

出國報告(出國類別：開會)

參加 2016 中國國際石墨烯創新大會

服務機關：台灣中油公司煉製研究所

姓名職稱：張癸森 化學工程師

派赴國家：大陸

出國期間：105 年 9 月 21 日~105 年 9 月 24 日

報告日期：105 年 10 月 3 日

摘要

「2016 中國國際石墨烯創新大會」舉辦於 2016 年的 9 月 22 日至 9 月 24 日，舉辦地點在青島國際會展中心，由中國石墨烯產業技術創新戰略聯盟和青島國家高新技術產業開發區共同舉辦，青島國際石墨烯创新中心承辦，研討會主題部份涵蓋石墨烯/氧化石墨烯製備技術以及能源、散熱、功能塗料、導電油墨、複合材料、環保、潤滑劑和觸控面板等多個熱門應用領域。在為期三天的大會活動中，來自 30 多個國家和 2000 多位石墨烯領域的專業人士，透過 40 多場分會對石墨烯的基礎研究、應用技術及產業化推廣進行知識交流和技術探討。由於台灣中油公司煉製研究所目前積極投入碳材料相關的研究與技術開發，而其中石墨烯材料更是當前碳材料發展歷程與研究方向的重要議題之一，因此，本篇報告將彙整本次參與研討會中與石墨烯相關的製備技術，以及應用發展之最新資訊，以做為本所未來石墨烯研究與開發方向之參考。

目次

摘要.....	2
一、目的	4
二、過程	4
(一)、 石墨烯規模化製備技術.....	5
(二)、 石墨烯應用研究報告	10
(三)、 石墨烯產品展示.....	15
三、心得與建議	21

一、目的

本次參加「2016 中國國際石墨烯創新大會」，主要是收集石墨烯製備技術與應用發展之最新資訊，特別是石墨烯的量產技術與設備，以及石墨烯於散熱片和鋰電池導電添加劑等相關應用，作為本所日後研究之參考。透過本次出國參加研討會，將可達到以下目的：

1. 帶回本研討會論文資料手冊。
2. 收集國外石墨烯市場相關資訊和石墨烯最新發展趨勢，作為研發和應用之參考。
3. 與各國優秀研發人員進行交流與討論，建立彼此聯繫管道，有助於日後研究交流和諮詢，並增加公司能見度。

二、過程

在這次「2016 中國國際石墨烯創新大會」的大會主題主要圍繞在石墨烯規模化製備技術以及能源、散熱、功能塗料、導電油墨、複合材料、環保、潤滑劑和觸控螢幕等多個熱門應用領域舉辦專題分會，同時也有學術海報展示以及新產品發佈會，並且展開石墨烯商業模式討論、石墨烯標準化交流、先進檢測技術展示以及國際合作論壇等活動。同一時間，大會還舉辦「2016 中國國際先進碳材料應用博覽會」(IACMEXPO 2016)，吸引了國內外的石墨烯原材料供應商、製備及檢測設備供應商、下游應用產品企業前來參展。本次會展的總面積達 10,000 平方米，會展內設石墨烯原材料展區、石墨烯製備設備展區、石墨烯應用展區、企業特裝展區、石墨烯科技創新展區以及石墨烯新產品發佈會等。因此，本篇出

國報告將以石墨烯規模化製備技術、石墨烯應用研究報告以及石墨烯產品展示等三個子題來完整詳述本次出國參加「2016 中國國際石墨烯創新大會」和「2016 中國國際先進碳材料應用博覽會」的研究報告與會展內容。

(一) 石墨烯規模化製備技術

中國科學院山西煤碳化學研究所陳成猛博士，以 The Chemical Engineering in Ox-Reduction Processing towards Graphene 為題進行演說，內容主要論述其研究團隊在石墨烯量化生產的最新研究進展。陳成猛博士目前擔任中科院山西煤化所石墨烯與新能源材料研究組組長，其工作內容主要於化學剝離石墨烯的批量化製備及其在儲能和熱管理領域的應用，陳成猛博士在演講中首先介紹中國國內石墨烯製備技術概況，如下表 1 所示，從表 1 中的代表單位不難看出中國規模化的石墨烯製備技術還是以化學氧化還原法為大宗，而陳成猛的研究團隊也是以天然石墨粉為原料，採用化學氧化還原法製備出低成本和高品質的石墨烯粉體，其製備方法如下圖 1 所示。陳成猛研究團隊所製備出來的石墨烯比表面積可以達到 500-1000 m²/g，如下圖 2 所示，從產品編碼可以推測陳成猛博士是利用熱處理溫度來調控石墨烯的比表面積，這點與我們所內的研究成果是相似的。並且，報告中顯示陳成猛研究團隊在 2013 年 10 月已經在中國太原建立了自己的示範基地，產能為年產一噸(如下圖 3 所示)，他談到目前大量製備已非難題，應用開發才是重要課題。

