



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105189346 B

(45)授权公告日 2018.05.08

(21)申请号 201480025010.9

(22)申请日 2014.03.14

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105189346 A

(43)申请公布日 2015.12.23

(30)优先权数据

61/798,198 2013.03.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.11.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/028755 2014.03.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/144374 EN 2014.09.18

(73)专利权人 西弗吉尼亚大学研究公司

地址 美国西弗吉尼亚州

(72)发明人 A·施蒂勒

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 彭丽丹 过晓东

(51)Int.Cl.

C01B 32/05(2017.01)

C01B 32/184(2017.01)

C01B 32/26(2017.01)

C01F 7/58(2006.01)

(56)对比文件

US 4275050 A, 1981.06.23,

DD 259147 A1, 1988.08.17,

DD 259147 A1, 1988.08.17,

CN 102390828 A, 2012.03.28,

CN 102390828 A, 2012.03.28,

RU 2181795 C2, 2002.04.27,

US 4275050 A, 1981.06.23,

审查员 刘佳

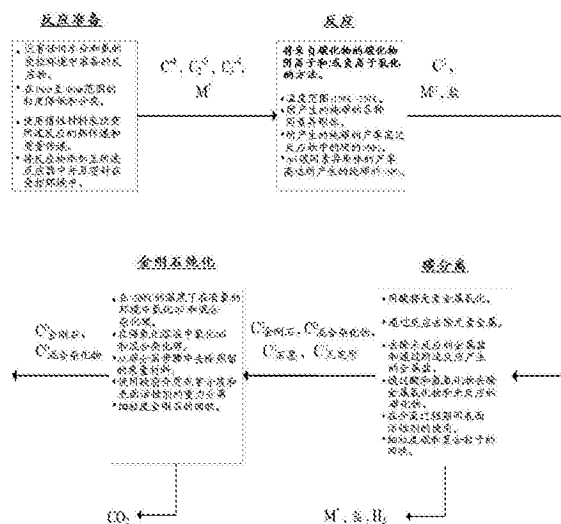
权利要求书3页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

用于纯碳产生的工艺、组合物和其方法

(57)摘要

本公开提供在约150°C至约750°C的温度下将来自盐样碳化物的碳化物阴离子或负离子氧化的方法。在另一方面,本公开提供与中间体过渡金属碳化物的反应。在又一方面,本公开提供一种反应系统,其中将盐样碳化物阴离子和中间体碳化物阴离子氧化以产生各种同素异形体的纯碳。



1. 一种产生碳的元素同素异形体的方法,所述方法包括:在150℃至750℃的反应温度范围将盐样碳化物阴离子氧化,其中所述氧化反应产生呈sp²和/或sp³构型的碳的同素异形体,其中所述氧化反应是与至少一种熔融金属卤化物盐反应物进行的,所述金属卤化物盐具有小于280℃的熔点,所述盐相对于所述碳化物过量使用,以及在所述氧化反应中由所述金属卤化物形成元素金属,其中所述反应发生在大气压下和没有或基本上没有氧和/或水分的环境下。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述盐样碳化物阴离子选自由甲烷化物和乙炔化物组成的组。

3. 如权利要求1所述的方法,其中所述盐样碳化物阴离子是乙炔化物。

4. 如权利要求1所述的方法,其中所述反应产生呈sp³构型的碳的同素异形体。

5. 如权利要求1所述的方法,其中所述反应温度在选自由以下组成的组的范围内:150℃至200℃、150℃至250℃、200℃至250℃、200℃至300℃、200℃至350℃、200℃至400℃、250℃至400℃、200℃至500℃、250℃至500℃。

6. 如权利要求1所述的方法,其中所述反应温度在选自由以下组成的组的范围内:300℃至600℃、400℃至600℃、500℃至700℃、200℃至700℃、和250℃至750℃。

7. 如权利要求1所述的方法,其中所述碳化物阴离子来自碳化钙。

8. 如权利要求1所述的方法,其中所述金属卤化物盐具有小于250℃的熔点。

9. 如权利要求1所述的方法,其中所述反应产生呈sp²构型的碳的同素异形体。

10. 如权利要求1所述的方法,其中所述反应产生石墨烯形式的碳。

11. 如权利要求1所述的方法,其中所述反应产生石墨烯样压缩薄片形式的碳。

12. 如权利要求1所述的方法,其中所述反应产生无定形碳。

13. 如权利要求1所述的方法,其中所述反应产生混合杂化碳。

14. 如权利要求1所述的方法,其中由碳化物起始材料计纯碳的产率超过70%。

15. 如权利要求4所述的方法,其中所述反应的产物为粒子形式。

16. 如权利要求1所述的方法,其中所述碳化物阴离子来自碳化钙或碳化铝。

17. 如权利要求1所述的方法,其中所述碳化物阴离子来自粒度为10微米至5毫米的碳化钙。

18. 如权利要求1所述的方法,其中所述碳化物阴离子来自粒度为30微米至200微米的碳化钙。

19. 如权利要求1所述的方法,其中所述反应在使用掺杂物的情况下进行。

20. 如权利要求1所述的方法,其中所述氧化反应在150℃至600℃的温度下进行。

21. 如权利要求1所述的方法,其中所述氧化反应在150℃至500℃的温度下进行。

22. 如权利要求1所述的方法,其中所述氧化反应在150℃至400℃的温度下进行。

23. 如权利要求1所述的方法,其中所述氧化反应在150℃至300℃的温度下进行。

24. 如权利要求1所述的方法,其中相对于所述碳化物,所述盐以两倍于化学计量比使用。

25. 如权利要求4所述的方法,其中使用表面活性剂对所述反应的产物进行分离。

26. 如权利要求4所述的方法,其中使用重力分离对所述反应的产物进行分离。

27. 如权利要求4所述的方法,其中在反应后,在热炉或强氧化溶液中对反应产物进行

氧化。

28. 如权利要求4所述的方法,其中在反应后,根据粒度对碳进行分类。

29. 如权利要求1所述的方法,其中作为产生碳的同素异形体的一部分,所述方法进一步包括去除不是来自所述氧化反应的产物的元素碳的材料,以及去除通过所述氧化反应产生的任何不期望的元素碳。

30. 如权利要求1所述的方法,其中所述金属卤化物盐是锡、铅、汞或锌的卤化物盐。

31. 一种产生碳的纯元素同素异形体的方法,其包括:在150℃至750℃的反应温度范围将盐样碳化物阴离子氧化,其中所述氧化反应是与至少一种熔融金属卤化物盐反应物进行的,所述金属卤化物盐具有小于280℃的熔点,所述盐相对于所述碳化物过量使用,以及在所述氧化反应中由所述金属卤化物形成元素金属,其中所述金属卤化物盐是锡、铅、汞或锌的卤化物盐。

32. 如权利要求31所述的方法,其中所述盐样碳化物阴离子选自由甲烷化物和乙炔化物组成的组。

33. 如权利要求31所述的方法,其中所述反应产生具有sp²或sp³构型的碳的纯元素同素异形体。

34. 如权利要求31所述的方法,其中所述反应产生具有sp³构型的碳的纯元素同素异形体。

35. 如权利要求31所述的方法,其中所述反应温度在选自由以下组成的组的范围内:150℃至200℃、150℃至250℃、200℃至250℃、200℃至300℃、200℃至350℃、200℃至400℃、250℃至400℃、200℃至500℃、250℃至500℃。

