

微波辐射生长CNTs@微珠核壳料优化合成及其增强水泥基复合材料力电传感性能

朱夏彤 罗健林 高乙博 陶雪君 袁士柯 冯超

Synthesis optimization of CNTs@glass beads core-shell material by microwave radiation and piezoresistive sensing performance of its reinforced cement-based composites

ZHU Xiatong, LUO Jianlin, GAO Yibo, TAO Xuejun, YUAN Shike, FENG Chao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241231.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

静电自组装碳纳米管/二氧化钛水泥基复合材料的自感知性能

Self-sensing performance of cementitious composites with electrostatic self-assembly carbon nanotube/titanium dioxide
复合材料学报. 2023, 40(9): 5225–5240 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221223.001>

粉煤灰磁珠Fe含量和研磨粒径对Fe₃C@C–CNTs复合材料结构和吸波性能的影响

Impact of Fe content of coal fly ash magnetospheres and the grinding size upon microstructure and microwave absorption properties of Fe₃C@C–CNTs nanocomposites
复合材料学报. 2023, 40(1): 342–354 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220307.001>

玻璃微珠/环氧树脂复合材料的动静态力学性能研究

Study on dynamic and static mechanical properties of glass beads/epoxy resin composites
复合材料学报. 2023, 40(7): 3874–3880 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220930.003>

连续玻璃纤维和玻璃微珠共增强尼龙6复合材料的抗冲击性能

Impact resistance of continuous glass fiber and glass bead co-reinforced Nylon 6 composites
复合材料学报. 2023, 40(2): 761–770 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220330.001>

微波原位合成2D Ni–Fe MOF/硅藻土复合材料及其改性聚乙烯醇水凝胶不锈钢筛网油水分离性能

Microwave in-situ synthesis of 2D Ni–Fe MOF/diatomite composite and oil–water separation performance of modified polyvinyl alcohol hydrogel stainless steel screen
复合材料学报. 2023, 40(3): 1686–1695 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220429.003>

颗粒负载氧化石墨烯复合水泥基材料的微观结构及自修复性能

Microstructure and self-repairing performance of granular loaded graphene oxide composite cement-based materials
复合材料学报. 2024, 41(6): 3079–3091 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231025.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20241231.004

微波辐射生长 CNTs@微珠核壳料优化合成 及其增强水泥基复合材料力电传感性能



分享本文

朱夏彤¹, 罗健林^{*1,2}, 高乙博¹, 陶雪君¹, 袁士柯¹, 冯超¹

(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)

摘要: 通过微波辐射方法在微珠 (Gb) 表面原位生长出碳纳米管 (CNTs), 合成 CNTs@微珠核壳材料 (CNTs@Gb), 结合微观形貌、红外、热重、拉曼光谱、电导特性探索 CNTs@Gb 最佳合成条件; 然后将最优 CNTs@Gb 掺入水泥基体中制备 CNTs@Gb 增强水泥基复合材料 (CNTs@Gb/C), 系统评价其力学、电学特性及力电传感性能。结果发现: Gb 与吡咯配比为 3.3:1 时, 得到聚吡咯 (PPY) 包覆良好的 PPY@Gb, PPY@Gb 与二茂铁配比为 1:1.5、微波处理 50 s 合成 CNTs@Gb 性能最佳。2.5% 质量掺量下 CNTs@Gb/C 的 28 d 抗折、抗压强度较空白组分别提高了 10.3%、6.8%, 其直流 (DC) 电阻率降低至 9.3 kΩ·cm, 频率为 100 Hz 时的交流 (AC) 电阻率降低至 5.89 kΩ·cm, 较空白组分别降低 77% 和 87%。在速率分别为 1 kN/s、2.5 kN/s 和 5 kN/s 的变速率循环荷载 (0~15 MPa 幅值) 下平均电阻率变化率可达 76%, 且最高应力、应变灵敏度分别达 5.57%/MPa、13.2%, 传感性能优异, 显然有利于发展成一种结构健康监测用高性能本征传感器。

关键词: 水泥基复合材料; 微波辐射法; CNTs@微珠核壳材料; 自感知性能; 原位合成

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2025)11-6577-12

Synthesis optimization of CNTs@glass beads core-shell material by microwave radiation and piezoresistive sensing performance of its reinforced cement-based composites

ZHU Xiatong¹, LUO Jianlin^{*1,2}, GAO Yibo¹, TAO Xuejun¹, YUAN Shike¹, FENG Chao¹

(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)

Abstract: In this paper, carbon nanotubes (CNTs) were grown in situ on the surface of glass beads using a microwave radiation method, resulting in the synthesis of CNTs@glass beads core-shell material (CNTs@Gb). The properties of CNTs@Gb were optimized through a combination investigations of microscopic morphology, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, Raman spectroscopy and conductance measurements. Secondly, CNTs@Gb reinforced cement-matrix composites (CNTs@Gb/C) were prepared by incorporating the optimized CNTs@Gb into cement matrix, and their mechanical and electrical properties and piezoresistivity were systematically evaluated. The results show that when the ratio of microbeads to pyrrole is 3.3:1, the well-coated polypyrrole (PPY)@Gb is obtained, the ratio of PPY@Gb to ferrocene is 1:1.5, and the performance of CNTs@Gb is the best after 50 s microwave treatment. The 28 d flexural, compressive strength of CNTs@Gb/C at 2.5% CNTs@Gb mass dosage are increased by 10.3% and 6.8% compared with the blank group, and the direct current (DC) resistivity, alternating current (AC) resistivity at 100 Hz are decreased to 9.3 kΩ·cm, 5.89 kΩ·cm, which are 77% and 84%

收稿日期: 2024-11-11; 修回日期: 2024-12-13; 录用日期: 2024-12-20; 网络首发时间: 2025-01-02 13:25:23

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241231.004>

基金项目: 国家自然科学基金 (51878364); 山东省自然科学基金 (ZR2023ME011; ZR202205200004); 国家 111 计划资助

National Natural Science Foundation of China (51878364); Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2023ME011; ZR202205200004); National 111 Program Funding

通信作者: 罗健林, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为先进混凝土材料与结构 E-mail: lawjanelim@qut.edu.cn

引用格式: 朱夏彤, 罗健林, 高乙博, 等. 微波辐射生长 CNTs@微珠核壳料优化合成及其增强水泥基复合材料力电传感性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(11): 6577-6588.

ZHU Xiatong, LUO Jianlin, GAO Yibo, et al. Synthesis optimization of CNTs@glass beads core-shell material by microwave radiation and piezoresistive sensing performance of its reinforced cement-based composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(11): 6577-6588(in Chinese).

lower than that of the blank group, respectively. Under variable rate cyclic loading at rates of 1 kN/s, 2.5 kN/s, and 5 kN/s (0—15 MPa amplitude), the average resistivity rate can reach 76%, with the highest stress and strain sensitivity reaching 5.57%/MPa and 13.2%, respectively, which have excellent sensing performance. It is favorable to develop CNTs@Gb/C as high-performance intrinsic sensors applied in structural health monitoring.

Keywords: cement-based composites; microwave radiation method; CNTs@glass beads core-shell material; self-sensing performance; in-situ synthesis

随着智能材料^[1]概念的引入,赋予水泥基复合材料力电传感性能成为一个极具潜力的研究方向,这一性能在结构健康监测(SHM)^[2]、交通基础设施自感知^[3]及智能建筑^[4]等众多领域有着广泛的应用前景。

碳纳米管(CNTs)因其卓越的电学、力学性能而备受关注,被视为改善水泥基复合材料性能的理想添加剂^[5-8]。Zhang等^[9]向水泥基体中添加CNTs/纳米炭黑(NCB)复合填料,当填料体积含量为2.40%时,复合材料的压阻性能稳定、灵敏,在应力幅值为10 MPa时,电阻率变化率($\Delta\rho$)最大为25.4%。Camacho等^[10]将CNTs通过超声和分散剂联合处理,CNTs质量掺量为0.05%的复合材料作为应变传感器时性能最好,其应变系数高达240。CNTs水泥基复合材料优异的力敏性得益于CNTs在水泥基体中的有效分散,构建有效导电网络,从而实现力电传感功能。然而,现有提高CNTs分散性的方法都各自存在一定的缺陷,比如,超声处理过的CNTs在停止超声后由于范德华力的作用会重新团聚在一起^[11],且长时间超声会导致CNTs破坏和损伤^[12];球磨法会破坏CNTs长径比;化学分散剂的使用会引入结构缺陷、影响基体中导电网络的形成^[13-14]。显然,提高CNTs在水泥基体中的分散性是提升其力电性能,将CNTs水泥基复合材料发展成为SHM本征力电传感器亟待解决的问题。

在水泥、砂子或其他矿物载体表面生长CNTs,可利用载体本身在水泥基体中的分散性,实现CNTs在基体中的良好分散。Nasibulin等^[15]成功利用化学气相沉积(CVD)法在水泥颗粒上合成CNTs并制备CNTs/水泥复合材料,发现掺有复合材料砂浆的28 d抗压强度($f_c^{28\text{ d}}$)约为普通砂浆的3倍,由此认为这与CNTs在砂浆中具有良好的分散性有关。Mudimela等^[16]使用CVD法在水泥和硅灰表面合成CNTs和碳纳米纤维(CNF)。Ludvig等^[17]将CVD方法制备的CNTs/硅灰复合材料掺入到砂浆中发现,与同龄期的空白试样相比,掺入原位生长CNTs砂浆的 $f_c^{28\text{ d}}$ 和28 d抗折强度($f_f^{28\text{ d}}$)

