第 49 卷第 2 期
2021 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 2
February，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200406

综 合 评 述

碳纳米管水泥基复合材料导电特性影响因素研究进展

秦 煜[1,2]，阮鹏臻[1]，唐元鑫[1]，王威娜[1]，李青良[2]

(1. 重庆交通大学土木工程学院，重庆 400074；2. 中铁二院重庆勘察设计研究院有限责任公司，重庆 400023)

摘 要：将适量碳纳米管加入水泥基材料，可使其拥有独特的导电特性，进而实现水泥基材料结构的自感知和智能化。碳纳米管水泥基复合材料的导电特性受到物理场和材料组分等因素的影响和制约，但现有研究对此问题的关注和深度不够。综述了碳纳米管水泥基复合材料导电特性影响因素的研究现状，针对复合材料的电阻率和电流等电学指标，分析了物理场影响复合材料导电特性的机制，讨论了材料组分对碳纳米管水泥基复合材料导电机理的影响，提出了有待进一步研究的问题，展望了碳纳米管水泥基复合材料导电特性的未来研究发展趋势。

关键词：水泥基材料；复合材料；碳纳米管；多物理场；导电；压阻效应
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)02–0411–09
网络出版时间：2021–01–06

Research Progress on Influencing Factors on Electrical Conductive Properties of Carbon Nanotubes-Reinforced Cement Based Composite Materials

QIN Yu[1,2], *RUAN Pengzhen*[1], *TANG Yuanxin*[1], *WANG Weina*[1], *LI Qingliang*[2]
(1. School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China;
2. CREEC (Chongqing) Survey, Design and Research Co. Ltd, Chongqing 400023, China)

Abstract: An appropriate amount of carbon nanotubes can be added into cement-based materials to obtain the unique conductive properties (*i.e.*, self-sensing and intelligence of cement-based material). The electrical conductivity of carbon nanotube cement-based composites is affected and restricted by some factors such as physical field and material composition. Some recent works on influencing factors on electrical conductive properties of carbon nanotubes-reinforced cement based composite materials were reviewed. For the electrical indicators such as resistivity and current of composites, the mechanism of the physical field influencing the conductive properties of composites was analyzed. The effect of material component on the conductive mechanism of carbon nanotube cement-based composites was discussed. The problems to be further investigated were proposed, and the future research and trends of the conductive properties of carbon nanotube cement-based composite materials were prospected.

Keywords: cement-based material; carbon nanotubes; multi-physical field; electrical conductivity; piezoresistivity

水泥基材料是指以水泥为胶凝基材的工程材料，例如混凝土。水泥基材料结构的智能化监测尚处于发展阶段。多壁碳纳米管的压阻性能具有高灵敏度、线性度、可逆性等卓越优点[1–2]。适量碳纳米管加入水泥基材料，可使其拥有独特的导电属性，即压阻效应。在力的作用下，碳纳米管混凝土结构电学性能出现规律性变化，通过测试分析变化的电信号，可监测感知结构的应力应变或裂纹损伤[3]。因此，基于碳纳米管水泥基复合材料的导电特性，可使混凝土结构具有自感知能力，真正实现智能化监测。

水泥基材料结构的荷载作用、环境条件(如温度、湿度、电磁场等)等因素处于动态变化状态，对复合材料导电特性具有一定的影响。只有掌握各因素影响复合材料电阻率的方式和效力，方可科学合理地发挥碳纳米管水泥基复合材料压阻效应的智能化监测功能。近年来，国内外学者开展了很多碳纳米管水泥基复合材料力学和电学性能的研究，也

收稿日期：2020–06–09。　修订日期：2020–07–19。
基金项目：国家自然科学基金项目(51978114)；重庆市自然科学基金项目(cstc2019jcyj-msxmX0796)。
第一作者：秦 煜(1983—)，男，博士，高级工程师。
通信作者：王威娜(1983—)，女，博士，副教授。

Received date: 2020–06–09.　**Revised date:** 2020–07–19.
First author: QIN Yu (1983–), male, Ph.D., Senior Engineer.
E-mail:qinyubridge@163.com
Correspondent author: WANG Weina (1983–), female, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: wwn0816@yeah.net

取得了重要的研究成果。然而，现有研究对碳纳米管水泥基复合材料导电特性影响因素的关注不够，甚至部分研究成果相互矛盾。

综合碳纳米管水泥基复合材料导电特性影响因素的研究现状，聚焦电阻率、电流变化等要点，回顾多物理场和材料组分影响碳纳米管水泥基复合材料导电特性等方面的研究成果，提出现有研究不足或有待完善之处，分析和展望碳纳米管水泥基复合材料导电特性的未来研究发展趋势。

1 物理场对碳纳米管水泥基材料导电特性的影响

碳纳米管水泥基复合材料的导电机理主要包括纤维接触、载流子的能量变化、隧道效应等，影响其导电性能的因素较多[4]。其中，电压、应力和温湿度等物理场对碳纳米管水泥基复合材电学性能有较大影响。

1.1 电压(场)

由于碳纳米管水泥基复合材料特殊的导电机制，电压对其导电特性具有显著影响。刘小艳等[5]对龄期 14 d 的碳纳米管水泥净浆试件施加电压，在 2~7 V 时电阻率随电压增大呈线性增加，在 7~20 V 时电阻率基本不变，表明高低电压对复合材料电阻率影响效果不同。如图 1 所示，掺量为 0.05%碳纳米管水泥基复合材料试件分别在龄期为 7、14 d 和 28 d 时施加 5~15 V 的电压，其电阻率均呈现随电压增加先降低后增加的变化规律。其中，试件龄期为第 7 d 和第 14 d 时，电阻率在电压为 5 V 处有最小值。而龄期为 28 d 时，电阻率随电压变化幅度相对较小，电阻率最小值处的电压为 15 V[6]。压阻效应也受到电压的影响。如图 2 所示，当电流强度增加时，电阻变化率的幅值增加，灵敏度增强[7]。

碳纳米管水泥基复合材料的导电性依赖于电子的场发射过程，而电场是诱导发生电子场发射的必要条件之一[8–9]。Grujicic 等[10]利用第一原理量子力学密度泛函理论，分析了在碳纳米管尖端水分子气团簇和其他单分子吸收高偶极矩对电离势能的影响，可用来衡量在场发射过程中从碳纳米管中提取电子的难易程度。在没有外加电场的情况下，单分子团簇和多分子团簇的吸附能都很低(通常小于 2.9 kJ/mol 或 0.03 eV/分子)，而在 1 eV 的典型场发射电场下，吸附能明显更高(通常约为 83.6 kJ/mol 或 0.87 eV/分子)，相比之下后者被吸附物更稳定。这是吸附物的偶极矩与施加的电场之间静电相互作用的结果。静电相互作用使碳纳米管中最高占据分子轨道能量增加，进而促进了场发射。

