



合成温度对石墨烯/Ca(OH)₂纳米复合材料制备及性能的影响

王锋 卢嘉兵 刘文秀 顾耀奇 魏书亚

Effect of synthesis temperature on the preparation and properties of graphene/Ca(OH)₂ nanocomposite

WANG Feng, LU Jiabing, LIU Wenxiu, GU Yaoqi, WEI Shuya

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240604.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯量子点/Ce-2-甲基咪唑的制备及其宽光谱抗菌性能

Preparation of graphene quantum dots/Ce-2-methylimidazole heterojunction and its wide-spectrum antibacterial activity
复合材料学报. 2022, 39(8): 3891–3897 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210927.002>

Sn量子点/石墨烯复合材料的合成及储锂性能

Synthesis and lithium storage properties of Sn quantum dots/graphene composite
复合材料学报. 2021, 38(3): 863–870 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200826.003>

石墨烯量子点对水泥砂浆流动度、强度和耐盐腐蚀性的影响

Effect of graphene quantum dots on fluidity, strength and salt corrosion resistance of cement mortar
复合材料学报. 2024, 41(4): 2043–2054 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230810.001>

石墨烯量子点的改性及应用

Modification and application of graphene quantum dots
复合材料学报. 2022, 39(7): 3104–3120 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210919.001>

纳米Fe₂O₃-还原氧化石墨烯复合材料的制备及对双酚A的检测

Preparation of nano Fe₂O₃-reduced graphene oxide composite and its determination of bisphenol A
复合材料学报. 2020, 37(1): 182–190 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190505.002>

TiO₂/石墨烯夹层结构复合材料的制备及光催化性能

Preparation and photocatalytic properties TiO₂/graphene nanocomposites with sandwich structure
复合材料学报. 2022, 39(2): 656–663 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210518.009>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240604.002

合成温度对石墨烯/Ca(OH)₂ 纳米复合材料制备及性能的影响



分享本文

王峰¹, 卢嘉兵², 刘文秀³, 顾耀奇⁴, 魏书亚^{*4}(1. 国家文物局考古研究中心, 北京 100013; 2. 北京石刻艺术博物馆, 北京 100044; 3. 北京为康环保科技有限公司, 北京 100083;
4. 北京科技大学 科技史与文化遗产研究院, 北京 100083)

摘要: 纳米 Ca(OH)₂ 对风化后的大理岩石质文物有良好的加固效果, 在较低温度下得到性能优异的纳米颗粒对其成本降低和推广应用有重要意义。本研究通过调节反应温度, 引入石墨烯量子点, 制备得到了一系列石墨烯/Ca(OH)₂ 纳米复合材料, 并采用 TEM、激光粒度仪、Raman、FTIR、UV-Vis、XRD、SEM、分光测色仪、压汞仪、硬度计、超声波测速仪等对材料形貌组成、相对力学稳定性、碳酸化反应和模拟样品加固性能进行分析研究。结果表明反应温度的适当升高有利于石墨烯与 Ca(OH)₂ 的复合, 以及纳米颗粒粒径的减小, 在 80°C 下得到的产物相对力学稳定性、碳酸化速率和加固性能较好; 随着温度继续升高, 90°C 及以上所制备的材料转变为球状结晶, 而且碳酸化后部分会保持为亚稳态球霰石相, 并未表现出更好的加固性能。

关键词: 石墨烯; 纳米材料; 氢氧化钙; 加固; 石墨烯量子点

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2025)03-1596-09

Effect of synthesis temperature on the preparation and properties of graphene/Ca(OH)₂ nanocomposite

WANG Feng¹, LU Jiabing², LIU Wenxiu³, GU Yaoqi⁴, WEI Shuya^{*4}(1. National Centre for Archaeology, Beijing 100013, China; 2. Beijing Stone Carving Art Museum, Beijing 100044, China;
3. Beijing Wetech Environmental Sci-Tech Co., Ltd., Beijing 100083, China; 4. Institute for Cultural Heritage and History
of Science & Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Graphene/Ca(OH)₂ nanocomposite has a good consolidation effect on weathered marble artifacts. Preparation of this kind of material with excellent performance at lower temperatures plays an important role on its cost reduction and popularization. In this study, a series of graphene/Ca(OH)₂ nanocomposites were prepared by adjusting the reaction temperature and addition of graphene quantum dot. The morphology, composition, relative kinetic stability, carbonation reaction and reinforcement property were studied by TEM, laser particle analyzer, Raman, FTIR, UV-Vis, XRD, SEM, colorimeter, mercury injection apparatus, leeb hardness tester and ultrasonic tester. The results showed that the appropriate increase of reaction temperature was conducive to the improvement of combination and the reduction of nanoparticle size. The products obtained at 80°C exhibited good relative kinetic stability, fast carbonation rate and excellent reinforcement property, while the materials prepared at 90°C and above grew into spherical crystals and did not show better properties, may due to the influence of calcium hydroxide transform to vaterite.

Keywords: graphene; nano material; calcium hydroxide; consolidation; graphene quantum dots

收稿日期: 2024-04-16; 修回日期: 2024-05-22; 录用日期: 2024-05-25; 网络首发时间: 2024-06-04 13:41:43

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240604.002>

基金项目: 北京市文物局科研课题(11000024T000002788106)

Research Project of Beijing Municipal Cultural Heritage Bureau (11000024T000002788106)

通信作者: 魏书亚, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为文物有机材料分析和文化遗产保护研究 E-mail: swei@ustb.edu.cn

引用格式: 王峰, 卢嘉兵, 刘文秀, 等. 合成温度对石墨烯/Ca(OH)₂ 纳米复合材料制备及性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(3): 1596-1604.

WANG Feng, LU Jiabing, LIU Wenxiu, et al. Effect of synthesis temperature on the preparation and properties of graphene/Ca(OH)₂ nanocomposite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(3): 1596-1604(in Chinese).

