

出國報告(出國類別：其他(開會))

經濟部科技專案-奈米材料及製程技術發展  
第二期計畫-奈米精碳材料及應用技術出國  
報告

服務機關：國防部軍備局中山科學研究院

姓名職稱：張信評 聘用技士

派赴國家：巴西

出國時間：102.7.13~102.7.20

報告日期：102.8.6

國防部軍備局中山科學研究院出國報告建議事項處理表

報告名稱	經濟部科技專案-奈米材料及製程技術發展第二期計畫-奈米精碳材料及應用技術出國報告		
出國單位	第五研究所	出國人員級職/姓名	聘用技士 / 張信評
公差地點	巴西	出/返國日期	<u>102.7.13</u> / <u>102.7.20</u>
建議事項	<p>一、藉由此次研討會可以充分瞭解碳材運用於鋰電池、超級電容最新動態與技術水準層次，天然石墨比起合成石墨對剝離的威脅明顯來得更大，石墨剝離產生新的表面意味著鋰離子消耗，由於固態電解液層(SEI)形成，導致循環壽命與性能的衰退。因此非結晶(amorphous)的硬碳與軟碳之碳層擁有較佳的連接性，使得非結晶碳材將在高功率電池應用上得到更大的注視，因為它可以提高循環穩定性與較低的容量要求。建議本院持續觀察本技術未來發展趨勢，當作產品發展規劃參考。</p> <p>二、前幾屆研討會很熱門的題目是高導熱碳材，此次研討會論文卻尋不到任何蹤跡，顯示國際學者與科學家逐漸地減少投入相關研究領域。市場上三家廠商分別是 GrafTech、Panasonic 與 SKC。GrafTech 使用天然石墨為原料製作出石墨膜、Panasonic 使用聚亞醯胺(Polyimide)為原料製作出石墨膜、SKC(韓國)在銅箔上塗佈一層高純度奈米碳製作出石墨膜。三家公司都已經申請大量專利進行保護。值得一提的是 GrafTech 於 2002~2007 年間申請產品應用專利，將可以使用該產品的廠商(手機、平板、LCD)全部告上法院，例如寶鴻精密(台灣)、RIM(加拿大黑莓手機製造商)、G&amp;CS(三星電子材料供應商)，確實阻礙許多業界投入相關領域的研究與開發。因此值得本院持續觀察石墨膜未來發展現況，儘早規劃出可以迴避的創新技術與專利。</p> <p>三、本院既有奈米精碳關鍵技術能量，可增進對奈米精碳材料及元件特性的掌握以減少研發過程的試誤，從此次研討會多方訊息得知，國外許多公司與研究單位持續努力將技術轉換成產品，建議院內研發單位與國內產業界、學術界多方進行交流與研討，儘速將技術轉化為產品，創造精碳計畫更高的附加價值。</p>		

處理意見	<ul style="list-style-type: none"><li>一、持續收集國內外相關電池文獻資料，以及藉由相關基礎實驗，研討天然石墨與合成石墨之間差異，建議本院可以持續觀察與瞭解碳材運用電池最新研發現況，當作本院規劃碳材研發方向參考目標。</li><li>二、透過專利事務單位協助下，進行電子產品散熱裝置之專利檢索，進而瞭解電子產品散熱裝置的專利族譜圖、管理圖、優質專利、專利功效矩陣圖，找出可以迴避國際大廠(GrafTech、Panasonic、SKC)專利箝制的創新技術，保護本院免於國際大廠專利官司威脅與訴訟。</li><li>三、將持續推動院內研發單位與學術界、產業界多方交流與研討，努力將技術端轉化成產品端，創造本院更大的附加價值，同時提升院內基礎研發能量。</li></ul>
------	---

國防部軍備局中山科學研究院  
102年度出國報告審查表

出國單位	第五研究所	出國人員 級職姓名	聘用技士 / 張信評
單 位	審 查 意 見		簽 章
一級單位	1、張員此行收獲豐富，達到出國目標。 2、詳細審查意見請參考主(官)管審查意見表。 3、本案屬於一般學術研討，是公開的資訊。未 涉及本院研發及商業機密。		
計 品 會			
保 防 安 全 處			
企 劃 處			
批			示

## 國外公差人員出國報告主官（管）審查意見表

本院執行奈米精碳產品開發任務，派遣張信評技士赴巴西參加 2013 年國際碳材研討會，張員藉由此次機會瞭解目前國際間各國家碳材發展趨勢，特別是與本院奈米精碳產品開發任務相關之高導熱高強度碳材技術及產品發展趨勢，報告所提相關資料甚具參考價值。

本院張信評技士於所內學術研討會公開發表此次公差之心得，並請張員將公差所獲得之資料提供本院奈米精碳團隊成員參考，希望增進團隊成員對碳/石墨技術及產品的新知識吸收及國際發展趨勢的充分瞭解。





報 告 資 料 頁			
1.報告編號： CSIPW-102Z-M0001	2.出國類別： 其他(開會)	3.完成日期： 102.8.6	4.總頁數： 35 頁
5.報告名稱：經濟部科技專案-奈米材料及製程技術發展第二期計畫- 奈米精碳材料及應用技術出國報告			
6.核准 文號	人令文號 部令文號	102.6.21 國人管理字第○○○1020010382 號 102.6.13 國備獲管字第 1020008221 號	
7.經 費		新台幣：136,840 元	
8.出(返)國日期		102年7月13日 至 102年7月20日	
9.公 差 地 點		巴西	
10.公 差 機 構		巴西碳材協會	
11.附 記			

## 行政院及所屬各機關出國報告提要

出國報告名稱：經濟部科技專案-奈米材料及製程技術發展第二期計畫-奈米精碳材料及應用技術出國報告

頁數 35 含附件：■是□否

出國計畫主辦機關/聯絡人/電話

國防部軍備局中山科學研究院/張信評/313803

出國人員姓名/服務機關/單位/職稱/電話

張信評/國防部軍備局中山科學研究院/第五研究所/聘用技士/313803

出國類別：□1 考察□2 進修□3 研究□4 實習■5 其他(開會)

出國期間：102.7.13-102.7.20 出國地區：巴西

報告日期：102.8.6

分類號/目

關鍵詞：非結晶碳材、鋰離子電池、熱界面材料

內容摘要：(二百至三百字)

為執行經濟部委託科技專案「奈米材料及製程技術發展計畫」(奈米精碳產品開發分項)，赴巴西里約熱內盧參加 2013 年國際碳材研討會，蒐集各國家之碳材發展技術，充分瞭解市場與技術的最新發展狀況與未來的發展趨勢，作為後續計畫執行以及應用系統開發的參考。

研討會結論得知美國馬拉松公司所生產的 A240 石油瀝青，無法以人工方式加以仿製或合成出來。美國 GrafTech 公司考量煤礦儲存量遠大於石油儲存量，促使該公司將研究主題從石油瀝青轉向煤焦瀝青。北京化工大學曾進行石油系介相碳微球(MCMBs)研究，發現倘若無法有效地回收與再利用剩餘其它瀝青材料，將使得整體量產成本太高而導致失敗。美國聯合科技公司以碳纖維毯為原料並配合針刺法製作成三維碳/碳複合材料預成型體，再利用化學氣相滲入法(CVI)或沉積(CVD)進行預成型體滲碳工作，接著碳化、石墨化後得到三維碳/碳複合材料，運用於飛機剎車片。中國金屬研究所已經成功建立每日 5 公斤石墨烯之實驗室等級量產線，但是始終無法找到最合適的應用領域，所以一直停留在學術界的研究領域。

# 目 次

壹、目的.....	( 10 )
貳、過程.....	( 10 )
參、心得.....	( 12 )
肆、建議事項.....	( 33 )
附 件 .....	( 34 )

# 報告名稱: 經濟部科技專案-奈米材料及製程技術發展第二期 計畫-奈米精碳材料及應用技術出國報告

## 壹、目的

為執行經濟部委託科技專案「奈米材料及製程技術發展計畫」(奈米精碳產品開發分項)，赴巴西里約熱內盧參加 2013 年國際碳材研討會，蒐集各國家之碳材發展技術，充分瞭解市場與技術的最新發展狀況與未來的發展趨勢，作為後續計畫執行以及應用系統開發的參考。

## 貳、過程

圖一是 2013 年國際碳材研討會大會議程表，7/15~7/19 為四天半研討會議程。由於此次研討會規劃 8 天時間，實際停留在當地參與研討會天數約 3 天半，表一是此次行程之工作計畫表，故 7/18~7/19 兩天議程均無法出席，就得啓程返回台北，可說是非常地緊湊。今年參與此次研討會人數約略 600~700 位之間，大部分來自巴西當地的研究單位、私人公司與學術單位，中國大陸有 60 多位學者與工程師出席此次研討會，美國卻只有 20 位人員出席，近年來美國國內經濟不蕭條與不景氣，導致出國開會人數大量銳減，其中少部分是來自日、韓等國。

此次研討會分別與多位國外學者與工程師進行學術交流。與法國 CNRS-Universite de Toulouse○○○教授討論如何合成出 A240 石油浸漬瀝青等相關問題。與美國 GrafTech 公司資深研發工程師○○○討論該公司煤焦瀝青研發現況。與北京化工大學○○○教授討論石油系介相碳微球研發現況與未來發展趨勢。與美國聯合科技公司(UTC)資深工程師○○○討論碳/碳複合材料之飛機剎車片研發方向。與中國金屬研究所(IMR)碳材實驗室○○○討論石墨烯未來應用產品與可能研發方向。

	Sun 14 <sup>th</sup>	Mon 15 <sup>th</sup>	Tue 16 <sup>th</sup>	Wed 17 <sup>th</sup>	Thu 18 <sup>th</sup>	Fri 19 <sup>th</sup>
09:00		Plenary Sessions				
10:00		Coffee Break				
10:20		Oral Sessions				
12:20		Lunch				
13:40		Oral Sessions				Walker Memorial
15:00	Check-in	Coffee Break				
15:20		Oral Sessions				
16:20-18:00		Poster Sessions			Free	
18:00-20:00	Cocktail				Conference Dinner	
20:00-23:00						

圖一 2013 年國際碳材研討會大會議程表

表一 工作計畫表

日期	星期	行程		公差地點	工作項目	備考
		出發	抵達			
102.07.13	六	桃園			去程	夜宿機上
102.07.14	日	阿姆斯特丹	里約熱內盧	巴西里約熱內盧	1.從荷蘭阿姆斯特丹轉機至巴西里約熱內盧。 2.晚上抵達會場辦理註冊報到	夜宿里約熱內盧
102.07.15	一			巴西里約熱內盧	1.研討奈米碳材議題之石墨烯發展趨勢，以及石墨烯運用於高導熱碳材現況。 2.研討高強度人工石墨碳材在環境與能量上的發展現況。 3.研討高導熱碳材在多孔性與吸附展現況。	夜宿里約熱內盧
102.07.16	二			巴西里約熱內盧	1.研討高導熱碳複合材料、高導熱纖維於工業界發展趨勢與規劃。 2.研討高導熱碳材運用於3C產業、LED產業散熱之趨勢。 3.研討碳複合材料在民生、軍	夜宿里約熱內盧
102.07.17	三			巴西里約熱內盧	1.研討高導熱碳纖維之各種工業領域運用。 2.研討碳材特性與前驅體材料目前發展現況。 3.研討高導熱碳材之碳化與石墨化轉換過程。	夜宿里約熱內盧
102.07.18	四	里約熱內盧			1.研討高導熱碳材料在工業上應用。 2.研討碳材在生物與醫學上應	夜宿機上
102.07.19	五		阿姆斯特丹		1.回程。 2.從荷蘭阿姆斯特丹轉機至桃園。	夜宿機上
102.07.20	六		桃園		回程	夜宿機上

