

石墨烯生產技術與紡織品應用分析

資料來源：紡織綜合所

產服部 李信宏 | 產品部 邱聯華

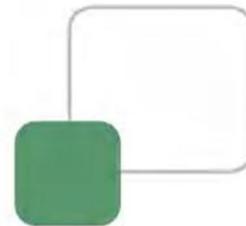
被視為新興材料的石墨烯具有二維平面結構，主要是藉由石墨材料剝離而成，例如：鉛筆芯就是由多層石墨烯堆疊而成，一根 0.5mm 的自動鉛筆芯，就可以有 150 萬層的石墨烯。而石墨烯通常以碳球或碳管形狀表現，立體彎曲成中空球狀的分子結構即稱之為奈米碳球 (Fullerene)，若是成為管狀的分子結構，即為奈米碳管 (Carbon nanotube)。同時，石墨烯也是目前世界上最薄、最堅硬的材料，幾乎是透明，因為只吸收 2.3% 的可見光，導熱係數高達 5300W/mK，其電阻率極低約 $10^{-6}\Omega\text{cm}$ ，比銅或銀更低，為目前世上電阻率最小的材料。也因為石墨烯種種優異的特性，被視為下一代電子元件及材料的新明星，近幾年來吸引全球的關注，並投入大量的資源發展石墨烯及其應用產品開發。

石墨烯擁有許多獨特的特性，包括：熱導性、高導電性、熱穩定性、化學穩定性、抗腐蝕性、抗菌活性、抗紫外線、比表面積大、高電子遷移率、透光性、輕薄特性、親水性、機械強度等；這些特性讓它很快被開發到多方面的應用，包括：高分子複合材料、塗料 / 油墨、電池、濕度感測、催化劑、電子元件、發光元件、抗菌材料。因此，石墨烯經過加工製造後，可滿足紡織業在某些方面對特殊機能的需求，例如石墨烯可比鋼還堅韌、幾乎透明、可導電導熱、抗靜電、機械可撓曲性，而且還有抑制細菌生長的能力，這些特性應用到紡織服裝上有非常高的價值。再者，如考量到重量因素，若技術層次可以達到，僅加入一層石墨烯原子層，則不論應用到何種紡織品或服裝，增加重量都將微乎其微。



石墨烯的歷史可追溯到英國曼徹斯特大學的兩位科學家 Andre Geim 及 Konstantin Novoselov 於 2004 年利用一種簡單的膠帶剝離石墨方式所發現，並由實驗發現許多特殊的物理特性，使其於 2010 年獲得諾貝爾物理獎的殊榮。2017 年市場研究機構 Future Markets 預估石墨烯的全球市場大小可達到 2 億 5 千萬美元；Frost & Sullivan 也在 2015 年預估使用石墨烯的電子應用市場約有 1.26 億美元，至 2020 年的平均複合年成長率可達到 46%，約 8.4 億美元，若 2025 年前可順利導入應用於半導體、生醫等領域，相關產值更可以快速突破百億美元。

在紡織業的應用，義大利的高階運動品牌 Colmar 已經成功應用石墨烯到服裝上並發布上市。Colmar 是第一個推出石墨烯產品的品牌，它同時將其應用到夏季及冬季的系列上，證實石墨烯可跨季節應用於紡織及服裝上，未來市場發展潛力不容小覷。



石墨烯生產技術

就石墨烯的生產技術而言，過去已經有多種方法被提出，包含機械剝離法 (Mechanical Exfoliation)、氧化還原石墨烯之方法 (Reduced Graphene Oxide)、液相剝離法 (Liquid Phase Exfoliation)、磊晶成長法 (Epitaxial Growth)、化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)、電化學剝離法 (Electrochemical Exfoliation)。

1. 機械剝離法

機械剝離法是最早成功製造出石墨烯的曼徹斯特大學 A. K. Geim 教授研究團隊所使用的方法，是利用一塊石墨薄片黏貼在一塊膠布上，再用另一片膠帶黏貼石墨薄片的另一面。將兩片膠帶撕開時，會將石墨剝離成兩片更薄的石墨薄片，把這得到的石墨薄片再黏貼膠帶然後再撕開，重覆經過這個相當簡單的膠帶剝離步驟數次，



製得很薄的石墨薄膜，從而能夠獲得小片單層原子厚度的石墨烯。機械剝離法獲得的石墨烯結晶品質高，因此很多早期石墨烯的基礎物理、化學性質基本上都是以這種高品質石墨烯來獲得。然而，這種方法所獲得的石墨烯，無法精確控制石墨烯層數、位置、尺寸大小，因此在實際應用上受到很大的限制，僅能用於基礎研究，較難推廣到實際的產業端來應用。