纳米 Ca(OH)₂ 是一类性能优异的钙基材料, 可用于有害物质的高效吸收^[1]、光催化^[2], 同时由于较大的比表面积和良好的渗透性, 可以与 CO₂ 快速反应生成强度较高的 CaCO₃, 对石质文物, 尤其是碳酸岩质 (CaMg(CO₃)₂、CaCO₃) 的文物^[3]、土遗址^[4] 和壁画^[5] 都有较好的加固作用。纳米 Ca(OH)₂ 的合成方法主要有均相合成法和非均相合成法。均相合成是采用 CaCl₂ 或 Ca(NO₃)₂^[6] 等前驱体溶液添加碱液制备; 非均相合成则是以 CaO^[7]、CaH₂^[8] 或金属钙^[9] 为固相反应物, 与相应液体反应制得。然而, 非均相反应在制备时会产生剧烈反应, Ca(NO₃)₂ 本身属于易燃易爆的产物, 因此目前国内主要采用 CaCl₂ 为前驱体, 在 70~90℃ 下反应得到纳米 Ca(OH)₂, 但是生成产物粒径不够均匀且尺寸较大, 多数仅有一个维度小于 100 nm, 主要晶体生长面 (001) 面会大于 100 nm^[10]。表面活性剂通常可用于温和条件下的纳米颗粒形貌和尺寸调控^[11], 但是多数阳离子或阴离子表面活性剂带有有机基团, 有机物的老化容易导致文物变色、内部应力改变等问题, 因此需要采用具有良好相容性的材料对纳米 Ca(OH)₂ 的粒径进行调节。Zhu 等^[12] 通过引入石墨烯量子点 (GQDs), 在 90℃ 成功合成平均粒径在 80 nm 左右的纳米 Ca(OH)₂, 而相同条件下未加入 GQDs 制备的对比样品, 粒径尺寸在 200~1 200 nm, 石墨烯复合后的 Ca(OH)₂ 碳酸化反应速度较快, 更好地提高了壁画的加固强度, 而且文物本身使用的天然材料会含有少量碳质, 符合文物保护的相容性原则。但对于石质文物, 岩石中含有大量小于 80 nm 的孔隙, 此类孔隙容易受到盐分的影响^[13], 应在尽量不影响水盐运输的情况下适当加固。前期研究中, 通过加入氨水将 CaCl₂ 转变为 CaCl₂·8NH₃ 络合物, 并引入 GQDs, 将纳米 Ca(OH)₂ 平均粒径降到 70 nm 以下, 并通过第一性原理计算和高分辨场发射透射电镜 (HRTEM)、选取电子衍射 (SAED) 成功证明 GQDs 表面上的 O 会与 Ca(OH)₂ 表面—OH 以氢键形式结合, 复合后对 Ca(OH)₂ 表面活性界面的生长起到了较强的抑制作用, 有利于粒径减小^[14]。但是出于节能以及纳米材料性能的考虑, 需要在尽可能低的温度条件得到加固性能良好的石墨烯复合纳米 Ca(OH)₂。

本研究以 CaCl₂、GQDs、NaOH、氨水为原料, 在 60~95℃ 水浴加热环境中, 制备得到了石墨烯/

Ca(OH)₂ 纳米复合材料, 在风化后的青白石 (大理石的一种, 主要矿物为白云石, 即 CaMg(CO₃)₂, 通常占 90wt% 以上, 另含有少量石英) 模拟样品上进行加固实验。通过材料形貌结构、成分分析、相对动力学稳定性、碳酸化反应和模拟样品加固前后形貌、色度、吸水率、孔隙率、表面里氏硬度、波速、冻融实验等一系列表征, 对各条件所得纳米颗粒综合比较选优, 为制备粒径均匀、性能优异的石墨烯/Ca(OH)₂ 纳米复合材料提供了新的参考。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

分析纯 CaCl₂·2H₂O、分析纯 NaOH、分析纯 Ca(OH)₂、分析纯无水乙醇 (C₂H₅OH), 国药集团化学试剂有限公司; 质量百分比 25wt% 氨水 (NH₃·H₂O), 上海麦克林生化科技有限公司; GQDs 水溶液, 0.10 mg/mL, 北京科技大学材料科学与工程学院李妍团队提供; 去离子水, 自制; 分析纯硝酸银 (AgNO₃), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 风化后青白石模拟样品, 25 mm×25 mm×10 mm, 北京石刻艺术博物馆提供。

1.2 制备过程

电子精密天平 (奥豪斯 AR2130/C) 称取分析纯 CaCl₂·2H₂O 配制 0.2 mol/L 的 CaCl₂ 溶液 500 mL, 加入 0.8 mol 的氨, 得到 CaCl₂·8NH₃ 溶液, 置于玻璃反应釜 (北京神泰伟业仪器, DF-1L) 内, 分别水浴加热至 60℃、70℃、80℃、90℃、95℃, 同时以 350 r/min 以上的速度搅拌。配制 1 mol/L 的 NaOH 溶液 200 mL, 加入 10 mL GQDs 溶液, 在水浴磁力搅拌器 (上海闵行虹浦仪器厂, 85-2) 中水浴加热至 60℃、70℃、80℃、90℃、95℃ 后保温, 搅拌 1 h。然后将 NaOH 和 GQDs 的混合溶液以 100 mL/min 的速度加入 CaCl₂·8NH₃ 溶液。封闭反应釜自然冷却至室温。使用饱和 Ca(OH)₂ 水溶液进行离心清洗, 直至使用 1 mol/L 的 AgNO₃ 溶液检验不会产生白色沉淀。真空干燥箱 (上海力辰仪器科技有限公司, DZF6020AB) 中真空干燥 12 h (50℃)。称取 0.2 g 粉体分散于 200 mL 无水乙醇, 置于超声波仪 (上海比朗仪器有限公司, BL10-300B) 中超声 15 min 后进行后续实验。60~95℃ 对应生成的产物分别命名为 GQDs/Ca(OH)₂-60℃、GQDs/Ca(OH)₂-70℃、GQDs/Ca(OH)₂-80℃、GQDs/Ca(OH)₂-90℃、GQDs/Ca(OH)₂-95℃ (表 1)。

表 1 石墨烯/Ca(OH)₂ 纳米复合材料的合成原料和温度Table 1 Raw materials and synthesis temperatures of graphene/Ca(OH)₂ nanocomposites

Sample	CaCl ₂ /mol	NH ₃ /mol	NaOH/mol	GQDs/mL	Water bath temperature/°C
GQDs/Ca(OH) ₂ -60°C	0.1	0.8	0.2	10	60
GQDs/Ca(OH) ₂ -70°C	0.1	0.8	0.2	10	70
GQDs/Ca(OH) ₂ -80°C	0.1	0.8	0.2	10	80
GQDs/Ca(OH) ₂ -90°C	0.1	0.8	0.2	10	90
GQDs/Ca(OH) ₂ -95°C	0.1	0.8	0.2	10	95

Note: GQDs—Graphene quantum dots.

