



## 氧化石墨烯包覆砂对水泥砂浆性能的影响

王迎豪 郑城 张逸舟 苏俊儒 张惠一 胡兵兵 袁小亚

### Effect of graphene-oxide coated sand on the properties of cement mortar

WANG Yinghao, ZHENG Cheng, ZHANG Yizhou, SU Junru, ZHANG Huiyi, HU Bingbing, YUAN Xiaoya

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220000.000000>

### 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220000.000000

## 氧化石墨烯包覆砂对水泥砂浆性能的影响



分享本文

王迎豪<sup>1</sup>, 郑城<sup>1</sup>, 张逸舟<sup>1</sup>, 苏俊儒<sup>1</sup>, 张惠一<sup>2</sup>, 胡兵兵<sup>1</sup>, 袁小亚<sup>\*1,3</sup>

(1. 重庆交通大学 材料科学与工程学院, 重庆 400074; 2. 重庆交通大学 土木工程学院, 重庆 400074;

3. 重庆诺奖二维材料研究院, 重庆 400714)

**摘要:** 界面过渡区 (ITZ) 是水泥基材料中最为薄弱的部分, 对水泥砂浆和混凝土的力学性能和耐久性有决定性的作用。本研究通过将氧化石墨烯 (GO) 附着在砂粒表面, 探究 GO 包覆砂 (GO@sand) 对水泥砂浆性能的影响。结果表明, 砂在 GO 悬浮液中搅拌 12 h 后, GO 吸附量达到最大值 0.093 mg/g; 当 GO 掺量为 0.024% 时, 可以显著改善水泥砂浆的力学性能和耐久性能, 相比基准试件, 3d 抗压强度和抗折强度分别提高了 31.12%、23.21%; 28 d 抗压强度和抗折强度也提高了 11.76%、17.65%; 砂浆抗渗压力提高了 140%, 抗硫酸盐侵蚀性能也有较大提升。通过对硬化后的水泥砂浆试块的 XRD 和 SEM 测试结果分析, 表明吸附在砂表面的 GO 能加速 ITZ 区域的水泥水化进程、提高水化产物含量, 增强 ITZ 的密实度, 抑制微裂纹的扩展, 从而增强水泥砂浆的力学性能和耐久性能。本文提供了一种 GO@sand 的方法来提升水泥砂浆的性能, 凸显了 GO@sand 对 ITZ 纳米工程的有效性, 可推广到其他水泥基材料。

**关键词:** 氧化石墨烯; 水泥砂浆; 力学性能; 耐久性; 界面过渡区

**中图分类号:** TU528; TB33 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)00-0001-11

## Effect of graphene-oxide coated sand on the properties of cement mortar

WANG Yinghao<sup>1</sup>, ZHENG Cheng<sup>1</sup>, ZHANG Yizhou<sup>1</sup>, SU Junru<sup>1</sup>, ZHANG Huiyi<sup>2</sup>,  
HU Bingbing<sup>1</sup>, YUAN Xiaoya<sup>\*1,3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 2. School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 3. Chongqing 2 d Materials Institute of China, Chongqing 400714, China)

**Abstract:** The interface transition zone (ITZ) is the weakest part in cement-based materials and plays a decisive role in the mechanical properties and durability of cement mortar and concrete. This study explored the impact of graphene oxide coated sand (GO@sand) on the performance of cement mortar by attaching graphene oxide to the surface of sand particles. The results indicate that after stirring the sand in a GO suspension for 12 hours, the amount of GO adsorbed by the sand reaches the maximum value of 0.093 mg/g; When the dosage of GO is 0.024%, it significantly improves the mechanical and durability properties of the cement mortar, Compared to the control specimens, the 3-day compressive strength and flexural strength increase by 31.12% and 23.21%, respectively; the 28-day compressive strength and flexural strength also increase by 11.76% and 17.65%, respectively; the mortar's resistance to permeation is enhanced by 140%, and the resistance to sulfate erosion also shows a significant improvement. The analysis of the XRD and SEM test results from the hardened cement mortar specimens indicates that the GO adsorbed on the surface of the sand has accelerated the hydration process in the ITZ, increased the content of

收稿日期: 2024-06-28; 修回日期: 2024-08-01; 录用日期: 2024-08-25

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220000.000000>

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51402030); 重庆市技术创新与应用发展专项重点项目 (CSTB2022TIAD-KPX0031); 重庆市级引导区县科技发展专项资金 (JSYY2023010); 重庆市研究生导师团队建设项目 (JDDSTD2022006)

National Natural Science Foundation of China (51402030); Chongqing Key Special Project for Technological Innovation and Application Development (CSTB2022TIAD-KPX0031); Chongqing Municipal Guided Special Fund for County and District Science and Technology Development (JSYY2023010); Chongqing Graduate Supervisor Team Construction Project (JDDSTD2022006)

通信作者: 袁小亚, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为纳米复合材料、建筑功能材料、高性能水泥混凝土 E-mail: [yuanxy@cqjtu.edu.cn](mailto:yuanxy@cqjtu.edu.cn)

引用格式: 王迎豪, 郑城, 张逸舟, 等. 氧化石墨烯包覆砂对水泥砂浆性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2024, 42(0): 1-11.

WANG Yinghao, ZHENG Cheng, ZHANG Yizhou, et al. Effect of graphene-oxide coated sand on the properties of cement mortar[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 42(0): 1-11(in Chinese).

hydration products, enhanced the compactness of the ITZ, and inhibited the propagation of micro-cracks, thereby enhancing the mechanical properties and durability of the cement mortar. This paper provides a method for enhancing the performance of cement mortar using GO@sand, highlighting the effectiveness of GO@sand in ITZ nano-engineering, and indicating that this approach can be extended to other cement-based materials.

**Keywords:** grapheme oxide; cement mortar; mechanical properties; durability; interface transition zone

水泥混凝土是目前建筑领域用量最大的材料,其微观结构和力学性能之间的联系一直是研究的重点<sup>[1]</sup>。大量研究表明,位于骨料与凝胶之间的界面过渡区(ITZ)通常是水泥基材料最为薄弱的部分,对水泥砂浆和混凝土的力学及耐久性能具有决定性作用<sup>[2]</sup>。近年来国内外的众多学者对水泥基材料的ITZ展开了大量的相关研究,其中大多数研究<sup>[3,4]</sup>通过水对骨料进行预饱和来促进ITZ区域的水泥颗粒的水化反应,从而实现水泥砂浆和混凝土的力学及耐久性能的提升。另外,也有研究通过强化骨料来提高ITZ的性能,Kai Lyu等<sup>[5]</sup>采用骨料预浸法将纳米SiO<sub>2</sub>吸附在骨料表面,调节骨料表面附近ITZ微观结构,与直接掺入纳米SiO<sub>2</sub>相比,抗折和抗压强度均有所提高,并且显著降低了孔隙率,减小了ITZ区域的宽度。近年来的大量研究表明,人们发现低剂量的石墨烯(G)<sup>[6-9]</sup>和氧化石墨烯(GO)<sup>[10,11]</sup>等纳米材料掺入水泥基材料中时,能显著提升其力学性能及耐久性能。由于GO能够良好的改善水泥基材料的微观结构,关于其在增强ITZ方面的研究也随之增多。张瑞君等<sup>[12]</sup>掺入GO制备超高性能混凝土,发现掺入0.06 wt%的GO时,试件28 d抗压抗折强度分别提高了12.0%和50.0%,氯离子扩散系数降低了31.8%,微观分析表明掺入GO后水泥水化程度大幅提高,密实了结构的ITZ,进而提高结构的强度和抗渗性。Hoan D. Nguyen等<sup>[13]</sup>将GO通过氨基官能团化学结合在砂上,研究发现通过使用GO涂层砂,试件28 d龄期时的吸水率降低了

