



(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 I760432 B

(45) 公告日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 11 日

(21) 申請案號：107104659

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 09 日

(51) Int. Cl. : C01B32/182 (2017.01)

C01B32/184 (2017.01)

C01B32/194 (2017.01)

(30) 優先權：2017/02/10 美國

62/457,472

(71) 申請人：加拿大商雷默工業股份有限公司 (加拿大) RAYMOR INDUSTRIES INC. (CA)
加拿大(72) 發明人：克勒格 杰斯 KROEGER, JENS (CA)；拉羅杰 尼古拉斯 LAROUCHE, NICHOLAS
(CA)；拉羅杰 福萊迪克 LAROUCHE, FREDERIC (CA)；巴梅爾 馬修
BALMAYER, MATTHIEU (CA)

(74) 代理人：祁明輝；林素華；涂綺玲

(56) 參考文獻：

US 2003/0031620A1

WO 2012/147054A1

WO 2015/189643A1

審查人員：黃詩涵

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：6 共 50 頁

(54) 名稱

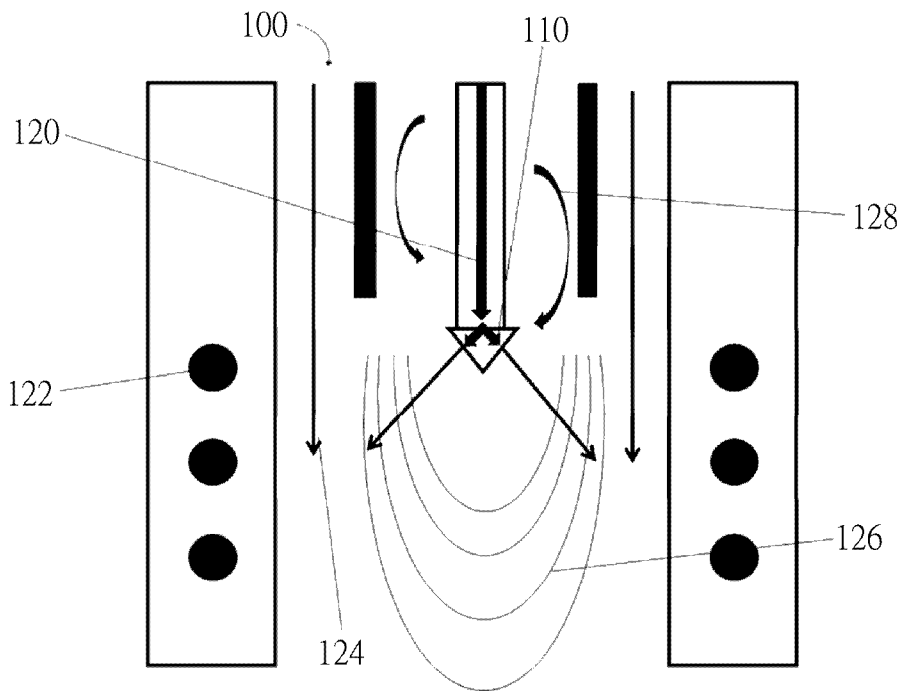
石墨烯奈米片及其相關之製程

(57) 摘要

提供一種石墨烯奈米片，其具有小於約 0.7 重量%的聚芳族烴濃度，且透過 ASTM B527-15 標準測量出具有小於約 0.08g/cm³ 的振實密度。石墨烯奈米片也具有大於約 250m²/g 的比表面積 (B.E.T.)。還提供了一種製備石墨烯奈米片以及從石墨烯奈米片中除去聚芳族烴的製程，包括在氧化性氣氛下，在至少約 200°C 的溫度下加熱所述石墨烯奈米片。

Provided are graphene nanosheets having a polyaromatic hydrocarbon concentration of less than about 0.7% by weight and a tap density of less than about 0.08 g/cm³, as measured by ASTM B527-15 standard. The graphene nanosheets also have a specific surface area (B.E.T.) greater than about 250 m²/g. Also provided are processes for producing graphene nanosheets as well as for removing polyaromatic hydrocarbons from graphene nanosheets, comprising heating said graphene nanosheets under oxidative atmosphere, at a temperature of at least about 200 °C.

指定代表圖：



符號簡單說明：

100:感應耦合式電漿

110:設計之噴嘴

120:天然氣

122:線圈

124:淬滅氣體

126:等溫線

128:中心旋流氣體

第5圖

I760432

【發明摘要】

【中文發明名稱】 石墨烯奈米片及其相關之製程

【英文發明名稱】 GRAPHENE NANOSHEETS AND

PROCESSES RELATED TO THE SAME

【中文】

提供一種石墨烯奈米片，其具有小於約 0.7 重量%的聚芳族烴濃度，且透過 ASTM B527-15 標準測量出具有小於約 0.08g/cm^3 的振實密度。石墨烯奈米片也具有大於約 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面積 (B.E.T.)。還提供了一種製備石墨烯奈米片以及從石墨烯奈米片中除去聚芳族烴的製程，包括在氧化性氣氛下，在至少約 200°C 的溫度下加熱所述石墨烯奈米片。

【英文】

Provided are graphene nanosheets having a polyaromatic hydrocarbon concentration of less than about 0.7% by weight and a tap density of less than about 0.08 g/cm^3 , as measured by ASTM B527-15 standard. The graphene nanosheets also have a specific surface area (B.E.T.) greater than about $250\text{ m}^2/\text{g}$. Also provided are processes for producing graphene nanosheets as well as for removing polyaromatic hydrocarbons from graphene nanosheets, comprising heating

said graphene nanosheets under oxidative atmosphere, at a temperature of at least about 200 °C.

【指定代表圖】第（ 5 ）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

100：感應耦合式電漿

110：設計之噴嘴

120：天然氣

122：線圈

124：淬滅氣體

126：等溫線

128：中心旋流氣體

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 石墨烯奈米片及其相關之製程

【英文發明名稱】 GRAPHENE NANOSHEETS AND
PROCESSES RELATED TO THE SAME

【技術領域】

【0001】 本揭露是有關於一種石墨烯碳奈米顆粒的領域，且特別是有關於一種具有少量聚芳族烴（polyaromatic hydrocarbons, PAHs）之石墨烯奈米片（graphene nanosheets）及其製程。

【先前技術】

【0002】 可商購的石墨烯可分為3類：經由化學氣相沉積（CVD）於基板上的單層石墨烯、經由石墨剝離的多層石墨烯、和使用電漿炬（plasma torch）產生的少數層石墨烯奈米片。雖然CVD石墨烯擁有真正的單層石墨烯的品質，但它可能永遠不能以批量應用所需的數量生產。剝離的多層石墨烯雖然可以批量供應，適用於能量儲存、填料和導電油墨應用，但不具備單層石墨烯的規格或光譜特徵，也不能達到單層石墨烯所期望的導電值。少數層和多層石墨烯（在本文中也稱為石墨烯奈米片）是本揭露的焦點。

【0003】少數層石墨烯奈米片可以大量生產，並且具有類似於透過電漿炬製程的單層石墨烯的特徵（拉曼光譜和比表面積），例如美國專利號8,486,363、8,486,364和9,221,688、美國臨時申請號62/437,057、及PCT申請號WO2015189643A1所描述的內容，這些內容全透過引用而併入本文。然而，透過電漿製程的石墨烯奈米片產物導致形成作為副產物的聚芳族烴（PAHs），通常具有範圍為約0.1至約2重量%的濃度。在這樣的製程中，PAHs形成在少數層石墨烯奈米片的表面上。

【0004】PAHs是存在於由氣態烴前驅物的熱解產生的碳基粉末上的不希望得到的化合物，或者當在碳基粉末的生產過程中同時存在氫前驅物和碳前驅物的混合物時。PAHs包括許多主要由碳和氫組成的化合物（ C_xH_y ），其中碳主要以具有 sp^2 混成化的芳環結構排列。PAHs也可含有少量氧或氮或其他原子。PAHs可能是有害和致癌的，並且對處理含有PAHs的碳奈米顆粒的人以及使用含有PAHs的產品的消費者構成嚴重危害（見Borm P J等人, *Formation of PAH-DNA adducts after in vivo and vitro exposure of rats and lung cells to different commercial carbon blacks*, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2005 Jun. 1;第205卷(第2期):第157-167頁）。因此，存在限制製造的碳粉中存在的PAHs的比例的規定（作為示例，EU指令2007/19/EC在碳黑中建立最大的苯并(a)芘(Benzo(a)pyrene)含量為0.25 mg/kg）。此外，PAHs在碳表面上的存在可能透過阻塞

小孔並因此透過降低比表面積而對能量儲存應用中的性能產生不利影響。

【0005】此外，由世界海關組織（WCO）建立的協調制度（Harmonized System, HS）將許多PAHs分類為1B類致癌、致突變或生殖毒性（CMR）物質。因此，新的歐洲REACH附件XVII將消費品中PAHs的濃度限制為0.0001重量%（或1mg/kg）。

【0006】已知用於從碳顆粒洗滌或沖洗掉PAHs的濕化學製程。這樣的製程，例如索氏（Soxhlet）萃取，通常需要使用有毒的非極性溶劑（例如甲苯），因為PAHs的溶解度非常有限。然而，這種涉及有毒溶劑的製程會導致由PAHs污染的溶劑形成大量廢物。因此，濕化學PAH去除製程具有負面的環境影響，並且對不含PAH的最終產物增加了大量成本。因此非常希望開發一種簡單的氣相（乾）方法，以從碳奈米顆粒和石墨烯奈米片且特別是電漿生長的石墨烯奈米片中除去PAHs，這種方法也是經濟的，且不涉及溶劑廢物。一旦乾燥，使用液相製程也導致碳粉的顯著緻密化。例如，這種較高的密度對諸如分散的進一步處理可能是有害的。

【0007】因此非常希望使用電漿製程，且不需要後處理，直接生產含有非常少量的PAHs的石墨烯奈米片。實際上，雖然可以使用濕化學製程（例如索氏萃取）洗去PAHs，但這會增加最終不含PAH的石墨烯材料的成本。

