



冻融循环对膨胀石墨-硼掺杂碳纳米管/水泥复合材料热电性能的影响

王涛涛 魏剑 惠嘉伟 郭宇鹏 张思卿 张妍彬 乔薪余

Effect of freeze-thaw cycles on thermoelectric properties of expanded graphite-boron-doped carbon nanotubes/cement composites

WANG Taotao, WEI Jian, HUI Jiawei, GUO Yupeng, ZHANG Siqing, ZHANG Yanbin, QIAO Xinyu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230616.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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>

冻融循环对CFRP-烧结粘土砖界面粘结性能影响

Effects of freeze-thaw cycles on interfacial bonding property of CFRP-sintered clay brick

复合材料学报. 2020, 37(9): 2294–2302 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200111.002>

氧化石墨烯/再生水泥基复合材料的制备

Preparation of graphene oxide/recycled cement-based composite materials

复合材料学报. 2021, 38(5): 1526–1534 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201106.001>

盐冻融循环条件下沥青高温流变性能及微观结构

High temperature rheological properties and microstructures of asphalt under salt freezing cycles

复合材料学报. 2017, 34(8): 1839–1846 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161008.002>

盐冻条件下水泥砂浆受风沙冲蚀磨损性能及损伤机制

Erosion-wear performance and mechanism of cement mortar subjected to freeze-thaw cycles in salts solution

复合材料学报. 2018, 35(1): 192–199 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170417.002>

基于微胶囊化聚磷酸铵和微胶囊化膨胀石墨的阻燃硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及性能

Preparation and properties of flame retardant rigid polyurethane foam composites based on microencapsulated ammonium polyphosphate and microencapsulated expanded graphite

复合材料学报. 2021, 38(5): 1387–1397 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200727.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20230616.001

冻融循环对膨胀石墨-硼掺杂碳纳米管/水泥复合材料热电性能的影响



分享本文

王涛涛, 魏剑*, 惠嘉伟, 郭宇鹏, 张思卿, 张妍彬, 乔薪余

(西安建筑科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘要: 利用温差发电的热电水泥基复合材料可以实现热能与电能的相互转换来降低城市环境温度和资源消耗, 但热电转换效率过低及易受环境影响等问题制约了它的大规模应用。针对这个问题, 本文提出了在高 Seebeck 系数的硼掺杂碳纳米管 (Boron-doped carbon nanotubes, B-CNTs) 基础上, 添加高导电的膨胀石墨 (Expanded graphite, EG), 通过 B-CNTs 和 EG 多尺度混杂协同作用, 整体提高水泥基复合材料的功率因数, 相比于未添加膨胀石墨的水泥基复合材料功率因数提升了 10 倍, 为 $1.49 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{C}^{-2}$ 。冻融循环后的 EG-B-CNTs/水泥复合材料导致孔隙率增加和水分的存在, 引入了固-固、液-固等高密度缺陷界面, 使载流子散射强度增加, 出现水泥基复合材料冻融循环 Seebeck 系数强化现象。当冻融循环 15 次时, $10.0\text{wt\%EG-5.0\text{wt\%B-CNTs/水泥}}/10.0\text{wt\%EG-5.0\text{wt\%B-CNTs/水泥}}$ 复合材料功率因数为 $1.54 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{C}^{-2}$ 。本文研究为改善热电水泥基复合材料性能及环境条件对于未来可行性应用提供了理论基础。

关键词: 硼掺杂碳纳米管; 膨胀石墨; 冻融循环; 水泥基复合材料; 热电性能

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2024)02-0965-13

Effect of freeze-thaw cycles on thermoelectric properties of expanded graphite-boron-doped carbon nanotubes/cement composites

WANG Taotao, WEI Jian*, HUI Jiawei, GUO Yupeng, ZHANG Siqing, ZHANG Yanbin, QIAO Xinyu

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Thermoelectric cementitious composites using temperature difference power generation can realize the mutual conversion of thermal and electrical energy to reduce urban environmental temperature and resource consumption, but the low efficiency of thermoelectric conversion and vulnerability to environmental impact have restricted its large-scale application. To address this issue, this study proposes the addition of highly conductive expanded graphite (EG) to boron-doped carbon nanotubes (B-CNTs) with high Seebeck coefficients to improve the overall power factor of cementitious composites by the synergistic effect of multi-scale hybridization of B-CNTs and EG. The power factor of the cementitious composites was improved by 10 times to $1.49 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{C}^{-2}$ compared with that of the cementitious composites without the addition of expanded graphite. The EG-B-CNTs/cement composites after freeze-thaw cycling result in increased porosity and the presence of moisture, which introduce high-density defect interfaces such as solid-solid and liquid-solid, resulting in an increase in carrier scattering intensity and an enhanced Seebeck coefficient for freeze-thaw cycling of cement matrix composites. The power factor of $10.0\text{wt\%EG-5.0\text{wt\%B-CNTs/水泥}}$ composite is $1.54 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{C}^{-2}$ when freeze-thaw cycles are performed

收稿日期: 2023-04-24; 修回日期: 2023-06-05; 录用日期: 2023-06-07; 网络首发时间: 2023-06-16 17:03:32

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230616.001>

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51578448; 52272089); 陕西省杰出青年科学基金 (2021JC-43); 陕西省自然科学基础研究计划-重大基础研究项目 (2017ZDJC-18); 陕西省教育厅协同创新项目 (20JY042)

National Natural Science Foundation of China (51578448; 52272089); Shaanxi Provincial Outstanding Youth Science Foundation (2021JC-43); Shaanxi Provincial Natural Science Basic Research Program-Major Basic Research Project (2017ZDJC-18); Shaanxi Provincial Department of Education Collaborative Innovation Project (20JY042)

通信作者: 魏剑, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为热电水泥基复合材料 E-mail: weijian@xauat.edu.cn

引用格式: 王涛涛, 魏剑, 惠嘉伟, 等. 冻融循环对膨胀石墨-硼掺杂碳纳米管/水泥复合材料热电性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(2): 965-977.

WANG Taotao, WEI Jian, HUI Jiawei, et al. Effect of freeze-thaw cycles on thermoelectric properties of expanded graphite-boron-doped carbon nanotubes/cement composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(2): 965-977(in Chinese).

15 times. The research in this paper provides a theoretical basis for improving the performance and environmental conditions of thermoelectric cement matrix composites for future viable applications.

Keywords: boron-doped carbon nanotubes; expanded graphite; freeze-thaw cycles; cement-based composites; thermoelectric properties

水泥工业作为国民经济的重要基础产业，因其良好的耐久性和力学性能被广泛应用^[1]。2010年至2022年，我国人均年水泥消费量高达1.66吨/年。在夏季，城市建筑及路面吸热，使环境温度升高，导致资源消耗和城市热岛效应^[2-3]。可再生的绿色热电水泥基复合材料利用热电效应可实现热能与电能的相互转换^[4-5]，改善外界环境温度、降低电力设备的资源消耗^[6]。

现阶段，水泥基复合材料的热电性能主要通过热电优值(Z_T)来评估，公式如下^[7]：

$$Z_T = T \frac{S^2 \sigma}{K} \quad (1)$$

其中： S 、 σ 、 T 和 K 分别为Seebeck系数($\mu\text{V}/\text{C}$)、电导率(S/cm)、绝对温度(C)和热导率($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$)^[8]。但目前热电水泥基复合材料存在Seebeck低、电导率低等问题，使热电转换效率低，制约了其大规模应用。

1998年，Sun等^[9]首次采用聚丙烯腈基碳纤维制备了碳纤维水泥基复合材料，实验测定0.5wt%的碳纤维试样的Seebeck系数可达到 $12 \mu\text{V}/\text{C}$ 。2005年，Wen等^[10]为了提高水泥基复合材料的热电性能，采用溴插入碳纤维来提高其Seebeck系数，其值增加到 $21.2 \mu\text{V}/\text{C}$ 。2011年之后，纳米级的导电材料被添加到水泥基体中。2014年，Zuo等^[11]研究了碳纳米管-碳纤维水泥基复合材料的Seebeck效应。当碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)为0.5wt%时，CNTs加入使碳纤维水泥基复合材料中Seebeck系数达到 $23.5 \mu\text{V}/\text{C}$ 。2018年，Wei等^[12]研究了膨胀石墨(Expanded graphite, EG)的掺入对水泥基复合材料热电性能影响，研究表明，EG为15.0wt%时，电导率达到 $24.8 \text{ S}/\text{cm}$ ，Seebeck系数绝对值达到 $54.6 \mu\text{V}/\text{C}$ 。在2018年，Wei等^[13]制备了CNTs水泥基复合材料，在CNTs为10.0wt%时，其Seebeck系数达到 $57.98 \mu\text{V}/\text{C}$ 。Tzounis等^[14]于2019年将不同半导体类型CNTs加入水泥中。实验发现，经过14天固化的n-CNTs水泥基复合材料电导率达到 $1.86 \text{ S}/\text{m}$ ，功率因数为 $1.44 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{C}^{-2}$ 。2022年，Wei等^[15]用HCl处理CNTs，使水泥试样Seebeck系数从 $35 \mu\text{V}/\text{C}$

