(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118772658 A
(43)申请公布日 2024.10.15

(21)申请号 202411013202.X

(22)申请日 2021.01.26

(30)优先权数据
16/784,146 2020.02.06 US

(62)分案原申请数据
202180016953.5 2021.01.26

(71)申请人 利腾股份有限公司
地址 美国

(72)发明人 迈克尔·W·斯托厄尔
布赖斯·H·安泽尔莫
布鲁斯·兰宁 丹尼尔·库克
埃莱纳·罗格金娜
卡雷尔·范霍伊登
玛格丽特·海因斯 约翰·鲍德温
钱德拉·B·凯西

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 李新红 陈平

(51)Int.Cl.
C08L 101/00(2006.01)
C08K 3/04(2006.01)
C08K 7/06(2006.01)

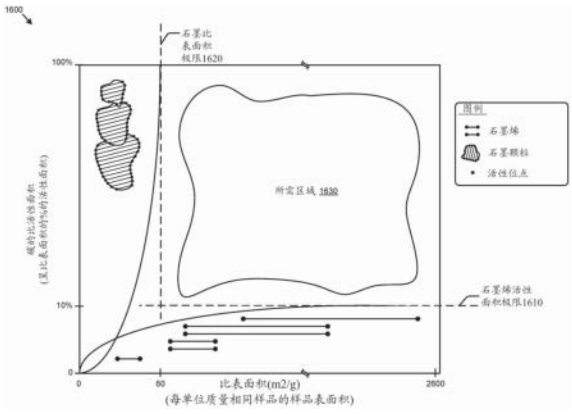
权利要求书1页 说明书36页 附图31页

(54)发明名称

复合材料系统

(57)摘要

一种复合材料包含聚合物和含有石墨烯的材料。所述聚合物包含填料,其被配置为在所述复合材料的一个或多个相应的较大区域上分布所述复合材料的一个或多个应力集中区域。所述含有石墨烯的材料可以基于所述含有石墨烯的材料的褶皱,至少部分地混合至所述聚合物中,在所述聚合物的一个或多个暴露表面中。在一些实施方式中,所述褶皱可以增加所述聚合物与所述含有石墨烯的材料之间的键合。在一些情况下,所述填料可以包含多个碳纤维层,其与有机金属材料交叉以形成被配置成增强所述复合材料的相互连接的基质。



CN 118772658 A

1.一种复合材料,其包含:

热固性聚合物;

填料;和

含有石墨烯的材料,所述含有石墨烯的材料具有至少60m^2/g的比表面积,并且所述含有石墨烯的材料被分散在所述热固性聚合物中,

其中所述复合材料的层间剪切强度(ILSS)与不存在所述含有石墨烯的材料的所述热固性聚合物的ILSS相比高至少5%。

2.如权利要求1所述的复合材料,其中所述填料包含与有机金属材料交叉的多个碳纤维层。

3.如权利要求1所述的复合材料,其中所述复合材料具有大于0.25的最大tanδ。

4.如权利要求1所述的复合材料,其中所述复合材料具有高于30℃的玻璃化转变温度。

5.如权利要求1所述的复合材料,其中所述含有石墨烯的材料包含2至25个石墨烯片层。

6.如权利要求1所述的复合材料,其中所述含有石墨烯的材料具有在0.3与1之间的拉曼频带强度的D/G比。

7.如权利要求1所述的复合材料,其中所述含有石墨烯的材料含有小于10%的含氧物质。

8.如权利要求1所述的复合材料,其中所述含有石墨烯的材料具有小于1.0微米的粒度。

9.如权利要求1所述的复合材料,其中所述含有石墨烯的材料包含一个或多个褶皱石墨烯片层。

10.如权利要求9所述的复合材料,其中相应的褶皱石墨烯片层包含多个微晶,其在所述相应的褶皱石墨烯片层中的对应折叠处融合在一起。

11.如权利要求10所述的复合材料,其中所述微晶具有小于24纳米的尺寸。

12.如权利要求1所述的复合材料,其中所述复合材料的所述层间剪切强度为至少25MPa。

复合材料系统

[0001] 本申请是申请日为2021年1月26日、国际申请号为PCT/US2021/015098、中国国家阶段申请号为202180016953.5且发明名称为《复合材料系统》的发明申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本公开涉及用于制造和使用含有碳和聚合物的复合材料系统的技术。

背景技术

[0003] 通常通过将碳材料和有时纤维与聚合物树脂混合来形成复合材料以增强形成的复合材料的特性,诸如增强机械特性、电特性和其他特性。例如,碳可用作增强材料,在重量轻的同时为形成的复合材料提供高拉伸强度。在另一个实例中,碳可以用于增加原本非导电聚合物的导电性。

[0004] 已经对改进聚合物复合材料的性能的方法进行了广泛研究。已经研究了混合技术(诸如溶液混合和熔体处理)以及相关参数(诸如溶剂类型和不同粘度)以改进碳材料在树脂中分散的均匀性。还研究了在聚合物熔体内对齐碳纤维和CNT以及对齐对形成的复合材料的所得特性的影响。将碳官能化的化学技术已用于试图增加碳与聚合物之间的键合相互作用。

[0005] 迄今为止已使用的碳为以下碳:(1)石墨烯片材或类石墨烯碳结构或(2)石墨颗粒或石墨衍生颗粒。

[0006] 不幸的是,石墨烯片材或类石墨烯碳结构不能提供足够用于官能化和与聚合物键合的活性位点,并且不幸的是,石墨颗粒或石墨衍生颗粒不能提供足够用于与聚合物键合的表面积。

[0007] 需要一种制造表现出高表面积以及高活性面积的碳结构的方法。需要一种制造和使用表现出不同于石墨烯片材或石墨颗粒的形态的碳的方法。

发明内容

[0008] 方法包括:在等离子体反应器和/或其他反应器中产生调节碳结构;以及将调节碳结构与聚合物组合以形成复合材料。调节碳结构包括褶皱石墨烯。方法还包括在等离子体反应器内原位地、在液体收集设施中或在另一个后处理设施中将调节碳结构官能化。等离子体反应器具有:第一控制,其用于调节所得调节碳结构的比表面积;以及独立的第二控制,其用于调节调节碳结构的比活性面积。通过将调节碳结构与聚合物混合所得到的复合材料产生表现出优秀的机械特性的复合材料。在褶皱石墨烯与聚合物之间起作用的物理和化学机制是这些优秀的机械特性的原因。

附图说明

[0009] 下文所述的附图仅用于说明目的。附图不旨在限制本公开的范围。

[0010] 图1A-图1B显示根据一些实施方式的等离子体反应器的示意图。

[0011] 图2显示如本领域中已知的用石墨烯纳米片形成复合材料的示意图。

[0012] 图3A显示根据一些实施方式的3D石墨烯颗粒的示意图。

[0013] 图3B显示根据一些实施方式的3D石墨烯和聚合物的复合材料的示意图。

[0014] 图4A-图4E显示根据一些实施方式的碳材料与树脂的组合的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0015] 图5A-图5B显示根据一些实施方式的用于结合到碳-树脂复合材料中的纤维的示意图。

[0016] 图6显示根据一些实施方式的生长在纤维上的碳材料的示意图。

[0017] 图7A-图7D显示根据一些实施方式的生长至纤维上的碳材料的SEM图像。

[0018] 图8A-图8B显示根据一些实施方式的示出官能化碳材料的图像。

[0019] 图9显示根据一些实施方式的场增强波导的示意图。

[0020] 图10A-图10B显示根据一些实施方式的将能量添加至复合材料中的示意图。

[0021] 图11A-图11B显示根据一些实施方式的具有工程化缺陷的碳材料的示意图。

[0022] 图12显示根据一些实施方式的用于产生复合材料的方法的流程图。

[0023] 图13显示根据一些实施方式的用于产生复合材料的方法的流程图。

[0024] 图14显示根据一些实施方式的复合材料的金属与碳的结合的示意图。

[0025] 图15显示根据一些实施方式的使用结构化无杂质碳的结果。

[0026] 图16A显示根据一些实施方式的将碳的比活性面积与给定比表面积相关联的曲线图。

[0027] 图16B1描绘根据一些实施方式的用于合成被调节成对应于所需形态的3D碳的系统。

[0028] 图16B2显示根据一些实施方式的具有一组独立可变的多参数控制的反应器。

[0029] 图16B3显示根据一些实施方式的通过多参数控制来实施的形态选择技术。

[0030] 图16B4显示根据一些实施方式的由各种长度(La_1、La_2等)的平坦的微晶构成的褶皱片的形态的示意图,所述平坦的微晶在片折叠处融合在一起。

[0031] 图16C1显示根据一些实施方式的针对几种褶皱形态所测量的拉曼光谱中D带和G带的D:G强度比与参考的比较。

[0032] 图16C2显示根据一些实施方式针对几种褶皱形态所测量的拉曼光谱中2D带和G带的2D:G强度比与参考的比较。

[0033] 图17A显示根据一些实施方式的用于处理来自反应器的碳材料并输送复合材料以用于下游处理的处理流程。

[0034] 图17B显示当经受剪切力输入和冷却时,聚合物链和碳结构如何相互作用。

[0035] 图18A和图18B显示根据一些实施方式的用调节碳制成的复合材料的样品的DMA分析与参考复合材料的比较。

[0036] 图18C1显示根据一些实施方式的压缩强度和弯曲强度相对于参考的改进。

[0037] 图18C2显示根据一些实施方式的层间剪切强度和弯曲强度相对于参考样品的改进。

[0038] 图19A显示根据一些实施方式的与具有特定分形维数的碳的选择有关的热塑性材料样品的机械特征的改进。

[0039] 图19B1显示根据一些实施方式的弯曲模量随着碳负载体积增加而改进。

[0040] 图19B2显示根据一些实施方式的弯曲强度随着碳负载体积增加而改进。

[0041] 图19C显示根据一些实施方式的当使用本公开的碳时拉伸强度相对于参考样品的改进。

[0042] 图20显示根据一些实施方式的用于制造指定形态的碳并将它们用于复合材料系统中的系统。

[0043] 图21描绘根据一些实施方式的如所示应用中所用的热塑性材料和热固性材料的各种特性。

具体实施方式

[0044] 概述

[0045] 本发明的实施方式公开了通过使用独特的等离子体反应器产生独特的碳材料并进行官能化来制造碳-树脂复合材料的方法。本公开描述了待用于复合材料中的碳的形式、制造碳的方法(包括形成碳材料和将碳材料官能化)以及制造碳-树脂复合材料的方法。将碳材料结合到复合材料混合物中,以用于自定义材料特性,诸如弯曲模量、拉伸强度、压缩模量、断裂韧性和层间剪切强度。可以调节这些独特的碳添加剂的构造和浓度,以提供具有所需特性的最终复合材料。例如,复合材料可以自定义成具有高强度和刚度或为半柔性的。在另一个实例中,在需要最小的扭转和损伤松弛的情况下,复合材料可以调节成具有高模量。

[0046] 实施方式包括用于在等离子体反应器中原位产生和处理用于复合材料产生的碳材料的方法,其与常规方法相比,使流线型过程成为可能并且减少对湿化学技术的需要。在一些实施方式中,碳材料通过微波等离子反应器中的烃裂化过程产生。实施方式可以包括与等离子体反应器结合的额外反应器技术,诸如热反应器。在一些情况下,还将产生的碳材料官能化成官能化过程中与树脂相容,官能化过程发生在与用于产生碳材料相同的等离子反应器中。在一些实施方式中,产生的碳材料为有或没有官能化的颗粒,其可以在反应器中与树脂组合以形成复合材料。用作本发明的复合材料的起始材料的碳颗粒可以包括石墨烯、球形碳(碳纳米洋葱(CNO),其还可以称为多壁球形富勒烯(MWSF)或多壳富勒烯)和/或碳纳米管(CNT)。碳颗粒可以在X、Y和Z维度上具有独特的三维(3D)结构,诸如形成孔隙基质(诸如,空隙空间、空腔或开口)并且包括单层石墨烯(SLG)、少层石墨烯(FLG)和/或多层石墨烯(MLG)的亚颗粒的石墨烯结构。本发明的3D结构的孔隙基质和高表面积增强了树脂与碳材料的互锁,改进了树脂与碳材料之间的界面强度和粘附,并且因此改进了所得复合材料的特性。

[0047] 在一些实施方式中,由于碳材料的3D结构和/或碳颗粒的官能化,碳颗粒是良好分散的并且与树脂高度整合。例如,在与树脂组合之前,可以在反应器中将各种实施方式中的起始材料官能化,诸如通过碳颗粒的化学掺杂(诸如,使用硫或金属)或者通过连接官能团(诸如,COOH、OH、环氧基等)并在材料内部和周围维持特定环境以确保和促进碳-聚合物键合来进行。官能化可以经由化学键合(诸如共价键合或离子键合)、物理键合(诸如氢键合和/或π-π键合)、摩擦力或其组合来促进碳颗粒与树脂的键合。共价官能化方法的反应条件和过程比物理和非共价键合方法更难以实现,但是由于强烈需要通过掺杂和共价键合方法

获得的官能性石墨烯的稳定性,所以复杂性是必要的。

[0048] 最初可以将各种实施方式中的碳颗粒呈纳米至微米大小的聚集体供应至复合材料中。在一些实施方式中,使碳聚集体或颗粒在与树脂混合的同时碎成较小的粒度,其中与在与树脂组合之前暴露于周围(非树脂)环境的表面相比,来自颗粒的打碎的新暴露碳表面提供了增强的与树脂的键合。在一些实施方式中,碳颗粒可被工程化为具有缺陷,以控制断裂位置和碎片化颗粒的大小,因此提供复合材料特性的自定义。

[0049] 本发明的复合材料的实施方式可以为具有本发明的碳材料并且任选地具有纤维增强的任何聚合物系统。在一些实施方式中,将纤维(诸如碳复合填料(CCF)或非CCF材料)添加至复合材料中。由本发明的复合材料提供的增强包括例如与常规复合材料和可模制碳材料(有或没有非CCF或CCF添加剂)相比增加的韧性。碳材料通过提供与常规CCF复合材料相比更强、更坚韧、可自定义的模量(诸如,刚性对柔性)并且通过提供可注射的碳基质材料增加了CCF复合材料的价值。在一些实施方式中,除了碳颗粒添加剂之外,纤维还用作增强材料,并且提供可调节以调整复合材料特性(诸如,以形成具有各向异性材料特性的碳-树脂复合材料)的额外参数。在一些实施方式中,将纤维引入至反应器中,以提供碳颗粒添加剂生长的位点,从而形成整合的3D结构以用于与树脂组合。

[0050] 本公开的碳-树脂复合材料和制造复合材料的方法提供了许多益处。一些实施方式使质量改进的更高强度复合材料(诸如可以管控塑性对弹性行为的增韧树脂)成为可能。在一些实施方式中,可以在不增加未固化聚合物-碳混合物的粘度的情况下实现高强度,这与常规复合材料形成对比,在常规复合材料中,较高的增强通常导致填料负载较高的产品,并且因此导致未固化聚合物-碳混合物的粘度较高。在一些实施方式中,本发明的方法和材料还使可调节性成为可能,诸如制造特定碳结构或骨架以将其他材料或元素化学键合至碳的能力,或诸如提供碳颗粒相对于树脂结构内的聚合物链的特定取向的能力。一些实施方式使将断裂面工程化至碳材料中以实现应力带取向的能力成为可能,产生最终规范粒度,还使复合材料的自定义成为可能。在一些实施方式中,3D结构化碳材料提供3D生长网络,其产生优异的碳-聚合物键合。

[0051] 通过本发明的方法产生的3D碳材料可以使复合材料特性改进成为可能。在一个实例中,在纤维增强复合材料系统内实现了能量转移(即,对复合材料基质内的树脂、纤维和碳颗粒的力或应力的分布)的改性。换句话说,允许应力/能量转移在更广泛的面积/体积内扩散,并且可以在几个增强纤维层片或较大的聚合物区域内扩散。在另一个实例中,系统内的能量耗散被管控以减轻或集中力,诸如通过对结构进行工程化以实现能量向指定面中或沿着指定面的运动。在另一个实例中,裂纹扩展通过由本发明的碳材料实现的应力终止来减轻。还可以配制增韧树脂,其中可以管控塑性对弹性行为。在一些实施方式中,高强度可在不增加粘度的情况下实现。其与较高的增强通常由较高的粘度引起的常规复合材料的行为相反。

[0052] 可以与碳组合以制造本公开的复合材料的树脂材料包括但不限于热固性材料、热塑性材料、聚酯、乙烯基酯、聚砜、环氧树脂(包括高粘度环氧树脂,诸如酚醛清漆或其他环氧树脂)、刚性胺、聚酰亚胺和其他聚合物系统或其组合。

[0053] 在本公开中,组合的碳和树脂复合材料可以称为“碳-树脂复合材料”、“碳-聚合物复合材料”、“复合材料(composite material)”、“复合材料系统”、“基质树脂”或“复合材料

(composite)”。对于在未催化或预催化状态下与一种类型的碳组合形成复合材料的材料,术语“树脂”、“聚合物”和“粘合剂”应可互换使用。与树脂混合的碳颗粒可以称为“起始颗粒”、“添加的碳颗粒”、“碳添加剂”或“填料”。术语“空隙”、“空隙空间”、“孔隙”或“孔隙基质”应可互换使用,意指碳内部和周围的空间、空腔或开口,其可为通孔或封闭端空间,并形成连续和/或不连续的多孔网络或基质。

[0054] 可以与碳组合以形成本发明的复合材料的树脂系统的类型包括:树脂,其中使用交联剂或硬化剂来固化复合材料系统;两部分系统,其中第一材料与作为硬化剂的第二材料混合;以及热塑性材料,其在添加碳时高于玻璃化转变温度。在一些实施方式中,用第一材料将本发明的碳材料官能化,然后添加至第二材料,使得碳用作将第一材料添加至第二材料的媒介物(其中一种材料可为树脂,并且另一种材料可为催化剂和/或交联剂)。此外,碳颗粒可以具有包围它们或与它们键合的树脂和/或硬化剂,并且碳颗粒可以供应至缺失或额外的组分,以制造完整的最终复合材料系统。

[0055] 在本公开中,术语“石墨烯”是指呈二维原子级六角形晶格的形式的碳的同素异形体,其中一个原子形成每个顶点。石墨烯中的碳原子主要是sp2键合的。此外,石墨烯的拉曼光谱具有三个主峰:在大约1580cm-1处的G模式,在大约1350cm-1处的D模式和在大约2690cm-1处的2D模式峰(当使用532nm激发激光时)。在本公开中,单层石墨烯是单个六角形排列的(诸如,主要是sp2键合的)碳原子片材。已知,2D模式峰与G模式峰的强度比(诸如,2D/G强度比)与石墨烯中的层数有关。2D/G强度比较高对应于多层石墨烯材料中的层较少。在本公开的不同实施方式中,石墨烯含有少于15个碳原子层、或少于10个碳原子层、或少于7个碳原子层、或少于5个碳原子层、或少于3个碳原子层,或含有单个碳原子层,或含有1至10个碳原子层,或含有1至7个碳原子层,或含有1至5个碳原子层。在一些实施方式中,少层石墨烯(FLG)含有2至7个碳原子层。在一些实施方式中,多层石墨烯(MLG)含有7至15个碳原子层。

[0056] 在本公开中,术语“石墨”是指呈二维原子级六角形晶格的形式的碳的同素异形体,其中一个原子形成每个顶点。石墨中的碳原子主要是sp2键合的。此外,石墨的拉曼光谱具有两个主峰:在大约1580cm-1处的G模式和在大约1350cm-1处的D模式(当使用532nm激发激光时)。与石墨烯类似,石墨含有六角形排列的(诸如,主要是sp2键合的)碳原子层。在本公开的不同实施方式中,石墨可含有多于15个碳原子层、或多于10个碳原子层、或多于7个碳原子层、或多于5个碳原子层、或多于3个碳原子层。

[0057] 在本公开中,术语“富勒烯”是指呈空心球体、椭球体、管或其他形状的形式的碳的同素异形体。球形富勒烯还可以称为巴克明斯特富勒烯(Buckminsterfullerene)或巴克球(buckyball)。圆柱形富勒烯还可以称为碳纳米管。富勒烯在化学结构上与石墨类似,石墨由连接的六角形环的堆叠石墨烯片材组成。富勒烯还可含有五角形(或有时是七角形)环。

[0058] 在本公开中,术语“多壁富勒烯”是指具有多个同心层的富勒烯。例如,多壁纳米管(MWNT)含有多个卷状的石墨烯层(同心管)。多壁球形富勒烯(MWSF)还可以称为多壳富勒烯(MSF),含有多个同心的富勒烯球。

[0059] 在本公开中,术语“颗粒”是指通过碳-碳键、范德华力、共价键、离子键、金属键或者其他物理或化学相互作用连接在一起的多个子颗粒或纳米颗粒。颗粒还可以称为聚集体,大小可以有很大的变化,但通常大于约500nm,并且由颗粒(诸如初级颗粒)的子集组成。

在本公开通篇,术语“颗粒”为可以包括任何大小的颗粒的通用术语。子颗粒可以包括一种或多种类型的结构(诸如,晶体结构、缺陷浓度等)和一种或多种类型的原子。子颗粒可以是任何形状,包括但不限于球形、类球形、哑铃形、圆柱形、细长圆柱形、矩形棱柱形、盘形、线形、不规则形状、致密形状(诸如,具有很少的空隙)、多孔形状(诸如,具有许多空隙)等。

[0060] 微波反应器

[0061] 本发明的实施方式的方法利用独特的等离子体反应器,所述反应器能够产生碳颗粒,将碳颗粒改性成与树脂相容的,并且将碳与树脂组合,在产生碳颗粒的过程期间,其全部都在同一反应器中进行。尽管应使用微波能量作为实例来描述实施方案,但本公开通常适用于利用射频以及诸如甚高频(VHF,30MHz至300MHz)、特高频(UHF,300MHz至3GHz)或微波频率(诸如,915MHz或更高,诸如2.45GHz或5.8GHz)的频带的高频等离子体反应器。此外,尽管实施方式应主要关于等离子体反应器来描述,但本发明的方法可包括结合等离子体反应器使用其他反应器技术(诸如,热反应器)。

[0062] 在一些实施方式中,本发明的碳材料使用如标题为“Microwave Chemical Processing”的美国专利号9,812,295或标题为“Microwave Chemical Processing Reactor”的美国专利号9,767,992中所述的微波等离子体反应器和/或方法产生,所述专利被转让给与本申请相同的受让人,并且以引用方式并入本文中,如同出于所有目的在本文完全阐述一样。

[0063] 在一些实施方式中,使用过程前体材料(诸如,烃气体或液体混合物)的微波等离子体化学处理来产生本文所述的碳颗粒、子颗粒(诸如,纳米颗粒)和聚集体。更具体地,使用各种技术(包括控制等离子体的能量的微波辐射脉冲)对前体材料进行微波等离子体化学处理可用于产生本文所述的碳颗粒和子颗粒。控制等离子体能量的能力使得能够在将前体材料转化成特定的分离组分时选择一种或多种反应途径。脉冲微波辐射可以用于控制等离子体的能量,因为等离子体点燃时产生的短寿命高能物质可以在每个新脉冲开始时重新产生。等离子体能量被控制以具有比常规技术低的平均离子能量,但是水平足够高以使目标化学反应能够在高前体材料流量和高压下发生。在一些实施方式中,波导内的压力为至少0.1大气压。

[0064] 在一些实施方式中,处理材料为气体。在一些实施方式中,处理材料为烃气体,诸如C2H2、C2H4、C2H6。在一些实施方式中,处理材料为甲烷,并且分离组分为氢气和碳纳米颗粒。在一些实施方方式中,处理材料为具有水的二氧化碳,并且分离组分为氧气、碳和水。

[0065] 在本发明的实施方式中使用的微波反应器可利用“场增强波导”(FEWG),其是指具有第一横截面积和第二横截面积的波导,其中第二横截面积小于第一横截面积,并且比第一横截面积更远离微波能量源。横截面积的减小通过集中微波能量来增强场,其中波导的尺寸被设定为维持所使用的特定微波频率的传播。FEWG的第二横截面积沿着形成FEWG的反应区的反应长度延伸。FEWG的第一横截面积与第二横截面积之间存在场增强区。即,在一些实施方式中,FEWG的场增强区在场增强波导的第一横截面积与第二横截面积之间具有减小的横截面积,其中第二横截面积小于第一横截面积。反应区由沿着场增强波导的反应长度延伸的第二横截面积形成。微波能量源偶联至场增强波导,并且将微波能量提供至场增强区的第一横截面积中,其中微波能量在沿着反应区的反应长度的方向上传播。微波等离子体反应器在场增强区与反应区之间不存在介电屏障。

[0066] 定义和附图的使用

[0067] 为了便于参考,本说明书中使用的一些术语定义如下。所呈现的术语和它们各自的定义不严格地限于这些定义,术语可以通过本公开内术语的使用来进一步定义。术语“示例性”在本文中用于意指充当实例、例子或说明。本文中描述为“示例性”的任何方面或设计不一定被理解为相比于其他方面或设计是优选或有利的。相反,使用词语示例性是为了以具体的方式呈现概念。如本申请和所附权利要求书中所使用的,术语“或”旨在意指包括“或”而不是排它性的“或”。即,除非以其他方式指定或者从上下文所清楚,否则“X采用A或B”旨在意指任何自然的包括性排列。即,如果X采用A,X采用B,或者X采用A和B两者,则“X采用A或B”在任何前述例子下都满足。如本文所用,A或B中的至少一个意指A中的至少一个、或B中的至少一个、或A和B两者中的至少一个。换句话说,这个短语是析取性的。除非以其他方式指定或者从上下文清楚是针对单数形式,否则如本申请和所附权利要求书中所用的冠词“一个(种)”通常应理解为意指“一个(种)或多个(种)”。

[0068] 本文参考附图描述了各种实施方式。应当指出的是,附图不必按比例绘制,并且类似结构或功能的元件有时在整个附图中由相似的参考标号表示。还应当指出的是,附图仅旨在有利于对所公开的实施方式的描述,它们不代表所有可能的实施方式的详尽处理,并且它们不旨在对权利要求的范围进行任何限制。此外,说明的实施方式不需要描写在任何具体环境中使用的所有方面或优点。

[0069] 结合具体实施方式描述的方面或优点不必限于那个实施方式并且即使没有如此说明也可以在任何其他实施方式中实践。在本说明书通篇对“一些实施方式”或“其他实施方式”的提及是指结合实施方式描述的具体特征部、结构、材料或特征包括在至少一个实施方式中。因此,在本说明书通篇的各个地方出现短语“在一些实施方式中”或“在其他实施方式中”不一定是指相同的一个或多个实施方式。所公开的实施方式不旨在限制权利要求。

[0070] 示例性实施方式的描述

[0071] 图1A和图1B显示本公开的微波化学处理系统的实施方式,其中FEWG偶联至微波能量发生器(诸如,微波能量源),等离子体从FEWG的等离子体区中的供应气体产生,并且FEWG的反应长度用作将处理材料分离成单独组分的反应区。如图1A和图1B所示的本发明的反应器在场增强波导的场增强区与反应区之间不存在介电屏障。在本发明的反应器中不存在介电屏障有利地允许微波能量直接转移至正在处理的输入材料(诸如,烃气体),实现高于常规反应器的处理温度(诸如,3000K和以上),和特别是非常高的局部温度(诸如,10,000K和以上)。相比之下,常规系统的反应区被封闭在诸如石英室的介电屏障内。因此,将微波能量用于间接加热,用于将载气电离成等离子体,但微波能量本身不被传输穿过屏障。微波能量的传播方向平行于大部分的供应气体和/或处理材料流,并且微波能量进入在FEWG的产生分离组分的部分上游的波导。

[0072] 如图1A所示,根据一些实施方式,微波化学处理反应器通常包括:FEWG 205;一个或多个入口202,其被配置成接收流入FEWG 205中的供应气体和/或处理材料208a;和微波能量源204,其偶联至FEWG 205;以及为简单起见未示出的其他元件。在一些实施方式中,微波电路207控制对来自微波能量源204的微波能量209进行脉冲时的脉冲频率。在一些实施方式中,来自微波能量源204的微波能量209为连续波。

[0073] FEWG 205具有长度L。FEWG 205的具有长度LA的部分(示于图1A和图1B中)比FEWG

的具有长度LB的部分(示于图1A和图1B中)更靠近微波能量发生器。在本公开通篇,FEWG的不同部分将由大写字母L描述,其中下标表示FEWG的某一部分(诸如,LA、L0、LB、L1、L2),并且同义地,FEWG的不同部分的长度也将由大写字母L描述,其中下标表示FEWG的某一部分的长度(诸如,LA、L0、LB、L1、L2)。

[0074] FEWG在长度LB中的横截面积小于FEWG在长度LA中的横截面积。FEWG L0的长度位于FEWG的长度LA与LB之间,并且具有沿着微波能量传播的路径减小的横截面积。在一些实施方式中,FEWG沿着长度L0的横截面积以连续方式减小。在一些实施方式中,FEWG沿着长度L0的横截面积在长度LA与LB之间线性地减小。在一些实施方式中,FEWG沿着长度L0的横截面积在长度LA与LB之间非线性地减小,诸如以抛物线的方式、以双曲线的方式、以指数方式或以对数方式减小。在一些实施方式中,FEWG沿着长度L0的横截面积在长度LA与LB之间以或突然的方式减小,诸如通过一个或多个分立的步骤减小。横截面积的减小用于集中电场,因此与常规系统相比,增加了微波能量密度同时仍提供大量的可形成等离子体的区域。

[0075] 当使用微波能量频率2.45GHz时,FEWG的具有长度LB的部分(示于图1A和图1B中)可具有尺寸为0.75英寸×3.4英寸的矩形横截面。这个横截面积比常规系统大得多,在常规系统中,等离子体产生面积通常小于一平方英寸。FEWG 205的不同部分的尺寸根据微波频率进行设定,以便适当地用作波导。例如,对于椭圆形波导,对于2.1-2.7GHz,横截面尺寸可为5.02英寸×2.83英寸。

[0076] 在常规气体处理系统中,可形成等离子体的有限区域(诸如,如上文所述的小于一平方英寸)限制了可发生气体反应的体积。而且,在常规系统中,微波能量通过窗口(通常为石英)进入反应室。在这些系统中,介电材料(诸如,碳微粒)在处理期间被涂覆在窗口上,导致功率输送随着时间推移而减少。如果这些分离组分吸收微波能量,则这可能有很大问题,因为它们可能阻止微波能量耦合至反应室以产生等离子体。因此,发生副产物(诸如由气体反应产生的碳颗粒)的快速积聚,并限制处理设备的运行时间。在本发明的实施方式中,系统200和系统300(图1B)被设计成在反应区中不使用窗口;即,使用能量从反应上游进入的平行传播/气体流动系统。因此,更多的能量和功率可以从微波能量源被耦合至等离子体中,使得烃输入材料的处理温度更高。与常规系统中有限的反应室体积相比,缺少窗口和波导205内的更大体积大大减少了导致运行时间有限的颗粒积聚问题,因此改进了微波处理系统的产生效率。

[0077] 图1A中的微波能量209在FEWG 205的长度的具有长度L1(示于图1A-图1B中)的等离子体区内的供应气体和/或处理材料中产生微波等离子体206。微波能量209还可传播至反应区中,以直接与处理材料流208b相互作用。具有长度L1的等离子体区位于横截面积较小的FEWG LB部分内,并且微波能量密度比在长度LA中的高。在一些实施方式中,使用与处理材料不同的供应气体产生微波等离子体206。供应气体可为例如氢气、氦气、稀有气体(诸如氩气)或多于一种类型的气体的混合物。在其他实施方式中,供应气体与处理材料相同,其中处理材料为产生分离组分的材料。

[0078] 在一些实施方式中,供应气体和/或处理材料入口202位于FEWG LB部分上游,或者位于FEWG L0部分内,或者位于FEWG LA部分内,或者位于FEWG LA部分的上游。在一些实施方式中,FEWG L1部分从沿着FEWG在供应气体和/或处理材料208a进入FEWG的位置下游的位置延伸至FEWG的端部或者延伸至供应气体和/或处理材料的进口与FEWG 205的端部之间的

位置。在一些实施方式中,FEWG L1部分从供应气体和/或处理材料208a进入FEWG的位置延伸至FEWG的端部或者延伸至供应气体和/或处理材料的进口与FEWG的端部之间的位置。

