(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113165880 A
(43)申请公布日 2021.07.23

(21)申请号 201980067945.6

(22)申请日 2019.08.23

(30)优先权数据
62/727,510 2018.09.05 US
62/880,482 2019.07.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.04.15

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/047967 2019.08.23

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/051000 EN 2020.03.12

(71)申请人 威廉马什赖斯大学
地址 美国得克萨斯

(72)发明人 J·M·托尔 D·X·隆
W·C·基特雷尔 W·陈

(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
代理人 扈娟

(51)Int.Cl.
C01B 32/19(2006.01)
C01B 32/192(2006.01)

权利要求书10页 说明书30页 附图52页

(54)发明名称

闪蒸焦耳加热合成方法及其组合物

(57)摘要

合成石墨烯的方法，和更特别地，通过闪蒸焦耳加热(FJH)合成石墨烯的方法。这样的方法可以用于以大批量合成乱层石墨烯(包括低缺陷乱层石墨烯)。这样的方法可以进一步用于合成复合材料和2D材料。

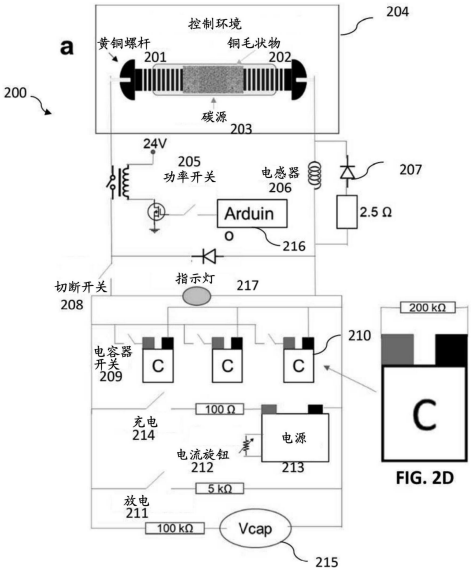

FIG. 2D

CN 113165880 A

1.一种方法，其包括通过横跨基本上不是石墨烯的导电碳源施加电压脉冲来合成石墨烯。

2.根据权利要求1所述的方法，其中所述导电碳源的电导率大于10^{-5}S/cm。

3.根据权利要求2所述的方法，其中所述导电碳源的电导率大于10^{-3}S/cm。

4.根据权利要求1所述的方法，其中所述电压脉冲的持续时间是1微秒至5秒。

5.根据权利要求4所述的方法，其中所述电压脉冲的持续时间为100毫秒至500毫秒。

6.根据权利要求1所述的方法，其中所述电压脉冲重复2次至100次。

7.根据权利要求6所述的方法，其中所述电压脉冲重复2次至10次。

8.根据权利要求1所述的方法，其中横跨所述样品的电流是0.01A/cm^2至10000A/cm^2。

9.根据权利要求8所述的方法，其中横跨所述样品的电流是0.1A/cm^2至1000A/cm^2。

10.根据权利要求1所述的方法，其中横跨所述样品的电压是10V/cm至4000V/cm。

11.根据权利要求10所述的方法，其中横跨所述样品的电压是100V/cm至400V/cm。

12.根据权利要求1所述的方法，其中所述导电碳源选自无烟煤、经较高温度处理的生物炭、煅烧的石油焦、次石墨、碳纳米管、沥青质、乙炔黑、炭黑及其混合物。

13.根据权利要求1所述的方法，其中所述导电碳源包含导电碳源添加剂，所述导电碳源添加剂使得所述导电碳源具有足够的电导率以用于所述方法。

14.根据权利要求13所述的方法，其中：

(a)所述导电碳源添加剂选自无烟煤、经较高温度处理的生物炭、煅烧的石油焦、碳纳米管、石墨烯量子点、乙炔黑、炭黑、次石墨、石墨烯或其混合物；

(b)所述导电碳源是选自以下的较低电导率碳材料：粪便、塑料、乙烯基聚合物、缩聚物、逐步增长聚合物、链增长聚合物、活性聚合物、橡胶、腐殖酸、碳水化合物、米粉、食品废料、食品、煤、有机废料、有机材料、烟煤、焦炭、石油焦、石油、石油产品、从天然气或石油或二氧化碳中脱出非碳原子后的碳、木材、纤维素、叶、枝、草、生物质、动物尸体、鱼尸体、蛋白质及其混合物；和

(c)将所述导电碳源添加剂加入至所述较低电导率碳材料，以使得较低电导率源具有足够的电导率以用于所述方法。

15.根据权利要求1所述的方法，其中在所述方法之前，所述导电碳源包含小于50％的石墨烯。

16.根据权利要求15所述的方法，其中在所述方法之前，所述导电碳源基本上不包含可分光法检测出的石墨烯。

17.根据权利要求1所述的方法，其中所述方法的产品收率包含至少70％石墨烯。

18.根据权利要求17所述的方法，其中所述产品收率是至少90％石墨烯。

19.根据权利要求17所述的方法，其中所述产品收率是100％石墨烯。

20.根据权利要求19所述的方法，其中所述合成的石墨烯是乱层石墨烯。

21.根据权利要求1所述的方法，其中所述导电碳源包含：

(a)电导率至多为10^{-7}S/cm的碳源；和

(b)与所述碳源互混的导电碳源添加剂，其中所述导电碳源的电导率是至少10^{-5}S/cm。

22.根据权利要求21所述的方法，其中所述导电碳源的电导率是至少10^{-3}S/cm。

23.根据权利要求21所述的方法，其中所述导电碳源添加剂选自炭黑、金属粉末及其组

合。

24.根据权利要求1所述的方法，其中所述方法是连续方法。

25.根据权利要求1所述的方法，其中所述方法是自动化方法。

26.根据权利要求1所述的方法，其中所述导电碳源包含炭黑和橡胶。

27.根据权利要求26所述的方法，其中所述导电碳源包含1wt％至10wt％的炭黑。

28.根据权利要求27所述的方法，其中所述导电碳源包含4wt％至6wt％的炭黑。

29.根据权利要求1所述的方法，其中所述施加电压脉冲的步骤使用DC电压。

30.根据权利要求1所述的方法，其中所述施加电压脉冲的方法使用AC电压。

31.根据权利要求1所述的方法，其中所述电压脉冲使用电源施加，所述电源使用三相电功率。

32.一种方法，其包括通过横跨基本上不是石墨烯的导电碳源施加电压脉冲来合成石墨烯，其中当横跨导电碳源施加电压脉冲时，存在杂原子以提供掺杂的或含杂原子的石墨烯产品。

33.根据权利要求32所述的方法，其中所述杂原子选自氮、磷、硼及其混合物。

34.根据权利要求32所述的方法，其中所述杂原子选自金属、半金属及其混合物。

35.根据权利要求32所述的方法，其中所述杂原子源选自三聚氰胺、氨基硼烷、三聚氰胺-甲醛树脂、膦、磷酸盐、金属盐、金属氧化物及其混合物。

36.一种设备，包含：

(a)碳原料，其包含基本上不是石墨烯的导电碳源；

(b)非导电性容器，其可操作以用于约束所述导电碳源；和

(c)电极，其可操作以用于在所述非导电性容器内横跨所述导电碳源施加电压脉冲，以合成石墨烯。

37.根据权利要求36所述的设备，其中所述设备进一步包含管道，通过该管道能够将所述导电碳源输送到所述非导电性容器。

38.根据权利要求36所述的设备，其中所述设备进一步包含腔室，当所述电极施加电压脉冲时，所述非导电性容器能够位于所述腔室中。

39.根据权利要求36所述的设备，其中所述非导电性容器包含石英或陶瓷材料。

40.根据权利要求36所述的设备，其中所述非导电性容器包含石英管。

41.根据权利要求36所述的设备，其中：

(a)所述设备包含多个所述非导电性容器；和

(b)所述设备进一步包含带或螺杆和收集箱；和

(c)所述带或螺杆可操作以用于：

(i)在所述导电碳源填充在所述非导电性容器中之后，将多个所述非导电性容器中的所述容器输送到所述腔室中；和

(ii)将所述非导电性容器输送离开所述腔室到所合成的石墨烯能够收集在所述收集箱中的位置。

42.根据权利要求36所述的设备，其中所述设备包含多个可操作以用于施加所述电压脉冲的电容器。

43.根据权利要求36所述的设备，其中所述设备包含可操作以用于控制所述电压脉冲

的施加的控制器和机械继电器。

44.根据权利要求43所述的设备，其中所述设备包含操作地连接到控制器和机械继电器上的电感器和二极管。

45.根据权利要求36所述的设备，其中所述设备进一步包含切断开关。

46.根据权利要求36所述的设备，其中所述导电碳源包含电导率是至少10^{-5}S/cm的碳源。

47.根据权利要求46所述的设备，其中所述碳源的电导率是至少10^{-3}S/cm。

48.根据权利要求36所述的设备，其中所述导电碳源包含碳源和导电碳源添加剂。

49.根据权利要求48所述的设备，其中所述导电碳源是碳粉。

50.根据权利要求49所述的设备，其中：

(a)所述碳源的电导率是至少至多10^{-6}S/cm；和

(b)所述导电碳源的电导率是至少10^{-5}S/cm。

51.根据权利要求50所述的设备，其中所述导电碳源的电导率是至少10^{-3}S/cm。

52.根据权利要求36所述的设备，其中所述设备可操作以用于进行由所述导电碳源合成石墨烯的连续方法。

53.根据权利要求36所述的设备，其中所述设备可操作以用于进行由所述导电碳源合成石墨烯的自动化方法。

54.一种系统，其包含根据权利要求36所述的设备。

55.根据权利要求54所述的系统，其中所述设备可操作地连接到DC电压源。

56.根据权利要求54所述的系统，其中所述设备可操作地连接到AC电压源。

57.根据权利要求54所述的系统，其中所述设备可操作地连接到使用三相电功率的电源。

58.根据权利要求57所述的系统，其中所述电源使用三相电功率，随后是全波整流。

59.根据权利要求57所述的系统，其中所述电源使用过零继电器来控制所述电压脉冲的持续时间。

60.根据权利要求59所述的系统，其中所述电源进一步包含计算机控制，其中所述计算机控制可操作以基于允许通过所述过零继电器的半周期的数目，来选择所述电压脉冲的持续时间。

61.根据权利要求57所述的系统，其中所述电源可操作以使用120、208、277、480伏AC(RMS)均方根三相中的之一。

62.根据权利要求57所述的系统，其中所述电源包含可操作以提供AC功率的三相发电机。

63.根据权利要求62所述的系统，其中所述三相发电机机械联接到AC电机上。

64.根据权利要求62所述的系统，其中：

(a)所述三相发电机包含转子；和

(b)所述三相发电机可操作以通过由于所述转子的惯性而将机械功率快速转化成电流来提供AC功率。

65.根据权利要求62所述的系统，其中：

(a)所述三相发电机包含飞轮；和

(b)所述三相发电机可操作以使用所述飞轮提供AC功率，以便提供更长的持续时间和稳定的电压和电流输出。

66.根据权利要求54所述的系统，其中：

(a)所述设备包含可操作以用于施加所述电压脉冲的多个电容器；和

(b)所述设备包含可操作以用于控制所述电压脉冲的施加的控制器和机械继电器。

67.根据权利要求66所述的设备，其中所述设备包含操作地连接到控制器和机械继电器上的电感器和二极管。

68.根据权利要求54所述的设备，其中所述设备进一步包含切断开关。

69.一种形成2D材料的方法，其中所述方法包括：

(a)选择包含前体的前体材料；

(b)横跨所述材料施加电压脉冲以形成所述2D材料。

70.根据权利要求69所述的方法，其中所述前体的电导率大于10^{-6}S/cm。

71.根据权利要求70所述的方法，其中所述前体包含金属源。

72.根据权利要求71所述的方法，其中所述金属源选自铁粉、钼粉、钨金属和铜金属。

73.根据权利要求70所述的方法，其中所述前体包含非金属源。

74.根据权利要求73所述的方法，其中所述非金属源选自炭黑、煅烧的石油焦。

75.根据权利要求69所述的方法，其中：

(a)所述前体的电导率小于10^{-6}S/cm；

(b)所述前体材料进一步包含导电源；和

(c)所述前体材料的电导率大于10^{-5}S/cm。

76.根据权利要求75所述的方法，其中所述前体的电导率小于10^{-7}S/cm。

77.根据权利要求75所述的方法，其中所述前体选自二硫化钼(MoS_2)、四硫代钼酸铵($(NH_4)_2MoS_4$)、硼烷氨络合物(BH_3NH_3)、红磷及其组合。

78.根据权利要求75所述的方法，其中所述导电源选自碳材料、金属粉末及其组合。

79.根据权利要求69所述的方法，其中所述前体选自二硫化钼(MoS_2)、四硫代钼酸铵($(NH_4)_2MoS_4$)、硼烷氨络合物(BH_3NH_3)、红磷及其组合。

80.根据权利要求69所述的方法，其中所述前体包含二硫化钼(MoS_2)或四硫代钼酸铵($(NH_4)_2MoS_4$)。

81.根据权利要求80所述的方法，其中所述2D材料包含1T'-MoS_2和2H-MoS_2。

82.根据权利要求69所述的方法，其中所述前体包含硼烷氨络合物(BH_3NH_3)。

83.根据权利要求82所述的方法，其中所述2D材料包含六方氮化硼(h-BN)。

84.根据权利要求69所述的方法，其中所述前体包含红磷。

85.根据权利要求84所述的方法，其中所述2D材料包含黑磷。

86.根据权利要求69所述的方法，其中所述横跨所述材料施加电压脉冲以形成所述2D材料的步骤包括：

(a)横跨所述材料施加电压脉冲的数目，其中所述电压脉冲的数目是1个脉冲至100个脉冲；

(b)所述电压脉冲各自的持续时长是1微秒至5秒；

(c)所述电压脉冲各自的电流是0.01A/cm^2至10000A/cm^2；和

(d)所述电压脉冲各自的电压是10V至4000V。

87.根据权利要求86所述的方法,其中:

(a)所述电压脉冲的数目是1个脉冲至10个脉冲;

(b)所述电压脉冲各自的持续时长是10微秒至1000毫秒;

(c)所述电压脉冲各自的电流是0.1A/cm^2至1000A/cm^2;和

(d)所述电压脉冲各自的电压是100V至400V。

88.根据权利要求69所述的方法,其中所述施加电压脉冲的步骤使用DC电压。

89.根据权利要求69所述的方法,其中所述施加电压脉冲的步骤使用AC电压。

90.根据权利要求69所述的方法,其中所述电压脉冲使用电源施加,所述电源使用三相电功率。

91.一种设备,其包含:

(a)包含前体的前体材料;

(b)非导电性容器,其可操作以用于约束所述前体材料;和

(c)电极,其可操作以用于在所述非导电性容器内横跨所述前体材料施加电压脉冲,以制备2D材料。

92.根据权利要求91所述的设备,其中所述设备进一步包含管道,通过所述管道能够将所述前体输送到所述非导电性容器。

93.根据权利要求91所述的设备,其中所述设备进一步包含腔室,当所述电极施加电压脉冲时,所述非导电性容器能够位于所述腔室内。

94.根据权利要求91所述的设备,其中所述非导电性容器包含石英或陶瓷材料。

95.根据权利要求91所述的设备,其中:

(a)所述设备包含多个所述非导电性容器;

(b)所述设备进一步包含带或螺杆和收集箱;和

(c)所述带或螺杆可操作以:

(i)在所述前体材料填充在所述非导电性容器之后,将多个所述非导电性容器中的所述非导电性容器输送到所述腔室中;和

(ii)将所述非导电性容器输送离开所述腔室到所制备的2D材料能够收集在所述收集箱中的位置。

96.根据权利要求91所述的设备,其中所述设备包含可操作以用于施加电压脉冲的多个电容器。

97.根据权利要求91所述的设备,其中所述设备包含可操作以用于控制所述电压脉冲的施加的控制器和机械继电器。

98.根据权利要求97所述的设备,其中所述设备包含操作地连接到控制器和机械继电器上的电感器和二极管。

99.根据权利要求91所述的设备,其中所述设备进一步包含切断开关。

100.根据权利要求91所述的设备,其中所述前体的电导率是至少10^{-5}S/cm。

101.根据权利要求100所述的设备,其中所述前体的电导率是至少10^{-3}S/cm。

102.根据权利要求91所述的设备,其中所述前体材料进一步包含导电源。

103.根据权利要求102所述的设备,其中:

(a)所述前体的电导率是至少至多10^{-6}S/cm;和

(b)所述导电源的电导率是至少10^{-5}S/cm。

104.根据权利要求103所述的设备,其中所述前体材料的电导率是至少10^{-3}S/cm。

105.根据权利要求91所述的设备,其中所述设备可操作以用于进行由所述前体材料产生2D材料的连续方法。

106.根据权利要求91所述的设备,其中所述设备可操作以用于进行由所述前体材料产生2D材料的自动化方法。

107.一种系统,其包含根据权利要求91所述的设备。

108.根据权利要求107所述的系统,其中所述设备可操作地连接到DC电压源。

109.根据权利要求107所述的系统,其中所述设备可操作地连接到AC电压源。

110.根据权利要求107所述的系统,其中所述设备可操作地连接到使用三相电功率的电源。

111.根据权利要求110所述的系统,其中所述电源使用三相电功率,随后是全波整流。

112.根据权利要求110所述的系统,其中所述电源使用过零继电器来控制所述电压脉冲的持续时间。

113.根据权利要求112所述的系统,其中所述电源进一步包含计算机控制,其中所述计算机控制可操作以基于允许通过所述过零继电器的半周期的数目,来选择所述电压脉冲的持续时间。

114.根据权利要求110所述的系统,其中所述电源可操作以使用120、208、277、480伏AC(RMS)均方根三相中的之一。

115.根据权利要求110所述的系统,其中所述电源包含可操作以提供AC功率的三相发电机。

116.根据权利要求115所述的系统,其中所述三相发电机机械联接到AC电机上。

117.根据权利要求115所述的系统,其中:

(a)所述三相发电机包含转子;和

(b)所述三相发电机可操作以通过由于所述转子的惯性而将机械功率快速转化成电流来提供AC功率。

118.根据权利要求115所述的系统,其中:

(a)所述三相发电机包含飞轮;和

(b)所述三相发电机可操作以使用所述飞轮提供AC功率,以便提供更长的持续时间和稳定的电压和电流输出。

119.根据权利要求107所述的系统,其中:

(a)所述设备包含可操作以用于施加所述电压脉冲的多个电容器;和

(b)所述设备包含可操作以用于控制所述电压脉冲的施加的控制器和机械继电器。

120.根据权利要求119所述的系统,其中所述设备包含操作地连接到控制器和机械继电器上的电感器和二极管。

121.根据权利要求107所述的系统,其中所述设备进一步包含切断开关。

122.一种方法,其包括合成大批量的乱层石墨烯。

123.根据权利要求122所述的方法,其中所述方法包括闪蒸石墨烯工艺,以由碳基材料

制造乱层石墨烯。

124.根据权利要求122所述的方法，其中所述乱层石墨烯是低缺陷乱层石墨烯。

125.根据权利要求122所述的方法，其进一步包括用所述乱层石墨烯制造复合材料。

126.一种方法，其包括通过横跨基本上不是石墨烯的导电碳源施加电压脉冲来合成乱层石墨烯。

127.根据权利要求126所述的方法，其中所述导电碳源的电导率大于10^{-5}S/cm。

128.根据权利要求127所述的方法，其中所述导电碳源的电导率大于10^{-3}S/cm。

129.根据权利要求126所述的方法，其中所述电压脉冲的持续时间是1微秒至5秒。

130.根据权利要求129所述的方法，其中所述电压脉冲的持续时间是100毫秒至500毫秒。

131.根据权利要求126所述的方法，其中所述电压脉冲重复2次至100次。

132.根据权利要求131所述的方法，其中所述电压脉冲重复2次至10次。

133.根据权利要求126所述的方法，其中横跨所述样品的电流是0.01A/cm^2至10000A/cm^2。

134.根据权利要求133所述的方法，其中横跨所述样品的电流是0.1A/cm^2至1000A/cm^2。

135.根据权利要求126所述的方法，其中横跨所述样品的电压是10V/cm至4000V/cm。

136.根据权利要求135所述的方法，其中横跨所述样品的电压是100V/cm至400V/cm。

137.根据权利要求126所述的方法，其中所述导电碳源选自无烟煤、经较高温度处理的生物炭、煅烧的石油焦、次石墨、碳纳米管、沥青质、乙炔黑、炭黑及其混合物。

138.根据权利要求126所述的方法，其中所述导电碳源包含导电碳源添加剂，所述导电碳源添加剂使得所述导电碳源具有足够的电导率以用于所述方法。

139.根据权利要求138所述的方法，其中：

(a)所述导电碳源添加剂选自无烟煤、经较高温度处理的生物炭、煅烧的石油焦、碳纳米管、石墨烯量子点、乙炔黑、炭黑、次石墨、石墨烯或其混合物；

(b)所述导电碳源是选自以下的较低电导率碳材料：粪便、塑料、乙烯基聚合物、缩聚物、逐步增长聚合物、链增长聚合物、活性聚合物、橡胶、腐殖酸、碳水化合物、米粉、食品废料、食品、煤、有机废料、有机材料、烟煤、焦炭、石油焦、石油、石油产品、从天然气或石油或二氧化碳中脱出非碳原子后的碳、木材、纤维素、叶、枝、草、生物质、动物尸体、鱼尸体、蛋白质及其混合物；和

(c)将所述导电碳源添加剂加入至所述较低电导率碳材料，以使得较低电导率源具有足够的电导率以用于所述方法。

140.根据权利要求126所述的方法，其中所述导电碳源包含：

(a)电导率至多为10^{-7}S/cm的碳源；和

(b)与所述碳源互混的导电碳源添加剂，其中所述导电碳源的电导率是至少10^{-5}S/cm。

141.根据权利要求140所述的方法，其中所述导电碳源的电导率是至少10^{-3}S/cm。

142.根据权利要求141所述的方法，其中所述导电碳源添加剂选自炭黑、金属粉末及其组合。

143.根据权利要求126所述的方法，其中所述方法是连续方法。

144.根据权利要求126所述的方法，其中所述方法是自动化方法。

145.根据权利要求126所述的方法,其中:

(a)所述方法合成至少1g的块体石墨烯材料;和

(b)所述乱层石墨烯是所述块体石墨烯材料的至少90wt%。

146.一种块体石墨烯材料,其中:

(a)大部分的所述块体石墨烯材料是乱层石墨烯;和

(b)所述块体石墨烯材料的重量是至少1g。

147.根据权利要求146所述的块体石墨烯材料,其中至少90wt%的所述石墨烯是乱层石墨烯。

148.根据权利要求146所述的块体石墨烯材料,其中:

(a)所述块体石墨烯材料由主要包含固体碳源的碳源材料合成,和

(b)所述固体碳源是固态的碳源。

149.根据权利要求148所述的块体石墨烯材料,其中所述固体碳源占所述碳源材料的至少90wt%。

150.根据权利要求146所述的块体石墨烯材料,其中:

(a)所述块体石墨烯材料由主要包含液体碳源的碳源材料合成,和

(b)所述液体碳源是液态的碳源。

151.根据权利要求150所述的块体石墨烯材料,其中所述液体碳源占所述碳源材料的至少90wt%。

152.一种复合材料,其包含乱层石墨烯和第二材料。

153.根据权利要求152所述的复合材料,其中所述第二材料选自混凝土、水泥、塑料、漆、涂料、泡沫、聚氨酯泡沫、地板材料、屋顶材料、木材、胶合板、铝、钢、铜、金属、沥青、金属氧化物、碳-碳复合材料、纤维、膜及其组合。

154.根据权利要求152所述的复合材料,其中所述复合材料包含0.001wt%至10wt%的乱层石墨烯。

155.根据权利要求152所述的复合材料,其中所述复合材料的拉伸强度大于没有所述乱层石墨烯的所述第二材料的拉伸强度。

156.根据权利要求155所述的复合材料,其中所述复合材料的拉伸强度比没有所述乱层石墨烯的所述第二材料的拉伸强度大至少10%。

157.根据权利要求152所述的复合材料,其中所述复合材料的抗压强度大于没有所述乱层石墨烯的所述第二材料的抗压强度。

158.根据权利要求157所述的复合材料,其中所述复合材料的抗压强度比没有所述乱层石墨烯的所述第二材料的抗压强度大至少10%。

159.根据权利要求152所述的复合材料,其中所述复合材料的杨氏模量明显不同于没有所述乱层石墨烯的所述第二材料的杨氏模量。

160.根据权利要求159所述的复合材料,其中所述复合材料的杨氏模量与没有所述乱层石墨烯的所述第二材料的杨氏模量相差至少10%。

161.根据权利要求152所述的复合材料,其中所述复合材料的屈服强度大于没有所述乱层石墨烯的所述第二材料的屈服强度。

162.根据权利要求160所述的复合材料,其中所述复合材料的屈服强度比没有所述乱

层石墨烯的所述第二材料的屈服强度大至少10%。

163.根据权利要求152所述的复合材料,其中所述复合材料的电导率大于没有所述乱层石墨烯的所述第二材料的电导率。

164.根据权利要求163所述的复合材料,其中所述复合材料的电导率比没有所述乱层石墨烯的所述第二材料的电导率大至少10西门子/厘米。

165.根据权利要求152所述的复合材料,其中所述复合材料的热导率大于没有所述乱层石墨烯的所述第二材料的热导率。

166.根据权利要求165所述的复合材料,其中所述复合材料的热导率比没有所述乱层石墨烯的所述第二材料的热导率高至少1瓦/米-开尔文。

167.根据权利要求152所述的复合材料,其中所述第二材料是液体材料。

168.根据权利要求167所述的复合材料,其中所述液体材料选自冷却液、传动液、润滑剂、油及其组合。

169.根据权利要求167所述的复合材料,其中所述液体材料选自钻井液和压裂液。

170.根据权利要求167所述的复合材料,其中所述乱层石墨烯是所述液体材料的流体损失防止添加剂。

171.根据权利要求167所述的复合材料,其中所述复合材料的粘度比没有所述乱层石墨烯的所述液体材料的粘度大至少1毫帕-秒。

172.根据权利要求152所述的复合材料,其中所述第二材料是干润滑剂。

173.一种干润滑剂,其包含乱层石墨烯。

174.根据权利要求173所述的干润滑剂,其中所述干润滑剂是所述乱层石墨烯。

175.一种低缺陷乱层石墨烯的组合物。

176.根据权利要求175所述的组合物,其中:

(a)所述乱层石墨烯包含多个石墨烯片,和

(b)所述石墨烯片主要包含sp^2杂化碳原子。

177.根据权利要求165所述的组合物,其中所述石墨烯片包含至少70原子%的sp^2杂化碳原子。

178.一种方法,其包括乱层石墨烯的化学共价官能化,其中官能化原子选自氧、碳、金属、硫、磷、非金属、类金属及其组合。

179.一种方法,其包括通过以下一种或多种物质进行的乱层石墨烯的化学非共价官能化:表面活性剂、DNA、蛋白质、聚合物、芳族化合物、有机小分子、气体、地下水污染物、生物细胞、微生物、多氯联苯、高氯酸盐和硼酸盐。

180.一种方法,其包括:

(a)选择包含乱层石墨烯的材料;和

(b)使用所述材料作为结垢抑制剂或作为腐蚀抑制剂。

181.根据权利要求180所述的方法,其中所述材料是所述乱层石墨烯。

182.一种包含乱层石墨烯的传感器器件,其中所述乱层石墨烯在所述传感器器件中可操作以基于分析物的吸附而改变电性能。

183.根据权利要求182所述的传感器器件,其中所述电性能选自迁移率、电阻、电导及其组合。

184.根据权利要求182所述的传感器器件，其中所述分析物选自气体、生物试剂、神经试剂及其组合。

185.一种包含乱层石墨烯的器件，其中所述器件选自光学器件、光电子器件和可操作以用于电子或光子的场致发射的器件。

闪蒸焦耳加热合成方法及其组合物

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2018年9月5日提交的美国专利申请系列号62/727510和2019年7月30日提交的美国专利申请系列号62/880482的优先权，各自的标题为“通过闪蒸焦耳加热的亚秒石墨烯合成”，所述专利申请是本发明的所有者共同拥有的。这些专利申请以其全部并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及合成石墨烯和其他材料的方法，和更特别地，涉及通过闪蒸焦耳加热(FJH)来块体合成乱层石墨烯和其他材料的方法。

[0004] 政府利益

[0005] 本发明在由美国国防部/空军科学研究办公室授予的授权号FA9550-14-1-0111下在政府支持下做出。美国政府享有本发明中的某些权利。

[0006] 发明背景

[0007] 大多数块体(bulk)级别的石墨烯通过自上向下方案通过石墨剥离来生产，往往需要大量溶剂和高能混合、剪切、超声处理或电化学处理[Allen 2009;Yi 2015;Hernandez 2008]。这提供AB堆叠的石墨烯，其中在石墨烯层之间存在高度对齐次序。虽然石墨化学氧化成氧化石墨烯促进了剥离，但是它需要苛刻的氧化剂，并且在随后的还原步骤时留下有缺陷的穿孔结构的石墨烯[Hernandez 2008;Eda 2008]。如果通过化学气相沉积或高级合成有机方法来进行，则从下向上合成高品质石墨烯往往局限于超小的量，或如果在本体溶液中进行，则它提供充斥缺陷的结构。Eda 2008;Li 2008]。因此，需要一种改进的合成石墨烯和其他材料的方法。

发明内容

[0008] 已经发现许多廉价的碳源如煤、石油焦、生物炭、炭黑、丢弃的食品、橡胶轮胎和混合塑料废料的闪蒸焦耳加热(FJH)可以在小于1秒内提供克级别的石墨烯。所述石墨烯称作“闪蒸石墨烯”(“FG”)。所述方法不使用炉子并且不使用溶剂或反应性气体。收率取决于源的碳含量；如果使用高碳源，收率可以是80-90％，并且碳纯度大于99％。通过拉曼分光分析，FG表现出低强度或不存在D带，并且$I_{2D/G}$达到大于10和有时候甚至是17，这使得FG是迄今所报告的最低缺陷石墨烯。通过拉曼分析观察到FG是乱层的，这意味着在石墨烯层之间具有很少的次序，由此促进它在复合材料形成期间通过混合而快速剥离；这样的快速剥离不能由更常见的AB堆叠石墨烯来完成。FG的乱层性质使得它有别于产生AB堆叠石墨烯的大多数其他形式的块体石墨烯合成。FG是特别吸引人的，因为可以将混合塑料废料转化成单组分石墨烯，而废弃的食品废料可以变成固定的碳FG而非垃圾填埋场中的二氧化碳和甲烷。FG合成的电能成本仅是约7.2kJ·g^{-1}。这使得FG适合用于塑料、金属、漆、混凝土和其他建筑材料的块体复合材料。它的乱层性质促进了FG在该宽范围的复合材料和溶剂中的良好分散。

[0009] 此外，2D材料可以通过横跨各自前体施加电压脉冲(即闪蒸焦耳加热)来制备。本发明进一步涵盖一种以毫秒时间尺度合成不同种类的2D材料的方法，并且这种方法的成本是非常低的。与其他方法如化学气相沉积(CVD)和水热法相比，可以在短得多的时间段内获得更高的收率，并且无需在进行过程中使用任何溶剂(这是明显更经济的)。电压脉冲方法是非常短的，这使得可以合成一些通过其他方法非常难以合成的亚稳定形式的2D材料，例如1T'-MoS_2和黑磷。

[0010] 通常，在一种实施方案中，本发明特征在于一种方法，其包括通过横跨基本上不是石墨烯的导电碳源施加电压脉冲来合成石墨烯。

[0011] 本发明的实施方案可以包括一个或多个以下的特征：

[0012] 所述导电碳源的电导率可以大于10^{-5}S/cm。

[0013] 所述导电碳源的电导率可以大于10^{-3}S/cm。

[0014] 所述电压脉冲的持续时间可以是1微秒至5秒。

[0015] 所述电压脉冲的持续时间可以是100毫秒至500毫秒。

[0016] 所述电压脉冲可以重复2次至100次。

[0017] 所述电压脉冲可以重复2次至10次。

[0018] 横跨所述样品的电流可以是0.01A/cm^2至10000A/cm^2。

[0019] 横跨所述样品的电流可以是0.1A/cm^2至1000A/cm^2。

[0020] 横跨所述样品的电压可以是10V/cm至4000V/cm。

[0021] 横跨所述样品的电压可以是100V/cm至400V/cm。

[0022] 所述导电碳源可以选自无烟煤、经较高温度处理的生物炭、煅烧的石油焦、次石墨、碳纳米管、沥青质、乙炔黑、炭黑及其混合物。

[0023] 所述导电碳源可以包括导电碳源添加剂，该导电碳源添加剂使得导电碳源具有足够的电导率以用于所述方法。

[0024] 所述导电碳源添加剂可以选自无烟煤、经较高温度处理的生物炭、煅烧的石油焦、碳纳米管、石墨烯量子点、乙炔黑、炭黑、次石墨、石墨烯或其混合物。所述导电碳源可以是较低电导率碳材料，选自粪便、塑料、乙烯基聚合物、缩聚物、逐步增长聚合物、链增长聚合物、活性聚合物、橡胶、腐殖酸、碳水化合物、米粉、食品废料、食品、煤、有机废料、有机材料、烟煤、焦炭、石油焦、石油(oil)、石油产品、从天然气或石油或二氧化碳中脱出非碳原子后的碳、木材、纤维素、叶、枝、草、生物质、动物尸体、鱼尸体、蛋白质及其混合物。所述导电碳源添加剂可以加入至所述较低电导率碳材料以使得所述较低电导率源具有足够的电导率以用于所述方法。

[0025] 在所述方法之前，所述导电碳源可以包括小于50％的石墨烯。

[0026] 在所述方法之前，所述导电碳源可以基本上不包括可分光法检测出的石墨烯。

[0027] 所述方法的产品收率可以包括至少70％石墨烯。

[0028] 所述产品收率可以是至少90％石墨烯。

[0029] 所述产品收率可以是100％石墨烯。

[0030] 所合成的石墨烯可以是乱层石墨烯。

[0031] 所述导电碳源可以包括电导率是至多10^{-7}S/cm的碳源。所述导电碳源可以进一步包括与所述碳源互混的导电碳源添加剂。所述导电碳源的电导率可以是至少10^{-5}S/cm。

[0032] 所述导电碳源的电导率可以是至少10^{-3}S/cm。

[0033] 所述导电碳源添加剂可以选自炭黑、金属粉末及其组合。

[0034] 所述方法可以是连续方法。

[0035] 所述方法可以是自动化方法。

[0036] 所述导电碳源可以包括炭黑和橡胶。

[0037] 所述导电碳源可以包括1wt％至10wt％的炭黑。

[0038] 所述导电碳源可以包括4wt％至6wt％的炭黑。

[0039] 所述施加电压脉冲的步骤可以使用DC电压。

[0040] 所述施加电压脉冲的步骤可以使用AC电压。

[0041] 所述电压脉冲可以使用电源施加，该电源使用三相电功率。

[0042] 通常，在另一实施方案中，本发明的特征在于一种方法，其包括通过横跨基本上不是石墨烯的导电碳源施加电压脉冲来合成石墨烯。当横跨导电碳源施加电压脉冲时，存在杂原子以提供掺杂的或含杂原子的石墨烯产品。

[0043] 本发明的实施方案可以包括下面的一个或多个特征：

[0044] 所述杂原子可以选自氮、磷、硼及其混合物。

[0045] 所述杂原子可以选自金属、半金属及其混合物。

[0046] 所述杂原子源可以选自三聚氰胺、氨基硼烷、三聚氰胺-甲醛树脂、膦、磷酸盐、金属盐、金属氧化物及其混合物。

[0047] 通常，在另一实施方案中，本发明特征在于一种设备，其包括碳原料。所述碳原料包括基本上不是石墨烯的导电碳源。所述设备进一步包括非导电性容器，其可操作以用于约束所述导电碳源。所述设备进一步包括电极，其可操作以用于在所述非导电性容器内横跨所述导电碳源施加电压脉冲，以合成石墨烯。

[0048] 本发明的实施方案可以包括一个或多个以下的特征：

[0049] 所述设备可以进一步包括管道，通过所述管道可以将所述导电碳源输送到所述非导电性容器。

[0050] 所述设备可以进一步包括腔室，当所述电极施加电压脉冲时，所述非导电性容器可以位于所述腔室内。

[0051] 所述非导电性容器可以包括石英或陶瓷材料。

[0052] 所述非导电性容器可以包括石英管。

[0053] 所述设备可以包括多个所述非导电性容器。所述设备可以进一步包括带或螺杆和收集箱。在所述导电碳源填充在所述非导电性容器中后，所述带或螺杆可以可操作以用于将多个所述非导电性容器中的容器输送到所述腔室中。所述带或螺杆可以进一步可操作以用于将所述非导电性容器输送离开所述腔室到所合成的石墨烯可以收集在收集箱中的位置。

[0054] 所述设备可以包括可操作以用于施加电压脉冲的多个电容器。

[0055] 所述设备可以包括可操作以用于控制所述电压脉冲的施加的控制器和机械继电器。

[0056] 所述设备可以包括可操作地连接到控制器和机械继电器上的电感器和二极管。

[0057] 所述设备可以进一步包括切断开关。

[0058] 所述导电碳源可以包括电导率是至少10^{-5}S/cm的碳源。

[0059] 所述碳源的电导率可以是至少10^{-3}S/cm。

[0060] 所述导电碳源可以包括碳源和导电碳源添加剂。

[0061] 所述导电碳源可以是碳粉。

[0062] 所述碳源的电导率可以是至少至多10^{-6}S/cm。所述导电碳源的电导率可以是至少10^{-5}S/cm。

[0063] 所述导电碳源的电导率可以是至少10^{-3}S/cm。

[0064] 所述设备可以可操作以用于进行由所述导电碳源合成石墨烯的连续方法。

[0065] 所述设备可以可操作以用于进行由所述导电碳源合成石墨烯的自动化方法。

[0066] 通常,在另一实施方案中,本发明特征在于一种系统,其包括上述的设备。

[0067] 本发明的实施方案可以包括一个或多个以下的特征:

[0068] 所述设备可以可操作地连接到DC电压源。

[0069] 所述设备可以可操作地连接到AC电压源。

[0070] 所述设备可以可操作地连接到使用三相电功率的电源。

[0071] 所述电源可以使用三相电功率,随后是全波整流。

[0072] 所述电源可以使用过零继电器来控制电压脉冲的持续时间。

[0073] 所述电源可以进一步包括计算机控制。该计算机控制可以可操作以基于允许通过所述过零继电器的半周期的数目来选择电压脉冲的持续时间。

[0074] 所述电源可以可操作以使用120、208、277、480伏AC(RMS)均方根三相中的之一。

[0075] 所述电源可以包括可操作以提供AC功率的三相发电机。

[0076] 所述三相发电机可以机械联接到AC电机。

[0077] 所述三相发电机可以包括转子。所述三相发电机可以可操作以通过由于转子的惯性而将机械功率快速转化成电流来提供AC功率。

[0078] 所述三相发电机可以包括飞轮。所述三相发电机可以可操作以使用飞轮提供AC功率,以便提供更长的持续时间和稳定的电压和电流输出。

[0079] 所述设备可以包括可操作以用于施加电压脉冲的多个电容器。所述设备可以包括可操作以用于控制所述电压脉冲的施加的控制器和机械继电器。

[0080] 所述设备可以包括操作地连接到控制器和机械继电器上的电感器和二极管。

[0081] 所述设备可以进一步包括切断开关。

[0082] 通常,在另一实施方案中,本发明特征在于一种形成2D材料的方法。该方法包括选择包括前体的前体材料。该方法进一步包括横跨所述材料施加电压脉冲以形成2D材料。

