



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104010965 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201280056030.3

(22)申请日 2012.09.28

(30)优先权数据

13/249,315 2011.09.30 US

13/309,894 2011.12.02 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.05.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/057811 2012.09.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/049498 EN 2013.04.04

(73)专利权人 PPG工业俄亥俄公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 洪正宏 N·R·瓦尼尔

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 孙悦

(51)Int.Cl.

C01B 31/04(2006.01)

(56)对比文件

WO 2007/117503 A3,2008.10.18,

CN 1259105 A,2000.07.05,

US 2002/0114949 A1,2002.08.22,

CN 101993062 A,2011.03.30,

US 6099696 A,2000.08.08,

US 2007/0045116 A1,2007.03.01,

James R. Fincke等.Plasma Pyrolysis of

Methane to Hydrogen and Carbon Black.

《Ind. Eng. Chem. Res.》.2002,第41卷

审查员 张恒超

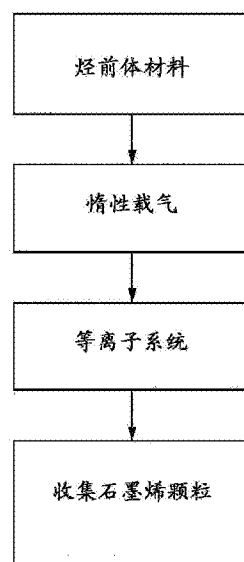
权利要求书1页 说明书10页 附图11页

(54)发明名称

利用烃前体材料生产石墨烯碳颗粒

(57)摘要

公开了一种用于制造石墨烯碳颗粒的方法。该方法包括将烃前体材料引入加热区(20),在加热区中加热烃前体材料,以从烃前体材料中形成石墨烯碳颗粒,并收集石墨烯碳颗粒。烃前体材料可包括能够形成双碳片段物质的烃和/或甲烷。用于执行这种方法的装置(20),和由该方法产生的石墨烯式颗粒,也被公开。



1. 一种制备石墨烯碳颗粒的方法,包括:
向加热区中引入形成双碳片段物质的烃前体材料或包含甲烷的烃前体材料;
在加热区加热烃前体材料到大于3500℃的温度下,以由该烃前体材料形成石墨烯碳颗粒;和
收集该石墨烯碳颗粒,
其中该石墨烯碳颗粒的平均纵横比大于3:1。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烃前体材料包括正丙醇,乙烷,乙烯,乙炔,氯乙烯,1,2-二氯乙烷,烯丙醇,丙醛或溴乙烯。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烃前体材料包括正丙醇。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烃前体材料包括甲烷。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述加热区被保持在大于3500至10000℃的温度。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述加热区在惰性的气氛中。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述加热区包含等离子体。
8. 根据权利要求7所述的方法,还包括:将惰性气体引入等离子体。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述惰性气体和烃前体材料被一起引入等离子体。
10. 根据权利要求8所述的方法,其中惰性气体与烃前体分开引入等离子体。
11. 根据权利要求8所述的方法,其中所述惰性气体包括氩气,氢气,氦气或氮气。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述石墨烯碳颗粒具有为平均30个或更少的碳原子层。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述石墨烯碳颗粒的厚度小于10nm。
14. 根据权利要求1所述的方法,其中收集的石墨烯碳颗粒的重量是烃前体材料的重量的至少10%。
15. 根据权利要求1所述的方法,其中所述石墨烯碳颗粒的B.E.T.比表面积为至少50平方米/克。
16. 由权利要求1所述的方法制造的石墨烯碳颗粒。

利用烃前体材料生产石墨烯碳颗粒

发明领域

[0001] 本发明涉及石墨烯碳颗粒,更具体地,涉及利用烃前体材料生产这种颗粒。

背景技术

[0002] 石墨烯是一种具有单原子厚度结构的碳的同素异形体。平面结构包括密集地堆列在蜂窝状晶格中的 sp^2 键合的碳原子。石墨烯式材料通过具有平均几个由 sp^2 键合的碳原子堆叠在一起的单原子厚度的平面片材,而接近这种理想结构。

发明内容

[0003] 本发明的一个方面是提供一种用于生产石墨烯碳颗粒的方法,包括引入烃前体材料至加热区,在加热区中加热烃前体材料到至少1000℃的温度以由该烃前体材料中形成石墨烯碳颗粒,和收集石墨烯碳颗粒。

[0004] 本发明的另一个方面是提供一种用于生产石墨烯碳颗粒的装置,包含烃前体材料源,等离子体室,和至少一个用于输送烃前体材料至等离子体室的进料管线。

[0005] 本发明的这些和其它的方面通过下面的描述将更加显而易见。

[0006] 附图的简要说明

[0007] 图1是示意性流程图,显示了根据本发明的实施方案的由烃前体材料生产石墨烯碳颗粒的方法。

[0008] 图2是用于根据本发明的实施方案生产石墨烯碳颗粒的等离子体系统的部分示意性纵向剖视图。

[0009] 图3是根据本发明的实施方案由正丙醇烃前体材料生产的石墨烯碳颗粒样品的拉曼位移对反射系数的光谱图。

[0010] 图4和图5是对应于图3中的石墨烯碳颗粒的TEM照片。

[0011] 图6是由乙醇前体材料生产的石墨烯碳颗粒样品的拉曼位移对反射系数的光谱图。

[0012] 图7和图8是对应于图6中的石墨烯碳颗粒的TEM照片。

[0013] 图9是由异丙醇前体材料生产的石墨烯碳颗粒样品的拉曼位移对反射系数的光谱图。

[0014] 图10和图11是对应于图9中的碳颗粒的TEM照片。

[0015] 图12是由正丁醇前体材料生产的石墨烯碳颗粒样品的拉曼位移对反射系数的光谱图。

[0016] 图13和图14是对应于图12中的碳颗粒的TEM照片。

[0017] 图15是由正戊醇前体材料生产的石墨烯碳颗粒样品的拉曼位移对反射系数的光谱图。

[0018] 图16和图17是对应于图15中的碳颗粒的TEM照片。

[0019] 图18是由正己烷前体材料生产的石墨烯碳颗粒样品的拉曼位移对反射系数的光

谱图。

[0020] 图19和图20是对应于图18中的碳颗粒的TEM照片。

[0021] 图21是根据本发明的实施方案从甲烷前体材料中生产的石墨烯碳颗粒样品的拉曼位移对反射系数的光谱图。

[0022] 图22是对应于图21的石墨烯碳颗粒的TEM显微照片。

[0023] 详细说明

[0024] 本发明的某些实施方案涉及用于制造石墨烯碳颗粒的方法和装置,以及由这样的方法和装置生产的石墨烯碳颗粒。本文所用的术语“石墨烯碳颗粒”是指具有以下结构的碳颗粒,该结构包括一层或多层被密集地排列在蜂窝状晶格中的 sp^2 键合的碳原子的单原子厚度的平面片材。堆叠层的平均数量可以小于100,例如,小于50。在某些实施方案中,堆叠层的平均数量为30或更小。该石墨烯碳颗粒可以是基本上平的,但是,该平面片材的至少一部分可以是基本上弯曲、卷曲或褶曲的。该颗粒通常不具有球形或等轴形态。

[0025] 在某些实施方案中,根据本发明制成的石墨烯碳颗粒,在与碳原子层垂直的方向上测量,具有不超过10纳米的厚度,如不大于5纳米,或者,在某些实施方案中,不超过3或1纳米。在某些实施方案中,该石墨烯碳颗粒可以为1个原子层到10、20或30个原子层,或更多层的厚度。

[0026] 在某些实施方案中,该石墨烯碳颗粒,在平行于碳原子层的方向上测量,具有至少50纳米的宽度和长度,如超过100纳米,在某些情况下超过100纳米到高至500纳米,或超过100纳米到高至200纳米。该石墨烯碳颗粒可以以超薄片晶或具有大于3:1,如大于10:1的相对较高的纵横比的片材的形式来提供(纵横比被定义为颗粒的最长尺寸与颗粒的最短尺寸之比)。

[0027] 在某些实施方案中,该石墨烯碳颗粒具有相对低的氧含量。例如,即使具有不超过5或不超过2纳米的厚度,石墨烯碳颗粒可以具有不超过2原子重量%的氧含量,例如不超过1.5或1原子重量%,或不超过0.6原子重量,例如约0.5原子重量%。石墨烯碳颗粒的氧含量可以使用X-射线光电子能谱法来确定,例如在D.R.Dreyer等人的Chem.Soc.Rev.39,228-240(2010)中描述的。

[0028] 在某些实施方案中,该石墨烯碳颗粒的B.E.T.比表面积至少为50平方米/克,如70至1000平方米/克,或在某些情况下,200至1000平方米/克或200至400平方米/克。本文所用的术语“B.E.T.比表面积”是指按照ASTMD3663-78标准,基于在期刊“The Journal of the American Chemical Society”,60,309(1938)中描述的布鲁诺尔-埃米特-特勒法,通过氮吸附测定的比表面积。

[0029] 在某些实施方案中,该石墨烯碳颗粒具有至少为1.1的拉曼光谱2D/G的峰值比,例如,至少1.2或1.3。本文所用的术语“2D/G的峰值比”指的是在 2692厘米^{-1} 的2D峰的强度与在 1580厘米^{-1} 的G峰的强度的比值。