分别提高了39.6%和8.7%。但是,CVD法合成CNTs过程中,实验条件苛刻,参数设置复杂,设备要求高。微波辐射作为一种新兴的纳米材料合成手段,与传统加热技术相比,具有更快速、更清洁及更具成本效益等特点^[18-20]。Wan等^[21]使用活性金属纳米颗粒在微波燃烧过程中催化一氧化碳(CO),数十秒内便可制备孔径可控的多孔石墨烯。Liu等^[22]也用微波辐射技术在室温下15~30 s内制备出长势良好的CNTs,并且证实可以实现在玻璃纤维、碳纤维、粉煤灰等工程材料上直接生长^[23]。Zhan等^[24]曾尝试在粉煤灰表面生长CNTs,并通过光学显微镜与Image J相结合的手段证实了其良好的分散性,CNTs@粉煤灰(FA)悬浮液中团聚体的平均面积为52.48 μm^2 ,约为商品多壁碳纳米管(MWCNT)团聚体平均面积的1/25。另外,Zhan等^[25]研究了不同金属材料在微波辐射时对二茂铁(Fc)热解的催化作用,结果发现铜丝促进热解的效果最为显著。另外,Hong等^[26]以乙烯气体作为碳源,在炭黑载体和SiO₂载体上实现了催化剂的选择性加热,生长出CNTs。Hamidon等^[27]以聚乙烯为碳源,与涂覆了催化剂的模板在微波辐射下生长出CNTs。目前,微波辐射生长CNTs技术多用于CNTs的直接合成,在基体表面合成CNTs形成复合材料的研究较少,且对于微波时间、前体与催化剂配比等合成参数尚没有一致定论。另外,关于微波辐射法在基体表面合成CNTs对水泥基体力电性能影响研究不足。

本文首先采用微波辐射在微珠(Gb)表面生长CNTs,探索CNTs@Gb优化合成条件。旨在借助微珠在水泥中良好分散效果提高CNTs在水泥基体中的分散性,从而实现传感器优异的力电传感性能。接着将最优条件下合成的CNTs@Gb掺入水泥基材料,制备CNTs@Gb增强水泥基复合材料(CNTs@Gb/C),以降低水泥基体电阻率,并结合测试试件的直流电阻率(ρ_{DC})和养护28 d带电极试块的交流电阻率(ρ_{AC})评价CNTs@Gb/C的电学性能。最后,对2.5% CNTs@Gb/C进行变速率循环荷载下压敏性能测试,揭示这种新型核壳材

料在提升水泥基力电传感性能方面的巨大潜力, 有利于高性能智能水泥基复合材料的开发及其在SHM领域应用。

1 实验材料及方法

1.1 CNTs@Gb 合成方法

选用 Gb 作为 CNTs@Gb 的基底材料, 购自廊坊

兴途玻璃微珠有限公司, 粒度为 $13\text{ }\mu\text{m}$, 其主要化学成分见表 1。吡咯 (Py), 分析纯, 购自青岛信达润泽生物科技有限公司; 三氯化铁 (FeCl_3) 溶液, 购自天津渤化化学试剂有限公司; HCl , AR 级, 购自国药集团化学试剂有限公司; 二茂铁 (Fc), 购自山东绿英化工科技有限公司; 水为蒸馏水。

表 1 P-II 52.5 水泥和微珠 (Gb) 的化学组成 (%)

Table 1 Chemical composition of P-II 52.5 cement and glass beads (Gb) (%)

Sample	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	TiO_2	K_2O	SO_3/SO_2	Other	Loss
P-II 52.5	24.99	51.42	3.71	8.26	4.03	0.33	—	0.82	2.51	3.93	3.35
Gb	34.96	26.63	1.31	28.36	3.72	0.603	1.18	0.748	1.91	0.579	1.32

CNTs@Gb 的合成包括浸渍、烘干、微波辐射等过程, 具体合成过程见图 1。在 Gb 表面生长 CNTs, 需要先在微珠表面包裹一层导电聚合物, 吸收微波辐射的能量并产生高温, 促进 CNTs 生长, 且为 CNTs 在 Gb 表面上的生长提供附着位点^[22]。本文选择聚吡咯 (PPY) 为导电聚合物, 制备聚吡咯包覆微珠 (PPY@Gb) 具体步骤如下: 将 Gb 分散于 50 mL 1 mol/L 稀 HCl 溶液中, 搅拌 30 min 后加入 1.5 mL 吡咯 (Py) 单体, 搅拌 30 min, 稀 HCl 提

供的酸性环境可促进 Py 与 Gb 表面的键合, 加入 25 mL FeCl_3 溶液, 将 Py 单体氧化成 PPY 后室温搅拌 12 h, 产物呈黑色。将产物过滤取出并用 1 mol/L 稀 HCl 和蒸馏水洗涤 6 次, 放入烘箱 (复坦希, UOV-81T) 中低温烘干, 研磨后便得到 PPY@Gb 粉末。

将 PPY@Gb 与 Fc 混合均匀后, 放入石英坩埚中, 并置于家用微波炉 (美的, 50 Hz) 以 900 W 功率微波辐射。

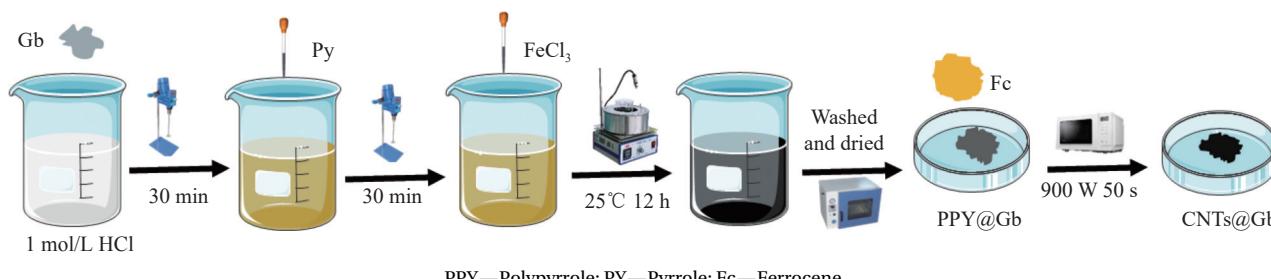


图 1 微波辐射合成碳纳米管@微珠核壳材料 (CNTs@Gb) 过程示意图

Fig. 1 Schematic microwave radiation synthesis of carbon nanotubes@glass beads core-shell material (CNTs@Gb)

进一步探讨不同 PPY@Gb : Fc 配比、不同微波时间下 CNTs@Gb 各项性能, 优化出 CNTs@Gb 的最佳合成条件。

1.2 CNTs@Gb 核壳材料增强水泥基复合材料制备

本文所用水泥为山水 P-II 52.5, 购自山水水泥有限公司, 其主要化学成分见表 1; 导电填料为 1.1 节自制 CNTs@Gb; 细骨料为标准砂, 粒径 0.08~2.0 mm, 购自厦门艾思欧标准砂有限公司; 减水剂为 PCA-I 型母液聚羧酸高效减水剂, 减水率 30%, 购自南京苏博特科技有限公司。

制备 CNTs@Gb/C 砂浆试样, 其中水灰比为 0.4, 胶砂比为 0.823, 配合比见表 2。按 CNTs 分

别占胶凝材料质量分数 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 计算导电填料 CNTs@Gb 的含量, 再根据 Gb 总量, 补足剩余所需 Gb。

首先, 将 CNTs@Gb 在 1/2 预先加入减水剂的水中搅拌并充分混合, 随后加入到预先称重并慢速搅拌 1 min 的水泥、砂子与微珠的拌合物中, 再加入剩余 1/2 水, 快速搅拌 3 min。将拌合物倒入预先涂油的模具中, 并振捣密实。强度测试试样尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm, 电学性能及自感知性能测试为边长 40 mm 的立方体试样, 模具两侧边每隔 10 mm 开槽以固定电极。每个试样插入 4 个电极, 电极选用铜片 (50 mm×43 mm×

表 2 CNTs@微珠增强水泥基复合材料 (CNTs@Gb/C) 砂浆配合比 (kg/m³)Table 2 Mix ratio of CNTs@glass beads reinforced cement-matrix composites (CNTs@Gb/C) mortar (kg/m³)

Sample	W/C	Cement	Sand	Water	Superplasticizer	CNTs@Gb	Gb
PC						0	100
0.5%CNTs@Gb/C						13.51	91.49
1.0%CNTs@Gb/C	0.4	900	1 215	360	3.5	27.03	82.97
1.5%CNTs@Gb/C						40.54	74.46
2.0%CNTs@Gb/C						54.05	65.95
2.5%CNTs@Gb/C						67.50	57.48

Notes: W/C—Mass ratio of water to cement; PC—Plain mortar; In specimen number, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%—Mass fraction of CNTs by mass of binder.

