

面向海工结构阴极防护用纳米水泥基热电复合材料制备及其温差自供能性

袁士柯 罗健林 高乙博 滕飞 张纪刚 刘昂 张立卿

Preparation of nano-modified cement-based thermoelectric composite and its self-power supply behaviors engineered cathodic protection for offshore structure

YUAN Shike, LUO Jianlin, GAO Yibo, TENG Fei, ZHANG Jigang, LIU Ang, ZHANG Liqing

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231103.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

用于超级电容器的还原氧化石墨烯/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 复合材料的电化学性能

Electrochemical properties of reduced graphene oxide/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ composites for supercapacitors

复合材料学报. 2018, 35(5): 1260–1268 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170620.001>

Au–Pt纳米颗粒/石墨烯–纤维素微纤维复合电极的制备与电化学性能

Preparation and electrochemical performance of Au–Pt nanoparticles/graphene–cellulose microfiber composite electrodes

复合材料学报. 2021, 38(7): 2274–2283 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200928.005>

静电纺PMMA/EVOH– SO_3Li 锂离子电池隔膜复合材料的制备及性能

Preparation and properties of PMMA/EVOH– SO_3Li Li-ion battery separator composite by electrospinning

复合材料学报. 2018, 35(3): 477–484 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170608.004>

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ –碳纳米管–还原氧化石墨烯复合材料的制备及电化学性能

Preparation and electrochemical properties of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ –carbon nanotubes–reduced graphene oxide composites

复合材料学报. 2018, 35(7): 1921–1929 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171018.002>

三维多级孔石墨烯/聚苯胺复合材料的制备及电化学性能

Preparation and electrochemical performance of 3D hierarchical porous graphene/polyaniline composites

复合材料学报. 2019, 36(7): 1591–1600 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181017.001>

混合氨–碱沉淀剂制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /还原氧化石墨烯复合材料及其电化学性能

Ammonia–alkali mixed precipitant route for preparation of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /reduced graphene oxide composites and electrochemical performance

复合材料学报. 2017, 34(7): 1589–1595 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161013.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20231103.003

面向海工结构阴极防护用纳米水泥基热电复合材料制备及其温差自供能性



分享本文

袁士柯¹, 罗健林^{*1,2}, 高乙博¹, 滕飞¹, 张纪刚^{1,2}, 刘昂^{1,2}, 张立卿³

(1. 青岛理工大学 土木工程学院, 青岛 266520; 2. 海洋混凝土教育部工程研究中心, 青岛 266520;

3. 华东交通大学 土木工程学院, 南昌 330013)

摘要: 经略海洋及双碳背景下, 用阴极防护 (CP) 技术提升海工结构服役寿命具有重要意义, 然而需外加电源额外驱动。为此本文先用水热法合成纳米二氧化锰 (nMnO_2), 然后与碳纳米管 (CNTs) 复掺水泥砂浆体系中, 制备纳米水泥基热电复合材料 (NTEC); 最后将 20 个 NTEC 串联成 1 套热电发电模块, 并结合电化学方法综合评价基于温差发电的 NTEC 热电模块直接用作海工结构钢筋 CP 系统电流供给源的可行性。结果表明: 复掺有 0.2wt% CNTs 与 5.0wt% nMnO_2 的 NTEC 试件的热电系数、热电功率因数可分别达 $3\,612\,\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 和 $301.4\,\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-2}$, 本征力学强度与耐久抗渗性得到保障; 施加基于 NTEC 温差发电的 CP, 钢筋的腐蚀电位正移, 腐蚀概率显著降低; 施加基于 NTEC 热电模块的 CP 后能使钢筋腐蚀电流密度降低 3 个数量级, 腐蚀电荷转移得到了抑制, 腐蚀速率大为降低, 实现海工结构钢筋 CP 的自供能, 同时保障了其用作保护层的强度与耐久性。

关键词: 海工结构; 阴极防护自供能; 纳米水泥基热电复合材料; 温差发电性能; 电化学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)05-2662-12

Preparation of nano-modified cement-based thermoelectric composite and its self-power supply behaviors engineered cathodic protection for offshore structure

YUAN Shike¹, LUO Jianlin^{*1,2}, GAO Yibo¹, TENG Fei¹, ZHANG Jigang^{1,2}, LIU Ang^{1,2}, ZHANG Liqing³

(1. School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China; 2. Marine Environmental Concrete Technology Engineering Research Center of Ministry of Education, Qingdao 266520, China; 3. School of Civil Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Under the background of strategic ocean and double-carbon, it is important to use cathodic protection (CP) technology to enhance the service life of offshore structures. However, it requires additional power supply for extra drive. Here, nano-size nMnO_2 was synthesized by hydrothermal method, and then was mixed into cement mortar along with carbon nanotubes (CNTs) to prepare nano-modified cement-based thermoelectric composites (NTEC). 20 NTECs were connected in series to form a set of thermoelectric power generation module, and combined with electrochemical methods to comprehensively evaluate the feasibility of NTEC thermoelectric module based on differential temperature power generation directly serving as a current supply source for the reinforcement CP system of offshore structure. Results show that: The thermoelectric coefficient and thermoelectric power

收稿日期: 2023-07-31; 修回日期: 2023-09-24; 录用日期: 2023-10-26; 网络首发时间: 2023-11-06 09:18:34

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231103.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (51878364); 山东省自然科学基金 (ZR2023ME011); 中建八局横向合作项目 (JM20191030; B2-2022-0253; B2-2022-0048; B2-2023-0014); 国家 111 计划、省高峰学科资助
National Natural Science Foundation of China (51878364); Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2023ME011); Cooperation Project of China Construction Eight Division (JM20191030; B2-2022-0253; B2-2022-0048; B2-2023-0014); National 111 Program, Provincial Peak Discipline Funding

通信作者: 罗健林, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为复合材料与结构 E-mail: lawjanelim@qut.edu.cn

引用格式: 袁士柯, 罗健林, 高乙博, 等. 面向海工结构阴极防护用纳米水泥基热电复合材料制备及其温差自供能性 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(5): 2662-2673.

YUAN Shike, LUO Jianlin, GAO Yibo, et al. Preparation of nano-modified cement-based thermoelectric composite and its self-power supply behaviors engineered cathodic protection for offshore structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(5): 2662-2673(in Chinese).

factor of NTEC specimens doped with 0.2wt%CNTs and 5.0wt%nMnO₂ can be up to 3 612 μV/°C, and 301.4 μW·m⁻¹·°C⁻², respectively. The intrinsic mechanical strength and anti-permeability are accordingly guaranteed. Applying the CP based on the temperature difference power generation of NTEC, the corrosion potential of the reinforcement bar positively shifts, and the probability of corrosion is significantly reduced. Applying the CP based on the NTEC thermoelectric module the corrosion current density of the reinforcement is reduced by 3 orders of magnitude, the corrosion charge transfer is suppressed, the corrosion rate is greatly reduced, the self-power supply of CP for reinforcement in offshore structures is realized, and its mechanical properties and durability are guaranteed when simultaneously serving as concrete cover.

Keywords: offshore structures; self-power supply for cathodic protection; nano-modified cementitious thermoelectric composites; temperature difference power generation performance; electrochemical properties

当今,几乎所有的工程建设都离不开钢筋混凝土材料,但由于水泥基材料带缺陷(裂缝)工作的特性,使钢筋混凝土结构在长期服役期间普遍存在钢筋腐蚀问题,尤其是各类海工结构^[1-3]。恶劣的海洋环境使氯盐等有害介质极易侵入混凝土结构内部,破坏钢筋表面钝化膜,进而导致钢筋锈蚀,降低服役寿命^[4-6]。阴极防护(CP)技术是国际公认的金属防腐技术,尤其适用于氯盐侵蚀引起孔隙液pH值下降,造成钢筋钝化膜失稳或破坏的情况,包括牺牲阳极的CP和外加电流的CP^[7]。由于混凝土材料较高的内阻,牺牲阳极产生的驱动电压较低,很难给结构提供有效的保护电流。外加电流的保护手段则具有驱动电压与保护电流连续可控,受混凝土电阻影响较小等优势^[8]。但是,在沿海及偏远地区,直流电源保护系统的架设及后期维护等问题限制了混凝土结构中钢筋CP方法的发展。

