



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-Sen University

Master's Thesis

透過前驅物液滴以調控球狀石墨烯尺寸

**Controlled Spherical Graphene Diameter Enabled by Varying  
the Size of Precursor Droplet**

研究生：王映婷

Ying-Ting Wang

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 113 年 12 月

December 2024



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-Sen University

Master's Thesis

透過前驅物液滴以調控球狀石墨烯尺寸

**Controlled Spherical Graphene Diameter Enabled by Varying  
the Size of Precursor Droplet**

研究生：王映婷

Ying-Ting Wang

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 113 年 12 月

December 2024

# 論文審定書

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校化學系碩士班

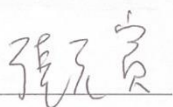
研究生王映婷（學號：M112020037）所提論文

透過前驅物液滴以調控球狀石墨烯尺寸  
Controlled Spherical Graphene Diameter Enabled by Varying the Size of  
Precursor Droplet

於中華民國 113 年 7 月 2 日經本委員會審查並舉行口試，符合碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

召集人 張元賓



委員 陳軍互



委員 朱訓鵬



委員 邱政維



委員

\_\_\_\_\_

委員

\_\_\_\_\_

指導教授(陳軍互)



(簽名)

## 致謝

碩士班的兩年生活在不知不覺中間就要結束了。這段時間，我學到了許多新的知識、實驗設計和邏輯思考，還遇到了各式各樣的人，從中學到了不同的待人處事之道。這兩年對我來說收穫許多，也讓我在很多方面有所成長與改變。首先，感謝陳軍互教授在這兩年間對我的教導，尤其在邏輯思考和報告技巧方面，對我在 PPT 的呈現方式以及碩論寫作邏輯的表達，幫助非常大。此外，感謝老師提供了多次參加國內外研討會的機會，讓我能夠積累經驗，並且親自出國發表成果，這是一段難得的體驗。接下來，感謝口試委員張元賓教授、朱訓鵬教授和邱政維教授，在口試給予寶貴的建議，幫助我更完善碩論的內容。

之前因為我實驗的題目一換再換，中間還曾經換過組別。在如此艱難的日子裡，很開心實驗室的大家都是一群歡樂搞笑的人，互相扶持陪我一起渡過這兩年。首先，非常感謝昀佩大學姐，除了實驗上的幫助，我也非常喜歡跟你一起去萊爾富、跑行政大樓的時光，除了放鬆心情，我們還交流很多不同的人生觀點跟一堆廢 game，真的是實驗生活中的小確幸。過來，要感謝實驗室的另一位大學姐 Yanita，你真的是我遇過最無私在幫助他人的人，特別是在英文寫作上，幫了我許多，我也非常喜歡你那個極致樂觀的個性，每次跟你聊天訴苦或是在遇到瓶頸而憂鬱時，你總是可以用樂觀的想法感染我。還要感謝中途加入我們的博後 Vir，在我從原本的 GO 組轉到新的 CO<sub>2</sub> 組後，你一步一步的教導我新的有機化學知識，無論是如何閱讀文獻、數據表達還是實驗設計，都學到了很多，尤其在英文溝通方面，讓我提升迅速，雖然最後 CO<sub>2</sub> 組關閉了，但這短短的時間，我學習了很多。

剛進來實驗室時，歲任學長教導了所有 GO 組的知識，當我有問題也都很樂於跟我討論，雖然只有短短兩個月的相處時間，但是每次跟你聊天、聽你分享八卦真的很有趣。還有婉筠學姐，雖然我們相處的時間也不長而且我們還在不同組別，但在報告排版或文獻選擇上，你也都是非常溫柔為我解答。接著感謝君豪學長和睿洋學長，許多 GO 組要使用的儀器，都是你們耐心教導，有的甚至只有你

們能操作，所以常常在你們趕實驗的時候，還要被我催著測樣品，每次我實驗做到疲憊不堪時，你們還會上演相聲，逗得我笑到不行，雖然後面我轉到不同組別，但每次我有困難，你們還是義不容辭的幫忙我。過來感謝 CMOH 組的汪昱學長跟逸晴學姐，雖然組別不同，所以實驗上交流不多，不過每次出去跟你們吃飯聊天聽實驗室的生存法則很有趣，然後逸晴還帶我去過韓式汗蒸放鬆，真的很開心。

再來感謝我的同屆同組的彥廷同學，雖然我在 GO 組進進出出，不過每次拿到題目後，你都毫不吝嗇跟我討論，給予想法幫助我的實驗，很榮幸可以跟你同組，你真的是一個在學術上非常有熱誠有想法，而且很罩的同學，之前在我們準備去日本參加研討會，你還一對一幫我修改英文摘要，真的很感謝你兩年的幫助，雖然你常常對我口出狂言，以及各種遊走性騷擾邊緣，但是讓我的這兩年變得很歡樂，對於你要讀博感到由衷的敬佩，希望你之後在日本一切順利。過來感謝 CMOH 組的珮瑾同學，同屆唯二的女生相依為命，雖然我常常一個人躲回家，你找不到我，但我會和你還有 yanita 一起出門逛街遊玩，有時候也有昀佩跟 mariel，到處買買買，讓我可以釋放壓力，還有一起瘋狂排球少年跟日本男排，我知道這兩年對你來說也不輕鬆，常常看到你做到崩潰，尤其中間的 printer，我們一起到處留下淚水，頂樓、四樓門口、路邊…，真的是各種地方相互吐苦水，但我們撐過來了！希望你以後還可以快樂的繼續打排球遠離壓力。還要感謝另一位 CMOH 組的璟翔同學，雖然我偶爾對你嘴很毒，常常嘴你，尤其是髒話跟碎碎念的部分，不過跟你聊天過後，也可以理解你的觀點，而且因為你注重的重點都很特別，所以每次聊天都很有趣，然後在你已經跟我分享過流浪美食動畫，我還忘記反過來跟你分享，這件事真的很好笑，謝謝你這兩年一起分享各種美食，還有聽我抱怨實驗。再來感謝我們的博士生 Mariel，也是一個很有個性有想法的人，跟我分享很多人生經歷，在我迷茫的時候給我意見，也是一位讓我為了交流動漫而提升英文口語的小夥伴，我們也因為語言關係常常鬧出一堆笑話，有時候還要靠通靈來瞭解對方的意思，真的很有趣。

接著要感謝專題生，另一組的孟瑜學妹，雖然也是相處的時間不長，不過之

前我們實驗做到半夜 2、3 點，你還跟我們電話陪伴真的很感動。還有同組的宜彥、孟澤和宗翰學弟，在我剛進實驗室的時候，幫我很快適應了 GO 組的實驗，並且總是充滿活力讓實驗室充滿笑聲，讓我痛苦的實驗生活快樂許多，其中宗翰也曾跟我一起轉去 CO<sub>2</sub> 組，渡過去高醫開會、輪流半夜加班、趕工數據做到變成自閉小孩，也因為常常加班變成互相分享宵夜美食的夥伴，感謝三位為我的碩士生活增添許多歡樂。還有目前唯一的專題生靜為學弟，很開心遇到困難你會來問我，雖然我常常忙到找不到人，然後是我很棒的動漫小夥伴，尤其是巨人聊很多。過來要感謝下一屆的學弟們，冠宏、書豪、小馬、冠廷，雖然我們實驗上交流的不多，但你們也帶給我許多歡樂，特別懂日本的冠宏、非常可靠年紀比我大的小馬、動漫小夥伴書豪，還有一年希望你們繼續加油撐下去！然後感謝新進的六位碩零，妍陵、芷宜、妹妤、品晴學妹跟鴻翰、志豪學弟，接下來的兩年會真的非常非常的辛苦，希望你們可以互相扶持一起撐過這兩年，加油。

最後，我要特別感謝我的家人，因為他們的支持和鼓勵，讓我能夠在這兩年中無後顧之憂地專注於研究，並且在我壓力很大的時候，給予我無盡的支持，還有我的朋友們，每一通陪我聊天擔心我的電話，每一次開導陪伴我的見面。這兩年對我來說充滿挑戰，無論是在實驗上還是人生中，都有許多困難需要克服，真的經歷了許多，也一度差點壓垮我，但是因為身邊有這麼多人的幫助和陪伴，我才能夠順利的撐過來，完成碩士學業，感謝你們。

映婷 王

2024 年 12 月 於中山大學 化學系

## 摘要

石墨烯具有良好的導電、導熱及高表面積等性質，常作為電池、催化劑及複合材等應用。但石墨烯在進行加工處理時，因自身凡得瓦力作用導致的重新堆疊和無法均勻分散於材料中等問題，都嚴重影響了石墨烯的應用性。因此在先前學長姊的研究中，成功合成出具有抗聚集性的球狀皺褶石墨烯，利用三維及皺褶的結構來減少石墨烯片之間的接觸面積，達到降低自身凡得瓦力作用的目的，使石墨烯具有抗聚集的性質。

在本研究中，我們進一步研究球狀石墨烯的尺寸。目前只能通過改變噴霧器來調控大小，也就是噴霧器所噴出的液滴大小即決定了最終球狀石墨烯的尺寸，而本實驗想透過更換噴霧器以外的兩種方法來嘗試調控前驅物液滴，第一種方法為改變噴灑距離，第二種方法為改變前驅物溶劑。在改變噴灑距離方面，發現因液態氮的上升氣流使滯空液滴互相碰撞，導致顆粒變大的問題，不會因為縮短噴灑距離減少液滴滯空時間而解決，所有噴灑距離所得的產物尺寸皆平均為 20  $\mu\text{m}$  左右。而在改變前驅物溶劑方面，因為含有揮發性溶劑的液滴，在噴灑過程中逐漸減少，使得顆粒縮小，最終成功合成出平均 10  $\mu\text{m}$  的球狀石墨烯，最小甚至有達到 3  $\mu\text{m}$  左右。

關鍵字：球狀石墨烯、尺寸研究、前驅物液滴、噴灑距離、溶劑改性

## Abstract

Graphene has the advantages of high electrical conductivity, good thermal conductivity, and large surface area. It is often used in applications such as batteries, catalysts, and composite materials. However, when graphene is processed, there have some problems such as re-stacking and inability to be evenly dispersed in the material which is caused by its own van der Waals force. These problems have seriously affected the applicability of graphene. Therefore, spherical crumple graphene with anti-aggregation properties is successfully synthesized in the previous research. The three-dimensional and crumple structure is used to reduce the contact area between graphene sheets, thereby reducing its own van der Waals force. The purpose is to make graphene have anti-aggregation properties.

In this study, we study the size of spherical graphene. Currently, the size can only be controlled by changing the sprayer, meaning that the size of the droplets sprayed from the sprayer directly determines the final size of the spherical graphene. In this research, we try to control the precursor droplets by using two methods other than changing the sprayer. The first method is to adjust the spray distance, and the second method is to change the precursor solvent. In terms of adjusting the spraying distance, the rising airflow from the liquid nitrogen causes the stagnant droplets to collide with each other, resulting in larger particles. Shortening the spraying distance to reduce the stagnancy time of the droplets did not resolve this issue. As a result, the particle size from all spraying distances averaged around 20  $\mu\text{m}$ . In terms of changing the precursor solvent, the particles size is reduced because the droplets containing volatile solvents gradually evaporated during the spraying process. Finally, spherical graphene with an average size of 10  $\mu\text{m}$  is successfully synthesized, and the smallest even reaching about 3  $\mu\text{m}$ .



Keyword: *spherical graphene, size study, precursor droplets, spraying distance, solvent modifications*

## 目錄

|                             |      |
|-----------------------------|------|
| 論文審定書.....                  | i    |
| 致謝.....                     | ii   |
| 摘要.....                     | v    |
| Abstract.....               | vi   |
| 目錄.....                     | viii |
| 圖目錄.....                    | xi   |
| 表目錄.....                    | xv   |
| 第一章、緒論.....                 | 1    |
| 1.1 研究動機.....               | 1    |
| 1.2 研究背景.....               | 4    |
| 1.2.1 石墨烯介紹.....            | 4    |
| 1.2.2 石墨烯堆疊之影響.....         | 4    |
| 1.2.3 球狀石墨烯介紹.....          | 5    |
| 1.2.4 前驅物液滴與球狀石墨烯尺寸之關係..... | 5    |
| 1.3 文獻回顧.....               | 6    |
| 1.3.1 高溫法合成球狀皺褶石墨烯.....     | 6    |
| 1.3.2 低溫法合成球狀皺褶石墨烯.....     | 9    |
| 1.3.3 縮小三維皺褶石墨烯之尺寸.....     | 13   |
| 1.3.4 GO 於不同溶劑之表現.....      | 15   |
| 第二章、實驗樣品合成與鑑定方法.....        | 18   |
| 2.1 實驗藥品.....               | 18   |

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2 實驗鑑定 .....                                                              | 19 |
| 2.2.1 X 光繞射分析儀 (X-ray diffraction, XRD) .....                               | 19 |
| 2.2.2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) .....                    | 19 |
| 2.2.3 光學顯微鏡 (Optical microscope, OM) .....                                  | 19 |
| 2.2.4 分散性 .....                                                             | 19 |
| 2.2.5 振實密度 (Tap Density) .....                                              | 20 |
| 2.3 實驗合成 .....                                                              | 20 |
| 2.3.1 PAOM 法之氧化石墨烯 (Graphene Oxide, GO) 合成 .....                            | 20 |
| 2.3.2 低溫一鍋法之三維皺褶還原氧化石墨烯 (Crumpled Reduced Graphene<br>Oxide, CrGO) 合成 ..... | 21 |
| 2.3.3 低溫滾筒法之三維皺褶還原氧化石墨烯 (Crumpled Reduced Graphene<br>Oxide, CrGO) 合成 ..... | 22 |
| 2.3.4 體積概念測試實驗 .....                                                        | 26 |
| 第三章、研究結果 .....                                                              | 27 |
| 3.1 皺褶還原氧化石墨烯鑑定 .....                                                       | 27 |
| 3.1.1 X 光繞射分析儀 (X-ray diffraction, XRD) .....                               | 27 |
| 3.1.2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) .....                    | 29 |
| 3.1.3 光學顯微鏡 (Optical microscope, OM) .....                                  | 30 |
| 3.2 球狀皺褶石墨烯振實密度測試 .....                                                     | 32 |
| 3.3 皺褶還原氧化石墨烯分散性測試 .....                                                    | 35 |
| 3.4 不同合成方法之皺褶還原氧化石墨烯尺寸 .....                                                | 37 |
| 3.4.1 低溫一鍋法 .....                                                           | 37 |

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 3.4.2 低溫滾筒法之不同噴灑距離 .....        | 38 |
| 3.4.3 低溫滾筒法之 GO 不同的混和溶劑 .....   | 41 |
| 第四章、研究結果與討論.....                | 48 |
| 4.1 不同噴灑距離影響球狀石墨烯尺寸和聚集之探討 ..... | 48 |
| 4.2 不同溶劑影響球狀石墨烯尺寸之探討 .....      | 50 |
| 4.3 高能量超音波製備 GO 溶液之影響 .....     | 53 |
| 4.4 球狀石墨烯之不成球因素探討 .....         | 55 |
| 第五章、結論.....                     | 59 |
| 第六章、參考文獻.....                   | 60 |

## 圖目錄

|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 圖 1-1. 比較改變噴灑距離使液滴縮小之示意圖。 .....                                                                                   | 2  |
| 圖 1-2. 比較改變前驅物溶劑使液滴縮小之示意圖。 .....                                                                                  | 3  |
| 圖 1-3. (A)高溫法所得球狀石墨烯的製程裝置及合成過程之示意圖。(B) 高溫法球狀石墨烯形成過程的 SEM 圖，圖 1 至圖 4 分別對應(A)圖部分中不同管子處所收集之粉材。 .....                 | 7  |
| 圖 1-4. 不同前驅物濃度所得的高溫法球狀石墨烯的 SEM 圖，由左至右其石墨烯溶液濃度分別從 0.2 mg/mL、1 mg/mL 和 5 mg/mL，粒徑約 250 nm、500 nm 和 800 nm。 .....    | 7  |
| 圖 1-5. 球狀石墨烯與片狀石墨烯於不同溶劑的分散性測試，溶劑由左至右分別為 1. 水、2. 甲醇、3. 異丙醇、4. 丙酮、5. 氯仿、6. 四氫呋喃、7. 甲苯、8. 環己烷、9. 二氯苯及 10. 乙二醇。 ..... | 8  |
| 圖 1-6. 快速冷凍法之示意圖。 .....                                                                                           | 10 |
| 圖 1-7. (a)經由冰箱冷凍過的皺褶氧化還原石墨烯薄片，以及(b)經由液態氮冷凍過的皺褶氧化還原石墨烯薄片的 TEM 圖。 .....                                             | 10 |
| 圖 1-8. 低溫法所得球狀石墨烯之合成步驟。 .....                                                                                     | 10 |
| 圖 1-9. 球狀石墨烯與其他碳材料的分散性測試，溶劑：酒精。 .....                                                                             | 11 |
| 圖 1-10. 低溫一鍋法之設備示意圖。 .....                                                                                        | 11 |
| 圖 1-11. 市售的兩公斤級棚版式冷凍乾燥機台照片。 .....                                                                                 | 12 |
| 圖 1-12. 前驅物液滴接觸不同冷凝面之示意圖。(a)液態氮為冷凝面，(b)矽晶片為冷凝面。 .....                                                             | 14 |
| 圖 1-13. 低溫滾筒法之設備示意圖。 .....                                                                                        | 14 |

|                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 圖 1-14. GO 於水以及 13 種有機溶劑之分散性測試和溶劑各自的沸點。分散性測試樣品有先通過 1 小時的超音波製備。.....                                                                              | 17 |
| 圖 2-1. 低溫一鍋法所得球狀石墨烯的合成步驟之示意圖。.....                                                                                                               | 21 |
| 圖 2-2. 低溫滾筒法所得球狀石墨烯的合成步驟之示意圖。.....                                                                                                               | 23 |
| 圖 2-3. 滾筒裝置之實際圖。.....                                                                                                                            | 23 |
| 圖 2-4. 低溫滾筒法之不同噴灑距離的示意圖。.....                                                                                                                    | 24 |
| 圖 2-5. 低溫滾筒法之不同 GO 溶劑所得球狀石墨烯的合成步驟之示意圖。 ....                                                                                                      | 25 |
| 圖 3-1. GO、rGO、CGO 以及 CrGO 的 XRD 圖譜。經過低溫製程的 CGO 和 CrGO 具有球狀皺褶結構，可以有效減少 GO 和 rGO 自身的片狀堆疊，使各自(001)或(002)的晶相訊號強度下降。.....                             | 28 |
| 圖 3-2. rGO 以及不同灑距離(5、10、15 cm)所得之 SCrGO 的 XRD 圖譜。SCrGO 也具有球狀皺褶結構，因此與 rGO 相比，(002)的晶相訊號強度下降。.....                                                 | 28 |
| 圖 3-3. (a)低溫一鍋法所得球狀石墨烯，與(b)其放大圖，(c) 低溫滾筒法所得球狀石墨烯，與(b)其放大圖的 SEM 圖。低溫製程可將石墨烯從片狀結構轉變為球狀皺褶結構，而一鍋法到滾筒法的改良，可得到尺寸較小的球狀石墨烯。.....                         | 29 |
| 圖 3-4. 噴灑距離為(a) 15 公分，(b)10 公分，(c)5 公分，與(d)5 公分所得球狀石墨烯團聚物的放大圖的 OM 圖。三種參數大部分的產物並無聚集現象，顆粒可以單獨分散於酒精中，而少部分的聚集情況，可能是在經過碰撞的過程中才有聚集的情況產生，類似於非彈性碰撞。..... | 31 |
| 圖 3-5. 計算步驟之假設在理想的情況下 CrGO 以及 SCrGO 的振實密度。 .....                                                                                                 | 33 |
| 圖 3-6. 不同尺寸球狀石墨烯的振實密度比較之示意圖。(a)不同排列方式之比較，(b) 相同排列方式之比較。振實密度與球狀石墨烯的大小無關，只與產物的排列方式相關。.....                                                         | 34 |

**圖 3-7.** CrGO 以及不同噴灑距離之 SCrGO 的分散性測試，溶劑：酒精。在初始時間 CrGO 已有明顯團聚物漂浮於酒精中，此外在兩種樣品濃度相同情況下，SCrGO-10cm 的溶液顏色比 CrGO 還深，初步推測 SCrGO 的分散性優於 CrGO。

.....35

**圖 3-8.** CrGO 以及 SCrGO-10cm 的(左列)分散性測試於零小時的上清液樣品的 SEM 圖，(右列)分散性測試於六小時的上清液樣品。經過 6 小時後，CrGO 持續分散於上層溶液中的石墨烯為攤開的結構，而 SCrGO-10cm 仍有球狀的產物分散於酒精中，這表示 SCrGO 的分散性優於 CrGO。

.....36

**圖 3-9.** (a)低溫一鍋法所得 CrGO，與(b)其放大圖的 SEM 圖。舊法所合成出 CrGO 的尺寸範圍大約為 50~500  $\mu\text{m}$ 。

.....37

**圖 3-10.** 不同噴灑距離所得 SCrGO 的 SEM 圖。(a) 5 cm 噴灑距離，(b) 10 cm 噴灑距離，(c) 15 cm 噴灑距離。三種產物的外觀都具有球狀皺褶的結構。

.....39

**圖 3-11.** GO 不同的溶劑比例(酒精與水)所得 SCrGO 的 SEM 圖。(a)酒精與水 3：7，(b)酒精與水 5：5，(c)酒精與水 7：3，(d)酒精與水 10：0。四種產物外觀大部分都具有球狀皺褶的結構，但隨著酒精比例的上升，開始出現外觀不成球形的產物。

.....42

**圖 3-12.** GO 不同的溶劑比例(酒精與水)所得 SCrGO 的尺寸分布圖。(a)酒精與水 3：7，(b)酒精與水 5：5，(c)酒精與水 7：3，(d)酒精與水 10：0。

.....43

**圖 3-13.** 在酒精與水 5：5 條件下，所得尺寸小於 5  $\mu\text{m}$  之 SCrGO 的(a)、(c)原始圖以及(b)、(d)實際尺寸圖的 SEM 圖。在 E5-5 的參數所合成出的 SCrGO，發現直徑小於 5  $\mu\text{m}$  的產物，這是過去研究中很少合成出的大小。

.....44

**圖 3-14.** GO 不同的溶劑比例(甲醇與水)所得 SCrGO 的 SEM 圖。(a)甲醇與水 3：7，(b)甲醇與水 5：5，(c)甲醇與水 7：3。部分產物外觀還具有球狀皺褶的結構，但隨著甲醇比例的上升，不成球形的產物比例也變多。