20%,抗压和抗折强度分别提高了15%和34%,这是由于GO和砂之间的强共价键阻止了GO在基质内的分离和团聚,此外GO在界面及其与水泥膏的粘结可使微观结构更加致密,ITZ厚度减少,提高了ITZ的韧性,进而使结构强度提高。但是,目前通过GO改善ITZ的研究制备过程复杂,并未对砂通过物理吸附GO作出讨论。

本文主要研究了砂在GO悬浮液中搅拌不同时间下得到不同吸附量的GO@sand对水泥砂浆性能的影响。通过不同搅拌时间调节包覆在砂表面的GO吸附量,研究不同GO吸附量对砂浆力学性能、微观结构、抗渗性能的影响。研究表明,相比对照试件,掺加GO@sand的水泥砂浆性能有明显改善。传统GO加入水泥砂浆中的方式<sup>[14,15]</sup>,需要提前将减水剂、分散剂等一起分散好后,再加入水泥和砂中拌合,而本文的GO直接包覆砂的方式工艺简单、成本更低,并且对水泥砂浆的性能提升更显著。

## 1 实验

### 1.1 原材料

实验所用水泥为重庆永固新型建材有限公司提供的普通硅酸盐水泥(P.O.42.5 R),水泥的相关物理性能以及化学成分参数如表1、表2所示;氧化石墨质量分数为3.18%,固含量为43.17%,其原浆由常州第六元素材料科技股份有限公司提供,氧化石墨粉末分散在去离子水中,超声分散后得到GO悬浮液;标准砂(S)由厦门艾思欧标准砂有限公司生产,为ISO标准砂;聚羧酸减水剂

表1 水泥的物理性能

Table 1 Physical properties of cement

Stability/mm	Fineness/%	Density/(g·mm <sup>-3</sup> )	Specific Surface Area/(m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup> )	Standard Consistency/%	Coagulation Time /min	
					Initial coagulation	Final coagulation
0.50	0.60	3.15	350	25.60	132	198

表2 水泥化学成分

Table 2 Chemical composition of cement

Mineral	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	NaO	f-CaO	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
Content/wt%	4.47	21.5	3.37	65.84	3.18	0.3	0.49	0.78	58.92	20.19	8.12	8.21

Note: f-CaO—Free calcium oxide.

(PCE)减水率为 24.40%，由重庆科之杰新材料有限公司提供。

## 1.2 GO@sand 水泥砂浆试件的制备

以氧化石墨为原料，采用超声法配置浓度为 1.9 mg/mL 的 GO 悬浮液。GO@sand 制备过程如

图 1 所示，将清洗后的砂搅拌在 GO 悬浮液中，以 400 r/min 转速分别搅拌 5 h、10 h、15 h 后过滤出砂，放入 60℃ 烘箱中干燥 48 h，得到 GO@sand。通过煅烧法测得各搅拌时间下得到的  $xh$ -GO@sand( $x$  表示搅拌的时间) 中 GO 吸附量。

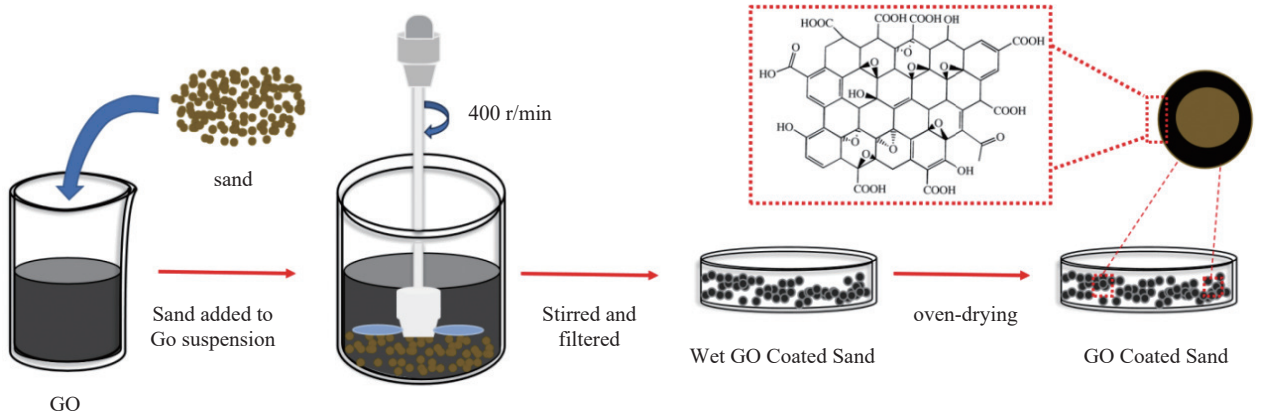


图 1 GO@sand 的制备过程

Fig. 1 Preparation Process of GO@Sand

水泥砂浆配合比如表 3 所示，用 1 350 g GO@sand 直接替代标准砂，将吸附在砂表面的 GO 质量换算成以水泥质量百分比计算的掺量，将未掺加 GO@sand 的水泥砂浆  $Z_1$  作为对照组，

$Z_2$ ~ $Z_4$  分别为搅拌 5 h-GO@sand、10 h-GO@sand、15 h-GO@sand 制备的砂浆试件。水泥胶砂试件拌合、成型、养护均按照 GB/T 17671-2021《水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法)》<sup>[16]</sup> 规范要求进行。

表 3 GO@sand 改性水泥砂浆配合比

Table 3 Mix ratio of GO@sand modified cement mortar

Sample <sup>①</sup>	Cement/g	PCE/g	Water/g	Sand/g	GO <sup>②</sup> /%
$Z_1$ (0 h-GO@sand)	450	1.5	171	1 350 g	0
$Z_2$ (5 h-GO@sand)	450	1.5	171	1 350 g	0.015
$Z_3$ (10 h-GO@sand)	450	1.5	171	1 350 g	0.024
$Z_4$ (15 h-GO@sand)	450	1.5	171	1 350 g	0.028

Notes: ①—Cement mortar specimens prepared by substituting standard sand with  $xh$ -GO@sand(stirred for  $x$  hours of GO@sand); ②—Dosage of GO was calculated as the weight percentage of the cement.

## 1.3 测试方法

水泥砂浆流动度测试严格按照《混凝土外加剂匀质性试验方法》(GB/T 8 077-2012)<sup>[17]</sup> 要求进行；将试件在标准养护条件下养护 28 d 后，参照 GB/T 17671-2021《水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法)》<sup>[16]</sup> 测试试件的抗压强度和抗折强度；水泥砂浆抗硫酸盐侵蚀性能测试参照《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50 082-2009)<sup>[18]</sup> 要求进行，对龄期 30 d、60 d、90 d 的试件进行测试，观察其表面形貌并测量质量损失及其抗折抗压强度，然后计算砂浆的耐腐蚀系数；

水泥砂浆抗渗性能测试严格参照《建筑砂浆基本性能试验方法标准》(JGJ/T 70-2009)<sup>[19]</sup> 规范要求进行。

## 1.4 微观结构测试

采用 Sigma300 型扫描电子显微镜 (SEM, 德国卡尔·蔡司股份公司) 观察 GO 在砂表面的包覆状态，并采用 EDS 分析测试点元素组成；将 GO@sand 研磨成粉末状并通过 5  $\mu$ m 分子筛，过筛后的粉末样品放入恒温干燥烘箱中以 60℃ 的温度烘至恒重，待干燥后送样，采用 Nicolet iS10 型红外光谱仪 (FTIR, 美国赛默飞世尔科技公司) 检

测 GO 与砂之间的化学键合情况，测试范围  $400\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ ；采用配备有  $532\text{ nm}$  激光的 Renishaw 2000 拉曼光谱仪判断 GO 的存在。

取 28 d 龄期的水泥砂浆样品在  $65^\circ\text{C}$  的烘箱中干燥 24 h 后，用 SEM 观察水泥石的微观形貌；样品粉碎后所得的粉末采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD, 德国 Bruker 公司) 进行 XRD 测试。

