



水中可分散型石墨烯对水泥净浆导电、发热及热电性能的影响

桂尊耀 蒲云东 张惠一 袁小亚

Effects of dispersible graphene in water on the electrical conductivity, heat generation and thermoelectric properties of cement slurry

GUI Zunyao, PU Yundong, ZHANG Huiyi, YUAN Xiaoya

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230215.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于CT扫描技术的水泥净浆微观结构及水化程度

Microstructure and hydration degree of cement paste based on CT

复合材料学报. 2020, 37(4): 971–977 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190612.001>

Bi₂Te₃/炭黑复合材料的制备及热电性能

Preparation and thermoelectric properties of Bi₂Te₃/carbon black composites

复合材料学报. 2017, 34(5): 1075–1081 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160715.004>

氧化石墨烯/水泥复合净浆的化学收缩特性及预测模型

Chemical shrinkage behavior and prediction model of cement-based composite paste with the addition of graphene oxide

复合材料学报. 2021, 38(9): 3118–3130 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201127.001>

超声振动对石墨烯微片/聚丙烯复合材料导电导热性能的影响机制

Mechanism of the ultrasonic vibration influence on electrical and thermal conductivity of GNP/PP composites

复合材料学报. 2017, 34(9): 1911–1918 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161216.002>

跨尺度模拟硬化水泥净浆力学性能:微观物相的影响

Modeling the mechanical properties of cement paste: Effect of different phases

复合材料学报. 2018, 35(5): 1339–1348 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170704.003>

水泥基复合材料热电效应综述: 机制、材料、影响因素及应用

A review of thermoelectric effect of cement-based composites: Mechanism, material, factor and application

复合材料学报. 2020, 37(9): 2077–2093 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200423.002>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20230215.003

水中可分散型石墨烯对水泥净浆导电、发热及热电性能的影响



分享本文

桂尊曜¹, 蒲云东¹, 张惠一², 袁小亚^{*1,3}(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. 重庆诺奖二维材料研究院有限公司, 重庆 400714)

摘要: 为解决石墨烯(G)在水泥浆中均匀分散及其功能化水泥基材料时掺量过高的难题, 选择一种兼顾高导电性与水溶性的石墨烯(G-SD)作为导电填料, 研究了聚羧酸减水剂(PCE)存在时, 木质素磺酸钠(MN)对G-SD在模拟水泥水化孔隙液的饱和氢氧化钙溶液(CH)中分散能力的影响及其对水泥净浆的导电性能、电热性能、融雪化冰和热电性能的影响。吸光度测试表明, 当MN与G-SD质量比为3:1时, G-SD的分散性最佳。电学性能测试发现, 石墨烯水泥基材料的渗滤阀值为0.4%, 阀值下试件的电热性能良好, 在外加30 V电压下通电20 min, 试件温度可达320°C, 40 min内可将4 cm厚冰层完全融化, 具有优异的融雪化冰潜力。热电性能研究表明, 当G-SD掺量为0.1%时, 试件的Seebeck系数为154.4 μV/K。以上研究表明, G-SD能在极低掺量下赋予水泥基材料优异的电、热及热电等功能特性。

关键词: 石墨烯; 导电性能; 电热性能; 水泥净浆; 热电性能

中图分类号: TU528; TB33 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2023)11-6336-15

Effects of dispersible graphene in water on the electrical conductivity, heat generation and thermoelectric properties of cement slurry

GUI Zunyao¹, PU Yundong¹, ZHANG Huiyi², YUAN Xiaoya^{*1,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 2. School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 3. Chongqing 2D Materials Institute, Chongqing 400714, China)

Abstract: In order to solve the problem that graphene (G) is uniformly dispersed in cement slurry and its dosage is too high when it is functionalized into cement-based materials, a graphene (G-SD) with both high conductivity and water solubility was selected as a conductive filler. The effect of sodium lignosulfonate (MN) on the dispersion ability of G-SD in saturated calcium hydroxide solution (CH) used for simulated cement pore solution in the presence of polycarboxylate superplasticizer (PCE) and the effects of G-SD on the resistivity, electrothermal properties, snow melting and deciding, and thermoelectric properties of cement paste were investigated. The absorbance test shows that when the mass ratio of MN to G-SD is 3:1, the dispersion of G-SD reaches the best. The electrical performance test shows that percolation threshold of graphene cement-based materials is 0.4%. What's more, good electrothermal performance are shown under the threshold, the temperature of cement paste specimen can be increased by 320°C for 20 min with 30 V voltage, and 4 cm thick ice layer can be basically melted within 25 min, so it possesses good potential for deicing and snow-melting. The thermoelectric properties shows that Seebeck coefficient of cement paste specimen is 154.4 μV/K when the content of G-SD is 0.1% by the cement mass.

收稿日期: 2022-11-23; 修回日期: 2022-12-26; 录用日期: 2023-01-14; 网络首发时间: 2023-02-16 14:22:15

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230215.003>

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)

National Natural Science Foundation of China (51402030); Chongqing Special Fund for Basic Science and Advanced Technology Research (cstc2017jcyjBX0028)

通信作者: 袁小亚, 博士, 教授, 博士生导师, 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.edu.cn

引用格式: 桂尊曜, 蒲云东, 张惠一, 等. 水中可分散型石墨烯对水泥净浆导电、发热及热电性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(11): 6336-6350.

GUI Zunyao, PU Yundong, ZHANG Huiyi, et al. Effects of dispersible graphene in water on the electrical conductivity, heat generation and thermoelectric properties of cement slurry[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(11): 6336-6350(in Chinese).

The above studies show that G-SD can endow cement-based materials with excellent electrical, thermal and thermoelectric functional properties at very low dosage.

Keywords: graphene; electrical conductivity; electrothermal performance; cement paste; thermoelectric performance

随着现代建筑的高层化和双碳经济的发展,水泥基材料的智能和功能化需求日益增长^[1]。水泥基材料的智能和功能化是指通过添加导电填料使其具有导电、压敏、热电和焦耳加热等功能特性^[2-3], 可用于混凝土结构的健康监测、温差发电和冬季道路除冰等领域。石墨烯(G)是一种以sp²杂化碳原子轨道组成的二维碳纳米材料, 具有优良的导电性和二维平面结构, 是功能化水泥基材料的理想填料。近年来, 基于G改性的智能和功能化水泥基材料成为该领域的研究热点^[4-5]。但目前G功能化水泥基材料面临的难题是G在水泥浆体中的分散不均匀及其导致的功能化水泥基材料时掺量过高。

目前, 有关G在水泥浆体中分散的方法主要为物理分散法和共价化学分散法^[6]。物理分散法包括超声波分散法、表面活性剂分散法和纳米粒子协同分散法等。吕骄阳等^[7]研究发现分散剂产生的气泡微珠可以提高G的分散均匀性和稳定性。王悦等^[8]研究了4种不同分散剂(聚羧酸减水剂(PCE)、聚氧乙烯(20)山梨醇酐单月桂酸酯(TW-20)、十二烷基磺酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS))对水泥基复合材料压敏性能的影响, 结果表明水泥基复合材料的压敏性与G的分散性密切相关, PCE分散的G水泥基复合材料的压敏性能最佳, 这主要是PCE的空间位阻作用能够阻止G的团聚。袁小亚等^[9]研究发现氧化石墨烯(GO)能够促进G在水泥浆体中分散, 在GO协同分散下, G水泥基复合材料的渗透阈值降低至0.5wt%, 该渗透阈值下, 水泥基复合材料表现出优良的电热性能, 在25 min内可将4 mm冰层完全融化, 具有不错的融冰化雪应用潜力。钱锋等^[10]采用机械球磨法实现了石墨烯纳米片(GNP)在水泥中的均匀分散, 并通过压力机压缩固化制备了GNP改性水泥基复合材料, 结果表明, 当GNP掺量为15wt%时, 水泥净浆的塞贝克系数最大(34 μV/K)。以上研究结果表明, 采用超声波处理、PCE分散、机械球磨及GO协同分散等方法在一定程度上可以提高G在水泥浆体中的分散性, 但不能形成单层、少层的均匀稳定分散, 导致G功能化水泥基材料时, 往往掺量较高, 甚至引起团聚劣化水泥

基材料的力学强度。

共价化学分散是通过化学反应在G表面枝接亲水官能团, 提高G在水泥浆体中的分散性。GO是石墨经氧化、破碎、剥离的纳米片层状物质, 其表面含有大量官能团(羟基、羧基、环氧基)。目前G的表面改性大多以GO为中间体, 这是由于其表面的官能团能够为枝接反应提供位点。Yan等^[11]采用球磨法成功在G表面枝接了大量羟基, 提高了G在水泥浆体中的分散性。Rahmani等^[12]研究表明5wt%壳聚糖(CS)修饰的G在碱性环境具有良好的分散稳定性。Hu等^[13]研究发现三乙醇胺(TEA)修饰的GO可以改善在水泥孔溶液中的分散性, 提高界面强度并促进高密度水化硅酸钙的形成。目前共价化学分散法存在的问题是G表面枝接的羟基、CS和TEA破坏其共轭结构, 导致电导率大幅下降甚至不导电。因此, 共价化学分散虽然能使G在水泥孔溶液中具有优良的分散性, 但较低的电导率导致其不能作为功能化水泥基材料的导电填料。

