



(10) **DE 20 2018 106 258 U1** 2020.02.27

(12)

Gebrauchsmusterschrift

(21) Aktenzeichen: **20 2018 106 258.1**

(22) Anmeldetag: **02.11.2018**

(47) Eintragungstag: **20.01.2020**

(45) Bekanntmachungstag im Patentblatt: **27.02.2020**

(51) Int Cl.: **C01B 32/20 (2017.01)**
H01M 4/133 (2010.01)

(30) Unionspriorität:

62/745,839 **15.10.2018** **US**

(74) Name und Wohnsitz des Vertreters:

**Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG
mbB, 80802 München, DE**

(73) Name und Wohnsitz des Inhabers:

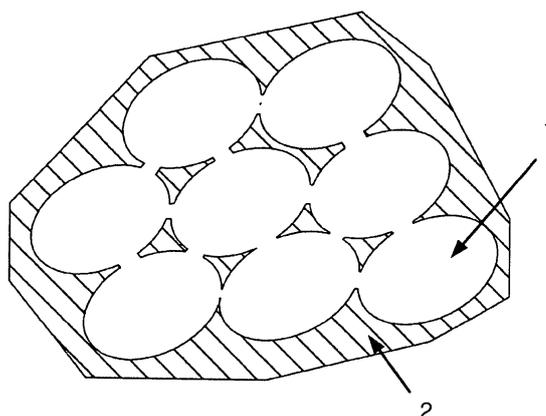
**Rutgers, The State University of New Jersey, New
Brunswick, N.J., US**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Nano-Graphitische Schwämme**

(57) Hauptanspruch: Nano-graphitischer Schwamm, umfassend:

mindestens 50% des gesamten Schwammgewichts aus Partikeln, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Graphitmikropartikeln, einlagigen Graphen-Nanopartikeln, mehrlagigen Graphen-Nanopartikeln und Kombinationen von zwei oder mehreren dieser, wobei die Partikel mechanisch exfoliierte ein- und/oder mehrlagige Graphen-Nanopartikel umfassen, mit einer Dicke von weniger als 50 nm entlang der Richtung der c-Achse.



Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Offenbarung betrifft nano-graphitische Schwämme (NGSs).

Hintergrund der Erfindung

[0002] Graphen, eine zweidimensionale (2D) Monolage aus Kohlenstoffatomen, hat aufgrund seiner faszinierenden Eigenschaften, wie hoher elektrischer Leitfähigkeit, hoher Wärmeleitfähigkeit, außergewöhnlicher Elastizität und Steifigkeit usw., viel Aufmerksamkeit erregt. Auf Graphen basierende Polymerverbundwerkstoffe bzw. Polymerkomposits mit hoher elektrischer und thermischer Leitfähigkeit sind in vielen praktischen Anwendungen, wie elektronischen Vorrichtungen, elektromagnetischen Abschirmungen und im Wärmemanagement sehr wünschenswert.

[0003] Die Anwendung von auf Graphen basierenden Polymerverbundwerkstoffe wird jedoch beschränkt durch: (1) schlechte Dispersion von Graphen in einer Polymermatrix aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche und starken intermolekularen Interaktionen zwischen den Graphenschichten und (2) bei einem niedrigen Füllstoffgehalt sind die Graphenschichten mit Polymerketten bedeckt, wodurch verhindert wird, dass die Graphenschichten eine Perkolationsgrenze in dem Verbundwerkstoff erzielen. Eine gute Dispersion von Graphenschichten und ein höherer Füllstoffgehalt sind notwendig, um ein leitfähiges, verbundenes Netzwerk in der Polymermatrix zu bilden und um die Leitfähigkeit der Verbundwerkstoffe zu verbessern, da die elektrische und thermische Leitfähigkeit dieser Verbundwerkstoffe stark von der Elektronen- und Phononenperkolation zwischen den getrennten Füllstoffpartikeln abhängig ist.

[0004] Um eine bessere Dispersion von Graphen in einer Polymermatrix zu erzielen, wurde die Strategie, beispielsweise die molekulare Funktionalisierung untersucht. Die molekulare Funktionalisierung verbessert zwar die Dispersion, schädigt jedoch die elektronische Konjugation von Graphenschichten und beeinträchtigt dadurch die Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffs. Trotz der verbesserten homogenen Verteilung liegt die elektrische Leitfähigkeit dieser Verbundwerkstoffe noch deutlich unter dem erwarteten Niveau. Des Weiteren behindert eine hohe Füllstoffbeladung die Bearbeitbarkeit und die Gesamteigenschaften der Verbundwerkstoffe aufgrund von starker Agglomeration und schlechter Grenzflächenbindung.

[0005] Der Aufbau eines kompakt miteinander verbundenen 3-D Graphen-Netzwerkes (zum Beispiel nano-graphitischer Schwamm (NGS)) kann zu einer deutlichen Erhöhung der elektrischen und thermi-

schen Leitfähigkeit von Polymerverbundwerkstoffen führen. Einige Verfahren zur Herstellung von NGS wurden vorgeschlagen, einschließlich eines einstufigen hydrothermalen Verfahrens, eines durch chemische Reproduktion induzierten Verfahrens und eines durch Metallionen induzierten Verfahrens. Das Umstapeln und Aggregieren von Graphenschichten während des Aufbaus bleibt jedoch ein ernstes Problem. Daher bleibt die Herstellung eines NGS mit einem wünschenswerten 3-D Graphen-Netzwerk noch immer eine Herausforderung.

[0006] Demzufolge besteht ein dringender Bedarf an einem einfachen, kostengünstigen und skalierbaren Verfahren zur Herstellung eines nano-graphitischen Schwammes (NGS).

Zusammenfassung der Erfindung

[0007] Die Offenbarung stellt einen neuartigen nano-graphitischen Schwamm (NGS) und ein Verfahren zur Herstellung des NGS zu Verfügung. Der NGS kann mindestens 50 % des gesamten Schwammgewichts an Partikeln enthalten, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Graphitmikropartikeln, einlagigen Graphen-Nanopartikeln, mehrlagigen Graphen-Nanopartikeln und Kombinationen von zwei oder mehreren dieser. Die Partikel können mechanisch exfolierte ein- und/oder mehrlagige Graphen-Nanopartikel umfassen, die entlang der C-Achsen-richtung weniger als 50 nm dick sind. Das NGS kann des Weiteren ein thermoplastisches Polymer und/oder Kohlenstoff enthalten.

[0008] Das NGS kann thermoplastische Polymerketten umfassen, die intermolekular mit den ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikeln durch kovalente Bindung vernetzt sind. In einigen Ausführungsformen sind die ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel mit anderen Elementen dotiert, um ihre Oberflächenchemie zu modifizieren. Zum Beispiel kann die Oberflächenchemie oder Nanostruktur der exfolierten ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel modifiziert sein, um die Haftfestigkeit mit der Polymermatrix zu erhöhen und um die Festigkeit und Steifigkeit des Polymermatrix-Verbundwerkstoffes und des NGS zu erhöhen.

[0009] Der NGS kann die thermoplastischen Polymerelemente umfassen, die jeweils kovalent an ein oder mehrere der ein- und/oder mehrlagigen Graphen-Nanopartikel gebunden sind. In einigen Ausführungsformen kann der NGS mindestens ein thermoplastisches Polymerelement umfassen, das an einem oder mehreren mechanisch exfolierten ein- oder mehrlagigen Graphen-Nanopartikeln gebunden ist oder haftet.

[0010] Das thermoplastische Polymer kann gewählt werden aus Acrylaten, Polymethylmethacrylat

(PMMA), Acrylnitril, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)-Copolymeren, Polyacrylnitrilen (PAN), aromatischen Polysulfonen, aromatischen thermoplastischen Polyestern, Flüssigkristallpolymeren, Polyaryletherketonen, Polycarbonaten (PC), Polyetheretherketonen (PEEK), Polyetherimiden (PEI), Polyetherketonen (PEK), Polyethylen, Polyethylensulfid (PES), Polyethylenterephthalat (PET oder PETE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyglykolsäure (PGA), Polylactiden (PLA), Polylactid-Glykolsäure-Copolymeren (PLGA), Polyoxy-methylen-Kunststoff (POM/Acetal), Polyphenylenether, Polyphenylenoxid (PPO), Polyphenylensulfiden (PPS), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polysulfonen (PSU), Polytetrafluorethylen (PTFE/TEFLONO), Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylidenfluorid (PVDF), thermoplastischen Elastomeren, thermoplastischen Polyimiden, ultrahochmolekulargewichtiges Polyethylene (UHMWPE), Polyamide (PA), aliphatischen Polyamiden, halbaromatischen Polyamiden, aromatischen Polyamiden, Polyamid-11 (Nylon-11), Polyamid-12 (Nylon-12), Polyamid-4,6, Polyamid-6 (Nylon-6), Polyamid-6,10, Polyamid-6,12, Polyamid-6,6 (Nylon-6,6), Polyamid-6,9, Polyamiden (PA) und die Mischungen von zwei oder mehreren dieser.

[0011] Diese Offenbarung stellt auch ein Produkt bereit, enthaltend den oben beschriebenen NGS, das ein Teil einer Batterie, Teil eines Superkondensators, Teil eines Sensors, Teil einer Brennstoffzelle, Teil einer Solarzelle, ein Katalysator, ein Katalysatorträgermaterial oder ein Absorptionsmittel sein kann. Zum Beispiel kann das Produkt eine Elektrode (z.B. Anode, Kathode) einer Batterie oder eines Kondensators sein.

[0012] Das Produkt kann eine wiederaufladbare Batterie sein, umfassend eine erste Elektrode mit dem NGS, die ein Alkalimetall einlagern kann, eine Gegenelektrode, die das Alkalimetall einlagern kann, und einen Elektrolyten mit einem organischen Lösungsmittel und einem Salz des Alkalimetalls in Kontakt mit der ersten Elektrode und der Gegenelektrode.

[0013] Die vorliegende Offenbarung stellt auch ein Verfahren zur Bildung eines NGS zu Verfügung. Das Verfahren umfasst (a) das Verteilen von Graphitmikropartikeln in eine geschmolzene thermoplastische Polymerphase; (b) das Anwenden einer Abfolge von Scherverformungsprozessen auf die geschmolzene Polymerphase, sodass die geschmolzene Polymerphase den Graphit mit jedem Ereignis nacheinander exfoliert bis mindestens 1 Gew.-%, gegebenenfalls mindestens 5 Gew.-%, gegebenenfalls mindestens 10 Gew.-%, gegebenenfalls mindestens 20 Gew.-%, gegebenenfalls mindestens 50 Gew.-%, optional mindestens 75 Gew.-%, optional mindestens 95 Gew.-% des Graphits exfoliert werden, um in der geschmolzenen Polymerphase eine Verteilung von

ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikeln mit einer Dicke von weniger als 50 nm entlang einer c-Achsen-Richtung zu bilden, wodurch ein mit Graphen verstärkter Verbundwerkstoff gebildet wird und (c) das Erwärmen des mit Graphen verstärkten Verbundwerkstoffs, bis das Polymer abgebaut und vergast ist, um einen NGS zu bilden. In einigen Ausführungsformen umfasst das Verfahren des Weiteren (d) das Dampf- oder Flüssigkeits-Infiltrieren eines Vorläufers, enthaltend das elektroaktive Element, in den NGS, um einen elektroaktiven NGS mit eingelagerten Element zu bilden.

[0014] In einigen Ausführungsformen umfasst das Verfahren ferner das Bilden einer gleichmäßigen Verteilung eines oder mehrerer Additive in der geschmolzenen Polymerphase. Die Additive ermöglichen die Einlagerung des elektroaktiven Elements in den NGS.

[0015] In einigen Ausführungsformen werden die Graphitpartikel unter Verwendung eines Einschneckenextruders mit axial gerillten Mischelementen (axial fluted extensional mixing elements) oder spiral gerillten Mischelementen (spiral fluted extensional mixing elements) in eine Polymermatrix eingebracht. In einigen Ausführungsformen wird die graphithaltige Polymermatrix einer wiederholten Extrusion unterworfen, um die Exfoliation des Graphits zu induzieren, um eine gleichmäßige Dispersion von Graphen-Nanopartikeln in der Polymermatrix zu bilden.

[0016] In einigen Ausführungsformen umfasst der Schritt des Verteilens des Graphits das Verteilen des Graphits, umfassend die Graphitmikropartikel in der geschmolzenen thermoplastischen Polymerphase, wobei mindestens 10 Gew.-%, optional mindestens 20 Gew.-%, optional mindestens 30 Gew.-%, optional mindestens 40 Gew.-%, optional mindestens 50 Gew.-% des Graphits aus mehrlagigen Graphitkristallen mit einer Dicke zwischen 1,0 und 1000 Mikron entlang einer c-Achsen-Richtung bestehen. In einigen Ausführungsformen umfasst der Schritt des Anwendens einer Abfolge von Scherverformungsprozessen das Anwenden einer Abfolge von Scherdehnungsprozessen auf die flüssige wärmehärtende Polymer-Vorläuferphase, sodass die Scherspannung innerhalb der Polymer-Vorläuferphase der Zwischenschicht-Scherfestigkeit (ISS) des Graphits entspricht oder größer ist als diese.

[0017] In einigen Ausführungsformen wird die Abfolge von Scherdehnungsprozessen ausgeübt, bis mindestens 90 Gew.-% des Graphits exfoliert sind, um eine Verteilung der ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel mit einer Dicke von weniger als 50 nm entlang einer c-Achsen-Richtung in der geschmolzenen Polymerphase zu bilden. In einigen Ausführungsformen wird die Abfolge von Scherdehnungsprozessen angewandt bis mindestens 75 Gew.-% des Gra-

phits exfoliert sind, für eine Verteilung der ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel mit einer Dicke von weniger als 50 Nanometer entlang der C-Achsen-Richtung in der geschmolzenen Polymerphase. In einigen Ausführungsformen wird die Abfolge von Scherdehnungsprozessen angewandt, bis mindestens 10 Gew.-%, optional mindestens 20 Gew.-%, optional mindestens 30 Gew.-% des Graphits exfoliert sind, für eine Verteilung der ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel mit einer Dicke von weniger als 50 Nanometer entlang der C-Achsen-Richtung in der geschmolzenen Polymerphase. In einigen Ausführungsformen wird die Abfolge von Scherdehnungsereignissen angewandt, bis mindestens 90 Gew.-% des Graphits exfoliert sind, für eine Verteilung der ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel mit einer Dicke von weniger als 10 Nanometer entlang der C-Achsen-Richtung in der geschmolzenen Polymerphase. In einigen Ausführungsformen wird die Abfolge von Scherdehnungsprozessen angewandt bis mindestens 75 Gew.-% des Graphits exfoliert sind, für eine Verteilung der ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel mit einer Dicke von weniger als 10 Nanometer entlang der C-Achsen-Richtung in der geschmolzenen Polymerphase. In einigen Ausführungsformen wird die Abfolge von Scherdehnungsprozessen angewandt, bis mindestens 30 Gew.-% des Graphits exfoliert sind, für eine Verteilung der ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel mit einer Dicke von weniger als 10 Nanometer entlang der C-Achsen-Richtung in der geschmolzenen Polymerphase.

[0018] In einigen Ausführungsformen enthält der mit Graphen verstärkte Polymermatrix-Verbundwerkstoff zwischen etwa 0,1 Gew.-% und etwa 50 Gew.-% Graphen. In einigen Ausführungsformen enthält der mit Graphen verstärkte Polymermatrix-Verbundwerkstoff zwischen etwa 1 Gew.-% und etwa 30 Gew.-% Graphen. In einigen Ausführungsformen enthält der mit Graphen verstärkte Polymermatrix-Verbundwerkstoff zwischen etwa 10 Gew.-% und etwa 30 Gew.-% Graphen.

[0019] In einigen Ausführungsformen umfasst der verstärkte Polymermatrix-Verbundwerkstoff thermoplastische Polymerketten, die durch kovalente Bindung intermolekular mit den ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikeln vernetzt sind. In einigen Ausführungsformen wird die Abfolge von Scherdehnungsprozessen angewandt bis die ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel quer durch die Basalebene der ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel brechen, wobei die Bruchkanten reaktive freie Radikale umfassen, die mit dem einen oder den mehreren geschmolzenen thermoplastischen Polymeren reagieren, um einen Verbundwerkstoff bereitzustellen, an den thermoplastische Polymerketten direkt kovalent gebunden und intermolekular durch die

ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel vernetzt sind.

[0020] In einigen Ausführungsformen ist der Graphit mit anderen Elementen dotiert, um die Oberflächenchemie der exfolierten ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel zu modifizieren. In einigen Ausführungsformen wird die Oberflächenchemie oder Nanostruktur der exfolierten ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel modifiziert, um die Haftfestigkeit mit der Polymermatrix zu erhöhen und die Festigkeit und Steifigkeit des verstärkten Polymermatrix-Verbundwerkstoffs zu erhöhen.

[0021] In einigen Ausführungsformen sind die ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel direktional ausgerichtet, wodurch eine ein-, zwei- oder dreidimensionale Verstärkung der Polymermatrix bereitgestellt wird.

[0022] Die vorliegende Offenbarung stellt auch einen NGS zur Verfügung, der gemäß der oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurde. Die vorliegende Offenbarung stellt des Weiteren ein Produkt, enthaltend den NGS, zur Verfügung, hergestellt gemäß der oben beschriebenen Verfahren. In einigen Ausführungsformen kann das Produkt eine Elektrode einer Batterie oder eines Kondensators sein. Die Elektrode kann eine Anode oder eine Kathode sein.

[0023] In einigen Ausführungsformen stellt die vorliegende Offenbarung des Weiteren eine wiederaufladbare Batterie mit einer ersten Elektrode, die ein Alkalimetall einlagern kann, einer Gegenelektrode, die das Alkalimetall einlagern kann, und einem Elektrolyten, der ein organisches Lösungsmittel und ein Salz des Alkalimetalls in Kontakt mit der ersten Elektrode und der Gegenelektrode umfasst. Die erste Elektrode und/oder die Gegenelektrode enthalten den NGS, hergestellt gemäß des oben beschriebenen Verfahrens.

