I462876

(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 I462876 B**

(45)公告日： 中華民國 103 (2014) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：098106074 (22)申請日： 中華民國 98 (2009) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl.： *C01B31/04 (2006.01)* *C08K3/04 (2006.01)*

C08K7/00 (2006.01) *C09C1/46 (2006.01)*

(30)優先權：2008/02/28 美國 61/067,478

(71)申請人：汽巴控股公司 (瑞士) CIBA HOLDING INC. (CH)

瑞士

(72)發明人：馬麥可 馬克 MAMAK, MARC (US)；史代德勒 爾斯 利歐 STADLER, URS LEO (CH)；蔡頌元 CHOI, SUNGYEUN (CA)；寇多拉 安佐 CORDOLA, ENZO (US)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

(56)參考文獻：

US 2004/0127621A1

Manning et. al.，"Synthesis of exfoliated graphite from fluorinated graphite using an atmospheric-pressure argon plasma"，Carbon，Vol. 37，pages1159-1164，1999。

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：4 共 47 頁

(54)名稱

石墨奈米小板及組成物

GRAPHITE NANOPLATELETS AND COMPOSITIONS

(57)摘要

本發明係揭示關於石墨奈米小板，其係藉由包括插層石墨的熱電漿膨脹以製備經膨脹石墨、接著使經膨脹的石墨剝離的方法而製備，其中剝離步驟係選自超音波處理、濕式輾磨及受控的渦穴作用，以及其中大於 95%的石墨奈米小板具有自約 0.34 nm 至約 50 nm 的厚度以及自約 500 nm 至約 50 微米的長度及寬度。插層石墨係經例如硫酸及硝酸的混合物插層。電漿反應器例如使用無線射頻感應電漿火炬。所有三種剝離方法係在有機溶劑或水中進行。剝離步驟可在例如非離子界面活性劑的輔助之下進行。本發明亦揭示包括石墨奈米小板的塑膠、印墨、塗層、潤滑劑或油脂組合物。

Disclosed are graphite nanoplatelets produced by a process which comprises thermal plasma expansion of intercalated graphite to produce expanded graphite followed by exfoliation of the expanded graphite, where the exfoliation step is selected from ultrasonication, wet milling and controlled caviation and where greater than 95% of the graphite nanoplatelets have a thickness of from about 0.34 nm to about 50 nm and a length and width of from about 500 nm to about 50 microns. The intercalated graphite is intercalated for example with a mixture of sulfuric and nitric acids. The plasma reactor for example employs an RF induction plasma torch. All three exfoliation methods are performed in an organic solvent or water. The exfoliation steps may be performed with the aid of for example a nonionic surfactant. Also disclosed are plastic, ink, coating, lubricant or grease compositions comprising the graphite nanoplatelets.

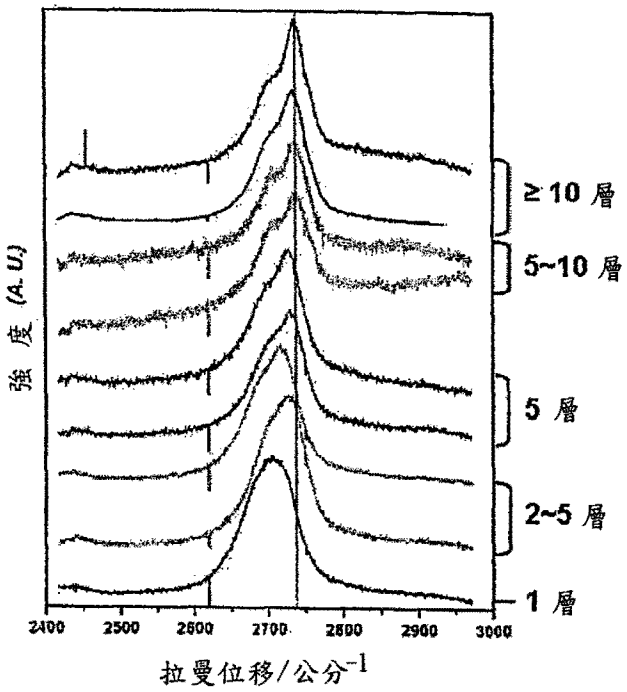

強度 (A.U.)
≥10 層
5~10 層
5 層
2~5 層
1 層
2400
2500
2600
2700
2800
2900
3000
拉曼位移/公分-1

圖1

發明專利說明書

公告本

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：98106074 C01B 31/04 (2006.01)

※申請日：98.2.26 ※IPC分類： C08K 3/04 (2006.01)

C08K 7/00 (2006.01)

C09C 1/44 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

石墨奈米小板及組成物

GRAPHITE NANOPLATELETS AND COMPOSITIONS

二、中文發明摘要：

本發明係揭示關於石墨奈米小板，其係藉由包括插層石墨的熱電漿膨脹以製備經膨脹石墨、接著使經膨脹的石墨剝離的方法而製備，其中剝離步驟係選自超音波處理、濕式輾磨及受控的渦穴作用，以及其中大於95%的石墨奈米小板具有自約0.34 nm至約50 nm的厚度以及自約500 nm至約50微米的長度及寬度。插層石墨係經例如硫酸及硝酸的混合物插層。電漿反應器例如使用無線射頻感應電漿火炬。所有三種剝離方法係在有機溶劑或水中進行。剝離步驟可在例如非離子界面活性劑的輔助之下進行。本發明亦揭示包括石墨奈米小板的塑膠、印墨、塗層、潤滑劑或油脂組合物。

三、英文發明摘要：

Disclosed are graphite nanoplatelets produced by a process which comprises thermal plasma expansion of

intercalated graphite to produce expanded graphite followed by exfoliation of the expanded graphite, where the exfoliation step is selected from ultrasonication, wet milling and controlled caviation and where greater than 95% of the graphite nanoplatelets have a thickness of from about 0.34 nm to about 50 nm and a length and width of from about 500 nm to about 50 microns. The intercalated graphite is intercalated for example with a mixture of sulfuric and nitric acids. The plasma reactor for example employs an RF induction plasma torch. All three exfoliation methods are performed in an organic solvent or water. The exfoliation steps may be performed with the aid of for example a nonionic surfactant. Also disclosed are plastic, ink, coating, lubricant or grease compositions comprising the graphite nanoplatelets.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

無

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

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於石墨奈米小板，其係由插層(intercalated)石墨的熱電漿膨脹、接著藉多種方式使經膨脹的石墨的剝離作用而製備。本發明亦關於包括該石墨奈米小板的聚合物、塗層、印墨、潤滑劑以及油脂。

【先前技術】

奈米規格的石墨的聚合物複合物具有多種所欲的特徵，例如獨特的電子性質及/或強度。石墨烯(graphene)片、單原子厚二維碳層，以及碳奈米管已被研究及探索一段時間。同樣地，奈米規格的石墨，或者石墨奈米小板已被研究，作為石墨烯片或碳奈米管的替代品。

有用者為石墨奈米小板的聚合物組合物。亦為有用者為包括石墨奈米小板的塗層及印墨。有用者亦為包括石墨奈米小板的潤滑劑以及油脂。

本發明亦提供以連續且規模可變的方法加以製備的石墨奈米小板。

Stankovich, 等人(*Nature*, 第442卷, 2006年7月, 第282至286頁)教示聚苯乙烯-石墨烯複合物。石墨烯係以異氰酸苯酯處理石墨氧化物加以製備。異氰酸根官能基化的石墨氧化物於二甲基甲醯胺(DMF)中藉超音波處理而被剝離。聚苯乙烯被添加入在二甲基甲醯胺中所得到的分散液。該經分散的材料被二甲基肼還原。聚合物複合物的凝

聚(coagulation)係藉由將二甲基甲醯胺溶液加入大量體積的甲醇中而完成。該經凝聚的複合物被分離且被壓碎成粉末。

美國專利公開案第 2007/0131915 號係揭示一種製備經聚合物塗覆的還原石墨氧化物奈米小板的分散液的方法。例如，石墨氧化物被浸於水中且經超音波處理以剝離個別石墨氧化物奈米小板至水中。石墨氧化物奈米小板的分散液然後經化學還原處理以除去至少一些氧官能基。

美國專利第 6,872,330 號係關於一種製備奈米材料的方法。該奈米材料係製備於藉由使離子插層入層狀化合物，使其剝離而製造個別層，以及然後經由超音波處理以製備奈米管、奈米片等。例如，碳奈米材料係製備於藉由在鉀存在下加熱石墨以形成第一階段插層石墨。在乙醇進行剝離製造碳片的分散液。在經過音波處理而製備碳奈米管。石墨可經與鹼金屬、鹼土金屬或鑭系金屬而進行插層。

美國專利公開案第 2007/0284557 係關於透明及傳導膜，其包括至少一石墨烯薄片的網路。已商品化的石墨烯薄片在界面活性劑輔助之下被分散於適當的溶劑或在水中。該分散液經超音波處理，且然後經離心以除去較大薄片。在經過過濾之後，回收石墨烯薄。此膜於塑膠基材上被壓層。

美國專利第 7,071,258 號係關於一種製備石墨烯板的方法。此方法包括部分或完全碳化前驅物聚合物或加熱處理石油或煤焦油瀝青以製備包含石墨平面片的石墨微晶的聚

合碳。聚合碳經剝離且機械磨耗。剝離處理包括化學處理、插層發泡、加熱及/或冷卻步驟。例如，經熱解聚合物或瀝青材料經化學處理，該化學處理係選自氧化或插層溶液，例如 H_2SO4，HNO_3，$KMnO_4$，$FeCl_3$ 等。經插層的石墨然後在使用發泡或發泡劑而膨脹。機械磨耗包括粉化、研磨、輾磨等。

Manning, 等人(*Carbon*, 37 (1999), 第 1159 至 1164 頁)教示經剝離石墨的合成。經氟插層的石墨受大氣壓 27.12 MHz 感應偶合氬電漿的處理。

