

氧化石墨烯对多壁碳纳米管掺配水泥砂浆强度、压敏性能与微观结构的影响

杨森 王远贵 齐孟 魏致强 石家宜 詹达富 王琴 袁小亚

Effect of graphene oxide on mechanical properties, piezoresistivity and microstructure of cement mortar blended with multi-walled carbon nanotubes

YANG Sen, WANG Yuanguai, QI Meng, WEI Zhiqiang, SHI Jiayi, ZHAN Dafu, WANG Qin, YUAN Xiaoya

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210716.005>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

功能三维石墨烯-多壁碳纳米管/热塑性聚氨酯复合材料的制备及性能

Preparation and properties of 3D graphene-multi walled carbon nanotube/thermoplastic polyurethane composites

复合材料学报. 2020, 37(2): 242–251 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190509.001>

石墨烯及其衍生物掺配水泥基材料研究进展

Research progress of cement-based materials blended with graphene and its derivatives

复合材料学报. 2021, 38(2): 339–360 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200902.001>

氧化石墨烯增强水泥基复合材料的力学性能及微观结构

Mechanical properties and microstructure of graphene oxide reinforced cement-based composites

复合材料学报. 2018, 35(8): 2132–2139 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170919.001>

马来酸酐接枝氧化石墨烯并改性双马树脂复合材料的微观结构及力学性能

Microstructure and mechanical properties of bismaleimide composite modified by graphene oxide grafting with maleic anhydride

复合材料学报. 2021, 38(1): 137–144 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200605.001>

拟薄水铝石包覆氧化石墨烯改性环氧树脂-氰酸酯复合材料的微观表征及力学性能

Micro-characterization and mechanical properties of pseudo-boehmite stone-coated graphene oxide/epoxy resin-cyanate composites

复合材料学报. 2021, 38(9): 2862–2868 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.005>

原位氨基化氧化石墨烯/聚酰亚胺复合材料的制备及性能

Preparation and properties of in-situ aminated graphene oxide/polyimide composites

复合材料学报. 2018, 35(6): 1377–1385 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170725.002>

氧化石墨烯对多壁碳纳米管掺配水泥砂浆强度、压敏性能与微观结构的影响



分享本文

杨森¹, 王远贵¹, 齐孟², 魏致强², 石家宜¹, 詹达富³, 王琴³, 袁小亚^{*1}

(1. 重庆交通大学 材料科学与工程学院, 重庆 400074; 2. 重庆交通大学 土木工程学院, 重庆 400074;

3. 北京交通大学 土木与交通工程学院, 北京 100044)

摘要: 多壁碳纳米管 (MWCNTs) 对水泥基材料可起到增强增韧的作用。但 MWCNTs 易在水泥浆体中团聚, 目前国内外对如何深化氧化石墨烯 (GO) 在水泥浆体中分散 MWCNTs 的报道较为罕见。采用吸光度试验考察了木质素磺酸钠 (MN) 存在时, GO 对 MWCNTs 在模拟水泥水化孔隙液的饱和氢氧化钙溶液 (CH) 中分散性能的影响, 并研究了 GO 对 MWCNTs 掺配砂浆力学性能、电热性能、电阻率及压敏性的影响。吸光度测试表明 MN、GO、MWCNTs 质量比为 3 : 1 : 9 时, MWCNTs 分散达到最佳, 力学性能测试表明当 MWCNTs、GO 最佳掺量分别为 0.45wt%、0.05wt% 时, 28 天抗折抗压强度比相同 MWCNTs 掺量的试件分别提高了 27.3%、20.9%, 电阻率降低了 18.2%, 电阻变化率提高了 72.6%。微观结构测试表明 GO 能进一步促进 MWCNTs 在水泥基材料中分散, 促进水泥水化进程, 密实了水泥石结构, 对 MWCNT 掺配砂浆强度有协同增长作用, 提高了压敏性能。本研究采用 GO 分散 MWCNT 的方法可扩展到其他碳纳米增强剂, 并为发展自感知智能化水泥基材料提供了一种新的途径。

关键词: 碳纳米管; 氧化石墨烯; 分散; 压敏性; 力学性能

中图分类号: TU528 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)05-2340-16

Effect of graphene oxide on mechanical properties, piezoresistivity and microstructure of cement mortar blended with multi-walled carbon nanotubes

YANG Sen¹, WANG Yuanguai¹, QI Meng², WEI Zhiqiang², SHI Jiayi¹,
ZHAN Dafu³, WANG Qin³, YUAN Xiaoya^{*1}

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China;

2. School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China;

3. School of Civil and Traffic Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) can strengthen and toughen cement-based materials. However, MWCNTs tend to agglomerate in cement paste. Up to now, there are few reports about how to improve the dispersion of MWCNTs by graphene oxide (GO) in cement paste. The effect of GO on the dispersion of MWCNTs in saturated calcium hydroxide solution (CH) used for simulated cement pore solution in the presence of sodium lignosulfonate (MN) was investigated by absorbance test, and the effects of GO on the mechanical properties, electrothermal properties, resistivity and pressure sensitivity of mortars containing MWCNTs were studied. The absorbance test shows that when the mass ratio of MN, GO and MWCNTs is 3 : 1 : 9, the dispersion of MWCNTs reaches the best. The mechanical properties test shows that when the optimal contents of MWCNTs and GO are 0.45wt% and 0.05wt% by the cement mass respectively, the 28 days flexural and compressive strength of the specimens are

收稿日期: 2021-05-28; 修回日期: 2021-07-08; 录用日期: 2021-07-09; 网络首发时间: 2021-07-19 09:21:09

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210716.005>

基金项目: 国家自然科学基金 (51402030); 重庆市基础科学与前沿技术研究专项基金 (cstc2017jcyjBX0028); 重庆市教育委员会科学技术研究项目 (KJZD-K201800703)

通信作者: 袁小亚, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为纳米复合材料、建筑功能材料、高性能水泥混凝土等领域 E-mail: yuanxy@cqjtu.cn

引用格式: 杨森, 王远贵, 齐孟, 等. 氧化石墨烯对多壁碳纳米管掺配水泥砂浆强度、压敏性能与微观结构的影响 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 2340-2355. YANG Sen, WANG Yuanguai, QI Meng, et al. Effect of graphene oxide on mechanical properties, piezoresistivity and microstructure of cement mortar blended with multi-walled carbon nanotubes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(5): 2340-2355(in Chinese).

increased by 27.3% and 20.9%, the resistivity is reduced by 18.2%, and the resistance change rate is increased by 72.6%. The microstructure test shows that GO could further promote the dispersion of MWCNTs in cement-based materials, accelerate the hydration process of cement, densify the structure of cement paste. The synergy of GO and MWCNT increases the mechanical and durability and self-sensing properties of the cement mortar. In this study, the method to disperse MWCNT assisted by GO can be further extended to other carbon-based nano-reinforcing agents, and provides a new way for the development of self-sensing and intelligent cement-based materials.

Keywords: carbon nanotube; graphene oxide; dispersion; piezoresistivity; mechanical properties

水泥基材料广泛用于建筑行业，但水泥基材料内部存在的微裂缝，容易扩展形成较大裂缝，引起力学性能、耐久性降低^[1]。目前常见改善水泥基材料缺陷的方法是掺加钢纤维、聚合物纤维、碳纤维，具有良好的抗裂性和抑制裂纹扩展作用，但对改善水泥石内部微裂纹无效^[2]。研究表明纳米材料(碳纳米管(CNTs)和氧化石墨烯(GO))可改善水泥石微观结构，从根本上改善水泥基材料的内部微观缺陷，对改善水泥石综合性能有重要意义^[3-4]。多壁碳纳米管(MWCNTs)作为一种纳米材料，具有优异导电性、力学性能、电磁学和电热性能等^[5-9]，目前已有研究报道MWCNTs可显著提高水泥基复合材料的力学性能和耐久性，尤其是提高其压阻性能及电热性能^[10-11]，从而推进水泥基材料朝着自感、智能化方向发展^[12]。但是CNTs因其较大的范德华力往往会在水相及水泥复合材料中发生团聚^[13]，因此，MWCNTs的分散问题成为了能否优化水泥基复合材料性能的关键^[14]。目前主要采用表面活性剂、物理超声分散^[15-16]等技术提高MWCNTs的分散性。Parveen等^[17]使用Pluronic F-127作为新型分散剂分散CNTs，发现0.1%掺量CNTs的砂浆的弯曲模量、抗折强度和抗压强度分别提高了72%、7%和19%。黎恒杆等^[18]采用PVP K30作为分散剂，并结合超声处理的方式(超声温度30℃，每超声10 min停顿5 min，超声总时间为30 min)对MWCNTs进行分散处理，并与未进行分散处理的MWCNTs进行比较，发现经过分散处理后的碳纳米管能显著提高水泥基材料中的导电网络概率从而使得其电阻率下降，提高其导电性能。然而，尽管表面活性剂的加入有助于使CNTs在胶结材料中更好地分散，但它在CNTs和水泥基质之间的界面较弱^[19]。而物理超声处理也不能避免CNTs在水泥基质中的再次聚集，且过度的超声处理也会破坏其结构性能，从而降低对水泥基材料增强及功能化的有效性^[14]。

GO是石墨经氧化、破碎、剥离得到的纳米片层物质，由于其结构表面带有羟基、羧基、环氧

基等亲水官能团，因此GO具有优异的亲水性^[20]。大量研究表明低掺量的GO在水泥基材料中可发挥其模板作用，调控水化产物形成规整致密的水化产物^[21-24]，改善水泥石微观结构，且GO与水泥基质间具有较好的界面键合^[25]，从而大幅度改善水泥基材料的力学性能及耐久性^[26]。虽然GO具有较好的亲水性，但保证其在高钙高碱性水泥基质中的良好分散仍是关键。目前有关GO在水泥基材料的分散方法主要为机械分散法和表面修饰法^[27]。Li等^[28]通过超声处理的方式(500 W，5 min)制备了GO稳定分散液，然后用其制备胶砂试件。发现0.03%掺量的GO改善了砂浆内部孔结构，从而改善胶砂力学性能。袁小亚等^[22]分别研究了氨基磺酸系(A1)、脂肪族系(B2)和聚羧酸系(PC1、PC2、PC3)等不同助分散剂对GO在水泥基体中的分散效果。结果表明当GO掺量为0.03%时，PC2型减水剂对GO在水泥基体中具有最好的分散效果，此时28天抗压强度和抗折强度相比基准组分别提升了27.24%和9.3%。

