文章编号:1007-9629(2025)12-1274-10

多因素下氧化石墨烯/水化硅酸钙界面脱黏动力学特性

吴璞伟[1,2], 杨 澜[1], 姚 杰[1], 杨 毅[3,*]

(1.宁夏大学 土木与水利工程学院,宁夏 银川 750021; 2.宁夏大学 教育部旱区现代农业水资源高效利用工程研究中心,宁夏 银川 750021; 3.西京学院 陕西省混凝土结构安全与耐久性重点实验室,陕西 西安 710123)

摘要:采用分子动力学方法,深入探究了氧化石墨烯/水化硅酸钙(GO/C-S-H)界面作用机制。结果表明:GO表面羧基通过C═OOH···H_w强氢键与Ca—O离子键网络协同,使界面结合能较环氧基/羟基体系提升61.1%~65.2%;在温度与含水量的共同影响下,GO/C-S-H界面结合性能呈现显著变化,温度升高导致界面脱黏拉力和剥离功下降,而界面过度水合会进一步削弱黏结强度;多层GO体系的结合性能随GO层数增加而提升,但需优化堆叠层数以避免出现缺陷;基于模拟结果,揭示了GO官能团调控界面水分子结构主导结合性能的规律,阐明了温度/含水量/GO层数多因素作用机制,为高耐久性纳米混凝土的设计提供了量化框架。

关键词:氧化石墨烯;水化硅酸钙;分子动力学模拟;界面作用

中图分类号:TB332 **文献标志码**:A **doi**:10.3969/j.issn.1007-9629.2025.12.012

Dynamic Characteristics of Debonding of Graphene Oxide/Calcium Silicate Hydrate Interface under Multiple Factors

WU Puwei[1,2], *YANG Lan*[1], *YAO Jie*[1], *YANG Yi*[3,*]

(1. School of Civil and Hydraulic Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 2. Engineering Research Center for Efficient Utilization of Modern Agricultural Water Resources in Arid Areas, Ministry of Education, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 3. Shaanxi Key Laboratory of Safety and Durability of Concrete Structures, Xijing University, Xi'an 710123, China)

Abstract: Molecular dynamics methods were employed to conduct an in-depth investigation into the interfacial interaction between graphene oxide and calcium silicate hydrate (GO/C-S-H) and the corresponding mechanism was analyzed. The results show that the carboxyl group on the GO surface synergizes with the Ca—O ionic bond network through strong C═OOH···H_w hydrogen bonds, enhancing the interfacial binding energy by 61.1%-65.2% compared to the epoxy group/hydroxyl group system. Under the combined influence of temperature and water content, the interfacial bonding performance of the GO/C-S-H interface exhibits significant changes. An increase in temperature leads to a decline in the interfacial debonding tensile force and peeling work, while excessive hydration at the interface further weakens the bonding strength. The bonding performance of the multi-layer GO system can be improved with an increase in the number of GO layers after optimizing the stacking layer number to avoid defects.

收稿日期:2025-03-25; 修订日期:2025-05-06

基金项目:宁夏自然科学基金资助项目(2024AAC03125);宁夏高等学校一流学科建设(水利工程)资助项目(NXYLXK2021A03);国家自然科学基金资助项目(52409177)

第一作者:吴璞伟(1989—),男,河南南阳人,宁夏大学讲师,硕士生导师,博士。E-mail:wupuwei2017@163.com

通讯作者:杨 毅(1989—),男,河南开封人,西京学院副教授,硕士生导师,博士。E-mail: yang_yixn@163.com

Based on the simulation results, the rule that GO functional groups regulate the structure of interfacial water molecules and dominate the bonding performance is revealed, and the coupling mechanism for the multiple factors, including temperature, water content, GO layer number is elucidated, which provides a quantitative framework for the design of high durability nano concrete.

Key words: graphene oxide(GO); calcium silicate hydrate(C-S-H); molecular dynamics simulation; interface effect

水泥基材料作为主要建筑材料，其耐久性提升是工程领域的重要课题。石墨烯(GN)及其衍生物凭借优异力学性能，为水泥基复合材料改性提供了新方向[1-3]。研究表明，氧化石墨烯(GO)的掺入可显著优化水泥基材料性能[4-5]。Lü等[6]发现GO通过调控水化动力学行为增强了材料硬度。Tran等[7]通过孔隙分布分析，证实了GO对力学性能的改善机制。罗素蓉等[8]将0.01% GO掺入聚乙烯醇(PVA)纤维水泥基材料，使其28 d拉伸强度与应变较对照组分别提升了26.97%和1.28%。与此同时，由于GO具备单原子层结构和高比表面积的特性，使得该材料具有优异的阻隔性能[9-13]。基于此，将其用作新型防护涂层时，可取得显著效果。Habibnejad等[11]研究证实，GO涂层能够有效降低吸水率，使氯离子渗透率降低50%以上，且同时保持材料的透气性。Antolín-Rodríguez等[14]研究指出，GO可促进材料微观结构的致密化，进而提升材料的抗碳化性并增强其电阻率。Chen等[15]提出，采用GO定向涂覆技术能够强化界面过渡区，显著提升抗渗性和抗冻融性能。

分子动力学模拟作为研究界面机制的有效手段[16-18]，已在相关领域得到广泛应用。在针对GO/水化硅酸钙(C-S-H)及GN/C-S-H界面研究方面，Hou等[19]发现GO/C-S-H界面结合强度高于GN/C-S-H；Dong等[20]揭示了水分子会通过降低界面结合能来弱化黏结强度；Yu等[21]发现水化作用诱发界面结合强度衰减的耦合机制；Wang等[22]揭示了界面Ca—O离子键与氢键的协同增强机制。然而，现有研究对于复杂环境耦合作用下GO/C-S-H的界面行为探索仍显不足，尤其是在持续荷载、温度和含水量循环等实际工况条件下，GO/C-S-H界面的劣化机制亟待开展深入研究。

本文运用分子动力学模拟方法，结合界面结构、环境温度、含水量以及GO层数等因素，并将其与最大拉力、剥离功和结合能等量化参数相关联，深入揭示了GO在C-S-H基体上的脱黏机理。