美國專利公開案第 2006/0241237 及 2004/0127621 號教示藉微波或射頻波的插層石墨的膨脹。

美國專利第 5,776,372 及 6,024,900 教示碳複合物包括膨脹的石墨以及熱塑性或熱固性樹脂。

美國專利第 6,395,199 係關於一種提供增加電傳導及/或熱傳導性於材料的方法，其係將經膨脹石墨的粒子施用於基材上。石墨粒子可被併入基材中。

美國 2008/0149363 係關於一種組合物，其包括聚烯烴聚合物及經膨脹石墨。特定而言，所揭示者為供電纜組份使用的傳導配方。

WO 2008/060703 教示一種製備奈米結構的方法。

美國 2004/0217332 揭示一種電傳導複合物，其係由熱塑性聚合物和經膨脹石墨所構成。

美國專利公開案第 2007/0092432 係關於熱剝離石墨氧化物。

美國專利第 6,287,694 係關於一種製備經膨脹石墨的方法。

美國專利第 4,895,713 係關於一種插層石墨的方法。

WO 2008/045778 係關於石墨烯橡膠奈米複合物。

美國專利第 5,330,680 教示一種製備微細石墨粒子的方法。

美國 2008/242566 係揭示一種奈米材料作為輪齒油及其他潤滑油組合物的黏性改質劑及熱傳導改質劑的用途。

美國專利第 7,348,298 教示流體媒介，例如含油或水的碳奈米材料，以增進流體熱傳導。

本文中所列該等美國專利及專利公開案皆以引用方式併入本發明。

仍然需求連續、規模可變化的方法以製備石墨奈米小板。

【發明內容】

本發明係揭示一種石墨奈米小板，其係藉由一方法所製備，該方法包括

使插層石墨進行熱電漿膨脹而製備經膨脹的石墨，接著

使經膨脹的石墨進行剝離作用，

其中剝離作用步驟係選自超音波處理、濕式輾磨及受控的渦穴作用，以及

其中大於 95%的石墨奈米小板具有自約 0.34 nm 至約

50 nm 的厚度以及自約 500 nm 至約 50 nm 的長度及寬度。

本發明亦揭示一種組合物，其包括塑膠、印墨、潤滑劑或油脂基材，該等基材已將石墨奈米小板併入其中，

其中石墨奈米小板係藉由一方法所製備，該方法包括

使插層石墨進行熱電漿膨脹而製備經膨脹的石墨，接著

使經膨脹的石墨進行剝離作用，

其中剝離作用步驟係選自超音波處理、濕式輾磨及受控的渦穴作用，以及

其中大於 95%的石墨奈米小板具有自約 0.34 nm 至約 50 nm 的厚度以及自約 500 nm 至約 50 nm 的長度及寬度。

【實施方式】

插層的石墨被揭示於例如美國專利第 4,895,713，其內容以引用方式併入本文。

插層的石墨亦指可膨脹的石墨薄片或膨脹薄片石墨。其可以 GRAFGUARD 自 GrafTech International Ltd, Parma(Ohio)購得。可膨脹的石墨亦可自 Asbury Carbons, Asbury (New Jersey)購得。合適的等級為 GRAFGUARD 220-80N, GRAFGUARD 160-50N, ASBURY 1721 and ASBURY 3538。此等產物係以硫酸及硝酸混合物使天然石墨插層而製備。

石墨亦可經過氧化氫插層化。

石墨氧化物亦適合的插層石墨，尚未販售。其較佳係

以發煙硫酸加上硝酸加上強氧化劑例如 $KClO_3$ 或 $KMnO_4$ 加處理天然石墨而製得(Hummer 方法)。

亦可能使用合成石墨以取代天然石墨。

可以使用其他型式的插層石墨，例如該等揭示於美國專利第 6,872,330 者。石墨可經可蒸發的物質例如鹵素、鹼金屬或有機金屬試劑如丁基鋰進行插層。

電漿反應器係習知者且揭示於例如美國專利第 5,200,595。本發明使用 RF(無線射頻)感應電漿火炬。感應電漿火炬例如可自 Tekna Plasma System Inc(Sherbrooke, Quebec)購得。

本發明電漿反應器經配備設計用於動力噴射(power injection)。動力入料速率係自約 0.4 至約 20 公斤/小時。例如，動力入料速率係自約 5 至約 10 公斤/小時。動力入料器例如為流化床入料器或振動、碟氏或懸浮入料器。

氬被用作鞘氣體、載氣體、分散氣體以及驟冷氣體。第二氣體可被加入此等輸入物的每一者，例如氬/氫，氬/氦，氬/氮，氬/氧或氬/空氣。

插層石墨粉末的停留時間為毫秒之譜，例如自約 0.005 至約 0.5 秒。

火炬功率係自約 15 至約 80 千瓦。可能達到高至 200 千瓦或更高。

射頻以外的熱電漿火炬可供使用，例如 DC 弧電漿火炬或微波放電電漿。

反應器壓力範圍係自約 200 托至大氣壓，或自約 400

至約 700 托。

使用電漿反應器所達到的溫度係自約 5000K 至約 10,000K 或更高。

電漿膨脹方法的優點係其係為連續的高產量方法。其相較於電/氣爐或微波爐更具效率。本發明電漿方案達到嚴重的熱衝擊。熱衝擊係定義為每單位時間所達到的溫度差異。無線射頻電漿可達到大於 8000K 的溫度。例如，如果插層石墨經歷 0.1 秒的停留時間，理論熱衝擊係為 80,000 度/秒之譜。

本發明方法容許控制石墨奈米小板的 C：O(碳：氧)比例。C：O 比率可決定電傳導或最終產物於給定基材中的分散容易度。C：O 比例可藉由作為電漿膨脹步驟中第二氣體的氧的數量微調而可被調整。

例如，C：O 莫耳比率大於 50，例如 C：O 比率係為自約 50 至 200，例如自約 50 至約 100。

使用電漿處理所達到的膨脹比率，即最終體積/原體積例如大於 80 或大於 200。例如，來自電漿處理所達到的膨脹體積比率係自約 80 至約 180，或自約 80 至約 150。

使用電漿處理所達到的比密度係自約 0.03 至約 0.001 克/立方公分。例如，自約 0.01 至約 0.006 克/立方公分。

使用電漿處理所達到 BET 表面積係大於約 30 平方米/克，例如自約 60 至約 600 平方米/克，例如自約 70 至約 150 平方米/克。

剝離作用步驟藉由超音波處理、濕式輾磨及受控的渦

穴作用而進行。所有三種方法係於有機溶劑或水中以"濕式"進行。換言之，剝離作用步驟係在電漿膨脹石墨的溶劑分散液上進行。

膨脹石墨的水性分散液需要使用合適的界面活性劑。合適的界面活性劑係為陰離子性、陽離子性、非離子性或兩性界面活性劑。以非離子性界面活性劑較佳。較佳者亦為包含聚環氧乙烷單元的非離子性界面活性劑。界面活性劑例如可為聚氧乙烯山梨酸鹽(或 TWEENs)。界面活性劑亦可為聚環氧乙烷/聚環氧丙烷共聚物，可以 PLURONIC(BASF)販售。聚環氧乙烷/聚環氧丙烷共聚物可為二嵌段或三嵌段共聚物。界面活性劑亦可為聚環氧乙烷/烴二嵌段化合物。界面活性劑亦可為經脂肪酸改質的聚環氧乙烷。可為經脂肪酸改質的聚酯。

有機溶劑分散液亦可需要界面活性劑，例如非離子性界面活性劑。

超音波處理係在任何已商業販售的超音波處理機或音波器中進行。音波器可為例如自 150W 至 750W 模式。合適者為超音波清淨浴，例如 Fischer Scientific FS60 或 Sonics & Materials 模式。音波器可為探針音波器。

濕式輾磨係以任何標準珠粒輾磨裝置進行。研磨珠粒尺寸例如為自約 0.15 毫米至約 0.4 毫米。該珠粒係為氧化鋯、玻璃或不銹鋼。間隙尺寸係自約 0.05 毫米至約 0.1 毫米。

受控的渦穴作用亦稱為"水力渦穴作用"。受控的渦穴作

用裝置被教示於例如美國專利第 5,188,090，5,385,298，6,627,784 以及 6,502,979 號以及美國專利公開案 2006/0126428。

在每一種情況之下，石墨奈米小板係藉過濾被收集。濕式濾餅可供使用，如同被併入合適的基材中，例如塑膠、印墨、塗層、潤滑劑或油脂。濾餅亦可被乾燥且奈米小板可被再分散於水性或有機溶劑中以製備溶劑濃縮物。該溶劑濃縮物同理適合進一步被包含於例如塑膠、印墨、塗層、潤滑劑或油脂中。濾餅或溶劑濃縮物可有利地包含殘留界面活性劑。

在某些情況下，其可能將"乾燥"石墨奈米小板併入合適的基材中。

進一步可能製備石墨奈米小板的聚合物濃縮物或母質混合物。此在可加熱的容器例如捏合機、混合機或擠出機中及在熔融條件下以適合的聚合物混合濕式濾餅或溶劑濃縮物係可能達成的。石墨奈米小板加入濃縮物中例如為以組合物為基礎為自約 20 至約 60 重量%。

聚合物濃縮物亦可藉由"沖洗(flushing)"方法加以製備。此類方法係揭示於例如美國專利第 3,668,172。石墨奈米小板在分散劑的輔助之下被分散於水中。低分子量聚烯烴或類似蠟被加入且混合物承受攪拌、加熱以及視需要的壓力以使聚烯烴熔融，藉此石墨自水相被傳送至聚烯烴。內容物被冷卻及過濾。濾餅包括聚烯烴/石墨奈米小板濃縮物被乾燥。石墨奈米小板在此等濃縮物中的含量例如為以

