



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I538882 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：103142104

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 04 日

(51)Int. Cl. : C01B31/04 (2006.01)

(71)申請人：財團法人工業技術研究院 (中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72)發明人：黃淑娟 HUANG, SHU JUAN (TW)；郭信良 KUO, SHIN LIANG (TW)；黃立德 HUANG, LI TE (TW)

(74)代理人：洪澄文；顏錦順

(56)參考文獻：

CN 102452649A

CN 103950919A

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：5 共 23 頁

(54)名稱

石墨脫層的方法

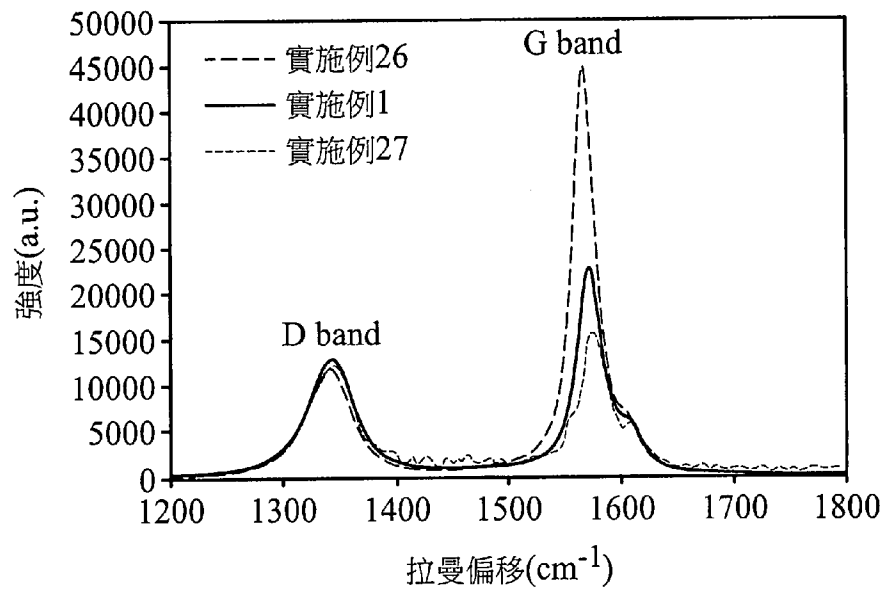
METHOD OF GRAPHITE EXFOLIATION

(57)摘要

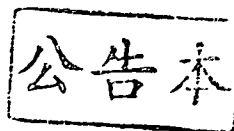
本發明提供石墨脫層的方法，包括：混合 1 莫耳份之石墨、0.05 至 1 莫耳份之氯化鋅、與 0.01 至 0.3 莫耳份之含羥基化合物，形成混合物；以及提供剪切力至混合物，使石墨脫層成石墨烯。

Disclosed is a method of graphite exfoliation, including: mixing 1 part by mole of graphite, 0.05 to 1 parts by mole of zinc chloride, and 0.01 to 0.3 parts by mole of hydroxyl-containing compound to form a mixture, and providing a shear force to the mixture, such that the graphite is exfoliated to form a graphene.

指定代表圖：



第 2 圖



發明摘要

※ 申請案號：103142104

※ 申請日：103. 12. 04

※IPC 分類：~~C01B31/00~~ 2006.01

【發明名稱】 石墨脫層的方法

Method of graphite exfoliation

【中文】

本發明提供石墨脫層的方法，包括：混合1莫耳份之石墨、0.05至1莫耳份之氯化鋅、與0.01至0.3莫耳份之含羥基化合物，形成混合物；以及提供剪切力至混合物，使石墨脫層成石墨烯。

【英文】

Disclosed is a method of graphite exfoliation, including: mixing 1 part by mole of graphite, 0.05 to 1 parts by mole of zinc chloride, and 0.01 to 0.3 parts by mole of hydroxyl-containing compound to form a mixture, and providing a shear force to the mixture, such that the graphite is exfoliated to form a graphene.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 (2) 圖 。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無 。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無 。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 石墨脫層的方法

Method of graphite exfoliation

【技術領域】

【0001】 本發明係關於石墨烯，更特別關於自石墨脫層形成石墨烯的方法。

【先前技術】

【0002】 石墨烯材料具有眾多優越特性與市場潛力，其各項應用領域囊括了奈米電子、光電元件、複合材料、儲能元件、導熱/散熱材料、阻氣材料及塗料/墨水等。如何快速落實石墨烯的產業應用，其原料的量產與成本為首要因素。

【0003】 製作石墨烯的方法眾多，大致可分為下述製程方法：石墨脫層法係指使用石墨原料，直接利用具有插層能力的分子搭配超音波等高能振盪程序進行液相脫層，所使用的分子包括十二烷基磺酸鈉(SDBS)、膽酸鈉(Sodium cholate)等界面活性劑，以及諸如N-甲基吡咯烷酮(NMP)等具有合適表面能的溶劑，雖然方法簡單，但整體石墨脫層比例偏低，在工業化量產特性上仍需提升。