1.3 模拟样品的加固实验

滴管吸取 1 mL 60~95°C 反应温度下制备的 GQDs/Ca(OH)₂ 纳米复合材料分散液，滴加在青白石模拟样品 25 mm×25 mm 的截面上，对应样品分别简写命名为 G/Ca60-C、G/Ca70-C、G/Ca80-C、G/Ca90-C 和 G/Ca95-C (C 代表 Consolidation)，未加固的青白石样品命名为 QBS (表 2)。每种样品制作 3 个平行样品，在 25°C，相对湿度 75% 环境中放置 12 d 后进行表征。

1.4 材料分析表征

通过透射电子显微镜 (TEM) 观察纳米颗粒形

貌，仪器型号为 JEOL JEM1200EX，加速电压 100 kV；采用激光粒度仪分析纳米颗粒粒径尺寸分布，仪器型号为英国马尔文 Zetasizer Nano ZS90，使用石英比色皿，检测范围 0.3 nm~5.0 μm；使用激光共聚焦拉曼光谱仪检测产物成分，仪器型号为 HORIBA Scientific XploRA PLUS，激发光源为 532 nm 固体激光器，光栅 1 200 gr/mm，光谱范围 100~4 000 cm⁻¹；通过傅里叶变换红外光谱仪获取材料的官能团组成情况，仪器型号为 ThermoFisher Nicolet IS10，分辨率 0.4 cm⁻¹，光谱范围 400~4 000 cm⁻¹。

表 2 青白石样品的加固实验条件

Table 2 Consolidated conditions of Qingbaishi marble (QBS) samples

Sample	Weathered QBS (25 mm×25 mm×10 mm)	Graphene/Ca(OH) ₂ nanocomposites	Dosage/mL	Time/d	Temperature/°C	Relative humidity/%
QBS	1	—	0	12	25	75
G/Ca60-C	1	GQDs/Ca(OH) ₂ -60°C	1	12	25	75
G/Ca70-C	1	GQDs/Ca(OH) ₂ -70°C	1	12	25	75
G/Ca80-C	1	GQDs/Ca(OH) ₂ -80°C	1	12	25	75
G/Ca90-C	1	GQDs/Ca(OH) ₂ -90°C	1	12	25	75
G/Ca95-C	1	GQDs/Ca(OH) ₂ -95°C	1	12	25	75

1.5 碳酸化过程表征

Ca(OH)₂ 与 CO₂ 反应过程中，CaCO₃ 晶型的生成和转化与相对湿度 (RH) 有很大的关系。相对湿度 RH (75%~90%) 较高时，会生成无定形 CaCO₃、方解石、文石和球霰石等，碳酸化速度较快，颗粒较大，结晶度较高^[15]，因此在恒温恒湿箱中设定 25°C，相对湿度 75% 进行碳酸化实验。将乙醇分散液滴加在玻璃皿中，置于真空干燥箱 50°C 下干燥 12 h，一部分取出进行 X 射线衍射仪 (XRD) 检测，记为 0 d 的数据。在恒温恒湿箱中保持空气循环。每隔 3 d 进行 XRD 检测，检测持续 12 d。XRD 仪器型号为 Rigaku Smartlab，Cu Kα 靶，激发电压 40 kV，电流 30 mA，2θ 角扫描范围 10°~90°，步进 0.02°，采用 Rietveld 法进行物相定量分析。

1.6 相对动力学稳定性表征

胶体溶液的相对动力学稳定性通常采用 ξ 参数来表征^[10]，具体计算公式见式 (1)。其中： $A_{t=0}$ 为超声处理 15 min 后溶液在 600 nm 处的吸光度； A_t 为静置时间为 t 时 600 nm 处的吸光度。 ξ 值越大，表示其相对动力学稳定性越好。吸光度通过 Shimadzu UV-3600 紫外可见分光光度计检测，整个过程持续 24 h，间隔时间为 2 h。

$$\xi = \left(1 - \frac{A_{t=0} - A_t}{A_{t=0}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

1.7 加固效果评价

(1) 采用日立 SU8020 型场发射扫描电镜观察加固前后石材表面状态，加速电压 20 kV，模拟样品表面喷金处理；

(2) 通过 3nh NS800 型分光测色仪表征加固前后石材的色度，观察加固材料是否对文物外观造成明显影响。根据色彩学理论，CIE1976 体系中，色差 ΔE 的值应该小于 2.3，即 JND (Just noticeable difference) 界限^[16]。色差计算公式见式(2)，彩度 C^* 计算公式见式(3)。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2)$$

$$\Delta C^* = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (3)$$

式中： ΔL^* 为亮度变化； Δa^* 为红色通道变化； Δb^* 为黄色通道变化。

(3) 通过易仕特 ST-600A 全自动电子密度计用煮沸法测量吸水率，参照 GB/T 50266—2013 工程岩体试验方法标准^[17]。

(4) 通过压汞仪测定模拟样品加固前后的孔隙率，仪器型号为 Micromeritics MicroActive AutoPore V 9600，压力范围 0.10 至 420 580 kPa，水银温度 18℃；

(5) 采用瑞士 Proceq Equotip Live 型里氏硬度计检测加固前后的硬度，使用 D 式冲击头，在相邻表面检测 5 次取平均值，通过同一块模拟样品硬度变化率 h (%) 来反映强度变化，计算公式见下式。

$$h = \frac{H_a - H_b}{H_b} \times 100\% \quad (4)$$

其中： H_a 为加固后硬度； H_b 为加固前硬度。

(6) 使用瑞士 Proceq Pundit PL-200PE 超声波检测仪获取加固前后的波速 (250 kHz 纵波传感器)，通过同一块模拟样品波速变化率 V (%) 来判断内部致密程度变化，计算公式见下式。

$$V = \frac{v_a - v_b}{v_b} \times 100\% \quad (5)$$

其中： v_a 为加固后波速； v_b 为加固前波速。

(7) 参照《公路工程岩石试验规程》(JTGE41—2005)^[18] 和《岩石物理力学性质试验规程》(DZ/T 0276.9—2015)^[19]，岩石经过饱水处理后，使用上海荣计达 DR-IV 冻融试验箱，参考北京地区寒冬气温变化，设定 -20℃ 至 20℃ 的温度变化区间，经受 30 次冻融循环，通过测定处理前后岩石质量和抗压强度，计算出岩石质量损失率和抗冻系数。

岩石的抗冻系数按式(6)计算，计算结果保留至小数点后 2 位；岩石的质量损失率按式(7)计算，

计算结果保留至小数点后 2 位，本试验结果取平均值。

$$f = \frac{R_{d2}}{R_{d1}} \quad (6)$$

$$K_m = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (7)$$

其中： f 为岩石的抗冻系数； K_m 为岩石的冻融损失率(%)； R_{d1} 为冻融前岩石试样的干燥抗压强度(MPa)； R_{d2} 为冻融后岩石试样的干燥抗压强度(MPa)； m_1 为冻融前岩石试样的干燥质量(g)； m_2 为冻融后岩石试样的干燥质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 GQDs/Ca(OH)₂ 的形貌粒度分析

