

● 科技情報

石墨烯之特性與軍事科技 應用前景

提要畢可信

- 一、本研究主要分析全球石墨烯專利技術發展態勢,期望有助於國軍瞭解全球在石墨 烯專利技術領域的發展全貌。
- 二、本文首先介紹近幾年石墨烯的研究進展,包括石墨烯的合成及應用前景等方面的 內容。同時,大量引用近年最新參考文獻,並詳細介紹了石墨烯的各種製程方法 與發展趨勢。
- 三、其次,由於石墨烯優異的特性,說明目前在電晶體、透明電極、觸控面板、複合 材料、儲能材料、感測器等廣泛地應用情形。因而吸引了化學、材料等其他領域 科學家的高度關注。
- 四、最後,藉由石墨烯擁有質輕、導電性佳、導熱性佳、抗腐蝕、強大的柔韌性與儲 雷密度高等特質,提出國軍未來在後勤相關領域的應用前景。

關鍵詞:石墨烯、軍事科技應用、國軍、後勤領域



2010年諾貝爾物理學獎得主,英國曼徹斯特大學(University of Manchester)物理學家安德烈·海姆(A. K. Geim)與俄國切爾諾戈洛夫卡微電子理工學院(Institute for Microelectronics Technology)的諾沃謝洛夫(K. S. Novoselov),兩人因「在二維石墨烯材料的開創性實驗」研究而獲獎。兩組物理團隊共同合作,首先分離出單層石墨烯,他們將石墨片放置在塑料膠帶中,摺疊膠帶黏住石墨薄片的兩側,撕開膠帶,薄片也隨之一分為二。不斷重複這一過程,就可以得到越來越薄的石墨薄片,而其中部分樣品僅由一層碳原子構成一石墨烯。「石墨烯(Graphene),這個單字是德國科學家波姆(H. P. Boehm)創於1962年,2源自於石墨(Graphite)跟烯

(-ene) 字尾的結合,目的是用來描述「單原 子層的石墨」。由於其獨特的材料特性,擁 有97.7%高透光性(只吸收2.3%的光)3、高導 熱性(5300W/m-K)4、極高的電子傳輸速率 (>2×105cm2V/S)5、較金屬銀或銅更低的電 阻率(10⁻⁶Ω-m),是已知最薄與最強韌的材 料 (0.77mg/m²) 且能承受4kgw, 6 等優異的 特性,迅速席捲全世界的研究風潮,並為產 業界帶來創新應用的契機。隨著批量化生產 以及大尺寸等難題的逐步突破,石墨烯的產 業化應用步伐正在加快,基於目前已有的研 究成果,最先實現商業化應用的領域可能會 是移動設備、太空科技、新能源電池領域。 未來在複合材料、儲能材料、軟性平面顯示 器、超高速電晶體、高效能鋰電池、超級電 容、高效能太陽能電池等,皆可由石墨烯來 實現。石墨烯的發現使許多學者紛紛爭相研

- 1 K. S. Novoselov, A. K. Geiml, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," Science Journal (American Association for the Advancement of Science), Vol. 306, No. 5696 (2004), p. 666-669.
- 2 H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann, "Das Adsorptionsverhalten Sehr Dünner Kohlenstoff-Folieni," Zeitschrift für anorganische and allgemeine Chemie Journal, Vol. 316, No. 3-4 (1962), p. 119–127.
- 3 R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene," Science Journal (American Association for the Advancement of Science), Vol. 320, No. 5881 (2008), p. 1308.
- 4 A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, CN. Lau, "Superior Thermal Conductivity of Single-layer graphene," Nano Letters, Vol. 8, No. 3 (2008), p. 902-907.
- 5 K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, "Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene," Solid State Communications Journal, Vol. 146 (2008), p. 51-355.
- 6 洪偉修,〈世界上最薄的材料-石墨烯〉,康熹化學報報,http://www.knsi.com.tw/KangSiNet/_Html/ Teacher/KnsiPeaper/chem/0006 980047(%E5%8C%96%E5%AD%B8),pdf,檢索日期:西元2015年9月。



究,在科學(Science)期刊與自然(Nature)期刊上的相關報導就有400餘篇,已證實其具有非常良好的物理性質,被視為未來工業界發展最有潛力的材料之一,實為研究之動機。因此,本研究以石墨烯及其相關技術為研究物件,首先根據文獻以了解石墨烯的化學結構之基礎上,採用由淺到深的分析思維對石墨烯技術的整體發展態勢,以期客觀展現石墨烯及其重點技術的現狀,為我國軍了解新材料石墨烯技術領域的科研創新提供支撐。本研究的另一個重點為探討軍事應用前景,將於論文後段詳細探討之,以期對於國軍的後勤發展有所貢獻。

貳、石墨烯材料發展與特性

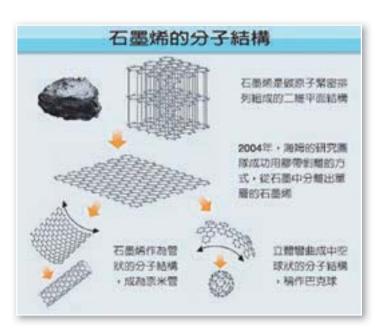
本節將簡介石墨烯複合材料發展現況,

內容將包含石墨烯之化學官能基改質及性質 等。

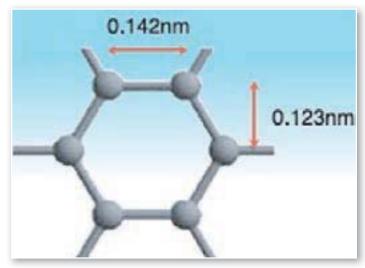
一、材料發展

關於石墨烯的研究最早始於20世紀70年代,Clar等利用化學方法合成一系列具有大共軛體系的化合物,即石墨烯片。7、8此後,Schmidt等科學家對其方法進行改進,合成了許多含不同邊緣修飾基團的石墨烯衍生物,但這種方法不能得到較大平面結構的石墨烯。9、102004年,Geim等以石墨為原料,通過微機械力剝離法得到一系列叫作二維原子晶體(Two-dimensional Atomic Crystals)的新材料「石墨烯」(Graphene)。11 石墨烯又名「單層石墨片」,是指一層密集的、包裹在蜂巢晶體點陣上的碳原子,碳原子排列成二維結構與石墨的單原子層類似,如圖一所示。