由于GO作为一种具有与MWCNTs相似碳苯环结构的纳米材料，因此推测可采用良好分散的GO进一步助分散不溶于水的MWCNTs^[29]，从而起到纳米材料低掺量条件下，水泥基材料力学性能及导电压敏性能协同改善的作用。而目前关于在水泥水化介质中如何将GO进一步分散后最大程度改善MWCNTs分散，进而改善水泥的力学性能与压敏性的报道还较为罕见。因此，本文提出了在水泥水化富钙高碱性环境中以木质素磺酸钠(MN)辅助分散GO，良好分散的GO进一步促进MWCNTs分散，研究了GO对MWCNTs掺配砂浆力学性能、电热性能、电阻率及压敏性的影响。

1 实验

1.1 原材料

水泥(C)由重庆永固新型建筑材料有限公司提供，为P·O 42.5普通硅酸盐水泥，物理性能如表1所示；标准砂(S)由厦门艾思欧标准砂有限公

司生产, ISO 标准; 聚羧酸减水剂 (PC), 由重庆建研科之杰新材料有限公司生产, 固含量 50wt%, 减水率 26.7%; 木质素磺酸钠 (MN), 由郑州龙门化工贸易有限公司提供; 多壁碳纳米管 (MWCNTs) 由中国科学院成都有机化学有限公司提供, 性能指标如表 2 所示; 氧化石墨由常州第六元素材料科技股份有限公司提供; $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{AR})$ 由国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 GO 悬浮液的制备

取定量氧化石墨与去离子水置于超声波细胞破碎仪中超声分散 2 h 后静置, 配制浓度为 8.0 mg/mL 的 GO 悬浮液作为储备液; 取少量溶液加入去离子水稀释, 再次超声 2 h 得到浓度为 0.2 mg/mL 的 GO 悬浮液, 保存备用。

1.3 GO 在饱和 CH 溶液中的分散性

分别配制浓度为 10 mg/L 的 MN、GO、MWCNTs 溶液, 置于 UV-3200S 型紫外可见分光光度计中测试 3 种溶液在 180~700 nm 波长范围内光吸收情况, 并测定如表 3 所示溶液在波长 230 nm 的吸光度。溶液吸光度测试方法: 向一定量的去离子水中依次加入 PC、MN、GO 配制混合溶液, 搅拌 10 min 后超声 30 min, 再将上述溶液加入澄清的饱和 CH 溶液中磁力搅拌 10 min, 超声 30 min, 静置 10 min 后在不同时间段测试吸光度。

1.4 Zeta 电位测试

按表 4 所示配制含不同 MN 和 GO 含量的饱和 CH 溶液。搅拌 10 min 后超声 30 min, 再静置 10 min 后取一定量的溶液在马尔文 ZEN-3700 电位

表 1 水泥物理性能

Table 1 Physical properties of the cement

Water requirement of normal consistency/%	Specific surface area/(m ² ·kg ⁻¹)	Density/(g·cm ⁻³)	Setting time/min		Flexural strength/MPa		Compression strength/MPa	
			Initial	Final	3 days	28 days	3 days	28 days
27.8	351	3.15	136	224	5.1	6.3	25.6	43.4

表 2 多壁碳纳米管 (MWCNTs) 性能指标

Table 2 Performance indicators of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)

Purity/%	Length/ μm	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Diameter/nm
98.5	~50	245	8-20

表 3 含有不同含量木质素磺酸钠 (MN) 的饱和氢氧化钙 (CH) 溶液的配制

Table 3 Preparation of saturated calcium hydroxide solution (CH) with different contents of sodium lignosulfonate (MN)

Sample	Water/mL	$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$	PC/mL	GO/mL	MN ^① /g
X1	90	0.16	0.05	10	0
X2	90	0.16	0.05	10	1 : 1
X3	90	0.16	0.05	10	2 : 1
X4	90	0.16	0.05	10	3 : 1
X5	90	0.16	0.05	10	4 : 1
X6	90	0.16	0.05	10	5 : 1

Notes: ①—Content of MN is its ratio to GO; PC—Polycarboxylate; GO—Graphene oxide.

表 4 用于 Zeta 电位测试的 GO 溶液组成

Table 4 Composition of GO solution for Zeta potential test

Sample	Water/mL	$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$	GO/mL	PC/mL	MN ^①
Y1	90	0.16	10	0	0
Y2	90	0.16	10	0.05	0
Y3	90	0.16	10	0.05	1 : 1
Y4	90	0.16	10	0.05	2 : 1
Y5	90	0.16	10	0.05	3 : 1
Y6	90	0.16	10	0.05	4 : 1
Y7	90	0.16	10	0.05	5 : 1

Note: ①—Content of MN is its mass ratio to GO.

仪中测定电位大小。

1.5 MWCNTs在饱和CH溶液中的分散性研究

按表5配制含MN、GO、MWCNTs溶液，采用UV-3200S型紫外可见分光光度计测定各组溶液在波长260 nm的吸光度。溶液吸光度测试方法：向去离子水中依次加入定量的PC、MWCNTs配制混合溶液，超声30 min后，加入定量MN、GO，超声30 min，将上述溶液加入澄清的饱和CH溶液中搅拌10 min，超声30 min，静置10 min后在不同时间段测试吸光度。

1.6 GO对MWCNTs掺配砂浆力学强度的影响

将定量PC、MN、MWCNTs、GO分散液按比例混合，为保证在水溶液中GO充分分散MWCNTs，超声30 min后将浆体与拌合水混合进行砂浆成型，配合比如表6所示。水泥砂浆拌和、成型、养护

及力学性能测试参照《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》(GB/T 17671—1999^[30])执行。

1.7 水泥石微观测试

取28天龄期水泥砂浆样品在65℃的烘箱中干燥24 h后用Sigma 300型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察水泥石的微观形貌。将3天试件样品研磨成粉末，筛除砂子，置于D8 Advance型X射线衍射仪样品台上进行XRD测试。

1.8 GO对MWCNTs掺配砂浆电阻及压敏性的影响

砂浆试件的电阻率及压敏性测试均采用四电极法进行，砂浆配合比如表6所示，在砂浆振捣完成后按如图1所示布置电极，电极高度为40 mm，宽度为40 mm，埋入砂浆30 mm，砂浆试件标准养护28天后，烘干至恒重。将试件外侧两电极连接至稳压电源，内侧两电极连接到KEITHLEY吉时利

表5 含有不同含量GO的饱和CH溶液的配制
Table 5 Preparation of saturated CH solution with different contents of GO

Sample	Water/mL	Ca(OH) ₂ /g	PC/mL	MWCNTs/g	MN ^①	GO ^②
Z1	100	0.16	0.05	0.01	0	0
Z2	100	0.16	0.05	0.01	3 : 1	9 : 1
Z3	100	0.16	0.05	0.01	3 : 1	5 : 1
Z4	100	0.16	0.05	0.01	3 : 1	3 : 1
Z5	100	0.16	0.05	0.01	3 : 1	1 : 1
Z6	100	0.16	0.05	0.01	3 : 1	1 : 3
Z7	100	0.16	0.05	0.01	3 : 1	1 : 5
Z8	100	0.16	0.05	0.01	3 : 1	1 : 9
Z9	100	0.16	0.05	0.01	0	1 : 9
Z10	100	0.16	0.05	0.01	3 : 1	0

Notes: ①—Content of MN is its mass ratio to GO; ②—Content of GO is its mass ratio to MWCNTs.

表6 不同GO掺量的水泥砂浆配合比
Table 6 Mix ratios of cement mortars with different contents of GO

Sample	MN ^① /%	GO ^① /%	MWCNTs ^① /%	C/g	S/g	W/g	PC/g
Blank	0	0	0	450	1 350	165	2.7
0.45%MWCNTs-GO/C	0	0.05	0.45	450	1 350	165	2.7
0.45%MWCNTs-MN/C	0.15	0	0.45	450	1 350	165	2.7
0.15%MN/C	0.15	0	0	450	1 350	165	2.7
0.05%GO/C	0	0.05	0	450	1 350	165	2.7
0.05%GO-MN/C	0.15	0.05	0	450	1 350	165	2.7
0.09%MWCNTs-MN-GO/C	0.03	0.01	0.09	450	1 350	165	2.7
0.27%MWCNTs-MN-GO/C	0.09	0.03	0.27	450	1 350	165	2.7
0.45%MWCNTs-MN-GO/C	0.15	0.05	0.45	450	1 350	165	2.7
0.63%MWCNTs-MN-GO/C	0.21	0.07	0.63	450	1 350	165	2.7
0.81%MWCNTs-MN-GO/C	0.27	0.09	0.81	450	1 350	165	2.7
0.09%MWCNTs/C	0	0	0.09	450	1 350	165	2.7
0.27%MNCNTs/C	0	0	0.27	450	1 350	165	2.7
0.45%MNCNTs/C	0	0	0.45	450	1 350	165	2.7
0.63%MNCNTs/C	0	0	0.63	450	1 350	165	2.7
0.81%MNCNTs/C	0	0	0.81	450	1 350	165	2.7

Notes: ①—Mass ratio to cement; C—Cement; S—Sand; W—Water.

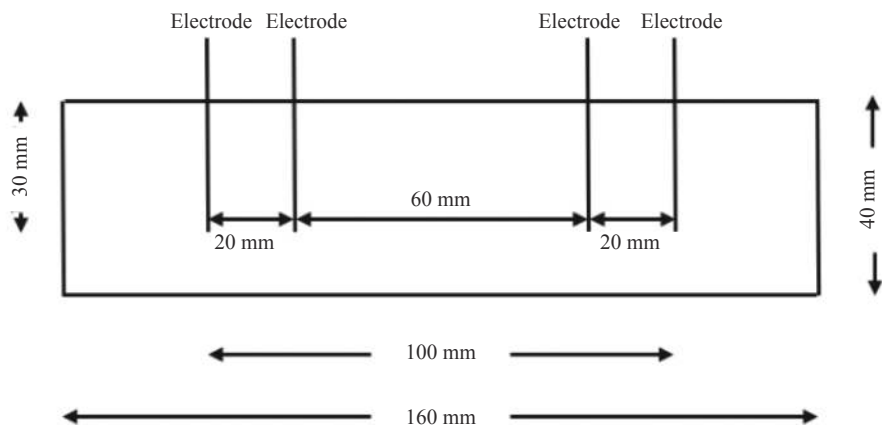


图1 四电极布置(左)及压敏性加载装置(右)

Fig. 1 Four electrode arrangement (left) and pressure sensitive loading device (right)

2700 型数据采集器, 根据欧姆定律 $R=U/I$, $\rho=RS/L$ 计算电阻率, 式中: U —外部电极施加电压(V); I —内部电极测量电流(A); ρ —试件电阻率($\Omega\cdot m$); S —内部两电极的面积(m^2); L —内部两电极的距离(m)。砂浆压敏性测试采用循环加载(8个循环), 最大压力为 5 kN, 加载速度 100 N/s, 加载过程中同时测定应力与电阻变化值。电阻变化率的公式为 $(R-R_0)/R_0$, 式中: R 为施加荷载时任意时刻的电阻(Ω); R_0 为施加荷载前砂浆试件的稳定电阻(Ω)。

