复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
Engineering Village

超低掺量氧化石墨烯的分散行为及其对水泥基材料结构与性能的影响

吴磊 吕生华 李泽雄 李尧 刘雷鹏

Dispersion behavior of ultra-low dosage graphene oxide and its effect on structures and performances of cement-based materials

WU Lei, LV Shenghua, LI Zexiong, LI Yao, LIU Leipeng

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220623.004

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化石墨烯增强水泥基复合材料的力学性能及微观结构
Mechanical properties and microstructure of graphene oxide reinforced cement-based composites
复合材料学报. 2018, 35(8): 2132-2139 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170919.001

石墨烯及其衍生物掺配水泥基材料研究进展
Research progress of cement-based materials blended with graphene and its derivatives
复合材料学报. 2021, 38(2): 339-360 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200902.001

氧化石墨烯/再生水泥基复合材料的制备
Preparation of graphene oxide/recycled cement-based composite materials
复合材料学报. 2021, 38(5): 1526-1534 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201106.001

氧化石墨烯/水泥复合净浆的化学收缩特性及预测模型
Chemical shrinkage behavior and prediction model of cement-based composite paste with the addition of graphene oxide
复合材料学报. 2021, 38(9): 3118-3130 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201127.001

纳米氧化石墨烯/聚丁二酸丁二醇酯复合材料的制备与性能
Preparation and properties of nano graphene oxide/poly(butylene succinate) composites
复合材料学报. 2017, 34(9): 1887-1894 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161129.003

氧化石墨烯增强水泥复合材料的断裂性能
Fracture properties of graphene oxide reinforced cement composites
复合材料学报. 2021, 38(2): 612-621 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200610.005

扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 40 卷 第 4 期 4 月 2023 年
Vol. 40 No. 4 Apr 2023

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20220623.004

超低掺量氧化石墨烯的分散行为及其对水泥基材料结构与性能的影响

分享本文

吴磊，吕生华*，李泽雄，李尧，刘雷鹏
（陕西科技大学 轻工科学与工程学院，西安 710021）

摘 要：研究了氧化石墨烯 (GO) 纳米片层在水相及分散剂作用下的存在状态及分散行为，发现 GO 在水泥基材料中存在掺量大、成本高及应用效果不稳定不显著的主要原因是：GO 纳米片层容易团聚导致其在水泥基体中分散不均匀。为此制备了两性聚羧酸分散剂 (APC) 及与 GO 的复合物 (APC-GO)，研究发现 GO 在 APC-GO 复合物中不再以团簇式聚集态存在，而是主要吸附在 APC 多支链分子上并呈现多支链状的分散状态，通过掺入 APC-GO 复合物引入与水泥质量比为 0.0003% 的超低掺量 GO，能够显著提高水泥基材料的力学性能和耐久性。SEM 显示掺入 APC-GO 的水泥基材料具有规整致密的微观结构形貌，说明了 GO 在水泥基体中能够均匀分散，且对水泥水化产物的形貌和结构具有规整性调控效果，研究结果对 GO 在水泥基材料中的应用具有指导意义。

关键词：氧化石墨烯；两性聚羧酸减水剂；复合物；分散行为；超低掺量

中图分类号: TU528 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)04-2296-12

Dispersion behavior of ultra-low dosage graphene oxide and its effect on structures and performances of cement-based materials

WU Lei , LV Shenghua* , LI Zexiong , LI Yao , LIU Leipeng
(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The existence state and dispersion behavior of graphene oxide (GO) nanosheets in aqueous phase and dispersant were studied. It is found that the main reason for the large dosage, high cost and unstable and insignificant application effect of GO when it is applied to cement-based materials is that GO nanosheets are easy to agglomerate and cannot be evenly dispersed in the cement matrix. Amphoteric polycarboxylate dispersant (APC) and its composite with GO (APC-GO) were prepared. The result finds that GO no longer exists in the cluster state in APC-GO composite , and is mainly adsorbed on APC multi-chain molecules and presents a multi-chain dispersion state. The mechanical properties and durability of cement-based materials can be significantly improved by the addition of APC-GO composite with ultra-low content (mass ratio to cement) of GO of 0.0003%. SEM results show that cement-based materials have regular and compact microstructure morphology. The results show that GO can be uniformly dispersed in cement matrix and has regular regulation effect on the morphology and structure of cement hydration products. The research results have guiding significance for the application of GO.

Keywords: graphene oxide; amphoteric polycarboxylate superplasticizer; composite; dispersion behavior; ultra-low dosage

---

收稿日期：2022–04–12; **修回日期**：2022–05–22 ; **录用日期**：2022–06–10 ; **网络首发时间**：2022–06–24 13:57:51
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220623.004
基金项目：陕西省区域创新能力引导计划项目 (2021 QFY04-04); 国家自然科学基金面上项目 (21276152)
Regional Cooperative Research Project of Shaanxi Province of China (2021 QFY04-04); National Natural Science Foundation of China (21276152)
通信作者：吕生华, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为氧化石墨烯材料、高分子材料 E-mail: lvsh@sust.edu.cn
引用格式：吴磊, 吕生华, 李泽雄, 等. 超低掺量氧化石墨烯的分散行为及其对水泥基材料结构与性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(4): 2296-2307.
WU Lei, LV Shenghua, LI Zexiong, et al. Dispersion behavior of ultra-low dosage graphene oxide and its effect on structures and performances of cement-based materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(4): 2296-2307(in Chinese).

近些年，有关氧化石墨烯 (GO) 增强增韧水泥基材料成为了研究的热点，原因是 GO 能够调控水泥基材料的微观结构，显著的提高其强度和耐久性[1-3]。目前在 GO 研究及应用中存在的主要问题是 GO 在水泥基体中容易团聚，导致其分散不均匀、掺量大、成本高及应用效果不稳定。因此，GO 在水泥基材料中的均匀分散是目前需要解决的主要问题[4-5]。针对 GO 纳米片层难以均匀分散的问题，近些年人们进行了大量研究[6-8]，但是效果仍不够理想。

目前提高 GO 分散效果的方法主要有物理分散法[9] 和化学分散法[10]。物理分散法主要包括超声波分散、聚合物分散剂以及无机微纳米粒子混合分散等。其中，Yan 等[11] 采用超声波预处理与聚羧酸减水剂 (PC) 对 GO 进行分散，发现分散效果与 PC 用量、超声波功率以及处理时间等因素有关[12]。Sheng等[13] 研究发现用 PC 分散 GO 时加入甲基橙 (MO)，能够促进 GO 在模拟水泥孔隙溶液中的分散，当 PC 与 MO 的质量比为 1∶1 时，GO 纳米片层的分散效果最好。Amini 等[14] 将偏高岭土 (MK) 和 PC、GO 形成复合材料，发现 GO 在模拟水泥孔隙液中分散性好，将改性 GO 分散液掺入水泥浆体中 28 天时的抗压强度、抗折强度比对照样分别提高了 27.6% 和 36.3%。Liu 等[15] 研究结果表明在 GO 分散液中掺入纳米 SiO_2 (NS) 可以提高 GO 在水泥中的分散性，将 1.5wt% NS 和 0.03wt% GO 混合处理后掺入混凝土 28 天时的抗压强度、抗折强度比对照样分别提高了 43.2% 和 42%，增强效果好于单一掺入 NS 或 GO。以上研究结果表明，采用超声波分散、PC、MO 及 NS 等能够提高 GO 的分散性，但是仍不能使 GO 在水泥基材料内形成单片层、少片层的均匀分散[16]。

化学改性法是针对 GO 纳米片层上化学基团进行改性，提高 GO 纳米片层在水泥浆体中的分散效果[17]。Yang 等[18] 将羟基引入到 GO 纳米片层上，再通过简易球磨制备水溶性羟基化石墨烯 (HO-GO)，与 GO 相比 HO-GO 具有良好的亲水性和分散能力。Zhang 等[19] 研究了 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 接枝改性 GO (MGO) 对水泥基材料的影响，研究发现 MGO 表面接枝了有机硅氧烷基团，降低了 GO 片层间的作用力，提高了 MGO 在水泥浆体中的分散性，与同样掺量 GO 相比，水泥基材料的力学性能提升更明显。Rahmani 等[20] 将壳聚糖 (CS) 接枝到 GO 上，发现接枝 5wt% CS 的 GO 分散液在碱性环境中能够稳定分散。Wang 等[21] 研究了用 3 种具有不同聚醚胺支链长度的聚合物化学接枝改性 GO(CFGOs)，发现随着支链长度的增加化学改性过程中会大量消耗 GO 纳米片层边缘的羧基，同时支链的空间位阻效应会减弱 CFGOs 片层间的分子间作用力，使 GFGOs 能在水泥基材料中以单片层形式均匀分散。目前化学改性法存在的问题是化学改性过程复杂繁琐导致成本增加，化学改性的结果往往是减少了 GO 纳米片层上的化学基团，降低 GO 片层之间作用力，同时也降低了 GO 纳米片层对水泥水化产物形貌结构的调控能力[22-23]。

