(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108779385 B
(45)授权公告日 2022.01.28

(21)申请号 201680073512.8
(22)申请日 2016.10.14
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108779385 A
(43)申请公布日 2018.11.09
(30)优先权数据
2015904217 2015.10.15 AU
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/AU2016/000352 2016.10.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/063024 EN 2017.04.20

(73)专利权人 福莱克斯-G私人有限公司
地址 澳大利亚堪培拉
(72)发明人 申农·马克·诺特利
(74)专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713
代理人 康健 王思琪

(51)Int.Cl.
C09K 5/06(2006.01)
B82Y 30/00(2006.01)
B82Y 40/00(2006.01)
C08J 3/205(2006.01)
C08K 3/04(2006.01)
C09K 5/08(2006.01)
审查员 于辉辉

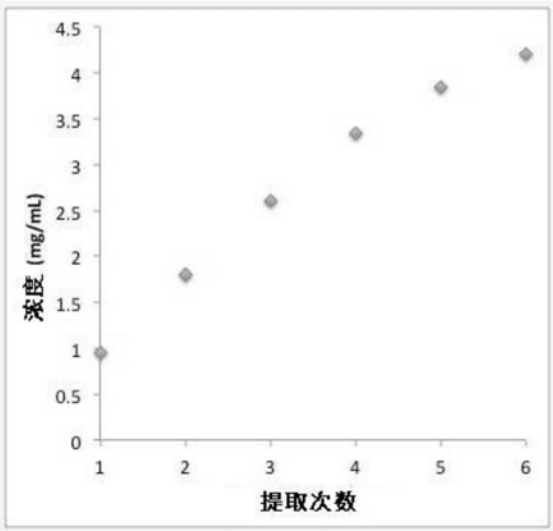
权利要求书2页 说明书14页 附图2页

(54)发明名称

将片晶样颗粒从含水介质中提取到非水介质中

(57)摘要

本发明涉及制备片晶样颗粒在非水介质中的分散体的方法。所述方法包括将所述颗粒在水中的分散体与非水介质混合，以提供包含非水介质、水和所述颗粒的混合物，然后从所述混合物中除去水。



CN 108779385 B

1.一种制备片晶样颗粒在非水介质中的分散体的方法,所述方法包括:

a)将所述颗粒在水中的分散体与所述非水介质混合,以提供包含所述非水介质、水和颗粒的混合物,其中所述片晶样颗粒在其表面上具有完整的表面活性剂单层,和

b)从所述混合物中除去所述水,其中所述片晶样颗粒包含石墨烯;

其中所述非水介质在25℃是液体,且所述非水介质选自苯甲醇、乙二醇醚、低聚醚、反应性胺、偶极非质子溶剂和卤化介质;

所述表面活性剂是非离子的;和

所述颗粒在水中的分散体包含能够与所述表面活性剂络合的盐。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述表面活性剂是聚合表面活性剂。

3.根据权利要求1所述的方法,其中所述盐是多价阳离子盐。

4.根据权利要求3所述的方法,其中所述盐是氯化铁。

5.根据权利要求1所述的方法,包括在步骤a)之前将所述盐加入到所述水中。

6.根据权利要求1所述的方法,包括在水中剥离层状材料以制备所述片晶样颗粒在水中的分散体的步骤。

7.根据权利要求6所述的方法,其中所述剥离步骤包括在所述表面活性剂的水溶液中超声处理层状材料足够的时间,以在所述溶液中形成所述片晶样颗粒,其中在所述超声处理过程中,始终保持所述表面活性剂在所述溶液中的浓度足以在所述溶液中的所述层状材料和所述片晶样颗粒的表面上形成完整的单层。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中:

·所述非水介质的蒸气压低于水的蒸气压,并且

·步骤b)包括从所述混合物中蒸发所述水,以便使所述片晶样颗粒的分散体留在所述非水介质中。

9.根据权利要求8所述的方法,其中所述非水介质与水混溶。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中:

·所述非水介质不与水混溶,和

·步骤a)包括用所述非水介质搅拌所述分散体,和

·步骤b)包括使所述混合物分离,并使所述水从所述片晶样颗粒在非水介质中的分散体分离。

11.根据权利要求10所述的方法,其中所述非水介质是卤化溶剂。

12. 根据权利要求1所述的方法,另外包括:

向所述片晶样颗粒在非水介质中的分散体中加入共沸溶剂,所述共沸溶剂与水形成共沸物,并且所述共沸物的蒸气压高于所述非水介质的蒸气压,和

从所述分散体中蒸发所述共沸物。

13. 根据权利要求1所述的方法,另外包括:

将所述片晶样颗粒在非水介质中的分散体暴露于固体干燥剂,和

将所述固体干燥剂从所述分散体分离。

14.根据权利要求13所述的方法,其中所述固体干燥剂是沸石。

15.一种片晶样颗粒在非水介质中的分散体,所述分散体是通过权利要求1-14中任一项所述的方法产生的。

16.权利要求15所述的分散体用于制造聚合物复合材料的用途。

17.一种制备聚合物复合材料的方法,所述方法包括:

·通过权利要求1-14中任一项所述的方法制备片晶样颗粒在非水介质中的分散体,每分子所述非水介质包含至少两个胺基,

·将所述分散体与每分子包含至少两个胺反应性基团的试剂混合,以及

·使所述非水介质与所述试剂反应,以形成包含分散在所述非水介质和所述试剂的反应产物中的片晶样颗粒的聚合物复合材料。

18.权利要求15所述的分散体在半导体制造中、作为润滑剂、作为催化剂的用途或在生产涂层组合物、油墨、热界面材料、涂料、合成纤维或薄膜中的用途。

19. 一种制备石墨烯颗粒分散体的方法,所述方法包括将所述颗粒在水中的分散体与水混溶性有机液体混合,以提供包含所述有机液体、水和颗粒的所述分散体,其中所述颗粒在其表面上具有完整的表面活性剂单层;

所述表面活性剂是非离子的;和

所述颗粒在水中的分散体包含能够与所述表面活性剂络合的盐。

20.根据权利要求19所述的方法,其中所述有机液体是偶极非质子液体。

21.根据权利要求19所述的方法,其中所述有机液体选自乙二醇、丙二醇、液体硼酸酯、聚环氧乙烷、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜、六甲基磷胺、六甲基磷酰胺、离子液体和其中任何两种或更多种的混合物。

22.根据权利要求19所述的方法,其中水与有机液体的比率为1:5至5:1。

23.根据权利要求19所述的方法,另外包括除去至少一部分所述水的步骤。

24.一种传热流体,其由权利要求19-23中任一项所述的方法制成,所述传热流体包含石墨烯颗粒在水混溶性有机液体和任选的水中的分散体,其中所述石墨烯颗粒在其表面上具有完整的表面活性剂单层。

25. 根据权利要求24所述的传热流体,包含小于1体积%的水,其中所述有机液体在25°C的热导率为至少0.1 W/m.K。

将片晶样颗粒从含水介质中提取到非水介质中

技术领域

[0001] 本发明涉及将片晶样颗粒从含水介质转移到非水介质中。

[0002] 优先权

[0003] 本申请要求澳大利亚临时专利申请第2015904217号的优先权，该申请的全部内容通过交叉引用并入本文。

背景技术

[0004] 纳米颗粒及其分散体具有相当大的商业价值。特别地，由于石墨烯具有有趣的电子、热和机械性能，因此已显示出美好前景。石墨烯包含延伸的碳环芳族网络片，并且可以视为是剥离的石墨(exfoliated graphite)。然而，由于使用常规技术产生的相对少的量，石墨烯在商业应用中的使用受到限制。而且，即使在分散体中，石墨烯片也具有很强的聚集倾向。这个问题随着分散体中石墨烯浓度的增加而增加。类似的问题涉及由诸如滑石、粘土等的片晶(platelet)或片材(sheet)组成的其他材料。

[0005] 通过使用表面活性剂可以抑制分散体中片晶或片材(本文称为“二维颗粒”或(2D颗粒))的聚集。然而，许多表面活性剂可以从剥离片(exfoliated sheet)的表面解吸附，从而导致聚集，还可能导致分散体不稳定。而且，如果剥离片被干燥，则由于再聚集而通常难以再分散。再悬浮的材料可能需要声波处理以再剥离(re-exfoliate)材料。国际专利申请PCT/AU2012/000847(公开号WO2013/010211)“Exfoliating laminar material by ultrasonication in surfactant”已经阐述了这些问题，通过交叉引用并入该专利申请的全部内容。