【0004】 氧化石墨烯(graphene oxide, GO)化學還原法主要利用濃硫酸嵌入石墨層中並利用強氧化劑將石墨氧化，使表面產生大量的含氧官能基以降低石墨層與層間的凡得瓦力，數層甚至單層的氧化石墨烯可藉由後續的快速升溫熱處理使大量CO₂由層間炸開而達成。氧化石墨烯化學還原法雖可以大量製

作且成本相對較低，但製程需使用大量的高濃度強酸與氧化劑，不僅產生大量的廢水且不易進行產物的固液分離與純化。此外，強烈的氧化反應造成結構中產生大量之含氧官能基使其整體物性已偏離石墨烯，甚至成為電與熱的不良導體。此氧化石墨烯縱然可利用液相還原或乾燥後進行熱脫層還原恢復部分的熱、電特性，但片狀石墨烯易再重新堆疊，而喪失脫層特性。

【0005】 化學氣相沉積法一般可得到石墨結構較佳且缺陷較少的石墨烯材料，也較能控制石墨烯的層數，因此適合應用在對導電與光學特性要求度高的透明導電薄膜或是光電元件的應用。但化學氣相沉積法製程成本高，其應用領域有限。

【0006】 綜上所述，目前極需新的石墨脫層方法，以快速簡易的大量形成石墨烯。

【發明內容】

【0007】 本發明一實施例提供石墨脫層的方法，包括：混合1莫耳份之石墨、0.05至1莫耳份之氯化鋅、與0.01至0.3莫耳份之含羥基化合物，形成混合物；以及提供剪切力至混合物，使石墨脫層成石墨烯。

【圖式簡單說明】

【0008】

第1圖係實施例1中粉體產物之程溫脫附分析結果。

第2圖係添加不同pH值的水所得到的粉體產物之拉曼分析結果。

第3圖係實施例8(未添加還原劑)與實施例25(添加還原劑)

所得到的粉體產物之程溫脫附分析結果。

第4圖為實施例7之粉體產物的掃描式顯微照片。

第5A圖為實施例7之粉體產物的原子力顯微照片。

第5B圖為實施例7之粉體產物於不同位置的高度差圖。

【實施方式】

【0009】 本發明一實施例提供石墨脫層的方法，包括：混合1莫耳份之石墨、0.05至1.0莫耳份之氯化鋅、與0.01至0.3莫耳份之含羥基化合物，形成混合物。在本發明一實施例中，石墨可為天然石墨粉、人造石墨粉、高定向熱解石墨(HOPG)、石墨纖維、石墨棒、可膨脹石墨、膨脹石墨、介相碳微球(MCMB)、或上述之組合，且石墨層層間距(d_{002})介於0.33 nm至0.40 nm之間。氯化鋅與含羥基化合物係作為插層劑，可在後述之脫層步驟中嵌入石墨層以利其分層成石墨烯。若氯化鋅之用量過高，則因為研磨量提高而使研磨效率降低，導致石墨脫層效率不佳，並增加成本。若氯化鋅之用量過低，則插層效果不佳，無法得到表面積高、層數較少的石墨烯產品。在本發明一實施例中，含羥基化合物可為水、雙氧水、烷基醇(如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、或辛醇)、環烷醇(如環己烷醇)、芳香醇(如酚)、二元醇(如乙二醇、丁二醇)、醇胺(如乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺)、或上述之組合。若含羥基化合物之用量過高，則會減緩研磨的能量，導致脫層效果不佳。若含羥基化合物之用量過低，則插層劑的插層效果不佳，無法得到表面積高、層數較少的石墨烯產品。

【0010】 接著提供剪切力至上述混合物，使石墨脫層成石

墨烯。在本發明一實施例中，提供剪切力之步驟包括螺桿混煉、行星式球磨、搖擺式研磨、或一般球磨。在提供剪切力之步驟中，可添加研磨介質協助插層劑物嵌入石墨層。舉例來說，研磨介質可為研磨球，其材質可為不鏽鋼、鈮安定氧化鋯、瑪瑙、或玻璃。由於不鏽鋼球與鈮安定氧化鋯球在研磨過程具有較大的慣性力與撞擊力，可使石墨與插層劑具有較佳的嵌入效率與脫層效率。在本發明一實施例中，球磨珠與混合物之重量比例介於50:1至200:1之間。若球磨珠的比例過高，則處理量過少，批次產量低。若球磨珠的比例過低，則研磨效率較低，需要延長研磨時間。在本發明一實施例中，球磨製程的時間介於0.5至10小時之間，且球磨轉速介於100rpm至500rpm之間。若球磨製程的轉速過大或時間過長，則石墨烯產品的片狀尺寸會變小，且會破壞其石墨結構。若球磨製程的轉速過小或時間過短，則插層與脫層的效率較低，無法得到表面積高、層數較少的石墨烯產品。在本發明一實施例中，球磨珠的直徑介於0.5mm至10mm之間。若球磨珠的直徑過大，則撞擊能量過大，較易破壞石墨結構。若球磨珠的直徑過小，則研磨能量較低，需要較長的時間或研磨轉速以達到相同的研磨效率。