目前国内外研究结果表明，GO 在水泥基材料中均匀分散的问题还没有解决，GO 的不均匀分散导致了 GO 掺量大、成本高及应用性能不稳定，制约了 GO 的研究及实际应用[24-25]。目前国内外研究中 GO 的掺量一般占水泥质量的 0.03%~0.1%，这个掺量对于 GO 纳米片层的超小尺寸及超大比表面积是一个很大的掺量[26]。本文研究了 GO 存在状态及分散行为，制备了两性聚羧酸减水剂 (APC) 并与 GO 形成了 APC-GO 复合物，研究 GO 纳米片层在复合物中的存在状态及其分散行为，并探索超低掺量 GO 对于水泥基材料力学性能及耐久性的影响，揭示 GO 纳米片层的分散机制。

1　实验材料及方法

1.1　原材料

水泥为普通硅酸盐水泥 P·O 42.5，化学成分见表 1，陕西声威水泥股份有限公司提供；GO 按照改性 Hummers 法制备；砂为机制砂，粒径在 0.5~2.5 mm 的连续级配；数均分子量分别为 1 100 Da 和 2 200 Da 的甲基丙烯酸聚氧乙烯醚 (MPE_1、MPE_2)，工业级，辽宁奥克化学股份有限公司；甲基丙烯磺酸钠 (SMS)，化学纯，天津科泰化学

表 1　水泥的化学成分和烧失量 (LOI)

Table 1　Chemical composition of cement and its loss of ignition (LOI)

CaO/wt%	SiO_2/wt%	Al_2O_3/wt%	MgO/wt%	K_2O/wt%	Fe_2O_3/wt%	SO_3/wt%	Other/wt%	LOI/%
60.25	23.12	5.61	1.35	0.49	4.52	0.56	3.59	0.51

试剂公司；丙烯酸 (AA)，化学纯，天津市河东区红岩化学试剂厂；[3-(甲基丙烯酰氨基) 丙基] 三甲基氯化铵，化学纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；过硫酸铵 (APS)，化学纯，天津科泰化学试剂公司；抗坏血酸 (Vc)，化学纯，天津市天力化学试剂有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 GO 纳米片层分散液制备方法

采用改性 Hummer 法制备 GO 分散液[27-28]，将 30 mL 浓 H_2SO_4 和 1 g 石墨粉依次加入三口烧瓶中，用冰浴控制体系反应温度不超过 5℃，再将 3 g $NaNO_3$ 和 16 g $KMnO_4$ 混合物缓慢加入三口烧瓶中，然后依次在 5℃ 反应 2 h、在 60℃ 反应 9 h。然后缓慢加入 150 mL 去离子水，控制体系温度在 85℃ 维持 30 min，降温到 40℃ 后滴加 8 mL 双氧水，当产物变为金黄色后，对产物进行离心沉淀、洗涤，直到 pH 为 6.5~7.0，对其进行超声处理 20 min，制得含氧量为 26.85% 的 GO 分散液，控制 GO 分散液中 GO 质量分数 0.5wt%。

1.2.2 PC-GO 复合物与 APC-GO 复合物的制备

将 112 g 去离子水、3 g AA、0.70 g APS、30 g MPE_1、60 g MPE_2 依次加入到三口烧瓶内搅拌均匀，控制温度为 30℃，用滴液漏斗向三口烧瓶中滴加 0.50 g Vc、50 g 去离子水、4.5 g SMS 与 9.3 g AA 混合溶液，滴加时间为 40 min，滴加结束保温搅拌 3 h。得到的质量分数为 40wt% 的 PC，减水率为 31%。将 50 g 含量为 40wt% 的 PC 溶液与 6 g 质量分数为 0.5wt% 的 GO 分散液混合，用去离子水稀释到 100 g，超声处理 30 min，得到 PC-GO 复合物，其中 PC 和 GO 的质量分数分别为 20wt% 和 0.03wt%。PC 制备及分子结构式见图 1(a)。

按照上述制备方法制备 APC 及 APC-GO 复合物，在制备 APC 时第一步在三口烧瓶中加入 124.5 g 去离子水和 5 g [3-(甲基丙烯酰氨基) 丙基] 三甲基氯化铵，其他物质的用量及操作过程与上述相同，APC 溶液的质量分数为 40wt%，减水率为 31.5%，APC 制备及分子结构式见图 1(b)。同样制备 APC-GO 复合物，其中 APC 和 GO 的质量分数分别为 20wt% 和 0.03wt%。

1.2.3 水泥基材料制备

按照水泥、APC-GO、水的质量比 100:2:29 制备水泥净浆，按照水泥、砂、APC-GO、水的质量比 100∶300∶2∶43 制备水泥砂浆试样，尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm、直径 Φ175 mm×150 mm×185 mm 和 100 mm×100 mm×515 mm 的试样分别用于测定抗压强度和抗折强度、抗渗性能和干缩性。试样在标准条件下养护，制备的水泥基材料样品中 APC 和 GO 的固体掺量分别是水泥质量的 0.2% 和 0.0003%(质量比)。

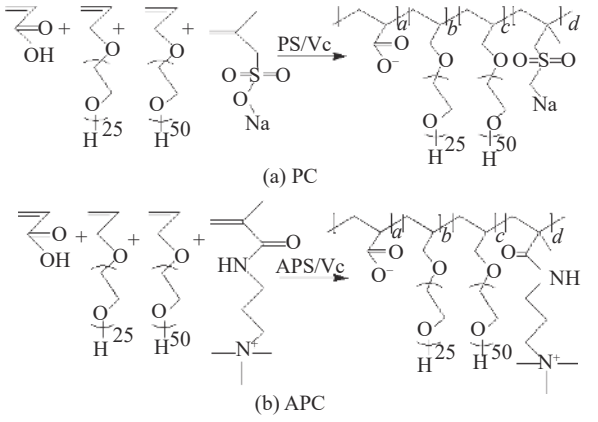


图 1 聚羧酸减水剂 (PC) 及两性聚羧酸减水剂 (APC) 的制备反应及分子结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation and structure of polycarboxylate superplasticizer (PC) and amphoteric polycarboxylate superplasticizer (APC)

同样，按照上述制备方法制备空白样和对照样，空白样品中 PC 量为水泥的 0.2%(质量比)，不掺入 GO；对照样品中掺入 PC-GO 复合物，引入的 PC 和 GO 的固体掺量分别是水泥质量的 0.2% 和 0.0003%(质量比)，空白样品与对照样品的尺寸、数量与上述相同。

1.3 检测方法

1.3.1 结构表征方法

(1) 结构表征

采用 KBr 压片法测定 GO 样品的 FTIR 图谱，采用涂膜法分别测定 PC 和 APC 的 FTIR 图谱，用德国布鲁克 Bruker 公司 VECTOR70 型傅里叶红外光谱仪测定。用美国 Waters 公司的胶渗透色谱仪 Waters 575-2414 GPC 测定 PC 和 APC 的相对分子质量，采用标准分子量聚乙烯醇 (PVA) 作为标准样品。

(2) GO 纳米片层尺寸表征

将制备的 GO 分散液、PC-GO 复合物、APC-GO 复合物稀释到 GO 的质量分数为 0.0003wt%，取 2 mL 于石英比色皿中，用英国 Malven 公司 Zetasizer NANO-ZS90 型纳米粒度表面电位分析仪对 GO 尺寸进行测试。

