



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113621255 B

(45) 授权公告日 2023.03.17

(21) 申请号 202111034151.5

(22) 申请日 2017.06.28

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113621255 A

(43) 申请公布日 2021.11.09

(30) 优先权数据  
16176599.5 2016.06.28 EP  
17150513.4 2017.01.06 EP

(62) 分案原申请数据  
201780047595.8 2017.06.28

(73) 专利权人 卡波恩科斯IP3私人有限公司  
地址 荷兰阿姆斯特丹

(72) 发明人 R·A·D·范拉滕 D·索尔迪

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285  
专利代理师 杨月 钟守期

(51) Int.Cl.  
C09C 1/50 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 103189309 A, 2013.07.03  
CN 103189309 A, 2013.07.03  
US 3494740 A, 1970.02.10  
CN 103626155 A, 2014.03.12  
CN 1286602 A, 2001.03.07

审查员 姜小青

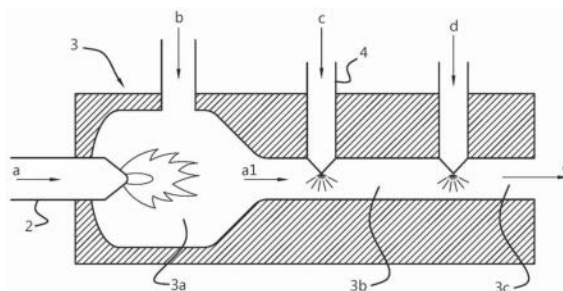
权利要求书2页 说明书12页 附图4页

(54) 发明名称

晶体碳结构网状物的制备

(57) 摘要

本发明涉及在包含反应区3b和终止区3c的反应器3中制备结晶碳结构网状物的方法,所述方法通过以下步骤进行:将热力学稳定的包含金属催化剂纳米颗粒的微乳液c注入反应区3b中,反应区3b中温度高于600℃、优选高于700℃、更优选高于900℃、甚至更优选高于1000℃、更优选高于1100℃、优选至多3000℃、更优选至多2500℃、最优选至多2000℃,以产生结晶碳结构网状物e,将这些网状物e转移至终止区3c,并在终止区中通过喷雾水d使结晶碳结构网状物的形成淬灭或停止。



1. 一种用于制备结晶碳结构网状物的方法,所述方法在包含反应区3b和终止区3c的炉法炭黑反应器3中进行,所述方法如下进行:通过将包含在油相中的碳组分、金属催化剂纳米颗粒和5-50重量%水的油包水微乳液或双连续微乳液c注入反应区3b中以产生结晶碳结构网状物e,反应区3b中温度高于700℃,至多3000℃,该反应区中的停留时间范围为1-1000ms;将这些网状物e转移至终止区3c,并在该终止区中通过喷雾水d使结晶碳结构网状物的形成淬灭或停止;

其中乳液中的油相是芳族和/或脂族的,其包含至少50重量%的C14或更高,基于油相的总重量计;并且

其中油相中的含硫量根据ASTM D1619小于8.0重量%。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应区3b中温度高于1000℃。

3. 根据权利要求1所述的方法,所述反应器包括沿反应器3的轴线的燃烧区3a、反应区3b和终止区3c;并且所述方法如下进行:通过在含氧气体b中燃烧燃料a,在燃烧区中产生热废气a1的料流并使废气a1从燃烧区3a进入反应区3b;在含有热废气的反应区3b中将包含金属催化剂纳米颗粒的油包水微乳液或双连续微乳液c进行喷雾;在高于700℃,至多3000℃的温度下,使所述乳液碳化;以及在终止区3c中通过喷雾水d使反应淬灭或停止,以产生结晶碳结构网状物e。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中在高于1000℃的温度下,使所述油包水微乳液或双连续微乳液碳化。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,所述乳液包含至少1mM金属催化剂纳米颗粒,其平均粒径为1至100nm。

6. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,所述乳液包含10-250mM金属催化剂纳米颗粒,其平均粒径为1至100nm。

7. 结晶碳结构网状物,其包含以化学方式相互连接的碳纳米纤维,其中所述碳纳米纤维通过大量的接合点由化学键化学方式相互连接,所述接合点包括含有至少500个以化学方式连接的结点的Y-和H-接合点,其中所述碳纳米纤维具有的纤维长度与厚度的平均纵横比至少为2;其中所述形成网状物的碳纳米纤维是非中空的并具有平均直径或厚度为1-400nm和/或平均长度范围为100-10000nm;其中所述结晶碳结构网状物是多孔的并且所述网状物形成聚集体,其尺寸为0.1-100微米。

8. 根据权利要求7所述的网状物,其通过根据权利要求1、2、3、4、5、或6中任一项所述的方法获得。

9. 根据权利要求7所述的网状物,其中所述形成网状物的碳纳米纤维具有平均直径或厚度为5-400nm。

10. 复合材料,其包含根据权利要求7或8所述的碳结构网状物,还包含一种或多种聚合物,其中所述网状物的量为基于复合材料中总聚合物重量计1-70重量%中的任意量,以用于增加所述复合材料的机械强度、导电性或导热性。

11. 根据权利要求10所述的复合材料,其显示出E模量随网状物浓度的增加而增加,根据ISO 527所测量。

12. 半间歇式制备结晶碳结构网状物的方法,其在反应器3中进行,其中从反应器3的顶部注入包含金属催化剂纳米颗粒的油包水微乳液或双连续微乳液c,以获得气溶胶;并且其

中所述网状物e在至少700℃的升高的温度下形成,在反应区中的停留时间范围为1-1000ms,并沉积在反应器的底部;其中使用热解或通过燃烧来获得升高的温度,

其中乳液中的油相是芳族和/或脂族的,其包含至少50重量%的C14或更高,基于油相的总重量计;并且

其中油相中的含硫量根据ASTM D1619小于8.0重量%。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中通过使用气溶胶入口4喷雾注入包含金属催化剂纳米颗粒的油包水微乳液或双连续微乳液c。

14. 连续制备结晶碳结构网状物的方法,其在反应器3中进行,其中从反应器3的顶部注入包含金属催化剂纳米颗粒的油包水微乳液或双连续微乳液c,以获得气溶胶;并且其中所述网状物e在至少700℃的升高的温度下形成,在反应区中的停留时间范围为1-1000ms,并沉积在反应器的底部;其中使用燃烧来获得升高的温度,但是其中乳液仅在热解条件下注入,

其中乳液中的油相是芳族和/或脂族的,其包含至少50重量%的C14或更高,基于油相的总重量计;并且

其中油相中的含硫量根据ASTM D1619小于8.0重量%。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中通过使用气溶胶入口4喷雾注入包含金属催化剂纳米颗粒的油包水微乳液或双连续微乳液c。

16. 结晶碳结构网状物,其通过根据权利要求1、2、3、4、5或6中任一项所述的方法获得,其中所述碳结构通过大量的接合点以化学方式相互连接,所述接合点包括Y-和H-接合点。

## 晶体碳结构网状物的制备

[0001] 本申请是申请日为2017年6月28日,申请号为201780047595.8,发明名称为“晶体碳结构网状物的制备”的发明专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明属于制造具有改进性能的结晶碳结构网状物的领域,并且涉及制造这种结构网状物的新方法。本发明尤其是属于炭黑制造领域。

### 背景技术

[0003] 炭黑工业的重点是提供主要在物理排列方面不同于石墨和无定形碳的碳的同素异形体,其用于制造橡胶制品例如轮胎等,用于印刷、电子器件和电缆涂料,以及用于生产清漆和涂料,包括在对于炭黑的补强性能和/或颜料性能方面具有需求的应用。