[0079] 产生的等离子体206为在FEWG 205的具有反应长度L2的反应区201内的处理材料208b中发生的反应提供能量。在一些实施方式中,反应区L2从处理材料208a进入FEWG 205的位置延伸至FEWG 205的端部或者延伸至处理材料的进口与FEWG 205的端部之间的位置。给定适当的条件,等离子体206中的能量将足以从处理材料分子形成分离组分。在高温羽流220中可发生产生的碳材料的额外烃裂化反应和/或改性,这还可以称为等离子体余辉。在一些实施方式中,可在入口202处将另外的输入材料引入反应器中。例如,可以在产生碳材料期间或就在这之后不久引入元素,以便官能化碳材料(诸如,增强与树脂的键合)或将树脂添加(诸如,键合、嵌入)至碳材料。一个或多个出口203被配置成在处理材料208b中发生反应的FEWG的反应区部分201的下游收集来自FEWG 205的分离产物。在图1A所示的实例中,微波能量209的传播方向与大部分的供应气体和/或处理材料流208b平行,并且微波能量209在FEWG的产生分离组分的反应区201的上游进入FEWG 205。

[0080] 在一些实施方式中,对微波能量透明的压力屏障210可以位于微波能量源204内、靠近微波能量源的出口或位于微波能量源204与FEWG中产生的等离子体206之间的其他位置。这种压力屏障210可以用作防止等离子体潜在地回流至微波能量源204中的安全措施。等离子体不在压力屏障本身处形成;相反,压力屏障只是机械屏障。可制成压力屏障的材料的一些实例为石英、乙烯四氟乙烯(ETFE)、其他塑料或陶瓷。在一些实施方式中,可以有两个压力屏障210和211,其中压力屏障210和211中的一个或两个在微波能量源204内、靠近微波能量源的出口或者在微波能量源204与FEWG中产生的等离子体206之间的其他位置。在一些实施方式中,压力障壁211在FEWG中比压力屏障210更靠近等离子体206,并且在压力屏障211失效的情况下,在压力屏障210与211之间存在压力排出孔口212。

[0081] 在一些实施方式中,系统中包括等离子体逆止器(backstop)(未示出)以防止等离子体传播至微波能量源204或供应气体和/或处理材料入口202。在一些实施方式中,等离子体逆止器为陶瓷或金属过滤器,其具有孔洞以允许微波能量通过等离子体逆止器,但防止大部分的等离子体物质通过。在一些实施方式中,大部分的等离子体物质将不能通过等离子体逆止器,因为孔洞将具有高长宽比,并且等离子体物质在它们撞击孔洞的侧壁时将重新组合。在一些实施方式中,等离子体逆止器位于部分L0与L1之间或者在部分L1上游和入口202下游的部分L0(在入口202在部分L0内的实施方式中)和微波能量源204内。

[0082] 图1B显示微波化学处理系统300的另一个实施方式,其中供应气体和处理材料在不同的位置处注射。根据一些实施方式,微波化学处理系统300通常包括:FEWG 305;一个或多个供应气体入口302,其被配置成接收流入FEWG 305中的供应气体308a;一个或多个处理材料入口310,其被配置成接收处理材料311a;和微波能量源304,其偶联至FEWG 305;以及为简单起见未示出的其他元件。处理材料入口310的位置在供应气体入口302位置的下游,其中下游被限定在微波能量传播的方向上。在一些实施方式中,微波电路307控制对来自微波能量源304的微波能量309进行脉冲时的脉冲频率。在一些实施方式中,来自微波能量源304的微波能量为连续波。

[0083] 微波能量309在FEWG 305的长度L的等离子体区L1内的供应气体308b中产生微波等离子体306。在一些实施方式中,部分L1从沿着FEWG 305在供应气体308a进入FEWG 305的

位置下游的位置延伸至FEWG 305的端部或者延伸至供应气体的进口与FEWG 305的端部之间的位置。在一些实施方式中,部分L1从供应气体308a进入FEWG 305的位置延伸至FEWG 305的端部或者延伸至供应气体的进口与FEWG 305的端部之间的位置。一个或多个额外的处理材料入口310被配置成在供应气体入口302下游的第二组位置处接收流入FEWG中的处理材料。产生的等离子体306为在FEWG 305的具有反应长度L2的反应区301内发生的反应提供能量。在一些实施方式中,部分L2从处理材料311a进入FEWG 305的位置延伸至FEWG 305的端部或者延伸至处理材料的进口与FEWG 305的端部之间的位置。给定适当的条件,等离子体中的能量将足以从处理材料分子形成分离组分。在高温羽流320中可发生产生的碳材料的额外烃裂化反应和/或改性。

[0084] 在一些实施方式中,可在处理材料入口310处将另外的输入材料引入反应器中。例如,可以在产生碳材料期间或就在这之后不久引入元素,以便官能化碳材料(诸如,增强与树脂的键合)或将树脂添加(诸如,键合、嵌入)至碳材料。一个或多个出口303被配置成在发生反应的部分301的下游收集来自FEWG 305的分离产物。在图3所示的示例性系统300中,微波能量309的传播方向与大部分的供应气体流308b和处理材料流311b平行,并且微波能量309在FEWG的产生分离组分的反应部分301的上游进入FEWG。

[0085] 在一些实施方式中,FEWG(诸如,图1A中的205和图1B中的305)被配置成维持0.1atm至10atm、或0.5atm至10atm、或0.9atm至10atm、或大于0.1atm、或大于0.5atm、或大于0.9atm的压力。在许多常规系统中,微波化学处理在真空下操作。然而,在等离子体在FEWG内产生的本发明的实施方式中,在正压环境中操作有助于防止产生的等离子体反馈至微波能量源(诸如,图1A中的204和图1B中的304)中。

[0086] FEWG(诸如,图1A中的205和图1B中的305)在长度LB内可具有尺寸为0.75英寸×3.4英寸的矩形横截面,以对应于微波能量频率2.45GHz。对于其他微波频率,LB的其他尺寸是可能的,并且取决于波导模式,这些横截面尺寸可为3-6英寸。FEWG(诸如,图1A中的205和图1B中的305)可在长度LA内具有尺寸为例如1.7英寸×3.4英寸的矩形横截面,以对应于微波能量频率2.45GHz。对于其他微波频率,LA的其他尺寸是可能的。值得注意的是,FEWG用作产生等离子体并且发生处理材料反应的室,而不是如常规系统那样具有单独的波导和石英反应室。将FEWG用作反应器室提供了大得多的可发生气体反应的体积(诸如,多达1000L)。这实现了待处理的处理材料的高流速,而不受如常规系统中发生的碳微粒积聚的限制。例如,通过入口(诸如,图1A中的202和图1B中的310)进入波导(诸如,图1A中的205和图1B中的305)中的处理材料的流速可为1slm(标准升/分钟)至1000slm、或2slm至1000slm、或5slm至1000slm、或大于1slm、或大于2slm、或大于5slm。通过入口(诸如,图1A中的202和图1B中的302)进入波导(诸如,图1A中的205和图1B中的305)中的供应气体的流速可为例如1slm至1000slm、或2slm至1000slm、或5slm至1000slm、或大于1slm、或大于2slm、或大于5slm。取决于得到足够等离子体密度的气体等离子体特性(诸如,二次电子发射系数),流速可为1slm至1000slm,并且压力为高达14atm。

[0087] 在一些实施方式中,多个FEWG可偶联至一个或多个能量源(诸如,微波能量源)。这些实施方式中的FEWG可以共享上文所述的系统中的一些或所有特征部。这些实施方式中的供应气体和处理材料输入也可以共享上文所述的一些或所有特征部。在一些实施方式中,每个FEWG具有反应区。在一些实施方式中,在每个FEWG中的等离子体区中从供应气体产生

等离子体,并且每个FEWG的反应长度用作将处理材料分离成单独组分的反应区。在一些实施方式中,反应区连接在一起,并且微波化学处理系统具有一个分离组分的出口。在一些实施方式中,反应区连接在一起,并且微波化学处理系统具有多于一个分离组分的出口。在一些实施方式中,每个反应区有它自己的分离组分的出口。在一些实施方式中,多室反应器可以允许碳材料在不需要额外处理的情况下产生和改性,并且/或者直接输入至树脂/聚合物中。多部件(诸如,多个反应区、多个能量源)的其他实例描述于前述美国专利号9,767,992中。

[0088] 3D碳结构

[0089] 本发明的复合材料和方法包括产生包括孔隙基质结构(诸如,碳颗粒的子颗粒内和周围的空隙或开放空间)的高表面积3D碳材料,其用于结合至复合材料中以获得强度和导电性。使用石墨烯作为碳的示例性类型,常规石墨或二维(2D)石墨烯纳米片(GNP)材料通常为具有平坦表面的细长形,并且为大约200nm长。为了形成如图2的示意图所示的具有GNP的常规复合材料,将GNP 410封装在第一树脂中以形成颗粒420,将颗粒420干燥,然后将颗粒420添加至第二树脂中以形成复合材料430。因此,在这些常规GNP-树脂复合材料中,将GNP简单地封装在第一树脂中,并且复合材料430的强度通常受到用于形成颗粒420的第一树脂与分散了颗粒420的第二树脂之间的树脂-树脂键的限制。常规GNP复合材料(诸如,不具有官能化GNP)通常不可在不影响弹性模量的情况下增强,并且经常发生脱层,因为GNP不以化学方式彼此连接或连接至本体树脂。

[0090] 相比之下,本发明的方法和材料的3D碳结构(诸如3D石墨烯结构)具有固有3D连接的基质,从而形成用作3D坚固结构的更长的材料,增加了三维强度。3D碳结构使聚合物能够渗透至结构的孔隙基质中,通过结构的几何形状和高表面积提供碳与聚合物之间的机械互锁。3D碳还可以被官能化,如随后将更详细描述的,通过碳-树脂键促进化学连接。此外,由3D碳材料形成的复合材料可以通过定制碳的3D结构的几何形状来提供对强度和模量的独立控制。

[0091] 图3A显示根据一些实施方式的作为3D石墨烯颗粒的碳颗粒500的示意图。与碳材料的其他3D形式不同,本发明的等离子体产生的3D碳材料(诸如,石墨烯纳米片)的独特结构被结构化为孔隙基质。3D石墨烯颗粒可包括石墨烯纳米片子颗粒,其中子颗粒呈单层石墨烯(SLG)子颗粒、少层石墨烯(FLG)子颗粒和/或多层石墨烯(MLG)子颗粒的形式。碳颗粒500示出为具有SLG子颗粒510a、510b、510c和FLG子颗粒520a、520b。本公开的3D石墨烯可以含有仅一种形式的石墨烯,诸如仅SLG、FLG或MLG,或者可为一种或多种形式的组合,诸如SLG和FLG或SLG和MLG。在一些实施方式中,3D石墨烯可以主要为FLG,诸如在碳颗粒500中有大于50%、或大于70%、或大于90%的FLG子颗粒。在一些实施方式中,3D石墨烯可以主要为MLG或SLG,诸如在碳颗粒500中有大于50%、或大于70%、或大于90%的MLG或SLG子颗粒。尽管颗粒500示出为仅具有GNP,但是本公开的碳颗粒可以包括碳的其他同素异形体,诸如但不限于CNO、CNT和纳米线。

[0092] 石墨烯纳米片子颗粒通过三维生长和连接形成孔隙基质。即,3D石墨烯颗粒500在X-Y面中以及Z方向上生长,其中SLG子颗粒510a、510b和510c以及FLG子颗粒520a和520b在子颗粒的形成期间相对于彼此以各种角度(诸如正交地和以锐角)生长。例如,FLG子颗粒520a可首先在烃裂化期间形成,然后SLG子颗粒510a、510b和510c可从FLG子颗粒520a的边

缘和/或基部面位置生长。FLG子颗粒520a具有生长主要在X-Y面中定向的石墨烯层,而SLG子颗粒510a、510b和510c在它们的基部面在X-Y面之外并向Z方向上定向的情况下生长。

[0093] 因此,石墨烯颗粒500的总体生长是在X-Y面中以及在Z方向上。颗粒500的各种子颗粒在各种边缘和基部(平坦表面)位置相互连接,其中连接540a、540b和540c可为碳-碳键,这归因于连接是在石墨烯子颗粒的形成期间形成的。连接540a在FLG子颗粒520a的边缘与SLG子颗粒510c的边缘之间的边缘-边缘位置,而连接540b在FLG子颗粒520b的边缘与SLG子颗粒510c的基部面之间的边缘-基部面位置。连接540c在FLG子颗粒520b的石墨烯纳米片层之间的基部面-基部面位置。子颗粒之间的这些连接以3D方式提供了孔隙基质,从而有利于结合至复合材料中。子颗粒之间的连接可例如通过两个或更多个子颗粒的碳晶格之间的共价键或非共价键,诸如通过一个子颗粒从另一个子颗粒中的位点起始的生长。3D石墨烯结构还可以包括纳米片的卷曲、起皱或折叠,其中这些特征部由于与周围子颗粒的相互连接而被保留为三维几何形状。

[0094] 图3B显示根据一些实施方式的结合至聚合物550中的3D石墨烯颗粒501、502和503。3D石墨烯颗粒501、502和503可为在反应器中初形成的(as-formed),或者可为从反应器中形成的较大颗粒被减小了大小的颗粒。颗粒501、502和503显示为分散在聚合物550中,其可以通过在反应器中定制颗粒而使颗粒501、502和503与聚合物550键合(诸如,通过官能化和/或将聚合物与颗粒混合,如本公开的其他部分所述)来促进。

[0095] 本发明的材料的3D碳结构提供了孔隙基质,其用作树脂可向其中渗透并互锁的支架结构。孔隙可以在子颗粒之间,如孔隙530所指出,或者可在MLG或FLG层之间,如孔隙535所指出。本发明的3D碳材料的孔隙还可以称为开口、孔洞或凹部,树脂可以渗透至其中并与碳颗粒缠结,诸如以增加碳添加剂与聚合物之间的机械强度。孔隙还为碳与树脂键合提供了大量表面积。在一些实施方式中,孔隙可具有例如1nm至大于50nm的孔隙宽度。孔隙可以双峰或单峰模式产生,孔隙宽度非常窄。在一些实施方式中,碳颗粒具有孔径分布很宽(诸如,多峰分布)的中孔结构。例如,中孔颗粒碳可以含有孔隙的多峰分布,孔隙的大小为0.1nm至10nm、10nm至100nm、100nm至1μ和/或大于1μ。例如,孔隙结构可以含有大小为双峰分布的孔隙,包括较小的孔隙(诸如,大小为1nm至4nm)和较大的孔隙(诸如,大小为30nm至50nm)。不受理论的限制,通过实现特性的调节,在复合树脂系统中,中孔碳颗粒材料中孔径的这种双峰分布可为有益的。例如,可以使用较大量的较大孔隙增加拉伸强度,同时可以使用较大量的较小孔隙增加弹性模量。在一些情况下,结构内的空隙空间分布(诸如,孔径分布)可为双峰或多峰的,并且孔径分布的各种模式可针对最终复合产品定制以自定义(诸如,最大化、最小化或实现所需范围的特性,诸如物理特性、机械特性、化学特性和/或电特性)。作为非限制性实例,空隙空间可包括较大百分比的较大空隙空间(诸如,50%或更大),其中较大空隙空间比较小空隙空间容易破裂,从而允许材料以不同方式增强。

[0096] 本发明的3D碳材料提供了优于常规碳材料的益处。例如,常规3D石墨烯可由皱缩的石墨烯片材组成。石墨烯片材通常为合意的,因为六角形碳晶格结构固有地沿着片材的面是连续的。按照惯例,石墨烯片材从基部面至基部面彼此连接,形成堆叠的层,其中这些长石墨烯片材层之间的任何间隙都有可能塌陷。相比之下,与已经连接碳的石墨烯片材相比,如在本发明的3D碳材料的实施方式中,将纳米片连接在一起是违反常理的。然而,在不同位置连接的石墨烯纳米片的3D结构提供了具有固定开口孔隙率的结构,在所述结构中,

孔隙(诸如,树脂可向其中渗透并与其键合的间隙或开口)不太可能塌陷(诸如,压缩或大小减小)。此外,在诸如边缘-边缘、边缘-基部面和基部面-基部面的各种位置,石墨烯层之间和子颗粒之间的连接可提供比常规石墨烯中基本上平行的片材的堆叠层之间更大的孔。

[0097] 因为连接子颗粒的碳-碳键在碳颗粒的生长期间形成(而不是已经形成的子颗粒之间的非碳键,其中非碳键还可含有污染物),所以在本发明的3D碳材料中,诸如导电性和导热性的特性得到改进。此外,在一些实施方式中,子颗粒之间的3D相互连接的位置和数量可以自定义以实现某些特征。例如,具有边缘-边缘、边缘-基部面和/或基部面-基部面连接的组合可使得特性(诸如,导电性和/或导热性)能够为多方向的(诸如,X、Y和Z方向;三维),而不是如常规石墨烯片材那样主要在X-Y面中。特性的这种多方向性可用于减少定向复合材料内的碳材料的需要。不受理论的限制,GNP之间的边缘-基部面连接可以减少电子在GNP之间跳跃所需的能级。在一个实例中,边缘-基部面连接可以使在第一GNP的基部面上行进的电子能够通过跳跃至第二GNP来绕过第一GNP中的天然存在的缺陷(诸如,空位),第二GNP在其边缘经由碳-碳键连接至第一GNP的基部面。因此,GNP之间的3D连接使电子能够不受限制并且在基部面外行进,得到比常规片的2D电子流动路径高的导电性。

[0098] 图4A-图4B显示根据一些实施方式的3D石墨烯的实例的扫描电子显微镜(SEM)图像。图4A显示以3D方式(X、Y和Z方向)相互连接的FLG子颗粒521和SLG子颗粒511,其中SLG子颗粒511同样在此图像中是卷曲,提供了额外的3D几何形状。图4B显示各种大小的相互连接的GNP,展示了在一些实施方式中,可以在碳颗粒材料中形成并利用子颗粒大小的分布。图4B还展示了使不同种类的碳-碳生长彼此生长(诸如,接种)的能力,诸如碳的不同的同素异形体。

[0099] 图4C显示多壳富勒烯560和具有配体575的多壳富勒烯570的实例,在一些实施方式中,这两者可以单独或组合地结合至本发明的碳材料中。配体575为从多壳富勒烯570生长并延伸的碳链,其中配体长度在大约5-20nm范围内。配体575为允许不同末端大小的碳在树脂内混合的工程化特征部。在一个实施方式中,当与树脂组合时,配体575可能断裂(诸如,在工程化位置,如本公开中将稍后描述),并且它可以向树脂提供与大小较大的多壳富勒烯球不同的增强。在另一个实施方式中,可以保留配体575,诸如以能够更好地锚定至聚合物中。配体575可以提供诸如像能量的分散和/或实现变化的长宽比以获得碳与聚合物之间的键合改进的益处。

[0100] 图4D和图4E显示根据一些实施方式的碳与树脂组合的示例性SEM图像。图4D显示碳-树脂系统,其被部分润湿,以实现碳子颗粒和颗粒中和周围的空隙580(诸如,孔隙)的可视化。图4E显示与图4D相比更高度润湿的碳-树脂系统,展示了在本公开中可以实现的碳与树脂之间的高度整合。

[0101] 本公开的3D碳结构由如本文所述的等离子体反应器制成,所述等离子体反应器能够实现比常规反应器高的生长温度。因为在本发明的实施方式中,高频能量源(诸如,微波源)与反应区之间不存在介电屏障,所以高频能量(诸如,微波能量)能够对待裂化的物质施加直接加热。相比之下,在常规反应器中,高频能量为间接加热源,因为能量被施加至离子化的载气,然后离子化的气体被施加至烃材料。本发明的实施方式的烃裂化过程中的生长温度可为例如至少3000K,其中高度局部(诸如,在原子水平上)温度为例如高于10,000K或高于20,000K。这些极高的温度导致烃气体的快速分解,其中高度受控的蒸气生长允许碳材

料的3D形成。此外,本发明的实施方式的高生长温度使得能够产生高相纯度碳材料,诸如大于95%、或大于97%、或大于99%相纯度的特定相(例如GNP)。较高生长温度使较高结构碳(诸如,结晶程度较高)生长,而非晶碳优先在低温下生长并且在这些高温下具有低生长速率。因此,本发明的等离子体反应器和方法能够独特地产生高相纯度的碳材料,几乎不产生非晶碳。在一些实施方式中的如何独特地控制碳生长的一个实例中,可以使高度结构化的碳材料在反应器的最高温度区中生长,然后可以在同一个或另一个反应器的较低温度区中用非晶材料装饰高度结构化的碳材料,以有助于分散和/或促进可润湿表面以及特定末端聚合物的有利表面化学性质。

[0102] 除了产生高度结构化的碳材料的极纯的级分之外,还可以如上文所述用3D多孔结构形成材料。在本发明的反应器中,通过控制影响碳材料的生长速率的过程参数,有可能形成子颗粒之间的3D连接。可用于影响本公开的3D碳颗粒的形成的一个参数为分压,其中过程气体分压的降低(诸如,甲烷含量对用于产生等离子体的供应气体含量)可导致过程气体脱离过饱和条件。即,可以控制过程气体的分压以产生亚稳态条件,使得烃物质从等离子体中出现。调整过程气体的分压以改变这种亚稳态条件可用于影响碳颗粒的生长。例如,较慢的生长速率可用于产生大小较大的颗粒和子颗粒。相反,较快的生长速率可用于产生大小较小的颗粒和子颗粒,诸如产生彼此连接地生长的GNP,而不是产生长的石墨烯片材。所产生的颗粒的大小因此影响了碳材料的特征,诸如总体3D碳颗粒结构的密度。在另一个实例中,还可以诸如通过改变反应器中的温度来控制功率水平以影响生长速率。通过诸如极高温度和对各种过程参数的控制的方面,本发明的等离子体反应器系统使得能够产生独特的碳颗粒,其具有以3D方式连接的形成多孔结构的子颗粒。

[0103] 纤维

[0104] 在一些实施方式中,除了与树脂组合的碳添加剂(诸如,石墨烯、MWSF、3D碳材料、3D石墨烯)之外,本发明的复合材料还包括纤维作为增强材料。纤维提供多种益处,诸如用作可在其上形成3D碳材料的额外的3D结构,为复合材料提供3D几何基质以及提供高长宽比的材料,从而使得能够实现复合材料的有益特性(诸如,高强度和/或各向异性特性)。复合材料的一些实施方式涉及与树脂和碳颗粒组合的碳纤维(其可以称为碳复合填料(CCF))。复合材料的一些实施方式涉及与树脂和碳颗粒组合的非碳纤维(诸如,非碳复合填料(非CCF),诸如玻璃纤维)。复合材料的一些实施方式可以利用添加至树脂和碳颗粒的短切纤维。在一些实施方式中可以使用的纤维的类型包括但不限于碳纤维、玻璃(Si)、芳族聚酰胺、聚乙烯、硼、陶瓷、Kevlar或其他纺制或织造材料。

[0105] 图5A显示根据一些实施方式的涉及纤维的独特材料处理的图。纤维610可为例如碳、陶瓷或金属纤维。在常规复合材料中,当与树脂粘合剂组合时,这些纤维将脱离形成的复合材料中的粘合剂。在本公开的一些实施方式中,可以将纤维610引入反应器中,所述反应器可为或可不为产生碳颗粒的同一反应器,并且纤维在反应器中被改性(诸如,化学或非化学蚀刻,或表面处理以粗糙化或改变纤维的表面化学性质),如纤维620所指出。

[0106] 详细视图625显示蚀刻导致纤维的表面粗糙化的实施方式。与未改性(例如,未蚀刻)的纤维相比,纤维的改性可在纤维与聚合物之间产生更高的界面键合。例如,蚀刻可以通过向反应器的等离子体区添加含氧基团来进行,其中在一些实施方式中,可使用O2的分压,诸如0%至21%或高达100%。在特定实例中,玻璃纤维可以使用含氧基团蚀刻,其中在

树脂与用O2和树脂处理的玻璃纤维之间,或在树脂中的碳颗粒与处理的玻璃纤维之间,将形成Si-O-C键。

[0107] 然后使用改性纤维630形成复合材料,如图5B所示出,其中将改性纤维630添加至碳-树脂基质640以形成复合材料650。碳-树脂基质640为含有碳填料颗粒的树脂,诸如本文所公开的3D碳材料。所得复合材料650为化学键合材料(纤维、碳填料和树脂)的相互连接的基质,其提供改进的特性,诸如比常规树脂-纤维复合材料高的强度。在一些实施方式中,纤维与碳材料整合以产生待添加至碳-树脂复合材料中的合成的碳基质材料。

[0108] 图6示出根据一些实施方式的本发明的碳材料(诸如上文所述的3D碳结构)与纤维710的结合。例如,本发明的复合材料和方法可以包括高表面积3D碳材料720,其在复合材料处理期间与纤维710整合,诸如在微波反应器中原位整合,以为复合材料提供改进的特性,诸如强度和导电性。3D纤维结构上的所得3D碳材料提供高表面积和孔隙(诸如,纤维之间、3D碳内和纤维与3D碳之间),以用于树脂与纤维-碳结构之间的机械互锁和化学键合。取决于复合材料的最终用途应用,纤维710在不同实施方式中可为各种大小。例如,纤维可为纳米级或宏观级材料,或者大小可为约几分之一英寸或几英寸,例如范围为0.25英寸至2英寸的纤维。纤维的直径可为约0.001英寸至0.3英寸,但不限于纳米至微米大小的直径,这取决于最终制造技术(诸如,注射模制、树脂转移模制、手工铺层等)。在一个实例中,3D碳材料720可为生长至纤维710上的3D石墨烯,产生了用于复合材料的比单独3D石墨烯颗粒甚至更高的增强基质。

[0109] 在一些实施方式中,纤维710在产生3D碳材料720的同一反应器中改性(诸如,蚀刻)。在一些实施方式中,微波等离子体反应器与蚀刻气体配合使用,以蚀刻反应器的等离子体和热高温羽流内的纤维710,从而促进碳直接生长至纤维710上的成核位点。等离子体内的离子能蚀刻纤维并驱动气相裂化过程,气相裂化过程使碳材料720的层和三维结构生长至蚀刻纤维的表面上。使用涂覆(全部或部分)有碳基质结构的基础纤维材料(诸如金属、介电棒和管)可以有利地产生具有可调节特性的增强材料,使得能够形成具有调节材料特性的复合材料。沉积至3D纤维上的合成3D碳材料与树脂730组合以形成最终复合材料740。

[0110] 图7A-图7D显示使用来自微波等离子体反应器的等离子能以及来自热反应器的热能使3D碳材料生长至纤维上的示例性SEM图像。图7A显示3D碳材料720生长在纤维表面上的相交的纤维711和712的SEM图像。图7B为显示在纤维712上的3D碳生长720的高倍放大图像(比例尺为300μm,与之相比图7A的比例尺为500μm)。图7C为进一步放大视图(比例尺为40μm),其显示在纤维表面715上的3D碳生长720,其中可以清楚地看到碳生长720的3D性质。图7D显示单独碳的特写视图(比例尺为500nm),其显示生长在纤维上的3D碳材料720的多个子颗粒的基部面722与边缘面724之间的相互连接。图7A-图7D示出根据一些实施方式的在3D纤维结构上生长3D碳(诸如在碳纤维上生长3D碳)的能力。

[0111] 在一些实施方式中,纤维上的3D碳生长可以通过将多个纤维引入微波等离子体反应器中(诸如,通过图1A中的系统200的入口202)并使用微波反应器中的等离子体蚀刻纤维来实现。蚀刻产生成核位点,使得当碳颗粒和子颗粒通过反应器中的烃裂化产生时,3D碳结构的生长在这些成核位点处起始。3D碳结构在纤维上的直接生长本身是三维的,提供了高度整合的3D结构,具有树脂可渗透至其中的孔隙。与具有光滑表面并且通常从树脂基质脱层的常规纤维的复合材料相比,树脂复合材料的这种3D增强基质(包括与高长宽比增强纤

维整合的3D碳结构)得到增强的材料特性,诸如拉伸强度和剪切。

[0112] 官能化碳

[0113] 在一些实施方式中,碳材料(诸如本文所述的3D碳材料)可被官能化以促进粘附和/或添加元素,诸如氧、氮、碳、硅或硬化剂。在一些实施方式中,碳材料可原位(即,在产生碳材料的同一反应器内)或在后处理中进行官能化。例如,富勒烯或石墨烯的表面可用含氧或含氮物质官能化,所述物质与树脂基质的聚合物形成键,因此改进粘附并提供强粘合以增强复合材料的强度。

[0114] 实施方式包括利用本文所述的等离子体反应器(诸如,微波等离子体反应器)对碳(诸如,CNT、CNO、石墨烯、3D碳材料如3D石墨烯)进行官能化表面处理。各种实施方式可以包括:在产生碳材料期间的原位表面处理,所述碳材料将与复合材料中的粘合剂或聚合物组合;和/或在产生碳材料之后的表面处理(但仍在反应器内)。

[0115] 图8A显示表示官能化碳的图,其中图4A的3D石墨烯与FLG子颗粒521一起示出为用如由黑点和白点810表示的官能化基团改性。图8B为用单一百分比的第6族非金属元素官能化的3D碳材料的SEM。尽管官能元素不能在此SEM中可视化,但GNP子颗粒820的相互连接在图8B中清晰可见。

[0116] 官能化碳可用于增强与树脂的键合。在一些实施方式中,官能化碳可生长在纤维基质上,诸如关于图6所述。在一些实施方式中,碳颗粒(单独或整合至纤维上)在产生碳颗粒的反应器中原位官能化为与聚合物相容。即,在一些实施方式中,通过促进碳颗粒与树脂之间的化学键合(诸如共价键合)和/或物理键合(诸如,π-π相互作用)以及氢键合,碳颗粒被官能化成与树脂相容。例如,官能化可包括表面氧化或氮化以羟基化或氮化碳,从而促进与树脂的键合。此外,可进行表面制备以清洁并制备接收聚合物的碳表面。官能化还可以包括表面掺杂或表面合金化,诸如CxNy、AlxCy、SixCy、NiXCy、CuxCy、NxCy或诸如Be、Sc、Mg、Ti和Pt的元素。在一些实施方式中,碳可以用H、O、S、N、Si、芳香烃、Sr、F、I、Na、K、Mg、Ca、Cl、Br、Mn、Cr、Zn、B、Ga、Rb、Cs、氨基、酸基(诸如,COOH、OH)或额外聚合物中的一种或多种官能化。

[0117] 在本发明的碳材料和复合材料的各种实施方式中,官能化碳表面可以增强表面润湿性(诸如,表面活性),实现碳材料与树脂之间的润湿增强。例如,碳可以官能化以增加润湿性(诸如,与树脂形成低接触角),从而改进了碳与树脂的整合。在一些实施方式中,可将化学添加剂添加至碳-树脂系统中,以允许颗粒更好地锚定在树脂内,这还可以增加形成的复合材料的机械特性。这是因为正确锚定的材料不会从树脂系统中沉降,而是保持完全悬浮。化学添加剂的实例包括但不限于含有聚环氧乙烷链和疏水基团的非离子表面活性剂和分散剂,其允许碳更好地化学键合至聚合物基质。

[0118] 在本发明的复合材料的各种实施方式中,树脂和碳的混合物保持未硬化状态,其然后可用作各种应用(诸如成形部件)的原材料或施加为涂层。未硬化的复合材料可为树脂系统(诸如两部分系统或其中添加交联剂或硬化剂以起始固化的系统)的类型。在其他实施方式中,碳/树脂混合物可以直接产生硬化材料,诸如在碳起始颗粒用硬化剂官能化的实施方式中,并且官能化碳在进入树脂中时起始交联。具有硬化剂的官能化碳颗粒可以在用于产生并官能化碳的反应器中直接包埋至树脂中,如将在下一节中更详细地描述。所得树脂/碳复合材料(其中碳包括硬化剂)可以例如提供处于准备模制状态的复合材料。这种模制方

案中的碳可为碳基质材料,其中官能化石墨烯被设计成强度增强材料和硬化剂。

[0119] 图9显示作为微波等离子体反应器的一部分的场增强波导905的示意图,其中为了简单起见,反应器的其他部分未示出。FEWG 905包括:供应气体入口902,其被配置成接收流入FEWG 905中的供应气体908a;和处理材料入口910a、910b和910c,其被配置成接收处理材料912a、912b和任选地912c。高频能量909在供应气体908a和/或处理材料912a中产生等离子体906。产生的等离子体906为在FEWG 905的反应区901内的处理材料908b中发生的反应提供能量。在一些实施方式中,处理材料912a为烃物质,诸如气体、液体或胶体悬浮液,碳材料将通过裂化过程从其产生。处理材料912b可为诸如气体或液体的物质以产生用于在FEWG 905内原位官能化碳的官能团。处理材料912c可为官能化或掺杂材料(其为与处理材料912b不同的物质),或者可为如上文所述的纤维(诸如,其上将生长碳颗粒的纤维基质)。在图9中,显示处理材料入口910a、910b和910c在彼此的上游和下游的不同位置,但是在其他实施方式中,它们全部可在相同位置或者相同和不同位置的组合。处理材料入口910a、910b和910c的位置可用于改变反应发生的位置,诸如在等离子体906内和/或在余辉区域920中,以自定义碳材料的特性。