[0083] 本发明的实施方案可以包括一个或多个以下的特征:

[0084] 所述前体的电导率可以大于10^{-6}S/cm。

[0085] 所述前体可以包括金属源。

[0086] 所述金属源可以选自铁粉、钼粉、钨金属和铜金属。

[0087] 所述前体可以包括非金属源。

[0088] 所述非金属源可以选自炭黑、煅烧的石油焦。

[0089] 所述前体的电导率可以小于10^{-6}S/cm。所述前体材料可以进一步包括导电源。所述前体材料的电导率可以大于10^{-5}S/cm。

[0090] 所述前体的电导率可以小于10^{-7}S/cm。

[0091] 所述前体可以选自二硫化钼(MoS_2)、四硫代钼酸铵($(NH_4)_2MoS_4$)、硼烷氨络合物(BH_3NH_3)、红磷及其组合。

[0092] 所述导电源可以选自碳材料、金属粉末及其组合。

[0093] 所述前体可以选自二硫化钼(MoS_2)、四硫代钼酸铵($(NH_4)_2MoS_4$)、硼烷氨络合物(BH_3NH_3)、红磷及其组合。

[0094] 所述前体可以包括二硫化钼(MoS_2)或四硫代钼酸铵($(NH_4)_2MoS_4$)。

[0095] 所述2D材料可以包括1T'-MoS_2和2H-MoS_2。

[0096] 所述前体可以包括硼烷氨络合物(BH_3NH_3)。

[0097] 所述2D材料可以包括六方氮化硼(h-BN)。

[0098] 所述前体可以包括红磷。

[0099] 所述2D材料可以包括黑磷。

[0100] 所述横跨所述材料施加电压脉冲以形成2D材料的步骤可以包括横跨所述材料施加电压脉冲的数目。所述电压脉冲的数目可以是1个脉冲至100个脉冲。所述横跨所述材料施加电压脉冲以形成2D材料的步骤可以包括每个电压脉冲的持续时长是1微秒至5秒。所述横跨所述材料施加电压脉冲以形成2D材料的步骤可以包括每个电压脉冲的电流是0.01A/cm^2至10000A/cm^2。所述横跨所述材料施加电压脉冲以形成2D材料的步骤可以包括每个电压脉冲的电压是10V至4000V。

[0101] 所述电压脉冲的数目可以是1个脉冲至10个脉冲。每个电压脉冲的持续时长可以是10微秒至1000毫秒。每个电压脉冲的电流可以是0.1A/cm^2至1000A/cm^2。每个电压脉冲的电压可以是100V至400V。

[0102] 所述施加电压脉冲的步骤可以使用DC电压。

[0103] 所述施加电压脉冲的步骤可以使用AC电压。

[0104] 所述电压脉冲可以使用电源施加,所述电源使用三相电功率。

[0105] 通常,在另一实施方案中,本发明特征在于一种设备,其包括:包括前体的前体材料。所述设备进一步包括可操作以用于约束所述前体材料的非导电性容器。所述设备进一步包括电极,其可操作以用于在所述非导电性容器内横跨所述前体材料施加电压脉冲,以制备2D材料。

[0106] 本发明的实施方案可以包括一个或多个以下的特征:

[0107] 所述设备可以进一步包括管道,通过所述管道所述前体可以输送到所述非导电性容器。

[0108] 所述设备可以进一步包括腔室,当所述电极施加电压脉冲时,所述非导电性容器可以位于所述腔室中。

[0109] 所述非导电性容器可以包括石英或陶瓷材料。

[0110] 所述设备可以包括多个所述非导电性容器。所述设备可以进一步包括带或螺杆和收集箱。在所述前体材料填充在所述非导电性容器中之后,所述带或螺杆可以可操作以用于将多个所述非导电性容器中的非导电性容器输送到所述腔室中。所述带或螺杆可以进一步可操作以用于将所述非导电性容器输送离开所述腔室到所制备的2D材料可以收集在收集箱中的位置。

[0111] 所述设备可以包括可操作以用于施加电压脉冲的多个电容器。

[0112] 所述设备可以包括可操作以用于控制电压脉冲的施加的控制器和机械继电器。

[0113] 所述设备可以包括操作地连接到控制器和机械继电器上的电感器和二极管。

[0114] 所述设备可以进一步包括切断开关。

[0115] 所述前体的电导率可以是至少10^{-5}S/cm。

[0116] 所述前体的电导率可以是至少10^{-3}S/cm。

[0117] 所述前体材料可以进一步包括导电源。

[0118] 所述前体的电导率可以是至少至多10^{-6}S/cm。所述导电源的电导率可以是至少10^{-5}S/cm。

[0119] 所述前体材料的电导率可以是至少10^{-3}S/cm。

[0120] 所述设备可以可操作以用于进行由所述前体材料产生2D材料的连续方法。

[0121] 所述设备可以可操作以用于进行由所述前体材料产生2D材料的自动化方法。

[0122] 通常,在另一实施方案中,本发明的特征在于一种系统,其包括上述设备。

[0123] 本发明的实施方案可以包括一个或多个以下的特征:

[0124] 所述设备可以可操作地连接到DC电压源。

[0125] 所述设备可以可操作地连接到AC电压源。

[0126] 所述设备可以可操作地连接到使用三相电功率的电源。

[0127] 所述电源可以使用三相电功率,随后是全波整流。

[0128] 所述电源可以使用过零继电器来控制电压脉冲的持续时间。

[0129] 所述电源可以进一步包括计算机控制。计算机控制可以可操作以基于允许通过所述过零继电器的半周期的数目来选择电压脉冲的持续时间。

[0130] 所述电源可以可操作以使用120、208、277、480伏AC(RMS)均方根三相中的之一。

[0131] 所述电源可以包括三相发电机,其可操作以提供AC功率。

[0132] 所述三相发电机可以机械联接到AC电机上。

[0133] 所述三相发电机可以包括转子。该三相发电机可以可操作以通过由于转子的惰性而将机械功率快速转化成电流来提供AC功率。

[0134] 所述三相发电机可以包括飞轮。所述三相发电机可以可操作以使用飞轮提供AC功率,以便提供更长的持续时间和稳定的电压和电流输出。

[0135] 所述设备可以包括可操作以用于施加电压脉冲的多个电容器。所述设备可以包括可操作以用于控制电压脉冲的施加的控制器和机械继电器。

[0136] 所述设备可以包括操作地连接到控制器和机械继电器上的电感器和二极管。

[0137] 所述设备可以进一步包括切断开关。

[0138] 通常,在另一实施方案中,本发明的特征在于一种方法,其包括合成大批量的乱层石墨烯。

[0139] 本发明的实施方案可以包括一个或多个以下的特征:

[0140] 所述方法可以包括闪蒸石墨烯工艺以由碳基材料制造乱层石墨烯。

[0141] 所述乱层石墨烯可以是低缺陷乱层石墨烯。

[0142] 所述方法可以进一步包括利用所述乱层石墨烯制造复合材料。

[0143] 通常,在另一实施方案中,本发明的特征在于一种方法,其包括通过横跨基本上不

是石墨烯的导电碳源施加电压脉冲来合成乱层石墨烯。

[0144] 本发明的实施方案可以包括一个或多个以下的特征：

[0145] 所述导电碳源的电导率可以大于10^{-5}S/cm。

[0146] 所述导电碳源的电导率可以大于10^{-3}S/cm。

[0147] 所述电压脉冲的持续时间可以是1微秒至5秒。

[0148] 所述电压脉冲的持续时间可以是100毫秒至500毫秒。

[0149] 所述电压脉冲可以重复2次至100次。

[0150] 所述电压脉冲可以重复2次至10次。

[0151] 横跨所述样品的电流可以是0.01A/cm^2至10000A/cm^2。

[0152] 横跨所述样品的电流可以是0.1A/cm^2至1000A/cm^2。

[0153] 横跨所述样品的电压可以是10V/cm至4000V/cm。

[0154] 横跨所述样品的电压可以是100V/cm至400V/cm。

[0155] 所述导电碳源可以选自无烟煤、经较高温度处理的生物炭、煅烧的石油焦、次石墨、碳纳米管、沥青质、乙炔黑、炭黑及其混合物。

[0156] 所述导电碳源可以包括导电碳源添加剂，其使得所述导电碳源具有足够的电导率以用于所述方法。

[0157] 所述导电碳源添加剂可以选自无烟煤、经较高温度处理的生物炭、煅烧的石油焦、碳纳米管、石墨烯量子点、乙炔黑、炭黑、次石墨、石墨烯或其混合物。所述导电碳源可以是较低电导率碳材料，选自粪便、塑料、乙烯基聚合物、缩聚物、逐步增长聚合物、链增长聚合物、活性聚合物、橡胶、腐殖酸、碳水化合物、米粉、食品废料、食品、煤、有机废料、有机材料、烟煤、焦炭、石油焦、石油、石油产品、从天然气或石油或二氧化碳中脱出非碳原子后的碳、木材、纤维素、叶、枝、草、生物质、动物尸体、鱼尸体、蛋白质及其混合物。所述导电碳源添加剂可以加入至所述较低电导率碳材料以使得该较低电导率源具有足够的电导率以用于所述方法。

[0158] 所述导电碳源可以包括电导率至多10^{-7}S/cm的碳源。所述导电碳源可以进一步包括与所述碳源互混的导电碳源添加剂。所述导电碳源的电导率可以是至少10^{-5}S/cm。

[0159] 所述导电碳源的电导率可以是至少10^{-3}S/cm。

[0160] 所述导电碳源添加剂可以选自炭黑、金属粉末及其组合。

[0161] 所述方法可以是连续方法。

[0162] 所述方法可以是自动化方法。

[0163] 所述方法可以合成至少1g的块体石墨烯材料。所述乱层石墨烯可以是所述块体石墨烯材料的至少90wt％。

[0164] 通常，在另一实施方案中，本发明的特征在于一种块体石墨烯材料。大部分的该块体石墨烯材料是乱层石墨烯。该块体石墨烯材料的重量是至少1g。

[0165] 本发明的实施方案可以包括一个或多个以下的特征：

[0166] 至少90wt％的所述石墨烯可以是乱层石墨烯。

[0167] 所述块体石墨烯材料可以由主要包括固体碳源的碳源材料合成。该固体碳源是固态的碳源。

[0168] 所述固体碳源可以占所述碳源材料的至少90wt％。

[0169] 所述块体石墨烯材料可以由主要包括液体碳源的碳源材料合成。该液体碳源是液态的碳源。

[0170] 所述液体碳源可以占所述碳源材料的至少90wt％。

[0171] 通常，在另一实施方案中，本发明的特征在于一种复合材料，其包括乱层石墨烯和第二材料。

[0172] 本发明的实施方案可以包括一个或多个以下的特征：

[0173] 所述第二材料可以选自混凝土、水泥、塑料、漆、涂料、泡沫、聚氨酯泡沫、地板材料、屋顶材料、木材、胶合板、铝、钢、铜、金属、沥青、金属氧化物、碳-碳复合材料、纤维、膜及其组合。

[0174] 所述复合材料可以包括0.001wt％至10wt％的所述乱层石墨烯。

[0175] 所述复合材料的拉伸强度可以大于没有所述乱层石墨烯的第二材料的拉伸强度。

[0176] 所述复合材料的拉伸强度可以比没有所述乱层石墨烯的第二材料的拉伸强度大至少10％。

[0177] 所述复合材料的抗压强度大于没有所述乱层石墨烯的第二材料的抗压强度。

[0178] 所述复合材料的抗压强度可以比没有所述乱层石墨烯的第二材料的抗压强度大至少10％。

[0179] 所述复合材料的杨氏模量可以基本上不同于没有所述乱层石墨烯的第二材料的杨氏模量。

[0180] 所述复合材料的杨氏模量可以与没有所述乱层石墨烯的第二材料的杨氏模量相差至少10％。

[0181] 所述复合材料的屈服强度可以大于没有所述乱层石墨烯的第二材料的屈服强度。

[0182] 所述复合材料的屈服强度可以比没有所述乱层石墨烯的第二材料的屈服强度大至少10％。

[0183] 所述复合材料的电导率可以大于没有所述乱层石墨烯的第二材料的电导率。

[0184] 所述复合材料的电导率可以比没有所述乱层石墨烯的第二材料的电导率大至少10西门子/厘米。

[0185] 所述复合材料的热导率可以大于没有所述乱层石墨烯的第二材料的热导率。

[0186] 所述复合材料的热导率可以比没有所述乱层石墨烯的第二材料的热导率高至少1瓦/米-开尔文。

[0187] 所述第二材料可以是液体材料。

[0188] 所述液体材料可以选自冷却液、传动液、润滑剂、油及其组合。

[0189] 所述液体材料可以选自钻井液和压裂液。

[0190] 所述乱层石墨烯可以是用于液体材料的流体损失防止添加剂。

[0191] 所述复合材料的粘度可以比没有所述乱层石墨烯的液体材料的粘度大至少1毫帕-秒。

[0192] 所述第二材料可以是干润滑剂。

[0193] 通常，在另一实施方案中，本发明的特征在于一种干润滑剂，其包括乱层石墨烯。

[0194] 本发明的实施方案可以包括一个或多个以下的特征：

[0195] 所述干润滑剂可以是所述乱层石墨烯。

[0196] 通常，在另一实施方案中，本发明的特征在于一种低缺陷乱层石墨烯的组合物。

[0197] 本发明的实施方案可以包括一个或多个以下的特征：

[0198] 所述乱层石墨烯包括多个石墨烯片。所述石墨烯片主要包括sp^2杂化碳原子。

[0199] 所述石墨烯片可以包括至少70原子％的sp^2杂化碳原子。

[0200] 通常，在另一实施方案中，本发明的特征在于一种方法，其包括乱层石墨烯的化学共价官能化。官能化原子选自氧、碳、金属、硫、磷、非金属、类金属及其组合。

[0201] 通常，在另一实施方案中，本发明的特征在于一种方法，其包括通过以下的一种或多种物质来进行乱层石墨烯的化学非共价官能化：表面活性剂、DNA、蛋白质、聚合物、芳族化合物、小有机分子、气体、地下水污染物、生物细胞、微生物、多氯联苯、高氯酸盐和硼酸盐。

[0202] 通常，在另一实施方案中，本发明的特征在于一种方法，其包括选择包括乱层石墨烯的材料。所述方法进一步包括使用所述材料作为结垢抑制剂或作为腐蚀抑制剂。

[0203] 本发明的实施方案可以包括一个或多个以下的特征：

[0204] 所述材料可以是所述乱层石墨烯。

[0205] 通常，在另一实施方案中，本发明的特征在于一种传感器器件，其包括乱层石墨烯。该乱层石墨烯可以在所述传感器器件中可操作以基于分析物的吸附而改变电性能。

[0206] 本发明的实施方案可以包括一个或多个以下的特征：

[0207] 所述电性能可以选自迁移率、电阻、电导及其组合。

[0208] 所述分析物可以选自气体、生物试剂、神经试剂及其组合。

[0209] 通常，在另一实施方案中，本发明的特征在于一种器件，其包括乱层石墨烯。所述器件选自光学器件、光电子器件以及可操作以用于电子或光子的场致发射的器件。

附图说明

[0210] 图1A-1F显示了由各种碳源合成的FG。图1A是FJH方法的示意图。图1B-1D是在单层的得自咖啡的FG顶上的得自炭黑的FG的HR-TEM图像，其分别具有2nm、5Å和5Å的比例尺。图1E特征在于其包括得自各种碳源的FG的拉曼光谱(显示了所获得的最佳光谱和代表性光谱)、XRD光谱和TEM图像。拉曼图中的每个像素是2μm，使用了50×放大倍率。TEM图像中的比例尺从上到下分别是5、200、5和100nm。图1F是显示闪蒸期间温度升高相比时间的图。

[0211] 图2A-2D显示了FJH系统。图2A是所述FJH系统的电示意图。图2B是安装在塑料推车上的FJH系统的照片。图2C是由小的商用老虎钳(Amazon)和激光切割的木制零件制成的样品架。图2D显示了用于图2A的FJH系统中的电容器。

[0212] 图3A-3D是CB-FG的BET表面积分析的图。

[0213] 图4显示了得自其他碳源的FG的拉曼光谱。

[0214] 图5A-5G显示了FJH临界参数。图5A是具有渐增的闪蒸电压的CB-FG的拉曼光谱。图5B是在不同的闪蒸电压下的CB-FG $I_{2D/G}$和$I_{D/G}$比率的汇总。图5C是在不同的条件下反应的CB-FG的时间-温度图。

[0215] 图5D是在不同的闪蒸持续时间下反应的CB-FG的时间-温度图。图5E是具有不同的压缩比的CB-FG的拉曼光谱。图5F是在图5C的不同的闪蒸温度下的CB-FG的拉曼光谱。图5G是在图5D的不同的闪蒸持续时间下的CB-FG的拉曼光谱。

[0216] 图6A-6C显示了超快的温度测量。图6A是温度测量装置的示意图。图6B显示了通过定制的光栅黑盒由光纤收集的样品的黑体辐射。图6C是显示了黑体辐射拟合的图。

[0217] 图7A-7F是在FJH方法之前和之后的煅烧的石油焦、预处理的咖啡和炭黑的XPS。

[0218] 图8A-8D是以下各项在空气中的TGA：(图8A)粗CB(Black Pearls2000,Cabot)和CB-FG;(图8B)粗无烟煤和无烟煤-FG;(图8C)粗煅烧的焦炭和CC-FG;和(图8D)预处理的咖啡和咖啡-FG。

[0219] 图8E是来自图8D的咖啡-FG的TGA-残留物的拉曼光谱。

[0220] 图9A-9G显示了在给定温度范围(1500-5000K)在长时间(至多5×10^{-9}s,具有NVT恒温器)内保持的具有各种特性(例如石墨域的微孔性、错位和尺寸)的结构的分子动力学(MD)模拟。比例尺是1.5nm。

[0221] 图10A-10B分别是石墨烯晶格对的(图10A)AB堆叠次序和(图10B)非AB堆叠或乱层的图示。

[0222] 图11是得自炭黑(CB)的闪蒸石墨烯的拉曼光谱的图,其显示了乱层峰。

[0223] 图12A-12B是在得自炭黑(CB)的闪蒸石墨烯的拉曼光谱中的2D峰的图。

[0224] 图13A-13E显示了CB-FG按比例放大和应用。图13A显示了提供FG的不同的尺寸和形状的FJH石英管。图13B是显示了在水/Pluronic(F-127)中的FG分散体(1%)的图。图13C显示了在$5g\cdot L^{-1}$的浓度下在各种有机溶剂中的FG分散体。图13D是用FG配混的水泥的机械性能的图。图13E是离心后$4g\cdot L^{-1}$的(图13B的)CB-FG与离心后$10g\cdot L^{-1}$的商业样品的照片。图13A、13C和13E的比例尺是1cm。

[0225] 图14是用于所述FG方法的自动化的实施方案。

[0226] 图15是可以用于本发明的一种实施方案的三相功率的三个正弦波的图示。

[0227] 图16是显示FG按比例放大的三相的图示。

[0228] 图17是由三相功率形成闪蒸石墨烯脉冲的图示。

[0229] 图18是显示已经直接控制所有三个过零继电器的FG按比例放大的三相的一种实施方案的图示。

[0230] 图19是显示各种石墨烯合成方法的时间-温度的图。

[0231] 图20A-20B是水泥和CB-FG复合材料的SEM图像。

[0232] 图21是显示PDMS、CB-FG/PDMS复合材料以及CB/PDMS复合材料的抗压强度的图。

[0233] 图22A-22H是显示在Li离子电容器和Li离子蓄电池中的FG的图。制造并循环Li离子蓄电池,然后打开所述蓄电池,并且使用阳极和阴极来制造Li离子电容器。

[0234] 图23A是CB-橡胶FG的拉曼光谱。

[0235] 图23B是CB-橡胶FG的拉曼图。

[0236] 图24A是5%CB-橡胶FG、5%CB-橡胶(200ms)FG,5%CB-橡胶(300ms)FG和5%CB-橡胶(400ms)FG的3XRD。

[0237] 图24B是5%CB-橡胶FG、5%CB-橡胶(200ms)FG、5%CB-橡胶(300ms)FG和5%CB-橡胶(400ms)FG的拉曼光谱。

[0238] 图25A是通过使用不同的闪蒸时间的闪蒸加热MoS_2的拉曼光谱。

[0239] 图25B是在不同的闪蒸时间下闪蒸加热MoS_2的收率。

[0240] 图25C是在不同的闪蒸时间下J_3-E_{2g}峰强度比率。

[0241] 图26是通过使用不同的闪蒸时间的闪蒸加热MoS_2的XPS Mo 3d光谱。

[0242] 图27是2H-MoS_2和1T'-MoS_2的XRD。

[0243] 图28A-28B是闪蒸加热MoS_2的TEM图像。

[0244] 图29是闪蒸石墨烯(FG)和不同的氮化硼(BN)样品的拉曼光谱。

[0245] 图30A-30B分别是氮化硼样品的XPS B 1s和N1s光谱。

[0246] 详述

[0247] 本发明是一种通过闪蒸焦耳加热(FJH)使用低成本加工装置和材料并且不使用溶剂来合成非常高品质的块体石墨烯的新方法。所述FJH可耗时小于1秒。这可以通过重复石墨烯粒料形成来放大,其中存在数百个活塞状域,每个例如是～0.2至100cm直径和4cm-1m长度,并且进行压缩和FJH,然后弹射出所述石墨烯粒料。类似于制造块体钉子,其中每个钉子具有活塞冲击它的顶部以形成头部。可以将如可再生的生物炭和焦炭和无烟煤那样便宜的源用于所述合成。

[0248] 对于加热来说,使用研磨的导电碳如生物炭(导电生物炭可以在较高温度(即大于800℃)下处理)、煅烧的石油焦、沥青质或无烟煤作为导电碳材料,但是也可以使用其他的。如果使用所述碳源,并且它们具有比所需低的电导率(例如狗屎、蟑螂、腐殖酸、烟煤、塑料、有机废料、纤维素、蛋白质、动物或鱼尸体),则所述电导率可以通过如下来提升:加入填料如导电生物炭、煅烧的焦炭、无烟煤、沥青质、炭黑或来自在先运行的FG以提高电导率。当然可以使用其他碳类型如碳纳米管、炭黑、乙炔黑、活性炭、有机废料、塑料、橡胶和聚合物。非碳原子的存在不抑制所述形成,但是它可产生杂原子掺杂的石墨烯产品,这取决于加入的杂原子的百分比、它们的沸点或升华点和闪蒸条件。

[0249] 确实地,所述导电碳源可以直接得自化石燃料(甲烷、天然气、石油等)或其他碳,其中非碳原子(例如氢原子)从所述碳中脱出。例如化石燃料可以用于涉及从化石燃料中催化脱出氢原子以产生固体碳和H_2气体的没有CO_2排放的能量。所形成的H_2然后可以用于燃料电池来发电。固体碳因此通过这种催化脱出方法以非常大的量形成,其然后可以通过获取剥出氢的固体碳并将其转化成FG而用于FJH方法。

[0250] 本发明所用的导电碳源优选电导率大于10^{-3}S/cm,但是甚至具有10^{-5}S/cm的那些也可以起作用。例如可以将煅烧的石油焦(CPC)、生物炭、木炭、烟煤、腐殖酸成功转化成石墨烯,如下所示。

[0251] 电压范围:100-400V/cm。

[0252] 电流范围:0.1-1000A/cm^2。

[0253] FJH产品收率范围:10%-90%。

[0254] FJH产品中的石墨烯收率大于70%。

[0255] 闪蒸焦耳加热方法

[0256] 在FJH方法中,无定形导电碳粉103在两个电极102和104之间在石英或陶瓷管101内进行压缩。参见图1A。(图1F是显示在闪蒸期间升温相比时间的图)。图2A-2C显示FJH系统200,其包括具有黄铜螺杆201、铜羊毛状物202和碳源203的控制环境204(也称作闪蒸室)。控制环境204可以处于大气压或处于适度真空(～10mm Hg)以促进除气。

[0257] 控制环境204内的部件连接到包括以下的部件上:

[0258] 电容器210,例如10×的450V,6mF铝电解电容器(Mouser#80-PEH200YX460BQU2)。

这个电容器组可以用于以小于或等于0.5g的分批规模的FG合成。可替代地，电容器210可以是10×的400V，18mF铝电解电容器(Mouser#80-ALS70A183QS400)。这个另外的电容器组可以用于以大于0.5g和至多1.0g的分批规模的FG合成。图2D显示FJH系统200中的单个电容器。

[0259] 机械继电器205，例如900V，500A(TE Connectivity LEV200A5ANA)。

[0260] 电源213:LED电源299.6W 214-428V 700mA(Mouser#709-HLG320H-C700B)。电流旋钮212可以具有10kΩ电位计。

[0261] V_{cap}215，其可以通过万用表Fluke 189来测量。

[0262] 放电和充电开关断路器211和214分别例如是400V、6A(ABB S 282K 6A)。

[0263] 电容器开关断路器209例如是277V、10A(ABB S201P-C10)。

[0264] 切断开关断路器208，例如440V，63A(AAB S283 UC Z 63A)。

[0265] 控制器216例如是具有LCD显示器的Arduino Uno。

[0266] 电感器206例如是24mH(Mouser#553-C-80U)。

[0267] 二极管207例如是1200V，560A(Mouser#747-MDO500-12N1)。

[0268] 出于安全原因，电路断路器可以用作开关。电路断路器具有内置的电弧抑制，其可以中断1000安培或更高。常规的开关不具有这样高的电弧抑制水平，并且可由于高电流脉冲而烧坏或熔接。出于安全原因，可以使用DC电压额定的电路断路器。大部分的AC电路断路器具有DC额定值1/2的电压或更小，因为DC电弧明显更难以抑制。可以使用针对DC太阳能功率系统而设计的电路断路器。出于安全原因，电路断路器可以通过典型地0.1s的时间曲线而非稳态电流额定值来选择。K-型的DC电路断路器与它们的额定电流相比将在0.1s具有～10×高的跳闸电流，和Z-型断路器将在0.1s具有～4×高的跳闸电流。在大部分电路断路器中设计的这种“延迟跳闸”将允许比该断路器的稳态额定值高得多的脉冲电流。出于安全原因，少量电感可以包括在放电电路中，以将上升时间限制到1毫秒或更多。极快的放电可损坏部件并且引起RF与其他实验设备的干涉。还应当记住的是所述系统可以在毫秒内放电数千焦耳，这可引起部件如继电器或甚至电容器爆炸。这些部件可以被包封以保护免于高电压和可能的飞起的碎片二者。

[0269] 此外，出于安全原因，控制线可以具有对于高电压额定的光隔离器。出于安全原因，FJH系统201可以包括可视的充电指示器(即指示器灯217)。可以使用230V透明玻璃白炽灯泡，因为灯丝上的发光也提供电容器组上充电量的近似指示。(即亮光意指危险)。出于安全原因，不使用具有金属触发器的触发器开关。如果电弧形成，则金属触发器能够变成带电的。

[0270] FJH系统200可以处于大气压或处于适度真空(～10mm Hg)下以促进除气。电极可以是铜、石墨或任何导电的耐火材料。来自电容器组(电容器210)的高电压电放电在小于100ms内将碳源带到大于3000K的温度，这将无定形碳有效转化成FG。如图2B所示，FJH系统可以进一步包括真空阀220(用于控制控制环境204中的环境)和万用表221(用于V_{cap}和样品电阻)。图2C是由小的商业老虎钳(Amazon)和激光切割木制零件制成的样品架。松配合的(以允许闪蒸期间气体逸出)黄铜螺杆充当两个电极，其接触铜羊毛状塞(或石墨盘)，该铜羊毛状塞(或石墨盘)接触期望的碳源。橡胶塞提供样品的逐渐压缩，同时老虎钳经压缩以增加样品的电导率。卡钳宽度是5cm。

[0271] 闪蒸石墨烯

[0272] 使用FJH系统200生产的FG可以具有乱层结构。图1B-1D是在单层的得自咖啡的FG顶上的得自炭黑的FG的HR-TEM图像。(得自咖啡的FG来自用过的咖啡渣;大石墨烯片内较小的石墨烯颗粒来自炭黑导电添加剂)。通过高解析度透射电镜(HR-TEM)分析(图1B和图1C中放大的区域105),可以看到FG的错定向的层和它们的云纹图(Moirépatterns)。但是,如图1D所示(图1B的放大区域106),得自用过的咖啡渣的FG提供六方单层石墨烯。

[0273] 各种材料可以用于FJH系统。下表I反映了所用的各种材料的FJH参数。

[0274] 表I

[0275]

起始材料	Wt (mg)	管 (mm)	Cap (mF)	R (Ω)	V Pre	V 闪蒸	Dur (ms)	所形成材料
炭黑	30	4	60	1.5		35V×5 110V	500 50	CB-FG(最高的I2D/G)
(Black Pearls 2000，Cabot)	120	8	60	1	60V×5	200V	500 500	CB-FG(塑料配混)
(Black Pearls 2000，Cabot)	1200	15	220	1.5	100V×5	250V	500 500	CB-FG(1.1g分批)
(Black Pearls 2000，Cabot)	1000	10	220	1000-3000	150V×3		100 00	烧焦的咖啡渣
用过的咖啡渣/ CB(5%)	50	4	60	5-10	40V×5	130V	50	C-FG
(Starbucks和Folgers)	80	4	60	2000-3000		150V	100 00	得自无烟煤的FG

[0276]

烧焦的咖啡渣	80	4	60	0.8	80V×5	175V	100 500	得自煅烧焦炭的FG

[0277] 在表I中,“Dur”是开关打开时间的持续时间,不是真实的闪蒸持续时间;“V Pre”是电压预处理,即无闪蒸的预处理;和“V闪蒸”是电压闪蒸,其是用于FG合成的实际闪蒸。电压预处理是部分焦化所述材料以减少挥发性材料和增加电导率。通过拉曼分析,所述焦化过程仅提供无定形材料。这种电压预处理对于具有低碳含量的起始材料可以是重要的。可以用其中存在预热循环的选矿材料来消除这种预焦化,因为当加热到低于某些温度时,工业加热不如使用电昂贵。

[0278] 高品质石墨烯可以通过拉曼光谱快速识别。[Ferrari 2006;Ferrari2007;Malard 2009;Ni 2009]。来自炭黑的FG(CB-FG)具有强2D峰。如图1E的CB-FG的拉曼图可见,在许多位置上$I_{2D/G}$大于10。极低的D带指示这些FG产品的低缺陷浓度,其导致2D带的放大。因此,CB-FG中不寻常高的17的$I_{2D/G}$(图1E)是迄今为止任何形式的石墨烯中所报告的最高值,并且可能是从系统中除气非碳元素的闪蒸方法中所达到的极端温度的结果。

[0279] FG的XRD图案显示了明确的(002)峰,这指示成功的无定形碳的石墨化。FG的(002)峰发生在2θ＝27.8°,其对应于**3.45Å**的层间间距(I_c)。这个间距大于**3.37Å**的典型地Bernal石墨中的间距,其指示FG的膨胀且乱层的结构。发现(002)峰是非对称的,具有小角度尾,这进一步表明FG的乱层性质。[Li 2007]。所述闪蒸方法足够快,以防止AB次序层化。

CB-FG的表面积是～295$m^2 \cdot g^{-1}$,并且孔尺寸<9nm,其通过Brunauer-Emmett-Teller(BET)分析测量。参见图3A-3D。图3A-3D显示CB-FG的BET表面积分析,其中图3A是等温线,图3B是BET表面积拟合,并且图3C-3D是吸收和解吸孔尺寸分布。无烟煤和煅烧的石油焦对于转化成FG也表现良好(图1E和表I)。来自高碳源如炭黑、煅烧的焦炭或无烟煤的FJH方法的收率高达80-90%,并且它们转化所需的电能是～7.2kJ·g^{-1}。

[0280] 与其他FG相比,得自咖啡的FG(C-FG)产生较大的石墨烯片。在FJH方法之前,制备用过的咖啡渣和5wt%CB的混合物,因为单独的咖啡是非导电的。代替使用CB,2-5wt%的来自在先运行的FG可以充当咖啡渣的导电添加剂。通过XRD,除了在26.0°的主(002)峰之外,还观察到在2θ=42.5°的尖锐(001)峰,其与平面内结构相关。使用HR-TEM,我们观察到C-FG中(图1E)0.5-1μm尺寸的折叠的石墨烯片,其类似于通过石墨剥离所获得的石墨烯片尺寸。[3,12,13][Hernandez2008;Stankovich 2007;Cai 2012]。

[0281] 可以使用作为丰富的、可再生的或废物源的其他碳转化成FG,所述其他碳源包括木炭、生物炭、腐殖酸、角蛋白(人发)、木质素、蔗糖、淀粉、松树皮、橄榄油烟灰、卷心菜、椰子、开心果壳、马铃薯皮、或混合塑料,该混合塑料包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET或PETE)、高密度或低密度聚乙烯(HDPE、LDPE)、聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯(PP)、聚丙烯腈(PAN)、或混合塑料。参见图4,其显示了得自其他碳源的FG的代表性拉曼光谱。

[0282] 图4的前体源显示在表II中(并且松树皮、橄榄油烟灰、卷心菜、来自人发的角蛋白、椰子、开心果壳、马铃薯皮、PETE、HDPE、PVC、LDPE、PP和PS统称为废品)。生物炭是足够导电性的;它不需要添加剂。所有其他非塑料样品已经加入5-10wt%的CB以增加它们的电导率。它还显示2-5wt%的来自在先运行的FG可以用于代替CB作为导电添加剂。#7塑料“其他”是聚丙烯腈(PAN)。混合塑料由以下wt%的聚合物制成:HDPE 40%、PETE 40%、PP 10%、PVC 10%。所有塑料样品已经加入5wt%的CB以增加它们的电导率。

[0283] FJH方法可以提供容易的路径,以将这些遍布全世界的废品转化成FG,其是一种潜在的高价值建筑复合材料添加剂。[Parfitt 2010;Gustavsson 2011;Jambeck 2015]。这将固定这些碳源并且防止它们转化成二氧化碳、甲烷或有害的微米或纳米塑料废料。将混合塑料转化成单个FG产品的能力对于废物再利用来说是特别吸引人的。

[0284] 表II

[0285]

生物焦	**Neroval LLC，来自混合的田纳西州硬木，在1100℃下商业制备**

[0286]

木炭	**Sigma CAS: 7440-44-0**
腐殖酸	**Sigma CAS: 1415-93-6**
木质素	**Sigma CAS: 8068-05-1**
蔗糖	**Sigma CAS: 57-50-1**
淀粉	**Argo 不含麸质**
PAN	**Sigma CAS: 25014-41-9**

[0287] 石墨烯$I_{2D/G}$通过在电极之间的样品压缩(其影响样品电导率)、电容器电压和开关持续时间来优化,以便控制闪蒸的温度和持续时间。图5A-5G。图5A-5G显示了FJH临界参数。

图5A是具有渐增的闪蒸电压的CB-FG的拉曼光谱。图5B是在不同的闪蒸电压下CB-FG $I_{2D/G}$和$I_{D/G}$比率的汇总(其中图501-502分别针对2D/G和D/G)。所述条代表10个点上的标准偏差。图5C是在不同的条件下反应的CB-FG的时间-温度图((其中图503-504分别针对3100K和2850K)。所述温度通过闪蒸电压调控。图5D是在不同的闪蒸持续时间下反应的CB-FG的时间-温度图(其中图505-508分别针对10ms、150ms#1、150ms#2和50ms)。闪蒸持续时间通过影响样品电导率的电极之间的样品压缩来调控。图内的数字表示每种方法中的冷却速率(其是30000K s^{-1},7000K s^{-1},50000K s^{-1}和20000K s^{-1},分别对应于图505-508)。图5E是具有不同压缩比率的CB-FG的拉曼光谱。较高的压缩为样品提供较低的电阻。图5F是在图5C中不同的闪蒸温度下CB-FG的拉曼光谱。图5G是在图5D中不同的闪蒸持续时间下CB-FG的拉曼光谱。150ms#1和#2闪蒸具有类似的持续时间但不同的冷却速率,如图5D所示。图5A和5E-5G中所有的拉曼光谱在低放大倍率(5×)下获取,以便产生样品的平均光谱。

[0288] 增加电压增加了所述方法的温度。温度通过拟合在600-1100nm发射中的黑体辐射光谱来估算。图6A-6C。图6A是温度测量装置的示意图。图6B显示来自样品的黑体辐射通过定制的光栅黑盒由光纤收集。所述辐射的光谱填充了在600nm-1100nm处的16像素光电二极管阵列(Hamamatsu S4111-16R)。光路显示在图6B中。来自所述光电二极管阵列的逆转的偏压(9V)通过National Instrument多功能I/O装置PCIe-6320收集。图6C是显示黑体辐射拟合的图。来自温度相比时间图的每个点的温度通过来自0.6-1.1μm发射的光谱的黑体辐射拟合来测定。嵌图631、641和651是针对3000K、3500K和2500K的光谱拟合,其中图632、642和652用于实时数据,和图633、643和653是拟合的曲线。

[0289] CB-FG品质使用拉曼光谱在低放大倍率下通过变化时间和温度来测定。在小于90V和小于3000K,FG具有高的D峰,这指示有缺陷的结构。参见图5A-5C和图5F。通过增加电压输出,CB-FG在3100K形成,并且它具有低缺陷,在拉曼光谱中几乎没有D带。因此,3000K对于具有较大$I_{2D/G}$值的更高品质石墨烯而言是达到的临界温度。

[0290] 通过增加对于在两个电极之间的样品的压缩,增加了碳源的电导率,由此减少了放电时间。参见图5D-5E和图5G。在相同的3200K,10ms的短的闪蒸持续时间产生更高的2D带,而50-150ms的闪蒸产生较低的2D带产品。参见图5G。这指示给定更多的时间,石墨烯薄片堆叠、定向并形成更多的层,这降低了所形成的FG的2D带。减慢的冷却速率增加闪蒸持续时间并且降低2D带。[Yao 2018]。因此,为了具有高$I_{2D/G}$,可以使用薄石英管来加速辐射冷却速率。令人感兴趣地,虽然内部温度超过3000K,但是在闪蒸方法后石英管外壁仅温热到接触(小于60℃)。大部分热作为黑体辐射存在。

[0291] 图7A-7F是在FJH方法之前和之后,煅烧的石油焦、经预处理的咖啡和炭黑的X射线光电子光谱(XPS)。使用来自炭黑的FG看到污染物的显著减少,即在FG中存在非碳元素的显著减少。碳具有约3900K的高升华温度。其他元素如铝或硅在小于3000K下气化。

