



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201210937 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100114130

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 22 日

(51)Int. Cl.：

C01B31/04 (2006.01)

B05D5/12 (2006.01)

B01J21/18 (2006.01)

H01B1/04 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

B82Y40/00 (2011.01)

(30)優先權：2010/04/22 美國

61/326,673

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

馬克斯 普蘭克科學促進公司(德國) MAX-PLANCK GESELLSCHAFT ZUR
FORDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V. (DE)

德國

(72)發明人：伊凡諾為奇 索林 IVANOVICI, SORIN (RO)；楊樹斌 YANG, SHUBIN (CN)；方
欣良 FENG, XINLIANG (CN)；慕爾連 克勞斯 MULLEN, KLAUS (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

製造基於石墨烯之二維夾層結構奈米材料

PRODUCING TWO-DIMENSIONAL SANDWICH NANOMATERIALS BASED ON GRAPHENE

(57)摘要

本發明係關於以包含如下步驟之方法製造二維奈米材料：(a)提供(a1)包含石墨烯氧化物顆粒、水及至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑之混合物，或(a2)包含石墨烯顆粒、至少一可用於石墨之溶解剝離之溶劑及至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑之混合物，(b)將至少一溶膠前驅物化合物添加至來自步驟(a)之混合物，(c)使來自步驟(b)之混合物於溶膠/凝膠製程中反應，以於石墨烯氧化物顆粒或(各別地)石墨烯顆粒上自該至少一溶膠前驅物化合物形成凝膠，(d)移除該至少一表面活性劑，及(e)視需要於惰性氣體氛圍下將經凝膠塗覆之石墨烯氧化物顆粒加熱至至少 500°C 歷時至少 1 分鐘，以將石墨烯氧化物還原成石墨烯。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201210937 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100114130

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 22 日

(51)Int. Cl.：

C01B31/04 (2006.01)

B05D5/12 (2006.01)

B01J21/18 (2006.01)

H01B1/04 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

B82Y40/00 (2011.01)

(30)優先權：2010/04/22 美國

61/326,673

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

馬克斯 普蘭克科學促進公司(德國) MAX-PLANCK GESELLSCHAFT ZUR
FORDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V. (DE)

德國

(72)發明人：伊凡諾為奇 索林 IVANOVICI, SORIN (RO)；楊樹斌 YANG, SHUBIN (CN)；方
欣良 FENG, XINLIANG (CN)；慕爾連 克勞斯 MULLEN, KLAUS (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

製造基於石墨烯之二維夾層結構奈米材料

PRODUCING TWO-DIMENSIONAL SANDWICH NANOMATERIALS BASED ON GRAPHENE

(57)摘要

本發明係關於以包含如下步驟之方法製造二維奈米材料：(a)提供(a1)包含石墨烯氧化物顆粒、水及至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑之混合物，或(a2)包含石墨烯顆粒、至少一可用於石墨之溶解剝離之溶劑及至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑之混合物，(b)將至少一溶膠前驅物化合物添加至來自步驟(a)之混合物，(c)使來自步驟(b)之混合物於溶膠/凝膠製程中反應，以於石墨烯氧化物顆粒或(各別地)石墨烯顆粒上自該至少一溶膠前驅物化合物形成凝膠，(d)移除該至少一表面活性劑，及(e)視需要於惰性氣體氛圍下將經凝膠塗覆之石墨烯氧化物顆粒加熱至至少 500°C 歷時至少 1 分鐘，以將石墨烯氧化物還原成石墨烯。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製造基於具有碳、金屬或金屬氧化物塗層之石墨烯或石墨烯氧化物之二維(2-D)奈米材料及夾層結構奈米材料之方法及藉此製造之夾層結構材料。本發明進一步係關於該2-D夾層結構奈米材料作為用於製造其他2-D夾層結構材料之模板之用途，其等於觸媒、感測器、電容器、一次及二次電化學電池及燃料電池及用於製造石墨烯顆粒中之用途，及一種自根據本發明製造之2-D夾層結構奈米材料製造石墨烯單層之方法。

本專利申請案主張2010年4月22日申請之待審查美國臨時專利申請案序號61/326,673之權利，該案係以引用全文之方式併入本文。

【先前技術】

二維(2-D)奈米材料係其中兩維度原則上為無限大但第三維度(厚度)限制於奈米範圍內之材料。關於此等大致顆粒材料，此導致極大的長度對厚度比。石墨烯係2-D奈米材料，其包含一稠合至六員環中之 sp^2 -混成碳原子平面層。石墨係由此等石墨烯層構成。石墨烯具有極高機械強度及高導電率。然而，石墨烯及基於石墨烯之官能化2-D奈米材料之廣泛應用因石墨烯製造中遇到的困難而受阻。

石墨烯係首先藉由將黏性條帶施用於高定向熱解石墨(HOPG)，將該黏性條帶與其所黏連的石墨及任何石墨烯層一起扯下，及將該等層轉移至矽晶圓來製造。此方法至

今仍被用來獲得極純的石墨烯顆粒，儘管其極其耗時且得率低。

另一方法係化學氣相沈積(CVD)，其中使碳源蒸發並沈積於觸媒支撐物上。此確可獲得經支撐之石墨烯顆粒，但非「自由」石墨烯顆粒於介質中之懸浮液。

石墨烯亦可藉由在金屬基板上磊晶生長獲得。將SiC加熱至高於1100°C之溫度亦可獲得石墨烯。兩方法產生以石墨烯塗覆之表面，但無「自由」石墨烯顆粒。

製造石墨烯顆粒之另一方法係石墨之溶解剝離，其中於諸如N-甲基吡咯啉酮之有機溶劑中藉由溶劑與石墨表面間之正相互作用將石墨剝離成石墨烯顆粒。此需求特殊溶劑，且因此(例如)藉由施用其他層以官能化石墨烯之任何進一步加工會成問題。此外，由於石墨烯顆粒趨於快速聚集成塊而僅獲得低得率的單層。

石墨烯顆粒另可藉由在水性懸浮液中化學還原石墨烯氧化物顆粒獲得，然而，此總會在石墨烯中殘留一特定比例的經氧化基團。儘管石墨烯氧化物憑藉眾多氧基而可輕易分散於水中，然而，所導致之陰離子特性使石墨烯氧化物具有與諸如SiO₂之無機化合物之固有不相容性。此外，藉由還原水性石墨烯氧化物懸浮液製造之石墨烯懸浮液令其極難以獲得個別的石墨烯顆粒，係因此等物極難分散於水中(若能分散的話)及因此會聚結。

