

石墨烯/氧化石墨烯复掺纤维在导热导电性能研究进展

黄梓昕, 王学志

辽宁工业大学土木建筑工程学院, 辽宁 锦州

收稿日期: 2025年3月2日; 录用日期: 2025年3月27日; 发布日期: 2025年4月9日

摘 要

石墨烯(G)作为一种具有独特结构的材料, 具有超高的导电性、机械性及导热性, 是目前研究最广泛的二维纳米材料。本文综述了石墨烯作为纳米填料在混凝土导电导热方面的最新进展, 旨在填补混凝土技术、化学相互作用和混凝土基本性能之间的差距, 同时G作为混凝土施工添加剂的适应性提供见解。以G/GO复掺纤维在水泥基材料中的应用为中心, 简述了G/GO的功能性特点、最后, 对石墨烯的应用前景进行了展望, 从石墨烯的分散方法、导电机理、制备工艺等方向, 提出了石墨烯在水泥基复合材料领域中的研究建议。

关键词

石墨烯, 导电性, 导热性

Research Progress on the Thermal and Electrical Conductivity of Graphene/Graphene Oxide Doped Fibers

Zixin Huang, Xuezhi Wang

College of Civil Engineering and Architecture, Liaoning University of Technology, Jinzhou Liaoning

Received: Mar. 2nd, 2025; accepted: Mar. 27th, 2025; published: Apr. 9th, 2025

Abstract

As a material with a unique structure, graphene (G) is the most widely studied two-dimensional nanomaterial with ultra-high electrical, mechanical and thermal conductivity. In this paper, we

review the latest progress of graphene as a nanofiller in the electrical and thermal conductivity of concrete, aiming to fill the gap between concrete technology, chemical interaction, and basic properties of concrete, while providing insights into the adaptability of G as a concrete construction additive. Focusing on the application of G/GO composite fibers in cement-based materials, the functional characteristics of G/GO are briefly described, and finally, the application prospect of graphene is prospected, and the research suggestions of graphene in the field of cement-based composites are put forward from the direction of graphene dispersion method, conduction mechanism and preparation process.

Keywords

Graphene, Electrical Conductivity, Thermal Conductivity

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在当今科技飞速发展的时代, 能源问题始终是全球关注的焦点。随着传统能源的逐渐枯竭以及对环境可持续发展的迫切需求, 探索新型能源解决方案已成为当务之急。能量收集技术正是在这样的背景下应运而生, 为解决能源困境带来了新的希望。

我们正身处一个对能源高效利用和创新不断追求的时代。能量收集技术作为一种具有前瞻性和变革性的领域, 旨在从周围环境中收集各种形式的能量, 如太阳能、热能、机械能、振动能等, 并将其转化为可用的电能或其他形式的能源。

在建筑物较多的城市中, 夏季的高温会使建筑物表面和地面的温度急剧上升, 受热表面会使环境温度再次上升, 加剧热不适; 而更高的环境温度会增加冷却需求, 降低建筑环境冷却系统的工作效率, 从而导致更高的电力需求和能源使用[1]。因此, 通过碳纤维增强水泥基复合材料或其他复合材料热电行为可以在大城市中捕获热能并转换为电流进行储存, 从而降低室外温度将降低城市热岛效应, 并实现能量循环再利用。许多相关的研究表明纳米材料可以显著改善常规混凝土性能, 同时作为催化剂使绿色建筑技术成为可能[2]。此外, 混凝土中纳米材料的相关研究也为研究人员在纳米/微米尺度上理解混凝土的复杂的结构完整性铺平了道路。二维(2D)纳米材料由于其独特的增强物理特性, 近年来引起了人们的广泛关注。这些 2D 材料的定义特征是它们存在于单个原子层或平面中, 这是由于该平面内的组成原子之间存在牢固的共价键[3]。这些强的面内共价键是 2D 材料所表现出的卓越机械、电气和热性能的基本因素。而在众多 2D 材料中, 石墨烯是最突出和最广泛研究的材料之一。

2. 石墨烯的结构与特性

石墨烯是一种二维的碳材料, 是碳的结晶同素异形体, 由碳原子通过 sp^2 杂化, 排列为六边形蜂窝状的二维晶体材料, 包含以六方晶格排列的单层碳原子, 厚度仅为单层碳原子厚度(0.335 nm), 约为头发直径的二十万分之一。本质而言, 石墨烯是分离出来的单原子层石墨, 石墨烯的命名是根据有机化学中的命名原则而确定的[4]。石墨烯独特的二维结构可塑性极大, 可以使其作为诸多碳材料的基本组成单元, 可以包裹成零维的富勒烯结构, 也可以卷曲形成一维的碳纳米管, 当多个石墨烯片层堆垛起来又会形成三维的石墨结构(图 1) [5]。

