

添加氧化石墨烯對水泥壓電複合材料壓電性質的影響

The Influence of Graphene Oxide on Piezoelectric Properties of Cement Piezoelectric Composites

陳郁雯¹ 潘煌鏗² 賴丁賜³

¹ 國立高雄科技大學土木工程系 碩士生, yuwen060777@gmail.com

² 國立高雄科技大學土木工程系 教授

³ 國立高雄科技大學土木工程系 碩士生

摘要

為了瞭解氧化石墨烯(graphene oxide, GO)對 0-3 型水泥壓電複合材料(壓電水泥)介電與壓電性質的影響,本研究使用氧化石墨烯作為摻料與 0-3 型水泥壓電複合材料進行混合。0-3 型水泥壓電複合材料是由體積各 50%的銦鈦酸鉛(PZT)顆粒與水泥所組成,而氧化石墨烯是利用水浴式超音波洗淨機配合純水進行震盪分散,添加量採額外添加,含量為水泥體積的 0.1%~0.5%。研究結果顯示,壓電水泥試體添加氧化石墨烯在極化前的相對介電常數 ϵ_r 變小且介電損失 D 、電阻率 ρ 及阻抗值 Z 會增加,表示試體的極化過程的難度提升,但試體也較不容易有極穿的現象。極化後試體的壓電應變常數 d_{33} 及相對介電常數 ϵ_r 皆隨著氧化石墨烯的含量增加而減小,表示添加 GO 對壓電水泥感測器的壓電性質有降低的疑慮;且添加 GO 的試體會增加電阻率 ρ 及阻抗值 Z ,造成壓電水泥的導電性下降、極化的激發時間變長,顯示添加氧化石墨烯因絕緣性較高並無法提升壓電水泥的壓電性質。另外,添加氧化石墨烯的壓電試體,在頻率 0~1000kHz 範圍的阻抗頻譜仍有規律性,表示所製成的感測器仍可應用在結構健康檢測。

關鍵字: 水泥壓電複合材料, 氧化石墨烯, 壓電應變常數, 阻抗, 結構健康監測

科技部計畫編號: MOST 105-2221-E-151-006

一、前言

台灣的地理位置為於菲律賓板塊及歐亞板塊之交界處上,因此自然災害發生頻繁,最為常見的是地震或是颱風等,皆曾造成人員的傷亡及財產的損失。在結構物方面因地震所帶來的損害更是層出不窮;或是因施工不良及工廠機具的強烈震動也經常對結構物造成相當的損傷,為了避免上述之情況,結構物的健康檢測越來越被重視,在學界及業界也已經發展出許多檢測及監測結構物之方法,如微振動量測、強迫震動試驗、震動分析法等方式【1】。但每次檢測時需聘請專業人員以及高精密儀器,如果檢測目標為大型結構物,而高精密儀器需要謹慎攜帶及花時間組裝,往往會造成機動性不佳。為了解決此類問題,發展出了其他方法來檢測結構物的健康狀況,如機電阻抗法(electro mechanical impedance, EMI)【2】。

機電阻抗法是一種非破壞檢測法(nondestructive test),有不受邊界條件的影響、高頻率範圍對結構物損害檢測及量測方式簡單、適合自動連續監測等優點,目前已有使用壓電陶瓷感測器進行配合機電阻抗法來檢測混凝土的強度及損傷監測【3、4】。而壓電陶瓷感測器的製作最常使用的材料是壓電材料(piezoelectric materials),其中最廣為使用的是銦鈦酸鉛(lead zirconate titanate, PZT),因為 PZT 具有非常好的壓電性、焦電性(pyroelectricity)及高強度,除了使用在土木建築,也常被用在電子、醫療與化學等行業。

在土木建築方面，壓電陶瓷感測器(piezoelectric sensor)主要應用在檢測或監測結構物的健康狀況，如強震過後的強度損失、長期受移動載重之橋梁的健康程度等。但是 PZT 壓電感測器使用在混凝土結構時，會因為混凝土與壓電感測器的材料性質差異甚大，造成受測物與感測器的界面相容(compatibility)不佳等問題，導致輸出訊號誤判或訊號不佳之情形。因此為了解決此問題，自 2002 年，0-3 型水泥壓電複合材料【5、6】的相關研究已開始進行並蓬勃發展，0-3 型水泥壓電複合材料(壓電水泥)是以水泥做為壓電複合材料的基材(matrix)，壓電材料為介質(inclusion)製作而成，而適當配比之 0-3 水泥壓電複合材料做為感測器可以降低傳統壓電感測器應用在混凝土結構中的界面不相容問題。然而，0-3 型水泥壓電複合材料的壓電性質並不如 PZT 材料製成的壓電感測器，其壓電應變常數 d_{33} 只有 PZT 材料的 1/4，為了提高壓電水泥感測器的壓電性質與電性的研究仍持續進行。

