



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103221338 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 08

(21) 申请号 201180055587. 0

代理人 张平元

(22) 申请日 2011. 09. 21

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C01B 31/04(2006. 01)

61/385, 087 2010. 09. 21 US

13/090, 053 2011. 04. 19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 05. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/052514 2011. 09. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/040303 EN 2012. 03. 29

(73) 专利权人 高温物理有限责任公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 R. W. 迪金森 B. W. O. 迪金森三世

J. K. 迈尔斯 O. D. 奥斯特豪特

L. J. 穆塞蒂

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

(56) 对比文件

CN 102826546 A, 2012. 12. 19,

CN 102976320 A, 2013. 03. 20,

EP 1560790 A1, 2005. 08. 10,

张守发. 镁在二氧化碳中的燃烧产物是什么. 《化学教学》. 1996, (第7期),

审查员 强婧

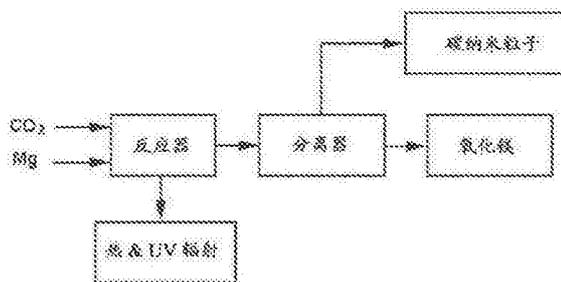
权利要求书1页 说明书25页 附图13页

(54) 发明名称

生产碳石墨烯和其它纳米材料的方法

(57) 摘要

公开了通过高热量蒸发和快速冷却制备纳米材料的方法。在一些优选的实施方式中,高热量通过二氧化碳和镁的氧化-还原反应产生,但是如果需要,在反应中也可以包含另外的物质。二氧化碳和镁在反应器中共同燃烧以制得产物,然后将它们通过适当的方法或反应分离或除去以得到单独的反应产物。反应是高能的,产生极高温度,并且也产生大量热和光,包括红外和紫外辐射,全部这些可以捕获和再次使用。通过改变反应温度和压力,可以控制碳纳米产品和其它纳米产品的类型和形态。反应也由多种输入物质产生纳米材料。



1. 制备碳石墨烯和其它纳米材料的方法,其特征在于以下步骤:在产生包含碳和氧化镁(MgO)的反应产物的高度放热氧化-还原反应中使二氧化碳(CO<sub>2</sub>)和镁(Mg)粒子共同燃烧,所述反应在1000°F至7000°F的温度进行,使所述反应产物冷却以形成碳石墨烯和MgO纳米粒子,将所述碳石墨烯和MgO纳米粒子彼此分离,和纯化所述碳石墨烯。

2. 权利要求1的方法,包括以下步骤:处理至少一些MgO以回收Mg,和在所述燃烧反应中使用至少一些回收的Mg。

3. 制备纳米材料的方法,其特征在于以下步骤:在产生极高能量和热量的氧化-还原放热反应中将一氧化碳(CO)和/或二氧化碳(CO<sub>2</sub>)和镁(Mg)共同燃烧,所述反应在1000°F至7000°F的温度进行,使所述反应的产物冷却形成纳米粒子,且将不同材料的纳米粒子彼此分离。

4. 权利要求1或2的方法,其中所述镁粒子具有2mm-4mm的尺寸。

5. 权利要求1-3任一项的方法,包括以下步骤:将所述反应的产物减小至较小的尺寸以减少聚结和提供具有较大表面积的更均匀样品。

6. 权利要求1-3任一项的方法,其中将非反应物与其它材料一起引入和/或与其它材料一起燃烧,以形成所述非反应物的纳米粒子或纳米复合物。

7. 权利要求6的方法,其中所述非反应物选自硅,银,金,铜,铁,及其组合。

8. 权利要求1-3任一项的方法,其中所述反应在CO<sub>2</sub>或惰性气体气氛中进行,该气氛防止所述反应产物的反应后燃烧。

## 生产碳石墨烯和其它纳米材料的方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请是2011年4月19日提交的申请13/090,053的部分继续申请案,并且也基于2010年9月21日提交的临时申请61/385,087,要求享有其优先权。

### 技术领域

[0003] 本发明总地涉及纳米材料的生产,更特别地涉及碳石墨烯(carbon graphene)和其它纳米材料的生产。

### 背景技术

[0004] 纳米材料是出现的新领域,目前主要致力于其研究和开发。纳米材料的特征可能显著不同于常规材料的那些特征,体现在可能对很多领域中的应用重要的方面,包括医药领域,半导体,能量储存,高级复合材料,电子学,和催化。很多纳米材料可以按利用它们量子力学性质的方式使用。

[0005] 最近,很多研究和兴趣集中在石墨烯。石墨烯是密集填充在六边形蜂窝状晶格中的一个原子厚的薄片形式的碳的同素异形体。石墨烯具有多种独特和所需的品质,包括特别的表面区域,电导率和电容,传热和传质能力,磁性质,以及拉伸强度和弹性模量的特别值。这些特性单独或组合时都可使碳石墨烯结构适用于多种重要的技术和市场,包括锂离子电池的电解储存介质和超电容器,用于微过滤的促进运输隔膜,作为基底材料的催化,发光二极管(LED)的传热和其它应用,用于计算处理的高频半导体,氢储存,平面屏幕和液晶显示屏(LCD)的传导材料,以及风力涡轮机和汽车中高级材料的增强剂。IBM已经证明100千兆赫石墨烯晶体管并说明1太赫晶体管石墨烯是可能的。

[0006] 存在多种制备石墨烯的已知方法,包括化学蒸气沉积,外延生长,石墨的微机械剥落,在电绝缘表面上的外延生长,胶体悬浮,石墨氧化物还原,从金属-碳熔体生长,乙醇钠的高温分解,和从纳米管生长。这些方法各自具有充分论证的优点和缺点。很多方法的共同优点是制备相对纯的石墨烯材料和在一些情况下制备大连续表面石墨烯材料的能力。方法如外延生长和胶体悬浮可以使得能够定制石墨烯材料以适用于非常具体要求。

[0007] 也存在多种制备其它形式的碳纳米材料例如纳米球、富勒烯、涡管(scrolls)和纳米管的已知方法,包括,例如,使用碳弧和激光技术。

[0008] 但是,迄今为止,没有用于制备碳纳米材料的方法已经成功商业化,但是已经为此作出了很多努力,特别是关于碳纳米管方面。因此,合理的顾虑是,石墨烯的商业生产也可能是难以实现的。所有已知的石墨烯形成方法具有重大的限制和缺点,包括依赖于相对稀有的高结晶石墨作为原料,高成本,和有限的可规模化能力。由于这些限制,已知的方法可能不能够提供低成本石墨烯的可靠供应来进行大量生产。

[0009] 本发明基于非常强效且可规模化的反应,其中优选的试剂或原料是二氧化碳(CO<sub>2</sub>)和镁(Mg)。

[0010] 当基于碳的燃料例如煤、石油、和天然气各自燃烧以产生热量时,会产生显著量的

CO<sub>2</sub>和其它燃烧产物,并且一个普遍关心的问题是在大气中存在历史上就较高并且在增加的量的CO<sub>2</sub>。科学家认为在大气中异乎寻常高含量的CO<sub>2</sub>可能会引起或已经引起不利的全球气候效应和海洋的酸化。尽管针对降低CO<sub>2</sub>排放已经提出了很多解决方案,公众和国家政策讨论中的优势模型包括通过几种化学机理中的一种或另一种捕获CO<sub>2</sub>,然后压缩捕获的CO<sub>2</sub>,最后,将CO<sub>2</sub>作为废物通过注射(隔离(sequestration))进入陆地中而处理。因为从化石燃料排放物中捕获CO<sub>2</sub>是昂贵的和耗能的,如果能将至少一些捕获的CO<sub>2</sub>投入生产用途而非作为废物处理,这将是期望的。用于将CO<sub>2</sub>还原为碳产品的经济可行、大规模、和有利可图的方法将会产生对捕获的CO<sub>2</sub>的需求并减少对隔离CO<sub>2</sub>的要求。

[0011] 存在多种用于还原CO<sub>2</sub>的已知方法。一种这样的方法是光合作用,这是众所周知的且存在丰富的可将CO<sub>2</sub>还原成碳的CO<sub>2</sub>还原机理,然后碳可被活体系统利用产生生命所必需的复杂的有机分子。但是,光合作用的缺点是在技术或人造生物系统中难以复制。

[0012] 氧化亚铁(包括磁铁矿和几种其它类似的矿物化合物),也已经发现它们可有益地将CO<sub>2</sub>还原成无定形形式的碳。同样,已经发现液态钾可有益地将CO<sub>2</sub>还原成无定形碳。而且,存在多种部分还原(矿化)方法,其中将CO<sub>2</sub>转化为碳酸盐。目前认为,与将CO<sub>2</sub>完全还原成碳相比,部分还原方法被认为是更加可行的隔离的替代方法,因为通常认为将CO<sub>2</sub>完全还原是急剧地吸热的,因此,在经济上是受到质疑的。但是,部分还原方法也具有缺点,即生产的材料的市场价值相对较低。

[0013] 总之,之前已知的CO<sub>2</sub>还原方法由于一种或多种因素在实践上和经济上是受限的,所述因素包括麻烦的质量流量要求,显著的能量要求,反应物的高成本,困难或危险的材料管理,和/或最终产品的低价值,其中产品的价值通常小于生产它们的成本。

[0014] 目前发现镁并非以纯的形式存在于自然界且必须通过一种或多种熟知方法从一种或多种其天然存在形式(包括氯化镁和氧化镁)制备。镁经常从海水制备,在海水中镁作为第二丰富的阳离子存在。在该生产方法中,将Mg用氢氧化钙沉淀,使沉淀物与HCl反应,最后通过电解还原成镁。其它方法,包括利用热量还原开采的富镁矿石的Pidgeon方法,用于制备相对较纯的镁。但是,这些方法相对昂贵并且不是总能生产所需的纯度水平。

## 发明内容

[0015] 通常,本发明的目的是提供用于生产碳石墨烯和其它纳米材料的新型和改善的方法。

[0016] 本发明的另一个目的是提供克服迄今为止用于生产纳米材料的技术的限制和缺点的以上特征的方法。

[0017] 这些和其它目的根据本发明如下实现:在产生高能量和温度为约5610°F或更高的热量的高度放热氧化-还原反应中使反应物共同燃烧,然后使反应的产物快速冷却以形成纳米粒子,然后将不同物质的纳米粒子彼此分离。

[0018] 在一些优选的实施方式中,高热量通过作为主反应物的二氧化碳和镁的氧化-还原反应产生。如果需要,另外的物质,例如反应催化剂、控制剂、或复合材料可以包含在反应中。该反应能够由多种输入的物质制备纳米材料。二氧化碳和镁在反应器中共同燃烧以制得纳米-氧化镁、石墨烯、石墨烯复合物、以及如果需要的其它纳米产品,然后将它们通过适当的方法或反应分离或除去以得到单独的反应产物。

[0019] 通过改变工艺参数,例如反应温度和压力,可以控制碳纳米产品和其它纳米产品的类型和形态。

[0020] Mg-CO<sub>2</sub>反应是高能的,产生约5610°F(3098°C)或更高的极高温,并且也产生大量形式为热和光的有用能量,包括红外和紫外辐射,全部这些能量在本发明中可以捕获和再次使用或者可以用于其它应用。燃烧的产物,特别是氧化镁,可以再循环从而提供另外的氧化剂用于与二氧化碳的燃烧。

[0021] 反应产物包括MgO(方镁石)和MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(尖晶石)的新型纳米晶体以及这些纳米晶体与沉积在它们之上或与它们层插的多层石墨烯的复合物。

#### 附图说明

[0022] 图1是根据本发明生产碳石墨烯和其它纳米材料的方法的一种实施方式的流程图。

[0023] 图2是根据本发明生产碳石墨烯和其它纳米材料的方法的另一种实施方式的流程图。

[0024] 图3是进行本发明方法的反应器的一种实施方式的垂直断面图。

[0025] 图4是在图3的实施方式中作为连续环状流燃烧室操作的反应室的垂直断面图。

[0026] 图5是在图3的实施方式中作为离心分离器操作的反应室的垂直断面图。

[0027] 图6是进行本发明方法的系统的一种实施方式的方块图。

[0028] 图7是进行本发明方法的系统的另一种实施方式的方块图。

[0029] 图8是适用于图7的实施方式的高压CO<sub>2</sub>反应器或炉子的一种实施方式的分解垂直断面图。

[0030] 图9是在图8的实施方式中反应器的上端盖的底部平面图。

[0031] 图10是在图8的实施方式中反应器的下端盖的顶部平面图。

[0032] 图11是进行本发明方法的系统的另一种实施方式的方块图。

[0033] 图12是用于进行本发明方法的反应器的另一种实施方式的部分示意的垂直断面图。

[0034] 图13是在图12的实施方式中反应室的较低壁的放大底部平面图。

[0035] 图14是用于进行本发明方法的反应器的另一种实施方式的部分示意的垂直断面图。

[0036] 图15是用于进行本发明方法的反应器的另一种实施方式的部分示意的垂直断面图。

[0037] 图16是图15中沿线16-16截取的横截面图。

[0038] 图17是显示在本发明的一种实施方式中通过电解还原将MgO转化为Mg的流程图。

[0039] 图18是根据本发明制备的具有石墨烯薄片和石墨烯-MgO复合物的材料的透射电子显微镜法(TEM)明视场图象。

[0040] 图19是通过本发明方法制备的约40纳米等级的氧化镁(方镁石)的立方体和六边形晶体的TEM图像。

[0041] 图20是根据本发明制备的具有多层的石墨烯-MgO晶体的TEM图像。

[0042] 图21是通过本发明方法制备的氧化镁(方镁石)立方纳米晶体的扫描电子显微镜

法(SEM)图像。

[0043] 图22a是在10纳米等级上用固体CO<sub>2</sub>(干冰)产生的石墨烯样品的TEM图像。

[0044] 图22b是在10纳米等级上用固体CO<sub>2</sub>(干冰)产生的石墨烯样品的TEM图像。

[0045] 图22c是在20纳米等级上用气态CO<sub>2</sub>产生的石墨烯样品的TEM图像。

### 具体实施方式

[0046] 综述

[0047] 在本发明中,氧化剂例如CO<sub>2</sub>与还原剂例如镁在高温反应器中燃烧以形成各种纳米等级产品例如石墨烯,石墨烯复合物,MgO,和其它纳米材料。因此,如图1说明,将CO<sub>2</sub>和镁引入反应器,在反应器中进行燃烧反应,产生主要由碳和MgO纳米粒子组成的纳米级材料的非均质混合物。反应产生大量能量,包括温度为5610°F(3098°C)或更高的热量,红外辐射,可见光,和紫外电磁辐射,全部的这些都可被捕获和利用。然后将碳和氧化镁彼此分离并形成任何其它反应产物,所述其它反应产物可以存在于整体组的工艺步骤中,例如环状流分离,漩涡分离,重力池分离(gravity cell separation),浮选分离,离心分离,酸洗涤,去离子水洗涤,超声处理,在真空中升高温度的处理,和/或其它适宜的分选方法。回收通过反应产生的热量以用于分离步骤和用于纯化反应产物,可以回收通过反应产生的UV辐射和其它能量以用于其它用途。控制化学方法、反应温度、冷却速率、压力、输入物质和气体及其它参数以确定反应产物的品质、特性和形态。回收全部或部分的MgO产物以提供高度纯化的镁用于反应。

[0048] 通过本发明制备的产物通过控制方法所有阶段的变量确定,所述所有阶段即反应前,反应过程中,和反应后。例如,已经发现将另外的物质引入到反应中导致产生所添加物质的纳米形式和复合物,已经发现改变反应温度和梯度会影响反应产物的形态,已经发现改变分离和纯化处理可显著改变产品的构成(constituency)。

[0049] 已经发现本发明可生产新型层插和多层的石墨烯-氧化镁复合物以及各种形式的纳米级MgO粒子,包括方镁石,或结晶MgO。存在于反应的其它物质也可以转化为纳米材料或复合物。例如,当铝作为合金材料存在于镁中时,本发明制得纳米尖晶石(结晶MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)。可以将其它氧化剂引入到反应中作为与原料的共同输入物以制备新型复合物或单组分纳米结构。而且,可以将非反应物物质例如硅、银、金、铜、和铁引入到反应中以制得纳米形式的那些材料,修饰有那些材料的石墨烯,以及石墨烯复合物和它们的其它纳米复合物。

[0050] 镁-CO<sub>2</sub>反应是高度放热的并且跨越电磁波谱产生高能量通量,包括范围为5610°F(3098°C)的极高温度。本发明包括工艺控制和保留反应强烈能量的系统,包括管理、捕获、和再使用该能量以改善方法的操作和经济效率。来自反应的热量可以用于产品分离和纯化和用于将MgO转化为镁从而用于方法中的循环、或者用于销售以用于产生电流或其它用途。也捕获和使用通过反应产生的紫外线能。

[0051] 再循环大多数或全部MgO产物而用于反应不仅保持原料成本下降,而且对镁的市场的影响最小化,特别是当本发明以大规模操作时。在关于从开采来源生产镁的有限能力方面这也是重要的。在一种本发明优选的实施方式中,例如,通过电解将MgO产物还原为镁,与制备镁的常规技术相比,这是相对低成本的能量有效的方法。