## 參、心得

「巴西」爲了要成爲南美洲航太、航天大國，於 1994 年 2 月 10 日成立巴西航天局，隸屬於巴西總統行政辦公室的一個文職機構，負責監管巴西的航太工業發展，爲推動巴西的太空飛行目標而進行國內外太空飛行合作。該機構包括『國家空間研究所』，它負責衛星及其相關技術的研發和空間技術的應用，特別是地球觀察、太空和大氣層科學；『航空和空間研究』，它負責衛星發射器和探空火箭的研發，以及阿坎特拉太空飛行中心發射場的建設，管理巴雷拉發射中心所有工作。巴西的大學和民間機構也積極投入巴西太空飛行計畫，大學主要參加太空飛行技術和設備的研發，民間機構負責研發安全系統、裝備並提供相關服務。然而巴西發展太空飛行事業的整體目標，是希望爲巴西帶來太空飛行活動，以增強太空資源與技術的能力，並帶給巴西社會帶來益處。圖二是巴西自行設計與製造 VLS 型載運火箭，詳細資料請參考附件一所示。

按照往例 2013 年世界碳材年會(annual world carbon conference)原預定於北美城市舉行，然而美國碳材協會與巴西碳材協會(Associação Brasileira de Carbono ; ABCarb)特別商議，決定將此次研討會更換到巴西里約熱內盧(Rio de Janeiro)舉辦，該城市同時也是 2014 年世界盃足球賽( FIFA World Cup)與 2016 年夏季奧林匹克運動會(Olympic Games)舉辦城市。因此 2013 年國際碳材研討會由巴西碳材協會(ABCarb)、巴油公司(PETROBRAS)公司與陸軍技術中心(Centro Tecnológico do Exército; CTEX)等三個單位共同籌劃與主辦。其中最值得一提的 CTEX (詳細資料請參考附件二所示)角色與功能類似於台灣中山科學研究院，該機構提供巴西陸軍許多武器裝置研發與製作，包括反坦克飛彈、火炮、遙控炮塔、各式雷達、模擬器等裝置。該技術中心具備碳材研發實驗室，主要是協助各項武器耐高溫關鍵材料發展，研究主題鎖定在瀝青、石墨、碳纖維、碳奈米材料與碳材特徵(圖三)。早在研討會前一天(2013/7/12)，CTEX 與法國碳集團(GFEC)於當地共同舉行第二次法國—巴西碳研討會，共同研討模擬、光譜、環境、熱處理與碳奈米材料，CTEX 對碳材研究一直都是非常熱絡與積極，希望透過法巴碳研討會達到法國與巴西雙方技術交流。另外原因也是巴西自行研發 VLS 型運載火箭(如圖二所示)的關係，相對地帶動碳材各項研究與發展，可想而知巴西在碳材研發態度可說是非常積極與努力。



圖二 阿爾坎塔拉發射場的 VLS 型衛星運載火箭



圖三 CTEX 之碳材實驗室之碳產品

研討會議程總共安排 202 個口頭(oral)演講，每一個口頭演講約 20 分鐘。以『技術主題』進行分類，分別有奈米碳材(Nanocarbons)、環境與能源(Environment and Energy)、多孔材料與吸附(Porous materials and Adsorption)、纖維與複材(Fibres and Composites)、碳化石墨化與轉換過程(Carbonization, Graphitization and other Conversion processes)、特徵(Characterization)、生物與醫藥應用(Biological and Medical Applications)與工業應用( Industrial Applications)，其中奈米碳材再細分為石墨烯(grapheme)、奈米碳管(nanotubes)、富勒烯(fullerenes)，特徵再細分碳構型(carbon forms)、前驅體(precursors)。研討會議程如圖四所示，大會並安排每天上午有全體出席演講(plenary lecture)，如表二所示。

**Oral Sessions – Monday, July 15<sup>th</sup> (morning)**

	Room A	Room B	Room C	Room D
9:00	Innovation at Petrobras and Challenges on Carbon Materials Oscar Chamberlain			
10:00	Coffee break			
	Nanocarbons	Environment and Energy	Porous Materials and Adsorption	Industrial Applications
10:20	792 - Nanocarbon based Material Platform for the Manufacturing of Multifunctional Materials - Morville, M. <i>et al</i>	68 - High-performance supercapacitor electrodes based on highly corrugated graphene sheets - Wu, X. <i>et al</i>	20 - A Sustainable Production of Porous Carbon Monoliths using Hydrothermal Carbonization - Titirici, M. <i>et al</i>	203 - Carbon & Graphite for Energy Storage Technologies - An Overview - Öttinger, O.
10:40	378 - Aerographite – a network of tetrapod-shaped and coherent interconnected graphite tubes. – Utilization of integrated bridges of graphite for exceptional specific mechanical and electrical properties, due to a highly tailorable CVD-approach - Mecklenburg, M. <i>et al</i>	688 - Quinone-decorated carbon materials as electrodes for electrochemical capacitors - Fic, K. <i>et al</i>	320 - Tannin as a key precursor of new porous carbon materials - Amaral-Labat, G. <i>et al</i>	15 - Speciality Cokes from Coal Tars: A combined solution for graphite electrodes and Al cathodes - Raymond, P.
11:00	157 - Production of custom-made CNT in a Riser-Reactor - Totti, F. <i>et al</i>	66 - Facile synthesis of porous graphene nanosheets for supercapacitors - Jiang, L. <i>et al</i>	353 - TG-DTA studies on ZnCl <sub>2</sub> wood impregnates for activated carbon preparation - Tancredi, N. <i>et al</i>	380 - Bindered anthracite bricks as fuel alternative of metallurgical coke: full scale performance in a cupola furnace - Nieto Delgado, C. <i>et al</i>
11:20	29 - Synthetic Growth Concept: an algorithmic method for designing the structure and properties of nano-structured materials and low-dimensional phases - Gueorguiev, G.	17 - Non-Covalent Functionalized Graphene Foam as Electrode for Supercapacitors - Bello, A. <i>et al</i>	355 - Carbon Foam from liquefied Products of Wood in Phenol - Zheng, Z. <i>et al</i>	106 - Study of a carbo gasification process for <sup>14</sup> C decontamination of nuclear graphite - Pageot, J. <i>et al</i>
11:40	383 - Direct polymer infiltration of graphene aerogels for the production of conductive nanocomposites - Hu, H. <i>et al</i>	167 - Large pseudocapacitance induced by redox reactions on microporous carbon in organic electrolyte - Nishihara, H. <i>et al</i>	704 - Differences among activated carbons obtained from sawwood and heartwood from Pinus taeda - Miranda, T. <i>et al</i>	137 - Highly efficient quantum molecular sieving of <sup>13</sup> CH <sub>4</sub> and <sup>12</sup> CH <sub>4</sub> using nanocarbon with the aim of <sup>14</sup> C separation from nuclear wastes - Kaneko, K. <i>et al</i>
12:00	759 - Thermal Transport in 3D Tunable SWCNT-graphene Networks - Prakash, V. <i>et al</i>	386 - Anomalous capacitive increase of graphene nanosheets with extremely low surface area - Du, X. <i>et al</i>	599 - Activated carbons prepared from fly ash produced by gasification of pine - Galheta, A. <i>et al</i>	27 - Special designed charcoal for an environmental friendly heavy metal recycling - Rösler, G. <i>et al</i>
12:20	Lunch			

圖四 2013 年國際碳材研討會議程表

表二 全體出席的演講名單與內容

日期	單位 / 姓名	演講內容
7/15	PETROBRAS / Oscar Chamberlain	PETROBRAS 的創新與碳材的挑戰
7/16	GrafTech / Julian Norley	GrafTech 之 125 年碳材研究與石墨科學—從電弧碳棒到智慧手機
7/17	CNRS / Marc Monthieux	單層碳奈米管裝置
7/18	Leeds University / Brian Rand	工程用的碳與石墨材料之介相微結構
7/19	IMR / Hui-Ming Cheng	石墨烯材料之製作與應用

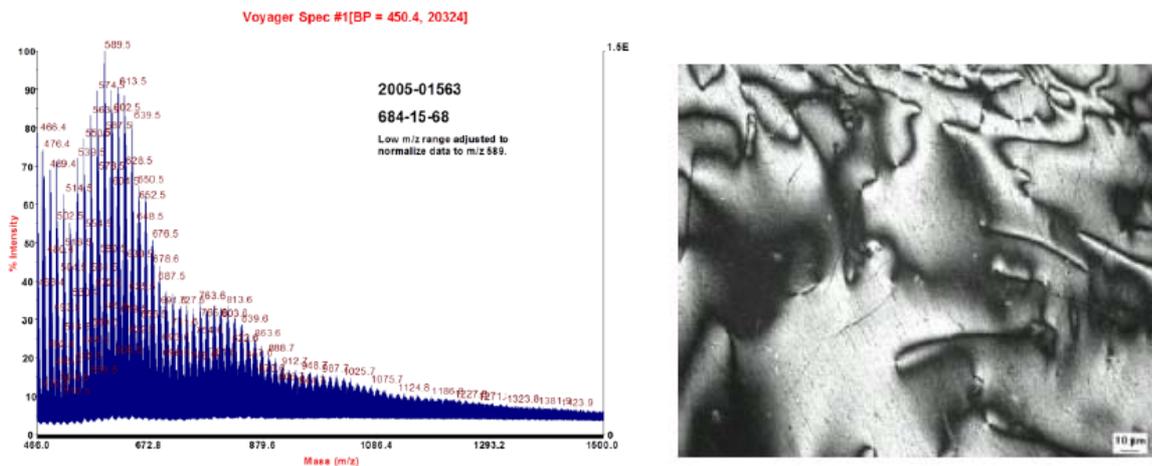
此次研討會贊助廠商有 CNPq、GrafTech International、Thermo scientific、SGL Group、Shimadzu、FAPERJ、Carbon Allotropes 等八個單位，現場僅二家公司(Thermo scientific、Shimadzu)展示分析儀器，相較於前幾屆研討會而言顯得有點冷清。

## 一、以煤基原料製作石墨藝品的介相瀝青—溶劑萃取方法 (Use of coal-based feedstock to make mesophase pitch for graphite artifacts Part II: solvent extraction route)

