

文章编号:1007-9629(2022)01-0008-08

石墨烯水泥基复合材料的电学性能

赵昕¹, 黄存旺², 傅佳丽², 刘金涛^{2,*}

(1. 浙江科技学院土木与建筑工程学院, 浙江 杭州 310000;

2. 浙江工业大学土木工程学院, 浙江 杭州 310023)

摘要:为探究石墨烯水泥基复合材料的电学性能,通过四电极法测试了不同湿度、温度以及外荷载作用下复合材料的电阻率变化,考虑了石墨烯掺量对复合材料湿敏性、温敏性和压敏性的影响,并分析了其内在机理.结果表明:石墨烯水泥基复合材料的电阻率随着相对含水量的减少而逐渐增加,高掺量石墨烯可以降低复合材料的湿敏性;环境绝对温度的升高会导致石墨烯水泥基复合材料的电阻率呈现对数式下降,复合材料温敏性的临界石墨烯质量分数为 0.8%;循环压缩荷载下,随着外荷载值的增加,石墨烯水泥基复合材料的电阻率下降,而外荷载值的降低会导致复合材料的电阻率上升;当石墨烯质量分数从 0% 增至 0.8% 时,复合材料的电阻变化率曲线离散性大幅降低、电阻变化率增大.

关键词:石墨烯;水泥净浆;电阻率;压敏性

中图分类号:TU528.58

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.01.002

Electrical Properties of Graphene Cement Based Composites

ZHAO Xin¹, HUANG Cunwang², FU Jiali², LIU Jintao^{2,*}

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310000,

China; 2. College of Civil Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: In order to investigate the electrical properties of graphene cement based composites, four-probe method was used to explore the influence of moisture, temperature and external cyclic loading on the electrical resistivity of cement based composites. Meanwhile, the effect of graphene content on moisture sensitive, thermal sensitive and pressure sensitive properties of composites was also studied. The results show that the electrical resistivity of graphene cement based composites increases with the increase of relative water content, and the reduction of resistivity sensitivity to water content was observed in high graphene content composites. The electrical resistivity of composites logarithmic decreases with the increase of absolute temperature, where 0.8% is the critical graphene content. Under external cyclic loading, the electrical resistivity of composites decreases with the increase of external load value, whereas it increases with the decrease of external load value. With the graphene content increase from 0% to 0.8%, the dispersion of resistance change rate curves reduced remarkably and the resistance change rate of composites increase.

Key words: graphene; cement paste; electrical resistivity; pressure-sensitive

纳米材料是当今新型材料研究领域中最富前景的研究方向.相比于宏观材料,纳米材料具备宏观隧道效应、表面效应、小尺寸效应、量子效应等,在力、热、电、磁、

光等方面呈现出特殊性质^[1-2].纳米材料在水泥基材料中的研究和应用是当前新型建材领域的一个重要研究方向,纳米材料良好的导电性能有望改善传统水泥基

收稿日期:2020-09-30; 修订日期:2020-10-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51908505);浙江省自然科学基金资助项目(LY21E080006)

第一作者:赵昕(1989—),女,浙江诸暨人,浙江科技学院讲师,博士. E-mail: xinzha@zust.edu.cn

通讯作者:刘金涛(1987—),男,河北保定人,浙江工业大学副研究员,硕士生导师,博士. E-mail: jtliu@zjut.edu.cn

材料的高绝缘性,开发制备出具有功能性的导电水泥基材料,该类材料在军事工程电磁干扰屏蔽、路面交通流量探测、工程健康监测等方面具有广阔的应用前景^[3-5]。

应用于水泥基中的导电材料可分为金属系导电材料和碳系导电材料。相比于金属系导电材料,碳系导电材料具有较高的耐酸碱性和抗氧化性,更为适用于水泥基材料的碱性环境^[6-7]。石墨烯是一种碳系导电材料,由 sp^2 杂化的碳原子通过有序排列、键合而成,是当前最为理想且最薄的二维纳米材料。石墨烯材料具有无质量的狄拉克费米子属性和独特的载流子特性,是目前已知的电阻率最小的材料^[8-10]。在传统水泥基材料中引入石墨烯,有望显著降低其电阻率,提高其导电性能^[11-13]。Saafi等^[14]测试了氧化石墨烯对地聚物导电性能的影响,发现当石墨烯质量分数从0%提高到0.35%时,地聚物的导电性提高了3倍,压缩荷载下地聚物的应变系数提高了1倍。蒋林华等^[15]研究表明:随着石墨烯掺量的逐渐增加,水泥基材料的电导率曲线呈现出渐变-突变-渐变的增长趋势;当石墨烯质量分数低于0.7%或高于1.1%时,试样的电导率缓慢增加;当石墨烯质量分数从0.7%增至1.1%时,试样的电导率急剧增加。刘衡等^[16]发现,当纳米石墨烯片的体积分数少于0.15%时,石墨烯片将阻塞离子移动通路,对水泥基材料导电性能的改善效果并不显著。上述研究成果表明石墨烯水泥基材料的电导率与组分中的石墨烯掺量有关。关于石墨烯水泥基复合材料的环境敏感性研究也在近年来受到部分学者的关注,利用环境因素(温度、湿度

