

# 原料尺寸对氧化石墨烯微观结构及其水泥早强性能的影响

佟钰\*, 崔雅荷, 丁向群, 赵明宇

(沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 沈阳 110168)

**摘要:**为揭示原料尺寸对水泥增强用氧化石墨烯(graphene oxide, GO)结构-性能的影响, 本文以不同粒径的天然鳞片石墨为原料, 通过 Hummers 法制备出氧化石墨烯 GO, 采用扫描电镜、X 射线衍射、拉曼光谱、红外光谱等技术手段对氧化石墨烯的微观结构进行细致表征, 进而考察了原料粒径和氧化石墨烯 GO 掺量对其水泥早强效果的影响。实验结果表明, 随着原料粒径的减小, 氧化石墨烯 GO 产物层间距基本相同, 但氧化程度有所提高, 表面含氧基团增多; 在相同 GO 掺量情况下, 水泥胶砂试块的 3d 抗压、抗折强度随原料粒径的减小均呈先增后减的趋势, 原料粒径为 13 $\mu\text{m}$  时 GO 产物对水泥早期力学强度的改善效果最佳; 在原料粒径同为 13 $\mu\text{m}$  的情况下, 水泥胶砂试块的 3d 力学强度随 GO 掺量的提高而有所增大, 在 GO 掺量为 0.05% 左右时抗压、抗折强度提升幅度分别为 8.85% 和 6.34%, 效果较为显著, 但 GO 掺量继续增大反而导致水泥胶砂强度下降。

**关键词:**氧化石墨烯; 粒径; 微观结构; 水泥; 强度

**DOI:**10.48014/pcms.20230424001

**引用格式:**佟钰, 崔雅荷, 丁向群, 等. 原料尺寸对氧化石墨烯微观结构及其水泥早强性能的影响[J]. 中国材料科学进展, 2023, 2(3): 57-64.

## 0 引言

自 2004 年英国学者 K. S. Novoselov、A. K. Geim 等发布创新性发现以来<sup>[1]</sup>, 石墨烯(Graphene)以其独特的二维片层结构和优异理化性能迅速成为诸多领域的研究热点。作为石墨烯的重要结构衍生物之一, 氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)同样具有近乎理想的二维纳米结构, 尽管其力学性质、导热/导电能力等略低于石墨烯, 但烯片表面富含的羟基(-OH)、羧基(-COOH)、环氧基(-O-)等亲水基团可显著改善纳米粒子的水分散能力, 避免颗粒团聚<sup>[2]</sup>, 进一步拓展了石墨烯类二维纳米结构的应用空间。

在水泥混凝土领域, 氧化石墨烯 GO 对水泥基复合材料的性能提升作用主要表现在力学性能和

耐久性方面<sup>[3,4]</sup>, 近年研究成果如 P. K. Akarsh 等同时引入 0.15% GO 和 7% 硅灰后, 混凝土的抗压强度从 50MPa 提高到 77MPa, 相应抗折强度也达到 8.0MPa<sup>[5]</sup>; 曾纪军等研究了氧化石墨烯掺量对混凝土立方体强度的影响规律, 发现 GO 掺量为 0.07% 时混凝土的抗压和劈裂抗拉强度分别提高了 30.64% 和 29.71%<sup>[6]</sup>; C. J. Liu 等实验表明 GO 可使钢筋混凝土的抗压、抗折和劈裂抗拉强度分别提高 20.1%、29.5% 和 26.2%, 同时抗氯离子渗透能力和抗冻融循环能力也有明显提升<sup>[7]</sup>; L. B. Yu 等则探讨了 GO 对钢筋混凝土过渡区厚度及断裂韧性的影响<sup>[8]</sup>。

通常认为, 氧化石墨烯 GO 对水泥混凝土的性能提升作用源自纳米粒子对内部孔隙的有效充填, 可提高基体密实度, 特别是减少有害孔含量<sup>[6,7,9]</sup>;

\* 通讯作者 Corresponding author: 佟钰, tong\_yu123@hotmail.com

收稿日期: 2023-04-24; 录用日期: 2023-06-12; 发表日期: 2023-09-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(52278266)资助

