



(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 I656093 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：106136611

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 25 日

(51)Int. Cl. : **C01B32/184 (2017.01)** **C08L101/00 (2006.01)**
 C08K3/04 (2006.01) **C08K9/04 (2006.01)**
 C08J3/20 (2006.01) **C08J7/04 (2006.01)**
 H01B1/24 (2006.01) **H01B5/14 (2006.01)**

(71)申請人：安炬科技股份有限公司 (中華民國) ENERAGE INC. (TW)

宜蘭縣五結鄉利工三路 5 號

(72)發明人：吳以舜 WU, MARK Y. (TW)；謝承佑 HSIEH, CHENG-YU (TW)；沈芳如 SHEN, FANG-RU (TW)；林庚蔚 LIN, GENG-WEI (TW)；陳靜茹 CHEN, JING-RU (TW)

(74)代理人：侯德銘

(56)參考文獻：

TW 201600460A

審查人員：謝緯杰

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：11 共 32 頁

(54)名稱

石墨烯分散膏、其製備方法及使用方法

GRAPHENE DISPERSION PASTE, METHODS OF PREPARING AND USING THE SAME

(57)摘要

一種石墨烯分散膏，具有 50,000 與 350,000 cps 間之黏度及小於 20 μm 之刮板細度，且包含：石墨烯片、溶劑以及第一高分子，其中該石墨烯片具有 0.005-0.05 g/cm^3 的堆積密度、0.68-10 nm 的厚度、及 1-100 μm 的平面橫向尺寸。本發明復提供石墨烯分散膏之製備方法及使用方法。

A graphene dispersion paste has a viscosity between 50,000 and 350,000 cps and a scraper fineness less than 20 μm , and includes graphene sheets, solvent and a first polymer, wherein the graphene sheets have a bulk density between 0.005-0.05 g/cm^3 , a thickness between 0.68-10 nm, and a plane lateral dimension between 1-100 μm . The present application further provides methods of preparing and using the graphene dispersion paste.

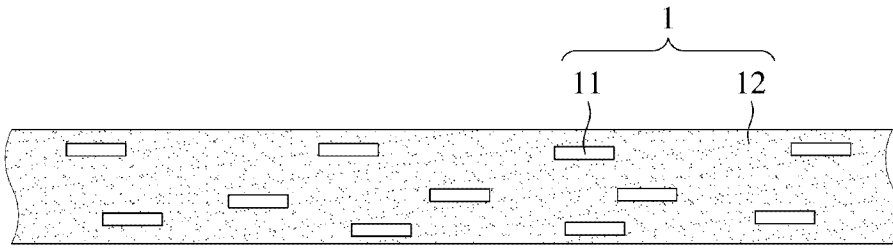
指定代表圖：

符號簡單說明：

1 . . . 石墨烯分散膏

11 . . . 石墨烯片

12 . . . 第一高分子



第6A圖

【發明說明書】

【中文發明名稱】

石墨烯分散膏、其製備方法及使用方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種可長期保持石墨烯片均勻分散之石墨烯分散膏、其製備方法及使用方法。

【先前技術】

【0002】 2004年英國曼徹斯特大學Andre Geim與Konstantin Novoselov成功利用膠帶剝離石墨的方式獲得單層石墨烯(graphene)，石墨烯主要是由 sp^2 混成軌域組成六角形蜂巢排列的二維晶體結構，其厚度僅 0.335 nm，亦即僅一個碳原子直徑的大小。石墨烯的比重僅約鋼鐵的四分之一，機械強度可遠高於鋼鐵百倍，是目前機械強度最強的材料，而在導電性、導熱性、抗化學性等方面具有優異性能的石墨烯不斷被產業應用於不同的技術領域。

【0003】 然而，在實際應用上最常面臨的問題是，石墨烯片不易均勻分散，容易聚集、堆疊而結塊，即使短暫分散後也可能隨即團聚，因此，如何防止石墨烯片彼此不均勻地堆疊的現象，以獲得均勻分散且少層數的石墨烯粉體，一直都是產業界最需解決的技術瓶頸。

【0004】 第 101864098B號中國專利揭示一種聚合物及石墨烯複合母料的製備方法，是以石墨烯粉體與溶劑以超音波或研磨方式將氧化石墨分散在聚合物乳膠，將還原劑通入聚合物乳膠進行氧化石墨烯的原位還原，再通過破乳、凝聚、乾燥等步驟得到固態的聚合物及石墨烯複合母料。然而，除有研究指出超音波的方式較不適用於高黏度的液體

(Rasheed Atif , Fawad Inam, Beilstein Jornal of Nanotechnology. 2016, 7,

1174-1196)之外，含有溶劑及還原石墨烯的聚合物乳膠在乾燥過程，還原石墨烯會受溶劑揮發的影響而再次團聚。

【0005】 第 106221128A號中國專利揭示一種碳纖維複合材料的製備方法，是以複合樹脂及填充料（例如：石墨烯）預先加熱到攝氏30度至150度之間利用超音波使改性填充料分散在基體樹脂後，再以滾筒研磨數次，冷卻後得到改性樹脂，將改性樹脂和碳纖維在熱熔預浸機上製備碳纖維預浸料，再將鋪放好的碳纖維預浸料熱壓成型，得到碳纖維複合材料。然而，按此方法使用石墨烯作為改性填充料，基體樹脂內的石墨烯於冷卻過程會發生團聚，導致改性樹脂不具有預期的效能。

【0006】 第20150333320A1號美國專利揭示一種正極活性物質及石墨烯複合物顆粒的製造方法，是以表面含有官能基的氧化石墨烯及正極活性物質於混練機進行複合化而得到前體顆粒，以熱還原法或還原劑氧化石墨烯而得到正極活性物質及石墨烯複合物顆粒。有研究指出還原氧化石墨烯的表面官能基越多表示氧含量越高，其導電與導熱性越低 (Naoki Morimoto, Takuya Kubo, Yuta Nishina, Scientific Reports 6, 2016, 21715)，因此，前述方法須通過溫度及還原氣氛嚴格控制石墨烯的官能基及含氧量的相對比率，雖然含氧量較高的石墨烯不易發生團聚，但已喪失石墨烯的特性。

【0007】 由上述習知技術可知，目前石墨烯分散技術侷限於特定材料形式或操作條件，且短時間分散的石墨烯與其他材料混合或可提昇效能，但是實際應用，與其他材料混合的石墨烯必須至少保持分散狀態達到一定期間，才具備產業利用性。

【發明內容】

- 【0008】 為達上述目的，本發明提供一種石墨烯分散膏之製備方法，包含：混合及攪拌石墨烯片、溶劑及高分子形成假塑性非牛頓流體，其中石墨烯片由2至30相互堆疊的石墨烯層所組成，具有 $0.005-0.05 \text{ g/cm}^3$ 的堆積密度、 $0.68-10 \text{ nm}$ 的厚度、及 $1-100 \text{ }\mu\text{m}$ 的平面橫向尺寸；以及施加不小於 10 bar 之壓力使假塑性非牛頓流體通過間隙不大於 $1000 \text{ }\mu\text{m}$ 之狹縫至少二次，形成石墨烯分散膏，其中假塑性非牛頓流體通過狹縫時之黏度介於 $10-10000 \text{ cps}$ ，石墨烯分散膏之黏度介於 $50,000$ 至 350000 cps 之間。
- 【0009】 於一實施例，上述石墨烯片佔上述假塑性非牛頓流體之 $0.05-20 \text{ wt}\%$ 。
- 【0010】 於一實施例，上述石墨烯片之表面具有 $\text{R}_x-\text{R}'_y$ 之官能基， R 係選自苯環、吡啶(pyridine)及三嗪(triazine)的至少其中一， R' 係選自氨基、烷氧基、羰基、羧基、醯氧基、醯胺基、伸烷氧基、二甲基胺基及伸烷氧羧基的至少其中一， $1 \leq x \leq 4$ ， $1 \leq y \leq 6$ 。
- 【0011】 於一實施例，逐次調高上述壓力至 $10-30 \text{ bar}$ ，且降低上述狹縫之間隙至 $10-1000 \text{ }\mu\text{m}$ 。
- 【0012】 於一實施例，上述製備方法進一步包含：加熱至 $30-200^\circ\text{C}$ 降低上述石墨烯分散膏之黏度至 $10000-50000 \text{ cps}$ ，且以離心力去除降低黏度之上述石墨烯分散膏內之氣泡。
- 【0013】 基於上述製備方法，本發明提供一種石墨烯分散膏，具有 $50,000$ 至 350000 cps 間之黏度及小於 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 之刮板細度，且包含：石墨烯片、溶劑以及第一高分子，其中石墨烯片之含量介於 $0.05-20 \text{ wt}\%$ ，且具有 $0.005-0.05 \text{ g/cm}^3$ 的堆積密度、 $0.68-10 \text{ nm}$ 的厚度、及 $1-100 \text{ }\mu\text{m}$ 的平面橫向尺寸。

【0014】 基於上述製備方法，本發明提供一種石墨烯分散膏之使用方法，包含：製備上述石墨烯分散膏；稀釋上述石墨烯分散膏，形成黏度不大於50,000 cps之石墨烯分散液；施加石墨烯分散液於基材，使石墨烯片分散沉降於基材之表面；以及固化石烯分散液，使第一高分子將石墨烯片黏附於基材之表面。

