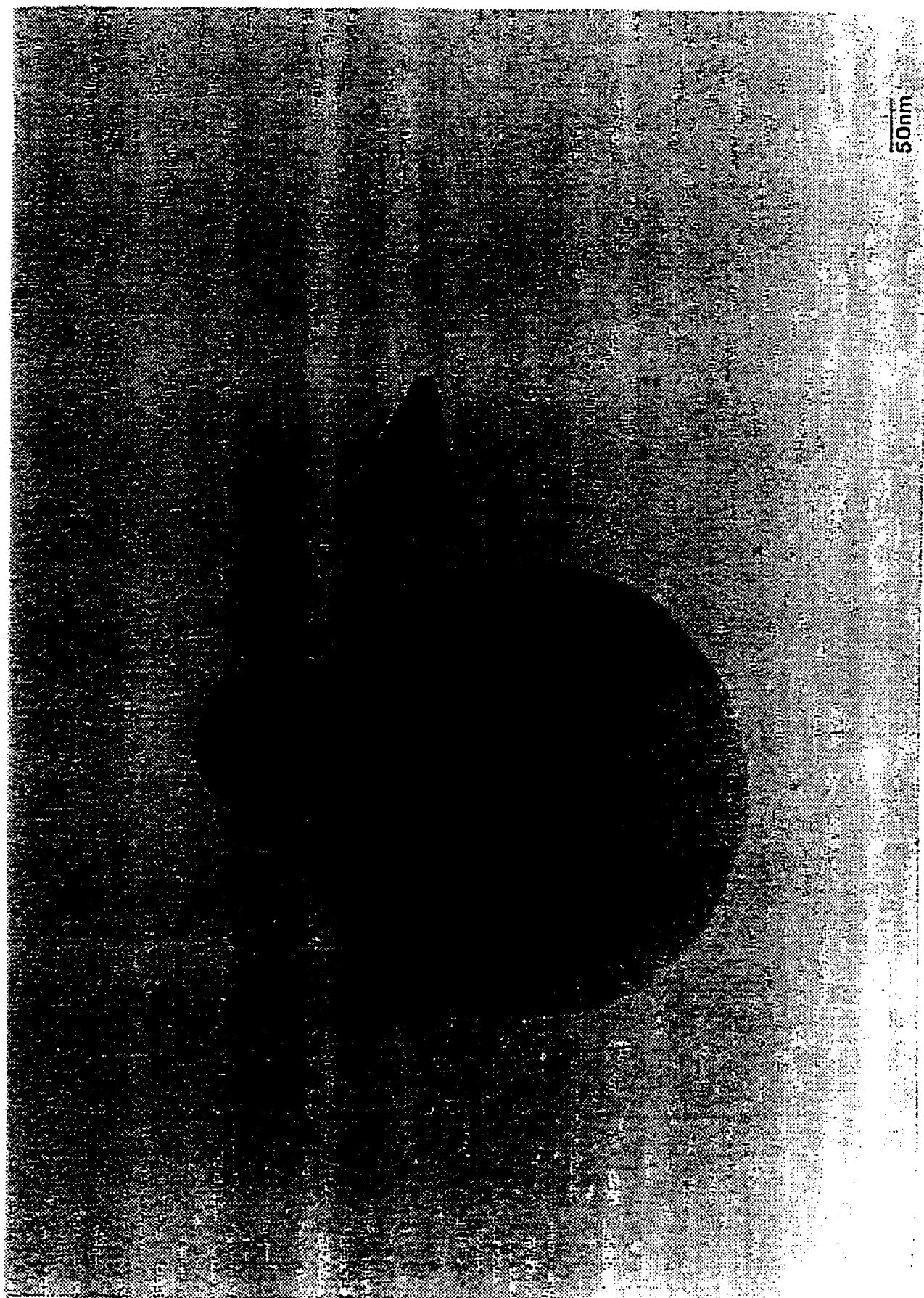


图 4D