【發明內容】

【0008】 本揭露涉及具有少量聚芳族烴的石墨烯奈米片。這些石墨烯奈米片不需要經過液相或濕化學製程，因此顯示出較低的振實密度。本揭露進一步涉及製備本揭露的石墨烯奈米片的製程。

【0009】 在一方面，提供一種石墨烯奈米片，其具有小於約0.7重量%的聚芳族烴濃度。

【0010】 在另一方面，提供一種石墨烯奈米片，其具有小於約0.7重量%的聚芳族烴濃度，且透過ASTM B527-15標準測量出具有小於約0.08 g/cm³的振實密度。

【0011】 另一方面，還提供一種從石墨烯奈米片中除去揮發性雜質的方法，包括在至少約200°C的溫度下在反應性氣氛下加熱石墨烯奈米片。

【0012】 另一方面，提供一種增加石墨烯奈米片的比表面積（B.E.T.）的製程，其中該製程包括在氧化性氣氛下，在至少約200°C的溫度下加熱石墨烯奈米片。

【0013】 另一方面，提供一種將石墨烯奈米片分散在溶劑中的製程，其中該製程包括在氧化性氣氛下，在至少約200°C的溫度下加熱石墨烯奈米片，並將石墨烯奈米片分散在溶劑中。

【0014】 另一方面，提供一種用於改善石墨烯奈米片的導電率的製程，其中該製程包括在氧化性氣氛下，在至少約200°C的溫度下加熱石墨烯奈米片。

【0015】 在一方面，本文提供一種用於製備石墨烯奈米片的電漿製程，包括：

以至少60m/s 標準溫度和壓力（STP）的速度將含碳物質注入電漿的熱區中，以使所述石墨烯奈米片成核，並用不超過1000°C的淬滅氣體淬火所述石墨烯奈米片，以及在反應性氣氛下，在至少約200°C的溫度下進一步加熱所述石墨烯奈米片。

【0016】 另一方面，本文提供了一種用於製備石墨烯奈米片的電漿製程，包括：

以至少60m/s STP的速度將含碳物質注入電漿的熱區中，以使所述石墨烯奈米片成核，並用不高於1000°C的淬滅氣體淬火所述石墨烯奈米片，從而產生所述石墨烯奈米片。石墨烯奈米片使用波長為514nm的入射雷射測量出具有大於或等於3的拉曼G/D比率，以及大於或等於0.8的2D/G比率，以及在反應性氣氛下，在至少約200°C的溫度下進一步加熱所述石墨烯奈米片。

【0017】 在另一方面，本文提供了一種用於製備石墨烯奈米片的電漿製程，包括：

以至少60m/s STP的速度、並以淬滅氣體與碳的比率為每分鐘注入的每莫耳碳中有至少75標準升/分鐘（slpm）的淬滅氣體將含碳物質注入電漿的熱區中，從而產生所述石墨烯奈米片，以及

在反應性氣氛下，在至少約200°C的溫度下進一步加熱所述石墨烯奈米片。

【0018】 在另一方面，本文提供了一種用於製備石墨烯奈米片的電漿製程，包括：

以至少60m/s STP、並以淬滅氣體與所供應的電漿炬功率的比率為每kW供應的電漿炬功率下有至少1.25slpm的淬滅氣體將含碳物質注入電漿的熱區中，從而產生所述石墨烯奈米片，以及

在反應性氣氛下，在至少約200°C的溫度下進一步加熱所述石墨烯奈米片。

【0019】 在又一方面，本文提供了一種用於製備石墨烯奈米片的電漿製程，包括：

將含碳物質注入電漿的熱區中，所述含碳物質的注入係使用複數個噴嘴以至少60m/s STP的速度進行，並被引導使得所述注入的含碳物質係繞著炬軸徑向分佈並在到達淬滅氣體之前被稀釋，從而產生所述石墨烯奈米片，所述石墨烯奈米片使用波長為514nm的入射雷射測量出具有大於或等於3的拉曼G/D比率和大於或等於0.8的2D/G比率，以及

在反應性氣氛下，在至少約200°C的溫度下進一步加熱所述石墨烯奈米片。

【0020】 本文提供的另一方面是一種用於製備石墨烯奈米片的電漿製程，包括：

以至少60m/s STP的速度、並以淬滅氣體與所供應的電漿炬功率的比率為每kW供應的電漿炬功率下有至少1.25slpm的淬滅氣體將含碳物質注入電漿的熱區中，從而以至少120g/h的速率生產所述石墨烯奈米片，以及在反應性氣氛下，在至少約200°C的溫度下進一步加熱所述石墨烯奈米片。

【0021】 本文提供的另一方面是一種用於製備石墨烯奈米片的電漿製程，包括：

將含碳物質注入電漿的熱區中，所述含碳物質的注入係使用複數個噴嘴以至少60m/s STP的速度進行，並被引導使得所述注入的含碳物質係繞著炬軸徑向分佈並在到達一淬滅氣體之前被稀釋，從而以至少120g/h的速率產生所述石墨烯奈米片，以及在反應性氣氛下，在至少約200°C的溫度下進一步加熱所述石墨烯奈米片。

【0022】 本文提供的另一方面是一種用於製備石墨烯奈米片的電漿製程，包括：

以至少60m/s的速度將含碳物質注入電漿的熱區中，從而以所供應的電漿炬功率為至少2g/kWh的速率產生所述石墨烯奈米片，以及在反應性氣氛下，在至少約200°C的溫度下進一步加熱所述石墨烯奈米片。

【0023】 在另一方面，本文提供了一種用於製備石墨烯奈米片的電漿製程，包括：

以至少60m/s的速度、並以所供應的電漿炬功率為大於35kW將含碳物質注入電漿的熱區中，從而以至少80g/h的速率產生所述石墨烯奈米片，以及

在反應性氣氛下，在至少約200°C的溫度下進一步加熱所述石墨烯奈米片。

【0024】 在另一方面，本文提供了一種用於製備石墨烯奈米片的電漿製程，包括：

以至少60m/s STP的速度將天然氣或甲烷注入電漿的熱區中，以使所述石墨烯奈米片成核，並用淬滅氣體淬火所述石墨烯奈米片，以及

在反應性氣氛下，在至少約200°C的溫度下進一步加熱所述石墨烯奈米片。

【0025】 已經發現，本文所述的製程對於除去聚芳族烴是有效的，因此允許經濟和大規模生產具有非常低的PAH含量且可安全處理並整合到最終使用者應用中的石墨烯奈米片。此外，本文所述的製程對於清潔石墨烯奈米片的表面、增加其比表面積和改善電子沿其表面自由流動的能力是有效的。因此，這些製程對於改善石墨烯奈米片的導電性能是有效的。

【0026】 本文所述的產物和製程對於提高石墨烯奈米片分散在溶劑中的能力是有效的，從而提高其在導電應用中的可用性和性能，其中低負載下的滲濾是有利的。

【圖式簡單說明】

【0027】 在以下僅作為範例表示的圖式中，本揭露的各種實施例：

第1A圖是上視圖，第1B圖是沿第1A圖的線A-A的剖視圖，繪示用於進行熱處理的熱封閉殼（烘箱）。

第2A圖（下視圖）及第2B圖（沿第2A圖的線1B-1B的剖視圖）繪示用於注入含碳物質的一五孔噴頭型噴嘴。

第3圖是從使用一多孔注射器產生的樣品，以入射波長為514nm得到的拉曼光譜圖，其中這些注入孔中的每一個的注射速度大於或等於60m/s STP（標準溫度和壓力），且注射角度相對於電漿的對稱軸是25度。

第4圖是從使用一單孔注射器產生的樣品，以入射波長為514nm得到的拉曼光譜圖，其中其注射速度較低（小於60m/s STP）。

第5圖繪示具有範例1中所使用的一多孔注射器的電漿炬，以及包括不含碳氣體和含碳物質的氣體的定性流動。

第6圖繪示具有範例2中所使用的一單孔注射器的電漿炬，以及包括不含碳氣體和含碳物質的氣體的定性流動。

【實施方式】

【0028】 本文所用的表述「石墨烯奈米片」是指具有結構的皺摺石墨烯奈米片，所述結構包括排列成蜂窩狀晶格的單原子厚的 sp^2 鍵的碳原子片的一個或多個堆疊層。這些堆疊的片材中的至少一部分是捲曲、彎曲或變形，從而賦予它們3D形態。這種顆粒也稱為石墨烯奈米薄板（GNP）、石墨烯奈米薄片、皺摺石墨烯、少數層石墨烯、石墨烯碳顆粒或簡稱石墨烯。例如，石墨烯奈米片可指由10層或更少層組成、並顯示經由ASTM D 3663-78標準（Brunauer等人）測量之高B.E.T.比表面積（ $\geq 250\text{m}^2/\text{g}$ ）的顆粒。顆粒的厚度範圍在0.5~10nm之間，寬度通常大於或等於50nm，因此顯示出至少5:1但通常大於或等於10:1的高縱橫比。當使用拉曼光譜以514nm的入射雷射波長進行分析時，顆粒顯示典型的D、G和2D光譜帶（分別位於約 1350cm^{-1} 、 1580cm^{-1} 、 2690cm^{-1} ）以及一大於或小於3的G/D比率（ $G/D \geq 3$ ），也顯示一大於或等於0.8（ $2D/G \geq 0.8$ ）的2D/G比率。如本文中所使用的，G/D和2D/G的比率是指這些光譜帶的峰強度的比率。石墨烯奈米片可以例如由電漿炬製程所製得，如美國專利號8,486,363、8,486,364和9,221,688以及美國臨時申請號62/437,057所描述的內容。這些文件的全部內容透過引用而併入本文。

【0029】 本文所用的表述「縱橫比」是指石墨烯顆粒的最長尺寸與石墨烯顆粒的最短尺寸的比。例如，平均寬度為100nm且平均厚度為2nm的石墨烯顆粒具有50：1的縱橫比。