1　模拟方法

1.1　模型和力场

基于“C-S-H是水泥水化的主要产物”这一事实[23]，采用C-S-H的原子模型近似表征混凝土基质[24]。参考Pellenq等[25]基于Hamid[26]提出的模型开展研究：首先，通过删减Tobermorite 11 Å晶体中的桥接硅氧四面体，将钙硅比(摩尔比)调整为1.7，平均硅链长调整为3.10；随后，采用蒙特卡洛模拟法(GCMC)进行吸水操作，建立符合试验数据的C-S-H结构模型(图1)；之后，将该C-S-H结构模型沿x、y轴延伸，直至长度达10 nm。为兼顾计算效率并减小尺寸效应的影响，本研究将GO尺寸设置为8 nm左右[27]。水分子模型选用基于Berendsen等[28]开发的简单点电荷(SPC)模型。需要说明的是，虽然GO模型是基于GN结构进行构建的，但包含不同类型的官能团(环氧基官能团(GO—O_o)、羟基官能团(GO—OH)和羧基官能团(GO—COOH))。在模拟过程中，若未单独针对界面含水量展开讨论，则均以包含2层水分子的含水量情况作为研究对象。

鉴于ClayFF力场[29]和OPLS-AA力场[30]在C-S-H和CN基材料的分子动力学模拟领域应用极为广泛[31-32]，本研究采用这2种力场对多因素下GO在C-S-H基体上的脱黏过程展开模拟。

1.2　模拟过程

本研究选择LAMMPS软件[33]进行分子动力学模拟。根据上述参数确定模型后，通过共轭梯度法进行能量最小化，以确保计算过程中结构的合理性。在弛豫阶段，于常温(300 K)条件下，将模型置于正则系综(NVT)中弛豫100 ps；待弛豫结束后，继续在NVT系综下开展研究。在模拟过程中，选取GO边缘的C原子作为施力点，聚焦于GO在C-S-H界面上的脱黏行为及力学响应，相关示意图见图2。由图2可见：在模拟过程中，固定C-S-H基体，依据胡克定律并借助虚拟弹簧力来实现外力施加；对GO薄片施加垂直拉力，并控制速率，进而获得GO薄片在C-S-H基体上的拉力F和剥离功W；为防止因拉拔速率过快导致GO薄片结构变形，将弹簧弹性系数K设定为10 nN/nm，恒定速率v设定为1 m/fs[27, 34]。同时，将模拟温度设置为275～375 K。为使系统误差最小化，每隔10 000步输出一次平均值，并对模拟轨迹进行采样。在整个脱黏过程中，时间步长设为1 fs。此外，在x、y、z轴方向上采用周期边界条件，以消除边界效应。

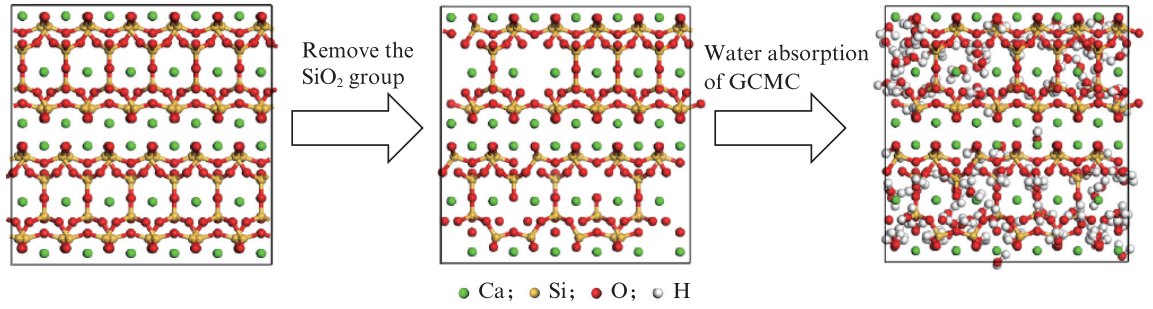


图1 C-S-H模型建立过程

Fig. 1 C-S-H model building process

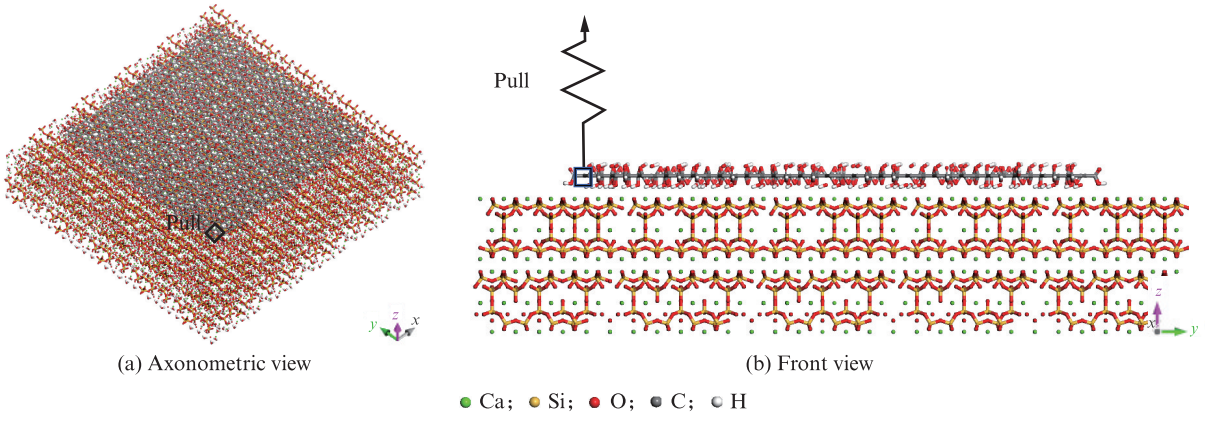


图2 GO在C-S-H基体上的脱黏示意图

Fig. 2 Schematic diagram of GO debonding on C-S-H substrate

2 结果分析

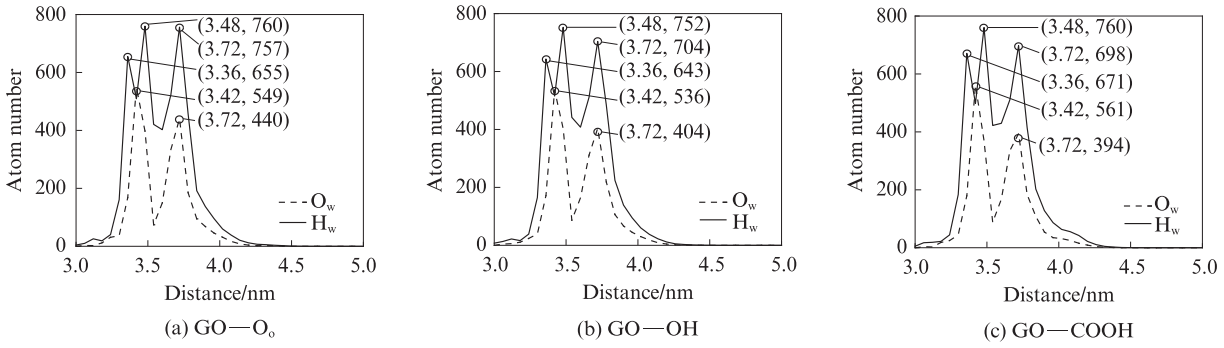
2.1 界面结构

由于模拟体系呈规则长方体形状，在z轴方向上，原子密度ρ可用原子数量N进行评估。体系经弛豫处理后，GO与C-S-H之间的水分子充分运动并达到动态平衡状态。在此状态下，通过分析水分子的相对位置关系，对GO/C-S-H界面结构展开研究。