[0030] 在某些实施方案中,该石墨烯碳颗粒具有相对低的堆积密度。例如,该石墨烯碳颗粒的特征在于具有小于 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的堆积密度(振实密度),例如不超过 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。为了本发明的目的,石墨烯碳颗粒的堆积密度是通过将0.4克的石墨烯碳颗粒放入具有可读刻度的玻璃量筒中测定的。通过将量筒升高约1英寸并将量筒的底部撞击硬表面来轻击100次,以使石墨烯碳颗粒在量筒内沉降。然后测定颗粒的体积,其堆积密度是通过将测得的体积除以

0.4克而计算的,其中堆积密度以 g/cm^3 的方式表示。

[0031] 在某些实施方案中,石墨烯碳颗粒的压缩密度和百分比致密化小于石墨粉和某些类型的基本上平的石墨烯碳颗粒的压缩密度和百分比致密化。相比于具有更高的压缩密度和更高的百分比致密化的石墨烯碳颗粒,较低的压缩密度和较低的百分比致密化目前均被认为有助于更好的分散和/或流变性能。在某些实施方案中,该石墨烯碳颗粒的压缩密度是0.9或更小,例如小于0.8,小于0.7,例如从0.6到0.7。在某些实施方案中,该石墨烯碳颗粒的百分比致密化小于40%,例如小于30%,例如从25至30%。

[0032] 为了本发明的目的,石墨烯碳颗粒的压缩密度是由给定质量的颗粒压缩后测量的厚度计算的。具体地,所述测量的厚度是通过使0.1克的石墨烯碳颗粒在1.3厘米的模具中在冷压机下受到15000磅的力45分钟来确定的,其中,所述接触压力为500MPa。然后根据下列公式从该测量的厚度计算石墨烯碳颗粒的压缩密度:

[0033]

$$\text{压缩密度 (g/cm}^3\text{)} = \frac{0.1 \text{ 克}}{\pi * (1.3\text{cm}/2)^2 * (\text{以 cm 计的测量厚度})}$$

[0034] 然后石墨烯碳颗粒的百分比致密化根据如上述确定的所计算的石墨烯碳颗粒的压缩密度与石墨的密度 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的比值而确定。

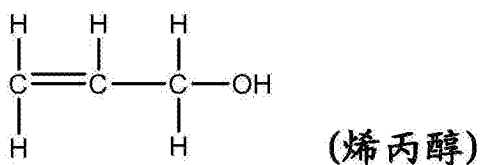
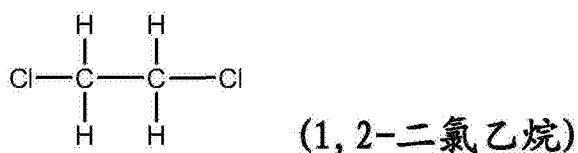
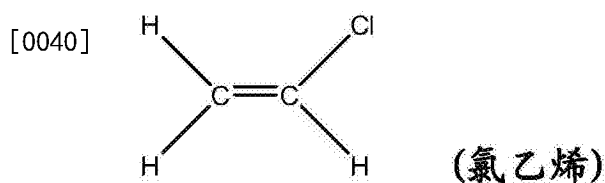
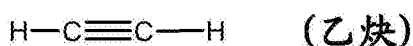
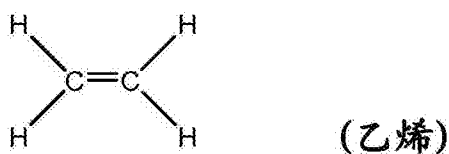
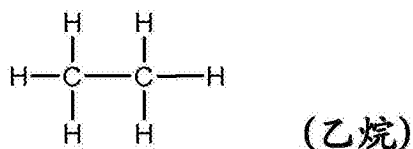
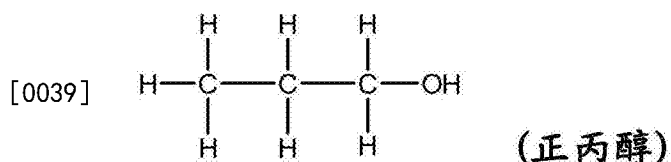
[0035] 在某些实施方案,石墨烯碳颗粒具有至少100微西门子,例如至少120微西门子,例如至少140微西门子的在混合后立即以及在随后的时间点(例如10分钟,或20分钟,或30分钟,或40分钟)测得的体积液体电导率。为了本发明的目的,石墨烯碳颗粒的体积液体电导率通过如下方法测定。首先,用水浴超声对包含在丁基纤维素溶剂中的石墨烯碳颗粒的0.5%的溶液的样品进行超声处理30分钟。超声处理后,立即将样品放置在标准的校准电导池($K=1$)中。将Fisher Scientific AB30电导率仪引入到样品中测量样品的电导率。电导率对在约40分钟的过程期间作图。

[0036] 根据某些实施方案,定义为长程互连性的渗透发生在导电石墨烯碳颗粒之间。这种渗透可以减少其中分散有石墨烯式颗粒的材料电阻率。导电石墨烯式颗粒可在复合基体中占据最小体积,以使得所述颗粒形成连续的或几乎连续的网络。在这种情况下,石墨烯碳颗粒的纵横比可能影响所需的渗透的最小体积。此外,石墨烯碳颗粒的表面能可以是与基体材料的表面能相同的或类似的。否则,在它们被处理时颗粒可能倾向于絮凝或分层。

[0037] 根据本发明的实施方案,石墨烯碳颗粒是由在加热区被加热至高温的烃前体材料产生的。烃前体材料可以是含有碳和氢的任何有机分子,并具有一种分子结构,其中当在惰性条件下加热到本文所述的升高的温度时,产生双碳片段物质,即,具有两个碳原子键合在一起的物质。双碳片段物质可以只包括碳,或者,在某些实施方案中可包括至少一个氢原子。虽然不希望受到任何特定理论的束缚,在高的加热区温度下,其发生分解,且氢原子可完全或部分地丢失。根据本发明实施方案,剩下的双碳片段物质形成石墨烯碳颗粒并具有相对高的产物收率。

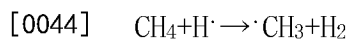
[0038] 在某些实施方案中,在热处理过程中产生双碳片段物质的小分子烃前体材料用于生产高质量石墨烯碳颗粒。烃前体材料的实例包括正丙醇,乙烷,乙烯,乙炔,氯乙烯,1,2-二氯乙烷,烯丙醇,丙醛,溴乙烯等。在热解作用下能产生双碳片段物质的其它进料材料也

可使用。一些能够形成双碳片段物质的烃前体的结构如下所示。



[0041] 根据本发明的实施方案,石墨烯碳颗粒是由在加热区中被加热至高温的甲烷前体材料产生的。本文所用的术语“甲烷前体材料”是指包含显著量甲烷的材料,通常为至少50重量%甲烷。例如,甲烷前体材料可包括至少95或99%纯度或更高的气态或液态甲烷。在某些实施方案中,甲烷前体可以具有至少99.9或99.99%的纯度。在一个实施方案中,甲烷前体可以以天然气的形式来提供。

[0042] 虽然不希望受任何特定理论的束缚,在高的加热区温度下,甲烷的分解或热解可以包括双碳片段物质的公式:



[0045] $\cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

[0046] $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$

[0047] $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$

[0048] 在某些实施方案中,包含B、N、O、F、Al、Si、P、S和/或Li原子的低浓度的附加进料材料或掺杂物,可以被引入加热区中以产生含有低水平掺杂量的一种或多种原子的石墨烯。相对于甲烷的浓度,掺杂物进料材料通常含有少于15重量%。石墨烯的官能化或掺杂,也可以通过在工艺的冷却区,例如骤冷位置处或附近,引入这些掺杂物或反应性的有机分子而实现。例如,在骤冷阶段引入低浓度氧可以得到具有羟基、环氧基和/或羧基的石墨烯的官能化。

[0049] 图1是描述了本发明方法某些具体实施方案的流程图。至少一种根据本发明选择的烃前体材料被提供作为原料。根据本发明的某些具体方法,烃前体进料材料与惰性载气接触。合适的惰性载气包括,但不限于,氩气,氢气,氦气,氮气和它们的组合。

[0050] 接下来,根据本发明的某些实施方案,氢前体材料在加热区被加热,例如,通过等离子体系统。在某些实施方案中,氢前体材料被加热到1000℃至20,000℃的温度范围,如1200℃至10,000℃。例如,加热区的温度范围可从1500到8,000℃,如从2,000到5,000℃,或者范围可以从大于3,500℃至10,000℃。尽管根据本发明的实施方案,加热区可以通过等离子体系统产生,但应当理解的是,任何其它合适的加热系统可被用于创建该加热区,例如各类炉包括电加热管炉等。

[0051] 在本发明的某些方法中,气流与通过至少一个骤冷剂流注入口注入到等离子体室的一个或多个骤冷剂流相接触。例如,骤冷剂流以能够使这些骤冷剂流在骤冷剂流中彼此互相冲击的流速和喷射角度喷射。骤冷流可以冷却气态流,以便形成或控制石墨烯碳颗粒的粒径或形态。适合于在骤冷剂流中使用的材料包括,但不限于惰性气体如氩气,氢气,氦气,氮气等。