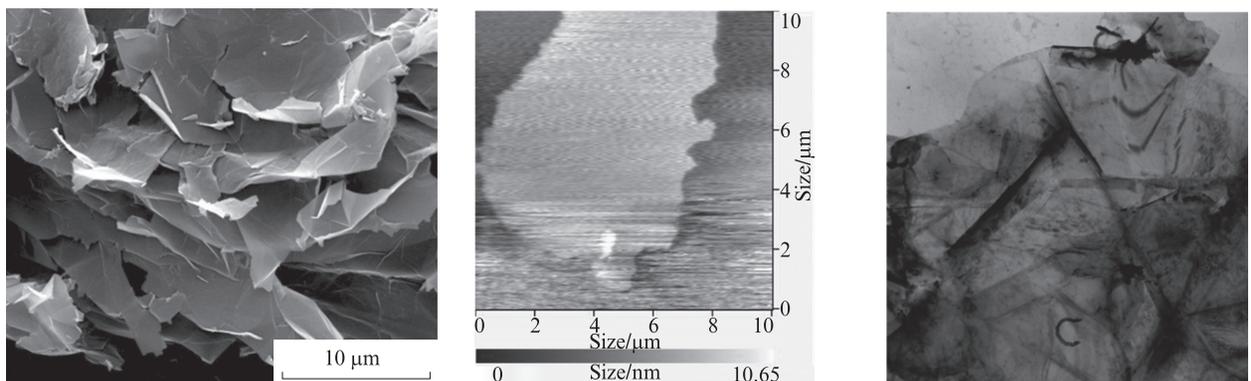
和力等)对该类材料电导率的影响,可制备出同时拥有结构特性和导电机敏性的新型多功能智能监测材料。Sun等^[17]研究发现,当多层石墨烯体积分数为0%~10%时,水泥基复合材料的应力/应变敏感性呈先上升后减小的趋势,其应力、应变的灵敏度可达到金属应变片的50~80倍。Le等^[18]发现石墨烯水泥基复合材料的湿敏性与石墨烯体积分数有关,当石墨烯体积分数超过3.6%时,石墨烯导电相可在材料内部搭接形成稳定的导电通路,导致材料湿敏性有所下降。然而,目前关于石墨烯水泥基复合材料导电性能的研究仍处于起步阶段,尤其是环境因素对其导电性能的影响仅有部分探索性成果,尚未形成相关系统性报道。

本文通过四电极法测试了石墨烯水泥基复合材料的导电性能,系统研究了湿度(含水率)、温度和外部压力对水泥基复合材料电阻率的影响,探讨了复合材料湿敏性、温敏性和压敏性随石墨烯掺量变化的规律。本研究可帮助建立环境因素与材料电阻率之间的数学关系,为新型自感知水泥基传感器的研发奠定理论基础。

1 试验概况

1.1 原材料及试件制备

石墨烯属于二维碳纳米材料,具有高弹性模量、高强度、高比表面积和高导电率等特点。本次试验采用的石墨烯由中国科学院成都有机化学公司生产,其微观形貌见图1,性能参数见表1。本试验采用的石墨烯粒径分布见图2。



(a) Scanning electron microscope(SEM) image (b) Atomic force microscope(AFM) image (c) Transmission electron microscope(TEM) image

图1 石墨烯的微观形貌图

Fig. 1 Micrograph of graphene

表1 石墨烯薄片的性能参数

Table 1 Performance parameters of graphene sheets

Purity(by mass)/%	Number of layer	Thickness/nm	Diameter/ μm	Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Density/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	pH value
99.5	<30	4-20	2-16	30-40	0.6	7.00-7.65

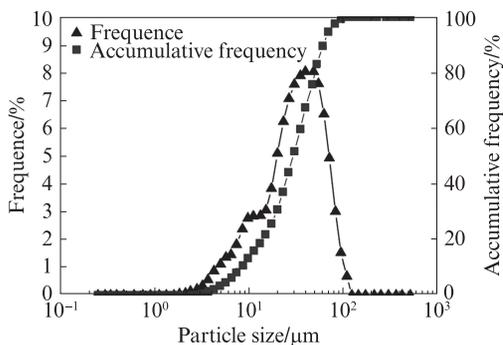


图2 石墨烯粒径分布

Fig. 2 Particle size distribution of graphene

石墨烯具有高疏水性,片层间存在较大的范德华力,易造成团聚现象.团聚后的石墨烯有可能在水泥基体中形成薄弱带和应力集中区,造成材料性能的劣化^[19-20].因此,在制备石墨烯水泥基复合材料前,需将石墨烯原材料进行有效分散.本试验在前期研究基础上^[21],采用阴离子型表面活性剂十二烷基苯磺酸钠($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$, SDBS)作为分散剂,结合超声波分散方法制备石墨烯分散液,超声波功率设置为450 W.

