



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I732986 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：107102223

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 22 日

(51)Int. Cl. : C01B32/15 (2017.01)

H01J37/32 (2006.01)

(30)優先權：2017/02/09 美國

15/428,474

2017/08/14 美國

15/676,649

2017/09/21 美國

15/711,620

(71)申請人：美商萊登股份有限公司(美國) LYTEN, INC. (US)

美國

(72)發明人：安吉爾莫 布萊斯 H. ANZELMO, BRYCE H. (US)；庫克 丹尼爾 COOK, DANIEL

(US)；蓋澤爾巴許 霍辛-阿里 GHEZELBASH, HOSSEIN-ALI (US)；辛格 施里

尤克塔 SINGH, SHREEYUKTA (US)；史托威爾 麥可 W. STOWELL, MICHAEL

W. (US)；坦納 大衛 TANNER, DAVID (US)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

TW 201328001A

CN 102112393A

CN 106315563A

US 2014/0313636A1

US 2015/0267063A1

審查人員：黃詩涵

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：6 共 64 頁

(54)名稱

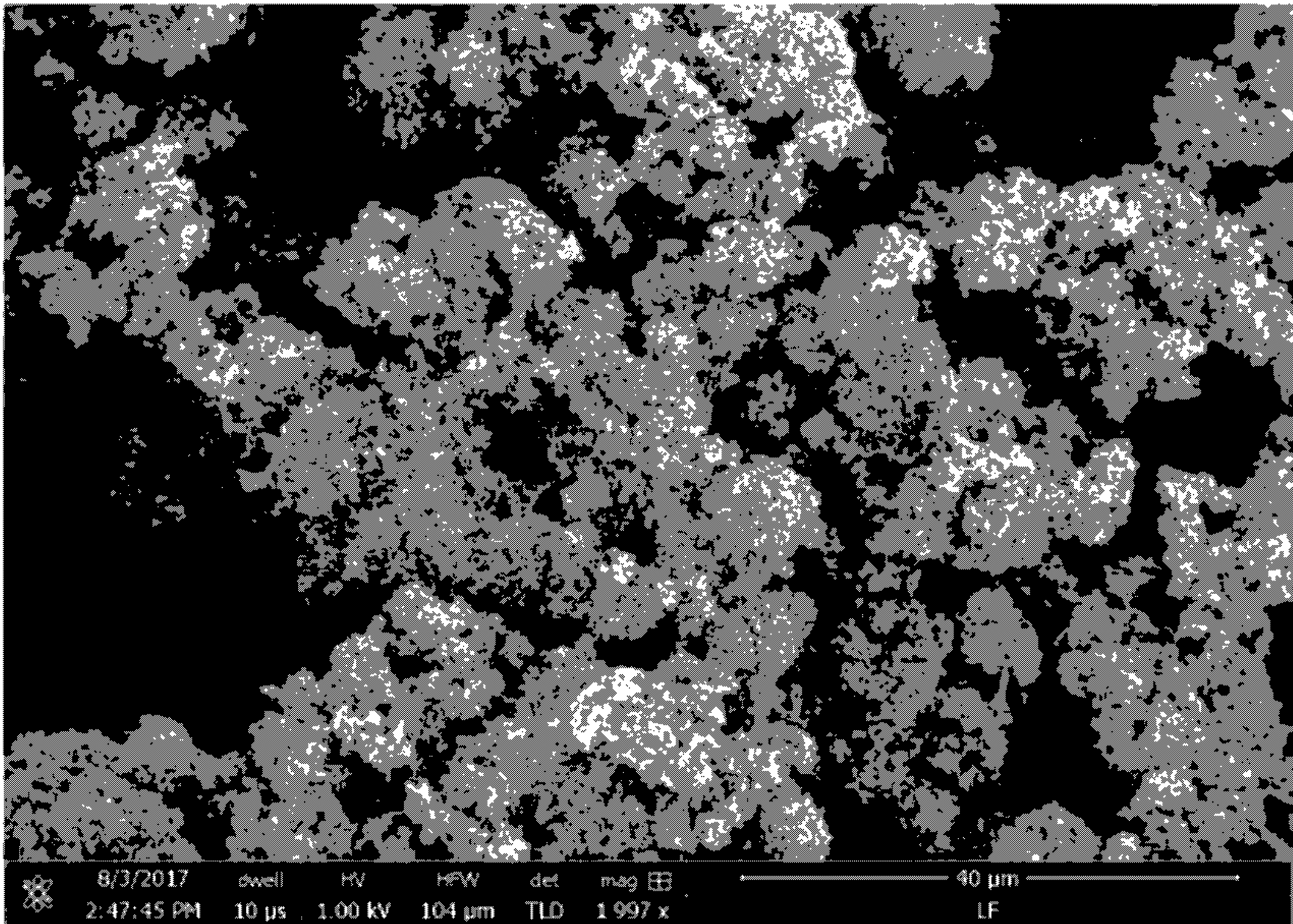
具有碳同素異形體之無晶種粒子

(57)摘要

本發明揭示了具有碳聚集體之碳材料，其中該等聚集體包括碳奈米粒子且不含晶種粒子。在不同實施例中，該等奈米粒子包括石墨烯，視情況含多壁球形富勒烯及/或另一碳同素異形體。在不同實施例中，該等奈米粒子及聚集體具有以下各項之不同組合：具有 2D 模式峰及 G 模式峰以及大於 0.5 之 2D/G 強度比的拉曼光譜(Raman spectrum)、低濃度之元素雜質、高布厄特(Brunauer-Emmett and Teller；BET)表面積、大粒度及/或高電導率。提供了產生該等碳材料之方法。

Carbon materials having carbon aggregates, where the aggregates include carbon nanoparticles and no seed particles, are disclosed. In various embodiments, the nanoparticles include graphene, optionally with multi-walled spherical fullerenes and/or another carbon allotrope. In various embodiments, the nanoparticles and aggregates have different combinations of: a Raman spectrum with a 2D-mode peak and a G-mode peak, and a 2D/G intensity ratio greater than 0.5, a low concentration of elemental impurities, a high Brunauer-Emmett and Teller (BET) surface area, a large particle size, and/or a high electrical conductivity. Methods are provided to produce the carbon materials.

指定代表圖：



【圖 4B】



I732986

【發明摘要】

【中文發明名稱】 具有碳同素異形體之無晶種粒子

【英文發明名稱】 SEEDLESS PARTICLES WITH CARBON ALLOTROPES

【中文】

本發明揭示了具有碳聚集體之碳材料，其中該等聚集體包括碳奈米粒子且不含晶種粒子。在不同實施例中，該等奈米粒子包括石墨烯，視情況含多壁球形富勒烯及/或另一碳同素異形體。在不同實施例中，該等奈米粒子及聚集體具有以下各項之不同組合：具有 2D 模式峰及 G 模式峰以及大於 0.5 之 2D/G 強度比的拉曼光譜(Raman spectrum)、低濃度之元素雜質、高布厄特(Brunauer-Emmett and Teller ; BET)表面積、大粒度及/或高電導率。提供了產生該等碳材料之方法。

【英文】

Carbon materials having carbon aggregates, where the aggregates include carbon nanoparticles and no seed particles, are disclosed. In various embodiments, the nanoparticles include graphene, optionally with multi-walled spherical fullerenes and/or another carbon allotrope. In various embodiments, the nanoparticles and aggregates have different combinations of: a Raman spectrum with a 2D-mode peak and a G-mode peak, and a 2D/G intensity ratio greater than 0.5, a low concentration of elemental impurities, a high Brunauer-Emmett and Teller (BET) surface area, a large particle size, and/or a high electrical conductivity. Methods are provided to produce the carbon materials.

【指定代表圖】 圖 4B

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】 具有碳同素異形體之無晶種粒子

【英文發明名稱】 SEEDLESS PARTICLES WITH CARBON ALLOTROPES

【技術領域】

【0001】 本申請案主張 2017 年 9 月 21 日申請之美國專利申請案第 15/711,620 號之優先權，該美國專利申請案為 2017 年 8 月 14 日申請之美國專利申請案第 15/676,649 號之部分接續案，後者為 2017 年 2 月 9 日申請且頒佈為美國專利第 9,767,992 號之美國專利申請案第 15/428,474 號之接續案；所有各案均以全文引用之方式併入本文中。

【0002】 本發明係有關於一種具有碳同素異形體之無晶種粒子。

【先前技術】

【0003】 含有石墨及石墨烯之碳粒子被用於自汽車輪胎添加劑至潤滑劑至電子材料之範圍內的多種應用。使其能夠用於此種廣泛應用之一些性質為高表面積以及高電導率及熱導率。

【0004】 開採天然存在之石墨烯及石墨材料並且進行處理，以供用於不同的應用。天然存在之石墨及石墨烯材料含有高濃度之雜質，且對天然存在之石墨及石墨烯進行純化以獲得較高純度之材料非常困難而且成本較高。

【0005】 亦可使不同的粗製或精製烴類(例如甲烷、乙烷、丙烷等)熱解或裂解來產生高有序度碳物質，諸如石墨烯及富勒烯以及氫氣。然而，一些用於產生高有序度碳物質之方法需要使用催化劑，諸如金屬催化劑，而且導致高有序度碳物質內存在雜質。此外，一些方法需要形成「晶種」或「核心」以便在其周圍形成高有序度碳物質。另外，此等熱解或裂解製程中有一些產生非常小(例如，直徑小於 100 nm)而且其收集非常困難又昂貴之粒子。

【0006】 高有序度碳同素異形體之一些實例示於圖 1A 至圖 1D 中。圖 1A 顯

示石墨之示意圖，其中碳形成多層二維原子級六邊形晶格，其中每一頂點係由一個原子形成。石墨係由單層石墨烯組成。圖 1B 顯示碳奈米管之示意圖，其中碳原子形成彎曲成圓柱體之六邊形晶格。碳奈米管亦可稱為圓柱形富勒烯。圖 1C 顯示 C60 巴克明斯特富勒烯之示意圖，其中碳原子之單層六邊形晶格形成球體。存在含有碳原子之單層六邊形晶格之其他球形富勒烯，且其可含有 60 個原子、70 個原子或超過 70 個原子。圖 1D 顯示來自於美國專利第 6,599,492 號之碳奈米洋蔥的示意圖，其含有球形富勒烯之多個同心層。

【發明內容】

【0007】 在一些實施例中，碳材料包含複數個碳聚集體，各碳聚集體具有複數個碳奈米粒子，各碳奈米粒子包括石墨烯，不存在晶種粒子。該碳材料中之石墨烯具有至多 15 個層。在該等碳聚集體中，碳與除氫以外之其他元素的比率大於 99%。該等碳聚集體之中值尺寸為 1 至 50 微米。當使用以氮氣作為被吸附物之布厄特(Brunauer-Emmett-Teller；BET)方法進行量測時，該等碳聚集體之表面積為至少 50 m²/g。當受到壓縮時，該等碳聚集體具有大於 500 S/m 之電導率。

【0008】 在一些實施例中，碳材料包含複數個碳聚集體，各碳聚集體具有複數個碳奈米粒子，各碳奈米粒子包括石墨烯及多壁球形富勒烯，不存在晶種粒子。該碳材料中之石墨烯具有至多 15 個層。使用 532 nm 入射光時，包含該等多壁球形富勒烯之碳材料的拉曼光譜(Raman spectrum)具有：D 模式峰、G 模式峰及小於 1.2 之 D/G 強度比。在該等碳聚集體中，碳與除氫以外之其他元素的比率大於 99%。該等碳聚集體之中值尺寸為 1 至 100 微米。當使用以氮氣作為被吸附物之 BET 方法進行量測時，該等碳聚集體之表面積為至少 10 m²/g。當受到壓縮時，該等碳聚集體具有大於 500 S/m 之電導率。

【0009】 在一些實施例中，碳材料包含複數個碳聚集體，各碳聚集體具有複數個碳奈米粒子，各碳奈米粒子包括石墨烯與至少一種其他碳同素異形體之混

合物，不存在晶種粒子。該碳材料中之石墨烯具有至多 15 個層。在該等碳聚集體中，碳與除氫以外之其他元素的比率大於 99%。該等碳聚集體之中值尺寸為 1 至 100 微米。當使用以氬氣作為被吸附物之 BET 方法進行量測時，該等碳聚集體之表面積為至少 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 。當受到壓縮時，該等碳聚集體具有大於 100 S/m 之電導率。

【圖式簡單說明】

【0010】 圖 1A 至圖 1D 為來自於先前技術之碳同素異形體的示意圖。

【0011】 圖 1E 為根據一些實施例之理想化連接之多壁球形富勒烯的示意圖。

【0012】 圖 2A 為根據本發明之一些實施例的微波氣體處理系統的簡化垂直剖面圖。

【0013】 圖 2B 為根據本發明之諸多實施例的具有纖維之微波氣體處理系統的簡化垂直剖面圖。

【0014】 圖 3 為用於產生根據本發明之諸多實施例之碳粒子、奈米粒子、聚集體及材料之方法的流程圖。

【0015】 圖 4A 顯示來自於根據一些實施例之第一實例中含有石墨及石墨烯之依合成原樣之碳聚集體的拉曼光譜。

【0016】 圖 4B 及圖 4C 顯示來自於根據一些實施例之第一實例中含有石墨及石墨烯之依合成原樣之碳聚集體的掃描電子顯微鏡(SEM)影像。

【0017】 圖 4D 及圖 4E 顯示來自於根據一些實施例之第一實例中含有石墨及石墨烯之依合成原樣之碳聚集體的透射電子顯微鏡(TEM)影像。

【0018】 圖 5A 顯示根據一些實施例之第二實例中含有石墨、石墨烯及多壁球形富勒烯之依合成原樣之碳聚集體的自上而下影像。

【0019】 圖 5B 顯示來自於根據一些實施例之第二實例中含有多壁球形富勒

烯之依合成原樣之碳聚集體的圖 5A 中所示位置的拉曼光譜。

【0020】 圖 5C 為已突出顯示不同位置之圖 5A 自上而下影像。

【0021】 圖 5D 顯示來自於根據一些實施例之第二實例中含有石墨及石墨烯之依合成原樣之碳聚集體的圖 5C 中所示位置的拉曼光譜。

【0022】 圖 5E 至圖 5J 顯示來自於根據一些實施例之第二實例中含有石墨、石墨烯及多壁球形富勒烯之依合成原樣之碳聚集體的 TEM 影像。

【0023】 圖 6A 及圖 6B 顯示來自於根據一些實施例之第三實例中含有石墨、石墨烯及非晶碳之依合成原樣之碳聚集體的拉曼光譜。

【0024】 圖 6C 至圖 6E 顯示來自於根據一些實施例之第三實例中含有石墨、石墨烯及非晶碳之依合成原樣之碳聚集體的 TEM 影像。

【實施方式】

【0025】 本發明係關於如以下所描述之包括不同碳同素異形體(亦即，不同形式)，包括石墨、石墨烯、富勒烯、非晶碳及其組合之碳奈米粒子及聚集體。在一些實施例中，該等碳奈米粒子及聚集體係以高有序度(亦即，低缺陷濃度)及/或高純度(亦即，低元素雜質濃度)為特徵，與可用習知系統及方法達成之不太有序且較低純度之粒子相反。

【0026】 本文中所描述之材料的形狀因數為粒子(例如，奈米粒子或聚集體)。該等形狀因數不為安排在目標或基質上之膜。在一些實施例中，本文中所描述之碳粒子為無核心或無晶種的(亦即，不含具有除碳以外之材料的核心或晶種)。在一些實施例中，本文中所描述之碳聚集體係以實質上大於相當先前技術粒子之尺寸為特徵。

【0027】 已使用習知方法來產生含有石墨及石墨烯之高有序度粒子，但該等習知方法導致碳產物具有眾多缺點。舉例而言，可對天然存在之石墨進行化學處理以產生具有高電導率及高表面積之石墨烯，但純度較低。在一些情況下，

可將該等粒子化學純化至某種程度；然而，進行此舉之製程非常困難而且成本較高。在一些情況下，習知純化方法產生具有明顯濃度之氧的粒子，由此可降低該材料之電導率。亦已使用烴熱解及裂解方法來產生含有石墨及石墨烯之高有序度粒子(例如，如由有序材料之拉曼曲線圖所證明)；然而，該等粒子具有低純度(例如，低於 95%碳:其他元素)。在一些情況下，利用催化劑或晶種粒子之烴熱解及裂解方法產生的產物包括催化劑或晶種元素，且因此具有低純度(例如，低於 95%碳:其他元素)。在一些情況下，熱解及裂解方法亦產生具有小粒度(例如，小於 100 nm)之粒子，由此使得對該等粒子進行收集變得困難又昂貴。使用習知方法產生之碳同素異形體的不理想性質，諸如低有序度及/或低純度，往往導致所得碳粒子之不理想電性質(例如，低電導率或低表面積)。

【0028】 在一些情況下，習知方法能夠產生具有一或多種理想性質之含有碳同素異形體之粒子，但缺乏諸多性質之理想組合。舉例而言，一些習知方法能夠產生具有高表面積但由於存在殘餘氧而具有低電導率之石墨烯。

【0029】 本文中所描述之無晶種碳奈米粒子及聚集體依合成原樣具有低濃度之元素雜質，且具有大粒度、高表面積及高電導率。在一些實施例中，如以下所描述使用相對較高速度、低成本、改良型微波反應器及方法來產生本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體。根據以下揭示內容，其他優勢及/或改良亦將顯而易知。

【0030】 在本發明中，術語「石墨烯」係指呈二維原子級六邊形晶格形式之碳同素異形體，其中每一頂點係由一個原子形成。石墨烯中之碳原子係 sp^2 鍵結。另外，石墨烯具有存在三個主峰之拉曼光譜：處於大約 1580 cm^{-1} 處之 G 模式峰、處於大約 1350 cm^{-1} 處之 D 模式峰及處於大約 2690 cm^{-1} 處之 2D 模式峰(當使用 532 nm 激發雷射時)。在本發明中，單層石墨烯為單層呈六邊形排列(亦即， sp^2 鍵結)之碳原子。已知 2D 模式峰與 G 模式峰之強度比(亦即，2D/G 強度比)與石

墨烯中之層數有關。2D/G 強度比愈高，對應於多壁石墨烯材料中之層數愈少。在本發明之不同實施例中，石墨烯含有少於 15 個碳原子層，或少於 10 個碳原子層，或少於 7 個碳原子層，或少於 5 個碳原子層，或少於 3 個碳原子層，或含有單一碳原子層，或含有 1 至 10 個碳原子層，或含有 1 至 7 個碳原子層，或含有 1 到 5 個碳原子層。在一些實施例中，少層石墨烯(few layer graphene；FLG)含有 2 至 7 個碳原子層。在一些實施例中，多層石墨烯(many layer graphene；MLG)含有 7 至 15 個碳原子層。

【0031】 在本發明中，術語「石墨」係指呈二維原子級六邊形晶格形式之碳同素異形體，其中每一頂點係由一個原子形成。石墨中之碳原子係 sp^2 鍵結。另外，石墨具有存在兩個主峰之拉曼光譜：處於大約 1580 cm^{-1} 處之 G 模式峰及處於大約 1350 cm^{-1} 處之 D 模式峰(當使用 532 nm 激發雷射時)。與石墨烯類似，石墨含有多層呈六邊形排列(亦即， sp^2 鍵結)之碳原子。在本發明之不同實施例中，石墨可含有大於 15 個碳原子層，或大於 10 個碳原子層，或大於 7 個碳原子層，或大於 5 個碳原子層，或大於 3 個碳原子層。

【0032】 在本發明中，術語「富勒烯」係指呈中空球體、橢圓體、管形或其他形狀之形式的碳分子。球形富勒烯亦可稱為巴克明斯特富勒烯或巴克球。圓柱形富勒烯亦可稱為碳奈米管。富勒烯在結構上與石墨類似，由具有連接之六邊形環的堆疊石墨烯片構成。富勒烯亦可含有五邊形(或有時七邊形)環。

【0033】 在本發明中，術語「多壁富勒烯」係指具有多個同心層之富勒烯。舉例而言，多壁奈米管(MWNT)含有多個石墨烯卷層(同心管)。多壁球形富勒烯(MWSF)含有多個富勒烯同心球。

【0034】 在本發明中，術語「非晶碳」係指具有最低限度結晶結構或不具有結晶結構之碳同素異形體。一種表徵非晶碳之方法為藉由材料中所存在之 $sp^2:sp^3$ 混成化鍵之比率。可藉由比較不同的光譜峰(包括 EELS、XPS 及拉曼光譜)相對

於具有 sp^2 或 sp^3 混成化之碳同素異形體的預期光譜峰的相對強度來確定 $sp^2:sp^3$ 比率。

【0035】 在本發明中，術語「奈米粒子」係指具有 1 nm 至 900 nm 之尺寸的粒子。奈米粒子可包括一或多種類型之結構(例如晶體結構、缺陷濃度等)及一或多種類型之原子。奈米粒子可為任何形狀，包括但不限於球形、似球形、啞鈴形、圓柱形、細長圓柱型形狀、矩形柱形、圓盤形、線形、不規則形狀、緻密形狀(亦即，存在極少空隙)、多孔形狀(亦即，存在眾多空隙)等。在本發明中，術語「粒子」係指具有任何尺寸之粒子，包括奈米粒子。

【0036】 在本發明中，術語「聚集體」係指藉由凡得瓦爾力(Van der Waals force)、藉由共價鍵、藉由離子鍵、藉由金屬鍵或藉由其他物理或化學相互作用連接在一起之複數個粒子或奈米粒子。聚集體之尺寸可大幅變化，但一般大於約 500 nm。貫穿本申請案，術語「粒子」為通用術語，其可包括任何尺寸之粒子，包括奈米粒子及聚集體。

【0037】 本文中所描述之碳粒子及奈米粒子含有石墨及石墨烯，而不含晶種粒子。在一些實施例中，本文中所描述之粒子及奈米粒子含有石墨及石墨烯而不含晶種粒子，該石墨含有多於 15 個碳原子層，或多於 10 個碳原子層，或多於 7 個碳原子層，或多於 5 個碳原子層，或多於 3 個碳原子層，該石墨烯含有少於 15 個碳原子層，或少於 10 個碳原子層，或少於 7 個碳原子層，或少於 5 個碳原子層，或少於 3 個碳原子層，或含有單一碳原子層，或含有 1 至 10 個碳原子層，或含有 1 至 7 個碳原子層，或含有 1 至 5 個碳原子層。在一些實施例中，碳聚集體內含有複數個碳粒子或奈米粒子。在一些實施例中，碳材料含有複數個碳聚集體。

【0038】 在一些實施例中，該等碳粒子或奈米粒子進一步包含多壁球形富勒烯(MWSF)。在一些實施例中，該等碳粒子或奈米粒子進一步包含連接之 MWSF，

其中石墨烯層包覆該等連接之 MWSF。在一些實施例中，該等碳粒子或奈米粒子進一步包含非晶碳。

【0039】 在一些實施例中，本文中所描述之粒子及聚集體含有石墨烯與第二碳同素異形體之混合物，並且不含晶種粒子。在一些實施例中，第二碳同素異形體為石墨、MWSF、連接之 MWSF 或非晶碳。在一些實施例中，該等粒子及聚集體含有石墨烯、第二碳同素異形體與第三碳同素異形體之混合物，並且不含晶種粒子。在一些實施例中，該第二碳同素異形體為石墨，且該第三同素異形體為 MWSF、連接之 MWSF 或非晶碳。

【0040】 在一些實施例中，本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體係以如由圖 1E 中所示之理想化碳奈米粒子 100 說明之充分有序結構與高純度為特徵。圖 1E 中之碳同素異形體含有兩個連接之多壁球形富勒烯(MWSF) 101 及 102，其中石墨烯層 103 包覆連接之 MWSF 101 及 102。圖 1E 中所示之同素異形體亦無核心(亦即，在球形富勒烯之中心處不含具有非碳材料之核心)。圖 1E 中所示之理想化奈米粒子因為 MWSF 與石墨烯之比率高而具有均勻度，因為不存在點缺陷(例如，遺漏碳原子)且不存在歪碳晶格而充分有序，並且因為不存在非碳元素(例如，雜質核心)而具有高純度，同 MWSF 與其他碳同素異形體混合之低均勻度混合物、具有許多點缺陷及歪晶格之不良有序度 MWSF 以及低純度 MWSF (例如，核心處存在晶種粒子)相反。在其他實施例中，連接之 MWSF 不含核心。在一些實施例中，該核心為空隙或非 MWSF 之基於碳之材料(例如非晶碳)或不基於碳之晶種。