[0120] 通过将额外的气体或液体(含有官能元素、掺杂材料和/或硬化剂)引入产生碳材料的等离子体附近,使用本发明的反应器和方法官能化碳提供了优于常规反应器和方法的独特优势。这允许烃物质在碳材料生长期间或稍后在官能化材料附近裂化。可将官能团直接引入等离子体或等离子体余辉中,在所产生的碳的新制造的表面上,并且产生比通过官能化先前产生的碳颗粒强的键。这是因为当产生碳时,碳表面具有高表面能。官能化通过气体-气体相互作用进行;即以蒸气形式代替例如湿化学。常规方法诸如等离子体增强化学气相沉积(PECVD)涉及蒸气形式;然而,在烃裂化等离子体反应器内的官能化比标准PECVD困难,因为将其他物质添加至碳裂化过程中很困难。引入其他物质产生大量过程参数,所有参数彼此相互作用。在本发明的实施方式中,已经发现在碳形成过程期间的官能化仅在过程参数的小窗口中为可能的,诸如以防止官能团在反应器表面上生长,这将终止加氢裂化过程。

[0121] 原位碳材料的官能化(在碳材料生长的同时在反应器中)通过控制诸如分压、供应气体和过程气体的流速、高频能量的功率水平和非平衡等离子体模式的使用以及利用设计不同的反应器(诸如,使用不同的反应器区或不同的温度和能量区)来实现。此外,官能化可以在等离子体本身中或在颗粒流的后续部分(诸如,等离子体之后的高温羽流)中进行,以进一步定制官能化元素与碳材料之间的化学反应。

[0122] 在一些实施方式中,反应器可以包括不同区,其中碳颗粒的产生和碳颗粒的官能化可以在一个或多个区中发生。例如,碳颗粒的产生和官能化可以在一个区中基本上同时发生。在另一个实例中,碳颗粒可以在反应器的一个区中产生,然后官能化可以在随后的区中发生。在另一个实例中,(i)碳颗粒可以在反应器的存在微波等离子体的第一区中产生;(ii)可以将多个纤维引入第一区中的等离子体内和/或包含反应器的热高温羽流的第二区中,其中纤维被蚀刻并且3D碳生长至纤维上,并且/或者纤维在相互连接点处粘附在一起;并且(iii)碳的官能化可在第三区中发生。

[0123] 在一些实施方式中,3D碳材料,无论是否官能化,都可以通过其结构的天然随机性而有利地提供各向异性(诸如,在X、Y、Z维度中的一种或多种上的方向性)。在一些实施方式

中,3D碳材料,无论是否官能化,都可以为特性的多方向增强,诸如通过碳子颗粒的3D相互连接来增加导电性。

[0124] 因为碳-树脂键通过碳官能化来促进,所以与常规复合材料相比,本发明的复合材料的增强碳填料更加分散(诸如,为低聚集或少聚集分散体),并且在树脂系统内可实现碳填料材料的高负载量(诸如,大于40%或大于50%)。在一些实施方式中,复合材料中的碳填料粒度较小,诸如200-400nm,这有助于分散。负载碳的树脂具有可处理性(固化前聚合物-碳混合物的流变学),这适用于各种应用,包括但不限于预浸料应用、模制应用和挤出过程。本发明的碳-树脂混合物中的碳填料颗粒是悬浮的,类似于胶体溶液,这归因于填料材料分散良好并且完全润湿,其中在一些情况下,填料还可以化学键合至树脂。

[0125] 在一些实施方式中,碳-金属基质材料通过掺杂碳或使碳与金属混合来产生,诸如通过使用等离子体反应器通过化学键合在碳上浸渍金属。在一些实施方式中,通过与树脂混合,碳-金属基质材料颗粒的大小可减小,产生碳/金属界面,使得树脂复合材料内大小减小的碳/金属颗粒可以结合至金属支撑结构。碳的金属掺杂可用于产生有机金属,其中碳颗粒用金属官能化,以与基于金属的粘合剂(诸如,注入碳的金属或碳-金属covetic材料)相容。术语“有机金属(organo-metallic)”和“有机金属(organometallic)”可互换使用。

[0126] 与常规材料相比,碳添加剂、树脂与纤维(若包括的话)之间的键合提供了改进的复合材料特性。例如,生长在纤维材料上的官能化碳结构提供能量转移改性,使得施加至复合材料的能量分布在纤维增强复合材料系统的所有子组分中。在另一个实例中,裂纹扩展通过应力终止(例如,悬挂键的终止)来减轻,应力终止通过本发明的碳材料的子颗粒之间的碳-碳连接的官能化和/或产生来实现。还可以配制增韧树脂,其中塑料对弹性行为可以诸如通过调整功能物质的浓度和/或调节碳与聚合物之间的键类型来管控。在一些实施方式中,与较高的增强通常导致较高粘度的常规复合材料相比,由于官能团随着碳的生长被整合至碳中,可以在不增加粘度的情况下实现高强度。

[0127] 除了本节中描述的碳材料的官能化之外,碳材料的其他处理也可用于增强碳与树脂的结合。示例性方法包括蚀刻碳表面、表面粗糙化和/或处理碳表面以去除污染物。在一些实施方式中,碳未暴露于环境的清洁表面本身可以用作官能化表面,例如通过将碳直接注射至树脂复合材料系统中,以便不使碳材料暴露于环境条件(诸如,表面在碳形成后仅暴露于树脂)。碳材料的改性或处理的其他实例包括例如结构或形态改性、表面促进(诸如,通过表面化学)和环境约束的使用(诸如,经由创造产生碳材料的特定环境条件,诸如反应器中不同类型的惰性气氛,促进碳材料与树脂的键合性)。

[0128] 原位树脂包埋

[0129] 在一些实施方式中,碳颗粒在反应器中产生,并且在容器中与树脂组合(诸如,混合)。在其他实施方式中,通过将碳颗粒(官能化或非官能化)直接包埋至用于生长(并且任选地官能化)碳颗粒的反应器内的树脂中来组合碳和树脂,使得不需要来自外部资源的接触。即,树脂和碳可在反应器内组合,而不需要任何人的接触。例如,可以将树脂流动注射或液体注射至反应器中,在碳颗粒与聚合物之间产生蒸气-蒸气相互作用。在一些实施方式中,复合材料包括产生石墨烯纳米颗粒(诸如,3D石墨烯)或碳纳米洋葱,其可以注射至粘合剂(诸如,树脂或聚合物)中以产生复合材料。一些实施方式包括从复合材料注射模制或锻造部件。

[0130] 回到图9,在一些实施方式中,处理材料912c可为引入至入口910c中的树脂。可以包埋碳材料的树脂的类型包括热固性材料、热塑性材料、聚酯、乙烯基酯、聚砜、环氧树脂(诸如酚醛清漆或其他环氧树脂)、刚性胺和聚酰亚胺。处理材料912b可为用于将碳材料官能化成与树脂更相容(诸如,增强或促进与树脂的键合或润湿)的气体或液体。

[0131] 将碳颗粒直接原位包埋至树脂中可以提供多种益处,诸如由于避免了碳颗粒暴露于周围环境(诸如,空气和水分)而在碳与树脂之间产生了更强的键。这是因为与从反应器收集后暴露于周围环境(诸如,氧气)后相比,碳颗粒的表面在颗粒形成后即刻更具反应性。因此,在产生碳颗粒的反应器内,在碳颗粒存在于反应器之前,将碳颗粒与聚合物颗粒组合,可以提供增强的碳与树脂之间的键合以及改进的复合材料特性。在烃裂化等离子体反应器中将树脂与碳材料原位整合是违反常规实践的,因为将额外的物质引入至裂化过程中大大增加了确定可成功使用的过程参数的复杂性,如上文关于原位官能化所述。例如,将树脂引入至反应器中而不使树脂积聚在反应器壁上或不影响碳的所需生长特征是极其复杂的,并且从常规实践来看不简便。

[0132] 额外的能量/混合

[0133] 图10A-图10B显示当将碳颗粒与树脂组合以产生复合材料时,碳颗粒的大小可减小的实施方式的简化示意图。即,在与树脂结合的过程期间,碳颗粒的大小从起始粒度减小至最终粒度。在图10A中,碳颗粒在反应器1010中产生,所述反应器可例如为如本文所述的微波等离子体反应器。所产生的碳颗粒1020可在反应器1010中进行改性(诸如,官能化)或不进行改性,并且可以具有纳米至微米大小,诸如约100μ,其被用作起始颗粒并且用作与树脂1030组合的填充材料。在一些实施方式中,可将起始颗粒注射至未固化或未硬化的树脂浴(诸如,容纳于容器中的一定体积的树脂)中。在其他实施方式中,混合可以通过将树脂流动注射至反应器的碳流中(诸如在等离子体区中和/或在等离子体余辉中)来实现。将能量1040输入至碳/树脂混合物中,其中能量1040可为机械混合1045,其向树脂内的颗粒施加机械力,诸如剪切力。除了机械混合1045之外或代替机械混合,能量添加系统还可以包括热能或高频能量输入以帮助所述过程。例如,可以将大颗粒注射至树脂中,并且与热能和/或微波能一起添加机械能。额外的能量1040(诸如,机械能、热能和/或高频能量)可用于各种目的,包括但不限于帮助分解碳起始颗粒以及帮助碳与聚合物(树脂)化学结合的过程。补充能量1040可以例如以机械混合1045、热加热和/或微波加热的形式供应。

[0134] 图10B显示了显示补充能量1040对粒度的影响的图示说明,其中能量可为例如机械能(诸如,机械混合1045)或热能。起始材料的颗粒可为大小高达例如100μ的聚集体1050。能量1040可以经由向颗粒施加剪切力、使颗粒均化或将颗粒混合中的一种或多种来给予颗粒。机械能或热能将颗粒破碎成较小的大小1052、1054和1056,其因此产生树脂(诸如,聚合物)结合的新表面。较小的大小1052、1054和1056可涉及将碳颗粒破碎成各种大小的子颗粒组,诸如GNP子颗粒组。如前所讨论,尚未暴露于周围环境的新暴露表面可提供增加的与聚合物分子的键合。

[0135] 在一些实施方式中,机械剪切用于破碎碳(或配制/官能化的碳)颗粒,从而有助于碳在整个树脂中的分散。分散可以用机械混合、化学方法(诸如,添加有机溶剂或表面活性剂以促进键合的碳-有机聚合物)或这些方法的组合来实现。对于整个复合材料中材料特性的均匀性改进以及特性本身的改进,增加分散可能是期望的。改进的特性的实例包括但不

限于机械强度、韧性、弯曲模量、导电性和密度(诸如,更轻)。与起始碳颗粒的较少较大表面相比,混合后碳颗粒(在一些实施方式中,其可保持为3D碳结构)的小剪切表面的数量增加允许更大量的树脂/表面锚定。这种较高的表面结合量可导致例如改进的导电性和/或机械特性。通常,与起始碳颗粒的较大的大小相比,由输入至树脂/碳混合物中的能量产生的较小颗粒改变了表面积、结构和表面活性。表面积是指碳材料表面的总面积,包括可与树脂相互作用的面积。

[0136] 粒度和形状可影响表面积。结构描述颗粒的形状。结构可能受到融合在一起的颗粒(或子颗粒)的数量以及聚集颗粒内颗粒的配置的影响。表面活性与碳填充材料与树脂/聚合物之间的表面相互作用的强度有关。表面活性可能影响碳材料在树脂内的分散特性。

[0137] 在另外的实施方式中,可以施加外部能量以加热或冷却树脂以改变粘度。例如,可以在混合期间改变树脂粘度,以改变碳颗粒上的剪切力。在另一个实例中,可改变树脂的粘度以改变最终复合材料的弹性模量(诸如,复合材料的粘度增加可有助于将碳颗粒悬浮于混合物中)。在一些实施方式中,可采用冷却或加热来帮助聚合物的硬化或固化。

[0138] 工程化缺陷

[0139] 在一些实施方式中,本公开的碳材料在碳颗粒内具有工程化缺陷,以实现碳的进一步可调节性(诸如,自定义),并因此实现由缺陷工程化碳颗粒制成的复合材料的特性的可调节性。实施方式包括将缺陷工程化至结构化碳材料中,即,被设计成具有专门用于与树脂结合的缺陷的碳材料,诸如3D碳结构和/或官能化碳材料。在一些实施方式中,碳颗粒在微波反应器中产生,缺陷在微波反应器中被工程化至碳颗粒中的子颗粒之间或颗粒(其还可以称为团块)之间的有意缺陷位置,使得颗粒或聚集体从起始粒度被分解(诸如,碎片化)成较小的最终粒度,其通过缺陷位置来确定。在一些实施方式中,系统内的能量耗散被管控以减轻或集中力,诸如通过对具有孔隙基质几何形状和/或削弱的键的3D结构进行工程化以使得能量能够运动至指定面中或沿着指定面运动。这实现了填料-填料与填料-聚合物之间不同的相互作用,其中填料为基于碳的材料。

[0140] 图11A显示根据一些实施方式的工程化缺陷的示意图,其使用3D石墨烯作为示例性碳材料。3D石墨烯颗粒1100由多个少层石墨烯子颗粒1110(在各种实施方式中,其还可以为MLG和/或SLG子颗粒)制成,每个子颗粒1110由多达石墨烯层1112制成,如详细的横截面视图1120所示。FLG子颗粒1110为3D石墨烯颗粒1100的构建块,并且在此实施方式中在各种边缘1115处相互连接,但是连接还可以包括边缘-基部面和基部面-基部面位置。相互连接的子颗粒1110形成3D组装的结构,其在子颗粒1110之间具有开口空间(诸如,孔隙),如先前关于图3所述。子颗粒1110和相互连接在等离子体反应器中形成,如本文所述。单层石墨烯(诸如,层1112)的固有机械特性(诸如,弹性模量、拉伸强度)在颗粒1100的产生期间未削弱或得以维持,即具有最小的基部面缺陷。

[0141] 工程化缺陷的一个实例为在颗粒1100内产生选择性弱化的位点。在后等离子体过程中,诸如在反应器的高温等离子体余辉中,FLG子颗粒1110之间的相互连接接触点可以通过溅射原子1140的聚焦且集中的撞击而选择性地弱化。连接点为具有尖锐的凹凸或过渡的高角度接触点,所述尖锐的凹凸或过渡集中溅射能量,同时最小化离子向纯石墨烯的平坦的、低角度的基部面表面1118的撞击。溅射原子1140在此实施方式中被描绘为氩,但是可以为其他元素,诸如但不限于氮、氧、氨(NH4)或其他活性和反应性物质。在一些实施方式中,

可以将选择性偏置场施加至3D聚集体结构1100,使得偏置场集中在FLG子颗粒1110的边缘处,并且对应地进一步将溅射原子聚焦在这些选择性位点处。缺陷的位置可以基于例如溅射原子的注射模式、气体颗粒压力和等离子体温度来选择性地选择。位点的弱化由减少连接点处碳-碳键的数量造成。例如当施加剪切力或混合力时,较大数量的弱化位点将导致颗粒1100碎片化成较小的粒度。

[0142] 在一些实施方式中,碳可从一开始就生长成弱键合的,或者可以使碳生长,然后添加缺陷。在一些实施方式中,可以使用具有多级反应器区的等离子体反应器将缺陷工程化至碳颗粒中。高频能量(诸如微波能量)可以有效地靶向施加能量的位置,从而能够实现本公开的实施方式中缺陷产生的选择性。相比之下,热能作用于体特性,这可能损害碳材料(诸如,石墨烯)的固有结构。高频能量(诸如微波能量)的使用有利地保持了片的特征或性质,并且可以主要针对于子颗粒之间的相互连接,无论连接是边缘-边缘型、边缘-基部型还是基部-基部型。

[0143] 图11B显示了工程化缺陷在自定义用于复合材料的碳颗粒的大小方面的益处。在图11B中,颗粒1100具有多个缺陷,其被工程化至子颗粒边缘中,诸如在缺陷1150a、1150b和1150c处。高能剪切过程或任何将能量(诸如,来自碳与树脂的混合期间所施加的能量)结合至流体中的剪切过程导致颗粒1100在缺陷位置处被打碎成更小的碎片化颗粒1101和1102。碎片化颗粒1101和1102的平均最终粒度(其尺寸或体积可以测量)小于颗粒1100的平均起始粒度。较小的颗粒1101和1102由于在缺陷1150a、1150b和1150c的剪切位置处产生新切割的亲(可湿)表面而容易分散成碎片。因此,通过在未固化/未硬化的树脂内混合颗粒期间施加高能剪切力,新切割的表面立即与树脂接触而不会受到污染。同时,在树脂内的高能剪切过程期间3D颗粒的断裂维持FLG子颗粒1110的固有机械完整性。

[0144] 工程化结构化碳材料以分解成特定大小的能力为促进对含有那些材料的复合材料的改进的结构化碳的独特且重要的能力。对材料进行工程化,以实现即使在周围环境中放置一段时间,对周围条件的暴露也最小。较大的工程化材料使内部材料保持密封,以实现仅在处理中的特定时刻(诸如,当将碳与树脂组合时,在剪切或混合中发现诸如另外的能量时)的暴露。工程化材料具有经过特别调节的断裂面,其反过来实现后处理中的特定行为,以便使碳-树脂复合材料具有最终使用特性。

[0145] 在一些处理方案中,结构化的碳具有至少一个调节断裂面。将此类具有调节断裂面的结构化碳与额外的材料混合,其量和配制物至少部分基于应用特有的最终组分规格进行控制。此外,结构化碳的特定断裂面可在反应器内的处理期间进行控制。严格来说,作为一个实例,通过使用反应器内处理技术,所产生的结构化碳可以调节以具有针对特定最终产品特征而工程化的断裂面。例如,在一种配制物中,在用于后处理步骤之前,特意不压缩在微波反应器中产生的结构化碳,因此,唯一需要的必要后处理为与树脂混合的步骤,所述步骤产生配混的复合材料。

[0146] 在一些工程化配制物中,本发明的碳材料内的断裂面由键合/非键合碳原子的存在或不存在来定义。断裂面可以通过向晶格中引入弱键合区域,通过引入间隙或孔洞或通过引入悬挂键来工程化。这些弱键合区域可通过将非碳化学物质引入至碳系统中以形成不同的键而故意造成。例如,通过在结构化碳的形成期间向反应器中引入测量量的氧,可在晶格中形成较弱的C-O键(诸如,比C-C键弱)。由于与每种类型的键相关的能量不同,可对晶格

的平坦结构进行工程化以实现在特定位置或面或区域处的故意失效。

[0147] 在一些实施方式中,故意地对缺陷(诸如,较低的能键)进行工程化以确保最终材料的临界长度或几何形状具有特定的强度与长度或强度与体积的比。这些长度可以针对所得碳-树脂复合材料的特定最终应用来定制。

[0148] 故意工程化的缺陷是由调节碳结构的生长所引起。这种调节可以通过控制反应器过程条件来实现,诸如气体流速、停留时间、流动速度、马赫数、烃浓度等等,不一而足。可进行控制以调节晶格的生长的其他过程条件包括等离子体特有的条件,诸如等离子体浓度、热分布梯度、等离子体能量内的乱取向、电离能势、碰撞频率、微波的波调制和微波频率。

[0149] 这些控制实现了特定类型的局部化结构生长并且/或者使碳在颗粒定向上的生长最小。作为调节反应器内的生长的一个实例:(1)当烃原子进入至等离子体区中时,其将开始以特定且计算的方式破坏C-H、C-C键;(2)当分子被分解成许多C和H的键时,它们变得具有高反应性;然后(3)通过调节反应器中的微波能量,使材料暴露于更高(或更低)的能量状态。更高(或更低)的能量状态对应于优选的生长路径。根据生长的调节,形成了具有一些相对较强(或相对较弱)的面的晶格。在后处理中,所得结构化碳沿着较弱的面分解。如上所述,沿着结构化碳的工程化的较弱面的分解促进了与聚合物的分子组合,使得产生高性能含碳弹性体。

[0150] 方法

[0151] 图12显示根据一些实施方式的表示产生复合材料的方法的流程图1200。方法包括在步骤1210中在等离子体反应器中产生多个碳颗粒。在一些实施方式中,多个碳颗粒包括3D石墨烯,其中3D石墨烯包括孔隙基质和以下至少一种形式的石墨烯纳米片子颗粒:单层石墨烯(SLG)、少层石墨烯(FLG)或多层石墨烯(MLG)。图12的方法还包括:在步骤1220中在等离子体反应器中原位官能化多个碳颗粒以促进与粘合剂的粘附;以及在步骤1230中将多个碳颗粒与粘合剂组合以形成复合材料。

[0152] 在一些实施方式中,多个碳颗粒具有大于99%的石墨烯纳米片的相纯度。碳颗粒(诸如GNP子颗粒)可以在X-Y面中和在Z方向上具有3D结构,其中石墨烯纳米片子颗粒彼此连接,形成孔隙基质。3D碳颗粒可以具有子颗粒,诸如GNP子颗粒,所述子颗粒在包括边缘-边缘、边缘-基部面及基部面-基部面位置的多个位置通过碳-碳键彼此连接。孔隙基质包括子颗粒之间或子颗粒内(诸如,石墨烯纳米片层之间)的空隙或空间。例如,孔隙基质可以包括石墨烯纳米片子颗粒之间的孔隙或FLG或MLG层之间的孔隙。

[0153] 在一些实施方式中,可以在步骤1240中将纤维引入至等离子体反应器中,以便结合至碳-树脂复合材料中。在一些实施方式中,纤维诸如通过蚀刻进行改性,并且用作其上生长碳颗粒的结构。例如,步骤1240可涉及将多个纤维引入至等离子体反应器(诸如,微波等离子体反应器)中,对微波等离子体反应器的等离子体或高温羽流内的多个纤维进行改性,以及使多个碳颗粒在多个改性的纤维上生长。在一些实施方式中,纤维可以在与产生碳颗粒的反应器不同的反应器中进行改性(诸如,在输入至等离子体反应器中之前)。在一些实施方式中,碳颗粒为3D碳,诸如在纤维上生长的3D GNP。

[0154] 步骤1210中碳颗粒的产生可以使用如图1A-图1B中所述的等离子体反应器来进行,并且还可以包括使用其他反应器(诸如热反应器)来为碳颗粒的生长提供能量。在一些实施方式中,等离子体反应器可为高频等离子体反应器,高频为射频(RF)、甚高频(VHF)、特

高频(UHF)或微波频率。例如,等离子体反应器可为具有场增强波导和微波能量源的微波等离子体反应器,其中场增强波导用作其中产生多个碳颗粒的反应室。场增强区在场增强波导的第一横截面积与第二横截面积之间具有减小的横截面积,其中第二横截面积小于第一横截面积。反应区由沿着场增强波导的反应长度延伸的第二横截面积形成。微波能量源偶联至场增强波导,并且将微波能量提供至场增强区的第一横截面积中,其中微波能量在沿着反应区的反应长度的方向上传播。微波等离子体反应器在场增强区与反应区之间不存在介电屏障。方法可包括将烃材料(诸如,气体、液体)输入至等离子体反应器中,以及控制参数,诸如等离子体模式、裂化温度和功率水平,以控制在反应器中生长的碳的生长速率、子颗粒和颗粒大小和/或类型。反应器中产生碳材料的处理温度可为例如3000K或更高,局部温度为10,000K或更高。

[0155] 方法还可包括,在步骤1210中的碳颗粒产生期间,将缺陷工程化至碳颗粒中的有意缺陷位置。缺陷可以通过用原子撞击碳颗粒(诸如,通过溅射)以弱化子颗粒之间(诸如,边缘-边缘连接、边缘-基部面和/或基部面-基部面)的键(诸如,碳-碳键)来工程化,其中撞击可由诸如溅射原子的注射模式、气体颗粒压力、等离子体参数(诸如,等离子体浓度)和微波参数(诸如,微波的波调制和微波频率)的方面来控制。

[0156] 步骤1220中碳颗粒的官能化可以包括本公开中描述的任一方法和技术。在一些实施方式中,官能化在等离子体反应器的等离子体或高温羽流中进行。在一些实施方式中,粘合剂为树脂,并且通过促进多个碳颗粒与树脂之间的化学键合,将多个碳颗粒官能化成与树脂相容。实施方式可以包括例如向碳中添加官能团、进行表面掺杂或表面合金化、向碳颗粒中添加硬化剂、改变表面润湿性或进行表面处理。

[0157] 在一些实施方式中,步骤1230中的碳颗粒与粘合剂的组合可以在碳颗粒产生后在反应器外部进行。在一些实施方式中,碳颗粒与粘合剂的组合可以在碳颗粒生长期间或之后在反应器内进行。在一些实施方式中,方法涉及在等离子体反应器内将多个官能化的碳颗粒与树脂组合以形成复合材料。在一些实施方式中,可在步骤1250中向复合材料添加能量,以进一步自定义复合材料的特性。例如,方法可以包括在步骤1230的组合期间向复合材料添加能量,其中多个碳颗粒具有平均起始粒度,并且能量导致多个碳颗粒减小至小于平均起始粒度的平均最终粒度。能量可为例如机械能(诸如,混合)、热能或高频能量。方法还可以包括,在步骤1210中碳颗粒的产生期间,将缺陷工程化至碳颗粒中的有意缺陷位置,其中平均最终粒度(在步骤1250中向复合材料添加能量中)由有意缺陷位置确定。

[0158] 图13显示根据一些实施方式的表示产生复合材料的方法的流程图1300。方法包括:在步骤1310中在等离子体反应器中产生多个碳颗粒;在步骤1320中,在等离子体反应器中官能化多个碳颗粒,以促进与树脂的化学键合;以及在步骤1330中,在等离子体反应器内,将多个官能化的碳颗粒与树脂组合以形成复合材料。碳颗粒可以在反应器中与树脂直接组合,而不需要与外部资源接触,或不需要与树脂或碳颗粒的人工接触。

[0159] 在一些实施方式中,步骤1320中的官能化在等离子体反应器的等离子体或高温羽流中进行。在一些实施方式中,官能化包括氧化、氮化、表面掺杂、表面合金化或添加硬化剂。官能化可以包括关于图12和本公开通篇所述的实施方式。

[0160] 在一些实施方式中,在反应器中将碳颗粒与树脂组合的步骤1330在等离子体反应器的等离子体或高温羽流中进行。步骤1330的组合可以包括关于图12和本公开通篇所述的

实施方式。

[0161] 在一些实施方式中,等离子体反应器为微波等离子体反应器,并且流程图1300的方法包括将多个纤维引入至微波等离子体反应器中并在反应器的等离子体或热高温羽流内对多个纤维进行改性的步骤1340,其中步骤1310的产生包括使多个碳颗粒在多个改性的纤维上生长。纤维的添加可以包括关于图12和本公开通篇所述的实施方式。

[0162] 在步骤1310中产生的碳颗粒可以包括各种同素异形体,诸如石墨烯、GNP、MWSF和CNT,并且可以为包括这些同素异形体中任一种的3D结构化碳材料。在一些实施方式中,碳颗粒包括3D石墨烯,其中3D石墨烯具有孔隙基质并且具有以下至少一种形式的石墨烯纳米片子颗粒:单层石墨烯(SLG)、少层石墨烯(FLG)或多层石墨烯(MLG)。石墨烯纳米片子颗粒在X-Y面中和在Z方向上生长,其中石墨烯纳米片子颗粒彼此连接。在产生GNP的实施方式中,多个碳颗粒可以具有大于99%的石墨烯纳米片的相纯度。

[0163] 在一些实施方式中,可在步骤1350中向复合材料添加能量,以进一步自定义复合材料的特性。步骤1350中能量的添加可以包括关于图12和本公开通篇所述的实施方式。

[0164] 步骤1310中碳颗粒的产生、步骤1320中的官能化和步骤1330中的组合可以使用如图1A-图1B中所述的等离子体反应器来进行,并且还可以包括使用其他反应器(诸如热反应器)来为碳颗粒的生长提供能量。如关于图12所述,在一些实施方式中,等离子体反应器可为具有场增强波导和微波能量源的微波等离子体反应器,其中场增强波导用作其中产生多个碳颗粒的反应室。场增强区在场增强波导的第一横截面积与第二横截面积之间具有减小的横截面积,其中第二横截面积小于第一横截面积。反应区由沿着场增强波导的反应长度延伸的第二横截面积形成。微波能量源偶联至场增强波导,并且将微波能量提供至场增强区的第一横截面积中,其中微波能量在沿着反应区的反应长度的方向上传播。微波等离子体反应器在场增强区与反应区之间不存在介电屏障。

[0165] 在一些实施方式中,方法可以包括配制单体或选择自定义成接受多个碳颗粒的树脂。例如,可以配制被设计成与特定类型的碳颗粒(诸如,石墨烯、CNO、CNT和这些中的一种或多种的3D结构)键合和/或与某些官能团键合的特定单体或树脂。

[0166] 一些实施方式包括使用等离子体炬系统来增强本发明的复合材料与表面(诸如,金属基板)的附接。例如,可用注入碳的金属层对金属表面进行改性,所述金属层由等离子体炬产生,以实现碳-聚合物复合材料可附接的高碳含量界面(诸如,通过将金属融合成碳-聚合物键合),从而增加结构强度。注入碳的金属层包括键合在一起的金属颗粒和碳颗粒,其通过用等离子体炬的微波等离子体离子化颗粒原子中的至少一些并通过高电流朝向金属表面加速金属颗粒和碳颗粒而产生。然后,所产生的碳-金属颗粒沉积至金属表面上,并熔融在一起,产生组成上注入的本体,其中碳-金属颗粒继续沉积并熔融在一起。与碳-树脂复合材料与仅金属表面的附接相比,这种碳负载的金属表面改进了碳-树脂复合材料与金属基板的键合。

[0167] 图14显示碳-聚合物复合材料可用于产生有机金属材料的实施方式。在碳的产生期间,可以将金属整合至碳结构上或碳结构中,其中界面碳结合至金属晶格中。即,碳结构可以在金属晶格结构(诸如金属晶体结构,诸如面心立方或体心立方晶体结构)的间隙空间内。金属和聚合物可使用此类有机金属结构融合在一起,其中可以使用各种百分比的碳材料和金属以在金属与聚合物之间产生键。结构1420示出此类有机金属材料的使用,其中碳

纤维层1422与元件1424交叉(诸如,在最终产品的制造期间以交叉方式构建各层)。元件1424可以为金属并且/或者可以由在晶体结构内具有碳的有机金属材料制成。有机金属碳-树脂层1426具有整合至树脂中以形成复合材料的碳-金属,并且层1426夹在碳纤维层1422之间以在碳纤维层1422与元件1424之间提供键。利用此结构,碳-树脂层1426提供了元件1424与碳纤维1422之间的中间体;即,通过产生从金属至碳-金属至聚合物的过渡以及促进结构1420的材料之间的粘附。

[0168] 如前文所指出,大致上符合特定调节的大小、和/或特定调节的孔径、和/或特定调节的形态、和/或特定相纯度的结构化碳促进并且/或者影响对含有这些结构化碳的复合材料的改进。严格来说,作为一个实例,复合材料中碳的高相纯度使得复合材料性能大大高于用较低相纯度的碳制成的复合材料。

[0169] 图15显示使用结构化无杂质碳的结果。具体来说,图表显示了一个增强度量值非常高的区域,其中高值对应于设计的高纯度水平。因此,与用低纯度碳(诸如,使用N级碳1502)制造的部件相比,使用高纯度结构化碳1504制造的部件性能显著好得多。

[0170] 可以对无杂质的方面进行量化。具体而言,诸如本文所公开的技术可以生产无杂质碳至碳纯度为99%或更高的程度。在一些情况下,剩余的1%可能含有各种杂质,但是不含可量化的杂质,至少达到99%的纯度水平。确定杂质总量的一种可能的测试是充分氧化样品并评估流入的流。这进一步描述于ASTM E2550以及ASTM D1619中。

[0171] 图15的左下部分显示较低等级的碳(诸如,常规N级碳)不提供所需的增强水平。这是因为常规N级碳呈现出较小的支持与聚合物的分子相互作用的表面积。如本领域中已知的,聚合物与碳之间的相互作用越高(诸如,经由位点相互作用、经由可用的表面积或经由活性表面积),所得聚合物部件越强。