## 2 结果与分析

### 2.1 GO@sand 微观结构分析

确定砂浆配合比前，进行砂对 GO 的最大吸附量的测试，每隔 1 h 在 GO 和砂混合搅拌的溶液中取定量的 GO@sand，在  $60^\circ\text{C}$  烘箱烘干，然后在  $1\ 000^\circ\text{C}$  管式炉中煅烧 6 h，计算煅烧前后烧失量得到 GO 吸附量 (图 2)。研究发现当搅拌时长从 0 h 增至 15 h，砂表面 GO 的吸附量呈现出先增大后趋于稳定的趋势，并且在 GO 溶液中搅拌 12 h 时，砂表面能够吸附的 GO 数量达到最大值，此时吸附量在  $0.093\text{ mg/g}$  左右。

为了验证砂表面成功吸附 GO，并且研究 GO 与砂之间的相互作用，采用 SEM、EDS、FTIR 光谱和 Raman 光谱对 GO@sand 进行分析。图 3 为标准砂和 10 h-GO@sand 的 SEM 图像、EDS 图谱，

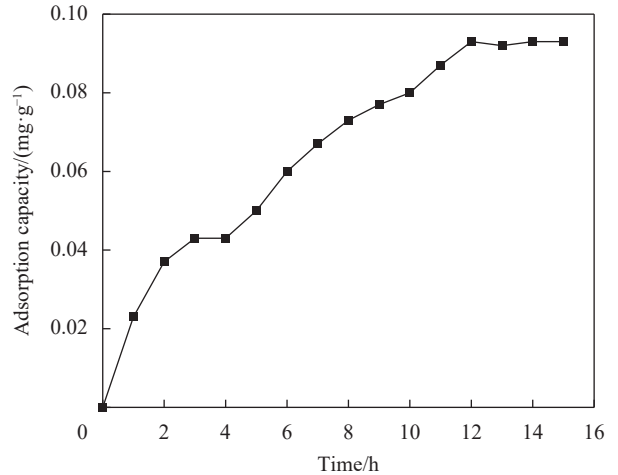


图 2 吸附在砂表面的 GO 量随时间的变化曲线

Fig. 2 Adsorption curve of GO on the sand

从两种砂的照片对比得知，10 h-GO@sand (图 3(a)) 的颜色较深，呈深黄色，而标准砂 (图 3(d)) 呈浅黄色，表明 GO 成功吸附在砂粒表面；通过对 SEM 图像和 EDS 图谱分析，进一步证实了这一点，标准砂 (图 3(b)) 表面整洁，仅有少量碎屑，并且有明显裂缝存在，EDS 分析得到表面主要元素为  $\text{O} = 47.13\text{ at}\%$ ， $\text{Si} = 31.75\text{ at}\%$ ，如图 3(c) 所示；而 10 h-GO@sand (图 3(e)) 表面可以明显看出大量的

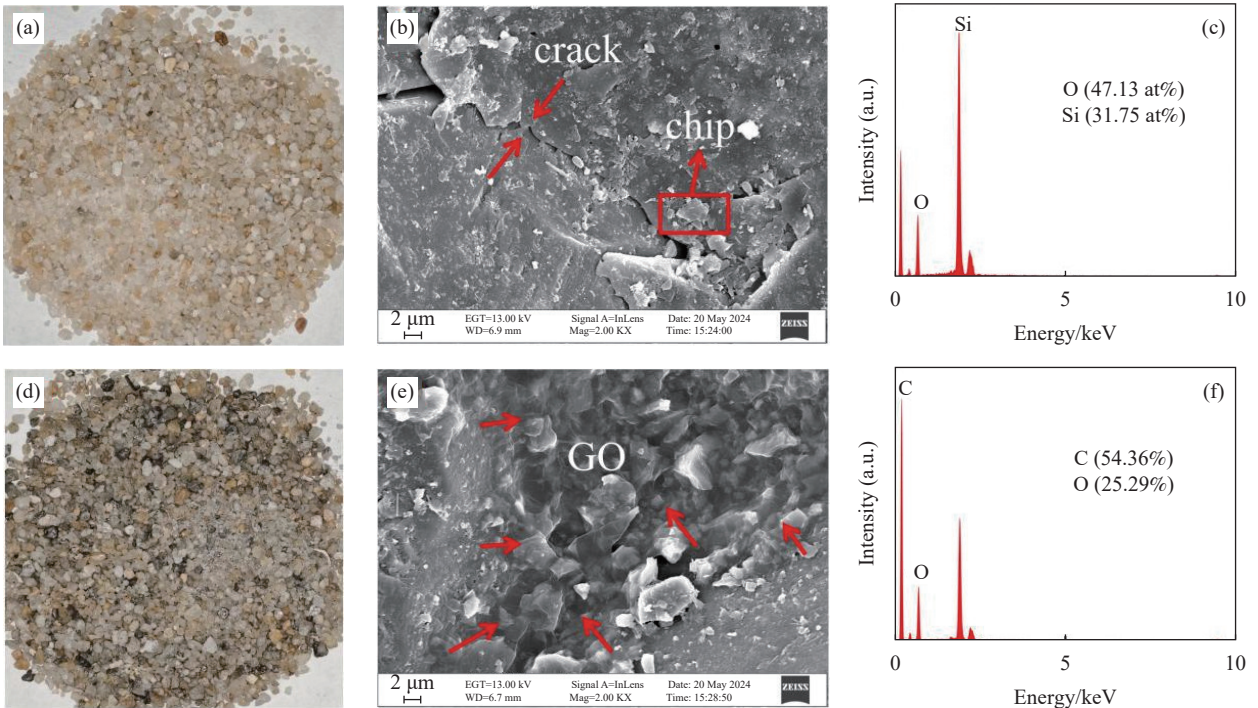


图 3 标准砂的光学图片 (a)、SEM 图像 (b) 和 EDS 图谱 (c)；10 h-GO@sand 的光学图片 (d)、SEM 图像 (e) 和 EDS 图谱 (f)

Fig. 3 Optical images of standard sand (a), SEM images (b), and EDS spectra (c); Optical images of 10 h-GO@sand (d), SEM images (e), and EDS spectra (f)

GO 薄膜均匀的覆盖在表面, 呈现出褶皱的形态, GO 与砂粒之间贴合紧密, 裂缝及碎屑均被 GO 覆盖, 这种厚度较小的 GO 涂层大大增强了 GO 涂层与砂粒之间的粘合力, GO 纳米片之间的空隙为水的扩散提供了通道, 使水泥水化得以实现<sup>[20]</sup>, EDS 分析得到表面主要元素为 C = 54.36 at%, O = 25.29 at%, 如图 3f 所示, 进一步证实吸附在砂表面的为 GO, 这与文献<sup>[21]</sup>一致。

图 4 为标准砂和 10 h-GO@sand 的 FTIR 图谱。标准砂和 GO@sand 的曲线在 3 000~3 700  $\text{cm}^{-1}$  之间对应的是—OH, 可归因于晶间水和物理吸附水<sup>[22]</sup>; 435  $\text{cm}^{-1}$  是 Si—O—Si 的弯曲振动峰、779  $\text{cm}^{-1}$  处的峰为 Si—O 键对称伸缩振动、标准砂和 10 h-GO@sand 曲线中 1 079  $\text{cm}^{-1}$  附近均出现一个单峰, 这个强而宽的吸收带是由 Si—O—Si 反对称伸缩振动而引起的<sup>[23]</sup>。通过对标准砂与 10 h-GO@sand 的 FTIR 图谱分析, GO 和砂之间并

