

基于纳米改性波特兰水泥的新型湿度传感器

坦亚拉特-奎尔森, 安杰伊-布阿西里

所属单位: 土木、环境和自然资源工程系, 瑞典

摘要: 常用的湿度传感器是基于金属氧化物、聚合物或碳。它们的传感精度通常会随着时间的推移而下降, 特别是当暴露在较高的温度或非常高的湿度下。在这项研究中, 我们评估了一种基于利用含有原位生长的碳纳米纤维 (CNFs) 的波特兰水泥基灰泥的替代解决方案。电阻率、CNF 含量和湿度之间的关系被确定。灵敏度最高的是含有 10wt.% 的纳米改性水泥的样品, 相当于 0.27wt.% 的 CNF。计算出的最高灵敏度是相对湿度 (RH) 每变化 1% 约 0.01024。在 11% 到 97% 的湿度范围内, 测量的电阻率是 RH 的线性函数。估计渗滤阈值在纳米改性水泥的 7wt.% 左右, 对应于约 0.19wt.% 的 CNF。

关键词: 湿度传感器; 纳米改性; 波特兰水泥

Novel humidity sensors based on nanomodified Portland cement

Thanyarat Cwirzen, Andrzej Buasiri

Affiliation: Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering, Sweden

Abstract: Commonly used humidity sensors are based on metal oxides, polymers or carbon. Their sensing accuracy often deteriorates with time, especially when exposed to higher temperatures or very high humidity. An alternative solution based on the utilization of Portland cement-based mortars containing in-situ grown carbon nanofibers (CNFs) was evaluated in this study. The relationship between the electrical resistivity, CNF content and humidity were determined. The highest sensitivity was observed for samples containing 10 wt.% of the nanomodified cement which corresponded to 0.27 wt.% of CNFs. The highest calculated sensitivity was approximately 0.01024 per 1% change in relative humidity (RH). The measured electrical resistivity is a linear function of the RH in the humidity range between 11 and 97%. The percolation threshold value was estimated to be at around 7 wt.% of the nanomodified cement, corresponding to ~0.19 wt.% of CNFs.

Keywords: humidity sensors; nanomodified; Portland cement

引言:

混凝土与混凝土之间的粘结发展对于粘结混凝土覆盖层和桥面覆盖层的性能非常重要。粘接的发展对于用水泥基修复材料修复混凝土结构也很重要。所使用的测试方法, 以及它们的难度和相对可靠性, 也是其他研究混凝土与混凝土结合的研究人员所关心的。有几种方法可以用来估计粘结的混凝土覆盖层和其下层基材之间的粘结发展, 在早期的年龄, 根据混凝土的成熟度。混凝土的抗压、劈裂拉伸、拉伸粘结和剪切粘结强度的发展都与混合物的配比和固化温度有关。对于一个给定的混凝土, 它们可以通过成熟度方法进行预测, 前提是养护充分, 并且其他变量的影响可以控制。

在这种情况下, 湿度感应在生产过程或建筑维护等

方面发挥着重要作用。水泥的水化是由含水量控制的, 不受控制的或不适当的水分扩散, 特别是在水化的早期阶段, 会导致一些负面的影响。这包括增加收缩, 降低长期强度和耐久性问题。含水量不足, 例如与过度蒸发有关, 会阻碍水化过程。因此, 监测湿度对混凝土技术是至关重要的。湿度定义为气相中存在的水蒸气量, 可以用绝对值或相对值表示。相对湿度 (RH) 是测量的水蒸气量与在一定温度下达到饱和状态所需的水蒸气量之间的比率。测量单位体积内所含水蒸气的质量决定了绝对湿度 (AH)。