增加到 $67 \mu\text{V}/\text{C}$ ，热电功率因数提升2倍。

综上所述，CNTs和EG等作为功能填料加入水泥基体中，CNTs较高的Seebeck系数及EG良好的导电性，对水泥基复合材料的热电性能提升有积极效果。但目前工作者对水泥基复合材料热电性能的研究仅限于实验条件下，这些研究只注重于提高热电性能，对于环境温度、内部湿度等因素没有太多的研究。在工程建设中，昼夜温度存在差异，昼夜温度变化较大时易遭受冻融循环的破坏，冻融循环后的水泥基复合材料在环境温度、内部湿度影响下会导致水泥复合材料物理变形和结构损伤，并进一步影响其内部微观结构和热电性能，甚至可能会导致不可逆转的损坏^[16]。2004年，Cao等^[17]研究了水分在水泥基复合材料Seebeck效应中的作用，研究发现，水分损失导致电阻率增加，但水分对水泥基复合材料中的Seebeck效应贡献很小。2018年，魏剑等^[18]对水泥基复合材料进行低温循环载荷实验，发现低温循环载荷使试样内部产生微裂纹，微裂纹增多导致电导率降低，而水分的减少会降低Seebeck效应。2020年，Wei等^[19]研究得出，适当地增加孔隙和裂纹对水泥试样的Seebeck系数产生积极的影响。同一年，Wei等^[20]研究了水分对膨胀石墨/碳纤维水泥基复合材料热电性能的影响，研究认为水膜的存在使膨胀石墨和碳纤维与水泥基体间形成界面，导致其载流子散射强度增加，在提高Seebeck效应的同时降低了电导率。Tzounis等^[14]研究水分对水泥基复合材料的热电效应的影响与Wei等^[20]研究持相同意见，与Cao等^[17]持相反意见，考虑与功能填料的渗透阈值有关。因此，在提高水泥基复合材料热电性能基础上，需考虑环境温度、内部湿度等因素对热电水泥基复合材料实际应用可行性的影响。

本文研究了高Seebeck系数的硼掺杂碳纳米管(Boron-doped carbon nanotubes, B-CNTs)和高导电的EG混杂增强水泥基复合材料热电性能。在EG-B-CNTs/水泥复合材料最佳热电性能基础上，研究自然环境下冻融循环对水泥基复合材料力学及热电性能的影响。冻融循环后的水泥试样，引

入的材料界面和孔隙水分，导致载流子散射增加，在散射和能量过滤效应下强化 Seebeck 效应，强化水泥基复合材料的热电性能，研究工作为未来实际应用提供一定的理论基础。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

硫铝酸盐水泥 (P·O 42.5R)，采购于中国郑州文森特水泥有限公司；B-CNTs，0.80at%，TNNF-6 工业级，采购于中国科学院成都有机化学有限公司；EG，膨胀倍数 400 倍以上，碳含量为 98.02%，

采购于江苏先锋纳米材料科技有限公司。B-CNTs 和 EG 材料的质量分数 (wt%) 均以水泥质量为基准，代表 EG 与 B-CNTs 分别占水泥的质量比。

1.2 水泥基复合材料制备工艺

研究表明，良好的剪切作用力会降低 B-CNTs 之间的范德华力，降低团聚^[13]，将 EG、B-CNTs 与水泥研磨搅拌 30 min，使其与水泥均匀混合。将 B-CNTs 和 EG 分别与水泥混合，制得 B-CNTs 水泥基复合材料和 EG 水泥基复合材料；将 B-CNTs 和 EG 同时与水泥混合，制得 EG-B-CNTs/水泥复合材料，复合材料组成如表 1 所示。

表 1 膨胀石墨 (EG)-硼掺杂碳纳米管 (B-CNTs)/水泥复合材料的材料组成

Table 1 Material composition of expanded graphite (EG)-boron-doped carbon nanotube (B-CNTs)/cement composites

Sample	EG content/g	B-CNTs content/g	Cement content/g
5.0wt% B-CNTs/cement	0.0	1.0 (5.0wt%)	20.0
5.0wt% EG/cement	1.0 (5.0wt%)	0.0	20.0
5.0wt%EG-5.0wt% B-CNTs/cement	1.0 (5.0wt%)	1.0 (5.0wt%)	20.0
7.0wt%EG-5.0wt% B-CNTs/cement	1.4 (7.0wt%)	1.0 (5.0wt%)	20.0
10.0wt%EG-5.0wt% B-CNTs/cement	2.0 (10.0wt%)	1.0 (5.0wt%)	20.0

采用干压成型工艺制备水泥试样，制备过程如图 1 所示。将混合后的材料倒入钢模 (10 mm×10 mm×40 mm) 中压制。在 40 MPa 压力下保压 2 min。将成型的水泥样品在 95% 相对湿度下预养护 24 h。将预养护后的水泥样品置于水箱中 72 h 水化。再将样品置于 60℃ 的烘箱中干燥 24 h。干燥的水泥基复合材料用粗砂纸和细砂纸打磨表面，去除水泥基复合材料表面水化产物。

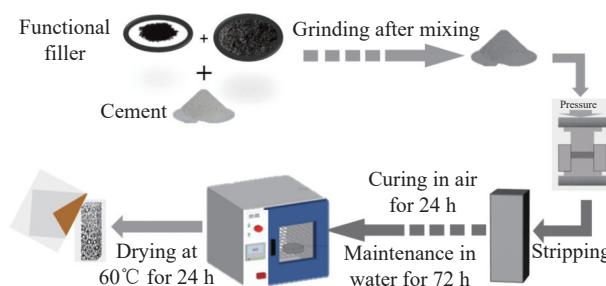


图 1 水泥基复合材料制备工艺示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of cement-based composites

1.3 水泥基复合材料冻融循环

模拟冬季环境中水泥基体的冻融循环情况，试验开始前，将水泥试样浸泡于水箱中进行不同时间的称重使之质量不发生变化，如表 2 所示。考虑高温环境会导致水泥基体内孔隙水分蒸发，需将浸泡后的水泥基体试样放置于湿毛巾内实验。

每一个冻融循环试验均用时 2.5 h，进行室温 (约 15℃)~−20℃~室温 (约 15℃) 冻融循环，处理次数分别为 0、5、15、25 和 35 次，如图 2 所示。每次对水泥试样冻融循环完成后进行相对应的热电性能测试。样品 1~4 依次代表冻融循环 5、15、25 和 35 次的水泥试样。

1.4 性能表征及测试

使用德国 ZEISS 公司的 Gemini SEM 500 场发射扫描电子显微镜 (SEM)，对水泥基复合材料进行形貌观察，加速电压为 0.02~30 kV 连续可调。SEM 样品的制备方法为将水泥样品进行破碎，取得较薄的断截面在 80℃ 烘箱中干燥 4 h，去除试样中的水分，进行喷金处理，再对水泥试样进行 SEM 表征。

使用济南中路昌试验机制造有限公司的 YES-600 型油压机对水泥基体进行抗压强度的测试，加载速度控制在 1.5 MPa/s 之内。采用阿基米德法排水法测定水泥试样的孔隙率。使用德国 Netzsch 公司的 LFA 427 型激光热导率分析仪测试水泥样品热导率，水泥测试样品为 10 mm×10 mm (负误差 −0.2 mm) 的方形，厚度为 1 mm。

使用自制的热电同步变温测量设备进行水泥基复合材料的 Seebeck 系数和电导率研究，如图 3 所示。水泥样品的电导率是用四电极方法测定的，其中水泥样品的两端涂抹导电银浆以产生恒定的

表 2 水泥试样冻融循环前浸泡不同时间的质量变化

Table 2 Changes in mass of cement specimens immersed for different time before freeze-thaw cycles

Sample	Changes in mass of cement specimens/g						
	0 h	8 h	16 h	24 h	32 h	40 h	48 h
1	7.766	8.636	8.639	8.640	8.639	8.640	8.640
2	7.712	8.897	8.899	8.899	8.890	8.892	8.891
3	7.896	9.140	9.141	9.141	9.142	9.144	9.145
4	7.643	8.731	8.734	8.736	8.738	8.737	8.738

Note: Samples 1, 2, 3, 4 represent 5, 15, 25, 35 freeze-thaw cycles, respectively.