2. 化學氣相沉積法

化學氣相沉積法是利用在高溫（900~1000°C）爐管中通入氫氣以及甲烷，使碳原子從甲烷中剝離出來附著到特定金屬基板上，並透過降溫的過程使碳原子聚集而形成石墨烯的六角蜂窩型晶格結構。由於利用化學氣相沉積法的製程方法簡單，所得石墨烯品質高，可實現大面積的生長，只要尋找到適當的蝕刻液來移除底下的金屬基板，就可以把石墨烯轉移至各種基板上，來做後續多樣性的應用。

3. 還原氧化石墨烯

目前較具石墨烯量產規模的技術，即屬於氧化還原法的製程，其主要製造方式係將濃硫酸嵌入石墨層中，並以強氧化劑使石墨氧化，使石墨層表面產生含氧官能基，藉以減弱石墨層間的吸引力，再透過快速加熱的方式，使得各石墨層間的CO₂膨脹爆開達成分離各層的目的，而分離後的各層氧化石墨烯再利用具強還原力的材料進行還原以製造石墨烯材料。然而此種製程複雜繁瑣，生

產過程中會使用到硫酸、鹽酸等強酸，因此在後續水洗過程中會產生不少廢酸，必須要有相關的廢水處理設備以解決廢酸液造成的環保問題，大大增加後續廢水處理等環安投資成本。其次是在此製程中須進行固液分離的程序，此製程耗時甚久，也大大增加量產的時間成本，以及需要使用高溫爆炸以剝離石墨烯，耗費大量熱能，增加設備與能源成本，致使石墨烯氧化還原法的生產成本居高不下，造成石墨烯的市場價格過高而不易推廣。最後，氧化石墨烯的導電性為絕緣性，雖然經過還原後的氧化石墨烯可以轉變為導電性，然仍存有大量的缺陷結構，致使其導電性遠低於完美晶格的石墨烯。

台灣目前投入石墨烯產品研發及生產的公司約有10~15家，主要生產廠商有高達光有限公司、安炬科技有限公司、久宏鑫科技、奈創科技有限公司、臺灣安固強公司、臺灣奈米碳管公司及誌陽科技公司等。至於法人單位的研發投入有：工研院機械所、中科院、塑膠中心及紡織所，其中紡織所自2009年開始發展石墨烯量產技術，以直接連續物理技術（Direct continuous physics Technology）成功開發全球首創乾式物理製程技術，可以大規模連續生產製程，單位產速可達到30公斤/小時，採乾式生產製程，無排放廢水與相關廢氣問題及環境投產成本低，為一站式生產製程，且只需要兩位工作人員即可生產，可剝離出的石墨烯層數約為6~15層間。



紡織業的應用與發展

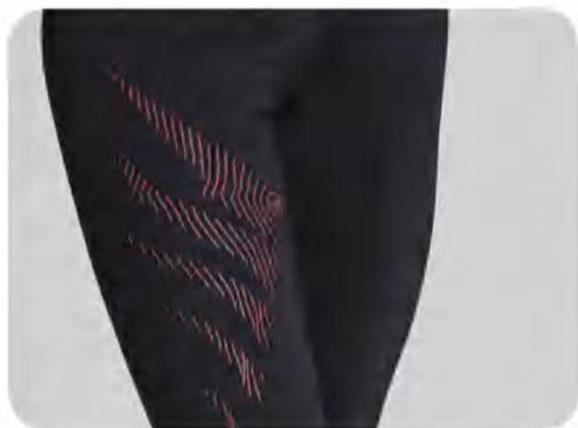
依據 IDTechEx 資料預測石墨烯全球市場規模於 2026 年將達到 20 億美元，主要應用市場是複合材料應用市場佔 55%，其次為能源材料應用市場佔 20%，電子產品應用市場則佔 15%。其個別應用領域為 (1) 紡織產品應用：導電/導熱纖維、撥水/阻燃纖維、液體分離膜；(2) 電子產品應用：透明導電膜、高導電膜材、EMI 屏蔽應用、導電油墨、抗靜電塗料、異方向性導電膠；(3) 化學產品應用：塑料添加劑、抗腐蝕塗料、耐磨塗料、潤滑塗料、食品包裝膜；(4) 生醫產品應用：基因定序、人體組織工程、抗菌敷料；(5) 散熱產品應用：導熱膏、導熱膠、導熱矽膠片、導熱膜、導熱塑膠；(6) 能源產品應用：超級電容、鋰離子電池、太陽能電池、燃料電池。其中利用石墨烯化合物對織物改性已經成為石墨烯開發重點之一，採用的方法有融合、接枝、浸潤、沉積、塗覆等，力求充分發揮石墨烯的優異特性，開發新型功能性紡織品，例如抗菌、防臭、防紫外線、防靜電、防火、防輻射等服裝應用，以及開發產業用紡織品，如導電、過濾、穿戴設備、航太航海用紡織品等。目前市場開發進程如下：