本次试验共设计6组试件,其中的石墨烯掺量(质量分数,下同)分别为0%、0.4%、0.8%、1.2%、1.6%、2.0%;每组3个试件,结果取平均值.试件配合比见表2.试验原材料包括:P·O 42.5普通硅酸盐水泥;石墨烯分散液;消泡剂磷酸三丁酯(TBP);聚羧酸系高效减水剂(SP);自来水.考虑到高比表面积的石墨烯会降低水泥净浆流动性能,试验中随着石墨烯掺量的增加所用SP掺量也逐步增大,最终控制各组试件的流动性处于同一水平.试件制备过程为:(1)首先采用JJ-5型水泥胶砂搅拌机将水泥与SP粉末混合干拌约1 min;而后缓慢加入石墨烯分散液和水并低速搅拌约3 min;静置30 s,待拌和物稳定后往搅拌机中加入TBP并高速搅拌约2 min,得到石墨烯水泥净浆拌和物.(2)将搅拌好的拌和物倒入尺寸为40 mm×40 mm×160 mm的三联模中振捣成型,沿

表2 石墨烯水泥净浆的配合比

Table 2 Mix proportions of graphene cement paste

Group code	Mix proportion/g					
	Cement	Water	Graphene	SDBS	SP	TBP
R	100.00	40.00	0	0.20	0	0.20
G1	100.00	40.00	0.40	0.20	0.01	0.20
G2	100.00	40.00	0.80	0.20	0.02	0.20
G3	100.00	40.00	1.20	0.20	0.04	0.20
G4	100.00	40.00	1.60	0.20	0.06	0.20
G5	100.00	40.00	2.00	0.20	0.08	0.20

试件长边方向平行插入4片铜网作为导电电极,铜网相邻间距约40 mm(见图3).(3)在室温下养护24 h后拆模并放置于标准养护室中养护至28 d,待测.

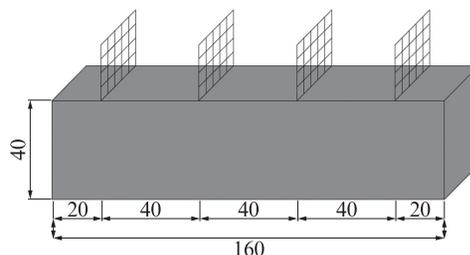


图3 四电极法电阻率测试试件

Fig. 3 Sample for electrical resistance testing in four-probe method (size:mm)

1.2 电阻率测试方法

采用四电极法测试石墨烯水泥基复合材料的电阻率 ρ .将试件外端部2个铜网电极作为电流极,连接直流稳压电源,电流值设定为0.01 A;内部2个铜网电极作为电压极,通过连接直流稳压电源与数据采集仪,测试两电极之间的直流电阻值.试件电阻率 ρ 的计算式为:

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

式中: R 为所测试件的电阻值; S 为试件的横截面积($1\ 600\ \text{mm}^2$); L 为内部两铜网电极之间的距离.

1.3 试验方法

采用四电极法对石墨烯掺量不同的水泥基复合材料湿敏性、温敏性和压敏性进行试验研究.在试验过程中,试件的电流、电压端连接于外部数据采集仪,测试各组试件电阻率的变化过程,以建立各组试件电阻率与外部环境因素之间的关系.

首先,将达到养护龄期的试件放置于真空饱水箱中进行饱水处理;然后,将试件取出,使其达到面干饱水状态.

为测试试件的湿敏性,采用50℃真空干燥箱对其进行分阶段的干燥处理,以得到含水率(w_{water})不同的试件.至某一干燥阶段,取出试件并用自封袋密封,以防试件与周围环境发生水分交换;待试件降温至20℃后,测试其电阻率,由此得到6组试件的电阻率随着含水率的变化关系,即湿敏性.当试件质量随着干燥时间的延长不再出现明显变化时,认为试件达到干燥状态.

为测试试件的温敏性,将干燥试件放置于20、30、40、50、60℃烘箱中,测试不同温度环境下6组试件的电阻率,由此得到6组试件的温敏性.试件内部

两电极连接于烘箱外部的直流电源及数据采集设备.

试件压敏性试验在 250 kN Instron 试验机上进行,试件上下表面均垫有绝缘垫板.通过试验机对试件施加弹性范围内的循环压缩荷载,测试试件电阻变化率随着加载时间的变化关系,即压敏性.设置的加载速率为 200 N/s,最大加载力为 15 kN.