石墨烯氧化物亦可藉由熱方式轉化成石墨烯(Aksay, Chem. Mater. 2007, 19, 4396至4404頁)。然而，石墨烯顆

粒在高溫下會結塊，使其難以獲得個別的石墨烯顆粒。

然而，由於石墨烯之正面性質，例如，其之高電子遷移率、所得之極良好導電率及室溫量子霍爾(Hall)效應，因而仍持續嘗試將石墨烯官能化。

WO 2010/014215 A2描述一種製造基於石墨烯及金屬氧化物之奈米複合物之方法。使石墨薄片化學氧化及使所得之石墨氧化物藉由快速熱膨脹剝離並部份地轉化成石墨烯。使用經剝離之石墨烯顆粒來製造包含十二烷基硫酸鈉之水性分散液以穩定該等顆粒。將金屬氧化物前驅物添加至該分散液並沈積於經分散之石墨烯顆粒上以形成奈米複合物材料。憑藉其等之製造方法，石墨烯顆粒具有介於10至500範圍內之碳/氧比。歸因於石墨烯顆粒中之氧原子，其稍難將陰離子表面活性劑吸附於其等表面上。

可藉由石墨烯及石墨之氧化獲得且係由稠合至包含含氧基團之六員環中之碳原子層組成之石墨烯氧化物同樣適用於作用於製造官能化2-D奈米材料之起點。

然而，仍持續需要製造石墨烯及製造官能化石墨烯及石墨烯氧化物之方法，其可避免先前技藝之上述缺點，及基於石墨烯及石墨烯氧化物且具有良好性能特性之2-D奈米材料。

【發明內容】

本發明之一目的係提供一種以相對簡單方式及以高得率製造石墨烯顆粒及官能化石墨烯及石墨烯氧化物顆粒之方法。將進一步提供在(例如)鋰離子二次電池之陽極材料中

具有特佳性能特性之基於石墨烯及石墨烯氧化物之官能化2-D奈米材料。

吾人發現此目的可根據本發明藉由以下製造二維夾層結構奈米材料之方法實現，該方法包含步驟：

(a) 提供

(a1)包含石墨烯氧化物顆粒、水及至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑之混合物或

(a2)包含石墨烯顆粒、至少一種適用於溶解剝離石墨烯之溶劑及至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑之混合物，

(b) 將至少一溶膠前驅物化合物添加至來自步驟(a)之混合物，

(c) 於溶膠/凝膠製程中使來自步驟(b)之混合物反應，以於石墨烯氧化物顆粒或(各別地)石墨烯顆粒上自至少一溶膠前驅物化合物形成凝膠，

(d) 移除該至少一表面活性劑，及

(e) 視需要於惰性氣體氛圍下將經凝膠塗覆之石墨烯氧化物顆粒加熱至至少500°C歷時至少1分鐘，以將石墨烯氧化物還原成石墨烯。

於一較佳實施例中，該至少一溶膠前驅物化合物係選自SiO₂前驅物化合物。自此實施例繼續進行，本發明亦提供一種製造2-D夾層結構奈米材料之方法，其包含步驟(a)至(d)及以下進一步步驟：

(f) 以選自由金屬氧化物前驅物化合物、金屬前驅物化合

物及碳前驅物化合物組成之群之至少一前驅物化合物浸漬經 SiO_2 塗覆之石墨烯氧化物顆粒或(各別地)經 SiO_2 塗覆之石墨烯顆粒，

- (g) 將該至少一前驅物化合物轉化成相應金屬氧化物、相應金屬或(各別地)碳，及
- (h) 將 SiO_2 自石墨烯氧化物顆粒或(各別地)石墨烯顆粒移除。

本發明進一步提供可根據本發明之方法獲得之2-D夾層結構奈米材料，及其等作為用於製造其他奈米層材料之模板之用途，其等作為觸媒、感測器、電容器、一次及二次電化學電池及燃料電池之用途，及包含本發明之2-D夾層結構奈米材料之觸媒、感測器、電容器、一次及二次電化學電池及燃料電池。

本發明進一步提供本發明之2-D夾層結構奈米材料於製造石墨烯顆粒之用途，及一種製造石墨烯顆粒之方法，其包含步驟(a)至(d)，其中步驟(b)中之該至少一溶膠前驅物化合物係同樣地選自 SiO_2 前驅物化合物，及進一步實施步驟

- (h) 移除 SiO_2 ，

其中步驟(e)係在步驟(a)提供如(a1)之混合物時實施。

本發明用於製造基於石墨烯或石墨烯氧化物之2-D奈米材料及2-D夾層結構奈米材料之方法可以簡單方式實施且具有相對高生產率，且獲得經塗覆2-D奈米材料之高得率。可獲得含多種不同塗層之此等經塗覆2-D奈米材料，

於此情況中，藉由奈米澆鑄製程重複地進行浸漬及移除甚至可製造無法直接獲得之塗層。例如，使用奈米澆鑄以利用自經 SiO_2 塗覆之石墨烯形成之2-D夾層結構奈米材料製造經中孔 Co_3O_4 塗覆之石墨烯顆粒。經金屬及金屬氧化物塗覆之其他2-D奈米材料可以類似方式獲得，實例為經Sn、Ge、Co、 SnO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 及 Fe_3O_4 塗覆之2-D奈米材料。特定言之，其中步驟(a)中提供如(a1)之混合物及其中在步驟(d)中將石墨烯氧化物轉化成石墨烯之本發明實施例表示一自相對廉價及可廣泛獲得之起始材料石墨烯氧化物製造基於石墨烯之經塗覆2-D奈米材料之簡單路徑。此路徑亦極適用於自石墨烯氧化物製造石墨烯。

可根據本發明獲得之2-D夾層結構奈米材料具有極高的長度對厚度比及極高的比表面積與極均勻形成之中孔結構，此係歸因於初始用於步驟(a)中之表面活性劑分子且可藉由使用不同表面活性劑來改變。藉由本發明之方法獲得之2-D夾層結構奈米材料具有良好性能特性，(例如)經中孔碳塗覆之本發明石墨烯顆粒當用作鋰離子二次電池中之陽極材料時展現極佳性質。

【實施方式】

現將詳細描述本發明。

就本發明而言，「石墨」應理解為意指由多個藉由 sp^2 混成碳原子之稠合六員環形成之平面相互疊加層組成之碳。

「石墨烯」嚴格而言應理解為來自石墨結構之單一碳層，即，由具有 sp^2 混成之六個碳原子組成之六角排佈稠

合環之單層。

就本發明之目的而言，「石墨烯」係指自至多10層，較佳至多5層，更佳至多2層及甚佳1層各由6個 sp^2 混成碳原子組成之六角排佈稠合環形成之材料。

「石墨氧化物」係指由各個別層由經羰基、羧基、醇及環氧基部份官能化之稠合 C_6 -環組成之層構成之三維結構。此等個別層不再如同在石墨中般呈平面，而係根據氧化度以鋸齒形方式自平面完全或部份地伸出。