煤系原料(coal-based feedstock)所得到的介相瀝青(mesophase pitch)，有別於石油瀝青擁有與生俱來的優點，就是它的分子結構。因為煤系原料擁有較多芳香族以及芳香環(aromatic rings)上有較少側鏈(side chains)，使得煤系原料只有適當熱處理後，便可以得到比石油瀝青來得優異的介相瀝青。文中以兩種重煤焦油餾分(heavy coal tar distillates)為原料，以 ASTM E2008 與 TGA 原理來量測沸騰範圍(boiling range)，以 ASTM D2416 的校正後康拉特遜殘碳值(Modified Conradson Carbon)來量測標準焦化值(coking value)，該標準習慣被用於高沸點材料的量測。利用 Parr 加壓反應槽進行兩種重煤焦油餾分熱處理(100psig/430°C/5h)，平均產率約 94.5% (蒸餾物 A)與 82.9%(蒸餾物 B)。由於蒸餾物 B 含有大量低中沸點的組成成分，導致熱處理後的產率較低，因此選擇蒸餾物 A 當作溶劑萃取的原料，並進行介相瀝青的研製。蒸餾物 A 的最佳熱處理條件(435°C/5h)，其軟化點約 204 °C 的瀝青被用於溶劑萃取製作，藉此去評估介相瀝青生成的情況。此次使用甲苯當作萃取溶劑，其中萃取條件、產率與介相含量如表三所示。表內退火階段(annealing step)常被使用來確保介相瀝青內不會殘留溶劑，實驗結果發現提高退火溫度將有助於介相瀝青生成。圖五(左)並利用雷射吸附離子化質譜儀(laser desorption ionization mass spectroscopy ; LDIMS)量測蒸餾物 A 的分子量，發現質譜強度最大位置是 589 g/mole。圖五(右)經過甲苯萃取後的蒸餾物 A 再經過 400 °C 退火後之偏光顯微鏡照片。煤焦蒸餾物被證明是適合被運用於高性能碳產品，例如泡沫碳、碳纖維、針狀焦碳。本實驗使用加壓熱處理製程去聚合低分子量芳香族化合物到高分子量聚合物，讓它可以形成介相瀝青，因此熱處理可以得到高軟化點瀝青，再利用甲苯去萃取該瀝青，最終得到高品質的介相瀝青。

表三 甲苯萃取後的產率與介相含量

Treatment Conditions	Yield Wt. %	Mesophase Content (Vol. %)
1X at 25 °C	64	10-20
2X at 25 °C	50	40-50
1X at 75 °C Annealed at 350 °C	45	70-80
1X at 75 °C Annealed at 400 °C	44	90-95



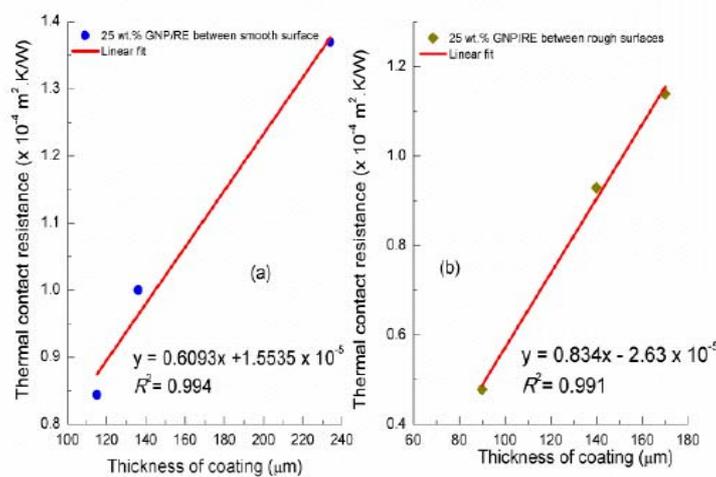
圖五 蒸餾物 A 的質譜圖(左)；偏光顯微鏡照片(右)

## 二、碳奈米填充物之高分子複合材料的熱界面性能比較 (Comparison of thermal interfacial performance of carbon nanofiller-based polymer composites)

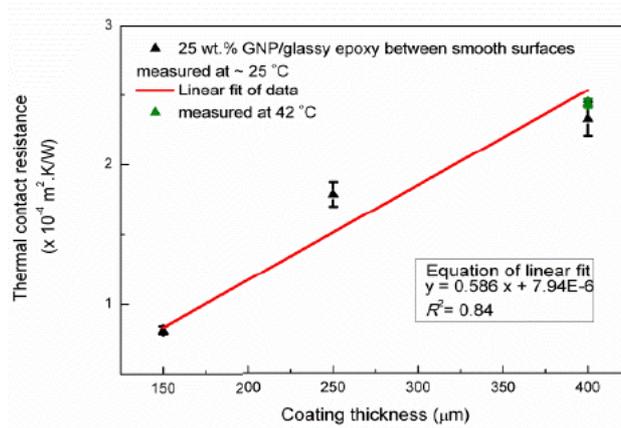
熱界面材料(Thermal interface Material ; TIM)是微電子產業很重要元件之一，TIM擁有高導熱率和低接觸熱阻特性，使它可以改善晶片和散熱片之間的界面接觸(interfacial contacts)，進而確保晶片得到足夠的電子冷卻(electronic cooling)。熱界面黏著劑是高分子基複合材料，提高元件表面之間的接觸，並且提供優異的熱傳導性，同時也得兼顧電子構裝之機械完整性。石墨奈米薄片(graphite nanoplatelets; GNP)、奈米碳管、奈米碳纖維等奈米填充物，因為具備優異熱導率，已經廣泛被運用於高分子複合材料內。另一方面以碳黑(CB)為基材的熱膠(thermal pastes)已經被發表出來，可以提供非常低的熱接觸阻抗(thermal contact resistances; TCR)。許多研究人員已經指出奈米碳填充物為基材的高分子複合材料，在熱界面上有許多應用，但是必須留意許多技術已經被申請專利進行保護，若沒有創新的技術要進入TIM研發，不過重覆別人做過，爾後勢必面臨無法突破專利窘境。只有高熱導率並不保證它是一個好的TIM性能，TIM的性能主要依賴著重量百分比(wt%)、尺寸、形狀與填充物的順向性(orientation)，以及最終產品的黏著性(adhesion)、可濕性(wettability)與覆蓋性(Spreadability)。因為上述條件影響著TIM與對接表面之間的熱接觸效果。

GNP/橡膠狀環氧樹脂(RE)、GNP/玻璃狀環氧樹脂(GE)、CB/矽膠、CB/GNP/橡膠狀環氧樹脂等配方，以機械攪拌方式進行填充材與黏著劑混摻研究，混合後尚未熟化的膠放置在兩

片銅板中間，再進行熟化處理(125°C/3 h)，以ASTM D5470進行TCR量測。其中GNP影響、CB與GNP的混合、高分子材料種類、CB在熱界面性能等問題都被加以探討，以及包括壓力、溫度、基材的表面粗糙度等參數。25wt%GNP與RE製作的複合材料(平均橫向寬度為5 $\mu\text{m}$ )，量測平坦面與粗糙面之TCR值(如圖六)。25wt%GNP與GE製作的複合材料，量測平坦面之TCR值(如圖七)。塗層厚度約150 $\mu\text{m}$ 的GNP/RE與GNP/GE複合材料之熱接觸阻抗均為 $\sim 1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{K.W}$ 。相較於GNP/RE複合材料而言，GNP/GE複合材料擁有高交聯(high crosslinking)特性，它與銅基材形成較強鍵結力，不管上述兩者強度差異，兩個複合材料之熱傳輸行為為相似。由於GNP/GE複合材料具備高黏度特性，使得它無法分散與應用到較薄粘接線(thin bond line)上。GNP/RE複合材料在25  $\mu\text{m}$ 粘接線上有著低TCR值 $\sim 0.2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{K.W}$ ，其中粗糙面的TCR遠低於平坦面的TCR。由於GNP填充物提供高分子複合材料劑之熱界面性能，使得多種奈米碳填充物為根基的高分子複合材料，同時得結合熱導率與界面接觸阻抗兩項特性，才能被運用於電子散熱管理領域之熱界面黏著劑(thermal interface adhesives; TIA)。



圖六 25 wt.% GNP/RE 複合材料的 TCR 與塗佈厚度關係圖  
平坦面(左) ; (25 °C/0.032 MPa)粗糙面(右)



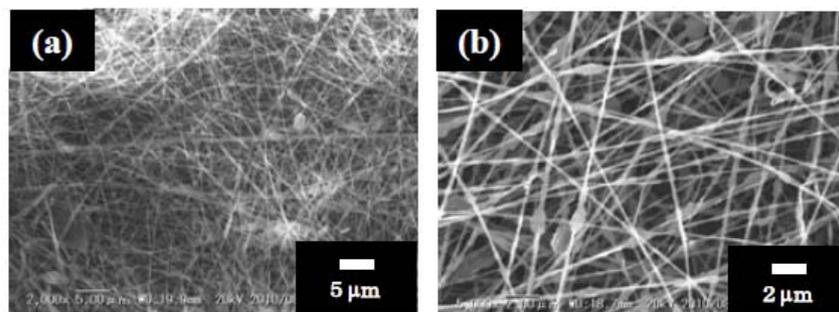
圖七 25 wt.% GNP/GE 複合材料平坦面(25、42°C/0.032 MPa)的 TCR 與塗佈厚度關係圖。

### 三、新的介相瀝青基碳纖維織物運用於鋰離子電池負極 (Application of novel mesophase pitch-based carbon fiber web as the negative electrode in lithium-ion batteries)

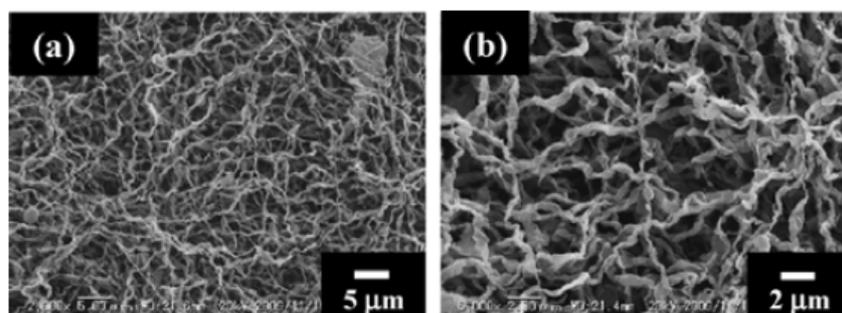
對高電流密度或高能量的鋰離子電池(LIBs)而言，最不可或缺的條件是如何提高陽極(負極)與陰極(正極)表面積，因為這可以增加鋰離子進出到電極的通道與次數。LiCoO<sub>2</sub> 奈米顆粒與其它材料已經被運用到陰極(cathode)材料，進而提升電池的能量密度(power density)。另一方面，單壁奈米碳管(SWNTs)、富勒烯/單壁奈米碳管(C60/SWNTs)、多壁奈米碳管(MWNTs)與奈米石墨薄片已經被運用到陽極(anode)材料。本文作者(日本 TEC ONE 公司)以介相瀝青與活性界面劑(polyvinyl alcohol ; PVA)為原料，依兩者重量比 1:2 混合後，使用電紡(electrospinning)技術將奈米瀝青系纖維分散於 PVA 內，使之形成網狀物(web)，因為網狀物具備高表面積以及纖維具備高長寬比(aspect ratios)，然而這種電紡出來的網狀物不是規則排列結構，亦可以運用於感測器、高性能過濾器與分離膜等領域。該網狀物需要在 250 °C 空氣下進行氧化反應，分別在氫氣下進行 800 °C 碳化反應與 2800 °C 石墨化反應，樣品稱為 CF2800-W，將上述石墨化後的網狀物，再經過粉碎、研磨與過篩，樣品稱為 CF2800-P。以日立化成公司(Hitachi Chemical Corporation ; HCC)所生產的石墨顆粒當作性能比較的樣品，該公司石墨顆粒代號為 MAG 系列，詳細資料請參考附件三所示，文中以 Graphite-C 為代號。