(3) GO 分散液中 GO 存在状态的表征

用去离子水稀释 APC-GO 复合物使其中 GO

的质量分数为 0.0003wt%，取一滴在硅晶片上自然干燥，用日本精工 SPI3800 N-SPA400 原子力显微镜 (AFM) 观察 GO 片层的形貌；取一滴 GO 样品在 TEM 专用铜网上，晾干后用美国 Tecnai G2 F 20-200 kV 场发射透射电子显微镜测定 TEM 形貌。测试 AFM 后将含有 GO 的硅晶片用日本 HITACHI 公司 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的形貌。

1.3.2　水泥基材料结构及性能检测方法

(1) 水泥基材料的 XRD 检测

将养护 7 天和 28 天的样品取出晾干，真空烘箱内 (45±5)℃、5 h 烘干，取一小块研磨成粉末，用 D8 Advance 型 X-射线衍射仪 (XRD) 检测样品的 XRD 图谱。

(2) 抗压和抗折强度测试

将养护 7 天和 28 天时的水泥样品取出并自然干燥 2 h，利用 JES-300 型抗折抗压试验机，测定抗压强度及抗折强度，测试时加载速率为 (2.4±0.2) kN/s。

(3) 抗渗水及干缩性能测试

按照 GB/T 50082—2009[29] 测定样品的渗水高度及干缩性。渗水高度测试时的渗透压为 3.5 MPa，恒压 48 h，然后将测试样品沿纵断面劈裂成两半，沿底面每隔 1 cm 测定一个渗水高度，取其平均值。干缩值测定 1 天、3 天、7 天、14 天、21 天、28 天、35 天、60 天和 90 天的千分表的数值，与初始长度的差值即为不同龄期的干缩值。

2　结果与分析

2.1　GO 及 APC 结构及存在状态

2.1.1　GO 及 APC 化学结构

图 2(a) 为 GO 的 FTIR 图谱。在 3 440、1 590、1 711 cm^{-1} 和 1 370、1 048 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应 O—H、C=C、C=O 和—C—O—C—基团，说明 GO 结构中含有羟基、羧基、羰基和环氧基团，证明成功制备了 GO。图 2(b) 是 PC 及 APC 的 FTIR 图谱。在 PC 的 FTIR 图谱上 3 400 cm^{-1} 处是—OH 吸收峰，2 960 及 2 870 cm^{-1} 处为 $—CH_3$ 和 $—CH_2$ 的 C—H 的伸缩振动吸收峰，1 730 cm^{-1} 处是羧基中羰基的吸收峰，1 450 及 1 380 cm^{-1} 为结构中非对称 $—CH_3$ 振动吸收峰，1 260、1 160、1 120 cm^{-1} 为结构中 C—C 骨架振动吸收峰。APC 的 FTIR 图谱与 PC 比较，在 3 540 处是 $—NH_2$ 的非对称伸缩吸收峰，2 360 cm^{-1} 处为季铵离子吸收峰。FTIR 图谱证明制备了 GO 及 PC 和 APC。

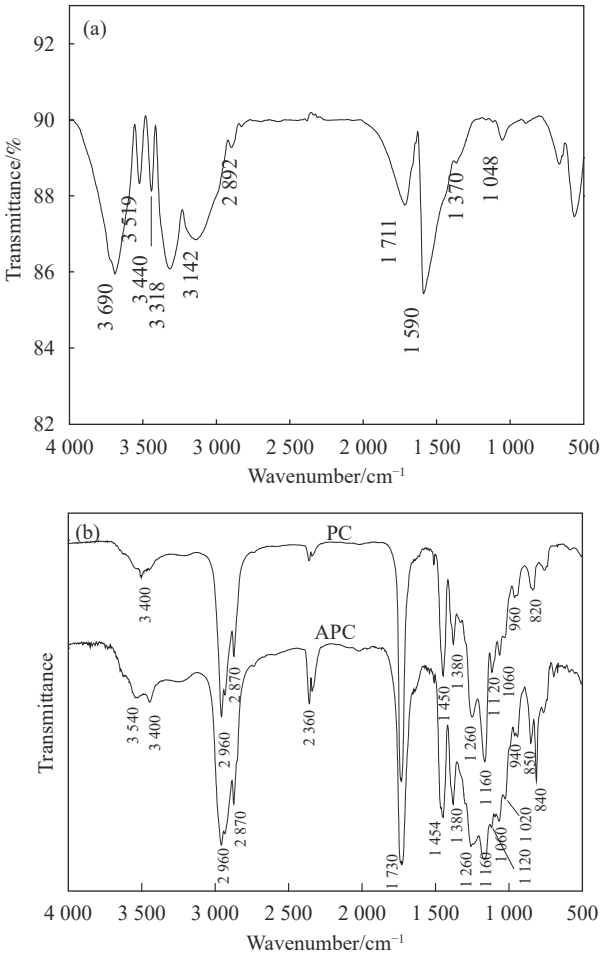


图 2　氧化石墨烯 (GO) (a) 及 PC、APC (b) 的 FTIR 图谱

Fig. 2　FTIR spectra of graphene oxide (GO) (a) and PC, APC (b)

2.1.2　PC 及 APC 的分子量

凝胶渗透色谱测定 PC 的数均分子量为 96 300 Da，重均分子量为 117 600 Da，分子量分散系数为 1.22。同样测定 APC 的数均分子量为 1 005 300 Da，重均分子量为 138 400 Da，分子量分散系数为 1.31。APC 的分子量比 PC 稍大，分子量分散系数比 PC 大。

2.1.3　GO 纳米片层的粒径分布及形貌

图 3 为 GO 在水、PC-GO 及 APC-GO 复合物中的粒经分布。可知 GO 纳米片层在 APC-GO 复合物、PC-GO 复合物及水中的粒径分布范围分别为 1~100 nm、20~350 nm 和 50~600 nm，结果说明了 GO 纳米片层在 APC-GO 复合物中的粒径最小，因此制备的 APC-GO 复合物中 GO 具有更好的分散效果。

GO 的 AFM 和 TEM 形貌见图 4。图 4(a)~4(c) 依次是 GO 在水、PC-GO 复合物及 APC-GO 复合物中的 AFM 形貌，可以看出 GO 纳米片层在水分

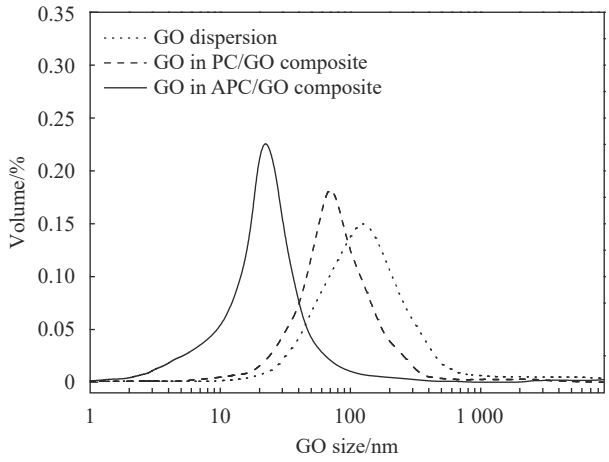


图 3　GO 的粒径分布

Fig. 3　Particle size distribution of GO

散液中是以堆积及聚集体存在，厚度在 39.13 nm 内、尺寸在 1.5 μm 左右；GO 在 PC-GO 复合物中，厚度在 7.55 nm 内、尺寸在 200 nm 左右；GO 在 APC-GO 复合物中厚度在 4.43 nm 内、尺寸在 30 nm 内，说明了 APC 对 GO 纳米片层具有较好的分散能力。

GO 在水、PC-GO 复合物及 APC-GO 复合物中的 TEM 图像见图 4(d)~4(f)。可知水溶液中 GO 纳米片层呈现堆积及聚集体存在，说明了 GO 纳米片层在水中容易团聚；PC-GO 复合物中 GO 纳米片层比较舒展、处于较好的分散状态，说明 GO 在 PC 中具有较好分散能力；APC-GO 复合物中 GO 以单片层及少片层存在，说明 APC 对 GO 纳米片层具有较好的分散能力。