.....45

|                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 圖 3-15. GO 不同的溶劑比例(甲醇與水)所得 SCrGO 的尺寸分布圖。(a)甲醇與水 3：7，(b)甲醇與水 5：5。 .....                                                                                                           | 46 |
| 圖 4-1. 10 cm 產物其顆粒在運動過程中的 OM 影片截圖，於(c)與(d)中的時間添加酒精。SCrGO 雖然會因碰撞而產生聚集的現象，但只要給予簡單的外力，如添加酒精，聚集的顆粒又可以重新分散於溶液中。 .....                                                                 | 49 |
| 圖 4-2. 溶劑體積概念測試之(a)純水，(b) 酒精與純水 1：1，(c) 甲醇與純水 1：1。都有添加些許甲基藍以便觀測。利用此實驗確認，不管是酒精或是甲醇，都在噴灑過程中都會揮發，使液滴顆粒縮小，因此最後冰晶的體積都小於去離子水的冰晶。 .....                                                 | 52 |
| 圖 4-3. 溶劑體積概念測試酒精與純水 1：1 噴灑過後液體的 $^1\text{H}$ NMR 圖譜。無添加甲基藍。圖譜中有找到酒精所對應之特徵峰 <sup>65</sup> ，因此確認噴灑過後液滴仍含有酒精。 .....                                                                | 52 |
| 圖 4-4. 有高能量超音波步驟且噴灑距離為 5 cm 的情況下，GO 所使用溶劑為(a)酒精與水 1：1，(b)去離子水的 SEM 圖。產物不成球的因素並非高能量超音波步驟，似乎為 GO 所使用的溶劑所致。 .....                                                                   | 54 |
| 圖 4-5. 大範圍下 SEM 圖之不同 GO 溶劑比例(酒精與水)所得 SCrGO。(a)酒精與水 3：7，(b)酒精與水 5：5，(c)酒精與水 7：3，(d)酒精與水 10：0。從圖得知，當酒精比例越多，不成球型的產物比例隨之提高。推測產物不成球型的因素與前驅物溶劑的表面張力相關，當前驅物溶劑表面張力越弱，其產物不成球型的比例越高。 ..... | 57 |
| 圖 4-6. 大範圍下 SEM 圖之不同 GO 溶劑比例(甲醇與水)所得 SCrGO。(a)甲醇與水 3：7，(b)甲醇與水 5：5，(c)甲醇與水 7：3。從圖得知，當甲醇比例越多，不成球型的產物比例隨之提高。推測產物不成球型的因素與前驅物溶劑的表面張力相關，當前驅物溶劑表面張力越弱，其產物不成球型的比例越高。 .....              | 58 |



## 表目錄

|                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 表格 3-1. CrGO 以及不同噴灑距離之 SCrGO 的振實密度。兩種不同顆粒大小所得振實密度並無太大的差距，並由圖 3-6 的計算來佐證實驗結果無誤，因此目前產物的顆粒大小無法利用振實密度來巨觀測量。..... | 33 |
| 表格 3-2. 不同噴灑距離之 SCrGO 的平均尺寸。三種產物的尺寸還是約為 20 $\mu\text{m}$ ，與先前實驗相比，尺寸上並無更縮小。.....                             | 40 |
| 表格 3-3. GO 不同的溶劑比例(酒精與水)之 SCrGO 的平均尺寸。四種產物的尺寸約為 10 $\mu\text{m}$ ，與先前實驗相比，成功縮小 SCrGO 的顆粒尺寸。.....             | 42 |
| 表格 3-4. GO 不同的溶劑比例(甲醇與水)之 SCrGO 的平均尺寸。產物的尺寸約為 10 $\mu\text{m}$ ，與先前實驗相比，也有成功縮小 SCrGO 的顆粒尺寸。.....             | 46 |
| 表格 3-5. 球狀石墨烯所有產物尺寸統整表。.....                                                                                 | 47 |
| 表格 4-1. 不同體積比的酒精水溶液與甲醇水溶液，利用莫耳分率所得之表面張力。.....                                                                | 56 |

# 第一章、緒論

## 1.1 研究動機

石墨烯在應用上有需多優異的表現，時常與其他材料混合加工做使用，加強原始材料的功能性<sup>1,2,3</sup>，但由於石墨烯自身的凡得瓦力作用，導致石墨烯片多層堆疊難以與其他材料均勻混合<sup>4,5,6,7</sup>，在應用上為一大限制。

在先前劉昀佩學姊的研究中，已成功利用低溫法製備球狀皺褶石墨烯。理論上，將片狀結構的石墨烯轉為球狀結構，可減少自身的接觸面積，進而削弱凡得瓦力作用減少堆疊；實驗上，也利用分散實驗證實球狀石墨烯具有抗聚集的性質<sup>8</sup>。接下來想更進一步提升球狀石墨烯的分散性，我們認為縮小其球狀尺寸，當應用於分散時會使其分布更加均勻，且縮小球狀尺寸也會提升其表面積，進而增加反應活性位點。

然而目前利用低溫法所製成的球狀石墨烯，在尺寸的調控上受到噴霧器的限制。製備過程中，氧化石墨烯溶液通過噴霧器，噴灑出前驅物液滴於液態氮結冰，之後經由冷凍乾燥及高溫還原過程得到最終產物球狀石墨烯。而這個最終產物的大小是由前趨物液滴所決定的，前驅物液滴的大小又是由噴霧器所控制，所以可以說，目前只能利用噴霧器調控球狀石墨烯的尺寸。因此我想找出其他可以控制尺寸的因素，突破噴霧器的限制，合成出更小尺寸的球狀石墨烯。

在本研究中，探討了兩種調控尺寸的方法。第一種為改變噴灑距離，以及第二種為改變前驅物溶劑。第一種，改變噴灑距離。如圖 1-1 所示，在合成過程中，液態氮的上升氣流會使滯空的前驅物液滴互相碰撞，顆粒大小因此改變。想通過縮短噴灑距離，減少液滴的滯空時間及互相碰撞的機率，來實現尺寸的縮小。第二種，改變前驅物溶劑。如圖 1-2 所示，將氧化石墨烯的溶劑改為具有揮發性的溶劑，在噴灑過程中，因為液滴含有揮發性溶劑，溶劑揮發，根據前面的理論應可達到液滴顆粒縮小的目的。

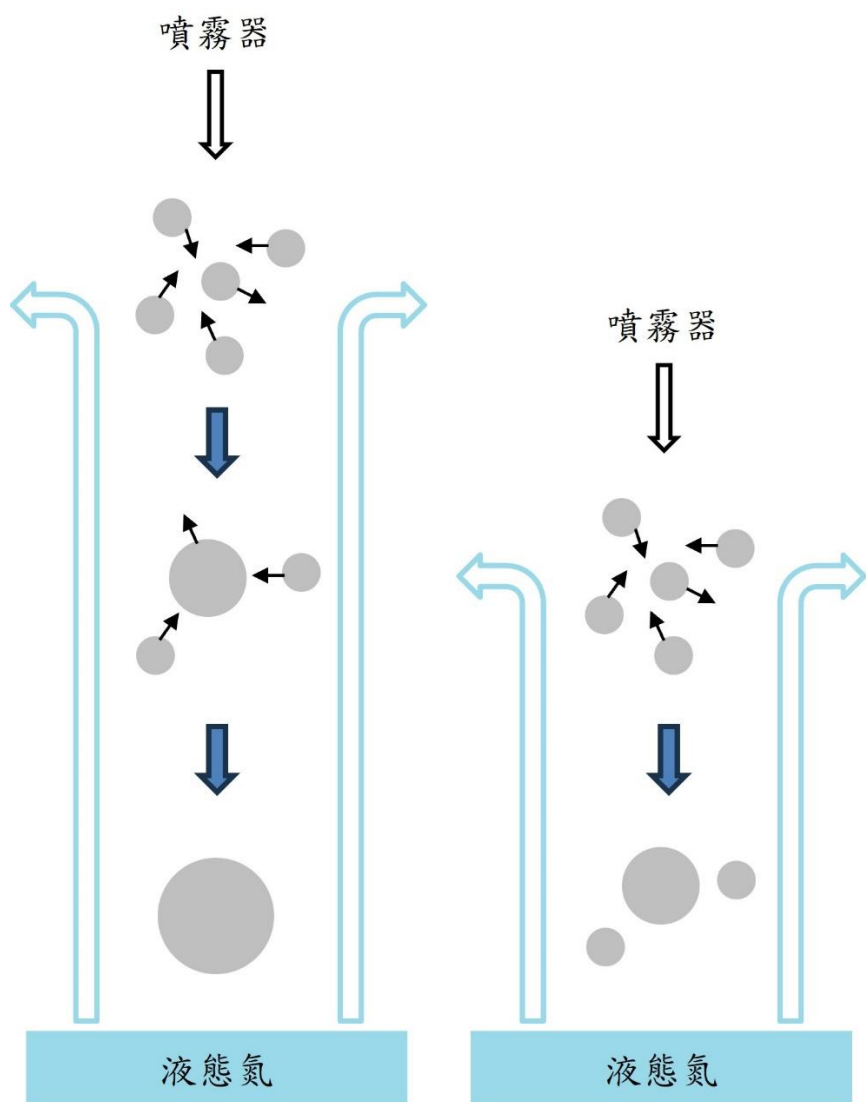


圖 1-1. 比較改變噴灑距離使液滴縮小之示意圖。

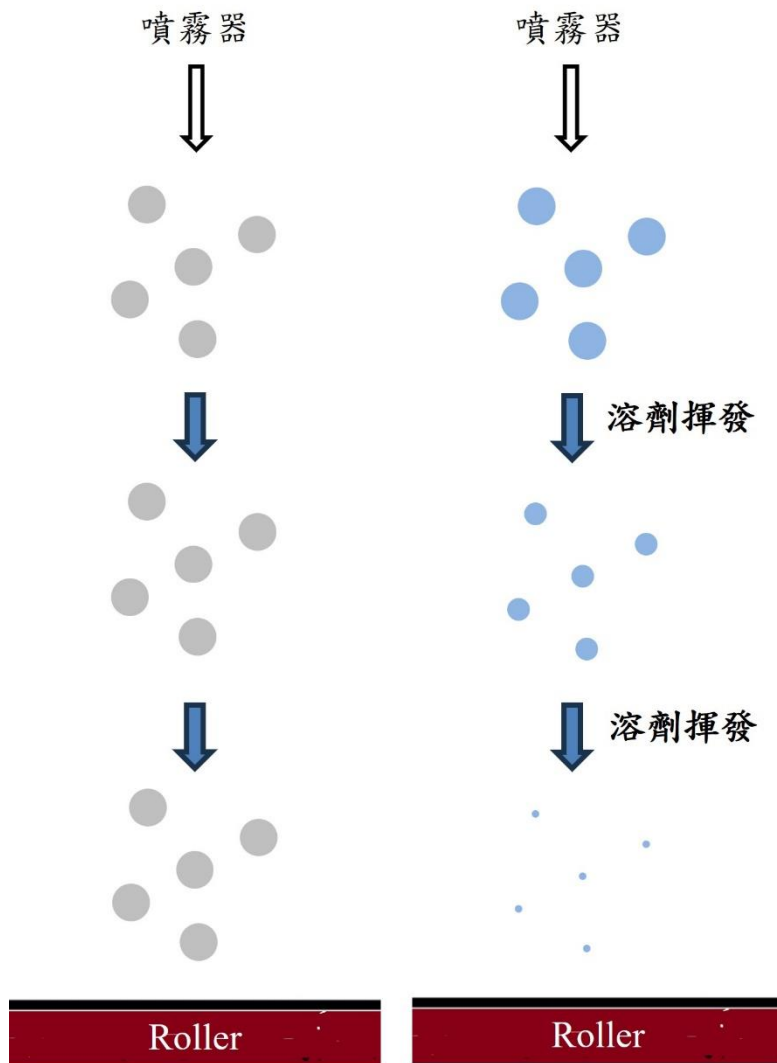


圖 1-2. 比較改變前驅物溶劑使液滴縮小之示意圖。

## 1.2 研究背景

### 1.2.1 石墨烯介紹

石墨烯(Graphene)是一種碳原子以  $sp^2$  混成軌域所構成的六邊形二維結構，是只有一個碳原子厚度的材料，卻擁有高電子遷移率( $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>9,10</sup>、高導熱性( $5.30 \times 10^3 \text{ W mK}^{-1}$ )<sup>11,12</sup>、高透光度( $>97\%$ )<sup>13</sup>、高機械強度(楊氏模量 =  $1 \text{ TPa}$ )<sup>14</sup> 及高比表面積( $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>15</sup> 等優點，因此在應用上石墨烯時常被拿來使用，例如感測器<sup>16,17,18</sup>、導電電極<sup>19,20,21</sup> 以及複合材料<sup>22,23,24,25</sup> 等。除了二維結構，石墨烯還可以組成不同維度的材料，如零維度的富勒烯(Fullerene)<sup>26</sup>、一維度的奈米碳管(Carbon nanotube)<sup>27,28</sup>、二維度的片狀石墨烯<sup>29,30</sup> 以及三維度的球狀石墨烯<sup>31</sup>，因此許多研究也將石墨烯做為材料來探討。例如，超級電容(Supercapacitors)<sup>32,33,34</sup>、奈米發電器(Nanogenerators)<sup>35</sup>、有機光伏打電池(Organic photovoltaics)<sup>36</sup>、電池(Batteries)<sup>37,38</sup> 及高分子分散液晶膜(Polymer-dispersed liquid crystal films)<sup>39</sup> 等。

### 1.2.2 石墨烯堆疊之影響

雖然目前對石墨烯已有大量的研究，但在實際應用遇到了一些技術問題有待解決。其中之一在於所生產的石墨烯片，是類似苯環的共價網狀結構<sup>40</sup>，片與片之間由於其中的  $\pi$ - $\pi$  軌域作用，因此具有非常強的凡得瓦作用力<sup>41,42,43</sup>，並且面積正比於凡德瓦力，使得石墨烯非常容易堆疊在一起，難以分散在溶劑或基質材料如聚苯乙烯(PS)、樹脂和矽氧烷等<sup>44,45,46,47</sup>，這給它們的加工與混和其他材料方面帶來了應用上的麻煩及限制。

### 1.2.3 球狀石墨烯介紹

球狀石墨烯是由二維片狀結構通過製程轉化為三維球狀結構。原本片狀結構的石墨烯片之間是通過面對面的接觸方式，製程轉化後的球狀結構石墨烯球其接觸方式改變為點對點。從面對面到點對點，除了減少接觸面積外，也降低了凡得瓦作用力，使石墨烯擁有抗聚集的特性<sup>8, 41</sup>。球狀石墨烯解決了堆疊的問題，相比於具堆疊問題的石墨烯有更高的比表面積，此外在皺摺結構上有  $\pi-\pi$  作用的支撐所以還具有剛性的特質，因此在應用方面，對於溶劑、壓力以及化學試劑，皆有一定的抵抗性，結構不容易展開或崩解。所以經過加工製成後，還是可以保持良好的狀態<sup>31</sup>。

### 1.2.4 前驅物液滴與球狀石墨烯尺寸之關係

在實驗室先前昀佩學姊的研究中開發了低溫法製程<sup>8</sup>，將平面石墨烯轉化為球體石墨烯。低溫法合成的操作簡單，只須通過簡易的噴霧器，將氧化石墨烯液滴噴入液態氮中，後續經過冷凍乾燥機台即可獲得球狀氧化石墨烯 (Crumpled Graphene Oxide, CGO)。在研究過程發現，產物的顆粒尺寸不受氧化石墨烯溶液濃度影響，而是由噴霧器所噴出的前驅物液滴大小來決定，若想要合成出更小顆粒的球狀石墨烯，可以利用能噴出更小液滴的噴霧器來達成，因此過去研究想改變產物尺寸，只能更換噴霧器來調整，其尺寸範圍可以由數十微米至數百微米。也有探討出數百微米巨大球狀石墨烯的出現因素，當前驅物液滴噴灑至液態氮時，由於溫差關係，液態氮會突沸並在液面形成上升氣流，帶動液滴持續懸浮於空氣中<sup>48</sup>，增加與其他液滴碰撞的機會，而形成大顆液滴，因此產物有巨大球狀石墨烯。總而言之，在過去的研究中我們得知，利用低溫法合成球狀石墨烯，其尺寸增大部分，因液態氮上升氣流產生部分巨大球狀石墨烯，而縮小尺寸只能更換不同的噴霧器去調整。

## 1.3 文獻回顧

### 1.3.1 高溫法合成球狀皺褶石墨烯

Jiaxing Huang 團隊利用氣膠噴霧高溫法製備球狀皺褶石墨烯，實驗裝置如圖 1-3 之(A)所示。首先將微米級氧化石墨烯片的水溶液分散體霧化以產生氣溶膠液滴，並由氮氣帶動液滴流過預熱至 800°C 的管式爐。此過程中，水分會快速蒸發，產生各向相同的毛細內聚力導致液滴收縮，將液滴中的氧化石墨烯片向中心擠壓，最終形成亞微米級的球狀皺褶石墨烯，之後在於末端加裝過濾器來收集產物<sup>31</sup>，如圖 1-3(B)所示。他們的研究表明，球狀石墨烯的尺寸可以透過氣溶膠液滴中氧化石墨烯的濃度來調節，如圖 1-4 所示，隨著前驅物溶劑濃度的增加，顆粒的平均尺寸也會增加，當氧化石墨烯溶液濃度分別從 0.2 mg/mL 和 1 mg/mL 提升至 5 mg/mL 時，粒徑從約 250 nm 和 500 nm 上升至 800 nm。從 1.2.3 章節得知，當片狀石墨烯轉為球狀石墨烯後，具有了抗聚集的能力<sup>8,41</sup>，如圖 1-5 所示，在不同溶劑中，球狀石墨烯的分散性皆優於片狀石墨烯<sup>41</sup>。此外，形成球狀皺褶的主要因素為毛細作用力，而液滴蒸發的速度會影響毛細作用力的大小，當蒸發快速會使毛細作用力變大，最後得到球狀皺褶石墨烯<sup>49,50</sup>；當蒸發緩慢會使毛細作用力變小，最後得到波紋狀的氧化還原石墨烯片<sup>51</sup>。

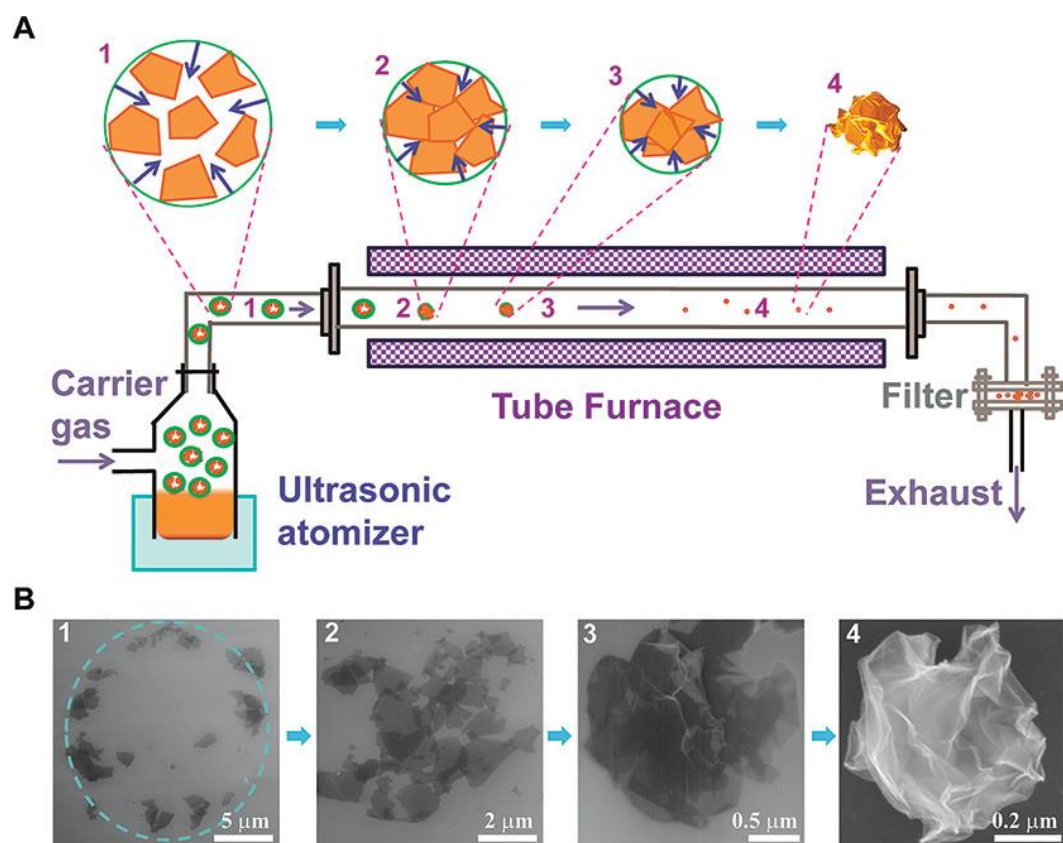


圖 1-3. (A)高溫法所得球狀石墨烯的製程裝置及合成過程之示意圖。(B) 高溫法球狀石墨烯形成過程的 SEM 圖，圖 1 至圖 4 分別對應(A)圖部分中不同管子處所收集之粉材<sup>31</sup>。

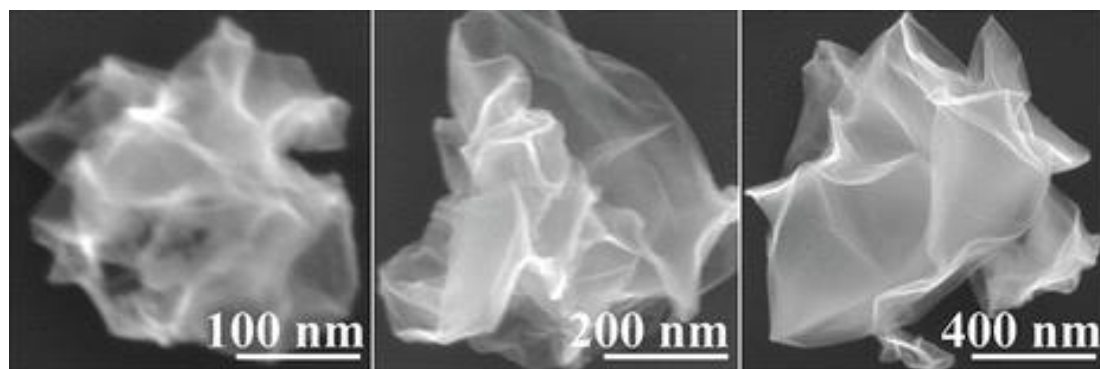


圖 1-4. 不同前驅物濃度所得的高溫法球狀石墨烯的 SEM 圖，由左至右其石墨烯溶液濃度分別從 0.2 mg/mL、1 mg/mL 和 5 mg/mL，粒徑約 250 nm、500 nm 和 800 nm<sup>31</sup>。



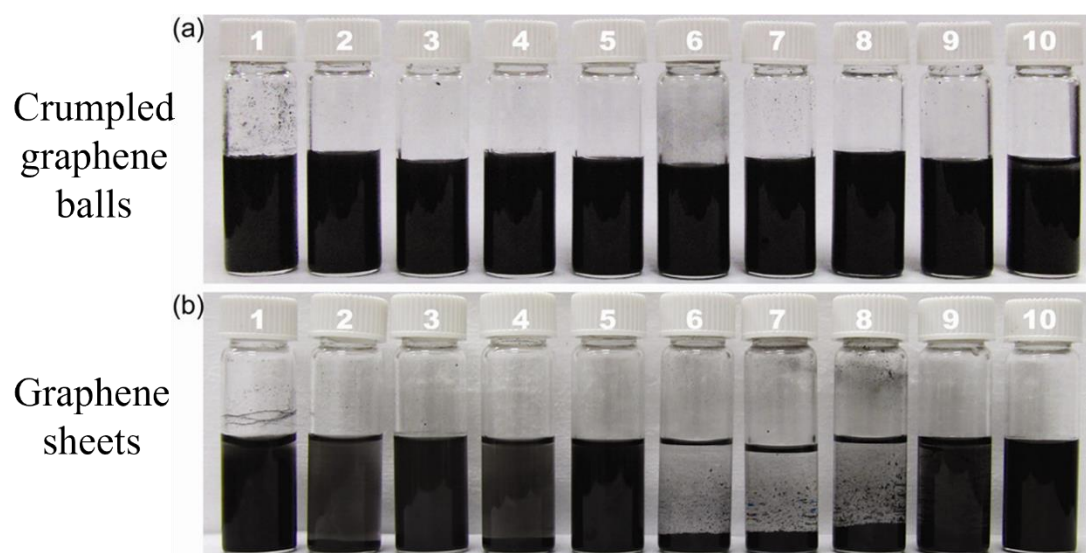


圖 1-5. 球狀石墨烯與片狀石墨烯於不同溶劑的分散性測試，溶劑由左至右分別為 1. 水、2. 甲醇、3. 異丙醇、4. 丙酮、5. 氯仿、6. 四氫呋喃、7. 甲苯、8. 環己烷、9. 二氯苯及 10. 乙二醇 41。