就本發明之目的而言，「石墨烯氧化物」應理解為意指自至多10層，較佳至多5層，更佳至多2層及甚佳單層由含有諸如環氧基、醇、羧基及/或羰基之氧官能基之稠合 C_6 -環形成之層所形成之材料。

於本發明中使用術語「顆粒」作為關於石墨烯氧化物顆粒及石墨烯顆粒之統稱。

於本發明中「二維奈米材料及夾層結構奈米材料」係經電子顯微鏡測定時，原則上在兩維度上無限大，但第三維度限制於0.3 nm至500 nm之尺寸內(包括任何存在的塗層)之板形顆粒。本發明之基於石墨烯或石墨烯氧化物之夾層結構顆粒係於其等頂表面及其等底表面上經塗覆，且具有呈具塗層/石墨烯或石墨烯氧化物/塗層順序之夾層結構形式之層形結構。塗層可由一或多個層組成。

本發明方法之步驟(a)包含提供混合物，該混合物包含如下物質

(a1) 石墨烯氧化物顆粒、水及至少一陽離子表面活性劑

及/或非離子表面活性劑，

或如下物質

(a2) 石墨烯顆粒、至少一可用於溶解剝離石墨之溶劑及至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑。

一般將使用石墨氧化物顆粒來提供如(a1)之混合物。石墨氧化物顆粒之製造係為熟習此項技術者已知；一般而言，石墨氧化物係藉由氧化石墨來製造。氧化導致氧原子併合至石墨中而主要形成醇、環氧基、羰基及羧基。此等基團擴大個別層間之間隙及該等層變得更容易彼此分離。經氧化之石墨層亦變得更親水及藉由含氧基團而更佳地分散於水中。

經氧化之石墨之製造係為熟習此項技術者已知；一般而言，其涉及以氧化劑及酸(更特定言之，強酸)處理石墨。所使用之氧化劑(更特定言之)係氯酸鹽及過錳酸鹽，及特定言之，將硫酸及硝酸用作酸。

L. Staudenmaier, Ber. Dt. Chem. Ges. 31, (1898), 1481及
L. Staudenmaier, Ber. Dt. Chem. Ges. 32, (1899), 1394描述藉由使石墨與氯酸鉀於發煙硝酸及濃硫酸存在下反應來製造經氧化之石墨(於文獻中稱為石墨酸)。

W.S. Hummers、R.E. Offeman, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958), 1339描述藉由使石墨與硝酸鈉及過錳酸鉀於硫酸存在下反應來製造經氧化之石墨。

亦可使用可膨脹石墨作為用於製造經氧化石墨之前驅物。於此情況中，石墨於第一步驟中膨脹。隨後將所獲得

之產物於(例如)球磨機中研磨。最後步驟係如上所述藉由熱氧化或藉由於硫酸存在下氧化進行化學改質。

該混合物進一步包含水及至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑。適宜的表面活性劑將於下文論述。

當藉由自石墨氧化物顆粒提供如(a1)之混合物時，使該等石墨氧化物顆粒至少部份剝離成石墨烯氧化物顆粒，及因此該混合物包含石墨烯氧化物顆粒。

為提供如(a2)之混合物，一般使石墨顆粒懸浮於至少一種適宜溶劑中。於該製程中，石墨顆粒於有機溶劑中溶解剝離成個別層，而獲得石墨烯顆粒在至少一非質子溶劑中之懸浮液。此可藉由表面能約與石墨烯相等之溶劑實現。具有55至90 mJ/m²之表面能之溶劑應可確保石墨顆粒剝離成石墨烯顆粒(Hernandez等人，arXiv: 0805.2850 v1)。適宜溶劑之實例係N,N-二甲基乙醯胺、 γ -丁內酯、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮及N-甲基-吡咯啉酮。

可用於溶解剝離石墨之溶劑進一步包括二甲基甲醯胺、二甲亞砷、四氫呋喃、二甲基乙醯胺及環己烷。

根據本發明較佳使用選自由N-甲基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺、二甲亞砷、四氫呋喃、二甲基乙醯胺及環己烷組成之群之溶劑；特佳係二甲基甲醯胺。

可使用天然形成之石墨及人工製造之石墨，其中高溫石墨、電化石墨及膨脹石墨特別適宜。

於(a)中提供之混合物(不管係如(a1)或如(a2))進一步包含至少一陽離子及/或非離子表面活性劑。

陽離子表面活性劑較佳係選自由四級銨化合物，更佳 $C_nH_{2n+1}N(R)_3Hal$ 組成之群，其中 $n=12$ 、 14 、 16 及 18 ， $Hal=Cl$ 及 Br 及 $R=CH_3$ 或 C_2H_5 ，其中各 R 係相同或不同；特佳者係十六烷基三甲基氯化銨、十六烷基三甲基溴化銨及十六烷基三乙基溴化銨。

該至少一非離子表面活性劑較佳係選自(例如)以名稱 Pluronic® 由 BASF SE 販售之包含環氧乙烷之 C_2 至 C_4 -環氧乙烷嵌段共聚物之群。

存在該至少一陽離子及/或非離子表面活性劑可避免關於石墨烯/石墨烯氧化物與無機材料不相容之問題，及聚結問題。陽離子及/或非離子表面活性劑係以靜電力吸附於強負電荷石墨烯氧化物之表面上，或藉由與石墨烯結構之 π -電子之相互作用吸附至石墨烯表面上，及於石墨烯或石墨烯氧化物顆粒之頂及底表面上自組裝成規則微結構。例如，吸附於石墨烯氧化物顆粒上之十六烷基三甲基溴化銨將形成管狀微胞，其在施用塗層後產生約 2 nm 之中孔尺寸。

為提供如 (a1) 包含石墨烯氧化物顆粒、水及至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑之混合物，或如 (a2) 包含石墨烯顆粒、至少一可用於溶解剝離石墨之溶劑及至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑之混合物，自石墨氧化物顆粒或(各別地)石墨顆粒起始之各別混合物一般係經能量輸入處理，以促進及改善各別混合物中之石墨氧化物顆粒或(各別地)石墨顆粒剝離成石墨烯氧化