2 试验结果及分析

2.1 极化效应与湿敏性

材料内部载流子的浓度、种类以及迁移率是影响材料电阻率的主要因素.水泥净浆液相水中存在

着多种导电离子(如 OH^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 等),在持续外电场作用下导电离子的运动将会逐渐产生与外加电场作用方向相反的内电场,导致试件内部电流减少、电阻率增大,上述现象即为试件的极化效应^[6, 22-23].图 4 为各组试件极化过程与其含水率的关系.由图 4 可见,随着电场作用时间的延长,各组试件的电阻率均出现递增趋势,但递增幅度逐渐减缓,最终达到一个较为稳定的状态.本试验中当电阻率-电场作用时间曲线中连续 3 点斜率小于 10% 时,认为试件的极化过程完成.由图 4 可知,在 2 h 内各组试件的极化过程均达到稳定状态.

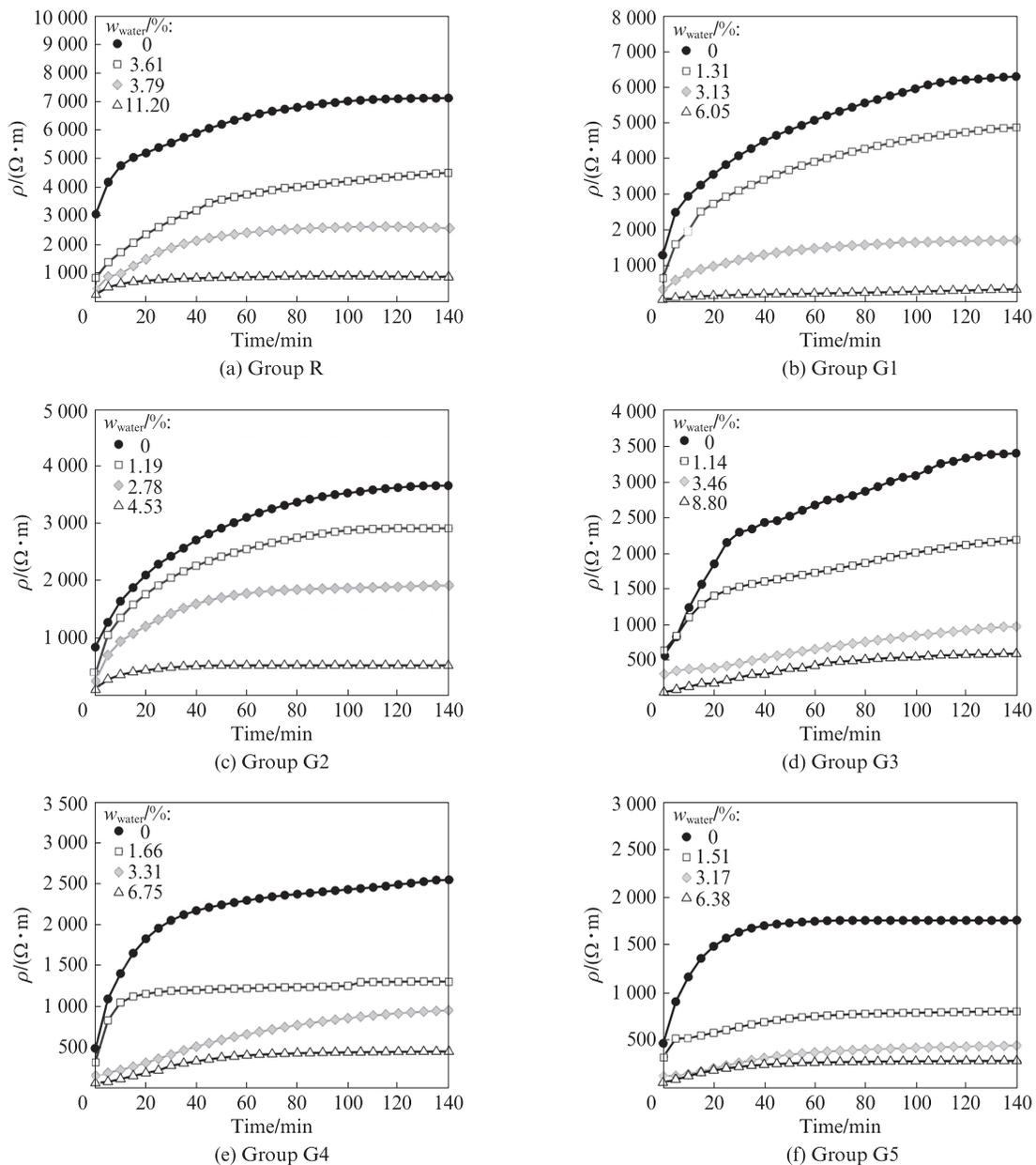


图 4 不同含水率下水泥基复合材料的极化过程

Fig. 4 Polarization process of cement based composites with different water content