- 7 E. Clar, C. T. Ironside, "Hexabenzocoronene," Proceedings of the Chemical Society (Royal Society of Chemistry), 1958, p. 150.
- 8 E. Clar, C. T. Ironside, M. J. Zander, "The electronic interaction between benzenoid rings in condensed aromatic hydrocarbons. 1: 12-2: 3-4: 5-6: 7-8: 9-10: 11-hexabenzocoronene, 1: 2-3: 4-5: 6-10: 11-tetrabenzoanthanthrene, and 4: 5-6: 7-11: 12-13: 14-tetrabenzoperopyrene," Journal of the Chemical Society (1959), p. 142-147.
- A. Halleux, R. H. Martin, G. S. D. King, "Synthéses dans la série des dèrivés polycycliques aromatiques hautement condensés. L'hexabenzo-1,12; 2,3; 4,5; 6,7; 8,9; 10,11-coronéne, le tétrabenzo-4,5; 6,7; 11,12; 13,14-péropyréne et le tétrabenzo-1,2; 3,4; 8,9; 10,11-bisanthéne," Helvetica Chimica Acta, Vol. 41, No. 5 (1958), p. 1177-1183.
- 10 W. Hendel, Z. H. Khan, W. Schmidt, "Hexa-peri-benzocoronene, a candidate for the origin of the diffuse interstellar visible absorption bands?," Tetrahedron, Vol. 42 (1986), p. 1127-1134.



圖一 石墨烯分子結構 (資料來源:同註11)



圖二 石墨烯之六角碳環結構12

二、結構特性

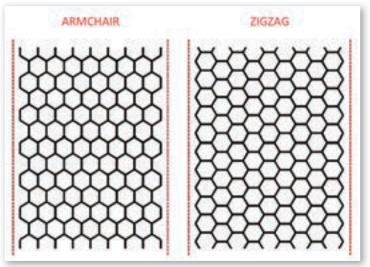
首先從發展的潛力來初步探討, 石墨烯具備眾多獨特的性能,如導電 性、散熱性、透光性及優良的機械性 能,它在下一代電晶體、透明導電膜、 儲能技術、化學感測器、功能複合材料 等與人類生產、生活息息相關的領域 應用前景廣闊,被認為是目前世上最 薄、最堅硬的奈米材料。圖二中顯示, 由六角碳環組成的石墨烯,其碳與碳 之間的距離為0.142nm,面積為0.052 nm²,而密度為0.77mg/m²,因此我們 可以估算若有1m²的石墨烯,其質量可 為0.77mg。這種六角碳環所組成之平 面結構,邊緣形狀主要可以分為兩類, 分別為扶手型邊緣(Armchair edge) 與鋸齒型邊緣(Zigzag edge),如圖三 所示。

另外,氧化石墨烯含有大量的活性含氧官能基,利用這些官能基可以與其他分子之間的化學反應對石墨烯進行改質,可以更好地均匀分散在介質或聚合物基體中,因而可用來填充聚合物。這使功能性複合材料(如高

¹¹ 李承宇,〈未來材料石墨烯 輕薄強韌勝超導〉,http://mail1.ctsh.mlc.edu.tw/~ctsh_h/cthchem/psweb/newspaper/graphene.html,檢索日期:西元2015年9月。

¹² The Royal Swedish Academy of Sciences, Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010〉, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/advanced-physicsprize2010.pdf, 檢索日期: 西元2015年9月。





圖三 石墨烯邊緣形狀分類13

分子複合材料、陶瓷複合材料等)的性能可以得到顯著的改善。研究中,將石墨烯氧化物作為前驅體,利用其表面活化的反應基團進行表面化學修飾,然後再將其還原製備成不同的改質石墨烯(或稱石墨烯衍生物),如電導率、熱導率、機械強度等主要受到添加劑的性質、型態、用量及添加物與基材之間的介面相容性所影響。石墨烯氧化物(即氧化石墨烯),是一種易溶解的石墨烯衍生物。由於含有多種不同的含氧官能基如羧基(-COOH或-CO₂H)、羥基(-OH)、環氧基和羰基(C=O),且由它的結構特性分析中可發現氧化石墨烯同時具有親水與親油的兩親

特性(Amphiphiles),因此易於在各種不同的複合材料的漿料中得到良好的分散性。這能使功能性複合材料(如高分子複合材料、陶瓷複合材料、金屬複合材料等)的性能(如電導率、熱導率、機械強度等)得以充分的展現。

參、石墨烯製程技術與應 用趨勢

石墨烯具有超薄、超輕、超高強度、超強導電性、優異的室溫導熱和透光性,幾乎完全透明,結構穩定,應用非常廣泛,發展前景巨大,是推動戰略高技術發展的關鍵材料。¹⁴ 新材料產業作為戰略性新興產業的重點之一,也是未來高新技術產業發展的基石和先導。

一、石墨烯製程技術發展

目前,石墨烯材料的主要製作方法有3種:機械剝離法(Mechanical Exfoliation)、 化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition, CVD)和氧化石墨還原法(Graphene Oxide, GO)。其中,具有量產製造石墨烯的技術潛力

- 13 S. J. Koester, 〈Ultrasmooth Graphene Nanoribbon Formation Using Templated Nanoparticle Crystallographic Etching〉, http://www.mrsec.umn.edu/Research/Seed2010_Koester.php,檢索日期:西元 2015年9月。
- 14 周文鵬,〈石墨烯技術及產業國內外發展現狀〉, http://www.libnet.sh.cn:82/gate/big5/www.istis.sh.cn/list/list.aspx?id=8087,檢索日期:西元2015年9月。