[0006] 发明WO2013/010211的一个问题是，它主要涉及剥离材料的含水分散体。然而，在许多应用中，需要其他溶剂中的这些材料。过去一直努力在要使用的溶剂中直接产生这种二维颗粒例如石墨烯的分散体。然而，通常如果二维颗粒分散于其中的溶剂不是主要为水，则直接剥离的材料的浓度可能非常低。如果在主要为水的介质中生成二维颗粒，则剥离颗粒的产率可以显著更高。即使在除水之外的其他介质中可以实现剥离，但对于每种类型的2D颗粒而言，这种介质的范围通常是有限的。

[0007] 因此需要在水以外的介质中生成剥离材料或片晶样材料的分散体。

[0008] 发明概述

[0009] 在本发明的第一方面中，提供了用于制备片晶样颗粒在非水介质中的分散体的方法，所述方法包括：a)将所述颗粒在水中的分散体与非水介质混合，以提供包含非水介质、水和颗粒的混合物，和b)从混合物中除去水。

[0010] 以下选项可以单独或以任何合适的组合与第一方面联合使用。

[0011] 片晶样颗粒可以包含或可以是剥离的石墨、剥离的滑石、剥离的辉钼矿、剥离的辉钨矿、剥离的二硫化钨、剥离的二硫化钼、剥离的碲化铋、剥离的云母或剥离的粘土，或其中任何两种的混合物。它们可以包含或可以是石墨烯。

[0012] 片晶样颗粒可以在其表面上具有完整的表面活性剂单层。表面活性剂可以是聚合

表面活性剂。其可以是非离子的。颗粒在水中的分散体可以包含能够与所述表面活性剂络合或相互作用的盐。盐可以是多价阳离子盐。其可以是铁盐，例如氯化铁。所述方法可以包括在步骤a)之前将所述盐加入到水中。

[0013] 所述方法可包括在水中剥离层状材料以制备片晶样颗粒在水中的分散体的步骤。剥离步骤可以包括将层状材料在表面活性剂的水溶液中超声处理足够的时间，以在溶液中形成片晶样颗粒。超声处理可以使得在超声处理的过程中始终保持溶液中表面活性剂的浓度足以在所述溶液中的层状材料和片晶样颗粒的表面上形成完整的单层。

[0014] 非水介质的蒸气压可以比水低。在这种情况下，步骤b)可以包括从混合物中蒸发水以便使片晶样颗粒的分散体留在非水介质中。合适的非水介质包括苯甲醇、乙二醇醚、低聚醚(这些可以是羟基封端的、单烷氧基化的或二烷氧基化的，例如二甘醇及其单甲氧基化和二甲氧基化衍生物)、反应性胺和偶极非质子溶剂以及上述任何两种或更多中的混合物。非水介质可以与水混溶。步骤a)还可以包括用非水介质搅拌分散体。非水介质在25℃下可以是液体。

[0015] 非水介质可以与水不混溶。在这种情况下，步骤a)可以包括用非水介质搅拌分散体，并且步骤b)可以包括使混合物分离和使水从片晶样颗粒在非水介质中的分散体分离。合适的非水介质包括卤化介质及其混合物。如果非水介质与水不混溶，则它在约0℃至约100℃之间的某个温度可以为液体，通常在约20℃至约50℃之间的某个温度。

[0016] 所述方法可以另外包括向片晶样颗粒在非水介质中的分散体中加入共沸液体，所述共沸液体与水形成共沸物，并且所述共沸物的蒸气压高于非水介质的蒸气压，然后从分散体中蒸发共沸物(例如将共沸物从分散体中煮沸除去)。

[0017] 所述方法可以另外包括将片晶样颗粒在非水介质中的分散体暴露于固体干燥剂，并将固体干燥剂从所述分散体分离。通常这应在非水介质为液体的温度进行。固体干燥剂可以是例如沸石。它的粒径可以足够大以便可以被除去，而不除去大量片晶样颗粒。它可以通过沉淀或通过在片晶样颗粒在非水介质中的分散体中浮选而分离。

[0018] 在一个实施方案中，提供了用于制备片晶样颗粒在非水介质(任选地具有低于水的蒸气压的水混溶性非水介质)中的分散体的方法，所述方法包括：)将所述颗粒在水中的分散体与非水介质混合，以提供包含非水介质、水和颗粒的混合物，和b)通过从混合物中蒸发水而从混合物中除去水，以便使片晶样颗粒的分散体留在非水介质中。片晶样颗粒可以包含或可以是石墨烯。

[0019] 在另一个实施方案中，提供了用于制备石墨烯颗粒在每分子包含至少两个胺基的非水介质中的分散体的方法，所述非水介质的蒸气压比水低，所述方法包括：a)将所述颗粒在水中的分散体与非水介质混合(任选地用非水介质搅拌)，以提供包含非水介质、水和颗粒的混合物，和b)通过从混合物中蒸发水从所述混合物中除去水，以使石墨烯颗粒的分散体留在非水介质中。在该实施方案中，非水介质在进行步骤a)的温度可以是液体，所述温度为约0℃至约100℃。

[0020] 在另一个实施方案中，提供了用于制备片晶样颗粒在与水不混溶的非水介质例如卤化介质中的分散体的方法，所述方法包括：a)用非水介质搅拌所述颗粒在水中的分散体，以提供包含所述非水介质、水和所述颗粒的混合物，以及b)使所述混合物分离，并使水从所得的片晶样颗粒在非水介质中的分散体分离。在该实施方案中，非水介质在进行步骤a)的

温度可以是液体，所述温度为约0℃至约100℃。

[0021] 在另一个实施方案中，提供了用于制备片晶样颗粒在非水介质中的分散体的方法，所述方法包括：a)将多价离子的盐例如氯化铁加入到水中，并将所述颗粒在所述水中的分散体与非水介质混合，以提供包含非水介质、水和颗粒的混合物，和b)从所述混合物中除去水。

[0022] 在本发明的第二方面，提供了片晶样颗粒在非水介质中的分散体，所述分散体通过第一方面的方法产生。

[0023] 在本发明的第三方面，提供了第二方面的分散体在制造聚合物复合材料中的用途。

[0024] 在本发明的第四方面，提供了制备聚合物复合材料的方法，所述方法包括通过第一方面的方法制备片晶样颗粒在非水介质中的分散体，每分子所述非水介质包含至少两个胺基，将所述分散体与每分子包含至少两个胺反应性基团的试剂混合，并使所述非水介质与所述试剂反应，以形成包含分散在非水介质和试剂的反应产物中的片晶样颗粒的聚合物复合材料。

[0025] 在一个实施方案中，提供了制备聚合物复合材料的方法，所述方法包括：

[0026] • 制备石墨烯颗粒在每分子包含至少两个胺基的非水介质中的分散体，所述非水介质可与水混溶且其蒸气压比水的蒸汽压低，所述方法包括：

[0027] a)将所述颗粒在水中的分散体与所述非水介质混合，以提供包含非水介质、水和颗粒的混合物，和

[0028] b)通过从混合物中蒸发水而从混合物中除去水，从而使片晶样颗粒的分散体留在非水介质中；和

[0029] • 将所述分散体与每分子包含至少两个胺反应性基团的试剂混合，以及

[0030] • 使所述非水介质与所述试剂反应，以形成包含分散在所述非水介质和所述试剂的反应产物中的片晶样颗粒的聚合物复合材料。

[0031] 在该实施方案中，制备分散体的步骤可以包括在步骤b)之后的另外步骤c)，即将片晶样颗粒在非水介质中的分散体暴露于固体干燥剂，并且将所述固体干燥从所述分散体分离。

[0032] 在本发明的第五方面，提供了第二方面的分散体在半导体制造中、作为润滑剂、作为催化剂的用途，或在生产涂层组合物、油墨、热界面材料、涂料(paint)、合成纤维或薄膜(如莱赛尔纤维(lyocell)、芳纶)中的用途。

