使用介电光谱法阐明石墨烯纳米片（GNP）/水泥复合材料中的传导机制

加里德·多拉，吉多·豪尔赫
所属单位：西班牙工程系

摘　要：了解控制多功能水泥材料导电性能的机制对于开发旨在提高智能建筑和基础设施的能源效率、安全性和结构性能的新应用至关重要。研究人员已经提出了许多填料来增加混凝土的导电性。但是，所涉及的过程仍然不完全清楚。在目前的工作中，我们研究了石墨烯纳米片（1wt%）对水泥复合材料（OPC/GNPs）的电性能的影响。我们发现复合材料中体积电阻率的降低与电荷传输性能的增强有关。此外，介电特性的研究表明，对传导的主要贡献是水通过多孔网络扩散导致离子传导性。最后，结果支持OPC/GNP中直流电流的增加是由于由石墨烯纳米片引起的孔细化。

关键词：导电混凝土；多功能复合材料；导电填料；石墨烯纳米片；介电性能；电性能

Elucidation of Conduction Mechanism in Graphene Nanoplatelets (GNPs)/Cement Composite Using Dielectric Spectroscopy

Ghareed Dola, Guido Jorge
Affiliation: Department of Civil Engineering, Spain

Abstract: Understanding the mechanisms that govern the conductive properties of multifunctional cement-materials is fundamental for the development of the new applications proposed to enhance the energy efficiency, safety and structural properties of smart buildings and infrastructures. Many fillers have been suggested to increase the electrical conduction in concretes; however, the processes involved are still not entirely known. In the present work, we investigated the effect of graphene nanoplatelets (1 wt% on the electrical properties of cement composites (OPC/GNPs). We found a decrease of the bulk resistivity in the composite associated to the enhancement of the charge transport properties in the sample. Moreover, the study of the dielectric properties suggests that the main contribution to conduction is given by water diffusion through the porous network resulting in ion conductivity. Finally, the results support that the increase of direct current in OPC/GNPs is due to pore refinement induced by graphene nanoplatelets.

Keywords: electrical conductive concrete; multifunctional composite; conductive filler; graphene nanoplatelets; dielectric properties; electric properties

引言：

近年来，人们对通过实施新技术促进环境可持续性的智慧城市概念的兴趣显着增长。研究人员已经研究了新的建筑技术，以提高建筑物和基础设施的能源效率、安全性和结构性能。在此框架下，多功能水泥基材料的开发具有关键作用。事实上，需要大力设计创新的混凝土，这些混凝土可以用作具有定制功能行为的结构材料，以满足特定要求。

多功能水泥基材料已被提出用于多种应用。饱和和干燥混凝土的电阻率范围分别在 106 Ω cm 和 109 Ω cm 之间。具体的电阻率位于绝缘体和劣质半导体之间的边界。通过在混凝土基体内部添加分散良好的导电组分来提高混凝土基体的导电性，以获得稳定和良好的导电性，在理论上是可行的。然而，导电组分的含量应在一定限

度内，以避免混凝土混合物的其他相关物理和机械性能退化。

混凝土电导率受到了相当多的关注。使用包含在水泥基体中的不同类型的导电填料或颗粒或纤维形式的相来研究导电混凝土。使用的导电填料或相的例子是石墨和碳纤维和微纤维，钢纤维和微纤维，钢屑，石墨粉，钢丝绒，炭黑粉末和炭黑纳米颗粒和碳纳米纤维和纳米管。不同研究的主要结论是，填料的尺寸和分散比其电导率更重要，填料的体积或数量会影响混凝土的电导率。此外，得出的结论是，即使使用低体积分数的填料也可以提高混凝土的导电性。为了获得良好的导电性，需要混凝土体积的 0.8% 的最低填料含量。此外，研究人员还强调了所生产混凝土的性能受到导电填料的显着影响，对混凝土性能的影响主要取决于所用填料的类型和含量。