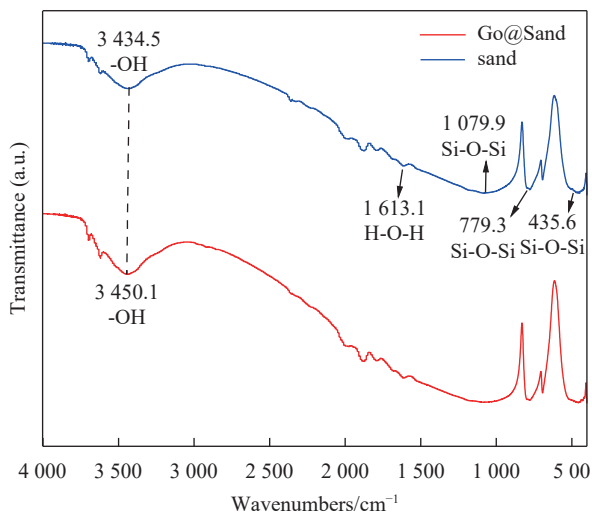


图 4 标准砂和 10 h-GO@sand 的 FTIR 图谱

Fig. 4 FTIR spectra of standard sand and 10 h-GO@sand

没有发生化学反应形成 Si—O—C 等化学键, 而是一种物理吸附关系, 但是 10 h-GO@sand 的 O—H 吸收峰产生了红移现象, 红移量大概 15.6  $\text{cm}^{-1}$ , 这主要是由于在长时间搅拌过程中砂中的结晶水与 GO 中 O—H 之间分子间形成的氢键所致, 氢键使砂中的结晶水的 O—H 键略微伸长, 这个增加的键长意味着键的振动频率降低, 从而导致吸收峰的红移<sup>[24]</sup>。

图 5 是标准砂和 10 h-GO@sand 的 Raman 图谱。可以看出, 标准砂和 GO@sand 在 462  $\text{cm}^{-1}$  位置均有出峰<sup>[25]</sup>, 说明硅砂的存在<sup>[26]</sup>。另外可以看

出在 GO@sand 的图谱中 1 369  $\text{cm}^{-1}$  和 1 590  $\text{cm}^{-1}$  位置有峰存在, 1 369  $\text{cm}^{-1}$  对应于石墨烯类材料的 D 谱带, 代表无序的  $\text{sp}^3$  碳结构; 1 590  $\text{cm}^{-1}$  对应于石墨烯类材料的 G 谱带, 代表有序的  $\text{sp}^2$  类石墨晶体结构。D 峰和 G 峰的强度比 ( $I_D/I_G-1$ ) 表明 GO 是氧化引起的缺陷<sup>[27]</sup>。因此, 进一步证实了砂表面有 GO 涂层。

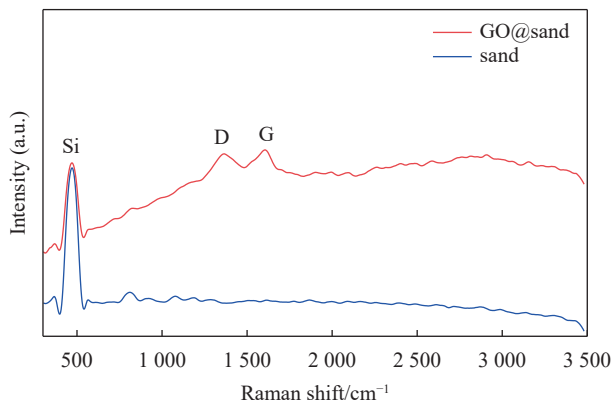


图 5 标准砂和 10 h-GO@sand 的 Raman 图谱

Fig. 5 Raman plots of standard sand and 10 h-GO@sand

## 2.2 GO@sand 的吸附稳定性

为了测试 GO 在砂表面的吸附效果, 首先将 10 h-GO@sand 分别与去离子水和水泥孔隙溶液混合(图 6(a)), 并用手上下剧烈摇晃瓶子 5 min, 频率为 60 次/min(上下为一次), 以模拟水泥砂浆混合过程, 静置 30 min 后如图 6(b) 所示, 观察到两组溶液仍较清澈, 溶液颜色未发生改变, 下层砂粒的颜色也未发生较大变化, 证明 GO 纳米片牢固地附着在砂表面, 未因去离子水和水泥孔隙溶液浸泡而脱落, 表明砂与 GO 之间存在紧密的结合<sup>[28]</sup>。这种紧密结合不仅证实了砂与 GO 纳米片之间的相互作用, 而且有助于后续实验的顺利进行。因此, 可以确信, 使用这种方法制备的 GO@sand 将在后续实验中展现出优异的性能, 为

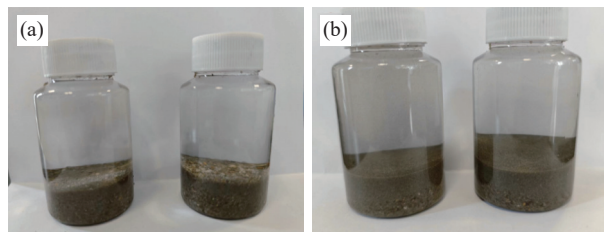


图 6 GO@sand 浸入去离子水(左)和水泥孔隙溶液(右)的照片: (a) 摇晃前; (b) 摇晃后

Fig. 6 Photographs of GO@sand immersed in deionised water (left) and cement pore solution (right): (a) Before shaking; (b) After shaking

进一步研究 GO 在水泥基复合材料中的应用提供了有力支持。

### 2.3 GO@sand 对水泥砂浆流动度的影响

不同 GO 掺量的 GO@sand 改性水泥砂浆的流动度测试结果与流动度的变化情况如图 7 所示。从图中可以看出随着 GO 的掺量增加, 水泥砂浆的流动性呈现先减少后增加的趋势。其中, 基准组即 Z<sub>1</sub> 的水泥砂浆流动度为 195.5 mm, 当 GO 掺量分别为 0.015%、0.024% 和 0.028% 时, Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>、Z<sub>4</sub> 样品的水泥砂浆试件流动度分别为 185.0 mm、176.0 mm、182.5 mm, 相比于 Z<sub>1</sub> 基准组而言, Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>、Z<sub>4</sub> 样品的水泥砂浆流动度分别下降了 5.4%、10.0%、6.6%。这种现象出现的原因是分散良好的 GO 纳米片具有约 2 600 m<sup>2</sup>/g 的高比表面积, 需要大量的游离水才能润湿其表面<sup>[29]</sup>, 使得参与水泥水化的自由水减少, 且砂表面 GO 的包覆促进了砂与水泥浆体之间的粘结, 进而降低流动性效果, 而试件 Z<sub>4</sub> 的流动度又有所提高, 这可能是由于 15 h 的搅拌使 GO 与砂中结合水的氢键结合数量更多, 结合更为牢固, 大量的氢键阻止了 GO 在混合过程中从砂颗粒上脱离, 因此试件 Z<sub>4</sub> 基质中的游离 GO 减少了团聚, 使游离的纳米片截留的水量降到了最低, 使得流动性相对较好<sup>[13]</sup>。