【0011】 在本發明另一實施例中，可在上述混合物中進一步添加0.05至0.5莫耳份之氧化劑、還原劑、或與含氧官能基反應之試劑(以1莫耳份之石墨為基準)，以改變石墨層表面的官能基並加速其脫層。若氧化劑、還原劑、或與含氧官能基反應之試劑之用量過高，則成本較高且影響研磨效率。在本發明一實施例中，氧化劑可為過氧化物(過氧化氫、過氧化鈉、過氧化

鎂、二苯甲醯過氧化物等)、過硫酸銨、過錳酸鉀、或重鉻酸鉀。在本發明一實施例中，還原劑可為金屬(如鋅、鐵、鋁、鎂、鈉、鉀、或上述之組合)、聯胺、硼氫化合物、或氫碘酸。在本發明一實施例中，與含氧官能基反應之試劑可為矽烷類(如環氧基矽烷、胺基矽烷、或丙烯酸基矽烷)。

【0012】 在本發明一實施例中，可進一步以常見酸鹼調整混合物之pH值。在本發明一實施例中，用於混合物之水的pH值介於3至5之間。當水的pH值較低時，可得性質較佳的石墨烯產物。

【0013】 上述方法利用剪切力使含羥基化合物與氯化鋅嵌入碳材的石墨層結構並使上述之石墨層間進行分離程序，可同步改質碳材表面。上述製程對碳材結構的破壞，遠低於使用強氧化劑進行石墨脫層的習知製程，因此較能維持碳材本質的導電、導熱、及機械特性。

【0014】 爲了讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉數實施例配合所附圖示，作詳細說明如下：

【0015】 實施例

【0016】 實施例 1

秤取2.00g之人工石墨(購自TIMREX® KS6/Timcal，粒徑 d_{50} 爲3.4 μm)、6.00g無水氯化鋅(純度>98%，購自SHOWA Chemical Co. Ltd.)、及0.159g去離子水，逐一加至體積爲250mL的不鏽鋼研磨罐中。接著將500g直徑爲5.0mm的不鏽鋼球加入研磨罐並上蓋，利用行星式高能球磨機(購自Fritsch之PULVERISETTE 5)以轉速250rpm的研磨條件進行球磨2小時。

經研磨後，上述混合物形成結塊。將結塊連同研磨球浸泡於熱水之中，待氯化鋅溶出後可使粉體自結塊以及研磨球表面脫離，再以篩網分離研磨球。將收集粉體清洗多次，確認洗出液已無鋅離子殘留後，進行過濾，再以烘箱(100℃)烘乾所得的粉體。

【0017】 上述粉體產物的比表面積以及結構特性分別使用氮氣吸附儀(ASAP® 2420/Micromeritics)、拉曼光譜儀(光源為532 nm, iHR550/HORIBA)、原子力顯微鏡(Bruker, Dimension FastScan)、掃描式電子顯微鏡(JEOL, JSM6500F)及程溫脫附分析儀進行解析，其中，拉曼光譜並以D band與G band特徵峰之比值進行結晶性的判定。所得的粉末比表面積為155 m²/g。其製程條件與結果如第1表所示。上述粉體產物的程溫脫附分析圖如第1圖所示，且其拉曼光譜如第2圖所示。

【0018】 實施例2

與實施例1類似，差異在於實施例2之氯化鋅用量減少為4g、去離子水用量為0.106g。其餘石墨用量、球磨珠種類與用量、球磨時間及轉速、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例1相同，其製程條件與結果如第1表所示。

【0019】 實施例3

與實施例1類似，差異在於實施例3之氯化鋅用量減少為2g、去離子水用量為0.053g。其餘石墨用量、球磨珠種類與用量、球磨時間及轉速、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例1相同，其製程條件與結果如第1表所示。

【0020】 實施例4

與實施例1類似，差異在於實施例4之去離子水用量減少為0.040g。其餘石墨用量、氯化鋅用量、球磨珠種類與用量、球磨時間及轉速、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例1相同，其製程條件與結果如第1表所示。

【0021】 實施例5

與實施例1類似，差異在於實施例5之去離子水用量增加為0.397g。其餘石墨用量、氯化鋅用量、球磨珠種類與用量、球磨時間及轉速、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例1相同，其製程條件與結果如第1表所示。

【0022】 實施例6

與實施例1類似，差異在於實施例6之去離子水用量增加為0.794g。其餘石墨用量、氯化鋅用量、球磨珠種類與用量、球磨時間及轉速、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例1相同，其製程條件與結果如第1表所示。

【0023】 實施例7

與實施例1類似，差異在於實施例7之球磨時間增加為3小時。其餘石墨用量、氯化鋅用量、去離子水用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例1相同，其製程條件與結果如第1表所示。第4圖為實施例7之粉體產物的掃描式顯微照片。第5A圖為實施例7之粉體產物的原子力顯微照片，而第5B圖為實施例7之粉體產物不同位置的高度差圖(亦由原子力顯微鏡測得)。

【0024】 實施例8

與實施例1類似，差異在於實施例8之球磨時間增加為4小

時。其餘石墨用量、氯化鋅用量、去離子水用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例1相同，其製程條件與結果如第1表所示。第3圖為實施例8粉體產物之程溫脫附分析圖譜。

