



(21)申請案號：102104356 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 05 日

(51)Int. Cl. : C01B31/04 (2006.01) C25D11/00 (2006.01)

(71)申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)  
新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：韋光華 WEI, KUNG HWA (TW) ; 鄧文成 DANG, VAN THANH (VN)

(74)代理人：蔡朝安

(56)參考文獻：

CN 101469431A

CN 102701194A

Na Liu et al., "One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite", Advanced Functional Materials, Vol.18, pages1518-1525, 2008.

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：7 共 22 頁

(54)名稱

石墨氧化物製備方法

GRAPHITE OXIDE PREPARATION METHOD

(57)摘要

一種石墨氧化物之製備方法，包含提供一電漿電解裝置，其中電漿電解裝置具有一電解液，以及電漿電解裝置之一陰極為一石墨電極；以及提供一陰極電流於石墨電極，使石墨電極進行一電漿電解反應以得到石墨氧化物。本發明藉由電漿電解程序，可在相對低溫、一般壓力及非常短的時間內，且不需濃縮酸及強氧化劑的條件下，即可製備石墨氧化物。本發明利用電漿電解程序將石墨直接製備為石墨氧化物，而不需任何事先純化。本發明之電漿電解程序相當具潛力，具有低成本、易製備、高效率及環保之優勢。

A graphite oxide preparation method includes providing a plasma electrolytic apparatus, where an electrolyte solution is provided and a graphite electrode is configured as a cathode of the plasma electrolytic apparatus; and providing a cathodic current so as to initiate a plasma electrolytic process at the graphite electrode to obtain graphite oxide. The graphite oxide can be synthesized through plasma electrolytic processing at relatively low temperature under atmospheric pressure within a very short period of time, without the need for concentrated acids or strong oxidizing agents. The present invention may prepare graphite oxide with plasma electrolytic process directly from graphite, without requiring any prior purification. This plasma electrolytic process of the present invention is quite promising and provided with advantages such as low cost, simple setup, high efficiency, and environmental friendliness.

- 1 . . . 陰極
- 2 . . . 陽極
- 3 . . . 電解液
- 4 . . . 加熱器
- 5 . . . 超音波振盪器

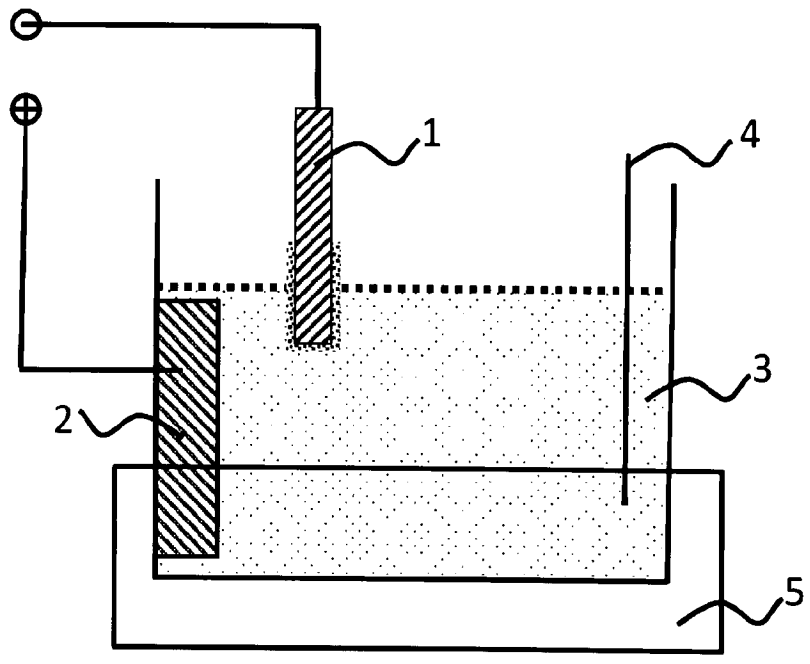
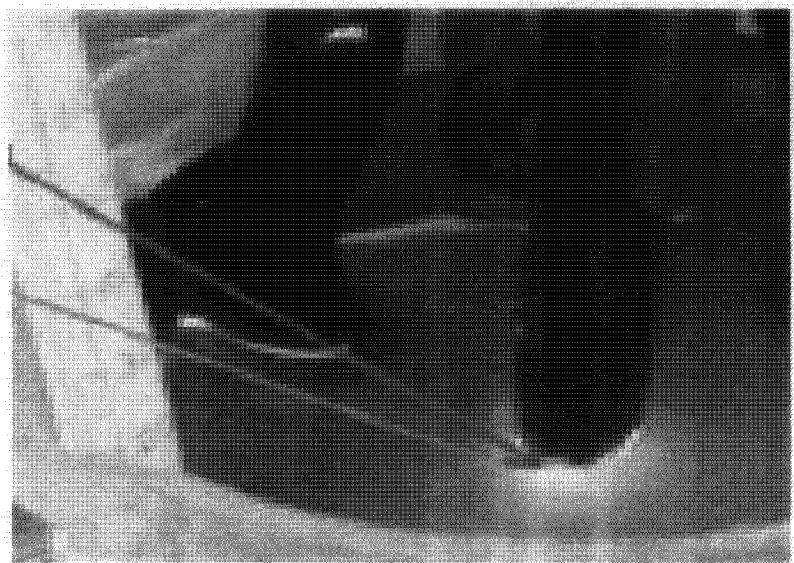


