



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109982965 A

(43)申请公布日 2019.07.05

(21)申请号 201780056369.6

(22)申请日 2017.09.13

(66)本国优先权数据

201610822221.6 2016.09.13 CN

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.03.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/051267 2017.09.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/052934 EN 2018.03.22

(71)申请人 罗杰斯公司

地址 美国亚利桑那州

申请人 清华大学

(72)发明人 仲洋 刘磊 姜晶 张莉 陈克新

田兆波 葛一瑶

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 蔡胜有 苏虹

(51)Int.Cl.

C01B 21/064(2006.01)

C09K 5/08(2006.01)

H01L 23/34(2006.01)

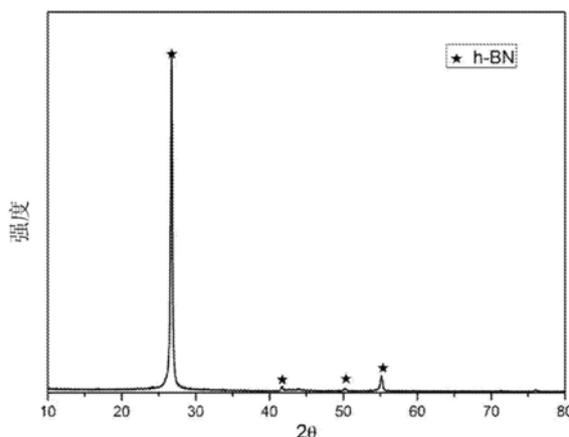
权利要求书2页 说明书12页 附图3页

(54)发明名称

通过模板法制备膨胀六方氮化硼的方法

(57)摘要

在一个实施方案中,用于制备膨胀六方氮化硼的方法包括:将硼化合物和碳模板混合在有机溶剂中;除去所述有机溶剂以提供所述硼化合物和所述碳模板的干燥混合物;在有效地提供包含六方氮化硼的粗制产物的条件下将所述干燥混合物暴露于含氮气体;从所述粗制产物中除去所述碳模板以提供所述膨胀六方氮化硼。



1. 一种用于制备膨胀六方氮化硼的方法,所述方法包括:
将硼化合物和碳模板混合在有机溶剂中;
除去所述有机溶剂以提供所述硼化合物和所述碳模板的干燥混合物;
在有效地提供包含六方氮化硼的粗制产物的条件下将所述干燥混合物暴露于含氮气体;
从所述粗制产物中除去所述碳模板以提供所述膨胀六方氮化硼。
2. 根据任意权利要求1所述的方法,其中所述硼化合物包括五硼酸胺、硼酸酯、硼砂、硼酸或其盐、焦硼酸或其盐、四硼酸或其盐、氧化硼、或者包含前述中一者或更多者的组合。
3. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中所述碳模板包括经表面处理的碳模板,所述经表面处理的碳模板包含复数个的从羟基官能团和羧基官能团中选择的一者或二者。
4. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中所述有机溶剂包括乙醇、甲醇、甘油、聚醚、或者包含前述中一者或更多者的组合。
5. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中所述混合在分散剂,优选地在阴离子表面活性剂,更优选地在十二烷基硫酸钠的存在下进行。
6. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中所述混合进行0.5小时至10小时,或者所述混合在0℃至60℃的温度下进行,或者二者兼具。
7. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中所述混合包括以下中的至少一者:混合大于或等于2小时、在混合期间超声振动、和湿式球磨混合。
8. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中所述混合物相对每1g的所述硼化合物和所述碳模板的总和包含5mL至200mL、或5mL至25mL、或5mL至15mL、或25mL至200mL的所述有机溶剂。
9. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中除去所述有机溶剂包括:将所述混合物加热、向所述混合物施加真空压力、将所述混合物冷冻干燥、或者前述中一者或更多者的组合。
10. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中所述干燥混合物相对每1g的所述硼化合物和所述碳模板的总和包含小于或等于1mL、或者0mL至0.1mL的所述有机溶剂。
11. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中在所述混合物中碳模板与硼化合物的摩尔比为1:0.2至1:2。
12. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,还包括在所述暴露之前,将所述干燥混合物铺展在石墨坩埚中。
13. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中所述暴露进行1小时至10小时。
14. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中所述暴露包括使氮气以40mL/分钟至1000mL/分钟、或60mL/分钟至200mL/分钟的流量流动。
15. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中所述暴露包括:
将所述干燥混合物以3℃/分钟至10℃/分钟的速率加热至100℃至500℃的第一温度;
保持所述第一温度0.5小时至3小时;

以3°C/分钟至10°C/分钟的速率加热至700°C至1100°C的第二温度；
保持所述第二温度0.5小时至3小时；
以3°C/分钟至10°C/分钟的速率加热至1200°C至1700°C的第三温度；以及
保持所述第三温度0.5小时至3小时。

16. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法，其中从所述粗制产物中除去所述碳模板以提供所述膨胀六方氮化硼包括在氧的存在下加热。

17. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法，还包括将所述膨胀六方氮化硼与聚合物混合以形成聚合物复合材料。

18. 一种膨胀六方氮化硼，其通过前述权利要求中任一项或更多项来制备。

19. 一种膨胀六方氮化硼，其具有20m²/g至100m²/g的比表面积，能够通过前述权利要求中任一项或更多项来制备。

20. 一种膨胀六方氮化硼，具有100mL/g至200mL/g的膨胀容积，其能够通过前述权利要求中任一项或更多项来制备。

21. 一种复合材料，包含：

聚合物基体；和

分散在所述聚合物基体中的根据前述权利要求中任一项或更多项所述的膨胀六方氮化硼。

22. 根据权利要求21所述的复合材料，其中所述复合材料具有第一传热表面和第二传热表面。

23. 根据权利要求21至22中任一项或更多项所述的复合材料，基于所述复合材料的总重量，包含1重量%至90重量%、或5重量%至80重量%、或1重量%至20重量%的所述膨胀六方氮化硼。

24. 根据权利要求21至23中任一项或更多项所述的复合材料，其中所述复合材料的平均厚度为0.1毫米至25毫米。

25. 根据权利要求21至24中任一项或更多项所述的复合材料，其中所述聚合物基体包括聚氨酯、有机硅聚合物、聚烯烃、聚酯、聚酰胺、氟化聚合物、聚环氧烷、聚乙烯醇、离聚物、乙酸纤维素、聚苯乙烯、或包含前述中至少一者的组合。

26. 根据权利要求21至25中任一项或更多项所述的复合材料，其中所述聚合物基体为可压缩泡沫。

27. 一种热管理组合件，包含根据权利要求21至26中一项或更多项所述的复合材料，其中所述复合材料接触至少一个外传热表面以将热从所述至少一个外传热表面传导走。

28. 根据权利要求27所述的热管理组合件，其中所述复合材料设置在发热构件的外表面与散热构件的外表面之间以在其间提供导热传递。

29. 根据权利要求28所述的热管理组合件，其中所述发热构件为电子元件或线路板，以及所述散热构件为散热器或线路板。

30. 一种制品，包含根据前述权利要求中任一项或更多项所述的膨胀六方氮化硼。

31. 根据权利要求30所述的制品，其中所述制品用于污水处理应用、军事应用或航空应用。

通过模板法制备膨胀六方氮化硼的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2016年9月13日提交的中国专利申请系列号201610822221.6的权益。相关申请通过引用整体并入本文。

背景技术

[0003] 膨胀石墨是通过使天然石墨鳞片经高温膨化而获得的疏松多孔物质。除了具有天然石墨本身的优异特性之外,膨胀石墨还具有天然石墨没有的特性,例如柔软性、压缩回弹性、吸附性、与生态环境的协调性、生物相容性和耐辐射性。由于这些有益特性,膨胀石墨在诸如高能电池材料、密封材料、生物医学、相变储热材料和环境保护的领域中逐渐获得许多重要应用。然而,石墨是良好的电导体,因此无法用于许多需要绝缘的应用,例如微电子封装。

