

用于水泥增强应用的功能化氧化石墨烯提高界面结合强度和可靠性

弗洛雷斯·埃莫西约, 莱蒂西亚·索博列夫

所属单位: 英国纳米工程系

摘要: 纳米材料与水泥复合材料的粘结强度差, 不可避免地导致加固失效。在这里, 我们展示了一种用于制造功能化GO (FGO) 的新型功能化方法, 该方法能够与水泥水化产物形成高度可靠的共价键, 从而可用作水泥复合材料的有效增强剂。随着FGO的增强, 水泥与骨料之间的粘结强度显著提高了21倍以上。制造的FGO还展示了许多重要特征, 包括在水泥浆中的高可靠性、良好的分散性以及水泥水化产物的高效结构细化。随着FGO的加入, 水泥砂浆样品的早期强度和极限强度提高了40%。这些结果使轻型结构的快速脱模和制造成为可能, 在实际应用中在提高生产率、节约成本和减少二氧化碳排放方面显示出强大的优势。

关键词: 界面结合强度; 氧化石墨烯; 水泥加固

Improved Interfacial Bonding Strength and Reliability of Functionalized Graphene Oxide for Cement Reinforcement Application

Flores Hermosillo, Leticia Sobolev

Affiliation: Department of Nano Engineering, UK

Abstract: Poor bonding strength between nanomaterials and cement composites inevitably led to the failure of reinforcement. Here, we demonstrate a novel functionalization method for the fabrication of functionalized GO (FGO) which is capable of forming highly reliable covalent bonds with cement hydration products and thereby can be used as an efficient reinforcing agent for cement composites. The bonding strength between cement and aggregates was significantly improved more than 21 times with the reinforcement of FGO. The fabricated FGO also demonstrated many important features, including high reliability in cement pastes, good dispersability, and efficient structural refinement of cement hydration products. With the incorporation of FGO, cement mortar samples demonstrated up to 40% increased early and ultimate strength. Such results make the fast demolding and manufacture of light constructions become highly possible, which show strong advantages on improving productivity, saving cost, and reducing CO₂ emissions in practical applications.

Keywords: Interfacial bonding strength; graphene oxide; cement reinforcement

引言:

纳米技术改变了我们控制物质世界的愿景、期望和能力。纳米科学的发展也可以对建筑材料领域产生重大影响。硅酸盐水泥作为人类消耗的最大商品之一, 显然是具有巨大潜力但尚未完全发掘的产品。更好地理解设计纳米级水泥基材料的复杂结构, 肯定会产生更坚固、更耐用的新一代混凝土, 具有所需的应力应变行为, 并且可能会采用新引入的全系列“智能”混凝土。

水泥复合材料的纳米工程正在成为现代土木工程领域一个迅速兴起的研究领域。利用纳米材料优异的物理和化学性能, 定制水泥纳米结构以获得卓越的机械性能和长期可靠性成为可能。例如, 纳米材料的大表面积使其成为有效的外加剂, 只需极少的添加量即可明显改变水泥复合材料的纳米结构。一些具有高化学活性的纳米粒子作为水泥水化产物的核, 从而提高水泥水化度。例如, 胶体二氧化硅(CS)表示由具有羟基化表面的无定

形 SiO₂ 核心组成的小颗粒, 不溶于水。颗粒的大小可以在 1 到 500 nm 之间变化, 因此它们足够小以保持悬浮在流体介质中而不会沉降。比表面积、尺寸和尺寸分布等参数可以通过合成技术进行控制。由于纳米尺寸的 CS 颗粒具有高比表面积, 它们构成了一种高反应性的硅质材料。然而, 尚未确定在纳米二氧化硅存在下水泥的更快水化是由于其溶解时的化学反应性(火山灰活性)还是由于相当大的表面活性。高强度纳米材料被用作纳米填料, 以致密和增强水泥水化产物的纳米结构。

尽管水泥复合材料的纳米工程具有显着的优点, 但最终的增强性能很大程度上取决于纳米材料与水泥复合材料之间的粘合性能。骨料和水泥水化产物之间的界面过渡区(ITZ)通常被认为是混凝土材料的薄弱环节, 因为它们具有高孔隙率。纳米材料有望作为支架来支撑 ITZ 的结构。然而, 纳米材料与水泥复合材料的结合强度较弱, 不可避免地导致混凝土结构变形时增强材料的脱落问题, 极大地限制了增强性能。因此, 提高所应用纳米材料的界面结合强度变得非常重要。