[0004] 本领域已知用于生产炭黑的各种不同的方法或技术。炭黑主要通过部分燃烧法产生,从含碳气体如甲烷或乙炔起始。该方法有时被称为炉法炭黑生产工艺,它采用具有燃烧器或燃烧室的炉子,其后为反应器。炉法工艺的特征通常在于低氧含量、低密度、短停留时间和高温。作为炉法炭黑生产工艺的第一步,将烃在常用的1200°C至1900°C温度下雾化,如Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie,第14卷,第637-640页(1977)中所记载的。为此,通过用氧气或空气燃烧燃料气体或液体燃料来产生具有高能量密度的区域,并且向其中注入炭黑原料。炭黑给料在这些热燃烧条件下雾化;氧气水平平均以两体积的炭黑给料比约一体积氧气的比率供应,以实现在燃烧过程中氧气的完全消耗。炭黑最终产品的结构和/或孔隙率可能受到炭黑形成过程中存在的碱金属或碱土金属离子的影响,因此这些添加剂通常以水溶液的形式加入,使其喷雾在炭黑原料附聚物上。该反应仅通过注入水(淬火)终止,并且在约200-250°C温度下收集炭黑,通过常规分离器或过滤器将炭黑与废气分离。由于其堆积密度低,因此随后将所得的炭黑造粒,例如在造粒机中通过添加水进行,可以向其中添加少量的造粒助剂。按时间顺序以及目前限制的炉法炭黑技术领域的方式,US2672402、US4292291、US4636375、W02000/032701和US 2004/0248731提供了传统或常规的炭黑生产的描述。它们的内容以引用的方式纳入本说明书。值得注意的是,还有替代工艺,例如灯黑工艺,热裂法炭黑、乙炔黑和槽黑工艺,它们都是上述工艺的变型,最终产生某种类型的炭黑。最具创新性的是等离子体法黑碳工艺,其有利地避免二氧化碳直接排放,并减少化石燃料消耗。实质上,这些贫氧炭黑制造方法非常相似,不同的是找到了产生热解温度条件的不同方式。然而,迄今为止,该行业仍在努力通过贫氧还原工艺使用与通过传统部分燃烧生产的炭黑的参数相当的参数制备炭黑。

[0005] GB1514130(1976年)也公开了一种由液态烃制备炭黑的方法,其通过在炉式设备(furnace plant)中使烃部分燃烧并裂解而进行。将水和液态烃的乳液引入炉的燃烧区,其目的在于使用水以优化烃的雾化。液态烃本身仅能够部分蒸发,其“热”雾化过程是由于在乳液进入热燃烧区时的那一刻水的爆炸式蒸发造成的。该方法导致更高的炭黑产率和更短的反应时间。但没有记载可以使用的乳液类型。未报道不同的结构。

[0006] US3494740 (1970年) 也讨论了通过向炭黑炉的反应区中引入含有选自镍、钒、铁、钴及其混合物的金属的添加剂来制备炭黑,其量为1-80重量份每百万重量份的加入所述炉中的烃给料。金属可以以水、油或乳液形式提供,以实现在烃进料中的均匀分散。表1中提及炭黑性质。未记载可以使用的乳液类型。未报道不同的结构。

[0007] US2015/064099涉及使用具有污垢控制的预热给料制备炭黑的方法。使用水淬灭。

## 发明内容

[0008] 发明人发现,通过向常规的(炉法)炭黑制备中引入具有金属催化剂纳米颗粒的使用热力学稳定的w/o或双连续类型的微乳液进行单相乳化的概念,可使用成熟的还原(热解)或氧化(燃烧)炭黑制造法来制备具有各种有利地改进的电学性能、机械性能和热性能的结晶碳结构网状物。因此,本发明涉及制备结晶碳结构网状物的方法,所述方法通过下述步骤进行:提供热力学稳定的单相乳液,其包含油、水和至少一种表面活性剂、以及金属催化剂纳米颗粒,所述油优选C14或更高、更优选炭黑给料油;使所述乳液、优选地乳化炭黑给料经受炭黑制造法;在高于600°C、优选高于700°C、更优选高于900°C、甚至更优选高于1000°C、最优选高于1100°C、优选至多3000°C、更优选至多2500°C、特别是至多2000°C的升高的温度下,使所述炭黑给料碳化。

[0009] 在本文通篇和权利要求书中,“单相乳液”为包含金属催化剂纳米颗粒的油包水(w/o)微乳液或双连续微乳液。

[0010] 在一个相关的方面,本发明涉及在炭黑制造法中、优选地在炉法炭黑制造法中将这种单相乳液、优选地乳化炭黑给料(即包含炭黑给料的单相乳液)用于使乳液碳化从而获得结晶碳结构网状物的用途。在上述升高的温度下,优选使乳液以喷雾和雾化方式进入反应器中。此外,已发现单相乳液应为包含金属催化剂纳米颗粒的w/o微乳液或双连续微乳液。

[0011] 以本领域技术人员的观点,在传统的炭黑制造法中,至少应当将使用的水最小化并且优选禁止在反应区中使用水,以获得适当的产率和优选的球形炭黑结构,其中水仅在反应器的下游中用于终止进一步的炭黑反应。至多,在将碱金属离子和碱土金属离子喷雾到炭黑材料上时,有时将水用作载体,其中在附聚过程的最后阶段,可将炭黑产品的孔隙率根据市场需要进行微调。根据来源,实际上甚至可将炭黑给料在引入所述方法之前脱水,以增加燃料密度和优化雾化。由于在传统的炭黑制造法中,除了在封闭阶段为淬灭目的而使用水以外,人们普遍地都不愿意使用任何水、更不用说使用较多的水,因此将炭黑给料在雾化之前进行乳化的想法超出了本领域普通技术人员的想象。然而,发明人发现,通过将稳定的包含炭黑给料油的单相乳液雾化至反应器中而改良传统炭黑制造产生了巨大影响,其原因在于获得了包含结构网状物的新结晶碳材料,典型地为纳米纤维,而不是通常所得到的基于来自球形颗粒的聚集体的无定形炭黑。结晶碳网状物结构在形态上是如此的不同以至于它们构成不同的、甚至比聚集体更优越的性质,其中一些已在下文中被进一步开发。

[0012] 不希望囿于任何理论,发明人认为,表面活性剂分子、油相和水相以及金属催化剂纳米颗粒的取向和结构化产生了形成网状物的方法,其新材料及工艺是独特的。已发现金属催化剂纳米颗粒是必需的。现认为乳液的微观结构和宏观结构(油包水或双连续)用作最终碳结构网状物的前体/蓝图,其中含碳的成分(油相和表面活性剂)将形成纤维和接合点,

而水的成分则有助于使油相/表面活性剂相取向和网状物孔隙率。金属催化剂的存在促使碳组分碳化成纤维结构而不是通常获得的球形取向。不混溶的油相和水相的共混物不会产生这些结构,即热力学稳定的基质中不存在金属催化剂。一旦乳液在高温下雾化,碳化工艺在金属催化剂存在下立即“冻结”其乳液结构中的碳成分,同时水蒸发,留下(纳米)纤维网状物。在该方法中,发明人发现,将如上所述的碳原料——即油,例如炭黑给料——以单相乳液的形式提供给雾化工艺是至关重要的。本发明人还发现,仅仅是水和给料的混合物或者其他热力学不稳定的乳液对该方法是有损害的,并且不会产生结晶碳结构网状物。下文将提供进一步的证据。

[0013] 本发明人还发现,经受雾化及随后碳化的单相乳液应包含金属纳米颗粒,其在这些结晶网状物的形成中用作催化剂。金属催化剂纳米颗粒浓度的增加进一步提高产率。使用双连续或油包水(w/o)微乳液是必不可少的,其中乳液包含金属催化剂纳米颗粒,该乳液包含由此已经形成网状物结构的连续的油相/表面活性剂相。最优选双连续微乳液。