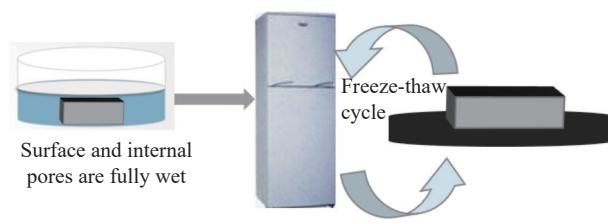
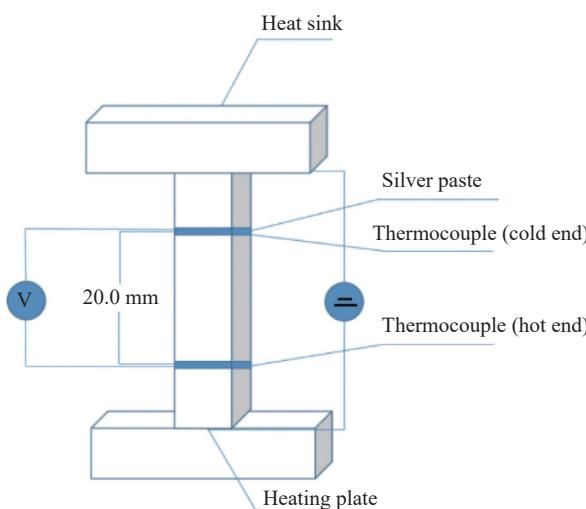


图 2 冻融循环过程示意图

Fig. 2 Freeze-thaw cycle experiment process diagram

电流。距试样两端 10 mm 的距离处再用铜线缠绕样品，缠绕的两个方形铜环来测量水泥试样正负电势差。



V—Potential at both ends of the cement sample

图 3 水泥基复合材料热电测试装置示意图^[20]Fig. 3 Schematic diagram of thermoelectric testing device for cement-based composite materials^[20]

通过陶瓷片以 $0.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率加热一端，而另一端则保持与测试环境相同的温度以确保水泥样品两端的温差变化，使用 K 型热电偶测量距离水泥样品两端 1 cm 的温度变化。使用数据采集/切换系统 (Agilent 34972A 和 34901A) 实时采集样品的热电势、两端温度和电阻值，最后通过计算得出水泥基复合材料的 Seebeck 系数和电导率随温度变化规律。

2 结果与讨论

2.1 EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料微观结构

图 4(a) 为 5.0wt% B-CNTs/水泥基复合材料的 SEM 图像，可以观察到 B-CNTs 与水泥水化产物结合。图 4(b)~图 4(d) 为不同 EG 含量的 EG-5.0wt% B-CNTs/水泥基复合材料的 SEM 图像，观察到，经过剪切和破碎的扁片状 EG 分散于水泥基复合材料中，发现水化产物附着在 EG 上。随着 EG 含量的增加，EG 之间的距离减少，水泥基体和 EG 之间的界面明显增加，B-CNTs 与 EG 多尺度混杂，使功能填料在水泥之间架起导电桥梁，形成了一个良好的传导网络，复合材料的导电性增加，从而使水泥基复合材料保持较高电导率基础上仍具有较高的力学性能。

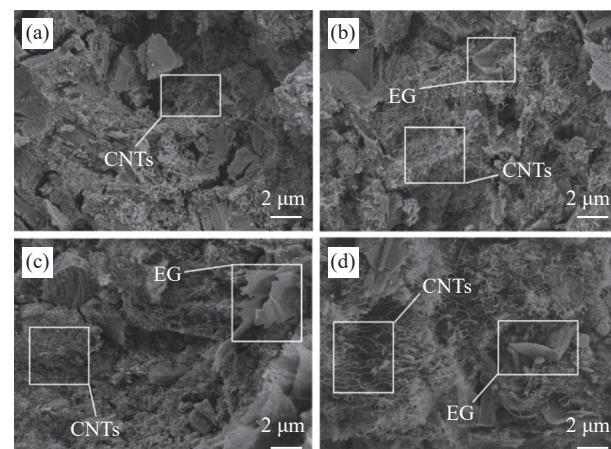
图 4 不同 EG 含量的 EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料的 SEM 图像：
(a) 0.0wt%; (b) 5.0wt%; (c) 7.0wt%; (d) 10.0wt%

Fig. 4 SEM images of EG-5.0wt% B-CNTs/cement composites with different EG contents: (a) 0.0wt%; (b) 5.0wt%; (c) 7.0wt%; (d) 10.0wt%

2.2 EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料力学性能

图 5 为 EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料的抗压强度和孔隙率与 EG 含量的变化关系。从图 5(a) 观察到，EG 掺入量与 EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料的抗压强度呈反比关系。5.0wt% B-CNTs/水泥基复合材料的抗压强度为 95.20 MPa，当 EG 含

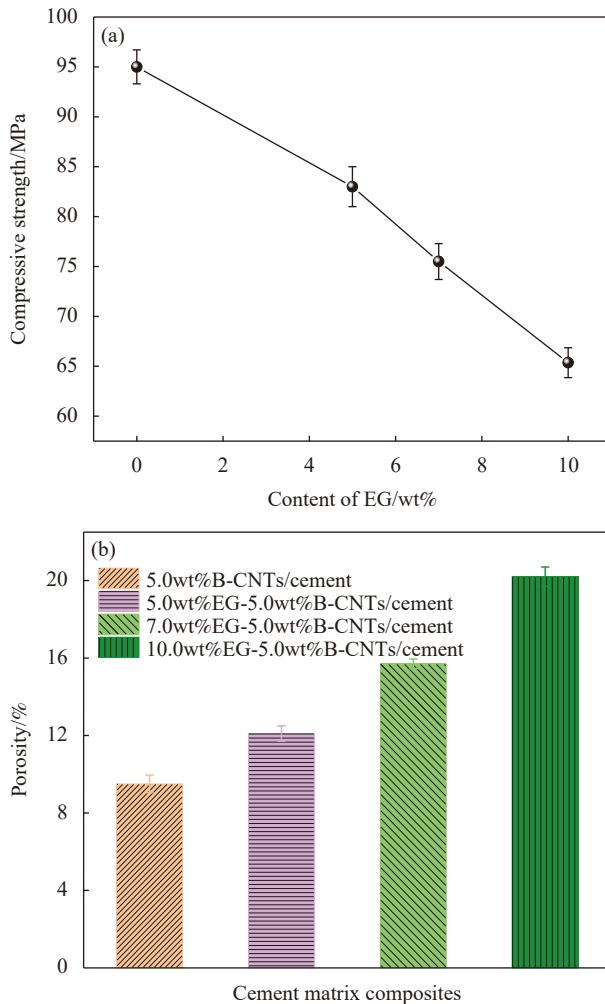


图 5 不同 EG 含量的 EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料的抗压强度 (a) 和孔隙率 (b)

Fig. 5 Compressive strength (a) and porosity (b) of EG-5.0wt% B-CNTs/cement composites as a function of different EG content

量为 5.0wt%、7.0wt% 和 10.0wt% 时，EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料的抗压强度分别为 83.13、75.52、65.36 MPa，抗压强度逐渐降低。从图 5(b) 观察到，随着 EG 含量增加，EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料的孔隙率也随之增加。5.0wt% B-CNTs/水泥基复合材料的孔隙率为 9.5%。当 EG 含量为 5.0wt%、7.0wt%、10.0wt% 时，EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料孔隙率分别为 12.1%、15.7% 和 20.2%。EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料抗压强度下降和孔隙率上升是由于 EG 独特的疏松多孔结构及高的比表面积，在水泥固化过程中需要更多的水，使水泥基体在水化过程中变得疏松，降低了基体的密实度，导致水泥基复合材料的抗压强度下降，孔隙率变大^[21]。由于实验样品的尺寸较小，使压板对水泥基复合材料的约束力较小，

导致抗压强度测量数值较高^[22]。

综上所述，孔隙特性会影响水泥基复合材料的抗压强度，水泥基复合材料的孔隙率越大，抗压强度越低；反之孔隙率越小，抗压强度越高，抗压强度与孔隙率处于相反关系。

2.3 EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料热电性能

图 6 为 EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料 Seebeck 系数随温度变化关系。观察到，在 5.0wt% B-CNTs 的基础上分别加入 0.0wt%、5.0wt%、7.0wt% 和 10.0wt%EG 的水泥基复合材料的 Seebeck 系数与温度呈正相关。EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料在 70℃ 时获得最大 Seebeck 系数绝对值，分别为 99.5、69.6、65.7、64.1 μV/°C。B-CNTs 水泥基复合材料由于硼原子在材料中产生的缺陷，导致载流子散射增加，从而强化了 Seebeck 系数^[23]。EG 含量为 5.0wt%、7.0wt% 和 10.0wt% 时，水泥试样 Seebeck 系数介于 5.0wt%EG 和 5.0wt% B-CNTs 水泥基复合材料之间，EG 的掺入，导致 Seebeck 系数降低。在 5.0wt% B-CNTs 基础上加入高电导率的 EG，使电子在高温端和低温端累积，温度引发载流子激发，导致载流子浓度增加，以电子为主的载流子迁移率下降，导致 Seebeck 系数降低^[13]，其表现为负值，呈 n 型半导体导电，其公式如下：

