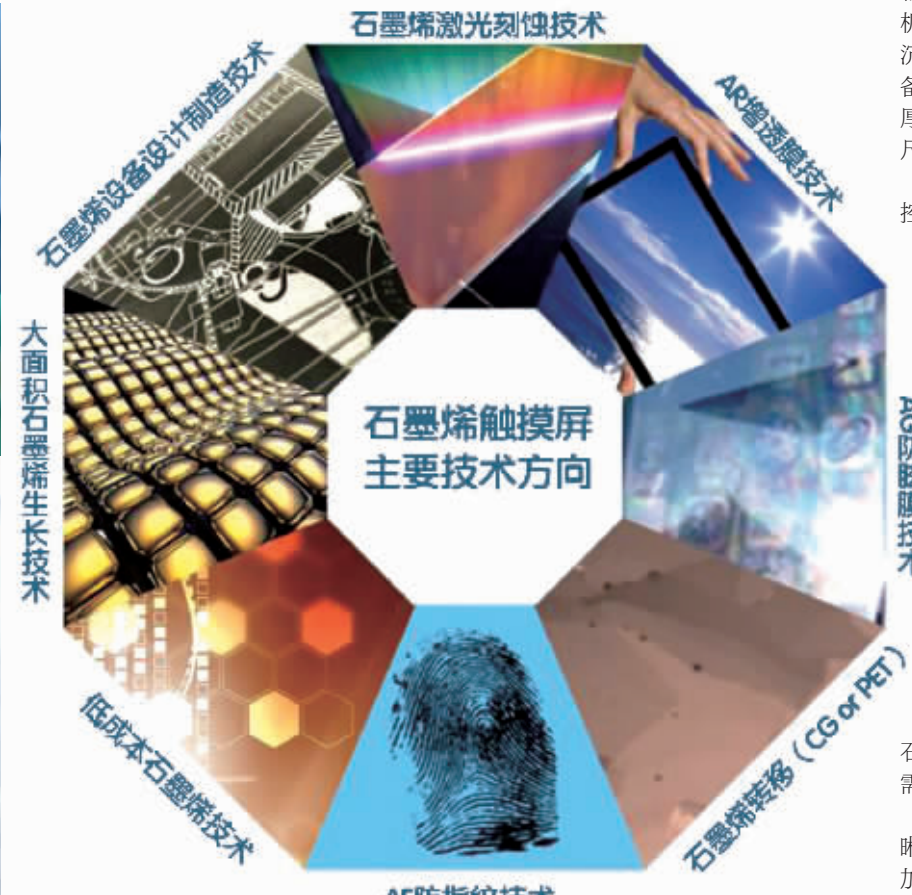


石墨烯处于产业化攻坚阶段

□招商证券 张士宝 孙恒业

石墨烯是新材料领域一颗耀眼的新星。由于具备众多优异的力学、光学、电学和微观量子性质,石墨烯有望在电子、新能源、高端制造、医疗等领域展开多种应用。未来下游应用市场有望达到万亿元级别,预计最先将应用于太阳能透明电极、散热材料和触摸屏等领域。

石墨烯目前处于产业化攻坚阶段,在技术、工艺和产业链对接方面需要投入大量资源。产业化的关键和难点是相关材料的制备、转移技术和上下游产业链整合。美国、英国、中国、日本和韩国等国家的产业化开发处于相对前列。涉及石墨烯业务的上市公司较多,但均处于研发试验或新涉阶段,尚未对业绩构成实质性影响。



新材料领域的重大突破

石墨烯是由单层碳原子构成的六角形蜂巢晶格的平面二维材料,结构稳定,各项物理性质优异。石墨烯的发现颠覆了凝聚态物理学界既往的二维材料不能在有限温度下存在的观念。

石墨烯具备众多优异的力学、光学、电学和微观量子性质,是目前最薄也是最坚硬的纳米材料,同时具备透光性好、导热系数高、电子迁移率高、电阻率低、机械强度高等众多普通材料不具备的性能,未来有望在电极、电池、晶体管、触摸屏、太阳能、传感器、超轻材料、医疗、海水淡化等众多领域应用,是最有前景的先进材料之一。