[0024] Das Vorstehende und andere Gegenstände, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Offenbarung werden aus der folgenden Beschreibung besonderer Ausführungsformen dieser erfinderischen Konzepte, wie in den beigefügten Zeichnungen dargestellt, deutlich. Die Zeichnungen stellen nur typische Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung dar und sind daher nicht als Einschränkung des Umfangs anzusehen.

Figurenliste

Fig. 1A und **Fig. 1B** (zusammen „**Fig. 1**“) zeigen ein Beispiel eines nano-graphitischen Schwamms (NGS) ohne Metallsalze mit einer offenzelligen porösen Struktur (**Fig. 1A**) und mit einem Metallsalz (**Fig. 1B**).

Fig. 2A, Fig. 2B, Fig. 2C, Fig. 2D, Fig. 2E und **Fig. 2F** (zusammen „**Fig. 2**“) zeigen Beispiele von NGS, die in verschiedenen Formen geformt wurden. **Fig. 2 A** zeigt einen NGS-Block, **Fig. 2 B** zeigt einen NGS-Faden, **Fig. 2 C** zeigt einen NGS-Fadenrolle, **Fig. 2 D** zeigt eine NGS-Platte/Film, **Fig. 2 E** zeigt eine NGS-Platten-/Filmrolle und **Fig. 2 F** zeigt ein spiralförmig gewickeltes NGS-Rohr mit hohler Mitte.

Fig. 3A und **Fig. 3B** (zusammen „**Fig. 3**“) zeigen Beispiele eines NGS-Drahts, der durch Wickeln von Spiralblechen/Folien um einen Metalldraht gebildet wurde (**Fig. 3A**). **Fig. 3B** zeigt ein Beispiel eines NGS-Drahts mit einer Isolationsbeschichtung. **Fig. 3 A** zeigt eine Platte/Film, spiralförmig um einen Metalldraht gewickelt und **Fig. 3 B** zeigt eine Platte/Film, spiralförmig um einen Metalldraht gewickelt, mit Isolationsbeschichtung

Fig. 4A, Fig. 4B und **Fig. 4C** (zusammen „**Fig. 4**“) zeigen Beispiele für eine Elektrodenanordnung, die einen NGS enthält. **Fig. 4A** zeigt eine Batterieanordnung, enthaltend einen Isolierfilm, der eine Elektrode aus einem NGS mit einem Metallsalz und eine zweite Elektrode aus einem NGS mit/ohne einem Sulfidsalz trennt. **Fig. 4B** und **Fig. 4C** zeigen eine Elektrodenanordnung, wie in **Fig. 4A** dargestellt, mit einer Anode und einer Kathode, die durch einen Isolierfilm getrennt sind. Die Elektrodenanordnung ist in einer Ziegelform (**Fig. 4B**) und einer Spiralform (**Fig. 4C**) geformt.

Fig. 5A und **Fig. 5B** (zusammen „**Fig. 5**“) zeigen ein Beispiel für eine Sandwichanordnung, die in einer Lithium-Ionen-Batterie (LIB) (**Fig. 5A**) verwendet wurde, und ein Beispiel für eine prismatische Zelle (**Fig. 5B**).

Fig. 6 zeigt ein beispielhaftes Verfahren zur Herstellung eines NGS.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0025] Nano-graphitischer Schwamm (NGS), eine dreidimensionale Graphenstruktur, besitzt viele ausgezeichnete Eigenschaften, einschließlich großer Oberflächen und Porenvolumen, niedriger Dichten, guter elektrischer Leitfähigkeiten und mechanischer Eigenschaften. Aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften hat NGS ein großes Potenzial in einer Vielzahl von Anwendungen, wie z.B. Absorptionsmittel, Katalysatoren, Katalysatorträger, Sensoren, Elektroden (z.B. transparente leitfähige Elektroden, Batterieelektroden, Kondensatorelektroden), Energiespeicherung und -umwandlung, Brennstoffzellen, Batterien, Superkondensatoren, Solarzellen und biologische Anwendungen. Ein Aspekt der vorliegenden Offenbarung betrifft einen neuartigen NGS und seine Anwendungen und ein anderer Aspekt der vorliegen-

den Offenbarung betrifft Verfahren zur Herstellung des NGS aus einem graphenverstärkten Polymermatrix-Verbundwerkstoff (G-PMC).

Nano-Graphitischer Schwamm (NGS)

[0026] Die vorliegende Offenbarung stellt einen neuartigen nano-graphitischen Schwamm (NGS) zur Verfügung, der Graphitmikropartikel und Graphen-Nanopartikel umfasst. Die Graphitmikropartikel und Graphen-Nanopartikel bilden ein dreidimensional (3D) miteinander verbundenes, leitfähiges und offenzelliges poröses Netzwerk, wie in **Fig. 1A** dargestellt. Dieses miteinander verbundene poröse 3D-Netzwerk stellt eine große spezifische Oberfläche der Elektrode und eine hohe Elektronenleitfähigkeit in der Elektrodenanordnung zur Verfügung. Die Größe der offenen Zellen kann in dem Bereich von Nanometer bis Millimeter reichen (z.B. 1 nm bis etwa 10 mm) liegen. Die Porengröße und -struktur, sowie die Oberflächeneigenschaften, können durch Zugabe von funktionellen Additiven und/oder durch Anpassung einer oder mehrerer Synthesebedingungen der Verfahren zur Herstellung des NGS gesteuert werden, wie in den letzten Abschnitten beschrieben.

[0027] Die Graphit/Graphen-Partikel können 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% (z.B. 60 Gew.-%, 70 Gew.-%, 80 Gew.-%, 90 Gew.-%, 95 Gew.-%, 99 Gew.-%) des Gesamtgewichts des NGS betragen. In einigen Ausführungsformen sind 5 Gew.-% bis 90 Gew.-% oder 10 Gew.-% bis 80 Gew.-% oder 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% oder 10 Gew.-% bis 60 Gew.-% oder 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% oder 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% oder 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% der Graphit/Graphenpartikel Graphen-Nanopartikel. Graphen-Nanopartikel können einlagige Graphen-Nanopartikel, wenig lagige Nanopartikel, mehrlagige Nanopartikel, Graphenflocken und Graphenplättchen umfassen. Graphen-Nanopartikel können in einer im Wesentlichen reinen und nicht verunreinigten Form vorliegen.

[0028] Die Graphitmikropartikel und Graphen-Nanopartikel, die ein NGS bilden, können unterschiedliche Größen aufweisen. So können beispielsweise Graphen-Nanopartikel eine Größe von 10 bis 1000 nm (z.B. 100 nm, 50 nm, 20 nm, 10 nm) Dicke entlang der c-Achsen-Richtung aufweisen. In einem anderen Beispiel weisen mindestens 50 Gew.-% (z.B. mindestens 60 Gew.-%, mindestens 70 Gew.-%, mindestens 80 Gew.-%, mindestens 90 Gew.-%, mindestens 95 Gew.-%) von ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikeln eine Dicke von weniger als 50 nm (z.B. weniger als 40 nm, weniger als 30 nm, weniger als 20 nm, weniger als 10 nm) entlang einer c-Achsen-Richtung auf.

[0029] Der NGS kann auch ein Polymer enthalten. Das Polymer kann beispielsweise ein thermoplasti-

sches Polymer sein, das vom NGS-Herstellungsverfahren übriggeblieben ist. Bei der Herstellung von NGS kann ein mit Graphen verstärkter Polymermatrix-Verbundwerkstoff (G-PMC) einem thermischen Glühverfahren unterworfen werden, das einen Teil oder den größten Teil des in dem G-PMC enthaltenen thermoplastischen Polymers abbaut und/oder vergast. Der NGS kann einen thermoplastischen Polymerrest und/oder Kohlenstoffpartikel enthalten. In einigen Ausführungsformen kann das thermoplastische Polymer, nach der Vergasung, Kohlenstoffpulver zurücklassen, das durch seinen Abbau entsteht. Das thermoplastische Polymer kann, auch in einer Restmenge, für die Struktur und Funktion des NGS vorteilhaft sein. So kann das thermoplastische Polymer beispielsweise zusätzliche Stellen zur Funktionalisierung, zusätzlich zu den auf Graphit/Graphenpartikeln vorhandenen, bereitstellen. Das thermoplastische Polymer trägt auch dazu bei, die strukturelle Integrität des NGS aufrechtzuerhalten, indem es zusätzliche Unterstützung bietet, um die Interaktion zwischen Graphit/Graphen-Partikeln zu verstärken.

[0030] In einigen Ausführungsformen kann das thermoplastische Polymer die Festigkeit des NGS erhöhen, indem es kovalente Bindungen mit Graphen-Nanopartikeln bildet. Wie in den späteren Abschnitten beschrieben, kann ein NGS aus einem mit Graphen verstärkten Polymermatrix-Verbundwerkstoff (G-PMC) hergestellt werden. G-PMC wird durch in situ Exfolieren von Graphit in eine geschmolzene thermoplastische Polymerphase hergestellt, die ein oder mehrere geschmolzene thermoplastische Polymere umfasst. Die Exfoliation und Verteilung von Graphit erfolgt durch das Anwenden einer Abfolge von Scherdehnungsprozessen auf die geschmolzene Polymerphase, sodass die geschmolzene Polymerphase das Graphen bei jedem Vorgang fortlaufend exfoliert, bis ein niedrigeres Niveau der Graphenschichtdicke erzielt wird. Während dieses Verfahrens kommt es zum Reißen und Zerreißen von exfolierten mehrlagigen Graphenplatten und erzeugt reaktive Kanten an den Graphenplatten. Aktiviertes Graphen wird gebildet, wenn das Graphen quer durch die Basalebene bricht und bietet potenzielle Vernetzungsstellen mit der Matrix oder zur Bindung anderer chemisch instabiler Gruppen zur Funktionalisierung. Die reaktiven Kanten von Graphenfrakturen reagieren mit dem thermoplastischen Polymer und vernetzen es. Daher erfolgt die Vernetzung unter Ausschluss von Sauerstoff, vorzugsweise unter inerter Atmosphäre oder im Vakuum, sodass die reaktiven Kanten nicht oxidieren oder anderweitig nicht reaktiv werden. Die Bildung kovalenter Bindungen zwischen Graphen und der Polymermatrix erhöht die Festigkeit des NGS erheblich.

[0031] Der NGS kann aus einem Polymerverbundwerkstoff gebildet werden, der „duroplastartige“ Gra-

phen/Polymercluster in Nanogröße enthält. Jede neu exfolierte Graphenplatte kann kovalente Bindungen mit einer oder mehreren Polymerketten bilden. Die Polymerketten können wiederum zusätzliche kovalente Bindungen mit neuerem exfoliertem Graphen bilden. Diese Graphenplatten können mit zusätzlichen Polymeren kovalente Bindungen bilden. Dieser Prozess kann zu Clustern in Nanogröße aus kovalent gebundenem Graphen und Polymeren führen. Diese Cluster weisen im Wesentlichen eine ähnliche Bindungsstruktur, wie ein duroplastischer Block aus Polymeren, auf, bei dem Moleküle chemisch miteinander verbunden sind. Im Gegensatz zu Graphen/Polymer-Clustern vernetzen sich jedoch in einer wärmehärtenden Reaktion alle Polymere miteinander und bilden einen finalen großen vernetzten Block, was zu einer festen Masse mit einer starken und starren Struktur führt. Nach dem Wärmehärten verlieren die Polymere ihre thermoplastischen Eigenschaften. Im Gegensatz dazu werden Graphen/Polymer-Cluster im Allgemeinen auf einer lokalen Ebene und nicht auf einer globalen Ebene der Vernetzung zwischen Graphen und Polymeren gebildet. Daher ist nur ein Teil der Polymere mit Graphenplatten „vernetzt“. Im Gegensatz zum Wärmehärten sind die Polymere nicht chemisch modifiziert und behalten ihre thermoplastischen Eigenschaften.

[0032] Abhängig vom Ausmaß der Vernetzung zwischen thermoplastischem Polymer und mechanisch exfolierten Graphen-Nanopartikeln kann der Verbundwerkstoff einen oder mehrere Graphen/Polymer-Cluster enthalten, die sich innerhalb der Polymermatrix durchsetzen. Jeder Graphen/Polymer-Cluster kann in Größe und Form variieren. Diese Graphen/Polymer-Cluster tragen die strukturelle Steifigkeit sowie die duroplastischen Eigenschaften zum neu gebildeten Verbundwerkstoff bei. Im Gegensatz zu einem Duroplast behält der Graphen/Polymer-Cluster jedoch seine thermoplastischen Eigenschaften bei und kann, wie typische thermoplastische Harze, erneut geschmolzen und zu anderen Formen und Produkten verarbeitet werden.

[0033] Das Polymer kann jedes sein aus Acrylaten, Polymethylmethacrylat (PMMA), Acrylnitril, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)-Copolymeren, Polyacrylnitrilen (PAN), aromatischen Polysulfonen, aromatischen thermoplastischen Polyestern, Flüssigkristallpolymeren, Polyaryletherketonen, Polycarbonaten (PC), Polyetheretherketonen (PEEK), Polyetherimiden (PEI), Polyetherketonen (PEK), Polyethylen, Polyethylensulfid (PES), Polyethylenterephthalat (PET oder PETE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyglykolsäure (PGA), Polylactiden (PLA), Polylactid-Glykolsäure-Copolymeren (PLGA), Polyoxymethylen-Kunststoff (POM/Acetal), Polyphenylenether, Polyphenylenoxid (PPO), Polyphenylensulfiden (PPS), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polysulfonen (PSU),

Polytetrafluorethylen (PTFE/TEFLON), Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylidenfluorid (PVDF), thermoplastischen Elastomeren, thermoplastischen Polyimiden, ultrahochmolekulargewichtiges Polyethylen (UHMWPE), Polyamide (PA), aliphatischen Polyamiden, halbaromatischen Polyamiden, aromatischen Polyamiden, Polyamid-11 (Nylon-11), Polyamid-12 (Nylon-12), Polyamid-4,6, Polyamid-6 (Nylon-6), Polyamid-6,10, Polyamid-6,12, Polyamid-6,6 (Nylon-6,6), Polyamid-6,9, Polyamiden (PA) und deren Mischungen.

[0034] Der NGS kann ein oder mehrere Salze enthalten (**Fig. 1B**), die innerhalb der offenen Zellen eingekapselt oder zwischen Graphenschichten eingelagert werden können. Ein salzhaltiger NGS kann aus G-PMC, enthaltend Metallsalze im Verbundwerkstoff, hergestellt werden. Der salzhaltige G-PMC wird durch die Wärmekammer geleitet, um das Harz zu erweichen und zu verflüssigen. Optional, nachdem der größte Teil des Harzes entfernt wurde, durchläuft es eine zusätzliche Behandlung bei höherer Temperatur, um das Kunststoffharz zu zersetzen. Der resultierende NGS enthält eine offene Zellstruktur mit einer Vielzahl von offenen Zellen. Die Zellwände bestehen aus Primärgraphen, Graphit, Kohlenstoffpartikeln und/oder Kunststoffharzresten. Die Metallsalze sind in den von den Graphen/Graphitwänden umgebenen Zellen eingeschlossen.

[0035] Aufgrund der einzigartigen Methoden zur Herstellung des NGS, wie sie in den späteren Abschnitten vorgestellt werden, kann der NGS in verschiedenen Formen hergestellt werden, indem der G-PMC in jede beliebige kundenspezifische Größe und Form geformt wird. Dementsprechend kann der NGS verschiedene Formen (z.B. quadratisch, rund, dreieckig), Größen (z.B. Zentimeter, Millimeter, Mikrometer, Nanometer) oder Formen (z.B. Stange, Block, Platte, Film, Faden, Pulver) aufweisen, wie in **Fig. 2** dargestellt. Beispielsweise kann der NGS zu einem NGS-Faden bzw. Faser geformt werden (**Fig. 2B**). In einem thermischen Glühverfahren können die NGS-Fäden gebildet werden, indem G-PMC-Fäden durch eine Heizkammer geleitet werden, um sie zu erweichen, zu verflüssigen und/oder zu vergasen, sodass der Großteil des Kunststoffharzes entfernt wird. Optional und/oder zusätzlich kann der G-PMC-Faden zusätzlichen Wärmebehandlungen unterworfen werden, um den Rest des Kunststoffharzes zu zersetzen/abzubauen. Bei diesem thermischen Prozess wird das Kunststoffharz zunächst erweicht und verflüssigt, dann aus dem G-PMC extrahiert und hinterlässt einen offenzelligen Schwamm. Da das Kunststoffharz ein Isolator für die Elektrizität ist, verbessert sich die elektrische Leitfähigkeit des Schwammes, je weniger Kunststoffharz im Schwamm zurückbleibt. Daher kann der G-PMC-Schwamm des Weiteren einer Behandlung bei einer höheren Temperatur unterworfen werden, um im Wesentlichen die Mehrheit des

Kunststoffharzes zu zersetzen, um die Menge des Kunststoffharzes in dem Schwamm weiter zu reduzieren. Kohlenstoffpartikel, die durch zersetztes Harz entstehen, bleiben im Schwamm zurück. Das Graphen und das restliche Kunststoffharz verleihen dem Schwamm die Festigkeit und sorgen für die Integrität der Struktur. Die Menge des verbleibenden Kunststoffharzes kann durch das Wärmebehandlungsverfahren und durch Einstellen des Graphit/Kunststoffharz-Verhältnisses gesteuert werden.

[0036] Die Größe der offenen Zelle kann so klein wie eine Zelle mit Nanogröße und so groß wie eine Zelle mit 10 mm Größe sein. Die Anwesenheit der Zellen mit Nanogröße vergrößert die Oberfläche des Schwamms. Die Größe der offenen Zellen kann durch Einstellung einer oder mehrerer Bedingungen für die Herstellung eines NGS gesteuert werden, z.B. das anfängliche Mischungsverhältnis von Harz/Graphit. Je höher das Harz/Graphit-Verhältnis, desto größer ist die Größe der offenen Zellen. Das liegt daran, dass in der Graphen-PolymerMatrix mit einem höheren Harz/Graphit-Verhältnis die Graphit/Graphen-Partikel dünner verteilt sind, was zu einer größeren Größe der offenen Zellen des NGS führt. Die Möglichkeit, die Größe der offenen Zellen des NGS anzupassen, ist besonders vorteilhaft, da der NGS für verschiedene Anwendungen angepasst werden kann. Eine größere Größe offener Zellen ist beispielsweise dann von Vorteil, wenn der NGS funktionalisiert werden muss oder andere Elementen wie Lithium, Schwefel und Natriumsalzen eingelagert werden müssen. Andererseits ist die Oberfläche des NGS umso größer, je kleiner die Größe der offenen Zellen ist. NGS mit einer großen Oberfläche ist ein besserer elektrischer Leiter. Des Weiteren sind große Oberflächen des NGS vorteilhaft, wenn der NGS als ein Absorptionsmittel für Gas oder Flüssigkeit verwendet wird. So kann beispielsweise der NGS mit großer Oberfläche eingesetzt werden, um organische Schadstoffe oder Ölverschmutzungen aus Wasser zu entfernen.