### 1.3.2 低溫法合成球狀皺褶石墨烯

上述的高溫法製成受到溫度與特殊設備的限制，以及難以量產，因此想探索出低溫、易操作且高產量的方法。基於 Zhuangjun Fan 團隊的研究<sup>5</sup>，如圖 1-6 所示，將化學還原過的氧化石墨烯分散液轉移至冰箱冷凍或浸入至液態氮冷凍，可得不同皺褶程度的還原氧化石墨烯片，如圖 1-7 所示，當冷凍速度越快，冰晶形成的速度也加快，石墨烯片越容易產生皺褶。

因前述的啟發，先前實驗室昀佩學姊開發了一種低溫且操作簡單，不需使用精密的儀器，即可合成出球狀石墨烯的低溫法製程，稱為低溫一鍋法，為了與實驗室後續改良的製程做區隔，後面此法統一稱為舊法，步驟如圖 1-8 所示，將 5 mg/mL 的氧化石墨烯分散液通過簡易的噴霧器滴噴入液態氮中，在經由冷凍乾燥方法以及高溫還原過程，最後獲得球狀石墨烯<sup>8</sup>。研究表明，與高溫法利用高溫將液滴中的水分會快速蒸發，產生毛細內聚力導致液滴收縮，將液滴中的氧化石墨烯片向中心擠壓形成球體不同，低溫法是利用快速的冷凍速率 (91.03 J/s) 瞬間在液滴內部均勻形成大量晶核<sup>52</sup>，使氧化石墨烯像冰塊一樣形成有稜有角的皺褶結構球體。在分散方面，如圖 1-9 所示，與其他碳材料相比，球狀石墨烯更能分散於的溶劑中，並且粉材在經過施壓後，結構不被破壞，還可良好的分散於溶劑中<sup>8</sup>。由此得知，低溫法所得之產物與高溫法相同，都具有抗聚集的能力。在產物尺寸方面，由 1.2.4 章節得知，其範圍為數十微米至數百微米，與前驅物濃度無關，而部分的巨大球狀石墨烯是因液態氮的上升氣流導致產生，在縮小尺寸上，則受限於噴霧器所噴出的前驅物液滴大小<sup>8</sup>。

後續經由先前實驗室威任學長的量產測試，原本手工合成的產量，一日約為 100 mg，透過市售的兩公斤級棚版式冷凍乾燥機台<sup>53</sup>，如圖 1-11 所示，目前產量已可到達一日 2000 mg，為先前的 20 倍。

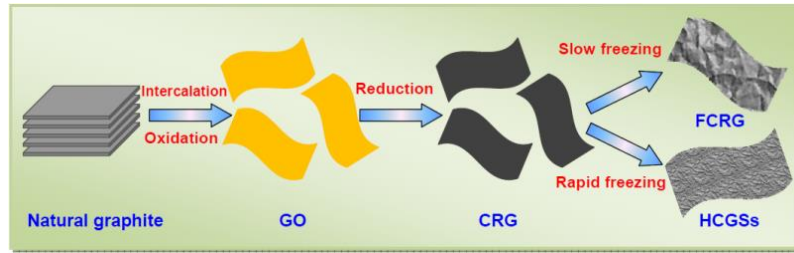


圖 1-6. 快速冷凍法之示意圖<sup>5</sup>。

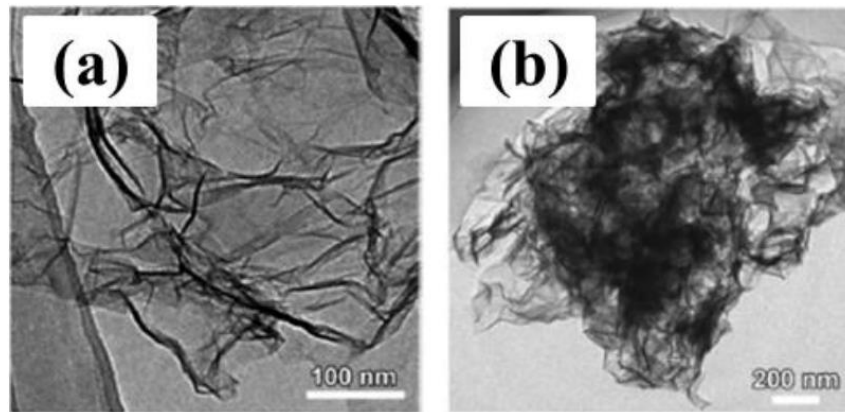


圖 1-7. (a)經由冰箱冷凍過的皺摺氧化還原石墨烯薄片，以及(b)經由液態氮冷凍過的皺摺氧化還原石墨烯薄片的 TEM 圖<sup>5</sup>。

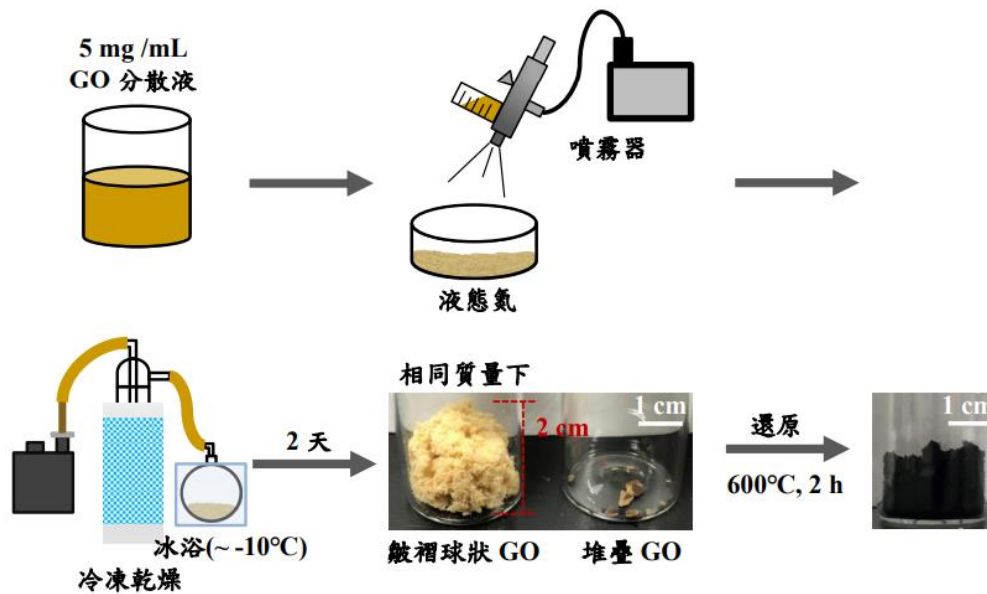


圖 1-8. 低溫法所得球狀石墨烯之合成步驟<sup>8</sup>。

# Crumpled

rGO

rGO

石墨粉

活性碳



9小時



圖 1-9. 球狀石墨烯與其他碳材料的分散性測試，溶劑：酒精<sup>8</sup>。

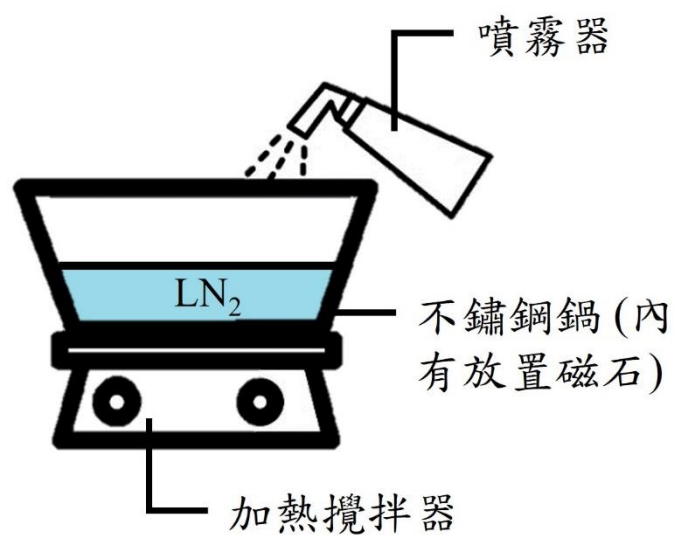


圖 1-10. 低溫一鍋法之設備示意圖。



圖 1-11. 市售的兩公斤級棚版式冷凍乾燥機台照片<sup>53</sup>。

### 1.3.3 縮小三維皺褶石墨烯之尺寸

後續我們想合成出顆粒更小的球狀石墨烯，由先前的研究得知噴霧器可控制產物尺寸，因此在實驗室彥廷同學的研究中，更換了可噴出更小液滴的噴霧器，但此噴霧器用於低溫一鍋法，出現了液滴無法噴進鍋中的問題，由於鍋中液態氮的上升氣流盤踞在鍋內，導致大部分液滴無法噴進液態氮內存放。此外，從過去的研究還得知，改變前驅物液滴所接觸的冷凝面，可減少巨大球狀石墨烯的出現，如圖 1-12 所示，將原本液滴直接噴在液態氮表面，改變為噴在事先預冷好的矽晶片表面，可降低因前驅物液滴觸碰到液態氮，進而產生突沸導致上升氣流增強的問題，當上升氣流減弱，液滴的滯空時間減少，降低與其他液滴接觸的機率，減少巨大產物的出現<sup>8</sup>。

因從前述所說的兩個因素，第一，改變噴霧器用於一鍋法後，大部分液滴無法噴進液態氮內，導致產率極低；第二，改變前驅物液滴所接觸的冷凝面，可減少巨大球狀石墨烯的出現。彥廷同學改良了製程，開發出低溫滾筒法，後面此法統一稱為新法，如圖 1-3 所示，解決前述的問題，將液滴所接觸的冷凝面改為纏有鐵氟龍膠帶的金屬滾筒，存放液態氮的不鏽鋼鍋也改成高度較低的不鏽鋼盤，減少部分上升氣流所產生的問題，使新的噴霧器得以使用，成功縮小產物尺寸，達到約 20  $\mu\text{m}$  的大小，為了與舊法所製作的大顆粒產物，球狀還原氧化石墨烯 (Crumpled Reduced Graphene Oxide, CrGO) 做區隔，後面用新法所得的小顆粒產物，稱為小顆粒球狀還原氧化石墨烯 (Small Crumpled Reduced Graphene Oxide, SCrGO)。

如第 1.1 章節所提到，目前調控球狀石墨烯尺寸受到噴霧器的限制，因此在我的研究中，在使用新法的製程基礎上，結合改變噴灑距離或改變前驅物溶劑兩種方法，尋找出替換噴霧器以外方式，也可以調控前驅物液滴大小，達到更縮小產物，合成出尺寸小於 20  $\mu\text{m}$  的球狀石墨烯。

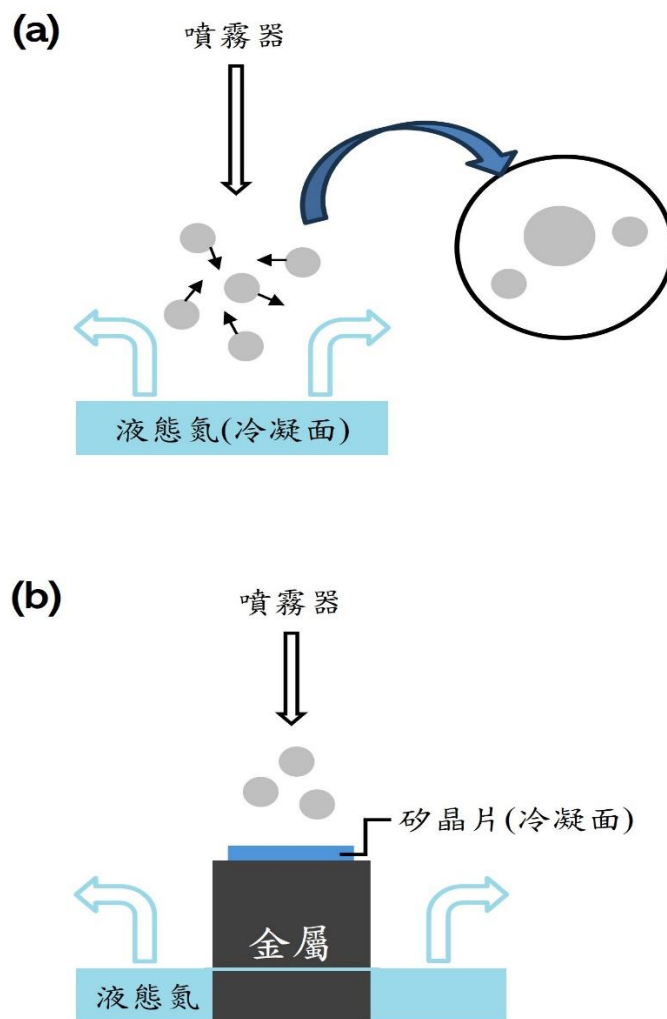


圖 1-12. 前驅物液滴接觸不同冷凝面之示意圖。(a)液態氮為冷凝面，(b)矽晶片為冷凝面。

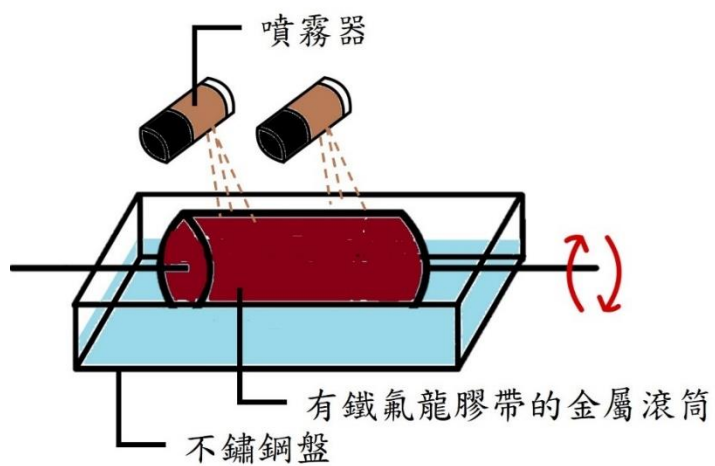


圖 1-13. 低溫滾筒法之設備示意圖。

### 1.3.4 GO 於不同溶劑之表現

在合成球狀石墨烯時，唯一需要製備的材料就是 GO 水溶液，在過去的研究中，都是使用去離子水作為溶劑，因為去離子水在溶解 GO 方面的表現極好，但是在調控球狀石墨烯尺寸方面，想合成出更小顆粒的 SCrGO，因此希望透過改變前驅物溶劑，將原本的去離子水更換為具有揮發性的溶劑，認為在噴灑過程中，因為前驅物液滴內的溶劑不斷揮發，使得在飛行過程中的液滴顆粒逐漸縮小，最終可以合成出更小尺寸的 SCrGO，如圖 1-2 所示。

在選擇前驅物溶劑方面，考慮了以下幾個因素，第一點，一大氣壓下此溶劑的沸點需小於水的沸點。因為溶劑沸點較小，才可以增加噴灑過程中前驅物液滴揮發的量，以達到縮小顆粒的目的；第二點，為可溶 GO 的溶劑。因為溶劑若不能溶解 GO，未分散之塊狀 GO 會堵住噴孔，導致合成無法進行；第三點，此溶劑不會損壞噴霧器內部零件。因為噴霧器具有塑膠零件，若溶劑可以腐蝕塑膠，會與前驅物溶液混和，導致產物含有雜質。

J. I. Paredes 團隊<sup>54</sup>測試了 GO 在不同有機溶劑的分散性，如圖 1-14 所示，下方也整理出它們各自的沸點<sup>55</sup>，以便比較。首先，沸點小於水的溶劑有丙酮、甲醇、酒精、正丙醇、pyridine、THF、二氯甲烷以及正己烷，其中正丙醇的沸點和水非常相近因此不考慮，在其餘七種溶劑中，二氯甲烷以及正己烷在剛震盪完的 GO 分散性也極差，所以也不考慮，接下來剩餘的五種溶劑中，THF 是唯一經過三週的放置後，仍然維持量好的 GO 分散性，但是 THF 具有溶解許多種高分子的特性<sup>56</sup>，此外丙酮和 pyridine 也有溶解噴霧器內部零件的疑慮<sup>57</sup>，因此最終選擇酒精以及甲醇作為後續研究的參數。未來可以尋找具有抗防腐蝕的噴霧器

從圖 1-14 中也發現，甲醇剛震盪完的分散性也只略優於二氯甲烷跟正己烷而已，然後和水的 GO 分散性相比酒精以及甲醇的表現皆不優秀，因此後續在我的研究中，會把不同比例的去離子水與溶劑混和，以及增加高能量超音波步驟來製備前驅物溶液，來加強 GO 在溶劑中的分散性。



未來可以尋找具有抗防腐蝕的噴霧器，前述所提到的丙酮和 pyridine 就可以參與做測試，尤其丙酮的沸點極低，我認為對於縮小球狀石墨烯，會有更顯著的效果。

|                    | water | acetone | methanol | ethanol | 1-propanol | ethylene glycol | DMSO | DMF | NMP | pyridine | THF | dichloromethane | <i>o</i> -xylene | <i>n</i> -hexane |
|--------------------|-------|---------|----------|---------|------------|-----------------|------|-----|-----|----------|-----|-----------------|------------------|------------------|
| Just sonicated     |       |         |          |         |            |                 |      |     |     |          |     |                 |                  |                  |
| After 3 weeks      |       |         |          |         |            |                 |      |     |     |          |     |                 |                  |                  |
| Boiling point (°C) | 100   | 56      | 64.6     | 78.5    | 97         | 195             | 189  | 153 | 202 | 82.4     | 65  | 39.8            | 144              | 69               |

圖 1-14. GO 於水以及 13 種有機溶劑之分散性測試和溶劑各自的沸點。分散性測試樣品有先通過 1 小時的超音波製備<sup>54,55</sup>。

## 第二章、實驗樣品合成與鑑定方法

### 2.1 實驗藥品

1. Graphite powder (325 mesh, 99.9%), 石墨粉, Alfa Aesar, 7782-42-5
2. Graphite flake (100 mesh, 99.9 %), 石墨粉, UniRegion Bio-Tech, 7782-42-5
3. Potassium permanganate (99%),  $\text{KMnO}_4$ , 過錳酸鉀, J.T.Baker, 7722-64-7
4. Sulfuric acid (98%),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 硫酸, Aencore, 7664-93-9
5. Hydrogen peroxide (35%),  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 過氧化氫, Showa, 7722-84-1
6. Hydrochloric acid (37%),  $\text{HCl}$ , 氫氯酸, J.T.Baker, 7647-01-0
7. Acetone,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , 丙酮, Duksan Pure Chemicals, 67-64-1
8. 市售氧化石墨烯, TNGO, 深圳市宏達昌進化科技有限公司, 尺寸 500 nm ~ 40  $\mu\text{m}$ , 7782-42-5
9. Methanol,  $\text{CH}_4\text{O}$ , 甲醇, MACRON, 67-56-1
10. Anhydrous ethanol (99.5 %),  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , 無水酒精, ECHO, 64-17-5
11. Liquid Nitrogen (99.999 %), 液態氮, 精上企業有限公司, 7727-37-9

## 2.2 實驗鑑定

### 2.2.1 X 光繞射分析儀 (X-ray diffraction, XRD)

儀器廠牌為 Bruker，型號為 Bruker D2 Phaser。測量時，儀器光源為 Cu-K $\alpha$  X-ray， $2\theta$  範圍為  $5^\circ$  至  $40^\circ$ ，樣品粉末會填平置於樣品載台上。

### 2.2.2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM)

儀器廠牌為 FEI，型號為 Inspect F50 d。量測參數：加速電壓為 10 kV，放大倍率為 500 至 100000 倍，spot size 為 3.0。皺褶球狀石墨烯粉材樣品製作方式：倒取少許樣品粉末於碳膠帶上，並使用氮氣槍吹除未沾黏的樣品。皺褶球狀石墨烯溶液樣品製作方式：取 20  $\mu$ L 之皺褶球狀石墨烯酒精溶液滴至於矽晶板上，接著放入  $80^\circ\text{C}$  烘箱使其乾燥。後續進行掃描式電子顯微鏡觀測。

### 2.2.3 光學顯微鏡 (Optical microscope, OM)

儀器廠牌為 Olympus，型號為 CX33RTFS2。測量參數：目鏡為 10x，物鏡為 40x。皺褶球狀石墨烯溶液樣品製作方式：配置濃度 1 mg/ 3 mL 的石墨烯酒精溶液，以超聲波儀震盪 5 分鐘後，再將溶液稀釋 10 倍（濃度為 0.1 mg/ 3 mL），再以超聲波儀震盪 1 分鐘後，取 20  $\mu$ L 之石墨烯酒精溶液滴至於載玻片上並覆蓋上蓋玻片。後續進行光學顯微鏡觀測。

### 2.2.4 分散性

分散性的測量為先配置濃度 1 mg/ 3 mL 的石墨烯酒精溶液，以超聲波儀震盪 5 分鐘後，取 200  $\mu$ L 之石墨烯酒精溶液，加入 3600  $\mu$ L 去離子水稀釋（濃度為 0.05 mg/ 3 mL），再以超聲波儀震盪 1 分鐘後，靜置 6 小時並於靜置初時及靜置 6 小時後拍照觀測。

### 2.2.5 振實密度 (Tap Density)

振實密度的量測為先秤取皺褶球狀石墨烯樣品重量，並將樣品放入 5 mL 之量筒，接著以五公分的高度將量筒向下敲擊橡膠墊 1000 次後，至樣品體積不再改變，即可觀測得到其振實體積，並利用公式  $D = \frac{M}{V}$  計算出振實密度，其中 D：振實密度(g/ cm<sup>3</sup>)、M：樣品重量(g)、V：振實體積(cm<sup>3</sup>)。

## 2.3 實驗合成

### 2.3.1 PAOM 法之氧化石墨烯 (Graphene Oxide, GO) 合成

此合成採用本實驗室先前所發表之 Preformed Acidic Oxidizing Medium 方法製作 GO<sup>58</sup>。首先在冰浴下，將 9 g 過錳酸鉀添加到 23 mL 濃硫酸中並攪拌 3 分鐘，接著緩慢添加 1 g 石墨粉並攪拌 10 分鐘。將上述溶液轉移至 35°C 油浴中並攪拌 24 小時後，再將其轉移至冰浴中冷卻 10 分鐘，接著於冰浴下，加入 50 mL 去離子水，須分 5 次添加每次 10 mL，接下來轉移至 85°C 油浴中加熱 15 分鐘後，將深棕色溶液轉移至冰浴中冷卻並分次緩慢地加入 10 mL 過氧化氫。最後合成出來的的氧化石墨烯先使用 500 mL 鹽酸進行清洗，乾燥後，再用 500 mL 丙酮清洗一次。