[0004] 六方氮化硼的晶体结构与石墨相似,二者均具有六方晶系和通过分子键连接的多个层的层状结构。六方氮化硼具有非常好的润滑效果,常被称为“白石墨”。六方氮化硼不仅具有与石墨材料相似的结构和特性,而且还具有石墨没有的一些优异特性,例如电绝缘性、耐腐蚀性和良好的高温性能。如果可以制备出类似膨胀石墨结构特征的膨胀六方氮化硼,则其将在诸如电子、机械、环保和原子能的领域中具有广阔的应用前景。然而,六方氮化硼的层间结合的分子键远强于石墨的层间结合的分子键,使得通过采用通常用于制备膨胀石墨的方法(即插层、水洗、干燥和高温膨化)极难打开六方氮化硼的层间结合的分子键。因此,目前尚没有膨胀六方氮化硼产品,也没有关于制备膨胀六方氮化硼的报道。

[0005] 因此,存在用于成功制备六方膨胀氮化硼的方法。

发明内容

[0006] 本文公开了制备六方膨胀氮化硼的方法以及由其制造的六方膨胀氮化硼。

[0007] 在一个实施方案中,用于制备膨胀六方氮化硼的方法包括:将硼化合物和碳模板混合在有机溶剂中;除去有机溶剂以提供硼化合物和碳模板的干燥混合物;在有效地提供包含六方氮化硼的粗制产物的条件下将干燥混合物暴露于含氮气体;从粗制产物中除去碳模板以提供膨胀六方氮化硼。

[0008] 本文还公开了膨胀六方氮化硼。

[0009] 还公开了包含膨胀六方氮化硼和聚合物的复合材料。

[0010] 还公开了包含膨胀六方氮化硼的热管理组合件。

[0011] 还公开了包含膨胀六方氮化硼的制品。

[0012] 上述和其他特征通过以下附图和详细描述来例示。

附图说明

[0013] 以下附图是示例性实施方案,是为了说明制造六方膨胀氮化硼的方法和由其制造的六方膨胀氮化硼而提供的。附图为说明性实例,其不旨在将根据本公开内容制造的装置

限于本文所述的材料、条件或工艺参数。

- [0014] 图1是实施例1中合成的膨胀六方氮化硼的X射线衍射谱的图示；
[0015] 图2是实施例1中合成的膨胀六方氮化硼的显微结构的扫描电子显微 (SEM) 图像；
[0016] 图3是实施例2中合成的膨胀六方氮化硼的X射线衍射谱的图示；
[0017] 图4是实施例4中合成的膨胀六方氮化硼的X射线衍射谱的图示；
[0018] 图5是实施例4中合成的膨胀六方氮化硼的形貌的扫描电子显微图像；以及
[0019] 图6是实施例4中合成的膨胀六方氮化硼的形貌的扫描电子显微图像。

具体实施方式

[0020] 出乎意料地发现,六方膨胀氮化硼可以通过由碳模板模板化六方膨胀氮化硼来制备。具体地,该方法包括:将硼化合物和碳模板混合在有机溶剂中;除去有机溶剂以提供硼化合物和碳模板的干燥混合物;在有效地提供包含六方氮化硼的粗制产物的条件下将干燥混合物暴露于含氮气体;以及从粗制产物中除去碳模板以提供膨胀六方氮化硼。由于使用碳模板作为氮化硼的六方结构的直接模板,因此该方法可以有利地提供复制碳模板的形貌的氮化硼形貌,允许形成不同的形貌,例如颗粒状和纳米片形貌。

[0021] 该方法的益处在于,其可以用于制造大量具有高纯度(例如基于膨胀六方氮化硼的总重量为95重量百分比(重量%)至100重量%、或99重量%至100重量%)的膨胀六方氮化硼。该方法可以是环境友好的,因为其可以使用环境友好的硼源和碳源,并且由于石墨的碳源易于降解,因此可以避免酸洗和水洗步骤。

[0022] 该方法包括将硼化合物和碳模板混合在有机溶剂中。硼化合物可以包括在下述碳热还原和氮化条件下产生氮化硼的任何含硼化合物。可以使用含氧的硼化合物,包括各种盐和水合物。含氧的硼化合物可以为五硼酸胺、硼酸酯、硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、硼酸(H_3BO_3)或其盐、焦硼酸($\text{B}_4\text{H}_2\text{O}_7$)或其盐、四硼酸($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$)或其盐、氧化硼(B_2O_3)、或者包含前述中一者或更多者的组合。五硼酸胺包括任何胺盐,例如式 $\text{B}_5\text{O}_8^-\text{NR}_4^+$ 或 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-\text{NR}_4^+$ 的胺盐,其中各R可以相同或不同,并且为氢或有机配体例如 C_{1-8} 烷基或 C_{4-8} 环烷基。可以使用五硼酸铵($\text{B}_5\text{O}_8^-\text{NR}_4^+$)。硼酸酯可以为任意的硼酸的酯,例如式 $\text{B}(\text{OR})_3$ 的酯,其中各R可以相同或不同,并且为有机配体,例如 C_{1-12} 烷基有机配体,如 C_{1-12} 烷基。各种酸的相应盐可以具有任意反离子,例如铵、磷、碱金属、碱土金属、或者包含前述中一者或更多者的组合。硼化合物可以包括硼酸、焦硼酸、氧化硼、或者包含前述中一者或更多者的组合。硼化合物可以包括氧化硼。

[0023] 碳模板可以包括膨胀石墨(也被称为膨胀碳、可膨胀石墨或插层石墨)、碳纤维、石墨膜、石墨烯、活性炭、碳纳米管、或包含前述中至少一者的组合。碳模板可以包括膨胀石墨,并且可以被称为石墨模板。膨胀石墨可以通过在各石墨烯层之间插入插层材料并加热插层材料以迫使各石墨烯层彼此分离来制备。所得的膨胀石墨可以具有手风琴状形貌。碳模板可以包括经表面处理的碳模板以提高硼化合物吸附至碳模板上的能力。例如,碳模板可以经表面处理以包含羟基官能团和羧基官能团中的一者或两者。

[0024] 有机溶剂可以包括 C_{1-6} 烷醇(例如,乙醇、甲醇、丙醇、丁醇、戊醇和己醇)、多元醇(例如,甘油、季戊四醇、乙二醇和蔗糖)、聚醚(例如,聚乙二醇和聚丙二醇)、或者包含前述中一者或更多者的组合。有机溶剂可以包括乙醇、甲醇、甘油、聚乙二醇、或者包含前述中一

者或更多者的组合。

[0025] 混合物相对每1克(g)的硼化合物和碳模板的总和可以包含5毫升(mL)至200mL、或5mL至25mL、或5mL至15mL、或25mL至200mL的有机溶剂。

[0026] 混合物还可以包含分散剂以改善硼化合物和碳模板的分散。分散剂的类型可以取决于硼化合物的类型和碳模板的类型。分散剂可以是表面活性剂。表面活性剂可以是阴离子的、非离子的、阳离子的或两性离子的。表面活性剂优选为阴离子的。

[0027] 可以使用的阴离子表面活性剂为在其分子结构中具有C₈₋₃₆或C₈₋₂₂烷基或酰基和磺酸酯基或硫酸酯基的有机硫酸反应产物的碱金属盐、碱土金属盐、铵盐和胺盐。在一个实施方案中,分散剂包括十二烷基硫酸钠、月桂基硫酸钠、月桂醇醚硫酸钠(sodium laureth sulfate)、琥珀酸二辛酯磺酸钠、琥珀酸二己酯磺酸钠、全氟辛烷磺酸盐、全氟辛酸、或十二烷基苯磺酸钠。在一个实施方案中,分散剂为十二烷基硫酸钠。