【0015】 於一實施例，以溶劑或相容於上述第一高分子之第二高分子稀釋上述石墨烯分散膏，形成石墨烯分散液；於固化石烯分散液後，上述第一高分子及第二高分子將上述石墨烯片黏附於上述基材表面。

【0016】 於一實施例，於稀釋上述石墨烯分散膏時，進一步添加導電填料形成上述石墨烯分散液；於固化上述石墨烯分散液後，上述石墨烯片連接導電填料形成導電網絡。

【0017】 本發明利用高分子的流體特性，將石墨烯片混合高分子形成黏度大於50,000 cps的假塑性非牛頓流體，施加10-30 bar的壓力使假塑性非牛頓流體通過10-1000 μm 的狹縫至少二次，在狹縫所形成的高剪切力作用下高分子的黏度驟降而均勻分散石墨烯片，通過狹縫恢復原有黏度的高分子可有效防止石墨烯片發生團聚，且能長時間保持石墨烯片的分散狀態。使用本發明之石墨烯分散膏時，通過添加溶劑或相容高分子調整石墨烯分散膏的黏度，可控制石墨烯片流動的方向及速率，使石墨烯片分散貼附於材料表面，藉此，石墨烯分散膏可應用於纖維、橡膠、電化學等技術領域，深具產業利用性。

【圖式簡單說明】

【0018】

第1圖為本發明之石墨烯分散膏之製備方法的步驟流程圖；

第2圖為本發明之石墨烯分散膏之製備方法的混合步驟示意圖；

第3圖為本發明之石墨烯分散膏之製備方法的攪拌步驟示意圖；

第4圖為本發明之石墨烯分散膏之製備方法的分散步驟示意圖；

第5圖為本發明之石墨烯分散膏之製備方法的脫泡步驟示意圖；

第6A、6B及6C圖為本發明之石墨烯分散膏之使用方法的步驟示意圖；

第7圖為應用本發明之電流收集層之超級電容器的結構示意圖；

第8圖為應用本發明之電流收集層與僅使用鋁箔做為電流收集層之習知超級電容器的電流密度對電容量點線圖；

第9圖為應用本發明之電流收集層與僅使用鋁箔做為電流收集層之習知超級電容器的容抗 (Z'') 對阻抗 (Z') 點線圖；

第10圖為應用本發明之石墨烯電極材料與使用與碳奈米管 (CNT) 電極材料之半電池的電池容量對充放電率點線圖；以及

第11圖為應用本發明之石墨烯電極材料與使用碳奈米管 (CNT) 電極材料之半電池於1C速率的電池容量對循環壽命點線圖。

【實施方式】

【0019】 以下配合圖式及元件符號對本發明的實施方式做更詳細的說明，俾使本技術領域具有通常知識者在研讀本說明書後能據以實施。值得注意的是，為清楚展現本發明的主要特點，各圖僅以示意方式顯示主要元件之間的相對關係或運作方式，並非依據實際大小而繪製，所以圖中主要元件的厚度、大小、形狀、排列、配置等等都只是參考，並非用以限定本發明的範圍。

【0020】 高分子材料的物性因分子量大小、分子結構、添加物、加工條件等因素而改變，當流體高分子受力而流動，其表現出液體的黏性現象及固體的彈性現象，而不同於一般牛頓流體的黏度不受剪切力影響的性質。在高剪切力的作用下，高分子的黏度會快速下降而呈現接近牛

頓流體的流動性；剪切力消失時，高分子恢復原有黏度而呈現非牛頓流體的黏彈性。因此，本發明利用高分子的流體特性來分散及保存石墨烯片。

【0021】 第1圖為本發明之石墨烯分散方法的步驟流程圖。如第1圖所示，本發明之石墨烯分散方法包含：混合步驟S10，混合複數石墨烯片及至少一高分子形成混合物；攪拌步驟S20，攪拌混合物形成石墨烯片與高分子的假塑性非牛頓流體；分散步驟S30，加壓使假塑性非牛頓流體通過狹縫至少二次形成石墨烯分散膏；以及脫泡步驟S40，排除石墨烯分散膏內的氣體。

【0022】 第2圖為本發明之石墨烯分散方法的混合步驟示意圖。如第2圖所示，於混合步驟S10，將石墨烯溶液以及至少一高分子（未圖示）依序加入混合裝置（例如但不限於：均質機、混練機等），形成黏度介於100,000-1,000,000 cps的非流動性混合物。

【0023】 石墨烯溶液包含石墨烯片及溶劑，其中石墨烯片由2至30相互堆疊的石墨烯層所組成，具有0.005-0.05 g/cm³的堆積密度、0.68-10 nm的厚度、1-100 μm的平面橫向尺寸；溶劑例如但不限於：N-甲基吡咯烷酮（N-methyl pyrrolidinone，NMP）、異佛爾酮。高分子是選自油性、熱塑性或熱固性高分子，其為液態或溶於溶劑的液態混合物，黏度介於300-900,000 cps。由於石墨烯片具有高吸油量的特性，會快速提高混合物的黏度，選用的高分子的黏度越高，石墨烯片可加入混合物的比例越低，因此，依據高分子的黏度大小，石墨烯片在混合物中的比例介於0.05-20 wt%。

【0024】 為了增加石墨烯片在高分子的分散性，可進一步添加分散劑或使用表面改質的石墨烯片。分散劑可選自矽氧烷、聚乙烯吡咯烷酮、硫

酸鹽類或酯類化合物。表面改質的石墨烯片可選用至少一表面改質劑以 π - π 鍵堆疊方式吸附於石墨烯片的表面而形成，表面改質劑具有化學式 $R_x-R'y$ ，其中R係選自苯環、吡啶(pyridine)及三嗪(triazine)的至少一種類六角環結構的官能基，R'係選自氨基、烷氧基、羰基、羧基、醯氧基、醯胺基、伸烷氧基、二甲基胺基(dimethylamino)及伸烷氧羧基的至少一種官能基， $1 \leq x \leq 4$ ， $1 \leq y \leq 6$ 。表面改質劑的官能基可使石墨烯片在聚合物中相互排斥從而提高石墨烯片分散狀態的穩定性，且表面改質劑於石墨烯片表面所形成的官能基可與聚合物產生化學鍵結，加強石墨烯與聚合物之間的界面強度，增加聚合物的機械強度。

【0025】 第3圖為本發明之石墨烯分散方法的攪拌步驟示意圖。如第3圖所示，攪拌裝置（例如但不限於：三軸行星式攪拌機）包含至少一自轉均質機構及至少一公轉均質機構，自轉均質機構的轉速介於100-30,000 rpm，公轉均質機構的轉速介於100-30,000 rpm，自轉及公轉均質機構分別由兩組控制單元獨立調控自轉與公轉的轉速，以產生最大剪切力。於攪拌步驟S20，將石墨烯片及聚合物的混合物置入攪拌裝置，利用攪拌裝置所產生的高剪切力將石墨烯片初步分散於聚合物，形成石墨烯片與聚合物的假塑性非牛頓流體，其黏度介於50,000至350,000 cps之間。

【0026】 第4圖為本發明之石墨烯分散方法的分散步驟示意圖。如第4圖所示，分散裝置（例如但不限於：三滾筒機）可對高黏度的混合材料施加10-30 bar的壓力，使高黏度的複數材料以0.1-10 L/min的流速通過間隙介於10-1000 μ m的狹縫，以形成均勻的混合物。於分散步驟S30，自攪拌裝置挖取石墨烯與聚合物的假塑性非牛頓流體置入分散裝置，使用分散裝置對假塑性非牛頓流體進行複數次分散加工而形成石墨烯分

散膏。由於高壓及狹縫所產生的剪切力使假塑性非牛頓流體的黏度快速下降至10-10000 cps，黏度降低的假塑性非牛頓流體在狹縫中產生流動性，並因剪切力的作用分離團聚的石墨烯片，分離的石墨烯片隨著流速增加的流體而進一步分散；流體通過狹縫後，因剪切力消失，回復原有黏度的假塑性非牛頓流體可牽引石墨烯片防止團聚，從而形成穩定的石墨烯分散膏。

【0027】 於分散步驟S30，可逐次調整壓力及狹縫間隙，進一步提高石墨烯片的分離及分散效果。於一實施例，第一次分散加工的條件：壓力設定為10-25 bar，狹縫間隙100-1000 μm ，於此條件，假塑性非牛頓流體通過狹縫時的黏度介於100-10000 cps，通過狹縫的流速為0.1-5 L/min，較大間隙的狹縫可供較大的團聚石墨烯片通過而分離成較小的團聚石墨烯片，避免堵塞；第二次分散加工的條件：壓力提昇為15-30 bar，狹縫間隙調整至10-200 μm ，於此條件，假塑性非牛頓流體通過狹縫時的黏度介於10-1000 cps，通過狹縫的流速為0.5-10 L/min。逐步加大的剪切力可將團聚的石墨烯片由大至小而完全分離，逐步縮小的狹縫所產生的加速效果可均勻分散石墨烯片，恢復高黏度的假塑性非牛頓流體可穩定地保持石墨烯片的分散狀態。

【0028】 於石墨烯片與高分子的混合及分散過程，可能會有氣體或氣泡滯留其中，第5圖為本發明之石墨烯分散方法的脫泡步驟示意圖。如第5圖所示，脫泡裝置（例如但不限於：離心脫泡機）具有加熱機構及旋轉機構，可通過加熱及離心力排除高黏度材料內的氣體。於脫泡步驟S40，將石墨烯分散膏放入離心脫泡機排出氣體或氣泡的脫泡條件：溫度介於攝氏30-200度之間，轉速介於200-2000 rpm，利用升高溫度將石