同时，极化对碳纳米管电阻率也有一定的影响。在电极之间施加单向电场，随着时间推移，电极侧会形成亥姆霍兹层(Helmholtz plane)。电压越大，亥姆霍兹层的影响也越大。这增大了载流子的隧穿势垒，从而出现电阻率增大的宏观现象[6,10]。电场促进电子场发射进而提高导电性能，但同时出现的极化效应增大电阻率。二者起主导作用的电压区间不同，故电压逐渐增加时，呈现电阻率先减小后增大的现象。

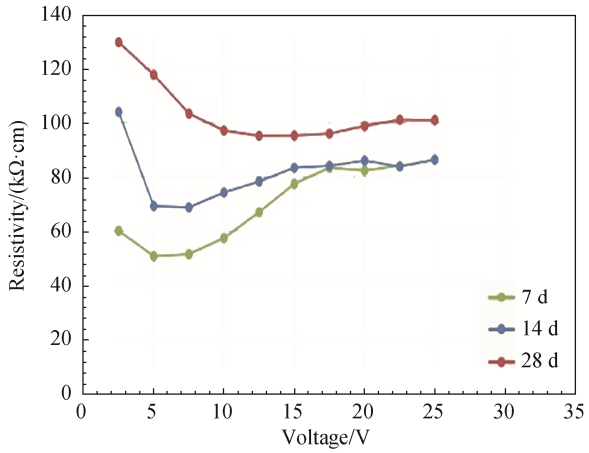


图 1 碳纳米管复合材料电阻率随电压的变化(0.05%碳纳米管)[6]

Fig. 1 Change of the resistivity of carbon nanotube composites with voltage (0.05% carbon nanotubes)[6]

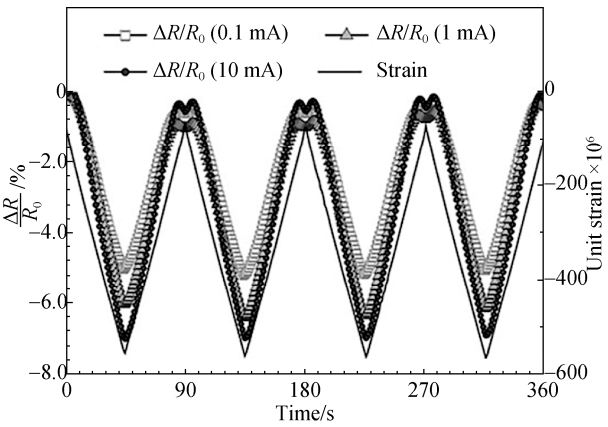


图 2 电阻变化率($\Delta R/R_0$)和应变随时间的变化[7]

Fig. 2 Change of the resistance change rate ($\Delta R/R_0$) and strain with time[7]

现有研究对电压关注较少。电压是复合材料拥有压阻效应的前提，电流密度影响灵敏度，并存在一个最佳电流密度[7]。针对实际结构或构件，需开展试验工作，匹配电学与材料参数的最佳组合，以

提高碳纳米管水泥基复合材料力-电关系的精度。

1.2　应力/应变场

碳纳米管水泥基复合材料的电阻率随应力而变化，表现出良好的压阻性能[11]。碳纳米管水泥基复合材料试件在台阶式的周期荷载作用下，电阻率的变化率随应变呈周期性变化，在弹性阶段材料的电学特性与应力有良好的相关性[12]。导电混凝土的电阻率变化随应力增加可分为 3 个阶段：可逆感应阶段、平衡阶段和加剧阶段，分别反映了弹性变形、微裂纹的产生和裂纹的延伸破坏[13]。应力作用大小、时间、速率及分布情况都是影响碳纳米管水泥基复合材料压阻性能的重要因素。

应力水平对材料压阻性能有很大的影响。Zhang 等[14]以压应力幅度为 6.0、8.0 MPa 和 10.0 MPa 进行循环加载试验。如图 3 所示，3 种应力幅值下对应的电阻率最大变化率分别为 16.0%、22.1%和 25.4%，这是由于导电填料的平均间距随应力幅值增大而减小，更容易发生隧道效应。因此，应力幅值越大，压阻效应越明显，但电阻率的最大分数变化并不随应力振幅增加而线性增加[15]。

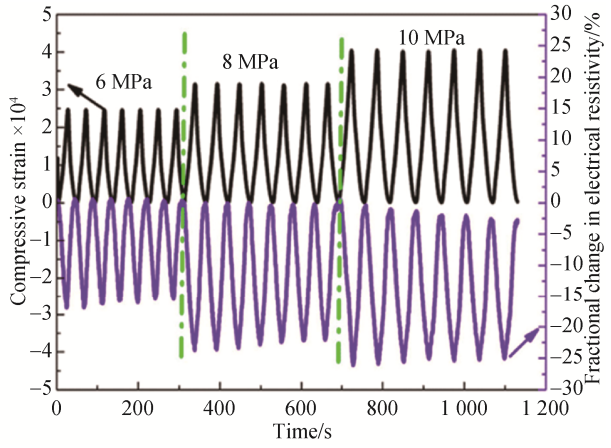


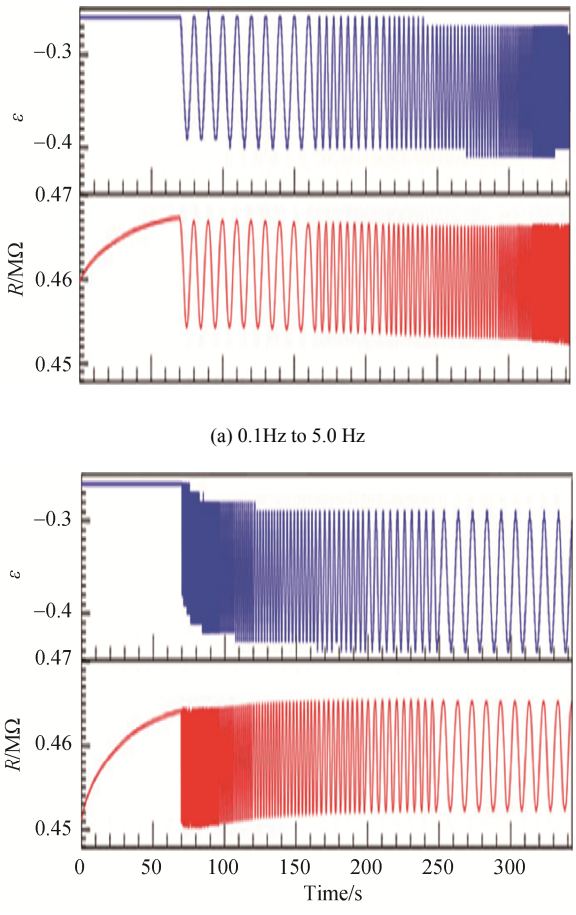
图 3　不同应力幅值下材料的压阻响应[14]