热电效应指的是材料内部载流子(空穴或电子)在温差梯度下发生定向迁移和扩散,自主实现热能和电能转化的现象^[9]。水泥基材料载流子含量低,价电子受到束缚,相应热电效应较弱。为了提高水泥基材料的热电性能,有学者将各类导电材料(如碳质材料^[10]、金属及金属氧化物^[11]等)掺入水泥基体系中,用以开发一种高热电转换效率的水泥基热电复合材料(TEC)^[12]。TEC的研发为CP提供了一种结构本征温差发电单元的思路,有望实现钢筋腐蚀防护电流的自供给,极大简化CP系统,降低运维成本。Wen等^[13]制备了一种溴插层修饰碳纤维水泥基复合材料(CFRC),热电系数(S)提高到21.2 μV/°C。碳纳米管(CNTs)的S可以达到100 μV/°C^[14]。Wei等^[10]在保证均匀分散的前提下,制备CNTs增强TEC(NTEC),复合材料的电导率(σ)提高到0.818 S/cm, S达到57.98 μV/°C。以CNTs为代表的碳质材料可以降低

基体电阻,但是S的量级还是较低,因此需要引入新的热电组分,纳米过渡金属氧化物因其量子约束效应及可调节的电子、声子传输性质,成为热电材料研究领域新的研究热点^[15-17]。Ji等^[15]、Li等^[18]分别利用纳米ZnO、Fe₂O₃、MnO₂(nMnO₂)将NTEC的S提高到了3 300、2 500和3 300 μV/°C,达到较高的量级。nMnO₂半导体是一种优异的热电材料,具有较大的禁带宽度,而nMnO₂可以引起量子约束效应,提高载流子在费米面附近的能量梯度,从而增大S^[19]。国内外学者通过不同的方法制备得到不同颗粒尺寸或不同薄膜厚度的β-MnO₂,发现随着颗粒尺寸或薄膜厚度的减小,β-MnO₂粉末的S增大,由此可推得相应水泥基材料的热电性能也将随之增强^[20-22]。虽然nMnO₂能显著增强水泥基材料的热电性能,但是由于水泥基体较高的电阻,使NTEC的热电转化效率并不高,产生的温差电流有限,而且,由于nMnO₂具有氧化性,可能会影响到水泥水化,不利于保障NTEC强度和耐久性。同时,目前的大多数研究还停留在NTEC的开发和热电效应的提升方面,很少有学者将NTEC作为温差发电模块和混凝土保护层,研究其用于海工结构钢筋CP的保护效果。

本文拟首先水热法制备nMnO₂,接着将CNTs与自制nMnO₂复掺入水泥基体中,利用nMnO₂大幅度提升复合材料的热电效应,通过CNTs降低水泥基体的内阻并保障水泥基体本征强度和抗渗耐久性,以期发挥两种填料的功能互补作用,开发一种高热电转化效率的NTEC。同时,利用NTEC组装温差发电模块为钢筋CP提供外加电源,通过电化学方法评价海工结构钢筋腐蚀防护效果。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

CNTs,购自江苏南京先锋纳米科技有限公司,

主要性能见表 1；硫酸锰 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 与过硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)，分析纯，均购自国药集团，用于制备 nMnO_2 ；聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)，分析纯，购自国药集团，用作 CNTs 的分散剂；快硬型硫

铝酸盐水泥 (425 型)，购自河北唐山北极熊建材有限公司；标准砂符合规范 GB/T 17671—2021 (ISO 法)^[23] 要求，购自厦门艾思欧标准砂有限公司；蒸馏水，自制。

表 1 碳纳米管 (CNTs) 的主要物理性能指标
Table 1 Main physical property indexes of carbon nanotubes (CNTs)

Diameter/nm	Length/ μm	Purity/%	Amorphous carbon/%	Specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Thermal conductivity/ $(\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1})$	Resistivity/ $(\Omega \cdot \text{cm})$
20-40	5-15	≥ 90	≤ 3	40-300	1.60	< 5

1.2 nMnO_2 的制备与晶体结构及形貌表征

采用水热合成法制备所需的纯相 nMnO_2 ，首先将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 按照 1 : 1.5 的质量比溶于 65 mL 去离子水中，磁力搅拌充分溶解后倒入配有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中，烘箱中 160℃ 加热反应 48 h 后取出冷却，冷却后的混合液高速离心、沉淀，用蒸馏水洗涤 5~6 次去除杂质。干燥、研磨后即得 nMnO_2 粉末，用 X-ray 衍射分析仪 (日本 Ultima IV，扫描范围为 10°~60°，步长为 0.02°) 对 nMnO_2 粉体的晶相结构及结晶度进行表征分析，用扫描电子显微镜 (SIGMA 500 型，北京欧波同光学技术有限公司) 对 nMnO_2 粉体的微观形貌表征。

1.3 NTEC 试样制备

固定水泥灰比 1 : 2、胶砂比 1 : 3，NTEC 试件制备按 GB/T 17671—2021 (ISO 法)^[23] 要求进行，棱柱体模具为 40 mm×40 mm×100 mm，并在距离两侧 10 mm、30 mm 预埋 2 对带孔铜片电极，标准养护 28 天，硬化后的水泥砂浆试件如图 1(a) 所示。具体制备工艺如下：首先，用 PVP 超声处理法制备 CNTs 的水分散原液。取设计用水量的 80%，将 PVP 与 CNTs 以 2 : 100 的质量比溶于水中 (CNTs 掺量为水泥质量 0.2%)，磁力搅拌 20 min，再超声处理 30 min。CNTs 分散原液制备完成、备用。在水泥与标准砂干拌过程中加入 nMnO_2 粉末 (分别为水泥质量的 0.5%、1.5%、2.5% 和 5%)，然后按照规范^[23] 要求工艺进行混合搅拌 (此过程中掺入剩余 20% 用水)，入模成型。为了探究 nMnO_2 对 NTEC 力学性能和耐久性的影响，同样的工艺制备尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm 的棱柱体试件用于 NTEC 力学性能的测试，制备直径 $\Phi 100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的圆柱体试件用于 NTEC 耐久性测试，均不含铜电极。同时作为对比，制备同样尺寸

的 nMnO_2 水泥基复合材料 ($\text{nMnO}_2/\text{cement-based composite}$, nMnO_2/CC) 并测试其力学性能和耐久性。

1.4 NTEC 的电导率和热电系数测试

相比较两电极法，四电极法由于排除了接触电阻的影响而具有更高的准确度^[24]。因此采用四

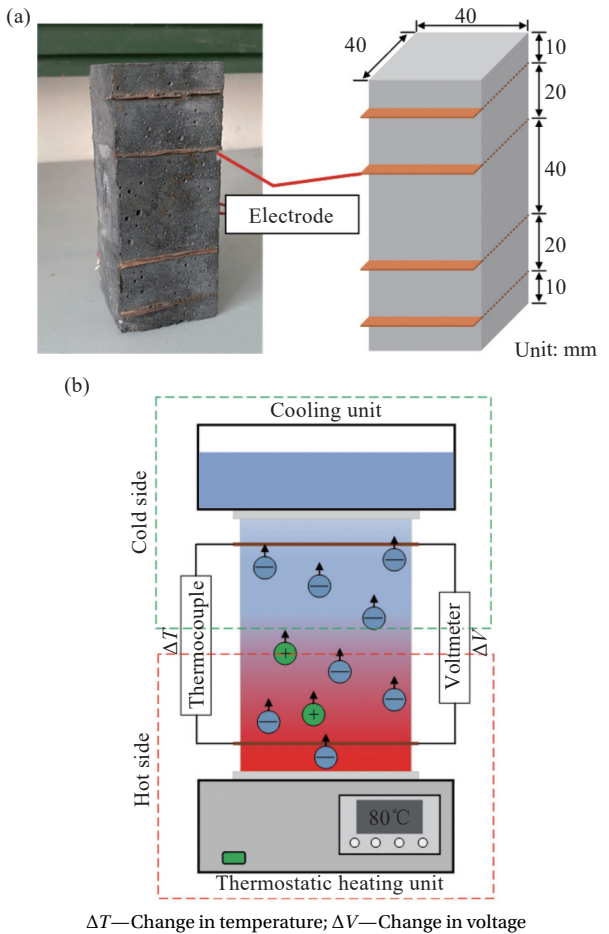


图 1 纳米水泥基热电复合材料 (NTEC) 试样的电极分布图 (a) 和热电系数 (S) 测试示意图 (b)
Fig. 1 Electrode distribution diagram (a) and schematic diagram of thermoelectric coefficient (S) test (b) for nano-modified cement-based thermoelectric composites (NTEC) specimen