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2)$$

式中： k_B 和 h 分别为玻尔兹曼常数和普朗克常数； m^* 为载流子的有效质量； n 表示电荷载流子式浓度。

水泥基复合材料在 70℃ 时取得最大 Seebeck 系数绝对值，其公式如下，计算水泥基复合材料费米能级附近的电子态密度。当 EG 含量为 5.0wt%、7.0wt% 和 10.0wt% 时，EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料估算值为 0.0475 eV、0.045 eV 和 0.044 eV。

$$E_g = 2eT_{max} S_{max} \quad (3)$$

式中： E_g 为电子态密度； T_{max} 为水泥试样温度最大值； S_{max} 为水泥试样最大 Seebeck 绝对值。

图 7 为 EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料电导率随温度变化关系。在固定 5.0wt% B-CNTs 的基础上分别加入 0.0wt%、5.0wt%、7.0wt% 和 10.0wt% 的 EG，水泥基复合材料的电导率逐渐增加，分别为 0.13、0.70、1.79 和 3.62 S/cm。电导率提升的主要原因是 EG 的掺入，高结晶度的 EG 与 B-CNTs 多尺度混杂，实现协同作用，形成了一个良

好的导电网络，从而使水泥基复合材料的电导率得到强化^[21]，并且 EG-B-CNTs/水泥复合材料的导电性能介于半导体材料($10^{-9}\sim 10^4\text{S}/\text{cm}$)中。

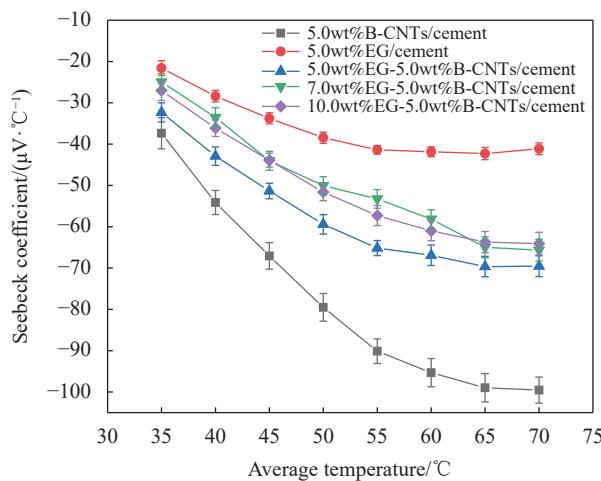


图 6 不同 EG 含量的 EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料的 Seebeck 系数随温度变化关系

Fig. 6 Variation of Seebeck coefficient with temperature for EG-5.0wt% B-CNTs/cement composites with different EG contents

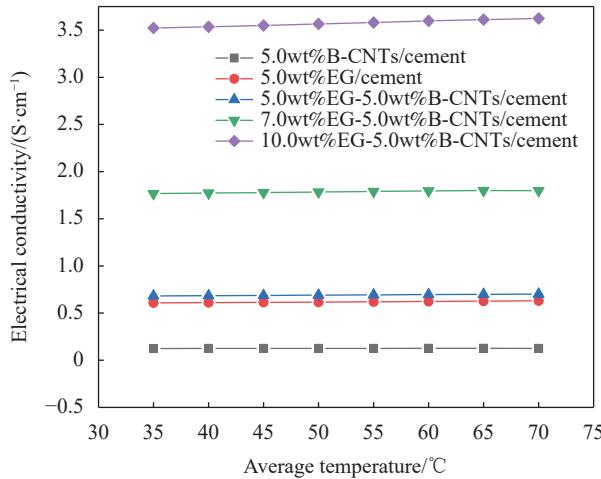


图 7 不同 EG 含量的 EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料电导率随温度变化关系

Fig. 7 Temperature dependence of electrical conductivity of EG-5.0wt% B-CNTs/cement composites with different EG contents

图 8 为 EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料功率因数随温度变化关系。在 5.0wt% B-CNTs 基础上添加 EG 含量为 0.0wt%、5.0wt%、7.0wt% 和 10.0wt% 的水泥基复合材料的功率因数分别为 0.13、0.34、0.78 和 $1.49 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{°C}^{-2}$ 。相比于 5.0wt% B-CNTs 水泥基复合材料功率因数提升 10 倍多。在 5.0wt% B-CNTs 基础上添加 EG 制备的水泥基复合材料显著提升了热电功率因数，主要是 Seebeck 系数和电

导率的协同作用，在减缓 Seebeck 系数降低的基础上提高电导率，从而提升热电性能，其随温度的变化关系与 Seebeck 系数的变化关系相似，随温度的升高而增加。

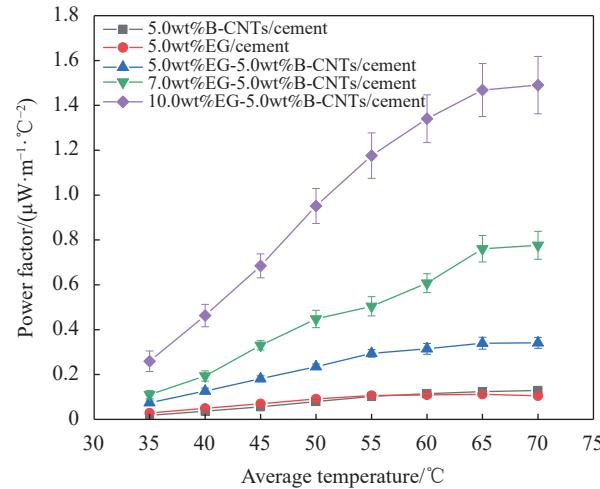


图 8 不同 EG 含量的 EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料的功率因数随温度变化关系

Fig. 8 Relationship between power factor and temperature of EG-5.0wt% B-CNTs/cement composites with different EG contents

为进一步促进热电水泥基复合材料在未来的实际应用，在水泥基复合材料最佳热电性能的基础上，有必要探讨环境温度、湿度对 10.0wt% EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料力学及热电性能的影响，为未来应用提供一定的理论基础。

2.4 10.0wt%EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料冻融循环后微观结构

图 9 为冻融循环次数为 0、5、15、25 和 35 次的 10.0wt%EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料的微观结构变化的 SEM 图像。从图 9(a) 观察到，未冻融循环的 10.0wt%EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料观察到少许微裂纹，B-CNTs 与 EG 存在于水泥中，与水化产物之间有效结合，减少了水泥基体与功能填料的间距，形成良好的导电网络。图 9(b)~图 9(e) 为经过 5、15、25 和 35 次冻融循环处理的水泥基复合材料 SEM 图像。经过冻融循环处理的水泥基复合材料上出现了大量的针棒状产物，可能是冻融循环条件下，未水化完全的硫铝酸盐水泥释放出其中的铝离子和硫酸根离子，这些离子随后透过毛细孔隙和微小的裂纹与水中的钙离子和氢氧根离子结合，形成缠绕在一起的针状晶体钙矾石，这些晶体的生成会减弱水化产物之间的相互连接^[24]。在冻胀压力、渗透压力等作用下，

水泥基复合材料会出现微小裂纹。裂纹的增加使钙矾石由细长的针状逐渐结合形成大量具有良好结晶性的簇针状^[24]。冻融循环次数的增加，

10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料中孔隙、裂纹增多，水泥基体内部孔隙和裂纹逐渐贯通，影响水泥基复合材料的力学性能^[25-26]。