[0172] 增加位点相互作用的表面积的一种方法是通过碾磨或其他机械处理来刚好增加常规碳的表面积。然而,在实践中,当采用碾磨或其他机械处理时,杂质水平增加,并且因此损害固化的弹性体。严格来说,作为一个实例,当引入硫(诸如,作为不想要的杂质)时,硫的存在抑制固化。不完全或部分固化伴随着交联密度的降低,这反过来可导致可观察到的增强系统减少(诸如,通过较低的弹性体硬度计测量结果、通过降低的键合橡胶、通过修改的断裂伸长率等)。仅仅增加表面积不一定导致相互作用位点的数量增加。这关于图16A显示并讨论。

[0173] 表面积与相互作用位点体积之间的关系

[0174] 图16A显示曲线图1600上的有界区域,其将碳(以任何形态)的比活性面积(SAA)与给定的比表面积(SSA)相关联。如本文所用,给定材料的样品的比表面积定义为每单位质量相同材料的相同样品的样品总表面积。因此,单位是面积/质量。如本文所用,碳结构的比表面积与结构的几何形状有关。如本文所用,碳的比活性面积(SAA)是可用于相互作用(诸如,与聚合物的相互作用等)的对应SSA的百分比。附图描绘了所需区域1630,其位于所示的石墨烯表面积极限1610的上方并且在所示的石墨烯表面积极限1620的右侧。

[0175] 横坐标(X轴)表示SSA至对应于石墨颗粒表面积的理论极限的较大值的范围,而纵坐标表示SAA从0%至100%的范围。

[0176] 直观地说,给定质量的材料的样品的比活性面积定义为样品中电化学活性位点的总数除以当质量完全由给定材料的单个原子构成时将存在于相同给定质量的样品中的电

化学活性位点的总数。因此,比活性面积的值是无量纲的,并且范围为0至1,或者等效地,0%至100%。

[0177] 所述曲线图描绘了不同大小的石墨烯片材。如图所示,即使比表面积实质上增加至高于0m2/g至约2600m2/g的范围,也不形成额外的电化学活性位点,因为电化学活性位点主要仅出现于石墨烯片材的边缘处。曲线图1600中还显示了石墨颗粒。如图所示,随着石墨颗粒的大小减小,它们呈现出更多的电化学活性位点。然而,此类石墨颗粒的大小存在经验极限,并且因此,石墨颗粒所呈现的表面积存在极限。这种经验极限显示为石墨表面积极限1620。

[0178] 一方面,石墨烯可以呈现极大的表面积,但是限于相对较小范围的对应的电化学活性位点。另一方面,石墨可以呈现极大量的电化学活性位点,但是限于表面积的上限。另外的特征显示于表1和表2中。

[0179] 表1:示例性2D石墨烯形态

[0180]

材料形态	用于复合材料中时的优点	用于复合材料中时的缺点
短石墨烯片材	分散良好	与复合材料的其他材料反应的电化学相互作用位点不足
长石墨烯片材	结合和处理方便	分散不良，并且与复合材料的其他材料的电化学相互作用非常差。

[0181] 表2:示例性3D石墨形态

[0182]

材料形态	用于复合材料中时的优点	用于复合材料中时的缺点
小石墨颗粒	分散良好	与复合材料的其他材料反应的表面积不足而且，常常反应性过度并且有时需要钝化。

[0183]

材料形态	用于复合材料中时的优点	用于复合材料中时的缺点
大石墨颗粒	结合和处理方便	分散不良。与复合材料的其他材料反应的表面积不足而且，常常反应性过度并且有时需要钝化。

[0184] 需要呈现表面积比石墨大并且活性位点比2D石墨烯多的3D碳形态。需要在反应器中合成碳结构使得所得碳的形态可为受控的并且使得所得3D碳具有在所需区域1630中的比表面积和比活性面积的技术。

[0185] 图16B1描绘用于合成3D碳的系统1650,所述3D碳被调节为对应于所需形态。如图所示,微波化学处理反应器被配置为与控制系统1640建立接口。更具体地,在供应气体入口302和处理材料入口310处的压力受流量控制1641的控制,微波能量源304受微波脉冲控制1642的控制,FEWG 305中和周围的温度受温度控制1644的控制,并且在一个或多个出口303处的背压受背压控制1645的控制。

[0186] 除了可调节反应器参数1646的前述实例之外,还提供了多参数控制1648。可调节反应器参数和多参数控制用于在反应器内创造条件。当所需的碳从一个或多个出口303离

开时,它们被收集在收集器1660中,之后所述碳可用于形成复合材料。关于形态控制1643如何操作的进一步细节给出于图16B2和图16B3中。

[0187] 图16B2显示多参数控制(诸如,多参数控制1648_1和多参数控制1648_2)。具体来说,附图显示比表面积控制1647和比活性面积控制1649。这些多参数控制可用于调节由示出的微波化学处理反应器的操作得到的碳的形态。更具体地,表现出调节的比表面积控制和调节的比活性面积的碳结构可以在反应器中生长并组装,在生长和组装之后,调节形态的碳被收集在液体收集设施1661中。混合在液体内的调节形态的碳可以经受额外的能量输入(诸如,微波频率、射频或类似的能量输入)。

[0188] 在所示的特定实施方式中,额外的能量输入提供为微波能量输入1671。微波能量输入1671的具体频率和能量幅度可以使用微波频率和能量控制1653进行控制。可以控制微波频率以便将能量施加到混合在液体中的调节形态的碳而无需加热液体。

[0189] 液体被专门设计/选择成支持特定化学物质。在这种配置中,可以将碳材料悬浮在低损耗正切流体中,使得可以实现聚集体材料的高度局部加热,将微波能量提供至收集设施中,以实现基体材料的热裂解,以便在对碳材料的形态特性不造成损坏的情况下减小大小。

[0190] 可以调节介电损耗正切特性的选择和浓度,以减小悬浮团块的大小,同时不加热流体。这是因为悬浮的团块通过弱范德华力或其他弱力保持在一起,并且因此可以很容易地被分成更小的团块,以便后续分散。

[0191] 收集容器中材料的选择性能量吸收可用于将一种类型的材料或流体强加至另一种材料或流体上,因此(1)制造出新颗粒或(2)将颗粒沉积至现有材料上。在一些情况下,改变微波的频率可导致第二层沉积至第一层上,诸如此类。控制将能量连续施加至收集容器中可导致沉积多层连续沉积的材料。

[0192] 在图16B2的实施方式中,所得碳结构的比表面积和所得碳结构的比活性面积可以通过比表面积控制1647和比活性面积控制1649的独立设置来独立地控制。然而,在一些实施方式中,碳的形态可以通过使用协调比表面积控制1647的设置与比活性面积控制1649的设置的多参数控制来控制。

[0193] 图16B3显示由一个或多个控制实施的形态选择技术1670。所示的形态控制1643可用于协调前述可调节反应器参数1646中的任何一个或多个的控制(诸如,流量控制1641、微波脉冲控制1642、温度控制1644、背压控制1645等),以便调节反应器内条件以促进反应器内的特定生长和组装过程。

[0194] 形态控制用于协调流量控制1641、微波脉冲控制1642、温度控制1644和背压控制1645中的任一个/全部,以便在反应器内创造有助于形成特定所需形态的条件。严格来说,作为实例,形态控制1643可以调节反应器内条件,以便促进处理材料流311b内的特定生长和组装过程。

[0195] 如图所示,形态控制1643可以调节至从最小值(诸如,所示的“最小值”)至最大值(诸如,所示的“最大值”)的整个范围内的任何点。当设置为最小值时,反应器内条件有助于形成平坦的石墨烯片材1651。当设置为最大值时,反应器内条件有助于形成小石墨颗粒。在整个所述范围内,其他设置产生不同的形态。例如,反应器内条件可以调节成有助于形成大小在所示的较大石墨颗粒1656与所示的较小石墨颗粒1658之间的石墨颗粒。

[0196] 在特定配置中,形态控制1643的设置可以对应于创造有助于产生表现出特定孔隙基质和/或针对特定应用(诸如,用于电池应用、用于弹性体系统、用于有机金属系统等)而调节的特定分形维数的3D碳结构的反应器内条件。在另一特定配置中,形态控制1643的设置可对应于创造有助于产生表现出支架结构和调节的分形维数(诸如用于基于树脂的复合材料应用)的3D碳的反应器内条件。

[0197] 褶皱石墨烯片的产生和使用

[0198] 在又一个特定配置中,形态控制1643的设置可以对应于创造有助于产生“褶皱的”(是指与传统的实质上直的或弯曲的石墨烯片材配置相比,故意地或有意地组织化或打乱的折叠、压缩或一些其他类型的有助于每单位体积的额外活性表面的暴露的取向或配置,替代地,术语还可以包括“皱缩的”、“压缩的”、“紧密的”、“波状的”等等)石墨烯片1652的反应器内条件,所述石墨烯片在热塑性和热固性材料复合材料中特别有用。这些褶皱的石墨烯片1652与所示的其他形态显著不同。使用褶皱的石墨烯片1652,热塑性和热固性材料复合材料的性能显著改进。

[0199] 这些褶皱的石墨烯片1652显示对热塑性材料有益。部分是因为,当将聚合物与褶皱的石墨烯片混合时,由热塑性材料与填料之间的热膨胀系数(CTE)不匹配所致的应力积聚较低。

[0200] 有序碳支架的产生和使用

[0201] 参考形态控制1643的又一个设置,可以协调地控制多个反应器参数,以便在反应器内创造有助于形成不同形态顺序的有序碳支架的条件。

[0202] 表征有序碳支架的一种方式是通过使用分形维数度量。并且计算分形维度度量的一种方式是通过使用“数盒子”法。具体而言,并且如本文所用,分形维数通过观察与某些大小(盒子大小)的盒子重叠的某一区域来导出。这种分形维数是形状复杂性和表面不规则性的指标。较大的分形维数指示更复杂的不规则性。分形维数由以下公式定义,其中$N_\delta(F)$为覆盖图案F所需的大小δ的方形盒子的数量。

[0203] $$D = \lim_{\delta \to 0} \frac{N_\delta(F)}{\log \delta} \quad \text{(方程式 1)}$$

[0204] 为了将这个方程应用于SEM图像,将由空隙和碳构成的支架的横截面SEM图像以大小δ的规则间距划分为网格区域(诸如,盒子),并且计数含有空隙的盒子的数量。然后改变δ的值(诸如,减半),并且再次将SEM图像划分成边缘为δ的网格区域。创建双对数图,其中在垂直轴上绘制计数的具有空隙的盒子的数量,并且在水平轴上绘制δ的不同大小。前文提及的分形维数由双对数图上曲线的斜率确定。

[0205] 图16B4显示由在片折叠(诸如,折叠1、折叠2、折叠3、折叠4、折叠5)处融合在一起的各种长度(诸如,La1、La2等)的平坦微晶构成的褶皱片的形态的示意图。La为从拉曼光谱估计的平均微晶大小。所示的片在边缘1和边缘2处具有边缘。

[0206] 图16C1显示与参考相比,几种皱褶形态的拉曼光谱中D带和G带的平均微晶大小La和D:G强度比之间的关系。图16C2显示与参考相比,几种皱褶形态的拉曼光谱中2D带和G带的平均微晶大小La和2D:G强度比之间的关系。图16C1和图16C2曲线图上数据点的细节呈现于表3。

[0207] 表3:拉曼测量结果比较

[0208]

碳样品	D:G	2D:G	微晶大小 La (nm)
参考	0.43	0.9	34.2
褶皱 A	0.39	0.68	23.89
褶皱 B	0.48	0.59	18.7
褶皱 C	0.56	0.49	14.58

[0209] G峰对应于sp2结构域的一级散射(诸如,由于碳原子的面内振动)。相比之下,D峰归因于含有具有相关面外振动的sp3碳的无序区域。拉曼光谱中D带和G带的D/G强度比反映了具有sp3杂化碳的无序区域与由sp2杂化碳构成的二维原子尺度六角形晶格结构域的比率。对于褶皱形态的石墨烯,无序区域与石墨烯片材结构中的折叠有关。因此,此类褶皱形态的石墨烯的D:G强度比反映了石墨烯片材的褶皱程度。

[0210] 由sp2杂化碳构成的六角形晶格结构域的大小或微晶大小La可以从D:G强度比估计。对于褶皱形态的石墨烯,D:G强度比反映了在发生折叠的无序区域之间具有平坦片材形态的结构域的大小。具有较低D:G比的sp2结构域的较大面内大小指示具有较少折叠的褶皱形态。

[0211] 参考图16C1,它表示了通过如上文所述的生产条件的调节所获得的石墨烯片材粗糙度不同的一组褶皱形态的石墨烯材料(褶皱A、褶皱B、褶皱C)。它显示,D/G比随着微晶大小的增加呈线性下降,指示与其他材料相比,褶皱A材料在片上形成的折叠较少。

[0212] 相比之下,参考石墨烯的值不遵循随着La增加而D/G比降低的相同趋势。与褶皱A材料相比微晶大小La较大的这种参考材料的特征在于D/G比高于褶皱A材料,指示石墨烯片材中的无序性增加的不同形态。

[0213] 拉曼光谱的2D带被认为是D峰的泛音。已知2D模式峰与G模式峰的强度比(诸如,2D/G强度比)与石墨烯中的层数有关。较高的2D/G强度比对应于多层石墨烯材料中较少的层。

[0214] 参考图16C2,它表示与参考相比,几种皱褶形态的拉曼光谱中2D带和G带的平均微晶大小La和2D:G强度比之间的关系。2D/G比随着微晶大小的增加而线性增加,指示随着较少的层融合在一起以形成片,形成了较大的微晶。所述附图表明,褶皱形态可以通过产生在由较少层构成的微晶大小La最大的较少折叠褶皱A材料(2D/G比最高)与由较多层构成的微晶大小La最小的较多折叠褶皱C材料(2D/G比最低)之间的条件进行调节。

[0215] 与褶皱A材料相比微晶大小La较大的参考石墨烯材料的特征在于2D/G比高于褶皱A材料,指示具有较大微晶并且甚至较少层的片形态。然而,这种由无序度较大(诸如,D/G比较高)的石墨烯层构成的参考材料如上文所述并且如图16C1所示出。

[0216] 有许多用于将调节形态碳与热塑性材料和/或热固性环氧树脂组合的技术。图17A中给出了一种用于将调节形态碳与热塑性材料和/或热固性环氧树脂组合的特定处理流程。

[0217] 图17A显示用于处理来自反应器的碳材料并输送复合材料以用于下游处理的处理流程1700。如图所示,将调节形态碳1701输入至流程中(步骤1702)。对碳进行处理以实现指定粒度和/或指定活性面积(步骤1706),之后进行化学封端1710或涂覆1708。实现指定粒度

和指定活性面积的过程至少部分基于后处理规范1705,其可以包括表面积规范、活性面积规范和/或粒度规范中的一种或多种。

[0218] 如果正在进行流程以得到增强的热塑性材料,则通过步骤1712继续处理。如果正在进行流程以得到增强的热固性聚合物,则通过步骤1714继续处理。然而,在两种情况下,处理包括用于产生碳纤维(CFRES)、玻璃纤维(GF)、丙烯酸纤维(AF)增强复合材料或其组合中的一种或多种的本领域中已知的过程(诸如,过程1716)。所示流程呈可用于各种应用(诸如包括但不限于预浸料应用、模制应用、挤出过程等)的所得物1718(诸如,增强的热塑性材料或增强的热固性材料)结束。

[0219] 在进行处理流程1700时,材料可以经受剪切力(诸如,在颗粒处理1706期间和混合期间)。此外,在进行处理流程1700时,材料可以经历冷却。向材料施加剪切力的效果和冷却的效果如关于图17B显示和描述。

[0220] 图17B显示了显示当经受剪切力输入和冷却时,聚合物链和碳结构如何相互作用的示意图1750。具体而言,并且如图所示,当将碳结构(诸如,石墨烯片)与树脂混合时,碳结构边缘处的极性基团通常经由氢键合或其他类型的键合与树脂的极性基团结合。在施加于共混物的剪切力下(诸如,在研磨时),碳材料的聚集体被破碎成较小的聚集体,并且降至单个片的水平。例如,并且如图所示,新暴露于树脂的高能石墨烯表面经由范德华相互作用与聚合物链段结合,因此将它们固定在表面上。在这种处理期间,聚合物链段与碳结构的表面对齐。对于平坦的片形态,这种对齐发生在延伸区域上,导致长聚合物链段的固定。然而,对于褶皱形态,由于折叠处片的面取向发生了变化,对齐发生在片的折叠之间短得多的区域上,导致与表面结合的聚合物链段的长度较短。因此,褶皱片形态导致固定聚合物链段的长度较短。

[0221] 在碳结构表面固定链段对热塑性材料的应力积累有显著影响。作为一个实例,在高于热塑性材料的转变温度(Tg,意指非晶塑料的玻璃温度,或Tc,意指结晶塑料的结晶温度)的温度下将热塑性材料与石墨烯材料共混之后,将制备的复合材料共混物放置于模具中,然后冷却至低于前述转变温度,以使复合材料固化。热膨胀系数(CTE)是材料经过转变温度时体积变化的量度。聚合物基质在高于其转变温度时膨胀并且在冷却时收缩。这导致链段的重新排列,趋于平衡链构象。然而,如果将聚合物链段固定在碳结构表面上,那么它们不可能促使重新排列,并且因此以非平衡构象保持伸展。热塑性基质的其余部分围绕碳结构收缩,因此产生局部压缩力。然而,碳结构在冷却时不收缩。这种热塑性材料和碳结构的CTE的不匹配导致在石墨烯/聚合物界面相处有不希望的应力集中。

[0222] 如上文所述并且具体参考平坦的片状碳结构形态的情况,长聚合物链段被不希望地固定在延伸区域上。因此,它导致在低于转变点的冷却下形成的不希望的大应力集中区域。相比之下,根据本文公开的褶皱石墨烯片,并且由于(1)固定聚合物链段的长度较短,以及(2)由于聚合物链段在褶皱石墨烯片表面上的重新分布。因此,褶皱石墨烯片形态用于减小应力集中区域的大小,并且将它们重新分布在较大体积上。这继而使在变形下的应力裂纹扩展最小,这样继而得到所得含聚合物的复合材料的机械特性的改进。

[0223] 所得的含聚合物的复合材料的机械特性的一些此类改进关于图18A和图18B显示并讨论。

[0224] 热固性材料样品的机械特征的改进

[0225] 图18A和图18B显示与参考复合材料相比的样品的DMA分析。DMA分析包括随着温度变化的固化系统的粘弹性和玻璃化转变温度。图18A显示当使用本公开的碳时,储能模量相对于参考样品的改进。具体而言,并且如图所示,样品1表现出约3.0吉帕斯卡(GPa)的弯曲(储能)模量,其在50℃下与纯环氧树脂参考样品相比,弯曲(储能)模量改进了50%。样品2在50℃下与纯环氧树脂参考样品相比,也表现出弯曲(储能)模量有大约50%的改进,并且这种改进在宽的温度范围内(至少高达约100℃)都有不同程度的表现。然而,虽然样品1和样品2在测试开始时具有几乎相似的储能模量,但是随后样品1较早地开始变形,并且显示随着温度斜坡的增加,与样品2相比,线性粘弹性范围较低。这是因为样品2由于碳颗粒在树脂中的更好分散而具有更强的填料/树脂表面相互作用。本文公开的3D碳的这种改进的分散质量是由于与树脂的相容性增加,导致树脂/碳界面相相互作用更强。

[0226] 图18B显示当使用本公开的碳时,被称为Tg的玻璃化转变温度相对于参考样品的变化。样品2Tg(2)的较高Tg与较高的交联密度和较低的自由体积以及碳颗粒在基质中的均匀分散有关。这些因素限制了聚合物链的运动,并且需要更高的温度来为聚合物链段提供足够的动能以改变构象。然而,样品1Tg(1)的较低Tg可能是塑化效果或者碳在基质中分散不良的结果。将在石墨烯表面处的共价、离子或范德华结合的空间稳定配体以仅几个碳原子长度(n=约5至约9)的形式结合至长度约10至约20个碳原子的寡聚物质将导致改进的分散稳定性、与环氧树脂的混溶性和改进的固化度。然而,这种空间稳定剂可能软化树脂,从而有效地降低Tg转变。另一方面,Tg的相同下降可能是碳分散质量不良的结果,因为与与树脂与碳颗粒之间的结合强的复合材料系统相比,碳颗粒松散结合在一起的碳聚集体在施加的应力下更容易变形。

[0227] 如图18B所示,并且特别适用于样品2,同时改进E'(储能模量)和Tg需要良好的分散质量、最小化的塑化效果(如果使用空间稳定剂)、高交联度和低自由体积的组合。与纯环氧树脂参考样品相比,样品2表现出改进的操作范围。这是因为,本文公开的3D碳实现了树脂/催化剂/纤维相互作用的相容性增加,这继而得到了致密交联的热固性复合材料,其中碳在所述复合材料内的分散最佳,以便增加(或在一些情况下,最大化)树脂/碳/纤维界面相相互作用。

[0228] 图18C1显示在使用本公开的碳时,压缩强度和弯曲强度相对于参考样品的改进。具体而言,它表示碳纤维增强环氧树脂复合材料的实例,其中碳纤维材料具有中等模量7(IM7)6,000(6k)、织物平均重量(F.A.W.)200克每平方米(gsm)的丝支数平纹(PW)以及35重量%的树脂含量(RC)。如图所示,与"纯环氧树脂"参考样品相比,命名为"环氧树脂-褶皱"的复合材料表现出改进的压缩强度和弯曲强度。这是因为,本文公开的3D碳实现了与树脂、催化剂和纤维的相容性增加,使得相互作用改进。

[0229] 图18C2显示在使用本公开的碳时,层间剪切强度(ILSS)和弯曲强度相对于参考样品的改进。具体而言,并且如图所示,分别地,由命名为褶皱1的碳制成的复合材料显示层间剪切强度(ILSS)和弯曲强度的几个百分比的改进,而由命名为褶皱3的碳制成的复合材料显示ILSSS和弯曲强度的5%至12%的改进,而由命名为褶皱5的碳制成的复合材料显示ILSSS和弯曲强度的12%至20%的改进。这是因为,本文公开的3D碳实现了树脂/催化剂/纤维相互作用的相容性增加,这继而导致碳纤维与聚合物之间的能量耗散改进。这种增加的粘附允许在同一系统内发生多种复合材料特性(诸如,弯曲、ILSS、压缩等)。改进可能直接

与石墨烯的形态(诸如,皱褶特征)相关,这反过来由前述可调节反应器参数的设置所致。

[0230] 热塑性材料样品的机械特征的改进

[0231] 图19A显示与选择具有特定分形维数的碳有关的热塑性材料样品的机械特征的改进。具体而言,所得热塑性材料的比强度与添加至尼龙系统中的碳的分形维数高度相关。在所示的第一改进实施例中,将分形维数大约>2,5的褶皱3型碳添加至尼龙系统中。在所示的第二改进实施例中,将分形维数大约>2,5的褶皱5型碳添加至尼龙系统中。第一改进实施例表现出100Mpa/g的比强度,而第二改进实施例表现出108Mpa/g的比强度。作为参考,对照尼龙系统具有75Mpa/g的比强度,同时添加了现有技术材料以将强度增加至约82Mpa/g。

[0232] 图19B1显示弯曲模量随着碳负载体积增加而改进。弯曲模量的增加直接与良好的分散有关。即,如果分散质量良好,那么添加至较低模量系统中的本身具有特定模量(以及其他特性)的固定材料添加剂将增加总系统的模量。在填充材料(诸如石墨烯)的一阶模量之外,关键属性是所述材料的分散质量。在分散不足的情况下,添加至较低模量材料中的高模量材料将不表现出模量的显著增加。从图19B00中可以看出,在添加的三种材料中,褶皱3的分散质量在更高的负载下表现出优异的分散。在大约5%的负载下,褶皱1显示出优异的分散,平台表明石墨烯与聚合物之间的界面位点是饱和的,诸如,为添加的材料设置了活性表面积,并且在过程期间不进行改性。

[0233] 图19B2显示弯曲强度随着碳负载体积增加而改进。强度的改进与表面相互作用特别相关,即石墨烯/石墨烯型表面和/或其组合(或其他材料)与聚合物很好地相互作用。可能发生的相互作用可以是但不限于物理和/或化学吸引。在此图内,褶皱1显示出最高的弯曲强度增加是由于其表面相互作用优异和尼龙系统内的聚集最小。褶皱2的线性特性直接与可用于与特定聚合物系统相互作用的表面积的缩放有关,并且它还显示出最小的聚集。强度增加的程度随着添加剂材料的模量而变化。

[0234] 图19C显示当使用本公开的碳时拉伸强度相对于参考样品的改进。具体而言,并且如图所示,与使用褶皱5型碳的参考样品相比,复合材料的拉伸强度改进了约15%。这种增加与材料的分散质量有关。如果分散质量不良,将向系统增加额外的空隙和应力集中位点,限制拉伸强度。此外,褶皱5的热耗散增加改变了尼龙系统的冷却速率并且使聚合物重新结晶,表现出拉伸强度的增加。

[0235] 图20显示用于制造指定形态的碳并将它们用于复合材料系统中的系统2000。具体而言,图20的系统说明关于制造符合选定形态的含碳材料的方面。

[0236] 在所示的示例性系统中,将烃原料2010进料至反应器2002中。反应器完全或部分地由对应于所得物规范2004的碳形态参数值2006控制,所述所得物规范和相应的参数值全部或部分地由选择器2008确定。选择器2008可以由用户控制,并且/或者可以由处理配方控制,并且/或者可以由一个或多个应用特定的终端部件规范的集合控制。反应器产生结构化碳2050,所述结构化碳可以呈形态1 2052、或形态2 2054、或形态3 2056和/或其任何组合的碳的形式。结构化碳2050的具体特征可以完全或部分地通过前述可调节反应器参数1646(参见图16B1)控制。

[0237] 高纯度/无硫碳

[0238] 前述碳结构不具有残余硫含量。这种特征与炉料级炭黑是有区别的,因为与炉料级炭黑不同,前述碳结构不来源于油。此外,即使热级炭黑来源于天然气,前述碳结构也与

热级炭黑是有区别的。当用于各种应用时,前述碳结构比热炭黑表现得更好。具体而言,热黑碳在用于弹性体应用时表现出不良的增强和拉伸构造特性,而前述碳结构在用于弹性体应用时表现出改进的增强和拉伸构造特性。

[0239] 结构化碳在各种形式的材料处理步骤2012中组合。严格来说,作为实例,后处理可以包括将结构化碳与其他材料混合(诸如,与应用特定的材料混合),并且/或者后处理可以包括使用大量的后处理技术(诸如,应用特定的后处理技术)来混合结构化碳。在一些情况下,结构化碳在后处理期间发生变化。例如,结构化碳在混合期间可能剪切。对结构化碳材料进行工程化以适应特定的可调节形态的能力在产生本文讨论的改进中占主导地位。

[0240] 在所示的系统2000中,这种后处理的结果可以包括最终组分2016(诸如,所得组分1、所得组分2……所得组分N)。分析一些或所有最终组分以确定所得特征。严格来说,作为一个实例,最终组分2016的所得特征可以包括表现出极高的增强(诸如,在所示的高增强区域2070中)。

[0241] 前述系统可以支持许多过程或配方。在示例性实施方式中,步骤包括:(1)在反应器中处理烃气体以产生氢气和结构化碳(诸如,其中结构化碳至少99%不含除碳或氢以外的元素),以及(2)将结构化碳引入至额外材料的混合物中以生产复合材料。在一些配制物中,额外材料的混合物包含聚合物、填料、固化剂或受体中的任何一种或多种。

[0242] 在一些处理方案中,结构化的碳具有至少一个调节断裂面。将此类具有经过调节的断裂面的结构化碳与额外的材料混合,其量和配制物至少部分基于应用特有的最终组分规格进行控制。此外,结构化碳的特定断裂面可在反应器内的处理期间进行控制。严格来说,作为一个实例,通过控制反应器内条件,所产生的结构化碳可以调节以具有针对特定最终产品特征而工程化的断裂面。例如,在一种配制物中,在反应器2002中产生的结构化碳在用于后处理之前故意不被压缩。

[0243] 在一些工程化配制物中,分子之间的断裂面由键合/非键合碳原子的存在或不存在来定义。断裂面可以通过向晶格中引入弱键合区域,通过引入间隙或孔洞或通过引入悬挂键来工程化。这些弱键合区域可通过将非碳化学物质引入至系统中以形成不同的键而故意造成。例如,通过在结构化碳的形成期间向反应器中引入测量量的氧,可在晶格中形成较弱的C-O键(诸如,比C-C键弱)。由于与每种类型的键相关的能量不同,可对晶格的平坦结构进行工程化以实现在特定位置或面或区域处的故意失效。

[0244] 尽管在一些配制物中,要去除缺陷,但在诸如上文所述的一些配制物中,故意工程化出缺陷(诸如,低能键)以确保最终材料的临界长度具有特定的强度与长度的比率。故意工程化的缺陷是由调节碳结构的生长所引起。这种调节可以通过控制过程条件来实现,诸如气体流速、停留时间、流动速度、马赫数、烃浓度等等,不一而足。可进行控制以调节晶格的生长的其他过程条件包括等离子体特有的条件,诸如等离子体浓度、热分布梯度、等离子体能量内的乱取向、电离能势、碰撞频率、微波的波调制和微波频率等。

[0245] 这些控制实现了特定类型的局部化结构生长并且/或者使碳在颗粒定向上的生长最小。作为调节反应器内的生长的一个实例:(1)当烃原子进入至等离子体区中时,其将开始以特定且计算的方式破坏C-H、C-C键;(2)当分子被分解成许多C和H的键时,它们变得具有高反应性;然后(3)通过调节反应器中的微波能量,使材料暴露于更高(或更低)的能量状态。更高(或更低)的能量状态对应于优选的生长路径。根据生长的调节,形成了具有一些相

对较强(或相对较弱)的面的晶格。在后处理中,所得结构化碳沿着较弱的面分解。沿着结构化碳的工程化的较弱面的分解促进了与聚合物的分子组合,使得产生高性能含碳弹性体。

[0246] 其他实施方式

[0247] 实施方式A为一种复合材料,其包含:(i)聚合物;(ii)额外加强(诸如,纤维);和(iii)含石墨烯的材料,其被混合至所述聚合物中,其中所述含石墨烯的材料表现出至少20m2/g的比表面积和所述比表面积的至少2%的比活性面积。

[0248] 在实施方式A的变型中,所述复合材料表现出大于300兆帕斯卡的拉伸强度。在实施方式A的变型中,所述复合材料表现出大于400兆帕斯卡的压缩强度。在实施方式A的变型中,所述复合材料表现出大于400兆帕斯卡的弯曲强度。在实施方式A的变型中,所述复合材料表现出小于200兆帕斯卡的平面内剪切强度。在实施方式A的变型中,所述复合材料表现出大于25兆帕斯卡的层间剪切强度。在实施方式A的变型中,所述复合材料表现出大于50吉帕斯卡的弯曲模量。在实施方式A的变型中,所述复合材料表现出与不存在所述含石墨烯的材料的复合材料相比的机械、热或电特性的改进。

[0249] 实施方式B为一种复合材料,其包含:(i)聚合物;(ii)额外加强(诸如,纤维);和(iii)含石墨烯的材料,其被混合至所述聚合物中,其中所述含石墨烯的材料表现出至少40m2/g的比表面积和所述比表面积的至少4%的比活性面积。

[0250] 在实施方式B的变型中,所述复合材料表现出大于300兆帕斯卡的拉伸强度。在实施方式B的变型中,所述复合材料表现出大于400兆帕斯卡的压缩强度。在实施方式B的变型中,所述复合材料表现出大于400兆帕斯卡的弯曲强度。在实施方式B的变型中,所述复合材料表现出小于200兆帕斯卡的平面内剪切强度。在实施方式B的变型中,所述复合材料表现出大于25兆帕斯卡的层间剪切强度。在实施方式B的变型中,所述复合材料表现出大于50吉帕斯卡的弯曲模量。在实施方式B的变型中,所述复合材料表现出与不存在所述含石墨烯的材料的复合材料相比的机械、热或电特性的改进。

[0251] 图21描绘如所示应用中所用的热塑性材料和热固性材料的各种特性。所示特性包括机械属性、导热性、抗氧化性、耐用性、抗高温软化性、抗疲劳性和导电性。在为特定应用选择特定热塑性材料或热固性材料时,这些参数的单个参数和/或组合占主导地位。