如样品 TEM 结果(图 1)所示，60~80℃ 温度下生成的纳米颗粒为六边形晶体，存在少量团聚。GQDs/Ca(OH)₂-60℃ 的 TEM 结果中可见极小的圆形颗粒，晶格测量后宽度为 0.20 nm，与石墨(PDF#41-1487)的 (101) 面参数吻合，应为未复合的 GQDs，而 70℃ 和 80℃ 产物的图中未见此类型的颗粒，推测温度在一定程度升高后有更多的 GQDs 可结合在纳米 Ca(OH)₂ 表面。90℃ 和 95℃ 温度下的所得的纳米晶粒为球状，并伴有很多小于 10 nm 的微小颗粒，但是在激光粒度仪的分析结果中并未发现 10 nm 以下的颗粒分布，这些可能为 GQDs 团聚体，由于其零维结构的特殊性，检测过程中未产生足够的散射或衍射信号。90℃ 和 95℃ 下产物出现球状结晶的原因，可能与纳米晶体的成核过程相关。成核和生长是晶体形成的

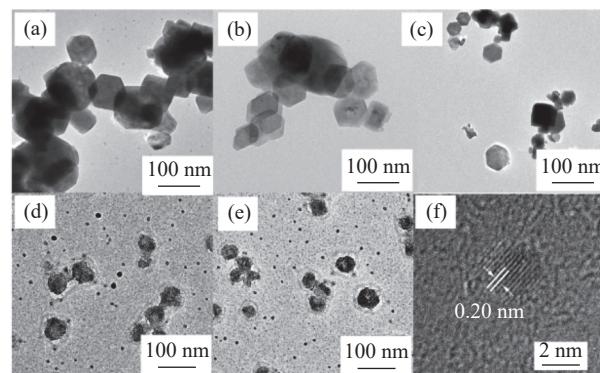


图 1 石墨烯量子点 (GQDs)/Ca(OH)₂-60℃ 至 95℃ ((a)~(e)) 及 GQDs/Ca(OH)₂-60℃ 中散落微小颗粒的 TEM 图像 (f) (GQDs/Ca(OH)₂-80℃ 的 TEM 图像与氨溶液体系所得样品图像^[14] 相同)

Fig. 1 TEM images of samples graphene quantum dots (GQDs)/Ca(OH)₂-60℃ to 95℃ ((a)~(e)) and the tiny particles in Ca(OH)₂-60℃ (f) (TEM image of GQDs/Ca(OH)₂-80℃ is same with the result in ammoniated solution^[14])

两个阶段，如果成核在短时间内以爆发的方式出现，会使成核和生长两个阶段得以分离，有利于得到粒径更小更均匀的纳米颗粒^[20]。温度在90~95℃时，反应体系获得更加充足的能量，在NaOH溶液加入后，很有可能会在同一时间形成更多均匀的结晶核，在相同的反应物含量下，单个晶体的生长原料相应减少，因此得到了球状的纳米颗粒，而并非六边形的结晶体。

图2显示了60℃至95℃温度下制备样品粒径频率分布曲线和平均粒径的变化，可以发现各样品粒径分布与TEM结果中的颗粒尺寸对应。随着反应温度的升高，生成的纳米颗粒粒径不断减小，但是温度达到90℃后，粒径没有产生明显减小。粒径分布曲线的半高宽自GQDs/Ca(OH)₂-70℃至GQDs/Ca(OH)₂-90℃不断增加，粒径尺寸范围变大，说明GQDs对晶体生长的抑制作用可能受到温度的影响；达到95℃时，半高宽最小，此时粒径分布最均匀，应为温度和GQDs的共同作用。

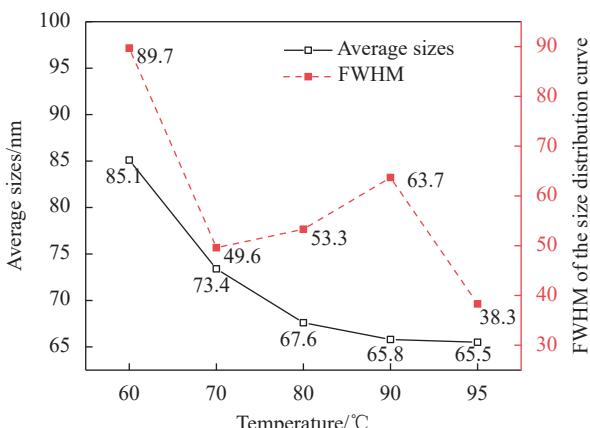


图2 GQDs/Ca(OH)₂-60℃至95℃平均粒径变化和粒径频率分布曲线半高宽变化

Fig. 2 Average sizes and full width at half maximum (FWHM) of the size distribution curve of the samples GQDs/Ca(OH)₂-60℃ to 95℃

2.2 GQDs/Ca(OH)₂的成分结构分析

通过拉曼光谱和红外光谱，对60~95℃条件下制备的粉体进行成分结构分析，结果见图3。图3(a)中，通过E_g(T)253.3 cm⁻¹、A_{lg}(T)354.0 cm⁻¹、E_g(R)680.8 cm⁻¹和A_{lg}(internal)3 619.5 cm⁻¹可以确定合成了Ca(OH)₂^[21]。同时，在谱图上可以观察到1 368.1 cm⁻¹(D)，1 597.0 cm⁻¹(G)的GQDs宽峰^[22]。对峰面积拟合计算后，D峰与G峰强度比值(I_D/I_G)约为0.45，与提供GQDs的Li等^[23]结果相近，说明在不同反应温度下，GQDs的结构没有

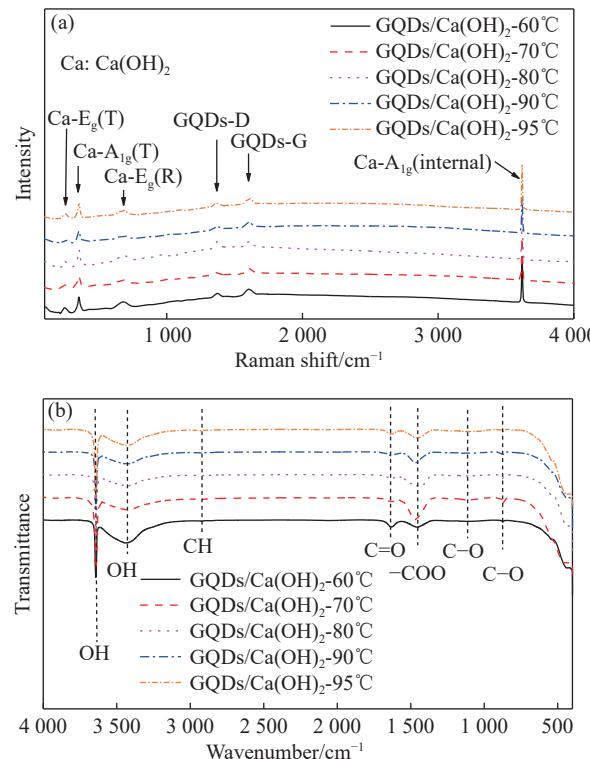


图3 GQDs/Ca(OH)₂-60℃至95℃样品的拉曼光谱(a)和红外光谱图(b)