不同GO体系中水分子在z轴方向上的分布特征曲线如图3所示。由图3可见：(1)水分子中的氧原子(O_w)在3.42、3.72 nm处呈现双峰，水分子中的氢原子(H_w)在3.36、3.48、3.72 nm处出现3个峰，表明界面区的水分子结构存在分层现象。(2)H_w与O_w首峰位置存在差异，且H_w更加靠近界面。这一现象产生的原因是，C-S-H表面的非桥接氧原子(O_{bos})与水分子之间产生了氢键。(3)在距离界面不同位置处，H_w峰强呈现显著差异：距离界面3.48 nm处的自由水层中，H_w峰强范围为752～760；距离界面3.72 nm处的GO侧，H_w峰强范围为698～757；而距离界面3.36 nm处的C-S-H侧，H_w峰强范围为643～671。这一结果表明，水分子形成了3层结构，其中自由水占比最高，同时GO对水分子的吸附能力要强于C-S-H。(4)C-S-H侧的O_w双峰强度高于GO侧的O_w双峰强度，表明未成键自由水更倾向于聚集在C-S-H附近，导致C-S-H表面的氢键结合能力较弱。

图4展示了不同GO体系中水分子的均方位移(MSD)曲线。其中，GO—O_o/O_w/C-S-H、GO—OH/O_w/C-S-H和GO—COOH/O_w/C-S-H分别表示环氧基、羟基和羧基官能团与C-S-H之间水分子中的氧原子。由图4可见：在110 ps时，GO—COOH/O_w/C-S-H的MSD值高达8.15 nm^2，分别为GO—O_o/O_w/C-S-H和GO—OH/O_w/C-S-H的5倍和8倍，说明GO—COOH表面O_w的运动能力强于GO—O_o和GO—OH。原因归结于两点：(1)GO—COOH体系中的羧基包含羰基和羟基，这些基团能够提供更多的氢键结合位点，从而与水分子形成更多的氢键，使得水分子受到来自基体较强的吸附作用；(2)羧基位于GO的边缘位置，在吸附水分子时，水分子运动产生的位移更大，这一点在图3(c)也有所体现，即4 nm处H_w的数量曲线更高。由图4还可见：GO—O_o表面O_w的运动能力略强于GO—OH，这是因为与环氧基相比，羟基能够提供供体和受体氧原子与水分子形成氢键，进而限制水分子的运动。

表1为不同GO体系中水分子的扩散系数。由



(a) GO—O_o　　(b) GO—OH　　(c) GO—COOH

图3　不同GO体系中水分子在z轴方向上的分布特征曲线

Fig. 3　Distribution characteristic curves of water molecules along z-axis direction in different GO systems

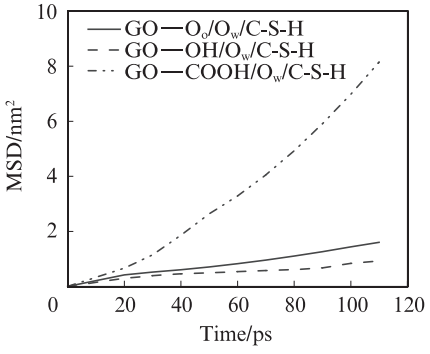


图4　不同GO体系中水分子的均方位移曲线

Fig. 4　Mean squared displacement curves of water molecules in different GO systems

表1　不同GO体系中水分子的扩散系数

Table 1　Water molecular diffusion coefficient in different GO systems

Unit: m^2/s

GO—O_o	GO—OH	GO—COOH	Free water[35]
2.28×10^{-9}	1.13×10^{-9}	1.43×10^{-8}	4.13×10^{-9}

表1可知，GO—COOH体系中水分子的扩散系数高达1.43×10^{-8} m^2/s，分别为GO—O_o和GO—OH体系的6.3倍和12.7倍，是自由水扩散系数[35]的3倍之多。这表明，GO的各类官能团与水分子形成的氢键键合强度存在差异，直接导致GO吸附水分子能力的不同。具体来说，GO对水分子的吸附能力受官能团类型影响，3种官能团对水分子的吸附能力由强到弱依次为：GO—COOH>GO—OH>GO—O_o。

GO对水分子的吸附作用，主要源于其官能团与水分子间氢键的形成。氢键作用机制为解释GO表面水分子排列行为提供了有效依据。具体而言，GO表面官能团提供的氢键位点数量，会直接影响其与水分子形成氢键的数目，进而对GO与水分子间的界面相互作用强度产生显著影响。为深入探究这一相互作用，本研究统计了不同GO体系在弛豫后达到平衡状态时的氢键数量。统计时，选取最后10 ps的分子动力学模拟轨迹进行平均计算，以减小统计误差。图5展示了不同GO体系在平衡状态下的氢键数量。其中，O_w—H_w···O_w表示水分子间的氢键，O_w—H_w···O_f表示水中氧原子作为供体与官能团中受体氧形成的氢键（接受性氢键），O_f—H_f···O_w表示官能团中的氧原子为供体与水中受体氧形成的氢键（贡献性氢键）。由图5可见：GO—COOH与水分子形成的氢键数量最多，其中贡献性氢键和接受性氢键数量分别为72个和90个，且羧基氧原子接受氢原子形成的氢键数量多于羟基；而GO—O_o表面仅存在接受性氢键，且氢键数量略少于GO—OH。