36. 如权利要求31所述的方法,其中所述反应温度在选自由以下组成的组的范围内:300℃至600℃、400℃至600℃、500℃至700℃、200℃至700℃、和250℃至750℃。

37. 如权利要求31所述的方法,其中所述反应发生在没有或基本上没有氧和/或水分的环境下。

38. 如权利要求31所述的方法,其中所述反应产生具有sp²构型的碳的纯元素同素异形体。

39. 如权利要求31所述的方法,其中所述反应产生石墨烯形式的碳。

40. 如权利要求31所述的方法,其中所述反应产生石墨烯样压缩薄片形式的碳。

41. 如权利要求31所述的方法,其中所述反应产生无定形碳。

42. 如权利要求31所述的方法,其中所述反应产生混合杂化碳。

43. 如权利要求31所述的方法,其中由碳化物起始材料计纯碳的产率超过70%。

44. 如权利要求34所述的方法,其中所述反应的产物为粒子形式。

45. 如权利要求31所述的方法,其中所述碳化物阴离子来自碳化钙或碳化铝。

46. 如权利要求31所述的方法,其中所述碳化物阴离子来自粒度为10微米至5毫米的碳化钙。

47. 如权利要求31所述的方法,其中所述碳化物阴离子来自粒度为30微米至200微米的碳化钙。

48. 如权利要求31所述的方法,其中所述反应在使用掺杂物的情况下进行。

49. 如权利要求31所述的方法,其中所述氧化反应在150℃至600℃的温度下进行。

50. 如权利要求31所述的方法,其中所述氧化反应在150℃至500℃的温度下进行。
51. 如权利要求31所述的方法,其中所述氧化反应在150℃至400℃的温度下进行。
52. 如权利要求31所述的方法,其中所述氧化反应在150℃至300℃的温度下进行。
53. 如权利要求34所述的方法,其中使用表面活性剂对所述反应的产物进行分离。
54. 如权利要求34所述的方法,其中使用重力分离对所述反应的产物进行分离。
55. 如权利要求34所述的方法,其中在反应后,在热炉或强氧化溶液中对反应产物进行氧化。
56. 如权利要求34所述的方法,其中在反应后,根据粒度对碳进行分类。
57. 如权利要求31所述的方法,其中所述方法进一步包括去除不是来自所述氧化反应的产物的元素碳的材料,以及去除通过所述氧化反应产生的任何不期望的元素碳。
58. 如权利要求31所述的方法,其中所述反应发生在大气压下。
59. 一种通过在150℃至750℃的反应温度范围使碳化物与熔融金属卤化物盐反应物反应来产生金刚石的方法,所述金属卤化物盐具有小于280℃的熔点,其中在所述反应中由所述金属卤化物形成元素金属,其中所述反应发生在大气压下和没有或基本上没有氧和/或水分的环境下。
60. 如权利要求59所述的方法,其中所述反应温度在选自以下组成的组的范围内: 150℃至200℃、150℃至250℃、200℃至250℃、200℃至300℃、200℃至350℃、200℃至400℃、250℃至400℃、200℃至500℃、250℃至500℃。
61. 如权利要求59所述的方法,其中所述反应温度在选自以下组成的组的范围内: 300℃至600℃、400℃至600℃、500℃至700℃、200℃至700℃、和250℃至750℃。
62. 如权利要求59所述的方法,其中所述反应还产生具有sp²构型的碳的元素同素异形体。
63. 如权利要求59所述的方法,其中所述反应还产生石墨烯形式的碳。
64. 如权利要求59所述的方法,其中由碳化物起始材料计金刚石的产率超过70%。
65. 如权利要求59所述的方法,其中所述碳化物选自碳化钙或碳化铝。
66. 如权利要求59所述的方法,其中所述碳化物为粒度为30微米至200微米的碳化钙。
67. 如权利要求59所述的方法,其中所述反应在150℃至500℃的温度下进行。
68. 如权利要求59所述的方法,其中所述反应在150℃至400℃的温度下进行。
69. 如权利要求59所述的方法,其中所述反应在150℃至300℃的温度下进行。
70. 如权利要求59所述的方法,其中所述金属卤化物盐是锡、铅、汞或锌的卤化物盐。

用于纯碳产生的工艺、组合物和其方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年3月15日提交的美国临时申请号61/798,198的优先权,该临时申请通过引用整体并入本文。

技术领域

[0003] 本公开提供在约150℃至约750℃的温度下将来自盐样碳化物的碳化物阴离子或负离子氧化的方法。在另一方面,本公开提供与中间体过渡金属碳化物的反应。在又一方面,本公开提供一种反应系统,其中将盐样碳化物阴离子和中间体碳化物阴离子氧化以产生各种同素异形体的纯碳。

背景技术

[0004] 碳化物是含有碳和负电性更低或吸电子能力更弱的元素的化学化合物。几乎所有元素都与元素碳反应而产生碳化物。它们进一步被分类为4组:盐样碳化物、共价碳化物、间隙碳化物和中间体过渡金属碳化物。盐样碳化物与水 and 稀酸反应而产生离子和烃气。中间体过渡金属碳化物还与稀酸和有时水反应而产生金属阳离子、烃和有时氢。

[0005] 盐样碳化物进一步被分解为甲烷化物、乙炔化物和倍半碳化物。甲烷化物与水反应而产生甲烷。甲烷是一个碳原子以sp³杂化键结至四个氢原子。甲烷化物的两个实例是碳化铝(Al₄C₃)和碳化铍(Be₂C)。乙炔化物是乙炔化物阴离子C₂⁻²的盐并且还在两个碳原子之间具有一个三键。三键碳具有sp¹杂化并且乙炔化物的两个实例是碳化钠(Na₂C₂)和碳化钙(CaC₂)。倍半碳化物含有多原子阴离子C₃⁻⁴并且含有具有sp¹杂化的碳原子。倍半碳化物的两个实例是镁(Mg₂C₃)和锂(Li₄C₃)。

[0006] 美国专利号1,319,148定义了通过使钾阳离子(正离子)与来自碳化钙的乙炔化物阴离子反应而产生钾金属的氧化反应。反应介质是烷融氟化钾(mp=876℃)。这示于以下方案(1)中的反应中。

[0007] 方案I

[0008] $\text{CaC}_2 + 2\text{KF} \rightarrow \text{CaF}_2 + 2\text{K} + 2\text{C(石墨)}$ 反应T>800℃ (1)

[0009] 该反应的其它产物是氟化钙和石墨。石墨是元素碳的热力学最稳定形式,因此这是高温下的有利产物。该反应(钾离子的还原)发生在高于800℃下,该温度将被认为是高温,因为600℃是赤热。

[0010] 可以从熔融盐的电解来制备碱金属。然而,美国专利号1,319,148指示使用氧化反应来制备碱金属。另外,Concepts and Models of Inorganic Chemistry;Douglas B.McDaniel D.1965Xerox公司描述了他们如何在利用熔融盐电解前纯化碱金属。