以前的研究已经进行了许多尝试来改变纳米材料的物理和化学结构, 以提高其与水泥复合材料的粘合性能。例如, 碳纳米管(CNTs)经过强酸和氧化剂处理, 可以改善其表面粗糙度, 增加与水泥水化产物的结合面积。然而, 这样的处理会给碳纳米管体引入结构缺陷并牺牲其出色的机械性能。氧化石墨烯(GO)具有大量的氧官能团, 由于其强静电引力, 能够与水泥水化产物(水合硅酸钙(C-S-H))形成紧密结合。然而, GO 的这些氧官能团在水泥浆体的强碱性环境中变得高度不稳定, 可以迅速从 GO 表面去除, 从而失去与 C-S-H 的化学键。二氧化硅纳米粒子和玻璃纳米纤维可与氢氧化钙反应生成水泥水化产物, 加速水泥复合材料的早期强度发展。然而, 由于化学反应的消耗, 它们对水泥最终强度的影响有限。

在这里, 我们解决了上述问题, 并展示了一种新的功能化方法来制备功能化 GO (FGO) 纳米片, 该纳米片能够与水泥水化产物形成高度可靠的共价键, 从而可用作水泥复合材料的有效增强剂。FGO 的功能层由 APTES 和无定形二氧化硅组成, 保护 GO 基面免受强碱性环境的还原, 并参与水泥水化过程, 形成牢固可靠的粘结。与普通水泥相比, 通过 FGO 的增强, ITZ 处的粘结强度显著提高了 21 倍以上。制造的 FGO 还展示了许多重要特征, 包括在水泥浆中的高可靠性、良好的分散性以及水泥水化产物的高效结构细化。随着 FGO 的加入, 水泥砂浆样品的早期强度和极限强度提高了 40%。因此, 所报

道的方法和所得的 FGO 为纳米工程水泥复合材料在实际应用中提供了一种有效且可扩展的解决方案, 并且可以很容易地应用于现代土木工程领域中更轻、更强的结构的快速脱模和制造。

材料与方法

FGO 增强水泥砂浆的制备

GO 是由天然石墨片通过改进的 Hummers 方法合成的。在 GO 上沉积功能层的溶液由原硅酸四乙酯 (TEOS) (50mg/mL)、(3-氨基丙基) 三乙氧基硅烷 (APTES) (10mg/mL)、N-(3-二甲基氨基丙基)-N-乙基碳二亚胺盐酸盐 (EDC) 组成 (0.6 mg/mL)、N-羟基琥珀酰亚胺 (NHS) (0.2 mg/mL)、乙醇和水。将混合物在室温范围搅拌 6 小时。表面功能化后, 通过反复洗涤和离心来清洁 FGO 悬浮液。纯化的 FGO 悬浮液的浓度为 6 mg/mL。FGO 增强水泥砂浆是通过混合 160 克波特兰水泥 (CEM I 42, 5 N)、480 克尺寸在 1-5 毫米范围内的标准砂、不同量的 FGO 悬浮液 (0.02、0.04、0.08、0.15 和 0.3 wt%) 和水 (水的总量包括来自 FGO 悬浮液的水和额外添加的水, 水灰比保持在 0.5)。FGO 在砂浆中的重量百分比定义为 GO 在 FGO 中的重量除以水泥的重量。本文还制备了参考水泥砂浆样品 (没有任何增强材料) 和 GO 百分比为 0.05 wt% 和 0.15 wt% 的 GO 增强水泥砂浆样品作为比较。在每种情况下, 制备和测试五个样品以进行平行测定和减少误差。使用高速混凝土搅拌机 (1000 rpm 下 5 分钟) 混合水泥砂浆糊。将混合后的糊状物转移到尺寸为 160 mm × 40 mm × 40 mm 的标准模具中, 并通过振动去泡。浇注 24 h 后, 硬化砂浆试样脱模并转移到湿度为 100% 的标准湿度室中, 在室温下进一步硬化。

