

氧化石墨烯改性混凝土综述

蒲盛朋 龙科 牟星明 杜海洋 于宇轩
重庆科技学院 建筑工程学院 重庆 401331

摘要: 氧化石墨烯改性混凝土是一种新型的混凝土材料, 其具有优异的力学性能和耐久性能。关于氧化石墨烯改性混凝土的研究进展, 重点综述了氧化石墨烯混凝土的力学性能、微观影响、耐热抗冻性能、碳化再生骨料的物理性能以及抗氯离子渗透性能等研究进展; 归纳了 Hummer 制备氧化石墨烯的方法; 研究表明, 氧化石墨烯可以显著提高混凝土的耐久性能和力学性能, 此外混凝土微观结构排列方式更加紧密, 进而提高混凝土的整体性能。然而, 氧化石墨烯改性混凝土的制备工艺和成本仍然是一个挑战, 需要进一步研究和改进。

关键词: 氧化石墨烯; 混凝土; 力学性能; 微观结构; 研究进展

A Review of Graphene Oxide Modified Concrete

Shengpeng Pu Ke Long Xingming Mou Haiyang Du Yuxuan Yu

School of Architecture and Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331

Abstract: Graphene oxide modified concrete is a new type of concrete material with excellent mechanical and durability properties. This paper reviews the research progress of graphene oxide modified concrete, focusing on the mechanical properties, microstructure, thermal and freeze-thaw resistance, physical properties of carbonized recycled aggregate, and chloride ion permeability. The Hummer method for preparing graphene oxide is summarized. The research shows that graphene oxide can significantly improve the mechanical and durability properties of concrete, as well as improve the microstructure characteristics of concrete, thereby enhancing the overall performance of concrete. However, the preparation process and cost of graphene oxide modified concrete remain a challenge and require further research and improvement.

Keywords: Graphene oxide, concrete; Mechanical properties; Microstructure; Research progress

混凝土作为建筑材料领域应用最广泛的材料, 一直以来都是建筑中不可或缺的一部分, 混凝土是以水泥、石子为基础的大众建筑材料, 广泛应用于工业和民用建筑、桥梁、道路等方面。然而混凝土容易开裂和变形, 在极端天气条件下容易损坏。高性能混凝土的需求越来越大。近几年, 纳米材料科学发展十分迅猛, 国内外许多学者将纳米材料, 如纳米 SiO₂、纳米 CaCO₃、纳米 TiO₂ 以及碳纳米管 (CNT)^[1]、当做外添加剂加入混凝土中探索其对混凝土的力学性能、微观形态、耐久性、水泥水化过程的影响。氧化石墨烯 (Graphene oxide, GO) 是目前最火热的纳米材料之一^[2], 研究表明它在水溶液中具有更好的分散能力^[1]。GO 能改善水泥水化产物的排列方式和微观结构, 进而大幅度提升混凝土材料的各项性能。

一、氧化石墨烯及其制备方法

GO 是由石墨氧化制备石墨烯的中间产物, 其结构与石墨烯大体相同, 且较容易被分散制备, 所以在某种程度上, GO 已成为替代石墨烯的最佳选择^[3]。GO 是由在 C-C 原子之间的 SP² 混合结构形成的单个原子层组成 (厚度仅为 0.34 nm), 是一种单层二维褶皱晶体材料, 排列成蜂

窝状, 具有多个含氧官能团, 如羟基, 羧基, 羰基, 环氧基等, 因此具有两性分子的特性^[3]。

目前 GO 的制备方法主要有 Brodie 法、Stan-denmaier 法和 Hummers 法三种^[1], 研究发现 Hummer 法制备 GO 安全性最高, 而且制备时间较短, 因此是目前主流的 GO 制备方法