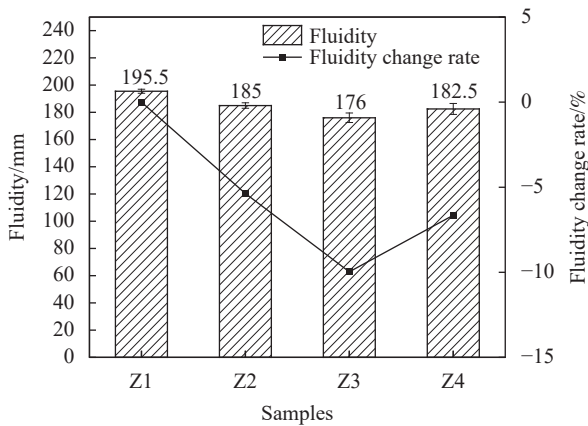


图 7 包覆在砂表面的 GO 对水泥砂浆的流动度的影响

Fig. 7 Effect of GO coated on the sand on the fluidity of cement mortars

### 2.4 GO@sand 对水泥砂浆力学性能的影响

不同 GO 掺量的 GO@sand 改性水泥砂浆的 3 d 和 28 d 龄期时的抗折抗压强度测试结果如表 4 所示。可以观察到随着 GO 的掺量增加, 水泥砂浆的 3 d 和 28 d 龄期时的抗折抗压强度均呈现先增加后减少的趋势, 并且 GO@sand 的水泥砂浆都比基准组强度高, 说明 GO@sand 对水泥砂浆的抗折抗压强度的提高都有帮助, 特别是对早期强度的提升。与未掺入 GO 的基准组对照试件 Z<sub>1</sub> 相比, 试件 Z<sub>3</sub>(GO 掺量为 0.024%) 3 d 龄期时的抗压强度从 34.7 MPa 增至 45.5 MPa, 增幅达 31.12%, 28 d 抗压强度进一步增至 47.5 MPa, 较基准组提升 11.76%。抗折强度呈现大致相同的增长趋势, 3 d 和 28 d 龄期分别提高了 23.21% 和 17.65%, 试件的抗折和抗压强度表现最佳, 这表明砂表面吸附适量的 GO 能有效提升水泥砂浆的力学性能。而出现这种趋势的原因是 GO 在界面区域的包覆作用, 有助于形成花状晶体, 促进砂与浆体的紧密结合<sup>[28]</sup>, 实现孔结构的密实化, 抑制后期裂缝扩展, 从而提升整体机械强度。同时, GO 的模板效应促进了水泥水化产物形成规则结构, 增强了结构的致密性。然而, 当 GO 掺量增至 0.028% 时, 结构强度出现下降, 可能原因是过量 GO 片的团聚和堆叠, 导致粘结力减弱, 强度有所下降。

表 5 详细列出了本研究的 GO@sand 改性水泥砂浆与现有其他文献报道的 GO 增强水泥砂浆 28 d 抗折抗压强度的最佳结果比较分析, 可以表明, 本研究可以实现 GO 在较小掺量下达到或者超过其他文献中报道的 28 d 最佳抗折抗压强度。在水泥砂浆中加入 GO 传统方式一般是通过先将分散剂与 GO 混合, 使 GO 均匀分散后再加入水泥和砂中拌合<sup>[25,30]</sup> 或者使用官能团改性的方法使 GO 在混合过程中保持良好的分散状态<sup>[31,32]</sup>。但是它们都存在一些问题难以解决, 如成本问题、定量问题、吸附性问题、和操作复杂问题等<sup>[33]</sup>, 而本文避免了使用其他分散材料引起的复杂系统,

表 4 GO@sand 对水泥砂浆抗折抗压强度影响

Table 4 Effect of GO@sand on flexural and compressive strength of cement mortar

Sample	Flexural strength (MPa)/growth rate (%)		Compressive strength (MPa)/growth rate (%)	
	3 d	28 d	3 d	28 d
Z <sub>1</sub>	5.6/0	6.8/0	34.7/0	42.5/0
Z <sub>2</sub>	6.7/19.64	7.8/14.71	41.7/20.21	43.7/2.82
Z <sub>3</sub>	6.9/23.21	8/17.65	45.5/31.12	47.5/11.76
Z <sub>4</sub>	6.6/17.86	7.3/7.35	45.4/30.84	46.2/8.71

操作简单, 成本较低, 而且可以使 GO 在水泥基材料中进一步分散, 从 ITZ 层面解决水泥基材料的强度和耐久性等问题, 说明了本文的 GO@sand 改性水泥砂浆的方法可以使 GO 的作用得到充分发挥。

表 5 GO 改性砂浆 28 d 抗压抗折强度的文献比较分析

Table 5 Comparative literature analysis of 28 d compressive and flexural strength of GO modified mortar

Ref.	Change rate of		Change rate of flexural strength/%
	GO/%	compressive strength/%	
28 d			
This word	0.024	11.76	17.65
[14]	0.03	3.2	19.4
[34]	0.06	14.04	9.2
[35]	0.05	18	17
[36]	0.04	7.15	4.69
[37]	0.08	13.6	11.61
[38]	0.04	3.33	/

## 2.5 GO@sand 对水泥砂浆抗硫酸盐侵蚀性能的影响

不同 GO 掺量的 GO@sand 改性水泥砂浆试件在经过硫酸钠溶液侵蚀 60 d、120 d 和 180 d 后的抗折抗压强度耐蚀系数如图 8 所示。结果表明, 随着浸泡时间的增加, 所有试件的抗折抗压强度耐蚀系数均有所下降。其中, 从图 8(a) 和图 8(b)

中的基准组 Z<sub>1</sub> 与 GO@sand 的水泥砂浆试件 Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>、Z<sub>4</sub> 对比得知, 在测试的 3 个龄期中, GO@sand 的水泥砂浆试件的抗折抗压强度耐蚀系数始终高于基准组, 表明它们的耐腐蚀性能更好。结果表明, 在水泥砂浆中将砂替换成 GO@sand 有利于其耐硫酸盐腐蚀性能, 这主要是由于 GO 牢牢吸附在砂的表面, 掺入水泥砂浆搅拌后, GO 存在于水泥与砂之间的 ITZ 区域, 而 GO 可以促进水泥水化, 并且发挥模板效应, 使 C-S-H 在 GO 表面有规律的生长, 进而在 ITZ 区域形成了更为致密的微观结构<sup>[21]</sup>, 从而减少了硫酸盐溶液在水泥砂浆中的侵蚀量, 提高了其耐久性。除此之外, 从图 8(a) 还可以看出 Z<sub>3</sub> 试件在 60 d、120 d、180 d 的抗折强度耐蚀系数分别为 98.56%、92.32%、78.6%, 均比其它组要高; 同样地, 在图 8(b) 中也能观察 Z<sub>3</sub> 试件抗折耐蚀系数更佳, 甚至在 60 d 时比基准组高出了 12.64%。进一步证实了砂吸附适量的砂可以使水泥砂浆试件的耐久性得到大幅度提高。而经过 120 d 和 180 d 的硫酸盐侵蚀后, 所有试件的抗折抗压强度耐蚀系数进一步下降, 这主要是在硫酸钠溶液的长期浸泡下, 水化产物逐渐与硫酸根离子反应, 反应形成的膨胀性物质在逐渐增加, 进而使得水泥砂浆内部产生了更多连通的孔隙所致。

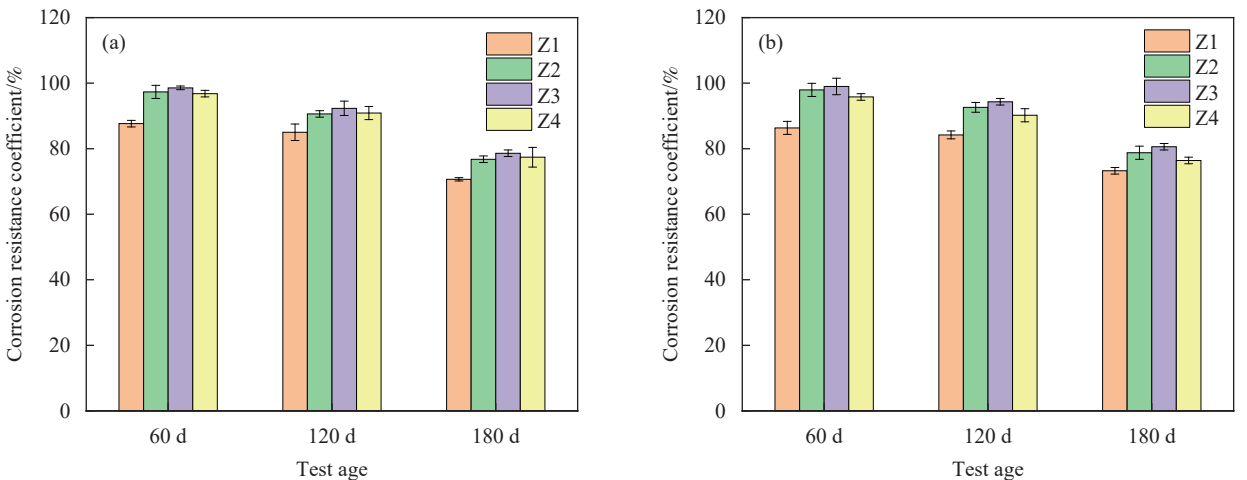


图 8 不同 GO 掺量的 GO@sand 改性水泥砂浆试件的抗压强度 (a) 和抗折强度 (b) 耐蚀系数

Fig. 8 Compressive strength (a) and flexural strength (b) corrosion resistance coefficients of GO@sand modified cement mortar specimens with different GO dosages