墨烯分散膏的黏度下降至10000-50000 cps，配合離心力促使氣體或氣泡排出，可避免石墨烯分散膏於應用時產生孔洞。

【0029】 值得說明的是，本發明之石墨烯分散膏可長時間保持石墨烯片的分散狀態及特性，且容易儲存及運輸。刮板細度計可用於測試複合材料的材料分散程度，數值越小表示分散度越高，以刮板細度計實際測試本發明之石墨烯分散膏的測定值小於20 μm （例如：5-15 μm ），而只經公自轉機分散的石墨烯樹脂（可能發生一定程度的團聚現象或因為分散不均勻而容易使石墨烯片再次堆疊成石墨）的測定值不小於25 μm ，由此可知，本發明之石墨烯分散膏中石墨烯片未發生嚴重團聚且均勻分散。

【0030】 本發明之石墨烯分散膏可廣泛的應用於纖維複合材料、橡膠複合材料、電化學元件電流收集層、電化學元件電極材料導電添加劑、抗靜電塗料與防腐蝕塗料等技術領域。

【0031】 第6A、6B及6C圖為本發明之石墨烯分散膏之使用方法的步驟示意圖。如第6A圖所示，依據上述製備方法製備石墨烯分散膏1，石墨烯分散膏1包含複數石墨烯片11及第一高分子12，石墨烯片11均勻分散於第一高分子12，石墨烯分散膏1的黏度不小於50,000 cps。

【0032】 如第6B圖所示，以溶劑或相容於第一高分子的第二高分子稀釋石墨烯分散膏1，形成黏度不大於5000 cps的石墨烯分散液1'；施加石墨烯分散液1'於基材100，使石墨烯分散液1'沿基材100的表面擴展，恢復流動性的第一高分子（或第一高分子及第二高分子）12'牽引石墨烯片11分散沉降而不發生團聚，各石墨烯片11平行於基材100表面的移動距離正比於其與基材100表面的垂直距離（如虛線箭頭所示移動軌跡），從而複數石墨烯片11可均勻分布於基材100表面。

【0033】 如第6C圖所示，通過加熱或光照等方式固化石墨烯分散液1' 形成石墨烯高分子複合結構10，其中分布於基材100表面的石墨烯片11形成石墨烯層110，固化的高分子層120將石墨烯層110黏附於基材100表面。石墨烯層110可大幅增加高分子層120及基材100的導電、散熱、或機械強度等性質，因此，石墨烯高分子複合結構10結合基材100可產生優於習知石墨烯複合材料的效能。

【0034】 為具體說明本發明之石墨烯分散膏的各種應用使得熟知習用技術的人士者能更加清楚了解本發明之功效，以下將以示範性實施例詳細說明實際應用的操作方法。

【0035】 本發明提供一種石墨烯樹脂纖維複合材料，包含：纖維布、複數個石墨烯片及樹脂層，各石墨烯片貼附於纖維布的相對二表面，樹脂層塗覆於石墨烯片上。纖維布可選用碳纖維布、玻璃纖維布或克維拉纖維布之任一者或其組合。樹脂層可藉由加熱或紫外光照射樹脂進行聚合反應或交聯反應而形成，樹脂層的材料例如：環氧樹脂、酚醛樹脂或聚酯樹脂之任一者或其組合。以石墨烯樹脂纖維複合材料的整體重量計算，樹脂層佔25-55 wt%，石墨烯片佔0.01-5 wt%，各石墨烯片的平面橫向尺寸與纖維的直徑比值為0.1-10之間。

【0036】 實施例1：石墨烯樹脂纖維複合材料

【0037】 準備步驟：將8 wt%的石墨烯片及92 wt%的環氧樹脂加入均質機，混合1小時形成黏度大於200,000 cps的混合物；將石墨烯片與環氧樹脂的混合物放入公轉自轉攪拌機，自轉轉速2000 rpm，公轉轉速500 rpm，持續運轉3小時形成假塑性非牛頓流體；將石墨烯片及環氧樹脂的假塑性非牛頓流體放入分散裝置，第一次分散加工設定5 bar的壓力及200 μm 的狹縫，假塑性非牛頓流體以0.5 L/min的流速通過狹縫，第

二次分散加工設定22 bar的壓力及50 μm 的狹縫，假塑性非牛頓流體以2.0 L/min的流速通過狹縫，得到石墨烯分散膏；將石墨烯分散膏置入脫泡機，設定轉速1000 rpm，溫度攝氏60度移除氣泡。

【0038】 預浸步驟：以環氧樹脂將石墨烯分散膏稀釋至石墨烯片的重量比為1 wt%；加入異佛爾酮溶劑將經稀釋的石墨烯分散膏的黏度調降至約1000 cps，形成石墨烯分散液；取Formosa TC12K36碳纖維布浸入石墨烯分散液；取出預浸碳纖維布於室溫靜置乾燥靜置乾燥，其所含樹脂重量比為42%

【0039】 成型步驟：堆疊6片預浸碳纖維布放入模具中，抽真空升溫至攝氏160度並施以1000 Kg/cm^2 的壓力模壓成型，獲得石墨烯樹脂碳纖維複合材料。

【0040】 將相同比例的石墨烯片與環氧樹脂只經過第一階段的公轉自轉攪拌機分散後，只進行預浸步驟而製成石墨烯預浸碳纖維布。以CNC分別切割不含石墨烯的樹脂纖維複合材料、使用本發明之石墨烯分散膏所製作的石墨烯樹脂纖維複合材料、及只經公自轉攪拌機分散的石墨烯樹脂預浸碳纖維布的樣品，以刮板細度計測試三種纖維複合材料的材料分散度，並依據ASTM D3039的測試方法測試各樣品的拉伸強度、拉伸模數及彎曲模數，測定結果如表1。

【0041】

表1

樣品	刮板細度	拉伸強度	拉伸模數	彎曲模數
對比例1-1 不含石墨烯的樹脂 纖維複合材料	< 5 μm	1800 MPa	133.3 GPa	111.9 GPa

實施例1 石墨烯樹脂纖維複 合材料	8 um	2201.6 MPa	169.6 GPa	138.1 GPa
對比例1-2 石墨烯樹脂預浸碳 纖維布 (只經公轉自 轉攪拌機分散)	25 um	-	-	-

黏度降低的環氧樹脂可帶動石墨烯片均勻分散於碳纖維的表面，固化後的環氧樹脂可將石墨烯片黏附於碳纖維表面，如表1所示，相較於對比例1-1不含石墨烯的樹脂纖維複合材料，實施例1石墨烯樹脂纖維複合材料平均可提昇15-20%的機械強度；由於對比例1-2石墨烯樹脂預浸碳纖維布中石墨烯片未均勻分散，其刮板細度明顯上升，在塗佈或預浸過程即會觀察到碳纖維塗佈表面有顯著的不平整，導致無法繼續進行後續的成型步驟。

【0042】 本發明提供一種石墨烯抗靜電橡膠，包含：佔整體10-60 wt%的橡膠、碳黑、氧化鋅、棉紗以及占整體0.001-6 wt%的石墨烯片，石墨烯片的平面橫向尺寸與棉紗纖維的直徑比值介於0.1-10。橡膠可藉由加熱或紫外光照射原料進行聚合反應或交聯反應而形成，例如：丁晴橡膠、氫化丁晴橡膠、矽橡膠、氟橡膠、三元乙丙膠、氟矽橡膠、丁苯膠、氯丁橡膠、丙烯酸脂橡膠、天然橡膠、氯磺化聚乙烯膠、丁基橡膠或聚氨脂橡膠之任一者或其組合。

【0043】 實施例2：石墨烯抗靜電橡膠

【0044】 準備步驟：將8 wt%石墨烯片及92 wt%芳香油加入均質機，混合1小時形成黏度大於50,000 cps的混合物；將石墨烯片與芳香油的混合物

放入公轉自轉攪拌機，自轉轉速2000 rpm，公轉轉速500 rpm，持續運轉3小時形成假塑性非牛頓流體；將石墨烯片與芳香油的假塑性非牛頓流體放入分散裝置，第一次分散加工設定20 bar的壓力及200 μm 的狹縫，假塑性非牛頓流體以0.5 L/min的流速通過狹縫，第二次分散加工設定24 bar的壓力及50 μm 的狹縫，假塑性非牛頓流體以2.0 L/min的流速通過狹縫，得到石墨烯分散膏；將石墨烯分散膏置入脫泡機，設定轉速1000 rpm，溫度攝氏60度移除氣泡。

【0045】 混合步驟：以芳香油及矽氧烷將石墨烯分散膏的黏度稀釋至10,000 cps，形成石墨烯分散液；再加入100重量份的氯丁橡膠、60重量份的補強碳黑、5重量份的氧化鋅，放入公轉自轉攪拌機，自轉轉速2000 rpm，公轉轉速500 rpm，持續運轉0.5小時，形成原料分散液；以芳香油及矽氧烷稀釋原料分散液至黏度3000 cps；最後加入15重量份的棉紗形成抗靜電橡膠原料，其中石墨烯片佔整體1-6 wt%。