## 附图说明

[0014] 图1A是本发明的连续炉法炭黑生产方法的示意图,所述方法包括沿反应器3的轴线的燃烧区3a、反应区3b和终止区3c,并且通过以下步骤进行:通过在含氧气体b中燃烧燃料a在燃烧区中产生热废气a1的料流并使废气a1从燃烧区3a进入反应区3b;在含有热废气的反应区3b中将单相乳液c进行喷雾(雾化);在升高的温度下使所述乳液碳化;在终止区3c中通过喷雾水d使反应淬灭或停止,以获得本发明的结晶碳结构网状物e。

[0015] 图1B是半间歇式炭黑制备方法的示意图,其中在升高的温度下,通过反应器3顶部的喷嘴4,使单相乳液c雾化进入反应器区3b;在反应器区3b中,在升高的温度下使所述乳液碳化;并在反应器底部收集结晶碳结构网状物e。另外,还存在两个从顶部进入反应器的进气口,用于添加惰性气体f、优选氮气以控制和/或消耗(depletion)氧气水平,以及用于将含碳气体g引入反应器,优选乙炔或乙烯。

[0016] 图2A和2B分别是炭黑和碳结构网状物的SEM图像;

[0017] 图3示出在包含100mM  $\text{FeCl}_3$ 金属催化剂的双连续微乳液中获得的结晶碳结构网状物的SEM图像。

[0018] 图4描绘了碳网状物(正方形)和玻璃纤维(圆形)的根据ISO 527的弹性模量,表明结晶网状物的机械强度与纤维的机械强度相当。并未发现炭黑使复合材料产生任何补强性能;并且

[0019] 图5示出在使用实施例1的方法制备的结晶碳结构网状物的不同负载量下制备的不同复合物(聚酰胺PA6:正方形;PET:圆形)的体积电阻率。

[0020] 本发明的实施方案

[0021] 1. 制备结晶碳结构网状物的方法,其在包含反应区3b和终止区3c的反应器3中进行,通过将包含金属催化剂纳米颗粒的油包水微乳液或双连续微乳液c注入高于600°C、优选高于700°C、更优选高于900°C、甚至更优选高于1000°C、更优选高于1100°C,优选至多3000°C、更优选至多2500°C、最优选至多2000°C温度下的反应区3b中,以产生结晶碳结构网状物e,将这些网状物e转移至终止区3c,并在终止区中通过喷雾水d以使结晶碳结构网状物的形成淬灭或停止。

[0022] 2. 根据实施方案1的方法,所述反应器是炉法炭黑反应器3,其包括沿反应器3的轴线的燃烧区3a、反应区3b和终止区3c,并且所述方法通过以下步骤进行:通过在含氧气体b中燃烧燃料a在燃烧区中产生热废气a1的料流,并使废气a1从燃烧区3a进入反应区3b;在含有热废气的反应区3b中将包含金属催化剂纳米颗粒的油包水微乳液或双连续微乳液c进行喷雾;在高于600°C、优选高于700°C、更优选高于900°C、甚至更优选高于1000°C、更优选高于1100°C,优选至多3000°C、更优选至多2500°C、最优选至多2000°C的温度下,使所述乳液碳化;在终止区3c中通过喷雾水d使反应淬灭或停止,以产生本发明的结晶碳结构网格物e。

[0023] 3. 根据前述实施方案中任一项的方法,其中乳液中的油相是芳族和/或脂族的,优选包含至少50重量%的C14或更高,基于油相的总重量计。

[0024] 4. 根据前述实施方案中任一项的方法,所述乳液包含至少1mM金属催化剂纳米颗粒,其平均粒径优选为1至100nm。

[0025] 5. 可通过前述实施方案中任一项的方法获得的结晶碳结构网状物,其中所述碳结构通过大量接合点(包括Y-和H-接合点)以化学方式相互连接。

[0026] 6. 根据实施方案5的网状物,其具有以下性能中的至少一种、优选至少两种、更优选至少三种,最优选具有以下全部性能:

[0027] (i) 根据ASTM D1510,碘吸附值(IAN)至少为250mg/g;

[0028] (ii) 根据ASTM D6556,氮表面积(N2SA)至少为250m<sup>2</sup>/g;

[0029] (iii) 根据ASTM D6556,统计厚度表面积(STSA)至少为120m<sup>2</sup>/g;

[0030] (iv) 根据ASTM D2414,吸油值(OAN)至少为150cc/100g。

[0031] 7. 根据实施方案5或6的网状物,其中所述结构的平均厚度为1-400nm,优选为5至350nm,更优选至多100nm,在一个实施方案中为50至100nm,和/或平均长度范围为100-10000nm,优选200-5000nm,更优选500-5000nm;和/或其中所述结构具有长度与厚度的平均纵横比至少为2。

[0032] 8. 复合材料,其包含根据实施方案5-7中任一项的碳结构网状物,还包含一种或多种聚合物,例如用于增加所述聚合物基复合材料的机械强度、导电性或导热性,并且其中所述网状物的量为基于复合材料中的总聚合物重量计1-70重量%、优选10-50重量%、更优选20-40重量%中的任意量。

[0033] 9. 根据实施方案8的复合材料,其显示出E模量随网状物浓度的增加而增加,如根据ISO 527所测量的。

[0034] 10. 乳化的炭黑给料在炭黑制造工艺中、优选炉法炭黑制造工艺中用于制备结晶碳结构网状物的用途。

[0035] 11. 半间歇式制备结晶碳结构网状物的方法,其在反应器3中进行,其中从反应器3的顶部注入包含金属催化剂纳米颗粒的油包水微乳液或双连续微乳液c,优选通过使用气溶胶入口4喷雾注入,以获得气溶胶;并且其中所述网状物e在至少600°C、优选700-1200°C的升高的温度下形成并沉积在反应器的底部;以及其中使用热解(例如反应器外的热源,使用N<sub>2</sub>,消耗氧气)或通过燃烧(反应器内的热源,使用空气或氧气)来获得升高的温度。

[0036] 12. 连续制备结晶碳结构网状物的的方法,其在反应器3中进行,其中从反应器3的顶部注入包含金属催化剂纳米颗粒的油包水或双连续微乳液c,优选通过使用气溶胶入口4喷雾注入,以获得气溶胶,所述反应器优选为热裂炭黑反应器;其中所述网状物e在至少600

℃、优选700-1200℃的升高的温度下形成,并沉积在反应器的底部;其中使用燃烧(反应器内的热源,使用空气或氧气)来获得升高的温度,但是其中乳液仅在热解条件下注入。

### 具体实施方式

[0037] 可将本发明最好描述为改良的炭黑制造工艺,其中“改良”应理解为将合适的油、优选包含至少14个C原子(>C14)的油(例如炭黑给料油(CBFS))作为单相乳液的一部分供入炭黑反应器的反应区,所述单相乳液为热力学稳定的微乳液,包含金属催化剂纳米颗粒。乳液优选通过喷雾——从而将乳液雾化成液滴——供入反应区。虽然所述工艺可以间歇式或半间歇方式实施,但有利的是,改良的炭黑制造工艺以连续工艺实施。所述单相乳液是包含金属催化剂纳米颗粒的微乳液。优选的单相乳液包含CBFS油,并且在本发明的上下文中可称为“乳化的CBFS”。