## 2.6 GO@sand 对水泥砂浆抗渗性能的影响

图 9 展示了不同 GO 掺量的 GO@sand 改性水泥砂浆抗渗压力及抗渗压力比。可知, 随着 GO

掺量的增加, 水泥砂浆的抗渗压力和抗渗压力比先是上升, 随后出现下降。其中, 试件 Z<sub>3</sub> 展现出最高的抗渗压力 1.2 MPa 和抗渗压力比 240%, 相



比于基准组  $Z_1$  的抗渗压力 (0.5 MPa) 提高了 140%。而  $Z_2$  和  $Z_4$  的试件抗渗压力虽低于  $Z_3$ , 但相比于基准组都有较大提升。这一现象表明, 向水泥基材料中添加 GO@sand, 能有效提升其抗渗性能, 这种性能提升主要归功于 GO 在砂表面的吸附作用, 它不仅促进了水泥的水化过程, 改善了材料的内部孔结构, 减小了 ITZ 的厚度, 还在水泥基材料的微裂缝中调控了水化产物的形貌。同时, 作为纳米材料, GO 有效地填充了砂浆间的孔隙, 显著提高了整体结构的密实度。

### 2.7 GO@sand 改性的水泥砂浆的微观形貌及结构

图 10 展示了  $Z_1$  和  $Z_3$  的 28 d 断面 SEM 图像, 从图 10(c) 可以观察到  $Z_3$  砂浆的非裂纹区域呈现出更为致密的结构特征, 而图 10(a) 看起来更加松散, 呈棉状。 $Z_1$  和  $Z_3$  的裂缝也有明显区别,  $Z_1$ (图 10(a)、10(b)) 的裂缝是直通的, 只看到一个主裂缝, 相较于  $Z_1$  基准组,  $Z_3$  的微裂纹边缘更为粗糙, 并且出现更多的细小裂缝分支, 几个较窄

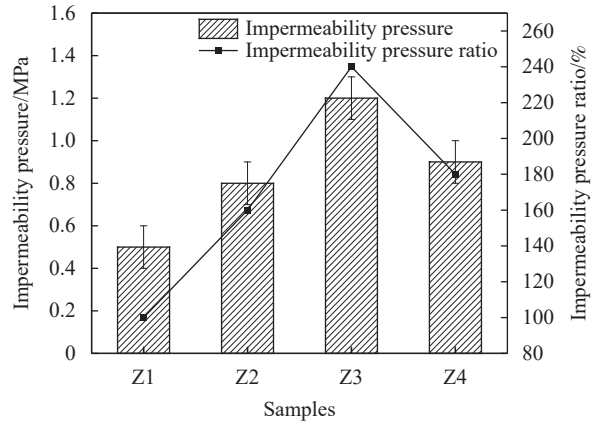


图9 不同 GO 掺量的 GO@sand 改性水泥砂浆的抗渗压力和抗渗压力比  
Fig. 9 Seepage pressure and seepage pressure ratio of GO@sand modified cement mortar with different GO dosages

的裂纹甚至在微米和亚微米尺度, 更粗糙的裂纹边缘以及更多的细小裂缝分支可以转化为更高的强度, 这表明 GO@sand 在调节裂纹扩展和控制裂纹宽度方面具有优势。此外, 在  $Z_3$  的 ITZ 区域

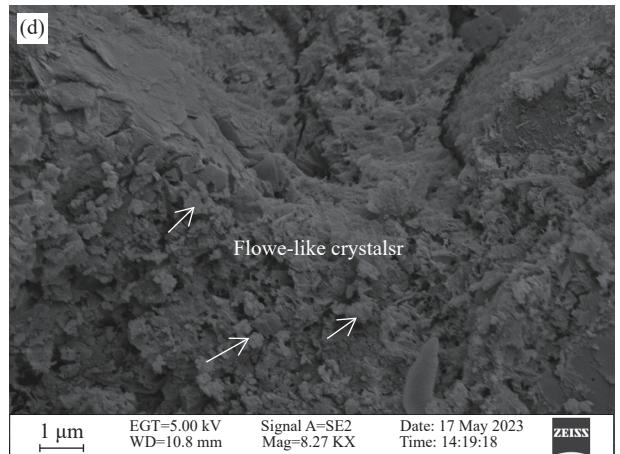
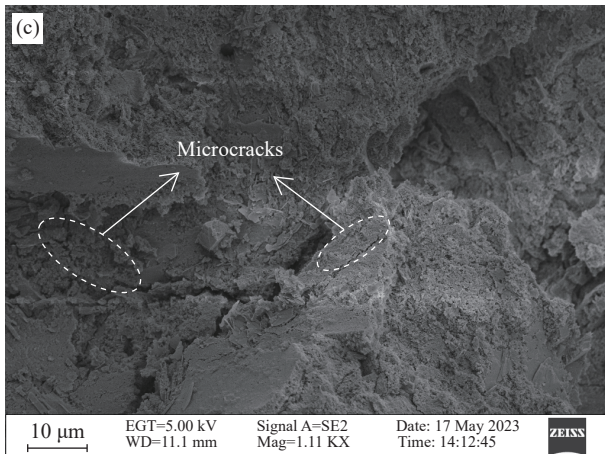
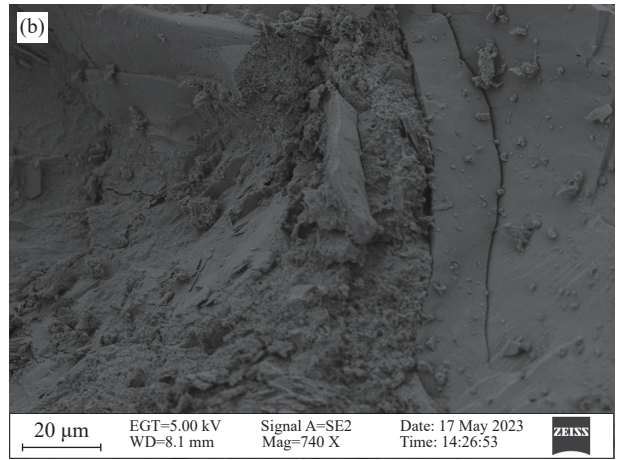
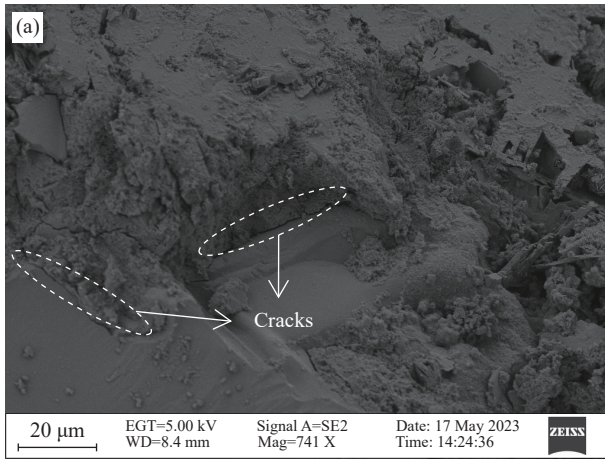


图 10 砂浆样品  $Z_1$ (a)、(b) 和  $Z_3$ (c)、(d) 的 SEM 图像

Fig. 10 SEM images of mortar samples  $Z_1$  ((a), (b)) and  $Z_3$  ((c), (d))