【0046】 固化步驟：加熱使抗靜電橡膠原料產生聚合或交聯反應，形成石墨烯抗靜電橡膠。因抗靜電橡膠原料黏度降低，在聚合或交聯過程中，經稀釋的橡膠對石墨烯片的束縛力降低，石墨烯片會逐漸沉降於棉紗表面，且通過補強碳黑形成電子遷移網絡，藉此提昇棉紗導電性，進而提高橡膠抗靜電特性。不含石墨烯的橡膠、依據本發明之方法所製成不同含量的石墨烯抗靜電橡膠、及只經均質機與公轉自轉攪拌機分散的石墨烯片所製成的石墨烯橡膠的電阻測試結果如表2。

【0047】

表2

樣品	石墨烯含量	電阻 M*ohm
實施例2-1	1 wt%	5.42

石墨烯橡膠		
實施例2-2 石墨烯橡膠	6 wt%	0.65
對比例2-1 不含石墨烯橡膠	0	439
對比例2-2 石墨烯橡膠 (只經均質機與公 轉自轉攪拌機分散)	1 wt%	48

如表2所示，相較於對比例2-1不含石墨烯的橡膠，實施例2-1及2-2含有石墨烯片的橡膠具有極佳的抗靜電效果；雖然對比例2-2石墨烯橡膠含有與實施例3-1石墨烯橡膠相同含量的石墨烯片，由於石墨烯片未均勻分散，導致其電阻值高於實施例2-1，而不具有如實施例2-1及2-2的抗靜電效果。

【0048】 本發明提供一種石墨烯抗靜電塗層，包含：載體樹脂、石墨烯片以及添加劑，石墨烯片占整體0.01-5wt%。載體樹脂選自聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚對苯二甲酸乙酯、聚氨酯、聚氧化乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯醯胺、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醋酸乙酯、聚乙炔吡咯烷酮、聚四甘醇二丙烯酸酯、聚醯亞胺、醋酸纖維素、醋酸丁酸纖維素、醋酸丙酸纖維素、乙基纖維素、氰乙基纖維素、氰乙基聚乙炔醇、羧甲基纖維素、聚氯乙烯、聚烯烴以及矽酮樹脂之至少一者。添加劑選自導電助劑、一界面活性劑、一黏度調變助劑、一偶合劑以及一觸變劑之至少一者。

【0049】 實施例3：石墨烯抗靜電塗層

【0050】 準備步驟：將30 wt%石墨烯片及70 wt%的鄰苯二甲酸酯加入均質機，混合1小時形成黏度大於50,000 cps的混合物；將石墨烯片與鄰苯二甲酸酯的混合物放入公轉自轉攪拌機，自轉轉速2000 rpm，公轉轉速500 rpm，持續運轉3小時形成假塑性非牛頓流體；將石墨烯片與鄰苯二甲酸酯的假塑性非牛頓流體放入分散裝置，第一次分散加工設定15 bar的壓力及200 μm 的狹縫，假塑性非牛頓流體以0.5 L/min的流速通過狹縫，第二次分散加工設定22 bar的壓力及50 μm 的狹縫，假塑性非牛頓流體以2.0 L/min的流速通過狹縫，得到石墨烯分散膏；將石墨烯分散膏置入脫泡機，設定轉速1000 rpm，溫度攝氏60度移除氣泡。

【0051】 混合步驟：以環氧樹脂、酚醛樹脂或鄰苯二甲酸酯將石墨烯分散膏的黏度稀釋至10,000 cps，形成石墨烯分散液；混合聚氯乙烯、環氧樹脂、酚醛樹脂、鄰苯二甲酸酯、硬脂酸鋇、磷酸三苯酯、二氧化矽以及石墨烯分散液形成抗靜電塗料，其中聚氯乙烯、環氧樹脂及酚醛樹脂作為載體樹脂，鄰苯二甲酸酯作為黏度調整劑，硬脂酸鋇、磷酸三苯酯及二氧化矽作為附著增強劑。

【0052】 固化步驟：以刮刀將抗靜電塗料塗佈於玻璃基材表面，烘箱或熱板於攝氏150度加熱烘烤抗靜電塗料30分鐘，形成30 μm 厚度的石墨烯抗靜電塗層，其中聚氯乙烯佔60 wt %、環氧樹脂佔10 wt %、酚醛樹脂佔10 wt %、鄰苯二甲酸酯佔10 %、硬脂酸鋇佔2 wt %、磷酸三苯酯佔2.5 wt %、碳酸鈣佔2 wt %、二氧化矽佔2 wt %、石墨烯片佔1.5 wt %。經稀釋的樹脂對石墨烯片的束縛力降低，石墨烯片覆蓋玻璃基板表面形成電子遷移網絡。

【0053】 以靜電量測機及表面阻抗試驗機測試不含石墨烯的抗靜電塗層、石墨烯抗靜電塗層、及只經均質機與公轉自轉攪拌機分散與實施

例3相同含量的石墨烯片所製成的石墨烯抗靜電塗層的表面電阻，測試結果如表3。

【0054】

表3

樣品	剝離靜電壓 (kV)	表面電阻 (ohm/sq.)	透光度 (%) (波長550nm)
實施例3 石墨烯抗靜電塗層	0.59	8.77×10^9	65
對比例3-1 不含石墨烯的抗靜電塗層	4.20	$>2 \times 10^{12}$	83
對比例3-2 石墨烯抗靜電塗層 (只經均質機與公轉自 轉攪拌機分散)	2.1	1.07×10^{11}	62

如表3所示，相較於對比例3-1不含石墨烯的抗靜電塗層，實施例3石墨烯抗靜電塗層具有極佳的抗靜電效果；雖然對比例3-2包含於實施例3相同含量的石墨烯片，由於石墨烯片分散不均，導致其電阻值高於實施例3，且透光度亦略低於實施例3。

【0055】 本發明提供一種石墨烯導電塗層，包含：石墨烯片、載體樹脂以及導電填料，其中石墨烯片連接導電填料於基材上形成導電網絡，載體樹脂覆蓋石墨烯片及導電填料，石墨烯片佔整體0.1-30 wt%，導電填料佔整體10-50wt%，載體樹脂佔整體10-50wt%。基材可選用絕緣材料

或金屬箔，絕緣材料可選自聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚醯亞胺、環氧樹脂及酚醛樹脂之任一者，金屬箔選自鋁箔、銅箔、鈦箔、鎳箔之任一者。導電填料選自導電碳黑、碳奈米管、或其組合。

【0056】 實施例4：石墨烯電流收集層

【0057】 準備步驟：將石墨烯片、導電填料及N-甲基吡咯烷酮(N-methyl pyrrolidinone, NMP)加入均質機，形成石墨烯片及導電填料混合液；將石墨烯片及導電填料混合液與載體樹脂放入公轉自轉攪拌機，自轉轉速1000 rpm，公轉轉速400 rpm，持續運轉1小時形成黏度大於200,000 cps的假塑性非牛頓流體；將石墨烯片、導電填料與載體樹脂的假塑性非牛頓流體放入分散裝置，第一次分散加工設定20 bar的壓力及150 μm 的狹縫，假塑性非牛頓流體以1 L/min的流速通過狹縫，第二次分散加工設定24 bar的壓力及30 μm 的狹縫，假塑性非牛頓流體以2.0 L/min的流速通過狹縫，得到石墨烯分散膏。

【0058】 稀釋步驟：將N-甲基吡咯烷酮(NMP)及石墨烯分散膏加入離心機，通過離心機將石墨烯分散膏稀釋至黏度不大於1000 cps，形成石墨烯分散液，離心機的轉速介於200-2000 rpm。

【0059】 固化步驟：將石墨烯分散液塗佈於鋁箔基材，加熱使其中的N-甲基吡咯烷酮(NMP)揮發，形成厚度為0.1-5 μm 的石墨烯導電塗層。經稀釋的載體樹脂對石墨烯片的束縛力降低，石墨烯片恢復流動性，導電填料除可防止石墨烯片團聚，亦可與石墨烯片連接而形成導電網絡。

【0060】 以3M型號600和610膠帶對石墨烯導電塗層進行百格測試（附著度），測試結果石墨烯導電塗層對基材的附著強度 $\geq 4B$ 。以四點探針量測不同組成及厚度的石墨烯導電塗層的電阻值，其中實施例4-1至4-5選用聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluoride, PVDF)作為載體樹脂，實施例

4-6及4-7選用環氧樹脂作為載體樹脂。對比例4-1及4-2分別使用與實施例4-5與4-7相同比例的石墨烯片、導電填料及N-甲基吡咯烷酮(N-methyl pyrrolidinone, NMP)，只經均質機混合而未經後續分散加工形成石墨烯導電塗料，塗佈及固化此石墨烯導電塗料於基材而製成石墨烯電流收集層。測試結果如表4。

【0061】

表4

樣品	載體樹脂佔 整體重量比 wt%	石墨烯導 電塗層厚 度 μm	電阻值 $\Omega\text{-cm}$	基材
實施例4-1	46	2	8.34×10^{-1}	鋁箔
實施例4-2	24	2	6.00×10^{-4}	鋁箔
實施例4-3	24	1	2.98×10^{-4}	鋁箔
實施例4-4	12	2	2.95×10^{-5}	鋁箔
實施例4-5	12	1	2.10×10^{-6}	鋁箔
對比例4-1	12	1	4.65×10^{-6}	鋁箔
實施例4-6	45	2	3.56×10^{-2}	聚對苯二 甲酸乙二 酯
實施例4-7	45	1	4.10×10^{-2}	聚對苯二 甲酸乙二