### 2.3.2 低溫一鍋法之三維皺褶還原氧化石墨烯 (Crumpled Reduced Graphene Oxide, CrGO) 合成

首先，將配置好的 5 mg/mL 氧化石墨烯水溶液裝入噴霧器中，另外準備直徑 26 公分長的不銹鋼鍋，將液態氮倒入其中並放入磁石使其攪拌，接著將先前製備好的溶液噴入鍋中，使其快速冷凍。接下來放入實驗室的冷凍乾燥機台中，將固態的水直接昇華抽乾即可得到球狀皺褶氧化石墨烯 (CGO)。最後將先前製備好的 CGO 放入管狀高溫爐，通入 350 cc/min 的氫氣，升溫條件為，第一段：上升至 300°C，3 小時，第二段：上升至 600°C，1 小時，第三段：持溫 600°C，1 小時，將 CGO 高溫還原後，即可獲得球狀皺褶還原氧化石墨烯 (CrGO)。

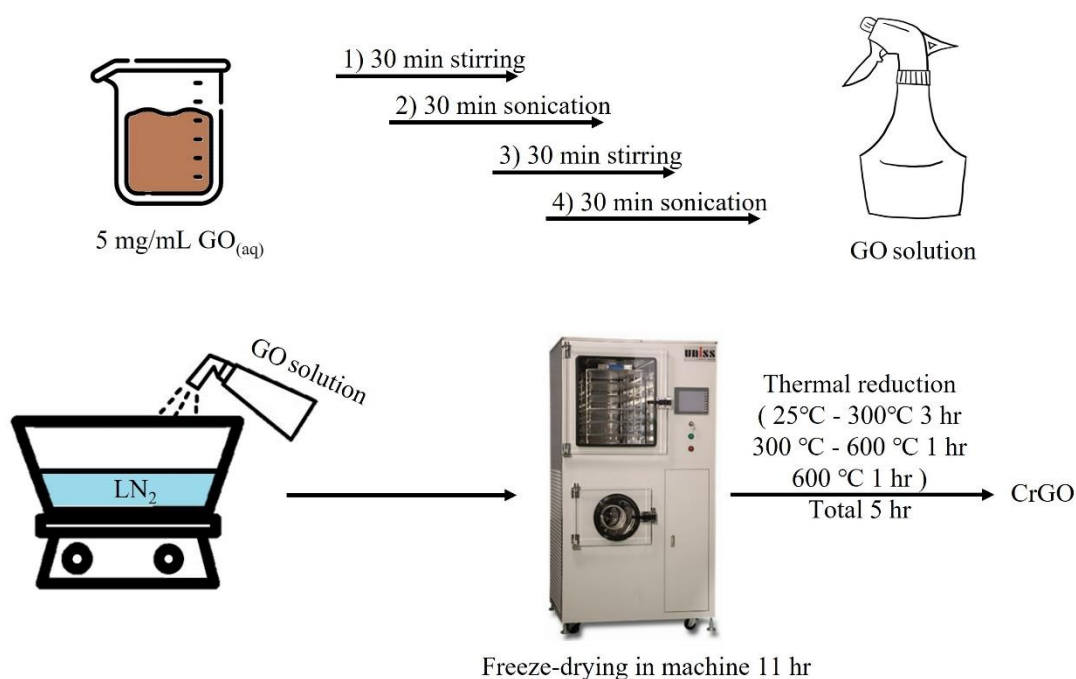


圖 2-1. 低溫一鍋法所得球狀石墨烯的合成步驟之示意圖。

### 2.3.3 低溫滾筒法之三維皺褶還原氧化石墨烯 (Crumpled Reduced Graphene Oxide, CrGO) 合成

首先，將配置好的 5 mg/mL 氧化石墨烯水溶液裝入噴霧器中，另外架設好滾筒裝置，含 36 公分長，22 公分寬，3.5 公分深的不銹鋼盤、20 公分長，直徑 5 公分表面纏有鐵氟龍膠帶的滾筒以及驅動滾筒的馬達。先將液態氮倒入不銹鋼盆中並啟動馬達使滾輪運作後，裝置預冷 15 分鐘，接著將先前製備好的溶液噴於滾筒表面，使其快速冷凍，再經由滾筒帶入液態氮液面下。接下來的步驟與先前一鍋法相同，將存放於液態氮中的顆粒一同放入實驗室的冷凍乾燥機台中，冷凍乾燥 11 小時，在 20 帕低壓下，從 -40°C 升溫到 40°C，固態的水會直接昇華成氣態的水，再透過幫浦抽去水氣即可得到球狀皺褶氧化石墨烯 (CGO)。最後將製備好的 CGO 放入管狀高溫爐，通入 350 cc/min 的氫氣，升溫條件為，第一段：上升至 300°C，3 小時，第二段：上升至 600°C，1 小時，第三段：持溫 600°C，1 小時，高溫還原後，即可獲得球狀皺褶還原氧化石墨烯 (CrGO)。

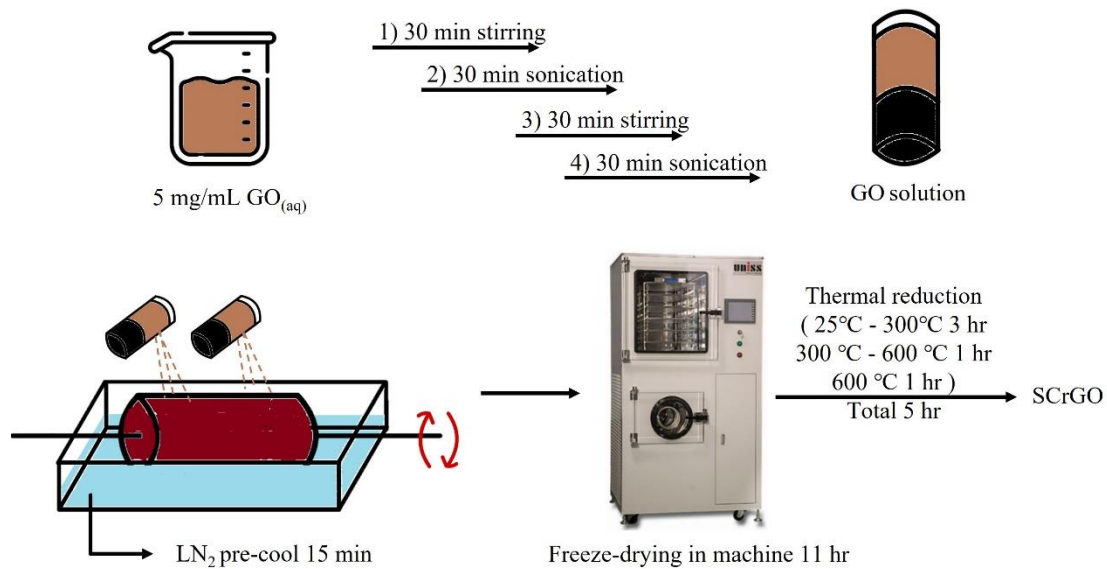


圖 2-2. 低溫滾筒法所得球狀石墨烯的合成步驟之示意圖。



圖 2-3. 滾筒裝置之實際圖。



### 2.3.3.1 低溫滾筒法之不同噴灑距離合成 CrGO

此合成步驟與上述 2.3.3 之合成方法相同，唯一更改的步驟為滾桶裝置。在架設滾桶裝置時，也會固定噴霧器與滾筒表面之間的距離，會利用尺目測以改變不同條件之噴灑距離，於本研究中有約 5 公分、10 公分及 15 公分三種不同噴灑距離。此外的 CrGO 合成步驟均與 2.3.3 相同。

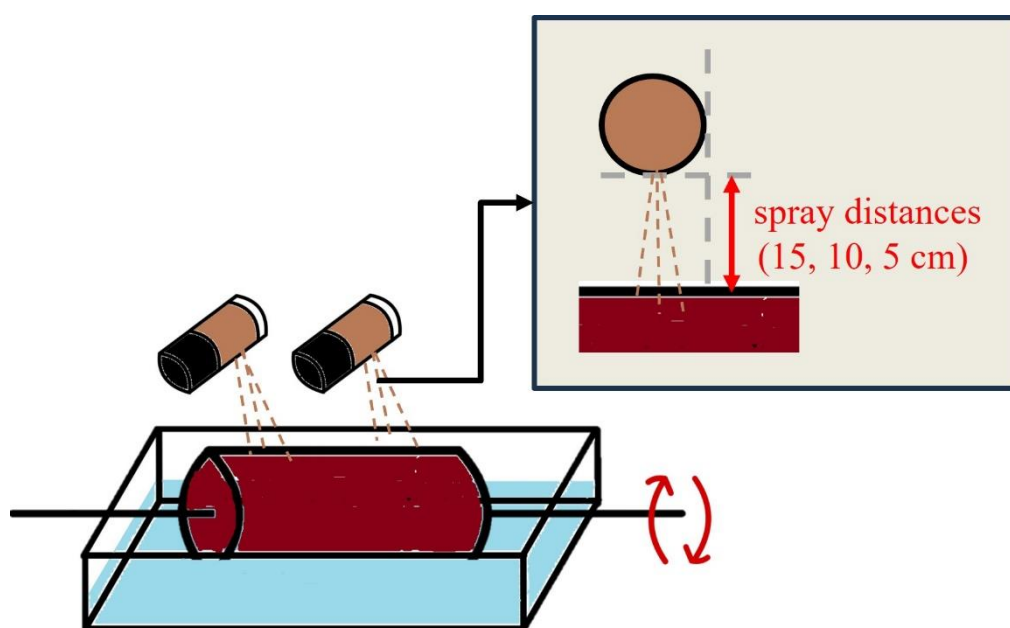


圖 2-4. 低溫滾筒法之不同噴灑距離的示意圖。

### 2.3.3.2 低溫滾筒法之不同 GO 溶劑合成 CrGO

此合成步驟與上述 2.3.3 之合成方法相同，唯一更改的步驟為氧化石墨烯溶液的製備。先前 GO 溶劑均為純去離子水，本研究會各別添加不同比例體積之乙醇與甲醇作為 GO 的溶劑。製備步驟以 3：7（乙醇：去離子水）乙醇水溶液為例，首先，將 15 mL 乙醇與 35mL 去離子水混和共 50 mL，倒入裝有 250 mg GO 的燒杯中（濃度維持 5 mg/mL）並攪拌 30 分鐘後，再利用超音波震盪 30 分鐘，接下來重複攪拌及震盪各一次，共 2 小時的分散步驟後，轉入高能量超音波中再震盪 1 小時，以幫助 GO 於溶劑中完全分散。本研究共有 3：7、5：5、7：3 三

種比例，以及純酒精之不同 GO 溶劑，除製備不同比例之溶劑以外，其餘分散步驟與上述相同，之後 GO 溶液即可裝入噴霧器中。同時架設好滾筒裝置，其噴灑距離為 10 公分，先將液態氮倒入不銹鋼盆中並啟動馬達使滾輪運作後，裝置預冷 15 分鐘，接著將先前製備好的溶液噴於滾筒表面，使其快速冷凍，再經由滾筒帶入液態氮中存放。接下來將存放於液態氮的顆粒一同放入實驗室的冷凍乾燥機台中，固態的水直接昇華抽乾即可得到球狀皺摺氧化石墨烯 (CGO)。最後將製備好的 CGO 放入管狀高溫爐，通入 350 cc/min 的氫氣，升溫條件為，第一段：上升至 300°C，3 小時，第二段：上升至 600°C，1 小時，第三段：持溫 600°C，1 小時，高溫還原後，即可獲得球狀皺摺還原氧化石墨烯 (CrGO)。

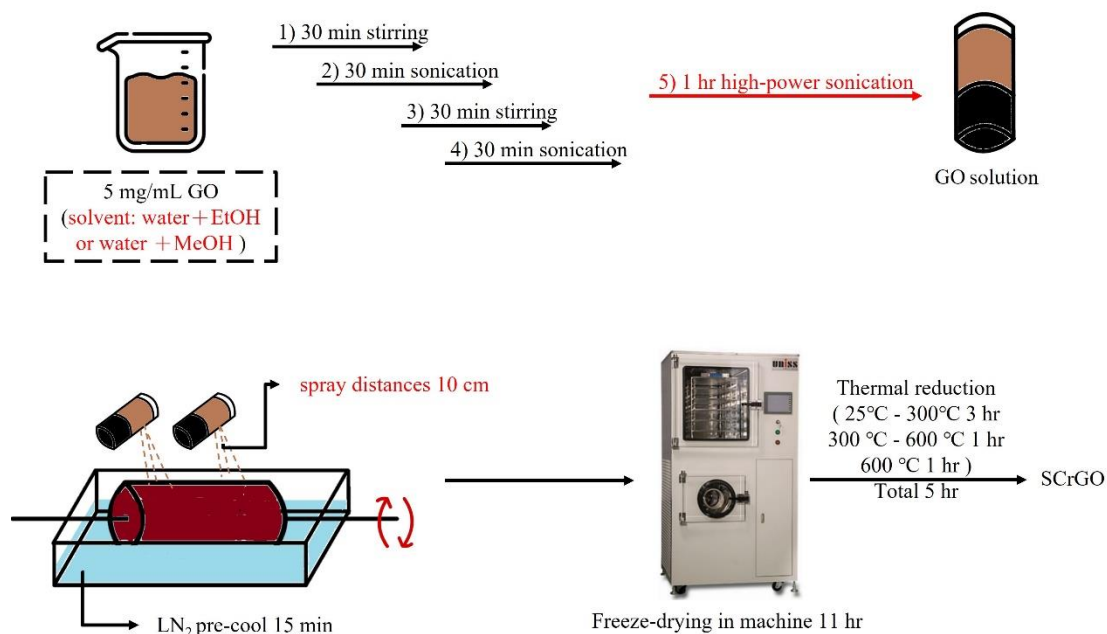


圖 2-5. 低溫滾筒法之不同 GO 溶劑所得球狀石墨烯的合成步驟之示意圖。

### 2.3.4 體積概念測試實驗

想透過簡易的實驗步驟初步判斷，添加酒精以及甲醇的水溶液在噴灑過程中其各自的揮發量是否多於純水。噴灑過後，會比較三種溶液所得的總冰晶體積，若總體積小於水的冰晶體積，初步判斷有添加酒精或甲醇的前驅物液滴內的溶劑會揮發量增加，使液滴顆粒縮小，最終可以合成出更小尺寸的 SCrGO，其想法可行。

首先，配置 50 mL 酒精水溶液，體積比為 1:1，在添加 20  $\mu$ L 的甲基藍後，裝入噴霧器中，另外架設好滾筒裝置，噴灑距離為 10 cm。將液態氮倒入不銹鋼盆中並啟動馬達使滾輪運作並預冷 15 分鐘，接著將先前製備好的溶液噴於滾筒表面，使其快速冷凍，再經由滾筒帶入液態氮中存放。完成噴灑後等待大部分液態氮揮發，同時，預冷燒杯及量筒至內部液態氮不再沸騰後，將不銹鋼盆內的冰晶以及剩餘的液態氮先倒入至燒杯中，並在轉移到量桶，等待冰晶沉降以及振實約 20 下，即可目測冰晶體積。甲醇的體積測試實驗步驟與乙醇相同。

## 第三章、研究結果

### 3.1 皺褶還原氧化石墨烯鑑定

#### 3.1.1 X 光繞射分析儀 (X-ray diffraction, XRD)

首先，利用 XRD 對各種碳材料進行鑑定，探討球狀皺褶前後的微結構變化。如圖 3-1 所示，氧化石墨烯 (Graphene Oxide, GO) 在  $2\theta = 10.74^\circ$  有 (001) 之特徵峰<sup>59</sup>，這是因為石墨氧化後，含有氧化官能基造成層間膨脹，使層間距變大，因此有 (001) 晶相訊號<sup>58,59</sup>。接著看到還原氧化石墨烯 (Reduced Graphene Oxide, rGO)，經過高溫還原後，含氧化官能基離去，使得片與片之間的凡德瓦爾作用力增強，導致層間距縮短，因此其特徵峰往高角度位移，於  $2\theta = 26.01^\circ$  有 (002) 之特徵峰<sup>60</sup>。

氧化石墨烯經過低溫一鍋法合成後之球狀氧化石墨烯 (CGO)，可以觀察到  $2\theta = 10.74^\circ$  的特徵峰訊號強度減弱，這結果表明，經過低溫製程而形成的球狀皺褶結構，確實可以有效減少石墨烯的堆疊，使訊號強度下降，再經由高溫還原後的球狀還原氧化石墨烯 (CrGO)，其  $2\theta = 26.01^\circ$  之特徵峰訊號完全消失，還原後的產物其 XRD 圖譜內完全沒有任何的堆疊特徵峰存在<sup>8,53</sup>。

在低溫滾筒法，如圖 3-2 所示，三種不同噴灑距離的產物，再經過高溫還原而得的 SCrGO-5cm、SCrGO-10cm、SCrGO-15cm 三種產物，其各自的  $2\theta = 26.01^\circ$  之特徵峰訊號也都完全消失，也沒有其餘堆疊特徵峰存在。這表示因凡德瓦爾作用導致堆疊而產生的晶相訊號，由於球狀以及皺褶結構使得作用力下降，減緩堆疊的情況，進而消除了特徵峰訊號。

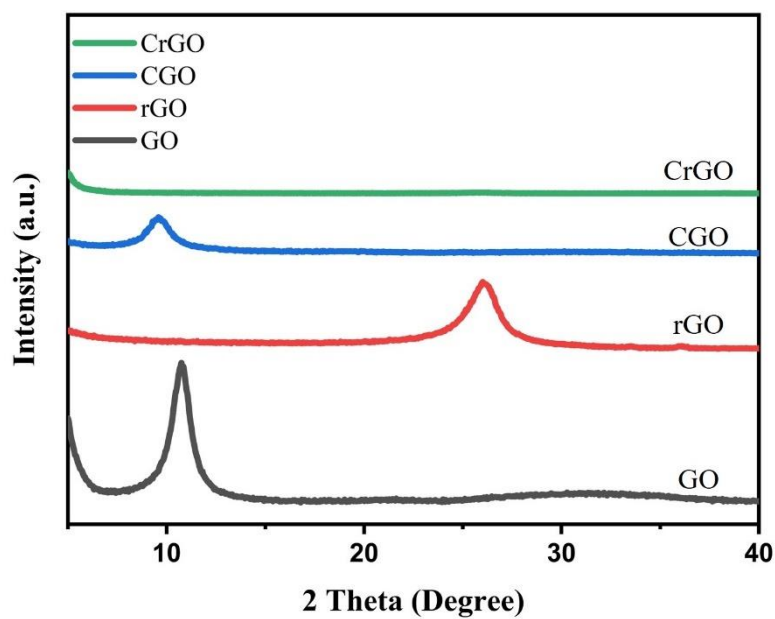


圖 3-1. GO、rGO、CGO 以及 CrGO 的 XRD 圖譜。經過低溫製程的 CGO 和 CrGO 具有球狀皺褶結構，可以有效減少 GO 和 rGO 自身的片狀堆疊，使各自(001)或(002)的晶相訊號強度下降。

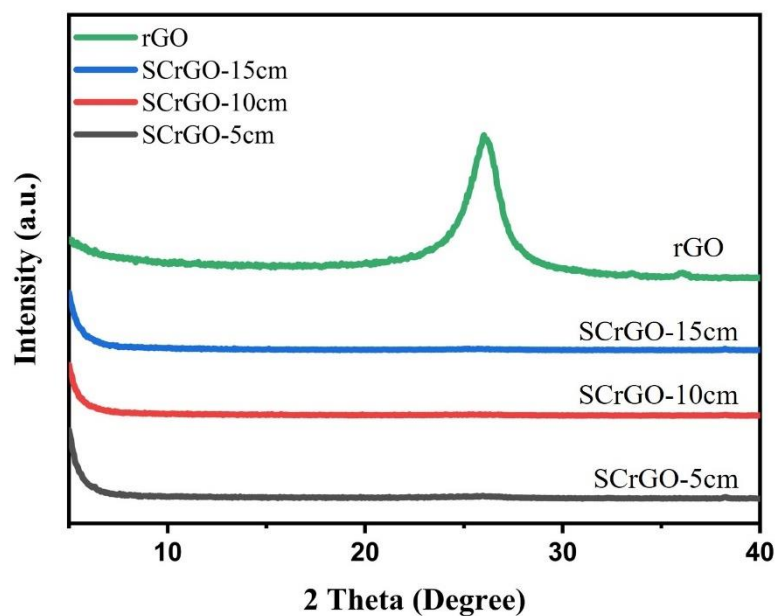


圖 3-2. rGO 以及不同灑距離(5、10、15 cm)所得之 SCrGO 的 XRD 圖譜。SCrGO 也具有球狀皺褶結構，因此與 rGO 相比，(002)的晶相訊號強度下降。

### 3.1.2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM)

接著利用 SEM 對 CrGO 以及 SCrGO 進行外觀及尺寸的觀察。如圖 3-3 之(a)所示，利用舊法所合成的 CrGO，其部分產物具有三維球狀的結構，尺寸約為 50 - 500  $\mu\text{m}$ ，再經局部放大如圖 3-3 之(b)所示，其外觀具有皺褶的特徵且並沒有團聚的塊狀在細部結構上被發現，此結果與先前文獻一致<sup>53</sup>。而利用新法所合成的 SCrGO-10cm，如圖 3-3 之(c)所示，其大部分產物都具有三維球狀結構，尺寸約為 20  $\mu\text{m}$  ( $20.99 \pm 8.07 \mu\text{m}$ )，其餘參數於第 3.4 章節討論，局部放大如圖 3-3 之(d)所示，外觀也有皺褶特徵且沒有團聚的塊狀被發現。第一點，證實經過低溫製程，可將片狀結構的石墨烯轉變為球狀皺褶結構<sup>8</sup>。第二點，從一鍋法到滾筒法的改良，則縮小了球狀石墨烯的尺寸。

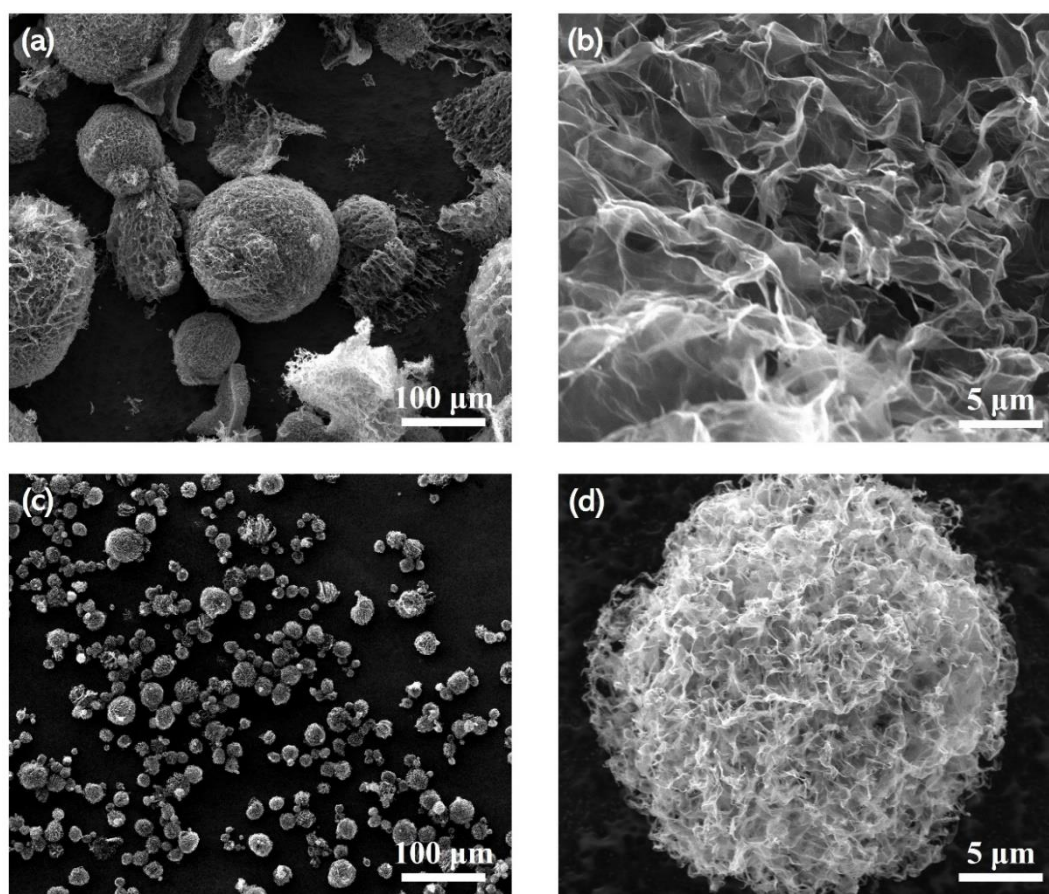


圖 3-3. (a)低溫一鍋法所得球狀石墨烯，與(b)其放大圖，(c) 低溫滾筒法所得球狀石墨烯，與(b)其放大圖的 SEM 圖。低溫製程可將石墨烯從片狀結構轉變為球狀皺褶結構，而一鍋法到滾筒法的改良，可得到尺寸較小的球狀石墨烯。