关于基础设施，人们对以导电混凝土复合材料作为加热元件的融雪和除冰系统、钢筋混凝土的阴极保护以防止腐蚀损坏以及具有导电性的交通传感器非常感兴趣。混凝土已经提出用于接地系统以及电磁波屏蔽的水泥基复合材料。关于智能建筑的发展，结构健康监测系统是现代结构的基础，混凝土复合传感器是一个很好的候选者，因为它与水泥基体的内在相容性。最后，多功能水泥基材料被建议用于结构超级电容器的开发。

水在传导机制中也起着至关重要的作用。事实上，电阻率取决于孔隙水量变化引起的老化，并且由于自由水分子，已观察到湿混凝土中的离子传导。尽管如此，水泥基材料的导电机制仍不完全清楚。此外，关于填料对电性能影响的研究主要集中在导电路径的形成上。为了阐明水泥基材料的传导过程，特别是研究水分子的作用和添加填料的间接影响，我们通过介电光谱技术研究了石墨烯纳米片/水泥复合材料在不同的温度下。这种技术通常用于研究陶瓷材料的电导率以及多孔系统和聚合物复合材料的介电和电性能，由于其独特的特性，它是一种非常合适的工具。事实上，由于其频率范围大，可以研究材料在不同时间尺度上的阻抗和介电响应，从而获得有关离子和电子传导现象所涉及的不同过程的信息。首先，由于介电光谱对水量的强烈响应，本文显示了热重分析结果。因此，检查样品的阻抗响应以了解石墨烯纳米片如何影响电性能。最后，作者讨论了系统的介电响应，以揭示传导机制和填料的作用。

材料和方法

在本研究中，制备了两个样品：OPC 糊剂（作为参考）和 OPC/石墨烯纳米片（GNP）复合材料。为了将注意力集中在离子传导上，作者通过使用 w/c = 0.6 的水灰比并在 7 天内固化样品来增加系统的孔隙率。此外，我们仅添加了 1 wt% 的 GNP，以使样品保持在文献建议的渗透阈值以下，以最大限度地减少形成完整导电路径时可能产生的导电性。使用的水泥是 CEM II/A-LL 42.5 R，并且来自 GrapheneTech 的 GPL 用作填料。该产品的比表面积约为 200 m2 g-1，横向尺寸在 500-1000 nm 之间，碳含量高于 97%。对于样品制备，使用机械混合器以低速（350 rpm）混合第一种粉末 1 分钟，以获得 GNP 在 OPC 粉末中的均匀分散。之后，加入超纯水并以 750 rpm 的速度混合溶液。两组均在 d = 4 cm 的圆柱形硅胶模具中浇铸并密封。24 小时后，将试样脱模并在水中养护 7 天。最后，将圆柱体粉碎成细粉，并在装有硅胶的干燥器中放置过夜，然后进行测量。本文使用 TGA-500 进行热重分析，以研究样品中的水量并验证添加 GNP 时是否发生任何相变。所有测量均在 303 - 1173℃ 的温度下以 5 K/min 的升温速率在高纯度氮气流下进行。

结果与讨论

热重分析

热重分析（TGA）和差热重重（DTG）测量允许识别样品中的不同水群。这些数据与解释材料的介电响应密切相关。OPC 和 OPC/GNPs 样品的 TGA 和 DTG 曲线显示，TGA 和 DTG 测量具有相似的温度依赖性行为。DTG 曲线中约 98℃ 的第一个峰值与 C-S-H 凝胶和钙矾石中的可蒸发水有关。在 ~140℃ 时，我们观察到重量进一步下降，这与石膏或无定形碳照亮水合物分解有关。此外，在 390℃ - 460℃ 范围内，TGA 曲线出现了急剧下降。这种事件与 Ca（OH）2 的脱羟基有关。最后，约 680℃ 附近的峰值与脱碳有关，以及可能的固 - 固相变。

在 OPC/GNPs 样品中，在约 825℃ 观察到 DTG 曲线的另一个峰值。两个样品的特征在于在低于 105 摄氏度的温度下具有相似量的自由水（~7 wt%）和水合物的物理结合水（~7.5 wt%）。此外，OPC 和 OPC/GNPs 标本含有相同数量的波特兰石（15 wt%）。