或者与水化形成的氢氧化钙发生作用,在消耗低强度的氢氧化钙晶相的同时,增加水化硅酸钙和钙矾石的数量并诱发依附生长效应,促进形成三维空间网络,改善水泥基材料的强度和耐久性<sup>[2,7,9,10]</sup>。由此推断,氧化石墨烯 GO 的粒子尺寸对其水泥增强效应有较大影响,但目前的相关研究较少,仅有何琼、邓海采用 Hummers 法制备氧化石墨烯 GO,进而通过球磨时间量化控制 GO 纳米片的尺寸,当掺杂 0.25%、球磨 16h 制得尺寸范围 80~184nm 的 GO 纳米片,对应复合材料的抗折、抗压强度分别提高 47.56% 和 38.52%,原因在于小尺寸 GO 更有利于水泥内部规则有序水化物的形成,进而构建相互交联的晶体网络,改变复合材料微观结构,提高其宏观强度<sup>[10]</sup>。

为解析氧化石墨烯 GO 制备及应用过程中的尺寸效应、优化水泥增强用 GO 的结构与性能,本文以不同粒径的鳞片石墨颗粒为原料,采用 Hummers 法制备氧化石墨烯 GO,考察分析原料尺寸对氧化石墨烯 GO 微观结构及相应氧化石墨烯 GO 改性水泥早期力学性能的影响规律和作用机制,目标为水泥混凝土增强增韧用 GO 产品的研发推广和性能升级提供理论指导和技术支持。

## 1 实验

### 1.1 实验原材料

氧化石墨烯 GO 制备:天然鳞片石墨,黑色固体

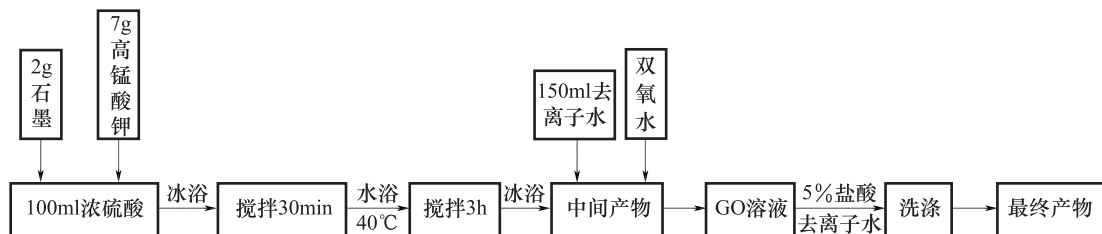


图 1 GO 制备流程图

Fig. 1 Flow chart for the preparation of GO

### 1.3 水泥基复合材料的制备与性能测试

氧化石墨烯 GO 置于去离子水中持续超声 4h,形成均匀稳定的 GO 水分散液,其中 GO 质量浓度控制为 1mg/mL。将 P. O 42.5 普通硅酸盐水泥和

粉末,细度等级(最大粒径)分别为 200 目(75 $\mu$ m)、500 目(28 $\mu$ m)、1000 目(13 $\mu$ m)和 5000 目(2.5 $\mu$ m),产地黑龙江鹤岗;浓硫酸、无水乙醇、高锰酸钾、过氧化氢,均为分析纯化学试剂,购自国药集团化学试剂有限公司;实验用水为自制去离子水。

水泥胶砂试块制备:水泥,强度等级 42.5 的普通硅酸盐水泥(P. O 42.5),购自山东山水水泥集团有限公司;标准砂,符合 ISO 标准,厦门艾思欧标准砂有限公司生产;水,自来水。

### 1.2 氧化石墨烯 GO 的制备

当下常用的氧化石墨烯 GO 制备方法主要有三种,即: Hummers 法、Brodie 法、Staudenmaier 法。其中 Hummers 法的操作简单、污染小、安全性高等,是目前应用最为广泛的 GO 制备方法。