[0292] 在空气中的热重分析(TGA)显示FG产品是比它们所得自的材料更氧化稳定的(图8A-8D)并且它们比由Hummer方法制造的还原氧化石墨烯(RGO)更稳定。[Advincula 2018]。在图8A中,TGA曲线801-802分别针对CB-FG和粗CB。在图8B中,TGA曲线803-804分别针对无烟煤-FG和粗无烟煤-FG。在图8C中,TGA曲线805-806分别针对CC-FG和粗煅烧的焦炭。在图8D中,TGA曲线807-808分别针对咖啡-FG和预处理的咖啡。

[0293] 使用炭黑、无烟煤和咖啡,在前体材料和由其获得的FG的最终重量之间存在显著

下降。TGA残留物的XPS显示来自无烟煤-FG的TGA-残留物包含C(15%)、O(62%)、Si(11%)和Al(12.6%);和来自咖啡-FG的残留物包含C(65%)、O(25%)、S(2.9%)和P(2%)。在某些情况中,检测到来自多次使用后过度磨损的石英管的氧化硅残留物。如图8E所示,通过拉曼光谱法分析了来自咖啡-FG的TGA-残留物,其显示它主要是石墨烯。据信在FJH方法期间脱除氢气、氮气和氧气可能导致在得自咖啡的FG中形成大且薄的石墨烯片,因为它能防止石墨烯层堆叠,由此允许进一步生长。[Harris 2017;Lin 2014;Luong 2018]。

[0294] FG增长的机理

[0295] 为了评价快速闪蒸石墨烯增长的机理,使用AIREBO[Stuart 2000;Brenner 2002]原子间势进行大规模的模拟,如在LAMMPS包中那样进行。[Plimpton 1995]。使用图2A-2D所示的FJH系统(上面讨论的)。在石英管内,两个松配合的电极使用两个铜羊毛状塞或石墨间隔件压缩碳源,以与碳源接触从而脱气挥发性材料。压缩力可以通过改进的小老虎钳来控制,以使得样品电阻最小到1-1000Ω,并且这是用于获得良好闪蒸反应的重要因素(0.004-4S·cm^{-1})。为了控制放电时间,使用具有毫秒可编程延迟时间的机械继电器。将整个样品反应室置于低压容器(塑料真空干燥器)内部,以为了安全和促进脱气。(但是,FJH方法在1大气压下同样良好工作)。电容器组由20个电容器组成,总电容是0.22F。每个电容器具有其自己的可用的开关。所述电容器组通过用能够达到400V的DC电源充电。使用15mm直径的大石英管,使用FJH方法实现了1克/批次的FG合成。

[0296] 所有开关是电路断路器,其与电压和电流额定值匹配。所用的最大充电和放出电压是约400V,而最大电流分别是0.7A和0.1A。到样品的脉冲放电电压是约400V,和电流可以在小于100ms内达到至多1000A。使用24mH电感器来避免在使用机械继电器时的电流尖峰。没有电感器时,所述机械继电器可倾向于在电路间歇闭合期间发生高电流电弧。为了保护电感器防止当切断电流时的尖峰电压,将二极管和具有适当的额定值的低欧姆电阻器与电感器并联连接。此外,为了保护电容器防止在振荡延迟的情况中的相反极性(其可在快速放电中发生),将适当的二极管与电容器组并联放置。

[0297] 一些已获得的结构显示在图9A-9D中。在图9A-9D中,各种密度的碳材料在3000K退火后的样品结构:图9A是0.8g·cm^{-3},海绵状结构;图9B是1.1g·cm^{-3};图9C是1.5g·cm^{-3},高石墨化程度。图9D显示在3600K长时间(5×10^{-9}s)退火后具有0.8g.cm^{-3}密度和大的大孔隙的炭黑,多边形边缘是明显的。

[0298] 低密度材料在退火期间产生海绵状结构(图9A),而增加密度导致高石墨化水平(图9C)。在低密度CB样品中存在高石墨化水平,其中显著增加的局部密度与高的大孔隙相结合(图9D)。图9G显示了在5000K退火后的1.5g·cm^{-3}结构,初始结构与用于图9C的相同。

[0299] 此外,退火过程通过模拟期间的sp^2/sp^3比率来量化。图9E-9F显示在退火期间具有不同的密度和温度的材料的结构组成的改变。发现石墨烯形成方法在较低温度(小于2000K)下明显削弱,但是通过较高温度(5000K)明显加速。(图9G显示了在5000K退火后的1.5g·cm^{-3}结构,初始结构与用于图9C的相同)。在炭黑的情况中,在FJH期间的连续缺陷愈合导致初始的大致球形质心颗粒向多面体形状的逐渐转化(图9D),其在实验材料的TEM图像中可以作为在清晰界定角度处的条纹(fringe)来表明(参见图1B和1E),这进一步确认所生产的材料的低缺陷性质。

[0300] 石墨烯

[0301] 2D-材料

[0302] 虽然石墨烯往往描述为单个碳片，但是它作为单个分离的片通常仅在专门的实验室条件中发生。在本文中这样公开并教导的任何实质性生产方法中，石墨烯可以聚集体形式呈现。本发明的领域已经将石墨烯定义为2维(D)材料，其与作为1-D材料的碳纳米管和作为3-D材料的石墨相反。[Novoselov 2004;Allen 2009;Partoens 2006;Malard2009]。当这些聚集体中的sp^2碳片保留2-D而非3-D材料的电子结构时，则使用描述性形容词作为前缀，例如双层石墨烯、少层石墨烯、N层石墨烯；和如果相邻的片是随机定向而非AB堆叠的，则使用具有相同含义的几个不同的形容词，例如：错定向的[Partoens 2006]、扭曲的[Yan 2013]、旋转的[Kim 2012]、旋转缺陷(faulted)的[Kato 2019;Niilisk2016]、弱耦合的[Kiselov 2014]以及乱层的[Garlow 2016]。虽然有各种术语，但是在本领域中公认的是在所有情况中，当随机堆叠时，单独的层保留其2-D性能。因此，本文中针对这样的堆叠使用术语“石墨烯”得到了本领域领先科学家在科学文献中的支持，甚至当存在许多层时也是如此。

[0303] 图10A是处于AB堆叠次序的石墨烯晶格1001-1002的图示。图10B是非AB堆叠或乱层的石墨烯晶格1001-1002的图示。这些图示从Hao1990再现。

[0304] 拉曼光谱提供了对于电子结构的直接监控并且在识别这些聚集体的2-D性质方面也是完全明确的。拉曼光谱法是作为实验研究中出现的石墨烯诊断的“黄金标准”。[Malard 2009;Kim 2012;Kato 2019;Niilisk2016;Ferrari 2006;Ferrari 2007;Kudin 2008;Ni 2009;Ferrari 2013]。那是因为它是石墨烯的电子带结构的直接探针，其继而在这种2-D材料的独特性质方面起到了核心作用。

[0305] 不是物理尺寸或原子层数目，而是性能、特别是电子性能构成了2-D材料。石墨烯的特征在于狄拉克费米子(Dirac fermions)的2-D气体。[Novoselov 2005]。2-D材料是这样的材料，其在电子迁移率方面是高度各向异性的，就如同碳纳米管由于在一个方向上的高迁移率而是1-D材料一样。对于石墨烯，迁移率在x-y平面中是弹道式的，但是当堆叠时，c轴迁移率是明显小得多的。并且乱层石墨烯具有全部之中最大的各向异性，和甚至对于多层来说，保留了完全2D，其具有在两个维度上的弹道式迁移率，和在第三维度中多个数量级的较低电导率。

[0306] Kim等的实验测量证实当石墨烯片以扭曲方式堆叠时，保留了在平面内弹道式电子和尝试在层之间交叉的那些之间极大的各向异性。[Kim 2012]。他们报道了HOPG是约10^{-3}欧姆-米电阻率，其与铜相比是～5个量级的更高的电阻率，并且层间电阻率同样是4个量级。而乱层石墨烯的平面内传输保留电子的弹道式。

[0307] 以前还报道了，对于AB(也称作对齐的或Bernal)堆叠石墨烯，单层石墨烯(SLG)或少层石墨烯(FLG)的2-D性能逐渐转变成3-D材料，并且随着拉曼光谱演变成HOPG的约10层的那个特性。[Partoens 2006;Novoselov 2005]。但是，这个经验法则不适用于乱层石墨烯。因为单个层是弱耦合的，它们独立于堆叠层数目保留2-D属性。[Kim 2012;Niilisk 2016]。2D峰保留其洛伦兹线形，并且没有另外的状态在K点引入Dirac锥中。因此用于2D峰的拉曼散射保留单峰，其是双倍共振增强的，这引起了它的强烈增强。并且它保留零带隙半导体。相反，当两个层是AB堆叠时，则强耦合产生具有在K点周围的抛物线形状的另外状态，其允许更大的过渡。2D峰变成四个洛伦兹的总和，两强和两弱，并且它是明显变宽的，同时

失去了它的洛伦兹线形。研究已经报告旋转地错定向的石墨烯，一些通过折叠单片的创新方法产生，其保证了错位。作为2p原子轨道的差交叠的结果，两个片保留它们的SLG特性。[Kim 2012;Niilisk 2016;Garlow 2016]。

[0308] 某些相对弱的拉曼组合带的存在或不存在是乱层石墨烯发生的阳性指示：

[0309] • 在1650cm^{-1}至2300cm^{-1}频率范围内的生长的石墨烯的组合拉曼模式，以及拉曼2D模式的特征，被用作乱层石墨烯的信号。

[0310] • 平面内横向声学(iTA)和纵向光学(LO)、iTA和纵向声学(LA)和LO+LA模式的组合。所述iTALO模式被称作TS_1，和所述iTOLA/LOLA模式被称作TS_2。

[0311] TS_1和TS_2可以用作阳性指示。在文本中使用TS_1和TS_2的名称来表示这两个特征仅是用于SLG和乱层石墨烯的拉曼活动。TS_1是单洛伦兹，其在1880cm^{-1}附近发生，并且TS_2由两个接近的空间洛伦兹组成，其在2030cm^{-1}附近发生。必须要记住的是这些线呈现分散，像石墨烯中的许多拉曼特征一样。必须总是注意激发波长，并且当比较峰频率时，必须应用分散校正。另外，“M”带发生在约1750cm^{-1}，但是乱层石墨烯的这种组合带变得消失。因此M带的存在是乱层石墨烯的阴性指示，并且是用于AB堆叠石墨烯以及HOPG的阳性指示。

[0312] 乱层石墨烯

[0313] 乱层石墨烯，即使有许多层，也是真正的2-D材料，其中电子像无质量的费米气体一样在二维中以完全自由方式移动，但是实际上不能垂直于该二维移动。最难的将是发现任何其他的如多层乱层石墨烯那样纯的2D的材料。FG的乱层性能使得它在复合材料和溶剂中明显更容易剥离，并且赋予它如本文以下所述的不同的电子、光学和结构性能，和因此是这种块体合成的乱层FG的一个关键品质。

[0314] 乱层石墨的D峰比G峰和2D峰二者大得多，这与我们的乱层石墨烯样品完全相反，我们的乱层石墨烯样品的D峰明显远小于G峰，其继而小于2D峰。[Kumar 2013]。拉曼光谱法是原子结构的振动运动的探针，因此巨大的D峰证明单个石墨烯晶格在乱层石墨中被明显破坏。它在纳米尺度上是极度无序的。并且那就是为什么研究者哀叹研究领域向非常有希望的乱层石墨烯领域中的缓慢发展已经归因于获得材料的难度。[Kato 2019;Garlow 2016]即乱层石墨烯仅可以通过CVD或外延生长来以微量生产。还参见Tour的’821专利申请，其中生产了是乱层的激光诱导的石墨烯，该方法不是块体合成方法，这在于激光仅能够制造它的20微米厚表面，并且在一整天的激光后能够生产小于1g。

[0315] 并且甚至在这样的仔细条件下增长也不能确保材料将是乱层的。能够尝试使用CVD在镍箔上10层厚度的石墨烯的一个小组获得了变化的结果，有时候是AB堆叠的，有时候是乱层的和有时候是二者的混合物。[Niilisk 2016]。

[0316] 拉曼光谱确认本发明的FG方法可以生产大量的乱层石墨烯。图11显示了得自炭黑的闪蒸石墨烯的拉曼光谱中的乱层峰。在图11中，$I_{G/TS1}$是～30和洛伦兹拟合显示为重叠的光滑线。R平方对于TS_1是0.994和对于TS_2是0.99。这些优异的拟合指示材料的高品质以及明确无误存在的乱层石墨烯的拉曼线。图11还显示不存在M峰，这是乱层石墨烯的另一指示。

[0317] 图12A-12B显示了得自炭黑的闪蒸石墨烯的拉曼光谱中的2D峰。图12A显示了CB-FG中的最佳点，和图12B显示了CB-FG的代表性点。两个峰都表现出基本上完美的洛伦兹线形。图12A-12B中的点是理论线形。用于所述校正的R^2对两个峰来说是0.999。这是在K点处完全的圆锥形Dirac锥的指示。

[0318] 窄的单洛伦兹2D峰可以仅针对SLG或乱层石墨烯发生，由此将相邻层去耦，并且不产生另外的电子态。这继而意味着FG保留了完美的2维，即使存在堆叠在一起的许多石墨烯层。对于图12A，洛伦兹半最大值全波(FWHM)实际上已经变得比完美的SLG窄。这种窄化是堆叠的旋转错位石墨烯的独特特征，并且仅对于乱层石墨烯才发生。

[0319] 表III是通过本文公开的本发明FG方法制造的FG与在先研究所制造的乱层石墨烯的2D、TS_1和TS_2峰的比较[Niilisk 2016;Garlow 2016]。将来自使用514nm激发激光的在先研究的峰位置进行校正来匹配在此研究中的532nm激发激光。

[0320] 表III

[0321]

	2D		TS_1		TS_2	
	位置	FWHM	位置	FWHM	位置	FWHM
Niilisk 2016	2697	36	1886	34	2030	54
Garlow 2016	2702	27	1884	38	2031	51
FG方法	2699	15-26	1886	34	2031	53

[0322] 将FG光谱与来自两个不同的参考文献的数据进行比较[Niilisk2016;Garlow 2016]，两个TS(乱层)峰的位置和FWHM在两种情况中是基本相同的。2D峰的位置也是相同的，并且FG较宽洛伦兹匹配了来自Garlow 2016的FWHM。与Niilisk 2016(其具有约10层的乱层石墨烯)比较，同样在频率和宽度二者中存在与TS_1和TS_2峰相同的匹配。2D还匹配了频率，虽然所述峰对于Niilisk是有些宽的。并且对于两个参考文献[Niilisk 2016;Garlow 2016]来说，不存在M峰，该峰是AB堆叠石墨烯和高度有序的热解石墨(HOPG)二者的特性。并且FG光谱也不存在M峰。因此，在FG乱层拉曼数据和具有从已经证明的乱层石墨烯获得的拉曼光谱的两个参考文献[Niilisk 2016;Garlow 2016]之间存在几个精确且冗余的相关。另外，2D洛伦兹FWHM的窄化进一步支持作为二维材料的乱层堆叠。

[0323] 此外，在Sorensen'857专利中公开并教导的引爆含碳材料的方法(用于高收率生产石墨烯)既没有提及也没有揭示乱层石墨烯的形成。确实，Sorensen'857专利没有显示少层石墨烯的TEM;没有显示错位少层石墨烯的SAED;和没有显示乱层石墨烯的TS_1和TS_2峰。而是，Sorensen'857专利的图14中拉曼光谱的2D带明显宽于单层石墨烯的，并且增加到$43cm^{-1}$到$63cm^{-1}$。这是AB堆叠的结晶石墨烯或乱层石墨的特性，而乱层石墨烯表现出与单层石墨烯相比类似或更窄的FWHM带宽，并且将明显小于$43cm^{-1}$。全部的这些支持Sorensen'857专利不产生乱层石墨烯，与之相比本发明的FG方法生产了低缺陷乱层石墨烯。我们用低缺陷表示单个石墨烯片主要是sp^2杂化碳原子。并且因此那些单个片相对于彼此以主要是乱层方式堆叠，在样品中很少观察到AB堆叠。

[0324] 如上所述，其他研究者已经通过如下制造了非常少的乱层石墨烯样品：经由CVD法或经由石墨剥离来增长单个石墨烯片，并且将一个石墨烯片以错定向(乱层)方式放置在另一个上。或通过获取CVD生长的石墨烯或石墨剥离的石墨烯的单个片，并且将它以错定向(乱层)方式在其自身上折叠来进行。但是尚无块体合成错定向的或乱层的石墨烯，其中块体样品中大部分的石墨烯是乱层的。

[0325] 连续/自动化的合成系统

[0326] 按比例放大FJH方法可以通过增加石英管尺寸来进行。使用4mm、8mm和15mm直径石英管，每批次合成30mg、120mg和1g的FG。图13A显示了来自三种管尺寸(其中管1301-1303分

别具有4mm、8mm和15mm的直径)以及尺寸为3×6mm的平管1304的CB-FG的量。对于每个进行两个分别的合成;一个合成留在所述管(管1301-1304)中,和另一合成转移到塑料盘(分别是盘1305-1308)。管1301-1304的每批次合成的量分别是0.003g、0.1g、1g和0.1g。来自较小管的较短的闪蒸产生具有较高$I_{2D/G}$的FG。为了增加批次大小,同时维持FG品质,平管有助于允许更快的冷却速率。

[0327] 对于工业生产来说,所述方法可以自动化以用于连续FG合成。图14是FG方法的自动化的实施方案。图14是连续带FG方法,其具有带1408和齿轮(第一齿轮1401和第二齿轮1402),以用于FJH系统中的高生产量。齿轮1401-1402的旋转运动与带1408的移动同步,并且具有分别的齿轮以预热和闪蒸。即第一齿轮1401具有用于压缩和预热的电极1413,和第二齿轮1402具有用于FJH脉冲的电极1414。据信速率可以是至少60pps。

[0328] 带1408具有石英(或陶瓷)管1405,其可以被拔去和替换。如图14所示,石英管1405可以以弱摩擦配合远离齿轮1401-1402安装在弹簧上,并且突出超过圆柱形电极。这与石英管1405底部处的电极1412形成杯,并且将前体的粉末进料1404测量到石英杯1405中。所测量的进料可以是螺旋杆、啮合齿轮或活塞进料,并且典型地是直进的,因此存在多种可利用的粉末进料。

[0329] 带1408可以通过可以是金属的辊1407来移动。当第一齿轮1401中的电极1413接合时,它凸出到石英杯1405的顶部中,压缩前体粉末。当第二齿轮1402中的电极1414接合时,电脉冲将样品转化成FG。所述系统包括一系列的气体喷射器1403,其可以将冷气吹到各种电极(电极1412-1414)上。从气体喷射器1403吹出的空气也可以用于清洁石英杯1405,并除去颗粒。(喷水也是任选的)。为了从石英杯除去FG,该石英杯可以下降(其通过图14中的石英杯1409表示),并且使用来自喷嘴1140的气流,将FG从石英杯1409除去并且收集在收集箱1411中。

[0330] 由于热的碳原子是强还原性和腐蚀性的,因此可损坏石英杯1405。轮或机械臂1406可以拔下例如每十分之一的石英杯以进行清洁或更换,并且新提供的清洁的杯进一步沿着带1128旋转。使用这样的简单更换方案,低膨胀性的硼硅酸盐(Pyrex)可以是合适的(已经测试了Pyrex,并且它表现良好),并且成本远低于石英管/杯。由于损坏倾向于是累积的,因此经常清洁石英杯可允许重复使用的许多次循环。

[0331] 三相AC功率系统

[0332] 按比例放大闪蒸石墨烯可以包括高功率脉冲。美国的商业和工业功率是三相的,60Hz,并且每个正弦波移位120度。这具有当使用所有三相时提供均匀功率的优点。对于高功率系统来说,优选的是避免具有不平衡负载,由此使用三相中的一个或两个,而不使用其他的。

[0333] 可以使用单相功率,并且具有60Hz正弦波,每个半周期是1/120秒持续时间。所述功率每秒通过零120次,并且加热不是时间上均匀的。增加半周期还增加了8.33ms的增量,其与三相功率相比是脉冲能中较大的改变。如果单相获自单个导线和公共端,则这是120伏或277伏。如果使用三个电路中的两个,则它仍然是单正弦波,并且RMS电压增大了3的平方根=1.732。这对于较大系统来说可能不是必然期望的,其归因于输入功率供给上的不平衡负载。

[0334] 图15是可以用于本发明实施方案的三相功率的三个正弦波的图示(即曲线1501-

1503分别表示相1、相2和相3(在60Hz),并且曲线1504表示公共端(或中性端))。三相功率使用三个电路或导线。相1-3移位120°,并且隔开1/180秒。对于实验室功率来说,它可以是到地的120伏(RMS)和两相(通电导线)之间的208伏(RMS)。不同于每秒通过零120次的单相,三相功率是均匀的。

[0335] 三相功率可用于多个电压。对于较高功率工业系统,可以使用相间480伏(RMS),其也是相对于公共端(或中性端)的277伏(RMS)。同样,575伏(RMS)也是工业上使用的。分配传输线典型地使用相间5kV或12kV(RMS)。

[0336] 为了产生闪蒸石墨烯,选择脉冲持续时间,其然后经受全波整流以为样品提供DC功率。

[0337] 图16是显示用于FG按比例放大的三相的图,其是用于控制脉冲持续时间、随后整流以用于FG方法来制造FG 1603的设备。所述设备具有三个过零继电器(继电器1601a-1601c),其不需要(或要求)精确计时。继电器1601a-1601c分别具有相输入1605a-1605c,其是可以具有相间208伏的三相输入。需要一个触发发生器1602。二极管1604用于全整流。整流到DC需要具有两个引线(正引线1608和负引线1609)。

[0338] 过零继电器1601a-1601c用于接通每个相。这些固态继电器1601a-1601c设计成在相电压通过零时接通,以使得当继电器闭合或打开时电流约为零。当存在高电流流动时继电器不切换。来自所述触发器发生器1602的脉冲可以先于所述过零。继电器1601a-1601c当它们接通或断开时可以称作公共端或接地端。触发器发生器1602断开以中止闪蒸石墨烯脉冲,和当电压通过零时断开继电器1601a-1601c。六个功率二极管1604将三个AC正弦波转化成连续DC电流以用于闪蒸石墨烯1603。

[0339] 图17是由三相功率形成闪蒸石墨烯脉冲1706的图示(用于相1-3的脉冲显示在波形曲线1701-1703中)。三相功率使用三个导线,每个正弦波(用曲线1701-1703表示)移位120°。平均功率是均匀的。每个延迟在用于接下来的过零的触发器信号接通或关闭之后根据可能的情况来等待。通过此方式,需要一个单接通/断开命令。

[0340] 对于每个波形曲线1701-1703来说,点线表示可用电压。当每个继电器接通(归因于接通命令1704)时,则曲线1701-1703实线表示功率流动。当AC正弦波相对于公共端或中性端通过零伏时,每个相分别接通。每个以类似方式分别断开,这归因于断开命令1705(并且同样地,当AC正弦波相对于公共端或中性端通过零伏时,所述相断开)。

[0341] 如图1706所示,上升时间符合正弦波的形状,因此它花费毫秒来接通,这在继电器断开时提供平滑增加和平滑下降。当全部三相接通时,则功率输出是恒定的。这随后整流以便提供连接到闪蒸石墨烯样品上的两个导线。

[0342] 总传输能量经由通过所述继电器的周期的数目来调节。由于正弦波抵消了1/360秒(2.78ms),因此这对应于总脉冲能的增量改变。

[0343] 图18是显示用于FG按比例放大的三相的图,其是一种设备,用于控制脉冲持续时间,随后整流,以用于制造FG 1603的FG方法,该方法直接控制全部三个过零继电器。这个设备类似于图16的设备,并且包括计算机1801以进行精确的相检测。

[0344] 在图18中所示的可替代的实施方案中,使用计算机1801,触发器发生器1602可以与行频率同步,并且可以提供接通命令,就如所述正弦波通过零一样。由于全部三个正弦波相对于彼此同步,因此两个延迟电路可以用于提供用于其他两个继电器的触发器信号。相

同的系统可以用于断开所述继电器。

[0345] 对于用于闪蒸石墨烯的三相AC功率,发电机具有将大样品所需的高电流与AC干线去耦的优点。发电机转子可以具有大量的旋转惯性。它可以将存储的机械能非常快地转化成电能。该发电机可以用明显更小的电机加速,其将经几秒到几分钟散开功率消耗,这是小得多的在功率传输线上的应变。输出电压可以通过降低RPM,或降低励磁线圈上的电压来变化,这取决于发电机的设计。飞轮可以加入以提供更长的持续时间脉冲。但是,对于100ms短脉冲来说,电枢的惯性将可能是足够的。大的商用发电机提供208或480伏的3相AC功率。大的工业发电机提供5kV和13kV。所述发电机可能可耐受它额定连续电流的5-10倍的瞬间电流超载,以提供更有力的脉冲。

[0346] 在一些实施方案中,电机可以用作发电机。如果它用外部机械源驱动,则三相电机可以充当发电机并且将电流推回AC功率线。为了使用电机作为独立的发电机,可能需要在励磁线圈中提供弱电流来为磁场供能。例如,三个串联电阻器可以用于为线圈供能。所有尺寸的三相电机是本领域中容易获得的并且是已知的。

[0347] 在一些实施方案中,可以使用DC发电机,但是DC发电机在电流输出方面可能更受限制,这归因于连接到电枢上的线圈的换向器的碳刷,并且这也会无法处理高电流浪涌。另外,电流将需要用IGBT或类似的控制模块来切换。

[0348] 在一些实施方案中,可以使用单相发电机。

[0349] 在一些实施方案中,可以使用400Hz发电机。飞机、一些轮船和军队使用400Hz发电机,其对于相同量的功率输出来说是物理上明显较小的。但是,400Hz发电机将具有较小的旋转惯性,并且可增加对于飞轮的需要。

[0350] FG的用途

[0351] 虽然激光诱导方法产生有缺陷的激光诱导石墨烯[Lin 2014],但是CVD能够合成大域单晶石墨烯[Yan 2012]。FJH将在下面两种石墨烯合成方案之间架起时间形成间隙的桥梁:激光诱导和化学气相沉积(CVD)。

[0352] 图19是显示各种石墨烯合成方法的时间-温度的图。如图19所示,激光诱导方法因使用光热转化而总是在毫秒内发生,其有望产生有缺陷的激光诱导的材料。CVD和水热法允许进行热力学稳定材料的缓慢的原子重排和逐渐增长。但是在闪蒸加热方法中,更宽的温度范围可以在数秒内实现。这种有限的持续时间使得可以合成对于通过CVD或水热法直接合成来说是非常难的亚稳定形式的材料,并且这里没有任何另外的试剂。

[0353] 优点和改进包括首次可以以非常低成本无溶剂且可规模化方法,以大规模合成高品质石墨烯。此外,所述方法还显示在不使用催化剂的情形下由碳源合成石墨烯。仍然进一步地,通过研究FJH方法,可以绘制从有缺陷的石墨烯到有序石墨烯的石墨烯时间-温度相变。

[0354] 在一些实施方案中,非均匀加热可引起一个批次中不同的石墨烯品质。这可以通过使用大但是薄的样品来解决和克服。同样通过连续的多个脉冲如3-5个脉冲可以提高石墨烯品质。

[0355] 本发明可以通过粒料进料过程来商业化,该过程将低成本起始材料闪蒸加热成高品质石墨烯,并且通过电极活塞将所述材料驱出,然后重新进料以再次进行所述方法。明显更大的电容器组可以用于增加所述方法的速度,因为可以减少它们的充电时间。可以加入

杂原子，例如处于三聚氰胺或三聚氰胺甲醛树脂形式的氮来提供氮掺杂的石墨烯，或膦来提供磷掺杂的石墨烯。可以加入金属盐来提供金属纳米颗粒掺杂的石墨烯或单金属原子掺杂的石墨烯。所述两种方法如氮掺杂和金属原子掺杂往往共同起作用以提供更稳定的金属掺杂的或金属原子掺杂的石墨烯。[Han 2018;Ye 2018;J.Zhang 2018;J.Zhang 2017;C.Zhang 2017]。

[0356] 本发明的变化包括：改进产品的均匀性；使用高表面积碳材料和KOH活化；使用其他碳源；和通过多个闪蒸来增加收率。“碳源”是包含至少10重量％碳含量的源。优选地，碳源具有至少80重量％的碳。此外，不同于将DC(直流电)系统用于闪蒸，还已经制造了AC(交流)电系统，并且它们同样工作良好。

[0357] 分散体

[0358] FG以1-10g.L^{-1}的浓度分散在水/Pluronic(F-127)溶液(1％)中。这种分散体由于FG的乱层性质而容易完成，其中所述层不是如AB堆叠的石墨烯(特别是获自石墨剥离方法的AB堆叠石墨烯或石墨纳米片)中所见的那样通过范德华相互作用来彼此强耦合。将该混合物在超声浴中超声处理40min来获得深色分散体。该分散体使用Beckman Coulter Allegra X-12离心机在1500rpm下离心30min以除去聚集体。上清液经由UV-VIS(Shimadzu)分析。将所述分散体稀释500倍，并且记录在660nm处的吸光率。使用α_{660}＝6600L·g^{-1}·m^{-1}的消光系数来计算石墨烯在溶液中的浓度。如图13B所示，发现FG可分散在水/表面活性剂(Pluronic F-127)中以产生达到了4g·L^{-1}的高度浓缩的分散体。图13E是离心后4g·L^{-1}的(图13B的)CB-FG(小瓶1309)与离心后10g·L^{-1}的商业样品(小瓶1310)的照片。商业石墨烯将不分散。

[0359] 如图13C所示，归因于它的乱层性质，FG表现出在宽范围有机溶剂(NMP 1311、二甲苯1312、DCB 1313和DMF 1314)中高度的分散性。FG分散体的浓度是通过常规的石墨液相剥离所生产的大多数浓缩石墨烯分散体的4倍(4×)，并且浓度比可能为石墨烯纳米片的许多报告值的10倍更高。

[0360] FG复合材料

[0361] FG复合材料显示小FG负载量显著提升了复合材料的物理性能，再次表明它的乱层性能允许比其他形式的堆叠石墨烯中可见的明显更容易地剥离。FG以各种浓度分散在1％水-Pluronic(F-127)溶液中。该分散体使用剪切混合器(Silverson L5MA)在5000rpm下搅拌15min。将处于水中的石墨烯悬浮液与波特兰(Portland)水泥以水与水泥比率为0.40进行混合。将浆料浇注到5×5×5cm^3的PTFE立方体模具(用于抗压强度)和2.5cm×3.8cm圆柱形模具(用于拉伸强度)中。全部的立方体和圆柱体在24h后从模具中取出，并且置于水中以固化另外24h。7天后测量抗压和拉伸机械强度。如图13D所示，具有0.1％FG的CB-FG/水泥复合材料与无FG的对照样品相比具有约35％更高的抗压强度(图1315)和19％更高的拉伸强度(图1316)。抗压和拉伸强度中这些提升值是具有相同石墨烯负载量的其他石墨烯/水泥复合材料所报告的提升值的几乎3倍。

[0362] 图20A-20B是CB-FG/水泥复合材料的SEM图像，其显示了FG在水泥基质中的均匀分布。CB-FG/水泥复合材料性能方面大的提升同样据信是由乱层CB-FG的高分散性引起的，该高分散性产生均匀和稳定的复合材料。均匀分布的片状FG可以充当模板来促进水泥水合产品的一致增长。[29][Moghaddam 2017]。此外，存在这样的文献证据，石墨烯和水泥水合产品之

间的共价C-O键/网络可以通过共价键合形成来将石墨烯杂化从sp^2改变到sp^3,这显著提高了复合材料的机械性能。[Hosseini 2019]。这种变化,以及它们的界面区域附近的电子释放[Hosseini 2019],可导致具有改进性能的均匀的、互混的和互嵌的复合材料。

[0363] 另外,CB-FG是有效的聚合物性能提升剂;进一步表明从乱层石墨烯相对于其他堆叠排列如AB堆叠能够容易剥离中观察到的提升。如图21所示,0.1wt%CB-FG/聚二甲基硅氧烷(PDMS)复合材料在抗压强度方面表现出比没有石墨烯的PDMS增加约250%。

[0364] C-FG和得自煅烧的焦炭的FG还用作Li离子电容器和Li离子蓄电池中的电极材料。

[0365] 电池

[0366] FG的电化学性能在CR2032电池中测试。全部电池在手套箱中在氩气氛下组装。CR2032锂离子电池包括锂箔作为对电极,Celgard K2045作为隔离体,溶解在1:1:1的碳酸乙烯酯:碳酸二甲酯:碳酸二乙酯(EC:DMC:DEC)中的1M六氟磷酸锂(LiPF6)(MTI corporation)作为电解质,和FG(C-FG和CC-FG)作为阴极/阳极。所述阴极/阳极通过将浆料(其具有处于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的80wt%活性材料、10wt%(Super P,TIMCAL)和10wt%聚偏二氟乙烯(PVDF;Alfa Aesar))浇注到一片Al/Cu箔上来制备。恒电流放电/充电测试分别在用于阳极的0.01-3.0V(相比Li+/Li)和用于阴极的1.0-3.5V(相比Li+/Li)的电压范围进行。闪蒸的石墨烯在Li离子电容器中的全电容器性能在CR2032电池中测试。为了组装FG Li离子电容器,将Li离子蓄电池半电池的阳极和阴极循环几次,并且阳极处于放电态和阴极处于充电态。所述两个电池在手套箱内部打开,作为FG Li离子电容器重新组装,并且在0.1-3.5V的电压范围测试。Li离子电容器的容量基于来自Li离子蓄电池的阳极加上阴极的总质量来计算。

[0367] 图22A-22H是显示在Li离子电容器和Li离子蓄电池中的FG的图。制造并循环Li离子蓄电池,然后打开所述蓄电池,并且使用阳极和阴极来制造Li离子电容器。图22A显示了在半电池中具有C-FG阳极(0.01-3.0V)(曲线2202)和阴极(1-3.5V)(曲线2201)的Li离子蓄电池的充电/放电曲线,其中Li箔作为对电极和参比电极。图22B显示了C-FG Li离子电容器在20mA.g^{-1}的长期稳定性。图2203-2204分别针对充电和放电。插图2205显示了在第20和第21个循环期间电压的经时改变。图22C显示了具有C-FG阴极半电池的Li离子蓄电池在30mA.g^{-1}的循环性能。图2206-2207分别针对充电和放电。图22D显示了具有CC-FG作为阳极半电池的Li离子蓄电池在50mA.g^{-1}的循环性能。图2208-2209分别针对充电和放电。

[0368] 图22E显示了在半电池中具有煅烧的焦炭-FG(CC-FG)阳极(0.01-3.0V)(曲线2211)和阴极(1-3.5V)(曲线2210)的Li离子蓄电池的充电/放电曲线,其中Li箔作为对电极和参比电极。图22F显示了CC-FG Li离子电容器在5mA.g^{-1}的长期稳定性。图2212-2213分别针对充电和放电。插图2214显示了在第20个和第21个循环期间电压的经时改变。图22G显示了具有CC-FG作为阴极的Li离子蓄电池在25mA.g^{-1}的循环性能。图2215-2216分别针对充电和放电。图22H显示了具有CC-FG作为阳极的Li离子蓄电池在100mA.g^{-1}的循环性能。图2217-2218分别针对充电和放电。

[0369] 来自两个FG的Li离子蓄电池具有约200mAh·g^{-1}的重量容量,同时它们显示出C-FG和得自煅烧的焦炭的FG的阴极重量容量分别是约15mAh·g^{-1}和约10mAh·g^{-1}。即使所述Li离子电容器的能量密度仅是约10Wh·kg^{-1},但是结果显示了由丰富的和废料资源制造的FG在高级能量应用中的用途。

[0370] 炭黑-橡胶FG

[0371] 使用上面所述的用于转化废塑料给料的方案，将5％炭黑与碎轮胎组合的共混物转化成闪蒸石墨烯。下表IV反映了FJH参数。

[0372] 表IV

[0373]

起始材料	初始质量(g)	初始电阻(Ω)	V Pre	新电阻(Ω)	V 闪蒸	Dur (ms)	新电阻(Ω)	最终质量(g)	形成的材料
5%炭黑-橡胶	0.2	33.7	50，70，90，100，100	1.0	200V	500	380	0.108	CB-橡胶FG

[0374] 图23A-23B分别是CB-橡胶FG的拉曼光谱和拉曼图。

[0375] 图24A-24B分别是5％CB-橡胶FG、5％CB-橡胶(200ms)FG、5％CB-橡胶(300ms)FG和5％CB-橡胶(400ms)FG的XRD和拉曼光谱。该XRD显示了石墨烯的特性峰，并且一些维度线的强度增加。

[0376] 2D材料

[0377] 2D材料(包括非石墨烯2D材料)可以通过横跨各自的前体施加一个或多个电压脉冲(即闪蒸焦耳加热)来制备。这种闪蒸焦耳加热实现了毫秒级合成2D材料(包括一些亚稳定相材料)，这对于通过CVD或水热法在没有任何试剂帮助下直接进行而言是几乎不可能的。并且FJH合成策略的价格是明显更廉价的，并且可以制造的2D材料的范围得到很大的扩充，其也有益于许多工业应用。基于所合成的材料，存在多种应用。例如1T'-MoS_2与2H-MoS_2相比具有更高的催化活性和更好的储能性能。[Yu 2018;Chang 2016;Acerce 2015]

[0378] 对于制备2D材料来说，如果前体是导电性的并且电导率大于10^{-6}S/cm，则可以直接施加一个或多个电压脉冲。如果前体是不导电的，并且电导率小于10^{-7}S/cm，则前体可以与一些碳材料或金属粉末混合以增加电导率。

[0379] 脉冲长度通常是1微秒至5秒，和更特别地是10毫秒至1000毫秒。脉冲数通常是1个脉冲至100个脉冲，和更特别地是1个脉冲至10个脉冲。电流通常是0.01A/cm^2至10000A/cm^2，和更特别地是0.1A/cm^2至1000A/cm^2。电压通常是10V至4000V，和更特别地是100V至400V。

[0380] 所述导电前体可以包括铁粉、钼粉、钨金属、铜金属和其他金属源。非金属材料包括炭黑、煅烧的石油焦和其他碳材料。非导电源包括二硫化钼(MoS_2)、四硫代钼酸铵($(NH_4)_2MoS_4$)、硼烷氨络合物(BH_3NH_3)、红磷和其他各自的前体。所述非导电源可以与上面规定的导电源混合以实现上面规定范围的电导率。

[0381] 如果起始材料是二硫化钼或四硫代钼酸铵，则它们可以转化成不同形式的MoS_2，例如具体是1T'-MoS_2和2H-MoS_2。如果起始材料是硼烷氨络合物，则它们可以转化成六方氮化硼(h-BN)。如果起始材料是红磷，则可以获得黑磷。