1.9 GO 对 MWCNTs 掺配砂浆电热性能的影响

MWCNTs 掺入并分散在水泥基体中, 相互搭接形成导电网络, 电源连通后, 电流通过 MWCNTs 导电网络传导, 砂浆试件产生热量, 温度升高。掺入 MWCNTs 的砂浆试件通电后的发热功率 P 可按照 $P=U^2/R$ 计算, 式中: U 为外加电压; R 为砂浆试件的电阻。MWCNTs 分散越均匀, 导电网络越完善, 砂浆试件电阻越小, 发热功率越大, 导电升温越快。砂浆配合比如表 6 所示, 电极布置如图 1 所示, 标准养护 28 天后烘干至恒重, 外部两端电极连接 80 V 电压, 每隔 10 min 采用标智 GM320 红外线测温仪测试砂浆试件的温度。

2 结果与分析

2.1 MN 对 GO 在饱和 CH 溶液中分散性能的影响

GO 与 MN 水溶液在波长为 180~700 nm 范围的紫外可见吸收光谱如图 2 所示。在 230 nm 处 GO 溶液有明显的吸收峰, MN 在 230 nm 处几乎没有吸收, 当二者共溶时, MN 不影响 GO 在波长 230 nm 的光吸收。由比尔-朗伯定律可知, GO 吸光度与其溶液浓度呈正比, 大量研究表明 GO 在水泥水化介质中分散性与其吸光度有直接的线

性关联性^[31]。故采用波长为 230 nm 的溶液吸光度来探究 MN 对 GO 在饱和 CH 溶液中分散性的影响。

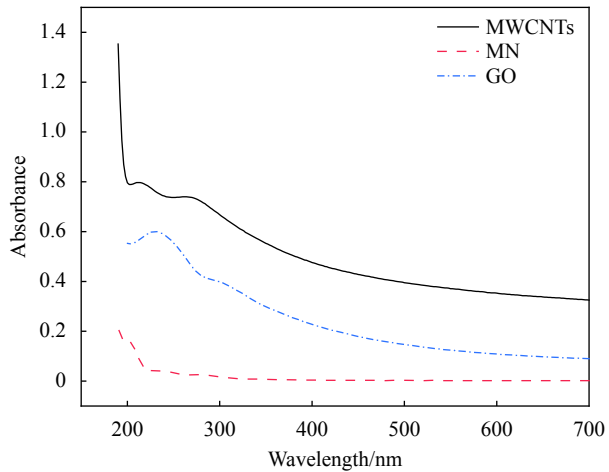


图2 GO、MN、MWCNTs 溶液的紫外可见吸收光谱

Fig. 2 UV-visible absorption spectra of GO, MN, MWCNTs solutions

研究表明 PC 能促进 GO 在水泥水化介质中的分散性^[22], 本实验研究了在 PC 存在时, MN 对 GO 在饱和 CH 溶液中分散性的影响。不同含量 MN 对 GO 溶液吸光度的影响如图 3 所示, X1 为 PC 分散 GO 溶液(对照组), X2~X6 为 PC 存在条件下掺不同含量 MN 的溶液体系。可知, 吸光度随时间增长逐渐降低, 在 60~180 min 趋于稳定, 相比 X1, 当 MN 与 GO 质量比依次为 1 : 1、2 : 1、3 : 1、4 : 1、5 : 1 时, X2~X6 溶液吸光度先增大后减小且均大于 X1, 表明加入 MN 能促进 GO 在饱和 CH 溶液中分散性, 而 X5~X6 吸光度减小的原因可能是较大掺量的 MN 诱导 GO 重新聚集。因此, 在 PC 存在的条件下, 当 MN 与 GO 质量比为 3 : 1 时, GO 分散效果最佳。

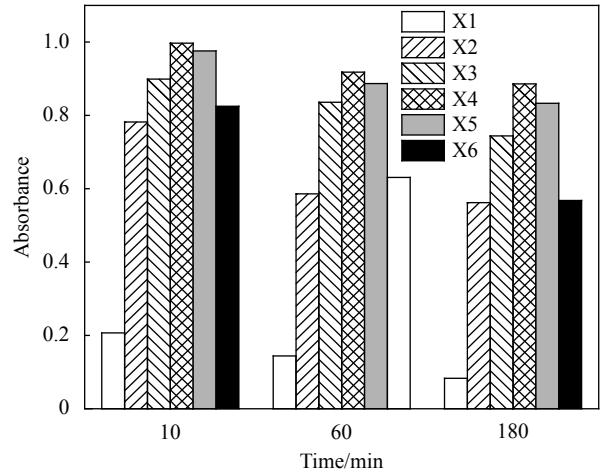


图3 MN 含量对 GO 在饱和 CH 溶液中吸光度的影响
Fig. 3 Effect of content of MN on the absorbance of GO in saturated CH solution

图 4 为不同 GO 溶液体系的 Zeta 电位图, Y1 为未参加任何分散剂的 GO 溶液, Y2 为以 PC 为分散剂的 GO 溶液, Y3~Y7 为 PC 存在时加入了不同含量 MN 的 GO 溶液。GO 在 Y1 溶液中 Zeta 表面电位为 -3.6 mV , 表明 GO 在饱和 CH 溶液中分散稳定性较差^[22], 这主要是由于 GO 极易在碱性条件下与钙离子发生化学交联反应从而导致团聚现象^[32]。Y2 溶液中电位值为 -6.4 mV , 表明此时 GO 在 CH 溶液中的分散稳定性得到改善, 即 PC 能在一定程度上改善 GO 在饱和 CH 溶液中的分散程度。当加入 MN 后, 且随其掺量增加, Y3~Y7 电位绝对值先增大后减小且均大于 Y2, 进一步表明 MN 能促进 GO 在饱和 CH 溶液中的分散稳定性。同样的, 进一步表明当 PC 存在条件下, MN

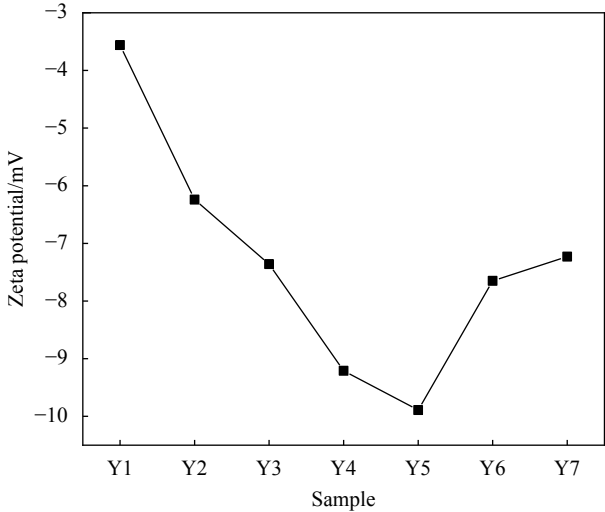


图 4 不同 GO 溶液体系的 Zeta 电位图

Fig. 4 Zeta potential diagram of different GO solutions

与 GO 质量比为 $3:1$ 时, 使 GO 能在模拟水泥浆环境中具有较好的稳定性。

2.2 GO 对 MWCNTs 在饱和 CH 溶液中分散性能的影响

图 5 为不同掺量 GO 对 MWCNTs 在饱和 CH 溶液中吸光度的影响, 由图 2 可知, 在波长 260 nm 处 MWCNTs 溶液具有明显的吸收峰, MN、GO 的光吸收明显弱于 MWCNTs 溶液, 因此本实验在固定波长 260 nm 处研究在 PC、MN 存在时, GO 对 MWCNTs 在饱和 CH 溶液中的分散性的影响。如图 5 所示, Z1 为 PC 存在下的 MWCNTs 溶液, Z2~Z8 为不同 GO 与 MWCNTs 质量比的溶液体系 (MN 与 GO 质量比固定为 $3:1$)。可知, Z1 组溶液吸光度随静置时间增长逐渐降低, 相比 Z1 溶液, 当 GO 与 MWCNTs 质量比依次为 $9:1$ 、 $5:1$ 、 $3:1$ 、 $1:1$ 、 $1:3$ 、 $1:5$ 、 $1:9$ 时, Z2~Z8 溶液在不同静置时间 (10 、 60 、 180 min) 的吸光度值均高于 Z1 组, 表明在相同含量 PC 存在条件下, 较好分散的 GO 可改善 MWCNTs 在饱和 CH 溶液中的分散稳定性。进一步的, 由图可以看出, 当 GO 与 MWCNTs 质量比为 $1:9$ 时, 溶液吸光度值相比 Z1 组提升最大, 说明该比例下的 GO 对 MWCNTs 具有更好的辅助分散效果; 而当 GO 占比增大时, 混合溶液吸光度均小于 Z8 组, 其原因可能是分散的 GO 因其巨大的表面积包裹了大量的 MWCNTs。在此基础上, 分别研究了 GO 和 MN 单独对 MWCNTs 在饱和 CH 溶液中的分散效果, Z9 为 PC 存在下只掺加 GO 的 MWCNTs 溶液

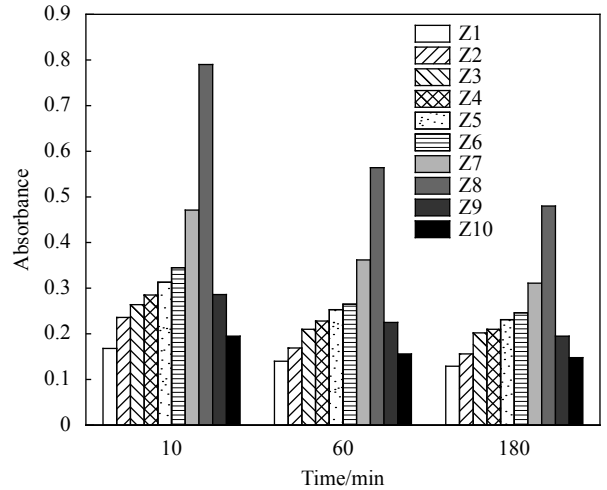


图 5 GO 掺量对 MWCNTs 在饱和 CH 溶液中吸光度的影响

Fig. 5 Effect of GO content on the absorbance of MWCNTs in saturated CH solution

(GO 与 MWCNTs 质量比为 1 : 9), Z10 为 PC 存在下只掺加 MN 的 MWCNTs 溶液 (MN 含量与 Z8 组相同); 根据测试结果发现 (图 5), 在不同静置时间时, Z9、Z10 组溶液吸光度均大于 Z1 组, 说明一定量的 GO 或 MN 均会在一定程度上改善 MWCNTs 在模拟水泥浆环境中的分散稳定性, 但其改善效果并不及 Z8 组, 因此进一步表明被良好分散的 GO 可以更好地改善 MWCNTs 在模拟水泥孔隙溶液的分散稳定性。根据上述讨论, 故后续实验选择 MN : GO : MWCNTs 质量比为 3 : 1 : 9 进行配合比设计。