[0252] 严格来说,作为实例,在选择用于制造耐腐蚀阀门的热塑性材料或热固性材料时,抗氧化性可能是主要参数。作为另一个实例,当选择用于制造飞机部件的特定热塑性材料和热固性材料时,诸如强度与重量的比率的机械属性可能是主要的机械属性。所述部件可能还需要对系统疲劳表现出非常高的抗性。

[0253] 通常,热塑性材料和热固性材料不仅表现出前述特性,而且还比替代材料的密度低。与由没有碳负载的相同热塑性材料制成的相同部件相比,较低密度的碳负载的热塑性材料通常对应于成型部件的较低重量。因此,卡车零件(诸如驾驶室部件,如图所示)、汽车零件(诸如门挡泥板、车顶板等)、摩托车零件、自行车零件以及空中交通工具、和/或船舶、和/或天基飞行器或平台的各种部件(诸如结构构件)可以利用本公开的热塑性材料与热固性材料的较低的重量与强度的比。

[0254] 作为另一个实例,热塑性材料和热固性材料通常表现出格外低的导热性,使得由热塑性材料和热固性材料形成的结构构件可用于需要隔热的高温应用(诸如电子器件的散热器、工业热交换器等)。

[0255] 在某些实施方式中,一组特性可以支配其他特性。例如,天基飞行器(诸如卫星)的表面可能需要对一定范围的电磁体具有高反射性,而同时,天基飞行器的表面可能需要隔热(诸如不导热)。前述调节技术适应此类情况,其中特定的所需特性(诸如反射性)支配微波反应器的调节,以便产生实质上反射的表面,甚至以牺牲其他特性为代价。

[0256] 如关于图21所示和描述的特性只是实例。在各种应用中可能需要或期望额外的特性和/或特性的组合,并且这些额外的特性在所得材料中基于微波反应器的输入和控制的调节而表现出来。严格来说,作为前述额外的特性的实例,此类特性和/或特性的组合可能包括强度与重量的比、和/或比密度、和/或机械韧性、和/或剪切强度、和/或弯曲强度等或者与其有关。此外,在本公开的实施方式中,由热反应器和微波反应器的组合得到的处理步骤和材料可实现更进一步的高价值的材料特性。

[0257] 额外的实施方式包括3D碳-树脂材料的注射模制。此类实施方式包括对复合3D碳基质材料的注射处理、对官能化3D碳基质材料的注射处理和对与纳米材料混合的官能化3D碳基质材料的注射处理。其他实施方式包括在能量储存装置中的官能化3D碳基质材料,诸如在高容量电池组、高效率燃料电池和高效率液流电池组中使用的那些。

[0258] 综上,本发明特别地涉及如下若干方面:

[0259] <1>.一种复合材料,其包含:

[0260] 包含填料的聚合物,所述填料被配置为在所述复合材料的一个或多个相应的较大区域上分布所述复合材料的一个或多个应力集中区域;和

[0261] 含有石墨烯的材料,基于所述含有石墨烯的材料的褶皱,其至少部分地混合至所述聚合物中,在所述聚合物的一个或多个暴露表面中,其中所述褶皱被配置成增加所述聚合物与所述含有石墨烯的材料之间的键合。

[0262] <2>.如<1>所述的复合材料,其中所述填料包含与有机金属材料交叉的多个碳纤维层。

[0263] <3>.如<2>所述的复合材料,其中所述多个碳纤维层与所述有机金属材料之间的所述交叉形成被配置成增强所述复合材料的相互连接的基质。

[0264] <4>.如<1>所述的复合材料,其中所述含有石墨烯的材料具有至少大约60m^2/g的比表面积,并且所述含有石墨烯的材料的所述比表面积的至少10%被组合至所述聚合物中。

[0265] <5>.如<1>所述的复合材料,其中所述复合材料在大约50℃下具有至少大约2.5GPa的储能模量。

[0266] <6>.如<1>所述的复合材料,其中所述复合材料具有大于大约0.25的最大tanδ。

[0267] <7>.如<1>所述的复合材料,其中所述复合材料具有高于大约30℃的玻璃化转变温度。

[0268] <8>.如<1>所述的复合材料,其中所述含有石墨烯的材料具有大于大约1.0的分形维数。

[0269] <9>.如<1>所述的复合材料,其中所述含有石墨烯的材料包含大约2至25个石墨烯片层。

[0270] <10>.如<1>所述的复合材料,其中所述含有石墨烯的材料具有在大约0.3与1之间的拉曼频带强度的D/G比。

[0271] <11>.如<1>所述的复合材料,其中所述含有石墨烯的材料含有小于大约10%的含氧物质。

[0272] <12>.如<1>所述的复合材料,其中所述含有石墨烯的材料具有包括在小于大约0.1与大约1.0微米之间的粒度。

[0273] <13>.如<1>所述的复合材料,其中所述含有石墨烯的材料包含一个或多个褶皱石墨烯片层。

[0274] <14>.如<13>所述的复合材料,其中相应的褶皱石墨烯片层包含多个微晶,其在所述相应的褶皱石墨烯片层中的对应折叠处融合在一起。

[0275] <15>.如<14>所述的复合材料,其中所述微晶具有小于大约24纳米的尺寸。

[0276] 应当理解,本领域的普通技术人员在阅读本公开之后可以容易地想到这些实施方式的改变、变化和等同形式。例如,作为一个实施方式的一部分示出或描述的特征可与另一个实施方式一起使用,以产生再另一个实施方式。因此,本发明的主题旨在涵盖所附权利要求及其等同形式的范围内的所有此类修改和变化。在不脱离本发明的范围的情况下,本领域普通技术人员可实践对本发明的这些和其他修改和变化,本发明的范围在所附权利要求中更具体地阐述。此外,本领域普通技术人员将理解,前述描述仅是示例性的,并且不旨在限制本发明。

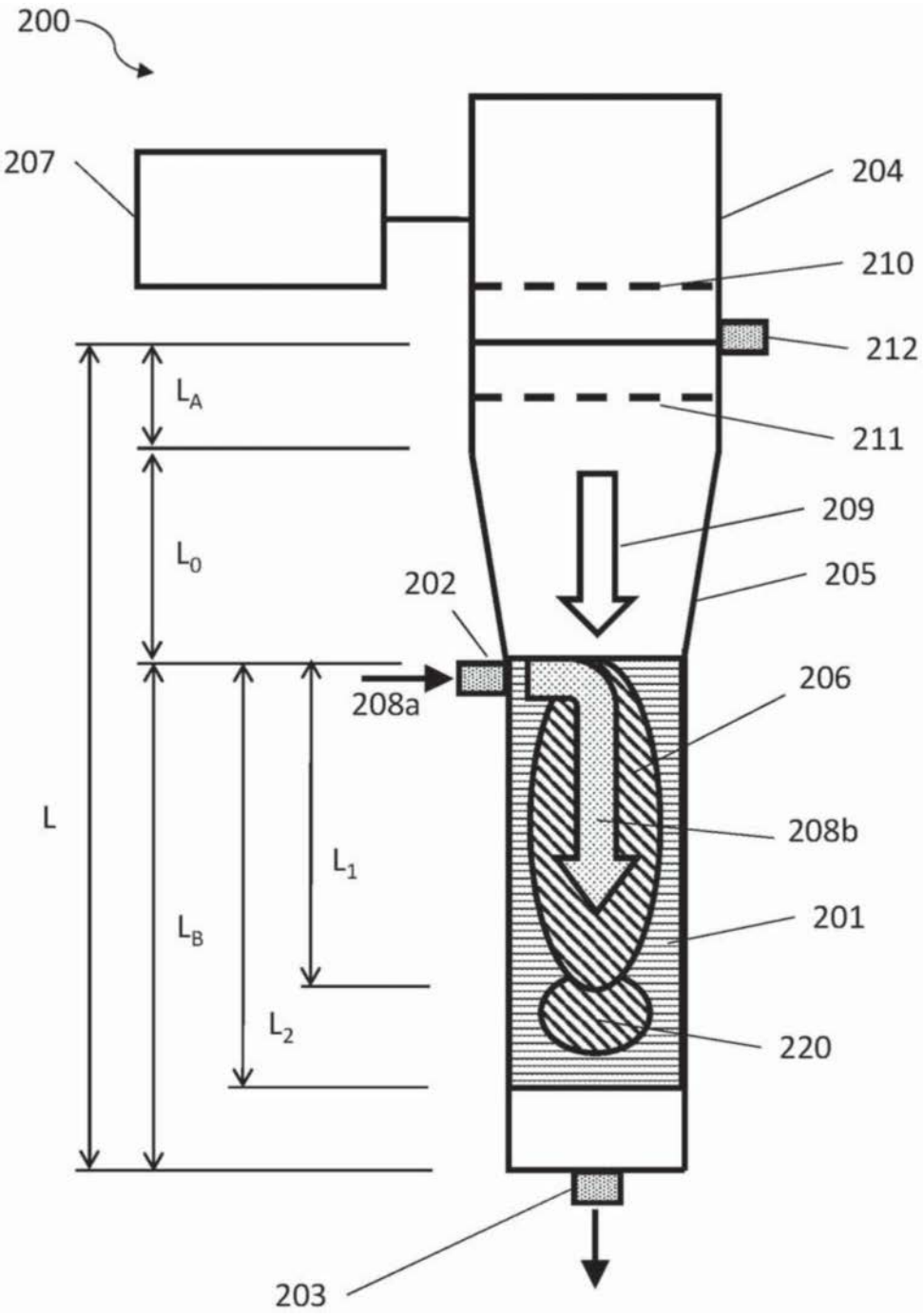

200
207
204
210
212
211
209
205
202
206
208a
208b
201
220
203
L
L_A
L_0
L_1
L_2
L_B

图1A

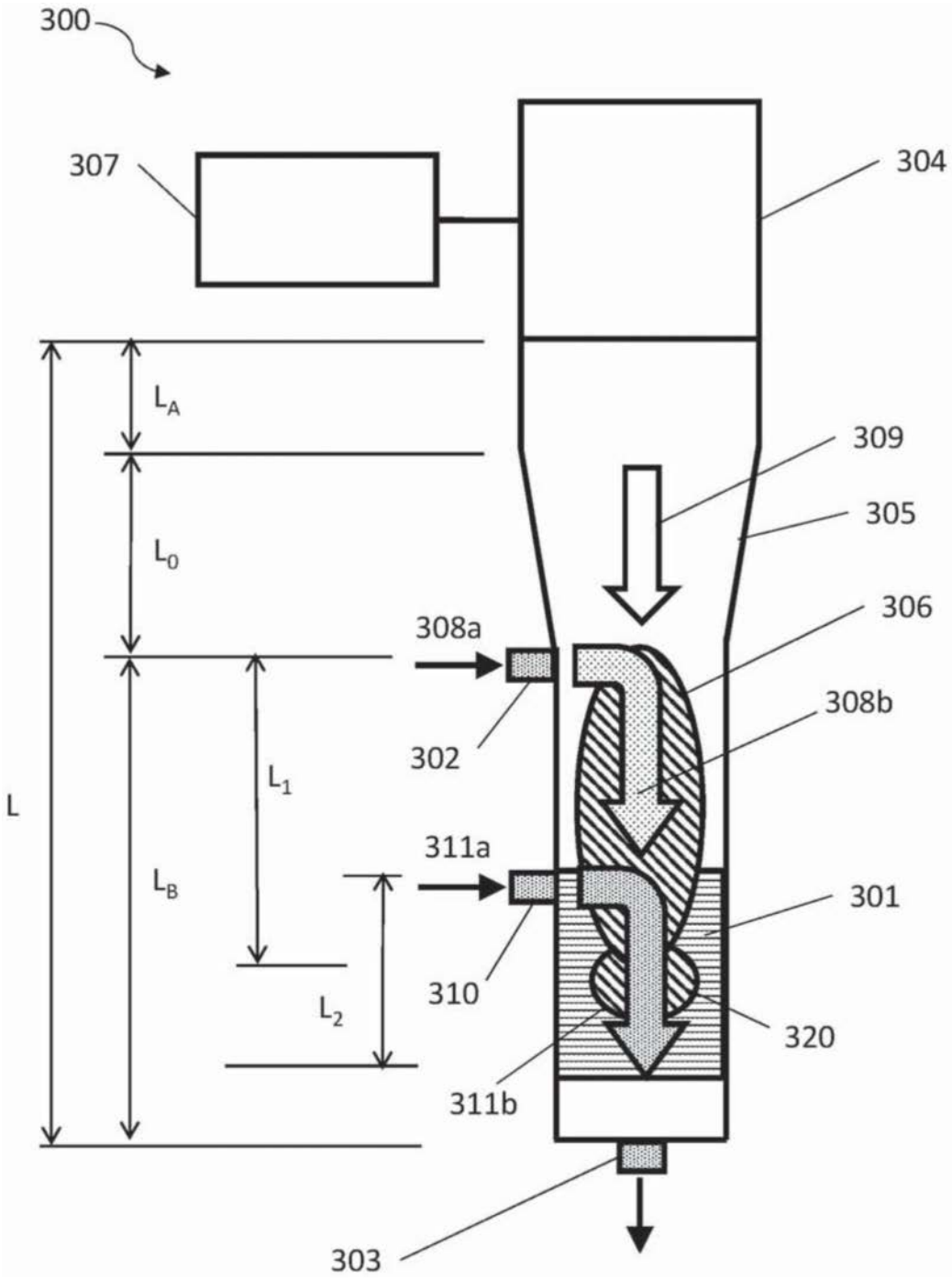

300
307
304
L_A
309
305
L_0
306
308a
308b
302
L
L_1
311a
L_B
301
310
L_2
320
311b
303

图1B

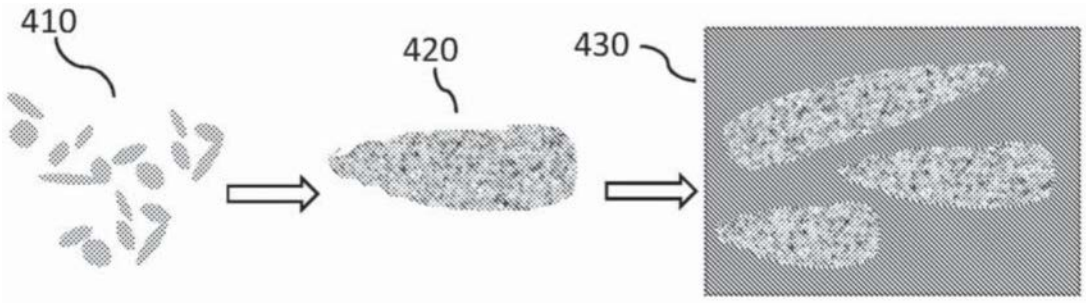

410
420
430

图2(现有技术)