湿度测量依赖于将检测到的水分子量转换为可以测量、分析、解释和量化的信号。水分子和传感器之间的相互作用是由各种物理现象控制的。被测量的物理现象

决定了使用哪种类型的传感器。最传统的类型包括电容式、电阻式、阻抗式、石英晶体微天平 (QCM)、光学纤维、表面声波 (SAW) 或共振感应。电容式传感器是最常用的, 估计占总市场份额的75%。它们由两块金属板组成, 中间有一层薄薄的非导电聚合物膜。非导电聚合物薄膜吸引空气中的水分, 从而改变吸湿层的介电常数。各种类型的材料已被用于湿敏层。最常见的包括例如聚酰亚胺薄膜 (杜邦5878)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、多孔陶瓷、多孔硅、多孔碳化硅、吸湿性聚合物或多孔氧化铝 (Al₂O₃)。电容式传感器往往有一个可变的灵敏度, 这取决于测量的湿度水平。例如, 使用等离子体蚀刻的聚酰亚胺作为传感层的传感器在相对湿度达到70%时显示出低灵敏度, 而在相对湿度为70-90%时显示出非常高的灵敏度。在使用多孔硅时也观察到类似的问题。在这种情况下, 在相对湿度高于60%时观察到滞后现象。所需的功率需求相当低, 但这种类型的传感器的生产技术很复杂。电阻式传感器克服了电容式传感器的一些典型问题。它们也更容易和更便宜地制造, 具有高灵敏度和低功率消耗。金属氧化物、聚合物和碳基材料是最经常使用的生产材料。不幸的是, 这些材料中的一些在暴露于高湿度时就会退化, 包括例如金属氧化物或聚合物传感器。响应/恢复时间慢和工作温度高仍然是这些传感器的主要设计挑战。基于含有Port-land水泥的基质的传感器也测量电阻率的变化。在这种情况下, 测量的变化与孔隙结构的改变有关, 导致基体的收缩或膨胀, 界面的吸水或解吸滞后。

这类基体的湿度感应也取决于所加入的导电材料如碳纤维 (CFs) 的数量。Chen等人发现, 含有较少碳纤维的水泥基质能更好地感知内部湿度的变化。众所周知, 不同的固化条件也会影响感应能力。Sun等人报告说, 在空气中固化的含有CFs的水泥基质的电阻率比同一材料在烘箱中固化的电阻率低2倍以上。Han等人的结果显示了同样的趋势。光纤湿度传感器可以根据其工作原理进行分类, 包括材料的光吸收、光纤布拉格光栅 (FBG)、干涉测量法和蒸发波。基于FBG的传感器已被用于监测应变和温度以及公路上的湿度。FBG使用反射指数的永久周期性调制, 这是由光纤的核心暴露在强烈的光干扰模式下形成的。湿度感应是基于水分子与敏感芯层的相互作用。这导致了光纤芯的有效折射率的变化和布拉格波长的移动。一些高分子材料, 如聚酰亚胺, 双尿素和PMMA, 已经被涂在蚀刻的FBG上, 以提高湿度敏感性。对包层进行蚀刻并涂上氧化石墨烯或CNTs层, 显示出31pm/%RH的灵敏度。此外, 改进后的传感器可以在25℃的恒温条件下, 在20-90%的大范围内检测相对湿

度。Woyessa等人研究了基于PMMA的微结构聚合物光纤布拉格。结果显示, 反应具有非常低的滞后性和改进的湿度灵敏度 (在90%RH时, 35pm/%RH)。

然而, 碳基材料被广泛用于诱导被监测材料的感应能力。例如, Chung等人、Sun等人、Ou等人通过加入CFs诱导水泥基复合材料的压阻特性。Camacho-Ballesta等人报告说, 仅含有0.05重量%的CNT的复合材料显示出足以用于监测的电性能。Yu和Kwon显示, 当CNT掺杂水平较高时, CNT/水泥复合材料对复合材料的应力反应有很高的敏感性。基于波特兰水泥的复合材料与直接生长的CNFs相比, 在应力/应变监测方面显示出更好的结果, 达到约90%。CNTs和CNFs通常以水基分散体的形式加入。不幸的是, 它们的强疏水性导致了结块的形成。在波特兰水泥水化过程中的高pH值溶液中, 这种影响甚至更强。结块的形成阻碍了纤维在整个粘结剂基体中的均匀分布, 而这是建立有效导电网络的关键条件。CNTs和CNFs的表面功能化通过更好的结合增强了水泥基体的机械性能, 但它也增加了团聚。在有表面活性剂的情况下, 使用超声处理产生了分散良好的MWCNTs和功能化CNTs/CNFs的稳定悬浮液。然而, 结果也表明, CNTs/CNFs的数量增加往往会使新混合料的工作性恶化。

