

湿度对大尺寸石墨烯片与水泥基复合材料之间界面脱粘行为的影响

薛梦雅, 张 格, 吴楚天, 赵子昂

西京学院土木工程学院, 陕西 西安

收稿日期: 2024年12月20日; 录用日期: 2025年1月11日; 发布日期: 2025年1月23日

摘 要

本文采用分子动力学(MD)模拟研究了石墨烯(G)在水化硅酸钙(C-S-H)基体上的界面脱粘行为。研究了界面水分含量对石墨烯在水泥基复合材料上脱粘行为的影响。模拟结果表明, 石墨烯与硅酸钙水合物之间仅存在范德华力, 界面粘结强度较弱, 脱粘性能较差。石墨烯的脱粘能随着界面含水量的增加而降低, 这表明水分侵入会削弱石墨烯与水化硅酸钙之间的粘结作用, 并降低石墨烯在水化硅酸钙基底上脱粘的难度。在纳米尺度下探究湿度影响下石墨烯在水化硅酸钙上的粘附行为, 对于理解基本的粘附机制、优化复合材料性能以及推动相关学科的发展都具有重要意义。

关键词

分子动力学模拟, 石墨烯, 水化硅酸钙, 界面脱粘性能

Effect of Humidity on Interfacial Debonding Behavior between Larger Graphene Sheet and Cement-Based Composites

Mengya Xue, Ge Zhang, Chutian Wu, Ziang Zhao

College of Civil Engineering, Xijing University, Xi'an Shaanxi

Received: Dec. 20th, 2024; accepted: Jan. 11th, 2025; published: Jan. 23rd, 2025

Abstract

This paper investigates interface debonding behavior of graphene (G) on calcium silicate hydrate (C-S-H) substrate using molecular dynamics (MD) simulations. Effect of interfacial water content on the debonding behavior of graphene on cement-based composites was studied. Simulation results

文章引用: 薛梦雅, 张格, 吴楚天, 赵子昂. 湿度对大尺寸石墨烯片与水泥基复合材料之间界面脱粘行为的影响[J]. 土木工程, 2025, 14(1): 94-100. DOI: 10.12677/hjce.2025.141012

reveal that there is only van der Waals force between G and C-S-H, the interface bonding strength is weak, and the debonding properties are low. The debonding energy of graphene decreases with the increase of interfacial water content, indicating that water intrusion will weaken the binding effect of G and C-S-H, and reduce the difficulty of graphene's debonding on C-S-H substrate. Exploring the adhesion behavior of graphene on CSH under the influence of humidity at the nanoscale is of great significance for understanding the basic adhesion mechanism, optimizing composite material properties, and promoting the development of related disciplines.

Keywords

Molecular Dynamics Simulation, Graphene, Calcium Silicate Hydrate, Interfacial Debonding Properties

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

湿度对石墨烯在水化硅酸钙(C-S-H)上的粘附行为有显著影响[1]。在干燥条件下,石墨烯与水化硅酸钙(C-S-H)之间的粘附主要依靠范德华力等物理相互作用[2],尽管这种相互作用稳定,但在潮湿环境中可能会减弱[3]。当环境湿度增加时,水分子的介入会改变石墨烯和水化硅酸钙(C-S-H)表面的电荷分布和极性,从而影响两者之间的相互作用力[4]。一方面,水分子具有极性,可以吸附在石墨烯和水化硅酸钙(C-S-H)的表面,形成一层薄水膜。这层水膜可能会削弱石墨烯与水化硅酸钙(C-S-H)之间的直接物理接触,导致粘附力下降。另一方面,如果石墨烯或水化硅酸钙(C-S-H)的表面存在亲水性官能团,水分子还可以作为桥梁,通过氢键等相互作用促进石墨烯与水化硅酸钙(C-S-H)的结合[5]。不过,这种增强效果通常不如直接的化学键合强。