把 2 g 硝酸钠粉 NaNO₃ 和 2 g 的石墨混合搅拌, 并加入 5℃ 的 60ml 浓硫酸 H₂SO₄ 中; 在 60 min 内, 分次缓慢加入 10 g KMnO₄ 然后在 5℃ 时继续搅拌 2h, 移至集热式恒温磁力搅拌器内, 打开加热开关并设置机器温度为 35℃, 然后在 35℃ 条件下搅拌 6h。之后加入 100ml 去离子水, 磁力搅拌机温度调至 40℃ 缓慢滴加 15ml 的过氧化氢 H₂O₂ 待烧杯内的溶液变成金黄色片层状悬浮液后终止搅拌, 离心低温干燥得到 GO 粉末。

二、GO 混凝土水化产物

周学军等^[4-6] 研究发现改性混凝土的水化反应得到了促进, 水化产物尺寸逐渐变小, 但 GO 不会使结构产生新的水化产物, 只会促进生成更加规则的结晶化合物, 同时, GO 凭借小尺寸效应和高的比表面能, 使改性混凝土的致

密性提高,孔隙率下降,能够有效阻止微裂缝的生成,从而提高混凝土的强度^[5]。GO 可以吸附胶凝材料颗粒和水,提供水化反应的生长点,同时,其可以减缓裂缝扩展。刘文娟等^[7]也证实了随着 GO 的掺杂,混凝土的水化难度降低,水化反应速率增加,混凝土颗粒连接更加紧密。当 GO 的含量为 0.10% (质量分数) 时,坍落度和孔隙率达到了最低值。

三、力学性能

徐义洪等^[8-9]研究发现 GO 的掺入能有效改善水泥净浆的早期力学性能,使水泥净浆的抗压强度与抗折强度显著提高,掺 0.03%GO 的水泥浆体的 7d 抗折强度较普通水泥浆体提高 22.71%,抗压强度提高 22.71%。龄期在 28d 时,抗压强度有较大的提高,其中掺量为 0.07%和 0.09%的混凝土抗压强度提高幅度分别为 30.64%和 27.98%。GO 的加入会加速水泥的进一步水化,并且对水泥水化产物的形成具有促进作用,即形成了更多的水泥结晶产物,这些结晶产物填充了水泥石内部的各种孔隙,使水泥石内部结构更加致密,从而提升了水泥石的抗压强度^[10]。然而随着 GO 掺杂量的升高,改性混凝土的抗压强度和抗折强度均表现出先升高后降低的趋势^[5]。

四、耐热性和抗冻性

GO 可以调节水泥水化产物的结构,夯实其微观结构,且经高温热处理后氧化石墨烯不变性,GO 混凝土耐热机制保持不变,经高温热处理后 C-S-H 凝胶虽然发生脱水分解,但是这种交联结构依旧存在^[11],未能使养护石墨烯形成的特殊结构失效,且这种结构大量存在于试样内部,因此试样的力学性能以及力学稳定性得以大幅度提升。刘文娟等^[12-13]通过质量损失率和相对动弹性模量表征了 GO 改性混凝土的抗冻性能,得知 GO 的掺入改善了混凝土的抗冻性能,随着 GO 的掺入,改性混凝土的抗冻性能逐渐提升并达到最大值。

五、GO 对混凝土的微观影响

未掺杂 GO 的混凝土疏松不密实,混凝土微观结构的孔隙较多,水化产物排列不整齐,水化产物差异较大,掺入 GO 后,水化反应的速度加快,氢氧化钙晶体相互之间的接触更加紧密。曾纪军^[9,14]等发现 GO 混凝土的表面较为平整,水化更充分,孔隙率大幅度减少且孔洞大小明显变小,大量的片状晶体出现,骨料与浆体混合更加紧密,裂纹明显减少,水泥浆体紧沿着粗骨料周围附着。SEM 微