[0052] 本发明的产品包括纳米级材料例如碳石墨烯和MgO纳米粒子,以及如果需要,新型

石墨烯复合物和其它纳米材料。本发明也可以制备非碳纳米材料例如尖晶石和新型层插或分层的石墨烯-方镁石和石墨烯-尖晶石复合材料,并且认为本发明也能够制备很多其它形式纳米材料。而且,正如以上提及,可以将非反应性物质例如银或硅引入到反应中以制备纳米-银,纳米-硅,银或硅修饰的石墨烯,银-或硅-石墨烯复合物,以及其它银或硅纳米复合物。通过本发明制备的两种形式的纳米晶体是尖晶石(结晶 $MgAl_2O_4$ )和方镁石(结晶 $MgO$ )。而且,也已经制得了这些纳米晶体与沉积在它们之上的或与它们层插的多层石墨烯的复合物。在这样的复合物中,各层以一纳米或更小的范围分开并通过范德华力保持在一起。认为石墨烯-方镁石和石墨烯-尖晶石纳米复合物是新型材料。

[0053] 尽管 $CO_2$ 和镁的放热反应用于优选的实施方式,热量可以通过其它来源供给,例如其它放热化学反应,高温核反应堆,太阳能炉,电弧,磁致水力加热等离子体,以及氢气或其它燃料的燃烧,或其它适宜的方法。同样,制备石墨烯的初始反应物可以是任何含碳的分子,例如二氧化碳,一氧化碳,光气( $COCl_2$ ),甲烷,乙烯,乙炔,其它含碳的物质,及其组合。类似地,其它土金属例如铝、钛、锌、钠、锂、钙、及其组合可以用作还原剂。

[0054] 优选的实施方式

[0055] 在图2中说明的实施方式中,将 $CO_2$ 和镁引入到高温反应器21,在那里它们在高度放热的氧化-还原反应中共同燃烧,所述反应产生高能量和温度为约 $5610^\circ F(3098^\circ C)$ 或更高的热量,同时根据以下关系产生由氧化镁( $MgO$ )和碳组成的均质反应产物:

[0056]  $2Mg(s)+CO_2(g)\rightarrow 2MgO(s)+C(s)$ 。

[0057] 均质反应产物通过过热反应产物的有益膨胀或通过另外的有效冷却快速冷却以淬灭并保留纳米粒子结构,然后在去离子水浴22中润湿。这导致纳米碳石墨烯和纳米 $MgO$ 反应产物变湿,其中一些 $MgO$ 与水反应形成氢氧化镁( $Mg(OH)_2$ ):

[0058]  $MgO(s)+H_2O(l)\rightarrow Mg(OH)_2$ 。

[0059] 然后用超声探针23(例如以20千赫的频率和500瓦的功率水平操作)处理混合物,从而将非均质反应产物打碎成较小粒子,暴露较多表面积用于之后的处理或加工。

[0060] 将氢氯酸( $HCl$ )24添加到超声处理的混合物中。碳石墨烯对 $HCl$ 惰性,但是 $HCl$ 与混合物中未反应的镁以及溶解的 $MgO$ 和 $Mg(OH)_2$ 反应形成氯化镁( $MgCl_2$ )和水( $H_2O$ ):

[0061]  $Mg(OH)_2(s)+2HCl(l)\rightarrow MgCl_2(s)+2H_2O$  (1)。

[0062] 在用 $HCl$ 处理反应产物之后,使用布氏真空漏斗26以及2.5微米滤纸将溶液过滤,其中石墨烯沉积在滤纸上而 $MgCl_2$ 通过。然后在第一加热阶段27中将滤纸和石墨烯加热至温度 $93^\circ C$ 以干燥石墨烯和促进它们从滤纸移除。

[0063] 为完全除去附接于石墨烯或与石墨烯共混合的任何氧化物,将石墨烯放进干燥的石英舟(seasoned quartz boat)中并在干燥的石英管炉28中在真空下在温度 $1150^\circ C$ 加热预定的时间。重复该步骤直至石墨烯已经达到所需水平的纯度,其中连续重复使得石墨烯产品中镁污染物线性减少。

[0064] 来自过滤器26的 $MgCl_2$ 通过在池29中电解加工以将镁和氯分离:

[0065]  $MgCl_2(s)+能量\rightarrow Mg(s)+Cl_2(g)$ 。

[0066] 将镁再循环至反应器21以用于 $Mg-CO_2$ 反应,氯可以再循环或出售。

[0067] 将从反应器排出的氧化镁捕获并通过过滤30处理以回收 $MgO$ 纳米粒子。

[0068] 反应优选地在强绝缘、外部冷却的反应器中进行,其一种实施方式显示于图3。该

反应器具有竖直的端部开口的反应室31,其具有内部柱形侧壁32,外部侧壁33,各壁之间的绝缘体34,和底板36。内壁是双壁结构,其中内部层或区域32a由可经受约 $5610^{\circ}\text{F}$ ( $3098^{\circ}\text{C}$ )或更高的反应温度且不引入杂质到反应中的材料制成,外部层或区域32b由也可以经受通过反应产生的高温的绝缘材料制成。内部层或区域可以,例如,由以下物质制成:氧化锆和稀土氧化物的混合物、石墨、或与高温相容的另一种适宜的材料。外壁33由金属制成并且由液体冷却以降低局部温度和收集废热量。开口例如入口37,37提供与反应室内部的连通并允许控制引入原料或试剂、惰性气体、其它物质和气体、和传感物(sensors)到反应室中。其它开口(未显示)提供从室中受控地收回反应产物。

[0069] 反应器中的 $\text{CO}_2$ 气氛提供防止石墨烯、其它反应产物、和石墨反应器壁燃烧的无氧环境。在端部开口的反应器的出口端, $\text{CO}_2$ 气体区域允许碳产物额外的时间以冷却低于点燃温度。可以在氩气流中将用于反应的镁金属粒子注射到反应器中,氩气也可以用于提供屏障以保持其它潜在反应性气体例如氧气或氮气在燃烧反应之外。

[0070] 反应器可以按间歇模式或按连续模式操作。已经发现间歇操作允许显著控制反应参数,包括例如反应时间,并且对于某些最终产品目标可能是优选的。但是,连续法通常在较短的时间段中提供较大的产物收率,并且因此可以在很多应用中是优选的模式。

[0071] 在间歇模式中,气态 $\text{MgO}$ 有益地从反应室喷出,而其它反应产物在室外分离,其中反应产物作为非均匀混合物进入分离过程,如图2的实施方式所示。

[0072] 在连续模式中,反应产物的初始分离发生在反应室,正如例如图4中所示。此处,显示反应器作为连续环状流燃烧室操作,其中碳和氧化镁反应产物的初始分离发生在环状流工艺中。在该实施方式中,将 $\text{CO}_2$ 气体和固体镁粒子进料到室的较低部分并用电弧或氢-氧火焰点燃以产生流化 $\text{CO}_2$ 、氧化镁、和反应粒子向上导向的环状流,其中高密度环状流组分39在室的外部,低密度环状流组分41在内部区域。当所述流向上行进时,内部区域和两个区域之间的边界向外扩大,其中较大密度的粒子集中在室朝向反应区顶部的侧壁附近。尽管显示反应器具有垂直方向和向上的流动,但是反应器可以倒转并具有向下方向的流,或者其可以水平取向且具有水平流动,如果需要的话。

[0073]  $\text{CO}_2$ 和 $\text{Mg}$ 的点燃通过电弧或火焰在反应室的基底引发,且内部流动区域的锥形形状源自 $\text{Mg}-\text{CO}_2$ 反应中粒子的活动。因此,如上提及,在室的外部区域存在高密度、加热的纳米碳和氧化镁粒子的向上的流,且在内部区域存在低密度、加热的纳米碳和氧化镁粒子的向上的流,其中内部区域随着所述流向上行进而向外扩张。当反应产物向上运行通过环状流区域时,它们也可以获得速度的旋转分量,其或是天然产生或是得自进一步辅助分离过程的固定的叶片。因此,正如说明,高密度、低旋转速度、较低温度的纳米碳粒子和氧化镁粒子的向上流动发生在室的外部部分,而高旋转速度、低密度、极热纳米碳粒子和氧化镁粒子的向上流动发生在最内区域。反应室的长度或高度足以允许 $\text{C}/\text{Mg}$ 物质在其离开反应器之前冷却。

[0074] 结果是,初始阶段分离工艺整合进反应器中,这辅助作为流体密度函数的流体或淤浆的分离。 $\text{MgO}$ 蒸气有利地升至室的顶部并且可以收集,例如,使用部分真空、冷却系统、和容器收集。在反应室顶部的排放口可以用于进一步促进纯 $\text{MgO}$ 的有益收集。在离开反应室之后,将反应产物进一步分离和处理以进一步制备它们以用于销售和再循环。对反应的温度、地点和持续时间的管理和控制将决定通过反应器燃烧方法产生的物质的最终组成。

[0075] 使反应室绕其中心轴42旋转,如图5说明,在它们向上流动通过反应区时提供对反应产物的离心分离。在该区的下部区域43中,存在碳纳米粒子、MgO、和其它反应产物以相对较低的旋转速度和温度的向上流动和通量,其中较高和较低密度的粒子散布在该区域的内部部分41和外部部分39两者中。当粒子到达室的上部区域44时,它们已经获得高得多的旋转速度,并且它们是非常热的,其中较高密度的粒子集中在邻近侧壁32的外部区域,较低密度的粒子集中在内部区域。

[0076] 在图6中说明的间歇法中,将CO<sub>2</sub>和镁引入到反应炉46中,在那里它们在高度放热的氧化-还原反应中共同燃烧,如上讨论,产生碳和氧化镁(MgO)产物的混合物,将该混合物递送至制备阶段47,在该阶段将它们磨细成较细粒子并制备用于进一步加工。将这些粒子在超声降解器48中的去离子水中超声处理,然后在氢氯酸(HCl)中洗涤。碳石墨烯对HCl惰性,但是HCl与混合物中的未反应的镁以及溶解的MgO和Mg(OH<sub>2</sub>)反应形成氯化镁(MgCl<sub>2</sub>)和水(H<sub>2</sub>O)。

[0077] 碳石墨烯和MgCl<sub>2</sub>的水溶液在真空过滤器49中过滤以将石墨烯与MgCl<sub>2</sub>分离。将石墨烯在干燥器51中干燥并再循环回去以通过超声、过滤器、干燥器、和加热阶段以进一步纯化它们。石墨烯再循环的次数通过所需的纯度水平确定,并且通常为每循环批次约3或4次。当纯化工艺完成时,将石墨烯通过产物线(product line)52排放。

[0078] 将通过Mg-CO<sub>2</sub>反应产生的氧化镁(MgO)收集并转化为镁,将镁再循环用于该反应。因此,将来自反应器的的气态MgO收集并使其在收集器53中凝固,然后在溶解器54中用HCl洗涤并转化为MgCl<sub>2</sub>。将该MgCl<sub>2</sub>连同在过滤器49中从碳石墨烯分离的MgCl<sub>2</sub>在干燥器55中共同干燥。然后将干燥的MgCl<sub>2</sub>通过在池56中电解分成镁和氯。使镁在冷却器57中冷却,然后在收集器和研磨机58中收集并磨成较细粒子(例如400目)。将来自研磨机的镁粒子进料回反应器46并用于燃烧工艺。尽管研磨用于该特定实施方式,但是镁也可以通过其它方法(例如切割或由熔体冷却小液滴)减小为较细粒子。

[0079] 除了反应产物之外,CO<sub>2</sub>和镁的燃烧也产生显著量的热量和能量,它们在该方法的其它步骤被捕获和利用,例如超声和干燥,或者其它方式。

[0080] 用于该方法的氯、氢、和HCl由池59提供,其中将氢(H<sub>2</sub>)和甲烷(CH<sub>4</sub>)与源自电解池56的氯供应至池59。

[0081] 图7说明间歇法的另一种实施方式,其中CO<sub>2</sub>和镁的点燃通过氢-氧火焰引发。将氢和氧通过分支62、63供应至反应器61,每个分支包括关闭阀64、减压阀66、止回阀67、和电操作的控制阀68,在分支62中指定为单引号且在分支63中指定为双引号。分支线中的压力通过压力传感器69', 69"监测。来自分支的氢和氧在在反应器中一起混合并通过在进料线中具有止回阀72的进料线71递送至反应器,该止回阀72防止从反应器回流至分支。用于氢-氧混合物的高压火花点火器73位于反应器的基底。

[0082] 提供装置,该装置用于将CO<sub>2</sub>在较低的压力水平下供应至反应器直至发生点燃,然后在较高压力进行供应。该装置包括低压分支76和高压分支77。低压分支具有减压阀78,流动控制阀79,和止回阀81,其中流量计82和压力传感器83用于监测分支中的流量和压力。高压分支具有控制阀84。将CO<sub>2</sub>通过具有关闭阀86和压力传感器87的供应线85供应至两个分支。将来自分支的CO<sub>2</sub>通过进料线88供应至反应器,其中压力传感器89用于监测该线路中CO<sub>2</sub>的压力。

[0083] 反应器61具有可拆卸的罩或盖61a,当取下盖子且反应器未操作时,将待燃烧的镁粒子直接倒入反应器。

[0084] 排放线91连接于反应器用于收集反应的产物,其中具有控制阀92用于控制产物排放,且具有压力释放阀93,在反应器中的压力变得过高的情况下燃烧的气体产物可通过压力释放阀93逃逸。

[0085] 真空系统94也连接于反应器用于收集CO<sub>2</sub>和镁的燃烧产生的MgO粒子。控制阀96包含在反应器和收集器之间的线路97中,压力传感器98监测线路中的压力。

[0086] 将来自压力传感器和流量计的数据输送至数据获取和控制系统99,其处理数据并控制控制阀和点火器的操作。

[0087] 为开始该方法,将盖子从反应器取下,并将Mg粒子倒入室中。放回盖子,打开控制阀79以允许CO<sub>2</sub>在通过调节阀78设定的减压下流进反应器。也将控制阀68',68"打开以允许氢气和氧气流进反应器,将点火器73打开以点燃这些气体。氢-氧火焰点燃Mg粒子和CO<sub>2</sub>,当它们开始剧烈燃烧时,关上控制阀68',68"以切断氢气和氧气的流。同时,打开控制阀84以将高压CO<sub>2</sub>输送至反应室,关上阀79以切断低压流。当反应进行时,打开控制阀92以允许通过排放线91排放和收集反应产物,打开控制阀97以允许真空系统96将气态MgO抽进真空收集器中,其中真空收集器收集MgO粒子。

[0088] 适用于图7中方法的高压CO<sub>2</sub>反应器或炉的一种实施方式如图8-10所示。该反应器具有柱形侧壁101,其具有端盖102、103,它们通过螺纹连接于侧壁的上端部分和下端部分以形成闭合的室104。它们由可以经受极高反应温度的材料制成,并且在说明的实施方式中,它们由碳钢管螺纹接管(nipple)和一对碳钢管螺帽(cap)组成,其中螺纹接管的长度和螺帽的外径都为约5英寸。

[0089] 反应器床106配置在下端盖103的底部壁103a中。该床包括1/4英寸深的凹处(pocket)107,其在填充有材料108的底部壁的一半处形成,所述材料108例如二氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)或氧化锆,该材料可以经受高温并且不将杂质引入到反应中。

[0090] 开口在端盖中形成从而当反应器在使用中时可提供与反应器室的连通。开口包括在下端盖的侧壁103b中的H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>入口109和点燃口111,在上端盖的上部壁102a中的CO<sub>2</sub>入口112,用于碳和镁反应产物的上部壁102a中的产物出口113,和用于气态MgO的上部壁中的另一个出口114。这些开口具有螺纹从而连接于运送引入的气体、点燃导体(ignition conductor)、和反应产物的线路。排料孔(Clearance holes)116,117在侧壁101中形成与下端盖的侧壁中的入口109和点燃口111对准。在该特定的实施方式中,不存在镁的开口,因为其通过移开顶盖并将镁粒子倾倒在反应器床上引入。

[0091] 图11说明一种实施方式,其中CO<sub>2</sub>和镁的点燃通过电弧引发。在该实施方式中,CO<sub>2</sub>在环境压力通过供给线119供应至反应器118,其中供给线119包括关闭阀121、减压阀122、控制阀123、和止回阀124,其中压力传感器125,126和流量计127用于监测线路中的压力和流量。反应器壁和盖子由下述材料制成,例如碳钢,该材料能够经受由反应产生的高温,石墨坩埚128配置在反应室内用于盛放用于燃烧的镁粒子。那些粒子通过移开盖子并将它们倾倒在坩埚中引入。反应器内的温度和压力通过热电偶129和压力传感器131监测。

[0092] 用于引发CO<sub>2</sub>和镁的点燃的电弧由电弧发生器132提供,该电弧发生器132可以,例如,类似于用于弧焊机的那些且具有约90安培和40伏AC的额定值。

[0093] 参见图6的实施方式,反应产物通过排放线133收集,排放线133包括控制阀134和压力释放阀136,MgO粒子在真空收集器137中收集,真空收集器137通过包括控制阀139和压力传感器141的输出线138连接于反应器。