【0025】 實施例9

與實施例1類似，差異在於實施例9之氯化鋅用量增加為10g、去離子水用量為0.265g。其餘石墨用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速與時間、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例1相同，其製程條件與結果如第1表所示。

【0026】 實施例10

與實施例1類似，差異在於實施例10之氯化鋅用量增加為20g、去離子水用量為0.529g。其餘石墨用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速與時間、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例1相同，其製程條件與結果如第1表所示。

【0027】 比較例1

與實施例1類似，差異在於實施例10未採用氯化鋅及去離子水。其餘石墨用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速與時間、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例1相同，其製程條件與結果如第1表所示。

【0028】 比較例2

與實施例1類似，差異在於實施例10未採用去離子水。其餘石墨用量、氯化鋅用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速與時間、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例1相同，其製程條件與結果如第1表所示。

【0029】 第 1 表

	ZnCl ₂ /石 墨 (莫耳比)	H ₂ O/石墨 (莫耳比)	轉速 (rpm)	時間 (小時)	產物表面 積(m ² /g)	預估層厚 (nm)	預估層數	拉曼光譜 G/D ratio
比較例 1	0.00	0.000	250	2	32	~27.8	~83	
比較例 2	0.26	0.000	250	2	34	~26.2	~78	
實施例 1	0.26	0.053	250	2	155	~5.5	~17	1.60
實施例 2	0.18	0.035	250	2	122	~7.0	~22	
實施例 3	0.09	0.018	250	2	68	~12.9	~38	
實施例 4	0.26	0.013	250	2	185	~4.5	~14	
實施例 5	0.26	0.132	250	2	99	~8.8	~27	
實施例 6	0.26	0.265	250	2	63	~14.0	~42	
實施例 7	0.26	0.053	250	3	230	~3.6	~12	
實施例 8	0.26	0.053	250	4	159	~5.3	~17	
實施例 9	0.44	0.088	250	2	157	~5.4	~17	
實施例 10	0.88	0.176	250	2	88	~9.9	~30	

【0030】 比較例 3

與實施例 1 類似，差異在於比較例 3 未採用去離子水、研磨時間改為 1 小時。其餘石墨用量、氯化鋅用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例 1 相同，其製程條件與結果如第 2 表所示。

【0031】 比較例 4

與實施例 1 類似，差異在於比較例 4 將去離子水改為丙酮、研磨時間改為 1 小時。其餘石墨用量、氯化鋅用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例 1 相同，其製程條件與結果如第 2 表所示。

【0032】 比較例 5

與實施例 1 類似，差異在於比較例 5 將去離子水改為甲乙酮、研磨時間改為 1 小時。其餘石墨用量、氯化鋅用量、球磨

珠種類與用量、球磨轉速、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例1相同，其製程條件與結果如第2表所示。

【0033】 實施例11

與實施例1類似，差異在於實施例11將去離子水改為乙醇、研磨時間改為1小時。其餘石墨用量、氯化鋅用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例1相同，其製程條件與結果如第2表所示。

【0034】 實施例12

與實施例1類似，差異在於實施例12將去離子水改為雙氧水、研磨時間改為1小時。其餘石墨用量、氯化鋅用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例1相同，其製程條件與結果如第2表所示。

【0035】 實施例13

與實施例1類似，差異在於實施例13將去離子水改為甲醇、研磨時間改為1小時。其餘石墨用量、氯化鋅用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例1相同，其製程條件與結果如第2表所示。

【0036】 實施例14

與實施例1類似，差異在於實施例14將去離子水改為乙二醇、研磨時間改為1小時。其餘石墨用量、氯化鋅用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例1相同，其製程條件與結果如第2表所示。

【0037】 實施例15

與實施例1類似，差異在於實施例15將去離子水改為三乙

醇胺。其餘石墨用量、氯化鋅用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速與時間、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例1相同，其製程條件與結果如第2表所示。

【0038】 實施例16

與實施例1類似，差異在於實施例16將去離子水改為正丁醇。其餘石墨用量、氯化鋅用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速與時間、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例1相同，其製程條件與結果如第2表所示。

【0039】 實施例17

與實施例1類似，差異在於實施例17將去離子水改為正辛醇。其餘石墨用量、氯化鋅用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速與時間、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例1相同，其製程條件與結果如第2表所示。

【0040】 實施例18

與實施例1類似，差異在於實施例18將去離子水改為松油醇。其餘石墨用量、氯化鋅用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速與時間、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例1相同，其製程條件與結果如第2表所示。

【0041】 第2表

	ZnCl ₂ /石墨 (莫耳比)	添加劑	添加劑/石墨 (莫耳比)	轉速 (rpm)	時間 (小時)	表面積 (m ² /g)	預估層厚 (nm)	預估層數
比較例3	0.265	無	0.000	250	1	25	~35.7	~106
比較例4	0.265	丙酮	0.053	250	1	35	~25.4	~76
比較例5	0.265	甲乙酮	0.053	250	1	37	~24.0	~72
實施例11	0.265	乙醇	0.053	250	1	99	~8.8	~27