[0382] 如图1A和2A中所示的FJH系统可以用于制造2D材料。对于导电前体，它们可以直接置于石英管101中以用于闪蒸加热处理。对于非导电前体，它们可以首先与导电碳材料或金属混合，并且将它们在研钵中研磨。则它们可以如导电前体那样处理。对于一些具体的前体如红磷，由于存在表面氧化物，因此在加工之前，首先使用NaOH和蒸馏水来洗涤这些前体并

且除去氧化物。

[0383] 两侧朝向扁平的铜羊毛状物202的前体样品在石英管101中压缩和电容器210通过各自的前体放电。这将温度升高到宽范围(800K至3000K),其取决于闪蒸焦耳加热器设置。放电典型地在10-1000毫秒内完成。温度范围和放电时间使得可以在短时间段内合成许多不同种类的2D或其他材料。这种方法可以根据需要重复2-5次以增加各自的2D材料的质量和数量。放电在低真空室中进行,以避免影响形成气氛中的氧和其他气体。

[0384] 作为实例,使用这种FJH方法,(i)将$(NH_4)_2MoS_4$转化成2H-MoS_2和1T'-MoS_2,(ii)将商业2H-MoS_2转化成1T'-MoS_2,和(iii)将BH_3NH_3转化成h-BN。

[0385] 图25A是通过使用不同的闪蒸时间的闪蒸加热MoS_2的拉曼光谱,并且图2501-2506分别对应于反应物和50ms、200ms、250ms、300ms和400ms闪蒸时间。通过拉曼光谱法,J系列峰J_1(156cm^{-1}),J_2(218cm^{-1})和J_3(335cm^{-1})是1T'-MoS_2的特征峰,和E_{2g}峰(380cm^{-1})是2H-MoS_2的特征峰。[Yu 2018]。图25B是在不同的闪蒸时间下闪蒸加热MoS_2的收率。图25C是在不同的闪蒸时间下J_3与E_{2g}峰强度比。可以看出正确的闪蒸时间是将2H-MoS_2转化成1T'-MoS_2的关键要素。如果使用过长的脉冲时间,则MoS_2仍然保持热力学稳定相(2H-MoS_2)。并且通过控制脉冲时间在50毫秒到250毫秒,可以以良好收率获得良好品质的亚稳定的1T'-MoS_2相。

[0386] 与2H-MoS_2的229.6eV($3d_{5/2}$)和232.1eV($3d_{3/2}$)相比,1T'-MoS_2具有228.1eV($3d_{5/2}$)和231.1eV($3d_{3/2}$)的较低结合能。[Yu 2018]。如图26所示(通过使用不同的闪蒸时间的闪蒸加热MoS_2的XPS Mo 3d光谱,并且图Q1901-Q1904分别对应于反应物和50ms、300ms和400ms闪蒸时间),通过使用50毫秒到300毫秒的闪蒸时间观察到向较低结合能的移位,这意味着样品中存在1T'-MoS_2相,并且是与拉曼光谱的结果一致的。

[0387] 如图27所示(2H-MoS_2和1T'-MoS_2的XRD),1T'-MoS_2与2H-MoS_2的比较表明(002)峰～14°移位到高角度,其与文献中所示是相同的。[Yu2018]。此外,我们的1T'-MoS_2样品的(002)的强度是明显较低的,这意味着获得了少层产品,并且是与图28A-28B的TEM图像一致的。从图28A-28B,可以看出MoS_2边缘的清晰图案,并且通过检查强度曲线数据,层间距离是约0.62nm,其比2H-MoS_2小3%,这与图20所示的XRD是一致的。并且样品的大部分区域包含少层MoS_2。此外,边缘角是约120°,其对于知晓原子排列和样品在一些应用如催化剂中的性能是非常重要的。

[0388] 氮化硼也用于闪蒸加热方法。为了增加前体的电导率,加入一些导电炭黑。图29是闪蒸石墨烯(FG)和不同的氮化硼(BN)样品的拉曼光谱。在闪蒸方法后,BN样品的拉曼光谱具有～10cm^{-1}的一些蓝移。这表明它是闪蒸石墨烯D峰(～1350cm^{-1})和h-BN E_{2g}峰(～1369cm^{-1})的组合。[Wang 2017]。

[0389] 图30A-30B分别是氮化硼样品的XPS B 1s和N1s光谱。表V是B1s和N1s的峰位置测量。

[0390] 表V

[0391]

峰	B	N
1	190.9eV(B-N)	398.6eV(N-B)
2	192.5eV(BC＝O)	400.3eV(N-C)

[0392] B 1s和N1s光谱的分裂推断出新材料形成,并且拉曼和XPS支持了通过闪蒸加热的这样的氮化硼形成。[Wang 2017]。

[0393] 总之,本发明提供了由超低成本的碳源如煤和石油焦、可再生资源如生物炭以及混合的废料产品(包括塑料瓶和丢弃食品),来低能从下到上合成容易剥离的石墨烯。这允许大量碳固定,同时为由石墨烯增强的块体建筑复合材料提供再利用的碳。

[0394] 参考文献

[0395] Acerce,M.等,“Metallic 1T phase MoS_2 nanosheets as supercapacitor electrode materials”,Nat.Nanotech.,2015,10,313-318(“Acerce 2015”)。

[0396] Advincula,P.A.等,“Accommodating volume change and imparting thermal conductivity by encapsulation of phase change materials in carbon nanoparticles”,J.Mater.Chem.A,2018,6,2461-2467(“Advincula 2018”)。

[0397] Allen,M.J.等,“Honeycomb carbon:a review of graphene”,Chem.Rev.,2009,110,132-145(“Allen 2009”)。

[0398] Brenner,D.W等,“A second-generation reactive empirical bond order (REBO)potential energy expression for hydrocarbons”,J.Phys.:Condens.Matter,2002,14,783(“Brenner 2002”)。

[0399] Cai,M.,Thorpe等,“Methods of graphite exfoliation”,J.Mater.Chem.,2012,22,24992-25002(“Cai 2012”)。

[0400] Chang,K.等,“Targeted Synthesis of 2H-and 1T-Phase MoS_2Monolayers for Catalytic Hydrogen Evolution”,Adv.Mater.,2016,28,10033-10041(“Chang 2016”)。

[0401] Eda,G.,等,“Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material”,Nat.Nano.,2008,3,270(“Eda 2008”)。

[0402] Ferrari,A.C.等,“Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene”,Nat.Nano.,2013,8,235(“Ferrari2013”)。

[0403] Ferrari,A.C.,“Raman spectroscopy of graphene andgraphite:Disorder,electron-phonon coupling,doping and nonadiabatic effects”,Solid State Commun.,2007,143,47-57(“Ferrari 2007”)。

[0404] Ferrari,A.C.等,“Raman spectrum of graphene and graphene layers”,Phys.Rev.Lett.,2006,97,187401(“Ferrari 2006”)。

[0405] Garlow,J.A.等,“Large-area growth of turbostratic graphene on Ni(111) via physical vapor deposition”,Scientific reports,2016,6,19804(“Garlow 2016”)。

[0406] Gustavsson,J.等,“Global food losses and food waste”,FAO Rome,2011(“Gustavsson 2011”)。

[0407] Han,X.等,“Laser-Induced Graphene from Wood Impregnated with Metal Salts and Use in Electrocatalysis”,ACS Appl.Nano Mater.2018,9,5053-5061(“Han 2018”)。

[0408] Hao,Y.等,“Probing Layer Number and Stacking Order of Few-Layer Graphene by Raman Spectroscopy”,Small,1990,6(2),195-200(“Hao 1990”)。

[0409] Harris,P.J.F.,“Engineering carbonmaterials with electricity”,Carbon,

2017,122,504-513(“Harris 2017”)。

[0410] Hernandez,Y.等,“High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite”,Nat.Nano.,2008,3,563(“Hernandez 2008”)。

[0411] Hosseini,E.,等,“Multifunctional ceramic composites via intercalation of fused graphene-boron nitride nanosheets”,ACS App.Mater.Interf.,2019,11,8635-8644(“Hosseini 2019”)。

[0412] Jambeck,J.R.等,“Plastic waste inputs from land into the ocean”,Science,2015,347,768-771(“Jambeck 2015”)。

[0413] Kato,H.等,“Growth and Raman spectroscopy of thickness-controlled rotationally faulted multilayer graphene”,Carbon,2019,141,76-82(“Kato 2019”)。

[0414] Kim,K.等,“Raman spectroscopy study of rotated double-layer graphene:misorientation-angle dependence of electronic structure”,Phys.Rev.Lett.,2012,108,246103(“Kim 2012”)。

[0415] Kiselov,V.等,“The growth of weakly coupled graphene sheets from silicon carbide powder”,Semiconductor physics quantum electronics&optoelectronics,2014,301-307(“Kiselov 2014”)。

[0416] Kudin,K.N.等,“Raman spectra ofgraphite oxide and functionalized graphene sheets”,Nano Lett.,2008,8,36-41(“Kudin2008”)。

[0417] Kumar,N.等,“High-temperature phase transformation and lowfriction behaviour in highly disordered turbostratic graphite”,J.Phys.D:Appl.Phys.,2013,46,395305(“Kumar 2013”)。

[0418] Li,D.等,“Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets”,Nat.Nano.,2008,3,101(“Li 2008”)。

[0419] Li,Z.Q.等,“X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon”,Carbon,2007,45,1686-1695(“Li 2007”)。

[0420] Lin,J.等,“Laser-Induced Porous Graphene Films from Commercial Polymers”,Nature Comm.2014,5:5714(“Lin 2014”)。

[0421] Luong,D.X.等,“Laser-induced graphene fibers”,Carbon,2018,126,472-479(“Luong 2018”)。

[0422] Malard,L.M.等,“Raman spectroscopy in graphene”,Phys.Rep.,2009,473,51-87(“Malard 2009”)。

[0423] Moghaddam,H.E.等,“Morphogenesis of cement hydrate”,J.Mater.Chem.A,2017,5,3798-3811(“Moghaddam 2017”)。

[0424] Ni,Z.H.等“Probing Charged Impurities in Suspended Graphene Using Raman Spectroscopy”,ACS Nano,2009,3,569-574(“Ni 2009”)。

[0425] Niilisk,A.等,“Raman characterization of stacking in multi-layer graphene grown on Ni”,Carbon,2016,98,658-665(“Niilisk 2016”)。

[0426] Novoselov,K.S.等,“Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene”,Nature,2005,438,197(“Novoselov 2005”)。

[0427] Novoselov,K.S.等,“Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”,Science,2009,306,666-669(“Novoselov 2004”)。

[0428] Parfitt,J.,等,“Food waste within food supply chains:quantification and potential for change to 2050”,Philos.Trans.RSoc.Lond.B Biol.Sci.,2010,365,3065-3081(“Parfitt 2010”)。

[0429] Partoens,B.等,“From graphene to graphite:Electronic structure around the$K$point”,Physical Review B,2006,74,075404(“Partoens 2006”)。

[0430] Plimpton,S.,“Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics”,J.Comput.Phys.,1995,117,1-19(“Plimpton 1995”)。

[0431] Stankovich,S.等,“Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide”,Carbon,2007,45,1558-1565(“Stankovich 2007”)。

[0432] Stuart,S.J.,Tutein,A.B.,Harrison,J.A.A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions”,J.Chem.Phys.,2000,112,6472-6486(“Stuart 2000”)。

[0433] Wang,C.等,“Hexagonal Boron Nitride-Graphene Core-ShellArrays Formed by Self-Symmetrical Etching Growth”,J.Am.Chem.Soc.,2017,139,13997-14000(“Wang 2017”)。

[0434] Yan,Z.等,“Hexagonal graphene onion rings”,J.Am.Chem.Soc.2013,135,10755-10762(“Yan 2013”)。

[0435] Yan,Z.等,“Toward the Synthesis of Wafer-Scale Single-Crystal Graphene on Copper Foils”,ACS Nano2012,6,9110-9117(“Yan2012”)。

[0436] Yao,Y.等,“Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles”,Science 359,1489-1494(“Yao 2018”)。

[0437] Ye,R.等,“Laser-Induced Graphene”,Acc.Chem.Res.2018,51,1609-1620.(“Ye 2018”)。

[0438] Yi,M.等,“A review onmechanical exfoliation for the scalable production of graphene”,J.Mater.Chem.A,2015,3,11700-11715(“Yi2015”)。

[0439] Yu,Y.等,“High phase-purity 1T'-MoS_2-and 1T'-$MoSe_2$-layered crystals”,Nat.Chem.,2018,10,638-643(“Yu 2018”)。

[0440] Zhang,C.,等“Single-Atomic Ruthenium Catalytic Sites on Nitrogen-Doped Graphene for Oxygen Reduction Reaction in Acidic Medium”,ACS Nano 2017,11,6930-6941(“C.Zhang 2017”)。

[0441] Zhang,J.等,“In Situ Synthesis of Efficient Water Oxidation Catalysts in Laser-Induced Graphene”,ACS Energy Lett.2018,3,677-683(“J.Zhang 2018”)。

[0442] Zhang,J.等,“Efficient Water Splitting Electrodes Based on Laser-Induced Graphene”,ACS Appl.Mater.Interfaces 2017,9,26840-26847(“J.Zhang 2017”)。

[0443] 美国专利号9449857,“Process for high yield production of graphene via

detonation of carbon-containing material”,2016年9月13日公开,Sorensen等(“Sorensen的’857专利”)。

[0444] 美国专利申请公开No.20170062821,2017年3月2日公开,Tour等(“Tour的’821专利申请”)。

[0445] 虽然已经显示和描述了本发明的实施方案,但是本领域技术人员可以对其进行改动,而不脱离本发明的主旨和教导。所述的实施方案和本文提供的实施例仅是示例性的,并非意图是限制性的。本文公开的本发明的许多变化和改动是可以的,并且处于本发明的范围内。保护范围不受以上阐述的说明书的限制,而是仅受其后的权利要求的限制,其范围包括权利要求的主题的所有等价物。

[0446] 本文引用的所有专利、专利申请和公开文献的公开内容在此以其全部通过引用并入本文到它们提供本文所述的那些的示例性的、程序上的或其他细节补充的程度。

[0447] 量和其他数字数据可以在文本以范围形式提出。要理解的是这样的范围形式仅为了方便和简要来使用,并且应当灵活解释为不仅包括作为所述范围的界限而明确描述的数值,而且还包括该范围内涵盖的所有单个数值或子范围,如同每个数值和子范围是明确描述的那样。例如约1-约4.5的数值范围应当解释为不仅包括明确描述的1-约4.5的限值,而且包括单个数字例如2、3、4以及子范围例如1-3、2-4等。相同的原则适用于描述仅一个数值的范围,例如“小于约4.5”,其应当解释为包括所有上述的值和范围。此外,无论所述范围的宽度或要描述的特性如何,应当应用这样的解释。符号“～”与“约”是相同的。

[0448] 除非另有定义,否则本文所用的所有科技术语具有与本公开的主题所属领域的普通技术人员通常理解的相同含义。虽然类似或等价于本文所述那些的任何方法、装置和材料可以用于本公开主题的实践或测试,但是现在描述代表性的方法、装置和材料。

[0449] 依照长期存在的专利法惯例,术语“一个(a)”和“一种(an)”当用于本申请(包括权利要求)中时,表示“一种或多种”。

[0450] 除非另有指示,否则表达说明书和权利要求中所用的成分、反应条件等的量的所有数字被理解为在所有情况中被术语“约”修饰。因此,除非有相反的指示,否则本说明书和附加的权利要求中阐述的数字参数是近似的,其可以根据本公开主题所寻求获得的期望性能而变化。

[0451] 如本文所用,术语“约”和“基本上”当表示值或表示质量、重量、时间、体积、浓度或百分比的量时,表示涵盖从所规定的量的以下变化:在一些实施方案中±20%,在一些实施方案中±10%,在一些实施方案中±5%,在一些实施方案中±1%,在一些实施方案中±0.5%和在一些实施方案中±0.1%,因为这样的变化对于进行所公开的方法是适当的。

[0452] 如本文所用,术语“基本上垂直”和“基本上平行”表示涵盖以下变化:在一些实施方案中分别处于垂直和平行方向的±10°内,在一些实施方案中分别处于垂直和平行方向的±5°内,在一些实施方案中分别处于垂直和平行方向的±1°内和在一些实施方案中分别处于垂直和平行方向的±0.5°内。

[0453] 如本文所用,术语“和/或”当用于列举实体的上下文中时,指的是所述实体是单个存在或组合存在的。因此例如措词“A、B、C和/或D”包括单独的A、B、C和D,而且还包括A、B、C和D的任何和所有的组合和子组合。

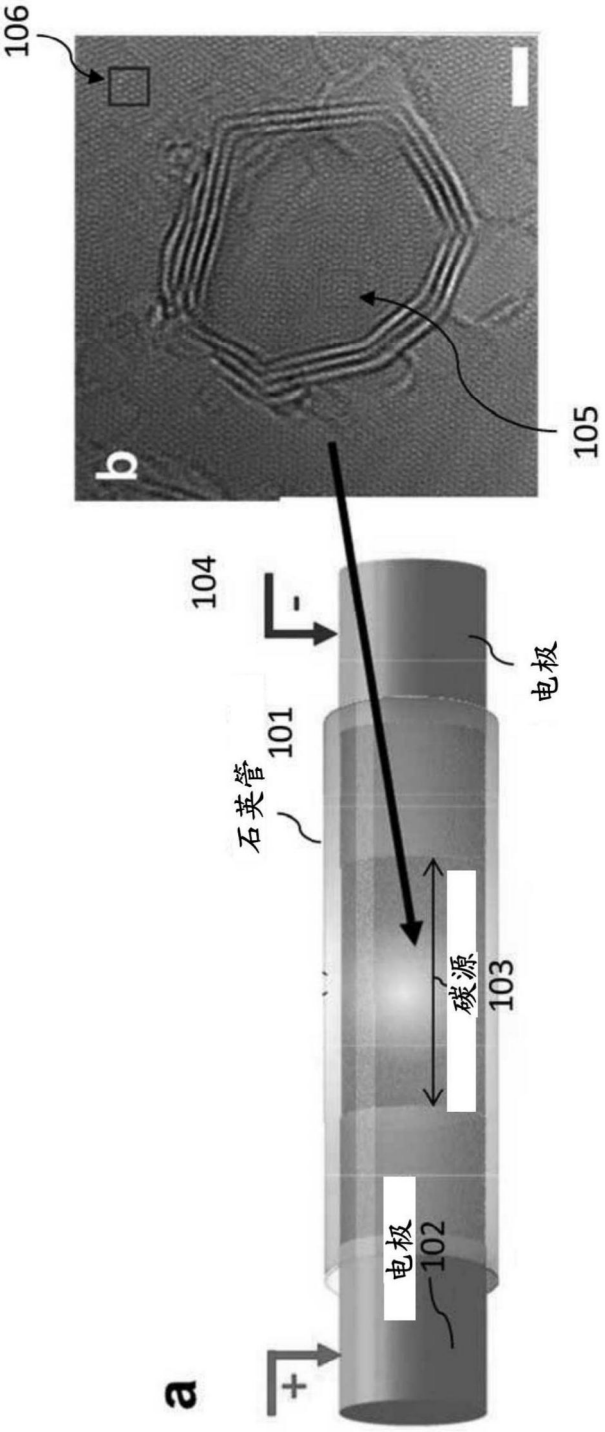

图1B

图1A

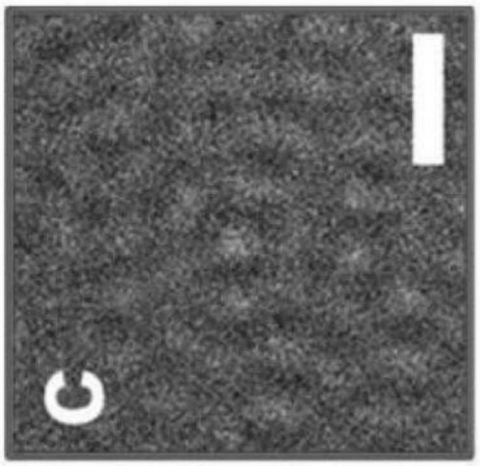

图1C

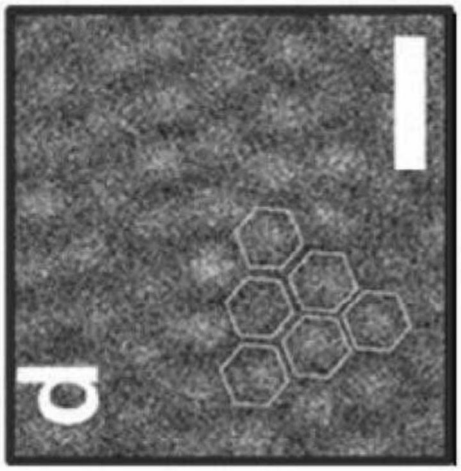

图1D

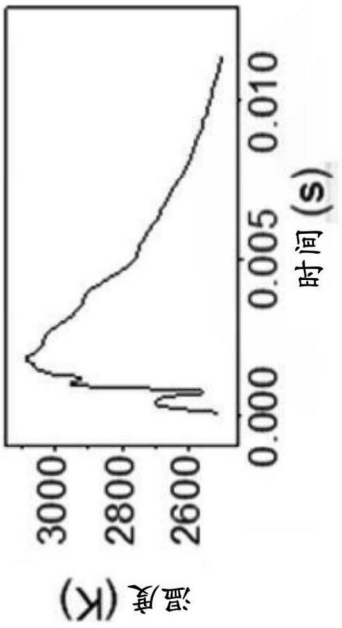

图1F

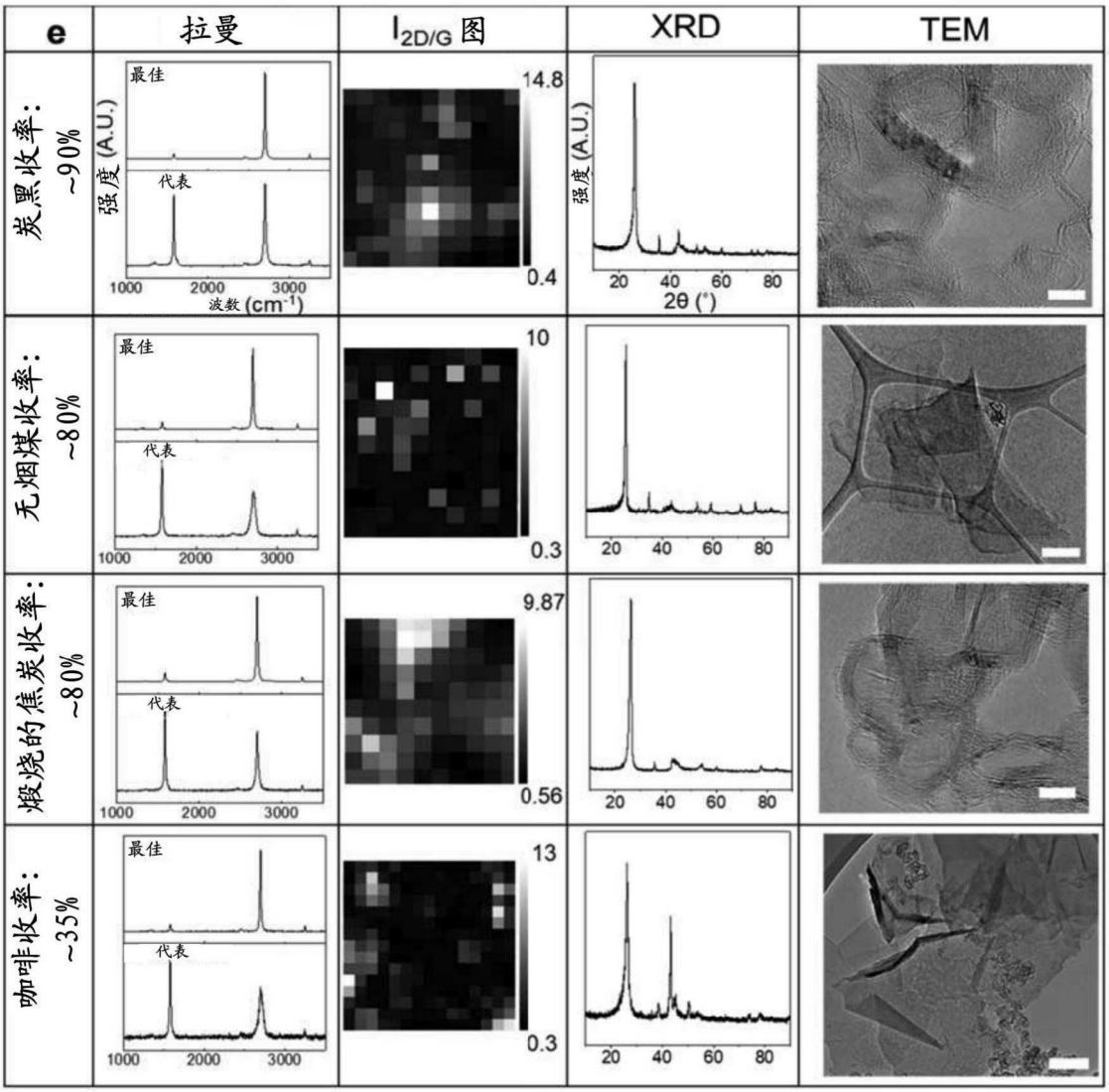
e
拉曼
I2D/G 图
XRD
TEM
炭黑收率：~90%
无烟煤收率：~80%
煅烧的焦炭收率：~80%
咖啡收率：~35%
最佳
代表
强度 (A.U.)
波数 (cm-1)
1000
2000
3000
14.8
0.4
10
0.3
9.87
0.56
13
0.3
20
40
60
80
2θ (°)

图1E

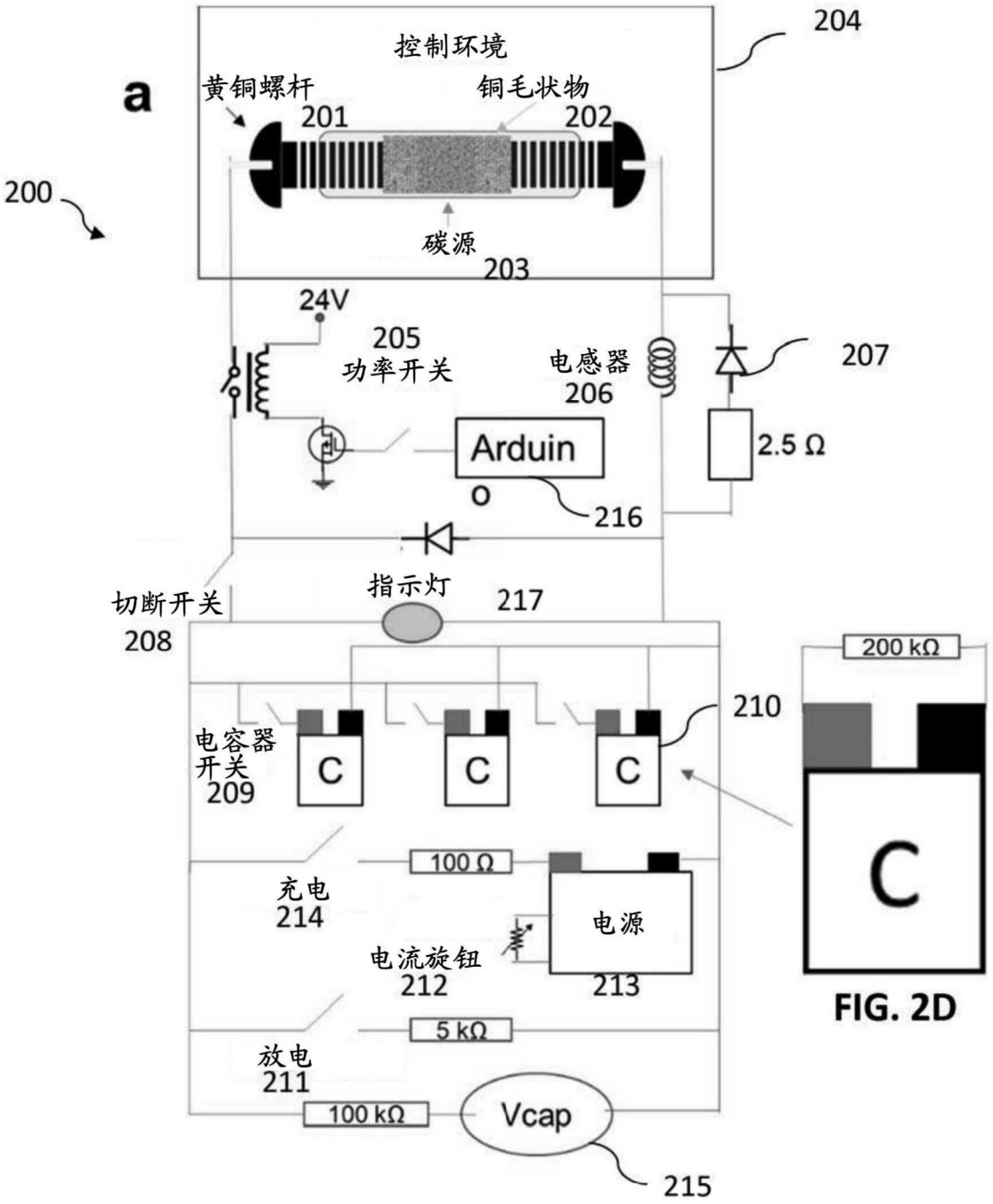
a
200
控制环境
204
黄铜螺杆
201
铜毛状物
202
碳源
203
24V
205
功率开关
电感器
206
207
Arduino
2.5 Ω
216
切断开关
208
指示灯
217
电容器
开关
209
C
C
C
210
200 kΩ
C
100 Ω
充电
214
电源
电流旋钮
212
213
5 kΩ
放电
211
100 kΩ
Vcap
215
FIG. 2D

图2A

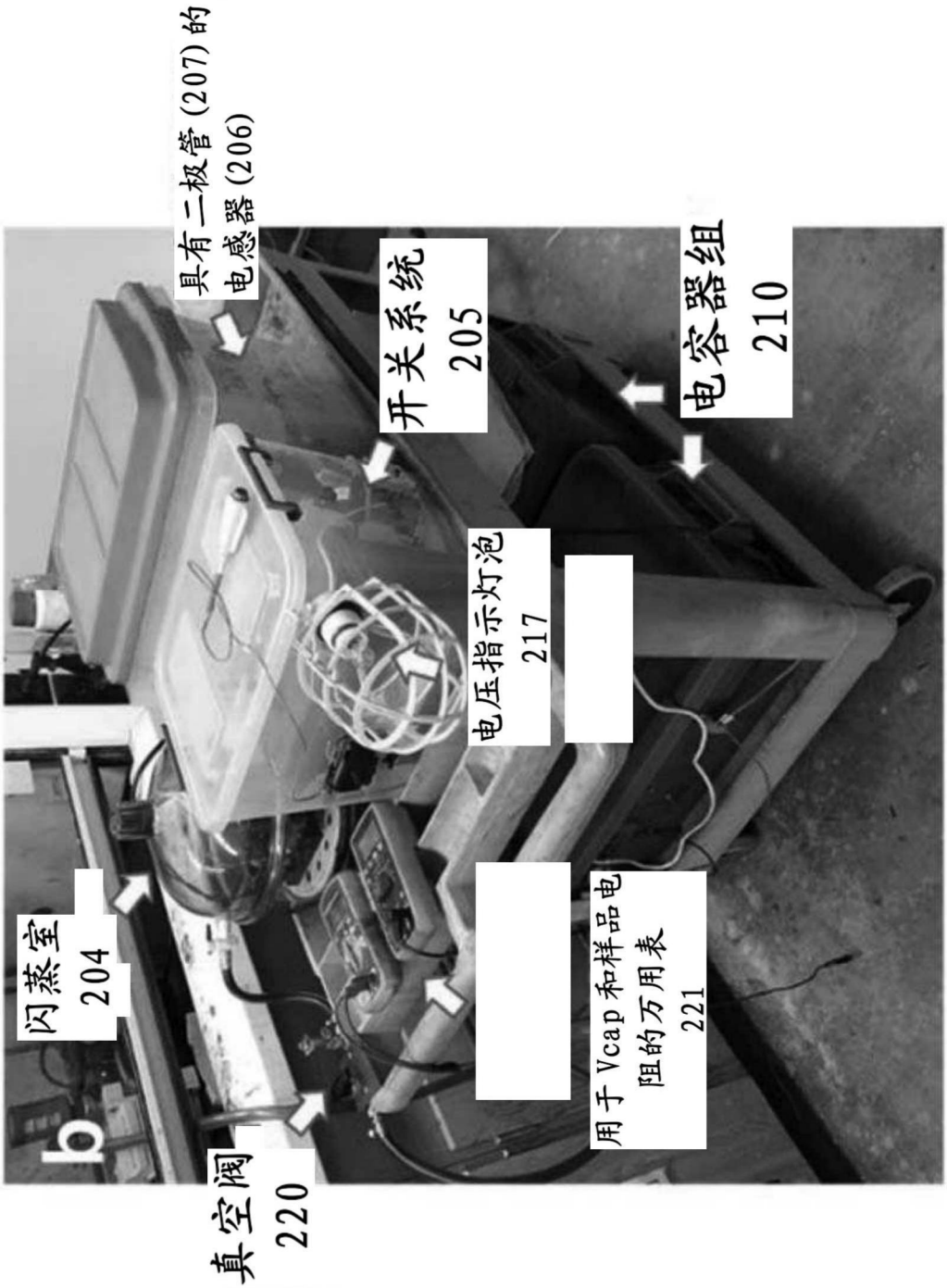
b
闪蒸室
204
真空阀
220
具有二极管(207)的
电感器(206)
开关系统
205
电压指示灯泡
217
用于Vcap和样品电
阻的万用表
221
电容器组
210

图2B

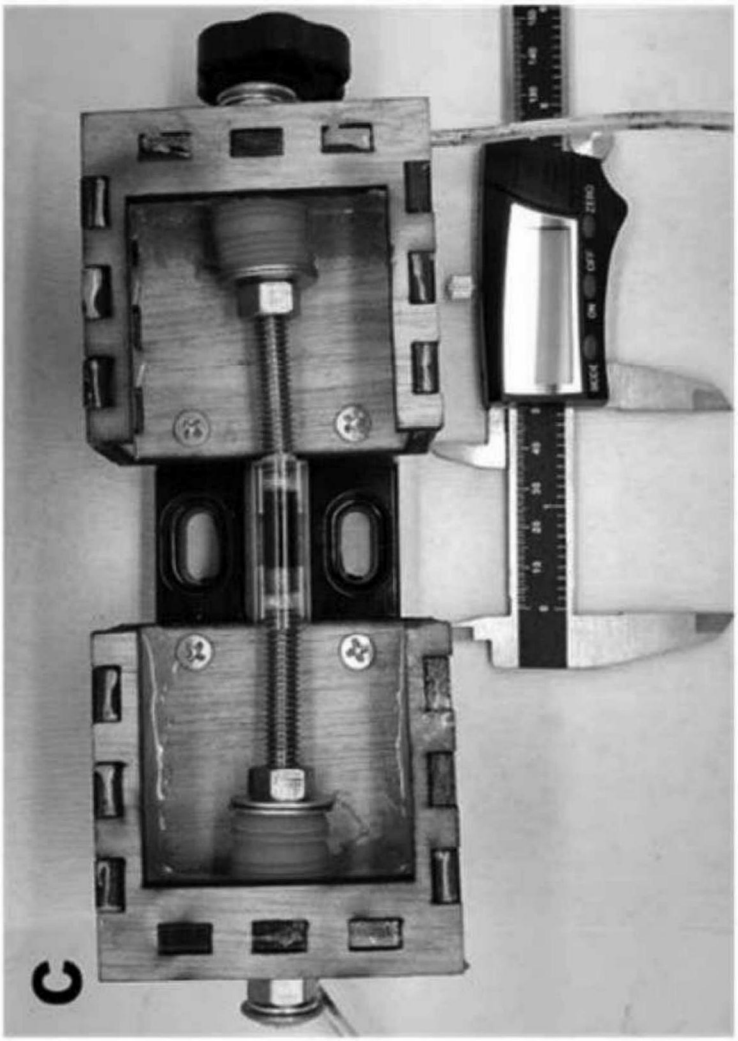

图2C

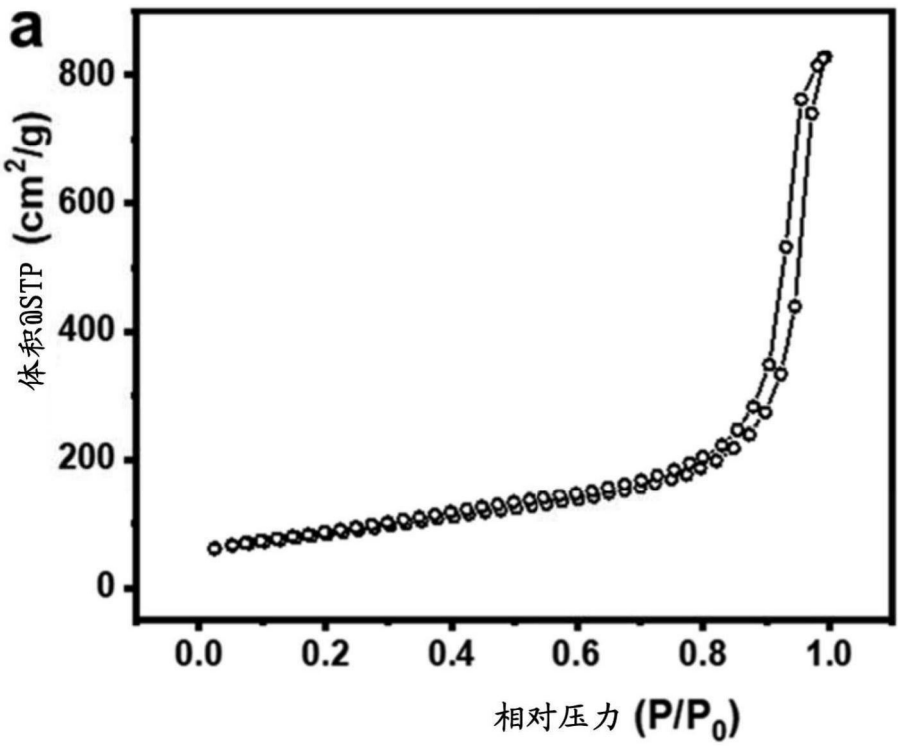
a
体积@STP (cm²/g)
800
600
400
200
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
相对压力 (P/P0)