[0094] 将得自压力传感器、流量计、和热电偶的数据送到数据获取和控制系统142,该系统处理数据并控制对控制阀和电弧发生器的操作。

[0095] 采取小心以确保喷出的反应产物特别是石墨烯不会通过碳与氧气和高热量的相互作用产生反应后燃烧。保持在反应出口点存在CO<sub>2</sub>或类似的惰性气体,并通过一体式冷却系统从出口点抽出高热量。

[0096] 已经发现在图11的实施方式中纳米碳石墨烯和纳米MgO反应产物每个批次之间是极其一致的。同样,与使用固体CO<sub>2</sub>原料的间歇法相比,使用气态CO<sub>2</sub>原料,该方法已经产生可测定程度的显著较少的层插的材料,特别是包封在石墨烯层中的MgO。在该实施方式中也将气态一氧化碳(CO)作为可替换原料研究,但是CO-Mg反应远比Mg-CO<sub>2</sub>反应剧烈程度小,可能是由于较少量的氧可用于反应。CO可以用于调节Mg-CO<sub>2</sub>反应。

[0097] 在图12的实施方式中,低压CO<sub>2</sub>气体用于反应工艺。该实施方式包括反应室143,其具有柱形侧壁144和底部壁146,它们由如碳钢的材料制成,所述材料可经受反应的高温。室在顶部打开,石墨坩埚147置于室内以盛放镁粒子148。将CO<sub>2</sub>气体在大气压力通过室壁中的口引入到室中并使其穿过底部的槽孔149,151和坩埚的侧壁147a,147b。

[0098] 护罩(hood)152安装在侧臂144的较高部分用于收集通过CO<sub>2</sub>和镁在反应室中的燃烧生成的氧化镁(MgO)。通过连接于护罩的排放端的真空操作的收集器153将MgO抽进并通过护罩,其中当真空系统可将MgO抽进收集器时在排放端的阀154用于控制。护罩可以从室上移开以允许将镁粒子倒入坩埚中。

[0099] 图14中所示的实施方式大概类似于图12的实施方式,类似的参考数字指示两个图中相应的要素。在图13的实施方式中,护罩152由不锈钢制成并且包括冷却室156,该冷却室156具有螺旋运输器157用于冷却MgO并促进从反应器回收MgO粒子。在说明的实施方式中,冷却液通过冷却器循环以冷却穿过其的MgO。如果期望,另外的冷却可以通过使用运输器中内部冷却的进给螺杆提供。

[0100] 图15说明使用具有锥形侧壁159的水平延伸的反应器158的连续流实施方式,其中反应室161的轴以约10度的角度相对于水平向下倾斜。反应器在锥形的小端具有端壁162,并且在大端打开。输入歧管(input manifold)或室163在端壁和挡板164之间形成。该板从端壁向内隔开且通常平行于端壁并且外周连接至锥形侧壁。反应器壁和挡板全部由石墨制成。

[0101] 通常为U形的槽166在挡板和侧壁159较低部分内侧上的反应室开口端或外端之间有些向下倾斜延伸。挡板中在槽的上部端或内部端的孔167提供输入歧管和反应室之间的连通。

[0102] 将镁粒子和CO<sub>2</sub>气体引入输入歧管,在那里它们共同混合然后流动通过挡板中的孔进入槽的较高部分。提供例如气体火焰或电弧的手段用于在槽的较高部分引发CO<sub>2</sub>和镁的点燃,且将惰性气体例如氩气引入进气歧管以防止从反应室回流到歧管。

[0103] 进给螺杆或螺链169在槽内纵向延伸用于将固体反应产物运送至反应室的外部端。进给螺杆的较低或外部端部分内部冷却从而为碳和其它固体反应产物提供冷却,然后

将它们槽的较低端排放。

[0104] 通过Mg-CO<sub>2</sub>反应制得的显著部分的氧化镁(MgO)气体和纳米材料有益地升至反应室的顶部并在侧壁159的较高部分的外部端在收集之前穿过冷却室171。

[0105] 使系统保持在惰性气氛中以防止碳和其它反应产物的反应后燃烧。

[0106] 另一种实施方式是小至中规模的自备式连续流系统,本申请称为模组化(modular)实施方式。该实施方式的主要特征包括从排放物直接捕获CO<sub>2</sub>,将CO<sub>2</sub>还原为碳,生产可再次使用的纳米材料,和通过反应热破坏有害的化石燃料燃烧产物例如火灰。所得纳米碳、MgO、和其它物质可以在接受器中捕获并按照正规标准以间歇模式分离。模组化实施方式可以例如用于针对工业目的生产石墨烯或其它纳米材料,并且其也可以用作船上的固定排放控制系统或与固定柴油发电机联用。较小的版本可以用于机动车辆应用。

[0107] 子方法

[0108] 多个子方法包括在优选的实施方式中以便于提供用于生产纳米材料的完整系统和方法。这些子方法包括管理反应输入物质和点燃系统,反应工艺控制,反应产物分离和纯化处理,一体式产品功能化,产物物质再循环,和能量管理。这些方法是本发明的重要部分,使得其能够作为工业系统操作。

[0109] 物质管理

[0110] 对于优选的反应存在两种主要输入物或原料--CO<sub>2</sub>和镁。在优选的实施方式中,使用纯(99+%)或相对纯(商品级)的气态CO<sub>2</sub>。如果CO<sub>2</sub>气体包含其它气体或源于(seeded with)其它气体,这些气体将会经历它们的固有相特性,变为与MgO和石墨烯一起的另外的反应产物。CO<sub>2</sub>原料可以大量获自化石燃料排放,工业来源例如酿酒厂和精炼厂,天然陆地沉淀物和其它来源。在优选的实施方式中,可以控制CO<sub>2</sub>的压力以影响反应的性能和产物的形态,其中压力为约200至800psi的CO<sub>2</sub>是优选的。在最优化反应性能和所需产物确定的压力将气态CO<sub>2</sub>注射到反应器中。

[0111] 镁可以获自各种合金形式或极纯形式的第三方。在优选的实施方式中,使用纯(99+%)镁原料,并且其以小粒子形式引入。已经发现粒子的大小对反应和反应产物具有显著影响,并且通常选择其以实现最佳反应燃烧和反应产物。镁可以,例如,以棒料的形式获得并机械加工到所需粒度。如果需要,也可以使用薄尺寸镁丝段。

[0112] 如上讨论,在本发明中,显著部分的镁原料通过在低成本电解法中再循环反应的极纯MgO产物获得。获得镁的该方法具有几个优点,第一个优点是再循环的镁的成本远低于通过第三方制备的镁的成本。第二个优点是,全世界的镁生产相对无弹性,因此,镁可能变得较昂贵,发明的操作者将需要显著量的新鲜镁原料。目前,中国生产超过全世界80%的镁供应,其中中国补贴该工业。因此,镁的成本可能人工上是低的,使得再循环更具有吸引力。再循环的第三个优点是再循环的镁的高纯度(超过99%),这对于Mg-CO<sub>2</sub>反应是重要的。

[0113] 如果需要,其它氧化剂和/或还原剂可以用于替代CO<sub>2</sub>和镁或除CO<sub>2</sub>和镁之外使用以制备其它反应产物。制备石墨烯的初始反应物可以是任何含碳分子,例如二氧化碳,一氧化碳,光气(COCl<sub>2</sub>),甲烷,乙烯,乙炔,其它含碳物质,及其组合。还原剂可以是另一种土金属,例如铝,钛,锌,钠,锂,钙,及其组合。

[0114] 点燃

[0115] 高热量输入是点燃Mg-CO<sub>2</sub>反应所需的。为保持反应产物的纯度,优选的是点火源不将外源污染物引入反应室。Mg-CO<sub>2</sub>混合物可以,例如,用电弧、电火花、氢-氧火焰或氙灯点燃。用碳电极的电弧点燃是优选的,是因为其易于操作,具有连续起作用的能力,具有在高温环境起作用的能力,并且因为其不引入外源物质或气体到反应中。也可以使用其它点火源,只要它们不将杂质引入反应产物中。

#### [0116] 工艺控制

[0117] 反应和反应产物的有效控制也通过处理参数提供,所述参数例如温度梯度的调节,CO<sub>2</sub>的接触和饱和度,以及镁粒子的性质和流量。在优选的实施方式中,进行多种工艺控制以最优能量和物质的成本、安全和守恒,以及所需产物的生产。这些控制包括但不限于,改变输入物质和气体的特性或类型,控制反应的热量,控制反应的速度,控制反应后温度梯度,控制反应室内的压力,控制出现反应产物的气氛以防止碳的燃烧,捕获通过反应释放的能量,和控制反应后产物分离和处理法。

[0118] 在优选的实施方式中,在引入反应器之前管理原料,并在用于引入另外的物质和气体的反应器设计中进行供应。管理CO<sub>2</sub>原料的供应、纯度和压力,正如对镁原料的供应、纯度和形式,其中镁粒子的大小、和因此镁的体积与表面积的比例直接影响反应产物的生产和形态。也已经发现,可用于反应的CO<sub>2</sub>的量对反应产物具有显著影响,且CO<sub>2</sub>可以在精确控制的压力和速率下引入以控制反应工艺和产物。非氧气、CO<sub>2</sub>、或惰性气体环境在反应后和在热量消散之前保持以防止碳石墨烯燃烧。也可以将CO<sub>2</sub>的固体粒子输入到反应器中,这取决于要求,该粒子在高压将升华至大体积的气体。以该方式,CO<sub>2</sub>可以或在高压下充满于反应器中,或者其可以按限量引入,这使得操作者能够‘扼杀’与Mg或Mg合金或输入物质的另外的混合物的反应。

[0119] 反应和反应产物也可以通过改变压力和气态和固体物质输入物的存在来控制。设计其中本发明实施的反应器以适应在反应的所有三个阶段(即反应前,反应过程中,和反应后)调节引入一系列不同于原料的气态和固体物质输入物。可以引入其它反应性气体或惰性气体例如氩气以进一步控制和最优化反应工艺和产物。其它反应性物质例如铝、催化剂例如铂、或非反应性物质例如银或硅或者与原料一起引入,或者直接引入到反应中或在反应后的点引入。同样,添加具有所需特性的非反应物物质例如银或硅可能导致形成具有潜在有利特征的复合物或修饰的石墨烯材料。

[0120] 也已经发现,在反应之后立即控制蒸发的反应产物和任何另外的物质所暴露的温度梯度,将影响产物形成和那些产物的所得形态和特征。该梯度可以以多种方式控制。反应器可以,例如,具有打开构造,或者反应可以限于反应器内的有限空间。使用膨胀剂(expander)和在反应位点和产物出口之间存在惰性或非反应性气体也可以影响温度梯度,其中膨胀剂促进来自反应的热蒸气自然倾向于膨胀、冷却、和成核或形成反应产物。液体或气态冷却剂也可以用于进一步控制反应工艺中的温度梯度。冷却剂可以,例如直接注射进反应室、排放区域、或膨胀剂,或者冷却剂可以在围绕反应器一部分的冷却夹套中循环。

#### [0121] 物质分离

[0122] 在连续流反应和间歇反应两者中,当气态MgO有益地远离其它反应产物排出时和/或当向上导向的环状流过程提供对氧化镁纳米粒子和碳纳米粒子的初始重力分离时,发生反应产物的初始分离。然后将反应产物进一步分离并在反应后分离工艺中纯化,这最优化

所需产物的生产。

[0123] 在优选的实施方式中,后反应物质分离工艺由以下组成:基本上自动化的处理顺序,分离和纯化步骤(其应用于从反应器出现或从反应器抽出的未分离的反应后产物)。在石墨烯和纳米MgO的生产中,例如,非均质反应产物经历以下重复的循环:用去离子水、氢氯酸、和超声处理,过滤以分离石墨烯,石墨烯干燥,和石墨烯的热处理。重复该循环达到石墨烯的所需纯度需要的次数。

[0124] 流体在分离耐溶解的物质时是有用的并且具有不同的比重,并且在超声处理中是需要的。在重力分离和浮选中,处理池内溶液的密度到特定值,由此粒子下沉或上浮以占据容器内的不同层。流体可以是水或其它物质例如酸或具有其它密度的流体,这取决于待分离物质的溶解性和反应性。

[0125] 镁回收

[0126] 回收镁是本发明的重要部分,因为获得用于Mg-CO<sub>2</sub>反应的足够高纯度的镁的成本和困难性,特别是在大规模操作中。已经发现通过本发明制备的结晶纳米MgO是极纯的,并且该异常高纯度使将MgO再循环成Mg变得非常实用且成本有效。在市场中的镁和MgO成本高且纯的非合金化的镁的来源受限的情况下,回收和再循环高度纯的镁的能力是本发明的重要要素和优点。

[0127] 本发明再循环镁的优选方法是由MgCl<sub>2</sub>电解还原。通过该方法将MgO还原成Mg的化学和电解步骤如图17所示。正如所说明,通过用H<sub>2</sub>O处理将MgO反应产物转化为Mg(OH)<sub>2</sub>,通过用HCl处理将Mg(OH)<sub>2</sub>转化为MgCl<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,其中MgO和碳之间的不同热膨胀在碳中打开裂缝,从而允许HCl附接于碳。在电解步骤中,将MgCl<sub>2</sub>分解成镁纳米粒子和氯气。

[0128] 能量管理和再使用

[0129] 设计本发明以保存、捕获和利用尽可能多的反应的放热能量。约5610° F(3098° C)的反应温度异常高且其范围通常仅在较大规模使用太阳能炉或经核反应才可达到。在优选的实施方式中,来自反应的废热在反应后产物分离和处理中捕获和利用,包括生产用于再循环镁所需的电。得自反应的热和光能也可以捕获并用在其它应用中。

[0130] 热力学分析

[0131] 对Mg-CO<sub>2</sub>反应和MgO反应产物再循环的热力学分析如下表1中总结。

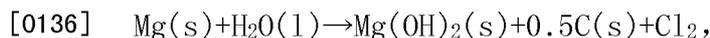
[0132] 表1

[0133] 通过用镁还原气态二氧化碳生产固体碳

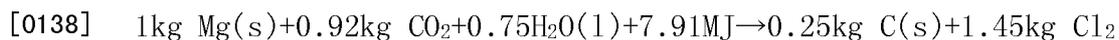
[0134]

步骤	反应	热量情况 (Thermicity)	热量 (MJ/kg) Mg	热量 (MJ/kg) C
A 生产	$\text{Mg (s)} + 0.5 \text{CO}_2 \text{ (g)} \rightarrow 1 \text{MgO (s)} + 0.5 \text{C (s)}$	放热	-16.8	-67.507
B Mg 再循环	$\text{MgO (s)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$	放热	-3.37	-13.507
C Mg 再循环	$\text{Mg(OH)}_2 \text{ (s)} + 2\text{HCl (l)} \rightarrow \text{MgCl}_2 \text{ (s)} + 2\text{H}_2\text{O (l)}$	吸热	5.74	22.993
D Mg 再循环	$\text{MgCl}_2 \text{ (s)} + \text{能量} \rightarrow \text{Mg (s)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)}$	吸热	22.4	89.667
总计		吸热	7.91	31.647

[0135] 如该表所示,工艺的一个循环对于每千克制得的镁需要约8MJ的能量,且对于每千克碳需要约32MJ能量。每个循环通过还原0.92kg的CO<sub>2</sub>生成0.25kg的碳,并生成1.45kg的氯(Cl<sub>2</sub>)。基于摩尔量,这可以表示为:



[0137] 基于质量可表示为:



[0139] 这些反应使用吉布斯自由能分析进行评价,吉布斯自由能分析提供在反应的每个步骤中起作用可用的理论最大能量(热量)。步骤A和B是放热的,释放约20MJ的热量/千克镁,而再循环步骤C和D是吸热的,需要约28MJ的能量输入得以进行。

[0140] 实施例1

[0141] 反应器使用两块固体CO<sub>2</sub>(更常称为干冰)构成。在干冰块之一中钻出空腔以用作反应器容器,而另一块用作盖子。将镁棒料机械加工成镁屑,将镁屑装进空腔中并用丙烷焰点燃,然后立即将盖块放在第一块的顶部上。将反应产物,即白色和黑色有壳的粉末(crusty powder)的混合物,收集并送去用于分析测试。以类似方式制备第二个样品并在送去测试之前用去离子水和氢氯酸(HCl)处理。

[0142] 测试结果表明,反应产物由纳米材料组成,该纳米材料包括两种优势形态以及一些较不容易经常观察到的形态。这两种优势形态是:澄清的(clear)形状不规则的扁平粒子,表明是石墨类(碳)组成的经典证据;和澄清的正方形结晶粒子,推断是纳米-结晶(方镁石)形式的MgO。未处理的反应产物显示出与经由去离子水和HCl处理的样品相比,显著较多的纳米MgO。每个样品中的碳粒子的外观是基本上相同的。

[0143] 该实施例表明,Mg-CO<sub>2</sub>反应,最可能是来自反应的能量,导致原料蒸发并通过成核重新形成成为纳米材料。认为其中温度为约5610°F(3098°C)的反应位点或位置与反应器内其它位置(其中温度接近环境温度)之间的极端温度梯度导致从蒸气态反应产物极快速地重新形成固体物质。而且,从形成蒸气态反应产物到从反应位点喷出蒸气并与反应位点周围极端温度梯度相互作用的极短时间流逝限制了成核的运行时间框架并导致形成极小的纳米级粒子。反应产物蒸气成核并作为均匀键接的碳和MgO自组装。