圖1



附件1

## 發明摘要

※ 申請案號： 102104356

※ 申請日： 102. 2. 05

※IPC 分類：

C01B 31/04 (2006.01)  
C25D 11/00 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

石墨氧化物製備方法/GRAPHITE OXIDE PREPARATION METHOD

## 【中文】

一種石墨氧化物之製備方法，包含提供一電漿電解裝置，其中電漿電解裝置具有一電解液，以及電漿電解裝置之一陰極為一石墨電極；以及提供一陰極電流於石墨電極，使石墨電極進行一電漿電解反應以得到石墨氧化物。本發明藉由電漿電解程序，可在相對低溫、一般壓力及非常短的時間內，且不需濃縮酸及強氧化劑的條件下，即可製備石墨氧化物。本發明利用電漿電解程序將石墨直接製備為石墨氧化物，而不需任何事先純化。本發明之電漿電解程序相當具潛力，具有低成本、易製備、高效率及環保之優勢。

## 【英文】

A graphite oxide preparation method includes providing a plasma electrolytic apparatus, where an electrolyte solution is provided and a graphite electrode is configured as a cathode of the plasma electrolytic apparatus; and providing a cathodic current so as to initiate a plasma electrolytic process at the graphite electrode to obtain graphite oxide. The graphite oxide can be synthesized through plasma electrolytic processing at relatively low temperature under atmospheric pressure within a very short period of time, without the need for concentrated acids or strong oxidizing agents. The present invention may prepare graphite oxide with plasma electrolytic process directly from graphite, without requiring any prior purification. This plasma electrolytic process of the

present invention is quite promising and provided with advantages such as low cost, simple setup, high efficiency, and environmental friendliness.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（1）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

- |   |        |
|---|--------|
| 1 | 陰極     |
| 2 | 陽極     |
| 3 | 電解液    |
| 4 | 加熱器    |
| 5 | 超音波振盪器 |

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

present invention is quite promising and provided with advantages such as low cost, simple setup, high efficiency, and environmental friendliness.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（1）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

- |   |        |
|---|--------|
| 1 | 陰極     |
| 2 | 陽極     |
| 3 | 電解液    |
| 4 | 加熱器    |
| 5 | 超音波振盪器 |

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

石墨氧化物製備方法/GRAPHITE OXIDE PREPARATION METHOD

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於石墨氧化物製備方法，特別是關於利用電漿電解程序之石墨氧化物製備方法。

## 【先前技術】

【0002】 石墨烯是最新被發現的奈米碳材料，石墨烯具有許多優良特性，例如線性光譜、高電子遷移率、獨特光學性質、高延展性、堅韌，及只有單原子厚度，被視為能在光電、能源、化學材料等領域帶來突破性發展的奈米材料。

【0003】 由於石墨氧化物可被運用於製造石墨烯，因此亦相當受矚目。以石墨氧化物進行化學還原被廣泛認為是大規模生產石墨烯的最有潛力方法。此一製程包含(I)將石墨氧化為石墨氧化物(II)藉由超音波處理或熱處理剝離並得到石墨烯氧化物，以及(III)石墨氧化物化學還原為  $sp^2$  雜化碳原子的石墨網絡。

【0004】 然而，習知技術中製備石墨氧化物需要使用強氧化劑及濃酸混合物，而強酸性質為危險、不穩定，因此需要額外的安全預防措施。此外，大量排放酸性廢物會造成環境風險。因此石墨氧化物的製備方法仍具改善空間。

