arXiv:2303.00352v1 [physics.app-ph] 1 Mar 2023

亮点

压电复合水泥：迈向自供电和自诊断材料的开发

Daniel A. Triana-Camacho，Jorge H. Quintero-Orozco，Enrique Mejía-Ospino，Germán Castillo-López，Enrique García- Macías

- 所得 d_{33} 压电因子比先前研究高出47倍。
- 均匀的填料分散增强了还原氧化石墨烯水泥传感器的压电性。
- 压电输出功率与机械应变之间呈现出很强的线性关系。
- 提出了一种新颖的电路模型，用于模拟压电还原氧化石墨烯水泥传感器。
- 通过开路电位伏安法和力学测试获得压电因子。

压电复合水泥：迈向自供电和自诊断材料的开发

丹尼尔·A. Triana-Camacho[a]，豪尔赫·H. Quintero-Orozco[a]，恩里克Mejía-Ospino[b]，赫尔曼 Castillo-López[c] 和恩里克García-Macías[d]，*

[a]生物材料与半导体科学（*CIMBIOS*），物理学院，桑坦德工业大学，*Cra 27 Calle 9*，布卡拉曼加，哥伦比亚。

[b]原子与分子光谱实验室，化学学院，桑坦德工业大学，布卡拉曼加，哥伦比亚。[c]工业工程学院，土木材料与制造工程系，*Calle Dr. Ortiz Ramos s/n，29071*，马拉加，西班牙。

[d]格拉纳达大学结构力学与水利工程系，*Av. Fuentenueva sn，18002* 格拉纳达，西班牙。

文章信息

关键词：水泥 循环伏安法 复合材料 氧化石墨烯 压电性 压阻效应 自诊断材料

摘　要

压阻效应是水泥基智能复合材料在应变监测应用中最常用的传感原理。然而，进行电阻率测量需要外部电功率，这限制了该技术的可扩展性，尤其是在远程结构中应用时。为解决这一问题，本文对掺杂还原氧化石墨烯（rGO）的水泥复合材料的压电性能进行了全面分析，并评估了其作为自供能应变传感器的潜力。为此，本文建立了一套综合方法，包括伏安测量、开路电位测定和单轴压缩测试，以确定电荷 d_{33} 和电压 g_{33}的压电系数。此外，本文建立了一种新型电路模型，用于对机电响应进行信号处理，并根据输出电压、电阻和所产生电功率的时间序列对其进行了实验验证。所建立的方法应用于采用两种不同填料分散方法制备的实验室样品。结果表明，采用超声清洗器分散法制备的样品具有最佳性能，其压电电荷系数为1122.28±246.67 pC/N，约为文献中此前报道的复合材料的47倍。不同于压阻水泥基复合材料，研究发现，材料固有电阻的相对变化与所施加机械应变之间存在显著的非线性相关性。相反，外部施加的机械应变与所产生的（压电）电功率之间呈现出显著的线性关系（$R^2 = 0.96$），这表明后者在开展离网应变监测应用方面具有巨大潜力。

1. 引言

混凝土是全球使用最广泛的建筑材料，全球年产量达 ≈26吉吨 [1]。混凝土的主要成分波特兰水泥，估计年产量为4.4吉吨，预计到 2050 [2]年这一数字可能超过5.5吉吨。第二次世界大战后的经济繁荣带动了混凝土行业迅速发展，建成基础设施中的很大一部分是在 20th 世纪下半叶修建的。然而，钢筋混凝土结构的使用寿命通常为50至100年，甚至更短 [3]，，这意味着大量既有建筑已达到或超过其预期使用年限。近期发生的一些灾难性坍塌事件，充分证明了老化基础设施管理面临的严峻挑战，例如2018年意大利热那亚的莫兰迪桥坍塌 [4]以及2022年美国匹兹堡的费恩霍洛桥坍塌。这一情况推动了新基础设施维护计划和标准的制定（例如参见 [5, 6]），也促使人们投入大量资金开展结构健康监测（SHM）领域的研发行动。在此背景下，创新型微纳工程多功能材料的开发

*通讯作者。格拉纳达大学结构力学与水利工程系，Av. Fuentenueva sn, 18002 格拉纳达，西班牙。电话：+39 958241000分机20668 dantrica@saber.uis.edu.co（D.A. Triana-Camacho）；jhquinte@uis.edu.co（J.H. Quintero-Orozco）；enriquegm@ugr.es（E. García-Macías）ORCID：0000-0001-6852-6277（D.A. Triana-Camacho）；0000-0002-9394-4515（J.H. Quintero-Orozco）；0000-0001-5557-144X（E. García-Macías）

为结构健康监测领域带来了广阔的新可能。特别是，自感知水泥基复合材料（SSCCs）相较于传统监测技术（如应变计、光学传感器、压电陶瓷、加速度计等）具有明显优势。这些创新材料可浇筑成承载传感器的形状，与主体结构具有良好的相容性（既可通过涂层或嵌入式传感器实现，也可采用分布式传感方案），且耐久性与标准混凝土相近 [7–9]。大多数研究工作都致力于开发压阻水泥基复合材料，其自感知能力源于电导率随机械变形而变化。因此，这些材料能够通过电阻率测量 [10]获取结构完整性信息并检测损伤。过去十年间，自感知水泥基复合材料已在工程领域得到广泛应用 [11], ，例如用于应变感测 [12]、损伤检测与定位 [13], 、结构模态识别 [14]、列车荷载监测 [15]、动态称重系统 [16], 以及人体运动检测 [17], 等。尽管这些新材料具有显而易见的应用价值，但它们向常规工程实践的技术转移仍屈指可数，其应用范围实际上仍局限于实验室环境。

碳基导电纳米填料正越来越多地用于开发自感知水泥基复合材料（SSCCs），其中包括碳纤维（CFs）、炭黑（CB）、碳纳米管（CNTs）、石墨烯（G）及其衍生物，如石墨烯纳米片（GnPs）、氧化石墨烯（GO）或还原氧化石墨烯（rGO） [18]。将其分散到水泥基材料中后，所得复合材料的电导率会得到提升，可能比原始基体高出数个数量级。例如，Qureshi 和 Panesar [19] 报告称，在水泥中添加少量 rGO（0.16 wt%），可使其 28 天电阻降低 18%。通常，SSCCs 的电输运特性可通过渗流理论来解释，该理论考虑了两种不同的导电机制，即隧穿和导电网络的形成 [20]。渗流阈值表示填料体积分数的临界值；达到该值时，掺杂颗粒彼此接触，形成连续的导电通路，进而使整体电导率大幅提升。在渗流阈值以下，电子通过（介电）基体以及未接触填料之间的势垒传输，其机制为量子隧穿。在渗流阈值以上，两种机制同时发挥作用，但导电网络的形成占主导地位。据此，SSCCs 的自感知特性可理解为机械应变驱动这些机制发生改变。

文献将自感知水泥基复合材料（SSCCs）应变自敏感性的起源归因于三种不同机制 [21]：(i) 压阻效应，(ii) 压介电效应，以及(iii) 压电性。压阻效应是研究最为广泛的机制。其定义为材料电阻率与机械应变之间的单向耦合 [22], ，也就是说，机械载荷会影响电场，而电场不会产生反向影响。Jang 等人 [23] 研究了分别掺杂多壁碳纳米管（MWCNTs）和炭黑（CB）的水泥基传感器在不同温度下的电学和压阻性能。结果表明，在25至 400°°C的温度范围内，当MWCNTs含量为0.2、0.5和1 wt%时，灵敏系数（GFs）范围为 ≈18-50。类似地，Dong及其合作者 [24] 研究了在不同温度和含水量条件下掺杂3 wt%炭黑的水泥的压阻性能。他们发现，一旦消除传感器与工作环境之间的温度梯度，-20至 100°°C范围内的热变化不会显著影响压阻性能。相比之下，含水量的影响更为显著；在约8%的含水量下可获得最佳灵敏度，对应的灵敏系数为488。Xu和Zhang [25]以及Guo 等人 [26] 分别报道了掺杂GnP和GO的水泥的灵敏系数范围：0.08-7.78（0.67-2.00 wt%）和3-16（0.05-0.15 wt%）。文献中的实验和理论证据均表明，压缩应变增大时，复合材料的电阻率会降低；而对于拉伸应变，情况则相反。近期其他研究则重点分析了硫酸侵蚀 [27] 和动态机械激励 [28]条件下还原氧化石墨烯/水泥复合材料的压阻性能。压介电效应描述了机械应变对材料介电行为的影响。一般而言，水泥基材料的电容源于电荷载流子在电场作用下的运动。具体而言，电场会排斥介质中的离子，使其产生偶极效应，进而导致极化。在恒定电势差作用下，水泥基材料中的极化表现为电流随时间推移而减小，这是电容效应的结果 [29, 30]。关于压电容效应对自感知水泥基复合材料机电响应的重要性，文献报道了不同结论。例如，Han 等人 [31] 发现，在低压缩荷载（≤6MPa）下，掺杂低含量多壁碳纳米管（0.1和0.5 wt%）的水泥复合材料内部电容没有显著变化。相反，Hou及其合作者 [32] 报道了内部电阻和电容方面相当的灵敏系数。他们研究了水泥的电学性能

在0.5至2 vol.%的浓度范围内掺杂钢纤维，并通过直流和交流电阻率测量以及较大的压缩荷载（0-25 MPa）进行测试。结果表明，与基于电阻的测量相比，基于电容的测量产生的信号噪声更大，且应变灵敏度略低。最后，压电性是指某些材料在受到机械载荷时产生外加电压的性质 [33]。与压阻效应不同，压电性代表一种双向耦合，其中机械应变会影响电场，反之亦然。无功能填料水泥水化物的本征压电性能在文献中早已得到认可 [34, 35]。人们认为，水泥基材料中产生压电性的永久偶极子源于可移动电荷载流子（例如孔隙溶液中的离子）与固相中的原子或离子之间的相互作用，尤其是与某些微观结构元素（如水泥浆体中的弥散界面）相关的原子或离子。然而，硬化水泥的典型压电系数约为1.0E-8 A/MPa，数值过小，无法用于监测。因此，研究人员一直致力于提高水泥基材料的压电性，主要方法是加入锆钛酸铅（PZT）或聚偏二氟乙烯（PVDF）等压电功能填料（例如见 [36, 37]）。在此背景下，对导电碳基纳米填料的引入开展的研究主要旨在降低所得三相复合材料的极化电压并提高其有效性。例如，Gong及其合作者 [38]报道，在锆钛酸铅/水泥中加入1.0 vol.%炭黑后，可在40 kV/cm和室温下实现有效极化，并获得有效的压电应变常数 d_{33} 28.5 pC/N。文献中关于使用碳纳米管、炭黑或GnPs的类似研究（例如见 [39–41]）报告了相当高的压电应变常数 d_{33} ，范围为13-122 pC/N。总体而言，利用压电性的自感知水泥基复合材料无需电源（直流或交流）即可进行电学测量；相较于压阻型自感知水泥基复合材料，这构成了明显的实际优势。由于在区域层面为土木工程结构提供电源根本不可行，这一特性可能有效推动自感知水泥基复合材料向大规模应用的技术转移。然而，与压电陶瓷相关的低韧性以及健康与环境问题，限制了其在制备承载型自感知水泥基复合材料传感器方面的实际应用。作为替代方案，近期研究提出在养护过程中利用直流电场使新拌水泥浆体内部的离子极化，从而在不使用压电陶瓷的情况下增强其本征压电性能（例如见 [42, 43]）。在这方面，Al-Qaralleh [44] 作出了一项值得关注的贡献，其报告指出，在5 V直流电势下养护过程中进行极化的水泥，其压电性能得到显著增强。具体而言，该研究报告的压电电压常数 g_{33} 为9.7E-5 mV m/N，显著高于未处理水泥的数值（3.7E-5 mV m/N）。然而，尽管极化技术前景可观，其在自感知水泥基复合材料制备中的应用可能会限制材料的规模化制备。综上所述，显然，利用碳基功能填料直接增强水泥基材料的本征压电性能，而不添加压电陶瓷夹杂物，仍鲜有研究。