圖八與圖九是石墨化前後的電紡介相瀝青碳纖維網狀物(CF2800-W)2,000 倍與 5,000 倍之 SEM 圖。其中奈米碳纖維直徑是 200~800nm，是傳統鋰離子電池陽極材料的石墨顆粒的 1/10

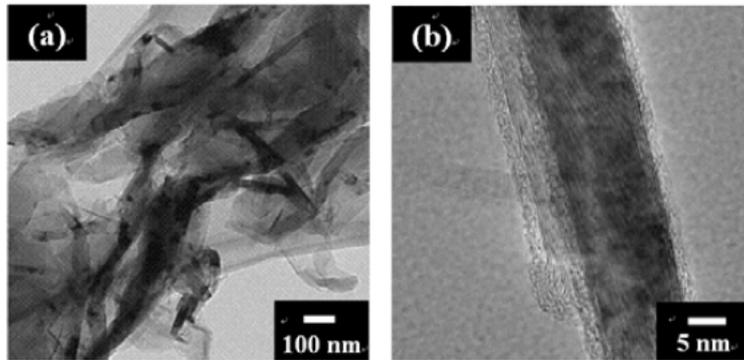
大小。圖九明顯地觀察到這種製程所得到的石墨化後的網狀物，相較於電紡後的聚丙烯腈(PAN)來得皺折與波浪狀，這種獨特的鋸斷狀結構可能原因來自於活性界面劑與熱處理後介相瀝青的收縮所造成的。圖十是石墨化後的電紡介相瀝青碳纖維網狀物之 TEM 圖，石墨結晶開始於介相瀝青顆粒並沿著纖維軸向排列，其中微晶長度約 100~300nm 與厚度約 20~50nm。另外，周圍的非結晶碳是來自於 PVA，因為大多數的 PVA 在熱處理過程中會沉積在網狀物表面。圖十一(左)說明三種碳材料(CF2800-W、CF2800-P、Graphite-C)在 50~3000 mA/g 電流密度下之實際性能。Graphite-C 與 CF2800-W 互相比較時，可以發現低電流密度時(50-1000 mA/g) Graphite-C 有較大電容量，在高電流密度(1000-3000 mA/g)時，換成 CF2800-W 有較大電容量。將 CF-2800W 粉碎、研磨與過篩成 CF-2800P 時，使得 CF2800-P 的石墨邊緣微結構產生變化，同時也增加了該材料的表面積，因此在高電流密度狀態下的電容量都比其它兩者(Graphite-C、CF2800-W)高出許多，因為鋰離子在陽極插層速率(intercalation rate)與它的表面積是成正比關係，材料表面積對鋰離子將扮演著重要的角色，以及提升電容量有諸多的貢獻。圖十一(右)說明三種碳材料(CF2800-W、CF2800-P、Graphite-C)在充電/發電容量的循環性能，CF2800-W、CF2800-P 與 Graphite-C 一樣擁有穩定電容量。圖十二是 CF-2800W 在 80 次循環之後 SEM 圖，網狀物外觀並沒有非常變化，僅是纖維直徑變得稍微有點大了一些。



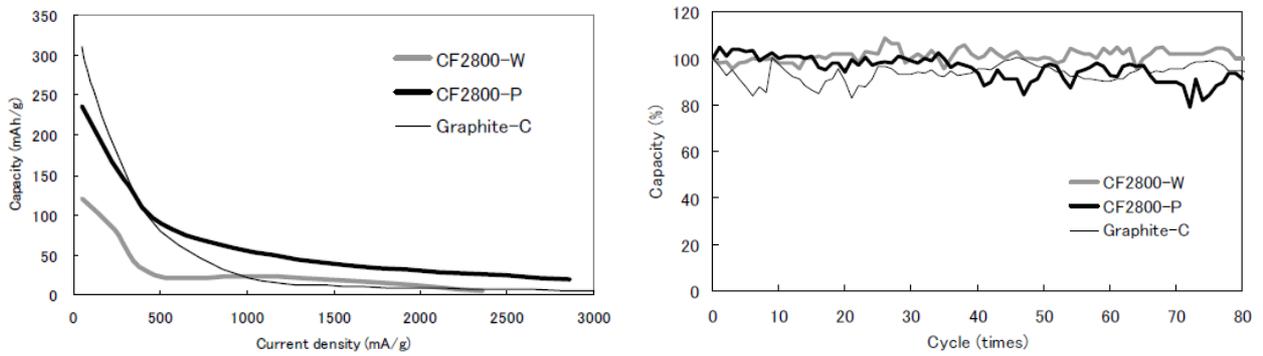
圖八 石墨化前的電紡介相瀝青碳纖維網狀物(CF2800-W)2,000 倍(左); 5,000 倍(右)之 SEM 圖



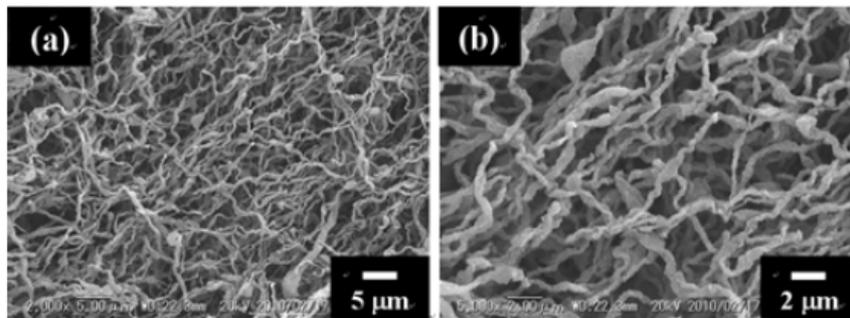
圖九 石墨化後的電紡介相瀝青碳纖維網狀物(CF2800-W)2,000 倍(左); 5,000 倍(右)之 SEM 圖



圖十 石墨化後的電紡介相瀝青碳纖維網狀物(CF2800-W)20,000 倍(左); 500,000 倍(右)之 TEM



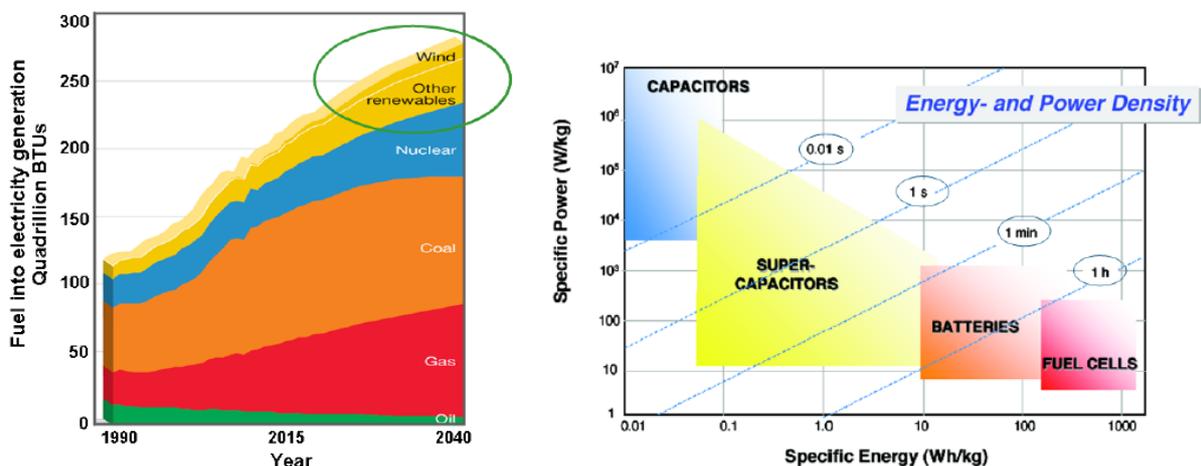
圖十一 三種碳材在電流密度下實際性能(左); 充電/發電容量的循環性能(右)



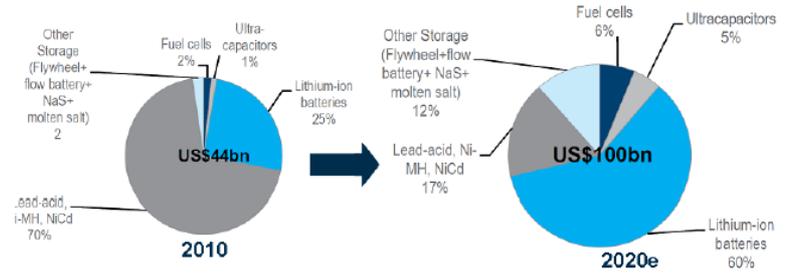
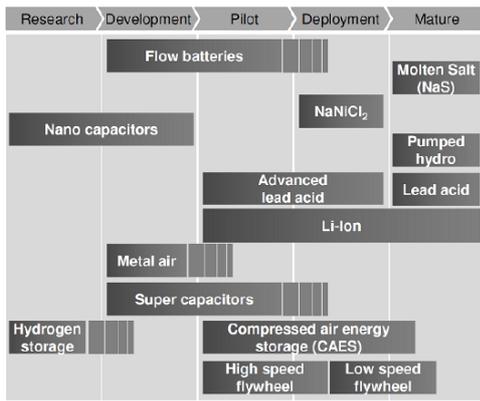
圖十二 CF-2800W 在 80 次循環後 2000 倍(左); 5000 倍(右)之 SEM 圖