### 3.1.3 光學顯微鏡 (Optical microscope, OM)

由於上一小節 SEM 的鑑定，在純粉材的情況下，無法完全確認所合成出的球狀石墨烯是單獨顆粒存在，是否彼此相互聚集，而依然有團聚無法分散的問題。因此本小節將產物泡入酒精，使用光學顯微鏡觀測球狀石墨烯的聚集與否。

如圖 3-4 之(a)所示，在噴灑距離 15 公分的情況下，所觀察到的球狀石墨烯沒有聚集，都是顆粒可以單獨分散於酒精中。如圖 3-4 之(b)所示，在噴灑距離 10 公分的情況下，球狀石墨烯也沒有顆粒聚集問題。如圖 3-4 之(c)所示，在噴灑距離 5 公分的情況下，大部分的球狀石墨烯都是單獨分散存在的，但有觀察到球狀石墨烯顆粒聚集的出現，於圖 3-4 之(c)紅圈之處，但顆粒有可能是在經過碰撞的過程中才有聚集的情況產生，類似於非彈性碰撞。目前認為三種參數大部分的產物並無聚集現象，顆粒可以單獨分散於酒精中，而少部分的聚集情況推測是由於非彈性碰撞所致。與聚集情況相關內容會於第 4.1 章節繼續討論。



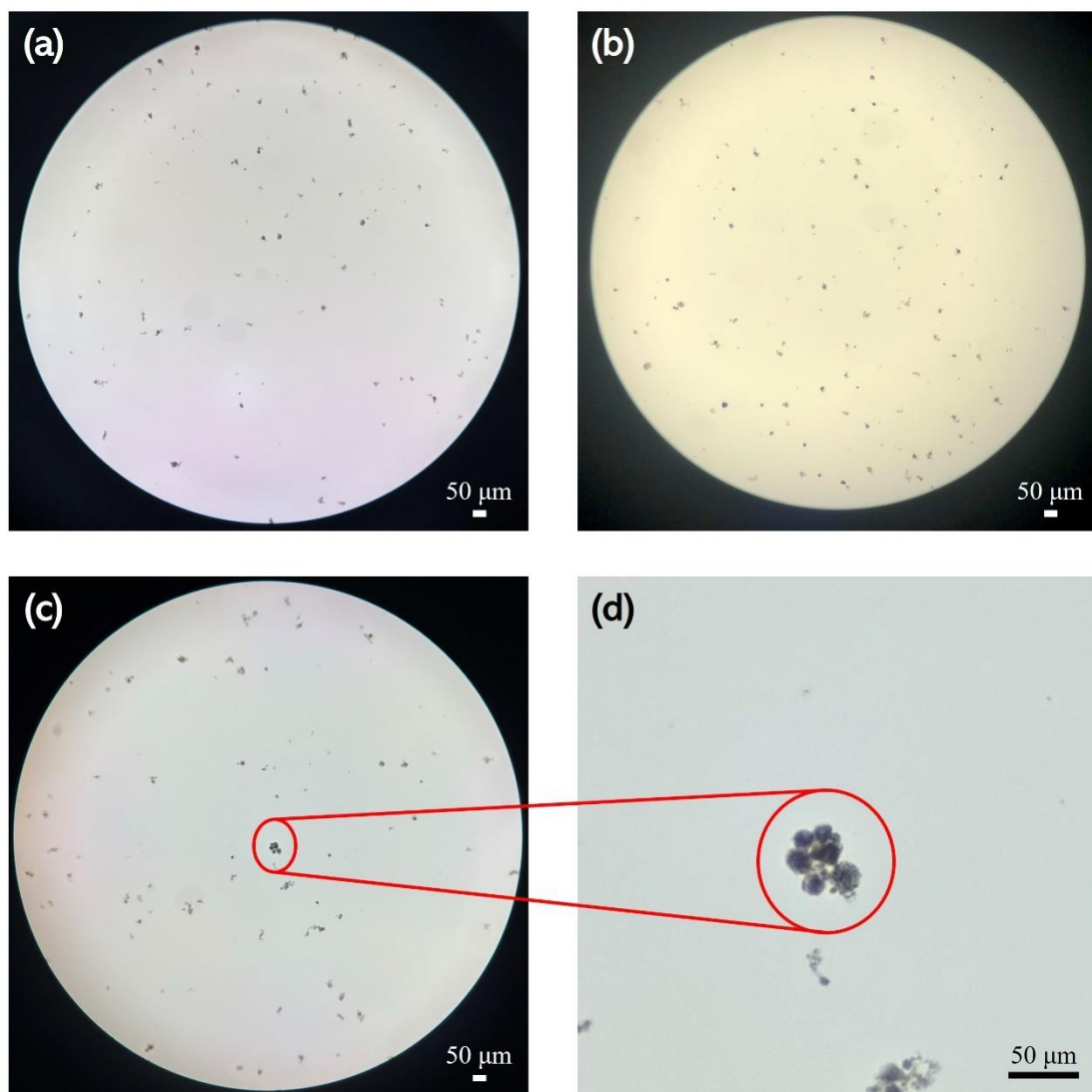


圖 3-4. 噴灑距離為(a) 15 公分，(b)10 公分，(c)5 公分，與(d)5 公分所得球狀石墨烯團聚物的放大圖的 OM 圖。三種參數大部分的產物並無聚集現象，顆粒可以單獨分散於酒精中，而少部分的聚集情況，可能是在經過碰撞的過程中才有聚集的情況產生，類似於非彈性碰撞。



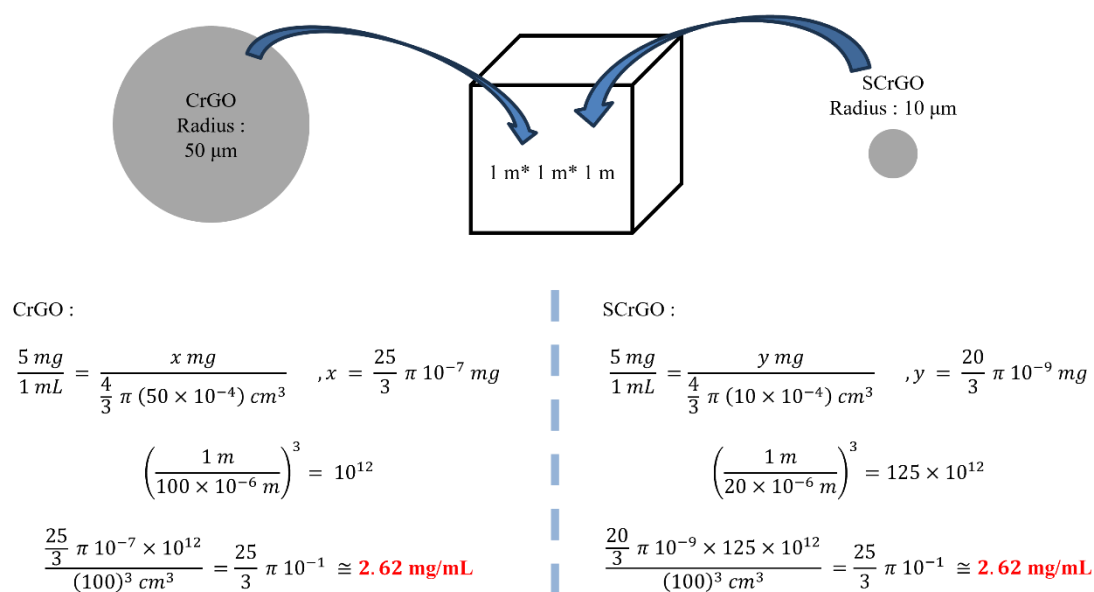
### 3.2 球狀皺褶石墨烯振實密度測試

由於 SEM 鑑定只能測量局部的球狀石墨烯尺寸，因此在這個章節，想嘗試利用振實密度去測量整體球狀石墨烯的尺寸。

下表 3-1 比較了不同尺寸之球狀皺褶石墨烯的振實密度。CrGO 其振實密度為  $1.43 \text{ mg/cm}^3$ ，而 SCrGO-5cm、SCrGO-10cm、SCrGO-15cm 其三種不同噴灑距離所得產物的振實密度分別為  $0.99 \text{ mg/cm}^3$ 、 $1.10 \text{ mg/cm}^3$  及  $1.24 \text{ mg/cm}^3$ ，兩種之不同顆粒大小結果並無太大的差距，發現球狀石墨烯的大小並不影響振實密度。我們也經由假設在理想的情況下去做計算來佐證上述結果，計算過程於下圖 3-5 所示，先假設產物皆為皺褶球狀，其大顆粒與小顆粒尺寸皆統一為  $100 \mu\text{m}$  與  $20 \mu\text{m}$  兩種，而單顆球狀產物的重量則以 GO 溶液濃度  $5 \text{ mg/mL}$  去估算，各為約  $\frac{25}{3} \pi 10^{-7} \text{ mg}$  及  $\frac{20}{3} \pi 10^{-9} \text{ mg}$ ，接著各自以簡單立方堆疊的方式填滿  $1 \text{ m} \times 1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$  的空間為基礎做計算，最後得到不管是大顆粒或小顆粒皆為  $2.62 \text{ mg/cm}^3$  的振實密度，與實際測試結果呼應，些許誤差推測為部分不球狀結構產物所導致，從此結果得知，如圖 3-6 所示，振實密度與球狀石墨烯的大小無關，只與產物的排列方式相關。通過上述實驗及計算確認，目前產物的顆粒大小無法利用振實密度來巨觀測量，只能使用 SEM 微觀鑑定尺寸。

**表格 3-1.** CrGO 以及不同噴灑距離之 SCrGO 的振實密度。兩種不同顆粒大小所得振實密度並無太大的差距，並由圖 3-6 的計算來佐證實驗結果無誤，因此目前產物的顆粒大小無法利用振實密度來巨觀測量。

| Sample name | Tap density (mg/mL) |
|-------------|---------------------|
| CrGO        | $1.43 \pm 0.017$    |
| SCrGO-15cm  | $0.99 \pm 0.033$    |
| SCrGO-10cm  | $1.10 \pm 0.012$    |
| SCrGO-5cm   | $1.24 \pm 0.033$    |



**圖 3-5.** 計算步驟之假設在理想的情況下 CrGO 以及 SCrGO 的振實密度。

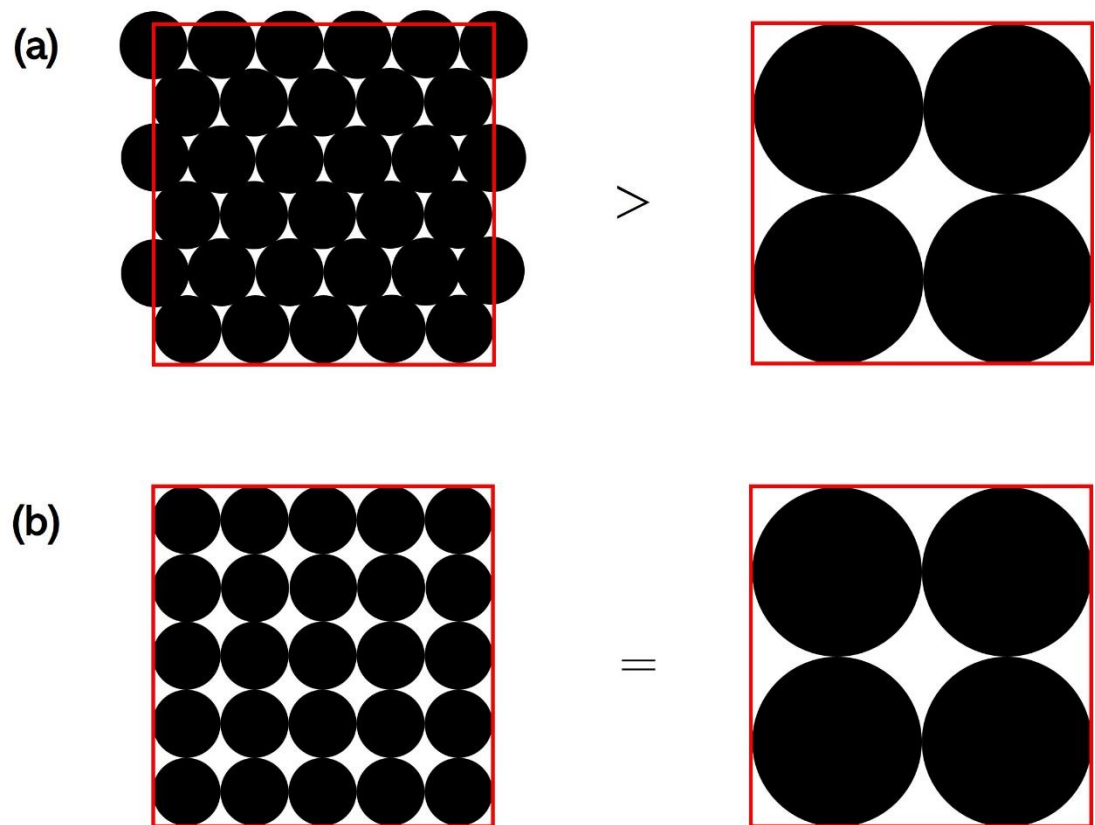


圖 3-6. 不同尺寸球狀石墨的振實密度比較之示意圖。(a)不同排列方式之比較，(b) 相同排列方式之比較。振實密度與球狀石墨的大小無關，只與產物的排列方式相關。

### 3.3 皺褶還原氧化石墨烯分散性測試

在此小節想探討不同尺寸的球狀石墨烯與分散性的關係。如圖 3-7 所示，為 CrGO(左)以及 SCrGO-10cm(右)兩個樣品的比較，在初始時間可發現 CrGO 已有明顯團聚物漂浮於酒精中，而 SCrGO-10cm 均勻分散於酒精中，此外在兩種樣品濃度相同情況下，在初始時間或是經過 6 小時後，SCrGO-10cm 的溶液顏色都比 CrGO 的溶液顏色還深，初步推測 SCrGO 的分散性優於 CrGO。

另外在經過 6 小時後，兩種的分散液都仍有部分產物均勻分散於上層溶液中。為了更加確認均勻分散於上層酒精中的產物結構，利用 SEM 輔助觀察。如圖 3-8 所示，經過 6 小時的沉澱後，CrGO 持續分散於上清液的石墨烯為攤開的結構，而 SCrGO-10cm 持續分散於上清液的石墨烯仍有球狀的結構，此研究結果顯示，SCrGO 的分散性優於 CrGO。

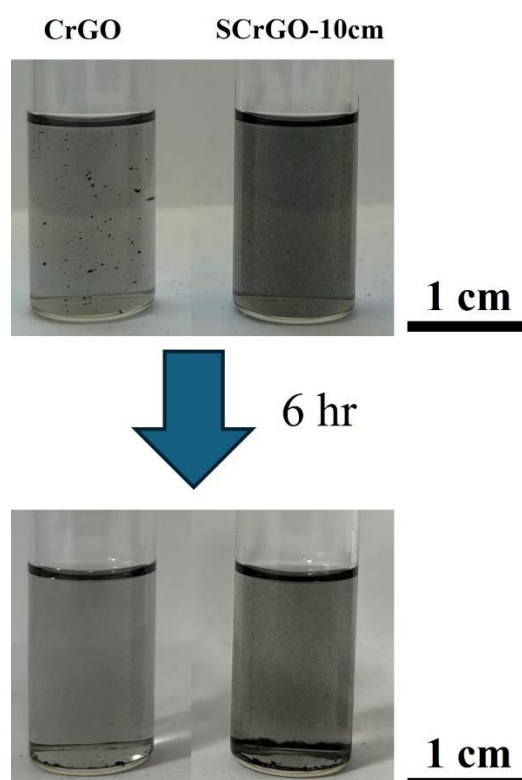
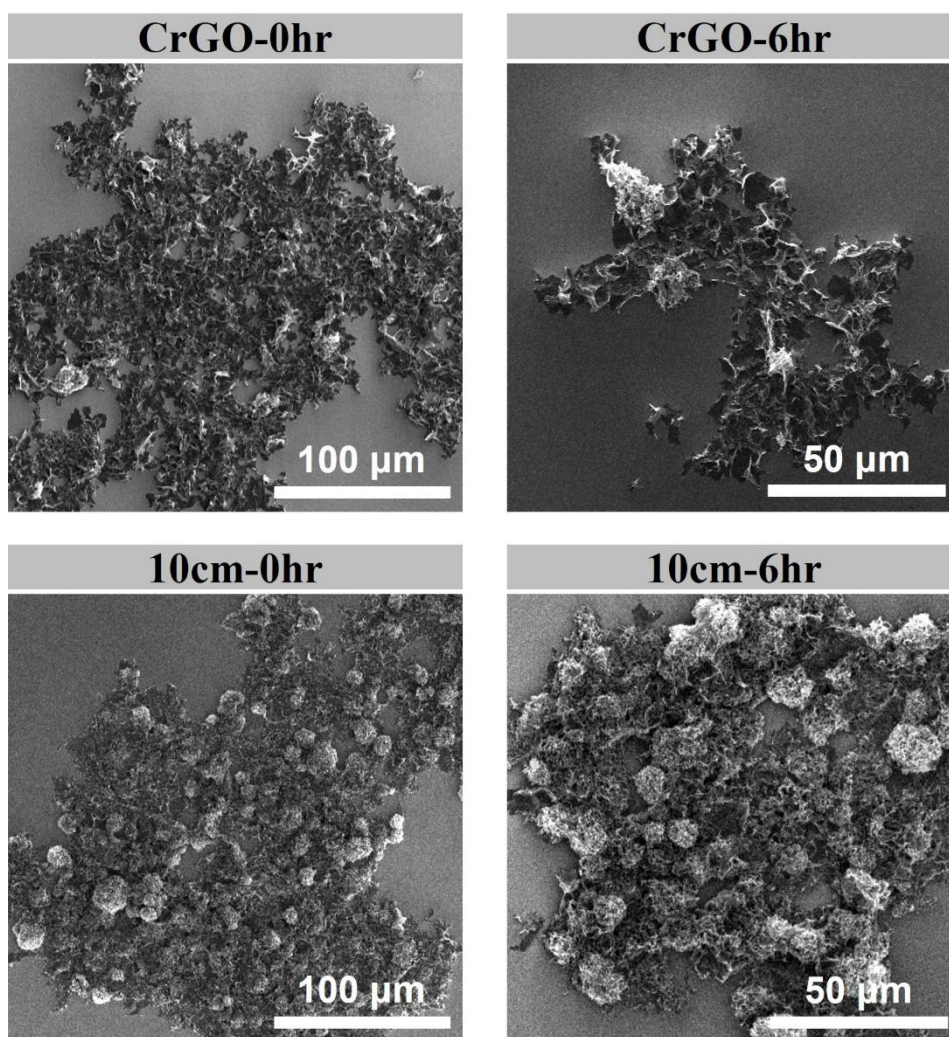


圖 3-7. CrGO 以及不同噴灑距離之 SCrGO 的分散性測試，溶劑：酒精。在初始時間 CrGO 已有明顯團聚物漂浮於酒精中，此外在兩種樣品濃度相同情況下，SCrGO-10cm 的溶液顏色比 CrGO 還深，初步推測 SCrGO 的分散性優於 CrGO。



**圖 3-8.** CrGO 以及 SCrGO-10cm 的(左列)分散性測試於零小時的上清液樣品的 SEM 圖，(右列)分散性測試於六小時的上清液樣品。經過 6 小時後，CrGO 持續分散於上層溶液中的石墨烯為攤開的結構，而 SCrGO-10cm 仍有球狀的產物分散於酒精中，這表示 SCrGO 的分散性優於 CrGO。

### 3.4 不同合成方法之皺褶還原氧化石墨烯尺寸

#### 3.4.1 低溫一鍋法

接下來我們利用 SEM 觀測低溫一鍋法所合成出 CrGO 的尺寸，如圖 3-9(a)，其尺寸範圍大約為 50~500  $\mu\text{m}$ ，如先前研究結果一致<sup>8</sup>，除了噴霧器的噴孔大小已固定液滴尺寸，液態氮的上升氣流，使滯空的前驅物液滴相互碰撞，體積增加，產生超大顆粒的球狀石墨烯。此外從 SEM 圖上會看到些許不成球以及大片狀的石墨烯，如圖 3-9(a)紅框所示，推測是在合成中，液滴結冰後儲存於液態氮時，因底部攪拌子與顆粒以及顆粒之間都在不斷的碰撞，導致有破碎不成球的石墨烯產生，而大片狀的石墨烯推測為，噴灑前驅物溶液過程中，部分液滴累積於鍋壁上後，也掉落至液態氮中儲存，因此有大片狀的石墨烯產生。

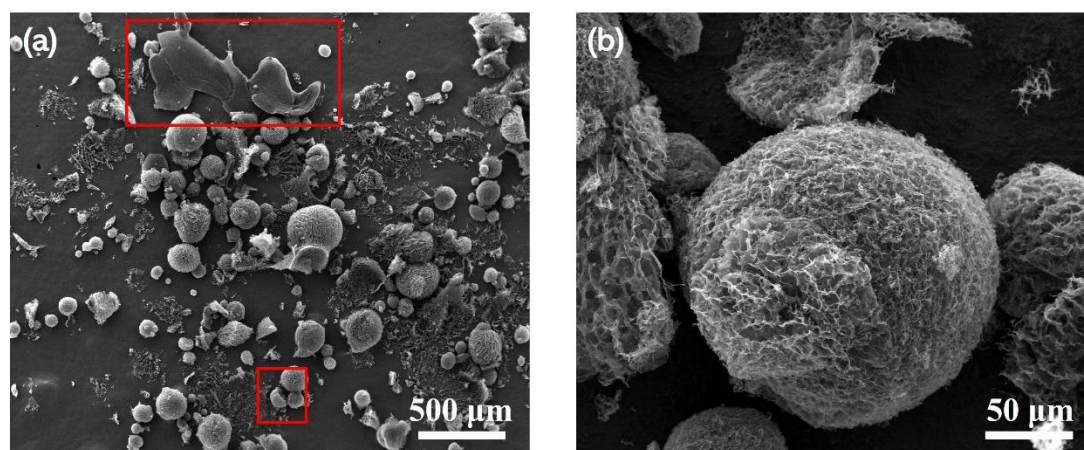


圖 3-9. (a)低溫一鍋法所得 CrGO，與(b)其放大圖的 SEM 圖。舊法所合成出 CrGO 的尺寸範圍大約為 50~500  $\mu\text{m}$ 。