Fig. 3　Piezoresistive response of materials under different stress amplitudes[14]

碳纳米管水泥基复合材料的电阻率随应力作用时长而增大。Kim 等[16]对水泥基复合材料的电阻进行 10 d 的实验观测和模型预测，实验结果与预测结果均呈现出电阻随时间逐渐增加的趋势。长期的恒定荷载作用下，材料电阻率仍将处于一个持续变化的状态。因此，在利用压阻效应进行长期监测时，应进行电阻率的动态修正处理。另外，水泥基复合材料处于长期应力作用下，还应考虑徐变对电阻率的影响[17−18]。

加载速率会影响压阻效应。Zhang 等[14]以 0.2、0.4 mm/min 和 0.6 mm/min 的加载速率进行加载，压应力状态下电阻率的最大变化分数分别为 21.6%、22.1%和 20.9%，认为加载速率对压阻响应影响较小。然而，Han 等[19]增大加载速率的范围，得到新的结论：加载速率低于 20 mm/min 时，碳纳米管水泥胶凝材料的压阻响应稳定；加载速率高于 20 mm/min 时，压阻响应与加载速率呈正相关。Materazzi 等[20]测量了不同加载频率下的压阻响应，如图 4 所示，随着荷载频率的变化，电阻值都与应变有很好的相关性。排除极化的影响，电阻平均值与加载频率有一定的联系。在向前扫描试验中(图 4a)，电阻平均值随时间而减小；而向后扫描试验中(图 4b)，电阻平均值随时间而增大。

碳纳米管水泥基复合材料不仅可以通过体电阻率变化感知压应力，亦可通过面电阻率对弯曲应力有良好的感知。Naeem 等[21]制备了尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm 的试件，碳纳米管掺量分别为 0.10%、0.20%、0.30%和 0.60%，分别施加 1.1、1.1、



(a) 0.1Hz to 5.0 Hz

(b) 5.0 Hz to 0.1 Hz

图 4　测量应变 ε 和电阻 R 随时间变化[20]

Fig. 4　Change of the measuring strain ε and resistance R with time[20]

1.2 MPa 和 1.5 MPa 的循环弯曲应力。掺量为 0.60%、弯曲应力为 1.5 MPa 时，材料拥有较好的弯曲压阻响应。如图 5 所示，在第 1 个循环荷载卸载时，电阻变化率有很大的残余值，并在随后的循环中有逐步增加的趋势。这是因为最大程度的塑性破坏发生在第一次弯曲加载过程中，而在随后的应力循环过程中，试件内部的破坏逐渐扩展。

碳纳米管可优化水泥基复合材料的弹性模量。Wang 等[22]通过纳米压痕试验得知，适量掺入碳纳米管可提升高密度的水化硅酸钙(HD C-S-H)含量，减小低密度水化硅酸钙(LD C-S-H)含量，提高了水泥基复合材料的弹性模量。压阻效应数值模拟，由应力/应变关系控制导电填料的分布参数，根据有效介质理论及隧穿效应等理论进行建模。García-Macías 等[23]建立了基于取向分布函数(ODFS)的压阻性能微观力学模型，考虑了应力作用下材料应变引起的碳纳米管体积分数、碳纳米管方向、隧道电阻等变化，模型分析结果与试验数据较吻合。

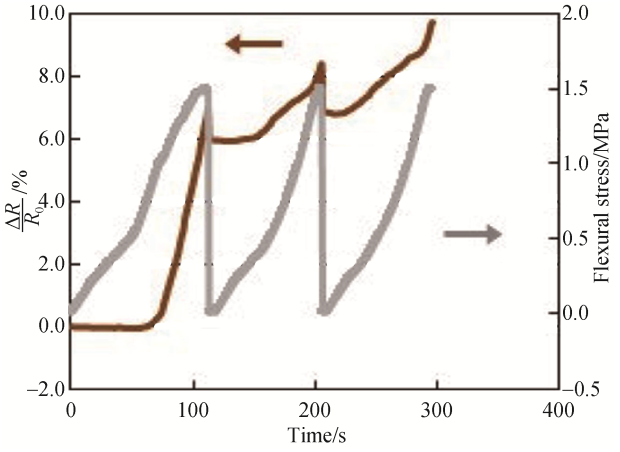


图 5 弯曲压阻响应[21]

Fig. 5 Bending piezoresistive response[21]

在加/卸载过程中，碳纳米管随水泥基体弹塑性变形或部分变形的恢复，导致二者间的接触电阻产生相应变化。试件受压时，基体内碳纳米管之间的间距减小，受力前处于临界距离的纤维会互相搭接，在局部将原有的导电网络连接形成更大的导电网络，从而降低电阻率[24–26]。从量子力学角度分析，由于碳纳米管与基体的弹性模量相差较大，在材料应力变化过程中，纤维与基体的相对位置、势垒高度发生变化，影响了“隧道效应”产生的电流密度(宏观现象为电阻率改变)，即产生压阻效应[27]。

目前关于应力场的研究存在以下几点不足：碳纳米管水泥基复合材料压阻效应的研究多数在低应力状态下开展，而中、高应力和特定应力区间的压阻效应相关研究较少；应力作用下，碳纳米管水泥基复合材料电阻率各项异性的研究较少；混凝土收缩徐变引起电阻率变化还需深入研究。

1.3 温度场

碳纳米管水泥基复合材料作为工程构件在服役期间，所处环境的温度通常随昼夜和季节变化而改变。为使碳纳米管复合材料压阻效应得到稳定和准确的应用，许多学者开展了温度对碳纳米管水泥基复合材料电学特性的影响研究。