[0052] 在某些实施方案中,各种骤冷剂流的特定的流速和喷射角度可以变化,并且可以在气流中相互撞击以产生气流的快速冷却。例如,骤冷剂流可主要通过稀释来冷却气流,而不是绝热膨胀,从而在石墨烯碳颗粒形成之前、期间和/或之后使气流快速冷却。在某些实施方案中,这种骤冷可以在使颗粒进入并通过如下所述的会聚构件(如会聚-发散喷嘴)之前发生。

[0053] 在本发明的某些实施方案中,使气态产物流与骤冷剂流接触之后,超细颗粒也可以通过会聚构件传输,其中,等离子体系统被设计为将其中的结垢减至最少。在某些实施方案中,会聚构件包括会聚-发散(德拉瓦尔(De Laval))喷嘴。在这些实施方案中,虽然会聚-发散喷嘴可作用于将产物流冷却到某种程度,但骤冷剂流进行更多的冷却,以便使大量的石墨烯碳颗粒在所述喷嘴的上游形成。在这些实施方案中,会聚-发散喷嘴可主要作为扼流圈的位置,以允许反应器在较高的压力下操作,从而增加在其中的材料的停留时间。

[0054] 正如在图1中所示,在本发明的某些实施方案中,当石墨烯碳颗粒离开等离子体系统后,它们被收集。任何合适的方法可用于将石墨烯碳颗粒从气流中分离出来,例如,袋式过滤器,旋风分离器或沉积在衬底上。

[0055] 根据本发明的实施方案,可实现相对高的产物收率。例如,所收集的石墨烯式颗粒的重量可以是进料到等离子体系统中的烃前体材料的重量的至少10或12%。

[0056] 图2是根据本发明的某些实施方案的用于制造石墨烯碳颗粒的装置的部分示意剖面图。提供了等离子体室20,其包括进料口50,如在图2中所示的实施方案中,用于引入烃前体材料进入等离子体室20。在另一个实施方案中,进料口50可以被替换为用于进料材料的分开的多个入口(未示出)。还提供了至少一个载气进料入口14,通过它载气流沿箭头30的方向进入等离子体室20。载气和烃前体材料形成气体流,其朝向等离子体流29流动。冷却入口23和出口25可以存在于双壁等离子体室20中。在这些实施方案中,冷却剂流由箭头32和34所表示。

[0057] 在图2所示的实施方案中,提供等离子体炬21。该炬21可以热分解或气化在等离子体29内或附近的进料材料,当该流通过等离子体室20的入口输送时。正如图2所看到的,在某些实施方案中,进料材料被注入到其中的电弧附着到等离子体发生器或炬的环形阳极13的位置的下游。

[0058] 等离子体是一种高温发光气体,其至少部分(1至100%)被离子化。等离子体是由气体原子、气体离子和电子组成的。热等离子体可通过使气体穿过电弧来形成。电弧将通过电阻和辐射加热,在穿过电弧的数微秒内将气体迅速加热到非常高的温度。等离子体通常在高于9000K的温度下发光。

[0059] 等离子体可以在任意多种气体中产生。这可以给予在等离子体中发生的任何化学反应极好的控制,因为气体可以是惰性的,如氩气,氦气,氮气,氢气等。这样的惰性气体可用于生产根据本发明的石墨烯碳颗粒。在图2中,等离子体气体进料入口被描绘为31。

[0060] 当气态产物流离开等离子体29,它向等离子体室20的出口行进。附加流可以任选地先于骤冷剂流注射之前注射到反应室中。用于该附加流的供给入口如图2中33所示。

[0061] 正如图2中所看到的,在本发明的某些实施方案中,气流与多个骤冷剂流20相接触,该骤冷剂流在箭头41的方向上通过多个位于沿等离子体室的圆周的骤冷剂流注射口40进入等离子体室20。如前面所指出的,骤冷剂流的特定的流速和喷射角度,可以导致气流中的骤冷剂流41彼此冲击,在某些情况下在或接近气流的中心处,从而导致气流的快速冷却来控制石墨烯碳颗粒的粒径和/或形态。这可能导致气流通过稀释的骤冷。

[0062] 在本发明的某些方法中,使气流与骤冷剂流接触可能导致石墨烯碳颗粒的形成或其尺寸和/或形态的控制,其随后通入并通过会聚构件。本文所用的术语“会聚构件”指一种设备,其限制流动流过其中的通道,从而由会聚构件上游侧和下游侧的压力差来控制流体在所述等离子体室中的停留时间。

[0063] 在某些实施方案中,会聚构建包括会聚-发散(德拉瓦尔)喷嘴,如图2所示,它被定位在等离子体室20的出口内。喷嘴的会聚或上游侧部分,即会聚构件,限制了气体通道,并控制在等离子体室20内的材料的停留时间。据认为这种发生在流穿过的横截面尺寸上的会聚、当其穿过喷嘴22的会聚部分时,使至少一些流在随机方向上的运动,包括旋转和振动运动,改变为平行于等离子腔室轴线的直线运动。在某些实施方案中,等离子体室20和材料流的尺寸被选择为在受限制的喷嘴喉部内达到声速。

[0064] 在流动的密闭流进入喷嘴22的发散或下游部分时,作为沿着喷嘴出口的圆锥形壁逐渐增加的结果,它经受超快的压力降低。通过适当选择喷嘴尺寸,等离子体室20可以在大气压或比大气压稍小下进行操作,或者,在某些情况下,在加压的条件下,以达到所需的停留时间,而在喷嘴22下游侧的腔室26可以被保持在真空压力下,通过真空产生装置的操作,

例如真空泵60。在通过喷嘴22后,石墨烯碳颗粒可随后进入冷却室26。

[0065] 虽然图2所示的喷嘴包括会聚部分和下游发散部分,其他的喷嘴结构也可使用。例如,下游发散部分可以被替换为直的部分。骤冷剂流可以在或接近从会聚部分过渡到直线部时被引入。

[0066] 如图2中显示的,在本发明的某些实施方案中,石墨烯碳颗粒可从冷却室26通过冷却部45流入收集站27,冷却部可以包括,例如,一个水套冷却管。在某些实施方案中,收集站27包括袋式过滤器或其他收集装置。如果希望在流进入真空泵60之前从流中冷凝并收集材料,可以使用下游洗涤器28。

[0067] 在某些实施方案中,材料在等离子体室20内的停留时间是毫秒量级的。烃前体材料可以在压力(例如,从1到300psi)下通过小孔被注入以达到足够的速度穿透并与等离子体混合。另外,在许多情况下,注入流被以等离子体气体流的法向注入(90°角)。在某些情况下,可能需要从90°角高达30°的正或负的偏差。

[0068] 等离子体的高温会迅速分解和/或气化进料材料。沿着等离子体室20的长度的温度梯度和气体流型可存在主要区别。据认为,在等离子体电弧入口,流动为湍流,并且可能有较高的温度梯度,例如,从腔室的轴线处高达约20,000K的温度至腔室壁上约375K的温度。在喷嘴喉部,据认为,流动是层流,并且在其受限制的开放区域具有非常低的温度梯度。

[0069] 所述等离子体室通常由水冷的不锈钢,镍,钛,铜,铝或其它合适的材料构造。等离子体室还可以由陶瓷材料构造以承受剧烈的化学和热的环境。

[0070] 所述等离子体室壁可通过辐射、对流和传导的组合来内部加热。在某些实施方案中,等离子体室壁上的冷却可以防止其表面不必要的熔化和/或腐蚀。用于控制这种冷却的系统应使室壁保持在高达可以由所选择的室壁材料所允许的最高温度,其通常在预期的室壁的温度下对等离子体室内的材料是惰性的。对于喷嘴壁也是如此,其受到对流和传导的热量。

[0071] 等离子体室的长度常常通过首先使用其中用户可以定位目标阈值温度的细长管来实验确定。等离子体室可以被设计足够长,以使材料在高温下具有足够的停留时间以达到平衡状态,并完成所期望的最终产物的形成。

[0072] 等离子体室20的内径可以由等离子体和移动气流的流体性质而确定。它应当足够大,以允许必要的气体流动,但不能大至使沿着所述腔室的壁形成再循环漩涡或停滞区。这种不利的流动模式会过早冷却气体并沉淀不需要的产品。在许多情况下,等离子体室20的内径是在等离子体室的入口端的等离子体直径的100%以上。

[0073] 在某些实施方案中,喷嘴的会聚部分在直径上具有高纵横比的变化,保持平稳过渡到第一陡峭的角度(如 $>45^\circ$),然后到较低的角度(例如 $<45^\circ$),导入所述喷嘴喉部。喷嘴喉部的目的通常是压缩气体,并实现流动的声速。在喷嘴喉部和喷嘴的下游发散部达到的速度是由等离子体室和喷嘴的发散部分的下游侧部分之间的压力差来控制的。可在下游施加负压力或在上游施加正压力以用于此目的。在本发明中适合使用的这种类型的会聚-发散喷管在美国专利RE37853中在第9栏第65行至第11栏第32行中被描述,其被引用的部分被引入本文作为参考。