物顆粒或(各別地)石墨烯氧化物顆粒。此係藉由(例如)超音波、攪拌、振盪及熟習此項技術者已知之其他方法實現。且可使用熟習此項技術者已知之攪拌、碾磨及分散裝置，諸如 Ultra-Turrax®攪拌器。

為提供如(a1)之混合物，本發明較佳自包含基於混合物總重量計0.005至5重量%石墨烯氧化物，更佳0.01至5重量%石墨烯氧化物顆粒及甚佳0.01至2重量%石墨烯氧化物顆粒之混合物進行。該至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑之濃度較佳係在基於該混合物總重量計0.1至10重量%，更佳0.2至5重量%及最佳0.2至1重量%之範圍內。

為提供如(a2)之混合物，本發明較佳係自包含基於混合物總重量計0.01重量%石墨烯顆粒，更佳0.5重量%石墨烯顆粒及最佳1重量%石墨烯顆粒之混合物進行。該混合物較佳包含基於該混合物總重量計0.1至10重量%，更佳0.2至5重量%及最佳0.2至1重量%之至少一陽離子及/或非離子表面活性劑。

若在提供混合物時未將所有石墨烯氧化物顆粒或石墨烯顆粒分別剝離成單層石墨烯氧化物顆粒及石墨烯顆粒，則可藉由(例如)謹慎離心將至少一些未經剝離之顆粒自混合物移除。

根據本發明，於步驟(a1)中提供之混合物較佳包含0.005至5重量%，及更佳0.01至5重量%石墨烯氧化物顆粒，及於步驟(a2)中提供之混合物較佳包含0.001至5重量%及更佳0.01至1重量%石墨烯顆粒，均基於混合物總重量計。

就 $\text{Me}=\text{Si}$ 、 Zr 、 Ti 、 Ce 、 Mo 、 W 、 Hf 而言， $n=4$ ，及 $\text{R}=\text{C}_1$ -至 C_8 -烷基，其可經一或多個 OH 基取代，其中各 R 可相同或不同。

該至少一溶膠前驅物化合物極佳係選自水玻璃及 $\text{Si}(\text{OR})_4$ ，其中 $\text{R}=\text{H}$ 、 CH_3 、 C_2H_5 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $n\text{-C}_3\text{H}_7$ 、 $i\text{-C}_3\text{H}_7$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9$ 及 $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ，其中 R 可相同或不同。

根據本發明，該水溶性可交聯聚合物及聚合物前驅物較佳係選自三聚氰胺-甲醛樹脂前驅物及間苯二酚-甲醛樹脂前驅物。

步驟(b)中之該至少一溶膠前驅物化合物一般係緩慢地及以液態方式添加至來自步驟(a)之混合物。其可以溶液或不含溶劑添加。步驟(b)中所添加之至少一溶膠前驅物化合物之濃度一般係基於存在於混合物(a)中之石墨烯氧化物顆粒或(各別地)石墨烯顆粒計在 0.1 至 10 重量%，較佳 0.2 至 5 重量%及更佳 0.2 至 1 重量%範圍內。

根據所使用之溶膠前驅物化合物，可於步驟(b)中或之前添加用於溶膠及/或凝膠形成之觸媒，如酸或鹼。

吸附於石墨烯氧化物顆粒或(各別地)石墨烯顆粒上並自組裝成中孔結構之表面活性劑分子形成用於在石墨烯氧化物顆粒或(各別地)石墨烯顆粒表面上自至少一溶膠前驅物化合物形成之溶膠或凝膠之受控成核及生長的分子模板。

本發明方法之步驟(c)包含使來自步驟(b)之混合物於溶膠-凝膠製程中反應，其中凝膠係因吸附於石墨烯氧化物或(各別地)石墨烯顆粒之表面上之表面活性劑分子而於不

本發明方法之步驟(b)包含將至少一溶膠前驅物化合物添加至獲自步驟(a)之混合物。本文中「溶膠前驅物化合物」係指於特定混合物中盛行之條件下形成所謂之溶膠之化合物。此處「溶膠」應理解為針對熟習此項技術者已知之「溶膠-凝膠製程」所使用之術語。於該「溶膠-凝膠製程」中，溶膠前驅物首先轉化為溶膠及隨後轉化為凝膠。該溶膠-凝膠製程係描述於(例如)W. Stober等人，J. Colloid Interf. Sci 26 (1968)，62頁中。

根據本發明，該至少一溶膠前驅物化合物較佳係選自由 SiO_2 前驅物化合物、 ZrO_2 前驅物化合物、 TiO_2 前驅物化合物、 CeO_2 前驅物化合物、 Al_2O_3 前驅物化合物、 Fe_2O_3 前驅物化合物、 Fe_3O_4 前驅物化合物、 MgO 前驅物化合物、 ZnO 前驅物化合物、氧化鉻前驅物化合物、 Co_2O_3 前驅物化合物、氧化鉬前驅物化合物、氧化鎢前驅物化合物、氧化鉛前驅物化合物、 Y_2O_3 前驅物化合物及水溶性可交聯聚合物及聚合物前驅物組成之群。該至少一溶膠前驅物化合物較佳係選自由金屬鹵化物、金屬硝酸鹽、金屬羧酸鹽、金屬氧化硫酸鹽、金屬乙醯丙酮酸鹽及金屬烷氧化物及用於Si之水玻璃組成之群，其中該金屬係選自由Zn、Mg、Al、Y、Fe、Cr、Co、Si、Zr、Ti、Ce、Mo、W及Hf組成之群。

根據本發明，金屬烷氧化物較佳係選自 Me(OR)_n ，其中就 $\text{Me}=\text{Zn}$ 、 Mg 而言， $n=2$

就 $\text{Me}=\text{Al}$ 、Y、Fe、Cr、Co而言， $n=3$

均勻成核製程中沈積於石墨烯氧化物或石墨烯顆粒之表面上，而非於不均勻成核製程中沈積於溶劑中。此被熟習此項技術者稱為液晶模板機理(GS Arttard, Nature 378 (1995), 366至368頁)。於該製程中，溶膠前驅物化合物轉化成溶膠及進一步轉化成凝膠。

步驟(c)一般係於0.5小時至2天，較佳1小時至24小時及更佳2小時至18小時期間內實施。步驟(c)中之溫度一般係根據系統，更特定言之，根據所使用之溶劑及/或分散劑，於10至80°C範圍內。

石墨烯氧化物顆粒及石墨烯顆粒隨後在頂及底表面上展現一含有此特定凝膠之塗層。凝膠將根據由至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑形成之模板排佈於顆粒表面上。此導致以凝膠在顆粒之表面上形成均勻及結構化塗層。