2.2　GO 纳米片层在分散液中存在状态

2.2.1　GO 分散液中 GO 片层的存在状态

图 5 显示了质量分数为 0.06wt%、0.006wt%、0.001wt%、0.0003wt%、0.0001wt% 和 0.00001wt% 的 GO 水分散液在硅片上干燥后的 SEM 图像。图 5(a) 是 GO 片层堆积叠加形成的膜，说明质量分数为 0.06wt% 的 GO 分散液 GO 片层数量大不能单独分散。图 5(b) 显示聚集的 GO 片层区域 GO 具有分散的趋势，说明了 0.006wt% 依然是很大的浓度，GO 片层不能分散开来。图 5(c) 显示依然是 GO 片层聚集体存在状态。图 5(d)~5(f) 依次是 GO 质量

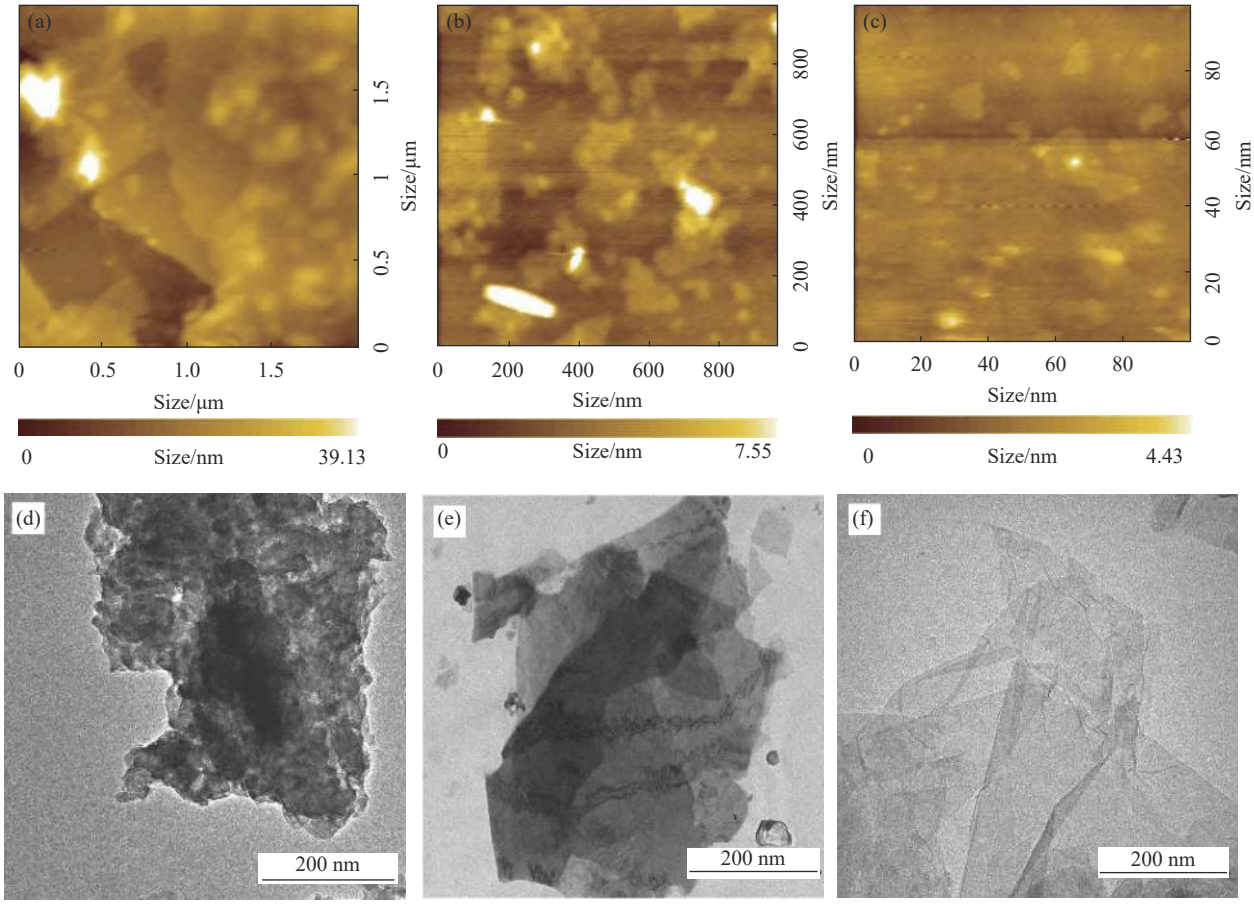


图 4　GO 分散液的 AFM ((a)~(c)) 和 TEM ((d)~(f)) 图像：((a)、(d)) GO 分散液；((b)、(e)) PC-GO 复合物；((c)、(f)) APC-GO 复合物

Fig. 4　AFM ((a)-(c)) and TEM ((d)-(f)) images of GO: ((a), (d)) GO dispersion; ((b), (e)) PC-GO composite; ((c), (f)) APC-GO composite

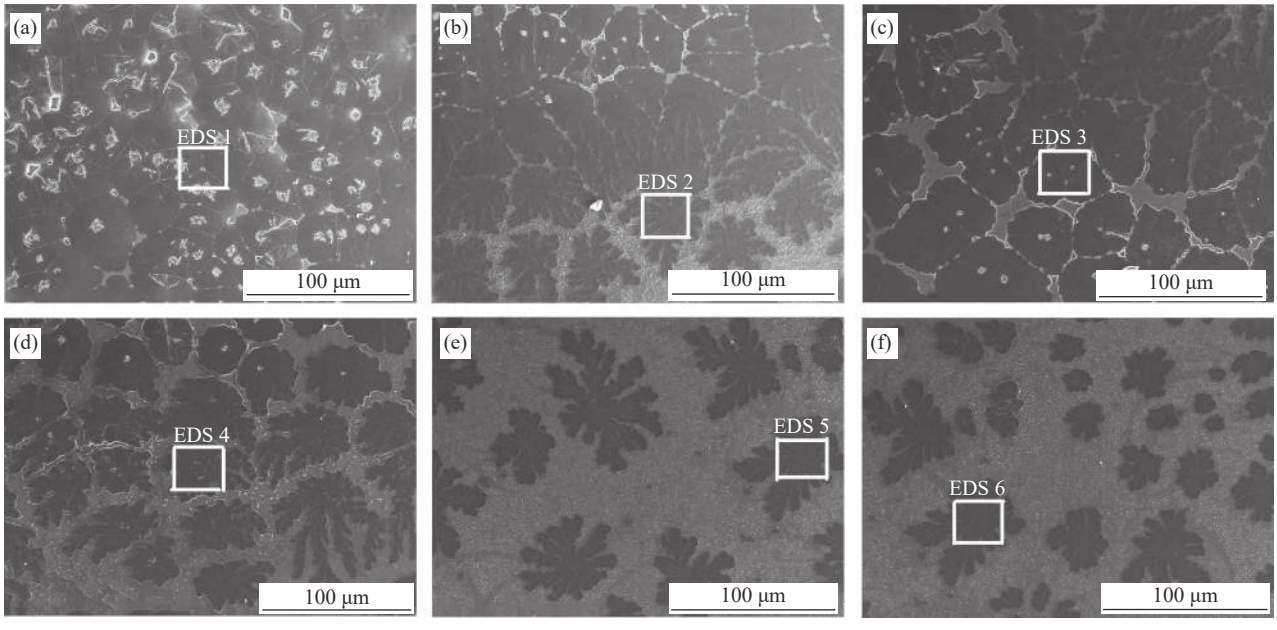


图 5　GO 在分散液中存在状态的形貌：(a) 0.06wt%；(b) 0.006wt%；(c) 0.001wt%；(d) 0.0003wt%；(e) 0.0001wt%；(f) 0.00001wt%

Fig. 5　Morphologies of GO in dispersions: (a) 0.06wt%; (b) 0.006wt%; (c) 0.001wt%; (d) 0.0003wt%; (e) 0.0001wt%; (f) 0.00001wt%

分数为 0.0003wt%、0.0001wt% 和 0.00001wt% 的 GO 片层的存在状态，可以看出 GO 片层总是以聚集状态存在。研究结果说明无论 GO 浓度大小，GO 纳米片层总是趋向于聚集态存在。

2.2.2　PC-GO 与 APC-GO 复合物中 GO 纳米片层的存在状态

图 6(a)~6(c) 是用 SEM 观察到的质量分数为 0.0003wt% 的 GO 片层在 PC-GO 复合物中的存在形态。可以看到 GO 纳米片在 PC 溶液中呈现支链的存在状态，多支链是 PC 分子特有的形貌，GO 片层被吸附在 PC 分子链上呈现了 PC 分子的多支链形貌。但是呈现吸附有 GO 的分子链较少，说明了 GO 片层可以被吸附在 PC 分子上，但是吸附量较少，还不能形成均匀分散的存在状态。