【0041】 在一些實施例中，本文中所描述之聚集體含有石墨烯(例如，含有至多 15 個層)及石墨(例如，含有多於 15 個層)，且具有 20%至 80%之石墨烯與石墨比率、高有序度(例如，具有大於 0.5 之 2D 模式峰與 G 模式峰強度比的拉曼曲線圖)及高純度(例如，碳與除 H 以外之其他元素的比率大於 99.9%)。在一些實

施例中，石墨烯與石墨比率為 10%至 90%，或 10%至 80%或 10%至 60%，或 10%至 40%，或 10%至 20%，或 20%至 40%，或 20%至 90%，或 40%至 90%，或 60%至 90%，或 80%至 90%。在一些實施例中，使用本文中所描述之方法產生的粒子含有石墨及石墨烯，並且不含由除碳以外之雜質元素構成的核心。在一些情況下，粒子聚集體具有大直徑(例如，對徑大於 10 微米)。

【0042】 在一些實施例中，本文中所描述之聚集體含有石墨烯、MWSF 或連接之 MWSF 及視情況存在之石墨，且具有 20%至 80%之石墨烯與 MWSF 比率、高有序度(例如，具有 0.95 至 1.05 之 D 模式峰與 G 模式峰強度比的拉曼曲線圖)及高純度(例如，碳與除 H 以外之其他元素的比率大於 99.9%)。在一些實施例中，石墨烯與 MWSF 或連接之 MWSF 的比率為 10%至 90%，或 10%至 80%或 10%至 60%，或 10%至 40%，或 10%至 20%，或 20%至 40%，或 20%至 90%，或 40%至 90%，或 60%至 90%，或 80%至 90%。在一些實施例中，使用本文中所描述之方法產生的粒子含有 MWSF 或連接之 MWSF，且 MWSF 不含由除碳以外之雜質元素構成的核心。在一些情況下，粒子聚集體具有大直徑(例如，對徑大於 10 微米)。

【0043】 在一些實施例中，本文中所描述之聚集體含有石墨烯、非晶碳及視情況存在之石墨，且具有 20%至 80%之石墨烯與非晶碳比率，並且具有高純度(例如，碳與除 H 以外之其他元素的比率大於 99.9%)。在一些實施例中，石墨烯與非晶碳比率為 10%至 90%，或 10%至 80%或 10%至 60%，或 10%至 40%，或 10%至 20%，或 20%至 40%，或 20%至 90%，或 40%至 90%，或 60%至 90%，或 80%至 90%。在一些實施例中，使用本文中所描述之方法產生的粒子含有非晶碳，並且不含由除碳以外之雜質元素構成的核心。在一些情況下，粒子聚集體具有大直徑(例如，對徑大於 10 微米)。

【0044】 在一些實施例中，該碳材料具有大於 99%，或大於 99.5%，或大於

99.7%，或大於 99.9%，或大於 99.95%的碳與除氫以外之其他元素的比率。

【0045】 在一些實施例中，該等碳聚集體之中值尺寸為 1 微米至 50 微米，或 2 微米至 20 微米，或 5 微米至 40 微米，或 5 微米至 30 微米，或 10 微米至 30 微米，或 10 微米至 25 微米，或 10 微米至 20 微米。在一些實施例中，該等碳聚集體之尺寸分佈具有自 1 微米至 10 微米或自 1 微米至 5 微米或自 2 微米至 6 微米或自 2 微米至 5 微米之第 10 百分位數。組成該等聚集體之粒子的尺寸在尺寸方面可變化，並且在尺寸方面可小於 10 nm 或直至數百奈米。在一些實施例中，使用 TEM 影像來量測聚集體之尺寸。在一些實施例中，使用雷射粒度分析器(例如，Fritsch Analysette 22 MicroTec plus)來量測該等聚集體之尺寸。

【0046】 在一些實施例中，當使用以氮氣作為被吸附物之布厄特(BET)方法(亦即，「使用氮氣之 BET 方法」或「氮氣 BET 方法」)或密度泛函理論(Density Functional Theory；DFT)方法進行量測時，該等碳聚集體之表面積為 50 至 300 m^2/g ，或 100 至 300 m^2/g ，或 50 至 200 m^2/g ，或 50 至 150 m^2/g ，或 60 至 110 m^2/g ，或 50 至 100 m^2/g ，或 70 至 100 m^2/g 。

【0047】 在一些實施例中，當受到壓縮(例如，壓縮成圓盤、球粒等)且視情況退火時，該等碳聚集體具有大於 500 S/m，或大於 1000 S/m，或大於 2000 S/m，或 500 S/m 至 20,000 S/m，或 500 S/m 至 10,000 S/m，或 500 S/m 至 5000 S/m，或 500 S/m 至 4000 S/m，或 500 S/m 至 3000 S/m，或 2000 S/m 至 5000 S/m，或 2000 S/m 至 4000 S/m，或 1000 S/m 至 5000 S/m，或 1000 S/m 至 3000 S/m 之電導率。

【0048】 藉由用於測定所存在之碳同素異形體之種類及其有序度的拉曼光譜來表徵本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體。石墨及石墨烯之拉曼光譜中的主峰為 G 模式、D 模式及 2D 模式。G 模式峰具有大約 1580 cm^{-1} 之波數，且歸因於 sp^2 混成化碳網狀結構中之碳原子的振動。D 模式峰具有大約 1350 cm^{-1} 之波數，

且可能與存在缺陷之六邊形碳環的呼吸有關。2D 模式峰為 D 模式之第二階泛音，且具有大約 2690 cm^{-1} 之波數。

【0049】 在一些實施例中，含石墨及石墨烯之碳材料具有存在 2D 模式峰及 G 模式峰之拉曼光譜(使用 532 nm 入射光)，且 2D/G 強度比大於 0.2，或大於 0.5，或大於 1。

【0050】 亦可使用拉曼光譜來表徵 MWSF 之結構。當使用 532 nm 入射光時，平面石墨之拉曼 G 模式通常處於 1582 cm^{-1} 處，但 MWSF 可向下頻移(例如，達至 $1565\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$)。在 MWSF 之拉曼光譜中，在大約 1350 cm^{-1} 處觀測到 D 模式。D 模式峰與 G 模式峰之強度比(亦即，D/G 強度比)與 MWSF 之有序度有關，其中 D/G 強度比愈低，指示有序度愈高。D/G 強度比接近或低於 1 指示相對較高之有序度，且 D/G 強度比大於或等於 1.2 指示較低有序度。

【0051】 在一些實施例中，含有 MWSF 之碳材料具有存在 D 模式峰及 G 模式峰之拉曼光譜(使用 532 nm 入射光)，且 D/G 強度比為 0.9 至 1.1 或小於約 1.2。

【0052】 在一些實施例中，含有非晶碳之碳材料具有存在 2D 模式峰、D 模式峰及 G 模式峰之拉曼光譜(使用 532 nm 入射光)，且 D/G 強二維比大於 0.5。在一些實施例中，拉曼光譜亦具有低強度 2D 模式峰。在一些實施例中，2D 模式峰具有小於 G 模式峰強度之大約 30%，或小於 G 模式峰強度之 20%，或小於 G 模式峰強度之 10% 的強度。在一些實施例中，拉曼光譜具有 D 模式峰及 G 模式峰與介於其之間的淺凹部。在一些實施例中，介於 D 模式峰與 G 模式峰之間的淺凹部的最低強度大於 G 模式峰強度之大約 40%，或大於 G 模式峰強度之大約 50%，或大於 G 模式峰強度之大約 60%。

產生石墨及石墨烯材料之方法

【0053】 在一些實施例中，使用微波電漿反應器及諸多方法來產生本文中所描述之碳粒子、奈米粒子、聚集體及材料，諸如標題為「Microwave Chemical

Processing」之美國專利申請案第 15/351,858 號中或標題為「Microwave Chemical Processing Reactor」之上述美國專利申請案第 15/428,474 號中所描述之任何適當微波反應器及/或方法，該等美國專利申請案係與本申請案讓與同一受讓人，且出於所有目的以引用之方式併入本文中，如同在本文中充分闡述。上述美國專利申請案中亦描述關於用以產生本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體的微波電漿氣體處理系統方法及裝置的其他資訊及實施例。

【0054】 在一些實施例中，利用對製程材料(例如，烴類氣體或液體混合物)進行微波電漿化學處理來產生本文中所描述之碳粒子、奈米粒子及聚集體。更特定言之，可利用使用各種技術，包括脈衝式施加微波輻射以控制電漿之能量，對前驅材料進行微波電漿化學處理來產生本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體。控制電漿能量之能力使得在將前驅材料轉化成特定分離之組分時能夠選擇一或多個反應途徑。可使用脈衝式微波輻射來控制電漿之能量，因為在電漿點燃時產生之短壽命高能量物質可在各新脈衝開始時得以再生。控制電漿能量以具有低於習知技術，但處於高至足以使目標化學反應能夠在高前驅材料流速及高壓下發生之水準的平均離子能量。

【0055】 使用脈衝式微波輻射來控制電漿能量之習知微波電漿化學處理系統具有極高裂解效率，超過 90%。然而，此等習知系統使用低氣體流速，低於 1 標準公升/分鐘(slm)及小電漿內氣體容積，結果為產生速率低且生產成本高。此等習知系統在使用高頻微波脈衝(例如，大約 100 Hz 以上)時不能增加氣體流速及電漿內氣體容積，因為當使用大體積及高流速氣體時電漿不能足夠快速地點燃以跟上脈衝。

【0056】 與先前開發之系統相反，在一些實施例中，可在供應氣體及/或前驅材料中產生微波電漿，且該電漿中之能量足以自前驅材料分子形成分離之組分，包括本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體。在一些實施例中，將微波輻射源耦

接至反應室，沿反應室長度之第一部分產生電漿，並且沿反應室長度之第二部分將前驅材料分離成諸多組分，包括本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體。在一些實施例中，將微波輻射直接耦接至電漿中，而非如習知方法中藉由介電壁。

【0057】 在本發明實施例之關於對前驅材料進行微波電漿化學處理以產生本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體的方法中，藉由具有一定長度之波導來供應脈衝式微波輻射，其中微波輻射在沿該波導之方向上傳播。該波導內之壓力為至少 0.1 個大氣壓。在沿波導長度之第一位置處將供應氣體提供至該波導中，其中大部分供應氣體在微波輻射傳播方向上流動。在該波導長度之至少一部分中的供應氣體中產生電漿，並且在該第一位置下游之第二位置處將前驅材料(例如，製程氣體或液體前驅物)添加至該波導中。大部分前驅材料以大於 5 slm 或對於液體混合物而言大於 5 L/min 之速率在微波傳播方向上流動。藉由控制以下項中之至少一項來控制電漿之平均能量以便將前驅材料轉化成分離之組分，包括本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體：i)脈衝式微波輻射之脈衝頻率，其中脈衝頻率大於 500 Hz；及 ii)脈衝式微波輻射之工作循環，其中該工作循環小於 90%。

【0058】 在本發明實施例之關於對前驅材料進行微波電漿化學處理以產生本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體的氣體處理系統中，該等系統包括具有第一氣體入口、在該第一氣體入口下游之第二氣體入口及長度的波導。該第一入口經配置以接收供應氣體，且該第二入口經配置以接收前驅材料(例如，製程氣體或液體混合物)。將脈衝式微波輻射源耦接至波導以便在供應氣體中產生電漿，其中該微波輻射在沿波導長度之方向上傳播以便與前驅材料反應。該微波輻射源經配置以便以 500 Hz 至 1000 kHz 之頻率及以小於 90% 之工作循環接通及斷開微波輻射脈衝。大部分供應氣體流及大部分前驅材料流平行於微波傳播方向。製程氣體之流速大於 5 slm，且波導經配置以適應至少 0.1 個大氣壓之壓力。

【0059】 圖 2A 顯示本發明之微波化學處理系統之實施例，其中「場增強波導」

(FEWG)耦接至微波能量產生器(亦即，微波能量源)，在該 FEWG 之電漿區中自供應氣體產生電漿，且該 FEWG 之反應長度充當反應區以便將製程材料分離成單獨組分。如圖 2A 所顯示之本發明反應器不存在介於場增強波導之場增強區與反應區之間的介電障壁。相反，如先前所說明，將習知系統之反應區封閉在諸如石英室之介電障壁內。微波能量傳播方向平行於大部分供應氣體及/或製程材料(亦即，前驅材料)流，且微波能量在產生分離之組分的 FEWG 部分上游進入波導。

【0060】 如圖 2A 中所示，根據一些實施例，微波化學處理反應器 200 一般包括 FEWG 205、一或多個經配置以接收流入 FEWG 205 中之供應氣體及/或製程材料 208a 的入口 202 及耦接至 FEWG 205 之微波能量源 204，其中出於簡單性目的而未顯示其他元件。「製程材料」亦可稱為「前驅材料」或在一些實施例中「製程氣體」。入口 202 可經設計以適應氣體或液體混合物前驅材料。在液體前驅物之情況下，在一些實施例中，入口 202 可包括霧化器(或其他組件)以便有效地將液體前驅物分散於反應器中。在一些實施例中，可使用起泡器使液體氣化，並且將蒸氣提供至入口 202。

【0061】 在一些實施例中，微波電路 207 控制脈衝式施加來自於微波能量源 204 之微波能量 209 的脈衝頻率。在一些實施例中，來自於微波能量源 204 之微波能量 209 為連續波。

【0062】 FEWG 205 具有長度 L 。具有長度 L_A 之 FEWG 205 部分(如圖 2A 中所示)比具有長度 L_B 之 FEWG 部分(如圖 2A 中所示)更接近微波能量產生器。貫穿本發明，將藉由具有表示某一 FEWG 部分之下標的大寫字母 L (例如， L_A 、 L_0 、 L_B 、 L_1 、 L_2)來描述不同的 FEWG 部分，且同義地，亦將藉由具有表示某一 FEWG 部分長度之下標的大寫字母 L (例如， L_A 、 L_0 、 L_B 、 L_1 、 L_2)來描述不同 FEWG 部分之長度。

【0063】 長度 L_B 中之FEWG截面積小於長度 L_A 中之FEWG截面積。FEWG L_0 之長度位於 FEWG 之長度 L_A 與 L_B 之間，且沿微波能量傳播路徑具有減小之截面積。減小截面積用於集中電場，因而與習知系統相比增加微波能量密度，同時仍提供大量可形成電漿之面積。當使用 2.45 GHz 之微波能量頻率時，具有長度 L_B 之 FEWG 部分(如圖 2A 中所示)可具有尺寸為 0.75 吋×3.4 吋之矩形截面。此截面積遠大於習知系統，其中電漿產生面積一般小於 1 平方吋。根據微波頻率來設定不同 FEWG 205 部分之尺寸，以便適當地發揮波導之功能。舉例而言，對於橢圓形波導，對於 2.1 至 2.7 GHz，截面尺寸可為 5.02 吋×2.83 吋。

【0064】 在習知微波電漿材料處理系統中，可形成電漿之受限區域，諸如以上所描述之小於 1 平方吋，約束可發生氣體反應之容積。此外，在習知系統中，微波能量經由窗口(通常石英)進入反應室。在此等系統中，介電材料(例如顆粒性碳)在處理期間塗覆於窗口上，從而導致功率輸送隨時間減少。此現象在此等分離之組分吸收微波能量時可能非常成問題，因為其可防止微波能量與反應室耦接以產生電漿。因此，發生了諸如由氣體反應產生之碳粒子的副產物的快速累積且限制該處理設備之運行時間。在本發明實施例中，設計以下所描述之在反應區中不使用窗口之系統 200 及其他實施例；亦即，使用平行傳播/氣體流動系統，其中能量在反應上游進入。結果，更多能量及功率可自微波能量源耦接至電漿中。與習知系統中之受限反應室容積相比，波導 205 內之窗口缺乏及更大容積大大減輕了粒子累積導致運行時間受限之問題，因而提高了微波處理系統之生產效率。

【0065】 圖 2A 中之微波能量 209 在 FEWG 205 長度上具有長度 L_1 之電漿區內(如圖 2A 中所示)的供應氣體及/或製程材料中產生微波電漿 206。具有長度 L_1 之電漿區位於 FEWG L_B 部分內，其中截面積小於長度 L_A 中且微波能量密度高於長度 L_A 中。在一些實施例中，使用與製程材料不同的供應氣體來產生微波電

漿 206。供應氣體可為例如氫氣、氦氣、氮氣、諸如氫氣之惰性氣體或超過一種類型之氣體的混合物。在其他實施例中，供應氣體與製程材料相同，其中該製程材料為正由其產生分離之組分的材料。

【0066】 在一些實施例中，供應氣體及/或製程材料入口 202 位於 FEWG L_B 部分上游，或位於 FEWG L_0 部分內，或位於 FEWG L_A 部分內，或位於 FEWG L_A 部分上游。在一些實施例中，FEWG L_1 部分自沿 FEWG 處於供應氣體及/或製程材料 208a 進入 FEWG 之位置下游的位置延伸至 FEWG 末端或至介於供應氣體及/或製程材料入口與 FEWG 205 末端之間的位置。在一些實施例中，FEWG L_1 部分自供應氣體及/或製程材料 208a 進入 FEWG 處延伸至 FEWG 末端或至介於供應氣體及/或製程材料入口與 FEWG 末端之間的位置。

【0067】 所產生之電漿 206 為 FEWG 205 之具有反應長度 L_2 之反應區 201 內的製程材料 208b 中發生的反應提供能量。在一些實施例中，反應區 L_2 自製程材料 208a 進入 FEWG 205 處延伸至 FEWG 205 末端或至介於製程材料入口與 FEWG 205 末端之間的位置。給與正確條件時，電漿 206 中之能量將足以由製程材料分子形成分離之組分。一或多個出口 203 經配置以便在製程材料 208b 中發生反應之 FEWG 反應區部分 201 下游自 FEWG 205 中收集出分離之產物。在圖 2A 中所示之實例中，微波能量 209 之傳播方向平行於大部分供應氣體及/或製程材料流 208b，且微波能量 209 在產生分離之組分的 FEWG 反應區 201 上游進入 FEWG 205。

【0068】 在一些實施例中，可透過微波能量之壓力障壁 210 可位於微波能量源 204 內、接近微波能量源出口處，或介於微波能量源 204 與 FEWG 中所產生之電漿 206 之間的其他位置處。此壓力障壁 210 可充當防止電漿可能回流至微波能量源 204 中之安全措施。電漿不形成在壓力障壁本身處；替代地，壓力障壁僅為機械障壁。可製造壓力障壁之材料的一些實例為石英、乙烯四氟乙烯(ETFE)、

其他塑膠或陶瓷。在一些實施例中，可存在兩個壓力障壁 210 及 211，其中一或兩個壓力障壁 210 及 211 處於微波能量源 204 內、接近微波能量源出口處，或介於微波能量源 204 與 FEWG 中所產生之電漿 206 之間的其他位置處。在一些實施例中，壓力障壁 211 比壓力障壁 210 更接近 FEWG 中之電漿 206，且壓力障壁 210 與 211 之間存在壓力排出口 212 以防壓力障壁 211 失效。

【0069】 在一些實施例中，使用纖維、點源、電極及/或磁鐵來定製 FEWG 內之局部阻抗。在一些實施例中，使用纖維、點源、電極及/或磁鐵來增加 FEWG 反應區內之電漿密度。

【0070】 圖 2B 說明具有 FEWG 及纖維之微波處理系統。在圖 2B 之實施例中，微波處理系統 250 包括與先前實施例類似之微波能量產生器(亦即，微波能量源) 254、FEWG 255 及微波發射電路 257。由微波能量源 254 供應微波能量 259，以便在沿 FEWG 255 之長度 L 向下的方向上傳播。如先前實施例中所說明，在此實施例中，供應氣體入口 252 位於接近部分 L_0 之入口，而非部分 L_1 (亦即，電漿區)之入口處。一或多個金屬纖維 270 位於 FEWG 255 內以輔助點燃電漿及/或激發電漿內之較高能量物質。在此實施例中，金屬纖維 270 在第一氣體入口 252 下游接近 FEWG 電漿區部分 L_1 之入口處(截面積小於更接近微波能量產生器之 FEWG)。在其他實施例中，纖維 270 可位於 FEWG 255 總長度 L 之部分 L_1 內的其他位置，其中 L_1 為如關於先前實施例所描述之形成電漿之波導中區域。在一些實施例中，纖維 270 位於 FEWG 之部分 L_1 內且在製程材料入口 260 上游，使得其將位於發生反應且可用反應物質塗覆纖維之部分 L_2 (亦即，圖 2A 中所示之長度 L_2) 外。纖維 270 之存在可藉由提供點燃位點、藉由聚焦微波能量 259 之電場而降低電漿點火電壓。另外，可加熱纖維 270 且經由熱離子發射而發出電子，由此進一步有助於降低電漿點火電壓。雖然此實施例中將纖維 270 說明為單線，但纖維 270 可呈現其他構形，諸如線圈或多個纖維。在一些實施例中，

纖維 270 為鎢。在一些實施例中，纖維可為主動供能(供電)的或可為被動的。在一些實施例中，纖維 270 為與加熱線圈相鄰之鐵纖維(例如，配置為平板或線圈或其他形狀)。在一些實施例中，纖維 270 為處於感應線圈之場中的含鐵材料。在一些實施例中，纖維 270 主動加熱，其中主動組分(例如，加熱源組分)位於波導 255 外且正受到加熱之纖維材料在波導 255 內。

【0071】 FEWG 內之纖維 270 可輔助電漿點燃。在一些實施例中，在 FEWG 內使用纖維 270 之優勢為其使得即使在高氣體流速(例如，大於 5 slm)及大氣體容積(例如，多達 1000 L)下，電漿形成之快亦足以跟上快速微波脈衝頻率(例如，大於 500 Hz 或大於 1 kHz 之頻率)。此優勢在高壓(例如，高於 0.9 atm 或高於 1 atm 或高於 2 atm)下尤其重要，因為高能量物質在高壓氛圍中將快速熄滅，且若電漿不能足夠快速地點燃，則在高壓下脈衝式電漿中將存在較低分數之高能量物質(亦即，隨時間而累積)。

【0072】 在一些實施例中，用以產生本文中所描述之碳奈米粒子及碳聚集體的前驅材料(亦即，製程材料)為氣體，包括烴類氣體，諸如 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、二氧化碳與水、三甲基鋁(TMA)、三甲基鎵(TMG)、甲基丙烯酸縮水甘油酯(GMA)、甲基乙炔-丙二烯、丙二烯、丙烷、丙炔、乙炔或其任何混合物或組合，在一些實施例中，前驅物為半導體工業中用於沈積及蝕刻金屬及電介質之其他材料。在一些實施例中，用以產生本文中所描述之碳奈米粒子及碳聚集體的前驅材料(亦即，製程材料)為液體混合物，包括異丙醇(IPA)、乙醇、甲醇、凝聚態烴類(例如，己烷)或其他液體烴。

【0073】 在一些實施例中，使用微波電漿反應器，利用 1 slm (標準公升/分鐘) 至 1000 slm，或 2 slm 至 1000 slm，或 5 slm 至 1000 slm，或大於 1 slm，或大於 2 slm，或大於 5 slm，或大於 10 slm，或大於 100 slm 之氣體流速來產生本文中所描述之包括不同碳同素異形體之碳奈米粒子及聚集體。在一些實施例中，使

用微波電漿反應器，利用 0.001 秒至 100 秒，或 0.01 秒至 100 秒，或 0.1 秒至 100 秒，或 0.001 秒至 10 秒，或 0.01 秒至 10 秒，或 0.1 秒至 10 秒之氣體滯留時間來產生本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體。