組合物為基礎為自約 20 至約 60 重量%。

對加入塑膠而言，濾餅、溶劑濃縮物或聚合物濃縮物可與聚合物例如在捏合機、混合機或擠出機中熔融摻合。聚合物膜可自聚合物和濾餅或溶劑濃縮物的有機溶劑溶液進行膜流延。聚合物片可自聚合物和濾餅或溶劑濃縮物或聚合物濃縮物的混合物壓縮模製。

濾餅、溶劑濃縮物或聚合物濃縮物可與聚合物的起始單體混合；該單體可依序被聚合。

根據本發明製備的石墨奈米小板為大於 95%者具有自約 0.34nm 至約 50 nm 的厚度以及自約 500 nm 至約 50 微米的長度和度寬。例如，大於 90%者具有自約 3 nm 至約 20 nm 的厚度以及自約 1 微米至約 5 微米的長度和度寬。例如，大於 90%者具有自約 3 nm 至約 20 nm 的厚度以及自約 1 微米至約 30 微米的長度和度寬。例如，大於 90%者具有自約 0.34 nm 至約 20 nm 的厚度以及自約 1 微米至約 30 微米的長度和度寬。

石墨奈米小板具有高縱橫比(aspect ratio)(亦即最長尺寸與最短尺寸的比值)。縱橫比至少為 50 且可高至 50,000。換言之，95%粒子具有此縱橫比。例如，95%粒子的縱橫比係自約 500 至約 10,000，例如自約 600 至約 8000，或自約 800 至約 6000。

此小板係藉原子力顯微鏡(AFM)、透射電子顯微鏡(TEM)或掃描電子顯微鏡(SEM)被測量及特徵化。

本發明石墨奈米小板的硫含量小於 1000 ppm 重量。例

如，硫含量小於 500 ppm，例如小於 200 ppm 或自約 100 至約 200 ppm。例如，硫含量自約 50 ppm 至約 120 ppm 或自約 100 至約 120 ppm。

本發明的石墨奈米小板具有不規律性(disorder)的特徵為具有拉曼光譜 G 對 D 峰比值大於 1，例如自 10 至 120。

本發明的石墨奈米小板可由六面體(hexagonal)及菱形六面體(rhombohedral)多形體所組成。

本發明的石墨奈米小板如可由具有位於 3.34 埃至 3.4 埃之間的 0002 峰的六面體多形體所組成，如同於粉末 X 射線繞射圖所觀察者。

本發明的聚合物基材例如為以下所示者：

1.單烯烴類及二烯烴類之聚合物，例如，聚丙烯、聚異丁烯、聚丁-1-烯、聚-4-甲基戊-1-烯、聚乙烯基環己烷、聚異戊二烯或聚丁二烯，以及環烯烴類之聚合物，例如環戊烯或原冰片烯之聚合物；以及聚乙烯(可視情況被交聯)，例如高密度聚乙烯(HDPE)，高密度及高分子量聚乙烯(HDPE-HMW)，高密度及超高分子量之聚乙烯(HDPE-UHMW)，中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)，線性低密度聚乙烯(LLDPE)、(VLDPE)以及(ULDPE)。

聚烯烴類，亦即單烯烴之聚合物，如前段之實例所述，較佳為聚乙烯以及聚丙烯，可藉由不同方法、特別是以下所述方法製備：

藉自由基聚合方法(通常在高壓及高溫下)；

b)觸媒聚合方法，其係使用通常包含一或多種周期表IVb、Vb、VIb或VIII族金屬的觸媒。此等金屬一般含有一或多種配位體，典型為氧化物、鹵化物、醇化物、酯、醚、胺、烷基、烯基及/或芳基，其可為π-或σ-定位。此等金屬錯合物可為自由形態或固定於基材上，典型為固定於經活化氯化鎂、氯化鈦(III)、氧化鋁或氧化矽上。此等觸媒可溶於或不溶於聚合媒介中。此等觸媒本身可使用於聚合作用中或者可進一步使用活化劑，典型為金屬烷基、金屬氫化物、金屬烷基鹵化物、金屬烷基氧化物或金屬烷基環氧乙烷，該金屬係為周期表Ia、IIa和/或IIIa族金屬。活化劑可方便地進一步經酯、醚、胺或矽烷基醇改良。此等觸媒系統通常指的是Phillips,Standard Oil Indian，齊格勒(-鈉塔)、TNZ(杜邦)，二茂金屬或單位觸媒(SSC)。

2.上述1)所提到的聚合物之混合物，例如聚丙烯與聚異丁烯之混合物、聚丙烯與聚乙烯之混合物(PP/HDPE,PP/LDPE)及不同型態聚乙烯之混合物(例如LDPE/HDPE)。

3.單烯烴和二烯烴互相之間或與其它乙烯基單體之共聚物，例如乙烯/丙烯共聚物、線性低密度聚乙烯(LLDPE)和其與低密度聚乙烯(LDPE)之混合物，丙烯/丁-1-烯共聚物、丙烯/異丁烯共聚物、乙烯/丁-1-烯共聚物、乙烯/己烯共聚物、乙烯/甲基戊烯共聚物、乙烯/庚烯共聚物、乙烯/辛烯共聚物、乙烯/乙烯基環己烷共聚物、乙烯/環烯烴共聚物(例如乙烯/原冰片烯，如COC)、乙烯/1-烯烴共聚物、其

中 1-烯烴係原地製備，丙烯/丁二烯共聚物、異丁烯/異戊二烯共聚物、乙烯/乙烯基環己烯共聚物、乙烯/烷基丙烯酸酯共聚物、乙烯/烷基甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯/乙酸乙酯共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物和其鹽類(離子體)，以及乙烯與丙烯及二烯(例如己二烯，二環戊二烯或亞乙基原冰片烯)之三聚物；以及此類共聚物互相之間或與 1)所提到的聚合物的混合物，例如聚丙烯-乙烯/丙烯共聚物，LDPE-乙烯/乙酸乙酯共聚物(EVA)，LDPE-乙烯/丙烯酸共聚物(EAA)、LLDPE-乙烯/乙酸乙酯共聚物、LLDPE-乙烯/丙烯酸共聚物、以及交替或任意地聚伸烷基/一氧化碳共聚物以及其與其它聚合物之混合物，例如聚醯胺。

4.烴類樹脂(例如 C_5-C_9)，包括其氫化改質(例如增黏劑)和聚伸烷基及澱粉之混合物；

1.)至 4.)之均聚物和共聚物可具有任何立體結構，其包括間規、整規、半整規或非規立體結構；其中以非規聚合物較佳。亦包括立體嵌段聚合物。

5.聚苯乙烯，聚(對-甲基苯乙烯)，聚(α-甲基苯乙烯)。

6.芳香族均聚物和共聚物，其係衍生自乙烯基芳香族單體，其包括苯乙烯、α-甲基苯乙烯、所有乙烯基甲苯之異構物、特別是對-乙烯基甲苯、所有乙基苯乙烯之異構物、丙基苯乙烯、乙烯基聯苯、乙烯基萘以及乙烯基蒽和其混合物。均聚物及共聚合物可具有任何立體結構，其包括間規、整規、半整規或非規；以非規聚合物較佳。亦包括立體嵌段聚合物。

6a.共聚物，其包括以上提到乙烯基芳香族單體及共單體，其係選自乙烯、丙烯、二烯、腈、酸、順丁烯二酸酐、順乙烯二酸醯胺、乙酸乙烯酯以及氯乙烯或丙烯酸衍生物以及其混合物，例如苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/乙烯(互聚物)、苯乙烯/烷基甲基丙烯酸酯、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸烷酯、苯乙烯/丁二烯/甲基丙烯酸酯、苯乙烯/順丁烯二酐、苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯；高衝擊強度的苯乙烯共聚物和其它聚合物(例如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三聚物)的混合物；以及苯乙烯之嵌段共聚物，例如苯乙烯/丁二烯/苯乙烯、苯乙烯/異戊二烯/苯乙烯、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯或苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯。

6b.氫化芳香族聚合物，其係衍生篡以上 6)所提到的聚合物的氫化作用，特別是包括聚環己基乙烯(PCHE)，其係藉氫化非規聚苯乙烯而製備，通常指的是聚乙烯基環己烷(PVCH)。

6c.氫化之芳香族聚合物，其係衍生自上述 6a.)聚合物之氫化作用。

均聚物和共聚物可具有任何立體結構，其包括間規、整規、半整規或非規立體結構；其中以非規聚合物較佳。亦包括立體嵌段聚合物。

7.乙烯基芳香族單體之接技共聚物，乙烯基芳香族單體例如為苯乙烯或α-甲基苯乙烯，例如苯乙烯接枝於聚丁二烯、苯乙烯接枝於聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物；苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈)接枝於聚丁二烯;苯乙

烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯接枝於聚丁二烯；苯乙烯和順丁烯二酸酐接枝於聚丁二烯；苯乙烯、丙烯腈和順丁烯二酸酐或順丁烯二酸醯亞胺接枝於聚丁二烯；苯乙烯和順丁烯二酸醯亞胺接枝於聚丁二烯；苯乙烯和丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸甲酯接枝於聚丁二烯；苯乙烯和丙烯腈接枝於乙烯/丙烯/二烯三聚物；苯乙烯和丙烯腈接枝於聚丙烯酸烷酯或聚甲基丙烯酸烷酯、苯乙烯和丙烯腈接枝於丙烯酸酯/丁二烯共聚物，以及其與上述 6)段所提到的共聚物之混合物，例如該已知所謂的 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物的共聚物混合物。

8.含鹵素聚合物，例如聚氯丁二烯、氯化橡膠、異丁烯/間戊二烯(鹵化丁基橡膠)之氯化和溴化共聚物、氯化或氯磺酸化聚乙烯、乙烯和氯化乙烯之共聚物、環氧氯丙烷均聚物及環氧氯丙烷共聚物、特別是含鹵素乙烯基化合物之聚合物，例如聚氯乙烯、聚二氯乙烯、聚氟乙烯、聚二氟乙烯、和其共聚物，例如氯乙烯/二氯乙烯、氯乙烯/乙酸乙烯酯或二氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