[0037] Der NGS-Faden kann einen Durchmesser im Bereich von etwa 1 μm bis etwa 10 mm aufweisen. Der Faden kann sich des Weiteren zu anderen dreidimensionalen Konfigurationen formen (**Fig. 2**). Beispielsweise können mehrere NGS-Fäden zu einem größeren NGS-Bündel gebündelt oder gewebt werden (**Fig. 2C**). Das NGS-Bündel kann zu einem Schwammseil verdreht werden, das gegen versehentlichen Bruch stärker sein kann. Der/das NGS-Faden/Bündel/Seil kann mit Isolier- oder Schutzbeschichtungen, wie beispielsweise einer Kunststoffbeschichtung, versehen werden, zur Isolierung von Strom, zur Erleichterung von Transport und Handhabung. Sie können als Drähte/Kabel zur Übertragung von Elektrizität verwendet werden, da Graphit ein elektrisch leitfähiges Material ist und Graphen eine höhere elektrische Leitfähigkeit als Kupfer aufweist.

Dies liegt auch daran, dass sowohl Graphit als auch Graphen in einer Schwammstruktur die Zellwand bilden und die Kontaktflächen für die elektrische Leitfähigkeit bereitstellen. Die Zellen mit Nanometergröße vergrößern die Oberfläche in den Wänden, wodurch die elektrische Leitfähigkeit und damit die Ladegeschwindigkeit der Batterie erhöht wird. Graphen ist auch als ein mechanisch starkes Material bekannt (über 200 mal stärker als Stahl). Der/das NGS-Draht/Kabel weist eine ausgezeichnete elektrische Leitfähigkeit auf, während er/es eine geringere Massendichte als ein Metalldraht/Kabel (z.B. Kupfer/Aluminiumdraht/Kabel) besitzt. Wie in den späteren Abschnitten beschrieben, können die Festigkeit und die elektrische Leitfähigkeit des NGS auch individuell angepasst werden, indem beispielsweise der Exfoliationsgrad von Graphit zu Graphen gesteuert wird.

[0038] Der NGS kann auch in feiner Pulverform vorliegen. Das Pulverpartikel kann eine Größe im Bereich von etwa 0,1 µm bis etwa 100 µm aufweisen. Die Pulverform des NGS kann durch Extrudieren von feinen NGS-Fäden hergestellt werden. Die NGS-Fäden können zunächst in kleine Pellets unterteilt werden. Die Pellets können eine Länge in dem Bereich von etwa 1 µm bis etwa 10 mm aufweisen. Die NGS-Pellets können einem Mahlprozess unterworfen werden, um eine feine Pulverform des NGS zu erhalten. Die Pulvergröße kann durch den Mahlgrad gesteuert werden. Das gemahlene NGS-Pulver kann weiter getrennt werden, indem es zuerst durch ein Sieb und dann durch eine Luftkammer geleitet wird, um die superfeinen Partikel aus dem Schüttgut zu entfernen. Dieses Verfahren ermöglicht es, die minimale Größe des Pulvers zu steuern. Es erleichtert auch die Entfernung von Schwebepartikeln durch das Luftfiltersystem und verhindert das Einatmen von superfeinen Pulvern durch die Arbeiter. Des Weiteren kann das NGS-Pulver, das Graphen/Graphit/Kohlenstoffpulver/Kunststoffharzreste umfasst, als Ersatz für vorexfoliertes Graphenpulver verwendet werden. Es ist billiger und eliminiert potenzielle Gesundheitsrisiken durch das Einatmen von vorexfoliertem Graphenpulver.

[0039] Die Pulverform von NGS kann zur Erzeugung einer Aufschlammung/Lösung verwendet werden, indem das NGS-Pulver mit einem flüssigen Träger gemischt wird. Die Aufschlammung/Lösung kann verwendet werden, um die Oberflächeneigenschaften eines Substrats zu modifizieren. Beispielsweise kann die Aufschlammung/Lösung auf die Oberfläche des Substrats gedruckt werden. Aufgrund der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit des NGS kann das Substrat mit dem auf der Oberfläche aufgedruckten NGS in einem Fahrzeug verwendet werden, um statische Aufladung zu beseitigen, als elektrische Flächenheizung und für andere stromleitende Anwendungen genutzt werden. Beispielsweise kann die Aufschlammung/Lösung zusammen mit einem Li-

thiumsalm auch zur Beschichtung von Aluminiumfolie verwendet werden, um eine Anode in einer Batterie zu bilden.

[0040] Das Graphenschwammpulver besteht aus einem hohen Anteil an exfoliertem Graphen mit Restgraphit, Restkunststoffharz und/oder Kohlenstoffpulver. Es kann als kostengünstige Alternative zu vorexfoliertem Graphen verwendet werden. Das Graphenschwammpulver kann zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit in Farbe gemischt werden. Es kann in einen Träger zur Beschichtung von Lithiumsalm gemischt werden, zur Verwendung als Anode in den wiederaufladbaren Batterien. Es kann auch auf eine flache Platte aufgebracht werden, um als eine Heizplatte als Heizung für Haus und Kleidung verwendet zu werden.

[0041] Die offenbarten NGS können mit Metall zu einem NGS/Metall-Hybridmaterial integriert werden (**Fig. 3**). So kann beispielsweise der/das oben beschriebene NGS-Draht/Kabel ein Metall/NGS-Hybriddraht/-kabel sein. Ein solches NGS/Metall-Hybriddraht/-kabel weist nicht nur einen verminderten Widerstand auf, sondern auch eine erhöhte Elastizität und Stromtoleranz. Darüber hinaus weist der/das NGS/Metall-Hybriddraht/-kabel eine geringere Massendichte auf als massiver Kupferdraht/-kabel. Das Metall kann jedes Metall enthalten, das als Medium zur Übertragung von elektrischem Strom geeignet ist, wie Aluminium, Kupfer, Gold, Platin, Silber, Eisen usw. Das Metall kann auch eine Metalllegierung enthalten, z.B. eine Legierung aus Aluminium, Kupfer, Gold, Platin, Silber, Eisen, etc. Ebenso kann der NGS-Film bzw. Folie auch mit Metall zu einem NGS/Metall-Hybridfilm integriert werden (**Fig. 3A** und **Fig. 3B**). Wie beim NGS/Metall-Hybriddraht/-kabel weist auch dieser NGS/Metall-Hybridfilm sowohl eine hohe elektrische Leitfähigkeit als auch eine hohe Elastizität auf. Durch diese Vorteile kann der NGS/Metall-Hybridfilm mit reduzierter Dicke hergestellt werden, beispielsweise zwischen ca. 1 µm und ca. 10 mm.

[0042] Frühere Versuche, vorexfoliertes Graphen in Metall, wie Aluminium, zu mischen, um leichte elektrische Drähte mit hoher Leitfähigkeit herzustellen, stießen auf mehrere Schwierigkeiten. Erstens können die bestehenden Verfahren, ähnlich zum Mischen von vorexfoliertem Graphen in den Kunststoff, nur eine sehr begrenzte Menge Graphen in das Metall einbringen. Zweitens ist es schwer, die Verteilung von Graphen im Metall zu steuern, sodass viele Bereiche der Mischung nur wenig oder gar kein Graphen enthalten. Drittens macht es die Inkompatibilität zwischen Graphen und dem Metall schwieriger, Graphen in dem Metall zu verteilen.

[0043] Der hier beschriebene Schwammfaden stellt eine Lösung für dieses Problem bereit. Er weist eine

hohe Konzentration an Graphen auf und ist in dem Schwamm gut miteinander verbunden und Graphen hat eine höhere Effektivität beim Transport der Elektrizität als Kupfer. Der Graphen-Schwammfaden wird durch das Metall, wie Aluminium, weiter verstärkt und ist somit stark und unempfindlich gegen mechanische Einwirkungen. Zusammen bietet der metallverstärkte NGS-Draht eine bessere elektrische Leitfähigkeit, eine bessere Haltbarkeit und bessere Beständigkeit sowie eine geringere Dichte (Gewicht) als herkömmliche Metalldrähte.

[0044] Es ist daher von Vorteil, den NGS als Ausgangsmaterial für die Herstellung von NGS/Metall-Hybridmaterialien zu verwenden. Da der NGS, wie der NGS-Faden, hohle, offene Zellen aufweist. Er kann in einem Schmelztank eingeweicht werden, um den Schwamm mit dem Metall zu imprägnieren. Der Schwammfaden wird dann durch ein Loch gezogen. Der Durchmesser des Lochs ist etwas größer als der Fadendurchmesser und steuert den Durchmesser des metallbeschichteten Schwammfadens. Das Metall kann Aluminium, eine Legierung oder ein anderes Metall mit niedrigem Schmelzpunkt sein. Das Metall verstärkt den Schwammfaden und erhöht die elektrische Leitfähigkeit. Je dicker die äußere Metallschicht ist, desto stärker ist der Schwammfaden. Der Strom kann durch das Graphen und den Graphit im Schwammfaden und im imprägnierten Metall fließen. Der metallimprägnierte NGS-Faden kann zusätzlich mit einer isolierenden Außenbeschichtung beschichtet werden, sodass der NGS-Faden als elektrischer Draht verwendet werden kann (**Fig. 3B**). Der resultierende NGS-Draht hat ein geringeres Gewicht als Kupferdraht.

[0045] Der NGS kann auch in Form einer dünnen Platte/Film bzw. Folie geformt werden (**Fig. 2D**), indem der G-PMC zu einer Platte extrudiert wird, die weiter in eine dünnere Folie oder sogar zu einem Film gedehnt werden kann. Er kann auch durch Extrusionsblasformen (EBM) als dünner Film bzw. Folie hergestellt werden. Die/der dünne Platte/Film kann dann in einer Wärmekammer behandelt werden, um das Kunststoffharz aus der/dem Platte/Film zu auszubrennen, was zu einer offenzelligen NGS-Platte/Film führt. Die Dicke von Blechen oder Folien kann zwischen 0,001 mm und 10 mm liegen (**Fig. 2D**). Je dünner die Dicke der Platte/Folie ist, desto einfacher ist es, das Harz vom Schwamm zu entfernen. Die NGS-Platte/Folie kann Graphen/Graphitpartikel mit oder ohne Kunststoffharzreste enthalten. In einigen Ausführungsformen kann die NGS-Platte/Film auch Kohlenstoffpartikel enthalten, die durch den Abbau des thermoplastischen Polymers während des thermischen Verfahrens entstehen. Im Vergleich zu anderen Formen des NGS ist es einfacher und schneller, das Kunststoffharz von einer dünnen Platte/Film zu entfernen.

[0046] Wie vorstehend beschrieben, kann die salzhaltige NGS-Platte/Film aus einem salzhaltigen G-PMC hergestellt werden, nachdem das Harz aus dem Verbundwerkstoff ausgelagert wurde. Die resultierende NGS-Platte/Film kann Graphen/Graphit/Restharz/Metallsalz oder Graphen/Graphit/Restharz/Kohlenstoffpartikel/Metallsalz enthalten. Die Größe der offenen Zellen kann durch Verändern des anfänglichen Harz/Graphit-Verhältnisses eingestellt werden. Je höher das Harz/Graphit-Verhältnis ist, desto größer ist die Zellgröße. Die Metallsalze sind in Zellen eingekapselt und von Zellwänden umgeben, die aus Graphen/Graphit/Kohlenstoffpartikel/Restharz bestehen.

[0047] Die NGS-Platte/Film kann zu einer Endlosrolle aufgerollt werden (**Fig. 2E**). Die Schwammplatte/film kann spiralförmig zu einem Endlosrohr mit einer hohlen Mitte mit einem Durchmesser von 0,01 mm bis 10 mm aufgewickelt werden (**Fig. 2F**). Das spiralförmig gewickelte Schwammrohr kann aus einer einlagigen Platte/Film oder mehrlagigen Platte/Film hergestellt werden. Die Rohrstruktur bietet eine bessere Beständigkeit gegen Biegung/Reißen/Beschädigung der Platte/Film und schützt die elektrische Leitfähigkeit vor Beeinträchtigung. Das spiralförmig gewickelte Schwammrohr kann durch einen Metalldraht in der Mitte weiter verstärkt werden (**Fig. 3A**). Das Metall kann Kupfer, Aluminium, Stahl oder andere Legierungen sein. Der Metalldraht verleiht dem Spiralrohr Zugfestigkeit und widersteht Bruch und anderen Beschädigungen, obwohl er dem Rohr etwas mehr Gewicht verleiht. Die Schwammrohre können mit einer isolierenden Außenschicht umwickelt werden, um einen elektrischen Draht herzustellen (**Fig. 3B**). Sie sind flexibler und langlebiger gegen Bruch/Risse, während die Kontinuität der elektrischen Energieversorgung gewahrt bleibt. Sie sind leicht und gut leitfähig und können als eine Alternative zu Kupfer/Aluminiumdraht/Kabel dienen. Darüber hinaus kann das mit einer schützenden Außenschicht beschichtete hohle Graphenschwammspiralarohr ein effizienter Wärmetauscher sein. So kann beispielsweise ein Gas oder eine flüssige Flüssigkeit durch das Rohr strömen und die Wärme in die Umgebung ein-/ausleiten.

[0048] Eine metallhaltige NGS-Platte/Film kann mit einer anderen NGS-Platte/Film (**Fig. 4A**) gekoppelt werden, durch einen Isolierfilm getrennt, dann ein- oder mehrfach gefaltet und mit einem flüssigen Transportmedium gefüllt werden, um eine kompakte wiederaufladbare Batterie mit hoher Ladekapazitätsdichte und hoher Ladegeschwindigkeit herzustellen (**Fig. 4B** und **Fig. 4C**). Graphen und Graphit sind gut leitfähig. Daher benötigen sie keine Aluminium- oder Kupferfolie als Leiter für Anode und Kathode (**Fig. 4**). In der Anode halten die offenen Zellen eine große Anzahl von Metallionen. Der hohe Graphengehalt sorgt für einen guten elektrischen Kontakt mit Metallionen. Dadurch können Metallionen geladen und entladen

werden. In der Kathode haben die offenen Zellen eine riesige Kontaktfläche für Metallionen, die in dem Graphit in den Zellen gehalten werden. Die offenen Zellen bieten einen großen Raum, um die Ausdehnung und Kontraktion der Metallionen während der Lade- und Entladephase aufzunehmen. Des Weiteren ermöglichen die offenen Zellen, dass Metallionen in den Zellen gehalten werden, ohne dass es zum Auswachsen von Dendriten kommt, wodurch die Nutzungsdauer der wiederaufladbaren Batterie verlängert wird (**Fig. 5**).

Graphenbatterien und Superkondensatoren

[0049] Aufgrund der hohen Leitfähigkeit der miteinander verbundenen Netzwerke, der porösen 3D-Struktur, der hohen elektrochemischen Stabilität sowie der hohen Elastizität und mechanischen Stabilität ist NGS ein attraktives Material für Anwendungen in den Gebieten der Energiespeicherung und -umwandlung, einschließlich Batterien, Superkondensatoren, Brennstoffzellen und Solarzellen. Die vorliegende Offenbarung stellt ein Produkt zur Verfügung, das den oben beschriebenen NGS enthält. Das Produkt kann eine Batterie (z.B. Graphenbatterie, Lithium-Ionen-Batterie, Graphen-Lithium-Schwefel-Batterien) oder ein Kondensator (z.B. Superkondensator) oder einen Teil davon sein. Beispielsweise kann der NGS verwendet werden, um eine Elektrode (z.B. Anode, Kathode) zu bilden. In einigen Ausführungsformen stellt die vorliegende Offenbarung ferner eine NGS-haltige wiederaufladbare Batterie zur Verfügung, die für gängige Alltagsgegenstände wie mobile Geräte, Elektrofahrzeuge (EVs), Hybrid-Elektrofahrzeuge (HEVs) oder in intelligenten Energiesystemen verwendet werden kann. NGS-haltige wiederaufladbare Batterien ermöglichen schnellere Zyklusdauern und eine höhere Elektrodendichte. Sie haben auch die Fähigkeit, die Ladung länger zu halten, was die Lebensdauer der Batterie verbessert.

[0050] Die wiederaufladbare Batterie besteht aus einer Anode, einer Kathode, einer oder mehreren Isolierschichten und einem leitfähigen Medium. Das leitfähige Medium kann ein Elektrolyt sein, der ein organisches Lösungsmittel und ein Salz des Alkalimetalls in Kontakt mit der Anode und der Kathode umfasst. Die Anode kann ein Alkalimetall einlagern, das in den offenen Zellen und in Kontakt mit den Graphen/Graphitwänden eingeschlossen sein kann.