近年来, 有学者尝试从G的合成与制备出发, 解决高导电G的均匀分散难题。陈操等^[14]采用氧化石墨低温真空膨胀法, 通过调控G表面的含氧官能团数目, 制备了水溶性G, 测得G薄膜电导率为1 000 S/m。Tao等^[15]以FeCl₃为插层剂, H₂O₂和KMnO₄为催化剂, 石墨为原料, 通过层间催化法制备了边缘氧化的高导电的G。以上研究表明, 通过调控G表面的含氧官能团数目可以解决高导电G均匀分散的难题, 但其制备流程复杂耗时长且大量使用污染环境的化学试剂(H₂SO₄、HNO₃和KMnO₄)。

水中可分散型石墨烯(G-SD)合成简单且绿色环保, 其较高的导电性和优异的水溶性, 有助于降低G功能化水泥基材料的掺量。本文以G-SD为导电填料, 采用XRD、TEM、AFM、XPS、Raman、RTS-9型双电测四探针表征其微观结构和导电性, 并研究G-SD改性水泥净浆复合材料的导电、发热和热电性能。

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; 聚羧酸减水剂 (PCE), 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; 鳞片石墨 (50 000 nm), 南京先

锋纳米材料有限公司提供, 纯度 99%; 无水氯化铁 (FeCl_3), 上海山浦化工有限公司提供, 分析纯; 过氧化氢 (H_2O_2), 由重庆市科隆化学品有限公司生产, 分析纯; G-SD 制备参照国家发明专利 (CN202310595561.X)^[16]。

表 1 水泥物理性能

Table 1 Physical properties of the cement

Water requirement of normal consistency/%	Specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$	Density/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	Setting time/min		Flexural strength/MPa		Compression strength/MPa	
			Initial	Final	3 d	28 d	3 d	28 d
27.8	351	3.15	136	244	5.1	6.3	25.6	43.4

1.2 性能测试与微观表征

采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Fisher Scientific 公司) 分析 G-SD 的元素组成, 采用 PANalytical X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪 (XRD, PANalytical 公司) 分析 G-SD 的晶体结构。采用 Renishaw 2000 拉曼光谱仪分析 (Raman, Renishaw 公司) G-SD 表面结构和缺陷。采用 Dimension ICON 型原子力显微镜 (AFM, Bruker 公司) 和 FEI Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜 (TEM, FEI 公司) 分析 G-SD 的微观形貌。制备 G-SD 薄膜, 采用 RTS-9 型双电测四探针测试仪 (广州四探针科技公司) 分析 G-SD 薄膜的导电性。

1.3 MN 对 G-SD 在饱和氢氧化钙 (CH) 溶液中的分散性影响测试

分别配制浓度为 10 mg/L 的 MN、G-SD 于 UV-3200S 型紫外可见分光光度计中测试该两种溶液在波长 190~900 nm 之间的吸光度。然后测定如表 2 所示溶液在 380 nm 波长的吸光度。溶液吸光度测试方法: 向一定量的去离子水中依次加入 PCE、MN、G-SD, 搅拌 10 min 后超声 30 min, 再将上述溶液加入澄清饱和 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。按表 2 所示配制含不同 MN 和 G-SD 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 电位仪中测定电位大小。

1.4 G-SD 水泥净浆试件的制备

水泥净浆制作养护过程参照《水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法)》(GB/T 17671—2021) 标准^[17]。试件配合比如表 3 所示。首先, 将定量的 G-SD、MN、PCE 与拌合水混合超声 30 min, 然后将其与称量好的水泥倒入润湿的 JJ-5 型水泥胶砂搅拌锅 (天津市港源试验仪器厂) 中低速 ((140±5) r/min) 搅拌 180 s, 然后暂停 15 s 刮一下锅壁浆体, 接着低速搅拌 120 s; 最后高速搅拌 90 s 获得分散均匀的 G-SD 水泥净浆。将新拌浆体立即装入 40 mm×40 mm×40 mm 的正方形三联试模并振动 60 s 成型, 插入两个间距为 20 mm 铜网电极。最后放入标准养护箱 (温度 (20±1)℃, 湿度 ≥95%) 养护至 28 天, 每个实验组设置 3 个平行试件。

1.5 G-SD 改性水泥净浆复合材料电阻率的测定

直流四电极法和二电极法常被用来测试水泥基复合材料的电阻率。直流四电极法的优势是消除了测试过程的接触电阻, 但四电极很难布置在

表 2 用于吸光度和 Zeta 电位测试的水中可分散型石墨烯 (G-SD) 溶液组成

Table 2 Composition of dispersible graphene in water (G-SD) solution for absorbance and Zeta potential test

Sample	Water/mL	$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$	G-SD/mL	PCE/mL	MN ^①
Control	90	0.16	10	0.00	0
0MN@1 G-SD	90	0.16	10	0.05	0
1MN@1 G-SD	90	0.16	10	0.05	1 : 1
2MN@1 G-SD	90	0.16	10	0.05	2 : 1
3MN@1 G-SD	90	0.16	10	0.05	3 : 1
4MN@1 G-SD	90	0.16	10	0.05	4 : 1
5MN@1 G-SD	90	0.16	10	0.05	5 : 1

Notes: ① Content of MN is its mass ratio to G-SD; PCE—Polycarboxylate; MN—Sodium lignosulfonate.

表 3 不同 G-SD 掺量的水泥净浆配合比

Table 3 Mix ratios of cement paste with different contents of G-SD

Sample	Cement/g	PCE/g	Water/g	G-SD ^① /%	MN ^① /%
Blank	450	1.35	170	0.0	0.00
0.1%G-SD@C	450	1.35	170	0.1	0.03
0.2%G-SD@C	450	1.35	170	0.2	0.06
0.3%G-SD@C	450	1.35	170	0.3	0.09
0.4%G-SD@C	450	1.35	170	0.4	0.12
0.5%G-SD@C	450	1.35	170	0.5	0.15

Notes: ① Mass ratio to cement; C—Cement.

小尺寸试件中；其次已有类似研究^[18]采用直流二电极法测试小尺寸试件的电阻率。因此，本文采用直流二电极法测试 G-SD 改性水泥净浆复合材料的电阻率。试件尺寸和电极布置如图 1 所示，电极高度为 40 mm，宽度为 30 mm，净浆边长为 40 mm，埋入净浆 20 mm，试件养护后置于 80℃ 烘箱内烘干至恒重，以避免水分对电阻率的影响。采用吉时利 2100 型数字万用表测试试件的直流电阻。试件的体积电阻率按下式计算：

$$\rho = \frac{RS}{L} \quad (1)$$

其中： ρ 为试件的电阻率 ($\Omega \cdot \text{m}$)； R 为试件的电阻值 (Ω)； S 为试件的横断面面积 (取 1600 mm^2)； L 为中间两铜网电极之间的距离 (取 20 mm)。

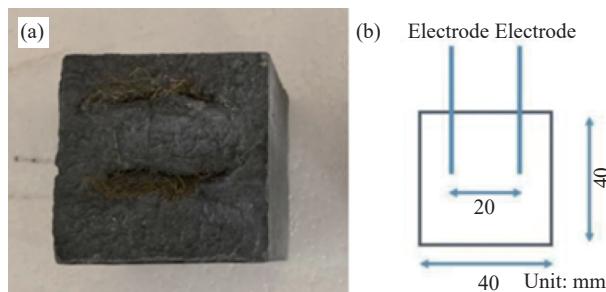


图 1 (a) 二电极布置; (b) 电极间距 20 mm

Fig. 1 (a) Two-electrode arrangement; (b) Electrode spacing 20 mm

1.6 G-SD 改性水泥净浆复合材料的电热性能测试

G-SD 具有优良的导电性能，当掺量达到渗滤阀值时，G-SD 在水泥石内部相互搭接形成贯通的空间导电网络。施加电压时会在水泥石内部诱发电场，载流子在水泥石内部运动。载流子的碰撞导致能量以热的形式散发出来^[18]。图 2 为研究电热性能的实验装置模型图。为排除环境温度引起的误差，电热性能实验在泡沫箱中进行。在试件两端施加 30 V 的交流电压 (AC)，通电过程中，每隔 5 min 用标智 GM320 型高精度红外线测温仪收

集试件上、左、前 3 个面的数据采集点的温度变化情况，取平均值作为实验结果，同时采用 FLIR TG297 型高温红外热成像仪采集试件的热成像图片，整个试验时间为 20 min。

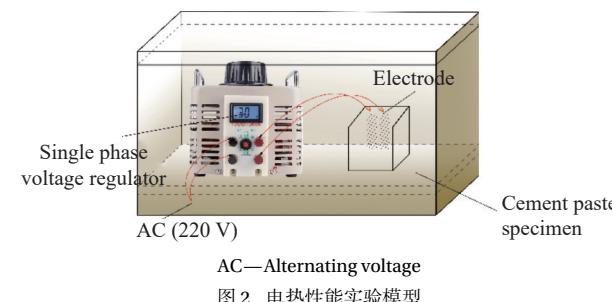


Fig. 2 Experimental model of electrothermal performance

1.7 室内融冰化雪模拟实验

为验证 G-SD 改性水泥净浆复合材料的融冰化雪潜力，预先在试件表面覆盖厚度为 4 cm 的均匀冰层。放入于如图 3 所示的装置中进行室内融冰化雪模拟实验。将整个装置放在电子天平上并在待测水泥净浆的电极两端施加 30 V 交流电压，记录带有冰层试件的质量随通电时间的变化，评价 G-SD 改性水泥净浆复合材料的融冰化雪性能。