观测试显示结构规整有序、更加致密。

六、GO 存在的缺点以及解决办法

适量的氧化石墨烯(GO)可促进水泥水化反应,提高密实度。然而,过量掺入 GO 则会降低水化反应速度,使尺寸较大的晶体聚集后难以均匀生长,并且会导致 GO 团聚现象,从而阻碍水泥的水化反应。因此随着 GO 掺量的增加,水泥净浆流动度逐渐降低。当 GO 掺量提高至 0.03% 时,水泥净浆流动度从 245mm 下降至 160mm^[15]。高浓度的 GO 会限制水泥净浆的流动性。但是,付文堂等^[3]发现,聚羧酸高效减水剂可以解决高浓度 GO 掺入时水泥净浆流动性下降问题。GO 还可以改善微观晶体排列方式及连接方式,使结构更加致密。进而增强水泥水化的结构,减少内部孔隙,有效抑制氯离子的侵入,从而提高水泥基材料的耐久性。

七、结论

1.氧化石墨烯混凝土的各项力学性能有一定提升,如抗压强度、抗折强度、耐久性、耐热性和抗冻性,在将纳米材料充分融入建筑工程材料进程中,对高性能混凝土做出突出贡献。

2.氧化石墨烯的掺入对混凝土能使水化反应更迅速,但没产生新的水化产物,颗粒连接更加密实,混凝土强度提高。

3.过量氧化石墨烯的掺入降低了混凝土的流动性,可以添加聚羧酸高效减水剂解决流动性降低的问题。

4.虽然目前已经开展对氧化石墨烯改性混凝土的大量研究,但目前氧化石墨烯还罕见运用到工程实际,有待各位学者深入探索。

参考文献:

[1]程志海,杨森,袁小亚. 石墨烯及其衍生物掺配水泥基材料研究进展[J]. 复合材料学报, 2021, 38(2): 339-360.

[2]杨延锋. 氧化石墨烯改性水泥基复合材料的路用性能研究[J]. 建材与装饰, 2020, (8): 46-47.

[3]付文堂,范志宏,刘文昌. 氧化石墨烯在水泥基材料中性能研究进展[J]. 智能城市, 2019, 5(21): 149-150.

[4]周学军,咸国栋,王振,等. 氧化石墨烯泡沫混凝土性能及作用机理研究[J]. 山东建筑大学学报, 2022, 37(1): 1-7.

[5]何晓航,韩俊艳. 氧化石墨烯改性混凝土的制备及其性能研究[J]. 功能材料, 2022, 53(7): 7169-7174.

- [6]弓中伟,王颖. 氧化石墨烯掺量及分散性对泡沫混凝土性能的影响研究[J]. 新型建筑材料, 2021, 48(2): 146-149.
- [7]刘文娟,辜琳然,熊欢,等. 氧化石墨烯对混凝土复合材料的增韧效果研究[J]. 功能材料, 2021, 52(12): 12216-12220.
- [8]徐义洪,范颖芳. 氧化石墨烯水泥净浆的力学性能与微观结构的分形特征[J]. 混凝土, 2020, (8): 130-134.
- [9]曾纪军,高占远,阮冬. 氧化石墨烯对混凝土微观结构及力学性能的影响[J]. 功能材料, 2021, 52(12): 12123-12128.
- [10]李加鹏,秦磊,赵鹏,等. 氧化石墨烯混凝土的声发射检测[J]. 无损检测, 2019, 41(8): 6-10, 35.
- [11]郑慧君. 石墨质改性混凝土高温性能的研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(12): 3851-3857.
- [12]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.
- [13]张焯铭,赵腾飞. 掺0.02%氧化石墨烯对高强混凝土性能的影响[J]. 三门峡职业技术学院学报, 2021, 20(2): 144-148.
- [14]何欣,刘长江. 氧化石墨烯在水泥基材料中的应用研究综述[J]. 粉煤灰综合利用, 2020, 34(4): 55-58.
- [15]佟建楠. 氧化石墨烯水泥基材料的力学性能数值分析[J]. 混凝土, 2020, (9): 88-91.
- 基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划“氧化石墨烯改性碳化粗骨料混凝土性能研究”(202211551017)