2.3 GO 对 MWCNTs 掺配砂浆力学强度的影响

不同掺量 GO 对 MWCNTs 掺配水泥砂浆的力学强度影响如表 7 所示。以未掺加 GO 及 MWCNTs 的 Blank 为空白组, 当只掺加 0.15wt% 的 MN 至水泥砂浆 (0.15%MN/C) 中时, 其 3 天抗折强度和抗压强度相比于 Blank 分别降低了 7.3%、8.0%, 且 28 天抗折抗压强度也分别降低了 8.8%、11.2%, 说明该掺量条件下 MN 对砂浆力学性能有劣化作用。当单独掺加 0.09wt%、0.27wt%、0.45wt%、0.63wt%、0.81wt% 的 MWCNTs 时, 试件 0.09%MWCNTs/C、0.27%MWCNTs/C、0.45%MWCNTs/C、0.63%MWCNTs/C、0.81%MWCNTs/C 的 3 天、28 天抗折抗压强度均高于 Blank 且随着掺量的增加呈现先升后降的趋势, 说明适量的 MWCNTs 能显著改善水

泥砂浆的力学性能, 其原因是 MWCNTs 在水泥石内部起到了填充和纤维连接作用^[33], 阻挡水泥石内部的微裂缝扩展, 进而提高了力学性能。当 MWCNTs 掺量为 0.63wt% 时, 此时砂浆的力学强度达到最大值, 其 28 天抗折抗压强度相比于 Blank 分别增长了 38.2%、33.7%, 表明该掺量下的 MWCNTs 对水泥砂浆力学性能具有最佳的提升效果。而当 MWCNTs 掺量进一步增加到 0.81wt%, 其对砂浆力学性能的改善效果减弱, 这可能是较大掺量 MWCNTs 在砂浆中未能达到良好的分散程度引起团簇, 阻碍水泥与水充分反应, 团簇的 MWCNTs 不仅无法发挥有效作用, 而且形成有害孔洞, 增加水泥基材料内部缺陷, 从而限制了其增强有效性^[33-34]。除此之外, 单独掺加 0.05wt%GO 的砂浆试件 (0.05%GO/C) 28 天抗折抗压强度相比于 Blank 分别提高了 11.8%、20.4%, 说明一定掺量的 GO 也能改善水泥砂浆的力学性能, 这主要归功于 GO 的纳米填充效应及模板效应等^[35-36]; 而当 MN 以 3 : 1 的质量比与 GO 共同掺加到砂浆中 (0.05%GO-MN/C), 其 28 天抗折抗压强度得到更加显著的提升, 相比于 Blank 分别提高了 30.9%、31.7%, 说明该比例下的 MN 能促使 GO 在水泥基材料中具有更好的分散性, 从而进一步发挥 GO 对水泥砂浆的增强有效性, 从而提高其对水泥砂浆力学性能的改善效果。

表 7 GO 含量对 MWCNTs 掺配胶砂抗折抗压强度的影响

Table 7 Effect of GO content on the flexural strength and compressive strength of mortar blended with MWCNTs

Sample	Flexural strength (MPa)/Increase rate (%)		Compressive strength (MPa)/Increase rate (%)	
	3 days	28 days	3 days	28 days
Blank	5.5/0	6.8/0	27.5/0	44.5/0
0.45%MWCNTs-GO/C ^②	8.2/15.5	9.8/11.4	38.5/5.5	63.5/10.8
0.45%MWCNTs-MN/C ^②	7.7/8.5	9.5/8.0	38.3/4.9	61.5/7.3
0.15%MN/C ^①	5.1/-7.3	6.2/-8.8	25.3/-8.0	39.5/-11.2
0.05%GO/C ^①	6.0/9.1	7.6/11.8	32.1/16.7	53.6/20.4
0.05%GO-MN/C ^①	6.4/16.4	8.9/30.9	34.8/26.5	58.6/31.7
0.09%MWCNTs-MN-GO/C ^②	6.5/12.1	7.8/6.8	34.4/21.1	55.8/15.1
0.27%MWCNTs-MN-GO/C ^②	7.4/13.8	9.1/19.7	37.5/18.7	58.6/14.5
0.45%MWCNTs-MN-GO/C ^②	8.5/19.7	11.2/27.3	42.5/16.4	69.3/20.9
0.63%MWCNTs-MN-GO/C ^②	8.1/8.0	9.8/4.3	41.2/9.0	65.4/9.9
0.81%MWCNTs-MN-GO/C ^②	6.4/4.9	8.2/5.1	32.1/7.7	54.1/9.7
0.09%MWCNTs/C ^①	5.8/5.5	7.3/7.4	28.4/3.3	48.5/9.0
0.27%MNCNTs/C ^①	6.5/18.2	7.6/11.8	31.6/14.9	51.2/15.1
0.45%MNCNTs/C ^①	7.1/29.1	8.8/29.4	36.5/32.7	57.3/28.8
0.63%MNCNTs/C ^①	7.6/38.2	9.4/38.2	37.8/37.5	59.5/33.7
0.81%MNCNTs/C ^①	6.1/10.9	7.8/14.7	29.8/8.4	49.3/10.8

Notes: ①—Control group is blank; ②—Control group is 0.09%MWCNTs/C-0.81%MNCNTs/C respectively which contains the same MWCNTs content.

在此基础上,进一步探讨了GO复掺MWCNTs对水泥砂浆力学强度的影响(固定MN:GO:MWCNTs质量比为3:1:9),此时以在同掺量下单掺MWCNTs的砂浆试件(0.09%MWCNTs/C、0.27%MWCNTs/C、0.45%MWCNTs/C、0.63%MWCNTs/C、0.81%MWCNTs/C)进行对比,可以看出,当MWCNTs掺量分别为0.09wt%、0.27wt%、0.45wt%、0.63wt%、0.81wt%时,试件(0.09%MWCNTs-MN-GO/C、0.27%MWCNTs-MN-GO/C、0.45%MWCNTs-MN-GO/C、0.63%MWCNTs-MN-GO/C、0.81%MWCNTs-MN-GO/C)的力学性能相比于同等掺量下单掺MWCNTs进一步提升,说明GO与MWCNTs复掺可以进一步改善水泥砂浆力学性能,其强度除克服MN的劣化作用外,强度提升可来自于均匀分散的GO、MWCNTs对砂浆力学性能的增强作用^[37-38]。且总体也随掺量增长而呈现先增后减的趋势,当MWCNTs掺量为0.45wt%时,0.45%MWCNTs-MN-GO/C的力学强度达到最大值,相比于0.45%MWCNTs/C,其28天抗折抗压强度在此基础上进一步增长了27.3%、20.9%,且此时0.45%MWCNTs-MN-GO/C的力学强度明显高于0.63%MWCNTs/C,说明在GO作用下,更低掺量MWCNTs即可达到相同甚至更好的提升效果。根据该实验结果,分别探讨了该组配比设计中不同组分分别对水泥砂浆力学性能的影响。根据上述讨论发现,当单独掺加0.05wt%GO至砂浆中(0.05GO/C)其28天抗折抗压强度相比于空白组Blank只提升了11.8%和20.4%,单独掺加0.45wt%MWCNTs的砂浆(0.45%MWCNTs/C)相比于Blank其抗折抗压强度29.4%和28.8%;而当0.05wt%GO和0.45wt%MWCNTs混合掺配至水泥砂浆中(0.45%MWCNTs-GO/C)时,根据表7可以看出其对砂浆28天抗折抗压强度起到了更为明显的提升作用,其中相比于Blank分别增长了44.12%和42.70%,突出了GO及MWCNTs之间的集成作用,从而表现出一种协同增强效果,而这种协同效应也明显超越了两种纳米材料对砂浆的单独效应^[39]。0.45%MWCNTs-MN/C为仅含有0.15wt%MN和0.45wt%MWCNTs的砂浆试件,其28天抗折强度和抗压强度也明显高于0.45%MWCNTs/C,相比分别提高了8.0%和7.3%,说明一定掺量的MN改善了MWCNTs在水泥水化介质中分散,更多均匀分散的MWCNTs在水泥水化产物C-S-H凝胶之间起到了桥联作用,形成了复杂的纽带结构,提高了抗

压强度与抗折强度^[40],也突出了MN对MWCNTs的助分散效果。综合来看,虽然这两组对水泥砂浆均表现出增强效果,但0.45%MWCNTs-MN-GO/C相比之下增强效果更为显著,这可以通过上述分析合理的解释为以下:(1)GO和MWCNTs的协同作用进一步改善了砂浆的力学强度^[41];(2)当GO被MN均匀分散后,更多分散的GO促进MWCNTs均匀分散在水泥石中,纤维纽带作用增强;且均匀分散的MWCNTs能更大程度地发挥其增强有效性,从而达到低掺量、高增强的效果。

2.4 水泥石微观分析

图6为通过SEM观察到的含不同GO与MWCNTs掺量的水泥砂浆28天形貌。图6(a)为未掺GO及MWCNTs的Blank试件水化物微观形貌,可以观察到水泥水化产物杂乱堆积且有较大空隙裂缝。图6(b)为单独掺加0.045wt%MWCNTs的0.45%MWCNTs/C试件水泥石微观形貌,可看出MWCNTs嵌插在水化产物中,起到了纤维连接作用限制了水泥石内部裂缝发展^[42],从而有利于砂浆力学性能的改善。图6(c)为0.045wt%MWCNTs且GO与MWCNTs质量比为1:9的试件0.45%MWCNTs-GO/C的微观形貌,图中水化产物出现了花瓣片状晶体,这与GO对水泥水化的调控作用有关^[43],使得水泥石更加密实,且可以看出MWCNTs稀疏分布,表明GO促进了MWCNTs在水泥石中的均匀分散性,水化产物彼此被MWCNTs连接紧密,有利于发挥MWCNTs增强增韧作用,且GO能调控水泥石形成规整致密的结构,能进一步提升水泥石的密实性。图6(d)为0.045wt%MWCNTs且MN与MWCNTs质量比为3:9的试件0.45%MWCNTs-MN/C的形貌,可看出MWCNTs零散分布,表明MN对MWCNTs在水泥石中的分散性具有改善作用,有利于发挥其纤维连接作用提高砂浆强度。图6(e)为单独掺加0.05wt%GO的试件0.05%GO/C的水泥石SEM形貌,图中水泥石出现了层层搭叠密实的水化产物,这是由于GO能调控水化产物形成规整密实的微观结构^[44],进而提高了砂浆力学性能。图6(f)为掺加0.05wt%GO、且MN与GO质量比3:1的试件0.05%GO-MN/C的微观形貌,图中出现了大量片状堆积的单硫型水化硫铝酸钙(AFm),表明MN促进了GO在水泥石中均匀分散,GO对水化产物的调控作用明显,形成大量花瓣片状的水化产物。图6(g)为MWCNTs掺量为0.45wt%、且