中可以观察到大量萌芽的花状晶体,如图 10(d) 箭头所示,这是由于 GO 的“模板效应”<sup>[29]</sup>使水化产物更倾向于有规律的排列,从而形成交联的 GO 纳米片,花状晶体在试块断裂时可以吸收大量裂纹扩展的断裂能量,并且抑制微裂纹的扩展,因为微裂纹被迫围绕 GO 倾斜和扭曲,而不是直接断裂。这些现象都解释了 GO@sand 改性的水泥砂浆拥有更高的机械强度和耐久性。

图 11 展示了不同 GO 掺量的 GO@sand 改性水泥砂浆的 XRD 图谱。在 XRD 图谱中可以观察到不同水泥水化产物的衍射峰,通过基准组 Z<sub>1</sub> 与 GO@sand 改性水泥砂浆 Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>、Z<sub>4</sub> 对比得知,GO 的掺入未产生新的衍射峰,所有水化产物的吸收峰位置相同,形状相似,这表明 GO@sand 不会改变水泥水化产物的物相和晶体结构,只存在部分水泥水化产物在强度和数量上的区别。通过将掺加了 GO@sand 的 Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>、Z<sub>4</sub> 与基准组相比,可以明显发现一些晶体衍射峰(例如 18°和 45°处对应的 Ca(OH)<sub>2</sub> 和 27°处对应的 SiO<sub>2</sub>) 的强度增加,说明了 GO@sand 表面的 GO 加速了水泥水化的进程,促使水化产物的生成<sup>[39]</sup>,这是因为 GO 表面富含氧官能团,为水泥水化提供了催化作用,这些官能团不仅作为成核位点,加速了水泥水化产物的形成,还增加了水泥浆体中离子的迁移率,加强了 Ca<sup>2+</sup>与水泥颗粒的相互作用,从而促进了 C-S-H 凝胶的成核和生长,并且 GO 的含氧官能团还为水分子和水泥颗粒提供了吸附位点,构建了水分子和水泥颗粒之间的水库与运输通道,有效提升了水化速率<sup>[33]</sup>。但是,GO 牢牢地包覆在

砂粒表面,导致 GO 分散到水泥浆中的数量较少,所以 GO 大部分存在于 ITZ 区域,导致水化产物在 ITZ 区域的含量增加,而水泥浆中的水化产物含量几乎没有差异<sup>[21]</sup>。因此,综合上述结论可以得出,砂粒表面的 GO 可以加速 ITZ 区域的水泥水化进程,并且提高水化产物含量,从而改善 ITZ 产生更致密的微观组织,这进一步解释了 GO@sand 改性水泥砂浆有更好的机械强度和耐久性。

### 3 结论

通过控制将砂在 GO 溶液中的搅拌时间制备了不同吸附量的 GO 包覆的砂,研究了 GO@sand 对水泥砂浆性能的影响,具有以下结论:

(1) GO 纳米片可以牢牢地吸附在砂粒表面,并且随着搅拌时间的增加,GO 的吸附量呈现出先增加后稳定的趋势,当搅拌时长为 12 h 时,吸附量达到最大值 0.093 mg/g;

(2) 与基准试件相比,GO@sand 的掺入会对水泥砂浆的流动性造成一定程度的负面影响,但是对其力学性能和耐久性能都有较大提升。特别是当 GO 掺量达到 0.024 wt% 时,水泥砂浆的 3 d 抗压强度和抗折强度分别提高了 31.12% 和 23.21%,28 d 抗压强度和抗折强度分别提升了 11.76% 和 17.65%;砂浆抗渗压力提高了 140%,抗硫酸盐侵蚀性能也有较大提升。这表明在砂粒表面吸附适量的 GO 能够显著增强水泥砂浆的性能;

(3) 通过微观结构分析,水泥砂浆的力学性能和耐久性能的提升归因于 GO 对 ITZ 区域微观结构的改善,GO 纳米片加速了 ITZ 区域的水泥水化进程、提高水化产物含量,增强 ITZ 的密实度,抑制微裂纹的扩展,从而增强水泥砂浆的力学性能和耐久性能。

本研究 GO@sand 改性水泥砂浆的方法在强度和耐久性增强效率方面高于先前报的 GO 分散方法,避免了使用其他分散材料引起的复杂系统,操作简单,成本较低,并且可以使 GO 在水泥基材料中进一步分散,从 ITZ 层面解决水泥基材料的强度和耐久性问题,凸显了 GO@sand 对 ITZ 纳米工程的有效性,可推广到其他水泥基材料。

### 参考文献:

- [1] 李少飞,魏智强,乔宏霞,等. 纳米氧化石墨烯与聚合物改性水泥基复合材料性能研究进展 [J]. 材料导报, 2024: 1-22.

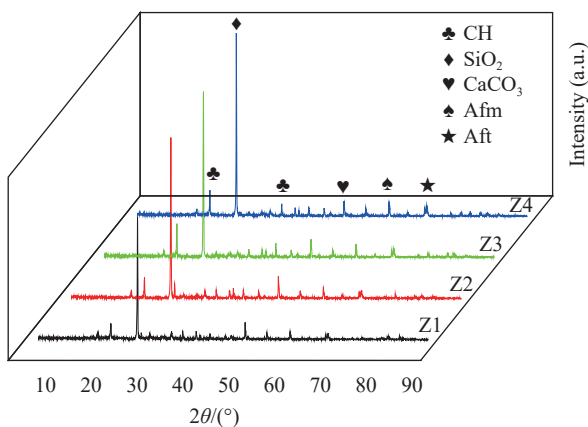


图 11 不同 GO 掺量的 GO@sand 改性水泥砂浆养护 28 d 后的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD patterns of GO@sand-modified cement mortars with different GO dosages after 28 d curing