實施例 12	0.265	雙氧水	0.053	250	1	131	~6.5	~20
實施例 13	0.265	甲醇	0.053	250	1	64	~13.7	~41
實施例 14	0.265	乙二醇	0.053	250	1	91	~9.6	~29
實施例 15	0.265	三乙醇胺	0.026	250	1	92	~9.5	~29
實施例 16	0.265	正丁醇	0.053	250	2	172	~4.9	~15
實施例 17	0.265	正辛醇	0.053	250	2	104	~8.3	~25
實施例 18	0.265	松油醇	0.053	250	2	97	~8.9	~27

【0042】 實施例 19

與實施例 11 類似，差異在於實施例 19 之研磨時間延長為 2 小時，其餘石墨用量、氯化鋅用量、乙醇用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速與時間、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例 11 相同，其製程條件與結果如第 3 表所示。

【0043】 實施例 20

與實施例 19 類似，差異在於實施例 20 將石墨來源改為購自 Timcal 之 TIMREX® KS44 (粒徑 d_{50} 為 18.6 μm)。其餘石墨用量、氯化鋅用量、乙醇用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速與時間、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例 19 相同，其製程條件與結果如第 3 表所示。

【0044】 實施例 21

與實施例 19 類似，差異在於實施例 21 將石墨來源改為購自泓明科技股份有限公司之天然石墨 G36C-2500-95 (2500 mesh)。其餘石墨用量、氯化鋅用量、乙醇用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速與時間、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例 19 相同，其製程條件與結果如第 3 表所示。

【0045】 實施例 22

與實施例 19 類似，差異在於實施例 22 將石墨來源改為購自 Superior Graphite Co. 之膨脹石墨 ABG-1025 (粒徑 d_{50} 為

28 μ m)。其餘石墨用量、氯化鋅用量、乙醇用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速與時間、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例19相同，其製程條件與結果如第3表所示。

【0046】 實施例 23

與實施例19類似，差異在於實施例23將石墨來源改為購自泓明科技股份有限公司之可膨脹石墨 G21E-80-200 (80 mesh)。其餘石墨用量、氯化鋅用量、乙醇用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速與時間、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例19相同，其製程條件與結果如第3表所示。

【0047】 第3表

	石墨來源	ZnCl ₂ /石墨 (莫耳比)	乙醇/石墨 (莫耳比)	轉速 (rpm)	時間 (hr)	表面積 (m ² /g)	預估層厚 (nm)	預估層數
實施例 19	KS6	0.265	0.053	250	2	154	5.5	17
實施例 20	KS44	0.265	0.053	250	2	168	5.0	16
實施例 21	天然石墨	0.265	0.053	250	2	123	7.0	22
實施例 22	膨脹石墨	0.265	0.053	250	2	115	7.5	23
實施例 23	可膨脹石墨	0.265	0.053	250	2	101	8.6	26

【0048】 實施例 24

與實施例11類似，差別在於將行星式球磨改為一般球磨，且球磨時間增加為48小時。其餘石墨用量、氯化鋅用量、乙醇用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例11相同，其製程條件與結果如第4表所示。

【0049】 第4表

	ZnCl ₂ /石墨 (莫耳比)	乙醇/石墨 (莫耳比)	轉速 (rpm)	時間 (hr)	表面積 (m ² /g)	預估層厚(nm)	預估層數
實施例 24	0.265	0.053	250	48	83	~10.5	~32

【0050】 實施例 25

與實施例 19 類似，差別在於實施例 25 額外添加 1.8 g 之鋅粉 (Aldrich, 98%)。其餘石墨用量、氯化鋅用量、乙醇用量、球磨珠種類與用量、球磨轉速與時間、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例 8 相同，其製程條件與結果如第 5 表所示。此外，利用程溫脫附分析其表面可知其表面改質比例 (5.5%) 低於實施例 19 之表面改質比例 (17.9%)。第 3 圖為添加及未添加還原劑鋅粉之粉體產物之程溫脫附分析圖譜。

【0051】 第 5 表

	ZnCl ₂ /石墨 (莫耳比)	乙醇/石墨 (莫耳比)	鋅/石墨 (莫耳比)	轉速 (rpm)	時間 (hr)	表面積 (m ² /g)	預估層 厚(nm)	預估層數
實施例 25	0.265	0.053	0.165	250	2	193	4.3	14

【0052】 實施例 26

與實施例 1 類似，差異在於實施例 26 之去離子水改為 pH=3 的水 (以稀鹽酸水溶液調整) 0.159 g。其餘石墨用量、氯化鋅用量、球磨珠種類與用量、球磨時間及轉速、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例 1 相同，其製程條件與結果如第 6 表所示，其拉曼分析圖譜結果如第 2 圖所示。

【0053】 實施例 27

與實施例 26 類似，差異在於實施例 27 之去離子水改為 pH=10 的水 (以稀氫氧化鈉水溶液調整) 0.159 g。其餘石墨用量、氯化鋅用量、球磨珠種類與用量、球磨時間及轉速、與粉體產物之比表面積及結構特性分析均與實施例 1 相同，其製程條件與結果如第 6 表所示，其拉曼分析圖譜結果如第 2 圖所示。