[0144] 认为该实施例中描述的方法不仅是制备碳和镁纳米材料的方法,而且更是较通用的方法并使得氧化-还原反应能够有益于在蒸气-成核法中形成纳米材料。已经发现该方法是可用于生产纳米材料的可重复方法,所述纳米材料包括但不限于反应产物。而且,在用去离子水和HCl处理的反应产物中不存在MgO表明碳纳米产品可以通过相对简单的水和酸处理有效地从MgO纳米产物分离。

[0145] 当将补加的低压气态CO<sub>2</sub>注射进干冰中的空腔中以增强反应时,生成的碳的百分比相对于MgO的百分比显著增加。化学分析已经表明,每一批次的反应产物是极端一致的,甚至当条件如上讨论地改变时也是如此,并由以下组成:纳米碳石墨烯、纳米MgO、以及由石墨烯和MgO的夹层组成的复合物。

[0146] 实施例2

[0147] 反应器由固体CO<sub>2</sub>或干冰的块构成,这些块为约12平方英寸和1-3/4平方英寸。在其中一块上钻出直径为约1-5/8”的空腔以用作反应器室。块的外边缘至空腔横向钻出直径为约1/4英寸的排气压力释放孔。第二块用作反应器的盖。

[0148] 将认为纯度为99%的镁棒料机械加工成不同尺寸薄片的几个批料。将约10克5号至10号筛目(2.00-4.00mm)之间的镁屑放进空腔。用氧-氢焰点燃薄片,立即将干冰盖放在下面的块上。观察到反应极其剧烈,产生相当大量的光并导致从两个块的边缘喷出一些白色的烟(MgO)物质。反应进行了小于30秒。将残留的凝聚的粉末状黑色(C)和白色(MgO)反应产物材料留在反应器空腔中。反应产物材料通过将干冰板翻转并将反应产物倒入干净容器中取出。

[0149] 然后加工反应产物以分离碳材料并提供用于分析的样品。材料用4M(4摩尔/升)HCl分离,这使得MgO作为MgCl<sub>2</sub>进入溶液中。保留黑色物质(碳)并将其分离,通过将物质洗涤通过1微米过滤器(交替使用乙醇和蒸馏水)取出。将清洁的样品滴溅到塑料片上,放置干燥过夜,然后放进干净容器中。以相似的方式制备第二个样品。

[0150] 在该研究过程中,观察到某些尺寸的镁屑比其它的更容易燃烧,且根据镁屑的尺寸该反应产物在外观上显著不同。筛目尺寸为5号(4mm)至10号(2mm)的镁片产生最完全的燃烧。这些粒子足够大以燃烧,但是又足够小以允许在反应中具有合理的质量数量。

[0151] 样品通过多种测试分析,包括透射电子显微镜法(TEM),扫描电子显微镜法(SEM),辉光放电质谱(GDMS)和X-射线衍射(XRD)。

[0152] TEM和SEM分析表明,来自样品组的粒子表现出为约10至60纳米级的凝聚的平板状粒子并且具有极大的表面积。石墨烯通过在样品中存在晶格条纹(lattice fringes)以及电子衍射(石墨带(graphitic ribboning))鉴定。该材料看似是独特的。粒度为40至60纳米的结晶MgO(方镁石)是可清楚观察到的,TEM图像表明存在40纳米丸状结构形式的MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石。

[0153] 进行GDMS分析以检查样品的纯度。其表明,样品材料包含15重量%的镁,并且有些出乎意料地,其也包含5.1重量%的铝。铝清楚地存在于纳米尖晶石并且可能已经以未燃烧的形式存在于样品中。铝的唯一可能来源是认为已经是纯的镁棒料。

[0154] XRD测试表明显著存在三种类型的结晶结构,其中尖晶石(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米晶体)是主要形式。

[0155] 从该实施例可确定,Mg-CO<sub>2</sub>反应可靠地制备碳和非碳类型的纳米材料,以及基本

上纯的MgO通过反应喷出(当排放口配置在反应容器中时)。也证实,该方法将从其它反应性原料例如铝形成纳米材料,并且反应和蒸气-成核循环很可能将大多数(如果实际上不是全部的话)存在的物质转化为纳米材料形式。

[0156] 该实施例也证明,反应是可以控制的,例如通过改变镁原料以影响反应产物的燃烧效率和组成。这强烈地表明,反应产物的形态和特征是可控制的。

[0157] 也证实,充分分离反应产物是可行的。碳反应产物通过简单的去离子水、醇和酸洗涤的方法分离,发现这些步骤可高度有效地减少碳反应产物中存在的氧化镁,从其约85%的MgO和15%的C的理论输出比变为约25%的MgO和75%的C。

[0158] 实施例3

[0159] 将镁棒料机械加工成尺寸为约2.0至4.0mm(筛目尺寸#5-#10)的屑。这些镁屑按类似于实施例2的方式与CO<sub>2</sub>燃烧,制备两种样品用于分离加工。

[0160] 作为反应后分离加工中的初始步骤,将非均匀的产物样品磨成140目尺寸以减少凝集并提供更均匀的样品,该样品具有较大的表面积用于流体处理。将磨细的样品引入包含去离子水的容器中并以20kHz和500瓦超声处理指定的时间段以进一步减小粒度并增加表面积。之后,添加12M(摩尔/升)HCl以溶解MgO反应产物以及任何剩余的未燃烧的Mg。HCl与MgO和Mg在放热反应中反应形成MgCl<sub>2</sub>。使容器冷却,然后再次用HCl处理样品,然后再次超声处理相同的时间段。在第二个超声处理之后,再次用去离子水处理样品。在这些步骤之后,通过过滤(1微米)按照实施例2中将碳产品移出。两个单独的批料按该方式制备。

[0161] 样品的GDMS分析表明,与实施例2中相比,镁含量显著降低,其中在第一个样品中镁含量为12重量%,在第二个样品中为11%。也显示出,在第一个样品中存在5.5重量%的铝,在第二个样品中存在3.1重量%的铝。然后分析用作原料的镁棒料,发现其包含2.5重量%的铝。

[0162] TEM和SEM分析表明,两个产物样品的物理形式是一样的,并且两个样品都包含石墨碳,这是通过存在与石墨材料一致的晶格条纹和电子衍射证实的。碳粒子的尺寸主要为约10至20纳米,这显著小于实施例2中制得的粒子。与实施例2中的粒子相比,这些粒子也显著凝集较少。纳米碳的形态是扁平的,具有不规则边缘,这些粒子表面上包括一个至几个层。

[0163] XRD分析显示对以下的强力证据,在两个样品中都存在石墨类石墨烯材料的薄层,并且两个样品都具有非石墨的优势相:MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(尖晶石)和MgO(方镁石)。该分析也表明,除了尖晶石和方镁石结构之外,还存在复合的材料。也表明,存在痕量的热解碳(pyrolytic carbon),其可能来自点火源。确定样品中的碳材料为疏水性的。

[0164] 多孔性测试表明,碳产物样品材料为中孔的(mesoporous)(孔为1至50纳米),其中大多数孔为1至20纳米。表面积测试表明表面积为230至460平方米/克。认为一些孔可由在样品中发现的Mg-Al氧化物(尖晶石)封闭。

[0165] 这些测试表明,本发明制得一层或几层具有与高品质石墨烯一致的表面积、孔径、孔体积和顺序特征的纳米碳材料。每个批次的产物样品在外观和测试结果方面是一致的。

[0166] GDMS测试表明,氧化镁以显著量保持存在于样品中,而XRD测试强烈暗示,氧化镁作为结晶纳米-方镁石存在。TEM图像和其它测试的分析表明,剩余的MgO与碳石墨烯层层插。这与通过XRD测试表明的复合物的证据一致。与石墨烯层插的MgO可能是重要的新型的

材料。

[0167] 在产物样品中存在由石墨烯和MgO组成的复合物表明生产石墨烯或MgO与其它非-原料材料的复合物也是可行的。

[0168] 实施例4

[0169] 将实验室级99.9%纯度的镁棒料机械加工成确定尺寸的镁屑,并构建密封的反应室。制备并测试几个样品。

[0170] 第一个样品通过使99.9%纯度的镁与CO<sub>2</sub>在氩气环境中反应制备。将反应产物分离并储存在氩气环境中,其中分离方法包括如实施例3中一样的HCl、去离子H<sub>2</sub>O、和超声处理。

[0171] 第二个样品以类似的方式通过使99.9%纯的镁与CO<sub>2</sub>在氩气环境中反应制备,但是然后回流/浸取过程用于分离反应产物。将样品与硝酸回流,这是通过使样品在酸中沸腾并在有限的环境中再冷凝蒸气进行的。然后从溶液中萃取样品的,用去离子水清洁,并在烘箱中干燥过夜。

[0172] 第三个样品通过使95%纯的镁(类似于AZ31)与CO<sub>2</sub>在氩气环境中反应制备。不对该样品进行分离处理或测试,而是储存在氩气环境中用于参照目的。

[0173] 出于确认镁输入物的纯度的目的,将未反应的实验室级(99.9%纯)镁原料的样品保持在空气环境中。

[0174] 而且,将喷出的MgO的样品在连接于反应器的真空系统中收集。

[0175] 样品在多种测试中分析,包括TEM和SEM,GDMS,XRD,孔径,孔体积,表面积,BET,气体吸附,以及热稳定性和氧化稳定性。

[0176] GDMS分析表明,通过HCl、去离子H<sub>2</sub>O、和超声处理分离的样品包含20重量%的镁,而通过硝酸回流/浸取过程分离的样品包含40重量%的镁。其也证实高纯度(99.9%)的镁反应物并确定MgO样品是异常高纯度的(高于99%),且没有在MgO样品常见的污染物。

[0177] XRD测试表明,通过HCl、去离子H<sub>2</sub>O、和超声处理分离的样品仅具有两个相,即结晶MgO主要相和与石墨烯一致的结晶碳相。

[0178] TEM图像非常类似于实施例3和4中的那些。从图18的TEM图像可见,产物包含单层石墨烯以及具有几个层的石墨烯。这些是澄清的无规则体,其长度为约20纳米。在该图像中也可看见约40至60纳米的基本上立方体的MgO晶体(方镁石)。这些是较暗的,表明较浓或分层的物质。图19中的图像显示具有清晰的清晰度的石墨烯层的单一MgO晶体。

[0179] SEM图像也类似于实施例3中的那些,显示凝聚的物质。样品材料的500微米级图像显示于图20。在这些图像中,观察到石墨烯薄片具有短程有序(short-range order)且为10至20纳米。观察到石墨烯-MgO复合材料具有短程有序和长程有序(long-range order)两者,以具有6层或更多层,并且一致地为40至60纳米。通过本发明制备的MgO的立方晶体可以参见图21的SEM图像。

[0180] 在气体吸收测试中,发现与通过硝酸回流/浸取过程分离的样品相比,通过HCl、去离子H<sub>2</sub>O、和超声处理分离的样品同时具有显著较大的表面积和显著较大的孔体积。

[0181] 在热测试中,在测试的温度范围中未发现产物的熔点,指示了极高的热传递。

[0182] 孔测试表明大多数孔的尺寸为5纳米,这类似于实施例3中的产物样品。也表明它们为中间孔的,其中孔为2至50纳米。

[0183] 表面积、孔体积、孔径测试的结果总结于下表中。

[0184] 表2

[0185]

表面积数据		
多点式 BET	2.048E+01	m <sup>2</sup> /g
BJH 方法累积吸附表面积	5.659E+01	m <sup>2</sup> /g
DH 方法累积吸附表面积	5.786E+01	m <sup>2</sup> /g
DR 方法微孔面积	2.441E+01	m <sup>2</sup> /g
孔体积数据		
BJH 方法累积吸附孔体积	5.141E-02	cc/g
BJH 内插累积吸附孔体积, 对于直径为 5000.0 至 0.0 Å 的孔	5.141E-02	cc/g
DH 方法累积吸附孔体积	5.024E-02	cc/g
DR 方法微孔体积	8.695E-03	cc/g
孔径数据		
BJH 方法吸附孔直径(模式)	7.005E+00	Å
DH 方法吸附孔直径(模式)	7.005E+00	Å
DR 方法微孔宽度	2.151E+01	Å

[0186] 使MgO样品用去离子水反应并官能化以形成氢氧化镁(Mg(OH)<sub>2</sub>),即本领域技术人员熟知的所谓的绿色塑料阻燃剂(green plastics fire retardant)。Mg(OH)<sub>2</sub>用作阻燃剂,通过当暴露于超过332°C的温度转化回MgO和H<sub>2</sub>O,在所述温度Mg(OH)<sub>2</sub>经历吸热分解反应。官能化的MgO的形成和分解在一系列成功的测试中验证。

[0187] 该测试证实本发明可始终如一地制备石墨烯并表明石墨烯是产物样品中的优势纳米结构。热测试结果显示与石墨烯一致的极高热传递,用可得的TEM石墨烯图像的比较分析表明碳纳米结构是石墨烯。而且,显示晶格条纹和电子衍射两者的实施例2-4的TEM图像表明本发明的方法生成石墨烯并且在不同时间也是严格一致的。

[0188] 认为通过本发明制备的石墨烯-MgO复合物是新颖的,其中石墨烯包封MgO的方式使得复合物对酸处理惰性。

[0189] 在反应产物中存在新型纳米结构、复合物、尖晶石、方镁石和石墨烯表明本发明可用根据原料制备新型材料和复合物。

[0190] 该测试也证实,本发明是可控制的,使得可确定、分离和纯化产物,并且可用控制产物的形态和特性。XRD和GDMS数据的组合表明,当输入物是纯Mg和CO<sub>2</sub>时,反应制得纯物质,其主要包括MgO和碳且所有其它组分基本上不存在(insubstantial)。已经发现改变分离方案对产物材料的纯度和特性具有显著影响。证实对于从样品批料中分离镁产物,使用HCl和超声处理优于使用硝酸回流/浸取过程。在由99.9%纯度的镁制得的产物样品中不存在铝证明不同的纳米级材料可用使用不同的原料制备。

[0191] 图18的TEM图像显示本发明的宽范围的能力。其在右边显示石墨烯,在中间显示石

墨烯-MgO晶体复合物,在右边显示无定形碳。无定形碳可能已经形成,因为反应器中的局部条件不产生足够的反应热以使碳完全蒸发并制得石墨烯。因此,图16说明。注意,无定形碳的该图像是在到目前为止测试的三个阶段获得的无定形材料的唯一图像。

[0192] 通过HCl和超声分离制备的样品和通过硝酸回流/浸取制备的样品都具有较大的表面积和较大的孔体积,与实施例2和3中的样品相比,可能是由于消除了可能堵塞材料的孔空间的尖晶石结构。这一发现进一步表明,可操作反应工艺以制备具有显著不同特征的纳米材料。

[0193] 反应器中的氩气环境和将产物样品储存在氩气中对反应工艺或反应产物不具有可辨别的影响,其中对使用惰性气体以隔离反应进行了检测。

[0194] 实施例5

[0195] 两种样品由气态CO<sub>2</sub>在碳钢反应容器中制备。第一个样品在高压、纯CO<sub>2</sub>环境中制备,第二个样品在纯CO<sub>2</sub>环境中在标准大气压制备。碳钢反应容器具有用于点燃、原料注入、和MgO喷出的开口,点燃由电弧提供。两种样品都由大小为约2.0-4.0mm(#5-#10筛目)的镁屑制备。反应后分离使用HCl和超声进行,将样品干燥以产生石墨烯粉末。

[0196] 另一个样品以类似的方式但是使用高压气态一氧化碳(CO)在碳钢容器中制备。

[0197] 由气态CO<sub>2</sub>反应在高压制备的样品使用GDMS、TEM、SEM、和XRD测试检测。GDMS测试表明,样品中镁的百分比仅为10重量%,而在前述实施例中用固体CO<sub>2</sub>制备的样品包含20重量%-25重量%的Mg。TEM和SEM图像都表明,在反应中制备的材料的形态类似于由固体(干冰)CO<sub>2</sub>制备的材料的形态,而XRD图像揭示了唯一一个优势相-碳相。

[0198] 由气态CO<sub>2</sub>在大气压制备的材料用GDMS和仪器气体分析(Instrumental Gas Analysis)(IGA)检查。GDMS测试表明,镁在样品中的质量百分比为14重量%,而IGA测试发现以下元素基于重量百分比的浓度:氮为0.64%,氢为0.77%,氧为8.6%。相比之下,在不进行热量处理并且仅进行一个加工周期的情况下在流体中处理之后,在之前实施例中用固体CO<sub>2</sub>(干冰)制备的样品包含11.7%的氧。TEM分析表明存在石墨烯材料,其在特性和外观基本上类似于在实施例4和之前实施例中TEM结果显示的那些。