电极法测试试件的导电性, 由 DC30V5A 型直流电源 (江苏卡宴电子有限公司) 输出电流; Fluke B15 数字万用表 (福禄克测试仪器 (上海) 有限公司) 测量两电极间的电压。 σ 计算如下式所示:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{I L}{U A} \tag{1}$$

其中: ρ 为试件的电阻率; I 和 U 为测得的电流值和电压值; L 和 A 分别为电压极间距和试样横截面积。

NTEC 试件在 60℃ 下干燥 48 h, 去除残留水分。将试件立于 HH-S11-2-S 型恒温水浴锅 (上海五九自动化设备有限公司) 之中, 以 0.1℃/s 的速率升温至 80℃, 试件的另一端用循环冷却水保持室温, 实现试件两端的温差梯度。在试件与水浴锅及循环冷却水的接触端均匀涂抹一层导热硅脂隔绝水, 并减小热阻, 用 Fluke B15 数字万用表测得试件两端产生的温差电压, 将 PT100-K 型热电偶 (上海超盈电热电器有限公司) 连接冷热铜片测量温差, 测试示意图如图 1(b) 所示。NTEC 试件 S 的计算如下式所示:

$$S = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{V}{\Delta T} \tag{2}$$

其中: ΔT 为温差; V 为温差电压。

S 仅能反映在单位温差梯度下产生电压的能力, 为进一步体现材料的热电转化效率, 引入热电功率因数 P_F 的计算如下式所示:

$$P_F = \sigma S^2 \tag{3}$$

1.5 NTEC 力学性能和耐久性测试

依照 GB/T17671—2021^[23] 测试 NTEC 和 nMnO₂/CC 的 28 天抗压强度 (f_c^{28d}) 和抗折强度 (f_t^{28d})。

对于要应用于海工混凝土 CP 的 NTEC 来说, 抗氯离子侵蚀能力强弱是评价其耐久性好坏的重要指标, 参考 GB/T 50082—2009^[25] 的规定, 采用快速氯离子迁移系数法 (RCM) 测定氯离子在圆柱体试件中非稳态迁移的迁移系数 (λ) 来评价 NTEC 和 nMnO₂/CC 抗氯离子渗透能力, 仪器为北京数智意隆仪器有限公司生产的 RCM-6T 氯离子扩散系数测定仪。

1.6 NTEC 热电模块的钢筋 CP 性能测试

根据 1.4 节温差电压的测试结果, 结合工程实际应用中海工结构两端的温差一般为 20℃, 将多个 NTEC 试块用导线进行串联组成热电模块, 以确保测试过程中产生的温差电压能够达到 1 V 左右, 为 10 mm×10 mm×10 mm 的 Q235 光圆钢筋提供有效的 CP 电流, 图 2 为该温差发电模块示意

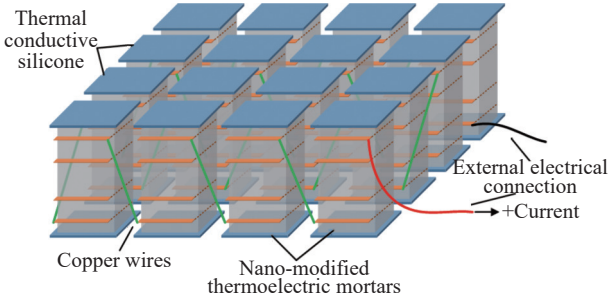


图 2 NTEC 温差发电模块示意图

Fig. 2 Schematic diagram of temperature gap power generation module of NTEC

图 (试件电极为四电极)。

先利用无水乙醇和超声波清洗去除测试钢筋表面油渍, 干燥后与铜导线焊接。确定钢筋一个面作为测试面, 其他面则用环氧树脂进行密封。待密封固化后, 分别用 0.038 mm、0.025 mm、0.019 mm、0.015 mm 的砂纸对工作面进行逐级打磨, 保证电极工作面的光滑。清洗干燥后用密封胶对钢筋与环氧树脂的接触界面进行填充, 防止腐蚀介质的渗入对钢筋其他面造成腐蚀。为模拟混凝土材料内部的碱性环境, 用 0.6 mol/L 的 KOH、0.2 mol/L 的 NaOH 和 0.02 mol/L 的 Ca(OH)₂ 配制混凝土模拟孔隙液, 同时掺入 3.5wt% NaCl 溶液模拟海洋环境下的氯盐侵蚀环境, 并用蒸馏水将溶液的 pH 值调为 12.5, 得到腐蚀模拟孔隙液 (CSF)。

采用 CS2350 H 型电化学工作站 (武汉科思特仪器股份有限公司) 对腐蚀钢筋进行电化学测试, 测试内容包括开路电位、线性极化曲线和交流阻抗谱测试 (EIS)。为了研究温差发电系统对腐蚀钢筋的 CP 效果, 设计一组对比测试: 没有 CP 的腐蚀钢筋 (NP) 测试系统和 CP 下的腐蚀钢筋 (CP) 测试系统。其中, NP 测试系统采用三电极测试体系, 腐蚀钢筋为工作电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 对电极采用铂电极, 电解质溶液为 CSF 溶液; CP 测试系统为将温差发电模块的热端与工作电极连接, 为构成串联回路, 利用钛网作为辅助阳极与冷端连接, 测试过程中避免工作电极与钛网的接触, 其他设置均同第一组, 如图 3 所示。通过电化学工作站对不同龄期 (0 天、3 天、7 天、14 天、21 天) 下的钢筋腐蚀情况进行采集, 将两组钢筋的电化学情况进行对比, 分析 NTEC 组成的温差发电系统用于钢筋 CP 的效果。

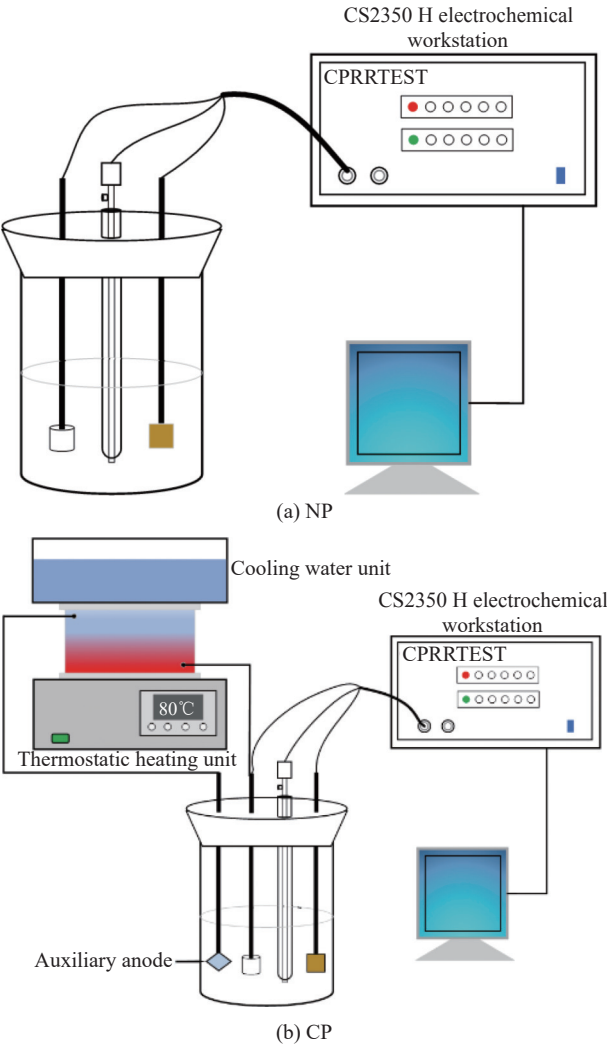


图3 电化学测试示意图：(a) 不设阴极防护 (NP)；
(b) 设置阴极防护 (CP)

Fig. 3 Schematic diagram of electrochemical testing: (a) Testing without cathodic protection (NP); (b) Testing with cathodic protection (CP)

2 结果与讨论

2.1 nMnO₂ 晶型和微观结构分析

目前关于温度对水热法合成 nMnO₂ 效果的研究已较充分，在 160℃ 时，nMnO₂ 晶体就足以较快地生长^[20, 26]。图 4 为温度 160℃ 时、反应时间为 48 h 的 nMnO₂ 粉末的 XRD 图谱，与衍射峰位数据库比对可以确定不同峰对应的晶相结构。衍射峰位出现在 2θ 值为 28.68°、37.32°、41.01°、42.82°、46.08°、56.65°和 59.37°处，分别对应 β-MnO₂ 的 (110)、(101)、(200)、(111)、(210)、(211) 和 (220) 晶面，可以确定产物为 β-MnO₂。图 5 为 nMnO₂ 的 SEM 图像，从图中可以很明显地看到产物颗粒分布非常均匀，且都为表面光滑的棒状结构，长度约为 0.6~1.3 μm，直径约为 50~80 nm。