0.1 mm), 在砂浆浇筑前, 放入模具卡槽中。养护 1 d 后脱模, 放入标准养护室养护至 28 d。

1.3 性能测试方法

1.3.1 CNTs@Gb 微观形貌表征

SEM 采用 Sigma 300 型扫描电子显微镜, 由德国 Carl Zeiss 公司生产; TEM 由美国 FEI Tecnai F20 透射电子显微镜完成; FTIR 用于表征反应生成的 PPY, FTIR 试验由美国 Thermo Scientific Nicolet iS20 型傅里叶红外光谱仪完成; TG 用于表示 CNTs 的产率, 由德国 Netzsch TG 209 F3 热重分析仪在空气氛围中以 10°C/min 从 30°C 加热至 1 000°C; Raman 光谱用于表征 CNTs 的分子结构和完整性, 由赛默飞世尔科技(中国)有限公司 DXR2 型拉曼光谱仪完成, 激光器波长为 532 nm。BET 用于测定产物的比表面积, 由美国 Micromeritics ASAP 2460 全自动比表面及孔隙度分析仪完成, 用 77 K 下的 N₂ 吸附量来测量。

1.3.2 CNTs@Gb/C 的力学性能

依照 GB/T 17671—2021 规范^[28] 测试不同 CNTs@Gb 掺量的 CNTs@Gb/C 试件(尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm) 的 f_c^{28d} 和 f_f^{28d} , 取平均值。

1.3.3 CNTs@Gb/C 的电学性能

采用直流稳压电源(江苏卡宴电子有限公司, DC30V5A)和数字万用表(优利德科技(中国)股份有限公司, UT139B)对养护 28 d 带电极的试样测量其直流电阻率, 为避免接触电阻的影响, 直流电阻率测试采用四电极法^[29]。外对电极为电流极, 与直流电源和电流表相连; 内对电极为电压极, 与电压表相连。将测得电阻按照下式计算出电阻率(ρ_{DC}):

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

式中: ρ_{DC} 和 R 分别为测试试件的电阻率 (kΩ·cm) 和电阻 (kΩ); S 和 L 分别为电极试件内的横截面

积 (cm²) 和内对电极之间的距离 (cm), 本文分别为 16 cm² 和 1 cm。

采用 LCR 数字电桥(同惠电子有限公司, TH2817B) 测量养护 28 d 带电极试块的交流电阻率(ρ_{AC}), 测试频率分别为 100 Hz、1 kHz、10 kHz、100 kHz。

1.3.4 CNTs@Gb/C 力电感知性能

CNTs@Gb/C 自感知性能测试系统包括: 微机控制电液伺服万能试验机(美特斯工业系统(中国)有限公司, SHT4305)对试样加载, 直流稳压电源提供激励电压, 同时采用万用表和应变片测试加载过程中试样电阻和应变, 并配合 INV 3062T0 型动态信号采集仪(Dasp V11 型, 北京东方振动和噪声技术研究所)进行电阻和应变信号的采集。加载方式设置为单轴压缩荷载, 具体加载方式、试件尺寸、应变片布设方式、电极布设方式如图 2 所示。为避免极化效应的影响, 在加载之前先对试样进行烘干处理, 并待试样电阻值稳定后再进行自感知性能测试。试块的电阻率变化率($\Delta\rho$)根据下式计算:

$$\Delta\rho = \frac{(\rho_t - \rho_0)}{\rho_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ρ_t 为 t 时刻的电阻率 (kΩ·cm); ρ_0 为初始电阻率 (kΩ·cm)。

应力灵敏度(S_E)为最大 $\Delta\rho$ 与加载过程中应力的比值, 其公式如下:

$$S_E = \frac{|\Delta\rho|_{\max}}{\sigma} \quad (3)$$

式中: S_E 为应力灵敏度 (%/MPa); σ 为试件达到最大 $\Delta\rho$ 时对应的应力值 (MPa)。

应变灵敏度(S_A)为最大 $\Delta\rho$ 与加载过程中应变的比值, 其公式如下:

$$S_A = \frac{|\Delta\rho|_{\max}}{\varepsilon} \quad (4)$$

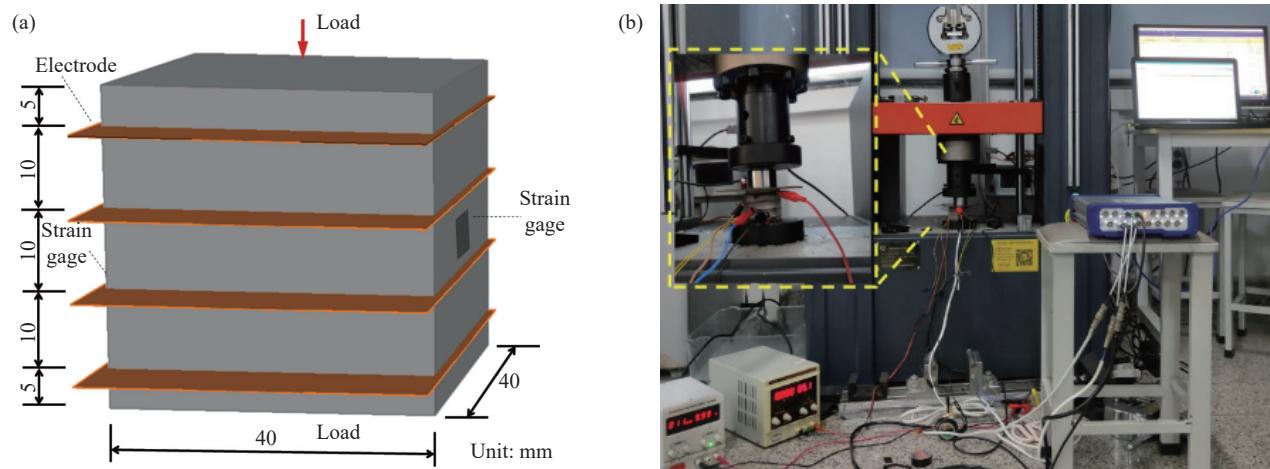


图 2 CNTs@Gb/C 电极布置与尺寸规格图 (a) 和自感知性能测试实验装置图 (b)

Fig. 2 Electrode layout and size specification diagram (a) and self-sensing test device picture (b) of CNTs@Gb/C

式中: S_A 为应变灵敏度 (%); ε 为试件达到最大 $\Delta\varepsilon$ 时对应的应变值。

2 结果与讨论

2.1 CNTs@Gb 的合成结果

Py 经 FeCl_3 氧化, 在 Gb 表面形成一层 PPY 包裹层, 由灰白色 Gb (图 3(a)) 得到黑色 PPY@Gb (图 3(b)), 经 900 W 微波 50 s 后变成深黑色 (图 3(c)), 表明 CNTs 在 Gb 表面成功沉积。SEM 结果显示, 未经处理 Gb 为表面光滑的球体 (图 3(d)), 反应之后, Gb 表面粗糙, 这表明 Gb 表面成功包裹上一层 PPY (图 3(e)), EDS 分析也表明, 反应后 C 元素含量的增加及检测到 N 元素存在。图 3(f) 为

CNTs@Gb 的 SEM 图像, 可观察到大量管状结构, 表明 CNTs 在 Gb 表面茂密且均匀地生长。另外 Gb、PPY@Gb 及 CNTs@Gb 热重曲线 (图 4) 也可以证明 PPY 及 CNTs 在 Gb 表面的有效沉积与生长, 且 CNTs 的产量高达 37%, 这也得益于 PPY 在 Gb 表面近 30% 的高产率。

为了进一步探究 CNTs@Gb 上 CNTs 的生长机制, 对 CNTs@Gb 进行了 EDS 分析, 元素映射图可以清楚观察元素分布情况。如图 5(a) 所示 C 元素均匀分布在 Gb 表面, 且 Fe 元素分布与 C 元素重合, 这也说明 Fe 在高温下分解出的 Fe 纳米粒子作为催化剂, 促进 CNTs 生长。另 HRTEM 结果也