石墨烯材料分为两类,一类是由单层或多层石墨烯构成的薄膜,另一种是由多层石墨烯构成的微片。石墨烯薄膜又分为单晶薄膜和多晶薄膜。其中单晶薄膜可以用于集成电路等电子领域,但是产业化尚待时日。而多晶薄膜有望在5-10年内实现产业化应用,替代ITO玻璃用于制造触摸屏(特别是柔性制造屏)和其他需要透明电极的领域。除了纯石墨烯之外,另外还有很多石墨烯衍生物,未来也会有较为广泛的应用。

总体而言,石墨烯应用领域将主要集中在电

子、新能源、生物医疗、高精度制造业、水处理等高精尖技术领域。

传感器方面,纳米传感器尺寸小、精度高。原子级别的传感器与普通传感器相比,具备多种独有的微观性质,显著拓宽了传感器的应用领域。纳米传感器可广泛应用于生物、化学、机械、航空、军事等方面。纳米传感器主要包括纳米磁敏传感器、纳米生物传感器和纳米光纤传感器。纳米传感器尺寸主要取决于探针针头大小,传感器尺寸可显著减小,同时感应时间大大缩短,满足微观高精度测量需要。随着工业生产和环境监测的需要,纳米气敏传感器的研发获得了长足的进展,未来有望率先实现商业化应用。

目前已经有用化学气相沉积法在分散有催化剂的SiO2/Si片上制得的单个的单壁碳纳米管。此种碳纳米管使得传感器在复杂的气体环境中具有选择性,区分度和灵敏度较之传统的传感器显著提升。

单壁碳纳米管具有优异的电子、机械、光学等性能,但是纳米管制备一直是难点。实现结构和性质可控的制备是单壁碳纳米管应用的基础和关键,同时也成为碳纳米管研究和应用发展的

瓶颈。

石墨烯良好的导电性能和透光性能,使其在透明导电电极方面有非常好的应用前景。试验证明,石墨烯比表面积高达2600平方米/克,导电性极高,且储能效率是现有材料的近两倍,是理想的电极材料。石墨烯在取代其他电极材料方面有广阔的应用前景,即便是目前商用超级电容器使用的活性炭等材料,比表面积也不过1000-1800平方米/克,石墨烯的电学综合性能显著超越当前的各种材料。

传统电极材料多采用ITO(锡锡氧化物)。铟元素价格昂贵,且较为稀有。行业正在寻找一种成本更低的材料以替代ITO。石墨烯以其独有的导电透明性质成为备选材料。采用石墨烯制成的透明电极,不仅具备传统电极的导电特性,同时还可以弯曲折叠,在搭建过程中可与建筑构成一体化,更加经济和实用。透明导电电极不仅应用于太阳能领域,同时还可应用在触摸屏、液晶屏、发光LED和超级电容等多种光电领域。目前全球实验室将石墨烯电极应用至上述多类型产品,包括触摸屏和超级电容。若能成功商业化,未来有望改变电子行业制造格局。

伸至移动智能穿戴设备领域。在未来的触摸屏领域,石墨烯电容式触摸屏有望替代现有的氧化铟锡(ITO)透明电极。

石墨烯触摸屏研究处于前列的国家有美国、英国、日本和韩国。目前开始产业化的公司有韩国三星、日本索尼、二维碳素、美英的Cambrios Tec以及3M。日本东丽、东芝、索尼产研和信越化学、三星等厂商在石墨烯研究方面进展迅速。近期有报道称,IBM公司研制出首款由石墨烯圆片制成的集成电路。科学家预测,这项突破可能预示着未来有望采用石墨烯圆片来替代硅晶片。这块集成电路建立在一块碳化硅上,并且由一些石墨烯场效应晶体管组成。最新的石墨烯集成电路混频最多可达10G赫兹,承受125摄氏度的高温。

未来石墨烯集成电路有望使智能手机、平板电脑和可穿戴电子设备等电子终端运行速度更高、能效更低、成本更低。

生物传感器是生命分析化学及生物医学领域中的重要研究方向,已广泛应用于临床疾病诊断和治疗研究。石墨烯制成的生物传感器对生命分析领域的快速发展具有重要现实意义。在基因组测序技术领域,最近成功开发出来的DNA探测器,是一种以石墨烯为基础的场效应类晶体管设备,能探测DNA链的旋转和位置结构。该探测器利用石墨烯的电学性质,成功实现检测DNA序列的微观功能。

