

石墨烯分散對水泥壓電複合材料壓電性質的影響

Effect of Oscillating Dispersion of Graphene for Piezoelectric Properties of Cement-Based Piezoelectric Composites

賴丁賜¹ 潘煌錕² 陳俊安³ 康家瑋¹

¹高雄科技大學 土木工程系 碩士研究生

²高雄科技大學 土木工程系 教授

摘要

為獲得多層導電石墨烯分散對水泥壓電複合材料介電與壓電性質影響，石墨烯分散樣本有加酒精、酒精及強塑劑、未分散三種樣本，其中分散石墨烯是利用水浴式超音波洗淨機配合酒精溶液進行超音波震盪分散。水泥壓電複合材料由體積各 50% 的 PZT 與水泥組成，石墨烯添加量為固定水泥體積 0.2%。研究結果顯示，有經過分散之石墨烯對於水泥壓電複合材料之壓電應變常數 d_{33} 及相對介電常數 ϵ_r 皆有明顯提升，未分散石墨烯的壓電應變常數 d_{33} 則有下降的趨勢；石墨烯經過震盪比未震盪之石墨烯的壓電性質提升 15% 以上。

關鍵字： 水泥壓電複合材料、石墨烯、PZT、壓電應變常數

一、前言

台灣地理位置於環太平洋地震帶，且在兩版塊交界處，因此發生了許多天然災害，常常造成嚴重的生命財產損失，尤其在住宅建築物方面，由地震所引起的損害極為嚴重；或因施工關係造成建築物有一定程度的損傷，如混凝土粒料分離、鋼筋腐蝕等問題。台灣最常見的建築結構物類型屬於鋼筋混凝土(RC)，此結構類型常會因許多外在因素而損傷，因此建築物的結構的健康檢測足見受到重視。在學界、業界發展許多建築結構物檢測及監測之方法，如超音波探測、透地雷達(檢測鋼筋深度)、紅外線掃描等的非破壞檢測方式。但非破壞檢測在檢測過程中，儀器屬於高精密儀器且機動性不佳，容易造成攜帶性不便的困擾。

為解決問題，近年來發展許多方式來檢測結構物的損傷程度，如機電阻抗法(EMI) [1]，因此衍生智慧型建築物的概念來達到預警效果。智慧建築物使用致動器(actuators)與感測器(sensor)來控制和感應結構物損傷情形，感測器最常用的材料為壓電材料(piezoelectric materials)，其中又以鈷鈦酸鉛(PZT)使用最廣，因 PZT 具有良好的壓電性與焦電性，且強度高，除了在土木建築結構物使用外，也被其它領域如醫學、航太、機械等廣泛運用。

在土木建築方面，壓電感測器(piezoelectric sensor)主要用於監測或檢測建築物(結構)損傷，如地震過後的強度損失、颱風洪水對混凝土材料的侵蝕程度等都是重要項目。但壓電感測器如 PZT 壓電陶瓷與混凝土有介面(interface) 及阻抗(impedance)匹配問題，造成訊號誤判、訊號不佳情形，因此在 2001 年 Li [2]提出以水泥為基材(matrix)，PZT 陶瓷為介質(inclusion)的 0-3 型水泥

壓電複合材料來解決壓電感測器使用在混凝土的介面不相容問題。

經過電場極化的 0-3 型水泥壓電複合材料具有壓電性質可稱為壓電水泥(piezoelectric cement)，可使用在混凝土結構檢測上[3,4]。壓電水泥在性能判定上通常用壓電應變常數 d_{33} 、相對介電常數 ϵ_r 和機電耦合常數 k_t ，因壓電水泥的壓電性質不如 100%PZT 壓電感測器，而石墨烯的低電阻特性常用於降低電阻用，也曾用於水泥材料來增加其力學性質[5,6]。

