

# 氧化石墨烯改性增强水泥基材料研究进展

张建武<sup>1</sup> 汪 潇<sup>1</sup> 杨留栓<sup>1</sup> 徐卓越<sup>1</sup> 金 彪<sup>1</sup> 管学茂<sup>2</sup>

(1.河南城建学院材料与化工学院,平顶山 467036;2.河南理工大学材料科学与工程学院,焦作 454000)

**摘 要** 近些年,随着石墨烯及其衍生物的问世,利用氧化石墨烯(GO)改性增强水泥基材料已经成为了现代胶凝材料领域一个新的研究方向。针对现有的研究成果,综述了近年来 GO 在水泥基材料中的研究现状,主要包括 GO 制备与分散、GO 改性水泥基材料性能及作用机理等。此外,还针对目前研究存在的问题进行了总结归纳,并对未来的研究方向进行了展望。

**关键词** 氧化石墨烯,水泥基材料,分散,性能,机理

## Research progress of GO in reinforced cement-based material

Zhang Jianwu<sup>1</sup> Wang Xiao<sup>1</sup> Yang Liushuan<sup>1</sup> Xu Zhuoyue<sup>1</sup> Jin Biao<sup>1</sup> Guan Xuemao<sup>2</sup>

(1.School of Materials and Chemical Engineering,Henan University of Urban Construction,  
Pingdingshan 467036;2.Department of Material Science and Engineering,Henan Polytechnic  
University,Jiaozuo 454000)

**Abstract** In recent years,the use of graphene oxide (GO) modified and reinforced cement-based materials has become a new research direction in the field of modern cement-based materials with the emergence of graphene and its derivatives.In view of the existing research results,the research status of GO in cement-based materials in recent years was summarized,including preparation and dispersion of GO,properties and mechanism of GO modified cement-based materials.In addition,the problems existing in the current research and the future research directions were summarized and prospected.

**Key words** graphene oxide,cement-based material,dispersion,property,mechanism

随着我国城镇化步伐不断加快,大批基础设施建设将造成,水泥基材料用量进一步增大<sup>[1]</sup>。水泥基材料的强度来源于水泥矿物的水化。然而,水泥矿物水化过程十分复杂,微观结构难以实现调控,容易在水泥基体内部形成微裂纹<sup>[2]</sup>。在外界应力载荷作用下,这些微裂纹会继续扩展,导致水泥基材料力学性能和耐久性能劣化,严重时甚至还会导致水泥基体结构的破坏,造成重大工程损失。一般的解决方法是向水泥基材料中掺入矿物掺合料(粉煤灰、硅灰等)或纤维等,提高水泥基体密实度,从而抵消水泥水化过程产生的缺陷<sup>[3-4]</sup>。但这些方法并不能从根本上改变水泥水化产物的形态及聚集态,水泥基材料的缺陷问题依然存在。

近年来,随着石墨烯及其衍生物的问世,有关利用氧化石墨烯(GO)改性水泥基材料方面的研究逐渐兴起。GO 是一种具有二维层状结构的新型碳基

纳米材料,表面承载有大量羟基、羧基和环氧基等亲水性官能团,自身具有很高的拉伸强度及韧性<sup>[5]</sup>。由于 GO 独特的结构和性质,将其掺入水泥基材料,不仅能够从纳米尺度调控水泥水化行为,而且还能依靠其自身高的韧性对水泥基材料内部微裂纹实施修补,从而改善水泥基材料的力学性能<sup>[6-7]</sup>。目前,利用 GO 改性增强水泥基材料的研究尚处于起步阶段。笔者综述了近些年国内外相关学者在该领域取得的研究成果,主要着眼于 GO 制备及分散、GO 改性水泥基材料性能及作用机理等方面的研究进展。同时,笔者还依据现有研究存在的问题,对未来的研究方向进行了展望。