經塗覆之石墨烯氧化物顆粒及石墨烯顆粒可隨後經進一步處理，例如，分離及/或乾燥。

於步驟(c)之後，於步驟(d)中藉由清洗或加熱將表面活性劑分子自經塗覆之石墨烯氧化物顆粒或(各別地)經塗覆之石墨烯顆粒移除。可以(例如)水或諸如甲醇、乙醇及丙醇之溶劑清洗經塗覆之顆粒。然而，表面活性劑分子亦可藉由在惰性氛圍下加熱至50至500°C之溫度而移除。表面活性劑顆粒之移除亦可在步驟(e)中加熱石墨烯氧化物顆粒以將石墨烯氧化物轉化成石墨烯期間進行，以致可同時實施步驟(d)及(e)。亦可於視需要實施之煅燒步驟(參見下文)

中移除表面活性劑分子。

於移除經塗覆之顆粒並乾燥之後，可接著另實施一煅燒製程，於此情況中，經塗覆之顆粒係於含氧氣體或惰性氣體存在下於高溫中煅燒。於以 SiO_2 塗覆之顆粒之情況中，例如，宜在空氣存在下，在5至600°C下煅燒2或更多小時，例如，2至8小時。

經塗覆之顆粒於乾燥狀態下一般包含基於經塗覆顆粒重量計75至95重量%，較佳80至92重量%及更佳85至90重量%之石墨烯氧化物或(各別地)石墨烯，及一般5至25重量%，較佳8至20重量%及更佳10至15重量%自凝膠形成之塗層。

當步驟(a)提供如(a1)之混合物時，經塗覆之石墨烯氧化物顆粒係視需要於惰性氣體氛圍下加熱至至少500°C歷時至少1分鐘，以使石墨烯氧化物可還原成石墨烯(步驟(e))。較佳地，經塗覆之石墨烯氧化物顆粒係於惰性氣體氛圍下加熱至少30分鐘及更佳至少1小時。該加熱一般進行不超過12小時及較佳不超過6小時。所使用之溫度較佳係於500至1000°C範圍內。

於本發明之此實施例中，該方法包含步驟：

(a) 提供

(a1) 包含石墨烯氧化物顆粒、水及至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑之混合物；

(b) 將至少一溶膠前驅物化合物添加至來自步驟(a)之混合物，

- (c) 使來自步驟(b)之混合物於溶膠/凝膠製程中反應，以於石墨烯氧化物顆粒上形成凝膠，
- (d) 移除該至少一表面活性劑，及
- (e) 視需要於惰性氣體氛圍下將經塗覆之石墨烯氧化物顆粒加熱至至少 500°C 歷時至少 1 分鐘，以使石墨烯氧化物還原成石墨烯，

其中實際實施步驟(e)為特佳。

於特佳實施例中，上述方法在步驟(b)中係藉由自 SiO₂ 前驅物化合物，更特定言之，自水玻璃及 Si(OR)₄ 選擇該至少一溶膠前驅物化合物來實施，其中 R 係選自 H、CH₃、C₂H₅、C₂H₄OH、n-C₃H₇、i-C₃H₇、n-C₄H₉ 及 t-C₄H₉，其中 R 可相同或不同。

根據本發明之基於石墨烯及/或石墨烯氧化物之以 SiO₂ 塗覆之 2-D 夾層結構奈米材料特別適宜用作用於製造其他 2-D 夾層結構奈米材料之模板。因此，本發明進一步提供一種包含上述步驟之方法，其中步驟(b)中之該至少一溶膠前驅物化合物係選自 SiO₂ 前驅物化合物，且該方法進一步包含以下步驟：

- (f) 以選自由金屬氧化物前驅物化合物、金屬前驅物化合物及碳前驅物化合物組成之群之至少一前驅物化合物浸漬以 SiO₂ 塗覆之石墨烯氧化物顆粒或(各別地)以 SiO₂ 塗覆之石墨烯顆粒，
- (g) 將該至少一前驅物化合物轉化成相應金屬氧化物、相應金屬或(各別地)碳，及

- (h) 將 SiO_2 自石墨烯氧化物顆粒或(各別地)石墨烯顆粒移除。

因此，此實施例之方法共包含步驟：

- (a) 提供

(a1) 包含石墨烯氧化物顆粒、水及至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑之混合物或

(a2) 包含石墨烯顆粒、至少一可用於溶解剝離石墨之溶劑及至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑之混合物，

- (b) 將選自 SiO_2 前驅物化合物之至少一溶膠前驅物化合物添加至來自步驟(a)之混合物，

- (c) 使來自步驟(b)之混合物於溶膠/凝膠製程中反應，以於石墨烯氧化物顆粒或(各別地)石墨烯顆粒上自該至少一溶膠前驅物化合物形成凝膠，

- (d) 移除該至少一表面活性劑，

- (e) 視需要在惰性氣體氛圍下將經凝膠塗覆之石墨烯氧化物顆粒加熱至至少 500°C 歷時始至少 1 分鐘，以使石墨烯氧化物還原成石墨烯，

- (f) 以選自由金屬氧化物前驅物化合物、金屬前驅物化合物及碳前驅物化合物組成之群之至少一前驅物化合物浸漬以 SiO_2 塗覆之石墨烯氧化物顆粒或(各別地)以 SiO_2 塗覆之石墨烯顆粒，

- (g) 將該至少一前驅物化合物轉化成相應金屬氧化物、相應金屬或(各別地)碳，及

(h) 將 SiO_2 自石墨烯氧化物顆粒或(各別地)石墨烯顆粒移除。

步驟(f)包含以至少一金屬氧化物前驅物化合物、至少一金屬前驅物化合物及/或至少一碳前驅物化合物浸漬該經 SiO_2 塗覆之石墨烯氧化物顆粒或經 SiO_2 塗覆之石墨烯顆粒。各別的前驅物化合物最終填充 SiO_2 塗層中起始時由表面活性劑分子填充之空間/孔。

該至少一金屬氧化物前驅物化合物及/或該至少一金屬前驅物化合物較佳係選自金屬氯化物、金屬硝酸鹽、金屬烷氧化物、金屬硫酸鹽、金屬羧酸鹽及金屬氧化硫酸鹽之群。該至少一碳前驅物化合物較佳係選自由蔗糖、葡萄糖及瀝青組成之群。

經 SiO_2 塗覆之顆粒可利用熟習此項技術者已知用於所關注類型製程之常用方法浸漬。此等方法包括(例如)濕式浸漬法，其中將待浸漬之多孔材料懸浮於過量相應前驅物溶液中並於其中將其攪拌一段時間，例如，1至24小時，及隨後藉由過濾移除過量溶液。另一適宜方法係初濕法，其中將待浸漬之多孔材料與相應前驅物化合物之溶液混合，相應前驅物化合物溶液之量等於多孔材料之孔容積。於此製程中獲得之懸浮液可以機械方式混合。