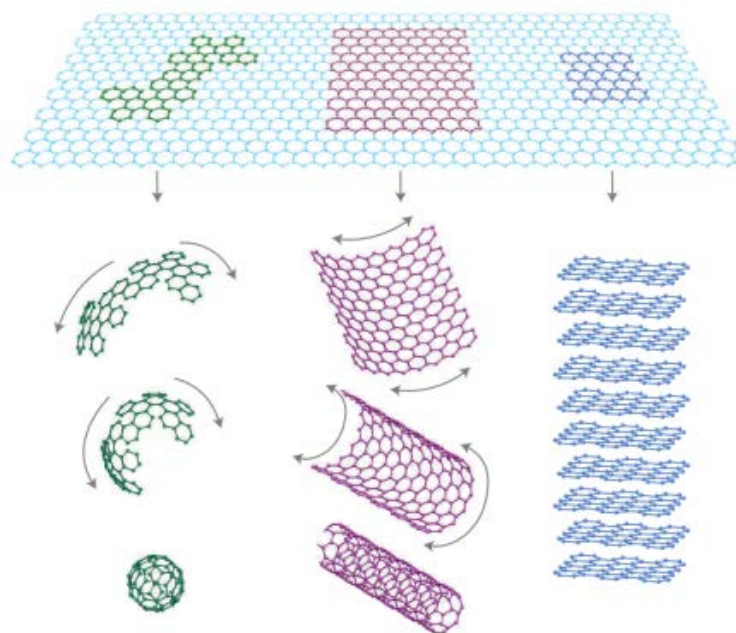


Figure 1. The basic unit of the structure of various carbon materials [5]

图 1. 各种碳材料结构的基本单元[5]

石墨烯是宇宙中已知最薄的材料，它的电荷载流子表现出巨大的本征迁移率。石墨烯可以维持比铜高六个数量级的电流密度，显示出创纪录的热导率和刚度，不透气，并且可以调和脆性和延展性等相互矛盾的特性[6]。石墨烯在室温下的电子迁移率约为 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ [7]，热导率高达 $5300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [8]，理论比表面积可达 $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [9]；单层石墨烯的理论电阻率约为 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ [10]，是目前电阻率最小的材料；且韧性非常好，当施加外部机械力时，碳原子会通过弯曲变形来适应外力，而不必使碳原子重新排列，这样就可以保证结构的稳定性[8]。

氧化石墨烯是通过石墨的氧化剥离获得的[11]。在这个过程中，各种含氧官能团被引入到石墨烯晶格上，改变其化学组成及反应性能。这种改性产生了不同于原始石墨烯的材料，具有显著的特性，例如其在水溶液中的溶解度提高[12]。因此氧化石墨烯的多种化学性质以在各个领域的应用中引起了广泛的关注。

石墨烯同样表现出了一系列广泛的特性，具有高导热、导电、高韧度、高比表面积、化学稳定性等优点，使其成为探索物理学基本问题的理想试验台，并适用于广泛的应用组合。可以很大程度上提高复合材料性能，使复合材料在军工、航天、半导体等传统领域和战略性新兴产业领域中提供了许多令人感兴趣的应用，如超级电容器、传感器等，引起世界各国的高度重视。高性能新材料对于科技进步、经济发展和社会进步起到了重要作用。

3. 石墨烯水泥基复合材料结构与特性

石墨烯是混凝土复合材料的一种有前途的纳米添加剂，但一些潜在的挑战阻碍了其大规模应用。由于强范德华力作用，石墨烯极易团聚，但又因其结构稳定，不存在任何官能团，因此限制了石墨烯在增强聚合物中的应用。由于石墨烯自身的不溶性以及石墨烯片层间存在较强的范德华力和 π - π 堆积作用[13] [14]，强的 π 键将碳原子保持在单个平面片中并有助于石墨烯的高强度。但也导致石墨烯难于分散在水性溶液中。因此，通常情况下石墨烯更倾向于在液体介质中附聚，在水、有机溶剂和聚合物中容易发生不可逆的聚集和沉淀[15] [16]，导致可用于参与成核的活性位点减少，很大程度上限制了其应用和发展。相

反, 弱的 α 键提供了在彼此上滑动的能力[17]。在 sp^3 原子轨道(面外)之间形成 π 键促进了电子的自由运动, 并将石墨烯构建为一种优良导电材料(图 2)[18]。因此, 要实现石墨烯在水泥基材料中的应用, 必须要解决石墨烯的分散问题。在目前研究中采用最多的方法就是分散剂和超声分散结合的方法。

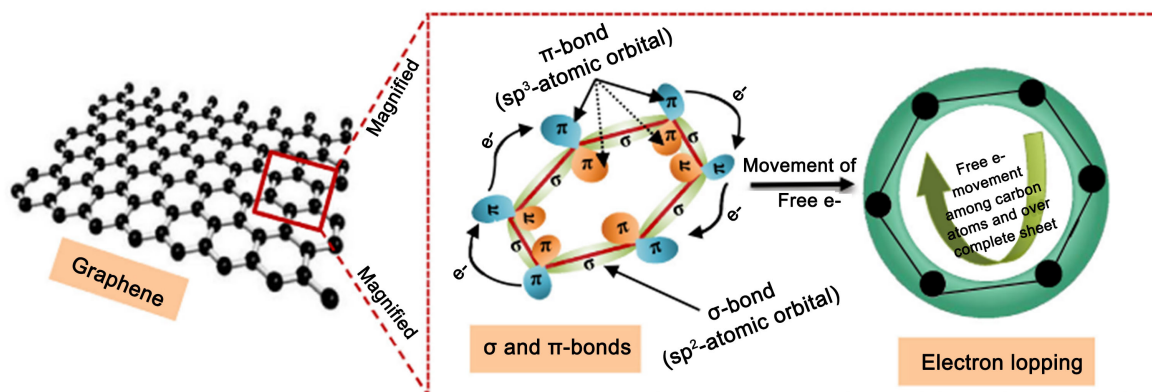


Figure 2. Formation of σ and π bonds with electron truncation in graphene sheets [18]