[0028] 可以使用非离子表面活性剂,并且可以包括具有约1摩尔至约25摩尔环氧乙烷的C₈₋₂₂脂族醇乙氧基化物,其具有窄同系物分布的环氧乙烷(“窄范围乙氧基化物”)或宽同系物分布的环氧乙烷(“宽范围乙氧基化物”),优选具有约2摩尔至约18摩尔环氧乙烷的C₁₀₋₂₀脂族醇乙氧基化物。市售的这种类型的非离子表面活性剂的实例为来自Dow的分子量分布窄的TERGITOL 15-S-9(具有9摩尔环氧乙烷的C₁₁₋₁₅线性仲醇的缩合产物)、TERGITOL 24-L-NMW(具有6摩尔环氧乙烷的C₁₂₋₁₄线性伯醇的缩合产物)。可以使用的其他非离子表面活性剂包括C₆₋₁₂烷基酚的聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚环氧丁烷缩合物,例如每摩尔C₆₋₁₂烷基酚中具有4摩尔至25摩尔环氧乙烷,优选地每摩尔C₆₋₁₂烷基酚中具有5摩尔至18摩尔环氧乙烷的化合物。市售的这种类型的表面活性剂包括来自Dow的Igepal CO-630、TRITON X-45、X-114、X-100和X102、TERGITOL TMN-10、TERGITOL TMN-100X、和TERGITOL TMN-6(均为聚乙氧基化2,6,8-三甲基-壬基酚或其混合物)。

[0029] 基于硼化合物和碳模板的总重量,混合物可以包含0.01重量%至10重量%或0.1重量%至5重量%的分散剂。

[0030] 混合物的碳模板与硼化合物的摩尔比可以为1:0.2至1:2。

[0031] 混合可以在0摄氏度(°C)至60°C、或10°C至50°C、或15°C至35°C的温度下进行。混合可以进行0.5小时至10小时、或0.5小时至5小时、或0.5小时至1.5小时、或2小时至10小时、或5至9小时。混合时间可以对膨胀六方氮化硼的所得形貌具有影响。例如并且不受理论束缚,如果将颗粒状的碳模板进行剧烈混合和/或混合增加的混合时间(例如,大于或等于2小时),则混合可能导致石墨颗粒的破坏,从而形成石墨纳米片。因此,由石墨纳米片模板化的膨胀六方氮化硼导致形成膨胀六方氮化硼纳米片。如果混合是温和的和/或如果时间减少(例如,小于2小时),则颗粒状石墨形貌可以保持相对不被破坏,并且所得膨胀六方氮化硼将是颗粒状的。

[0032] 混合可以包括湿式球磨混合(wet ball mixing)。混合可以包括搅拌,例如用磁力搅拌棒搅拌。混合可以包括将混合物超声振动。可以将混合物超声振动1小时至5小时、或1小时至3小时。使用诸如搅拌大于或等于2小时、在混合期间超声振动、和湿式球磨混合的方法可以破坏颗粒状石墨的颗粒形貌,增加颗粒状石墨的可用于模板化的表面积,并且还可能形成石墨纳米片。

[0033] 在混合之后,可以除去有机溶剂以形成碳模板和硼化合物的干燥混合物。干燥混

合物可以通过以下中的一者或更多者来形成：将混合物加热、向混合物施加真空压力、和将混合物冷冻干燥。将混合物冷冻干燥可以具有的益处是，减少在除去有机溶剂期间与碳模板分离的硼化合物的量。干燥混合物相对每1g的硼化合物和碳模板的总和可以包含小于或等于1mL、或者0mL至0.1mL的有机溶剂。

[0034] 然后将干燥混合物暴露于有效地形成膨胀形式的六方氮化硼的条件。不受理论束缚，认为有效条件是碳热还原过程。由氧化硼起始，这样的碳热还原和氮化反应可以根据以下反应式进行：



[0036] 再次不受理论束缚，认为氮化硼在碳模板上形成以提供物理膨胀形式。

[0037] 可以通过使氮气流过干燥混合物1小时至10小时来对干燥混合物进行碳热还原和氮化反应(为了便于引用，在本文中也称为反应)以提供粗制产物。反应时间可以为1小时至15小时、或1小时至10小时、或3小时至10小时、或5小时至15小时。在暴露期间，氮气的流量可以为40毫升/分钟(mL/分钟)至1000mL/分钟、或60mL/分钟至200mL/分钟。

[0038] 反应可以在无氧环境中进行。例如，无氧环境按体积计可以包含小于或等于100份/百万份(ppm)、或者小于或等于10ppm的氧。反应可以在反应室中进行，例如在坩埚(例如，石墨坩埚或粘土坩埚)中进行。在反应室中可以将干燥混合物铺展开以形成薄层。薄层的层厚度可以小于或等于1毫米(mm)，或者为0.1mm至0.5mm。在暴露期间，反应室可以位于炉中，例如位于管式炉中。

[0039] 暴露可以在升高的温度下进行，例如在400°C至1600°C、或600°C至1500°C的温度下进行。使用合适的加热体系可以防止硼化合物经历除碳热还原和氮化反应之外的反应，从而避免降低膨胀六方氮化硼的产量。升高的温度可以以一个或多个、或者两个或多个、或者三个或多个加热阶段实现。加热阶段可以以1摄氏度/分钟(°C/分钟)至15°C/分钟或5°C/分钟至12°C/分钟的速率升高温度。如果使用单一加热阶段，则加热速率可以小于或等于5°C/分钟、或者小于或等于1°C/分钟。在每个加热阶段之后，可以在随后的加热阶段开始之前将温度保持一定时间，例如，1至5小时、或1至3小时。

[0040] 示例性加热可以包括：将干燥混合物以3°C/分钟至10°C/分钟的速率加热至100°C至500°C的第一温度；保持第一温度0.5小时至3小时；以3°C/分钟至10°C/分钟的速率加热至700°C至1100°C的第二温度；保持第二温度0.5小时至3小时；以3°C/分钟至10°C/分钟的速率加热至1200°C至1700°C的第三温度；并保持第三温度0.5小时至3小时。

[0041] 在反应之后，可以例如通过加热来从粗制产物中除去碳模板以提供膨胀六方氮化硼。用于除去碳模板的加热可以在氧气或空气下进行。用于除去碳模板的加热可以包括与硼化合物中的氧(如果存在的话，例如，如果硼化合物包含氧化硼的话)反应。用于除去碳模板的加热可以在500°C至1000°C、或600°C至900°C、或700°C至800°C的温度下进行。用于除去碳模板的加热可以进行1小时至15小时、或3小时至10小时、或3小时至8小时的时间。

[0042] 膨胀六方氮化硼的比表面积可以为20平方米/克(m²/g)至100m²/g、或70m²/g至100m²/g、或20m²/g至90m²/g。膨胀六方氮化硼的膨胀比容可以为100毫升/克(mL/g)至200mL/g、或140mL/g至200mL/g、或90mL/g至200mL/g。这些值可以使用布鲁诺-埃米特-特勒(Brunauer-Emmett-Teller, BET)方法测定。

[0043] 根据ASTM E1225-13，膨胀六方氮化硼的热导率可以为1瓦特/米-开尔文(W/m·K)

至2000W/m·K或更大,或者为1W/m·K至2000W/m·K、或10W/m·K至1800W/m·K、或100W/m·K至1600W/m·K、或1500W/m·K至2000W/m·K。此外,膨胀六方氮化硼的在室温(例如,25℃)下的电阻率可以为5欧姆-厘米(Ω -cm)至15 Ω -cm、或8 Ω -cm至12 Ω -cm;在室温下在 5.75×10^9 赫兹(Hz)下的介电常数为3至4,例如3.01至3.36;以及在室温下在 5.75×10^9 Hz下的损耗角正切为0.0001至0.001、或0.0003至0.0008,或者为0.0003至0.0008。