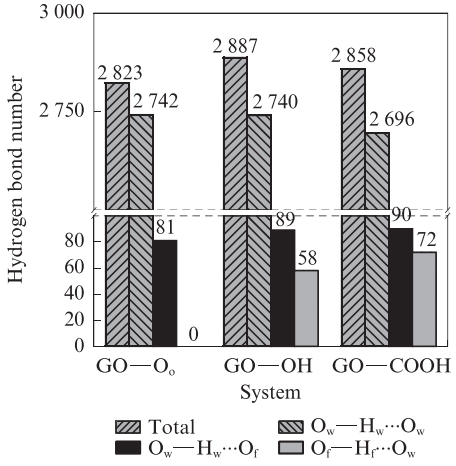


图5　不同GO体系在平衡状态下的氢键数量

Fig. 5　Number of hydrogen bonds in different GO systems at equilibrium state

为了进一步揭示GO/C-S-H的界面特征，对界面粒子的径向分布函数（RDF）进行分析，结果如图6所示。由图6可见：(1)C-S-H中Ca^{2+}与O_w的RDF在0.248 nm处呈现显著峰位（图6(a)），证实Ca^{2+}通过第1层水合壳与O_w形成了强配位，该溶剂化效应导致动态水膜的形成，显著制约了界面处离子的迁移能力。(2)C-S-H非桥接氧原子（O_{bos}）与H_w的RDF在0.158 nm（主峰）和0.320 nm（次峰）呈现双峰特征（图6(b)），主峰处O_{bos}与H_w形成强氢键，次峰处O_{bos}成键的水分子进一步与第2层水分子产生氢键。表明O_{bos}通过双氢键模式构建了三维氢键网络，实现了界面

结构的动态稳定。(3)Ca^{2+}与O_{bos}的RDF在0.233 nm处出现峰值(图6(c)),反映Ca^{2+}与O_{bos}存在强离子-偶极相互作用,该配位特征对C-S-H层状结构的电荷平衡与空间稳定性具有决定性作用。(4)各官能团中的氧原子与H_w在0.183 nm处呈现第1配位峰,其中C═OOH表现出最高配位密度,证实羧基通过强供体-受体配位主导了水合作用;次峰(0.328 nm)对应延伸的氢键网络,源于初始配位水分子与次级水层通过O—H···O共价氢键及H—O偶极耦合形成的协同溶剂化壳层;GO—COOH体系在0.530 nm处出现第3配位峰,反映羧基内羟基与羰基(C═O)的空间协同效应,二者分别与水分子构建了O—H···O及C═O···H—O 2种氢键,形成了稳定的羟基-羰基-水三元拓扑结构,该分子间协同效应导致CO—OH···H_w在0.328 nm处产生最大配位响应(图6(d))。