图 6(d)~6(f) 是用 SEM 观察到的质量分数为 0.0003wt% 的 GO 片层在 APC-GO 复合物中的存在形态。可以看到 GO 纳米片在 APC 溶液中呈现多支链密集的存在状态，图 6(d) 显示了大面积的

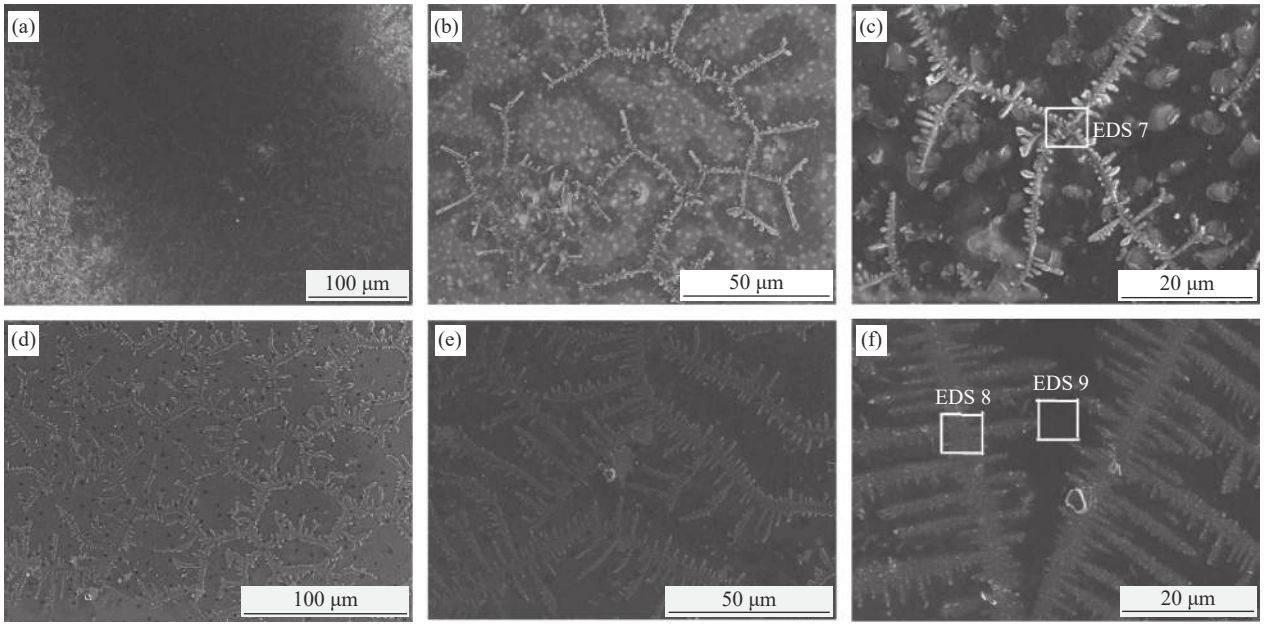


图 6　GO 在分散剂中的存在状态的 SEM 图像：((a)~(c)) 在 PC 溶液中；((d)~(f)) 在 APC 溶液中

Fig. 6　SEM images of GO in dispersant solutions: ((a)-(c)) In PC solution; ((d)-(f)) In APC solution

GO 片层均匀分布在 APC 分子上，说明 APC 分子上吸附的 GO 纳米片层比 PC 分子多且分散比较均匀。图 6(e)、6(f) 是 APC 分子链吸附的 GO 纳米片，可知 GO 片层均匀分布。结果表明了 APC 的多支链具有对 GO 纳米片更强的吸附及分散作用，呈现了一种吸附分散的存在状态，其中的 GO 纳米片层没有再出现聚集凝结的现象。

在图 5 和图 6 中选取了 9 个区域用 EDS 检测了元素组成，结果见表 2。EDS1 到 EDS6 分别是图 5 中的片层状、枫叶状分散体上的元素组成，其碳原子的含量大于 55at%、氧原子的含量大于 25at%，说明了片层状及枫叶状物质是 GO 片层聚集体，也说明了 GO 在水相分散液中总是趋向于形成聚集态。EDS7 和 EDS8 分别是图 6 中多支链状形貌上的元素组成，其碳元素和氧元素的组成与 GO 的类似，从制备过程及检测结果可知多支链状形貌是由 GO 纳米片层聚集形成的。总之，片层状及多支链状形貌是由 GO 纳米片层聚集形成。

表 2　图 5 和图 6 中层状物的化学组成

Table 2　Chemical composition of sheets in Fig. 5 and Fig. 6

	Component/at%					
	C	O	Si	Na	N	Other
EDS1	58.37	26.35	6.38	0.68	0.00	8.22
EDS2	57.62	26.08	5.63	0.86	0.00	9.81
EDS3	55.43	25.62	7.62	0.67	0.00	10.66
EDS4	59.68	27.69	6.63	0.65	0.00	5.35
EDS5	55.31	28.65	6.62	0.81	0.00	8.61
EDS6	58.57	27.39	6.63	0.75	0.00	6.66
EDS7	62.38	29.23	4.38	0.65	2.32	1.04
EDS8	61.56	28.59	4.41	0.59	2.68	2.17
EDS9	2.68	8.62	86.85	0.84	0.00	1.01

2.3　GO 纳米片层分散行为

从 GO 纳米片层在 PC-GO 和 APC-GO 复合物中的存在状态可以看出，GO 纳米片层具有被 PC 分子及 APC 分子所吸附的趋势，吸附的结果是 GO 纳米片层分散在 PC 及 APC 的多支链上而呈现多支链分散形貌，避免了 GO 纳米片层的聚集。分子中具有正电基团的 APC 更适合吸附 GO 纳米片层及形成均匀分散。图 7 为 GO 在 APC-GO 复合物中的分散机制，图 7(a) 显示了 GO 在其分散液中总是以聚集体状态存在。图 7(b) 显示了在 APC 溶液中 GO 纳米片层正在被吸附到分子链上，GO 聚集体减少，GO 以少片层或者单片层的形式被吸附到 APC 分子上。图 7(c) 显示了 GO 纳米片被均匀地吸附在 APC 分子链上，呈现出相对均匀分散的效果。

2.4　水泥基材料的结构及性能表征结果

2.4.1　水泥基材料的晶相结构

含有 PC、PC-GO 和 APC-GO 的水泥浆体和砂浆 28 天的 XRD 图谱如图 8 所示。结果表明，它们具有相同的 XRD 图谱，说明它们的水化产物的

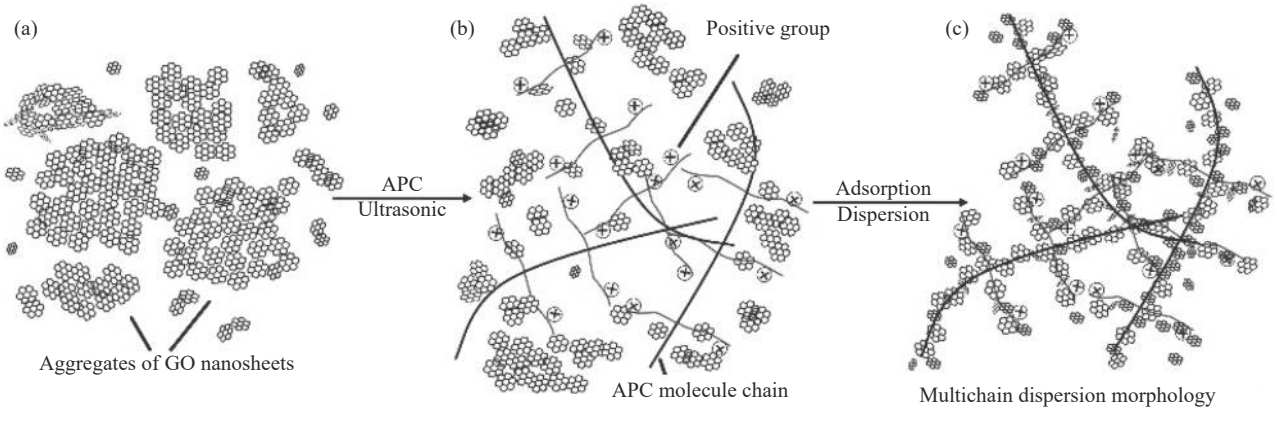
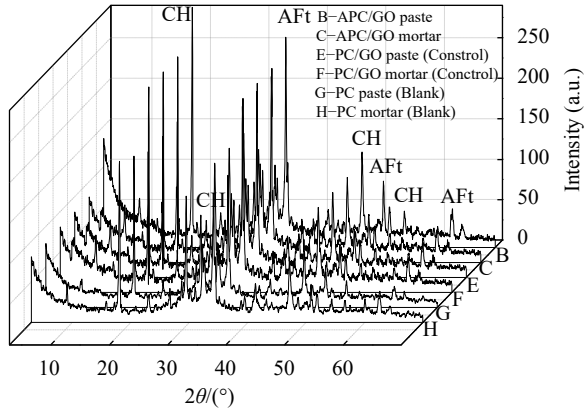