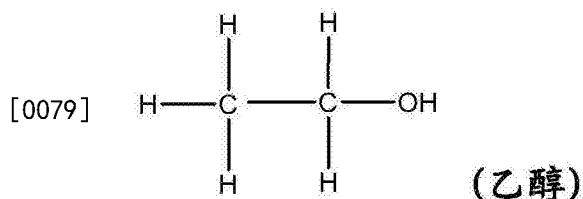
[0074] 以下实施例用来说明本发明的某些实施方案,且并不旨在限制本发明的范围。

[0075] 实施例1

[0076] 石墨烯碳颗粒由与在图2中所示的系统相似的直流热等离子体反应器产生。主要的反应器系统包括直流等离子体炬(型号SG-100等离子体喷枪,商购自Praxair Technology, Inc., Danbury, Connecticut), 其以传送到炬每分钟60标准升的氩载气和26千瓦的功率来操作。正丙醇前体(可商购自Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts)通过位于所述等离子体焰炬出口下流游约0.5英寸的气体辅助的液体雾化器, 以每分钟12克的速率进料至反应器中。在雾化器中, 以每分钟15标准升传送氩, 以协助将液体前体雾化。在14英寸长的反应器段之后, 设置有多个骤冷剂流喷射口, 其中包括按60°放射状分开的6个1/8英寸直径的喷嘴。骤冷氩气通过骤冷剂流喷射口以每分钟185标准升的速率注入。所生成的颗粒被收集在袋式过滤器中。收集到的固体材料为进料材料的13重量%, 对应于13%的产率。利用拉曼分析和高分辨率透射电子显微镜(TEM)的颗粒形态分析表明, 形成了具有小于3.6纳米的平均厚度的石墨烯式层结构。图3中所示的拉曼光谱图表明石墨烯碳颗粒借助于光谱图上在2692处的尖锐的和高大的峰, 而在1348和1580处形成较短的峰。图4的TEM图像示出了薄板状石墨烯式颗粒, 而图5中的较高放大倍数的TEM图像示出了具有几个堆叠原子层的小板中的一个的边缘图。

[0077] 实施例2

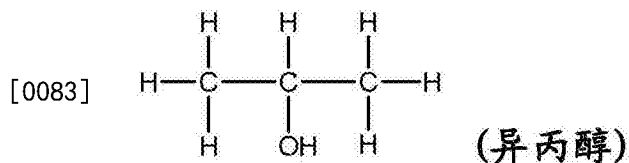
[0078] 重复实施例1, 除了具有以下所示的分子结构的乙醇被用作进料材料(可商购自Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts)。



[0080] 收集到的固体材料仅为进料材料的1重量%, 对应于1%的产率。颗粒形态的拉曼和TEM分析如图6-8中所示, 表明了石墨烯式层结构的形成。

[0081] 实施例3

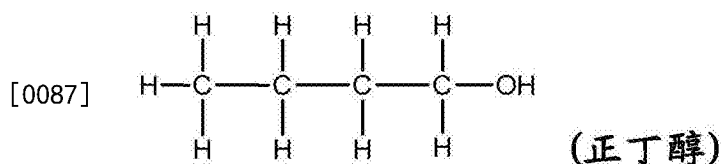
[0082] 重复实施例1, 除了具有以下所示的分子结构的异丙醇被用作进料材料(可商购自Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts)。



[0084] 收集到的固体材料为进料材料的5重量%, 对应于5%的产率。颗粒形态的拉曼和TEM分析如图9-11中所示, 表明颗粒没有石墨烯式层结构。具体地, 拉曼光谱图包括在2692区域的非明显的和分散的峰, 以及在1348和1587区域的显著峰。如图10和11的TEM图像所示, 这些颗粒趋向于非板状。

[0085] 实施例4

[0086] 重复实施例1, 除了具有以下所示的分子结构的正丁醇被用作进料材料(可商购自Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts)。



[0088] 收集到的固体材料为进料材料的9重量%，对应于9%的产率。颗粒形态的拉曼和TEM分析如图12-14中所示，表明没有形成主要是石墨烯式的结构，也就是说，该颗粒包含结晶球状结构与石墨烯式层结构的混合物。

[0089] 实施例5

[0090] 重复实施例1，除了正戊醇被用作进料材料(可商购自Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts)。收集到的固体材料为进料材料的12重量%，对应于12%的产率。颗粒形态的拉曼和TEM分析如图15-17中所示，表明没有形成主要是石墨烯式的结构，也就是说，该颗粒包含结晶球状结构与石墨烯式层结构的混合物。

[0091] 实施例6

[0092] 重复实施例1，除了二乙基酮被用作进料材料(可商购自Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts)。收集到的固体材料为进料材料的13重量%，对应于13%的产率。颗粒形态的拉曼和TEM分析表明，没有形成主要是石墨烯式的结构，也就是说，所述颗粒包含结晶球状结构与石墨烯式层结构的混合物。

[0093] 实施例7

[0094] 重复实施例1，除了丙炔醇被用作进料材料(可商购自Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts)。收集到的固体材料为进料材料的12重量%，对应于12%的产率。颗粒形态的拉曼和TEM分析表明，颗粒不具有石墨烯式层结构。

[0095] 实施例8

[0096] 重复实施例1，除了正己烷用作进料材料(可商购自Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts)。收集到的固体材料为进料材料的30重量%，对应于30%的产率。颗粒形态的拉曼和TEM分析如图18-20中所示，表明颗粒没有石墨烯式层结构。

[0097] 实施例9

[0098] 重复实施例1，除了固体萘(naphalene)颗粒被用作进料材料(可商购自Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts)。颗粒形态的拉曼和TEM分析表明，颗粒不具有石墨烯式层结构。

[0099] 实施例10

[0100] 重复实施例1，除了苯被用作进料材料(可商购自Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts)。收集到的固体材料为进料材料的67重量%，对应于67%的产率。颗粒形态的拉曼和TEM分析表明，颗粒不具有石墨烯式层结构。

[0101] 实施例11

[0102] 石墨烯碳颗粒是采用一个与在图2中所示系统类似的直流热等离子体反应器系统生产的。主要的反应器系统包括，一个直流等离子体焰炬(型号SG-100等离子体喷枪，商购自Praxair Technology, Inc., Danbury, Connecticut)，其以传送到焰炬每分钟60标准升的氩载气和26千瓦的功率来操作。甲烷前体气体，可商购自Airgas Great Lakes, Independent, Ohio，在等离子炬出口下游大约0.5英寸处以每分钟5标准升的速率被供给到

反应器中。在14英寸长的反应器段之后,设置有多个骤冷剂流喷射口,其中包括按60°放射状分开的6个1/8英寸直径的喷嘴。骤冷氩气通过骤冷剂流喷射口以每分钟185标准升的速率注入。所生成的颗粒被收集在袋式过滤器中。收集到的全部固体材料为进料材料的75重量%,对应于100%的碳转化率。利用拉曼分析和高分辨率透射电子显微镜(TEM)的颗粒形态分析表明形成具有小于3.6纳米的平均厚度的石墨烯式层结构。在图21中所示的拉曼光谱图表明石墨烯碳颗粒借助于光谱图上在2692处的尖锐的和高大的峰,而在1348和1580处形成较短的峰。图22的TEM图像示出了薄板状石墨烯式颗粒。采用Gemini model2360分析仪、其由Micromeritics Instrument Corp.,Norcross,Georgia提供,所测得的所生成材料的B.E.T.比表面积是270平方米/克。

[0103] 应当理解,本发明可假定各种替代变化和步骤顺序,除非明确有相反的规定。此外,除了在任何操作实施例中之外,或另有说明,所表达的所有数值,例如,在说明书和权利要求书中所使用成分的量应被理解为在所有情况下被术语“约”修饰。因此,除非有相反的指示,在下面的说明书和所附的权利要求书中的该数值参数是近似值,其可根据要由本发明获得的所需性能而变化。在最低限度下,并且不试图限制权利要求书范围的等同原则的应用,每个数值参数应当至少按照所报告的有效数字的数目并且通过应用普通的舍入技术来解释。

[0104] 尽管该数值范围和参数设置提出了本发明的主要范围是近似值,但是在具体实施例中被报道的数值尽可能准确。但是,任何数值,固有地包含一定的误差,这是由它们各自的试验测量中发现的标准偏差产生的。

[0105] 此外,应当理解的是,在此列举的任何数值范围意在包括其中的所有子范围。例如,范围“1至10”是指包括在所列举的最小值1和所列举的最大值10之间的所有子范围(并包括),即,具有等于或大于1的最小值和等于或小于10的最大值。

[0106] 在本申请中,单数的使用包括复数并且复数包括单数,除非另外特别说明。此外,在本申请中,使用“或”意味着“和/或”,除非另外特别说明,即使“和/或”可以明确地在某些情况下使用。

[0107] 本领域技术人员很容易理解,不脱离在前面的描述中公开的概念,可以对本发明作出修改。这样的修改都将被视为包括在以下权利要求的范围内,除非权利要求中,通过他们的语言,明确地说明并非如此。因此,本文中详细描述的具体实施方案仅是说明性的,而不是对本发明范围限制性的,其应被给予所附权利要求及其任意和所有等同物的全部广度。