然而,值得注意的是,湿度对石墨烯在水化硅酸钙(C-S-H)上的粘附行为的影响并不总是负面的。在某些情况下,适度的湿度可以促进石墨烯与水化硅酸钙(C-S-H)之间的化学反应[5],如加速水解或离子交换过程,从而有助于形成更强的化学键。此外,水分子还可能参与石墨烯表面的氧化过程[6],间接增加其表面的活性官能团数量,从而增强其与水化硅酸钙(C-S-H)的粘附能力。

目前,在纳米尺度上分析水分子对 G/C-S-H 界面机制的影响十分困难。通常使用分子动力学(MD)方法进行研究[7][8]。学者们已经成功研究了界面的热学和力学性能。通过分子动力学方法,可以揭示湿度对 G/C-S-H 界面相互作用力(如范德华力、氢键、离子键等)的本质影响,以及这些力如何共同影响 G 与 C-S-H 之间的粘附强度。这对于理解复合材料的整体性能、优化 G 与 C-S-H 之间的粘附、确保复合材料的稳定性和耐久性至关重要。因此,在本研究中,采用了分子动力学模拟[9]技术,在纳米尺度上研究了不同含水量下 G 在 C-S-H 凝胶表面的脱粘行为,并在脱粘模拟过程中评估了界面结合强度。揭示了水对 G 在 C-S-H 基底上脱粘行为的影响机制。

2. 模型与方法

在本研究中,石墨烯模型源自石墨晶体,如图 1a 所示。考虑到计算效率并参考相关研究,本文将晶片尺寸设定为约 8 nm。在这个尺度下,平整度不会导致片材的某些区域从基底表面脱落。但对于更大的尺寸,就需要考虑平整度的影响[10]。水化硅酸钙(C-S-H)凝胶模型的构建主要基于 Pellenq 等人的研究

[11], 并使用 11Å 的托贝莫来石晶体作为初始构型。在删除模型中的所有水分子后, 构建了一个 $4 \times 3 \times 1$ 的超胞, 并随机删除了超胞中的中性硅酸根离子, 以达到目标钙硅比 1.7 [12]。最终模型包含 144 个钙原子、85 个硅原子和 311 个氧原子。此时, 模型的密度为 1.94 g/cm^3 , 聚合度 Q 的分布为: $Q_0 = 1.2\%$, $Q_1 = 63.5\%$, $Q_2 = 35.3\%$, 硅链的平均长度为 3.1。随后, 使用蒙特卡洛(GCMC)方法将密度为 1.00 g/cm^3 的水分子吸附到干燥的水化硅酸钙(C-S-H)凝胶模型中, 如图 1b 所示。吸附后, 水化硅酸钙(C-S-H)凝胶模型的密度为 2.33 g/cm^3 。通过上述方法获得的水化硅酸钙(C-S-H)凝胶的化学式为 $(\text{CaO})_{1.7} (\text{SiO}_2) (\text{H}_2\text{O})_{1.75}$ 。通过拉伸水化硅酸钙(C-S-H)模型, 获得了包含层间钙的相对稳定的界面结构。正交结构的表面断裂, 暴露出层间的钙离子和非桥接氧原子。为了更接近真实的凝胶表面, 结构表面的 Si-O 发生质子化形成 Si-OH。