Wang 等[28]研究了温度对不同掺量的碳纳米管水泥基复合材料电阻率的影响规律，结果表明低于渗流阈值区的试件，温度越高电阻率也越高，而在渗流阈值区内的试件，温度越高电阻率越低。此外，温度升高导致离子迁移率增加，增强了极化效应，使电阻率增大[29]。

冯子强等[30]研究表明，随着温度增加，碳纳米管水泥基复合材料的电阻率降低，压敏性提高。在 20 ℃到 50 ℃范围内，循环荷载作用下电阻变化率与温度呈良好的线性关系，相关系数均超过 0.99。从 20 ℃升高到 50 ℃，电阻率降低 35.0%，电阻变化率提高 84.0%。在较高温度的情况下，复合材料压敏性能更好。秦日建[31]研究了–40 ℃、–20 ℃、0 ℃、20 ℃、40 ℃、60 ℃、80 ℃温度下的压敏性，随着温度升高，电阻变化率先逐渐增大再减小。

温度场影响碳纳米管水泥基复合材料导电性能的作用机理主要有以下几种。1)温度升高，液相膨胀导致凝胶水向毛细水转化，引起介电常数减小及离子导电增强；固相膨胀导致电子发生隧道效应的势垒高度增加，降低了材料导电率[32]。2)由于温度升高，材料分子热运动加剧，挣脱共价键的电子增多，空穴也增多，材料中载流子的密度增加[30]。3)受热扰动使碳纳米管间隙中的电场发生变化[33]，引起材料电阻率降低。4)差异较大的热膨胀系数导致碳纳米管的间距增大，在此过程中，碳纳米管与水泥基体的界面可能产生微裂缝[16, 34]，导致材料的电阻率增加。以上几种作用机制的影响权重同时受到碳纳米管掺量、水灰比和掺合料等的影响，因此温度对其电学性能的影响报道各有不同。

综上，温度场影响碳纳米管水泥基复合材料电阻率和压阻效应的研究成果较多。但温度场的作用机理研究仍处于发展阶段，温度-电阻率关系尚无统一的理论模型，不能很好的指导材料使用。

1.4 湿度场

环境湿度改变会引起材料内部含水率变化，含

水率亦是影响碳纳米管水泥基复合材料电阻率的重要因素。Sun 等[35]分别测试了含水率为 0%、2.74%和 5.83%的碳纳米管水泥基复合材料试件的电阻率，发现含水率为 0%时，电阻率为 6 210.84 Ω·cm，而含水率增至 5.83%时，电阻率下降至 1 854.66 Ω·cm，此时试件几乎成为了导体。这归因于两个方面：随着含水量的增加，更多的导电“簇”进入溶液中，导电网络连接更广；另一方面，更多的碳纳米管进入溶液中，相对分散性变得更好，有助于基体中导电通路形成进而减小电阻率[28]。

冯子强等[27]研究得出温度不变，电阻变化率随含水率增加呈现先增加后降低的变化规律。此外，研究发现干燥的碳纳米管水泥基复合材料电阻率对温度的依赖性较小[36]。温度与湿度有很强的相关性，应考虑二者的耦合作用。同时，含水率对碳纳米管水泥基复合材的压阻效应也有较大影响。Song 等[37]对不同湿度的碳纳米管水泥基复合材料试件施加正弦压力，结果表明随试件内部相对湿度的降低，初始电阻率、电阻率变化幅度和压阻灵敏度等压阻响应显著增加，由湿度变化引起的压阻灵敏度的变化率随湿度下降呈非线性增加。Han 等[2]的研究表明，含水率为 0.1、1.3、3.3、5.7、7.6%和 9.9%的力灵敏度分别为 0.60、0.61、0.73、0.68、0.34 kΩ/MPa 和 0.06 kΩ/MPa，电阻(R_0)、电阻幅值(f)和压阻灵敏度(k)随含水率的变化见图 6。Zhang 等[38]研究发现随着含水率降低，水泥基材料的电阻率、应力敏感性和应变敏感性的最大变化率均有不同程度的降低。

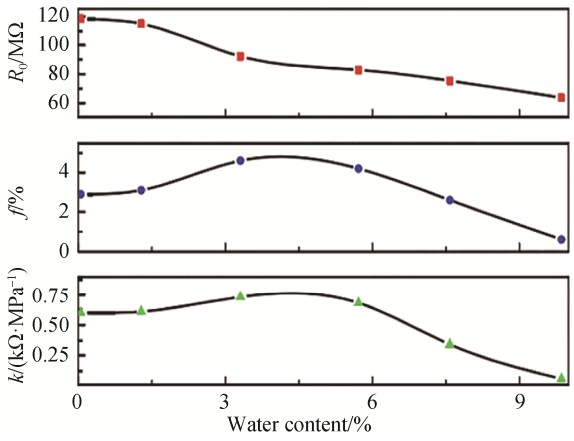


图 6　不同含水量下碳纳米管水泥基复合材料的电阻率 R_0、电阻幅值 f 及压阻敏感性 k[2]

Fig. 6　Resistivity R_0, resistance amplitude f and piezoresistive sensitivity k of carbon nanotube cement-based composites under different water contents[2]

含水率(湿度)主要由 2 个方面影响材料的电阻率：一方面是含水率增加，使材料液相占比增大，离子导电路径增加；另一方面，水分子可以增强碳纳米管的场发射性能，因而隧穿电阻随湿度的增加而降低。Chen 等[39]认为水作为极性分子，在电场作用下与碳纳米管有很大的结合能，2 个带正电的氢原子将电子从碳纳米管表面“拉”到真空中，提高碳纳米管在电场中的场发射性能。上述 2 个作用极大增加导电网络的规模，降低了材料电阻率。Qiao 等[40]应用第一性原理与密度泛函理论研究单壁碳纳米管的几何结构和场发射特性。发现碳纳米管的场发射特性可以通过水分子的吸附而增强。

环境湿度变化，特别是材料直接与水接触时，初期在接触面有很高扩散梯度和渗透速率，对碳纳米管电阻率有很大的影响。采取一些干燥和防水措施可排除水的影响[36, 41]，而干燥和防水措施仅适用于小型嵌入式传感器[42]。现有研究未建立考虑水的扩散梯度和渗透速率的修正模型，材料不能主动适应湿度变化。