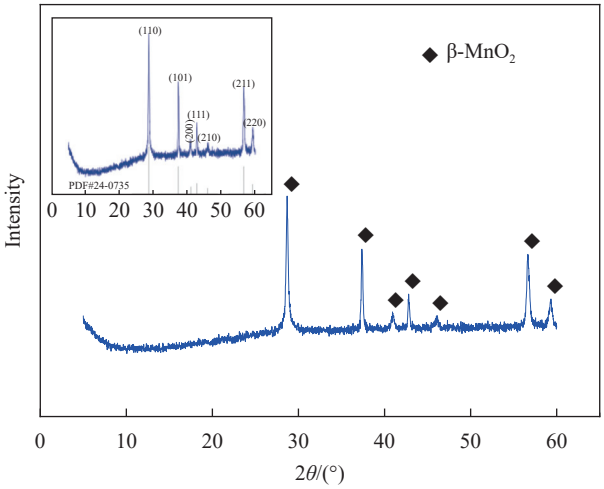


图4 纳米 MnO₂ (nMnO₂) 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of nano-MnO₂ (nMnO₂)

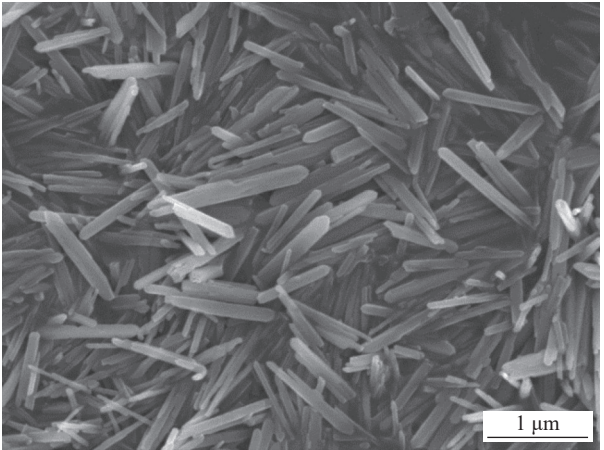


图5 nMnO₂ 的 SEM 图像

Fig. 5 SEM image of nMnO₂

结合 XRD 的测试结果来看，产物为纯相的、稳定的 β-MnO₂ 颗粒。而 β-MnO₂ 正是所需要的，由于它的导电性比其他类型的 nMnO₂ 颗粒都高，更适合用作热电元件^[21]。

2.2 NTEC 热电性能分析

温差可以驱动 NTEC 产生温差电压，图 6 为不同 nMnO₂ 掺量下 NTEC 的温差电压与温差的关系。从图中可以看出，未掺入 nMnO₂ 时，NTEC 在温差作用下只表现出微弱的电位差，这是由于 CNTs 本身 S 的量级比较低。而 nMnO₂ 的掺入使温差电压发生明显的突变，这说明 nMnO₂ 作为热电元件对水泥基体的热电性能发挥了主要作用。nMnO₂ 作为一种 n 型半导体材料，能够在温差作用下产生电压，从而使水泥基复合材料产生热电效应。NTEC 试件的温差电压随温差升高而线性

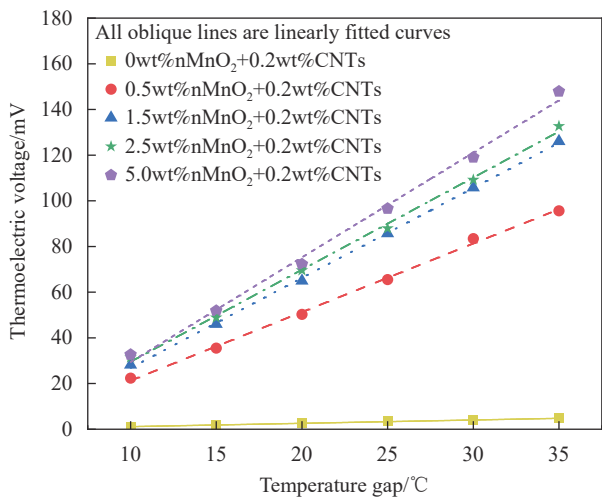


图6 不同 nMnO₂ 掺量下 NTEC 的温差电压随温差变化趋势

Fig. 6 Curves of thermoelectric voltage with temperature gap for NTEC with different doping of nMnO₂

增加,这是由于热能激发了载流子的迁移效率。同时,发现掺有 nMnO₂ 试件的温差电压随温差变化曲线的斜率明显提高,这说明 nMnO₂ 的掺入使水泥基复合材料对温差的敏感性增强。

图 7 为 NTEC 的 S 和 P_F 随 nMnO₂ 掺量变化的曲线图。显然,添加 nMnO₂ 对 NTEC 的 S 提高非常显著,当仅添加 0.2wt%CNTs 时, NTEC 的 S 约为 128 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 。而在此基础上添加 0.5wt%nMnO₂, NTEC 的 S 提高到了 2 514 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, 提升幅度达 1 864%, 并且该数值也比现有研究中关于 nMnO₂/CC 的 S 高出 1 倍多^[1], 这得益于 CNTs 创造出来的良好的导电环境和 nMnO₂ 所提供的丰富载流子, 而且纳米材料极易引起量子约束效应, 提高费米能级附近的能量梯度, 使 NTEC 热电性能得到进一步提高。同时说明 CNTs 与 nMnO₂ 能够在水泥基体中发挥功能互补的作用, 在对热电效应有质的提升同时, 还能有效降低水泥基体内阻, 进而极大提升 S 。当 nMnO₂ 的掺量为 1.5wt% 时, NTEC 的 S 提高到 3 249 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, 但是提升幅度减缓为 29.2%。同样的现象也发生于 nMnO₂ 掺量分别为 2.5wt% 和 5.0wt% 时, 这可能是过多的 nMnO₂ 使基体变得疏松而导致的, 由于基体越致密其 S 越稳定。热电功率能进一步反映材料的 P_F , 未掺加 nMnO₂ 时, P_F 较低, 可以忽略不计, 当 nMnO₂ 掺量为 0.5wt% 时, P_F 就提高至 61.9 $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-2}$, nMnO₂ 掺量继续增加到 1.5wt%、2.5wt% 和 5.0wt% 时, P_F 值也保持持续增长趋势, 分别达到了 164.5、209.3 和 301.4 $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-2}$ 。

分析其原因, 从 P_F 的定义不难看出, 其与 σ 和 S 成正比, 而 NTEC 既有 CNTs 所提供的高 σ 又有 nMnO₂ 提供的高 S , CNTs 能够在基体内部相互搭接形成稳定的导电网络, 在 nMnO₂ 提升 NTEC 的 S 的基础上降低内阻, 提高 σ , 最大限度增强热电转换效率, 两种纳米填料协调互补, 从而显著提高 NTEC 的 P_F 。

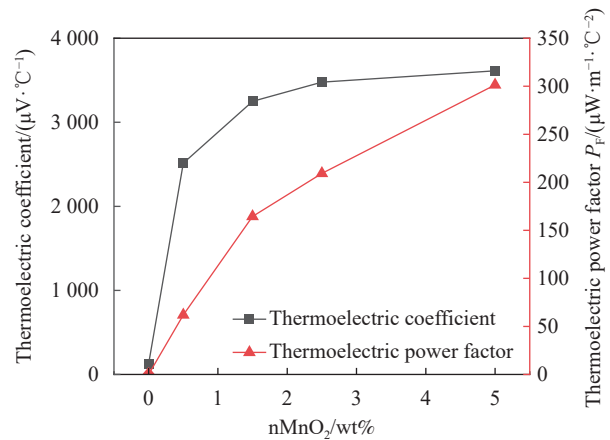


图 7 不同 nMnO₂ 掺量下 NTEC 的热电系数 S 和热电功率因数 P_F 变化趋势

Fig. 7 Trends of thermoelectric coefficient S and thermoelectric power factor P_F of NTEC with different nMnO₂ doping