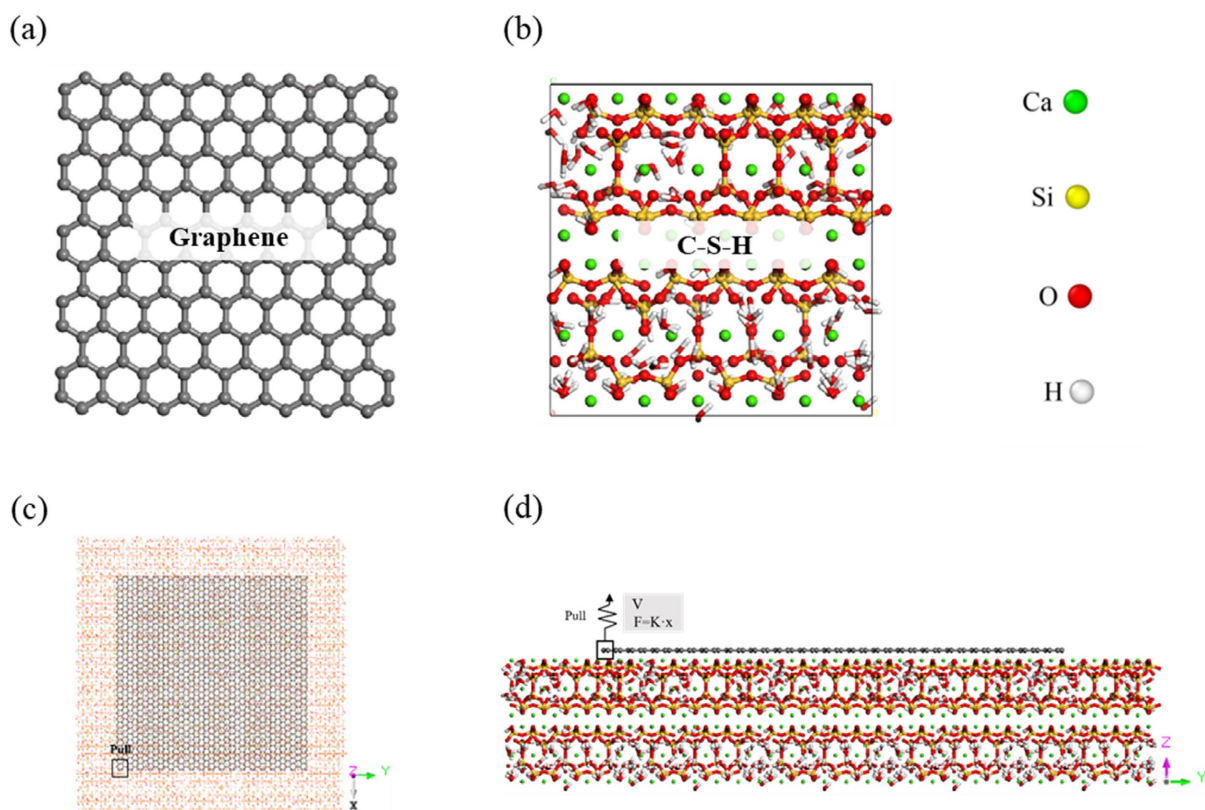


Figure 1. (a) Atomic structure of graphene sheets; (b) Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel model; (c) Debonding model—top view; (d) Debonding model—front view

图 1. (a) 石墨烯片层的原子结构; (b) 水化硅酸钙(C-S-H)凝胶模型; (c) 脱粘模型——俯视图; (d) 脱粘模型——前视图

本研究使用的力场包括 Cygan 等人提出的 ClayFF (粘土力场) [13] 和 OPLS-AA (液体模拟优化势函数) [14]。ClayFF 力场适用于模拟水基多组分矿物系统及其与水溶液的界面[15], 而 OPLS-AA 力场由 Jorgensen 团队开发, 两者均广泛用于 C-S-H 和 G/石墨烯氧化物的热学和机械性能的分子动力学模拟[3] [16] [17]。

本研究建立了干燥条件模型、一层水分子模型、两层水分子模型以及三层水分子模型, 建立及模拟过程如下。

1) 选择水分子模型: 根据模拟的需求选择 SPC/E 水分子模型。

- 2) 构建初始水盒子：使用分子建模软件 Materials Studio 创建一个包含所需数量水分子的盒子。
- 3) 设置模拟参数：确定模拟的温度和压力条件，设置 NVT 系综参数，温度设置为 300 K，时间步长设为 1 fs。
- 4) 能量最小化：在添加水分子之前，对系统进行能量最小化，以消除任何不良的原子接触或重叠。
- 5) 添加水分子层：对于一层水分子模型，直接在目标表面上方添加一层水分子。对于多层水分子模型，重复上述步骤，逐层添加水分子，直到达到所需的层数。
- 6) 调整水分子位置：使用 Amorphous Cell 模块调整水分子的位置，确保水分子与目标表面之间有足够的真空层，以避免周期性边界条件的影响。
- 7) 验证水分子模型：对建立的水分子模型进行验证，检查是否有不合理的原子间距离或角度，确保模型的物理合理性。
- 8) 进行模拟：在模型构建完成后，进行模拟，监控系统的温度、压力和能量，确保系统达到平衡状态。