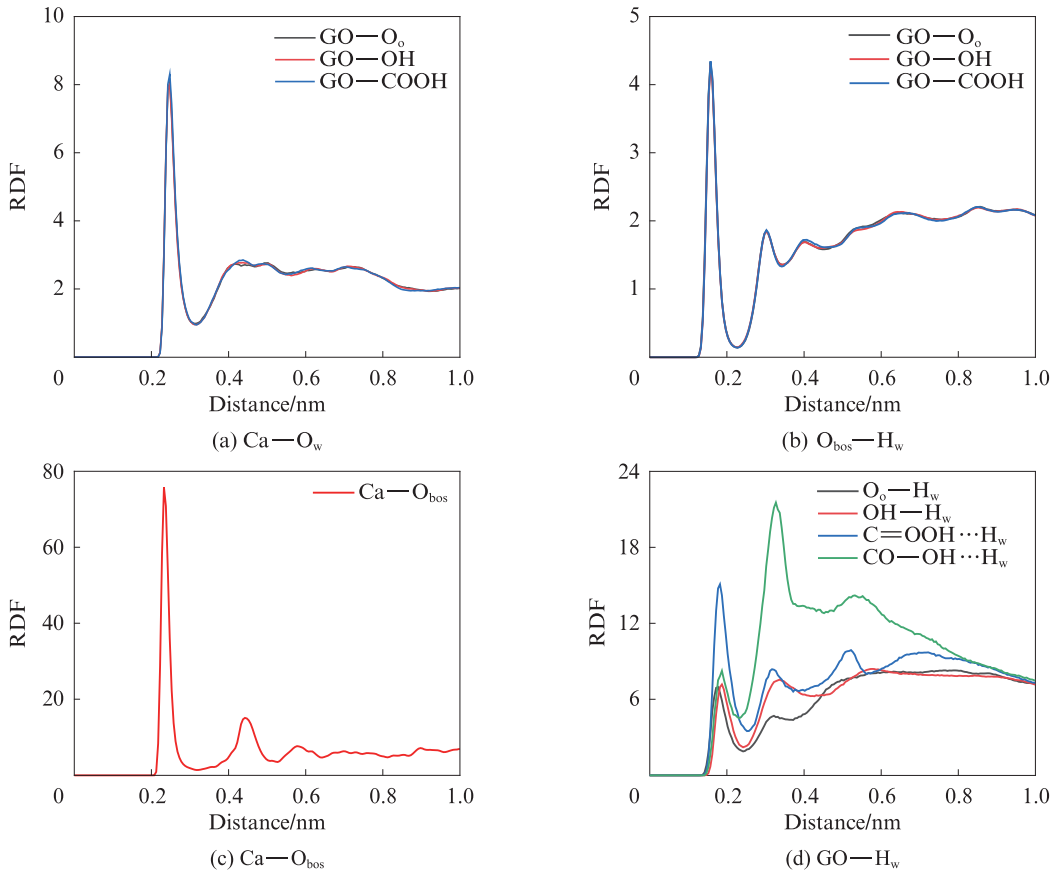


图6 不同GO体系中GO/C-S-H界面粒子的径向分布函数

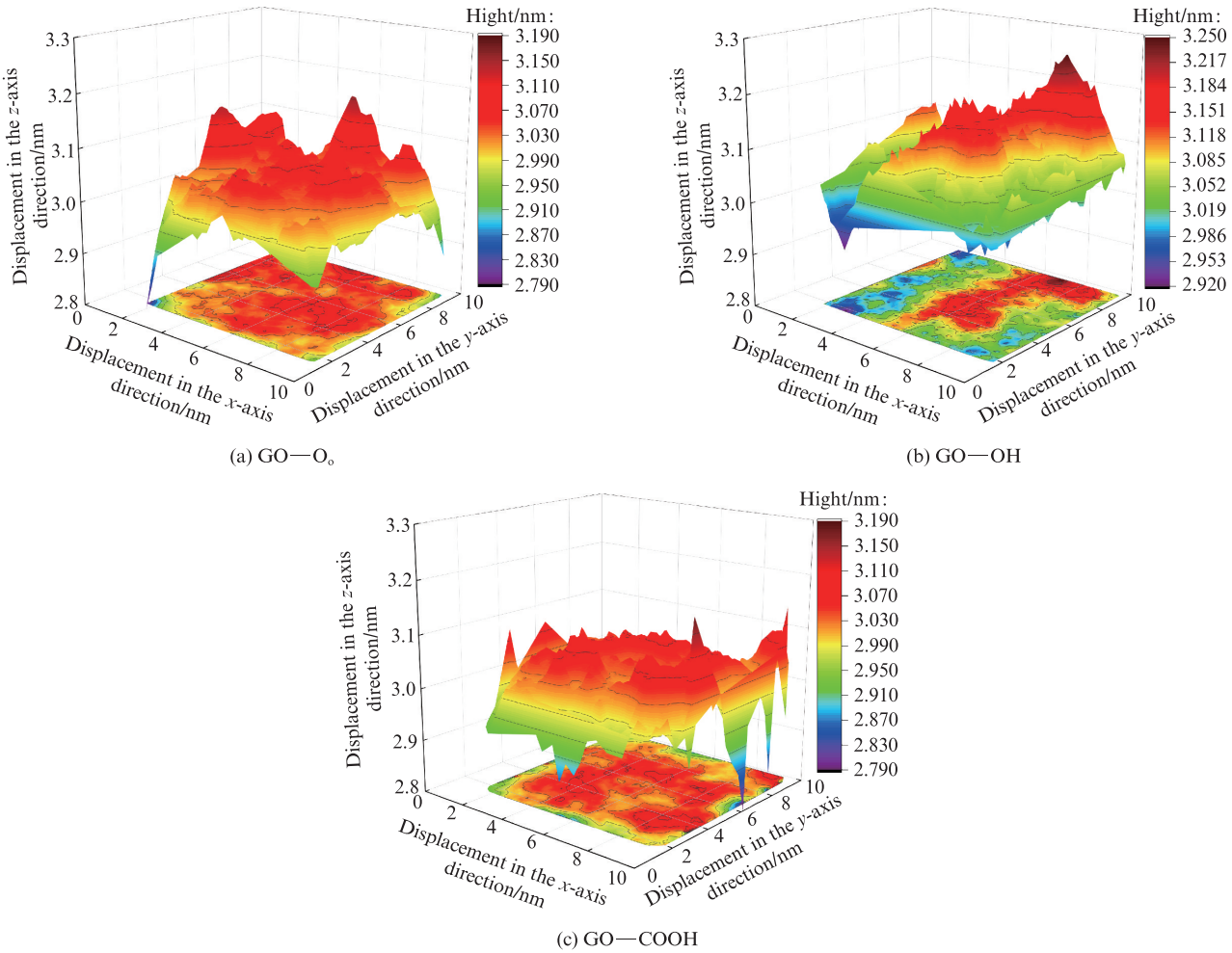
Fig. 6 Radial distribution functions of particles at GO/C-S-H interface in different GO systems

界面吸附特性的差异性与界面分子构型演化呈显著耦合关系。图7为不同GO体系中GO/C-S-H界面结构云图。由图7可见:(1)3种GO体系在弛豫过程中,受含氧官能团与界面水分子间氢键影响,GO碳基界面发生了面外的扭曲和褶皱,水分子的非均匀吸附和聚集在其中起到增强作用。(2)与其他2种体系相比,GO—O_o体系形貌起伏显著、色度梯度变化范围大,表明环氧基与水分子构建出三维氢键网络,界面水分子簇形成了对C-S-H的动态桥接机制,进而诱发该体系出现最为显著的表面拓扑重构。

2.2 脱黏过程及界面结合性能

图8为不同GO体系中拉力F和剥离功W随C原子位移的变化曲线。

由图8(a)可见:(1)3种GO体系中拉力随C原子位移呈先增大后减小的单峰分布,最大拉力F_{max}均出现在6 nm附近。其中,GO—O_o与GO—OH体系中的F_{max}大小几乎相等,与界面没有水分侵入时GO—OH体系的F_{max}明显大于GO—O_o体系的情况不同[36],这说明界面入侵水对GO—OH体系黏结性能的影响大于GO—O_o体系。这是由于羟基与水分子的结构和性质高度相似,水分子能够很容易地取代羟基与基体之间的氢键,形成羟基-水-基体的间接连接,表明界面水分子浸润对羟基化GO的结合弱化效应更为显著。(2)3种GO体系中载荷归零时的C原子位移为9.5 nm,此时界面键合完全断裂。

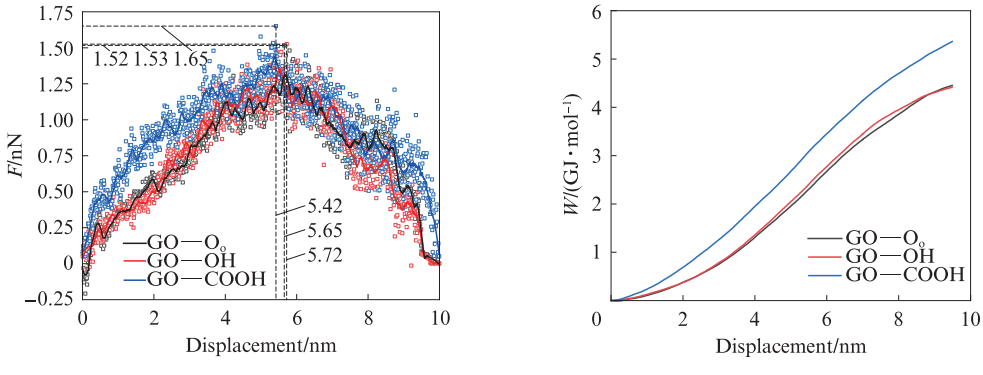


(a) GO—O_o　　(b) GO—OH

(c) GO—COOH

图 7　不同 GO 体系中 GO/C-S-H 界面结构云图

Fig. 7　Contour plots of GO/C-S-H interface structures in different GO systems



(a) Tension force　　(b) Peeling work

图 8　不同 GO 体系中拉力和剥离功随 C 原子位移的变化曲线

Fig. 8　Variation curves of tensile force and peeling work with respect to carbon atom displacement in different GO systems

由图 8(b)可见：在 C 原子位移为 9.5 nm 处，3 种 GO 体系的剥离功大小依次为 GO—COOH＞GO—O_o≈GO—OH，该结果与前文所述“水分子介入导致界面剥离功降低”的结论相吻合。值得注意的是，GO—O_o表现出的载荷滞后现象与其界面结构相关(图 7(a))，表明其具备更优的弹性形变能力，这为通过分子动力学手段调控功能化 GO 的界面韧性提供了理论依据。

界面水膜的润滑效应会显著弱化 GO/C-S-H 界面结合作用，从而导致界面结合能 E_b 降低。而 E_b 是界面键合性能的有力保证，计算不同 GO 体系的 E_b 有助于定量分析水分对界面结合性能的影响。图 9 为不同 GO 体系中 GO/C-S-H 界面结合能随时间的变化及分解图。由图 9 可见：(1)GO—COOH 体系的