Fig. 3 Raman spectra (a) and FTIR results (b) of the samples GQDs/Ca(OH)₂-60℃ to 95℃

发生明显改变，也没有被清洗掉。红外光谱结果，图3(b)中，1 125.3 cm⁻¹、1 635.1 cm⁻¹和2 927.0 cm⁻¹附近峰位分别对应于GQDs上存在的C—O、C=O和C—H基团伸缩振动，3 642.4 cm⁻¹和3 431 cm⁻¹吸收峰应来自于Ca(OH)₂中OH的伸缩振动^[20]。874.8 cm⁻¹和1 446.6 cm⁻¹对应的C—O和—COO来自于碳酸化产生的CO₃²⁻^[24]。综合拉曼光谱和红外光谱的结果，没有发现新的特征峰，说明GQDs与Ca(OH)₂并没有形成新的强化学键。此外，未检测到氨或N—H峰，说明清洗次数合理，反应剩余的离子去除完整，不会因使用此材料造成石材内部盐分富集，产生结晶盐破坏。

2.3 GQDs/Ca(OH)₂分散液的相对动力学稳定性表征

相对动力学稳定性结果如图4所示，在实验时间范围内，GQDs/Ca(OH)₂-60℃至GQDs/Ca(OH)₂-95℃样品乙醇分散液的ξ均可达90以上，而且随着反应温度的提高，相对动力学稳定性有所提升。分析各小时的变化，GQDs/Ca(OH)₂-60℃样品的ξ在前20 h有明显的下降，然后在20~24 h期间趋于稳定；GQDs/Ca(OH)₂-70℃则在前6 h表现出比较明显的下降趋势，之后变缓；80℃、90℃

和 95℃ 制备得到的样品均在 2 h 后保持稳定，整个过程中保持在 98% 以上，其中 GQDs/Ca(OH)₂-80℃ 和 GQDs/Ca(OH)₂-90℃ 的结果略好于 GQDs/Ca(OH)₂-95℃。可见在反应温度 60~70℃ 时，所得产物中部分颗粒短时间内仍有较明显的团聚沉降现象，达到 80℃ 以后，纳米 GQDs/Ca(OH)₂ 可以很快达到比较均衡稳定的状态。

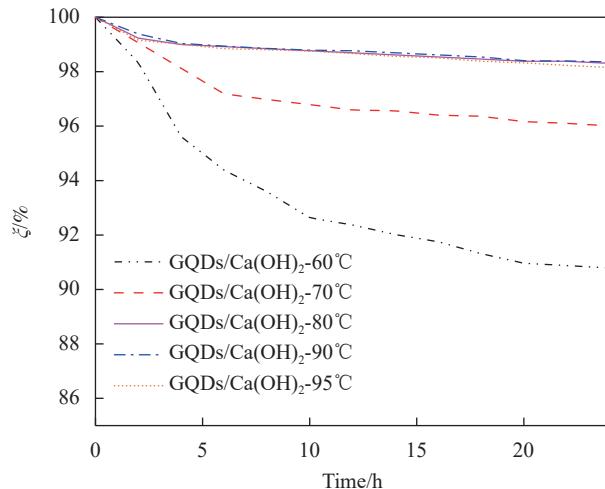


图 4 GQDs/Ca(OH)₂-60℃ 至 95℃ 样品乙醇分散液的相对动力学稳定性 (ζ)

Fig. 4 Colloidal relative kinetic stability ζ of samples GQDs/Ca(OH)₂-60°C to 95°C in ethanol

2.4 碳酸化过程表征

CaCO₃ 至少有 6 种不同的相，3 种无水晶态为方解石、文石和球霰石；3 种水合形式为单水方解石，六水合物和无定形碳酸钙水合物^[25]，其中方解石强度最高，是增强石材的理想晶型。在温度 25℃、相对湿度 75% 环境下对 GQDs/Ca(OH)₂-60℃ 至 GQDs/Ca(OH)₂-95℃ 样品进行碳酸化过程表征，结果见图 5。所有样品在整个碳酸化过程中，仅发现 Ca(OH)₂、方解石、球霰石 3 种物相，未发现文石、无定形碳酸钙等其他物相。GQDs/Ca(OH)₂-80℃ 至 GQDs/Ca(OH)₂-95℃ 样品碳酸化速率类似，在第 9 天已经完成碳酸化过程，Ca(OH)₂ 物相消失。GQDs/Ca(OH)₂-60℃ 和 GQDs/Ca(OH)₂-70℃ 则在第 12 天完成碳酸化，可见粒径尺寸较小有利于碳酸化反应的进行。另外值得注意的是，各样品在 12 天后仅有 80℃ 下制备样品中的球霰石完全转变为方解石，而 GQDs/Ca(OH)₂-90℃ 和 GQDs/Ca(OH)₂-95℃ 在第 12 天仍然存在 9%~10% 左右的球霰石，转变为稳定物相方解石的速率较慢。考虑到 GQDs/Ca(OH)₂-80℃ 与 GQDs/Ca(OH)₂-90℃、GQDs/Ca(OH)₂-95℃ 的晶体尺寸接近，结合 TEM 结果，推测晶粒形貌也会对物相