#### 四、碳/石墨運用於能源儲存科技概述 (Carbon & graphite for energy storage technologies — an overview)

作者來自於歐洲最大碳/石墨公司(SGL公司)，他提及目前正在發展中的工業與人口不斷地成長，將會帶動世界能源需求持續上升，如圖十三(左)所示。然而能源發電還是以石化燃料為主，例如油、氣與煤。但是風能與太陽能之類的再生能源，在未來能源儲存上可能扮演著重要的角色，電力基本問題還是它的儲存，圖十三(右)是不同能量儲存與能量儲存系統之比功率對比能量關係圖，燃料電池有著高能量密度與低功率密度的特性，超級電容 (supercapacitors or ultracapacitors)屬於電雙層電容器(electric double layer capacitors; EDLCs)卻擁有高功率密度，它電流密度是介於超級電容與燃料電池之間。圖十四(左)是不同能量儲存科技的成熟度(maturity level)，鋰離子電池與鈉-硫電池是相對成熟的科技，超級電容、液流電池(flow batteries)、燃料電池仍然是發展中與樣品試階段。圖十四(右)是能量儲存系統與它們的市場大小，因為系統成熟度也會影響它目前在市場大小，根據文獻結果得知能量儲存市場將會在2010年達到44億美金，2020年將成長到100億美金。傳統電池系統如鉛酸電池、鎳氫電流、鎳鎘電池將部分被鋰離子電池所取代。作者認為尚未成熟的儲能技術例如超級電容、燃料電池和液流電池之年年複合增長率(compound annual growth rates)預測在20%左右。然而大多數能量儲存科技例如超級電容、鋰離子電池、液流電池、鈉-硫電池與燃料電流，關鍵元件還是以碳為主要材料，由於碳/石墨具優良的化學惰性(chemical inertness)、高純度特性、良好的導電性，因此可以進行微調特定的應用後，就可以進入商業化大規模的生產。



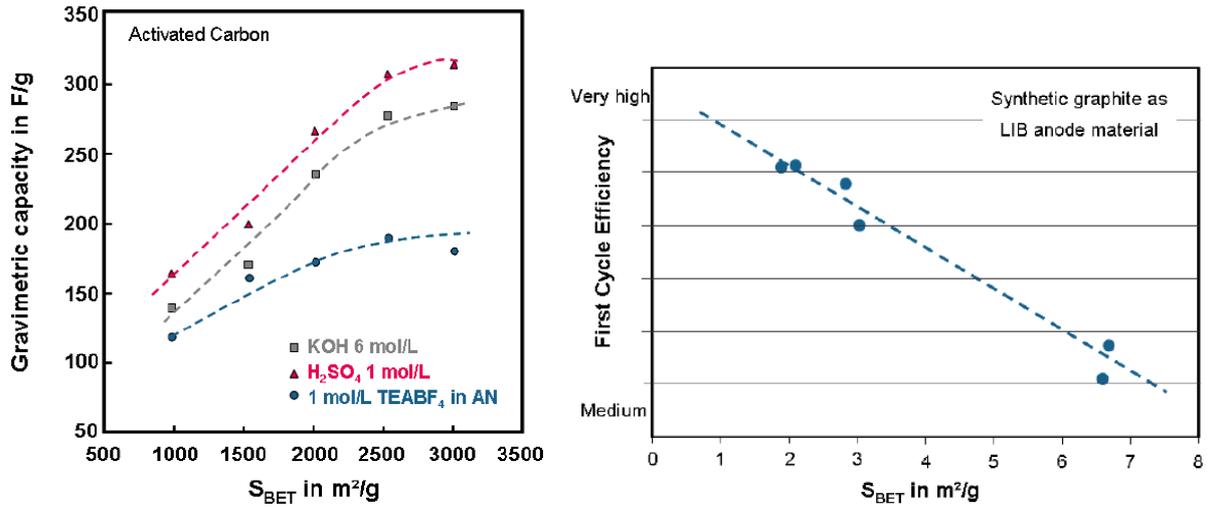
圖十三 電力生產之發展(左)；不同能量儲存與能量儲存系統之比功率對比能量關係圖(右)



圖十四 不同能量儲存科技的成熟度(左)；能量儲存系統與它們的市場大小(右)

鋰離子電池與超級電容結構與原理都包括兩個電極、一個分離膜與一個電解液，但是它們能量儲存機制還是不全然相同。以超級電容而言，兩個電極是由多孔性碳顆粒附著在鋁金屬電流收集板(aluminum metal current collector)所組成，能量儲存機制是根據靜電(electrostatic)而不是氧化還原反應。在鋰離子電池陰極(cathode side)包括鋰化合物，陽極(anode side)是合成石墨或天然石墨甚至是軟碳或硬碳顆粒，能量儲存機制是根據可逆的氧化還原反應(reversible redox)或插層反應(intercalation reaction)，兩種能量儲存裝置對碳材特徵需求是很不一樣。事實上，超級電容的電容量強烈依賴著電極表面積，它決定於活化劑(水蒸氣、二氧化碳、鹼金屬)與原料(椰子殼、呔喃樹脂、焦炭)選擇。圖十五(左)是超級電容之活性碳的電容量與BET比表面積之關係圖。相較於超級電容的活性碳而言，鋰離子電池陽極碳材的表面積是非常小，表四是日立化成公司所生產的合成石墨(MAGD-20)，其BET比表面積低於 $5\text{m}^2/\text{g}$ ，作者提及可減少顆粒的圓形與提高塗佈處理，來達到合成石墨之低表面積特性，藉此獲得較高的第一次循環效率。圖十五(右)可以得知合成石墨第一循環效率依賴著BET比表面積大小之關係圖，圖中可以明顯地得知第一循環效果強烈地依賴著BET比表面積而變化。圖十六(左)是合成與天然石墨與石墨化程度之關係圖，鋰離子電池電容量決定於鋰嵌入或插入石墨晶格結構的數量。圖十六(右)是鋰離子電池不同陽極材料之量化比較，天然石墨的理想結構顯示最高的放電容量，實際上充電過程中熱膨脹會導致碳層較差鍵結(poor bonding)，天然石墨比起合成石墨對剝離的威脅明顯來得更大，石墨剝離後會產生新的表面意味著鋰離子消耗，由於固態電解液層(solid electrolyte interphase)形成，導致循環壽命與性能的衰退。因此非結晶(amorphous)硬碳與軟碳顯示碳層有較佳的連接性，然而非結晶碳材將在高功率應用上得到更大的注視，因為

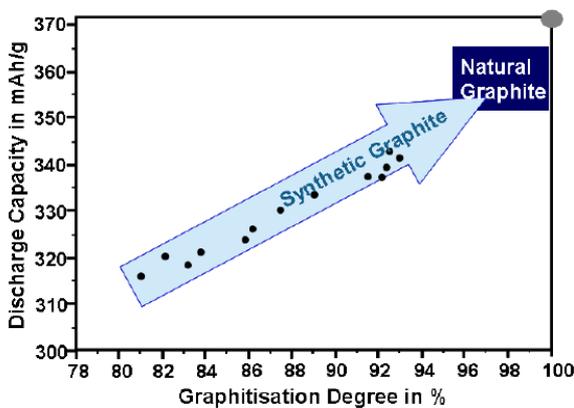
它可以提高循環穩定性與較低的容量要求。



圖十五 超級電容之活性碳的電容量與BET比表面積之關係圖(左)；合成石墨第一循環效率與BET 比表面積之關係圖(右)

表四 鋰離子電池陽極材合成石墨之材料性質(MAGD-20)

Test Parameters	Unit	MAGD-20
Average particle size	μm	21
Tap density	g/cm <sup>3</sup>	0.68
BET spec. surface area	m <sup>2</sup> /g	4.5
Ash content	%	0.02
Discharge capacity	mAh/g	362
First cycle efficiency	%	94.0

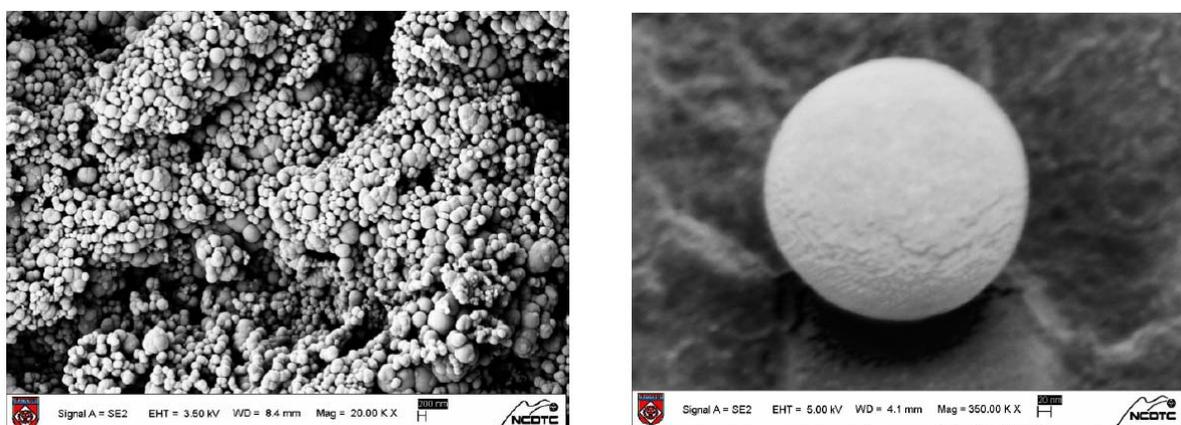


Anode material	Property			
	Energy	Power	Lifetime	Safety
Synthetic graphite	++	+	+	+
Natural graphite	++	+	o	o
Amorphous carbon	o	++	++	++
Lithiumtitanate	--	+++	+++	+++
C/Si- or C/Sn-composite	+++	+	-	o
Si-alloys	+++	+	--	-
Lithium-metal	+++	-	-	--

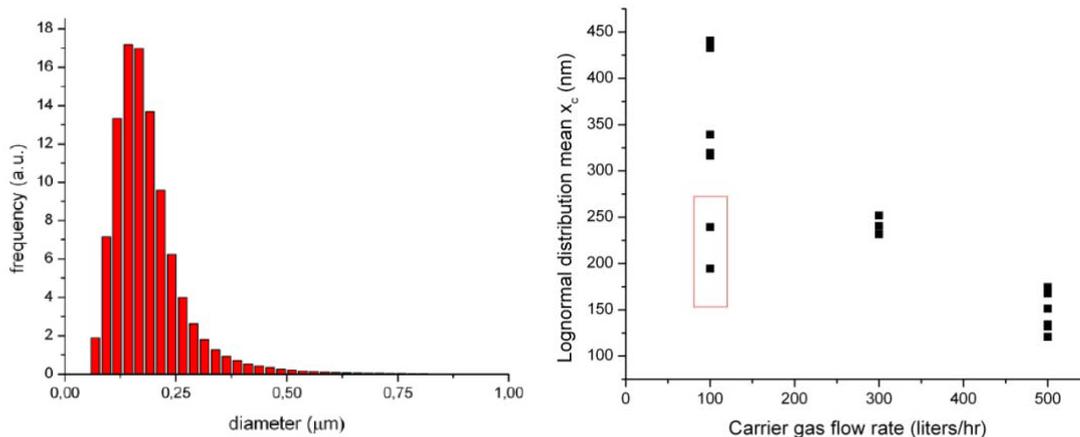
圖十六 合成/天然石墨與石墨化程度之關係圖(左)；鋰離子電池不同陽極材料之量化比較(右)

## 五、生產參數對從繁雜的碳氫殘留物製作得到的奈米碳球之粒徑分佈影響 (Influence of production parameters on diameter distribution of carbon nanospheres produced from complex hydrocarbon residues)