图 2. 在石墨烯片中形成具有电子截断的 σ 键和 π 键[18]

伴随着石墨烯研究的兴起, 许多石墨烯衍生物也逐渐出现。氧化石墨烯(GO)是石墨烯的氧化功能化形式, 因其含有大量的含氧官能团, 可以作为高密度连续填料对水泥基材料内部的孔隙裂缝进行填充, 弥补了石墨烯的缺点, 具有独特的物理和化学性质而受到广泛关注, 在工业生产中大量应用。GO 表面有着大量含氧官能团, 这种优良的性质使它具有良好的亲水性, 可以在水中较好的分散, 从而在水泥基材料中均匀分布[19], 提升水泥基材料的强度和韧性。因此, 在水泥基质中添加良好分散的 GO 将通过以下机制[20]形成坚固的交联网络: (a) 与边缘平面处的官能团交联(桥接作用); (b) 在基面之间; (c) 氢键的形成(在 GO 官能团和层间水分子之间)。由于石墨烯成核效应, 水化产物(如 $Ca(OH)_2$)在石墨烯纳米片周围形成[21]。但由于其较大的横向尺寸, 使 GO 片材具有超高的保水能力, 导致当其暴露于水泥基质时流动性降低[22]。然而混凝土的流动性是商业规模应用中的关键参数, 因为其与混凝土的和易性直接相关。由于其亲水性, GO 比较容易转化为水溶液, 并且可以添加到混凝土中, 这阻碍了纳米材料通过空气运输。缺乏具体的设计标准、现场试验和监管指南也阻碍了实验室规模的 GO 混凝土向商业规模应用的过渡[23]。

由于石墨烯/GO 作为有效的纳米填料, 将水泥颗粒之间的孔隙条件从纳米级转变为宏观级。这在水泥颗粒周围形成了石墨烯纳米材料的覆盖层, 将水化产物的生长区域缩小到较小的规模, 并促进了水泥基复合材料微观结构的致密化[24]。因此, 使用石墨烯纳米材料定制的致密压实水泥基质在降低渗透性、抑制裂缝、改善承载力、增加强度、更高韧性和更大硬度方面都可以表现出其性能增强[21] [25]。

随着大多数关于 GO 混凝土耐久性的研究通过短期实验室实验进行, 使用详细的实验分析进行实际的长期现场调查是非常重要的。当新型工程材料进入商业市场时, 成本效益评估至关重要。尽管石墨烯作为添加剂具有出色的性能, 但其成本也必须负担得起, 以推动其在混凝土中的大规模采用。至少在小规模实地试验中对石墨烯基纳米材料进行整体生命周期评估, 对于验证其是否符合相关建筑标准也至关重要。

4. 制备工艺

随着纳米材料技术的发展, 衍生出了种类繁多的石墨烯制备技术。大致可分为两类, 一类是在外力

作用下破坏石墨层间范德华力,将石墨片层剥离下来;另一类是则主要通过化学的方法合成石墨烯片层。如机械剥离法、氧化还原法和改性 Hummers 法等。

机械剥离法是指利用外加机械力克服石墨片层间的范德华力,将石墨烯片直接从石墨上剥离;AL-Eyani 等[26]通过对原始石墨进行热剥离和超声处理,成功制造出大量单层功能化的石墨烯。氧化还原法[27]包含 Hummers 法、Brodie 法以及 Staudenmaier 法这几种,其原理是利用无机强质子酸对石墨进行插层处理,之后采用强氧化剂将石墨氧化到不同水平并接枝含氧基团,而含氧官能团能够扩大石墨之间的片层间距,再通过超声、微波、高速离心、热处理等手段剥离石墨,最终还原得到单层的石墨烯。其中 Staudenmaier 法能产生最多的 GO,但花费时间较长,并且 Brodie 法[28]和 Staudenmaier 法[29]会产生剧毒,易在空气中分解的 ClO_2 气体处理不慎会造成大气污染。Hummers 法的反应时间短,制备工序少,不会产生有毒气体等优点,在当前研究中应用最广,但在石墨氧化过程中破坏了石墨烯的 π 电子共轭结构,可能存在一定的结构缺陷问题,使制备出的石墨烯性能大打折扣;He 等[30]利用绿色还原剂 L-抗坏血酸在碱性环境下还原氧化石墨烯,并成功制备了稳定性优良的石墨烯。环保改良的改性 Hummers 法直接从石墨烯氧化中快速获得氧化石墨烯(GO),由于其起始材料由石墨烯薄片组成,与传统的石墨烯氧化方法相比,反应时间大幅度降低,适用于大量的工业化生产,在生物医学到能源储存等不同领域都有所应用[31]。

5. 石墨烯复合材料性能研究进展

石墨烯因其独特的二维蜂窝状晶格结构,在聚合物功能化改性领域展现出巨大应用潜力。因其具有超高的比表面积,卓越的力学性能以及良好的导电导热性能而被认为是制造功能化聚合物材料的理想材料,为开发高性能复合体系提供了多维度的性能调控空间。研究表明,仅需微量(通常 $< 2 \text{ vol } \%$)石墨烯添加即可显著提升聚合物基体的热电性能、机械强度和界面热传导效率。