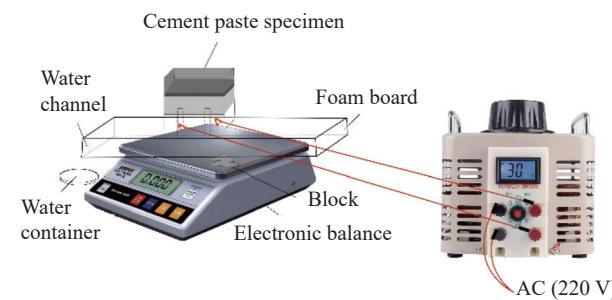


图 3 室内融冰化雪实验装置

Fig. 3 Experimental device for melting snow and ice indoor

1.8 G-SD 改性水泥净浆复合材料的热电性能

使用如图 4 所示自制装置测量试件的赛贝克

(Seebeck) 系数：首先用砂纸打磨试件的两个相对端(40 mm×40 mm)，打磨光滑后分别在两端面贴上用于测试电势差和温差的铜箔电极和T型热电偶；然后将试件的一端(热端)放在温度可调的小型硅胶加热板上，并在另一端面放置冷板(3℃，循环冷却水控制)；调节加热板的温度使试件两端呈现不同(20~40℃)的温差。Seebeck系数通过公式 $S=\Delta V/\Delta T$ 计算(ΔV 为电势差； ΔT 为温差)。

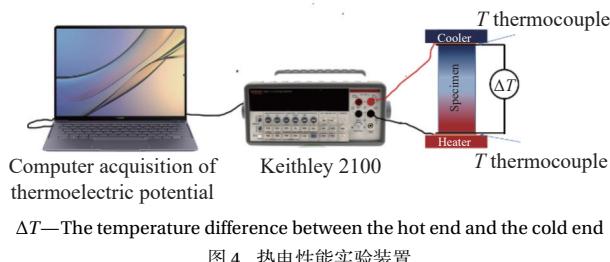


图4 热电性能实验装置

Fig. 4 Experimental device of thermoelectric properties

2 结果与讨论

2.1 G-SD 的水溶性与微观结构

为探究G-SD的水溶性，采用质量法测试其在水溶液中的最大浓度并静置观察其分散情况。结果表明G-SD最大浓度为5.4 g/L，是亲水型功能化G^[19]的2倍(2.7 g/L)。G-SD水溶液(5.4 g/L)在不同时间段的分散情况如图5所示，可知在静置1天、2天、4天、5天后其颜色未发明显变化且无分层团聚现象，这表明其具有优良的水溶性，在分散均匀后不会由于G片层间的范德华力而团聚沉降。

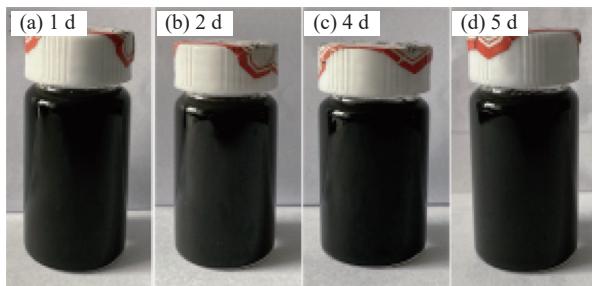


图5 G-SD在不同时间段的分散情况

Fig. 5 Dispersion of G-SD in different time periods

XPS可以用于G-SD中化学结构和元素组成的定性及定量研究。G-SD的XPS全谱分析如图6(a)所示，可知G-SD存在3个元素峰，其中C元素峰最明显，Cl元素峰存在但不明显，通过对各峰面积积分可知，C元素的含量为90.86wt%，O、

Cl元素的含量分别为7.15wt%、1.99wt%。图6(b)中，284.58、284.85和285.48 eV分别对应G-SD碳原子骨架的C=C、C—C键和环氧基与羟基上C—O键^[15]，并未发现C—Cl键。G-SD中Cl元素可能是制样过程中引入的杂质。有研究表明，G的导电性与C=C键的数量密切相关，C/O比可以用来衡量G的导电性^[14]。经计算，G-SD的C/O比为7.86，远大于GO(2.4)^[20]，这表明G-SD可能具有更优良的导电性。为验证G-SD的导电性，采用RTS-9型双电测四探针测试G-SD薄膜的电导率，结果表明其电导率为300 S/cm。G的水溶性与其表面含氧官能团密切相关，GO由于其表面大量的含氧官能团(羟基、羧基、环氧基)而表现出优异的水溶性。G-SD的C/O比虽然低于GO，但其表面仍然具有一定量的羟基、环氧基等含氧官能团，从而为其提供水溶性，使G-SD能均匀分散在水溶液中。

图7为G-SD的拉曼图谱。G-SD在位移1 353 cm⁻¹、1 587 cm⁻¹和2 709 cm⁻¹处有典型的D峰、G峰和2D峰。D峰是由G-SD的结构缺陷及无序碳原子诱导拉曼散射产生。2D峰是由两个动量相反的声子双共振产生。D峰与G峰的强度

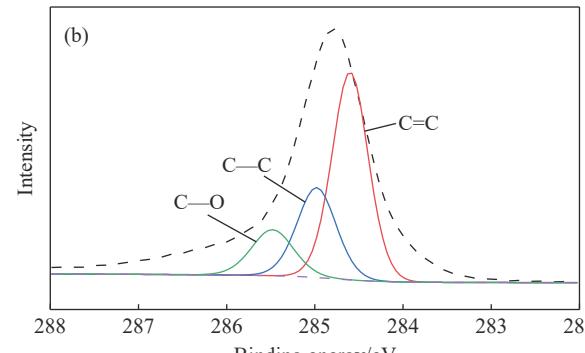
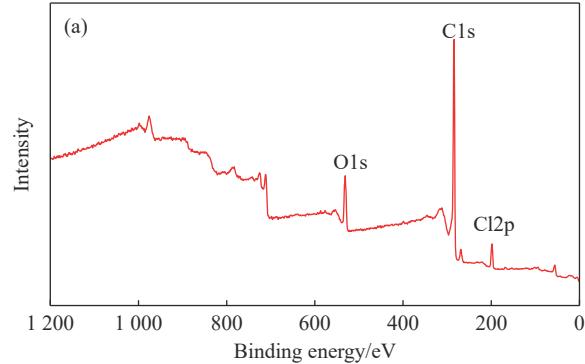


图6 G-SD的XPS曲线(a)和C1s曲线(b)

Fig. 6 XPS curve (a) and C1s survey (b) of G-SD

比(I_D/I_G)是表征G缺陷密度的重要参数^[21]。 I_D/I_G 值越低表示G碳原子结构越完整, 缺陷越少。经计算,G-SD的 I_D/I_G 值为0.31, 远小于氧化还原法制备的G(0.9~1.4)^[22], 这表明G-SD的缺陷密度小, 碳原子结构完整。G峰与2D峰的强度比(I_{2D}/I_G)及2D峰的峰型是G层数的判断依据^[23]。高质量单层G的 I_{2D}/I_G 值为2, 双层G的 I_{2D}/I_G 值为1^[24]。经计算,G-SD的 I_{2D}/I_G 值为0.6, 与双层G相似。

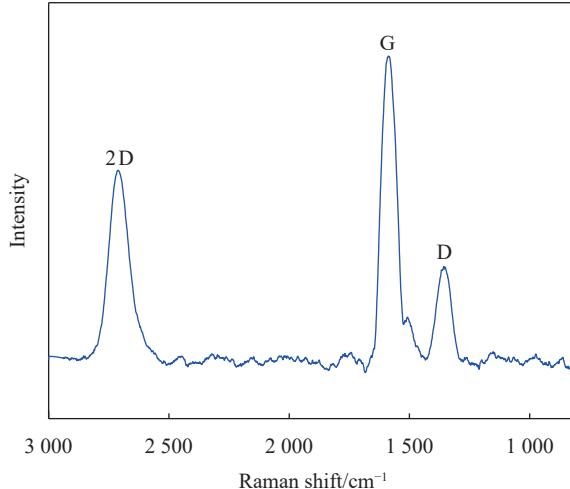


图7 G-SD的拉曼图谱
Fig. 7 Raman spectrum of G-SD

G-SD和鳞片石墨的XRD图谱如图8所示。鳞片石墨在 $2\theta=26.5^\circ$ 和 54.7° 处表现出典型的(002)和(004)晶面峰^[25], 其中(002)峰型尖锐强度高, 为石墨特征衍射峰, 对应的层间距为0.335 nm。而G-SD的(002)晶面在 $2\theta=26.5^\circ$ 时衍射峰出现明显宽化, 且强度较弱, 这说明石墨的碳原子结构被破坏, 且层数较少。根据布拉格公式:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (2)$$

其中: d 为晶面间距; n 为衍射级数; λ 为波长; θ 为衍射角。依据晶面(002)计算得到G-SD的晶面间距为0.34 nm, 与石墨间距一致。

图9(a)为G-SD样品的HRTEM图像。分析可知其透光性好, 呈半透明薄纱状, G-SD边缘有许多褶皱, 这表明G-SD层数较少, 褶皱可以帮助降低G-SD的表面能, 维持其结构的稳定性。为确定G-SD的层数, 对图9(a)中边缘褶皱进行了高分辨率HRTEM估算G-SD的层数, 如图9(b)所示。图中G-SD的晶格条纹清晰, 有4~6条明显的暗线, 大致判断其层数为4~6层。

同时采用Digital Micrograph软件计算G-SD的晶面间距, 可知其为0.36 nm, 较石墨晶面间距(0.34 nm)有所扩大, 这可能是其边缘的含氧官能团(羟基、环氧基)提高G-SD的水溶性所致。图10为G-SD的AFM图像。图中显示G-SD的宽度约为300 nm, 厚度为1.5~2.25 nm(4~6层)。