[0199] 在用CO制备样品中,发现用高压CO点燃反应是极其困难的,当成功时,仅使镁部分燃烧。

[0200] 发现气态CO<sub>2</sub>在Mg-CO<sub>2</sub>反应可高度有效用作原料。事实上,在样品中剩余的全部MgO是包封在石墨烯中的层插MgO,其抵抗HCl和超声纯化处理,且发现气态CO<sub>2</sub>比固体CO<sub>2</sub>原料产生显著较少抵抗性的层插的MgO。反应产物中的Mg主要为MgO的形式。使用高压CO<sub>2</sub>气体制备的样品的MgO重量为约14%,相比之下,在较早的实施例中使用干冰制备的样品的该值为约35%。

[0201] 与使用气态CO<sub>2</sub>在大气压制备的产物相比,较高压力的气态CO<sub>2</sub>也在反应产物中得到显著较低的抵抗性层插的MgO-C复合物。高压样品中MgO重量为约14%,相比之下,在大气压制备的样品的该值为约20%。

[0202] 高度纯的MgO从反应室非常剧烈地喷出,而实质上全部石墨烯保留在室内。这种分离的程度可以多种方式控制,包括使用排放口和真空以回收MgO和改变CO<sub>2</sub>输入物的初始相和压力。

[0203] 发现一氧化碳(CO)相当更加难以与镁反应并且不可能是该反应中CO<sub>2</sub>的具有吸引

力的替代者。认为反应的困难性是由于,在相似的压力下,在CO中的氧的量比在CO<sub>2</sub>中的氧的量少。但是,认为CO非常可能极其有效地调节Mg-CO<sub>2</sub>反应的效力。

[0204] 已经发现,当CO<sub>2</sub>原料由固体CO<sub>2</sub>(干冰)变为气态CO<sub>2</sub>时,本发明在生产反应纳米产品中是极其一致的,在大气压和在高压都是如此。已经发现层插的MgO-石墨烯复合物的量可通过调节CO<sub>2</sub>原料而高度受控,其中气态CO<sub>2</sub>在高压产生最少的层插的材料,而固体CO<sub>2</sub>(干冰)产生多于100重量%。

[0205] 认为两个操作参数造成层插的MgO-石墨烯复合物的量减少。首先,CO<sub>2</sub>在反应位点的饱和度是高压气态CO<sub>2</sub>最高且固体CO<sub>2</sub>(干冰)最低,这表明CO<sub>2</sub>饱和度在控制层插的材料形成程度方面是关键因素。第二,在碳钢容器中镁周围的开放空间约为干冰块中开放空间的10倍。另外的空间为蒸气态反应产物提供显著较多的机会去成核和形成均匀的碳和MgO纳米粒子。因此,认为其中反应产物从反应位点喷出并且具有最大机会去成核和形成均匀的碳和氧化镁纳米粒子的连续流系统将得到极低量的层插的MgO-石墨烯复合物。

[0206] 实施例6

[0207] 样品在实施例4的密封反应室中制备,其中使用CO<sub>2</sub>涌流代替氩气以防止反应后碳燃烧。部分真空和收集容器连接于反应室用于收集排出的MgO,固体CO<sub>2</sub>(干冰)用作原料以便于提供用于测试目的的最大量的层插的MgO-石墨烯复合物。

[0208] 第一个样品经历标准流体和超声处理,然后在1200°C热处理2小时的时间段。将该循环重复两次。加热在石英管中在真空进行,其中物料在氧化铝舟中。GDMS测试显示样品中元素的以下重量浓度:

Mg	6%
Al	4%
Si	7%
Ti	0.1%

[0210] 且IGA测试表明存在6.2%的氧。因此,热处理显著减少产物中镁和氧两者的质量。认为样品中的铝来自氧化铝舟,其中氧化铝舟在加热过程中盛放样品。

[0211] 第二个样品以类似的方式制备,所不同的是将物质放进干燥的(seasoned)石英舟中,加热在干燥的石英管中在真空进行,将加热循环重复三次。GDMS测试表明该样品包含3重量%的镁和5重量%的硅,以及可忽略的铝和钛。IGA测试表明存在3.6%的氧。因此,已经发现在高温使用石英舟代替氧化铝舟消除了铝向样品中的扩散,并且可以推断加热过程的高温引起硅从石英向样品中扩散。

[0212] 下一个样品也按照相似的方式制备,其中用流体和超声处理,然后在干燥石英烘箱中的干燥石英舟中在1200°C加热2小时的时间段。将该完整周期重复三次,然后将样品在1000°C加热2小时的时间段。GDMS测试表明样品包含2重量%的镁和6重量%的硅,而IGA测试表明存在3.4%的氧和0.57%的氮。TEM图像表明在该方法中制备的石墨烯材料的形态类似于没有加热处理制备的材料形态,但是未观察到纳米MgO或MgO-石墨烯复合物。SEM图像表明在该方法中制备的材料形态类似于没有加热处理制备的材料形态,而XRD图像显示仅存在一个主要相—碳相。这些测试似乎证实了硅材料从石英舟并且也可能是从石英真空设备浸渍而来,并且可以推断如果需要无硅材料,那么1200°C是加热的上限。

[0213] 另一个样品然后以类似的方式制备,其中在干燥石英管的干燥石英舟中在真空在 $1000^{\circ}\text{C}$ 加热4小时的时间段。将该完整周期重复四次。GDMS测试表明该样品包含8.5重量%的镁和0.15重量%的硅,而IGA测试表明存在4.6%的氧。因此,将加热温度从 $1200^{\circ}\text{C}$ 降低至 $1000^{\circ}\text{C}$ 可显著减少和基本上消除扩散进样品中的硅的质量,尽管所有的加热周期的加热时间加倍。但是,降低加热温度显著降低从样品中除氧的效果,即使加热时间增加也是如此。因此,可以推断 $1000^{\circ}\text{C}$ 是加热工艺的下限。

[0214] 下一个样品按照相似的方式制备,其中在干燥石英管的干燥石英舟中在真空在 $1000^{\circ}\text{C}$ 加热4小时的时间段。将该周期重复四次。然后将样品在 $1150^{\circ}\text{C}$ 加热2小时的时间段,然后在 $1125^{\circ}\text{C}$ 加热2小时的时间段。GDMS测试表明该样品包含5重量%的镁和0.1重量%的硅,而IGA测试表明存在4.6重量%的氧。因此,使用另外的加热周期,镁和氧的量都降低,而硅的量保持基本相同。

[0215] 另一个样品以类似的方式制备,其中第一加热周期在 $1125^{\circ}\text{C}$ 进行2小时,然后四个连续的加热周期在 $1150^{\circ}\text{C}$ 进行,每个进行2小时。加热在干燥石英管在真空进行,其中材料在干燥石英舟中。GDMS测试表明该样品包含3.5重量%的镁和0.3重量%的硅,而IGA测试表明存在2.2%的氧。

[0216] 最后的样品使用五个在 $1150^{\circ}\text{C}$ 的加热周期制备,该加热周期每个为2小时。加热在干燥石英管中在真空进行,其中物质在干燥石英舟中。GDMS测试表明该样品包含3.2重量%的镁和可忽略的硅,而IGA测试表明存在2.1%的氧。由此可以推断, $1150^{\circ}\text{C}$ 是用于降低样品中氧和Mg的质量浓度和用于防止硅从石英设备中扩散进石墨烯样品这两者的最佳温度。

[0217] 尽管显示在形成氧化物中温度和标准自由能之间的关系的关系的Ellington图表明通过在真空下加热处理并进行较长时间段得到稍微较高的温度( $1850^{\circ}\text{C}$ ),但是本发明人已经避免需要较高温度。但是,如果需要,可以使用较高温度,在压力和/或加工时间方面具有相应的调整,并且因为很多反应的反应速率温度每增加 $10^{\circ}\text{C}$ 而加倍,较高温度可能对反应产生显著影响。

[0218] 石墨烯生产

[0219] 在制备石墨烯的间歇法的一种本发明优选的实施方式中,其中该实施方式大致与图2的实施方式相似,Mg- $\text{CO}_2$ 反应在放进钢容器中的石墨坩埚中进行。钢容器在石墨坩埚周围具有内部 $\text{CO}_2$ 气氛以防止石墨燃烧和被其它气体例如空气污染。 $\text{CO}_2$ 在低压引入到容器中并通过坩埚的底部、顶部和侧面的开口进入石墨坩埚。将镁金属屑放进坩埚并通过电弧(40VAC,90A)点燃。

[0220] 系统可以具有带有连接于钢容器顶部的1微米过滤器的负压 $\text{MgO}$ 收集系统,或者 $\text{MgO}$ 可以在具有螺纹系统的低压冷却柱形轴向收集器收集以恒定地移除当 $\text{MgO}$ 气体在 $\text{MgO}$ 收集器内成核时制备的 $\text{MgO}$ 粉末。 $\text{MgO}$ 在收集器的出口收集并储存用于再循环回到Mg金属中或用于其它应用。

[0221] 将在石墨坩埚中形成的燃烧产物磨细成140目尺寸( $0.104\times 0.104\text{mm}$ )以使材料较易在之后的流体纯化处理步骤中加工。

[0222] 磨细材料在去离子水中超声处理。处理时间取决于超声能量输入的水平,其中较低的能量需要较长的处理时间,而较高的能量需要较短的处理时间。处理可以例如在2小时周期内以500瓦超声单位进行。因为能量是时间和功率的乘积,时间或功率可以按照需要调

节。对于工业规模生产,可使用大的超声处理器。

[0223] 将密度为 $20^{\circ}$  Baumé的氢氯酸(HCL)从超声处理器中添加到材料中以溶解存在于溶液中的任何游离Mg金属和MgO,该新溶液也以适当的能量水平超声处理适当的时间,例如在500瓦处理2小时。

[0224] 然后使溶液在带有2.5微米滤纸的Büchner真空漏斗26中过滤,其中石墨烯沉积在滤纸上且MgCl<sub>2</sub>通过。然后在低温烘箱(低于 $100^{\circ}$  C)中加热滤纸和石墨烯以干燥石墨烯和促进它们从滤纸除去。

[0225] 将干燥的材料放进高温干燥石英烘箱中的干燥石英舟中并加热至 $1150^{\circ}$  C达一定时间段,该时间段可以为小于2小时至多于6小时,这取决于所需结果。烘箱由PID控制器调节,该控制器提供低温斜升,在处理温度操作预设时间段,和然后的温度斜降。低温斜升使燃烧的材料稳定并驱赶其中可能存在的任何水以便于避免材料的任何损失,所述损失是由于材料中水的剧烈挥发和材料通过水蒸发能从舟中喷发出。

[0226] 将材料从烘箱移除,进行GDMS分析以确定是否需要另外的加工以达到所需水平的纯度。如果如此,可以重复方法中一些或全部步骤,直至达到所需纯度。

[0227] 已经发现该方法是可完全再现的并且相当强效,因为在过程中非有意或无计划的事件对最终石墨烯产物没有影响。例如,在使用PID控制器之前,加热周期不精切并变化多达 $\pm 30$ 分钟,温度控制器的热电偶不能通过标准实验室鉴定。过程是非常无限制的(forgiving)。

[0228] 如果需要,在用酸和超声处理之前,其它技术可以用于纯化物质。使用密度分离的选矿是有效的,因为在Mg和MgO之间存在显著密度差。分离同样可以通过离心作用在漩风式类型的分离器中进行。

[0229] 点燃系统

[0230] Mg-CO<sub>2</sub>反应必须通过热量的外部来源点燃,优选为避免石墨烯反应产物污染的那些。已经测试了很多点燃系统。已经发现H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>焰例如在固体CO<sub>2</sub>(干冰)片的开放空腔中是有效的,已经发现由电火花(15,000伏)点燃的H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>焰在以间歇模式操作的气态CO<sub>2</sub>容器中是有效的。当反应使用CO<sub>2</sub>在大气压进行时,发现优选使用AC或DC电弧,其中接地连接于石墨坩埚且电弧用非常接近于镁屑的镁棒或碳电极划燃。使用Siamese平行构造中的电极和接地(ground)和同时非常接近于但不接触镁屑的所述二者,系统具有在气溶胶环境中点燃Mg/CO<sub>2</sub>混合物的潜力。

[0231] 如果需要,高亮度灯、热线点火塞(glow plug)、或H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>焰可以用于替代电弧点燃Mg/CO<sub>2</sub>混合物。但是,电弧可以不断地留住以确保Mg/CO<sub>2</sub>混合物的连续燃烧,多个碳弧装置也可以用于确保Mg/混合物的完全和整个燃烧。

[0232] 反应器设计

[0233] 已经测试不同的材料用于构建进行本发明的反应器。碳钢反应器开始进行良好,但是当重复暴露于高温就开始降解。图8中所示的反应器,在基底具有高温氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)的凹处,在热方面表现良好,但是会用ZrO<sub>2</sub>污染反应产物。带有石墨坩埚的石墨反应器历经长期测试而表现非常良好,石墨目前是针对反应容器(reaction containment)的优选材料。石墨具有良好的高温性质,来自石墨的任何污染物探仅进入石墨烯。同样,石墨容易机械加工成所需形状和尺寸。

[0234] 热循环容器

[0235] 将碳反应产物加热至分离和纯化阶段使用的温度要求在真空下处理的样品可防止碳的燃烧,并且其也要求烘箱由下述材料制成,该材料随着重复暴露于处理温度能够保持它们的结构并且不会污染待处理产品。石英管和莫来石或白陶岩管( $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 或 $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ )已经针对该目的成功使用。已经发现其它物质例如钛结构上失败并且会污染产物。

[0236] 观察结果和结论

[0237] 本发明制备随时间不同和随实施方式不同具有显著一致性的材料。TEM和XRD结果证明可一致生产高度结晶性质的石墨烯。孔径和孔体积测量也保持一致,其中移除了MgO-石墨烯复合物的石墨烯具有比其中复合物未移除的石墨烯显著较高的表面积。

[0238] 反应产物可以在方法的各种阶段控制和管理。施加热处理于流体和超声步骤导致抵抗性层插的MgO-石墨烯复合物的显著减少,这是由于氧从MgO键释放或者通过石墨烯复合物中MgO的升华。热处理的温度和持续时间可以按经验确定,或者其可以通过使用Ellingham图计算。MgO-石墨烯复合物的减少以线性方式发生,其中每个加热周期以恒定百分比减少剩余的复合物,并且认为反应产物石墨烯可以工业纯化至99%或更高的纯度水平。为以最少量的层插的MgO-石墨烯复合物开始,优选使用气态 $\text{CO}_2$ 原料,甚至更优选为加压的气态 $\text{CO}_2$ 原料,而不使用固体 $\text{CO}_2$ (干冰)原料。

[0239] 实施例表明,有益的蒸气-成核循环以及 $\text{CO}_2$ 和Mg的有益放热氧化-还原反应是可以制备不同于石墨烯和其它碳纳米产品的纳米材料的较宽、较通用方法的一部分。该方法产生蒸气化的均匀材料,该材料作为纯物质“自改造”到显著程度。

[0240] 高纯度MgO反应产物有益地从反应位点喷出,例如通过反应室的排出孔,并且可以,例如,在真空粒子收集器中收集。MgO喷出也可以用作分离反应产物中的初始步骤。

[0241] 在石墨烯的生产中间歇处理镁金属和固体 $\text{CO}_2$ (干冰)得到具有相对高初始浓度的MgO的产物,认为这是源于由于不足的 $\text{CO}_2$ 与镁组合导致的不完全燃烧。当将气态 $\text{CO}_2$ 添加到反应时,在产物中存在MgO的量的显著降低,因此证明反应产物的组成可以通过控制可用于反应的 $\text{CO}_2$ 的量控制。

[0242] 尽管Mg- $\text{CO}_2$ 反应是产生制备石墨烯和其它纳米产品所需高温的优选方法,但是如果需要可以在反应中使用其它物质。因此,例如,铝可以用于替代镁作为主原料以制备具有不同化学和物理组成的石墨烯和/或石墨烯复合物。存在也可以用作方法的反应物的其它元素,同样可存在其它碳化合物例如 $\text{CH}_4$ 和其它烃可以用于替代 $\text{CO}_2$ 以提供反应的碳源。

[0243] 反应原料的纯度和组成也可以影响反应产物的纯度和最终产物的组成。因此,例如,如果镁原料具有即使很小百分比的铝的在其中,那么反应将在石墨烯的制备中产生铝和尖晶石污染物。同样, $\text{CO}_2$ 纯度将影响反应产物的最终化学组成。高温反应和使用各种反应物、添加剂、或组分可以使得很多化学应用可以按连续工业规模进行,而迄今为止它们仅可以在使用太阳能炉的规模上进行。

[0244] 通过将其它气体引入 $\text{CO}_2$ 混合物中,添加其它元素到石墨烯中可容易完成。例如,添加硼烷( $\text{BH}_3$ 或 $\text{B}_2\text{H}_6$ )到 $\text{CO}_2$ 中可得到p-掺杂的石墨烯半导体(当半导体材料用反应产物掺杂),添加氨( $\text{NH}_3$ )到 $\text{CO}_2$ 中得到n-掺杂的石墨烯半导体(当半导体材料用反应产物掺杂)。考虑到石墨烯的所需电子性质,p-掺杂的石墨烯半导体和n-掺杂的石墨烯半导体可以具有广

泛用途和实质价值。

[0245] 应该注意到,即使5610°F(3098°C)的测得反应温低于MgO的蒸气点(6512°F/3600°C),MgO纳米粒子也通过反应形成。本发明人认为这可能是由于反应区域中深处的温度显著高于在该区域外测得的温度。

