

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

風力發電機葉片纖維複合材料高強度輕量化之研究
**The development of high performance fiber reinforced
composite for wind turbine blade**

計畫編號：1012001INER049

受委託機關(構)：國立清華大學

計畫主持人：馬振基 講座教授

核研所聯絡人員：江宗翰

聯絡電話：03-5713058

E-mail address：ccma@che.nthu.edu.tw

報告日期：101 年 12 月 5 日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
ABSTRACT.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
貳、研究方法與過程.....	10
一、實驗材料與加工方法.....	10
二、材料試驗與分析.....	26
參、主要發現與結論.....	28
一、機械性質.....	28
二、熱膨脹性質.....	32
肆、結論.....	33
參考文獻.....	<u>34</u>

中文摘要

本研究探討奈米石墨烯於風力發電葉片材料用之環氧樹脂纖維強化複合材料之靜態機械性質和熱性質之加成性。研究結果顯示，碳纖維複合材料、玻璃纖維複合材料和碳纖維/玻璃纖維複合材料之拉伸強度與抗彎曲強度皆會隨著奈米石墨烯之添加量而提升。添加 0.50 phr 的奈米石墨烯時，碳纖維複合材料之拉伸強度由 580.1 MPa 增加至 772.6 MPa，拉伸強度提升 33.2%，當添加 0.50 phr 的奈米石墨烯時，碳纖維複合材料抗彎曲強度由 773.2 MPa 增加至 853.8 MPa，抗彎曲強度提升 11.4 %；當添加 1.0 phr 的奈米石墨烯時，碳纖維複合材料抗衝擊強度由 122.3 J/m 增加至 138.6 J/m，抗衝擊強度提升 13.3 %。三種纖維複合材料之熱膨脹係數度會隨著奈米石墨烯添加量的增加有下降的趨勢。由實驗結果可知，奈米石墨烯具有良好的潛力可用於風發電機力葉片上。

關鍵詞：奈米石墨烯、碳纖維、熱膨脹係數、拉伸強度、抗折強度

Abstract

The synergetic effect of Graphene nanosheet (GNS) on the static mechanical properties and thermal properties of fiber reinforced polymer (FRP/EP) composites for wind turbine blades were studied. The tensile strengths and flexural strengths of GNS/CFRP/EP, GNS/GFRP/EP, and GNS/HFRP/EP were increased with the increasing of GNS content in the epoxy resins. The flexural strength of GNS/CFRP/EP was increased from 773.2 MPa (CFRP/EP) to 850.1 Mpa (increased 9.9%) by adding 0.5 phr GNS. The tensile strength of GNS/CFRP/EP was increased from 580.1 MPa (CFRP/EP) to 781.4 Mpa (increased 34.7%) by adding 0.5 phr GNS. The impact strength of GNS/CFRP/EP was increased from 122.3 J/m (CFRP/EP) to 138.6 J/m (increased 13.3%) by adding 1.0 phr GNS. The coefficient of thermal expansion (CTE) of GNS/FRP/EP was decreased significantly with the addition of GNS. The use of GNS as nanofiller in FRP shows a great potential application to wind turbine blade.

Keywords: graphene nanosheet, carbon fiber, coefficient of thermal expansion, tensile strength, flexural strengths

壹、計畫緣起與目的

目前人類使用的能源有兩種，一為存在地球上之非再生能源，如石油、煤礦天然氣及核能…等，其使用過程將產生二氧化碳帶來溫室效應，甚至污染空氣與環境；另一種是地球外來且能夠再生的能源，目前被發現較具有發展價值的再生能源有：風、太陽、地熱、海水溫差、波浪、潮汐、黑潮與生質能…等，其中以太陽能及風能的利用與研究最受重視。

我國永續能源政策綱領之政策目標，包括「能源、環保與經濟」三贏，其中永續能源發展應兼顧「能源安全」、「經濟發展」與「環境保護」，以滿足未來世代發展的需要。台灣自然資源不足，環境承載能力有限，永續能源政策應將有限資源作有「效率」的使用，以開發對環境最友善的「潔淨」能源，與確保持續「穩定」的能源供應，以創造跨世代能源、環保與經濟三贏願景，而此”潔淨”的能源之選擇，風力發電為各國的優先選項，其最為可且爭議也最少。

98年6月12日立法院三讀通過「再生能源發展條例」，在未來20年內我國再生能源發電裝置容量將新增650萬瓩至1,000萬瓩。行政院國科會依據行政院能源政策及科技發展指導小組各次會議決議、96年11月召開之全國產業科技會議所擬定15項能源科技發展主軸、及96年12月行政院科技會報第23次會議決議，通過推動「能源國家型科技計畫」(National Science and Technology Program - Energy, NSTPE)。依據四項原則：(1)整合資源、(2)規劃能源科技發展策略、(3)篩選國家未來能源科技重點研發領域、(4)提供能源科技預算分配及調整原則，NSTPE提出整體計畫之規劃工作內容；進而

推動執行以(1)提升能源自主、(2)減少溫室氣體排放、(3)創立能源產業為目標之能源科技研究計畫。

為集中資源並瞄準目標，NSTPE 進一步依據「能源政策綱領」與「能源政策目標」，選定 2050 年能產生減碳效果佔全國排碳量 5% 的低碳能源，進行主軸研究；所涉及的單一領域技術包括「淨煤、補碳與儲碳」、「核能技術」、「離岸風力發電」、「智慧型電網」、「甲烷水合物」、「海洋能」等六項。前四項主軸計畫規劃構想業經 99 年 10 月 19 日第 190 次國科會委員會議通過，將先行推動。

隨著經濟進步，許多地區對能源需求更為急迫，且在都會地區之節能減碳應用，都是風力發電的利基市場所在。由於中小企業投入，至今，國內有許多企業投入，風電產業設備之產業鏈相當完備，且已有商品化產品，在全球市場發展初期階段，擁有相當大的成長空間。

台灣位於最大陸塊與最大海洋交界處，受獨特地理位置影響，有明顯的東北季風與西南季風季節交替的豐富天候變化，加上台灣中央山脈與福建武夷山系的地形效應，使得台灣海峽冬季風力特別強勁。地理位置得宜，台灣風力資源相當優渥，主要分佈於西部沿海與澎湖離島等地區，年平均風速達 5~6m/s 以上，風力密度達 2,500hr 以上，甚具開發潛力。保守估計，台灣地區至少有 1,600MW 以上陸上風電潛能可供開發，尤其在核能發電成為各方關注的焦點時，不論是以二氧化碳減量的觀點論之，或是以環保的觀點論之，風力發電應是我國可以大力發展應用的一種可再生的乾淨能源。

近年來，複合材料已經由航太產業發展到民生產業上，變成相當重要的材料科學；複合材料主要是由補強材(Reinforcement)與基材(Matrix)所組成，補強材主要是以玻璃纖維(Glass fiber)與碳纖維(Carbon fiber)兩種纖維為主，而基材部分又可分為熱塑性(Thermoplastic)與熱固性(Thermosetting)兩大部分[1-2]。

風力發電機主要分為：(1)葉片，(2)塔架，(3)變速齒輪箱，及(4)發電機等，其中葉片及塔架佔了成本的一半以上，並且葉片之形狀對於風能的截取扮演重大的角色，其葉片之翼型及所使用之材料對風力發電的效率有很大的影響，風力葉片主要使用的材料為 FRP 纖維複合材料，從最開始的聚酯樹脂與玻璃纖維的組合，隨著風力發電機改變其開始轉向高瓦數也就是大型葉片，而變為使用碳纖維及環氧樹脂等。

纖維強化複合材料然乃是由纖維與基材混合來增加其機械性質，為了更進一步的提升與改善纖維複合材料之性質，藉由添加奈米粉體的方式來改善基材與纖維之間的機械強度，也使得在樹脂基材中添加奈米材料變成為複合材料界中一個新的研究方向。

奈米材料是材料中之三維中至少有一維之尺寸 (Dimension) 介於 1 至 100 奈米之間的物質，其大小尺寸介於巨觀與微觀原子尺度之間。奈米材料主要特性有：(1)奈米材料的排列結構與一般同樣材質塊材中之結構不同。(2)奈米材料具有與一般材質不同的性質，如光學、磁性、熱傳、擴散及機械等性質、(3)可使原本無法混合的金屬或聚合物混合而形成合金。

由於奈米結構材料仍有許多特殊的化學及物理性質，其強度、楊氏模數、延展、磨耗性質、磁性、表面催化性以及耐腐蝕行為等，會隨著材料粒徑大小而有不同的變化，而這些有趣及潛在上應用價值的特性，促使奈米材料的研究逐漸為人們所重視。由以上得知，奈米尺度材料的性質與一般巨觀塊材的性質有很大的不同，因此已逐漸成為科學界的重要研究課題之一。