Zhao 等[32]通过溶液混合法制备出了石墨烯的体积分数为 1.8%的聚乙烯醇(PVA)复合材料,研究发现石墨烯/聚乙烯醇复合材料的力学性能得到显著的提高,拉伸强度提高了 150%,杨氏模量提高了近 10 倍,验证了石墨烯在应力传递中的高效性。陈梦娇等[33]将氧化石墨烯与聚偏二氟乙烯(PVDF)混合,发现氢基和羧基功能化比例增大,使 PVDF 与石墨烯之间形成更多的氢键,构建多级氢键网络,界面热导率提升 45%,为力学-热学协同增强提供了新策略。南京工程学院研发的石墨烯/铝合金复合材料强度达普通铝合金的 2~3 倍,同时兼具轻量化与耐腐蚀性,已应用于汽车结构件和建筑承重材料。Kim 等[34]通过控制石墨烯添加量研究合成了具有高导电性和耐腐蚀性双重性能的石墨烯/聚硅氧烷(PSX-G)纳米复合薄膜。PSX-G 复合涂层膜作为石墨烯缺陷的主要防御层和覆盖剂,石墨烯作为阻隔膜中的导电填料和膨松剂,以应对聚合物屏障基体构建过程中不可避免的应力,PSX-G 复合涂层膜的腐蚀速率降低(1/40),电荷转移电阻显著提高(20,000 %)以及电导率增加($1700 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)。该系统有可能应用于工业领域(例如,防冰、电磁屏蔽(EMI)和储能系统),这些领域需要耐腐蚀性和高导电性的双重功能。石墨烯的载流子迁移率($200,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)赋予复合材料优异导电性,功能化改性可解决分散性与界面兼容性问题:在环氧树脂体系中,0.2%功能化石墨烯氧化物(FGO)使拉伸强度达 2.76 GPa,电荷转移电阻提升 200 倍;化学还原法制备的磺酸基功能化石墨烯/聚氨酯复合材料,在 1 wt %添加量下强度提升 75%,并展现出红外光响应驱动特性,能量密度较传统材料提高 3 倍;聚酰亚胺(PI)复合材料通过石墨烯缺陷修复和 π - π 相互作用调控,介电常数可调范围扩大至 4~120,满足高频电子器件需求。Jian Wei [35]等首次模拟在太阳辐射下进行了基于碳纤维增强水泥基复合材料热电性能的能量收集实验。对于碳纤维含量为 CFRC 重量的 1.0%时,在室温下确定其热电性能因数(1.334×10^7)。在温度差约为 60°C 的情况下,使用一块板状样品估算水泥基体的能量收集质量。一块一平方米的 CFRC 板的最大收获能量为 $8.4 \times 10^{-6} \text{ J}$ 。施溪溪等[36]采用改进

Hummers 法制备 GO, 并将其掺入到水泥基材料中, 研究发现 GO 的最佳掺量为 0.1%, 当 GO 掺量为 0.1% 时, 抗拉强度和抗压强度分别提高 37.5% 和 77.2%。王琴等[37]研究了 GO 对水泥基复合材料力学性能的影响, 实验结果表明, 与空白组相比, GO 掺量为 0.05% 时, 水泥基复合材料的 3、7 和 28 天抗压强度和抗折强度分别增加 43.2%、33%、24.4% 和 69.4%、106.4%、70.5%。彭晖等[38]研究发现当 GO 掺量为 0.03% 时, 抗折强度达到最大值 13.72 MPa。除了单掺 GO 来对水泥基材料力学性能进行改善外, 有学者还研究了 GO 同其他材料共同作用来提高水泥基复合材料的性能, 如 Zeyu Lu 等[39]利用 GO 来改性 CF 的表面特性, 并通过新设计的电泳沉积工艺制备了 GO-CF 杂化纤维。三点弯曲试验表明, 与 CF 增强水泥浆相比, GO-CF 混杂纤维增强水泥浆的抗弯强度提高了 14.58%, 当 GO 增强时, 抗弯强度可以进一步提高 10.53%。石墨烯/环氧树脂涂层在 -20℃ 仍可通过焦耳热效应融化机翼冰层, 替代传统化学除冰剂, 实现环境友好型主动防冰。

该领域研究正从单一性能优化转向多功能协同设计, 未来需加强计算材料学指导下的结构 - 性能关联研究, 推动石墨烯复合材料在航空航天、柔性电子、新能源等战略产业的规模化应用。

5.1. 热电性能

热电效应又被称作温差效应[40], 可实现热能和电能直接转换, 基于 Seebeck 效应、Peltier 效应、Thomson 效应, 可制造出实现热能与电能相互转换的温差电器件[41]。

Dai 等[42]将 SiC 和石墨烯共混填充到聚酰亚胺中, 通过 SiC 对石墨烯的分散作用使热导率提高; 秦国峰等[43]将 BN 纤维和石墨烯微片共混填充到聚丙烯中, 通过高含量的 BN 纤维与石墨烯微片形成的完整导热网络来提高复合材料热导率, 同时电绝缘性也有所提高; Chang 等[44]在圆形石墨烯片制成的碳纳米管(CNTs)表面涂覆六方氮化硼(h-BN), 热导率得到有效的提高; 陈宝锐等[45]采用机械球磨法制备石墨烯, 并利用硅粉辅助石墨烯在水泥中的分散, 形成导热通路, 热导率提高了 60%。这种优异的导热性能使得石墨烯在散热领域具有巨大的应用潜力, 例如电子设备的高效散热片, 有效防止电子元件因过热而损坏, 提高设备的稳定性和可靠性。同时, 在能源领域, 石墨烯可用于热管理系统, 提高能源转换和存储的性能。