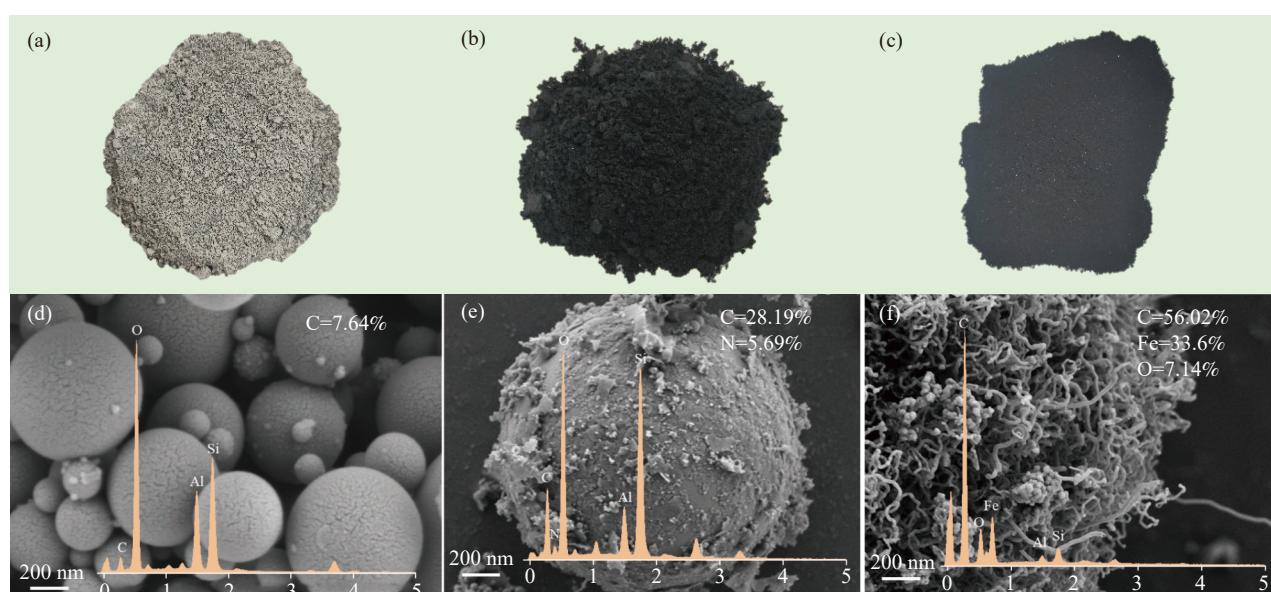


图 3 Gb (a)、PPY@Gb (b)、CNTs@Gb (c) 的实物图; Gb (d)、PPY@Gb (e)、CNTs@Gb (f) 的 SEM 和 EDS 图像

Fig. 3 Real images of Gb (a), PPY@Gb (b), CNTs@Gb (c); SEM and EDS images of Gb (d), PPY@Gb (e), CNTs@Gb (f)

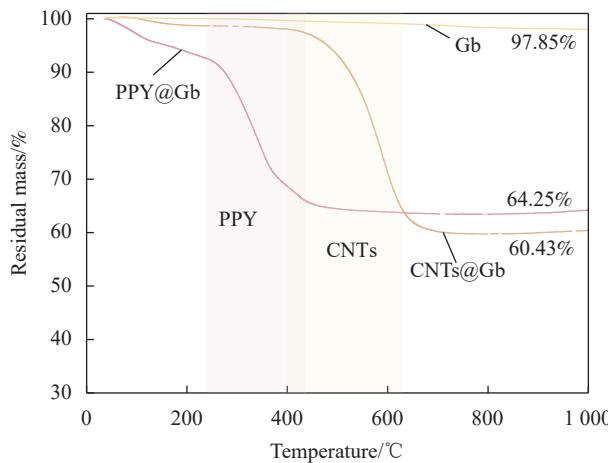


图 4 Gb、CNTs@Gb 和 PPY@Gb 的 TG 曲线

Fig. 4 TG curves of Gb, CNTs@Gb and PPY@Gb

显示, 生长的 CNTs 具有中空、多层的特征, 为多壁 CNTs, 如图 5(b) 所示。且 HRTEM 结果中, 催化剂 Fe 纳米粒子处于 CNTs 内部的中空结构中, 牵引着 CNTs 生长, 属于气-固-液 (V-S-L) 生长机制中的顶端生长模式^[30-32]。

2.1.1 Gb : Py 配比对 PPY@Gb 性能的影响

试验确定了 Gb 与 Py 之间最佳配比, 图 6 为不同 Gb : Py 下合成 PPY@Gb 的 SEM 图像, 可以看出随着 Gb 含量的减少, PPY 在 Gb 表面的包裹变得密集且均匀, 当 Gb : Py 为 10 : 1 时, Gb 表

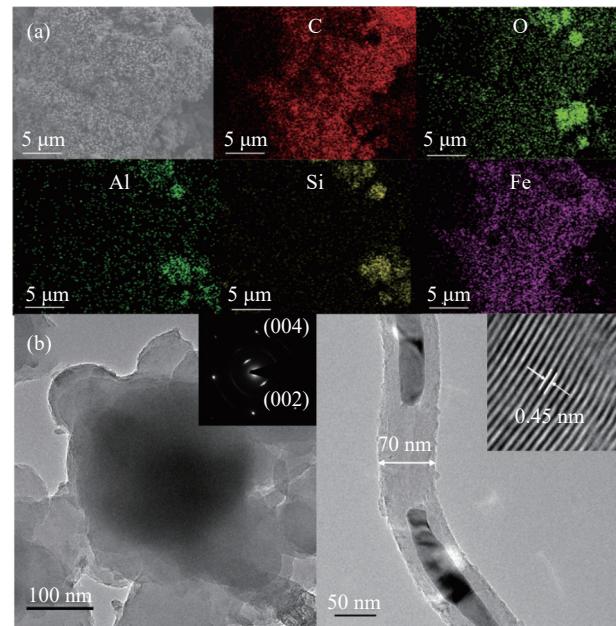


图 5 CNTs@Gb EDS 元素映射图 (a) 和 TEM 图像 (b)

Fig. 5 EDS element mapping diagram (a) and TEM images (b) of CNTs@Gb

面只有少量 PPY 附着且分布较分散, 如图 6(a) 所示。当 Gb : Py 为 5 : 1 时, Gb 表面附着的 PPY 明显增多, 但仍有少量空白未被 PPY 覆盖, 如图 6(b) 所示。当 Gb : Py 为 3.3 : 1 时, PPY 薄膜在 Gb 表面包覆最密实, 如图 6(c)、图 6(e) 所示。

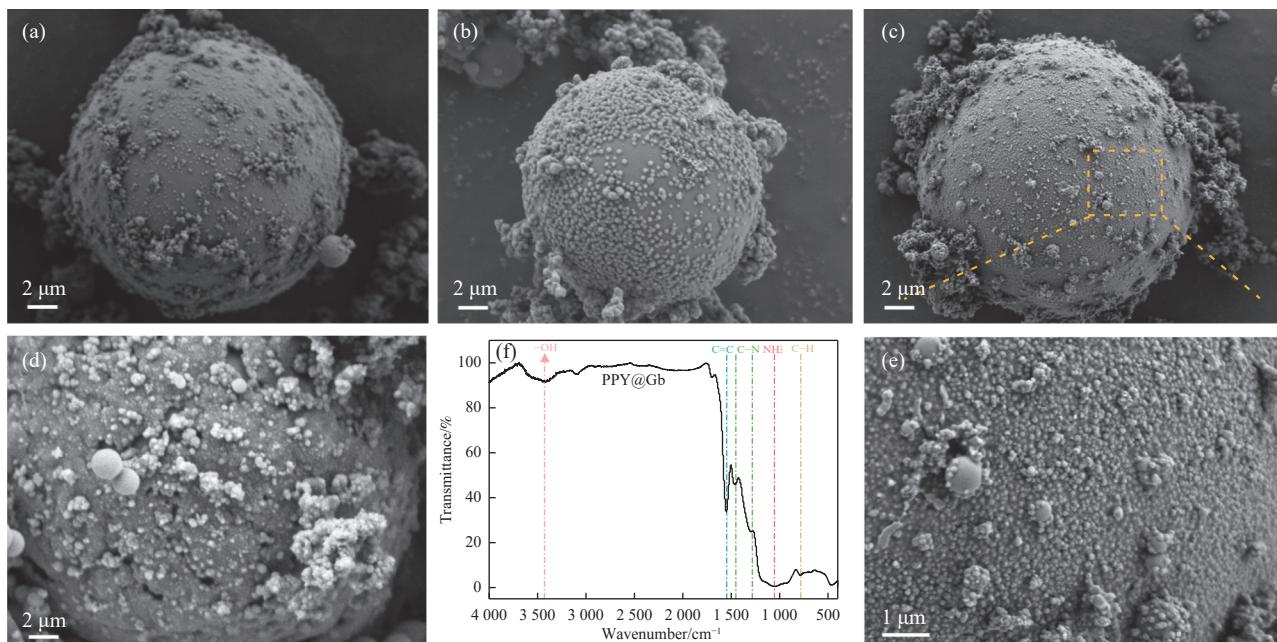


图 6 不同 Gb : Py 配比下合成 PPY@Gb 的 SEM 图像: (a) 10 : 1; (b) 5 : 1; (c) 3.3 : 1; (d) 1 : 1; (e) 图 6(c) 的局部放大图; (f) 3.3 : 1 配比时 PPY@Gb 的 FTIR 图谱

Fig. 6 SEM images of PPY@Gb synthesized with different ratios of Py and Gb: (a) 10 : 1; (b) 5 : 1; (c) 3.3 : 1; (d) 1 : 1; (e) A partial enlargement of Fig. 6(c); (f) FTIR spectrum of PPY@Gb at 3.3 : 1 ratio