9.衍生自 α,β-不飽和酸和其衍生物之聚合物，例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯；聚甲基丙烯酸甲酯，聚丙烯醯胺和經丙烯酸丁酯改良之耐衝擊聚丙烯腈。

10.上述 9)所提到單體互相之間或與其它不飽和單體之共聚物，例如丙烯腈/丁二烯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷酯共聚物、丙烯腈/烷氧基烷基丙烯酸酯共聚物或丙烯腈/乙烯基鹵化物共聚物或丙烯腈/甲基丙烯酸烷酯/丁二烯三聚物。

11.衍生自不飽和醇和胺或其醯基衍生物或縮醛之衍生物，例如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯硬脂酸酯、聚乙烯苯甲酸酯或聚乙烯順丁烯二酸酯、聚乙烯丁醛、聚酞酸二烯丙酯或聚烯丙基三聚氰胺；以及其與上述 1)段所提到烯烴類之共聚物。

12.環醚之均聚物和共聚物，例如聚烷二醇、聚環氧乙烷、聚環氧丙烷或其與雙縮水甘油醚之共聚物。

13.聚縮醛，例如聚縮甲醛，以及該等含有環氧乙烷作為共單體之聚縮甲醛；經熱塑性聚胺基甲酸酯、丙烯酸酯或 MBS 改良之聚縮甲醛。

14.聚苯醚和硫化物，以及聚苯醚與苯乙烯聚合物或聚醯胺之混合物。

15.聚胺基甲酸酯，其係一方面係衍生自羥基末端聚醚類，聚酯類或聚丁二烯，另一方面係衍生自脂肪族或芳香族聚異氰酸酯，以及其前驅物。

16.聚醯胺和共聚醯胺，其係衍生自二胺和二羧酸及/或由胺基羧酸或相對應內醯胺，例如，聚醯胺 4，聚醯胺 6，聚醯胺 6/6，6/10，6/9，6/12，4/6，12/12，聚醯胺 11，聚醯胺 12，由間-二甲苯二胺和己二酸起始的芳香族聚醯胺；由六亞甲基二胺和異酞酸或/及對酞酸衍生且含或不含有彈性體當作改質劑而製備的聚醯胺，例如，聚-2,4,4-三甲基六亞甲基對酞醯胺或聚-間-苯異酞醯胺；以及上述聚醯胺和聚烯烴、烯烴共聚物、離子化物或化學鍵結或接枝彈性體的嵌段共聚物；或與聚醚，例如與聚乙二醇，聚丙二醇或聚

四亞甲基二醇的嵌段共聚物；及以EPDM或ABS改質的聚醯胺或共聚醯胺；以及在加工過程(RIM聚醯胺系統)中縮合的聚醯胺。

17.聚尿素，聚醯亞胺，聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚酯醯亞胺、海因及聚苯並咪唑。

18.由二羧酸和二醇及/或由羥基羧酸或相對應的內酯衍生而得的聚酯，例如，聚對酞酸乙二醇酯，聚對酞酸丁二醇酯、聚-1,4-二羥甲基環己烷對酞酸酯，聚伸烷基萘酸酯(PAN)及聚羥基苯甲酸酯，以及由羥基-終端之聚醚衍生而得的嵌段共聚醚酯；和以聚碳酸酯改質或MBS改質之聚酯。

19.聚碳酸酯及聚酯碳酸酯。

20.聚酮類。

21.聚碸類、聚醚碸類和聚醚酮類。

22.經交聯的聚合物，其係一方面衍生自醛類且另一方面衍生自酚類、尿素和三聚氰胺，例如酚/甲醛樹脂，尿素/甲醛樹脂以及三聚氰胺/甲醛樹脂。

23.乾燥及非乾燥的醇酸樹脂。

24.不飽和聚酯樹脂，其係衍生自飽和及不飽和二羧酸與多元醇以及以乙烯基化合物作為交聯劑的共聚酯，以及其低燃性之含鹵素改質。

25.可交聯的丙烯酸樹脂，其係衍生自經取代的丙烯酸酯，例如環氧基丙烯酸酯，胺基甲酸酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯。

26.經三聚氰胺、尿素、異氰酸酯、異氰尿酸酯、聚異氰酸酯或環氧樹脂交聯的醇酸樹脂，聚酯樹脂以及丙烯酸酯樹脂。

27.經交聯的環氧樹脂，其係衍生自脂肪族、環脂肪族、雜環狀或芳香族縮水甘油基化合物，例如雙酚 A 和雙酚 F 的二縮水甘油基醚的產物，其係在包含或不包含促進劑存在下經習用硬化劑例如酸酐或胺交聯。

28.天然聚合物，例如纖維素，橡膠，凝膠和其經化學改質的同類衍生物，例如纖維素乙酸酯，纖維素丙酸酯以及纖維素丁酸酯，或者纖維素醚，例如甲基纖維素；以及松香衍生物。

29.前述聚合物的摻合物(聚摻合物)，例如 PP/EPDM，聚醯胺/EPDM 或 ABS，PVC/EVA，PVC/ABS，PVC/MBS，PC/ABS，PBTP/ABS，PC/ASA，PC/PBT，PVC/CPE，PVC/丙烯酸酯，POM/熱塑性 PUR，PC/熱塑性 PUR，POM/丙烯酸酯，POM/MBS，PPO/HIPS，PPO/PA 6.6 和共聚物，PA/HDPE，PA/PP，PA/PPO，PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

較佳的聚合物基材係為聚烯烴，例如聚丙烯和聚乙烯以及聚苯乙烯。

亦為本發明標的者為聚合物、塗層、印墨、潤滑劑或油脂，其包括本發明膨脹和剝離石墨奈米小板。包括本發明石墨奈米小板的該聚合物被稱為聚合物複合物。

聚合物複合物可為膜、纖維或模製元件的形式。該模製元件可藉由例如滾模製或射出模製或壓縮模製加以製

備。

本發明聚合物、塗層、印墨、潤滑劑或油脂基材中所用石墨含量例如為自 0.1 至約 20 重量百分比，其係以基材重量為基礎。例如，石墨含量係自約 0.5 至約 15 重量百分比，自約 1 至 12 重量百分比或自約 2 至約 20 重量百分比，其係以基材重量為基礎。

潤滑劑被敘述於例如美國專利第 5,073,278 號，該專利以引用方式併入本文。

包含特定結合劑的塗覆組合物的實例為：

1.以冷-或熱-交聯醇酸樹脂、丙烯酸酯樹脂、聚酯樹脂、環氧樹脂或三聚氰胺樹脂或此類樹脂的混合物為基礎的塗料，視需要可添加硬化劑；

2.雙組份的聚胺基甲酸酯塗料，其係以含羥基丙烯酸酯、聚酯或聚醚樹脂以及脂肪或芳香族異氰酸酯、異氰尿酸酯或聚異氰酸酯；

3.單組份聚胺基甲酸酯塗料，其係以嵌段異氰酸酯、異氰尿酸酯或聚異氰酸酯為基礎，其於烘烤期間會脫嵌段，視需要添加三聚氰胺樹脂；

4.單組份聚胺基甲酸酯塗料，其係以三烷氧基基三嗪交聯劑以及含羥基樹脂為基礎，例如丙烯酸酯，聚酯或聚醚樹脂；

5.單組份聚胺基甲酸酯塗料，其係以脂肪族或芳香族胺基甲酸酯丙烯酸酯(具有在胺基甲酸酯構造內的自由態胺基)以及三聚氰酸樹脂或聚醚樹脂為基礎，視需要具有硬化觸

媒；

6.雙組份塗料，其係以(聚)酮亞胺以及脂肪族或芳香族異氰酸酯、異氰尿酸酯或聚異氰酸酯為基礎；

7.雙組份塗料，其係以(聚)酮亞胺以及不飽和丙烯酸酯樹脂或聚乙醯乙酸酯樹脂或甲基丙烯基醯胺乙醇酸甲酯為基礎；

8.雙組份塗料，其係以含羧基-或胺基的聚丙烯酸酯和聚環氧化物為基礎；

9.雙組份塗料，其係以含酸酐基的丙烯酸酯樹脂以及聚羥基或聚胺基組份為基礎；

10.雙組份塗料，其係以含丙烯酸酯的酸酐和聚環氧化物為基礎；

11.雙組份塗料，其係以(聚)噁唑啉以及包含酸酐基的丙烯酸酯，或不飽和丙烯酸酯樹脂或脂肪族或芳香族異氰酸酯、異氰尿酸酯或聚異氰酸酯為基礎；

12.雙組份塗料，其係以不飽和丙烯酸酯和聚丙二酸酯為基礎；

13.熱塑性聚丙烯酸酯塗料，其係以熱塑性丙烯酸酯樹脂或外部交聯丙烯酸酯樹脂併用醚化三聚氰胺樹脂為基礎；

14.塗料系統，其係以經矽氧烷改質或經氟改質的丙烯酸酯樹脂。

本發明石墨奈米小板具有以下性質：

高傳導性(電、熱)

潤滑性

可撓性

優良的熱-氧化穩定性(高達 700℃)

阻隔性質

高縱橫比值(異向性)

高表面積(吸附性質)