### 3.4.2 低溫滾筒法之不同噴灑距離

過來也是利用 SEM 來觀測新法所合成出 SCrGO 的尺寸，首先是改變噴霧劑到滾筒之間的噴灑距離，有 5、10 以及 15 cm 三種參數。如圖 3-10 所示，三種噴灑距離所得的 SCrGO 外觀，都具有三維球狀的結構。如表 3-2 所示，統整了三種噴灑距離所得 SCrGO 的平均尺寸，三種參數其尺寸為 21.03  $\mu\text{m}$ 、20.99  $\mu\text{m}$  以及 18.06  $\mu\text{m}$ ，與先前實驗相比，尺寸上並無更縮小。因液態氮的上升氣流使滯空液滴互相碰撞，導致顆粒變大的問題，不會因為縮短噴灑距離減少液滴滯空時間，降低滯空液滴互相碰撞的機率，從而縮小整體 SCrGO 的尺寸。經過研究，三種噴灑距離所得產物表現相似，因此在後續低溫滾筒法之不同 GO 溶劑的研究中，為減少變因，其噴灑距離採用中間參數 10 cm。



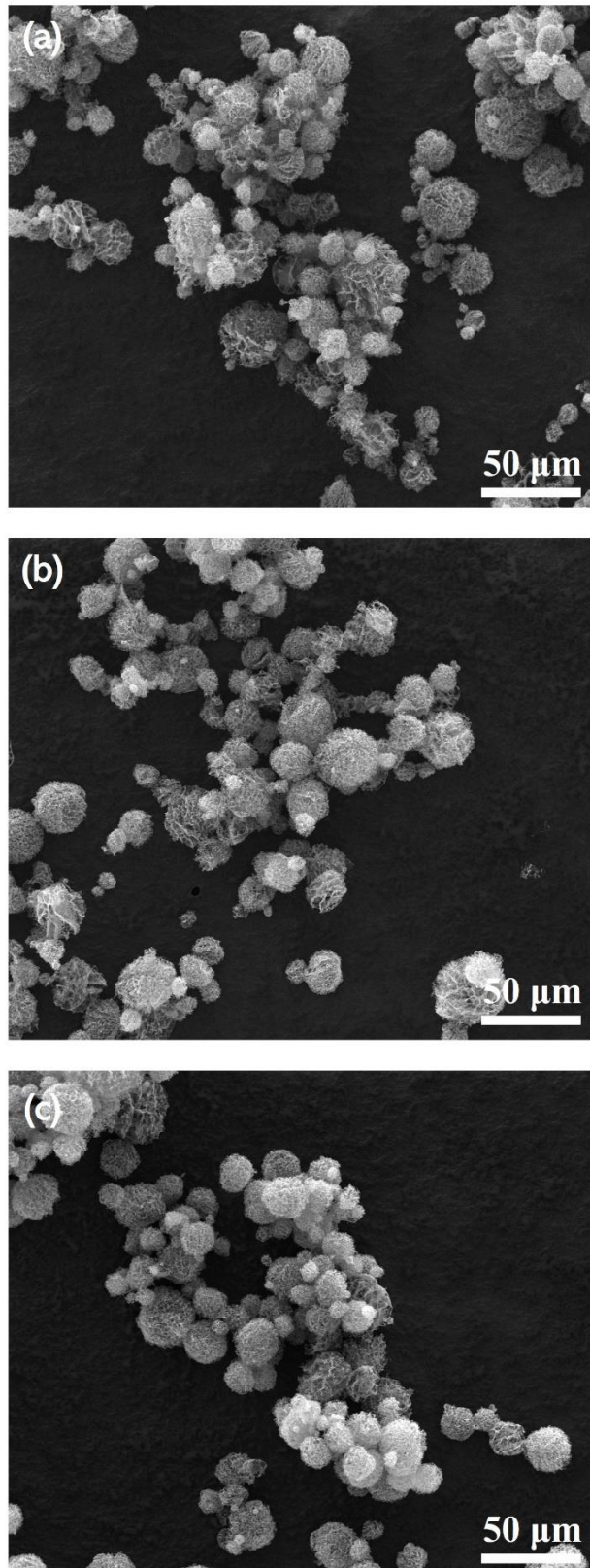


圖 3-10. 不同噴灑距離所得 SCrGO 的 SEM 圖。(a) 5 cm 噴灑距離，(b) 10 cm 噴灑距離，(c) 15 cm 噴灑距離。三種產物的外觀都具有球狀皺褶的結構。



**表格 3-2.** 不同噴灑距離之 SCrGO 的平均尺寸。三種產物的尺寸還是約為 20  $\mu\text{m}$ ，與先前實驗相比，尺寸上並無更縮小。

| Sample name | Size ( $\mu\text{m}$ ) |
|-------------|------------------------|
| 5 cm        | $21.03 \pm 5.74$       |
| 10 cm       | $20.99 \pm 8.07$       |
| 15 cm       | $18.06 \pm 5.74$       |

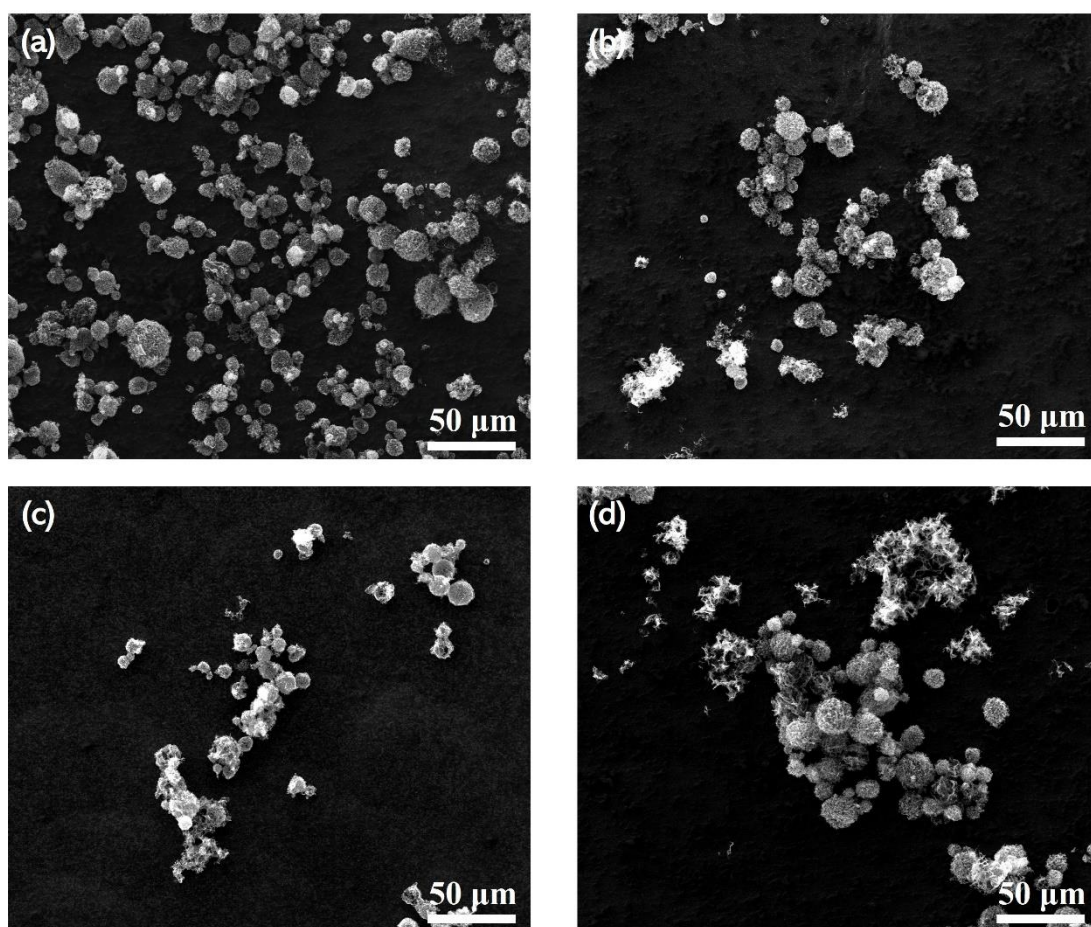
### 3.4.3 低溫滾筒法之 GO 不同的混和溶劑

最後也是利用 SEM 來觀測改變 GO 溶劑所合成出 SCrGO 的尺寸，有乙醇以及甲醇兩種溶劑，每種溶劑會以不同的體積與純水，得到不同濃度，作為 GO 的溶劑所使用。在參數的表示上，以 E3-7 來解釋，前面的英文代表所摻入的揮發性溶劑，酒精為 E、甲醇為 M，後面的比例為揮發性溶劑：純水的體積比，酒精方面有 3：7、5：5、7：3 以及 10：0 四種濃度。如圖 3-11 所示，摻入酒精四種不同濃度的溶劑所得的 SCrGO 外觀，大部分都具有三維球狀的結構。如表 3-3 所示，統整了酒精四種不同濃度所得 SCrGO 的平均尺寸，四種參數其尺寸為 11.85  $\mu\text{m}$ 、10.17  $\mu\text{m}$ 、9.28  $\mu\text{m}$  以及 11.71  $\mu\text{m}$ ，與先前實驗相比，成功縮小球狀石墨烯的尺寸。此外，在 E5-5 的參數所合成出的 SCrGO，如圖 3-13 所示，發現直徑小於 5  $\mu\text{m}$  的產物，目前最小的顆粒大小為 2.691  $\mu\text{m}$ ，這是過去研究中很少合成出的大小。

甲醇方面有 3：7、5：5 以及 7：3 三種濃度。如圖 3-14 所示，摻入甲醇三種不同濃度的溶劑所得的 SCrGO 外觀，在 3：7 以及 5：5 的參數，部分產物還是具有三維球狀的結構，但 7：3 的參數，如圖 3-14(c)所示，完全沒有球狀產物，不成球的問題於第 4.4 章節討論。如表 3-4 所示，統整了甲醇三種不同濃度所得 SCrGO 的平均尺寸，前兩種參數其尺寸為 11.21  $\mu\text{m}$  以及 10.33  $\mu\text{m}$ ，和酒精相同，都成功縮小球狀石墨烯的尺寸。

從實驗結果來看，認為因酒精及甲醇本身比純水更具有的揮發性質，因此溶劑在噴灑過程中揮發，進而縮小前驅物液滴的大小，最終成功縮小球狀石墨烯的尺寸，得到平均約 10  $\mu\text{m}$  的小顆粒產物。

一般測量產物粒徑大小分布圖會使用動態光散射 (Dynamic Light Scattering) 技術。然而，目前儀器的粒徑測量範圍限制在 10  $\mu\text{m}$  以下，因此我們使用 SEM 進行測量。



**圖 3-11.** GO 不同的溶劑比例(酒精與水)所得 SCrGO 的 SEM 圖。(a)酒精與水 3：7，(b)酒精與水 5：5，(c)酒精與水 7：3，(d)酒精與水 10：0。四種產物外觀大部分都具有球狀皺褶的結構，但隨著酒精比例的上升，開始出現外觀不成球形的產物。

**表格 3-3.** GO 不同的溶劑比例(酒精與水)之 SCrGO 的平均尺寸。四種產物的尺寸約為 10  $\mu\text{m}$ ，與先前實驗相比，成功縮小 SCrGO 的顆粒尺寸。

| Sample name  | Size ( $\mu\text{m}$ ) |
|--------------|------------------------|
| <b>E3-7</b>  | $11.85 \pm 4.42$       |
| <b>E5-5</b>  | $10.17 \pm 4.69$       |
| <b>E7-3</b>  | $9.28 \pm 2.97$        |
| <b>E10-0</b> | $11.71 \pm 5.50$       |

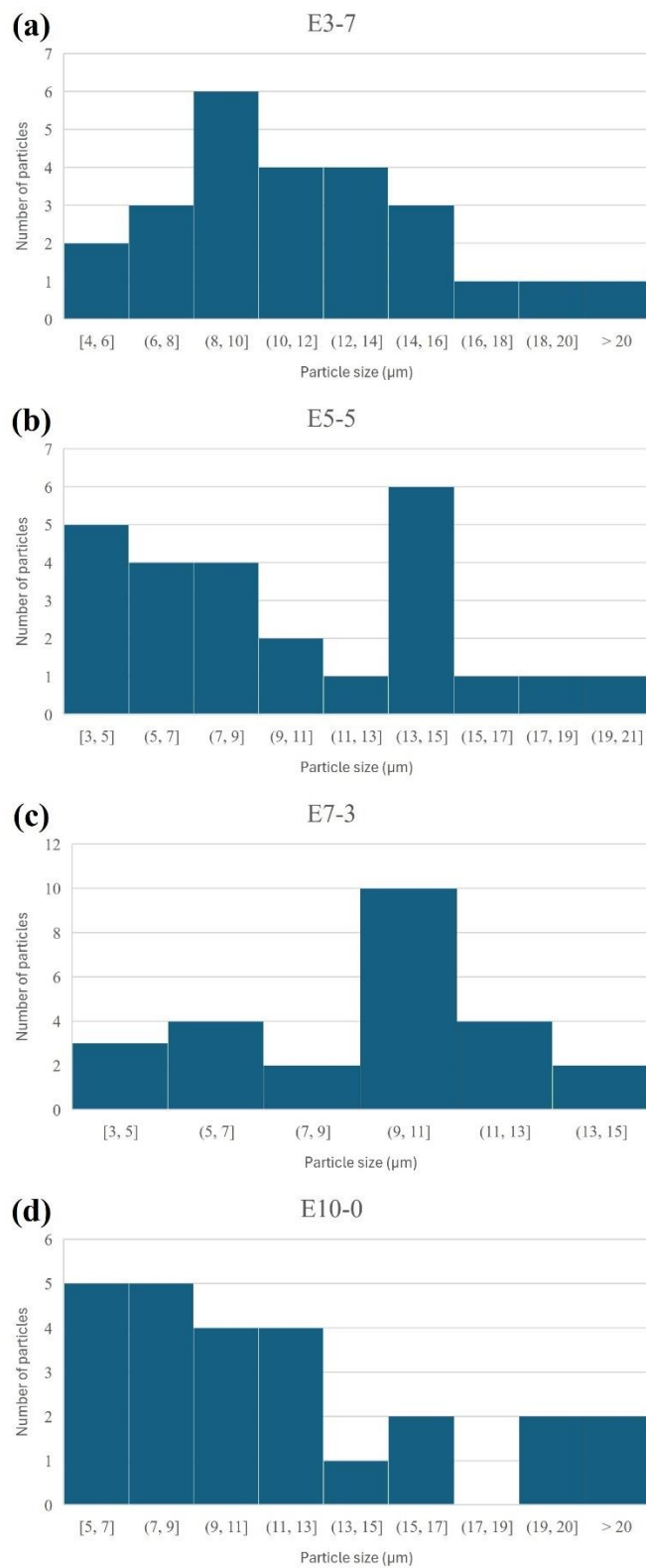


圖 3-12. GO 不同的溶劑比例(酒精與水)所得 SCrGO 的尺寸分布圖。(a)酒精與水 3 : 7 ,  
(b)酒精與水 5 : 5 , (c)酒精與水 7 : 3 , (d)酒精與水 10 : 0 。

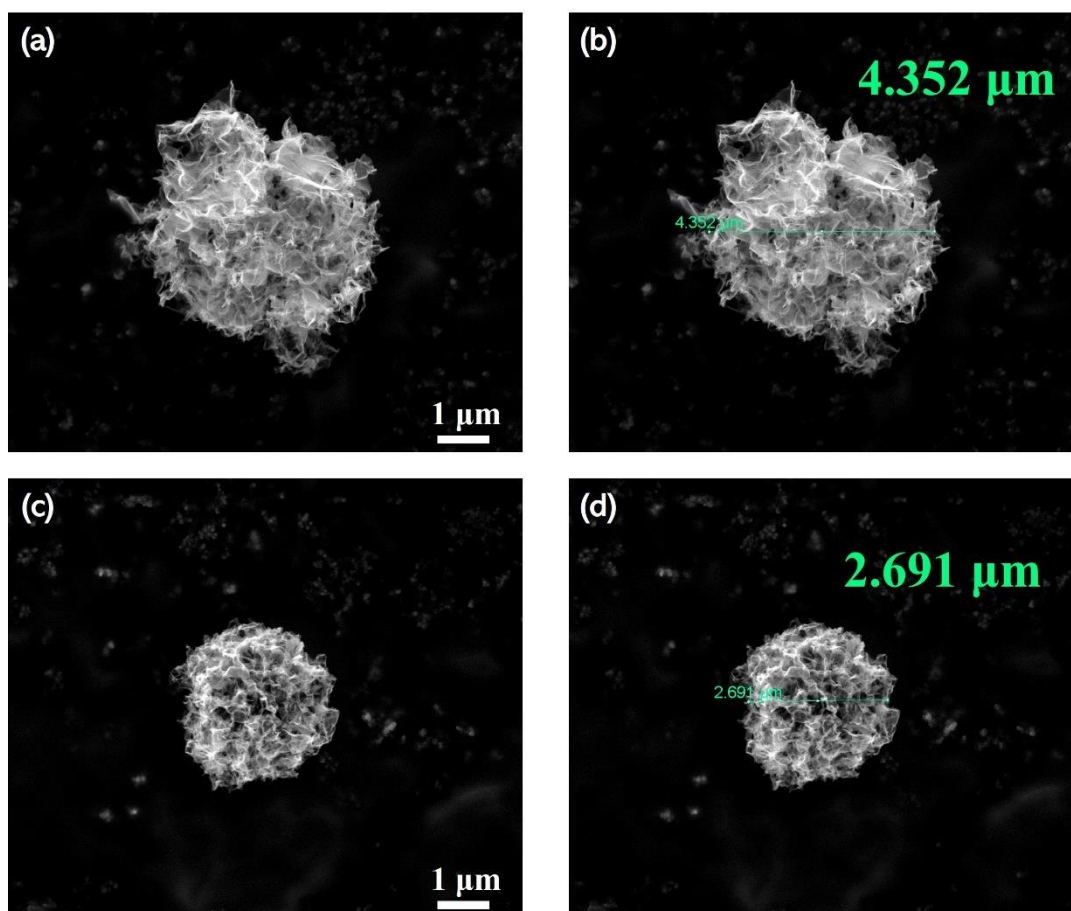


圖 3-13. 在酒精與水 5 : 5 條件下，所得尺寸小於 5  $\mu\text{m}$  之 SCrGO 的(a)、(c)原始圖以及(b)、(d)實際尺寸圖的 SEM 圖。在 E5-5 的參數所合成出的 SCrGO，發現直徑小於 5  $\mu\text{m}$  的產物，這是過去研究中很少合成出的大小。



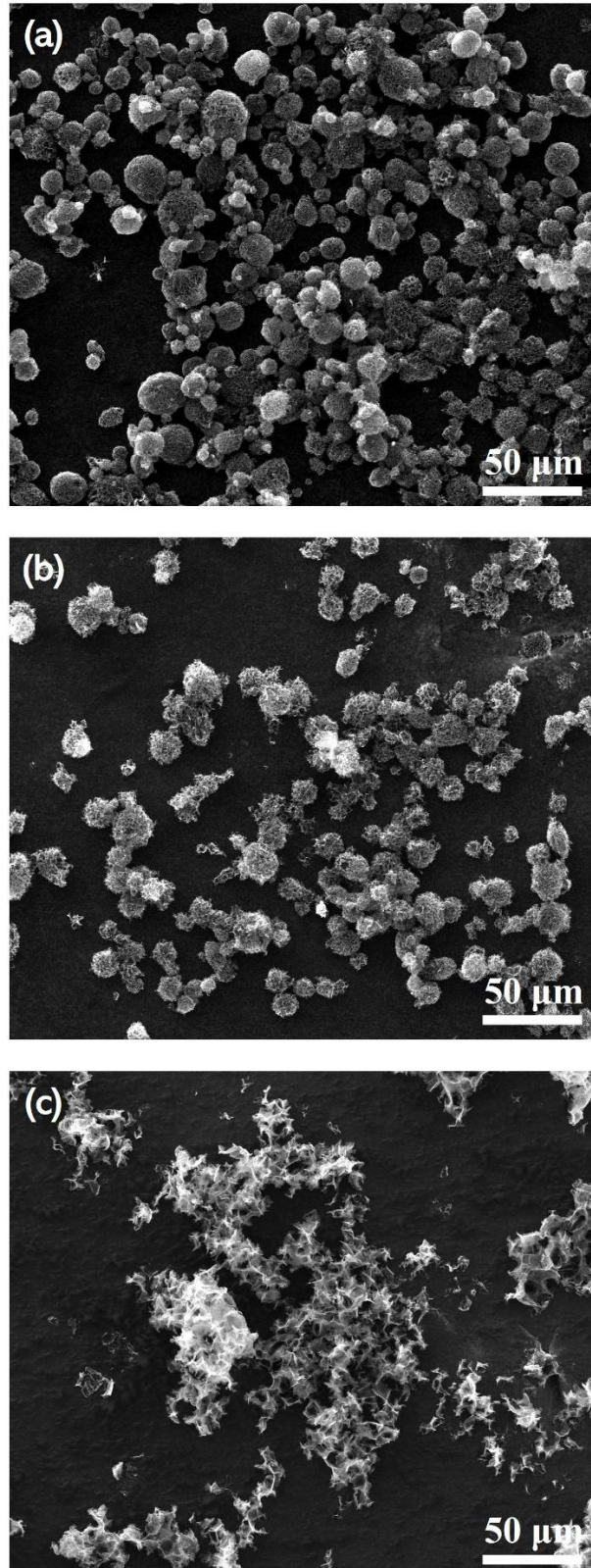


圖 3-14. GO 不同的溶劑比例(甲醇與水)所得 SCrGO 的 SEM 圖。(a)甲醇與水 3：7，(b)甲醇與水 5：5，(c)甲醇與水 7：3。部分產物外觀還具有球狀皺褶的結構，但隨著甲醇比例的上升，不成球形的產物比例也變多。

表格 3-4. GO 不同的溶劑比例(甲醇與水)之 SCrGO 的平均尺寸。產物的尺寸約為 10  $\mu\text{m}$ ，與先前實驗相比，也有成功縮小 SCrGO 的顆粒尺寸。

| Sample name | Size ( $\mu\text{m}$ ) |
|-------------|------------------------|
| M3-7        | $11.21 \pm 4.16$       |
| M5-5        | $10.33 \pm 4.88$       |
| M73         | NA*                    |