含水率和石墨烯掺量是影响石墨烯水泥基复合材料极化过程的两大因素,出现上述现象的原因有可能与不同种类的导电载流子作用有关.如图4所示,干燥状态下各组试件的电阻率随着电场作用时间的延长呈现出较为明显的增长,表明该状态下试件的极化效应最为显著.试件含水率的增大会导致电阻率-电场作用时间曲线的递增趋势有所减弱,意味着试件的极化效应降低.水泥净浆中存在的导电载流子主要包括:化合物或氧化物中的电子、水泥净浆液相水中的离子以及外加导电相中的带电空穴和电子.其中,化合物或氧化物中的电子数量较少,其对水泥基材料的导电性能影响较小.随着试件含水率的增大,水泥净浆液相水中的离子浓度增加,离子导电效应增强,较多的导电离子在外电场作用下运动,使得试件内部的电流能够较为快速地达到稳定状态,表现为试件的极化效应随着含水率的增大而降低.当试件含水率较小时,水泥净浆液相水中的导电离子浓度较低,水泥净浆主要通过石墨烯导电相中的带电空穴和自由电子利用隧道效应进行导电,此时石墨烯掺量会直接影响水泥基材料的极化效应.在干燥状态下,随着石墨烯掺量从0%增至2.0%,水泥基材料的极化时间基本上随着石墨烯掺量的增多而下降.其中,高掺量石墨烯对试件极化效应的改善效果较为显著,相比于对照组(R组),掺入2.0%石墨烯后的水泥基材料(G5组)极化时间从95 min降至35 min,下降幅度为63%.

将试件含水率与其最高含水率的比值定义为相对含水量,得到各组试件电阻率与其相对含水量的关系,见图5.由图5可知,各组试件的电阻率均随着相对含水量的增多而减小.当试件从饱水状态变化为干燥状态时,水泥净浆液相水中的离子数量有所下降,内电场作用效果减弱而使得试件电阻率增大.在干燥状态下,由于水泥净浆主要通过石墨烯导电

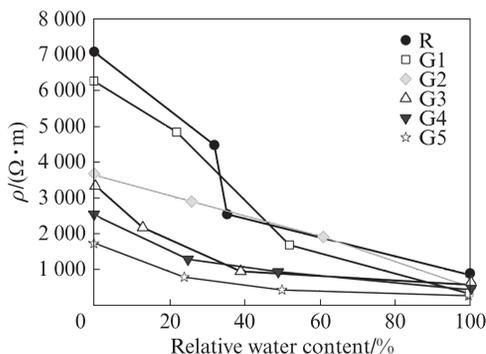


图5 各组试件电阻率与相对含水量的关系

Fig. 5 Relationships between relative water content and resistivity of each group

相中的带电空穴和自由电子进行导电,试件电阻率受到石墨烯掺量的影响较为显著,将随着石墨烯掺量的增多而逐渐减小.对比石墨烯掺量不同的各组试件电阻率可知,高掺量石墨烯可有效降低水泥基材料的湿敏性.

2.2 温敏性

图6为各组试件的电阻率随其环境温度的变化规律,可以发现试件的电阻率随着环境温度的升高而降低,两者之间存在着对数关系.采用以下公式对各组试件的电阻率-环境绝对温度($\rho-T$)曲线进行拟合:

$$\ln \rho = \frac{A}{T} + B \quad (2)$$

式中: A 、 B 为拟合曲线的拟合参数.

各组试件拟合曲线的拟合参数见表3.由表3可见,各组试件拟合曲线的 R^2 值均大于0.97,说明曲线拟合效果良好.石墨烯水泥基复合材料电阻率随着环境温度的升高而降低的原因主要为:(1)环境温度的升高可以加速水泥净浆内载流子的热运动,使得载流子浓度和迁移率增大;(2)环境温度的升高会造成水泥基体中的石墨烯体积膨胀,粒子间的接触空间和几率提高而使得带电空穴和自由电子的导电作用增强,从而导致水泥基复合材料的电阻率下降.

由图6可见,随着水泥基体中的石墨烯掺量从0%增加到0.8%,各级温度下试件的电阻率出现较为明显的下降.相比R组,20℃下G2组的电阻率降低46.98%,60℃下则下降72.80%.当石墨烯掺量从0.8%继续增至2.0%时,各级温度下石墨烯水泥基复合材料的电阻率变化幅度不大.

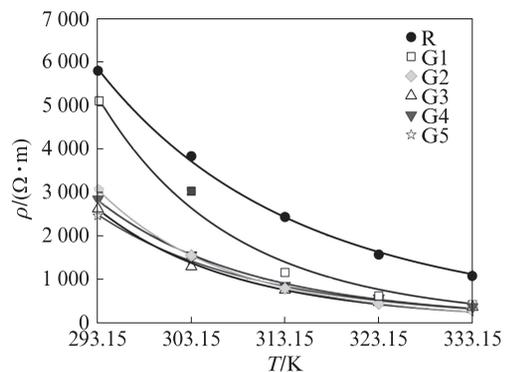


图6 环境绝对温度对石墨烯水泥基复合材料电阻率的影响

Fig. 6 Influence of environmental absolute temperature on the resistivity of graphene cement based composites

石墨烯掺量也会影响水泥基复合材料的温敏性.图6中:当石墨烯掺量低于0.8%时,水泥基复合

材料的电阻率随着环境温度的升高呈现出较为显著的下降,表明其温敏性较大;当石墨烯掺量高于0.8%时,水泥基复合材料的温敏性相对较低,且随着石墨烯掺量的进一步增加,温敏性变化不显著.由于环境温度主要影响载流子的热运动和石墨烯的隧道效应,温度的升高将致使材料的电阻率降低.当石墨烯掺量高于0.8%时,较高掺量的石墨烯会在水泥净浆内部形成有效的导电网络,外部电流可通过导电网络传导,与载流子的热运动和石墨烯的隧道效应关系不大,因而其温敏性有所降低.