实验研究伴随着大量理论建模工作，这些模型旨在阐释支配自感知水泥基复合材料（SSCCs）的基本物理现象。总体而言，文献中报道的理论模型包括平均场均匀化（MFH）技术、数值模拟和集总电路模型。平均场均匀化通过对代表性体积单元（RVE）内各组成相的贡献进行统计平均，为估算SSCCs的有效物理性质提供了强大的解析或半解析框架 [45]。在这方面，值得一提的是Takeda等人. [46] 提出了一个用于描述碳纳米管/聚合物复合材料电导率的微观力学模型，该模型能够区分隧穿型接触与导电网络的贡献，并模拟渗流和填料弯曲。Seidel和Lagoudas [47]也作出了重要贡献，他们提出了Eshelby-Mori-Tanaka模型，用于研究各导电机制对碳纳米管/聚合物复合材料总体电导率的独立影响。Tallman和Wang [48] 扩展了[46]中的公式，以模拟碳纳米管基复合材料在任意应变状态下的压阻特性。Feng和Jiang [49]以及García-Macías 等人. [50, 51] 也采用Eshelby-Mori-Tanaka模型模拟碳纳米管增强复合材料的压阻效应。在这些研究中，通过三种由机械应变驱动的不同机制模拟压阻特性：（i）体积膨胀、（ii）填料重新取向以及（iii）渗流阈值变化。随后，Buroni和García-Macías [52] 通过广义球谐级数展开，推导出文献 [51]中公式的闭式解，从而能够解析求得掺杂杆状夹杂物的自感知复合材料的有效电导率和压阻系数。最近，Triana-Camacho及其合作者 [53] 报道了一种有效介质模型的开发，该模型用于计算碳纳米管/水泥复合材料的阻抗特性。尽管平均场均匀化提供了一个形式化框架

用于关联支配SSCCs电输运特性的物理机制，但对于某些应用而言，这类建模方法可能过于简单，而且在模拟时变电系统方面适用性有限。相比之下，数值模拟方法能够忠实地表征SSCCs的微观结构及其组成相之间的相互作用。数值方法主要包括分子动力学模拟（MDS）、原子-连续体建模和数值均质化模型（全面的前沿综述请参见文献 [54, 55] ）。尽管这些方法具有较高的模拟精度，但其巨大的计算负担限制了它们在介观和宏观尺度系统中的应用。作为另一种选择，等效集总电路模型正得到广泛采用，因为它们为模拟时变电系统提供了可行且易于处理的框架。一个典型案例是Kang 等人所做的研究 [56]，他们通过电化学阻抗谱（EIS）测试表征SWNT/PMMA传感器的电学性质。在此基础上，这些作者提出了一种改进型Randle电路，用于描述传感器的动态行为。与其他研究类似，该模型通过内部电阻相对变化量与轴向应变之间的线性关系实现应变传感响应。这类方法忽略了响应中的任何非线性，因此通常仅适用于小变形范围，以及填料含量远离渗流阈值的情况。Loh 等人对 [57] SWNT-PSS/PVA薄膜开展了类似研究，他们根据电阻抗谱测量结果，通过逆向标定建立了RC电路模型。将接触电阻、双电层电容和体电阻定义为随时间呈指数衰减的函数后，模型结果与实验数据吻合良好。Sanli 等人。 [58] 根据碳纳米管/环氧树脂薄膜的阻抗响应，提出了一种RC等效电路。该研究的一个有趣之处在于，不仅考虑了电路内部电阻对外部应变的依赖性，还考虑了由压电容引起的应变相关电容效应。Materazzi 等人。 [59] 也作出了值得关注的贡献，他们开展了一项实验研究，评估在正弦压缩载荷作用下，掺杂碳纳米管的SSCCs电阻变化。分析结果表明，电阻变化幅值随激励频率升高而增大。在此基础上，D’Alessandro 等人。 [60] 提出了一种基于Randle等效电路的机电模型，该模型由两个电阻器和一个电容器组成，用于描述接触电阻（电缆和电极）、电极化以及内部耗散效应。该研究的一个重要结论是，碳纳米管基SSCCs的动态响应并非单色，而是包含超谐波。然而，尽管模型预示了超谐波的存在，却无法再现响应幅值随频率升高而增大的现象。García-Macías 等人。 [61]在 [60] 中提出的电路模型基础上进行了扩展，纳入了压阻效应、压电容效应和压电效应。报告结果表明，在直流电源供电时，碳纳米管基SSCCs的电阻随激励频率升高而增大的现象，只能用压电效应解释；具体实验进一步证实了这一点。该研究的另一个显著结果是电容规因子较低，这与Han等人。 [31]此前报道的实验结果一致。

如上述文献综述所示，尽管研究者已在压阻型自感知水泥基复合材料的表征方面付出了大量努力（例如，参见 [27, 28]），但相较之下，利用压电还原氧化石墨烯/水泥复合材料开发应变传感应用所受到的关注较少。然而，基于压阻原理的自感知水泥基复合材料需要外接电源才能进行应变测量，这对于土木工程结构而言是一项重大的实际限制，因为这类结构通常位于偏远地区，无法接入电网。鉴于此，本研究介绍了高压电性还原氧化石墨烯/自感知水泥基复合材料的制备与表征，旨在开发用于结构健康监测应用的自供能应变传感器。这类传感器具备自供电能力，是因为它们无需外接电源即可产生自身的传感信号。为此，本研究提出了一套全面的实验方法，用于表征压电耦合系数 g_{33}和 d_{33}。该方法包括循环伏安法、开路电位测定（开路电位）以及单轴准静态压缩试验。研究人员将所提出的方法应用于采用两种不同填料分散方法制备的实验室样品。此外，本研究还建立并通过实验验证了一种新型集总电路模型，该模型综合了压阻、压容和压电传感原理。研究结果表明，采用超声波清洗器分散法制备的样品性能最佳，其压电系数约为文献中此前报道的复合材料的47倍。总体而言，研究结果证明了还原氧化石墨烯/水泥复合材料在开发用于结构健康监测应用的自供电传感器方面具有潜力；所提出的电路模型可作为一种强大的信号处理工具，将电输出转换为应变信号。据作者所知，本研究首次在文献中证明，压电还原氧化石墨烯/自感知水泥基复合材料可用于无需外接电源的机械应变感测应用。

本文结构安排如下。第2 节介绍制造工艺和测试细节。第3节回顾此前报道的等效集总电路的构建，并介绍新提出的模型。第4 节呈现数值结果与讨论，最后，第5 节总结全文。

2. 方法与材料

本节介绍本研究所采用的材料、制造工艺和测试方法。试样的制造工艺采用了两种不同的分散方法，随后通过动态光散射（DLS）对所得分散液进行表征。之后，通过循环机电测试表征其有效压电性能。最后，本节还介绍了为模拟压阻/压电电容/压电氧化石墨烯/水泥复合材料的机电响应而建立的等效集总电路的理论公式。

2.1. 材料与试样制备

块状还原氧化石墨烯粉末（由 5–10 层薄片组成，平均厚度约为 500 μm）按照 Arenas 和 Marcano 提出并载于原子与分子光谱实验室（LEAM）的改进 Hummers 法制备，地点为桑坦德工业大学（哥伦比亚）等人。[62, 63]。混合物中使用的其他材料包括按照哥伦比亚标准 NTC121（相当于 ASTM C1157）生产的标准波特兰水泥、由 Milli-Q IQ 7000 设备制备的超纯水，以及用作内嵌电极的 2.0 mm 铜制吸锡线。

试样的制备流程示意如图 1所示。首先，将 0.24 mg 还原氧化石墨烯粉末加入 80 mL 超纯水中。另取两份混合物，使用型号为 Branson 1800 的超声波清洗器（a.1）分散 2 h，工作频率为 40 kHz。同时，另外两份混合物分别使用超声探头组（a.2）进行分散，能量为 490 J，振幅为 40%，分散 30 min，期间采用（开/关）周期为（20 s/20 s）的模式，并遵循 Echeverry-Cardona 等人 [64] 针对碳纳米管基复合材料提出的相同方案。本文使用的两种不同分散技术，即（i）超声波清洗器和（ii）超声探头组，以下分别称为方法1和方法2。每种分散方法均配制 180 mL 还原氧化石墨烯/水溶液（b）。随后，将波特兰水泥与还原氧化石墨烯/水溶液混合，水灰比（w/c）为 0.47，使还原氧化石墨烯分散液的含量达到水泥质量的 0.14%。需要注意的是，该填料含量远低于文献报道的渗流阈值（约为 2.0 wt.%；例如参见 [65, 66]）。随后，将混合物倒入圆柱模具（c）中，模具内放置了铜吸锡线，排列成两个平行平面电极。电极穿过两个孔固定在模具中，孔间距为 20 mm。使用纸胶带将引出的电极固定在模具表面。具体而言，每种分散方法均制备 3 个直径为 30 mm、长度为 60 mm 的圆柱形试样，并按照 ASTM C349-18 标准进行制备（试样标记为 Si-Mj，其中 $i = 1, \ldots, 3$ 和 $j = 1, 2$ 分别表示i第 个样品编号和第 个分散方法） j [67]。据此，通过对三个样品进行方差分析（ANOVA）检验（显著性水平为 0.05），从统计学角度评估材料的重复性。随后，将模具放在振动台上振动 10 min，以尽量减少样品中的气泡（d）。完成后，将试样置于室温下干燥 24 h（e），然后在超纯水中养护 28 天（电阻率为 18 MΩ）（f）。养护阶段完成后，按照 40 ° 中类似采用的做法，将样品放入烘箱，在 [64] °C 下进一步干燥 24 h（g），之后即可对试样进行机电表征（h）。

值得指出的是，正如 Kiamahalleh 等其他作者此前报道的那样，还原氧化石墨烯的粒径分布直接取决于分散方法和超声处理时间等 [68]。分散质量决定所得复合材料的机电性能；通常应避免形成会造成微观结构缺陷的填料团簇。采用上述两种不同分散方法制备的还原氧化石墨烯分散液，通过动态光散射进行表征，测量角度为 90° ，所用仪器为 Anton Paar 的 Litesizer 500 粒径分析仪。为此，将分散液按 1:100 的比例用水稀释，随后倒入石英比色皿中。粒径分析仪会对分散液进行三次重复测试，每次测试结果均为 6 次测量的平均值。图2展示了采用分散方法1和2得到的加权强度与粒径曲线。图中可见，方法1得到的粒径最小，平均值为 391 纳米（强度峰值为 14.68%），明显小于方法2所得的平均粒径 1681 纳米（强度峰值为 14.86%）。这可能是因为，尽管超声探头分散（方法2）产生的能量密度高于超声波清洗器（方法1），但较高的超声能量