[0038] 在一个实施方案中,本发明涉及在反应器3中制备本发明的结晶碳结构网状物的方法,反应器3包含反应区3b和终止区3c,所述方法通过以下步骤进行:将本发明的单相乳液c——其为包含金属催化剂纳米颗粒的微乳液,优选为含CBFS的乳液——注入反应区3b中以产生结晶碳结构网状物e,所述反应区的温度为高于600℃、优选高于700℃、更优选高于900℃、甚至更优选高于1000℃、更优选高于1100℃,优选至多3000℃、更优选至多2500℃、最优选至多2000℃;将这些网状物e转移至终止区3c;在终止区中通过喷雾水d以使结晶碳结构网状物的形成淬灭或停止。优选将单相乳液喷雾至反应区中。参考图1A。

[0039] 在一个优选的实施方案中,本发明涉及在炉法炭黑反应器3中制备本发明的结晶碳结构网状物的方法,该反应器包含沿反应器3的轴线的燃烧区3a、反应区3b和终止区3c,所述方法通过以下步骤进行:通过在含氧气体b中燃烧燃料a在燃烧区中产生热废气a1的料流并使废气a1从燃烧区3a进入反应区3b;在含有热废气的反应区3b中使本发明的单相乳液c、优选包含金属催化剂纳米颗粒的微乳液、优选含CBFS的乳液雾化(雾化);在升高的温度下(在高于600℃、优选高于700℃、更优选高于900℃、甚至更优选高于1000℃、更优选高于1100℃、优选至多3000℃、更优选至多2500℃、最优选至多2000℃的温度下),使所述乳液碳化;在终止区3c中,通过喷雾水d使反应(结晶碳结构网状物e的形成)淬灭或停止。反应区3b包括至少一个入口(优选喷嘴)用于引入乳液,优选通过雾化引入。参考图1A。

[0040] 乳液在炉法炭黑反应器的反应区中的停留时间可以较短,优选范围为1-1000ms,更优选10-100ms。

[0041] 根据常规炭黑制造方法,油相可以是芳族和/或脂族的,优选包含至少50重量%的C14或更高,更优选至少70重量%的C14或更高(基于油的总重量计)。可使用的但并不限于为获得稳定乳液而使用的常用的油类的列表,为炭黑给料油类(CBFS)、酚油、葱油、(短-中-长链)脂肪酸、脂肪酸酯和链烷烃。油优选为C14或更高。在一个实施方案中,油优选具有高的芳香性。在该领域内,芳香性优选以美国矿务局关联指数(Bureau of Mines Correlation Index)(BMCI)来表征。优选油BMCI>50。在一个实施方案中,油的芳香性低,优选BMCI<15。

[0042] 在本发明的上下文中,CBFS是在经济上具有吸引力的油源,并且优选是主要包含C14至C50的重烃混合物,C14-C50的总和优选共计达到给料的至少50重量%,更优选至少70重量%。用于制备炭黑的一些最重要的给料包括由瓦斯油(gas oil)的流化床催化裂解而



获得的澄清浆油 (CSO), 来自石脑油蒸汽裂解的乙烯裂解装置残余物, 及煤焦油。链烷烃 (< C15) 的存在显著地降低了它们的适用性, 并且优选更高的芳香性。芳族化合物的浓度决定了碳核形成的速率。炭黑给料优选具有高的BMCI, 以能够以最小的热输入提供高产率从而降低制造成本。在一个优选的实施方案中, 根据目前的CBFS规定, 油, 包括油的混合物, 具有大于120的BMCI值。虽然技术人员在理解哪些是合适的CBFS方面不存在困难, 但仅作为指导, 应注意——从产率的角度来看——CBFS的BMCI值优选大于120, 甚至更优选大于132。油中沥青烯的量优选低于CBFS重量的10重量%, 优选低于5.0重量%。CBFS优选具有低的含硫量, 这是因为硫对产品质量有不利影响, 其导致产率降低并且腐蚀设备。

[0043] 优选地, 油的含硫量根据ASTM D1619小于8.0重量%, 优选小于4.0重量%, 更优选小于2.0重量%。

[0044] 乳液, 优选含CBFS的乳液, 是“单相乳液”, 其应理解为意指以肉眼观察, 油相和水相在视觉上显现为一种可混溶的混合物, 并未表现出油、水或表面活性剂的物理分离。单相乳液可以是粗乳液或微乳液, 并且可以是动力学稳定的或热力学稳定的。通常认为使乳液完全破碎 (聚结) 的方法, 即将体系分成大量的油相和水相, 是受四种不同的液滴损失机理控制的, 即Brownian絮凝、乳状液分层 (creaming)、沉降絮凝和歧化。

[0045] 在本发明的上下文中, “稳定的单相乳液” 应理解为意指乳液并未表现出肉眼可见的物理分离, 优选反映在以下方面, 在超出碳结构网状物制备时间的这段时期内, 乳液的pH的任何变化均不大于1.0pH单位, 和/或乳液的粘度的任何变化均不大于20%。术语“稳定”可以表示“热力学稳定的”或“动力学稳定的” (通过增加能量, 即通过混合)。在实践中, 如果在制备乳液后至少1分钟的时期内, 没有出现视觉上的分层, 即保持单相, 则认为单相乳液是稳定的。因此优选乳液在制备后至少1分钟、优选至少5分钟的时期内, 乳液保持其pH改变在1.0pH单位内和/或其粘度改变小于20%。虽然为了处理目的, 优选延长的稳定性, 但应注意制造工艺仍然可以从在1分钟、优选5分钟的相对短的时间范围内稳定的使用乳液中受益: 通过增加能量 (混合), 可以使乳液的稳定性延长, 使用在线混合可以延长短期稳定性。虽然粗乳液不具有热力学稳定性, 并且总是回复到它们原始的、不混溶的单独的油相和水相, 但是分解速率可以足够地慢, 以使其在制造方法的时间长度范围内是动力学上稳定的。

[0046] 只要获得稳定的单相乳液, 水和油的量不应被认为是限制性的, 但应注意, 水量的减少 (和油量的增加) 提高产率。含水量通常为乳液的5至50重量%, 优选10至40重量%, 甚至更优选至多30重量%, 更优选10至20重量%。尽管可以考虑更高的水量, 但这将以产率为代价。不希望囿于任何理论, 发明人认为水相是造成由此获得的网状物的形状和形态的原因。

[0047] 表面活性剂的选择不应被认为是限制性因素, 只要油、水和表面活性剂的组合产生了如上文所定义的稳定的微乳液即可。作为对技术人员的进一步指导, 应注意, 表面活性剂可以根据体系的疏水性或亲水性, 即亲水-亲脂平衡 (HLB) 进行选择。表面活性剂的HLB是其亲水性或亲脂性程度的量度, 根据Griffin或Davies方法, 通过计算分子的不同区域的值来确定。合适的HLB值取决于乳液中油的类型以及油和水的量, 并且本领域技术人员根据如上定义的保持热力学稳定的单相乳液的要求, 可以很容易地确定。现发现, 包含大于50重量%油、优选小于30重量%水相的乳液最好用具有大于7、优选大于8、更优选大于9、最优选大于10的HLB值的表面活性剂来稳定。另一方面, 包含至多50重量%油的乳液最好用具有小

于12、优选小于11、更优选小于10、最优选小于9、尤其是小于8的HLB值的表面活性剂来稳定。优选选择与油相相容的表面活性剂。在油是具有CBFS的含CBFS乳液的情况下,优选芳香性高的表面活性剂,而对于低BMCI的油,例如以BMCI<15为特征油,则最好使用脂族表面活性剂来稳定。表面活性剂可以是阳离子、阴离子或非离子的,或其混合物。优选一种或多种非离子表面活性剂,以提高产率,因为在最终产物中不会留下残余的离子。为了获得清洁的尾气料流,表面活性剂结构优选低硫和低氮,优选不含硫和氮。通常可用于获得稳定乳液的非离子表面活性剂的非限制性实例是市售的吐温、span、Hypermer、Pluronic、Emulan、Neodol、Triton X和Tergitol系列。