				酯
對比例4-2	45	1	1.23×10^{-1}	聚對苯二甲酸乙二酯

如表4所示，實施例4-1至4-7中石墨烯片與導電填料所形成的導電網絡具有極低的電阻，可大幅提高電流收集層的導電度，載體樹脂可增強導電網絡對基材的附著強度，且有效降低電流收集層與電極活性物質間的界面阻抗；塗佈對比例4-1及4-2石墨烯導電塗料所得到的電流收集層電阻明顯較實施例4-5及4-7高2~3倍，可知本發明之石墨烯分散膏用於建構導電網絡之優勢。

【0062】 第7圖為應用本發明之電流收集層之超級電容器的結構示意圖。如第7圖所示，超級電容器7包含：電流收集層71以及活性物質層72，其中電流收集層71之組成如表4中實施例4-3所示，鋁箔711的厚度為15-16 μm ，石墨烯導電塗層712的厚度為1-2 μm ；活性物質層72的材料為活性碳。於不同的電流密度測試應用本發明之電流收集層與僅使用鋁箔做為電流收集層之習知超級電容器的電容量，以比較二者的充放電性能。

【0063】 第8圖為應用本發明之電流收集層與僅使用鋁箔做為電流收集層之習知超級電容器的電流密度對電容量點線圖。如第8圖所示，電流密度由0.5 A/g 增加至10 A/g的測試條件下，習知超級電容器的電容量嚴重衰減，當電流密度超過4 A/g時，電容量衰減至零；應用本發明之電流收集層的超級電容器，電流密度由0.5 A/g 增加至10 A/g的測試條件下，其電容量可維持最高值的80%以上。進一步測試應用本發明之電流

收集層與僅使用鋁箔做為電流收集層之習知超級電容器的交流阻抗，以分析二者充放電性能差異的原因。

【0064】 第9圖為應用本發明之電流收集層與僅使用鋁箔做為電流收集層之習知超級電容器的容抗 (Z'') 對阻抗 (Z') 點線圖。如第11圖所示，習知超級電容器中，活性物質層與電流收集層之間的界面阻抗過大，在大電流密度操作下界面發生極化現象導致無法運作；反觀應用本發明之石墨烯電流收集層的超級電容器，石墨烯導電塗層與活性物質層之間的界面阻抗比習知超級電容器的界面阻抗大幅降低約40倍。由二者阻抗值的差異可知，應用本發明之石墨烯電流收集層，可大幅提高超級電容器電流密度的操作範圍。

【0065】 本發明提供一種石墨烯電極材料，包含：石墨烯片、導電填料、溶劑以及樹脂。其中石墨烯片及導電填料分散於溶劑中，樹脂黏接石墨烯片與導電填料，石墨烯片佔整體0.1-20 wt%，導電填料佔整體1-30 wt%，溶劑佔整體50-95 wt%，樹脂佔整體0.01-5 wt%。導電填料可選用導電碳黑、碳奈米管或其組合，導電填料的粒徑與石墨烯片的厚度的比值介於2-1000。

【0066】 實施例5：石墨烯電極材料

【0067】 準備步驟：將石墨烯片、導電填料及N-甲基吡咯烷酮(N-methyl pyrrolidinone, NMP)加入均質機，形成石墨烯片及導電填料混合液；將石墨烯片及導電填料混合液與聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluoride, PVDF)放入公轉自轉攪拌機，自轉轉速800 rpm，公轉轉速300 rpm，持續運轉1小時形成黏度大於200,000 cps的假塑性非牛頓流體；將石墨烯片、導電填料與聚偏氟乙烯的假塑性非牛頓流體放入分散裝置，第一次分散加工設定18 bar的壓力及200 μm 的狹縫，假塑性非牛頓流體以2

L/min的流速通過狹縫，第二次分散加工設定 24bar的壓力及50 μm 的狹縫，假塑性非牛頓流體以2.5 L/min的流速通過狹縫，得到石墨烯分散膏。

【0068】 混合步驟：將N-甲基吡咯烷酮(NMP)及石墨烯分散膏加入離心機，將石墨烯分散膏稀釋至黏度不大於500 cps，形成石墨烯分散液，離心機的轉速介於200-2000 rpm；以離心消泡機均勻混合石墨烯分散液與電池活性物質（鋰離子化合物，例如：鎳鈷錳酸鋰，NCM），形成石墨烯電極材料。

【0069】 固化步驟：塗佈石墨烯電極材料於基材，抽真空加熱使石墨烯電極材料中的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)揮發而形成電極。分別使用石墨烯電極材料與碳奈米管（CNT）電極材料製作鎳鈷錳酸鋰半電池，量測二者的電池容量對充放電率及對循環壽命（於1C速率），量測結果如第10及11圖所示。

【0070】 於本實施例，分散的石墨烯片貼附於電極活性物質的表面，且連接導電填料而形成電極活性物質的充放電網絡，樹脂具有分散石墨烯片及黏結充放電網絡的作用，如第10及11圖所示，相較於碳奈米管電極材料，本發明之石墨烯電極材料可有效提高電極的充放電效率及循環壽命。

【0071】 綜上所述，本發明利用高分子的流體特性，將石墨烯片混合高分子形成黏度大於200,000 cps的假塑性非牛頓流體，施加10-30bar的壓力使假塑性非牛頓流體通過10-1000 μm 的狹縫至少二次，在狹縫所形成的高剪切力作用下高分子的黏度驟降而均勻分散石墨烯片，通過狹縫而恢復原有黏度的高分子可有效防止石墨烯片發生團聚，且能長時間保持石墨烯片的分散狀態。使用本發明之石墨烯分散膏時，通過添加溶劑或相容高分子調整石墨烯分散膏的黏度，控制石墨烯片流動的方向

及速率，使石墨烯片分散貼附於材料表面，藉此，石墨烯分散膏可應用於纖維、橡膠、電化學等技術領域，深具產業利用性。

【0072】 上述實施例僅例示性說明本發明之原理及其功效，而非用於限制本發明。任何熟習此項專業之人士均可在不違背本發明之精神及範疇下，對上述實施例進行修飾與改變。因此，舉凡所屬技術領域中具有此項專業知識者，在未脫離本發明所揭示之精神與技術原理下所完成之一切等效修飾或改變，仍應由本發明之申請專利範圍所涵蓋。

【符號說明】

【0073】

1	石墨烯分散膏
1'	石墨烯分散液
7	超級電容器
10	石墨烯高分子複合結構
11	石墨烯片
12	第一高分子
12'	經稀釋之第一高分子
71	電流收集層
72	活性物質層
110	石墨烯層
120	高分子層
100	基材
711	鋁箔
712	石墨烯導電塗層
S10, S20, S30, S40	步驟



公告本

申請日：106年10月25日

I656093

【發明摘要】

IPC分類：
C01B 32/184 (2017.01)
C08L 101/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)
H01B 1/24 (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01)

【中文發明名稱】

石墨烯分散膏、其製備方法及使用方法

【英文發明名稱】

GRAPHENE DISPERSION PASTE, METHODS OF PREPARING AND USING
THE SAME

【中文】

一種石墨烯分散膏，具有50,000與350,000 cps間之黏度及小於20 μm 之刮板細度，且包含：石墨烯片、溶劑以及第一高分子，其中該石墨烯片具有0.005-0.05 g/cm^3 的堆積密度、0.68-10 nm的厚度、及1-100 μm 的平面橫向尺寸。本發明復提供石墨烯分散膏之製備方法及使用方法。

【英文】

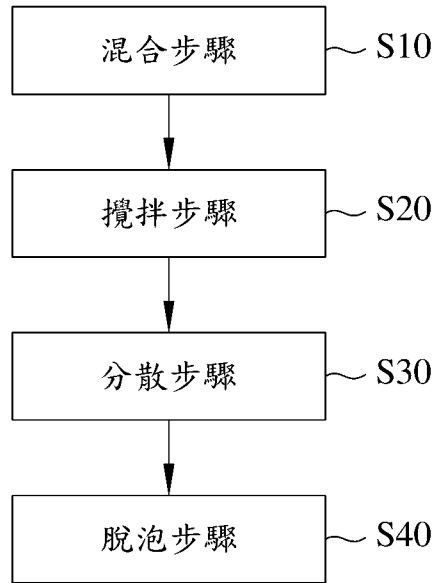
A graphene dispersion paste has a viscosity between 50,000 and 350,000 cps and a scraper fineness less than 20 μm , and includes graphene sheets, solvent and a first polymer, wherein the graphene sheets have a bulk density between 0.005-0.05 g/cm^3 , a thickness between 0.68-10 nm, and a plane lateral dimension between 1-100 μm . The present application further provides methods of preparing and using the graphene dispersion paste.