表 1. 中國國內石墨烯製備技術概況

製備方法	工藝特點	代表單位
氧化還原法	剝離效率高、比表面積大、氧化程度高、產品缺陷多、結構膨鬆	山西煤化所+碳美、上海新池+微系統所、常州第六元素、濟寧利特、成都有機所
溶劑插層法	剝離程度低、比表面積小、結構破壞小、導電率高、成本低、結構緊湊	寧波墨烯+寧波材料所、德陽烯碳+沈陽金屬所
機械剝離法	剝離程度低、導電性好、成本低、結構緊湊	廈門凱納+華僑大學、青島大學+華高能源
CVD 法	結構較完整、大面積、相對可控、透明、成本高、導電率高	常州二維碳素、重慶綠色智能院、泰州巨納
生物質轉化	成本低、生產效率高、缺陷較多、層數較厚、導電性一般	濟南聖泉

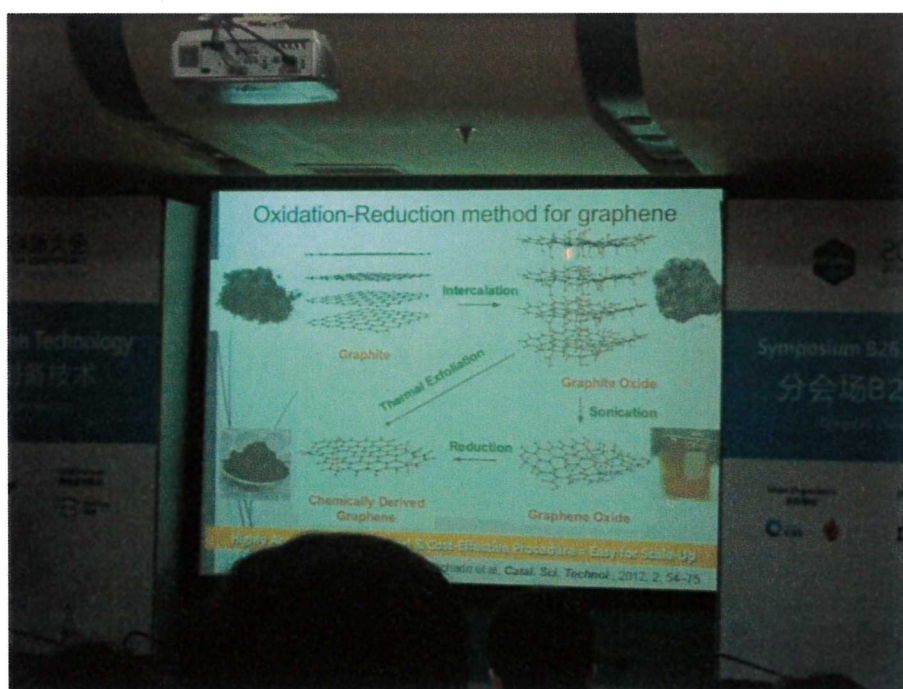


圖 1. 中國科學院山西煤碳化學研究所陳成猛博士的石墨烯製備方法

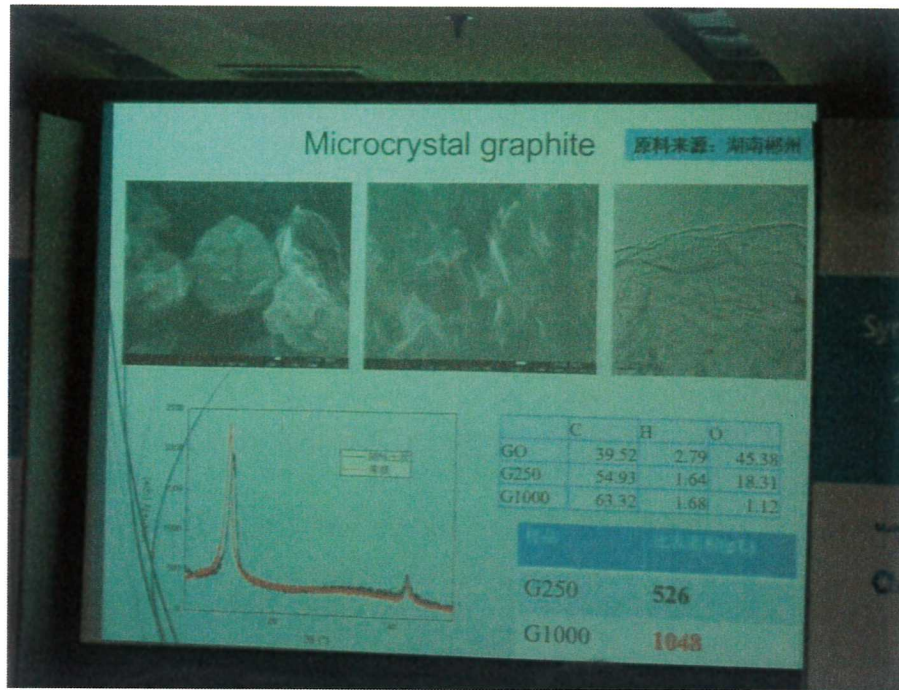


圖 2. 陳成猛博士所製備出來的石墨烯產品特性

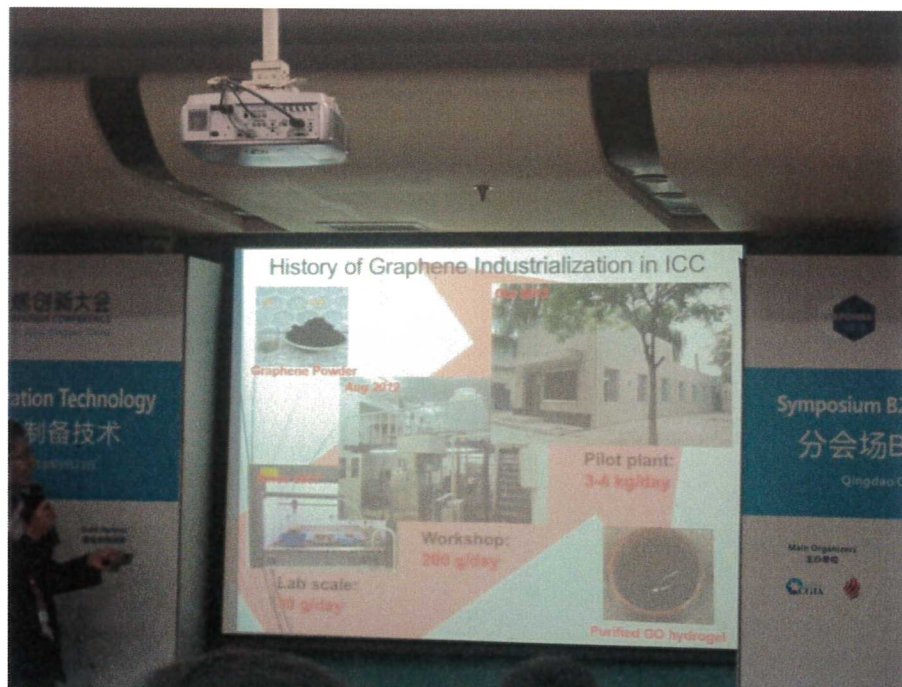


圖 3. 中國科學院山西煤碳化學研究所的石墨烯量產歷程