2.3 NTEC 的力学性能和耐久性分析

图 8 是 NTEC 和 nMnO₂/CC 的 f_c^{28d} 和 f_t^{28d} 随 nMnO₂ 掺量变化趋势图, 发现掺入少量的 nMnO₂ (0.5wt%~1.5wt%) 对试件 f_c^{28d} 和 f_t^{28d} 的影响不大, 但随着 nMnO₂ 掺量的提高, 试件 f_c^{28d} 和 f_t^{28d} 均出现明显下降, 这可能是由于前面所提到的 nMnO₂ 的氧化性影响了水泥水化导致的。但是, 由于 CNTs 的存在, 其能够促进水化, 改善微观形貌, 提升基体密实度^[27], 使 NTEC 在 nMnO₂ 掺量最大时的 f_c^{28d} 也要高于纯水泥砂浆试件, 提升幅度约为 2%, 保证了复合材料的本征强度, 能够满足实际工程应用的要求。另外, 高长径比的 CNTs 能够起到桥接作用, 阻碍微裂缝的产生和发展^[28], 因此, CNTs 对 f_t^{28d} 的提升更明显, NTEC 的 f_t^{28d} 最低为 7.4 MPa, 相比纯水泥砂浆试件提升了约 17.5%。

图 9 为不同 nMnO₂ 掺量下 NTEC 和 nMnO₂/CC 的 λ 变化曲线。很明显, nMnO₂ 掺量的提高导致试件 λ 增大, 即抵抗氯离子侵蚀的能力降低, 这可能是由于强氧化性的 nMnO₂ 影响了水泥水化, 造成材料孔隙率增大, 从而使抗氯离子侵蚀能力降低。但即使是最高 nMnO₂ 掺量时, NTEC 的 λ

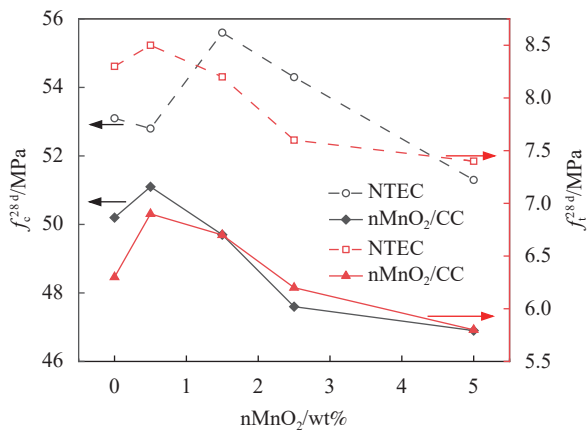


图 8 不同 nMnO_2 掺量下 NTEC 与 nMnO_2/CC 试样的 28 天抗压强度 (f_c^{28d}) 和抗折强度 (f_t^{28d}) of NTEC and $\text{nMnO}_2/\text{cement-based composite}$ (nMnO_2/CC) specimens with different nMnO_2 doping

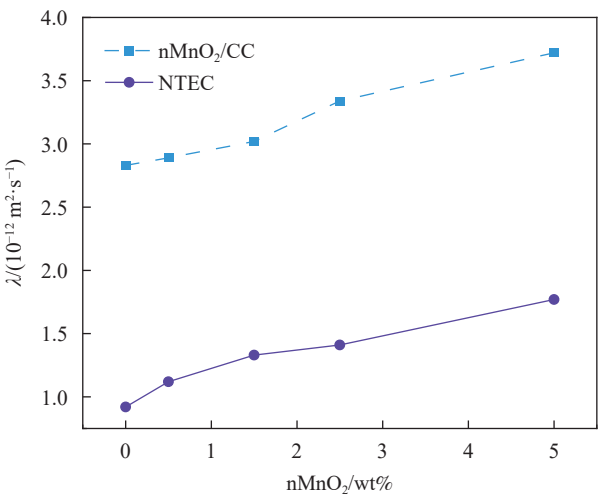


图 9 不同 nMnO_2 掺量下 NTEC 与 nMnO_2/CC 试样的迁移系数 (λ) of NTEC and nMnO_2/CC specimens with different nMnO_2 doping

仍然远低于纯水泥砂浆的，约低 37%。这是由于复掺的 CNTs 能够为水泥水化提供成核位点^[29]，生成更多致密的水化硅酸钙 (C-S-H)，同时 C-S-H 凝胶对氯离子具有一定的物理吸附作用，从而降低氯离子的侵入速率。

2.4 NTEC 的 CP 性能分析

(1) 半电池电位法、极化曲线法测试结果及分析

图 10(a) 为两组测试系统中钢筋的腐蚀电位随腐蚀龄期变化的关系图。CSF-NP 前 10 天的自腐蚀电位在 $-470\sim-500\text{ mV}$ 的范围内波动，10 天后，电位值开始产生明显的负移趋势，并在 17 天时达到了 -603 mV ，最终在该电位上下波动。根据规

范 ASTM C876^[30] 中腐蚀状况的判定标准，CSF-NP 在整个 21 天的腐蚀龄期内，腐蚀概率始终大于 90%。CSF-CP 的初始腐蚀电位为 -447 mV ，施加 CP 1 天后就发生明显正移，之后一直保持上升趋势，并在第 5 天达到 -275 mV ，根据 ASTM C876^[30] 标准，该腐蚀电位值已经进入腐蚀概率为 50% 的区间，最终 CSF-CP 的腐蚀电位维持在 -200 mV 左右。综合来看，CSF-CP 腐蚀电位的代数值明显大于 CSF-NP，这说明前者的抗腐蚀性更强。利用电化学工作站对腐蚀龄期为 21 天的两组钢筋进行动电位扫描，结果如图 10(b) 所示。相比较 CSF-NP，CSF-CP 的腐蚀电位有明显正移，这与半电池电位法的测试结果一致。但是，从动电位极化曲线中观察到的腐蚀电位与半电池电位法得到的结果约

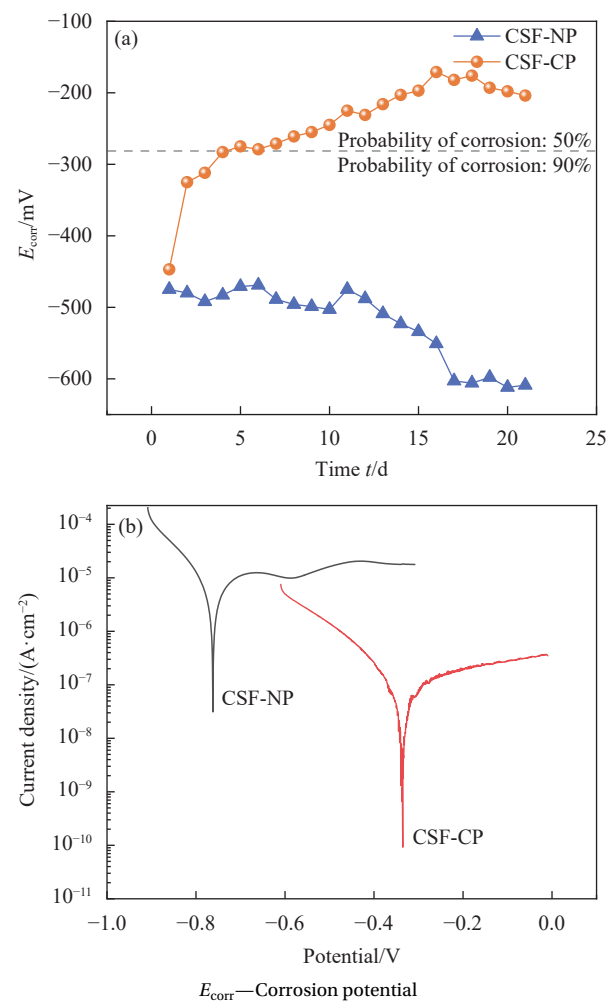


图 10 两组钢筋的腐蚀电位变化曲线 (a) 和在腐蚀模拟孔隙液 (CSF) 中浸泡 21 天后的动电位极化曲线图 (b) Fig. 10 Corrosion potential change curves for two groups of steel rebars (a) and dynamic potential polarization plots for two groups of steel rebars after 21 d immersion in corrosion simulation of pore fluid (CSF) (b)

有 250 mV 左右的偏差,这是由于在动电位扫描过程中,首先进行的阴极极化会产生极化产物附着在金属表面,影响阳极极化过程,使极化曲线中的腐蚀电位发生一定偏离^[31]。