【0054】 第 6 表

	ZnCl ₂ /石墨 (莫耳比)	水 pH 值	轉速 (rpm)	時間 (hr)	表面積 (m ² /g)	預估層 厚(nm)	預估層數	拉曼光譜 G/D ratio
實施例 26	0.265	3	250	2	186	4.5	14	2.92
實施例 27	0.265	10	250	2	185	4.5	14	1.14

【0055】 雖然本發明已以數個實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何本技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

【0056】

無。

申請專利範圍

1. 一種石墨脫層的方法，包括：

混合1莫耳份之石墨、0.05至1莫耳份之氯化鋅、與0.01至0.3莫耳份之含羥基化合物，形成一混合物；以及

提供一剪切力至該混合物，使石墨脫層成石墨烯，其中提供該剪切力至該混合物之步驟包括螺桿混煉、行星式球磨、搖擺式研磨、或一般球磨。

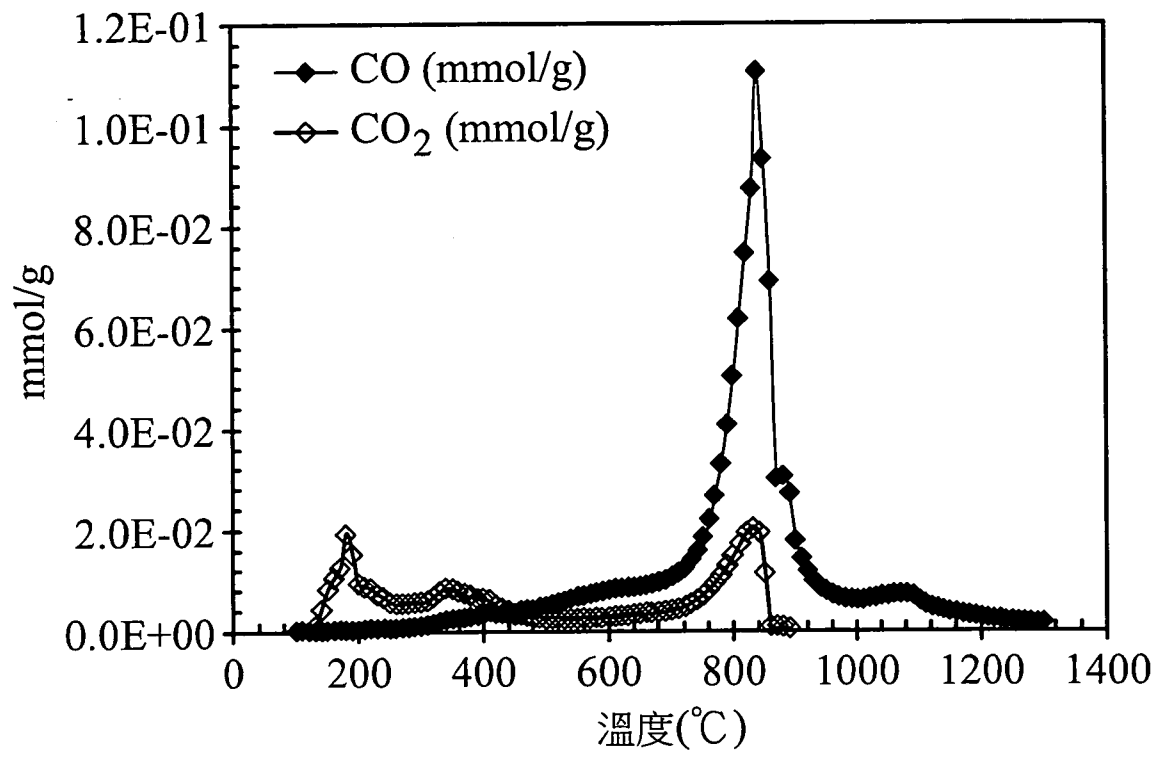
2. 如申請專利範圍第1項所述之石墨脫層的方法，其中含羥基化合物包括水、雙氧水、烷基醇、環烷醇、芳香醇、二元醇、醇胺、或上述之組合。