E_b达1.463 MJ/mol，较GO—O_o和GO—OH体系提升61.1%～65.2%。(2)3种GO体系中非键相互作用能E_{pair}的贡献占比为83.2%～94.6%，其中GO—COOH体系的E_{pair}值显著高于GO—O_o和GO—OH体系；键相互作用能E_{mol}保持稳定。说明E_{pair}是E_b的主要贡献者，GO/C-S-H的界面键合作用主要来源于两者与水分子形成的氢键网络，该界面键合作用远小于GO官能团与C-S-H界面的直接连接。

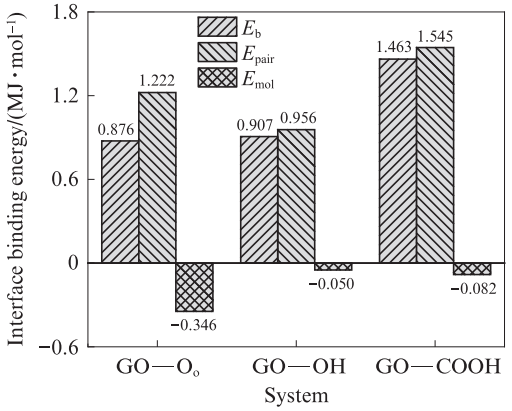
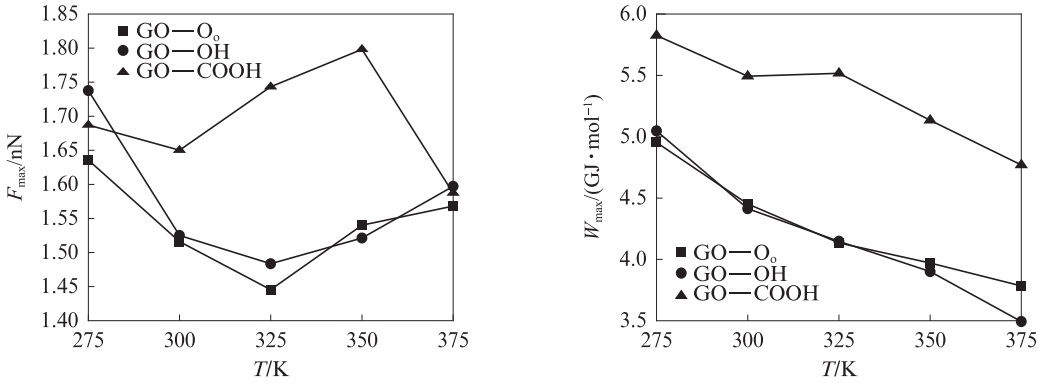


图9 不同GO体系中GO/C-S-H界面结合能随时间的变化及分解图

Fig. 9 Variation of interface binding energy at GO/C-S-H interface with time and decomposition diagrams in different GO systems

2.3 温度对脱黏性能的影响

温度梯度能够显著调控GO在C-S-H基体的脱黏动力学行为。图10为不同GO体系GO/C-S-H界面最大拉力F_{max}和最大剥离功W_{max}随温度T的变化。由图10可见：(1)在275～325 K时，GO—O_o和GO—OH体系的F_{max}均随着T的升高而迅速减小，这是由于晶格振动加剧导致界面氢键网络弱化所致；GO—COOH体系中氢键与离子化的竞争行为导致F_{max}先减小后增大。(2)在325～375 K时，GO/C-S-H界面的氢键网络解离引发水分逃逸，使GO与C-S-H基体间距缩小，界面吸附能提升，F_{max}增大。(2)3种GO体系的W_{max}均随T单调递减，表明温度升高会降低界面脱黏过程所需的能量。综上所述，在低温区(T<325 K)，原子热振动占据主导地位，进入驱动界面脱黏过程；在高温区(T>325K)，氢键重构引发结构弛豫，增强了局部键合作用，致使后期脱黏拉力曲线出现抬升。对于GO—O_o与GO—OH体系，其F_{max}均呈现非单调变化特征，以325 K为分界点，先减小后增大。具体而言，在低温区(T<325 K)，热振动主导的弛豫过程降低了有效接触面积；在高温区(T>325 K)，氢键重构诱导GO与C-S-H基体发生范德华再耦合，然而氢键寿命随温度升高而缩短，削弱了再次耦合的结合强度。



(a) Maximum tension (b) Maximum peeling work

图10 不同GO体系中GO/C-S-H界面最大拉力和最大剥离功随温度的变化

Fig. 10 Variations of maximum pull-off force and maximum debonding work at GO/C-S-H interface with temperature in different GO systems

2.4 含水量对脱黏性能的影响

鉴于GO与C-S-H基体均具有亲水特性，水分子容易吸附并聚集于其层间间隙。为此，本研究构建了5种水合体系(水分子层数为0～4)，以探究含水量对GO/C-S-H界面结合强度的影响。图11为不同GO体系中GO/C-S-H界面最大拉力和最大剥离功随含水量的变化。

由图11(a)可见：(1)在单层水合状态下，GO—O_o体系的F_{max}较无水合状态有所提升；当水分子层数大于等于2层时，该体系的F_{max}迅速下降。(2)GO—OH和GO—COOH体系的F_{max}随着水分子层数的增加呈整体下降趋势。

由图11(b)可见：(1)在单层水合状态下，GO—O_o和GO—OH体系的W_{max}较无水合状态略有增加；当水分子层数大于等于2层时，这2种体系的W_{max}迅速下降。(2)GO—COOH体系的W_{max}随着水分子层数

的增加呈下降趋势。

上述现象可归因于水分子的双重作用机制。具体而言，在单层水合状态时，水分子发挥界面强化效应：在脱黏过程中，其会促使新生界面诱发水分子重排，进而形成跨尺度氢键网络，以此补偿化学键断裂所需的能垒。随着含水量的增加，水分子与Ca^{2+}/GO官能团之间会形成竞争性取代机制。此时，过量水分子不仅会重构界面氢键网络，还会因未成键水分子的存在产生润滑效应。这种效应导致界面结合强度降低，使脱黏过程更易发生。因此，适度水合（水分子层数低于2层）能够通过界面增塑效应增强界面结合；而过度水合（水分子层数达到或超过2层）会因氢键主导的无序作用削弱界面结合。