## 1 GO 在水泥基材料中的分散

与传统纳米材料类似,作为一种新型的二维层状结构碳基纳米材料,GO 同样具有极大的比表面

积和很高的表面能,因而极易发生团聚。因此,将 GO 应用于水泥基材料首先要解决 GO 的分散问题。常见的 GO 分散方法主要包括超声波法、球磨分散法和剪切混合法等。其中超声波法具有操作简单、分散效果好等优势,常被用于制备均匀的 GO 分散液。超声波法的主要原理是超声探针通过高的局部剪切作用提供激发能量来破坏 GO 的团簇,已达到其在水溶液中稳定分散的目的。然而,许多研究表明,分散好的 GO 加入水泥基材料容易发生重新聚集。原因在于:①水泥浆具有很强的碱性,GO 表面承载的羧基基团中的氢原子易被解离出来,水泥浆中的  $\text{Ca}^{2+}$  倾向于与两个 GO 的羧基化位点反应形成  $\text{COO}^- - \text{Ca}^{2+} - \text{OOC}^-$  复合体<sup>[8]</sup>;②除了阳离子效应以外,GO 表面羧基还能够与水泥浆中  $\text{OH}^-$  反应,导致其亲水性降低,重新团聚<sup>[9-10]</sup>。

许多学者致力于改善 GO 在水泥浆体中的分散稳定性。Li 等<sup>[11]</sup>研究发现,掺入适量的硅灰能有效增加 GO 在水泥浆中的分散稳定性。硅灰的作用机制主要在于:①硅灰颗粒能够充当类似“楔子”的作用通过物理方式分散 GO;②硅灰具有极高的火山灰活性,能够与水泥浆中 CH 反应,降低 GO 周围  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度,从而防止 GO 颗粒聚集。Lu 等<sup>[12]</sup>预先将 GO 分散在聚羧酸减水剂溶液中,增加了 GO 在水泥浆体中的分散稳定性,这是因为 GO 表面的有机含氧官能团能够与聚羧酸减水剂分子中官能团之间产生较强的氢键作用,进而使得 GO 颗粒之间能够形成较强的空间位阻和静电排斥力,显著地提高了 GO 在水泥浆中的分散性能。Chuah 等<sup>[13]</sup>同样发现聚羧酸减水剂能够增强 GO 在水泥浆体中的分散稳定性。吕生华等<sup>[14]</sup>制备了丙烯酸、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵和丙烯磺酸钠的共聚物(PAAS)并使其进入 GO 片层之间,也明显提高了 GO 在水泥浆中的分散稳定性。

## 2 GO 改性增强水泥基材料的工作性能

GO 具有极大的比表面积,即使掺量很少的条件下也会显著地降低水泥浆体的流动性。Li 等<sup>[15]</sup>仅将 0.03% (wt, 质量分数,下同)的 GO 掺入水泥,新拌水泥净浆的微塌落度降低了 21%。Shang 等<sup>[16]</sup>发现,随着 GO 掺量增加,水泥浆体的塑性黏度和屈服应力均逐渐增大。掺 0.08% GO 水泥浆体的塑性黏度和屈服应力相对基准试样分别增加了 1.32 倍和 3.11 倍。许多学者为了缓解 GO 对水泥基材料工作性能的不利影响开展了广泛的研究。

Wang 等<sup>[17]</sup>采用掺加粉煤灰的方式显著地改善了 GO 水泥基材料的流变性能,对于掺 0.01% GO 水泥基材料,掺入 20% 粉煤灰后,浆体的屈服应力和塑性黏度分别降低了 85.81% 和 29.53%。高党国等<sup>[18]</sup>将聚羧酸减水剂单体甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚、甲基丙烯酸及甲基丙烯酸磺酸盐通过共聚反应引入 GO,制备了 GO 与聚丙烯酸系减水剂单体的共聚物,有效地抵消了 GO 对水泥基材料浆体流动性的不利影响。王琴等<sup>[19]</sup>利用硅烷偶联剂和羧酸单体对 GO 进行共聚改性,有效削弱了 GO 对水泥浆体工作性的不利影响。