苏州纳米研究所研究出使用PEG包被荧光标签的纳米石墨烯片(NGS)在体内的作用,在活体内异种皮肤肿瘤移植荧光成像中,NGS表现出了高肿瘤细胞摄取率。尽管对这种新型碳纳米材料在体内表现还需要更多的认知以及长期的毒性研究,但是此种方法为石墨烯在诸如肿瘤治疗的生物医学领域提供了方向。

此外,石墨烯由于其超高的载流子迁移率和导热效率,未来有望成为LED导热领域的新型应用材料。

产业化尚待时日

技术问题是石墨烯商业化应用的主要制约因素。如何低成本和高效地制备大面积、高质量石墨烯,并快速高效转移至下游需求领域,是石墨烯大规模商业化应用主要致力的方向。

当前制备石墨烯的方法有很多,主要有物理和化学两大类。物理的方法主要是采取机械剥离方法,而化学方法主要集中在化学沉积和化学合成两大方向。上述物理方法制备石墨烯共同的缺点就是生产出的石墨烯厚度不一,可操作性差,并且无法生长出大尺寸的石墨烯。

化学沉积气相法(CVD)提供了一种可控制的石墨烯方法。首先将平面基底(如金属薄膜和金属单晶)等置于高温可分解的前驱体(一般多为甲烷和乙烯等烃类)中,通过高温退火的方式使碳原子沉积在基底表面形成石墨烯,最后用化学方法去除金属基底之后得到石墨烯。此方法可以形成较大面积的石墨烯片,但合成过程必须在高温下进行,石墨烯的良品率一般无法保证。此外,还有化学溶液直接剥离法、高温石墨烯膨胀法等。

上述石墨烯化学制备方法制得的石墨烯同样也不稳定,且石墨烯片状面积有限,商业化尚待时日。

整体而言,化学气相沉积法(CVD)在规模化制备石墨烯的问题方面有新的突破,也是目前制备石墨烯的主流技术之一,但大规模商业化还需要进一步提升工艺空间。

近两年来,石墨烯产业化方向逐渐清晰,各国有关石墨烯产业支持政策也进一步加大。

2013年1月,欧盟委员会将石墨烯列为未来新兴技术旗舰项目之一。该项目的研究范围十分广泛,其中石墨烯的制备是核心。欧盟委员计划十年提供10亿欧元资助,将石墨烯研究提升至战略高度。

英国在之前投入5000万英镑支持石墨烯商业化应用之后,接着追加投资2150万英镑资助石墨烯研究项目,推进石墨烯商业化进程,并建立国家石墨烯研究所(NGI),该机构有望成为世界领先的石墨烯研究和开发中心。

2002-2013年,美国国家自然科学基金会关于石墨烯的资助达到500项。重点方向包括复合材料、石墨烯电子器件、CMOS晶体管、存储器件开发,生物传感器和石墨烯制备等方面。同时,美国国防部及其下属机构国防高级研究计划署开展多项石墨烯研究项目,重点开发更轻更小、更快和更高频的电子器件。2008年7月,计划署发布碳电子射频应用项目,项目投资为2200万美元。IBM研制出截至频率高达155GHz的石墨烯晶体管,是碳电子射频应用研发的里程碑。

多家公司加速布局

2013年初,中科院重庆研究院制成国内首片15英寸单层石墨烯和7英寸石墨烯触摸屏,未来可用于手机和电脑等电子产品。研究院制备15英寸铜箔衬底均匀单层石墨烯,并成功将其完整地转移到柔性PET衬底和其他基底表面。

上海南江集团与中科院重庆研究院共同推进大面积单层石墨烯产业化项目,前期投资达2.67亿元。石墨烯产业基地已成功落户重庆,将力争尽快建成首期生产线并投产,形成1000万片石墨烯产能。