[0051] Die Anode kann, wie vorstehend beschrieben, aus einer schwammartigen Platte/Film (z.B. NGS-Platte/Film) bestehen. So kann beispielsweise die Anode aus der NGS-Platte/Film mit Graphen/Graphit/Kohlenstoffpartikel/Restharz/Metallsalz bestehen. Der NGS-Film weist eine offene Zellstruktur auf und ist gut leitfähig. Die Zellgröße reicht von Nanometergröße bis Millimetergröße. Die Zellwände bestehen aus einer Mischung aus Graphen/Gra-

phit/Restharz, während das Graphen die Struktur des Schwamms liefert und das Harz seine Flexibilität erhöht. Die NGS-Platte/Film kann mit einer isolierenden Beschichtung/Abdeckung überzogen werden. Sie kann dann mit einer gegenüberliegenden NGS-Platte/Film gefaltet werden, um Kathode und Anode zu bilden. Ein leitfähiges Medium wird eingeführt, um alle offenen Zellen in dem NGS zu füllen. Dieser Aufbau bildet eine wiederaufladbare Batterie. Beim Laden oder Entladen wandert das Metallion (z.B. Lithium, Schwefel, Natrium) durch die isolierende Beschichtung zwischen Kathode und Anode und die Energie wird gespeichert oder entnommen. Bei diesem NGS-Batterieaufbau besteht kein Bedarf an Kupfer oder Aluminium als Leiter. Dadurch ist das Gewicht der Batterie deutlich geringer. Solche reinen NGS-Elektroden sind möglich, auch wegen der hervorragenden mechanischen Stabilität von NGS. Diese Graphenschwammstruktur weist eine große Kontaktfläche mit den Metallsalzen auf, sodass mehr Salz in einem bestimmten Volumen aufgenommen werden kann, was zu einer höheren Leistungsdichte führt. Zusätzlich sind Graphen/Graphit gut leitfähige Materialien, sodass sie mit hohen Strömen aufgeladen und entladen werden können. Dadurch verkürzt sich die Ladedauer für die wiederaufladbare Batterie. Da das Metallsalz in den offenen Zellen eingekapselt ist, kann der Hohlraum in der Zelle die Ausdehnung und Schrumpfung des Metallsalzes aufnehmen. So können die NGS-Batterien das Wachstum der destruktiven Dendriten eindämmen und die Lebensdauer der Batterie verlängern. Der Einsatz von NGS in Batterien wird in den folgenden Abschnitten näher beschrieben.

[0052] Bei Lithium-Schwefel-Batterien beseitigt die Verwendung von Graphen als Trägermaterial für Schwefelionen einige der damit verbundenen Probleme von Schwefelbatterien, da es einzigartige Eigenschaften, wie eine große Oberfläche, hohe chemische/thermische Stabilität, gute mechanische Festigkeit und hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist. Die große Oberfläche stellt eine gute Dispersion von Schwefel bereit, die die Mobilisierung von Schwefelionen steuert und eine Ansammlung von Schwefelionen an der Kathode verhindert. Die in dieser Offenbarung beschriebene Eintopf-Reaktion bzw. Eintopfsynthese kann auch zur Herstellung von graphenestützten Schwefelpartikeln verwendet werden.

[0053] NGS-haltige Batterien sind in vielen Formen erhältlich. **Fig. 5A** zeigt ein Beispiel für eine NGS-haltige wiederaufladbare Batterie. Um eine wiederaufladbare Zelle zu bilden, wird die Anode mit anderen Elementen zu einer Schicht- oder „Sandwich“-Struktur **100** kombiniert, wie allgemein in **Fig. 5A** dargestellt. So wird die NGS-Schwammanode **120** mit einer elektrochemisch aktiven Kathode oder Gegenelektrode **150** zusammengebaut, die Lithium reversibel enthalten kann. Die Gegenelektrode **150** kann ein par-

partikelförmiges Material enthalten, das Lithium einlagern kann oder auf andere Weise reversibel mit Lithium reagieren kann. Das partikelförmige Material ist auf einem plattenartigen, elektrisch leitfähigen Kathodenstromabnehmer **160** angeordnet. Das partikelförmige Kathodenmaterial, das Lithium einlagern kann, kann ein Übergangsmetallchalcogenid sein. Bevorzugte Zusammensetzungen umfassen konventionelle Lithium-Ionen-Batterie-(LIB)-Kathodenmaterialien, wie Molybdänsulfide, Vanadiumoxide, Manganoxide und dergleichen. Das partikelförmige Kathodenmaterial kann auf einem plattenartigen Stromabnehmer **160** durch einen Aufschlamm- und Beschichtungsverfahren verteilt werden, der bei der LIB üblich ist. Ein plattenartiger poröser, elektrisch isolierender Separator **140**, der aus einem mikroporösen Polypropylen oder einem polymeren Netz bestehen kann, ist zwischen Anode **120** und Kathode **150** angeordnet.

[0054] In einigen Konfigurationen wird eine Platte aus Lithiummetall **130** zwischen Anode **120** und Separator **140** angeordnet, sodass das Lithiumblech an die Anode **120** angrenzt und sich in Kontakt mit dieser befindet. Die Größe der Lithiumplatte **130** kann so gewählt werden, dass sich die Oberfläche der Platte und die Oberfläche der Anode **120** gemeinsam erstrecken (gleiche Ausdehnung aufweisen), und die Dicke der Platte **130** kann so gewählt werden, dass die richtige Menge an Lithium für die Einlagerungsreaktion vorhanden ist, wie nachfolgend ausgeführt. Die Sandwichstruktur **100** kann ferner einen zusätzlichen Separator **170** umfassen, der am Kathodenstromabnehmer **160** angeordnet ist. Diese Sandwichstruktur kann eingesetzt werden, um verschiedene Batteriekonfigurationen zu konstruieren (z.B. Spiral- und Zylinderzelle, prismatische Zelle, Beutelizele, Knopfzelle). Ein Beispiel für eine prismatische Zelle ist in **Fig. 5B** dargestellt.

[0055] Ein Elektrolyt, vorzugsweise enthaltend ein Lithiumsalz oder eine andere lithiumhaltige Verbindung, die in einem geeigneten organischen Lösungsmittel dispergiert und sowohl mit dem Kathoden- als auch dem Anodenmaterial kompatibel ist, wird in der Zelle verwendet. Das Elektrolytlösungsmittel, das die Separatoren und Partikelmaterialien benetzen kann, ist wünschenswert. Das Elektrolytlösungsmittel kann Esterlösungsmittel beinhalten, z.B. Propylencarbonat (PC), Ethylencarbonat (EC) oder Mischungen davon. Beispiele für andere Lösungsmittel, die verwendet werden können, sind unter anderem 2-Methyltetrahydrofuran (2-MTHF), Tetrahydrofuran, Sulfolan, Dimethylsulfid, Monoglyme (1,2-Dimethoxyethan), Diglyme, Triglyme, Tetraglyme, p-Dioxan, 1,3-Dioxan, Dimethoxymethan, Diethylether und Trimethoxyethan. Geeignete Elektrolytsalze können ohne Einschränkung LiAsF_6 , LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, LiCF_3F , LiAlCl_4 , LiBr und Mischungen davon enthalten.

[0056] Die Zugabe des Elektrolyten zu der Zelle bewirkt, dass sich das Lithiummetall in der Platte **130** in die kohlenstoffhaltige Zusammensetzung der Anode **120** einlagert, da das Lithiummetall ein höheres elektrochemisches Potential aufweist als die Anode. In der Tat bilden die Anode **120** und die Lithiumplatte **130** eine temporäre Zelle mit einer kohlenstoffhaltigen Elektrode und einer Lithiumelektrode. Da die Platte **130** elektrisch und physikalisch mit der Anode **120** verbunden ist, wird diese temporäre Zelle kurzgeschlossen. Dadurch entlädt sich die temporäre Zelle und Lithium geht von der potenzialreichen Elektrode (Platte **130**) zur potenzialärmeren Elektrode (Anode **120**) über. Ein solches anfängliches Lithiierungsverfahren kann bei etwa Raumtemperatur (20°C) oder darunter durchgeführt werden. Das anfängliche Lithiierungsverfahren wird fortgesetzt, bis das Lithiummetall in der Platte **130** vollständig vom Kohlenstoff der Anode **120** bei der Bildung von Li_xC_6 verbraucht ist oder bis die Anode **120** mit Lithium gesättigt ist, je nachdem, was zuerst eintritt.

[0057] Neben wiederaufladbaren Batterien kann NGS auch zur Herstellung von Graphen-Superkondensatoren (z.B. Doppelschichtkondensatoren, Pseudokondensatoren) verwendet werden. Superkondensatoren sind nützliche elektrochemische Energiespeicher, die aufgrund ihrer höheren Leistungsdichte als Batterien, ihrer höheren Energiedichte als herkömmliche dielektrische Kondensatoren und ihrer langen Lebensdauer typischerweise als nachhaltige Energieversorgung (wie Elektrofahrzeuge und mobile elektronische Geräte) verwendet werden. Superkondensatoren speichern Energie, indem sie durch Polarisierung Ladungen an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche aufbauen. Aktivkohle wird üblicherweise als das Elektrodenmaterial verwendet, aber die Unfähigkeit, bei hohen Spannungen zu arbeiten, ist ihr größter Nachteil. Graphen und seine Derivate sind aufgrund ihrer offenporigen Struktur, der hohen Leitfähigkeit, der hohen spezifischen Oberfläche, des Produktionspotentials und der niedrigen Kosten nützlich. All diese Eigenschaften sind für einen Superkondensator wünschenswert. Allerdings neigen Graphenplatten, sofern sie nicht gut voneinander getrennt sind, dazu, irreversible Agglomerate durch starkes π - π Stapeln und van der Waals Interaktion zu bilden. Mittlerweile werden normalerweise die elektrochemischen Bindemittel und Additive benötigt, um Elektroden auf Graphenbasis herzustellen, was sich negativ auf die spezifische Kapazität der resultierenden Elektroden auswirken würde. Aufgrund dieser Herausforderungen an das 2D-Graphen sind 3D poröse NGS mit hoher elektrischer Leitfähigkeit und großer spezifischer Oberfläche, kurzen Diffusionswegen für Elektrolytionen und schnellen Transportkanälen für Elektronen ideale Superkondensatormaterialien.

[0058] NGS kann auch in Brennstoffzellen eingesetzt werden und entweder als Katalysator oder

als Katalysatorträger zur Unterstützung von Metallen und Legierungen bei der Oxidation verwendet werden. Im Vergleich zu 2D-Graphenplatten besitzen NGS eine größere aktive Oberfläche für den Elektronen-/Ionen-Transport. Die Gleichmäßigkeit der Graphenoberfläche in NGS eliminiert auch die Aggregation und fördert eine gleichmäßige Verteilung der Platinpartikel über die Träger. NGS kann mit Stickstoff dotiert werden, nachdem es einer Stickstoffplasma-behandlung unterworfen wurde. Dotiertes NGS besitzt auf seiner Oberfläche stickstoffbasierte Funktionsgruppen, die eine bessere Dispersion und Dekoration durch die Platin-Nanopartikel ermöglichen. Die Dotierung von NGS mit Stickstoff ermöglicht eine höhere Leitfähigkeit und elektrokatalytische Aktivität.

Andere Anwendungen

Katalysatoren und Katalysatorträger

[0059] NGS kann als Katalysatoren auf Graphenbasis verwendet werden. Es kann in der organischen Synthese, in Sensoren, im Umweltschutz und in energiebezogenen Systemen eingesetzt werden. NGS überwindet die Mängel, die mit den herkömmlichen Katalysatoren auf Graphenbasis verbunden sind, z.B. führen die hohe Beständigkeit gegen Strukturfehler und die starke planare Stapelung von Graphenplatten zu einer drastischen Verschlechterung der Eigenschaften. Das poröse verbundene 3D-Netzwerk von NGS ist für die Ionendiffusions- und Übertragungskinetik vorteilhaft und bietet eine spezielle Reaktionsmikroumgebung und leitfähig multiplexierte Wege für schnellen Ladungsaustausch und -leitung. NGS ist für den Einsatz als metallfreie Katalysatoren oder robuste Matrizen zur Aufnahme von Metallen, Metalloxiden und Katalysatorvorläufern für Anwendungen in vielen Katalysatorsystemen ideal.

[0060] NGS kann als Katalysatorträger verwendet werden. Die porösen 3D-Strukturen des NGS erleichtern den Stoffaustausch und maximieren die Zugänglichkeit zu den Katalysatoroberflächen. Daher ist NGS gut geeignet, um katalytisch aktive Materialien zu tragen. Die einfache Katalysatortrennung, der hohe Umsatz, die geringe Katalysatorbeladung und die Recyclingfähigkeit könnten dazu führen, dass NGS für den industriellen Einsatz geeignet ist.

Sensoren und biologische Anwendungen

[0061] Aufgrund ihrer geringen Massendichten, großen Oberflächen, ihrer guten mechanischen Stabilität und hohen elektrischen Leitfähigkeit können NGS in Biosensoren und Gasmessgeräten eingesetzt werden. Die 3D-strukturierten NGS eignen sich auch für die Aufnahme von Medikamenten, Biomolekülen, Bakterien oder sogar Zellen, um einer in vivo 3D-Umgebung zu ähneln. NGS kann beispielsweise als Na-

nocarrier zur Verabreichung von Therapeutika, wie z.B. Krebsmedikamenten, eingesetzt werden.

Herstellung von Graphenschwamm (NGS)

[0062] Obwohl einige Verfahren beschrieben wurden, ist die Herstellung von hoch geordneten Materialien auf Graphenbasis, wie z.B. NGS, immer noch eine große Herausforderung. Einer der Gegenstände dieser Offenbarung ist es daher, Verfahren zur Herstellung des oben beschriebenen NGS aus einem mit Graphen verstärkten Polymermatrix-Verbundwerkstoff (G-PMC) bereitzustellen. G-PMC wird durch Polymerverarbeitungsverfahren hergestellt, umfassend eine in situ Exfoliation von gut kristallisierten Graphitpartikel, die in einer geschmolzenen thermoplastischen Polymermatrix dispergiert sind. Der resultierende G-PMC wird durch Erwärmen des Verbundwerkstoffs in einen NGS umgewandelt, bis sich das Polymer verflüssigt und bei einer Temperatur und für eine ausreichende Zeitdauer vergast, um das Polymer in einer kontrollierten Atmosphäre abzubauen und zu vergasen. In einigen Situationen, um den NGS für den Einsatz in Elektroden vorzubereiten, wird die Zusammensetzung des NGS durch Dampf- oder Flüssigkeits-Infiltration von elektroaktiven Elementen unter Verwendung von metallorganischen oder anorganischen Vorläufern weiter modifiziert.

[0063] Aus dem mit Graphen verstärkten Polymermatrix-Verbundwerkstoff kann mit einem typischen Kunststoffformverfahren eine geformte Form bzw. Gestalt gebildet werden. Das Formteil wird dann in einen Ofen in einer „weichen Form“ aus Sand oder anderen Keramikpartikeln eingeführt und in einem Ofen langsam erwärmt, bis sich das Polymer abbaut und vergast. Beispielsweise kann die Erwärmungstemperatur für einen Zeitraum, die ausreicht, um das Polymer zu vergasen oder abzubauen, auf oder in der Nähe der Tg (Vergasungstemperatur) des Polymers erhöht werden (z.B. 20 Stunden). Das Erwärmungsverfahren kann in einer Hochdruck- oder Niederdruckumgebung (z.B. Vakuum) durchgeführt werden. In einigen Ausführungsformen kann das Erwärmungsverfahren auch unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Beispielsweise kann der mit Graphen verstärkte Polymermatrix-Verbundwerkstoff in einer mit Stickstoff oder Argongas gefüllten Ofenkammer erwärmt werden. In einigen Ausführungsformen kann die Erwärmungstemperatur vor dem Erhöhen der Temperatur auf Tg für einen bestimmten Zeitraum (z.B. 20 Stunden) auf oder nahe der Tm (Schmelztemperatur) des Polymers angehoben werden. In einem Beispiel wurde der mit Graphen verstärkte PA 6-6-Polymermatrix-Verbundwerkstoff zunächst für etwa 20 Stunden auf etwa 62 °C erwärmt, gefolgt von einer Erwärmung auf etwa 262 °C für etwa 20 Stunden. In einem anderen Beispiel wurde der mit Graphen verstärkte PEEK-Polymermatrix-Verbundwerk-

stoff zunächst für etwa 20 Stunden auf etwa 200 °C erwärmt, gefolgt von einer Erwärmung auf etwa 280 °C für etwa 20 Stunden.

[0064] Das Polymer und potenzielle Zusatzstoffe, die als Medium für die Exfoliation in situ verwendet werden, können Materialien hinterlassen, die für die Bindung von Lithium oder anderen Ionen, wie Silizium, Natrium oder Schwefel, nützlich sind. Beispiele für Polymere, die diese Atome enthalten, sind unter anderem Polydimethylsiloxan, Polyphenylsulfid und Natriumpolyacrylat. Pulver aus Siliziumdioxid, natriumhaltige Pulvern oder Schwefel können vor der Exfoliation des Graphits oder kurz vor einer Endstufe des Mischens des graphitischen Polymer-Verbundwerkstoffs zugegeben werden.

[0065] Der Schwamm weist eine riesige innere Oberfläche auf, um mit dem Elektrolyten in Kontakt zu kommen, was eine hohe Stromaufnahme ermöglicht. Der Schwamm selbst besitzt eine offene Zellform, mit einer begrenzten Größe von erzielbaren Dendritenvolumina, kann aber ein großes Volumen besitzen. Die mechanischen Eigenschaften von Graphen stellen einen Nano-Kohlenstoff-Schwamm zur Verfügung, der den durch Volumenveränderung bedingten Zerfall von Elektroden während des Lade-/Entladezyklus und das Wachstum großer Dendriten unterdrückt, wodurch sich die Lebensdauer von Hochleistungs-LIB erhöht.

[0066] In einem Gegenstand stellt die vorliegende Offenbarung ein Verfahren zur Herstellung eines nano-graphitischen Schwamms zur Verfügung. Das Verfahren umfasst (a) das Verteilen von Graphitmikropartikeln in eine geschmolzene thermoplastische Polymerphase; (b) das Anwenden einer Abfolge von Scherdehnungsprozessen auf die geschmolzene Polymerphase, sodass die geschmolzene Polymerphase den Graphit mit jedem Vorgang nacheinander exfoliert, bis mindestens 1 Gew.-%, gegebenenfalls mindestens 5 Gew.-%, gegebenenfalls mindestens 10 Gew.-%, gegebenenfalls mindestens 20 Gew.-%, gegebenenfalls mindestens 50 Gew.-%, gegebenenfalls mindestens 75 Gew.-%, gegebenenfalls mindestens 95 Gew.-% des Graphits exfoliert sind, um in der geschmolzenen Polymerphase eine Verteilung von ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikeln mit einer Dicke von weniger als 50 Nanometern entlang einer c-Achsen-Richtung zu bilden, wodurch ein mit Graphen verstärkter Polymermatrix-Verbundwerkstoff gebildet wird; und (c) das Erwärmen des mit Graphen verstärkten Polymermatrix-Verbundwerkstoffs, bis sich das Polymer abbaut und vergast, um einen nano-graphitischen Schwamm zu bilden. In einigen Ausführungsformen umfasst das Verfahren ferner (d) das Dampf- oder Flüssigkeits-Infiltrieren eines Vorläufers, enthaltend das elektroaktive Element, in den nano-graphitischen Schwamm, um einen elektroaktiven, nano-graphiti-

schen Schwamm zu bilden, in denen das elektroaktive Element eingelagert ist.