[0048] 在本发明的上下文中,微乳液是由水、油(优选CBFS)和表面活性剂制成的分散体,其是单一的光学各向同性和热力学稳定的液体,其分散的区域直径(dispersed domain diameter)从约1至500nm、优选1至100nm、通常10至50nm改变。在微乳液中,分散相的区域是球形的(即液滴)或相互连接的(产生双连续微乳液)。在一个优选的实施方案中,表面活性剂尾部在油包水(w/o)乳液的油相或双连续乳液中形成连续的网络。水区域应含有金属催化剂,优选平均粒径为1nm至100nm。

[0049] 单相乳液,即w/o或双连续微乳液,优选双连续微乳液,还包含优选平均粒径为1至100nm的金属催化剂纳米颗粒。技术人员将在碳纳米管(CNT)领域中找到足够的指导以制备和使用这些类型的纳米颗粒。已发现这些金属纳米颗粒能够改善网络形成的速率和产率以及再现性。制造合适的金属纳米颗粒的方法可参考以下文献:Vinciguerra等.“Growth mechanisms in chemical vapour deposited carbon nanotubes”Nanotechnology(2003) 14,655;Perez-Cabero等.“Growing mechanism of CNTs:a kinetic approach”J.Catal.(2004) 224,197-205;Gavillet等.“Microscopic mechanisms for the catalyst assisted growth of single-wall carbon nanotubes”Carbon.(2002) 40,1649-1663以及Amelinckx等.“A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes”Science(1994) 265,635-639,其中关于制造金属纳米颗粒的内容以引证的方式纳入本说明书中。

[0050] 将金属催化剂纳米颗粒用于双连续或w/o微乳液中,优选含CBFS的双连续或w/o微乳液中。在一个实施方案中,最优选双连续微乳液。有利地,通过混合第一(双连续)微乳液和第二种(双连续)微乳液来控制金属颗粒在所述(双连续)微乳液中的均匀性,其中第一(双连续)微乳液中的水相含有能够被还原成最终金属颗粒的金属络合物盐,并且第二种(双连续)微乳液中的水相含有能够还原所述金属络合物盐的还原剂;当混合的时候,金属配合物被还原,从而形成金属颗粒。受控的(双连续)乳液环境使颗粒稳定以对抗结块或Ostwald熟化。催化剂颗粒的尺寸、浓度和耐久性易于控制。在上述范围内调节平均金属粒径被认为是常规实验,例如通过改变金属前体与还原剂的摩尔比来调节。还原剂的相对量的增加产生较小的颗粒。由此获得的金属颗粒是单分散的,与平均粒径的偏差优选在10%以内,更优选在5%以内。而且,本技术不限制实际的金属前体,只要可以被还原即可。有效的催化剂种类的非限制性实例是贵金属(Pt,Pd,Au,Ag)、铁族元素(Fe,Co和Ni)、Ru和Cu。合适的金属络合物为,但不限于,(i) 铂前体,例如 $H_2PtCl_6$ 、 $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ 、 $K_2PtCl_4$ 、 $K_2PtCl_4 \cdot xH_2O$ 、 $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ 、 $Pt(C_5H_7O_2)_2$ ; (ii) 钌前体如 $Ru(NO)(NO_3)_3$ 、 $Ru(dip)_3Cl_2$  [dip=4,7-二苯基-1,10-菲咯啉]、 $RuCl_3$ ;或(iii) 钯前体,如 $Pd(NO_3)_2$ ;或(iv) 镍前体,如 $NiCl_2$ 或

$\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{AOT})_2$  [AOT = 双(2-乙基己基)磺基琥珀酸盐]。非限制性合适的还原剂是氢气、硼氢化钠、硫酸氢钠、肼或水合肼、乙二醇、甲醇和乙醇。柠檬酸和十二烷胺也是合适的。金属前体的类型不是本发明的必要部分。(双连续)微乳液的颗粒中的金属,优选选自Pt、Pd、Au、Ag、Fe、Co、Ni、Ru和Cu,及其混合物,以控制最终形成的碳结构网状物的形态。金属纳米颗粒最终嵌入这些结构内,其中金属颗粒物理地连接在这些结构上。虽然不存在形成这些网状物的金属颗粒的最小浓度——实际上网状物是使用本发明的改良的炭黑制造工艺而形成的——但是发现产率随着金属颗粒浓度的增加而增加。在优选的实施方案中,活性金属浓度为至少1mM,优选至少5mM,优选至少10mM,更优选至少15mM,更优选至少20mM,尤其是至少25mM,最优选至多3500mM,优选至多3000mM。在一个实施方案中,金属纳米颗粒包含至多250mM。它们均为相对于(双连续)微乳液的水相的量的催化剂的浓度。

[0051] 单相乳液、优选含CBFS乳液的雾化优选通过使用喷嘴系统4进行喷雾来实现,所述喷嘴系统4允许乳液液滴与热废气a1在反应区3b中接触,导致传统的碳化、网络形成及随后的附聚,以产生本发明的结晶碳结构网状物e。注入步骤优选涉及高于600°C、优选700°C至3000°C、更优选900°C至2500°C、更优选1100°C至2000°C的升高的温度。

[0052] 在本发明的不同但相关的方面,本发明涉及在反应器3中半间歇式制备本发明的结晶碳结构网状物的方法,其中从反应器3的顶部注入本发明的单相乳液c,优选通过使用气溶胶入口4喷雾注入,以获得气溶胶;并且其中所述网状物e在至少600°C、优选700°C-1200°C的温度下形成,并沉积在反应炉的底部。升高的温度和反应条件可以使用热解(例如反应器外的热源,使用 $\text{N}_2$ ,消耗氧气)或通过燃烧(反应器内的热源,使用空气或氧气)来实现。在另一个实施方案中,半间歇工艺在高于其裂解温度的温度下使用碳供给气(carbon feed gas)合宜地操作,所述碳供给气例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙烯、乙炔和丙烯,一氧化碳,氧化烃如甲醇,芳烃如甲苯、苯和萘,以及上述物质的混合物,例如一氧化碳和甲烷。参考图1B。与优选的炉法炭黑工艺相比,通常的停留时间得以延长,乳液在反应器中的停留时间通常为约1小时至7天,更优选8小时至3天。单相乳液如前所定义,即包含金属催化剂纳米颗粒的油包水(w/o)微乳液或双连续微乳液。

[0053] 与此相关,本发明还涉及在反应器3中连续制备结晶碳结构网状物的方法,其中从反应器3的顶部注入本发明的单相乳液c,优选通过使用气溶胶入口4喷雾注入,以获得气溶胶,所述反应器优选热裂炭黑反应器;并且其中所述网状物e在至少600°C、优选700°C-1200°C的升高的温度下形成,并沉积在反应器的底部;以及其中使用燃烧(反应器内的热源,使用空气或氧气)来获得升高的温度,但是其中乳液仅在热解条件下注入。在另一个实施方案中,包括初始燃烧步骤的连续“热解”方法在高于其裂解温度的温度下使用碳供给气合宜地操作,所述碳供给气例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙烯、乙炔和丙烯,一氧化碳,氧化烃如甲醇,芳烃如甲苯、苯和萘,以及上述物质的混合物,例如一氧化碳和甲烷。参考图1B。乳液在反应器中的停留时间优选为1至600秒,更优选5至60秒。单相乳液如前所定义,即包含金属催化剂纳米颗粒的油包水(w/o)微乳液或双连续微乳液。