奈米碳管具有極優異的本質特徵(intrinsic characteristics) [3-4]，其質量輕、高長徑比、高表面積、高機械強度、高韌性、高導熱性、高導電性且具有高熱穩定性與化學安定性等優點，是一種性質非常優異的奈米材料，可看作為是將一石墨板材捲曲成管狀，不同於鑽石為三維的 sp^3 結構，每個碳原子具有四個碳原子鍵結排列的四面體，石墨是為 2-D 平片的 sp^2 結構，其為六角形的排列，每一個碳原子與三個碳原子鍵結，奈米碳管的結構就是將石墨的結構捲成圓柱體，依其同心圓的圓柱體層數可分為單壁及多壁碳管，其直徑和管的長度、形態會影響奈米碳管的性質。

奈米碳管添加於 FRP 材料中可以增強整體材料的強度，一般而言，奈米碳管於纖維複材中補強之方式主要有兩種(如圖 1-1 所示)：(1)將奈米碳管以 CVD、化學方法等方式將奈米碳管長在纖維上，(2)直接將奈米碳管混於樹脂中再含浸纖維製備成 FRP 複合材料。

兩種方式各有優缺點，將奈米碳管直接長到纖維上，所需耗費之成本較大且製備之機台設備昂貴，無法大量生產，但其奈米碳管之添加量可以較高，反之直接將奈米碳管混入樹脂中其優點為可直接應用於工業製程上，但是無法添加大量的奈米碳管補強材料。

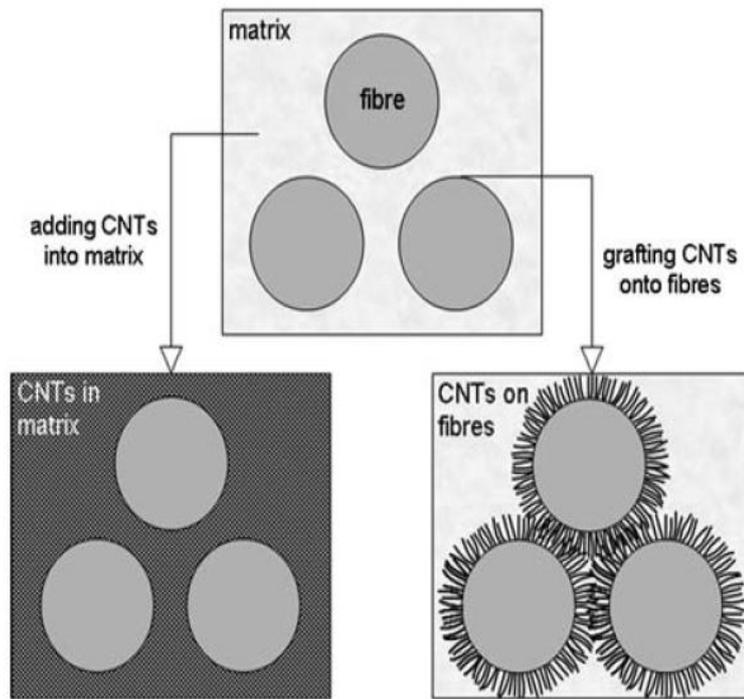


圖 1-2 奈米碳管混入 FRP 材料之兩種方式[5]

2007 年 Qiu 等人[6]以真空輔助樹脂轉注法(VARTM)的製作方法添加改質與未改質之多壁奈米碳管於玻璃纖維/樹脂複合材料，研究顯示，添加未改質之奈米碳管雖然其材料模數有明顯提升，但是破壞強度並無明顯上升，而將經過改質之奈米碳管添加於玻璃纖維/樹脂複合材料之後其機械性質皆有所提升，推測造成此結果乃是由於未改質的奈米碳管本身與樹脂無法有良好的鍵結，而經過改質之碳管由於與基材和纖維會有良好的鍵結，所以可以使機械性質有效提升。

2007 年 Siddiqui 等人[7]研究有機黏土對碳纖維/環氧樹脂複合材料第一模態破壞韌性試驗(Mode I fracture Toughness Test, GIC) 機械性質的影響，且以穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM)觀察有機黏土在碳纖維/環氧樹脂複合材料上的分

散情形。實驗結果發現添加 7wt%機黏土時，複合材料之破壞韌性提升了 60%，由此得知，有機黏土可以有效的阻礙了缺陷之成長，提升複合材料之破壞韌性。

2011 年 Sengupta 等人[8]研究石墨補強高分子複合材料對複合材料機械性質與電性質的改變。研究中從碳材料微米級到奈米級的特性說明不同的尺度變化下的材料結構、表面積的改變、碳材料的鍵結和分子間的作用力。由於諸多的特性使高分子複合材料的機械性質如楊氏模數與複合材料的破壞強度在小量的添加量下，因為奈米材料(奈米碳管或是奈米石墨烯)補強高分子基材中的相，引而使高分子複合材料的機械性質和電質有極大的提升，此外，奈米材料因為比表面積大幅的提升，亦可作為能源儲存材料的選擇。

2012 年 Zhang 等人[9]研究氧化石墨烯對碳纖維/環氧樹脂複合材料拉伸強度、介面剪切強度與層間剪切強度試驗(tensile strength, interfacial shear strength (IFSS), and interlaminar shear strength (ILSS) 機械性質的影響，且以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)觀察奈米石墨烯在碳纖維/環氧樹脂複合材料上的分散情形。實驗結果發現添加 5wt%奈米石墨烯時，複合材料之拉伸強度和層間剪切強度分別提升了 28%與 40%，由此得知，奈米石墨烯可以有效的補強各尺度的界面相變減少缺陷之成長，提升複合材料之機械性質。

風力發電最關鍵的部分是葉片，其決定發電機的發電效能，過去風力機的葉片以金屬材料為主，近年來風力發電葉片的製備上，被考慮的材料有質輕之鋁合金或高分子複合材料等材料。隨著葉片製備朝向大型化發展，鋁合金葉片的製造成本甚高，且複雜的幾何外型在加工上有一定程度的困難。利用高分子複合材料作為風力發電葉片的材料，將可克服許多以上問題，不但葉片重量可以減輕且具較佳的機械強度與耐腐蝕性，可達到較大的能源效率和經濟效益。

葉片材料需考慮對重量的承受力，包括強度、剛性、耐久性和是否容易加工生產，葉片的材料越輕、強度和剛度越高，葉片的比強度就越強，葉片就可以做得越大，風力葉片的截取風能的能力也就越強，發電量也就會相對應的上昇。除此之外，在 FRP 材料間添加奈米黏土、多壁奈米碳管及奈米石墨片[13]，不僅有助於提升複合材料之機械性質和熱性質，且具有極高的研究價值。

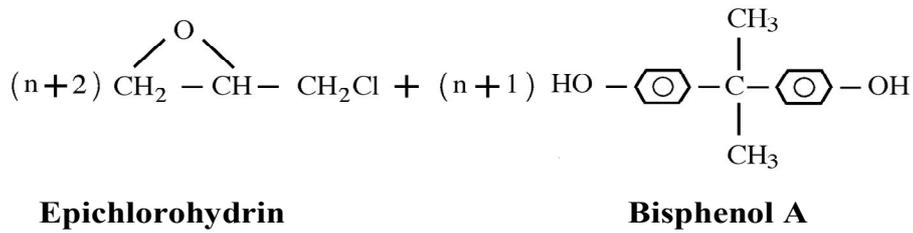
貳、研究方法與過程

纖維強化複合材料然乃是由纖維與基材混合來增加其機械性質，為了更進一步的提升與改善纖維複合材料之性質，藉由添加奈米粉體的方式來改善基材與纖維之間的機械強度與材料之熱膨脹係數。

一、實驗材料與加工方法

環氧樹脂是一種環氧寡聚物(epoxy oligomer)，由二個碳原子與一個氧原子所組成的環稱為環氧基(oxirane group)，由此三圓環的化合物通稱為環氧化合物，該化合物因為環的變形，氧原子的鹽基性及碳與氧的分極性等關係，成為極易反應的物質，可藉陰離子或陽離子型觸媒而進行開環聚合，與硬化劑反應後可形成三維網狀的熱固型塑料。環氧樹脂於常溫下皆呈液態或固態，在硬化反應過程中收縮率小，其成品具有極佳黏著性、耐化學藥品性、機械性質以及電氣性。

而常見的環氧樹脂合成，是由環氧氯丙烷(epichlorohydrin)與丙二酚(Bisphenol A)兩種單體聚合衍生製造而來，其化學反應式如圖 2-1[10]所示。由化學結構上面可得知環氧基(oxirane)扮演者反應性角色，可開環與硬化劑作交聯反應，而醚基提供給耐化學藥品性質，羥基(hydroxyl group)則提供接著性與反應性，雙苯甲烷基則提供耐熱與強韌性，次甲基鏈(methylene chain)提供柔軟性。