[0011] 为了产生碱金属,温度高于KF的熔点(mp=858℃),所述温度足够高以将K.(bp=744℃)汽化。产物被指示为CaF₂、K[°]和碳的热力学最稳定形式(石墨、C(石墨))。

发明内容

[0012] 本公开提供通过在约150℃至约750℃的反应温度下将碳化物阴离子氧化而将来自碳化物的碳化物阴离子和/或负离子氧化的方法,其中所述反应产生呈sp¹和/或sp³构型的碳的同素异形体。

[0013] 在另一方面,本公开提供通过在约150℃至约750℃的反应温度下将盐样碳化物阴离子和/或中间体碳化物阴离子氧化来产生碳的纯元素同素异形体的方法。

[0014] 在又一方面,本公开提供通过在约150℃至约750℃的反应温度下在反应温度下使碳化物与熔融金属卤化物盐反应来产生金刚石的方法。

[0015] 本公开还提供通过改变阳离子的还原电势和/或改变熔融物的温度以控制低熔点卤化物盐反应物的还原电势来控制碳同素异形体的方法。

[0016] 在一个方面,碳化物阴离子是盐样或中间体碳化物阴离子。在另一方面,盐样碳化物阴离子选自自由甲烷化物、乙炔化物和倍半碳化物组成的组。在另一方面,盐样碳化物阴离子是碳化钙。

[0017] 在一个方面,本文所述的方法产生呈sp¹构型的碳的同素异形体。在又一方面,本文所述的方法产生呈sp³构型的碳的同素异形体。

[0018] 本公开还提供本文所述的方法,其中反应温度低于约150℃,低于约200℃,低于约250℃,低于约300℃,低于约400℃,低于约500℃,低于约600℃,低于约700℃,或低于约800℃。

[0019] 在又一方面,本公开提供在以下范围内的温度下将来自盐样碳化物的碳化物阴离子或负离子氧化的方法:约150℃至约200℃、约150℃至约250℃、约200℃至约250℃、约200℃至约300℃、约200℃至约350℃、约200℃至约400℃、约250℃至约400℃、约200℃至约500℃、约250℃至约500℃、约300℃至约600℃、约400℃至约600℃、约500℃至约700℃、约200℃至约700℃、约250℃至约750℃、约150℃至约750℃、约150℃至小于800℃、约250℃至小于800℃、约300℃至小于800℃、约400℃至小于800℃、约500℃至小于800℃或约600℃至小于800℃。

附图说明

[0020] 图1是提供碳的各种同素异形体的形成焓的图。

[0021] 图2提供用于形成碳的各种同素异形体的代表性方块流程图,包括(1)反应准备、(2)化学反应、(3)碳分离和(4)金刚石纯化方面。

具体实施方式

[0022] 在一个方面,本公开提供金刚石产生方法,所述方法包括本文所述的(1)反应准备、(2)化学反应、(3)分离和(4)纯化方法,由其组成或基本上由其组成。代表性方法描述于图2中。

[0023] 在一个方面,所述工艺通过在没有水分和氧的受控气氛中准备反应器(1)开始。在一个方面,化学反应(2)在反应准备部分之后。在另一方面,分离和纯化方面在化学反应(2)之后。在又一方面,分离和纯化方面在化学反应(2)之后,因为分离(3)由去除不是来自化学反应(2)的产物的元素碳的材料来限定,并且纯化(4)是去除通过化学反应产生的任何不期望的元素碳以及从分离(3)残留的任何其它的痕量材料。

[0024] 所述工艺的(1)反应准备方面涉及准备反应物以控制变量和反应条件；(2)相应反应物以本文所述的方式的化学反应；(3)分离方面包括未反应的碳化物和金属盐、通过所述反应产生的金属盐、通过所述反应产生的元素金属和任何/或所产生的金属氧化物的初始去除；并且(4)纯化方面是产生物(例如，金刚石)的方面。在一个实施方案中，所述工艺的(4)纯化方面可包括通过所述反应产生的 sp^2 和混合杂化碳的去除连同任何残留的碳化物、金属盐、元素金属和金属氧化物的去除。在另一方面，本公开提供碳产生方法，所述方法包括本文所述的(1)反应准备、(2)化学反应、(3)分离和(4)纯化方法中所述的任何亚组，由其组成或基本上由其组成。

[0025] 虽然，在一个方面，产生金刚石的整个工艺可在一个方面涉及至少三个部分，但本公开还提供通过将(3)分离和(4)纯化方面组合成单个方面或单个步骤来精简该工艺的方法。例如，在一个方面，本公开提供一种方法，所述方法包括本文所述的(1)反应准备、(2)化学反应、(3)分离和(4)纯化方法，由其组成，基本上由其组成。

[0026] (1) 反应准备：

[0027] 无水分环境中的反应准备：

[0028] 不同的盐样和中间体碳化物与水和/或稀酸反应而产生烃气和金属氧化物。几乎所有盐样和中间体碳化物还与空气中的水分反应。当碳化物被研磨至更小的粒度时，由于暴露于环境的表面积增加，因此反应速率增加。某些反应物(例如碳化铝)将与空气中的水分反应而产生矾土(氧化铝)，这可以使分离过程变得复杂。在一个方面，本公开提供使用稀酸或浓酸从反应产物中去除元素金属和金属氧化物的方法，同时通过所述反应产生的元素碳保持不变。

[0029] 另外，金属盐如卤化物反应物也可吸引来自空气的水分以形成溶于水中的离子的溶液。累积于所述盐中的任何水分均可进入反应器中并与碳化物反应。水分还可在反应温度下汽化，从而增加压力并改变反应条件。因此，在一个方面，可在控制气氛的手套箱中加载反应物。在另一方面，反应条件包括没有任何水分和氧的环境。为了实现此类无水分环境，可通过用干燥惰性气体(例如但不限于氩)将手套箱冲洗多次来准备气氛。可采取额外步骤来进一步降低和控制手套箱中的水分。这些步骤可包括例如使用作为手套箱内部的干燥剂的金属盐和循环系统，所述循环系统可包括细粒分离器和若干水分分离器。在一个方面，手套箱加载程序包括抽空转移室若干次以去除进入受控气氛中的任何水分或将其最小化。

[0030] 在一个方面，本公开提供在惰性环境中准备反应物和反应器的方法，其中所述反应物在开始所述反应前保持化学不变。在另一方面，惰性环境没有或基本上没有氧和水分。在一个方面，惰性环境仅含有痕量的氧和水分。在又一方面，在开始所述反应前，仅反应物的物理性质改变。

[0031] 无氧环境中的反应准备：

[0032] 在一个方面，无氧环境中的准备类似于无水分环境中的准备。可在已用干燥惰性气体冲洗多次的手套箱中实现所述准备。在一个方面，“无氧环境”中的反应准备相对于“无水分环境”中的反应准备的一个不同之处在于去除在惰性气体冲洗后残留于手套箱中的任何痕量的氧连同当材料被加载和卸载时从转移室进入的痕量的氧。在一个方面，为了去除痕量的氧，取决于所用的反应物和其它反应条件，可向手套箱循环系统添加一个氧涤气器