谢金等[46]研究了掺入不同碳纤维含量的碳纤维增强水泥基复合材料的热电性能, 实验结果表明, 当碳纤维掺量占水泥的质量由 0.5% 增加到 1.5% 时, 电导率增长了 1025%; 热导率减少了 19.54%; 塞贝克系数迅速增大, 最大为 $1.22 \times 104 \mu\text{V/K}$; 碳纤维含量为 1.5% 时, 厚度为 20 mm 的水泥基复合材料每 1 m^2 可输出 5~6 μW 的功率。由此可见, 石墨烯在导电性能方面同样表现出色。其超高的电导率几乎可以媲美甚至超越金属铜等传统导电材料。石墨烯中的电子迁移率极高, 能够在电场作用下快速移动, 实现高效的导电。这使得石墨烯在电子器件领域具有广泛的应用前景, 如用于制造高性能的晶体管、透明导电薄膜等。在柔性电子领域, 石墨烯的高导电性和柔韧性相结合, 为可穿戴设备和柔性显示屏等的发展提供了有力支撑。

总之, 石墨烯凭借其卓越的导热和导电性能, 在众多领域展现出了巨大的应用价值, 为未来科技的发展带来了新的机遇和挑战。

5.2. 压敏性

石墨烯以其高强度、高电导率和热导率、高载流子迁移率等优异的性能[47]而备受关注, 在传感器领域中也得到了广泛的应用。石墨烯在压阻传感器中作为导电填充物时, 石墨烯在基体材料中的添加量决定了基体的导电性, 足量的石墨烯可以提高基体的导电性; 但过量的石墨烯可能导致基体完全变为导体, 从而降低灵敏度, 电阻也不发生变化; 若石墨烯添加量过少, 则无法在基体中形成导电通路, 基体依旧

是绝缘体。而其中应用在柔性应力应变传感器时, 由于其自身具有良好的柔韧性与延展性, 可以随意弯曲与折叠, 甚至可以贴附在纺织品或人体皮肤表面在可穿戴设备等领域的重要组成部分[48]。

Schedin 等[49]成功研制出一种由石墨烯制成的微米级传感器, 能够准确探测单个气体分子的石墨烯传感器, 提高了对微量气体检测的灵敏性。Huang M Y 等[50]在悬浮石墨烯器件上进行原位纳米压痕实验, 对悬浮石墨烯纳米带(GNR)施加一个垂直方向的应力, 测得 3%的应变范围内, 灵敏度系数(gauge factor, GF)为 1.9。Suzuki K 等[51]通过电子束光刻技术从大石墨烯片上切割出不同宽度的 GNR, 结果发现在 0.08% 的应变范围内宽度约为 50 nm GNR 的 GF 最高达到了 50, 有望实现高灵敏度应变传感器。

5.3. 耐久性

混凝土的耐久性可定义为抵抗不利因素的使用寿命情况的能力, 例如, 酸侵蚀、生物侵蚀、碳化、硫酸盐侵蚀、碱-骨料(二氧化硅)反应, 以及在其使用寿命期间的物理风化现象等[52]。与单一影响相比, 当这些不利因素耦合作用时, 混凝土的劣化程度会显著加重[53][54]。进一步提高混凝土的耐久性可以显著影响建筑物使用寿命及维护成本, 并有效减少二氧化碳排放量[53]。混凝土耐久性的工程特性主要受混凝土渗透性和扩散介质的影响[55][56]。密实混凝土结构具有较少的空隙和孔隙, 同时有利于更高的承载能力。孔隙较少的混凝土可阻止有害液体化学品和水的渗透, 从而延长混凝土的使用寿命[53][56]。储能设备中的大多数应用都是围绕石墨烯开展的, 吸收器和储能装置, 由于石墨烯基材料的不渗透性, 已被认为是增强可持续水泥基材料耐久性的潜在添加剂。

研究人员将纳米材料掺入混凝土中, 研究混凝土的耐久性及微观变化。龚建清[57]等将 GO 和碳纳米管复掺到水泥基材料中, 研究其复掺对水泥基材料抗冻性能的影响, 实验结果表明, 当 GO 掺量为 0.08%、碳纳米管掺量为 0.15%时, 300 次冻融循环后的试件质量损失率和强度损失最小。李昭等[58]研究发现极低的 GO 含量(0.011 wt %)可以显著降低氯离子的扩散, 平均氯离子深度较空白试样降低了 28.6%, 并且 GO 可以改善大孔孔隙率的降低和裂纹的抑制, Ca^{2+} 在表面上的氧与官能团之间起桥梁作用, 以增强界面化学键, 将 GO 掺入水泥复合材料中可实际用于增强水泥基结构的耐久性。; 李相国等[59]将 GO 和 PVA 纤维复掺到水泥基材料中研究其耐久性能, 采用快速 Cl^- 迁移法(RCM)法和电通量法测试抗氯离子渗透性能, 结果表明, GO 复掺 PVA 可以改善浆体的孔结构和界面过渡区的结构, 材料的孔隙率和孔比表面积都有所降低, 使得浆体密实度更高, 提高抗渗能力。