图 7　APC-GO 复合分散液内 GO 的分散行为：(a) GO 纳米片层聚集体；(b) GO 纳米片层被 APC 分子吸附；(c) GO 纳米片层吸附在 APC 上的多支链形貌存在状态

Fig. 7　Dispersion behavior of GO in APC-GO composite dispersion solution: (a) GO nanosheets aggregates; (b) GO nanosheets is adsorbing by APC molecules; (c) Existence state of multi-chain morphology of GO absorbed on APC

晶相组成相同。含 APC-GO 水泥基复合材料的 CaOH (CH)(18.0°和 34.3°) 和钙矾石 (AFt)(29.4°) 处衍射峰相较于含 PC-GO 对照样品和仅含有 PC 的空白样的水泥基复合材料有明显的增强，这说明含 APC-GO 复合物的水泥基复合材料的水化程度更高、产物的晶相结构更规整。由于 GO 在水泥水化产物形成过程中具有成核效应和调控水化产物成为规整晶相结构的能力。掺入 APC-GO 的水泥基材料中 GO 能够均匀分散，GO 能够调控在水泥基体中水泥水化产物形成大规模规整的水化晶体及组装成为致密有序的结构，显著减少了水泥基体中的孔洞、间隙，促使水泥基材料结构更为致密均匀。



CH—CaOH; AFt—Ettringite

图 8　龄期 28 天的不同水泥基试样的 XRD 图谱

Fig. 8　XRD patterns of different cementitious specimens with an age of 28 d

2.4.2　APC-GO 对水泥基材料力学性能的影响

图 9 为 PC 空白样品、PC-GO 对照样品及 APC-GO 样品的净浆及砂浆的抗压强度和抗折强度，GO 的掺量均为与水泥质量比为 0.0003%。图 9(a)

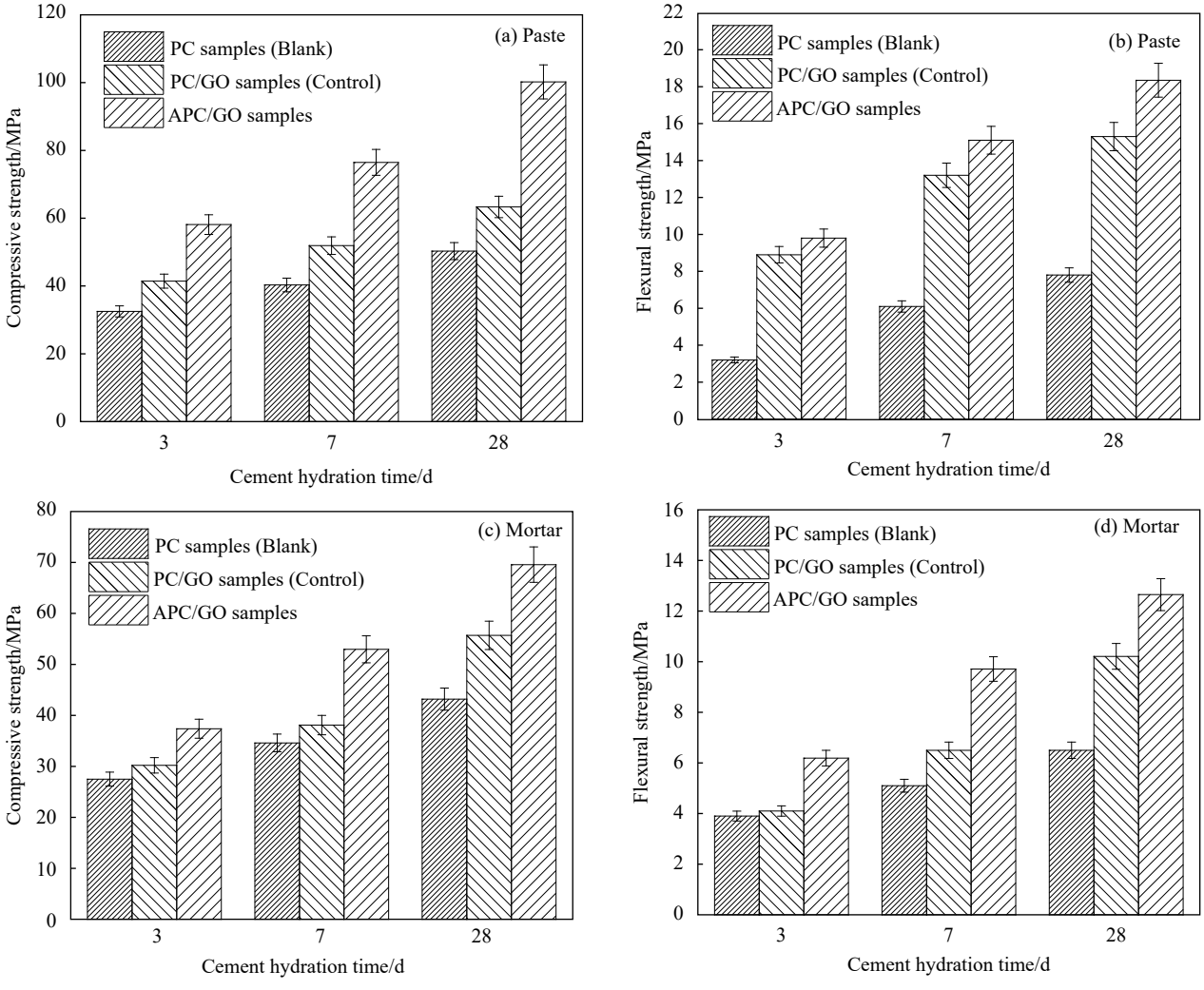


图 9　龄期为 28 天水泥基材料的强度：(a) 净浆抗压强度；(b) 净浆抗折强度；(c) 砂浆抗压强度；(d) 砂浆抗折强度

Fig. 9　Strength of cement-based materials at 28 d: (a) Paste compressive strength; (b) Paste flexural strength; (c) Mortar compressive strength; (b) Mortar flexural strength

为净浆抗压强度检测结果，可知 APC-GO 样品在 7 天和 28 天的抗压强度分别为 76.5 MPa 和 100.2 MPa，相比 PC 空白样分别提高了 89.8% 和 99.2%，相比 PC-GO 对照品分别提高了 47.4% 和 58.3%。图 9(b) 为对应抗折强度检测结果，发现 APC-GO 样品在 7 天和 28 天时的抗折强度分别比 PC 空白样和 PC-GO 对照样提高了 147.5%、135.9% 和 14.4%、20.26%。

图 9(c) 为砂浆样品的抗压强度检测结果。可以看到 APC-GO 样品在 7 天和 28 天的抗压强度分别为 52.9 MPa、69.6 MPa，相比 PC 空白样分别提高 52.9% 和 61.1%，相比 PC-GO 对照样分别提高了 38.8% 和 25.0%。图 9(d)为对应砂浆的抗折强度。发现 APC-GO 样品在 7 天和 28 天时的抗折强度分别比 PC 空白样和 PC-GO 对照样提高了 90.4%、94.6% 和 21.1%、23.9%。同时发现砂浆样品的抗压强度增加率低于水泥净浆，原因是砂浆中的砂石等不利于水泥水化形成大体积致密的结构。