利用拟合软件分别对两组钢筋动电位扫描结果进行拟合,结果如表 2 所示。从拟合数据来看,CSF-NP 的自腐蚀电流密度为 15.6 μA/cm²,而 CSF-CP 的腐蚀电流密度仅为 7.58×10⁻² μA/cm²,降低了 3 个数量级,这说明温差发电系统起到了良好的 CP 效果,抑制了金属腐蚀反应。根据腐蚀电流密度(*I*_{corr})标定了腐蚀速率,当 *I*_{corr}>1.0 μA/cm² 时,腐蚀速率极快;当 *I*_{corr}<0.5 μA/cm² 时,腐蚀速率较慢^[32]。这样来看,CSF-NP 的 *I*_{corr} 值超过了快速腐蚀标定下限值的 10 倍以上,而 CSF-CP 的 *I*_{corr} 值远远未达到慢速腐蚀标定上限值。腐蚀速率的拟合值也佐证上述结果,CSF-CP 相比于 CSF-NP 组降低了 3 个数量级,仅为 8.91×10⁻⁴ mm/a。

(2) 交流阻抗法测试结果及分析

为进一步明确温差发电系统能否起到良好的 CP 效果,分别测试了两组钢筋在不同腐蚀龄期(0、

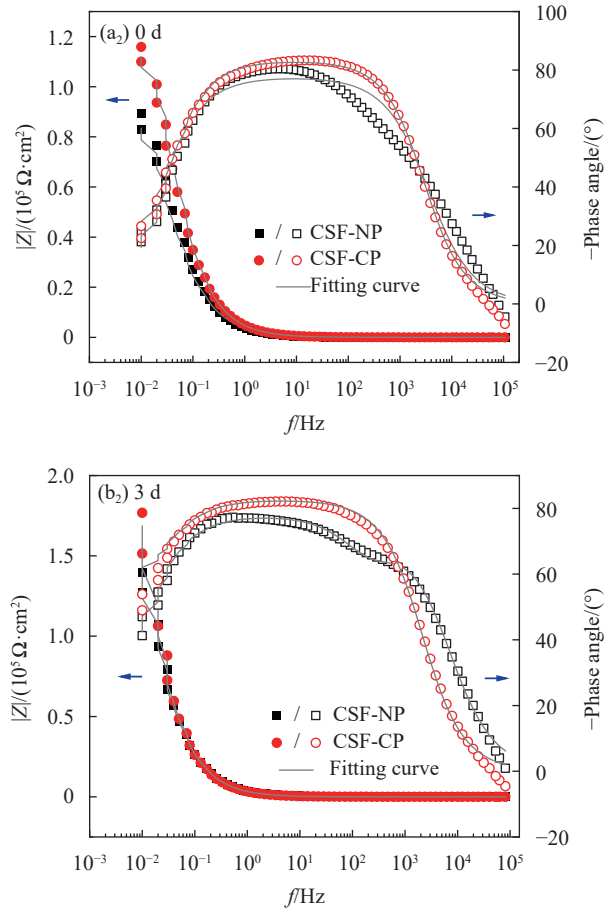
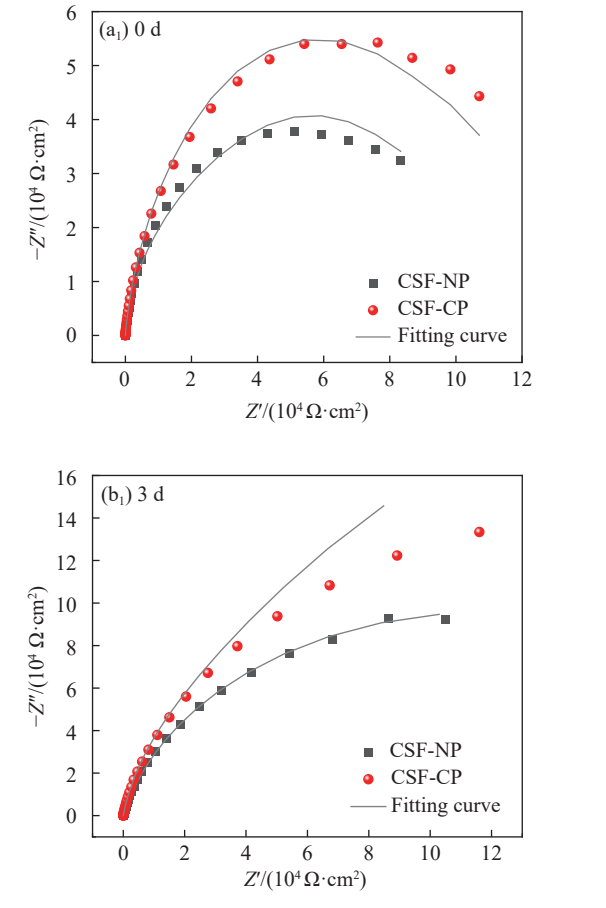
表 2 两组钢筋的极化曲线拟合数据

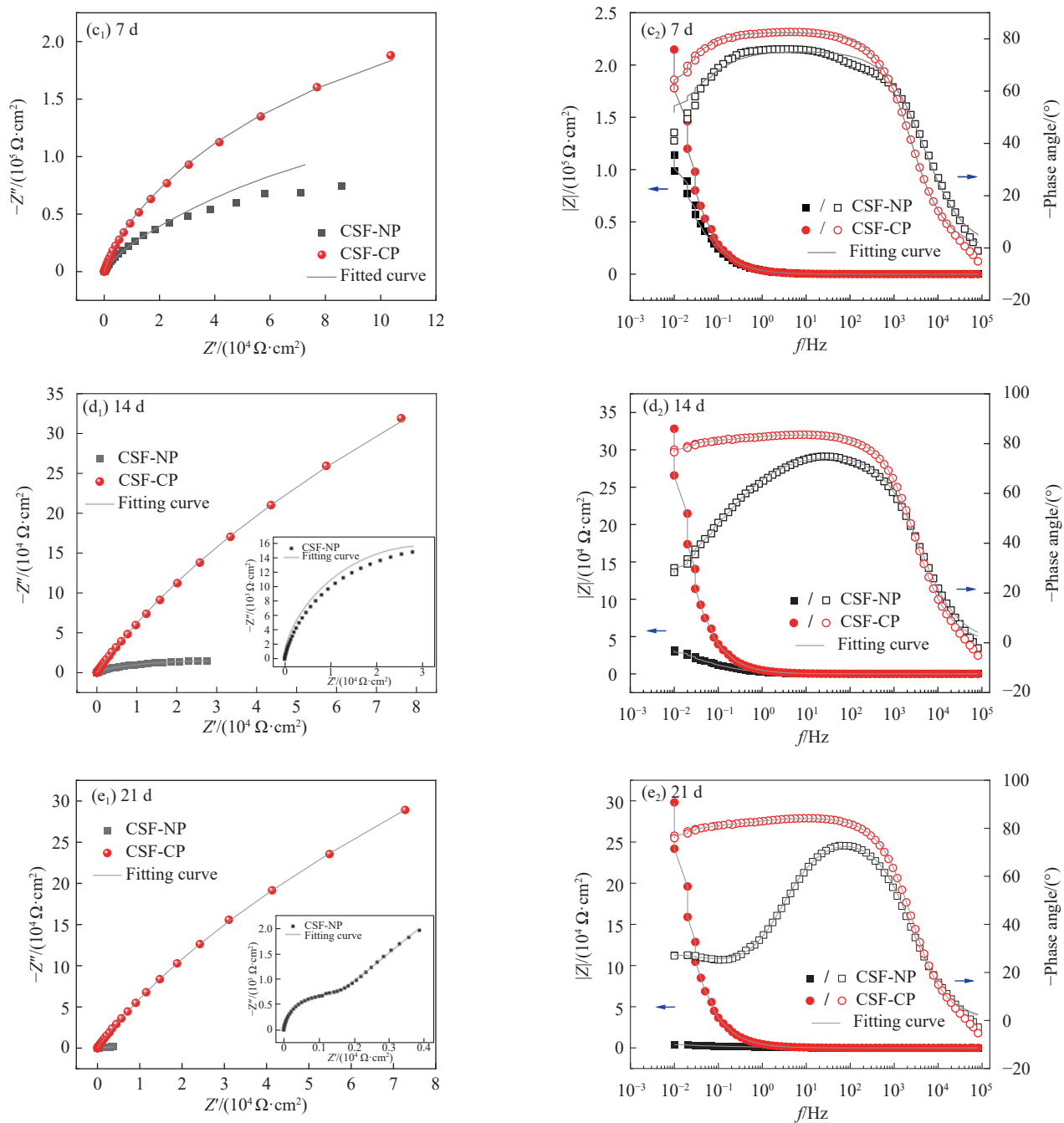
Table 2 Fitting data of polarization curves for two groups of steel rebars

Group	<i>E</i> _{corr} /V	<i>I</i> _{corr} /(μA·cm ⁻²)	Corrosion rate/(mm·a ⁻¹)
CSF-NP	-0.762	1.56×10	1.83×10 ⁻¹
CSF-CP	-0.336	7.58×10 ⁻²	8.91×10 ⁻⁴

Note: *I*_{corr}—Corrosion current density.