MN、GO、MWCNTs 质量比为 3 : 1 : 9 的试件 0.45%MWCNTs-MN-GO/C 的水化物微观形貌, 可看出水化产物不仅出现了层层堆积的 AFm, 中间还有分散的 MWCNTs 穿插其中, 在 MN 作用下更

多分散的 GO 促进了 MWCNTs 均匀分散在水泥石中, 在发挥 GO 调控水化产物形成规整密实的水化物的同时, 也更大程度地发挥了 MWCNTs 的纤维桥接作用, 有利于提高水泥石力学性能。

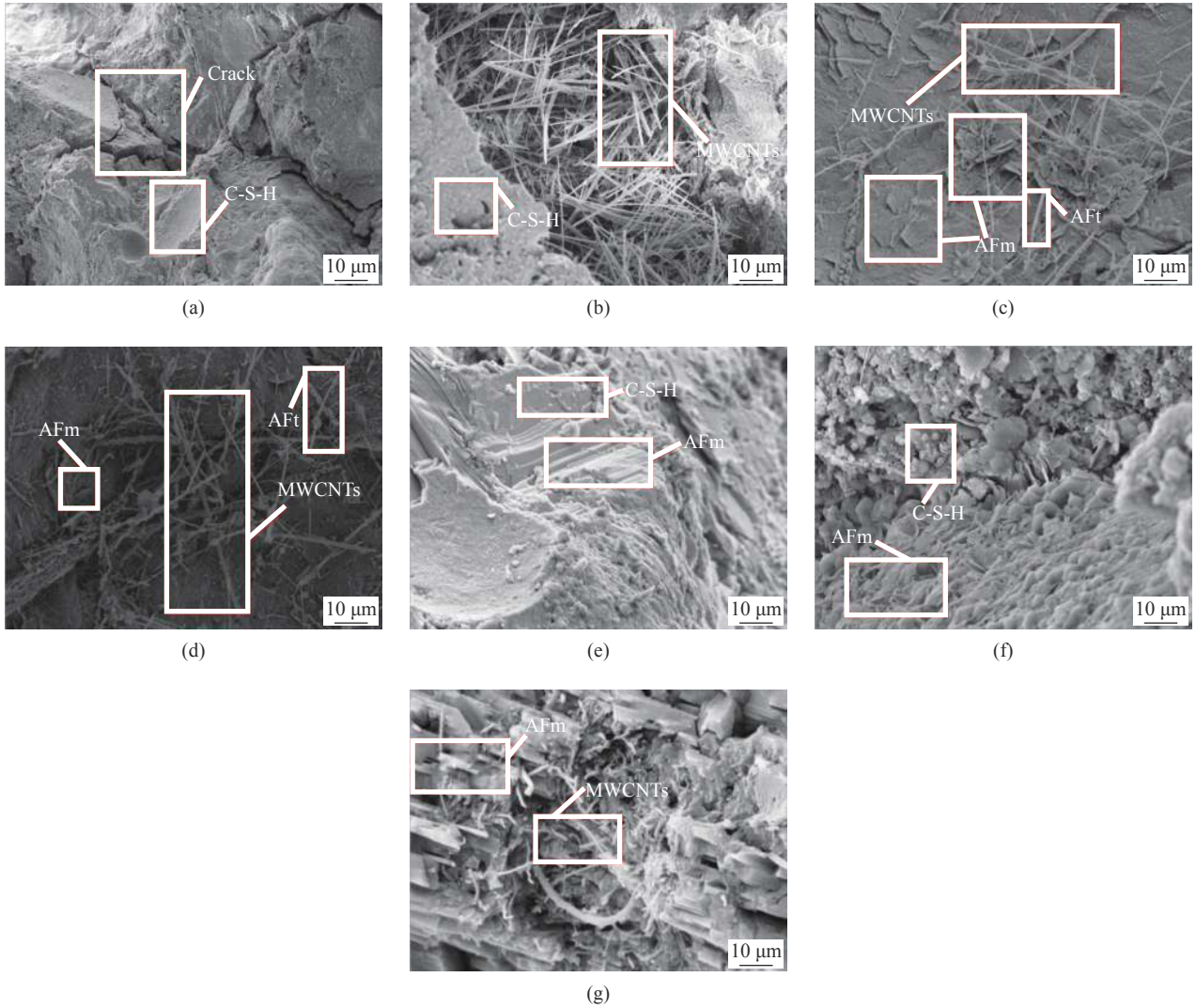


图 6 不同 GO/MWCNTs 掺量的 28 天胶砂 SEM 图像: (a) Blank; (b) 0.45%MNCNTs/C; (c) 0.45%MWCNTs-GO/C; (d) 0.45%MWCNTs-MN/C; (e) 0.05%GO/C; (f) 0.05%GO-MN/C; (g) 0.45%MWCNTs-MN-GO/C

Fig. 6 SEM images of mortars with different amounts of GO/MWCNTs for 28 days: (a) Blank; (b) 0.45%MNCNTs/C; (c) 0.45%MWCNTs-GO/C; (d) 0.45%MWCNTs-MN/C; (e) 0.05%GO/C; (f) 0.05%GO-MN/C; (g) 0.45%MWCNTs-MN-GO/C

图 7 为不同掺量 GO/MWCNTs 的 3 天砂浆 XRD 图谱。可知各组砂浆试件 XRD 图谱具有相似性, 水泥水化产物的衍射峰位移相同, 强度各异, 衍射峰强度越大表明水化物越多, 图 7 表明在水泥砂浆中掺入 MN、GO、MWCNTs 并不能产生新物相, 只改变了水泥水化产物结晶程度^[45]。当掺入 0.45wt%MWCNTs(图 7(b)) 或 0.05wt%GO(图 7(c)) 时, 18°及 37°左右对应的氢氧化钙 (CH) 及钙矾石

(AFt) 衍射峰明显增强, 表明掺入 MWCNTs 或 GO 促进了水泥砂浆水化进程使得晶体结构特征明显, 原因可能是 MWCNTs 在水泥浆形成结核中心, 加快水泥水化进程^[46]; GO 因能发挥其模板作用, 调控水化产物形成规整致密的水化产物, 促进了水化物生长^[47], 导致衍射峰比空白组 (图 7(a)) 强。当分别向掺量为 0.45wt%MWCNTs 和 0.05wt%GO 的砂浆掺入 0.15wt%的 MN(图 7(d)、图 7(e)) 时,

由于MN能改善MWCNTs和GO在水泥浆中的分散性,使得MWCNTs和GO对水化进程的促进作用增强,18°左右的CH衍射峰、37°左右的AFt衍射峰分别比单独掺加0.45wt%MWCNTs和0.05wt%GO增强。当同时掺入0.05wt%GO和0.45wt%MWCNTs(图7(f))时,GO在促进MWCNTs在水泥浆分散的同时,其自身亦能促进水泥水化进程,故其衍射峰比单独掺加0.45wt%MWCNTs和0.05wt%GO强,这与力学强度的协同增长作用相一致。当掺入0.15wt%MN、0.05wt%GO和0.45wt%MWCNTs(图7(g))时,MN促进GO、MWCNTs在水泥浆体中的分散,同时更多分散的GO促进了MWCNTs在水泥浆中均匀分布,MWCNTs加筋纽带作用更加明显,宏观表现为力学性能极大的提高,微观结构中GO调控水化产物形貌形成致密水化结构,MWCNTs能穿插于水化物中起到连接纽带作用同时起到结核基点与填充作用[48],极大地促进了水泥水化的进程使得水化产物结构完善特征明显,衍射峰最强。

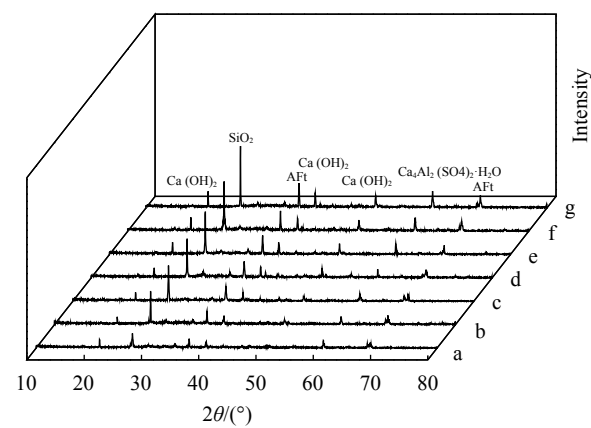


图7 不同含量GO/MWCNTs的3天砂浆XRD图谱
Fig. 7 XRD spectra of mortars with different amounts of GO/MWCNTs for 3 days ((a) Blank; (b) 0.045wt%MWCNTs/C; (c) 0.05wt%GO/C; (d) 0.045wt%MWCNTs-MN/C; (e) 0.05wt%GO-MN/C; (f) 0.045wt%MWCNTs-GO/C; (g) 0.045wt%MWCNTs-MN-GO/C)

2.5 GO对MWCNTs掺配砂浆电阻率的影响

图8反映了不同GO-MWCNTs掺量对水泥砂浆养护28天后电阻率变化的影响。相比于空白组Blank,当分别掺入0.09wt%、0.27wt%、0.45wt%、0.63wt%和0.81wt%MWCNTs后,试件0.09%MWCNTs/C、0.27%MWCNTs/C、0.45%MWCNTs/C、0.63%MWCNTs/C、0.81%MNCNTs/C在养护28天后的电阻率均呈现下降趋势,其电阻率分别为407.6、357.4、323.6、305.0和295.8Ω·m,且相对

于Blank电阻率(440.8Ω·m)分别降低了7.5%、18.9%、26.6%、30.8%、32.9%,说明掺入一定量的MWCNTs能显著降低水泥砂浆的电阻率,提升其导电,且其电阻率随着MWCNTs掺量增加而减小,表明随MWCNTs掺量的增加,水泥砂浆导电性增强。水泥基材料中的导电方式主要为离子导电和空穴导电[10,49],当MWCNTs以低掺量的方式掺配至水泥砂浆中,由于其未能在水泥基体中形成导电网络,故此时离子导电为主要形式[49];但随着MWCNTs掺量的增加,其在水泥砂浆中相互搭接形成导电通路概率增大,从而形成以隧道效应导电为主的、接触导电为辅的导电方式,故此时砂浆电阻率进一步减小[50];随着MWCNTs掺量的进一步增加,其在水泥基体中逐渐形成一个完整的空间导电网络,故此时其导电方式主要为接触导电,因此凭借MWCNTs的高电子迁移率[51-52],进而降低水泥砂浆的电阻率,并改善其导电性。这是由于MWCNTs掺量越大,在水泥砂浆中相互搭接形成导电通路概率增大,砂浆电阻率减小[10,49]。