為提高 0-3 型水泥壓電複合材料壓電性質，本研究使用多層導電石墨烯為摻料[7,8]，探討石墨烯最佳分散的添加方式。0-3 型水泥壓電複合材料由水泥(基材)與單一級配(75 μm ~150 μm)的壓電陶瓷顆粒(介質)所組成，體積含量各占 50%；本實驗採不同製成的多層導電石墨烯(multi-layers graphene, MG)作為摻料，石墨烯有三種：(1)以酒精進行超音波分散，(2)以酒精添加強塑劑進行超音波分散，(3)未進行超音波分散，而對照組為未加石墨烯的水泥壓電複合材料。觀察分散石墨烯對水泥壓電複合材料壓電性質的影響。

二、試驗計畫

2.1 材料與配比

0-3 型水泥壓電複合材料是以 I 型卜特蘭水泥為基材，PZT 陶瓷(比重 7.9)為介質組成，兩者體積各占 50%；多層導電石墨烯的性質如表 1，厚度 3~10 nm，固定額外添加量為水泥體積 0.2%，對照組未添加石墨烯；溶劑為無水酒精(ethanol)。

表 1 多層導電石墨烯性質

粒徑	5-10 μm
比表面積	31.657 m^2/g
厚度	3-10 nm
振實密度	0.075 g/cm^3
外觀	Black
電導率	500-1000 S/cm

依照分散方式的不同共可製成 4 種試體，並依照石墨烯的樣本編號作為試體編號，即試體包含：石墨烯分散樣本有 A、B、C 三種如表 2，及對照組 PP，共 4 種配比進行比較。

表 2 石墨烯分散樣本

樣本	成分
A	0.1g 石墨烯、100 ml 酒精
B	0.1g 石墨烯、100ml 酒精、1 ml 強塑劑
C	未分散石墨烯

2.2 石墨烯分散

使用超音波物理法[9]來使石墨烯懸浮液產生空化現象(cavitation)解開團聚現象，石墨烯 A 和 B 樣本的懸浮液是以 0.1g 石墨烯加入 100ml 無水酒精，濃度為 1 mg/ml，使用超音波洗淨機(圖 1)對石墨烯進行超音波震盪分散，其中 B 樣本添加 1 ml 的強塑劑作為分散劑，樣本 A 和 B 的超音波震盪時間為 8 小時(圖 2)；樣本 C 使用未分散之石墨烯(圖 3)。



圖 1 水域式超音波洗淨機



圖 2 分散 8 小時後的石墨烯



圖 3 未分散之石墨烯

2.3 試體製作

石墨烯分散後如圖 2 的樣本 A、B 放入烘箱，經過 100°C 恆溫 24 小時後烘乾(圖 4)，用湯匙將烘乾後之石墨烯刮下，並攪拌成粉末狀(圖 5)。將震盪分散之石墨烯(圖 5 之樣本 A、B)及未分散之石墨烯(圖 3 之樣本 C)以水泥體積 0.2% 添加於 0-3 型水泥壓電複合材料，而未添加石墨烯的是 0-3 型水泥壓電複合材料(樣本 PP)。



圖 4 烘乾 24 小時後之石墨烯



圖 5 分散後之石墨烯

將按照配比之混合料放入行星式球磨機內進行混合後，使用 MTS 萬能試驗機以 80MPa 壓製成直徑 2mm 的試體。試體壓製完成後，在恆溫循環水槽中以 90°C、相對溼度 100% 進行養護 24 小時，之後的試體具有強度，再使用研磨拋光機對試體進行研磨成 $2\text{mm} \pm 0.05\text{mm}$ 厚度。

2.4 電極製作與極化

試體研磨完成後，進行 140°C 恆溫 40 分鐘之溫度處理，並在試體表面塗上導電銀膠做為電極，銀膠熟化條件為溫度 150°C，熟化時間 30 分鐘。完成電極之試體，繼續進行 140°C 溫度處理，以便放入極化油槽進行極化。極化環境 150°C、電場 1.5kV/mm，極化時間 40 分鐘，試體完成極化後 24 小時開始量測極化後的壓電性質。

