

Pochłanianie fal elektromagnetycznych przez kompozyty z cementu wapniowo-siarczanoglinianowego z nanopłytkami grafenu

Electromagnetic wave-absorbing properties of graphene nanoplatelets - calcium sulfoaluminate cement - based composites

L.V. Xingjun¹, Yuping Duan^{2,*}, Guoqing Chen²

¹ School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P.R. China

² Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology (Liaoning Province), School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116085, P.R. China)

*Corresponding authors: Lv Xingjun; Yuping Duan: xingjun@dlut.edu.cn; duanyyp@dlut.edu.cn

Streszczenie

W pracy badano kompozyty z cementu wapniowo-siarczanoglinianowego z dodatkiem nanopłytek grafenu. Zbadano wpływ zawartości nanopłytek grafenu i grubości próbek na właściwości absorpcyjne kompozytów oraz zbadano związany z tym mechanizm absorpcji. Wyniki wykazały, że próbka o grubości 25 mm wykazywała dobrą absorpcję fal elektromagnetycznych, przy zawartości ok. 0,06% nanopłytek grafenu. Minimalna wartość tłumienia wskutek odbicia była równa -30,8 dB przy 8,7 GHz, a szerokość badanego pasma [< -5 dB] wynosiła 9,5 GHz. Zwiększenie udziału nanopłytek grafenu do 0,08%, nie poprawia znacząco absorpcji fal elektromagnetycznych. Właściwości pochłaniania można poprawić, zwiększając grubość próbki. Próbka o grubości 35 mm wykazała bardzo dobre właściwości absorpcji szerokopasmowej.

Słowa kluczowe: nanopłytki grafenu; cement wapniowo-siarczanoglinianowy, kompozyty, pochłanianie promieniowania

Summary

In this paper, graphene nanoplatelets [GNPs] in calcium sulfoaluminate cement-based composites were prepared. The effects of graphene nanoplatelets content and sample thickness on the absorbing properties of composites were studied and the related mechanism was investigated. The experimental results have shown that the sample with a thickness of 25mm exhibited good electromagnetic wave [EMW] absorption, when the content of graphene nanoplatelets is 0.06%. The minimum reflectivity is -30.8 dB at 8.7 GHz, and the cumulative bandwidth [< -5 dB] is 9.5 GHz. When the content of GNPs is increased to 0.08%, the EMW absorption property of the sample does not enhance remarkably. The absorbing property can be improved by adjusting the thickness of sample. The specimen with a thickness of 35 mm performed excellent broadband absorption characteristics.

Keywords: graphene nano-platelets, calcium sulfoaluminate cement, CSA, composites, absorbing property

1. Wprowadzenie

W ostatnich latach, wraz ze wzrostem popularności sprzętu elektronicznego i rozwojem przemysłu elektronicznego, promieniowanie elektromagnetyczne wywarło poważny wpływ na życie człowieka (1-5). Skuteczną metodą zapobiegania skutkom promieniowania jest wykorzystanie nowych materiałów, silnie pochłaniających fale elektromagnetyczne [FEM] (4). W związku z tym projektowanie i wytwarzanie opłaczalnych, lekkich i skutecznych materiałów rozwiązujących problem przenikania i interferencji fal elektromagnetycznych [EMI] znacznie przybrało na znaczeniu (6).

1. Introduction

During the past few years, with the popularity of electronic equipment and the development of electronic industry, electromagnetic radiation has resulted in a serious impact on human life (1-5). An effective way to overcome these problems is exploiting a new type of material with strong EMW absorbing properties (4). Consequently, it becomes increasingly urgent to design and fabricate cost efficient, light-weight and effective electromagnetic absorption materials to solve electromagnetic interference [EMI] of electromagnetic wave (6).

Cement i kompozyty cementowe są popularnymi materiałami konstrukcyjnymi, w związku z tym są łatwo dostępne, o stosunkowo niskim zużyciu energii, mają dużą zdolność adaptacyjną i dobrą trwałość oraz łatwo je dostosować do wymagań poprzez modyfikację domieszkami. Ekranowanie elektromagnetyczne i pochłanianie mikrofal przez kompozyty cementowe można poprawić, wprowadzając przewodzące wypełniacze. Naukowcy przeprowadzili wiele badań dotyczących poprawy właściwości absorpcyjnych kompozytów cementowych, ale nadal jest wiele problemów do rozwiązania, takich jak słabe właściwości pochłaniające oraz wąskie pasmo pochłaniania. Wpływ na pochłanianie mikrofal przez kompozyty cementowe z różną zawartością włókien węglowych opisali Li i in. (7). Krótkie włókna węglowe poddawano izotermicznej obróbce, z użyciem chemicznego osadzania z fazy gazowej [COG] w temperaturach od 900°C do 1200°C. Wyniki pokazały, że współczynnik odbicia fal wynosił 76,6% przy zawartości włókien 0,4% przed obróbką, a minimalny współczynnik odbicia fal wynosił -19,2 dB. Po obróbce COG współczynnik odbicia spadł o 66,7%, a jego minimalna wartość wynosiła -8,1 dB. Guan i in. (8) badali właściwość absorpcji FEM kompozytów magnetyto-cementowych w zakresie częstotliwości 2,6 - 3,95 GHz. Wyniki pokazały, że kompozyty wykazują najlepszą zdolność pochłaniania przy 15% dodatku magnetytu. Jego największą absorpcję, tłumienie wskutek odbicia, równe -28 dB przy 3,7 GHz, a pasmo absorpcji [< -10 dB] sięga 0,8 GHz. He i in. (9) badali absorpcyjne kompozyty cementowe domieszkowane nanometrycznym Fe_3O_4 . Wyniki eksperymentów pokazują, że optymalny współczynnik odbicia fal elektromagnetycznych uzyskuje się przy zawartości 10% masowych Fe_3O_4 w cemencie i przy grubości próbki 30 mm, a pasmo przenoszenia dla -10 dB sięga 4,7 GHz w zakresie częstotliwości 8-18 GHz.

Grafen to dwuwymiarowy arkusz atomów węgla połączonych ze sobą w heksagonalnej sieci (10). Nanopłytki grafenowe [NG] składają się z kilku, nie więcej niż dziesięciu, warstw atomów węgla w hybrydyzacji sp^2 , które są ułożone w pierścienie sześciocienne. Najważniejsze właściwości NG [przewodność elektryczna, przewodność cieplna i wytrzymałość mechaniczna] są podobne do grafenu. Grafen, jako nowy rodzaj węgla, budził powszechne zainteresowanie od początku jego odkrycia. Posiada on doskonałe właściwości mechaniczne i termiczne, ma również dużą stałą dielektryczną i dobre przewodnictwo elektryczne, a ruchliwość nośników ładunku wynosi do $15\ 000\ cm^2/(V \cdot s)$ (11). Dlatego grafen jest szeroko stosowany w tranzystorach polowych (12), nośnikach pamięci (13), urządzeniach fotowoltaicznych (14) i do budowy czujników (15-18). Grafen ze względu na dużą powierzchnię właściwą i dużą przewodność elektryczną wykazuje doskonałe właściwości ekranujące fale elektromagnetyczne (19). Obecnie badania kompozytów grafen/cement koncentrują się głównie na trwałości takich kompozytów (20-22), właściwościach mechanicznych (23-24) i elektrycznych (25-27), jest mniej prac o właściwościach absorpcyjnych FEM. Dai i in. (28) badali właściwości ekranujące FEM kompozytów z cementu portlandzkiego i cementów wapniowo-siarczanoglinianowych. Ogólnie, wyniki prac wykazały, że cementy wapniowo-siarczanoglinianowe są lepsze od cementu portlandz-

As one of the construction materials, cement-based materials have the advantages of rich resources, low energy consumption, strong adaptability and good durability, and they are prone to realize a specific function by doping modification. The electromagnetic shielding and microwave absorption of cement-based materials can be improved by introducing conductive fillers. Scholars have done a lot of researches on improving the absorption properties of cement-based composites, but still existed many problems such as weak absorbing property and narrow bandwidth in composites. The impact on microwave property of cement-based materials with different carbon fiber contents was reported by Li et al. (7). Short carbon fibers were treated thorough isothermal chemical vapor deposition technology at temperatures between 900°C and 1200°C. The results showed that the reflectivity increased by 76.6% after the fiber content was over 0.4% before treatment, the minimum reflectivity was -19.2 dB. After treatment, the reflectivity decreased by 66.7%, and the minimum date was -8.1 dB. Guan et al. (8) studied the EMW absorption property of magnetite/cement composite in the frequency range of 2.6-3.95 GHz. The results have shown that the composites exhibit the best absorbing property with 15% addition of magnetite. Its strongest absorbing peak with a reflection loss of -28 dB at 3.7 GHz, and its absorbing bandwidth [< -10 dB] reaches 0.8 GHz. He et al. (9) prepared the cement-based composite absorption materials of doping nanometer Fe_3O_4 . The experimental results show that when the content of nanometer Fe_3O_4 in cement 10% by mass and thickness of specimen is 30 mm, the reflectivity of cement-based composite is optimal and bandwidth for -10 dB reaches 4.7 GHz in 8-18 GHz frequency range.