或一系列涤气器。循环还可被设计成添加额外的物件或绕开现有物件以实现用于待作为反应物被分析的任何碳化物和金属盐的适当条件。

[0033] 降低碳化物的粒度：

[0034] 许多市售碳化物具有砂砾大小，因此通常可将粒度降低至反应所需的大小。为了降低碳化物的粒度，本公开提供了一种待在手套箱内部使用的方法。在该方法的一个方面，首先使用切砖机将碳化物切割成较小的块，然后用一对通道锁钳将其粉碎，并且最后将其研磨至适当粒度。此后使粉碎的碳化物通过一系列的筛以收集期望粒度的碳化物用于所述工艺。作为上述方法的替代，可经调节以产生用于所述实验的期望粒度的小型手动辊磨机或合适的粉碎装置可用于产生适当大小的碳化物粒子。

[0035] 在一个方面，本文所述的反应是扩散控制反应。因此，将通过可用于反应的总表面积来控制反应速率。反应速率包括如碳化物的多孔性和液体介质的粘度的性质，不仅仅是反应物的粒度。在一个方面，碳化铝具有-300目(44微米)的粒度并且碳化钙呈砂砾形式。在另一方面，碳化钙被粉碎至-20目至-6目的粒度。在又一方面，碳化钙的大小是约10微米至约5毫米、约30微米至约3毫米、约100微米至约2毫米或约30微米至约200微米。

[0036] 反应器的形状和定向：

[0037] 通过对由反应产生的材料的实验和分析，确定了一旦金属盐变得熔融且反应物在液体溶液中并且反应器的内容物达到稳态(这也被假定为所述反应器未被搅动)，反应器内部的不同材料即基于其相应的比重被分离成层。碳化物不溶解于熔融盐中。因此，反应在固相与液相之间进行。它不是均质的。反应发生在熔融盐与固体碳化物的接触表面处。此类机制进一步确认表面积在一个方面可以是待考虑的重要参数的原因。因此，在一个方面，反应可发生在一个垂直高度，在这一高度，反应物在物理上能够在适当的条件下聚集而反应。

[0038] 在一个方面，将我们的反应器配置的接触表面限制为具有有限的接触区域是有利的。这是对本文所述的反应系统中的扩散控制反应的动力学具有影响的另一参数，其在所述反应器内部是非湍流的。限制接触区域允许反应以足够缓慢的速率进行而使得结晶潜热不会将接触区域的温度增加至sp²碳产生的点。因此该参数受其它反应条件影响。如果我们搅动反应器，也可以降低参数的重要性。具有增加接触区域的能力的任何手段都会实现更高的有效反应区。这还可以例如通过改变反应器定向或通过搅拌来实现。因此，可利用不同的反应器设计和定向以力图将可发生反应的水平界面的表面积最大化。在一个方面，在手套箱准备的反应器由玻璃制成并且反应物被加载于内部。玻璃反应器可以密封在不锈钢管中，因此可以将它从手套箱中移出并且可以在整个反应过程中在内部维持受控气氛条件。最初，反应器包括简单的玻璃测试管，所述测试管的直径基于待使用的反应物的期望的质量和比率而变化。

[0039] 为了增加发生反应的水平界面的表面积，降低反应器的高度，同时维持相同量的可被反应器保持的材料。实现这一目的的一种方式是通过使反应器在水平方向上而非垂直方向上定向。但是，由于反应发生在液体介质中，因此开放顶部测试管型反应器可能并不足够。因此，对于本文所述的一些实验来说，利用安瓿型玻璃反应器。这一设计提供了既简单且有效的设计。

[0040] 在一个方面，本公开提供改变化学反应容器的尺寸和定向以控制反应界面的表面积、形状和厚度的方法。

[0041] 在一个方面,若干水平定向的反应器通过所述工艺的纯化部分进行。这产生了意想不到的良好结果。在增加界面表面积的另一尝试中,在一个方面,将多个玻璃培养皿一个叠一个地堆叠在同一不锈钢管中。这允许在同一不锈钢管中含有许多大表面积的反应界面。

[0042] (2) 化学反应:

[0043] 将来自碳化物的碳化物阴离子和/或负离子氧化的方法

[0044] 在一个方面,本公开提供在低于约600℃的低温下将来自盐样碳化物的碳化物阴离子或负离子氧化的方法。在另一方面,本公开提供在低于约150℃、低于约200℃、低于约250℃、低于约300℃、低于约400℃、低于约500℃、低于约600℃、低于约700℃或低于约800℃的温度下将来自盐样碳化物的碳化物阴离子或负离子氧化的方法。在又一方面,本公开提供在以下范围内的温度下将来自盐样碳化物的碳化物阴离子或负离子氧化的方法:约150℃至约200℃、约150℃至约250℃、约200℃至约250℃、约200℃至约300℃、约200℃至约350℃、约200℃至约400℃、约250℃至约400℃、约200℃至约500℃、约250℃至约500℃、约300℃至约600℃、约400℃至约600℃、约500℃至约700℃、约200℃至约700℃、约250℃至约750℃、约150℃至约750℃、约150℃至小于800℃、约250℃至小于800℃、约300℃至小于800℃、约400℃至小于800℃、约500℃至小于800℃或约600℃至小于800℃。

[0045] 氧化意味着离子被氧化而放出电子。盐样碳化物的负离子反应而产生呈各种同素异形体或晶体结构的元素碳,所述碳具有sp¹、sp²和/或sp³杂化。在另一方面,本公开提供与中间体过渡金属碳化物的反应。在又一方面,本公开提供一种反应系统,其中将盐样碳化物阴离子和中间体碳化物阴离子氧化以产生各种同素异形体的纯碳。

[0046] 在一个方面,反应系统的第一步是在本文所述的温度下将碳化物离子氧化。所述反应使用具有小于280℃的熔点的低熔点盐(例如氯化亚锡(SnCl₂))作为反应物。反应介质是熔融盐,例如,熔融氯化亚锡。这意味着在发生在熔融盐液体中的反应期间存在过量的盐。在化学上,所述盐的阳离子(正离子)被还原为元素态。因此,亚锡离子Sn⁺²将变为元素锡(Sn⁰)。亚锡离子Sn⁺²的标准还原电势仅为约-0.136V。还原电势是指化学物质获得电子且因此使其电荷被还原的能力。因此,将亚锡离子还原无需过多能量,因而所述反应反应至完成。在碳化物阴离子中存在过量的还原电势,因为它们被显示在需要-2.94V的反应式(1)中将钾离子还原。

[0047] 文献中没有任何地方提到乙炔化物或任何碳化物将阴离子Sn⁺²还原。仅某些金属盐适用于该反应。优选地,所述盐的阳离子并不通过在低温或还原反应的条件下与碳直接反应来产生碳化物。如果所述阳离子确实产生碳化物,则将不会产生纯碳。优选盐的实例包括锡、铅、汞和锌。此外,所述盐必须具有低熔点。反应温度必须足够高以熔化所述盐,但必须足够低以控制碳的电子杂化。如背景信息中所提到的,石墨是纯碳的热力学最稳定形式。因此,如果反应温度过高,则纯碳将形成呈sp²杂化而不是期望的sp¹或sp³杂化的结晶石墨。