奈米碳球(Carbon nanospheres)已經可以從許多有機前驅體被合成出來，同時也有許多應用例子例如電池電極、燃料電池觸媒等。作者使用三種富碳重殘留物(carbon-rich heavy residues)當作碳前驅體材料，反應設備為垂直型 CVD 裝置，反應溫度為 1000~1200°C，以氮氣當作惰性載流氣體(inert carrier gas)，流量分別是 100, 300 and 500 LPH。碳前驅體材料用蠕動幫浦(peristaltic pump)輸送到反應設備內，使得它被蒸發與被氮氣帶離設備反應區域，進而連續生產出奈米碳球，其製程與碳黑製作相互雷同。從圖十七(左)可以被觀察到實驗所製得的奈米球樣品是很容易發生團聚現象，一旦團聚之後便很難進行粒徑分散量測，當然爾後也會觀察單獨奈米球體，如圖十七(右)所示。它們被放置在超音波振盪器內進行分散，實驗結果顯示 Triton X-100 (非離子型活性界面劑)比起 SDS(十二烷基硫酸鈉)更能縮短奈米球體分散時間。奈米球體粒徑分佈如圖十八(左)所示，一般傳統球體生長速率是隨著球體表面積與停留時間成正比關係，奈米球體在反應設備內同時產生擴散與漂移影響。圖十八(右)實驗結果顯示奈米球體平均粒徑主要受到氮氣流量影響，當流量高時可得到較小平均粒徑，因為球體在反應槽設備內停留時間較短而減緩了球體生成速率。反應溫度與前驅體材料供應速率只有在低流量氮氣下才有影響，當高反應溫度與低前驅體材料供應速率時，亦可以得到較小平均粒徑。不同種類前驅體材料與平均粒徑沒有任何相互關聯性，只要反應溫度高到足夠可以讓前驅體材料發生裂解與沉積時，原本的組成成分並不會對奈米球體的成長造成任何影響。



圖十七 奈米球樣品之 FEG-SEM 圖(左)；單獨的奈米球之 FEG-SEM 圖(右)



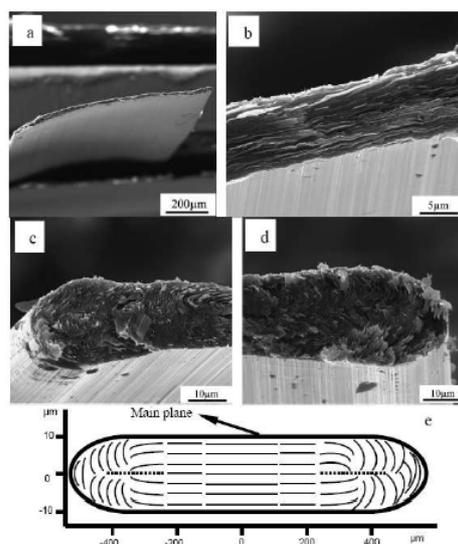
圖十八 奈米球樣品之粒徑分佈圖(左)；氫氣流量與對數正態分佈之平均粒徑影響(右)

## 六、高熱傳導之高順向性碳/碳複合材料 (Highly oriented C/C composites with high thermal conductivity)

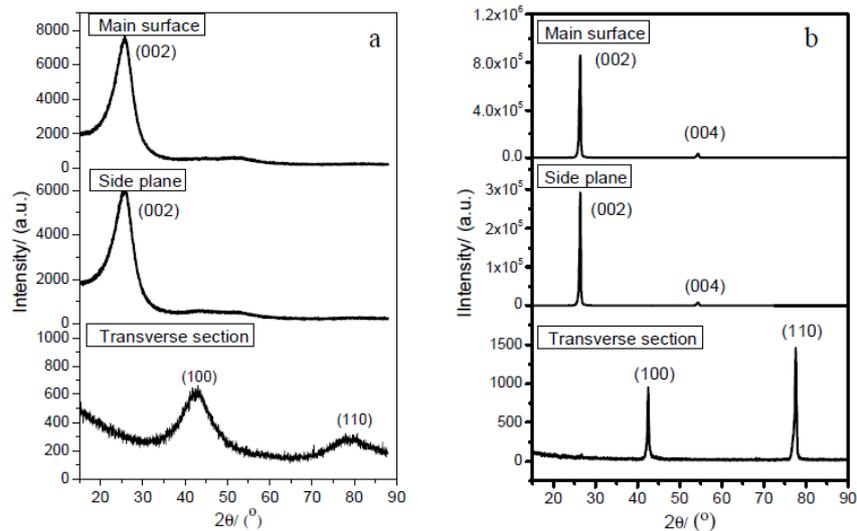
碳/碳複合材料已經廣泛被運用於飛機剎車片、彈道導彈的鼻錐材料、高性能太空船(美國太空梭)等領域，以及渦輪轉子和其他高溫的發動機和火箭零件。近年來，因為碳/碳複合材料具備高熱導率的優點，使得它的應用範圍也逐漸從軍用領域擴展到民間產業，例如電子產業的熱管理材料(散熱片)。本文作者使用一種商業販售的萘基合成介相瀝青(AR-MP)，它來自於三菱塑膠工業(MPI)，可以直接用來進行瀝青紡絲。介相瀝青粉末粉碎、研磨與過篩，得到 200 網目的粉末，當作碳/碳複合材料的黏著劑。碳/碳複合材料內基材則使用相同的介相瀝青進行紡絲(320~330°C/0.2 MPa)，紡絲嘴幾何形狀為長寬比約 80 的尺寸，紡成帶狀(ribbon-shape)結構的瀝青纖維，最後再捲繞到捲筒(winding drum)上，以氧氣進行不溶化處理(240~250°C/12~24 h/200 ml/min)，為了在碳/碳複合材料成型過程中瀝青纖維不易斷裂，隨後在氮氣下進行熱處理(450°C/ 1 h)，藉此增加瀝青系纖維強度。上述纖維塗佈一些介相瀝青粉末後均勻放置在模具內，熱壓處理(500°C/5 h)直到 10MP 的壓力為止，產生 100 mm(長)×90 mm(寬)×20mm(高)的碳/碳複合材料預成型體材料，之後再依不同溫度進行碳化和石墨化熱處理。圖十九是石墨化(2800°C)處理後的帶狀碳纖維橫斷面、中心、左側、右側之 SEM 圖，以及帶狀瀝青碳纖維之碳層排列示意圖。中心處厚度約 10 $\mu$ m 與帶狀兩側厚度約 20 $\mu$ m。圖二十(左)是 500°C 熱壓之碳/碳複合材料不同平面 XRD 圖，兩個主平面和側平面均出現一個廣

泛的衍射峰出現在  $2\theta=25.7^\circ$ ，它對應於(002)晶面的六方晶石墨。另外橫截面上出現兩個較弱的峰值在  $2\theta=42.4^\circ$ 和  $77.5^\circ$ ，它對應於(100)與(110)晶面的六方晶石墨，此時沒有觀察到(002)的衍射峰。圖二十(右)是  $2800^\circ\text{C}$  石墨化的平均微晶尺寸大於  $500^\circ\text{C}$  熱壓的樣品，(002)主平面的衍射峰相對強度明顯大於側平面衍射峰，主平面具備排列整齊的碳層所構成。橫斷面上出現兩個峰值在  $2\theta=42.4$  和  $77.5^\circ$ ，它對應於(100)與(110)晶面的六方晶石墨，呈現出非常尖銳蜂值，卻有觀察到(002)的衍射峰。

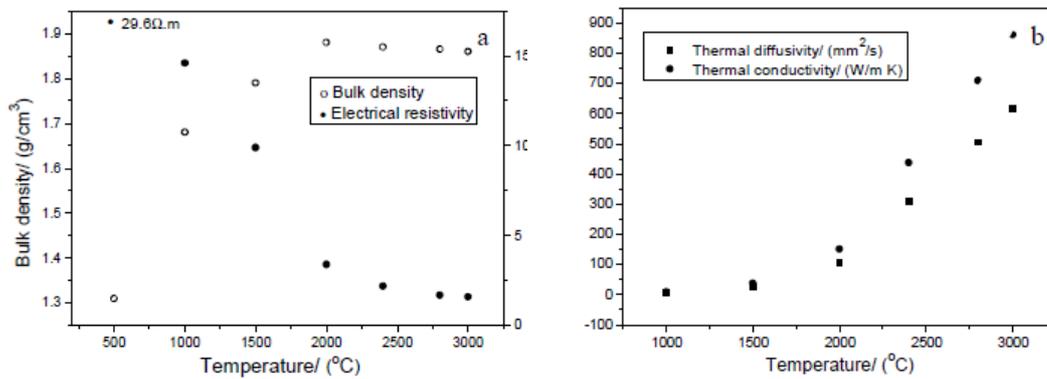
圖二十一(左)是密度與電阻係數之關係，在不同溫度下堆積密度與電阻率變化。隨著溫度增加時，體積密度呈現上升趨勢，而電阻率則是呈現下降趨勢， $500^\circ\text{C}$  熱壓的樣品之堆積密度只有  $1.32\text{ g/cm}^3$ ，略高於介相瀝青，而堆積密度在溫度  $2000^\circ\text{C}$  時達到最大值約  $1.88\text{ g/cm}^3$ ，此時電阻率約  $3.4\ \mu\Omega$ ，整體樣品體積收縮率在 30% 以上。當溫度達  $3000^\circ\text{C}$  時，電阻率約  $1.7\ \mu\Omega$  與堆積密度略有下降到  $1.86\text{g/cm}^3$ ，此時可能是石墨微晶的生成，因為帶狀纖維的側面與中心處的結晶排列不同所造成。圖二十一(右)是熱擴散係數與熱導率與溫度之關係圖，低於  $1500^\circ\text{C}$  時熱擴散係數和熱導率低至  $28\text{ mm}^2/\text{s}$  與  $38\text{ W/mK}$ 。但是石墨化處理後，碳/碳複合材料的熱傳送性質才被提高至  $618\text{ mm}^2/\text{s}$  與  $862\text{ W/mK}$ ，這是因為石墨化溫度，使得帶狀瀝青纖維與介相瀝青黏著劑轉變成石墨結構，石墨微晶隨著溫度增加而變得更大、更完美，最終使得整個材料依著層狀結構進行堆疊和擁有更佳的方向性排列，進一步增加石墨化溫度為  $3100^\circ\text{C}$ ，更高提高至  $642\text{mm}^2/\text{s}$  與  $896\text{ W/mK}$ 。



圖十九 石墨化( $2800^\circ\text{C}$ )處理後的帶狀碳纖維橫斷面(a); 中心(b); 左側(c); 右側(d)之 SEM 圖; 帶狀纖維之碳層排列示意圖(e)



圖二十 500°C熱壓(左); 2800 °C石墨化(右)之碳/碳複合材料不同平面 XRD 圖



圖二十一 密度與電阻係數之關係圖(左); 熱擴散係數/熱導率與溫度之關係圖(右)