著色性

反射性

輕量

可藉化學方式被官能化

氣體和濕氣阻隔性質

熱傳導性

可能的應用包括：

熱塑性聚合物、熱固性聚合物、塗層和印墨中的傳導添加劑，例如填入石墨奈米小板的聚合物可作用需要抗靜電及靜電分散行為的電子包裝或工具；

包含石墨奈米小板的塗層可作為傳導底層以利於塗料黏附於熱塑性烯烴(例如汽車保險桿)；

填充石墨奈米小板的環氧樹脂可作為電子應用中的熱處理之用，其係因為石墨具優良熱傳導性之故；

聚合物中的機械補強及/或阻隔添加劑；

取代聚合物複合物中用於機械補強物的奈米黏土；

用於線路和電纜應用或包裝應用的氧及濕氣阻隔；

燃料電池、電池及電容器(特別是超電容器)的電極；

塗層、印墨和聚合物中的效應顏料；

塗層或聚合物複合物可用於包括電磁性(基於其高電傳導)以及紅外線(基於其反射性)的輻射屏障；

潤滑劑應用，特別是在高溫油脂、機油、脫模塗層以及金屬工作流體；

吸附應用例如水過濾以及有機污染物移除及漏油的清除；

聚合物的機械性補強物。

石墨奈米小板的薄膜可用作透明傳導膜以作為氧化錫銦(ITO)的替代物。

以下實施例係例示本發明。除非另外陳明，份及百分比係為重量計。

圖式簡單說明

圖1係為實施例4的9種石墨奈米小板粒子的拉曼特徵。9種粒子代表自單層石墨烯至多層石墨烯的厚度範圍。更完整的內容敘述於實施例10。

圖2係為比較D及G峰強度的拉曼光譜。D峰的低強度為少量結構不規律例如折合(folding)、線缺陷和氧官能基的表徵。更完整的內容敘述於實施例10。

圖3和4係為實施例4及5的石墨奈米小板的粉末X射線繞射結果

以下實施例係例示本發明。除非另外陳明，份及百分比係為重量計。

實施例1-插層石墨的熱電漿膨脹

以 2 公斤/小時的速率將可膨脹石墨粉末(Grafguard® 220-80N)餵入具有在功率為 80 千瓦操作的 Tekna PL-70 電漿火炬的電漿反應器。鞘氣體為 150 slpm 氬氣[slpm 為每分鐘標準升；計算 slpm 的標準條件係定義為：Tn 0°C (32°F), Pn 為 1.01 bara (14.72 psi)]以及中央氣體為在 40 slpm 的氬氣]。為了製備具有增加氧含量的膨脹石墨，氧被摻混氬氣鞘氣體。被導入鞘氣體的氧數量經微調以預防插層石墨實質燃燒。操作壓力被維持在略低於大氣壓力(700 托)。設計用於具有分散液的粉末射出的射出探針被定位以容許最大膨脹而沒有顯著石墨薄片的蒸發。膨脹薄片於通過熱交換區域之後被收集於濾片。

膨脹薄片的分析係藉燃燒對 C、H、N 及 S 作元素分析以及藉由差異對 O 作元素分析(Atlantic Microlab, Inc.)而進行。對用氬氣/氦氣或氬氣/氧氣的鞘氣體混合物製成的樣品而言，膨脹材料的硫含量產生 0.81%(810ppm)的平均值。經射入氬氣鞘氣體中的氧氣熱處理的膨脹石墨薄片，對在鞘氣體中為 1.7slpm 氧氣而言，會得到為 198 的 C/O 比值，然而在鞘氣體中經 5 及 9slpm 氧氣處理的薄片會得到 C/O 莫耳比值分別為 67 及 58 的膨脹石墨。

本發明膨脹石墨薄片的 C/O 莫耳比值例如為大於 50，例如自約 50 至 200，例如自約 50 至約 100。

使用多點式方法(5 點，BET 為 Brunauer, Emmett, and Teller)分析膨脹薄片的氮 BET 表面積。對膨脹薄片進行 C、H、N 及 S 的元素分析(藉燃燒)以及對 O 作元素分析(藉由差

異)(Atlantic Microlab, Inc.)。對用氫氣/氦氣或氫氣/氧氣的鞘氣體混合物製成的樣品而言，膨脹材料的硫含量產生0.81%(810ppm)的平均值。簡述以鞘氣體中不同氧含量所製得膨脹石墨樣品的 BET 表面 C/O 比值的表如以下所示。所觀察到的表面積隨著鞘氣體的較高氧含量而增加，然而觀察到的 C/O 比值降低。

鞘氣體的氧含量 (slpm)	BET 表面積 (m^2/g)	C/O 比值
1.7	68.5	198
5	83.4	67
9	130.6	58

藉由改變電漿中氧含量，吾人可改良材料的表面積和 C/O 比值。

實施例 2-膨脹石墨的濕式輾磨

配備 0.3 毫米的氧化鋯研磨珠和 0.01 毫米間隙度寬的 Dyno®-Mill KDL 攪拌珠粒輾磨機被用以剝離及分散電漿-膨脹石墨。在輾磨期間，用蠕動泵持續加料至 Dyno®-Mill(600 cc 容量)。

一般而言，穩定的分散液係製備於最大濃度為於 DRAKEOL® 34 礦物油(Penreco®)中的 0.5 重量%的經電漿處理的石墨。該低重量百分比係因為該混合物的起始黏性特性之故。如果希望濃度大於 0.5 重量%，可在經過第一輪之後藉由添加額外數量的經電漿處理的石墨至先前經輾磨的終端產物而重覆該程序。該濃度可藉由以 0.5 重量%增量

添加經電漿處理的石墨可增加至2.0重量%(濃度大於2.0重量%會變得十分黏稠且難以被泵)。石墨/礦物油混合物通過Dyno®-Mill至少二次。

1.對7升的不銹鋼燒杯加入以下成份：

a.4升 Penreco® DRAKEOL® 34礦物油

b.20.0克經電漿處理的石墨

c.首先，乾燥的經電漿處理的石墨難以被"濕透"(亦即膨脹的石墨將會浮在礦物油頂端)。藉由上方機械攪拌器或藉手動攪拌是必要的，以確保膨脹石墨與被泵入Dyno®-Mill的礦物油被包覆。

2.以約略60-70毫升/分鐘的泵速率持續對Dyno®-Mill加料。

3.將Dyno®-Mill溢流收集於空的7升不銹鋼中(如果希望濃度更高的樣品，添加額外0.5重量%的經電漿處理的石墨至已收集的第一輪)。

4.一旦已輾磨整個石墨/礦物油樣品，經由Dyno®-Mill總共重覆該方法二輪。第二輪保留的樣品顯示少量或沒有石墨沉積。

5.使用WHATMAN # 1濾紙真空過濾石墨/礦物油樣品以及收集經輾磨的膨脹石墨。

6.經收集的石墨濾餅係為包含大約85重量%礦物油及15重量%的剝離石墨的固體。

7.濾餅可很快地被再分散於合適的媒介中。

實施例3-膨脹石墨的濕式輾磨

藉重覆實施例 2 的流程但是以等體積的水取代的方式製備剝離石墨的水性分散液。除了水之外，使用作為使石墨與水相容的分散劑。首先將 PLURONIC P123 (BASF)溶於 4 升水中，以致於得到 PLURONIC P123 對電漿膨脹石墨的 1：1 重量比。一般而言，膨脹石墨在水中的起始濃度為 1 至 2 重量%，然而，由於黏性之故，水性分散液經製備成比礦物油分散液的濃度更高(達 5 重量%)。

使用 WHATMAN # 1 濾紙收集經輾磨石墨且藉真空過濾對水性分散液進行過濾。濾餅包含大約 90%水、8%剝離石墨以及 2%殘留 PLURONIC P123。該濾餅可很快被再分散於合適的媒介中。此外，該濾餅可進一步藉真空烘箱被乾燥以除去水。該乾燥濾餅可藉攪拌或短暫超音波處理再被分於合適的媒介中。

實施例 4-膨脹石墨的超音波處理

超音波處理被用於剝離電漿-膨脹石墨以及創造在水中或非水性液體中的穩定分散液。在 2 升燒杯中加入 1.5 升液體。如果液體為礦物油，不需要分散劑。對水性分散液而言，將 4 克 PLURONIC P123 加入 1.5 升水中。對甲苯而言，加入 4 克 Efka 6220(經脂肪酸改質的聚酯)。攪拌混合物直到溶解為止。視需要，施以溫合熱量。4.0 克電漿-膨脹石墨被加入 1.5 升液體中。然後攪拌內含物以起始地濕潤傾向於浮在該液體之上的膨脹石墨。隨著 750-瓦超音波處理器(VCX 750 Sonics & Materials, Inc.)的輔助之下，液體/石墨混合物在 40%強度之下經超音波處理達總計 40 分鐘之久。

脈衝方法(10秒開-10秒關)被用於預防過度加熱。在超音波處理期間，觀察到粒徑顯著減少且粒子變為懸浮態(靜置後不會產生沉積)。如果希望固體材料，使用WHATMAN # 1濾紙對分散液進行真空過濾。來自礦物油的該濾餅包含85重量%礦物油以及15重量%石墨，然而甲苯及水濾餅包含約90重量%液體、8重量%石墨以及2重量%殘留分散劑。

實施例5-膨脹石墨的經控制渦穴作用

所使用的裝置為HydroDynamics, Inc.的SHOCKWAVE POWER™ REACTOR (SPR)。17磅的熔融PLURONIC P123被加入盛有830磅水的200加侖不銹鋼容器中。藉由機械攪拌器攪動內容物。以1至2磅增量加入17磅的熱電漿-膨脹石墨。開啟循環泵以及SPR以確保介於不銹鋼容器及SPR之間的再循環圈達10至15GPM的流量。一旦熱電漿-膨脹石墨被完成加入，SPR經設定為3600rpm且維持5小時。藉由拉伸石墨分散液的樣品以及藉由光散射(Malvern Mastersizer 2000)測量粒徑在該方法全程監控產物。在3至8小時期間，藉由Nutsche濾器自水性分散液分離奈米規格石墨粒子。此濾餅包含大約90%水、8%剝離石墨以及2%殘留的PLURONIC P123。