当配比为 1:1 时, 反应合成的 PPY 最多, 但由于过量 PPY 的存在, PPY 团聚较明显且并没有很好地附着在 Gb 表面, 而是存在一定的空隙, 如图 6(d) 所示。因此, 合成 PPY@Gb 的最佳 Gb:Py 配比为 3.3:1, 后续使用 PPY@Gb 均采用此配比合成。为进一步表征 PPY 在 Gb 表面的附着, 采用 FTIR 进行表征, 如图 6(f) 所示, 发现吡咯环中 C=C (1 560 cm⁻¹)^[33]、C—N (1 447 cm⁻¹、1 290 cm⁻¹)^[34]、NH₂⁺ (1 060 cm⁻¹)^[35]的特征峰明显, 可以证明 PPY 成功地在 Gb 表面合成。

2.1.2 PPY@Gb:Fc 配比对 CNTs@Gb 的影响

如图 7(a)~7(c) 所示, 控制微波时间为 50 s 时, 随着 Fc 含量的增加, CNTs 生长量和在 Gb 表面的覆盖密度均增大。当 PPY@Gb:Fc 配比为 1:0.5 时, CNTs 生长量较少, 稀疏地分布在 Gb 表面; 当 PPY@Gb:Fc 配比为 1:1 时, CNTs 生长量增多, Gb 表面 CNTs 密度增大, 但是 CNTs 仍分布不均匀, 有些 Gb 表面没有 CNTs 生成; 当

PPY@Gb:Fc 配比增加到 1:1.5 时, CNTs 生长量大幅增加, Gb 表面被 CNTs 全部覆盖。为进一步分析不同 PPY@Gb:Fc 配比对 CNTs@Gb 的影响, 对 3 种配比下合成的 CNTs@Gb 做了 TG 和 BET 分析。TG 结果如图 7(d) 所示, PPY@Gb:Fc 比例为 1:0.5、1:1 时 CNTs 产率分别为 21% 和 22%, 此时催化剂 Fc 用量的增加对 CNTs 产率提高作用不明显, 当 Fc 比例增加到 1:1.5 时, CNTs 产率提高到 37%。BET 结果 (图 7(e)) 也呈现出相同的规律, 这是由于此时 Fc 足以提供 CNTs 成长的 Fe 纳米粒子及碳源。因此, PPY@Gb:Fc 为 1:1.5 是 CNTs@Gb 生长的最佳基底/催化剂配比。

2.1.3 微波时间对 CNTs@Gb 性能的影响

探讨了每 10 s 间隔下不同微波时间 40~80 s 对 CNTs@Gb 生长的影响, PPY@Gb:Fc 配比为 1:1.5, 其 SEM 结果如图 8(a)~8(e) 所示。可以看出微波时间对 CNTs@Gb 的影响主要体现在对 CNTs 长度的影响, 随着微波时间的增加, Gb 表

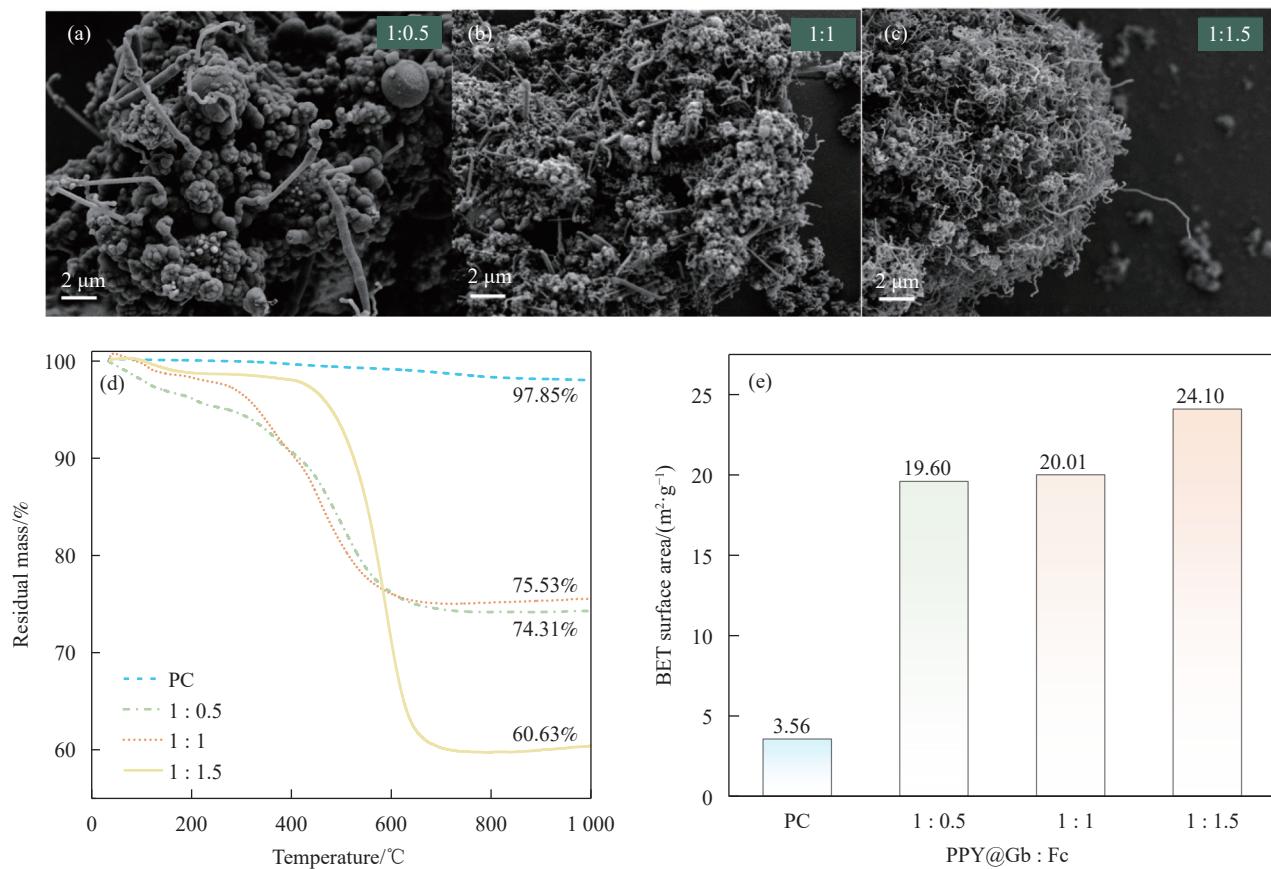


图 7 不同 PPY@Gb:Fc 配比合成 CNTs@Gb SEM 图像: (a) 1:0.5; (b) 1:1; (c) 1:1.5; 不同 PPY@Gb:Fc 配比合成 CNTs@Gb 的 TG 图 (d) 和 BET 结果 (e)

Fig. 7 SEM images of CNTs@Gb synthesized with different PPY@Gb:Fc ratios: (a) 1:0.5; (b) 1:1; (c) 1:1.5; TG curves (d) and BET results (e) of CNTs@Gb synthesized with different ratios of PPY@Gb:Fc

面 CNTs 的长度也随之增长。当微波时间为 40 s 时, 环戊二烯基裂解出的碳原子刚在 Fe 纳米粒子表面析出, 此时 CNTs 只有 2~3 μm 。当微波时间为 50 s 时, CNTs 的长度和密度达到最大, Gb 被 CNTs 严密包裹。当微波时间超过 50 s 时, CNTs 开始出现缺陷, 这体现在管壁的破裂及管长的降低, 微波时间为 80 s 时这一现象尤为明显, 其原因是随着时间的增加, Fc 分解出来的部分碳源被氧化。Raman 图谱也显示, 微波时间为 40 s、50 s 的 D 峰与 G 峰的强度比 ($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$) 值均小于商

品 CNT (C-CNT) 的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值 (0.87), 此时合成的 CNTs@Gb 中 CNTs 石墨化程度高、完整度较好且缺陷少。而微波时间为 60 s、70 s 和 80 s 合成的 CNTs@Gb 的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值均高于 C-CNT, 说明在微波过程中 CNT 产生了一定的缺陷和无定型碳。不同微波时间的 TG 和 BET 结果如图 8(h)、图 8(f) 所示, 随着微波时间的增加, CNTs@Gb 中 CNTs 产量先增加后减少, 当微波时间为 50 s 时, CNTs 产率最高。微波时间超过 50 s 时, 由于微波时间过长, 体系到达反应温度后燃烧的时间增加, 导致