## 3 GO 改性增强水泥基材料的力学性能

Lv 等<sup>[20]</sup>向水泥基材料中掺入了 0.03% GO,水泥硬化体的抗拉强度、抗折强度和抗压强度相比基准试件分别增加了 78.6%、60.7% 和 38.9%;Wang 等<sup>[21]</sup>研究发现,掺入 0.05% GO,水泥砂浆 28d 的抗折强度和抗压强度分别增加了 70.5% 和 24.4%,GO 的增强机制主要在于能够促进水泥水化、减少孔体积和增加水泥基体密实度。Lu 等<sup>[22]</sup>采用复合掺加 GO 和碳纳米管的方式显著地提高了水泥基材料的强度,复合掺杂 GO 和碳纳米管能够提高碳纳米管在水泥浆中的分散性进而充分发挥二者的协同增强机制,显著改善和调控水泥基体的水化微结构;Abrishami 等<sup>[23]</sup>在 GO 表面引入氨基基团制备了氨基化 GO。相比于纯 GO,氨基化 GO 与周围水泥基体间有着更高的界面结合强度,因此,进一步提高了 GO 对水泥基材料的增强效果;袁小亚等<sup>[24]</sup>将 GO 和石墨烯复合掺入水泥砂浆,同样能够充分发挥 GO 和石墨烯的协调增强作用。石墨烯和 GO 的掺量分别为 0.075% 和 0.03% 时,水泥砂浆 28d 抗压强度和抗折强度相对基准试件分别提高了 49.34% 和 40.21%;李显铭<sup>[25]</sup>研究了复掺 GO 和碳纤维对水泥基材料强度的影响。GO 掺量为 0.1% 和碳纤维掺量为 1% 时,水泥基材料的抗压和抗拉强度分别为 66.4MPa 和 15.4MPa,相比普通水泥,分别提高了 83.7% 和 44.9%。

## 4 GO 改性增强水泥基材料的耐久性能

Hassani 等<sup>[26]</sup>发现 GO 促进了水泥 C-S-H 水化产物的生长,且与水泥基体之间结合良好,大大降低了水泥基体的渗透性。Mohammed 等<sup>[27]</sup>向水泥砂浆中加入极少量的 GO(0.01%)即可有效地阻止氯离子的渗入,其原因在于 GO 特殊的层状结构能

够使其在水泥基体中形成三维类“海绵结构”形态,进而实现对氯离子有效捕获。李相国等<sup>[28]</sup>采用复掺GO和聚乙烯醇(PVA)纤维的方式提高了水泥基材料的抗渗性能,氯离子的扩散系数可达 $3.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。杨雅玲等<sup>[29]</sup>研究发现,经复合盐溶液长期浸泡及干湿循环作用后,GO改性水泥砂浆内部结构相比基准试件更加密实,没有明显被腐蚀的痕迹。雷斌等<sup>[30]</sup>研究了GO掺量对再生混凝土抗冻性能的影响,结果表明,再生混凝土的抗冻性随GO掺量增大表现为先下降后提高的趋势,当GO掺量为0.06%时,再生混凝土抗冻性达到最佳。

## 5 GO在水泥基材料中的作用机理

Lv等<sup>[20]</sup>认为,GO强度高、韧性大、表面含有活性官能团,能够充当模板调控作用,促使生成花状水化晶体产物,从而提高水泥基材料的强度和韧性。Wang等<sup>[31]</sup>研究发现GO表面官能团能够提供促进水化产物生成的成核位点,并且水化产物表现为有规律的团簇结构,能有效防止微裂纹的发展。Hou等<sup>[32]</sup>认为,GO主要通过促进水泥矿物水化、发挥纳米填充效应以及裂纹桥联效应增强增韧水泥基材料。他还利用反应力场分子动力学法研究了GO与水泥基体之间的相互作用机制,认为GO表面羟基官能团提供了能与C-S-H凝胶层间水分子发生氢键结合的非桥接氧位点。在界面反离子存在下,质子可以从GO中的羟基向C-S-H的非桥接氧位点转移,进一步提高GO的极性,强化了GO与周围水泥基体的键合能力。此外,位于C-S-H凝胶表面附近的钙离子和铝离子将在桥联硅链中的氧原子和GO中羟基扮演“中介的作用”,这将增加硅链的长度以及修复有缺陷的GO结构。动力学上,铝酸盐-硅酸盐链、钙离子和羟基能够建立起“笼子结构”,进而有利阻止了C-S-H凝胶层间水分子的自由扩散,稳定了C-S-H凝胶和GO之间的连接。

Mokhtar等<sup>[33]</sup>发现GO能显著地减小水泥基体的孔径大小和毛细孔(10~100nm)数量。此外,GO的加入减少了水化产物CH的数量,提高了CH的热稳定性。Wang等<sup>[34]</sup>研究发现,GO颗粒之间可以通过其表面羧基基团与水泥水化产物CH之间的化学反应实现连接,从而在水泥基体中形成3D网络结构,水泥水化产物穿插于3D网络结构中,进而实现水泥基材料的增强增韧。