【0074】 在一些實施例中，使用微波電漿反應器，利用 0.1 L/min 至 1000 L/min，或 2 L/min 至 1000 L/min，或 5 L/min 至 1000 L/min，或大於 1 L/min，或大於 2 L/min，或大於 5 L/min，或大於 10 L/min，或大於 100 L/min 之液體前驅物流速來產生本文中所描述之包括不同碳同素異形體的碳奈米粒子及聚集體。在一些實施例中，使用微波電漿反應器，利用 0.001 秒至 100 秒，或 0.01 秒至 100 秒，或 0.1 秒至 100 秒，或 0.001 秒至 10 秒，或 0.01 秒至 10 秒，或 0.1 秒至 10 秒之液體前驅物滯留時間來產生本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體。

【0075】 在一些實施例中，使用前驅材料流速(亦即，氣體或液體流速)來定製反應器內所產生之同素異形體混合物。在較高流速下，滯留時間較短，且在較低流速下，滯留時間較長。在一些實施例中，存在最初形成之一或多種碳同素異形體及隨後形成及/或生長於最初形成之碳同素異形體表面上的其他碳同素異形體。在較高流速(亦即，較短滯留時間)下，最初形成之同素異形體與隨後形成之同素異形體的比率比其在較低流速下時更高。

【0076】 一個實例為產生石墨烯、石墨及 MWSF 之混合物。在一些實施例中，MWSF 首先形成，且石墨烯及/或石墨材料形成於最初形成之 MWSF 的表面上。在諸多實施例中，當在較高流速下產生混合物時，石墨烯及石墨與 MWSF 之比率較低(例如，低達 10%或 20%)。另一方面，在諸多實施例中，當在較低流速下產生混合物時，石墨烯及石墨與 MWSF 之比率較高(例如，高達 80%或 90%)，因為有更多時間供額外石墨烯及石墨層生長在 MWSF 表面上。

【0077】 另一實例為產生石墨烯、石墨及非晶碳之混合物。在一些實施例中，非晶碳首先形成，且石墨烯及/或石墨材料形成於最初形成之非晶碳的表面上。

在諸多實施例中，當在較高流速下產生混合物時，石墨烯及石墨與非晶碳之比率較低(例如，低達 10%或 20%)。另一方面，在諸多實施例中，當在較低流速下產生混合物時，石墨烯及石墨與非晶碳之比率較高(例如，高達 80%或 90%)，因為有更多時間供額外石墨烯及石墨層生長在非晶碳表面上。

【0078】 重要的是應指出，除前驅材料流速以外之其他參數亦影響形成何種碳同素異形體及各自之生長速率，包括例如微波參數(例如，能量、功率、脈衝速率)、反應室幾何形狀、反應溫度、纖維之存在以及所利用之前驅物及供應氣體種類。舉例而言，當產生石墨烯或石墨烯與石墨之混合物時，微波能量及功率以及前驅物及供應氣體流速可影響石墨烯中之層數及/或所產生之石墨烯與石墨之比率。在較高功率下，碳層之生長速率增加，且在較長滯留時間下，能夠生長之層數增加。

【0079】 在一些實施例中，使用微波電漿反應器，利用 100 cm^3 至 $100,000\text{ cm}^3$ ，或 1000 cm^3 至 $100,000\text{ cm}^3$ ，或 100 cm^3 至 $10,000\text{ cm}^3$ ，或 1000 cm^3 至 $10,000\text{ cm}^3$ ，或 1000 cm^3 至 $5,000\text{ cm}^3$ 之反應室容積來產生本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體。亦可使用單一反應器中平行之多個反應室，且可使用與該反應器系統平行之多個反應器。

【0080】 在一些實施例中，使用微波電漿反應器，以大於 10 kg/h ，或大於 1 kg/h ，或 0.1 至 100 kg/h ，或 1 至 100 kg/h ，或 10 至 100 kg/h ，或 0.1 至 10 kg/h ，或 0.1 至 1 kg/h ，或 1 至 10 kg/h 之生產速率來產生本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體。

【0081】 使用微波電漿反應器來產生所產生之本文中所描述之碳粒子、奈米粒子、聚集體及材料的方法示於圖 3 中。在一些實施例中，方法 300 包括 310 使製程氣體流入反應區，320 在該反應區中使用微波電漿使該製程氣體之分子裂解，330 使該等裂解之分子反應以形成碳聚集體，及 340 收集該等碳聚集體。在

一些實施例中，該等碳聚集體包含石墨烯。在一些實施例中，該等碳聚集體包含石墨烯、石墨、MWSF、連接之 MWSF、非晶碳、其他碳同素異形體或其組合。在一些實施例中，碳聚集體含有碳與除氫以外之其他元素的比率大於 99%；該等碳聚集體之中值尺寸為 1 至 50 微米；當使用以氮氣作為被吸附物之布厄特 (BET) 方法進行量測時，該等碳聚集體之表面積為 50 至 200 m²/g；並且當受到壓縮時，該等碳聚集體具有大於 500 S/m 之電導率。

對石墨及石墨烯材料進行後處理

【0082】 在一些實施例中，產生本文中所描述之含有石墨及石墨烯之碳粒子、奈米粒子及聚集體並加以收集，且不進行後處理。在其他實施例中，產生本文中所描述之碳粒子、奈米粒子及聚集體並加以收集，並且進行一定的後處理。後處理之一些實例包括機械處理，諸如球磨、研磨、互磨、微流體化、噴射研磨及用以降低粒度而不損壞內部所含有之碳同素異形體的其他技術。後處理之一些實例尤其包括剝離製程，諸如剪切混合、化學侵蝕、氧化(例如胡默氏方法 (Hummer method))、熱退火、藉由在退火期間添加元素(例如，S 及 N)進行摻雜、蒸汽處理、過濾及凍乾。後處理之一些實例包括可在高壓及高溫下在惰性氣體中進行之燒結製程，諸如 SPS (火花電漿燒結，亦即，直流燒結)、微波及紫外線 (UV)。在一些實施例中，可共同或連續使用多種後處理方法。在一些實施例中，後處理將產生本文中所描述之功能化碳奈米粒子或聚集體。

【0083】 在一些實施例中，將材料以不同的組合混合在一起。在一些實施例中，在後處理之前將本文中所描述之含有石墨及石墨烯之不同碳奈米粒子及聚集體混合在一起。舉例而言，可將具有不同性質(例如，不同尺寸、不同組成、不同純度、來自於不同處理運作等)之含有石墨及石墨烯之不同碳奈米粒子及聚集體混合在一起。在一些實施例中，可將本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體與石墨烯混合以改變混合物中之石墨與石墨烯比率。在一些實施例中，在後處

理之後將本文中所描述之含有石墨及石墨烯之不同碳奈米粒子及聚集體混合在一起。舉例而言，可將具有不同性質及/或不同後處理方法(例如，不同尺寸、不同組成、不同功能性、不同表面性質、不同表面積)之含有石墨及石墨烯之不同碳奈米粒子及聚集體混合在一起。

【0084】 在一些實施例中，產生本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體並加以收集，且隨後藉由機械研磨、碾磨或剝離加以處理。在一些實施例中，該處理(例如，藉由機械研磨、碾磨、剝離等)減小粒子之平均尺寸。在一些實施例中，該處理(例如，藉由機械研磨、碾磨、剝離等)增加粒子之平均表面積。在一些實施例中，藉由機械研磨、碾磨或剝離進行處理剪切掉一定分數之碳層，從而產生與碳奈米粒子混合之石墨片層。

【0085】 在一些實施例中，在藉由機械研磨、碾磨或剝離進行後續處理之後，當使用氮氣布厄特(BET) (亦即，以氮氣作為被吸附物之 BET 方法)或密度泛函理論(DFT)方法進行量測時，碳聚集體之表面積為 50 至 300 m^2/g ，或 100 至 300 m^2/g ，或 50 至 200 m^2/g ，或 50 至 150 m^2/g ，或 60 至 110 m^2/g ，或 50 至 100 m^2/g ，或 70 至 100 m^2/g 。

【0086】 在一些實施例中，使用球磨機、行星式磨機、棒磨機、剪切混合器、高剪切造粒機、自磨機或用於藉由研磨、壓碎或切削將固體材料破碎成較小片之其他類型機器來進行機械研磨或碾磨。在一些實施例中，以濕式或乾式進行機械研磨、碾磨或剝離。在一些實施例中，藉由研磨一定時段，隨後空轉一定時段並且將研磨及空轉重複眾多循環來進行機械研磨。研磨時段可為例如 1 分鐘至 20 分鐘，或 1 分鐘至 10 分鐘，或 3 分鐘至 8 分鐘，或大約 3 分鐘，或大約 8 分鐘。在一些實施例中，空轉時段為 1 分鐘至 10 分鐘，或大約 5 分鐘，或大約 6 分鐘。在一些實施例中，研磨及空轉循環數為 1 至 100，或 5 至 100，或 10 至 100，或 5 至 10，或 5 至 20。在一些實施例中，研磨及空轉時間總量為 10 分

鐘至 1200 分鐘，或 10 分鐘至 600 分鐘，或 10 分鐘至 240 分鐘，或 10 分鐘至 120 分鐘，或 100 分鐘至 90 分鐘，或 10 分鐘至 60 分鐘，或大約 90 分鐘，或大約 120 分鐘。

【0087】 在一些實施例中，藉由在第一循環中使磨機在一個方向上旋轉(例如，順時鐘方向)，隨後在下一循環中使磨機在相反方向上旋轉(例如，反時鐘方向)來進行循環中之研磨步驟。在一些實施例中，使用球磨機來進行機械研磨或碾磨，且使用 100 至 1000 rpm 或 100 至 500 rpm 或大約 400 rpm 之轉速來進行研磨步驟。在一些實施例中，使用球磨機，使用直徑為 0.1 mm 至 20 mm，或 0.1 mm 至 10 mm，或 1 mm 至 10 mm，或大約 0.1 mm，或大約 1 mm，或大約 10 mm 之碾磨介質來進行機械研磨或碾磨。在一些實施例中，使用球磨機，使用由諸如鋼之金屬、諸如氧化鋯(鋯土)、經釷土穩定之氧化鋯、矽石、鋁土、氧化鎂之氧化物或者諸如碳化矽或碳化鎢之其他硬質材料構成的碾磨介質來進行機械研磨或碾磨。

【0088】 在一些實施例中，產生本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體並加以收集，且隨後使用高溫(諸如熱退火)或燒結加以處理。在一些實施例中，在諸如氮氣或氬氣之惰性環境中使用高溫進行處理。在一些實施例中，在大氣壓下或在真空下或在低壓下使用高溫進行處理。高溫可為例如 500°C 至 2500°C，或 500°C 至 1500°C，或 800°C 至 1500°C，或 800°C 至 1200°C，或 800°C 至 1000°C，或 2000°C 至 2400°C，或大約 800°C，或大約 1000°C，或大約 1500°C，或大約 2000°C，或大約 2400°C 之溫度。

【0089】 在一些實施例中，產生本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體並加以收集，且隨後添加其他元素或化合物，從而將碳奈米粒子及聚集體之獨特性質併入其他材料混合物中。舉例而言，可添加鎳以增加碳奈米粒子及聚集體之磁導率或碳奈米粒子及聚集體響應於所施加之磁場而獲得的磁化度。另一實例為

添加硫以藉由迫使碳層分開來增加碳奈米粒子及聚集體之表面積。舉例而言，與無硫材料相比，添加硫可使表面積增加 2 或 3 倍。另一種增加表面積之方法為藉由氧化；然而，所得化合物(例如石墨烯氧化物)為絕緣體。本文中所描述之方法，例如，使用硫，可產生具有高表面積之傳導性粒子。

【0090】 在一些實施例中，在添加硫之後續處理之後，當使用氮氣布厄特(BET)或密度泛函理論(DFT)方法進行量測時，碳聚集體之表面積為 50 至 300 m²/g，或 100 至 300 m²/g，或 50 至 200 m²/g，或 50 至 150 m²/g，或 60 至 110 m²/g，或 50 至 100 m²/g，或 70 至 100 m²/g。

【0091】 在一些實施例中，在進行後處理之前或之後，將本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體添加至其他元素或化合物之固體、液體或漿液中以形成併入了碳奈米粒子及聚集體之獨特性質的其他材料混合物。在一些實施例中，將本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體與其他固體粒子、聚合物或其他材料混合。粒子於不同材料之固體基質中的所得粉末或複合材料可用於不同應用，諸如在潤滑劑或結構複合材料中。在一些實施例中，將本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體與液體混合以產生用於不同應用之墨水，諸如傳導性墨水。亦可將所得墨水塗覆於基質上或浸在另一材料中以供用於各種應用，諸如電容器或電池組電極。在一些實施例中，將本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體與溶劑及視情況選用之其他粒子混合以產生漿液，隨後可將其塗覆或印刷至諸如印刷導體天線之各種應用中的其他表面上。

【0092】 在一些實施例中，在後處理之前或之後，將本文中所描述之碳奈米粒子及聚集體用於各種應用，包括但不限於潤滑劑調配物(例如，尤其是用於高速或高應力應用之潤滑劑、用於高溫環境之潤滑劑、用於高熱導性應用之潤滑劑及抗靜摩擦潤滑劑)、過濾及分離應用(例如，尤其是化學過濾器、水過濾、去鹽、氣體分離、氧化障壁、不透性膜、非反應性過濾器及碳封存材料)、運輸及

工業應用(例如，尤其是橡膠添加劑、輪胎添加劑、汽車輪胎添加劑、輪胎中之主要組分、用於輪胎、耦接器、固定件、彈性體 o 形環、軟管、密封劑及環氧樹脂之功能化添加劑)、超穎材料調配物(例如，裝飾有 Ni、Co 或 Fe 奈米線之粒子或聚集體、碳介電層狀材料及具有功能化表面之界面材料，以及產生意料外性質之與其他材料之其他組合)、電子墨水調配物(例如，尤其是傳導性墨水、透明傳導性墨水、3D 印刷電路及印刷電路板、電阻性墨水、介電墨水、可撓性電子裝置、壓電裝置、天線、校正天線、智能校正天線、電致變色裝置、摩擦起電裝置、微波設備、系統墨水及識別系統)、其他墨水(例如，尤其是化妝品及 3D 印刷結構墨水)、塗層(例如，尤其是抗腐蝕、超級疏水性、室內加熱、去冰、冷卻、靜電放電(ESD)、射頻屏蔽(EMF 屏蔽)、射頻吸收(EMF 吸收)以及織物及紡織品塗層)、電容器材料調配物(例如，尤其是超級電容器添加劑、高表面積碳、高純度碳、高表面積高純度碳及分離器)、感測器及固態電子學應用(例如，尤其是化學品、濕氣、接觸、光、電晶體、二極體及積體裝置)、複合材料調配物(例如，尤其是作為水泥、鋼、鋁、塑膠及碳纖維之添加劑)、能量應用(例如，尤其是氫氣儲存裝置、陽極複合材料、陰極複合材料、電池組、燃料電池電極、電容器及電容器/電池組複材)、活體內生物醫學應用(例如，尤其是組織工程改造、藥物遞送、金屬遞送、用於神經再生之生物可降解奈米線及改良健康)及擬體內生物醫學應用(例如，過濾、皮膚電極及其他醫用裝置)。

其他實施例

【0093】 在一些實施例中，碳材料包含複數個碳聚集體，各碳聚集體具有複數個碳奈米粒子，各碳奈米粒子包括石墨烯，不存在晶種粒子。該碳材料中之石墨烯具有至多 15 個層。在該等碳聚集體中，碳與除氫以外之其他元素的比率大於 99%。該等碳聚集體之中值尺寸為 1 至 50 微米。當使用以氮氣作為被吸附物之布厄特(BET)方法進行量測時，該等碳聚集體之表面積為至少 50 m²/g。當

受到壓縮時，該等碳聚集體具有大於 500 S/m 之電導率。

【0094】 在一些實施例中，以上所描述之碳材料亦包括除石墨烯以外之一或多種其他碳同素異形體，其中石墨烯與其他碳同素異形體之比率大於 90%。

【0095】 在一些實施例中，使用 532 nm 入射光時，以上所描述之碳材料的拉曼光譜具有：2D 模式峰、G 模式峰及大於 0.5 之 2D/G 強度比。

【0096】 在一些實施例中，當使用氮氣 BET 方法進行量測時，以上所描述之碳聚集體的表面積為 50 至 300 m²/g。

【0097】 在一些實施例中，當受到壓縮時，以上所描述之碳聚集體的電導率為 1000 至 20,000 S/m。

【0098】 在一些實施例中，以上所描述之碳材料進一步包括非晶碳，其中非晶碳與石墨烯之比率小於 5%。使用 532 nm 入射光時，包含非晶碳之碳材料的拉曼光譜具有：2D 模式峰、D 模式峰、G 模式峰、大於 0.5 之 D/G 強度比、低強度 2D 模式峰及介於 D 模式峰與 G 模式峰之間的淺凹部。

【0099】 在一些實施例中，以上所描述之碳聚集體係使用選自由以下各項組成之群的方法進行後處理：碾磨、研磨、剝離、退火、燒結、蒸汽處理、過濾、凍乾、摻雜及添加元素。舉例而言，當使用氮氣 BET 方法進行量測時，經後處理之碳聚集體的表面積可為 50 至 1000 m²/g。

【0100】 在一些實施例中，碳材料包含複數個碳聚集體，各碳聚集體具有複數個碳奈米粒子，各碳奈米粒子包括石墨烯及多壁球形富勒烯，不存在晶種粒子。該碳材料中之石墨烯具有至多 15 個層。使用 532 nm 入射光時，包含多壁球形富勒烯之碳材料的拉曼光譜具有：D 模式峰、G 模式峰及小於 1.2 之 D/G 強度比。在該等碳聚集體中，碳與除氫以外之其他元素的比率大於 99%。該等碳聚集體之中值尺寸為 1 至 100 微米。當使用以氮氣作為被吸附物之布厄特(BET)方法進行量測時，該等碳聚集體之表面積為至少 10 m²/g。當受到壓縮時，該等

碳聚集體具有大於 500 S/m 之電導率。

【0101】 在一些實施例中，以上所描述之包含多壁球形富勒烯之碳材料的拉曼光譜具有 0.9 至 1.1 之 D/G 強度比。

【0102】 在一些實施例中，以上所描述之碳材料中的多壁球形富勒烯與石墨烯之比率為 20% 至 80%。

【0103】 在一些實施例中，當使用氮氣 BET 方法進行量測時，以上所描述之碳聚集體的表面積為 10 至 200 m²/g。

【0104】 在一些實施例中，當受到壓縮時，以上所描述之碳聚集體的電導率為 1000 至 20,000 S/m。

【0105】 在一些實施例中，以上所描述之多壁球形富勒烯包括連接之多壁球形富勒烯，其中至少一些多壁球形富勒烯由石墨烯層包覆。

【0106】 在一些實施例中，以上所描述之碳聚集體係使用選自由以下各項組成之群的方法進行後處理：碾磨、研磨、剝離、退火、燒結、蒸汽處理、過濾、凍乾、摻雜及添加元素。當使用以氮氣作為被吸附物之 BET 方法進行量測時，經後處理之碳聚集體的表面積可為例如 50 至 500 m²/g。

【0107】 在一些實施例中，碳材料包含複數個碳聚集體，各碳聚集體具有複數個碳奈米粒子，各碳奈米粒子包括石墨烯與至少一種其他碳同素異形體之混合物，不存在晶種粒子。該碳材料中之石墨烯具有至多 15 個層。在該等碳聚集體中，碳與除氫以外之其他元素的比率大於 99%。該等碳聚集體之中值尺寸為 1 至 100 微米。當使用以氮氣作為被吸附物之布厄特(BET)方法進行量測時，該等碳聚集體之表面積為至少 10 m²/g。當受到壓縮時，該等碳聚集體具有大於 100 S/m 之電導率。

【0108】 在一些實施例中，以上所描述之碳材料中的石墨烯與至少一種其他碳同素異形體之比率為 5% 至 95%。

【0109】 在一些實施例中，使用 532 nm 入射光時，包含石墨烯之碳材料的拉曼光譜具有：2D 模式峰、G 模式峰及大於 0.5 之 2D/G 強度比。

【0110】 在一些實施例中，當使用以氮氣作為被吸附物之 BET 方法進行量測時，以上所描述之碳聚集體的表面積為 10 至 200 m²/g。

【0111】 在一些實施例中，當受到壓縮時，以上所描述之碳聚集體的電導率為 100 至 20,000 S/m。

【0112】 在一些實施例中，以上所描述之碳材料的至少一種其他碳同素異形體包括多壁球形富勒烯。石墨烯與多壁球形富勒烯之比率可為例如 20% 至 80%。在某些實施例中，多壁球形富勒烯包括連接之多壁球形富勒烯，其中至少一些多壁球形富勒烯由石墨烯層包覆。

【0113】 在一些實施例中，以上所描述之至少一種其他碳同素異形體包括非晶碳。石墨烯與非晶碳之比率可為例如大於 95%。

【0114】 在一些實施例中，以上所描述之碳材料中的至少一種其他碳同素異形體主要包括 sp³ 混成化。舉例而言，以上所描述之碳材料中的另一碳同素異形體所包含的具有 sp³ 混成化之碳原子的分數可為大於 50% 或大於 60% 或大於 70% 或大於 80% 或大於 90%。一種測定碳同素異形體中之 sp³ 混成化的分數的方法為拉曼光譜。在某些實施例中，石墨烯與主要具有 sp³ 混成化之另一碳同素異形體的比率為 5% 至 95%。

【0115】 在一些實施例中，以上所描述之碳聚集體係使用選自由以下各項組成之群的方法進行後處理：碾磨、研磨、剝離、退火、燒結、蒸汽處理、過濾、凍乾、摻雜及添加元素。當使用以氮氣作為被吸附物之 BET 方法進行量測時，經後處理之碳聚集體的表面積可為例如 50 至 2000 m²/g。

【0116】 在一些實施例中，碳材料包含複數個碳聚集體，各碳聚集體具有複數個碳奈米粒子，各碳奈米粒子包括石墨烯及非晶碳，不存在晶種粒子。該碳

材料中之石墨烯具有至多 15 個層。使用 532 nm 入射光時，含有非晶碳之碳聚集體的拉曼光譜具有：2D 模式峰、D 模式峰及 G 模式峰。D/G 強度比大於 0.5，存在低強度 2D 模式峰，且 D 模式峰與 G 模式峰具有介於其之間的淺凹部。在該等碳聚集體中，碳與除氫以外之其他元素的比率大於 99%。該等碳聚集體之中值尺寸為 1 至 50 微米。當使用以氮氣作為被吸附物之布厄特(BET)方法進行量測時，該等碳聚集體之表面積大於 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。當受到壓縮時，該等碳聚集體具有大於 500 S/m 之電導率。

【0117】 前一段落中所描述之碳材料的實施例可包括例如以上所描述之碳材料中的石墨烯與非晶碳比率大於 90%。亦可包括當使用氮氣 BET 方法進行量測時，以上所描述之碳聚集體的表面積為 50 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 的實施例。在其他實施例中，當受到壓縮時，以上所描述之碳聚集體的電導率為 1000 至 20,000 S/m。在其他實施例中，以上所描述之碳聚集體係使用選自由以下各項組成之群的方法進行後處理：碾磨、研磨、剝離、退火、燒結、蒸汽處理、過濾、凍乾、摻雜及添加元素。在又其他實施例中，當使用以氮氣作為被吸附物之 BET 方法進行量測時，以上所描述之經後處理之碳聚集體的表面積為 50 至 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0118】 在一些實施例中，碳材料包含複數個碳聚集體，各碳聚集體具有複數個碳奈米粒子，各碳奈米粒子包括非晶碳，不存在晶種粒子。使用 532 nm 入射光時，包含非晶碳之碳聚集體的拉曼光譜具有 2D 模式峰、D 模式峰及 G 模式峰。D/G 強度比大於 0.5，存在低強度 2D 模式峰，且 D 模式峰與 G 模式峰具有介於其之間的淺凹部。在該等碳聚集體中，碳與除氫以外之其他元素的比率大於 99%。該等碳聚集體之中值尺寸為 1 至 100 微米。當使用以氮氣作為被吸附物之布厄特(BET)方法進行量測時，該等碳聚集體之表面積大於 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0119】 前一段落中所描述之碳材料的實施例可進一步包括除石墨烯以外之一或多種其他碳同素異形體，其中石墨烯與其他碳同素異形體之比率為 5%至