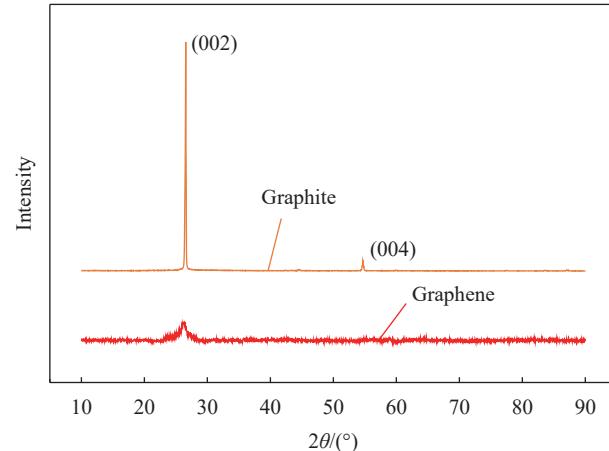


图8 G-SD的XRD图谱
Fig. 8 XRD patterns of G-SD

2.2 MN对G-SD在饱和氢氧化钙(CH)溶液中分散性的影响

G-SD和MN水溶液在波长为190~900 nm范围内的紫外可见吸收光谱如图11所示。可以看出, G-SD与MN的吸收峰分别在378 nm、267 nm。故当两者共混时, MN不会影响G-SD在波长378 nm的吸收。有研究表明, G在水泥孔隙液中分散性与其吸光度有直接的线性关联^[26]。故采用波长为378 nm的吸光度来表征G-SD在饱和CH溶液中分散能力。

大量研究表明^[6], PCE能够促进石墨烯类材料在水泥水化介质中的分散性, 本实验研究了在PCE存在时, 不同MN用量对G-SD在饱和CH溶液中吸光度的影响。不同MN用量对G-SD溶液吸光度的影响如图12所示, 样品Control为纯G-SD溶液(对照组), 样品0MN@1 G-SD~5MN@1 G-SD为PCE存在条件下不同用量MN分散G-SD的溶液体系。

由图可知, 吸光度随时间的增长而逐渐降低, 在20~30 min内趋向稳定, 相比Control, 0MN@1 G-SD溶液的吸光度有所提高, 这说明PCE对G-SD具有一定的分散能力, 当MN与G-SD质量比依次为1:1、2:1、3:1、4:1、5:1时, 1MN@1 G-SD~5MN@1 G-SD溶液的吸光度先增大后减少

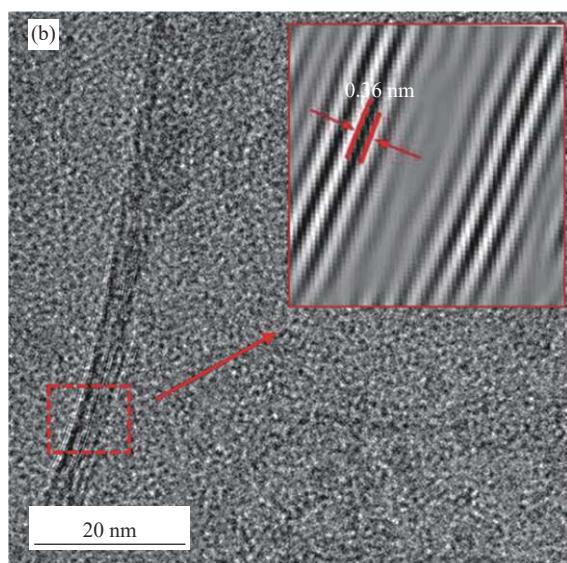
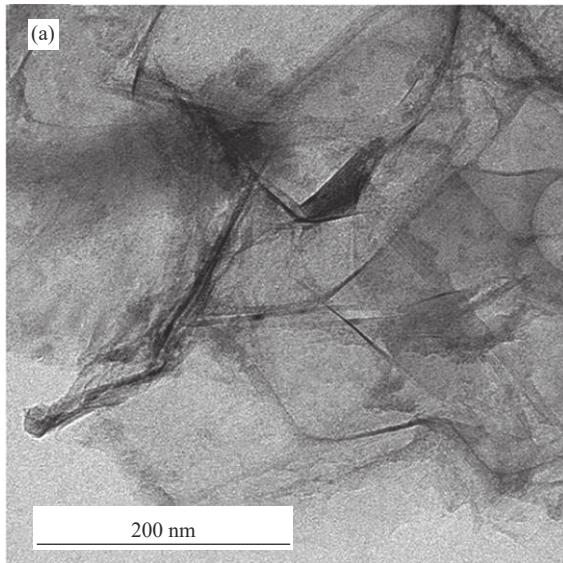


图 9 G-SD 的 TEM 图像

Fig. 9 TEM images of G-SD

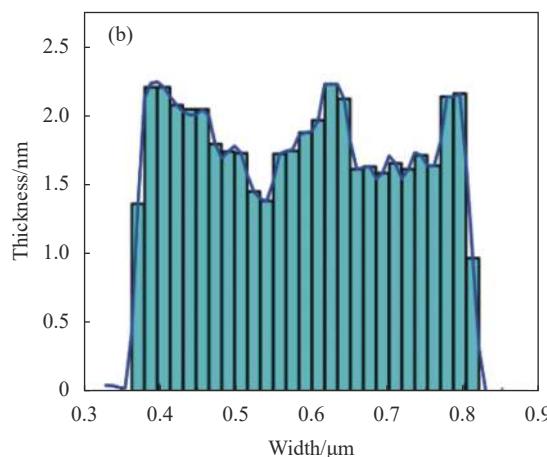
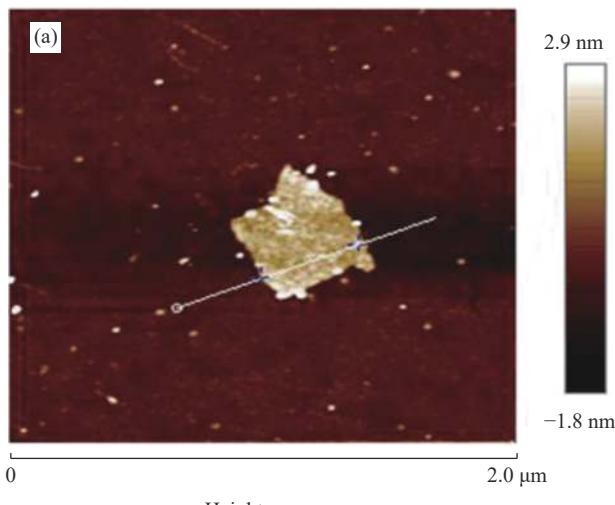


图 10 G-SD 的 AFM 图像

Fig. 10 AFM image of G-SD

且均大于 Control，这表明加入 MN 能促进 G-SD 在饱和 CH 溶液中分散，而 4MN@1 G-SD~5MN@1 G-SD 溶液吸光度的下降，可能原因是大量 MN 诱导 G-SD 团聚^[27]。因此，在 PCE 存在条件下，当 MN 与 G-SD 的质量比为 3:1 时，G-SD 的分散效果最佳。

有研究表明，G 在水泥孔溶液中的分散稳定性与其表面电荷量有直接关系^[26]，G 所带电荷量绝对值越大溶液越稳定。不同用量 MN 对 G-SD 在饱和 CH 溶液中表面电位的影响如图 13 所示，当 MN 与 G-SD 的质量比由 0:1 增加到 3:1 时，G-SD 的表面电位从 -4.0 mV 逐渐减少至 -10.2 mV，

而随着 MN 用量的不断增加，电位又逐渐增大。当 MN 与 G-SD 的质量比为 3:1 时，G-SD 电位绝对值最大，说明在此质量比时，MN 对 G-SD 在模拟水泥孔隙液中的分散效果最佳。综上所述，故后续实验选择 MN : G-SD 质量比为 3:1 进行配合比设计。

表 4 列举了已有高掺量文献的分散方法及参数。可见，目前将 G 分散于水泥基材料中的常见方法为湿拌法，即通过物理化学方法将 G 均匀分散在水中，然后将分散液作为拌合水以制备水泥基材料。因此，目前有关 G 均匀分散的研究^[28]主要考虑如何将其分散在水溶液中。但由于导电填料不同，分散剂种类及其在水溶液中的分散方法

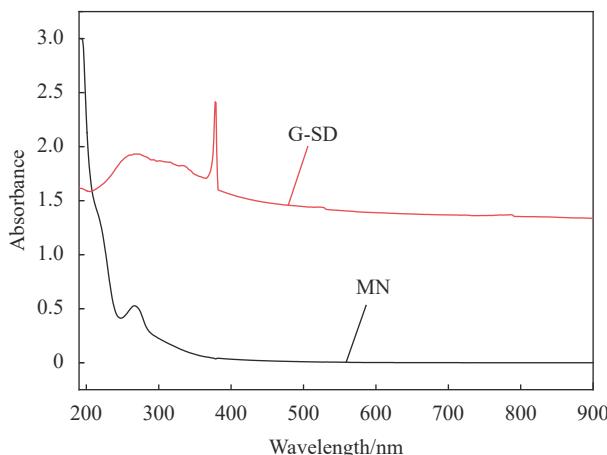


图 11 G-SD、MN 溶液的紫外吸收图谱

Fig. 11 UV-visible absorption spectra of G-SD and MN solutions

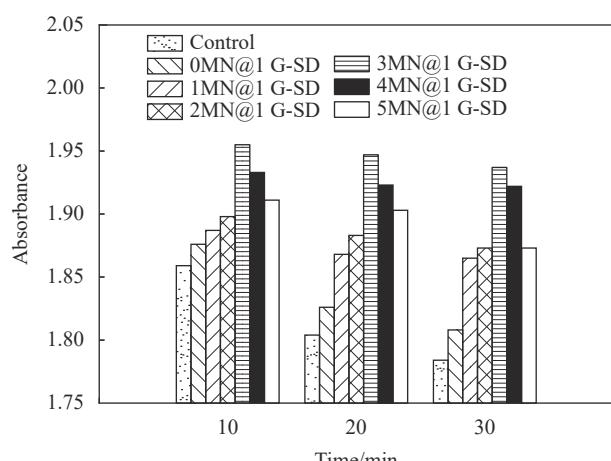


图 12 MN 含量对 G-SD 在饱和氢氧化钙 (CH) 溶液中吸光度的影响

Fig. 12 Effect of content of MN on the absorbance of G-SD in saturated calcium hydroxide (CH) solution