一种能够直接在水泥上合成CNFs的替代技术的发展限制了其中的一些问题。这种方法使用化学气相沉积工艺, 通过利用自然嵌入的铁和铝作为催化剂, 直接在水泥颗粒上生长CNFs。用这种纳米改性水泥代替部分波特兰水泥, 确保了CNFs的均匀分布。它还减轻了可操作性的损失, 从而大大增加了CNFs的最大数量, 这些CNFs可以被纳入到粘合剂基体中。这种方法似乎对创造在许多方面 (包括湿度变化) 都很敏感的导电基质有潜在的好处。本文描述的研究重点是调查纳米改性水泥在制造湿度测量传感器方面的潜在适用性。

材料和方法

测试传感器是由瑞典Cementa公司提供的CEM I 42.5型普通波特兰水泥 (OPC) 和所谓的SmartCem的混合物组成的砂浆梁。SmartCem是一种纳米改性波特兰水泥, 通过化学气相沉积 (CVD) 在原始水泥表面直接合成了CNF。在SmartCem上生长的碳纳米纤维 (CNFs) 的总量约为2.71 wt.%。所使用的合成过程在其他地方有详细描述。

用最大粒径为150 μm的过筛干净的沙子作为细骨料。格雷斯化学公司生产的固体含量为30%的超塑化剂 (sp) 被用来控制新混合料的工作能力。水胶比和砂胶比 (s/b) 分别保持在0.35和1。根据用于测试砂浆的混合比例, 每种混合物都有三个样品, 测量的电阻率显示出小于5%的变化。测量结果还表明, 需要900秒的等待时间

来获得一个稳定的读数。所有的测量都是在这个等待时间之后进行的。

砂浆用Bredent真空搅拌机混合，并倒入特氟隆模具。在这项研究中，测试样品的尺寸被选择为12毫米×12毫米×60毫米，因为目前没有标准尺寸的电阻测量设置测试。可以使用不同的试样几何形状；然而，测量的电阻应通过使用适当的几何校正系数转换为电阻率。四个尺寸为5毫米×15毫米×0.25毫米的铜电极被浸入这些样品中，间隔7.5毫米和30毫米，并通过电线与测量系统连接。

固化条件对电阻率的影响是用参考样品（Ref）和含有4wt.%的SmartCem（S4）的混合物来确定的。浇注后，样品在11%、43%、75%和97%的相对湿度下固化28天，然后在 20 ± 2 °C的实验室条件下储存。用于实际湿度测量的样品在20°C和 $97 \pm 5\%$ RH下固化了28天。生产的湿度传感器含有0%（Ref）、2%（S2）、4%（S4）、6%（S6）、8%（S8）和10%（S10）的SmartCem，按粘合剂总重量计算。在开始测量之前，所有的传感器都在11%、43%、75%或97%RH的湿度室中保持24小时。湿度室由含有各种类型的饱和盐溶液的密封玻璃容器组成。其中包括氯化锂（LiCl）、碳酸钾（K₂CO₃）、氯化钠（NaCl）和硫酸钾（K₂SO₄），它们可以分别保持11%、43%、75%和97%的相对湿度。一个由Sensirion生产的SHT85型商业湿度传感器被安装在每个容器中作为参考。24小时后测量的数值显示24小时内的变化小于5%。

电阻是用Keysight 34465A型数字万用表的四探针法测量的。在两个外部铜电极上施加电流，同时在两个内部电极上测量电阻率。湿度感应被确定为电阻率的分数的变化FCRHumidity。

结果和讨论

有许多因素影响水泥基质的电阻率。这些因素可以分为两个主要组别。第一组包含影响内在电阻率的因素，特别是包括决定孔隙率的w/c比率、集料尺寸、集料类型、固化条件和储存条件。而第二组则包括影响电学测量本身的因素。例如，探头间距、电极接触和试样的几何形状。在这项研究中，所有列出的因素都保持不变，因此，湿度变化可以作为主要影响因素。

固化过程中的湿度和样品年龄对材料电阻率的影响是针对含有100wt.%的OPC（参考）和96%的OPC与4wt.%的SmartCem的组合（S4）的样品进行的。一般来说，由于水化水泥对水的消耗，电阻率随着固化时间的延长而增加。与相应的OPC样品相比，S4样品的电阻率在所有的龄期和暴露中都趋于降低。这种影响可能与CNFs在S4样品中产生的额外导电网络有关。含有4wt.%