常州第六元素材料科技股份有限公司的瞿研博士以 Large Scale of rGO Manufacture and its Application in High Thermal Conductive Tape 為題進行演說，演說內容提到大規模製備石墨烯材料是基礎研究及工業化應用中非常關鍵的突破點，而化學方法，例如氧化還原法使得大量生產噸級以上的石墨烯成為可能，而六元素材料科技股份有限公司在這個方法的基礎下成功建立了年產百噸級的還原氧化石墨烯(rGO)的生產能力，具體的石墨烯生產線照片如下圖 4 所示，目前常州第六元素的已經具有年產量 10、100 和 300 噸之石墨烯生產線。

有了量產產線和品質穩定的產品，進而使下游應用得以發展，尤其是在功能性塗料及複合材料方面的應用。傳統的高導熱人工石墨膜利用高定向的聚醯亞胺 (Polyimide, 簡稱 PI) 做為前驅物，不僅價格昂貴而且薄膜厚度受限，而利用氧化石墨烯材料，結合塗層技術，製備成氧化石墨烯或還原氧化石墨烯薄膜，再利用高溫還原程式使其成為石墨烯薄膜，其製備流程圖如下圖 5 所示。如此，不僅可以得到相同導熱性能的高導熱石墨烯膜(熱傳導係數可達 1700 W/mK)，石墨烯薄膜的產品特性如下圖 6 所示，而且成本大幅下降，同時可以在實際使用上擁有更多的靈活性。