是

的方法以化學氣相沉積法為主。

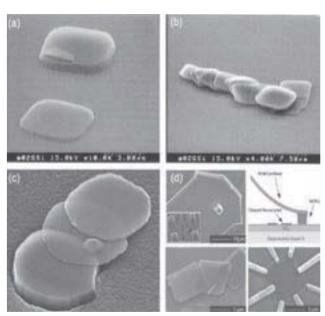
(一)機械剝離法15

此法為最早發現石墨烯可單層且穩定存在的製程技術,係運用塑料膠帶的黏著機械力,對高結晶性之石墨材料重複地黏貼,可取得多層甚至單層的石墨烯,且所得之石墨烯品質佳。在應用上可直接將其轉移置所需的基材或將其分散於溶液中,但由於製程中石墨烯的層數與尺寸不易控制,因此無法大量

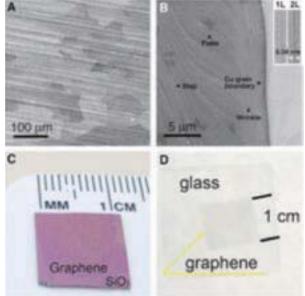
生產,僅足夠提供實驗研究所用,如圖四。

(二)化學氣相沉積法17

化學氣相沉積法將石墨烯成長於特定金屬基材上,目前大多選用銅與鎳等過渡金屬為基材,其在高溫的環境下可與碳源相熔。然而,在降溫後,兩物質會因為溫度的降低產生相分離,使石墨烯沉積在表面,此法所製作出的石墨烯層數及品質,則取決於碳源的濃度、加熱溫度以及降溫的速率,如圖五。







圖五 化學氣相沉積法18

- 15 同註1。
- 16 D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, "Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties," Nano letters, Vol. 9, No. 5 (2009), p. 1752-1758.
- 17 F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson and K. S. Novoselov, "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene," Nature materials Journal, Vol. 6 (2007), p. 652.
- 18 X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. C., R. S. Ruoff1, "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils," Science Journal (American), Vol. 324, No. 5932 (2009), p. 1312-1314.



(三)氧化石墨還原法

氧化石墨還原法主要利用濃硫酸嵌入石墨層中,並以強氧化劑將石墨氧化,使表面產生大量的含氧官能基(Functional Group或稱Moieties), 19以降低石墨層之間的凡得瓦力,數層甚至單層的氧化石墨烯可藉由後續的快速升溫熱處理,使大量CO2由層間炸開而達成。氧化石墨烯表面具有大量的含氧官能基(如Phenyl、Epoxy及Carbonyl等),可再藉由具有強還原力的聯氨(Hydrazine)、硼氫化鈉(NaBH4)或高溫還原氣氛進行官能基的移除與結構修復。20有些研究使用氫氧化鈉(NaOH)與氫氧化鉀(KOH)還原氧化石墨烯,經多方評估後此方法簡單方便,是近年來最適合工業化的幾個製作石墨烯方法之

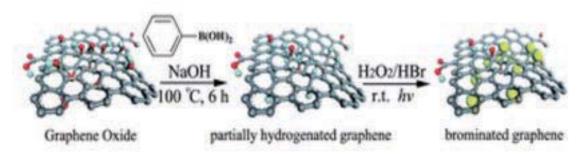
一,如圖六。

二、石墨烯的應用趨勢

近乎完美的性能,廣泛而廉價的原材料來源,石墨烯具有無限廣闊的應用前景,雖然現在還是潛在階段,普遍應用與產業化還沒有打開局面,但是從科學預測的角度來看,已經成為不可忽視的重點領域。石墨烯創造的需求,極有可能掀起一場席捲全球的顛覆性新技術新產業革命,目前開發石墨烯方向較為清晰明朗的幾大產業領域,光電產品、能源技術、功能複合材料、微電子器件及生物醫藥與感測等五大領域。

(一) 光電產品領域

石墨烯具高導電性和高透明性、高韌性 (延展20%仍不斷裂),可用於製作柔性電



圖六 氧化石墨環原法21

- 19 在有機化學中,官能基(或稱moieties)是分子中一群特殊的原子團,這些原子團能進行屬於它們代表性的化學反應,相同的官能基可以進行相同或相似的反應,即使是具有相同官能基的分子體積不一樣,結合官能基的命名和烷類命名,產生一個有利的系統命名法來為有機化合物命名。
- 20 S. Park, R. S. Ruoff, "Chemical methods for the production of graphenes," Nature nanotechnology, Vol. 4 (2009), p. 217.
- Y. Li, H. Chen, L. Y. Voo, J. Ji, G. Zhang, G. Zhang, F. Zhanga, X. Fan, "Synthesis of Prtially Hdrogenated Gaphene and Bominated Gaphene," Journal of Materials Chemistry (UK), Vol. 30 (2012), p. 15021-15024.

極,以及生產應用於觸控面板、有機發光二極體(Organic Light Emitting Diode, OLED) 面板、²²太陽能電池的透明導電膜。

(二)能源技術領域

主要依賴於石墨烯超高的比表面積、超輕的重量和非常好的導電性。石墨烯是絕佳的負極材料,其理論比容量是740~780mAh/g,其極限儲能密度是現有材料的2-5倍左右,被稱作最理想的電極材料。

(三)功能複合材料

由於石墨烯電阻率極低,電子遷移的速度極快(單層石墨烯中的電子與空穴的載流子遷移率有望在室溫下達到矽的100倍即20萬cm²/V₅,這一數值遠遠超過以往被認為載流子遷移率最大的7.7萬cm²/V₅的銻化銦)因此被期待可用來替代矽,成為更薄、導電速度更快的新一代電子元件或電晶體散熱材料領域;另外,石墨烯的導熱率(5300W/m•K)是常用散熱材料銅的近14倍,石墨的3.5倍。藉由,石墨烯加入各種塑形基體希

望取代石墨,製備出具有很好導電、導熱、可加工、耐損傷的特殊材料,在積體電路、散熱片、高韌性容器等方面有應用潛力,以解決智慧手機、電腦的散熱瓶頸,加速其整體性能的提高。²³