【指定代表圖】 第 6A 圖

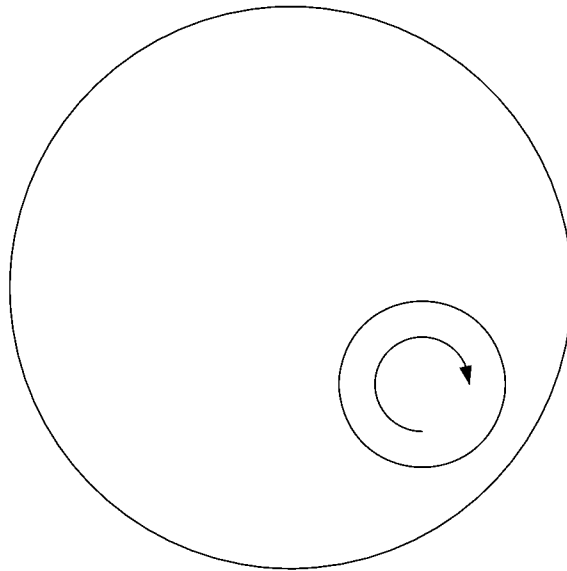
【代表圖之符號簡單說明】

- | | |
|----|--------|
| 1 | 石墨烯分散膏 |
| 11 | 石墨烯片 |
| 12 | 第一高分子 |

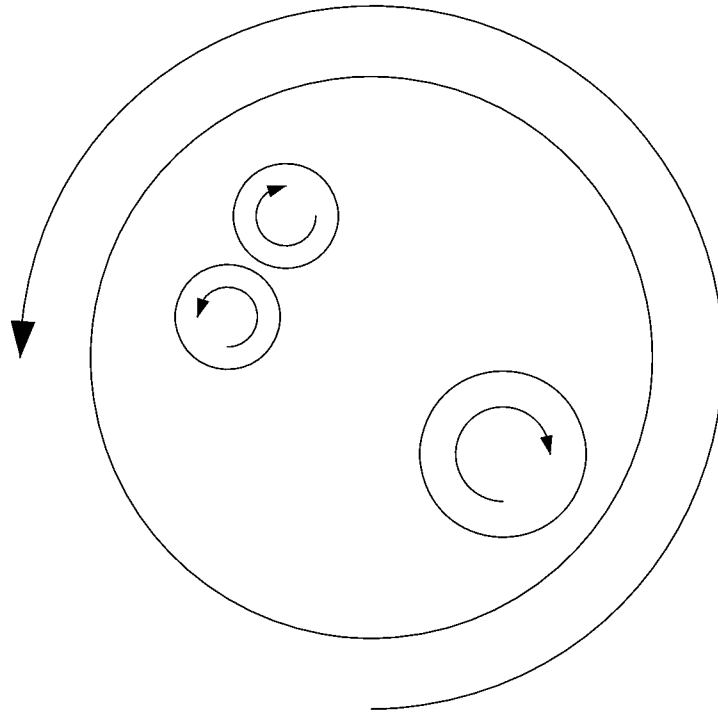
【發明圖式】



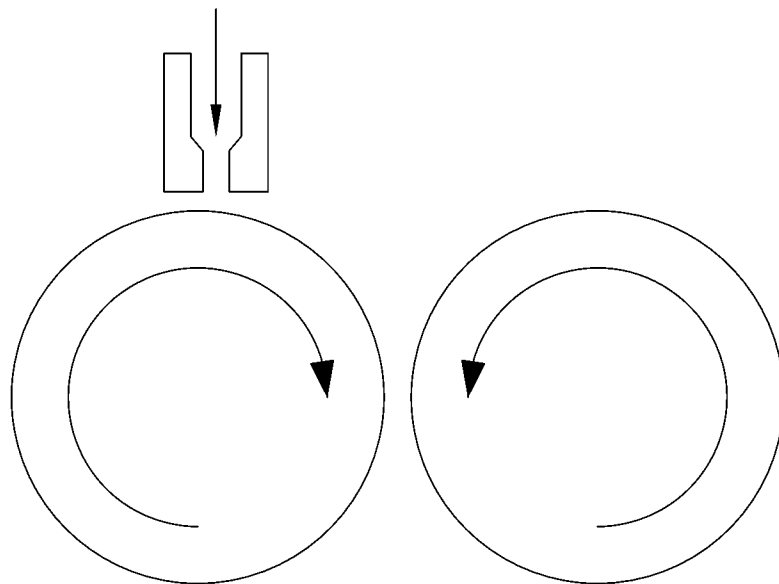
第1圖



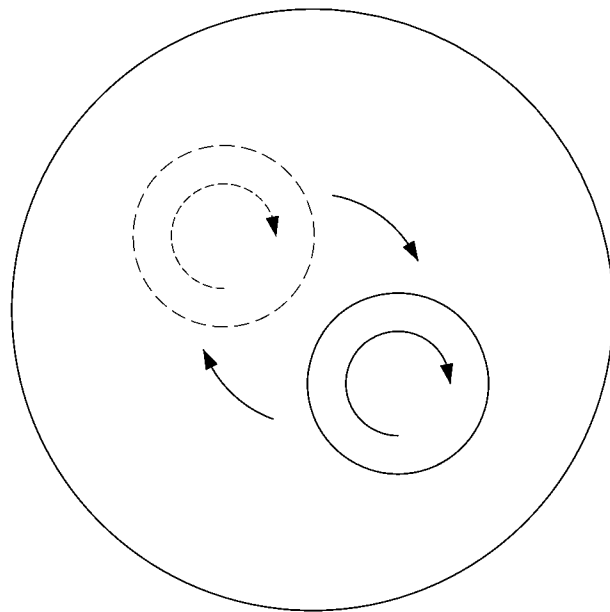
第2圖



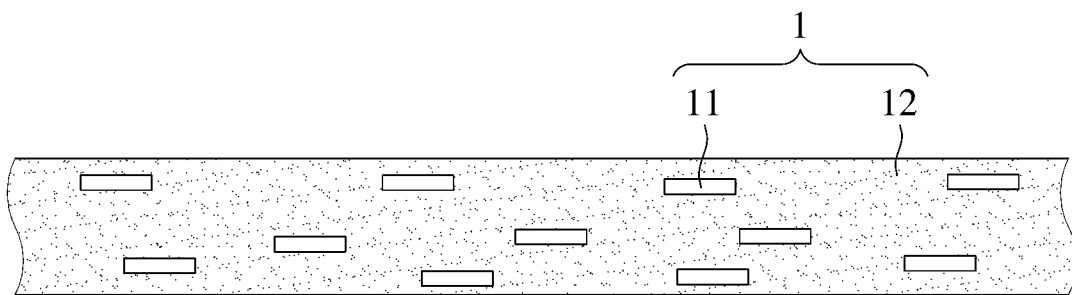
第3圖



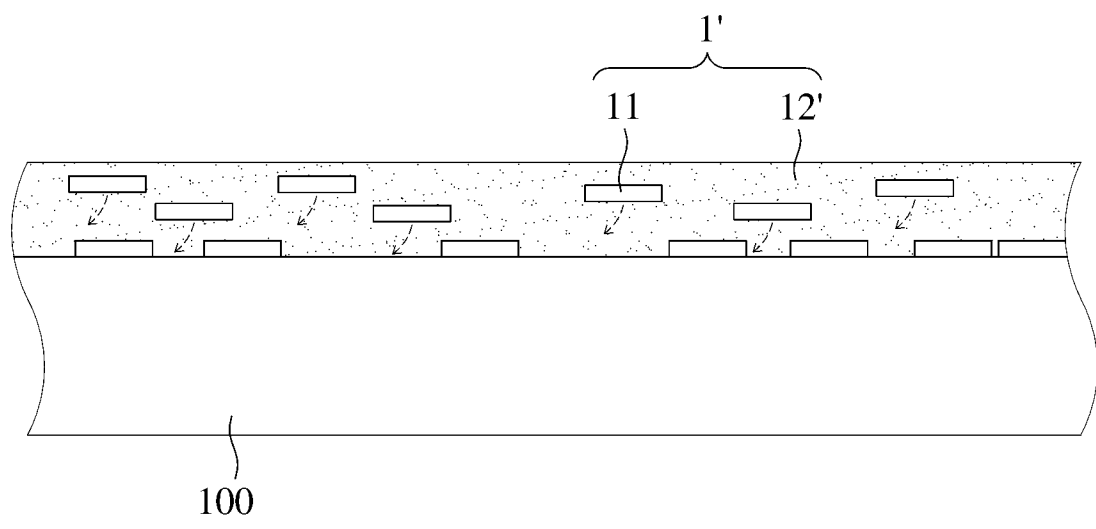
第4圖



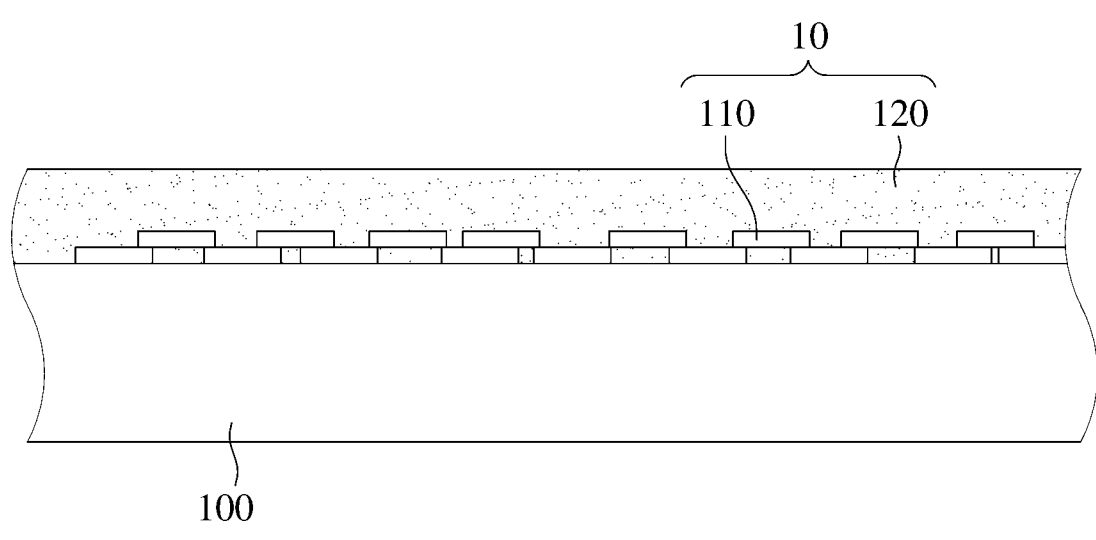
第5圖



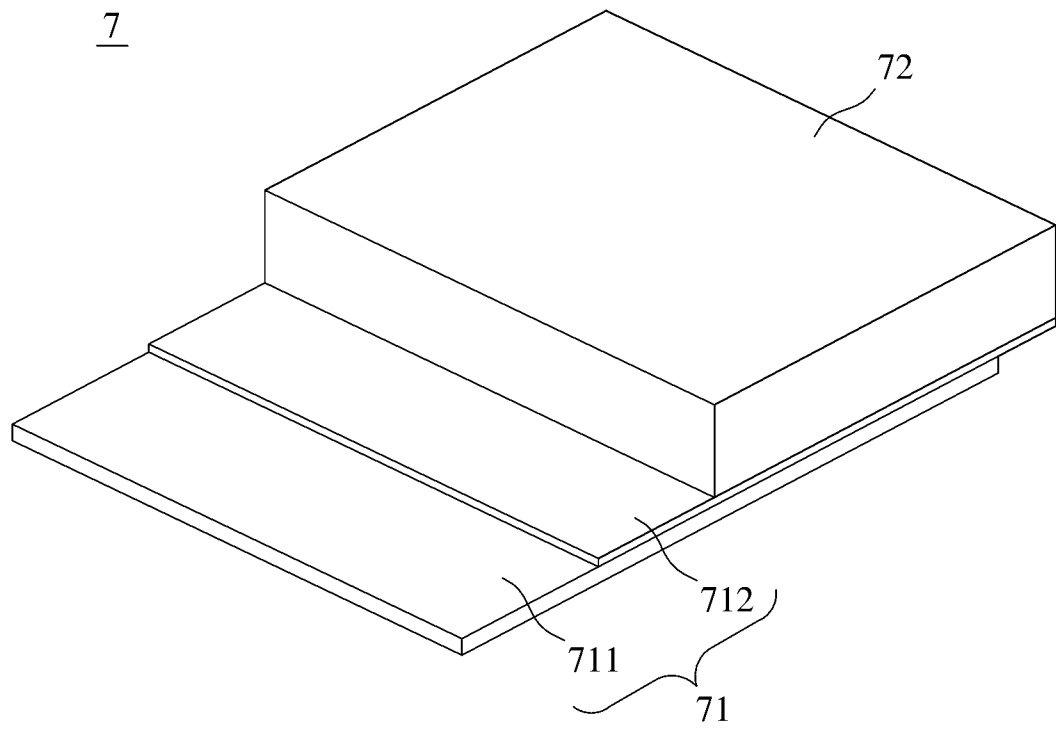
第6A圖



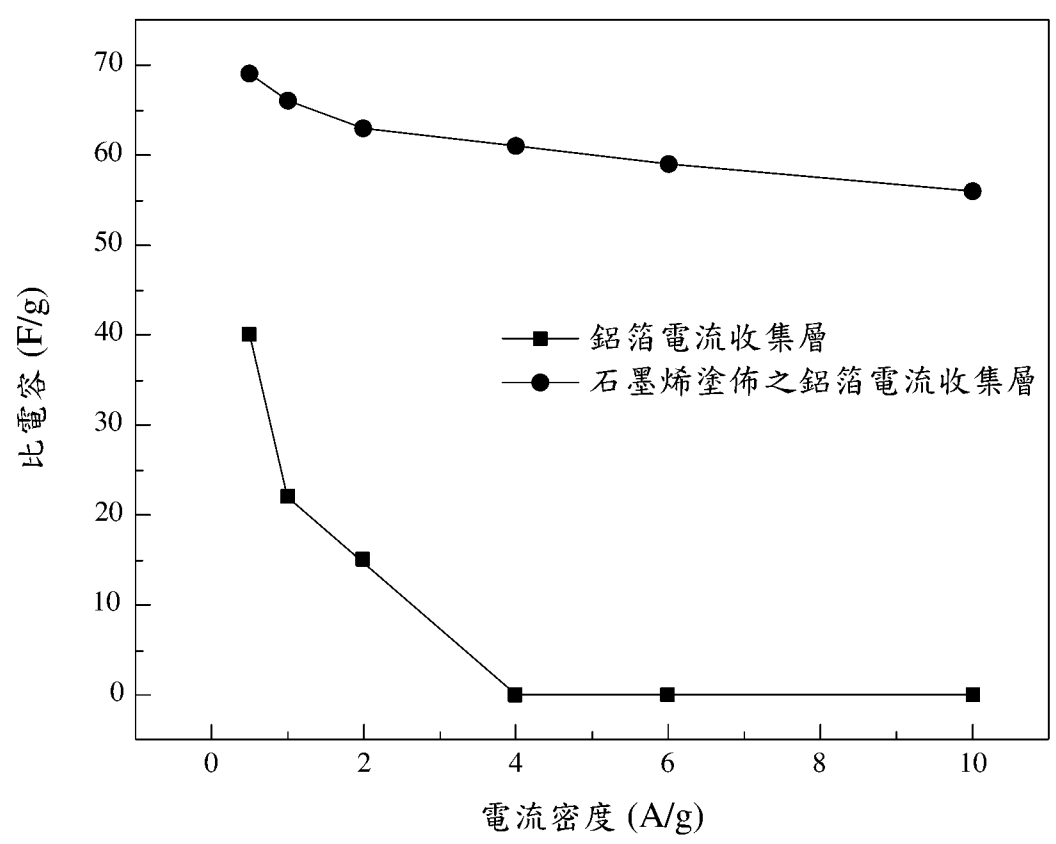
第6B圖



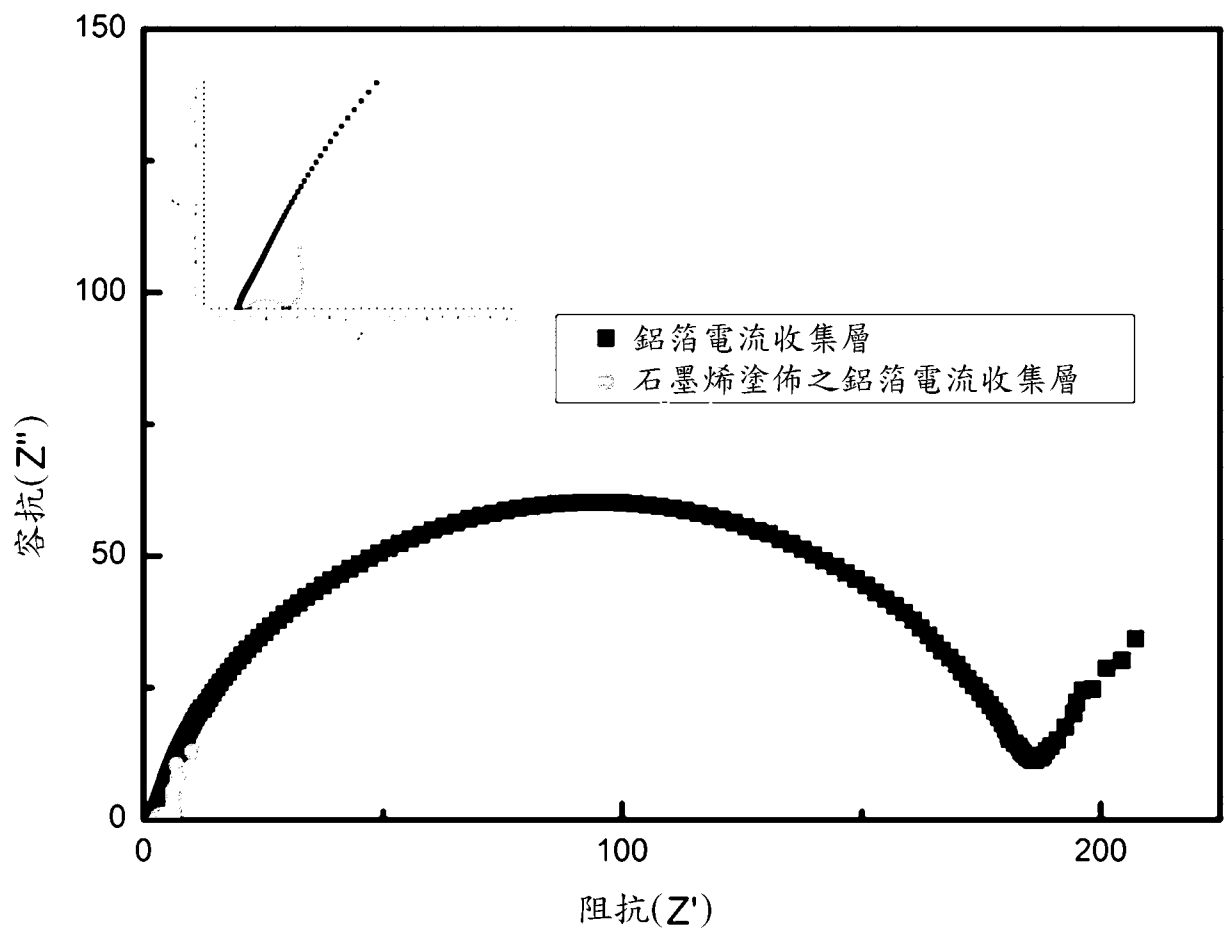
第6C圖



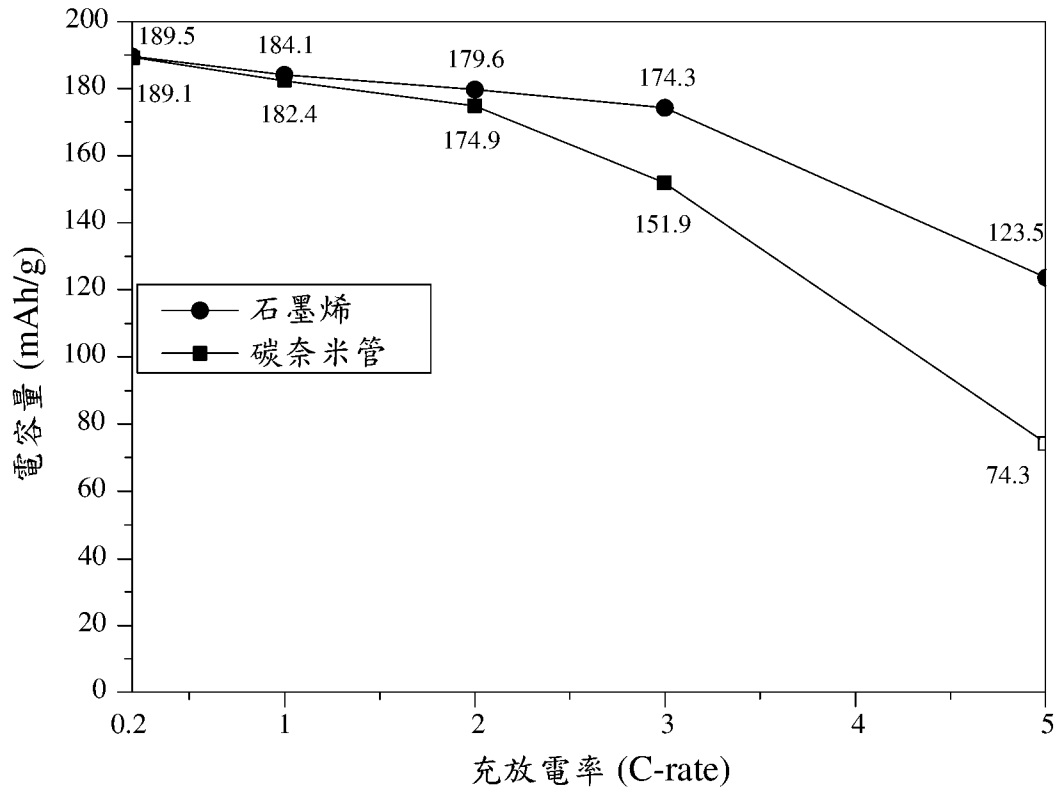
第7圖



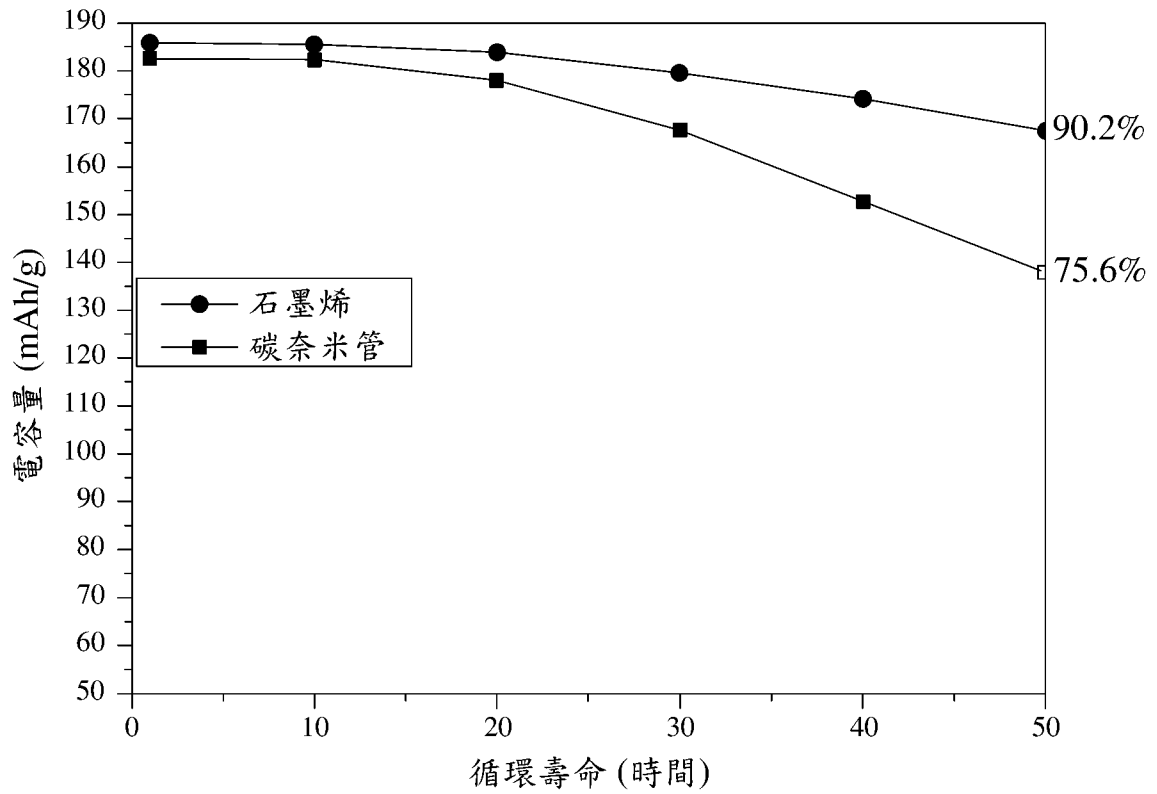
第8圖



第9圖



第10圖



第11圖

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種石墨烯分散膏之製備方法，包含：