經乾燥的濾餅藉由燃燒對C、H、N及S進行元素分析(Atlantic Microlab, Inc.)。氮係無法檢測到，發現硫含量為0.11%(110ppm)。

實施例6-包含石墨奈米小板的自由靜置膜的形成

例如自電漿膨脹石墨的超音波處理或由實施例4所述

方法所製備的濾餅的再懸浮的石墨奈米小板分散液於 1 吋直徑 WHATMAN # 1 濾紙上進行真空過濾。進行過濾的速率使得石墨奈米小板堆疊成密緻膜。此膜在低溫(50℃)的真空烘箱中完全乾燥。在完全乾燥之後，用金屬鑷子以呈某角度自濾紙拉取而移走該膜。藉由改變石墨分散液相對於濾紙面積的濃度而達到 20 至 200 微米的膜厚度。所得自由靜置石墨奈米小板膜被觀察到對彎曲及拉伸呈機械完整性，而對 20 微米厚膜具有低表面阻抗 0.5 歐姆/平方。

本發明膜可作為燃料電池、電池或超電容器的電極，該膜可作為水純化的薄膜。

實施例 7-石墨奈米小板併入聚丙烯酸酯薄膜

在 100 毫升試管中，加以下列成份：

a)6 克 PARALOID B-66 熱塑性丙烯酸樹脂(Rohm & Haas, 包含 50%固體，等於 3 克固體重量)；

b)5 毫升甲苯；

c)由實施例 4 所述方法所製得的經乾燥濾餅。

混合物經 750 瓦超音波探針處理 30 秒至 1 分鐘或直到石墨奈米小板呈懸浮液。使用 20 密耳施用器 drawdown bar, 在試驗紙(Garner byko-charts, reorder #AG5350)製成 20 密耳薄膜。用熱槍以中等熱使乾燥薄膜乾燥。使用 EST-842 電阻/電流計測量以歐姆為單位的表面電阻。

石墨奈米小板重量 %	表面電阻(歐姆/平方)
0.20	7.44E+12
0.43	2.08E+12
0.81	8.02E+08
1.58	1.59E+04
2.36	1.12E+03
3.02	5.07E+02

實施例 8-石墨奈米小板併入聚苯乙烯

在 2 升燒杯中，加以下列成份：

a)36.0 克聚苯乙烯(Mn-260,000)；

b)4.0 克 Efka-6220(經脂肪酸改質的聚酯)；

c)1.5 升試劑等級的甲苯。

攪拌燒杯中的內容物直到溶解為止。將選擇數量的電漿膨脹石墨加入燒杯中。隨著 750-瓦超音波探針的輔助之下，甲苯/Efka-6220/石墨混合物在 40%強度之下經處理達總計 40 分鐘之久。脈衝方法(10 秒開-10 秒關)被用於預防過度加熱。在超音波處理期間，觀察到粒徑顯著減少且粒子變為懸浮態(不會產生沉積)。以真空蒸餾除去 1 升甲苯。將殘留的石墨/聚苯乙烯/甲苯混合物倒入平底 12"x8"Pyrex 玻璃盤以及在低氮流之下及 60℃烘箱乾燥隔夜。自 Pyrex 盤移除殘留固體。包含 4 重量%石墨奈米小板的苯乙烯的表面電阻經測定為 60 歐姆/平方。

實施例 9-石墨奈米小板併入聚胺基甲酸酯薄膜

在 100 毫升試管中，加以下列成份：

a)20 毫升 5%的水性 PLURONIC P-123(界面活性劑)溶

液(1 克固體重量的 PLURONIC P-123)

b)10 克 WITCOBOND W-234 (包含 30%固體= 3 克固體重量)

c)達成所欲總固體濃度的電漿-膨脹石墨數量*

此混合物經超音波處理 20 分鐘或直到不再觀察到進一步剝離。當石墨粒子非常細小且為懸浮液時達成此狀態。使用 10 密耳施用器 drawdown bar 將 10 密耳薄膜澆鑄於試紙(Garner byko-charts, reorder #AG5350)。此薄膜樣品於 120°C 烘箱乾燥。使用 EST-842 電阻/電流計測量表面電阻(歐姆)。

WITCOBOND W-234 包含：水性胺基甲酸酯、水、N-聚甲基吡咯烷酮(包含 30%固體)

*總固體等於：

1)1 克 PLURONIC P-123

2)3 克 WITCOBOND 以聚胺基甲酸酯為基礎的聚合物

3)添加的剝離石墨數量

石墨奈米小板重量%	表面電阻(歐姆/平方)
1	0.1×10^9
2	0.6×10^9
3	28.4×10^3
4	6.9×10^3

實施例 10-石墨奈米小板的共焦拉曼特徵

實施例 4 所述超音波方法所製備的水濾餅藉由短暫超音波處理而再懸浮於水中。讓此樣品靜置隔夜。此懸浮部

分被稱為上層液。數滴上層液以 1500rpm 被旋澆鑄於矽晶圓上。拉曼測量係在室溫之下以配備共焦顯微鏡以及 XYZ 樣品階段的 T 6400 Jobin-Yvon 拉曼光譜儀進行。拉曼光譜需要 488 nm 雷射激發。此訊號被收集於使用 50 倍接物鏡(N.A=0.5)的反反射幾何器(backscatter geometry)。藉由將拉曼雷射聚焦於被分離的個別石墨奈米小板上而拍攝光譜。在圖 1 中，來自 9 種粒子的 9 種光譜被覆蓋於 2400 至 3000 cm^{-1} 的光譜區域。此係一般所觀察到的所謂的 2D 峰的區域。供參考用，藉由拉曼光譜儀對石墨烯以及多層石墨烯的識別已記載於 *Phys. Rev. Let.* 2006, *97*, 187401(Ferrari 等人)。在單層石墨烯的情況之下，光譜應該由一種窄的對稱較低頻 2D 峰(中心為 ~2700 cm^{-1})構成。可藉由比較吾人的光譜與 9 種粒子代表包括單層石墨烯、二層石墨烯以及多層石墨烯等厚度範圍的 Ferrari 的光譜而加以測定。該 9 種粒子的厚度可簡述如下：2 種 ≥10 石墨烯層，2 種介於 10 石墨烯層以及 5 石墨烯層之間，2 種為 5 石墨烯層，2 種介於 5 石墨烯層以及 2 石墨烯層之間，以及 1 種為單層石墨烯。

藉由比較 D 峰以及 G 峰的強度，拉曼光譜儀亦可用於觀察石墨材料的不規律。1200-1800 cm^{-1} 的區域(產生 D 峰以及 G 峰之處)係顯示於圖 2 中，該圖為 10 層厚度及 1 層厚度的石墨奈米小板。相較於 G 峰，低強度的 D 峰為低結構不規律數量(例如奈米小板中的折合、線缺陷和氧官能基)的表徵。如果 D 峰的強度可與 G 峰比擬或者大於 G 峰，石

墨的機械性質和電氣性質二者將會受到有害的衝擊，因為共軛 sp^2 碳網路受到阻礙。因此，希望擁有具低強度 D 峰的石墨奈米小板以期能善用石墨的高導電性以及高機械強度。只要氧官能性不會阻礙石墨或石墨烯的固有性質，希望某量的氧官能性達到與所選擇基材的相容性。

實施例 11-石墨奈米小板的原子力顯微鏡(AFM)特徵

藉由實施例 4 及 5 所述方法，以短暫超音波處理將所製得濾餅再懸浮於水中。藉旋澆鑄水性分散液至來自 Momentive 功能性材料的高度定位熱解石墨(HOPG)而製備樣品。此研究中所用的 AFM 為來自 Asylum Research 的 MFD-3D-BIOTM。用於造影的懸臂樑探針為來自 Veeco Probes 的具有氧化物-削尖及塗覆金的氮化矽的 NP-S 類型 (k = 0.32, r = 20nm)。接觸類型造影係在所有樣品上進行。

6 種樣品的厚度(t)分佈列於以下表中。樣品 McB1，McB2，McB3 以及 McB4 係製備於實施例 5 中所述的渦穴作用方法而樣品 B17 以及 G3907 係製備於實施例 4 中所述超音波方法。所有樣品的平均厚度經測定為約 7 至 8 nm。

t (nm)	McB1	McB2	McB3	McB4	B17	G3907
< 3			2	4	1	1
3 ~ 4	6	1		7	2	
5 ~ 6	5	2	8	2	3	1
7 ~ 8	5	4	11	6	2	2
9 ~ 10	5	3	7	4	5	5
11 ~ 12			3	2	2	1
13 ~ 14	2			2		
≥15	1			2		
受檢粒子的總數 #	24	10	31	29	15	10
平均厚度	**7.38 nm**	**7.44 nm**	**7.52 nm**	**7.75 nm**	**7.41 nm**	**8.56 nm**

實施例 12-石墨奈米小板的粉末 X 射線繞射(PXRD)特徵

由實施例 4(超音波)以及實施例 5(控制的渦穴作用)所製備的分別被稱為 McB4 以及 TcB6 的濕式濾餅被切成 2 毫米高且被置入具有 2 毫米凹處的聚碳酸酯樣品容器。該等樣品經刻意地處理為濕式濾餅以期預防石墨小板在乾燥時再度聚集以及減少較佳的定位。該等樣品於標準 Bragg-Brentano Siemens D5000 繞射儀系統上被分析。使用高功率的銅標靶於 50 kV/35mA 操作。數據被收集於具有 0.02° 2-theta 步驟尺寸以及每步驟計時為 1.5-2.0 秒的步驟掃描模式。以 Diffrac *Plus*™ 軟體 Eva™ 第 8 版進行數據處理。藉由 Bruker AXS Topas™ 第 2.1 版執行線形擬合(profile fitting)。