(四)微電子器件

未來的石墨烯半導體、石墨烯積體電路、THz器件等領域,可能需要利用石墨烯獨特的性質來發揮。此外石墨烯在室溫下擁有微米級的平均自由徑,因此極具潛力取代矽,成為下一代半導體元件的核心材料,如石墨烯p-n junctions,或是石墨烯電晶體。本文將著重在石墨烯於電晶體的發展與應用之討論,其中包含邏輯元件(logic device)、射頻元件(radiofrequency device)。²⁴

(五)生物醫藥和感測器領域

科學家發現石墨烯在細胞成像、幹細胞 工程、藥物投遞、腫瘤治療等生物奈米技術 領域有著廣泛的應用前景;另外,在感測器領 域方面,功能化的石墨烯以及石墨烯的複合

- 22 OLED的基本原理為:加入一外加偏壓,使電子電洞分別經過電洞傳輸層(Hole Transport Layer)與電子傳輸層(Electron Transport Layer)後,進入一具有發光特性的有機物質,在其內發生再結合時,形成一"激發光子"(exciton)後,再將能量釋放出來而回到基態(ground state),而這些釋放出來的能量當中,通常由於發光材料的選擇及電子自旋的特性(spin state characteristics),只有25%(單重態到基態,singlet to ground state)的能量可以用來當作OLED的發光,其餘的75%(三重態到基態,triplet to ground state)是以磷光或熱的形式回歸到基態。
- 23 〈石墨烯〉,互動百科, http://www.baike.com/wiki/%E7%9F%B3%E5%A2%A8%E7%83%AF&prd=shouye_newslist, 檢索日期: 西元2015年9月。
- 24 盧怡穎、鄭弘杰、廖均達、陳逸聰,〈石墨烯於電晶體的發展與應用〉,http://www.psroc.org/xoops/modules/tadnews/download.php?d=1&cpid=184&did=6,檢索日期:西元2015年9月。



材料在污染物吸附、過濾等方面展現了巨大的應用前景。

三、世界各國積極布局石墨烯研究25、26、27

如我們所知,19世紀是鐵器的時代,20 世紀是矽(Silicon)的時代,21世紀即是自然 界分布最普遍的元素碳 (Carbon) 的時代。它 除了是構成地球上一切生命體最重要的元素 外,碳材料的特性幾乎涵蓋地球上所有物質 的性質。目前主要國家和地區將石墨烯研究 提升至戰略高度,石墨烯的研究和產業化發 展持續升溫,世界上各個國家都發布或資助 了一系列相關研究計畫和專案,促進石墨烯 技術及其應用研究。如果以技術研發、專利 數量及商用化程度來看,無疑是以IBM領軍 的美國及Samsung作開路先鋒的韓國領先其 他國家許多;然而,日本及歐盟雖然在專利數 量及商品化應用上與美、韓有些差距,但技術 層次卻是不遑多讓。至於我國及中國大陸,起 步是明顯較晚,除了專利數量少之外,商用化 程度也很低,大部分研究開發都集中在政府 機構及學、研單位。

(一)歐美地區

歐洲是石墨烯的誕生地,十分注重在這

一領域提前布局。自2008~2010年,歐盟發布了石墨烯基奈米電子器件項目,並於2013年宣布將石墨烯列入「未來新興旗艦技術項目」,將在今後10年研發資助10億歐元,將石墨烯發展提升至戰略高度。

英國政府也重視石墨烯研究,在曼徹斯特大學建立國家石墨烯研究所,推進石墨烯材料的商業化進程。2011年,英國政府在「促進增長的創新與發展戰略」中把石墨烯作為國家今後四個重點發展方向之一,投入5,000萬英鎊支持石墨烯研發和商業化應用研究。同年,英國自然科學研究院委員會、英國技術戰略委員會投入約1,000萬英鎊,建立一個以新興技術探索和市場開發為核心的創新中心,致力於石墨烯技術的探索、開發及應用。2012年底,英國政府又追加2,150萬英鎊資助石墨烯的商業化探索研究。

2006至2011年,美國國家自然科學基金 (National Science Foundation, NSF)關於石 墨烯的資助項目有200項,包括石墨烯超級 電容器應用、石墨烯連續和大規模奈米制 造等項目。2008年,美國國防部高級研究計 畫署(Defense Advanced Research Projects

^{25 〈}石墨烯在各國觸控式螢幕行業的應用現狀分析〉,中國通,http://www.ci800.com/news/htmlnew/2013-11/36970. htm, 檢索日期: 西元2015年9月。

²⁶ 王國華、周旭峰、劉兆平,〈石墨烯技術專利分析報告〉, http://wenku.baidu.com/view/21066175312b3169a451a4fe. html, 檢索日期: 西元2015年9月。

²⁷ 北美智權報,〈全球石墨烯產業發展現況:美、韓大幅超前 臺灣慢半拍〉,http://www.naipo.com/ Portals/l/web tw/Knowledge Center/Industry Economy/publish-244.htm,檢索日期:西元2015年9月。

Agency, DARPA)投資2,200萬美元研發超高速和低耗能的石墨烯晶體管。同時,至少有10多家公司在研發與產業化方面取得了新的拓展。

德國於2009年由科學基金會(Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG)開展石墨烯新興前沿研究項目。

(二)韓國

近年來,韓國政府積極支援中國大陸科研機構和公司開展石墨烯技術研發及商業化應用研究。在政府的高度重視與支持下,韓國在石墨烯技術走向市場方面取得了諸多突出的成果。2010年,韓國三星公司和成均館大學的研究人員在一個63釐米寬的柔性透明玻璃纖維聚酯板上,成功製備出電視機大小的純石墨烯,並用該石墨烯製造了柔性觸控式螢幕。2011年,韓國研究人員,開發出基於石墨烯的柔性有機電視發光器件。此外,韓國的石墨烯專利量居全球第三,達到1,160項,遠高於歐洲其他國家,僅次於美國和中國大陸。

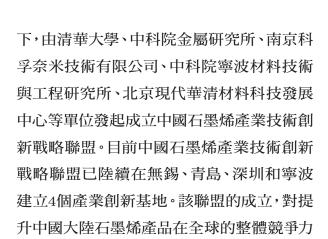
(三)日本

在與歐美和韓國相比起步稍晚的石墨烯量產技術領域,日本的企業和研究機構幾乎同時發布了領先世界的成果。索尼製作出了長約120m、寬230mm的石墨烯薄膜,這是目前全球最長的石墨烯薄膜。這種石墨烯應用到透明導電膜是目標用途之一。索尼通過對CVD法加以自主改良取得了此次的成果,CVD