也不一致。

2.3 G-SD 改性水泥净浆复合材料的电阻率及温度对电阻率的影响

图 14(a) 反映了不同 G-SD 掺量对水泥净浆电阻率变化的影响。相比 Blank 组 (空白组), 当分别掺入 0.1%、0.2%、0.3%、0.4% 和 0.5%G-SD 后,

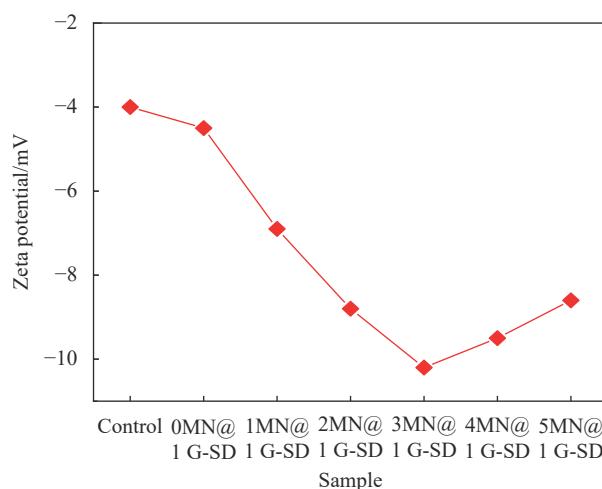


图 13 不同 G-SD 溶液体系的 Zeta 电位图

Fig. 13 Zeta potential diagram of different G-SD solutions

试件 0.1%G-SD@C、0.2%G-SD@C、0.3%G-SD@C、0.4%G-SD@C、0.5%G-SD@C 的电阻率均呈下降趋势, 其电阻率分别为 837、580、121、53、49 Ω·m, 相比 Blank 组 (900 Ω·m) 分别降低了 7.0%、35.5%、86.5%、94.0%、94.5%, 说明 G-SD 的掺入能显著降低水泥净浆的电阻率, 提高其导电性, 且电阻率随 G-SD 掺量的增加而减少, 表明随 G-SD 掺量的增加, 水泥净浆的导电性增强。水泥基材料的导电方式主要为离子导电、空穴导电(接触导电和隧道效应导电)和电子导电^[29], 当 G-SD 掺量较低时, 由于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; 但随着 G-SD 掺量的增加, 其在水泥净浆中相互搭接形成贯通空间导电通路的概率增大, 从而形成以隧道效应导电为主、接触导电为辅的导电形式, 故此时水泥净浆的电阻率进一步减小; 随着 G-SD 掺量的再次增加, 其在水泥净浆基体中逐渐形成一个完整贯通的空间导电网络, 故此时其导电方式以接触导电为主, 因此凭借 G-SD 较高的载流子迁移率, 进而显著降低水泥净浆的电阻率, 并改善其导电性。

表 4 文献中碳纳米材料的分散方法

Table 4 Dispersion methods of carbon nanomaterials in literature

Reference	Conductive fillers	Dispersant	Dispersion mode and parameter
This paper	Graphene	MN	Wet mix method, ultrasonic, 30 min
[30]	Graphene nanosheets	SP	Wet mix method, ultrasonic, 1 h
[31]	Nickel nanowires	PCE	Wet mix method, ultrasonic, 15 min
[32]	Carbon nanotubes	SP	Wet mix method, ultrasonic, -
[33]	Carbon nanotubes/nano carbon black	3310E	Wet mix method, mechanical stirring, 4 min
[27]	Multiwalled carbon nanotubes	MN	Wet mix method, ultrasonic, 30 min

Notes: SP—Polycarboxylate superplasticizer; 3310 E—3310 E polycarboxylate superplasticizer.

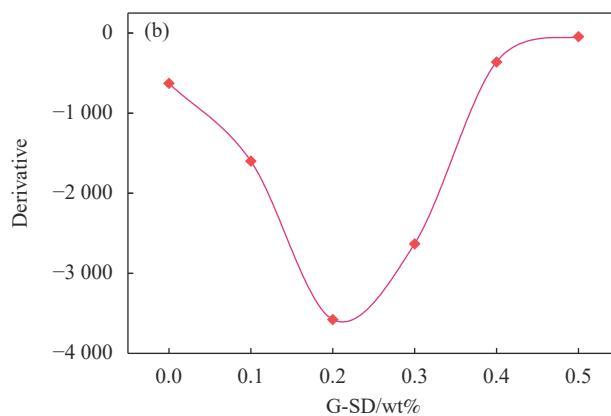
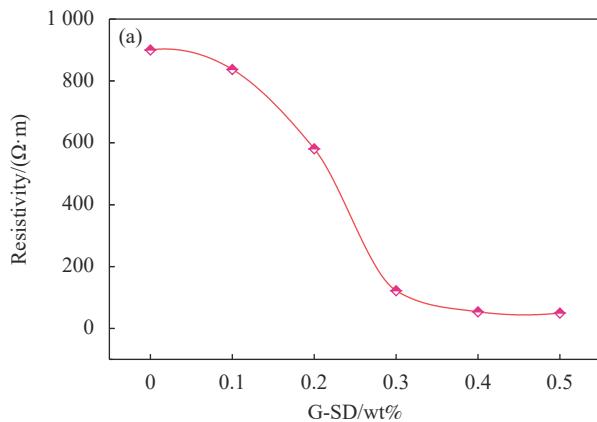


图 14 (a) 水泥净浆电阻率随 G-SD 掺量的变化关系; (b) G-SD 水泥净浆电阻率的一阶偏导数图

Fig. 14 (a) Relationship between the resistivity of cement paste and G-SD content; (b) First-order partial derivative of cement paste resistivity on G-SD

根据渗滤理论, 导电填料在水泥基体中形成空间导电网络的最小掺量为渗滤阀值。为探究 G-SD 改性水泥净浆复合材料的渗滤阀值, 作出不同 G-SD 掺量下水泥净浆电阻率曲线的一阶偏导数图, 如图 14(b) 所示。由图可知, 当 G-SD 的掺量为 0.2% 时, 一阶偏导函数值达到最小值, 即水泥净浆的电阻率在此时下降最快; 当 G-SD 掺量大于 0.4% 时, 电阻率曲线的一阶偏导数随 G-SD 掺量的增加而趋向平缓, 说明此后水泥净浆复合材料电阻率变化开始平缓。因此可以判定该体系下水泥净浆复合材料的渗滤阀值为 0.4%。本文所得渗滤阀值及该阀值下的电阻率与已有文献对比如表 5 所示, 可见 G-SD 改性水泥净浆复合材料的渗滤阀值显著降低, 电阻率下降了几个数量级, 这得益于 G-SD 自身的高导电性和优良的水溶性, 保证了其在水泥浆体中的均匀分散, 使其能在极低掺量时形成空间导电网络, 从而赋予 G-SD 改性水泥净浆复合材料具有低掺量、高导电的特性, 并为其他功能特性(电热性能、融冰化雪和热电性能)提供了坚实基础。

表 5 石墨烯水泥基复合材料的渗滤阀值

Table 5 Percolation threshold of graphene cement-based composites

Reference	Conductive fillers	Percolation thresholds/% ^①	Resistivity/(Ω·m)
This paper	Graphene	0.4	53
[34]	Graphene	0.8	800
[29]	Graphene	1.6	2 800
[35]	Graphene	2.0	1 300
[36]	Graphene	1.4	500
[37]	Graphene	1.2	100

Note: ① Mass ratio to cement.

图 15 反映了 G-SD 改性水泥净浆复合材料的

电阻率随温度的变化关系。水泥净浆的电阻率与温度呈负相关, 这主要是温度可以提高载流子的浓度和迁移率, 带电粒子势能增加有助于突破能量势垒^[29]; 其次温度的升高造成水泥净浆基体中的 G-SD 体积膨胀, 粒子间的接触空间与几率提高, 有利于空间导电网络的搭接, 从而导致 G-SD 改性水泥净浆电阻率下降^[34]。

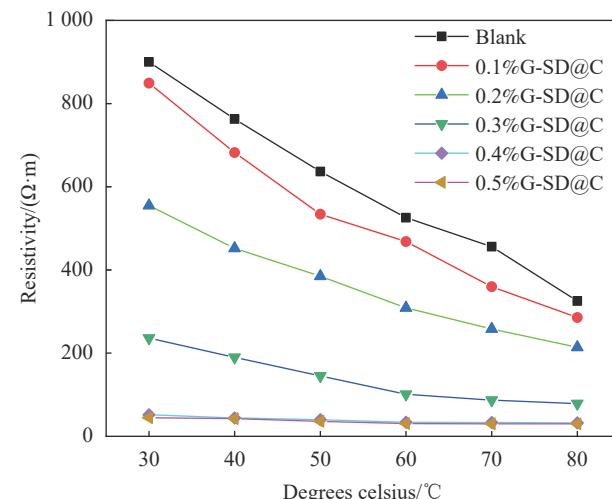


图 15 水泥净浆复合材料电阻率随温度的变化关系

Fig. 15 Relationship between the resistivity of cement paste and the temperature

2.4 G-SD 改性水泥净浆复合材料的电热性能

图 16 为不同掺量 G-SD 改性水泥净浆通电后温度随时间的变化。相比空白组(Blank), 不同 G-SD 掺量的水泥净浆试件在通电后均表现出更高的温度, 说明 G-SD 能明显改善水泥净浆的电热性能, 这主要是 G-SD 自身稳定的碳原子结构赋予其优异的导热性, 相比水泥基体, G-SD 能够提高热载体, 从而提高电子迁移率^[38], 并从本质上改