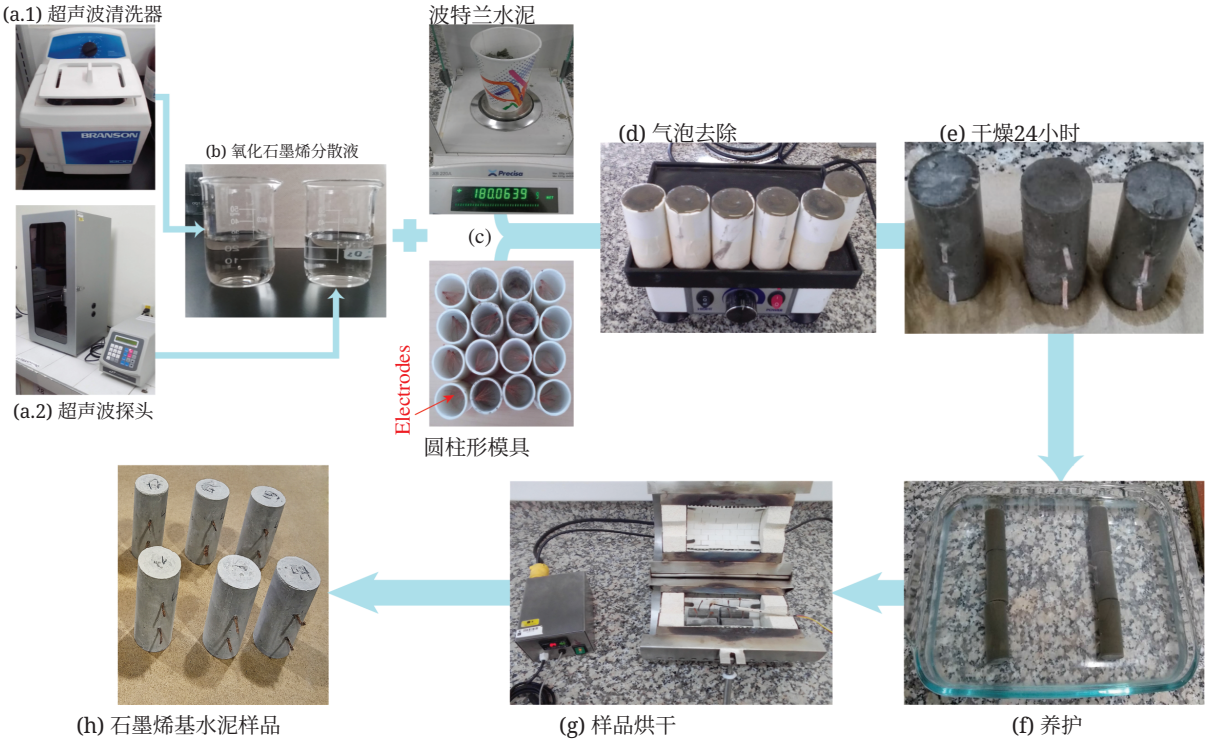


图1： 基于还原氧化石墨烯的水泥复合材料的制备阶段。

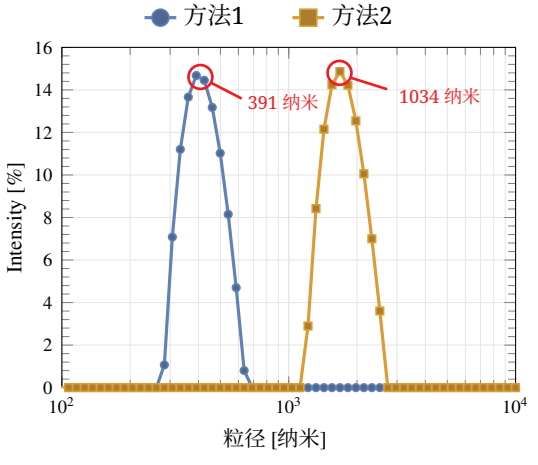


图2： 采用分散方法1和2分散于1:100水中的还原氧化石墨烯的粒径分布。

可能会增加含氧官能团的电荷密度，并诱导还原氧化石墨烯片层重新聚集，如 [68] 所示，进而导致颗粒尺寸增大。值得指出的是，本研究中方法1所得的平均粒径与 Wang 等人此前报道的结果高度吻合 [69]。

2.2. 压电电容/压电性能的实验评估

采用 Servosis ME 405 万能试验机进行位移控制的单轴压缩试验，以表征制备试样的力学响应。同时，根据实验

装置如图所示 3 (a)。将试样的两个电极分别连接至参比电极（RE）和工作电极（WE），并将地线连接至万能试验机的夹具。对从万能试验机和 PST-11 电化学工作站提取的数据进行时间同步，并使用在 Google Colab 中编写的 Python 脚本进行处理。

我们开发了一种新方法，结合循环伏安法和两组加载条件，用于评估还原氧化石墨烯/水泥复合材料的电容特性和压电性能。首先，对试样施加阶梯加载，压缩载荷从 50 kg 逐步增加至 250 kg，如图3 (c) 所示。在加载序列的每个步骤中，均进行循环伏安测试，以估算样品的电容特性及其与施加应变的关系。循环伏安法是一种常用的电分析技术，用于研究分析物的电化学特性。该技术包括向工作电极（WE）相对于参比电极（RE）施加三角波形的周期性电压（图3 (b.1)），并测量产生的电流（恒电位）。循环伏安法的结果通常以电流–电位曲线（循环伏安图）的形式呈现，如图3 (b.2) 所示。据此，样品的电容 C 可按下式求得：

$$C = \frac{1}{2\, s_r\, \Delta v} \int i(v)\, \mathrm{d}v, \tag{1}$$

其中，i 为电流，v 为电压，s_r 为扫描速率，Δv 为电压窗口，即所施加电压波形的振幅。在本研究中，v 的范围为 -0.5 V 至 0.5 V，即 $\Delta v = 1$ V。值得注意的是，电流和电压差的增幅也取决于扫描速率；正如 Czepa 及其合作者此前报道的那样，当循环伏安法的扫描速率低于 50 mV/s 时，基于还原氧化石墨烯的复合材料表现出最高的赝电容 [70]。因此，本研究的电学表征采用 $s_r = 25$mV/s 的扫描速率。

随后，对样品施加位移速率固定为 1 mm/min（即 0.05 Hz）的三角波循环载荷（见图3 (d)），以测量其压电响应。在这些测试中，通过线性回归估算生成电压与机械力之间的相关性。将估算得到的相关性（单位为 V/N）乘以转换因子 A/s_e，以估算压电电压系数 g_{33}，其中 A 和s_e 分别为试样的横截面积和电极间距。请注意，正如 Al-Qaralleh [44]所述，该转换因子可将电压转换为电场，并将机械载荷转换为应力。随后，生成电场与相应应力之间的相关性即为压电电压系数 g_{33}，它与压电电荷系数 d_{33} 的关系如下：

$$d_{33} = C\, \frac{s_e}{A}\, g_{33}. \tag{2}$$

3. 等效压阻/压容/压电集总电路

本研究假设的、用于描述还原氧化石墨烯基水泥复合材料机电性能的主要电子传输机制示意如图4所示。这些机制对应三种不同的应变传感原理，即（i）压阻效应、（ii）压电容效应和（iii）压电性。如上所述，碳基复合材料的电导率通常被认为源于电子跳跃与导电网络机制的共同作用。在此背景下，（i）压阻效应主要由三种应变驱动机制引起：体积膨胀、填料重新取向以及隧穿电阻的变化（例如参见 [71]）。首先，研究表明，当填料含量低于渗流阈值时，填料重新取向和隧穿电阻变化的影响占主导地位 [51], ，本研究正是如此。颗粒间距小于某一截止距离时会产生隧穿效应（对于水泥基介质，该距离为≈0.5 nm [72]）。因此，材料受压时，颗粒间距减小，通过量子隧穿效应流动的电荷量增加，从而提高整体电导率。相反，当填料含量远离渗流阈值时，应变引起的体积膨胀效应将占主导地位。由于碳基填料的刚度通常比基体高出数个数量级，变形主要由基体相承担，从而导致表观填料体积分数发生变化 [73]。受压时，体积减小，颗粒间距随之缩短，形成新的导电通路的可能性增大，有效电导率也随之提高。

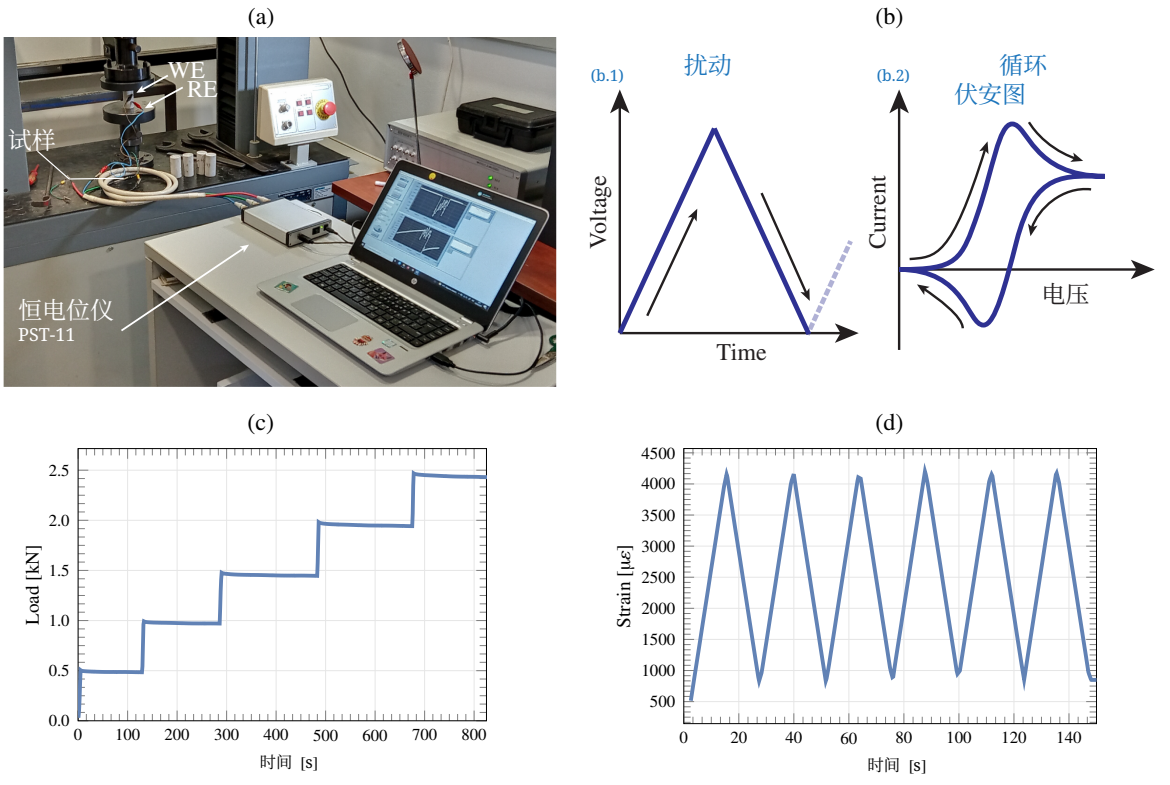


图 3： 用于表征基于还原氧化石墨烯的水泥复合材料机电性能的实验装置（a），以及循环伏安法示意图（b）。加载条件：阶梯式（c）和三角循环加载（d）。

这些现象解释了自感知水泥基复合材料中常见的压阻行为：压缩应变会使整体电导率上升，而拉伸应变则会使其下降（例如参见 [74]）。图4中的插图直观地说明了（ii）压电容效应的成因。通常，每两个导电颗粒之间都存在一个介电间隙，可将其视为一个RC系统，其中 R_{gap} 和 C_{gap} 分别表示接触电阻和电容。在压缩载荷作用下，颗粒间距平均减小，从而导致 R_{gap} 减小， C_{gap} 值增大。因此，一般而言，压缩载荷会使电阻和整体电容均减小。最后，如图4所示，还原氧化石墨烯/水泥复合材料中（iii）压电效应的成因，被认为是还原氧化石墨烯片层与硅酸钙等水泥水化产物所形成结构的极化 [75]。

用于描述自感知水泥基复合材料电学行为的最常用电路模型，是图5（a）所示的改进型Randle电路。该模型将试样的有效体积（电极之间的材料部分）表示为一个电容器 C_m 和一个电阻器 R_m 并联。在此基础上，可分别通过对应于应变的 R_m 和 C_m定义来模拟压阻效应和压电容。通常，内部电阻相对变化与轴向机械应变之间的关系 $\varepsilon(t)$（受压时为负）被假定为线性：

$$\lambda_{R_m} = \frac{\frac{\Delta R_m}{R_m^o}}{\varepsilon(t)}, \tag{3}$$

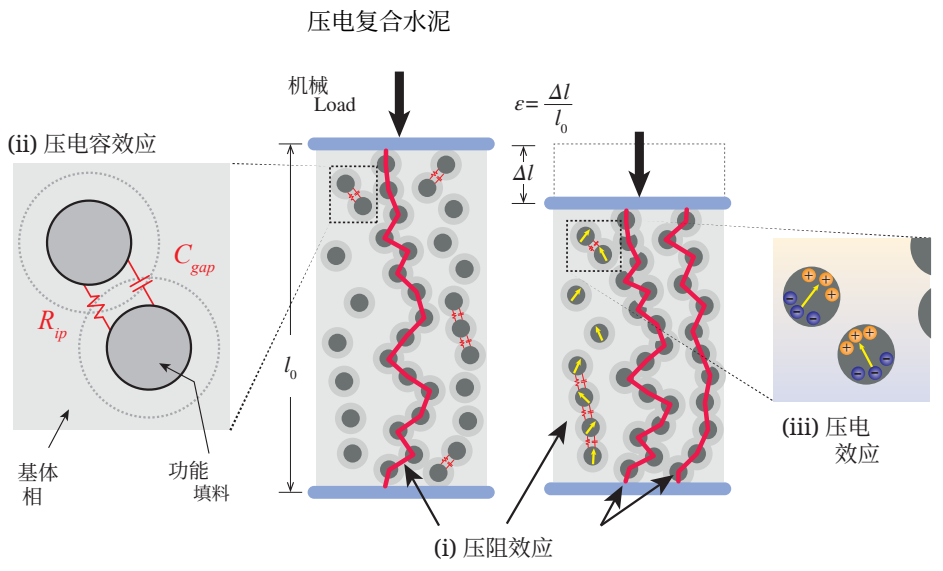


图4： 还原氧化石墨烯/水泥复合材料电输运特性所受物理现象影响的示意图：(i) 压阻效应、(ii) 压电容和 (iii) 压电性。

其中， λ_{R_m} 表示传感器的灵敏系数， R_m^o 表示无应变时的内部电阻，而 t 表示时间变量。同样，压电容效应可通过第二个灵敏系数 λ_{C_m} 进行模拟，如下所示 [58]:

$$\lambda_{C_m} = -\frac{\frac{\Delta C_m}{C_m^o}}{\varepsilon(t)}, \tag{4}$$

其中 C_m^o 表示未受应变时的电容。

压电效应的贡献可通过应变相关电流源的形式纳入电路，如图 5 (b) 所示，该方法此前由 García-Macías 等人提出 等人 [61]。假设线性压电理论成立，则 $i(t)$ 引入电路的电流与施加应变的时间导数直接相关：

$$i(t) = S_q \frac{\mathrm{d}\varepsilon(t)}{\mathrm{d}t}, \tag{5}$$

其中 S_q 为线性压电系数。多位作者也针对其他水泥基复合材料提出了类似关系（例如，参见 [76]）。然而，本研究制备的还原氧化石墨烯/水泥复合材料的电流测量结果并未显示其与施加应变之间存在明确的线性关系。正如第 4.2 节稍后所示，这些结果可能表明线性压电理论不适用于该材料。