2.5 壓電性質量測

壓電性質的量測環境為室溫 23°C 和相對濕度 50%，使用壓電應變常數量測儀量測壓電應變常數 d_{33} 時，每顆試體量測 9 個量測點位(圖 6)，取平均值以消除試驗誤差，並使用阻抗分析儀量測試體之相對介電常數 ϵ_r 。壓電性質的紀錄時間由完成極化後開始起算(極化齡期)，紀錄至 100 天止。

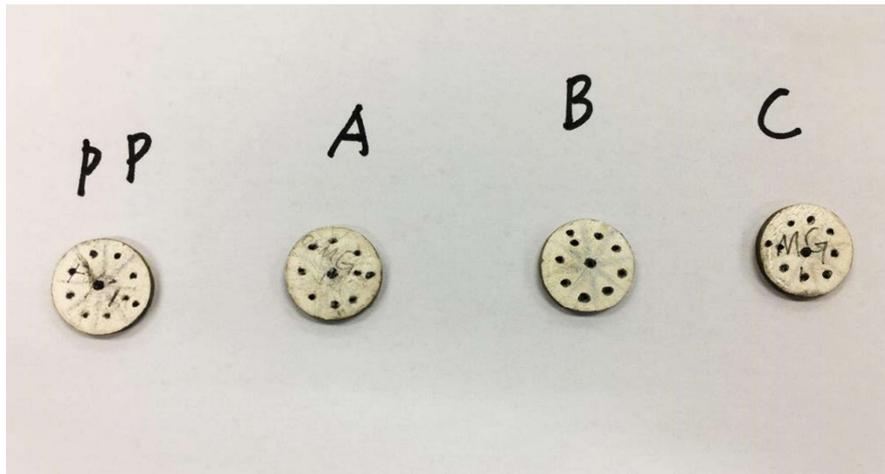


圖6 試體完成與量測點位

三、結果與討論

3.1 水泥壓電複合材料的壓電應變常數 d_{33}

試體極化後的壓電應變常數 d_{33} 與齡期關係如圖 7，圖中圓點符號代表試體 A；正方符號是試體 B；菱形符號為試體 C；三角符號是對照組 PP。所有試體在 1~30 天的 d_{33} 值隨齡期增加，在 30~40 天齡期時的變化逐漸緩和，約 40 天後的 d_{33} 已呈現穩定。試體 A 和 B 的壓電性質較對照組 PP 佳，而試體 C 的壓電性質則較對照組 PP 差，其中試體 A 的壓電性質比對照組(PP)提升了 12.8%，試體 B 也提升了 3.4%；但是，試體 C 的壓電性質卻比對照組(PP)下降了 10.5%，這可能是因為試體 C (含未分散石墨烯)的石墨烯有團聚現象，故造成壓電性質下降。