0-3 型水泥壓電複合材料在極化後也稱作壓電水泥感測器(piezoelectric cement sensor)可使用在混凝土結構的檢測上【7、8】，壓電水泥感測器以壓電應變常數 d_{33} 、機電耦合常數 k_t 和相對介電常數 ϵ_r 作為感測器的性能指標。因氧化石墨烯(GO)具有容易分散於溶液得優點，且在材料中具有極高的介面結合力【9、10】，為了改善壓電水泥感測器的壓電性質與電性，本研究以氧化石墨烯做為摻料添加於壓電水泥，以試驗結果來判斷是否有可能提高壓電水泥的電性及壓電性質。

二、試驗計畫

2.1 材料與配比

0-3 型水泥壓電複合材料試體是由水泥為基材和單一粒徑之 PZT 為介質組成，體積各占 50%，為對照組，其中水泥是 I 型卜特蘭水泥(比重 3.15)，PZT 介質(比重 7.9)的粒徑 75 μm ~150 μm ；而氧化石墨烯作為摻料，其添加量為水泥體積 V 的 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%，採額外添加。

2.2 氧化石墨烯的分散

先將氧化石墨烯放入純水形成溶液(如圖 1)，懸浮液濃度為 1mg/ml，利用水浴式超音波洗淨機(如圖 2)進行超音波震盪 40min 分散氧化石墨烯，避免氧化石墨烯團聚行為。

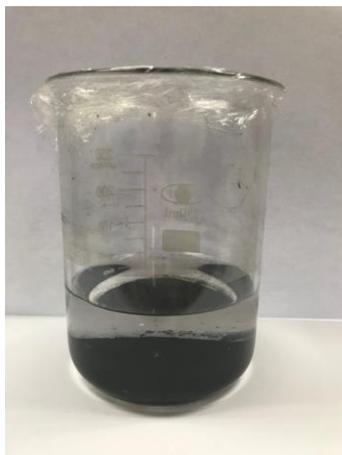


圖1 氧化石墨烯分散樣本



圖2 水浴式超音波洗淨機

2.3 壓電感測器的製作

氧化石墨烯以超音波分散 40min 後，與水泥及 PZT 進行混合，並採用行星式球磨機將材料混合均勻，混合後放入直徑 15mm 的試體模，再用萬能材料試驗機(MTS)施加 80MPa 應力來壓製試體。壓製完成的試體放置於 90°C、相對溼度 100%的養護水槽養護 24 小時，以研磨拋光機將試體研磨至厚度 2mm。接著試體進行 140°C 持溫 40 分鐘的溫度處理(第一次溫度處理)，並以銀膠塗抹於試體表面完成電極的製作，再進行第二次溫度處理(140°C 及 40 分鐘)。冷卻後先量測基本電性(相對介電常數、介電損失、電阻率、阻抗)，再將試體放入 150°C (極化溫度)的油槽內，以 1.5 kV/mm 電場(極化電壓)對試體進行 40 分鐘極化(極化時間)。極化完成後，量測壓電性質(壓電應變常數 d_{33} 與相對介電常數 ϵ_r)的環境設定在 23°C 與濕度 50%，因試體的壓電性質會因齡期而變化，故試體量測至 90 天。

三、結果與討論

3.1 極化前基本電性質

3.1.1 相對介電常數

極化前若試體的相對介電常數 ϵ_r 較高，代表試體的儲存電能能力越好，但若相對介電常數較低，試體很容易在極化時因電流增加而有擊穿的現象。圖 3 為極化前之添加氧化石墨烯的壓電水泥試體相對介電常數值，發現添加 GO 試體的 ϵ_r 值皆比未添加 GO 有較低的值，由 GO 含量 0% 的 $\epsilon_r = 48.4$ 下降至含量 0.3% 的 $\epsilon_r = 39.7$ 時，比未添加 GO 的試體降低了 17.9%，表示添加氧化石墨烯會使極化前的壓電水泥試體儲存電能的能力下降，但是在含量 0.4% 時的 ϵ_r 值有稍微反轉現象。從現有的文獻可以知道添加氧化石墨烯能提升水泥砂漿及混凝土的各項力學性，但本實驗發現氧化石墨烯對於壓電水泥的介電常數沒有提升的作用。