基于前文讨论，本文提出了一种新型集总电路，用于模拟基于还原氧化石墨烯的水泥复合材料的机电响应。该模型如图5 （c）所示，其灵感来源于 Butterworth-Van Dike 电路，该电路通常用于描述陶瓷中的压电效应（例如参见 [77]）。所提出的模型包含三个并联的不同支路，分别表示压电、压阻和压电容贡献。压电支路由一个一般电流源定义为 $i(t)$ ，不对其与所施加机械应变之间的依赖关系作任何假设。关于该项的起源和定义，将在第4节进一步讨论。压阻支路由线性可变电阻 $R_m(\varepsilon)$ 与电感器 L串联构成。后者能够再现还原氧化石墨烯片层之间出现电流回路所产生的电阻尼效应。最后，压电容支路包含一个线性可变电容器 $C_m(\varepsilon)$和一个电阻器 R_{ct} ，分别表示可变内部电容和电荷转移电阻。

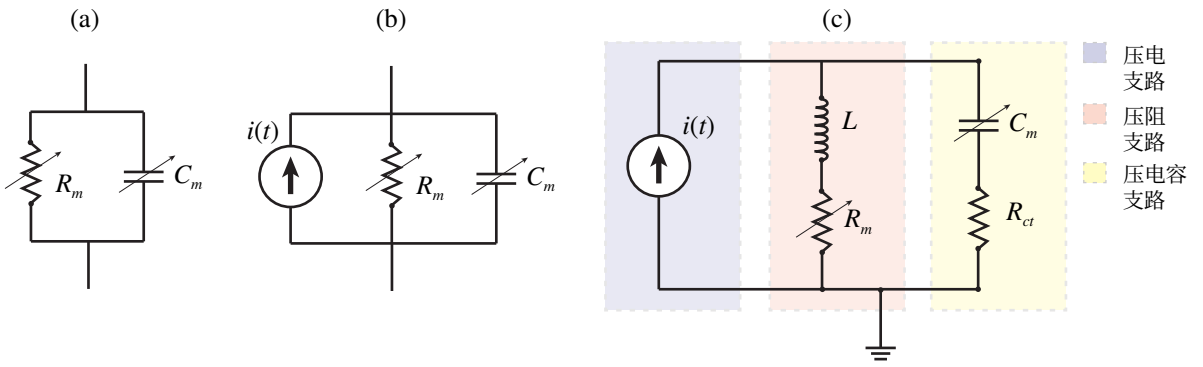


图5： 压阻/压电容单元传感单元（a）。压阻/压电容/压电传感单元（b）。用于模拟基于还原氧化石墨烯的压阻/压电容/压电水泥复合材料电学响应的等效集总电路模型（c）。

将 $V_i(t)$ 记为图 *i*中电路模型第5 （c）所示各元件两端的电压降，其中下标*i* 表示具体元件。在此基础上，根据基尔霍夫电压定律，即 $V_{R_m}(t) + V_L(t) = V_{R_{ct}}(t) + V_{C_m}(t)$，可以推导出所提出集总电路的控制微分方程如下：

$$R_m(\varepsilon)\frac{\mathrm{d}i_L(t)}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}R_m(\varepsilon)}{\mathrm{d}t}i_L(t) + L\frac{\mathrm{d}^2 i_L(t)}{\mathrm{d}t^2} = R_{ct}\frac{\mathrm{d}i_C(t)}{\mathrm{d}t} + \frac{i_C(t)}{C_m(\varepsilon)}, \tag{6}$$

其中 $i_L(t)$ 和 $i_C(t)$ 分别表示流经电感器和压电容支路的电流。然后，将式（6）与基尔霍夫电流定律 $i(t) = i_C(t) + i_L(t)$结合，可得到关于电流 $i_C(t)$ 的微分方程如下：

$$L\frac{\mathrm{d}^2 i_C(t)}{\mathrm{d}t^2} + \left(R_m(\varepsilon) + R_{ct}\right)\frac{\mathrm{d}i_C(t)}{\mathrm{d}t} + \left(\frac{\mathrm{d}R_m(\varepsilon)}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{C_m(\varepsilon)}\right)i_C(t) = L\frac{\mathrm{d}^2 i(t)}{\mathrm{d}t^2} + R_m\frac{\mathrm{d}i(t)}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}R_m(\varepsilon)}{\mathrm{d}t}i(t). \tag{7}$$

将式（3）和（4）中 R_m 和 C_m 的应变依赖性引入后，对式（7）进行一些变换，可改写为：

$$L\frac{\mathrm{d}^2 i_C(t)}{\mathrm{d}t^2} + \left[R_m^o\left(1 + \lambda_{R_m}\varepsilon(t)\right) + R_{ct}\right]\frac{\mathrm{d}i_C(t)}{\mathrm{d}t} + \left[R_m^o\lambda_{R_m}\frac{\mathrm{d}\varepsilon(t)}{\mathrm{d}t} + \left[C_m^o\left(1 + \lambda_{C_m}\varepsilon(t)\right)\right]^{-1}\right]i_C(t) = I(t), \tag{8}$$

with

$$I(t) = L\frac{\mathrm{d}^2 i(t)}{\mathrm{d}t^2} + R_m^o\left(1 + \lambda_{R_m}\varepsilon(t)\right)\frac{\mathrm{d}i(t)}{\mathrm{d}t} + R_m^o\lambda_{R_m}\frac{\mathrm{d}\varepsilon(t)}{\mathrm{d}t}i(t). \tag{9}$$

请注意，式（8）是一个具有变系数的二阶常微分方程，需要通过数值方法求解。在本研究中，所提出的电路已在 Matlab Simulink 环境中实现，并采用龙格–库塔积分法求解式（8）。得到电容电流 $i_C(t)$ 后，即可计算传感器产生的电压：

$$V(t) = C_m^o\left(1 + \lambda_{C_m}\varepsilon(t)\right)\frac{\mathrm{d}i_C(t)}{\mathrm{d}t} + R_{ct}i_C(i). \tag{10}$$

4. 结果与讨论

首先在第 4.1 节介绍通过循环伏安法估算压电系数 g_{33} 和 d_{33} 。随后，第4.2 节报告所制备的还原氧化石墨烯/水泥复合材料在循环准静态压缩载荷下的机电响应实验表征。最后，第4.3 节报告对第 3 节中介绍的集总等效电路模型进行校准。

4.1. 压电系数

按照图中所述的机械载荷历史3 (c)，图6 (a)和(b)分别报告了分散方法1和2下输出电压随施加压缩荷载的变化。首先从这些结果可以看出，采用方法1制备的试样（图6 (a)）产生的电压最高，约为采用方法2制备的样品（图6(b)）产生电压的三倍。这归因于方法2所得填料分散效果较差，正如第2.1节先前所述。还原氧化石墨烯团聚体的存在构成了微观结构缺陷，阻碍复合材料中可移动离子的传输，从而影响有效压电响应。正如 Kiamahalleh 先前报告的那样，复合材料有效力学性能的退化可能进一步加剧了这一影响等 [68]，指出，还原氧化石墨烯团聚体会损害填料与主体结构（水泥）之间的相容性。因此，填料-基体载荷传递能力降低，推测这也会影响复合材料的压电性能。值得注意的是，图6 显示，尽管试样在测试前已进行电气放电，但仍存在一些初始电压，表明试样与环境之间存在电荷转移。因此，我们将重点关注电压相对于机械载荷的线性变化。在此基础上，电压压电系数 g_{33} 已根据这些曲线的斜率提取，方法如第2.2节所述，估算得到的系数汇总于表1。

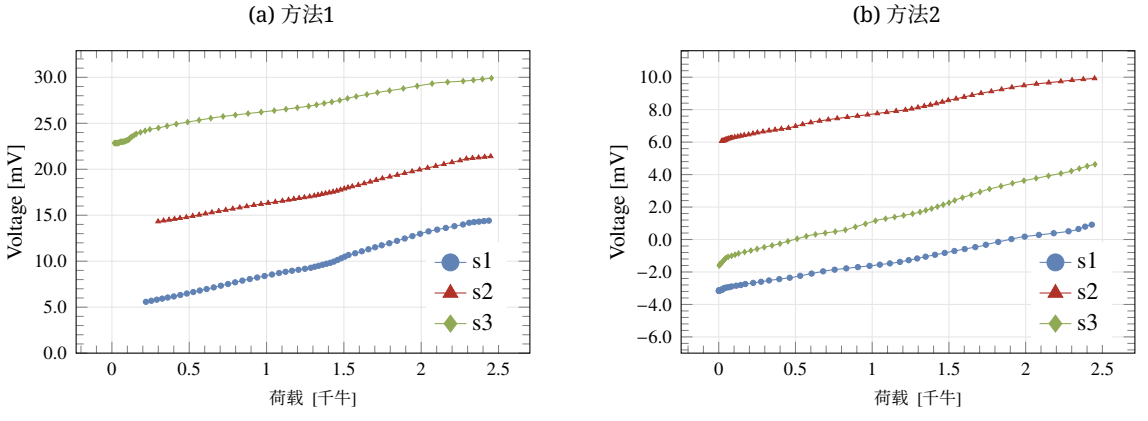


图6： 采用（a）超声波清洗器（方法1）和（b）超声探头组（方法2）分散还原氧化石墨烯的基于还原氧化石墨烯的水泥复合材料的压电电压与压缩载荷的关系。

为计算压电电荷系数 d_{33} （根据式（2）），我们针对图3 （c）所示加载序列中的所有不同加载步骤进行了循环伏安测试。作为示例，图7展示了 s1-M1 的伏安图。在该图中，伏安图中最低峰之后电流的突然上升（≈−0.26 V）表明发生了氧化还原反应，使还原氧化石墨烯颗粒在电极上被还原。另一方面，最高电流峰与石墨烯氧化过程有关 [78]，该过程发生在 ≈0.25 V。这可能是因为还原氧化石墨烯基团中氧含量较高，从而加速了水泥-还原氧化石墨烯-电极界面处的氧化还原过程。此外，随着试样承受的压缩荷载增加，电流峰之间的电压差略有增大。具体而言，与石墨烯氧化所产生的电流峰对应的输出电压从 0.4 V（未加载）升至 0.51 V（压缩载荷为 2.5 千牛）。这表明，随着还原氧化石墨烯/水泥复合材料电导率因应变而增加，其电容分量也随之增大。