【0030】 本文所用的表述「聚芳族烴」、「PAH」或「PAHs」是指在煤、油、氣、木材、垃圾或其他有機物質如煙草和炭燒肉的不完全燃燒過程中所形成的一組化學品。有超過100種不同的PAHs。PAHs通常作為複雜混合物存在（例如，作為燃燒產物如煙灰的一部分），而不是單一化合物。它們也可以存在於諸如原油、煤、煤焦油瀝青、雜酚油和屋頂焦油的物質中。PAHs列表包括但不限於：伸聯苯基（Biphenylene）、蒽烯（Acenaphthylene）、菲（phenanthrene）、蔥（Anthracene）、熒蔥（fluoranthene）、芘（pyrene）、二甲苯（Xylenes）、萘（Naphthalene）、苯并(a)芘（Benzo(a)pyrene，簡稱為BaP）、苯并(e)芘（Benzo[E]pyrene，簡稱為BeP）、苯并(a)蔥（Benzo[a]anthracene，簡稱為BaA）、蒽（Chrysen，簡稱為CHR）、苯并(b)熒蔥（Benzo[b]fluoranthene，簡稱為BbFA）、苯并(j)熒蔥（Benzo[j]fluoranthene，簡稱為BjFA）、苯并(k)熒蔥（Benzo[k]fluoranthene，簡稱為BkFA）及二苯并(a,h)蔥（Dibenzo[a,h]anthracene，簡稱為DBAhA）。

【0031】 本文所用的表述「反應性氣氛」或「反應性環境」是指例如氧化性氣氛或還原性氣氛。

【0032】 本文所用的術語「氧化性氣氛」或「氧化性環境」是指含有至少一種如本文所述的氧化劑的氣氛。

【0033】 本文所用的表述「氧化劑」是指氣體混合物，包括但不限於：空氣、氧氣、臭氧、過氧化物（如過氧化氫）、氟、二氧化碳、水、二氧化氮、氯、或氧化酸，如醇、硫酸、過氯酸、過硫酸、次鹵酸鹽（如次氯酸鈉）、其混合物。氣體混合物也可包含惰性氣體（例如氬）或氮。

【0034】 本文所用的表述「還原氣氛」或「還原環境」是指含有至少一種如本文所述的還原劑的氣氛。

【0035】 本文所用的表述「還原劑」是指 NH_4 、 H_2 、 H_2S 、 CO 及其混合物。

【0036】 石墨烯樣品中聚芳族烴的濃度可以定量測定，例如透過在甲苯中進行索氏萃取，然後使用氣相色譜質譜（GC/MS）進行分析，這對於在碳黑樣品中的苯并- α -芘（BaP）的定量是常見的。ASTM D7771-17 標準「Standard Test Method for Determination of Benzo- α -Pyrene (BaP) Content in Carbon Black」描述了量化碳樣品中聚芳族烴的標準方法。雖然該標準著重於苯并- α -芘（BaP），但該測量方法可用於PAH家族的其他化合物。我們報告的PAHs百分比濃度是所有檢測到的PAHs的總和。我們的索氏萃取通常僅為4~6小時，而ASTM標準為16小時。索氏是設置用於快速填充/排放循環的高效率萃取。在萃取終止之前，洗脫液是無色的。萃取物未濃縮，但透過GC/MS直接分析，

並與市售標準PAH混合物比較。該方法的檢測極限為PAH為35～90ppm的等級（0.0035～0.0090重量%的PAH）。

【0037】 本文所用的表述「振實密度（tap density）」是指透過機械攻牙一含有樣品的量筒直至觀察到進一步的體積變化而獲得的測量值，如ASTM B527-15標準「Standard Test Method for Tap Density of Metal Powders and Compounds」所述。振實密度計算為質量除以粉末的最終體積（例如 g/cm^3 ）。

【0038】 如本文所用的表述「熱生成」是指透過電漿製程產生的石墨烯奈米片。範例係描述於美國專利號8,486,363、8,486,364和9,221,688以及臨時申請號62/437,057，這些所有的專利均以引用的方式整體併入本文。

【0039】 當提及振實密度時，本文所用的「實質上不變」是指在本文所述的熱反應處理之後，經處理的石墨烯奈米片的振實密度將增加或減少小於約10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%或1%。

【0040】 本文所用的表述「含碳物質」是指包含至少一個碳原子的化合物或物質。

【0041】 本文所用的表述「熱區（thermal zone）」是指可以例如透過準熱電漿產生的熱區，準熱電漿例如是接近局部熱力學平衡(LTE)的電漿，其由例如是透過感應耦合式電漿炬(ICP)、直流電漿炬(DC-plasma)、交流電漿(AC-plasma)或微波電漿炬或任何其它合適的方式以產生電漿狀態的熱氣體所形成的電

漿。電漿在高壓（通常超過100托）下接近LTE，其中電子、離子、中性粒子和自由基之間的碰撞是頻繁的。

【0042】 本文使用的術語「所供應的電漿炬功率」是指供應給電漿炬的功率。所供應的功率大於或等於電漿中的功率，因為電漿炬在將供應的功率傳遞到電漿氣體時不是100%有效的。

【0043】 本文所用的術語「淬滅氣體（quench gas）與碳的比率」是指含碳物質的每單位時間的體積（例如slpm）中，淬滅氣體的每單位時間的體積，淬滅氣體的每單位時間的體積例如是所注入之氣體每分鐘的標準升數（standard liter per minute, slpm），含碳物質例如是所注入的含碳氣體。本文所用的術語「淬滅氣體與碳的比率」也指淬滅氣體的每單位時間的體積相對於注入的碳的莫耳數（1莫耳的碳等於12克的碳）。本文所用的術語「淬滅氣體與碳的比率」也指注入反應器中的淬滅氣體的每單位時間的質量（例如每秒的克數或每分鐘的克數）相對於含碳物質的每單位時間的質量（例如每秒的克數或每分鐘的克數）。

【0044】 如本文所使用的術語「淬滅氣體」是指並且可包括在STP下具有高導熱率的任何非含碳氣體，其大於或等於17.9毫瓦/米/克氏溫度（STP下氫的導熱率；見E.W. Lemmon和R. T Jacobsen）。淬滅氣體可以例如由氫氣、氮氣、氫氣、氫氣或導熱率大於或等於17.9mW/m·K的任何其他氣體，或這些氣體的任何混合物組成。本領域技術人員將理解，氣體的導熱率決定了反應物的淬滅速率（quench rate）。淬滅氣體通常在電漿炬附近或

內部被注入，但可以被注入反應器中的其它地方以及多層或多個位置。如本文所使用的「淬滅氣體」也指在RF電漿或DC電漿炬中在電漿氣體旁注入的保護氣體（sheath gas），並用於保護炬部件免受熱衝擊和降解（參見第5圖和第6圖）。

【0045】 如本文所用，除非另有說明，否則所有氣體體積和速度均表示在標準溫度和壓力（STP）下的量。本領域技術人員將容易理解，這些值在電漿炬中經歷的高溫和高壓下發生變化。

【0046】 本文使用的諸如「約」和「近似」的程度術語意味著修飾術語的合理偏差量，使得最終結果不會顯著改變。這些程度的術語應被解釋為包括修飾術語至少±5%或至少±10%的偏差，如果該偏差不會否定其修飾詞的含義。

【0047】 本揭露涉及具有低含量聚芳族烴的石墨烯奈米片，其沒有經歷液相中的加工步驟，例如索氏萃取。這些石墨烯奈米片可顯示低於約 0.06g/cm^3 的低振實密度，如ASTM B527-15標準「Standard Test Method for Tap Density of Metal Powders and Compounds」所述。該材料中的PAH濃度可小於約0.3重量%、小於約0.1重量%、小於約0.01重量%、或小於氣相色譜質譜（GC/MS）儀器的檢測極限。石墨烯奈米片可具有大於或等於約2的拉曼G/D比、大於或等於約0.8的2D/G比（當使用波長為514nm的入射雷射測量時）和約 $250\text{m}^2/\text{g}$ 或更高的比表面積（B.E.T.）。所述石墨烯奈米片的振實密度通常為約0.03和約 0.05g/cm^3 之間。根據本揭露的實施例，熱生成的石墨烯奈米片可

以透過例如美國專利號8,486,363、8,486,364和9,221,688中揭露的方法和製備，其通過引用整體併入本文。

【0048】 獲得包含低PAH含量的石墨烯奈米片的方法包括在含有反應性物質（例如氧氣等氧化物）的氣氛中將含有PAH的石墨烯奈米片暴露於溫度高於200°C或高於300°C的熱處理。在氧化環境下進行該熱處理的持續時間可以持續一小時或更長時間。含有碳奈米顆粒或石墨烯的封閉殼（例如烘箱）中的溫度可以逐漸升高，且氣態氣氛可以是惰性氣體和活性物質的混合物。舉例而言，當活性物質是氧化物時，氣體混合物可以是氮氣和氧氣的混合物、氫氣和氧氣的混合物、氫氣、氮氣和氧氣的混合物、空氣、或氧化物和惰性物質的任何其它混合物。活性物質也可以是還原物質。封閉殼中的壓力可以低於大氣壓力（部分真空）、可以是大氣壓力或高於大氣壓力。舉例而言，處理可以在真空中或在高壓下在氧化性氣氛中進行（例如，空氣、或氧氣和氫氣的混合物、或氧氣和氮氣的混合物、或任何其它含有氧化劑的氣體混合物），使得PAH或其一部分被除去。石墨烯奈米片可以經由約從300°C至約500°C（或更高，例如500°C至650°C）的足夠溫度。加熱可以在足以實現PAH去除的任何時間進行。加熱可以在任何類型的爐子或其它能夠使顆粒在反應性氣氛下並且優選在大氣壓力下進行加熱的裝置中進行。溫度可以從200°C至500°C，例如是290°C至500°C、或是400°C至500°C。可以使用高於500°C的溫度，例如是500°C至650°C、或從500°C至650°C或更高。本

領域技術人員將理解，石墨烯顆粒可以在高於600°C的溫度下在氧化環境中被氧化並被燃燒和破壞。本領域技術人員將理解，在較低氧濃度下將所述石墨烯顆粒暴露於較高溫度可得到與將所述顆粒暴露於較低溫度和較高氧濃度相似的效果。