本实验选择 Hummers 法制备氧化石墨烯 GO,具体步骤是:量取 100ml 浓硫酸于烧杯中,在冰水浴条件下 20min 内依次缓慢加入 2g 石墨和 7g 高锰酸钾,添加完毕后溶液呈墨绿色;继续在冰水浴中搅拌 30min 后,转入 40℃ 恒温水浴中持续搅拌、反应 3h;反应完成后,再次置于冰水浴环境中,加入 150ml 去离子水,此时体系颜色由墨绿色变为棕红色并产生气泡,接着缓慢滴加双氧水,至颜色变为亮黄色。产物在离心机上进行固液分离,用 3wt% 稀盐酸洗涤五次,再用去离子水反复洗涤,直至产物上层清液的 pH 值降至 7 左右。最后将产物放入 80℃ 烘箱中干燥 48h,得到 GO 样品。制备流程图如图 1 所示。

ISO 标准砂按质量比 1:3 称量、预拌后,在持续搅拌情况下,依次加入其余拌合用水和 GO 水分散液,控制总体水灰比为 0.5。继续搅拌至完全均匀,将搅拌好的砂浆混合物注入尺寸为 40×40×160(mm)的长方体试模中,每组 3 块,经振捣密实后刮去多余

砂浆,置于  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度不低于 90% 的标准条件下养护 24h 后脱模,浸入相同温度的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  饱和水溶液中继续养护至测试龄期。水泥胶砂试块的抗折、抗压强度测试在万能试验机上完成,横梁下降速度控制为  $1\text{mm}/\text{min}$ 。

#### 1.4 微观结构表征

采用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM, 日本日立)表征氧化石墨烯 GO 的表面形貌。采用 Nexus870 型傅里叶红外光谱仪(FTIR, 美国尼高力公司)表征 GO 的表面基团。采用 INVIA REFLEX 型拉曼光谱仪(Raman, 雷尼绍公司)对制备样品的分子结构特征进行分析。采用 XRD-700 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本岛津公司)对材料的结晶性、石墨相的转变和样品的层间距进行测试分析。

## 2 结果与讨论

Hummers 法制备氧化石墨烯 GO 是在浓硫酸环境中使石墨粉末与高锰酸钾发生氧化反应,目的在石墨片层表面特别是边缘位置引入大量羧酸基、酚羟基、环氧基等含氧基团,产物因此表现出良好的表面极性特征,可在水中形成稳定、均匀的 GO 水分散液<sup>[2]</sup>。本文主要讨论原料尺寸对氧化石墨烯 GO 产物微观形貌及水泥增强性能的影响。

### 2.1 原料尺寸对氧化石墨烯 GO 微观结构的影响

实验中,先后采用扫描电子显微镜 SEM、拉曼光谱 RAMAN、X 射线衍射 XRD、傅里叶红外光谱 IR 等技术手段对不同粒径石墨原料所得 GO 产物的微观结构进行了表征和分析。

#### 2.1.1 扫描电子显微镜(SEM)

图 2 为用不同粒径石墨原料所制备出 GO 样品的 SEM 形貌,图中标尺长度均为  $1\mu\text{m}$ 。由图可以发现,  $75\mu\text{m}$  原料所得样品的表面出现明显褶皱,表明化学处理过程,尤其是硫酸插层改变了石墨颗粒原始的平整片层结构,碳层被破坏性地氧化并产生缺陷,同时也代表  $sp^3$  杂化碳和含氧官能团嵌入导致石墨烯片层从原料颗粒表面逐渐剥离,轻柔易蠕曲的二维纳米片层结构导致原石墨样品表面光滑