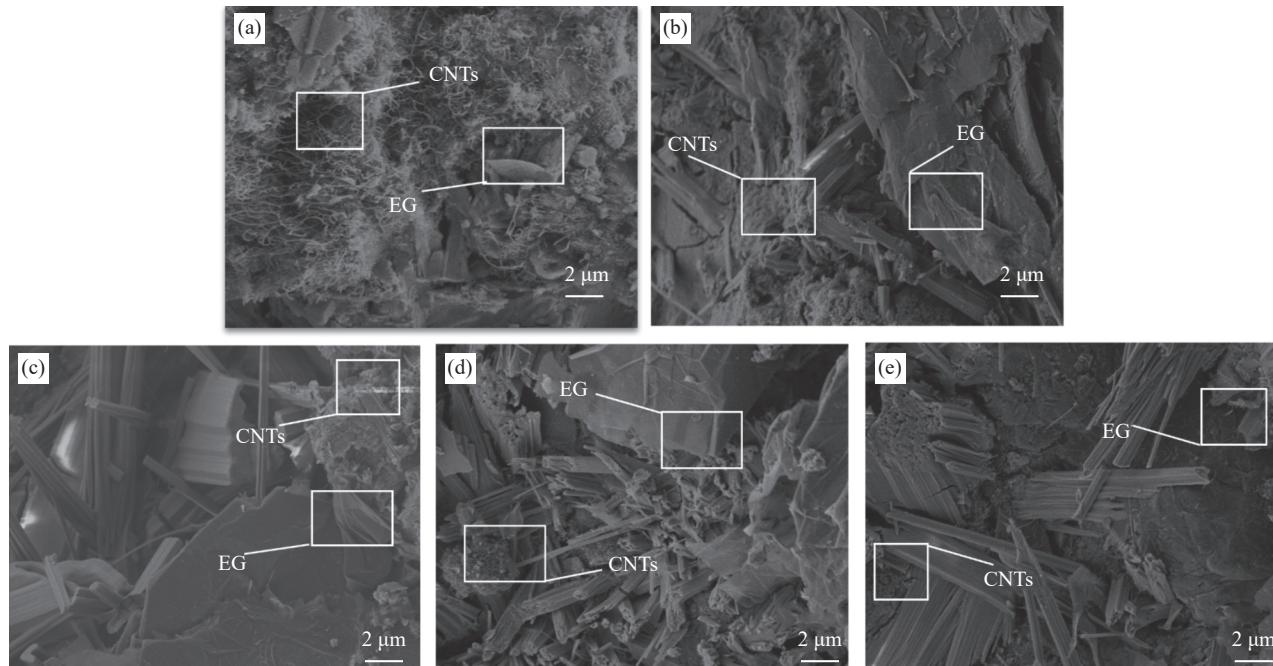


图 9 不同冻融循环次数的 10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料的 SEM 图像: (a) 0 次; (b) 5 次; (c) 15 次; (d) 25 次; (e) 35 次

Fig. 9 SEM images of 10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/cement composites with different numbers of freeze-thaw cycle:
(a) 0 times; (b) 5 times; (c) 15 times; (d) 25 times; (e) 35 times

2.5 10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料冻融循环后力学性能

图 10 为 10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料冻融循环 0、5、15、25、35 次后抗压强度测试的破碎形态变化。冻融循环 0 次与 5 次的试件在测试起初没有太大声音，棱角基本完整。随着持续加压，试样分别在 65.36 MPa、57.60 MPa 压力时被压碎脱落。冻融循环 15 次的水泥试样在受压过程中变化较快，在 43.65 MPa 压力时被压碎脱落，持续时间更短。冻融循环 35 次的水泥试块在 38.85 MPa 的压力时破碎，水泥试样破坏断面出现了明显的微裂纹，水结冰导致毛细孔膨胀，水泥基体结构产生无法恢复的裂纹，内部的微观裂纹逐渐蔓延水泥基体表面，破碎程度大，但破坏特征较柔和。图 11(a) 为 10.0wt%EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料抗压强度与冻融循环的变化关系。可以观察到，水泥复合材料抗压强度下降但下降趋势减缓，可能是 CNTs 作为增强相，其填充和桥接作用对水泥基复合材料的微观结构起到强化作用^[27]。纳米级的 CNTs 能够填充水泥基体中的部分凝胶孔和毛细孔，降低了水泥基复

合材料的缺陷，阻碍了裂缝的生成和扩展。CNTs 分散在水泥试样中，穿插在水泥基复合材料的每一个面，在进行抗压实验时，试样破坏时要拔出穿过断裂面的 CNTs，会消耗能量并增大荷载^[28]。因此，CNTs 可抑制水泥基复合材料抗压强度的损伤。由于实验样品的尺寸较小，使水泥基复合材料抗压强度测量数值较高^[22]。如图 11(b) 所示，随着冻融循环次数的增加，10.0wt%EG-5.0wt% B-CNTs/水泥复合材料的孔隙率逐渐增大，冻融循环对水泥基体孔隙结构的变化影响显著。

图 12 为水泥基复合材料冻融循环过程示意图。水泥基复合材料冻融循环破坏机制为未水化的水泥、孔隙内剩余的水分和空气之间将会处于固-液-气三相平衡状态^[29]。当水泥基复合材料经历冻融循环后，这个平衡状态会被破坏。随着温度的降低，水泥基体孔隙内的水分会结冰，从而使固-液-气平衡状态变为固-固-气，由于渗透压力、结晶压力等因素孔隙会发生膨胀，水泥孔隙的形态变动；温度升高时，试样内的冰重新变为液态水，并渗入到未饱和的孔隙结构中，使内部孔隙数量增加，孔隙数量与应力呈正相关，当所产生的压

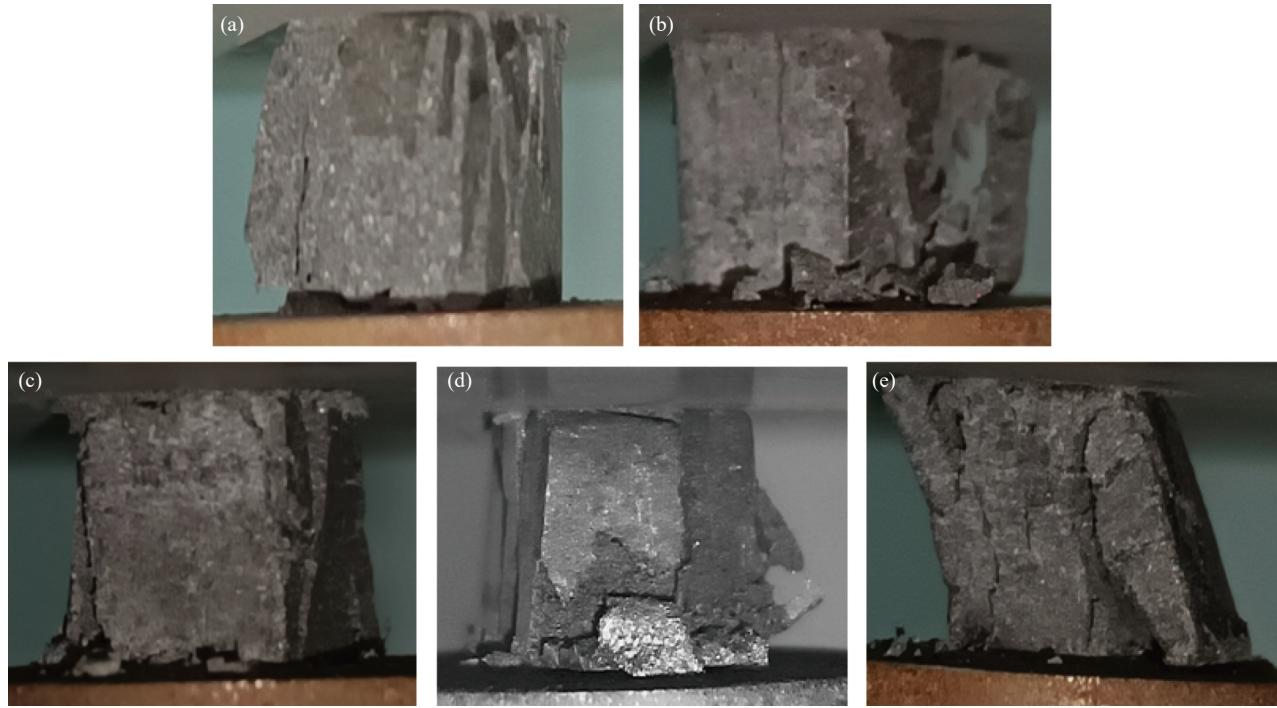


图 10 不同冻融循环次数的 10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料进行抗压强度测试的破碎形态：
(a) 0 次; (b) 5 次; (c) 15 次; (d) 25 次; (e) 35 次

Fig. 10 Crushing morphology of 10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/cement composites with different numbers of freeze-thaw cycles for compressive strength testing: (a) 0 times; (b) 5 times; (c) 15 times; (d) 25 times; (e) 35 times