95%。在以上所描述之碳聚集體的實施例中，當使用氮氣 BET 方法進行量測時，表面積為 50 至 200 m^2/g 。在其他實施例中，以上所描述之碳聚集體係使用選自由以下各項組成之群的方法進行後處理：碾磨、研磨、剝離、退火、燒結、蒸汽處理、過濾、凍乾、摻雜及添加元素。在其他實施例中，當使用以氮氣作為被吸附物之 BET 方法進行量測時，以上所描述之經後處理之碳聚集體的表面積為 50 至 2000 m^2/g 。

【0120】 在一些實施例中，產生碳聚集體之方法包括向具有反應區之場增強波導供應微波能量。將供應氣體添加至供應氣體入口中，其中該供應氣體入口在該反應區上游。將製程材料添加至製程材料入口中，其中該製程材料流入該反應區中。在該反應區中將該製程材料轉化成分離之組分。該場增強波導可具有在該反應區上游之場增強區。該場增強區可具有自第一截面積至第二截面積之減小截面積，其中該第二截面積沿形成該場增強波導之反應區的反應長度延伸。該微波能量在沿該反應長度之方向上傳播。大部分供應氣體流平行於該反應區中之微波能量傳播方向。使用該供應氣體在電漿區中產生電漿。對該反應區中之製程材料進行轉化可在至少 0.1 個大氣壓之壓力下發生。分離之組分包括碳聚集體。

【0121】 可使用以上所描述之方法來產生本文中所描述之碳材料中的任一種。亦可執行以上所描述之方法的變化形式，以產生本文中所描述之碳材料中的任一種。

【0122】 在一些實施例中，產生碳聚集體之方法包括將微波能量供應至場增強波導中及將供應氣體添加至供應氣體入口中，其中該供應氣體入口在反應區上游。將製程材料添加至製程材料入口中，其中該製程材料流入該反應區中。在該反應區中將該製程材料轉化成分離之組分。該場增強波導可包括第一截面積及第二截面積，以及介於該第一截面積與該第二截面積之間的場增強區。該

場增強波導亦可包括電漿區及反應區。該第二截面積可小於該第一截面積，其中該場增強區具有自該第一截面積至該第二截面積之減小截面積。該第二截面積可比該第一截面積更遠離微波能量源，且可沿形成該場增強波導之反應區的反應長度延伸。該微波能量在沿該反應長度之方向上傳播。大部分供應氣體流平行於該反應區中之微波能量傳播方向。使用供應氣體在該電漿區中產生電漿。分離之組分包括碳聚集體，其中在該等碳聚集體中，碳與除氫以外之其他元素的比率大於 95% (或大於 99.5%)。

【0123】 可使用前一段落中所描述之方法來產生本文中所描述之碳材料中的任一種。亦可執行以上所描述之方法的變化形式，以產生本文中所描述之碳材料中的任一種。

【0124】 在一些實施例中，產生碳聚集體之方法包括使製程氣體流入反應區中及使用微波電漿使該反應區中之製程氣體分子裂解。該方法亦包括使該等裂解之分子反應以形成具有一或多種碳同素異形體之混合物而不含晶種粒子之碳聚集體；及收集該等碳聚集體。在該等碳聚集體中，碳與除氫以外之其他元素的比率大於 99%。該等碳聚集體之中值尺寸為 1 至 100 微米。當使用以氮氣作為被吸附物之布厄特(BET)方法進行量測時，該等碳聚集體之表面積為 50 至 200 m^2/g 。當受到壓縮時，該等碳聚集體具有大於 500 S/m 之電導率。該反應區可為該場增強波導之一部分，其中該場增強區可具有減少之截面積。該一或多種碳同素異形體可包括石墨烯、非晶碳、MWSF 及/或連接 MWSF。

【0125】 可使用上一段落中所描述之方法來產生本文中所描述之碳材料中的任一種。亦可執行以上所描述之方法的變化形式，以產生本文中所描述之碳材料中的任一種。

實例

實例 1：使用微波電漿反應器產生之石墨及石墨烯粒子

【0126】 在此第一實例中，使用以上實施例中所描述之微波電漿反應器系統來產生含有石墨及石墨烯之碳粒子及聚集體。此實例中之微波電漿反應器具有由不鏽鋼製造之主體與石英內壁材料。然而，並非在所有情況下均需要石英內壁材料，且可在反應區中或其相鄰處不含石英之反應器中產生類似碳材料。反應區容積為大約 45 cm^3 。前驅材料為甲烷，且視情況與供應氣體(例如氬氣)混合。甲烷之流速為 1 至 20 L/min ，供應氣體之流速為 0 至 70 L/min 。在彼等流速及工具幾何形狀下，氣體在反應室中之滯留時間為大約 0.001 秒至大約 2.0 秒，且碳粒子產生速率為大約 0.1 g/h 至大約 15 g/h 。在合成聚集體並加以收集之後，通過在 1000°C 至 2200°C 之溫度下在惰性氛圍中退火持續大約 60 分鐘至大約 600 分鐘之持續時間來對其進行後處理。

【0127】 此實例中所產生之粒子含有石墨及石墨烯，且不存在晶種粒子。此實例中之粒子具有大約 99.97% 或更大之碳與其他元素(除氫以外)比率。

【0128】 圖 4A 顯示此實例之依合成原樣之碳粒子的拉曼光譜，該光譜係使用 532 nm 入射光獲取。使用含有氬氣之前驅物來產生圖 4A 中之粒子。該光譜具有處於約 2690 cm^{-1} 處之 2D 模式峰 410、處於約 1580 cm^{-1} 處之 G 模式峰 420 及處於約 1350 cm^{-1} 處之 D 模式峰 430，且 2D/G 強度比大於 0.5。圖 4A 中所產生之粒子的 2D/G 強度比為大約 0.7。

【0129】 此實例中之聚集體的尺寸具有依合成原樣為大約 11.2 微米且在退火之後為大約 11.6 微米的中值。依合成原樣之聚集體的尺寸分佈具有大約 2.7 微米之第 10 百分位數及大約 18.3 微米之第 90 百分位數。退火之聚集物的尺寸分佈具有大約 4.2 微米之第 10 百分位數及大約 25.5 微米之第 90 百分位數。

【0130】 在壓縮成球粒之後，量測該等聚集體之電導率。依合成原樣之材料在使用 2000 psi 壓力進行壓縮時具有 800 S/m 之傳導率，且在使用 $12,000\text{ psi}$ 壓力進行壓縮時具有 1200 S/m 之傳導率。退火之材料在使用 2000 psi 壓力進行壓

縮時具有 1600 S/m 之傳導率，且在使用 12,000 psi 壓力進行壓縮時具有 3600 S/m 之傳導率。

【0131】 圖 4B 及圖 4C 顯示此實例之依合成原樣之碳聚集體的 SEM 影像，且圖 4D 及圖 4E 顯示其 TEM 影像，該等影像顯示石墨及石墨烯同素異形體。碳歪晶(皺摺)內清楚地顯示層狀石墨烯。亦可見碳同素異形體之 3D 結構。

【0132】 使用氬氣 BET 方法及 DFT 方法來量測此實例中之聚集體的表面積。如藉由 BET 方法測定之聚集體表面積為大約 $85.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 。如藉由 DFT 方法測定之聚集體表面積為大約 $93.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0133】 與按慣例產生之碳材料相反，此實例中之微波電漿反應器產生之碳粒子及聚集體含有石墨及石墨烯且不存在晶種粒子，並且具有高純度，拉曼曲線圖指示高有序度、高電導率及大表面積。

實例 2：使用微波電漿反應器產生之石墨、石墨烯及多壁球形富勒烯粒子

【0134】 在此第二實例中，使用實例 1 中所描述之微波電漿反應器系統加上包括鈹/鎢電阻線之纖維來產生含有石墨、石墨烯、MWSF 及連接之 MWSF 的碳粒子及聚集體。前驅材料為甲烷，且視情況與供應氣體(例如氬氣)混合。甲烷之流速為 1 至 100 L/min，且供應氣體之流速為 0 至 100 L/min。在彼等流速及工具幾何形狀下，氣體在反應室中之滯留時間為大約 0.001 秒至大約 2.0 秒，且碳粒子產生速率為大約 0.1 g/h 至大約 15 g/h。在合成聚集體並加以收集之後，通過在 1000°C 至 2200°C 之溫度下在惰性氛圍中退火持續大約 60 分鐘至大約 600 分鐘之持續時間來對其進行後處理。

【0135】 此實例中所產生之粒子含有石墨、石墨烯、MWSF，且不存在晶種粒子。此實例中之粒子具有大約 99.5% 或更大之碳與其他元素(除氬以外)比率。

【0136】 圖 5A 至圖 5D 顯示此實例之依合成原樣之碳粒子的拉曼光譜，該光譜係使用 532 nm 入射光獲取。圖 5A 及圖 5C 為樣品中同一區域之自上而下顯微

鏡影像。圖 5A 中之環形為拉曼光譜指示存在 MWSF 及連接之 MWSF 材料的區域。圖 5B 為來自於圖 5A 中圈出區域之一的拉曼光譜的實例。圖 5B 中之拉曼光譜具有處於大約 1580 cm^{-1} 處之 G 模式峰 510 及處於大約 1350 cm^{-1} 處之 D 模式峰 520，且 D/G 強度比為大約 0.9。圖 5C 中之環形為拉曼光譜指示存在石墨及石墨烯材料之區域。圖 5D 為來自於圖 5C 中圈出區域之一的拉曼光譜的實例。圖 5D 中之拉曼光譜具有處於約 2690 cm^{-1} 處之 2D 模式峰 530、處於約 1580 cm^{-1} 處之 G 模式峰 540 及處於約 1350 cm^{-1} 處之 D 模式峰 550，且 2D/G 強度比為大約 0.6。

【0137】 此實例中之聚集體的尺寸具有依合成原樣為大約 10.2 微米至 19.0 微米的中值，且該尺寸在退火之後保持大致相同。依合成原樣之聚集體的粒度分佈具有大約 1.8 微米至大約 6.5 微米之第 10 百分位數及大約 18.0 微米至大約 37.3 微米之第 90 百分位數。在退火之後，退火之聚集體的粒度分佈保持大致相同。

【0138】 在壓縮成球粒之後，量測聚集體之電導率。依合成原樣之材料在使用 2000 psi 壓力進行壓縮時具有 2100 S/m 之傳導率，且在使用 12,000 psi 壓力進行壓縮時具有 4300 S/m 之傳導率。退火之材料在使用 2000 psi 壓力進行壓縮時具有 2300 S/m 之傳導率，且在使用 12,000 psi 壓力進行壓縮時具有 4100 S/m 之傳導率。

【0139】 圖 5E 至圖 5J 顯示此實例之依合成原樣之碳聚集體的 TEM 影像，該等影像顯示石墨、石墨烯及 MWSF 同素異形體。圖 5E 至圖 5G 中之影像主要顯示石墨及石墨烯材料，且圖 5H 至圖 5J 中之影像顯示該材料中所存在之 MWSF。該等影像顯示含有 MWSF 及連接之 MWSF 的碳奈米粒子，其中石墨烯層包覆並連接該等 MWSF。

【0140】 使用氮氣 BET 方法及 DFT 方法來量測此實例中之聚集體的表面積。如藉由 BET 方法測定之聚集體表面積為大約 $69.8\text{ m}^2/\text{g}$ 至大約 $106.7\text{ m}^2/\text{g}$ 。如藉

由 DFT 方法測定之聚集體表面積為大約 $67.3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 至大約 $106.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0141】 與按慣例產生之碳材料相反，此實例中之微波電漿反應器產生之碳粒子及聚集體含有石墨、石墨烯、MWSF 且不存在晶種粒子，並且具有高純度，拉曼曲線圖指示高有序度、高電導率及大表面積。

實例 3：使用微波電漿反應器產生之石墨、石墨烯及非晶碳粒子

【0142】 在此第三實例中，使用如實例 1 中所描述之微波電漿反應器系統來產生含有石墨、石墨烯及非晶碳之碳粒子及聚集體。前驅材料含有甲烷或異丙醇(IPA)或乙醇或凝聚態烴(例如己烷)。視情況將含碳前驅物與供應氣體(例如氬氣)混合。當使用氣體甲烷時，甲烷之流速為 1 至 20 L/min，且供應氣體之流速為 0 至 70 L/min。當前驅材料為 IPA 與乙醇之液體混合物時，液體混合物之流速為 0.1 至 100 mL/min。在一些其他情況下，使用凝聚態烴且該烴之流速為大約 3 L/min。在彼等流速及工具幾何形狀下，氣體在反應室中之滯留時間為大約 0.001 秒至大約 2.0 秒，且碳粒子產生速率為大約 0.1 g/h 至大約 15 g/h。在合成聚集體並加以收集之後，通過在 1000°C 至 2200°C 之溫度下在惰性氛圍中退火持續大約 60 分鐘至大約 600 分鐘之持續時間來對其進行後處理。

【0143】 此實例中所產生之粒子含有石墨、石墨烯、非晶碳，且不存在晶種粒子。此實例中之粒子具有大約 99.5%或更大之碳與其他元素(除氫以外)比率。

【0144】 圖 6A 及圖 6B 顯示此實例之依合成原樣之碳粒子拉曼光譜，該光譜係使用 532 nm 入射光獲取。圖 6A 顯示指示該材料中所存在之非晶碳同素異形體的拉曼光譜。圖 6A 中之光譜具有處於大約 2690 cm^{-1} 處之 2D 模式峰 610、處於大約 1580 cm^{-1} 處之 G 模式峰 620 及處於大約 1350 cm^{-1} 處之 D 模式峰 630，D/G 強度比為大約 0.9，存在低強度 2D 模式峰，且 D 模式峰與 G 模式峰具有介於其之間的淺凹部。圖 6B 顯示指示該材料中所存在之石墨及石墨烯同素異形體的拉曼光譜。圖 6B 中之拉曼光譜具有處於約 2690 cm^{-1} 處之 2D 模式峰、處於約

1580 cm^{-1} 處之 G 模式峰及處於約 1350 cm^{-1} 處之 D 模式峰，且 2D/G 強度比為大約 0.6。

【0145】 此實例中之聚集體的尺寸依合成原樣具有大約 12.5 微米至 18.7 微米之中值。依合成原樣之聚集體的粒度分佈具有大約 2.4 微米至大約 5.0 微米之第 10 百分位數及大約 19.5 微米至大約 30.4 微米之第 90 百分位數。

【0146】 在壓縮成球粒之後，量測聚集體之電導率。依合成原樣之材料在使用 2000 psi 壓力進行壓縮時具有大約 1300 S/m 之傳導率，且在使用 12,000 psi 壓力進行壓縮時具有大約 2200 S/m 之傳導率。

【0147】 圖 6C 至圖 6E 顯示此實例之依合成原樣之碳奈米粒子的 TEM 影像，該等影像顯示石墨、石墨烯及非晶碳同素異形體。該等影像中清楚可見石墨烯層及其他碳材料層。

【0148】 使用氮氣 BET 方法及 DFT 方法來量測此實例中之聚集體的表面積。如藉由 BET 方法測定之聚集體表面積為大約 74.9 m^2/g 。如藉由 DFT 方法測定之聚集體表面積為大約 76.5 m^2/g 。

【0149】 與按慣例產生之碳材料相反，此實例中之微波電漿反應器產生之碳粒子及聚集體含有石墨、石墨烯及非晶碳同素異形體且不存在晶種粒子，並且具有高純度，拉曼曲線圖指示高有序度、高電導率及大表面積。

【0150】 已詳細參考本發明之實施例，該等實施例一或多個實例已說明於附圖中。已提供各實例作為對本發明技術之說明，而非作為對本發明技術之限制。事實上，儘管本說明書已就本發明之特定實施例進行詳細描述，但應瞭解，熟習此項技術者在理解上文後可容易地設想此等實施例之變更、變化及等效方案。舉例而言，可將作為一個實施例之一部分而說明或描述之特徵用於另一實施例以產生再另一實施例。因而，意欲本發明標的物涵蓋處於所附申請專利範圍之範疇內的所有此種修改及變化以及其等效方案。本發明之此等及其他修改

及變化可由一般熟習此項技術者在不背離本發明之範疇的情況下實施，本發明之範疇更特定闡述於所附申請專利範圍中。此外，熟習此項技術者應瞭解，以上描述僅作為實例，而不意欲限制本發明。

【符號說明】

【0151】

100...碳奈米粒子

101、102...多壁球形富勒烯(MWSF)

103...石墨烯層

200...微波化學處理反應器

201...反應區；反應區部分

202、252、260...入口

203...出口

204...微波能量源

205、255...場增強波導(FEWG)

206...微波電漿

207...微波電路

208a...供應氣體及/或製程材料

208b...供應氣體及/或製程材料流

209、259...微波能量

210、211...壓力障壁

212...壓力排出口

250...微波處理系統

254...微波能量產生器(亦即，微波能量源)

257...微波發射電路

- 270...金屬纖維
- 300...方法
- 310...使製程氣體流入反應區
- 320...在該反應區中使用微波電漿使該製程氣體之分子裂解
- 330...使該等裂解之分子反應以形成碳聚集體
- 340...收集該等碳聚集體
- 410、530、610...2D 模式峰
- 420、510、540、620...G 模式峰
- 430、520、550、630...D 模式峰
- L、L_A、L_B、L₀、L₁、L₂...長度

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】 一種碳材料，其包含：

複數個碳聚集體，各碳聚集體包含複數個碳奈米粒子，各碳奈米粒子包含石墨烯，不含晶種粒子；

其中：

該複數個碳奈米粒子中的該石墨烯包括至多 15 個層；

該等碳聚集體中之碳與除氫以外之其他元素的百分比率大於 99%；

包含該碳奈米粒子的該等碳聚集體之中值尺寸為 1 至 50 微米；

當經由以氮氣作為被吸附物之布厄特(Brunauer-Emmett and Teller；BET)方法進行量測時，該等碳聚集體之表面積為 50 m²/g 至 300 m²/g；且

當受到壓縮時，該等碳聚集體具有 500 S/m 至 20,000 S/m 之電導率。

【第 2 項】 如請求項 1 之碳材料，其進一步包含除石墨烯以外之一或多種其他碳同素異形體，其中該石墨烯與該等其他碳同素異形體之百分比率大於 90%。

【第 3 項】 如請求項 1 之碳材料，其中使用 532 nm 入射光時，該碳材料之拉曼光譜(Raman spectrum)包括：2D 模式峰；G 模式峰；及大於 0.5 之 2D/G 強度比。

【第 4 項】 如請求項 1 之碳材料，其進一步包含非晶碳，其中：

該非晶碳與該石墨烯之百分比率小於 5%；且

使用 532 nm 入射光時，包含該非晶碳之該碳材料的拉曼光譜包括：2D 模式峰；D 模式峰；G 模式峰；大於 0.5 之 D/G 強度比；低強度 2D 模式峰；及介於該 D 模式峰與該 G 模式峰之間的淺凹部。

【第 5 項】 如請求項 1 之碳材料，其中該等碳聚集體係使用選自由以下各項組成之群的方法進行後處理：碾磨、研磨、剝離、退火、燒結、蒸汽處理、過

濾、凍乾、摻雜及添加元素。

【第 6 項】如請求項 5 之碳材料，其中當使用該以氮氣作為被吸附物之 BET 方法進行量測時，該等經後處理之碳聚集體的表面積為 50 至 1000 m²/g。

【第 7 項】一種碳材料，其包含：

複數個碳聚集體，各碳聚集體包含複數個碳奈米粒子，各碳奈米粒子包含石墨烯及多壁球形富勒烯，不含晶種粒子；

其中：

該複數個碳奈米粒子中的該石墨烯包括至多 15 個層；

使用 532 nm 入射光時，包含該等多壁球形富勒烯之該碳材料的拉曼光譜包括：D 模式峰；G 模式峰；及小於 1.2 之 D/G 強度比。

該等碳聚集體中之碳與除氫以外之其他元素的百分比率大於 99%；

包含該碳奈米粒子的該等碳聚集體之中值尺寸為 1 至 100 微米；

當使用以氮氣作為被吸附物之布厄特(BET)方法進行量測時，該等碳聚集體之表面積為至少 10 m²/g 至 300 m²/g；且

當受到壓縮時，該等碳聚集體具有 500 S/m 至 20,000 S/m 之電導率。

【第 8 項】如請求項 7 之碳材料，其中該 D/G 強度比為 0.9 至 1.1。

【第 9 項】如請求項 7 之碳材料，其中該等多壁球形富勒烯與該石墨烯之百分比率為 20%至 80%。

【第 10 項】如請求項 7 之碳材料，其中該等多壁球形富勒烯包含連接之多壁球形富勒烯，其中該等多壁球形富勒烯中之至少一些被該石墨烯之層包覆。

【第 11 項】如請求項 7 之碳材料，其中該等碳聚集體係使用選自由以下各項組成之群的方法進行後處理：碾磨、研磨、剝離、退火、燒結、蒸汽處理、過濾、凍乾、摻雜及添加元素。

【第 12 項】如請求項 11 之碳材料，其中當使用該以氮氣作為被吸附物之

BET 方法進行量測時，該等經後處理之碳聚集體的表面積為 50 至 500 m²/g。

【第 13 項】 一種碳材料，其包含：

複數個碳聚集體，各碳聚集體包含複數個碳奈米粒子，各碳奈米粒子包含石墨烯與至少一種其他碳同素異形體之混合物，不含晶種粒子；

其中：

該複數個碳奈米粒子中的該石墨烯包括至多 15 個層；

該等碳聚集體中之碳與除氫以外之其他元素的百分比率大於 99%；

包含該碳奈米粒子的該等碳聚集體之中值尺寸為 1 至 100 微米；

當使用以氮氣作為被吸附物之布厄特(BET)方法進行量測時，該等碳聚集體之表面積為 10 m²/g 至 300 m²/g；且

當受到壓縮時，該等碳聚集體具有 100 S/m 至 20,000 S/m 之電導率。

【第 14 項】 如請求項 13 之碳材料，其中該石墨烯與該至少一種其他碳同素異形體之百分比率為 5%至 95%。

【第 15 項】 如請求項 13 之碳材料，其中使用 532 nm 入射光時，包含該石墨烯之該碳材料的拉曼光譜包括：2D 模式峰；G 模式峰；及大於 0.5 之 2D/G 強度比。