2　材料组分对碳纳米管水泥基材料导电特性的影响

材料自身组分对复合材料电学特性的影响不可忽视，主要因素包括碳纳米管自身特性和掺量、碳纳米管在水泥基体中的分散性、水灰比以及掺合料与外加剂等。

2.1　碳纳米管自身特性和掺量

碳纳米管自身特性对水泥基复合材料电学性能有一定的影响，碳纳米管的主要参数包含：管长、管径和波纹度等[23]。姜海峰[43]构建了碳纳米管在水泥基体中呈三维乱向分布的复合材料 RVE 模型，计算结果表明材料有效电阻率随碳纳米管长径比增大而减小，且与碳纳米管直径成正比。Bao 等[44]建立了碳纳米管渗流网络模型，模型中考虑了碳纳米管长度不均匀性(RSD)、波纹度和隧道效应对材料电导率的影响。RSD 较高时，渗透阈值较低且导电性较高。因为长管可以连接短管束，促进导电网络的连通性。波纹度从 0°到 180°变化时，材料电导率逐渐降低。

碳纳米管水泥基复合材料的电学特性与碳纳米管掺量有着密切的关系。Han 等[45]开展了掺量(质量分数)为 0.05%、0.10%和 1.00%的碳纳米管水泥基复合材料试验，随碳纳米管掺量增加，试件电阻率降低，而压阻灵敏度先升高后降低。在掺量较高的

试件中，碳纳米管之间的间距较小且拥有较高的搭接率，这是试件电阻率因掺量的增加而降低的原因。同时，随掺量的增加导电网络逐渐形成，使材料的压阻灵敏度逐渐降低。

当碳纳米管掺量接近渗流阈值时，形成的导电路径仍然有限，因此其他因素引起的导电路径数变化对整体电导率有很大影响。碳纳米管掺量高于渗流阈值时，存在许多导电路径，路径数量不发生实质性的变化[46]。Zhang 等[14]利用电化学阻抗谱和等效电路研究碳纳米管/纳米碳黑水泥基复合材料的导电机理，结果表明，复合材料电导率的渗滤阈值范围为 0.39~1.52。掺量(体积分数)为 2.40%的复合材料拥有压阻性能稳定和灵敏性高的特点，在应力幅值为 10.0 MPa 时，其电阻率最大分数变化为 25.4%。

碳纳米管掺量会影响水泥基复合材料的空隙率，进而对其各项性能产生影响。Li 等[47]采用压汞法测定复合材料的孔隙度和孔径分布，加入碳纳米管可以细化复合材料的孔隙度分布，降低孔隙率，以降低液相导电和水对场发射的影响。Hu 等[48]用压汞法测定复合材料的孔隙率和分布情况，并结合扫描电镜分析了样品的微观结构。碳纳米管(尤其是带羧基的多壁碳纳米管)在水泥颗粒间具有显著的桥接作用，直径为 2 550 nm 的微孔数量明显减少，对水泥浆体导电性能有很大的影响。

碳纳米管掺量并非越高越好。碳纳米管掺量过高，较多的分散剂导致分散液浓稠，使碳纳米管在水泥浆体中团聚，导致水泥浆体微观结构劣化[1, 49]。导电网络因碳纳米管团聚而无法连接，反而出现电阻率增加的现象。

Theodosiou 等[50]基于碳纳米管渗流模型，建立平面与三维碳纳米管随机分散导电模型。分析结果表明，随碳纳米管含量的增加，材料的电阻率因内部有效电路并联而使导电路径增加，宏观体现为电阻率随碳纳米管含量增加而降低，在经过渗滤阈值后，导电路径数随碳纳米管含量呈线性关系。牛建伟等[51]采用蒙特卡洛随机方法建立碳纳米管水泥基复合材料的有限元模型，电阻率随碳纳米管掺量和碳纳米管长径比增大而减小，随碳纳米管直径减小而减小，但该模型未考虑隧道效应。董素芬等[52]开展了有限元数值解和实验值的有效介质(GEM)方程拟合，发现电导率拟合结果存在差值。这是由于隧道效应的影响，如图 7 所示。

低掺量的碳纳米管在分散液和水泥基复合材料中均能良好的分散。掺量提高到一定的数值时，碳纳米管的分散性和稳定性难以确保[53]。高掺量碳纳米管水泥基复合材料的制备技术仍有待探索[54–55]。各项参数(包括管长、管径和手性等)对碳纳米管导电性能有较大的影响[56]，但目前尚无衡量其影响程度的统一标准。

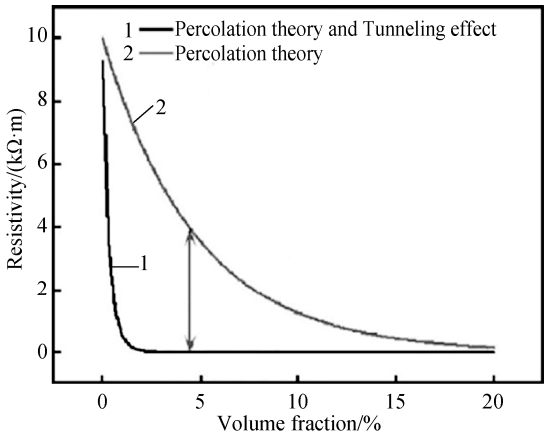


图 7 实验值与数值解的 GEM 方程拟合曲线[52]

Fig. 7 GEM equation fitting curves of experimental and numerical value[52]

2.2 碳纳米管在基体中的分散性

制备碳纳米管水泥基复合材料时，不仅需要考虑碳纳米管分散水体的分散性与稳定性，而且在水泥基碱性环境中也同样需要考虑。超塑化剂、聚羧酸高效减水剂和硅灰等均有利于碳纳米管的分散[57–58]。Du 等[59]通过试验研究发现，使用掺量(质量分数)在 0.10%~0.20%的甲基纤维素可以显著提高碳纳米管在碱性环境中的分散稳定性，掺量(质量分数)为 0.18%时分散性最佳。李方贤等[60]采用硅灰协同分散的碳纳米管分散方法，制备碳纳米管水泥基复合材料，相比对照组，材料的电阻率下降 24.1%。利用扫描电子显微镜(SEM)观察，碳纳米管嵌入在硅灰颗粒中，分布较均匀且团聚物少，碳纳米管在基体中的分散性得到较大的改善。