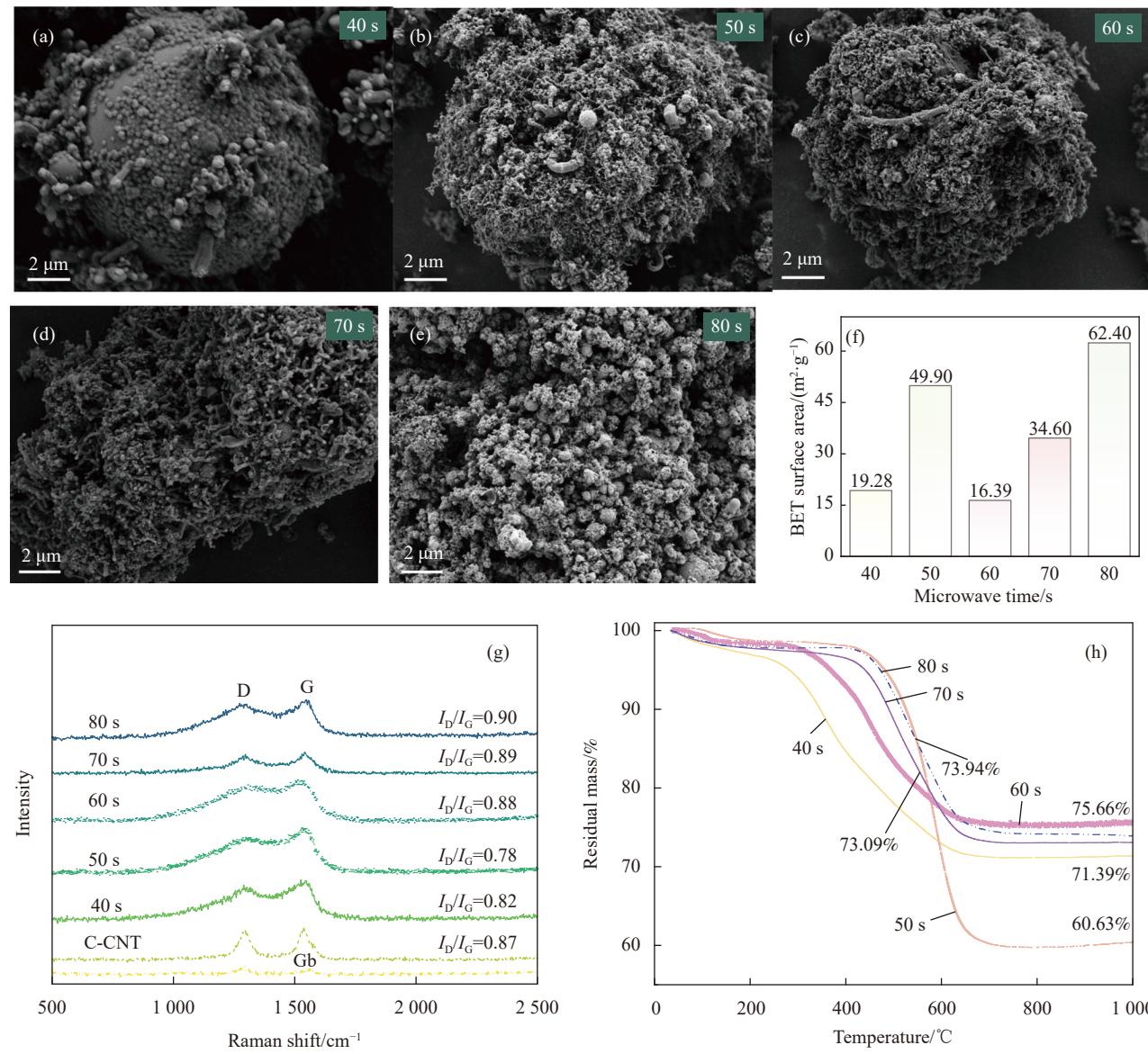


图 8 不同微波时间合成 CNTs@Gb SEM 图像: (a) 40 s; (b) 50 s; (c) 60 s; (d) 70 s; (e) 80 s; 不同微波时间合成 CNTs@Gb 的 BET 结果 (f)、Raman 图谱 (g) 和 TG 曲线 (h)

Fig. 8 SEM images of CNTs@Gb with different microwave time: (a) 40 s; (b) 50 s; (c) 60 s; (d) 70 s; (e) 80 s; BET results (f), Raman spectra (g) and TG curves (h) of CNTs@Gb synthesized at different microwave time

CNTs 出现大量缺陷。因此, 50 s 为合成 CNTs@Gb 的最佳时间。

2.2 CNTs@Gb/C 力学性能

如图 9 所示掺加 CNTs@Gb 的 CNTs@Gb/C 的 f_f^{28d} 及 f_c^{28d} 较空白组均有所提高。其中 2.0% CNTs@Gb 对 f_f^{28d} 和 f_c^{28d} 提高最为明显, 较对照组分别提高了 14% 和 9.7%。这主要与 CNTs 填充效应及与水化产物的强相互作用有关^[35-36]。虽然提高幅度不大, 但都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。

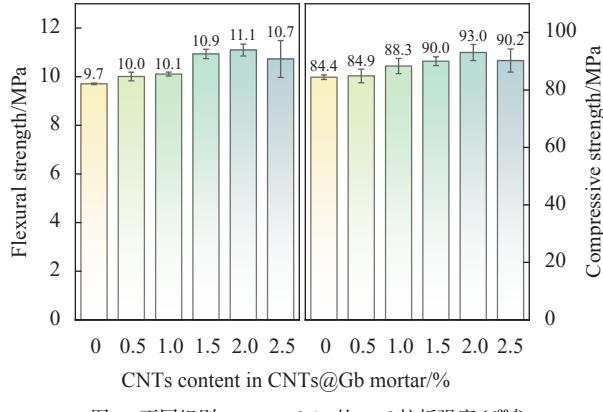


图 9 不同组别 CNTs@Gb/C 的 28 d 抗折强度 (f_f^{28d}) 和 28 d 抗压强度 (f_c^{28d})

Fig. 9 28 d flexural strength (f_f^{28d}) and 28 d compressive strength (f_c^{28d}) results of different groups CNTs@Gb/C

2.3 CNTs@Gb/C 电学性能

图 10 为不同 CNTs@Gb 掺量下 CNTs@Gb/C 的 ρ_{DC} 和 ρ_{AC} 。显然, 掺入不同 CNTs@Gb 的 CNTs@Gb/C 的 ρ_{DC} 、 ρ_{AC} 值均低于普通砂浆的 ρ_{DC} 、 ρ_{AC} , 且随着 CNTs@Gb 掺量的增加, 砂浆的 ρ_{DC} 、 ρ_{AC} 值均持续降低。在 CNTs@Gb 中 CNTs 含量为 1.5% 时, 砂浆电阻率大幅度下降, 超过该数值后, ρ_{DC} 从 1.5% 的 $34.8 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ 下降到 2.0% 的 $15.3 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ 。进一步增加 CNTs@Gb 的含量, 当 CNTs@Gb 中 CNTs 含量增加到 2.5% 时, 砂浆 ρ_{DC} 降低至 $9.3 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$, 与普通砂浆相比降低了一个数量级。相似地, 不同交流 (AC) 频率下掺入 CNTs@Gb 的砂浆 ρ_{AC} 也呈现出相同的变化趋势, 且 CNTs@Gb 中 CNTs 含量为 1.5%~2.0% 区间时, 砂浆电阻率下降幅度最大, 因此 CNTs@Gb/C 渗滤阈值在 1.5% 附近。

2.4 CNTs@Gb/C 力电自感知性能

为了表征 CNTs@Gb/C 力电自感知性能, 对空白组试块与 2.5% CNTs@Gb/C 试块进行变速率

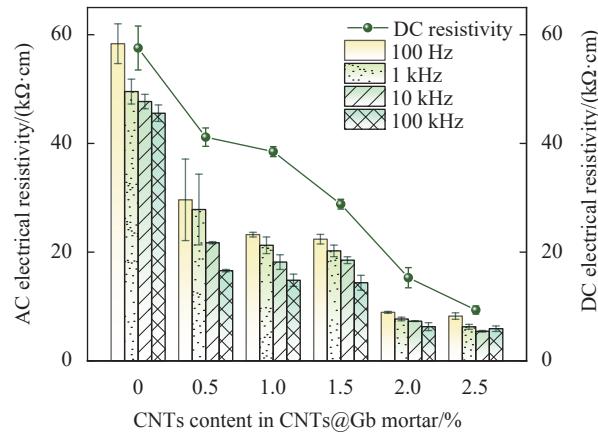


图 10 不同 CNTs@Gb 掺量下 CNTs@Gb/C 的直流电阻率 (ρ_{DC}) 和交流电阻率 (ρ_{AC})

Fig. 10 Direct current resistivity (ρ_{DC}) and alternating current resistivity (ρ_{AC}) results of CNTs@Gb/C with varied CNTs@Gb contents

循环加载力电性能测试, 变速率循环加载为先升高速度再降低速度, 具体加载制度为 1 kN/s、2.5 kN/s、5 kN/s、2.5 kN/s、1 kN/s, 加载幅值为 24 kN, 各循环加载 20 次。测试结果如图 11 所示。虽然空白组试块在每个循环周期内能观察到 $\Delta\rho$ 随荷载变化的同步性, 但是 $\Delta\rho$ 的变化明显存在不稳定性, 在每个循环周期内都有跳跃点的存在, 并且 $\Delta\rho$ 的最大变化幅度仅在 3.5% 左右, 感知灵敏度低。这是由于混凝土微孔隙里面的电解质, 在电场作用下有离子导电迁移, 在弹性受力循环荷载作用下, 试件内部微孔隙距离有规律变化, 进而电学信号也发生有规律变化, 但微孔液离子导电远不如 CNTs 网络的电子导电, 因此其变化幅值小。而 2.5% CNTs@Gb/C 试块在不同加载速率下 $\Delta\rho$ 的时程变化曲线整体比较稳定, 这是由于 CNTs@Gb 在基体中形成了完整的导电网络, $\Delta\rho$ 的平均变化幅度可达 76%。