阻抗响应

复阻抗函数定义为：Z* = ZJ + iZJJ，其中实部和虚部定义为 ZJ = R 和 Z" = 1/ω C，分别具有 R 和 C 电阻和电容。所研究的温度范围（290 - 310 K）内的复 Z" -ZJ 平面中的图，称为奈奎斯特图（Z" vs. ZJ）。这种表示允许将体积特性与电极极化分开。在 OPC 样品中，在低频区域，可以观察到与水泥电极界面贡献相关的斜线。在大约 40 Hz 时，线开始发散为宽且不对称的半圆，对应于体中极化机制的重叠。从界面和极化贡献之间的交叉

点，提取了 300 K 时 8.9 KΩ 的体电阻值。当将石墨烯纳米片添加到水泥浆中时，可以观察到奈奎斯特图的一些相关变化。事实上，明显注意到频率高于 40 Hz 的半弧的拉伸，室温下的体电阻降至 3.9 KΩ，表明复合样品中的电荷传输增强。当将参考阻抗的实部与复合材料的阻抗进行比较时，可以确认这种行为。事实上，OPC 样品的电阻在低频下几乎是 OPC/GNP 测量值的三倍，即使这种差异随着频率而减小，OPC 的 ZJ 值仍然大两倍比在 f > 1 KHz 的 OPC/GNP 中观察到的。这种效应已经在添加石墨烯和碳纳米管的碱金属活性渣（AAS）复合材料中观察到，它与导电路径的产生有关，从而导致电阻降低。然而，由于我们的复合材料中 GNP 的含量很少，因此没有像 Bai 等人证明的那样形成连续的导电路径。作者比较了 300 K 时 OPC 和 OPC/GNP 的电容。在低频区域，石墨烯纳米片的加入使电容增加了三倍。然而，随着频率的增加，两个样本之间的差异几乎消失了。最后，我们观察到 C 值随温度的变化而增加：对于 f ≤ 1 KHz，尤其是在复合样品中，这种效应似乎更强。总之，当将 1 wt% 的 GNP 添加到水泥浆中时，可以观察到电容和电荷传输特性的增强。由于这样的填料量不足以创建完整的导电路径，因此必须进行更深入的分析以阐明填料如何导致复合材料的电气改进。

介电响应

介电光谱使我们能够通过研究施加替代电场时的偶极重新定向来研究分子动力学、电荷传输和界面相互作用。事实上，根据温度和频率范围，观察到不同的偶极弛豫，反映了过程的不同性质以及与环境的相互作用。通过对能量激活和特征弛豫时间的表征，可以提取有关过程起源的信息。此外，复电导率函数可以根据介电损耗根据 σ*（ω）= σJ（ω）+ iσJJ（ω）= iω ε*（ω）。因此，可以研究标记系统电气特性的机制。

根据复电导率 σJ（ω）的实部在 290–310 K 温度范围内的变化，GNP 的存在导致整个频率范围内的 σJ（ω）值增加。在两个样品中，观察到相同的频率模式：（1）高频（f > 105 Hz）的频率相关电导率表明交流电（ac）占主导地位（2）与直流电（dc）相关的几乎平坦的区域（101 至 105 Hz）（3）由于电极极化效应，频率 <100 Hz 时急剧下降。使用以下方法分析数据：σJ（ω）= σDC + Aωn，其中 σDC 是直流电导率，A 是指前因子，n 是指数因子，值在 0 和 1 之间。正如预期的那样，σDC 在参考样品和复合材料中都随着温度的升高而增加。此外，与离子导体获得的 n 参数值相比，0.17 的 n 参数值趋于低，0.5 < n < 1，并且它们与温度和石墨烯纳米片的添加无关。相比之下，σDC 的值受 GNP 的影响：实际上，在室温下，它们相对于在室温下在参考样品中测量的值增加 4 倍，并且这种影响随温度而增长。