[0033] 在本发明的第六方面，提供了制备石墨烯分散体的方法，所述方法包括将所述石墨烯在水中的分散体与水混溶性有机液体混合，以提供包含所述有机液体、水和石墨烯的分散体。

[0034] 以下选项可以单独与第六方面联合使用或以任何合适的组合与第六方面联合使用。

[0035] 有机液体可以是偶极非质子液体。它可以是乙二醇、丙二醇、液体硼酸酯、聚环氧乙烷、1-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、六甲基磷胺、六甲基磷酰胺或离子液体中的任何一种，或者可以是它们中任何两种或更多种的混合物。它在25℃时的热导率可以为至少约0.1W/m.K。

[0036] 水与有机液体的比率可以为约1:5至5:1,任选地为1:3至3:1或1:2至2:1。它可以是例如约1:5、1:4、1:3、1:2、1:1、2:1、3:1、4:1或5:1。

[0037] 所述方法可以另外包括除去至少一部分、任选地基本上所有水的步骤。或者,水可以保留在分散体中。

[0038] 在本发明的第七方面,提供了包含石墨烯在水混溶性有机液体和任选的水中的分散体的传热流体。在一些实施方案中,传热流体包含小于约1体积%的水。在其他实施方案中,传热流体包含约10体积%至约80体积%的水。有机液体在25℃的热导率可为至少约0.1W/m.K。

[0039] 第七方面的传热流体可以通过第六方面的方法制造。第六方面的方法可以用于制造第七方面的传热流体。

[0040] 附图简要说明

[0041] 图1显示了重复提取到氯仿中的石墨烯浓度与提取次数的图。

[0042] 图2显示了使用激光闪光法(ASTM E1461-13)测定的石墨烯在乙二醇悬浮液中的热导率的图。

[0043] 图3显示了使用激光闪光法(ASTM E1461-13)测定的石墨烯在四甘醇悬浮液中的热导率的图。

[0044] 实施方案的描述

[0045] 本发明涉及制备片晶样颗粒在非水介质中的分散体的方法。在所述方法中,将所述颗粒在水中的分散体与非水介质混合,以提供包含非水介质、水和颗粒的混合物。之后,将水从混合物中除去。所述方法使得非水介质中片晶样颗粒的浓度比先前可获得的浓度更高。可实现的实际浓度会取决于颗粒和介质的性质。

[0046] 在这种情况下,分散体可以被认为是指分散于整个介质中的固体颗粒。固体颗粒可以基本均匀地分散。分散体可以是悬浮液。它可以是液体分散体或可以是固体分散体。它可能是稳定的。它可以是足够稳定的,如果搅拌它以便实现基本的均匀性,然后在25℃静置,则其保持基本上均匀达1小时,或者1天,或者1周或者1个月。应当认为“基本上均匀”表示分散体的按体积计上限(upper)50%的含量包含45%至55%的固体颗粒,任选地按体积计49%至51%或49.5%至50.5%的固体颗粒。应当理解的是,在分散体是固体分散体的情况下,则其可能几乎是无限稳定的,因为非水介质的固体基质的存在会防止或至少强烈地抑制分散的颗粒分离。

[0047] 在本申请的语境中,片晶样颗粒是厚度相对于宽度和长度而言较小的颗粒。通常,厚度会小于宽度和长度中较小者的约10%,或者小于约5%、2%或1%。宽度和长度可以是相当的。它们可以是大致相等的,或者其比率可以是约5:1至约1:5,或约2:1至约1:2。通常这样的颗粒通过剥离层状材料如石墨、滑石、辉钼矿、辉钨矿、二硫化钨、二硫化钼、碲化铋、云母或粘土而获得。剥离可以是完全的或可以是部分的。因此,片晶样颗粒可以包含单层(即,是原子厚度)或可以包括少量(例如2、3、4、5、6、7、8、9或10)层。分散体内可以具有不同层数的颗粒。片晶样颗粒的一个具体实例是石墨烯,其可以通过剥离石墨而获得。因此应当理解,获得片晶样材料的层状材料可以具有包含片晶样颗粒的多个大致平行的颗粒层的结构。

[0048] 术语“非水介质”是指能够使片晶样颗粒分散于其中的物质。它在约15℃至约50℃

之间的某个温度，例如在约15、20、25、30、35、40、45或50℃可以为液体。然而，在一些情况下，非水介质可以具有较高的熔点，例如超过约50℃或超过约60、80、100、120、140、160、180或200℃。至少在非水介质的熔点高于100℃的情况下，优选它与水混溶，并且将水从水、非水介质和颗粒的混合物分离可通过从所述混合物中蒸发水而实现。术语“非水”表示介质不是水。它可以包含少量的水，例如，小于约10重量％，或小于约5重量％、2重量％或1重量％的水，或者其可以完全不含水。

[0049] 非水介质可以与水混溶或者可以与水不混溶。可以理解的是，任何物质与水完全不混溶是很罕见的：即使是非常疏水的物质在平衡状态下都可能含有可测量的水。然而，在本发明的语境中，应认为术语“可混溶的”和“不混溶的”是指在本发明所用的两种介质(水和非水介质)的比例的混溶性。因此，所述方法的步骤a)涉及将所述颗粒在水中的分散体与非水介质混合以提供混合物。因此，在此语境中，“可混溶的”表示水和非水介质以其在步骤a)中使用的比例完全混溶(即形成单相)，而“不混溶”表示它们以其在步骤a)中使用的比例并不完全混溶，即使它们在某些情况下以这些比例可以是部分混溶的。所述比率(水/非水介质)例如可以为(基于体积)约0.1至约10，或约0.1-5、0.1-2、0.1-1、0.1-0.5、0.1-0.2、0.2-10、0.5-10、1-10、2-10、5-10、0.2-5、0.5-2、0.2-1、0.5-1、1-10或1-5，例如约0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、6、7、8、9或10。在本申请的说明书中，在非水介质在评估混溶性的温度为固体的情况下，应认为术语“可混溶的”包括“可溶的”，类似的是，“不可混溶的”包括“不溶的”。

[0050] 可以使用更高比例的含水分散体(即片晶样颗粒在水中的分散体)与非水介质，以便将颗粒浓缩在非水介质中。因此，例如如果所用的含水分散体与非水介质的比例为2:1，则(假设基本上所有颗粒均被转移)所得的非水介质中的分散体的颗粒浓度会是启始含水分散体的两倍。

[0051] 根据情况的详情，本发明的步骤a)可以在任何合适的温度进行。例如，可以使用较低的温度以提高稳定性、减少聚集等；而也可以使用较高的温度以降低粘度和/或确保非水介质处于其液态。当测定最佳温度时，还应考虑对水和非水介质混溶性的影响。合适的温度通常为约0℃至约50℃，或0-30、0-20、0-10、10-50、20-50、10-30或20-40℃，例如约0、5、10、15、20、25、30、35、40、45或50℃，但有时可使用更高的温度。温度应当等于或高于非水介质的熔点。

[0052] 合适的水混溶性非水介质包括可用于制造聚合材料的反应性化合物。这些化合物包括二氨基和多氨基化合物和预聚物，例如可用于制造聚氨酯、聚酰胺、环氧聚合物等的预聚物。合适的这类化合物包括四亚甲基二胺和六亚甲基二胺。其他合适的水混溶性非水介质包括高沸点极性非质子溶剂如离子介质，六甲基磷三胺和六甲基磷酰胺(HMPT和HMPA)、二甲基亚砜、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N-甲基吗啉-N-氧化物等，以及高沸点醇如苯甲醇，乙二醇醚如二甘醇、二甘醇单乙醚等。

[0053] 合适的水不混溶性非水介质包括沸点高于约110℃或约120、125、130、135、140、145或150℃的烃，通常为芳香烃。其他包括卤代烃，例如氯代烃或溴代烃。这些可以是单卤代或二卤代的，或者每分子可以具有多于2个(例如3、4、5或6个)卤素原子。在每分子卤代烃具有多于一个卤素原子的情况下，所有的卤素原子可以相同，或者一个或更多个可以不同。卤代烃可以是芳族的或可以是脂族的。实例包括二溴二氯甲烷、溴氯苯、四氯甲烷、氯仿、二