[0246] 也明显的是,形成纳米材料的反应温度可以为约1000°F(537°C)至约7000°F(3871°C)。

[0247] 通过本发明制备的纳米材料已经显示出形成为单独的均匀粒子的强趋势,其中MgO有益地倾向于排放而碳石墨烯倾向于保留在反应器容器中。

[0248] 反应的高温可能具有超出生产石墨烯、纳米-方镁石或其复合物之外的其它工业应用。例如,反应的能量和温度可以用于合金化金属例如铝、钢、或铁与镁的细粉末和/或用于用石墨烯浸渍这样的金属以制得产品例如轻质的超强石墨烯-钢,磁或场可焊的镁-铁合金,或铁、铝、或钢材料的新家族。

[0249] 本发明具有多个重要的特征和优点。本发明提供生产石墨烯和其它纳米材料的方法,其利用有益的蒸气-成核循环(这是通过镁和二氧化碳的高度放热氧化-还原反应的高能量和热量确保的),连同整体式原料管理,冷却反应产物,从反应捕获热量,再循环通过反应产生的能量和物质,捕获反应产物,分离和纯化反应器产物,和产品功能化。

[0250] 该反应产生极端温度,这会引引起物质的键的异常断裂,最可能是在蒸气态的物质中,然后当蒸气化的物质被迫使从反应离开时,快速冷却蒸气化的物质。这导致蒸气接触极端倾斜的温度梯度,这会引引起材料有益地成核并聚结成主要均匀纳米材料形式。

[0251] 如果需要,极高温度的其它来源,包括涉及土金属和含氧分子的其它氧化-还原反应,可以用于代替镁和二氧化碳的反应以产生制备纳米材料的方法的条件。

[0252] 本发明从实质上存在于反应并暴露于反应的高能量和温度的任何物质制得纳米材料,并有益地制得纳米碳和纳米-MgO。在优选的模式中,这些有益形成的纳米材料主要的形式为称为石墨烯的碳的均匀纳米级结晶形式和称为方镁石的MgO。

[0253] 使用该方法的不同实施方式,且当原料的形式和/或压力方面改变时,本发明可随时间变化在不同批次间一致地制备具有类似形态和特性的纳米材料,如图22a-22c的TEM图像中可见。图22a和22b显示通过10和20纳米级的固体CO<sub>2</sub>(干冰)产生的样品,图22c显示20纳米级的使用气态CO<sub>2</sub>产生的样品。样品在间歇法中历时18月的时间段制备并仅用氢氯酸(HCl)处理。这些图像显示在历时18月期间和在方法的不同实施方式之中石墨烯形态的显著一致性。

[0254] 本发明制备单层石墨烯和仅具有几层的石墨烯,其为有价值的纳米材料,认为其特性有希望用于多种现有和未来的应用。石墨烯的存在和形态已经通过材料的测得特征和观察特征两者证实,包括外观,表面积,x-射线反射率和多孔性与石墨烯一致。

[0255] 本发明也制备纳米级氧化镁晶体,或方镁石。通过反应制得的显著量的MgO可以有益地被排放和捕获。捕获的通过本发明制备的MgO的测得纯度为99.2%,这在产生的最高水平纯度之中。这种极纯的纳米MgO可以在多种领域中具有重要应用,包括医药,电子学和计算,食品,和防火方面。该MgO高度适合用于再循环成镁从而再用于本发明的反应。MgO可以用作塑料的阻燃剂,这是通过与水反应形成Mg(OH)<sub>2</sub>的简单反应实现的。

[0256] 本发明也可以制备纳米材料例如层插的石墨烯-MgO复合物和纳米尖晶石的独特

和潜在有价值的组合。认为石墨烯-MgO复合物是新型材料,纳米尖晶石是相对不常见的。反应中存在的任何物质很可能缩减(reduced)成纳米材料形式,只要其在环境温度为固体。

[0257] 已经发现本发明是高度可控和可规模化的。原料和其它物质和气态输入物的大小、压力和化学组成方面可以变化。这将产生可变和可控制的结果,包括新型材料,复合物,和非碳、非镁纳米材料。

[0258] 反应本身可以通过多种方法调节或控制,例如改变原料的类型、性质、形态、量、或压力,注入惰性气体,冷却或预加热注入的材料,点燃类型,以及容器的类型和大小。这将产生可变和可控制的结果。

[0259] 反应产物也可以是受控的。可以操作反应的输入物、反应的能量和温度、和其它参数以控制反应产物的性质、构成和类型。由于反应的高能量和温度,反应可以提供改变石墨烯和其它反应产物的量子力学特征的方式,包括低电阻率,高电导率,和/或由材料产生的磁场。可以管理和控制用于处理、分离、和纯化材料的反应后方法以制备改变和可控制的产品,层插的MgO-石墨烯复合物可以通过施加热循环到纯化和分离工艺而减少或消除。

[0260] 本发明是可规模化的和具有适应性的。反应是简单和本身充满能量的,产生制备所需纳米材料所需的能量和温度。原料是常见和易得的,反应可以涉及已知的物质和方法。能量和物质捕获和再使用也可以使用已知物质和方法进行。可以使用和最优化多种标准的熟知的分离工艺和方法,本发明提供新型分离方法,包括MgO的有益喷出。反应产物是一致的、可受控的、和可预计的,本发明可以按不同规模和以不同形式实施,范围可从大规模纳米材料生产到机动的排放物捕获。MgO反应产物可以有益地被捕获和有效地再循环以再用作反应工艺的镁原料,从而避免本发明的大规模操作对镁的全球需求、供应、和价格的影响。

[0261] 本发明提供用于生产纳米材料(包括石墨烯)的新型、独特、通用、完整和可规模化的方法,该方法克服了下述障碍,所述障碍迄今阻碍碳纳米材料的生产达到商业规模和达到适用于很多期望使用这样的材料以改善它们的产品和方案的工业的价格点。

[0262] 用于生产石墨烯的之前已知的方法和策略不适应规模化和成本降低。已知的纳米碳生产法是耗能、耗物料和耗劳动力的。它们依赖于矿物或合成石墨类原料。但是,石墨的供应没有弹性,且高品质结晶石墨,即石墨烯生产的优选的原材料,是限量供应的。很多纳米材料生产法需要的能量是相当大的,其中已知的方法需使用大量的机械能和/或电能。

[0263] 已知的纳米碳生产法难以规模放大。它们中的很多难以自动化并且需要昂贵的专门设备,这将使规模放大受到挑战。尽管生产碳纳米管的方法已经众所周知超过十年并且已作出了规模化和降低价格点到合理水平的承诺,但是与十年前相比,碳纳米产品的生产并未接近工业规模和价格。

[0264] 本发明不依赖于石墨或相对稀缺的高结晶石墨原料,而是依赖于二氧化碳,一种用于生产碳纳米材料或石墨烯的广泛易得、低成本气体。其利用不需要能量来制备碳纳米材料或石墨烯的高度放热和有益的反应。尽管一些能量用于分离和纯化反应产物,但是与通过其它方法相比,通过本发明总共使用的能量显著较少,本发明的能量足迹甚至可以接近于零。本发明可再循环重要物质,包括用于分离和纯化反应产物的镁原料和氢氯酸。反应的简易性和强效使得本发明能够规模放大以制备非常大体积的石墨烯。二氧化碳原料的低成本,再循环镁原料的能力,以及相对简单的分离和纯化方案使得可以特别低的成本制备

石墨烯,这远低于已知方法的最乐观估算且大致等于具有与之相当纯度的高品质微米级石墨粉末的市场价。

[0265] 本发明可以在各种实施方式中实施,每种实施方式获益于本发明的独特整合特征和功能并且可以用于实现具体目的。与间歇法相比,连续流实施方式通常将会产生显著较大体积的石墨烯和其它纳米材料,但是如果需要更精确控制和操作石墨烯产品或定制的复合材料时可以使用间歇法。使用气态CO<sub>2</sub>的间歇法是用于确定加工变量的最可控制的方法,且允许石墨烯材料特征容易改变。间歇法类似于电解铝还原和钢生产中的电炉生产中使用的“槽系列(pot lines)”。间歇法在确定系统操作参数的开发阶段也是有价值的。

[0266] 模组化实施方式可以用于捕获和破坏固定的基底或大型移动式化石燃料燃烧系统中的CO<sub>2</sub>和颗粒。同样,因为已知MgO可用作CO<sub>2</sub>捕获剂,纳米MgO反应产物可以用于增强基于MgO的CO<sub>2</sub>捕获系统的性能。

[0267] 本发明对于工业生产纳米材料具有显著的优点,包括可规模化,成本,和产品品质,例如一致性,可靠性,和纯度。本发明的产品可高度适用于高级工业产品、解决方案和应用。石墨烯在以下领域具有独特和论证的能力:电化学和其它应用,包括催化学,电磁学,传热和传质,半导体,储氢和高级材料构造。除了其作为再循环Mg以重新用于本发明的原料的用途之外,通过本发明制备的超纯纳米MgO在很多工业中具有多种潜在应用,包括塑料工业。可容易通过本发明制备的其它纳米材料也可能是有价值的。例如,纳米尖晶石可用于锂离子电池阴极,而纳米MgO可重要的作为CO<sub>2</sub>捕获中的基础组分。

[0268] 本发明提供对输入物以及反应和分离过程的显著控制。通过改变反应的输入物、温度、速度、组分、和其它参数以及反应后分离工艺,可以控制纳米碳和其它纳米产品的形态、构成和量子力学特性。

[0269] 从前述说明可以明显看出,已经提供了用于生产石墨烯和其它纳米材料的新型和改进的方法。尽管已经详细描述了仅本发明某些优选实施方式,但是正如本领域技术人员所知,在不背离本发明范围的情况下可以进行某些改变和修正,本发明范围由所附权利要求限定。