的SmartCem（S4）并在97%RH下固化的混合样品的极限电阻率最低。

在下一阶段，所有由参考混合料和S4混合料生产并在不同条件下固化的传感器被用来确定它们的湿度感应能力。在测量之前，所有生产的传感器都在60% RH和 20 ± 2 °C的条件下储存24小时。暴露条件包括11%、34%、75%和97%RH。24小时后开始进行电阻率测量。

在参考样品在11%RH下固化的情况下，暴露在11%RH下，测量的电阻率约为210Ωcm，在97%RH下为200Ωcm。对于在97%RH下固化的样品，测得的电阻率变化略高，在11%RH和97%RH下的数值分别为200和170Ωcm。此外，含有SmartCem的样品在11%RH下固化的电阻率几乎没有变化，直到测试室的相对湿度被设定为97%。在这种情况下，当暴露在11%、43%和75%的相对湿度下时，测量的电阻率恒定在110Ωcm左右，而在97%的相对湿度下则下降到80Ωcm左右。在43%和75%RH下固化的样品显示出更好的灵敏度，但只有在暴露在更高的湿度下，即75%和97%RH下，才会有更好的灵敏度。只有在97%RH下固化的样品可以在11%和97%RH之间的整个测量范围内检测到湿度变化。此外，对于在97%RH下固化的样品，观察到的电阻和相对湿度之间的关系是线性的。在11%RH时，测量的电阻率约为90Ωcm，而在97%RH时，电阻率下降到22Ωcm。

只含有未改性波特兰水泥的样品对湿度的敏感性普遍较低；与所使用的固化条件无关。而含有4wt.%的SmartCem的样品对湿度的敏感性明显提高。在这两种情况下，在11%RH下固化的样品灵敏度最低，在97%RH下固化的灵敏度最高。在97%RH下固化的传感器的最高计算灵敏度为0.00874/%RH，当暴露在大于75%RH的湿度下，S4传感器的灵敏度明显增加。

波特兰水泥固化过程中的水分影响了水化过程，也控制了孔隙结构的发展。孔隙结构，特别是毛细孔的连通性决定了水分在固化的粘结剂基体中的运输。这反过来将最终影响基于硅酸盐水泥的水分传感器的效率。有研究表明，当相对湿度下降到80%左右时，波特兰水泥的水化就会停止。当相对湿度从98%下降到85%时，90天后测量的硅酸三钙的水化程度从36%下降到只有2%。此外，当波特兰石、C-S-H和硅酸三钙处于平衡状态时，水化作用被认为是停止的，这可能发生在较低的相对湿度。有限的水化作用导致凝胶孔的数量减少和孔隙结构的粗化。测试表明，与水固化相比，在80%RH下固化的样品的孔隙结构粗大了近三倍。这些结果可以与观察到的研究趋势直接相关，即当暴露于高湿度时，基体的电阻率下降，反之亦然。此外，可以假设CNF的存在增强

了填充水分的孔隙网络之间的连接,从而增加了整个系统的电灵敏度。通过纤维-纤维和纤维-基质界面上水分子的存在,CNFs之间产生的隧道效应得到了加强。

所述结果被用于第二组传感器的生产和测量。这些传感器含有不同数量的CNF,以确定CNF数量对湿度感应能力有什么样的影响。这些传感器含有0% (参考)、2wt.% (S2)、4wt.% (S4)、6wt.% (S6)、8wt.% (S8)和10wt.% (S10)的SmartCem。根据研究的第一部分获得的最佳结果,使用97%的相对湿度进行固化。为了确保稳定性并排除水分或温度变化对测量的电阻率的任何可能的影响,生产的传感器在测试前在实验室条件下储存72小时。测试结果显示,测量的电阻率和相关湿度之间几乎是线性关系。所有情况下的R2都超过0.95。含有0-6wt.%的SmartCem的样品显示出明显较低的灵敏度,约为0.0021/%RH,而含有8wt.%和10wt.%的SmartCem的样品显示出明显较高的灵敏度,分别为0.00982/%RH和0.01024/%RH。含有10wt.%的Smart-Cem的传感器测得的最大湿度灵敏度为0.01024/%RH。在11%RH时,测量的电阻率在280和300 Ω cm之间变化,在97%RH时为230 Ω cm。在11%RH时,两个样品的测量值都在240 Ω 厘米左右,在97%RH时在300 Ω 厘米左右。