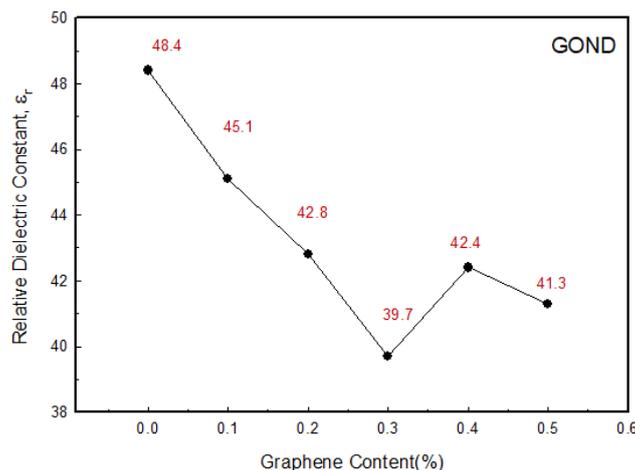


圖 3 極化前 GOND 試體的相對介電常數 ϵ_r

3.1.2 介電損失

介電損失 D 可以用來判別試體極化難度的一種指標，圖 4 為添加氧化石墨烯之水泥壓電試體極化前的介電損失，發現試體的 GO 含量在 0%~0.2% 時的 D 值增加，在 0.3% 和 0.4% 的 D 值則有減少趨勢。整體而言，添加氧化石墨烯的試體介電損失皆比未添加 GO 的試體還要大，表示壓電水泥添加氧化石墨烯的極化難度會比未添加的試體高。

3.1.3 電阻率

電阻率 ρ (resistivity) 為材料本身抵抗電流的強度，在極化前量測電阻率的主要目的在於觀察試體在極化前是否會因為電阻率的大小而影響試體在極化時的通過電流，一般來說試體電阻率較高時，絕緣性較高，導電性差；電阻率較小時，導電性較好。因此壓電材料在極化時若電阻率較高，介電損失 D 值也會提高，試體較不易極化；電阻率若較小，介電損失 D 也會降低，試體較容易極化。

圖 5 為添加 GO 之試體極化前的電阻率 ρ ，發現在 GO 含量 0%~0.1% 時的電阻率 ρ 有大幅的提高，在含量 0.5% 時的電阻率 $\rho = 93.1 \text{ k}\Omega\text{-m}$ 達到最高，比未添加 GO 之試體提高了 54.9%。顯示壓電水泥添加氧化石墨烯的電阻率會隨著 GO 的含量增加而提升，因此較高 GO 含量的水泥複合材料試體在極化時可能會比較難以極化。

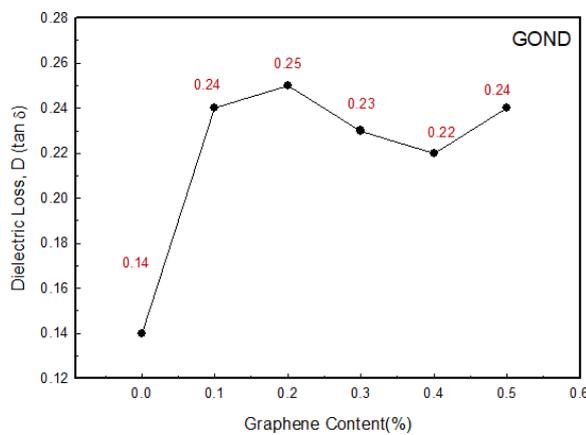


圖4 極化前GOND 試體的介電損失D

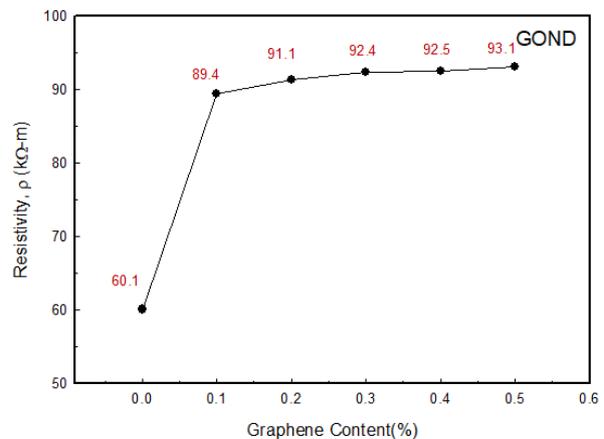


圖5 極化前GOND 試體的電阻率 ρ

3.1.4 阻抗值

阻抗值 Z (由電阻 R 和電抗 X 組成) 可利用阻抗分析儀量測，由阻抗頻譜的共振頻率之阻抗值能夠判斷試體是否極化成功。試體阻抗值越高，代表抵抗電流通過的強度越高；阻抗值越低，則代表極化時的電流容易流過試體，試體擊穿的機率會提高。

圖 6 為添加 GO 的試體極化前的阻抗值 Z ，這是 1V 電壓下及 1kHz 頻率時所量測之數值，可以看到阻抗值 Z 隨著 GO 含量的增加而提高，由未添加 GO 的 4.11 M Ω 逐漸增加到 0.5% GO 的 4.67 M Ω 。實驗發現，添加氧化石墨烯 GO 的試體阻抗值 Z 隨著含量增加有呈現類似於線性的上升，表示氧化石墨烯有提高壓電水泥在極化時抵抗電流通過的強度，使壓電水泥試體較不容易被極穿，但是極化的激發時間也會較久。