## 七、石油瀝青之流變特徵 (Rheological characterization of petroleum pitch)

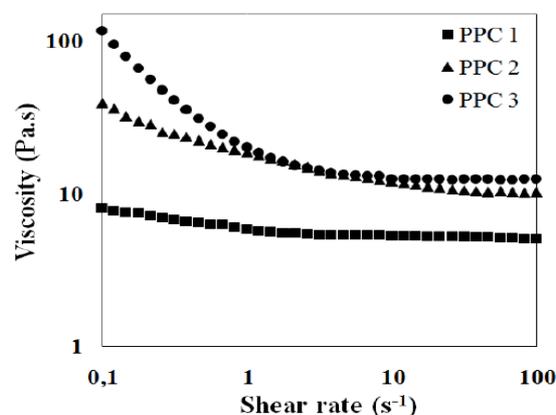
石油瀝青流變性質對最終碳產品製作過程，可說是非常重要與關鍵，因為它涉及到介相瀝青成型的條件。Fleuro 與 Edie 等人研究三種介相瀝青之流變行為與穩定剪切流(steady shear flow; SSF)，SSF 曲線說明全部瀝青在低剪切速率時具備剪切稀釋行為(shear thinning behavior; STB)，當高剪切速率時，黏度變成常數。Blanco 等人研究介相瀝青與等方向瀝青之流變行為，實驗數據類似於 Fleuro 與 Edie 的結果，低剪切速率時黏度呈現 STB 特性，高剪切速率時黏度呈現常數。作者使用同一款石油瀝青為原料，不同熱處理條件得到三種不同性質的石油瀝青(如表五所示)，其中介相含量變化從 10%到 92%，所使用的流變儀是 Anton Paar MCR301。

圖二十二是瀝青樣品的流動曲線(flow curves)，在低剪切速率(shear rate)時黏度呈現下降的趨勢，此時稱為 STB。在高剪切速率時黏度變成常數，此時可以稱為牛頓流體。此結果顯示瀝青 STB 隨著熱處理時間與介相含量增加而提高。瀝青樣品頻率掃描(frequency sweep)在圖二十三，其中損失模數(loss modulus;  $G''$ )與儲存模數(storage modulus;  $G'$ )隨著頻率增加而提高，而  $G'$  與  $G''$  也隨著熱處理程度與介相含量增加而提高。實驗結果發現 PPC3 比 PPC2、PPC1 更具有彈性，PPC3 比起其它兩個樣品具備較高黏度特性，意味著黏度將隨著熱處理時間與介相含量增加而提高。最後頻率掃描與彈性恢復(creep-recovery)測試說明瀝青彈性隨著熱處理時間與瀝青內介相含量多寡而變化，步階變化(step change)測試去研究瀝青的搖變性流體(thixotropic fluid)特性，當一流體所受剪切速率時，逐漸增加與逐漸減少時所顯示的流變曲線不同時，則流變性質(或分子排列結構)不但與所受剪切力有關，也與剪切力施於其上的時間長短與過程有關，在同一剪切速率下，流體黏度隨時間增加而逐漸減少，則稱為搖變性流體。結果顯示在高剪切速率時，PPC2 與 PPC3 會破壞它們的微結構，當剪切速率減少時，它們會在重建它們的微結構，證實 PPC2 與 PPC3 具有搖變性流體特性。

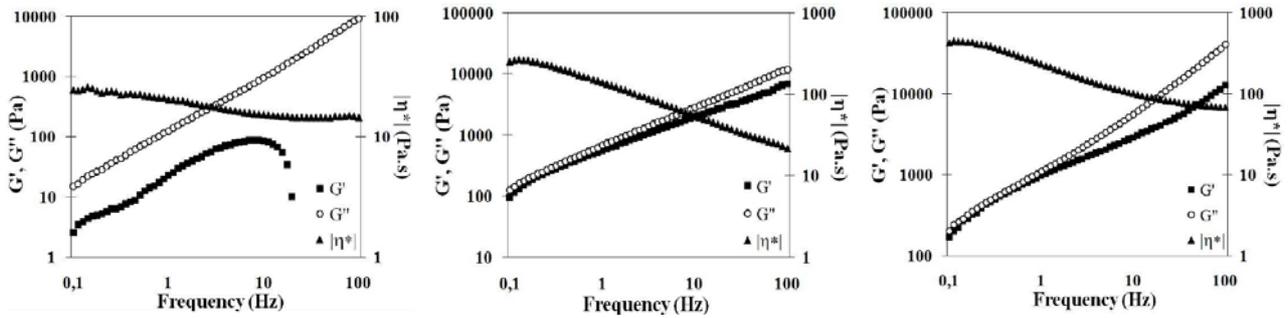
表五 瀝青樣品的性質

Pitch	SP (°C)	CY (%)	TI (%)	QI (%)	MC (%)
PPC 1	116	53,4	30,7	8,9	10
PPC 2	266	80,3	59,9	34,8	45
PPC 3	310	89,2	73,9	56,5	92

SP – Softening point, CY – Coke yield, TI – Toluene-insoluble content, QI – Quinoline-insoluble content, MC – Mesophase content.



圖二十二 瀝青樣品的流動曲線

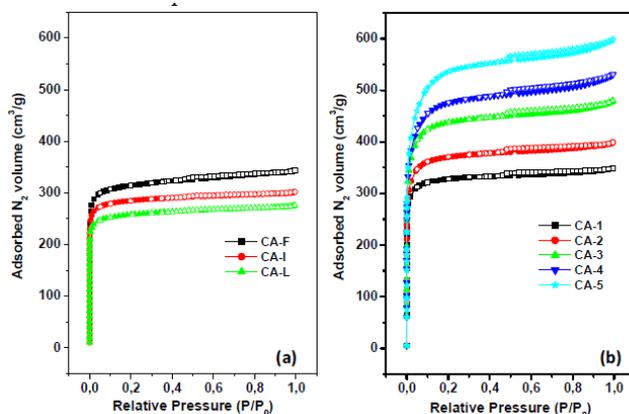


圖二十三 PPC1(左) ; PPC2(中); PPC3(右)的瀝青樣品之頻率掃描

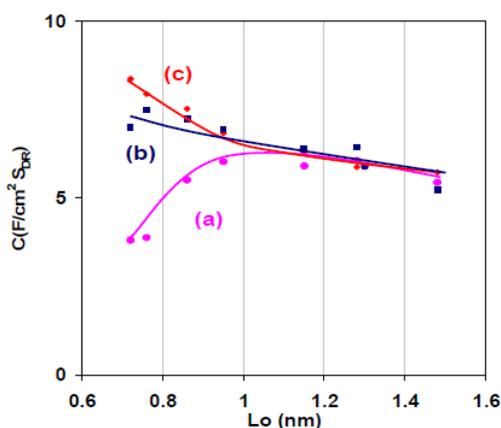
## 八、碳細孔尺寸在鋰離子電容器之電容量的影響 (Influence of carbon pore size on the capacitance of Li-ion capacitors using lithium based electrolytes)

混合電容器(Hybrid capacitors)亦可稱為電雙層電容器(electrical double-layer capacitors ; EDLCs)是目前受到許多注視的科技之一，它結合鋰離子電池與電雙層材料，經過實驗驗證它具備較高能量密度，可以維持在一定程度的功率密度與循環壽命，同時它也是一般傳統電容器的二倍之高。傳統 EDLCs 是乙腈(acetonitrile)內含有 TEABF<sub>4</sub> 為根基為電解液，同時也包含鋰鹽(lithium salt)等成分。多孔性碳已經被廣泛運用於 EDLCs 的電極，同時許多作者驗證該電池性能不但受到多孔碳材表面積影響，而且孔洞尺寸分布(pore size distribution)與電解液離子尺寸都扮演著重要的角色。本文作者深入探討活性碳所構成的電極之電化學反應行為模式，以及電解液組成成分對活性碳上的孔洞分布之影響。以椰子殼為原料與 CO<sub>2</sub> 為活化劑，配合不同實驗條件(活化時間、溫度與氣體速率)進行不同結構之活性碳材料製作，並以 BET 測試比表面積，其中表六是活性碳之結構性質，可以明顯地得知不同特性(表面積、細孔體積、細孔尺寸)。其中電極材料由 85%活性碳、10%碳黑與 10%PTFE 黏著劑所組成。電解液由三種不同配方所組成，分別是 1 莫耳/公升 TEABF<sub>4</sub> (tetraethylammonium tetrafluoroborate)/乙腈、1 莫耳/公升 LiTFSI (lithium bistrifluoromethane sulfonimide)/烷基碳酸鹽與 1 莫耳/公升 LiTFSI/乙腈。再以循環伏安(cyclic voltammetry)去量測電容器性能表現。圖二十四是活性碳不同合成溫度下(800°C、900°C)氮吸附與脫附之關係圖，在 800°C 活化的材料並沒有出現遲滯現象(hysteresis)，可以觀察到 900°C 活化的材料出現小遲滯現象。圖二十五是在三種不同電解液(100 mA/g)之比電容(specific capacitance)與孔洞尺寸(L<sub>0</sub>)關係圖，在 L<sub>0</sub>=1.1nm 以上的比電容仍然維持常數，L<sub>0</sub>=0.7nm 到 1.1nm 之間說明孔洞尺寸大小變化對比電容量影響較大，在 LiTFSI/乙

睛的電解液內，減低洞孔尺寸可以改善比電容，與結果與文獻一致，在  $\text{TEABF}_4$ /乙睛的電解液與上述的系統結果相類似。在  $\text{LiTFSI}$  /烷基碳酸鹽的電解液內，比電容隨著孔洞尺寸減少而降低，因此活性碳的洞孔尺寸與溶劑配方都會對比電容造成影響。



圖二十四 活性碳不同活化溫度下800°C(左)與900°C(右)氮吸附與脫附之關係圖



圖二十五 比電容(specific capacitance)與孔洞尺寸關係圖，(a)1莫耳/公升 $\text{LiTFSI}$ /烷基碳酸鹽；(b)1莫耳/公升  $\text{LiTFSI}$ /乙睛與(c)1莫耳/公升 $\text{TEABF}_4$ /乙睛等電解液

表六 活性碳之結構性質

Carbon Name	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{DR}N_2}$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$L_0$ nm	Burn-off, %
CA-L	803	0.42	0.39	0.72	42
CA-I	886	0.46	0.44	0.76	46
CA-F	981	0.53	0.48	0.86	53
CA-1	1021	0.53	0.50	0.95	56
CA-2	1156	0.61	0.55	1.15	60
CA-3	1328	0.73	0.63	1.28	66
CA-4	1746	1.01	0.76	1.30	72
CA-5	1934	1.12	0.78	1.48	76