【第 16 項】 如請求項 13 之碳材料，其中該至少一種其他碳同素異形體包括多壁球形富勒烯。

【第 17 項】 如請求項 16 之碳材料，其中該石墨烯與該等多壁球形富勒烯之百分比率為 20%至 80%。

【第 18 項】 如請求項 16 之碳材料，其中該等多壁球形富勒烯包含連接之多壁球形富勒烯，其中該等多壁球形富勒烯中之至少一些被該石墨烯之層包覆。

【第 19 項】 如請求項 13 之碳材料，其中該至少一種其他碳同素異形體包括

非晶碳。

【第 20 項】 如請求項 19 之碳材料，其中該石墨烯與該非晶碳之百分比率大於 95%。

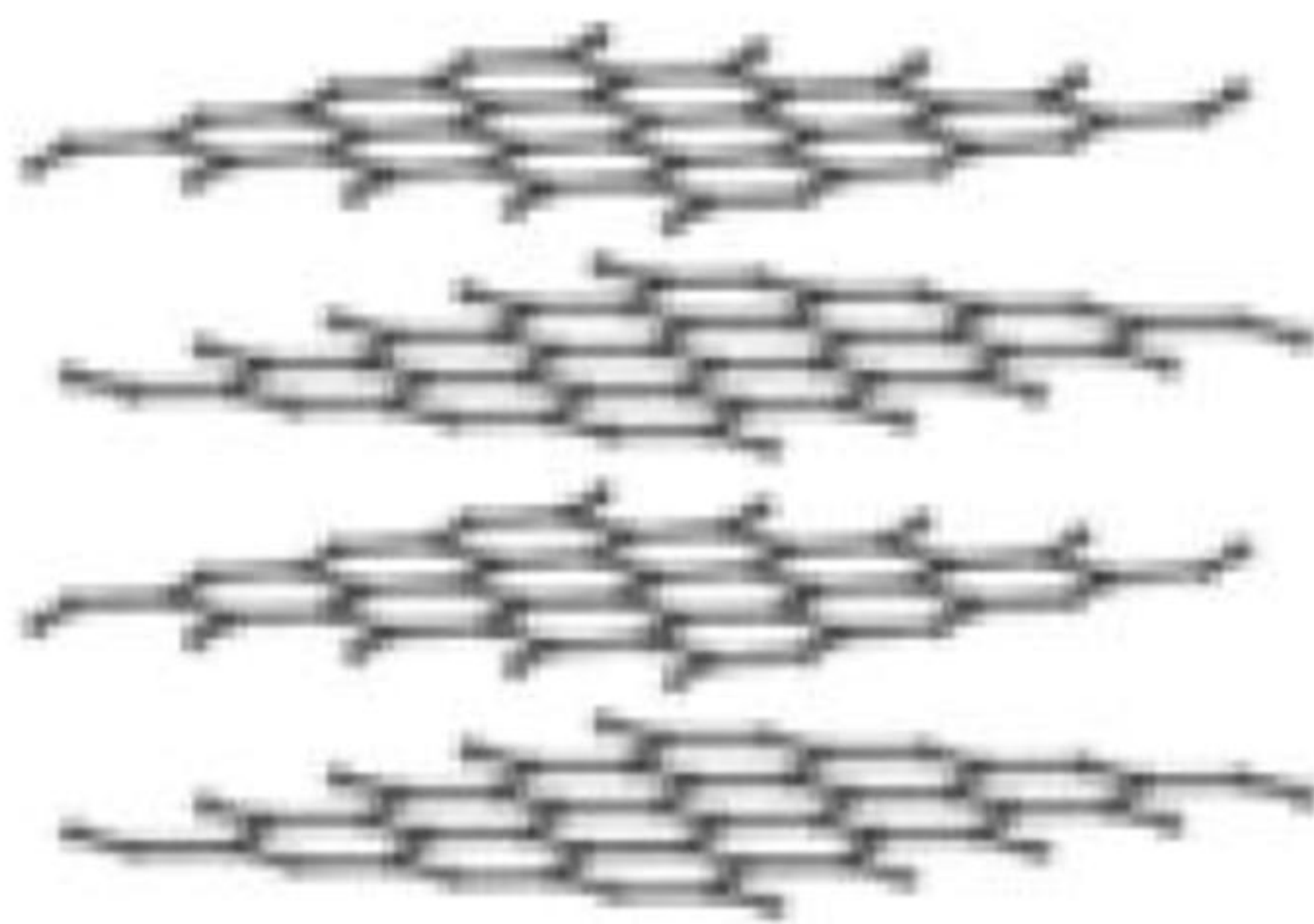
【第 21 項】 如請求項 13 之碳材料，其中該至少一種其他碳同素異形體主要包括 sp^3 混成化。

【第 22 項】 如請求項 21 之碳材料，其中石墨烯與該至少一種其他碳同素異形體之百分比率為 5% 至 95%。

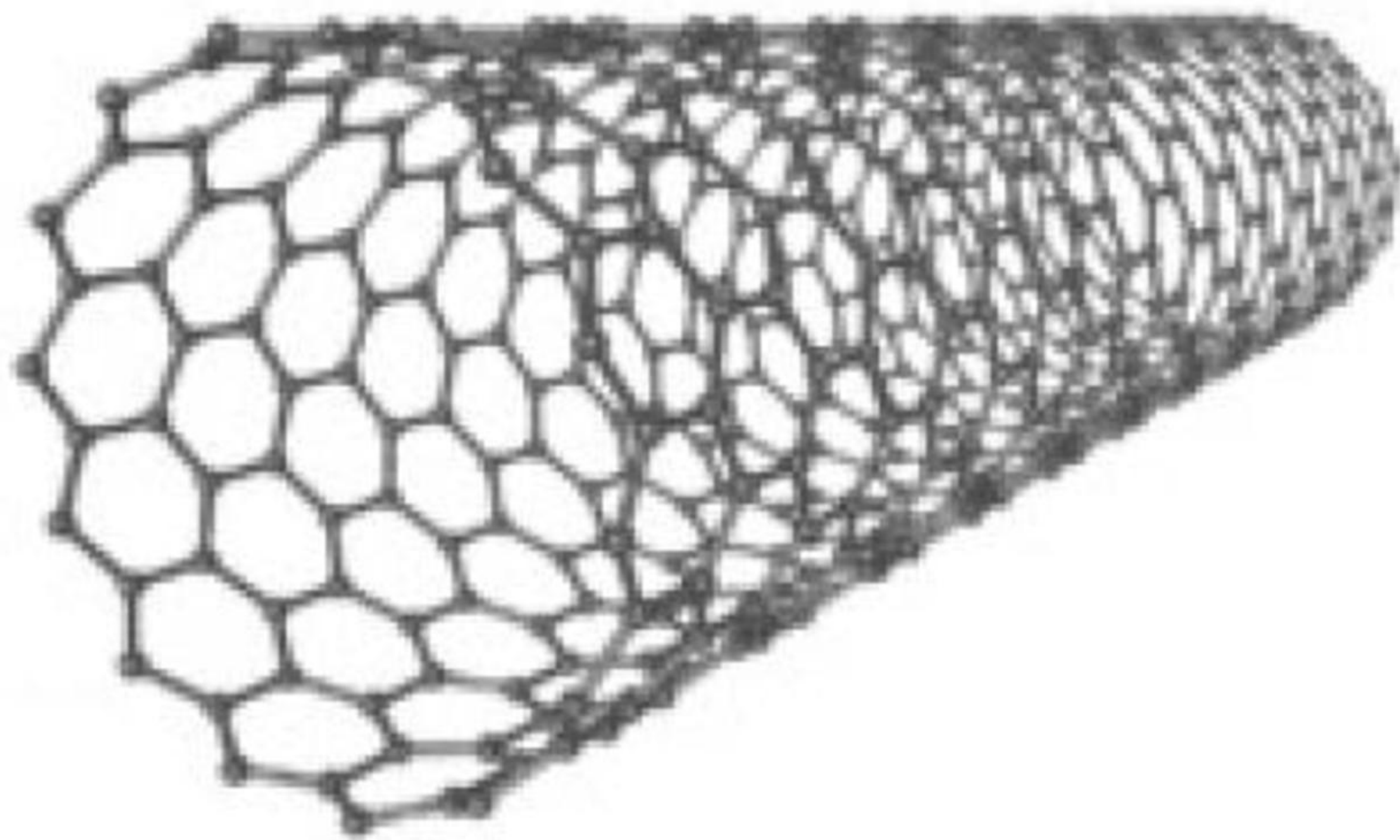
【第 23 項】 如請求項 13 之碳材料，其中該等碳聚集體係使用選自由以下各項組成之群的方法進行後處理：碾磨、研磨、剝離、退火、燒結、蒸汽處理、過濾、凍乾、摻雜及添加元素。

【第 24 項】 如請求項 23 之碳材料，其中當使用該以氮氣作為被吸附物之 BET 方法進行量測時，該等經後處理之碳聚集體的表面積為 50 至 2000 m^2/g 。

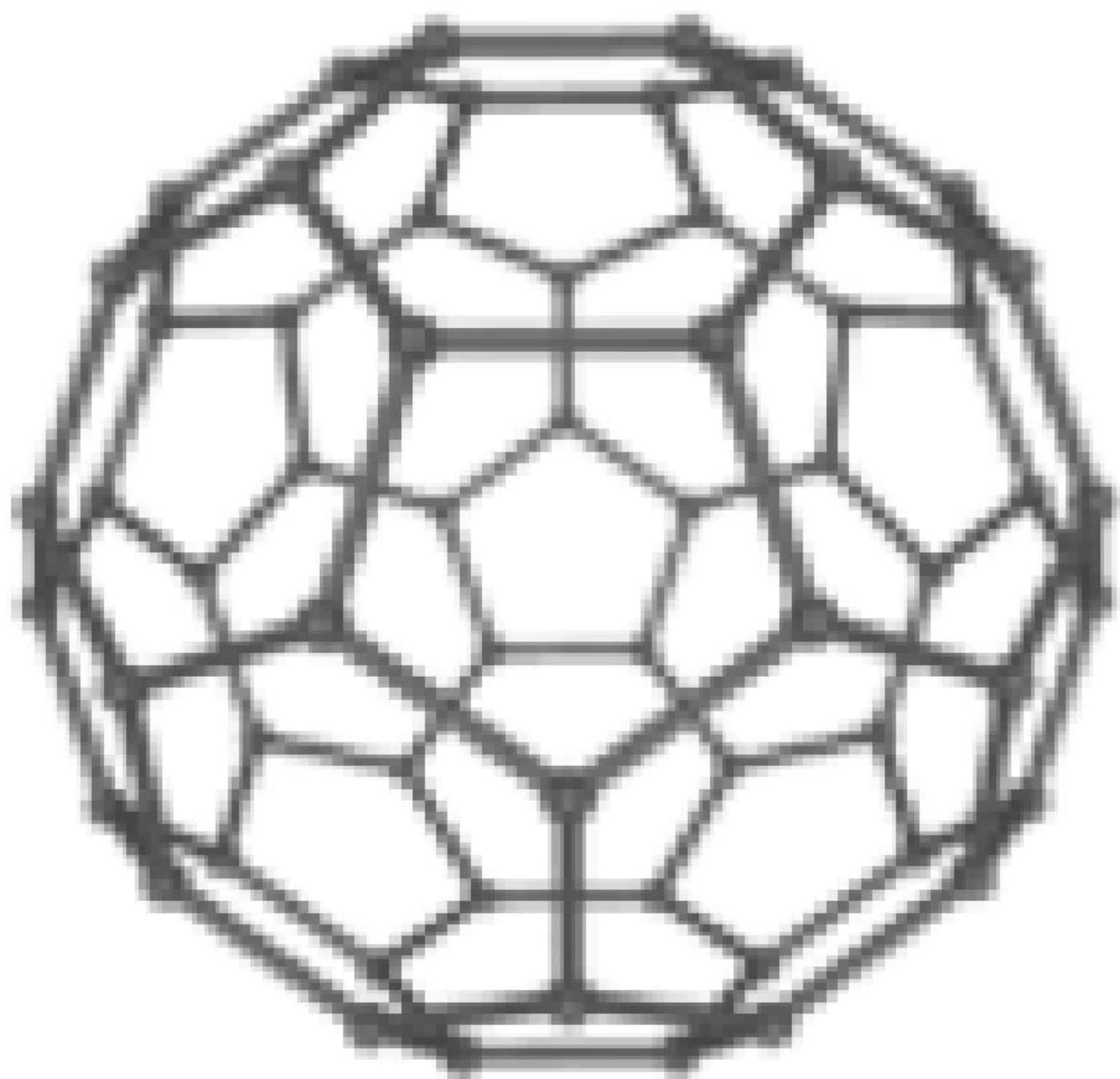
【發明圖式】



(先前技術)
【圖 1A】

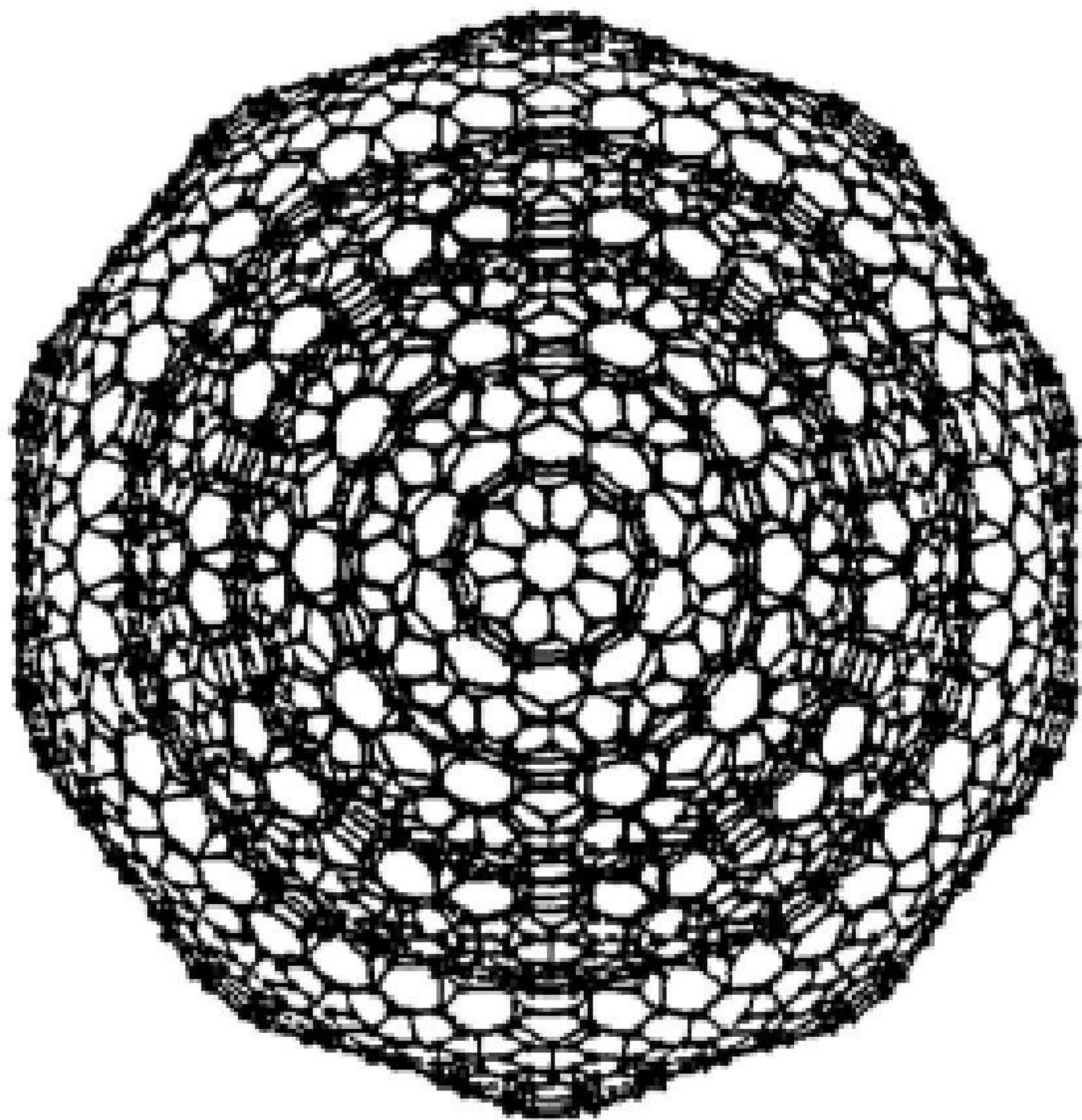


(先前技術)
【圖 1B】



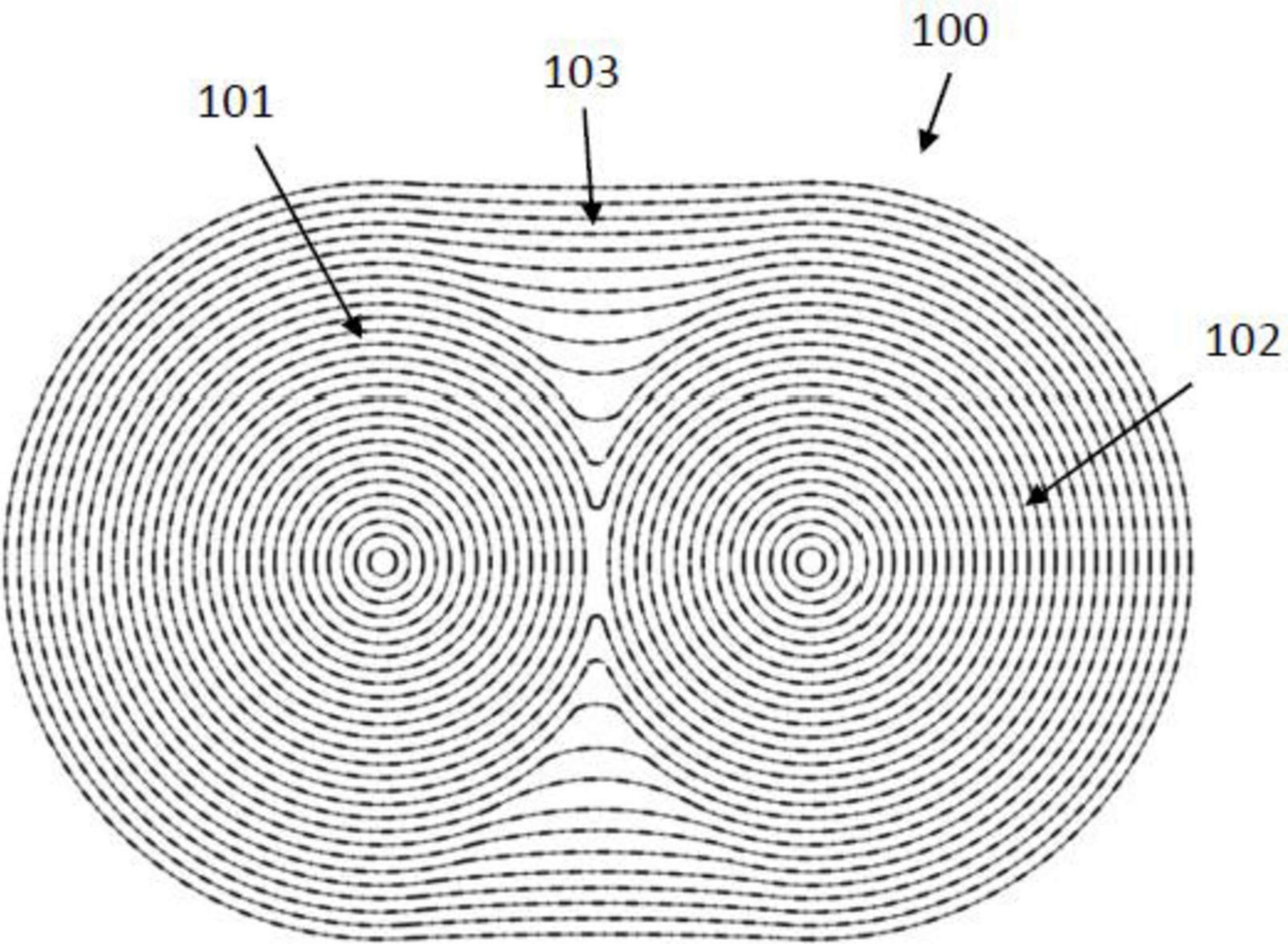
(先前技術)

【圖 1C】

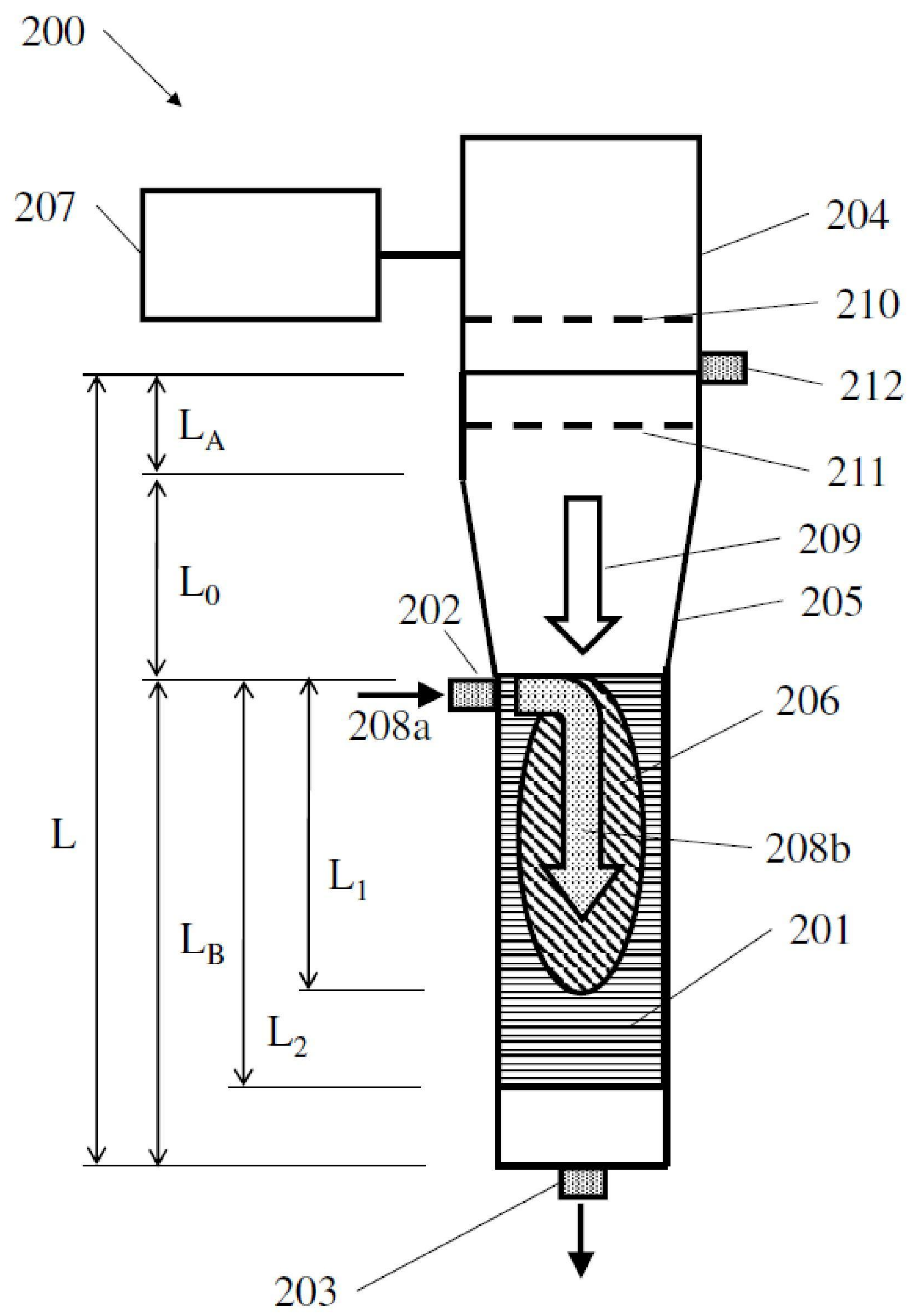


(先前技術)