1. Directa Plus 公司

總部位於義大利洛馬佐（鄰近米蘭）的 Directa Plus 公司是一家專為生產可用於一般消費性產品和工業應用的

石墨烯廠商，已經開發多項將石墨烯應用於紡織品的產品。Directa Plus 開發出的石墨烯製程，可製成染料、貼片，或粉末狀的石墨烯產品，可印製在織物上，或可與 PU 混和，製成塗料或薄膜形式。一般是薄膜形式可讓石墨烯濃度較高，製成紡織品的機能性較使用塗料的效果更佳，下一步將要開發含有石墨烯的纖維。

Directa Plus 已經在 2016 年成功量產 3.1 噸的 Graphene Plus(G+®)，同時也併購 1 家薄膜製造商 Osmotek，可自行生產石墨烯薄膜供應下游應用。Directa Plus 公司表示，石墨烯的需求正不斷擴大，其製造方法不須任何化學藥劑就可將石墨烯薄片離析出來，目前該公司積極與其他品牌合作開發石墨烯製成的紡織產品，並在 2016 年 9 月簽署合約供應 Alfredo Grassi 服飾公司（為公家及私人機構提供工作服及制服的製造商）



2 慢跑用壓力衣 D-ONE



採用其所開發之石墨烯應用在製造高機能性服裝上面。Alfredo Grassi 服飾公司將 G+[®] 石墨烯印刷在布料上，使該布料製成之成衣具有涼感效果，可降低穿著者的體溫攝氏 1~2 度。另外，G+[®] 與慢跑用壓力衣 D-ONE 結合，利用石墨烯的絕緣、熱傳導特性，可為 D-ONE 慢跑衣提供蓄熱、調節體溫功能，廠商利用石墨烯為天然、非化學物質、無毒害、更貼近人體安全使用，以滿足消費者訴求。

另一家義大利經編製造商 Eurojersey 是第一個使用 G+[®] 在自家產品的經編布廠，將石墨烯應用在 Sensitive 的機能性布。其使用石墨烯的方法有兩種，一是將薄膜置入單層或雙層 Sensitive 布料；二是以印花方式印製在布料上，預計在 2018 年一月的 ISPO 展中發表此項新產品。其利用 G+[®] 石墨烯具有高導熱性，可以在天氣寒冷時將熱分佈於人體，並在天氣炎熱時吸收熱，達到「具獨特熱功能的先進技術織物」，使穿衣者更舒適。而它具有的抗靜電能力，也讓石墨烯在合成纖維具有應用潛力，加諸石墨烯的抗菌能力也很優秀，可避免滋生細菌，更讓紡織品可以兼具抗臭的能力。

2. Kyorene 公司

位於上海的 Kyorene 公司也開發石墨烯在纖維及紡織品的應用，但使用的是石墨烯的氧化態。將石墨烯混入耐隆、聚酯或者聚丙烯纖維，讓纖維具備



3 Eurojersey Sensitive 系列將 G+[®] 石墨烯印刷在布料上

散熱、抗菌、抗塵蟎，或是抗紫外線的機能。實際應用上，石墨烯除了熱傳導能力外，也具備防臭能力，且即使只加入少量、透明的石墨烯，也能使布料具備高度抗紫外線的能力；由於石墨烯帶有負電極特性，若應用在醫療方面，具有舒緩肌肉緊張、促進肌肉復原等功能。Kyorene 開發的石墨烯產品已經過 ITS、CTC、TIV-SUD 等機構測試，且在 PREMIÈRE VISION 布料展中展示產品，作為其擴張新市場的里程碑。

3. 曼徹斯特大學

英國曼徹斯特大學研發出可利用簡單網版印刷技術，將導電石墨烯氧化物墨水直接印在柔性紡織布料上，而且印刷出的油墨具有優異拉伸性。石墨烯氧化物與織物結合後狀態穩定，且電極



導電性具有高度的平衡穩定性；該研究由曼徹斯特大學特設的石墨烯研究單位「國家石墨烯機構」進行，石墨烯氧化物墨水是一種環保素材，而且價格相對低廉，能生產出高性價比的智慧型紡織用品，可用以儲存能量以及監測人體的生理反應，加諸印在布料上的石墨烯氧化物能夠正常清洗不會脫落，未來藉由石墨烯氧化物印刷材質不僅能在布料上印出電池，更能在布料上印出其他電子零件，以提供智慧感測紡織品的應用。