3. 结果与讨论

含水量对石墨烯(G)脱粘性能的影响

由于石墨烯(G)和水化硅酸钙(C-S-H)表面具有亲水性，侵入的水很容易附着在石墨烯与水化硅酸钙基底之间的层间空隙处。为了阐明湿度对石墨烯与水化硅酸钙之间界面结合强度的影响，构建了四种含水量不同的体系，包括干燥条件以及在层间空隙处分别存在一层、两层和三层水分子的情况，如图 2 所示。为确保结构稳定性，我们固定了水化硅酸钙基底。在体系弛豫 1 ns 后进行拉伸试验。

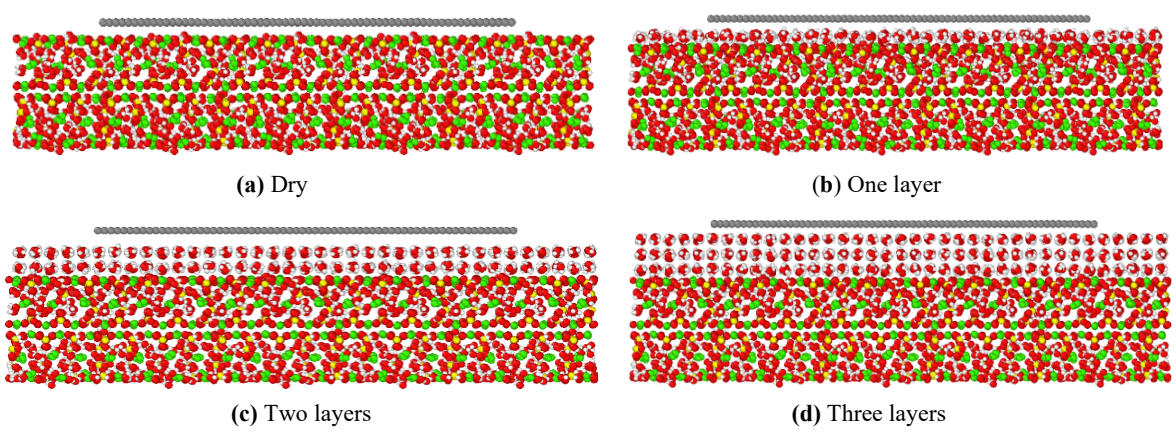


Figure 2. (a) Dry condition model; (b) Single layer of water molecules model; (c) Double layer of water molecules model; (d) Triple layer of water molecules model

图 2. (a)干燥条件模型；(b) 一层水分子模型；(c) 两层水分子模型以及；(d) 三层水分子模型的初始结构

图 3 展示了在不同含水量条件下，石墨烯(G)脱粘拉力(F)以及脱粘拉伸功(W)随时间的变化情况。结果表明，拉力随时间的增加先增大后减小，而拉伸功随时间的增加逐渐增大，最终趋于一个恒定值。在干燥(Dry)和一层水分子(One layer)条件下，石墨烯脱粘时的拉力在约 5000 ps 时达到最大值，分别为 1.42×10^3 pN 和 1.32×10^3 pN；而在两层水分子(Two layers)和三层水分子(Three layers)条件下，石墨烯脱粘时的拉力在约 5500 ps 时达到最大值，分别为 0.96×10^3 pN 和 0.94×10^3 pN。在 10000 ps 时，石墨烯在水化硅酸钙(C-S-H)基底上几乎完全脱粘，水化硅酸钙对石墨烯的限制作用失效，所以拉力趋于 0，而拉伸功趋于一个固定值，即最终的最大拉伸功 $W_{\max}$ 。