[0048] 反应系统中的下一项目是甲烷化物的低温氧化以产生金刚石或具有sp³杂化的碳。碳化铝(Al₄C₃)和碳化铍(Be₂C)是唯一两种已知的在与水反应时产生甲烷的盐样碳化物。甲烷分子含有呈与金刚石相同的sp³杂化态的碳原子。构思是在足够低的温度下以受控方式将甲烷化物阴离子氧化,以维持电子构型或sp³杂化并产生金刚石。因此,碳化铝在足

够低的温度下的受控氧化将优先产生金刚石。该还原发生在约280℃和大气压下。

[0049] 熔融卤化锡盐掺合物中的甲烷化物(碳化铝)阴离子的氧化产生金刚石。没有文献提到碳化铝的还原,且当然没有任何文献提到该反应产生金刚石或sp³杂化碳。已使用分别具有214℃和235℃的熔点的氟化亚锡(SnF₂)和氯化亚锡(SnCl₂)来实施针对该反应的实验。这些反应可见于以下的反应式(2)和反应式(3):

[0050] 反应式2

[0051] $\text{Al}_4\text{C}_3 + 6\text{SnF}_2 \rightarrow 6\text{Sn}^\circ + 4\text{AlF}_3 + 3\text{C}^\circ$ (金刚石) T=235℃下的反应 (2)

[0052] 反应式3

[0053] $\text{Al}_4\text{C}_3 + 6\text{SnCl}_2 \rightarrow 6\text{Sn}^\circ + 4\text{AlCl}_3 + 3\text{C}^\circ$ (金刚石) T=280℃下的反应 (3)

[0054] 使用X-射线衍射图形来证实所产生的金刚石或具有sp³杂化的碳材料的证据。早期的金刚石产生研究了制备金刚石所需的某些金属催化剂。使用本文所述的条件产生金刚石的事实是出乎意外的并且提供了对本文所述的方法的支持。

[0055] 由于利用金刚石的产生确认了维持纯碳的sp³杂化的化学假设,因此可以将它延伸至包括潜在超导材料以维持纯碳的sp¹杂化。已经进行了许多不同的尝试来制备这种材料,但均未获得成功。所述工艺始于含有呈sp¹杂化态的碳的碳化物。如背景信息中所提到的,乙炔化物具有满足该要求的能力。最常见的实例是碳化钙(CaC₂)。然而,乙炔化物阴离子中的sp¹碳甚至在非常低的能量或低温下也可以被重新配置。更期望的反应物是具有在所述反应的整个严格要求内维持sp¹构型的倾向的反应物。本公开提供具有充当充足反应物的能力的两种化合物:倍半碳化镁(Mg₂C₃)和倍半碳化锂(Li₄C₃),它们也在背景信息中被提到。从文献,例如“Crystal Structure of Magnesium Sesquacarbide,”Fjellvaag,H.和Karen,P.Inorganic Chemistry,第31卷(1992):3260-3263(其通过引用整体并入本文),完成了使用X-射线衍射进行的结构分析并且显示两个碳原子是等同的,具有sp¹构型。利用水解反应,产生了甲基乙炔(CH₃C₂H)。一个末端碳,即甲基碳(CH₃)端性质上是sp³,而其它两个碳维持它们的sp¹特性。目标是在维持sp¹构型的同时使碳原子聚合。这将产生具有sp¹构型的碳的新同素异形体。由于此类材料的电子性质,因此它可能是高温超导体。

[0056] 在另一方面,总产率的约小于0.5%、约小于1%、约小于2%、约小于3%、约小于4%、约小于5%、约小于7.5%、约小于10%、约小于15%、约小于20%、约小于25%、约小于30%、约小于35%、约小于40%、约小于45%、约小于50%、约小于60%或约小于75%包括具有金刚石结构(例如,sp³碳结构)的材料。在另一方面,总产率的约超过0.5%、约超过1%、约超过2%、约超过3%、约超过4%、约超过5%、约超过7.5%、约超过10%、约超过15%、约超过20%、约超过25%、约超过30%、约超过35%、约超过40%、约超过45%、约超过50%、约超过60%或约超过75%、约超过85%或约超过95%包括具有金刚石结构的材料。在又一方面,总产率的约0.1%至约1%、约0.5%至约2%、约1%至约2%、约2%至约5%、约2%至约7.5%、约0.5%至约10%、约3%至约10%、约5%至约10%、约5%至约25%、约0.1%至约35%、约0.1%至约40%、约0.1%至约50%、约1%至约50%、约5%至约50%、约10%至约50%、约15%至约50%、约25%至约50%或约1%至约95%包括具有金刚石结构的材料。在一个方面,金刚石的产率是相对于图1中所述的“可能”产物来说。

[0057] 在另一方面,相对于也被回收的石墨烯和无定形碳的量,所述产率的约小于0.5%、约小于1%、约小于2%、约小于3%、约小于4%、约小于5%、约小于7.5%、约小于

10%、约小于15%、约小于20%、约小于25%、约小于30%、约小于35%、约小于40%、约小于45%、约小于50%、约小于60%或约小于75%包括具有金刚石结构的材料。在另一方面,相对于也被回收的石墨烯和无定形碳的量,所述产率的约超过0.5%、约超过1%、约超过2%、约超过3%、约超过4%、约超过5%、约超过7.5%、约超过10%、约超过15%、约超过20%、约超过25%、约超过30%、约超过35%、约超过40%、约超过45%、约超过50%、约超过60%或约超过75%、约超过85%或约超过95%包括具有金刚石结构的材料。在又一方面,相对于也被回收的石墨烯和无定形碳的量,所述产率的约0.1%至约1%、约0.5%至约2%、约1%至约2%、约2%至约5%、约2%至约7.5%、约0.5%至约10%、约3%至约10%、约5%至约10%、约5%至约25%、约0.1%至约35%、约0.1%至约40%、约0.1%至约50%、约1%至约50%、约5%至约50%、约10%至约50%、约15%至约50%、约25%至约50%或约1%至约95%包括具有金刚石结构的材料。

[0058] 在另一方面,本公开提供一种工艺,其中来自碳化物起始材料的产率超过约5%纯碳,超过约10%纯碳,超过约20%纯碳,超过约30%纯碳,超过约40%纯碳,超过约50%纯碳,超过约60%纯碳,超过约70%纯碳,约超过80%纯碳,超过约90%纯碳或超过约95%纯碳。

[0059] 如化学反应部分中所讨论的,在一个方面,金刚石生长发生在反应器内部的一个垂直水平,例如,在没有搅动的稳态下,其中反应物在适当条件下会合。发生的反应是放热的,这意味着它释放出热。当反应进行时,生成更多热并且该热通过反应器的剩余部分传递。利用例如实施例1-3中所述的反应条件,在反应部位处以大于远离反应部位传递的速率生成热。这意味着当反应进行并且金刚石晶体生长时,反应器内部的该区域的温度将持续增加。如果反应部位处的温度增加至高于特定水平,则反应的热力学将发生变化。具体地说,如果温度变得过高,则反应将停止产生金刚石并且开始产生sp²碳。当这一新的反应进行时,sp²碳将密封金刚石并且晶体的生长将会终止。金刚石晶体然后将在表面处具有sp²碳的包覆层(套层(armoring))。