2013年5月,常州二维碳素科技、无锡格非电子薄膜科技、深圳力合光电传感联合江南石墨烯研究院宣布,国内首条年产3万平方米的石墨烯薄膜生产线正式投产。常州二维碳素科技率先将石墨烯薄膜应用于手机电容式触摸屏,并实现4英寸石墨烯触摸屏手机小批量生产。无锡格非电子薄膜科技表示,公司计划生产50万件石墨烯手机触摸屏,并计划再融资1亿元,扩大石墨烯手机触摸屏生产规模。

二维碳素的核心技术是采用CVD工艺在铜基底上生长石墨烯薄膜的工艺。将甲烷(及辅助气体)通入反应炉中,经过1000摄氏度以上的高温加热,甲烷碳氢键断裂,碳原子在金属催化剂基底上形成晶核,进而形成多晶薄膜。

上市公司方面,中国宝安旗下的贝特瑞公司在2011年11月完成石墨烯中试线建设并投入生产,目前公司有关石墨烯的研究方向主要是在负极材料领域。

烯碳新材在2013年完成战略转型,从房地产业转向石墨烯等新材料产业,实现了烯碳新材料的全产业链布局。根据公司烯碳产业集群的布局规划,公司旗下产品包括资源类、应用类和科技类前沿产品。2013年公司完成战略布局:置入海城三岩矿业有限公司40%股权;置入奥宇集团有限公司51%股权和黑龙江牡丹江农垦奥宇石墨深加工有限公司51%股权;投资参股连云港市丽港稀士实业有限公司,基本完成石墨碳、耐火碳和活性碳之基础产品布局。

2013年,密歇根理工大学成功研制三维石墨烯电极,有望替代铂电极在太阳能电池中的应用。而马尔拉大学开发出新型石墨烯纳米复合材料,有望用作新型的吸附剂。

同年,索尼通过改进后的化学气相沉积(CVD)法制作出约120mm×230mm的石墨烯薄膜,目标是作为透明导电膜。

我国也在加大对石墨烯产业发展的支持,新材料“十二五”规划为石墨烯产业明确了发展方向。

当前,我国在石墨烯基础研究突出。2007-2013年间,中国国家自然科学基金会关于石墨烯的资助项目达到了1096项,特别是在2012-2013年间,有关石墨烯的项目急剧增加。重点项目包括:可见光响应的新型石墨烯、纳米复合材料光催化处理有机污染物、新兴碳基复合材料、钛酸锂-石墨烯负极材料可控及电化学性能研究、高效石墨烯/半导体纳米结构异质节研究等。

2013年7月,在中国产学研合作促进会的支持下,多家机构发起中国石墨烯产业技术创新战略联盟,目前中国石墨烯产业联盟已经在无锡、青岛、深圳和宁波建立了4个产业创新基地。联盟发起方中,除多家大学科研单位外,还包括多家上市公司。

从近两年的我国专利申请情况来看,热点领域主要集中石墨烯制备以及作为透明导电电极、晶体管半导体器件以及传感器和复合材料等领域,这些也是石墨烯有望最先产业化的领域,表明我国石墨烯产业处于第二阶段,技术成长阶段,我国石墨烯研究正从实验室向产业化过渡。

根据中国知识产权网数据,截至2014年7月,中国有关石墨烯专利申请数量处于世界首位。不过,从专利保护区域分布来看,美国、日本、韩国等国家在世界其他主要国家都对其石墨烯专利申请了专利保护。而我机构虽然在专利申请数量上具有优势,但基本上以国内申请为主,很少有对其石墨烯专利的国外保护。

作为颇有前景的高新技术材料,石墨烯有望在半导体、光伏、锂电池、航天、军工、LED和触控屏等领域带来一次材料革命,一旦实现产业化,其市场规模有望达到万亿元级别以上。

不过,从实际情况看来,石墨烯产业化尚待时日,制造工艺不稳定,成本居高不下,仍是石墨烯走向产业化的主要制约因素。从制造工艺来看,目前业内通行的方法均有各自的优势和缺陷,产业技术路径仍在探讨之中。

目前开展石墨烯研究的主要是高校科研院所等研究单位和少数企业,研究力量比较分散,要尽快实现石墨烯产业化,必须通过技术创新和产学研协作,建立一条完整的石墨烯研发、生产、应用的全产业链,打造公共科技服务平台和测试平台,优化研究和产业化生产环境。