[0044] 本发明的方法可以实现膨胀六方氮化硼的有效、低成本制备,为进一步改善二维六方膨胀氮化硼纳米片或三维膨胀六方氮化硼颗粒的品质和产量打开了新的捷径,这可以为制造各向同性的具有高热导率的绝缘复合材料奠定坚实的基础。复合材料可以包含膨胀六方氮化硼和聚合物。聚合物可以包含热固性聚合物或热塑性聚合物。聚合物可以是泡沫。

[0045] 热固性聚合物源自经聚合或固化而能够不可逆地硬化并变成不可溶的热固性单体或预聚物(树脂),聚合或固化可以通过加热或暴露于辐射(例如,紫外光、可见光、红外光或电子束(e-beam)辐射)引发。热固性聚合物包括醇酸树脂、双马来酰亚胺聚合物、双马来酰亚胺三嗪聚合物、氰酸酯聚合物、苯并环丁烯聚合物、苯并噁嗪聚合物、邻苯二甲酸二烯丙酯聚合物、环氧树脂、羟甲基呋喃聚合物、蜜胺-甲醛聚合物、酚醛树脂(包括酚-甲醛聚合物如酚醛清漆和可溶性酚醛树脂)、苯并噁嗪、聚二烯例如聚丁二烯(包括其均聚物和共聚物,例如聚(丁二烯-异戊二烯))、聚异氰酸酯、聚脲、聚氨酯、氰脲酸三烯丙酯聚合物、异氰脲酸三烯丙酯聚合物、某些有机硅聚合物、和可聚合预聚物(例如,具有烯属不饱和性的预聚物,如不饱和聚酯、聚酰亚胺)等。预聚物可以例如与如下反应性单体聚合、共聚或交联:如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、氯苯乙烯、丙烯酸、(甲基)丙烯酸、(C₁₋₆烷基)丙烯酸酯、(C₁₋₆烷基)甲基丙烯酸酯、丙烯腈、乙酸乙烯酯、乙酸烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、或丙烯酰胺。预聚物的重均分子量可以为400道尔顿至10000道尔顿。

[0046] 如本文所使用的,术语“热塑性的”是指材料是塑性的或可变形的,当加热时熔化成液体,并且当充分冷却时冷冻成脆性的玻璃态。可以使用的热塑性聚合物的实例包括环烯烃聚合物(包括聚降冰片烯和包含降冰片烯基单元的共聚物,例如环状聚合物如降冰片烯与无环烯烃如乙烯或丙烯的共聚物)、含氟聚合物(例如,聚氟乙烯(PVF)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、氟化乙烯-丙烯(FEP)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚(乙烯-四氟乙烯)(PETFE)、全氟烷氧基(PFA))、聚缩醛(例如,聚氧乙烯和聚甲醛)、聚(C₁₋₆烷基)丙烯酸酯、聚丙烯酰胺(包括未经取代的和单-N-(C₁₋₈烷基)丙烯酰胺和二-N-(C₁₋₈烷基)丙烯酰胺)、聚丙烯腈、聚酰胺(例如,脂族聚酰胺、聚邻苯二甲酰胺和聚芳酰胺)、聚酰胺酰亚胺、聚酸酐、聚芳醚(例如,聚苯醚)、聚亚芳基醚酮(例如,聚醚醚酮(PEEK)和聚醚酮酮(PEKK))、聚亚芳基酮、聚亚芳基硫醚(例如,聚苯硫醚(PPS))、聚亚芳基砜(例如,聚醚砜(PES)、聚亚苯基砜(PPS)等)、聚苯并噁唑、聚苯并咪唑、聚苯并咪唑、聚碳酸酯(包括均聚碳酸酯和聚碳酸酯共聚物如聚碳酸酯-硅氧烷、聚碳酸酯-酯和聚碳酸酯-酯-硅氧烷)、聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚芳酯和聚酯共聚物如聚酯-醚)、聚醚酰亚胺(包括共聚物如聚醚酰亚胺-硅氧烷共聚物)、聚酰亚胺(包括共聚物如聚酰亚胺-硅氧烷共聚物)、聚(C₁₋₆烷基)甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酰胺(包括未经取代的和单-N-(C₁₋₈烷基)丙烯酰胺和二-N-(C₁₋₈烷基)丙烯酰胺)、聚烯烃(例如,聚乙烯如高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)和线性低密度聚乙烯(LLDPE)、聚丙烯、和其卤化衍生物(如聚四氟乙烯)、及其共聚物如乙烯- α -烯

烃共聚物)、聚噁二唑、聚甲醛、聚苯酞 (polyphthalide)、聚硅氮烷、聚硅氧烷 (有机硅)、聚苯乙烯 (包括共聚物如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 和甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯 (MBS))、聚硫化物、聚磺酰胺、聚磺酸酯、聚砷、聚硫酸酯、聚三嗪、聚脲、聚氨酯、乙烯基聚合物 (包括聚乙烯醇、聚乙烯酯、聚乙烯醚、聚卤乙烯 (例如, 聚氟乙烯)、聚乙烯酮、聚乙烯腈、聚乙烯硫醚和聚偏二氟乙烯) 等。可以使用包含前述热塑性聚合物中至少之一的组合。

[0047] 膨胀六方氮化硼可以以足以提供给复合材料合适的热导率、介电常数和机械性质的量包含在复合材料中。基于复合材料的总重量, 膨胀六方氮化硼可以以1重量%至90重量%、或1重量%至85重量%、或5重量%至80重量%、或1重量%至20重量%的量存在于复合材料中。复合材料的根据ASTM D5470-12测量的热导率可以为 $1\text{W/m}\cdot\text{K}$ 或更大、或者 $2\text{W/m}\cdot\text{K}$ 或更大、或者 $4\text{W/m}\cdot\text{K}$ 或更大、或者 $1\text{W/m}\cdot\text{K}$ 至 $50\text{W/m}\cdot\text{K}$ 。复合材料的例如在室温下在 $5.75\times 10^9\text{Hz}$ 下测量的介电常数可以为1.5至15、或3至12、或4至10。复合材料的热膨胀系数可以为1份每百万份每摄氏度 (ppm/ $^{\circ}\text{C}$) 至50ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 、或2ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 至40ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 、或4ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 至30ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 。

[0048] 复合材料还可以包含另外的填料, 例如用于调节复合材料的介电特性的填料。可以使用低膨胀系数的填料, 例如玻璃珠、二氧化硅或研磨的微玻璃纤维。可以使用热稳定性纤维, 例如芳族聚酰胺或聚丙烯腈。代表性填料包括二氧化钛 (金红石和锐钛矿)、钛酸钡 (BaTiO_3)、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 、钛酸锶、熔凝的无定形二氧化硅、刚玉、硅灰石、聚芳酰胺纤维 (例如来自DuPont的KEVLARTM)、玻璃纤维、石英、氮化铝、碳化硅、氧化铍、氧化铝、氧化镁、云母、滑石、纳米粘土、铝硅酸盐 (天然的和合成的) 和煅制二氧化硅 (例如Cab-0-Sil, 可从Cabot Corporation获得), 其各自可以单独使用或以组合的形式使用。

[0049] 膨胀六方氮化硼可以用于热管理应用, 例如用于热管理组合件。热管理组合件可以包含复合材料, 其中复合材料接触至少一个外传热表面以将热从至少一个外传热表面传导走。复合材料可以设置在发热构件的外表面和散热构件的外表面之间, 以在其间提供导热传递。发热构件可以是电子元件或线路板, 散热构件可以是散热器或线路板。