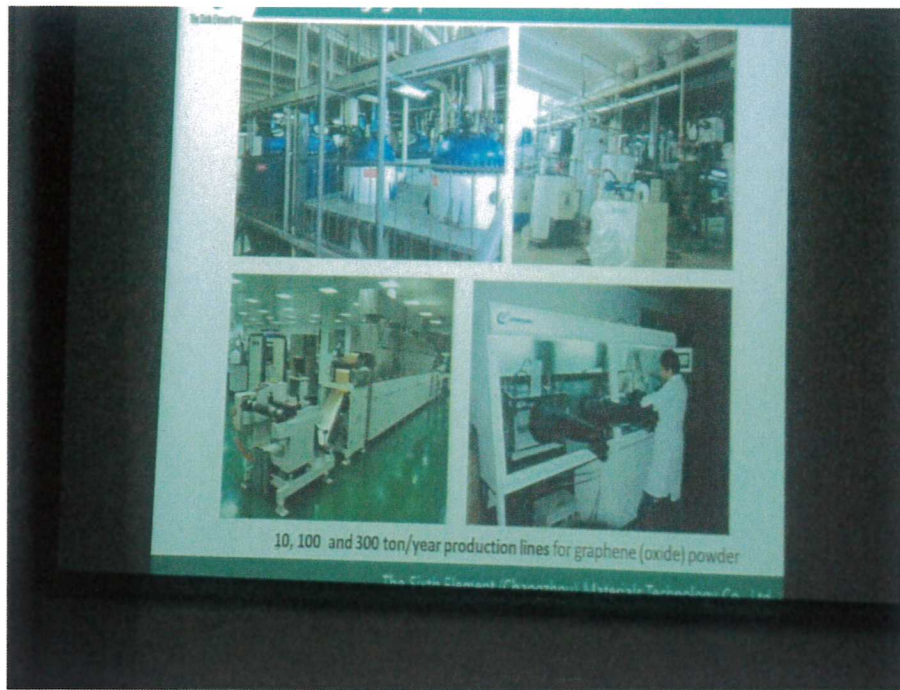


圖 4. 常州第六元素的年產量 10、100 和 300 噸之石墨烯生產線

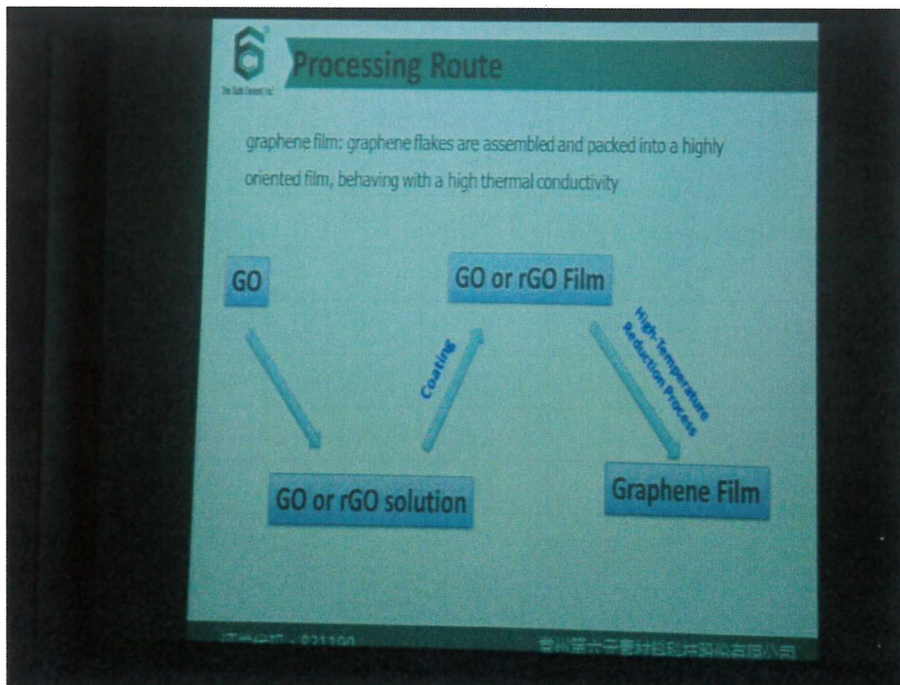


圖 5. 高導熱石墨烯薄膜製備流程

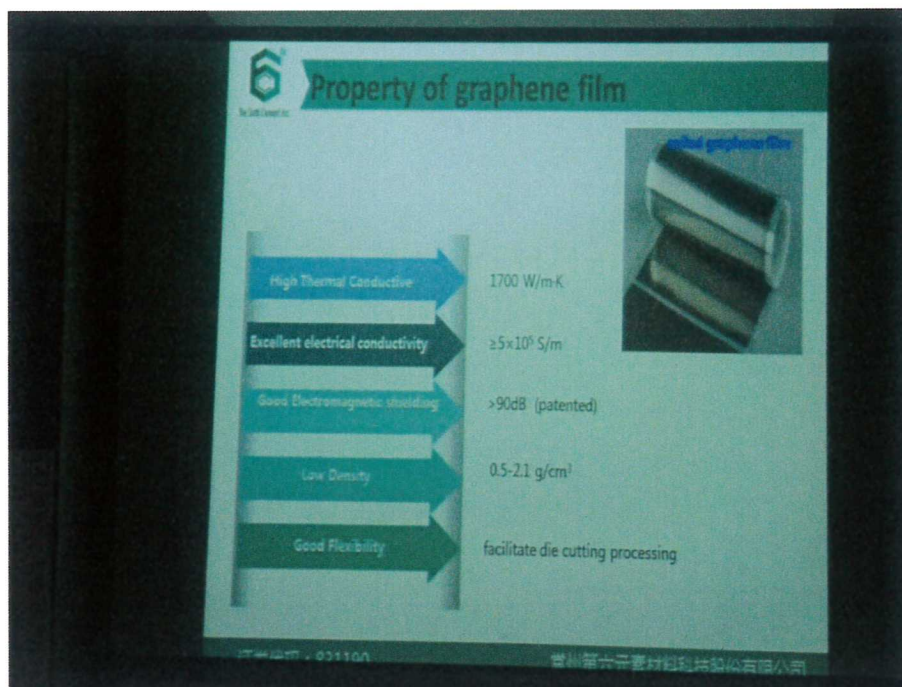


圖 6. 石墨烯薄膜的產品特性

表 2. 國外主要人工合成石墨片之產品特性

Items		Kaneka		Panasonic		
Thickness (μm)		25	40	25	70	100
Thermal Conductivity (W/m·K)	XY Axis	1,500	1,500	1,600	1,000	700
	Z Axis	5	5	15	15	15
Thermal Diffusivity (Xcm^2/S)		9	9	9~10	9~10	9~10
Electrical Conductivity (S/cm)		13,000	13,000	20,000	10,000	10,000
Flexibility		Flexible	Flexible	Flexible	Flexible	Flexible
Impurities		High Purity		High Purity		

(二) 石墨烯應用研究報告

上海大學的李爽學者以 3D Mesoporous $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Graphene}$ Composite with Enhanced Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries 為題進行發表，本篇演講主要論述隨著工業化的發展，研發出更高電容量的鋰離子負極材料成為目