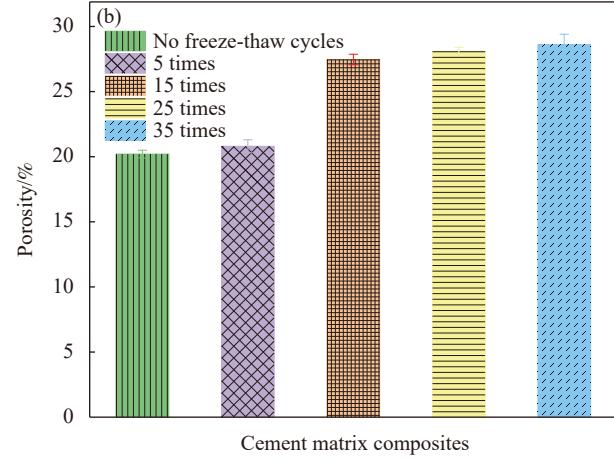
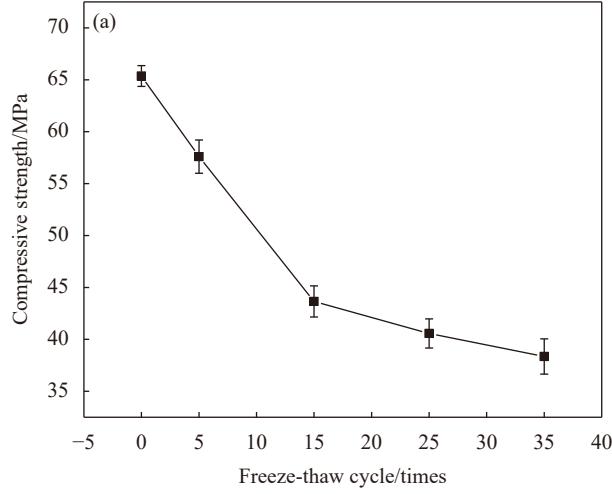


图 11 10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料的抗压强度 (a) 和孔隙率 (b) 与冻融循环次数的关系

Fig. 11 Relationship between the compressive strength (a) and porosity (b) of 10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/cement composites with the number of freeze-thaw cycles

缩应力增加到超出其应力极限值时，水泥基复合材料因冻融循环而造成水泥抗压强度损坏。

2.6 10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料冻融循环后热电性能

图 13(a) 为不同冻融循环次数的 10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料的 Seebeck 系数随温

度的变化关系。可知，随着冻融循环次数的增加，水泥基复合材料 Seebeck 系数呈现先增加后减少的趋势。未冻融循环的水泥基复合材料在 70°C 时取得最大 Seebeck 系数绝对值，其为 64.0 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 。冻融次数为 5、15 和 25 次时，水泥基复合材料的 Seebeck 系数绝对值增加，其值分别为 66.4、71.5

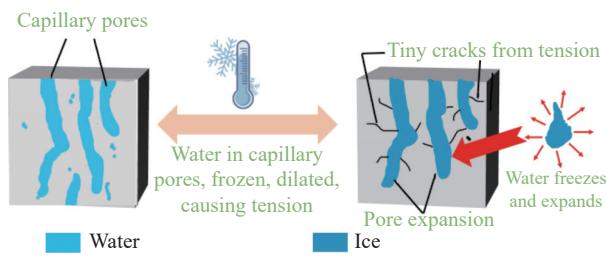


图 12 水泥基复合材料冻融循环过程示意图

Fig. 12 Schematic diagram of the freeze-thaw cycle process of cement matrix composites

和 $64.7 \mu\text{V}/\text{°C}$ 。Seebeck 系数绝对值增加，主要原因是：(1) 冻融循环导致孔隙增加，引入了固-固界面，包括 CNTs/水泥界面、EG/水泥界面、EG/CNTs 界面及微尺寸裂纹，同时水分的存在引入液-固界面。这些缺陷界面在载流子运动方向上形成能量势垒^[30]，进而散射了低能量的电子载流子，增强了 Seebeck 系数；(2) 水分中的 OH^- 对热梯度

的感应灵敏^[31]，在温度梯度作用下，孔隙中的 OH^- 可以较快地从水泥试样的热端迁移到冷端，导致水泥基复合材料两端的热电势增加，从而产生 Seebeck 效应^[32-33]。但当冻融次数为 35 次时，水泥基复合材料的 Seebeck 系数绝对值降低，为 $49.5 \mu\text{V}/\text{°C}$ ，可能是 10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料中存在的液-固界面，如水/EG 界面、水/B-CNTs 界面、水/水泥界面。随着测试温度的升高，含水率会降低，含水率的降低会减少液-固界面的数量，界面变化对 Seebeck 效应的影响大于冻融循环所带来的微裂纹增加所产生的影响^[1, 18]，使水泥试样内部界面的载流子散射强度弱化，从而降低了材料的 Seebeck 效应^[20]。

图 13(b) 为不同冻融循环次数的 10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料的电导率随温度的变化关系。随着温度升高，不同冻融次数下的水泥

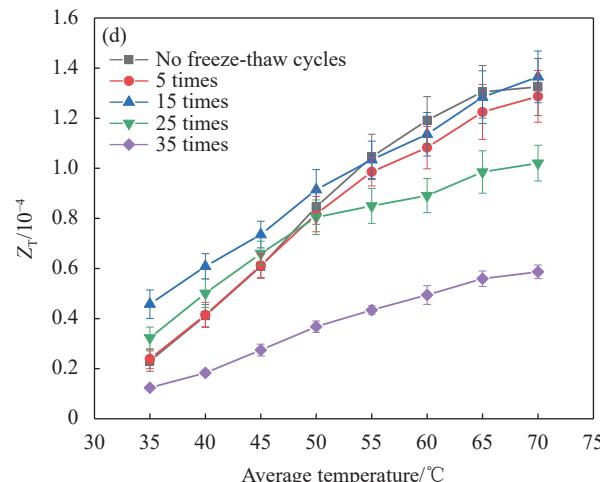
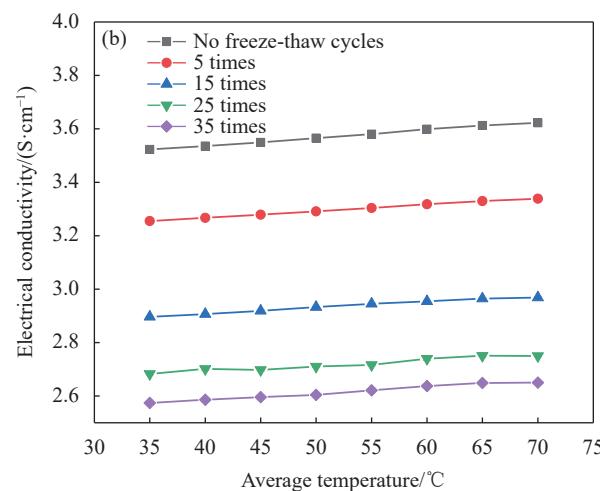
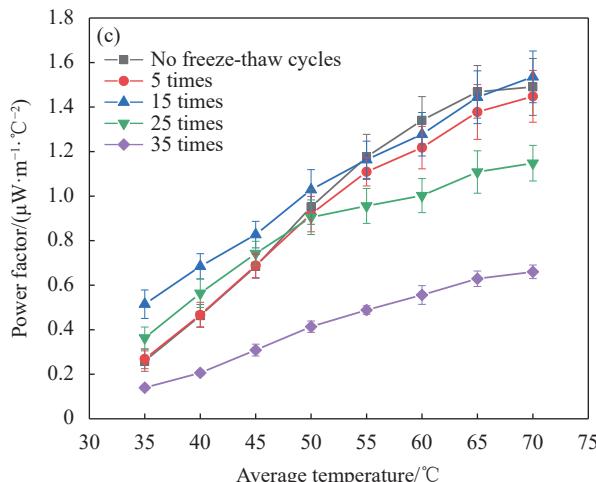
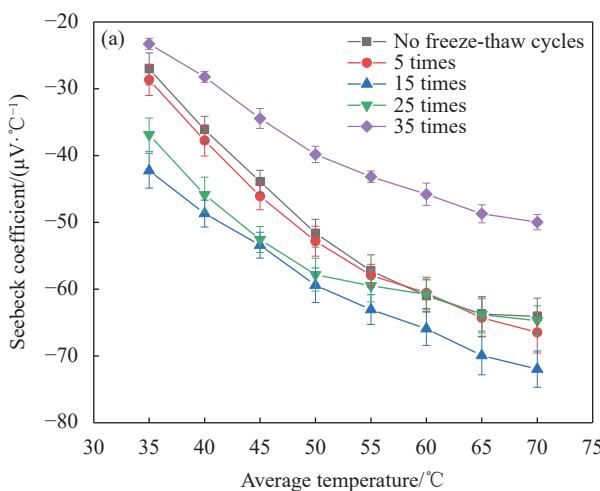
图 13 10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料的热电性能与冻融循环的关系：(a) Seebeck 系数；(b) 电导率；(c) 功率因数；(d) 最佳优值 (Z_T)

Fig. 13 Relationship between thermoelectric properties of 10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/cement composites and freeze-thaw cycles:

(a) Seebeck coefficient; (b) Conductivity; (c) Power factor; (d) Optimum value (Z_T)