↓ 催化劑

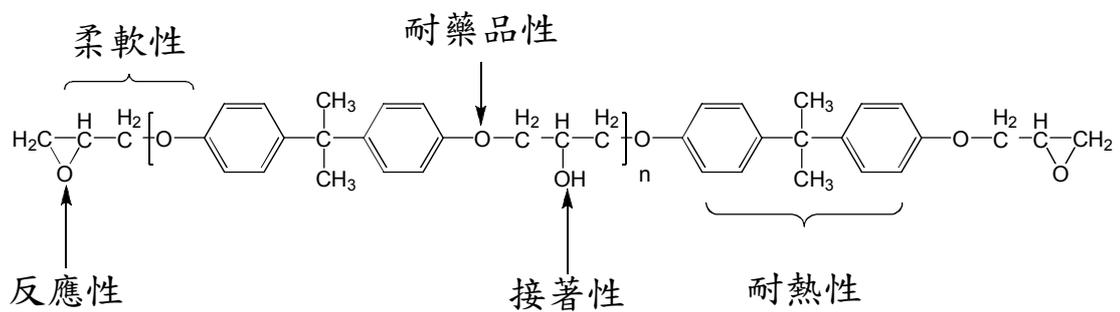


圖2-1 環氧樹脂合成機制[10]

一般而言，環氧樹脂在常溫下之黏度低且加工性佳，因此廣泛應用於接著劑、封裝材料、塗裝材料、電氣絕緣材料之複合材料基材、航空材料等等。除此之外，環氧樹脂也可在常溫或是加熱的環境下搭配不同類型的硬化劑進行硬化反應，而利用不同硬化劑，交聯後的樹脂則有不同的應用性質，硬化之後的樹脂具有以下的優點 [11-12]：

1. 容易硬化：一般環氧樹脂硬化溫度約在 $5^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之間，並且隨著所選的硬化劑不同而改變。
2. 體積收縮率低：環氧樹脂相較於其它熱固性的樹脂，其硬化過程的收縮率約只有 3%，遠低於一般樹脂（如 unsaturated polyester 的 10%）。由於尺寸安定性高故常被應用於機械、電機等尺寸精密度要求較高的用途。
3. 良好的黏著性：經硬化後的環氧樹脂其主鏈上有氫氧基及醚基，使環氧樹脂具有良好的黏著性。
4. 良好的機械性質：經硬化後的環氧樹脂由於尺寸收縮較小，相對的其內應力小，使得機械性質良好。
5. 良好的抗化學腐蝕性質：經硬化後的環氧樹脂由於具有極性氫氧基(polar hydroxy)，氫氧基旁的極性官能基團使得氫氧基中氧原子上的電子對產生「共振」效應，所以產生抗化學腐蝕的特性。

碳材料為一般習知之材料，從過去人類歷史演進至今，碳材料隨著時間不斷地發展出新的結構與應用，1985 年 H. W. Kroto 等人意外發現 C_{60} 的存在，對於碳化合物結構上有者重大突破，至 1991 年 S. Iijima 在使用電弧放電法時發現碳奈米管，如圖 2.2、2.3，其製備方式類似於生產 C_{60} ，S. Iijima (NEC in

Tsukuba, Japan) 並將這樣的發現發表在 Nature 雜誌，提出此一
新穎管狀且具有奈米層級的碳結構，引起了全世界各國研究機
構的注意，使得各國學者紛紛投入奈米碳管結構材料的研究，
不論在結構型態、製備方式、性質探討及應用之研究從 1991 年
至今不斷地被發表。由此，碳的同素異構物由原來的兩種擴展
到四種：金剛石、石墨、C60(富勒烯)及奈米碳管，也將碳原子
的排列由零維(C60)擴展至一維(奈米碳管)、二維(石墨)以及三
維(金剛石)的完整體系，使碳成為元素周期表中為一具有以零
維到三維結構排列的元素。表 2-1 提供碳的四種同素異構體的
結構。

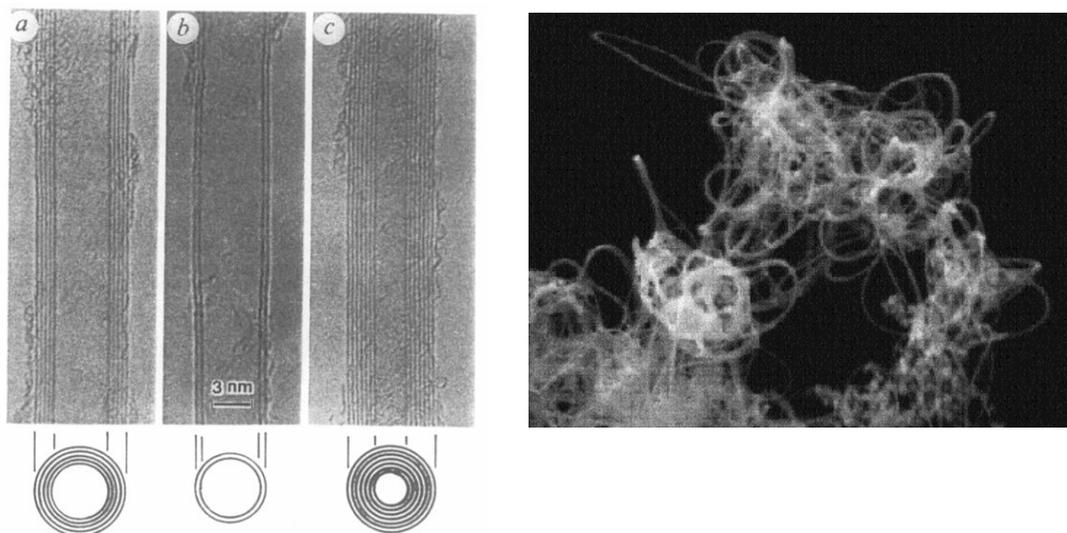


圖 2-2 S. Iijima 利用弧光放電法合成的奈米碳管

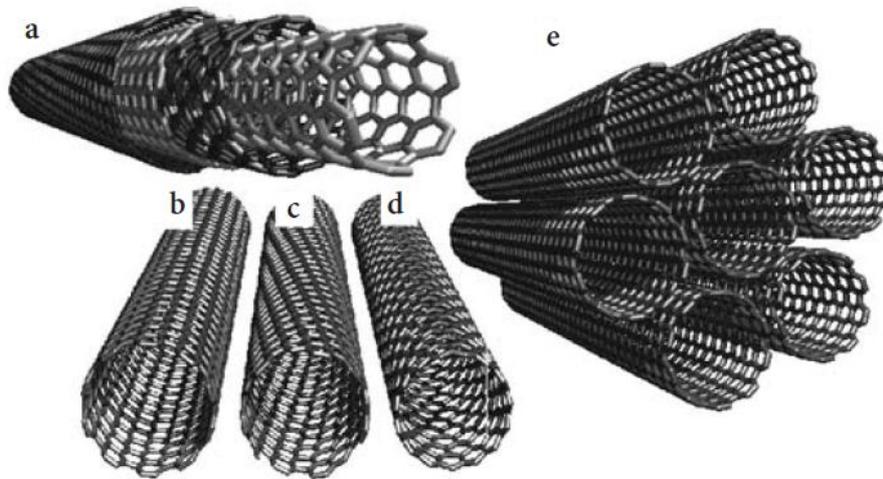
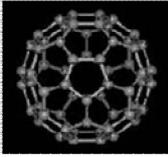
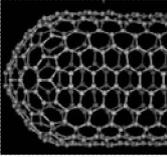
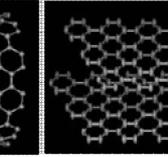
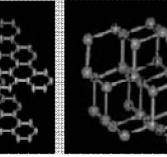


圖 2-3 無缺陷與開口之不同結構奈米碳管：

- a. 多壁奈米碳管(multi-walled carbon nanotubes , MWCNT) 、
- b.(armchair) 扶椅型單壁奈米碳管 (single-walled carbon nanotubes , SWCNT) 、
- c. (helical chiral)螺旋對掌型單壁奈米碳管、
- d. (zigzag)鋸齒型單壁碳管、e.單壁碳管束。

表2-1 碳的同素異構物的結構

維數	零維	一維	二維	三維
碳同素異構體	C60 (富勒烯)	奈米碳管	石墨	金剛石
原子	sp ² +sp ³	sp ² +sp ³	sp ²	sp ³
晶格類型	面心立方	平面三角晶	密排六方	面心立方
晶格常數/nm	a=1.417	a=d+0.32	a=0.142 c=0.335	a=0.154
晶格結構示意圖				