【0049】 由本揭露製程得到的石墨烯奈米片的特徵在於PAH濃度低於0.01重量%、大於或等於2的拉曼G/D比率、大於或等於0.8的2D/G比率（當使用波長為514nm的入射雷射測量時）、以及比表面積（BET）為250m²/g或更高。

【0050】 例如，透過ASTM B527-15標準所測量的石墨烯奈米片的振實密度小於約0.06g/cm³。

【0051】 例如，透過ASTM B527-15標準所測量的石墨烯奈米片的振實密度小於約0.04g/cm³。

【0052】 例如，透過ASTM B527-15標準所測量的石墨烯奈米片的振實密度為約0.03至約0.05g/cm³。

【0053】 例如，透過ASTM B527-15標準所測量的石墨烯奈米片的振實密度為約0.03至約0.04g/cm³。

【0054】 例如，透過ASTM B527-15標準所測量的石墨烯奈米片的振實密度為約0.03g/cm³。

【0055】 例如，石墨烯奈米片的比表面積（B.E.T）大於約250m²/g。

【0056】 例如，石墨烯奈米片的比表面積（B.E.T）大於約300m²/g。

【0057】 例如，石墨烯奈米片的比表面積（B.E.T）大於約 $350\text{m}^2/\text{g}$ 。

【0058】 例如，石墨烯奈米片的比表面積（B.E.T）為約250至約 $600\text{m}^2/\text{g}$ 。

【0059】 例如，石墨烯奈米片的比表面積（B.E.T）為約300至約 $600\text{m}^2/\text{g}$ 。

【0060】 例如，石墨烯奈米片的比表面積（B.E.T）為約400至約 $600\text{m}^2/\text{g}$ 。

【0061】 例如，石墨烯奈米片的比表面積（B.E.T）為約500至約 $600\text{m}^2/\text{g}$ 。

【0062】 例如，石墨烯奈米片具有小於約500ppm的聚芳族烴濃度。

【0063】 例如，石墨烯奈米片具有小於約400ppm的聚芳族烴濃度。

【0064】 例如，石墨烯奈米片具有小於約200ppm的聚芳族烴濃度。

【0065】 例如，石墨烯奈米片具有小於約100ppm的聚芳族烴濃度。

【0066】 例如，石墨烯奈米片具有小於約90ppm的聚芳族烴濃度。

【0067】 例如，石墨烯奈米片具有小於約80ppm的聚芳族烴濃度。

【0068】 例如，石墨烯奈米片具有小於約70ppm的聚芳族烴濃度。

【0069】 例如，石墨烯奈米片具有小於約60ppm的聚芳族烴濃度。

【0070】 例如，石墨烯奈米片具有小於約50ppm的聚芳族烴濃度。

【0071】 例如，石墨烯奈米片具有小於約40ppm的聚芳族烴濃度。

【0072】 例如，石墨烯奈米片具有低於35ppm的聚芳族烴濃度。

【0073】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度小於約0.6重量%。

【0074】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度小於約0.5重量%。

【0075】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度小於約0.4重量%。

【0076】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度小於約0.3重量%。

【0077】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度小於約0.2重量%。

【0078】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度小於約0.1重量%。

【0079】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度小於約0.01重量%。

【0080】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度為約0.01%至約0.7%。

【0081】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度為約0.01%至約0.5%。

【0082】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度為約0.01%至約0.3%。

【0083】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度為約0.1重量%至小於約0.3重量%。

【0084】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度為約0.01%至約0.1%。

【0085】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度為約0.15重量%至小於約0.25重量%。

【0086】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度為約0.1重量%至約0.6重量%。

【0087】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度為約0.05重量%至約0.6重量%。

【0088】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度為約0.05重量%至約0.5重量%。

【0089】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度為約0.1重量%至約0.5重量%。

【0090】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度為約0.01重量%至約0.4重量%。

【0091】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度為約0.05重量%至約0.4重量%。

【0092】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度為約0.1重量%至約0.4重量%。

【0093】 例如，石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度為約0.05重量%至約0.3重量%。

【0094】 例如，石墨烯奈米片具有低於檢測極限的聚芳族烴濃度，其中檢測極限是透過氣相色譜質譜(GC/MS)或根據ASTM D7771-11的索氏萃取法測量。

【0095】 例如，使用波長為514nm的入射雷射測量，石墨烯奈米片具有大於或等於約3的拉曼G/D比率和大於或等於約0.8的2D/G比率。使用波長為514nm的入射雷射測量，石墨烯奈米片具有大於或等於約2.5的拉曼G/D比率和大於或等於約0.8的2D/G比率，其中石墨烯奈米片具有小於約0.7重量%的聚芳族烴濃度。

【0096】 例如，透過ASTM B527-15標準的測量，石墨烯奈米片的振實密度小於約0.06g/cm³。

【0097】 例如，石墨烯奈米片是熱生成的。

【0098】 例如，揮發性雜質是聚芳族烴。

【0099】 例如，反應性氣氛是氧化性氣氛。

【0100】 例如，氧化性氣氛包括選自空氣、水蒸氣、氧氣、臭氧、過氧化物、氟、二氧化碳、水、二氧化氮、氯、醇、硫酸、過氯酸、過硫酸、次鹵酸鹽、鹵素、氧鹵化物、氧化亞氮及其混合物的氧化劑。

【0101】 例如，氧化性氣氛包括惰性氣體和氧化劑。

【0102】 例如，惰性氣體是氮氣、氬氣、氦氣、氖氣、氫氣、氫氣或其混合物。

【0103】 例如，氣體混合物包含氧氣和氬氣。

【0104】 例如，製程包括將包含氧的氣體混合物注入含有石墨烯奈米片的封閉殼中。

【0105】 例如，在恆定流量下注入氣體混合物。

【0106】 例如，在約1~10slpm的恆定流量下注入氣體混合物。

【0107】 例如，反應性氣氛是還原性氣氛。

【0108】 例如，還原性氣氛包括 NH_4 、 H_2 、 H_2S 、 CO 及其混合物。

【0109】 例如，還原性氣氛包括惰性氣體和還原劑。

【0110】 例如，製程對於在石墨烯奈米片中降低低於約2%的聚芳族烴濃度是有效的。

【0111】 例如，製程對於在石墨烯奈米片中降低低於約1%的聚芳族烴濃度是有效的。

【0112】 例如，石墨烯奈米片在至少約 300°C 的溫度下加熱。

【0113】 例如，石墨烯奈米片在至少約400°C的溫度下加熱。

【0114】 例如，石墨烯奈米片在至少約500°C的溫度下加熱。

【0115】 例如，石墨烯奈米片在至少約600°C的溫度下加熱。

【0116】 例如，石墨烯奈米片在約200°C至約1000°C的溫度下加熱。

【0117】 例如，石墨烯奈米片在約200°C至約750°C的溫度下加熱。

【0118】 例如，石墨烯奈米片在約300°C至約550°C的溫度下加熱。

【0119】 例如，製程是在大氣壓力下進行。

【0120】 例如，製程是在低於大氣壓力或低於部分真空下進行。

【0121】 例如，製程是在高於大氣壓力下進行。

【0122】 例如，比表面積（B.E.T）增加至少20%。

【0123】 例如，比表面積（B.E.T）增加至少30%。

【0124】 例如，比表面積（B.E.T）增加至少40%。

【0125】 例如，比表面積（B.E.T）增加至少50%。

【0126】 例如，比表面積（B.E.T）增加至少60%。

【0127】 例如，比表面積（B.E.T）增加至少70%。

【0128】 例如，比表面積（B.E.T）增加至少80%。

【0129】 例如，比表面積（B.E.T）增加至少90%。

【0130】 例如，比表面積（B.E.T）增加至少100%。

【0131】 例如，製程在不存在液體或溶劑的情況下進行。

【0132】 例如，製程是乾式製程。

【0133】 例如，製程是連續製程。

【0134】 例如，製程是在流體化床反應器中進行。

【0135】 例如，製程是在旋轉烘箱中進行。

【0136】 例如，製程是批量製程。

【0137】 例如，透過ASTM B527-15標準測量的石墨烯奈米片的振實密度實質上保持不變。

【0138】 例如，透過ASTM B527-15標準測量的石墨烯奈米片的振實密度增加或減少小於5%。

【0139】 例如，透過ASTM B527-15標準測量的石墨烯奈米片的振實密度增加或減少小於10%。

【0140】 例如，聚芳族烴係選自伸聯苯基 (Biphenylene)、芴烯 (Acenaphthylene)、菲 (Phenanthrene)、蔥 (Anthracene)、熒蔥 (Fluoranthene)、芘 (Pyrene)、二甲苯 (Xylenes)、萘 (Naphthalene)、苯并(a)芘 (Benzo(A)Pyrene, 簡稱為BaP)、苯并(e)芘 (Benzo[E]pyrene, 簡稱為BeP)、苯并(a)蔥 (Benzo[a]anthracene, 簡稱為BaA)、蒽 (Chrysen, 簡稱為CHR)、苯并(b)熒蔥 (Benzo[b]fluoranthene, 簡稱為BbFA)、苯并(j)熒蔥 (Benzo[j]fluoranthene, 簡稱為BjFA)、苯并(k)熒蔥 (Benzo[k]fluoranthene, 簡稱為BkFA)、二苯并(a,h)蔥 (Dibenzo[a,h]anthracene, 簡稱為DBAhA) 及其混合物。