度消失;随着原料尺寸减小,样品表面的褶皱呈增多趋势,尺度上(长度、宽度)则明显减小,暗示着产物氧化程度逐渐增大,氧化石墨烯片层结构也更为轻薄。

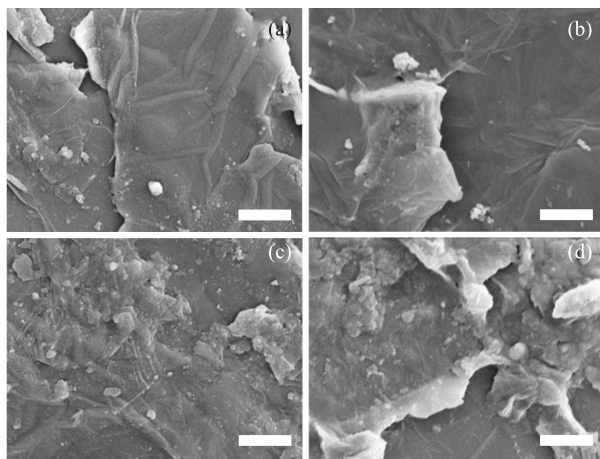


图 2 原料尺寸对 GO 产物微观形貌的影响

(a)  $75\mu\text{m}$ ; (b)  $28\mu\text{m}$ ; (c)  $13\mu\text{m}$ ; (d)  $2.5\mu\text{m}$

Fig. 2 Influence of raw material particle size onto the SEM morphology of GO products

(a)  $75\mu\text{m}$ ; (b)  $28\mu\text{m}$ ; (c)  $13\mu\text{m}$ ; (d)  $2.5\mu\text{m}$

#### 2.1.2 拉曼光谱分析(Raman spectrum)

为分析样品的结构缺陷和微晶尺寸,采用拉曼光谱进一步对 GO 产物结构进行表征。图 3 给出了原料粒径对氧化石墨烯产物拉曼光谱的影响,可以看到,实验所得各样品均在  $1340\text{cm}^{-1}$  和  $1590\text{cm}^{-1}$  附近出现显著的特征吸收峰,分别对应氧化石墨烯 GO 片层的 D 模( $1270\text{cm}^{-1} \sim 1450\text{cm}^{-1}$ )和 G 模( $1560\text{cm}^{-1} \sim 1600\text{cm}^{-1}$ ),而对应于 2D 模的  $2660\text{cm}^{-1} \sim 2700\text{cm}^{-1}$  附近的特征吸收峰不明显。通常认为,D 模峰值反映了样品晶体结构的缺陷浓度,G 模峰值则反映样品的结晶程度或者说晶格完整性;2D 峰通常被认为是石墨烯与石墨存在最大区别的特征峰,与片层结构和堆叠方式存在着较大的相关性。图 3 所示 Raman 谱图均出现了明显的 D 峰,同时 2D 峰强度明显下降,说明氧化反应破坏了石墨的堆积顺序,样品的结晶度降低,原因是氧化过程伴随着石墨面内的  $sp^3$  碳原子的形成与  $sp^2$  杂化的减少,破坏了石墨片层的  $sp^2$  杂化结构。