石墨烯是目前所知最薄、最强和导电性最好的材料。研究发现,通过建立三维堆叠多层异质结构的石墨烯能够制成具备极为敏感的高效光伏设备,可以利用太阳能产生电力。未来有望采用石墨烯制成转换效率更高的新一代太阳能电池。

从当前的研究进展来看,石墨烯不仅可以制成太阳能电池用的透明电极,同时还可以用作插入半导体层之间的中间电极。石墨烯最能发挥威力的领域是有机薄膜太阳能电池领域。在太阳能电池中使用石墨烯作为中间电极的优点在于,石墨烯是透明的,而且与半导体层的相容性较高。

化学掺杂可以大大降低石墨烯电阻并调整石墨烯的功函数,制成柔性更高的透明导电薄膜。石墨烯制成的透明导电薄膜,不仅具备导电、透明等太阳能转换器件所必备的性质,还具备金属材料所不具备的柔性。同时,此种薄膜具备对中远红外线高透性质,能显著提升太阳能的转换效率,是新一代太阳能电池的理想材料。当前多晶硅太阳能电池转换效率为30%,理论上石墨烯太阳能电池有望将转换效率提升到60%,未来太阳能电池有望实现小型化。石墨烯可以弯曲且透明,未来有望将石墨烯太阳能电池安装在建筑物外墙,使太阳能用于日常照明和采暖等日常应用。

目前,在石墨烯光伏材料研究领域处于领先地位的厂商之一是富士电机。该公司正在积极开发采用石墨烯制成的太阳能电池透明导电膜。

超级电容器是基于高比表面积炭电极/电解液界面产生的电容、或者基于过渡金属氧化物/导电聚合物的表面及体相所发生的氧化还原反应来实现能量存储和转换的电子元件。其构造和电池类似,主要包括正负电极、电解液、隔膜和集流体。

作为一种新型储能装置,超级电容器具有体积小、输出功率高、充电时间短、使用寿命长、工作温度范围宽、安全且无污染等优点,有望成为未来新型的电源装置。要制造出高性能的超级电

应用领域不断拓宽

容器,电极材料是超级电容器的关键所在,决定着电容器的主要性能指标,如能量密度、功率密度和循环稳定性等。目前,纳米结构的活性炭、碳化物转化炭、碳纳米管、氧化钨、聚苯胺和聚吡咯等均已用于微型超级电容器的电极材料。但是上述材料整体性能不能满足微型能源系统的要求。同时,制造微型超级电容的光刻工艺复杂,生产周期长,成本高昂,一定程度上制约了超级电容商业化进程。

试验证明,石墨烯有望成为新型高效的超级电容器电极材料。目前已经研究出以石墨烯为基础的新型微型超级电容器,此类电容器外形小巧,充放电速率高,同时具备极佳的机械柔性。与传统固态电解质相比,石墨烯电介质可显著提升电容器容量及耐用时间,可以与薄膜型锂离子电池相媲美。这种新颖的石墨烯微型电容器有望应用于MEMS系统、便携式电子设备、无线传感网络、柔性显示器,以及其多种生物体内电子设备的储能器件。

研究表明,石墨烯超级电容器的充放电速度比传统电池快1000倍。此项技术若能商业化,未来汽车或手机充电时间有望大大缩短。目前,超级电容器主要的技术瓶颈在于提升介质能量密度,同时需要将成本降低。

触摸屏是石墨烯未来应用的又一大热点。近几年随着智能手机和平板电脑的大规模普及,全球触摸屏需求量也随之大幅增加。数据显示,2013年全球电子设备触摸屏总面积同比增长两倍,达到2550万平方米。预计到2015年,触摸屏生产面积将达到3590万平方米。

与传统的ITO触摸屏相比,石墨烯触摸屏无毒环保,相比ITO使用有毒的稀有金属铟,石墨烯对环境友好。其次,石墨烯的光学性能要优于ITO,能部分消除镜面反射,可有效解决长期困扰ITO的光学镜面反射问题。在强光下,ITO屏幕会变黑,而同样情况下的石墨烯触摸屏镜面反射会减弱很多。石墨烯还能折弯弯曲,未来有望延