【0141】 例如，石墨烯奈米片用溫度低於1300°C的淬滅氣體
淬火。

【0142】 例如，石墨烯奈米片用溫度低於900°C的淬滅氣體
淬火。

【0143】 例如，石墨烯奈米片用溫度低於600°C的淬滅氣體
淬火。

【0144】 例如，石墨烯奈米片用溫度低於300°C的淬滅氣體
淬火。

【0145】 例如，石墨烯奈米片用溫度低於100°C的淬滅氣體
淬火。

【0146】 例如，含碳物質係以每分鐘每莫耳碳至少50slpm的
淬滅氣體的淬滅氣體與碳的比率注入。

【0147】 例如，含碳物質係以每分鐘每莫耳碳至少160slpm
的淬滅氣體的淬滅氣體與碳的比率注入。

【0148】 例如，含碳物質係以每分鐘每莫耳碳至少250slpm
的淬滅氣體的淬滅氣體與碳的比率注入。

【0149】 例如，含碳物質係以每分鐘每莫耳碳約50slpm至約
125slpm的淬滅氣體的淬滅氣體與碳的比率注入。

【0150】 例如，含碳物質係以每分鐘每莫耳碳約100slpm至
約250slpm的淬滅氣體的淬滅氣體與碳的比率注入。

【0151】 例如，使用多個噴嘴（jet）進行含碳物質的注入。

【0152】 例如，使用至少三個噴嘴進行含碳物質的注入。

【0153】 例如，使用至少四個噴嘴進行含碳物質的注入。

【0154】 例如，使用至少五個噴嘴進行含碳物質的注入。

【0155】 例如，使用多於五個噴嘴進行含碳物質的注入。

【0156】 例如，石墨烯奈米片是以至少120g/h的速率生產。

【0157】 例如，石墨烯奈米片是以至少150g/h的速率生產。

【0158】 例如，石墨烯奈米片是以至少200g/h的速率生產。

【0159】 例如，石墨烯奈米片是以至少250g/h的速率生產。

【0160】 例如，石墨烯奈米片是以約120至約150g/h的速率生產。

【0161】 例如，石墨烯奈米片是以約150至約250g/h的速率生產。

【0162】 例如，石墨烯奈米片係用淬滅氣體淬火，淬滅氣體係在每kW供應的炬功率下以至少3slpm的淬滅氣體的速率供給。

【0163】 例如，石墨烯奈米片係用淬滅氣體淬火，淬滅氣體係在每kW供應的炬功率下以至少1slpm的淬滅氣體的速率供給。

【0164】 例如，石墨烯奈米片係用淬滅氣體淬火，淬滅氣體係在每kW供應的炬功率下以至少0.5slpm的淬滅氣體的速率供給。

【0165】 例如，石墨烯奈米片係用淬滅氣體淬火，淬滅氣體係在每kW供應的炬功率下以約0.5slpm至約1.5slpm的淬滅氣體的速率供給。

【0166】 例如，石墨烯奈米片係用淬滅氣體淬火，淬滅氣體係在每kW供應的炬功率下以約1.5slpm至約4slpm的淬滅氣體的速率供給。

【0167】 例如，石墨烯奈米片係以至少1g/kWh的供應電漿炬功率的速率生產。

【0168】 例如，石墨烯奈米片係以至少2.5g/kWh的供應電漿炬功率的速率生產。

【0169】 例如，石墨烯奈米片係以至少3g/kWh的供應電漿炬功率的速率生產。

【0170】 例如，石墨烯奈米片係以至少5g/kWh的供應電漿炬功率的速率生產。

【0171】 例如，石墨烯奈米片係以約2至約3g/kWh的供應電漿炬功率的速率生產。

【0172】 例如，石墨烯奈米片係以約3至約5g/kWh的供應電漿炬功率的速率生產。

【0173】 例如，含碳物質是含碳氣體。

【0174】 例如，含碳氣體是C₁~C₄烴。

【0175】 例如，含碳氣體係選自於甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、氯乙烯、丙烷、丙烯、環丙烷、丙二烯、丙炔、丁烷、2-甲基丙烷、1-丁烯、2-丁烯、2-甲基丙烯、環丁烷、甲基環丙烷、1-丁炔、2-丁炔、環丁烯、1,2-丁二烯、1,3-丁二烯或1-丁烯-3-炔或其混合物。

【0176】 例如，含碳物質是含碳液體。

【0177】 例如，含碳液體是C₅~C₁₀烴。

【0178】 例如，含碳液體係選自於n-丙醇、1,2-二氯乙烷、丙烯醇、丙醛、溴乙烯、戊烷、己烷、環己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯或苯乙烯或其混合物。

【0179】 例如，含碳物質是甲烷或天然氣。

【0180】 例如，含碳物質是含碳固體。

【0181】 例如，含碳固體係選自於石墨、碳黑、降冰片烯、萘、蒽、菲、聚乙烯、聚丙烯、或聚苯乙烯或其混合物。

【0182】 例如，含碳氣體、含碳液體或含碳固體係與載體氣體混合。

【0183】 例如，載體氣體包括惰性氣體。

【0184】 例如，惰性氣體選自於氫氣、氮氣、氬氣、氫氣或其混合物。

【0185】 例如，淬滅氣體選自於氫氣、氮氣、氬氣、氫氣或其混合物。

【0186】 例如，淬滅氣體包括惰性氣體。

【0187】 例如，淬滅氣體包括氫氣。

【0188】 例如，淬滅氣體包括氫氣。

【0189】 例如，對於以每kW所供應的電漿炬功率，淬滅氣體係以1至10slpm的氣體速率饋入。

【0190】 例如，熱區的溫度為約4000°C至約11000°C。

【0191】 例如，熱區的溫度為約3000°C至約8000°C。

【0192】 例如，熱區的溫度為約2600°C至約5000°C。

【0193】 例如，含碳物質係以至少70m/s STP的速度注入。

【0194】 例如，含碳物質係以至少90m/s STP的速度注入。

【0195】 例如，含碳物質係以約60至約100m/s STP的速度注入。

【0196】 例如，含碳物質係以約70至約90m/s STP的速度注入。

【0197】 例如，含碳物質係以約75至約85m/s STP的速度注入。

【0198】 例如，製程可帶有含碳物質的注射角度，其相對於電漿的對稱軸為約10至約40度、約20至約30度或約25度。

【0199】 例如，製程可帶有含碳物質的注射角度，其相對於電漿的對稱軸為約15至約35度、約20至約30度或約25度。

【0200】 例如，製程可以使用包括多孔注射器的電漿炬進行，多孔注射器用於注入含碳物質，其中對於每個注射器孔，注射速度為至少60m/s STP，並且注射角度為相對於電漿的對稱軸約15至約35度。

【0201】 例如，製程可以使用包括多孔注射器的電漿炬進行，多孔注射器用於注入含碳物質，其中對於每個注射器孔，注射速度為至少60m/s STP，並且注射角度為相對於電漿的對稱軸約20至約30度。

【0202】 例如，製程可以使用包括多孔注射器的電漿炬進行，多孔注射器用於注入含碳物質，其中對於每個注射器孔，注射速度為至少60m/s STP，並且注射角度為相對於電漿的對稱軸約25度。

【0203】 例如，將淬滅氣體注入熱區周圍。

【0204】 例如，製程還包括收集所生產的石墨烯奈米片。

【0205】 例如，將所生產的石墨烯奈米片收集在袋式過濾器中、過濾閘（filter cartridge）上或以旋風器（cyclone）收集。

【0206】 例如，石墨烯奈米片透過ASTM D3663-78測量出具有大於或等於250m²/g的B.E.T.比表面積。

【0207】 例如，石墨烯奈米片具有至少5：1的縱橫比。

【0208】 例如，石墨烯奈米片具有至少10：1的縱橫比。

【0209】 例如，使用波長為514nm的入射雷射測量，石墨烯奈米片具有至少3的拉曼G/D比率。

【0210】 例如，使用波長為514nm的入射雷射測量，石墨烯奈米片具有至少0.8的拉曼2D/G比率。

【0211】 例如，所供應的電漿炬功率大於35kW。

【0212】 例如，所供應的電漿炬功率大於100kW。

【0213】 例如，所供應的電漿炬功率大於200kW。

【0214】 例如，所供應的電漿炬功率大於1000kW。

【0215】 以下範例是非限制性的，並且用於更好地舉例說明本揭露的材料和製程。請求項的範圍不應受本揭露中提供的特定

實施例和示例的限制，而是應當給出與整個揭露內容一致的最廣泛的解釋。

範例

範例一：用於降低石墨烯奈米片的聚芳族烴含量的熱處理

【0216】 在一個示例性實施例中，使用甲烷作為前驅物的 ICP 電漿炬產生的皺摺石墨烯奈米片粉末（如美國臨時申請號 62/437,057 中所述）係在乾式製程中處理，以除去 PAH。在氣相（乾式）製程之前，所產生的皺摺石墨烯粉末含有 0.16 wt% 的 PAH（透過使用甲苯進行索氏萃取測量）並具有 302 m²/g 的 B.E.T. 比表面積。

【0217】 現請參見第 1A 圖，封閉殼（烘箱）包括用於注入氣體混合物的端口（11）以及用於排出含有分解的 PAH 的氣體混合物的端口（12）。現請參照第 1B 圖，封閉殼包括用於容納端口（11）和端口（12）的凸緣（13）。另外的端口（14）設置在封閉殼中，用於插入軸以在熱氧化處理期間混合粉末。封閉殼係包含在壁（15）中，包括用於密封封閉殼的 O 形環的溝槽（16），以及底部（17）和側面（18）加熱元件。本領域技術人員將理解，所有其它合適的封閉殼可用於實施本文所揭露的方法。

【0218】 所製備的石墨烯奈米片粉末含有 0.16 wt% 的 PAH（透過使用甲苯進行索氏萃取測量）並具有 302 m²/g 的 B.E.T. 比表面積。除去 PAH 的氣相（乾式）製程包括在恆定的大量氣流（3 slpm）下的熱氧化處理，該氣流包括 Ar 和 O₂ 的混合物（9 體積

%的 O_2)。受熱的封閉殼內的溫度約為 $400^\circ C$ ，且封閉殼保持在大氣壓力下。氣流係用於確保從粉末中除去並排出揮發性組分。使用1小時的坡度變化使到達 $400^\circ C$ ，接著停留40分鐘和大約2小時的冷卻。每次運行處理10g至400g。透過使用流體化床熱反應器、或透過使用例如是一輸送帶使待處理的材料通過旋轉烘箱或通過另一受熱區，可以容易地將批量製程轉換成連續製程，例如並且不失一般性。透過增加烘箱的尺寸，從而增加受熱區，可以容易地按比例放大待處理的數量。