文献资料中也经常采用 RAMAN 光谱 D 模与 G 模的强度比值( $I_D/I_G$ )来评价碳质材料晶格完整

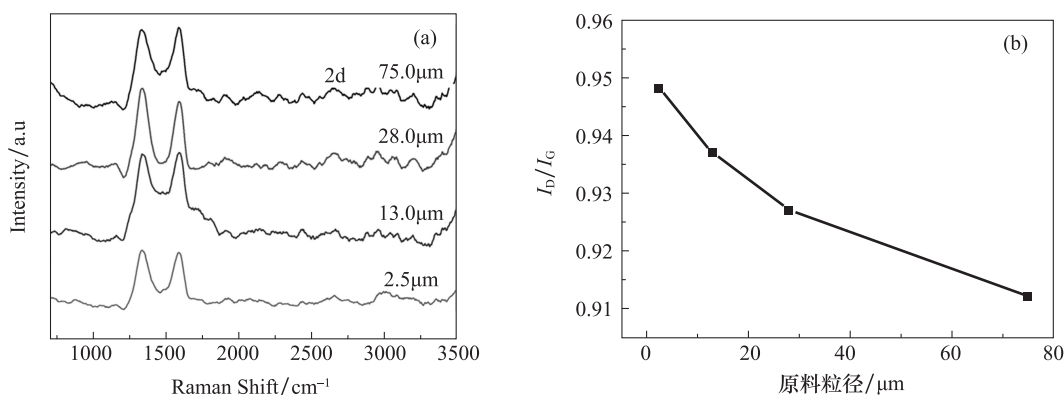


图3 原料尺寸对GO产物拉曼特征的影响

(a) 拉曼光谱; (b)  $I_D/I_G$ 

Fig. 3 Effect of raw material size on the RAMAN characteristics of GO

(a) RAMAN spectra; (b)  $I_D/I_G$ 

度; $I_D/I_G$  值越大,表示样品的石墨化程度越差。本研究中,随着氧化过程的进行,石墨颗粒表面逐渐被含氧集团所覆盖,石墨结晶度受到明显削弱、缺陷浓度增大,因此导致  $I_D/I_G$  值提高。图 3(b)所示为石墨原料细度对所制得的氧化石墨烯 GO 的 Raman 谱图中  $I_D/I_G$  值的影响,可以看到,随着原料尺寸的减小,产物  $I_D/I_G$  值非线性增大,说明原料粒度越细,氧化反应进行得越充分,造成产物的氧化程度越高、片层结构变形越明显。

### 2.1.3 X 射线衍射分析(XRD)

图 4 为不同粒径石墨原料所得 GO 样品的 XRD 曲线,可以看到,各样品均在  $11^\circ$  左右出现了代表氧化石墨的衍射峰  $d_{001}$ 。氧化过程破坏了石墨边缘和表面缺陷上的  $\pi$ - $\pi$  共轭结构,同时削弱了石墨片层间的共轭力,可以认为,样品的层间距主要由碳层两侧含氧基团的浓度所决定;样品在  $2\theta = 11.68^\circ$  出现衍射峰,对应的层间距  $0.67\text{nm}$ ,比石墨晶体 ( $d_{002} = 0.334\text{nm}$ ) 明显增大。另一方面,图 4 分析表明,随石墨原料颗粒粒径的减小,对应氧化石墨烯 ( $001$ ) 晶面的衍射峰强度呈上升趋势,应与对应条件下氧化反应历程更为充分、产物氧化石墨烯更接近理想单层烯片结构有关。

### 2.1.4 红外光谱分析(FTIR)

通过 FTIR 可以对所制备 GO 产物的含氧官能团的种类进行定性分析,结果如图 5 所示,可以看到各样品的谱图峰值位置基本一致。其中,  $3000 \sim$

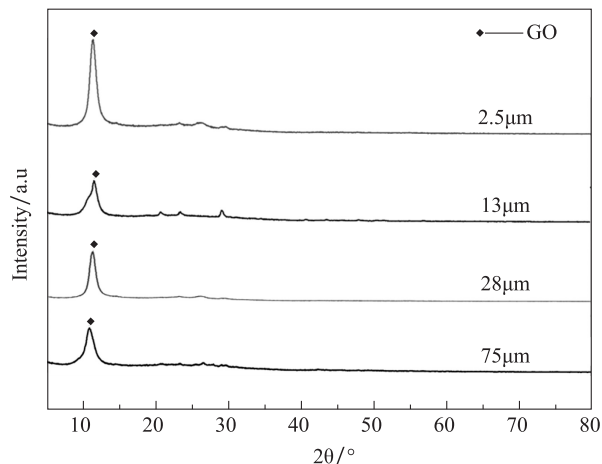


图4 原料尺寸对GO产物X射线衍射特征的影响

Fig. 4 Effect of raw material particle size on the XRD patterns of GO

$3700\text{cm}^{-1}$  区域的较宽吸收峰对应了石墨烯片层表面上的羟基 ( $-\text{OH}$ ) 和吸附水分子的伸缩振动;  $1725\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应的是石墨碳层边缘的羰基 ( $-\text{C}=\text{O}$ ) 的伸缩振动;在  $1594\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应的是羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 的伸缩振动;在  $1400\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应的是碳碳双键 ( $-\text{C}=\text{C}$ ) 的伸缩振动。对比可以发现,随原料粒径的减小,上述对应于羟基、羰基和羧基的 IR 吸收峰均呈增长趋势,碳碳双键对应的特征峰则变化不显著,展现出氧化反应过程在产物中大量引入了含氧极性基团,但对石墨烯片本体二维结构的影响相对较小。