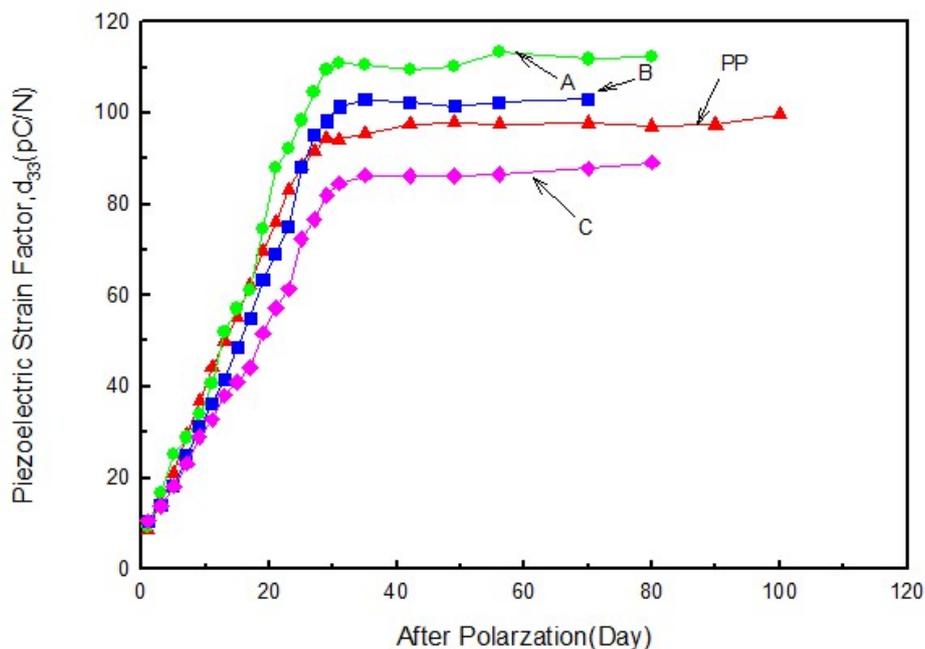


圖 7 壓電性質 d_{33} 與齡期關係

3.2 水泥壓電複合材料的相對介電常數 ϵ_r

圖 8 是試體極化後的相對介電常數 ϵ_r 與齡期關係，相對介電常數 ϵ_r 的成長趨勢與 d_{33} 類似，在齡期 40 天時的 ϵ_r 性質已穩定，且試體 A、B 及 C 的 ϵ_r 穩定值都比對照組(PP)大，其中試體 A 的 ϵ_r 比對照組(PP)提升 39.1%，試體 B 提升 27.3%及試體 C 提升 7.4%，故添加石墨烯之 0-3 型水泥壓電複合材料的相對介電常數 ϵ_r 有明顯的提升。

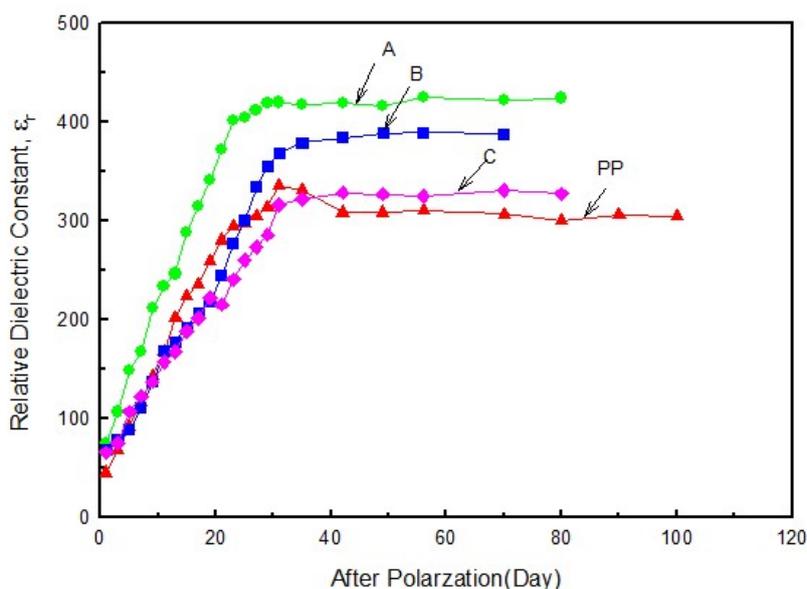


圖 8 試體的相對介電常數 ϵ_r 與齡期關係圖

3.3 石墨烯震盪分散的影響

為了解石墨烯震盪分散的效果，比較試體 A 和 B 的壓電性質增量(increment)，圖 9 是試體 A 與試體 B 的 d_{33} 增量，基準值是試體 C，其中三角符號為試體 A 與試體 C 的比較，圓形符號是試體 B 與試體 C 比較的提升量百分比。圖 9 可以看出石墨烯有經過震盪分散之試體 A 及試體 B 的壓電應變常數 d_{33} 比石墨烯未經過震盪的試體 C 分別增加 27.3%及 17.4%。圖 10 為試體 A 與試體 B 的相對介電常數 ϵ_r 增量關係，有經過震盪分散之試體 A 及 B 的 ϵ_r 比試體 C 分別提升 27.4%及 17.1%。結果顯示，有經過震盪分散之石墨烯對於 0-3 型水泥壓電複合材料的壓電性質 d_{33} 與 ϵ_r 比未經過分散之石墨烯有更佳的提升效果。