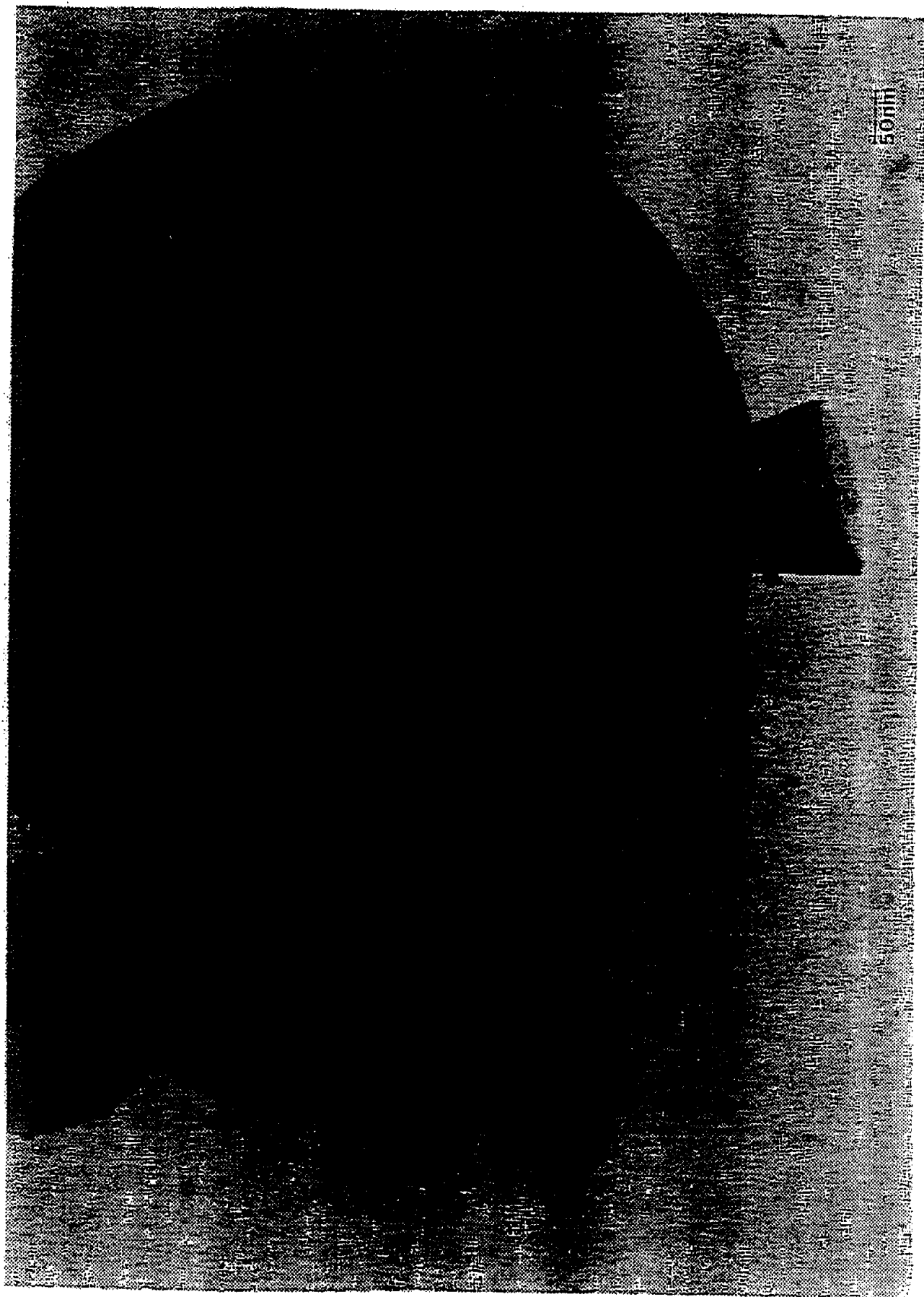


图 4E