- LI Shaofei, WEI Zhiqiang, QIAO Hongxia, et al. Research progress on properties of polymer cement-based composites modified by nano-graphene oxide[J]. *Materials Review*, 2024: 1-22(in Chinese).
- [2] Tam VWY, Gao XF, Tam CM. Microstructural analysis of recycled aggregate concrete produced from two-stage mixing approach[J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(6): 1195-1203.
- [3] Kucharczyková B, Keřšner Z, Pospíchal O, et al. The porous aggregate pre-soaking in relation to the freeze-thaw resistance of lightweight aggregate concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 30: 761-766.
- [4] Shen D, Feng Z, Zhu P, et al. Effect of pre-wetted lightweight aggregates on residual stress development and stress relaxation in restrained concrete ring specimens[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 258: 119151.
- [5] Lyu K, Sun B, Liu X, et al. Evaluation of the ITZ modification efficiency via aggregate surface coating with nano SiO<sub>2</sub> (NS) and its influence on properties[J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2022, 17: e01488.
- [6] 王宝民, 姜瑞双, 赵汝英. 石墨烯的分散性及石墨烯水泥基复合材料的研究进展 [J]. *混凝土*, 2016, (12): 68-72+75.  
WANG Baomin, JIANG Ruishuang, ZHAO Ruying. Research progress of the dispersibility of graphene and graphene cement-based composite materials[J]. *Concrete*, 2016, (12): 68-72+75(in Chinese).
- [7] 高飞, 田宝振, 张晔, 等. 石墨烯掺配水泥材料及其应用研究进展 [J]. *山东化工*, 2024, 53(2): 127-130,133.  
GAO Fei, TIAN Baozhen, ZHANG Ye, et al. Progress of graphene blended cement materials and its application[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2024, 53(2): 127-130,133(in Chinese).
- [8] Wei X-X, Pei C, Zhu J-H. Towards the large-scale application of graphene-modified cement-based composites: A comprehensive review[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 421: 135632.
- [9] Mukherjee K, Rajender A, Samanta AK. A review on the fresh properties, mechanical and durability performance of graphene-based cement composites[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2023. In Press.
- [10] 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作用机制 [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 nanoflakes on cementitious composites[J]. *Library Theory and Practice*, 2014, 31(3): 644-652(in Chinese).
- [11] 张婷婷, 王荣政, 孔祥清, 等. 石墨烯及其衍生物对水泥基复合材料性能的影响研究进展 [J]. *混凝土与水泥制品*, 2022, (11): 30-34.  
ZHANG Tingting, WANG Rongzheng, KONG Xiangqing, et al. Research progress on the effect of graphene and its derivatives on the properties of cementitious composites[J]. *China Concrete and Cement Products*, 2022, (11): 30-34(in Chinese).
- [12] 张瑞君, 陈国良, 宋春草, 等. 氧化石墨烯对再生砂超高性能混凝土力学及抗氯离子渗透性能的影响 [J]. *无机盐工业*, 2023: 1-9.  
ZHANG Ruijun, CHEN Guoliang, SONG Chuncao, et al. Influence of graphene oxide on the mechanical and chloride ion penetration resistance of ultra-high performance concrete with recycled sand[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2023: 1-9(in Chinese).
- [13] Nguyen HD, 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.
- [14] 袁小亚, 杨雅玲, 周超, 等. 氧化石墨烯改性水泥砂浆浆力学性能及微观机理研究 [J]. *重庆交通大学学报 (自然科学版)*, 2017, 36(12): 36-42.  
YUAN Xiaoya, YANG Yaling, ZHOU Chao, et al. Mechanical properties and micro-mechanism of graphene oxide modified cement mortar[J]. *Journal of Chongqing Jiaotong University(Natural Sciences)*, 2017, 36(12): 36-42(in Chinese).
- [15] 袁小亚, 高军, 王远贵, 等. 氧化石墨烯分散方式及其对水泥砂浆浆力学性能的影响 [J]. *混凝土与水泥制品*, 2020, (8): 18-22,26.  
YUAN Xiaoya, GAO Jun, WANG Yuanguai, et al. Dispersion mode of graphene oxide and its effect on mechanical properties of cement mortar[J]. *China Concrete and Cement Products*, 2020, (8): 18-22,26(in Chinese).
- [16] 全国水泥标准化技术委员会. 水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法)[J]. 2021.  
National Technical Committee for Cement Standardisation. Test method of cement mortar strength(ISO method)[J]. 2021(in Chinese).
- [17] 全国水泥制品标准化技术委员会. 混凝土外加剂匀质性试验方法 [J]. 2012.  
National Technical Committee for the Standardisation of Cement Products. Methods for testing uniformity of concrete admixture[J]. 2012(in Chinese).
- [18] 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准 [J]. 2009.  
Standard for test methods of long-term performance and durability of ordinary concrete [J]. 2009(in Chinese).
- [19] 建筑砂浆基本性能试验方法标准 [J]. 2009.  
Standard for test method of basic properties of construction mortar [J]. 2009(in Chinese).
- [20] Lu D, Shi X, Zhong J. Nano-engineering the interfacial transition zone in cement composites with graphene ox-

- ide[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 356: 129284.
- [21] Jiao L, Seow JYR, Skinner WS, et al. Metal-organic frameworks: Structures and functional applications[J]. *Materials Today*, 2019, 27: 43-68.
- [22] 朱振亚, 王磊, 姜家良, 等. 纳米 SiO<sub>2</sub>-氧化石墨烯/聚偏氟乙烯杂化膜的制备及特性 [J]. *复合材料学报*, 2018, 35(4): 785-792.
- Zhenya Zhu, Lei Wang, Jialiang Jiang, et al. Preparation and properties of nano SiO<sub>2</sub>-GO/polyvinylidene fluoride hybrid membrane[J]. *Library Theory and Practice*, 2018, 35(4): 785-792(in Chinese).
- [23] 袁小亚, 曾俊杰, 牛佳伟, 等. 不同减水剂对氧化石墨烯掺配水泥胶砂力学性能及微观结构的影响 [J]. *功能材料*, 2018, 49(10): 10184-10189.
- YUAN Xiaoya, ZENG Junjie, NIU Jiawei, et al. Effect of different water-reducing agents on mechanical properties and microstructure of graphite oxide-blended cement mortar[J]. *Journal of Functional Materials*, 2018, 49(10): 10184-10189(in Chinese).
- [24] 谢晓丹. 氧化石墨烯表面吸附态 Pb(II) 在碱性环境中解吸附特征研究 [D]. 2020.
- Xie Xiaodan, Desorption of Adsorbed Pb(II) on Graphene Oxide under Alkaline Conditions[D]. 2020. (in Chinese).
- [25] Hasanzadeh B, Liu F, Sun Z. Monitoring hydration of UH-PC and conventional paste by quantitative analysis on Raman patterns[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 114: 208-214.
- [26] Ferrari AC, Basko DM. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene[J]. *NATURE NANOTECHNOLOGY*, 2013, 8(4): 235-246.
- [27] Lu D, Shi X, Wong HS, et al. Graphene coated sand for smart cement composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 346: 128313.
- [28] Birenboim M, Nadvir R, Alatawna A, et al. Reinforcement and workability aspects of graphene-oxide-reinforced cement nanocomposites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 161: 68-76.
- [29] 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 Su-rong, LI Xin, LIN Wei-yi, 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).
- [30] Wang M, Yao H, Wang R, et al. Chemically functionalized graphene oxide as the additive for cement-matrix composite with enhanced fluidity and toughness[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 150: 150-156.
- [31] Wang M, Yao H. Comparison Study on the Adsorption Behavior of Chemically Functionalized Graphene Oxide and Graphene Oxide on Cement[J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2020, 13(15): 3274.
- [32] 王月, 赵思毅, 俞佩瑶. 氧化石墨烯及其分散方法对水泥基材料微观结构和力学性能的影响研究进展 [J]. *功能材料*, 2024, 55(3): 3023-3034.
- WANG Yue, ZHAO Siyi, YU Peiyao. Progress in research on the effect of graphene oxide and its dispersion method on the microstructure and mechanical properties of cement-based materials[J]. *Journal of Functional Materials*, 2024, 55(3): 3023-3034(in Chinese).
- [33] 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 Yuanguai, 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).
- [34] 刘文娟. 氧化石墨烯改性混凝土的制备及力学性能和抗冻性能的研究 [J]. *功能材料*, 2022, 53(8): 8159-8164.
- LIU Wenjuan. Preparation of graphene oxide modified concrete and research on mechanical properties and freezing resistance[J]. *Journal of Functional Materials*, 2022, 53(8): 8159-8164(in Chinese).
- [35] 王奕璇, 柴军瑞, 曹靖, 等. 多层氧化石墨烯-水泥基复合材料的力学性能与微观结构 [J]. *应用力学学报*, 2020, 37(2): 860-865, 948.
- WANG Yixuan, CHAI Junrui, CAO Jing, et al. Mechanical properties and microstructure of multilayer graphene oxide-cement composites[J]. *Chinese Journal of Applied Mechanics*, 2020, 37(2): 860-865, 948(in Chinese).
- [36] 袁小亚, 蒲云东, 桂尊曜, 等. 羟基化石墨烯对粉煤灰-水泥基复合材料性能的影响 [J]. *材料导报*, 2023: 1-17.
- YUAN Xiaoya, PU Yundong, GUI Zunyao, et al. Effect of Hydroxylated Graphene on Properties of Fly Ash-cement Matrix Composites[J]. *Materials Reports*, 2023: 1-17.
- [37] Huang K, Jing H, Gao Y, et al. Study on the properties of graphene oxide reinforced cement-based materials at high temperature[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 421: 135704.
- [38] Prasuna B, Ravella DP. Durability assessment of high-performance concretes containing graphene oxide[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 60: 526-533(in Chinese).
- [39] 齐孟. 木质素磺酸钠分散水性石墨烯及其对水泥基材料的性能研究 [D]. 2023.
- Qi Meng. Study on Waterborne Graphene Dispersed by Sodium Lignosulfonate and its Performance on Cement-based Materials [D]. 2023(in Chinese).