3.4 強塑劑對石墨烯的分散效果

Du (2018) [10]指出強塑劑對於石墨烯分散有明顯的幫助，對水泥複合材料的力學性質也有明顯的提升。本研究的試驗結果卻發現，試體 B 的相對介電常數 ϵ_r 較試體 A 降低 9.2%，壓電應變常數 d_{33} 也降低 9%，如表 3 是試體 A 與試體 B 在齡期 70 天時的 d_{33} 和 ϵ_r 值，這可能是經過高溫爐烘乾後的強塑劑會影響會影響石墨烯分散與極化，所以壓電性質的提升效果較試體 A 差。

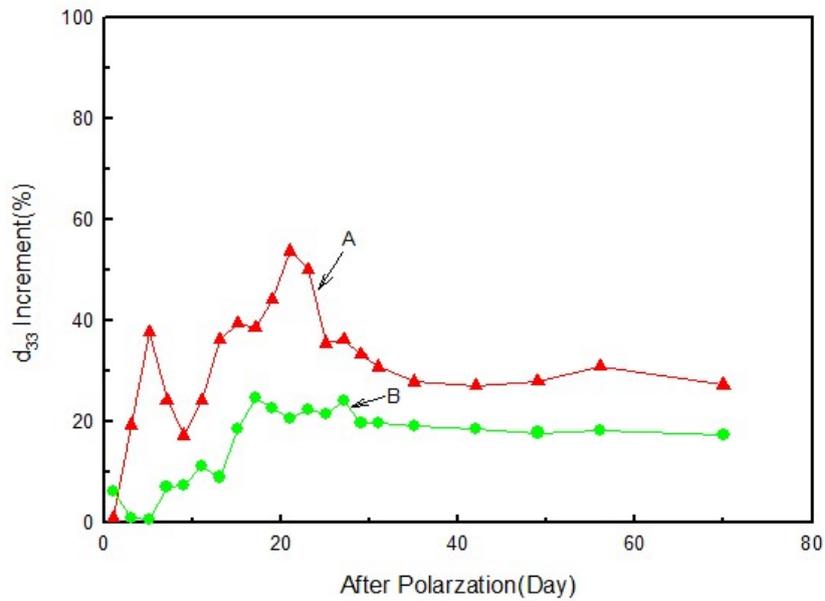


圖 9 試體 A 與試體 B 的 d_{33} 增加量 (基準值是試體 C)

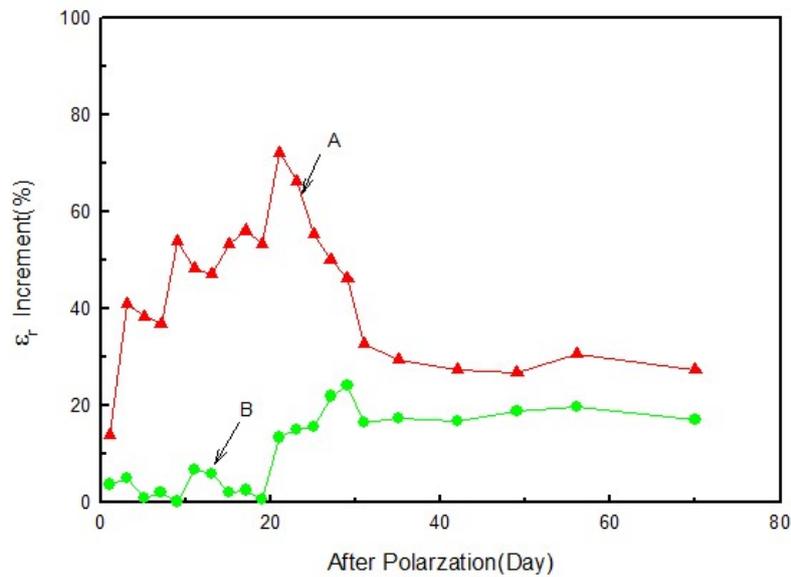


圖 10 試體 A 與試體 B 的 ϵ_r 增加量 (基準值是試體 C)