6. 结论与展望

尽管学术界对于石墨烯的研究已取得了重大突破, 但是, 现阶段对于石墨烯应用的研究重点还主要侧重在电学性能及储能领域的研究, 对于许多石墨烯功能材料应用较少, 通过解决目前的知识差距和扩大研究计划, 可以探索和验证 G/GO 在钢筋混凝土中尚未开发的潜力, 从而开发高性能和可持续的建筑材料。

尽管 G/GO 在增强混凝土的性能有显著的改善, 但其分散和保留性能及其在高碱性水泥环境中的稳定性需要进一步研究和深入调查。这个问题的解决方案, 如果成功实现, 有可能进一步改善混凝土的机械和耐久性等特性, 通过利用 G/GO。这可能会使 G/GO 能够消耗更少的水泥, 以实现与传统混凝土相似的强度, 从而推进碳中和议程并有助于减少排放。发掘出新用途才能发挥出石墨烯的潜力, 而不只是替代现有的材料进行应用。

参考文献

- [1] Xu, T., Sathaye, J., Akbari, H., Garg, V. and Tetali, S. (2012) Quantifying the Direct Benefits of Cool Roofs in an Urban Setting: Reduced Cooling Energy Use and Lowered Greenhouse Gas Emissions. *Building and Environment*, **48**, 1-6.

- <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.08.011>
- [2] Chu, H., Zhang, Y., Wang, F., Feng, T., Wang, L. and Wang, D. (2020) Effect of Graphene Oxide on Mechanical Properties and Durability of Ultra-High-Performance Concrete Prepared from Recycled Sand. *Nanomaterials*, **10**, Article No. 1718. <https://doi.org/10.3390/nano10091718>
 - [3] Raza, S., Ghasali, E., Orooji, Y., Lin, H., Karaman, C., Dragoi, E.N., *et al.* (2023) Two Dimensional (2D) Materials and Biomaterials for Water Desalination; Structure, Properties, and Recent Advances. *Environmental Research*, **219**, Article ID: 114998. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114998>
 - [4] 陈武峰. 石墨烯材料的化学调控、组装及其性能研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
 - [5] Geim, A.K. and Novoselov, K.S. (2007) The Rise of Graphene. *Nature Materials*, **6**, 183-191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
 - [6] Geim, A.K. (2009) Graphene: Status and Prospects. *Science*, **324**, 1530-1534. <https://doi.org/10.1126/science.1158877>
 - [7] Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., *et al.* (2008) Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, **8**, 902-907. <https://doi.org/10.1021/nl0731872>
 - [8] Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W. and Hone, J. (2008) Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, **321**, 385-388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
 - [9] Saleh, A. and Noman, N. (2014) Synthesis of Functionalized Single Graphene Sheets by Thermal Exfoliation of Graphite Oxide. *Oriental Journal of Chemistry*, **30**, 1487-1492. <https://doi.org/10.13005/ojc/300405>
 - [10] Kim, K.S., *et al.* (2009) Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes. *Nature*, **457**, 706-710.
 - [11] Suo, Y., Guo, R., Xia, H., Yang, Y., Zhou, B. and Zhao, Z. (2022) A Review of Graphene Oxide/Cement Composites: Performance, Functionality, Mechanisms, and Prospects. *Journal of Building Engineering*, **53**, Article ID: 104502. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.104502>
 - [12] Reddy, P.V.R.K. and Ravi Prasad, D. (2022) Graphene Oxide Reinforced Cement Concrete—A Study on Mechanical, Durability and Microstructure Characteristics. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **31**, 255-265. <https://doi.org/10.1080/1536383x.2022.2141231>
 - [13] Song, Y., Yu, J., Dai, D., Song, L. and Jiang, N. (2014) Effect of Silica Particles Modified by *In-Situ* and *Ex-Situ* Methods on the Reinforcement of Silicone Rubber. *Materials & Design*, **64**, 687-693. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.08.051>
 - [14] Raza, M.A., Westwood, A., Brown, A., Hondow, N. and Stirling, C. (2011) Characterisation of Graphite Nanoplatelets and the Physical Properties of Graphite Nanoplatelet/Silicone Composites for Thermal Interface Applications. *Carbon*, **49**, 4269-4279. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.06.002>
 - [15] Raza, M.A., Westwood, A.V.K., Brown, A.P. and Stirling, C. (2012) Performance of Graphite Nanoplatelet/Silicone Composites as Thermal Interface Adhesives. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **23**, 1855-1863. <https://doi.org/10.1007/s10854-012-0674-0>
 - [16] Ghosh, S., Bao, W., Nika, D.L., Subrina, S., Pokatilov, E.P., Lau, C.N., *et al.* (2010) Dimensional Crossover of Thermal Transport in Few-Layer Graphene. *Nature Materials*, **9**, 555-558. <https://doi.org/10.1038/nmat2753>
 - [17] Sharon, M. and Sharon, M. (2015). Graphene: An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118842577>
 - [18] Sheikh, T.M., Anwar, M.P., Muthoosamy, K., Jaganathan, J., Chan, A. and Mohamed, A.A. (2021) The Mechanics of Carbon-Based Nanomaterials as Cement Reinforcement—A Critical Review. *Construction and Building Materials*, **303**, Article ID: 124441. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124441>
 - [19] Kavitha, M.K., Rolland, L., Johnson, L., John, H. and Jayaraj, M.K. (2020) Visible Light Responsive Superhydrophilic TiO₂/Reduced Graphene Oxide Coating by Vacuum-Assisted Filtration and Transfer Method for Self-Cleaning Application. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **113**, Article ID: 105011. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105011>
 - [20] Li, X., Korayem, A.H., Li, C., Liu, Y., He, H., Sanjayan, J.G., *et al.* (2016) Incorporation of Graphene Oxide and Silica Fume into Cement Paste: A Study of Dispersion and Compressive Strength. *Construction and Building Materials*, **123**, 327-335. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.022>
 - [21] Han, B., Zhang, L., Zeng, S., Dong, S., Yu, X., Yang, R., *et al.* (2017) Nano-Core Effect in Nano-Engineered Cementitious Composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **95**, 100-109. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.01.008>
 - [22] Anwar, A., Liu, X. and Zhang, L. (2023) Nano-Cementitious Composites Modified with Graphene Oxide—A Review. *Thin-Walled Structures*, **183**, Article ID: 110326. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2022.110326>