图 12 为空白组及 2.5% CNTs@Gb/C 两组试块 $\Delta\rho$ 、 S_E 、 S_A 随加载速率的变化情况。最终阶段 2.5% CNTs@Gb/C 的 $\Delta\rho$ 、 S_E 分别为 75.64% 和 5.57%/MPa, 较空白组提高了近 50 倍, S_A 也较空白组提高了两个数量级, 这是由于复合导电填料在试件内部形成的导电通路, 且在压缩荷载的作用下, 试件内部导电网络更加明显, 电阻率变化率增大。将 2.5% CNTs@Gb/C 与其他文献中不同导电填料进行比较, 如表 3 所示^[9-10, 37-39], CNTs@Gb/C 的 $\Delta\rho$ 相较于填料为 CNTs/NCB、CNTs、MWCNTs/砂 (SA)、CNTs-碳纤维 (CF)、CNTs@水

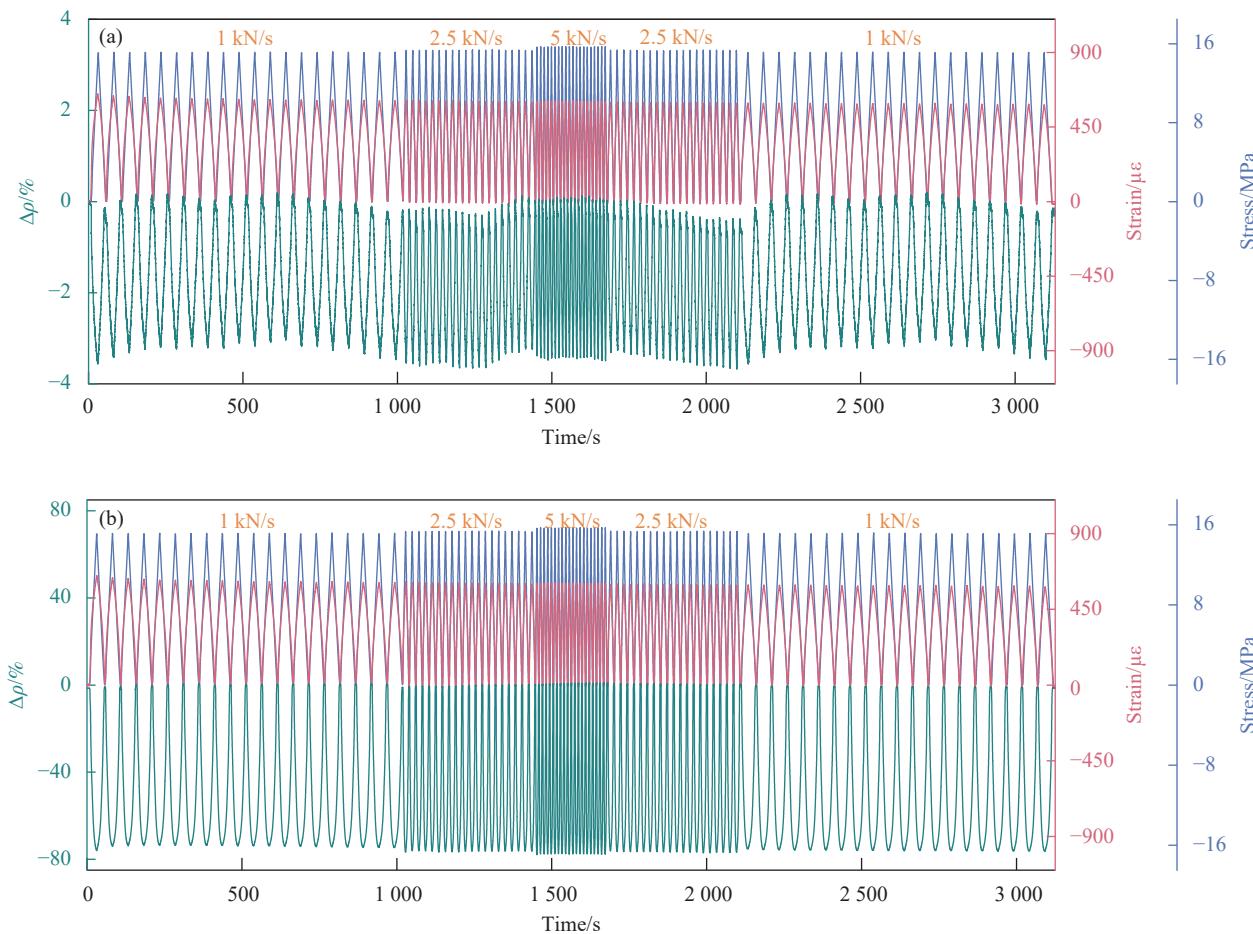


图 11 变速率循环加载下 CNTs@Gb/C 的压阻性能: (a) PC; (b) 2.5% CNTs@Gb/C

Fig. 11 Piezoresistivity of CNTs@Gb/C under variable rate cyclic loading: (a) PC; (b) 2.5% CNTs@Gb/C

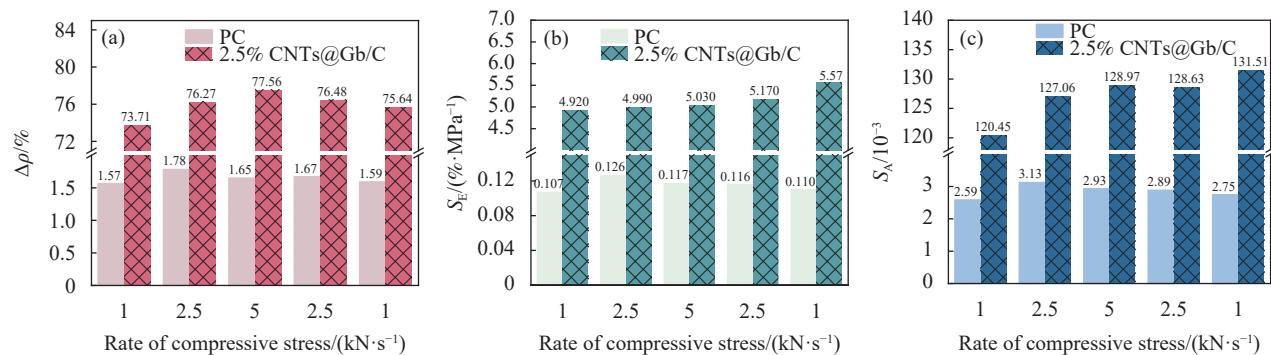
图 12 变速率循环加载下 CNTs@Gb/C 压阻性能评价指标: (a) 电阻率变化率 ($\Delta\rho$); (b) 应力灵敏度 (S_E); (c) 应变灵敏度 (S_A)

Fig. 12 Evaluation index of piezoresistivity of CNTs@Gb/C under cyclic loading at variable rate:

(a) Fractional change in electrical resistance ($\Delta\rho$); (b) Stress sensitivity (S_E); (c) Strain sensitivity (S_A)

泥 (Cem) 的传感器效果较好, S_E 也高于各填料的 2.76、1.56、1.16、4.23 和 4.89。另外, CNTs@Gb/C 的 S_A 也优于其他填料的传感器, 可知 CNTs@Gb/C 机敏性能显著。另外, 还讨论了加载速率对 $\Delta\rho$ 、 S_E 、 S_A 的影响。可以看出, $\Delta\rho$ 、 S_E 、 S_A 随着加载速率的增加均有所提高。值得注意的是, 对 2.5%

CNTs@Gb/C 而言, 经过提高加载速度获得的 S_E 、 S_A 得到了保持, 并没有由于加载速度的降低而消失。而空白组试块 S_E 、 S_A 在加载速率为 2.5 kN/s 时取得最大值, 随后 S_E 、 S_A 越来越小, 这是由于空白组试件因其匮乏的导电能力, 随着加载时间的持续其感知能力出现了严重的滞后效应。

表3 CNTs@Gb/C与其他CNTs水泥基传感器
压阻性能指标对比

Table 3 Comparative analysis of the piezoresistivities of
CNTs@Gb/C and other CNTs-based cement sensors

Type	Piezoresistivity index			Ref.
	$\Delta\rho/\%$	$S_E/(\% \cdot \text{MPa}^{-1})$	$S_A/\%$	
CNTs@Gb	76	5.57	13.2	This paper
CNTs/NCB	22.1	2.76	6.8	[9]
CNTs	5.78	1.56	1.2	[10]
CNTs@Cem	48.9	4.89	—	[37]
MWCNTs/SA	6.98	1.16	—	[38]
CNTs-CF	15.23	4.23	—	[39]

Notes: NCB—Nano carbon black; MWCNTs—Multiwalled carbon nanotube; SA—Sand; CF—Carbon fiber; Cem—Cement.