善水泥基材料的电热性能。试件 0.1%G-SD@C、0.2%G-SD@C、0.3%G-SD@C、0.4%G-SD@C 在相同通电时间段随 G-SD 掺量增加温度升高越快, 这主要是随着 G-SD 掺量的增加, 其逐渐形成更多节点及稳定的导热通路。

图 17 为不同掺量 G-SD 改性水泥净浆试件在通电 20 min 后的红外热成像图, 相比空白组(Blank), 试件 0.1%G-SD@C~0.5%G-SD@C 试件在通电 20 min 后表面温度分别升高 0.9°C、10.8°C、98.5°C、288.5°C、219.5°C, 这是由于 G-SD 的掺入使水泥净浆试件的电阻率显著降低, 从而提高了其发热功率。但水泥净浆的电热性能并非随 G-SD 掺量增加而不断提高, 相比 0.4%G-SD@C, 0.5%G-SD@C 试件的电热性能反而有所劣化, 这可能是 G-SD 掺量为 0.5% 时, G-SD 改性水泥净浆的流动度损失较大, 成型时难免存在较多的孔隙, 而空气的导热系数非常小, 降低了 G 改性水泥净浆复合材料的热导率。其次, 较多孔隙不利于三维导热网络的形成, 从而使电热性能变差^[9]。

由于 G-SD 改性水泥净浆试件的温度和通电时间具有良好的线性关系, 采用下式对各组试件的温度-通电时间($T-t$)进行线性拟合:

$$T = At + B \quad (3)$$

式中, A 、 B 为拟合参数。

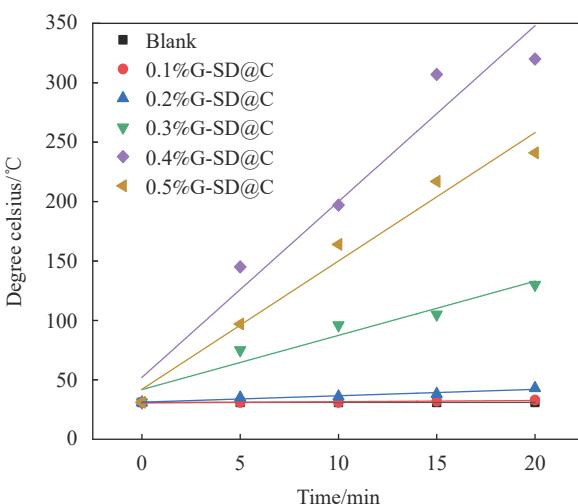


图 16 不同 G-SD 掺量对水泥净浆电热性能的影响

Fig. 16 Effect of the content of G-SD on electrothermal performance of cement paste

各组试件拟合曲线的拟合参数见表 6。由表可知, 0.2%G-SD@C、0.3%G-SD@C、0.4%G-SD@C、0.5%G-SD@C 试件的拟合参数 R^2 依次为 0.925、

0.919、0.937、0.965, 均大于 0.9, 说明线性拟合较好。Blank 组由于其是纯水泥净浆材料, 在通电 20 min 后试件温度并未升高, 因此不具备线性关系; 0.1%G-SD@C 试件的拟合参数 R^2 为 0.708, 表明其线性度不高, 这主要是 G-SD 掺量较小并未在水泥净浆基体中形成三维导电导热网络, 从而导致 0.1%G-SD@C 试件的电热性能不明显; A 为拟合直线斜率, 可表示各组试件的升温速率, 可知 0.3%G-SD@C、0.4%G-SD@C、0.5%G-SD@C 试件的升温速率分别为 4.56、14.8、10.8°C/min, 这表明其具有优异的快速升温能力。本文所得结果与已有文献对比研究如表 7 所示, 可知 G-SD 改性水泥净浆复合材料的电热温度远高于已有文献。

2.5 室内融冰化雪模拟试验

图 18 反映了不同掺量 G-SD 改性水泥净浆试件质量与通电时间的变化。相比 Blank(空白组), 试件 0.1%G-SD@C、0.2%G-SD@C 在通电 20 min 后, 质量分别减少了 7.2 g、12.6 g, 但并未完全融化冰层, 这主要是 G-SD 掺量小, 未能在水泥净浆基体中形成完整的空间导电导热网络, 从而导致其产生并传递的热量不足以融化全部冰层; 试件 0.3%G-SD@C、0.4%G-SD@C、0.5%G-SD@C 在通电 20 min 后, 将 4 cm 厚冰层全部融化, 表现出优异的融冰化雪能力, 这主要是 G-SD 掺量较高, 其逐渐在水泥净浆基体内形成稳定的三维导电导热网络, 使 G-SD 改性水泥净浆的电阻率显著降低、发热功率和热导率逐渐增大, 从而保证了冰层融化所需热量。其次, 由于融冰化雪试验过程中试件不可避免的接触水分, 因此试件在融冰化雪试验过程中的电阻比干燥时更低, 但这有利于提高试件的发热功率。因此, 基于 G-SD 优异的导电、导热和水溶性, 将其作为导电填料加入水泥净浆中, 可赋予 G-SD 改性水泥净浆复合材料优良的快速升温能力, 并使其在低掺量时仍然具有优良的化冰能力, 对冬季道路的融冰化雪具有积极意义。

2.6 G-SD 改性水泥净浆复合材料的热电效应

图 19 反映了温度对不同掺量 G-SD 改性水泥净浆复合材料 Seebeck 系数的影响, 试件 0.1%G-SD@C、0.2%G-SD@C、0.3%G-SD@C、0.4%G-SD@C、0.5%G-SD@C 在温差为 20°C 时, Seebeck 系数分别约为 130.5、-7.54、-8.94、-10.87、-15.91 μV/K。当 G-SD 掺量超过 0.1wt% 时, 试件的 Seebeck 系

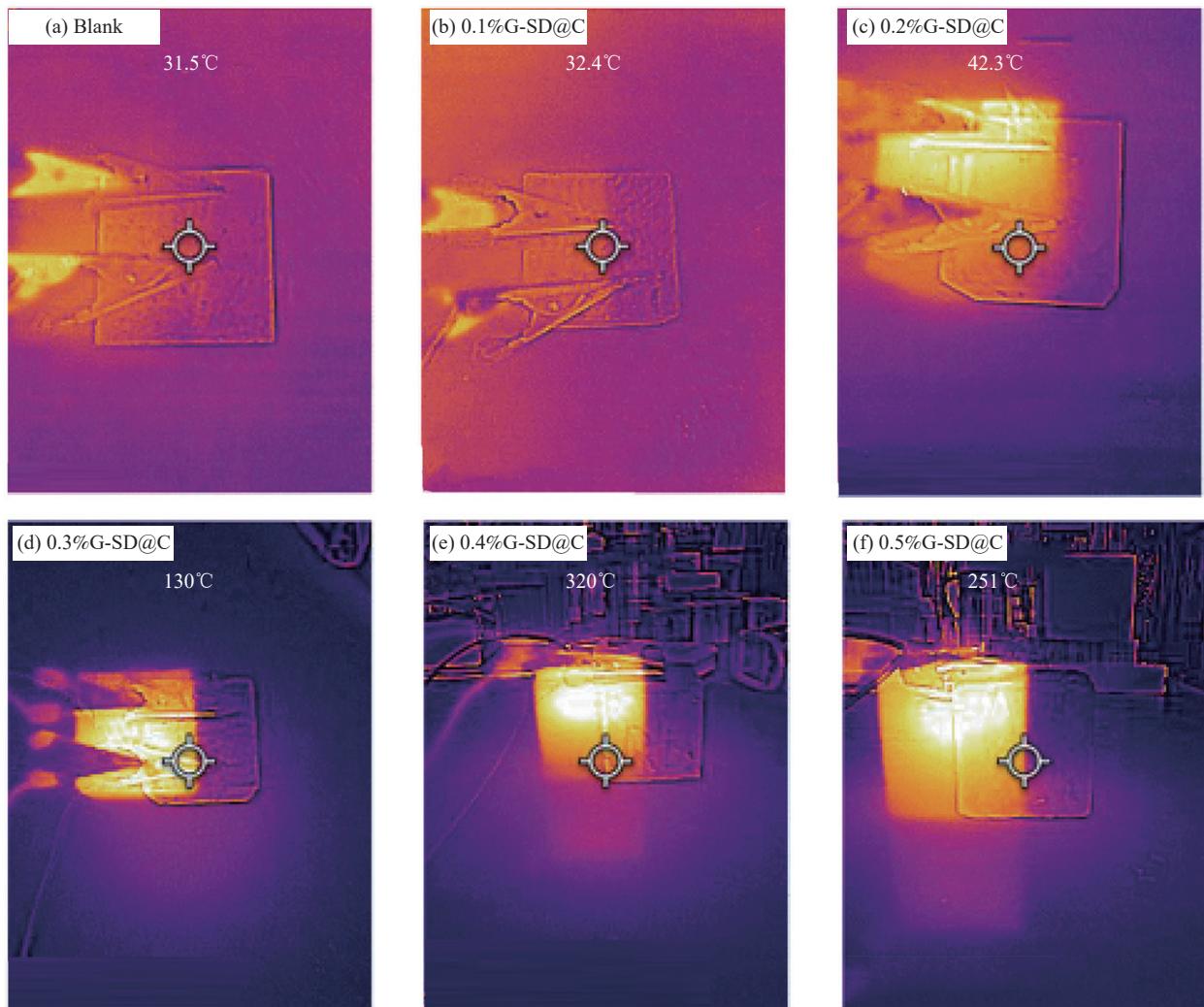


图 17 不同掺量 G-SD 水泥净浆试件在 20 min 的热成像图

Fig. 17 Thermal imaging of cement paste specimens with different contents of G-SD at 20 min