掺有 APC-GO 的水泥基材料具有较高的抗压强度和抗折强度，这是由于以 APC-GO 复合物的方式掺入的 GO 在水泥基体中具有较多的单片层和少片层的均匀分散，GO 能够调控水泥基体中水泥水化产物形貌和结构，使之形成均匀致密的结构。

2.4.3 水泥基材料的微观结构

水泥基材料的 SEM 图像见图 10。图 10(a)、图 10(d) 分别是空白净浆和砂浆样品的微观形貌。发现水泥水化产物主要是针状、棒状形貌，而且不均匀分布在水泥基体中，存在着较大的孔隙、孔洞及裂缝，水泥基材料的力学性能及耐久性等受到了影响。图 10(b)、图 10(e) 分别是 PC-GO 净浆及砂浆的 SEM 图像。发现结构中存在着大量簇状具有规整形貌的水泥水化产物，说明了 GO 纳米片层在水泥基体中分布不均匀，水泥水化产物在 GO 纳米片层上生长形成。图 10(c)、图 10(f) 分别是 APC-GO 净浆及砂浆样品的微观形貌。发现水泥基体具有规整形貌，整体结构均匀密实，说明了 GO 纳米片层在水泥基体中能够均匀分散。因此水泥基材料的微观形貌说明掺入 APC-GO 复合物达到了超低掺量 GO 对结构的调控作用。

2.5 水泥基材料的抗渗水性和抗干缩性

水泥基材料的抗水渗透性能结果见图 11。APC-GO 的净浆及砂浆样品的渗水高度分别为 3.5 mm 和 4.6 mm。说明掺有 APC-GO 复合物的净浆及砂浆比掺有 PC-GO 的净浆及砂浆具有较好的抗水渗透性。抗水渗透性反映了材料的致密性，说明了结构中孔洞、孔隙及裂缝很少，原因在于 APC-GO 复合物中 GO 纳米片层具有更好的分散效果。再者净浆样品中的水泥含量高，在 GO 调控下更容易形成较大体积规整致密均匀的结构。因此掺有 APC-GO 复合物的净浆比砂浆更容易形成致密均匀的结构。

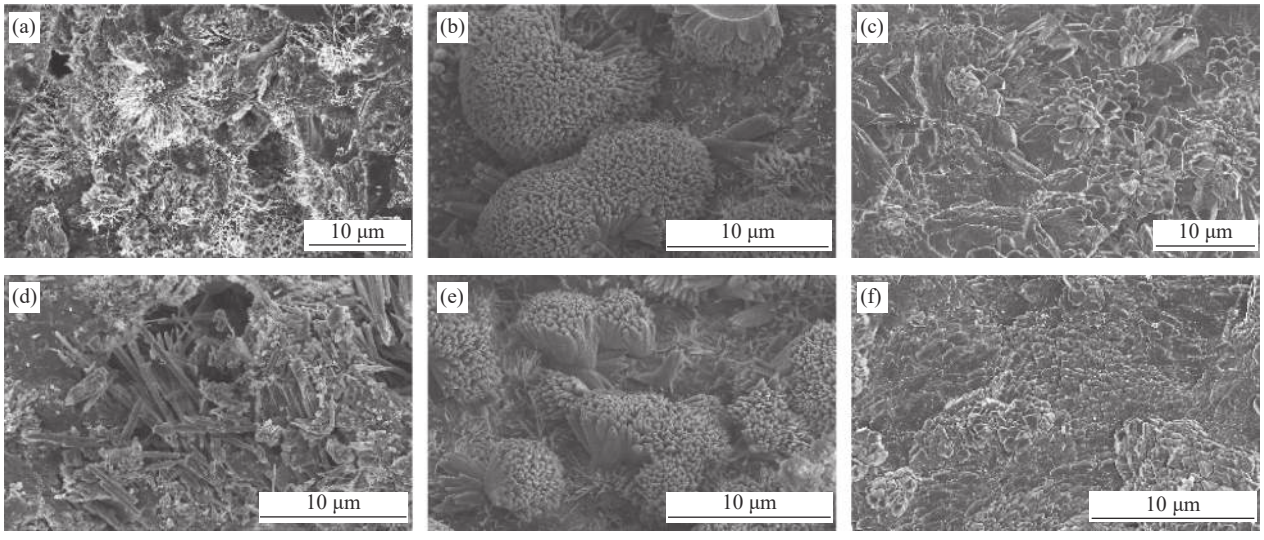


图 10 龄期 28 天的水泥基材料 SEM 图像：(a) PC 空白净浆样品；(b) PC-GO 净浆样品；(c) APC-GO 净浆样品；(d) 空白砂浆样品；(e) PC-GO 砂浆样品；(f) APC-GO 砂浆样品

Fig. 10 SEM images of microstructures of cement-based materials at 28 d: (a) PC blank paste sample; (b) PC-GO paste sample; (c) APC-GO paste sample; (d) PC blank mortar; (e) PC-GO mortar; (f) APC-GO mortar

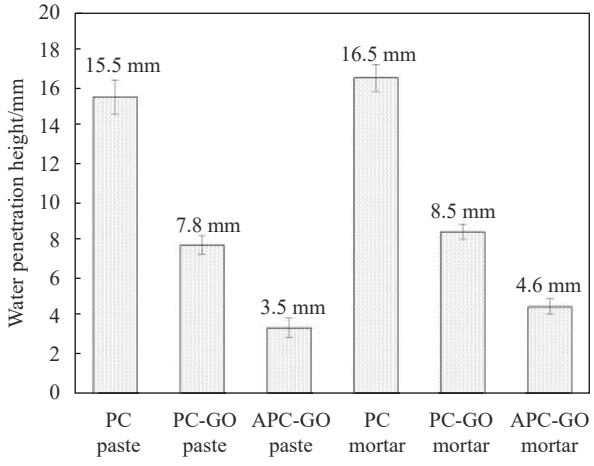


图 11　水泥基材料的抗水渗透性

Fig. 11　Water permeability resistance of cement-based materials

水泥基材料的干缩值见图 12。可以看出水泥基材料的干缩值从小到大依次是 APC-GO 砂浆、APC-GO 净浆、PC-GO 砂浆、PC-GO 净浆、PC 砂浆及净浆空白样品，其收缩值依次为 298×10^{-6} m、385×10^{-6} m、462×10^{-6} m、585×10^{-6} m、528×10^{-6} m、673×10^{-6} m，掺有 APC-GO 的砂浆及净浆样品的干缩值小于掺有 PC-GO 的砂浆及净浆，掺有 APC-GO 砂浆干缩值 298×10^{-6} m 比起空白砂浆干缩值 528×10^{-6} m 减少了 43.56%，说明掺有 APC-GO 的砂浆具有显著的抗干缩效果。

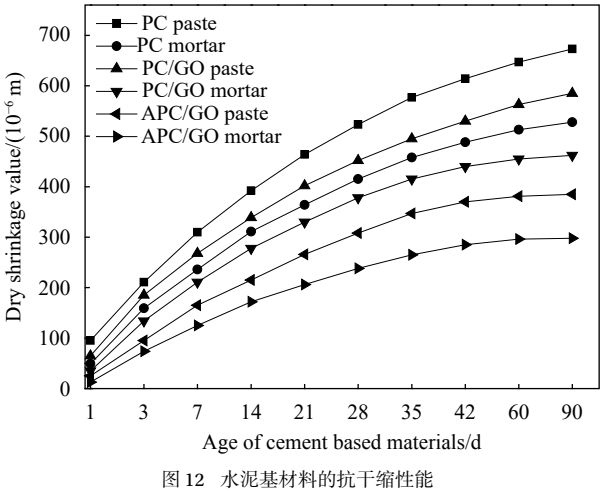


图 12　水泥基材料的抗干缩性能

Fig. 12　Anti-drying shrinkage performance of cement-based materials

混凝土的干缩是内部微观失水在宏观上的表现，含有 APC-GO 复合物能够使 GO 纳米片层均匀地分散在水泥浆体中，GO 能够促进水泥水化产物形成具有规整结构，减少了拌和水分的流失迁移，所形成的致密规整均匀的结构能够抑制干缩及裂缝的产生。

3　结 论

(1) 发现了氧化石墨烯 (GO) 的分散行为，GO 在水中无论其含量大小均是以聚集态存在；GO 在两性聚羧酸减水分散剂 (APC) 中形成复合物 (APC-GO)，GO 纳米片层以单片层、少片层吸附于 APC 多支链结构上，呈现多支链梳形分散形貌及存在状态。

(2) 通过掺入 APC-GO 复合物引入超低掺量 GO 在水泥基体中，能够显著提高水泥基材料力学性能及抗渗水和抗干缩性能。

(3) 水泥基体的 XRD 及 SEM 和抗渗水及抗干缩结果说明含有 APC-GO 复合物的水泥基体具有更多的晶相结构及形成了均匀密实的结构。

(4) 将 GO 的掺量从 0.3% 降低为水泥质量的 0.0003%(质量比)，降低了 GO 应用成本。

参考文献：

[1]　CHEN Y, LI X, DONG B, et al. High-temperature properties of cement paste with graphene oxide agglomerates[J]. Construction and Building Materials, 2022, 320: 126286.