法作為合成大面積石墨烯的方法而廣為人知。日本產業技術綜合研究所發布了以卷對卷方式合成薄膜寬度為594mm的石墨烯的製造裝置。產業技術綜合研究所採用以微波等離子為基礎,利用300~400°C的低溫CVD法合成石墨烯的方式。此外,東芝實現石墨烯與銀奈米線複合透明電極的大面積化;松下已經成功將石墨散熱膜的厚度減少到只有10微米(人類紅細胞直徑僅為5微米),1微米相當於1米的一百萬分之一,薄度相當驚人。

(四)中國大陸

目前,中國大陸在石墨烯基礎研究方面 已經十分突出,至2012年底,發表的石墨烯 論文數量已經超過美國,名列世界首位,專 利數量也僅次於美國。英國科技策略機構劍 橋智慧財產權公司(Cambridge IP)的資料顯 示,截至2012年底前英國企業和院校的石墨 烯相關專利共有54個,中國大陸的相關專利 數量是其40倍,美國是其30倍。2007至2013 年間,中國國家自然科學基金會(National Natural Science Foundation of China, NSFC) 關於石墨烯的資助專案有1,096項,主要集中 於2010-2013年,重點專案包括可見光回應的 新型石墨烯-TMDs基奈米複合材料光催化處 理水體中難降解有機污染物的機理研究、新 型碳基複合材料、鈦酸鋰/石墨烯負極材料的 可控合成及其電化學性能研究、高效石墨烯/ 半導體奈米結構異質結光伏電池的研究等。 2013年7月,在中國產學研合作促進會的支持



(五)我國

將發揮重要的推動作用。

目前我國在石墨烯發展的部分,政府並 沒有明確的政策性指引或資金資助,除了中 研院、工研院及少數大專院校的零星研究外, 民間業者最積極的就是鴻海,透過富士康與 北京清華大學產學合作,在技術掌握及專利 申請上,已經有明顯的成果,目前美國公告 專利數已有9件。此外,我國的安炬科技也 是很積極投入石墨烯技術及產品開發的民 間業者,自2005年起已積極投入研發,並於 2012年開始正式銷售石墨烯相關材料、成立 Graphage網站推廣石墨烯材料及申請石墨烯 註冊商標Graphage。更於2013年試量產多層 與少層石墨烯粉體,並於2014年取得「單層 石墨之製備方法」之大陸專利。安炬科技主 要研發領域為磷酸鋰鐵正極材料、鋰電池隔 離膜與石墨烯材料等鋰電池關鍵材料之開發 與應用技術。

肆、軍事科技應用前景

石墨烯諸多非同尋常的特性,使得它在 國防軍事上有著難以估量的應用前景,說明 如下:

一、石墨烯電池於軍工業發展的潛力

國軍現役鉛酸電池,電極主要由鉛及其 氧化物製成,電解液是硫酸溶液的蓄電池, 如圖七(a)。目前在世界上應用廣泛,迴圈壽 命可達1,000次左右,效率能達到80%-90%, 性價比高,常用於電力系統的事故電源或備 用電源。此設備缺點為,如果深度、快速大功 率放電時,可用容量會下降;其特點是能量密 度低,壽命短。鉛酸電池通過將具有超級活 性的炭材料添加到鉛酸電池的負極板上,將 其迴圈壽命提高很多。圖七(b)為石墨烯電 池,具備了可存電荷單位體積密度高及快速 充電等特點;其中,電力儲存系統所能儲存 的能量不亞於汽油箱。就軍事運用而言,可善 用其新儲能電池首選的特點:第一,它是目前 已知導電性最高的材料,比銅高五倍;第二, 它具有很強的散熱能力;第三,密度低,比銅 低四倍,重量更輕;第四,表面面積是碳奈米 管兩倍時,強度超過鋼;第五,超高的楊氏模 量和最高的內在強度;第六,比表面積(即單 位質量物料所具有的總面積)高;第七,不容 易發生置換反應。28

28 Liuyong,〈美國研發石墨烯鋰電池〉,http://wenku.baidu.com/view/802db316c5da50e2524d7f81.html,檢 索日期:西元2015年9月。

倘若,國軍將此優勢作為軍事設備的動 力來源,以石墨烯為基礎的新型複合材料應 用在國防軍事上,可把數小時的充電時間壓 縮至短短不到一分鐘;另外,開發的微型超 級電容器,不僅外形小巧且充電速度為普 通電池的1,000倍,可以在數秒內為手機甚 至汽車充電。29 這意味著新一代的超級電容 器作為儲能器件將取代具有環境污染的鉛 酸電池和具有安全隱患的鋰離子電池,並可 獲得快速充電與高電荷密度儲能的系統, 如軍用運輸車、打擊性的戰鬥車輛等。石墨

烯電容儲能器與鋰離子電池比較與性能差 異,除了在能量密度與功率密度(充放電時 間)上各有自己的優缺點外;因為超級電容 器比鋰離子電池具有更佳的電化學可逆性 (Electrochemical Reversibility)以及更低的 等效串聯電阻(Equivalent Series resistance, ESR) 等優勢, 使得超級電容器在循環壽命 (Cycle Life) 與循環效率 (Cycle Efficiency) 方面的性能遠勝於鋰離子電池的表現。這使 得超級電容器得以取代具較大等效串聯電阻 的電池,在大電流脈衝高功率電能的提供以