[0060] 使用惰性材料来改变反应的热传递和质量传递并且增加反应区域的面积:

[0061] 除了碳化物和金属盐之外,在一个方面,还可以向反应器中添加额外材料以改变所述工艺的化学反应步骤期间的热传递和质量传递。在一个方面,额外材料可以是相对于相应的反应物为惰性并且可以经受反应器内部的条件(例如,温度、熔融盐)的任何材料。实例包括陶瓷小球或不锈钢珠轴承。这些材料还可以增加反应器中发生化学反应的物理区域的总表面积或体积。这些材料是惰性的,因此保持不被化学反应改变。在一个方面,本公开提供通过添加过量的反应物或保持不被反应化学改变的惰性材料来改变反应器内部的热传递和质量传递性质的方法。在另一方面,另外,将用作反应物的碳化物和金属盐、惰性材料、催化剂(如FeCl₃)和改变产生的金刚石的性质的添加剂如掺杂物添加至反应器中并且可与本文所述的方法一起被利用。

[0062] (3) 产物分离:

[0063] 从反应产物中减少元素金属:

[0064] 产生碳的反应的产物包括可被去除的元素金属。在一个方面,可通过使用减少剂如盐酸(HCl)从其它反应产物中去除这些金属。在另一方面,将产生的元素金属氧化的任何酸均可用于所述分离。一个关键特征是将金属氧化,因此将其去除,同时维持金刚石(sp³碳)不变。所述酸还可维持sp²和混合杂化碳不变以留出检查来自所述工艺的额外产物在将

来产生的sp²和混合杂化碳的机会。非金刚石产物的一个潜在应用是在超级电容器中。一旦反应完成且不锈钢转移管被打开,反应产物即被转移至由聚丙烯制成的分离容器。在一个方面,分离容器由对用于去除元素金属和金属氧化物的酸以及分离过程所需的任何其它溶剂为惰性的任何材料制成。另外,所述容器还应当能够经受也用于分离过程的离心机的增强的重力。

[0065] 表面活性剂在分离过程中的应用:

[0066] 在分离过程期间,盐以及sp²和混合杂化碳充当将粒子保持在一起的胶粘物。主要为水和醇以及酸的用于溶解掉盐的液体产生用于将粒子、特别是极细粒度的金刚石保持在一起的膜和附聚物。表面活性剂的添加用于破裂任何膜并且有助于分离粒子,因此它们可更容易地被所述液体溶解或分散。除了分离用于溶解的粒子之外,表面活性剂溶液也像肥皂一样起作用并且迫使任何不期望的材料远离金刚石的表面。表面活性剂溶液在分离过程中的另一优点是降低或增加细材料的沉降速率。在所述酸去除元素金属后,残留的最致密材料是金刚石。因此,金刚石基于粒度首先沉降。更细的粒度金刚石由于布朗运动(Brownian motion)而保持悬浮于溶液中。表面活性剂溶液改变了用于溶解盐的水的表面张力。这一更低的表面张力允许更细粒度的金刚石以不同速率从溶液中沉降出来。

[0067] 在另一方面,表面活性剂还可允许金刚石与其它材料的更好分离。在另一方面,不同的表面活性剂或表面活性剂混合物可用于分离出各种产物,并且甚至将所述反应中产生的金刚石分离成不同粒度的各个类群。在另一方面,基于硅酮的表面活性剂可与本文所述的方法一起使用。与所述方法一起使用的合适的表面活性剂包括“Surfactants:A Practical Handbook,”Lange,Robert K.Philadelphia,PA:Hanser Gardner Publications公司,1999中所述的那些,该文献的内容通过引用整体并入本文。

[0068] 在一个方面,本公开提供通过从溶液过滤细粒而从用于分离过程的水、醇、表面活性剂溶液、重介质或酸回收细粒度的期望产物的方法。

[0069] 使用致密介质或重介质对金刚石的重力分离:

[0070] 可基于所述材料的比重差异将所述反应中产生的金刚石与其它反应产物分离。例如,可将化学反应产物添加至比重为约1.6的全氯乙烯液体、比重=2.4的二溴甲烷和/或比重>2.0的用于重力分离的卤化有机化合物。比重为约3.3的金刚石将沉在所述液体中并且与将浮于全氯乙烯的表面上的比重小于1.6的任何材料分离。重力分离可用于分离步骤中的复合粒子以及用于纯化步骤中的金刚石。在另一方面,任何化学材料或化学化合物均可基于目标组合物(例如金刚石)与待分离的化学材料或化学化合物之间的比重差异在该步骤期间使用。

[0071] 未反应的碳化物的去除:

[0072] 所述工艺中的反应物将不可能全部被所述反应完全消耗并转化成产物,尤其是在针对所述工艺的经济性优化的反应条件下。因此,未反应的碳化物将残留在反应产物中并且不得不加以去除或分离。未反应的碳化物容易与水反应而产生烃气和金属氧化物。在许多情况下,使用酸容易将金属氧化物反应掉。因此在从反应器至使用酸的分离容器的转移步骤中,水与碳化物反应而产生乙炔和金属氧化物,所述金属氧化物然后被所述酸反应。如果酸处理后的反应产物中存在任何残留的未反应的碳化物,则其可与水或表面活性剂溶液中的水反应。由于在随后步骤中用酸进行后续处理,因此所产生的金属氧化物将最终被反

应并从反应产物中被去除。

[0073] 在一个方面,本公开提供通过使碳化物与水反应并且进一步使所产生的金属氧化物与酸反应而从相应的目标反应产物中去除未反应的碳化物的方法。

[0074] 未反应的金属盐和所述反应中产生的金属盐的去除:

[0075] 可使用水或表面活性剂溶液、醇或酸来实现由所述反应产生的金属盐的去除。在分离过程期间,将反应产物转移至分离容器中。可将溶解未反应的金属盐和所述反应中产生的金属盐的液体添加至分离容器中并且搅动一段时期。然后可使分离容器静置沉降并且倾析或去除溶解金属盐的液体。为了加速所述过程并且还为了进行其中迫使固体材料析出溶液的更好分离,将分离容器置于吊桶式离心机(bucket centrifuge)中。在一个方面,分离容器中液体仍然含有现在可被去除的溶解盐。

[0076] 在一个方面,本公开提供通过将未反应的产物溶解于水、醇、表面活性剂溶液或酸中而从反应产物中去除未反应的金属盐和由所述反应产生的金属盐的方法。

[0077] 在另一方面,本公开提供利用表面活性剂溶液从相应的反应产物分离和分散单个固体粒子的方法。在另一方面,分离和分散来自相应的反应的单个固体粒子的方法进一步包括通过溶解不期望的、非目标的或痕量的产物和/或使其反应并且随后从混合物中将其去除来去除不期望的、非目标的或痕量的反应产物。在又一方面,期望的产物保持不被反应化学改变并且可被纯化和分类为不同的产物。