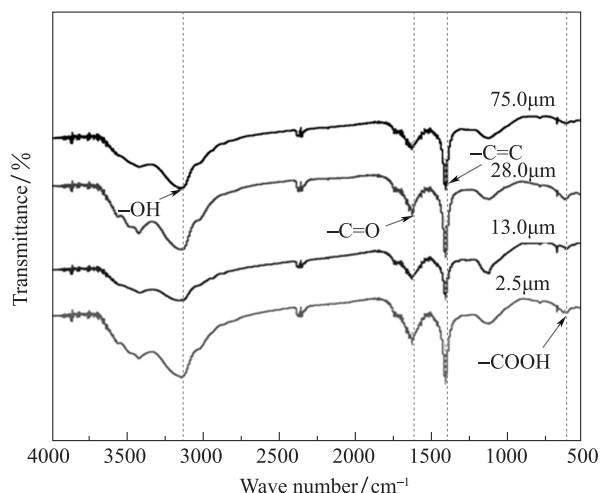


图5 原料尺寸对GO产物红外谱图的影响

Fig. 5 Effect of raw material particle size on the IR patterns of GO

## 2.2 原料尺寸对氧化石墨烯GO改性水泥早期力学性能的影响

微观结构表征与分析表明,原料颗粒尺寸对Hummers法制备氧化石墨烯GO的微观结构有一定影响,具体表现为颗粒粒径越小,氧化反应程度越高,所引入的羟基、羰基和环氧基等含氧基团浓度越大,进而可能对氧化石墨烯的水泥增强性能产生一定影响。

为测试原料尺寸对GO改性水泥砂浆力学强度的影响,实验采用粒径分别为75.0 μm、28.0 μm、13.0 μm、2.5 μm原料石墨颗粒制成的氧化石墨烯GO,按照掺量0.05 wt%加入至标准胶砂试件的制备过程,养护到达3d龄期后测量胶砂试块的抗折、抗压强度,并将其与空白试件(标记为(0))进行对比,结果如图6所示:可以看到,在其他试验条件相同的情况下,随石墨原料粒径的减小,3d龄期的水泥标准胶砂强度表现为先增后减的规律,且均高于未掺石墨烯的空白样品,相比之下抗折强度变化更小更稳定,但抗压强度提升幅度则更大,说明原料粒径对抗压强度影响更为明显。当石墨原料粒径为13 μm,即1000目时,所制得的胶砂试块的抗折、抗压强度最高;原料粒径继续减小,所得试样的抗压、抗折强度反而降低,应是相应条件下氧化程度过高造成氧化石墨烯强度下降有关。此外,增强粒子尺寸太小,对于界面应力传递也有不利影响。故后续试

验采用原料粒径13 μm的石墨原料继续进行。

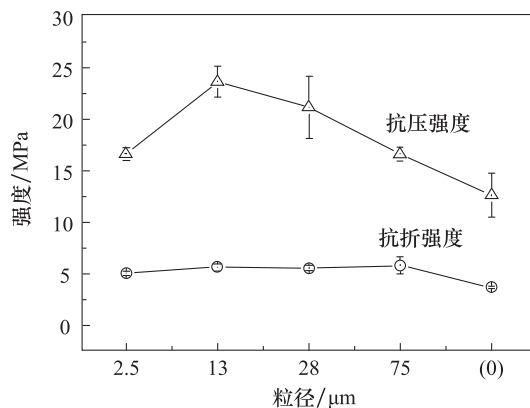


图6 原料尺寸对石墨烯增强水泥胶砂试块3d强度的影响

Fig. 6 Influence of raw material particle size on the 3d mechanical strength of graphene-reinforced cement mortar

图7为氧化石墨烯GO掺量对石墨烯改性水泥胶砂试块3d龄期力学强度的影响规律曲线,可以看到,在水灰比和石墨原料粒径相同(13 μm)的情况下,水泥胶砂试块的力学强度随GO掺量的提高而有所增大,在GO掺量为0.05%左右时抗压、抗折强度达到最高值,分别为26.80 MPa和5.64 MPa,相比空白样品的增幅分别为8.85%和6.34%,效果较为显著。GO掺量继续增大,对应水泥胶砂强度略有下降,应与GO大掺量情况下分散不良有关。