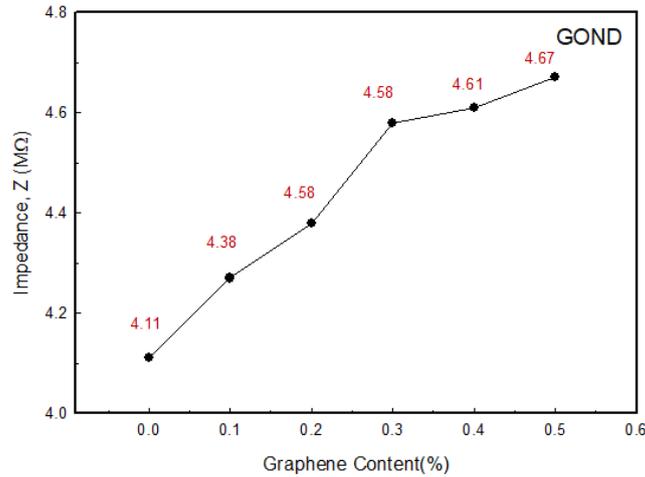


圖 6 極化前 GOND 試體的阻抗值 Z

3.2 極化後性質

3.2.1 壓電應變常數

圖7 為試體極化後的壓電應變常數 d_{33} 與齡期關係，壓電應變常數 d_{33} 會隨著齡期的增加的值會增加，約在齡期 40~50 天時 d_{33} 值呈現穩定狀態(較無明顯變化)。圖 8 為添加 GO 試體在齡期 100 天時的壓電應變常數 d_{33} ，結果發現添加 GO 會使壓電水泥的 d_{33} 值隨著氧化石墨烯的含量增加而降低，在 GO 含量 0.5% 時的試體 $d_{33}=23.7$ pC/N 比未添加 GO 之試體 $d_{33}=97.8$ pC/N 降低 75.7%，表示氧化石墨烯添加的含量愈高會使壓電水泥感測器的壓電靈敏度愈低。

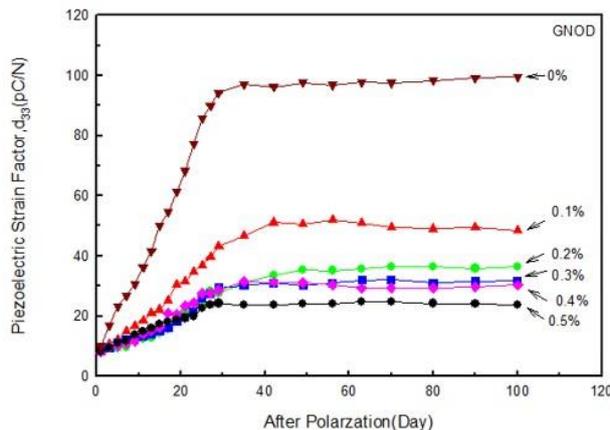


圖 7 壓電應變常數 d_{33} 與齡期

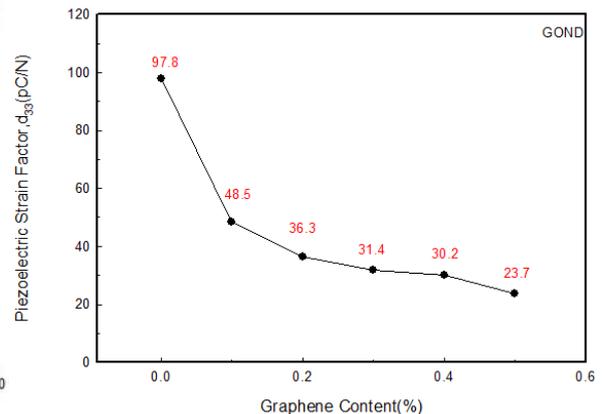


圖 8 壓電應變常數 d_{33} 與 GO 含量

3.2.2 相對介電常數

圖9 為添加 GO 之極化後的相對介電常數 ϵ_r 與齡期關係，相對介電常數的值皆隨著齡期增加而提高，約在齡期 30~40 天時呈現穩定狀態，且隨著氧化石墨烯含量增加會使壓電水泥的 ϵ_r 值降低。由圖 10 是在齡期 100 天的相對介電常數，隨著 GO 含量增加 ϵ_r

值降低，在 GO 含量 0.5% 時試體 $\epsilon_r=202$ ，比未添加 GO 之試體 $\epsilon_r=444$ 降低 54.5%，顯示氧化石墨烯 GO 含量愈高的壓電試體試體，其儲電的能力愈差。