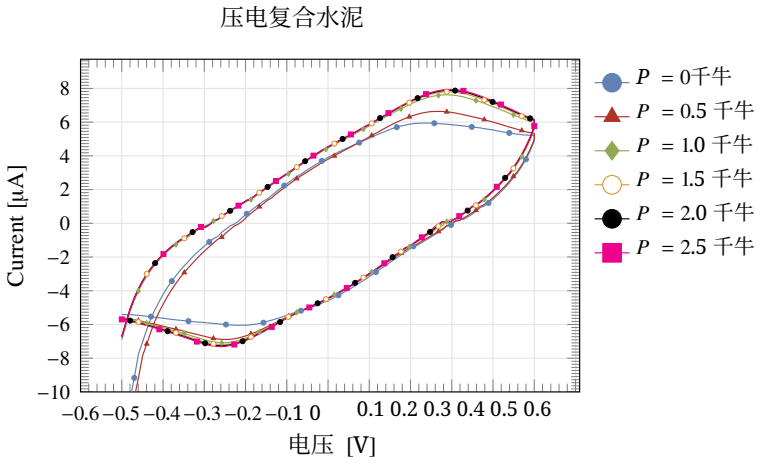


图 7： 还原氧化石墨烯/水泥试样 s1-M1 在逐渐增加的压缩载荷 P 下的循环伏安图（扫描速率：25 mV/s）。

如第2.2节所述，我们计算了试样的电容与所施加机械载荷之间的关系。为此，根据式（1），计算了每个压缩步骤对应的伏安图曲线下面积。作为示例，根据图7 中的伏安图得到的电容-压缩曲线如图8所示。请注意，该图中的电容相对于所施加的机械载荷呈现明显的非线性行为。具体而言，当机械载荷从 0 千牛增加至 1 千牛时，电容从 240 μF 增至 300 μF。然而，当压缩载荷超过 1 千牛后，电容进入饱和区。在此区域，电容趋于稳定值（≈306 μF），这表明负责还原氧化石墨烯/水泥复合材料极化特性的新增电偶极子数量已达到上限。

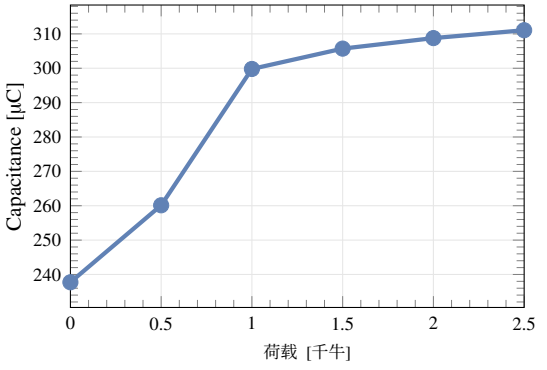


图8： 电容与　　通过循环伏安法获得的还原氧化石墨烯/水泥试样 s1-M1 的压缩载荷。

所有制备试样均采用完全相同的程序，所得压电电荷系数 d_{33} 列于表1中。为便于比较，文献 [36, 38, 44] 中报告的压电系数也列入了该表。首先可以注意到，采用方法1制备的试样，其压电系数 g_{33} 和d_{33} 明显大于采用方法2制备的试样。具体而言，方法1的 d_{33} 系数为 1122.28 ±246.67 pC/N，约为采用方法1获得的系数的2倍，并且比文献 [36] 中报道的PZT/水泥复合材料的系数大47倍。如此高的数值表明，所开发的还原氧化石墨烯/水泥复合材料具有在较长时间内保持电极化状态的相对倾向。另一方面，电压压电系数 g_{33} 明显低于文献 [36, 38]中报道的掺有压电陶瓷的水泥复合材料的相应系数。不过需要注意的是，所得系数 g_{33} 仅略低于Al-Qaralleh报告的、在5 V外加电压下养护期间完成极化的水泥浆体的系数 [44] 。

表1采用分散方法1和2制备的rGO/水泥样品的压电电压/电荷系数（ g_{33} 和 d_{33}）及生成能量。（容差表示通过对每种分散方法制备的三个样品进行方差分析所得的标准差。）

分散方法	g_{33} [10^{-5} 毫伏/牛顿]	d_{33} [pC/N]	生成能量密度 [nJ/cm^3]
方法1	13.02 ±0.66	1122.28 ±246.67	38.65 ±10.42
方法2	5.02 ±1.18	593.11 ±147.42	10.30 ±2.61
水泥浆体	3.70 [44]	-	-
极化水泥（5 V）	12.09 [44]	-	-
PVDF/PZT/水泥	2570 [36]	24 [36]	-
碳纳米管/PZT/还原氧化石墨烯/水泥	6000 [38]	-	-

需要指出的是，已有研究报告了工作环境条件对自感知水泥基复合材料压阻性能的潜在影响（例如参见 [79]）。具体而言，正如引言中所述，Dong等。 [24] 强调了选择适当含水量对于实现CB/水泥传感器最佳灵敏度的必要性。然而，这些影响对自感知水泥基复合材料本征压电性能的作用尚未得到充分研究，现有文献中的大多数研究都集中于压电陶瓷-水泥复合材料。值得注意的是，Wittinanon及其合作者 [80], 报道了水灰比对BZT/水泥复合材料压电性能的影响。他们的结果表明，压电系数随水灰比增加而增大，在所研究的最大水灰比w/c=0.10下，最大灵敏度分别达到 d_{33} = 16.5 pC/N和 g_{33} = 13.1E-3 Vm/N。未来的研究应重点分析温度、湿度和还原氧化石墨烯/水泥压电复合材料流变性能的影响，从而制定有效策略来补偿其对传感器输出的影响。

4.2. 准静态压缩荷载下的机电响应

本节介绍了按照图中所述，在准静态循环机械加载下开展的机电表征试验。3 (d)；同时，使用电化学工作站测量压电电压和产生的电流。作为示例，图中给出了试样 s1-M1 的电阻、输出电压、电流和功率的时间序列。9。请注意，由于未向试样提供外部电源，电阻由压电电压除以产生的电流确定。为突出加载条件的影响，图中还列出了机械应变的时间序列。值得注意的是，从图中可以看出，9 (a)有效电阻随施加的机械荷载增大而减小，这与自感知水泥基复合材料中普遍观察到的压阻行为一致。在这种情况下，这可以解释为压阻效应与压电性的耦合作用。请注意，压电性会产生电流，这些电流因电容效应而储存在材料中，进而导致表观电阻增加。此外，随着加载循环的进行，电阻峰值逐渐升高。电阻的这种增加并非如外部供电条件下水泥基材料中通常观察到的那样由极化现象引起。相反，这种电阻可视为压电系统的戴维南电阻。另一个值得注意的现象是，图中的生成电压9 (b)呈现明显的上升趋势，并伴有一些与加载/卸载峰值相对应的振荡周期。仔细观察图中放大插图内的振荡可见，9 (b)随着压缩程度增加，产生的电压几乎线性上升。达到峰值并开始卸载后，压电电压以明显更慢的速率非线性下降。这种下降可能是由于应变导致可极化至材料中的自由电荷量减少。同样，可在电极间移动的电荷也会减少，因为这些电荷被消耗于铜电极与复合材料之间的氧化或还原反应。

另一方面，值得注意的是，在图9 （c）中，生成电流与机械应变呈现出一定的正比关系。这一证据与线性压电经典理论相矛盾；如上文公式（5）所述，该理论认为生成电流与所施加机械应变的时间导数成正比。此外，还应注意到，电流呈现出近似指数衰减

，这表明存在由电感效应引起的电阻尼。相比之下，电功率的时间序列与施加应变呈现出更高的线性度。具体而言，注意图9 （a）可见，在每个机械加载周期内，电功率时间序列中的峰值逐渐升高，直至达到近似稳定值。此后，生成电功率与施加应变呈现出明显的线性关系。在该特定曲线中，这些峰值对应的最大压电产生的功率为6.8 nW（功率密度为0.48 nW/cm^3）。需要注意的是，该数值显著低于Kumar及其合作者 [81] 报道的14 µW/cm^3 功率密度；后者针对的是掺有1wt%聚偏二氟乙烯和1wt%还原氧化石墨烯的水泥基复合材料。如此显著的差异可能是由于聚偏二氟乙烯的贡献，以及所使用的还原氧化石墨烯浓度较高所致 [81], ，其含量是本研究的四倍。尽管如此，所开发复合材料有限的功率密度可能会限制其在能量收集应用中的使用，但图9中的结果具有较高的信噪比，再结合所用电化学工作站的低功耗，为开发超低功耗传感器铺平了道路。因此，这类传感器可归类为自供电传感器。最后，关于采用分散方法1和2制备的样品之间的比较，按照表1所述，计算了所有样品的能量密度值。根据这些结果可以得出结论：采用分散方法1制备的试样，其能量产生能力比采用方法2制备的试样高73%。

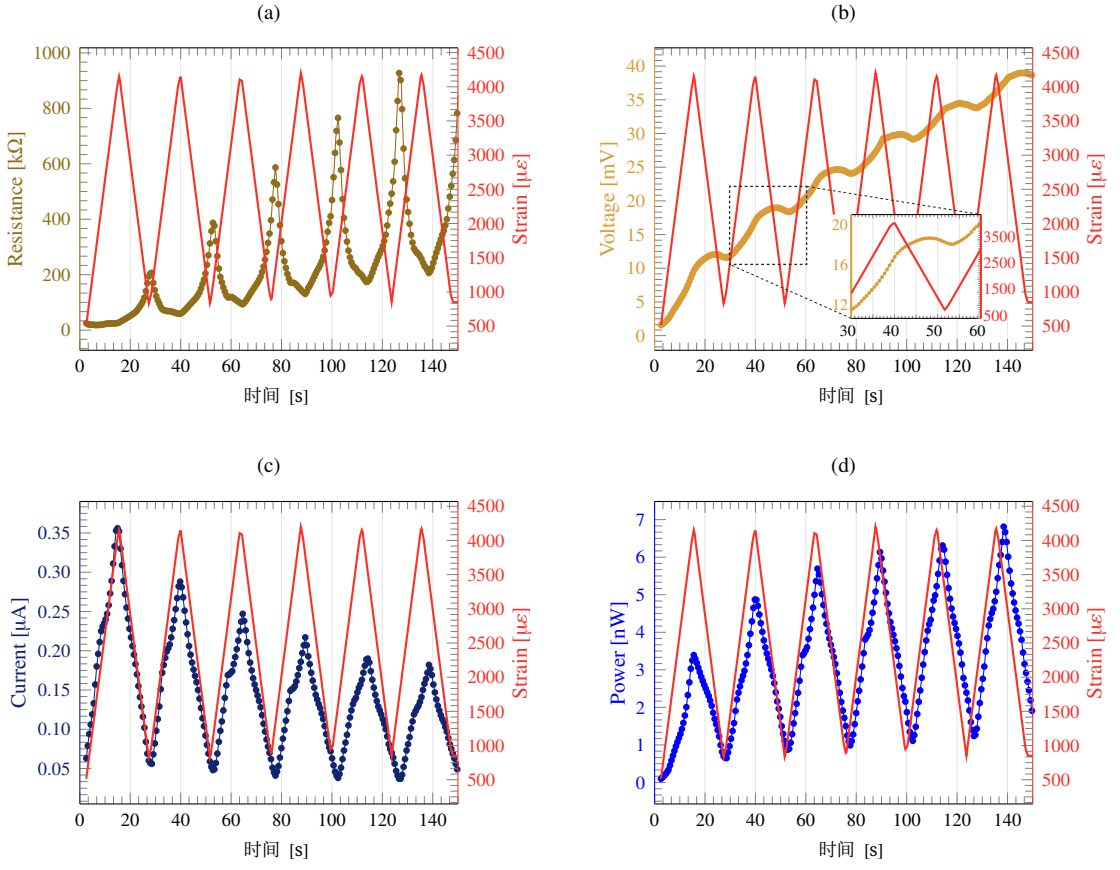


图 9： 试样 s1-M1 在三角循环加载（频率为 0.05 Hz）作用下测得的电阻 (a)、压电电压 (b)、电流 (c) 和产生功率 (d) 时间序列。

为初步了解所开发的还原氧化石墨烯/水泥复合材料在应变传感应用中的适用性，图 10展示了样品 s1-M1 的电学响应随施加机械应变的变化情况。具体而言，图 10 的 (a) 至 (d) 分别展示了电阻、电容、电流、电压和电功率的相对变化响应。显然，从图 10的 (a) 可以看出，与其他自感知水泥基复合材料（SSCCs）（例如，参见 [60]）类似，逐渐增大的压缩载荷会使材料的有效电阻降低。不过，就电阻而言，其相对变化呈现出明显的非线性