此外，本文分析了电导率的温度依赖性，将直流电导率视为热激活过程，激活能根据阿伦尼乌斯关系计算。与跳跃电导率（通常约为 0.7–0.9 eV）相比，获得的活化能较低。最后，我们观察到添加石墨烯纳米片时活化能降低。另外，本文比较了不同温度下样品复介电常数函数实部和虚部随频率的变化。关于实部 εJ，在低频区域观察到强烈的色散，随后在 10 Hz 以上几乎与频率无关。εJ 的降低可归因于电极极化和 Maxwell–Wagner 效应。在复合样品中，我们发现在室温下 f < 10 Hz 的 εJ 值较高。此外，我们观察到介电常数的严重温度依赖性，其值几乎比参考样品高一个数量级。关于复介电常数的虚部，两个样品的光谱都具有强色散的特征，如 εJ 中所观察到的。

关于这些贡献的来源，较低频率的峰值出现在阻抗响应和电导率都存在极化效应的地方。因此，我们认为这种贡献是由电极极化或麦克斯韦瓦格纳效应而不是一些弛豫过程给出的。相反，损耗角正切的强烈峰值出现在观察直流电的频率区域。在室温和相同的频率范围内，在其他多孔材料中也发现了具有类似弱温度依赖性的贡献。在这些工作中，峰值与电荷载流子通过多孔网络的渗流有关。为了确认这一起源，我们更深入地分析了介电损耗角正切谱。从峰值的最大值位置提取的弛豫时间显示为温度倒数的函数。在复合试样中，观察到弛豫时间略有减少。此外，我们观察到 log（τ0）的线性温度依赖性，这是简单热激活过程的典型特征。

为了阐明石墨烯纳米片的存在如何影响水泥浆中的电导率，我们总结了这项工作的主要结果：首先，我们通过阻抗响应研究观察到复合材料的电性能增强，而介电响应研究证明电荷传输的主要机制是水的渗透。乍一看，电导率的增加可能与复合材料中电荷载流子的增加有关，即带有 GNP 的样品中更多的水分子。然而，TG 和 DTG 测量表明样品具有相似的游离水和结合水量。因此，不可能将电导率的提高与由 GNP 存在引起的电荷载流子的增加联系起来。因此，石墨烯纳米片的添加必然会导致水泥浆体发生一些拓扑变化。这种解释得到了以前的实验工作的支持。事实上，已经表明石墨烯纳米片的添加如何导致孔结构的细化。少量的 GNP 会降低大孔的百分比，尽管总孔隙率受到轻微影响，这表明复合材料中小凝胶孔的分布更广泛。此外，在水化过程中，与石墨烯薄片键合的 C–S–H 颗粒作为成核位点，促进了具

有较高结晶度的 C-S-H 凝胶的生长。在这种情况下，我们可以解释离子电导率的增加与有序 C-S-H 凝胶的增强相关，从而促进水分子通过多孔网络更平滑地扩散。这也可以解释与水渗透相关的弛豫过程的能量激活减少，以及 OPC/GNP 样品中其弛豫时间的值略小。