[0067] In einigen Ausführungsformen umfasst das Verfahren ferner das Bilden einer gleichmäßigen Verteilung eines oder mehrerer Additive in der geschmolzenen Polymerphase. Die Additive ermöglichen die Einlagerung des elektroaktiven Elements in den nano-graphitischen Schwamm. Die Additive können vor der Exfoliation des Graphits oder kurz vor einer Endstufe des Mischens des polymer-graphitischen Verbundwerkstoffs zugesetzt werden. Beispiele für Additive können ohne Einschränkung Titan, Schwefel, Siliziumdioxid und Silikate, Phosphor, Lithium und Silikate auf Aluminiumbasis sein.

Herstellung einer mit Graphen verstärkten Polymermatrix (G-PMC)

[0068] Diese Offenbarung beschreibt ein hocheffizientes Mischverfahren zur Umwandlung eines Polymerverbundwerkstoffes, der gut kristallisierte Graphitpartikel enthält, in nanodisperse ein- oder mehrlagige Graphenpartikel, aus denen der NGS gebildet wird. Das Verfahren umfasst in situ Exfoliation der Graphitschichten durch Compoundierung in einem Chargenmischer oder Extruder, der wiederholte, hohe Scherdehnungsraten überträgt. In beiden Verfahren stellen längere Mischzeiten eine verbesserte Exfoliation des Graphits zu Graphen-Nanopartikel innerhalb des Polymermatrix-Verbundwerkstoffes (PMC) zur Verfügung. Zusätzlich können Additive verwendet werden, um eine ausreichende Graphen/Polymer-Bindung zu fördern, wodurch ein mit Graphen verstärkter Polymermatrix-Verbundwerkstoff (G-PMC) erhalten wird. Das Verfahren ist kostengünstig in der Herstellung eines G-PMC, der zahlreiche Eigenschaftsvorteile bietet, umfassend eine erhöhte spezifische Steifigkeit und Festigkeit, eine verbesserte elektrische/thermische Leitfähigkeit und die Erhaltung der optischen Transparenz.

[0069] Die wiederholte Compoundierung während eines Mischverfahrens oder einer Einschnuckenextrusion wird verwendet, um die anfängliche Graphit-Partikel-Dispersion schrittweise in eine gleichmäßige Nanodispersion von diskreten Graphen-Nanopartikeln umzuwandeln. In einigen Fällen kann während der Verarbeitung ein Schutzgas oder Vakuum verwendet werden. Das Verfahren wird hier als „mechanische“ Exfoliation beschrieben, um sie von der „chemischen“ Exfoliation zu unterscheiden, bei der sich um die wesentliche Richtung eines Großteils der heutigen Forschung handelt. Ein Vorteil des mechanischen Verfahrens ist es, dass beim Mischen mit hoher Scherkraft verunreinigungsfreie Graphen-Polymer-Grenzflächen gebildet werden, die eine gute Grenzflächenhaftung oder -bindung gewährleisten. Weitere Vorteile der In-situ-Exfoliation sind, dass sie die Herstellung und Handhabung von Graphenflo-

cken sowie deren gleichmäßige Verteilung in der Polymermatrixphase vermeidet.

[0070] Abhängig von der Anzahl der in situ Scherdehnungsvorgänge stellt das Verfahren mehrlagiges Graphen, Graphenflocken, Graphenplättchen, wenig lagiges Graphen oder einlagiges Graphen in reiner und nicht verunreinigte Form zur Verfügung. Die Plättchen weisen eine diamantähnliche Steifigkeit auf und werden zur Polymerverstärkung eingesetzt. Graphen in jeglicher Form erhöht die Polymerzähigkeit, indem es die Rissausbreitung als Verstärkung für Polymere verhindert. Graphen kann als ein Additiv für Polymere und andere Zusammensetzungen verwendet werden, um die elektrische und thermische Leitfähigkeit bereitzustellen. Die Wärmeleitfähigkeit von Graphen macht es zu einem wünschenswerten Additiv für das Wärmemanagement von elektronischen Geräten und Lasern.

[0071] Das Graphen kann als Graphen-Polymer-Mischung hergestellt werden, die sich zur Verwendung als ein G-PMC eignet, der mit herkömmlichen Mitteln zur Weiterverarbeitung pelletiert werden kann. Alternativ können zu Beginn höhere Graphitkonzentrationen verwendet werden, um ein Graphen-Polymer-Masterbatch in einer konzentrierten Form bereitzustellen, der ebenfalls pelletiert und dann verwendet werden kann, um Graphen zu Polymerzusammensetzungen als ein Verstärkungsmittel hinzuzufügen. Als eine weitere Alternative kann das Graphen vom Polymer getrennt werden, z.B. durch Verbrennung oder selektive Auflösung, um im Wesentlichen reine Graphenpartikel bereitzustellen.

[0072] Die Verfügbarkeit von graphitreichen Mineralvorkommen, die relativ hohe Konzentrationen (z.B. etwa 20%) an gut kristallisiertem Graphit enthalten, ermöglicht eine kostengünstige und nahezu unerschöpfliche Rohstoffquelle. Wie nachfolgend erläutert, kann die Extraktion von Graphitpartikeln aus dem abgebauten Material kostengünstig durchgeführt werden. Synthetischer Graphit von hoher Reinheit und außergewöhnlicher Kristallinität (z.B. pyrolytischer Graphit) kann für den gleichen Zweck ebenfalls verwendet werden. In diesem Fall erzeugt jedoch die durch das chargenweise Mischen oder Extrusionsmischen induzierte Exfoliation einen laminierten Verbundwerkstoff, bei dem die Graphen-Nanopartikel relativ großflächig ausgerichtet sind. Solche laminierten Verbundwerkstoffe können für spezifische Anwendungen bevorzugt sein.

[0073] Die mechanische Exfoliation von Graphit in einer Polymermatrix kann durch eine Polymerverarbeitungstechnik durchgeführt werden, die wiederholte hohe Scherdehnungsvorgänge überträgt, um die Graphitmikropartikel innerhalb der Polymermatrix in mehr- oder einlagige Graphen-Nanopartikel mechanisch zu exfolieren.

[0074] Eine Folge von Scherdehnungsvorgängen ist definiert als das Unterwerfen des geschmolzenen Polymers einer abwechselnden Reihe von höheren und niedrigeren Scherdehnungsraten über im Wesentlichen die gleichen Zeitintervalle, sodass eine pulsierende Abfolge von höheren und niedrigeren Scherkräften, die mit der Scherdehnungsrate assoziiert sind, auf die Graphitpartikel in dem geschmolzenen Polymer angewandt wird. Höhere und niedrigere Scherdehnungsraten sind definiert als eine erste höhere Scherdehnungsrate, die mindestens doppelt so groß ist wie eine zweite niedrigere Scherdehnungsrate. Die erste Scherdehnungsrate liegt zwischen 100 und 10.000 sec^{-1} . Mindestens 1.000 bis über 10.000.000 abwechselnde Impulse von höheren und niedrigeren Scherdehnungsimpulsen werden auf das geschmolzene Polymer angewandt, um die exfolierten Graphen-Nanopartikel zu bilden. Die Anzahl der abwechselnden Impulse, die notwendig sind, um Graphitpartikel zu Graphenpartikel zu exfolieren, kann von den Abmessungen der ursprünglichen Graphitpartikel zu Beginn dieses Verfahrens abhängig sein, d.h. kleinere ursprüngliche Graphitpartikel können eine geringere Anzahl von abwechselnden Impulsen als größere ursprüngliche Graphitpartikel erfordern, um Graphen zu erhalten. Dies kann leicht durch einen Fachmann auf diesem Gebiet ohne übermäßige Experimente ermittelt werden, der durch die vorliegende Beschreibung eine Orientierung erhält.

[0075] Nach dem Mischen mit hoher Scherkraft sind die Graphenflocken gleichmäßig in dem geschmolzenen Polymer dispergiert, sind zufällig ausgerichtet und weisen ein hohes Seitenverhältnis auf. Die Ausrichtung des Graphens kann durch viele verschiedene Verfahren erzielt werden. Herkömmliche Zieh-, Walz- und Extrusionsverfahren können eingesetzt werden, um das Graphen innerhalb der PMC-Faser, des Filaments, des Bandes, der Platte oder einer anderen langgestreckten Form gerichtet auszurichten. Das Verfahren zur Herstellung und Charakterisierung eines G-PMC umfasst aus vier Hauptschritten, einschließlich:

1. Extraktion von kristallinen Graphitpartikel aus einer mineralischen Quelle;
2. Einarbeitung der extrahierten Graphitpartikel in eine Polymermatrixphase und Umwandlung des graphithaltigen Polymers in einen mit Graphen verstärkten Polymermatrix-Verbundwerkstoff (G-PMC) durch ein hocheffizientes Misch-Exfoliationsverfahren;
3. Morphologieanalyse zur Bestimmung des Ausmaßes der mechanischen Exfoliation und Verteilung von mehrlagigem Graphen und Graphennanopartikeln; und

4. Röntgenbeugungsanalyse zur Bestimmung der Größe von mehrlagigem Graphen oder Graphenkristall als Funktion der mechanischen Exfoliation.

[0076] Hochkristalliner Graphit kann aus Graphiterz durch ein mehrstufiges Verfahren gewonnen werden, wie nachfolgend beschrieben.

1. Brechen: Ein gebohrter Stab aus Graphiterz aus der Mine kann in einen Schraubstock eingeführt und zerkleinert werden.

2. Schleifen: Das zerkleinerte Graphiterz kann dann mit Mörtel und Pistill gemahlen werden.

3. Verringerung der Größe: Das gemahlene Graphiterz kann in ein Sieb mit einer Maschenweite von 1 mm eingeführt und die Größe verringert werden. Größere Stücke, die nicht durch das Sieb passen, können mit Mörser und Pistill gemahlen und dann wieder durch das Sieb mit der Maschenweite von 1 mm in der Größe verringert werden. Am Ende passt das gesamte Material die durch das Sieb mit der Maschenweite von 1 mm, um Graphiterzpulver zu erhalten.

4. Dichtentrennung durch Wasser: Das Pulver mit einer Größe von 1 mm kann in eine mit Wasser gefüllte Kolonne eingeführt und gerührt werden, bis sich eine klare Trennung zwischen den dichteren Bereichen der Feststoffe und den weniger dichten Bereichen gebildet hat. Graphit liegt nahe der Dichte von Wasser (1 g/cm³), während Silizium viel dichter ist (2,33 g/cm³). Die obersten Materialien werden mit dem Wasser abgeschöpft und anschließend getrocknet. Der getrocknete Pulvergraphit wird als Separated Mineral Graphite (SMG) bezeichnet.

[0077] In der kommerziellen Praxis stehen sehr große Brech- und Mahlvorrichtungen zur Verfügung, um Tonnagemengen von gemischten Pulvern zu erzeugen, aus denen die Graphitkomponente mit Standard-Floatationsverfahren abgetrennt werden kann.

[0078] Daher wird ein in situ Exfoliationsverfahren zur Herstellung eines G-PMC zur Verfügung gestellt. Bei diesem Verfahren wird ein Polymer, das gleichmäßig mit kristallinen Graphitpartikel in Mikron-Größe vermischt ist, während des Chargenmischens oder der Extrusion bei einer Temperatur, bei der das Polymer an den Graphitpartikel haftet, einer wiederholten Compoundierelementverarbeitung unterzogen. Typische Polymere weisen eine Wärmviskosität (ohne Graphit) von mehr als 100 cps bei der Compoundiertemperatur auf. Die Compoundiertemperatur variiert je nach Polymer und kann in dem Bereich zwischen Raumtemperatur (bei Polymeren, die bei Raumtemperatur geschmolzen werden) und 600°C liegen. Typische Compoundiertemperaturen liegen zwischen 180°C und 400°C.

[0079] In einer Ausführungsform entsprechen die Extrusionscompoundierungselemente den in dem US-Patent Nr. 6,962,431 beschriebenen, dessen Offenbarung hier durch Bezugnahme aufgenommen wird, mit Compoundierabschnitten, die als axial gerillte Mischelemente oder spiral geriffelte Mischelemente bekannt sind. Die Compoundierabschnitte verlängern den Fluss von Polymer und Graphit, gefolgt von wiederholtem Falten und Strecken des Materials. Dies führt zu einer besseren distributiven Vermischung, die wiederum zu einer fortschreitenden Exfoliation der Graphitpartikel in diskrete Graphen-Nanopartikel führt. Chargenmischer können auch mit gleichwertigen Mischelementen ausgestattet werden. In einigen Ausführungsformen wird eine Standardspritzgießvorrichtung modifiziert, um die Standardschnecke durch eine Compoundierschnecke zu ersetzen, um Materialien beim Spritzgießen der Zusammensetzung zu compoundieren. Solch eine Vorrichtung ist in der USA 2013/0072627 veröffentlicht, deren gesamte Offenbarung hier durch Bezugnahme aufgenommen wird.

[0080] Somit bewirkt jeder Compoundierdurchgang, dass nacheinander Graphenschichten abgeschert werden, sodass die ursprünglichen Graphitpartikel allmählich in eine sehr große Anzahl von Graphen-Nanopartikeln umgewandelt werden. Nach einer geeigneten Anzahl solcher Durchläufe ergibt sich eine gleichmäßige Dispersion von diskreten Graphen-Nanopartikeln in der Polymermatrixphase. Längere Mischzeiten oder eine höhere Anzahl von Durchgängen durch die Compoundierungselemente führen zu einer geringeren Graphitkristallgröße und eine verbesserte Exfoliation von Graphit zu Graphen-Nanopartikeln innerhalb der Polymermatrix; die Schervorgänge sollten jedoch nicht von einer Dauer sein, die das Polymer abbauen würde.

[0081] Da der Gehalt an Graphen-Nanopartikeln während der Mehrfachextrusion zunimmt, steigt die Viskosität der Polymermatrix durch den Einfluss der wachsenden Anzahl von Polymer/Graphen-Grenzflächen. Um eine kontinuierliche Verfeinerung der Struktur des Verbundwerkstoffes zu gewährleisten, werden die Extrusionsparameter angepasst, um die höhere Viskosität des Verbundes auszugleichen.

[0082] Automatisierte Extrusionssysteme stehen zur Verfügung, um das Verbundmaterial beliebig vielen Durchgängen zu unterziehen, mit Mischelementen, wie im US-Patent Nr. 6,962,431 beschrieben, und mit einem Rücklaufstrom, der den Rücklauf zum Extrudereingang steuert. Da die Verarbeitung des mit Graphen verstärkten PMC direkt erfolgt und keine Handhabung von Graphenpartikeln erforderlich ist, sind die Herstellungskosten gering.

[0083] Um Graphit mechanisch zu mehrlagigem Graphen und/oder einlagigem Graphen zu exfolieren,

muss die während der Verarbeitung im Polymer erzeugte Scherdehnungsrate eine Scherspannung in den Graphitpartikel verursachen, die größer als die zum Trennen zweier Graphitschichten notwendige kritische Spannung oder die Zwischenschicht-Scherfestigkeit (ISS) ist. Die Scherdehnungsrate innerhalb des Polymers wird durch die Art des Polymers und die Verarbeitungsparameter gesteuert, einschließlich der Geometrie des Mischers, der Verarbeitungstemperatur und der Geschwindigkeit in Umdrehungen pro Minute (RPM).

[0084] Die notwendige Verarbeitungstemperatur und -geschwindigkeit (RPM) für ein bestimmtes Polymer kann aus den Daten der Polymer-Rheologie be-

stimmt werden, da die Scherdehnungsrate $(\dot{\gamma})$ bei einer konstanter Temperatur von der RPM linear abhängig ist, wie in Gleichung 1 dargestellt. Die Geometrie des Mischers erscheint als Rotorradius r und der Bereich zwischen dem Rotor und der Trommel Δr .

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{2\pi r}{\Delta r} \right) \left(\frac{RPM}{60} \right) \quad \text{Gleichung 1:}$$

[0085] Polymer-Rheologiedaten, die für ein bestimmtes Polymer bei drei verschiedenen Temperaturen gesammelt wurden, stellen eine Kurve der logarithmischen Scherspannung versus der logarithmischen Scherdehnungsrate zur Verfügung. Die ISS von Graphit liegt in dem Bereich zwischen 0,2 MPa und 7 GPa, ein neues Verfahren hat die ISS jedoch bei 0,14 GPa quantifiziert. Um Graphit in einer Polymermatrix während der Verarbeitung mechanisch zu exfolieren, kann die notwendige Verarbeitungstemperatur, Scherdehnungsrate und RPM für ein bestimmtes Polymer aus einer Kurve der logarithmischen Scherspannung versus der logarithmischen Scherdehnungsrate bestimmt werden, die für ein Polymer bei einer konstanten Temperatur gesammelt wurden, sodass die Scherspannung innerhalb des Polymers gleich oder größer als die ISS von Graphit ist. Unter typischen Verarbeitungsbedingungen weisen Polymere ausreichend Oberflächenenergie auf, um sich wie die klebrige Seite eines Klebebandes zu verhalten und können so die Scherspannung zwischen der Polymerschmelze und den Graphitpartikeln teilen.