Graphene is a two-dimensional sheet of carbon atoms bonded together in a hexagonal lattice (10). GNPs consist of small stack of graphene, it possesses few, no more than ten, layers of sp^2 hybridized carbon atoms, arranged in six-membered rings. The main properties of GNPs [electrical conductivity, thermal conductivity and mechanical reinforcement] are similar to graphene. As a new carbon material, graphene caused widespread concern since it was discovered. Graphene has excellent mechanical and thermal properties, it also has a high dielectric constant and good conductivity, the carrier mobility up to $15\ 000\ cm^2/(V \cdot s)$ (11). Therefore, graphene is extensively applied in field-effect transistors (12), memory devices (13), photovoltaic devices (14) and sensing platform (15-18). Due to its large surface area and high conductivity, graphene has shown excellent EMW shielding properties (19). At present, the researches on graphene/cement composites are mainly focused on the durability of composites (20-22), mechanical properties (23-24) and electrical properties (25-27). There are less works about the EMW absorption properties about graphene/cement composites. Dai et al. (28) researched EMW absorbing properties of Portland cement and CSA cement. The results showed that CSA cement is preferable to Portland cement on attenuating EMW. We compared the component of the two kinds of cement. It is worth noting that the Al_2O_3 content of CSA cement is almost seven times that of Portland cement. Certain quantity of Al_2O_3 can enhance dielectric loss of absorber (29). Therefore, the study of EMW absorbing property of GNPs-CSA cement based composites is of great value.

Tablica 1 / Table1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU SIARCZANOGLINIANOWEGO
CHEMICAL COMPOSITION OF THE CSA CEMENT MATRIX

Component Składnik	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	TiO	MgO
Content, % by mass Zawartość, % masowy	40-41.5	≤7.0	≥36.0	1.5-2.5	8.5-11.0	1.0-2.0	≤3.5

Tablica 2 / Table2

PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I MECHANICZNE CEMENTU WAPNIOWO - SIARCZANOGLINIANOWEGO

BASIC PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF CSA

Compressive Strength Wytrzymałość na ściskanie, MPa			Flexural Strength Wytrzymałość na zginanie, MPa		
1d	3d	28d	1d	3d	28d
30.0	42.5	45.0	6.0	6.5	7.0

kiego pod względem ekranowania fal elektromagnetycznych. Porównując składniki obu rodzajów cementu warto zauważyć, że zawartość Al₂O₃ w cementach wapniowo-siarczano-glinianowych jest prawie siedmiokrotnie większa niż w cemencie portlandzkim, a Al₂O₃ może zwiększać tłumienie dielektryczne absorbera (29). Dlatego prowadzenie badań właściwości ekranujących FEM przez kompozyty z cementów wapniowo - siarczanolinianowych i nanopłytki grafenu jest bardzo ważne.

Ta praca skupia się na zbadaniu wpływu grubości próbki i zawartości nanopłytek grafenu na współczynnik odbicia, w zakresie częstotliwości od 2 do 18GHz. Zbadano również właściwości mechaniczne kompozytów po 28 dniach dojrzewania.

2. Wyniki badań

2.1. Materiały

Cement: cement wapniowo - siarczanolinianowy 42,5, produkowany przez Tangshan Polar Bear Building Materials Co, Ltd. Skład chemiczny cementu przedstawiono w tabelicy 1, a właściwości fizyczne i mechaniczne przedstawiono w tabelicy 2.

Nanopłytki grafenu produkowane przez American Cheap Tubes Inc. metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej. Średnia grubość, średnica i powierzchnia właściwa wynoszą odpowiednio: 8-10 nm, 2 μm i 600-750 m²/g. Morfologię NG przedstawiono na rysunku 1.

Poliwinylopirolidon [PVP], AR, produkowany przez fabrykę odczynników chemicznych DAMAO.

2.2. Przygotowanie próbek

Skład kompozytów cementowych z GNP przedstawiono w tabelicy 3. Stężenie PVP wynosi 10 mg/ml.

In this study, it was of interest to investigate the influence of specimen thickness and GNPs contents, on the reflectivity in the frequency range of 2-18GHz. To examine the impact of GNPs, the mechanical properties of composites, after curing for 28 days, were also tested.

2. Experimental

2.1. Materials

Cement: calcium sulfoaluminate cement 42.5, produced by Tangshan Polar Bear Building Materials Co, Ltd. Its chemical composition is shown in Table 1, and elementary physical and mechanical properties are shown in Table 2.

GNPs, produced by American Cheap Tubes Inc. through chemical vapor deposition method. Its average thickness, diameter and specific surface areas are about 8-10 nm, 2μm and 600-750 m²/g, respectively. Its morphology is shown in Fig. 1.

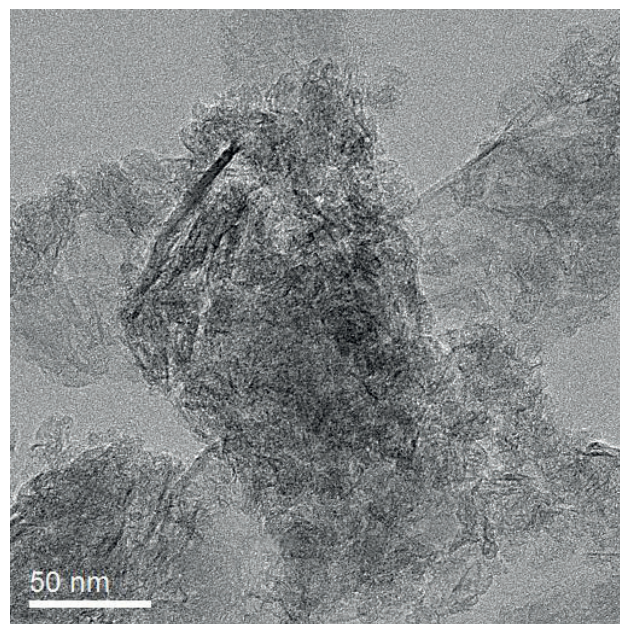
Polyvinylpyrrolidone [PVP], AR, produced by the DAMAO chemical reagent factory.

2.2. Sample preparation

The mix proportion of GNPs cement-based composites and GNPs content in cement by mass are shown in Table 3. The concentration of PVP is 10 mg/ml.

[1] Preparation of GNPs dispersed suspension

The GNPs were mixed with 80% of water firstly. In order to improve the dispersion of GNPs in water, PVP(30) was added and stirred for 60 s. Then it was put in a water bath at 30°C, with ultrasonic treatment for 30 min.



Rys. 1. Obraz nanopłytek grafenu uzyskany z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego

Fig. 1. TEM image of GNPs

[1] Przygotowanie zdyspergowanej zawiesiny NG

Najpierw nanopłytki grafenu zmieszano z 80% wody. W celu polepszenia dyspersji NG dodano PVP (30) i mieszano przez 60 sekund. Następnie umieszczono w łaźni wodnej z ultradźwiękami, w temperaturze 30°C na 30 min.

[2] Przygotowanie kompozytów cementowych zawierających NG absorbujących mikrofałe

Zdyspergowaną zawiesinę NG i pozostałe 20% wody zmieszano w mieszalniku. Następnie dodano cement i powoli mieszano przez 2 minuty, po czym mieszano jeszcze przez 4 minuty. Wymieszane zaczyny kompozytów cementowych natryskiwano do form, a powierzchnię wygładzono. Próbkę rozformowano po 24 godzinach, po czym dojrzewały jeszcze przez 28 dni. Dojrzałe próbki poddano badaniom właściwości mechanicznych i elektromagnetycznych.

Wymiary próbek użytych do badania właściwości absorpcyjnych wynoszą 200 mm × 200 mm i grubości odpowiednio: 15, 25 i 35 mm. Wytrzymałość badano na belkach o wymiarach 40 mm × 40 mm × 160 mm.