[0078] 在另一方面,本公开提供使用重介质液体和/或表面活性剂溶液通过比重对不期望的反应产物进行分离、去除和/或分类的方法。

[0079] 通过反应从反应产物中分离元素金属:

[0080] 还可使用扩散至复合粒子中并且与所述反应中产生的任何元素金属反应的其它材料(例如,二溴甲烷)来去除本文所述的反应中产生的元素金属。例如,二溴甲烷具有扩散至反应产物的复合粒子中并且与被封闭的金属反应的能力。该方法允许在去除sp²碳之前在单一步骤中去除所有产生的元素金属,从而分离任何残留的复合粒子。在一个方面,使反应产物暴露于材料(例如,二溴甲烷)达充分的共振时间以允许扩散至复合粒子中并且与元素金属反应。充分共振的实例是数小时至数天。在另一方面,充分共振的实例是约2小时或更多小时、约5小时或更多小时、约12小时或更多小时、约1小时或更多小时、约2天或更多天、约3天或更多天、或约5天或更多天。在另一方面,充分共振的实例是约1小时至约4小时、约2至约12小时、约2小时至约1天、约6小时至约2天、约12小时至约2天、或约1小时至约3天。该反应的该速率通过物质至复合粒子中的扩散来管控。因此,充分的共振时间将主要取决于复合粒子的大小和/或液体反应介质的粘度。

[0081] 在一个方面,本公开提供从其它材料(例如,二溴甲烷)的反应产物中去除元素金属的方法,其它材料具有扩散至复合粒子中并且减少所述元素金属的能力。

[0082] 从反应产物中去除金属氧化物:

[0083] 本文所用的许多反应物产生可被各种酸反应的金属氧化物。然而,存在产生不与酸反应的金属氧化物的反应物,例如,碳化铝。在氧化铝的情况下,其产生被称为矾土或氧化铝的产物。氧化铝非常稳定并且不与酸反应。但其可被氢氧化钾溶液反应。由于使用了氢氧化钾溶液,因此这是更困难的分离,因为使氢氧化钾保持在溶液中需要添加热。

[0084] 分离期间的细粒度固体的回收:

[0085] 虽然将反应的元素金属和溶解的金属盐与元素碳进行了分离,但被去除的液体仍然含有小百分比的固体复合粒子。在一个方面,被去除的液体含有例如约小于0.5%、约小于1%、约小于2%、约小于3%、约小于4%、约小于5%、约小于7.5%、约小于10%、约小于15%、约小于20%、约小于25%的固体复合材料。在另一方面,被去除的液体含有例如约0.1%至约1%、约0.5%至约2%、约1%至约2%、约2%至约5%、约2%至约7.5%、约0.5%至约10%、约3%至约10%、约5%至约10%、约5%至约25%、或约0.1%至约35%的固体复合材料。在一个方面,固体复合材料含有金刚石连同其它反应产物。可使用过滤或重力分离从上清液体中回收这些复合粒子。回收的材料可进一步经过处理以回收所产生的金刚石。

[0086] 醇溶剂的回收:

[0087] 在一个方面,本公开提供用于回收醇和重介质液体的系统。当增加规模以适应商业化时,溶剂的回收可能变得重要。本文描述了一种用于醇的实例性回收系统。

[0088] (4) 产物纯化:

[0089] 金刚石纯化方面是去除不为sp³碳(金刚石)的反应产物的工艺中的额外步骤。该步骤始于从反应产物去除sp²碳。在一个方面,sp²和混合杂化碳的去除可利用两种不同的氧化程序实现,即sp²和混合杂化碳在热炉中的氧化和/sp²和混合杂化在强氧化溶液如H₂O₂或HNO₃中的氧化。取决于用于所述工艺的初始反应物和反应条件,两种方法均可用于完全去除sp²碳。

[0090] 在去除sp²和混合杂化碳之后,所述工艺的纯化部分将类似于分离部分,这就是我们相信我们将最终能够将它们组合成所述工艺的一个部分的原因。所述工艺的纯化部分已经实现了非常好的结果,尤其是在去除sp²和混合杂化碳方面。

[0091] 在一个方面,本公开提供使用浓酸使sp²杂化碳从残留元素碳中反应同时维持残留元素碳不变的方法。本公开进一步提供通过将sp²碳分散于表面活性剂溶液中而从残留元素碳中去除sp²杂化碳同时维持残留元素碳不变的方法。在又一方面,本公开提供使用重介质液体或重介质液体的组合从残留元素碳中去除sp²杂化碳并且将所述残留元素碳以粒度进行分类的方法。

[0092] 去除sp²碳的化学反应:

[0093] 从反应产物中去除sp²和混合杂化碳的因素是进行该任务,同时维持金刚石(或sp³碳)不被所述工艺改变。除了将sp²碳氧化以将其去除之外,另一选择是使用一种或多种化学品在适当的反应条件下使sp²碳反应。一个实例是使用三氟乙酸和浓过氧化氢。

[0094] 表面活性剂在纯化步骤中的应用:

[0095] 在一个方面,表面活性剂在纯化过程中的应用与“表面活性剂在分离步骤中的应用”几乎相同。一个差异是纯化步骤中的材料的粒度降低以及不存在sp²和混合杂化碳,这将改变由表面活性剂或表面活性剂混合物产生的条件。

[0096] 纯化期间的细粒度金刚石的回收:

[0097] 该项目类似于“分离步骤期间的细粒度固体的回收”。一个差异是在所述工艺中的该点处,待回收的固体材料是金刚石而不是复合粒子。另外,固体的粒度将被降低。在一个方面,回收方法将包括过滤或重力分离。

[0098] 实施例

[0099] 实施例1

[0100] 在无氧水分的环境中,将碳化铝 Al_4C_3 研磨至小于20目。将一定量的无水氯化亚锡 SnCl_2 与研磨的碳化铝以两倍于用于以下反应的化学计量比率掺合

[0101] $\text{Al}_4\text{C}_3 + 6\text{SnCl}_2 \rightarrow 4\text{AlCl}_3 + 6\text{Sn} + 3\text{C}$

[0102] 将所述掺合物倾倒入玻璃安瓿中,随后将该玻璃安瓿置于不锈钢管中。将不锈钢管密封并且从受控环境中移出。将该管和其内容物加热至 280°C 并保持2小时。用6M HCl洗涤安瓿的内容物以去除所有氯化铝、过量的氯化亚锡和Sn金属。残留的碳呈两种形式:(1)石墨烯样压缩薄片组和(2)立方晶金刚石/斜方晶金刚石样结构。占优势的碳产物是后一结构。

[0103] 实施例2

[0104] 在无氧水分的环境中,将碳化钙 CaC_2 研磨至小于20目。将一定量的无水氯化锌 ZnCl_2 与研磨的碳化铝以两倍于用于以下反应的化学计量比率掺合

[0105] $3\text{CaC}_2 + 3\text{ZnCl}_2 \rightarrow 3\text{CaCl}_2 + 3\text{Zn} + 6\text{C}$