表征

作者使用透射电子显微镜和扫描电子显微镜检查 GO 和 FGO 的形态。傅里叶变换红外光谱和 X 射线光电子能谱用于识别 FGO 的表面功能化和 GO 的还原。采用热重分析研究 FGO 中无定形二氧化硅的质量比。采用扫描电镜对水泥界面和砂浆截面的微观结构进行表征。FGO 的厚度通过原子力显微镜表征。FGO 和 GO 的分散性通过紫外可见光谱表征, 扫描波长范围为 200 至 700 nm。

通过使用剪切测试仪测量剪切强度。为了制备剪切测试样品, 玻璃基板上预先涂有 FGO 纳米片, 然后通过模板将固定尺寸为 5mm × 5mm × 2mm 的新鲜混合水泥浆沉积在 FGO 涂层玻璃基板上。作者还制作了两个对照案例, 包括参考 (没有任何增强层的普通水泥浆) 和 GO (GO 纳米片作为增强层) 以进行比较。对于每种情况,

制备并测试了三个样品。所有测试样品均在湿度为 100% 的环境中水合硬化。对于剪切强度测试, 通过剪切刀片以 5 mm/min 的移动速度从侧面推动样品直至与玻璃基板完全分离。软件记录剪切强度曲线。

结果与讨论

GO 纳米片的表面通过以氨基为末端的硅烷偶联剂 (APTES) 进行功能化, 并涂有无定形二氧化硅。GO 表面的这些功能层可以保护 GO 基面免受强碱性环境的还原, 并参与水泥水化过程, 形成牢固可靠的结合。例如, 来自 APTES 功能层的带正电荷的氨基充当保护基团, 与 GO 的氧基形成共价键。它可以显着减弱 GO 的酸性羧基与水泥水化产生的氢氧化钙之间的反应。疏水性无定形二氧化硅外层还充当绝缘层, 将内部 GO 层与强碱性环境隔开。同时, APTES 中的游离硅烷基团和 FGO 表面的无定形二氧化硅层都可以通过火山灰反应参与水泥水化过程, 促进水化产物的快速形成。因此, C-S-H 和 GO 基面之间的共价键可以通过功能层形成。此外, FGO 的折叠表面为水合产物在增强材料周围生长提供了大量的成核点, 这有助于提高物理粘合强度。

FTIR 光谱支持 FGO 表面上无定形二氧化硅和氨基官能团的存在。功能化后, FGO 光谱 1085 cm^{-1} 和 1578 cm^{-1} 处出现的峰分别代表 Si-O-Si 和 N-H 基团的弯曲振动, 是硅烷偶联剂的特征峰。连同官能化后 1730 cm^{-1} 处羧基的消失, 我们可以得出结论, GO 薄片的羧基被 APTES 成功改性。SEM 图像显示原始 GO 纳米片的平均尺寸约为 10 μm 。功能化后, GO 的结构从 2D 纳米片变为 3D 折叠纳米片, 平均尺寸减小到 7 μm 。这种特殊的 3D 结构有利于增加 FGO 与 C-S-H 之间的接触面积, 从而有助于解决混凝土结构变形过程中纳米材料的脱落问题。TEM 分析显示 GO 在功能化后从原来的半透明表面到完全的深色有明显的颜色变化, 表明无定形二氧化硅层的成功涂层。二氧化硅层呈现出均匀连续的结构, 没有任何小碎屑, 表明二氧化硅层和 FGO 表面之间有很强的联系。没有 APTES 功能层的对照组在功能化后显示出多孔二氧化硅涂层, 证明 APTES 的共价键对二氧化硅功能层的均匀性起关键作用。二氧化硅层完全覆盖 GO 表面对于提高 FGO 在水泥浆中的可靠性至关重要。通过 TGA 测量计算出 FGO 中二氧化硅的含量约为 22%。

为了说明 FGO 纳米片的可靠性和增强效果, 作者设计了一种按比例放大的 ITZ 结构, 包括玻璃基板 (骨料) 层、增强层和水合水泥层。在玻璃基板上预涂 FGO 纳米片, 然后将新鲜混合的固定尺寸为 5mm \times 5mm \times 2mm 的水泥浆沉积在 FGO 涂层的玻璃基板上。还制作了两个对