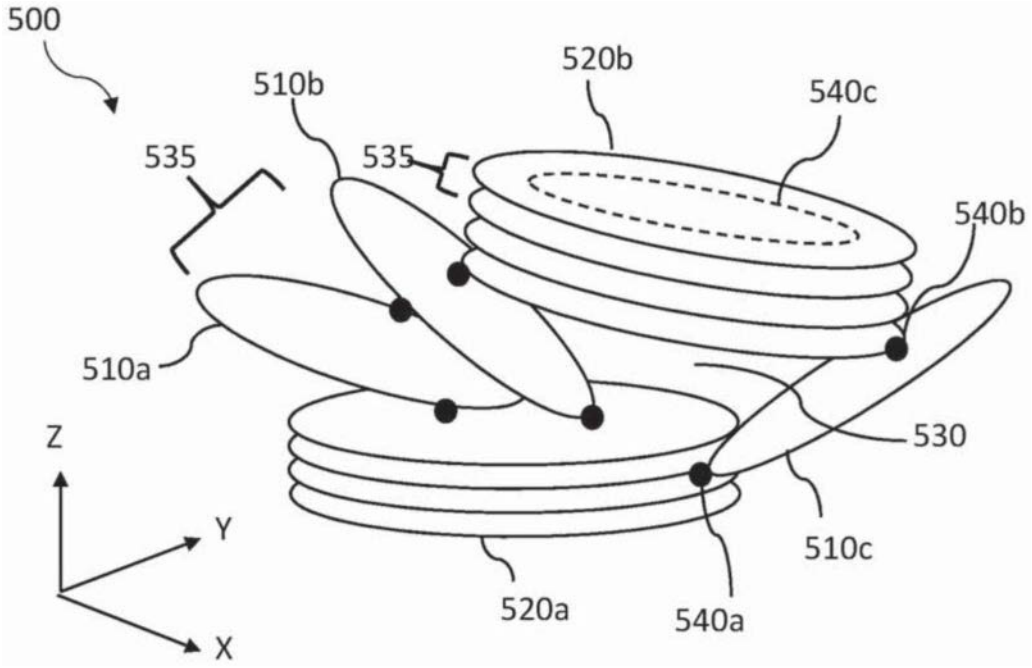

500
510b
520b
540c
535
535
540b
510a
530
Z
Y
X
510c
520a
540a

图3A

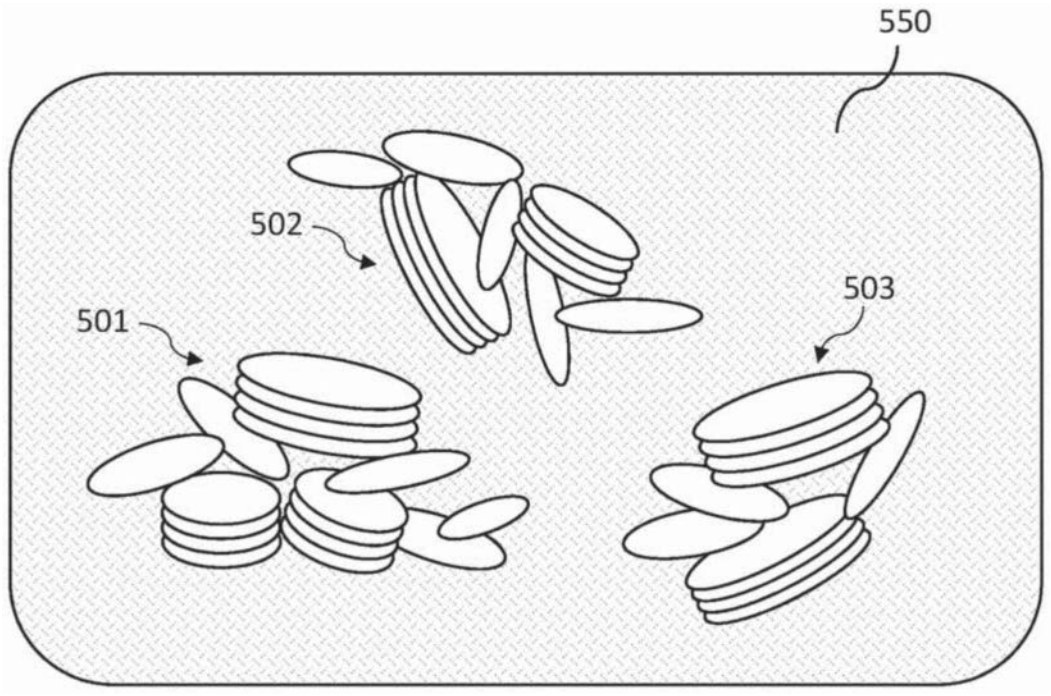


图3B

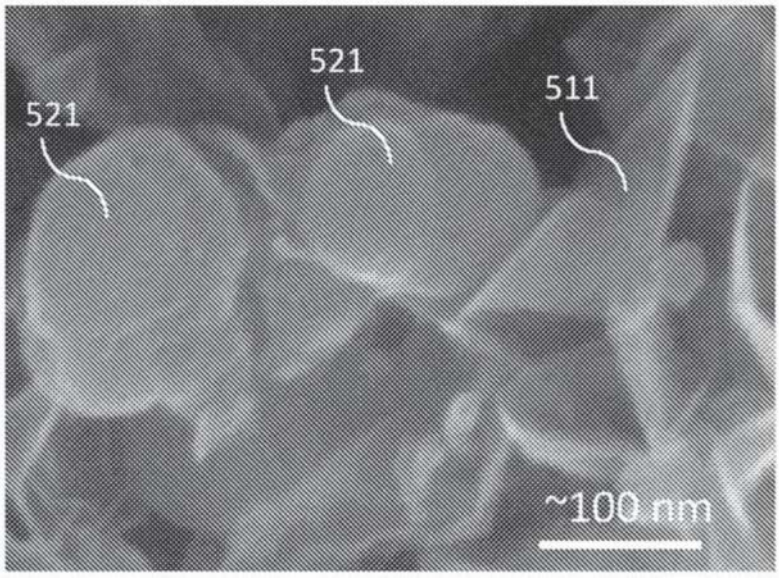


图4A

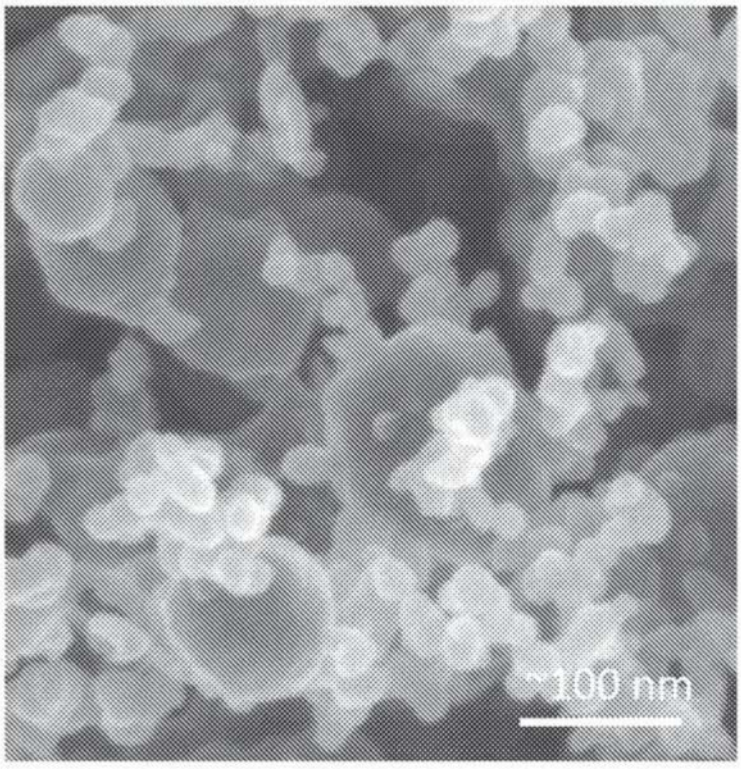


图4B

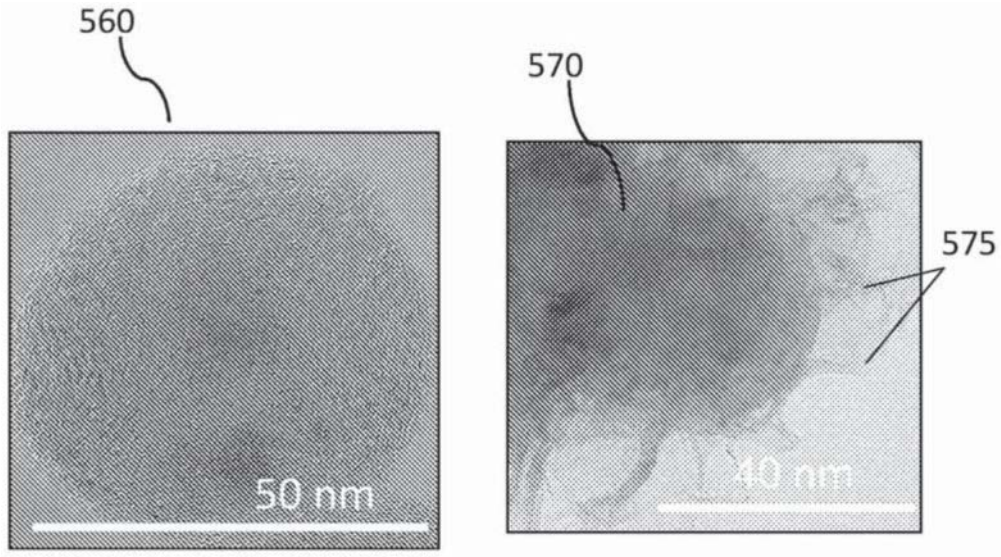


图4C

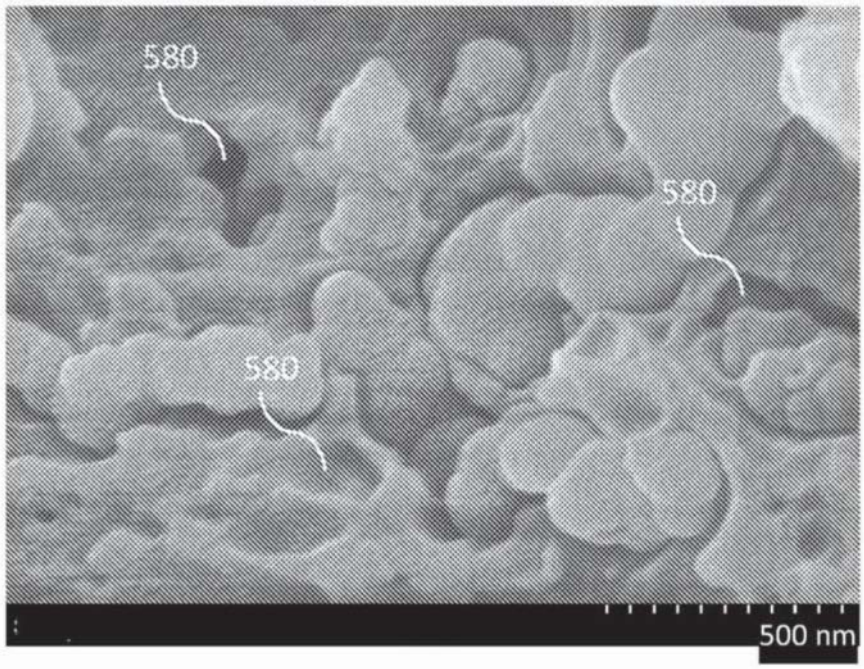


图4D

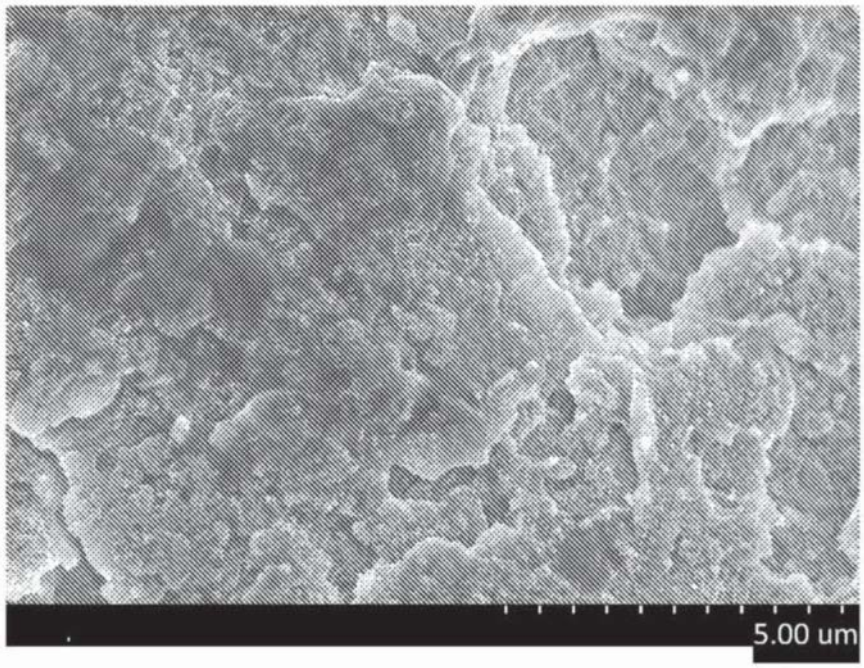


图4E

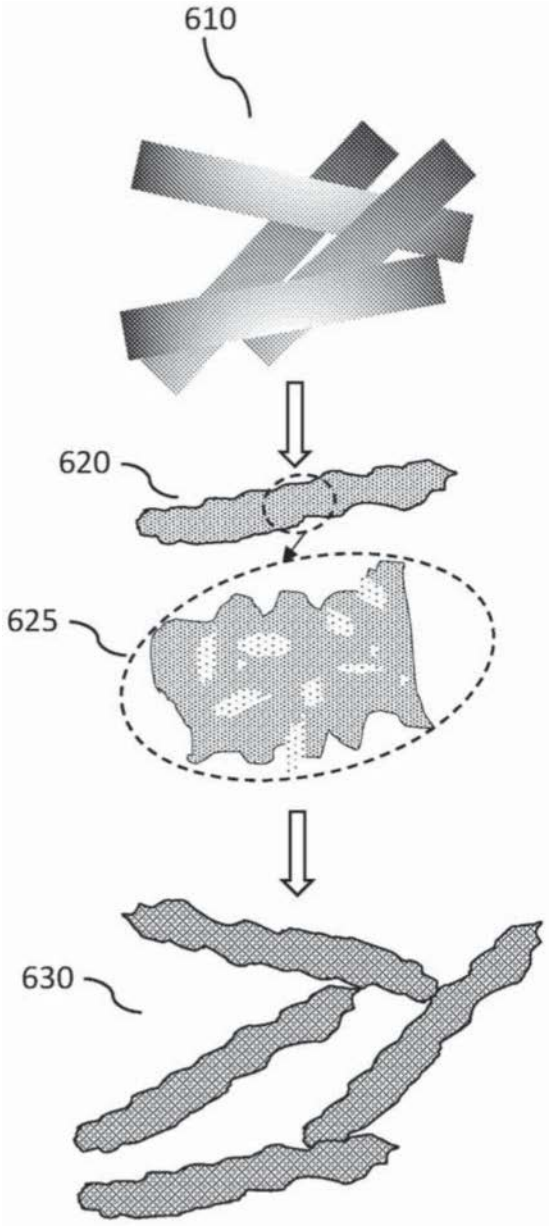


图5A

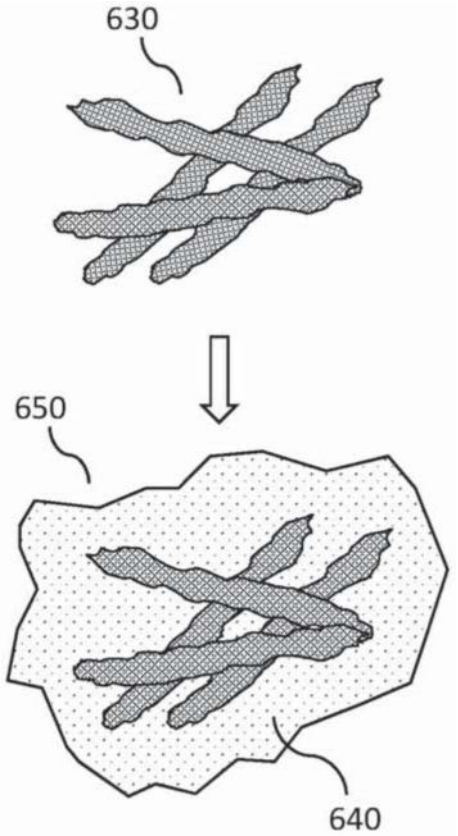


图5B

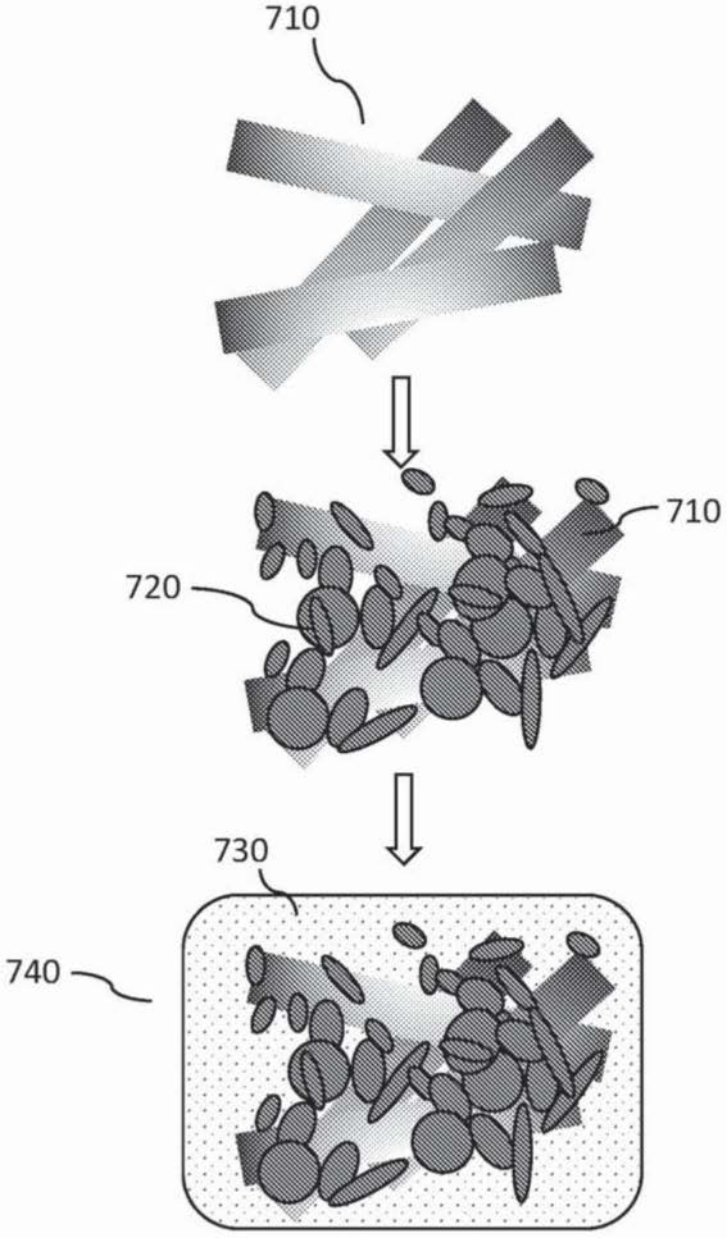


图6

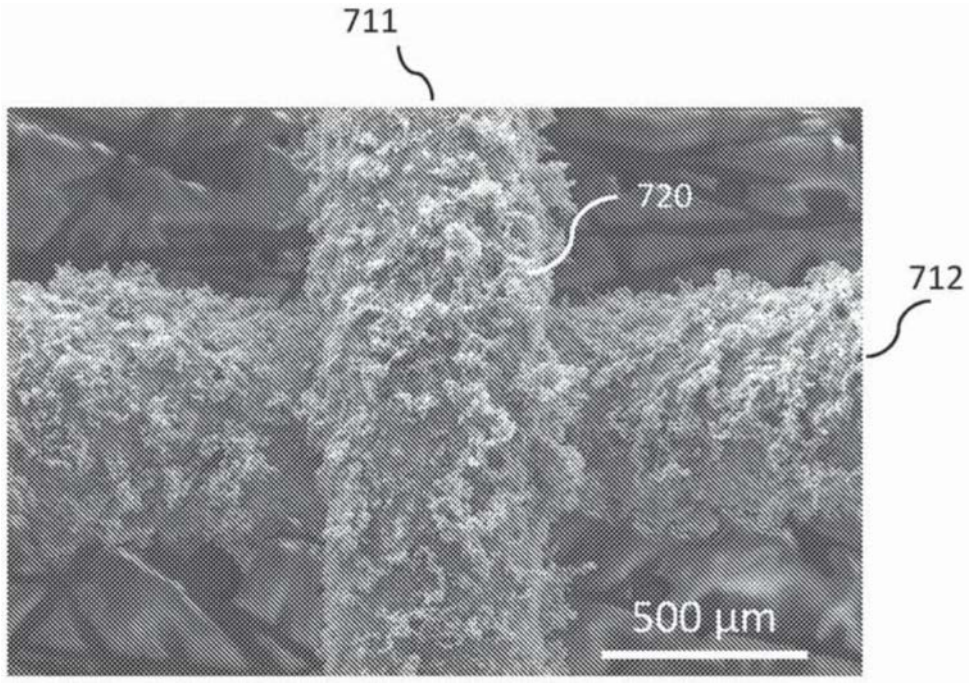


图7A

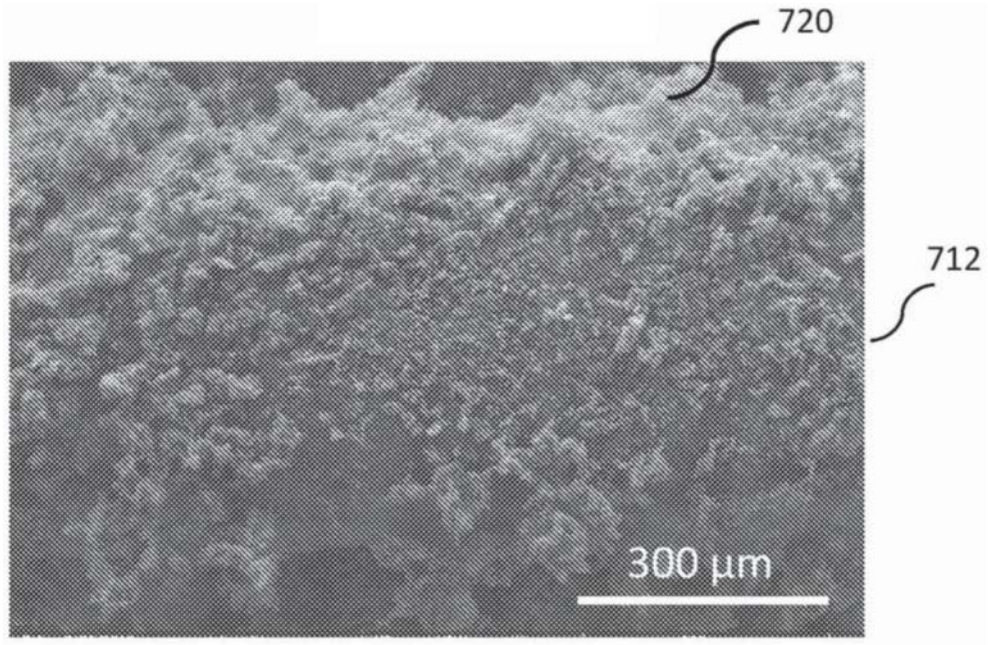


图7B

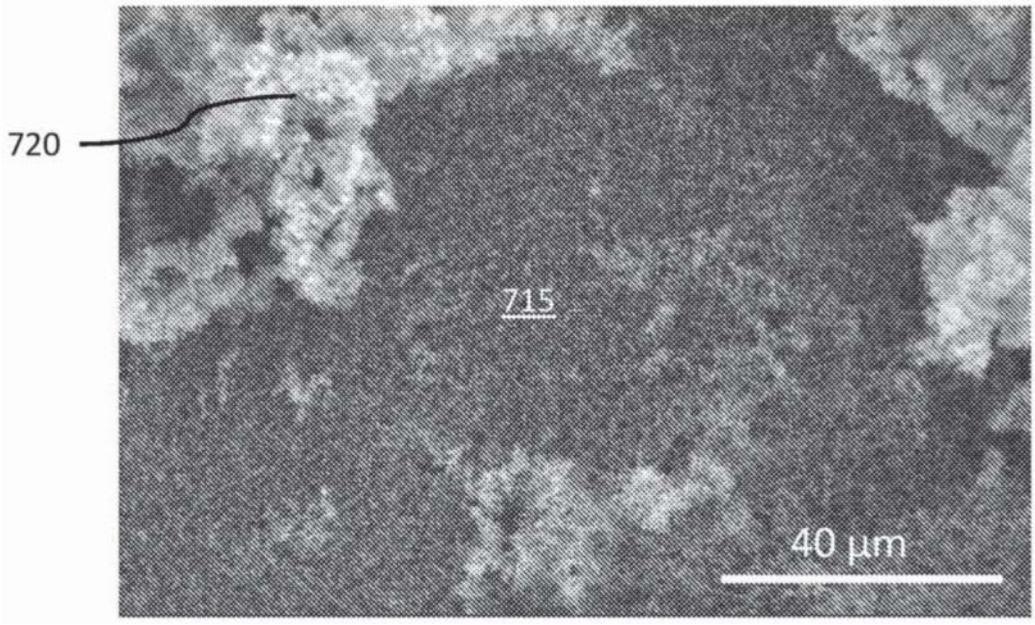


图7C

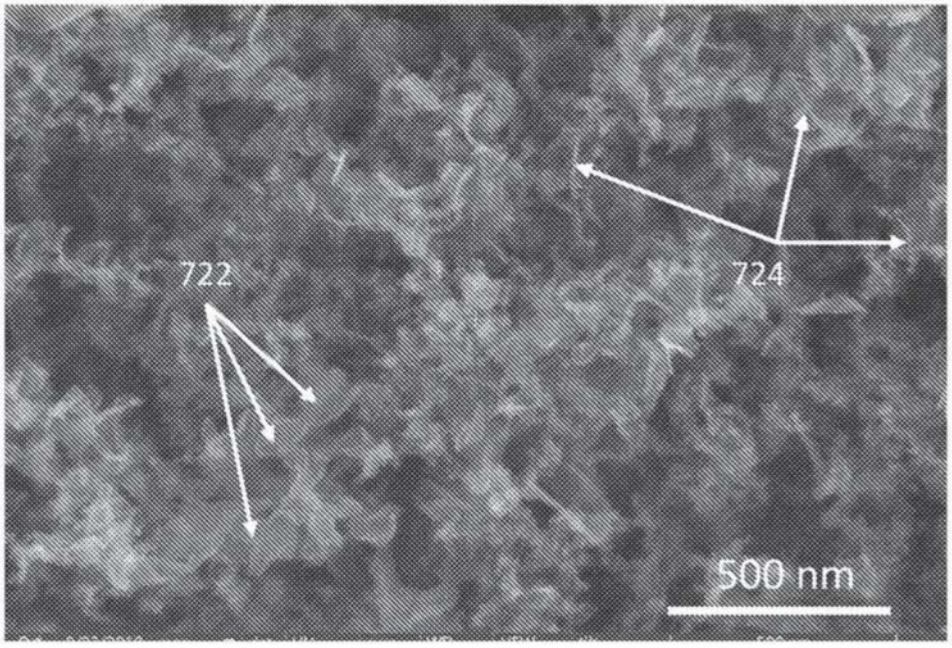


图7D

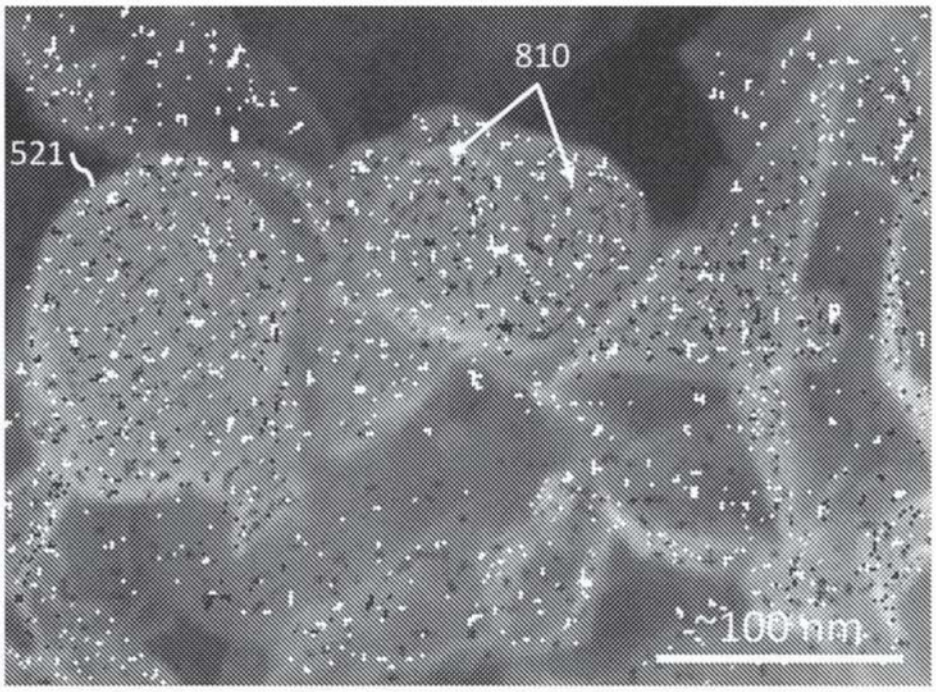


图8A

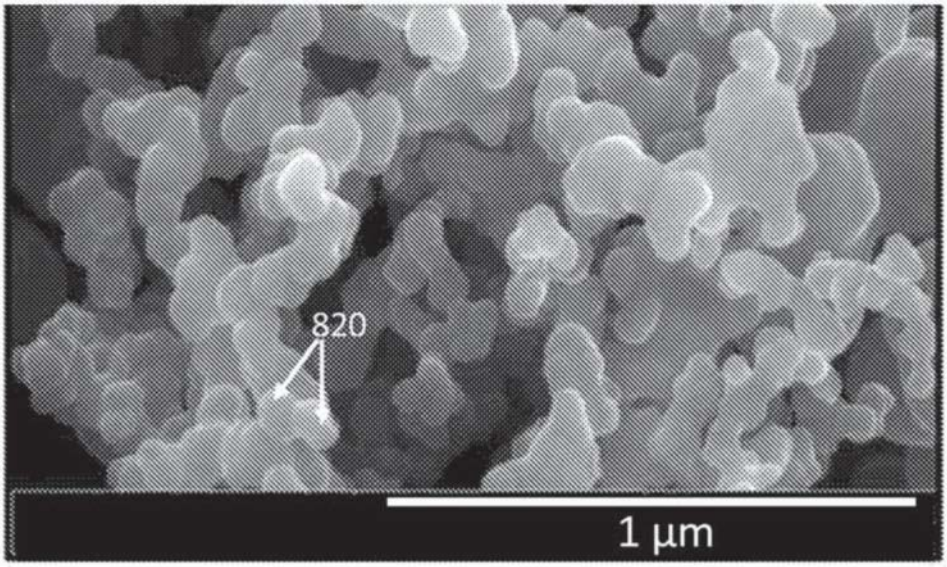


图8B

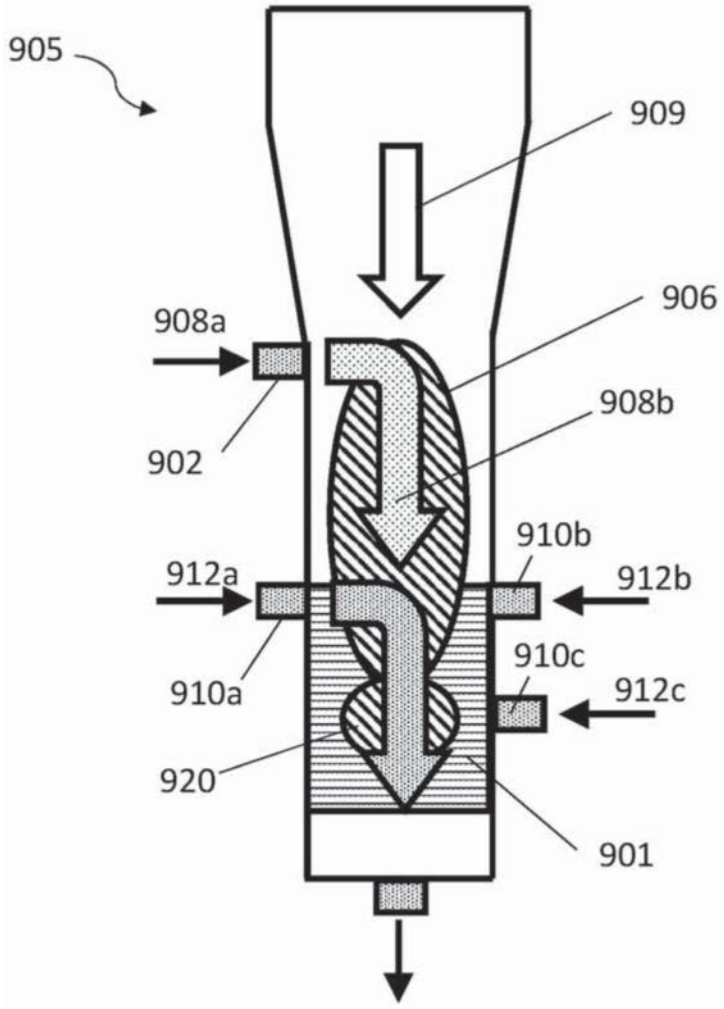

905
909
906
908a
908b
902
910b
912a
912b
910c
910a
912c
920
901

图9

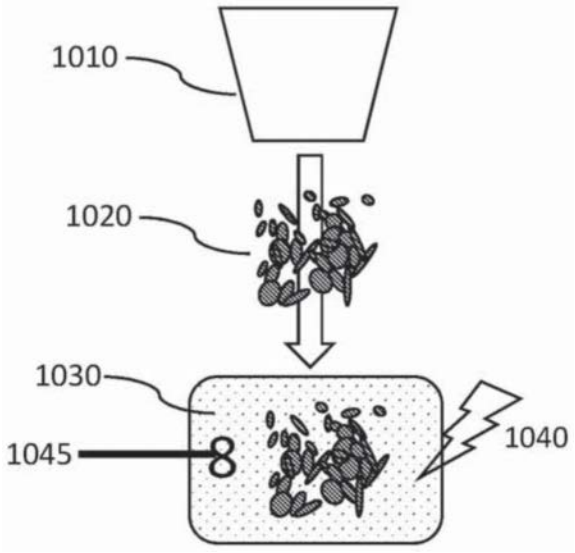

1010
1020
1030
1045
1040

图10A

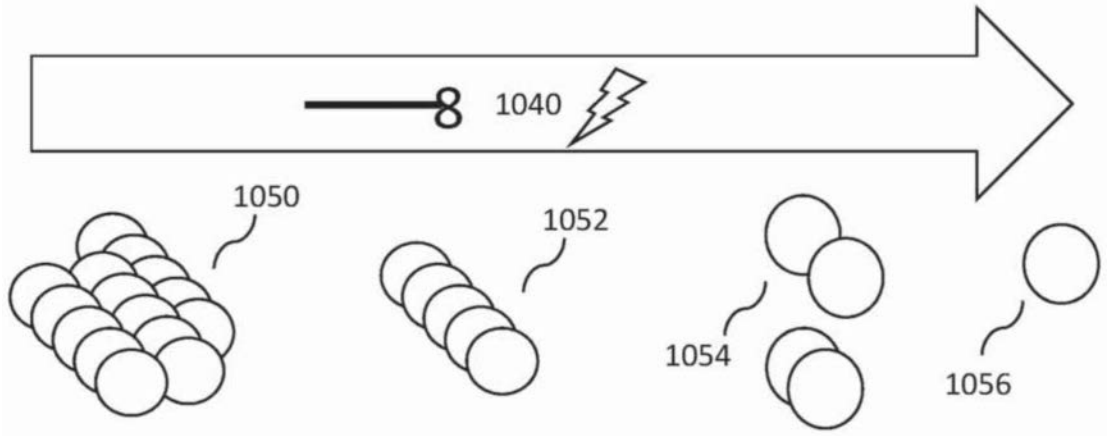

1040
1050
1052
1054
1056

图10B

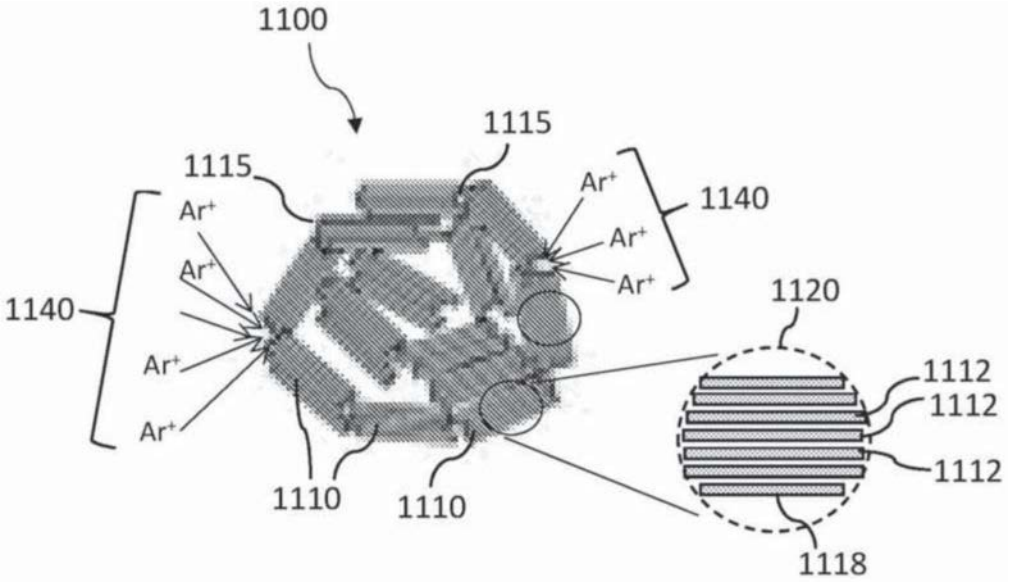

1100
1115
1115
Ar+
Ar+
Ar+
1140
Ar+
Ar+
Ar+
1140
1120
1112
1112
1112
Ar+
Ar+
1110
1110
1118

图11A

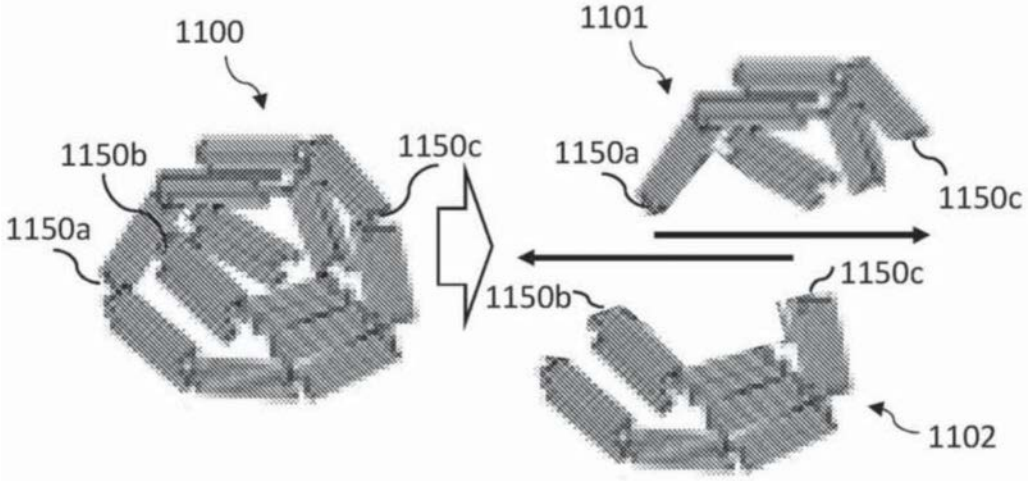

1100
1150b
1150c
1150a
1101
1150a
1150c
1150c
1150b
1102

图11B

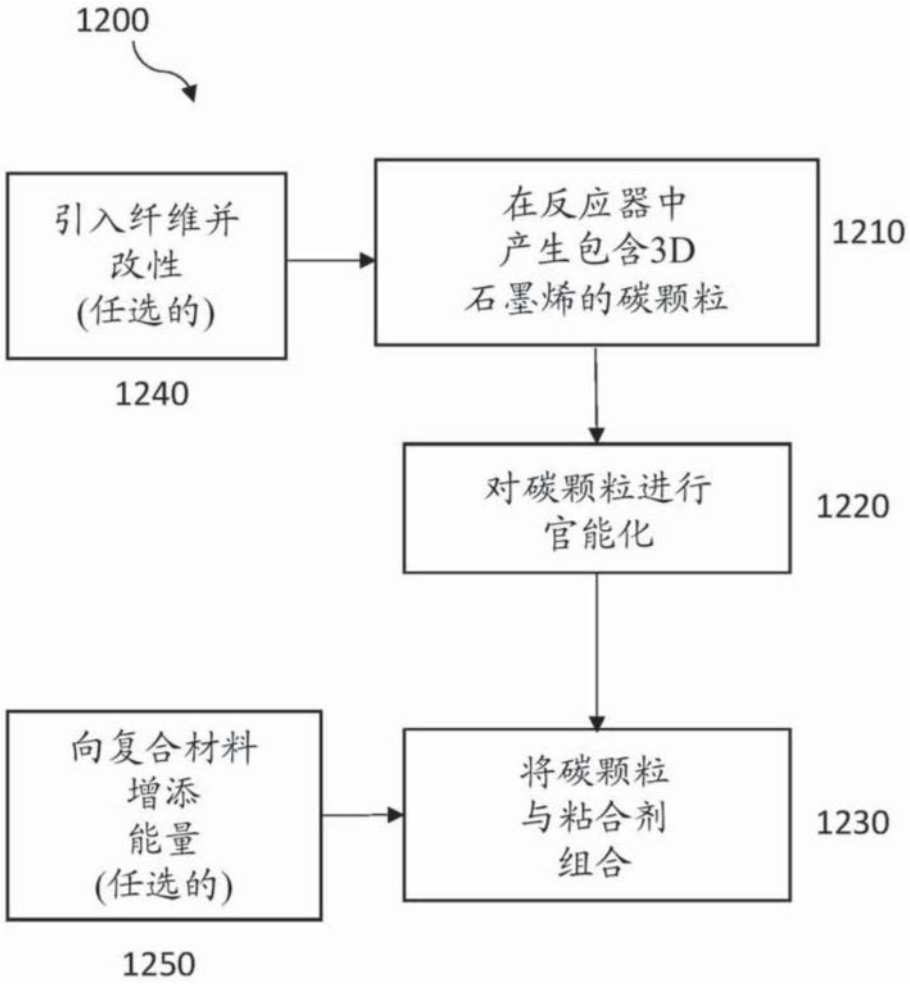

1200
引入纤维并
改性
(任选的)
1240
在反应器中
产生包含3D
石墨烯的碳颗粒
1210
对碳颗粒进行
官能化
1220
向复合材料
增添
能量
(任选的)
1250
将碳颗粒
与粘合剂
组合
1230

图12

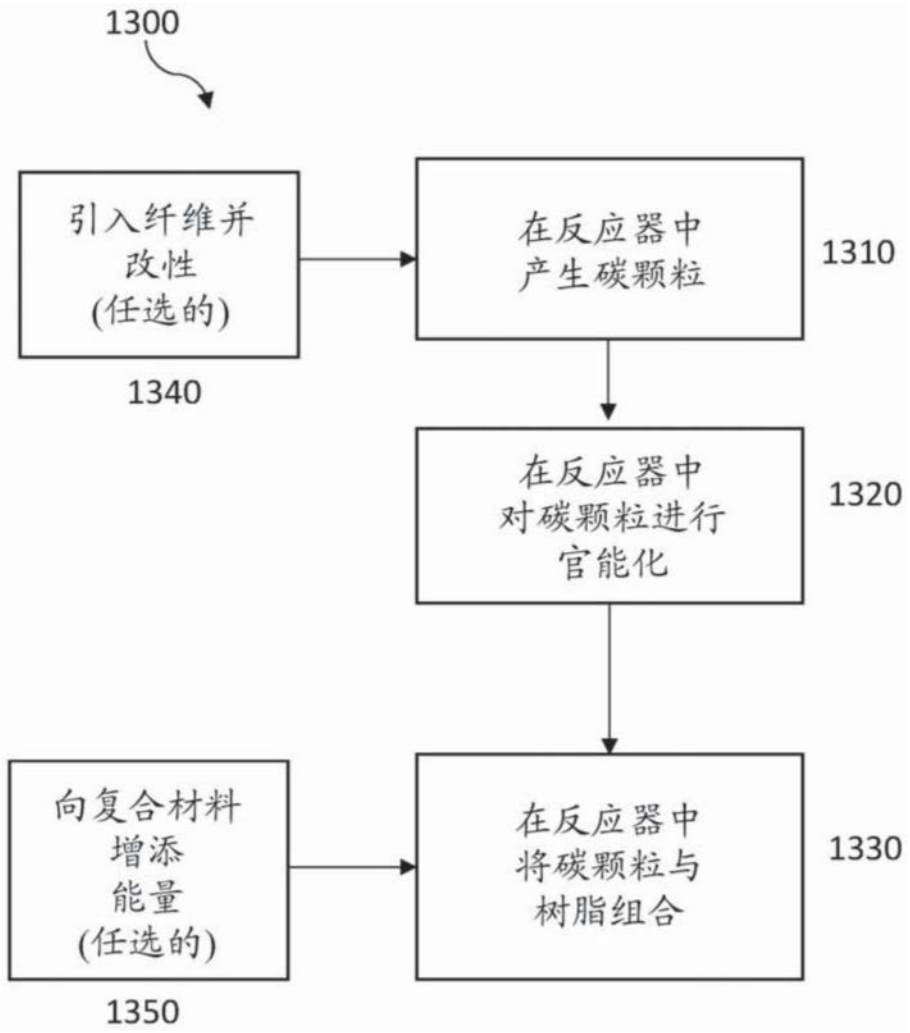

1300
引入纤维并改性(任选的)
1340
在反应器中产生碳颗粒
1310
在反应器中对碳颗粒进行官能化
1320
向复合材料增添能量(任选的)
1350
在反应器中将碳颗粒与树脂组合
1330