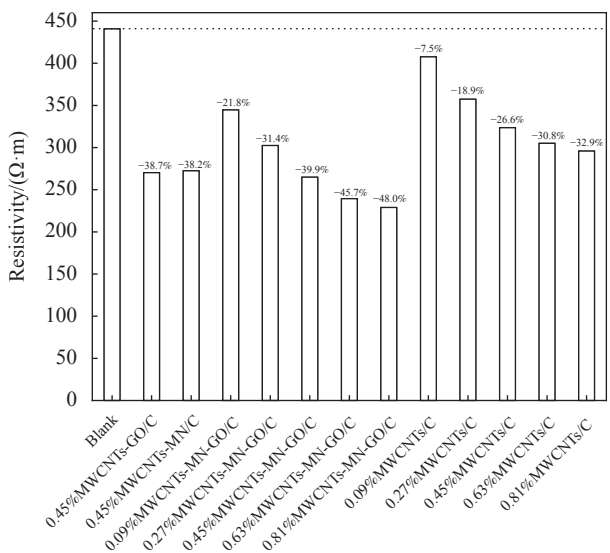


图8 GO对MWCNTs掺配砂浆电阻率的影响
Fig. 8 Influence of GO on the resistivity of the mortars blended MWCNTs

根据前期力学强度试验结果,还讨论了在GO和MN单独作用下,掺量为0.45wt%MWCNTs对水泥砂浆电阻率的影响。如图所示,试件0.45wt%MWCNTs-GO/C和0.45wt%MWCNTs-MN/C的电阻率分别为270.2和272.4Ω·m,相比于Blank,其电阻率分别下降了38.7%和28.2%,说明在GO/MN作用下,MWCNTs对砂浆的导电性具有

更加明显的改善效果。并且,该两组试件电阻率下降率明显高于单掺 0.81wt%MWCNTs 试件 (0.81%MNCNTs/C),说明在 GO/MN 作用下,低掺量的 MWCNTs 即可达到对砂浆导电性更好的改善效果。这也可以合理地解释为 GO/MN 能显著改善 MWCNTs 在水泥基质中的分散程度,促使 MWCNTs 在水泥水化介质中分布更加均匀,从而相互搭接形成较多触点并在水泥石中构成完整的导电网络通路,改善其导电性^[53]。因此,进一步研究了在 GO 和 MN 共同作用下,不同掺量的 MWCNTs 对水泥砂浆电阻率的影响。如图 8 所示,0.09%MWCNTs-MN-GO/C、0.27%MWCNTs-MN-GO/C、0.45%MWCNTs-MN-GO/C、0.63%MWCNTs-MN-GO/C、0.81%MWCNTs-MN-GO/C 试件分别为在 GO 和 MN 共同作用下,0.09wt%、0.27wt%、0.45wt%、0.63wt% 和 0.81wt% 的 MWCNTs 掺配制得的水泥砂浆试件 (其中 MN : GO : MWCNTs 质量比固定为 3 : 1 : 9) 电阻率分别为 344.6、302.4、264.8、239.4、229.0 $\Omega\cdot\text{m}$, 相比于 Blank, 其电阻率分别下降了 21.8%、31.4%、39.9%、45.7% 和 48.0%, 同样呈现出随 MWCNTs 掺量增加而降低的趋势。相比于单掺 MWCNTs 试件 (0.09%MWCNTs/C、0.27%MWCNTs/C、0.45%MWCNTs/C、0.63%MWCNTs/C、0.81%MNCNTs/C) 的测试结果来看,当 GO 和 MN 共同掺入到砂浆后,同掺量条件下 MWCNTs 掺配砂浆的电阻率下降更明显,进一步突出了 GO 和 MN 对 MWCNTs 分散性的改善效果。对比 0.45%MWCNTs-GO/C 电阻率 (270.2 $\Omega\cdot\text{m}$) 和 0.45%MWCNTs-MN/C 电阻率 (272.4 $\Omega\cdot\text{m}$), 0.45%MWCNTs-MN-GO/C 具有更低的电阻率 (264.8 $\Omega\cdot\text{m}$), 说明在 GO 和 MN 共同作用下,同掺量的 MWCNTs 能进一步降低砂浆的电阻率,这可以归功于 MN 对 GO 在水泥基体中的分散性,而均匀分散的 GO 进一步促使 MWCNTs 在水泥石中的均匀分布,使其相互搭接形成更为完整的导电网络结构,进而降低水泥砂浆的电阻率,提升其导电性能。因此综合来看,GO/MN 对 MWCNTs 具有明显的协同助分散作用,从而赋予 MWCNTs 在水泥基材料中“低掺量,高性能”的作用。

2.6 GO 对 MWCNTs 掺配砂浆电热性能的影响

图 9 为不同掺量 GO-MWCNTs 砂浆通电后温度随时间的变化。相比于空白组砂浆试件 Blank, 当掺入不同量的 MWCNTs 后的砂浆试件在不同时

间导电后均表现出更高的温度,说明 MWCNTs 能明显改善水泥砂浆的电热性能,这主要是由于 MWCNTs 自身稳定的碳原子结构赋予其具有优异的导热性^[20],相比于水泥基体,MWCNTs 能够提供传热载体,从而提高电子迁移率,并从实质上改善水泥基材料的电热性能^[54-55]。除此之外,当单独掺加 0.09wt%、0.27wt%、0.45wt%、0.63wt%、0.81wt% 的 MWCNTs (0.09%MWCNTs/C、0.27%MWCNTs/C、0.45%MWCNTs/C、0.63%MWCNTs/C、0.81%MNCNTs/C) 时,在相同通电时间段随 MWCNTs 掺量增加温度升高越快,其原因是 MWCNTs 凭借其独特结构在水泥基复合材料中易于彼此搭接,从而构成三维导热网络结构,并随着 MWCNTs 掺量的增加,其在水泥基体中进一步相互搭接,从而形成更多触点及完整稳定的导热网络通路^[56],因此 0.81%MNCNTs/C 具有更好的电热性能。当 MWCNTs 掺量为 0.45wt%、GO 掺量为 0.05wt% 时,在相同通电时间内,试件 0.45%MWCNTs-GO/C 的温度均高于掺 0.45wt% 的 MWCNTs 的 0.45%MWCNTs/C,表明 GO 促进了 MWCNTs 在砂浆中均匀分散,形成了更完善的导电通路,升温速率进一步加快。当 MWCNTs 掺量为 0.45wt%、MN 掺量为 0.15wt% 时,在相同通电时间内,试件 0.45%MWCNTs-MN/C 的温度均高于 0.45%MWCNTs/C,说明 MN 促进了 MWCNTs 在水泥石内部的分散,升温速率同样加快。以 0.45%MWCNTs-MN/C 试件为空白组,MWCNTs 掺量为 0.45wt%、且 MN : GO : MWCNTs 质量比恒为 3 : 1 : 9 的 0.45%MWCNTs-MN-GO/C 试件比 0.45%MWCNTs-MN/C 在同样的时间内升温速率快,再次表明掺入 GO 后砂浆试件内部 MWCNTs 形成了更加良好的导电通路,GO 促进了 MWCNTs 在水泥石内部均匀分散。当 MWCNTs 掺量为 0.09wt%~0.81wt%、MN : GO : MWCNTs 质量比恒为 3 : 1 : 9 (0.09%MWCNTs-MN-GO/C、0.27%MWCNTs-MN-GO/C、0.45%MWCNTs-MN-GO/C、0.63%MWCNTs-MN-GO/C、0.81%MWCNTs-MN-GO/C) 时,在相同的通电时间内温度分别比同样 MWCNTs 掺量的试件 0.09% MWCNTs/C、0.27% MWCNTs/C、0.45% MWCNTs/C、0.63% MWCNTs/C、0.81%MNCNTs/C 高,表明 MN 改善了 GO、MWCNTs 的分散性,更多分散的 GO 促进 MWCNTs 在水泥石内部更加均匀分散,MWCNTs

相互搭接形成更加完善的导电通路，故升温速率较快。在相同通电时间内，试件的温度： $0.09\% \text{MWCNTs-MN-GO/C} \geq 0.27\% \text{MWCNTs/C}$ ； $0.27\% \text{MWCNTs-MN-GO/C} > 0.45\% \text{MWCNTs/C}$ ； $0.45\% \text{MWCNTs-MN-GO/C} > 0.63\% \text{MWCNTs/C}$ ； $0.63\% \text{MWCNTs-MN-GO/C} > 0.81\% \text{MNCNTs/C}$ ，表明在 MWCNTs 充分分散时，较少 MWCNTs 掺量试件的导电升温速率能达到较大 MWCNTs 掺量试件的升温速率，进一步表明了 GO 作用下，MWCNTs 在水泥基体中分散性得到明显改善，而充分分散的 MWCNTs 在水泥石中形成了更加完善的导热网络，故 $0.09\% \text{MWCNTs-MN-GO/C}$ 、 $0.27\% \text{MWCNTs-MN-GO/C}$ 、 $0.45\% \text{MWCNTs-MN-GO/C}$ 、 $0.63\% \text{MWCNTs-MN-GO/C}$ 、 $0.81\% \text{MWCNTs-MN-GO/C}$ 的电热性能得到进一步提升。

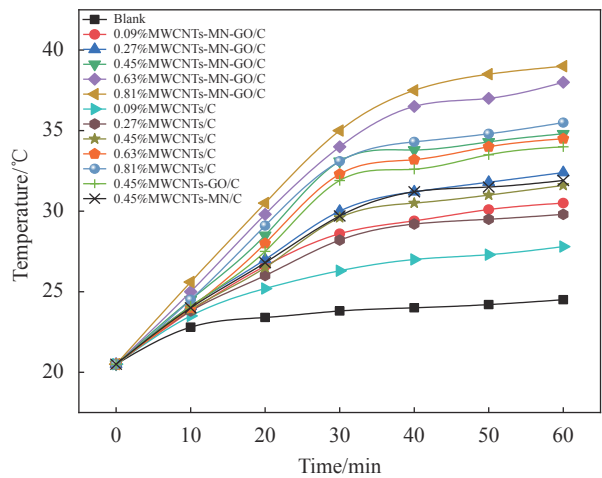


图9 GO 掺量对 MWCNTs 掺配砂浆电热性能的影响

Fig. 9 Effect of GO content on electrothermal property of mortar blended with MWCNTs