氯甲烷、氯苯、二氯苯、二氯乙烷、苄基氯、氯甲苯等。

[0054] 在本文提及“水”时，应当理解，水可以不是纯的。它可以包含溶解的材料。这些材料可以是盐，或者它们可以是溶解的气体，或者它们可以是表面活性剂，或者它们可以是某些其他类型的溶质。水中可以有不止一种类型的溶解材料。在一些实施方案中，所述方法的步骤a)的分散体的水不具有溶解于其中的任何有机溶剂。

[0055] 颗粒在水中的分散体所具有的片晶样颗粒的含量为至少约0.01％，或至少约0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5或10％，或约0.01至约20％，或约0.01-10％、0.01-1％、0.05-20％、0.05-10％、0.05-1％、0.1-20％、0.1-10％、0.1-5％、0.1-1％、0.1-1％、0.1-0.5％、0.5-20％、1-20％、2-20％、5-20％、10-20％、0.5-5％、1-10％、1-5％或5-10％，例如约0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11，12、13、14、15、16、17、18、19或20％。所得的颗粒在非水介质中的分散体可以是至少约0.01％，或者至少约0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5或10％，或者约0.01至约20％，或约0.01-10％、0.01-1％、0.05-20％、0.05-10％、0.05-1％、0.1-20％、0.1-10％、0.1-5％、0.1-1％、0.1-1％、0.1-0.5％、0.5-20％、1-20％、2-20％、5-20％、10-20％、0.5-5％、1-10％、1-5％或5-10％，例如约0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20％。这些浓度可以以w/w或w/v为基础。

[0056] 通常，颗粒在水中的分散体通过表面活性剂的存在来稳定。表面活性剂优选以颗粒表面上的完整单层存在。表面活性剂的单层可以在整个方法过程中存在于颗粒表面上，使得非水介质中的颗粒在其表面上也具有表面活性剂单层。

[0057] 表面活性剂可以是聚合的。表面活性剂可以是非离子表面活性剂。它可以是环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物。它在水中的$d\gamma/dc$(表面张力随浓度变化的速率)值可以小于约0$Nm^{-1}.mol^{-1}.L$，或者可以为约-0.1$Nm^{-1}.mol^{-1}.L$至约-5$Nm^{-1}.mol^{-1}.L$。表面活性剂的cmc(临界胶束浓度)可以大于约1mM，或大于约1.5、2、2.5或3mM，或可以是约1mM至约5mM，或约1-3mM、1-4mM、1.5-5mM、2-5mM、1.5-3mM或2-4mM，例如约0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5或5mM。

[0058] 如果表面活性剂是聚合的，则其分子量(数均分子量或重均分子量)可以为约500至约50000，或约500-10000、500-5000、500-1000、1000-50000、10000-50000、1000-10000、1000-5000或5000-10000，例如约500、600、700、800、900、1000、1500、2000、2500、3000、3500、4000、4500、5000、6000、7000、8000、9000、10000、15000、20000、25000、30000、35000、40000、45000或50000。它可具有窄分子量范围或宽分子量范围。Mw/Mn比可以大于约1.1，或者大于约1.2、1.3、1.4、1.5、2、3、4或5，或者其可以小于约5，或小于约4、3、2、1.5或1.2。它可以是例如约1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5或5。其聚合度可以为约10至约1000，或约10-500、10-200、10-100、10-50、20-1000、50-1000、100-1000、500-1000、20-200、20-100或100-200，例如约10、15、20、25、30、35、40、45、50、60、70、80、90、100、150、200、250、300、350、400、450、500、600、700、800、900或1000。可以使用表面活性剂的混合物。在这种情况下，至少一种表面活性剂，任选地所有表面活性剂可以如上文所述。

[0059] 表面活性剂可以是共聚物。它可以是环氧乙烷-环氧丙烷共聚物。它可以具有其他共聚单体或可能没有其他共聚单体。它可以是在氮原子上具有一个或更多个(任选地3个)环氧乙烷-环氧丙烷共聚物取代基的胺。它可以是嵌段共聚物。它可以是三嵌段共聚物。它

可以是环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物。它可能是泊洛沙姆(poloxamer)。它可以是环氧乙烷-环氧丙烷-环氧乙烷三嵌段共聚物。两个氧化乙烯嵌段可以是相同的长度或可以是不同的长度。环氧乙烷在聚合物中的比例可以为按重量或摩尔计约10％至约90％，或按重量或摩尔计约10-50、10-30、50-90、70-90、20-80、20-50、50-80、20-40或60-80％，例如按重量或摩尔计约10、20、30、40、50、60、70、80或90％。

[0060] 表面活性剂的HLB(亲水/亲脂平衡)可以大于约6，或大于约7、8、10、12、15或20，或为约6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24，或大于24。可用于本发明的合适的表面活性剂包括Pluronic® P123(标称$HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$:HLB为约7)、Pluronic® L31(标称$HO(CH_2CH_2O)_2(CH_2CH(CH_3)O)_{16}(CH_2CH_2O)_2H$:HLB为约1-7)、Pluronic®F127(标称$HO(CH_2CH_2O)_{101}(CH_2CH(CH_3)O)_{56}(CH_2CH_2O)_{101}H$:HLB为约22)以及Pluronic®F108(标称$HO(C_2H_4O)_{141}(C_3H_6O)_{44}(C_2H_4O)_{141}H$:HLB>24)以及氨基官能聚醚(例如以Jeffamine®商标销售的那些)。通常，HLB较高的表面活性剂，其浊点也较高。通常，HLB超过约12的表面活性剂，其浊点超过约100℃。因此，在优选的实施方案中，表面活性剂的HLB可以超过12。表面活性剂的浊点可以超过100℃或超过约110、120、130、140或150℃。通常，较高的HLB是优选的，以便更好地使分散体稳定。表面活性剂可以是非发泡表面活性剂。

[0061] 在一些情况下，水中可以存在盐。这可以促进提取到非水介质中。它可以通过与表面活性剂络合或以其他方式与之结合来增加表面活性剂的疏水性来实现。可以在将含水分散体与非水介质混合之前或之后加入盐。所述盐应当是能够与卤化化合物络合或以其他方式结合的盐。通常盐是具有多价(即不是单价，例如2+，3+或4+)阳离子的盐。因此，合适的盐包括铁盐如Fe^{3+}，例如三氯化铁或溴化铁，以及La^{3+}盐。也可以使用能与某些表面活性剂的PEO链相互作用的其他络合盐如$Fe(SCN)^{2+}$。这些盐都很方便，因为可以在非水相中比色测定它们的浓度。在水中的合适浓度为约0.01-0.5M，或约0.05-0.5M、0.1-0.5M、0.1-0.5M或0.05-0.2M，例如约0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45或0.5M。

[0062] 水的除去可以是部分除去或可以是全部除去。在一些情况下，如下文会更详细描述的，大部分水在初始步骤中被除去，并且随后的干燥步骤除去大部分或全部的残余水。初始水除去步骤可例如除去至少约90％的水，或至少约95、96、97、98、99或99.5％的水。在此阶段除去程度将取决于非水介质的性质及其除去方法。

[0063] 除去水的步骤可以通过物理分离两种不混溶介质来进行，或者可以通过蒸发水(例如使用旋转蒸发器，或通过蒸馏，任选地分馏或通过冷冻干燥)来进行，或可以通过其他合适的方法来进行。除去水的精确方法可取决于非水介质的性质。

[0064] 特别是，如果非水介质是水混溶性的，则在所述方法的步骤a)中形成的混合物会仅具有单一的介质相(尽管其也会含有分散的颗粒作为固相)。在这种情况下，除去水的合适方法是蒸发。最常见的情况是，这会涉及将混合物加热到水蒸发或沸腾的程度。通常，这也会要求非水介质的介质蒸汽压小于水的蒸气压。非水介质在100℃的蒸气压可以小于约90kPa，或小于约80、70、60、50、40、30、20或10kPa，或在100℃的蒸气压可以为约90kPa，或约80、70、60、50、40、30、20或10kPa。它的沸点(在正常大气压下)可以为至少约110℃，或至少