[0086] Der G-PMC, aus der der NGS gebildet wird, wird gebildet, indem Graphitmikropartikel in eine geschmolzene thermoplastische Polymerphase verteilt werden und eine Abfolge von Scherdehnungsprozessen auf die geschmolzene Polymerphase angewandt werden, sodass die geschmolzene Polymerphase den Graphit bei jedem Vorgang nacheinander exfoliert, bis mindestens 1 Gew.-%, optional mindestens 5 Gew.-%, optional mindestens 10 Gew.-%, optional mindestens 20 Gew.-%, optional mindestens

50 Gew.-%, optional mindestens 75 Gew.-%, optional mindestens 95 Gew.-% des Graphits exfoliert wird, um in der geschmolzenen Polymerphase eine Verteilung von ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikeln mit einer Dicke von weniger als 50 Nanometern entlang einer c-Achsen-Richtung zu bilden. In einigen Ausführungsformen kann die Abfolge von Scherdehnungsprozessen angewandt werden bis mindestens 50 Gew.-% des Graphits exfoliert sind, um in der geschmolzenen Polymerphase eine Verteilung von ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikeln mit einer Dicke von weniger als 50 Nanometern entlang der c-Achsen-Richtung zu bilden. In einigen Ausführungsformen kann die Folge von Scherdehnungsvorgängen angewandt werden bis mindestens 75 Gew.-% des Graphits exfoliert sind, um eine Verteilung in der geschmolzenen Polymerphase von ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikeln mit einer Dicke von weniger als 50 Nanometern entlang der C-Achsen-Richtung zu bilden. In einigen Ausführungsformen kann die Abfolge von Scherdehnungsprozessen angewandt werden bis mindestens 90 Gew.-% des Graphits exfoliert sind, um in der geschmolzenen Polymerphase eine Verteilung von ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikeln mit einer Dicke von weniger als 50 Nanometern entlang der C-Achsen-Richtung zu bilden. In einigen Ausführungsformen kann die Abfolge von Scherdehnungsprozessen angewandt werden bis mindestens 50 Gew.-% des Graphits exfoliert sind, um eine Verteilung in der geschmolzenen Polymerphase von ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikeln mit einer Dicke von weniger als 10 Nanometern entlang der C-Achsen-Richtung zu bilden. In einigen Ausführungsformen kann die Abfolge von Scherdehnungsprozessen angewandt werden bis mindestens 75 Gew.-% des Graphits exfoliert sind, um eine Verteilung in der geschmolzenen Polymerphase von ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikeln mit einer Dicke von weniger als 10 Nanometern entlang der C-Achsen-Richtung zu bilden. In einigen Ausführungsformen kann die Abfolge von Scherdehnungsprozessen angewandt werden bis mindestens 90 Gew.-% des Graphits exfoliert sind, um eine Verteilung in der geschmolzenen Polymerphase von ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikeln mit einer Dicke von weniger als 10 Nanometern entlang der C-Achsen-Richtung zu bilden.

[0087] Mit Graphen verstärkte Polymermatrix-Verbundwerkstoffe, die für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, enthalten eine im Wesentlichen gleichmäßige Verteilung in einer thermoplastischen Polymermatrix von zwischen etwa 5 Gew.-% und etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise etwa 20 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-%, bevorzugter etwa 25 Gew.-% bis etwa 35 Gew.-%, und am bevorzugtesten etwa 30 Gew.-% bis etwa 35 Gew.-% des Gesamtgewichts des Verbundwerkstoffes an Partikeln, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Graphitmikropartikeln, einlagige Graphen-Nanopartikeln, mehrla-

gige Graphen-Nanopartikeln und Kombinationen von zwei oder mehreren dieser, wobei mindestens 50 Gew.-% der Partikel aus ein- und/oder mehrlagige Graphen-Nanopartikeln bestehen, die entlang einer c-Achsen-Richtung weniger als 50 Nanometer dick sind.

[0088] Gemäß einiger Ausführungsformen enthält der mit Graphen verstärkte Polymermatrix-Verbundwerkstoff eine im Wesentlichen gleichmäßige Verteilung zwischen etwa 1 Gew.-% und etwa 50 Gew.-% des Gesamtgewichts des Verbundwerkstoffes an Graphit- und Graphenpartikel. In einigen Ausführungsformen enthält der mit Graphen verstärkte Polymermatrix-Verbundstoff zwischen etwa 4 Gew.-% und etwa 40 Gew.-% des Gesamtgewichts des Verbundwerkstoffes an Graphit und Graphenpartikeln. In einigen Ausführungsformen enthält der mit Graphen verstärkte Polymermatrix-Verbundstoff zwischen etwa 6 Gew.-% und etwa 30 Gew.-% des Gesamtgewichts des Verbundwerkstoffes an Graphit und Graphenpartikeln. In einigen Ausführungsformen enthält der mit Graphen verstärkte Polymermatrix-Verbundwerkstoff zwischen etwa 8 Gew.-% und etwa 20 Gew.-% des Gesamtgewichts des Verbundwerkstoffes an Graphit und Graphenpartikeln.

[0089] Mit Graphen verstärkte Polymere, gemäß der vorliegenden Offenbarung, enthalten typischerweise zwischen etwa 0,1 Gew.-% und etwa 50 Gew.-% Graphen. In einigen Ausführungsformen enthalten die Polymere zwischen etwa 1,0 Gew.-% und etwa 30 Gew.-% Graphen. In einigen Ausführungsformen etwa 1,0 Gew.-% und etwa 10 Gew.-% Graphen. Polymer-Masterbatches enthalten typischerweise zwischen etwa 5 Gew.-% und etwa 50 Gew.-% Graphen und typischerweise zwischen etwa 10 Gew.-% und etwa 30 Gew.-% Graphen.

[0090] Wie hierin definiert, bedeutet „im Wesentlichen einheitlich“, dass die Graphenpartikel in der gesamten geschmolzenen thermoplastischen Polymerphase gut verteilt sind, sodass einzelne Aliquote des Verbundwerkstoffes die gleiche Menge Graphen in etwa 10 Gew.-% des Mittelwerts enthalten, vorzugsweise in etwa 5 Gew.-% des Mittelwerts, bevorzugter in etwa 1 Gew.-% des Mittelwerts.

[0091] Die thermoplastischen Polymere sind von einer Art und einer Güte, die ausreicht, um Graphen unter Scherbeanspruchung von Graphit zu exfolieren. Wie bereits beschrieben, umfassen Beispiele der thermoplastischen Wirtspolymere unter anderem die oben genannten Polyethersulfon, Polyarylat, Polyphenylenether/Oxide, Polyaryletherketone, Polyvinylchlorid (PVC), Polyetheretherketon (PEEK), Polyetherketon (PEK), Polyphenylensulfid (PPS), Polyethylensulfid (PES), Polyetherimid (PEI), Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylen-naphthalindicarboxylat (PEN), Polyamidimid (PAI),

Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polysulfon (PSU), Polycarbonat (PC), aromatische thermoplastische Polyester, aromatische Polysulfone, thermoplastische Polyimide, thermoplastische Elastomere, Polyethylen, Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polypropylen, hochdichtes Polyethylen, Polyethylen niedriger Dichte, Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Acrylate wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyacrylnitrile (PAN), Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)-Copolymere und dergleichen, ultrahochmolekulargewichtiges Polyethylen (UHMWPE), Polytetrafluorethylen (PTFE/TEFLON®), Polyamide (PA), Polylactide (PLA), Polyglykolsäure (PGA), Polylactid-Glykolsäure-Copolymere (PLGA), Polyphenylenoxid (PPO), Polyoxymethylen-Kunststoff (POM/Acetal), Polydimethylsiloxan (PDMS), Nylons, Naturkautschuk (NR), Acrylate, Flüssigkristallpolymer (LCP) und Mischungen aus zwei oder mehreren dieser.

[0092] In einigen Ausführungsformen ist das thermoplastische Polymer ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyamiden, Polystyrolen, Polyphenylensulfiden, hochdichten Polyethylenen, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)-Polymeren, Polyacrylnitrilen, Polylactiden (PLA), Polyglykolsäure (PGA) und Polylactid-Glykol-Copolymeren (PLGA). Die Polyamide umfassen aliphatische Polyamide, semi-aromatische Polyamide und aromatische Polyamide. Aliphatische Polyamide enthalten keine aromatischen Anteile. In einigen Ausführungsformen sind die aliphatischen Polyamide gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyamid-6,6 (Nylon-6,6), Polyamid-6 (Nylon-6), Polyamid-6,9; Polyamid-6,10; Polyamid-6,12; Polyamid-4,6; Polyamid-11 (Nylon-11), Polyamid-12 (Nylon-12) und anderen Nylons. Nylons sind eine bekannte Klasse von aliphatischen Polyamiden, die sich von aliphatischen Diaminen und aliphatischen Disäuren ableiten. Alternativ werden auch andere Polyamide, die ebenfalls als Nylons klassifiziert sind, aus der ringöffnenden Polymerisation eines Lactams abgeleitet, wie beispielsweise Nylon-6 (PA-6, Polycaprolactam), das aus Caprolactam stammt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das aliphatische Polyamid Polyamid-6,6, das sich von Hexamethyldiamin und Adipinsäure ableitet. Halbaromatische Polyamide enthalten eine Mischung aus aliphatischen und aromatischen Anteilen und können beispielsweise von einem aliphatischen Diamin und einer aromatischen Disäure abgeleitet werden. Das halbaromatische Polyamid kann ein Polyphthalamid wie PA-6T sein, das sich von Hexamethyldiamin und Terephthalsäure ableitet. Aromatische Polyamide, auch Aramide genannt, enthalten aromatische Anteile und können beispielsweise von einem aromatischen Diamin und einer aromatischen Disäure abgeleitet werden. Das aromatische Polyamid kann ein para-Aramid sein, wie es von para-Phenylendiamin und Terephthalsäure abgeleitet ist. Ein Vertreter von letzteren ist KEVLAR®.

[0093] In bestimmten Ausführungsformen ist das thermoplastische Wirtspolymer ein aromatisches Polymer. Wie hier definiert, bezieht sich der Begriff „aromatisches Polymer“ auf ein Polymer, das aromatische Anteile umfasst, entweder als Teil des Polymergerüsts oder als an das Polymergerüst gebundene Substituenten, gegebenenfalls über einen Verknüpfen. Verknüpfen umfassen lineare oder verzweigte Alkylengruppen, wie Methylen, Ethylen und Propylen, lineare oder verzweigte Heteroalkylengruppen, wie $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2O-$, $-OCH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2OCH_2-$, $-OCH(CH_3)-$, $-SCH_2-$, $-CH_2S-$, $-NRCH_2-$, $-CH_2NR-$ und dergleichen, wobei das Heteroatom aus den Gruppen gewählt ist, bestehend aus Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, und R aus Wasserstoff und Niederalkyl ausgewählt ist. Verknüpfen können auch heteroatomar sein, wie z.B. $-O-$, $-NR-$ und $-S-$. Wenn die Verknüpfen Schwefel enthalten, ist das Schwefelatom gegebenenfalls oxidiert. Die aromatischen Anteile sind gewählt aus monocyclischen Anteilen, z.B. Phenyl, und polycyclischen Anteilen, z.B. Indol-Naphthyl, Anthracen, etc., und sind gegebenenfalls substituiert mit Amino, NHR, NR_2 , Halogen, Nitro, Cyano, Alkylthio, Alkoxy, Alkyl, Halogenalkyl, CO_2R , wobei R wie vorstehend definiert ist, und Kombinationen von zwei oder mehreren dieser. Die aromatischen Anteile können auch Heteroaryl sein, umfassend ein bis drei Heteroatome, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, und optional substituiert wie oben beschrieben. Das aromatische Polymer umfasst vorzugsweise Phenylgruppen, die gegebenenfalls, wie oben offenbart, substituiert sind, entweder als Teil des Polymergerüsts oder als Substituenten am Gerüst, letztere gegebenenfalls über einen Verknüpfen, wie oben offenbart. In bestimmten Ausführungsformen sind die gegebenenfalls substituierten Phenylgruppen innerhalb des Polymergerüsts als gegebenenfalls substituierte Phenylengruppen enthalten. In bestimmten anderen Ausführungsformen sind die, gegebenenfalls substituierten Phenylgruppen, Substituenten am Polymergerüst, gegebenenfalls verbunden über einen Verknüpfen, wie oben beschrieben.

[0094] In einer Ausführungsform der mit Graphen verstärkten Polymermatrix-Verbundmaterialien, wie vorstehend offenbart, kann der Graphit mit anderen Elementen dotiert werden, um eine Oberflächenchemie der exfoliierten Graphen-Nanopartikel zu modifizieren. Vorzugsweise ist der Graphit expandierter Graphit. Insbesondere und vorzugsweise kann eine Oberflächenchemie oder Nanostruktur des dispergierten Graphits modifiziert werden, um sich mit der Polymermatrix zu verbinden und so die Festigkeit und Steifigkeit des mit Graphen verstärkten Verbundmaterials zu erhöhen. In einer Ausführungsform wird die gerichtete Ausrichtung der Graphen-Nanopartikel verwendet, um eine ein-, zwei- oder dreidimensionale Verstärkung der Polymermatrixphase zu erzielen. In

einer Ausführungsform sind die Polymerketten intermolekular durch ein- oder mehrlagige Graphenplatten mit Kohlenstoffatomen mit reaktiven Bindungsstellen an den Kanten der Platten vernetzt.

[0095] In einem Aspekt der Offenbarung umfasst das obige des mit Graphen verstärkte Polymermatrix-Verbund ferner mindestens ein Additiv, gewählt aus Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Formentrennmitteln, Verarbeitungshilfsmitteln, Kohlefasern, Verbindungen zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit und Verbindungen zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit.

[0096] In einer Ausführungsform werden die Graphitpartikel durch Zerkleinern und Mahlen eines graphithaltigen Minerals auf millimetergroße Abmessungen, Reduzieren der millimetergroßen Partikel auf mikrongroße Abmessungen und Extrahieren von mikrongroßen Graphitpartikel aus dem graphithaltigen Mineral, hergestellt. In einer Ausführungsform werden die Graphitpartikel unter Verwendung eines Einschneckenextruders mit axial gerillten Mischelementen oder spiralförmig gerillten Mischelementen in der geschmolzenen Polymerphase verteilt. In einer Ausführungsform wird die graphithaltige geschmolzene Polymerphase einer wiederholten Extrusion unterzogen, um eine Exfoliation des graphitischen Materials zu induzieren und die im Wesentlichen gleichmäßige Dispersion der ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel in der thermoplastischen Polymermatrix zu bilden.

[0097] In einigen Ausführungsformen wird ein vernetztes G-PMC durch ein Verfahren gebildet, umfassend das Verteilen von Graphitmikropartikeln in eine geschmolzene thermoplastische Polymerphase, die ein oder mehrere geschmolzene thermoplastische Polymere umfasst. Eine Folge von Scherverformungsereignissen wird dann auf die geschmolzene Polymerphase angewandt, sodass die geschmolzene Polymerphase das Graphen nacheinander mit jedem Ereignis exfoliiert, bis ein niedrigeres Niveau der Graphenschichtdicke erreicht wird, worauf das Reißen und Zerreißen von exfoliierten mehrlagigen Graphenplatten erfolgt und reaktive Kanten an den mehrlagigen Platten erzeugt, die mit dem thermoplastischen Polymer reagieren und es vernetzen.

[0098] Somit wird aktiviertes Graphen als Graphenbrüche durch die Basalebene gebildet und bietet potenzielle Stellen zur Vernetzung mit der Matrix oder die Befestigung anderer chemisch instabiler Gruppen zur Funktionalisierung. Daher erfolgt die Vernetzung unter Ausschluss von Sauerstoff, vorzugsweise unter inerter Atmosphäre oder im Vakuum, sodass die reaktiven Kanten nicht oxidieren oder auf andere Weise unreaktiv werden. Die Bildung kovalenter Bindungen zwischen Graphen und der Matrix erhöht die Festigkeit des Verbundmaterials deutlich. Zu den Poly-

meren, die vernetzen, gehören Polymere, die durch ultraviolettes (UV-)Licht abgebaut werden. Dazu gehören Polymere, enthaltend aromatische, z.B. Benzolringe, wie Polystyrol, Polymere, enthaltend tertiäre Kohlenstoffe, wie Polypropylen und dergleichen, Polymere, enthaltend Sauerstoff aus dem Gerüst, wie Polyalkylenoxide, und dergleichen.

[0099] In einigen Ausführungsformen kann das vernetzte G-PMC zu Partikeln gemahlen und mit nicht vernetzten Wirtspolymeren vermischt werden, um als Härtungsmittel für das Wirtspolymer zu dienen. Das nicht vernetzte Polymer erwirbt die Eigenschaften des vernetzten Polymers durch die Kettenverflechtung zwischen den beiden Polymerarten. Die vorliegende Offenbarung umfasst auch vernetzte Polymere in Partikelform, die mit anderen Polymeren zu einem hochfesten Verbundmaterial vermischt werden können. In einer Ausführungsform können vernetzte Polystyrol- und Polymethylmethacrylat (PMMA)-Partikel als Härtungsmittel für Wirtspolymere eingesetzt werden. Zusammensetzungen, gemäß der vorliegenden Erfindung, umfassen thermoplastische Wirtspolymere, die mit zwischen etwa 1 und etwa 75 Gew.-% der vernetzten Polymerpartikel der vorliegenden Erfindung gehärtet sind. In einer Ausführungsform werden die Wirtspolymere mit zwischen etwa 10 und etwa 50 Gew.-% der vernetzten Polymerpartikel gehärtet.

[0100] In einigen Ausführungsformen umfasst das mit Graphen verstärkte Polymermatrix-Verbundmaterial Graphit, der mit einem Polyamid vernetzt ist. Das Polyamid ist vorzugsweise ein aliphatisches oder halbaromatisches Polyamid. Besonders bevorzugt ist das Polyamid ein aliphatisches Polyamid, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyamid-6,6; Polyamid-6 (Nylon-6); Polyamid-6,9; Polyamid-6,10; Polyamid-6,12; Polyamid-6,12; Polyamid-4,6; Polyamid-11 (Nylon-11), Polyamid-12 (Nylon-12) und anderen Nylons; insbesondere PA-6,6 (Nylon-6,6). Vorzugsweise enthält das mit Graphen verstärkte Polymermatrix-Verbundmaterial etwa 35% Graphit vor der in situ Exfoliation von Graphen. Ein auf diese Weise vernetztes Polyamid weist sehr hohe spezifische Festigkeitseigenschaften auf und eignet sich für Anwendungen in den Kraftfahrzeug-, Luftfahrt-, Nautik-, Luft- und Raumfahrtbereichen. Zum Beispiel kann das vernetzte Polyamid, aufgrund seines hohen Schmelzpunktes und seiner Kriechbeständigkeit, in Motorkomponenten, wie Kolben, Ventilen, Nockenwellen, Turboladern und dergleichen, eingesetzt werden. Das Bilden der rotierenden Teile der Turbinen- und Kompressorteile eines Turboladers, einschließlich der jeweiligen Schaufeln, aus dem vernetzten Polyamid der vorliegenden Erfindung, reduziert die Verzögerung des Turboladers aufgrund der daraus resultierenden Gewichtsreduzierung.