表 6 各组水泥净浆试件拟合曲线的拟合参数

Table 6 Parameters of fitted curves of each group of cement paste specimen

Parameter	A	B	R^2
Blank	0.04	30.8	—
0.1%G-SD@C	0.10	30.6	0.708
0.2%G-SD@C	0.62	30.8	0.925
0.3%G-SD@C	4.56	41.8	0.919
0.4%G-SD@C	14.80	52.0	0.937
0.5%G-SD@C	10.80	42.0	0.965

数由正变负，这说明 G-SD 改性水泥净浆复合材料由 p 型半导体转变为 n 型半导体^[41-42]。试件 0.1%G-SD@C 的 Seebeck 系数在 20~40℃ 温度范围内逐渐升高，在 40℃ 时达到最大值 154.4 $\mu\text{V}/\text{K}$ 。而试件 0.2%G-SD@C、0.3%G-SD@C、0.4%G-SD@C、0.5%G-SD@C 的 Seebeck 系数在 20~40℃ 温度范围内基本保持稳定。随着 G-SD 掺量的增加，0.2%G-SD@C、0.3%G-SD@C、0.4%G-SD@C、0.5%G-SD@C

表 7 不同导电相复合材料的升温情况

Table 7 Temperature rises of cement-based composites with different conductive fillers

Reference	Conductive fillers	Content/wt%	Voltage/V	Time/min	Temperature rise/°C
This paper	Graphene	0.4	30	20	289.0
[9]	Graphene	0.5	60	60	15.2
[39]	Carbon fiber	2.0	36	80	25.0
[40]	Carbon nanofiber	5.0	150	30	65.0
[18]	Carbon nanotube	1.1	30	10	90.0

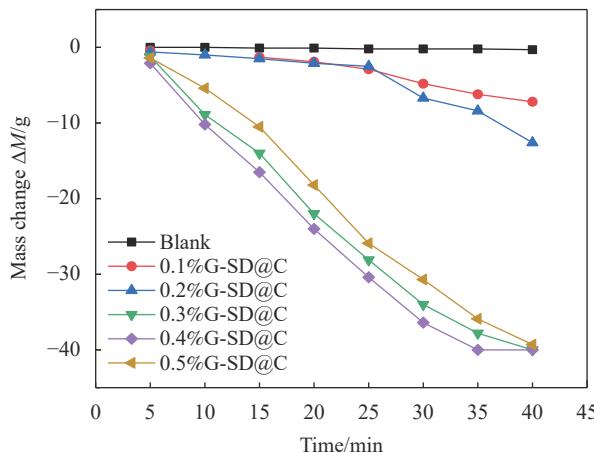


图 18 带冰层净浆试件的质量随通电时间变化曲线

Fig. 18 Vibration of cement paste mass with ice layer with power-on time

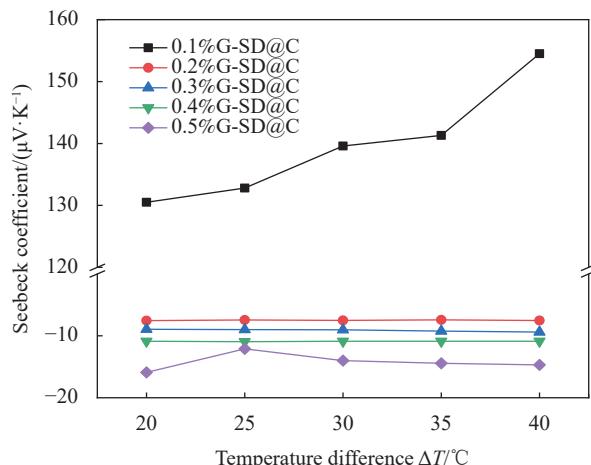


图 19 温度对 G-SD 改性水泥净浆复合材料 Seebeck 系数的影响

Fig. 19 Seebeck coefficient and temperature variation relationship of cement-based composites

的 Seebeck 系数逐渐增加，这主要其在水泥净浆基体逐渐形成空间导电网络，提高了基体内的载流子浓度。Seebeck 系数可以衡量水泥基材料在电位温度梯度下产生电压能力的强弱。本文所得 Seebeck 系数与已有文献对比如表 8 所示。可知，G-SD 改性水泥净浆试件在低掺量下呈现了较高的 Seebeck 系数，表现出优异的热电性能。

3 结论

(1) 通过 XPS、XRD、Raman、AFM、TEM 等微观结构测试对水中可分散型石墨烯 (G-SD) 进行表征，结果表明其层数较少 (4~6)，呈半透明薄纱状，边缘含有羟基、环氧基等亲水官能团。RTS-9 型双电测四探针测得 G-SD 薄膜的电导率为

表 8 不同导电相复合材料的 Seebeck 系数

Table 8 Seebeck coefficient of composites with different conductive phases

Reference	Conductive fillers	Content/wt%	Seebeck coefficient/(μV·K⁻¹)
This paper [43]	Graphene	0.1	154.40
[41]	Carbon nanotube	10.0	57.98
[10]	Reduced graphene oxide	1.0	168.12
[5]	Graphene nanosheets	15.0	34.00
	Graphene	10.0	100.00

300 S/cm；质量法测得 G-SD 水溶液的最大浓度为 5.4 g/L。

(2) 木质素磺酸钠 (MN) 能促进 G-SD 在水泥水化介质中分散，当 MN、G-SD 的质量比为 3 : 1 时，G-SD 分散效果最佳。

(3) 将 G-SD 掺入到水泥净浆中可显著降低其电阻率，当其掺量分别为 0.4%、0.5% 时，试件 0.4%G-SD@C、0.5%G-SD@C 的电阻率分别下降了 94.0%、94.5%。由不同 G-SD 掺量下水泥净浆电阻率曲线的一阶偏导数求得该体系下的渗滤阀值为 0.4%，远低于已有文献的渗滤阀值。这得益于 G-SD 自身的高导电性与优异的水溶性，保证了其在水泥浆体中的均匀分散，从而使其在较低掺量时相互搭接形成相互贯通的空间导电网络。

(4) G-SD 能显著改善水泥净浆的电热性能，当其掺量为 0.4% 时，表现出最佳电热性能，在 30 V 电压下通电 20 min 后，试件 0.4%G-SD@C 的表面温度由 31°C 上升到 320°C，平均升温速率为 14.8°C/min，并能在 40 min 内将 4 cm 厚冰层完全融化，这表明 G-SD 改性水泥净浆复合材料有不错的融冰化雪潜力，对冬季道路除冰有积极意义。

参考文献：

- [1] 徐鹏, 张轩翰, 明高林, 等. 纳米改性水泥基材料功能化研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(16): 119-128.
- [2] 樊宇澄, 冯闯. 热电水泥基复合材料研究现状及展望[J]. 材料导报, 2023, 37(17): 145-166.
- FAN Yucheng, FENG Chuang. Current status and prospect of the research of thermoelectric cement-based composites[J]. Materials Reports, 2023, 37(17): 145-166(in Chinese).