註:d為奈米碳管直徑

碳奈米管的每一層都可以看成是捲曲成無縫中空管狀的石墨薄片，但是有不同的螺旋向量 $C_h = na_1 + ma_2$ (chiral vector)，其中 a_1 、 a_2 是石墨薄片的單位向量。由於各層螺旋度、直徑及石墨化程度的不同，可能會造成每一根碳奈米管的電性不一樣。一般以(m, n)來表示每一單層的捲曲方向(如圖 2.3 所示)。一般將單壁奈米碳管分為三大類：(a) arm-chair、(b) zigzag 與(c) chiral 三大類(如 0 所示)；圖中並表示以六碳環組成之平面，當以某一向量 $\vec{N}_n = (m, n)$ 之六碳環捲成圓桶狀且與(0, 0)六碳環重合，即可得一 SWNTs，當螺旋族角 $\theta = 0^\circ$ 時，即(m, n)=(P, 0)而 P 為整數時為 zigzag 型；當 $\theta = 30^\circ$ 或(m, n)=(2P, -P) 或(P, P)為 arm-chair 型；當 $0^\circ < \theta < 30^\circ$ 時為 chiral 型之 SWNT。

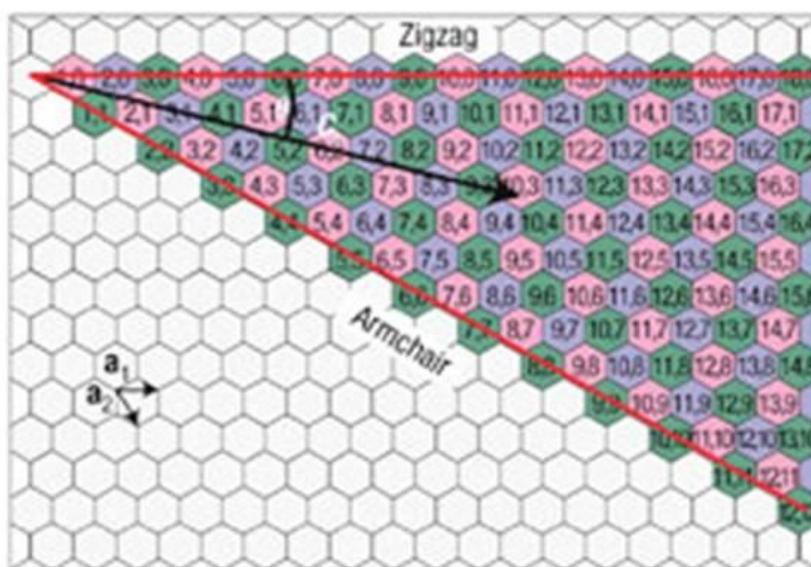


圖 2-4 石墨薄片平面捲成碳奈米管之示意圖

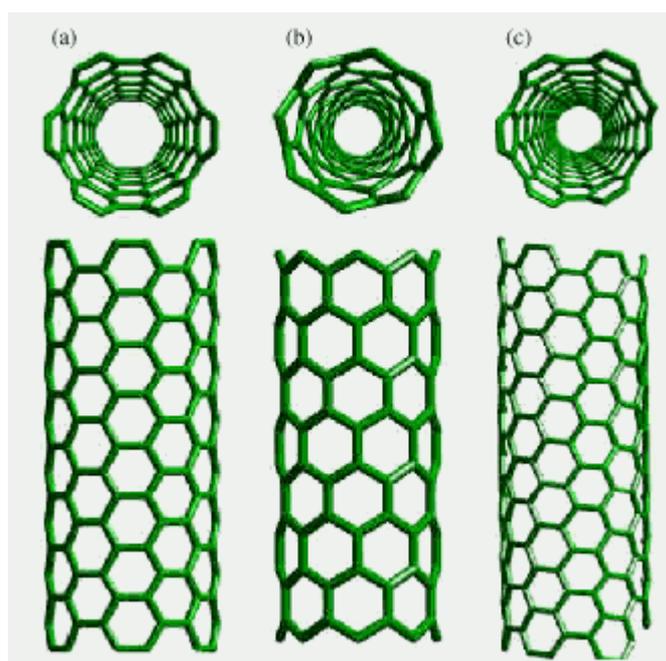


圖 2-5 (a)扶手椅型(Armchair carbon nanotube) ,
 (b)拉鏈型(Zigzag) 、
 (c)對掌型 (Chiral)單壁碳奈米管的結構示意圖

奈米碳管具有極優異的本質特徵(intrinsic characteristics)，其質量輕、高長徑比、高表面積、高機械強度、高韌性、高導熱性、高導電性且具有高熱穩定性與化學安定性等優點，由表 2-2 可看出奈米碳管優越的物理性質。

表2-2 單壁及多壁奈米碳管之性質比較

Items	Single-walled carbon nanotube	Multi-walled carbon nanotube
Diameter	<2nm	0.7-50nm
Length	>1 μm	> 1 μm
Special Surface Area	>100m ² /g	40-300m ² /g
Interlayer distance	---	0.34nm
Density	1.3 ~ /cm ³	~/cm ³
Young's modules	1054 GPa	1200 GPa
Electric conductivity	10 ⁻¹⁶ ~10 ⁴ S/cm	10 ⁴ S/cm
Thermal conductivity	2300 W/mK	2800W/mK

表2-3 奈米碳管與傳統材料的機械強度(單位：GPa)比較

Mechanical Properties	Single-walled carbon nanotubes	Multi-walled carbon nanotubes	Carbon fiber	Steel	Epoxy	Wood
Young's modulus	1054	1200	350	208	3.5	16
Tensile strength	150	150	2.5	0.4	0.05	0.08

以機械性質而言，奈米碳管的機械強度優於鋼鐵，其機械強度

有 1.2TPa，重量更比鋁輕，主因為奈米碳管的碳原子間以 C-C 共價鍵相結合，而 C-C 鍵是自然界最強的化學鍵之一，因此常被當為奈米填充材料以改善高分子複材之性質，形成多功能性的奈米複合材料。

奈米碳管受外力作用會彎曲而不易斷裂，理論計算當奈米碳管直徑愈小時奈米碳管的韌度愈大，並且與螺旋度有關，扶椅狀 (armchair) 型奈米碳管的韌性比鋸齒 (zigzag) 型奈米碳管好。Treacy 等人首先嘗試量測奈米碳管的楊氏模數(彈性模數)，由 TEM 量測單支多層奈米碳管的热振動振幅，並求得平均楊氏模數為 1.8 TPa，比一般的碳纖維的楊氏模數(~800 GPa)高出很多。以 AFM 直接量測單支奈米碳管的彎曲力(bending force)與位移的關係，得到多層奈米碳管的楊氏模數約為 1.28 TPa，且與奈米碳管的直徑無關。

表2-4 奈米碳管的楊氏模數

Nanotube no.	Length (μm)	Outer diameter (nm)	Inner diameter (nm)	Young's modulus (TPa)
1	1.17	5.6	2.3	1.06
2	3.11	7.3	2.0	0.91
3	5.81	24.8	6.6	0.59
4	2.65	11.9	2.0	1.06
5	1.73	7.0	2.3	2.58
6	1.53	6.6	2.3	3.11
7	2.04	7.0	3.0	1.91
8	1.43	6.6	3.3	4.15
9	0.66	7.0	3.3	0.42
10	1.32	9.9	3.0	0.40
11	5.10	8.4	1.0	3.70

Average value of Young's modulus is 1.8 TPa.

