

中華民國第 60 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高級中等學校組 環境學科

佳作

052608

利用石墨烯、廢油、及回收保麗龍，製作環保
導電油墨

學校名稱：新北市私立裕德實驗高級中學

作者： 高二 許晏碩 高一 盧正崑 高一 盧正熹	指導老師： 邱愛茜 許百男
---	-----------------------------

關鍵詞：環保導電油墨、回收廢油、保麗龍

摘要

本研究探討利用過期廢油及保麗龍，配合導電導熱性優異的石墨烯粉末，製作環保導電油墨。研究動機在於將過期廢油與保麗龍進行二次利用，發展新科技產品。石墨烯方面，我們比較三種粉末，評估次級品或下腳料的可用性。

本研究分為五部分，第一、二部分探討石墨烯的結晶物性，元素組成及粉末的微觀片狀形態。第三部分探討石墨烯粉末的導電性與其片狀形態之關聯性。第四部分探討廢油是否能與石墨烯相結合，測試石墨烯的吸油度，第五部分我們嘗試自製導電油墨，利用廢油混合石墨烯粉末，同時也利用保麗龍及適當溶劑，調製成溶液作為稀釋及成膜劑。初步我們已成功得到性能不錯的導電塗膜，並自己組裝電路，由燈泡亮度展示塗膜的導電性。

壹、 研究動機

台灣四面環海，海洋環境因此是一重要自然資產，但我們也同時面臨了海洋污染的問題。文獻[1]使我們進一步查詢海洋主要汙染，而其中，我們發現廢油汙染[2,3] 與廢棄保麗龍[4,5] 為海洋兩大主要汙染源，且危害我們健康。尋找回收這兩項汙染源的方法便是這次研究的主要動機。另一方面，研發具延展性的導電散熱材料，為目前科技市場的一大趨勢。由以上兩個研究動機作為出發點，參考文獻有關石墨烯油墨的開發[6]，我們想到是否能將廢油與石墨烯相結合，並利用保麗龍的成膜性，製作導電油墨，如此便能以較低成本研發新科技，同時解決汙染問題。於是我們搜尋網路有關石墨烯油墨的研究和產品，至今尚無利用廢油或是回收塑膠製作導電油墨的案例，所以本研究將會是創新的嘗試。為此，我們便結合這三種材料(廢油/保麗龍/石墨烯粉末)製作環保導電油墨。(相關教材：高中物理 - 組成分析，結晶性，導電性，黏度；高中化學 - 溶液，聚合物，汙染與環境；高中統計與電腦 - 統計分析。)

貳、 研究目的

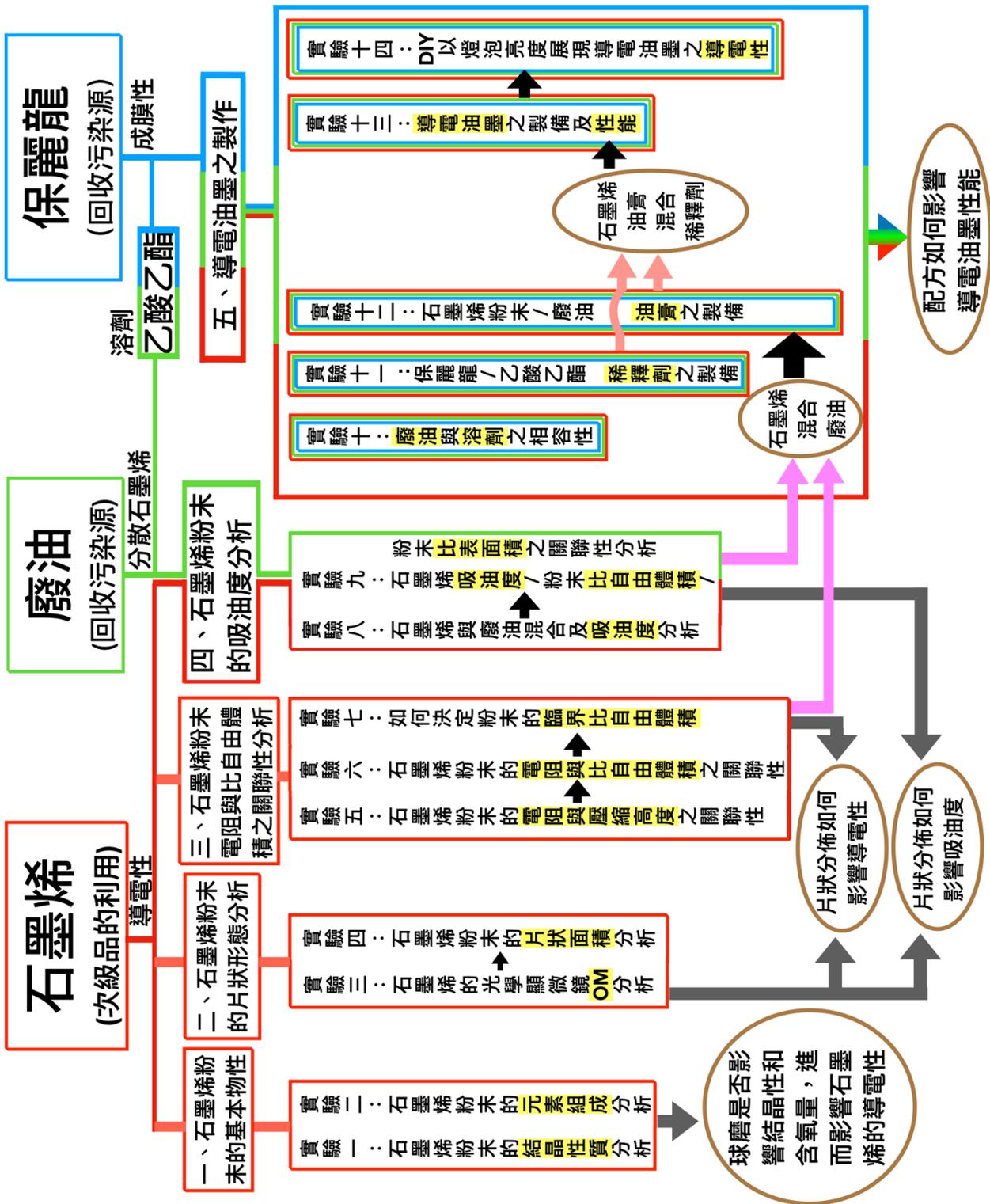
- 一、利用回收保麗龍、過期的礦物油與植物油、與石墨烯配製成導電油墨。
- 二、探討三種石墨烯粉末的基本物性，以瞭解石墨烯工廠的各種次級品或下腳料之可用性與差異性。(實驗 1~2)
- 三、分析石墨烯粉末之片狀形態分佈 (實驗 3~4)，因不同的堆疊情形將影響電阻和吸油度。(實驗 5~7)
- 四、三種石墨烯粉末與廢油混合，並分析吸油度的差異。(實驗 8~9)
- 五、自製導電油墨，利用保麗龍改善導電油墨成膜性，探討配方比例與油墨塗抹性質及導電性的關係。(實驗 10~13)
- 六、組裝電路展示塗膜的導電性。(實驗 14)

參、 研究設備及器材

- 一、**藥品**：石墨烯 (由台灣石墨烯股份有限公司提供)： Gr00 -- 粉末未磨、Gr25 - Gr00 粉末經球磨 2.5 小時、Gr70 - Gr00 粉末經球磨 7 小時；乙酸乙酯、丙酮、嬰兒油、葵花油、橄欖油、大豆沙拉油、保麗龍。
- 二、**器材與設備**：燒杯、滴管、實驗用注射器、電子秤、量筒、試管夾、玻璃棒、尺、電阻測試儀、厚紙板、電腦、樣品瓶、LED 燈泡、電池、標籤紙。

肆、研究架構與流程

本研究有五大部分，分為十四個實驗。



伍、 研究結果 | 陸、 討論

本研究共有十四個實驗，為了易讀及連貫，我們將五大部分每個實驗逐一描述於後，並將結果與討論統合在一起。

一、石墨烯粉末的基本物性

實驗一 石墨烯粉末結晶性質分析

(一) 實驗目的：

了解兩種石墨烯粉末（代號分別為 Gr00, Gr70）的結晶性質有何差異。

(二) 實驗方法：(委託實驗)

1. 各取石墨烯粉末約 0.1g，置於載玻片上並以蓋玻片壓緊。
2. 樣品放入 X 光繞射儀 (Rigaku Ultima IV)，調整入射角度為 5° ~ 80° ，每 0.02° 量取一次。
3. 將量測角度對應到的光強度 (intensity) 利用 excel 軟體作圖，得到 WXRD 圖。

(三) 實驗結果與討論：

Gr00 及 Gr70 粉末的廣角 XRD 圖(intensity vs 2θ)如圖 1-1，兩種粉末(Gr00,Gr70)結晶型態大致相同，繞射 peak 發生在 $2\theta = 26.5^{\circ}$, 44.2° , 54.7° ，尤其是 $2\theta = 26.5^{\circ}$ 時，峰值強度(intensity)最強。Gr00 是石墨(graphite)經過氧化及高溫剝層還原後的產品，而 Gr70 是 Gr00 經過球磨 7 小時後的產品，兩者均屬於多層型(約 10~20 層)石墨烯(graphene)。由文獻[8,9]查知，圖 1-1 中 $2\theta = 26.5^{\circ}$ 的 peak 來自 (002) 晶面，對應的是層間距，而 $2\theta = 44.2^{\circ}$ 及 54.7° 的兩個小 peak 分別來自 (100) 晶面與 (004)晶面。更細微比較 Gr00 與 Gr70 的繞射 peak，發現 Gr70 在 $2\theta = 44.2^{\circ}$ 的 peak 強度明顯較小，且 peak 的半高寬 (β) 較大。

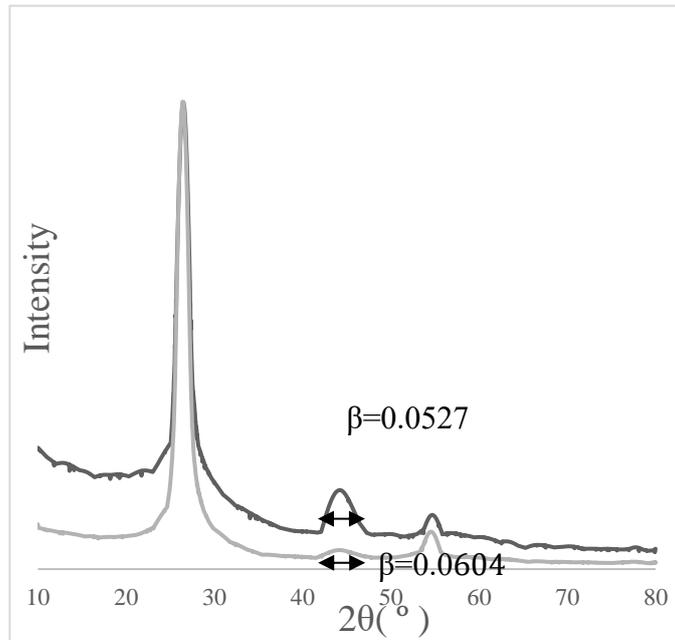


圖 1-1 比較 Gr00(—)及 Gr70(—)的晶體結構

由 Scherrer Equation : $\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$

晶體尺寸(τ)與 peak 半高寬(β)成反比，因此可推知 Gr70 的晶體尺寸較小；可見 Gr00 經過 7 小時的球磨，破壞了部分的晶面，使得 Gr70 粉末在 $2\theta = 44.2^\circ$ 呈現較小的繞射強度及較小的晶體尺寸。

實驗二 石墨烯粉末的元素組成分析

(一) 實驗目的：

瞭解三種石墨烯粉末(代號分別為 Gr00、Gr25、Gr70)的元素組成。

(二) 實驗方法：(委託實驗)

1. 本實驗利用元素分析儀(型號 elementa vario EL cube)，量測三種石墨烯粉末的元素組成及含氧量。將 Gr00 粉末經過球磨 2.5 小時後即可得到 Gr25 石墨烯粉末，Gr70 石墨烯粉末則是 Gr00 球磨 7 小時後所得之樣品。
2. 元素分析原理為利用燃燒法，來確定樣品中的碳、氮、硫、氫等元素組成百分比。將測定的樣品在純氧中充分燃燒後，使樣品中的碳、氮、硫、氫轉化為與其相對應的氧化物(二氧化碳、二氧化氮、二氧化硫及 H₂O)，然後利用動態升降溫之吸附管柱，達到完全分離各元素氧化物的目的，最終定量測定樣品中的元素組成。
3. 石墨烯粉末含氧量的分析方式則是以無氧裂解的方式進行，於裂解管中填充惰性氣體