【0005】 Paulmier 等人(Thin Solid Films 515(5):pp. 2926-2934)揭示一種陰極電漿電解法以沈積奈米結晶石墨薄膜。Paulmier 雖然教示於陰極沈積碳薄膜，但其作法為將石墨置於陽極。Richenderfer 等人([http://www.phys.cwru.edu/undergrad/Senior%20Projects/papers/papers2012/Richenderfer\\_Gao.pdf](http://www.phys.cwru.edu/undergrad/Senior%20Projects/papers/papers2012/Richenderfer_Gao.pdf))則教示了於陰極沈積碳薄膜，並利用電流通過電解液以促進石墨剝落，但其作法為將石墨置於陽極，並利用微電漿做為電極以增

強電場。並且 Richenderfer 所揭示的電解液為酸性(包含 HCl)，其使用的是一種電化學方法，因此需使用濃縮酸進行反應。由於 Richenderfer 的方法仍需處理酸性溶液問題，因此仍有改善空間。

【0006】 綜合上述，發展一種高效率及環境友善的石墨氧化物製備方法，是目前需要努力的目標。

### 【發明內容】

【0007】 本發明之目的之一是發展一種高效率及環境友善的石墨氧化物製備方法，其具有低成本、易製備、高效率及環境友善之優勢。

【0008】 依據本發明之一實施例，一種石墨氧化物之製備方法，包含提供一電漿電解裝置，其中電漿電解裝置具有一電解液，電解液之pH為介於11與17之間，以及電漿電解裝置之一陰極為一石墨電極；以及提供一陰極電流於石墨電極，使石墨電極進行一電漿電解反應以得到石墨氧化物。

【0009】 本發明之另一目的是製備石墨烯。依據本發明之另一實施例，一種石墨烯製備方法，包含提供一電漿電解裝置，其中電漿電解裝置具有一電解液，以及電漿電解裝置之一陰極為一石墨電極；提供一陰極電流於石墨電極，使石墨電極進行一電漿電解反應以得到石墨氧化物；以及剝離及還原石墨烯氧化物以得到石墨烯。

【0010】 以下藉由具體實施例配合所附的圖式詳加說明，當更容易瞭解本發明之目的、技術內容、特點及其所達成之功效。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0011】

圖 1 為一示意圖顯示本發明之電漿電解裝置。

附件 1 為本發明之電漿膨脹程序之照片。

附件 2 顯示在執行電漿剝離程序後，各種溶劑中 PEGO 散佈情形。

附件 3 顯示本發明實施例之 X 射線衍射(X-ray diffraction, XRD)圖形。

附件 4a、4b 及 4c 顯示本發明實施例之掃描式電子顯微鏡影像。

附件 5a 和 5b 顯示由本發明實施例的典型的原子力顯微鏡拓樸影像

(topography image)所得到的形狀、厚度及橫向尺寸。

附件 5c 顯示由本發明實施例的高分辨穿透式電子顯微鏡(HRTEM)的選區電子衍射影像(SAED)。

附件 6a 及 6b 顯示了本發明實施例樣品的拉曼光譜。

附件 7 顯示本發明實施例樣品的吸附效果。

## 【實施方式】

【0012】 請參照圖 1，其為一示意圖顯示本發明之電漿電解裝置。本發明之一種石墨氧化物之製備方法，包含下列步驟：提供一電漿電解裝置，其中電漿電解裝置具有一電解液 3，電漿電解裝置之一陰極 1 為一石墨電極；以及提供一陰極電流於石墨電極，使石墨電極進行電漿電解反應而得到石墨氧化物。

【0013】 傳統的電漿電解氧化反應又稱微弧氧化 (Micro-arc Oxidation; MAO) 技術，又可稱為及陽極火花沉積 (Anodic Spark Deposition)，通常應用在鋁、鎂、鈦合金上。傳統的電漿電解氧化係以正極試片、負極電極的情況下，通電流以後在基材的表面會形成一層氧化膜絕緣層，有了這層氧化膜基層之後，再持續的通以電壓。當基材上的電壓值超過了臨界值以後，在絕緣膜上較脆弱的地方就會被擊穿，產生微弧放電現象，使氧化物的結構產生變化，進而金屬陽極處理。因此，電漿電解反應使用的電壓較一般電化學反應為高。