混合及攪拌石墨烯片、溶劑及高分子形成假塑性非牛頓流體，其中該石墨烯片由2至30相互堆疊的石墨烯層所組成，具有 $0.005-0.05\text{ g/cm}^3$ 的堆積密度、 $0.68-10\text{ nm}$ 的厚度、及 $1-100\text{ }\mu\text{m}$ 的平面橫向尺寸；以及

施加不小於 10 bar 之壓力使該假塑性非牛頓流體通過間隙不大於 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 之狹縫至少二次，而形成石墨烯分散膏，其中該假塑性非牛頓流體通過該狹縫時之黏度介於 $10-10000\text{ cps}$ ，該石墨烯分散膏之黏度介於 $50,000$ 至 350000 cps 之間。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述石墨烯分散膏之製備方法，其中該石墨烯片佔該假塑性非牛頓流體之 $0.05-20\text{ wt}\%$ 。

【第3項】 如申請專利範圍第1項所述石墨烯分散膏之製備方法，其中該石墨烯片之表面具有 $\text{R}_x-\text{R}'_y$ 之官能基， R 係選自苯環、吡啶(pyridine)及三嗪(triazine)的至少其中一， R' 係選自氨基、烷氧基、羰基、羧基、醯氧基、醯胺基、伸烷氧基、二甲基胺基及伸烷氧羧基的至少其中一， $1 \leq x \leq 4$ ， $1 \leq y \leq 6$ 。

【第4項】 如申請專利範圍第1項所述石墨烯分散膏之製備方法，其中逐次調高該壓力至 $10-30\text{ bar}$ ，且降低該狹縫之間隙至 $10-1000\text{ }\mu\text{m}$ 。