2.3 水灰比

水灰比不仅影响水泥基材料的强度，同时孔隙率很大程度受水灰比的影响，进而影响碳纳米管水泥基复合材料的电阻率。梁坤[61]制备了不同水灰比的试件，在各龄期水泥砂浆的电阻率都随水灰比增大而减小[62]。同时，水灰比对材料的压阻性也有影响。Han 等[45]以水灰比为 0.6 和 0.4 的碳纳米管水泥复合材料进行压阻灵敏度测试。相比低水灰比，高水灰比试件的电阻率对压应力的敏感性更高。因为水灰比改变了导电网络，影响了压阻灵敏度。

Kim 等[1]研究了低水灰比碳纳米管水泥砂浆复合材料的压阻敏感性和稳定性。结果表明，降低水灰比可减小材料内部的孔隙率，以降低水分对压阻效应的影响，提高材料在循环荷载作用下的时间稳定性和敏感度。

目前，水灰比影响碳纳米管水泥基复合材料电学特性的研究较少。水灰比对压阻灵敏度影响的试验结果仍存在矛盾之处，需更多的研究以得出科学结论。

2.4　掺合料及外加剂

掺合料与外加剂能够改善水泥基材料基体的结构，提升基体的均匀性，这些改变也将对材料的电学特性产生影响。碳纳米管水泥基复合材料的孔隙溶液是一种临时导电途径，硅灰可显著减小孔隙体积。超塑化剂可改善碳纳米管的分散性，降低孔隙水溶液对电阻率的贡献，改善复合材料导电通路的连续性，减小含水率变化对材料导电性能的影响[58]。表面活性剂会阻断碳纳米管间的接触，降低复合材料的电阻率和压阻响应[11]。

从极化的角度，Cao 等[29]分析了砂子与硅灰对纤维水泥基复合材料电学特性的影响。砂子使极化饱和度增加，极化速率减缓。硅灰反而使极化饱和度略微降低，但极化速率有所提高。

混凝土在制备过程中，根据具体的功能需求使用不同类型的掺合料与外加剂。关于掺合料和外加剂自身导电性的研究存在缺失。目前研究较少考虑骨料对电学性能的影响，而粗细骨料用量及类型等对碳纳米管混凝土的电学特性均有影响[63]，需对水泥基复合材料的研究提升到混凝土结构层面。

3　结论与展望

1) 碳纳米管极大改善了水泥基材料的导电性能，并使其拥有良好的压阻特性。利用碳纳米管水泥基复合材料的力-电关系，可实现混凝土结构的智能化监测。复合材料构件或结构处于环境和工况多变的服役状态。因此，研究各因素对碳纳米管水泥基复合材料导电特性的影响，可为实现智能混凝土结构奠定基础。

2)通过总结和分析碳纳米管水泥基复合材料导电特性影响因素的研究进展情况，可得如下结论：碳纳米管水泥基复合材料的导电特性受到电压、应力/应变、温湿度等物理场的影响，亦受到碳纳米管形态、掺量、水灰比、掺合料和外加剂等材料组分的影响；电压场影响宏观电阻率的原因是其改变了载流子能量和场发射电子强度；应力/应变场通过改变碳纳米管相对位置和势垒高度影响导电网络，使复合材料拥有压阻特性；温度场通过影响载流子密度和材料热膨胀并改变导电网络中的电子传输，进而影响材料导电性能；湿度场改变了离子导电路径的数量和电子场发射强度；碳纳米管自身特性、掺量和在基体中的分散性确定了碳纳米管的间距与搭接率，影响势垒高度和导电网络；水灰比决定水泥基材料孔隙率，孔隙与毛细水影响导电网络的形成；掺合料与外加剂改善了水泥基材料的构造，提高了碳纳米管在碱性环境中的分散稳定性。

3) 此领域可从以下方面开展进一步的研究工作：

a) 加强碳纳米管水泥基复合材料导电性能的微/纳观尺度研究，从材料本质和微/纳观作用角度，揭示各因素影响复合材料电阻率的方式和效力。

b) 影响碳纳米管水泥基复合材料导电性能的各项因素并非单独作用，需针对多物理场耦合作用下复合材料电学特性开展深入工作，建立更真实完善的压阻效应理论模型。

c) 研发具有主动调节功能、适用于多尺度碳纳米管水泥基复合材料或构件的电压施加设备；研制具有良好稳定性的电信号采集装置；组建一套集测试信号施加、信号采集与信号预处理于一体的压阻测试系统。

d) 针对实际结构或构件开展试验工作，建立碳纳米管混凝土的力-电物理模型。开展中高应力水平和特定应力区间的压阻效应研究工作；研究碳纳米管水泥基复合材料电阻率各项异性规律；构建混凝土收缩徐变改变电阻率的理论模型。

e) 针对大体积混凝土结构，建立考虑水扩散梯度和渗透速率的修正模型。深入分析温/湿度场的耦合影响，构建温湿度-电阻率关系的理论模型。

f) 探索高掺量碳纳米管水泥基复合材料的制备技术，提高材料适用范围。面向工程结构，研究各材料组分对碳纳米管混凝土压阻效应的影响。

参考文献:

[1] KIM H K, PARK I S, LEE H K. Improved piezoresistive sensitivity and stability of CNT/cement mortar composites with low water–binder ratio[J]. Compos Struct, 2014, 116: 713–719.

[2] HAN B, YU X, OU J. Effect of water content on the piezoresistivity of MWNT/cement composites[J]. J Mater Sci, 2010, 45(14): 3714–3719.

[3] D'ALESSANDRO A, MEONI A, UBERTINI F. Innovative Composites with Carbon Nanofillers for Self-Sensing Structural RC Beams[J]. Nano Hybrids Compos, 2018, 4750: 12–22.

[4] 贾兴文, 张新, 马冬, 等. 导电混凝土的导电性能及影响因素研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(21): 90–97.
JIA Xingwen, ZHANG Xin, MA Dong, et al. Mater Rev(in Chinese), 2017, 31(21): 90–97.

[5] 刘小艳, 傅峰, 刘静, 等. CNT/CC 埋置前后循环力敏特性研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2015(4): 8–11.
LIU Xiaoyan, FU Feng, LIU Jing, et al. Fly Ash Compreh Util(in Chinese), 2015(4): 8–11.

[6] SASMAL S, RAVIVARMAN N, SINDU B S, et al. Electrical conductivity and piezo-resistive characteristics of CNT and CNF incorporated cementitious nanocomposites under static and dynamic loading[J]. Composites Part A: Appl Sci Manuf, 2017, 100: 227–243.