## 6 结语

GO用于改性增强水泥基材料具有很大的潜

力,但是该方面的研究目前仍然处于起步初级阶段。为推动GO在水泥基材料中的广泛应用,仍然需要开展大量相关研究工作。笔者通过总结现有的研究进展,认为仍然需要在以下方面进行更加深入的研究。

(1)进一步探索制备GO的新方法与技术。Hummer法虽然被广泛应用于GO的制备,但容易造成GO形成较多的结构缺陷,进而影响GO自身的强度、韧性以及其他电、磁和热学性能。因此,探索和寻找更加优异的GO制备方法和技术对于GO的高效应用具有十分重要的现实意义。(2)进一步开发GO在水泥浆体中的稳定分散新技术。GO作为一种新型二维层状结构的纳米材料,充分实现其在水泥浆体中的稳定分散,是保证其充分发挥增强效应的前提条件。目前,国内外许多学者常采用GO与聚羧酸减水剂预先共存的方法增加其在水泥浆体中的分散稳定性,事实上这也显著地改善了水泥基材料的力学性能。但最新的研究结果表明,聚羧酸减水剂和GO共存时,聚羧酸减水剂分子将更加趋向于逃离水泥浆体孔溶液而吸附于水泥粒子和水泥水化产物表面,从而导致GO在水泥浆体中重新发生聚集<sup>[5]</sup>。可见十分有必要重新认识GO在水泥基材料中的分散问题和进一步探索其稳定分散技术。(3)进一步探索GO改性增强水泥基材料的作用机理。现有研究表明,GO能够通过发挥其成核效应、纳米填充效应以及裂纹桥联效应等实现对水泥基材料结构的调控。但由于多数的研究仅限于GO对水泥基材料微观结构的影响。因此,造成不同的研究人员对于GO的作用机理有不同的认识和阐述。笔者认为,在后续的研究工作中应着重开展GO改性水泥基材料在介观和纳观尺度的结构特征研究,从而进一步阐明GO的作用机理,为GO在水泥基材料领域的广泛应用提供理论指导。

## 参考文献

- [1] 胡曙光.先进水泥基复合材料[M].北京:科学出版社,2009,1-384.
- [2] 刘雪,郭远臣,王雪,等.混凝土裂缝成因研究进展[J].硅酸盐通报,2018,37(7):16.
- [3] Juarez C A, Fajardo G, Monroy S, et al. Comparative study between natural and PVA fibers to reduce plastic shrinkage cracking in cement-based composite [J]. Construction and Building Materials, 2015, 91: 164-170.
- [4] 王倩楠,顾春平,孙伟.水泥-粉煤灰-硅灰基超高性能混凝土水化过程微观结构的演变规律[J].材料导报,2018,31(23):85-89.