2.3. Metody

Współczynnik odbicia fal elektromagnetycznych badano za pomocą wektorowego analizatora sygnałów [WAS] Agilent 8720B, w mikrofalowej komorze bezchowej. Pomiar przeprowadzono w zakresie częstotliwości 2–18 GHz. Schemat urządzenia do pomiaru współczynnika odbicia przedstawiono na rysunku 2. Przed badaniem próbki suszono przez 48 godzin w temperaturze 80°C, aby uniknąć wpływu wilgoci na współczynnik odbicia (31, 32). Mikrostrukturę próbek obserwowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową [FESEM, NOVA NanoSEM 450]. Pomiar właściwości mechanicznych wykonano zgodnie z normą GB/T 17671-1999.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Podstawy pomiarów współczynnika odbicia fal

Ocenę właściwości absorpcyjnych kompozytów cementowych zawierających NG można obliczyć wykorzystując zasady tzw. linii długiej (33):

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh\left(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r}\right) \quad [1]$$

$$RL = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad [2]$$

gdzie:

Z_{in} - impedancja wejściowa absorbera,

μ_r i ϵ_r - zespolona przenikalność względna i przepuszczalność próbek,

f - częstotliwość fali elektromagnetycznej,

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD MIESZANEK KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH Z NG
MIX PROPORTION OF GNPS CEMENT-BASED COMPOSITES

Sample Próbka	Water/ Cement Stosunek w/c, -	GNPs NG, %	Thickness Grubość, mm
C1	0.4	0	25±0.5
C2		0.02	25±0.5
C3		0.04	25±0.5
C4		0.06	25±0.5
C5		0.08	25±0.5
C6		0.06	15±0.5
C7		0.06	35±0.5

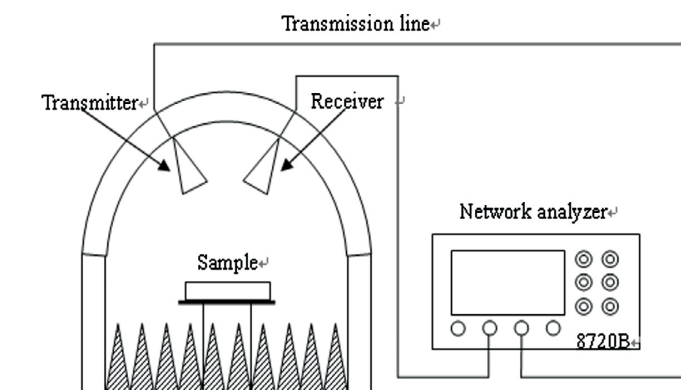
[2] Preparation of GNPs cement-based microwave absorption composites

The dispersed GNPs and the rest 20% of water were mixed in a mixer-agitator. Then the cement was added and stirred slowly for 2 min, followed by fast stirring for 4 min. The stirred cement composites were injected into a mold and scraped to make the surface flat. Then the sample was demolded, after they were maintained for 24h. After demolding, the specimens were cured in a concrete-curing room for 28 days and then tested mechanical and electromagnetic properties.

The size of the mold used for absorbing performance test was 200 mm × 200 mm with a thickness of 15 mm, 25 mm and 35 mm, respectively. Strength was tested on sample of 40 mm × 40 mm × 160 mm dimensions.

2.3. Methods

The reflectivity of specimens was tested with an Agilent 8720B vector network analyzer [VNA], in a microwave anechoic chamber. The measurement was carried out in the frequency range of 2–18 GHz. The schematic diagram of the experimental device for the reflectivity measurements is shown in Fig. 2. Before electromagnetic testing, the samples were dried for 48 h at 80°C, to avoid the influence of moisture on the reflectivity (31,32). The microstructure



Rys. 2. Schemat stanowiska doświadczalnego do badań współczynnika odbicia w komorze bezchowej.

Fig. 2. Scheme of the experimental setup for arched testing in the anechoic chamber.

c - prędkość światła w próżni,

d - grubość próbki.

3.2. Właściwości elektromagnetyczne nanopłytek grafenu

Rysunek 3 przedstawia względną przenikalność magnetyczną [$\mu = \mu' - j\mu''$] i względną przenikalność elektryczną [$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$] dla NG. Tangens kąta strat NG w zakresie częstotliwości 2-18 GHz pokazano na rysunku 4. Na rysunku 3 widać, że część rzeczywista [μ'] i część urojona [μ''] dla NG mają małe wartości ze względu na złe właściwości magnetyczne. Również wielkości ϵ' i ϵ'' zmieniają się odpowiednio w zakresie 4,43–5,17 i 0,42–0,72. Zarówno wartości ϵ' , jak i ϵ'' maleją wraz ze wzrostem częstotliwości. W porównaniu z innymi materiałami dielektrycznymi (34), straty dielektryczne dla próbek zawierających NG są większe, co wskazuje, że NG powoduje duże straty dielektryczne. Tangens kąta strat dielektrycznych [$\text{tg}\delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$] i strat magnetycznych [$\text{tg}\delta_\mu = \mu''/\mu'$] przedstawiono na rysunku 4. Badania wykazały, że wartości strat magnetycznych są mniejsze niż wartości strat dielektrycznych, co spowodowane jest obecnością nanopłytek grafenu. Mechanizmem powodującym straty dielektryczne jest dipolowa relaksacja Debye'a. Zależność między ϵ'' i ϵ' można opisać następującym równaniem (35):

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad [3]$$

gdzie ϵ_s to przenikalność statyczna natomiast ϵ_∞ to względna przenikalność dielektryczna dla częstotliwości granicznej.

W związku z tym, że w badanym układzie zachodzi proces relaksacji dipolowej krzywe ϵ'' i ϵ' można opisać równaniem Cole-Cole. Na rysunku 5 można zaobserwować trzy półkola, które odpowiadają trzem procesom relaksacji dipolowej Debye'a.

Wyniki potwierdziły, że poprawa właściwości absorbujących ma związek z relaksacją.

3.3. Wpływ zawartości nanopłytek grafenu na przenikalność kompozytów cementowych

Na rysunku 6 przedstawiono wykres tłumienia fali wskutek odbicia w funkcji częstotliwości, w zakresie 2-8 GHz dla różnych udziałów nanopłytek grafenu. Próbka oznaczona C1 to wzorcowy zaczyn cementowy dlatego na krzywej C1 praktycznie nie widać tłumienia, przy szerokości pasma mniejszej niż -5 dB. Współczynnik strat odbicia dla próbek rośnie wraz ze wzrostem zawartości NG. Współczynnik strat odbiciowych dla próbki C4 jest znacznie mniejszy, widoczne są dwa pasma odpowiadające absorpcji fal, a minimalna wartość tłumienia wskutek odbicia wynosi -25,4 dB przy częstotliwości 6,2 GHz. Łączna szerokość pasma [<-5 dB] wynosi 1,6 GHz, co pokazuje, że przy zawartości GNP 0,06% próbka może skutecznie absorbować fale elektromagnetyczne. Przy zawartości GNP wynoszącej 0,08%, krzywa strat odbiciowych dla próbki prawie pokrywa się ze stratami odbicia próbki C4. Wynik wykazuje, że zwiększanie udziału NG ponad 0,06% nie ma sensu, gdyż nie poprawia to właściwości absorpcyjnych próbki.

of the specimens was tested by field emission scanning electron microscope [FESEM, NOVA NanoSEM 450]. The measurement of mechanical properties refers to Method of Testing Cement - Determination of Strength [GB/T 17671-1999].

3. Results and discussion

3.1. Theory for the measurement of reflectivity

In order to evaluate the absorbing properties of GNPs cement-based composites, the reflectivity of the samples can be calculated by using the transmission line theory (33):

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh\left(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r}\right) \quad [1]$$

$$RL = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad [2]$$

where:

Z_{in} - the input impedance of the absorber,

μ_r and ϵ_r - the complex relative permeability and permittivity of the specimen, respectively,

f - the frequency of the electromagnetic wave,

c - the velocity of light in vacuum,

d - the thickness of the specimen.