[7] CAMACHO-BALLESTA C, ZORNOZA E, GARCÉS P. Performance of cement-based sensors with CNT for strain sensing[J]. Adv Cem Res, 2016, 28(4): 274–284.

[8] 宋萌. 碳纳米管场发射性能的实验研究[D]. 浙江大学, 2015.
SONG Meng, Experimental study on the field emission properties of carbon nanotubes(in Chinese, dissertation). Hangzhou: Zhejiang University, 2015.

[9] LIU X, WU Y, SU Y, et al. Enhanced electron field emission characteristics of single-walled carbon nanotube films by ultrasonic bonding[J]. Phys E, 2014, 63: 165–168.

[10] GRUJICIC M, CAO G, GERSTEN B. Enhancement of field emission in carbon nanotubes through adsorption of polar molecules[J]. Appl Surface Sci, 2003, 206(1): 167–177.

[11] YU X, KWON E. A carbon nanotube/cement composite with piezoresistive properties[J]. Smart Mater Struct, 2009, 18(5): 55010.

[12] YOO D, YOU I, LEE S. Electrical and piezoresistive sensing capacities of cement paste with multi-walled carbon nanotubes[J]. Arch Civ Mechan Eng, 2018, 18(2): 371–384.

[13] 毛起, 赵斌元, 沈大荣, 等. 水泥基碳纤维复合材料压敏性的研究[J]. 复合材料学报, 1996(4): 10–13.
MAO Qi, ZHAO Binyuan, SHEN Darong, et al. Acta Mater Compos Sin(in Chinese), 1996(4): 10–13.

[14] ZHANG L, HAN B, OUYANG J, et al. Multifunctionality of cement based composite with electrostatic self-assembled CNT/NCB composite filler[J]. Arch Civ Mech Eng, 2017, 17(2): 354–364.

[15] ZHANG L, DING S, DONG S, et al. Piezoresistivity, mechanisms and model of cement-based materials with CNT/NCB composite fillers[J]. Mater Res Exp, 2017, 4(12): 125704.

[16] KIM G M, YANG B J, YOON H N, et al. Synergistic effects of carbon nanotubes and carbon fibers on heat generation and electrical characteristics of cementitious composites[J]. Carbon, 2018, 134: 283–292.

[17] 盖海东, 冯春花, 董一娇, 等. 纳米压痕技术应用于水泥基材料的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(7): 7107–7114.
GE Haidong, FENG Chunhua, DONG Yijiao, et al. Mater Rep(in Chinese), 2020, 34(7): 7107-7114.

[18] NĚMEČEK J. Creep effects in nanoindentation of hydrated phases of cement pastes[J]. Mater Charact, 2009, 60(9): 1028–1034.

[19] HAN B, YU X, ZHANG K, et al. Sensing properties of CNT-filled cement-based stress sensors[J]. J Civ Struct Health Monit, 2011, 1(1-2): 17–24.

[20] MATERAZZI A L, UBERTINI F, D'ALESSANDRO A. Carbon nanotube cement-based transducers for dynamic sensing of strain[J]. Cem Concr Compos, 2013, 37: 2–11.

[21] NAEEM F, LEE H K, KIM H K, et al. Flexural stress and crack sensing capabilities of MWNT/cement composites[J]. Compos Struct, 2017, 175: 86–100.

[22] WANG B, DENG S, HAN Y. Effect of surface-modified carbon nanotubes on intrinsic properties and microstructures of cement composites[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2018, 18(12): 8186–8194.

[23] GARCÍA-MACÍAS E, D'ALESSANDRO A, CASTRO-TRIGUERO R, et al. Micromechanics modeling of the electrical conductivity of carbon nanotube cement-matrix composites[J]. Composites Part B, 2017, 108: 451–469.

[24] LI G Y, WANG P M, ZHAO X. Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites[J]. Cem Concr Compos, 2007, 29(5): 377–382.

[25] WEN S, CHUNG D D L. Carbon fiber-reinforced cement as a strain-sensing coating[J]. Cem Concr Res, 2001, 31(4): 665–667.

[26] HUSSAIN M, CHOA Y, NIIHARA K. Fabrication process and electrical behavior of novel pressure-sensitive composites[J]. Composites Part A, 2001, 32(12): 1689–1696.

[27] SIMMONS J G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film[J]. Vacuum, 1964, 14(1): 34.

[28] WANG G, XIAO H, LI H, et al. A scouring sensor by using the electrical properties of carbon nanotube-filled cement-based composite[C]//SPIE Smart Structures and Materials + Nondestructive Evaluation and Health Monitoring. International Society for Optics and Photonics, 2013.

[29] CAO J, CHUNG D D L. Electric polarization and depolarization in cement-based materials, studied by apparent electrical resistance measurement[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(3): 481–485.

[30] 冯子强, 姚学亮, 卢青, 等. 环境及疲劳荷载对碳纳米管水泥基复合材料压敏性能的影响[J]. 公路交通科技, 2017, 34(9): 30-36.
FENG Ziqiang, YAO Xueliang, LU Qing, et al. J Highway Transport Res Develop(in Chinese), 2017, 34(9): 30–36.

[31] 秦日建. 多尺度碳基水泥复合材料的导电、压敏及电热性能研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2014.
QIN Rijian. Research on conductivity, pressure-sensitivity and electrothermal of multi-scale carbon-based cementitious composites(in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.

[32] 陆见广. 碳纤维智能混凝土梁的力电效应研究[D]. 南京理工大学, 2007.
LU Jianguang. Study on the mechanical-electrical effect of carbon fiber intelligent concrete beam(in Chinese, dissertation). Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007.

[33] 谢泉, 罗姣莲, 黄宏伟, 等. 填充粒子对复合型导电硅橡胶电阻温度特性的影响[J]. 功能高分子学报, 1999(4): 414–418.
XIE Quan, LUO Jiaolian, HUANG Hongwei, et al. J Funct Polym(in Chinese), 1999(4): 414–418.

[34] 罗健林. 碳纳米管水泥基复合材料制备及功能性能研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2009.
LUO Jianlin. Fabrication and functional properties of multi-walled carbon nanotube/cement composites(in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009.

[35] SUN R J, WEI S S, ZHAO Z Q, et al. Electrical resistivity and piezoresistivity of the carbon-nanotube cement-based composite[J]. Appl Mech Mater, 2013, 357-360: 990–993.

[36] 蒙井. 高分散性碳纳米管/水泥基复合材料压敏性能与导电机理[D].