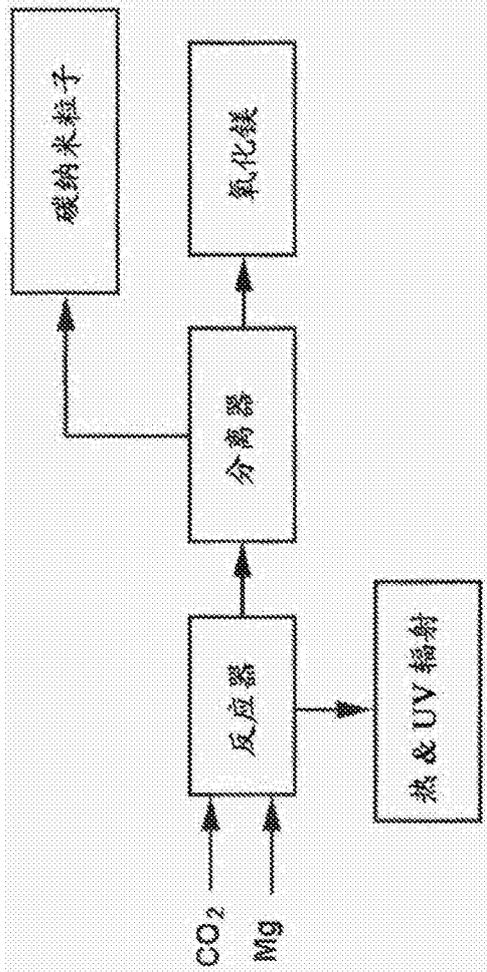


图1

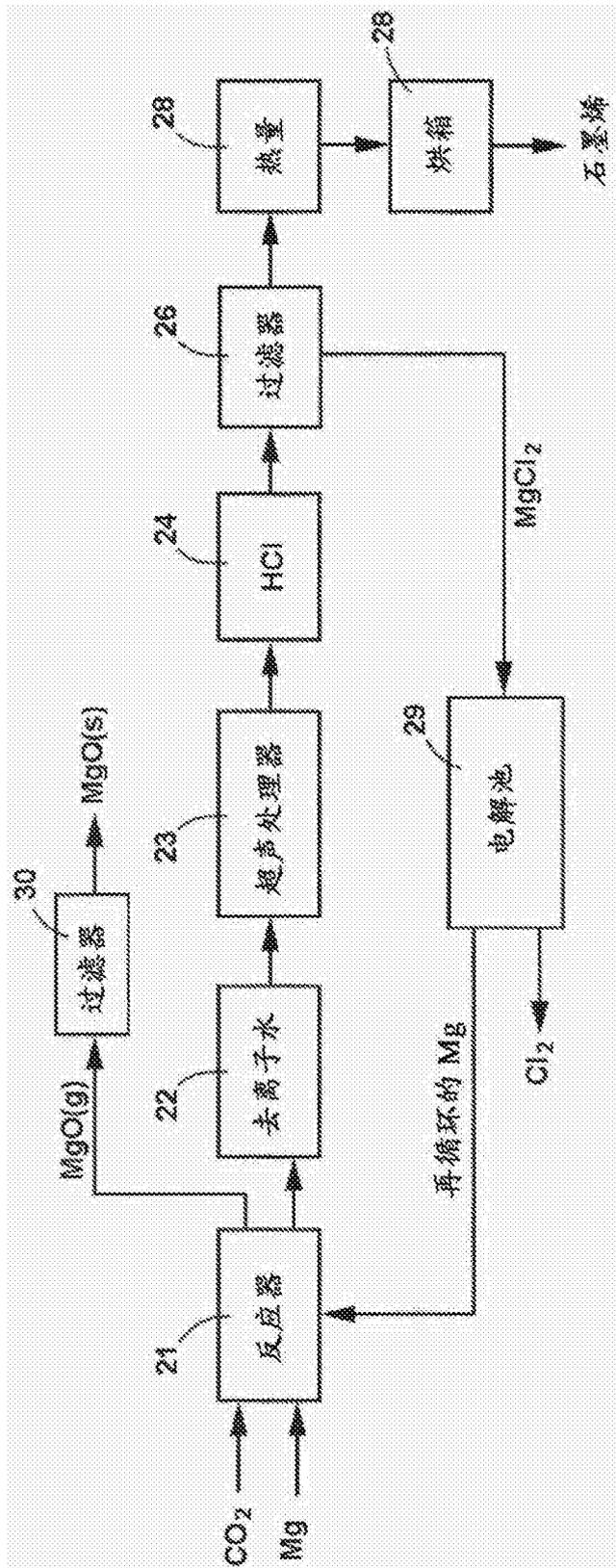


图2

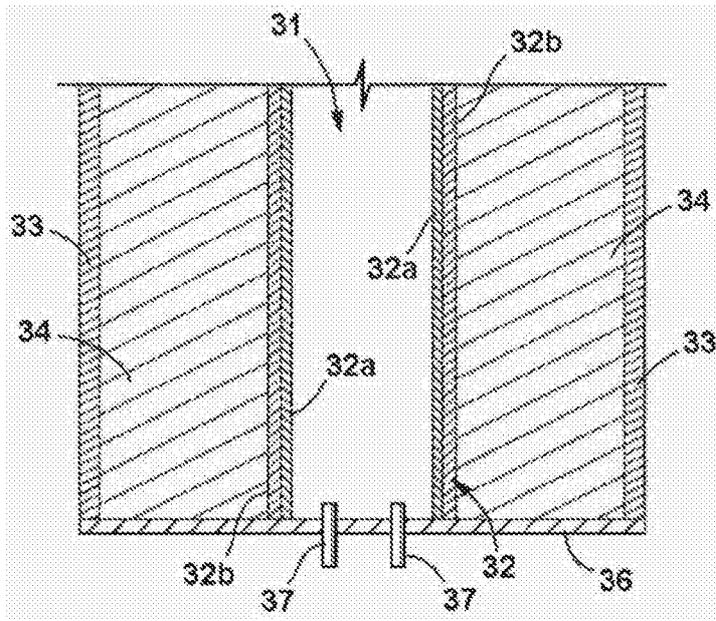


图3

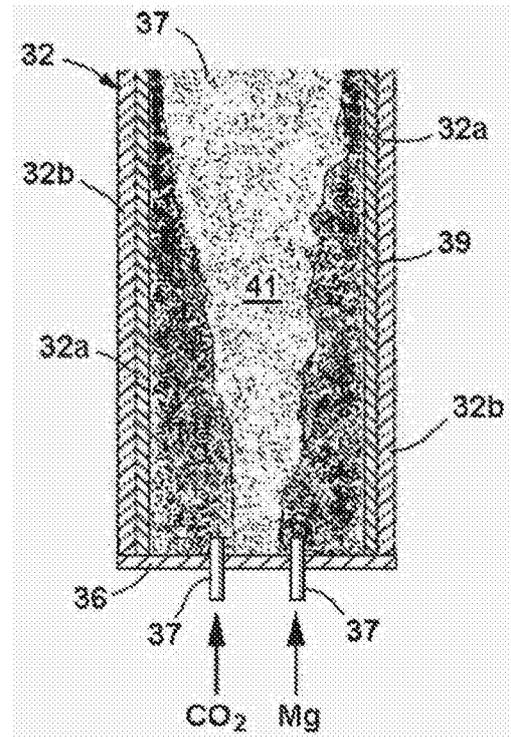


图4

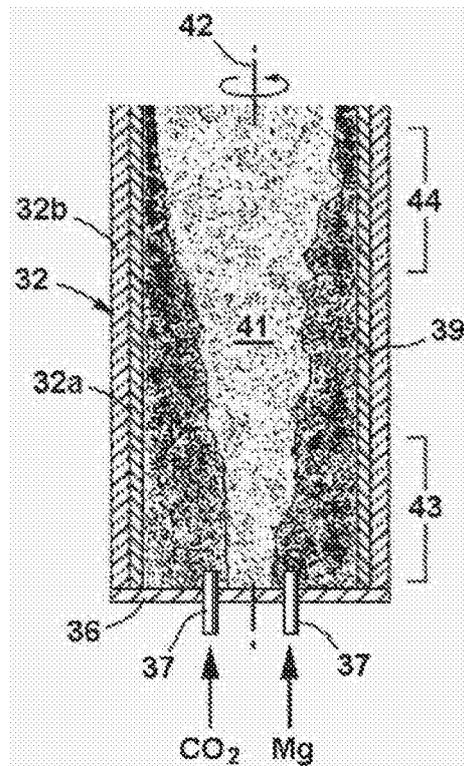


图5

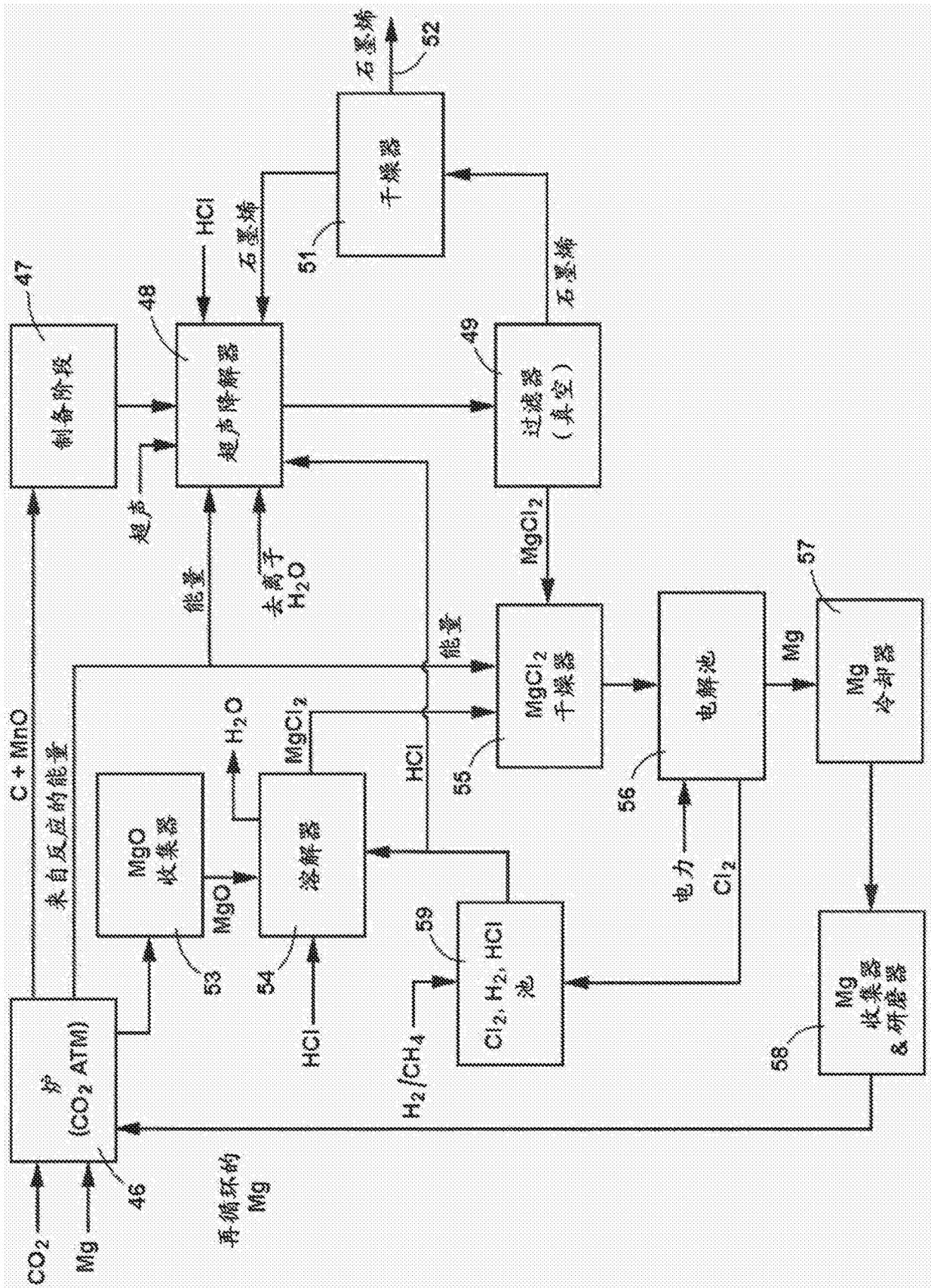


图6

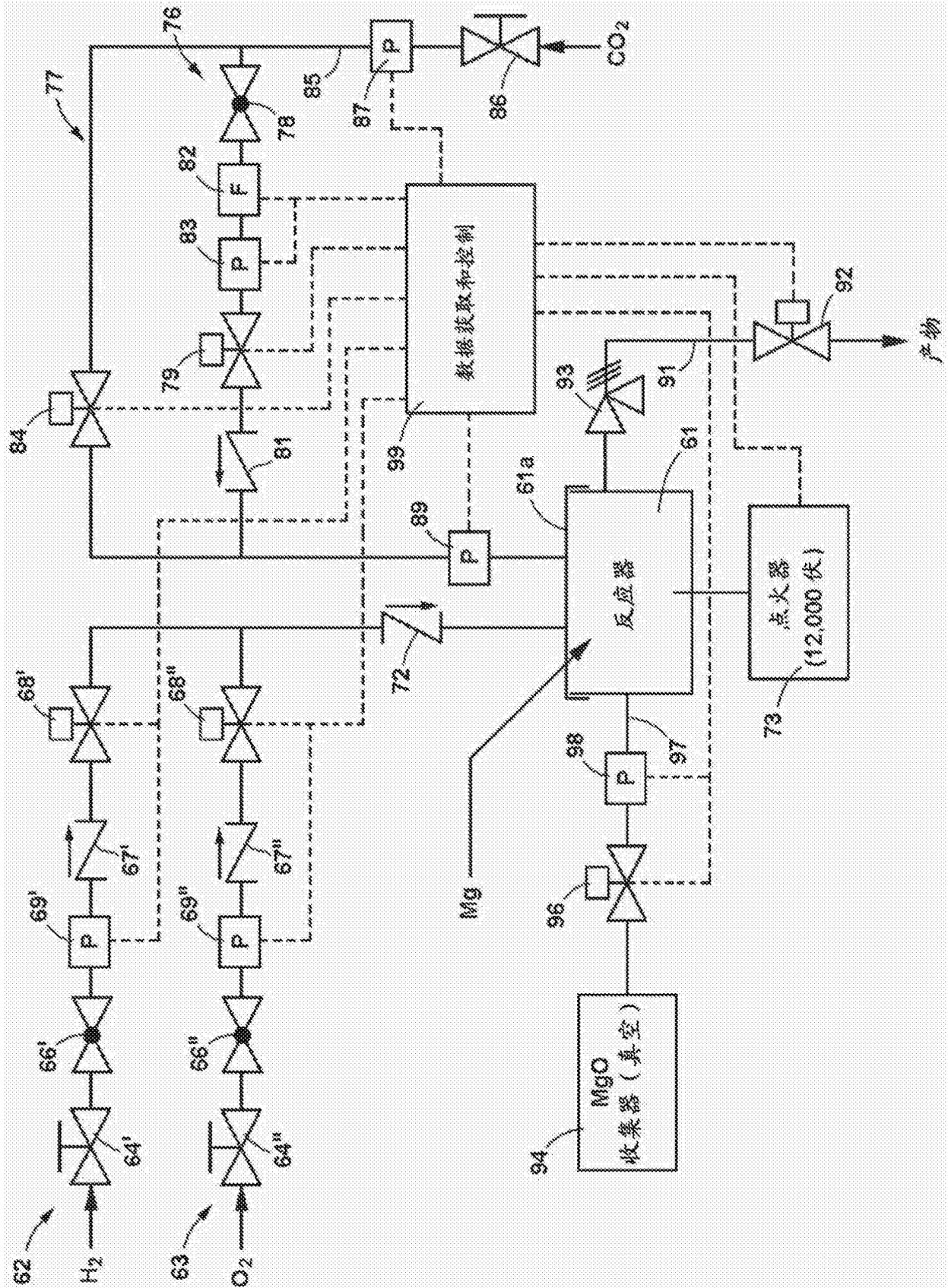


图7

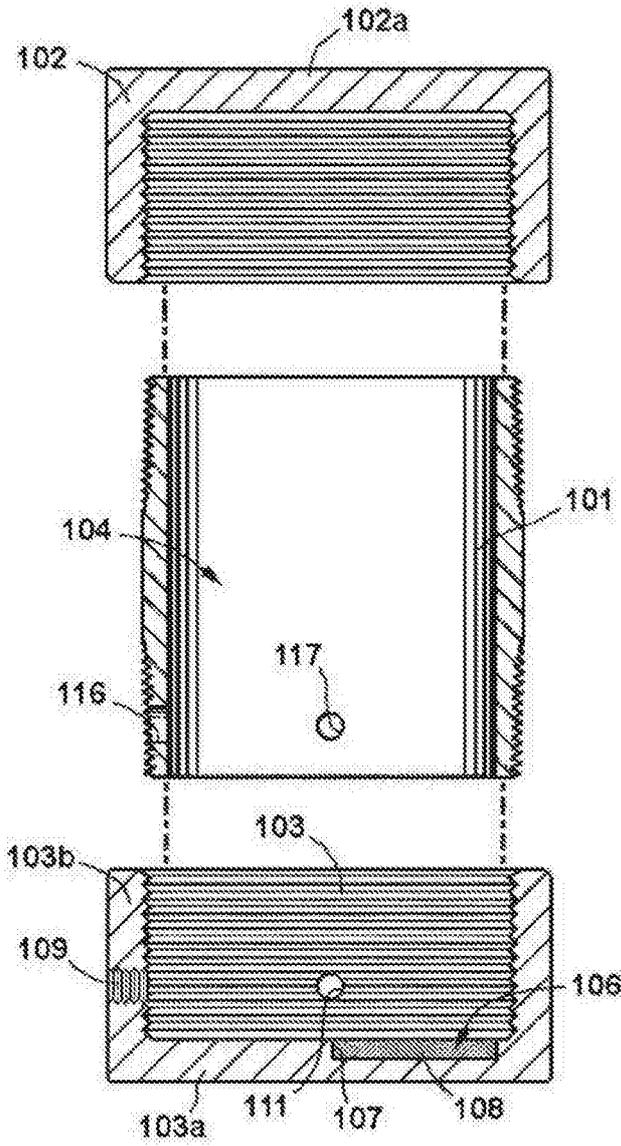


图8

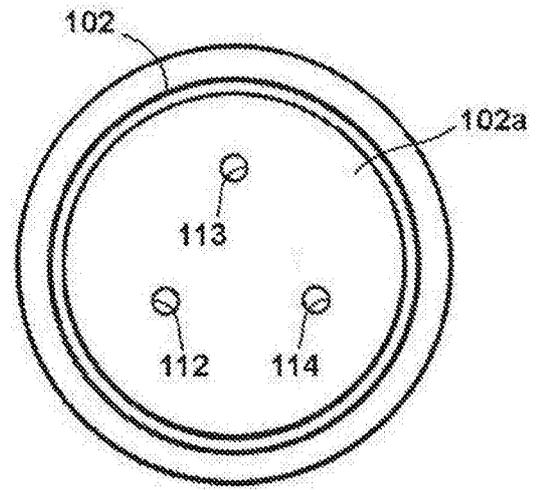


图9

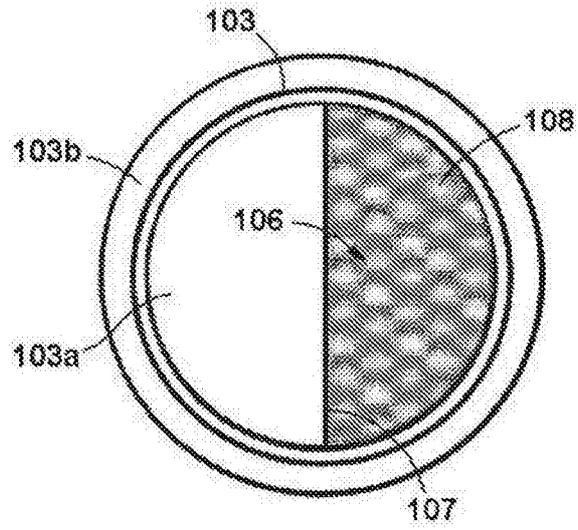


图10

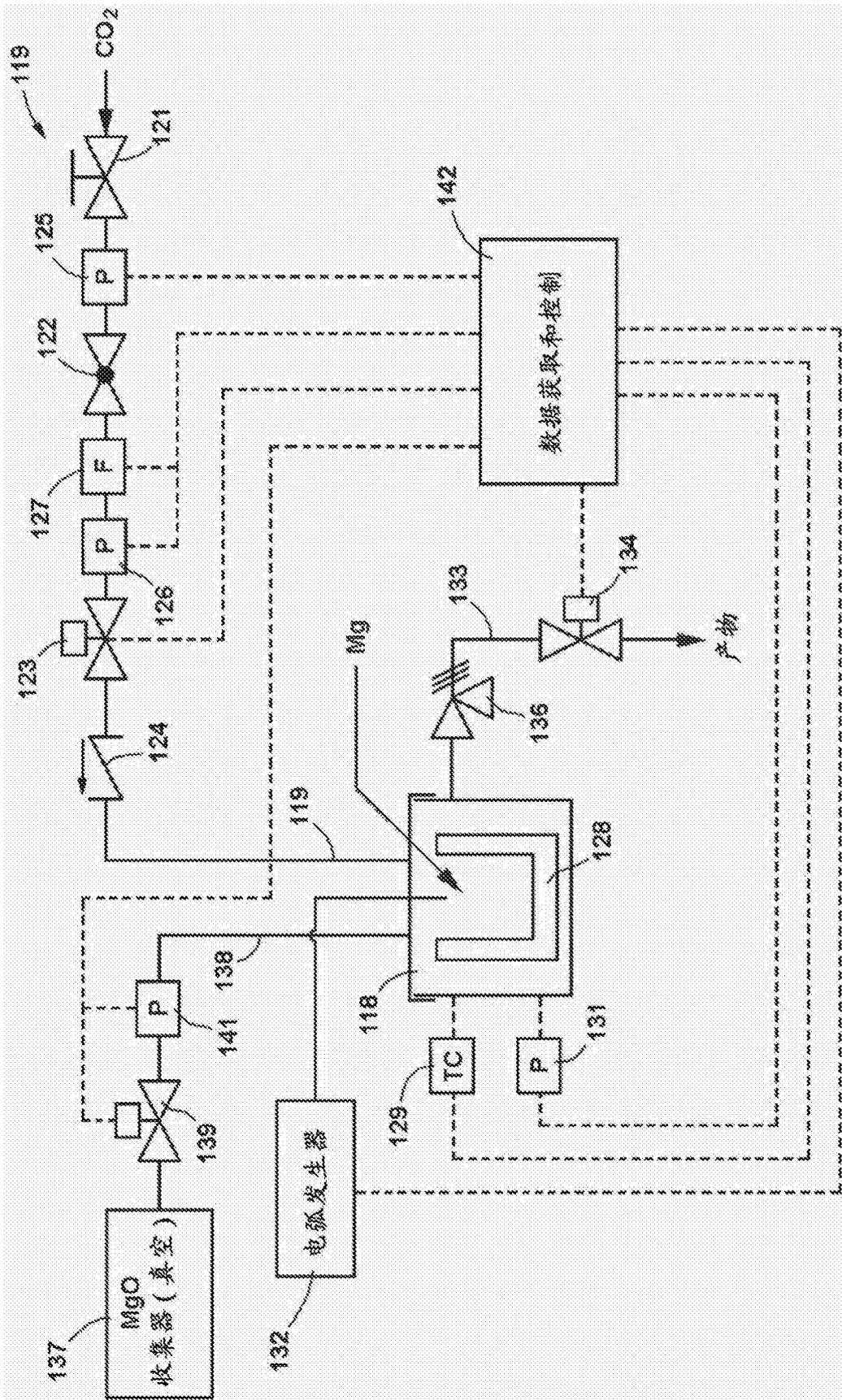


图11