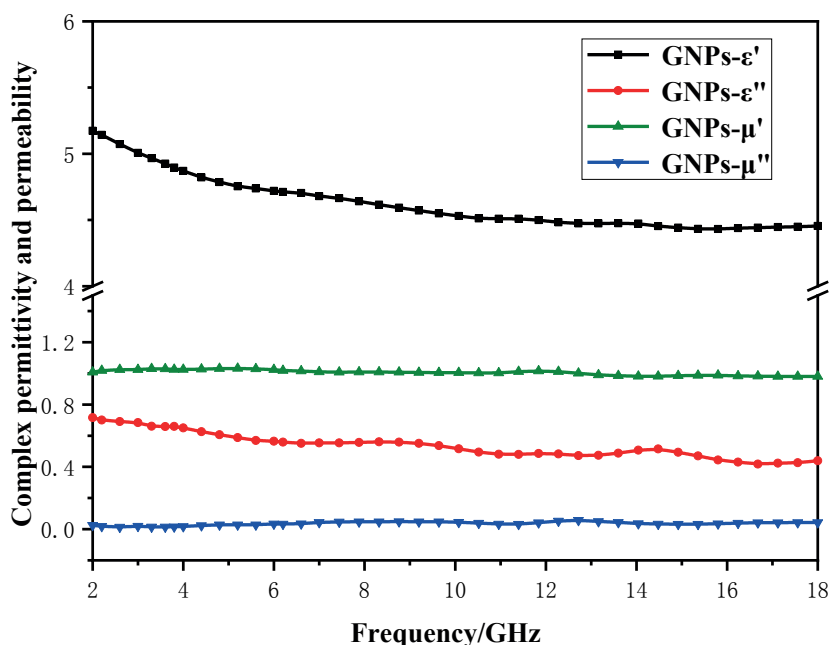
3.2. Electromagnetic parameters of GNPs

Fig. 3 shows the complex permeability [$\mu = \mu' - j\mu''$] and complex permittivity [$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$] of GNPs. The loss tangent of GNPs in the frequency range of 2-18 GHz is shown in Fig. 4. It can be seen from Fig. 3 that the real part [μ'] and the imaginary part [μ''] of GNPs is very low due to the poor magnetic characteristic. Especially, the ϵ' and ϵ'' vary in the range of 4.43-5.17 and 0.42-0.72, respectively. Both the ϵ' and ϵ'' values decrease with increasing frequency. Compared with other dielectric material (34), the dielectric loss of GNPs is higher, indicating that GNPs has strong dielectric loss property. The calculated electric loss tangent [$\text{tg}\delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$] and magnetic loss tangent [$\text{tg}\delta_\mu = \mu''/\mu'$] are shown in Fig. 4. It reveals that the values of magnetic loss are lower than the dielectric loss, demonstrating that the GNPs belongs to a dielectric loss material. For a dielectric loss material, Debye dipole relaxation was regarded as an important absorbing mechanism. The relationship between ϵ'' and ϵ' can be described by the following equation (35):

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad [3]$$

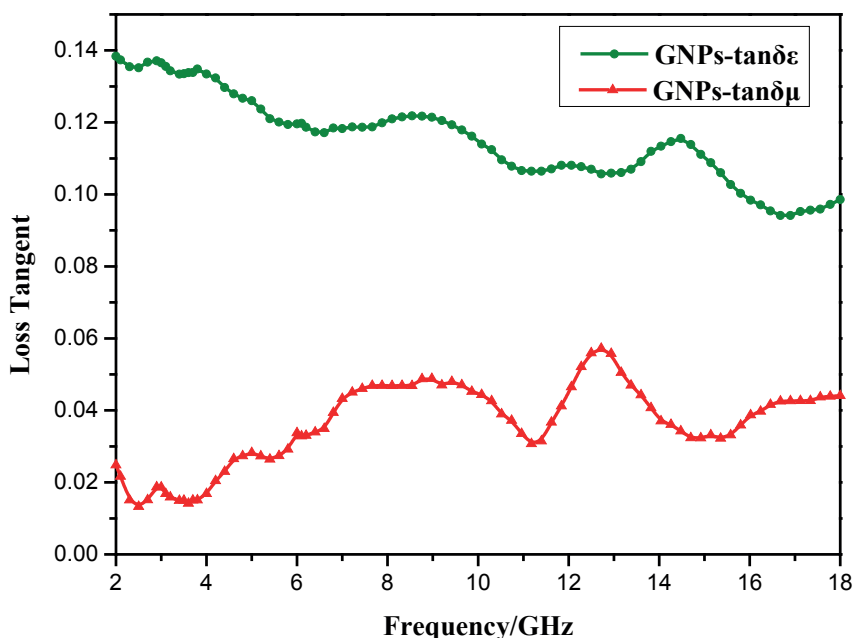
where ϵ_s and ϵ_∞ are static permittivity, relative dielectric permittivity at the high frequency limit, respectively.

Hence, the curve of ϵ'' and ϵ' would be a Cole-Cole semicircle if there is a dipole relaxation process. From Fig. 5 we can observed that there existed three semicircles, which is corresponding to three Debye dipole relaxation process.



Rys. 3. Względna przenikalność elektryczna $[\epsilon]$ i względna przenikalność magnetyczna $[\mu]$ dla nanopyłek grafenu w zakresie częstotliwości 2-18 GHz

Fig. 3. Complex permittivity $[\epsilon]$ and complex permeability $[\mu]$ of GNPs in the frequency range of 2-18 GHz



Rys. 4. Tangens kąta strat elektrycznych dla nanopyłek grafenu w zakresie częstotliwości 2-18 GHz

Fig. 4. Loss tangent of GNPs in the frequency range of 2-18 GHz

Z rysunku 8 wynika, że zdolność próbek do tłumienia fal jest znacznie większa w zakresie wysokich częstotliwości niż niskich. Przebieg krzywej C1 obrazuje trzy słabe pasma absorpcji. W połączeniu z poprzednią analizą [2-8 GHz], wyniki wykazały, że kompozyt bez NG charakteryzuje się małą zdolnością do tłumienia fal elektromagnetycznych. Prawdopodobnie jest to spowodowane zwartą mikrostrukturą zhydratowanego zaczynu [rysunek 7], któ-

This results confirmed that the enhancement of absorbing property is related to relaxation.

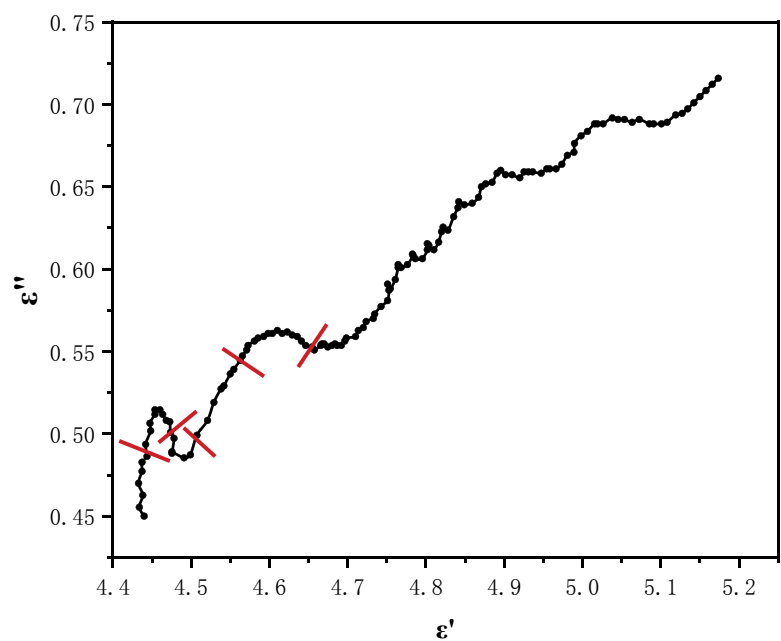
3.3. The influence of GNPs content on the reflectivity of GNPs cement-based composites

Fig. 6 shows the curve of reflectivity of the sample in the frequency range of 2-8 GHz, with different GNPs content. C1 is the pure cement paste, it is clearly seen that there is nearly no broad peak with a bandwidth lower than -5 dB. With the increase of GNPs content, the reflectivity of the sample decreases continuously. The reflectivity of C4 sample reduces obviously, and there are two absorption peaks, and the minimum reflectivity is -25.4 dB at 6.2 GHz. The accumulative bandwidth [< -5 dB] is 1.6 GHz, which shows that when GNPs content is 0.06%, the sample can effectively absorb the electromagnetic wave near the absorption peak. When the content of GNPs reaches 0.08%, the reflectivity curve of the sample almost coincides with C4. The result indicates that when the content of GNPs is 0.06%, increasing the content of GNPs could not enhance the microwave absorbing property of the sample.

From Fig.8 it is evident that the wave absorption ability of the sample in the high-frequency range is greatly improved, compared with the low-frequency range. The C1 sample has three weak absorption peaks. Combined with the previous analysis [2-8 GHz], the results demonstrated that the composite with no GNPs exhibits faint EMW absorption property. We speculated according to Fig. 7 that this might be due to the compact microstructure of hydrated pastes, which caused the impedance mismatch. Hence, the incident electromagnetic wave is unable to enter the sample easily. The result also indicated that CSA is different from Portland cement which has certain dielectric properties. When the content of GNPs is increased to 0.02%, the reflectivity decreases obviously, and the value of the absorption peak becomes smaller and smaller, reaching -38.2 dB at 17.6 GHz, which shows that the absorbing property of C2 sample has been improved notably. The reflectivity of C3 fluctuates in the range of -10 dB, the absorbing property descended slightly compared to the C2. With the increase of GNPs content, the absorbing property of the sample is obviously enhanced. The minimum reflectivity of C4 at 8.7 GHz is -30.8 dB, and the cumulative bandwidth of reflectivity [< -5 dB] is 7.9 GHz. The reflection peak of C5 at 8.6 GHz is -25.0 dB. From these results it is clear that the composite with 0.06% GNPs shows good absorbing property. Increasing the con-