[0054] 根据上述本发明的半间歇式方法和连续方法,可以制备结晶碳结构网状物(即结晶碳结构的网状物)。在相关方面,本发明因此涉及通过本发明的方法获得或可通过本发明的方法获得的结晶碳结构网状物。术语“碳结构”应理解为包括结晶的基于 $\text{sp}^2$ 的碳同素异

形体,即其中在六边形图案中碳原子与相邻的三个碳原子键合的物质,包括石墨烯、富勒烯、碳纳米纤维和碳纳米管。本发明的方法允许由碳结构形成的结晶碳结构网状物的生长,所述碳结构通过大量接合点(包括Y-和H-接合点)以化学方式相互连接。在本发明的上下文中,“网状物”优选应理解为包含至少3个、优选至少5个、更优选至少10个、更优选至少100个、更优选至少500个以化学方式连接的结点。

[0055] 所述网状物优选具有以下性能中的至少一种、优选至少两种、更优选至少三种,最优选具有以下全部性能:

[0056] (i) 根据ASTM D1510,碘吸附值(IAN)为至少250mg/g,更优选至少300mg/g,优选300-1000mg/g;

[0057] (ii) 根据ASTM D6556,氮表面积(N2SA)为至少250m<sup>2</sup>/g,更优选至少300m<sup>2</sup>/g,优选300-1000m<sup>2</sup>/g;

[0058] (iii) 根据ASTM D6556,统计厚度表面积(STSA)为至少120m<sup>2</sup>/g,更优选至少150m<sup>2</sup>/g,优选150-1000m<sup>2</sup>/g;

[0059] (iv) 根据ASTM D2414,吸油值(OAN)为至少150cc/100g,优选为150-500cc/100g,

[0060] 其中:

[0061] IAN=碘吸附值:如ASTM D1510所定义的,在规定的条件下每千克炭黑吸附的碘的克数;

[0062] N2SA=氮表面积:根据ASTM D6556,使用B.E.T.理论由氮吸附数据计算的炭黑的总表面积;

[0063] STSA=统计厚度表面积:根据ASTM D6556,使用de Boer理论和炭黑模型由氮吸附数据计算的炭黑的外表面积;以及

[0064] OAN=吸油值:在规定的条件下,由100g炭黑吸附的邻苯二甲酸二丁酯(DBP)或石蜡油的立方厘米数。OAN值与炭黑的结构水平的聚集程度成比例,根据ASTM D2414测定。

[0065] 对于IAN、N2SA(或NSA)、STSA和OAN中的每一种——用于表征炭黑材料的所有的常规参数——与传统炭黑相比,所述网状物表现出优异的性能。本发明的网状物优选特征在于(i)、(ii)和(iii)中的至少一种,优选至少两种,更优选全部,因为这些是表征材料的表面区域性能的常用方式。在一个实施方案中,网状物具有(i)、(ii)和(iii)中的至少一种,并进一步符合(iv)。

[0066] 形成网状物的这些结构可以描述为纳米纤维,其是实心的(即非中空的),优选平均直径或厚度为1-400nm,更优选5至350nm,更优选至多100nm,在一个实施方案中为50-100nm,相比之下,球形炭黑颗粒的平均粒径为8-500nm。在一个实施方案中,平均纤维长度(即两个接合点之间的平均距离)的范围优选为100-10,000nm,更优选200-5000nm,更优选500-5000nm,如例如可以使用SEM测定。或者,可优选地描述纳米纤维或结构的纤维长度与厚度的平均纵横比为至少2,优选至少3,更优选至少4,最优选至少5;与之形成鲜明对比的是由通过常规炭黑制造获得的球形颗粒形成的无定形(物理缔合)聚集体。根据本发明的碳结构网状物的聚集体通常为约0.1-100微米,优选1-50微米,这通过激光衍射和动态光散射分析观察到。

[0067] 本发明还涉及包含本发明的碳结构网状物的复合材料,其还包含一种或多种聚合物,例如用于使所述聚合物基复合材料的机械强度、导电性或导热性增加。所述网状物可以

以适合于所需性能的任何量添加,例如1-70重量%,更优选10-50重量%,甚至更优选20-40重量%,基于复合材料中的总聚合物重量计。在一个方面,复合材料显示出网状物浓度-依赖性的弹性模量(E模量,即随着网状物浓度的增加而增加),例如根据ISO 527测量。

[0068] 实施例

[0069] 实施例1A结晶碳结构网状物的制备。

[0070] 制备100加仑的包含以下物质的给料:

[0071] a) 炭黑油浆(CB0或CBFS油)

[0072] b) 含3500mM金属前体盐( $\text{FeCl}_3$ )的水相

[0073] c) 含还原剂(3650mM柠檬酸)的水相

[0074] d) 表面活性剂(TritonX;HLB 13.4)。

[0075] 微乳液(a+b+d)和(a+c+d)的精确组成详述如下:

乳液	CB0	水/ $\text{FeCl}_3$	水/CA	TritonX
a+b+d	70%	10%	0%	20%
a+c+d	70%	0%	10%	20%

[0077] 将微乳液(a+b+d)和(a+c+d)一起加入,通过搅拌得到单相微乳液,并且所述微乳液的稳定时间超过1小时,这比整个实验的时间长度更长。

[0078] 由此获得的网状物具有以下特征:

[0079] IAN=382.5mg/g,根据ASTM D1510,

[0080] N2SA=350m<sup>2</sup>/g (ASTM D6556)

[0081] STSA=160.6m<sup>2</sup>/g (ASTM D6556)

[0082] OAN=170cc/100g (ASTM D2414)。

[0083] 实施例2炭黑vs网状物

[0084] 将实施例1的碳网状物与使用(a)制备的常规炭黑进行比较。标准级炭黑的氮表面积(NSA或N2SA)的变化通常至多达150m<sup>2</sup>/g(N 100-级橡胶炭黑)。

[0085] 通过扫描电子显微镜(SEM)评估碳网状物的形态。发现碳网状物结构单元(building block)为以化学方式共价连接的固体碳(纳米)纤维,其具有平均纤维直径小于100nm。另一方面,炭黑结构单元是其中石墨层以球形(直径8-300nm)组建排列的球结节。炭黑和碳网状物结构单元的SEM图像分别在图2A和2B中示出。发现碳网状物以1-100 $\mu\text{m}$ 的聚集体尺寸组建,而炭黑聚集体的范围通常为85-500nm。

[0086] 实施例3:金属纳米颗粒的影响

[0087] 金属催化剂浓度对于反应的最终产率具有影响:由棕榈酸异丙酯(35重量%)、丁醇(11.25重量%)、吐温80(33.75重量%)、水(20重量%)制成三批20g双连续微乳液。第一批乳液在没有任何金属纳米颗粒的情况下制备,另外两批乳液包含50和200mM  $\text{FeCl}_3$ 金属纳米颗粒(基于柠檬酸与 $\text{FeCl}_3$ ,比例为10:1)。每种乳液在整个实验过程中都是稳定的。将没有金属纳米颗粒的实验进行至少10次。

[0088] 在每种情况下,将乳液引入热水平管式反应器的石英管的中间。在130sccm的氮气流量下将反应器加热至750 $^{\circ}\text{C}$ (3K/min),并且在相同温度下保持90min。在最初的60min内,使氮气流量减小到100sccm,并以100sccm流量加入乙烯气体。在最后30min期间,在750 $^{\circ}\text{C}$ 下以130sccm将乙烯从氮气中除去,时间持续30min,然后冷却反应器。

[0089] 只有在使用金属纳米颗粒的情况下才能获得碳结构网状物。在没有使用金属纳米颗粒的10次实验中,未发现碳结构网状物。在200mM FeCl<sub>3</sub>的存在下进行的实验表明,与所记录的使用50mM FeCl<sub>3</sub>的得到的结果相比,碳结构网状物的产量增加。