以熱性質而言，完美的奈米碳管主要以六圓環為主，碳原子間皆形成 sp^2 混成軌域的鍵結，表面上沒有多餘孤電子而形成一個穩定的結構，故具有高度的化學穩定性。以熱重分析法在空氣下加熱奈米碳管與 C60 可知，以電弧法製成的奈米碳管在 700°C 才開始裂解，直到 860°C 碳管與氧反應形成一氧化碳和二氧化碳才裂解完成，但是 C60 在 660°C 就已裂解完全，可見奈米碳管具有相當好的熱穩定性，然而，當奈米碳管具有缺陷時，其熱裂解會提前在 C60 開始裂解的溫度($400\sim 500^\circ\text{C}$)。

奈米碳管的製備方式繁多，大量生產、管徑均勻和高純度的奈米碳管是研究其性質及應用之基礎。奈米碳管製備最早是採用電弧放電(Arc discharge)，延伸至目前常用可量化之方法：雷射蒸發／剝離(Laser ablation)及化學氣相沉積法(chemical vapor deposition,CVD)，其奈米碳管合成方式比較如表 2-5 所示。

在學術界研究合成奈米碳管方式有火焰燃燒－化學氣相凝結法(Combustion Flame-Chemical Vapor Condensation：CF-CVC)、氣體冷凝法(gas condensation)、水熱法(hydrothermal method)、濺射法(sputtering)、噴霧法(spray method)、超臨界流體法(Supercritical Fluid)等方法。

表 2-5 奈米碳管各種合成方法之比較

合成方法	Electric Arc Discharge	CVD/PE-CVD/ECR-CVD	Laser Ablation	其他
技術優點	<ul style="list-style-type: none"> • 高溫合成(2500°C)，結構缺陷少。 • 合成速率高。 • 使用石墨做為碳源，可不添加觸媒。 • 設備簡單。 	<ul style="list-style-type: none"> • 使用Fe、Co、Ni觸媒，合成溫度低(500~1200°C)。 • 爐管均溫性好。 • 以碳氫化合物氣體為碳源，可連續生產。 • 可配合template製作aligned pattern。 	<ul style="list-style-type: none"> • 高溫合成(高於2500°C)，以爐管加熱保溫(800-1200°C)。 • 合成速率高，產率較高。 	<ul style="list-style-type: none"> • Rapid Heating法 • HiPCO法 • Template法 • EB、高周波加熱等方式合成 • 實驗室研發階段
技術缺點	<ul style="list-style-type: none"> • 批式生產，產能低。 • 均溫區較小，需純化去除非晶相碳。 	<ul style="list-style-type: none"> • 低溫合成，碳管結構缺陷多。 • FED應用時須除去觸媒。 	<ul style="list-style-type: none"> • 量產時，雷射設備投資大。 • 產能有限。 	
未來量產設備投資	中	中	大	

隨奈米碳管合成技術日漸成熟，全球已有數十多家公司銷售奈米碳管，但是奈米碳管如同一般的奈米材料，因結構具有 π 電子而形成極大的凡得瓦爾力，造成奈米碳管容易聚集糾纏難以分散，使得補強複合材料性質的能力無法展現，因此改善奈米碳管的分散性是奈米碳管使用者必須注意的課題。

石墨烯是由六邊形單層 sp^2 碳原子緊密堆積成二維蜂窩狀晶格結構的一種二維平面碳質材料，是構建其它維度碳材料（如零維富勒烯、一維奈米碳管、三維石墨）的基本單元。由於單層石墨烯是二維材料，因此每一個原子都暴露表面；石墨烯具有優異的電學、

熱學和力學性能，除了應用在高性能電子器件、複合材料、場發射材料、氣體感測器及能量存儲等領域，單層石墨烯還可以用來開發奈米尺寸的儀器和設備。由於其獨特的二維結構和優異的結構特性，奈米石墨烯片(graphene patelets)蘊含了豐富而新奇的物理現象，為量子電動力學現象的研究提供了理想的平臺，具有重要的理論研究價值。因此，奈米石墨烯片迅速成為材料科學和凝態材料物理領域近年來的研究重點。

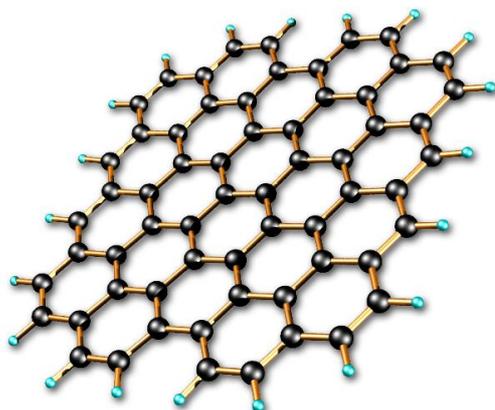


圖2-2 完美之理論石墨烯之結構[15]

石墨烯皆屬於碳元素，其特性相似或更勝於奈米碳管。其質量輕、高表面積($2630\text{m}^2/\text{g}$ ，遠高於奈米碳管)、高機械強度、高韌性、高導熱性、高導電性且具高阻氣等優點。2008年C. Lee等[16]利用原子力顯微鏡(AFM)研究石墨烯的機械性質。將石墨烯製備於多孔材料上探討力量位移的行為與非線性彈性應力應變反應。第二階與第三階彈性強度為 340N/m 和 -690N/m 。破裂強度為 42N/m 顯示此

石墨烯並未有缺陷存在；楊氏模數(Young's modulus)為 1.1TPa。

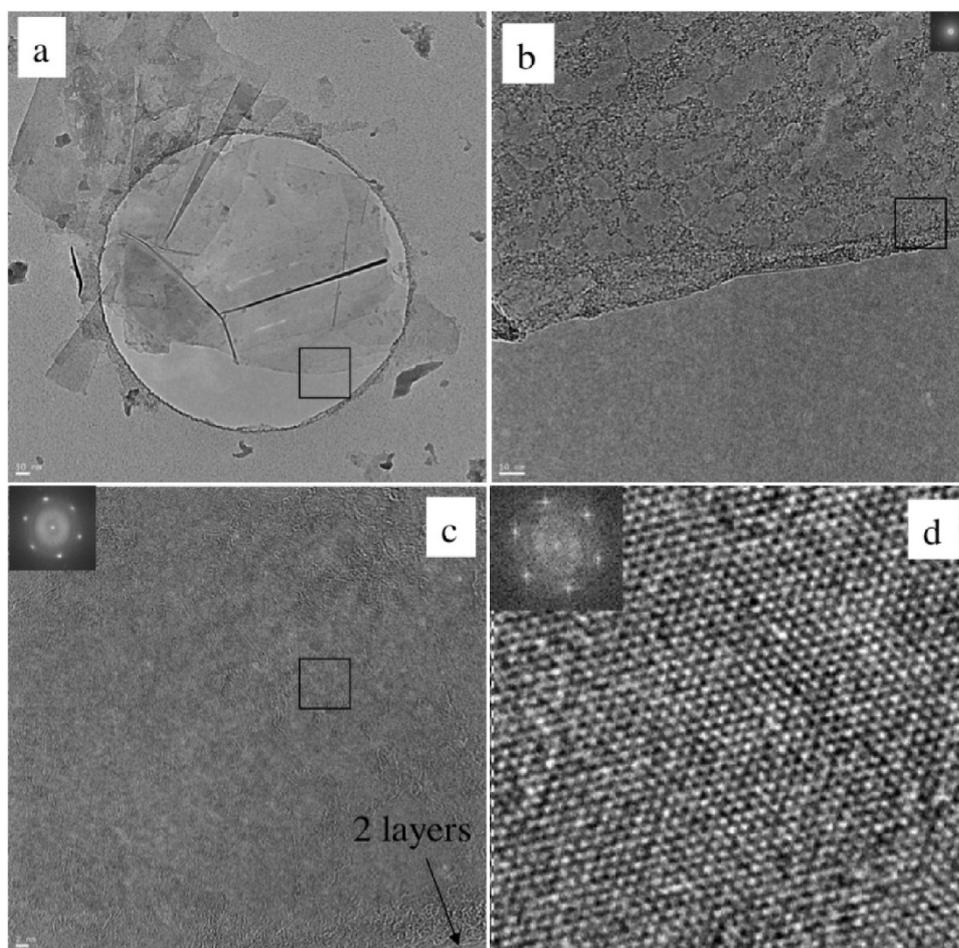


圖2-3 石墨烯型態之 TEM 圖 [15]