可用於金屬及/或金屬氧化物前驅物化合物及/或碳前驅物化合物之溶劑包括水及/或諸如甲醇、乙醇及丙醇之醇。浸漬溶液中前驅物化合物之濃度一般係基於浸漬溶液總重量在10至30重量%及較佳15至25重量%範圍內。

一般而言，前驅物化合物係以0.1:1至50:1，較佳0.5:1至20:1及更佳1:1至10:1範圍內之前驅物化合物對未塗覆顆粒之重量比使用。

於浸漬之後，一般分離出顆粒，視需要清洗並乾燥。

步驟(g)包含在高溫下處理經浸漬之顆粒，以使特定前驅物化合物可轉化成所需化合物。經碳前驅物化合物浸漬之顆粒一般係於惰性氣體氛圍中加熱至600至900°C之溫度，較佳至650至850°C之溫度及更佳至700至800°C之溫度，一般維持1至5小時及較佳2至4小時之期間。為轉化金屬氧化物前驅物化合物，經浸漬之顆粒一般係於含氧氛圍(例如，空氣)中加熱至200至500°C之溫度，及較佳至300至400°C之溫度，一般維持2小時至10小時及較佳4小時至8小時。為轉化金屬前驅物化合物，經浸漬之經塗覆顆粒一般係於還原性氛圍中(例如，於氫氣存在下)加熱至200至600°C之溫度，及較佳300至500°C之溫度，一般維持4小時至10小時，及較佳5小時至8小時之期間。

二氧化矽係於步驟(h)中藉由溶解於(例如)氫氧化鈉水溶液或HF中來移除。可(例如)於過量氫氧化鈉水溶液中於室溫下將經塗覆顆粒攪拌12至24小時，並重複更換氫氧化鈉水溶液。

描述於步驟(f)至(h)中之方法基本上係為熟習此項技術者已知且稱為奈米澆鑄。此方法之描述可參見(例如)A. Rumplecker等人，Chem. Mater. 19 (2007)，485頁。

於本發明之一實施例中，該等步驟(f)、(g)及(h)係單個

或共同地獨立重複一或多次。例如，可重複實施浸漬步驟以獲得高負載量之含前驅物化合物之經塗覆顆粒。類似地，可重複實施該至少一前驅物化合物之轉化以獲得盡可能完全的轉化。可類似地連續重複實施步驟(h)，於此情況中，各次重複可各將相同或不同溶劑用於 SiO_2 。

經塗覆之顆粒於乾燥狀態下一般包含70重量%至95重量%，較佳80重量%至95重量%，及更佳85重量%至90重量%之石墨烯氧化物或石墨烯，及一般5重量%至30重量%，較佳5重量%至20重量%及更佳10重量%至15重量%之選自碳、金屬及/或金屬氧化物之塗層，其等係基於經塗覆顆粒之重量計。

本發明進一步提供可藉由上述方法獲得之二維夾層結構奈米材料。

本發明進一步提供可藉由上述方法獲得之夾層結構奈米材料作為用於製造其他奈米層材料之模板之用途。此可根據熟習此項技術者稱為奈米澆鑄之上述原理實施。於奈米澆鑄中，於各情況中產生藉由步驟(a)中之自組裝表面活性劑分子形成之結構之「正材料」及「負材料」。因此，於步驟(c)中， SiO_2 形成一塗層，其中在移除表面活性劑分子之後，初始由表面活性劑分子填充之空間/孔係經由浸漬(例如)碳前驅物化合物而被填充。碳前驅物化合物可隨後轉化成碳，其具有初始由表面活性劑分子形成之三維結構。隨後可移除 SiO_2 以留下碳微孔結構。此結構隨後可類似地以前驅物化合物(例如，金屬氧化物前驅物化合物)再

浸漬，及藉由在含氧氛圍中加熱來移除碳以留下具有原SiO₂層結構之金屬氧化物層。

本發明進一步提供可藉由上述方法獲得之二維夾層結構奈米材料於觸媒、感測器、電容器、一次及二次電化學電池及燃料電池中之用途，及包含可根據上述方法獲得之二維夾層結構奈米材料之觸媒、感測器、電容器、一次及二次電化學電池及燃料電池。

可藉由上述方法獲得之二維夾層結構奈米材料亦可用於製造石墨烯顆粒。此用於製造石墨烯顆粒之方法係類似地自上述較佳實施例進行，其包含該等步驟(a)至(e)，其中步驟(b)中之該至少一溶膠前驅物化合物係選自SiO₂前驅物化合物。當步驟(a)提供如(a1)之混合物時，實施步驟(e)以使石墨烯氧化物顆粒可轉化成石墨烯顆粒。步驟(e)隨後直接接著步驟(h)(將SiO₂自石墨烯氧化物顆粒移除)。具體言之，本發明之此實施例包含步驟：

(a) 提供

(a1)包含石墨烯氧化物顆粒、水及至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑之混合物，或

(a2)包含石墨烯顆粒、至少一可用於溶解剝離石墨之溶劑及至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑之混合物，

(b) 將選自SiO₂前驅物化合物之至少一溶膠前驅物化合物添加至來自步驟(a)之混合物，

(c) 使來自步驟(b)之混合物於溶膠/凝膠製程中反應，以

於石墨烯氧化物顆粒或石墨烯顆粒上形成凝膠，

- (d) 移除該至少一表面活性劑，及
- (e) 當步驟(a)提供如(a1)之混合物時，視需要於惰性氣體氛圍下將經塗覆之石墨烯氧化物顆粒加熱至至少500°C歷時至少1分鐘，以將石墨烯氧化物還原成石墨烯，及
- (g) 移除SiO₂。

此處特佳自石墨烯氧化物製造石墨烯顆粒。相應方法包含步驟：

- (a) 提供
 - (a1)包含石墨烯氧化物顆粒、水及至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑之混合物，或
- (b) 將選自SiO₂前驅物化合物之至少一溶膠前驅物化合物添加至來自步驟(a)之混合物，
- (c) 使來自步驟(b)之混合物於溶膠/凝膠製程中反應，以於石墨烯氧化物顆粒上形成凝膠，
- (d) 移除該至少一表面活性劑，及
- (e) 於惰性氣體氛圍下將經塗覆之石墨烯氧化物顆粒加熱至至少500°C歷時至少1分鐘，以將石墨烯氧化物還原成石墨烯，及
- (f) 移除SiO₂。

