

# **Sensory properties of alkali activated materials containing carbon nanotubes**

Sensorische Eigenschaften alkali-aktivierter Materialien mit  
Carbon-Nanoröhrchen

An der Fakultät Bauingenieurwesen der Technischen Universität Dresden  
zur Erlangung der Würde eines  
**Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)**  
eingereichte

**DISSERTATION**

**Vorgelegt von**  
**Maliheh Davoodabadi (M.Sc.)**

Eingereicht am 20.08.2022  
Tag der mündlichen Prüfung: 17.01.2023

**Gutachter:**

**Professor Viktor Mechtcherine (TU Dresden)**  
**Professor Gianaurelio Cuniberti (TU Dresden)**  
**Professor John L. Provis (The University of Sheffield)**

## ***Abstract***

Alkali activated materials are a promising generation of binders, which can be significantly recognized by having lower carbon footprint, being waste originated, and having unique chemistry and thermodynamics. It appears that alkali activated materials can be engineered to exhibit high-tech and intelligent performances with less effort compared to Portland cement-based binders, if appropriately formulated. In addition, alkali activated materials have several inherent properties such as adjustable microstructure and strength, and heat and chemical resistances.

Based on these explanations, the focus of this doctoral thesis was on the fabrication and characterization of multifunctional and smart alkali activated nanocomposites. The investigated alkali activated system was composed of fly ash, ground granulated blast-furnace slag (GGBS), and sodium-based silicate and hydroxide. Carbon nanotubes (CNTs) were incorporated into the alkali activated matrix to constitute a functional complex nano system. Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were utilized for colloidal, mechanical and microstructural studies and single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) applied for electrical, thermoelectric and sensing assessments.

The colloidal and mechanical performances and microstructural characteristics have been assessed for the alkali activated nanocomposites, which were fabricated by a dispersion of MWCNTs (0.05 wt.%) into sodium-based silicate and hydroxide solutions and their combination. The highest MWCNTs' dispersibility and in-solution stability and smallest dimension of agglomerations were observed in the sodium silicate dispersion media. Accordingly, the highest compressive and flexural strengths were accomplished for mentioned nanocomposites,  $\approx 60$  MPa &  $\approx 10$  MPa, respectively. The reason for the mechanical improvement was the effective reinforcement of MWCNTs when dispersed in sodium silicate. The MWCNTs were more functional in pore refinement and crack propagation control of the nanocomposites' microstructure.

Thermoelectric properties and thermoelectric power generation performances have been studied for the alkali activated nanocomposites and the resultant generator device. SWCNTs were used for the alkali activated thermoelectric generator fabrications. A single piece of nanocomposite with SWCNT content of 1 wt.% could achieve a Seebeck coefficient of  $\approx 16 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  and power factor of  $0.4 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ . The thermoelectric generator device consisted of 10 serially interconnected alkali activated thermoelements (p-type

elements). The highest generated thermoelectric voltage and power with inclusion of 1 wt.% of SWCNTs in the nanocomposites were  $\approx 7$  mV and  $\approx 0.7$   $\mu$ W, respectively at  $\Delta T$  of 60 K.

In the last phase of this doctoral research the idea of ion discrimination and the potential of being a sensor have been conceptualized and demonstrated for SWCNT alkali activated nanocomposites. The alkali activated sensors were produced by incorporation of 0.1 wt.% of SWCNTs based on the results of conducted percolation study. The sensors displayed an ion discrimination potential by transmitting signals with a detectable difference in geometry and magnitude in exposure to the introduced analytes. The discrimination criteria were analytes' type, concentration, and volumetric quantity. The SWCNT alkali activated sensors showed a higher magnitude of relative resistance in exposure to the sulphuric acid compared to the magnesium sulphate. In addition, the obtained signals in sulphuric acid exposure had a curvature shape but the signals of magnesium sulphate were rectangular. The introduced sensors were applicable for the sulphuric acid concentration detection in a range of 0.001 to 0.1 M. The sensors did not have any upper threshold limit, however the lower threshold limit for sulphuric acid concentration detection was 0.001 M. There was a direct relation between the exposed quantity of sulphuric acid and relative resistance of the alkali activated sensors.

The finding of this doctoral research can be utilized for development of alkali activated nanocomposites with industrial implementations. That may include nano reinforced structural elements, thermoelectric generators for green energy production and sensors for structural health monitoring of concrete infrastructures.

## ***Kurzfassung***

Alkaliaktivierte Materialien sind eine vielversprechende Generation von Bindemitteln, die durch einen geringeren Kohlenstoff-Fußabdruck, Abfall und eine einzigartige Chemie und Thermodynamik deutlich erkannt werden können. Es scheint, dass alkaliaktivierte Materialien so konstruiert werden können, dass sie im Vergleich zu Bindemitteln auf Portlandzementbasis mit weniger Aufwand High-Tech- und intelligente Leistungen aufweisen, wenn sie entsprechend formuliert werden. Darüber hinaus haben alkaliaktivierte Materialien mehrere inhärente Eigenschaften wie einstellbare Mikrostruktur und Festigkeit sowie Hitze- und Chemikalienbeständigkeit.