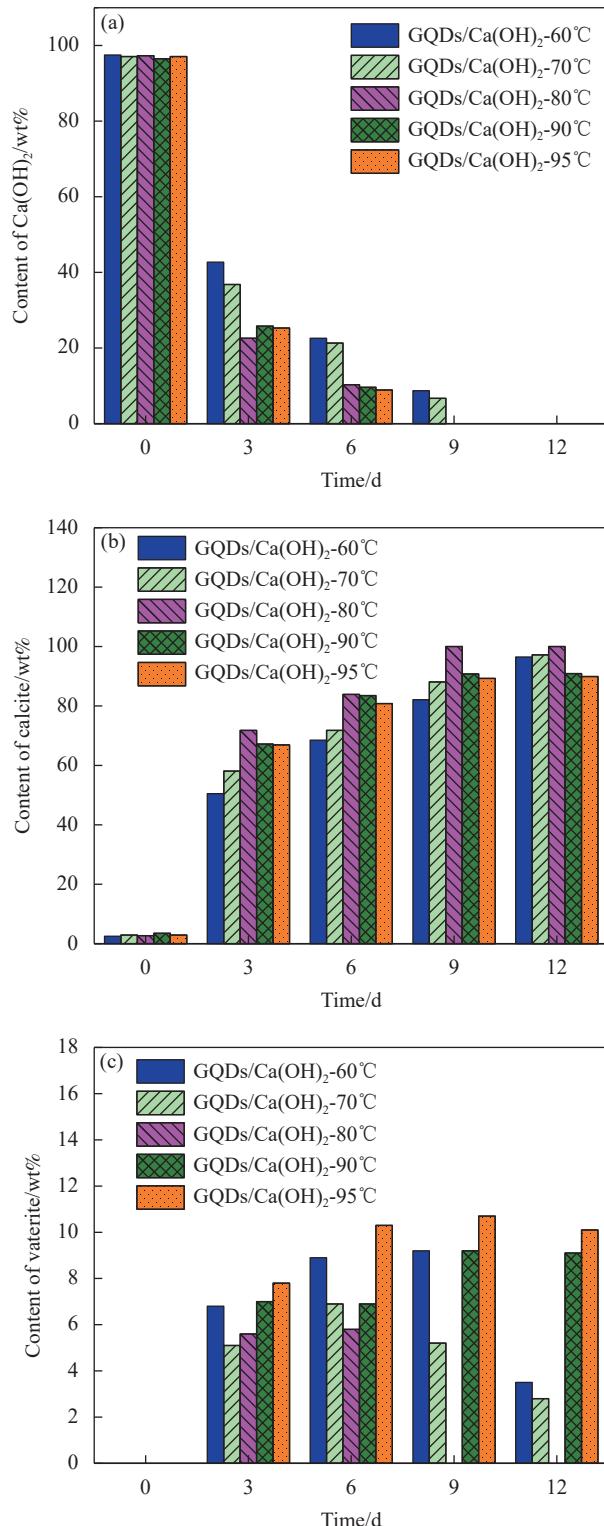


图 5 GQDs/Ca(OH)₂-60℃ 至 95℃ 样品碳酸化 0~12 d 的物相组成：
(a) Ca(OH)₂; (b) 方解石; (c) 球霰石

Fig. 5 Phase analysis of samples GQDs/Ca(OH)₂-60 to 95°C carbonated for 0~12 d: (a) Ca(OH)₂; (b) Calcite; (c) Vaterite

Ca(OH)₂-90℃、GQDs/Ca(OH)₂-95℃ 的晶体尺寸接近，结合 TEM 结果，推测晶粒形貌也会对物相

的转变产生影响，球形的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒可能不利于方解石的生成，可能需要更高湿度才能完成转化。

2.5 模拟样品加固性能

2.5.1 表面形貌观察

通过扫描电镜观察对加固前后的模拟样品表面，如图 6 所示。相比于 QBS 样品，经过加固后的样品，表面能够明显观察到球状和方形的碳酸钙晶体，填充在晶面缝隙和台阶中，表面孔隙减少，典型位置可见图中圆圈部分。其中 G/Ca60-C、G/Ca70-C 表面上有少量颗粒的团聚，而 G/Ca80-C 和 G/Ca90-C 有更多的颗粒填充，形成了相对致密的结构，G/Ca95-C 还有少量孔隙可以观察到。

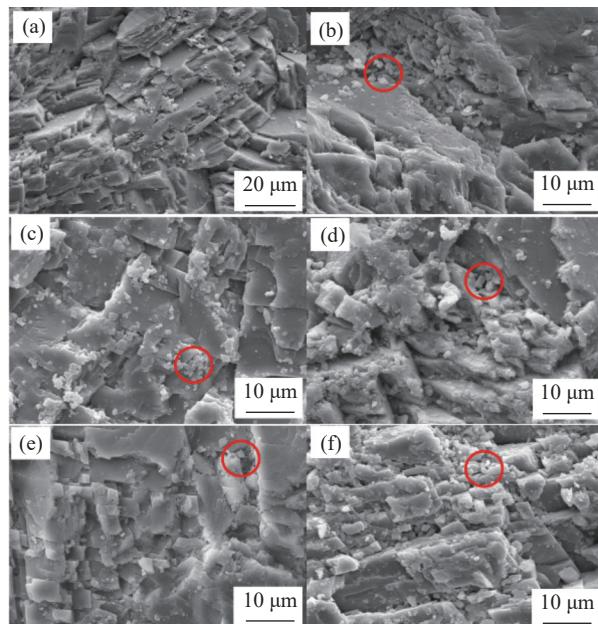


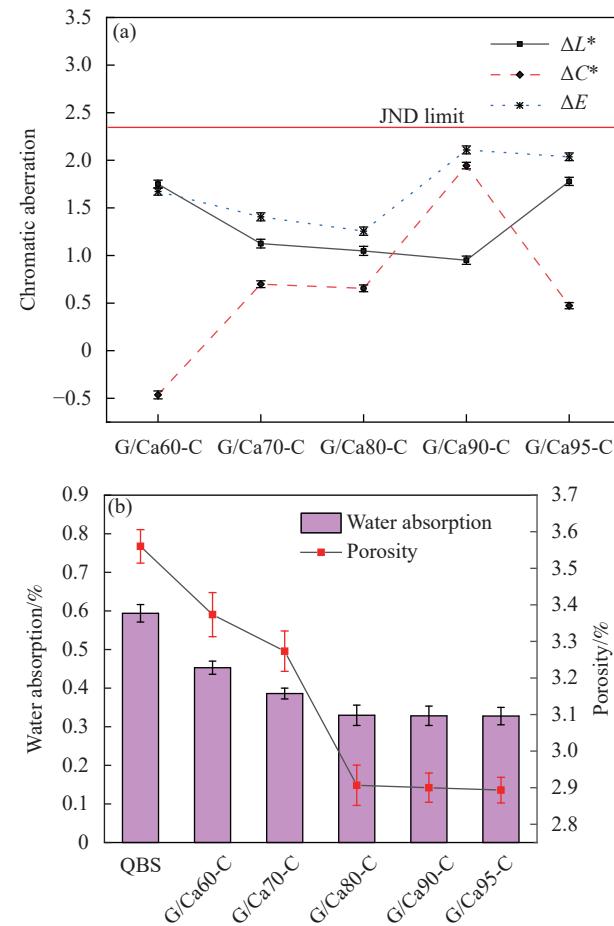
图 6 模拟样品加固后 SEM 图像: (a) QBS; (b) G/Ca60-C; (c) G/Ca70-C; (d) G/Ca80-C; (e) G/Ca90-C; (f) G/Ca95-C