3、7、14、21 天)下的 EIS,结果如图 11 所示。首先,从 Nyquist 图(图 11(a₁)~11(e₁))可以发现,在各个腐蚀龄期下,CSF-CP 容抗弧的直径都明显大于 CSF-NP 的,一般而言,直径越大代表金属的阻抗值越高,耐腐蚀性越强。并且,随着腐蚀龄期的延长,两组钢筋容抗弧的差距越来越大,说明温差发电系统对钢筋的腐蚀起到了一定的抑制作用,而 CSF-NP 在腐蚀 21 天后表现出两个明显的容抗弧,意味着腐蚀介质已经对钢筋产生侵蚀。从 Bode 图(图 11(a₂)~11(e₂))可以看出,在各个腐蚀龄期下,CSF-NP 的相位角随频率变化的幅度较大,并且在 21 天时额外出现了一个时间常数。而 CSF-CP 的相位角在各个龄期下明显更加稳定,并且在一段较宽的频率区间内大于 80°接近 90°,





Z' —Real part of impedance; $-Z''$ —Negative of the imaginary part of the impedance; f —Frequency; $|Z|$ —Impedance modulus

图 11 两组钢筋不同腐蚀龄期下的 Nyquist 图 ((a₁)-(e₁)) 和 Bode 图 ((a₂)-(e₂))

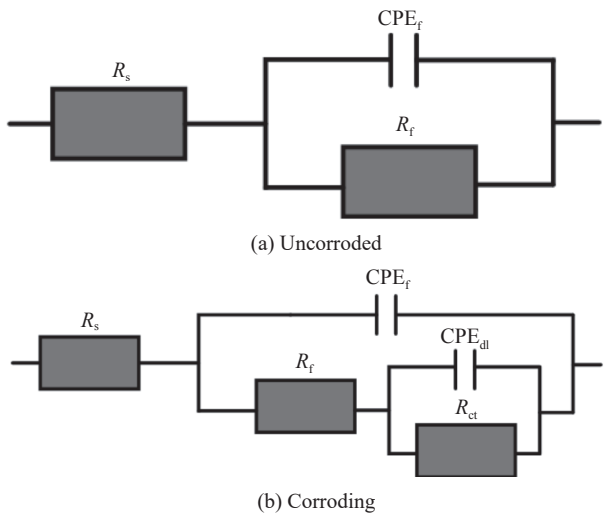
Fig. 11 Nyquist ((a₁)-(e₁)) and Bode ((a₂)-(e₂)) diagrams for two groups of steel rebars at different ages of corrosion

再次说明了金属腐蚀得到抑制，电化学情况比较稳定^[33]。另外，随着腐蚀龄期的延长，CSF-NP 的阻抗模值 ($|Z|$) 下降明显，而 CSF-CP 前 14 天的 $|Z|$ 稳定上涨。事实上，低频区的 $|Z|$ 与电荷转移电阻有关^[34]，当金属开始腐蚀时，电荷转移电阻会急剧下降，导致 $|Z|$ 随之下降，而 CSF-CP 的这一过程明显得到了抑制。

为进一步定量描述两组钢筋的电化学反应过

程，采用如图 12(a) 所示的等效电路图对未腐蚀钢筋的 EIS 数据进行拟合，采用图 12(b) 所示的等效电路图分别对腐蚀 3、7、14、21 天钢筋的 EIS 数据进行拟合，拟合数据如表 3 所示。在等效电路中， R_s 为电解质溶液的电阻， R_f 和 CPE_f 分别为钢筋表面转换膜的膜电阻和膜电容， R_{ct} 为钢筋腐蚀过程中电荷转移的电阻， CPE_{dl} 为双电层电容。

从拟合数据来看，两组钢筋的 R_s 相差不大，



R_s —Resistance of the electrolyte solution; R_f —Film resistance of the conversion film on the surface of the steel rebars; R_{ct} —Resistance of the charge transfer during the corrosion of the steel rebars;
 CPE_f —Membrane capacitor; CPE_{dl} —Double layer capacitor

图 12 不同腐蚀龄期下的 EIS 模拟等效电路图

Fig. 12 Equivalent circuit diagrams for EIS simulations at different corrosion ages

表 3 不同腐蚀龄期下钢筋的 EIS 拟合数据

Table 3 EIS fitting data for steel rebars at different corrosion ages

Group	Corrosion age/d	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_f/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$
CSF-NP	0	3.24	101.38	—
	3	2.85	126.42	236.51
	7	2.88	154.36	180.04
	14	2.84	7.20	62.92
	21	3.07	1.07	29.26
CSF-CP	0	2.97	123.77	—
	3	2.95	253.70	302.64
	7	2.80	501.48	447.21
	14	2.83	245.73	3 125.21
	21	2.95	102.31	3 232.93

温差发电系统不会对电解质溶液的电导性产生影响。对于膜电阻 R_f ，两组钢筋的拟合数据表现出相同的趋势，在前 7 天逐渐上升，而在 7 天后出现下降趋势，这可能是由于前 7 天电化学反应过程中的腐蚀产物会提高转换膜的致密性，而随着时间的延长，转换膜出现裂纹或脱落的情况。但是 CSF-CP 的 R_f 值在各个龄期下均比 CSF-NP 组大，甚至在 21 天时 CSF-CP 的 R_f 值最小值($102.31\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)超过 CSF-NP 的 R_f 值 ($1.07\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) 2 个数量级。 R_{ct} 值是评价金属耐蚀性的一个重要参数，在腐蚀初期，由于钢筋钝化膜的存在，电荷转移比较微弱可以忽略不计。从第 3 天开始，CSF-NP 的 R_{ct} 值持续下降，在 21 天时达到最小值，仅为 $29.26\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，

表明未施加 CP 的情况下，腐蚀介质极易使钝化膜产生缺陷，从而到达金属表面引起侵蚀。而 CSF-CP 则呈现出相反的趋势，其 R_{ct} 值从第 3 天开始持续上升，在 14 天时发生数量级的突变，并在之后趋于稳定，相比较 CSF-NP 提升了 2 个数量级。这充分说明了从腐蚀初期开始，温差发电系统就对金属电荷转移施加阻力，当腐蚀介质突破钝化膜渗透到金属表面，会抑制金属进一步的腐蚀反应，使其得到保护。此外，CP 电流密度是 CP 设计中不可缺少的重要参数，也是降低金属腐蚀、调节和控制保护电位的重要参数，CP 电流密度既不能过大也不能过小，过大不仅会消耗大量电能，还可能会发生过保护现象，过小则不能充分保护金属。规范 GB/T 39154—2020^[35] 提出：针对混凝土用钢筋的 CP，电流密度应在 $0.2\sim 2\text{mA}/\text{m}^2$ 之间，用钢筋腐蚀电位除以 R_{ct} 可大致计算钢筋的 CP 电流密度，初期的电流密度为 $10.31\text{mA}/\text{m}^2$ ，随着腐蚀龄期的增长，其逐渐稳定在 $0.63\text{mA}/\text{m}^2$ 左右，满足规范要求。

3 结论

(1) 在水热反应温度为 160°C 、反应时间为 48 h 的条件下制备纳米 MnO_2 (nMnO_2)，根据微观测试结果，确定其为纯相 $\beta\text{-MnO}_2$ ，呈棒状结构，表面光滑，长度约为 $0.6\sim 1.3\text{ }\mu\text{m}$ ，直径约为 $50\sim 80\text{ nm}$ 。

(2) 纳米水泥基热电复合材料 (NTEC) 的热电性能随 nMnO_2 掺量的增加而显著加强，复掺 $0.2\text{wt}\%$ 碳纳米管 (CNTs) 和 $5.0\text{wt}\%\text{nMnO}_2$ 的 NTEC 其热电系数 (S)、热电功率因数 (P_F) 可分别达到 $3\text{ }612\text{ }\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 、 $301.4\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-2}$ 。