【0014】 本發明之電漿電解裝置之陽極 2 原則上並無限制，僅是導電材料即可，舉例但不限於不鏽鋼。然而，應注意的是本發明之電漿電解氧化方法與習知的陽極火花沉積反應不同，因此，在一實施例中本發明之電漿電解裝置之陽極 2 的材料為不含鋁、鎂或鈦的導電材料。

【0015】 其中本發明之電漿電解裝置之一陽極 2 之面積係大於陰極 1 之面積，較佳者為大於陰極 1 11 倍。

【0016】 如圖 1 所示，當進行製備石墨氧化物時，電漿電解裝置之一陽極 2 係完全沒入電解液 3。而陰極 1 之石墨電極之一頂端係高於電解液 3



之表面，而電漿電解反應係發生於石墨電極之表面或附近。

【0017】 本發明之石墨電極並不需事先純化，因此本發明之石墨電極之來源可包含但不限於天然石墨、壓縮石墨、部分氧化石墨、或回收石墨。其中回收的石墨電極例如為回收電池之石墨電池。

【0018】 本發明之電解液 3 之 pH 為界於 11 至 17。較佳者，電解液 3 之 pH 為界於 11 至 14。

【0019】 本發明之電解液 3 可包含適當電解質以控制電解液 3 之導電值。其中在一較佳實施例中，本發明之電解液 3 可包含銨離子，藉以控制及維持電解液 3 之 pH 值。由於銨離子反應可產生並釋放  $\text{NH}_3$ ，藉以驅使並提供石墨膨脹。銨離子的提供者舉例但不限於  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  或  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。此外亦可於包含碳酸根及氨的電解液 3 反應以控制及維持電解液 3 之 pH 值，並促進石墨電極的反應。

【0020】 在一實施例中，以石墨電極進行電漿電解反應時，可以加熱器 4(如圖 1 所示)將電解液 3 加熱，其中較佳的起始溫度為  $70^\circ\text{C}$ ，但本發明之反應溫度並不以此為限。

【0021】 在一實施例中，以石墨電極進行電漿電解反應時，可同時以超音波震盪器 5(如圖 1 所示)施以一超音波震盪以幫助石墨氧化物的剝離。經由上述的電漿電解反應後，可得到石墨氧化物，並進行後續純化步驟。純化步驟包含但不限於過濾或離心等。

【0022】 經由上述的電漿電解反應後，可將石墨氧化為石墨氧化物。所得的石墨氧化物可再行後續處理以得到石墨烯。其中在一實施例中，石墨氧化物再剝離為石墨烯氧化物，並後續進行還原反應以得到石墨烯。石墨氧化物之剝離方法包含但不限於超音波處理、熱處理或化學處理剝離。其中亦可採用有機溶劑進行液相剝離，以得到石墨烯氧化物分散液。有機溶劑包含但不限於 N-甲基吡咯酮(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)、富馬酸二甲酯(dimethyl fumarate, DMF)、二甲亞砜(Dimethyl sulfoxide, DMSO)、甲醇等。

【0023】 將石墨烯氧化物進行還原反應以得到石墨烯的還原方法，包含但不限於聯胺蒸氣還原(hydrazine vapor)或高溫還原法(thermal annealing)

等。

【0024】 以下通過具體實施例配合附圖詳加說明，可更容易瞭解本發明的目的、技術內容、特點及所達成的功效，並據以實施，但不能以此限定本發明的保護範圍。

### 電漿體膨脹石墨氧化物 (plasma-expanded graphite oxide, PEGO)製備

【0025】 請再參照圖 1，其顯示電漿電解程序中所使用的設備。本發明之電解液 3 包括氫氧化鉀(10%，180mL)和硫酸銨(5%，20mL)，其 pH 約為 14，將電解液預熱到反應初始溫度 70°C。柱狀石墨電極 (Graphite electrode, GE)被連接到一個電壓供給單元以做為陰極 1，陰極 1 的直徑和長度分別為 6 和 20mm。不銹鋼網格作為電漿膨脹程序(plasma expansion process, PEP)電化學系統的陽極 2。將陰極上端置於電解液表面 0.5-5mm 以上，同時部分陰極與陽極共同淹沒於電解液中。陰極 1 的表面面積遠小於陽極 2 表面面積。將兩個電極都連接直流電源(TES-6220)，其中施加的最大固定電壓為 60 伏特，而最大電流強度為 3A，從而在石墨棒和電解液附近區域產生電漿。藉由在 PEP 開始時，將 GE 頂端與電解液表面保持固定距離，亦即 0.5 mm，而可維持連續氣體電漿成膜 (Vapor plasma envelope, VPE)區域。PEP 程序之照片如附件 1 所示，其中藍線指的是降解區域(quenching area)，紅線指的是 VPE 區域。當電漿環境到達電流約 1.75A 的穩定狀態，前述距離逐漸增加至約 5 mm。使用傳統水銀溫度計測定過程中燒杯內的溶液溫度將溫度保持在約 70-80°C。為了提高剝離效率及和反應均勻性，將含有電解液的燒杯部分沉浸在保持在 150W 功率、20 kHz 的超音波浴中，其中同時處理的樣品時間長度為 10 分鐘。