哈尔滨工业大学, 2014.
MENG Jing. Piezoresistive properties and conductive mechanism of high dispersion carbon nanotube-cement based composites (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.

[37] SONG C, CHOI S. Moisture-dependent piezoresistive responses of CNT-embedded cementitious composites[J]. Compos Struct, 2017, 170: 103–110.

[38] ZHANG L, DING S, HAN B, et al. Effect of water content on the piezoresistive property of smart cement-based materials with carbon nanotube/nanocarbon black composite filler[J]. Composites Part A: Appl Sci Manuf, 2019, 119: 8–20.

[39] CHEN C, LEE M, CLARK S J. Gas molecule effects on field emission properties of single-walled carbon nanotube[J]. Diamond Relat Mater, 2004, 13(4): 1306–1313.

[40] QIAO L, ZHENG W T, WEN Q B, et al. First-principles density-functional investigation of the effect of water on the field emission of carbon nanotubes[J]. Nanotechnology, 2007, 18(15): 155707.

[41] LUO J, ZHANG C, DUAN Z, et al. Influences of multi-walled carbon nanotube (MCNT) fraction, moisture, stress/strain level on the electrical properties of MCNT cement-based composites[J]. Sensors Actuators A: Physical, 2018, 280: 413–421.

[42] 李云峰, 孙静, 王全祥. 碳纳米管水泥基复合材料传感器的工程结构监测应用[J]. 新型建筑材料, 2015, 42(10): 34–37.
LI Yunfeng, SUN Jing, WANG Quanxiang. New Build Mater(in Chinese), 2015, 42(10): 34–37.

[43] 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]. 哈尔滨工业大学, 2012.
JIANG Haifeng. Self-sensing carbon nanotube cement-based composites and their application in traffic detection(in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.

[44] BAO W S, MEGUID S A, ZHU Z H, et al. Effect of carbon nanotube geometry upon tunneling assisted electrical network in nanocomposites[J]. J Appl Phys, 2013, 113(23): 234313.

[45] HAN B, YU X, KWON E, et al. Effects of CNT concentration level and water/cement ratio on the piezoresistivity of CNT/cement composites[J]. J Compos Mater, 2012, 46(1): 19–25.

[46] GARCÍA-MACÍAS E, CASTRO-TRIGUERO R, SÁEZ A, et al. 3D mixed micromechanics-FEM modeling of piezoresistive carbon nanotube smart concrete[J]. Computer Methods Appl Mech Eng, 2018, 340: 396–423.

[47] LI G Y, WANG P M, ZHAO X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes[J]. Carbon, 2005, 43(6): 1239–1245.

[48] HU Y, LUO D, LI P, et al. Fracture toughness enhancement of cement paste with multi-walled carbon nanotubes[J]. Constr Build Mater, 2014, 70: 332–338.

[49] 陆富龙. 碳纳米管对水泥基材料的作用机理研究[D]. 广州大学, 2019.
LU Fulong. Study on mechanical-electrical effect of carbon fiber intelligent concrete beam(in Chinese, dissertation). Guangzhou: Guangzhou University, 2019.

[50] THEODOSIOU T C, SARAVANOS D A. Numerical investigation of mechanisms affecting the piezoresistive properties of CNT-doped polymers using multi-scale models[J]. Compos Sci Technol, 2010, 70(9): 1312-1320.

[51] 牛建伟, 王云洋, 丁思齐, 等. 碳纳米管水泥基复合材料电学性能数值模拟[J]. 功能材料, 2015, 46(1): 1032–1036.
NIU Jianwei, WANG Yunyang, DING Siqi, et al. J Funct Mater(in Chinese), 2015, 46(1): 1032–1036.

[52] 董素芬, 张立卿, 李祯, 等. 基于数值模拟的碳纳米管水泥基复合材料导电机理分析[J]. 功能材料, 2015, 46(11): 11021–11026.
DONG Sufen F, ZHANG Liqing Q, LI Zhen, et al. J Funct Mater(in Chinese), 2015(11): 11021–11026.

[53] YU J, GROSSIORD N, KONING C E, et al. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution[J]. Carbon, 2007, 45(3): 618–623.

[54] CHEN S J, WANG W, SAGOE-CRENTSIL K, et al. Distribution of carbon nanotubes in fresh ordinary Portland cement pastes: understanding from a two-phase perspective[J]. RSC Adv, 2016, 6(7): 5745–5753.

[55] METAXA Z S, SEO J T, KONSTA-GDOUTOS M S, et al. Highly concentrated carbon nanotube admixture for nano-fiber reinforced cementitious materials[J]. Cem Concr Compos, 2012, 34(5): 612–617.

[56] MANZUR T, YAZDANI N. Effect of different parameters on properties of multiwalled carbon nanotube-reinforced cement composites[J]. Arab J Sci Eng, 2016, 41(12): 4835–4845.

[57] KIM G M, PARK S M, RYU G U, et al. Electrical characteristics of hierarchical conductive pathways in cementitious composites incorporating CNT and carbon fiber[J]. Cem Concr Compos, 2017, 82: 165–175.

[58] KIM G M, YANG B J, CHO K J, et al. Influences of CNT dispersion and pore characteristics on the electrical performance of cementitious composites[J]. Compos Struct, 2017, 164: 32–42.

[59] DU M R, JING H W, DUAN W H, et al. Methylcellulose stabilized multi-walled carbon nanotubes dispersion for sustainable cement composites[J]. Constr Build Mater, 2017, 146: 76–85.

[60] 李方贤, 杨椰榕, 杨鹏飞, 等. 硅灰协同分散碳纳米管及其对水泥基材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(5): 1302–1307.
LI Fangxian, YANG Yerong, YANG Pengfei, et al. Bulle Chin Ceram Soc(in Chinese), 2019, 38(5): 1302–1307.

[61] 梁坤. 混凝土导电特性及其影响因素试验研究[D]. 西南交通大学, 2018.
LIANG Kun. Experimental study on electric conductivity characteristics and influential factors of concrete(in Chinese, dissertation). Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2018.

[62] PARVANEH V, KHIABANI S H. Mechanical and piezoresistive properties of self-sensing smart concretes reinforced by carbon nanotubes[J]. Mech Adv Mater Struct, 2019, 26(11): 993–1000.

[63] SOLEIT A K O, HUGHES B P, BRIERLEY R W. New technique for determining the electrical resistivity of concrete[J]. Mag Concr Res, 1985, 37(133): 243–248.