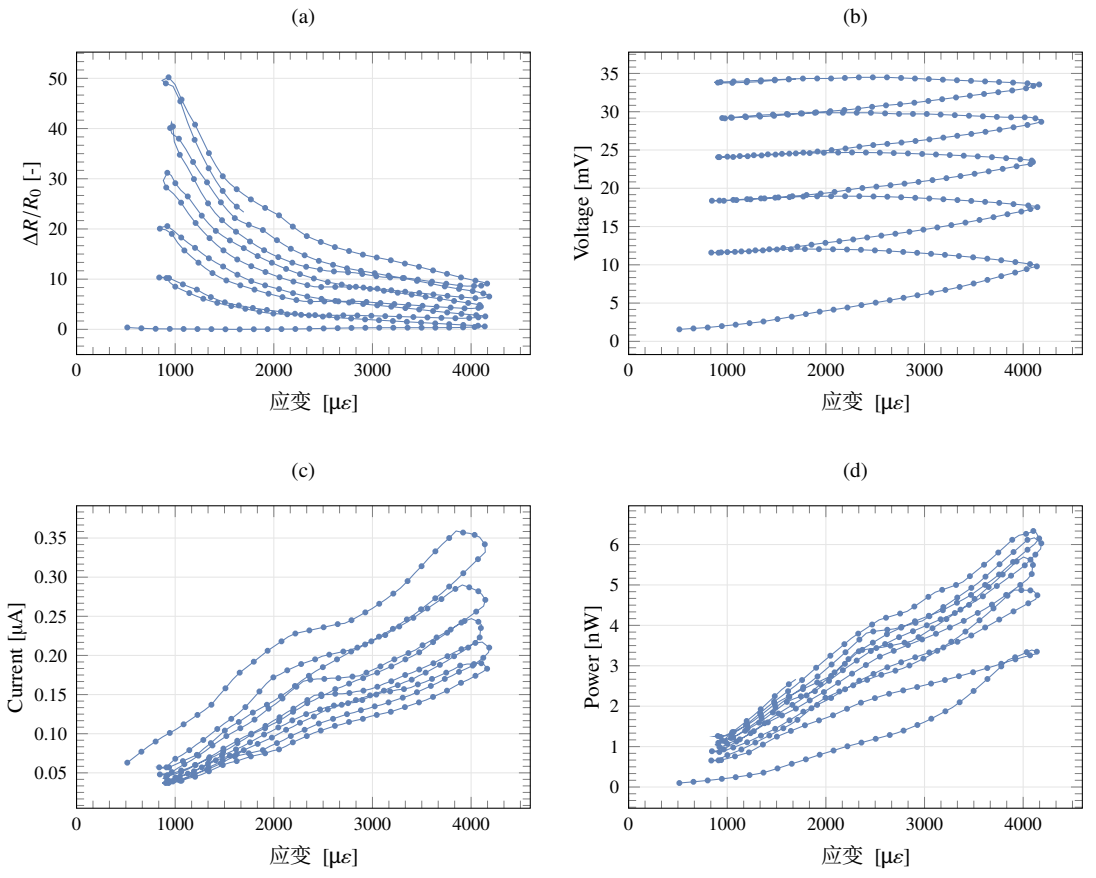


图 10： 试样 s1-M1 在三角循环加载（频率为 0.05 Hz）下测得的电阻相对变化 (a)、压电电压 (b)、电流 (c) 和产生功率 (d) 随机械应变变化的曲线。

行为，这与文献中的既往结果不同。注意图 10的 (a) 中，非线性主要出现在较小应变下（$< 2500\mu\varepsilon$），而电阻的相对变化在中等至较大应变水平（$> 2500\mu\varepsilon$）下则趋于呈现更线性的行为。文献中曾观察到水泥基和聚合物基智能复合材料呈现不同的变化趋势。例如，Fu 和 Chung [82] 报告称，在直流电源作用下，掺入碳纤维的水泥砂浆试样呈现相反的行为。具体而言，他们的结果显示，较低机械应变下（$\approx 0-1‰$）线性度较高，而应变值增大后，非线性效应随之增强。相较之下，本研究未对试样施加电源；此处的非线性归因于压电支路与压电容支路的共同作用，后文第 4.3 节将进一步分析。从物理角度看，压阻效应会与应变诱发的电偶极子数量增加相互作用，进而影响压电响应；可以推测，这种作用在低应变值时更为显著。具体而言，电偶极子会限制电子在压阻支路中的迁移，从而影响电阻相对变化的线性行为。此外，图 10 的 (a) 显示出一定的滞后效应。具体来说，每次卸载循环后，在最小应变值处，电阻相对变化会升至 1000%；而加载循环后（最大应变值处）平均仅增加 2%。关于图 10 的 (b) 中输出电压与应变之间的相关性，可以看出，压电电压几乎单调增加，增幅约为每个循环 6 mV。最后，我们来考察图10 的 (c) 和 (d) 中施加机械应变与输出电流及产生功率之间的相关性。这些图中显然存在一定的滞后循环，其中输出电流的滞后循环相对更大。总体而言，这些量相对于施加应变呈现出相当高的线性度；以电功率和电流计，皮尔逊相关系数分别为 R^2 0.96 和 0.89。上述结果表明，产生的电功率可作为结构健康监测（SHM）中传感应用的一项便捷测量量。

表2分散方法1和2所得集总电路模型的拟合参数（容差表示对每种分散方法制备的三个样品进行方差分析后得到的标准差值）。

分散方法	L [μH]	R_m [kΩ]	λ_{R_m} [-]	C_m [μF]	λ_{C_m} [-]	R_{ct} [kΩ] [10^{-2}]
方法1	0.15 ± 0.00	2899.10 ± 205.89	1.59 ± 0.31	307.93 ± 80.49	-4.96 ± 2.17	10.97 ± 2.08
方法2	0.07 ± 0.02	2116 ± 67.85	2.21 ± 0.40	416.19 ± 36.83	-5.09 ± 1.48	6.10 ± 1.36

4.3. 集总电路模型

本节对第3节中先前介绍的等效集总电路进行实验验证。在这些分析中，通过逆向标定，利用迄今为止得到的实验压电电压曲线来估计模型的主要参数 $\left\{ R_m, L, C_m, R_{ct}, \lambda_{R_m}, \lambda_{C_m} \right\}$。具体而言，模型校准被设定为一个最小化问题，其目标函数或代价函数包含模型预测与实验数据之间的均方误差。该优化问题采用在 Matlab Simulink 环境中实现的梯度下降优化算法求解。为尽量减轻逆问题的病态性并获得具有物理意义的解，首先将模型参数限定在符合物理实际的区间内。具体而言，灵敏系数 λ_{R_m} 和 λ_{C_m} 分别限制在区间 $(0, \infty)$ 和 $(-\infty, 0)$内。至于无源元件的取值区间，电阻限制为($\mathrm{R_m} > \mathrm{R_{ct}}$)，而电容 ($\mathrm{C_m}$) 和电感 (L) 则被强制设为正值。在这些分析中，鉴于先前报告中对线性压电理论适用性的疑虑，方程（8）中的电流$i(t)$ 直接取自实验数据。值得指出的是，将压电电流定义为与施加的机械应变成线性正比，能够获得良好的拟合。然而，要验证这种关系是否具有物理意义，还需在另行的研究中进一步探讨，因此本文并未对压电电流与施加应变之间施加特定的函数关系。采用分散方法1和2制备的样品所得模型参数列于表2。总体而言，分散方法1和2所得 λ_{R_m}、 λ_{C_m}和 C_m的数值之间未发现显著差异（$\approx 2-40\%$），而较大的差异主要集中在 L、 R_m 和 R_{ct}的数值上。请注意，以电阻 λ_{R_m} 表示的灵敏系数相当低，但与 Guo 等人 [26] 报告的氧化石墨烯/水泥复合材料（0.05–0.15 wt%）的结果处于相同数量级。这些较低的数值归因于本研究所用的还原氧化石墨烯浓度较低，因此导电网络的贡献可能有限，压阻效应的贡献也相应有限。还值得注意的是，表中采用分散方法1制备的样品具有较大的水泥基体电阻 R_m （比采用方法2制备的样品高27%），尽管如图2所示，这些样品的分散效果明显更好。这可归因于本研究采用的填料含量较低；该含量远低于渗流阈值，导致导电网络机制无法有效发挥作用。因此，填料团聚体的出现可能更有利于提高电导率，因为填料团簇有助于通过量子隧穿效应传递电荷。最后，请注意，表2显示两种方法得到的电感值 L均较低，约为 10^{-7} H。这些数值远低于文献中其他关于水泥基压电陶瓷复合材料的研究所报告的数值（例如 [83]）。不过，直接根据实验确定压电电流，可能会限制 L的有效贡献。因此，未来仍需进一步研究压电电流与机械应变之间的关系，进而评估 L在再现电阻尼现象中的实际作用。

图 11 (a) 和 (b) 分别展示了样品 s1-M1 和 s1-M2 的输出电压方面的实验数据与拟合电路模型预测结果的比较。总体而言，从图 11 可以得出，所提出的电路模型能够准确表征实验数据，包括第 4.2 节前文讨论的电压曲线中的两种不同状态。模型表明，电荷转移电阻R_{ct} 主导压电电压，这一点从式（10）中可以明显看出。实际上，为了再现采用分散方法1制备的样品所输出的较高电压水平（图 11(a) 中，s1-M1 的输出电压约为 s1-M2 测得输出电压的四倍），模型校准得出的平均 R_{ct} 值比采用分散方法2时高 44%（10.97 kΩ, 而后者为 6.10 kΩ）。如图 12 (a) 和 (b) 所示，在电阻和电功率方面也获得了类似的良好拟合。值得

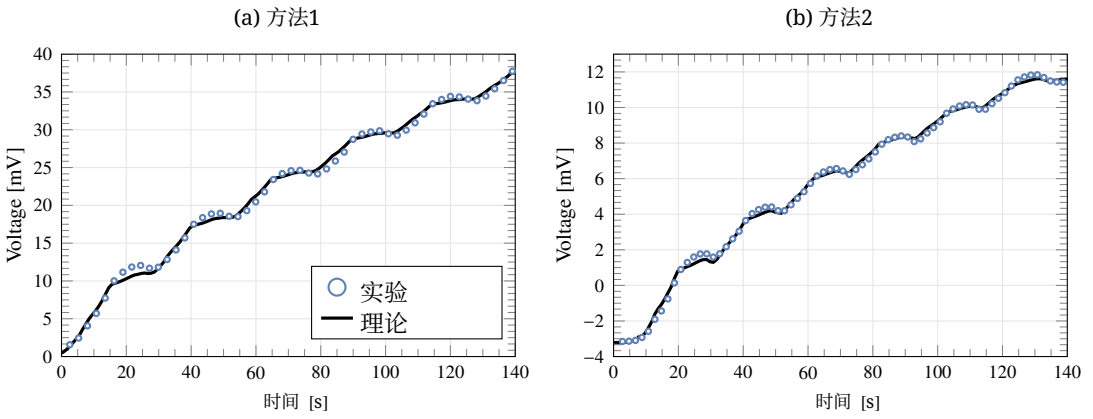


图 11：压电电压时间序列的实验结果与解析预测对比。样品 s1 分别采用分散方法 1 (a) 和 2 (b) 制备。

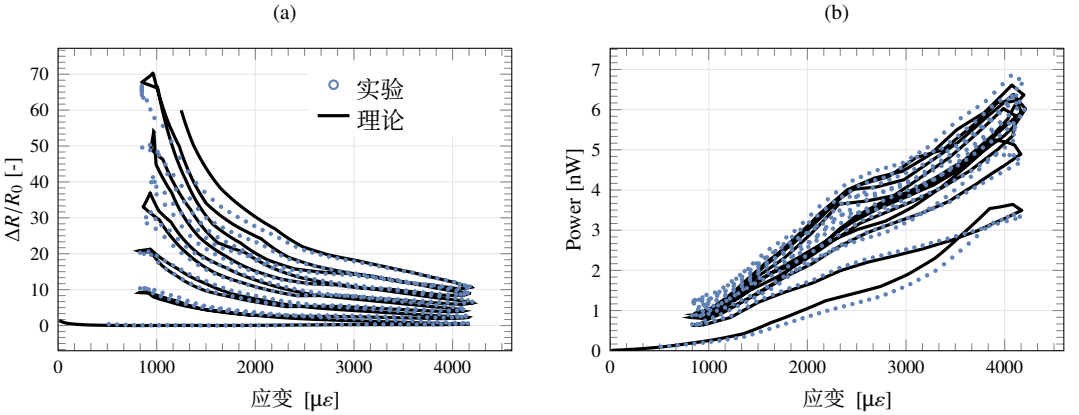


图 12：三角循环加载（频率为 0.05 Hz）下，电阻相对变化 (a) 和电功率 (d) 随机械应变的变化。（样品 s1-M1）。

注意图 12 (a) 中，尽管采用了式（3）中的线性压阻关系，电路模型仍能正确描述电阻中的强非线性行为。请注意，所报告的电流代表与压电电流源 $i(t)$ 并联连接的戴维南电阻或等效电阻。因此，这些结果进一步支持了先前关于此类非线性来源的讨论：它们源于压电效应、压电电容效应和压阻效应之间的耦合，而非压阻行为本身的非线性。总体而言，可以得出结论，所提出的集总电路模型能够准确再现还原氧化石墨烯/水泥复合材料的输出电压、电阻和产生功率，包括实验过程中观察到的最显著非线性。