【0026】 以 PEP 程序處理後，將溶液通過以多孔玻璃夾具支撐的 PVDF 膜(平均孔徑：0.2  $\mu\text{m}$ )真空過濾收集產品。將所得的混合物依次用含水 1% HCl 的蒸餾水、以及蒸餾水反覆洗滌，直到 pH 值變成 8。在室溫真空下乾燥 24 小時後，得到電漿體膨脹石墨氧化物(plasma-expanded graphite oxide, PEGO)。製備的樣品儲存在 50°C 乾燥箱中，等待備用。

## 剝落型 PEGO(exfoliated PEGO, EPEGO)之製備

【0027】 將得到的 PEGO(10mg)中加入 N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP, 100mL), 以建立 PEGO 分散液(0.1mg/mL), 接著以前端超音波裝置(SONICS, 700W, 75%強度)進行 30 分鐘剝離。為移除剝離過程中產生的無用大型石墨顆粒, 將所得混合物以 4000 rpm 離心 5 分鐘, 然後以 1500rpm 離心 25 分鐘。離心後, 以吸量管吸取分散液頂端 10mL, 其中此樣品被稱為 CGOD。其他所得混合物通過陽極氧化鋁膜(Anodisc, 直徑: 47mm, 標稱孔徑: 0.02  $\mu\text{m}$ )過濾。然後將固體浸於 EtOH 中, 以除去殘留的 NMP。將漂浮在 EtOH 表面的薄片收集於矽基材上。在攝氏 50 度真空下乾燥 24 小時後, 矽基材表面上仍殘存粉末狀產物, 將其命名為 EPEGO。

## PEGO 吸附亞甲基藍(Methylene Blue, MB)的應用

【0028】 將得到的 PEGO 粉末(20 毫克)加入蒸餾水(4mL)中, 以得到 PEGO 分散液(5 毫克/mL), 將加入到 MB 溶液(10 毫克/升, 10mL), 並用手輕輕攪拌 2 分鐘, 然後靜置樣品平衡 3 小時。所有實驗均在室溫和 pH 約為 7 的環境執行。3 小時後, 將上清液樣品(2mL)以吸量管移除以評估在所得溶液中殘留 MB 濃度。藉由 UV-Vis 分光光度計測量 1 釐米的石英柱中樣品在 665nm 的吸收峰, 使用比爾定律(Beer's law)計算 MB 吸附量。

## 定性

【0029】 GE、PEGO、EPEGO 粉末結構是使用具有 Cu-K 管和 Ni 過濾器(=0.1542 nm)的 D2 X-射線衍射儀進行檢測。使用高分辨率的共焦拉曼顯微鏡(HORIBA, Lab RAM HR)以及 632.85-nm He-Ne 雷射光源記錄這些樣品的拉曼光譜。使用日立 U-4100 型分光光度計記錄紫外 - 可見吸收光譜。使用 JEOL 2100 裝置於 200 千伏操作, 以記錄選區電子衍射(Selected-area electron diffraction, SAED)模式 為進行高分辨率透射電子顯微鏡(HRTEM)測量, 將幾

滴 EPEGO 溶液放置於呈現超薄多孔 C 薄膜的銅網上。使用 JEOL JSM-6700F 型掃描電子顯微鏡，在 15 kV 完成掃描電子顯微鏡(SEM)掃描。在 SEM 測定之前，PEGO 樣品以薄鉑層(約 3nm)塗覆。使用具有 NANOSENSORS 矽尖端的 Digital Instruments Nanoscope III 以諧振頻率為 130 千赫的輕敲模式 (tapping mode)操作 以得到原子力顯微鏡圖像(Atomic Force Microscopy, AFM)。原子力顯微鏡圖像的樣品製備是由將 CGOD 溶液滴到 Si/SiO<sub>2</sub> 基材表面，然後在空氣中乾燥。