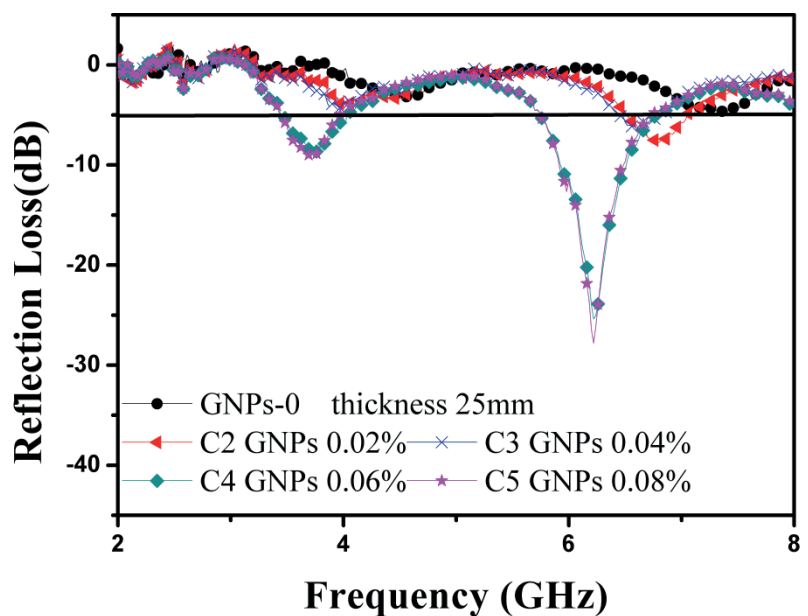
ra utrudnia wnikanie fal w materiał i powoduje niedopasowanie impedancji. Wyniki wykazały również, że zaczyn z cementu wapniowo-siarczanoglinianowego różni się od zaczynów z cementu portlandzkiego, który posiada pewne właściwości dielektryczne. Przy zawartości 0,02% NG, współczynnik odbicia zmniejsza się, a pasmo absorpcji staje się coraz mniejsze, osiągając -38,2 dB dla 17,6 GHz. Pokazuje to, że właściwości absorpcyjne próbki C2 uległy znacznej poprawie. Tłumienie wskutek odbicia dla C3 waha się w całym badanym zakresie o ok. -10 dB, a właściwości absorpcyjne nieznacznie maleją w porównaniu z próbką C2. Wraz ze wzrostem zawartości NG właściwości absorpcyjne próbki ulegają poprawie. Minimalna wartość tłumienia wskutek odbicia dla próbki C4 przy 8,7 GHz wynosi -30,8 dB, a łączna szerokość pasma dla wartości [<-5 dB] jest równa 7,9 GHz. Minimalna wartość tłumienia wskutek odbicia dla C5 przy 8,6 GHz wynosi -25,0 dB. Z tych wyników jasno wynika, że kompozyty z 0,06% zawartością NG wykazują dobre właściwości absorpcyjne. Zwiększenie udziału NG powyżej 0,06% powoduje mało znaczącą poprawę absorpcji.

Zgodnie z mechanizmem absorpcji fal elektromagnetycznych, istnieją dwa typy materiałów: z absorpcją magnetyczną (36, 37) i z absorpcją dielektryczną (38-40). W związku z tym, że NG to materiał o dużej powierzchni właściwej można uznać, że powoduje straty dielektryczne, powodowane wielokrotnym rozpraszaniem. Pod wpływem fal elektromagnetycznych oddziaływanie między dipolem, powstającym na powierzchni nanopłytki grafenu, a polem mikrofalowym powoduje powstawanie drgań sieci i stratę energii w postaci ciepła (41). Po przekroczeniu progu perkolacji wprowadzenie NG do cementu powoduje wytworzenie sieci przewodzącej. Oznacza to, że gdy zawartość NG jest optymalna, utworzy się przewodząca sieć, która generuje prądy wirowe, które również są zamieniane na energię cieplną. Badane próbki wykazują silne właściwości absorpcyjne fal elektromagnetycznych. Zbyt duża ilość NG może powodować powstawanie aglomeratów, w wyniku czego powstają obszary nierównomiernego rozproszenia, co zmniejsza właściwości absorpcyjne próbek. W układzie heterogenicznym może występować polaryzacja międzyfazowa i związana z nią relaksacja (41). Powoduje to tłumienie padającej fali elektromagnetycznej. Różnica współczynnika strat odbicia między małą i dużą częstotliwością może wynikać z efektu naskórkowania [zjawisko występujące w obwodach prądu przemiennego i powoduje, że gęstość prądu przy powierzchni przewodnika jest większa niż w jego wnętrzu]. W paśmie niskich częstotliwości efekt naskórkowości odgrywa niewielką rolę, natomiast staje się coraz bardziej widoczny w paśmie wysokich częstotliwości, kiedy rośnie powstawanie prądów wirowych. Dlatego właściwości absorpcyjne kompozytów cementowych z NG są wynikiem synergii wielu mechanizmów strat.



Rys. 5. Typowy wykres Cole-Cole dla nanopłytek grafenu

Fig. 5. Typical Cole-Cole plot of GNPs

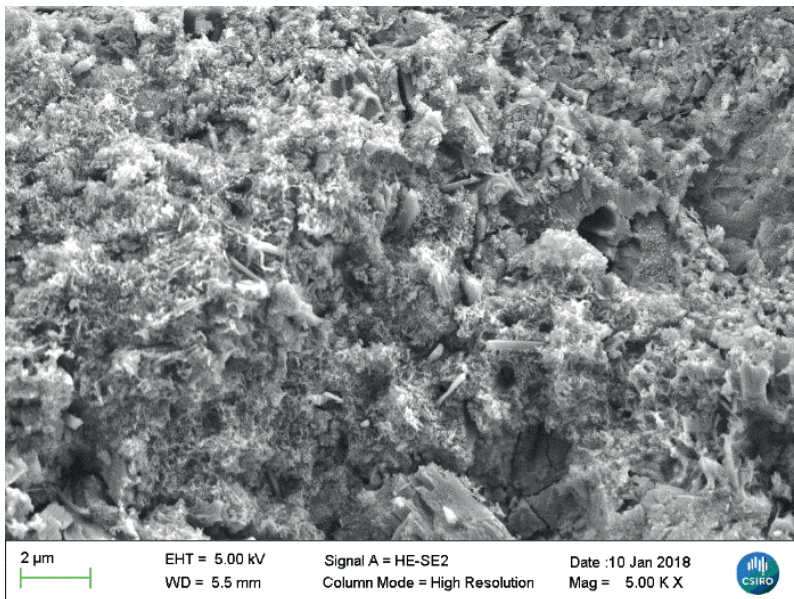


Rys. 6. Wpływ zawartości nanopłytek grafenu na tłumienie wskutek strat odbicia dla kompozytów cementowych w zakresie częstotliwości 2-8 GHz.

Fig. 6. Influence of GNPs contents on the reflection loss of cement composites in the frequency range of 2-8 GHz

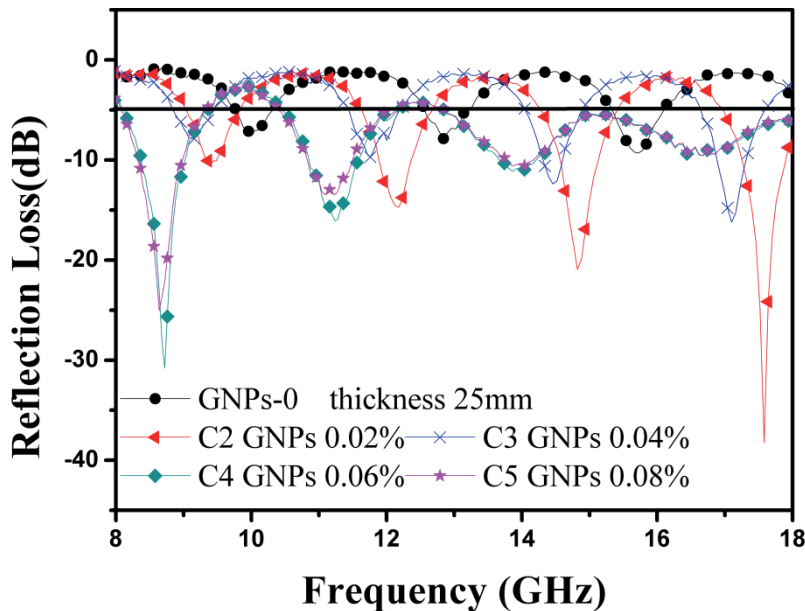
tent of GNPs over 0.06% makes a little improvement to absorbing performance.

According to absorbing mechanism, there are two major types of absorbers: magnetic loss (36, 37) and dielectric loss (38-40). As a kind of dielectric loss material, GNPs has large specific surface area, this is prone to multiple scattering. Under the action of electromagnetic wave, the interaction between the dipole formed on the surface of GNPs and the microwave field causes lattice vibration and loss of electromagnetic wave, in the form of heat



Rys. 7. Mikrofotografia próbki niezawierającej NG.