结论

为了了解水泥基材料中涉及的传导过程，本文通过介电光谱在宽频率范围（10-2-106 Hz）和不同温度下研究了 OPC 水泥浆和 OPC/GNPs 复合材料。在低频下，一旦将石墨烯纳米片添加到水泥浆中，就会观察到电荷传输性能的增强，这反映在体积电阻率和 ZJ 的降低上。此外，在所研究的所有频率范围内，复合材料中的电容都显示出更高的值。最后，还研究了 GNP 对系统介电响应的影响。关于电导率，在 OPC/GNP 中发现了较大的直流电值。通过分析其温度依赖性来提取关于起源 σDC 的信息：为两个样品计算的 EA 和 n 参数表明对直流电的主要贡献是由离子扩散给出的。此外，在 ~104 Hz 附近，在损耗正切光谱中发现了一个强烈的峰值。先前对多孔系统的介电研究发现了与水通过孔隙网络渗滤相关的类似过程。与该贡献的最大值相关的弛豫时间作为温度的函数进行了研究：计算的活化能接近于在相同频率窗口中为 σDC 发现的活化能，因此，这些过程是相关的。因此，我们将在介电损耗正切中观察到的强峰与有助于离子电导率的水分子的渗透联系起来。关于填料在传导增强中的作用，复合材料中电导率的增加与电荷载流子的增加无关，因为 TG 和 DTG 测量表明 GNP 不影响孔隙网络中的水种群。由于石墨烯导致孔隙的细化，我们提出导电性的增强主要是通过 GNP 周围的有序 C-S-H 凝胶结构生长促进水扩散，因此导致导电性增加。很明显，我们的结果要求新的实验致力于探索 GNP 引起的水泥孔隙网络的细微变化，以促进水的渗透。从这个意义上说，SANS、H-NMR、孔隙率测量等实验和技术的结合可以为理解水泥复合材料的电导率提供有价值的帮助。

参考文献：

[1]Altoubat, S.; Junaid, M.T.; Leblouba, M.; Badran, D. Effectiveness of Fly Ash on the Restrained Shrinkage Cracking Re-Sistance of Self-Compacting Concrete. Cem. Concr. Comp. 2017, 79, 9 - 20.

[2]Zhao, H.; Qin, X.; Liu, J.; Zhou, L.; Tian, Q.; Wang, P. Pore Structure Characterization of Early-Age Cement Pastes Blended with High-Volume Fly Ash. Constr. Build. Mater. 2018, 189, 934 - 946.

[3]Abdulmatin, A.; Tangchirapat, W.; Jaturapitakkul, C. An Investigation of Bottom Ash as a Pozzolanic Material. Constr. Build. Mater. 2018, 186, 155 - 162.

[4]Ustaba¸s, I.; Kaya, A. Comparing the Pozzolanic Activity Properties of Obsidian to Those of Fly Ash and Blast Furnace Slag. Constr. Build. Mater. 2018, 164, 297 - 307.

[5]Cho, Y.K.; Jung, S.H.; Choi, Y. Effects of Chemical Composition of Fly Ash on Compressive Strength of Fly Ash Cement Mortar. Constr. Build. Mater. 2019, 204, 255 - 264.

[6]Wang, Y.; Jin, Z.; Liu, S.; Yang, L.; Luo, S. Physical Filling Effect of Aggregate Micro Fines in Cement Concrete. Constr. Build. Mater. 2013, 41, 812 - 814.

[7]Moghaddam, F.; Sirivivatnanon, V.; Vessalas, K. The Effect of Fly Ash Fineness on Heat of Hydration, Microstructure, Flow and Compressive Strength of Blended Cement Pastes. Case Stud. Constr. Mater. 2019, 10, e00218.

[8]Puthipad, N.; Ouchi, M.; Rath, S.; Attachaiyawuth, A. Enhancement in Self-Compactability and Stability in Volume of Entrained Air in Self-Compacting Concrete with High Volume Fly Ash. Constr. Build. Mater. 2016, 128, 349 - 360.

[9]Yu, R.R.; Spiesz, P.R.; Brouwers, H.J.H. Development of an Eco-Friendly Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with Efficient Cement and Mineral Admixtures Uses. Cem. Concr. Compos. 2015, 55, 383 - 394.

[10]Fr é d é ric, D.J.; Mohamed, S.; Neyt, N.; Castleman, B.A.; Van Der Merwe, E.; Elizabet, M. Thermochemical Processing of a South African Ultrafine Coal Fly Ash Using Ammonium Sulphate as Extracting Agent for Aluminium Extraction. Hydrometall 2016, 166, 174 - 184.

[11]Supit, S.W.; Shaikh, F.U.; Sarker, P.K. Effect of Ultrafine Fly Ash on Mechanical Properties of High Volume Fly Ash Mortar. Constr. Build. Mater. 2014, 51, 278 - 286.