前當務之急，李爽學者使用溫和的水浴法製備出一種三維的網絡結構類海綿狀的四氧化三錳/石墨烯複合材料，因為其具有大的比表面積($183 \text{ m}^2/\text{g}$)和多級孔道結構，做為鋰電池負極材料展現出優異的性能，在 50 mA/g 的充放電速率下其可逆電容量可達 1530 mAh/g ，首次的庫倫效率為 68% ，遠高於四氧化三錳與石墨烯的理論電容量 937 mAh/g 和 744 mAh/g ，並且在大電流充放電速率下電容量可達 760 mAh/g ，循環次數 100 次後能可以穩定保持 71% 的容量，此外，與傳統的製備方法相比，該材料的合成方法具有設備簡單，操作簡便易控制和生產成本低等特點，很適合產業化生產。

中國石油大學(華東)的吳明鉞學者，以 Preparation and Application of Graphene-based Transition Metal Catalysts 為題進行發表，演講中談到由於過渡金屬催化劑在合成化學及工業催化中具有重要的地位，但過渡金屬催化劑存在易團聚、價格高、具毒性以及難以循環使用等缺點，嚴重限制了其大規模的應用，因此研發高效的非均相過渡金屬催化劑成為一項非常重要的議題。石墨烯及其衍生物具有二維結構，比表面積高，機械強度大等特點，是一種理想的催化劑載體，因此吳明鉞學者提出了將過渡金屬催化劑度定在石墨烯載體上的新思維，利用一步液相還原法制備了還原氧化石墨烯(rGO)擔載的 Rh 奈米顆粒觸媒，並應用於 1-己烯氫甲醯化反應，與其他碳載體(一維的奈米碳管和三維的活性碳)相比，二維的 Rh/RGO 催化劑表現出最高的 1-己烯轉化率和高達 4.0 的 n/i 比。另外，研究中亦基於石墨烯奈米片，合成出 rGO 同時擔載 Au 奈米顆粒($\sim 4.5 \text{ nm}$)和硫酸化的 TiO_2 奈米顆粒($\sim 8.0 \text{ nm}$)的雙功能催化劑。該 $\text{Au-SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-RGO}$ 催化劑不僅對於烯烴水合具有很好的催化效果，並且可以循環使用。