照样品, 包括参考 (没有任何增强层) 和 GO 样品 (GO 纳米片作为增强层) 用于比较。所有三个样品均在湿度为 100% 的环境中水化和硬化。

水化一天后, 我们注意到硬化水泥浆体附近的 GO 膜有明显的颜色变化, 从金棕色 (位置 A) 变为黑色 (位置 B), 边界清晰。FTIR 和 XPS 分析表示与位置 A (0.43) 相比, 代表位置 B 中 GO 的不同氧官能团的所有特征峰消失, 同时 O/C 比 (0.27) 大大降低。这意味着在水泥水化过程中, 附近水泥块的 GO 减少了。这样的结果与之前的研究结果一致, 即 GO 表面的氧基团在强碱性环境中高度不稳定, 很容易被去除。水泥水化过程早期氧官能团的损失极大地削弱了 GO 与水泥水化产物之间的长期化学相互作用, 从而限制了 GO 的补强性能。不同的是, 在 FGO 样品中未检测到明显的颜色变化。由于来自 APTES 的氨基对氧基团的官能化, FGO 石墨烯层的任何化学变化都可以从 N/C 比的变化中反映出来。XPS 光谱从位置 C 和 D 显示出相似的 N/C 比 (0.12), 表明 FGO 在碱性环境中的稳定性大大提高。FGO 的良好可靠性归因于 APTES 对氧基团的保护以及疏水二氧化硅层的完全覆盖。根据 XPS 和 FTIR 光谱, 靠近水泥块的 FGO (位置 D) 也呈现出显着增加的 Si-OH 基团和 Si-O-Si 基团的强度比 ($I(\text{Si-OH})/I(\text{Si-O-Si})$) 与位置 C 相比, 表明 FGO 的功能层参与了 C-S-H 的形成。

本文进行剪切试验以评估不同样品在水化 7 天后的界面粘合强度。我们发现 FGO 样品显示出最高的界面结合强度 ($796 \pm 105 \text{ KPa}$)。它比参考 ($37 \pm 19 \text{ KPa}$) 高 21 倍以上, 并且比 GO 样品 ($455 \pm 47 \text{ KPa}$) 高出 75%。水泥接触面的微观结构分析表明, 粘合强度的显著提高主要归因于 FGO 和水泥块之间的界面粘合力增加。注意到在与玻璃基板分离后, 水泥接触面的大部分区域都被 FGO 覆盖, 而在 GO 样品中这种情况要少得多。FGO 与水泥表面之间的紧密结合归因于 APTES 形成的强化学键。此外, 发现不同样品界面处的孔径按顺序减小: 参考 > GO 样品 > FGO 样品, 显示出显着改善的水合度存在 FGO 的水泥接触面。作者还发现, 在所有三个样品中鉴定出的针状晶体 (钙矾石) 在 FGO 样品中的数量和尺寸均显着降低, 表明掺入 FGO 对水泥水化产物具有有效的细化效果。

与上述按比例放大的 ITZ 结构不同, 纳米材料在水泥复合材料中的整体增强性能也受到其分布情况的强烈影响。纳米材料在水泥中的分散性差不仅减少了它们的增强面积, 而且形成了大的团聚体, 使水泥水化产物隔离, 限制了水化水泥的强度发展。因此, FGO 纳米片能

能够在新鲜水泥浆中形成均匀分散体是非常必要的。由于水泥的复杂颗粒组成,很难直接观察水泥浆中纳米材料的分散状态。相反,FGO的分散性研究是在模拟孔隙溶液中的,该溶液由大多数普通波特兰水泥混凝土类型中常见的化学物质组成。结果表明,由于功能层的保护,FGO在模拟孔溶液中保持均匀的分散性,没有检测到任何团聚。FGO在模拟孔溶液中的粒径保持在与原始FGO纳米片相同的范围内。作为比较,GO纳米片在接触模拟孔溶液的液体表面时立即形成大簇。GO纳米片的粒径从约10 μm显著增加至超过100 μm。GO团簇在模拟孔溶液中的形成是由于钙离子的强凝聚作用,能够迅速取代GO与周围水分子之间原有的氢键,形成稳定的配合物。FGO在富Ca²⁺环境中良好的分散性使纳米片在水泥浆体中均匀分散,有利于提高水泥电机的机械强度。