【0030】 附件 2 顯示在執行電漿剝離程序後，各種溶劑中 PEGO 散佈情形。其中 2a 顯示由 PEP 程序電解液中沉澱到玻璃小瓶所得到的部分 PEGO；2b 顯示經過過濾和未經超音波處理，重新分散於 NMP 的 PEGO；2c 顯示超音波處理使得 PEGO 分散於 NMP 中；以及 2d 顯示離心後的清澈 PEGO/NMP 溶液。2c 和 2d 顯示，PEGO 溶液的均勻度相當好，其可保持長時間的穩定度(12 週)，而幾乎沒有沈澱物。

【0031】 附件 3 顯示 GE、PEGO 及 EPEGO 之 X 射線衍射(X-ray diffraction, XRD)圖形。GE 的衍射曲線顯示在 26.6°的  $2\theta$  值附近的清晰、高強度峰值，我們將其指定為石墨的特徵峰(002)，此信號表示具有  $d_{002}$  值(石墨中的兩個相鄰原子平面之間間距)為 0.334nm 的高度秩序晶體結構。此外，弱峰出現在  $2\theta$  值為 21.5 和 23.5°，可能是因為 GE 中具有部分添加劑或雜質。至於 PEGO，在 GE 進行 PEP 程序之後，26.6°(002)特徵值幾乎完全消失，而信號強度是在  $2\theta$  值為 9.8°，對應 GO 特徵(001)峰  $d_{001}$  值為 0.896nm，則隨著 PEGO 顯著增加。此外，PEGO 的(001)尖峰的半高寬(full-width-at-half maximum, FWHM)為 1.52 奈米，顯著大於 GE(0.59 nm)。PEGO 特徵(002)峰位從原始的 GE( $2\theta = 26.6^\circ$ ;  $d_{002} = 0.334$  nm)位移到較低角度( $2\theta = 9.8^\circ$ ;  $d_{001}$  層 = 0.896nm)，可推測為石墨層間加入了水分子。PEGO 在  $2\theta$  值 = 9.8°的尖峰的線寬增大代表成功地製造出夾層(intercalated)的石墨化合物。至於 EPEGO， $2\theta$  值為 9.8°( $d_{001} = 0.896$  nm)特徵峰(001)的強度顯著減少，而  $2\theta$  值大約為 26° ( $d_{002} = 0.341$  nm)的大型峰值出現。EPEGO 的  $d_{002}$  間距與 GE(0.334 nm)的特徵(002)峰間距接近，代表 EPEGO 含有脫落的石墨片或是石墨奈米平板。然而，EPEGO 在  $2\theta$  值 = 9.8°的尖峰存在代表許多 PEGO 並未剝離。

【0032】 附件 4 代表 GE、PEGO、EPEGO 樣品的 SEM 影像，其顯示上述製備樣品的結構變化。附件 4a 顯示 GE 是由多層石墨群集形成粉末狀。附件 4b 顯示由 GE 進行 PEP 程序後得到的 PEGO，其特性為皺摺結構和不均勻表面；PEGO 的高倍率圖像(附件 4b 之插圖)顯示 PEGO 具有大小為 1-3  $\mu\text{m}$  的球狀特徵部。皺摺的 PEGO 是由許多細小的氧化石墨片所組成而每個皺摺的 PEGO 之間的相互作用力非常弱，因此可以利用超音波進一步剝除而得到更薄的石墨氧化物片材。附件 4c 顯示在進行超音波處理後所得到的石墨片氧化物片材，其橫向寬度約從數百奈米至 3  $\mu\text{m}$ 。插圖顯示的上述剝離片材其具有的厚度(約 10-50 奈米)與奈米平板的大小接近。根據 20-50 片剝離的石墨氧化物奈米片材的圖像分析計算結果顯示平均片材直徑約為 1.5  $\mu\text{m}$ ，而厚度約為 10-30 奈米，其根據將樣品由 0°傾斜到 25°後脫落石墨氧化物奈米片材的摺疊邊緣的切面影像。值得注意的是，剝落的 EPEGO 片材可以由 SEM 清楚成像，而未發生類似 PEGO 的放電效應(charging effect)。附件 5a 和 5b 顯示由 EPEGO 的典型的 AFM 拓樸影像(topography image)所得到的形狀、厚度及橫向尺寸；此 EPEGO 樣品的橫向尺寸約 250nm，其的厚度約 4nm，相對應於約 3 層石墨烯，根據為 1 奈米的層間間隔。此外，剝落的 EPEGO 可在 HRTEM 圖像中清楚識別，SAED 圖像中呈現半透明，而顯示典型的六角排列碳晶格(請參考附件 5c)。兩個六邊形圖案彼此重疊，這可能表示 EPEGO 樣本包括多層的石墨烯片材，此與附件 4c 相符。