表 3 試體 A 與試體 B 之齡期 70 天的 d_{33} 和 ϵ_r 值

試體	壓電應變常數 d_{33r} (pC/N)	相對介電常數 ϵ_r
A	112.4	424.5
B	103.1	388.4

四、結論

以多層導電石墨烯做為摻料添加至 0-3 型水泥壓電複合材料，有兩種震盪分散和一種未分散的石墨烯，探討試體極化後的壓電應變常數 d_{33} 及相對介電常數 ϵ_r ，研究結果歸納如下：

1. 有震盪分散之石墨烯有助於壓電應變常數 d_{33} 的提升，和未添加石墨烯的 PP 試體比較，試體 A 和試體 B 分別提升 11.3% 與 3.4%，但是沒有震盪分散的試體 C 則下降 11.6%。
2. 添加石墨烯對於 0-3 型水泥壓電複合材料的相對介電常數 ϵ_r 皆有提升的效果，試體 A、B 及 C 分別提升 28.1%、21.4% 及 6.9%，顯示添加 0.2% 石墨烯可以提高水泥壓電複合材料的相對介電常數。
3. 石墨烯經過震盪分散之試體 A 和試體 B 的 d_{33} 和 ϵ_r 值都比沒有震盪分散的試體 C 高，顯示以石墨烯做為摻料添加在水泥壓電複合材料最好使用超音波震盪分散。
4. 以超音波震盪分散石墨烯時，未添加強塑劑之試體 A 的壓電性質比添加強塑劑之試體 B 好，可能原因是烘乾後之石墨烯會受強塑劑成分影響，使得試體極化後的壓電應變常數 d_{33} 與相對介電常數 ϵ_r 的提升效果不明顯。

參考文獻

1. R. Tawie and H. K. Lee., "Monitoring the strength development in concrete by EMI sensing technique", Construction and Building Materials, Vol. 24, pp.1746-1753, 2010.
2. Z. J. Li and K. Wu., "Cement based smart material – Cement matrix piezoelectric composites", Concrete Science and Engineering, Vol.3, pp. 116-120, 2001.
3. 吳昱璇，壓電水泥感測器製作與在混凝土構件力電關係，國立高雄科技大學，碩士論文，2016。
4. 吳勝筆，壓電水泥感測器應用於 RC 梁柱接頭即時監測，國立高雄科技大學，碩士論文，2016。
5. S. Lv, Y. Ma, C. Qiu, T. Sun, J. Liu and Q. Zhou, "Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites", Construction and Building Materials, Vol. 49, pp. 121-127, 2013.
6. Z. Pan, L. He, L. Qiu, A. H. Korayem, G. Li, J. W. Zhu, F. Collins and M. C. Wang, "Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite", Cement and Concrete Composites, Vol. 58, pp. 140-147, 2015.
7. R. A. Silva, P. C. Guetti, M. S. Luz, F. R. Rogério and V. Gelamo, "Enhanced properties of cement mortars with multilayer graphene nanoparticles", Construction and Building Materials, Vol. 149, pp. 378-385, 2017.
8. 陳俊安，導電石墨烯對水泥壓電複合材料電性與壓電性質的影響及其微觀結構，國立高雄科技大學，碩士論文，2018。
9. 蘇睿，石墨烯分散液的製備與應用研究進展，廣東化工，第 41 卷，274 期，90-91 頁，2014。
10. H. Du and S. D. Pang, "Dispersion and stability of graphene nanoplatelet in water and its influence on cement composites", Construction and Building Materials, Vol. 107, pp. 403-413, 2018.