類似的研究議題也出現在中國石油大學化學工程學系的趙青山學者以

Design of Efficient Synergetic Catalytic System Based on Graphene Platform 為題的報告中，趙青山學者報告一種基於氧化石墨烯的有機胺和鈀錯合物協同催化烯丙基偶聯反應的催化劑，即將叔胺和鈀二胺錯合物同時固載在氧化石墨烯表面。研究結果表明，鈀二胺錯合物能夠催化烯丙基甲基碳酸酯和乙醯乙酸乙酯的烯丙基偶聯反應，5 小時產物收率為 44.52%，當進一步導入叔胺時，在同樣的時間內轉化率可達 91.85%，顯示協同催化不僅能夠開闢新的催化途徑，而且能夠提高已有催化過程中的合成效率。

西南科技大學的陳皓學者以 Influence of Thin Film Thickness Thickness of Graphene Oxide on Humidity Sensitivity 進行演說，陳皓學者係以改進的 Hummers 方法獲得氧化石墨為原料來製備氧化石墨烯，並採用旋轉塗佈法來製備不同類型的氧化石墨烯薄膜感濕元件，研究中探討了氧化程度、還原程度、氧化石墨烯薄膜厚度和熱處理溫度等因素對其感濕性能的影響，研究結果表明，氧化(還原)程度和氧化石墨烯薄膜厚度對於靈敏度和響應恢復時間有較大的影響，且對濕度最佳響應時間為 2 秒，恢復時間為 8 秒，最高靈敏度可達 96.06%。另外，隨著氧化石墨烯薄膜的厚度減小(139 nm、102 nm、65 nm、35 nm 和 18 nm)，感濕元件的響應時間由 10 秒減小至 2 秒，恢復時間由 37 秒減小至 8 秒。

東南大學的孫立濤教授以 Application of graphene-based 3D materials in environmental protection and its industrialization progress 為題進行演說，演講內容主要提到工業化的快速發展帶來了對生態和環境的各種污染，先進材料在控制和清除這些污染物上愈來愈顯得重要。孫立濤教授在 2012 年首次報導石墨烯海綿結構可用於油類及常用有機毒性溶劑的吸附材料，之後研究中不斷提昇吸附性能，將吸附量提升至自身重量的 800 倍以上，並且在結構與製備方法精進，實現了石

墨烯海綿結構的可調控性，其中孔徑尺寸範圍可在 10~800 μm 之間，且孔壁厚度可在 20~80 nm 之間。進一步，還利用棉花及廢紙為原料，實現了價格低廉的吸附材料，及碳海綿的製備，針對海綿結構在處理微量油汙染時的問題，設計製備高性能的處理微量油的石墨烯基功能紙。除了海綿結構之外，目前孫立濤教授還積極推動兩種結構產品的產業化，一種是石墨烯基金屬網，將該網集成在過濾系統中，組裝可實現水/油/懸浮物三相分離的淨化設備；另一種是石墨烯基柔性過濾網，目前已基於此研究基礎上完成了 PM2.5 的高效過濾口罩，過濾效果遠優於市售商品，預計半年內將走向市場。

上海大學的劉健彰教授以 Vertically Aligned Graphene Based Materials for Heat Dissipation Applications 為題進行演說，演說內容提到石墨烯做為一種二維結構材料，有著層內比層間其導熱能力高出 1000 倍的極大差異，因此，劉教授製備出具有縱向結構的石墨烯材料，其中所使用的石墨烯膜是採用化學氣相沉積法和化學氧化還原法來生產。研究結果表明，劉教授製備出具有縱向排列的石墨烯基薄膜來做為介面導熱材料使用時，其熱導率超過 50 W/mK。另外在海報展示區中，劉健彰教授發表了高導熱的石墨烯基散熱片，主要是針對未來電子產品的尺寸更小，熱管理問題更加嚴峻，而開發出來的一款輕薄而高導熱散熱的產品，其優點在於導熱率優於相同厚度的石墨散熱片，並且能比石墨散熱片做得更薄。目前已經能開發出 5-100 μm 之厚度的石墨烯基散熱片，熱傳導係數在 1000~2100 W/mK。

來至台灣中原大學的葉瑞銘教授以 Enhancement of Gas Barrier and Electro-Catalytic Properties of Electroactive Epoxy Resins by Incorporation of Reduced Graphene Oxide Platelets for Anticorrosive Coating Application 為題進行