【圖 1D】

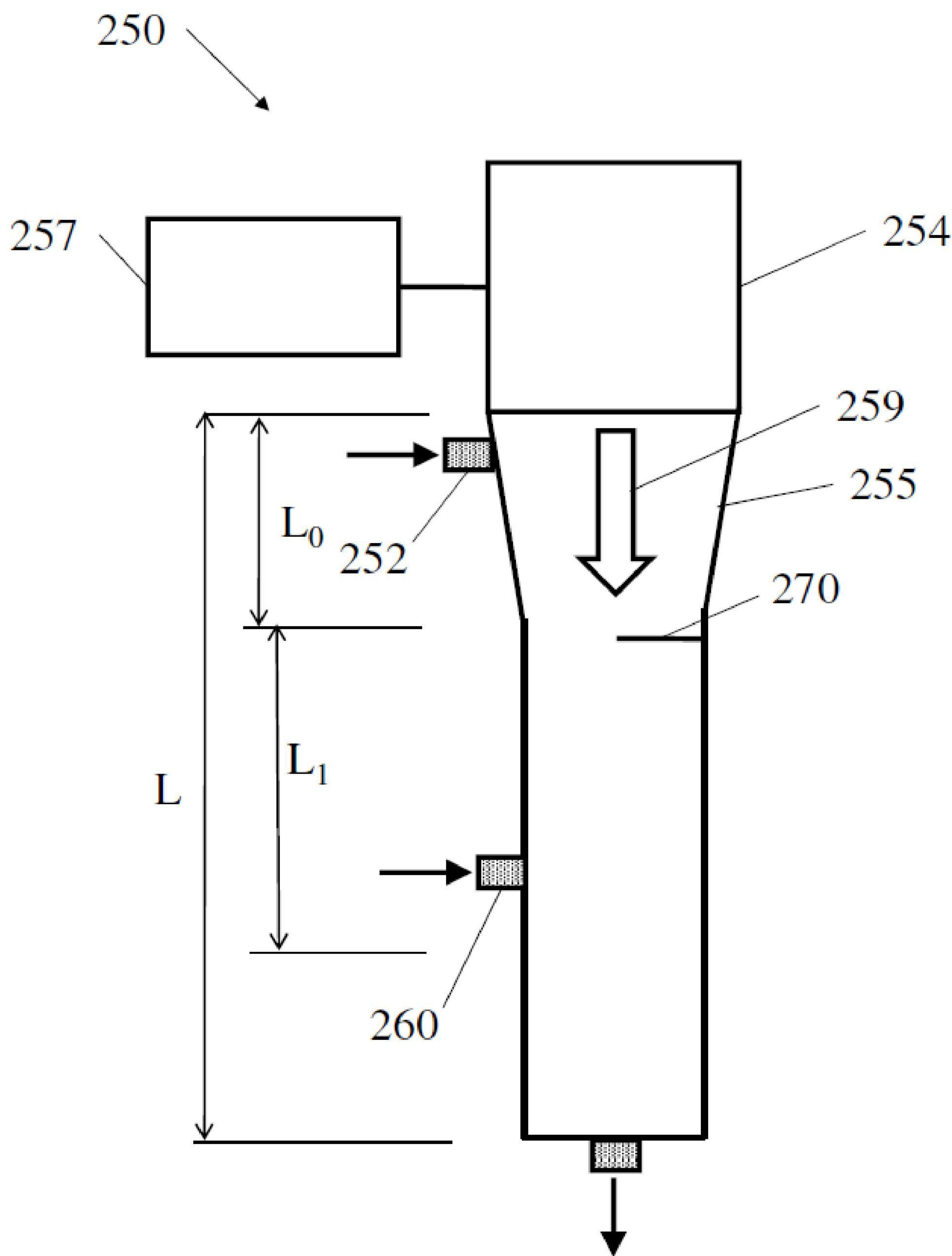


【圖 1E】

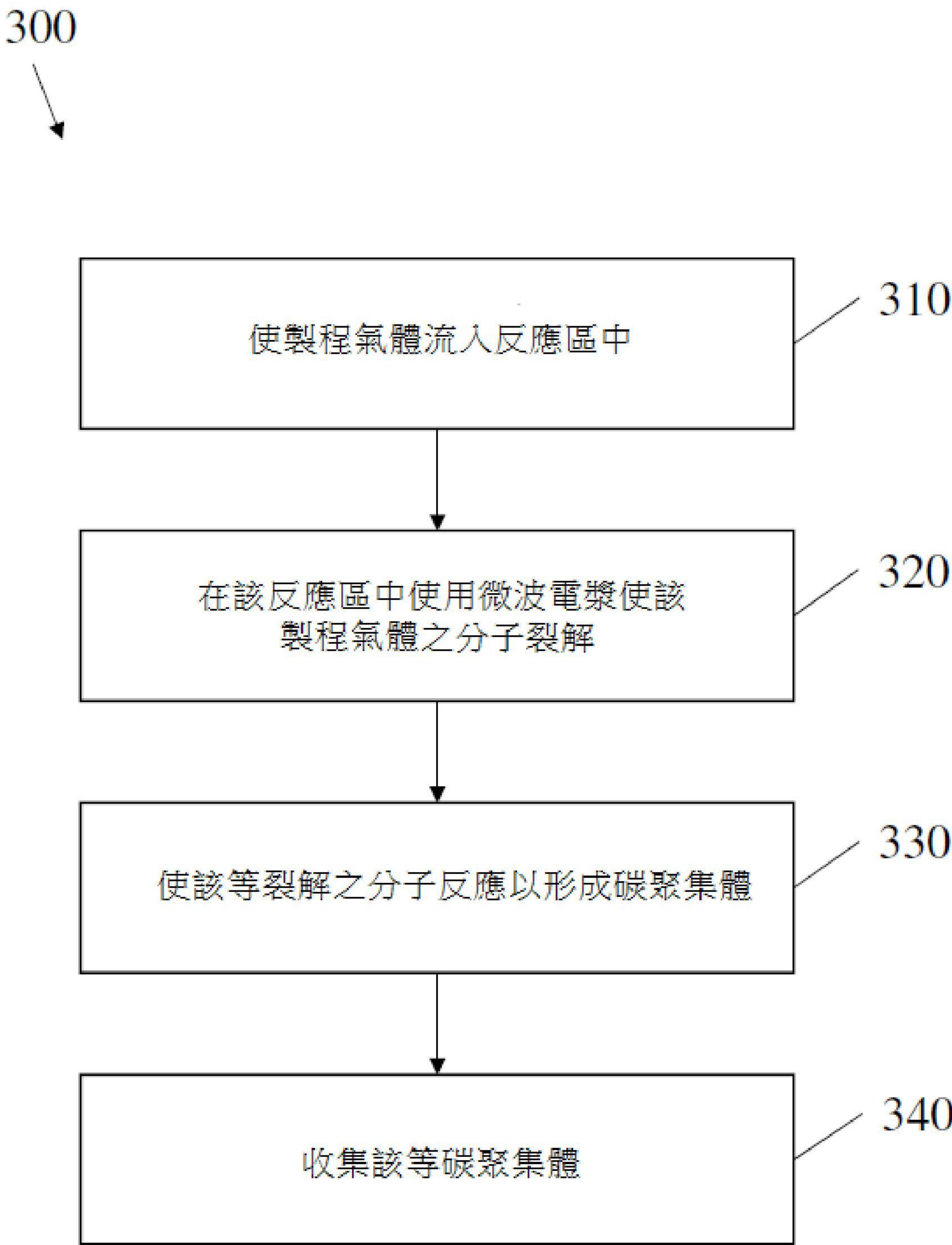


(美國專利申請案第15/428,474號)