Fig. 6 SEM images of the simulated sample after reinforcement: (a) QBS; (b) G/Ca60-C; (c) G/Ca70-C; (d) G/Ca80-C; (e) G/Ca90-C; (f) G/Ca95-C

2.5.2 色度、吸水率和孔隙率变化

对加固前后的模拟样品进行色度分析， ΔL^* 、 ΔC^* 和 ΔE 的变化如图 7(a) 所示。总体来看，加固之后的色差变化均小于 2.3，属于肉眼难以进行区分的范围，色差最小的为 G/Ca80-C 样品。比较 ΔL^* 的变化，整体为正值，说明加固后整体的明亮度均有稍微增加，而 GQDs 溶液本身几乎无色，且原始浓度仅为 0.10 mg/mL ^[23]，因此亮度增加可能是碳酸钙晶体呈白色所致，变化最大的为 G/Ca95-C 样品；彩度 (ΔC^*) 变化最大的为

G/Ca90-C 样品，达到 1.94。尽管 90~95℃ 下制备的纳米 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒度有所减小，但加固后色度变化相对较大。



ΔL^* —Variation of lightness; ΔC^* —Variation of chroma; ΔE —Chromatic aberration; JND—Just noticeable difference

图 7 加固前后色度变化 (a) 和吸水率、孔隙率变化 (b)

Fig. 7 Chromatic aberration (a) and variation of water absorption and porosity (b) before and after consolidation

对加固前后模拟样品的吸水率和孔隙率进行表征，结果如图 7(b) 所示。可以发现 G/Ca60-C 至 G/Ca95-C 样品加固后吸水率和孔隙率均呈下降趋势，且吸水率和孔隙率变化规律接近。晶粒尺寸较大的 G/Ca60-C 和 G/Ca70-C 样品加固后，吸水率和孔隙率减小程度明显低于尺寸更小的另外 3 个样品。

2.5.3 强度和抗冻融性变化

大理石单轴抗压强度与里氏硬度、纵波波速有良好的相关性^[26]，考虑到风化后青白石样品量较少，而且实际应用场景中也难以进行单轴抗压强度测试，因此加固前后的强度变化通过相对硬度变化率 $h(\%)$ 和波速变化率 $V(\%)$ 表示，结果如

图 8(a) 所示。G/Ca60-C 至 G/Ca80-C 的表面里氏硬度和纵波波速表现出增长趋势, G/Ca90-C 和 G/Ca95-C 反而有所下降。根据碳酸化表征结果, 反应温度的升高改变了纳米 Ca(OH)₂ 的结晶形貌, 对 GQDs/Ca(OH)₂-90°C 和 GQDs/Ca(OH)₂-95°C 来讲, 尽管颗粒粒径有所减小, 但是球状结晶可能会导致较多亚稳态球霰石的生成, 在一定湿度环境中, 转变为方解石的速率很慢, 对强度增加没有优势。各模拟样品质量损失率和抗冻系数结果如图 8(b) 所示。未进行加固的青白石样品岩石质量损失率达到 0.107%, 抗冻系数为 0.7887, 而文献中新鲜大理石在经过 30 次循环冻融的岩石质量损失率为 0.045%~0.065%, 40 次循环冻融的抗冻系数为 0.8551^[27], 可见此模拟样品抗冻融能力明显下降。经过加固后, 岩石质量损失率自 G/Ca60-C 至 G/Ca80-C 不断降低, 抗冻系数逐渐增加, 其

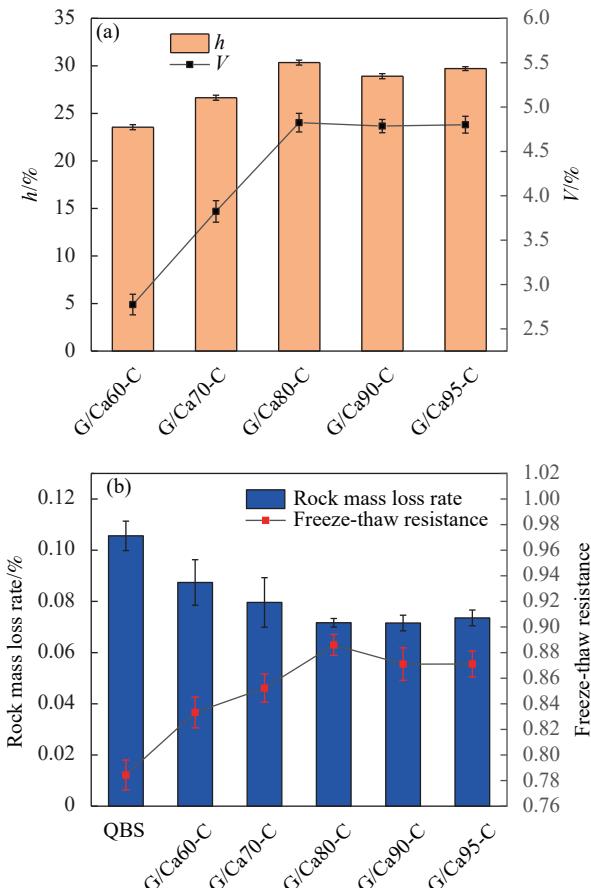


图 8 (a) 加固前后的硬度变化率 h 和波速变化率 V ; (b) 加固后的岩石质量损失率和抗冻系数变化

Fig. 8 (a) Variation in hardness h and wave velocity V before and after consolidation; (b) Changes in rock mass loss rate and freeze-thaw resistance after consolidation

中 G/Ca80-C 达到 0.072%, 抗冻系数也提高到 0.8883, 已接近新鲜大理石的抗冻系数。G/Ca90-C 和 G/Ca95-C 则表现出与硬度、波速变化的类似规律, 并没有由于颗粒粒径的减小而表现出更加优异的性能。

3 结论

(1) 反应温度的适当升高有利于石墨烯与 Ca(OH)₂ 的复合, 以及纳米 Ca(OH)₂ 粒径的减小, 温度高于 80°C 后获得的纳米颗粒相对力学稳定性和碳酸化速率较好。但是当反应温度高于 90°C 时, Ca(OH)₂ 的晶体会向球形转变, 分散性和碳酸化速率没有明显提升。

(2) 80°C 下制备得到的石墨烯/Ca(OH)₂ 纳米复合材料对模拟样品的加固效果较好, 反应温度 90°C 以上所得材料加固后孔隙率、吸水率、硬度、纵波波速、抗冻融性能没有明显提升, 可能是球状的 Ca(OH)₂ 晶体碳酸化过程中, 会有部分颗粒在较长时间以亚稳定的球霰石物相存在, 难以转变为强度更高的方解石。