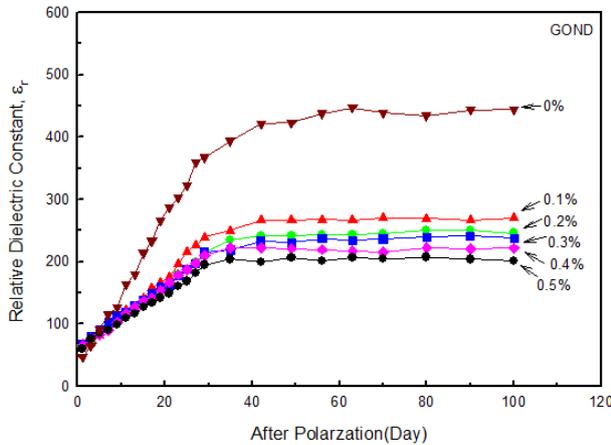


圖9 相對介電常數 ϵ_r 與齡期

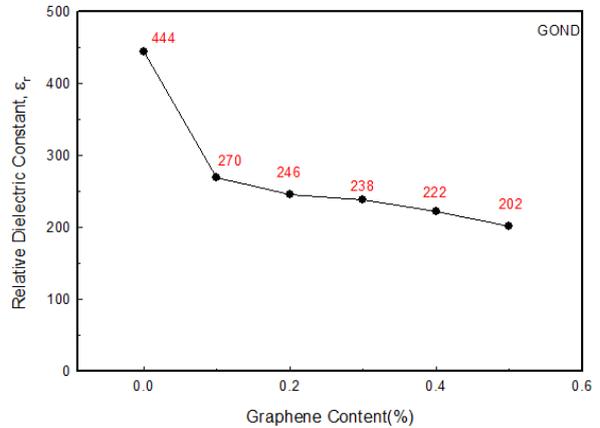


圖10 相對介電常數 ϵ_r 與GO 含量

3.2.3 介電損失

圖 11 為極化後的介電損失 D 與齡期的關係，介電損失 D 有隨著齡期的增加而增加，約在齡期 50~60 天時呈現穩定狀態。由圖 12 是 100 天齡期的介電損失值，顯示添加氧化石墨烯的介電損失 D 皆比未添加 GO 之試體小，在 GO 含量 0.3% 時 $D=0.43$ 為最低，比未添加的試體 $D=0.76$ 降低了 43.4%，表示添加氧化石墨烯有助於降低壓電水泥試體能量轉換時的損失。

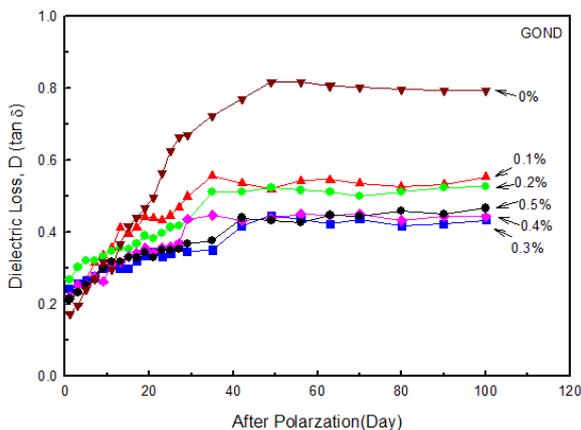


圖11 介電損失 D 與齡期

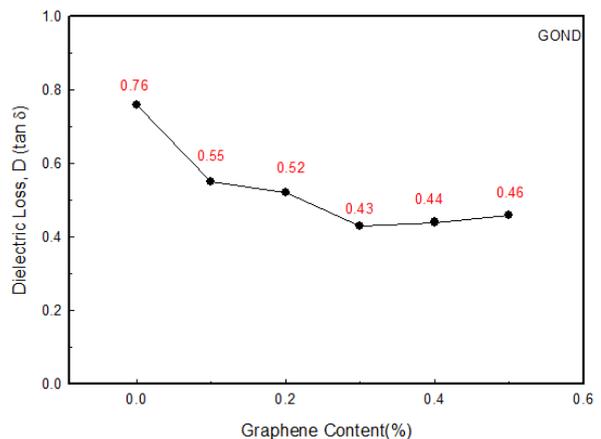


圖12 介電損失 D 與GO 含量

3.2.4 電阻率

圖 13 為極化後的電阻率 ρ 與齡期關係，電阻率 ρ 隨著齡期的增加而降低，約在齡期 40~50 天時呈現穩定狀態，電阻率的增加可能是隨著水泥水化產物增加造成的。由圖 14 是第 100 天的電阻率，電阻率隨著 GO 含量增加而增加，試體在 GO 含量 0.5% 的 $\rho=52.5 \text{ k}\Omega\text{-m}$ ，比未添加 GO 試體 ($\rho=38.4 \text{ k}\Omega\text{-m}$) 提升 36.7%，表示氧化石墨烯的添加量及電阻率 ρ 愈高壓電水泥的導電性會降低。