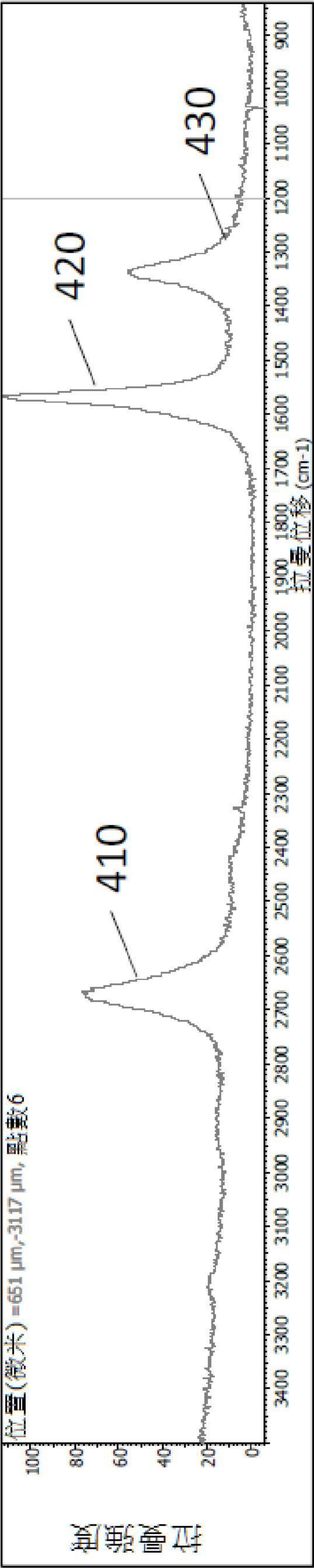
【圖 2A】



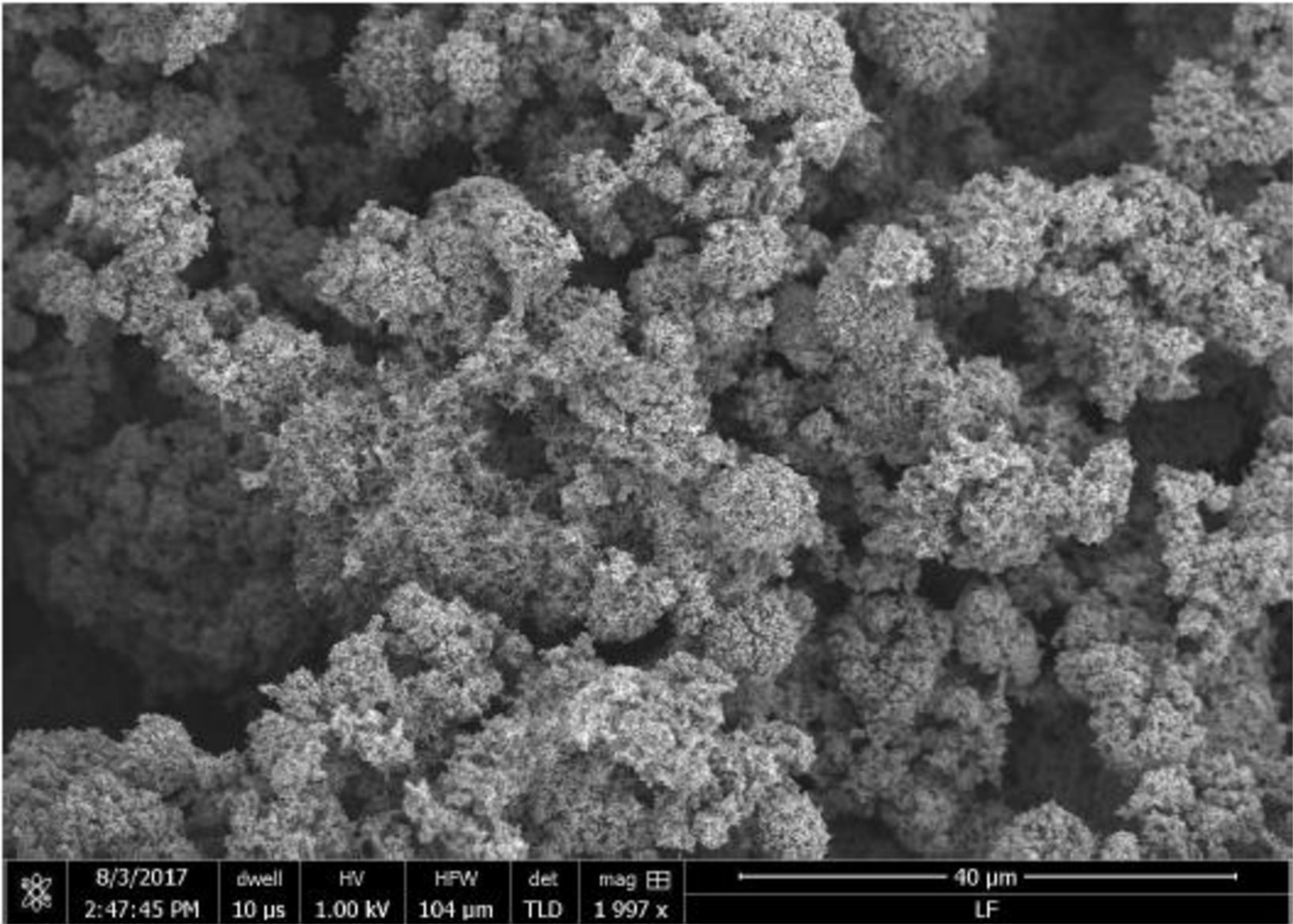
【圖 2B】



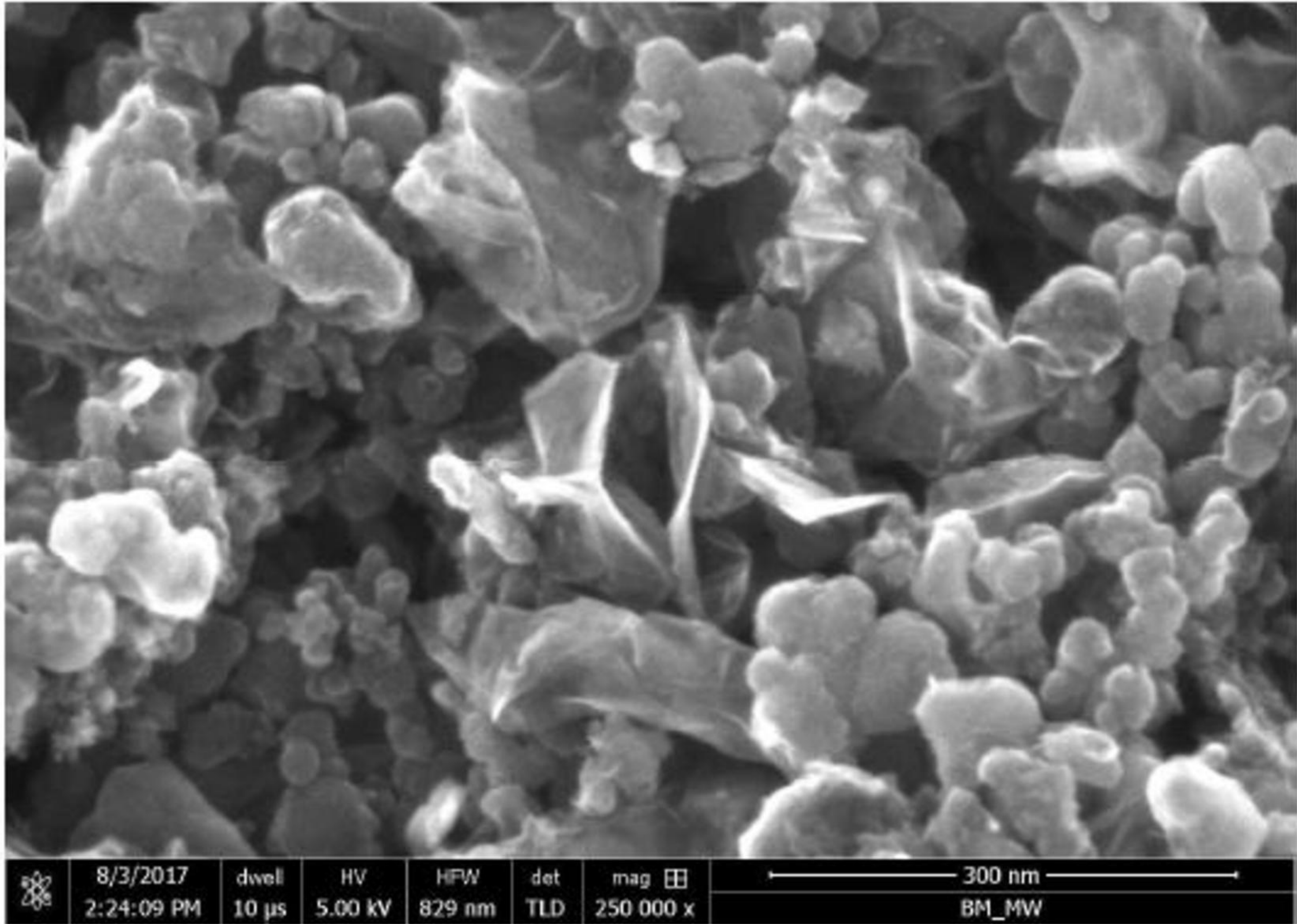
【圖 3】



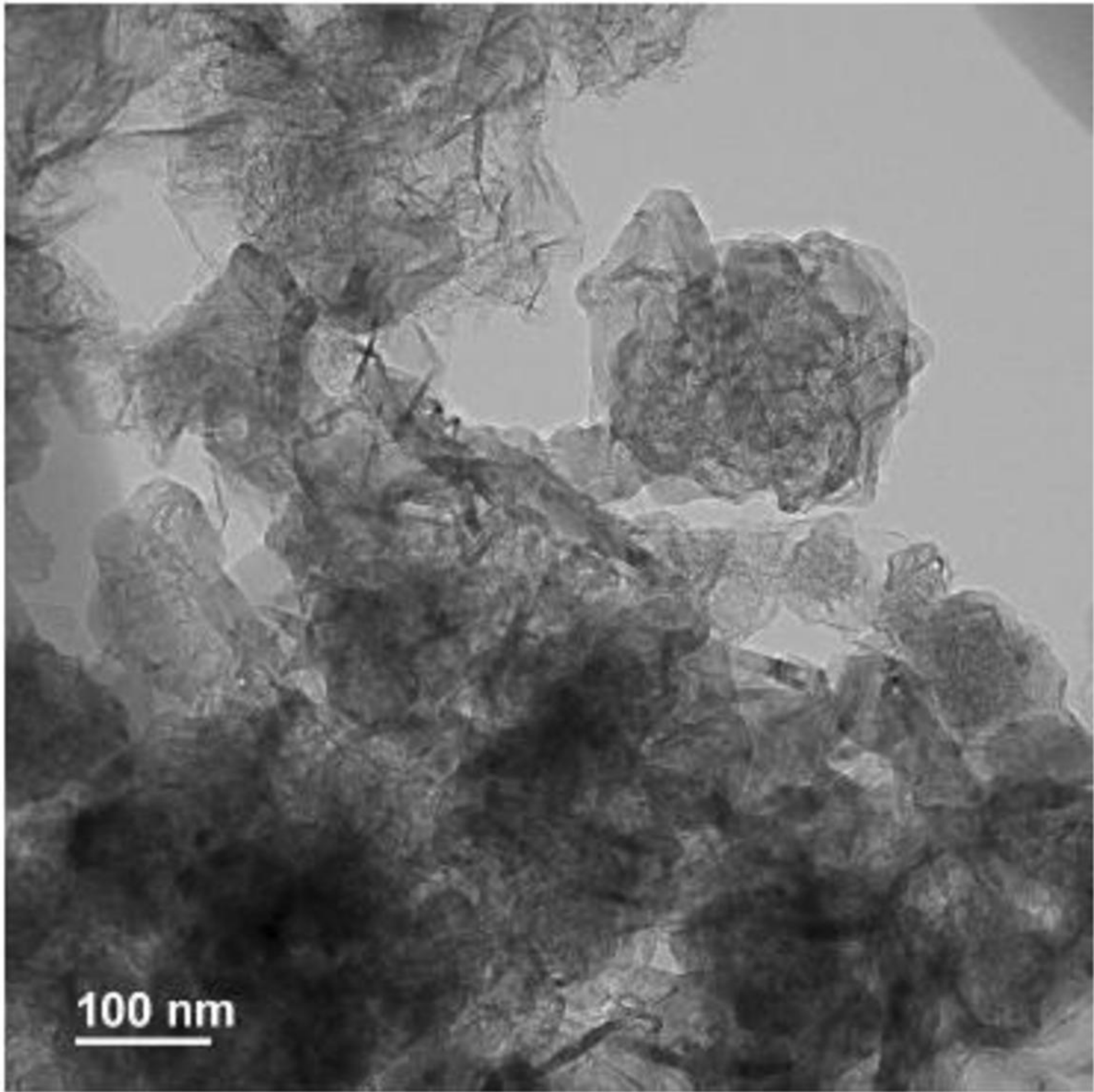
【圖 4A】



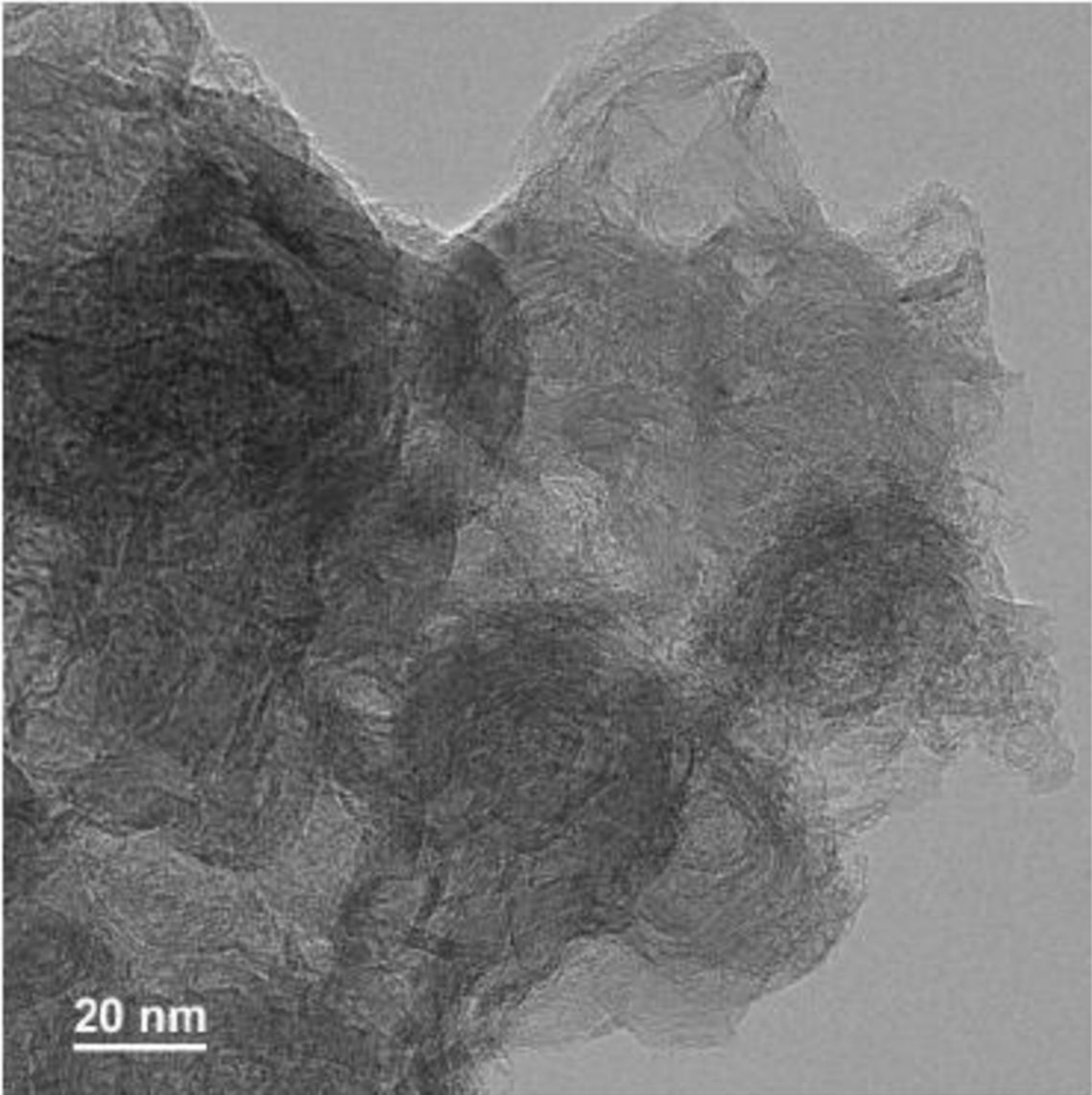
【圖 4B】



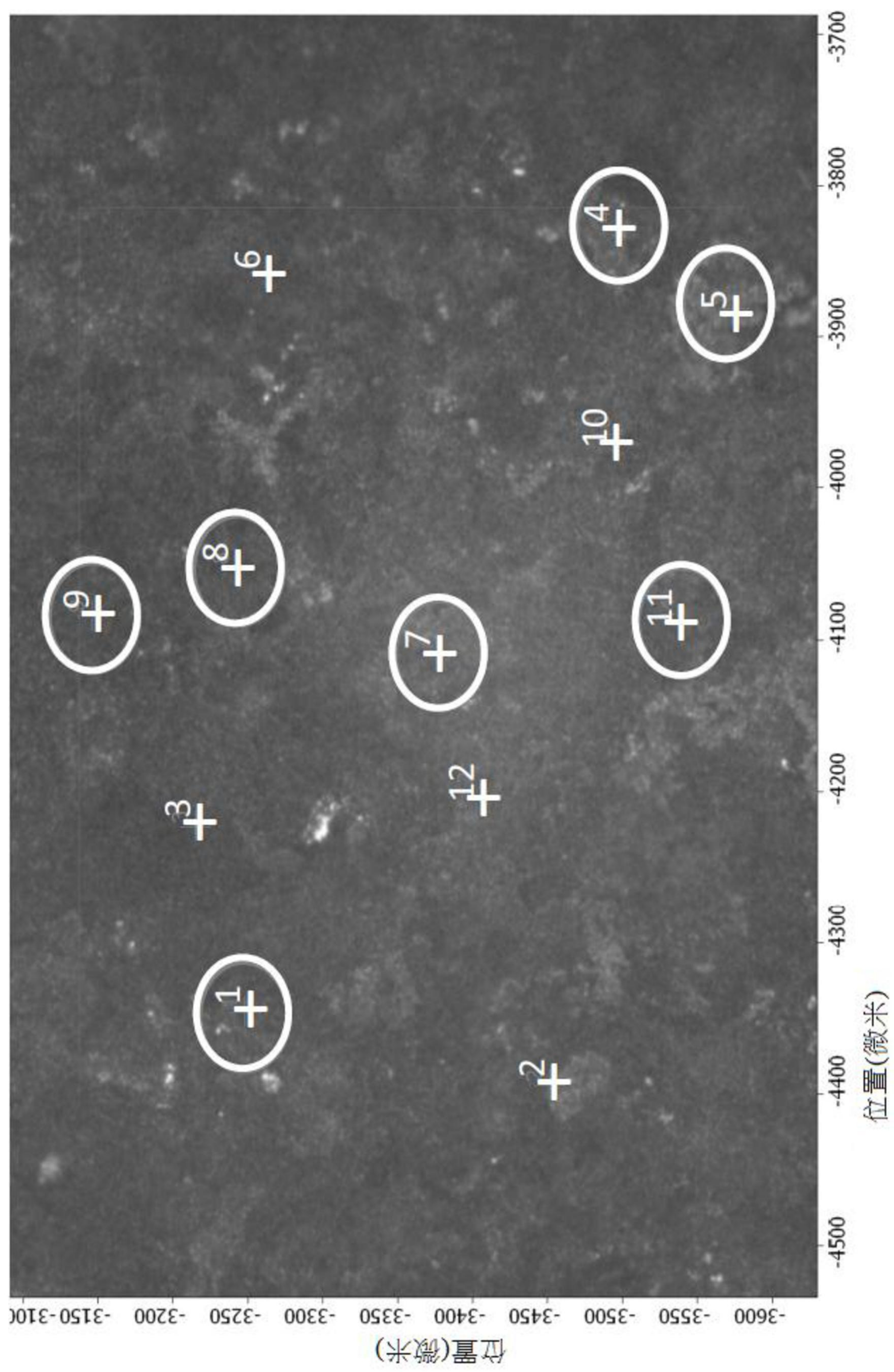
【圖 4C】



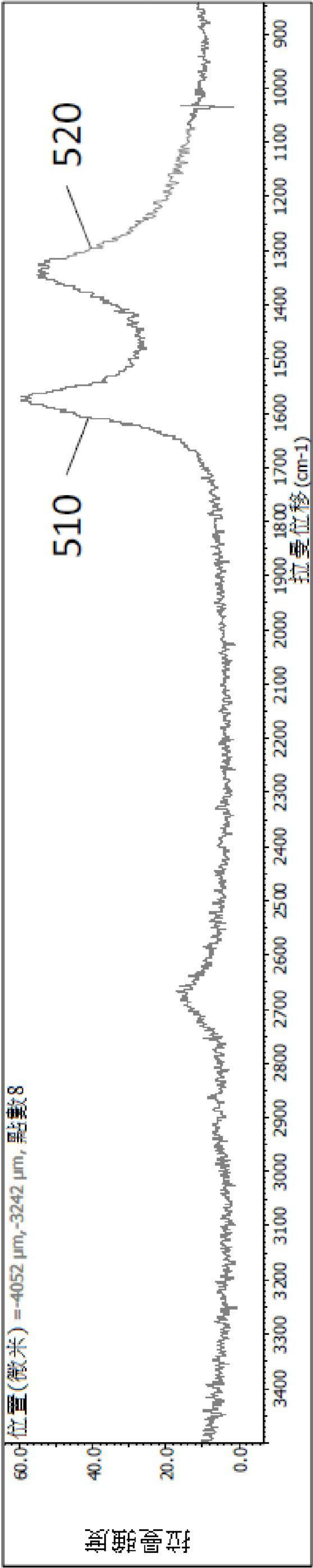
【圖 4D】



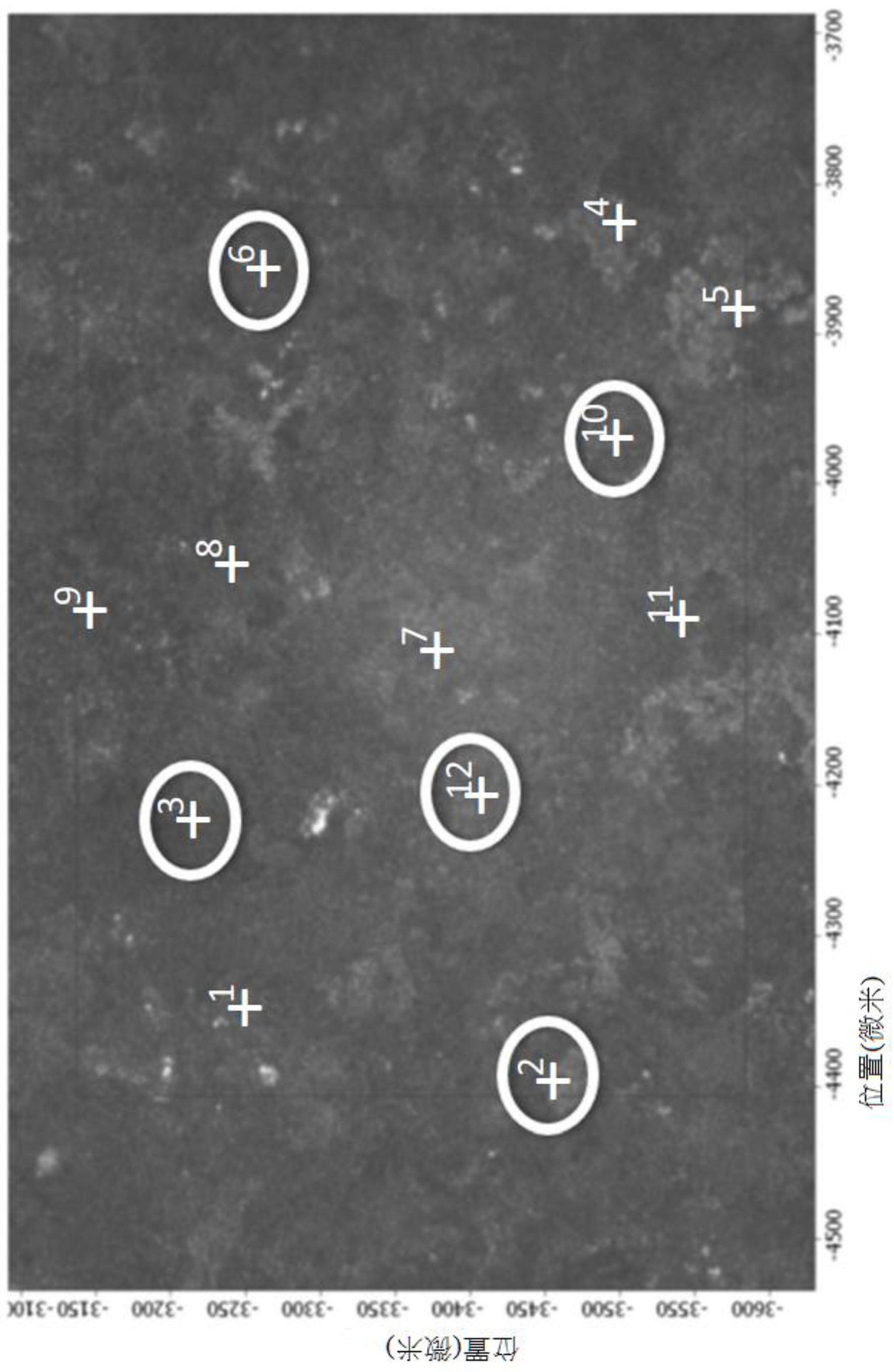
【圖 4E】



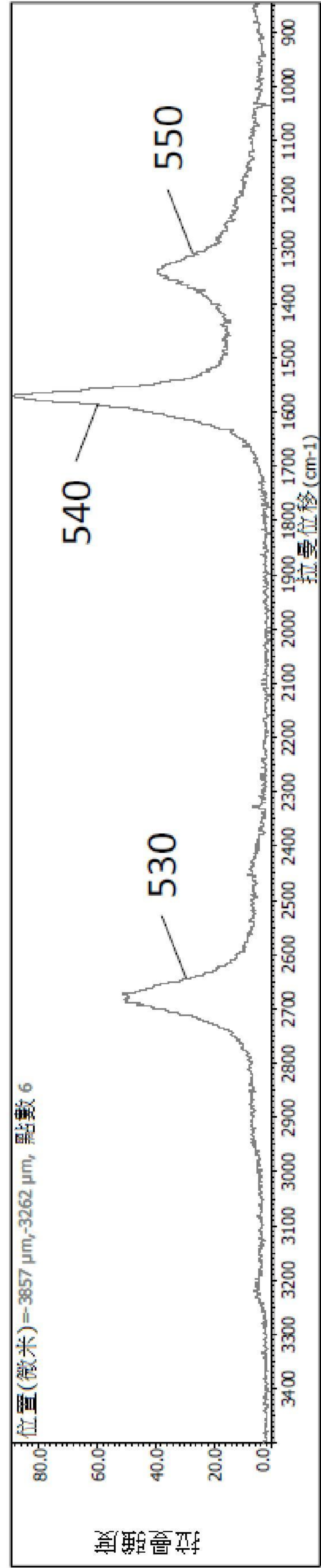
【圖 5A】



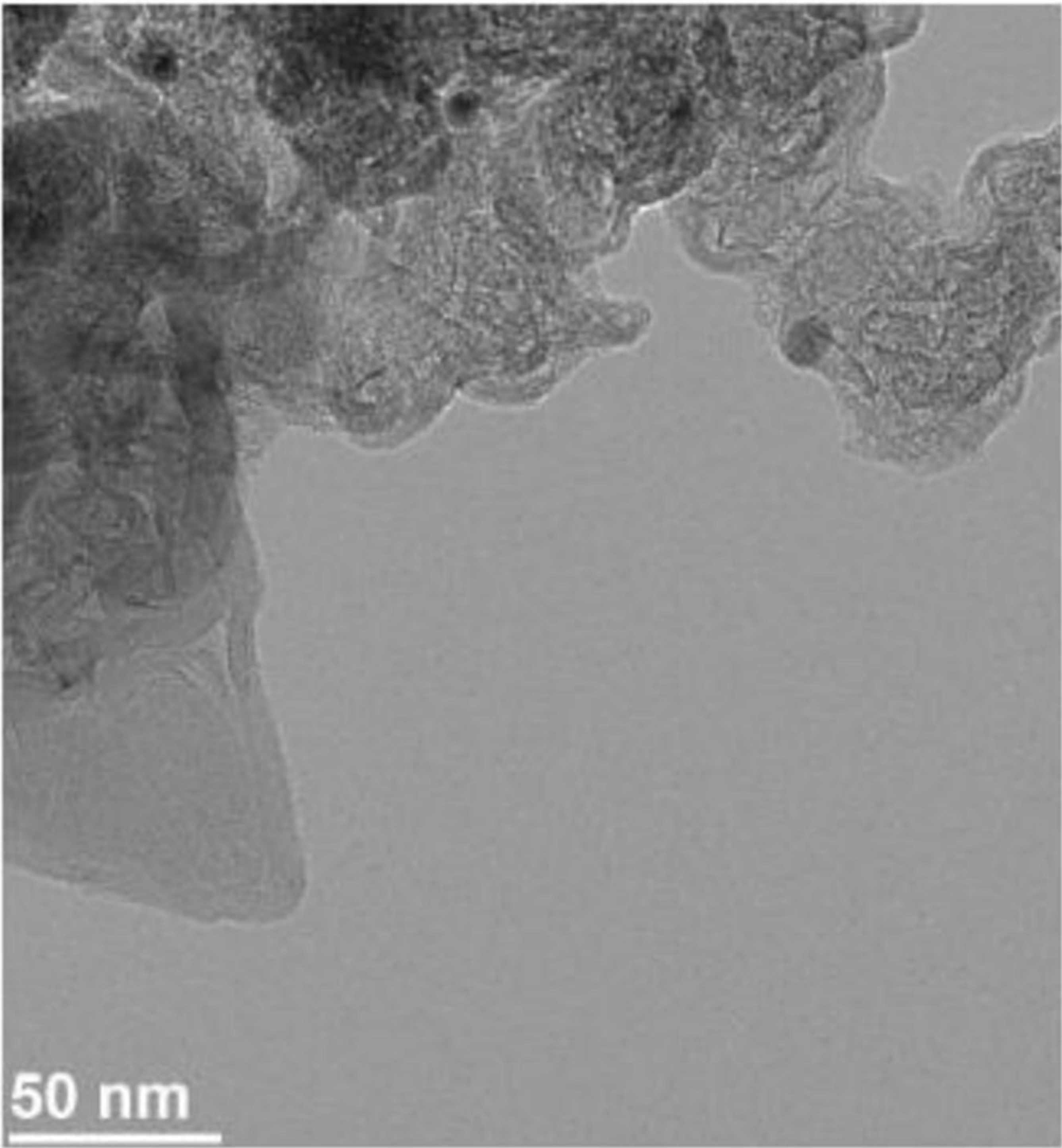
【圖 5B】