图13

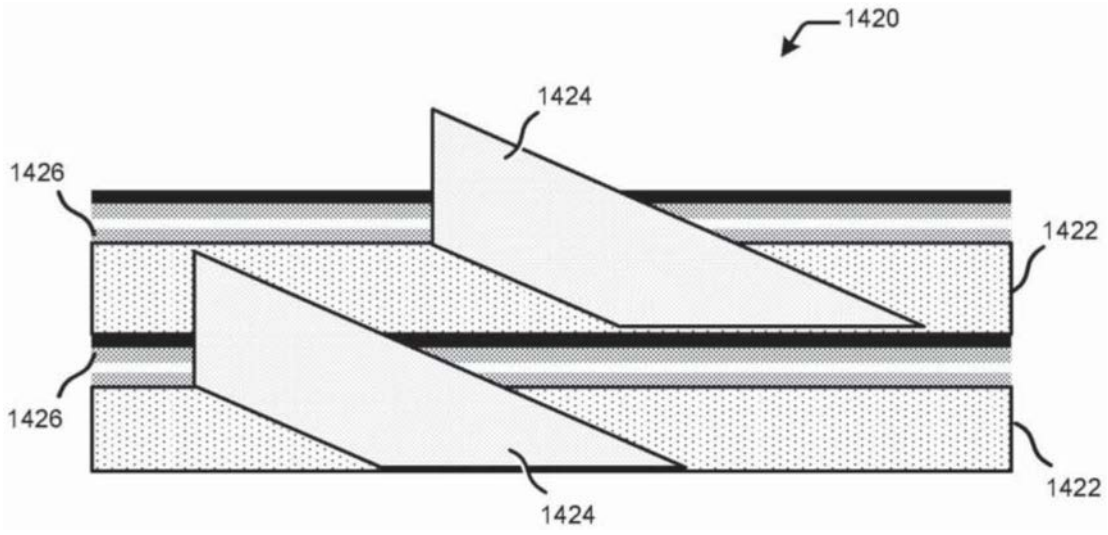

1420
1424
1426
1422
1426
1422
1424

图14

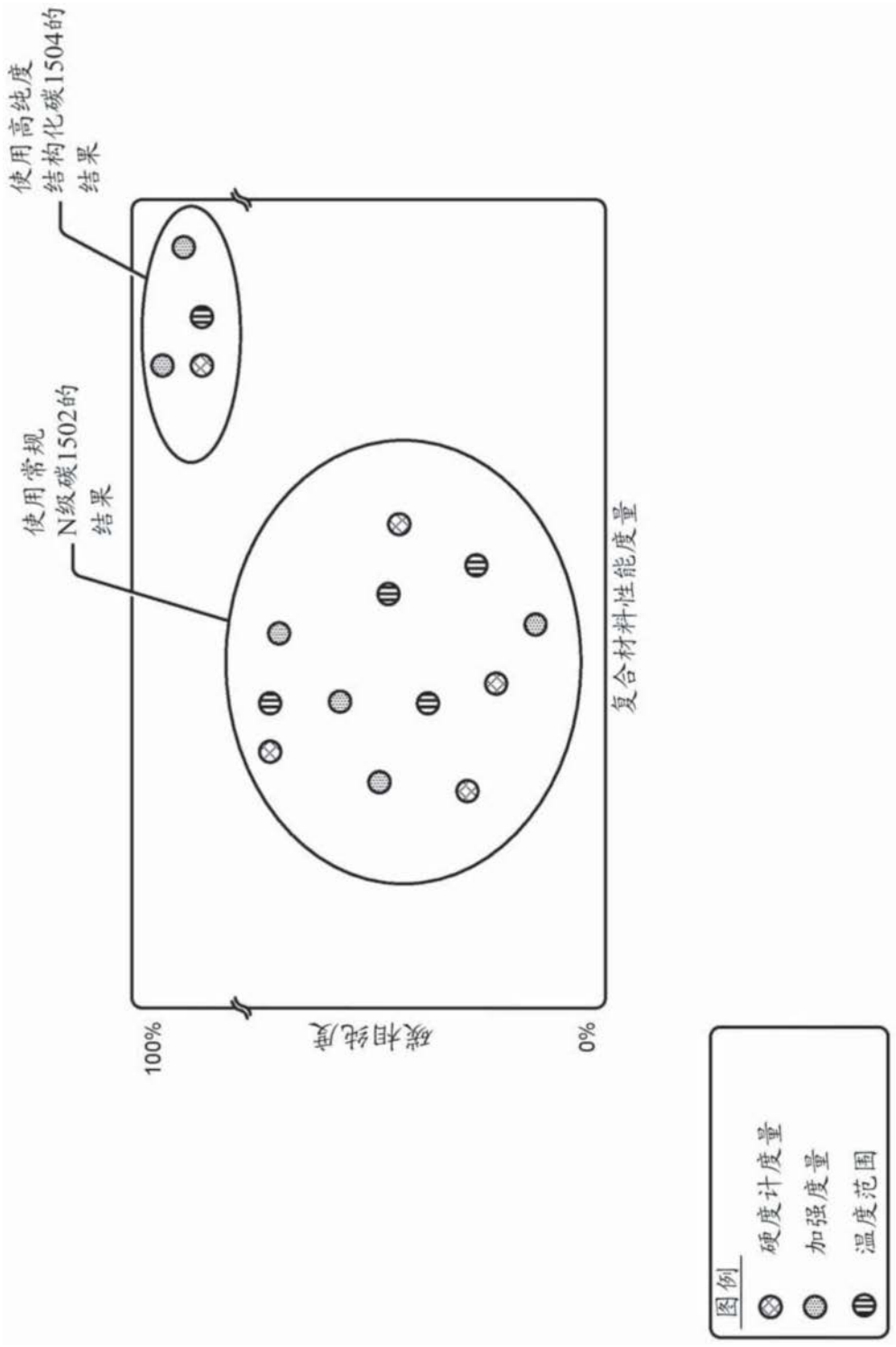

使用高纯度
结构化碳1504的
结果
使用常规
N级碳1502的
结果
100%
0%
复合材料性能度量
图例
硬度计度量
加强度量
温度范围

图15

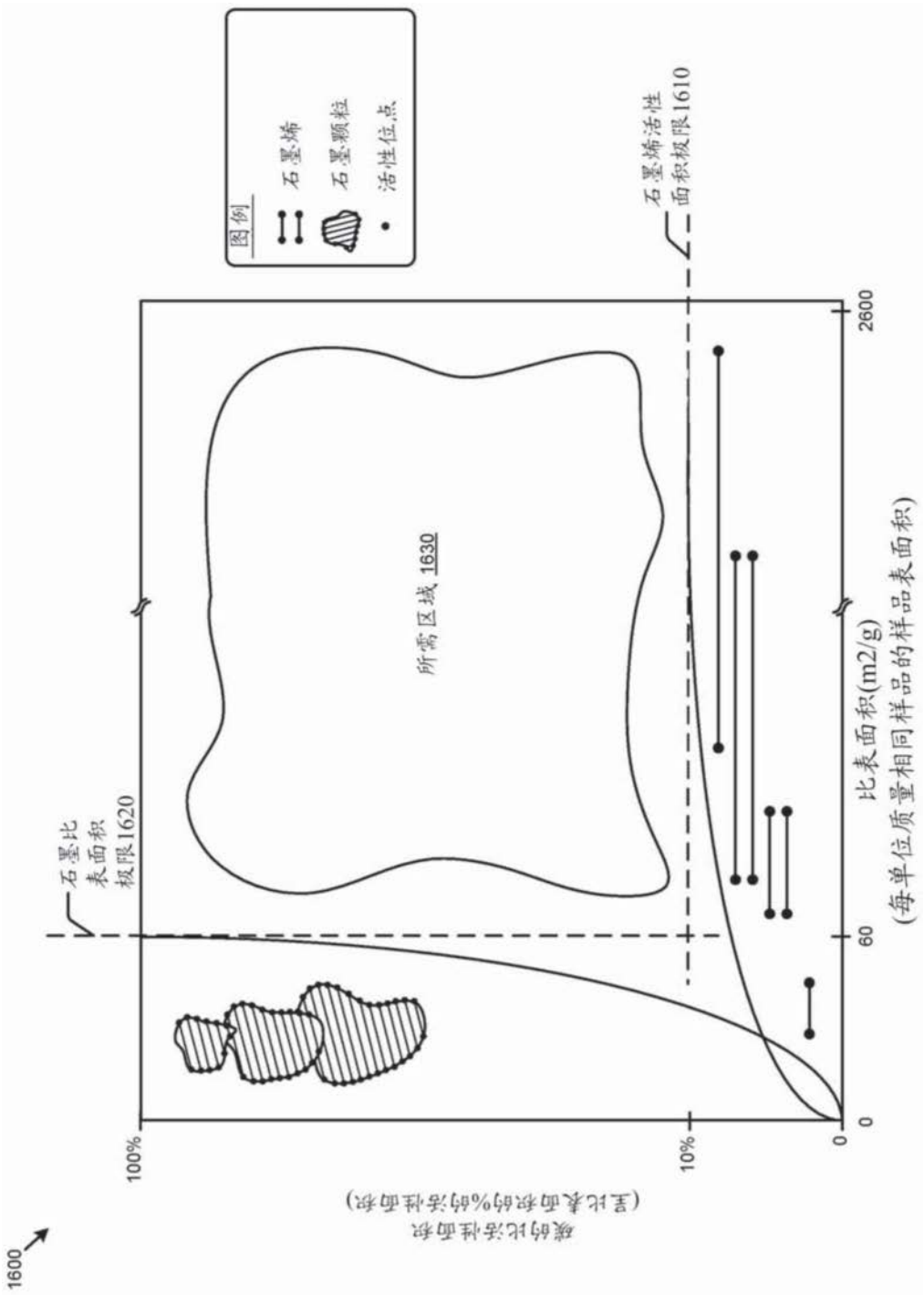

1600
(具比表面积的%的活性面积)
所需的比活性面积
100%
10%
0
60
2600
比表面积(m2/g)
(每单位质量相同样品的样品表面积)
石墨比
表面积
极限1620
所需区域 1630
石墨烯活性
面积极限1610
图例
石墨烯
石墨颗粒
活性位点

图16A

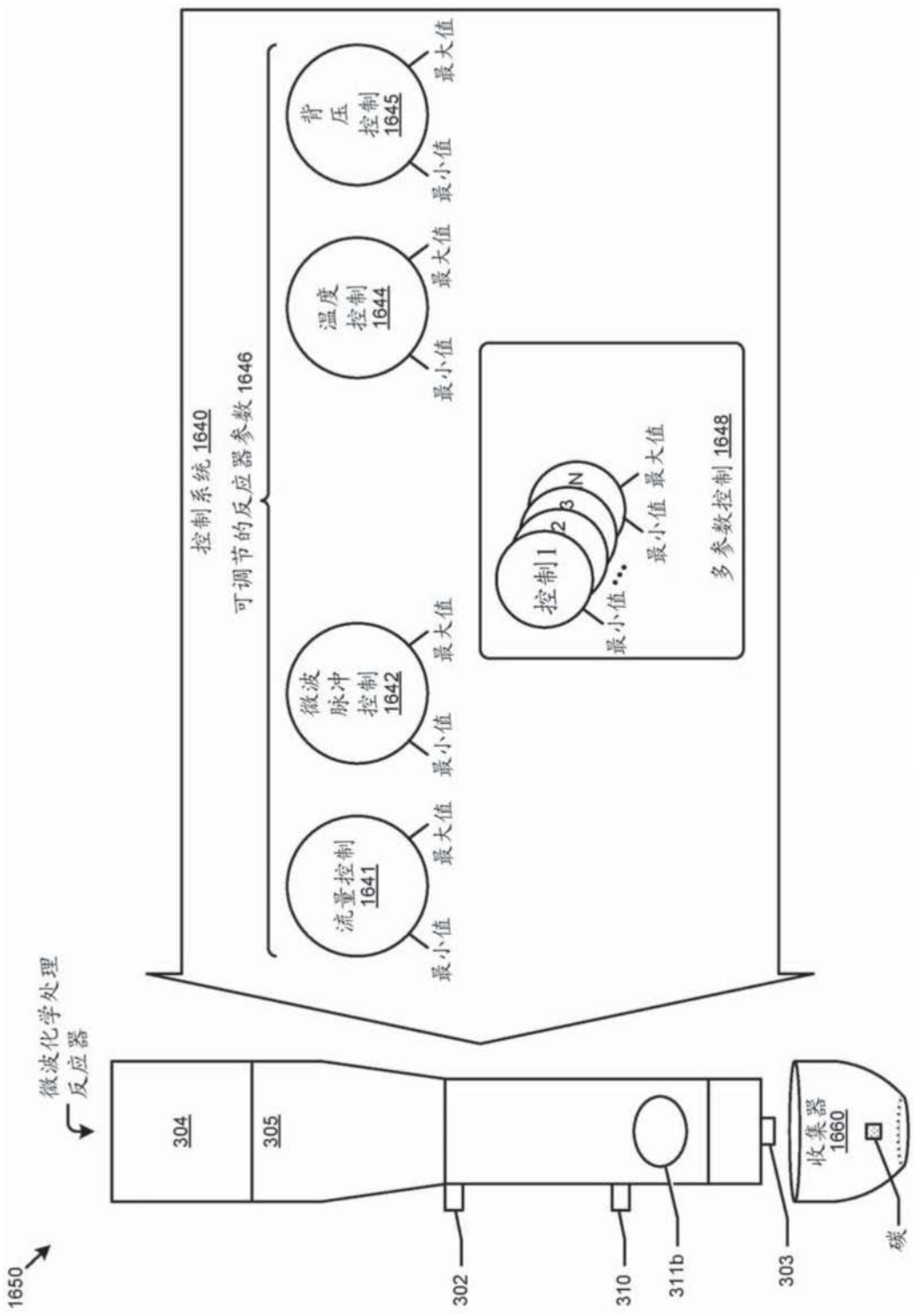

1650
微波化学处理
反应器
304
305
302
310
311b
303
收集器
1660
碳
控制系统 1640
可调节的反应器参数 1646
流量控制
1641
微波
脉冲
控制
1642
温度
控制
1644
背
压
控制
1645
最小值
最大值
控制1
2
3
N
多参数控制 1648

图16B1

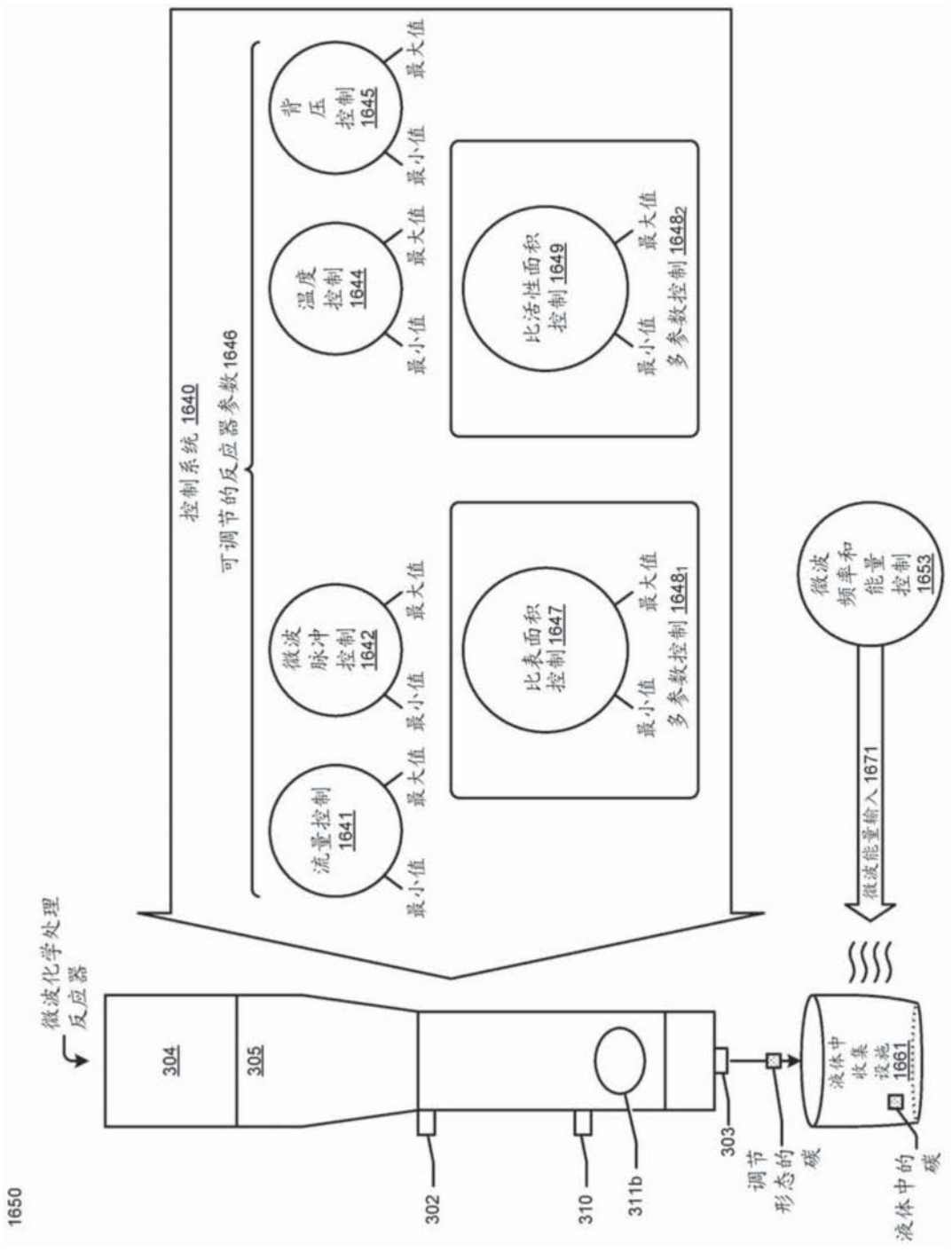

1650
微波化学处理反应器
304
305
302
310
311b
303
调节形态的碳
液体中的碳
液体中收集设施 1661
微波能量输入 1671
微波频率和能量控制 1653
控制系统 1640
可调节的反应器参数 1646
流量控制 1641
微波脉冲控制 1642
温度控制 1644
背压控制 1645
比表面积控制 1647
比活性面积控制 1649
多参数控制 1648₁
多参数控制 1648₂
最小值
最大值

图16B2

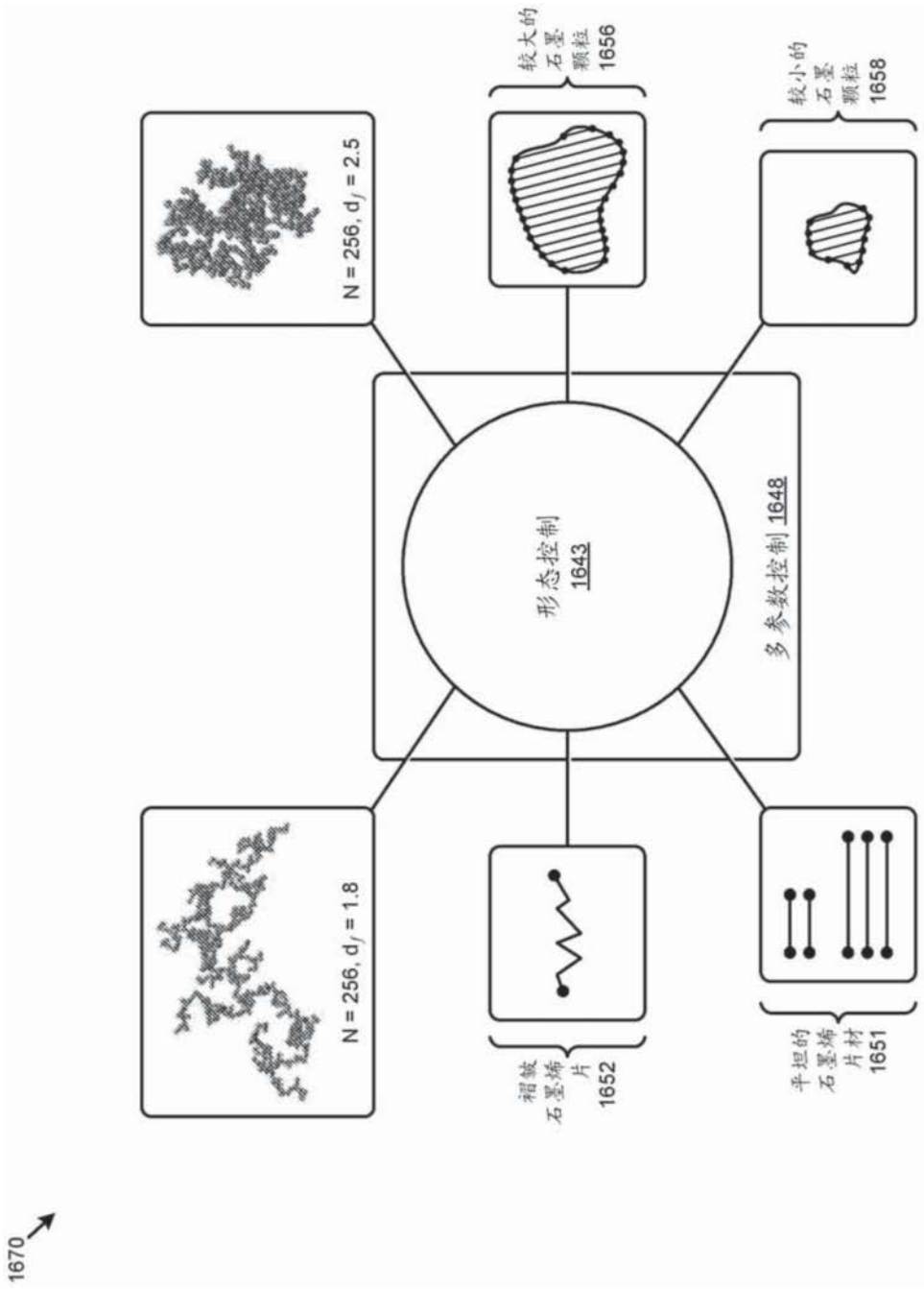

1670
N = 256, d_f = 2.5
N = 256, d_f = 1.8
形态控制 1643
多参数控制 1648
较大的石墨颗粒 1656
较小的石墨颗粒 1658
褶皱石墨烯片 1652
平坦的石墨烯片材 1651

图16B3

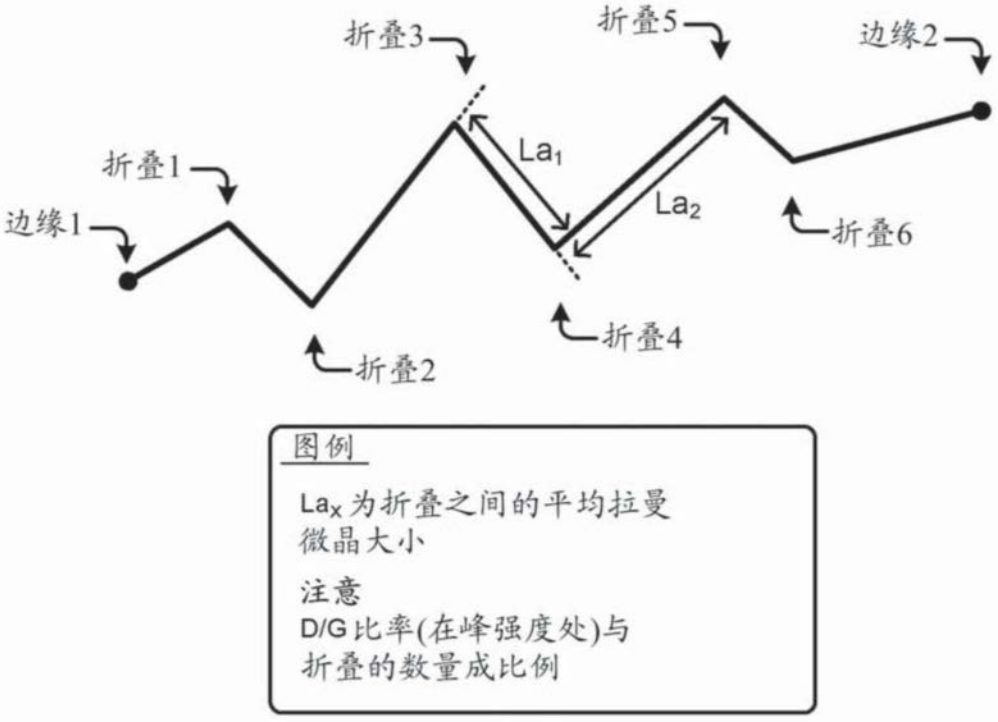

折叠3
折叠5
边缘2
La1
折叠1
La2
边缘1
折叠6
折叠4
折叠2
图例
Lax为折叠之间的平均拉曼
微晶大小
注意
D/G比率(在峰强度处)与
折叠的数量成比例

图16B4

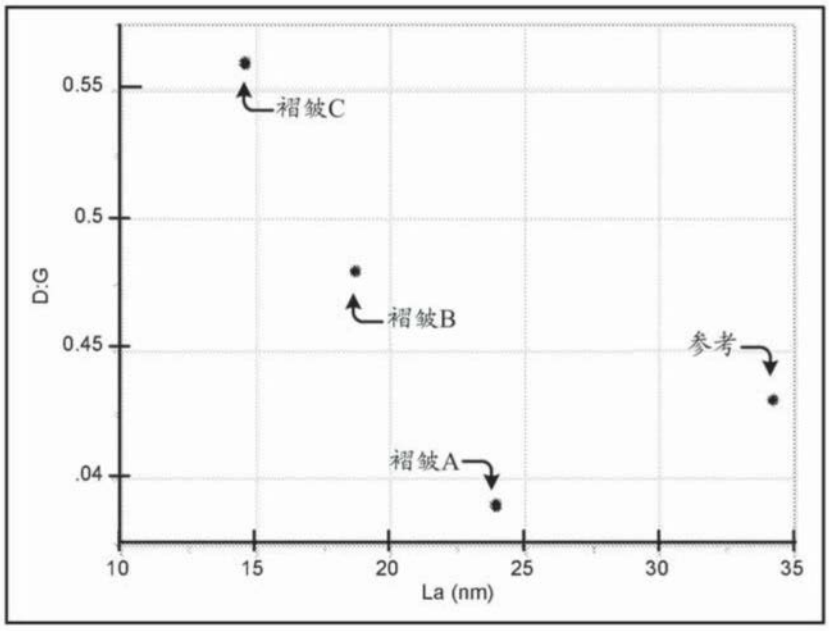

0.55
0.5
0.45
.04
D:G
褶皱C
褶皱B
参考
褶皱A
10
15
20
25
30
35
La (nm)

图16C1

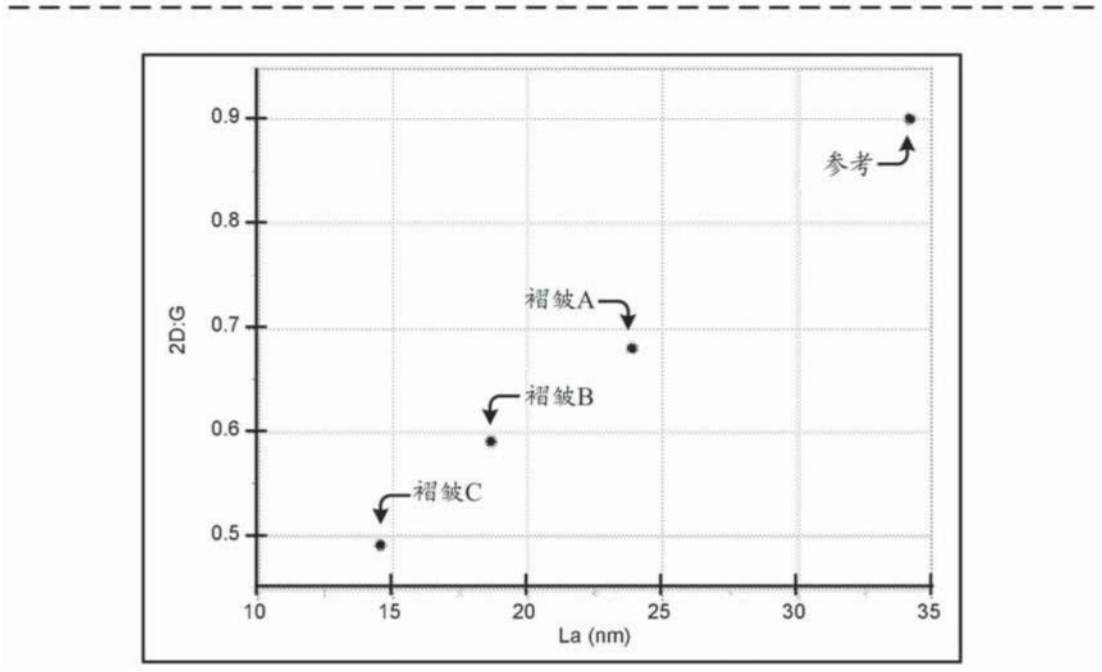


图16C2

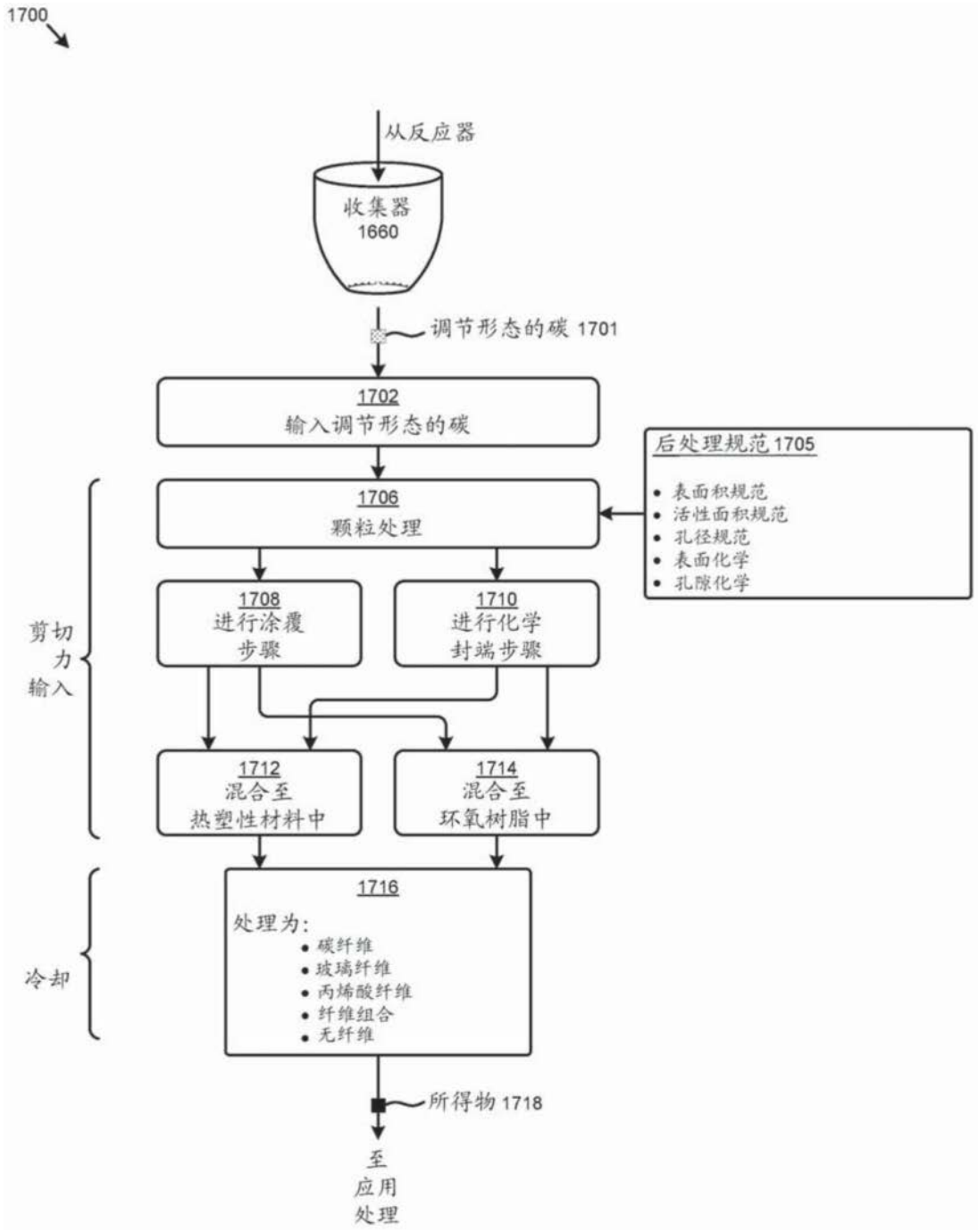

1700
从反应器
收集器
1660
调节形态的碳 1701
1702
输入调节形态的碳
后处理规范 1705
表面积规范
活性面积规范
孔径规范
表面化学
孔隙化学
1706
颗粒处理
剪切力输入
1708
进行涂覆步骤
1710
进行化学封端步骤
1712
混合至热塑性材料中
1714
混合至环氧树脂中
1716
处理为:
碳纤维
玻璃纤维
丙烯酸纤维
纤维组合
无纤维
冷却
所得物 1718
至应用处理

图17A

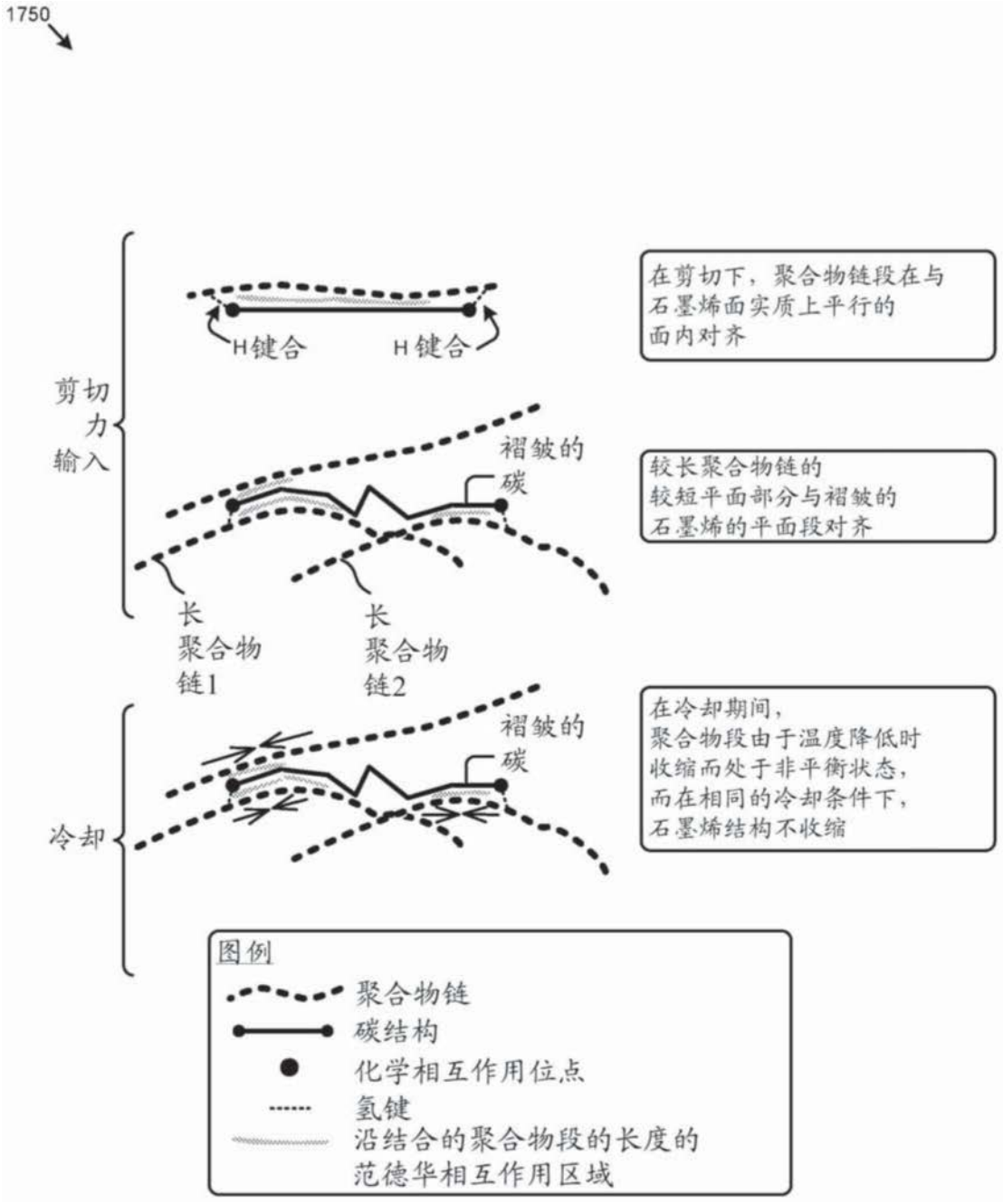

1750
剪切力输入
H键合
H键合
在剪切下，聚合物链段在与石墨烯面实质上平行的面内对齐
褶皱的碳
较长聚合物链的较短平面部分与褶皱的石墨烯的平面段对齐
长聚合物链1
长聚合物链2
冷却
褶皱的碳
在冷却期间，聚合物段由于温度降低时收缩而处于非平衡状态，而在相同的冷却条件下，石墨烯结构不收缩
图例
聚合物链
碳结构
化学相互作用位点
氢键
沿结合的聚合物段的长度的范德华相互作用区域