- [23] Jayasooriya, D., Rajeev, P. and Sanjayan, J. (2022) Application of Graphene-Based Nanomaterials as a Reinforcement to Concrete Pavements. *Sustainability*, **14**, Article No. 11282. <https://doi.org/10.3390/su141811282>
- [24] Zheng, Q., Han, B., Cui, X., Yu, X. and Ou, J. (2017) Graphene-Engineered Cementitious Composites: Small Makes a Big Impact. *Nanomaterials and Nanotechnology*, **7**, 119-136. <https://doi.org/10.1177/1847980417742304>
- [25] Han, B., Zheng, Q., Sun, S., Dong, S., Zhang, L., Yu, X., *et al.* (2017) Enhancing Mechanisms of Multi-Layer Graphenes to Cementitious Composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **101**, 143-150. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.06.016>
- [26] Saleh, A. and Noman, N. (2014) Synthesis of Functionalized Single Graphene Sheets by Thermal Exfoliation of Graphite Oxide. *Oriental Journal of Chemistry*, **30**, 1487-1492. <https://doi.org/10.13005/ojc/300405>
- [27] 闫立群, 徐亭, 宋天欣. 工业化石墨烯应用研究[J]. 新材料产业, 2016(10): 52-57.
- [28] Brodie, B.C. (1859) On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **149**, 249-259.
- [29] Staudenmaier, L. (1898) Method for the Preparation of Graphitic Acid. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **31**, 1481-1487. <https://doi.org/10.1002/cber.18980310237>
- [30] He, D., Shen, L., Zhang, X., Wang, Y., Bao, N. and Kung, H.H. (2014) An Efficient and Eco-Friendly Solution-Chemical Route for Preparation of Ultrastable Reduced Graphene Oxide Suspensions. *AIChE Journal*, **60**, 2757-2764. <https://doi.org/10.1002/aic.14499>
- [31] Costa, M.C.F., Marangoni, V.S., Ng, P.R., Nguyen, H.T.L., Carvalho, A. and Castro Neto, A.H. (2021) Accelerated Synthesis of Graphene Oxide from Graphene. *Nanomaterials*, **11**, Article No. 551. <https://doi.org/10.3390/nano11020551>
- [32] Zhao, X., Zhang, Q., Chen, D. and Lu, P. (2010) Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl Alcohol) Composites. *Macromolecules*, **43**, 2357-2363. <https://doi.org/10.1021/ma902862u>
- [33] 陈梦娇, 伍斌, 夏茹, 等. 石墨烯/聚偏二氟乙烯界面导热性能的模拟研究[J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2024, 48(2): 68-75.
- [34] Kim, H., Lee, H., Lim, H., Cho, H. and Choa, Y. (2019) Electrically Conductive and Anti-Corrosive Coating on Copper Foil Assisted by Polymer-Nanocomposites Embedded with Graphene. *Applied Surface Science*, **476**, 123-127. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.066>
- [35] Wei, J., Nie, Z., He, G., Hao, L., Zhao, L. and Zhang, Q. (2014) Energy Harvesting from Solar Irradiation in Cities Using the Thermoelectric Behavior of Carbon Fiber Reinforced Cement Composites. *RSC Advances*, **4**, 48128-48134. <https://doi.org/10.1039/c4ra07864k>
- [36] 施溪溪, 孙广俊. 氧化石墨烯对水泥基材料力学性能的影响研究[J]. 非金属矿, 2021, 44(1): 47-50.
- [37] 王琴, 王健, 吕春祥, 刘伯伟, 张昆, 李崇智. 氧化石墨烯对水泥基复合材料微观结构和力学性能的影响[J]. 新型炭材料, 2015, 30(4): 349-356.
- [38] 彭晖, 戈娅萍, 杨振天, 刘扬, 吕毅刚. 氧化石墨烯增强水泥基复合材料的力学性能及微观结构[J]. 复合材料学报, 2018, 35(8): 2132-2138.
- [39] Lu, Z., Hanif, A., Sun, G., Liang, R., Parthasarathy, P. and Li, Z. (2018) Highly Dispersed Graphene Oxide Electrodeposited Carbon Fiber Reinforced Cement-Based Materials with Enhanced Mechanical Properties. *Cement and Concrete Composites*, **87**, 220-228. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.01.006>
- [40] Mahan, G., Sales, B. and Sharp, J. (1997) Thermoelectric Materials: New Approaches to an Old Problem. *Physics Today*, **50**, 42-47. <https://doi.org/10.1063/1.881752>
- [41] 谢金, 杨伟军. 碳纤维增强水泥基复合材料的制备及热电性能研究[J]. 功能材料, 2020, 51(4): 4148-4152, 4159.
- [42] Dai, W., Yu, J., Liu, Z., Wang, Y., Song, Y., Lyu, J., *et al.* (2015) Enhanced Thermal Conductivity and Retained Electrical Insulation for Polyimide Composites with Sic Nanowires Grown on Graphene Hybrid Fillers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **76**, 73-81. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.05.017>
- [43] 秦国锋, 张婧婧, 徐子威, 等. BN 纤维对石墨烯微片/聚丙烯复合材料导热绝缘性能的影响[J]. 复合材料学报, 2020, 37(3): 546-552.
- [44] Chang, H., Tsai, H., Lin, W., Chu, Y. and Hsu, W. (2015) Hexagonal Boron Nitride Coated Carbon Nanotubes: Interlayer Polarization Improved Field Emission. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 14456-14462. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03492>
- [45] 陈宝锐, 吴其胜, 诸华军, 王顺祥. 石墨烯/水泥基复合材料的制备与性能[J]. 材料科学与工程学报, 2018, 36(4): 650-655.
- [46] 谢金, 杨伟军. 碳纤维增强水泥基复合材料的制备及热电性能研究[J]. 功能材料, 2020, 51(4): 4148-4152, 4159.