图3A

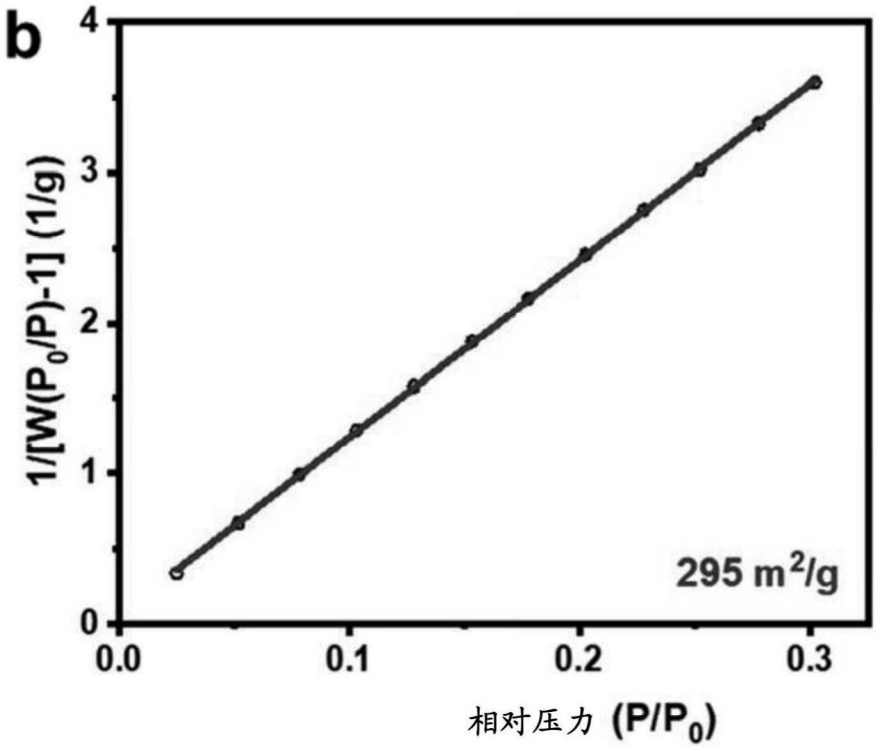
b
1/[W(P0/P)-1] (1/g)
4
3
2
1
0
0.0
0.1
0.2
0.3
295 m²/g
相对压力 (P/P0)

图3B

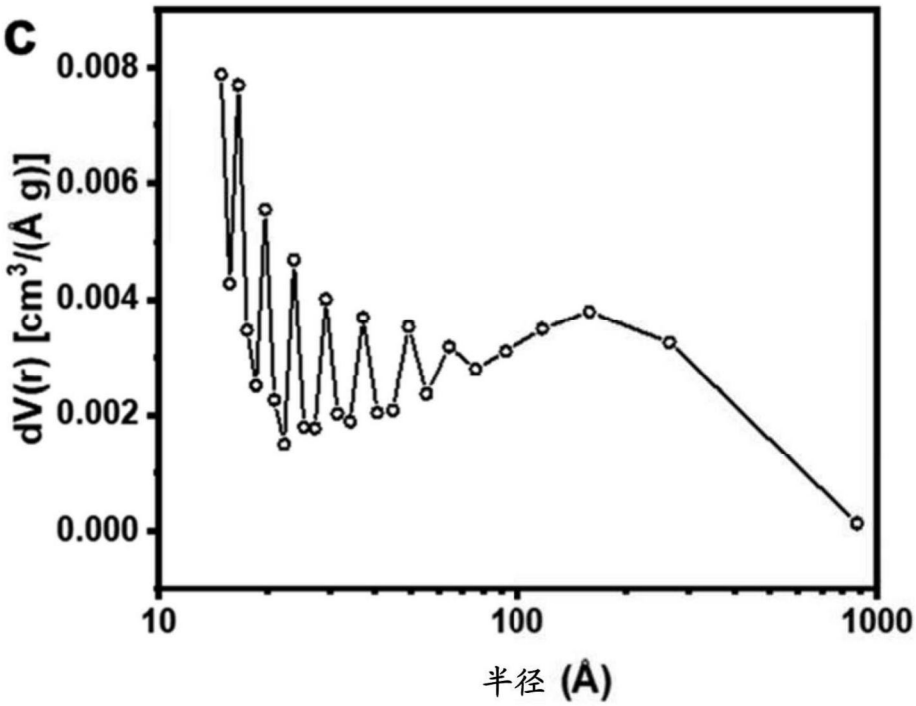
c
0.008
0.006
0.004
0.002
0.000
dV(r) [cm3/(Å g)]
10
100
1000
半径 (Å)

图3C

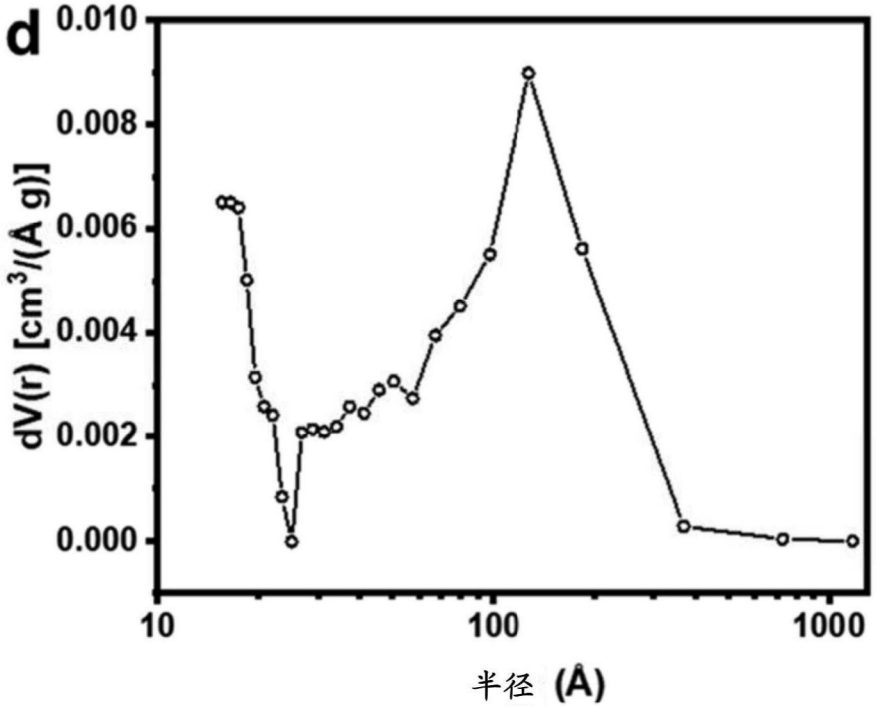
d
0.010
0.008
0.006
0.004
0.002
0.000
dV(r) [cm3/(Å g)]
10
100
1000
半径 (Å)

图3D

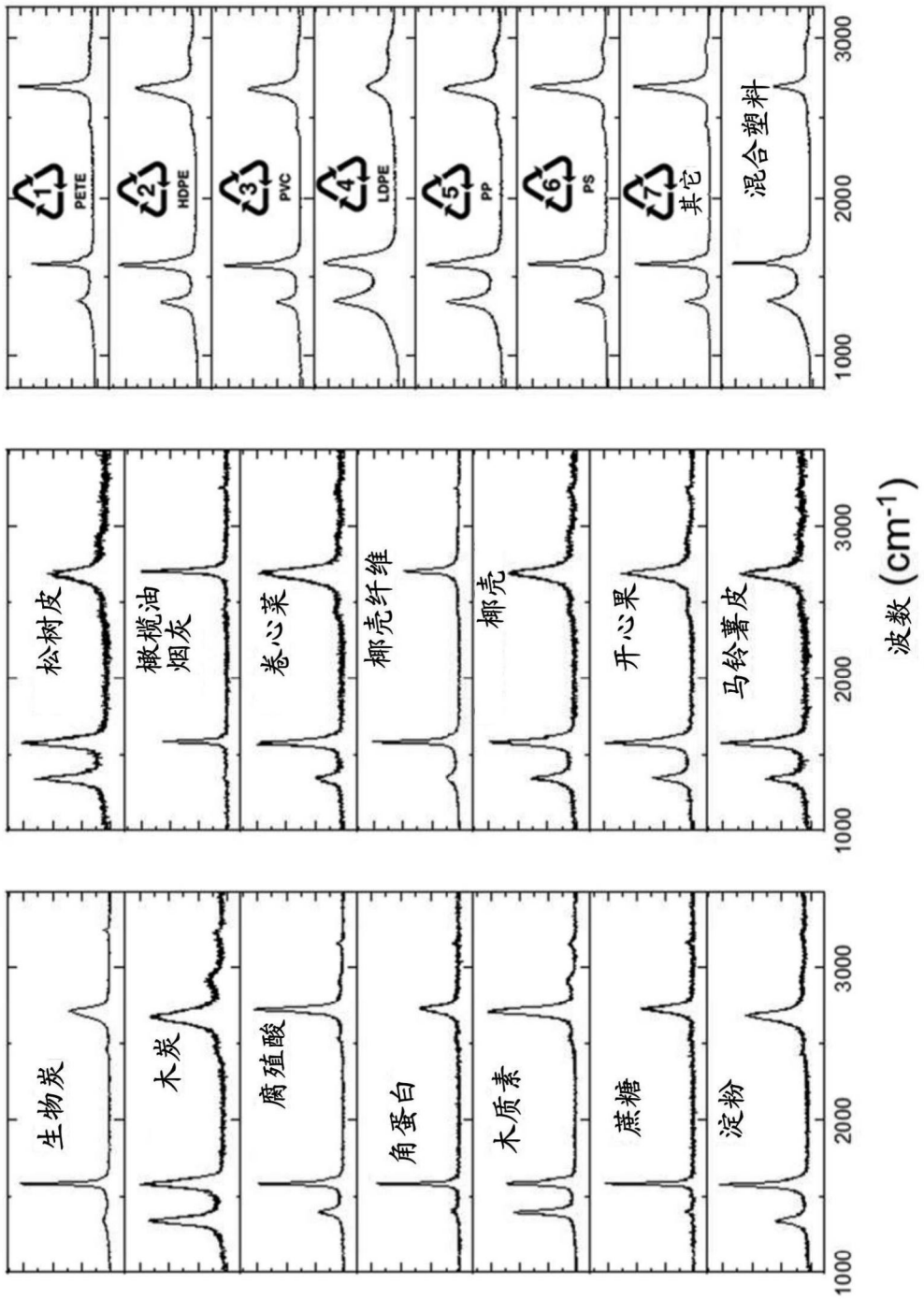
生物炭
木炭
腐殖酸
角蛋白
木质素
蔗糖
淀粉
松树皮
橄榄油烟灰
卷心菜
椰壳纤维
椰壳
开心果
马铃薯皮
PETE
HDPE
PVC
LDPE
PP
PS
其它
混合塑料
1000
2000
3000
波数 (cm-1)

图4

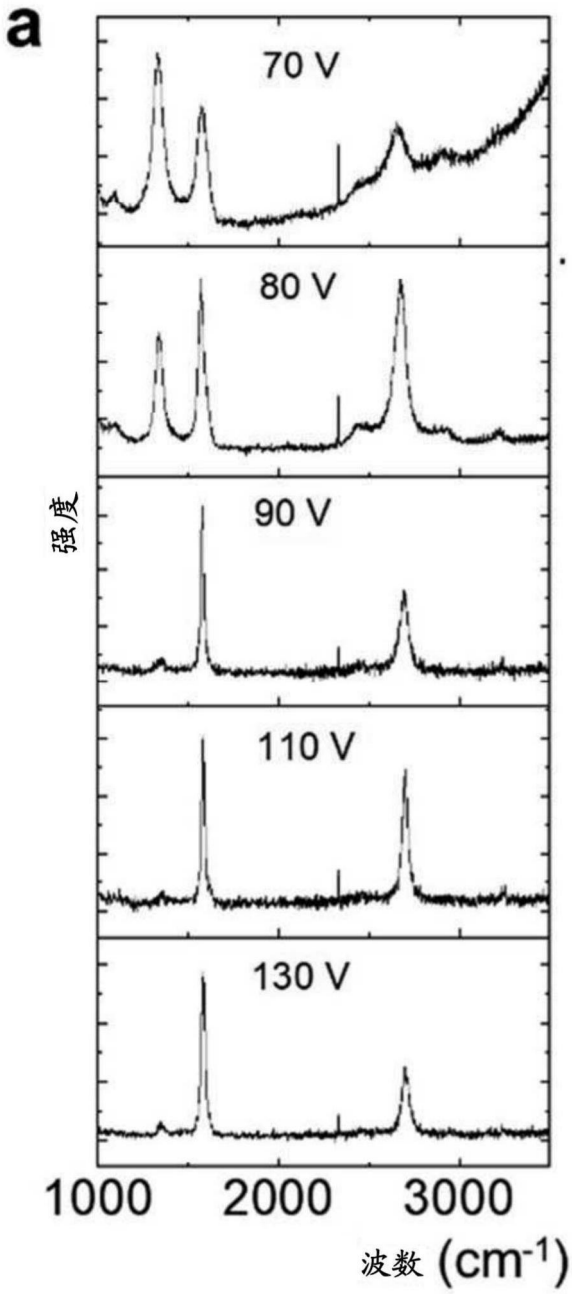

图5A

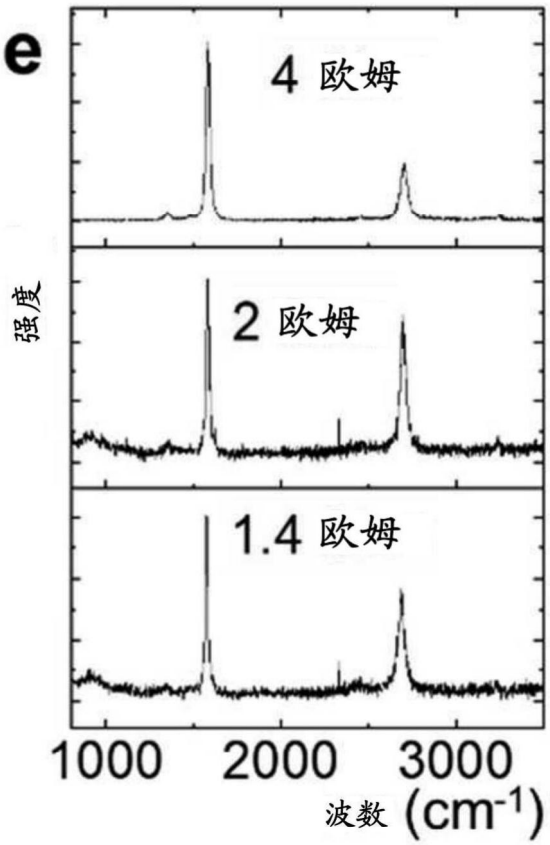
e
4 欧姆
2 欧姆
1.4 欧姆
强度
1000
2000
3000
波数 (cm-1)

图5E

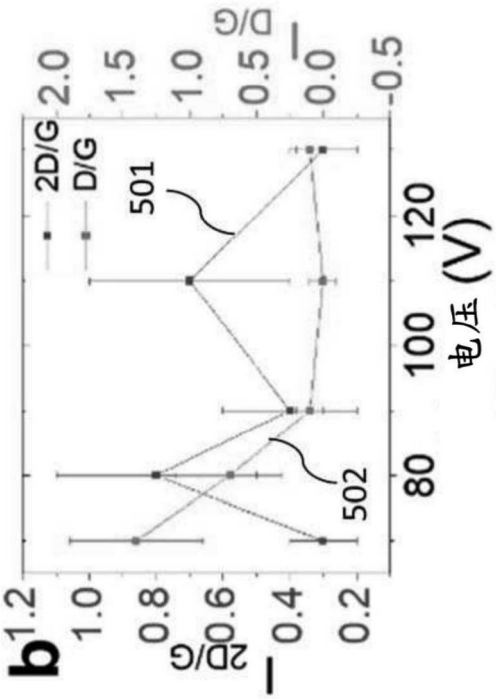
b
2D/G
D/G
501
502
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
80
100
120
电压 (V)

图5B

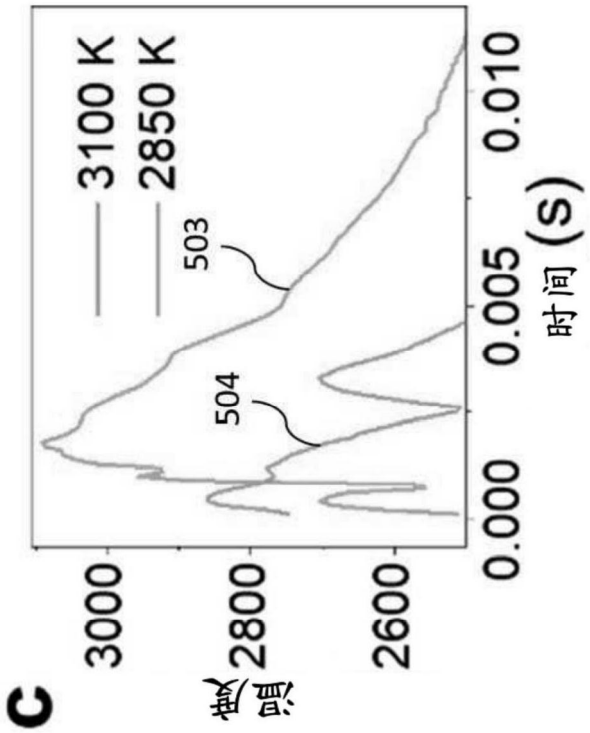
c
温度
3000
2800
2600
0.000
0.005
0.010
时间 (s)
3100 K
2850 K
503
504

图5C

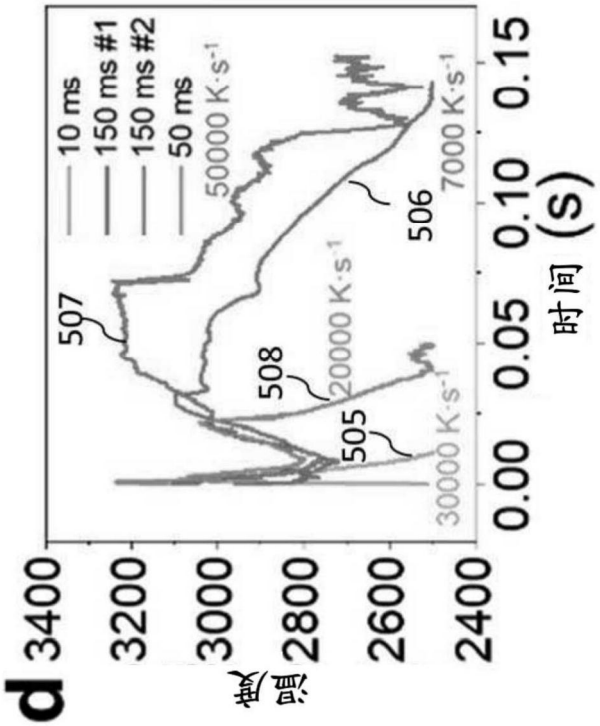
d
温度
3400
3200
3000
2800
2600
2400
0.00
0.05
0.10
0.15
时间 (s)
10 ms
150 ms #1
150 ms #2
50 ms
50000 K·s-1
20000 K·s-1
30000 K·s-1
7000 K·s-1
505
506
507
508

图5D

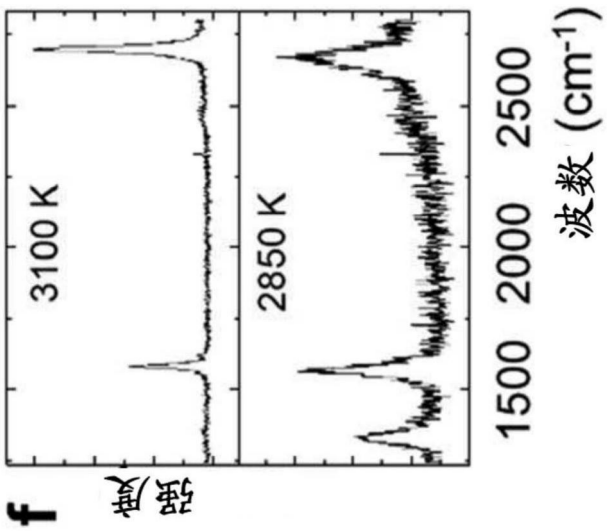
f
强度
3100 K
2850 K
1500 2000 2500
波数 (cm-1)

图5F

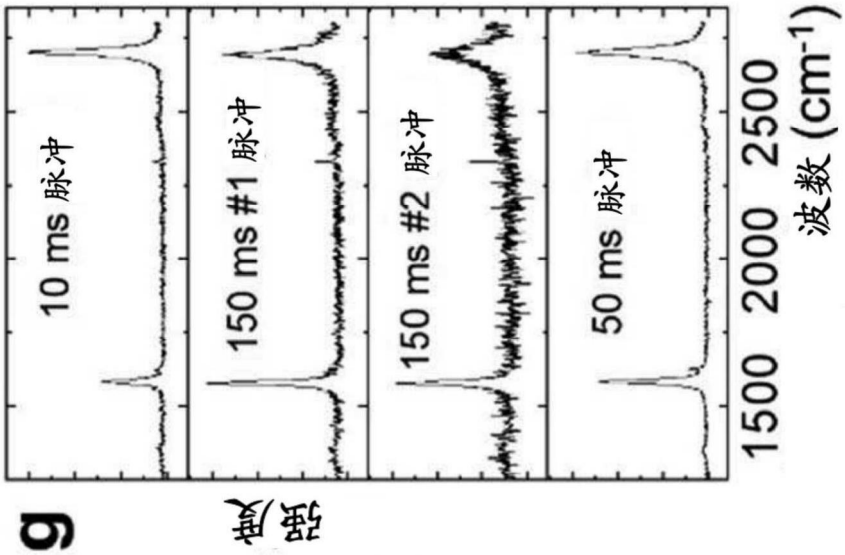
g
强度
10 ms 脉冲
150 ms #1 脉冲
150 ms #2 脉冲
50 ms 脉冲
1500 2000 2500
波数 (cm-1)

图5G

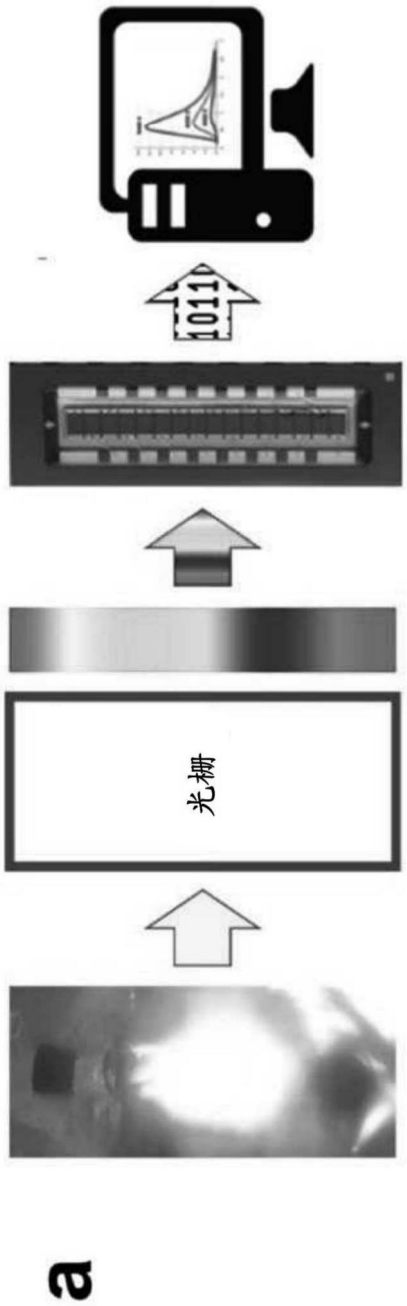

图6A

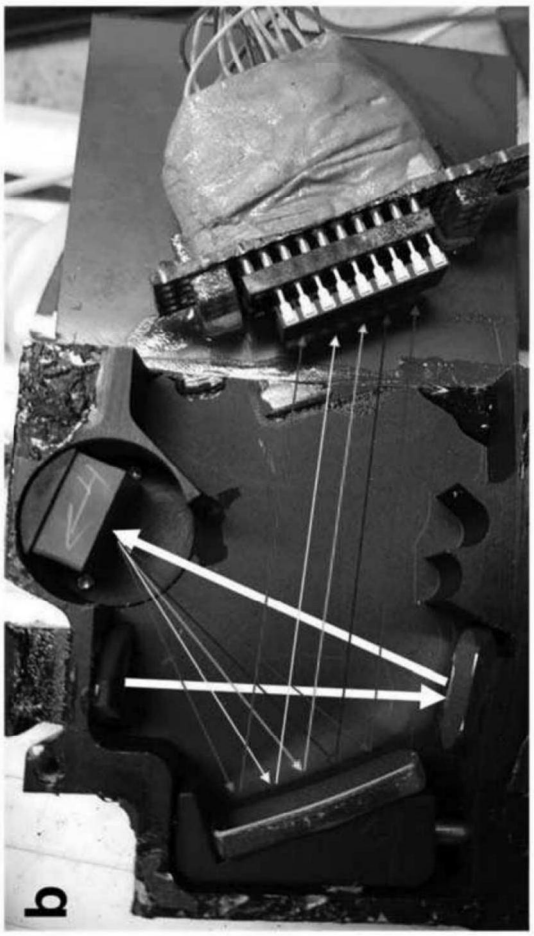

图6B

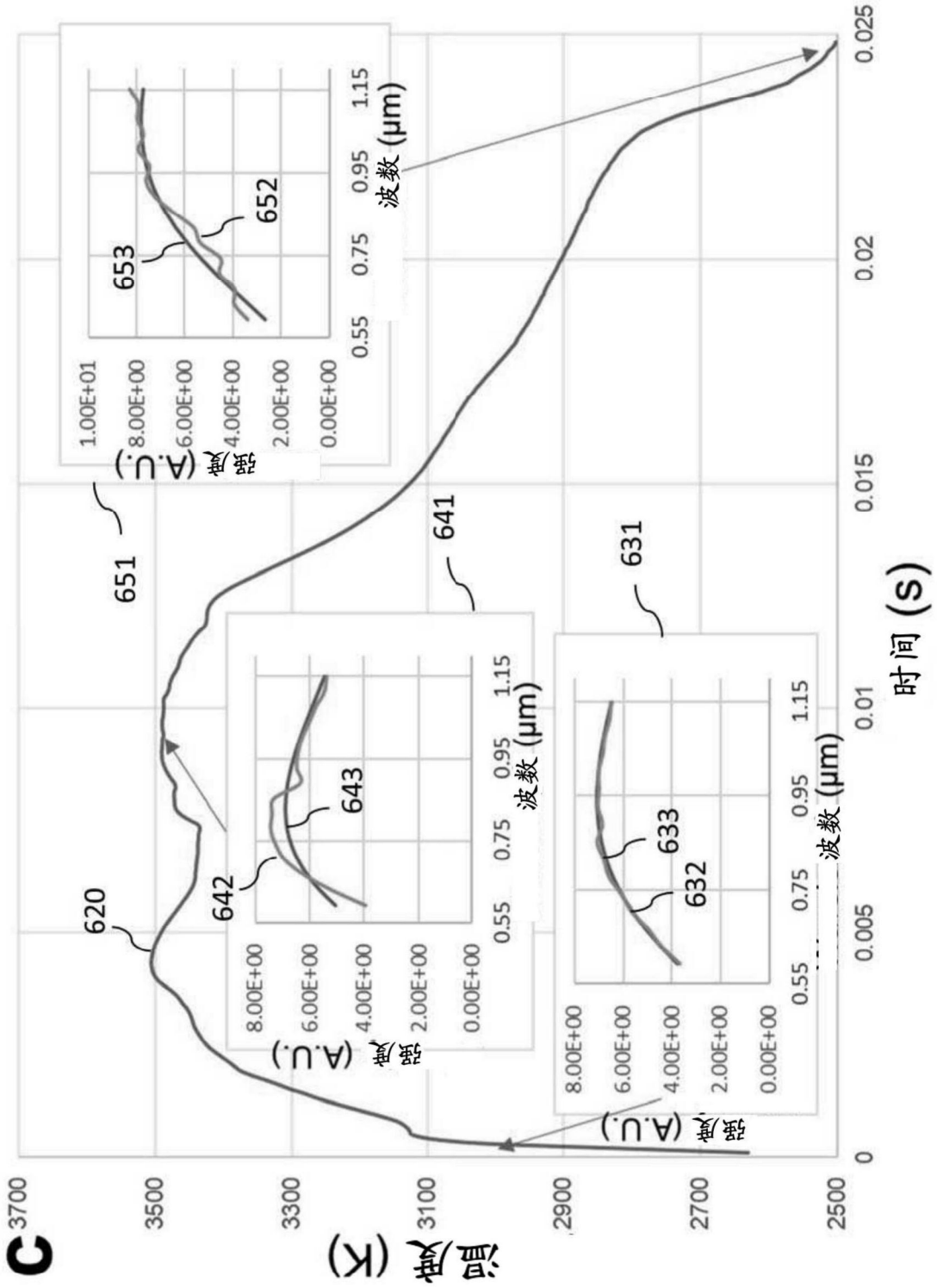
C
温度 (K)
3700
3500
3300
3100
2900
2700
2500
0
0.005
0.01
0.015
0.02
0.025
时间 (s)
620
641
631
651
642
643
633
632
653
652
强度 (A.U.)
波数 (μm)
0.55
0.75
0.95
1.15
8.00E+00
6.00E+00
4.00E+00
2.00E+00
0.00E+00
1.00E+01

图6C

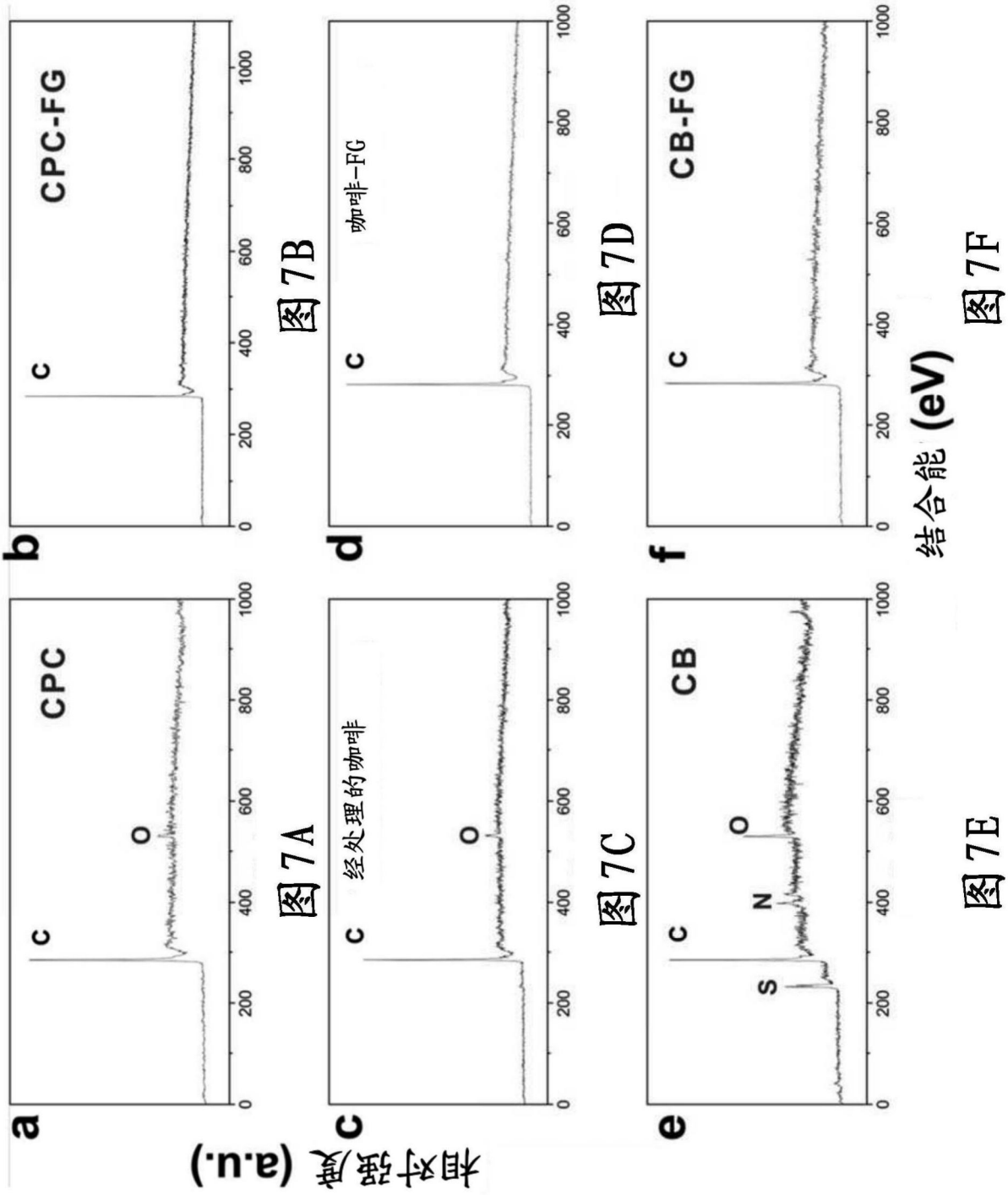

图7A 图7B 图7C 图7D 图7E 图7F

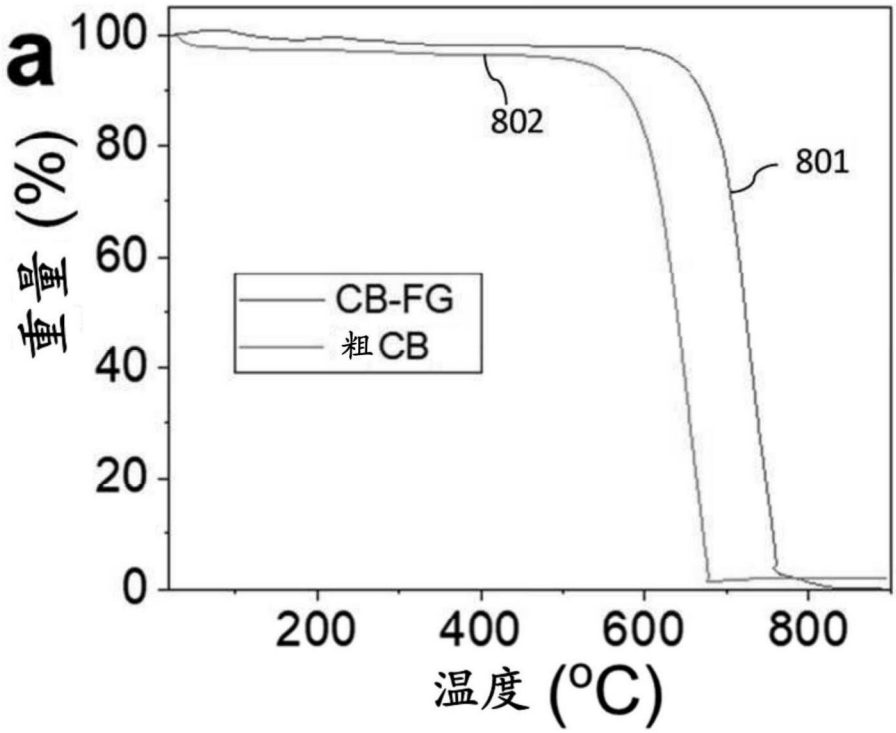
a
100
80
60
40
20
0
重量 (%)
802
801
CB-FG
粗CB
200
400
600
800
温度 (°C)

图8A

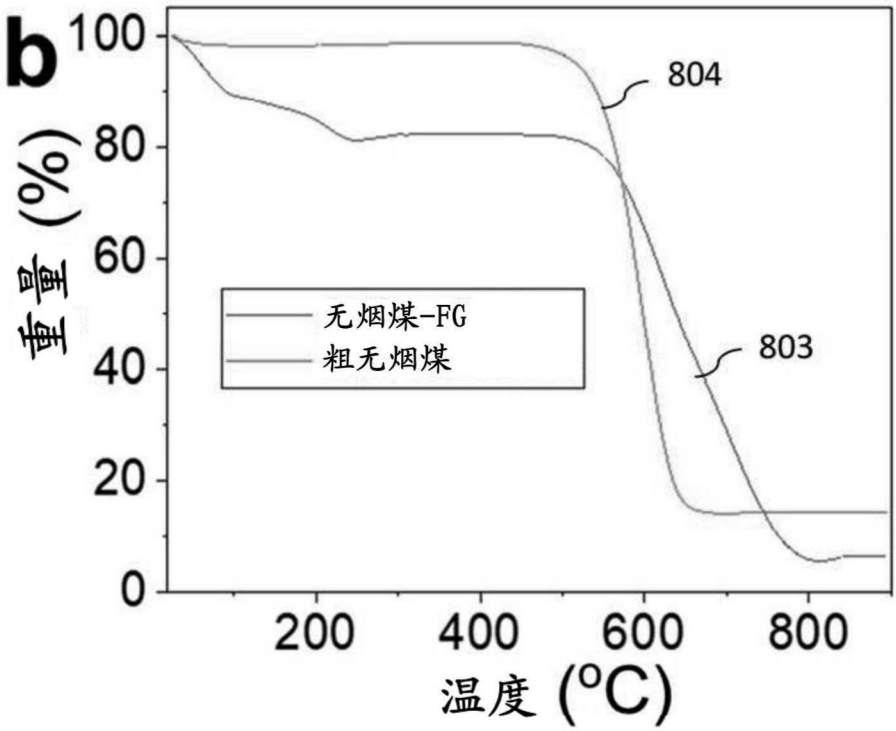
b
100
80
60
40
20
0
重量 (%)
804
803
无烟煤-FG
粗无烟煤
200
400
600
800
温度 (°C)

图8B

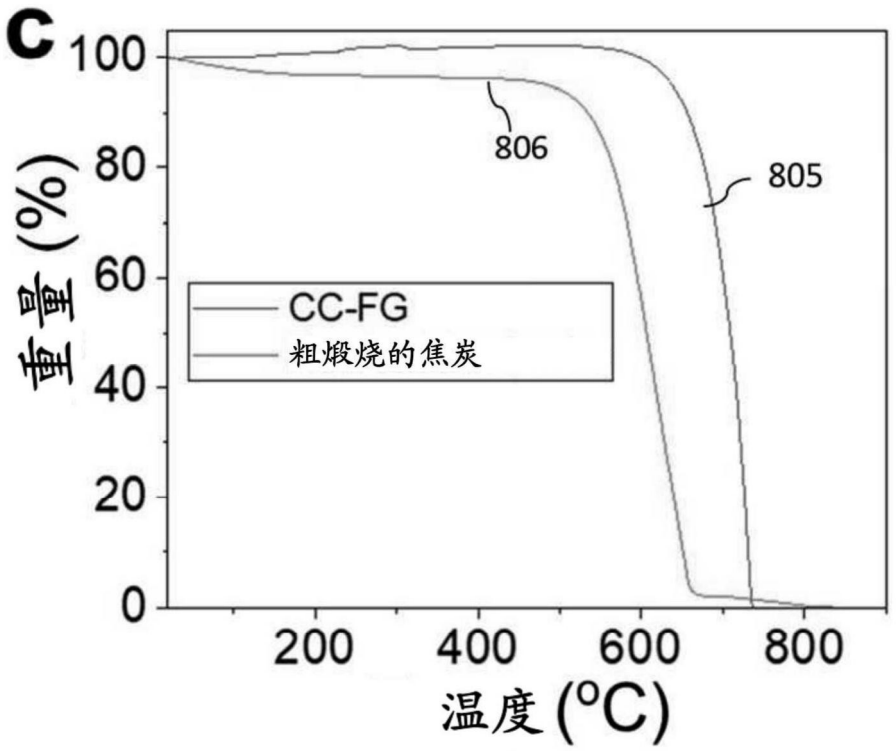
c
100
80
60
40
20
0
重量 (%)
806
805
CC-FG
粗煅烧的焦炭
200
400
600
800
温度 (°C)