Definitionen

[0101] Wie in diesem Dokument verwendet, umfassen die Singularformen „ein“, „eine“ und „der, die, das“ auch die Pluralformen, sofern der Kontext nichts anderes bestimmt. Sofern nicht anders definiert, werden alle hier verwendeten technischen und wissenschaftlichen Begriffe verwendet.

[0102] Wie hier verwendet, bezeichnet der Begriff „und/oder“ jeden der Gegenstände, jede Kombination der Gegenstände oder alle Gegenstände, denen dieser Begriff zugeordnet ist.

[0103] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können die beanspruchten Bestandteile umfassen, im Wesentlichen aus ihnen bestehen oder aus ihnen bestehen. Die Wörter „umfassend“ (und jede Form von umfassend, wie z.B. „umfassen“ und „umfasst“), „aufweisend“ (und jede Form von aufweisend, wie z.B. „aufweisen“ und „aufweist“), „einschließend“ (und jede Form von einschließend, wie z.B. „einschließen“ und „einschließt“) oder „enthaltend“ (und jede Form von enthaltend, wie z.B. „enthalten“ und „enthält“) sind einschließend oder erweiterbar und schließen zusätzliche, nicht erwähnte Elemente oder Verfahrensschritte nicht aus.

[0104] Wie hier verwendet, bezieht sich der Begriff „Graphen“ auf den Namen, der einer einzelnen Schicht von Kohlenstoffatomen gegeben wird, die dicht in einer Benzolringstruktur gepackt sind. Graphen, wenn es allein verwendet wird, kann sich auf mehrlagiges Graphen, Graphenflocken, Graphenplättchen und Graphen mit wenigen Schichten oder einlagiges Graphen in reiner und nicht verunreinigter Form beziehen.

[0105] Wie hier verwendet, besteht Graphit, das Ausgangsmaterial, aus dem Graphen gebildet wird, aus einer geschichteten planaren Struktur, in der die Kohlenstoffatome in jeder Schicht in einem hexagonalen Gitter angeordnet sind. Die planaren Schichten sind als eine „a“- und eine „b“-Achse aufweisend definiert, mit einer „c“-Achse, die senkrecht zu der durch die „a“- und „b“-Achse definierten Ebene angeordnet ist. Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Graphenpartikel weisen ein Seitenverhältnis auf, das durch den „a“- oder „b“-Achsenabstand dividiert durch den „c“-Achsenabstand definiert ist. Die Werte für das Seitenverhältnis der erfindungsgemäßen Nanopartikel liegen über 25: 1 und typischerweise in dem Bereich zwischen 50: 1 und 1000: 1.

[0106] Wie hier verwendet, sind Graphitmikropartikel definiert als Graphit, wobei mindestens 50% des Graphits aus mehrschichtigen Graphitkristallen bestehen, mit einer Dicke zwischen 1,0 und 1000 Mikron entlang der c-Achse der Gitterstruktur. Typischerweise bestehen 75% des Graphits aus Kristal-

len, mit einer Dicke zwischen 100 und 750 Mikron. Es kann auch expandierter Graphit verwendet werden. Expandierter Graphit wird hergestellt, indem die Kristallgitterebenen im natürlichen Flockengraphit auseinandergedrückt werden, wodurch der Graphit expandiert wird, indem Flockengraphit in ein Säurebad aus Chromsäure und dann konzentrierter Schwefelsäure getaucht wird. Expandierter Graphit, der für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet ist, umfasst expandierten Graphit mit geöffneten Kanten auf der Doppelschichtebene, wie beispielsweise MESOGRAF.

[0107] Wie hier verwendet, werden die Begriffe „nano-graphitischer Schwamm“, „NGS“, „Graphenschwamm“ und „dreidimensionales Graphennetzwerk“ austauschbar verwendet.

[0108] Die hier offenbarten Veröffentlichungen werden ausschließlich zu ihrer Offenlegung vor dem Anmeldetag der vorliegenden Erfindung bereitgestellt. Nichts hierin soll als ein Zugeständnis verstanden werden, dass die vorliegende Erfindung nicht berechtigt ist, einer solchen Veröffentlichung aufgrund einer früheren Erfindung voranzugehen. Darüber hinaus können die angegebenen Veröffentlichungsdaten von den tatsächlichen Veröffentlichungsdaten abweichen, die möglicherweise unabhängig bestätigt werden müssen.

[0109] Alle hier offenbarten und beanspruchten Verfahren und Vorrichtungen können ohne übermäßige Experimente im Hinblick auf die vorliegende Offenbarung hergestellt und ausgeführt werden. Während die Erfindung anhand von bevorzugten Ausführungsformen beschrieben wurde, ist es für einen Durchschnittsfachmann offensichtlich, dass Variationen auf die Vorrichtung, die Verfahren und die Abfolge der Verfahrensschritte angewandt werden können, ohne von Konzept, Geist und Umfang der Erfindung abzuweichen. Insbesondere ist es offensichtlich, dass bestimmte Komponenten zu den hier beschriebenen Komponenten hinzugefügt, damit kombiniert oder ersetzt werden können, während gleiche oder ähnliche Ergebnisse erzielt werden. Alle derartigen ähnlichen Substitute und Modifikationen, die für den Durchschnittsfachmann offensichtlich sind, liegen im Geist, Umfang und Konzept der definierten Erfindung.

[0110] Die oben genannten Merkmale und Funktionen sowie Alternativen können in vielen anderen Systemen oder Anwendungen kombiniert werden. Verschiedene, derzeit unvorhergesehene oder unerwartete Alternativen, Modifikationen, Variationen oder Verbesserungen können vom Durchschnittsfachmann vorgenommen werden, die jeweils auch von den offenbarten Ausführungsformen erfasst werden sollen.

[0111] Die vorliegende Offenbarung umfasst des Weiteren ein Verfahren zur Herstellung eines nano-graphitischen Schwamms umfassen:

1. Verfahren zur Herstellung eines nano-graphitischen Schwamms, umfassend:

(a) Verteilen von Graphitmikropartikeln in eine geschmolzene thermoplastische Polymerphase;

(b) Anwenden einer Abfolge von Scherdehnungsprozessen auf die geschmolzene Polymerphase, sodass die geschmolzene Polymerphase den Graphit mit jedem Vorgang nacheinander exfoliert, bis mindestens 50 Gew.-% des Graphits exfoliert sind, um in der geschmolzenen Polymerphase eine Verteilung von ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikeln mit einer Dicke von weniger als 50 nm entlang einer Richtung der c-Achse zu bilden, wodurch ein mit Graphen verstärkter Verbundwerkstoffgebildet wird; und

(c) Erwärmen des Verbundwerkstoffes, bis das Polymer abgebaut und vergast ist, bei einer Temperatur und über einen ausreichenden Zeitraum, um das Polymer abzubauen und zu vergasen, um einen nano-graphitischen Schwamm zu bilden.

2. Verfahren nach 1, des Weiteren umfassend:

(d) Dampf- oder Flüssigkeit-Infiltrieren eines Vorläufers, enthaltend das elektroaktive Element, in den nano-graphitischen Schwamm, um einen nano-graphitischen Schwamm zu bilden, in den das elektroaktive Element eingelagert ist.

3. Verfahren nach 1 oder 2, wobei das Verfahren des Weiteren des Bildens einer gleichmäßigen Verteilung eines oder mehrerer Additive in der geschmolzenen Polymerphase umfasst, wobei die Additive die Einlagerung des elektroaktiven Elements in den nano-graphitischen Schwamm vereinfachen.

4. Verfahren nach einem von 1 bis 3, wobei die Graphitpartikel in eine Polymermatrix unter Verwendung eines Einschnuckenextruders mit axial gerillten Mischelementen oder spiral gerillten Mischelementen eingebracht werden.

5. Verfahren nach einem von 1 bis 4, wobei die graphithaltige Polymermatrix einem wiederholten Extrudieren unterworfen wird, um die Exfoliation des Graphits zu induzieren, um eine gleichmäßige Dispersion von Graphen-Nanopartikeln in der Polymermatrix zu bilden.

6. Verfahren nach einem von 1 bis 5, wobei das Polymer gewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polydimethylsiloxan, Polyphenylsulfid, Natriumpolyakrylat und Mischungen von zwei oder mehreren dieser.

7. Verfahren nach einem von **1** bis **6**, wobei das Polymer gewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Acrylaten, Polymethylmethacrylat (PMMA), Acrylnitril, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)-Copolymeren, Polyacrylnitrilen (PAN), aromatischen Polysulfonen, aromatischen thermoplastischen Polyestern, Flüssigkristallpolymeren, Polyaryletherketonen, Polycarbonaten (PC), Polyetheretherketonen (PEEK), Polyetherimiden (PEI), Polyetherketonen (PEK), Polyethylen, Polyethylensulfid (PES), Polyethylenterephthalat (PET oder PETE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyglykolsäure (PGA), Polylactiden (PLA), Polylactid-Glykolsäure-Copolymeren (PLGA), Polyoxymethylen-Kunststoff (POM/Acetal), Polyphenylenether, Polyphenylenoxid (PPO), Polyphenylensulfiden (PPS), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polysulfonen (PSU), Polytetrafluorethylen (PTFE/TEF-LONO), Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylidenfluorid (PVDF), thermoplastischen Elastomeren, thermoplastischen Polyimiden, ultrahochmolekulargewichtiges Polyethylene (UHMWPE), Polyamide (PA), aliphatischen Polyamiden, halbaromatischen Polyamiden, aromatischen Polyamiden, Polyamid-11 (Nylon-11), Polyamid-12 (Nylon-12), Polyamid-4,6, Polyamid-6 (Nylon-6), Polyamid-6,10, Polyamid-6,12, Polyamid-6,6 (Nylon-6,6), Polyamid-6,9, Polyamiden (PA) und die Mischungen von zwei oder mehreren dieser.

8. Verfahren nach einem von **1** bis **7**, wobei der Schritt des Verteilens des Graphits das Verteilen des die Graphitmikropartikel umfassenden Graphits in die geschmolzene thermoplastische Polymerphase umfasst, wobei mindestens 50 Gew.-% des Graphits aus mehrschichtigen Graphitkristallen mit einer Dicke zwischen 1,0 und 1000 Mikron entlang einer Richtung der c-Achse bestehen.

9. Verfahren nach einem von **1** bis **8**, wobei der Schritt des Anwendens einer Abfolge von Scherdehnungsprozessen das Anwenden einer Abfolge von Scherdehnungsprozessen auf die flüssige duroplastische Polymer-Vorläuferphase umfasst, sodass die Scherspannung innerhalb der Polymer-Vorläuferphase gleich oder größer als die Zwischenschicht-Scherfestigkeit (ISS) des Graphits ist.

10. Verfahren nach einem von **1** bis **9**, wobei die Abfolge von Scherdehnungsprozessen angewandt wird bis mindestens 90 Gew.-% des Graphits exfoliert sind, für eine Verteilung der ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel mit einer Dicke von weniger als 50 Nanometer entlang der Richtung der C-Achse in der geschmolzenen Polymerphase.

11. Verfahren nach einem von **1** bis **10**, wobei der mit Graphen verstärkte Polymermatrix-Verbundwerkstoff zwischen etwa 0,1 Gew.-% und etwa 50 Gew.-% Graphen enthält.

12. Verfahren nach einem von **1** bis **11**, worin der mit Graphen verstärkte Polymermatrix-Verbundwerkstoff zwischen etwa 1 Gew.-% und etwa 30 Gew.-% Graphen enthält.

13. Verfahren nach einem von **1** bis **12**, wobei der verbesserte Polymermatrix-Verbundwerkstoff thermoplastische Polymerketten umfasst, die durch kovalente Bindung intermolekular mit den ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikeln vernetzt sind.

14. Verfahren nach einem von **1** bis **13**, wobei die Abfolge von Scherdehnungsprozessen angewandt wird, bis Brüche der ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel quer durch die Basalebene der ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel gebildet werden, wobei die Bruchkanten reaktive freie Radikale umfassen, die mit dem einen oder den mehreren geschmolzenen thermoplastischen Polymeren reagieren, um einen Verbundwerkstoff bereitzustellen, bei dem thermoplastische Polymerketten direkt kovalent an die ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel gebunden und intermolekular durch diese vernetzt sind.

15. Verfahren nach einem von **1** bis **14**, wobei der Graphit mit anderen Elementen dotiert ist, um eine Oberflächenchemie der exfolierten ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel zu modifizieren.

16. Verfahren nach einem von **1** bis **15**, wobei eine Oberflächenchemie oder Nanostruktur der exfolierten ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel modifiziert wird, um die Haftfestigkeit mit der Polymermatrix zu erhöhen und um die Festigkeit und Steifigkeit des verbesserten Polymermatrix-Verbundwerkstoffes zu erhöhen.

17. Verfahren nach einem von **1** bis **16**, wobei die ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel gerichtet ausgerichtet sind, wodurch eine ein-, zwei- oder dreidimensionale Verstärkung der Polymermatrix bereitgestellt wird.

Bezugszeichenliste

- | | |
|----------|----------------------------------|
| 1 | Offene Zellen |
| 2 | Nano.graphitischer Schwamm (NGS) |
| 3 | Metallsalz |
| 4 | Hohle Mitte |
| 5 | Metalldraht |
| 6 | Isolationsbeschichtung |

- 7 NGS mit Metallsalz
- 8 NGS mit/ohne Sulfidsalz
- 9 Isolationsfilm
- 10 Anode
- 11 Kathode

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 6962431 [0079, 0082]

Schutzansprüche

1. Nano-graphitischer Schwamm, umfassend: mindestens 50% des gesamten Schwammgewichts aus Partikeln, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Graphitmikropartikeln, einlagigen Graphen-Nanopartikeln, mehrlagigen Graphen-Nanopartikeln und Kombinationen von zwei oder mehreren dieser, wobei die Partikel mechanisch exfolierte ein- und/oder mehrlagige Graphen-Nanopartikel umfassen, mit einer Dicke von weniger als 50 nm entlang der Richtung der c-Achse.

2. Nano-graphitischer Schwamm nach Anspruch 1, wobei der nano-graphitische Schwamm des Weiteren ein thermoplastisches Polymer umfasst.

3. Nano-graphitischer Schwamm nach Anspruch 2, wobei der nano-graphitische Schwamm thermoplastische Polymerketten umfasst, die durch kovalente Bindung mit den ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikeln intermolekular vernetzt sind.

4. Nano-graphitischer Schwamm nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel mit anderen Elementen dotiert sind, um eine Oberflächenchemie zu modifizieren.

5. Nano-graphitischer Schwamm nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei eine Oberflächenchemie oder Nanostruktur der exfolierten ein- und mehrlagigen Graphen-Nanopartikel modifiziert ist, um die Haftfestigkeit mit der Polymermatrix zu steigern und um die Festigkeit und Steifigkeit des verbesserten Polymermatrix-Verbundwerkstoffes zu erhöhen.

6. Nano-graphitischer Schwamm nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der nano-graphitische Schwamm die thermoplastischen Polymermoleküle umfasst, die jeweils kovalent an ein oder mehrere der ein- und/oder mehrlagigen Graphen-Nanopartikel gebunden sind.

7. Nano-graphitischer Schwamm nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der nano-graphitische Schwamm mindestens ein thermoplastisches Polymermolekül umfasst, das an ein oder mehrere mechanisch exfolierte ein- oder mehrlagigen Graphen-Nanopartikel gebunden ist oder an diesen haftet.

8. Nano-graphitischer Schwamm nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das thermoplastische Polymer gewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Acrylaten, Polymethylmethacrylat (PMMA), Acrylnitril, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)-Copolymeren, Polyacrylnitrilen (PAN), aromatischen Polysulfonen, aromatischen thermoplastischen Poly-

estern, Flüssigkristallpolymeren, Polyaryletherketonen, Polycarbonaten (PC), Polyetheretherketonen (PEEK), Polyetherimiden (PEI), Polyetherketonen (PEK), Polyethylen, Polyethylensulfid (PES), Polyethylenterephthalat (PET oder PETE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyglykolsäure (PGA), Polylactiden (PLA), Polylactid-Glykolsäure-Copolymeren (PLGA), Polyoxy-methylen-Kunststoff (POM/Acetal), Polyphenylenether, Polyphenylenoxid (PPO), Polyphenylensulfiden (PPS), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polysulfonen (PSU), Polytetrafluorethylen (PTFE/TEFLONO), Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylidenfluorid (PVDF), thermoplastischen Elastomeren, thermoplastischen Polyimiden, ultrahochmolekulargewichtiges Polyethylene (UHMWPE), Polyamide (PA), aliphatischen Polyamiden, halbaromatischen Polyamiden, aromatischen Polyamiden, Polyamid-11 (Nylon-11), Polyamid-12 (Nylon-12), Polyamid-4,6, Polyamid-6 (Nylon-6), Polyamid-6,10, Polyamid-6,12, Polyamid-6,6 (Nylon-6,6), Polyamid-6,9, Polyamiden (PA) und die Mischungen von zwei oder mehreren dieser.

9. Produkt, umfassend den nano-graphitischen Schwamm nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Produkt Teil einer Batterie, Teil eines Superkondensators, Teil eines Sensors, Teil einer Brennstoffzelle, Teil einer Solarzelle, ein Katalysator, ein Katalysatorträgermaterial oder ein Absorptionsmittel ist.