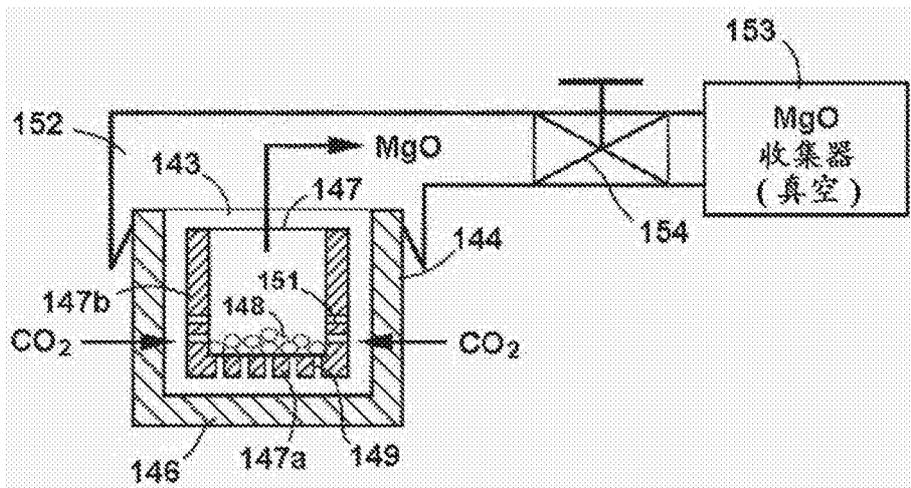


图12

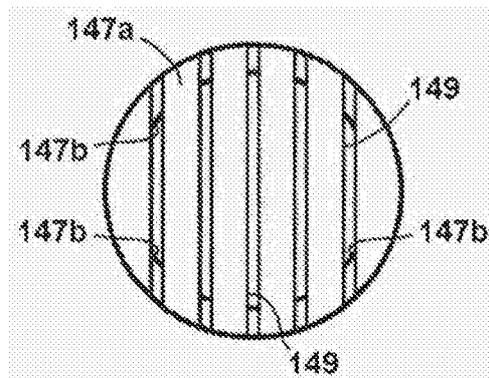


图13

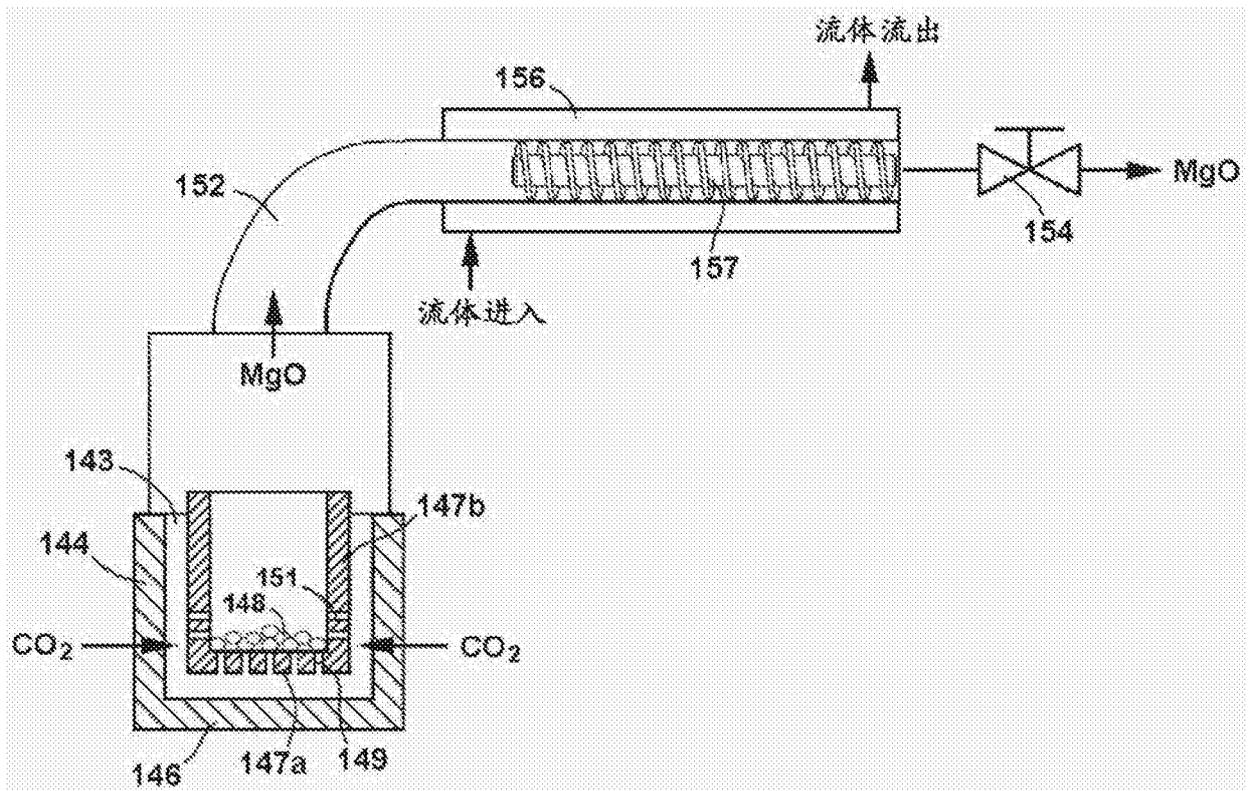


图14

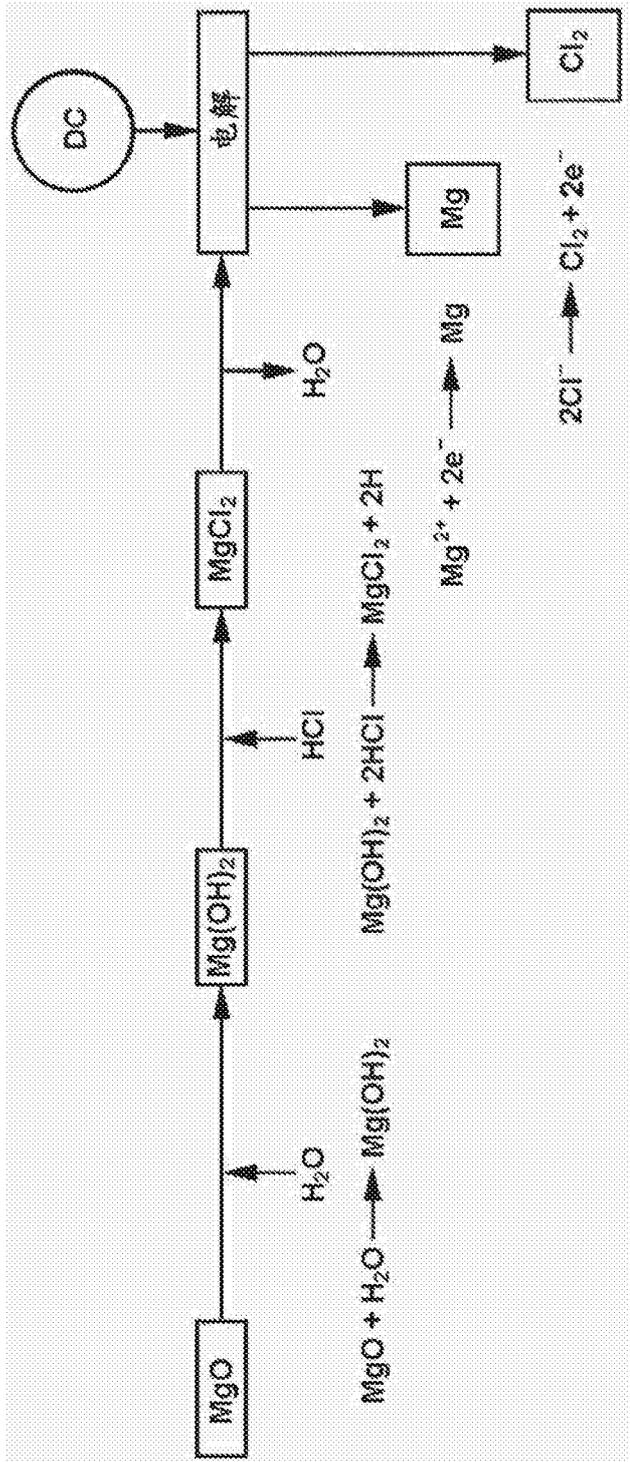
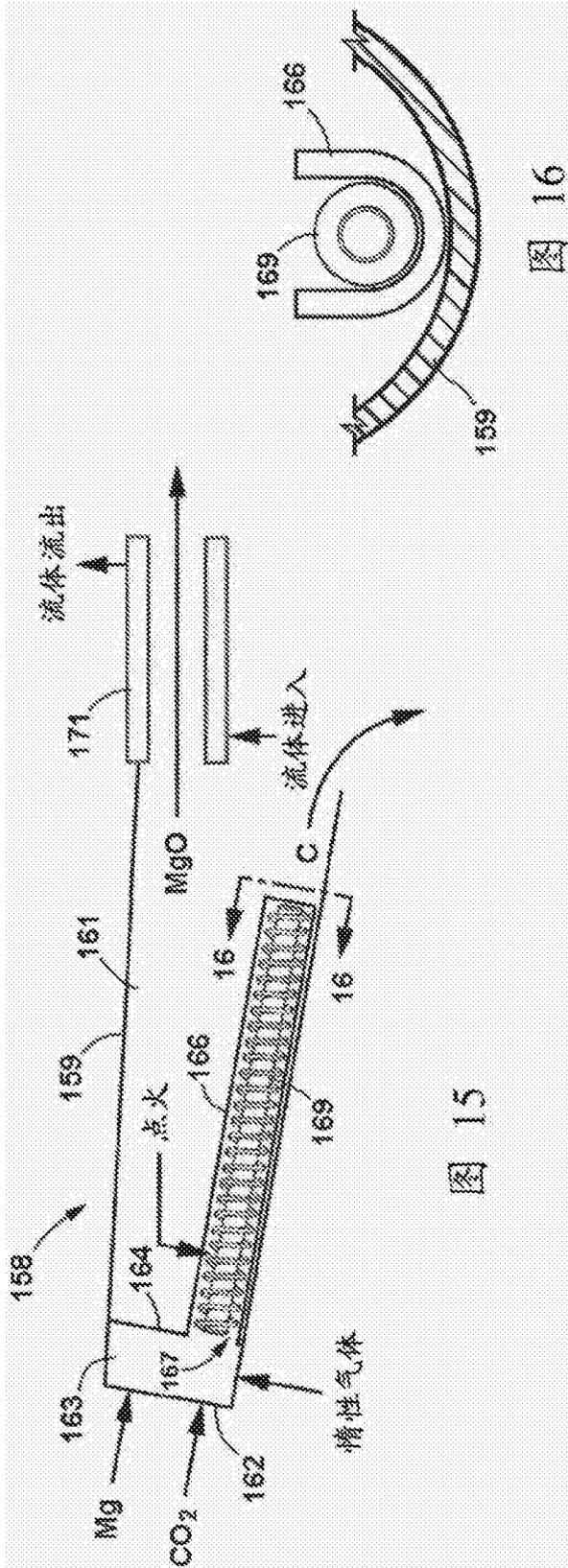


图17

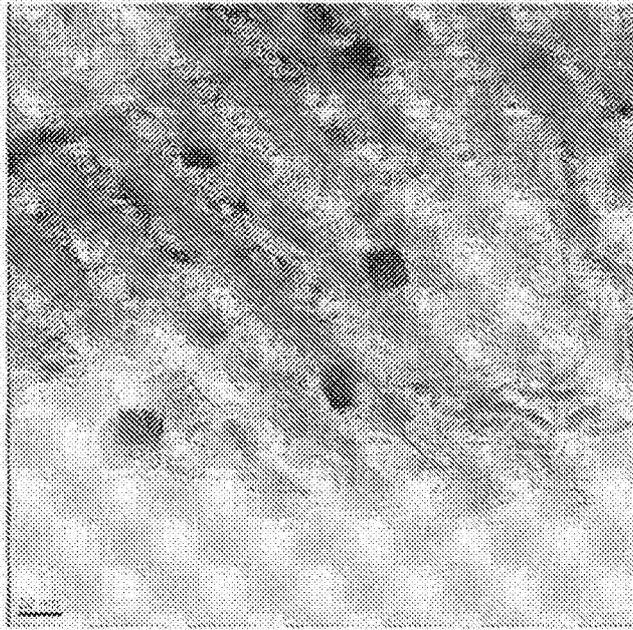


图18

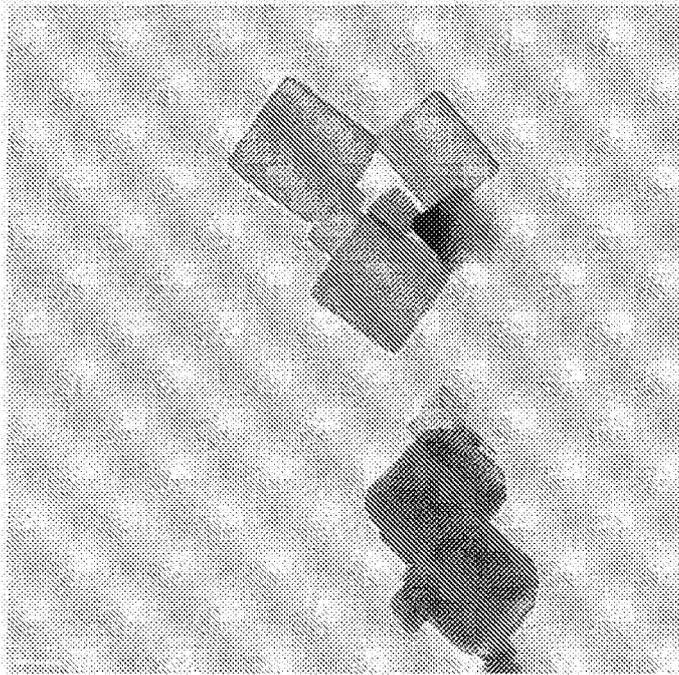


图19



图20

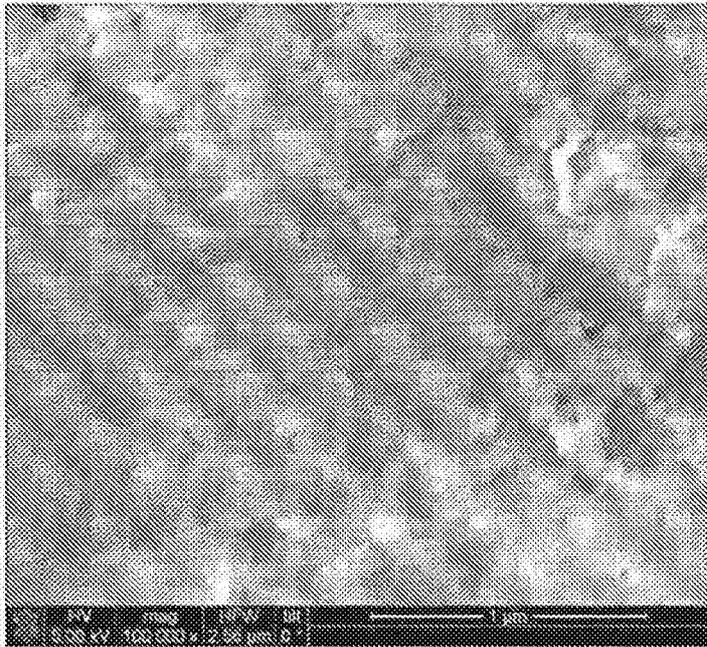


图21

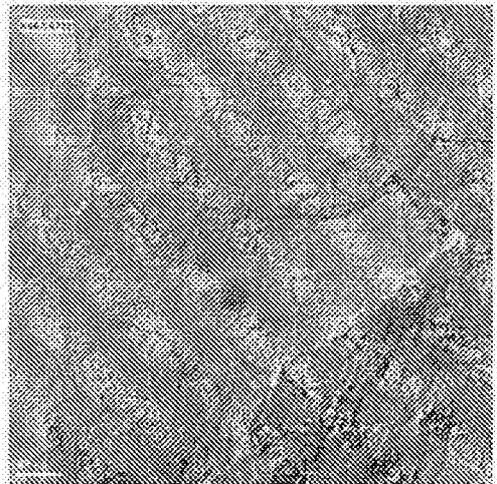


图22a

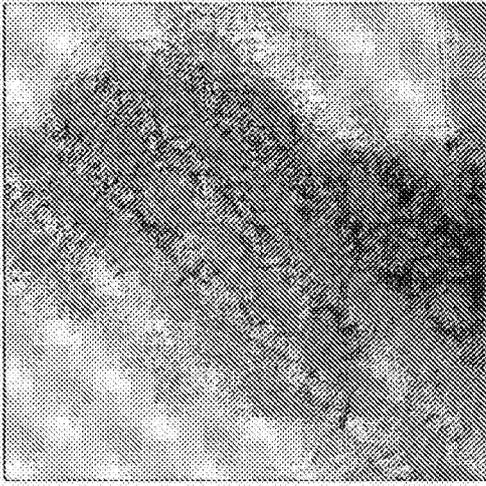


图22b

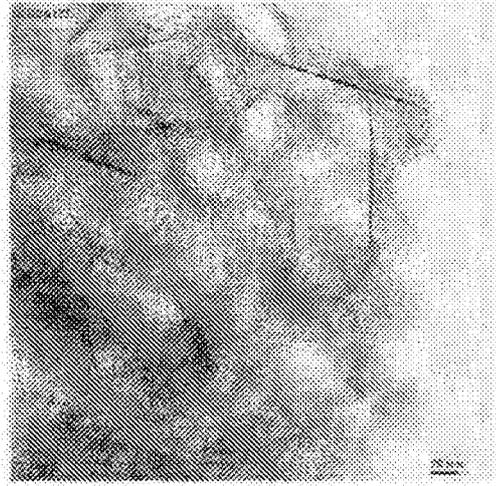


图22c