5. 结论

本研究介绍了用于自供能应变监测的高压电性还原氧化石墨烯基水泥基复合材料的制备与表征。为此，提出了一种新颖的综合方法，结合循环伏安法与准静态压缩试验来表征压电耦合系数。该方法应用于按照两种不同填料分散方法制备的实验室样品，具体而言，分别采用超声波清洗器和超声波探头进行分散。此外，还提出了一种新颖的集总电路模型，用于模拟还原氧化石墨烯/水泥复合材料在循环压缩荷载下的机电响应

。该电路模型将压电电流源与RL串联电路并联，以描述压电电容效应和压阻效应。本研究的主要发现可总结如下：

- 结果与讨论表明，分散方法对还原氧化石墨烯/水泥复合材料的有效压电性能具有重要作用。研究得出，通过超声波清洗器进行填料分散可产生更均匀的氧化石墨烯分散液，进而带来更高的压电电压和能量产生能力。

- 已开发出一种结合循环伏安测量和力学测试的新方法，用于表征压电系数 d_{33} 和 g_{33}。结果表明，压电电荷系数 d_{33} 约为文献中此前报道的PZT基水泥复合材料结果的47倍。

- 实验结果表明，鉴于本研究采用的填料含量较低，压电响应在所开发复合材料的应变传感能力中发挥着主导作用。具体而言，鉴于其与机械应变具有高度线性关系，所产生的电功率被认为是开展自供能应变传感应用的候选指标。

- 所提出的电路模型已证明能够从压电电压、电阻和电功率方面再现所开发的还原氧化石墨烯基复合材料的机电响应。

所提出的集总电路有望为调整用于自供电结构健康监测应用的还原氧化石墨烯基水泥复合材料的制备提供有用工具。未来的研究应进一步分析压电电流与外加机械应变之间的相关性。此外，后续研究还应考虑渗流阈值以下和以上范围内的不同还原氧化石墨烯体积分数，以及不同的动态加载条件，以进一步验证所提出电路模型的准确性。

致谢

作者谨此感谢研究与推广副校长办公室和桑坦德工业大学 为编号3711的资助项目提供经费支持。该项目题为用于压电表征水泥浆圆柱体的电子装置，为用于传感器监测的原型制备提供了支持。Daniel A. Triana-Camacho谨向*MinCiencias*双百年博士卓越奖学金计划——第二批，*2019*年致以特别感谢。E. García-Macías获得了安达卢西亚自治区政府经济转型、知识、企业与大学部（西班牙）通过研究项目P18-RT-3128提供的支持。作者还衷心感谢来自马拉加大学（西班牙）的Felipe García教授给予的支持与帮助。

参考文献

[1] P. J. M. Monteiro, S. A. Miller, A. Horvath, 迈向可持续混凝土，《自然·材料》16 (7) (2017年) 698–699。doi:10.1038/nmat4930。[2] J. Lehne, F. Preston, 推动混凝土变革，低碳水泥与混凝土创新。[3] Q. C. Truong, C. P. El Soueidy, Y. Li, E. B. A., 针对氯离子侵入作用下钢筋混凝土设施的基于概率的维护建模与规划，《建筑工程学报》54 (2022年) 104675。doi:10.1016/j.jobe.2022.104675。[4] G. M. Calvi, M. Moratti, G. J. O'Reilly, N. Scattarreggia, R. Monteiro, D. Malomo, P. M. Calvi, R. Pinho, 意大利往事：莫兰迪桥的故事，《国际结构工程》29 (2) (2019年) 198–217。doi:10.1080/10168664.2018.1558033。[5] 欧盟委员会，讨论文件——"基础设施维护现状"。（2019年3月）。[6] 意大利基础设施与交通部、意大利公共工程高级委员会，《现有桥梁分类与风险管理、安全评估及监测指南》(2020年)。[7] E. Teomete, O. I. Kocyigit, 通过劈裂抗拉试验测定钢纤维增强水泥基复合材料的拉伸应变灵敏度，Constr. Build. Mater. 47 (2013) 962–968。doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.05.095。[8] A. D. B. Ferreira, P. R. Nóvoa, A. T. Marques, 多功能材料系统：前沿综述，Compos. Struct. 151 (2016) 3–35。doi:10.1016/j.compstruct.2016.01.028。[9] O. A. Mendoza Reales 等，碳纳米管/表面活性剂分散液对波特兰水泥浆体的增强作用，《土木工程进展》2018 (2018年) 2057940。doi:10.1155/2018/2057940。[10] X. Li, M. Li，多功能自感知延性水泥基材料，Cem. Concr. Res. 123 (2019) 105714。doi:10.1016/j. cemconres.2019.03.008。

[11] B. Han, Y. Wang, S. Dong, L. Zhang, S. Ding, X. Yu, J. Ou, 智能混凝土与结构：综述，J. Intell. Mater. Syst. Struct. 26 (11) (2015) 1303–1345。doi:10.1177/1045389X155864。[12] O. Galao, F. J. Baeza, E. Zornoza, P. Garcés，添加CNF掺合料的多功能水泥复合材料的应变与损伤传感性能，Cem. Concr. Compos. 46 (2014) 90–98。doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.11.009。 [13] A. Downey, A. D'Alessandro, M. Baquera, E. García-Macías, D. Rolfes, F. Ubertini, S. Laflamme, R. Castro-Triguero，利用电阻网格模型检测、定位并量化导电智能混凝土结构中的损伤，Eng. Struct. 148 (2017) 924–935。doi:10.1016/j.engstruct.2017.07.022。[14] S. Ding, Y. W. Wang, Y. Q. Ni, B. Han，利用自感知水泥基复合材料进行建筑结构模态识别与健康监测，Smart. Mater. Struct. 29 (5) (2020) 055013。doi:10.1088/1361-665X/ab79b9。 [15] S. Ding, Y. Xiang, Y. Q. Ni, V. K. Thakur, X. Wang, B. Han, J. Ou，在水泥上原位合成碳纳米管，以开发用于智能高速铁路基础设施的自感知水泥基复合材料，Nano Today 43 (2022年) 101438。doi:10.1016/j.nantod.2022.101438。 [16] H. B. Birgin, E. García-Macías, A. D'Alessandro, F. Ubertini，结合振动能量采集与自感知复合路面的自供电动态称重系统，Constr. Build. Mater. 369 (2023) 130538。doi:10.1016/j.conbuildmat.2023.130538。 [17] W. Dong, W. Li, Y. Guo, Z. Sun, F. Qu, R. Liang, S. P. Shah，采用本征自感知水泥基传感器检测人体运动与车辆速度，Constr. Build. Mater. 355 (2022年) 129130。doi:10.1016/j.conbuildmat.2022.129130。 [18] Z. Tian, Y. Li, J. Zheng, S. Wang，自感知混凝土前沿综述：材料、制备与性能，Compos. B. Eng. 177 (2019) 107437。doi:10.1016/j.compositesb.2019.107437。 [19] T. S. Qureshi, D. K. Panesar，功能化石墨烯和原始石墨烯纳米片增强的纳米水泥浆体复合材料，Compos. B. Eng. 197 (2020) 108063。doi:10.1016/j.compositesb.2020.108063。 [20] L. Chang, K. Friedrich, L. Ye, P. Toro，多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料中渗流网络的评估与可视化，J. Mater. Sci. 44 (15) (2009) 4003–4012。doi:10.1007/s10853-009-3551-3。 [21] K. Ramachandran, P. Vijayan, G. Murali, N. I. Vatin，结构应用自感知混凝土的原理、理论与材料综述，Mater. 15 (11) (2022) 3831。doi:10.3390/ma15113831。[22] W. Dong, W. Li, Z. Tao, K. Wang，水泥基传感器的压阻性能：综述与展望，Constr. Build. Mater. 203 (2019) 146–163。doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.01.081。 [23] D. Jang, H. N. Yoon, J. Seo, B. Yang，暴露温度对嵌入多壁碳纳米管的水泥基传感器压阻传感性能的影响，《建筑工程学报》47 (2022年) 103816。doi:10.1016/j.jobe.2021.103816。 [24] W. Dong, W. Li, N. Lu, F. Qu, K. Vessalas, D. Sheng，炭黑水泥基传感器在不同温度和含水量条件下的压阻行为，Compos. B. Eng. 178 (2019) 107488。doi:10.1016/j.compositesb.2019.107488。 [25] J. Xu, D. Zhang，乳液改性石墨烯纳米片/水泥复合材料的压力敏感性能，Cem. Concr. Compos. 84 (2017) 74–82。doi:10.1016/j.cemconcomp.2017.07.025。 [26] R. Guo, Y. Suo, H. Xia, Y. Yang, Q. Ma, F. Yan，氧化石墨烯填充智能水泥的压阻行为研究，Nanomater. 11 (1) (2021) 206。doi:10.3390/nano11010206。[27] W. Dong, W. Li, K. Vessalas, X. He, Z. Sun, D. Sheng，硫酸侵蚀导致智能石墨烯纳米片/水泥基传感器压阻性能退化，Compos. Commun. 23 (2021) 100563。doi:10.1016/j.coco.2020.100563。 [28] G. Qi, Q. Wang, R. Zhang, Z. Guo, D. Zhan, S. Liu，rGO/GNP对动态荷载下水泥基复合材料电导率和压阻性能的影响，Constr. Build. Mater. 368 (2023) 130340。doi:10.1016/j.conbuildmat.2023.130340。 [29] S. Wen, D. D. L. Chung，碳纤维增强水泥中的电极化，Cem. Concr. Res. 31 (1) (2001) 141–147。doi:10.1016/S0008-8846(00)00382-3。[30] J. Cao, D. Chung，通过视电阻测量研究水泥基材料中的电极化与去极化，Cem. Concr. Res. 34 (3) (2004) 481–485。doi:10.1016/j.cemconres.2003.09.003。 [31] B. Han, K. Zhang, X. Yu, E. Kwon, J. Ou，羧基化多壁碳纳米管/水泥复合材料的电学特性与压力敏感响应测量，Cem. Concr. Compos. 34 (6) (2012) 794–800。doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.02.012。 [32] Y. Y. Hou, M. Q. Sun, J. Z. Chen，通过直流和交流测量研究具有压缩应变的智能超高性能混凝土的电阻和电容响应，Constr. Build. Mater. 327 (2022年) 127007。doi:10.1016/j.conbuildmat.2022.127007。 [33] H. Elahi, M. Eugeni, P. Gaudenzi，基于压电效应的能量采集器机制综述，Energies 11 (7) (2018年) 1850。doi:10.3390/en11071850。[34] M. Sun, Z. Li, X. Song，硬化水泥浆体的压电效应，Cem. Concr. Compos. 26 (6) (2004) 717–720。doi:10.1016/S0958-9465(03)00104-5。[35] K. Shi, D. D. L. Chung，无需掺合料和极化处理的水泥基材料压缩应力与弯曲应力压电自感知，Smart. Mater. Struct. 27 (10) (2018) 105011。doi:10.1088/1361-665X/aad87f。 [36] N. Jaitanong, R. Yimnirun, H. R. Zeng, G. R. Li, Q. R. Yin, A. Chaipanich，水泥基/聚偏二氟乙烯/锆钛酸铅复合材料的压电性能，Mater. Lett. 130 (2014) 146–149。doi:10.1016/j.matlet.2014.05.040。 [37] X. Xu, Z. Wang，1-3型水泥基压电复合材料动态性能研究，Constr. Build. Mater. 316 (2022年) 125797。doi:10.1016/j.conbuildmat.2021.125797。 [38] H. Gong, Y. Zhang, S. Che，炭黑对PZT-水泥压电复合材料性能的影响，J. Compos. Mater. 44 (23) (2010) 2747–2757。doi:10.1177/0021998310371550。[39] S. Huang, X. Li, F. Liu, J. Chang, D. Xu, X. Cheng，炭黑对0-3型压电陶瓷/水泥复合材料性能的影响，Curr. Appl. Phys. 9 (6) (2009) 1191–1194。doi:10.1016/j.cap.2009.01.011。 [40] R. Potong, R. Rianyoi, A. Ngamjarurojana, A. Chaipanich，碳纳米管对钛酸铋钠-钛酸铋钾-钛酸钡陶瓷/水泥复合材料性能的影响，Ceram. Int. 43 (2017年) S75–S78。doi:10.1016/j.ceramint.2017.05.225。