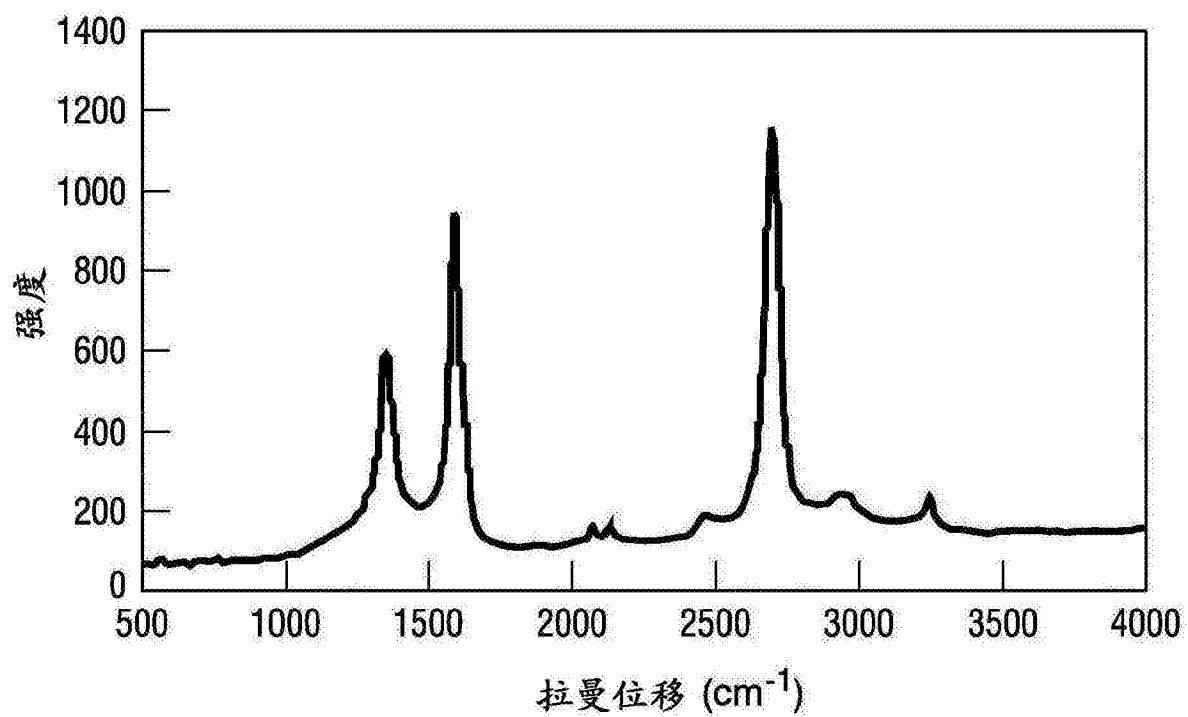


图3

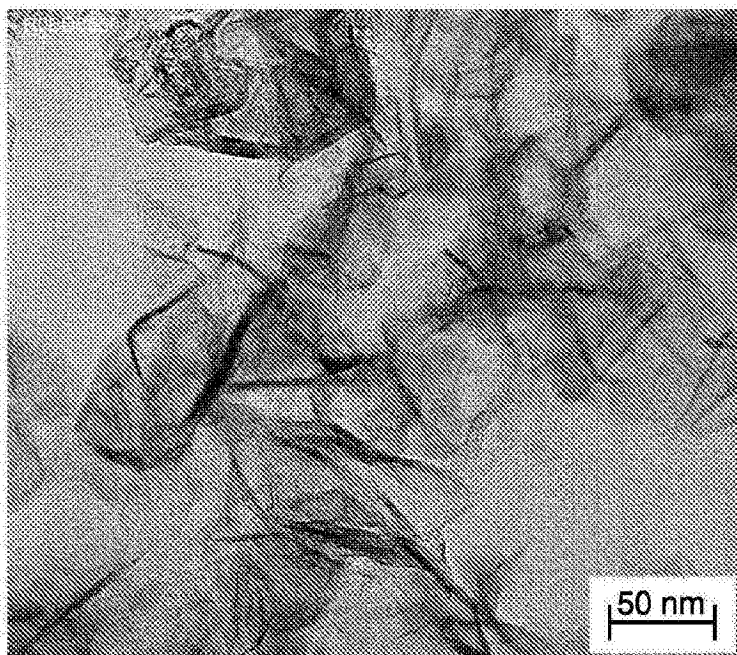


图4

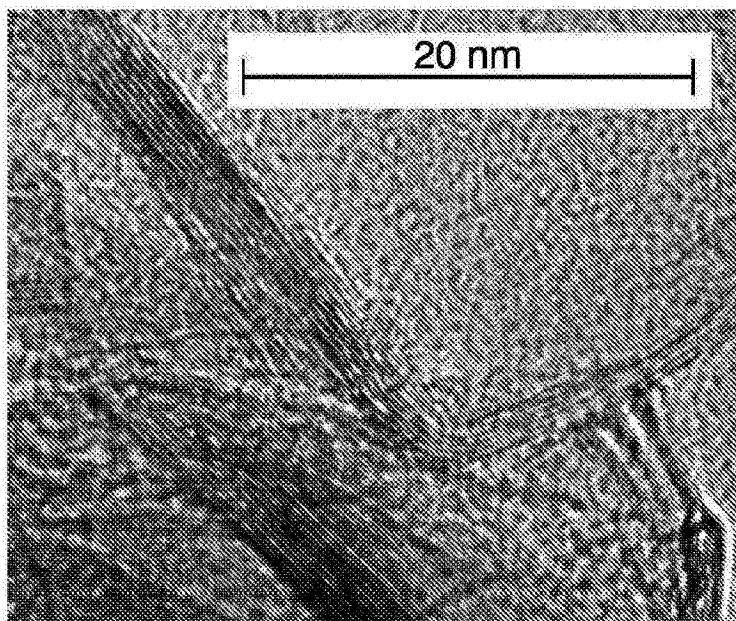


图5

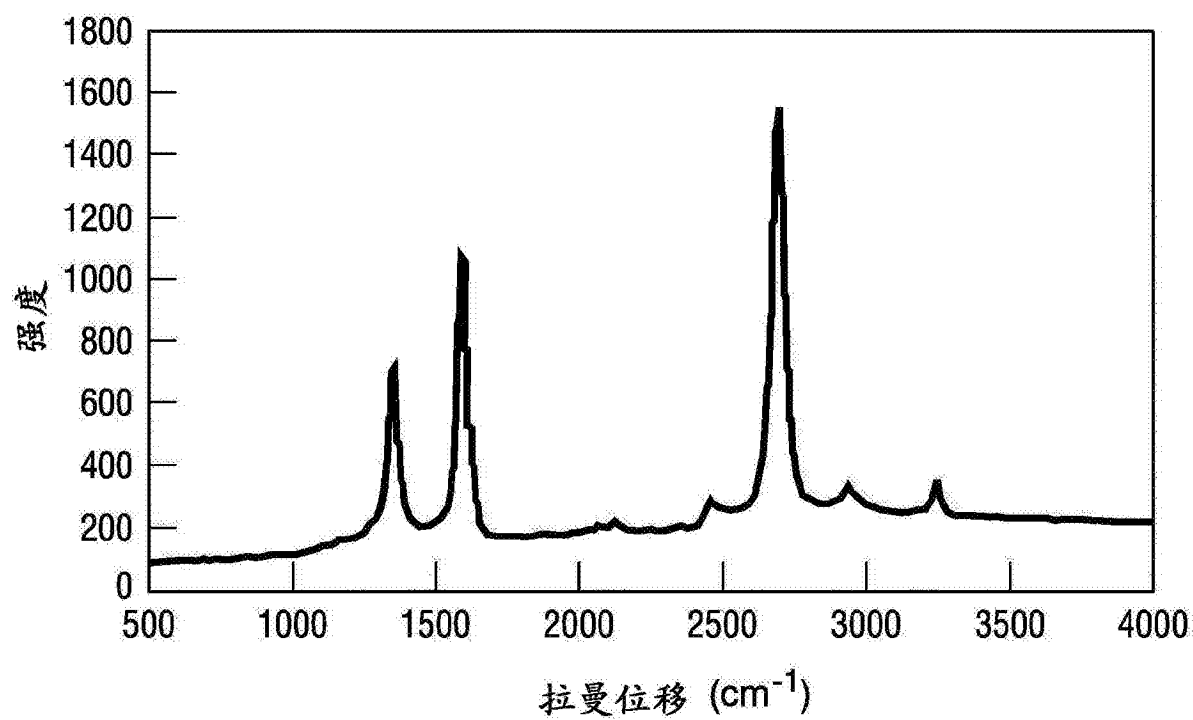


图6



图7

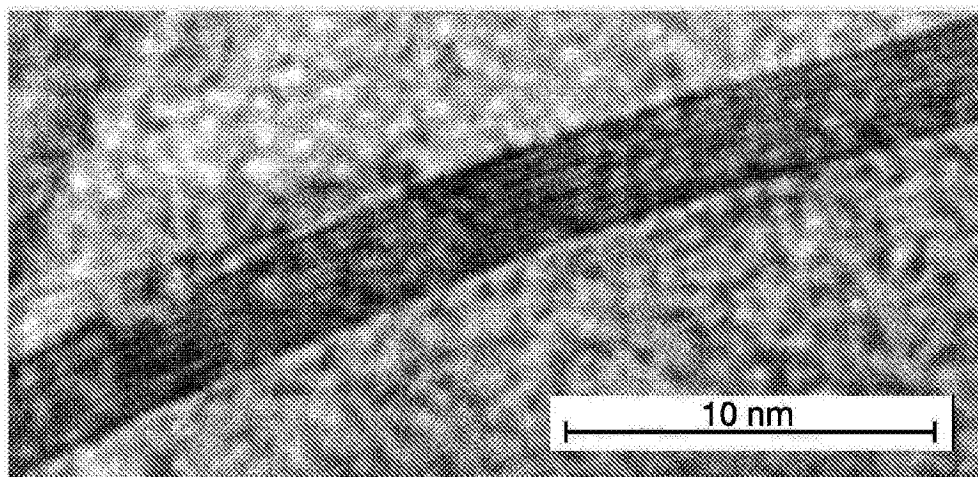