並將溫度升高至裂解溫度，待樣品進入裂解管後，樣品中所含的氧會裂解生成一氧化碳，利用一氧化碳吸附/脫附管分離一氧化碳後進一步得到樣品中氧含量的重量百分比。

(三) 實驗結果與討論：

1. 三種(Gr00、Gr25、Gr70)石墨烯粉末的元素組成分析如 表 1-1 所示。

表 1-1 石墨烯粉末的元素 (N, C, H) 組成分析

Sample code	Weight (mg)	N%	C%	H%
Gr00	6.079	0.063	99.700	0.616
Gr00	5.285	0.102	99.760	0.711
Gr25	5.255	0.050	99.659	0.726
Gr25	5.409	0.095	99.761	0.698
Gr70	5.523	0.084	99.483	0.675
Gr70	5.314	0.056	99.115	0.698

*所有樣品都經過三次測試，確認每次測試誤差小於±0.4%，並取較接近兩組數據列於上表。

2. 三種(Gr00、Gr25、Gr70)石墨烯粉末的含氧量分析如表 1-2 所示。

表 1-2 石墨烯粉末的含氧量分析

Sample code	Weight (mg)	O%
Gr00	3.909	1.525
Gr00	3.834	1.287
Gr25	4.035	1.612
Gr25	4.304	1.193
Gr70	3.804	1.185
Gr70	4.132	1.037

*所有樣品都經過三次測試，確認每次測試誤差小於±0.4%，並取較接近兩組數據列於上表。

3. 由表 1-1 中我們可以看到，經過不同球磨時間處理的石墨烯粉末，其組成之碳元素重量百分比都高於 99%，其氮含量都低於 0.1%，而其氫含量則是都接近於 0.7%。由此我們可以知道，經過不同時間球磨的石墨烯粉末其元素組成幾乎相同。由表 1-2 中，我們可以看到三種石墨烯粉末的氧含量都在 1.0~1.5%之間，由此我們可以得知，雖然經過不同時間的球磨後，石墨烯粉末的顆粒大小改變，但是其各元素組成及氧含量並不會因

球磨處理而產生明顯的變化。

二、石墨烯粉末的片狀形態分析

實驗三 石墨烯粉末的光學顯微鏡 (OM)分析

(一) 實驗目的：

利用光學顯微鏡 (OM) 分析三種石墨烯粉末的片狀形態

(二) 實驗方法：

1. 利用 OM(儀器型號: Microtech MX53- POL-R 透反射偏光)拍攝多點位置的石墨烯粉末。

(Gr00 共 4 張、Gr25 共 6 張、Gr70 共 7 張。)

(三) 實驗結果與討論

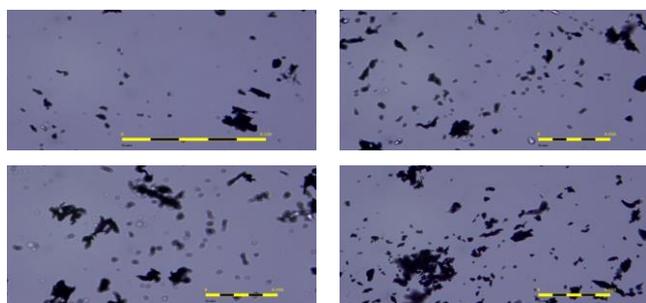


圖 3-1

Gr00 的 OM 照片 (4 個位置)

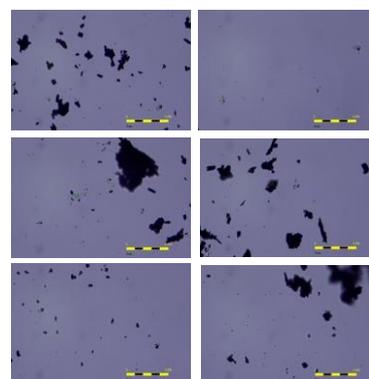


圖 3-2

Gr25 的 OM 照片 (6 個位置)

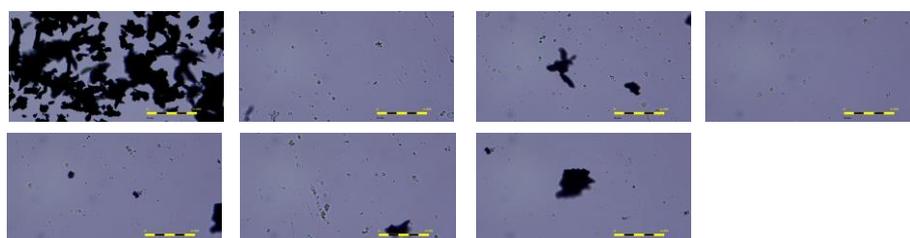


圖 3-3 Gr70 的 OM 照片 (7 個位置)

1. Gr00 的 OM 照片共有 4 張，如圖 3-1 所示。片徑大小分佈都有。
2. Gr25 的 OM 照片共有 6 張，如圖 3-2 所示。與 Gr00 圖 3-1 比較，有許多較細小的小片粉末，同時也出現大片的形態。可見在球磨過程會將原來的片狀結構切磨得較細小，因為表面積大增，因此會有大小片狀粉末互相堆疊形成較大片的形態，以減少表面能。
3. Gr70 的 OM 照片共有 7 張，如圖 3-3 所示。如前面所述，在較長的球磨過程，會產生更多細小的粉末，同時也有更嚴重的大小片狀粉末互相堆疊情形，因此由圖 3-3 明顯看到的是兩極化的片狀形態（極細小片以及大、小片狀堆疊成的大面積片狀粉末）。

實驗四 石墨烯粉末的片狀面積分析

（一）實驗目的：

利用從 OM 得到的影像照片分析三種石墨烯粉末的片狀面積分佈。

（二）實驗方法：

1. 將石墨烯粉末的 OM 影像區塊以筆分割出各種大小矩形。
2. 用尺測量矩形長寬（ d_1, d_2 ），並利用 OM 照片的比例尺轉換成正確長度單位。
3. 利用 Excel 計算各區塊矩形面積（ A_i ）
4. 計算各種片狀面積（ A_i ）的石墨片個數（ N_i ）。
5. 計算 OM 照片的總片數（ $\sum_i N_i$ ），並計算出數目分率（Number fraction = $\frac{N_i}{\sum_i N_i}$ ）。
6. 將 Number fraction 對應 $\log(A_i)$ 作圖。
7. 比較三種石墨烯的片狀面積分佈。

（三）實驗結果與討論：

1. 由 OM 圖 3-1、圖 3-2 及圖 3-3，將 Gr00、Gr25 及 Gr70 三種粉末的各種片狀面積（ A_i ）、片個數（ N_i ）及數目分率（ $\frac{N_i}{\sum_i N_i}$ ）的數據分別整理。

並以 Number fraction（ $\frac{N_i}{\sum_i N_i}$ ）對 $\log(A_i)$ 作圖，得到三種粉末 Gr00、Gr25、Gr70 的片狀面積分佈

圖，如圖 4-1A、圖 4-1B 及 圖 4-1C 所示。

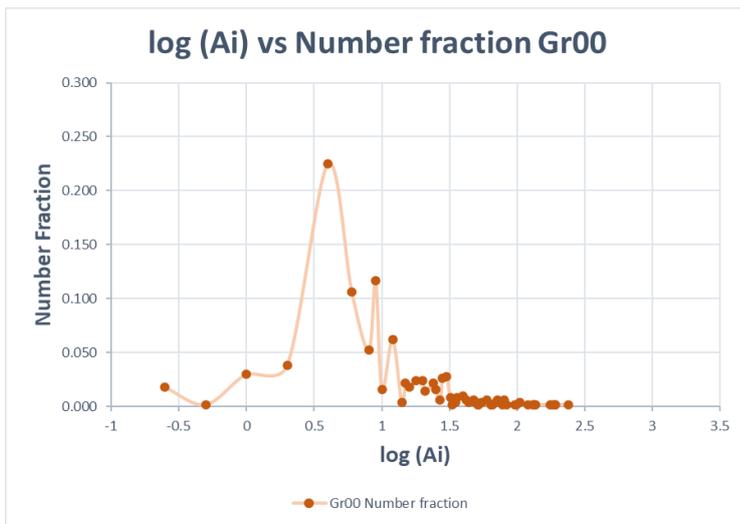


圖 4-1A

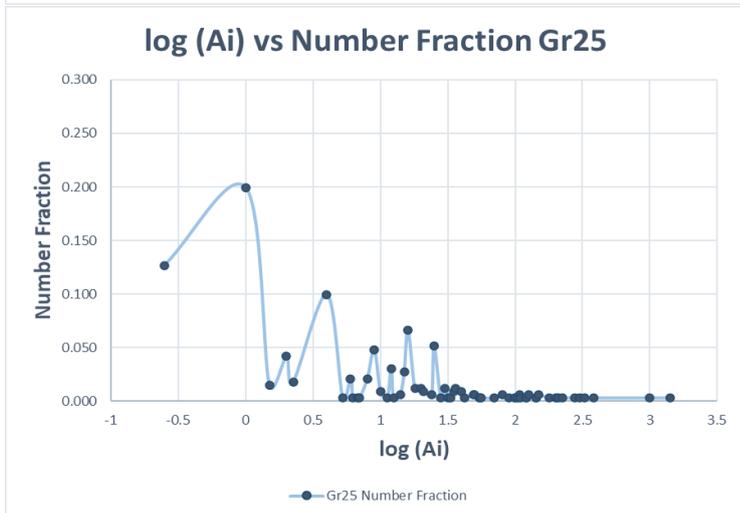


圖 4-1B

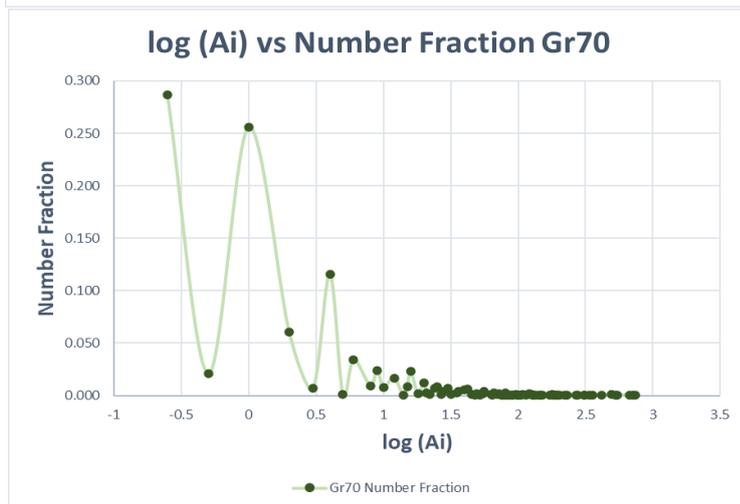


圖 4-1C

圖 4-1 比較三種石墨烯粉末的片狀面積分佈(Ai: 0-1500 μm^2)

比較圖 4-1A, 4-1B, 4-1C :

1. Gr70 有許多大面積的石墨片，原因是因長時間球磨後產生更多更細小的粉末，同時因表面能變大而使大、小片粉末更易堆疊。
2. Gr00 大片的區塊最少
3. Gr25 的片面積分佈圖出現少數大片面積($>300 \mu m^2$)的石墨片。
4. 三種粉末中，細小片($<0.5 \mu m^2$)比例最高者為 Gr70，Gr25 其次，而 Gr00 的個數分佈主要集中在面積 $4-12 \mu m^2$ 區域。

三、石墨烯粉末電阻與比自由體積 (Specific Free Volume) 之關聯性分析

實驗五 石墨烯粉末的電阻與壓縮高度之關聯性

(一) 實驗目的：

比較石墨烯粉末在杯中壓縮高度如何影響其電阻。

(二) 實驗方法：

1. 準備 50 c.c.的燒杯，放置於電子秤上，測量 9.01 克的 Gr00 石墨烯（不含燒杯重量）。
2. 測量並記錄石墨烯在杯中的高度。（以公分紀錄）
3. 由於粉末電阻較為不穩定，將電阻測量儀的測試夾具固定至試管夾上，避免電阻因手的抖動而變得不穩定。其中兩個測試夾之間間隔 3 公分。
4. 使用簽字筆標記探針的深度。此標記為測試夾放入石墨烯的深度，其餘測量也將測試夾放入相同的深度。這是因為電阻會被插入的深度影響。
5. 將測試夾具放入石墨烯中，從電阻測試儀讀取電阻。於杯中不同位置反覆測量五次，並且從中計算平均值。
6. 拔開實驗注射器的握把（較扁的一端），並利用它輕壓石墨烯，使高度逐漸下降。
7. 於杯中 5 處測量其電阻，並計算平均值。若測量過程中石墨烯產生裂痕，輕壓石墨烯直到表面光滑（輕壓：高度不變）。重複步驟 6 及 7，直到石墨烯已無法被向下壓，紀錄最低點並測量電阻。
8. 使用 Gr25 及 Gr70 重複步驟 1-7。