- Chinese).
- [3] 方思怡, 巴明芳, 许浩峰, 等. HEC分散剂和纤维掺量对短切碳纤维水泥基材料压敏性的影响[J]. 材料导报, 2023, 37(15): 265-303.
- FANG Siyi, BA Mingfang, XU Haofeng, et al. Effects of HEC dispersant and fiber content on compression-sensitivity of short carbon fiber cement-based materials[J]. Materials Reports, 2023, 37(15): 265-303.
- [4] DONG S F, LI L W, ASHOUR A, et al. Self-assembled 0D/2D nano carbon materials engineered smart and multifunctional cement-based composites[J]. Construction and Building Materials, 2021, 272: 121632.
- [5] GHOSH S, HARISH S, OHTAKI M, et al. Thermoelectric figure of merit enhancement in cement composites with graphene and transition metal oxides[J]. Materials Today Energy, 2020, 18: 100492.
- [6] 吴磊, 吕生华, 李泽雄, 等. 超低掺量氧化石墨烯的分散行为及其对水泥基材料结构与性能的影响[J]. 复合材料学报, 2023, 40(4): 2296-2307.
- WU Lei, LYU Shenghua, LI Zexiong, et al. Dispersion behavior of ultra-low dosage graphene oxide and its effect on structure and performances of cement-based materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(4): 2296-2307(in Chinese).
- [7] 吕骄阳, 李思李, 田波, 等. 石墨烯在水泥净浆中的分散特性[J]. 复合材料学报, 2022, 39(10): 4746-4756.
- LYU Jiaoyang, LI Sili, TIAN Bo, et al. Dispersion characteristics of graphene in cement paste[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(10): 4746-4756(in Chinese).
- [8] 王悦, 王琴, 郑海宇, 等. 分散剂对石墨烯水泥基复合材料压敏性能的影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(8): 2515-2526.
- WANG Yue, WANG Qin, ZHENG Haiyu, et al. Influence of dispersant on pressure-sensitive properties of graphene cement-based composites[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(8): 2515-2526(in Chinese).
- [9] 袁小亚, 张维福, 曹潘磊, 等. 复掺石墨烯/氧化石墨烯改性砂浆电学与融雪化冰性能研究[J]. 功能材料, 2021, 52(12): 12100-12109.
- YUAN Xiaoya, ZHANG Weifu, CAO Panlei, et al. Research on electrical properties and performance of deicing and snow-melting of the modified mortar blended with graphene/graphene oxide[J]. Journal of Functional Materials, 2021, 52(12): 12100-12109(in Chinese).
- [10] 钱锋, 刘宪昌. 石墨烯增强水泥基复合材料的制备及热电性能研究[J]. 功能材料, 2020, 51(10): 10152-10156.
- QIAN Feng, LIU Xianchang. Preparation and thermoelectric properties of graphene-reinforced cement-based composites[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(10): 10152-10156(in Chinese).
- [11] YANG S, JIA W, WANG Y, et al. Hydroxylated graphene: A promising reinforcing nanofiller for nanoengineered cement composites[J]. ACS Omega, 2021, 6(45): 30465-30477.
- [12] RAHMANI S, SHARIF A, HABIBNEJAD K A. Dispersion stability of chitosan grafted graphene oxide nanosheets in cementitious environments and their effects on the fluidity of cement mortar nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(19): 52095.
- [13] HU M M, LIU M, LI P P, et al. Effects of triethanolamine modified graphene oxide on calcium silicate hydrate in synthesized system and cement composite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 602: 125037.
- [14] 陈操, 翟文涛, 郑文革, 等. 水溶性石墨烯及其高导电率薄膜的制备与表征[J]. 无机材料学报, 2011, 26(7): 707-710.
- CHEN Cao, ZHAI Wentao, ZHENG Wen'ge, et al. Preparation and characterization of water-soluble graphene and highly conducting films[J]. Journal of Inorganic Materials, 2011, 26(7): 707-710(in Chinese).
- [15] TAO R, LI F, LU X, et al. High-conductivity-dispersibility graphene made by catalytic exfoliation of graphite for lithium-ion battery[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(6): 2007630.
- [16] 袁小亚. 一种水溶导电型石墨烯及其制备方法: 中国, CN202310595561.X[P]. 2023-10-13.
- YUAN Xiaoya. A water-soluble conductive graphene and its preparation method: China Patent, CN202310595561. X[P]. 2023-10-13(in Chinese).
- [17] 中国国家标准化管理委员会. 水泥胶砂强度检验方法(ISO法): GB/T 17671-2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- China National Standardization Management Committee. Strength test method of cement mortar (ISO method): GB/T 17671-2021[S]. Beijing: China Standards Press, 2021(in Chinese).
- [18] LIEBSCHER M, TZOUNIS L, JUNGER D, et al. Electrical joule heating of cementitious nanocomposites filled with multi-walled carbon nanotubes: Role of filler concentration, water content, and cement age[J]. Smart Materials and Structures, 2020, 29(12): 125019.
- [19] 余东升, 付芳, 贾铁昆, 等. 亲水型功能化石墨烯的分散性及其对水泥基复合材料力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2021, 38(2): 622-629.
- YU Dongsheng, FU Fang, JIA Tieyun, et al. Dispersity of hydrophilic functional graphene and its impact on mechanical properties of cement based composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(2): 622-629(in Chinese).
- [20] 陈宽, 田建华, 崔兰, 等. 石墨烯和铂/石墨烯的合成及其表

- 征[J]. 无机化学学报, 2012, 28(8): 1541-1546.
- CHEN Kuan, TIAN Jianhua, CUI Lan, et al. Preparation and characterization of graphene and platinum/graphene[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 28(8): 1541-1546(in Chinese).
- [21] 姜晓琳, 李君, 刘臻, 等. 石墨烯炭材料的结构表征方法研究[J/OL]. 洁净煤技术, 2022: 1-13. [2023-02-08]. <https://doi.org/10.13226/j.issn.1006-6772.22010701>.
- JIANG Xiaolin, LI Jun, LIU Zhen, et al. Graphene carbon materials and their characterization methods research[J/OL]. Clean Coal Technology, 2022: 1-13. [2023-02-08]. <https://doi.org/10.13226/j.issn.1006-6772.22010701>(in Chinese).
- [22] 胡圣飞, 魏文闵, 刘清亭, 等. 超临界流体剥离制备石墨烯研究进展[J]. 材料工程, 2017, 45(3): 28-34.
- HU Shengfei, WEI Wenmin, LIU Qingting, et al. Research progress on preparation of graphene by supercritical fluid exfoliation[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(3): 28-34(in Chinese).
- [23] DRESSELHAUS M S, DRESSELHAUS G F, HOFMANN M. Raman spectroscopy as a probe of graphene and carbon nanotubes[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2008, 366(1863): 231-236.
- [24] WALL M. The Raman spectroscopy of graphene and the determination of layer thickness[J]. Thermal Science, 2011, 5: 1-5.
- [25] 彭黎琼, 谢金花, 郭超, 等. 石墨烯的表征方法[J]. 功能材料, 2013, 44(21): 3055-3059.
- PENG Liqiong, XIE Jinhua, GUO Chao, et al. Review of characterization methods of graphene[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(21): 3055-3059(in Chinese).
- [26] 盛况, 杨森, 毕俊峰, 等. 有机染料辅助分散氧化石墨烯及其对水泥砂浆强度和耐久性的影响[J]. 复合材料学报, 2022, 39(11): 5486-5498.
- SHENG Kuang, YANG Sen, BI Junfeng, et al. Effect of organic dye assisted dispersion of graphene oxide on mechanical properties and durability of cement mortar[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(11): 5486-5498(in Chinese).
- [27] 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 Yuangui, 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).
- [28] 王晓楠, 冯德成. 纳米碳/水泥基复合材料研究进展[J/OL]. 材料导报, 2023(21): 1-29[2023-11-03].
- WANG Xiaonan, FENG Decheng. Research progress on carbon nanomaterials modified cementitious composites[J/OL]. Materials Reports, 2023(21): 1-29[2023-11-03].
- [29] 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. Piezoresistivity of three dimensional graphene-carbon nanotubes/cement paste[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(1): 313-321(in Chinese).
- [30] DU H J, PANG S D. Dispersion and stability of graphene nanoplatelet in water and its influence on cement composites[J]. Construction and Building Materials, 2018, 167: 403-413.
- [31] 曹亚龙, 徐金霞, 蒋林华, 等. 自感知镍纳米线/水泥基复合材料的制备及压敏性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(4): 957-963.
- CAO Yalong, XU Jinxia, JIANG Linhua, et al. Fabrication and piezoresistivity of self-sensing Ni nanowire/cement composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(4): 957-963(in Chinese).
- [32] YOO D Y, YOU I, ZI G, et al. Effects of carbon nanomaterial type and amount on self-sensing capacity of cement paste[J]. Measurement, 2019, 134: 750-761.
- [33] DING S Q, RUAN Y F, YU X, et al. Self-monitoring of smart concrete column incorporating CNT/NCB composite fillers modified cementitious sensors[J]. Construction and Building Materials, 2019, 201: 127-137.
- [34] 赵昕, 黄存旺, 傅佳丽, 等. 石墨烯水泥基复合材料的电学性能[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(1): 8-15.
- ZHAO Xin, HUANG Cunwang, FU Jiali, et al. Electrical properties of graphene cement based composites[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(1): 8-15(in Chinese).
- [35] ZHANG N, SHE W, DU F Y, et al. Experimental study on mechanical and functional properties of reduced graphene oxide/cement composites[J]. Materials, 2020, 13(13): 3015-3033.
- [36] 蒋林华, 白舒雅, 金鸣, 等. 石墨烯水泥基复合材料的电导率研究[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2018, 39(3): 601-606.
- JIANG Linhua, BAI Shuya, JIN Ming, et al. Electrical conductivity of the graphene/cement composites[J]. Journal of Harbin Engineering University, 2018, 39(3): 601-606(in Chinese).
- [37] BAI S Y, JIANG L H, JIANG Y, et al. Research on electrical conductivity of graphene/cement composites[J]. Advances in Cement Research, 2020, 32(2): 45-52.
- [38] HUANG Y, LI N, MA Y F, 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.
- [39] 魏建强. 低温下碳纤维混凝土电热效应实验[J]. 西安科技大学学报, 2018, 38(3): 473-478.
WEI Jianqiang. Effect of thermoelectricity on carbon fiber reinforced concrete under low temperatures[J]. *Journal of Xi'an University of Science and Technology*, 2018, 38(3): 473-478(in Chinese).
- [40] GOMIS J, GALAO O, GOMIS V, et al. Self-heating and deicing conductive cement: Experimental study and modeling[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 75: 442-449.
- [41] WEI J, JIA Z Y, WANG Y, et al. Enhanced thermoelectric performance of low carbon cement-based composites by reduced graphene oxide[J]. *Energy and Buildings*, 2021, 250: 111279.
- [42] TZOUNIS L, LIEBSCHER M, FUGE R, et al. p- and n-type thermoelectric cement composites with CVD grown p- and n-doped carbon nanotubes: Demonstration of a structural thermoelectric generator[J]. *Energy and Buildings*, 2019, 191: 151-163.
- [43] WEI J, FAN Y, ZHAO L L, et al. Thermoelectric properties of carbon nanotube reinforced cement-based composites fabricated by compression shear[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(6): 5829-5833.