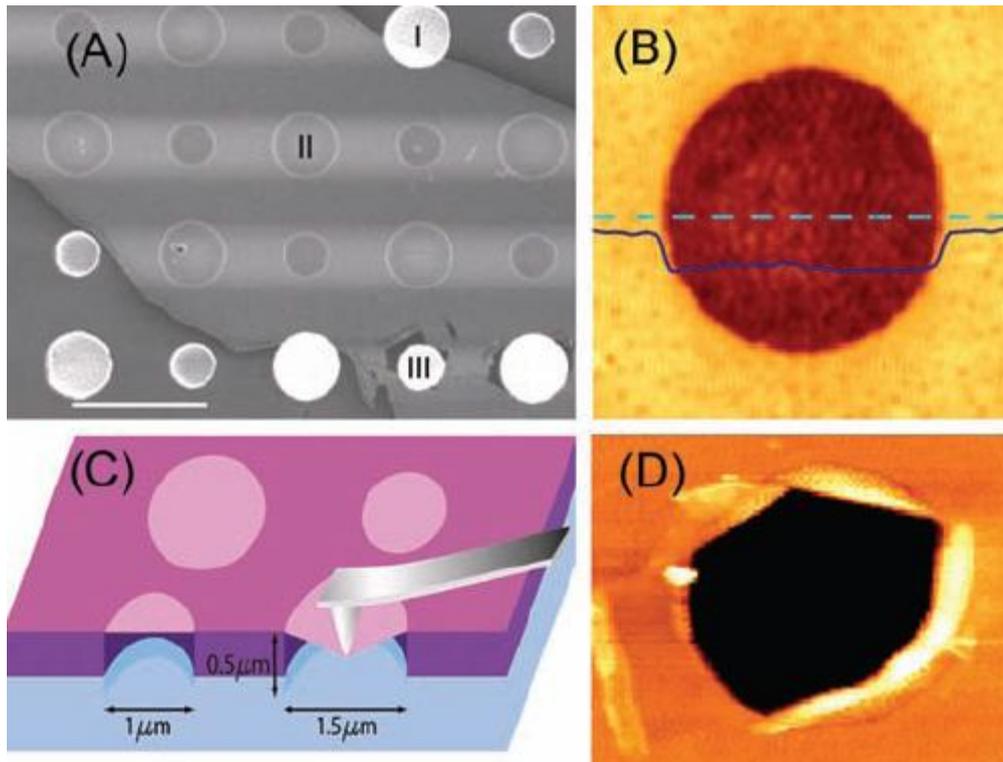


圖2-4 Images of suspended graphene membranes. (A) Scanning electron micrograph of a large graphene flake spanning an array of circular holes 1 μm and 1.5 μm in diameter. Area I shows a hole partially covered by graphene, area II is fully covered, and area III is fractured from indentation. Scale bar, 3 μm. (B) Noncontact mode AFM image of one membrane, 1.5 μm in diameter. The solid blue line is a height profile along the dashed line. The step height at the edge of the membrane is about 2.5 nm. (C) Schematic of nanoindentation on suspended graphene membrane. (D)

AFM image of a fractured membrane. [16]

表2-5 奈米碳球、奈米碳管、石墨烯分析比較[16]

<i>Composite</i>	<i>Carbon structure</i>	<i>Aspect ratio</i>	<i>Thermal conductivity (W/m-k)</i>	<i>Young's modulus (GPa)</i>
CNC	sp ²	5	1750-5850	~1000
CNT	sp ²	100	1750-5850	~1054
Graphene	sp ²	1000	3080-5150	~1060

本研究使用雙軸向碳纖維編織布、玻璃纖維編織布與碳纖維/玻璃纖維編織布作為纖維複合材料之主要強化材料，選用低黏度(500cps)的環氧樹脂(SWANCOR-2513-A/BS)作為基材，利用公轉自轉式混料機將粉體材料均勻分散於環氧樹脂基材中[14]；實驗選用多壁奈米碳管(東成昌股份有限公司提供)與樹脂基材混合，以轉注成型法製備 FRP 試片分析材料之機械性質與熱膨脹特性。

真空樹脂轉注成型 (Vacuum assist Resin Transfer Molding, VARTM) 是一種以低壓、密閉容器製造複合材料的製成方法(如圖 2-1

所示)，VARTM 的製造程序約可分為以下四個步驟：(1)剪裁及預置補強材(Placement of Reinforcement)，(2)閉模(Close mold)，(3)充模(Mold Filling)，(4)固化(Curing)。

先把纖維、基材放入於模具中，事先在上下模具表面塗上一層脫膜劑，密閉之後以低壓灌入樹脂，等到樹脂反應硬化之後，打開模具將成品拿出，有效控制各個步驟則可獲得高品質成品。

樹脂轉注成型的成品其形狀可大可小較不受限制，且成型週期較低，而且不需要作成預成型，也不需要預熱，成型品的尺寸精密度遠比手堆疊的產品來的準確，不易有餘料的產生。

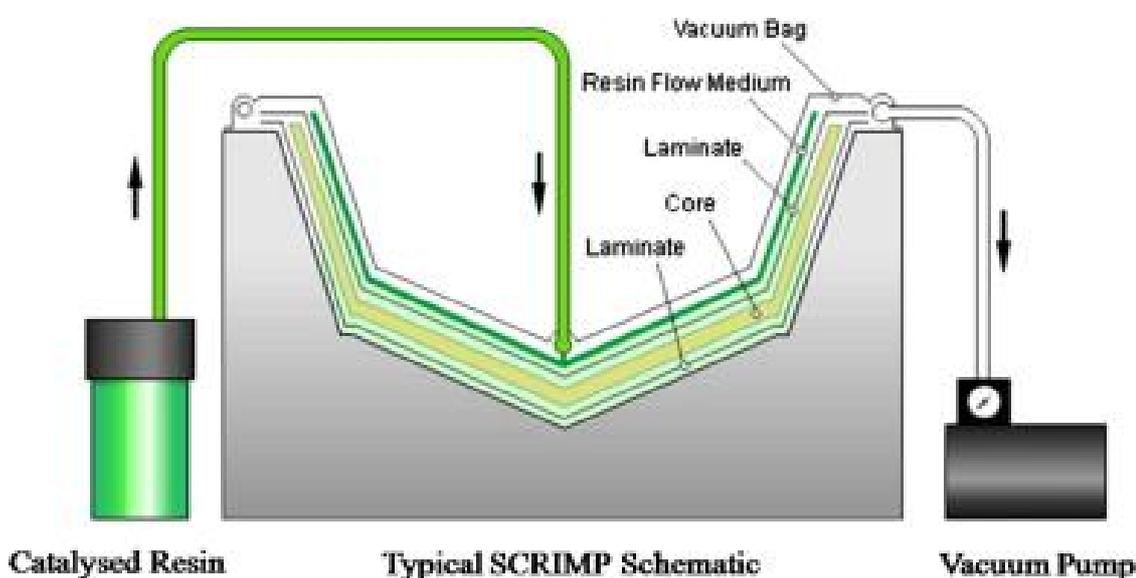


圖 2-1 VARTM 製程示意圖[14]

二、材料試驗與分析

由於試片經過刀具切削之後，材料會有熱應力之殘留，因此，進行各項材料性質分析之前，先將試片置於 90°C 之烘箱中作熱處理，消除試片切削時之殘留應力。

根據 ASTM-D790 標準規範將試片裁成長方型之截面，依照試片之深度(厚度)，依跨距比厚度 16 : 1 之大小決定其試片於跨距上之長度，將試片放於跨距上並且於試片之中間施加壓力，進行彎曲試驗分析材料之抗彎曲強度。

根據 ASTM-D3039 標準規範將試片裁成標準規格，將試片放入萬能試驗拉伸機，依上下兩端夾頭將試片夾住，並依 0.1mm/min 之速度拉伸，由萬能試驗拉伸機可得荷重 vs. 位移之圖，計算求得拉伸強度。

根據 ASTM-D256 標準規範將試片裁成標準規格，將試片放置於衝擊試驗機之平台上，再將放在一定高度之擺錘自由落下，對試片作衝擊。利用擺錘的重量及衝擊試片前後擺錘之高度差，計算出試片斷裂所吸收之能量，即為材料的韌性，實驗過中假設不考慮衝擊過程的摩擦損失和試片飛出時的能量損失，作材料之衝擊試驗。

本研究中以熱機械分析儀分析纖維複合材料之熱膨脹係數。熱機械分析儀乃是以探針量測物體厚度隨著溫度之改變情況，求得物體厚度對溫度之作圖，並利用每單位體積下其體積隨著溫度之改變求得熱膨脹係數如下式：

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$$

利用高分子於玻璃轉移溫度前後之物理性質之差異，其造成之熱膨脹係數有極大的不同，而將玻璃轉移溫度前後之熱膨脹曲線內差可求得物體之玻璃轉移溫度，本研究將材料切為 5mmx6mm 之小方塊，上下兩面保持平整，將其放入加熱槽體內，以石英探針量測物體之大小，並以每分鐘十度的升溫速率加熱至兩百度，由 TA 軟體中得到溫度對物體之高度關係圖，以軟體算出材料試片之熱膨脹係數。

參、主要發現與結論

一、機械性質

圖 3.1 為三種纖維複合材料之拉伸試驗結果，實驗結果顯示，當添加 0.50 phr 的奈米石墨烯時，奈米石墨烯/環氧樹脂/碳纖維複合材料之拉伸強度由 580.1 MPa 增加至 772.6 MPa(最大拉伸強度)，複合材料之拉伸強度提升 33.2%，但當添加奈米石墨烯 1.0 phr 時，複合材料之拉伸強度下降至 729.1 MPa，造成複合材料強度下降之主要原因乃是因為奈米石墨烯在高添加量時發生聚集之現象。