Basierend auf diesen Erklärungen lag der Fokus dieser Doktorarbeit auf der Herstellung und Charakterisierung von multifunktionalen und intelligenten alkaliaktivierten Nanokompositen. Das untersuchte alkaliaktivierte System bestand aus Flugasche, gemahlener granulierter Hochofenschlacke (GGBS) sowie natriumbasiertem Silikat und -hydroxid. Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) wurden in die alkaliaktivierte Matrix eingebaut, um ein funktionelles komplexes Nanosystem zu bilden. Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs) wurden für kolloidale, mechanische und mikrostrukturelle Studien und einwandige Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs) für elektrische, thermoelektrische und sensorische Bewertungen verwendet.

Die kolloidalen und mechanischen Leistungen und mikrostrukturellen Eigenschaften wurden für die alkaliaktivierten Nanokomposite bewertet, die durch eine Dispersion von MWCNTs (0.05 wt.%) zu natriumbasierten Silikat- und Hydroxidlösungen und deren Kombination hergestellt wurden. Die Dispergierbarkeit und Insolvenzstabilität der MWCNTs sowie die kleinste Dimension der Agglomerationen wurden in den Natriumsilikatdispersionsmedien beobachtet. Dementsprechend wurden die höchsten Druck- und Biegefestigkeiten für die genannten Nanokomposite erreicht,  $\approx 60$  MPa bzw.  $\approx 10$  MPa. Der Grund für die mechanische Verbesserung war die effektive Verstärkung von MWCNTs bei Dispergierung in Natriumsilikat. Die MWCNTs waren funktioneller in der Porenverfeinerung und Rissausbreitungskontrolle der Mikrostruktur der Nanokomposite.

Thermoelektrische Eigenschaften und thermoelektrische Stromerzeugungsleistungen wurden für die alkaliaktivierten Nanokomposite und die resultierende Generatorvorrichtung untersucht. SWCNTs wurden für die Herstellung von

alkaliaktivierten thermoelektrischen Generatoren verwendet. Ein einzelnes Stück Nanokomposit mit einem SWCNT-Gehalt von 1 wt.% konnte einen Seebeck-Koeffizienten von  $\approx 16 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  und Leistungsfaktor von  $0.4 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ . Die thermoelektrische Generatorvorrichtung bestand aus 10 in Reihe geschalteten alkaliaktivierten Thermoelementen (p-Typ-Elemente). Die höchste erzeugte thermoelektrische Spannung und Leistung mit Einschluss von 1 wt.% SWCNTs in die Nanokomposite betrug  $\approx 7 \text{ mV}$  bzw.  $\approx 0.7 \mu\text{W}$  bei  $\Delta T$  von 60 K.

In der letzten Phase dieser Doktorarbeit wurden die Idee der Ionenunterscheidung und das Potenzial eines Sensors für SWCNT-Alkali-aktivierte Nanokomposite konzipiert und demonstriert. Die alkaliaktivierten Sensoren wurden durch Einbau von 0.1 wt.% SWCNTs basierend auf den Ergebnissen der durchgeführten Perkolationsstudie hergestellt. Die Sensoren zeigten ein Ionenunterscheidungspotential, indem sie Signale mit einem nachweisbaren Unterschied in der Geometrie und Größe in der Exposition gegenüber den eingeführten Analyten übertrugen. Die Unterscheidungskriterien waren Typ, Konzentration und volumetrische Größe der Analyten. Die SWCNT-Alkali-aktivierten Sensoren zeigten eine höhere relative Beständigkeit bei der Exposition gegenüber der Schwefelsäure im Vergleich zum Magnesiumsulfat. Darüber hinaus hatten die erhaltenen Signale bei Schwefelsäureexposition eine Krümmungsform, aber die Signale von Magnesiumsulfat waren rechteckig. Die eingeführten Sensoren waren für die Detektion der Schwefelsäurekonzentration in einem Bereich von 0.001 bis 0.1 M einsetzbar. Die Sensoren hatten keine obere Grenzwertgrenze, die untere Schwelle für den Nachweis der Schwefelsäurekonzentration lag jedoch bei 0.001 M. Es bestand ein direkter Zusammenhang zwischen der exponierten Menge an Schwefelsäure und dem relativen Widerstand der alkaliaktivierten Sensoren.

Die Ergebnisse dieser Doktorarbeit können für die Entwicklung von alkaliaktivierten Nanokompositen mit industriellen Implementierungen genutzt werden. Dazu können nanoverstärkte Strukturelemente, thermoelektrische Generatoren für die grüne Energieerzeugung und Sensoren für die strukturelle Zustandsüberwachung von Betoninfrastrukturen gehören.

---

<sup>1</sup> [Bing Microsoft Translator - Translate from English](#)