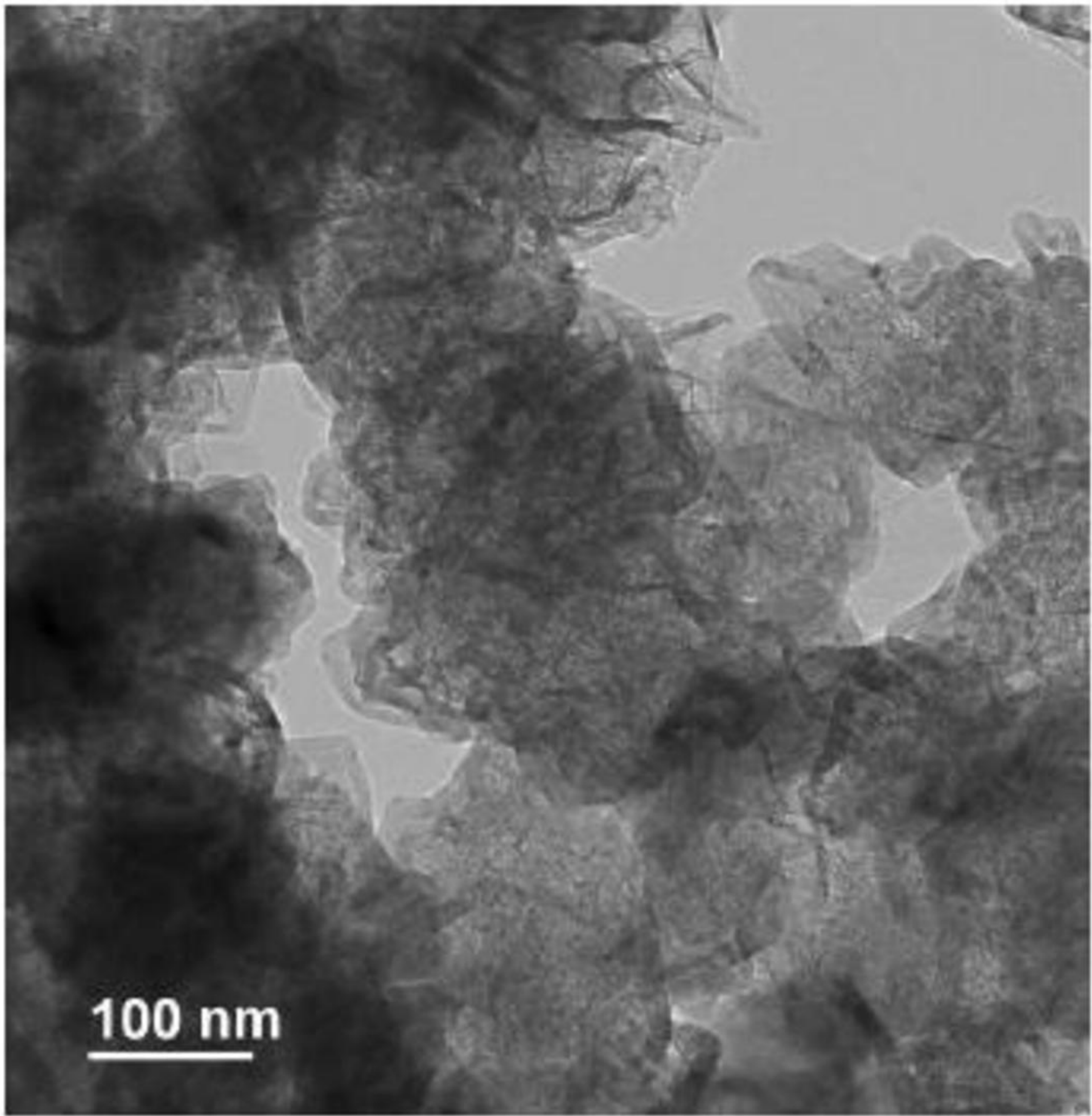
【圖 5C】



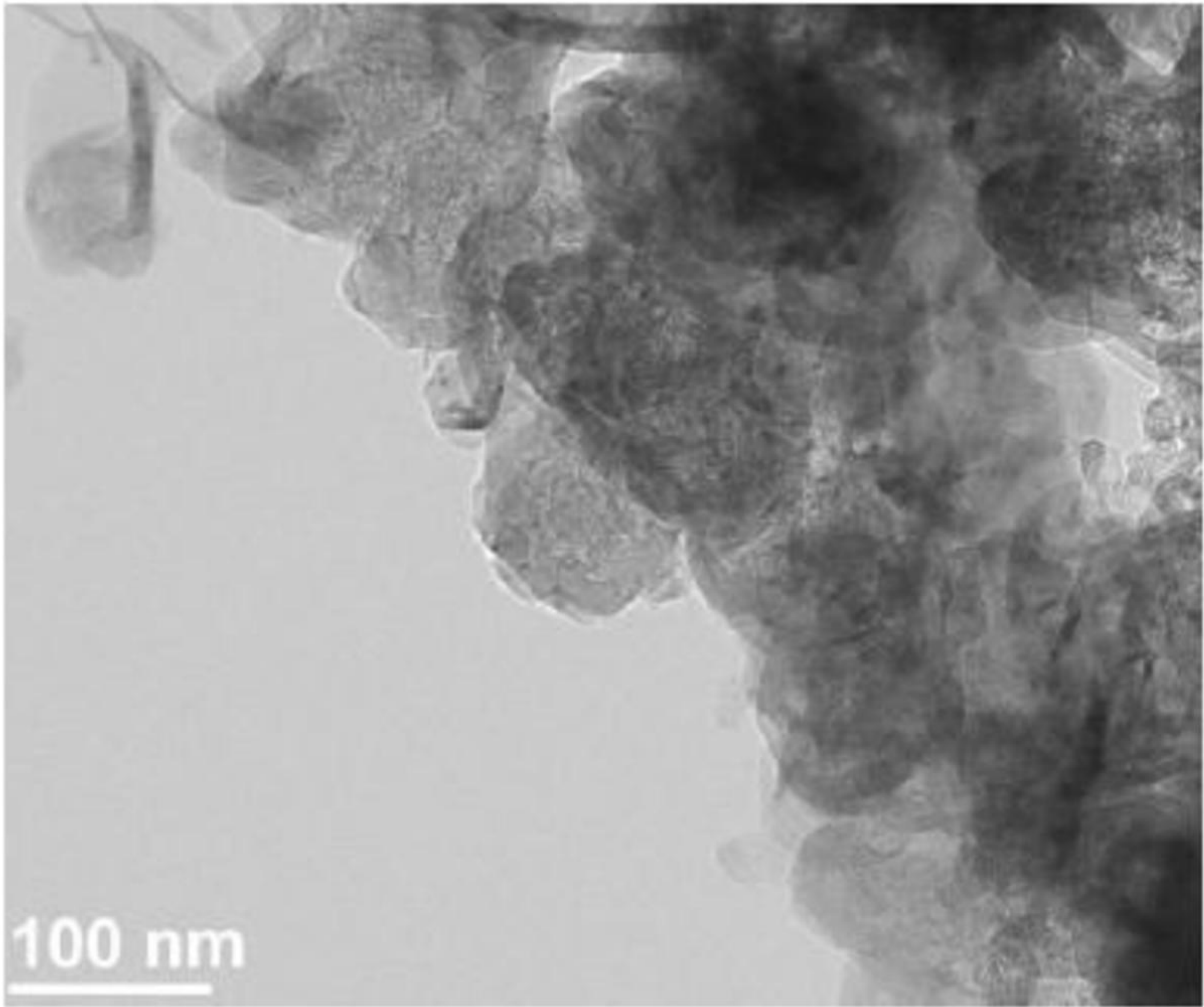
【圖 5D】



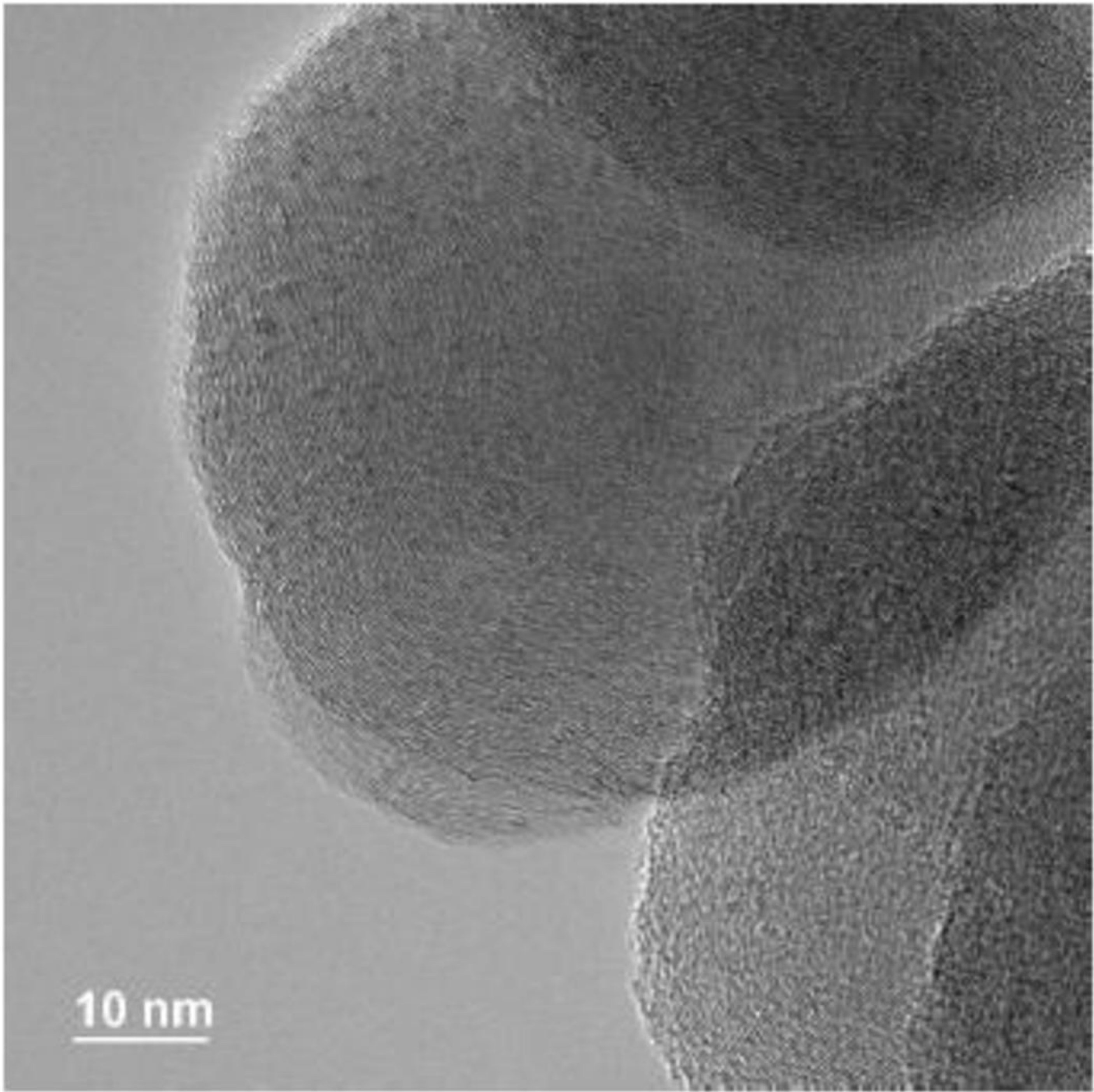
【圖 5E】



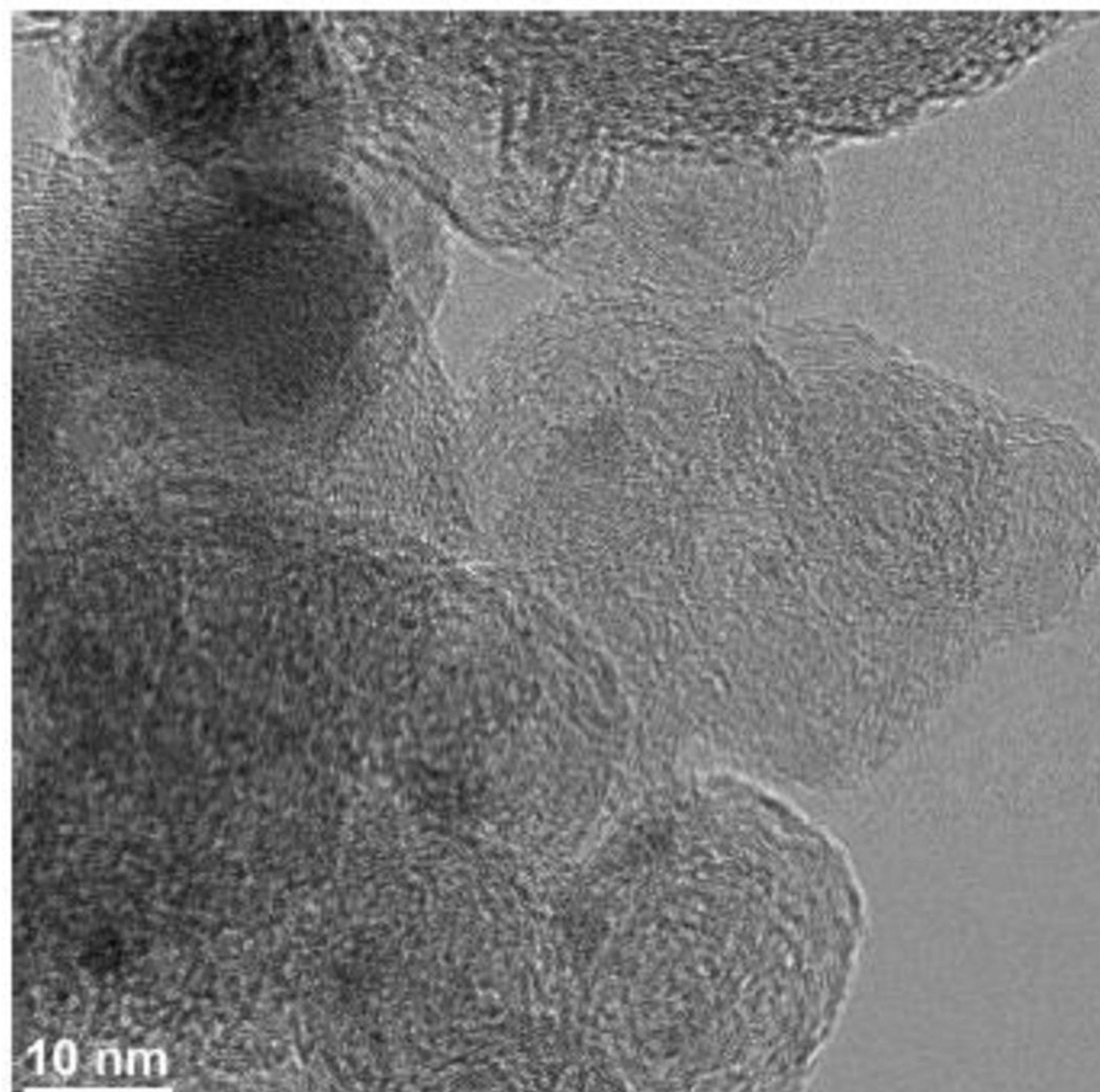
【圖 5F】



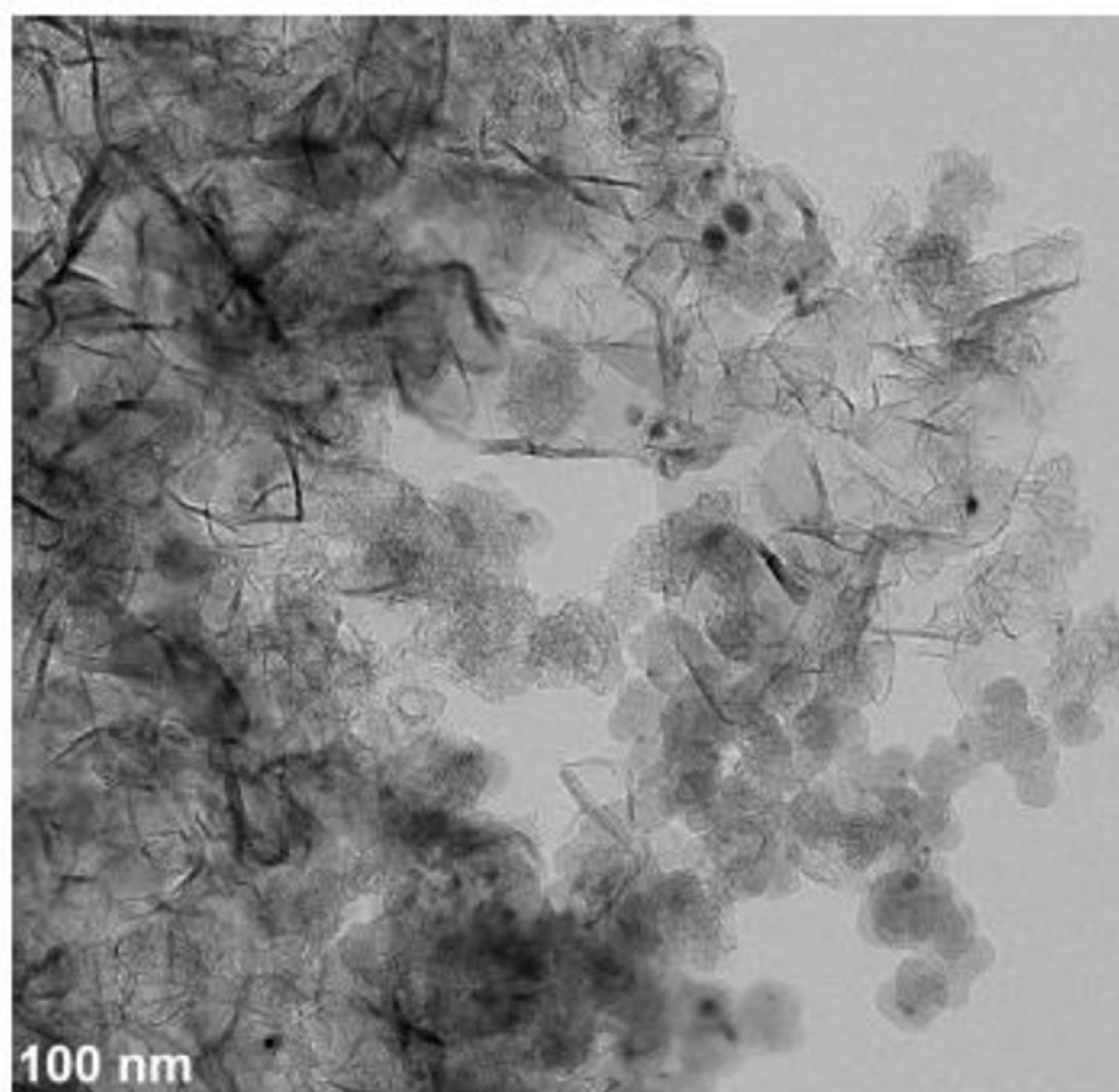
【圖 5G】



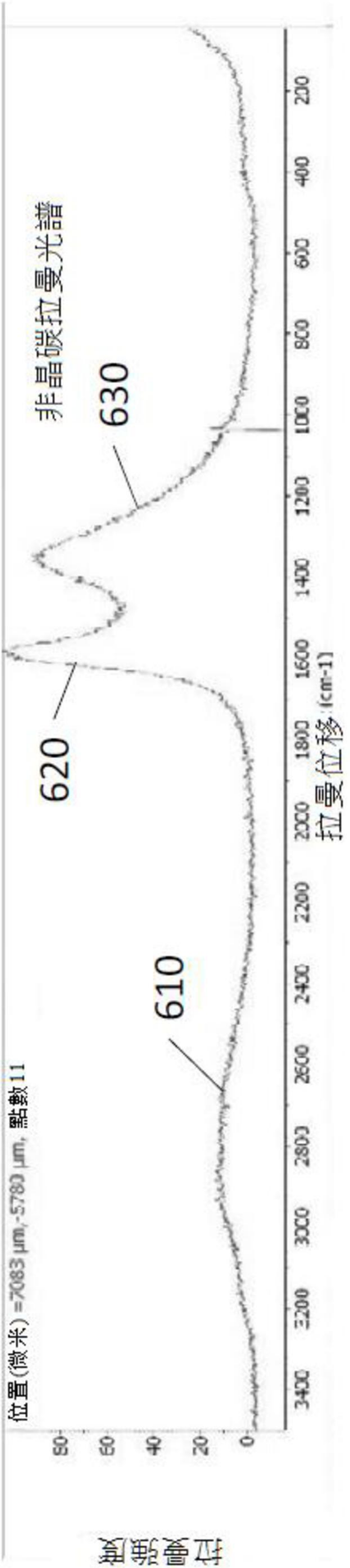
【圖 5H】



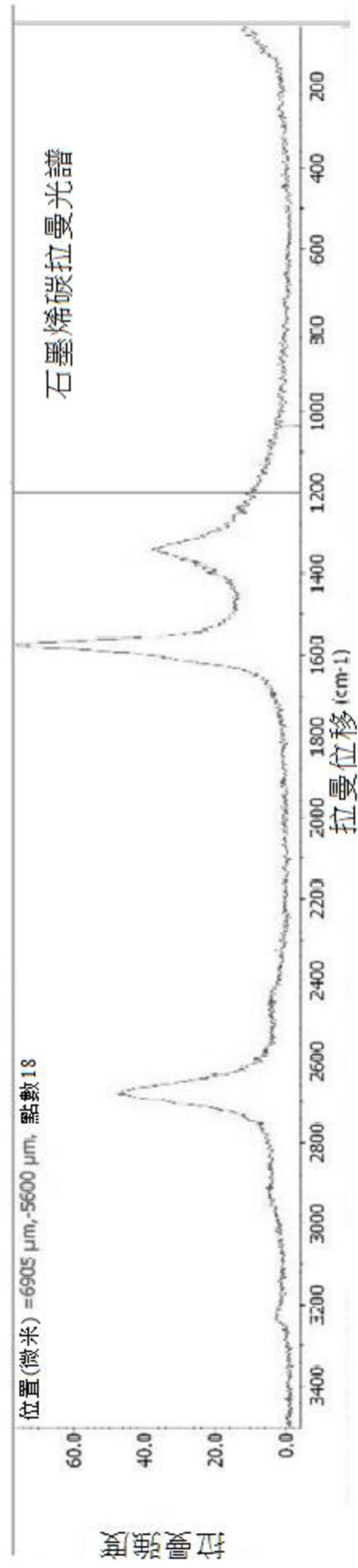
【圖 5I】



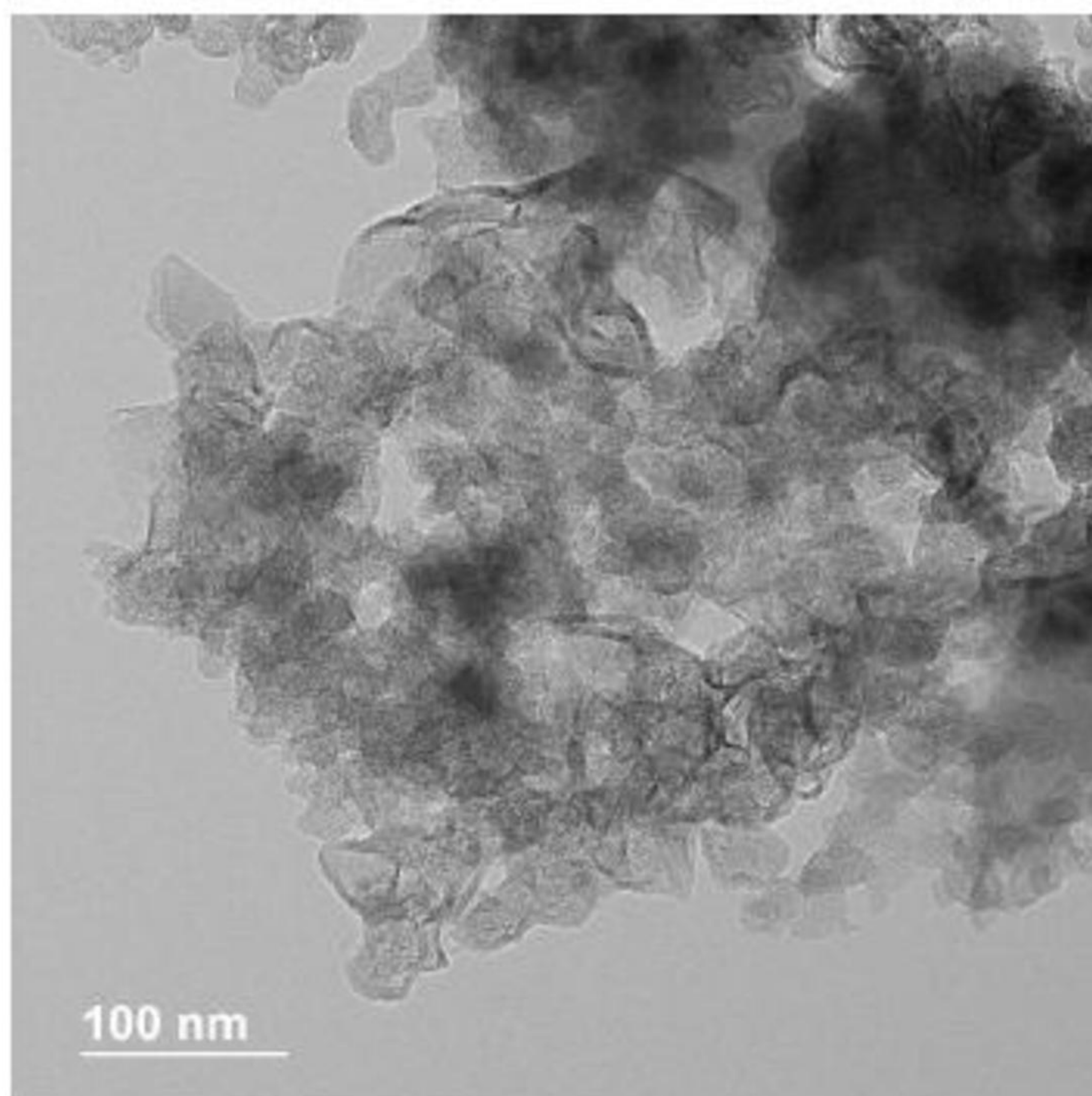
【圖 5J】



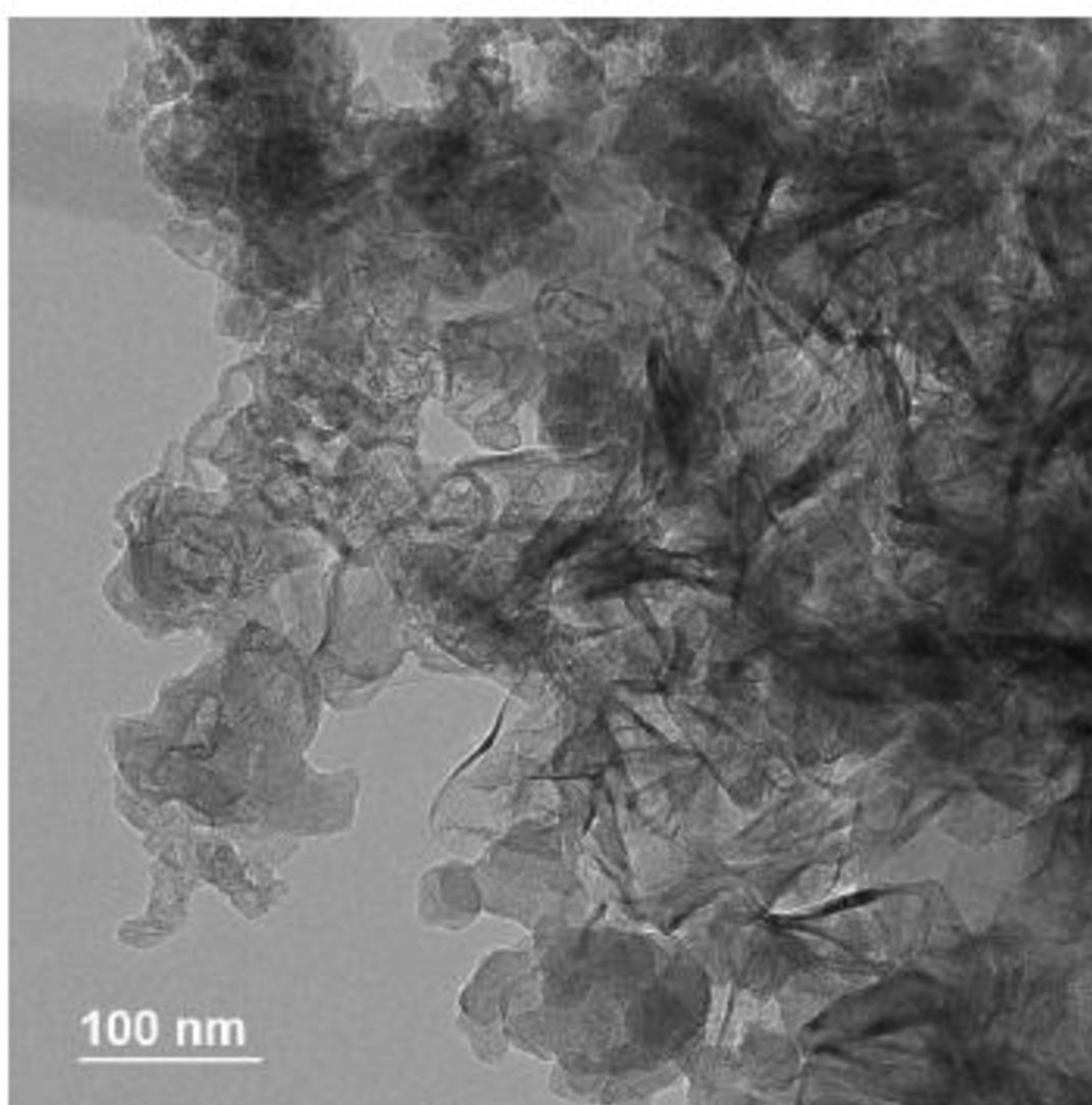
【圖 6A】



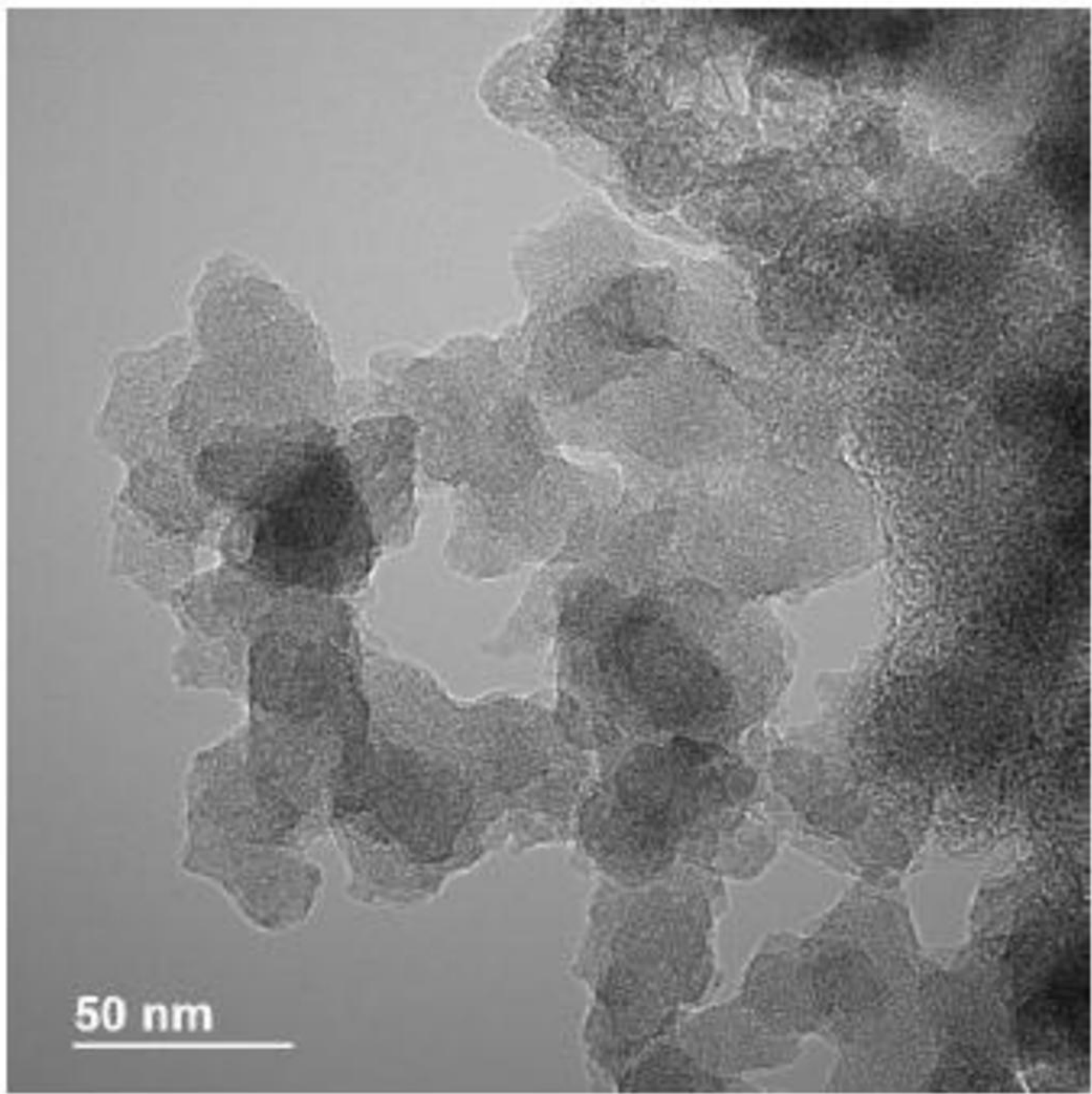
【圖 6B】



【圖 6C】



【圖 6D】



【圖 6E】