(3) NTEC 的 28 天抗压强度 $f_c^{28\text{d}}$ 和抗折强度 $f_t^{28\text{d}}$ 和抗氯离子渗透性随 nMnO_2 掺量的增加有所下降，但最低 $f_c^{28\text{d}}$ 和 $f_t^{28\text{d}}$ 也分别比纯水泥砂浆试件高 2% 和 17.5%，迁移系数 (λ) 较纯水泥砂浆试件约低 37%，其本征力学与耐久性能得到有效保障。

(4) 腐蚀模拟孔隙液 (CSF)-阴极防护下的腐蚀钢筋 (CP) 组钢筋腐蚀电位值在腐蚀初期就保持正移趋势，腐蚀概率大大降低；CSF-CP 组钢筋的腐蚀电流密度 I_{corr} 值仅为 $7.58\times 10^{-2}\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，相比较 CSF-没有阴极防护的腐蚀钢筋 (NP) 组钢筋降低了 3 个数量级，腐蚀速率的拟合值仅为 $8.91\times 10^{-4}\text{ mm/a}$ ；在各个腐蚀龄期下，CSF-CP 的容抗弧直径更大、

相位角更加稳定、低频区的阻抗模值 ($|Z|$) 更大等信息充分表明阴极防护 (CP) 的作用已经产生并且有效。CSF-NP 组钢筋经过 21 天腐蚀后的钢筋腐蚀过程中电荷转移的电阻 (R_{ct}) 值仅为 $29.26 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 而 CSF-CP 在同期可达 $3\,232.93 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 有效抑制腐蚀电荷转移; 钢筋的 CP 电流密度稳定在 0.63 mA/m^2 左右, 满足规范要求。

参考文献:

- [1] QU F, LI W, DONG W, et al. Durability deterioration of concrete under marine environment from material to structure: A critical review[J]. *Journal of Building Engineering*, 2021, 35: 102074.
- [2] JIN Z, CHANG H, DU F, et al. Influence of SAP on the chloride penetration and corrosion behavior of steel bar in concrete[J]. *Corrosion Science*, 2020, 171: 108714.
- [3] WANG Z, YU J, LI G, et al. Corrosion behavior of steel rebar embedded in hybrid CNTs-OH/polyvinyl alcohol modified concrete under accelerated chloride attack[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 100: 120-129.
- [4] MONTEMOR M F, SIMOES A M P, FERREIRA M G S. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: From the fundamentals to the monitoring techniques[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2003, 25: 491-502.
- [5] ZAKI A, CHAI H K, AGGELIS D G, et al. Non-destructive evaluation for corrosion monitoring in concrete: A review and capability of acoustic emission technique[J]. *Sensors*, 2015, 15(8): 19069-19101.
- [6] CAIRNS J, DU Y, LAW D. Structural performance of corrosion-damaged concrete beams[J]. *Magazine of Concrete Research*, 2008, 60(5): 359-370.
- [7] HU J Y, ZHANG S S, CHEN E, et al. A review on corrosion detection and protection of existing reinforced concrete (RC) structures[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 325: 126718.
- [8] KOLEVA D A, GUO Z, VAN BREUGEL K, et al. Conventional and pulse cathodic protection of reinforced concrete: Electrochemical behavior of the steel reinforcement after corrosion and protection[J]. *Materials and Corrosion*, 2009, 60(5): 344-354.
- [9] 邱玉婷, 鲁翰宸, 金阳, 等. 热电复合材料的研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2022, 39(9): 4213-4226.
QIU Yuting, LU Hanchen, JIN Yang, et al. Research progress in thermoelectric composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(9): 4213-4226(in Chinese).
- [10] 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.
- [11] JI T, ZHANG X Y, ZHANG X, et al. Effect of manganese dioxide nanorods on the thermoelectric properties of cement composites[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2018, 30(9): 04018224.
- [12] 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.
CUI Yiwei, WEI Ya. A review of thermoelectric effect of cement-based composites: Mechanism, material, factor and application[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(9): 2077-2093(in Chinese).
- [13] WEN S, CHUNG D D L. Enhancing the Seebeck effect in carbon fiber-reinforced cement by using intercalated carbon fibers[J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(8): 1295-1298.
- [14] MIAO T, SHI S, YAN S, et al. Integrative characterization of the thermoelectric performance of an individual multi-walled carbon nanotube[J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 120(12): 124302.
- [15] JI T, ZHANG X, LI W. Enhanced thermoelectric effect of cement composite by addition of metallic oxide nanopowders for energy harvesting in buildings[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 115: 576-581.
- [16] WALIA S, BALENDHRAN S, NILI H, et al. Transition metal oxides—Thermoelectric properties[J]. *Progress in Materials Science*, 2013, 58(8): 1443-1489.
- [17] CHIRITESCU C, CAHILL D, NGUYENI N, et al. Ultralow thermal conductivity in disordered, layered WSe₂ crystals[J]. *Science*, 2007, 315(5810): 351-353.
- [18] LI W, LIAO X, JI T, et al. Thermoelectric property of cement composites with MnO₂ added[J]. *Journal of Building Materials*, 2017, 20(5): 770-773.
- [19] HOU X, ZHOU Y, WANG L, et al. Growth and thermoelectric properties of Ba₈Ga₁₆Ge₃₀ clathrate crystals[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 482(1): 544-547.
- [20] SONG F, WU L, LIANG S. Giant Seebeck coefficient thermoelectric device of MnO₂ powder[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(8): 085401.
- [21] ISLAM A K M, ISLAM R, KHAN K A. Studies on the thermoelectric effect in semiconducting MnO₂ thin films[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2005, 16(4): 203-207.
- [22] HEDDEN M, FRANCIS N, HARALDSEN J T, et al. Thermoelectric properties of nano- meso- micro β -MnO₂ powders as a function of electrical resistance[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10(1): 292-300.
- [23] 中国建筑材料联合会. 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 Building Materials Federation. Test method of ce-

ment mortar strength (ISO method): GB/T 17671—2021[S]. Beijing: China Standards Press, 2021(in Chinese).

[24] HAN B, GUAN X, OU J. Electrode design, measuring method and data acquisition system of carbon fiber cement paste piezoresistive sensors[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2007, 135(2): 360-369.

[25] 中国建筑科学研究院. 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准: GB/T 50082—2009[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.

China Academy of Building Research. Standard for test methods of long-term performance and durability of ordinary concrete: GB/T 50082—2009[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2009(in Chinese).

[26] CAO G, SU L, ZHANG X, et al. Hydrothermal synthesis and catalytic properties of α - and β -MnO₂ nanorods[J]. *Materials Research Bulletin*, 2010, 45(4): 425-428.

[27] MAKAR J M, CHAN G W. Growth of cement hydration products on single walled carbon nanotubes[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 92(6): 1303-1310.

[28] CARRICO A, BOGAS J A, HAWREEN A, et al. Durability of multi-walled carbon nanotube reinforced concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 164: 121-133.

[29] TYSON B M, ABU AI-RUB R K, YAZDANBAKHSI A, et al. Carbon nanotubes and carbon nanofibers for enhancing the mechanical properties of nanocomposite cementitious materials[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2011, 23(7): 1028-1035.

[30] ASTM International. Standard test method for corrosion potentials of uncoated reinforcing steel in concrete: ASTM C876—2009[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2009.

[31] ZENG Y. Passive film properties and their influence on hydrogen absorption into titanium[D]. London: University of Western Ontario, 2009.

[32] ANDRADE C, ALONSO C. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site[J]. *Construction Building Materials*, 1996, 10(5): 315-328.

[33] 刘昂. 水滑石基功能化缓蚀-涂层防护体系构建和机制研究[D]. 青岛: 中国科学院大学, 2020.

LIU Ang. The protection system construction and mechanism research of functional corrosion inhibition-coating based on layered double hydroxides[D]. Qingdao: University of Chinese Academy of Sciences, 2020(in Chinese).

[34] SUN Z W, KONG G, CHE C S, et al. Growth behaviour of cerium-based conversion coating on ZnAl alloy[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2018, 51(4): 465-474.

[35] 中国钢铁工业协会. 金属和合金的腐蚀 混凝土用钢筋的阴极保护: GB/T 39154—2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.

China Iron and Steel Association. Corrosion of metals and alloys-cathodic protection of and alloys-cathodic protection of steel in concrete: GB/T 39154—2020[S]. Beijing: China Standards Press, 2020(in Chinese).