[0050] 一种制品可以包含膨胀六方氮化硼。该制品可以用于污水处理应用、军事应用或航空应用。

[0051] 在一个实施方案中, 本方法是无机非金属粉末材料领域中的通过碳热还原和氮化反应制备膨胀六方氮化硼的方法, 特别是使用模板法以一步反应制备膨胀六方氮化硼的方法。该方法可以包括: (1) 将硼化合物、碳模板和有机溶剂以给定比例混合并搅拌, 然后通过蒸发来干燥, 以获得硼化合物和膨胀石墨或可膨胀石墨的混合物; (2) 将(1)中获得的混合物放入石墨坩埚中, 在流动的氮气中通过碳热还原进行氮化反应1小时至10小时; 以及(3) 从(2)中获得的产物中除去多余的碳, 以最终获得比表面积为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 至 $100\text{m}^2/\text{g}$ 且膨胀比容为 30mL/g 至 200mL/g 或 100mL/g 至 200mL/g 的纯膨胀六方氮化硼。

[0052] 本公开内容的创新特征在于, 可以使用膨胀石墨作为模板和反应物, 并且可以在合适的分散剂和合理的加热过程的辅助下利用碳热还原和氮化反应来以一个反应步骤有效地制备纯膨胀六方氮化硼。使用合适的分散剂可以确保硼化合物的高溶解度并保持石墨的良好分散, 从而使得硼化合物和石墨能够均匀混合, 同时保持其间的良好浸渗。碳模板可以用作起始材料; 其不仅可以充当碳热还原和氮化反应的碳源, 而且碳模板还可以用作通过碳热还原以生产六方氮化硼的原位氮化反应的模板。

[0053] 本方法是使用廉价起始材料的简单且有效的方法。所制备的膨胀六方氮化硼可以是疏松且多孔的,具有大的比表面积。在混合期间使用有机溶剂作为分散剂不仅可以确保硼化合物与碳模板的均匀混合,而且有机溶剂可以通过在低温烘箱中加热来除去,从而消除了对于其他制备方法中使用的用于分离和除去杂质的复杂下游过程的需要。

[0054] 本方法可以使用过量的碳模板以确保粗制产物中没有残留的硼化合物,并且可以通过用于通过加热除去碳的简单一步法来完全除去多余的碳模板,以生产高纯度的六方氮化硼。

[0055] 本方法可以在碳热还原和氮化反应期间使用合适的加热体系,从而确保硼化合物可以与碳模板和氮气直接且完全地反应,使得产物转化率高。

[0056] 所使用的起始材料如碳模板、硼化合物和有机溶剂都是容易获得且廉价的,因此可以降低工业生产的成本,促进纯膨胀氮化硼的大规模工业生产。

[0057] 通过本方法生产的膨胀氮化硼可以是疏松的,并且其片材可以容易地剥离开,因此可以为后续研究二维六方氮化硼的大尺寸片材的有效生产提供捷径。

[0058] 提供以下实施例来说明具有提高的热容量的制品。这些实施例仅仅是说明性的,并不旨在将根据本公开内容制造的装置限制于其中所述的材料、条件或工艺参数。显然,所描述的实施例仅仅是本公开内容的实施例的一些而不是全部。本领域技术人员在不作任何创造性劳动的情况下基于本公开内容中的实施例所获得的所有其他实施例均包括在本公开内容的保护范围内。以下实施例及其中的特征可以在不发生冲突的情况下彼此组合。

[0059] 实施例

[0060] 在实施例中,使用X射线衍射仪来分析膨胀六方氮化硼,并使用扫描电子显微镜来观察膨胀六方氮化硼的形貌。

[0061] 实施例1:膨胀六方氮化硼的制备

[0062] 通过将5g硼酸溶解在75mL乙醇中,然后添加1g膨胀石墨来形成混合物。将混合物使用磁力搅拌棒搅拌8小时。搅拌之后,将经搅拌的粘性液体混合物放入90℃的烘箱中进行干燥,以获得硼化合物和膨胀石墨的干燥混合物。然后将干燥混合物平铺在石墨坩埚中,并放入管式炉中。在100mL/分钟的N₂流量下,将管式炉以10℃/分钟的速率加热至400℃的第一温度并保持在该第一温度2小时,然后以10℃/分钟的速率加热至800℃的第二温度并保持在该第二温度2小时,然后以5℃/分钟的速率加热至1400℃的第三温度并保持在该第三温度2.5小时,最后冷却至室温。一旦反应完成,将获得的粗制产物放入马弗炉中并保持在620℃的温度5小时,以除去多余的碳,最后获得白色粉末形式的膨胀六方氮化硼,其比表面积为73m²/g,且膨胀比容为148mL/g。该膨胀六方氮化硼的X射线衍射谱示于图1中。SEM图像示于图2中。

[0063] 实施例2:膨胀六方氮化硼的制备

[0064] 通过将9g硼酸溶解在75mL乙醇中,然后添加1g膨胀石墨来形成混合物。将混合物使用磁力搅拌棒搅拌8小时。搅拌之后,将经搅拌的粘性液体混合物放入90℃的烘箱中进行干燥,以获得硼化合物和膨胀石墨的干燥混合物。然后将干燥混合物平铺在石墨坩埚中,并放入管式炉中。在100mL/分钟的N₂流量下,将管式炉以10℃/分钟的速率加热至400℃的第一温度并保持在该第一温度2小时,然后以10℃/分钟的速率加热至800℃的第二温度并保持在该第二温度2小时,然后以5℃/分钟的速率加热至1400℃的第三温度并保持在该第三

温度2.5小时,最后冷却至室温。一旦反应完成,将获得的粗制产物放入马弗炉中并保持在620°C的温度5小时,以除去多余的碳,最后获得白色粉末形式的膨胀六方氮化硼,其比表面积为30m²/g,且膨胀比容为94mL/g。

[0065] 该膨胀六方氮化硼的X射线衍射谱示于图3中。

[0066] 实施例3:在加热期间使用单一加热步骤

[0067] 通过将5g氧化硼溶解在75mL甲醇中,然后添加1g膨胀石墨来形成混合物。将混合物使用磁力搅拌棒搅拌1小时。搅拌之后,将经搅拌的粘性液体混合物放入90°C的烘箱中进行干燥,以获得硼化合物和膨胀石墨的干燥混合物。然后将干燥混合物平铺在石墨坩埚中,并放入管式炉中。在100mL/分钟的N₂流量下,将管式炉以5°C/分钟的速率加热至1400°C的温度并保持在该温度2.5小时,然后冷却至室温。一旦反应完成,将获得的粗制产物放入马弗炉中并保持在750°C的温度5小时,以除去多余的碳,但是最后未获得膨胀白色粉末。

[0068] 实施例4:混合期间的搅拌时间减少的影响

[0069] 通过将5g氧化硼溶解在75mL甲醇中,然后添加1g膨胀石墨来形成混合物。将混合物使用磁力搅拌棒搅拌1小时。搅拌之后,将经搅拌的粘性液体混合物放入90°C的烘箱中进行干燥,以获得硼化合物和膨胀石墨的干燥混合物。然后将干燥混合物平铺在石墨坩埚中,并放入管式炉中。在100mL/分钟的N₂流量下,将管式炉以10°C/分钟的速率加热至400°C的第一温度并保持在该第一温度1小时,然后以5°C/分钟的速率加热至800°C的第二温度并保持在该温度2小时,然后以5°C/分钟的速率加热至1400°C的第三温度并保持在该第三温度2.5小时,然后最终冷却至室温。一旦反应完成,将获得的粗制产物放入马弗炉中并保持在750°C的温度5小时,以除去多余的碳,最后获得白色粉末形式的膨胀六方氮化硼,其比表面积为81m²/g,且膨胀比容为193mL/g。

[0070] 该膨胀六方氮化硼的X射线衍射谱示于图4中。SEM图像示于图5和图6中。

[0071] 结果

[0072] 图1中的实施例1的XRD结果示出,形成了膨胀六方氮化硼,并且出乎意外地在膨胀六方氮化硼中不存在残留硼酸。不受理论束缚,认为该结果可能是由于在碳热还原和氮化反应中膨胀石墨过量存在。图1还示出,膨胀六方氮化硼也不含残留膨胀石墨,表明可完全除去膨胀石墨。换言之,在略微过量的膨胀石墨的情况下,所得膨胀六方氮化硼可以不含残留硼化合物和残留膨胀石墨二者,因为可以通过一步除碳过程完全除去膨胀石墨。