分析表明,与CNFs湿度感应量有关的渗流阈值约为7重量%,这相当于约0.19重量%的CNFs。各种类型的导电材料显示了不同的湿度感应能力。观察到的湿度敏感性的差异可能与前面提到的几个因素有关。这些因素包括所使用的导电纤维的类型和它们在基体中的分散度。本研究中所研究的基质显示出明显的高灵敏度。

综上所述,所开发的SmartCem传感器的湿度感应机制与电阻率的改变有关。在本研究中,由于相对湿度的变化,水分子的吸收或解吸改变了基体-基体、纤维-纤维和纤维-基体之间的相互联系,导致传感器的最终电阻率的变化。例如,气态的水分子吸附在传感器的外表面,随后由于毛细管冷凝作用扩散到基体中。水蒸气凝结成水,逐渐填满了丰富的孔隙。这在现有的导电路径之间产生了额外的"桥梁"。因此,不同数量的水蒸气将导致传感器的最终电阻率不同,这可以被测量。Jang等人提出了一个全面的微观机械模型,以预测含有碳基填料的水泥基质的有效电导率。这个模型证实,水分会影响智能水泥基复合材料的传感。

结论

该研究旨在确定新型传感器对湿度变化的敏感性。这些湿度传感器是基于含有不同数量的纳米改性波特兰水泥(SmartCem)的砂浆。研究发现,由于微观结构和水化过程的改变,传感器的电阻率随着湿固化时间的延

长而增加。在97%RH下固化的样品显示出最高的灵敏度,其灵敏度值达到0.01024/%RH。根据渗流理论,用于湿度监测的纳米改性水泥的渗流阈值估计为SmartCem的7wt.% (约0.19wt.%的CNFs)。纳米改性水泥的湿度敏感性与内在的电性能、吸水性能、连通性以及纳米改性水泥因空气中存在水蒸气而改变纤维-纤维和纤维-基质之间接触点的量有关。

参考文献:

- [1]Delatte, N. J., Williamson, M. S. & Fowler, D. W. Bond strength development with maturity of high-early-strength bonded concrete overlays. *ACI Mater. J.* 97, 201 - 207 (2000).
- [2]Shen, D., Wang, T., Chen, Y., Wang, M. & Jiang, G. Effect of internal curing with super absorbent polymers on the relative humidity of early-age concrete. *Constr. Build. Mater.* 99, 246 - 253 (2015).
- [3]de Medeiros-Junior, R. A., de Lima, M. G. & de Medeiros, M. H. F. Service life of concrete structures considering the effects of temperature and relative humidity on chloride transport. *Environ. Dev. Sustain.* 17, 1103 - 1119 (2015).
- [4]Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G. & Glasser, F. P. Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cem. Concr. Res.* 38, 1 - 18 (2008).
- [5]Blank, T. A., Eksperiandova, L. P. & Belikov, K. N. Recent trends of ceramic humidity sensors development: A review. *Sensors Actuators B Chem.* 228, 416 - 442 (2016).
- [6]Lv, C. et al. Recent advances in graphene-based humidity sensors. *Nanomaterials* 9 (2019).
- [7]Yang, S., Jiang, C. & Wei, S. huai. Gas sensing in 2D materials. *Appl. Phys. Rev.* 4 (2017).
- [8]Zhu, Z. T., Mason, J. T., Dieckmann, R. & Malliaras, G. G. Humidity sensors based on pentacene thin-film transistors. *Appl. Phys. Lett.* 81, 4643 - 4645 (2002).
- [9]Chen, L. & Zhang, J. Capacitive humidity sensors based on the dielectrophoretically manipulated ZnO nanorods. *Sensors Actuators A Phys.* 178, 88 - 93 (2012).
- [10]Story, P. R., Galipeau, D. W. & Mileham, R. D. A study of low-cost sensors for measuring low relative humidity. *Sensors Actuators B. Chem.* 25, 681 - 685 (1995).
- [11]Laville, C., Pellet, C. & Kaoua, G. N. Interdigitated humidity sensors. *1st Annu. Int. IEEE-EMBS Spec. Top. Conf. Microtechnol. Med. Biol. Proc.* 10 - 15 (2000).
- [12]Lee, C. Y. & Lee, G. B. Humidity sensors: A review. *Sens. Lett.* 3, 1 - 15 (2005).