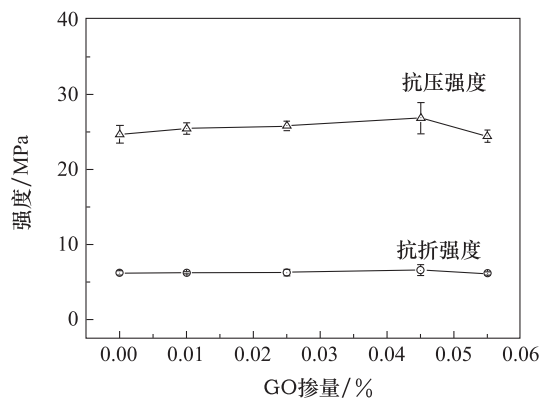


图7 氧化石墨烯GO掺量对石墨烯增强水泥胶砂试块3d强度的影响

Fig. 7 Influence of GO content on the 3d mechanical strength of graphene-reinforced cement mortar

## 3 结论

(1)以不同粒径石墨颗粒为原料,采用Hummers法成功制备氧化石墨烯GO。微观结构表征

结果说明,随原料粒径减小,GO 层间距基本不变,但产物氧化程度提高,表面含氧基团浓度增大。

(2)不同粒径石墨原料所得 GO 以相同掺量加入情况下,水泥胶砂试块的 3d 抗压、抗折强度均随原料粒径的减小呈先增后减的趋势,原料粒径为  $13\mu\text{m}$  时 GO 产物改性水泥的早期力学强度最佳。

(3)在石墨原料粒径同为  $13\mu\text{m}$  的情况下,水泥胶砂试块的 3d 力学强度随 GO 掺量的提高而有所增大,在 GO 掺量为 0.05% 左右时抗压、抗折强度提升幅度分别为 8.85% 和 6.34%;GO 掺量继续增大,反而导致水泥胶砂强度下降,应与大掺量 GO 的分散性不良有关。

**利益冲突:**作者声明无利益冲突。

## 参考文献(References)

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306: 666-669.  
<https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [2] 吕生华, 张佳, 罗潇倩, 等. 氧化石墨烯/水泥基复合材料的微观结构和性能[J]. *材料研究学报*, 2018, 32(3): 233-240.  
<https://doi.org/10.11901/1005.3093.2016.679>
- [3] 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.  
<https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200902.001>
- [4] 韩瑜, 周晶, 薛涛, 等. 石墨烯的功能化及其水泥基复合材料的研究进展[J]. *材料科学与工程学报*, 2020, 38(2): 330-337.  
<https://doi.org/10.14136/j.cnki.issn1673-2812.2020.02.028>
- [5] 吕生华, 孙婷, 马宇娟, 等. 纳米氧化石墨烯对水泥复合材料中水化晶体结构的控制及增韧作用[J]. *混凝土*, 2013(11): 1-6.  
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-3550.2013.11.001>
- [6] 吕生华, 马宇娟, 邱超超, 等. 氧化石墨烯增强增韧水泥基复合材料的研究[J]. *功能材料*, 2013, 44(15): 2227-2233.  
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-9731.2013.15.021>
- [7] 陈好, 李创创, 李国浩, 等. 氧化石墨烯改性水泥砂浆抗氯离子渗透性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(5): 1539-1546.  
<https://doi.org/10.16552/j.cnki.issn1001-1625.20220216.006>
- [8] 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*, 2021, 53(8): 08160.  
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-9731.2022.08.024>
- [9] Du S, Ge Y, Shi X. A targeted approach of employing nano-materials in high-volume fly ash concrete[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2013, 104: 103390.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103390>
- [10] Devis C, Khan R A. Compressive strength and durability behavior of graphene oxide reinforced concrete composites containing recycled concrete aggregate[J]. *Journal of Building Engineering*, 2020, 32: 101800.  
<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.101800>
- [11] Bhc A, Bhn B, Mk C. Flexural fatigue behaviors and damage evolution analysis of edge-oxidized graphene oxide(EOGO) reinforced concrete composites[J]. *Cement and concrete composites*, 2021, 122: 104082.  
<https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2021.104082>
- [12] 张则瑞, 吴建东, 杨敬斌, 等. 氧化石墨烯对水泥基自流平砂浆性能的影响[J]. *材料导报*, 2019, 33(1): 240-245.  
<https://doi.org/10.11896/cldb.201902008>
- [13] 雷斌, 邹俊, 饶春华, 等. 氧化石墨烯对再生混凝土改性试验研究[J]. *建筑结构学报*, 2016(S2): 103-108.  
<https://doi.org/10.14006/j.jzjgxb.2016.s2.015>
- [14] Akarsh P K, Marathe S, Bhat A K. Influence of graphene oxide on properties of concrete in the presence of silica fumes and M-sand[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 268: 121093.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121093>
- [15] 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.  
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-9731.2021.12.020>
- [16] 吕生华, 罗潇倩, 张佳, 等. 氧化石墨烯调控水泥基材料形成大规模规整结构及其性能表征[J]. *材料导报*, 2017, 31(12): 10-14.  
<https://doi.org/10.11896/j.issn.1005-023x.2017.024.003>
- [17] Liu C J, Huang X C, Wu Y Y, et al. Studies on mechanical properties and durability of steel fiber reinforced concrete incorporating graphene oxide[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 130: 104508.  
<https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2022.104508>
- [18] Yu L B, Bai S, Guan X C. Effect of graphene oxide on microstructure and micromechanical property of ultra-high performance concrete[J]. *Cement and Concrete*,