约120、130、140或150℃。在一些情况下，其沸点可能不是可测量的(即它可能在达到沸点之前分解)。

[0065] 可以认为上述方法代表了混合物的分馏，以除去水但保留大部分(通常至少约60％，或至少约70、80或90％)非水介质。如上所述，在这种情况下，优选的是，如果存在表面活性剂，则其浊点应当高于100℃，或高于除去水时的温度。通过在减压下进行步骤b)可以有助于水的除去，例如在低于约绝对50kPa，或低于约40、30、20、10、5、2或1kPa下，或在约0.1kPa至约50kPa之间，或在约0.1-20、0.1-10、0.1-5、0.1-1、1-50、5-50、10-50、20-50、10-20或1-10kPa之间，例如在约0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、2、3、4、5、10、15、20、25、30、35、40、45或50kPa。低于大气压的压力的使用使得水除去能够在比于大气温度下进行水除去时的温度低的温度进行。另外或可选地，可以通过以下来促进除去：使气体通过混合物，通常以细分气泡的形式(例如借助于筛板(frit)或类似装置)，或通过形成混合物的薄膜(例如使用旋转蒸发器)。已知某些有机介质可以与水共沸，并且这种现象可以用于降低进行水除去时的温度。例如，甲苯可以与水形成在84℃左右沸腾的共沸物。因此，加入适量的甲苯可使水通过加热至约84℃(1个大气压下)而被除去，而在不存在甲苯的情况下，水的沸点为100℃(1个大气压下)。水/甲苯共沸物含有约80重量％的甲苯，因此在该实例中，有必要加入高达约4倍水重量的甲苯。

[0066] 除去水的另一种合适方法是通过冷冻干燥。这可以在低于或在步骤a)的混合物的冰点的任何合适温度进行。这将取决于非水介质的性质，但通常低于约0℃。它可以在小于约绝对10kPa的压力或小于约5、2、1、0.5、0.2或0.1kPa的压力下进行。这要求非水介质的蒸气压在进行冷冻干燥时的温度下小于水的蒸气压。

[0067] 如果非水介质不与水混溶，则如上所述，也可以通过蒸发/沸腾或冷冻干燥除去水，条件是非水介质的蒸气压高于水的蒸气压。应当指出的是，如上所述，某些介质与水共沸。因此，如果非水介质本身与水形成共沸物，则在非水介质本身比水更易挥发(不管它是否与水混溶)的情况下，可以实现水的除去。例如，与水不混溶且比水更易挥发的四氯化碳与水的共沸物在约67℃沸腾，所述温度比纯四氯化碳的沸点低约10℃。因此，通过蒸发共沸物，可以从这种相当易挥发的溶剂中除去水。类似地，与水混溶且比水更易挥发的正丙醇与水的共沸物在约88℃下沸腾，所述温度比纯正丙醇的沸点低约9℃。因此，通过蒸发共沸物，可以从这种相当易挥发的溶剂中除去水。

[0068] 从不与水混溶的非水性介质中除去水的可选方式是简单地将这两种介质物理分离。因此，例如氯苯是与不水混溶的非水介质的实例。它的密度比水高约10％。因此，氯苯和水的混合物会趋于分离，使得水是上层而氯苯是下层。这些可以通过允许下层排出或通过倾析顶层或通过一些类似的方法来分离。离心可以促进两种不混溶的介质的分离。在这种情况下，外部介质会变得更浓密(more dense)，并且可以通过允许它离开离心机而分离。在这种情况的具体实例中，如果非水介质的熔点为约5℃至约100℃，则可以在高于非水介质熔点的温度搅拌颗粒在水和非水介质中的分散体，然后可以将温度降低到低于所述熔点，以便使现在具有分散在其中的颗粒的非水介质固化。然后可以通过简单倾析或通过过滤或通过用于固液分离的其他合适方法除去水。在这种情况下，片晶样颗粒会在水相和非水相之间分配。这种分配可以取决于诸如非水相的性质、水相中的盐浓度、这两相体积之间的比例、片晶样颗粒的性质以及用于稳定片晶样颗粒的含水分散体的表面活性剂的性质等因

素。通常分配会有利于非水相(即非水相中会比水相中具有更多的片晶样颗粒)。非水相中片晶样颗粒与水相中片晶样颗粒的比例可以为约1(即1:1)至1000(即1000:1),或约1-100、1-10、1-5、1-2、2-1000、10-1000、100-1000、500-1000、10-100、10-50、50-100或50-500,例如约1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、6、7、8、9、10、15、20、25、30、35、40、45、50、60、70、80、90、100、150、200、250、300、350、400、450、500、600、700、800、900或1000。

[0069] 合适的水不混溶性非水介质包括卤化化合物(例如卤化溶剂),例如氯化化合物。

[0070] 一旦水已从混合物中除去,则可以干燥所得的片晶样颗粒在非水介质中的分散体。这是因为初始水除去可能不完全,因此可能会在分散体中留下残余的水。例如,简单地通过水的分馏,通常难以从水混溶性介质中除去所有痕量水。合适的干燥方法包括加入共沸介质,并使用Dean-Stark分离器或其他合适的装置共沸除去残余的水。可选地或另外地,可以通过使用干燥剂例如沸石、无水盐、水反应性物质(例如金属钠)或其他合适的干燥剂,除去水。技术人员会容易地理解,这些方法中的哪一种适合于具体情况(例如,当非水介质是诸如醇的质子介质时,使用金属钠会是不适当的)。

[0071] 如上文所讨论的,可以通过剥离,特别是在水中剥离,获得片晶样颗粒。这可以包括在水中超声处理层状材料前体(例如石墨、云母等)。这优选在表面活性剂存在下的方式进行,以使得在超声处理的所有阶段表面活性剂的浓度足以在分散体中的各种颗粒(层状和剥离的片晶样颗粒)上形成完整的单层。该过程于WO2013/010211中详细讨论。在一种选项中,混合物中的初始表面活性剂浓度是足够的,一旦层状材料剥离,就足以在随后的超声波处理过程中所形成的剥落颗粒上形成单层。在另一种选项中,混合物中的初始表面活性剂浓度足以在初始层状颗粒上形成单层,并且在超声处理过程中连续或分批添加另外的表面活性剂,以确保在超声处理过程中表面活性剂水平始终足以在分散体中的所有颗粒上形成完整的单层。应当指出,随着剥离的进行,总表面积增加,因此需要更多的表面活性剂以便在分散体中的所有颗粒上形成单层。

[0072] 在上文所述的第一种选项中,初始表面活性剂浓度可以根据剥离的片晶样颗粒的经计算的表面积和每分子表面活性剂的已知面积容易地测定。后者可以从容易获得的文献来源获得,或者可以例如使用Langmuir-Blodgett装置通过实验测量。在上文所述的第二种选项中,测定表面活性剂添加速率的合适方法如下。

[0073] 1.液相(水)的表面张力被以表面活性剂浓度的函数测量,并且确定的浓度区域对应于较低值(C1)和预期阈值(C2e,通常对应于高于约48-50mJ/m^{2}的表面张力)之间的表面张力。

[0074] 2.首先将表面活性剂加入到层状材料的分散体中,以产生浓度约为C1的液体。

[0075] 3.开始声波处理分散体,并且在规律的时间间隔取出样品。从声波处理开始,液相的表面张力被确定为时间的函数。

[0076] 4.根据步骤3获得的数据产生校准曲线(参见例如图3),所述标准曲线显示了,由于表面活性剂通过吸附到剥离材料上而消耗,溶液的表面张力随时间的函数。

[0077] 5.可以通过观察来自步骤4的表面张力/时间曲线的平稳来确定剥落停止的时间(T1)。此时的浓度是阈值C2。

[0078] 6.以最低消耗率替换表面活性剂。(C1-C2)/T1。

[0079] 通常,较低值C1小于约45mJ/m^2,或小于约44、43、42、41或40、45mJ/m^2,或约35mJ/m^2

至约45mJ/m^2，或约38-45mJ/m^2、40-45mJ/m^2、35-43mJ/m^2、35-40mJ/m^2、38-42mJ/m^2或40-42mJ/m^2，例如约35、36、37、38、39、40、41、42、43、44或45mJ/m^2。阈值(C2e，C2)通常高于45mJ/m^2，或高于46、47、48、49或50mJ/m^2，或约45-55mJ/m^2，或约45-50mJ/m^2、50-55mJ/m^2、48-52至47至40mJ/m^2，例如约45、46、47、48、49、50、51、52、53、54或55mJ/m^2。