- [5] Ghazizadeh S, Duffour P, Skipper N T, et al. Understanding the behaviour of graphene oxide in Portland cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 2018, 111: 169-182.
- [6] Chuah S, Pan Z, Sanjayan J G, et al. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide[J]. Construction & Building Materials, 2014, 73: 113-124.
- [7] Lin C, Wei W, Hu Y H. Catalytic behavior of graphene oxide for cement hydration process[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2016, 89(3): 128-133.
- [8] Ghazizadeh S, Duffour P, Skipper N T, et al. An investigation into the colloidal stability of graphene oxide nano-layers in alite paste[J]. Cement and Concrete Research, 2017, 99: 116-128.
- [9] Wang H, Hu Y H. Electrolyte-induced precipitation of graphene oxide in its aqueous solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 391: 21-27.
- [10] Fan X, Peng W, Li Y, et al. Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation[J]. Advanced Materials, 2008, 20(23): 4490-4493.
- [11] Li X, Korayem A H, Li C, et al. Incorporation of graphene oxide and silica fume into cement paste: a study of dispersion and compressive strength[J]. Natural Gas Geoscience, 2016, 123: 327-335.
- [12] Lu Z, Hanif A, Ning C, et al. Steric stabilization of graphene oxide in alkaline cementitious solutions: mechanical enhancement of cement composite[J]. Materials & Design, 2017, 127: 154-161.
- [13] Chuah S, Li W, Chen S J, et al. Investigation on dispersion of graphene oxide in cement composite using different surfactant treatments[J]. Construction & Building Materials, 2018, 161: 519-527.
- [14] 吕生华, 李莹, 赵浩然, 等. 氧化石墨烯在水泥基体中的分散性及其对结构和性能的影响[J]. 精细化工, 2016, 33(5): 589-595.
- [15] Li X, Liu Y M, Li W G, et al. Effects of graphene oxide agglomerates on workability, hydration, microstructure and compressive strength of cement paste[J]. Construction and Building Materials, 2017, 145: 402-410.
- [16] Shang Y, Zhang D, Yang C, et al. Effect of graphene oxide on the rheological properties of cement pastes[J]. Construction & Building Materials, 2015, 96: 20-28.
- [17] Wang Q, Cui X, Wang J, et al. Effect of fly ash on rheological properties of graphene oxide cement paste[J]. Construction & Building Materials, 2017, 138: 35-44.
- [18] 高党国, 马宇娟. 氧化石墨烯与聚羧酸减水剂单体共聚物的制备与性能[J]. 精细化工, 2015, 32(1): 130-107.
- [19] 王琴, 李时雨, 潘硕, 等. 硅烷改性氧化石墨烯-聚羧酸复合物的合成及性能[J]. 新型炭材料, 2018, 33(2): 131-139.
- [20] Lv S, Ma Y, Qiu C, et al. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites[J]. Construction & Building Materials, 2013, 49(12): 121-127.
- [21] Wang Q, Wang J, Lu C X, et al. Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement[J]. New Carbon Materials, 2015, 30(4): 349-356.
- [22] Lu Z, Hou D, Meng L, et al. Mechanism of cement paste reinforced by graphene oxide/carbon nanotubes composites with enhanced mechanical properties[J]. RSC Advances, 2015, 5(122): 100598-100605.
- [23] Abrishami M E, Zahabi V. Reinforcing graphene oxide/cement composite with  $\text{NH}_2$  functionalizing group[J]. Bulletin of Materials Science, 2016, 39(4): 1073-1078.
- [24] 袁小亚, 曾俊杰, 高军, 等. 氧化石墨烯与石墨烯复掺对水泥砂浆性能影响研究[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版), 2019, 38(9): 45-50.
- [25] 李显铭. 氧化石墨烯-碳纤维水泥复合材料的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2018, 49(6): 158-162.
- [26] Hassani A, Fakhim B, Rashidi A, et al. The influence of graphene oxide on mechanical properties and durability increase of concrete pavement[J]. International Journal of Transportation Engineering, 2014, 2(2): 119-130.
- [27] Mohammed A, Sanjayan J G, Duan W H, et al. Incorporating graphene oxide in cement composites: a study of transport properties[J]. Construction and Building Materials, 2015, 84: 341-347.
- [28] 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.
- [29] 杨雅玲, 袁小亚, 沈旭, 等. 氧化石墨烯改性水泥砂浆耐腐蚀性能的研究[J]. 功能材料, 2017, 48(5): 5144-5148.
- [30] 雷斌, 邹俊, 饶春华, 等. 氧化石墨烯对再生混凝土改性试验研究[J]. 建筑结构学报, 2016, 37(s2): 103-108.
- [31] Wang L, Zhang S, Zheng D, et al. Effect of graphene oxide (GO) on the morphology and microstructure of cement hydration products[J]. Nanomaterials, 2017, 7(12): 429.
- [32] Hou D, Lu Z, Li X, et al. Reactive molecular dynamics and experimental study of graphene-cement composites: structure, dynamics and reinforcement mechanisms[J]. Carbon, 2017, 115: 188-208.
- [33] Mokhtar M M, Abo-El-Enin S A, Hassaan M Y, et al. Mechanical performance, pore structure and micro-structural characteristics of graphene oxide nano platelets reinforced cement[J]. Construction and Building Materials, 2017, 138: 333-339.
- [34] Wang M, Wang R, Yao H, et al. Study on the three dimensional mechanism of graphene oxide nanosheets modified cement[J]. Construction and Building Materials, 2016, 126: 730-739.

收稿日期: 2018-12-05

修稿日期: 2019-02-25