Fig. 7. Micrograph of the sample with no GNPs



Rys. 8. Wpływ zawartości nanopłytek grafenu na tłumienie wskutek odbicia fal dla kompozytów cementowych, w zakresie częstotliwości 8-18 GHz.

Fig. 8. Influence of GNPs contents on the reflection loss of the cement composites in the frequency range of 8-18 GHz

3.4. Wpływ grubości próbki na tłumienie wskutek odbicia fal dla kompozytów cementowych z NG

Na rysunkach 9 a) i b) przedstawiono krzywe tłumienia wskutek odbicia kompozytów cementowych zawierających 0,06% NG, dla próbek o różnej grubości. W zakresie częstotliwości 2-8 GHz krzywa strat odbicia dla próbki C6 zmienia się jednostajnie. Tłumienie wskutek odbicia próbki C4 maleje, a dolna wartość tłumienia wynosi -25,4 dB przy 6,2 GHz. Wraz ze wzrostem grubości wzrasta również liczba pasm odbicia. Tłumienie wskutek odbicia dla próbki

(41). When GNPs is blended with cement base, conductive network will be formed because of self-bonding of GNPs. When the content of GNPs is optimal, the conductive network will be formed which generates eddy currents that will be converted into heat energy. The samples show strong EMW absorption properties. With the increasing content of GNPs, a large amount of GNPs agglomerated with cement to form reflectors due to uneven dispersion, which weakened the absorbing property. As a heterogeneous system, in the cement phase interfacial polarization and associated relaxation may occur (41); it is prone to attenuate incident microwave. The difference of the reflectivity between low frequency and high frequency may be due to skin effect. In low frequency band, skin effect plays a minor role. Whereas, the skin effect becomes more and more obvious in high frequency band, and the eddy current loss increases continuously. Therefore, the absorbing property of GNPs cement-based composites are based on multi-loss mechanism.

3.4. The influence of specimen thickness on the reflectivity of GNPs cement-based composites

Fig. 9 a) and b) present the reflectivity values of the GNPs cement-based composites containing 0.06%GNPs with different sample thicknesses. In the frequency range of 2-8 GHz, the reflectivity curve of C6 sample fluctuates smoothly. The reflectivity of C4 sample decreases obviously, the lower peak value is -25.4 dB at 6.2 GHz. With the increase of thickness, the number of reflection peaks increases, the reflectivity of C7 sample fluctuates around -5 dB, and the absorbing ability does not improve obviously.

It can be seen from Fig. 9b) that the reflectivity of samples decreases obviously with the increase of the thickness. The fluctuation of the reflectivity curve of C4 becomes smooth gradually, the minimum reflectivity peak value is -30.8 dB at 8.7 GHz and the reflectivity value lower -5 dB, is in the range of 12.9-18.0 GHz, It shows good broadband absorption characteristics. C7 sample has several absorption peaks, the cumulative absorption bandwidth [<-5 dB] is 6.3 GHz, which shows that increasing the thickness of the sample can improve the absorbing property of the sample.

Fig. 9 shows that with the increase of thickness, the number of absorption peak increases. The main reason for this phenomenon is the interference of electromagnetic wave. According to the theory of interference (42), the interference will occur when the thickness of the sample and the frequency of the incident wave meet the following equation:

C7 oscyluje wokół -5 dB, a jej zdolność absorpcyjna nie poprawia się.

Na rys. 9 b) widać, że przenikalność próbek zmniejsza się wraz ze wzrostem grubości próbki. Fluktuacja krzywej strat odbicia dla próbki C4 jest mniejsza, minimalna wartość szczytowa współczynnika odbicia wynosi -30,8 dB przy 8,7 GHz, a wartość odbicia mniejsza niż -5 dB mieści się w zakresie 12,9-18,0 GHz. Wyniki pokazują więc dobrą charakterystykę absorpcji szerokopasmowej. Krzywa strat odbicia dla próbki C7 ma kilka pasm absorpcji, a łączna szerokość pasma absorpcji [<-5 dB] wynosi 6,3 GHz, co pokazuje, że zwiększenie grubości próbki poprawia jej właściwości absorpcyjne.

Na rys. 9 można zauważyć, że wraz ze wzrostem grubości zwiększa się liczba pasm absorpcji. Główną przyczyną tego zjawiska jest interferencja fal elektromagnetycznych. Zgodnie z teorią (42) interferencja występuje, gdy zależność grubości próbki i częstotliwości padającej fali będzie zgodna z następującym równaniem:

$$h = (2n + 1) \frac{\lambda}{4} = (2n + 1) \frac{\lambda_0}{4\sqrt{\mu_r \epsilon_r}} \quad [4]$$

gdzie λ i λ_0 to długości fali elektromagnetycznej odpowiednio w próbce pochłaniającej i wolnej przestrzeni, a n jest liczbą całkowitą. Dlatego częstotliwość fal elektromagnetycznych można wyrazić wzorem:

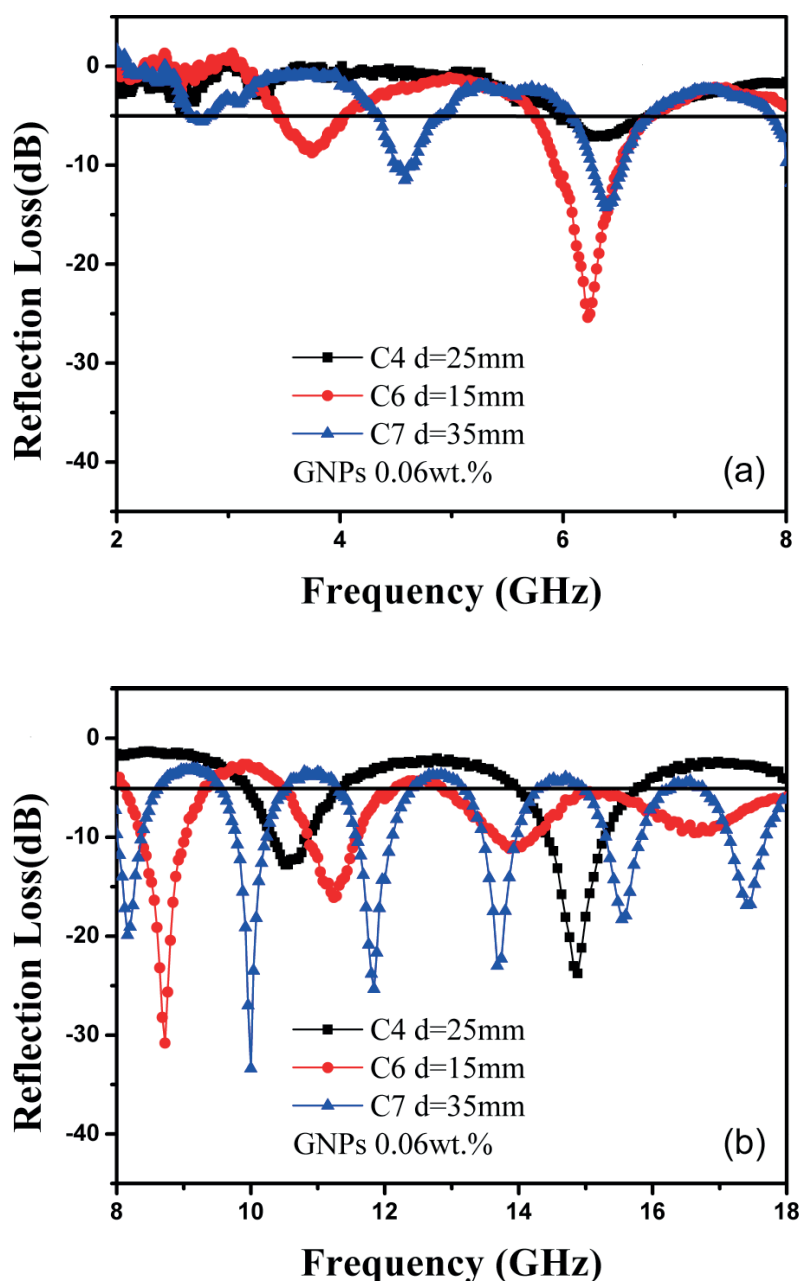
$$f = \frac{c(2n + 1)}{4\sqrt{\mu_r \epsilon_r}} \quad [5]$$

W opisywanych badaniach nie mierzono względnej przenikalności elektromagnetycznej kompozytów cementowych z NG. Uznano, że wartości μ_r i ϵ_r są stałe. Analiza równania pokazuje, że liczba maksimum absorpcji rośnie ze wzrostem grubości próbki. Z uzyskanych wyników wynika również, że właściwości absorpcyjne można poprawić zwiększając grubość kompozytów. Można przyjąć, że zwiększenie grubości próbek wydłuża długość propagacji, a tym samym intensyfikuje ilość odbić i w końcu zanik fal elektromagnetycznych.