[0090] 使用包含100mM Fe纳米颗粒的基于棕榈酸异丙酯(35重量%)、丁醇(11.25重量%)、吐温80(33.75重量%)和水(20重量%)的双连续微乳液获得的网状物的SEM图像如图3所示。

[0091] 实施例4:在PA6中的E-模量曲线图

[0092] 将例如根据实施例1的方法制备的碳网状物粉末以不同的载量(10、20、30、40重量%)配混于聚酰胺6(Akulon F223D)中,其通过双螺杆挤出机(L/D=38,D=25mm)进行,并且与在相同条件下以10重量%、20重量%、30重量%负载量配混的玻璃纤维(Chopvantage 3540)比较。根据ISO 527测量E模量,作为模塑拉伸条进行干燥。将结果绘制于图4中,并且表明碳网状物的性能,其与玻璃纤维的性能相当。已发现,炭黑不论以任何浓度均不能对热塑性塑料提供明显的补强。

[0093] 实施例5:PA6和PET的电导率曲线图

[0094] 对于使用根据实施例1的方法制备的碳网状物,以不同的负载量于聚酰胺6(Akulon F223D)和PET(Ramapet N1)中,通过双螺杆挤出机(L/D=38,D=25mm)制备的不同复合物,测量它们的体积电阻率。结果绘制于图5中。渗滤曲线显示在静电耗散范围内的良好的用量控制,以及在高的负载量下实现高的导电性能。相反,发现用于导电应用的炭黑渗滤阈值在较低用量下,即<20重量%,并且在静电耗散范围内的用量控制并不令人满意。此外,碳网状物复合物脱落至多不超过30重量%的负载量,而已知炭黑复合物在低填充度下也会脱落。

[0095] 实施例6:机械强度

[0096] 已发现,通过本发明的改良的炭黑制造工艺获得的碳纳米纤维网状物(低IAN,高结晶度)能够增强热塑性(和热固性)聚合物树脂的机械性能。与纯聚合物参照相比,向聚丙烯共聚合物中加入10重量%的碳纳米纤维网状物,结果拉伸强度(断裂)增加15%,弹性模量增加16%。在210℃和80rpm下,将Brabender®Plasticorder®用于足够量的碳纳米纤维网状物和聚丙烯混合。将样品压缩模塑,并且使用Instron 3366 10kN拉伸试验机,在23℃、50%RH下,对其进行测试。

[0097]	<u>10% CarbonX / PP</u>	模量(杨氏 拉伸应力 0.05 % - 0.25 %)	屈服拉伸 应力(零斜 率)	屈服拉伸 应变(零斜 率)	断裂拉伸 应力(负载 量自动下 降)	断裂拉伸 应变(负载 量自动下 降)
		(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)
	平均值	1459.99	20.05	7.68	19.76	9.80
	标准偏差 (Std dev)	149.72	1.13	0.20	1.14	0.91
		10.3%	5.6%	2.6%	5.8%	9.3%

[0098]	PP 参照	模量(杨氏 拉伸应力 0.05 % - 0.25 %)	屈服拉伸 应力(零斜 率)	屈服拉伸 应变(零斜 率)	断裂拉伸 应力(自动 负载下降)	断裂拉伸 应变(自动 负载下降)
		(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)
	平均值	1258.35	18.95	8.76	17.14	13.54
	标准偏差 (Std dev)	141.14	1.17	0.89	1.37	4.30
		11.2%	6.2%	10.2%	8.0%	31.7%

[0099] 实施例7:通过等离子体反应器的制备

[0100] 通过使用等离子体而不是燃烧碳化气(carbon gas)来制备碳纳米纤维网状物。在60kW下使用的等离子气体为氮气(N<sub>2</sub>),初始等离子体流速为12Nm<sup>3</sup>/h。将氩气流速设定为0.6Nm<sup>3</sup>/h。给料(乳液)流速设定为2.5kg/h。进行GC测量以监测H<sub>2</sub>和碳转化的进展。注入温度设定为1400℃,停留时间约为4秒。所收集的材料密度为0.13g/cc,并且通过SEM和TEM示出碳纳米纤维网状物的存在,参见附图。测定平均纤维直径为70nm,而纤维其间的长度为纤维直径的5至10倍。