(三) 實驗結果與討論：

依前面實驗方法，將 Gr00 粉末在杯中壓縮的高度與量測到的電阻值整理於表 5-1。

表 5-1 Gr00 粉末的壓縮高度(h)，比體積(v)，視密度(d_a)，比自由體積(v_f)，與電阻值(Ω)之關係

Weight, $W(g)$	Avg Height, $h(cm)$	Area, $a(cm^2)$	Specific Volume, $v(cm^3/g)$	Apparent Density, $d_a(g/cm^3)$	Specific Free Volume, $v_f(cm^3/g)$	Gr00 Resistance (Ω)
9.01	4.03	12.6	5.61	0.18	5.14	18.7
9.01	3.50	12.6	4.88	0.20	4.41	15.3
9.01	2.80	12.6	3.91	0.26	3.43	4.42
9.01	2.10	12.6	2.93	0.34	2.45	2.08
9.01	1.40	12.6	1.95	0.51	1.48	1.02
9.01	1.33	12.6	1.85	0.54	1.38	1.08

註： 1) Area, a 為燒杯底面積
 2) Specific volume, $v = \frac{(a \cdot h)}{w}$ ，每克粉末的表觀體積
 3) Specific free volume, $v_f = (\frac{1}{d_a} - \frac{1}{d_{true}})$ ，每克粉末中含有的自由體積
 4) Apparent density, $d_a = \frac{1}{v}$ ，粉末的視密度
 5) $d_{true} = 2.1 (g/cm^3)$ (由文獻 [7])

- 表 5-1 中， h 為五點量測石墨烯粉末在杯中的平均高度， Ω 為五點位置的平均電阻值。當杯中粉末高度 (h) 變小時 (即壓縮強度增大時)，電阻值明顯下降，且趨近於定值。因為粉末之間的接連性隨著 h 變小而增加，所以導電性增加，電阻值下降。
- 依前面的實驗方法，將 Gr25 粉末在杯中的壓縮高度與量測到的電阻值整理於表 5-2。

表 5-2 Gr25 粉末的壓縮高度(h)，比體積(v)，視密度(d_a)，比自由體積(v_f)，與電阻值(Ω)之關係

Weight, $W(g)$	Avg. Height, $h(cm)$	Area, $a(cm^2)$	Specific Volume, $v(cm^3/g)$	Apparent Density, $d_a(g/cm^3)$	Specific Free Volume, $v_f (cm^3/g)$	Gr25 Resistance (Ω)
9.01	2.45	12.6	3.42	0.29	2.94	23.8
9.01	2.10	12.6	2.93	0.34	2.45	7.26
9.01	1.40	12.6	1.95	0.51	1.48	2.30
9.01	1.05	12.6	1.46	0.68	0.99	1.58
9.01	0.70	12.6	0.98	1.02	0.50	1.12

表 5-2 與表 5-1 的結果呈現相同趨勢，當粉末的壓縮高度 (h) 變小時，電阻值明顯下降，且漸趨近於定值。

- 同樣方法，將 Gr70 粉末在杯中的壓縮高度與量測到的電阻值整理於表 5-3。表中電阻

值隨著 h 值增加更急速的上升。

表 5-3 Gr70 粉末的壓縮高度(h)，比體積(v)，視密度(d_a)，比自由體積(v_f)，與電阻值(Ω)之關係

Weight, w (g)	Avg. Height, h (cm)	Area, a (cm ²)	Specific Volume, v (cm ³ /g)	Apparent Density, d_a (g/cm ³)	Specific Free Volume, v_f (cm ³ /g)	Gr70 Resistance (Ω)
9.01	2.31	12.6	3.22	0.31	2.75	40.3
9.01	1.75	12.6	2.44	0.41	1.96	7.22
9.01	1.40	12.6	1.95	0.51	1.48	6.26
9.01	1.05	12.6	1.46	0.68	0.99	2.14
9.01	0.70	12.6	0.98	1.02	0.50	1.48

4. 相同重量的三種石墨烯粉末，Gr00、Gr25、及 Gr70，其電阻 vs. 壓縮高度疊圖比較，如圖 5-1 所示。

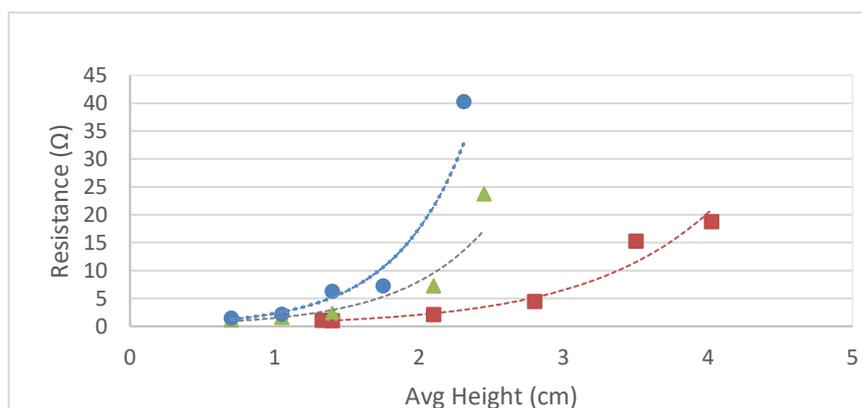


圖 5-1 相同重量的 Gr00(■)、Gr25(▲)及 Gr70(●)的比較，電阻與壓縮高度關係

圖 5-1 中，Gr70 電阻在未壓時最高，Gr25 居中，Gr00 則是最低的。這些粉末在其他高度也顯示出了相同的趨勢，Gr00 的導電度最佳。

從實驗數據可看出粉末在杯中高度越高，電阻也越高。當粉末高度逐漸被壓低時，電阻變小，而每個高度電阻平均值的差距也變小。

當石墨烯的高度越高時，電阻也會變得不穩定，跳動非常大；當高度降低時，電阻變的穩定。(例如：當高度為 1.33cm 的最低點時，電阻範圍被控制於 1.00~1.30 Ω ，變化極小。)

實驗六 石墨烯粉末的電阻與比自由體積之關聯性

(一) 實驗目的：

比較三種石墨烯粉末的比自由體積，及其與電阻之關聯性。

(二) 實驗方法：

1. 承實驗五的方法，將三種石墨烯粉末（Gr00, Gr25, Gr70）放置於燒杯中，逐步壓縮粉末，觀察記錄壓縮高度（h）及量測電阻值（ Ω ）。
2. 由壓縮高度（h）換算成比自由體積（specific free volume）利用下列的公式：（參考表 5-1, 5-2, 5-3）

(1) Specific volume, $v = \frac{a \cdot h}{w}$ ，每克粉末的表觀體積

(2) Apparent density, $d_a = \frac{1}{v}$ ，粉末的視密度

(3) Specific free volume, $v_f = \left(\frac{1}{d_a} - \frac{1}{d_{true}} \right)$ ，每克粉末中含有的自由體積

3. 整理三種粉末的比自由體積與電阻的數據，並作圖比較。

(三) 實驗結果與討論：

1. Gr00 粉末的比自由體積與量測到的電阻值已統合整理於實驗五的表 5-1。表 5-1 中，粉末的比自由體積增加時，導電性下降，電阻值上升；因為自由體積是粉末中的空隙，是不導電的。
2. 同樣將 Gr25 粉末的自由體積與量測到的電阻值統合整理於實驗五的表 5-2。表 5-2 中，粉末的 v_f 變小時，電阻值明顯下降，且趨近於定值。
3. 同樣將 Gr70 粉末的比自由體積與量測到的電阻值統合整理實驗五的表 5-3。表 5-3 中，Gr70 粉末的 v_f 變小時，電阻值更急速下降，漸趨近於定值。
4. 比較三種粉末的(電阻)v.s.(v_f)，如圖 6-1 所示。

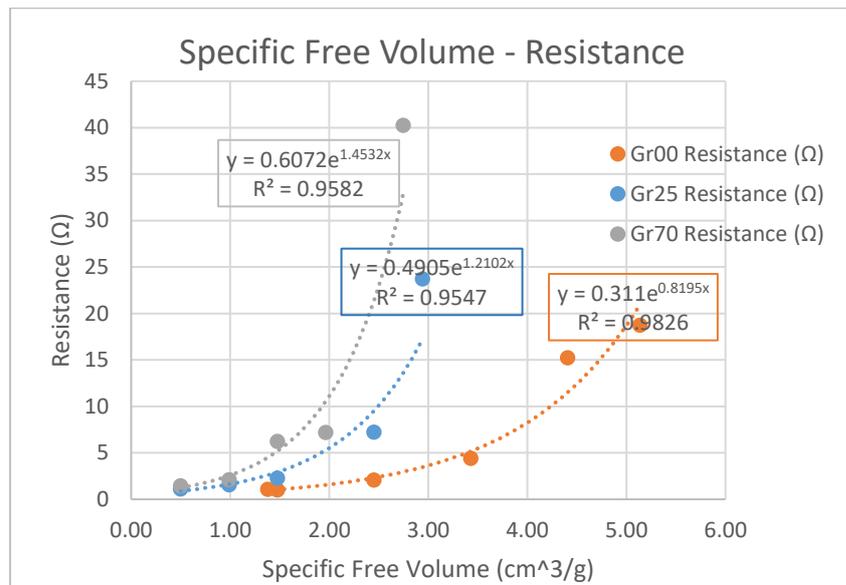


圖 6-1 Gr00, Gr25, Gr70 的疊圖比較，電阻與比自由體積關係

由圖 6-1，對相同重量的粉末而言，Gr00 隨著 v_f 增加，電阻上升趨勢較緩。Gr25 及 Gr70 粉末隨著 v_f 增加，電阻上升趨勢較快，尤其是 Gr70 會有較多的細小粉末及片狀堆疊情形， v_f 增加時，電阻上升很快。

實驗七 如何決定粉末的臨界比自由體積 (Percolation Specific Free Volume)

(一) 實驗目的：

由實驗六，三種石墨烯粉末的電阻與比自由體積的關係曲線，決定三種粉末的比自由體積的臨界值(v_{fp})。

(二) 實驗方法：

1. 由表 5-1, 5-2 及 5-3 的數據作圖，得到三種粉末的電阻與 v_f 曲線，從接近原點，曲線平緩處畫一切線，並在曲線明顯上升處再畫一條切線，由兩切線的交點找出 x-軸的值，我們稱此值為臨界比自由體積 (v_{fp})。

(三) 實驗結果與討論：

1. Gr00 的電阻與 v_f 曲線如圖 7-1 所示，分別兩切線的交點，可求出臨界比自由體積 (v_{fp})。

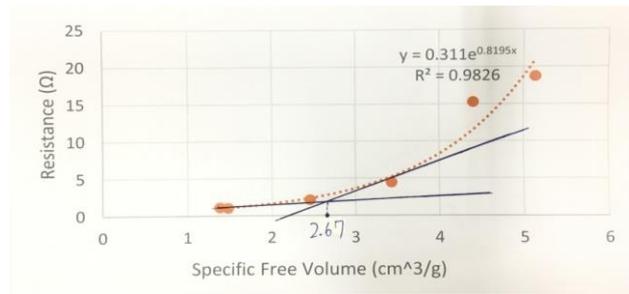


圖 7-1 Gr00 臨界比自由體積(v_{fp})之決定

由圖 7-1 得到 Gr00 的 $v_{fp} = 2.67 (cm^3/g)$

當比自由體積在 v_{fp} 以下時，粉末電阻變得穩定，因為電路較不被中間的自由體積干擾。但自由體積超過 v_{fp} 時，電阻就會明顯上升。

- Gr25 的電阻值與 v_f 曲線如圖 7-2 所示，兩切線的交點，可求出臨界比自由體積 (v_{fp})。

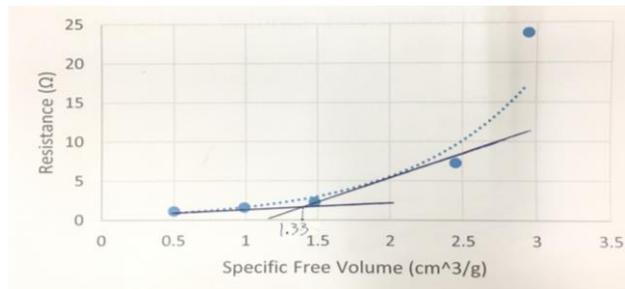


圖 7-2 Gr25 臨界比自由體積(v_{fp})之決定

由圖 7-2 得到 Gr25 的 $v_{fp} = 1.33 (cm^3/g)$

- Gr70 的電阻值與 v_f 曲線如圖 7-3 所示，分別兩切線的交點可求出臨界比自由體積 (v_{fp})。

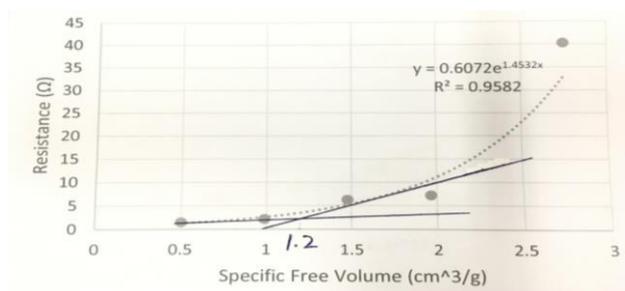


圖 7-3 Gr70 臨界比自由體積(v_{fp})之決定

由圖 7-3 得到 Gr70 的 $v_{fp} = 1.20 (cm^3/g)$

四、石墨烯粉末的吸油度分析

實驗八 石墨烯與廢油混合，及吸油度分析

(一) 實驗目的：

比較三種石墨烯對於過期礦物油（嬰兒油）、植物油（葵花油、大豆沙拉油、橄欖油）的吸油度。

(二) 實驗方法：

1. 取 3 公克的 Gr00 石墨烯放入 50 毫升的燒杯內。
2. 取嬰兒油 10 毫升放入試管中。(可視情況增加油量)
3. 用滴管一次拿取 1 毫升的油，並滴入燒杯中。
4. 用玻璃攪拌棒攪至石墨烯和油均勻的混合，再繼續取 1 毫升的油並滴入。若已經有油從石墨烯滲出，則將滴入的油量改為 0.5 毫升。(可視情況調整滴入油量)
5. 以下方的判別基準來區分石墨烯的吸油程度。
6. 如粉末已經到達” Ink” 的階段，就不再繼續加入嬰兒油。
7. 將以上步驟重複測試大豆沙拉油、葵花油與橄欖油。
8. 重複步驟 1~6 將粉末改為 Gr25 和 Gr70，再分別用上述的四種油來測試吸油度。(有部分粉末只有測試一種植物油和一種礦物油，沒有使用到四種油。)