3. 如申請專利範圍第1項所述之石墨脫層的方法，更包括添加0.05至0.5莫耳份之氧化劑、還原劑、或與含氧官能基反應之試劑至該混合物中。

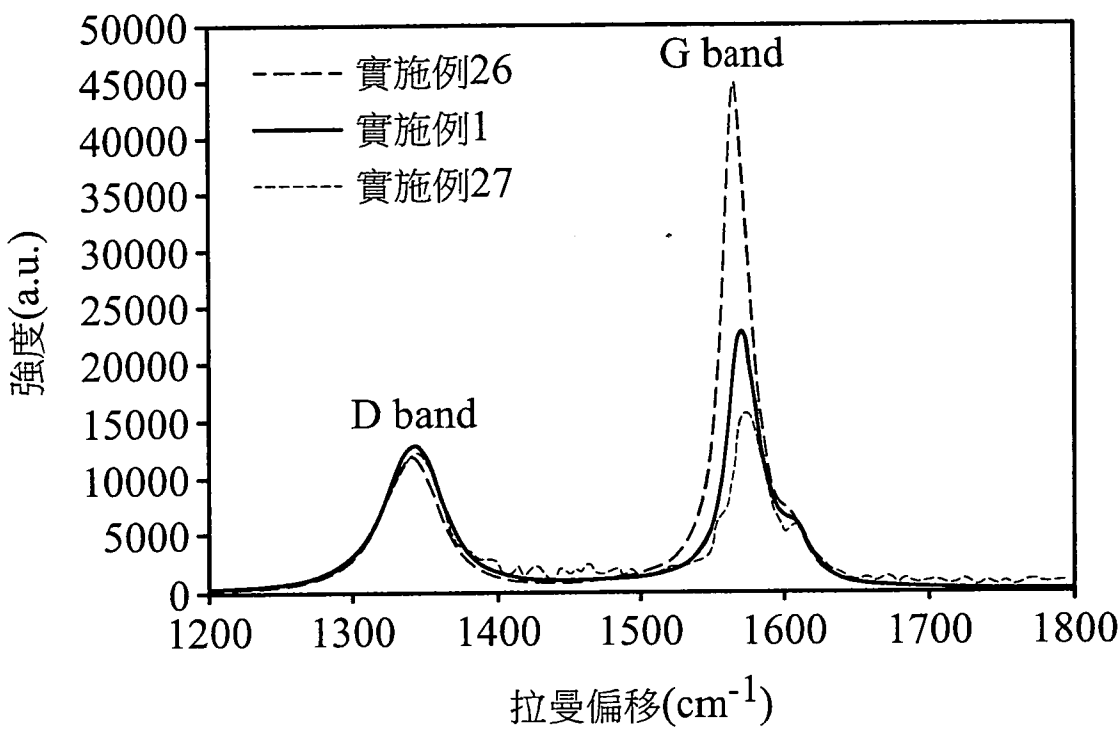
4. 如申請專利範圍第3項所述之石墨脫層的方法，其中該還原劑包括金屬、聯胺、硼氫化合物、或氫碘酸。