圖七 (a) 國軍地面車輛電瓶 (6TMF電瓶/12V/120AH) 30 (b) 美國研製新型石墨烯鋰電池31

- 29 B. Z. Jang, C. Liu, D. Neff, Z. Yu, M. C. Wang, W. Xiong, A. Zhamu, "Graphene Surface-Enabled Lithium IonExchanging Cells: Next-Generation High-Power Energy Storage Devices," American Chemical Society, Vol. 11 (2011), p. 3785-3791.
- 30 臺灣料件股份有限公司,〈商品總覽〉,http://www.rocparts.com.tw/new/product_detil.php?id=19995&pid =112&ps=product.,檢索日期:西元2015年9月。
- 31 汽車日報,〈美國研製新型鋰電池,電池容量將增加10倍〉,AutoNet.com.tw,http://www.autonet.com.tw/ cgi-bin/view.cgi?/news/2011/11/b1110564.ti+a2+a3+a4+a5+b1+/news/2011/11/b1110564+/opt/230003+b3+d 6+c1+c2+c3+e1+e2+e3+e5+f1,檢索日期:西元2015年6月7日。



及儲存寶貴再生電能之應用上更加有效率。 此外在大電流充放電的狀況下,超級電容器 也解決高等效串聯電阻所產生大量熱量而造 成元件壽命快速縮減以及爆炸等使用上的安 全問題(分析比較如表一)。

二、石墨烯塗料優化性能潛力

我國地處於四面環海之亞熱帶地區,氣 候潮濕多雨,易受海洋濕氣與工業大氣之影 響,腐蝕情形非常普遍,除了腐蝕所造成的 直接經濟損失外,因腐蝕而停機、原料和電、 熱能的損耗增加等間接損失更是驚人,即使 塗有塗料之鋼板,隨著時間的進行還是會被 鏽蝕。防止金屬腐蝕最直接的方法為將容易 被腐蝕之金屬與容易造成腐蝕的環境進行 有效的隔離,以避免發生腐蝕反應。因此,高 分子防蝕塗料之防蝕機制著重於物理阻隔 性,如阻隔氧氣與水氣之滲透,以保護金屬 延緩腐蝕速率。石墨烯具有絕佳的不可滲透 性及高比表面積,且其擁有比黏土更高之視 徑比,32 預期利用石墨烯導入高分子基材中, 如果能有良好的分散性,將可有效延長水氣 及氧氣穿透高分子基材的路徑,降低氧氣及 水氣透過率,因而可以應用於防腐蝕塗料。 圖八中,(a)顯示金屬表面在200°C下於空氣 中加熱4小時和使用30%的過氧化氫(H。O。) 浸泡這兩種情況下,石墨烯具有抗穿透性和 耐化學性;(b)硬幣經由30%的過氧化氫浸 泡2分鐘後,塗覆石墨烯(上部)和無塗佈層 暴露(下部)形成鮮明的對比,未受保護的硬 幣顏色變成暗棕色,受保護的硬幣保持原貌; (c) 顯示無塗覆石墨烯的銅片在空氣中退火 (Air Annealing) (200°C, 4 h) 大量變暗。

石墨烯的最新發現是人們在防腐蝕方面 最有效的方法。就軍事用途而言,國軍在一些 飛行器通信鐵塔、建築的鋼結構等,防腐塗

需要重防腐的區域,如軍港基礎設施、軍艦、 料的應用正在日益增加,惟目前占全部重防 腐市場的比例很少。重防腐塗料的最大局限

表一 石墨烯雷容儲能器與鋰離子電池比較表

專案對照	石墨烯超級電容儲能器	鋰離子電池
能量密度(瓦*時/公斤)	80~480	80~160
功率密度(瓦/公斤)	≥ 1,000	300
充電速率(分鐘)	≤ 5	≥ 180
高效節能	≥ 95%	≤ 65%
迴圈使用壽命(次)	≥ 100,000	≤ 2,000
價格(與鋰電池相比)	≤ 10% +的範圍內	

資料來源:本研究整理

32 O. C. Compton, S. Kim, C. Pierre, J. M. Torkelson, S. T. Nguyen, "Crumpled Graphene Nanosheets as Highly Effective Barrier Property Enhancers," Advanced Materials Journal, Vol. 22, No. 42 (2010), p. 4759-4763.

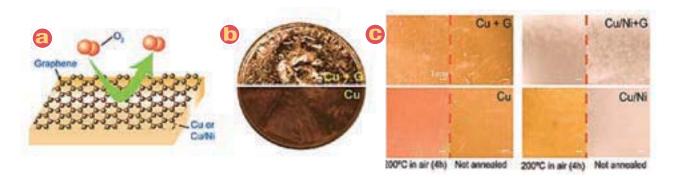
性是苛刻的氣候條件,如相對濕度(RH)要 大於85%,溫度(T)要高於5℃,不能在水下 使用。但在惡劣的氣候條件下,溶劑型塗料的 性能也不太好。倘若軍事車輛或者其他需上 漆防鏽的軍事裝備而言,石墨烯的出現除了 動力的助益以外,石墨粉添加進油漆染料,則 其防腐蝕的性能要遠遠超過目前市場上最好 的塗料。若採用以石墨烯為主體的烯鋅型防 護塗料,其耐腐蝕性能是傳統環氧富鋅底漆 的4倍以上,將其應用於海上風電設備不僅優 化性能,還大幅降低成本,一份石墨烯可替 代傳統塗料中50份鋅粉,目前鋅粉價格每噸 14.000元。33 在分別用含有石墨烯的塗料和 傳統塗料塗過的鋼板,經重擊和強化腐蝕對

比試驗後,呈現出非凡的抗腐蝕和抗擊打能 力。

三、防彈衣材料的新寵

我國軍現行防彈衣為防彈插板的等級, 一件通常也10磅(4.5公斤)多,是以特種鋼 板、超強鋁合金等金屬材料或者氧化鋁、碳 化矽等硬質非金屬材料為主體防彈材料, 可抵擋至初速847m/s左右及彈頭重9.6克者 (7.62×51mm NATO M80普通彈種)。35

根據國外微觀彈道測試中,一顆微小的 矽粒以3,000米/秒的速度(初速達步槍的3 倍)射向單層石墨烯,發現這種蜂巢形結構 的材料可有效分散動能,其能力比鋼材強10 倍,有非常強大的防彈能力,如圖九(a)所



圖八 (a) 石墨烯 (Graphene) 作為化學惰性擴散阻隔 (b) 硬幣 30% H₂O₂之後 (c) Cu和Cu-Ni合金之有無石墨烯覆蓋在空氣退火之前後34

³³ 華淩,〈中國石墨烯產業"夢之隊"在崛起〉,檢索日期:西元2015年9月。

³⁴ S. S. Chen, L. Brown, M. Levendorf, W. W. Cai, S. Y. Ju, J. Edgeworth, X. S. Li, C. W. Magnuson, A. Elamakanni, R. D. Piner, J. Y. Kang, J. Park, R. S. Ruoff, "Oxidation Resistance of Graphene-Coated Cu and Cu/Ni Alloy," American Chemical Society Nano, Vol. 5, No. 2 (2011), p. 1321-1327.