圖 3.2 為三種纖維複合材料之抗彎曲試驗結果，實驗結果顯示隨著奈米石墨烯添加量增加，奈米石墨烯/環氧樹脂/碳纖維複合材料抗彎曲強度有明顯提升的趨勢，當添加 0.5 phr 之奈米石墨烯時，玻璃纖維複合材料之抗彎曲強度會 239.1 MPa 增加至 266.8 MPa，提升 10.4 %；由實驗結果得知，三種纖維材料中，以碳纖維複合材料有最佳的抗彎曲強度，當添加 0.50 phr 的奈米石墨烯時，碳纖維複合材料抗彎曲強度由 773.2 MPa 增加至 853.8 MPa，提升 11.4 %。

圖 3.3 為三種纖維複合材料之衝擊試驗結果，實驗結果顯示隨著奈米石墨烯添加量增加，三種纖維複合材料之抗衝擊強度會隨著奈米石墨烯添加量的增加有明顯提升的趨勢，當添加 1.0 phr 奈米石墨烯時，碳纖維複合材料之抗衝擊強度會 122.3 MPa 增加至 138.6 MPa，提升 13.3%。

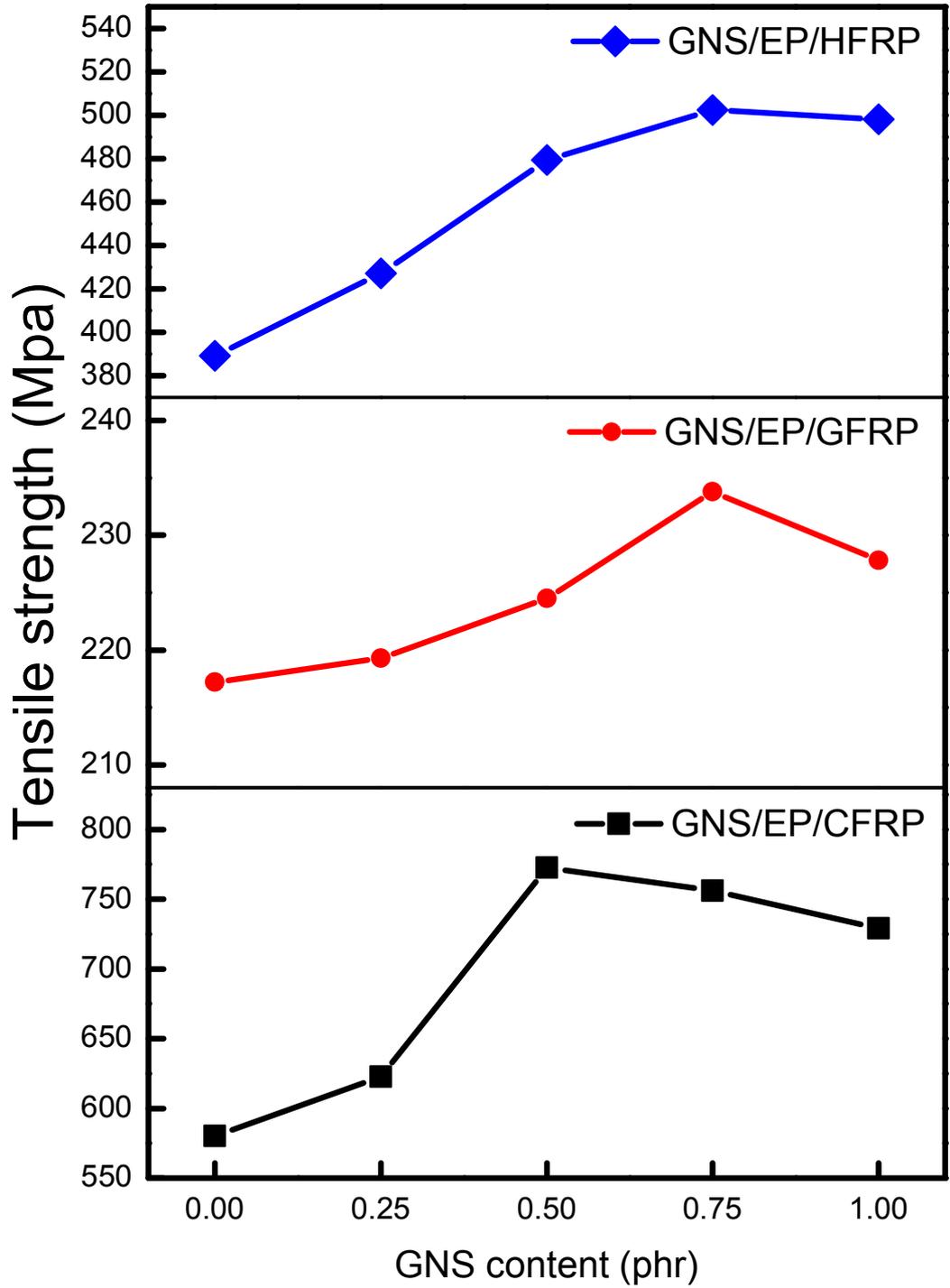


Fig. 3.1: The effect of GNS content content on the tensile strength of composites

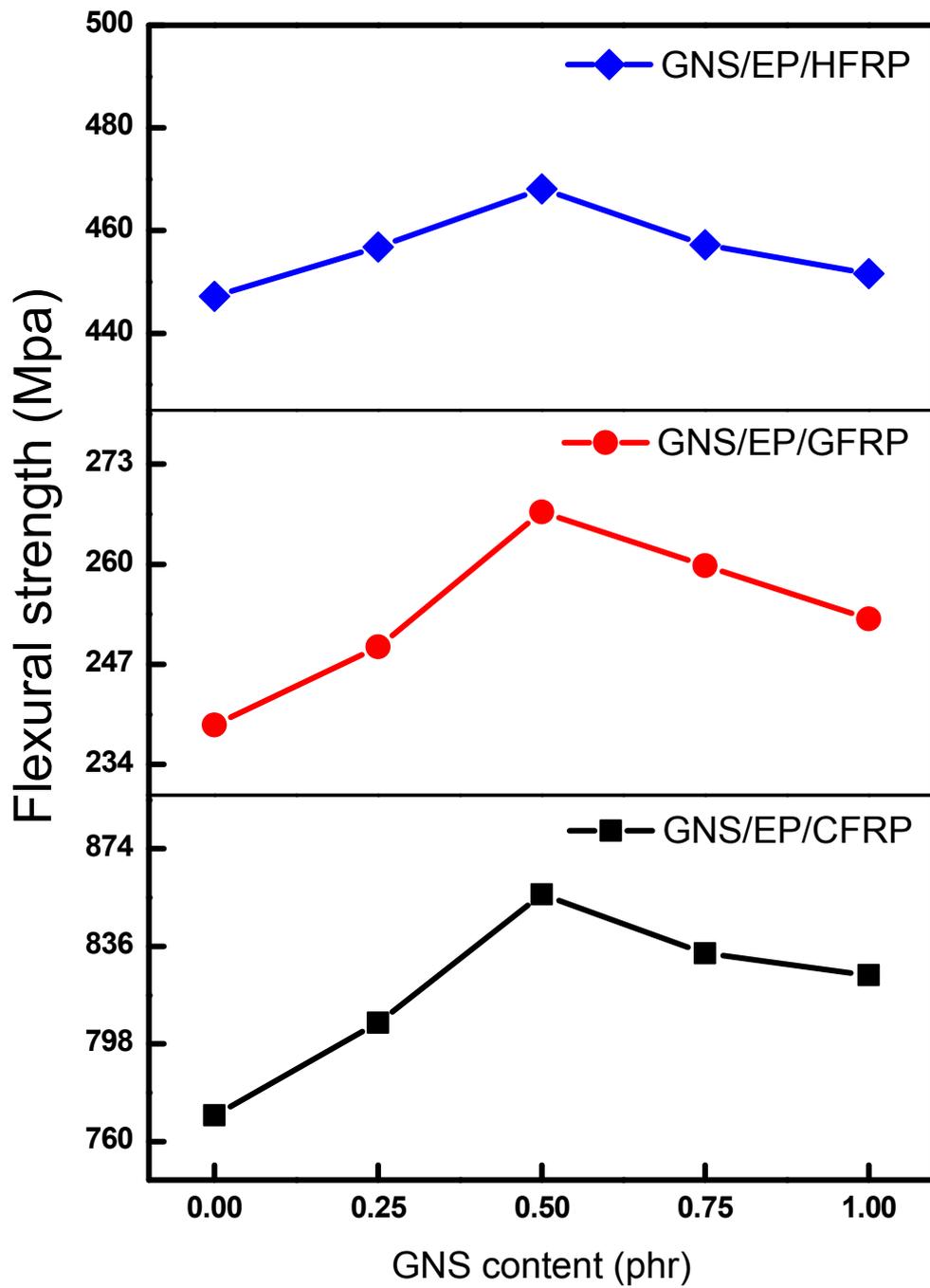


Fig.3.2: The effect of the GNS content on the flexural strength of epoxy composites