2.7 GO 对 MWCNTs 掺配砂浆压敏性的影响

图 10(a) 为单独掺加 $0.09\text{wt}\% \sim 0.81\text{wt}\%$ 的 MWCNTs($0.09\% \text{MWCNTs/C}$ 、 $0.27\% \text{MWCNTs/C}$ 、 $0.45\% \text{MWCNTs/C}$ 、 $0.63\% \text{MWCNTs/C}$ 、 $0.81\% \text{MNCNTs/C}$) 的 28 天砂浆在最大应力 5 kN 循环荷载作用下的压敏曲线，可知砂浆试件电阻变化率与压应力具有一定的相关性，原因是随应力逐渐增大，砂浆被压缩变形，MWCNTs 之间距离减小，搭接增多，电阻变小，敏感性增强。在荷载作用下以电阻变化率感应压应力变化的特性，即为压敏性。以未掺 MWCNTs 的试件 Blank 为空白组，其压敏性极低，此时主要是由于水泥石变形引起的^[57]， $0.09\% \text{MWCNTs/C}$ 、 $0.27\% \text{MWCNTs/C}$ 、 $0.45\% \text{MW}$

CNTs/C 、 $0.63\% \text{MWCNTs/C}$ 、 $0.81\% \text{MNCNTs/C}$ 试件的电阻变化率分别为 -0.93% 、 -1.26% 、 -2.52% 、 -3.05% 、 -3.55% ，比 Blank(-0.65%) 分别提高了 43.1% 、 93.8% 、 287.7% 、 369.2% 、 446.2% 。图 10(a) 表明 MWCNTs 的掺入能显著提升水泥砂浆的压敏特性，且压敏性随 MWCNTs 掺量增大而增大，随压应力增大而增大，而此时砂浆试件压敏性的改善与 MWCNTs 彼此间的搭接有很大关系^[10]。一方面，在压力作用下，MWCNTs 在水泥基体中进一步相互搭接并出现较多的触点，从而完善导电通路；另一方面，MWCNTs 在水泥基体中相互搭接的间距也随着压力作用下而缩短，能量势垒变小，从而更易引起隧穿效应，因此试件在受荷变化时表现更敏感的压敏性能^[58]。其原因在于 MWCNTs 掺入砂浆内部在荷载作用下相互搭接的概率增大，导电通路越完善，电阻越低，敏感性越强。

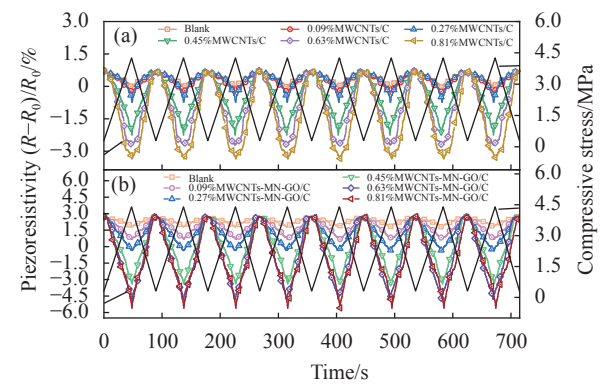


图 10 不同掺量 MWCNTs 的砂浆压敏曲线 (a)、不同掺量 GO 对 MWCNTs 掺配砂浆压敏性的影响 (b)

Fig. 10 Piezoresistivity curves of mortar with different contents of MWCNTs (a), and effect of GO content on the piezoresistivity of cement mortar blended with MWCNTs (b)

图 10(b) 为不同掺量 GO 对 MWCNTs 掺配砂浆压敏性的影响。可知掺入适量 GO 可进一步提升 MWCNTs 砂浆试件的压敏性，原因是 MN 改善了 GO、MWCNTs 的分散，同时更多分散的 GO 促进了 MWCNTs 在砂浆中均匀分散，施加应力时，MWCNTs 能相互搭接形成良好的导电通路，电阻减小进而提高了砂浆敏感性。当 MWCNTs 掺量为 $0.09\text{wt}\% \sim 0.81\text{wt}\%$ 、且 MN : GO : MWCNTs 的质量比恒定为 $3 : 1 : 9$ 时， $0.09\% \text{MWCNTs-MN-GO/C}$ 、 $0.27\% \text{MWCNTs-MN-GO/C}$ 、 $0.45\% \text{MWCNTs-MN-GO/C}$ 、 $0.63\% \text{MWCNTs-MN-GO/C}$ 、 $0.81\% \text{MWCNTs-MN-GO/C}$ 试件的电阻变化率分别为 -1.45% 、 -2.15% 、 -4.35% 、 -5.1% 、 -5.86% ，电阻变化率分

别比同样 MWCNTs 掺量的 0.09%MWCNTs/C、0.27%MWCNTs/C、0.45%MWCNTs/C、0.63%MWCNTs/C、0.81%MWCNTs/C 试件提高了 55.9%、70.6%、72.6%、67.2%、65.1%。表明掺入 MN、GO 能进一步提升 MWCNTs 掺配砂浆的感应能力, 其原因是 MN、GO 改善了 MWCNTs 在水泥石中均匀分布, 在施加应力时水泥石应变增加, MWCNTs 之间的相互搭接且触点增多, 形成了良好的导电通路, 从而使得电阻减小, 电阻变化率增大, 敏感性增强。

3 结论

(1) 木质素磺酸钠(MN)、氧化石墨烯(GO)能促进多壁碳纳米管(MWCNTs)在水泥水化富钙高碱性环境中分散, 当 MN、GO、MWCNTs 的质量比为 3:1:9 时, MWCNTs 分散程度最佳。

(2) 当 GO 分散 MWCNTs 后, GO-MWCNTs 对砂浆抗折抗压强度起到协同增长作用, 且此时分散均匀的 MWCNTs 在砂浆中相互搭接形成良好的导电通路, 可降低砂浆的电阻率并赋予砂浆以电阻变化率感应应力变化的能力(压敏性)。相比单独掺加 0.45wt%MWCNTs 砂浆试件, 当 MWCNTs 掺量为 0.45wt% 时且 MN、GO、MWCNTs 的质量比为 3:1:9 时, 其抗压抗折强度分别提高了 20.9% 和 27.3%; 电阻率降低了 18.2%; 电阻变化率提高了 72.6%。

(3) 微观结构测试表明 GO、MWCNTs 能促进水泥水化进程, GO 能调控水泥水化产物形成规整致密的水化物, MWCNTs 掺入砂浆因其能起到纤维连接和纽带作用能使得水泥石更加密实提高砂浆力学性能。

因 GO 与 MWCNT 的物质结构高度相似, 它们同时加入水泥后既能发挥二者对水泥基材料的协同增强作用还能发挥水溶性 GO 对难溶性 MWCNT 的分散作用从而进一步增强 MWCNTs 赋予水泥基材料的导电导热、压敏等多功能特性, 故本研究以 GO 分散 MWCNTs 的技术可推广到其他碳基纳米材料的应用研究, 并为传统建材向着智能化发展提供了新的技术路径。

参考文献:

- [1] SILVESTRE J, SILVESTRE N, DE BRITO J. Review on concrete nanotechnology[J]. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 2015, 20(4): 455-485.
- [2] CHUAH S, PAN Z, SANJAYAN J G, et al. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide[J]. *Construction & Building Materials*, 2014, 73: 113-124.
- [3] DIMOV D, AMIT I, GORRIE O, et al. Ultrahigh performance nanoengineered graphene-concrete composites for multifunctional applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(23): 1705183.
- [4] 苗生龙, 周样梅, 陈奎宇, 等. 纳米材料对混凝土性能影响研究进展[J]. *混凝土与水泥制品*, 2019(4): 20-23.
MIAO Shenglong, ZHOU Yangmei, CHEN Kuiyu, et al. Research progress on the influence of nanomaterials on concrete properties[J]. *Concrete and Cement Products*, 2019(4): 20-23(in Chinese).
- [5] 杨新亚, 张勇. 氮化硼/碳纳米管/溴化丁基橡胶复合材料的力学和导热性能研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(3): 70-74.
YANG Xinya, ZHANG Yong. Study on the mechanical and thermal properties of boron nitride/carbon nanotube/bromobutyl rubber composites[J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46(3): 70-74(in Chinese).
- [6] 李相国, 明添, 刘卓霖, 等. 碳纳米管水泥基复合材料耐久性及力学性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(5): 1497-1502.
LI Xiangguo, MING Tian, LIU Zhuolin, et al. Research on durability and mechanical properties of carbon nanotube cement-based composites[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(5): 1497-1502(in Chinese).
- [7] 疏金成, 曹茂盛. 石墨烯基电磁功能材料[J]. *表面技术*, 2020, 49(2): 40-51.
SHU Jincheng, CAO Maosheng. Graphene-based electromagnetic functional materials[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(2): 40-51(in Chinese).
- [8] CAO M, WANG X, ZHANG M, et al. Electromagnetic response and energy conversion for functions and devices in low-dimensional materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(25): 1-54.
- [9] 王希晰, 曹茂盛. 特色研究报告: 低维电磁功能材料研究进展[J]. *表面技术*, 2020, 49(2): 18-28.
WANG Xixi, CAO Maosheng. Featured research report: Research progress of low-dimensional electromagnetic functional materials[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(2): 18-28(in Chinese).
- [10] 刘金涛, 黄存旺, 杨杨, 等. 三维石墨烯-碳纳米管/水泥净浆的压敏性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(1): 313-321.
LIU Jintao, HUANG Cunwang, YANG Yang, et al. Pressure-sensitive properties of three-dimensional graphene-carbon nanotubes/cement paste[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(1): 313-321(in Chinese).
- [11] SHAO H, CHEN B, LI B, et al. Influence of dispersants on the properties of CNTs reinforced cement-based materi-