吸油量判別基準



Powder Chunk (粉末團塊 P)：粉末將油吸光，只有少數的粉末結成塊狀，大多數的石墨烯仍為粉末，粉末和油尚未明顯的混合。

Powder Chunk/Cake (粉末塊/膏狀 P/C)：大部分的粉末已經結塊，只有少數的粉末殘留在杯中，粉末塊的表面尚無油滲出。



Cake (膏狀 C)：杯中所有的粉末與油混合均勻，”整團” cake” 可以黏在玻璃棒上，表面有少許油墨滲出。石墨烯進入這個階段時，就代表每種粉末已達到最佳吸油量。

*最佳吸油度：石墨烯進入 C/I 階段之前的 C 階段，或是石墨烯最後一次待在 C 階段所加入的油量。(見下表填滿綠色的部分)



Cake/Ink (膏狀/油墨 C/I)：少許的油墨積在杯子底部，杯中仍有少許的石墨烯膏塊，”cake” 已從玻璃棒上滑落，杯壁上附著一些油墨。



Ink (油墨 I)：大量的油墨積在杯子底部，杯中的石墨烯膏塊已經完全化掉，大量的油已經滲出，杯壁上附著了大量油墨。

(三) 實驗結果與討論：

Gr00 吸油量測定

表 8-1 Gr00 對嬰兒油的吸油量測定

Graphene (g)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
oil added (ml)	1	1	1	1	1	1	1	0.5	0.5	2	1	0.5
total oil (ml)	1	2	3	4	5	6	7	7.5	8	10	11	11.5
total oil/graphene (ml/g)	0.33	0.67	1.00	1.33	1.67	2.00	2.33	2.50	2.67	3.33	3.67	3.83
Status	P	P	P	P	P/C	P/C	C	C	C	C	C/I	I

註：表格中填滿綠色的部分代表最佳吸油度（取 C 階段的最後一項）

表 8-2 Gr00 對葵花油的吸油量測定

Graphene (g)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
oil added (ml)	1	2	1	1	1	1	1	1	1	0.5	0.5	0.5
total oil (ml)	1	3	4	5	6	7	8	9	10	10.5	11	11.5
total oil/graphene (ml/g)	0.33	1.00	1.33	1.67	2.00	2.33	2.67	3.00	3.33	3.50	3.67	3.83
Status	P	P	P	P	P	P/C	P/C	P/C	C	C	C/I	I

表 8-3 Gr00 對大豆沙拉油的吸油量測定

Graphene (g)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
oil added (ml)	1	2	1	1	1	1	1	1	1	0.5	1	0.5
total oil (ml)	1	3	4	5	6	7	8	9	10	10.5	11.5	12
total oil/graphene (ml/g)	0.33	1.00	1.33	1.67	2.00	2.33	2.67	3.00	3.33	3.50	3.83	4.00
Status	P	P	P	P	P	P/C	P/C	P/C	C	C	C/I	I

Gr25 吸油量測定

表 8-4 Gr25 對嬰兒油的吸油量測定

Graphene (g)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
oil added (ml)		1	1	1	1	1	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5
total oil (ml)		1	2	3	4	5	6	6.5	7	7.5		
total oil/graphene (ml/g)		0.33	0.67	1.00	1.33	1.67	2.00	2.17	2.33	2.50		
Status		P	P	P	P/C	C	C/I	C/I	C/I	C/I	I	

表 8-5 Gr25 對葵花油的吸油量測定

Graphene (g)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
oil added (ml)		1	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
total oil (ml)		1	2	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6	6.5	
total oil/graphene (ml/g)		0.33	0.67	1.00	1.17	1.33	1.50	1.67	1.83	2.00	2.17	
Status		P	P	P	P/C	P/C	P/C	C	C	C/I	I	

表 8-6 Gr25 對大豆沙拉油的吸油量測定

Graphene (g)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
oil added (ml)		1	1	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
total oil (ml)		1	2	3	4	4.5	5	5.5	6	6.5	7	
total oil / graphene (ml/g)		0.33	0.67	1.00	1.33	1.50	1.67	1.83	2.00	2.17	2.33	
Status		P	P	P	P/C	P/C	C	C	C/I	C/I	I	

表 8-7 Gr25 對橄欖油的吸油量測定

Graphene (g)	3	3	3	3	3	3	3
oil added (ml)	2	1	0.5	0.5	1	1	0.5
total oil (ml)	2	3	3.5	4	5	6	6.5
total oil/graphene (ml/g)	0.67	1.00	1.17	1.33	1.67	2.00	2.17
Status	P	P/C	P/C	C	C	C/I	I

Gr70 吸油量測定

表 8-8 Gr70 對嬰兒油的吸油量測定

Graphene (g)	3	3	3	3	3	3	3
oil added (ml)	1	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5
total oil (ml)	1	2	3	3.5	4	4.5	5
total oil/graphene (ml/g)	0.33	0.67	1.00	1.17	1.33	1.50	1.67
Status	P	P	P/C	P/C	C	C	I

表 8-9 Gr70 對葵花油的吸油量測定

Graphene (g)	3	3	3	3	3	3	3
oil added (ml)	1	1	1	1	1	0.5	0.5
total oil (ml)	1	2	3	4	4	4.5	5
total oil/graphene (ml/g)	0.33	0.67	1.00	1.33	1.33	1.50	1.67
Status	P	P	P/C	C	C	C/I	I

吸油度計算

吸油度 = 油(ml) / 粉末(g)

- 1) Sample1/油 1=AO_{1/1} =3.33(ml/g)
- 2) Sample1/油 2=AO_{1/2}=3.50(ml/g)
- 3) Sample2/油 1=AO_{2/1}=1.67(ml/g)
- 4) Sample2/油 2=AO_{2/2}=1.83(ml/g)
- 5) Sample3/油 1= AO_{3/1}=1.50(ml/g)
- 6) Sample3/油 2= AO_{3/2}=1.33(ml/g)

* Sample 1 : Gr00 Sample 2 : Gr25 Sample 3 : Gr70 油 1 : 嬰兒油 油 2 : 葵花油

實驗九 石墨烯吸油度/粉末比自由體積/粉末比表面積之關聯性分析

(一) 實驗目的：

比較三種石墨烯對於礦物油（嬰兒油）、植物油（葵花油、大豆沙拉油、橄欖油）的吸油度。

(二) 實驗方法（公式及計算）：

- 1. 參考相關文獻[10]，假設粉末吸油度主要與粉末的比表面積及臨界比自由體積有關，

我們提出一經驗式如下：

$$\text{吸油度} = a_{oil} \cdot (\text{表面積/g 粉末}) + b_{oil} \cdot (\text{臨界自由體積/g 粉末})$$

上式中：吸油度 = ml oil/g 粉末， a_{oil} = 吸附在粉末表面的油 (ml/cm²)，

b_{oil} = 填充在自由體積 (空隙) 內的油 (ml/cm³)，

臨界自由體積/g 粉末 = v_{fp} = percolation specific free volume

整理上式得到下式：

$$AO_{i/j} = a_j S_i + b_j v_{fp i}$$

上式中： i = Sample (1, 2, 3) j = Oil (油 1, 2)

2. 由吸油度數據 (實驗八) 及 v_{fp} 「臨界比自由體積」數據 (實驗七)，配合以上算式，並將 b_1 及 b_2 設為 1 (油填滿自由體積，故設為 1)，計算 $a_1 S_1$ 、 $a_2 S_1$ 、 $a_1 S_2$ 、 $a_2 S_2$ 、 $a_1 S_3$ 及 $a_2 S_3$ 各值。
3. 比較 $S_1/S_2/S_3$ 值，即比較三種石墨烯粉末的比表面積。
4. 比較 a_1/a_2 值，即比較礦物油 (以嬰兒油為代表) 與植物油 (以葵花油為代表) 對石墨烯表面積吸附能力之差異性。

(三) 實驗結果與討論：

1. 由實驗八吸油度數據及實驗七三種石墨烯粉末的 v_{fp} 數據，配合吸油度經驗式，

計算得到下列各值：

$$a_1 S_1 = 3.33 - 2.67 = 0.66, \quad a_1 S_2 = 1.67 - 1.33 = 0.34, \quad a_1 S_3 = 1.50 - 1.20 = 0.30$$

$$a_2 S_1 = 3.50 - 2.67 = 0.83, \quad a_2 S_2 = 1.83 - 1.33 = 0.50, \quad a_2 S_3 = 1.33 - 1.20 = 0.13$$

2. 計算 $S_1/S_2/S_3$ 值：

(1) 由嬰兒油數據：

$$a_1 S_1 / a_1 S_2 / a_1 S_3 = S_1 / S_2 / S_3 = 0.66 / 0.34 / 0.30$$

(2) 由葵花油數據：

$$a_2 S_1 / a_2 S_2 / a_2 S_3 = S_1 / S_2 / S_3 = 0.83 / 0.50 / 0.13$$

假設 $a_1 \approx a_2$ ，取 (1) 和 (2) 平均值得到： $S_1/S_2/S_3 = 0.745/0.42/0.215$

由此結果推知粉末的比表面積 Gr00 最大，Gr70 最小。Gr25 介於之間。由前面實驗三及四，三種粉末的 OM 影像分析觀察，可以互相應證一個現象：Gr00 經過球磨後，會產生許

多細小的微粒，同時容易有片狀堆疊，造成 Gr25 及 Gr70 片狀的厚度增加。以下的推估是假設三種片狀粉末 Gr00、Gr25、Gr70 的平均厚度分別為 τ_1 、 τ_2 、 τ_3 ，由實驗三、四數據可估算粉末的比表面積如下：

$$\text{片狀粉末平面面積} = \sum_i N_i A_i \quad (\text{由 OM 實驗})$$

$$\text{片狀粉末總表面積} = 2(\sum_i N_i A_i) \quad (\text{忽略片狀側面面積})$$

$$\text{片狀粉末總重量} = (\sum_i N_i A_i) \tau \cdot \rho \quad (\tau \text{ 為片狀的平均厚度，} \rho \text{ 為密度})$$

$$\text{則片狀粉末的比表面積為：} S = \frac{2(\sum_i N_i A_i)}{(\sum_i N_i A_i) \tau \cdot \rho}$$

即 $S = \frac{2}{\tau \cdot \rho}$ ，因此粉末的比表面積(S)與片狀厚度(τ)成反比。由本實驗計算的平均比表面積

$$S_1/S_2/S_3，\text{換算三種粉末的片狀平均厚度為：} \frac{1}{\tau_1} : \frac{1}{\tau_2} : \frac{1}{\tau_3} = S_1/S_2/S_3 = 0.745/0.42/0.215$$

$$\text{即 } \tau_1 : \tau_2 : \tau_3 = \frac{1}{0.745} : \frac{1}{0.42} : \frac{1}{0.215} = 1.34 : 2.38 : 4.65$$

也就是說，Gr70 因為有較多的片狀堆疊，平均厚度較大。Gr00 具有最小的片狀厚度，粉末較蓬鬆。Gr25 則介於其中。以上吸油度分析結果與 OM 的實驗可以互相呼應。