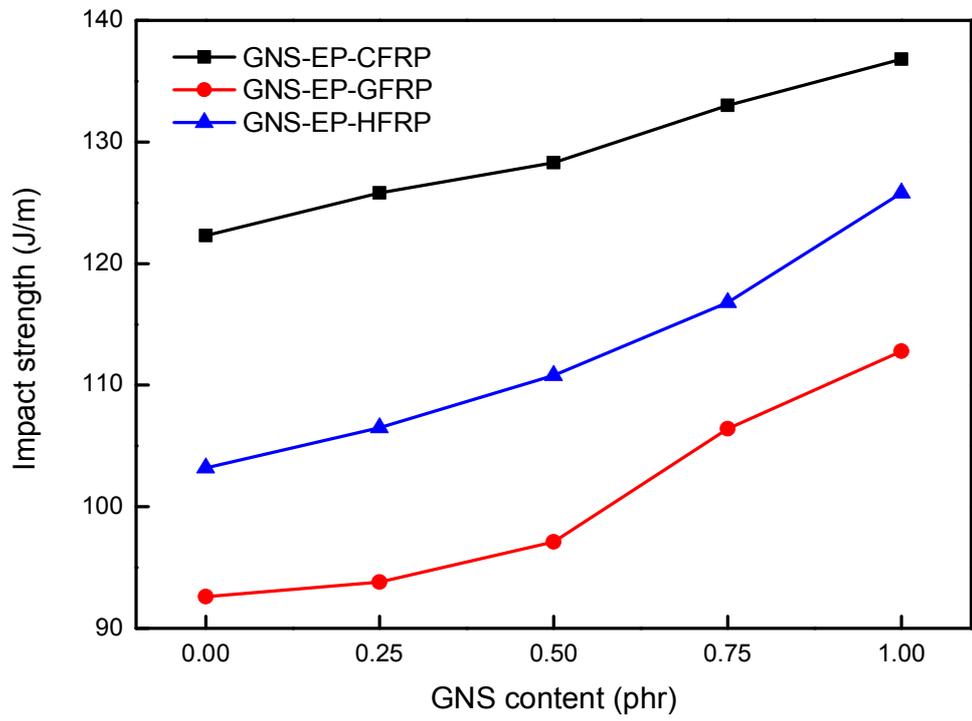


Fig. 3.3 The impact strengths of composites with various GNS contents

二、熱膨脹性質

圖 3.4 為三種纖維複合材料之材料熱膨脹係數試驗結果，實驗結果顯示隨著奈米石墨烯添加量的增加，三種纖維複合材料之熱膨脹係數度會隨著奈米石墨烯添加量的增加有下降的趨勢，當添加 1.0 phr 奈米石墨烯時，碳纖維複合材料之熱膨脹係數會由 109.5 (ppm/degC) 降低至 64.8 (ppm/degC)；玻璃纖維複合材料之熱膨脹係數會由 101.2 (ppm/degC) 降低至 62.6 (ppm/degC)；碳纖維/玻璃纖維複合材料之熱膨脹係數則是由 105.2 (ppm/degC) 降低至 64.2 (ppm/degC)，添加奈米石墨烯可有效降低纖維複合材料熱膨脹係數。

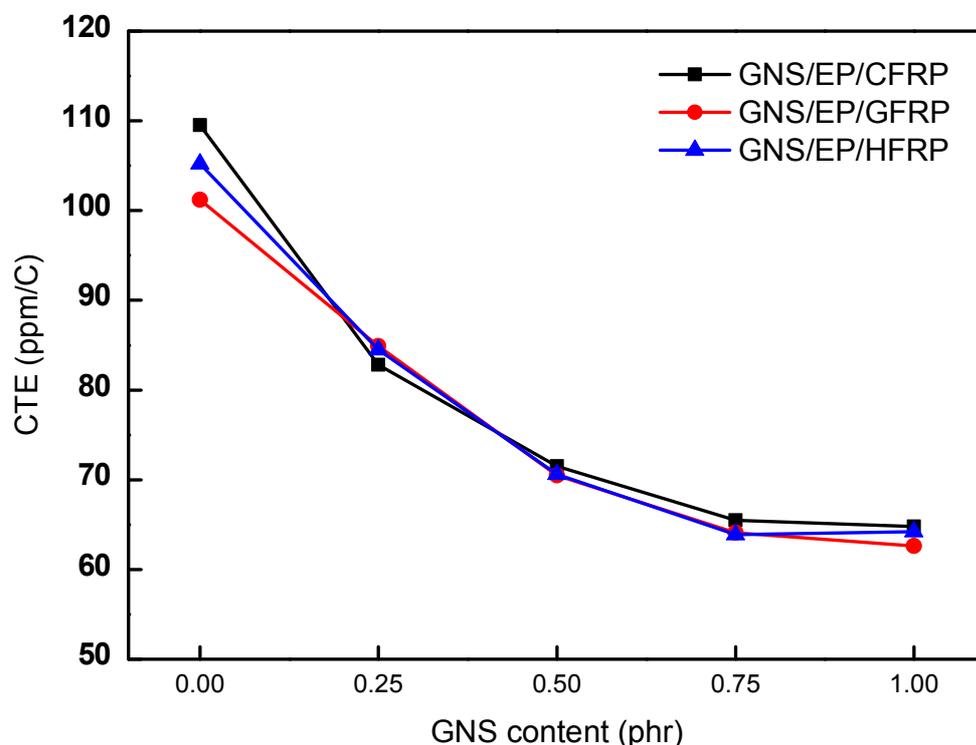


Fig. 3.4 The relationship between the coefficient of thermal expansion and MWCNT contents

肆、結論

研究結果證明，添加奈米石墨烯能提升碳纖維環氧樹脂複合材料之機械性質和降低複合材料之熱膨脹係數。添加 0.50 phr 的奈米石墨烯時，碳纖維複合材料抗彎曲強度提升 11.4 %，添加 0.50 phr 的奈米石墨烯，奈米石墨烯/碳纖維複合材料之拉伸強度提升 33.2%；添加多壁奈米碳管能降低纖維複合材料之熱膨脹係數，纖維複合材料之熱膨脹係數度會隨著奈米石墨烯添加量的增加有下降的趨勢，研究結果發現，奈米石墨烯具有良好的潛力可用於風發電機力葉片上。

參考文獻

- 【1】 馬振基, “高分子複合材料(下冊)”, 國立編譯館, 華香出版社, (2009.10)
- 【2】 馬振基, “高分子複合材料(上冊)”, 國立編譯館, 華香出版社, (2006)
- 【3】 Ebbesen, T.W. and P.M. Ajayan, Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes. *Nature*, 1992. 358(6383): p. 220-222.
- 【4】 26. Treacy, M.M.J., T.W. Ebbesen, and J.M. Gibson, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 1996. 381(6584): p. 678-680.
- 【5】 3. Qian, H., et al., Carbon nanotube-based hierarchical composites: a review. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. 20(23): p. 4751-4762.
- 【6】 Qiu, J., Zhang, C., Wang, B. and Liang, R. (2007). Carbon Nanotube Integrated Multifunctional Multiscale Composites, *Nanotechnology*, 18(27): 275708.
- 【7】 Siddiqui, N.A., Woo, R.S.C., Kim, J.K., Leung, C.K.Y. and Munir, A. (2007). Mode I Interlaminar Fracture Behavior and Mechanical Properties of CFRPs with Nanoclay-Filled Epoxy Matrix, *Composites: Part A*, 38(2): 449-460.
- 【8】 Rajatendu Senguptaa, Mithun Bhattacharyaa, S. Bandyopadhyayb, Anil K. Bhowmicka, ‘A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites ‘*Progress in Polymer Science*, Volume 36, Issue 5, May 2011, Pages 638–670

- 【9】 Zhang, XQ, Fan, XY, Yan, C, Li, HZ, Zhu, YD, Li, XT, Yu, LP. Interfacial Microstructure and Properties of Carbon Fiber Composites Modified with Graphene Oxide, ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES. Mar. 2012, 4(3): 1543-1552.
- 【10】 梁麗娜, 國立清華大學化學工程學系論文, 2007
- 【11】 陳平, 王德中, 環氧樹脂及其應用, 化學工業出版社, 北京, 2004
- 【12】 蕭世明, 國立中興大學化學工程學系論文, 2001
- 【13】 Mohammad A. Rafiee, Javad Rafiee, Zhou Wang, Huaihe Song, Zhong-Zhen Yu, and Nikhil Koratkar, "Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content", ACS NANO, VOL.3 ,NO. 12 , 3884–3890 ,2009.
- 【14】 Schubel, P.J., Technical cost modelling for a generic 45-m wind turbine blade produced by vacuum infusion (VI). Renewable Energy, 2010. 35(1): p. 183-189.