2.5　GO层数对脱黏性能的影响

图12为不同GO体系的GO/C-S-H界面最大拉力和最大剥离功随GO层数的变化。由图12可见：（1）在3种GO体系中，GO/C-S-H界面的F_{max}随着GO层数的增加呈递增趋势，这表明GO的层状结构能够有效增强其与C-S-H基体间的整体界面结合强度。（2）在脱黏过程中，随着GO层数的增加，GO/C-S-H界面的W_{max}呈现非线性增长趋势，但增速逐渐减缓，说明在脱黏过程中存在界面渐进式失效所导致的能垒累积效应。进一步分析发现，具备适当层状结构的GO能够与水分子协同作用，通过调控界面氢键网络的重构过程，增强GO/C-S-H界面的结合强度，并有效延缓其脱黏进程。

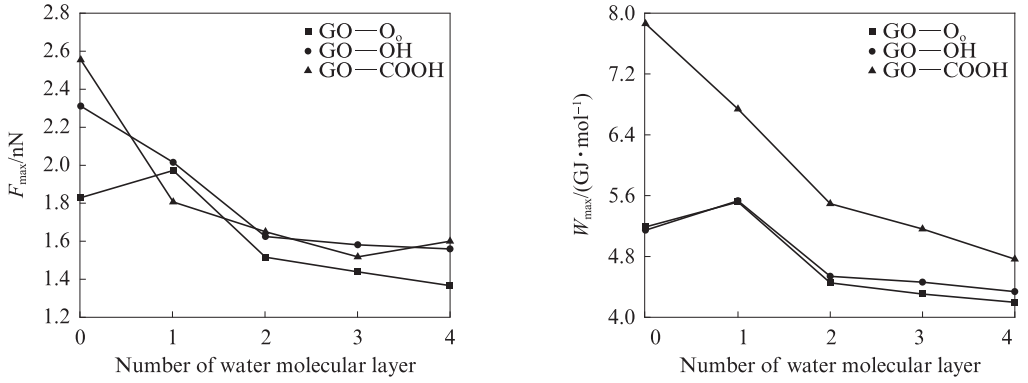


图11　不同GO体系中GO/C-S-H界面最大拉力和最大剥离功随含水量的变化

Fig. 11　Variations of maximum pull-off force and maximum debonding work at GO/C-S-H interface with water content in different GO systems

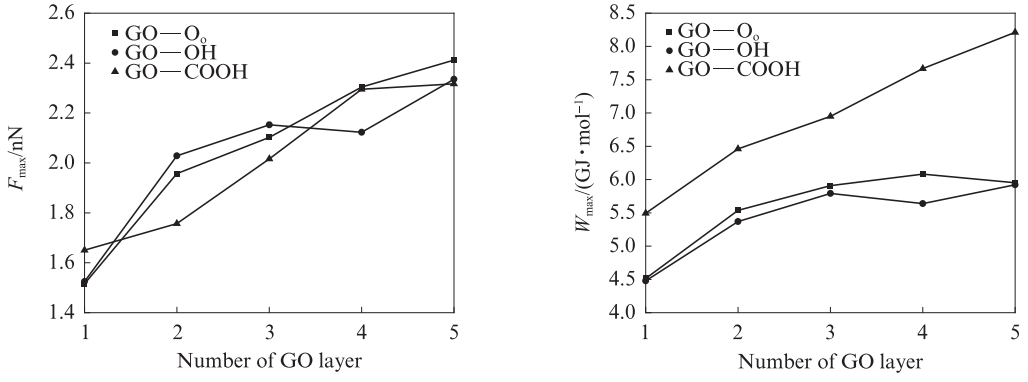


图12　不同GO体系中GO/C-S-H界面最大拉力和最大剥离功随GO层数的变化

Fig. 12　Variations of maximum pull-off force and maximum debonding work at GO/C-S-H interface with number of GO layer in different GO systems

3　结论

（1）不同GO体系通过调控GO/C-S-H界面的水分子结构，对界面结合性能起到主导作用。其中，羧基体系因形成了C═OOH···H_w强氢键及Ca—O离子键网络，其界面结合能较环氧基/羟基体系提升61.1%～65.2%。

（2）在温度与含水量的共同影响下，GO/C-S-H界面结合性能呈现显著变化：温度升高导致界面结合性能下降，过多水分会因官能团竞争取代机制和

无序氢键作用导致界面黏结强度显著降低。

(3)多层GO通过层间应力传递与界面水重构产生协同效应,界面结合性能随GO层数递增,但需控制堆叠层数,以避免结构缺陷导致的性能劣化。

参考文献:

[1] FAN Y F, ZHANG G S, LI Y. Study on graphene oxide reinforced magnesium phosphate cement composites [J]. Construction and Building Materials, 2022, 359:129523.

[2] LIU Q Z, ZHUANG Y, SHI B Y. Three-dimensional reduced graphene reinforced cement with enhanced safety and durability for drinking water distribution applications:Long-term experimental and theoretical study[J]. Water Research, 2023, 230:119572.

[3] FAN Y C, NI Z, MU S C, et al. Hybrid micromechanical modelling and experiments on electrical conductivity of graphene reinforced porous and saturated cement composites[J]. Cement and Concrete Composites, 2023, 141:105148.

[4] 郝贞洪, 马思晗, 李洁, 等. 功能化氧化石墨烯/聚氨酯涂层抗风沙冲蚀性能[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(3):590-596.
HAO Yunhong, MA Sihan, LI Jie, et al. Wind-sand erosion resistance of functional graphene oxide/polyurethane coating [J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(3):590-596.(in Chinese)

[5] 杨正宏, 许亚飞, 朱洪波, 等. 纳米氧化石墨烯对水泥基人造石性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(4):701-709.
YANG Zhenghong, XU Yafei, ZHU Hongbo, et al. Effect of nano-graphene oxide on properties of cement-based artificial stone [J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(4):701-709. (in Chinese)

[6] LÜ S H, MA Y J, QIU C C, et al. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites[J]. Construction and Building Materials, 2013, 49: 121-127.

[7] TRAN V K, KWAK D S, KWON Y J, et al. Direct production of highly conductive graphene with a low oxygen content by a microwave-assisted solvothermal method [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 232:346-355.

[8] 罗素蓉, 姚佳敏, 周恩泉, 等. 氧化石墨烯改性纤维增强水泥基材料的拉伸性能[J]. 建筑材料学报, 2024, 27(5):400-407.
LUO Surong, YAO Jiamin, ZHOU Enquan, et al. Tensile properties of fibers reinforced cementitious materials modified by graphene oxide [J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(5): 400-407. (in Chinese)

[9] SHIRZADI A A J, GHODDOUSI P, ZAREECHIAN M, et al. Effects of spraying various nanoparticles at early ages on improving surface characteristics of concrete pavements [J]. International Journal of Civil Engineering, 2019, 17:1455-1468.