[0073] 图3中的实施例2的XRD结果也示出,形成了膨胀六方氮化硼,但还示出,在膨胀六方氮化硼中存在一定量的残留硼酸。不受理论束缚,认为该结果可能是由于在碳热还原和氮化反应中硼酸过量存在。虽然可以通过后续处理(例如离心)除去残留硼化合物,但这些处理是复杂的并且难以除去所有残留硼化合物。

[0074] 将实施例2与实施例1进行比较,可以看出,通过增加硼化合物相对于膨胀石墨的初始量,可以增大比表面积和膨胀比容。这些增大的值可能是由于在膨胀六方氮化硼中存在残留硼化合物。

[0075] 通过将实施例3与实施例4进行比较,可以看出,碳热还原和氮化反应期间的加热方法可以决定是否形成膨胀六方氮化硼。例如,实施例3示出,当加热方法不包括多个加热阶段时,不形成膨胀六方氮化硼,表明分阶段加热可以在膨胀六方氮化硼的生产中起重要作用。相反地,使用相同量的氧化硼和膨胀石墨,图4中的实施例4的XRD结果示出,产生了纯

的六方氮化硼。

[0076] 图5和图6是以不同放大倍率拍摄的实施例4的膨胀六方氮化硼的SEM图像。从图5中可以看出,当加热分阶段进行时,膨胀碳模板的初始外观复制在膨胀六方氮化硼中。从图6中可以看出,在微观的片之间呈现楔形腔型(wedged-cavity-type)交叉。这种交叉类型可以在改善包含膨胀六方氮化硼的复合材料的纵向热导率方面具有积极作用。

[0077] 在比较分别在图2和图5中的实施例1和实施例4中形成的膨胀六方氮化硼的形貌时,可以看出,实施例1的膨胀六方氮化硼以纳米片的形式存在,而实施例4的膨胀六方氮化硼是颗粒状的。不受理论束缚,认为不同的形貌是由于混合物的搅拌时间不同。认为实施例1中的增加的磁力搅拌时间引起膨胀石墨破碎成分离的片,使得复制所得的膨胀六方氮化硼以片形式分布,并且膨胀效果不显著。相反地,实施例4的仅1小时的短磁力搅拌时间不足以使膨胀石墨颗粒破碎,并且由膨胀石墨颗粒模板化的所得膨胀六方氮化硼呈现颗粒状形貌。

[0078] 以下列出了本公开内容的非限制性实施方案。

[0079] 实施方案1.一种用于制备膨胀六方氮化硼的方法,包括:将硼化合物和碳模板混合在有机溶剂中;除去所述有机溶剂以提供所述硼化合物和所述碳模板的干燥混合物;在有效地提供包含六方氮化硼的粗制产物的条件下将所述干燥混合物暴露于含氮气体;从所述粗制产物中除去所述碳模板以提供所述膨胀六方氮化硼。

[0080] 实施方案2.根据前述实施方案中任一项或更多项所述的方法,其中所述硼化合物包括五硼酸胺、硼酸酯、硼砂、硼酸或其盐、焦硼酸或其盐、四硼酸或其盐、氧化硼、或者包含前述中一者或更多者的组合。

[0081] 实施方案3.根据前述实施方案中任一项或更多项所述的方法,其中所述碳模板包括经表面处理的碳模板,所述经表面处理的碳模板包含复数个的羟基官能团和羧基官能团中的一者或二者。

[0082] 实施方案4.根据前述实施方案中任一项或更多项所述的方法,其中所述有机溶剂包括乙醇、甲醇、甘油、聚醚、聚丙醇、或者包含前述中一者或更多者的组合。

[0083] 实施方案5.根据前述实施方案中任一项或更多项所述的方法,其中所述混合在0℃至60℃的温度下进行。

[0084] 实施方案6.根据前述实施方案中任一项或更多项所述的方法,其中所述混合进行0.5小时至10小时。

[0085] 实施方案7.根据前述实施方案中任一项或更多项所述的方法,其中所述混合包括以下中的至少一者:混合大于或等于2小时、在混合期间超声振动、和湿式球磨混合。

[0086] 实施方案8.根据前述实施方案中任一项或更多项所述的方法,其中混合物相对每1g的所述硼化合物和所述碳模板的总和包含5mL至200mL、或5mL至25mL、或5mL至15mL、或25mL至200mL的有机溶剂。

[0087] 实施方案9.根据前述实施方案中任一项或更多项所述的方法,其中除去所述有机溶剂包括:将所述混合物加热、向所述混合物施加真空压力、将所述混合物冷冻干燥、或者前述中一者或更多者的组合。

[0088] 实施方案10.根据前述实施方案中任一项或更多项所述的方法,其中所述干燥混合物相对每1g的所述硼化合物和所述碳模板的总和包含小于或等于1mL、或者0mL至0.1mL

的所述有机溶剂。

[0089] 实施方案11.根据前述实施方案中任一项或更多项所述的方法,其中在所述混合物中碳模板与硼化合物的摩尔比为1:0.2至1:2。

[0090] 实施方案12.根据前述实施方案中任一项或更多项所述的方法,在所述暴露之前,还包括将所述干燥混合物铺展在石墨坩锅中。

[0091] 实施方案13.根据前述实施方案中任一项或更多项所述的方法,其中所述暴露进行1小时至10小时。

[0092] 实施方案14.根据前述实施方案中任一项或更多项所述的方法,其中所述暴露包括使氮气以40mL/分钟至1000mL/分钟、或60mL/分钟至200mL/分钟的流量流动。

[0093] 实施方案15.根据前述实施方案中任一项或更多项所述的方法,其中所述暴露包括:将所述干燥混合物以3°C/分钟至10°C/分钟的速率加热至100°C至500°C的第一温度;保持所述第一温度0.5小时至3小时;以3°C/分钟至10°C/分钟的速率加热至700°C至1100°C的第二温度;保持所述第二温度0.5小时至3小时;以3°C/分钟至10°C/分钟的速率加热至1200°C至1700°C的第三温度;以及保持所述第三温度0.5小时至3小时。

[0094] 实施方案16.根据前述实施方案中任一项或更多项所述的方法,其中从所述粗制产物中除去所述碳模板以提供所述膨胀六方氮化硼包括在氧的存在下加热。

[0095] 实施方案17.根据前述实施方案中任一项或更多项所述的方法,还包括将所述膨胀六方氮化硼与聚合物混合以形成聚合物复合材料。

[0096] 实施方案18.一种膨胀六方氮化硼,根据前述实施方案中任一项或更多项来制备。

[0097] 实施方案19.一种膨胀六方氮化硼,具有20m²/g至100m²/g的比表面积,可以根据前述实施方案中任一项或更多项来制备。

[0098] 实施方案20一种膨胀六方氮化硼,具有100mL/g至200mL/g的膨胀体积,可以根据前述实施方案中任一项或更多项来制备。

[0099] 实施方案21.一种复合材料,包含:聚合物基体;和分散在所述聚合物基体中的根据前述实施方案中任一项或更多项所述的膨胀六方氮化硼。

[0100] 实施方案22.根据实施方案21所述的复合材料,其中所述复合材料具有第一传热表面和第二传热表面。

[0101] 实施方案23.根据实施方案21至22中任一项或更多项所述的复合材料,基于所述复合材料的总重量,包含1重量%至90重量%、或5重量%至80重量%、或1重量%至20重量%的膨胀氮化硼填料。