10. Produkt nach Anspruch 9, wobei das Produkt eine Elektrode einer Batterie oder eines Kondensators ist.

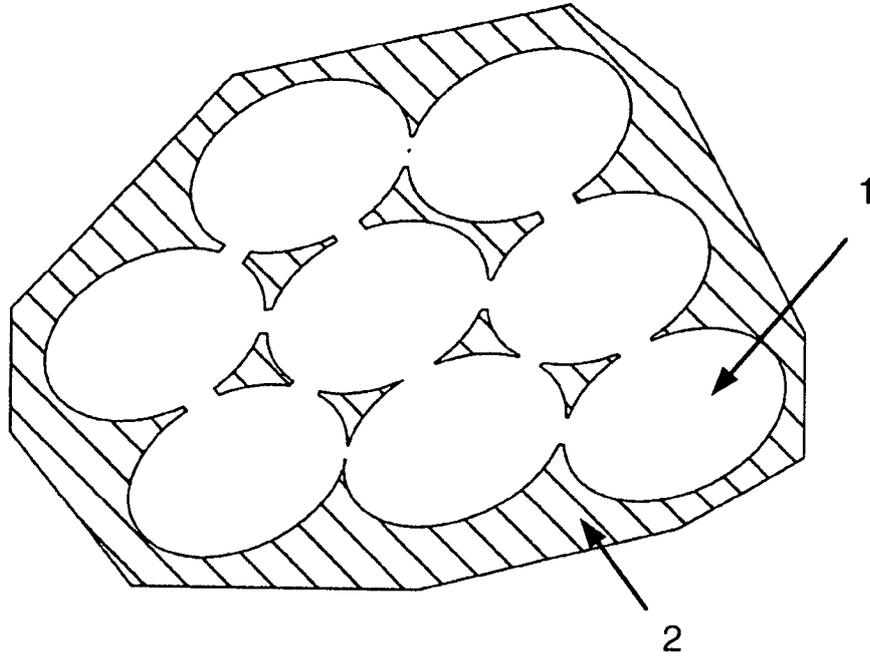
11. Produkt nach Anspruch 10, wobei die Elektrode eine Anode oder eine Kathode ist.

12. Wiederaufladbare Batterie mit einer ersten Elektrode, die ein Alkalimetall einlagern kann, eine Gegenelektrode, die das Alkalimetall einlagern kann und einem Elektrolyten, der ein organisches Lösungsmittel und ein Salz des Alkalimetalls in Kontakt mit der ersten Elektrode und der Gegenelektrode umfasst, wobei die erste Elektrode den nano-graphitischen Schwamm gemäß einem der Ansprüche 1-8, umfasst.

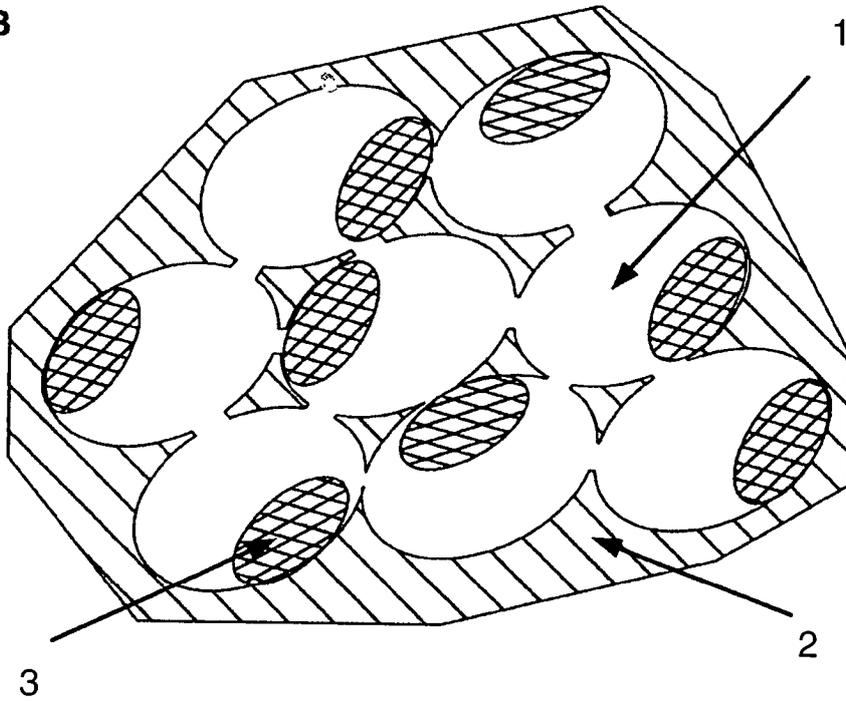
Es folgen 6 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

A

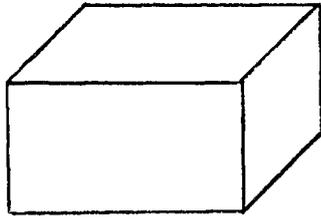


B

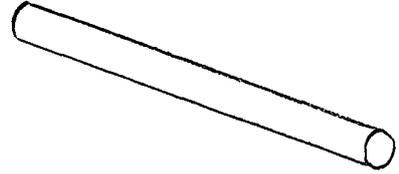


FIGS. 1A, 1B

A



B



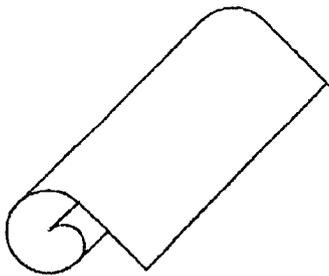
C



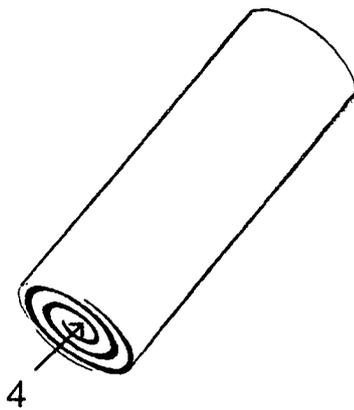
D



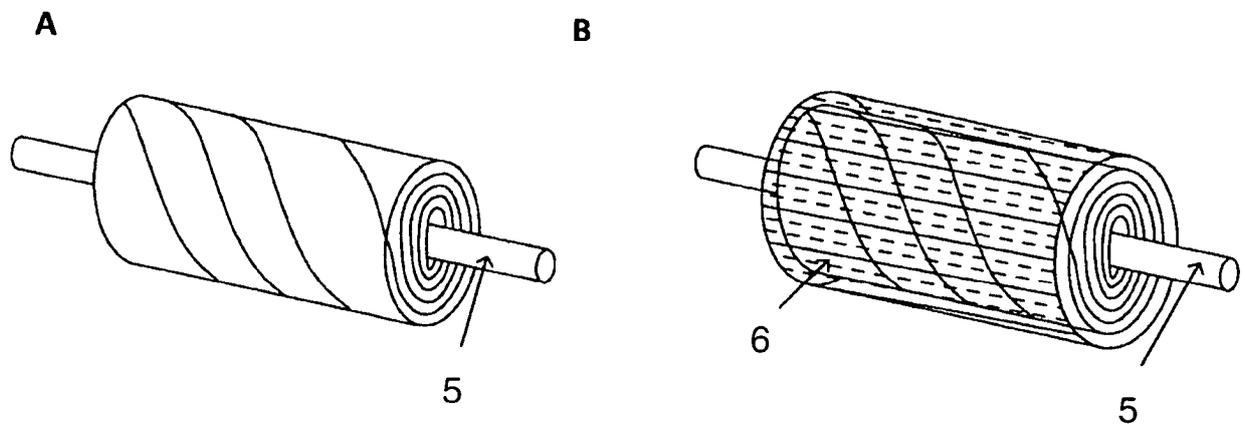
E



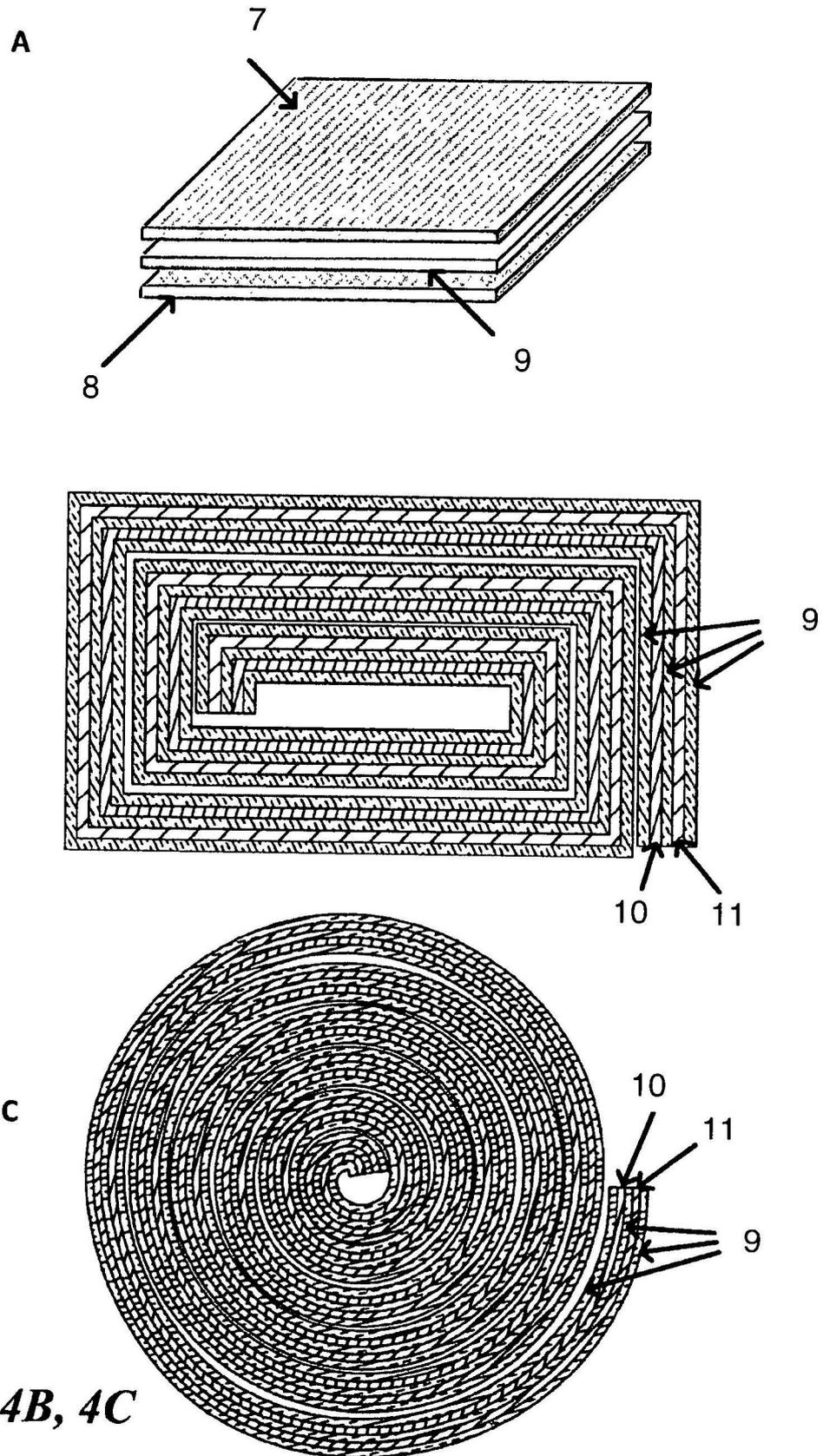
F



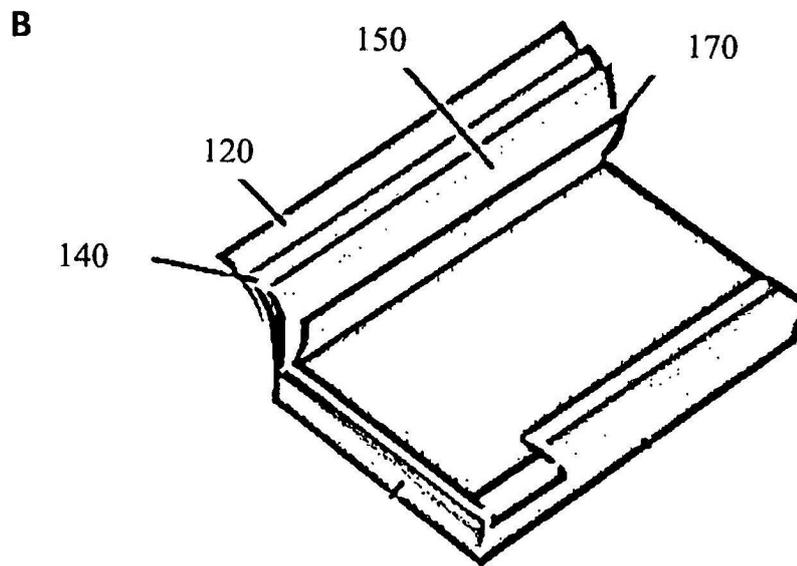
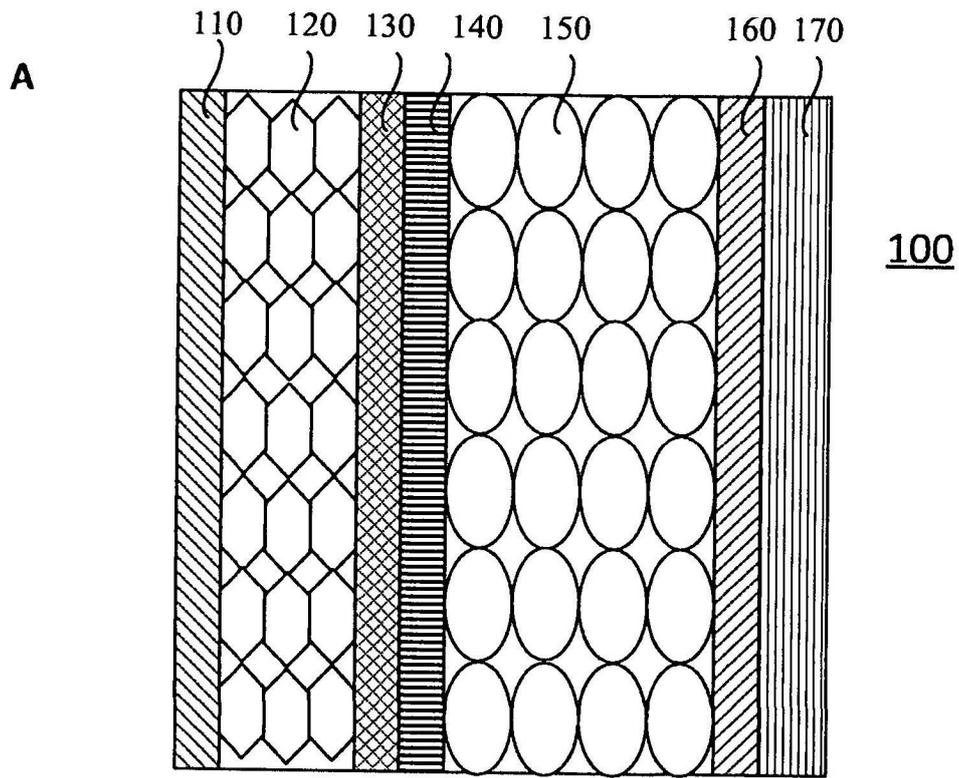
FIGS. 2A, 2B, 2C, 2D, 2E, 2F



FIGS. 3A, 3B



FIGS. 4A, 4B, 4C



FIGS. 5A, 5B

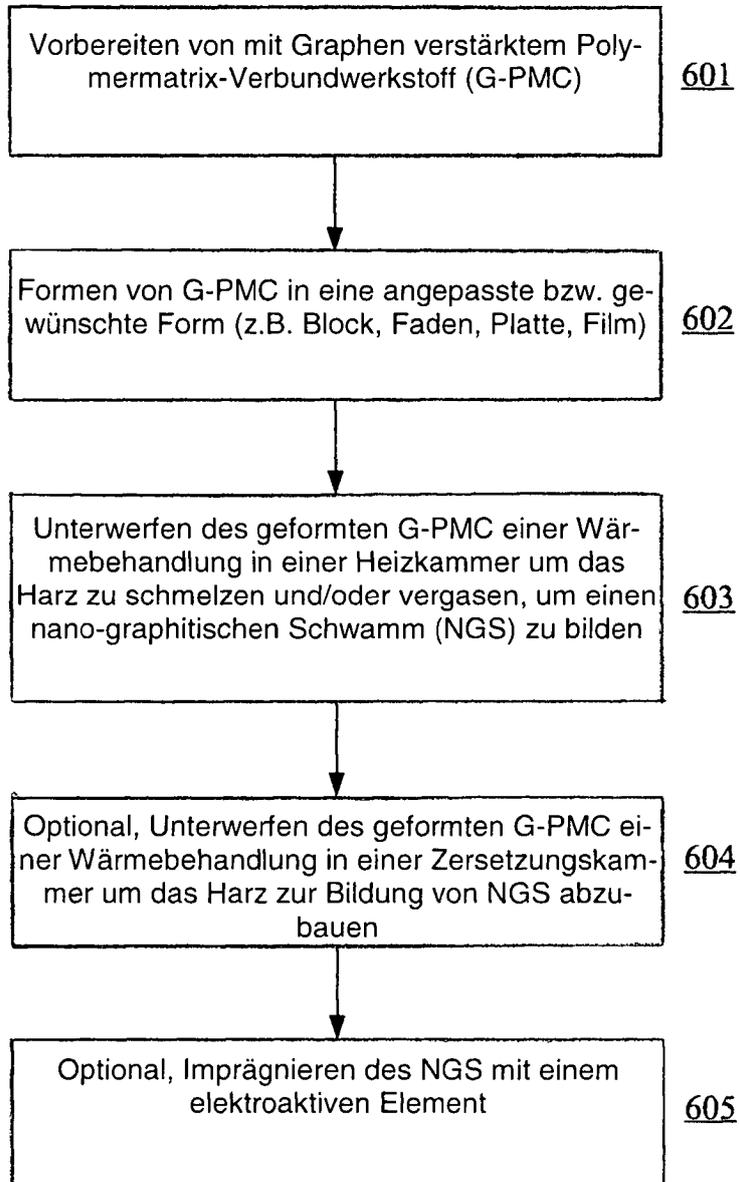


FIG. 6