- [47] Wei, W. and Qu, X. (2012) Extraordinary Physical Properties of Functionalized Graphene. *Small*, **8**, 2138-2151. <https://doi.org/10.1002/sml.201200104>
- [48] 吴杰, 王旭, 刘英, 等. 基于高分子聚合物的柔性传感器研究进展[J]. 传感器与微系统, 2022, 41(3): 7-11.
- [49] Schedin, F., Geim, A.K., Morozov, S.V., Hill, E.W., Blake, P., Katsnelson, M.I., *et al.* (2007) Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene. *Nature Materials*, **6**, 652-655. <https://doi.org/10.1038/nmat1967>
- [50] Huang, M., Pascal, T.A., Kim, H., Goddard, W.A. and Greer, J.R. (2011) Electronic-Mechanical Coupling in Graphene from *in Situ* Nanoindentation Experiments and Multiscale Atomistic Simulations. *Nano Letters*, **11**, 1241-1246. <https://doi.org/10.1021/nl104227t>
- [51] Suzuki, K., Nakagawa, R., Zhang, Q. and Miura, H. (2021) Development of Highly Sensitive Strain Sensor Using Area-Arrayed Graphene Nanoribbons. *Nanomaterials*, **11**, Article No. 1701. <https://doi.org/10.3390/nano11071701>
- [52] Sequeira, L., Forero, J., Bravo, M., Evangelista, L. and de Brito, J. (2023) Durability of Concrete with Partial Replacement of Portland Cement by Incorporating Reactive Magnesium Oxide and Fly Ash. *Materials*, **16**, Article No. 2670. <https://doi.org/10.3390/ma16072670>
- [53] Zhang, M., Xu, R., Liu, K. and Sun, S. (2022) Research Progress on Durability of Marine Concrete under the Combined Action of Cl^- Erosion, Carbonation, and Dry-Wet Cycles. *Reviews on Advanced Materials Science*, **61**, 622-637. <https://doi.org/10.1515/rams-2022-0049>
- [54] Samchenko, S.V., Kozlova, I.V. and Korshunov, A.V. (2023) Optimization of the Composition of Cement Pastes Using Combined Additives of Alumoferrites and Gypsum in Order to Increase the Durability of Concrete. *Buildings*, **13**, Article No. 565. <https://doi.org/10.3390/buildings13020565>
- [55] Long, W., Zhang, X., Feng, G., Xie, J., Xing, F., Dong, B., *et al.* (2022) Investigation on Chloride Binding Capacity and Stability of Friedel's Salt in Graphene Oxide Reinforced Cement Paste. *Cement and Concrete Composites*, **132**, Article ID: 104603. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104603>
- [56] Fu, Q., Xu, W., Bu, M., Guo, B. and Niu, D. (2021) Orthogonal Experimental Study on Hybrid-Fiber High-Durability Concrete for Marine Environment. *Journal of Materials Research and Technology*, **13**, 1790-1804. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.05.088>
- [57] 龚建清, 林立. 氧化石墨烯/碳纳米管水泥基复合材料的抗冻性研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(11): 3410-3415.
- [58] Zhao, L., Hou, D., Wang, P., Guo, X., Zhang, Y., Liu, J., *et al.* (2020) Experimental and Molecular Dynamics Studies on the Durability of Sustainable Cement-Based Composites: Reinforced by Graphene. *Construction and Building Materials*, **257**, Article ID: 119566. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119566>
- [59] 李相国, 任钊锋, 徐朋辉, 等. 氧化石墨烯复合 PVA 纤维增强水泥基材料的力学性能及耐久性研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(1): 245-250.