【0033】 由所得的 XRD、SEM、AFM 及 TEM 數據顯示 PEGO 可作為製備石墨奈米平板的良好前驅物。值得注意的是，使用 VPE 程序可以氧化石墨，而不須另外進行純化步驟以除去添加物或是其他雜質，而在約 10 分鐘內得到 GO，以取代傳統的用濃酸和強氧化劑處理的大約 100 小時的冗長過程。考慮到使用者友好和可回收性等部分，VPE 發熱程序顯然是合成 GO 的有效方法。

【0034】 附件 6 顯示了 GE、PEGO、EPEGO 樣品的拉曼光譜，其顯示 D(defect)、G(graphite)及 2D(雙重 G(doubly generated G))頻帶分別於 1325、1570、2658 $\text{cm}^{-1}$ 。其中 GE 的 D 頻帶的強度相對較高，這表明了 GE 具有一些缺陷結構，例如不整齊的碳結構或是雜質，這部分與 X 射線衍射數據是

相符合的。EPEGO 樣品 D 和 G 頻帶的的峰值位置與 GE 和 PEGO 樣品是相似的，但為 EPEGO 的  $I_b/I_G(0.53)$  強度比顯著低於 GE 和 PEGO(0.97)。此外，EPEGO 的 G 帶的強度和清晰度明顯較 GE 和 PEGO 樣品增加，這代表超音波程序部分除去不整齊的碳結構，例如  $sp^3$  混雜的 C 原子，而恢復 EPEGO 樣品的的石墨晶域。附件 6b 顯示，EPEGO 的 2D 頻帶由一個單一的羅倫茲 (Lorentzian) 2D 尖峰所組成，其半高寬度約為  $70\text{cm}^{-1}$ ，但是幾乎的石墨烯的 2D 尖峰(約  $35\text{cm}^{-1}$  處)的兩倍，這與符合亂層(turbo-stratic)石墨或石墨烯的多層特性相符合。這些結果與前述的 SEM 和 HRTEM 的圖像及數據相符合。

【0035】 為了證明這些材料的應用性，我們利用 PEGO 以除去水溶液中的 MB。由於 PEGO 具有球形結構，因此可形成具有廣大表面積的三維附聚物，因此可成為良好吸附劑。MB 溶液(10mL)其加入 PEGO 溶液(5 毫克/mL，4mL)3 小時後由典型藍色變成淡藍色溶液(未圖示)，這代表 PEGO 可以有效地移除 MB，而大多數吸附 MB 的 PEGO 沈降至玻璃容器的底部。在藉由吸量管傾析上清液後，收集聚合體並於室溫下乾燥 24 小時。值得注意的是，PEGO 可以不經任何預處理步驟而可立即使用。附件 7 顯示 MB 溶液中 PEGO 存在與否的 UV-Vis 光譜。我們使用吸光度來計算每種情況下 PEGO 吸附 MB 百分比：

$$\text{吸附效率} = [(A_i - A_f)/A_i] \times 100 \quad [\%] \quad (1)$$

其中， $A_i$  及  $A_f$  分別為初始和最終的吸收值。

【0036】 MB 溶液的特徵峰是在 665nm 處，在經由 PEGO 處理後的強度相較於原始 MB 溶液顯著降低，這代表在溶液中 MB 濃度顯著下降。藉由公式(1)確定去除效率為 97%。因此，本發明的 PEGO 材料是很有用的吸附劑，可以從水溶液中除去染料或顏料，例如 MB。

【0037】 綜合上述，本發明藉由電漿電解程序及超音波振盪，可在相對低溫、一般壓力及非常短的時間內，且不需濃縮酸及強氧化劑，即可產生石墨氧化物。本發明可利用氣相電漿包膜(Vapor plasma envelope)產熱效應，因此電漿電解程序是生產石墨氧化物的有效方法。本發明之石墨電極不需任何事先純化即可使用，因此可使用許多種類的材料(例如回收的石墨