McB4 以及 TCB6 的 PXRD 圖案分別顯示於圖 3 及圖 4。二種樣品經發現係由六面體，2H，以及菱形六面體，3R 的石墨多形體所組成。圖 3 及圖 4 中以箭號指出該 3R 反射。使用 Topas™ 執行線形擬合/分解程序決定隨著每一反射的領域尺寸。2H 多形體的領域尺寸顯示於以表中。McB4 的領域尺寸(L_{vol})在沿著 00L 方向約為 11 nm 以及在 HKL 方向為 6 至 15 nm。00L 方向代表石墨小板的厚度。3R 多形體的領域尺寸經發現在 101 方向為 5.5 nm 以及在 012 方向為 6.7 nm(表中未記載)。

對樣品 TcB6 而言，00L 峰似乎有扭曲且需要解摺積(de-convolution)以將其分離成為廣 00L 峰以及窄 00L(A)峰。廣 00L 峰被位移至比預期石墨(3.34 Å)略高的 d-間距(3.40 Å)，然而，窄 00L(A)峰精確地位於 3.34 Å。00L 峰位移係為比一般天然凡得瓦力間距所能容許者進一步分離的不規律石墨層的表徵。TcB6 的領域尺寸(L_{vol})在 00L 反射約為 11nm 以及在 00L(A)反射為 30 nm。

McB4				
2H - 00L	位置	H K L	L_{vol} (nm)	誤差
	26.420	002	11.31	0.19
	54.402	004	11.47	1.28
	86.701	006	11.07	1.15
Gr-2H - HKL	位置	H K L	L_{vol} (nm)	誤差
	42.295	100	11.48	5.58
	44.379	101	7.74	1.48
	50.422	102	12.87	5.01
	59.643	103	5.93	1.64
	77.213	110	15.06	1.49
	83.328	112	10.41	1.30
TcB6				
Gr-2H - 00L	位置	H K L	L_{vol} (nm)	誤差
	26.121	002	11.37	0.09
	54.233	004	12.41	0.76
	86.777	006	10.60	1.68
Gr-2H - 00L(A)	位置	H K L	L_{vol} (nm)	誤差
	26.582	002	32.88	0.58
	54.654	004	28.73	3.02

實施例 13-包括石墨奈米小板的透明傳導薄

藉由實施例 4 所述方法，以短暫超音波處理將所製得濾餅再懸浮於水中。石墨奈米小板分散液經真空過濾至多孔的混合纖維素酯薄膜。典型的膜厚度範圍為 50nm 至 300nm。該膜可藉由以下之一的途徑被轉移至較佳的基材例如玻璃：

a)薄膜可被溶於丙酮，之後膜會浮於溶劑之上，經拾取置於選定的基材。

b)藉施壓使膜直接從纖維薄膜轉移至薄及基材之間。

100nm石墨奈米小板膜具有表面阻抗為50歐姆/平方以及在可見光區域約70%透光度。

實施例14-石墨奈米小板的傳導薄

潔淨的玻璃顯微鏡載玻片在使用熱板被加熱至120°C。藉實施例4中所述方法加以製備的經乾燥濾餅的水性分散液藉噴槍被噴至載玻片直到達到所欲塗層含量。然後在空氣中將載玻片加熱至375°C直到除去分散液。使用4點探針(Lucas Labs)測量表面阻抗。選定實施例的表面阻抗以及在550 nm測量的透光度表列如下：

樣品	表面阻抗(歐姆/平方)	在550nm的透光度
1	1.4E+3	27
2	2.6E+3	41
3	4.9E+3	43
4	2.0E+4	61

無界面活性劑的石墨奈米小板係得自於使在實施例4中所述方法所製備1.0克經乾燥濾餅在400°C燒結3小時。經加熱後留下0.85克石墨奈米小板。在音波輔助之下將27毫克無界面活性劑的石墨奈米小板分散於50毫升二甲基甲醯胺(DMF)。讓分散液沉澱10天以移除較大的小板。自較大小板倒出二甲基甲醯胺分散液。使用熱板將潔淨的玻璃顯微鏡載玻片加熱至160°C，以噴槍將二甲基甲醯胺分散液

噴至載玻片直到達到所欲塗層含量。在空氣中於 375°C 加熱載玻片以除去殘留的二甲基甲醯胺。使用 4 點探針(Lucas Labs)測量表面阻抗。選定實施例的表面阻抗以及在 550 nm 測量的透光度表列如下：。

樣品	表面阻抗(歐姆/平方)	在 550nm 的透光度
1	4.4E+2	33
2	8.9E+2	40

實施例 15-聚合物/石墨奈米小板複合物

製備一列系聚合物複合物以評估石墨奈米小板的載重以達成電傳導所需要的逾滲閾值(percolation threshold)。該複合物大致上根據以下方法加以製備：

1.如本發明實施例 4 或 5 所述石墨奈米小板濾餅與經選定與最終聚合物母質有優良相容性的低分子量聚合物載媒混合。此濾餅與該載媒於可加熱的容器例如捏合機、混合機或擠出機中混合。或者，此濾餅與載媒藉沖洗方法混合。所得粉末為聚合物/石墨奈米小板濃縮物。

2.為粉末形式的聚合物樹脂以及聚合物濃縮物經乾式摻合以達到一系列混合物，例如包含 2、4、6、8、10 及 12 重量百分比的石墨奈米小板。使用經選定基材所需要的加工條件將此混合物藉雙螺桿或單螺桿擠出機混練。

3.使用壓縮、射出或滾模製將擠出物用於製備飾板。

例如，聚丙烯/石墨奈米小板飾板製備如下。50 重量百分比濃縮物係製備於石墨奈米小板以及低分子量聚乙烯蠟

(AC617A, Honeywell)。該濃縮物係藉由熔融混合或沖洗而製備。濃縮物及聚丙烯樹脂(PROFAX 6301, Basell)粉末經乾式摻合以達到 2、4、6、8 及 10 重量百分比石墨(以組合物為基礎)的粉末混合物。此粉末混合物經 DSM micro 15 雙螺桿擠出機(垂直、共旋轉)於 150prm 熔融混合 3 分鐘。熔融區溫度為 200°C。接著，使用 DSM 10 cc 射出模製機以製備為矩形飾板形式的複合物樣品。熔融混合物經收集於受熱的轉送棒中且以 16 巴射入維持在 60 °C 的模具。

對飾板行低溫斷裂(cyro-fracturing)以除去兩端而自聚合物複合物得到體積阻抗。將銀漆(SPI FLASH-DRY silver paint)塗覆於端處供優良接觸。

聚丙烯、耐龍以及聚碳酸酯的射出模製飾板的體積阻抗結果如下所示：

	體積阻抗(歐姆 公分)		
石墨烯重量百分比	耐龍	聚丙烯	聚碳酸酯
2	8.3E12	1.1E12	8.0E10
4	8.1E11	8.2E10	1.0E6
6	2.5E8	1.9E6	2.0E3
8	1.6E5	2.6E4	4.0E2
10	1.0E4	3.9E3	-----

實施例 16-水性印墨

根據本發明的"沖洗"方法製備聚乙烯蠟/石墨奈米小板濃縮物。此濃縮物為 80%聚乙烯蠟以及 20%石墨重量。使用實施例 5 的濾餅。

在室溫下以3000rpm溫和攪拌包含100克1-乙氧基丙醇，760克甲基乙基酮和140克VMCH(經羧基改質的乙烯基共聚物)的調配物以製備1公斤乙烯基酮類型澄清清漆。

將1.5份石蠟/石墨濃縮物和98.5份澄清清漆與230克玻璃珠(直徑2毫米)分散於在SKANDEX攪拌器中的400毫升玻璃瓶中而製備乙烯基酮印墨。經離心之後，除去玻璃珠，藉手動塗覆器將印墨以50微米濕膜厚度塗覆於黑白對比紙上。得到具有非常細微亮金屬效果的不透明黑灰色印墨。

或者，可以來自實施例4的水性濾餅取代蠟/石墨濃縮物。得到具有非常細微亮金屬效果的不透明黑灰色印墨。

實施例17-潤滑劑

製備0.25重量百分比石墨烯濾餅與經脂肪酸改質的聚醯胺分散液在基礎油中的摻合物。此基礎油為II族黏度等級烴油。使用四球式ASTM D4172方法(75°C, 1200 rpm, 60 min.,392 N)測量磨耗性能。測量到磨耗痕透露相對於單獨基礎油尺寸減少。此摻合物亦根據高頻往復式測試裝置(HFRR)試驗方法加以測試，其係使用200克負重於160°C及20 Hz震動頻率達75分鐘。所得到的磨擦係數相較於不含添加劑的基礎油係降低。所製得平均膜顯著獲致改良。較高的膜值大致上與較低的磨擦係數及較少磨耗有關聯。

【圖式簡單說明】

圖1係為實施例4的9種石墨奈米小板粒子的拉曼特

徵。

圖2係為比較D及G峰強度的拉曼光譜。

圖3和4係為實施例4及5的石墨奈米小板的粉末X射線繞射結果

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1.一種石墨奈米小板，其係藉由一種方法所製備，該方法包括