3 结论

(1) 用微波辐射的方法在微珠(Gb)表面生长碳纳米管(CNTs)，制备CNTs@微珠(CNTs@Gb)，并通过SEM、TEM探索出CNTs@Gb最佳合成条件：Gb:Py为3.3:1、聚吡咯(PPY)@Gb:Fc为1:1.5、微波时间50 s，且TG、Raman、FTIR结果也佐证了CNTs@Gb最佳合成条件。

(2) CNTs@Gb的加入使水泥基复合材料的28 d抗折强度($f_{f}^{28\text{d}}$)和28 d抗压强度($f_c^{28\text{d}}$)有所提高，且明显降低水泥基复合材料电阻率(ρ)，直流电阻率(ρ_{DC})降低至9.3 k Ω ·cm，交流电阻率(ρ_{AC})降低至5.89 k Ω ·cm，分别降低了77%和87%。

(3) CNTs@Gb增强水泥基复合材料(CNTs@Gb/C)有优异的自感知性能，变速率循环加载下，平均电阻率($\Delta\rho$)可达76%，且最高应力灵敏度(S_E)为5.57%/MPa，最高应变灵敏度(S_A)为13.2%，具有优异的灵敏度。

上述性能得益于微波辐射法制得CNTs@Gb，实现了以Gb为媒介的CNTs在基体中成功良好的分散均匀性，最终有利于发展其作为高性能本征传感器在结构健康监测(SHM)领域中的应用。

参考文献：

- [1] KIM H C, MUN S, KO H U, et al. Renewable smart materials[J]. *Smart Materials and Structures*, 2016, 25(7): 073001.
- [2] OSTACHOWICZ W, SOMAN R, MALINOWSKI P. Optimization of sensor placement for structural health monitoring: A review[J]. *Structural Health Monitoring—An International Journal*, 2019, 18(3): 963-988.
- [3] 孙利民, 尚志强, 夏烨. 大数据背景下的桥梁结构健康监测研究现状与展望[J]. 中国公路学报, 2019, 32(11): 1-20.
- SUN Limin, SHANG Zhiqiang, XIA Ye. Research status and prospect of bridge structural health monitoring under the background of big data[J]. *China Journal of Highway and*

Transportation, 2019, 32(11): 1-20 (in Chinese).

- [4] WANG Y Y, ZHANG L Q, HAN B G, et al. Advances in self-sensing cement-based composites containing nano materials for smart civil infrastructures[J]. *Measurement*, 2024, 230: 114514.
- [5] GUPTA N, GUPTA S M, SHARMA S K. Carbon nanotubes: Synthesis, properties and engineering applications[J]. *Carbon Letters*, 2019, 29(5): 419-447.
- [6] LI L, WEI H, HAO Y Z, et al. Carbon nanotube (CNT) reinforced cementitious composites for structural self-sensing purpose: A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 392: 131384.
- [7] SEHRAWAT M, RANI M, SHARMA S, et al. Floating catalyst chemical vapour deposition (FCCVD) for direct spinning of CNT aerogel: A review[J]. *Carbon*, 2024, 219: 118747.
- [8] SIAHKOUI M, RAZAQPUR G, HOULT N A, et al. Utilization of carbon nanotubes (CNTs) in concrete for structural health monitoring (SHM) purposes: A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 309: 125137.
- [9] ZHANG L, HAN B, OUYANG J, et al. Multifunctionality of cement based composite with electrostatic self-assembled CNT/NCB composite filler[J]. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2017, 17(2): 354-364.
- [10] CAMACHO B C, ZORNOZA E, GARCÉS P. Performance of cement-based sensors with CNT for strain sensing[J]. *Advances in Cement Research*, 2016, 28(4): 274-284.
- [11] SHI T, LI Z, GUO J, et al. Research progress on CNTs/CNFs-modified cement-based composites—A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 202: 290-307.
- [12] 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. Effects of graphene oxide on strength, pressure sensitive properties and microstructure of cement mortar mixed with multi-wall carbon nanotubes[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(5): 2340-2355 (in Chinese).
- [13] CHEN J, AKONO A T. Influence of multi-walled carbon nanotubes on the hydration products of ordinary Portland cement paste[J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, 137: 106197.
- [14] 张立卿, 肖振荣, 许开成, 等. 单掺/复掺碳纳米管和纳米二氧化钛硫铝酸盐水泥复合材料力学与自感知性能的影响[J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 2048-2061.
- ZHANG Liqing, XIAO Zhenrong, XU Kaicheng, et al. Influence of mechanical and self-sensing properties of single-doped/double-doped carbon nanotubes and nano-titanium dioxide sulfoaluminate cement composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2025, 42(4): 2048-2061 (in Chinese).
- [15] NASIBULIN A G, KOLTSOVA T, NASIBULINA L I, et al. A novel approach to composite preparation by direct synthesis of carbon nanomaterial on matrix or filler

- particles[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(6): 1862-1871.
- [16] MUDIMELA P R, NASIBULINA L I, NASIBULIN A G, et al. Synthesis of carbon nanotubes and nanofibers on silica and cement matrix materials[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2009, 2009: 526128.
- [17] LUDVIG P, CALIXTO J M, LADEIRA L O, et al. Using converter dust to produce low cost cementitious composites by in situ carbon nanotube and nanofiber synthesis[J]. *Materials*, 2011, 4(3): 575-584.
- [18] KRISHNAN R, SHIBU S N, POELMAN D, et al. Recent advances in microwave synthesis for photoluminescence and photocatalysis[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 32: 103890.
- [19] DEVI N, SAHOO S, KUMAR R, et al. A review of the microwave-assisted synthesis of carbon nanomaterials, metal oxides/hydroxides and their composites for energy storage applications[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(27): 11679-11711.
- [20] VIGNESH N S, SOOSAI M R, CHIA W Y, et al. Microwave-assisted pyrolysis for carbon catalyst, nanomaterials and biofuel production[J]. *Fuel*, 2022, 313: 123023.
- [21] WAN J, HUANG L, WU J B, et al. Microwave combustion for rapidly synthesizing pore-size-controllable porous graphene[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(22): 1800382.
- [22] LIU Z, WANG J L, KUSHVAHA V, et al. Pop tube approach for ultrafast carbon nanotube growth[J]. *Chemical Communications (Camb)*, 2011, 47(35): 9912-9914.
- [23] LIU Z, WANG J L, KUSHVAHA V. An ultrafast microwave approach towards multi-component and multi-dimensional nanomaterials[J]. *Chemical Communications (Camb)*, 2013, 4(18): 1012-1020.
- [24] ZHAN M M, PAN G H, ZHOU F F, et al. In situ-grown carbon nanotubes enhanced cement-based materials with multifunctionality[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 108: 103518.
- [25] ZHAN M M, PAN G H, WANG Y P, et al. Ultrafast carbon nanotube growth by microwave irradiation[J]. *Diamond and Related Materials*, 2017, 77: 65-71.
- [26] HONG E H, LEE K H, OH S H, et al. Synthesis of carbon nanotubes using microwave radiation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13(12): 961-966.
- [27] HAMIDON M N, AZHARI S, UAMAN K I, et al. Synthesis of carbon nanotubes using microwave oven[C]//2015 IEEE Regional Symposium on Micro and Nanoelectronics (RSM). Kuala Terengganu: Malaysia, 2015: 1-4.
- [28] 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 cement mortar strength (ISO method): GB/T 17671—2021 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2021(in Chinese).
- [29] 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.
- [30] 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).
- [31] FENG X R, YUAN X L, CHEN L X, et al. Preparation of CNT/diamond composite via MPCVD: The interface behavior[J]. *Diamond and Related Materials*, 2024, 148: 111432.
- [32] SHAMORADI F, PANJEPOUR M, EMADI R, et al. Study of fabrication and CNT growth mechanisms of hybrid CFF/CNT composites[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2022, 24(10): 192-202.
- [33] ZHANG L L, TANG D M, LIU C. Growth mechanism of carbon nanotubes revealed by in situ transmission electron microscopy[J]. *Small*, 2024, 20(50): 952-965.
- [34] SUN L, LIU Y X, XIE J, et al. Polar Co_9S_8 anchored on pyrrole-modified graphene with in situ growth of CNTs as multifunctional self-supporting medium for efficient lithium-sulfur batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138370.
- [35] HE P, ZHANG M, WANG S, et al. Enhanced cyclic stability of Co-free and Ni-rich $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ cathodes by coating flexible and electronically conductive PPy layer[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 470: 143331.
- [36] LI C W, HAO H L, LIANG J Y, et al. High energy density flexible Zn-ion hybrid supercapacitors with conductive cotton fabric constructed by rGO/CNT/PPy nanocomposite[J]. *Nanotechnology*, 2024, 35(1): 015404.
- [37] 张立卿, 占小静, 韩宝国, 等. 静电自组装碳纳米管/二氧化钛水泥基复合材料的自感知性能[J]. 复合材料学报, 2023, 40(9): 5225-5540.
- [38] ZHANG Liqing, ZHAN Xiaojing, HAN Baoguo, et al. Self-sensing properties of static self-assembly carbon nanotubes/titanium dioxide cementitious composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(9): 5225-5540(in Chinese).
- [39] DING S Q, 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: 1014-1038.
- [40] GAO S, LUO J L, ZHANG J G, et al. Preparation and piezoresistivity of carbon nanotube-coated sand reinforced cement mortar[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2020, 9(1): 1445-1455.
- [41] LIU X Y, WANG G A, YU J Y, et al. Stress-sensitivity of carbon nanotube-grafted-carbon fiber incorporated cement-based composites[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 64: 865-886.