本發明亦包含可藉由上述方法獲得之二維夾層結構奈米材料於製造石墨烯顆粒中之用途。

現將經由實例更具體地描述本發明之實施例。

實例1：製造經SiO₂塗覆之石墨烯氧化物顆粒。

根據Hummers之方法(Hummers, W.S. & Offeman, R.E.; J. Am. Chem. Soc. 80(1958), 1339至1139頁)自天然石墨薄片製造石墨烯氧化物。起始時將藉此合成之30 mg石墨烯氧化物懸浮於包含1 g十六烷基三甲基溴化銨、40 mg NaOH於500 ml去離子水中之水溶液中並超音波處理3小時。隨後在40℃下藉由磁力攪拌棒將該懸浮液攪拌2小時及將1 ml四乙基正矽酸酯(TEOS)緩慢添加至該懸浮液。使混合物反應12小時及隨後以溫熱乙醇清洗經SiO₂塗覆之石墨烯氧化物顆粒，分離及於80℃下乾燥6小時。

藉由場發射掃描電子顯微鏡及穿透式電子顯微鏡實施之電子顯微測定揭示顆粒具有200 nm至數μm之尺寸及約2 nm大小之中孔結構。觀察不到自由矽石顆粒或未經塗覆之石墨烯氧化物顆粒。此說明，如預期，大部份表面活性劑分子藉由靜電相互作用吸附於石墨烯氧化物顆粒之表面上，及因此四乙基正矽酸酯在石墨烯氧化物表面上之非均勻成核優先於在溶液中之均勻成核。藉由原子力顯微分析確定垂直於扁平顆粒主表面之顆粒厚度及測得為28±1 nm之均勻厚度。

實例2：自經SiO₂塗覆之石墨烯氧化物顆粒製造經SiO₂塗覆之石墨烯顆粒

藉由在氫氣中於800℃下熱解經塗覆之石墨烯氧化物顆粒3小時來製造經中孔SiO₂塗覆之根據實例1製造之石墨烯氧化物顆粒。此使石墨烯氧化物高效地還原成石墨烯，且

因顆粒受到SiO₂塗層保護而不發生顆粒聚結。如掃描式電子及穿透式電子顯微圖所證實，經SiO₂塗覆之石墨烯顆粒之形態及結構在熱處理期間維持穩定，且中孔結構於熱解期間維持完整。藉由氮吸附測定自實例2獲得之經SiO₂塗覆之石墨烯顆粒並發現其展現均勻中孔之IV型氮氣吸附等溫特性。孔徑分佈係根據Barrett-Joyner-Halenda於2 nm下計算。吸附數據顯示980 m²g⁻¹之極高比表面積，此與習知製造之中孔二氧化矽之值相當。

實例3：製造經中孔碳塗覆之石墨烯顆粒

於40℃下以蔗糖之乙醇溶液重複浸漬實例2之經SiO₂塗覆之石墨烯顆粒並於浸漬期間施以攪拌，其中將最終產物中之蔗糖對經SiO₂塗覆之石墨烯顆粒之比設定為2:1。經蔗糖浸漬之顆粒隨後經乾燥及在700℃下於氫氣氛圍中熱解3小時。所獲得之顆粒隨後在NaOH水溶液中釋放SiO₂以獲得經中孔碳塗覆之石墨烯顆粒。

經碳塗覆之顆粒之電子顯微測定揭示碳層具有高的結構單分散性、及與用作模板之經SiO₂塗覆之顆粒相同之尺寸。X射線研究揭示塗層中之碳係以非晶形式存在於其中。藉由氮吸附及解吸附之測定揭示910 m²g⁻¹之比表面積(依據Brunauer-Emmett-Teller)。顆粒展現IV型等溫線，此表示經碳塗覆之石墨烯顆粒中存在大量中孔及微孔。

實例4：製造經Co₃O₄塗覆之石墨烯顆粒

於40℃下以硝酸鈷之乙醇溶液重複浸漬實例2之經SiO₂塗覆之石墨烯顆粒，於浸漬期間施以攪拌，其中硝酸鈷對

經 SiO_2 塗覆之石墨烯顆粒之重量比係 2.3:1。於 350°C 下於空氣中將經硝酸鈷浸漬之顆粒加熱 5 小時。隨後於 NaOH 水溶液中將 SiO_2 自顆粒移除。藉由高解析度穿透式電子顯微鏡測定顯示 Co_3O_4 具有中孔晶體結構。

實例 5：經碳塗覆之石墨烯顆粒於鋰離子二次電池中之用途

於 2032 鈕扣電池中實施電化學測試。藉由以 80:10:10 之重量比混合實例 3 之經碳塗覆之石墨烯顆粒、碳黑 (Super-P) 及聚二氟亞乙烯 (PVDF) 及將其刷塗至銅箔 (99.6%，Goodfellow) 上來製造工作電極。將鋰箔用作相反電極。電解質係由一單位莫耳 LiPF_6 於碳酸伸乙酯 (EC) 及碳酸二甲酯 (DMC) (體積比 1:1，Industries Ltd) 中之溶液組成。於氬氣填充之手套箱中裝配電池，其中於各情況中水份及氧之濃度低於 1 ppm。於各充電/放電速率下於 0.01 至 3.00 V 之電壓範圍內測定電化學功率輸出。結果顯示於表 1 及 2 中。

表 1：實例 5 (本發明) 之電極於 74 mA/g 電流密度下之放電/充電容量

放電/充電循環	1	2	5	10	20	30
放電容量[mAh/g]	1669	955	837	791	782	799
充電容量[mAh/g]	915	848	789	764	753	771

表 2：實例 5 (本發明) 電極之容量成充電/放電電流之函數

	0.2C	1C	5C	10C	20C
可逆容量[mAh/g]	771	546	370	315	221

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100114130

※申請日：100.4.22

※IPC 分類：C01B 31/64 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

B05D 5/12 (2006.01)

H01B 1/64 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

4/00 (2011.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造基於石墨烯之二維夾層結構奈米材料

PRODUCING TWO-DIMENSIONAL SANDWICH NANOMATERIALS
BASED ON GRAPHENE

二、中文發明摘要：

本發明係關於以包含如下步驟之方法製造二維奈米材料：

(a)提供

(a1)包含石墨烯氧化物顆粒、水及至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑之混合物，或

(a2)包含石墨烯顆粒、至少一可用於石墨之溶解剝離之溶劑及至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑之混合物，