- Composites, 2023, 138: 104964.  
<https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2023.104964>
- [19] 王琴, 李时雨, 王健, 等. 氧化石墨烯对水泥水化进程及其主要水化产物的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2): 163-172.  
<https://doi.org/10.14062/j.issn.0454-5648.2018.02.10>
- [20] 何琼, 邓海. 氧化石墨烯尺寸对水泥基复合材料的影响. 硅酸盐通报[J], 2019, 38(10): 3145-3149, 3161.  
<https://doi.org/10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2019.10.017>

# Influence of Raw Material Size on the Microstructure of Graphene Oxide and Its Early Strengthening Properties of Cement

TONG Yu<sup>\*</sup>, CUI Yahe, DING Xiangqun, ZHAO Mingyu

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

**Abstract:** With the purpose of exploring the influence of raw material size on the structure-performance of graphene oxide(GO)for cement reinforcement, this paper used natural flaked graphite with different particle sizes as raw material to prepare GO nanosheets by a method of enhanced Hummers, and then used scanning electron microscope(SEM), X-ray diffraction(XRD), Raman spectrum, infrared spectrum(IR) and other means to characterise the microstructure of GO products in detail, and then investigated the effects of raw material size and graphene oxide GO dosage on its early strengthening effect in cement. The experimental results showed that with the decrease of raw material particle size, the spacing between the layers of GO products is basically the same, while the oxidization degree is increased, and the oxygen-containing groups on the surface are increased. When the GO matt was used to prepare cement mortar with same GO extent, the mechanical strengths at an age of 3 days were found to initially increase and then decrease with the reduction of raw material particle size, and the GO products had the best effect on the improvement of early mechanical strength of cement when the raw material particle size was 13 $\mu$ m. On the other hand, GO matt being obtained from the raw material particles in a size of 13 $\mu$ m was employed to prepare cement mortar with different GO content, of which the 3d strength was found to increase apparently with the increasing GO content, and thus resulted in the increment of 8.85% to the 3d compressive strength and 6.34% to the 3d flexural strength for the mortar specimen obtained with a GO content of about 0.05%, but the further increasing of the GO content is not proposed, which might gave rise of a relative low mechanical strength.

**Keywords:** Graphene oxide; particle size; microstructure; cement; strength

**DOI:** 10.48014/pcms.20230424001

**Citation:** TONG Yu, CUI Yahe, DING Xiangqun, et al. Influence of raw material size on the microstructure of graphene oxide and its early strengthening properties of cement[J]. Progress in Chinese Materials Sciences, 2023, 2(3): 57-64.

Copyright © 2023 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