演說，演說內容主要介紹了一系列電活性的環氧樹脂/石墨烯(rGO)複合材料塗層 (Electroactive epoxy/reduced graphene oxide composite, EGC)的製備及其在防腐蝕領域的首次應用。首先透過苯胺和 4,4'-二氨基二苯胺的氧化偶合反應合成胺封端的苯胺三聚體(Amine-capped aniline trimer, ACAT)。之後，透過熱開環聚合將 DGEBA 和 rGO ACAT/T-403 中採用加熱過程製備電活性 EGC 塗層。在鹽水條件下的電化學腐蝕測試證明，摻雜石墨烯的電活性環氧樹脂塗層的防蝕性能能夠提昇，這個性能的提昇可能與 rGO 的加入能夠提高電活性環氧樹脂塗層的阻氣性和電催化特性有關。

澳洲阿德雷德大學的 Dusan Losic 學者以 Graphene High Performance Multifunctional Composites for Environmental Protective Coating 為題進行演說，主要論述在高功能性多功能防腐蝕塗料的對於工業、土木工程和環保方面的應用十分重要，而石墨烯因為具有許多優異的材料特性而成為該領域最有發展潛力的材料。該石墨烯複合材料是由單層石墨烯或氧化石墨烯薄片和其他添加劑通過定向組裝成層狀結構而得，首先，在機械性能的研究中表明，塗佈在金屬和玻璃基板上的石墨烯複合膜具有高度的附著性(ASTM 級 4B)和良好的穩定性。在抗菌測試方面，石墨烯複合膜的抗菌性能顯著優於 rGO 和 GO 薄膜，能夠使細菌定植密度減少 99.92%。最後透過將其在不同表面阻燃實驗來證明該石墨烯複合材料具有良好的阻燃性能。上述結果顯示這種多功能石墨烯複合材料在工業、建築、環境保護與生物醫學塗層應用上都具有發展潛力。

(三) 石墨烯產品展示

下圖 7 是會場所展示的世界首條石墨烯導靜電輪胎，導電率達 10^{-5} S/m。由於石墨烯具有導電和導熱等優異特性，因此石墨烯導靜電輪胎可以有效導出汽車靜電，避免汽車發生爆燃現象，特別適用於載運易燃品或易爆品的運輸車，以及裝有電子設備的專用車。石墨烯導靜電輪胎的生產線是在青島森麒麟輪胎股份有限公司，這是世界上第一條石墨烯導靜電輪胎生產線，也是世界上首次實現了石墨烯導靜電輪胎的量產化。該生產線是青島森麒麟輪胎股份有限公司與青島華高墨烯科技股份有限公司兩家企業的合作項目，由華高墨烯公司提供高品質石墨烯，由森麒麟公司提供輪胎製造生產線，雙方的研發團隊配合，採用石墨烯與膠質複合改性製備技術，克服了現有的拖曳式汽車防靜電技術和不能可靠導出車體靜電等缺點，透過具有導靜電功能的輪胎胎面接地，實現全時段和連續式導出車體靜電。



圖 7. 世界首條石墨烯導靜電輪胎—「森麒麟—華高墨烯」導靜電輪胎

深圳烯旺新材料科技股份有限公司是本次「2016 中國國際石墨烯創新大會」的鉑金合作夥伴(Platinum Partner)，在本次會場上一個相當受到參展觀眾注目和同業討論的參展廠商，主要是因為烯旺新材料科技在消費品領域取得了突破性進展，已經在石墨烯應用領域上獲得具體實現，是目前世界上首家石墨烯加熱應用生產的規模性企業，並且在銷售和營業額上也有可觀的成果。在本次會場上烯旺新材料科技展示他們所研發並生產的石墨烯智慧理療保健系列產品(如下圖 8 和圖 9 所示)、石墨烯智慧發熱服裝服飾等系列產品(如下圖 10 所示)以及在石墨烯加熱應用產品中所使用的石墨烯加熱膜(如下圖 11 所示)。其中石墨烯智慧理療保健系列產品主要是利用石墨烯優良的熱傳性能以及遠紅外光波，實現了運動保護和健康理療的雙重功效，在保護和固定關節與肌肉的同時，通過石墨烯加熱，可以減緩關節疼痛和改善腰部痠痛，並且石墨烯加熱所發射的 8-15 μm 的遠紅外光波，能有效活化身體細胞核酸蛋白質，改善血液循環等。