3.5. Wpływ zawartości nanopłytek grafenu na właściwości mechaniczne kompozytów cementowych

Na rys. 10 przedstawiono wytrzymałość na ściskanie i zginanie kompozytów cementowych o różnej zawartości NG, po 28 dniach dojrzewania. Gdy zawartość nanopłytek grafenu wynosi 0,02%, wytrzymałość na ściskanie i zginanie kompozytów wynosi odpowiednio 40,5 MPa i 4,5 MPa. Wraz ze wzrostem zawartości NG wytrzymałość na ściskanie i zginanie rośnie.

Produkty hydratacji zaczynu cementowego składają się głównie z ettringitu [AFt], wodorotlenku wapnia [CH] i uwodnionych krzemianów wapnia [faza C-S-H]. Według badań Cao i in. (43), NG



Rys. 9. Wpływ grubości próbki na wartość tłumienia wskutek odbicia fal.

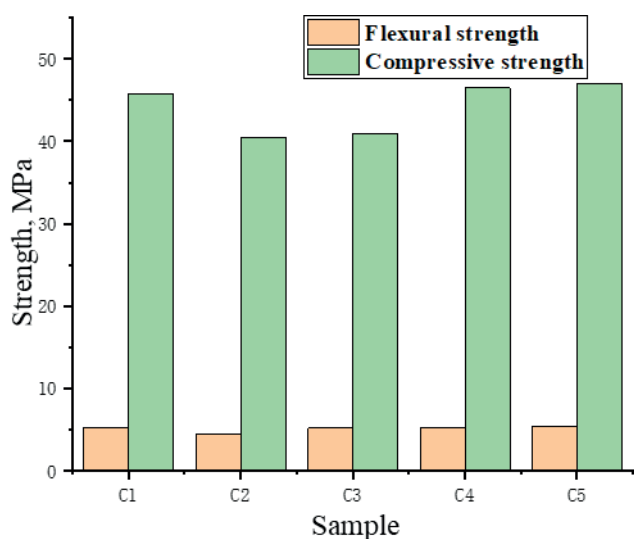
Fig. 9. Influence of specimen thickness on the reflection loss

$$h = (2n + 1) \frac{\lambda}{4} = (2n + 1) \frac{\lambda_0}{4\sqrt{\mu_r \epsilon_r}} \quad [4]$$

where λ and λ_0 are the wave lengths of the electromagnetic wave in the absorbing specimen and free space, respectively, and n is a whole number. Therefore, the frequency of electromagnetic waves can be expressed as

$$f = \frac{c(2n + 1)}{4\sqrt{\mu_r \epsilon_r}} \quad [5]$$

The relative permeability and permittivity of GNPs cement-based composites were not measured in this experiment. It can be considered that the values of μ_r and ϵ_r are constant. The formula analysis shows that the number of absorption peaks continually increases



Rys. 10. Wytrzymałość na ściskanie i zginanie kompozytów cementowych z NG.

Fig. 10. The compressive and flexural strength of GNPs/cement composites

wykazuje efekt zarodkowania, dla tworzących się produktów hydratacji cementu, których struktura i mikrostruktura wpływają na końcowe właściwości stwardniałych kompozytów cementowych.

4. Wnioski

Podsumowując, w badaniach wykonano kompozyty cementowe zawierające nanopłytki grafenu oraz zbadano ich właściwości absorpcyjne i mechaniczne. Wyniki pokazują, że wprowadzenie niewielkiej ilości nanopłytek grafenu powoduje znaczną poprawę właściwości absorpcyjnych fal elektromagnetycznych. Gdy udział nanopłytek grafenu wynosi 0,06%, próbki o grubości 25 mm wykazują doskonałą absorpcję fal elektromagnetycznych. Wartość tłumienia wskutek odbicia fal przy 8,7 GHz wynosi -30,8 dB, a łączna szerokość pasma absorpcji [<-5 dB] jest równa 9,5 GHz. Współczynnik odbicia, a zarazem wartość tłumienia zmienia się wraz ze wzrostem grubości próbki. Próbka o grubości 35 mm w zakresie częstotliwości 2-18 GHz wykazuje silne właściwości absorpcyjne, a skumulowana szerokość pasma [<-5 dB] wynosi 7,2 GHz, co wskazuje na dobrą absorpcję szerokopasmową. Ponadto, próbka z 0,06% NG miała największą wytrzymałość na ściskanie. Z badań wynika, że kompozyty cementowe z NG mają duży potencjał i możliwość zastosowania ich w obszarach absorpcji mikrofal. Artykuł stanowi dobry punkt wyjścia do dyskusji i dalszych badań.

Podziękowania

Praca finansowana z programu Chińskiej Narodowej Fundacji Nauk Przyrodniczych [Nr 51577021], programu Wybitne Uniwersyteckie Talenty Nowego Stulecia [Nr NCET-13-0071], przez Fundamentalne Fundusze Badawcze dla Centralnych Uniwersytetów

with the increase of specimen thickness. From the results, it is clear that absorbing property can be enhanced by increasing the thickness of composites. Under certain assumption, this can be construed that increasing the thickness will prolong the propagation distance, thereby intensify the reflection and refraction of the electromagnetic wave.

3.5. The influence of GNPs contents on the mechanical properties of GNPs cement-based composites

Fig.10 shows the values of compressive strength and flexural strength of cement-based composites with different GNPs content after curing for 28 d. When the content of GNPs is 0.02%, the compressive and flexural strength of the composites is 40.5 MPa and 4.5 MPa, respectively. With the increase of GNPs content, the compressive and flexural strength are improved gradually.

The hydration products of cement paste are mainly composed of ettringite [AFt], calcium hydroxide [CH], calcium silicate hydrate [C-S-H phase]. According to Cao's (43) study, GNPs has template effect and filling effect on the formation of cement hydration products, their structure and microstructure affect the properties of cement-based composites.

4. Conclusions

In conclusion, GNPs cement-based composites were prepared and their absorbing property and strength were studied. All the above results demonstrate that the GNPs cement-based composites exhibit superexcellent EMW absorption property. GNPs can obviously improve the absorbing property of cement matrix composites. When the content of GNPs is 0.06%, the sample with a thickness of 25 mm shows excellent EMW absorption characteristics. The minimum reflectivity at 8.7 GHz is -30.8 dB, and the accumulative bandwidth [<-5 dB] is 9.5 GHz. The reflectivity varies obviously with the increase of sample thickness. The sample with 35 mm thickness in the frequency range of 2-18 GHz not only has strong absorbing property, the accumulative bandwidth [<-5 dB] is also 7.2 GHz, which shows good broadband absorption characteristics. Moreover, the sample with 0.06% GNPs performed favourable strength. Hence, GNPs cement-based composites have potential application in microwave absorption field. The paper provides a good starting point for discussion and further research.

Acknowledgments

The authors acknowledge the Supported by Program for the National Natural Science Foundation of China [No. 51577021], the New Century Excellent Talents in University [No. NCET-13-0071], the Fundamental Research Funds for the Central Universities [DUT14YQ201, DUT15LAB24, DUT17JC24], Student's Platform for Innovation and Entrepreneurship Training Program [DUT2017].

[DUT14YQ201, DUT15LAB24, DUT17JC24] oraz przez Studencką Platformę Szkolenia Innowacji i Przedsiębiorczości [DUT2017].