石墨烯的導電特性使它具備開發智慧穿戴紡織品的潛力，智慧服飾品牌 Cute Circuit 的設計師 Francesca Rosella 和 Ryan Genz 與英國曼徹斯特大學的石墨烯研究機構合作開發 Little Black 石墨烯洋裝，並在特拉福德購物中心展示，該洋裝具有可延展的感應器，能探測使用者的呼吸狀況，並根據呼吸狀況讓 LED 燈發出不同光芒。若使用者進行較淺的呼吸，LED 會由橘色轉為綠色；若呼吸深沉，則會由紫色轉為藍綠色。

4. Graphwear Technologies

美國 Graphwear Technologies 也積極研究汗液分析貼片，用以監控人體的葡萄糖和水分含量，希望能將石墨烯應用於感測智慧材料上，再與紡織品結合。

5. 紡織所的發展與應用

基於石墨烯之新穎特性與可能被應用於紡織產業的研發潛力，自 2009 年起紡織所陸續投入石墨烯相關製程技術的發展，近年來，紡織所以直接連續物

理之量化製程技術，成功開發出石墨烯的量产技術，並移轉給廠商進行量产。其最大量产产能達 100 噸 / 年，單位小時生產速度為 30kg / 小時。產出石墨烯的規格為平均層數為 15 層、片徑為 $5\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 、雜質含量 $<2\%$ 。此量产製程產速遠優於國際石墨烯生產的製程，不僅可以有效提升石墨烯的生產效率，更能大幅降低石墨烯的投產成本與附帶的製程成本，有效解決目前石墨烯製程成本過高無法進入市場的問題。另一方面紡織所發展的直接連續物理之量化製程技術，沒有廢水與廢氣排放等環保問題，對於環保問題日益重視的台灣，將可大幅提升國內紡織業界投資石墨烯生產技術的意願，加速台灣進入石墨烯應用產業的時程。

如前所述，石墨烯具優異的特性包括導電性能、導熱性能、力學性能等，然而截至目前為止，石墨烯商業化的產品仍然不多，除了成本因素考量外，最主要原因是石墨烯具有非常大的比表面積及強大的凡得瓦力，因此若沒有做好石墨烯的分散，會造成石墨烯再次團聚，而無法顯現出石墨烯優異的性能。特別是透過物理法製備的石墨烯粉末，表面缺乏含氧的官能基團，不容易分散在水或溶劑中，而難以在後續的產品應



用上找到石墨烯獨特優異的特性。因此在石墨烯未來產品開發，發展出具備良好分散性及高固含量的石墨烯懸浮液是目前石墨烯產品應用亟須克服的問題。

紡織所透過介面活性劑、穩定劑與溶劑組合成的分散系統，並考量未來工業化的製程，以高能球磨法等製程製備石墨烯懸浮液，目前成功開發出固含量高達 20wt% 的石墨烯懸浮液。不過石墨烯懸浮液懸浮分散的穩定性，仍與石墨烯的分散助劑及溶劑的選擇有很大關係，目前大多數的溶劑系統仍然無法達到高固成份的石墨烯懸浮液。

紡織所基於以往在石墨烯開發的經驗，未來將以具有製程優勢與價格優勢的直接連續物理法為基礎核心，儘速跨入大量生產石墨烯微粉的生產技術，搭配研發高固含量的石墨烯懸浮液，以期快速擴散石墨烯於紡織領域產品的開發，帶動台灣建構自主發展的石墨烯及其在紡織業的應用。

結論

目前石墨烯生產與開發技術所面臨的最大挑戰在於低石墨烯固含量及欠缺多樣化的溶劑可以選擇，如何將石墨烯分散均勻且具有高濃度的石墨烯溶液是當今生產廠商在實際應用時必須克服的問題。尤其在紡織業的應用，更需要開發可以將體積蓬鬆之石墨烯粉體均勻分散於溶液或母粒中的技術；另外，功能性母粒中具有高寬厚比的石墨烯在紡絲過程中極易產生堵塞紡嘴之問題、或石墨烯與薄膜或織物基材介面接著難以控制等問題，都是阻礙開發石墨烯在紡織品應用的技術門檻。

而業者（如：Directa Plus 和 Kyorene 等公司）將石墨烯應用在服裝上的情形，主要著重在石墨烯的熱導性，而導電方面的研究應用也在進行中。目前業界對這奇蹟般的材料抱有高度的期待，尤其是它應用在新一代智慧服飾與穿戴式裝置的潛力。