【第5項】 如申請專利範圍第1項所述石墨烯分散膏之製備方法，復包含：加熱至 $30-200\text{ }^\circ\text{C}$ 降低該石墨烯分散膏之黏度至 $10000-50000\text{ cps}$ ，且以離心力去除降低黏度之該石墨烯分散膏內之氣泡。

【第6項】 一種石墨烯分散膏之使用方法，包含：

如申請專利範圍第1項所述方法製備石墨烯分散膏，該石墨烯分散膏具有 $50,000$ 與 $350,000\text{ cps}$ 間之黏度及小於 $20\text{ }\mu\text{m}$ 之刮板細度，且包含：石墨烯

片、溶劑以及第一高分子，其中該石墨烯片具有 $0.005-0.05\text{ g/cm}^3$ 的堆積密度、 $0.68-10\text{ nm}$ 的厚度、及 $1-100\text{ }\mu\text{m}$ 的平面橫向尺寸；

稀釋該石墨烯分散膏，形成黏度不大於 $50,000\text{ cps}$ 之石墨烯分散液；

施加該石墨烯分散液於基材，使該石墨烯片分散沉降於該基材之表面；以及

固化該石墨烯分散液，使該第一高分子將該石墨烯片黏附於該基材之表面。

【第7項】 如申請專利範圍第6項所述石墨烯分散膏之使用方法，其中以溶劑或相容於該第一高分子之第二高分子稀釋該石墨烯分散膏，形成該石墨烯分散液；於固化該石墨烯分散液後，該第一高分子及該第二高分子將該石墨烯片黏附於該基材表面。

【第8項】 如申請專利範圍第6項所述石墨烯分散膏之使用方法，其中於稀釋該石墨烯分散膏時，復添加導電填料形成該石墨烯分散液；於固化該石墨烯分散液後，該石墨烯片連接該導電填料形成導電網絡。