为了研究增强效果,将重量百分比从0.02到0.3 wt%的FGO添加到水泥砂浆中。养护7天后分别测量砂浆的抗弯强度和抗压强度,并与标准参考和GO增强砂浆样品进行比较。作者发现FGO增强水泥砂浆的抗弯和抗压强度随着FGO重量百分比的增加而显著增加。当FGO的添加量达到0.3 wt%时,水泥砂浆的抗弯强度(8.5 MPa)和抗压强度(50.4 MPa)的提高最大,分别比标准参考提高了25%和47%。至于GO强化,它给出了与FGO完全不同的结果。GO/水泥砂浆的机械强度随着GO重量百分比的增加而降低。对于0.15 wt% GO/水泥砂浆,其抗弯和抗压强度分别比标准参考降低了约24%和16%。这样的结果与GO纳米片在Ca(OH)₂溶液中的不良分散性能一致。作者还发现FGO的增强效果在早期和最终水泥砂浆的强度。在1到28天的不同养护天数后,测量了0.15 wt% FGO增强的水泥砂浆的抗弯和抗压强度。可以发现,养护1天后水泥砂浆的抗弯和抗压强度分别比标准提高了49%和35%,对水泥水化有明显的加速作用。对于极限强度(28天后),0.15 wt% FGO增强水泥砂浆的抗弯和抗压强度分别提高了约24%和32%。这些结果表明FGO对水泥砂浆的早期强度和极限强度都有很强的增强作用。

结论

在这项研究中,FGO被开发为一种用于水泥砂浆的新型纳米增强剂。与许多其他增强材料相比,FGO纳米片显示出巨大的优势,包括与C-S-H的强物理和化学键合、在富含Ca²⁺的环境中良好的分散性和高可靠性以及细化水泥水化结构的能力。通过加入FGO显著提高了ITZ粘合强度,快速脱模和制造更轻、更薄的结构变得

非常可能,这在商品需求较低且昂贵的运输成本降低的许多应用中具有主要的竞争优势。节约水泥消耗也有利于减少二氧化碳排放。

参考文献:

- [1] Chen, J.J.; Ng, P.L.; Kwan, A.K.H.; Li, L.G. Lowering Cement Content in Mortar by Adding Superfine Zeolite as Cement Replacement and Optimizing Mixture Proportions. *J. Clean. Prod.* 2019, 210, 66 – 76.
- [2] Lavado, J.; Bogas, J.; de Brito, J.; Hawreen, A. Fresh Properties of Recycled Aggregate Concrete. *Constr. Build. Mater.* 2020, 233, 117322.
- [3] Jiménez-Quero, V.G.; León-Martínez, F.M.; Montes-García, P.; Gaona-Tiburcio, C.; Chacón-Nava, J.G. Influence of Sugar-Cane Bagasse Ash and Fly Ash on the Rheological Behavior of Cement Pastes and Mortars. *Constr. Build. Mater.* 2013, 40, 691 – 701.
- [4] Krishnan, S.; Kanaujia, S.K.; Mithia, S.; Bishnoi, S. Hydration Kinetics and Mechanisms of Carbonates from Stone Wastes in Ternary Blends with Calcined Clay. *Constr. Build. Mater.* 2018, 164, 265 – 274.
- [5] Saha, A.K.; Sarker, P.K. Sustainable Use of Ferronickel Slag Fine Aggregate and Fly Ash in Structural Concrete: Mechanical Properties and Leaching Study. *J. Clean. Prod.* 2017, 162, 438 – 448.
- [6] Scrivener, K.; Martirena, F.; Bishnoi, S.; Maity, S. Calcined Clay Limestone Cements (LC3). *Cem. Concr. Res.* 2018, 114, 49 – 56.
- [7] Krishnan, S.; Bishnoi, S. Understanding the Hydration of Dolomite in Cementitious Systems with Reactive Aluminosilicates Such as Calcined Clay. *Cem. Concr. Res.* 2018, 108, 116 – 128.
- [8] Wang, Y.; Shui, Z.; Wang, L.; Gao, X.; Huang, Y.; Song, Q.; Liu, K. Alumina-Rich Pozzolan Modification on Portland-Limestone Cement Concrete: Hydration Kinetics, Formation of Hydrates and Long-Term Performance Evolution. *Constr. Build. Mater.* 2020, 258, 119712.
- [9] Kim, H.; Lee, C.H.; Ann, K.Y. Feasibility of Ferronickel Slag Powder for Cementitious Binder in Concrete Mix. *Constr. Build. Mater.* 2019, 207, 693 – 705.
- [10] Okoronkwo, M.U.; Glasser, F.P. Stability of Strätlingite in the CASH System. *Mater. Struct.* 2016, 49, 4305 – 4318.