(3) 对石质文物加固来讲, 纳米 Ca(OH)₂ 颗粒的性能并非尺寸越小越好, 首先需要根据模拟实验的应用效果进行选择, 不可盲目判断。

致谢: 感谢北京科技大学材料科学与工程学院曹文斌教授、李妍教授及其团队在实验设备和材料方面的帮助。

参考文献:

- [1] DU Y C, MENG Q, HOU R Q, et al. Fabrication of nano-sized Ca(OH)₂ with excellent adsorption ability for N₂O₄ [J]. *Particuology*, 2012, 10(6): 737-743.
- [2] NARAYAN R B, GOUTHAM R, SRIKANTH B, et al. A novel nano-sized calcium hydroxide catalyst prepared from clam shells for the photodegradation of methyl red dye [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(3): 3640-3647.
- [3] CANER E, CANER-SALTIK E N. A practical method for preparing Ca(OH)₂ nanodispersions for the consolidation of archaeological calcareous stones [J]. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 2018, 18(3): 63-70.
- [4] 郭青林, 李平, 张博, 等. 微纳米 Ca(OH)₂ 加固遗址土室内试验研究 [J]. 岩土力学, 2023, 44(8): 2221-2228.
GUO Qinglin, LI Ping, ZHANG Bo, et al. Laboratory test of micro-nano Ca(OH)₂ reinforced earthen sites [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2023, 44(8): 2221-2228(in Chinese).
- [5] CHELAZZI D, POGGI G, JAIDAR Y, et al. Hydroxide nano-

- particles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 392: 42-49.
- [6] ROY A, BHATTACHARYA J. Synthesis of Ca(OH)₂ nanoparticles by wet chemical method[J]. *Micro & Nano Letters*, 2010, 5: 131-134.
- [7] RODRIGUEZ-NAVARRO C, SUZUKI A, RUIZ-AGUDO E. Alcohol dispersions of calcium hydroxide nanoparticles for stone conservation[J]. *Langmuir*, 2013, 29(36): 11457-11470.
- [8] DELFORT B, BORN M, CHIVE A, et al. Colloidal calcium hydroxide in organic medium: Synthesis and analysis[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1997, 189: 151-157.
- [9] POGGI G, TOCCAFONDI N, CHELAZZI D, et al. Calcium hydroxide nanoparticles from solvothermal reaction for the deacidification of degraded waterlogged wood[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 473: 1-8.
- [10] GIORGI R, DEI L, BAGLIONI P. A new method for consolidating wall paintings based on dispersions of lime in alcohol[J]. *Studies in Conservation*, 2000, 45(3): 154-161.
- [11] SONG T, GAO F, GUO S, et al. A review of the role and mechanism of surfactants in the morphology control of metal nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(7): 3895-3910.
- [12] ZHU J M, LI X, ZHANG Y, et al. Graphene-enhanced nanomaterials for wall painting protection[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(44): 1803872.
- [13] YU S, OGUCHI C T. Complex relationships between salt type and rock properties in a durability experiment of multiple salt-rock treatments[J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2009, 34(15): 2096-2110.
- [14] WANG F, GU Y Q, ZHA J R, et al. Synthesis of graphene quantum dots enhanced nano Ca(OH)₂ from ammoniated CaCl₂[J]. *Materials*, 2023, 16(4): 1568.
- [15] LÓPEZ-ARCE P, GOMEZ-VILLALBA L S, PINHO L, et al. Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: Effectiveness assessment with non-destructive techniques[J]. *Materials Characterization*, 2010, 61(2): 168-184.
- [16] SHARMA G. Color fundamentals for digital imaging, digital color imaging handbook[M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 2003: 44.
- [17] 中国电力企业联合会. 工程岩体试验方法标准: GB/T 50266—2013[S]. 北京: 中国计划出版社, 2013.
- China Electricity Council. Standard for test methods of engineering rock mass: GB/T 50266—2013[S]. Beijing: China Planning Press, 2013(in Chinese).
- [18] 中华人民共和国交通部. 公路工程岩石试验规程: JTGE41—2005[S]. 北京: 人民交通出版社, 2005.
- Ministry of Transport of the People's Republic of China. Test methods of rock for highway engineering: JTGE41—2005[S]. Beijing: China Communications Press, 2005(in Chinese).
- [19] 中华人民共和国国土资源部. 岩石物理力学性质试验规程: DZ/T 0276.9—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. Regulation for testing the physical and mechanical properties of rock: DZ/T 0276.9—2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015(in Chinese).
- [20] 冯怡, 马天翼, 刘蕾, 等. 无机纳米晶的形貌调控及生长机理研究 [J]. 中国科学(B辑: 化学), 2009, 39(9): 864-886.
- FENG Yi, MA Tianyi, LIU Lei, et al. Insights into shape control and growth mechanism of inorganic nanocrystals[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2009, 39(9): 864-886(in Chinese).
- [21] PADANYI Z V. The Raman spectrum of Ca(OH)₂[J]. *Solid State Communications*, 1970, 8(7): 541-543.
- [22] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. *Physical Review B*, 2000, 61(20): 14095.
- [23] LI Y, LIU H, LIU X, et al. Free-radical-assisted rapid synthesis of graphene quantum dots and their oxidizability studies[J]. *Langmuir*, 2016, 32(34): 8641-8649.
- [24] WANG L, WANG Y, XU T, et al. Gram-scale synthesis of single-crystalline graphene quantum dots with superior optical properties[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 1-9.
- [25] CLARKSON J R, PRICE T J, ADAMS C J. Role of metastable phases in the spontaneous precipitation of calcium carbonate[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1992, 88(2): 243-249.
- [26] 叶嘉成, 张中俊. 北京大理岩物理力学参数的相关性研究 [J]. *工程地质学报*, 2019, 27(3): 532-538.
- YE Jiacheng, ZHANG Zhongjian. Estimation of uniaxial compressive strength and modulus of elasticity of Beijing marbles based on Schmidt hardness and leeb hardness and p-wave velocity[J]. *Journal of Engineering Geology*, 2019, 27(3): 532-538(in Chinese).
- [27] 吴刚, 何国梁, 张磊, 等. 大理岩循环冻融试验研究 [J]. *岩石力学与工程学报*, 2006, 25(1): 2930-2938.
- WU Gang, HE Guoliang, ZHANG Lei, et al. Experimental study on cycles of freeze-thaw of marble[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2006, 25(1): 2930-2938(in Chinese).