基复合材料的电导率均逐渐增大，是由于温度的增加改变水泥基体内部载流子的运动，电子随温度升高而运动加剧，进而影响了电导率的变化^[34]。不同冻融循环次数的水泥基复合材料电导率在70℃时均取得最大值。随着冻融循环次数增加，水泥基复合材料的电导率降低。冻融循环次数为0、5、15、25和35次时，水泥基复合材料电导率分别为3.62、3.34、2.98、2.75和2.65 S/cm。电导率降低，主要原因是冻融循环后的水泥基复合材料在结晶压力和渗透压力的作用下毛细孔膨胀和形成微裂缝，产生固-固界面，如B-CNTs/水泥界面、EG/水泥界面、EG/B-CNTs界面、微尺寸裂纹。水分的存在形成的液-固界面，如水/EG界面、水/B-CNTs界面、水/水泥界面，功能填料表面的水膜阻碍了导电材料之间的相互搭接，导致水泥基体内部载流子散射增加，电导率降低^[20, 35]，与Wei等^[18, 20]研究一致。但相关研究表明，水分的存在也会增加电导率，2004年，Cao等^[17]研究了水分在水泥基复合材料Seebeck效应中的作用，认为水分中丰富的离子会提高水泥基复合材料的导电性。2019年，赵树青等^[36]研究含水量对碳纤维水泥砂浆导电性能影响。研究表明，含水量越小时，碳纤维水泥砂浆电阻值越大，此时，电极化现象占主导地位。2019年，Wang等^[37]研究发现降低水泥基复合材料中的水量会导致电阻的增加，其导电网络由完全或部分充满水的毛细管孔或空隙组成和由连接的多壁碳纳米管(MWCNTs)或部分连接的MWCNTs组成，它们被空隙或基质隔开，负责电子传导。以上不同的结论考虑与功能填料的渗透阈值有关，导致水分对水泥基复合材料电导率影响没有统一论。

图13(c)为不同冻融循环次数的10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料的功率因数随温度的变化关系。可知，不同冻融循环次数的水泥基复合材料在35~70℃测试范围内的功率因数随温度的升高而增加。未冻融循环的水泥基复合材料的功率因数在70℃时取得最大值，为1.49 μW·m⁻¹·°C⁻²。当冻融循环15次时，水泥基复合材料功率因数为1.54 μW·m⁻¹·°C⁻²，功率因数具有一定提升，主要归因于Seebeck系数的增加。当冻融循环5、25和35次时，水泥基复合材料功率因数分别为1.45、1.15和0.66 μW·m⁻¹·°C⁻²，功率因数均下降。水泥基复合材料热电功率因数受Seebeck系数和

电导率的共同作用。

图13(d)为不同冻融循环次数的10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料热电优值(Z_T)随温度的变化关系。随着温度的升高，10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料的 Z_T 值逐渐提升。测得10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥基复合材料的热导率为3.849 W·m⁻¹·°C⁻¹，不同冻融循环的水泥基复合材料的热导率近似为3.849 W·m⁻¹·°C⁻¹。未冻融循环的水泥基复合材料在70℃时取得最高 Z_T 值，为1.32×10⁻⁴。冻融循环次数为5、15、25和35时，10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料最高 Z_T 值分别为1.29×10⁻⁴、1.37×10⁻⁴、1.02×10⁻⁴和0.59×10⁻⁴。当冻融循环次数为15次时，水泥基复合材料在70℃时的 Z_T 值有提升。

热电水泥基复合材料利用其两端之间的温差产生电势差，考虑到建筑物周围有足够的空间及本身的热量可容纳串联的许多热电元件，可以将其用作电力，应用于实际生活。计算热电水泥基复合材料单位面积内的输出功率和热电转换效率^[38-40]，其计算公式如下：

$$P = \frac{S^2(T_H - T_C)^2}{4R} = \frac{S^2(T_H - T_C)^2}{4(l/\sigma s)} \quad (4)$$

$$P_{sm} = \frac{P}{A_t} \quad (5)$$

$$\eta_{max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + Z_T} - 1}{\sqrt{1 + Z_T} + T_C/T_H} \quad (6)$$

其中： S 为Seebeck系数； T_H 为水泥试样热端温度； T_C 为水泥试样冷端温度； P_{sm} 为单位面积内的输出功率； A_t 为水泥顶部的面积； l 为试样长度； σ 为电导率； s 为横截面积。

当冻融循环为15次时，10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料的 Z_T 值最高。如图14所示，当冷端温度为35℃，热端温度为70℃时，根据公式，得出10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料单位面积内的输出功率和热电转换效率为76.0 μW/m²和3.42×10⁻⁵。

图15为10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料冻融循环中的孔隙变化。温度降低，水泥基体结冰由外向内，冻胀压力逐渐增加，冰层破裂时释放的能量导致水泥孔隙增加^[24]。温度升高时，冰变为液态水渗入未饱和的孔隙结构。水泥基体因冻融循环而造成损坏，抗压强度下降。冻融循环使水泥基体内的界面缺陷密度增加，增加水泥

基体内部载流子散射，电导率变差。但冻融循环引入的固-固界面、液-固界面强化了 Seebeck 效应^[30,34]。因此，随着冻融循环的增加，Seebeck 系数和电导率影响水泥基复合材料的热电性能，少许冻融循环对于热电性能的提升具有积极意义。

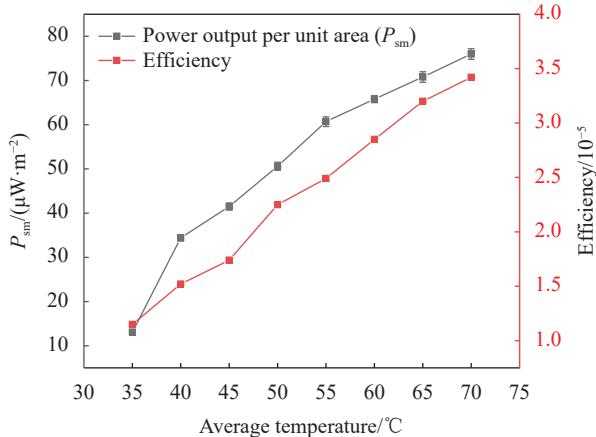


图 14 冻融循环 15 次的 10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料单位面积内的输出功率和热电转换效率与高温端温度的变化关系

Fig. 14 Variation of output power and thermoelectric conversion efficiency per square meter versus high temperature end temperature for 10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/cement composites with 15 freeze-thaw cycles

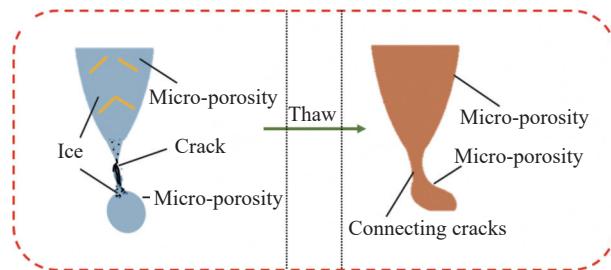


图 15 10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料在冻融循环中的孔隙变形行为

Fig. 15 Pore deformation behavior of 10.0wt%EG-5.0wt% B-CNTs/cement composites during freeze-thaw cycles

3 结论

(1) 随着膨胀石墨(EG)的掺入，高导电的EG与硼掺杂碳纳米管(B-CNTs)多尺度混杂，水泥基复合材料的电导率提高，温度引发载流子激发，载流子浓度增加导致 Seebeck 系数降低，但整体强化了 EG-B-CNTs/水泥复合材料的热电性能。10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料电导率达到 3.62 S/cm，Seebeck 系数绝对值为 64.1 $\mu\text{V}/\text{°C}$ ，热电功率因数为 $1.49 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-2}$ ，热电功率因数为未添加 EG 的水泥基复合材料的 10 倍多。

(2) 冻融循环后的水泥基复合材料不仅导致孔

隙和裂纹增加，水分的存在也会影响水泥基复合材料的热电性能。随着冻融循环次数的增加，10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料的 Seebeck 系数呈现先增大后减少的趋势，电导率逐渐降低。

(3) 随着冻融循环次数增加，10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料抗压强度降低，在冻融循环 35 次时，抗压强度为 38.85 MPa。当冻融循环 15 次时，10.0wt%EG-5.0wt%B-CNTs/水泥复合材料的热电性能提升，电导率为 2.98 S/cm，Seebeck 系数绝对值为 $71.5 \mu\text{V}/\text{°C}$ ，为 n 型半导体，在 70°C 时取得最高热电优值 (Z_T) 为 1.37×10^{-4} ，相比于未冻融循环的水泥基复合材料的 Z_T 值有所提升，其单位面积内的输出功率和热电转换效率分别为 $76.0 \mu\text{W}/\text{m}^2$ 和 3.42×10^{-5} 。