【0219】 熱氧化處理蒸發及/或分解存在於石墨烯奈米片上的PAH。石墨烯奈米片具有高石墨化狀態（高結晶度）並且在此熱處理期間不會有顯著的質量損失。處理過程中的重量損失與PAH的去除和破壞有關（因此與PAH的初始濃度有關）。例如，可以使用以下氧化劑代替氧氣：空氣、水蒸氣、二氧化碳等。本領域技術人員將容易理解所使用的氣氛（氣體的組成以及壓力）以及待處理材料的數量將決定溫度以及使用的持續時間。

【0220】 無序碳的蝕刻速率比石墨化碳高出一個數量級。粉末的振實密度（透過ASTM B527-15標準測量）並不受熱氧化處理而改變，但對B.E.T.比表面積的測量有重要的增加（由於去除PAH阻塞孔）。可以觀察到，石墨烯表面上的氧官能基之濃度略微增加（透過XPS測量，在O/C下約從1至2%）。在處理後，得到的石墨烯奈米片不再含有可測量的PAH（在索氏萃取法的90ppm檢測極限下）。在本實施例中描述的處理之後，B.E.T.比

表面積從處理前的 $302\text{m}^2/\text{g}$ 增加到處理後的 $567\text{m}^2/\text{g}$ 。對於具有更高拉曼G/D比率的石墨烯，我們測量了B.E.T.比表面積的變化從 300 至 $450\text{m}^2/\text{g}$ ，沒有明顯的質量損失。

【0221】在熱氧化處理之後，特定B.E.T.比表面積增強而沒有測量的重量損失（除了所除去的PAH部分），且沒有改變振實密度。特定B.E.T.比表面的增加通常從約20至約100%。

【0222】與熱處理的材料相比，所生產的石墨烯的拉曼光譜上的3個主拉曼帶（D、G和2D帶）的相對比率沒有顯著變化。

範例二

【0223】在第二示例性實施例中，使用第二種類型的烘箱來移除PAH。使用的第二個烘箱是來自Paragon的窯爐，具有自然對流；空氣流量（ O_2/N_2 為21/79體積%）不是強制進入內部，而是由於烘箱內外的高溫和低溫引起的自然對流。兩個圓形開口（直徑約為半英寸）位於烘箱的側面，以允許自然對流在烘箱中循環和更新空氣。對於此例而言，使用甲烷作為前驅物氣體的ICP電漿炬所生成的石墨烯奈米片（如臨時申請號62/437,057中所述）係在氣相製程中處理，以除去PAH。對於此例而言，所製備的石墨烯含有0.50wt%的PAH（透過用甲苯進行索氏萃取測量），並具有 $288\text{m}^2/\text{g}$ 的B.E.T.比表面積。此處理在大氣壓力下進行。

【0224】此烤箱的溫度—時間曲線如下：在40分鐘內從室溫到 290°C ，然後在20分鐘內從 290°C 到 440°C ，接著在 440°C 下持溫2小時，緩慢冷卻至室溫（持續約2小時）。待處理的材料係放

置在烘箱中的多階的板上；每塊板含有40至80克均勻分層的石墨烯粉末（每批處理160至320克）。同樣，此批量製程可以很容易地轉換為連續製程。

【0225】在處理後，所得到的石墨烯奈米片不再含有可測量的PAH（在索氏萃取法的檢測極限下），且B.E.T.比表面積上升至 $430\text{m}^2/\text{g}$ 。粉末的振實密度（透過ASTM B527-15標準測量）沒有改變，但對B.E.T.比表面積的測量有重要的增加，且同樣沒有顯著的質量損失。可以觀察到石墨烯表面上的氧官能基的濃度略微增加（透過XPS測量，約從1%至2%）。

【0226】與熱處理材料相比，所生產的石墨烯的拉曼光譜上的3個主拉曼帶（D、G和2D帶）的相對比率沒有顯著變化。

範例三：反例

【0227】使用與範例一所製備的相同皺摺石墨烯粉末（PAH濃度為0.16wt%的PAH，B.E.T.比表面積為 $302\text{m}^2/\text{g}$ ），並直接（不進行熱氧化處理）對其使用甲苯進行索氏萃取，最終的B.E.T.比表面積為 $329\text{m}^2/\text{g}$ 。已知比表面積測量的精度約為 $\pm 10\%$ ，沒有觀察到顯著的變化。

【0228】在索氏萃取步驟（濕式製程）之後，觀察到皺摺的石墨烯粉末的振實密度的變化。振實密度從 $0.04\text{g}/\text{cm}^3$ 增加到 $0.11\text{g}/\text{cm}^3$ 。印證了濕式製程導致振實密度的增加。

【0229】將該索氏萃取的樣品（具有 $329\text{m}^2/\text{g}$ 的B.E.T.）置於純氬氣氛中進行後續熱處理步驟（約 300°C ，1.5小時），並不

會進一步增加B.E.T.比表面積。進一步處理的樣品具有最終為 $328\text{m}^2/\text{g}$ 的B.E.T.比表面積。我們得出結論，這種不存在氧的熱處理在增加石墨烯的比表面積方面是無效的，可能是由於未能從石墨烯的孔中除去PAH。

範例四：石墨烯奈米片的製備

【0230】 本揭露中公開的一些製程的起始材料（石墨烯奈米片）可以以各種不同的方式製備。例如，石墨烯奈米片可以透過使用如下公開的熱電漿製程來製備。

【0231】 在一示例性實施例中，煙前驅物材料是甲烷，並以最大板功率（plate power）為 60kW 將其注入感應耦合式電漿炬（ICP）中。第5圖繪示ICP炬100以及包括不含碳氣體和含碳物質的氣體的定性流動。

【0232】 對於向感應耦合式電漿炬輸送 56kW 的發電機（PN-50型，Tekna, Sherbrooke, Québec, Canada），如第5圖所示，使用 20slpm 的氬氣作為中心旋流氣體128，中心旋流氣體128係由一層由 174slpm 的氬氣和 30slpm 的氬氣組成的淬滅氣體（保護氣體）124所圍繞。 33.6slpm 的天然氣（碳饋入氣體）120係透過具有所設計之噴嘴110的注射器探針而注入。傳導射頻交流電的線圈122產生電漿。定性的等溫線126顯示在電漿炬內。反應器中的壓力為 500 托。在標準溫度和壓力（STP）下的注射速度為 80.6m/s 。應當理解，在極端溫度和壓力的電漿狀態下，這些氣體注射速度更大，且其值必須校正，以考慮不同的溫度和壓力值。

本領域技術人員將理解，當該製程按比例縮放時，注射速度值將增加，例如是對於較大的電漿體積或較大的電漿炬尺寸。

【0233】此製程持續45分鐘，並且使石墨烯生產率為225g/h，此是從熱電漿區下游獲得的粉末的重量除以合成此粉末所需的操作時間來測量。

【0234】注入的碳為33.6 slpm/22.4 l =1.5莫耳/分鐘或18克/分鐘的碳。

【0235】淬滅氣體與碳的比率係至少120升STP的非碳氣體對上1莫耳碳（亦為至少180slpm的非碳氣體對上18克/分鐘的碳；1g的氣體形式的碳之中有10.0升的非碳氣體）。

【0236】對於56kW的輸送炬功率，每單位功率注入的碳通常為33.6slpm，其等於0.6 slpm C/kW的炬功率。

【0237】現請參照第2A圖和第2B圖，所用的噴射器是一個多孔噴嘴10，它包括五個噴射孔12，每個孔的直徑為0.052英吋。噴嘴10包括用於饋入煙的通道16，且噴嘴14的表面垂直於噴射孔12。這種配置提供80.6m/s STP的噴射速度。碳氣體注射角度相對於電漿的對稱軸線為25度。本領域技術人員將理解，水冷注射噴嘴將提供更久的耐磨性，並且能夠在穩定的操作條件下進行長時間的生產運行。

【0238】從拉曼光譜中可以看出（如第3圖所示），所得到的產物是高品質的石墨烯奈米片。一旦除去PAH，材料的比表面積

(使用B.E.T.方法) 為 $431\text{m}^2/\text{g}$ 。當使用 514nm 的入射波長測量時，產品的拉曼光譜具有1.3的2D/G比率和4.7的G/D比率。

【0239】 碳前驅物以至少 60m/s STP 、通常為 80m/s STP 、甚至 100m/s STP 的高速注入，以限制在熱區中的停留時間。這可以透過以大於或等於電漿氣體的速度的注射速度通過具有小孔的噴頭型噴嘴注入氣體材料（例如天然氣）來實現。與小孔相關的高饋入速率產生高的注射速度，以及和在熱區中的短停留時間。

範例五：反例

【0240】 相反地，使用與上述範例四中相似的參數，但使用一單孔噴嘴以低於 60m/s STP 的注射速度注入甲烷，產生了相當大比例的碳結節(nodule)和球狀碳顆粒，導致乙炔黑(acetylene black)的典型拉曼光譜（如第4圖所示）。第6圖繪示在該反例中使用的ICP炬200，以及包括不含碳氣體和含碳物質的氣體的定性流動。

【0241】 在此範例中，如第6圖所示，使用 28.6m/s STP 的注射速度。碳前驅物氣體饋入速率為 34.7slpm 的 CH_4 ，且達成的生產速率為 142g/h 。使用 20slpm 的氬氣作為中心旋流氣體228，中心旋流氣體228係由一層由 125slpm 的氬氣和 8slpm 的氬氣組成的淬滅氣體（保護氣體）224所圍繞。另外，使用與範例四中相同的方法和設備。碳前驅物氣體220係透過不具有設計之噴嘴210（例如，使用單孔噴嘴）的注射器探針而注入。傳導射頻交流電的線圈222產生電漿。定性的等溫線226顯示在電漿炬內。

【0242】 所得的材料具有 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的低比表面積(B.E.T.)，以及厚石墨結節而非薄的石墨顆粒的拉曼光譜特徵(第4圖)。當使用 514nm 的入射波長測量時，所得顆粒顯示拉曼G/D比率為1.1，且2D/G比率為0.5。如第6圖所示，經由不具有設計噴嘴的單孔探針將碳前驅物注入熱區中，從而使熱區中的停留時間更長，淬火效率差，其結果形成乙炔型碳黑(例如不是石墨烯)。碳前驅物氣體相對於電漿的對稱軸以零度角注入。