3. 計算 a_1/a_2 值：

$$(1) \text{ 由 Gr00(Sample 1)數據：} a_1 S_1 / a_2 S_1 = a_1 / a_2 = 0.66 / 0.83 = 0.80$$

$$(2) \text{ 由 Gr25(Sample 2)數據：} a_1 S_2 / a_2 S_2 = a_1 / a_2 = 0.34 / 0.50 = 0.68$$

$$(3) \text{ 由 Gr70(Sample 3)數據：} a_1 S_3 / a_2 S_3 = a_1 / a_2 = 0.30 / 0.13 = 2.31$$

取(1), (2), (3)平均值得到： $a_1/a_2 = 1.26$ ，由此結果推知，兩種廢油（嬰兒油、葵花油）對石墨烯粉末表面的潤濕能力相差不多。

五、導電油墨之製作

實驗十 廢油與溶劑之相容性

(一) 實驗目的：

選擇適當的溶劑，需要與廢油有相容性，同時能溶解保麗龍（實驗十一）

(二) 實驗方法：

1. 選取兩種溶劑：乙酸乙酯（EAC）與丙酮（Acetone）。
2. 選取廢油：礦物油（嬰兒油）、植物油（葵花油、大豆沙拉油和橄欖油）

3. 測試溶劑與各種廢油的相容性。取廢油各 10ml，加入溶劑 10ml，震盪攪拌後，靜置觀察廢油與溶劑之互溶性。

(三) 實驗結果與討論：

1. 丙酮與嬰兒油混合後，明顯分層，表示互溶性不佳。但丙酮與葵花油及橄欖油的互溶性良好，混合後溶液均勻透明無分層。
2. 乙酸乙酯 (EAC) 與各種廢油混合互溶性良好，混合後溶液均勻透明無分層現象。

表 10-1 整理廢油與兩種溶劑的相容性

溶劑 \ 廢油	嬰兒油	葵花油	沙拉油	橄欖油
丙酮	×	○		○
乙酸乙酯 (EAC)	○	○	○	○

註：完全互溶 (○)，分層 (×)

表 10-1 的結果可以解釋為：當溶劑的極性較大時（例如丙酮的 polarity index=5.1），無法與極性小的礦物油（嬰兒油）互溶。反之，選擇極性較小的溶劑（例如乙酸乙酯的 polarity index=4.4），就能夠與上述各種廢油完全互溶。

實驗十一 保麗龍/乙酸乙酯 溶液之製備

(一) 實驗目的：

調配兩種不同黏度的（保麗龍/乙酸乙酯）溶液。

(二) 實驗方法：

1. 秤取保麗龍 6g，溶解於 20ml 的乙酸乙酯溶劑中，充分攪拌，形成均勻的溶液 I。
2. 秤取保麗龍 9g，溶解於 60ml 的乙酸乙酯溶劑中，充分攪拌，形成均勻的溶液 II。
3. 比較溶液 I、II 的黏度。

(三) 實驗結果與討論：

1. 保麗龍在室溫即可迅速溶解於乙酸乙酯中，溶液 I、II 均呈透明。
2. 溶液 I 的黏度明顯高於溶液 II，因為保麗龍是一種聚合物，當保麗龍在乙酸乙酯中的濃度增加時，溶液的黏度會明顯增加。

本實驗中，溶液 I：保麗龍/乙酸乙酯=6g/20ml；溶液 II：保麗龍/乙酸乙酯=9g/60ml

因 6g/20ml > 9g/60ml，所以溶液 I 的黏度大於溶液 II。

3. 兩種溶液將作為後續調配導電油墨的稀釋液。值得一提的是，在實驗十的溶劑選擇時，需要同時考慮溶劑對保麗龍的溶解性，亦即溶劑乙酸乙酯必須與廢油有互溶性，同時乙酸乙酯必須能溶解保麗龍。

實驗十二 （石墨烯粉末/廢油）油膏之製備

（一）實驗目的：

利用廢油混合石墨烯粉末，黏合粉末使之成為石墨烯油膏（cake）。

（二）實驗方法：

1. 準備兩種石墨烯粉末，Gr00 和 Gr25。
2. 準備兩種廢油，包括礦物油（以嬰兒油為代表）及植物油（以葵花油為代表）。
3. 參考前面第四部分吸油度分析，將石墨烯粉末與廢油混合，攪拌均勻，調製成四種石墨烯油膏（cake）。

（三）實驗結果與討論：

四種石墨烯油膏，其配方組成如表 12-1 所示。

表 12-1 石墨烯油膏的配方組成

組成 油膏代號	Gr00 (g)	Gr25 (g)	嬰兒油 (ml)	葵花油 (ml)
Gr00 嬰兒油	10		33	
Gr00 葵花油	10			34
Gr25 嬰兒油		10	17	
Gr25 葵花油		10		18

表 12-1，Gr00 的吸油度明顯大於 Gr25，主要原因是 Gr00 粉末較蓬鬆。具有較大的比自由體積（specific free volume）及比表面積（specific surface area）。

實驗十三 導電油墨之製備及性能

（一）實驗目的：

利用回收保麗龍及廢油，調配石墨烯導電油墨，並探討配方組成與油墨各項性能之關聯性。

（二）實驗方法：

- (1) 準備好（保麗龍/乙酸乙酯）溶液，如實驗十一。
- (2) 準備好（石墨烯粉末/廢油）油膏，如實驗十二。
- (3) 將（石墨烯/廢油）油膏混合（保麗龍/乙酸乙酯）溶液，改變配方組成，配出各種導電油墨。
- (4) 將導電油墨塗抹在厚紙板上，評估油墨黏度和塗抹性。
- (5) 以吹風機熱風乾燥塗膜，評估密著成膜性。
- (6) 使用三用電表測量各種配方塗膜之電阻值（1cm 距離）。

（三）實驗結果與討論：

1. 依照實驗十二，利用 Gr00 及 Gr25 兩種粉末，混和兩種廢油（嬰兒油及葵花油）得到四種石墨烯油膏，再混合（保麗龍/乙酸乙酯）溶液後，調配得到六種導電油墨，如表 13-1 所示。相較於 Gr00-嬰兒油油墨及 Gr00-葵花油油墨，Gr00-嬰兒油(D)油墨及 Gr00-葵花油(D)油墨分別表示加入較多的溶劑乙酸乙酯，詳見表 13-1 的成分組成。

表 13-1 導電油墨的組成配方及塗膜性質

組成 油墨代號	Gr25 (g)	Gr00 (g)	嬰兒油	葵花油 (ml)	保麗龍 (g)	乙酸 乙酯 (ml)	$\frac{\text{保麗龍 (g)}}{\text{石墨烯 (g)}}$	電阻 (Ω)	黏度	塗抹性	密著 成膜性
Gr25-嬰兒油 油墨	10		17		1.5	10	$\frac{1.5}{10} = 0.15$	100	黏	○	×
Gr25-葵花油 油墨	10			18	1.5	10	$\frac{1.5}{10} = 0.15$	320	黏	○	×
Gr00-嬰兒油 油墨		5	16.5		0.75	5	$\frac{0.75}{5} = 0.15$	45	黏稠	×	×
Gr00-葵花油 油墨		5		17	0.75	5	$\frac{0.75}{5} = 0.15$	120	黏稠	×	×
Gr00-嬰兒油(D) 油墨		5	16.5		0.75	6	$\frac{0.75}{5} = 0.15$	40	黏	△	×
Gr00-葵花油(D) 油墨		5		17	0.75	6	$\frac{0.75}{5} = 0.15$	110	黏	△	×

備註：
塗抹性：◎(優), ○(好), △(可), ×(差)
塗抹性：○(好), △(可), ×(差)

2. 表 13-1 中，保麗龍(g)/石墨烯(g)比值固定為 0.15，塗膜中保麗龍含量很少，所以塗膜的密著成膜性不佳。

3. 表 13-1 中，導電油墨的黏度比較，Gr00 系列黏度較高，塗抹性質不好；Gr25 系列則黏度較適中，塗抹性較好。參考照片 13-1、13-2。可見經適度研磨後的石墨烯粉末，吸油度明顯變小，調製成的導電油墨黏度較適中，具有良好的塗抹性。



照片 13-1 Gr00-嬰兒油油墨 黏稠



照片 13-2 Gr25-嬰兒油油墨 黏

4. 接著探討如何改善成膜性質。選擇（Gr25 嬰兒油）油膏（Cake），混合（保麗龍/乙酸乙酯）溶液 I 或 II，改變保麗龍(g)/石墨烯粉末(g)比值為 0.5、1.0 及 1.5，調製成六種導電油墨（A, B, C, D, E, F），各成分組成如表 13-2 所示。

表 13-2 導電油墨的組成配方及塗膜性質

組成 油墨代號	Gr25 (g)	嬰兒油 (ml)	保麗龍 (g)	乙酸乙 酯 (ml)	保麗龍 (g) 石墨烯 (g)	電阻 (Ω)	黏度	塗抹性	密著 成膜性
A	2	3.4	1	3.33	1 / 2 = 0.5	95	黏稠	×	△
B	2	3.4	2	6.66	2 / 2 = 1.0	420	黏	○	○
C	2	3.4	3	10	3 / 2 = 1.5	1000	黏	○	○
D	1	1.7	0.5	3.33	0.5 / 1 = 0.5	110	微黏	◎	○
E	1	1.7	1	6.66	1 / 1 = 1.0	290	微黏	◎	○
F	1	1.7	1.5	10	1.5 / 1 = 1.5	410	稀	△	○
石墨烯粉(g)									
G1 (試藥級石墨烯粉)	1	1	0.5	3.33	0.5 / 1 = 0.5	284	稀	◎	○
G2 (試藥級石墨烯粉)	1	0.8	1	6.66	1 / 1 = 1.0	1025	稀	◎	○
備註：									
塗抹性：◎(優), ○(好), △(可), ×(差)									
塗抹性：○(好), △(可), ×(差)									

5. 表 13-2 中導電油墨的黏度隨著（保麗龍/石墨烯粉末）比值增加而下降，塗抹性質更好，塗膜的密著成膜性也大大改善。參考照片 13-3、13-4。



照片 13-3 油墨 B



照片 13-4 油墨 C

6. 表 13-2 中，比較 A、B、C 三組塗膜，或 D、E、F 三組塗膜的電阻值，當保麗龍(g)/石墨烯粉末(g)比值增加時，導電塗膜的電阻值上升，因為相對而言，石墨烯含量變少，因此塗膜的導電度下降，即電阻值上升。
7. 表 13-2 中 A、B、C 三組與 D、E、F 三組比較，後者（D、E、F）乙酸乙酯含量較高，所以油墨黏度較小，使得石墨烯的分散性質佳，進而可得到導電性較高（即電阻較低）的塗膜。
8. 定義最佳油墨所需的條件

- (1) 實驗十三中的各種油墨，以三個主要條件來判別它們是否為較好的配方：導電性、塗抹性和成膜性。雖然導電性是油墨的重要因素，但是這並不代表此油墨有良好的配方。例如，使用 Gr00 的配方的電阻較低，但是因黏度太高，無法均勻地塗在表面上，加工性也較差。因此，在選擇石墨烯時，應該考慮塗抹性，本研究以 Gr25 粉末調製的油墨表現最適當的塗抹性，其黏度較 Gr00 油墨低，均勻性優異，且塗膜的導電性也相當好。另外，Gr70 粉末並不適合用來製作油墨；此粉末的連接性較差，吸油度較小，製作出的油墨黏度過於稀薄，不容易均勻塗抹，會有垂流現象，產生厚（毛）邊。
- (2) 從表 13-2，在油墨中加入了更多的保麗龍，雖然增加了電阻值（因為每克油墨含有的石墨烯變少），但是成膜性相對的較佳。如果只考慮到導電性，油墨就會

因為成膜性差(石墨烯粉末在乙酸乙酯揮發後,容易從表面剝落)而無法使用。因此,需要在這三個主要因素中取捨、斟酌,才能調配出電阻低、黏度適中、塗抹性佳、成膜性佳的油墨,而不能只為了導電性而忽略了其餘的條件。

實驗十四 DIY 以燈泡亮度展現導電油墨之導電性

(一) 實驗目的：

DIY 組裝電池、燈泡及導電油墨塗膜,以燈泡亮度展現自製導電油墨的導電性質。

(二) 實驗方法：

1. 準備好導電油墨。
2. 將導電油墨塗佈於厚紙板上,乾燥後成為導電塗膜。
3. 組裝電路、電池、燈泡及導電塗膜。
4. 以燈泡亮度展示導電塗膜的導電性。

(三) 實驗結果與討論：



照片 14-1 導電塗膜



照片 14-2 組裝電路及燈泡亮度展示

柒、 結論

創新的構想,本研究首次提出利用廢油和保麗龍,結合次級品石墨烯粉末,調製導電油墨。重要結論如下：

(實驗一二): Gr00 石墨烯粉末經過 2.5 小時 (Gr25) 及 7 小時 (Gr70) 的球磨程序後,三種粉末的 C、N、H、O 元素組成並沒有明顯的改變。在球磨過程,也未明顯改變石墨烯粉末的結晶型態。