[0080] 超声处理的功率可以大于约10W，或大于约20、50、100、200、500、1000、2000、3000或4000W，或可以为约10W至约1000W，或约10-500、10-200、10-100、10-50、50-1000、50-100、100-1000、200-1000、500-1000、1000-5000、1000-4000、200-5000、100-500、300-700或500-800W，例如约10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、150、200、250、300、350、400、450、500、600、700、800、900、1000、1500、2000、2500、3000、3500、4000、4500或5000W。其频率可以大于约2kHz，或大于约5、10、20、50、100、150或200kHz，或约2kHz至约200kHz，或约2-100、2-50、2-20、2-10、10-200、20-200、50-200、100-200、10-100、50-100或10-50kHz，例如约2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25、30、35、40、45、50、60、70、80、90、100、120、140、160、180或200kHz。合适的超声处理条件可以是例如在约10-50kHz下约50-100W。超声处理可以持续足够的时间以达到所需的剥离程度。合适的时间可以是例如至少约0.5分钟，或至少约1、2、5、10、15、20、30、40、50-60分钟，或约0.5分钟至约60分钟，或约0.5-30、0.5-10、0.5-2、0.5-1、1-60、2-60、5-60、10-60、30-60、1-30、1-10、1-5、5-30、10-30、10-20或5-15分钟，例如约0.5、1、2、3、4、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55或60分钟。它可以少于约30分钟，或少于约25、20或15分钟。在一些情况下，超声处理本身可以提供制备分散体所需的搅拌，并且不需要单独的搅拌。

[0081] 如上所述制备的片晶样颗粒在非水介质中的分散体可用于一系列应用中，所述应用包括：

[0082] • 润滑剂：片晶样颗粒能够提供润滑性能

[0083] • 半导体制造：特别是如果片晶样颗粒是石墨烯，则它们可以具有有用的电子性质，使颗粒的分散体特别适用于半导体制造

[0084] • 催化：由于片晶样颗粒的比表面积非常高，它们可以提供高催化活性。如果颗粒具有固有的催化性能，或者它们可以通过附着催化部分而改性以提供高表面积催化分散，则可以提供这种高催化性能。

[0085] • 复合材料制造(包括涂层)：如果非水介质是反应性的，即能够反应形成聚合物，则片晶样颗粒的分散体可以为这些颗粒填充于聚合物中提供一条容易的路径。由于填充剂的增强性质和其他有益性质通常取决于它们的比表面积，所以片晶样颗粒，如本发明所用的那些片晶样颗粒，非常适合于聚合物性质改性。因此，例如可以如本文所述用片晶样颗粒制备反应性胺，然后用其制备聚氨酯。然后聚氨酯会具有分散在其中的颗粒，从而提供高水平的增强。重要的是，不仅仅是可以通过包扩片晶样颗粒来改善机械强化。在许多应用中，提高热导率也是重要的，例如在集成电路应用中的3-D芯片封装中的热界面材料中；在延长热点(例如航空航天和汽车)中的复合组件的工作温度中，这是因为片晶样颗粒的包括可导致热量更有效地耗散在更大的体积上；在赋予合成纤维(特别是纤维素)改善的热性能中；在改善消费电子产品(例如移动电话、可穿戴设备)的散热中。由于片晶样颗粒的存在而改善导电性对于以下方面也是重要的：例如航空航天复合组件中的雷击防护，用于航空航天应用(飞机、卫星等)、消费类电子产品和微电子产品的电磁辐射屏蔽，制备导电油墨(作为

变暗的银基油墨的替代品)，形成用于电池应用的电极和超级电容器(通常来自溶剂铸造)；改善与用于3D打印的材料(例如热固性树脂和热塑性塑料)的相容性。

[0086] 反应性胺基可以是能够与一些其他官能团反应以与另一个分子偶联的胺基。这些胺基可以是伯胺或可能是仲胺。例如反应性胺可以用作非水介质，以便在其中产生石墨烯的分散体。然后这可以用于制造填充有石墨烯的聚氨酯、环氧树脂、聚酰胺、聚酰亚胺或其他合适的聚合物体系。因此，具体实例可能涉及利用本文所述的方法制备片晶样颗粒在非水介质中的分散体来制备聚合物复合材料，其中每分子非水介质包含至少两个胺基，将所得到的分散体与每分子包含至少两个胺反应性基团(即，能够与胺基反应的基团)的试剂混合，并使非水介质与所述试剂反应，以形成包含分散在非水介质和试剂的反应产物中的片晶样颗粒的聚合物复合材料。上文所述的胺反应性基团可以是例如环氧基团(以制备环氧树脂)、异氰酸酯基团(以制备聚氨酯)、环状酸酐(以制备聚酰亚胺)、酸或酰卤(以制备聚酰胺)等。

[0087] 应当理解的是，上述实例可以扩展到其他片晶样颗粒(如本文其他地方所述)和除了二胺之外的反应介质。因此，更宽泛地说，每分子具有至少两个反应性官能团的介质可以用于制备片晶样颗粒的分散体，并且可以与每分子具有至少两个互补的反应性官能团的试剂反应形成复合材料。在这种情况下，互补的反应性官能团是能够与反应性官能团反应(例如缩合)的基团。

[0088] 本发明的方面涉及将用非离子聚合表面活性剂稳定的水相剥离的2D颗粒提取到提取剂中。在本发明的语境中，应当理解的是，“2D”颗粒具有有限的厚度，尽管所述厚度可能非常小，特别是相对于它的其它维度(长度、宽度)而言非常小。这样的颗粒的厚度可以是仅1个原子，或者是仅约2、3、4、5、6、7、8、9或10个原子。提取的机理被认为取决于提取剂的性质。提取剂可以是非水性的。它可以是有机的。它可以是非水性的且有机的。它可以是例如卤化提取剂、非质子极性提取剂、乙二醇醚提取剂、芳醇提取剂或氨基官能提取剂。

[0089] 本发明可以应用于各种剥离2D颗粒，例如石墨烯、单层过渡金属硫族化合物、碲化铋等。

[0090] 目前分散在非水介质中的石墨烯最常用于涂层和复合材料(塑料)的生产。增加分散体的浓度以及能在各种溶剂中产生分散体显著增加了这些分散体的潜在应用和市场。具体而言，非质子极性溶剂中的石墨烯非常适合增强芳纶聚合物(Kevlar等)纳米复合材料。卤化溶剂中的石墨烯可用于SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)应用。乙二醇醚中的石墨烯适用于非水性涂料。反应性胺最常用于环氧基涂层和复合材料中，其中石墨烯将用于增强、提高热性能(导热和除冰)、阻燃性和防水性。可以使用本发明的分散体制造的复合材料的市场包括航空航天、体育用品、建筑、印刷业和包装业。重要的是，所有这些市场都是可以具有改善的颗粒浓度的高容量应用。其他市场如电子、半导体、润滑剂、催化剂(油和气)、金属涂层(防腐蚀、耐磨)也可以通过定制具体分散剂和溶剂提取技术而成为目标。

[0091] 该技术的细分市场包括复合材料制造和终端用户、涂层、涂料、保护膜和化学品和塑料。

[0092] 更高浓度的分散体允许更大量的石墨烯或其他片晶样颗粒掺入产物中，导致显著更低的生产成本。溶剂体系的灵活性提高了与现有生产工艺的兼容性，从而导致例如更快地将石墨烯技术吸收到上述市场中。

[0093] 市场上大多数商业上可获得的“石墨烯”是基于氧化石墨烯或还原的氧化石墨烯。在本发明中所用的材料可以是“原始的”，即无缺陷，因为它可以通过石墨本身的剥落而产生。本发明能够产生石墨烯在各种浓度的各种溶剂中的稳定分散体。

[0094] 本发明的分散体的具体应用是在传热流体中。通过添加表面活性剂稳定的石墨烯可以提高许多液体的热性能，这可以使它们适合用作传热流体。合适的液体或流体包括水、乙二醇、丙二醇、硼酸酯、聚环氧乙烷(或乙二醇)及其混合物。为了在所述应用中有用，分散体应当在升高的温度稳定。其他液体如NMP和类似的非质子极性溶剂在添加石墨烯时也可以充当高沸点传热流体。低蒸气压的溶剂特别引人关注。