\*沒有觀察到球狀結構的產物。

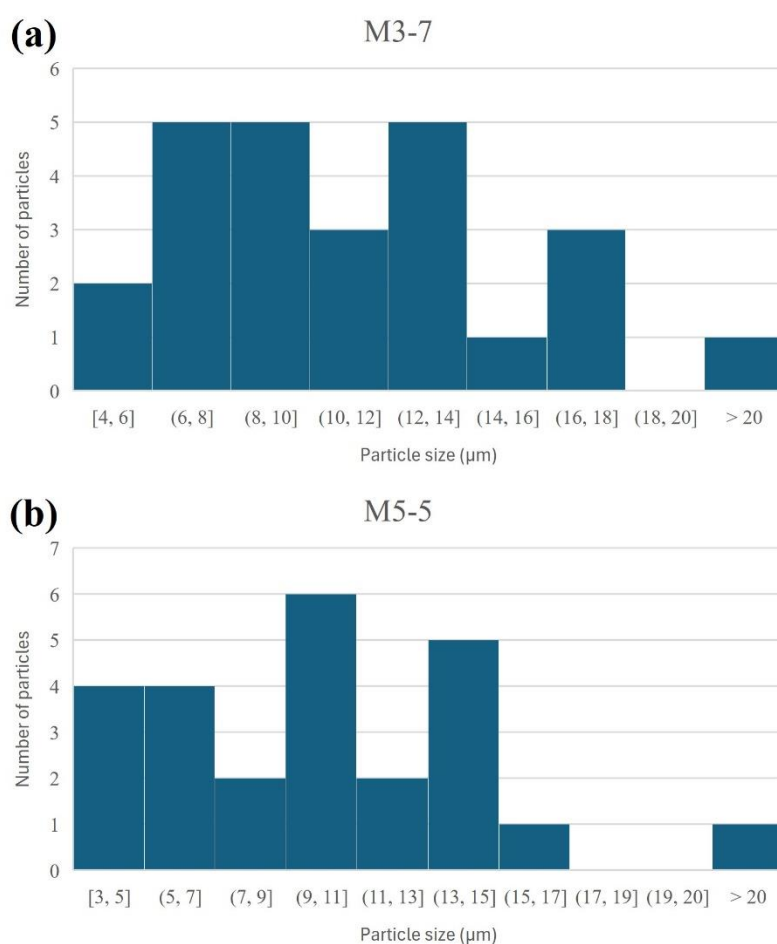


圖 3-15. GO 不同的溶劑比例(甲醇與水)所得 SCrGO 的尺寸分布圖。(a)甲醇與水 3 : 7，(b)甲醇與水 5 : 5。

| CrGO      |          |
|-----------|----------|
| Size (μm) | 50 ~ 500 |

表格 3-5. 球狀石墨烯所有產物尺寸統整表。

| SCrGO       |              |             |              |             |              |
|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| 不同噴灑距離      |              | GO不同的溶劑     |              |             |              |
| Sample name | Size (μm)    | Sample name | Size (μm)    | Sample name | Size (μm)    |
| 5 cm        | 21.03 ± 5.74 | E3-7        | 11.85 ± 4.42 | M3-7        | 11.21 ± 4.16 |
| 10 cm       | 20.99 ± 8.07 | E5-5        | 10.17 ± 4.69 | M5-5        | 10.33 ± 4.88 |
| 15 cm       | 18.06 ± 5.74 | E7-3        | 9.28 ± 2.97  | M7-3        | NA*          |
|             |              | E10-0       | 11.71 ± 5.50 |             |              |

\*沒有觀察到球狀結構的產物。



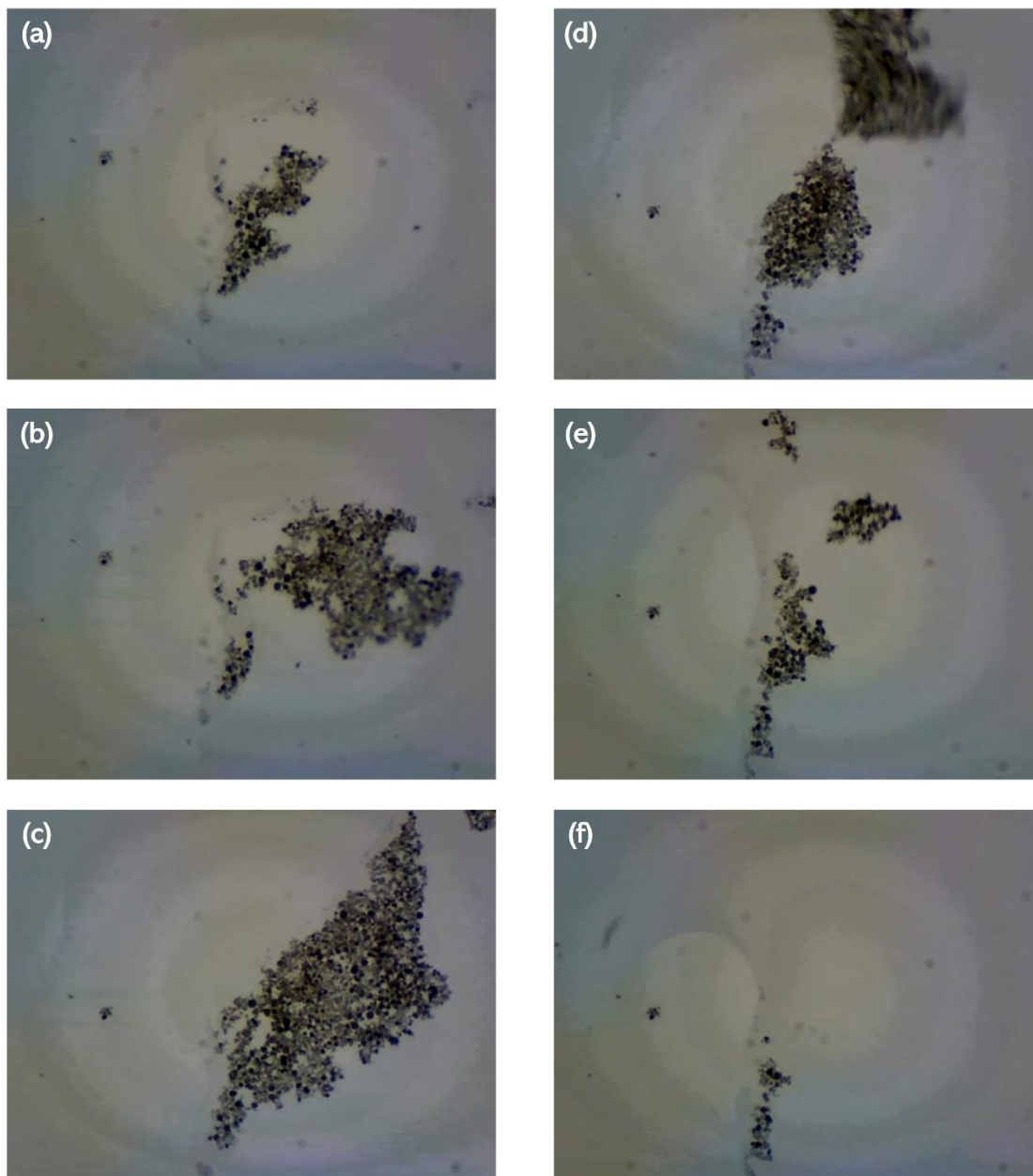
## 第四章、研究結果與討論

### 4.1 不同噴灑距離影響球狀石墨烯尺寸和聚集之探討

在 3.4.2 章節中，已知改變噴灑距離並不會縮小球狀石墨烯的尺寸。原本是預測當縮短噴霧器與滾輪表面之間的噴灑距離，可以減少液滴的滯空時間，降低液滴相互碰撞的機率，最終可以縮小產物尺寸，但由前面的數據得知，球狀石墨烯的尺寸在三種不同噴灑距離的情況下，始終維持在 20  $\mu\text{m}$  左右。通過實驗發現，一般認為距離可以控制滯空時間，但實際上，距離與滯空時間之間可能並無關連，因此就算縮短噴灑距離，也不會減少液滴的滯空時間，所以在三中參數下，液滴從噴霧器到滾輪表面所需的時間都相同，所得產物尺寸也會是相似。

在第 3.1.3 章節所提及，如圖 3-4 之(d)所示，發現產物有聚集的現象，推測顆粒可能是因經過碰撞的過程中產生變形，才有聚集的情況產生。為了確認此推測，接下來的實驗，我在不使用蓋玻片的情況下，利用光學顯微鏡觀察顆粒於酒精中的運動情況。如圖 4-1 之(a)到(c)所示，顆粒在運動過程中，確實會因為碰撞而聚集，此結果與推測相符。

另外，在顆粒因碰撞而聚集後，我額外添加酒精於載玻片上，持續觀察顆粒的運動情況，想透過添加酒精，給團聚的顆粒一個外力，觀察顆粒是否可以重新分散於酒精中。在實驗過程中，我是於圖 4-1 之(c)與(d)中的時間添加酒精，如圖 4-1 之(d)到(f)所示，額外添加酒精後，部分顆粒確實可以重新分散。從實驗結果得知，我們的 SCrGO 雖然會因碰撞而產生聚集的現象，但只要給予簡單的外力，如添加酒精，聚集的顆粒又可以重新分散於溶液中。



**圖 4-1.** 10 cm 產物其顆粒在運動過程中的 OM 影片截圖，於(c)與(d)中的時間添加酒精。SCrGO 雖然會因碰撞而產生聚集的現象，但只要給予簡單的外力，如添加酒精，聚集的顆粒又可以重新分散於溶液中。

## 4.2 不同溶劑影響球狀石墨烯尺寸之探討

最初在改變溶劑實驗前，有做體積概念測試實驗，如圖 4-2 所示，在不添加氧化石墨烯只有溶劑做噴灑後，將不鏽鋼盤中的液態氮以及冰晶一同到入量桶目測冰晶體積，首先如圖 4-2 之(a)所示，只有去離子水做噴灑所得的冰晶體積為 38 毫升，如圖 4-2 之(b)所示，酒精與去離子水為 1：1 做噴灑所得的冰晶體積為 12 毫升，如圖 4-2 之(c)所示，甲醇與去離子水為 1：1 做噴灑所得的冰晶體積為 15 毫升，將一半的去離子水替換成酒精或甲醇，最後冰晶的體積都小於只有去離子水的冰晶，因此確認不管是酒精或是甲醇，在噴灑過程中都會揮發，使液滴顆粒縮小，所以最後才會得到小於去離子水冰晶的體積。

後續，與第 3.4.3 章節的實驗結果相比，如表 3-5 所示，和 10 cm 產物比較其溶劑為去離子水，不管是酒精水溶液或是甲醇水溶液所得的球狀石墨烯，其尺寸確實有縮小，也通過上述體積概念測試實驗證實，顆粒的縮小是因為酒精或是甲醇於噴灑過程中揮發，使液滴顆粒縮小所致。此外，當溶劑為去離子水時，縮小產物尺寸表現較差的其餘因素，經張元賓教授提醒，由於空氣中含有水氣，液滴中水分的揮發量會受到環境濕度的限制，因此水可以揮發的量會少於酒精或甲醇所揮發的量，使縮小產物尺寸方面成效優於去離子水。未來可嘗試將滾輪裝放置於充滿氮氣的收套箱或將滾輪裝置周圍加熱，來降低環境空氣中的濕度，以提升水的揮發量，來合成出更小顆粒的球狀石墨烯。

而在酒精水溶液作為溶劑方面，可以用拉午耳定律幫助解釋其結果，酒精與水的二元混合物是一種非理想溶液且為拉午耳定律中的正偏差，因此酒精水溶液的蒸氣壓高於理想溶液的蒸氣壓<sup>66</sup>，當蒸氣壓越大液體會更容易揮發，以及酒精水溶液的共沸點比純水和純酒精的沸點更低<sup>67</sup>，不過酒精水溶液實際兩者所揮發的比例目前並不清楚，但是從高蒸氣壓和低共沸點兩點，可以解釋為何酒精水溶液在縮小產物顆粒實驗中表現優異。

由上述使用了三種不同的溶劑做合成，目前在縮小產物尺寸方面，前驅物的

溶劑使用酒精水溶液或是甲醇水溶液，都優於去離子水，而酒精與甲醇所得產物在尺寸上相似，但在成球性上略有不同，後續於第 4.3 與 4.4 章節討論。

另外，為了確認噴灑過後的液滴是否還有酒精的殘留，我們收集酒精與去離子水為 1：1 做噴灑的冰晶等待溶解後，做  $^1\text{H}$ NMR 鑒定，從圖 4-3 得知，有找到酒精所對應的特徵峰<sup>65</sup>，且積分比例也正確，因此證實經噴灑過後的液滴是有酒精殘留，當酒精未完全揮發時，與完全揮發酒精的水液滴相比，仍有酒精殘留的液滴因氫鍵量較少而使內聚力量較少，導致產物的成球性較差。

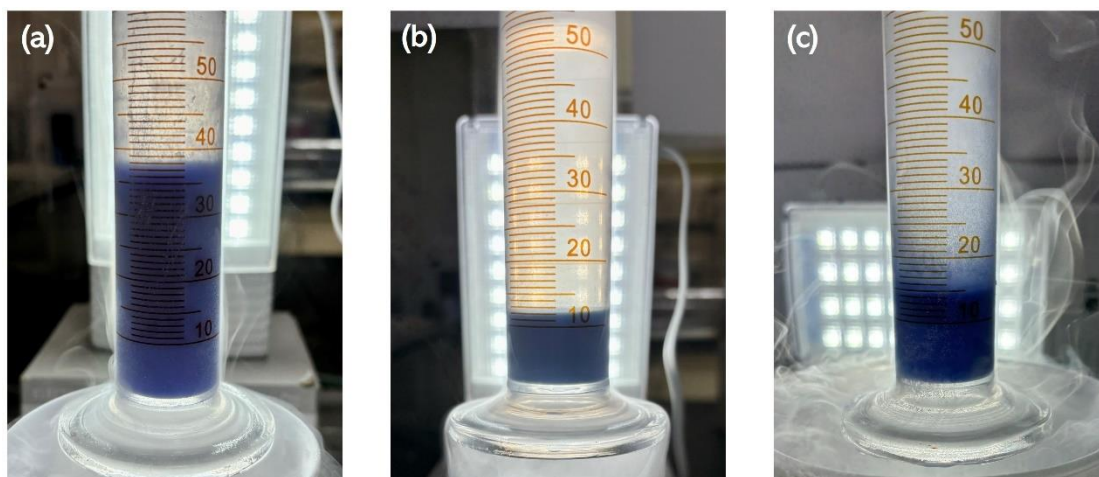


圖 4-2. 溶劑體積概念測試之(a)純水，(b) 酒精與純水 1：1，(c) 甲醇與純水 1：1。都有添加些許甲基藍以便觀測。利用此實驗確認，不管是酒精或是甲醇，都在噴灑過程中都會揮發，使液滴顆粒縮小，因此最後冰晶的體積都小於去離子水的冰晶。

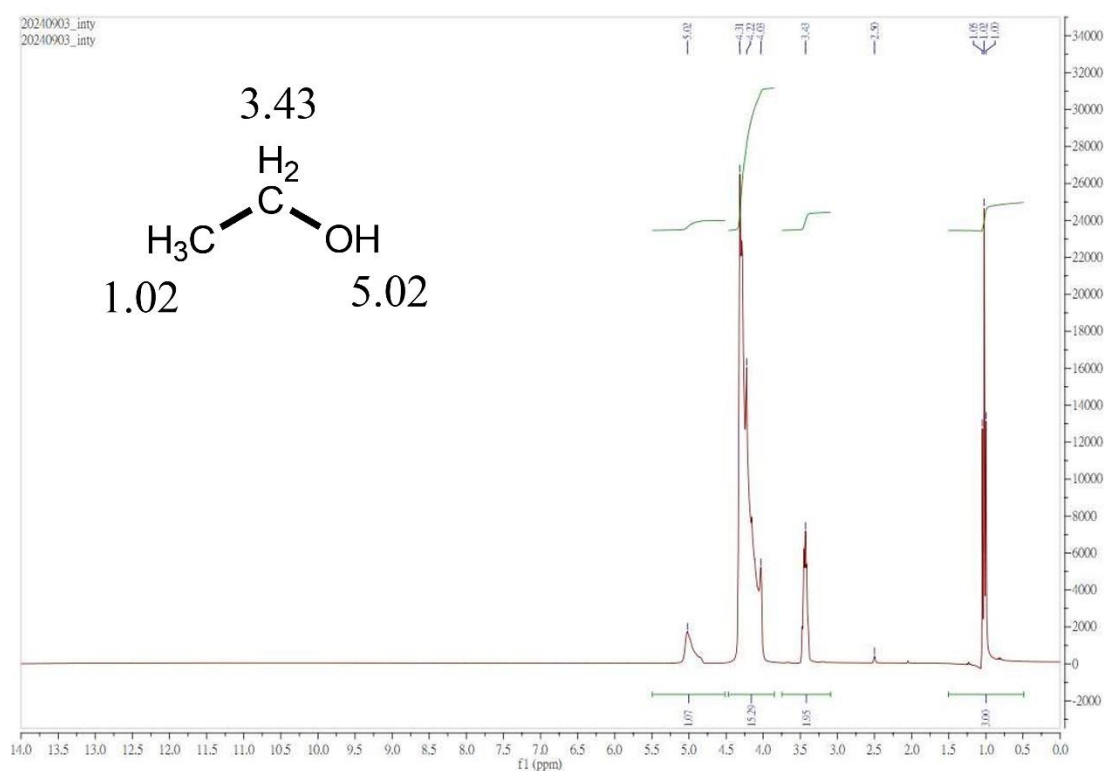


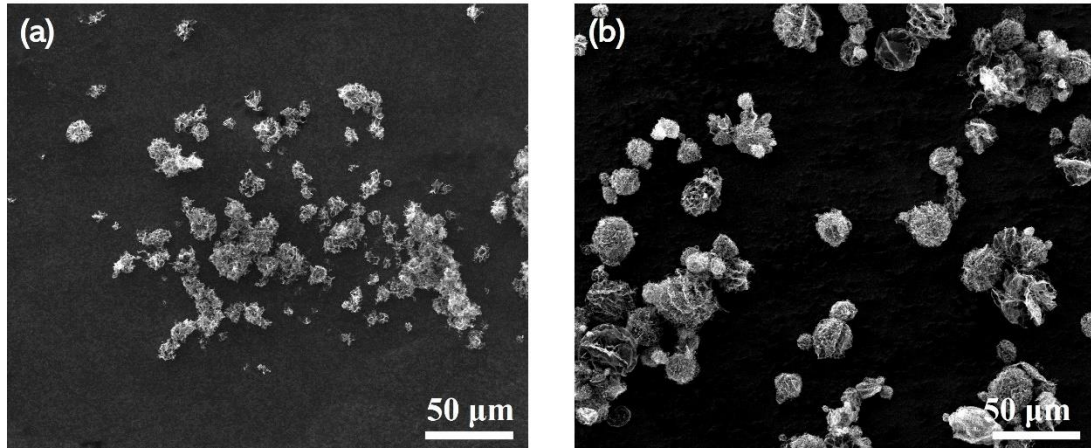
圖 4-3. 溶劑體積概念測試酒精與純水 1：1 噴灑過後液體的  $^1\text{H}$  NMR 圖譜。無添加甲基藍。圖譜中有找到酒精所對應之特徵峰<sup>65</sup>，因此確認噴灑過後液滴仍含有酒精。

### 4.3 高能量超音波製備 GO 溶液之影響

首先，最初改變前驅物溶劑的實驗步驟與改變噴灑距離相同，在一開始的分散 GO 溶液步驟，只通過磁石攪拌以及超音波震盪，但改變前驅物溶劑在後續合成時，出現噴霧器無法噴出液滴的問題，由第 1.3.4 章的文獻回顧得知，與去離子水相比酒精對於 GO 的分散性較差，推測有未分散成功的 GO 塊狀堵住了噴霧器的噴孔，所以有無法噴出液滴的問題，因此在分散 GO 溶液的實驗步驟中，多增加一個小時的高能量超音波<sup>61,62</sup>，來提升 GO 於不同溶劑的分散均勻度，之後噴霧器順利運作，無論是不同比例的酒精水溶液或甲醇水溶液作為 GO 的溶劑，後續實驗都沒有再出現噴霧器無法噴出液滴情況。

接下來，從第 3.4.3 章節得知，當使用酒精水溶液或甲醇水溶液作為 GO 的溶劑時，產物有不成球的清況發生，但不同噴灑距離的三種產物都沒有此狀況，所以對比兩者的實驗步驟，有 GO 的溶劑與高能量超音波兩處不同的變因，我們先對高能量超音波步驟做探討。如圖 4-4 之(a)所示，GO 的溶劑為酒精水溶液且有使用高能量超音波步驟的情況，確實有產生不成球的產物，另外做了一組對照組，GO 的溶劑為去離子水且有使用高能量超音波步驟，想確認在無額外溶劑的添加情況下，高能量超音波步驟是否會影響產物的成球性，如圖 4-4 之(b)所示，產物都為球狀結構，因此確定高能量超音波並不會影響最終產物的形狀。

通過上述得知，第一點，增加高能量超音波的步驟，可以解決噴霧器無法噴出液滴的問題。推測其原因為相比於去離子水，酒精對於 GO 的分散性較差<sup>54</sup>，因此可能有未分散的 GO 塊狀堵住噴霧器的噴孔，而出現噴霧器無法噴出液滴的問題。第二點，高能量超音波的步驟並不會影響最終產物的成球性。通過圖 4-4 之(a)與圖 4-4 之(b)的比較，其產物不成球的因素並非高能量超音波步驟，似乎為 GO 所使用的溶劑所致。



**圖 4-4.** 有高能量超音波步驟且噴灑距離為 5 cm 的情況下，GO 所使用溶劑為(a) 酒精與水 1 : 1，(b)去離子水的 SEM 圖。產物不成球的因素並非高能量超音波步驟，似乎為 GO 所使用的溶劑所致。

#### 4.4 球狀石墨烯之不成球因素探討

前面章節有提過，片狀石墨烯轉變為球狀石墨烯可以減少自身的凡德瓦爾力，從原本的片與片間的面對面大範圍凡德瓦爾力，變成球與球間的點對點小範圍凡德瓦爾力，來解決片狀石墨烯分散困難的問題<sup>8,41</sup>，因此合成最後產物是否成球也是需要探討的。

在不同比例的酒精水溶液作為前驅物溶劑，其結果如圖 4-4 所示，從大範圍的 SEM 圖發現，在 3:7 的參數下，所有產物都有維持球型，提高酒精比例到 5:5 的參數下，如圖 4-5 之(b)所示，開始出現外觀不成球型的產物於在圖片右上角部分，再提高酒精比例到 7:3，如圖 4-5 之(c)所示，圖片上目測不成球型的產物已超過總量的一半，但還是可以在圖片上觀察到球狀石墨烯的存在，最後純酒精作為前驅物溶劑，如圖 4-5 之(d)所示，大部分產物都已經不成球型，只有在圖 3-11 之(d)有觀察到少數有成球型的產物，從前述得知，當酒精比例越多，不成球型的產物比例隨之提高。甲醇水溶液作為前驅物溶劑其產物不成球之趨勢與酒精相似，但在 3:7 的參數下，如圖 4-6 之(a)所示，已開始明顯觀察到不成球型的產物於圖片上半部分，且在 7:3 的參數下，如圖 4-6 之(c)所示，完全沒有成球的產物。從實驗結果觀察到，當酒精或是甲醇比例越多，不成球型的產物比例隨之提高。

目前產物不成球型的實際原因不明，從第 4.3 章節發現可能和前驅物溶劑有關，此外從先前研究得知，最終產物的尺寸與前驅物液滴的尺寸相同，故前驅物液滴的形狀也會與最終產物的形狀相同，因此推測產物不成球的因素與溶劑的內聚力強弱相關，由過去的文獻得知，表面張力為液滴分子間的內聚力所致，溶劑的表面張力強弱為：去離子水 >> 酒精  $\approx$  甲醇（所對應表面張力順序約為 72 mN/m、22 mN/m、22 mN/m）<sup>63,64</sup>，利用莫耳分率估略計算，如表格 4-1 所示，因此酒精和甲醇的液滴內聚力比去離子水弱，內聚力量的多寡會影響球形液滴形成的快慢，液滴中氫鍵可以增加內聚力量，所以在相同的滯空時間下，酒精和甲醇