2.3 压敏性

图7为循环压缩荷载作用下外部压应力值、试件

表3 各组试件拟合曲线的拟合参数

Table 3 Parameters of fitted curves of each group

Parameter	R	G1	G2	G3	G4	G5
A	4 027.0	6 012.6	6 056.3	5 689.1	5 205.7	4 968.6
B	-5.1	-12.0	-12.6	-11.5	-9.8	-9.1
R ²	0.998	0.979	0.999	0.995	0.998	0.998

电阻变化率与加载时间的变化关系曲线.试件电阻变化率 $\frac{R-R_0}{R_0}$ 可用于描述压缩应力影响下的试件电阻变化幅度,其中的 R 和 R_0 分别代表试验过程中任意时刻试件的电阻值和未施加外荷载时试件的电阻值.

水泥净浆的压敏性与其内部导电相的搭接有关.由图7可见,在外部循环压缩荷载下,各组试件的

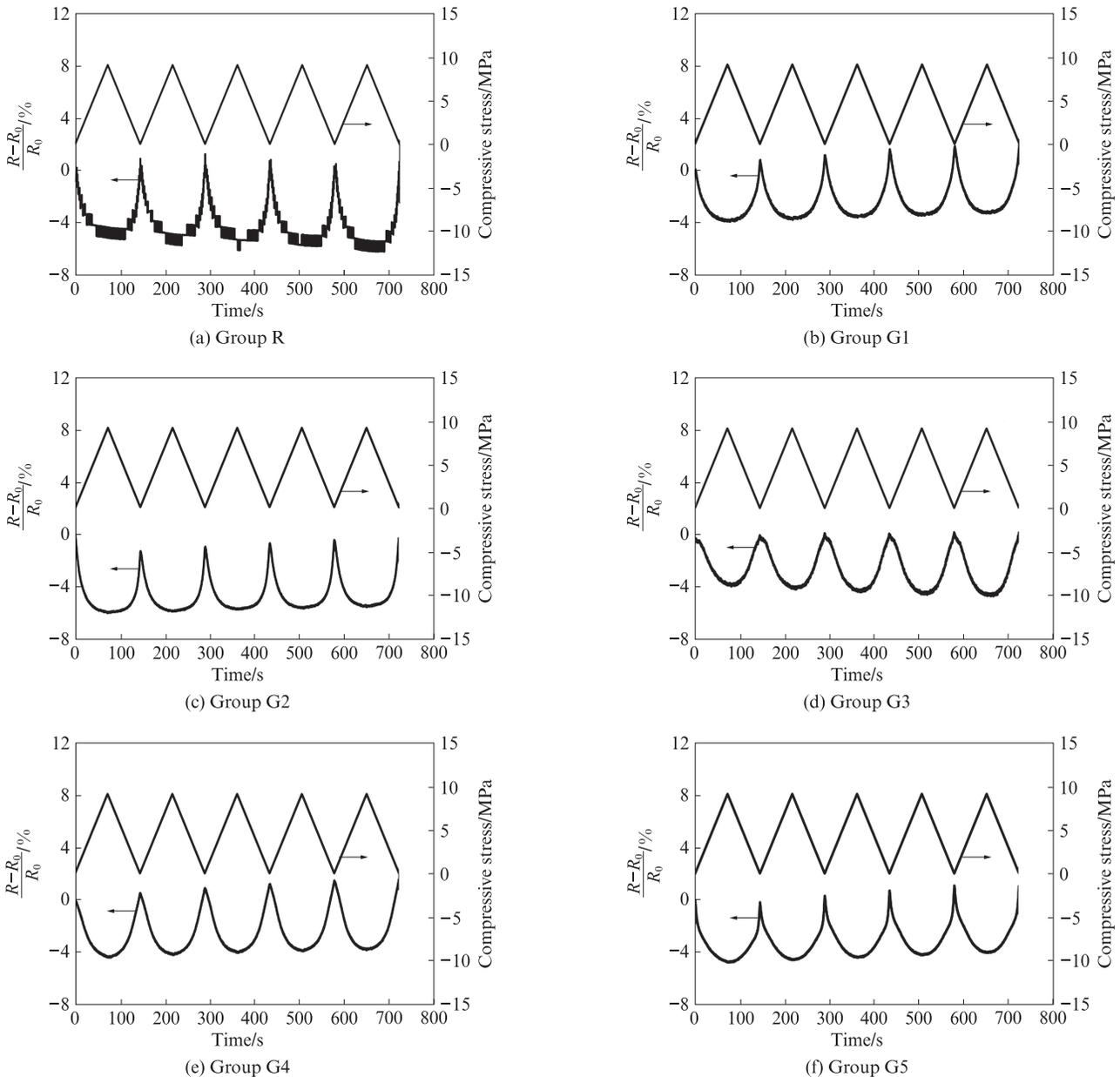


图7 不同石墨烯掺量的水泥基复合材料压敏曲线

Fig. 7 Pressure sensitive curves of graphene cement based composites

电阻变化率均与其外部荷载值存在着——对应的负相关性.随着外部压缩荷载值的增加,材料内部的导电相之间逐渐产生接触、搭接,使试件的导电通路增加,电阻率下降.在应力卸载过程中,试件的弹性变形逐渐恢复,材料内部的导电相重新出现分离,表现为试件的电阻率逐渐增大、恢复至初始状态.试件内部电阻变化率曲线的峰值点出现在外部最大压力处.

石墨烯的掺入可以提高水泥基材料的压敏性.图7(a)为不掺石墨烯试件的压敏曲线,此时引起试件电阻变化的主要原因是外荷载作用下的试件形变.可以发现,该电阻变化率曲线出现了较为明显的抖动,所测数据的离散性较大,难以建立外部压力荷载值与试件内部电阻变化率之间的数学关系.掺入石墨烯后,在外部循环压缩荷载下,试件的电阻变化率曲线较为光滑,数据离散性大幅减少.