图17B

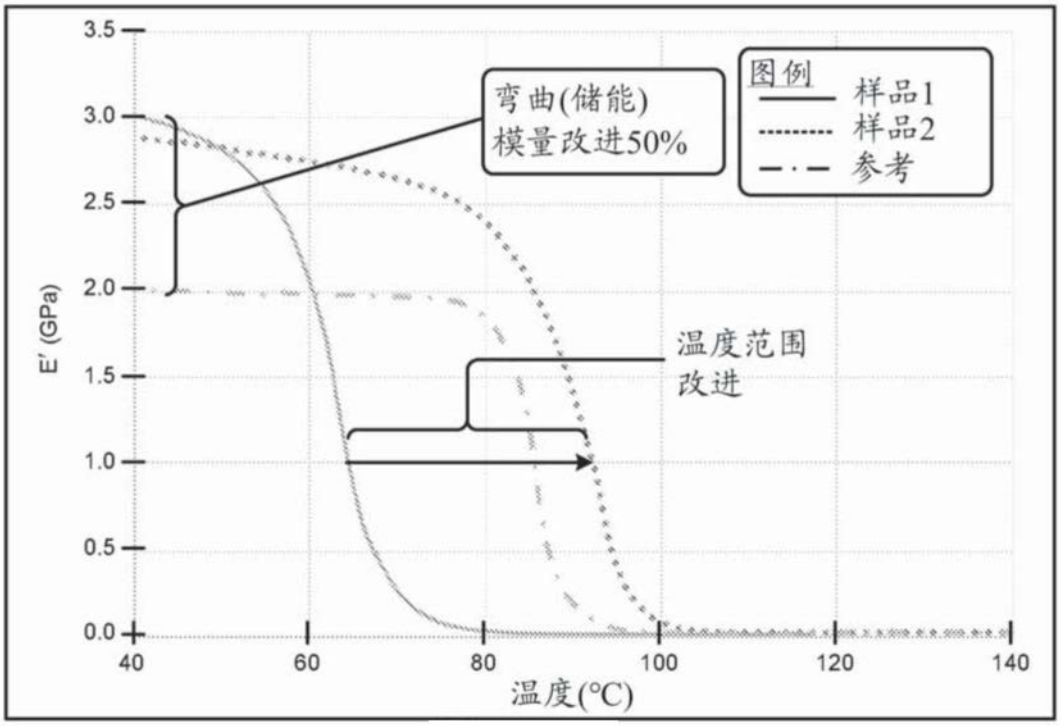

3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
E′ (GPa)
40
60
80
100
120
140
温度(°C)
弯曲(储能)
模量改进50%
温度范围
改进
图例
样品1
样品2
参考

图18A

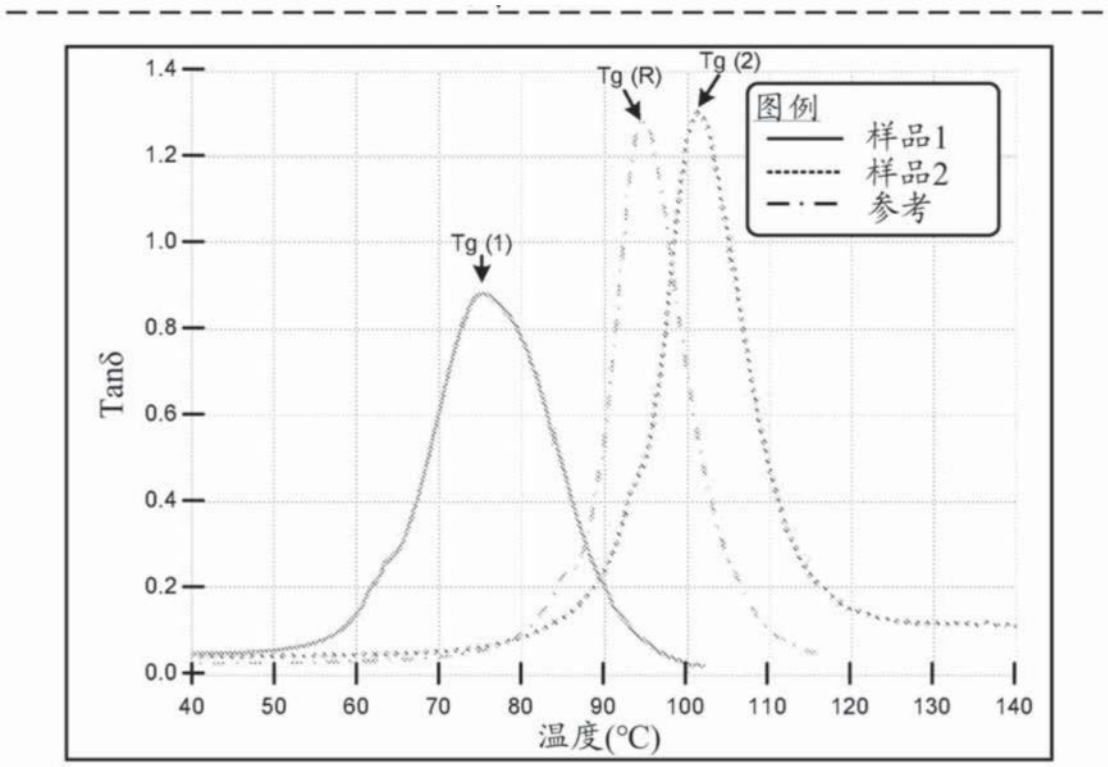

1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Tanδ
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
温度(°C)
Tg (R)
Tg (2)
Tg (1)
图例
样品1
样品2
参考

图18B

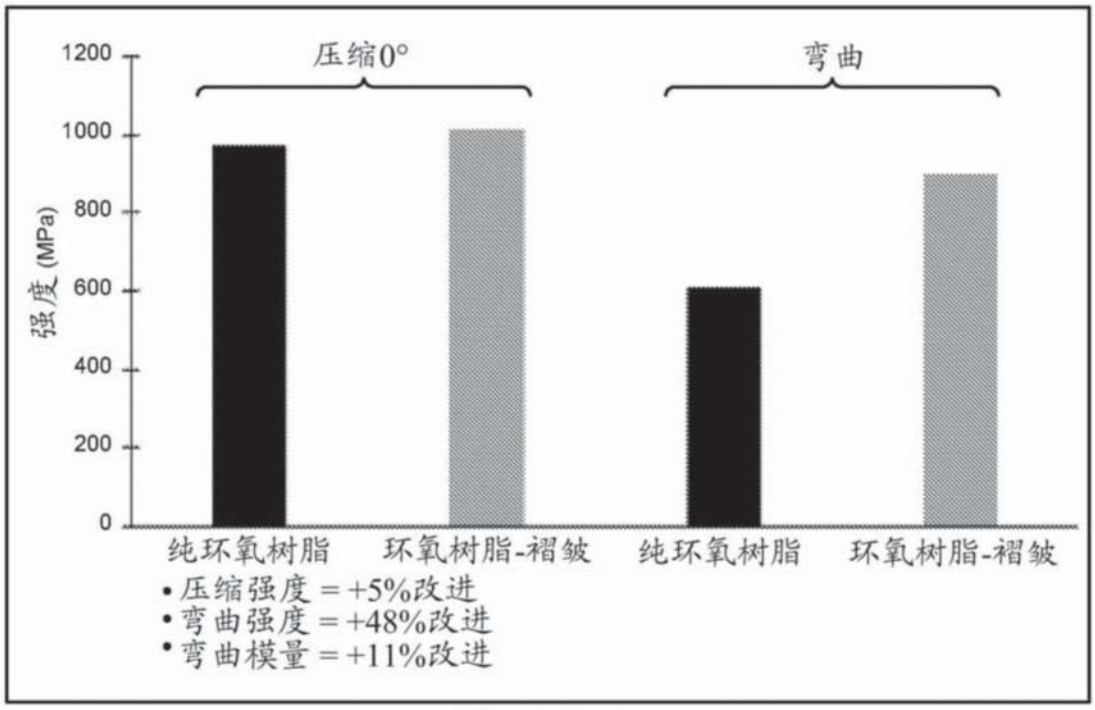

压缩0°
弯曲
强度 (MPa)
1200
1000
800
600
400
200
0
纯环氧树脂
环氧树脂-褶皱
纯环氧树脂
环氧树脂-褶皱
• 压缩强度 = +5%改进
• 弯曲强度 = +48%改进
• 弯曲模量 = +11%改进

图18C1

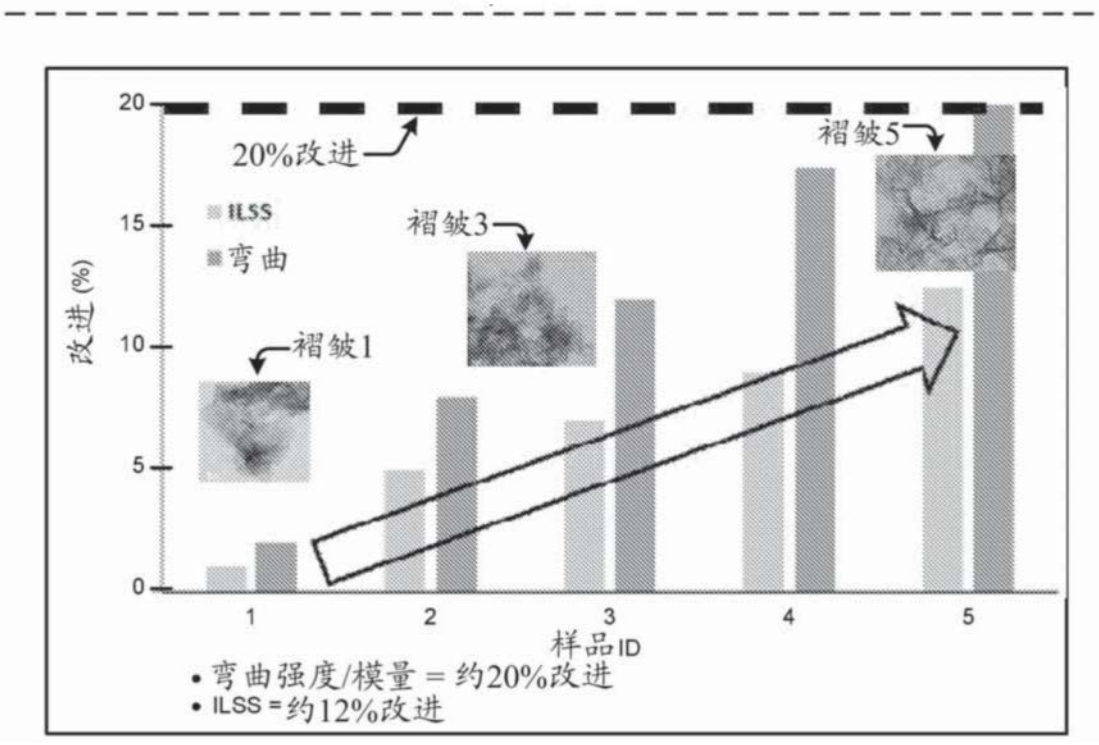

20%改进
ILSS
弯曲
褶皱1
褶皱3
褶皱5
改进 (%)
20
15
10
5
0
1
2
3
4
5
样品ID
• 弯曲强度/模量 = 约20%改进
• ILSS = 约12%改进

图18C2

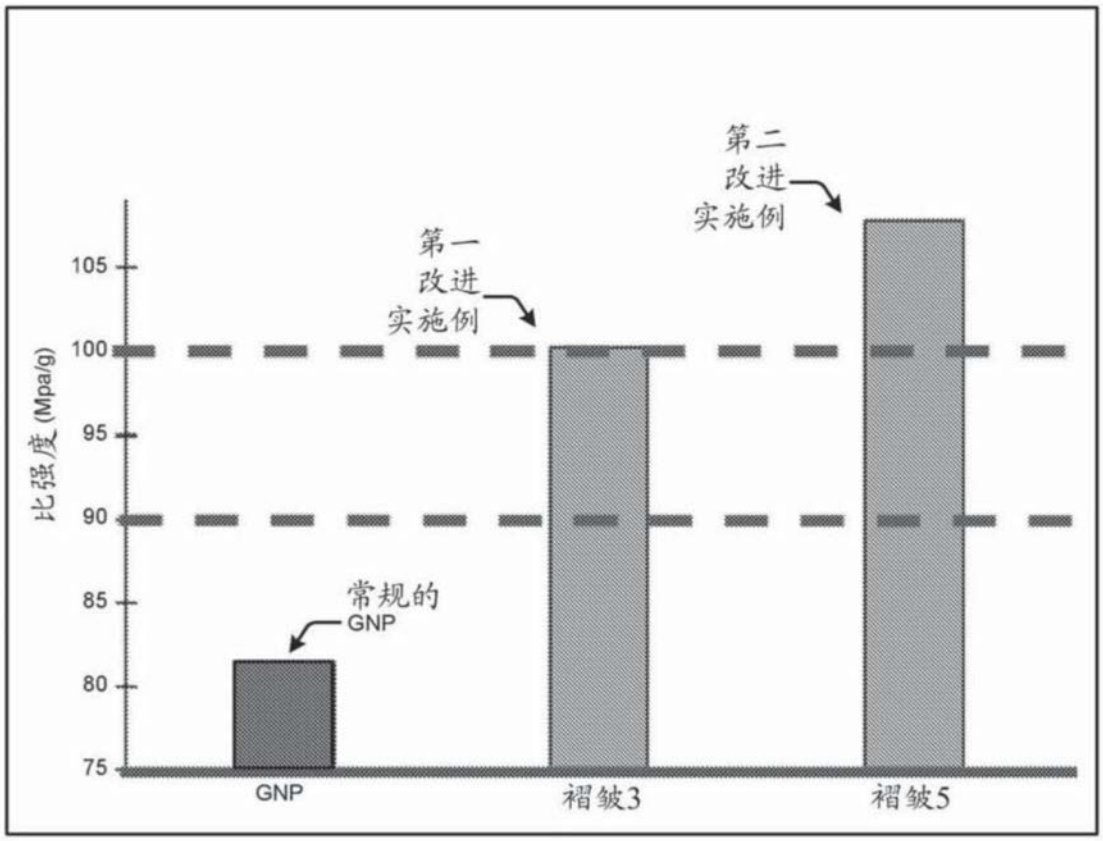

第二
改进
实施例
第一
改进
实施例
常规的
GNP
比强度 (Mpa/g)
105
100
95
90
85
80
75
GNP
褶皱3
褶皱5

图19A

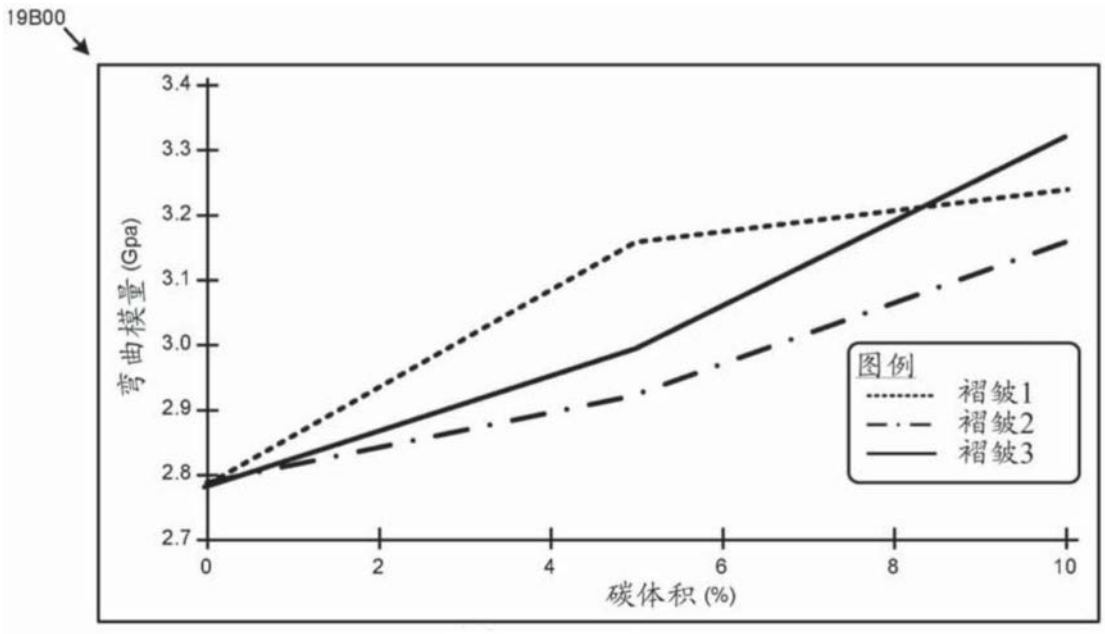

19B00
弯曲模量 (Gpa)
3.4
3.3
3.2
3.1
3.0
2.9
2.8
2.7
0
2
4
6
8
10
碳体积 (%)
图例
褶皱1
褶皱2
褶皱3

图19B1

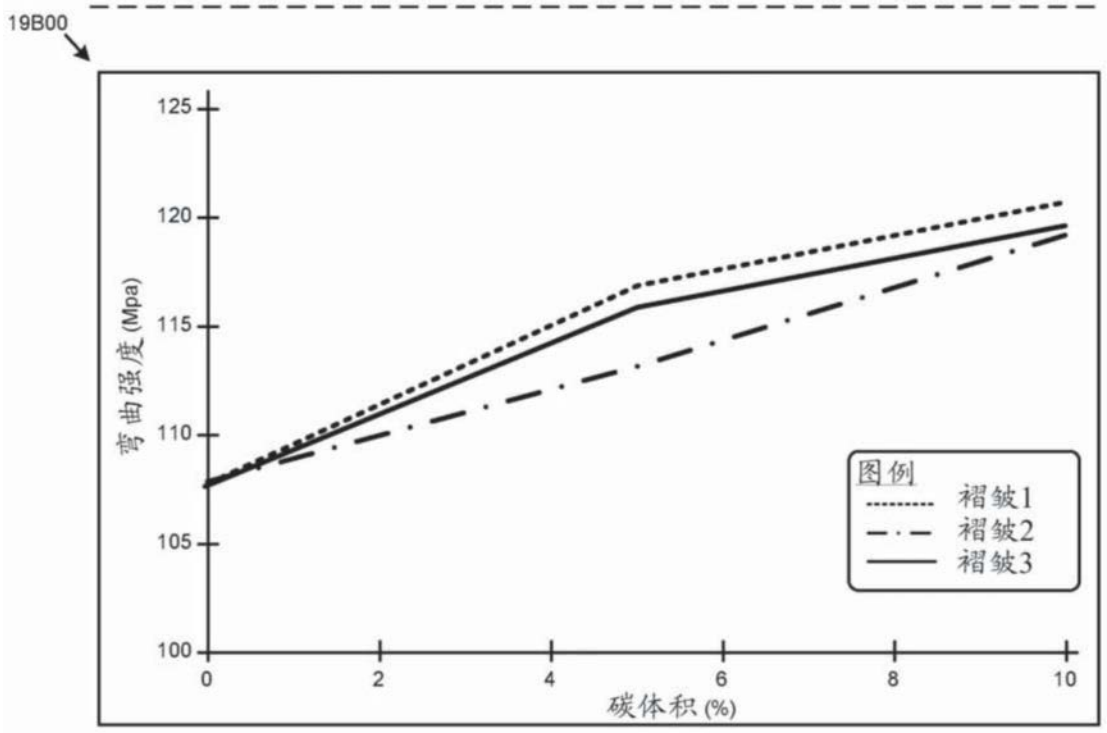

19B00
125
120
115
110
105
100
弯曲强度(Mpa)
0
2
4
6
8
10
碳体积(%)
图例
褶皱1
褶皱2
褶皱3

图19B2

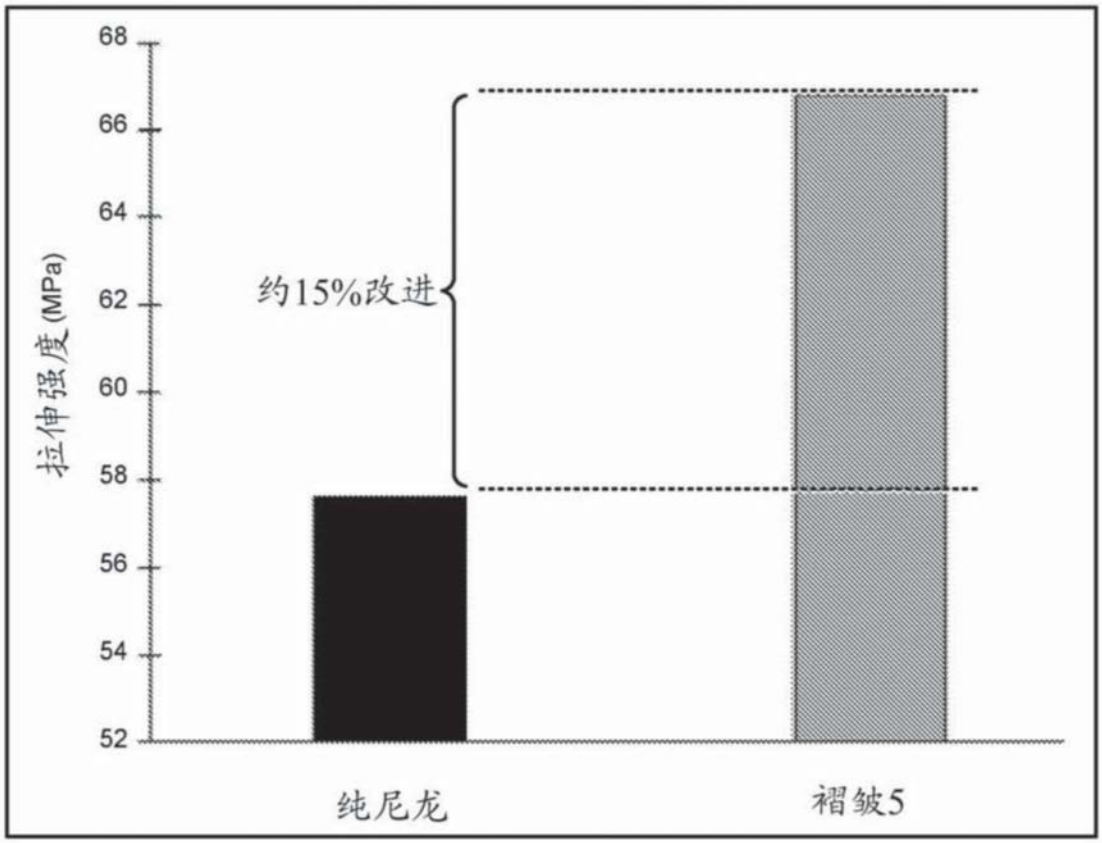

68
66
64
62
60
58
56
54
52
拉伸强度(MPa)
约15%改进
纯尼龙
褶皱5

图19C

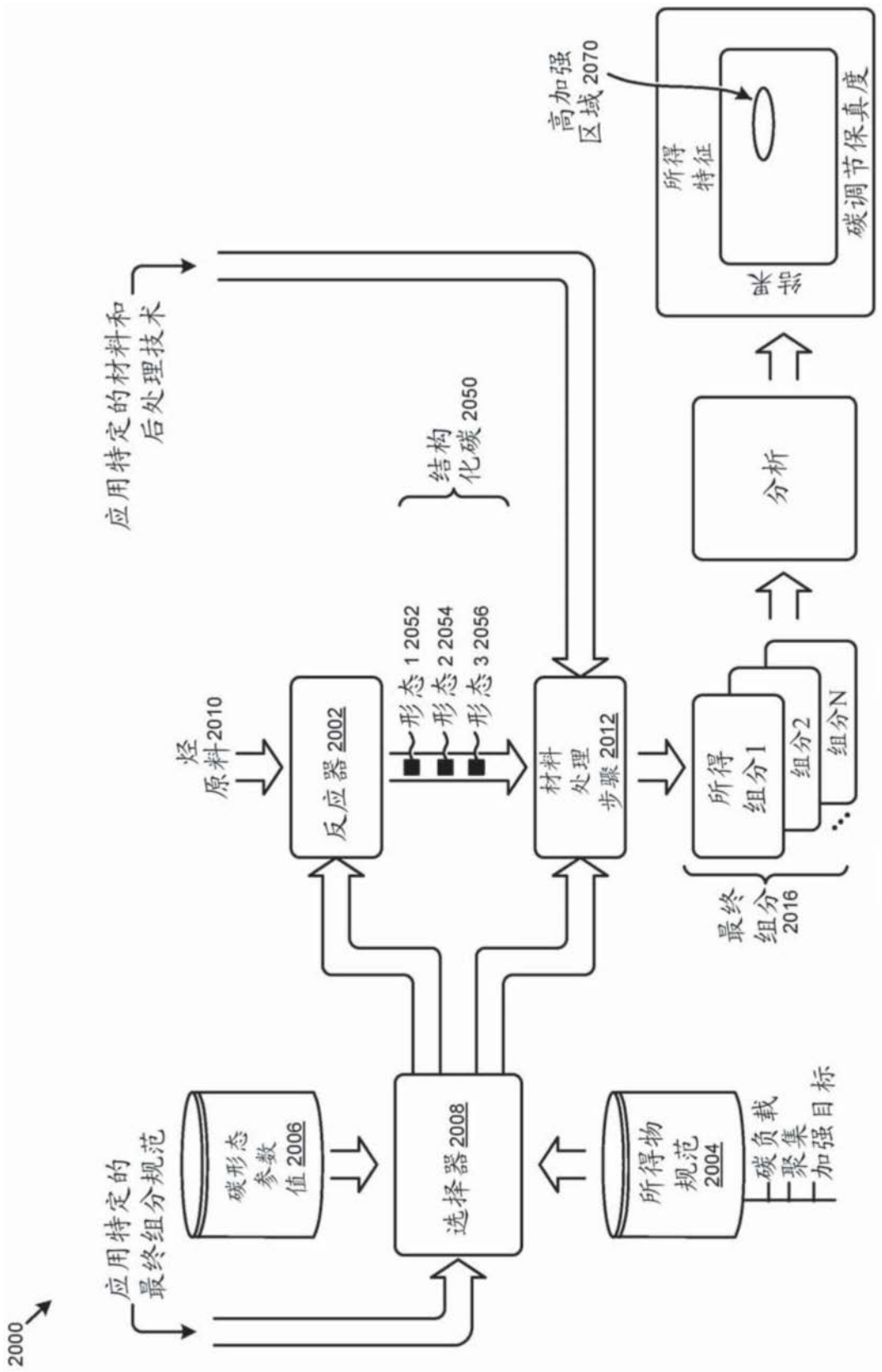

2000
应用特定的最终组分规范
碳形态参数值 2006
选择器 2008
所得物规范 2004
碳负载
聚集
加强目标
烃原料 2010
反应器 2002
形态 1 2052
形态 2 2054
形态 3 2056
材料处理步骤 2012
应用特定的材料和后处理技术
结构化碳 2050
所得组分 1
组分2
组分N
最终组分 2016
分析
高加强区域 2070
所得特征
碳调节保真度

图20

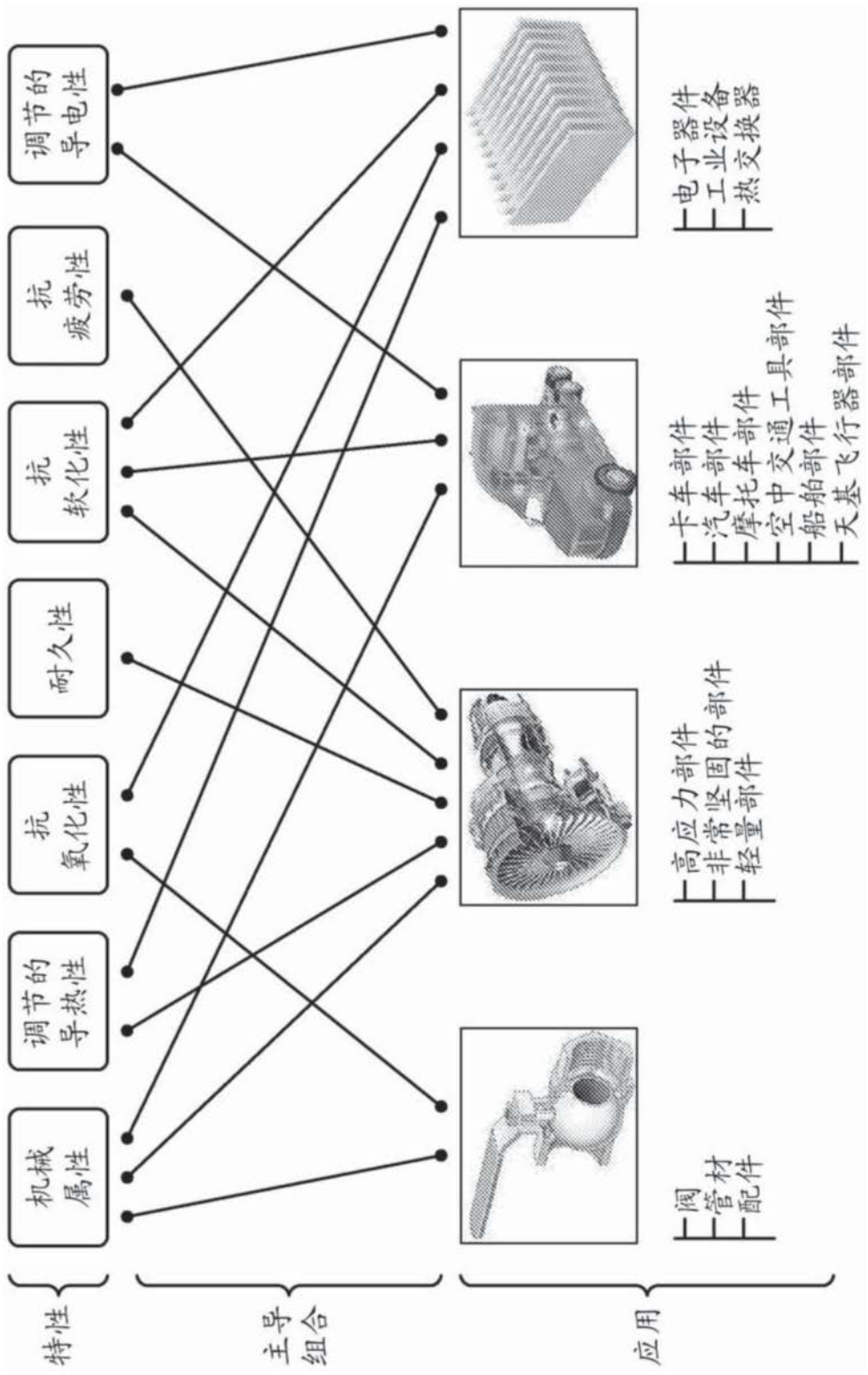

特性
主导组合
应用
机械属性
调节的导热性
抗氧化性
耐久性
抗软化性
抗疲劳性
调节的导电性
阀
管材
配件
高应力部件
非常坚固的部件
轻量部件
卡车部件
汽车部件
摩托车部件
空中交通工具部件
船舶部件
天基飞行器部件
电子器件
工业设备
热交换器

图21