的液滴相較於去離子水更不易形成球形，而當提高酒精水溶液或甲醇水溶液的濃度，前驅物液滴中的氫鍵量減少使內聚力量下降，因此在相同的滯空時間下，液滴來不及形成球形，導致不成球型的產物比例上升，由前述推測，產物不成球型的因素與前驅物溶劑的內聚力相關，兩者呈現負相關，在相同的滯空時間下，當前驅物溶劑內聚力越弱，其產物不成球型的比例越高。

**表格 4-1.** 不同體積比的酒精水溶液與甲醇水溶液，利用莫耳分率所得之表面張力。

|                     | 3:7 | 5:5 | 7:3 |
|---------------------|-----|-----|-----|
| 酒精:去離子水 表面張力 (mN/m) | 66  | 60  | 51  |
| 甲醇:去離子水 表面張力 (mN/m) | 64  | 56  | 46  |

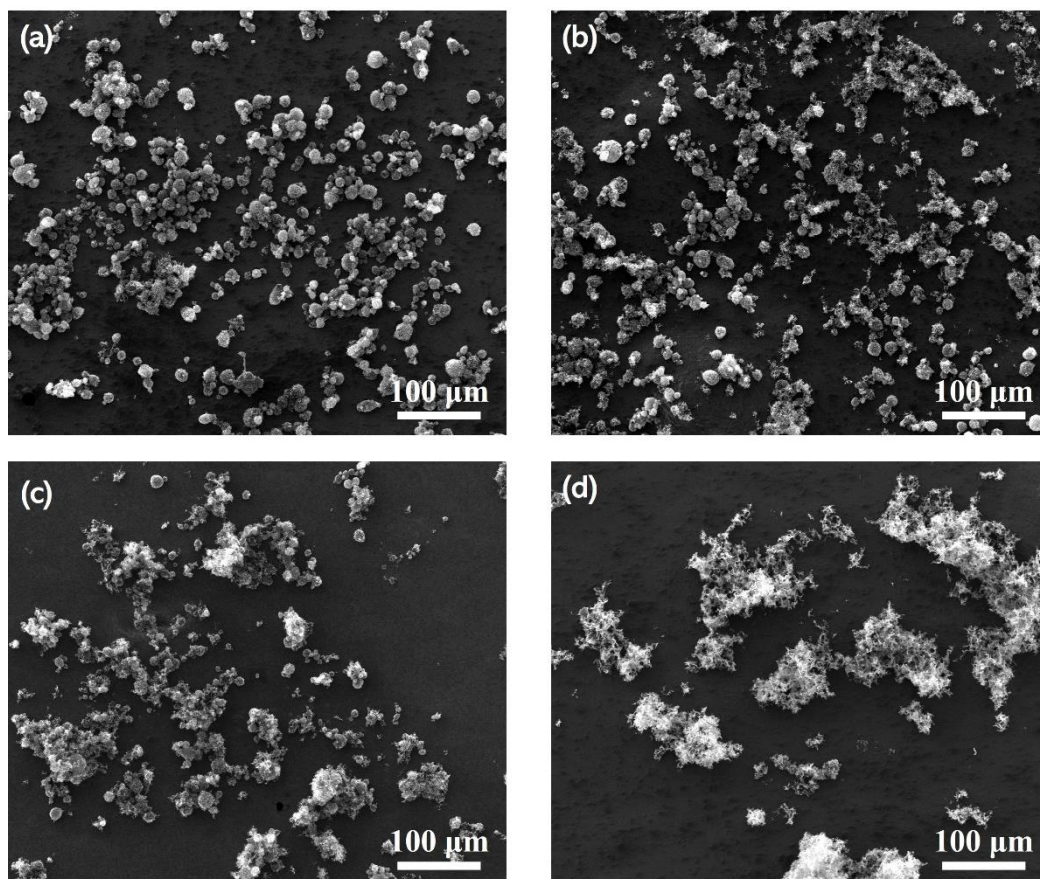


圖 4-5. 大範圍下 SEM 圖之不同 GO 溶劑比例(酒精與水)所得 SCrGO。(a)酒精與水 3：7，(b)酒精與水 5：5，(c)酒精與水 7：3，(d)酒精與水 10：0。從圖得知，當酒精比例越多，不成球型的產物比例隨之提高。推測產物不成球型的因素與前驅物溶劑的表面張力相關，當前驅物溶劑表面張力越弱，其產物不成球型的比例越高。

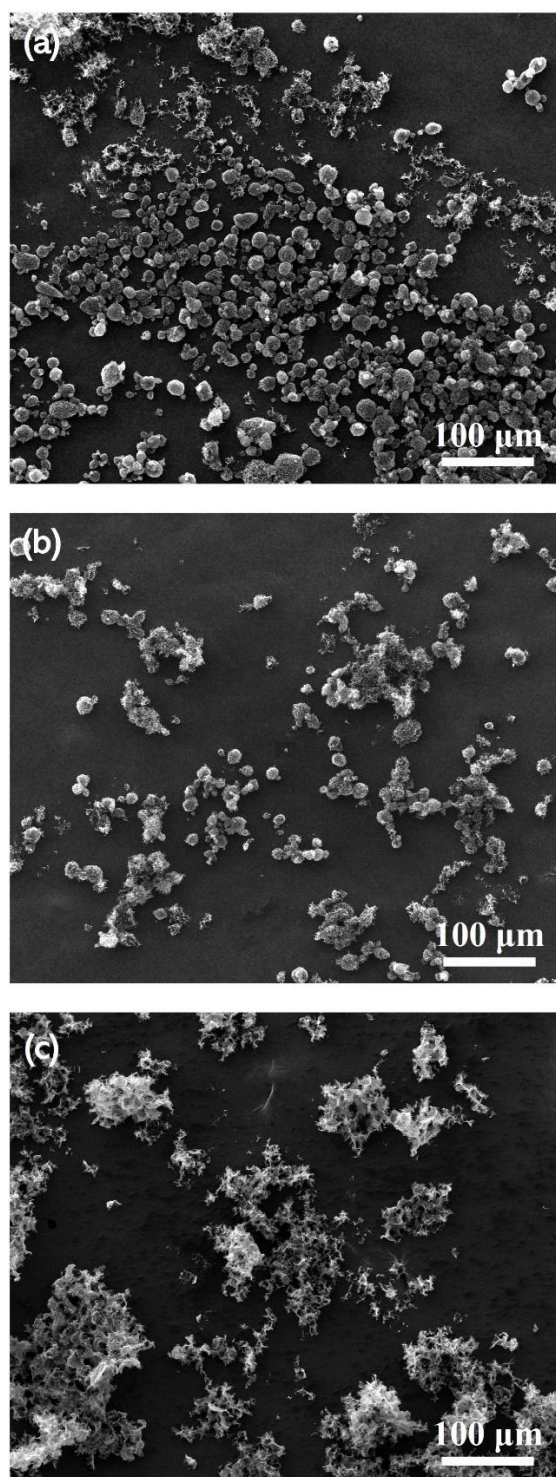


圖 4-6. 大範圍下 SEM 圖之不同 GO 溶劑比例(甲醇與水)所得 SCrGO。(a)甲醇與水 3：7，(b)甲醇與水 5：5，(c)甲醇與水 7：3。從圖得知，當甲醇比例越多，不成球型的產物比例隨之提高。推測產物不成球型的因素與前驅物溶劑的表面張力相關，當前驅物溶劑表面張力越弱，其產物不成球型的比例越高。

## 第五章、結論

本研究中，利用改變噴灑距離以及改變 GO 溶劑，探討兩種不同於更換噴霧器的方法，是否可以更縮小球狀石墨烯尺寸，合成出直徑小於 20  $\mu\text{m}$  的產物。實驗結果表明，透過改變 GO 溶劑可以更縮小產物尺寸，不管是使用酒精水溶液或甲醇水溶液，最終都有合成出平均 10  $\mu\text{m}$  左右的球狀石墨烯，並且在酒精與去離子水為 1:1 的參數下，發現過去研究中很少合成出直徑小於 5  $\mu\text{m}$  的產物。透過體積概念測試實驗推論酒精或是甲醇會在合成時的噴灑過程中揮發，進而縮小前驅物液滴，因此合成出更小顆粒的產物。另外，發現產物的成球率有隨著前驅物溶劑的濃度提高而下降的現象，目前推測可能與溶劑的表面張力有關，當表面張力越弱，其產物不成球型的比例越高。在改變噴灑距離的研究中，發現雖然此法不能更縮小產物尺寸，但在分散實驗中，證實 SCrGO 的分散性優於過去舊法所合成的 CrGO，此外，通過光學顯微鏡的觀察，發現 SCrGO 雖然會因碰撞而產生聚集的現象，但只要給予簡單的外力，如添加酒精，聚集的顆粒又可以重新分散於溶液中。

此研究提供改變噴霧器以外的方法，更縮小球狀石墨烯的尺寸，並發現小顆粒產物的分散性更佳，使球狀石墨烯於應用方面更具競爭力。

## 第六章、參考文獻

- (1) Yu, Z.; Dai, T.; Yuan, S.; Zou, H.; Liu, P. Electromagnetic Interference Shielding Performance of Anisotropic Polyimide/Graphene Composite Aerogels. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 30990-31001.
- (2) Kaiser, M. R.; Ma, Z.; Wang, X.; Han, F.; Gao, T.; Fan, X.; Wang, J.-Z.; Liu, H. K.; Dou, S.; Wang, C. Reverse Microemulsion Synthesis of Sulfur/Graphene Composite for Lithium/Sulfur Batteries. *ACS Nano* **2017**, *11*, 9048-9056.
- (3) Liu, Z.; Wang, H. I.; Narita, A.; Chen, Q.; Mics, Z.; Turchinovich, D.; Kläui, M.; Bonn, M.; Müllen, K. Photoswitchable Micro-Supercapacitor Based on a Diarylethene-Graphene Composite Film. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9443-9446.
- (4) Vasileiou, A. A.; Kontopoulou, M.; Docoslis, A. A Noncovalent Compatibilization Approach to Improve the Filler Dispersion and Properties of Polyethylene/Graphene Composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 1916-1925.
- (5) Gu, L.; Liu, S.; Zhao, H.; Yu, H. Facile Preparation of Water-Dispersible Graphene Sheets Stabilized by Carboxylated Oligoanilines and Their Anticorrosion Coatings. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 17641-17648.
- (6) Yin, H.; Liu, H.; Wang, W.; Feng, Y. CO<sub>2</sub>-Induced Reversible Dispersion of Graphene by a Melamine Derivative. *Langmuir* **2015**, *31*, 12260-12267.
- (7) Liang, L.-J.; Wu, T.; Kang, Y.; Wang, Q. Dispersion of Graphene Sheets in Aqueous Solution by Oligodeoxynucleotides. *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 1626-1632.
- (8) 劉昀佩(2021)。低溫法合成三維皺褶石墨烯。國立中山大學化學系研究所碩士論文，高雄市。取自 <https://hdl.handle.net/11296/9ga98y>。
- (9) Mayorov, A. S.; Gorbachev, R. V.; Morozov, S. V.; Britnell, L.; Jalil, R.; Ponomarenko, L. A.; Blake, P.; Novoselov, K. S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; et al. Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature.

*Nano Lett.* **2011**, *11*, 2396-2399.

(10) Abeykoon, P. G.; Ward, S. P.; Chen, F.; Adamson, D. H. Chromatographic Approach to Isolate Exfoliated Graphene. *Langmuir* **2021**, *37*, 9378-9384.

(11) Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902-907.

(12) Lin, C.-X.; Tang, W.-R.; Tseng, L.-T.; Valinton, J. A. A.; Tsai, C.-H.; Kurniawan, A.; Chiou, K.; Chen, C.-H. Enhanced Thermal Conducting Behavior of Pressurized Graphene-Silver Flake Composites. *Langmuir* **2022**, *38*, 727-734.

(13) Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, A. K. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* **2008**, *320*, 1308-1308.

(14) Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. A roadmap for graphene. *Nature* **2012**, *490*, 192-200.

(15) Stoller, M. D.; Park, S.; Zhu, Y.; An, J.; Ruoff, R. S. Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3498-3502.

(16) Saito, T.; Tabata, M.; Isobayashi, A.; Miki, H.; Miyahara, Y.; Sugizaki, Y. Wafer-scalable chemical modification of amino groups on graphene biosensors. *Langmuir* **2021**, *37*, 4997-5004.

(17) Cai, B.; Wang, S.; Huang, L.; Ning, Y.; Zhang, Z.; Zhang, G.-J. Ultrasensitive Label-Free Detection of PNA–DNA Hybridization by Reduced Graphene Oxide Field-Effect Transistor Biosensor. *ACS Nano* **2014**, *8*, 2632-2638.

(18) Choi, J. H.; Lee, J.; Byeon, M.; Hong, T. E.; Park, H.; Lee, C. Y. Graphene-Based Gas Sensors with High Sensitivity and Minimal Sensor-to-Sensor Variation. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 2257-2265.

(19) Hong, J.-Y.; Kim, W.; Choi, D.; Kong, J.; Park, H. S. Omnidirectionally Stretchable

- and Transparent Graphene Electrodes. *ACS Nano* **2016**, *10*, 9446-9455.
- (20) Liu, Y. M.; Punckt, C.; Pope, M. A.; Gelperin, A.; Aksay, I. A. Electrochemical Sensing of Nitric Oxide with Functionalized Graphene Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 12624-12630.
- (21) Wang, X.; Zhi, L.; Müllen, K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 323-327.
- (22) Liu, Z.; Chen, Y.; Li, Y.; Dai, W.; Yan, Q.; Alam, F. E.; Du, S.; Wang, Z.; Nishimura, K.; Jiang, N.; et al. Graphene foam-embedded epoxy composites with significant thermal conductivity enhancement. *Nanoscale* **2019**, *11*, 17600-17606.
- (23) Shan, C.; Yang, H.; Han, D.; Zhang, Q.; Ivaska, A.; Niu, L. Water-Soluble Graphene Covalently Functionalized by Biocompatible Poly-l-lysine. *Langmuir* **2009**, *25*, 12030-12033.
- (24) Wang, X.; Jiao, N.; Tung, S.; Liu, L. Photoresponsive Graphene Composite Bilayer Actuator for Soft Robots. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 30290-30299.
- (25) Tkalya, E.; Ghislandi, M.; Alekseev, A.; Koning, C.; Loos, J. Latex-based concept for the preparation of graphene-based polymer nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3035-3039.
- (26) Johnson, R. D.; Bethune, D. S.; Yannoni, C. S. Fullerene structure and dynamics: a magnetic resonance potpourri. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 169-175.
- (27) Dai, H. Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1035-1044.
- (28) Cheung, C. L.; Kurtz, A.; Park, H.; Lieber, C. M. Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2429-2433.
- (29) Wang, M.; Huang, M.; Luo, D.; Li, Y.; Choe, M.; Seong, W. K.; Kim, M.; Jin, S.; Wang, M.; Chatterjee, S.; et al. Single-crystal, large-area, fold-free monolayer graphene. *Nature* **2021**, *596*, 519-524.

- (30) Bhuyan, M. S. A.; Uddin, M. N.; Islam, M. M.; Bipasha, F. A.; Hossain, S. S. Synthesis of graphene. *Int. Nano Lett.* **2016**, *6*, 65-83.
- (31) Luo, J.; Jang, H. D.; Sun, T.; Xiao, L.; He, Z.; Katsoulidis, A. P.; Kanatzidis, M. G.; Gibson, J. M.; Huang, J. Compression and Aggregation-Resistant Particles of Crumpled Soft Sheets. *ACS Nano* **2011**, *5*, 8943-8949.
- (32) Velasco, A.; Ryu, Y. K.; Boscá, A.; Ladrón-de-Guevara, A.; Hunt, E.; Zuo, J.; Pedrós, J.; Calle, F.; Martinez, J. Recent trends in graphene supercapacitors: from large area to microsupercapacitors. *Sustainable Energy Fuels* **2021**, *5*, 1235-1254.
- (33) Yoo, J. J.; Balakrishnan, K.; Huang, J.; Meunier, V.; Sumpter, B. G.; Srivastava, A.; Conway, M.; Mohana Reddy, A. L.; Yu, J.; Vajtai, R.; et al. Ultrathin Planar Graphene Supercapacitors. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1423-1427.
- (34) Liu, C.; Yu, Z.; Neff, D.; Zhamu, A.; Jang, B. Z. Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4863-4868.
- (35) Hatta, F. F.; Mohammad Haniff, M. A. S.; Mohamed, M. A. A review on applications of graphene in triboelectric nanogenerators. *Int. J. Energy Res.* **2022**, *46*, 544-576.
- (36) Chang, D. W.; Choi, H.-J.; Filer, A.; Baek, J.-B. Graphene in photovoltaic applications: organic photovoltaic cells (OPVs) and dye-sensitized solar cells (DSSCs). *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 12136-12149.
- (37) Kim, H.; Park, K.-Y.; Hong, J.; Kang, K. All-graphene-battery: bridging the gap between supercapacitors and lithium ion batteries. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 5278.
- (38) Zhu, J.; Duan, R.; Zhang, S.; Jiang, N.; Zhang, Y.; Zhu, J. The application of graphene in lithium ion battery electrode materials. *SpringerPlus* **2014**, *3*, 585.
- (39) Kim, Y.; Kim, K.; Kim, K. B.; Park, J.-Y.; Lee, N.; Seo, Y. Flexible polymer dispersed liquid crystal film with graphene transparent electrodes. *Curr. Appl. Phys.* **2016**, *16*, 409-414.



- (40) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183-191.
- (41) Luo, J.; Kim, J.; Huang, J. Material Processing of Chemically Modified Graphene: Some Challenges and Solutions. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2225-2234.
- (42) Luo, J.; Jang, H. D.; Huang, J. Effect of Sheet Morphology on the Scalability of Graphene-Based Ultracapacitors. *ACS Nano* **2013**, *7*, 1464-1471.
- (43) Li, D.; Müller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 101-105.
- (44) Wu, N.; She, X.; Yang, D.; Wu, X.; Su, F.; Chen, Y. Synthesis of network reduced graphene oxide in polystyrene matrix by a two-step reduction method for superior conductivity of the composite. *J. Mater. Chem. A* **2012**, *22*, 17254-17261.
- (45) Shrestha, A.; Sumiya, Y.; Okazawa, K.; Uwabe, T.; Yoshizawa, K. Molecular Understanding of Adhesion of Epoxy Resin to Graphene and Graphene Oxide Surfaces in Terms of Orbital Interactions. *Langmuir* **2023**, *39*, 5514-5526.
- (46) He, L.; Wang, D.; Ma, T.; Song, J.; Wu, Y.; Li, Y.; Deng, Y.; Zhang, G. Processing and properties of a graphene-reinforced superhydrophobic siloxane. *Materials & Design* **2023**, *229*, 111856.
- (47) Liu, S.; Zhao, B.; Jiang, L.; Zhu, Y.-W.; Fu, X.-Z.; Sun, R.; Xu, J.-B.; Wong, C.-P. Core-shell Cu@rGO hybrids filled in epoxy composites with high thermal conduction. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 257-265.
- (48) Adda-Bedia, M.; Kumar, S.; Lechenault, F.; Moulinet, S.; Schillaci, M.; Vella, D. Inverse Leidenfrost Effect: Levitating Drops on Liquid Nitrogen. *Langmuir* **2016**, *32*, 4179-4188.
- (49) Ma, X.; Zachariah, M. R.; Zangmeister, C. D. Crumpled Nanopaper from Graphene Oxide. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 486-489.
- (50) Parviz, D.; Metzler, S. D.; Das, S.; Irin, F.; Green, M. J. Tailored Crumpling and Unfolding of Spray-Dried Pristine Graphene and Graphene Oxide Sheets. *Small* **2015**,

11, 2661-2668.

(51) Wang, W.-N.; Jiang, Y.; Biswas, P. Evaporation-Induced Crumpling of Graphene Oxide Nanosheets in Aerosolized Droplets: Confinement Force Relationship. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3228-3233.

(52) Xie, X.; Zhou, Y.; Bi, H.; Yin, K.; Wan, S.; Sun, L. Large-range Control of the Microstructures and Properties of Three-dimensional Porous Graphene. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2117.

(53) 湯威任 (2022)。添加皺褶石墨烯於複合膠體的熱傳導特性研究。國立中山大學化學系研究所碩士論文，高雄市。取自 <https://hdl.handle.net/11296/9ga98y>。

(54) Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir* **2008**, *24*, 10560-10564.

(55) Vogel's Practical Organic Chemistry (5th ed.)

(56) Walker, T. W.; Frelka, N.; Shen, Z.; Chew, A. K.; Banick, J.; Grey, S.; Kim, M. S.; Dumesic, J. A.; Van Lehn, R. C.; Huber, G. W. Recycling of multilayer plastic packaging materials by solvent-targeted recovery and precipitation. *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eaba7599.

(57) Soyemi, A.; Szilvási, T. Calculated Physicochemical Properties of Glycerol-Derived Solvents to Drive Plastic Waste Recycling. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2023**, *62*, 6322-6337.

(58) Chen, C.-H.; Hu, S.; Shih, J.-F.; Yang, C.-Y.; Luo, Y.-W.; Jhang, R.-H.; Chiang, C.-M.; Hung, Y., Jr. Effective Synthesis of Highly Oxidized Graphene Oxide That Enables Wafer-scale Nanopatterning: Preformed Acidic Oxidizing Medium Approach. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 3908.

(59) Khoshnam, M.; Farahbakhsh, J.; Zargar, M.; Mohammad, A. W.; Benamor, A.; Ang, W. L.; Mahmoudi, E.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene oxide powder and thin film nanocomposites as peculiar photocatalysts for dye removal from wastewater. *Sci. Rep.*

**2021**, *11*, 20378.

(60) Nasr, M.; Balme, S.; Eid, C.; Habchi, R.; Miele, P.; Bechelany, M. Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance of Electrospun rGO/TiO<sub>2</sub> Composite Nanofibers. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 261-269.

(61) Telkhozhayeva, M.; Teblum, E.; Konar, R.; Girshevitz, O.; Perelshtein, I.; Aviv, H.; Tischler, Y. R.; Nessim, G. D. Higher Ultrasonic Frequency Liquid Phase Exfoliation Leads to Larger and Monolayer to Few-Layer Flakes of 2D Layered Materials. *Langmuir* **2021**, *37*, 4504-4514.

(62) Mellado, C.; Figueroa, T.; Baez, R.; Meléndrez, M.; Fernández, K. Effects of probe and bath ultrasonic treatments on graphene oxide structure. *Mater. Today Chem.* **2019**, *13*, 1-7.

(63) Hauner, I. M.; Deblais, A.; Beattie, J. K.; Kellay, H.; Bonn, D. The Dynamic Surface Tension of Water. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1599-1603.

(64) Kauffman, G. W.; Jurs, P. C. Prediction of Surface Tension, Viscosity, and Thermal Conductivity for Common Organic Solvents Using Quantitative Structure–Property Relationships. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2001**, *41*, 408-418.

(65) Fulmer, Gregory R. Miller, Alexander J. M. Sherden, Nathaniel H. Gottlieb, Hugo E. Nudelman, Abraham Stoltz, Brian M. Bercaw, John E. Goldberg, Karen I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2176-2179.

(66) Yu, Xiaoqing; Seki, Takakazu; Yu, Chun-Chieh; Zhong, Kai; Sun, Shumei; Okuno, Masanari; Backus, Ellen H. G.; Hunger, Johannes; Bonn, Mischa; Nagata, Yuki. Interfacial Water Structure of Binary Liquid Mixtures Reflects Nonideal Behavior. *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 10639–10646.

(67) Horsley, L. H. Table of Azeotropes and Nonazeotropes. *Adv. Chem. Ser.* **1973**, *6*,

1-134