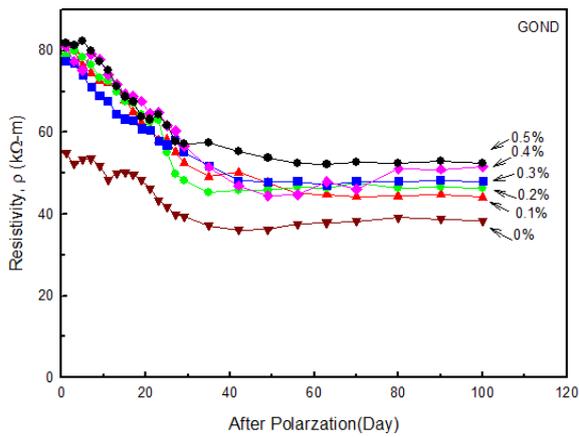


圖13 電阻率 ρ 與齡期關係圖

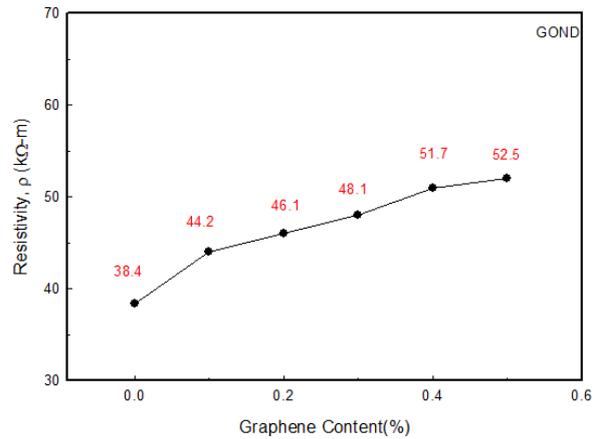


圖14 電阻率 ρ 與GO 含量

3.2.5 阻抗值

極化後試體在不同齡期的阻抗頻譜如圖 15，較高頻率量測的阻抗值 Z 比較小，且皆隨著齡期增加 Z 值變小，約在齡期 30~40 天時穩定。圖 16 是齡期 100 天的阻抗值 Z ，在 GO 含量 0.1% 時有最高的 Z 值(1.16M Ω)，添加氧化石墨烯之試體的阻抗值 Z 都比未添加 GO 之試體高，顯示氧化石墨烯有助於提升壓電水泥阻擋電流通過的能力。

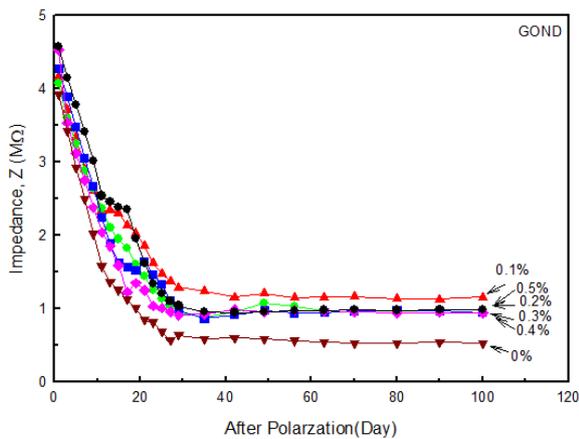


圖15 阻抗值 Z 與齡期關係圖

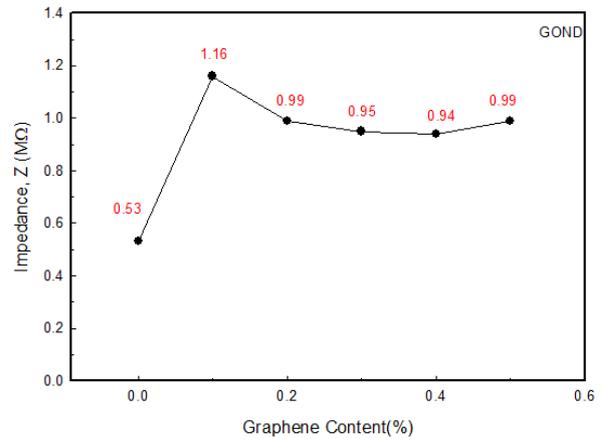


圖16 阻抗值 Z 與GO 含量

3.2.6 阻抗頻譜

機電阻抗法是使用阻抗頻譜圖之阻抗變化的規律性來進行結構健康監測，圖 17 是壓電水泥(0% GO)在極化成功後的阻抗頻譜圖，在頻率 0 ~ 1000 kHz 之阻抗值會隨著齡期增加而降低，顯示壓電水泥感測器具有結構健康監測和檢測能力。這裡，檢視添加 0.1%~0.5% GO 之壓電水泥的阻抗頻譜圖(圖18~圖22)，也發現含 GO 之壓電水泥在 0 ~ 1000kHz 範圍的阻抗在各齡期並無交錯現象，表示在 0 ~ 1000 kHz (適用頻率)下之含 GO 的壓電水泥也具有混凝土結構健康監測和檢測的潛力。