[0095] 已经通过本说明书前面所述的方法在许多溶剂体系中制备了高度稳定的石墨烯分散体。基于国际专利申请WO2013/010211中公开的发明，所述专利申请描述了使用液相剥离在表面活性剂水溶液中可缩放地生产石墨烯，发明人随后将这些固体材料提取到之前没有描述的溶剂和溶剂混合物中。使用合适的表面活性剂使这些颗粒悬浮液稳定以防止再聚集和沉淀。

[0096] 这些悬浮液有许多潜在用途，然而由于诸如沸点、热容量和热导率等热性能的组合，一些在传热应用中显示出特别的希望。诸如粘度和临界热通量等相关特性也是需要考虑的重要参数。

[0097] 许多液体具有固有的低热导率，这意味着它们在传热应用中的用途有限。与水混合一直是克服这种局限性的成功策略，但是需要权衡较低的沸点。因此，需要在不牺牲沸点的情况下提高热导率。此外，在例如必须严格避免水的制动液中存在应用。目前的工作描述了悬浮在某些溶剂中的石墨烯在传热应用中的用途。

[0098] 产生石墨烯增强的传热流体的方法取决于液相的组成。例如，使用先前描述的表面活性剂辅助的水基方法产生的石墨烯可随后与非水液体混合。在这样的实例中，将使用非离子表面活性剂例如环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物F127 Pluronic®F127(约$EO_{100}PO_{65}EO_{100}$)或F108(约$EO_{130}PO_{55}EO_{130}$)(浊点>100℃)稳定的石墨烯在水中的0.5％w/w悬浮液通过简单搅拌加入到相似体积的乙二醇中。取决于期望的沸点或其他热性能，可以通过蒸发、蒸馏、全蒸发、超滤、透析或其他合适方式来添加或除去水。事实上，在某些情况下，可以以与将石墨烯从水相中提取到溶剂如NMP中类似的方式除去所有的水。这在本说明书的前面有更详细的描述。除了上文所列的乙二醇和其他溶剂之外，已经使用相同的程序将石墨烯添加到可商购获得的冷却剂和制动液中，以验证石墨烯颗粒抗再聚集和沉淀的稳定性适合于与简单溶剂相比更复杂的制剂。

[0099] 通过提取到更小体积的非水溶剂中可以进一步提高石墨烯的浓度，从而提高热性能。添加表面活性剂稳定的石墨烯时，流体沸点的变化很小或没有。然而粘度确实增加了，且取决于石墨烯颗粒的浓度。

[0100] 在一种形式中，前面描述的用于产生片晶样颗粒分散体的方法可以在没有步骤b)即不除去水的情况下进行。在这种情况下，片晶样颗粒可以是石墨烯。非水介质可以用水混溶性有机液体代替。这可以是非水性的或可以具有一些与其混合的水。这个方法对于制造改善的传热流体可以是有用的，因为分散的石墨烯的存在提高了液体的热导率。

[0101] 合适的有机液体包括偶极非质子液体例如乙二醇、丙二醇、液体硼酸酯、聚环氧乙烷、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜、六甲基磷胺、六甲基磷酰胺、离子液体以及其中任何两种

或更多种的混合物。优选地，即使在不存在分散的石墨烯颗粒的情况下，液体在25℃热导率也会为至少约0.1W/m.K。适合的热导率为至少约0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9或1W/m.K。分散的石墨烯的存在可以使导热率为至少约0.3W/m.K，或至少约0.4、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9或10W/m.K，或约0.3W/m.K至约15W/m.K，或约0.3-10、0.3-8、0.3-5、0.3-2、0.3-1、0.3-0.5、0.5-15、1-15、2-15、5-15、10-15、1-10、1-5、50-10m、3-7或0.4-9.6W/m.K，例如约0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、6、7、8、9、9.6、10、11、12、13、14或15W/m.K。实际的导热率取决于含水量、溶剂的性质和石墨烯的含量。

[0102] 基于重量或体积，水与有机液体的比例可以为约1:5至5:1，任选地1:3至3:1，或1:2至2:1。其可以是例如约1:5、1:4、1:3、1:2、1:1、2:1、3:1、4:1或5:1。

[0103] 在一些情况下，如本文其他地方所述的，除去至少一部分水。或者，水可以保留在分散体中。水的存在可以提高热导率，尽管在一些应用中其相对低的沸点是不利的。有机液体的沸点可以是至少约100℃，或者至少约120、140、160、180或200℃。在高温应用中需要高沸点。液体的沸点因此可以比其最大预期使用温度高至少约10℃。

[0104] 通过上述方法可获得的传热流体可包含石墨烯在水混溶性有机液体中的分散体。它还可以任选地包含水。在一些实施方案中，传热流体包含小于约1％(体积或重量百分比)或小于约0.5％、0.2％或0.1％的水。在另一实施方案中，传热流体包含(按体积或重量计)约10％至约80％的水，或约10-70、10-60、10-50、10-40、10-30、20-80、50-80或30-60％的水，例如约10、20、30、40、50、60、70或80％的水。

实施例

[0105] 提取到氯仿(与水不混溶的溶剂)中

[0106] 使用之前在WO2013/010211中描述的方法制备石墨烯含水悬浮液。在这种情况下，用非离子嵌段共聚物表面活性剂Pluronic F108 ®稳定剥离的石墨烯片。石墨烯在水相中的浓度为1mg/mL。将$FeCl_3$加入到石墨烯的含水悬浮液中使终浓度为0.1M。然后将20mL石墨烯含水悬浮液立即转移到添加有20mL氯仿的分液漏斗中。将分液漏斗的内容物轻轻搅拌约15分钟，在此过程中，F108稳定的石墨烯被提取到更浓密(denser)的氯仿相中。通过这种方式，如紫外可见分光光度法所测定的，超过95％的石墨烯被从水相提取到有机相中。一些材料沉淀在液-液界面。在任何明显的沉淀可见之前，石墨烯在氯仿相中稳定超过1周。

[0107] 当使用液-液界面张力低的水不混溶性有机溶剂时，提取程序效果最好。当使用二氯甲烷时获得类似的提取结果。

[0108] 使用两种方法富集石墨烯在氯仿中的浓度。首先，在初始提取后，除去水相并用另一新鲜的20mL具有0.1M $FeCl_3$的石墨烯悬浮液的等分试样代替。再次轻轻搅搅两种液体，其中F108稳定的石墨烯被提取到氯仿相中。在提取效率实质下降之前，该过程可以重复6次。使用这种程序在氯仿中达到的石墨烯最大浓度是4.2mg/mL。图1显示了石墨烯浓度与提取次数的图。

[0109] 还研究了产生更高度浓缩的非水悬浮液的第二种方法。这里使用50mL添加了$FeCl_3$和10mL氯仿的1mg/mL石墨烯含水悬浮液进行单个提取步骤。在轻轻搅拌15分钟后，石墨烯大部分被提取到有机相中。经测定，氯仿中石墨烯的浓度为3.9mg/mL。

[0110] 上面概述的提取方法还已经用于生产除石墨烯之外的其他片晶样颗粒的非水悬

浮液。以WO2013/010211所述的类似方式制备剥离的滑石、MoS_2、WS_2和h-BN的水悬浮液。再次使用Pluronic F108作为分散剂，尽管也使用了同一家族中的其他产品(L64、P123、F68、F127)。除了PEO-PPO-PEO结构之外，还研究了聚醚胺。实现成功提取所需的盐离子浓度与悬浮液中所含的EO基团的浓度有关。对于给定质量浓度的石墨烯悬浮液而言，聚合表面活性剂的链越短，需要的盐越少。非常高的盐浓度(超过约0.5M)可在提取到有机相中之前导致聚集和沉淀。

[0111] 提取到N-甲基吡咯烷酮(与水混溶的溶剂)中

[0112] 使用WO2013/0010211所述的方法制备使用非离子三嵌段共聚物表面活性剂作为分散剂的石墨烯含水悬浮液。在用于提取到极性非质子溶剂如NMP、DMAc、DMF或DMSO中的典型实验中，使用在水中的浊点大于100℃的共聚物表面活性剂，例如Pluronics F127或F108。可以使用浊点较低的其他表面活性剂，但是悬浮液在较高的蒸发温度可能聚集。