圖 8. 石墨烯智慧理療保健系列產品：護腰和護頸



圖 9. 石墨烯智能發熱墊和發熱枕



圖 10. 石墨烯智能發熱衣



圖 11. 石墨烯柔性透明加熱膜

義大利工業技術研究院(Italian Institute of Technology)也在會場中展示他們與合作廠商共同開發的全世界第一頂石墨烯安全帽，這頂安全帽所使用到的所有材質都和石墨烯有關，其中外殼部份係使用石墨烯材料來增加安全帽表面的耐磨損性能，而安全帽內襯部份，則是導入石墨烯材料的高導熱特性來增加安全帽的散熱效果。相同的石墨烯高導熱概念也應用在拖鞋上面，義大利工業技術研究院也與製鞋廠商開發出石墨烯拖鞋，在拖鞋鞋面加入石墨烯材料來增加拖鞋鞋面與皮膚接觸面的散熱效果。



圖 12. 世界上第一頂石墨烯安全帽和石墨烯拖鞋

濟寧利特納米技術有限責任公司在本次會場展示兩款石墨烯相關的塗料，一種是抗甲醛六合一智能內牆塗料，另一種則是石墨烯奈米殺菌塗料，其中抗甲醛塗料是採用自主研發的 formalclean 國際專利技術，使用具有甲醛分解性能的石墨烯奈米複合材料，結合光催化的原理，通過吸收可見光光能達到分解空氣中游离甲醛的目的，將甲醛徹底分解成水和二氧化碳。其中塗料產品採用的石墨烯奈米複合材料是一種半導體複合材料，在可見光下便可以激發其電子發生躍遷，因此可以有效利用可見光的光能激發空氣中的水分子和氧氣，從而產生具有強氧化性的氧負離子，再透過氧負離子可以將空氣中的游离甲醛以及其他有機污染物徹底分解成對人體沒有危害的水和二氧化碳。另一種石墨烯奈米殺菌塗料，主要是石墨烯有著單分子片層結構，二維結構的石墨烯片層可以插入細胞膜並將磷脂分子排擠出細胞膜，從而誘導細菌降解。同時石墨烯具有較大的比表面積，不僅可以改善奈米銀在石墨烯表面的分散性，同時石墨烯能夠吸附細菌，因而石墨烯複

合奈米銀可以達到更有效的殺菌效果。



圖 13. 利特納米公司所展示的石墨烯相關塗料產品

三、心得與建議

本次有機會參加「2016 中國國際石墨烯創新大會」以及「2016 中國國際先進碳材料應用博覽會」，聽到了許多石墨烯專家的研究報告發表以及體驗了許多石墨烯新產品的發佈，實在是獲益良多，對於未來的石墨烯研發方向有相當程度的幫助。近年來中國大陸憑藉著豐富的石墨原料資源和政府的石墨烯產業化推動政策，投入大量資源進入石墨烯領域的開發，使得中國石墨烯產業一直走在世界前端，因此不論是研究報告篇數、專利件數、挹注資金或是生產廠家數，中國大陸都保持在全球石墨烯產業中的領先優勢。這次參與這樣的石墨烯年度盛會，深深感受到透過這樣的國際交流會議，不但可以學習和吸收國際石墨烯產業發展經驗，更可以創造國際的產業交流平台，因此希望未來台灣也能有這樣的平台，聚集國內石墨烯的專家學者，也整合石墨烯上中下游供應鏈廠商，共同加速國內石墨烯產業化的腳步。

關於石墨烯的研究方向有以下幾點建議：

1. 關於石墨烯在鋰離子電池的應用方面，從大會的專家學者其研究報告指出以石墨烯材料做為鋰離子電池活性物質並非是一個正確的方向，主要是其第一次循環的庫倫效率僅 40-60%，在 5 次循環之內，其電容量將從 1400 mAh/g 下降至 500 mAh/g 以下，無法成為商業化材料，但是使用石墨烯來做為鋰電池的導電添加劑或是活性物質的包覆材料是一個很好開發的路徑，可以藉此提昇材料的特性和電池的充放電性能。
2. 從這次展場的石墨烯新產品發表會可以發現，加熱應用已然成為石墨烯應用的顯學，是目前石墨烯具體可行的應用產品之一。石墨烯本身具有優良的導電導熱特性，透過電流作用下，將石墨烯薄膜產生的熱能以紅外輻射和對流

形式對外傳遞，達到發熱取暖的功能，並且具有遠紅外光健康理療的功效。

目前石墨烯發熱薄膜的製備方法有兩種，一種是採用 CVD 的方式，製作成本較高；另一種則是我們可以發展的製備方法，即是將石墨烯粉體製成漿料後，再利用油墨印刷的方式成膜，具有低成本的優勢。相較於傳統產品，石墨烯發熱產品能降低 30% 以上能耗，具有相當廣闊的市場前景。