图8

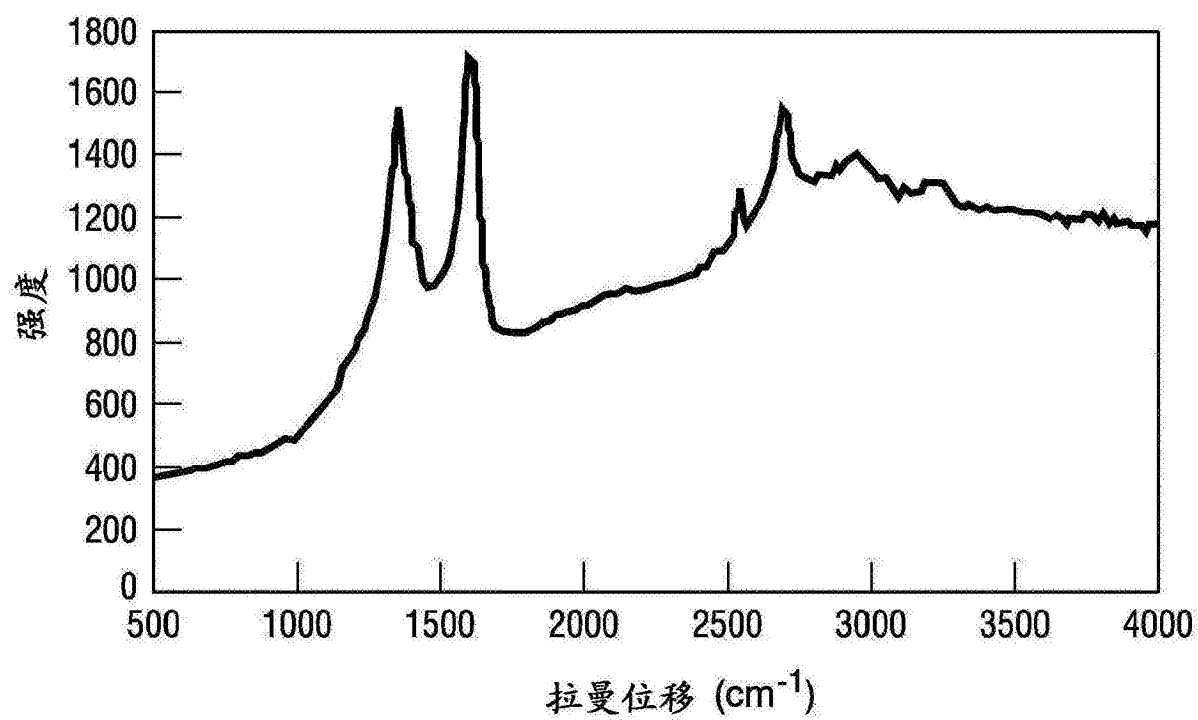


图9

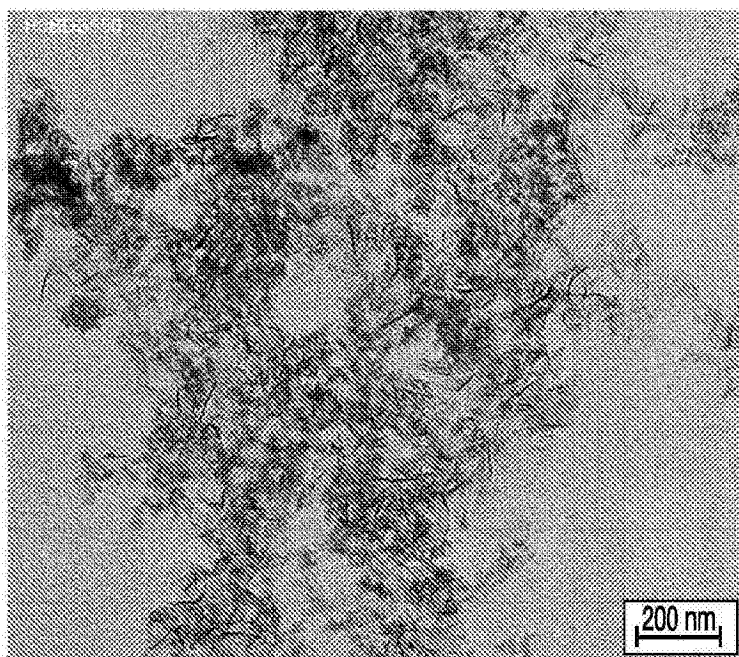


图10

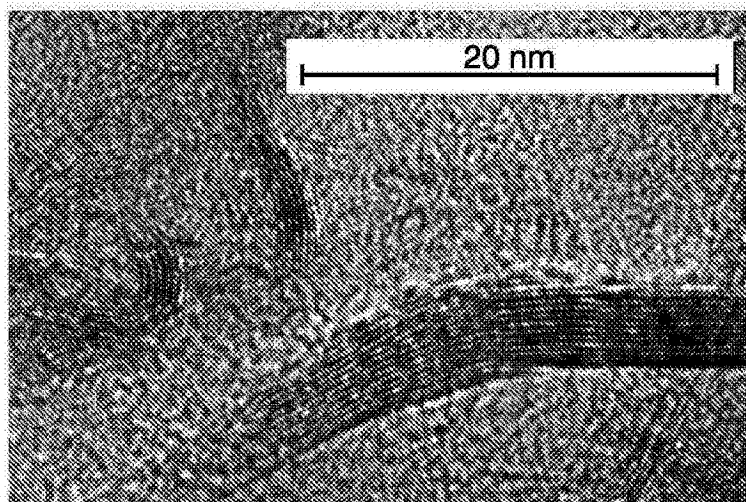


图11

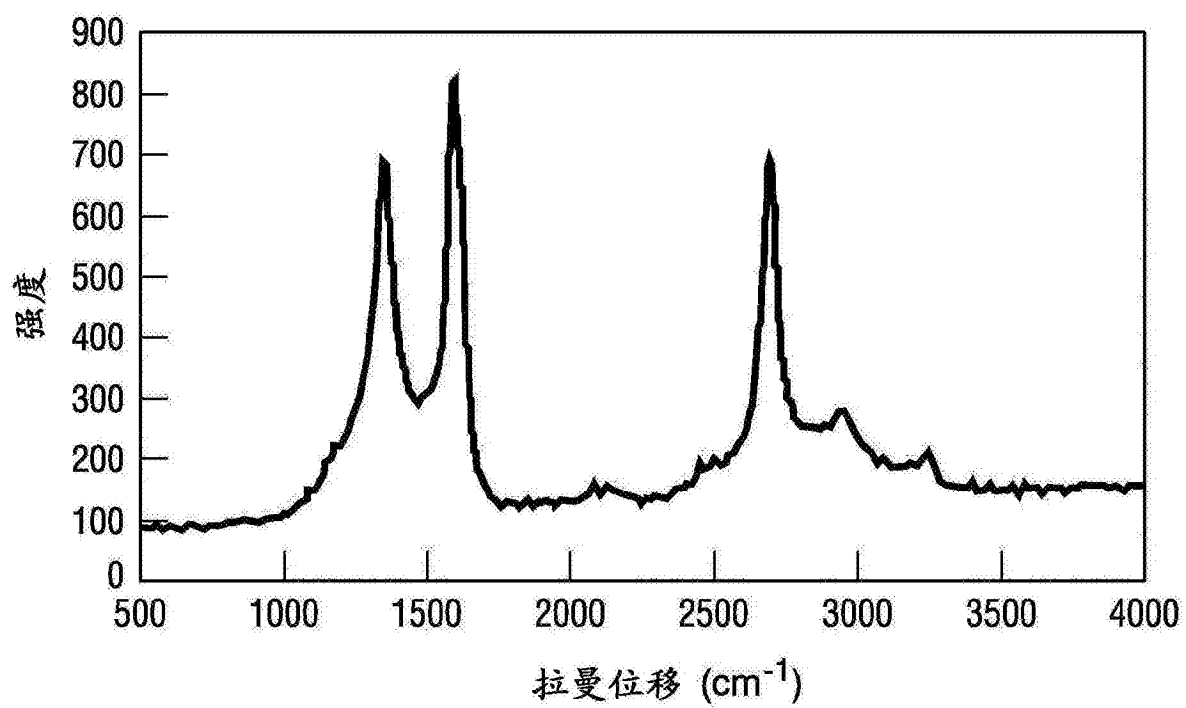


图12