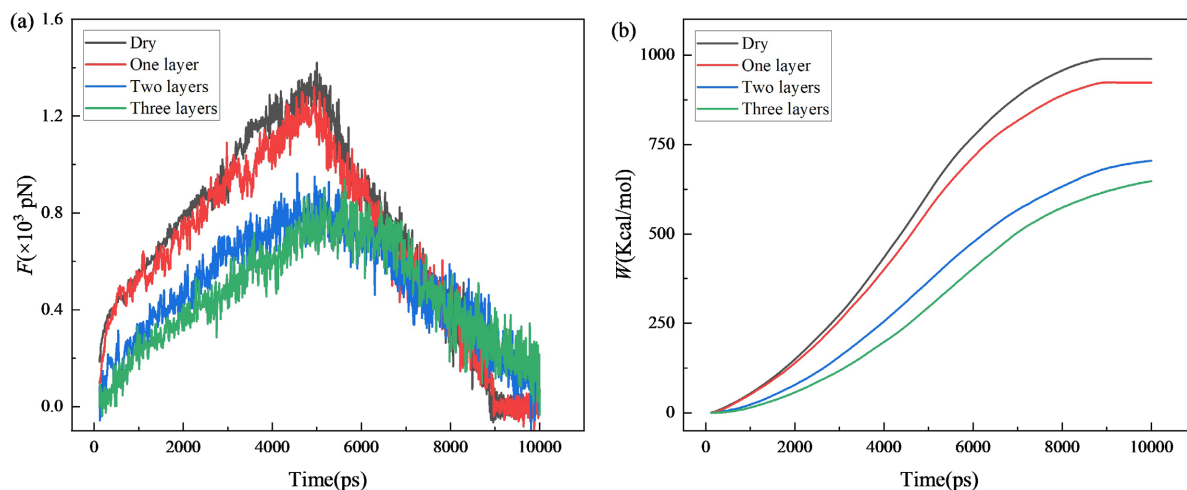


Figure 3. (a) The variation of tensile force (F) with time under different moisture content conditions; (b) The variation of tensile work (W) with time under different moisture content conditions

图 3. (a) 在不同含水量条件下拉力(F)随时间的变化情况; (b)在不同含水量条件下拉伸功(W)随时间的变化情况

图 4 展示了在不同含水量情况下, 石墨烯(G)在水化硅酸钙(C-S-H)基底上脱粘时产生的最大拉力 $F_{\max}$ 以及最终拉伸功 $W_{\max}$ 。总体而言, 随着含水量的增加, $F_{\max}$ 和 $W_{\max}$ 均呈下降趋势。当界面处于干燥(Dry)状态时, 石墨烯(G)与水化硅酸钙(C-S-H)紧密接触, 二者之间的结合完全是由水化硅酸钙与石墨烯之间的范德华力所致。当少量水侵入界面(一层水分子)时, 水会与水化硅酸钙的表面形成氢键, 具体表现为在水化硅酸钙表面形成一层水膜, 这会稍稍削弱石墨烯与水化硅酸钙之间的结合作用, 使得 $F_{\max}$ 和 $W_{\max}$ 略有降低。当大量水侵入界面(水层 $\geq$ 两层)时, 附着在水化硅酸钙表面的水分子起到了隔离水化硅酸钙与石墨烯的润滑作用, 降低了二者之间的结合作用, 从而使 $F_{\max}$ 和 $W_{\max}$ 显著降低。随着含水量持续增加, 石墨烯与水化硅酸钙之间的结合作用趋于 0, 也就是说, 石墨烯失去了其增强作用。