Literatura / References

1. A.V. Kramarenko, K. Ukraine, Effects of high-frequency electromagnetic fields on human EEG: A brain mapping study. *Intern. J. Neuroscience*. **113**, 1007-1019 (2003).
2. M.H. Al-Saleh, U. Sundararaj, Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites. *Carbon*. **47**, 1738-1746 (2009).
3. F. Qin, H.-X. Peng, Ferromagnetic microwires enabled multifunctional composite materials. *Prog. Mater. Sci.* **58**, 183-259 (2013).
4. X. Sun, J.P. He, G.X. Li, J. Tang, T. Wang, Y. Guo, H. Xue, Laminated magnetic graphene with enhanced electromagnetic wave absorption properties. *J. Mater. Chem. C*. **1**, 765-777 (2013).
5. G.B. Sun, B.X. Dong, M.H. Cao, B. Wei, C. Hu, Hierarchical Dendrite-Like Magnetic Materials of Fe₃O₄, gamma-Fe₂O₃, and Fe with High Performance of Microwave Absorption. *Chem. Mater.* **23**, 1587-1593 (2011).
6. Q.L. Liu, D. Zhang, T.X. Fan, Electromagnetic wave absorption properties of porous carbon/Co nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 1-3 (2008).
7. K.Z. Li, Wang, C. H.J. Li, X.T. Li, H.B. Quyang, J. Wei, Effect of chemical vapor deposition treatment of carbon fibers on the reflectivity of carbon fiber-reinforced cement-based composites. *Comp. Sci. Techn.* **68**, 1105-1114 (2008).
8. B.W. Guan, D.H. Ding, L.F. Wang, J. Wu, R. Xiong, The electromagnetic wave absorbing properties of cement-based composites using natural magnetite powders as absorber. *Mater. Res. Exp.* **4**, 1-6 (2017).
9. Y.J. He, P.H. Xiao, G.F. Li, et al, Preparation and microwave absorbing properties of nanometer Fe₃O₄/cement composites. *J. Wuhan Univ. Techn.* **37**, 7-11 (2015).
10. C. Wang, X.J. Han, P. Xu, X. Zhang, Y. Du, S. Hu, J. Wang, X. Wang, The electromagnetic property of chemically reduced graphene oxide and its application as microwave absorbing material. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 072906 (2011).
11. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666-669 (2004).
12. I. Meric, M.Y. Han, A.F. Young, B. Ozyilmaz, P. Kim, K.L. Shepard, Current saturation in zero-bandgap, topgated graphene field-effect transistors. *Nature Nanotechn.* **3**, 654-659 (2008).
13. D. Gunlycke, D.A. Areshkin, J.W. Li, J.W. Mintmire, C.T. White, Graphene nanostrip digital memory device. *Nano Lett.* **7**, 3608-3611 (2007).
14. M. Sloma, G. Wroblewski, D. Janczak, M. Jakubowska, Transparent Electrodes with Nanotubes and Graphene for Printed Optoelectronic Applications. *J. Nanomater.* **2014**, 143094 (2014).
15. B. Janardhan, J.X. Yang, S. Xiao, Q. Bao, M. Jahan, L. Polavarapu, J. Wei, Q.-H. Xu, K.P. Loh, A Graphene Oxide-Organic Dye Ionic Complex with DNA-Sensing and Optical-Limiting Properties. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**(37), 6549-6553 (2010).
16. Y.B. Tang, L. Chun-Sing, J. Xu, et al, Incorporation of Graphenes in Nanostructured TiO₂ Films via Molecular Grafting for Dye-Sensitized Solar Cell Application. *ACS Nano*. **4**(6), 3482-3488 (2010).
17. X.M. Li, J.L. Chang, F. Xu, X. Wang, Y. Lang, Z. Gao, D. Wu, K. Jiang, Pyrolytic synthesis of carbon quantum dots, and their photoluminescence properties. *Res. Chem. Intermed.* **41**, 813-819 (2015).
18. C.S. Shan, H.F. Yang, D.X. Han, Q. Zhang, A. Ivaska, L. Niu, Electrochemical determination of NADH and ethanol based on ionic liquid-functionalized graphene. *Biosens. Bioelectron.* **25**, 1504-1508 (2010).
19. J.J. Liang, Y. Wang, Y. Huang, Y. Ma, Z. Liu, J. Cai, C. Zhang, H. Gao, Y. Chen, Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites. *Carbon*. **47**, 922-925 (2009).
20. A. Mohammed, J.G. Sanjayan, W.H. Duan, A. Nazari, Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties. *Constr. Build. Mater.* **84**, 341-347 (2015).
21. F. Zhou, Investigation on Properties of Cementitious Materials Reinforced by Graphene, MSc Thesis, University of Pittsburgh, Pittsburgh (2014).
22. H.J. Du, S.D. Pang, Enhancement of barrier properties of cement mortar with graphene nanoplatelet. *Cem. Concr. Res.* **76**, 10-19 (2015).
23. R. Alves de Silva G.P. de Castro Guetti, M. S. da Luza, F. Rouxinolb, R. V. Gelamoa, Enhanced properties of cement mortars with multilayer graphene nanoparticles. *Constr. Build. Mater.* **149**, 378-385 (2017).
24. H.W. Ha, A. Choudhury, T. Kamal, D.-H. Kim, S.-Y. Park, Effect of Chemical Modification of Graphene on Mechanical, Electrical, and Thermal Properties of Polyimide/Graphene Nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **4**, 4623-4630(2012).
25. S. Mohamed, T. Leung, J. Fung, M. Rahman, F. Sillars, J. Liggat, X. Zhou, Graphene/fly ash geopolymeric composites as self-sensing structural materials. *Smart Mater. Struct.* **23**, 1-10 (2014).
26. T. Orsolya, T. Levente, H. Lemmel, V. Puchy, J. Dusza, C. Balázsi, K. Balázsi, High orientation degree of graphene nanoplatelets in silicon nitride composites prepared by spark plasma sintering. *Ceram. Intern.* **42**, 1002-1006(2016).
27. A. Sedaghat, K.R. Manoj, A. Zayed, R. Kamal, N. Shanahan, Investigation of Physical Properties of Graphene-Cement Composite for Structural Applications. *Open J. Comp. Mater.* **4**, 12-21 (2014).
28. Y.S. Dai, C.H. Lu, Y. Ni, et al, Study on Wave-Absorbing Property of Cement. *J. Build. Mater.* **2009**, 528-532 (2009) (in Chinese).
29. Y. Liu, F. Luo, J.B. Su, W. Zhou, Enhanced mechanical, dielectric, and microwave absorption properties of ZnO/ZrSiO₄ composite ceramics by adding Al₂O₃ powders. *Phys. Stat. Solid. A*. **211**, 2574-2579(2014).
30. W. Wei, W. Lu, Q. Yang, High concentration graphene aqueous dispersion and its gas-liquid interface self-assembled membrane. *Carbon* **26**(01), 36-40 (2011).
31. X.J. Lv, Y.P. Duan, C. Guoqing, Electromagnetic wave absorption properties of cement-based composites filled with graphene nano-platelets and hollow glass microspheres. *Constr. Build. Mater.* **162**, 280-285 (2018).
32. X. Zhang, X.Z. Ding, C.K. Ong, B.T.G. Tan, J. Yang, Dielectric and electrical properties of ordinary Portland cement and slag cement in the early hydration period. *J. Mater. Sci.* **31**, 1345-1352 (1996).
33. Z. J. Wang, L.N. Wu, J.G. Zhou, W. Cai, B. Sheng, Z. Jiang, Magnetite Nanocrystals on Multiwalled Carbon Nanotubes as a Synergistic Microwave Absorber. *J. Phys. Chem. C*. **117**, 5446-5452 (2013).
34. L. Quan, F.X. Qin, D. Estevez, H. Wang, H.X. Peng, Magnetic graphene for microwave absorbing application: Towards the lightest graphene-based absorber. *Carbon*. **125**, 630-639 (2017).
35. S.C. Kenneth, H.C. Robert, Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *J. Chem. Phys.* **9**, 341-351 (1941).
36. S.S. Kim, S.T. Kim, J.M. Ahn, H.H. Kim, Magnetic and microwave absorbing properties of Co-Fe thin films plated on hollow ceramic microspheres of low density. *J. Magn. Magn. Mater.* **271**, 39-45 (2004).

37. Y. Wang, X.M. Wu, W.Z. Zhang, C. Luo, J. Li, Synthesis of ferromagnetic sandwich FeCo@graphene@PPy and enhanced electromagnetic wave absorption properties. *J. Magn. Magn. Mater.* **443**, 358-365 (2017).
38. L.J. Yu, Y.F. Zhu, C. Qian, Q. Fu, Y. Zhao, Y. Fu, Nanostructured Barium Titanate/Carbon Nanotubes Incorporated Polyaniline as Synergistic Electromagnetic Wave Absorbers. *J. Nanomater.* **2016**, 1-8 (2016).
39. L. Kong, X.W. Yin, X.Y. Yuan, Y. Zhang, X. Liu, L. Cheng, L. Zhang, Electromagnetic wave absorption properties of graphene modified with carbon nanotube/poly(dimethyl siloxane) composites. *Carbon.* **73**, 185-193 (2014).
40. Y. Yang, Z. Guo, H. Zhang, D. Huang, J. Gu, Z. Huang, F. Kang, T.A. Hatton, G.C. Rutledge, Electrospun magnetic carbon composite fibers: Synthesis and electromagnetic wave absorption characteristics. *J. App. Pol. Sci.* **127**, 4288-4295 (2013).
41. F.B. Meng, H.G. Wang, H. Fei, Y. Guo, Z. Wang, D. Hui, Z. Zhou, Graphene-based microwave absorbing composites: A review and prospective. *Composites B.* **137**, 260-277 (2018).
42. X. Lv, J. Chen Junlei, X. Li, Z. Liu, Effects of temperature and time on microstructure and microwave electromagnetic properties of Ni doped manganese dioxides. *Mater. Technol.* **29**(3): 159-166 (2014).
43. M. L. Cao, H.X. Zhang, C. Zhang, Effect of graphene on mechanical properties and microstructure of cement paste. *J. Harbin Inst. Techn.* **47**, 26-30 (2015) (in Chinese)..