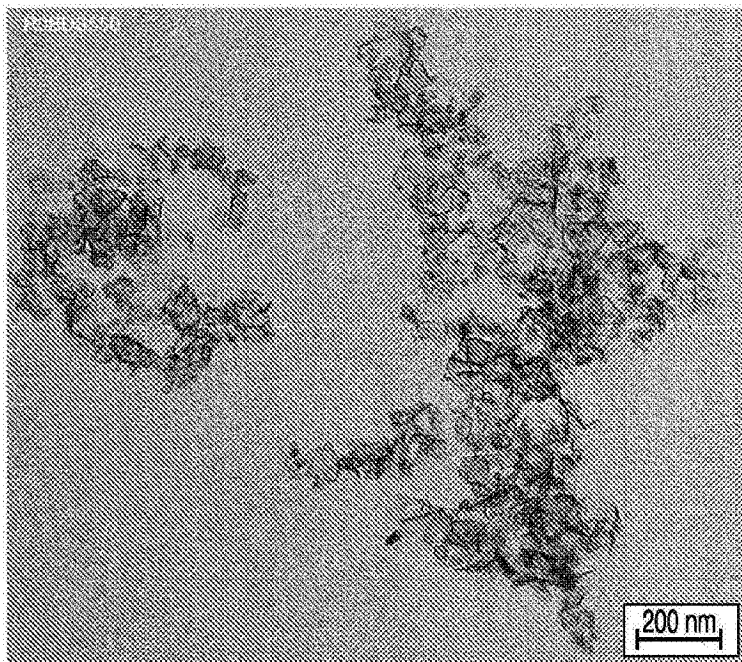


图13

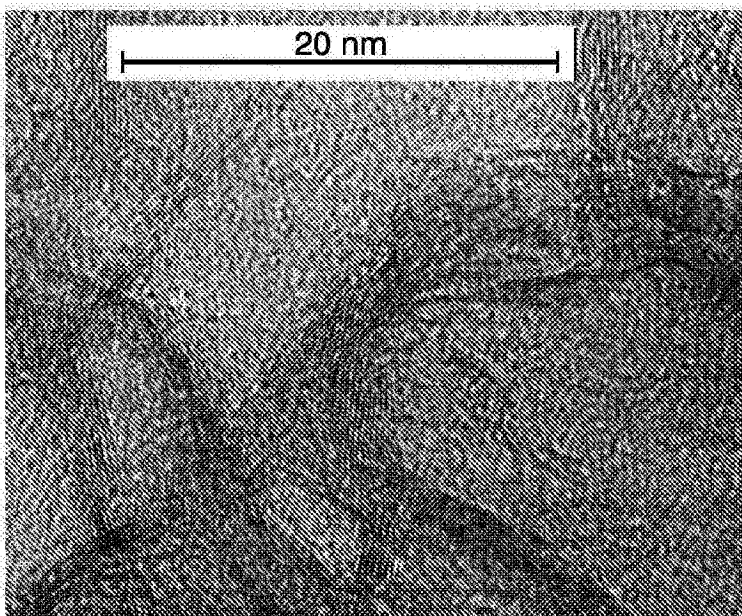


图14

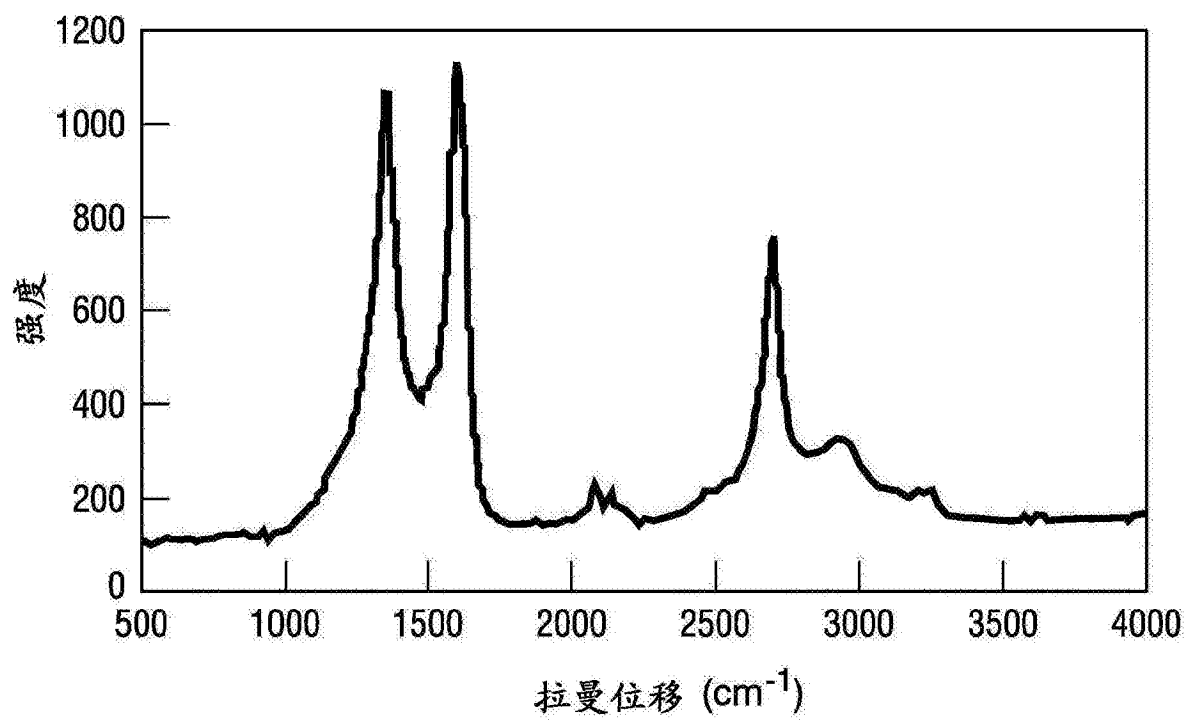


图15

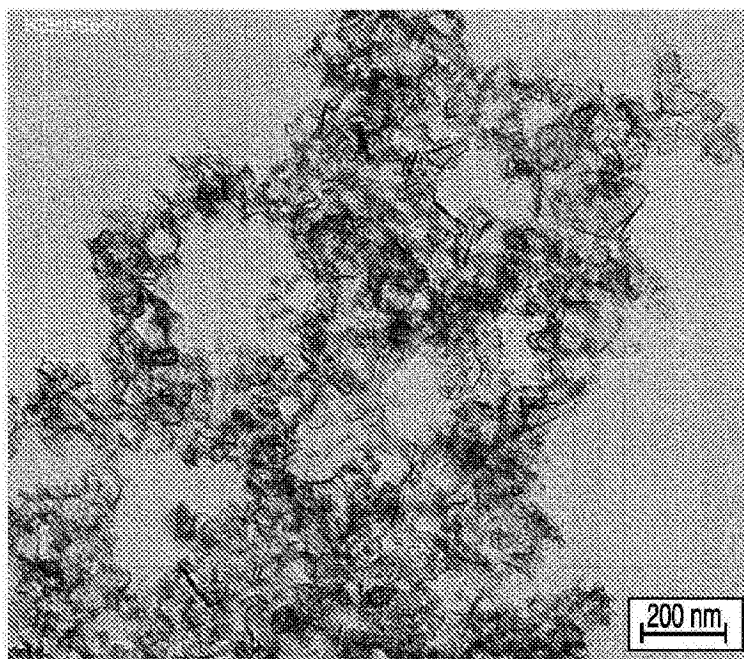


图16

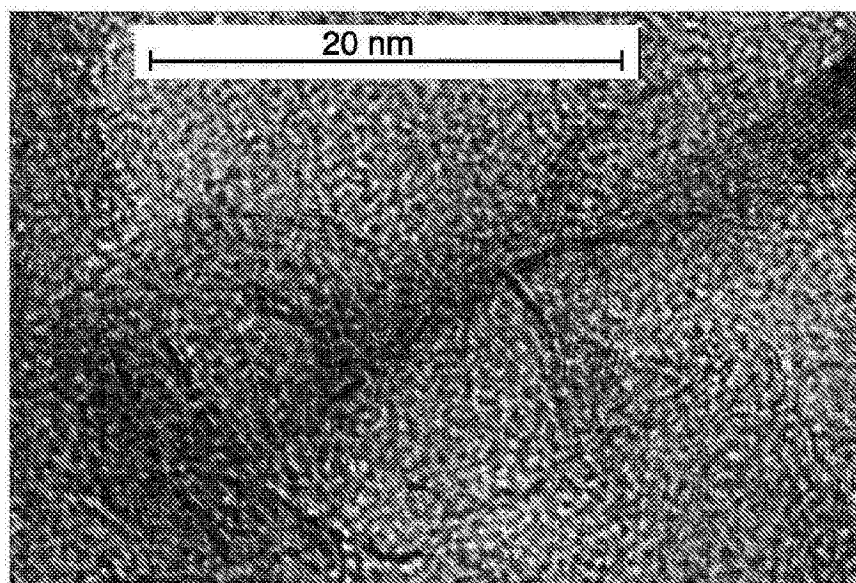