[41] N. Jaitanong, S. Narksitipan, A. Ngamjarurojana, A. Chaipanich, 石墨烯纳米片对硅灰掺合水泥-压电陶瓷复合材料形貌和电学性能的影响, Ceram. Int. 44 (2018年) S137–S140. doi:10.1016/j.ceramint. 2018.08.131.[42] B. Dong, F. Xing, Z. Li, 水泥基压电陶瓷复合材料的极化行为研究与建模, Mater. Sci. Eng. A 456 (1-2) (2007) 317–322. doi:10.1016/j.msea.2006.11.139. [43] Y. L. Yaphary, S. Hu, D. Lau, R. H. W. Lam, 电场作用下养护的波特兰水泥水化物的压电性，载于：2016 IEEE 第16届国际纳米技术会议（IEEE-NANO），IEEE，2016，页911–914. doi:10.1109/NANO.2016.7751344. [44] M. Al-Qaralleh, 不同直流电压作用下极化新拌水泥浆体的压电行为, Results Eng. 14 (2022年) 100430. doi:10.1016/j.rineng.2022.100430. [45] E. García-Macías, F. Ubertini, 数学建模与仿真，载于：智能纳米混凝土与水泥基材料，Elsevier，2020年，页101–156. doi:10.1016/B978-0-12-817854-6.00005-2. [46] T. Takeda, Y. Shindo, Y. Kuronuma, F. Narita, 碳纳米管基聚合物复合材料电导率的建模与表征, Polymer 52 (17) (2011) 3852–3856. doi:10.1016/j.polymer.2011.06.046. [47] G. D. Seidel, D. C. Lagoudas, 纳米管-聚合物纳米复合材料电导率的微观力学模型, J. Compos. Mater. 43 (9) (2009) 917–941. doi:10.1177/0021998308105124.[48] T. Tallman, K. Wang, 一种用于有限元集成的任意应变碳纳米管复合材料压阻模型, Appl. Phys. Lett. 102 (1) (2013) 011909. doi:10.1063/1.4774294.[49] C. Feng, L. Jiang, 双轴拉伸对碳纳米管-聚合物复合材料电导率影响的微观力学建模, Int. J. Appl. Mech. 7 (01) (2015) 1550005. doi:10.1142/S1758825115400050. [50] E. García-Macías, A. D'Alessandro, R. Castro-Triguero, D. Pérez-Mira, F. Ubertini, 碳纳米管水泥基复合材料电导率的微观力学建模, Compos. B. Eng. 108 (2017) 451–469. doi:10.1016/j.compositesb.2016.10.025. [51] E. García-Macías, R. Castro-Triguero, A. Sáez, F. Ubertini, 压阻式碳纳米管智能混凝土的三维混合微观力学-有限元建模, Comput. Methods Appl. Mech. Eng. 340 (2018年) 396–423. doi:10.1016/j.cma.2018.05.037. [52] F. C. Buroni, E. García-Macías, 具有渗流型行为的短纤维增强复合材料压阻性能的闭式解, Carbon 184 (2021) 923–940. doi:10.1016/j.carbon.2021.08.083. [53] D. A. Triana-Camacho, D. A. Miranda, E. García-Macías, O. A. M. Reales, J. H. Quintero-Orozco, 碳纳米管水泥基复合材料的有效介质电响应模型, Constr. Build. Mater. 344 (2022年) 128293. doi:10.1016/j.conbuildmat.2022.128293. [54] C. Qiu, Y. Su, J. Yang, B. Chen, Q. Ouyang, D. Zhang, 基于原子尺度模拟的石墨烯/碳纳米管增强金属基复合材料结构建模与力学行为：综述, Compos. Part C Open Access 4 (2021) 100120. doi:10.1016/j.jcomc. 2021.100120.[55] W. Zhao, J. Sun, Z. Huang, 三维石墨烯-碳纳米管增强陶瓷及计算机模拟, Ceram. Int. 47 (24) (2021) 33941–33955. doi:10.1016/j.ceramint.2021.08.304. [56] I. Kang, M. J. Schulz, J. H. Kim, V. Shanov, D. Shi, 一种用于结构健康监测的碳纳米管应变传感器, Smart. Mater. Struct. 15 (3) (2006) 737–748. doi:10.1088/0964-1726/15/3/009.[57] K. J. Loh, J. P. Lynch, B. Shim, N. Kotov, 多层碳纳米管复合应变传感器压阻灵敏度的调控, J. Intell. Mater. Syst. Struct. 19 (7) (2008) 747–764. doi:10.1177/1045389X07079872. [58] A. Sanli, C. Müller, O. Kanoun, C. Elibol, M. F. X. Wagner, 采用阻抗谱对多壁碳纳米管-环氧树脂基柔性应变敏感薄膜进行压阻表征, Compos. Sci. Technol. 122 (2016) 18–26. doi:10.1016/j.compscitech.2015. 11.012.[59] A. L. Materazzi, F. Ubertini, A. D'Alessandro, 用于混凝土结构动态监测的碳纳米管水泥基传感器，载于：2013年FIB研讨会论文集，2013年，页22–24. [60] A. D'Alessandro, F. Ubertini, A. L. Materazzi, S. Laflamme, M. Porfiri, 用于结构健康监测的新型纳米复合水泥基传感器的机电建模, Struct. Health Monit. (2014) 1475921714560071doi:10.1177/1475921714560071. [61] E. García-Macías, A. Downey, A. D'Alessandro, R. Castro-Triguero, S. Laflamme, F. Ubertini, 动态压缩加载条件下智能纳米复合水泥基传感器的增强型集总电路模型, Sens. Actuator A Phys. 260 (2017) 45–57. doi: 10.1016/j.sna.2017.04.004. [62] B. Arenas, N. Gutiérrez, R. Cabanzo, E. Mejía, 一种用于采出水脱盐的还原氧化石墨烯膜合成方法, 第1159卷，IOP Publishing，2019年，页012005. doi:10.1088/1742-6596/1159/1/012005. [63] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour, 氧化石墨烯的改进合成, ACS Nano 4 (8) (2010) 4806–4814. doi:10.1021/nn1006368. [64] L. M. Echeverry-Cardona, N. Álzate, E. Restrepo-Parra, R. Ospina, J. H. Quintero-Orozco, 提高波特兰水泥试件力学性能的多壁碳纳米管分散稳定性研究, Mater. 13 (18). doi:10.3390/ma13184149. [65] A. Al-Dahawi, M. H. Sarwary, O. Öztürk, G. Yıldırım, A. Akın, M. Şahmaran, M. Lachemi, 掺入不同碳基材料且具有自感知功能的水泥基复合材料的电渗流阈值, Smart. Mater. Struct. 25 (10) (2016) 105005. doi:10.1088/0964-1726/25/10/105005.[66] N. Zhang, W. She, F. Du, K. Xu, 还原氧化石墨烯/水泥复合材料力学与功能特性的实验研究, Mater. 13 (13) (2020年) 3015. doi:10.3390/ma13133015.[67] ASTM International, ASTM C 349-18标准：水硬性水泥砂浆抗压强度的标准试验方法（使用弯曲破坏棱柱体的部分试件）（2018年）。 [68] M. Valizadeh Kiamahalleh, A. Gholampour, D. N. Tran, T. Ozbakkaloglu, D. Losic, 还原氧化石墨烯-水泥砂浆复合材料的物理化学和力学性能：还原氧化石墨烯颗粒尺寸的影响, Constr. Build. Mater. 250 (2020) 118832. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.118832.

[69] L. Wang, S. Zhang, D. Zheng, H. Yang, H. Cui, W. Tang, D. Li, 氧化石墨烯（GO）对水泥水化产物形貌和微观结构的影响, Nanomater. 7 (12) (2017年) 429. doi:10.3390/nano7120429. [70] W. Czepa, S. Witomska, A. Ciesielski, P. Samorì, 还原氧化石墨烯-倍半硅氧烷杂化材料：一种新型超级电容器电极, Nanoscale 12 (36) (2020年) 18733–18741. doi:10.1039/D0NR05226D.[71] E. García-Macías, A. D'Alessandro, R. Castro-Triguero, D. Pérez-Mira, F. Ubertini, 用于结构健康监测应用的碳纳米管水泥基复合材料单轴应变传感性能的微观力学建模, Compos. Struct. 163 (2017) 195–215. doi:10.1016/j. compstruct.2016.12.014. [72] J. Xu, W. Zhong, W. Yao, 碳纤维增强水泥基复合材料电导率建模, J. Mater. Sci. 45 (13) (2010) 3538–3546. doi:10.1007/s10853-010-4396-5. [73] C. Feng, L. Jiang, 单轴拉伸对碳纳米管-聚合物纳米复合材料电导率影响的研究, J. Phys. D Appl. Phys. 47 (40) (2014) 405103. doi:10.1088/0022-3727/47/40/405103. [74] A. I. Madbouly, M. M. Mokhtar, M. Morsy, 评估还原氧化石墨烯/水泥复合材料在结构健康监测应用中的性能, Construction and Building Materials 250 (2020年) 118841. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.118841. [75] S. Lv, Y. Ma, C. Qiu, T. Sun, J. Liu, Q. Zhou, 氧化石墨烯纳米片对水泥复合材料微观结构和力学性能的影响, Constr. Build. Mater. 49 (2013) 121–127. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022. [76] C. Shuai, Z. Zeng, Y. Yang, F. Qi, S. Peng, W. Yang, C. He, G. Wang, G. Qian, 氧化石墨烯助力聚偏二氟乙烯支架重建骨组织的电微环境, Mater. Des. 190 (2020年) 108564. doi:10.1016/j.matdes.2020.108564. [77] J. Kim, B. L. Grisso, J. K. Kim, D. S. Ha, D. J. Inman, 用于传感系统分析与评估的压电陶瓷电学建模，载于：2008 IEEE 传感器应用研讨会，2008年，页122–127. doi:10.1109/SAS13374.2008.4472956. [78] J. Kauppila, P. Kunnas, P. Damlin, A. Viinikanoja, C. Kvarnström, 氧化石墨烯薄膜在水溶液和有机溶液中的电化学还原, Electrochim. Acta 89 (2013) 84–89. doi:10.1016/j.electacta.2012.10.153. [79] B. Han, X. Yu, J. Ou, 智能结构中的自感知混凝土, Butterworth-Heinemann, 2014. [80] T. Wittinanon, R. Rianyoi, R. Potong, H. H. Pan, A. Chaipanich, 水灰比对添加环氧树脂的0-3型锆钛酸钡-波特兰水泥复合材料声阻抗、微观结构和压电性能的影响, Mater. Res. Bull. 158 (2023) 112078. doi:10.1016/j.materresbull.2022.112078. [81] C. Kumar, A. Gaur, S. K. Rai, P. Maiti, 用于能量采集的聚偏二氟乙烯/还原氧化石墨烯杂化压电器件, Nano-Struct. Nano-Objects. 12 (2017) 174–181. doi:10.1016/j.nanoso.2017.10.006. [82] X. Fu, D. Chung, 养护龄期对碳纤维增强砂浆自监测行为的影响, Cem. Concr. Res. 27 (9) (1997) 1313–1318. doi:10.1016/S0008-8846(97)00118-X.[83] F. Xing, B. Dong, Z. Li, 水泥基压电陶瓷复合材料的阻抗谱研究, Compos. Sci. Technol. 68 (12) (2008) 2456–2460. doi:10.1016/j.compscitech.2008.04.024.