[0113] 将用F108稳定化的石墨烯的含水悬浮液(1mg/mL)加入到圆底烧瓶中的等体积N-甲基吡咯烷酮中。使用旋转蒸发器在减压下加热混合物的内容物。将用于加热石墨烯-水-NMP混合物的浴温设定为70℃，以避免快速沸腾和潜在的聚集。在70℃时，水和NMP的蒸气压分别为31.2kPa和0.8kPa。蒸发水直到混合物的初始体积减半。将分子筛加入NMP中的石墨烯悬浮液中以进一步收集任何痕量水。随后对NMP中的石墨烯悬浮液进行卡尔-费歇尔滴定法，以证实水含量(小于0.2％w/w)。也可透析NMP中的石墨烯悬浮液以进一步降低含水量。经UV-Vis分光光度法测定，NMP中石墨烯的浓度为约1mg/ml。

[0114] 乙二醇传热流体的制备和表征

[0115] 将用Pluronic®F108稳定的石墨烯含水悬浮液(1mg/mL)加入到在圆底烧瓶中的等体积乙二醇中。使用旋转蒸发器在减压下加热混合物的内容物。将用于加热石墨烯-水-乙二醇混合物的浴温设定为70℃，以避免快速沸腾和潜在的聚集。在70℃时，水和乙二醇的蒸气压分别为31.2kPa和0.27kPa。蒸发水直到混合物的终体积小于初始体积的一半。经测量，石墨烯-乙二醇悬浮液的沸点为197℃，这证实存在最少量的水。

[0116] 石墨烯-乙二醇悬浮液可以充当有效的传热剂。通过使用激光闪光设备在ASTM E1461-13条件下测量所述悬浮液的热扩散率来测定其热导率。如图2所示，乙二醇悬浮液中1％w/w石墨烯的热导率增加了96％。类似地，在乙二醇中石墨烯加载量为0.1％w/w时，观察到热导率显著提高。

[0117] 四甘醇液压流体的制备和表征

[0118] 四甘醇是许多钻井流体、液压流体和制动流体的常见组分。将用Pluronic®F108稳定的石墨烯含水悬浮液(1mg/mL)加入到圆底烧瓶中的等体积四甘醇中。使用旋转蒸发器在减压下加热混合物的内容物。将用于加热石墨烯-水-四甘醇混合物的浴温设定为70℃，以避免快速沸腾和潜在的聚集。在70℃时，水和四甘醇的蒸气压分别为31.2kPa和<0.01kPa。蒸发水直到混合物的终体积小于初始体积的一半。随后通过使用激光闪光设备在ASTM E1461-13条件下测量所述悬浮液的热扩散率来测定其热导率，其中数据作为石墨烯浓度的函数，如图3所示。

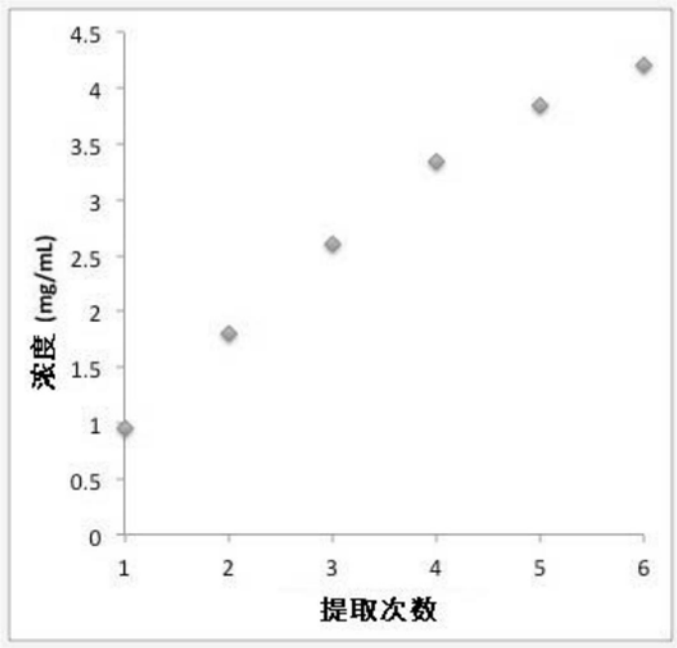

4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
浓度 (mg/mL)
1
2
3
4
5
6
提取次数

图1

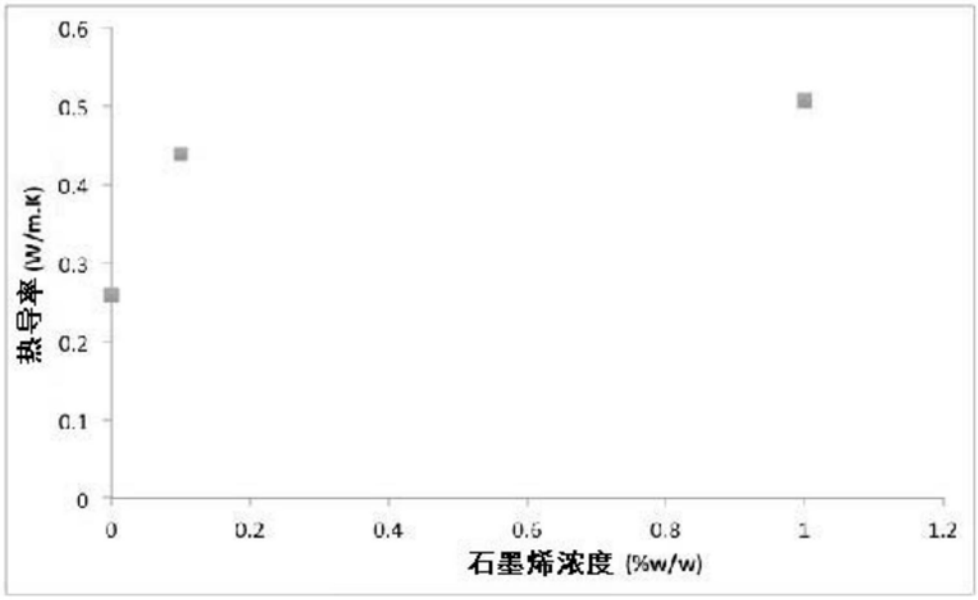

0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
热导率 (W/m.K)
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
石墨烯浓度 (%w/w)

图2

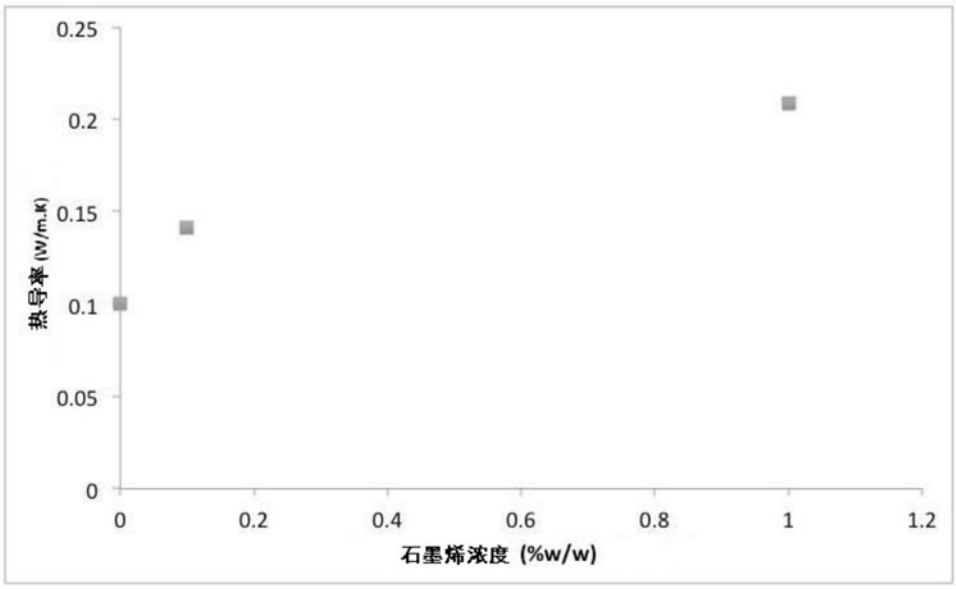


图3