插層(intercalated)石墨的熱電漿膨脹以製備經膨脹的石墨、接著使經膨脹的石墨剝離，

其中剝離步驟係選自超音波處理、濕式輾磨及受控的渦穴作用(caviation)，以及

其中大於95%的石墨奈米小板具有自0.34 nm至50 nm的厚度以及自500 nm至50微米的長度及寬度，且該奈米小板具有C：O比率為自50至200。

2.根據申請專利範圍第1項的石墨奈米小板，其中插層石墨係經硫酸及硝酸的混合物插層。

3.根據申請專利範圍第1至2項中任一項的石墨奈米小板，其中熱電漿膨脹中所達到的膨脹比率大於80且經膨脹的石墨的比密度係自0.03至0.001克/立方公分。

4.根據申請專利範圍第3項的石墨奈米小板，其中經膨脹的石墨的比密度係自0.01至0.006克/立方公分。

5.根據申請專利範圍第1至2項中任一項的石墨奈米小板，其中經膨脹的石墨的BET表面積係自60至600平方米/克。

6.根據申請專利範圍第1至2項中任一項的石墨奈米小板，其中剝離步驟係濕式輾磨，研磨珠粒尺寸範圍為自約0.15毫米至約0.4毫米且該珠粒係為氧化鋯、玻璃或不銹鋼。

7.根據申請專利範圍第1至2項中任一項的石墨奈米小板，其中剝離步驟係超音波處理或受控的渦穴作用。

8.根據申請專利範圍第1至2項中任一項的石墨奈米小板，其中剝離步驟係在水性或有機溶劑中進行。

9.根據申請專利範圍第1至2項中任一項的石墨奈米小板，其中大於90%的奈米小板具有自約3 nm至約20 nm的厚度以及自約1微米至約30微米的寬度。

10.根據申請專利範圍第1至2項中任一項的石墨奈米小板，其中95%的奈米小板具有至少50的縱橫比。

11.一種組合物，其包括塑膠、印墨、塗層、潤滑劑或油脂基材，該基材具有併入其中的根據申請專利範圍第1至10項中任一項的石墨奈米小板。

12.根據申請專利範圍第10項的組合物，其包括塑膠基材。

13.根據申請專利範圍第12項的組合物，其中該塑膠基材係選自聚丙烯，聚乙烯和聚苯乙烯。

14.根據申請專利範圍第11項的組合物，其包括印墨或塗層基材。

15.根據申請專利範圍第11項的組合物，其包括潤滑劑或油脂基材。

16.根據申請專利範圍第11項的組合物，其包括自0.1至20重量百分比的石墨奈米小板，其係以基材重量為基礎。

八、圖式：

（如次頁）

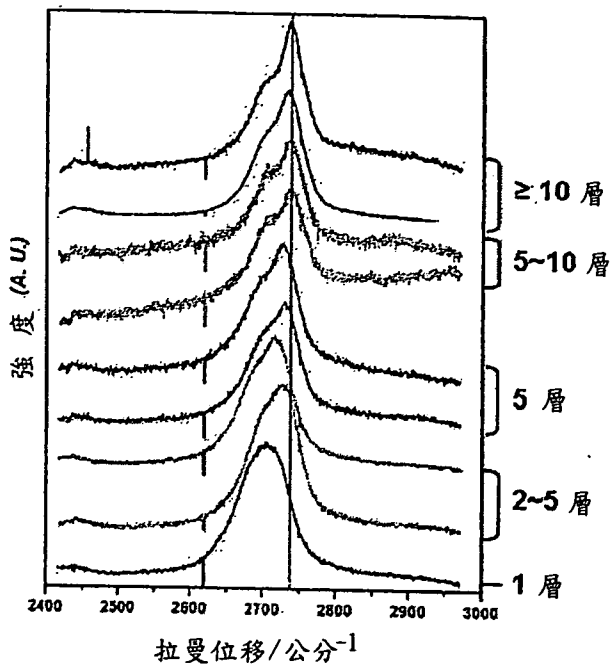

≥10 層
5~10 層
5 層
2~5 層
1 層
強度 (A.U.)
2400
2500
2600
2700
2800
2900
3000
拉曼位移/公分-1

圖1

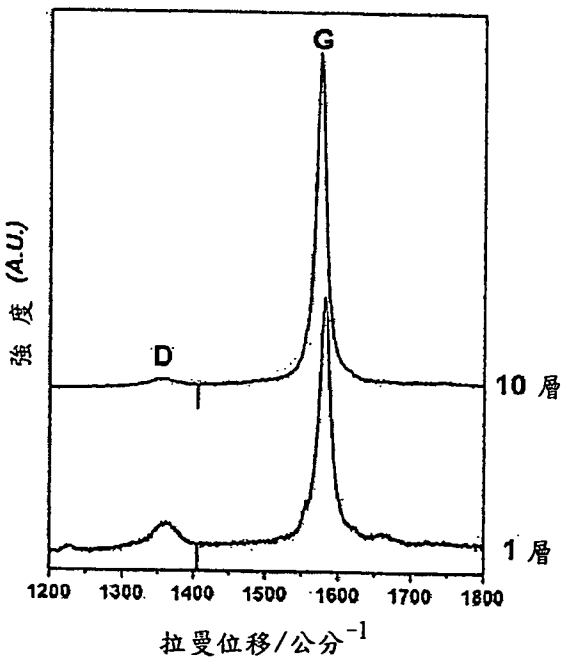

G
D
10 層
1 層
強度 (A.U.)
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
拉曼位移/公分-1

圖2

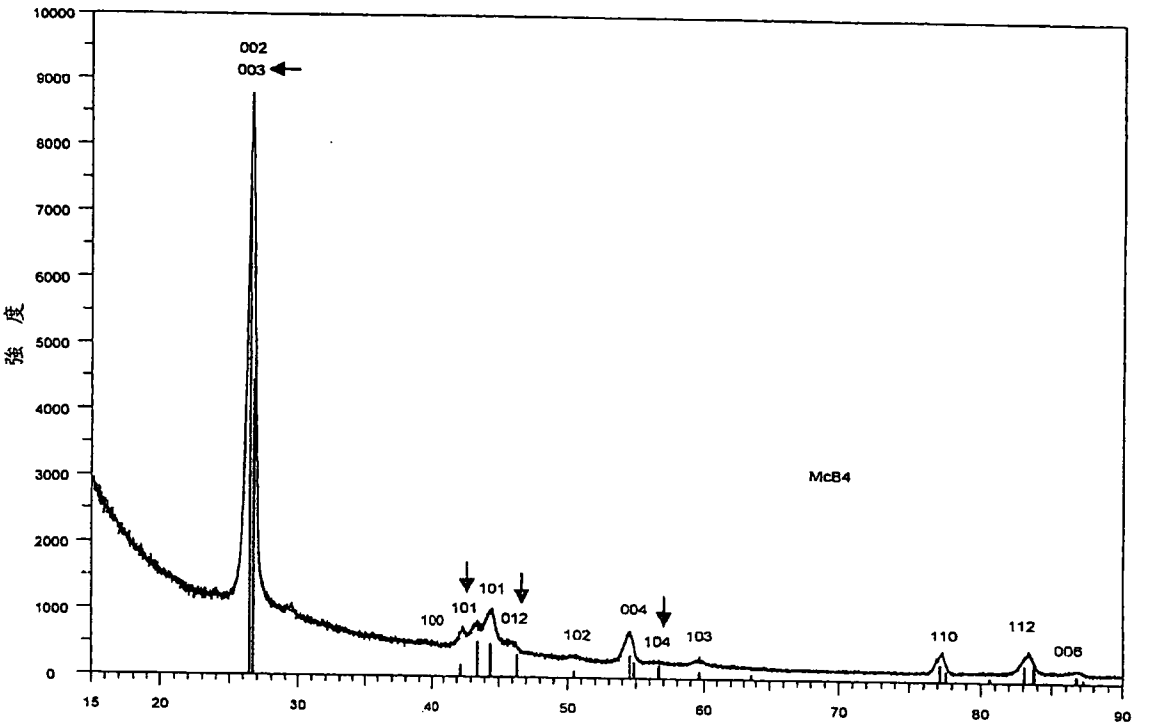

10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
強度
002
003
McB4
100
101
101
012
102
004
104
103
110
112
006
15
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ

圖3

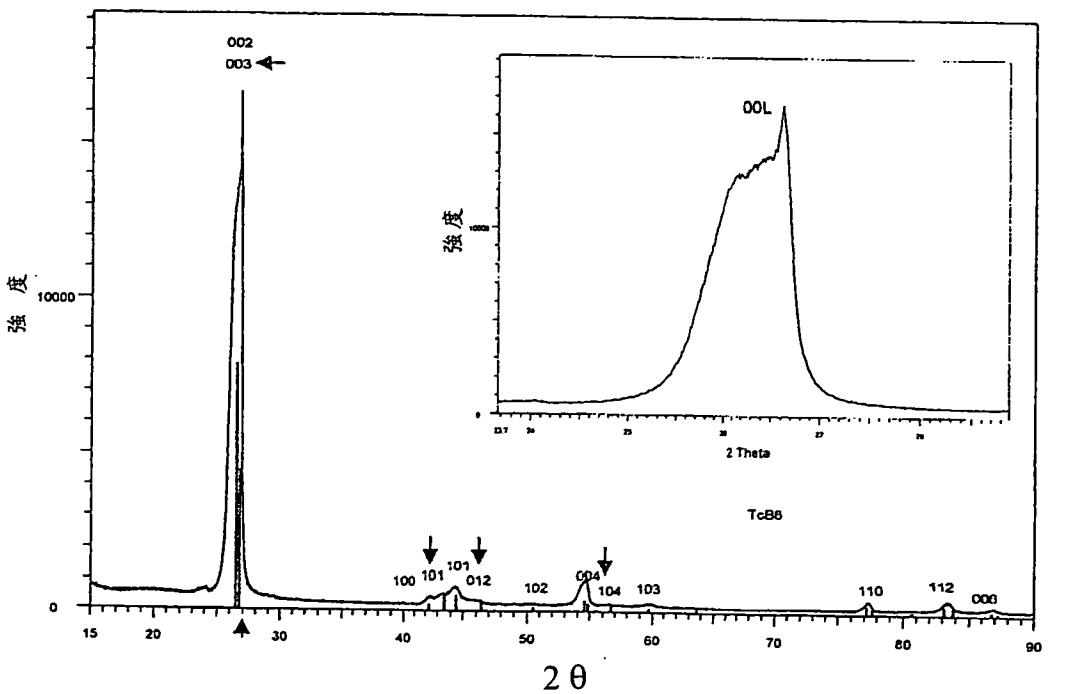

10000
0
強度
002
003
00L
2 Theta
TcB6
100
101
101
012
102
004
104
103
110
112
006
15
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ

圖4