此次參加 2013 年巴西碳材研討會可說是受益良多，結論如下所示：

1. 法國 CNRS-Universite de Toulouse 教授○○○提及美國馬拉松石油公司(Marathon Petroleum Corporation ; MPC)所出產販售的 A240 石油瀝青，不是產品或製程編號而是石油井編號，意思就是指著該公司有一口石油井編號為 A240，當然也有其它編號例如 A220，那口井編號 A240 生產出來的油經過流體觸媒化床(Fluid Catalytic Cracker ; FCC)後的渣油稱為 A240 瀝青。然而其它瀝青都不如 A240 瀝青有名氣，因為 A240 瀝青經過許多科學家證實，它具備低雜質與灰分含量、分子量分布適中、結構規則、芳香度與聚合度較高，同時具備一定數量的環烷基和烷基等官能基，熱處理後容易形成易石墨化結構，同時它容易生成出品質優良的可溶性介相瀝青，已經廣泛被運用於瀝青系碳纖維、浸漬瀝青等領域。曾有位美國教授想合成出 A240 瀝青，發現該瀝青具備 100 多種成分，無法以人工方式合成出 A240 瀝青，該教授同時說明其它石油瀝青再怎麼樣經過改質，也無法達到 A240 瀝青的水準，僅是部分條件滿足 A240 的條件罷了。
2. 美國 GrafTech 公司資深研發工程師○○○說明該公司目前碳/石墨研發現況。提及美國從 50 年代一直使用石油瀝青為原料，進行針狀焦炭、碳纖維、浸漬瀝青、人工石墨等產品開發，並未投入煤焦瀝青研究。該公司分析煤焦瀝青擁有較多芳香族與芳香環上有較少側鏈，經過適當熱處理後，可以得到比石油瀝青來得優異的介相瀝青。另外考量因素是煤礦儲存量遠大於石油儲存量，促使該公司將研究主題從石油瀝青轉向煤焦瀝青，說明了該公司開始重視煤焦瀝青研究。
3. 北京化工大學材料科學與工程學院○○○，為中國大陸知名的鋰離子電池負極材料專家。他提及數年前曾以中國大陸某石油公司之石油殘渣油為原料，進行一系列石油系介相碳微球(MCMBs)研究。實驗結果指示瀝青內若沒有放入碳黑添加劑時，石油系 MCMBs 容易形成大小粒徑不一致的現象。若加入碳黑添加劑時，石油系 MCMBs 占整體瀝青的產率約 10wt%，反觀煤焦系 MCMBs 卻擁有 25~30wt%。該數據與中碳公司工程師所說相符合。後來該石油公司卻沒有投入相關量產工作，主要是無法有效地回收與再利用剩餘其它瀝青材料，使得整體量產成本太高，最後也放棄相關研究。
4. 美國聯合科技公司(United Technology Corporation ; UTC)資深工程師○○○提及該公司投入波音公司飛機剎車片長達 28 年之久。以碳纖維毯為原料並配合針刺法製作成三維碳/碳

複合材料預成型體，再利用化學氣相滲入法(CVI)或沉積(CVD)進行預成型體滲碳工作，接著碳化、石墨化後得到三維碳/碳複合材料。該員說產業界鮮少使用液相碳化製程進行碳/碳複合材料製作，主要原因是大工件時，滲碳設備會受到尺寸的限制，其次是設備操作風險較高(高壓/高溫)，最後是液相碳化產率約 50~60 wt%，需要反覆地進行石墨化後、浸漬的工作，才能達到高密度高強度的碳/碳複合材料。

5. 中國金屬研究所(IMR)碳材實驗室○○○已經成功建立每日 5 公斤石墨烯之實驗室等級量產線，該石墨烯具備高導電特性，正努力運用於複合材料、能量儲存、導電漿料領域。該員提及目前石墨烯的處境，始終無法找到最合適的應用領域，所以一直停留在學術界的研究領域，因此從未聽到業界使用石墨烯材料進行那一種產品之大量生產的消息傳出。

此次參加 2013 年巴西碳材研討會之成果如下所示:

1. 本院目前正積極地與國內廠商進行碳/石墨技術合作與開發，急需瞭解國外碳/石墨技術與產品的新知識與發展趨勢，藉由此次研討會所收集的資料，並提供正確的資訊與判斷，協助修正本院於碳/石墨技術與產品規劃上可能面臨的不足與疏漏。
2. 藉由此次研討會內容得知三家公司(GrafTech、Panasonic 與 SKC)分別把持住碳系的散熱材料市場，該公司已經申請了許多專利進行產品保護，爲了避免本院貿然投入相關技術與產品研發，導致爾後專利官司纏身，需要儘早規劃出可以迴避的創新技術與專利。
3. 藉由此次研討會內容得知國外石墨烯發展現況，目前爲止並沒有成功被應用到產品上進行販售，僅僅停留在學術界的研究領域，正持續努力尋找合適的應用產品與領域，該資訊可以當作本院發展石墨烯產品之參考與佐證資料。

## 肆、建議事項

本案是配合 102 年度「奈米材料及製程技術發展計畫(2/3)」之「奈米精碳產品開發技術」分項計畫(黃皮書第 99 頁)，於 102 年 7 月 13 日至 7 月 20 日派員前往巴西里約熱內盧(Rio de Janeiro)參加 2013 年國際碳材研討會。

- 一、藉由此次研討會可以充分瞭解碳材運用於鋰電池、超級電容最新動態與技術水準層次，天然石墨比起合成石墨對剝離的威脅明顯來得更大，石墨剝離產生新的表面意味著鋰離子消耗，由於固態電解液層(SEI)形成，導致循環壽命與性能的衰退。因此非結晶(amorphous)的硬碳與軟碳之碳層擁有較佳的連接性，使得非結晶碳材將在高功率電池應用上得到更大的注視，因為它可以提高循環穩定性與較低的容量要求。建議本院持續觀察本技術未來發展趨勢，當作產品發展規劃參考。
- 二、前幾屆研討會很熱門的題目是高導熱碳材，此次研討會論文卻尋不到任何蹤跡，顯示國際學者與科學家逐漸地減少投入相關研究領域。市場上三家廠商分別是 GrafTech、Panasonic 與 SKC。GrafTech(詳細資料如附件四所示)使用天然石墨為原料製作出石墨膜、Panasonic 使用聚亞醯胺(Polyimide)為原料製作出石墨膜、SKC(韓國)在銅箔上塗佈一層高純度奈米碳製作出石墨膜。三家公司都已經申請大量專利進行保護。值得一提的是 GrafTech 於 2002~2007 年間申請產品應用專利，將可以使用該產品的廠商(手機、平板、LCD)全部告上法院，例如寶鴻精密(台灣)、RIM(加拿大黑莓手機製造商)、G&CS(三星電子材料供應商)，確實阻礙許多業界投入相關領域的研究與開發。因此值得本院持續觀察石墨膜未來發展現況，儘早規劃出可以迴避的創新技術與專利。
- 三、本院既有奈米精碳關鍵技術能量，可增進對奈米精碳材料及元件特性的掌握以減少研發過程的試誤，從此次研討會多方訊息得知，國外許多公司與研究單位持續努力將碳材技術轉換到碳材產品，建議院內研發單位與國內產業界、學術界多方進行交流與研討，儘速將技術轉化為產品，創造精碳計畫更高的附加價值。

## 附件

附件一 :VLS(Veiculo Lancador de Satellites)載運火箭是由巴西航空部下屬機構『巴西航空太空飛行技術中心』負責設計與製造。1997年11月2日，VLS-1載運火箭攜帶了一顆150kg重的環境數據收集衛星(SCD-2A)，這顆衛星用於收集和中繼從200多個地面遙感器發來的環境數據，這些遙感器設在巴西的邊遠地區和鄰國，用於監測人員不易到達的區域。從阿爾坎塔拉發射場起飛，由於第一級的4台固體推進劑發動機中有一台沒有點火，火箭朝其中一側傾斜，偏離了航向，於起飛65秒後啟動自毀裝置，當時飛行高度為3,000米，離發射場的地面距離為2,000米，爆炸碎片落入大西洋中的安全區域，沒有造成人員傷亡和其他財產損失，然而首次衛星發射失敗，但這並沒有動搖巴西發展本國衛星發射能力的決心。1999年12月11日，VLS-2載運火箭進行了一次發射，於起飛3分20秒後因失控而啟動自毀裝置，VLS-2高19.4米，造價750萬美元，第一級由4台固體助推器捆綁而成，第二級使用一台與一級發動機相近的發動機，初期飛行中第一級工作良好，但第二級未能點火啟動所引起的失敗。2003年08月24日，VLS-3高22米，造價650萬美元，4台發動機中的一台點火裝置故障引起爆炸，剎那間使得發射架上的VLS-3載運火箭發生接連引爆，同時摧毀阿爾坎塔拉太空飛行發射中心地面發射架，連同所搭載的兩顆衛星也被摧毀，這場災難導致21名地方和軍事人員死亡，這是巴西嘗試用自己的火箭將衛星送入太空的第三次失敗。這次巴西發射衛星再次因火箭發動機故障導致慘劇，說明了太空飛行業起步的艱難。西方在太空飛行業起步時也經常發生故障。載運火箭的發動機對空氣動力環境和材料要求極為嚴格，很多數據和經驗是靠反覆試驗甚至是失敗而累積的。

附件二 :巴西陸軍技術中心(CTEX)是一個軍事組織機構，直屬於『政府科學與技術部門(IPD)』，其使命可包括協助陸軍的軍事研究和開發材料。它的願景將優異各項材料運用於軍事研究，並開發出具備競爭能力的陸軍武器系統，並達到科學技術目標，對巴西陸軍有重大貢獻。軍事工程師們已經花費了數十年時間開發陸軍武器系統，

努力將科學技術轉化成武器產品。目前它的計畫分別是輕型反坦克武器(ALAC)、反坦克導彈(MSS 1.2 AC)、遠程信息處理模塊、120 毫米線膛重型迫擊砲(M2)、低空防空雷達系統(SABER M60)、自動機槍(REMAX)、直昇機模擬器(SHEFE)。

( <http://www.ctex.eb.br/> )

附件三 :日立化成公司於 1999 年開始生產人造石墨 MAG(massive artificial graphite)產品，並成功占有全世界 45%市場，MAG 主要特點是具有高度均一的結晶結構，以及球團內部保有細孔的獨特粒子構造，MAG 粒子是由扁平狀的一次粒子(0.005~1 $\mu$ m)，以隨機方式排列聚成的二次粒子(1~200 $\mu$ m)，其所形成的二次粒子具有許多細孔，一次粒子採用特殊的原料與製程，與天然石墨一樣具有幾近完全結晶的高度結晶構造，鋰離子可從隨著配置的粒子結晶面嵌入或脫離，粒子團內部的細孔浸滿了電解液，可利於鋰離子的擴散，與固相中的擴散速率相比，鋰離子在液相中的擴散速率比較快。因此，MAG 粒子可以做到鱗片狀石墨無法達到的瞬間要求大量離子擴散與大電流放電。相較於傳統石墨負極材料，可以發揮較優異的放電特性，對小型機器、長期間工作，特別是需大電流的場合更為顯著，因應可攜帶式機器高性能需求。

附件四 :美國 GrafTech 公司發表三篇電子產品散熱裝置專利，分別美國專利編號 US 6,482,520，名稱爲「熱能管理系統(Thermal management system)」，於 2002 年 11 月 19 日核發；美國專利編號 US 6,982,874，名稱爲「用於電子裝置之散熱解決方案(Thermal solution for electronic devices)」，於 2006 年 1 月 3 日核發；美國專利編號 US 7,276,273，名稱是「用於顯示器裝置之散熱片裝置(Heat spreader for display device)」，於 2007 年 10 月 2 日核發。