(b)將至少一溶膠前驅物化合物添加至來自步驟(a)之混合物，

(c)使來自步驟(b)之混合物於溶膠/凝膠製程中反應，以於石墨烯氧化物顆粒或(各別地)石墨烯顆粒上自該至少一溶膠前驅物化合物形成凝膠，

(d)移除該至少一表面活性劑，及

(e)視需要於惰性氣體氛圍下將經凝膠塗覆之石墨烯氧化物

顆粒加熱至至少 500°C 歷時至少 1 分鐘，以將石墨烯氧化物還原成石墨烯。

三、英文發明摘要：

Two-dimensional nanomaterials are produced in a process comprising the steps of

- (a) providing
 - (a1) a mixture comprising graphene oxide particles, water and at least one cationic surfactant and/or nonionic surfactant or
 - (a2) a mixture comprising graphene particles, at least one solvent useful for solution exfoliation of graphite and at least one cationic surfactant and/or nonionic surfactant,
- (b) adding at least one sol precursor compound to the mixture from step (a),
- (c) reacting the mixture from step (b) in a sol/gel process to form gel from the at least one sol precursor compound on the graphene oxide particles or, respectively, the graphene particles,
- (d) removing the at least one surfactant, and
- (e) optionally heating the gel-coated graphene oxide particles for at least 1 min to at least 500°C under inert gas atmosphere to reduce the graphene oxide to graphene.

七、申請專利範圍：

1. 一種製造二維奈米材料之方法，其包含步驟
 - (a) 提供
 - (a1)包含石墨烯氧化物顆粒、水及至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑之混合物，或
 - (a2)包含石墨烯顆粒、至少一可用於溶解剝離石墨之溶劑及至少一陽離子表面活性劑及/或非離子表面活性劑之混合物，
 - (b) 將至少一溶膠前驅物化合物添加至來自步驟(a)之該混合物，
 - (c) 使來自步驟(b)之該混合物於溶膠/凝膠製程中反應，以於該等石墨烯氧化物顆粒或各別地石墨烯顆粒上自該至少一溶膠前驅物化合物形成凝膠，
 - (d) 移除該至少一表面活性劑，及
 - (e) 視需要在惰性氣體氛圍下將該經凝膠塗覆之石墨烯氧化物顆粒加熱至至少500°C歷時至少1分鐘，以將石墨烯氧化物還原成石墨烯。
2. 如請求項1之方法，其中該至少一陽離子表面活性劑係選自四級銨化合物之群。
3. 如請求項1或2之方法，其中該至少一非離子表面活性劑係選自包含環氧乙烷之C₂至C₄環氧烷嵌段共聚物之群。
4. 如請求項1或2之方法，其中該至少一溶膠前驅物化合物係選自由SiO₂前驅物化合物、ZrO₂前驅物化合物、TiO₂前驅物化合物、CeO₂前驅物化合物、Fe₂O₃前驅物化合

物、MgO前驅物化合物、 Al_2O_3 前驅物化合物、 Fe_2O_3 前驅物化合物、 Fe_3O_4 前驅物化合物、MgO前驅物化合物、ZnO前驅物化合物、氧化鉻前驅物化合物、 Co_2O_3 前驅物化合物、氧化鉬前驅物化合物、氧化鎢前驅物化合物、氧化鈺前驅物化合物、 Y_2O_3 前驅物化合物及水溶性可交聯聚合物及聚合物前驅物組成之群。

5. 如請求項1或2之方法，其中該至少一溶膠前驅物化合物係選自由金屬鹵化物、金屬硝酸鹽、金屬羧酸鹽、金屬氧化硫酸鹽、金屬乙醯丙酮酸鹽及金屬烷氧化物及用於Si之水玻璃組成之群，其中該金屬係選自由Zn、Mg、Al、Y、Fe、Cr、Co、Si、Zr、Ti、Ce、Mo、W及Hf組成之群。
6. 如請求項1之方法，其中該至少一溶膠前驅物化合物係選自 SiO_2 前驅物化合物。
7. 如請求項1之方法，其中該至少一溶膠前驅物化合物係選自水玻璃及 $\text{Si}(\text{OR})_4$ ，其中R係選自H、 CH_3 、 C_2H_5 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $n\text{-C}_3\text{H}_7$ 、 $i\text{-C}_3\text{H}_7$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9$ 及 $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ，其中R可相同或不同。
8. 如請求項6之方法，其包含步驟
 - (f) 以選自由金屬氧化物前驅物化合物、金屬前驅物化合物及碳前驅物化合物組成之群之至少一前驅物化合物浸漬經 SiO_2 塗覆之石墨烯氧化物顆粒或各別地經 SiO_2 塗覆之石墨烯顆粒，
 - (g) 將該至少一前驅物化合物轉化成相應金屬氧化物、

相應金屬或各別地碳，及

(h) 將 SiO_2 自該等石墨烯氧化物顆粒或各別地石墨烯顆粒移除。

9. 如請求項8之方法，其中該等步驟(f)、(g)及(h)係單個或共同地獨立重複一或多次。
10. 如請求項8之方法，其中步驟(f)中之該等金屬氧化物前驅物化合物及該等金屬前驅物化合物係選自由金屬鹵化物、金屬硝酸鹽、金屬烷氧化物、金屬硫酸鹽、金屬羧酸鹽及金屬氧化硫酸鹽組成之群。
11. 如請求項8之方法，其中步驟(f)中之該等碳前驅物化合物係選自由蔗糖、葡萄糖及瀝青組成之群。
12. 如請求項8之方法，其中步驟(g)中該至少一前驅物化合物之轉化係藉由加熱該等經浸漬之石墨烯氧化物顆粒或各別地石墨烯顆粒來實施。
13. 如請求項8之方法，其中於步驟(h)中藉由溶解於氫氧化鈉水溶液或HF中來移除 SiO_2 。
14. 一種可藉由如請求項1之方法獲得之二維夾層結構奈米材料。
15. 一種將如請求項14之二維夾層結構奈米材料用作用於製造其他奈米層材料之模板之方法。
16. 一種將如請求項14之二維夾層結構奈米材料用於觸媒、感測器、電容器、一次及二次電化學電池及燃料電池中之方法。
17. 一種包含如請求項14之二維夾層結構奈米材料之觸媒、

感測器、電容器、一次及二次電化學電池及燃料電池。

18. 一種將如請求項14之二維夾層結構奈米材料用於製造石墨烯顆粒之方法。

19. 一種製造石墨烯顆粒之方法，其包含如請求項6或7之該等步驟(a)至(e)及步驟

(h)將 SiO_2 自石墨烯顆粒移除，

其中當步驟(a)提供如(a1)之混合物時，實施步驟(e)。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)