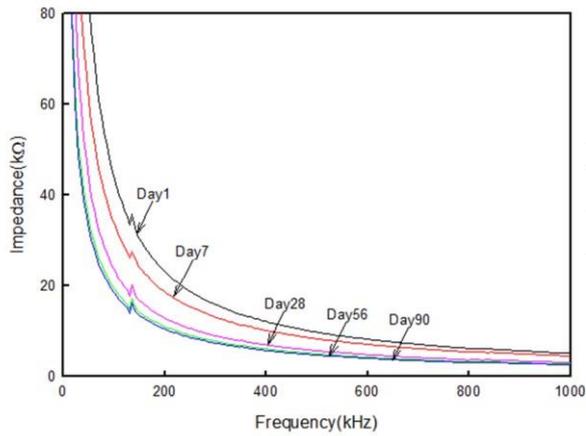


圖17 壓電水泥(0% GO)的阻抗頻譜圖

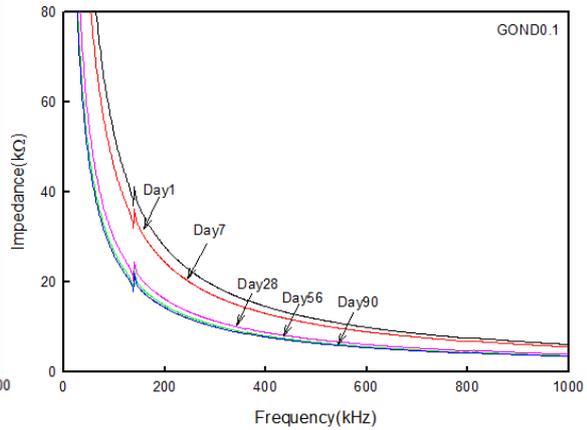


圖18 壓電水泥(0.1% GO)的阻抗頻譜圖

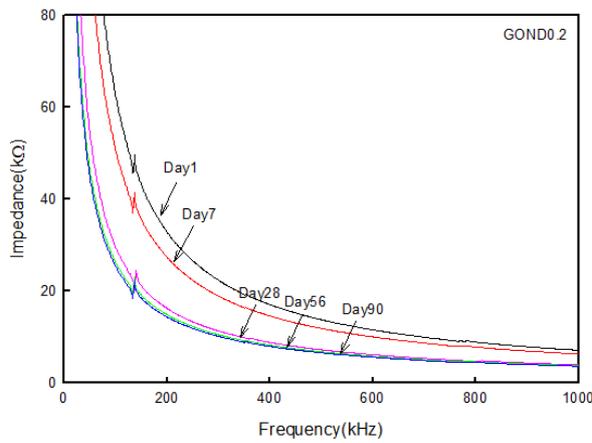


圖19 壓電水泥(0.2% GO)的阻抗頻譜圖

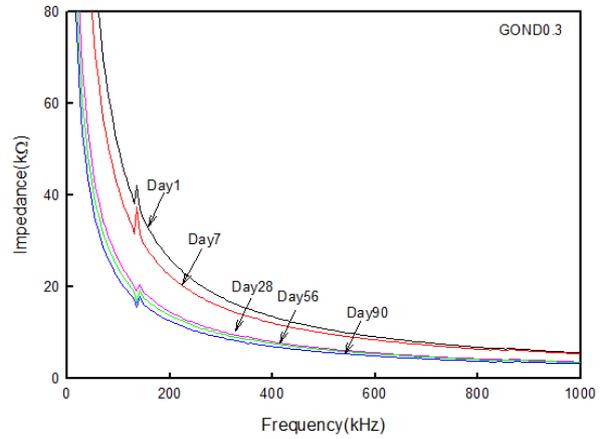


圖20 壓電水泥(0.3% GO)的阻抗頻譜圖

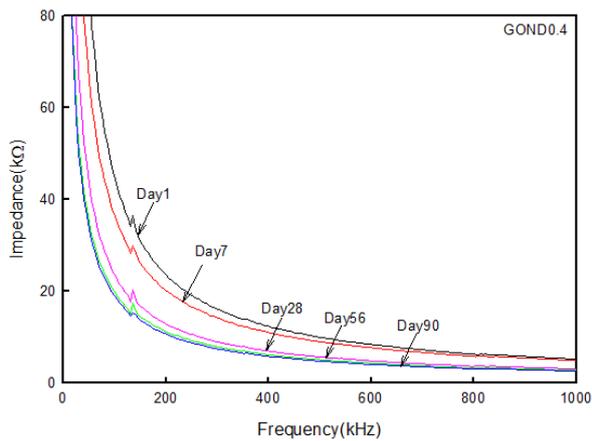


圖21 壓電水泥(0.4% GO)的阻抗頻譜圖

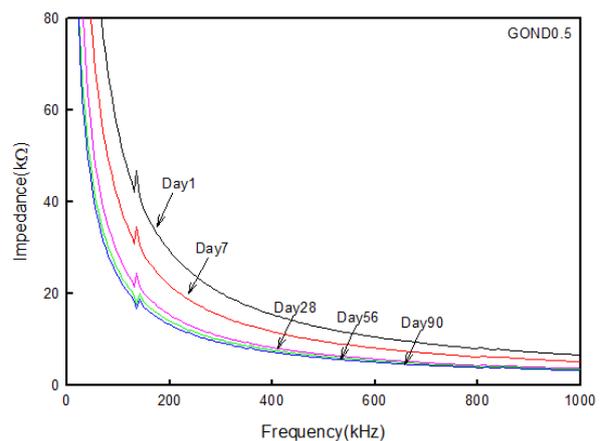


圖22 壓電水泥(0.5% GO)的阻抗頻譜圖

四、結論

本研究探討添加氧化石墨烯對壓電水泥在極化前、後的壓電性質，試驗結果歸納出以下結論：

1. 添加氧化石墨烯的壓電水泥，極化前的相對介電常數 ϵ_r 降低，而介電損失 D 及電阻率 ρ 則會提升，這會使試體在極化過程容易產生極穿，極化難度提升。
2. 添加氧化石墨烯之試體，極化後的壓電應變常數 d_{33} 和相對介電常數 ϵ_r 的值都比未添加 GO 的壓電水泥還要小，顯示添加氧化石墨烯對壓電水泥的壓電靈敏度、儲電能力及壓電能量轉化效率有負面影響。
3. 添加氧化石墨烯可以降低極化後之壓電水泥的介電損失 D ，表示添加氧化石墨烯有助於降低壓電水泥試體能量轉換時的損失。而電阻率 ρ 及阻抗值 Z 都高於未添加 GO 的值，顯示壓電水泥添加 GO 具有抵抗電流通過的強度較高、導電性較差，較不易極化。探究原因，有可能是氧化石墨烯本身為絕緣體造成的。