(實驗三四)：三種石墨烯粉末的片狀面積分佈有差異。Gr70 細小石墨烯片最多，同時也出現大面積的堆疊石墨烯片。Gr00 大片的區塊最少，片狀面積分佈較屬常態分佈。

(實驗五六七)：對相同重量的粉末而言，當石墨烯較蓬鬆時（例如 Gr00），粉末間較能有效相連，因此在同樣的壓縮高度 (h) 時能得到較低的電阻。反之，當 Gr00 經過球磨後（例如 Gr25 及 Gr70），會產生許多很細小的粉末，而且容易與大片粉末堆疊，因此在 h 增大時，會很快減少連接性。三種粉末的臨界比自由體積，以 Gr00 最大，Gr70 最小。

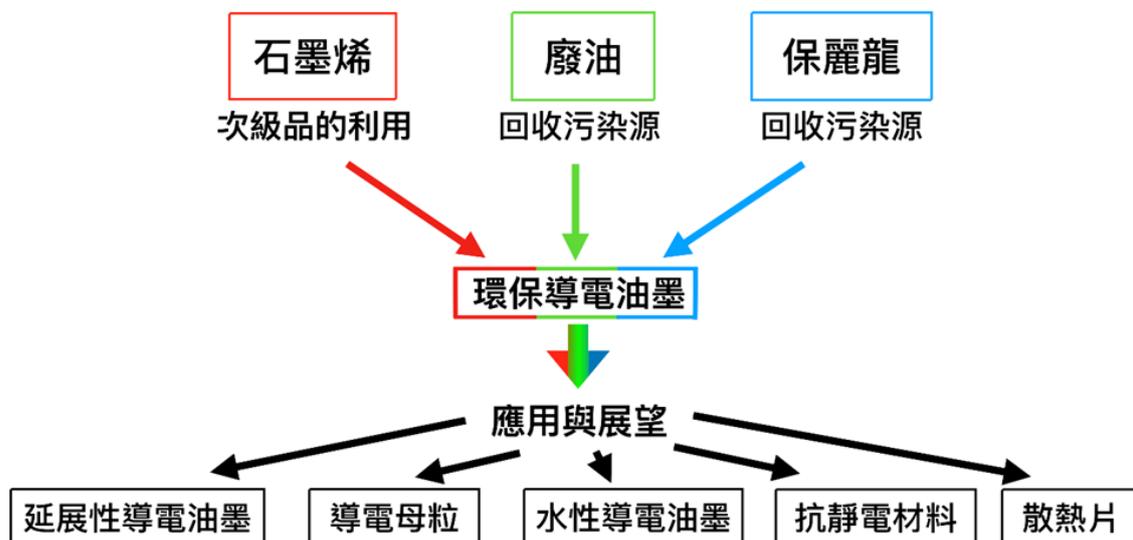
(實驗八九)：Gr00 對嬰兒油、葵花油及大豆沙拉油的吸油度較大；Gr25 對嬰兒油、葵花油及大豆沙拉油的吸油度大約只有 Gr00 的一半；Gr70 對嬰兒油與葵花油的吸油度更小一些。

礦物油、植物油都能有效潤濕石墨烯粉末的表面。潤濕能力差異不大。Gr00 粉末的比表面積最大，Gr70 最小，Gr25 介於兩者之間。

(實驗十~十四)：乙酸乙酯與本研究中各種廢油的互溶性良好，因此我們選擇乙酸乙酯當成溶劑，將廢棄回收的保麗龍溶解於乙酸乙酯中，成為透明溶液。形成的（保麗龍/乙酸乙酯）溶液作為後續調配導電油墨的稀釋液，並且有效改善油墨的成膜性。使用廢油製備的石墨烯油墨，混合加入(保麗龍/乙酸乙酯)溶液，調製導電油墨。導電油墨的配方組成會影響油墨的黏度、塗抹性、成膜性及導電性。

捌、 總結與未來展望

本研究，我們找到了一個回收保麗龍與廢油的新途徑，且導電油墨之塗抹性與導電性皆有成效。不過，這個研究尚在發展階段，在未來有很多拓展的可能性。



玖、 參考資料及其他

1. Chen, Shyh-Wei, Shiu-an-Wu Chang, Yu-Ling Yang, Shao-Wen Chang, and Jason Hoy, eds. "Marine Pollution Control in Taiwan ." . Translated by Peter Morehead. *Environmental Policy Monthly*, April 2016.
<https://www.epa.gov.tw/DisplayFile.aspx?FileID=D242DC28065474BB&P=3adfebd1-bb48-46e2-bb80-bf78f02fbaaf>.
2. Al Fartoosi, Farhan M.. "The impact of maritime oil pollution in the marine environment: case study of maritime oil pollution in the navigational channel of Shatt Al-Arab" (2013). World Maritime University Dissertations. 318. http://commons.wmu.se/all_dissertations/318
3. “廢油回收” 我們的島. Accessed February 29, 2020. <https://ourisland.pts.org.tw/關鍵字/廢油回收>.
4. Stewart, C.A. (2019). Hungry for Styrofoam: Mealworm’ s Solution to the Great Pacific’ s Garbage. *Open Access Library Journal*, 6: e4552. <https://doi.org/10.4236/oalib.1104552>
5. Savoldelli, James, Drew Tomback, and Hugh Savoldelli. “Breaking down Polystyrene through the Application of a Two-Step Thermal Degradation and Bacterial Method to Produce Usable Byproducts.” *Waste Management* 60 (2017), 123 – 26.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.04.017>.
6. Tuan Sang Tram, Naba Kumar Dutta, Namita Ray Choudhury. “Graphene inks for printed flexible electronics: Graphene dispersions, ink formulations.” *Advances in Colloids and Interface Science* 261(2018), 41 – 61.
7. 石墨：<https://www.mindat.org/show.php?id=1740&ld=1&pho=>
8. 石墨結構：<https://baike.mysteel.com/doc/view/32997.html>
9. Graphene XRD: https://www.researchgate.net/figure/XRD-patterns-of-graphite-graphene-oxide-and-graphene_fig1_263509024
10. 吸油度：Hansen, Tony. “Test Method for Oil Absorption of Pigments by Spatula Rub-Out.” *Oil Absorption (Spatula) - OLAD*, n.d.<https://doi.org/10.1520/d0281>.

【評語】 052608

本作品探討利用過期廢油及保麗龍，配合導電導熱性優異的石墨烯粉末，製作環保導電油墨。內容包括有：探討石墨烯的結晶物性、元素組成及粉末微觀片狀形態；探討石墨烯粉末的導電性與其片狀形態之關聯性；測試石墨烯的吸油度，利用廢油混合石墨烯粉末等自製導電油墨。本研究具有創新性，研究架構合理明確，與資源循環概念，有助於提升資源效益與環境保護的目的。整體研究品質佳，以廢油與保麗龍結合石墨烯製作環保導電油墨之研究動機佳，但可加強了解此環保導電油墨未來在大量製造過程中可能遇到的問題與未來應用之可行性及耐久性，實驗設計考慮之因子周全，建議研究結果盡可能用量化方式呈現並使用統計方法進行分析，研究設計與說明，應能詳細具體說明各個實驗的主軸與控制條件及變數。實驗結果應依研究架構之五大類做彙整討論，較能具體歸納研究結果。原始數據未經果文字說明與統計分析，難以下結論。討論部分佳建議可以再加強研究結果與文獻之討論比較。本作品並以燈炮亮度展現導電油墨之導電性，但作品說明書並未對此結果作一比較與討論。應考慮未來大量生產時廢油來源取得的可行性及品質穩定性。

摘要

我們嘗試自製導電油墨，利用廢油混合石墨烯粉末，同時也利用保麗龍及適當溶劑，調製成溶液作為稀釋及成膜劑。初步我們已成功得到性能不錯的導電塗膜，並自己組裝電路，由燈泡亮度展示塗膜的導電性。

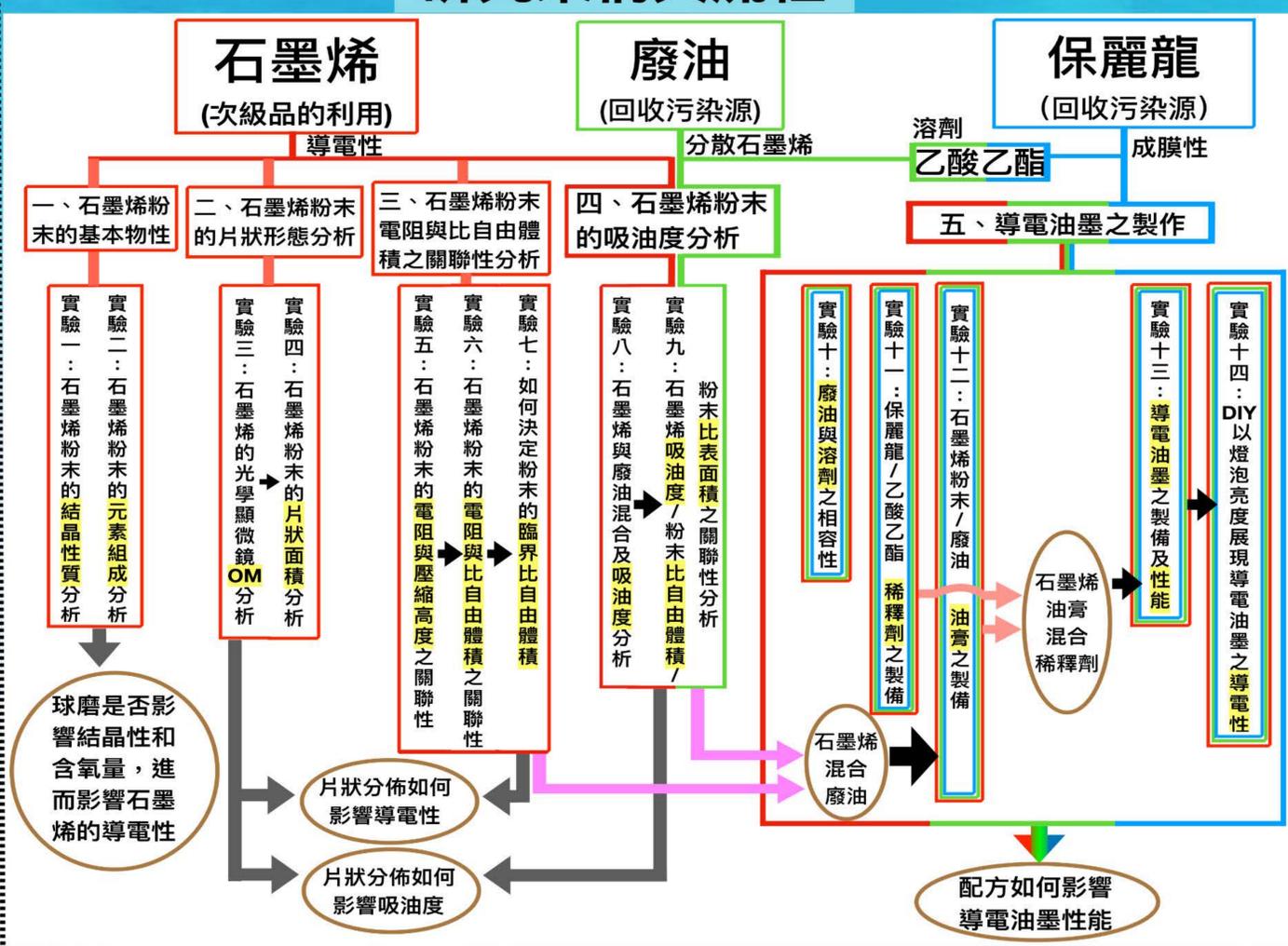
研究動機與目的

保麗龍與廢油為海洋主要污染源，我們思考可否利用廢油與保麗龍，結合石墨烯次級品粉末，製作導電油墨，達到創新與環保的目的。

研究藥品

- 石墨烯：
- Gr00- 未磨
 - Gr25- Gr00 球磨 2.5 小時
 - Gr70- Gr00 球磨 7 小時
- 礦物油: 嬰兒油
- 植物油: 葵花油、橄欖油、大豆沙拉油
- 保麗龍、乙酸乙酯

研究架構與流程



研究方法、結果與討論

一、石墨烯粉末的基本物性

實驗一 石墨烯粉末結晶性質分析

了解兩種石墨烯粉末 (Gr00, Gr70) 的結晶性質有何差異。

Gr00 及 Gr70 粉末的廣角 XRD 圖 (intensity vs 2θ) 如圖 1-1，兩種粉末結晶型態相同，繞射 peak 發生在 $2\theta = 26.5^\circ, 44.2^\circ, 54.7^\circ$ ，尤其是 $2\theta = 26.5^\circ$ 時，峰值強度 (intensity) 最強。圖 1-1 中 $2\theta = 26.5^\circ$ 的 peak 來自 (002) 晶面，對應的是層間距，而 $2\theta = 44.2^\circ$ 及 54.7° 的兩個小 peak 分別來自 (100) 晶面與 (004) 晶面。