- als[J]. *Construction & Building Materials*, 2017, 131: 186-194.
- [12] WANG Y, CHUNG D D L. Effect of the fringing electric field on the apparent electric permittivity of cement-based materials[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 126: 192-201.
- [13] ZHAO Z, QI T, ZHOU W, et al. A review on the properties, reinforcing effects, and commercialization of nanomaterials for cement-based materials[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2020, 9(1): 303-322.
- [14] KORAYEM A H, TOURANI N, ZAKERTABRIZI M, et al. A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: Nanoparticle geometry perspective[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 153: 346-357.
- [15] ZHOU C, LI F, HU J, et al. Enhanced mechanical properties of cement paste by hybrid graphene oxide/carbon nanotubes[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 134: 336-345.
- [16] JUNG M, LEE Y S, HONG S G, et al. Carbon nanotubes (CNTs) in ultra-high performance concrete (UHPC): Dispersion, mechanical properties, and electromagnetic interference (EMI) shielding effectiveness (SE)[J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, 131: 106017.
- [17] PARVEEN S, RANA S, FANGUEIRO R, et al. Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique[J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 73: 215-227.
- [18] 黎恒杆, 王玉林, 罗昊, 等. 多壁碳纳米管分散性对水泥基材料导电性能和电热特性的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(11): 3438-3443.
- LI Henggan, WANG Yulin, LUO Hao, et al. The effect of the dispersibility of multi-walled carbon nanotubes on the electrical conductivity and electrothermal properties of cement-based materials[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 39(11): 3438-3443(in Chinese).
- [19] LU Z, HOU D, MENG L, et al. Mechanism of cement paste reinforced by graphene oxide/carbon nanotubes composites with enhanced mechanical properties[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(122): 100598-100605.
- [20] 程志海, 杨森, 袁小亚. 石墨烯及其衍生物掺配水泥基材料研究进展[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(2): 339-360.
- CHENG Zhihai, YANG Sen, YUAN Xiaoya. Research progress of graphene and its derivatives blending cement-based materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(2): 339-360(in Chinese).
- [21] 杨凌俊, 袁小亚. 氧化石墨烯复掺石墨对水泥砂浆力学性能的提升及机理研究[J]. *功能材料*, 2019, 50(12): 12089-12096.
- YANG Lingjun, YUAN Xiaoya. The improvement of the mechanical properties of cement mortar and the mechanism of graphene oxide mixed with graphene[J]. *Functional Materials*, 2019, 50(12): 12089-12096(in Chinese).
- [22] 袁小亚, 曾俊杰, 牛佳伟, 等. 不同减水剂对氧化石墨烯掺配水泥胶砂力学性能及微观结构的影响[J]. *功能材料*, 2018, 49(10): 10184-10189.
- YUAN Xiaoya, ZENG Junjie, NIU Jiawei, et al. Effects of different water reducing agents on the mechanical properties and microstructure of graphene oxide blended cement mortars[J]. *Functional Materials*, 2018, 49(10): 10184-10189(in Chinese).
- [23] 袁小亚, 杨雅玲, 周超, 等. 氧化石墨烯改性水泥砂浆力学性能及微观机理研究[J]. *重庆交通大学学报(自然科学版)*, 2017, 36(12): 36-42.
- YUAN Xiaoya, YANG Yaling, ZHOU Chao, et al. Study on the mechanical properties and micro-mechanism of graphene oxide modified cement mortar[J]. *Journal of Chongqing Jiaotong University (Natural Science Edition)*, 2017, 36(12): 36-42(in Chinese).
- [24] 杨雅玲, 袁小亚, 沈旭, 等. 氧化石墨烯改性水泥砂浆耐腐蚀性能的研究[J]. *功能材料*, 2017, 48(5): 5144-5148.
- YANG Yaling, YUAN Xiaoya, SHEN Xu, et al. Research on the corrosion resistance of graphene oxide modified cement mortar[J]. *Functional Materials*, 2017, 48(5): 5144-5148(in Chinese).
- [25] KAI M F, ZHANG L W, LIEW K M. Graphene and graphene oxide in calcium silicate hydrates: Chemical reactions, mechanical behavior and interfacial sliding[J]. *Carbon*, 2019, 146: 181-193.
- [26] WAN H, ZHANG Y. Interfacial bonding between graphene oxide and calcium silicate hydrate gel of ultra-high performance concrete[J]. *Materials and Structures*, 2020(53): 34.
- [27] ZHAO L, GUO X, SONG L, et al. An intensive review on the role of graphene oxide in cement-based materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 241: 117939.
- [28] LI X, LIU Y M, LI W G, et al. Effects of graphene oxide agglomerates on workability, hydration, microstructure and compressive strength of cement paste[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 145: 402-410.
- [29] QIU L, YANG X, GOU X, et al. Dispersing carbon nanotubes with graphene oxide in water and synergistic effects between graphene derivatives[J]. *Chemistry*, 2010, 16(35): 10653-10658.
- [30] 中国国家标准化管理委员会(标准制定单位). 水泥胶砂强度检验方法: GB/T17671—1999[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Cement mortar strength inspection method:

- GB/T17671—1999[S]. Beijing: China Standards Press, 2004(in Chinese).
- [31] YUAN X, NIU J, ZENG J, et al. Cement-induced coagulation of aqueous graphene oxide with ultrahigh capacity and high rate behavior[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(8): 574.
- [32] YANG K, CHEN B, ZHU X, et al. Aggregation, adsorption, and morphological transformation of graphene oxide in aqueous solutions containing different metal cations[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(20): 11066-11075.
- [33] 黎恒杆, 王玉林, 罗昊, 等. 多壁碳纳米管白水泥复合材料力学性能与电学性能试验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(9): 2808-2813.
- LI Henggan, WANG Yulin, LUO Hao, et al. Experimental study on mechanical and electrical properties of multi-walled carbon nanotube white cement composites[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(9): 2808-2813(in Chinese).
- [34] NAQI A, ABBAS N, ZAHRA N, et al. Effect of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) on the strength development of cementitious materials[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2018, 8(1): 1203-1211.
- [35] LV S, HU H, HOU Y, et al. Investigation of the effects of polymer dispersants on dispersion of GO nanosheets in cement composites and relative microstructures/performances[J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2018, 8(12): 1-18.
- [36] LV S H, DENG L J, YANG W Q, et al. Fabrication of polycarboxylate/graphene oxide nanosheet composites by copolymerization for reinforcing and toughening cement composites[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 66: 1-9.
- [37] 袁小亚, 高军, 王远贵, 等. 氧化石墨烯分散方式及其对水泥砂浆力学性能的影响[J]. *混凝土与水泥制品*, 2020(8): 18-22, 26.
- YUAN Xiaoya, GAO Jun, WANG Yuangui, et al. Graphene oxide dispersion method and its influence on the mechanical properties of cement mortar[J]. *Concrete and Cement Products*, 2020(8): 18-22, 26(in Chinese).
- [38] BOGAS J A, HAWREEN A, OLHERO S, et al. Selection of dispersants for stabilization of unfunctionalized carbon nanotubes in high pH aqueous suspensions: Application to cementitious matrices[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 463: 169-181.
- [39] DU Y, YANG J, SKARIAH THOMAS B, et al. Hybrid graphene oxide/carbon nanotubes reinforced cement paste: An investigation on hybrid ratio[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 261: 119815.
- [40] 陈骞, 耿瑶, 白帆, 等. 三种碳基纳米材料对水泥砂浆力学性能的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2018, 36(6): 964-969.
- CHEN Qian, GENG Yao, BAI Fan, et al. Effects of three carbon-based nanomaterials on the mechanical properties of cement mortar[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2018, 36(6): 964-969(in Chinese).
- [41] DU Y, YANG J, SKARIAH THOMAS B, et al. Influence of hybrid graphene oxide/carbon nanotubes on the mechanical properties and microstructure of magnesium potassium phosphate cement paste[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 260: 120449.
- [42] 张迪, 陆富龙, 梁颖晶. 碳纳米管对水泥力学性能及耐久性的影响研究[J]. *混凝土*, 2019, 361(11): 15-19, 27.
- ZHANG Di, LU Fulong, LIANG Yingjing. The effect of carbon nanotubes on the mechanical properties and durability of cement[J]. *Concrete*, 2019, 361(11): 15-19, 27(in Chinese).
- [43] 吕生华, 张佳, 罗满倩, 等. 氧化石墨烯/水泥基复合材料的微观结构和性能[J]. *材料研究学报*, 2018, 32(3): 233-240.
- LV Shenghua, ZHANG Jia, LUO Xiaoqian, et al. Microstructure and properties of graphene oxide/cement-based composites[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2018, 32(3): 233-240(in Chinese).
- [44] 吕生华, 张佳, 朱琳琳, 等. 氧化石墨烯对水泥基复合材料微观结构的调控作用及对抗压抗折强度的影响[J]. *化工学报*, 2017, 68(6): 2585-2595.
- LV Shenghua, ZHANG Jia, ZHU Linlin, et al. The control effect of graphene oxide on the microstructure of cement-based composites and the influence of compressive and flexural strength[J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(6): 2585-2595(in Chinese).
- [45] LIN C, WEI W, HU Y H. Catalytic behavior of graphene oxide for cement hydration process[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016, 89: 128-133.
- [46] FOLDYNA J, FOLDYNA V, ZELENÁK M. Dispersion of carbon nanotubes for application in cement composites[J]. *Procedia Engineering*, 2016, 149: 94-99.
- [47] 罗素蓉, 李欣, 林伟毅, 等. 氧化石墨烯分散方式对水泥基材料性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(3): 677-684.
- LUO Surong, LI Xin, LIN Weiwei, et al. The effect of graphene oxide dispersion on the properties of cement-based materials[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 39(3): 677-684(in Chinese).
- [48] KAUR R, KOTHIYAL N C. Positive synergistic effect of superplasticizer stabilized graphene oxide and functionalized carbon nanotubes as a 3-D hybrid reinforcing phase on the mechanical properties and pore structure refinement of cement nanocomposites[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 222: 358-370.
- [49] HAN B, DING S, XUN Y. Intrinsic self-sensing concrete and

structures: A review[J]. *Measurement*, 2015, 59: 110-128.

[50] BING C, LIU J, WU K. Electrical responses of carbon fiber reinforced cementitious composites to monotonic and cyclic loading[J]. *Cement & Concrete Research*, 2005, 35(11): 2183-2191.

[51] YI H, NING L, MA Y, et al. The influence of single-walled carbon nanotube structure on the electromagnetic interference shielding efficiency of its epoxy composites[J]. *Carbon*, 2007, 45(8): 1614-1621.

[52] CAO M S, SONG W L, HOU Z L, et al. The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites[J]. *Carbon*, 2010, 48(3): 788-796.

[53] 林立. 氧化石墨烯/碳纳米管水泥基复合材料性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2018.

LIN Li. Research on properties of graphene oxide/carbon nanotube cement-based composites[D]. Changsha: Hunan University, 2018(in Chinese).

[54] 徐永芝. 碳纳米管的功能化及其对PMMA骨水泥热学和力学性能影响的研究分析[D]. 济南: 山东大学, 2015.

XU Yongzhi. The functionalization of carbon nanotubes and its influence on the thermal and mechanical properties of PMMA bone cement[D]. Jinan: Shandong University, 2015(in Chinese).

[55] 孙胜伟. 多层石墨烯复合水泥基材料的多功能与智能特性[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.

SUN Shengwei. Multi-functional and intelligent properties of multi-layer graphene composite cement-based materials[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017(in Chinese).

[56] CAO M S, SONG W L, HOU Z L, et al. The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites[J]. *Carbon-American Carbon Committee*, 2010, 48: 788-796.

[57] 王琴, 王健, 刘伯伟, 等. 多壁碳纳米管水泥基复合材料的压敏性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(9): 2733-2740.

WANG Qin, WANG Jian, LIU Bowei, et al. Study on the pressure-sensitive properties of multi-walled carbon nanotubes cement-based composites[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 35(9): 2733-2740(in Chinese).

[58] 立树旺. 碳纤维改性磷酸镁水泥粘结性和压敏性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.

LI Shuwang. Study on interface bonding performance and pressure sensitivity of carbon fiber modified magnesium phosphate cement[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020(in Chinese).