图8C

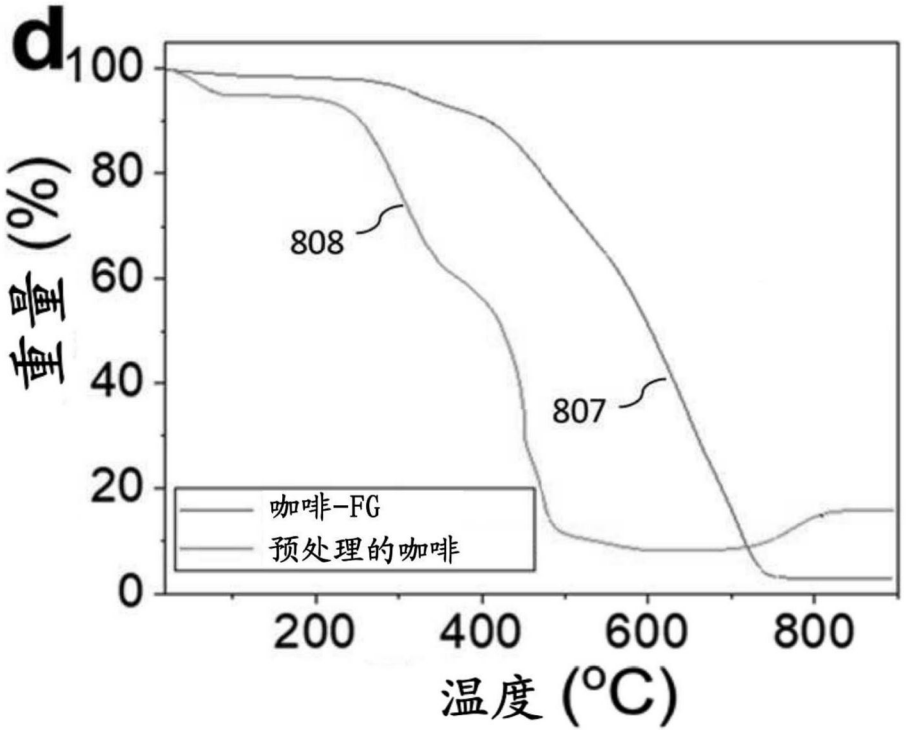
d
100
80
60
40
20
0
重量 (%)
808
807
咖啡-FG
预处理的咖啡
200
400
600
800
温度 (°C)

图8D

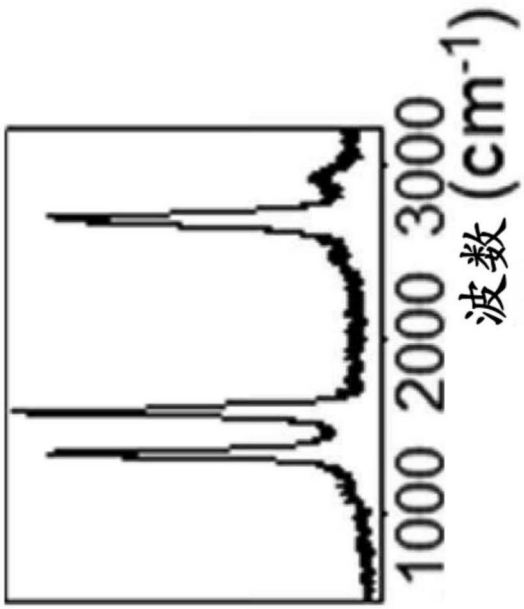

图8E

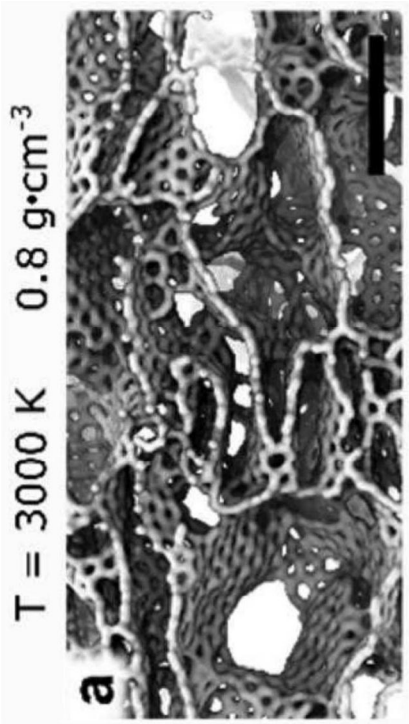

图9A

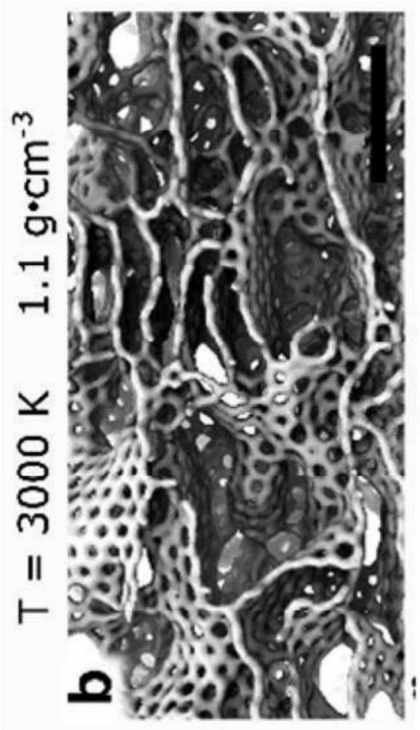

图9B

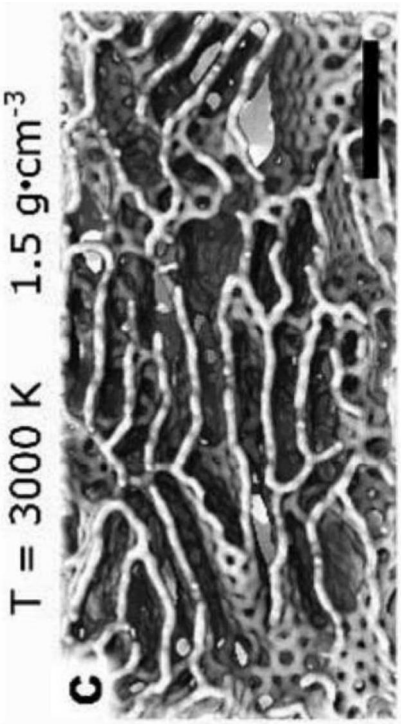

图9C

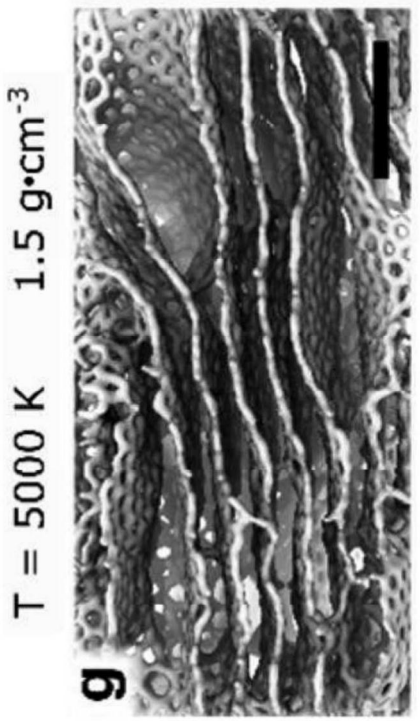

图9G

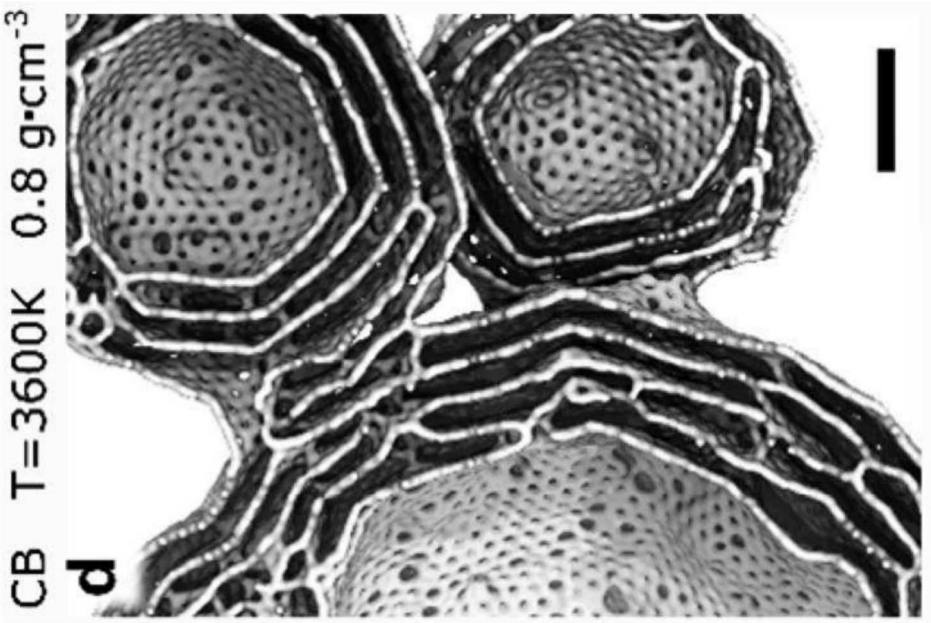

图9D

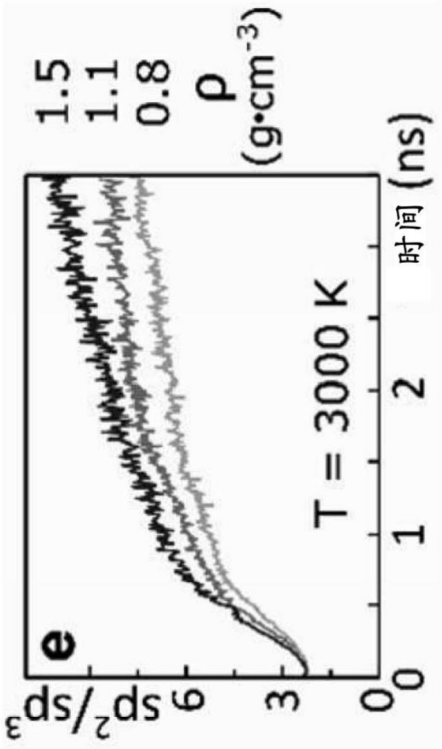
e
sp²/sp³
9
6
3
0
0
1
2
时间 (ns)
T = 3000 K
ρ
(g•cm⁻³)
1.5
1.1
0.8

图9E

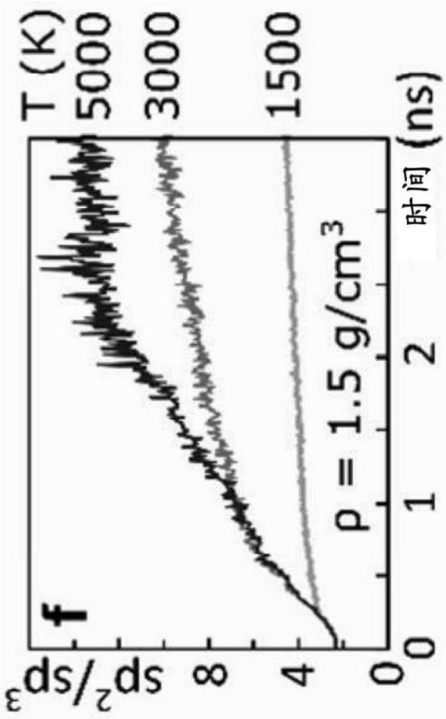
f
sp²/sp³
8
4
0
0
1
2
时间 (ns)
ρ = 1.5 g/cm³
T (K)
5000
3000
1500

图9F

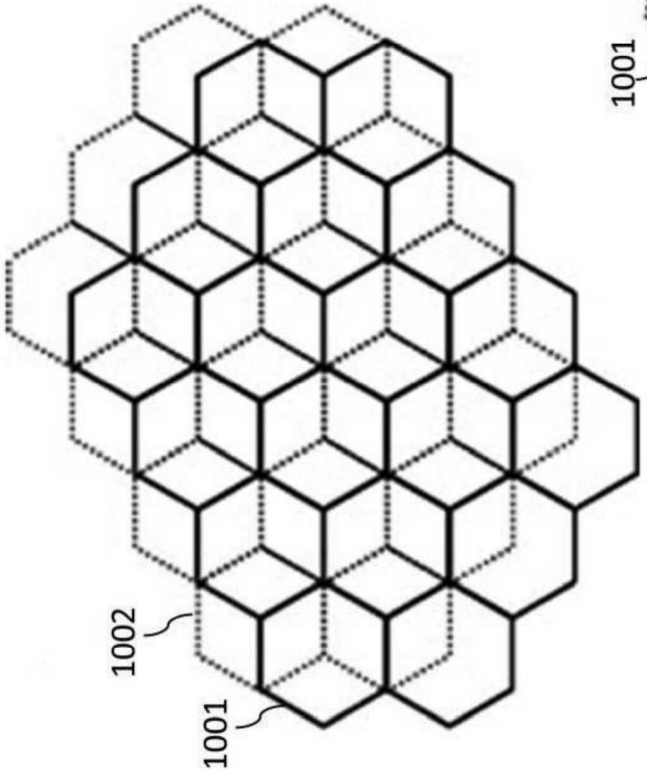

图10A

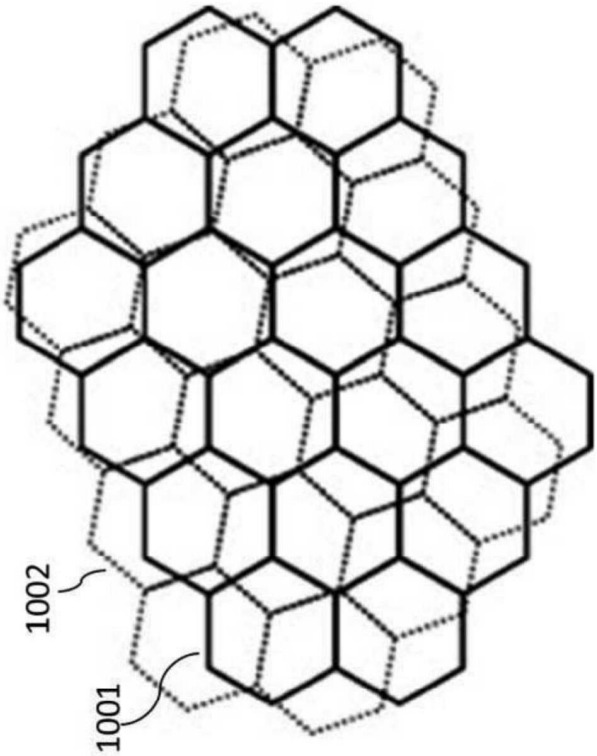

图10B

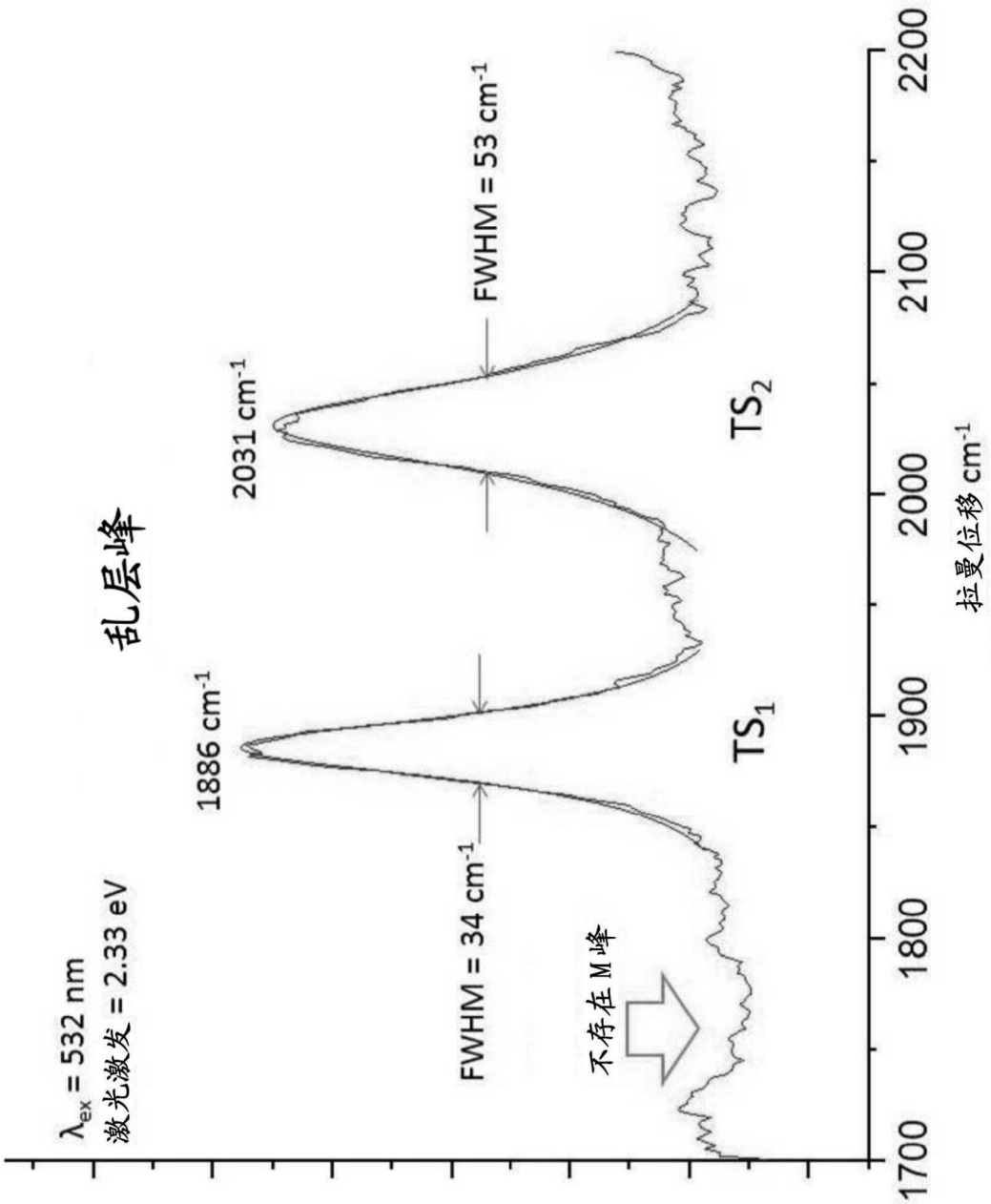
λex = 532 nm
激光激发 = 2.33 eV
乱层峰
1886 cm-1
2031 cm-1
FWHM = 34 cm-1
FWHM = 53 cm-1
不存在 M 峰
TS1
TS2
1700
1800
1900
2000
2100
2200
拉曼位移 cm-1

图11

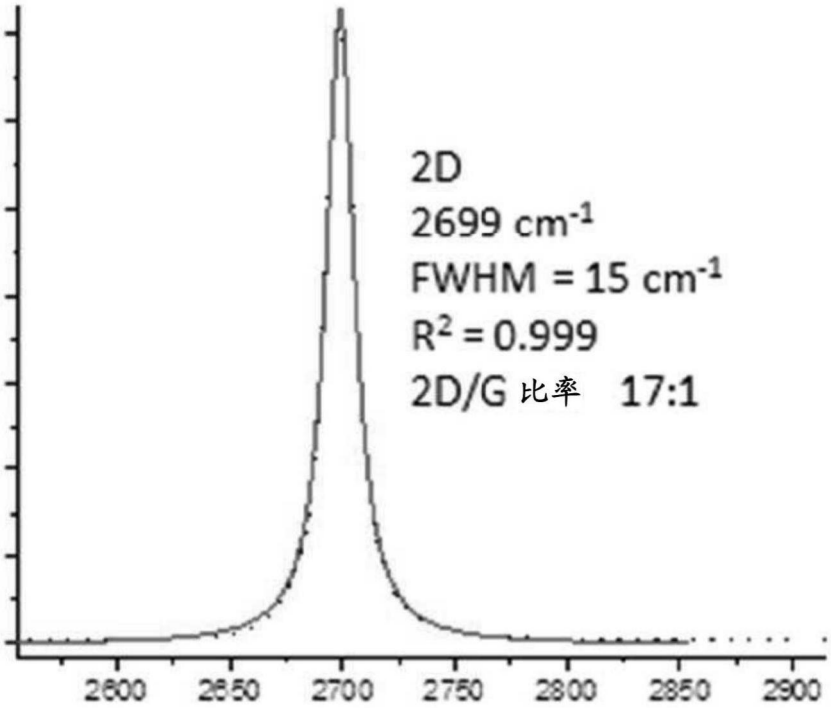
2D
2699 cm-1
FWHM = 15 cm-1
R2 = 0.999
2D/G 比率 17:1
2600
2650
2700
2750
2800
2850
2900

图12A

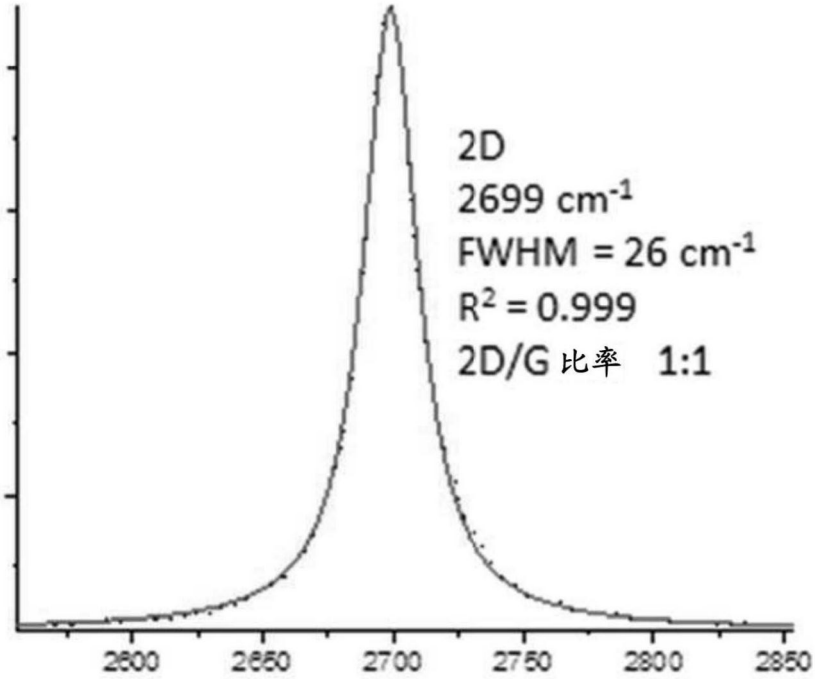
2D
2699 cm-1
FWHM = 26 cm-1
R2 = 0.999
2D/G 比率 1:1
2600
2650
2700
2750
2800
2850

图12B

a
1301
1302
1303
1304
4 mm
管 0.03
g/批次
8 mm
管 0.1
g/批次
15 mm
管 1
g/批次
3x6 mm
平管 0.1
g/批次
1305
1306
1307
1308

图13A

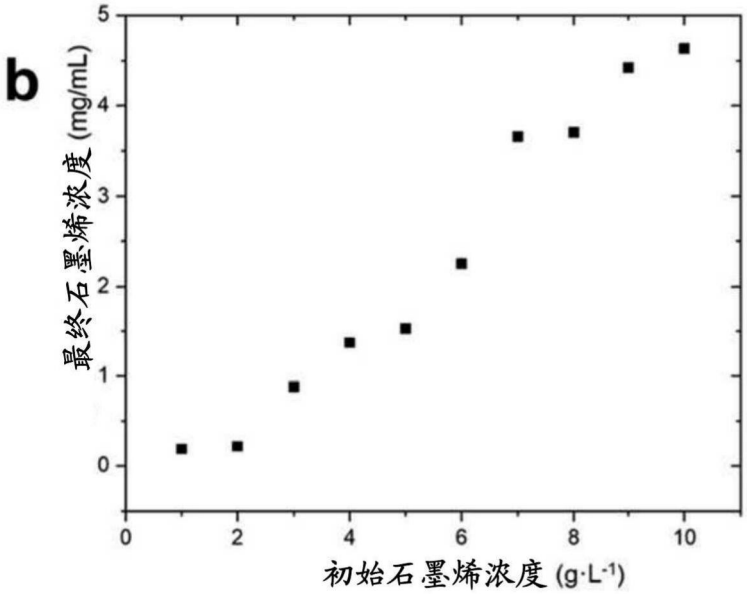
b
最终石墨烯浓度 (mg/mL)
初始石墨烯浓度 (g·L-1)
0
1
2
3
4
5
0
2
4
6
8
10

图13B

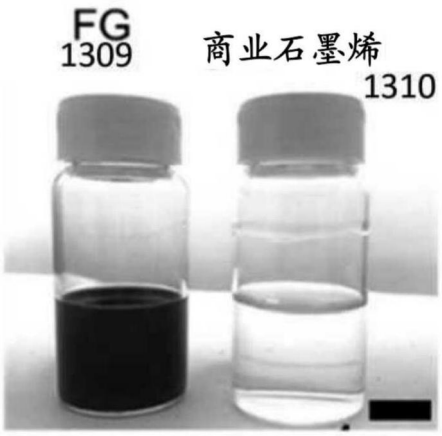

图13E

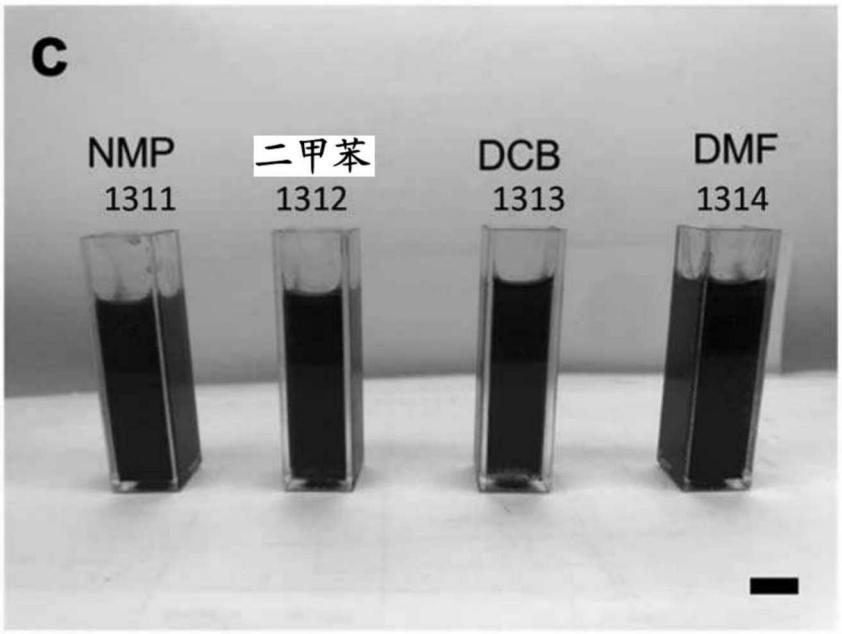

图13C

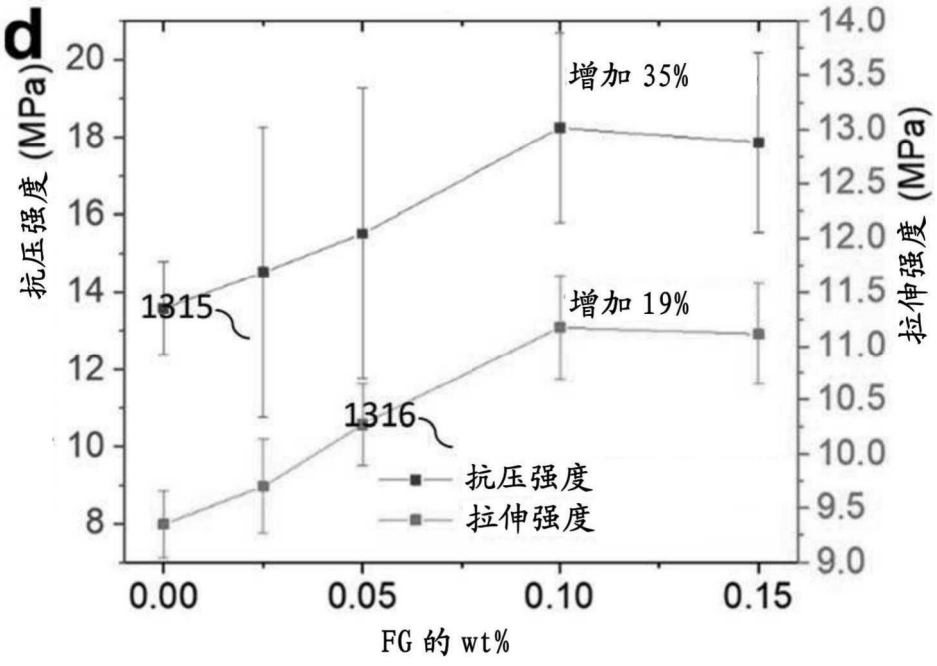
d
抗压强度 (MPa)
拉伸强度 (MPa)
增加 35%
增加 19%
1315
1316
抗压强度
拉伸强度
FG 的 wt%
0.00
0.05
0.10
0.15
20
18
16
14
12
10
8
14.0
13.5
13.0
12.5
12.0
11.5
11.0
10.5
10.0
9.5
9.0

图13D

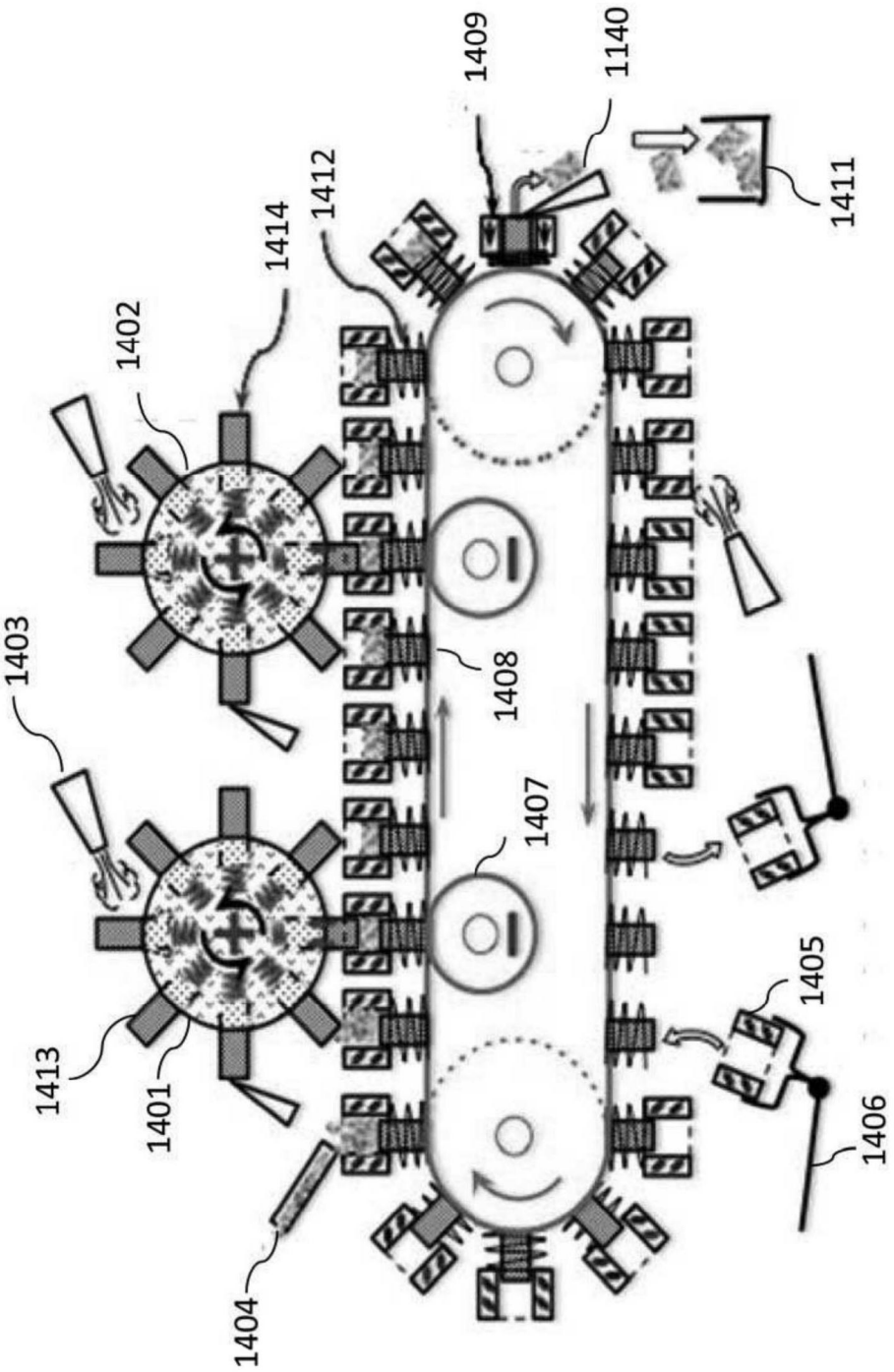
1409
1140
1411
1412
1414
1402
1403
1408
1407
1405
1406
1413
1401
1404

图14

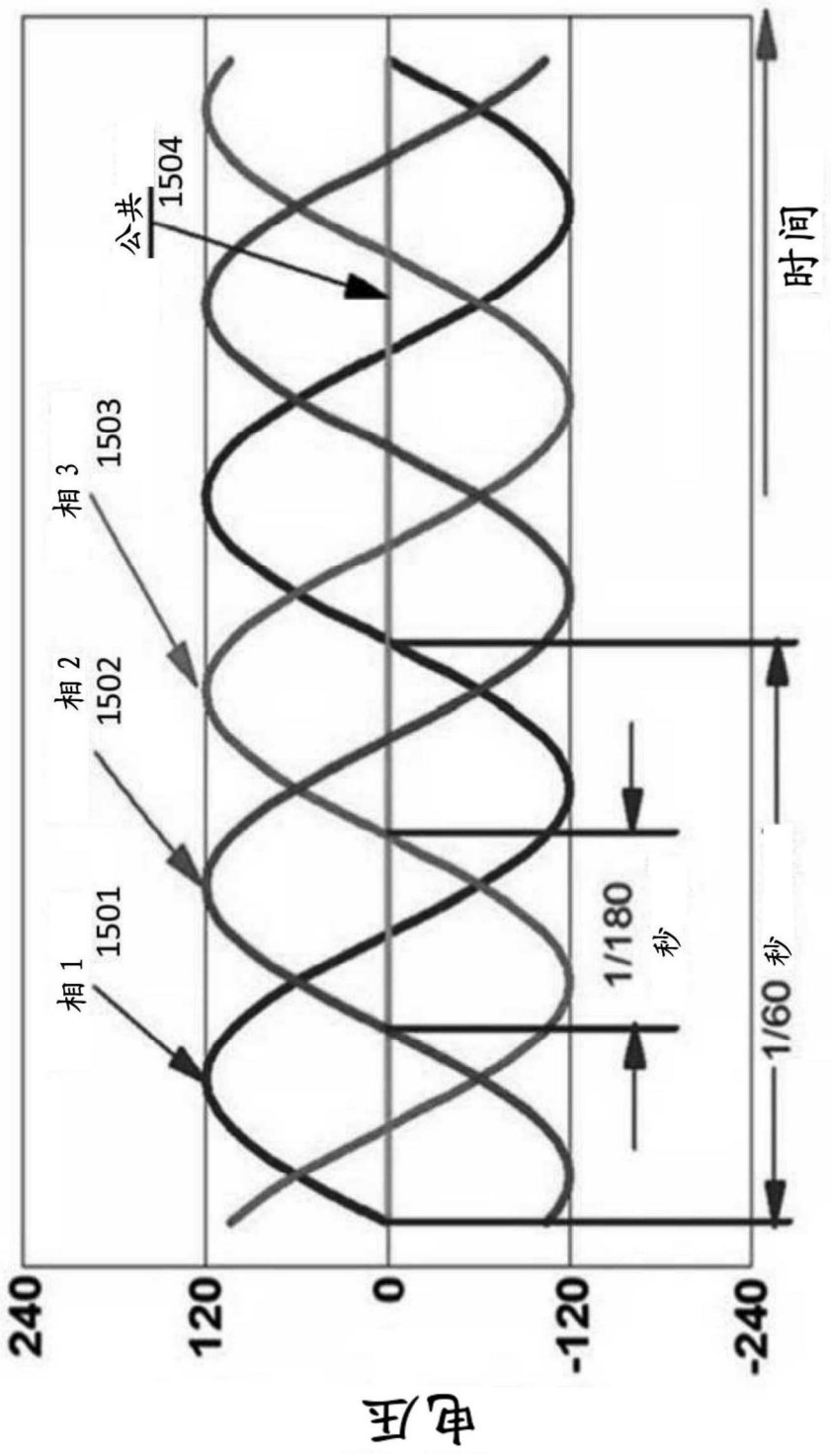
电压
240
120
0
-120
-240
相 1
1501
相 2
1502
相 3
1503
公共
1504
1/180
秒
1/60 秒
时间