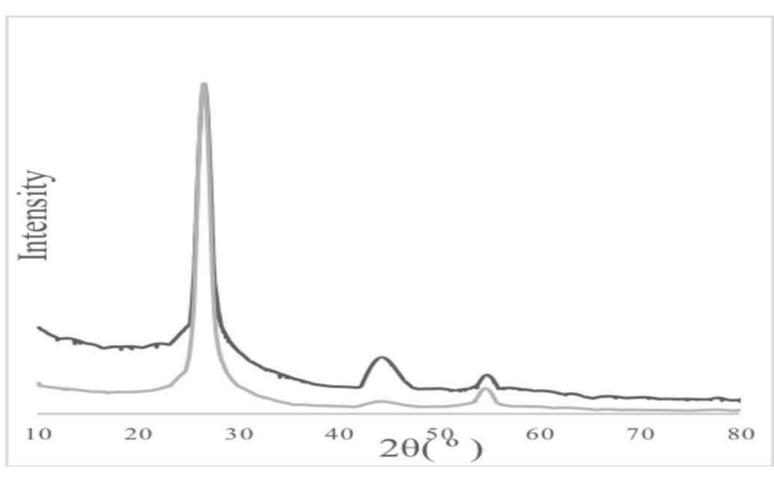


圖 1-1 比較 Gr00 (—) 及 Gr70 (—) 的晶體結構

實驗二 石墨烯粉末的元素組成分析

了解三種石墨烯粉末 (Gr00、Gr25、Gr70) 的元素組成。

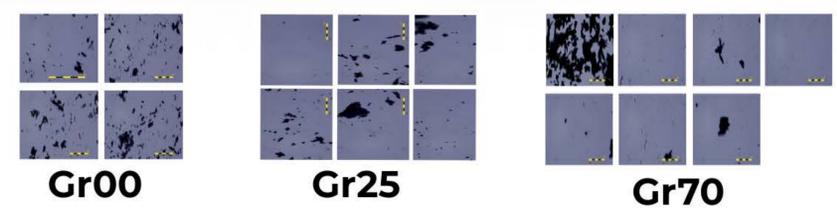
本實驗利用元素分析儀 (型號 elementa vario EL cube)，量測三種石墨烯粉末的元素組成及含氧量。

Sample code	N%	C%	H%	O%
Gr00	0.08	99.73	0.66	1.41
Gr25	0.07	99.71	0.71	1.40
Gr70	0.07	99.30	0.69	1.11

由此元素組成分析表可以得知，雖然經過不同時間的球磨後，石墨烯粉末的顆粒大小改變，但是其各元素組成及氧含量並不會因球磨處理而產生明顯的變化。

二、石墨烯粉末的片狀形態分析

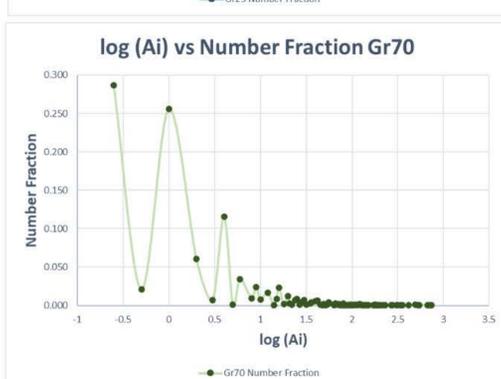
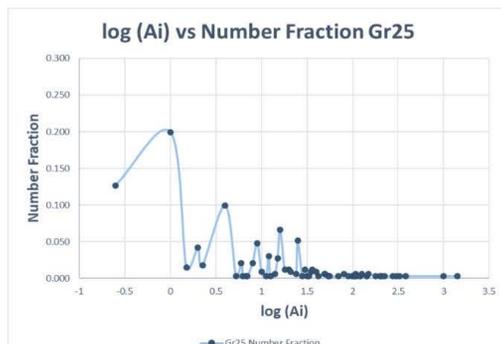
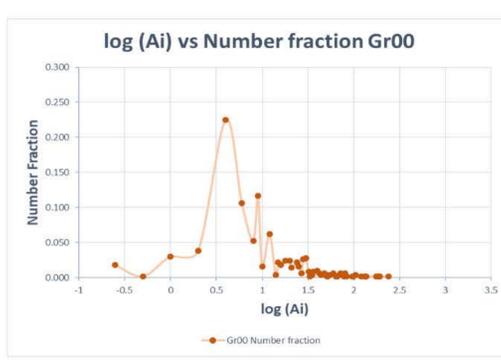
實驗三 石墨烯粉末的光學顯微鏡 (OM) 分析



實驗四 石墨烯粉末的片狀面積分析

從 OM 得到的照片分析三種石墨烯粉末的片狀面積分佈。

1. 計算各種片狀面積 ($A_i, \mu m^2$) 的石墨片個數 (N_i)。
2. 計算出數目分率。 (Number fraction = $\frac{N_i}{\sum_i N_i}$)
3. 將 Number fraction 對應 $\log(A_i)$ 作圖。

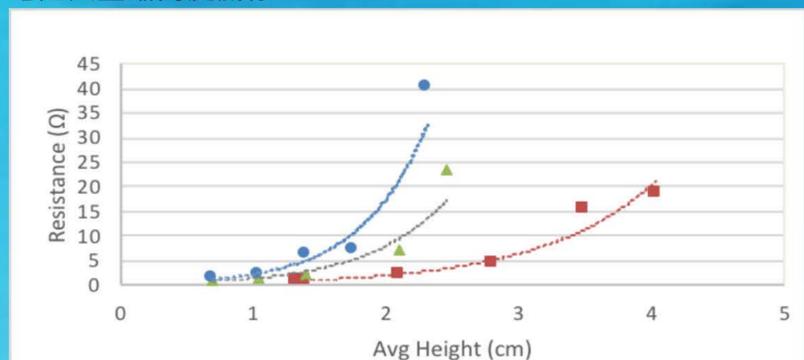


1. Gr70 有許多大面積的石墨片，因長時間球磨後產生更多更細小的粉末，同時因表面能變大而使粉末更易堆疊。
2. Gr00 大片的區塊最少
3. Gr25 的片面積分佈圖出現少數大片面積 ($>300 \mu m^2$) 的石墨片。
4. 三種粉末中，細小片 ($<0.5 \mu m^2$) 比例最高者為 Gr70，Gr25 其次，而 Gr00 個數分佈主要集中在面積 $4-12 \mu m^2$ 區域。

三、石墨烯粉末電阻與比自由體積 (Specific Free Volume) 之關聯性分析

實驗五 比較石墨烯粉末在杯中壓縮高度 (h) 如何影響其電阻

圖 5-1 相同重量的 Gr00 (■)、Gr25(▲)及 Gr70(●)的比較，電阻與壓縮高度關係



由圖 5-1，可發現在相同的 h，Gr70 電阻最大，Gr00 電阻最低，Gr25 介中。

實驗六 石墨烯粉末的電阻與比自由體積之關聯性

由壓縮高度 (h) 換算成比自由體積 (specific free volume)

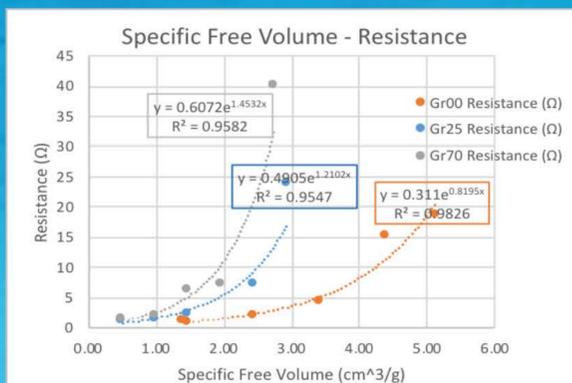
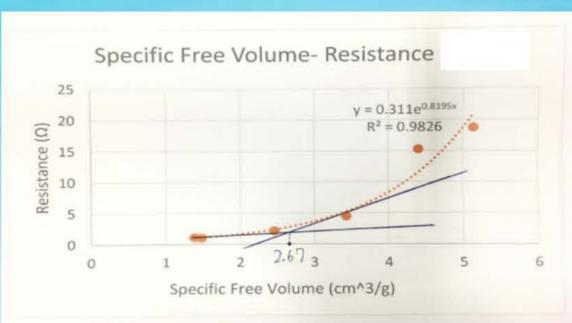


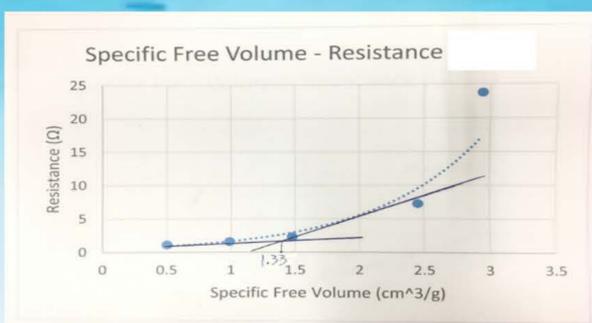
圖 6-1 Gr00, Gr25, Gr70的疊圖比較，電阻與比自由體積關係

由圖 6-1，對相同重量的粉末而言，Gr00 隨著 v_f 增加，電阻上升趨勢較緩。Gr25 及 Gr70 粉末隨著 v_f 增加，電阻上升趨勢較快，尤其是 Gr70 會有較多的細小粉末及片狀堆疊情形， v_f 增加時，電阻上升很快。

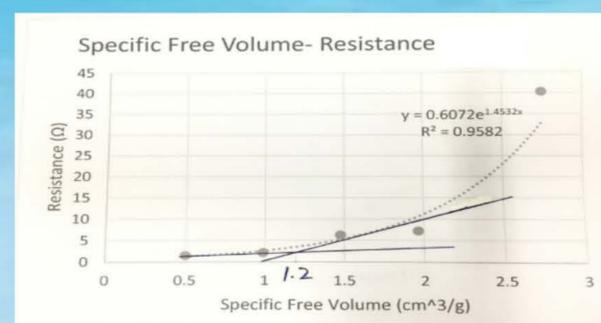
實驗七 如何決定粉末的臨界比自由體積 (Percolation Specific Free Volume, v_{fp})



由圖 7-1 得到 Gr00 $v_{fp} = 2.67 (cm^3/g)$



由圖 7-2 得到 Gr25 $v_{fp} = 1.33 (cm^3/g)$



由圖 7-3 得到 Gr70 $v_{fp} = 1.20 (cm^3/g)$

四、石墨烯粉末的吸油度分析

實驗八 吸油度如何測定？

1. 定量的石墨烯粉末放於燒杯內，慢慢滴入油，以玻棒攪拌均勻混合，觀察記錄混合狀態。
2. 以下方的判別基準來區分 石墨烯 / 油 的混合狀態。



Powder Chunk (粉末團塊；P)

Powder Chunk / Cake (粉末團塊 / 膏狀；P/C)

Cake (膏狀；C)

Cake / Ink (膏狀 / 油墨；C/I)

Ink (油墨；I)

表8-1 Gr00對嬰兒油的吸油量測定

Graphene (g)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
oil added (ml)	1	1	1	1	1	1	0.5	0.5	2	1	0.5	
total oil (ml)	1	2	3	4	5	6	7	7.5	8	10	11	11.5
total oil/graphene (ml/g)	0.33	0.67	1.00	1.33	1.67	2.00	2.33	2.50	2.67	3.33	3.67	3.83
Status	P	P	P	P	P/C	P/C	C	C	C	C	C/I	I

3. 吸油度定為表格中綠色欄 (取 C 階段的最後一項)
4. 三種石墨烯對兩種廢油的吸油度結果如下：
吸油度 = 油(ml) / 粉末(g)

- | | |
|---------------------------------|-----------------|
| 1. Sample1/油1=AO1/1=3.33(ml/g) | Sample 1 : Gr00 |
| 2. Sample1/油2=AO1/2=3.50(ml/g) | Sample 2 : Gr25 |
| 3. Sample2/油1=AO2/1=1.67(ml/g) | Sample 3 : Gr70 |
| 4. Sample2/油2=AO2/2=1.83(ml/g) | 油1: 嬰兒油 |
| 5. Sample3/油1= AO3/1=1.50(ml/g) | 油2: 葵花油 |
| 6. Sample3/油2= AO3/2=1.33(ml/g) | |