[10] CARDENAS H E, KUPWADE-PATIL K, LEE L S, et al. Corrosion mitigation in reinforced concrete beams via nanoparticle treatment[J]. ACI Materials Journal, 2012, 109(6):617-626.

[11] HABIBNEJAD KORAYEM A, GHODDOUSI P, SHIRZADI JAVID A A, et al. Graphene oxide for surface treatment of concrete:A novel method to protect concrete[J]. Construction and Building Materials, 2020, 243:118229.

[12] MARTINEZ-GARCIA R, GONZÁLEZ-CAMPELO D, FRAILE-FERNÁNDEZ F J, et al. Performance study of graphene oxide as an antierosion coating for ornamental and heritage dolostone[J]. Advanced Materials Technologies, 2023, 8(18):2300486.

[13] ANTOLÍN-RODRÍGUEZ A, MERINO-MALDONADO D, RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ Á, et al. Statistical study of the effectiveness of surface application of graphene oxide as a coating for concrete protection[J]. Coatings, 2023, 13(1):213.

[14] ANTOLÍN-RODRÍGUEZ A, MERINO-MALDONADO D, FERNÁNDEZ-RAGA M, et al. Microstructural, durability and colorimetric properties of concrete coated with a controlled application of graphene oxide[J]. Journal of Building Engineering, 2024, 86:108920.

[15] CHEN Y, DU S. Improving the interfacial transition zone of concrete: A targeted approach utilizing graphene oxide [J]. Construction and Building Materials, 2025, 466:140323.

[16] 杨清瑞, 金祖权, 王攀, 等. 温度影响epoxy/C-S-H界面结合性能的分子动力学模拟[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(10): 1086-1091.
YANG Qingrui, JIN Zuquan, WANG Pan, et al. Molecular dynamics simulation of temperature-influenced epoxy/C-S-H interfacial bonding properties [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(10):1086-1091. (in Chinese)

[17] 于娇, 李萌萌, 柴松岳, 等. 氧化石墨烯/硅烷涂层分子动力学传输模拟[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(9):1039-1046.
YU Jiao, LI Mengmeng, CHAI Songyue, et al. Molecular dynamics simulation of transport of graphene oxide/silane composite coatings [J]. Journal of Building Materials, 2023, 26 (9):1039-1046. (in Chinese)

[18] 刘泽锋, 张翛, 兰雪江, 等. 界面键合对地聚合物-骨料性能影响的分子模拟[J]. 建筑材料学报, 2024, 27(9):780-788.
LIU Zefeng, ZHANG Xiao, LAN Xuejiang, et al. Molecular simulation of interface bonding effects on properties of geopolymer-aggregate [J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(9):780-788. (in Chinese)

[19] HOU D S, YANG Q R, JIN Z Q, et al. Enhancing interfacial bonding between epoxy and CSH using graphene oxide: An atomistic investigation[J]. Applied Surface Science, 2021, 568: 150896.

[20] DONG W K, LI W G, WANG K J, et al. Investigation on physicochemical and piezoresistive properties of smart MWCNT/cementitious composite exposed to elevated temperatures[J]. Cement and Concrete Composites, 2020, 112:103675.

[21] YU Q, LIN Y X, GUO T, et al. Assessing the unsaturated transport and adsorption properties of ions in nanopores of realistic hydrated-calcium-silicate gel using molecular dynamics simulations [J]. Computational Materials Science, 2023, 222: 112121.

[22] WANG P, QIAO G, GUO Y P, et al. Molecular dynamics simulation of the interfacial bonding properties between graphene

oxide and calcium silicate hydrate[J]. Construction and Building Materials, 2020, 260:119927.

[23] MEHTA P K, MONTEIRO P J M. Concrete :Microstructure, properties, and materials[M]. 4th ed. New York :Prentice-Hall, 2013:57-64.

[24] CHIANG Y, CHANG S W. Bridging the gap between NMR measured mean silicate chain length and nano-scale silicate polymorphism of calcium silicate hydrates[J]. Cement and Concrete Research, 2021, 140:106268.

[25] PELLENQ R J M, KUSHIMA A, SHAHSAVARI R, et al. A realistic molecular model of cement hydrates[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2009, 106(38):16102-16107.

[26] HAMID S A. The crystal structure of the 11 Å natural tobermorite $Ca_{2.25}[Si_3O_{7.5}(OH)_{1.5}]\cdot 1H_2O$[J]. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 1981, 154(3/4):189-198.

[27] YANG Y, CAO J. New insight on the interfacial behavior between graphene-based membranes and protonated silicon-dioxide via molecular dynamics simulations[J]. Applied Surface Science, 2022, 590:152727.

[28] BERENDSEN H J C, POSTMA J P M, VAN GUNSTEREN W F, et al. Interaction models for water in relation to protein hydration[J].Intermolecular Forces,1981,14:331-342.

[29] CYGAN R T, LIANG J J, KALINICHEV A G. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(4):1255-1266.

[30] WATKINS E K, JORGENSEN W L. Perfluoroalkanes: Conformational analysis and liquid-state properties from AB initio and monte carlo calculations[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(16):4118-4125.

[31] LIANG T, LAI Y M, HOU D S, et al. Freezing mechanism of NaCl solution ultra-confined on surface of calcium-silicate-hydrate: A molecular dynamics study[J]. Cement and Concrete Research, 2022, 154:106722.

[32] HOU D S, ZHENG H P, WANG P, et al. Molecular insight in the wetting behavior of nanoscale water droplet on CSH surface: Effects of Ca/Si ratio[J]. Applied Surface Science, 2022, 587: 152811.

[33] THOMPSON A P, AKTULGA H M, BERGER R, et al. LAMMPS—A flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales[J]. Computer Physics Communications, 2022, 271:108171.

[34] PARK S, KHALILI-ARAGHI F, TAJKHORSHID E, et al. Free energy calculation from steered molecular dynamics simulations using Jarzynski's equality[J]. The Journal of Chemical Physics, 2003, 119:3559-3566.

[35] HOU D S, LI Z J. Molecular dynamics study of water and ions transport in nano-pore of layered structure: A case study of tobermorite[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 195:9-20.

[36] 姚杰.基于分子动力学的石墨烯/氧化石墨烯水泥基复合材料界面脱粘行为研究[D].银川:宁夏大学,2024.
YAO Jie. Study on interfacial debonding behavior of graphene/graphene oxide cement-based composites based on molecular dynamics[D]. Yinchuan:Ningxia University,2024.(in Chinese)