【0243】 在本揭露中以這樣的方式呈現本揭露的段落(0028)至(0242)的實施例，以便證明在可應用時可以進行實施例的每個組合。因此，在說明書中以等同於為附屬於任何前述請求項(涵蓋先前提出的實施例)的所有實施例做出附屬項的方式呈現了這些實施例，從而證明它們可以以所有可能的方式組合在一起。例如，當可適用時，段落(0028)至(0242)的實施例與段落(0008)至(0024)的製程和石墨烯奈米片之間的所有可能組合在此均由本揭露所涵蓋。

【0244】 請求項的範圍不應受本揭露中提供的特定實施例和範例的限制，而是應當給出與整個揭露內容一致的最廣泛的解釋。

【符號說明】

【0245】

10：噴嘴

11：注入氣體混合物的端口

- 12：排出含有分解的 PAH 的氣體混合物的端口
- 13：凸緣
- 14：另外的端口
- 15：壁
- 16：溝槽
- 17：底部
- 18：側面
- 100、200：感應耦合式電漿炬
- 110、210：設計之噴嘴
- 120：天然氣
- 122、222：線圈
- 124、224：淬滅氣體
- 126、226：等溫線
- 128、228：中心旋流氣體
- 220：碳前驅物氣體
- A-A、1B-1B：線

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種石墨烯奈米片，包括：

小於約0.7重量%的聚芳族烴濃度；

大於約 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的B.E.T.比表面積；以及

透過ASTM B527-15標準測量出之小於約 $0.08\text{g}/\text{cm}^3$ 的振實密度；

其中所述石墨烯奈米片使用波長為514奈米的入射雷射測量出具有等於或大於約2.5的拉曼G/D比率，和等於或大於約0.8的2D/G比率。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述之石墨烯奈米片，其中所述石墨烯奈米片透過ASTM B527-15標準測量出具有小於約 $0.06\text{g}/\text{cm}^3$ 的振實密度。

【第3項】如申請專利範圍第1項所述之石墨烯奈米片，其中所述石墨烯奈米片透過ASTM B527-15標準測量出具有約0.03至約 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 的振實密度。

【第4項】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之石墨烯奈米片，其中所述石墨烯奈米片具有大於約 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的B.E.T.比表面積。

【第5項】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之石墨烯奈米片，其中所述石墨烯奈米片具有約300至約600m²/g的B.E.T.比表面積。

【第6項】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之石墨烯奈米片，其中所述石墨烯奈米片具有小於約100ppm的聚芳族烴濃度。

【第7項】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之石墨烯奈米片，其中所述石墨烯奈米片的聚芳族烴濃度小於約0.01重量%。

【第8項】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之石墨烯奈米片，其中所述石墨烯奈米片具有約0.01%至約0.7%的聚芳族烴濃度。

【第9項】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之石墨烯奈米片，其中所述石墨烯奈米片具有約0.05%至約0.3%的聚芳族烴濃度。

【第10項】一種用於製備石墨烯奈米片的電漿製程，包括：

以在標準溫度和壓力（STP）為至少60m/s的速度將一含碳物質注入電漿的一熱區中以使所述石墨烯奈米片成核，並用不超過1000°C的一淬滅氣體淬火所述石墨烯奈米片；以及

在反應性氣氛下，在至少約200°C的溫度下進一步加熱所述石墨烯奈米片；

其中所述製程有效降低聚芳族烴濃度；以及

其中所述石墨烯奈米片使用波長為514奈米的人射雷射測量出具有等於或大於約2.5的拉曼G/D比率，和等於或大於約0.8的2D/G比率。

【第11項】 如申請專利範圍第10項所述之製程，其中所述反應性氣氛是一氧化性氣氛。

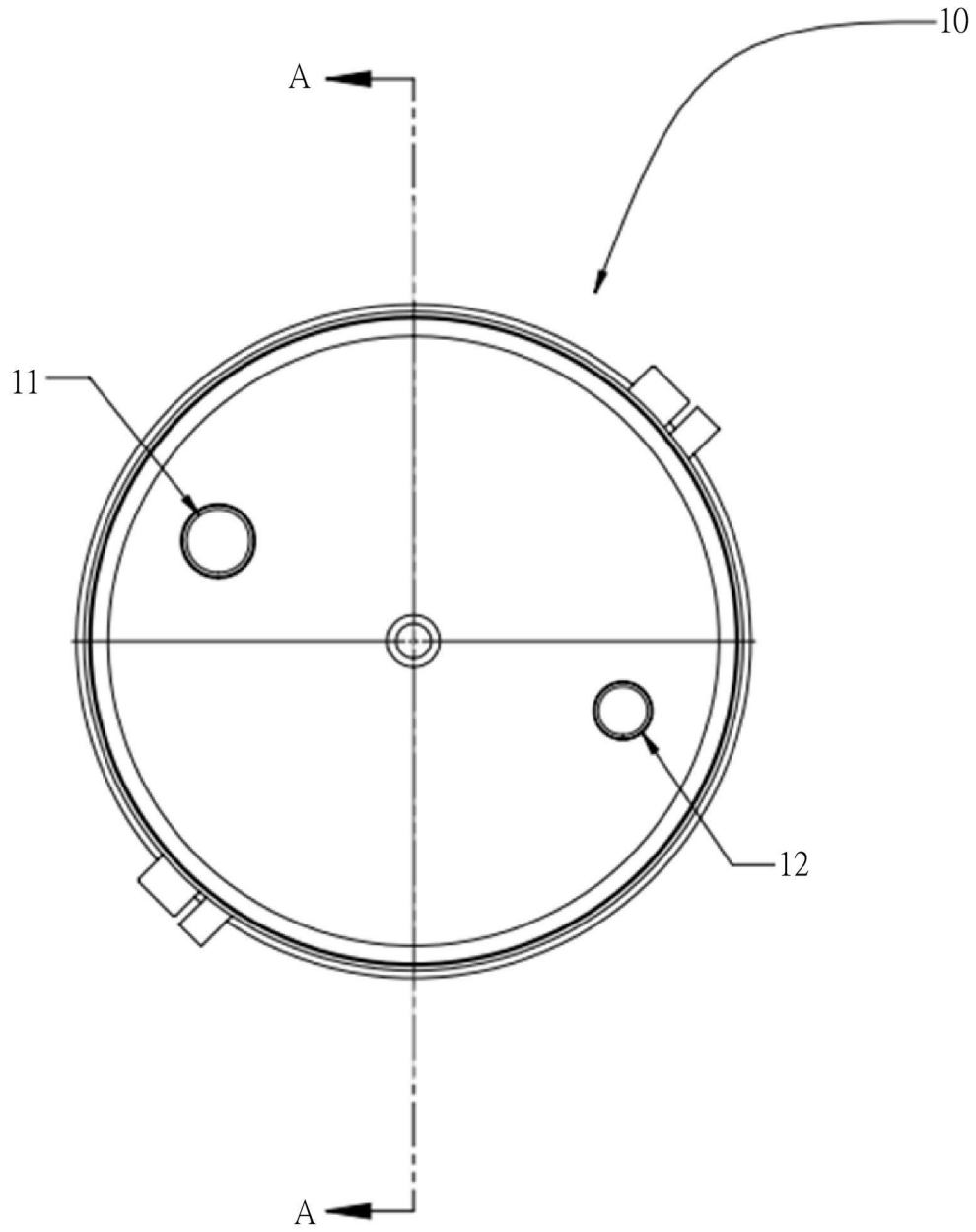
【第12項】 如申請專利範圍第11項所述之製程，其中所述氧化性氣氛包括一氧化劑，所述氧化劑係選自空氣、水蒸氣、氧氣、臭氧、過氧化物、氟、二氧化碳、水、二氧化氮、氯、醇、硫酸、過氯酸、過硫酸、次鹵酸鹽、鹵素、氧鹵化物、氧化亞氮及其混合物。

【第13項】 如申請專利範圍第10項至第12項中任一項所述之製程，其中所述製程對於將所述石墨烯奈米片中的一聚芳族烴濃度降低至低於約1%是有效的。

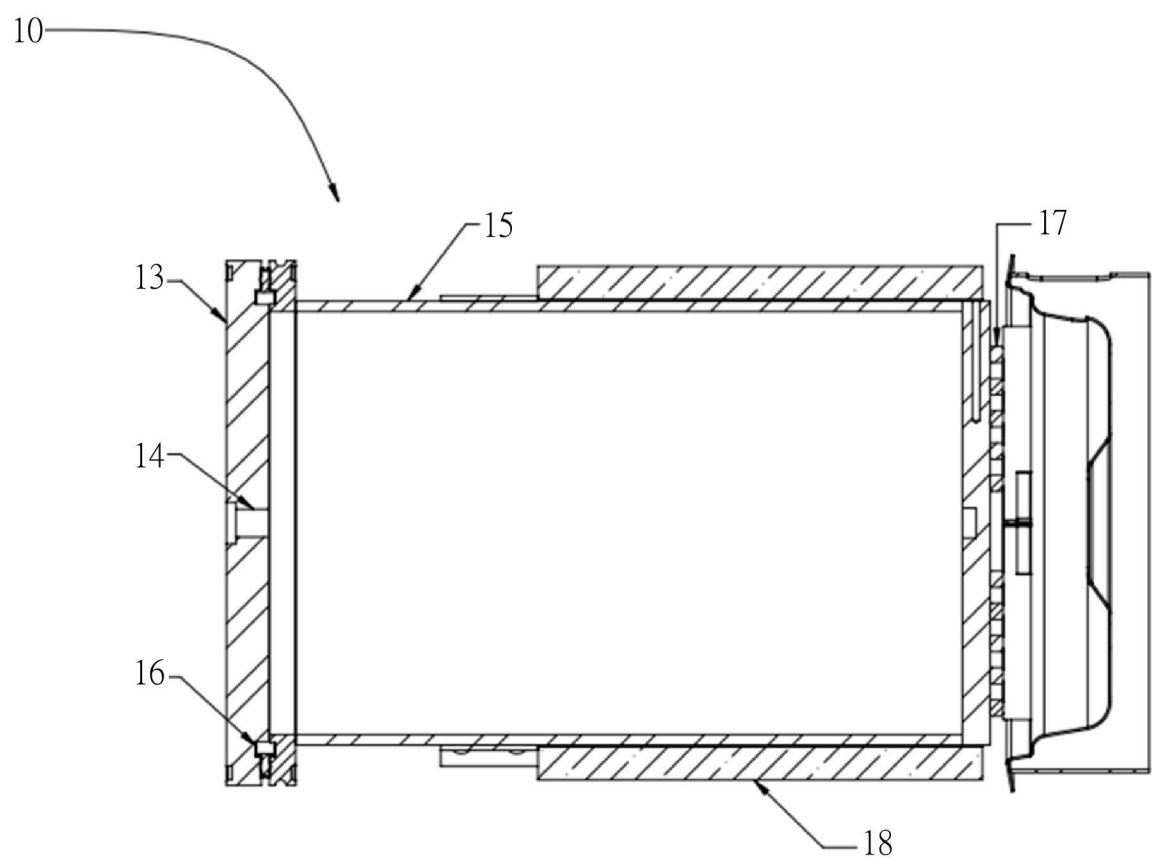
【第14項】 如申請專利範圍第10項至第12項中任一項所述之製程，其中所述石墨烯奈米片在約300°C至約550°C的溫度下加熱。