4. 雖然氧化石墨烯無法有效提高壓電水泥的壓電性質(d_{33} 和 ϵ_r)，但是在 0 ~ 1000kHz 的觀測頻率範圍內其阻抗值仍具有齡期規律性，顯示含氧化石墨烯的壓電水泥作為壓電感測器仍具有進行結構健康監測和檢測的應用能力。

五、參考文獻

- ☐ 張為光、李維風、梅興泰、陳正興，結構健康監測暨損傷診斷，土木水利雙月刊，第38卷，第3期，第17-25頁，2013。
- ☐ G. Park, H. Sohn, C. R. Farrar and D. J. Inman, "Overview of Piezoelectric Impedance-Based Health," The Shock and Vibration Digest, vol. 35, no. 6, pp. 451-463, 2003.
- ☐ 趙紹宇，基於壓電阻抗的混凝土壩動力損傷監測研究，大連理工大學，碩士論文，2018。
- ☐ 趙紹宇，基於PZT 阻抗技術的結構損傷識別研究，華中科技大學，博士論文，2011。
- ☐ B. Dong and j. Z. Li, "Cement-based Piezoelectric Ceramic Smart Composites," Composites Science and Technology, vol. 65, no. 9, pp. 1363-1371, 2005.
- ☐ 潘煌鏗、陳彥年，0-3 型PZT 水泥基壓電複合材料製程與極化技術，中國土木水利工程學刊，第23卷，第1期，第1-10頁，2011
- ☐ 吳勝筆，壓電水泥感測器應用於RC 樑柱接頭即時監測，國立高雄應用科技大學，碩士論文，2016。
- ☐ 王永德，壓電水泥感測器應用於混凝土構件健康檢測，國立高雄應用科技大學，碩士論文，2017。
- ☐ 蘇清源，石墨烯氧化物量之特性與應用前景，物理雙月刊，第33卷，第2期，第163-167頁，2013。
- ☐ 楊永崗，氧化石墨烯及其與聚合物的複合，新型碳材料，第23卷，第3期，第193-200頁，2008。