[0102] 实施方案24.根据实施方案21至23中任一项或更多项所述的复合材料,其中所述复合材料的平均厚度为0.1毫米至25毫米。

[0103] 实施方案25.根据实施方案21至24中任一项或更多项所述的复合材料,其中所述聚合物基体包括聚氨酯、有机硅、聚烯烃、聚酯、聚酰胺、氟化聚合物、聚环氧烷、聚乙烯醇、离聚物、乙酸钠纤维素、聚苯乙烯、或包含前述中至少一者的组合。

[0104] 实施方案26.根据实施方案21至25中任一项或更多项所述的复合材料,其中所述聚合物基体为可压缩泡沫。

[0105] 实施方案27.一种热管理组合件,包含根据实施方案21至26中一项或更多项所述的复合材料,其中所述复合材料接触至少一个外传热表面以将热从所述至少一个外传热表

面传导走。

[0106] 实施方案28.根据实施方案27所述的热管理组合件,其中所述复合材料设置在发热构件的外表面与散热构件的外表面之间以在其间提供导热传递。

[0107] 实施方案29.根据实施方案28所述的热管理组合件,其中所述发热构件为电子元件或线路板,以及所述散热构件为散热器或线路板。

[0108] 实施方案30.一种制品,包含根据前述实施方案中任一项或更多项所述的膨胀六方氮化硼。

[0109] 实施方案31.根据实施方案30所述的制品,其中所述制品用于污水处理应用、军事应用或航空应用。

[0110] 实施方案32.根据前述中任一项或更多项所述的方法,其中所述混合在分散剂,优选地在阴离子表面活性剂,更优选地在十二烷基硫酸钠的存在下进行。

[0111] 组合物、方法和制品可以替代地包括本文公开的任何合适的材料、步骤或组分,或者由本文公开的任何合适的材料、步骤或组分组成,或者基本上由本文公开的任何合适的材料、步骤或组分组成。组合物、方法和制品可以另外地或替代地被配制成不包括或基本上不包括实现组合物、方法和制品的功能或目的非必需的任何材料(或物质)、步骤或组分。

[0112] 没有明确数量词修饰并不表示限制数量,而是表示存在至少一个所提及的项目。除非上下文另外明确指出,否则术语“或”意指“和/或”。在整个说明书中对“实施方案”、“另一个实施方案”、“一些实施方案”等的提及意指结合该实施方案描述的特定要素(例如,特征、结构、步骤或特性)包括在本文所述的至少一个实施方案中,并且可以存在或可以不存在于其他实施方案中。此外,应该理解,所描述的要素可以在多个实施方案中以任何合适的方式组合。

[0113] 一般而言,组合物、方法和制品可以替代地包括本文公开的任何成分、步骤或组分,由本文公开的任何成分、步骤或组分组成,或者基本上由本文公开的任何成分、步骤或组分组成。组合物、方法和物品可以另外地或替代地配制、进行或制造成不包括或基本上不包括实现本发明权利要求书的功能或目的非必需的任何成分、步骤或组分。

[0114] 除非本文中另有说明,否则所有的测试标准都是在本申请的提交日(或者,如果要求优先权的话,则为其中出现测试标准的最早优先权申请的提交日)之前生效的最新标准。

[0115] 涉及同一组分或特性的所有范围的端点包括端点,可独立组合,并且包括所有中间点和范围。例如,“最多至25重量%、或5重量%至20重量%”的范围包括端点以及“5重量%至25重量%”的范围的所有中间值如10重量%至23重量%等。

[0116] 术语“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物等。此外,“包含前述中至少一者的组合”意指列表独立地包括各个要素,以及该列表中的两个或更多个要素的组合,以及该列表中的至少一个要素与相似的未提名的要素的组合。

[0117] 除非另外限定,否则本文中使用的技术和科学术语具有与本公开内容所属领域的技术人员通常理解的含义相同的含义。

[0118] 所有引用的专利、专利申请和其他参考文献通过引用整体并入本文。然而,如果本申请中的术语与所并入的参考文献中的术语相矛盾或冲突,则本申请的术语优先于所并入的参考文献的冲突术语。

[0119] 虽然已经描述了特定实施方案,但是申请人或本领域其他技术人员可能会想到目

前无法预料或可能无法预料的替代、修改、变型、改进和实质等同方案。因此,所提交的所附权利要求书以及可能对其进行的修改旨在涵盖所有这样的替代、修改、变型、改进和实质等同方案。