图15

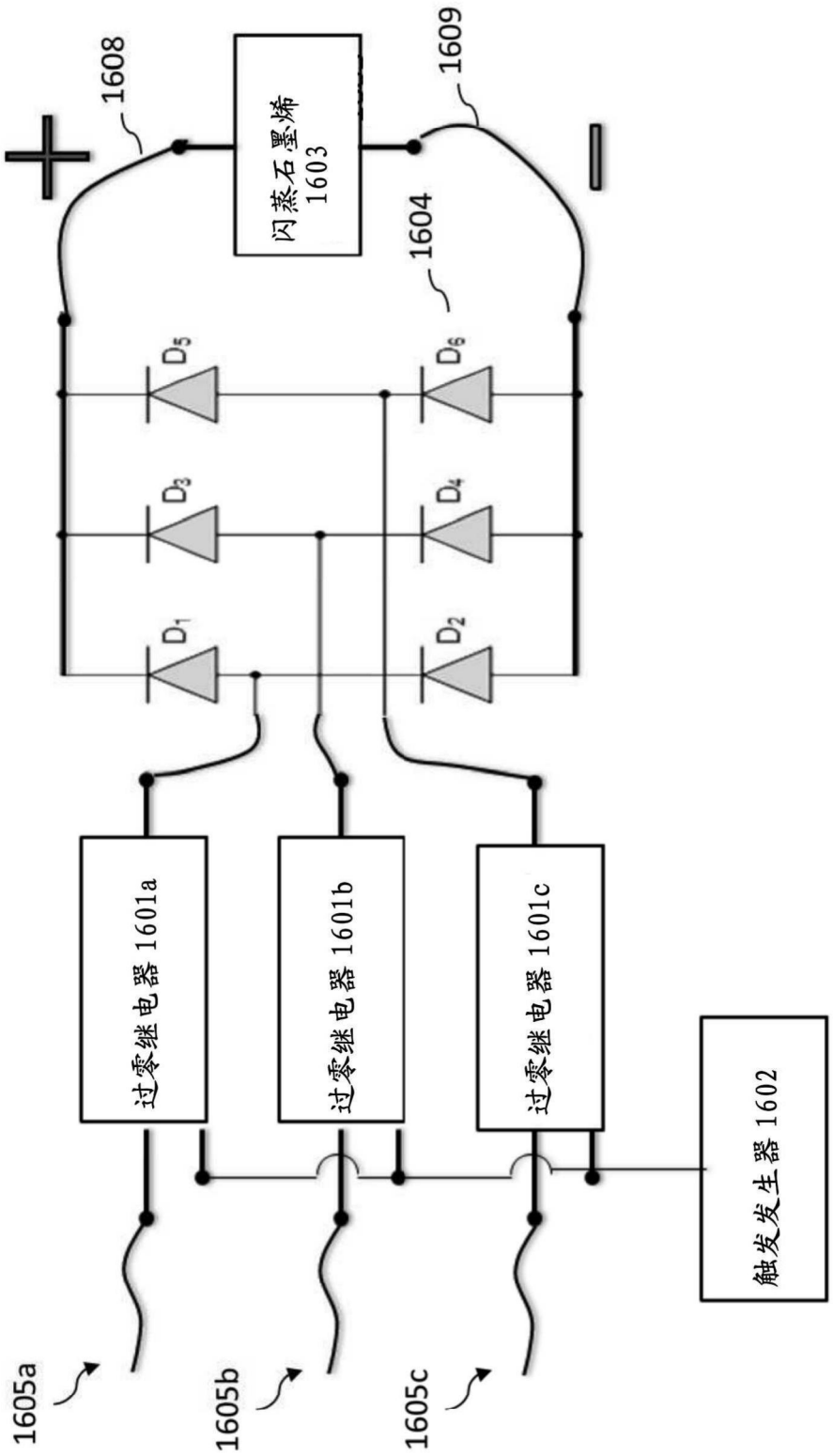
1608
1609
闪蒸石墨烯
1603
1604
D5
D6
D3
D4
D1
D2
过零继电器 1601a
过零继电器 1601b
过零继电器 1601c
触发发生器 1602
1605a
1605b
1605c

图16

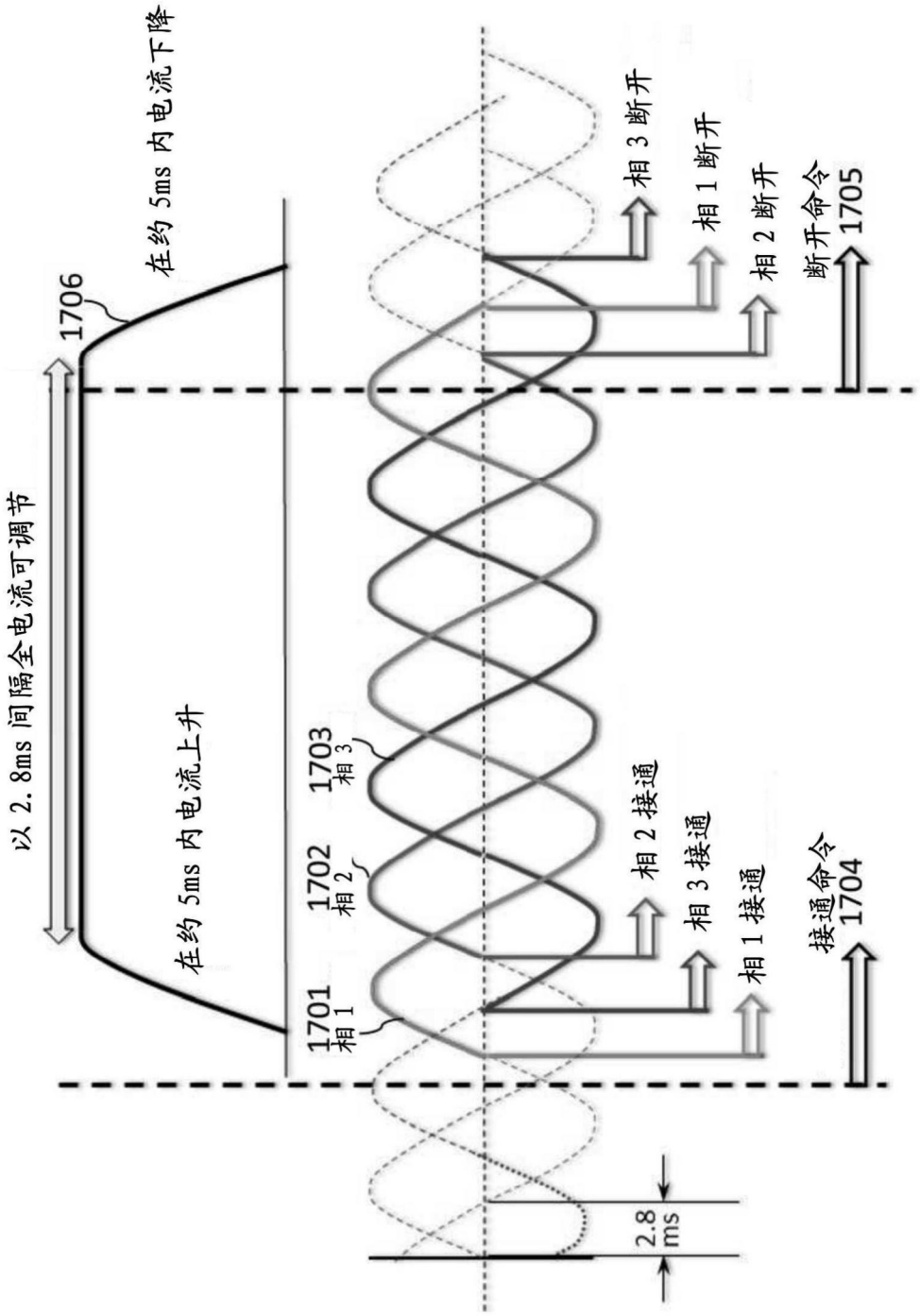
以 2.8ms 间隔全电流可调节
在约 5ms 内电流上升
在约 5ms 内电流下降
1706
1701
相 1
1702
相 2
1703
相 3
相 1 接通
相 3 接通
相 2 接通
接通命令
1704
相 1 断开
相 2 断开
相 3 断开
断开命令
1705
2.8
ms

图17

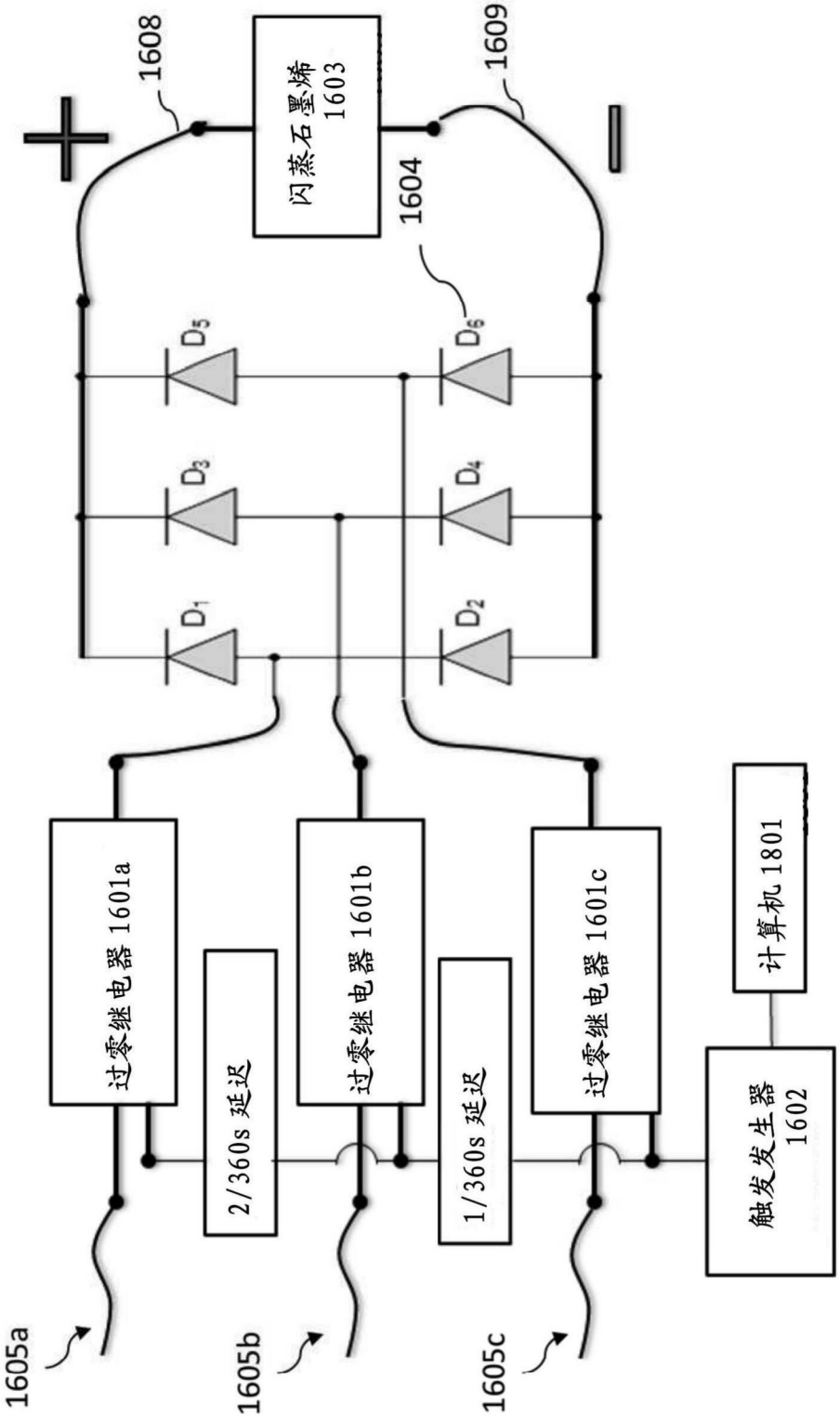
1608
闪蒸石墨烯
1603
1609
1604
D5
D6
D3
D4
D1
D2
过零继电器 1601a
2/360s 延迟
过零继电器 1601b
1/360s 延迟
过零继电器 1601c
计算机 1801
触发发生器
1602
1605a
1605b
1605c

图18

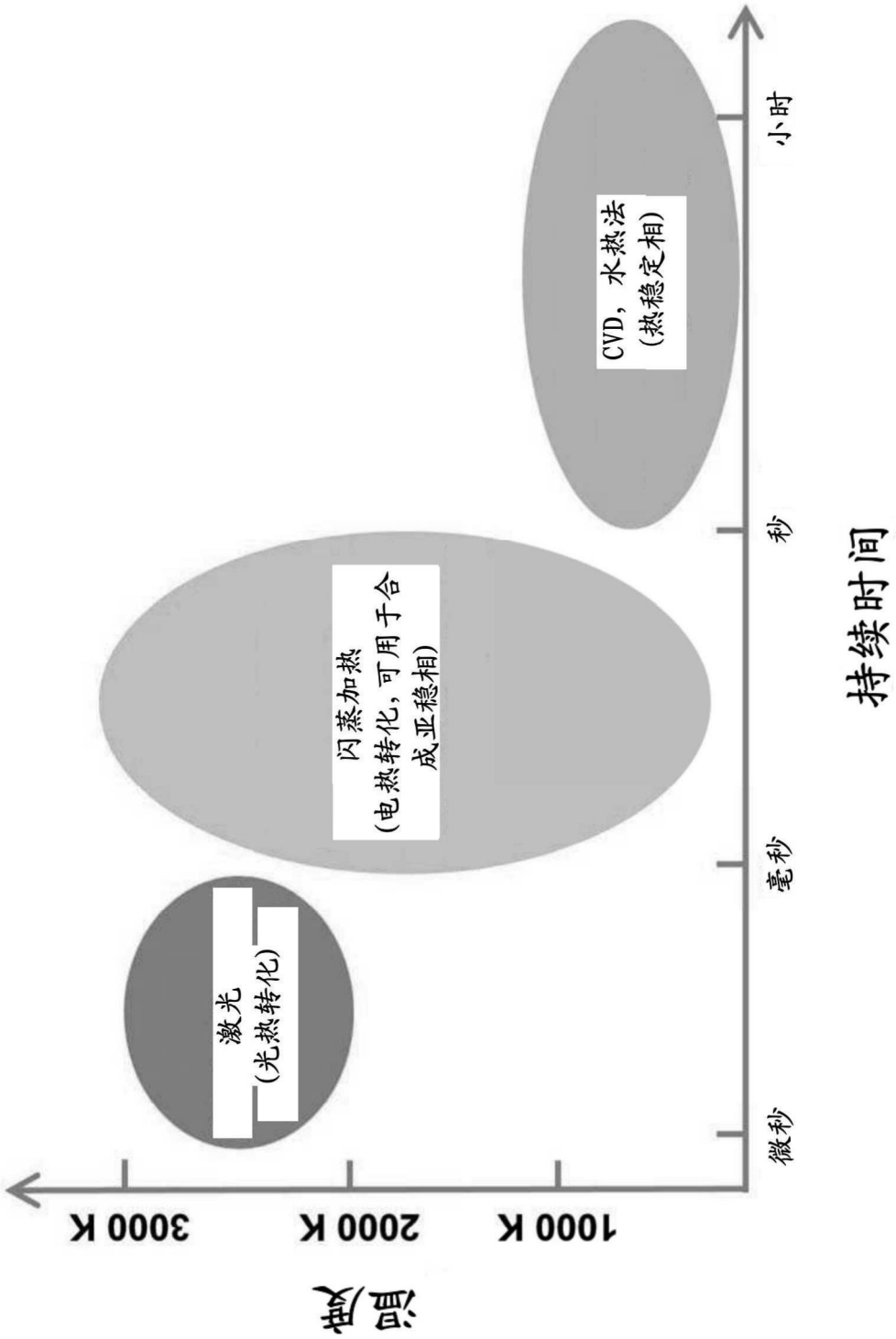
激光
(光热转化)
闪蒸加热
(电热转化，可用于合成亚稳相)
CVD，水热法
(热稳定相)
微秒
毫秒
秒
小时
持续时间
1000 K
2000 K
3000 K
温度

图19

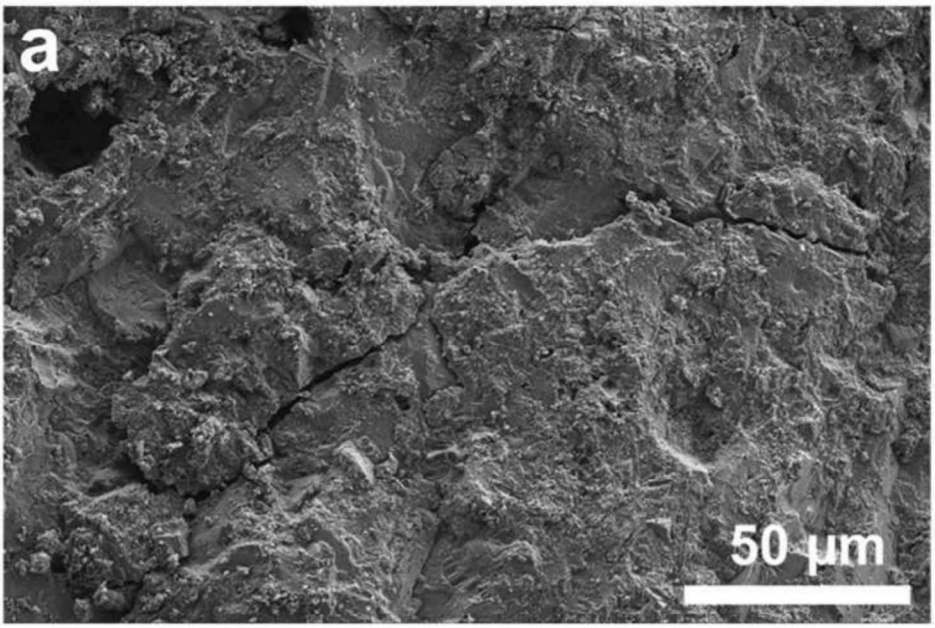

图20A

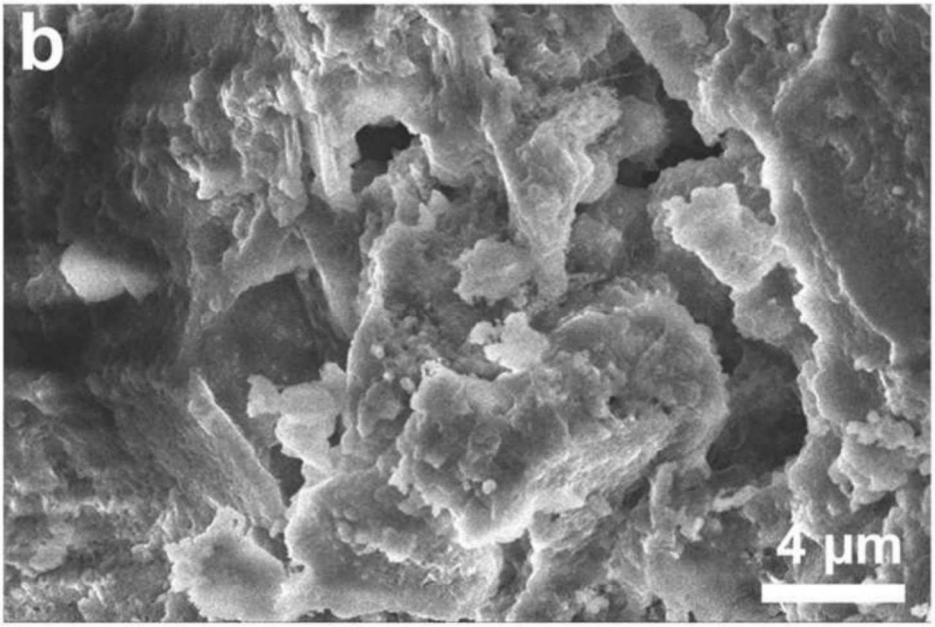

图20B

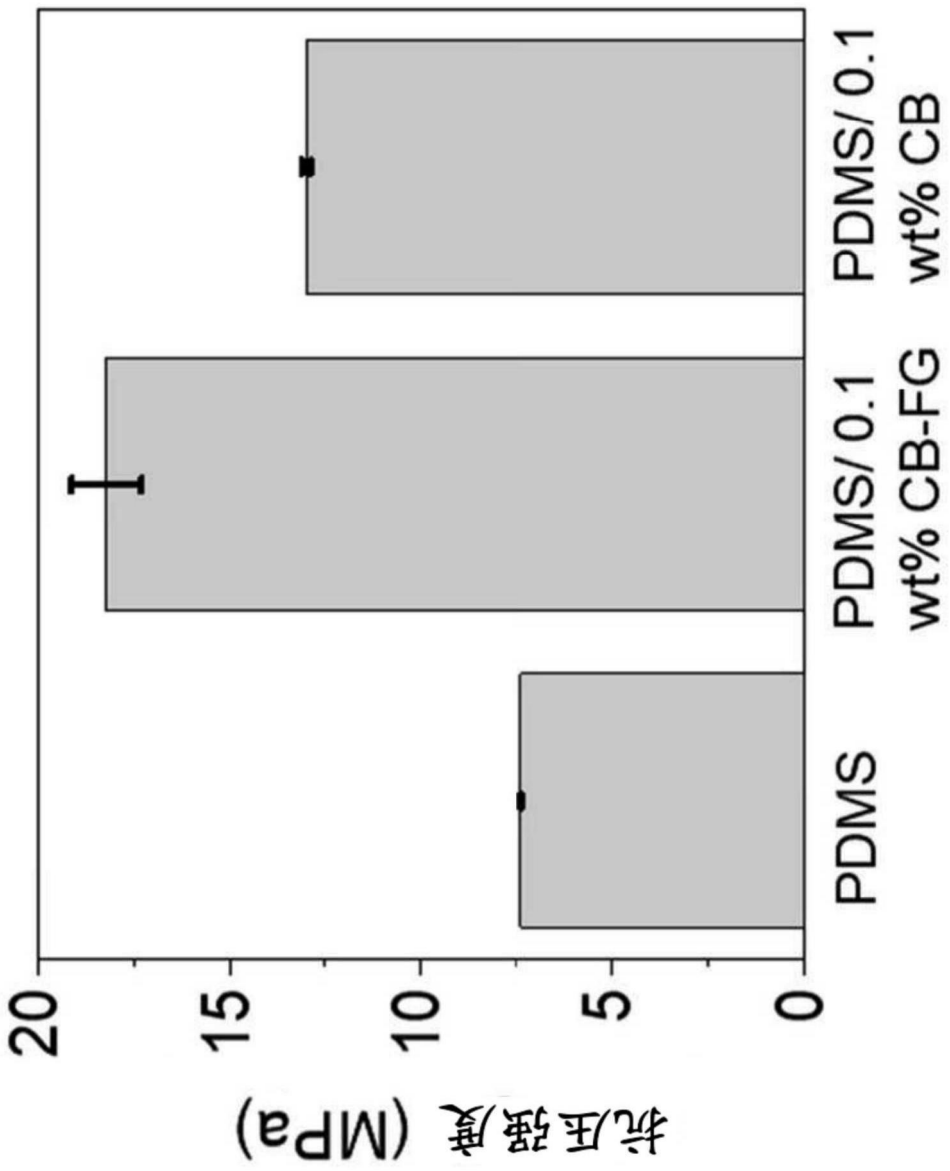

图21

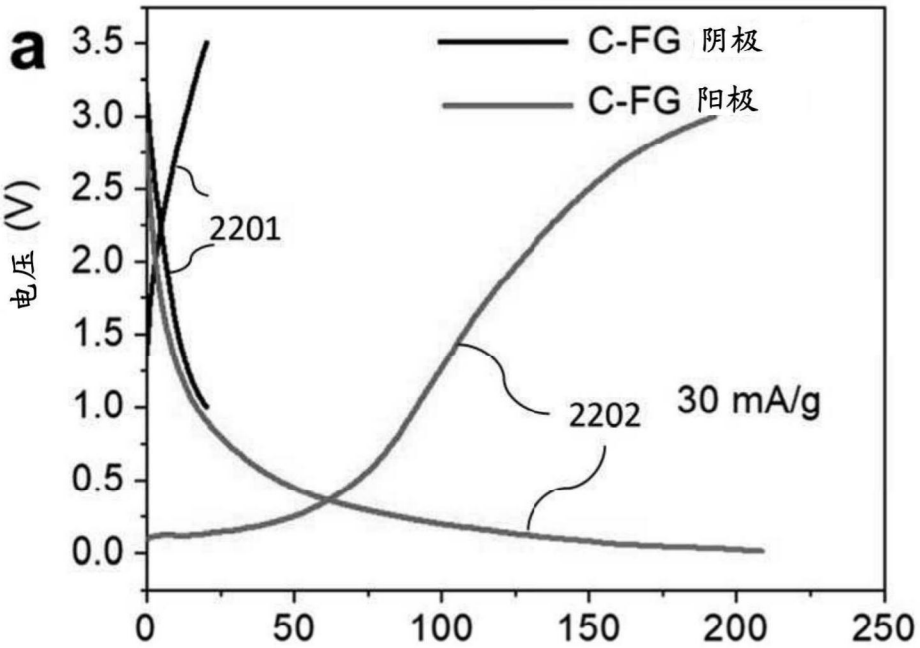
a
C-FG 阴极
C-FG 阳极
电压 (V)
2201
2202
30 mA/g
0
50
100
150
200
250
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5

图22A

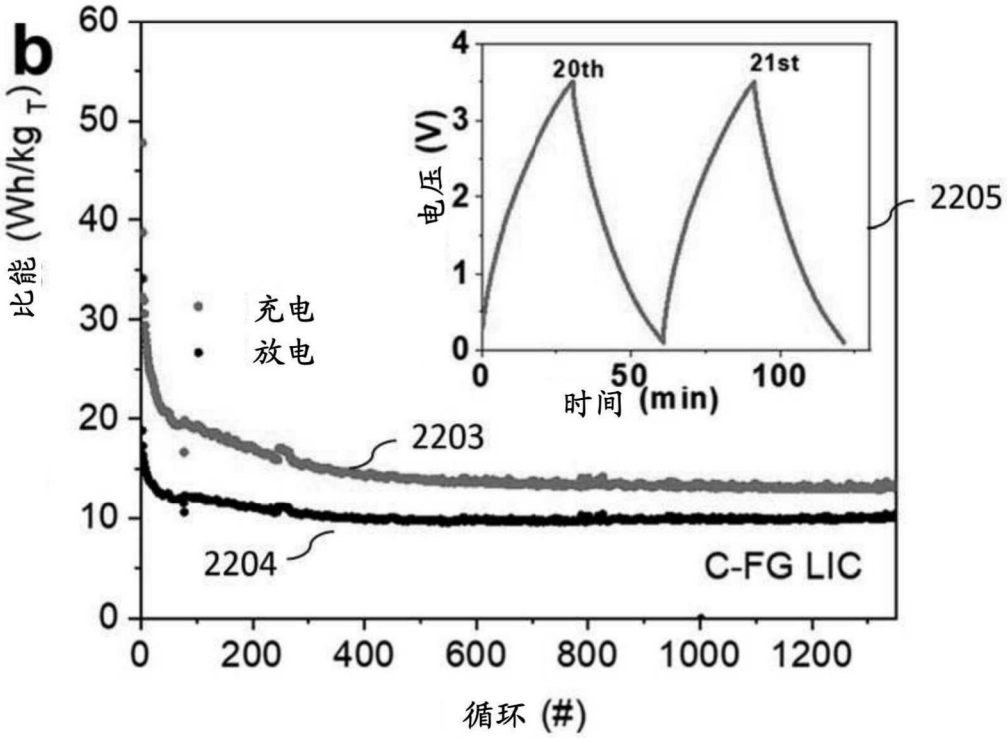
b
比能 (Wh/kg T)
充电
放电
20th
21st
电压 (V)
时间 (min)
2205
2203
2204
C-FG LIC
循环 (#)
0
200
400
600
800
1000
1200
10
20
30
40
50
60

图22B

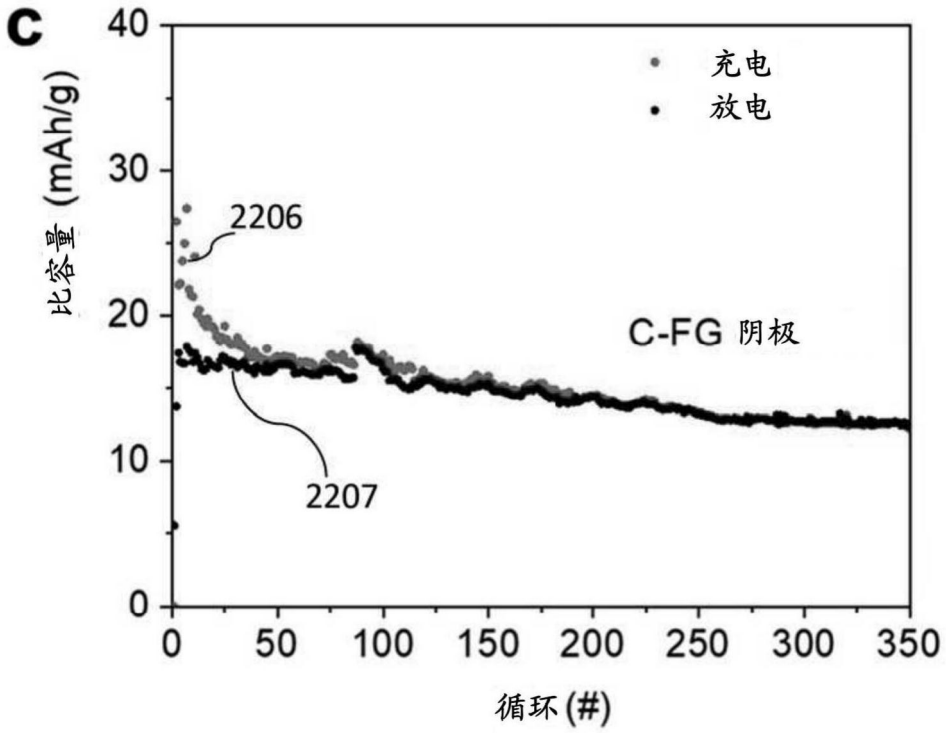
c
比容量 (mAh/g)
循环 (#)
充电
放电
2206
2207
C-FG 阴极
0
10
20
30
40
0
50
100
150
200
250
300
350

图22C

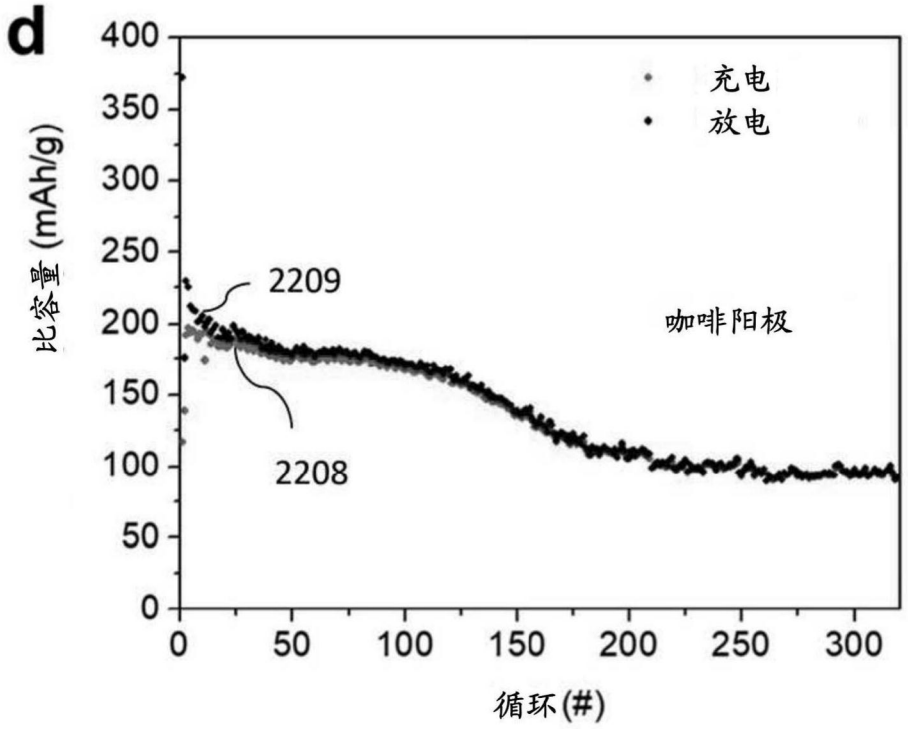
d
比容量 (mAh/g)
循环 (#)
充电
放电
2209
2208
咖啡阳极
0
50
100
150
200
250
300
350
400
0
50
100
150
200
250
300

图22D

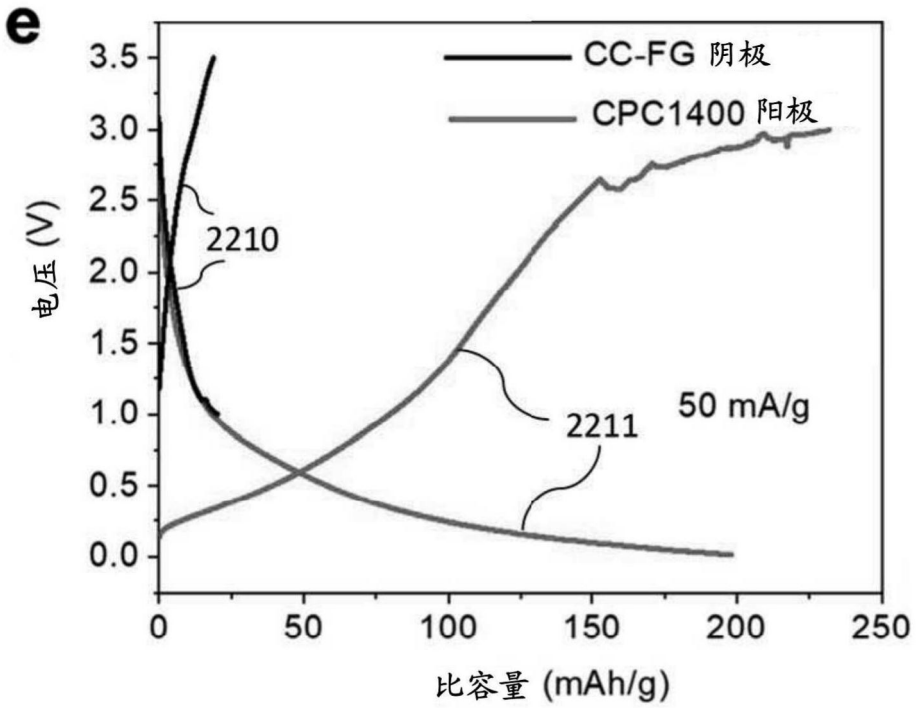
e
CC-FG 阴极
CPC1400 阳极
电压 (V)
比容量 (mAh/g)
2210
2211
50 mA/g
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
50
100
150
200
250

图22E

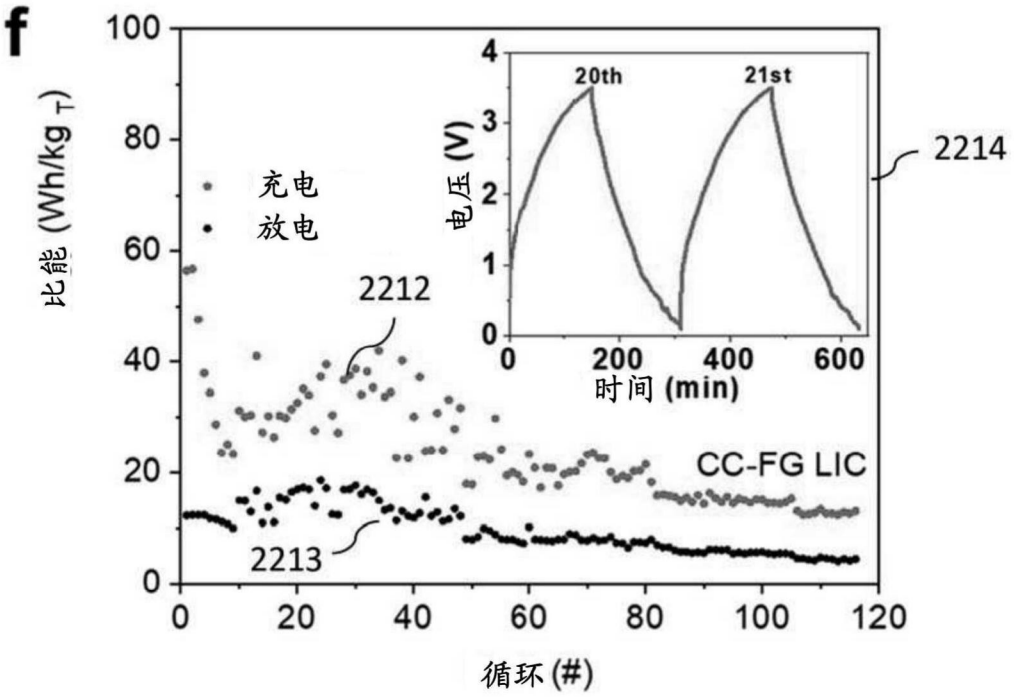
f
比能 (Wh/kg T)
循环 (#)
充电
放电
2212
2213
2214
CC-FG LIC
20th
21st
电压 (V)
时间 (min)
100
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
120
4
3
2
1
0
0
200
400
600

图22F

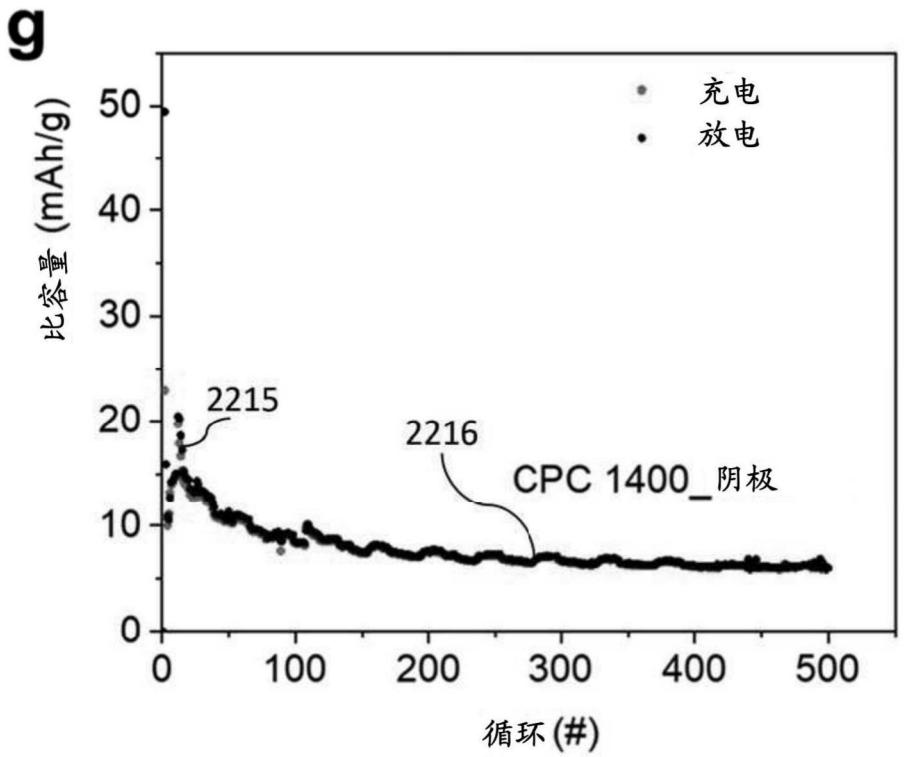
g
比容量 (mAh/g)
50
40
30
20
10
0
0
100
200
300
400
500
循环 (#)
充电
放电
2215
2216
CPC 1400_阴极