【第15項】 如申請專利範圍第11項所述之製程，其中所述含碳物質係以淬滅氣體與碳的比率為每分鐘的每莫耳碳中有約50slpm至約125slpm的淬滅氣體而注入。

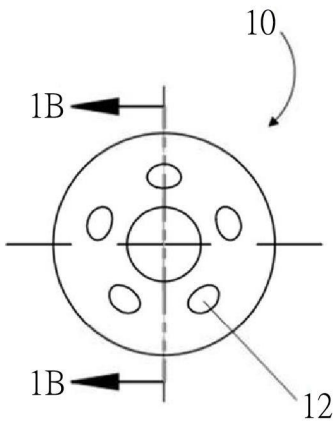
【發明圖式】



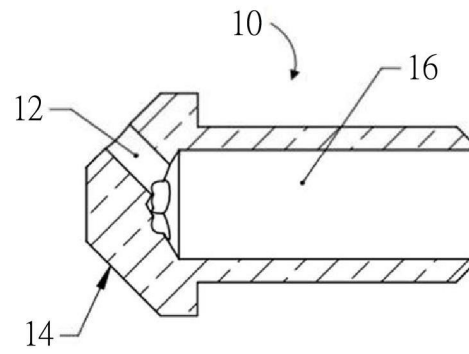
第 1A 圖



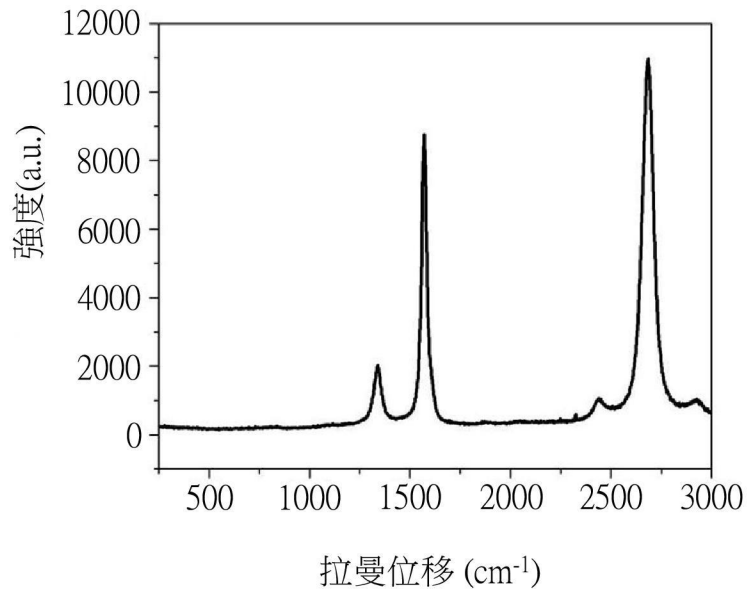
第 1B 圖



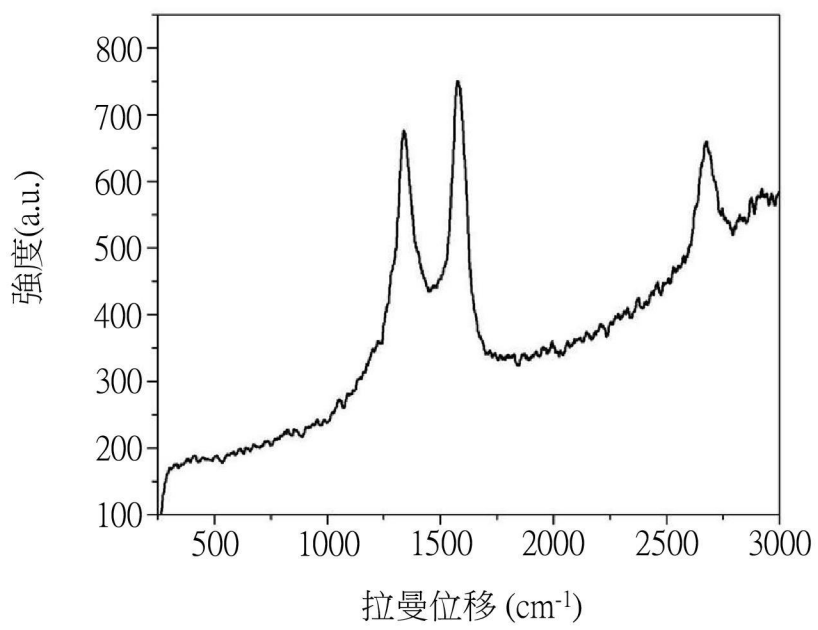
第 2A 圖



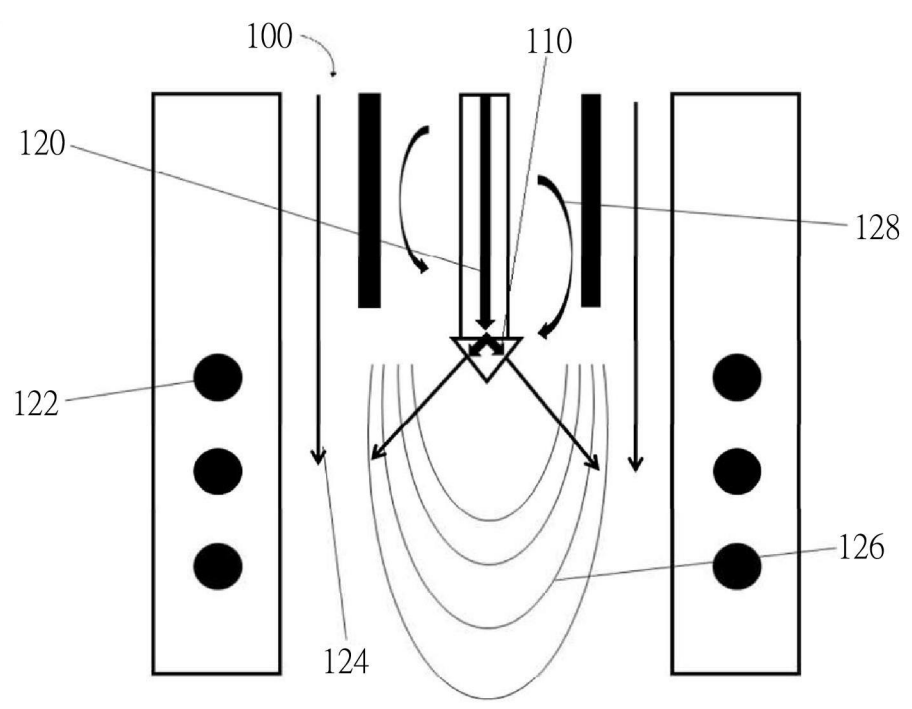
第 2B 圖



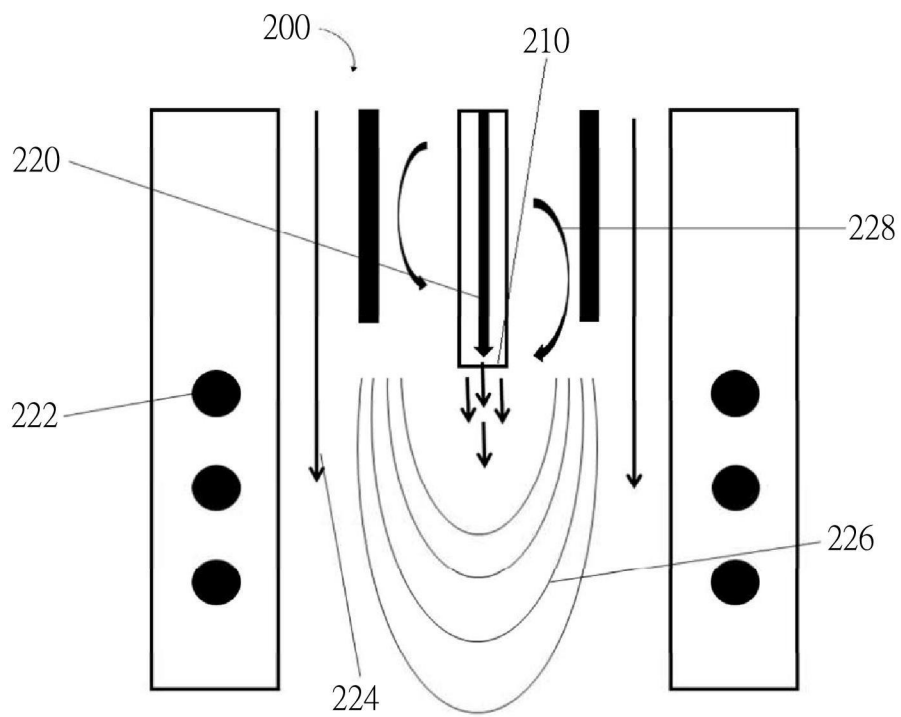
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