[2]　李欣, 罗素蓉. 氧化石墨烯增强水泥复合材料的断裂性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(2): 612-621.
LI Xin, LUO Surong. Fracture properties of graphene oxide reinforced cement composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(2): 612-621(in Chinese).

[3]　彭晖, 戈娅萍, 杨振天, 等. 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): 2132-2139.
PENG Hui, GE Yaping, YANG Zhentian, et al. Mechanical properties and microstructure of graphene oxide reinforced cement-based composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(8): 2132-2139(in Chinese).

[4]　罗素蓉, 李欣, 林伟毅, 等. 氧化石墨烯分散方式对水泥基材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(3): 677-684.
LUO S R, LI X, LIN W Y, et al. Effect of graphene oxide dispersion method on properties of cement-based materials[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(3): 677-684(in Chinese).

[5]　QIN W, GUODONG Q, DAFU Z, et al. Influence of the molecular structure of a polycarboxylate superplasticizer on the dispersion of graphene oxide in cement pore solutions and cement-based composites[J]. Construction and Building Materials, 2021, 272: 121969.

[6]　魏致强, 王远贵, 齐孟, 等. 没食子酸协同聚羧酸减水剂分散氧

化石墨烯及其对水泥砂浆性能的影响[J]. 材料导报, 2021, 35(10)：10042-10047.
WEI Zhiqiang, WANG Yuangui, QI Meng, et al. The synergistic effect of gallic acid and polycarboxylic water-reducer on aqueous GO dispersion and the enhanced mechanical properties of cement mortar composites[J]. Materials Reports，2021，35(10)：10042-10047(in Chinese).

[7] 徐亦冬, 王瑶. 氧化石墨烯对水泥基复合材料徐变的调控机制[J]. 复合材料学报, 2022, 39(10): 4839-4846.
XU Yidong, WANG Yao. Control mechanism of graphene oxide on creep of cement-based composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(10): 4839-4846(in Chinese).

[8] 李东波, 苏梦龙, 芦苇, 等. 复掺氧化石墨烯与矿渣粉的水泥基材料力学性能研究[J]. 应用力学学报, 2021, 38(3)：877-885.
LI Dongbo, SU Menglong, LU Wei, et al. Study on mechanical properties of cement-based materials mixed with graphene oxide and slag powder[J]. Chinese Journal of Applied Mechanics，2021，38(3)：877-885(in Chinese).

[9] SABZIPARVAR A M, HOSSEINI E, CHINIFORUSH V, et al. Barriers to achieving highly dispersed graphene oxide in cementitious composites: An experimental and computational study[J]. Construction and Building Materials，2019，199：269-278.

[10] ZHAO L, GUO X, LIU Y, et al. Investigation of dispersion behavior of GO modified by different water reducing agents in cement pore solution[J]. Carbon，2018，127：255-269.

[11] YAN X, ZHENG D, YANG H, et al. Study of optimizing graphene oxide dispersion and properties of the resulting cement mortars[J]. Construction and Building Materials，2020，257：119477.

[12] ZHAO L, GUO X, LIU Y, et al. Hydration kinetics, pore structure, 3D network calcium silicate hydrate, and mechanical behavior of graphene oxide reinforced cement composites[J]. Construction and Building Materials，2018，190：150-163.

[13] SHENG K, LI D, YUAN X. Methyl orange assisted dispersion of graphene oxide in the alkaline environment for improving mechanical properties and fluidity of ordinary Portland cement composites[J]. Journal of Building Engineering，2021，43：103166.

[14] AMINI K, GHASEMI A, AMIRI S S, et al. The synergic effects of metakaolin and polycarboxylate-ether on dispersion of graphene oxide in cementitious environments and macro-level properties of graphene oxide modified cement composites[J]. Construction and Building Materials，2021，270：121462.

[15] LIU H, YU Y, LIU H, et al. Hybrid effects of nano-silica and graphene oxide on mechanical properties and hydration products of oil well cement[J]. Construction and Building Materials，2018，191：311-319.

[16] LI X, LU Z, CHUAH S, et al. Effects of graphene oxide aggregates on hydration degree, sorptivity, and tensile splitting strength of cement paste[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing，2017，100：1-8.

[17] MUNGSE H P, GUPTA K, SINGH R, et al. Alkylated graphene oxide and reduced graphene oxide: Grafting density, dispersion stability to enhancement of lubrication properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science，2019，541：150-162.

[18] YANG S, JIA W, WANG Y, et al. Hydroxylated graphene: A promising reinforcing nanofiller for nanoengineered cement composites[J]. ACS Omega，2021，6(45)：30465-30477.

[19] ZHANG X, ZHOU S, ZHOU H, et al. The effect of the modification of graphene oxide with γ-aminopropyltriethoxysilane (KH550) on the properties and hydration of cement[J]. Construction and Building Materials，2022，322：126497.

[20] RAHMANI S, SHARIF A, KORAYEM A H. Dispersion stability of chitosan grafted graphene oxide nanosheets in cementitious environments and their effects on the fluidity of cement mortar nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science，2022，139(19)：52095.

[21] WANG M, YAO H. Comparison study on the adsorption behavior of chemically functionalized graphene oxide and graphene oxide on cement[J]. Materials，2020，13(15)：3274.

[22] NGUYEN H D, ZHANG Q, SAGOE-CRENTSIL K, et al. Graphene oxide-coated sand for improving performance of cement composites[J]. Cement and Concrete Composites，2021，124：104279.

[23] 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, 2019, 38(9)：45-50.
YUAN Xiaoya, ZENG Junjie, GAO Jun, et al. Effect of addition of graphene oxide and graphene on properties of cement mortar[J]. Journal of Chongqing Jiaotong University，2019，38(9)：45-50(in Chinese).

[24] 王琴, 齐国栋, 王悦, 等. 氧化石墨烯在水泥基复合材料中应用的研究进展[J]. 新型炭材料, 2021, 36(4)：729-750.
WANG Qin, QI Guodong, WANG Yue, et al. Research progress on the effect of graphene oxide on the properties of cement-based composites[J]. New Carbon Materials，

2021，36(4)：729-750(in Chinese).

[25] LV S, MA Y, QIU C, et al. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites[J]. Construction and Building Materials，2013，49：121-127.

[26] YAO X, SHAMSAEI E, SAGOE-CRENTSIL K, et al. The interaction of graphene oxide with cement mortar: Implications on reinforcing mechanisms[J]. Journal of Materials Science，2022，57：3405-3415.

[27] 吕生华, 孙婷, 刘晶晶, 等. 氧化石墨烯纳米片层对水泥基复合材料的增韧效果及机制[J]. 复合材料学报, 2014, 31(3)：644-652.

LV Shenghua, SUN Ting, LIU Jingjing, et al. Toughening effect and mechanism of graphene oxide nanosheets on cement matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2014，31(3)：644-652(in Chinese).

[28] GLASS D E, GALVAN V, PRAKASH G K S. Reassessing the necessity of the drying step in hummer's method for graphene oxide synthesis[J]. Electroanalysis，2021，33(11)：2323-2334.

[29] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准: GB/T 50082—2009[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.

Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard test method for long-term performance and durability of ordinary concrete: GB/T 50082—2009[S]. Beijing: China Construction Industry Press, 2009(in Chinese).