實驗九 石墨烯吸油度/粉末比自由體積/粉末比表面積之關聯性分析

參考相關文獻[10]，假設粉末吸油度主要與粉末的比表面積及臨界比自由體積有關，我們提出一經驗式如下：

$$\text{吸油度} = a_{oil} \cdot (S_i) + b_{oil} \cdot (v_{fpi})$$

a_{oil} = 吸附在粉末表面的油 (ml/cm²)

b_{oil} = 填充在自由體積 (空隙) 內的油 (ml/cm³)

S_i = sample 粉末 i 的比表面積

v_{fpi} = sample 粉末 i 的臨界比自由體積

由吸油度數據 (實驗八) 及 v_{fp} 「臨界比自由體積」數據 (實驗七)，代入上述經驗式，並將 b_1 及 b_2 設為 1 (油填滿自由體積)，計算得到各 $a_{oil} \cdot S_i$ ：

$$\begin{aligned} a_1 S_1 &= 3.33 - 2.67 = 0.66, & a_1 S_2 &= 1.67 - 1.33 = 0.34, & a_1 S_3 &= 1.50 - 1.20 = 0.30 \\ a_2 S_1 &= 3.50 - 2.67 = 0.83, & a_2 S_2 &= 1.83 - 1.33 = 0.50, & a_2 S_3 &= 1.33 - 1.20 = 0.13 \end{aligned}$$

估算 $S_1/S_2/S_3$ ，值為 0.745/0.42/0.215; Gr00 比表面積最大，Gr70 最小

為什麼Gr70的比表面積最小？

Gr00經過球磨後，會產生許多細小的微粒片，同時容易有片狀堆疊，造成Gr25及Gr70片狀的厚度增加。

假設Gr00、Gr25、Gr70的平均厚度分別為 τ_1 、 τ_2 、 τ_3

由OM分析可估算粉末的比表面積為：

$$S = \frac{2(\sum N_i A_i)}{(\sum N_i A_i) \tau \cdot \rho} \quad (\rho \text{ 為密度; 忽略片狀側面面積}), \text{ 即 } S = \frac{2}{\tau \cdot \rho}$$

因此粉末的比表面積(S)與片狀厚度(τ)成反比。由前面吸油度推估的 $S_1/S_2/S_3$ 值，換算三種粉末的片狀平均厚度比值為：

$$\tau_1 : \tau_2 : \tau_3 = 1.34 : 2.38 : 4.65$$

即Gr70因為有較多的片狀堆疊，平均厚度較大。Gr00具有最小的片狀厚度，粉末較蓬鬆。Gr25則介於其中。

五、導電油墨之製作

實驗十、十一（保麗龍 / 溶劑）溶液之製備；作為稀釋液及成膜劑。

* 如何選擇溶劑？

表10-1 整理廢油與兩種溶劑的相容性

溶劑 \ 廢油	嬰兒油	葵花油
丙酮	×	○
乙酸乙酯 (EAC)	○	○

註：完全互溶 (○), 分層 (×)

綜合(1)(2)需求，選擇EAC（乙酸乙酯）為溶劑，調配 保麗龍 / EAC 溶液 I 及 II。

溶液 I: 6g 保麗龍溶解於 20ml 的 EAC 溶劑。
溶液 II: 9g 保麗龍溶解於 60ml 的 EAC 溶劑。

實驗十二（石墨烯 / 廢油）油膏之製備；將廢油吸附結合於石墨烯中。

依據前面的「吸油度分析」，利用廢油混合石墨烯粉末，黏合粉末使之成為石墨烯油膏 (cake)

油膏代號 \ 組成	Gr00 (g)	Gr25 (g)	嬰兒油 (ml)	葵花油 (ml)
Gr00 嬰兒油	10		33	
Gr00 葵花油	10			34
Gr25 嬰兒油		10	17	
Gr25 葵花油		10		18

表12-1 石墨烯油膏的配方組成

由表12-1，Gr00 的吸油度明顯大於Gr25，主要原因是Gr00粉末較蓬鬆。具有較大的比自由體積及比表面積。

實驗十三 導電油墨之製備及性能；配方組成/塗抹性/密著成膜性/電阻之關聯。

表13-1 導電油墨的組成配方及塗膜性質

油墨代號 \ 組成	Gr25 (g)	Gr00 (g)	嬰兒油 (ml)	葵花油 (ml)	保麗龍 (g)	乙酸乙酯 (ml)	保麗龍 (g) / 石墨烯 (g)	電阻 (Ω)	黏度	塗抹性	密著成膜性
Gr25-嬰兒油 油墨	10		17		1.5	10	1.5 / 10 = 0.15	100	黏	○	×
Gr25-葵花油 油墨	10			18	1.5	10	1.5 / 10 = 0.15	320	黏	○	×
Gr00-嬰兒油 油墨		5	16.5		0.75	5	0.75 / 5 = 0.15	45	黏稠	×	×
Gr00-葵花油 油墨		5		17	0.75	5	0.75 / 5 = 0.15	120	黏稠	×	×
Gr00-嬰兒油(D) 油墨		5	16.5		0.75	6	0.75 / 5 = 0.15	40	黏	△	×
Gr00-葵花油(D) 油墨		5		17	0.75	6	0.75 / 5 = 0.15	110	黏	△	×

備註：
塗抹性：◎(優), ○(好), △(可), ×(差)
密著成膜性：◎(好), △(可), ×(差)



照片 13-1 Gr00-嬰兒油 油墨，黏稠



照片 13-2 Gr25-嬰兒油 油墨，黏

(1) 將（石墨烯 / 廢油）油膏混合（保麗龍 / EAC）溶液，調配各種導電油墨

(2) 將導電油墨塗抹在厚紙板上，評估塗抹性，密著成膜性及電阻值（1cm 距離）

由表13-1，導電油墨的黏度比較，Gr00 系列黏度較高，塗抹性質不好；Gr25 系列則黏度較適中，塗抹性較好。

表13-2 導電油墨的組成配方及塗膜性質

油墨代號 \ 組成	Gr25 (g)	嬰兒油 (ml)	保麗龍 (g)	乙酸乙酯 (ml)	保麗龍 (g) / 石墨烯 (g)	電阻 (Ω)	黏度	塗抹性	密著成膜性
A	2	3.4	1	3.33	1 / 2 = 0.5	95	黏稠	×	△
B	2	3.4	2	6.66	2 / 2 = 1.0	420	黏	○	○
C	2	3.4	3	10	3 / 2 = 1.5	1000	黏	○	○
D	1	1.7	0.5	3.33	0.5 / 1 = 0.5	110	微黏	◎	○
E	1	1.7	1	6.66	1 / 1 = 1.0	290	微黏	◎	○
F	1	1.7	1.5	10	1.5 / 1 = 1.5	410	稀	△	○

備註：
塗抹性：◎(優), ○(好), △(可), ×(差)
密著成膜性：◎(好), △(可), ×(差)

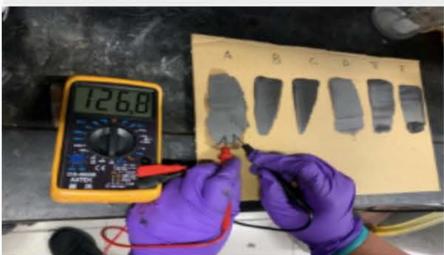


照片13-3 油墨B

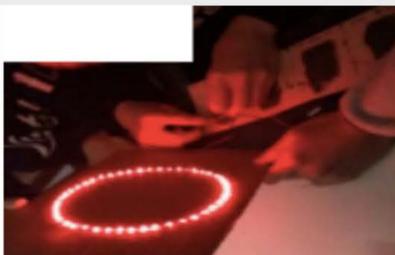
• 表13-2中導電油墨的黏度隨著（保麗龍/石墨烯粉末）比值增加而下降，塗抹性質更好，塗膜的密著成膜性也大大改善。

• 當保麗龍(g)/石墨烯粉末(g)比值增加時，導電塗膜的電阻值上升。石墨烯含量變少，因此塗膜的導電度下降，即電阻值上升。

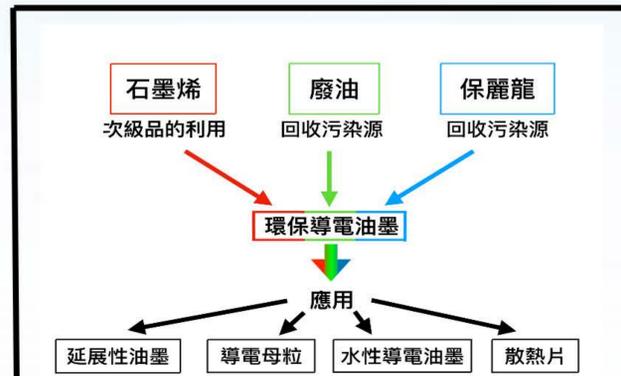
實驗十四 DIY以燈泡亮度展現導電油墨之導電性



照片14-1 導電油墨塗膜



照片14-2 組裝電路及燈泡亮度展示



結論

- （實驗一、二）：Gr00石墨烯粉末經過2.5小時（Gr25）及7小時（Gr70）的球磨程序後，三種粉末的C、N、H、O元素組成並沒有明顯的改變。在球磨過程中，也並未明顯改變石墨烯粉末的結晶型態。
- （實驗三、四）：三種石墨烯粉末的片狀面積分佈有差異。Gr70細小石墨烯片最多，同時也出現大面積的堆疊石墨烯片。Gr00大片的區塊最少，片狀面積分佈較屬常態分佈。
- （實驗五、六、七）：三種粉末的臨界比自由體積 (v_{fp}) 分別為：Gr00： $v_{fp}=2.67$ (cm³/g)；Gr25： $v_{fp} 1.33$ (cm³/g)；Gr70： $v_{fp} =1.20$ (cm³/g)。臨界比自由體積，以Gr00最大，Gr70最小。
- （實驗八、九）：Gr00對嬰兒油、葵花油及大豆沙拉油的吸油度較大；Gr25對嬰兒油、葵花油及大豆沙拉油的吸油度大約只有Gr00的一半；Gr70對嬰兒油與葵花油的吸油度更小一些。礦物油、植物油都能有效潤濕石墨烯粉末的表面，且潤濕能力差異不大。Gr00 粉末的比表面積最大，Gr70最小，Gr25介於兩者之間。
- （實驗十~十四）：EAC與本研究中各種廢油的互溶性良好，因此我們選擇EAC當成溶劑，將廢棄回收的保麗龍溶解於EAC中，成為透明溶液。形成的（保麗龍/EAC）溶液作為後續調配導電油墨的稀釋液，並且有效改善油墨的成膜性。使用廢油製備的石墨烯油膏，混合加入（保麗龍/EAC）溶液，調製導電油墨。導電油墨的配方組成會影響油墨的黏度、塗抹性、成膜性及導電性。

未來展望

- 加入延展性高的廢塑膠，例如PE膜，藉此提昇油墨的延展性。
- 研發水性導電油墨。
- 改變油墨配方，擴展其應用範圍，如製作導電母粒，散熱片，環保漆等。

參考資料

- Chen, S.-W., Chang, S.-W., Yang, Y.-L., Chang, S.-W., & Hoy, J. (Eds.). (2016, April). Marine Pollution Control in Taiwan. (P. Morehead, Trans.) Environmental Policy Monthly. Retrieved from <https://www.epa.gov.tw/DisplayFile.aspx?FileID=D242DC28065474BB&P=3adfeb1-bb48-46e2-bb80-bf78f02fbaaf>
- Fartosi, F. M. A. (n.d.). The impact of maritime oil pollution in the marine environment: case study of maritime oil pollution in the navigational channel of Shatt Al-Arab. Retrieved from http://commons.wmu.se/all_dissertations/318
- 廢油回收. (n.d.). Retrieved from <https://ourisland.pts.org.tw/關鍵字/廢油回收>
- Stewart, C. A. (2019). Hungry for Styrofoam: Mealworm's Solution to the Great Pacific's Garbage. OALib, 06(01), 1-7. doi: 10.4236/oalib.1104552
- Savoldelli, J., Tomback, D., & Savoldelli, H. (2017). Breaking down polystyrene through the application of a two-step thermal degradation and bacterial method to produce usable byproducts. Waste Management, 60, 123-126. doi: 10.1016/j.wasman.2016.04.017
- Tran, T. S., Dutta, N. K., & Choudhury, N. R. (2018). Graphene inks for printed flexible electronics: Graphene dispersions, ink formulations, printing techniques and applications. Advances in Colloid and Interface Science, 261, 41-61. doi: 10.1016/j.cis.2018.09.003
- Graphite. (n.d.). Retrieved from <https://www.mindat.org/show.php?id=1740&id=1&pho=>
- 石墨結構: <https://baike.mysteel.com/doc/view/32997.html>
- Graphene XRD: https://www.researchgate.net/figure/XRD-patterns-of-graphite-graphene-oxide-and-graphene_fig1_263509024
- 吸油度: Hanson, T. (n.d.). Oil Adsorption (Spatula) - OLAD. Retrieved from https://digitalfire.com/4sight/tests/ceramic_test_oil_adsorption_spatula.html