参考文献：

- [1] 崔一纬, 魏亚. 水泥基复合材料热电效应综述: 机制、材料、影响因素及应用[J]. 复合材料学报, 2020, 37(9): 2077-2093.
- [2] CUI Yiwei, WEI Ya. A review of the thermoelectric effect of cement matrix composites: Mechanisms, materials, influencing factors and applications[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2077-2093(in Chinese).
- [3] HAN B, DING S, WANG J, et al. Nano-engineered cementitious composites: Principles and practices[M]. Dalian: Nano-Engineered Cementitious Composites: Principles and Practices, 2018: 1-10.
- [4] JI T, ZHANG X, LI W. Enhanced thermoelectric effect of cement composite by addition of metallic oxide nano-powders for energy harvesting in buildings[J]. Construction and Building Materials, 2016, 115: 576-581.
- [5] YANG L, CHEN Z G, DARGUSCH M S, et al. High performance thermoelectric materials: Progress and their applications[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(6): 1701797.
- [6] FAN Yucheng, FENG Chuang. Current status and prospects of thermoelectric cement matrix composites[J]. Material Review, 2023(17): 1-51.
- [7] HAN B, ZHANG L, OU J. Smart and multifunctional concrete toward sustainable infrastructures[M]. Singapore: Springer, 2017: 10-15.
- [8] SINGH V P, KUMAR M, SRIVASTAVA R S, et al. Thermoelectric energy harvesting using cement-based composites: A review[J]. Materials Today Energy, 2021, 21(3-4): 100714.
- [9] JALDURGAM F F, AHMAD Z, TOUATI F. Low-toxic, earth-

- abundant nanostructured materials for thermoelectric applications[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(4): 895.
- [9] SUN M, LI Z, MAO Q, et al. Study on the hole conduction phenomenon in carbon fiber-reinforced concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 1998, 28(4): 549-554.
- [10] WEN S, CHUNG D D L. Erratum to "Seebeck effect in carbon fiber reinforced cement"[J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(12): 2341-2342.
- [11] ZUO J, YAO W, WU K. Seebeck effect and mechanical properties of carbon nanotube-carbon fiber/cement nanocomposites[J]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2015, 23(5): 383-391.
- [12] WEI J, ZHAO L, ZHANG Q, et al. Enhanced thermoelectric properties of cement-based composites with expanded graphite for climate adaptation and large-scale energy harvesting[J]. *Energy and Buildings*, 2018, 159: 66-74.
- [13] WEI J, FAN Y, ZHAO L, et al. Thermoelectric properties of carbon nanotube reinforced cement-based composites fabricated by compression shear[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(6): 5829-5833.
- [14] 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.
- [15] WEI J, MIAO Z, WANG Y, et al. Boosting power factor of thermoelectric cementitious composites by a unique CNT pretreatment process with low carbon content[J]. *Energy and Buildings*, 2022, 254: 111671.
- [16] LI Y, ZHAI Y, LIU X, et al. Research on fractal characteristics and energy dissipation of concrete suffered freeze-thaw cycle action and impact loading[J]. *Materials*, 2019, 12(16): 2585.
- [17] CAO J, CHUNG D. Role of moisture in the Seebeck effect in cement-based materials[J]. *Cement & Concrete Research*, 2005, 35(4): 810-812.
- [18] 魏剑, 薛飞, 王佳敏, 等. 低温循环载荷对碳纤维增强硫铝酸盐水泥基复合材料热电性能的影响研究[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(11): 3503-3509.
- WEI Jian, XUE Fei, WANG Jiamin, et al. Study on the effect of low temperature cyclic loading on the thermoelectric properties of carbon fiber reinforced sulfoaluminate cement matrix composites[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(11): 3503-3509(in Chinese).
- [19] WEI J, WANG Y, LI X, et al. Effect of porosity and crack on the thermoelectric properties of expanded graphite/carbon fiber reinforced cement-based composite[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(89): 6885-6893.
- [20] WEI J, ZHANG Q, ZHAO L, et al. Effect of moisture on the thermoelectric properties in expanded graphite/carbon fiber cement composites[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(14): 10763-10769.
- [21] WEI J, ZHAO L L, HAO L. Enhanced thermoelectric properties of cement-based composites with expanded graphite for climate adaptation and large-scale energy harvesting[J]. *Energy & Buildings*, 2018, 159: 66-74.
- [22] 张坤, 王毅红, 卜永红, 等. 尺寸效应对生土立方体试件抗压强度的影响[J]. *兰州理工大学学报*, 2021, 47(2): 107-112.
- ZHANG Kun, WANG Yihong, BU Yonghong, et al. Effect of dimensional effect on compressive strength of raw soil cubic specimens[J]. *Journal of Lanzhou University of Technology*, 2021, 47(2): 107-112(in Chinese).
- [23] HOU Z, XIAO Y, ZHAO L D. Investigation on carrier mobility when comparing nanostructures and bands manipulation[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(24): 12741-12747.
- [24] 王峰. 硫酸盐侵蚀与冻融循环耦合作用下碳纳米管混凝土力学性能及损伤机理研究[D]. 西安: 长安大学, 2020.
- WANG Feng. Mechanical properties and damage mechanism of carbon nanotube concrete under the coupling effect of sulfate erosion and freeze-thaw cycles[D]. Xi'an: Chang'an University, 2020(in Chinese).
- [25] DING S, XIANG Y, NI Y Q, et al. In-situ synthesizing carbon nanotubes on cement to develop self-sensing cementitious composites for smart high-speed rail infrastructures[J]. *Nano Today*, 2022, 43: 101438.
- [26] WANG H, SUN Q. Effect of freeze-thaw damage at curing time on mechanical properties of polyurethane concrete[J]. *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures*, 2022, 18(5): 772-792.
- [27] WANG X G, RHEE I, WANG Y, et al. Compressive strength, chloride permeability, and freeze-thaw resistance of MWNT concretes under different chemical treatments[J]. *The Scientific World Journal*, 2014, 2014: 572102.
- [28] 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. Study on the durability and mechanical properties of carbon nanotube cement matrix composites[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(5): 1497-1502(in Chinese).
- [29] 张誉. 混凝土结构耐久性概论[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2003: 25-40.
- ZHANG Yu. Introduction to the durability of concrete structures[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2003: 25-40(in Chinese).
- [30] FAN W, ZHANG Y, GUO C Y, et al. Toward high thermoelectric performance for polypyrrole composites by

- dynamic 3-phase interfacial electropolymerization and chemical doping of carbon nanotubes[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 183(20): 107794.
- [31] VIGOLO D, BUZZACCARO S, PIAZZA R. Thermophoresis and thermoelectricity in surfactant solutions[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2010, 26(11): 7792-7801.
- [32] CUI Y, WEI Y. Mixed "ionic-electronic" thermoelectric effect of reduced graphene oxide reinforced cement-based composites[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 128: 104442.
- [33] WEI J, LI X T, WANG Y, et al. Record high thermoelectric performance of expanded graphite/carbon fiber cement composites enhanced by ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide for building energy harvesting[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(10): 3682-3691.
- [34] 薛飞. 环境载荷对膨胀石墨/碳纤维增强水泥基复合材料热电性能的影响研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
XUE Fei. Study on the effect of environmental loading on the thermoelectric properties of expanded graphite/carbon fiber reinforced cement matrix composites[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018(in Chinese).
- [35] LIU M, QIN X Y. Enhanced thermoelectric performance through energy-filtering effects in nanocomposites dis-persed with metallic particles[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(13): 16631.
- [36] 赵树青, 董春晖, 宋元金. 含水量对碳纤维水泥砂浆导电性能影响的试验研究[J]. 公路, 2020, 65(10): 303-305.
ZHAO Shuqing, DONG Chunhui, SONG Yuanjin. Experimental study on the effect of water content on the electrical conductivity of carbon fiber cement mortar[J]. Highway, 2020, 65(10): 303-305(in Chinese).
- [37] WANG Y, ZHAO X, ZHAO Y. Piezoresistivity of cement matrix composites incorporating multiwalled carbon nanotubes due to moisture variation[J]. *Advances in Civil Engineering*, 2020, 2020: 5476092.
- [38] WEI J, WANG Y, LI X, et al. Dramatically improved thermoelectric properties by defect engineering in cement-based composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(3): 3919-3929.
- [39] GAURAV K, PANDEY S K. Efficiency calculation of a thermoelectric generator for investigating the applicability of various thermoelectric materials[J]. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2017, 9(1): 014701.
- [40] GHOSH S, HARISH S, ROCKY K A, et al. Graphene enhanced thermoelectric properties of cement-based composites for building energy harvesting[J]. *Energy and Buildings*, 2019, 202(11): 109419.