³⁵ Wikipedia, 〈防彈衣〉, Wikipedia, https://zh.wikipedia.org/wiki/%E8%AD%B7%E7%94%B2, 檢索日 期:西元2015年6月29日。



圖九 (a) 石墨烯通過表面張力從而減緩子彈速度³⁷ (b) 石墨烯防彈衣³⁸

示。36 若國軍採用石墨烯製成的防彈衣,其擁 有2倍於現有防彈衣技術(凱夫拉纖維)的防 護能力,可阻止穿透,有效保護,如圖九(b) 所示。

四、國軍醫護新運用

2014年8月洛克希德馬丁(Lockheed Martin)公司為美國特種部隊之一的海豹突 擊隊打造了"外骨骼" (Fortis Exoskeleton), 如圖十(a)(b)所示;國軍可運用其功能上 不需要動力支撐的特性,主要用於幫助工作 人員舉起沉重的裝備,例如海軍船塢或輔助 士兵可以輕鬆愉快地舉起大口徑炮彈之類沉 重的物品,在複雜地形下使用重型武器,從 而極大地提高作戰效率,進而打造一種全新 的、以城市和山野等複雜地形為主要戰場的 新型單兵裝備。此設備藉由精密的計算和符 合人體工程力學的設計,可以在保證靈活性 的前提下,將操作者身上所背負、舉起的重 量轉移、分散到地面上,使操作者節省體力, 避免肌肉拉傷等傷害且可以消化約16公斤的 重量。另外,仿生外骨骼,實際上可以讓國軍 作戰受傷官兵需輪椅使用者在地面上站立和 行走,幫助那些脊髓或其他肢體損傷後的官 兵恢復行走。

英國曼徹斯特大學分設出來的2D-Tech公 司與已與假牙公司EvoDental合作生產石墨烯

³⁶ IEEE, Graphene Proves to Be Superman of Bullet Proof Materials, http://spectrum.ieee.org/nanoclast/ semiconductors/materials/graphene-proves-to-be-superman-of-bullet-proof-materials,檢索日期:西元2015 年9月。

³⁷ 同註33。

³⁸ Hong Kong Silicon,〈石墨烯,防彈衣材料的新寵〉, http://www.hksilicon.com/kb/articles/676733,檢索 日期:西元2015年9月。





洛克希德馬丁公司為美軍海豹突擊隊打造的Fortis Exoskeleton外骨骼39



石墨烯假牙40



石墨烯温度計及支援iOS及Android兩種智慧手機作業系統41

圖十 國軍醫護新運用

假牙,如圖十(c)(d);倘 若國軍軍醫院運用石墨烯 製作假牙植體假牙材質,可 加強假牙和牙床的密合度, 並讓假牙聚合物能更快調 節溫度,簡單來說,添加石 墨烯的牙齒框架更薄,可 緩解喝熱飲料時材料熱膨 脹帶來的牙床痛感。其可輔 助國軍官兵或民眾於意外 事故、天生缺失或牙齒老 化脱落等而無法正常使用 的牙齒,亦可造福國軍官兵 與提升國軍醫療體系專業 形像。

國軍醫護系統如運用 2014年推出由石墨烯材 料製成的可穿戴智慧型 體溫計,藉由其透過藍牙 (Bluetooth) 輕鬆連接手 機應用程式(Application, APP) 功能且測溫時間僅需 60-180秒,適合可24小時 即時監控體溫變化,讓監

- 39 Firetrench Aerospace & Defence, (U.S. Navy to Test and Evaluate Lockheed Martin Industrial Exoskeletons, http://www.lockheedmartin.com/us/news/press-releases/2014/august/mfc-081814-US-Navy-To-Test-And-Evaluate.html ,檢索日期:西元2015年9月。
- 40 誌陽科技,〈市場專區〉,http://www.allightec.com/energy_2.php?no=344,檢索日期:西元2015年9月。
- 41 〈全球首款石墨烯雲體溫計邦邦熊問世〉,賽迪網訊,http://news.ccidnet.com/art/1032/20141224/5715757 1. html, 檢索日期: 西元2015年6月29日。



護人及醫生及時瞭解患者體溫狀況,當患者 體溫有異常變化時即可及時採取疾病預防措 施,如圖十(e)(f)所示。另外,亦可將資料上 傳到雲端並永久保存APP特有體溫資料歷史 記錄功能,不但可通過APP快速流覽使用者 體溫歷史記錄、按日查看當天最高溫度等, 還可將使用者體溫資料存儲雲端,為患者健 康監護、慢性病或特殊病患的體溫資料長期 監控比對提供原始資料來源,為醫生遠端診 斷或定期診斷提供參考依據。

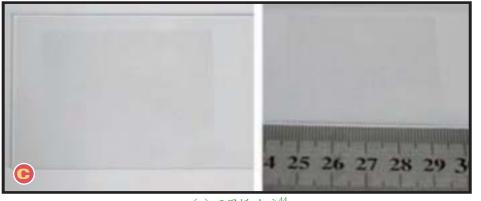
五、軍事及其他運用

傳統軍用夜視鏡,可手持變焦望遠、頭 戴夜航駕駛、盔戴突擊攻堅,更可配合高倍 率望遠鏡做定點式日/夜二用觀測、蒐證、錄 影,目鏡間距即可涵蓋57~72mm的範圍,配 合變焦鏡頭完成200~600公尺搜尋、辨視,