当掺入0.4%石墨烯时,随着压应力值从0 MPa增至10 MPa,G1组的电阻变化率约为3.8%;当石墨烯掺量增至0.8%时,在相同的外部循环压缩荷载下,G2组试件的电阻变化率增长为5.9%,且变化较为稳定;当石墨烯掺量进一步增至1.2%时,如图7(d)所示,此时试件的电阻变化率虽然略有下降,但是其峰值压缩应力处对应的电阻变化率曲线出现了突变,表明G3组试件对于外部压缩应力的突变有较强的敏感性;当石墨烯掺量进一步增至1.6%~2.0%时,在相同的外部循环压缩荷载下,试件的电阻变化率为4.0%左右,比G2组略低,但比G3组略高,峰值压应力处电阻率的突变特性与G3组相似.若水泥净浆中含有较多的石墨烯,在未施加外荷载时试件中的石墨烯导电相就已搭接,形成了稳定、完整的导电通路,此时外部压缩荷载作用下的试件弹性变形对试件电阻率的影响有所减弱,表现为其电阻变化率略有降低,但对峰值应力的敏感性略有增强.

3 结论

(1)石墨烯水泥基复合材料的极化效应受其含水率和石墨烯掺量的影响.随着含水率的增加,试件的极化效应逐渐减弱;在干燥状态下,石墨烯掺量的增大会导致试件的极化时间降低,2.0%石墨烯掺量的水泥基复合材料极化时间较不掺石墨烯的对照组下降了63%.

(2)石墨烯水泥基复合材料的电阻率呈现出湿敏性.试件电阻率随其相对含水量的增大而下降,而高掺量石墨烯可以降低水泥净浆的湿敏性.在干燥

状态下,随着石墨烯掺量的增加,试件的电阻率出现较为显著的下降;饱水情况下,石墨烯掺量对试件电阻率的影响较小.

(3)石墨烯水泥基复合材料的电阻率与其环境绝对温度之间存在着对数函数递减关系,曲线拟合效果良好.试件的温敏性与石墨烯掺量有关,当石墨烯掺量低于0.8%时,试件电阻率的温敏性较强;当石墨烯掺量超过0.8%时,该温敏性有所减弱,且随着石墨烯掺量的进一步增加,其温敏性变化并不显著.

(4)循环压缩荷载作用下,石墨烯水泥基复合材料的电阻变化率与其外部荷载值存在着——对应的负相关性.相比于不掺石墨烯的对照组,石墨烯的掺入可以显著提高水泥净浆的压敏性,使其电阻变化率曲线的数据离散性大幅下降.当石墨烯掺量为0.8%时,循环压缩荷载下试件的电阻变化率可以达到5.9%.

参考文献:

- [1] 刘剑洪,吴双泉,何传新,等.碳纳米管和碳微米管的结构、性质及其应用[J].深圳大学学报(理工版),2013,30(1):1-11.
LIU Jianhong, WU Shuangquan, HE Chuanxin, et al. Structure, property and application of carbon nanotubes and carbon microtubes [J]. Journal of Shenzhen University (Science & Engineering), 2013,30(1):1-11.(in Chinese)
- [2] 文玉华,周富信,刘曰武.纳米材料的研究进展[J].力学进展,2001,31(1):47-61.
WEN Yuhua, ZHOU Fuxin, LIU Yuewu. Progress in nanostructured materials[J]. Advances in Mechanics, 2001,31(1):47-61. (in Chinese)
- [3] 姜海峰.自感知碳纳米管水泥基复合材料及其在交通探测中的应用[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.
JIANG Haifeng. Self-sensing carbon nanotube cement-based composites and their application in traffic detection[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012. (in Chinese)
- [4] 欧进萍,关新春,李惠.应力自感知水泥基复合材料及其传感器的研究进展[J].复合材料学报,2006,23(4):1-8.
OU Jinping, GUAN Xinchun, LI Hui. State-of-the-art of stress-sensing cement composite material and sensors[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006,23(4):1-8. (in Chinese)
- [5] 左跃,叶越华,李坚利,等.水泥基电磁屏蔽与吸波材料的研究进展[J].硅酸盐通报,2007,26(2):311-315.
ZUO Yue, YE Yuehua, LI Jianli, et al. Research progress of the cement-based electromagnetic shielding and wave absorbing materials [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2007,26(2):311-315. (in Chinese)
- [6] 韩瑞杰,程忠庆,高屹,等.多层石墨烯/碳纤维复合砂浆导电性能研究[J].硅酸盐通报,2020,39(1):34-40.

- HAN Ruijie, CHEN Zhongqing, GAO Yi, et al. Electrical conductivity of multilayer graphene/steel fiber composite mortar [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2020,39(1):34-40. (in Chinese)
- [7] 花蕾, 潘晓燕. 石墨烯水泥基复合材料早龄期电学及力学性能的研究[J]. *低温建筑技术*, 2018,40(3):6-12.
- HUA Lei, PAN Xiaoyan. The research on electrical and mechanical properties of graphene cement based composite under early age[J]. *Low Temperature Architecture Technology*, 2018, 40(3):6-12. (in Chinese)
- [8] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004,306(5696):666-669.
- [9] ZHANG Y B, TAN Y W, STORMER H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene[J]. *Nature*, 2005,438(7065):201-204.
- [10] KATSNELSON M I. Graphene: Carbon in two dimensions[J]. *Materials Today*, 2007,10(1/2):20-27.
- [11] YANG H, CUI H, TANG W, et al. A critical review on research progress of graphene/cement based composites[J]. *Composites Part A—Applied Science and Manufacturing*, 2017,102:273-296.
- [12] PORWAL H, GRASSO S, REECE M J. Review of graphene-ceramic matrix composites[J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2013,112(8):443-454.
- [13] LAM C W, JAMES J T, MCCLUSKEY R, et al. A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks [J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2006,36(3):189-217.
- [14] SAAFI M, TANG L, FUNG J, et al. Enhanced properties of graphene/fly ash geopolymeric composite cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 2015,67:292-299.
- [15] 蒋林华, 白舒雅, 金鸣, 等. 石墨烯水泥基复合材料的电导率研究[J]. *哈尔滨工程大学学报*, 2018,39(3):601-606.
- JIANG Linhua, BAI Shuya, JIN Ming, et al. Electrical conductivity of the graphene/cement composites[J]. *Journal of Harbin Engineering University*, 2018, 39 (3) : 601-606. (in Chinese)
- [16] 刘衡, 孙明清, 李俊, 等. 掺纳米石墨烯片的水泥基复合材料的压敏性[J]. *功能材料*, 2015(16):16064-16068.
- LIU Heng, SUN Mingqing, LI Jun, et al. Piezoresistive effects of cement-based composites containing graphene nanoplatelets[J]. *Journal of Functional Materials*, 2015(16):16064-16068. (in Chinese)
- [17] SUNS, HAN B, JIANG S, et al. Nano graphite platelets-enabled piezoresistive cementitious composites for structural health monitoring[J]. *Construction and Building Materials*, 2017,136:314-328.
- [18] LE J, DU H, PANG S D. Use of 2D graphene nanoplatelets (GNP) in cement composites for structural health evaluation[J]. *Composites Part B—Engineering*, 2014,67:555-563.
- [19] BABAK F, ABOLFAZL H, ALIMORAD R, et al. Preparation and mechanical properties of graphene oxide: Cement nanocomposites[J]. *Scientific World Journal*, 2014:276323.
- [20] DU H, GAO H J, PANG S D. Improvement in concrete resistance against water and chloride ingress by adding graphene nanoplatelet [J]. *Cement and Concrete Research*, 2016, 83:114-123.
- [21] LIU J, FU J, YANG Y, et al. Study on dispersion, mechanical and microstructure properties of cement paste incorporating graphene sheets[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 199:1-11.
- [22] 李庚英. 碳纳米管水泥基材料的力学性能及机敏性能[D]. 上海:同济大学, 2006.
- LI Gengying. Mechanical properties and sensitive properties of carbon nanotubes cement based materials[D]. Shanghai: Tongji University, 2006. (in Chinese)
- [23] 傅佳丽. 石墨烯对水泥基材料力学和电学性能的影响[D]. 杭州:浙江工业大学, 2019.
- FU Jiali. The effects of graphene on the mechanical and electrical of cement-based materials[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2019. (in Chinese)