電極)，因此具有低成本、易製備、高效率及環境友善等優勢。

【0038】 以上所述之實施例僅係為說明本發明之技術思想及特點，其目的在使熟習此項技藝之人士能夠瞭解本發明之內容並據以實施，當不能以之限定本發明之專利範圍，即大凡依本發明所揭示之精神所作之均等變化或修飾，仍應涵蓋在本發明之專利範圍內。

【符號說明】

- |   |        |
|---|--------|
| 1 | 陰極     |
| 2 | 陽極     |
| 3 | 電解液    |
| 4 | 加熱器    |
| 5 | 超音波振盪器 |

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無



## 申請專利範圍

1. 一種石墨氧化物之製備方法，包含下列步驟：

提供一電漿電解裝置，其中該電漿電解裝置具有一電解液，該電解液之pH為介於11與17之間，以及該電漿電解裝置之一陰極為一石墨電極；以及

提供一陰極電流於該石墨電極，使該石墨電極進行一電漿電解反應以得到石墨氧化物。

2. 如請求項1所述之石墨氧化物之製備方法，其中該石墨電極包含天然石墨、壓縮石墨、部分氧化石墨、或回收石墨。

3. 如請求項1所述之石墨氧化物之製備方法，其中該石墨電極之一頂端係高於該電解液之表面。

4. 如請求項1所述之石墨氧化物之製備方法，其中該電漿電解反應係發生於該石墨電極之表面或附近。

5. 如請求項1所述之石墨氧化物之製備方法，其中該電漿電解裝置之一陽極之面積係大於該陰極之面積。

6. 如請求項1所述之石墨氧化物之製備方法，其中該電漿電解裝置之一陽極之面積係大於該陰極11倍。

7. 如請求項1所述之石墨氧化物之製備方法，其中該電漿電解裝置之一陽極之材料為不含鋁、鎂或鈦的導電材料。

8. 如請求項1所述之石墨氧化物之製備方法，其中該電漿電解裝置之一陽極係完全沉浸於該電解液。

9. 如請求項1所述之石墨氧化物之製備方法，其中該電解液之pH為介於11與14之間。

10. 如請求項1所述之石墨氧化物之製備方法，其中該電解液包含銨離子。
11. 如請求項1所述之石墨氧化物之製備方法，其中該電解液包含碳酸根及氨。
12. 如請求項1所述之石墨氧化物之製備方法，其中以該石墨電極進行該電漿電解反應時，同時施以一超音波震盪。
13. 一種石墨烯製備方法，包含：  
如請求項1至12之任一所述之石墨氧化物之製備方法；以及  
剝離及還原該石墨氧化物以得到石墨烯。

圖式

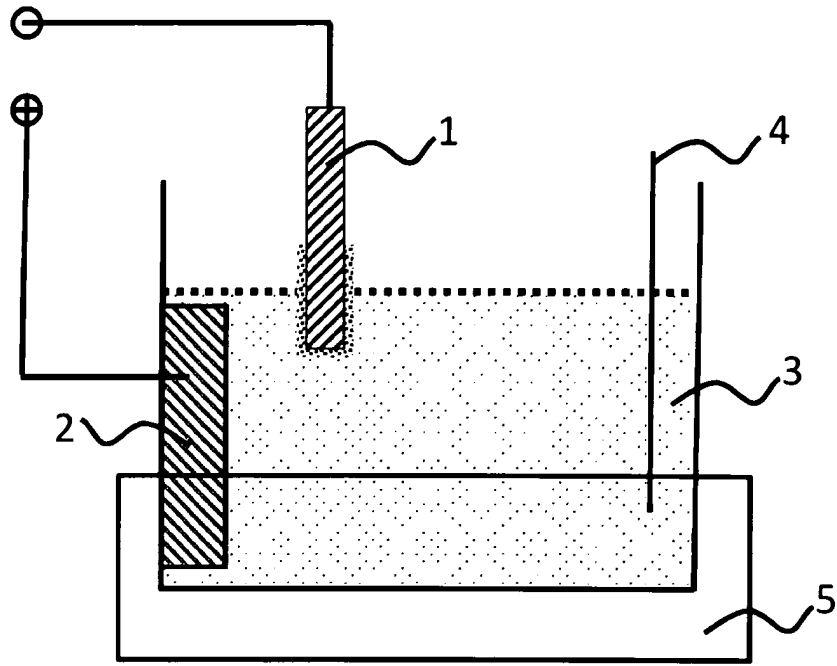


圖1