(a) 傳統軍用夜視鏡⁴²

(b) 美大學發明夜視隱形眼鏡⁴³



(c) 石墨烯玻璃44

圖十一 石墨烯軍事及其他運用

如圖十一(a)所示。 如我們所知,石墨 烯是一種單原子層 碳單質,它能吸收 包括紅外線在內的 電磁波譜,夜視鏡 就是靠探測紅外線 來視物。石墨烯僅 能夠吸收2.3%的 光,未來軍隊人員 也許可以取下頭盔 上笨重的夜視鏡, 代之以輕便的夜視 隱形眼鏡,如圖十一 (b)。石墨烯夜視 技術的應用不僅限 於隱形眼鏡,還能

- 42 〈美大學發明夜視隱形眼鏡或取代傳統軍用夜視鏡〉, http://news.qq.com/a/20140402/006072.htm, 中國 新聞網,檢索日期:西元2015年9月。
- 43 〈石墨烯可讓隱形眼鏡具備夜視能力〉,北京新浪網,http://finance.sina.com/bg/tech/ sinacn/20140408/18461006696.html, 檢索日期: 西元2015年9月。
- 44 常州二維碳素科技股份有限公司,〈轉移玻璃基底石墨烯〉,http://www.cz2dcarbon.com/zybljdsmx/52. html,檢索日期:西元2015年9月。

應用到汽車擋風玻璃中,從而提高駕駛員在 夜晚駕車的夜視能力,如圖十一(c)所示。

六、小小的USB隨身碟,大大的資安問題

通用序列匯流排(Universal Serial Bus, USB) 是一種輸入輸出介面的技術規範,被廣 泛地應用於個人電腦和行動裝置等訊息通訊 產品,並擴充功能至攝影器材、數位電視(機 上盒)、遊戲機等其它相關領域。鑑於USB快 閃碟的方便與普及,使得愈來愈多的惡意程 式透過USB裝置進行散布。德國的資安業者 SRLabs發現市場上非常普及的USB裝置潛藏 的安全風險可能超乎外界的想像,駭客只要 竄改可程式化的USB控制晶片,就能把各種 USB裝置變成邪惡裝置(Bad USB)。

資料的外流包含兩種情況,一種是無意 的,另外一種則是有心,一旦這兩種情況混 在一起,就會產生方便性與安全性考量的衝 突。國軍幾年前就禁用USB隨身碟,部隊電腦 的光碟機已經全部封死了,USB插槽也幾乎 全封了並藉由小企鵝監控作為維護資訊安全 的法寶,就連美軍都把USB隨身碟視如洪水 猛獸。科學家應用石墨烯的高強度與高導電 性特性,開發了一種像便利貼一樣的資料記 憶體件(存儲能力可達32GB),傳輸檔時,只 需簡單地將其貼在電腦上或其他器件上。這 種微型、超薄器件,就像真正的便利貼一樣, 一張張堆疊在一起,需要時,只需將其剝離

即可,如圖十二(a)所示。圖十二(b)顯示, 使用者只需將便利貼貼在電腦、電視、智慧 手機或平板電腦上,即可通過一種特殊的黏 合劑,進行資料傳輸。45 隨身碟具有輕、薄、 短、小的優點,但這項優點也可能變成缺點, 造成資料遺失與外洩。國軍是屬一種特殊群 體,辦公室個人電腦或伺服器裡的機敏資料 更需提防心人士利用隨身碟輕易盜拷;針對 USB隨身碟的資安問題,國軍目前採限制USB 使用與可連線的USB設備等。不過這些手法 通常只有開跟關的選擇,應用上的限制較多, 比較完整的方案則屬於資料外洩防護 (DLP) 與加密(DRM)兩種類型,簡單來說,DLP著 重在資料流出前的保護,而DRM則在流出後 的保護;在技術上、實務應用與經濟考量上, 就看國軍的評估與考量了。

伍、結論

本文簡介了石墨烯及其與高分子所形 成之奈米複合材料之合成方法及國軍後勤應 用,藉以提升效益。雖然石墨烯奈米複合材 料的相關研究國內才剛起步不久,在國外卻 急速成長,成為近年來最熱門的研究領域之 一。從國際專利分類來看,目前石墨烯專利 技術的焦點主要集中在:1.石墨烯的製程技 術;2.石墨烯用作鋰離子電池電極材料、太陽

⁴⁵ 蘇東豔,〈忘卻 USB-"便利貼"貼在電腦上,即可進行檔案傳輸,石墨烯譯文速報〉,http://www.czstb. gov.cn/tcl/pdf/201404.pdf, 檢索日期: 西元2015年9月。



能電池電極材料 等;3.石墨烯用於 製備半導體器件; 4.石墨烯用於製備 複合材料等;5.石 墨烯用於製備觸 控式螢幕、透明電 極;6.石墨烯用於 感測器;7.石墨烯 用於結構材料。

本研究主要分 析了全球石墨烯專 利技術發展態勢, 期望有助於國軍瞭 解全球在石墨烯 專利技術領域的 發展全貌。同時, 藉由文獻成功製備



印度新德里大學的設計師 Aditi Singh 和 Parag Anand 教授發明的石墨烯資料貼



資料貼只需貼在電腦、電視、智慧手機或平板電腦的前部,即可傳輸資料

圖十二 石墨烯資料貼

(資料來源:同註45)

性質優異的石墨烯奈米複合材料之關鍵在於 石墨烯的改質分散,以化學方法將石墨層狀 結構脫層分散,提供了石墨烯/高分子奈米複 合材料之研究許多可行的發展方向,未來應 有潛力大量生產,並應用以製備性質優異的 高分子奈米複合材料。相信以目前石墨烯/高 分子奈米複合材料所具有優異的導電性能、 機械性質、熱穩定性、熱傳導性質、阻氣性質 等顯著的性質提升效益,未來應可以在國軍 後勤相關領域的應用大放異彩。

作者簡介

畢可信上校,陸軍官校正81年班、陸軍 砲兵學校正規班172期、國防大學陸 軍指揮參謀學院97年班,現職於國防 大學陸軍指揮參謀學院防衛作戰組教 官。