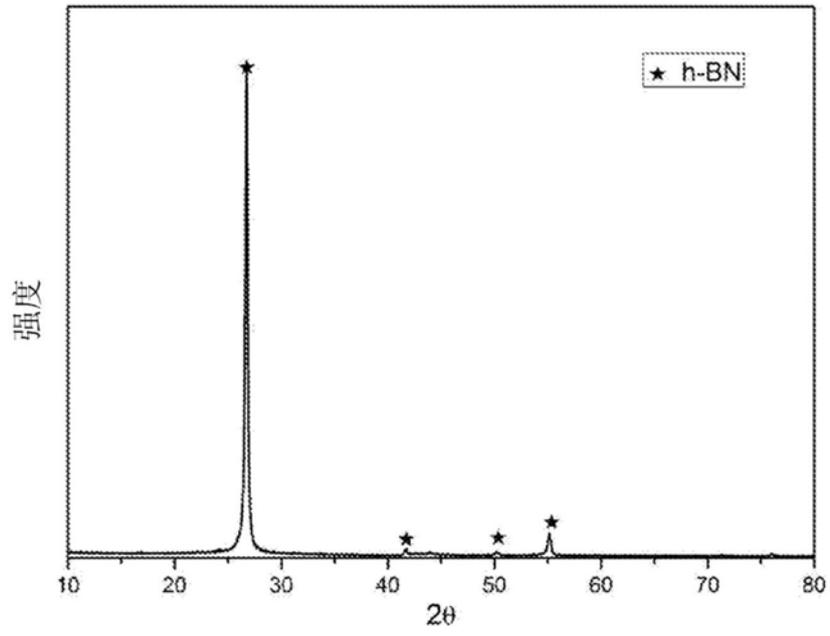


图1

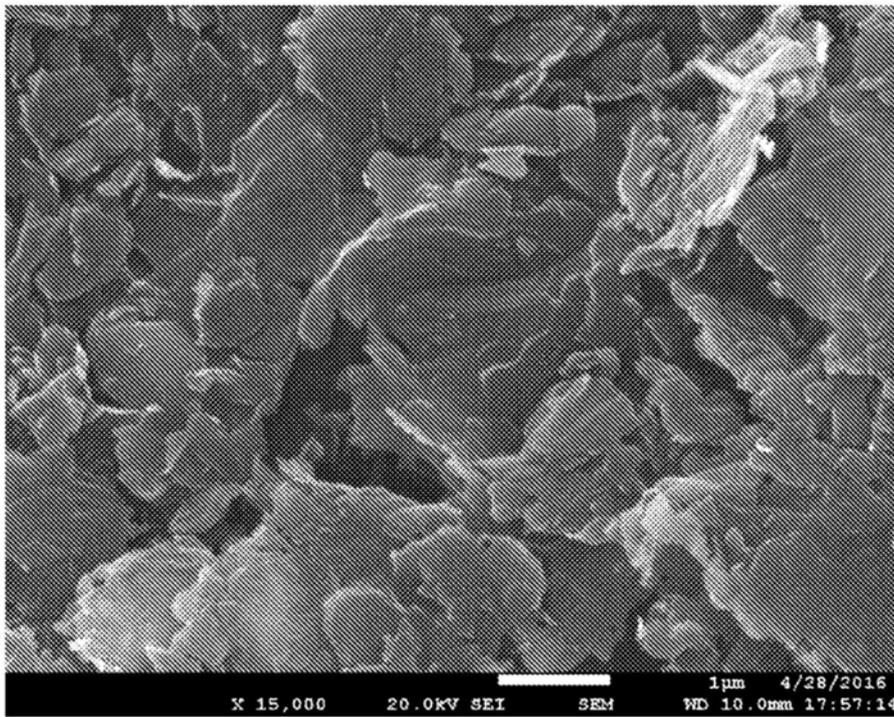


图2

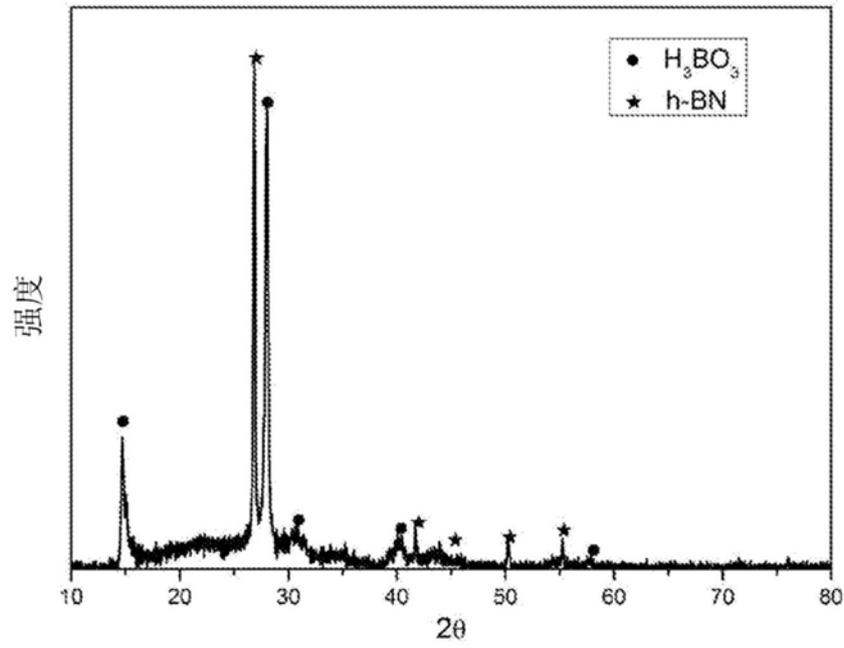


图3

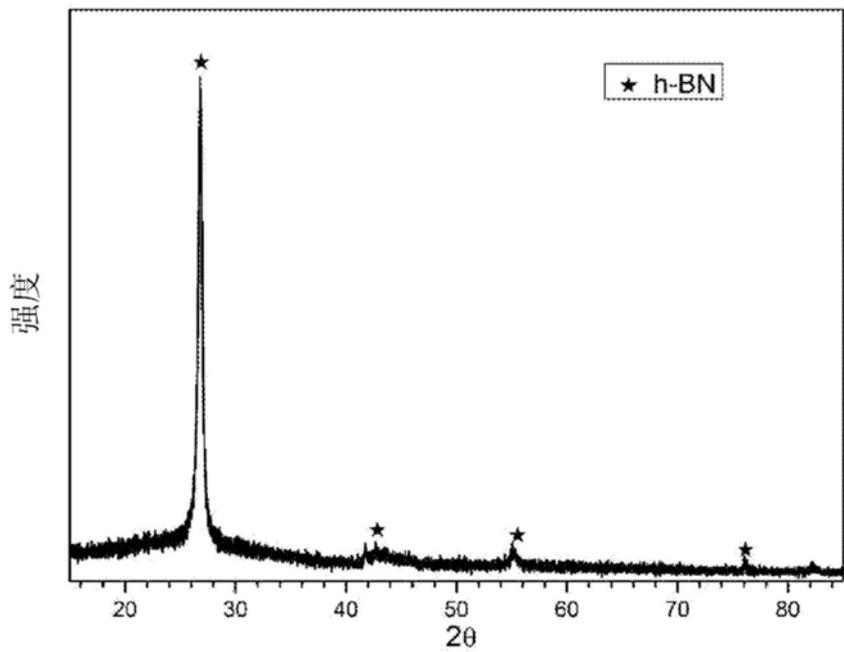


图4

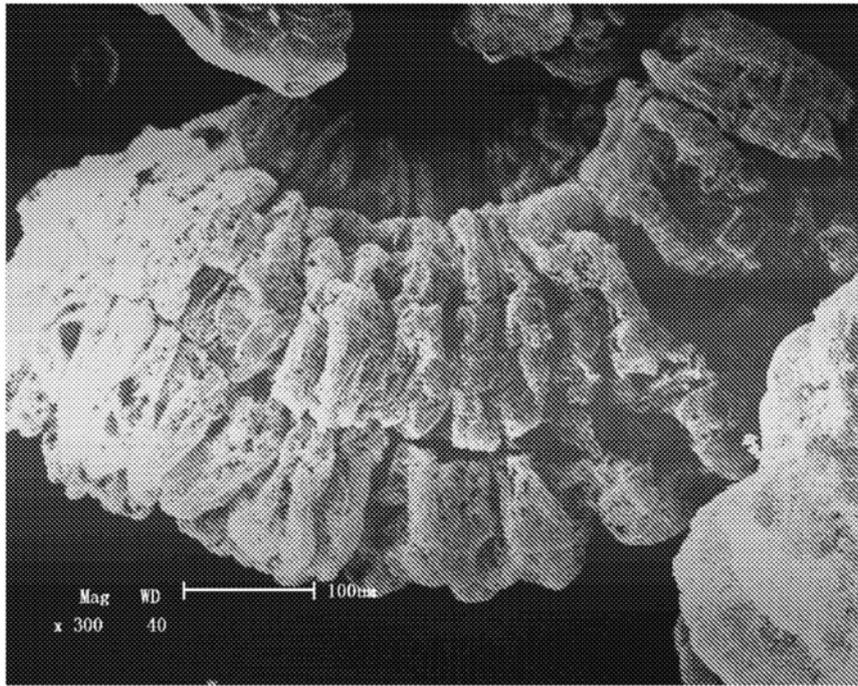


图5

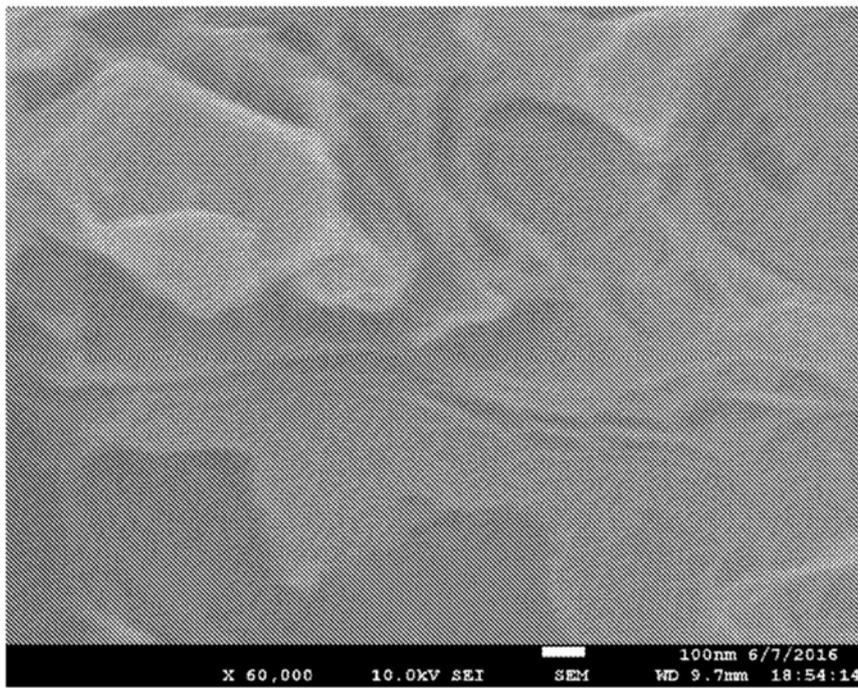


图6