[0106] 将所述掺合物倾倒入玻璃安瓿中,随后将该玻璃安瓿置于不锈钢管中。将不锈钢管密封并且从受控环境中移出。将该管和其内容物加热至 425°C 并保持2小时。用6M HCl洗涤安瓿的内容物以去除所有氯化锌、氯化钙和Zn金属。残留的碳呈两种形式:(1)石墨烯样压缩薄片组和(2)立方晶金刚石/斜方晶金刚石样结构。占优势的碳产物是后一结构。

[0107] 实施例3

[0108] 在无氧水分的环境中,将碳化钙 CaC_2 研磨至小于20目。将一定量的无水氯化亚锡 SnCl_2 与研磨的碳化铝以两倍于用于以下反应的化学计量比率掺合

[0109] $3\text{CaC}_2 + 3\text{SnCl}_2 \rightarrow 3\text{CaCl}_2 + 3\text{Sn} + 6\text{C}$

[0110] 将所述掺合物倾倒入玻璃安瓿中,随后将该玻璃安瓿置于不锈钢管中。将不锈钢管密封并且从受控环境中移出。将该管和其内容物加热至 280°C 并保持2小时。用6M HCl洗涤安瓿的内容物以去除所有氯化亚锡、氯化钙和Sn金属。残留的碳仅呈一种形式,即石墨烯样压缩薄片组。

碳的同素异形体的形成焓

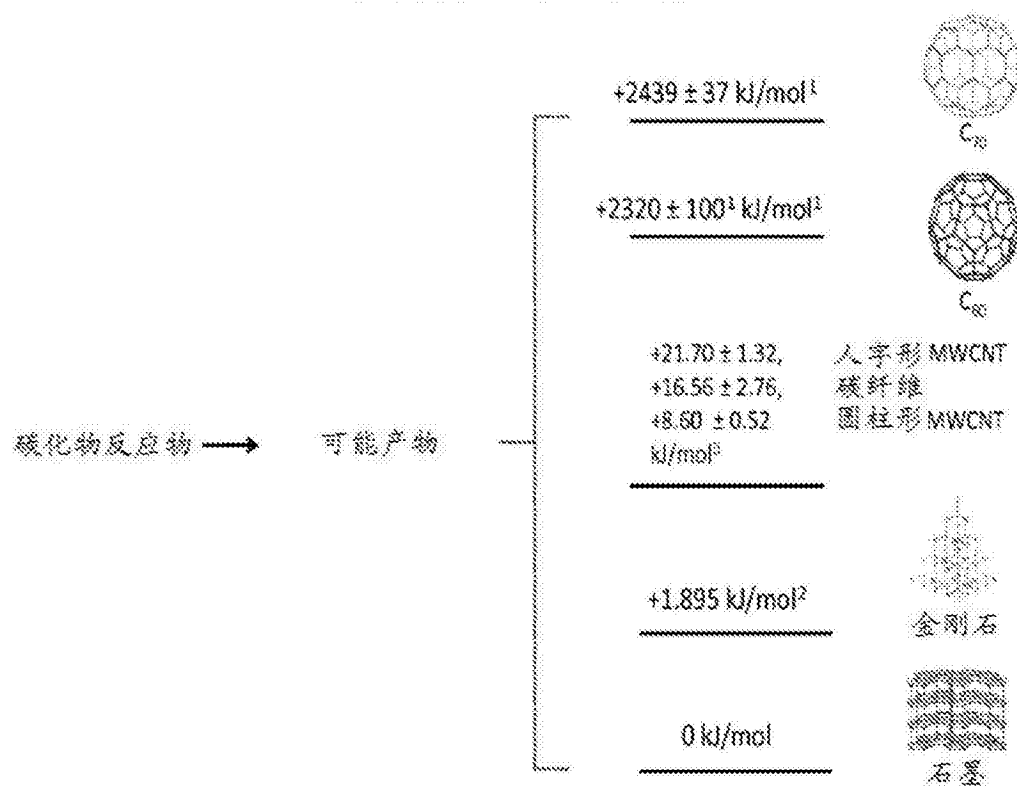


图1

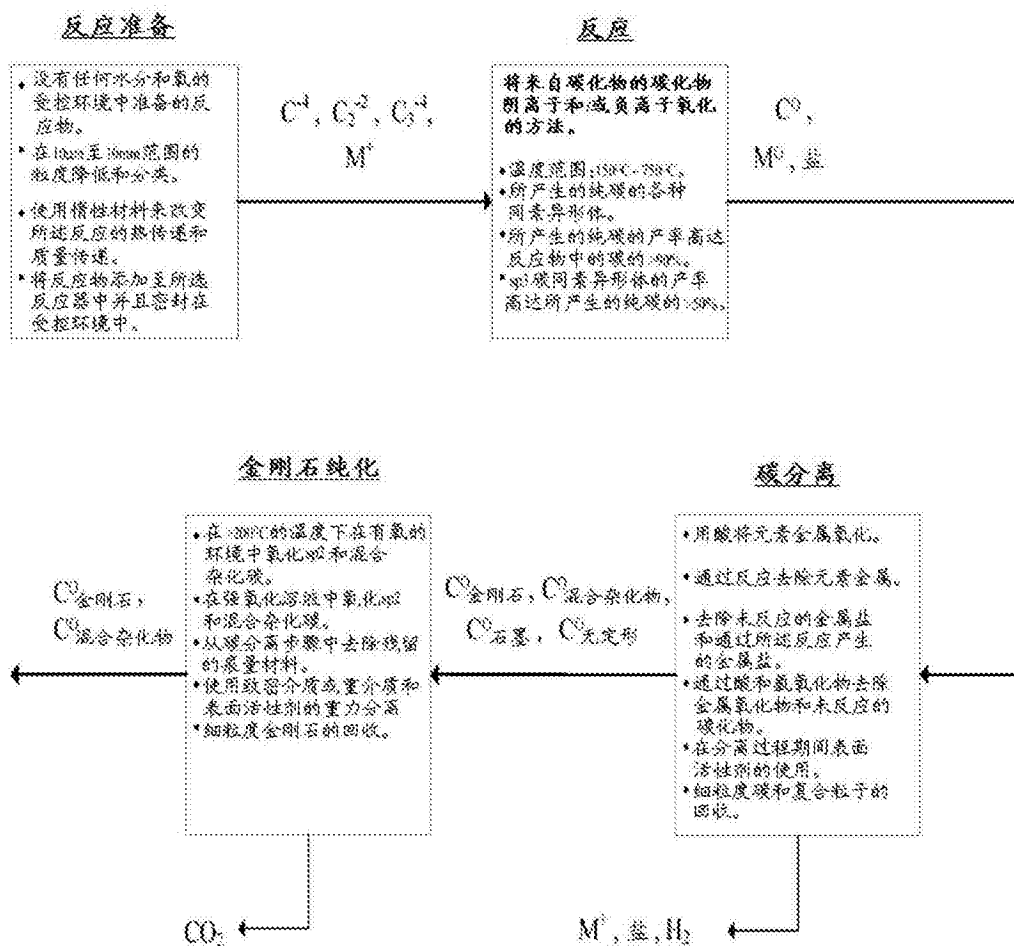


图2