5. 如申請專利範圍第2項所述之石墨脫層的方法，其中該水之pH值介於3-5之間。

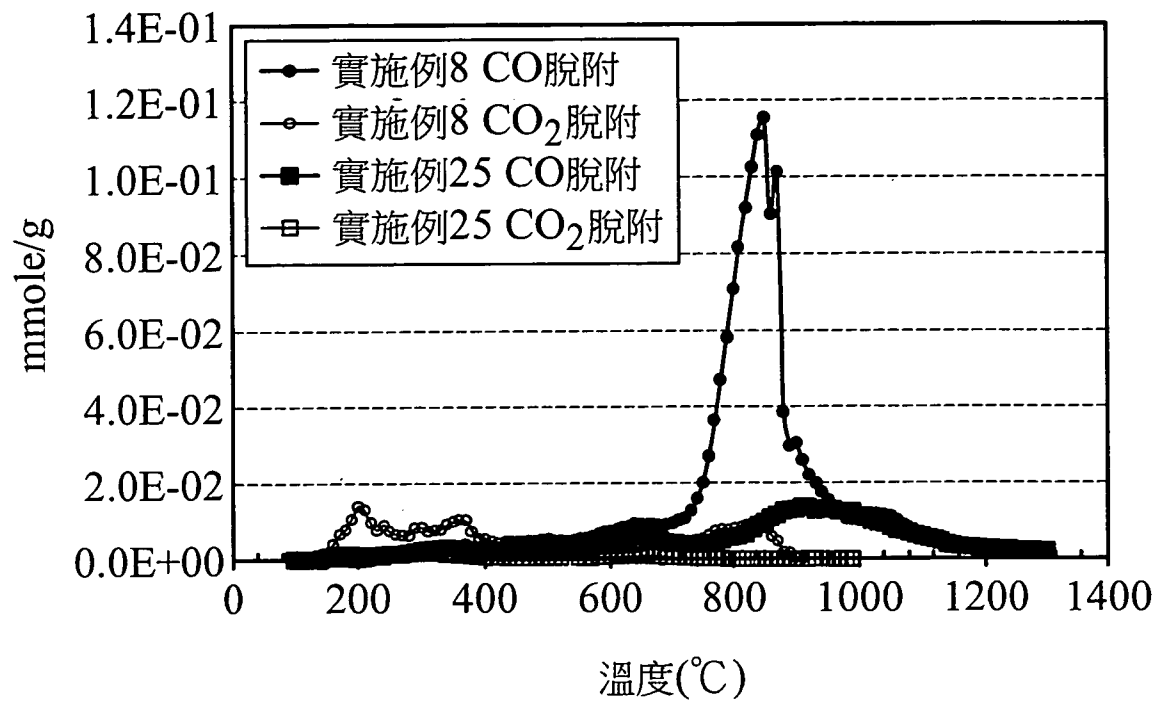
圖式



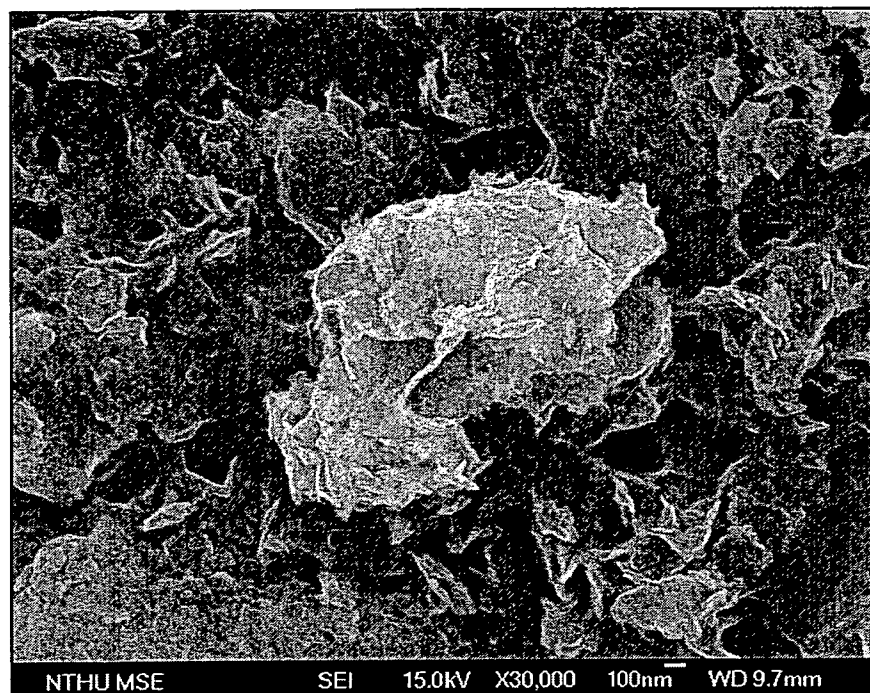
第 1 圖



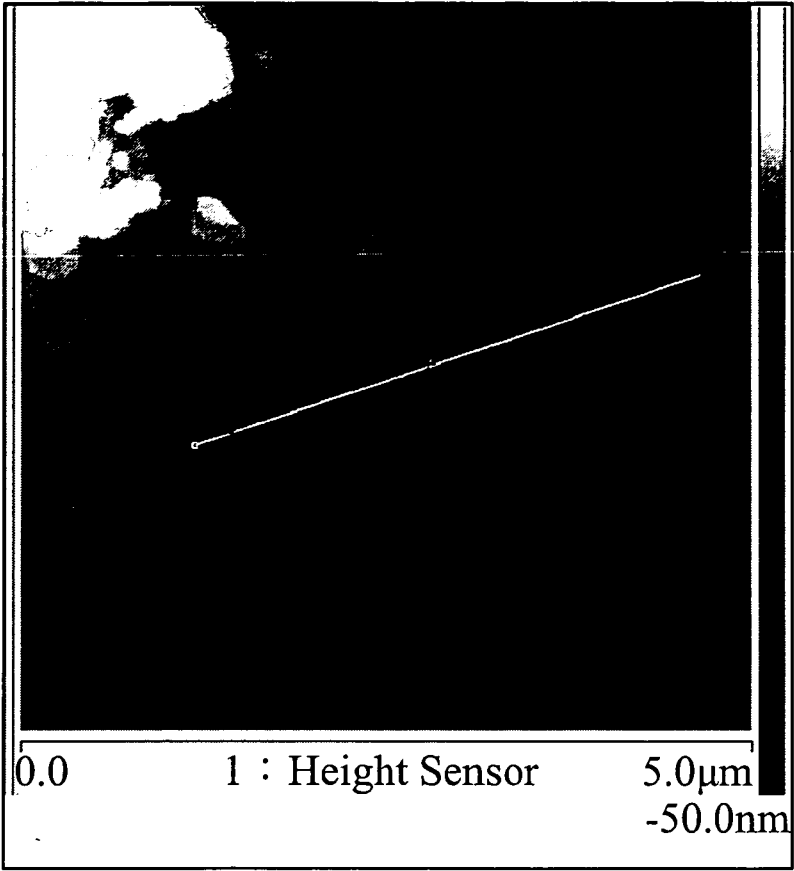
第 2 圖



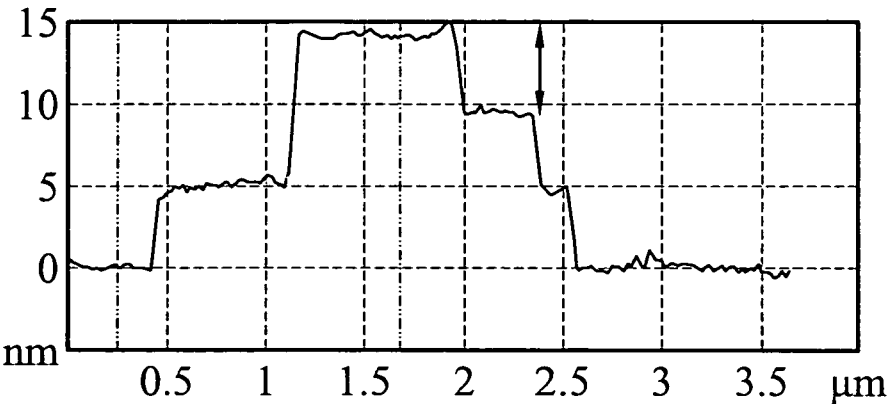
第 3 圖



第 4 圖



第 5A 圖



第 5B 圖