图17

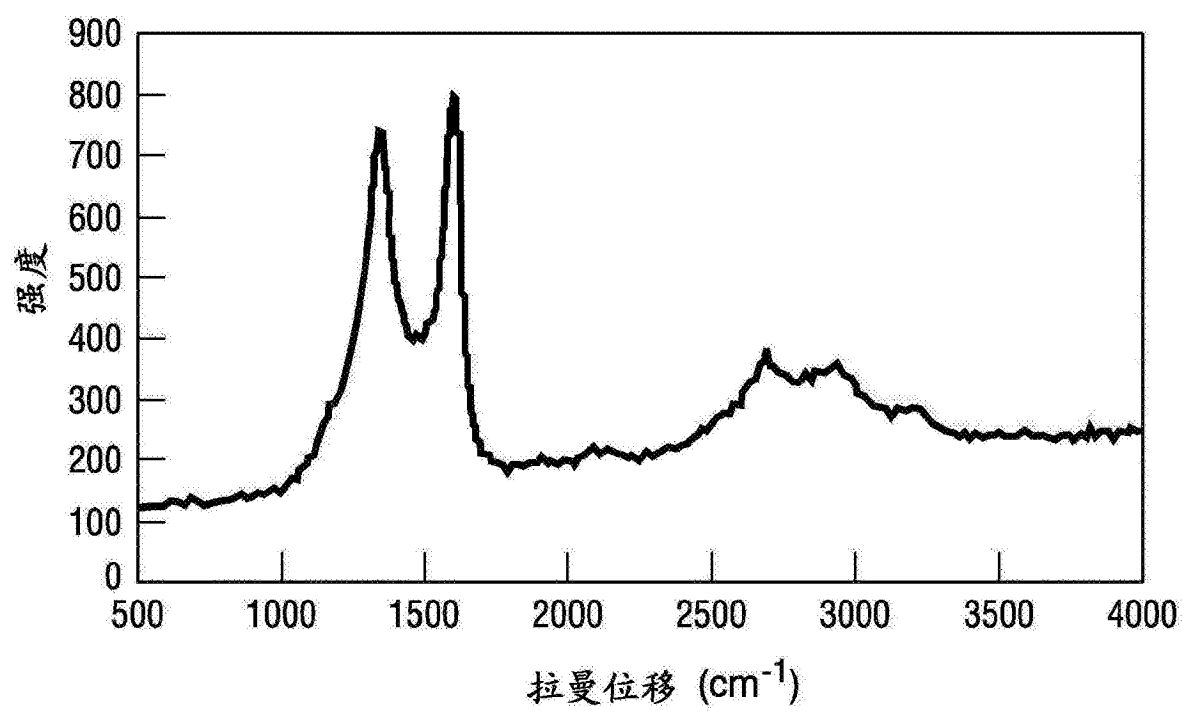


图18

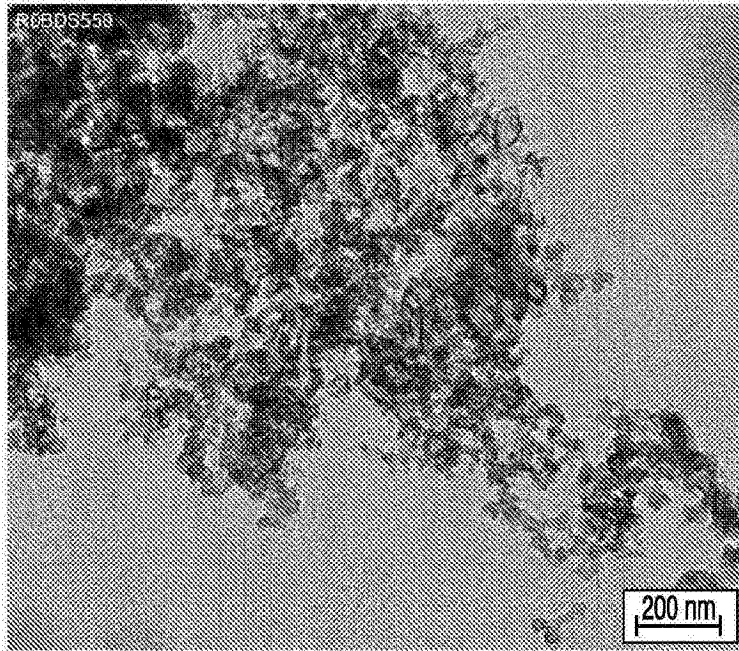


图19

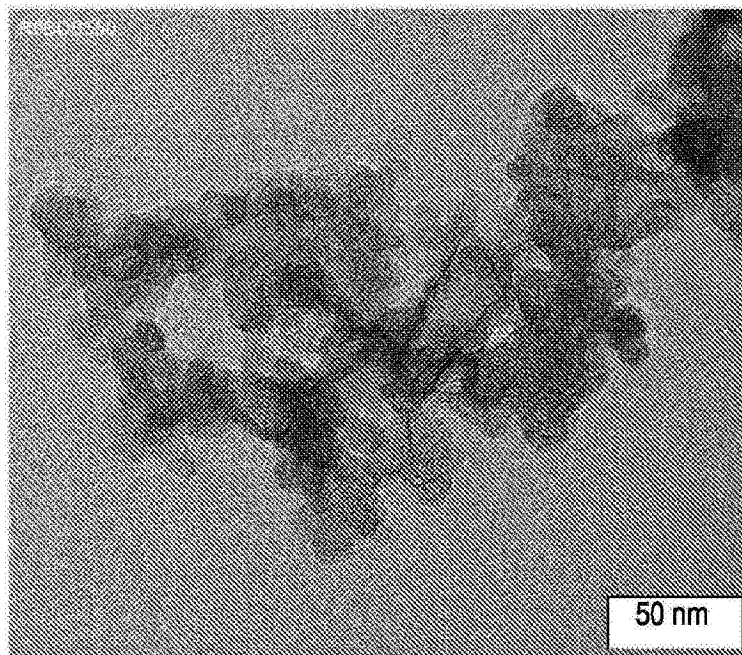


图20

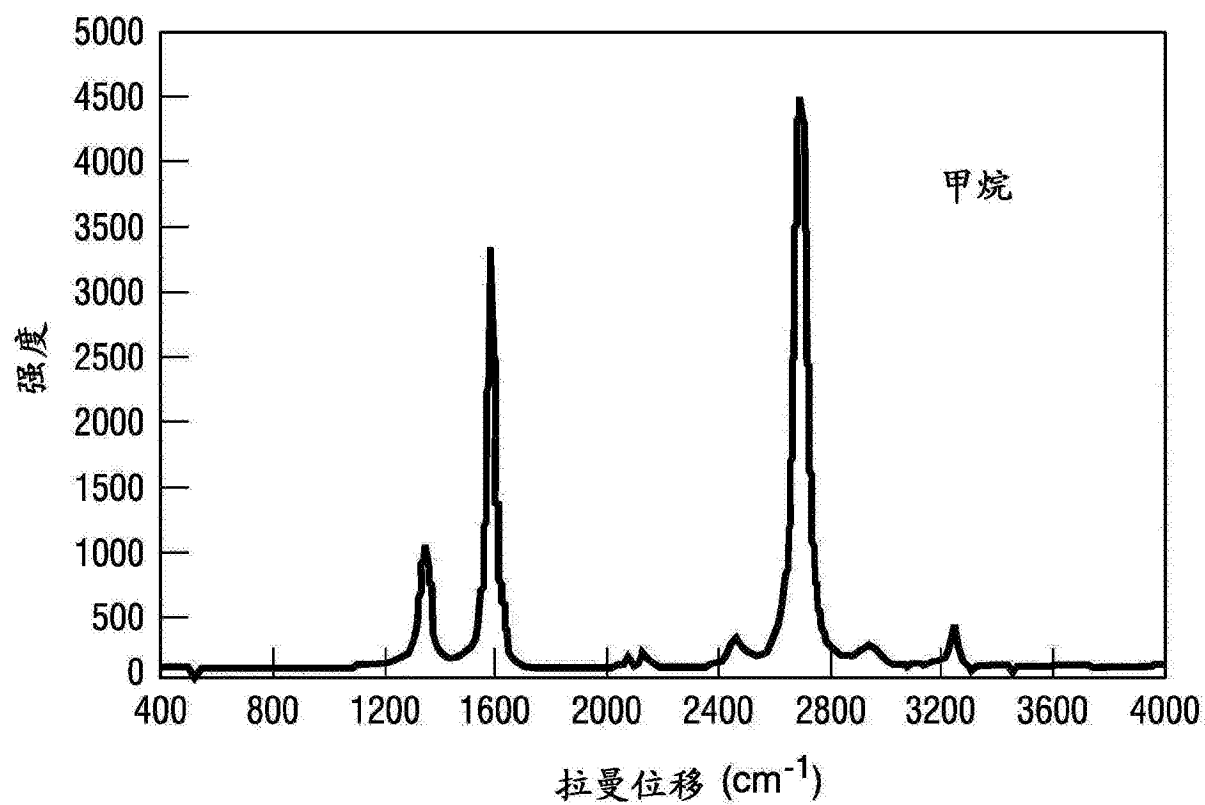


图21



图22