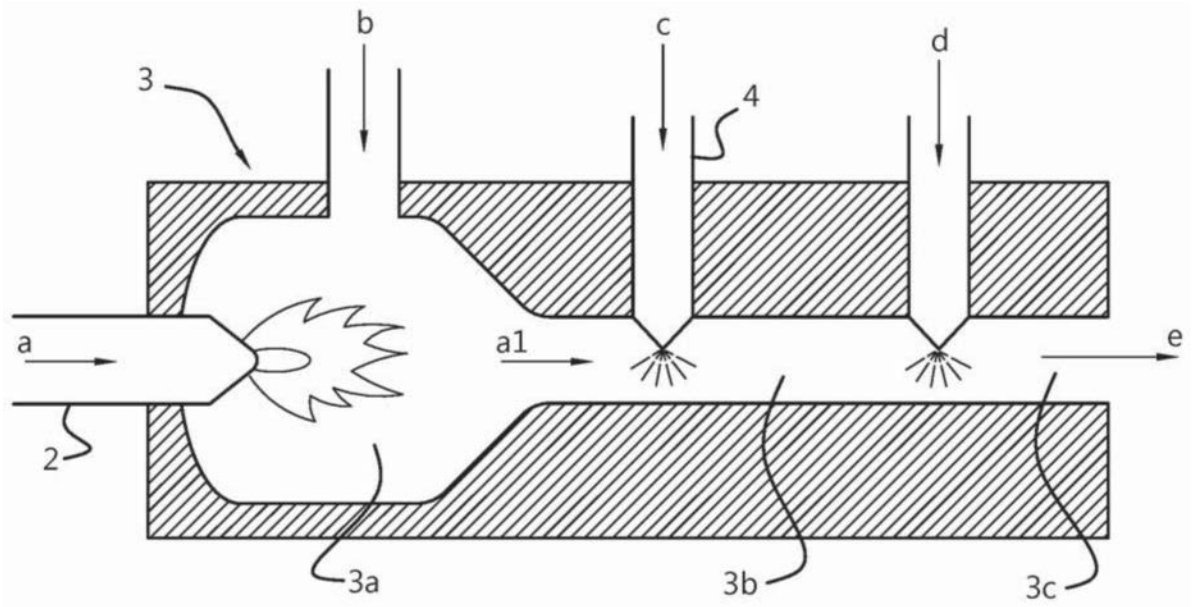


图1A

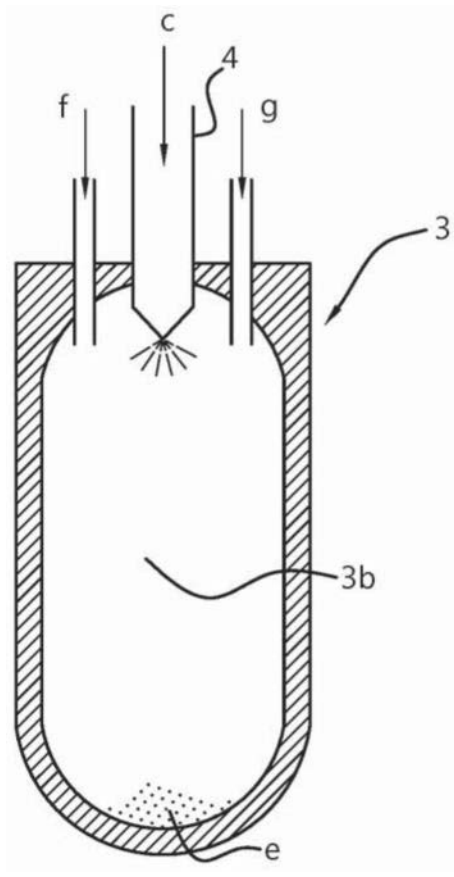


图1B



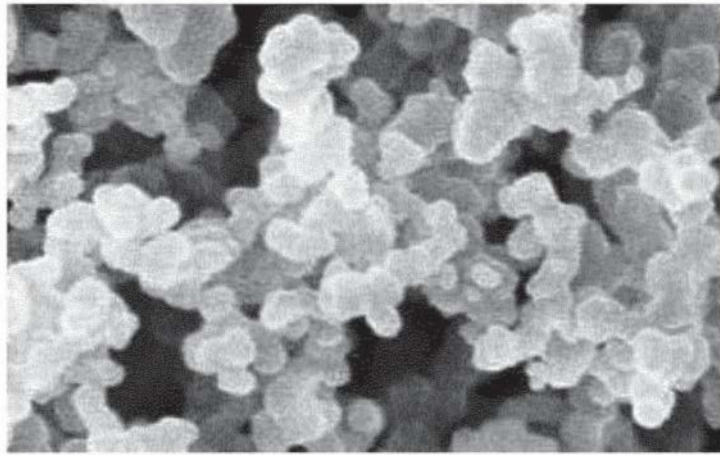


图2A

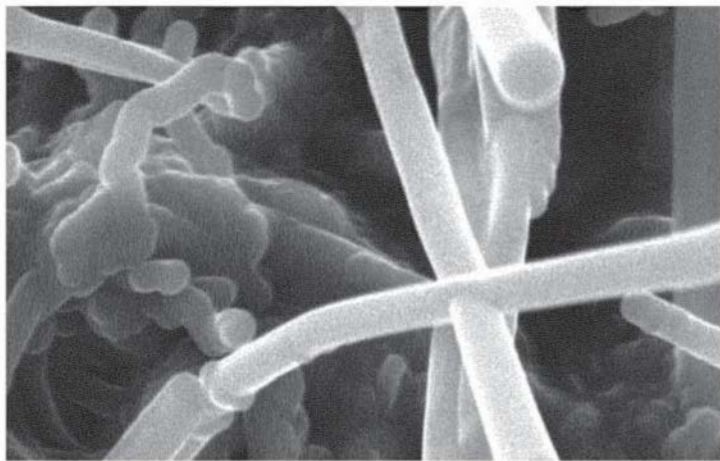


图2B

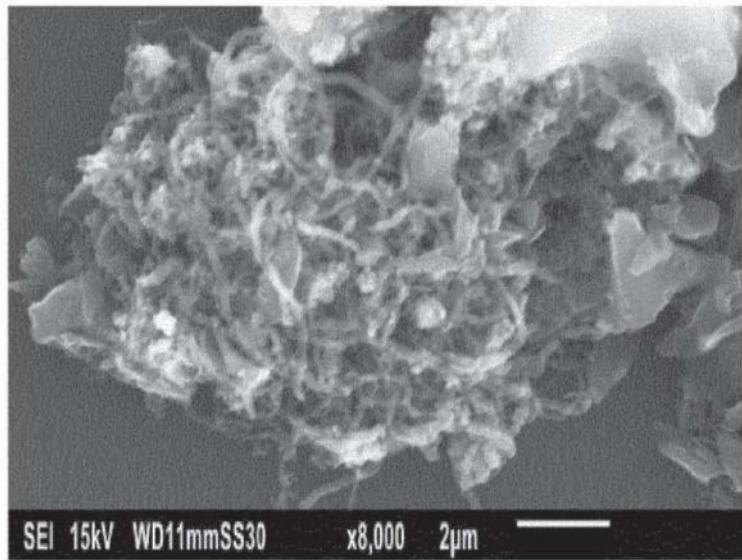


图3

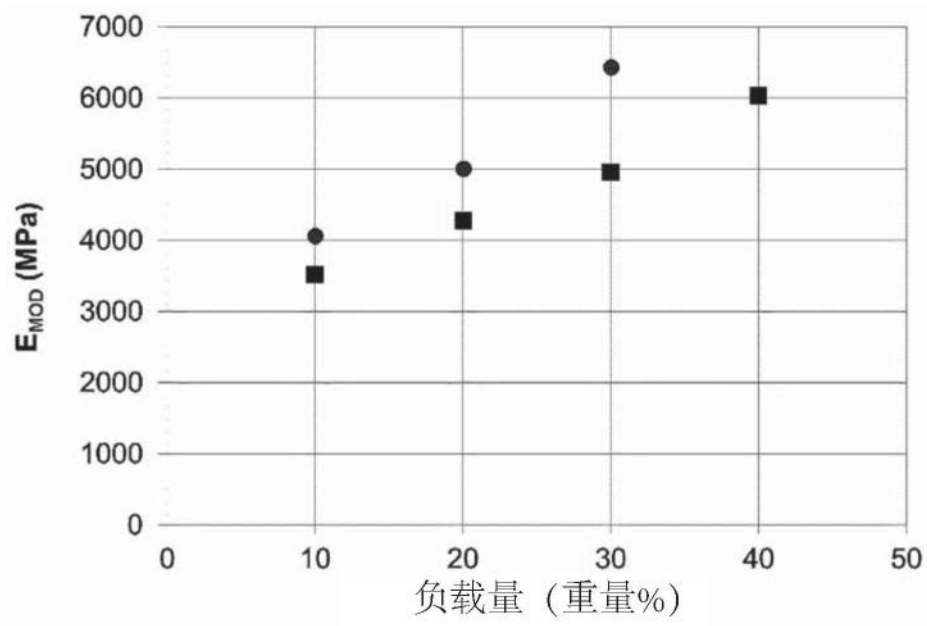


图4

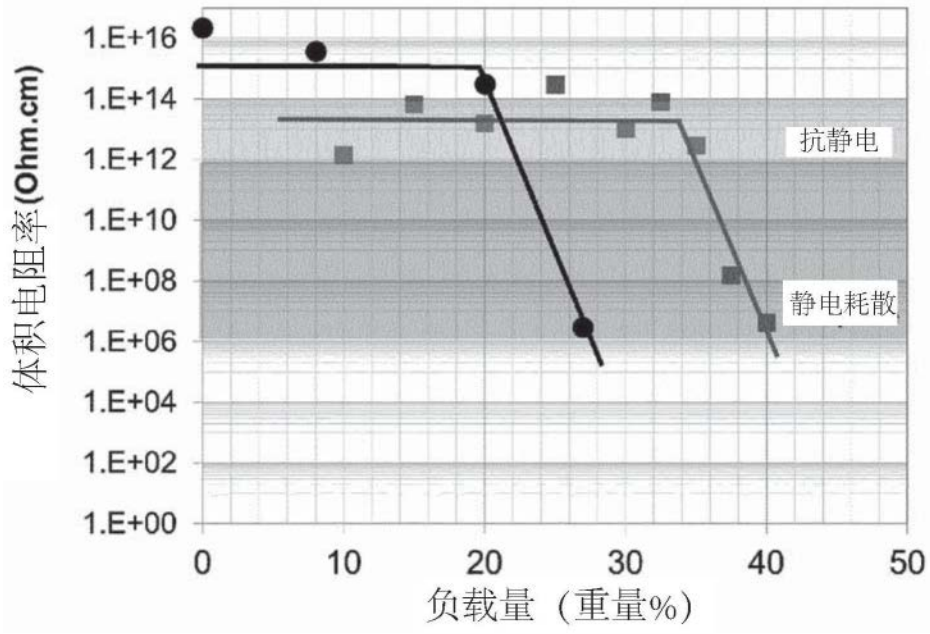


图5