图22G

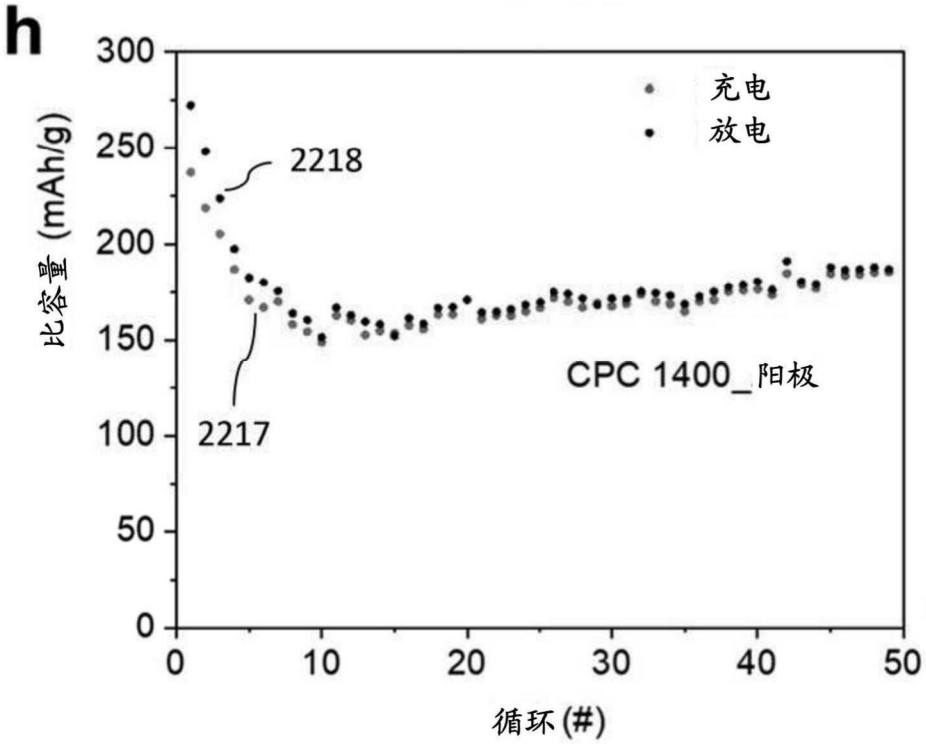
h
比容量 (mAh/g)
300
250
200
150
100
50
0
0
10
20
30
40
50
循环 (#)
充电
放电
2218
2217
CPC 1400_阳极

图22H

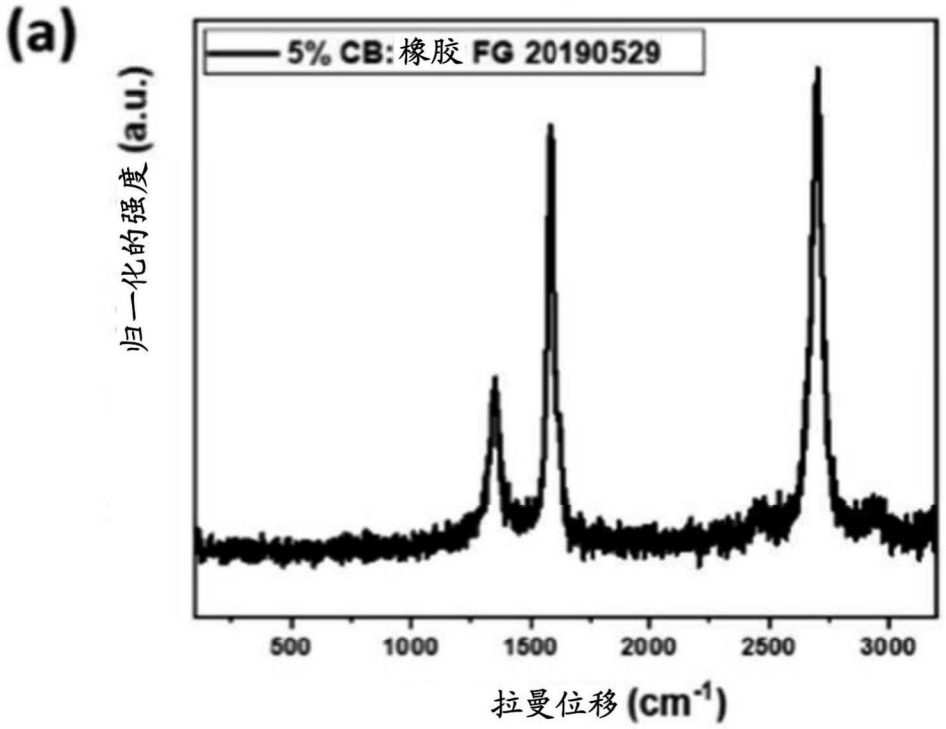
(a)
5% CB:橡胶 FG 20190529
归一化的强度 (a.u.)
500
1000
1500
2000
2500
3000
拉曼位移 (cm-1)

图23A

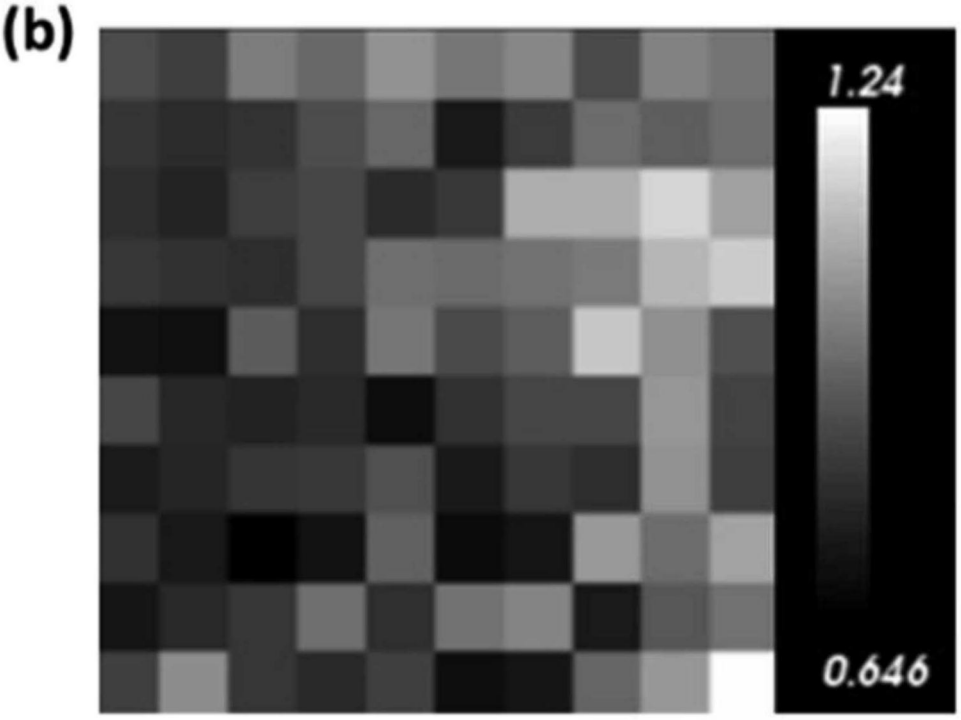
(b)
1.24
0.646

图23B

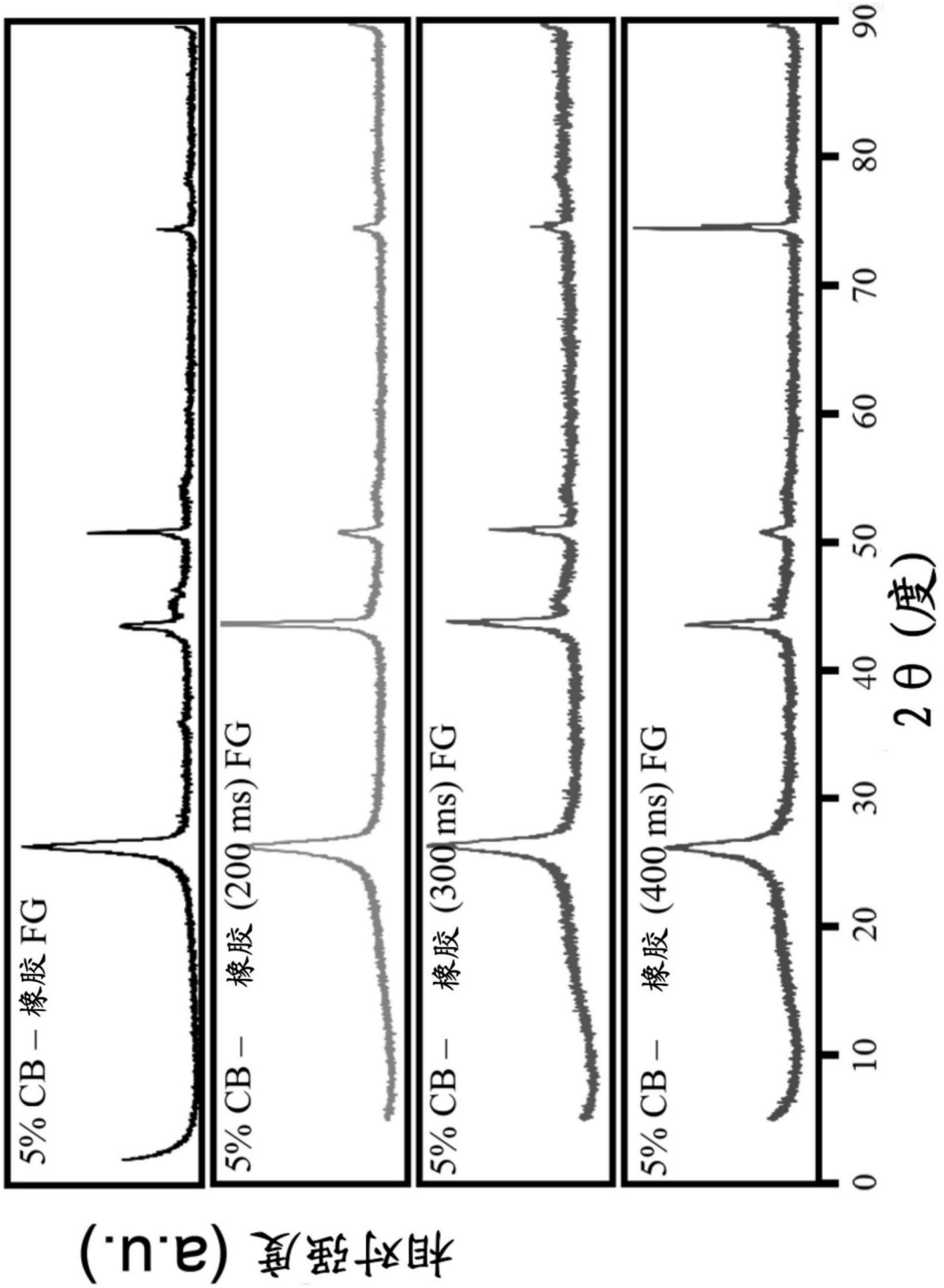
5% CB－橡胶 FG
5% CB－ 橡胶 (200 ms) FG
5% CB－ 橡胶 (300 ms) FG
5% CB－ 橡胶 (400 ms) FG
相对强度 (a.u.)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (度)

图24A

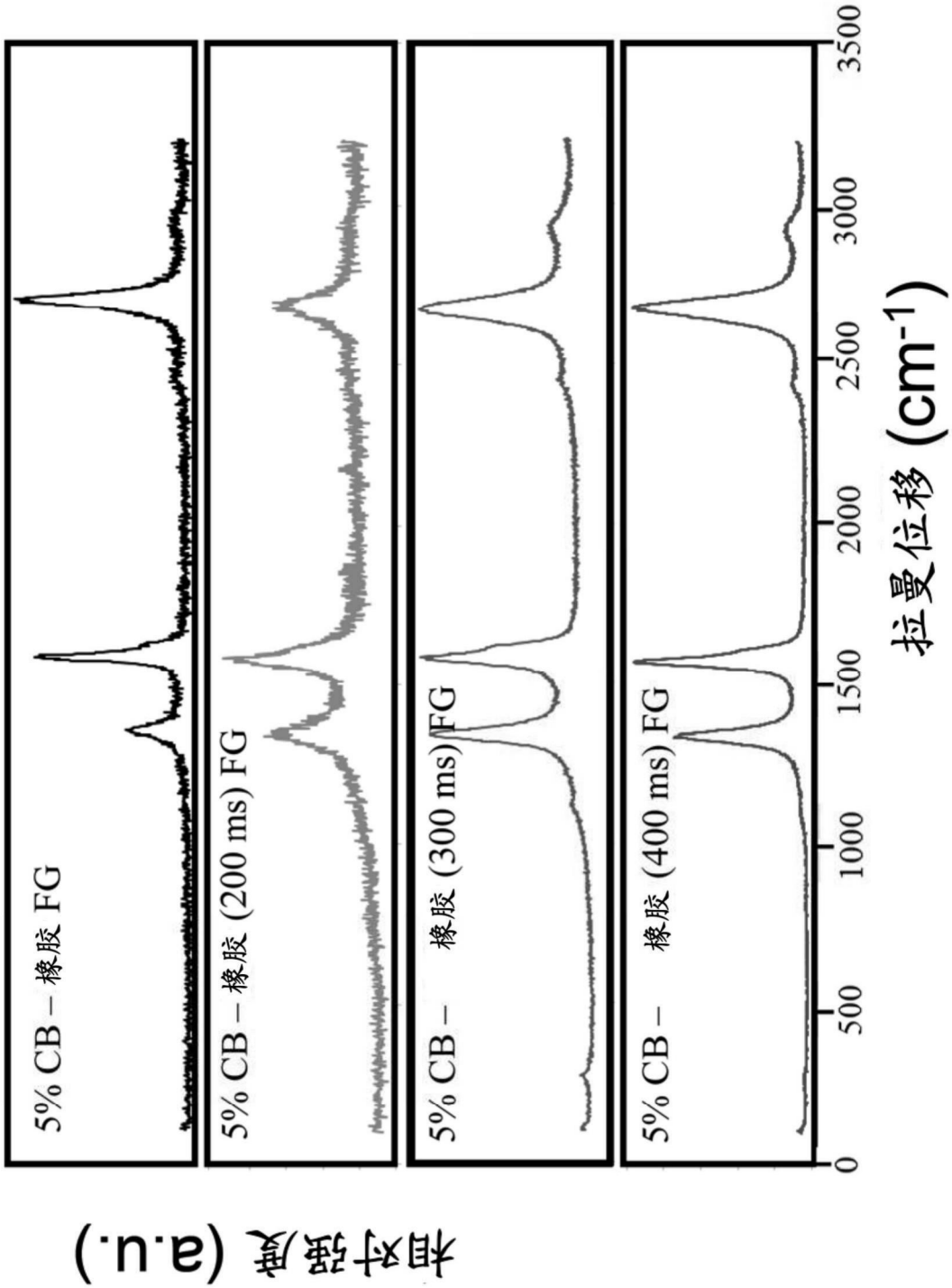
5% CB – 橡胶 FG
5% CB – 橡胶 (200 ms) FG
5% CB – 橡胶 (300 ms) FG
5% CB – 橡胶 (400 ms) FG
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
拉曼位移 (cm-1)
相对强度 (a.u.)

图24B

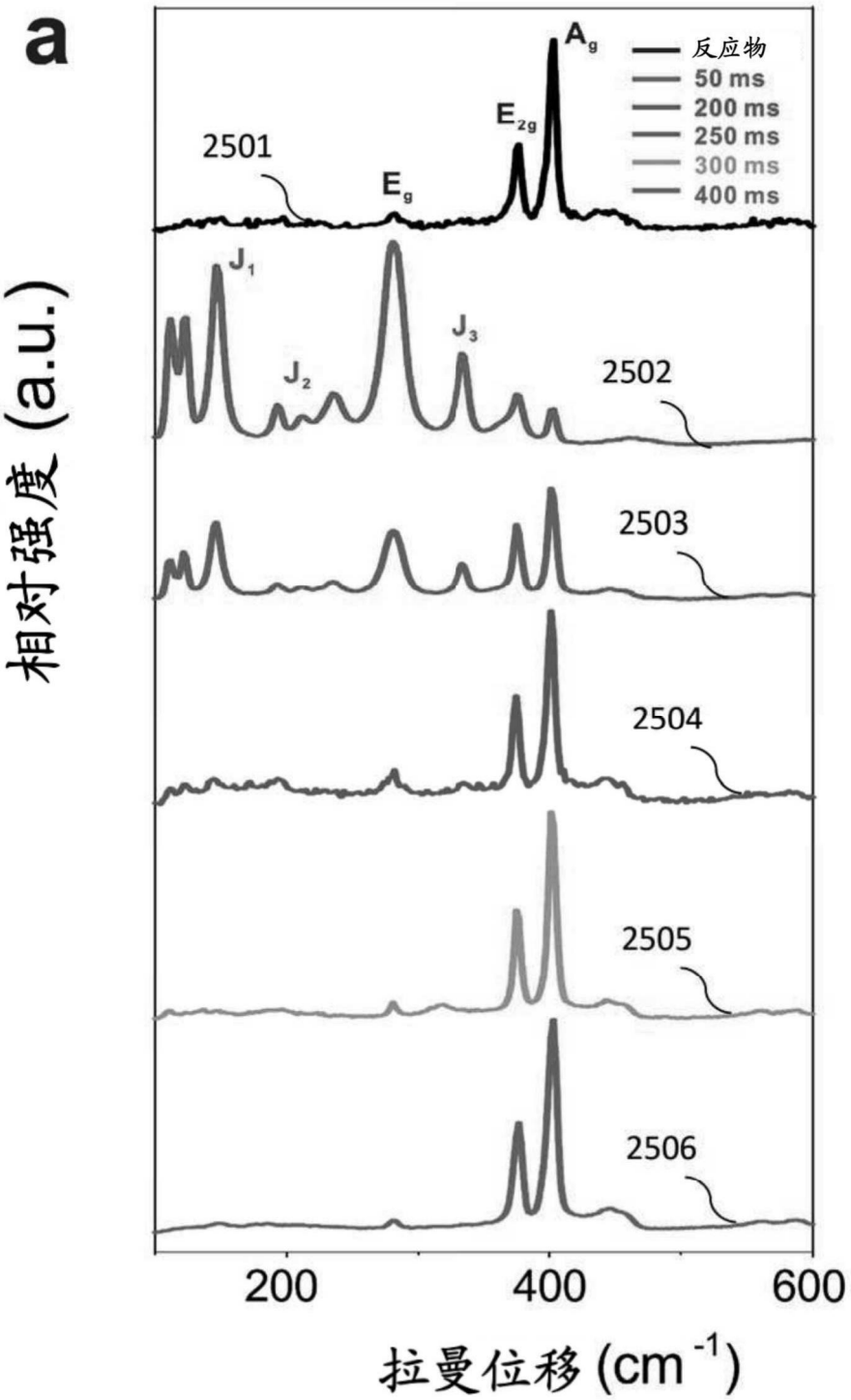
a
反应物
50 ms
200 ms
250 ms
300 ms
400 ms
A_g
E_{2g}
E_g
2501
J_1
J_2
J_3
2502
2503
2504
2505
2506
相对强度 (a.u.)
200
400
600
拉曼位移 (cm^{-1})

图25A

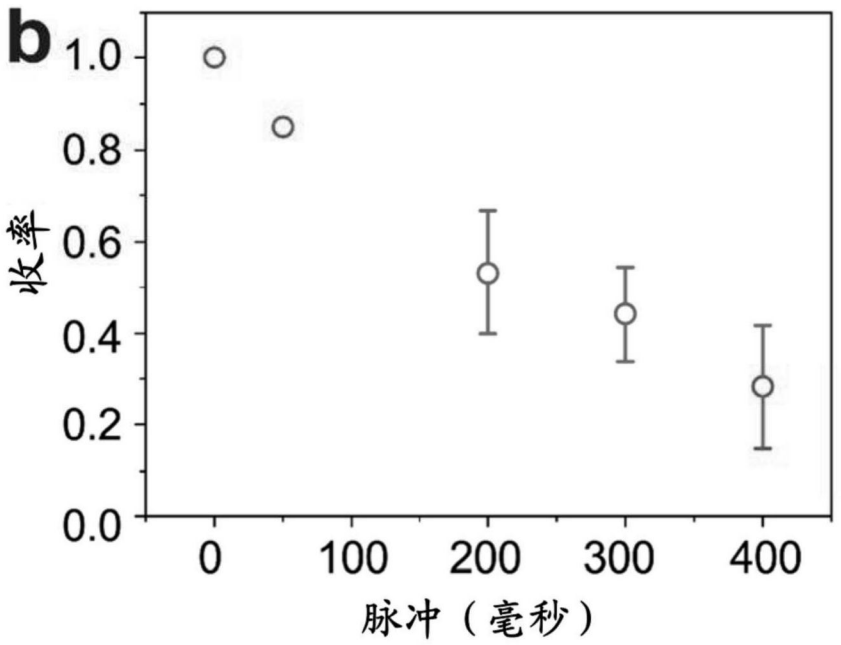
b
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
收率
0
100
200
300
400
脉冲（毫秒）

图25B

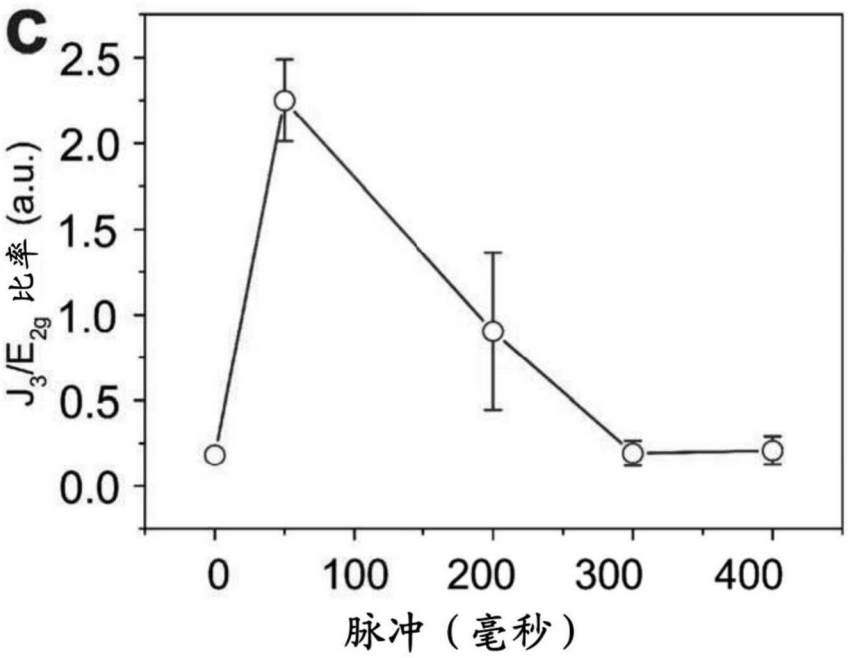
c
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
J3/E2g 比率 (a.u.)
0
100
200
300
400
脉冲（毫秒）

图25C

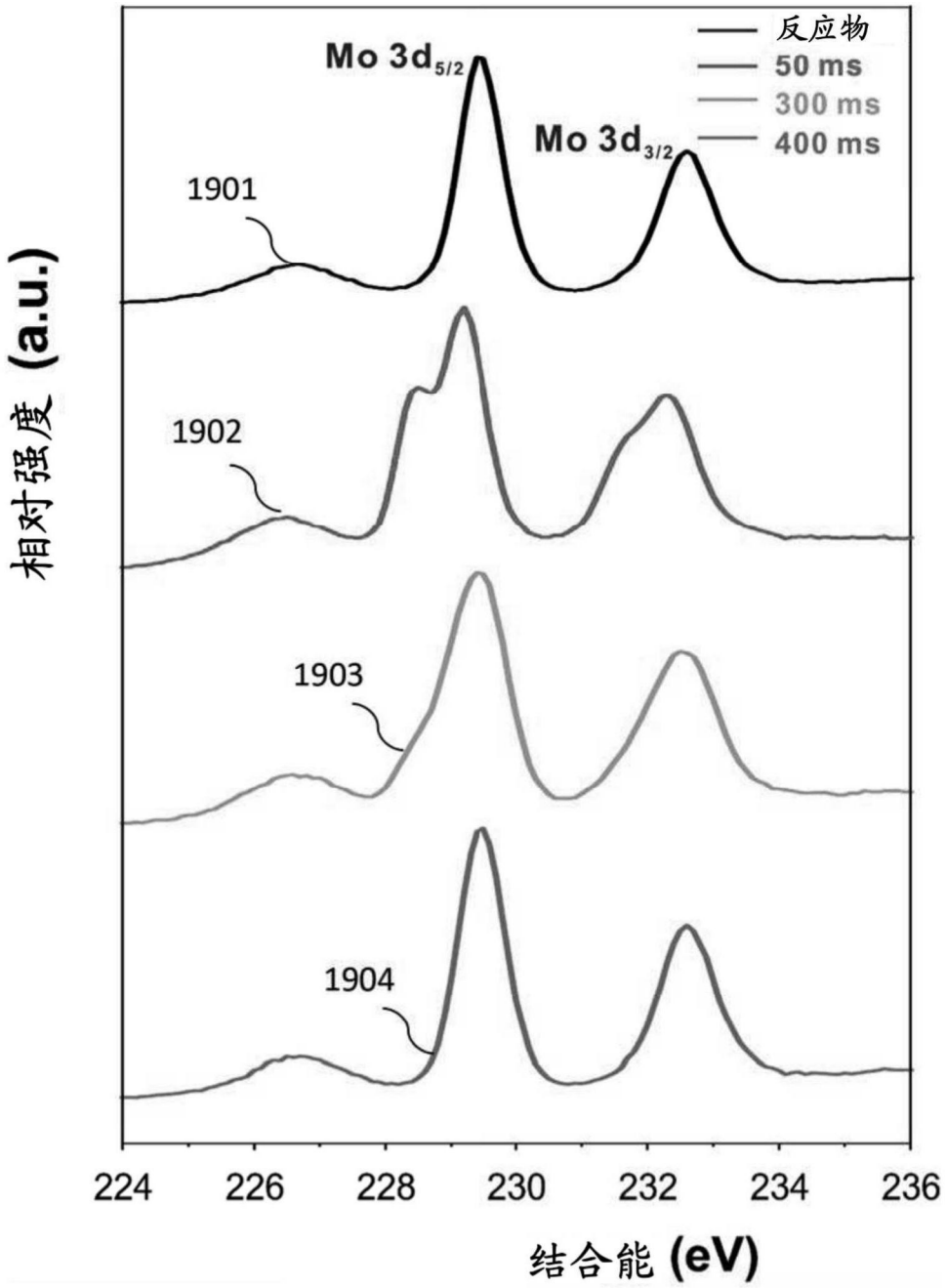
反应物
50 ms
300 ms
400 ms
Mo 3d5/2
Mo 3d3/2
1901
1902
1903
1904
相对强度 (a.u.)
224
226
228
230
232
234
236
结合能 (eV)

图26

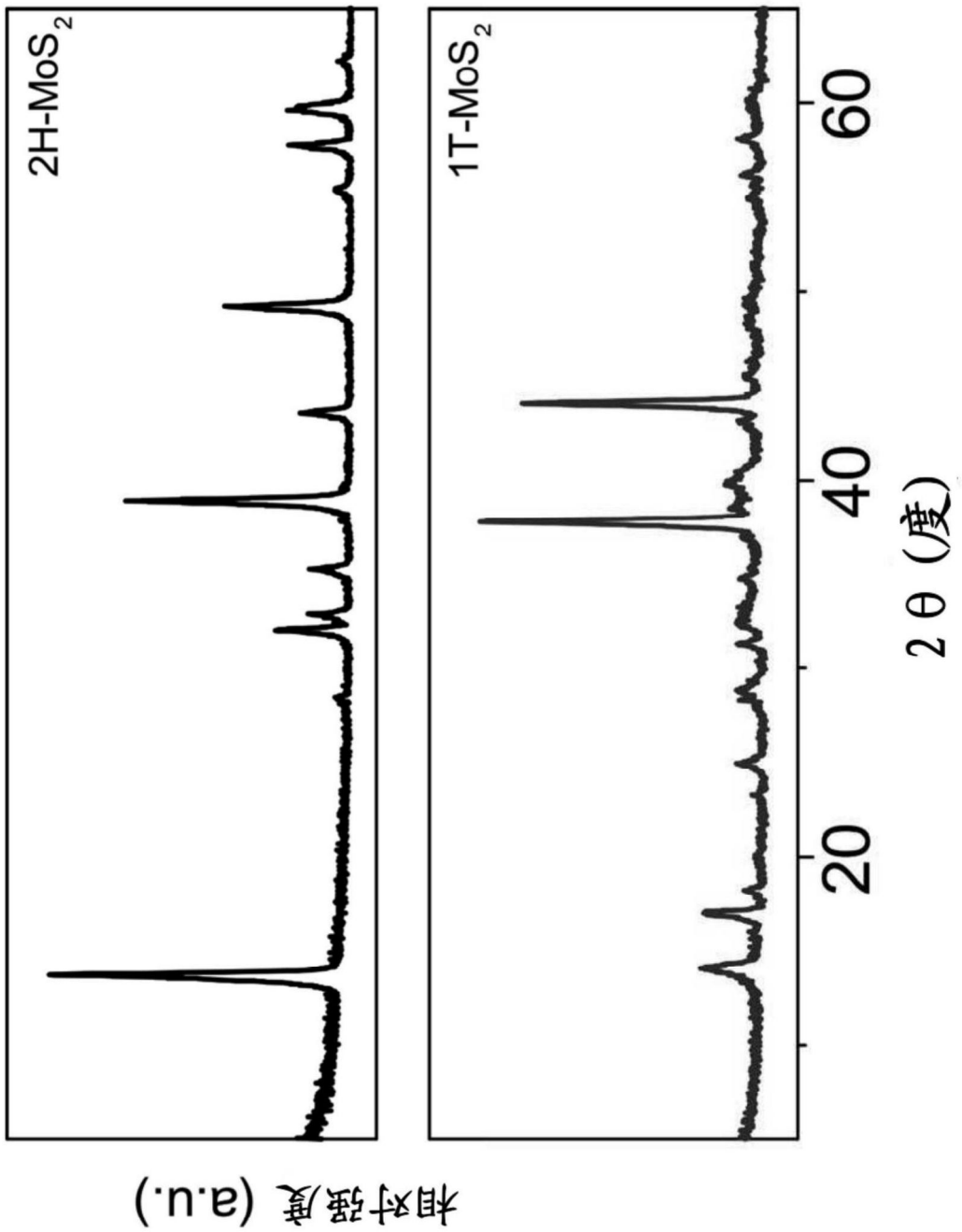

图27

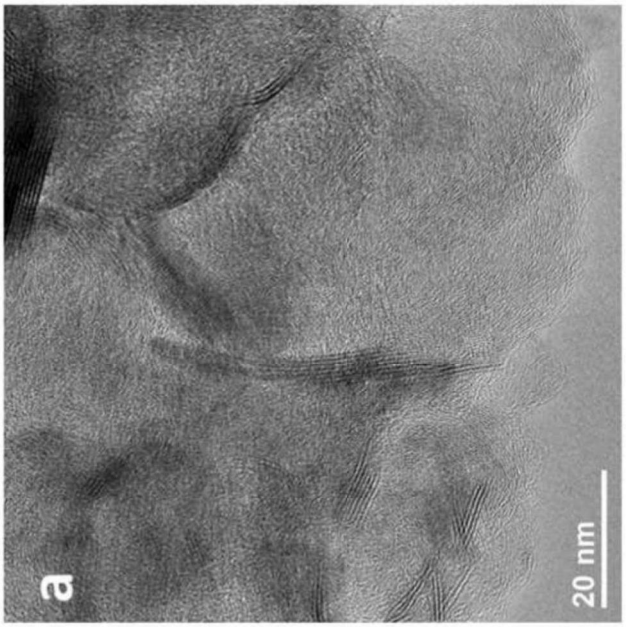

图28A

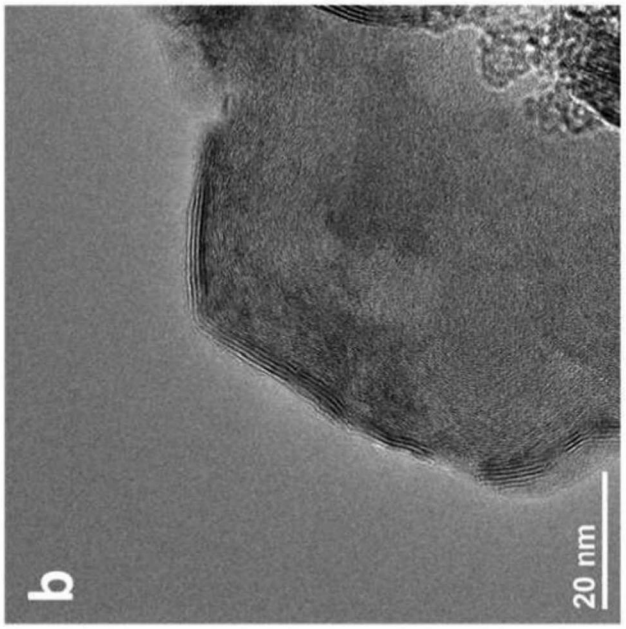

图28B

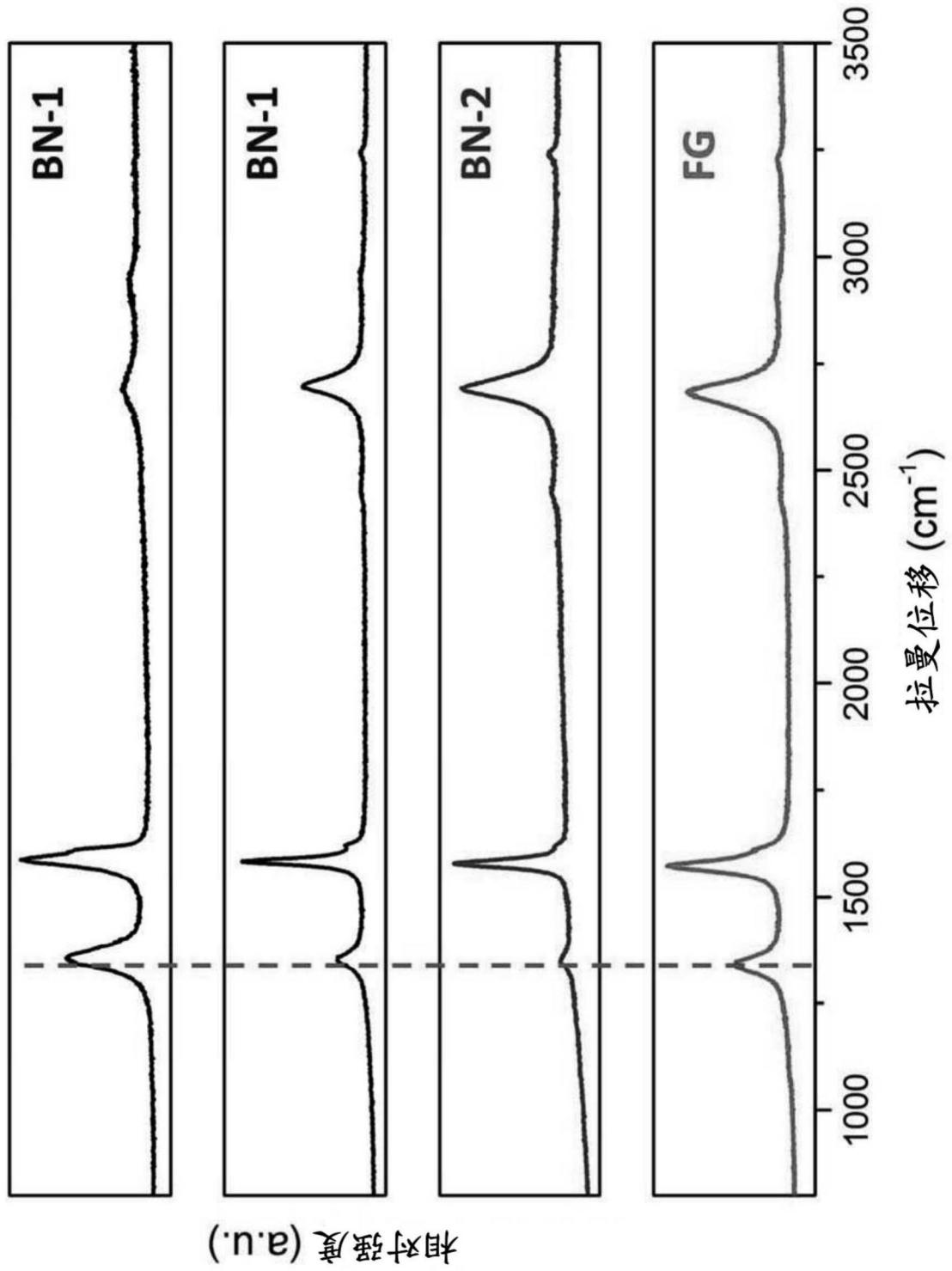

图29

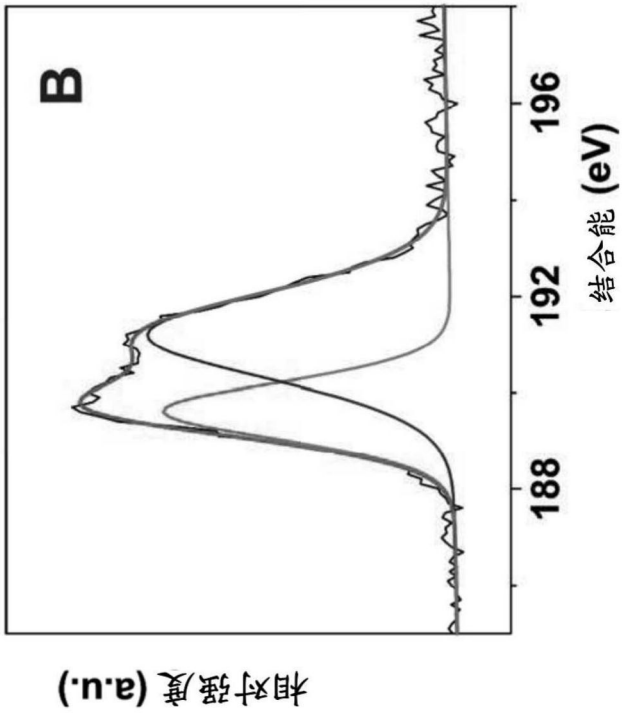

图30A

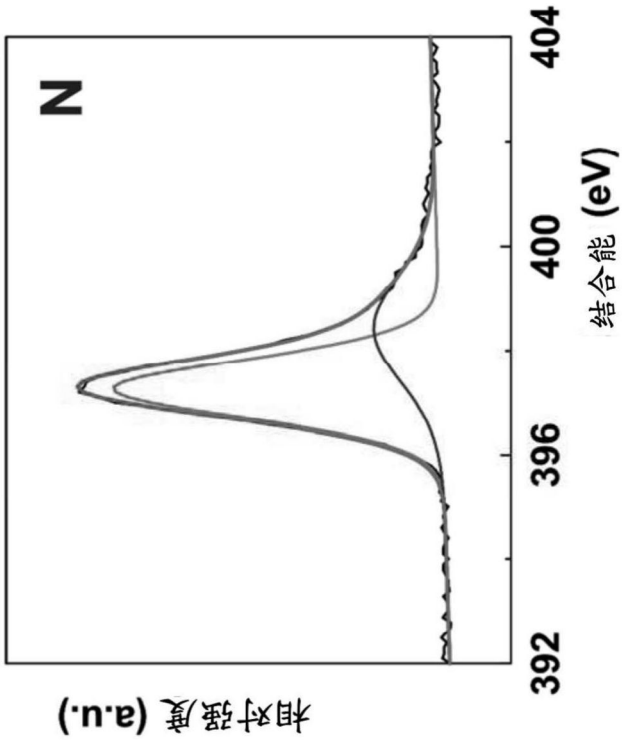

图30B