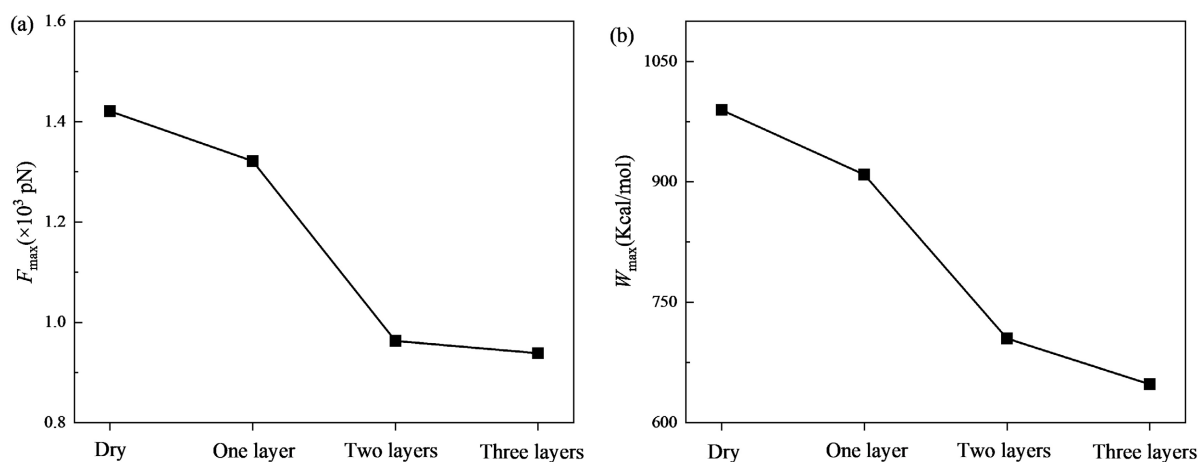


Figure 4. Under different moisture content conditions (a) $F_{\max}$ (b) $W_{\max}$

图 4. 在不同含水量情况下 (a) $F_{\max}$ (b) $W_{\max}$

4. 结论

本文运用分子动力学方法对石墨烯(G)在水化硅酸钙(C-S-H)基底上的脱粘行为进行了研究。得出以下结论: 石墨烯(G)与水化硅酸钙(C-S-H)之间仅存在范德华力, 二者的结合能为 377.2 Kcal/mol。结

合能的分解情况表明, 范德华力在石墨烯脱粘过程中起着主导作用。石墨烯(G)在水化硅酸钙(C-S-H)基底上的脱粘情况随含水量的增加而减弱。当湿度较低(存在一层水分子时), 界面处的最大剥离力变化极小, 与干燥条件下的情况相近, 约为 1.4×10^3 pn。当水分子数量增多且石墨烯层间距超过一定距离时, 最大剥离力显著下降至 0.8×10^3 pn (两层和三层水分子的情况)。在干燥条件下, 石墨烯(G)与水化硅酸钙(C-S-H)之间的紧密接触确保了较强的界面结合作用。然而, 在潮湿环境中, 水分子会侵入石墨烯与水化硅酸钙基底之间的层间空隙, 弱化了石墨烯对水化硅酸钙的黏附作用, 使得石墨烯更易发生脱粘。

致 谢

作者们对来自陕西省重点研发计划[2021ZDLSF05-12、2022ZDLSF07-06]、陕西省自然科学基金[2023-JC-QN-0631]以及天地科技有限公司科技创新创业基金专项项目[2023-2-TD-ZD021]所提供的资金支持表示感谢。

参考文献

- [1] Geim, A.K. (2009) Graphene: Status and Prospects. *Science*, **324**, 1530-1534. <https://doi.org/10.1126/science.1158877>
- [2] Banhart, F., Kotakoski, J. and Krasheninnikov, A.V. (2010) Structural Defects in Graphene. *ACS Nano*, **5**, 26-41. <https://doi.org/10.1021/nn102598m>
- [3] Miao, X., Xing, Y., Zheng, H., Liu, Q., Hu, M. and Guo, J. (2023) Effects of Hybrid Graphene Oxide-Nanosilica on Calcium Silicate Hydrate in the Simulation Environment and Cement. *ACS Omega*, **8**, 22975-22983. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c02050>
- [4] Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., *et al.* (2008) Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, **8**, 902-907. <https://doi.org/10.1021/nl0731872>
- [5] Yang, Y., Cao, J., Wei, N., Meng, D., Wang, L., Ren, G., *et al.* (2019) Thermal Conductivity of Defective Graphene Oxide: A Molecular Dynamic Study. *Molecules*, **24**, Article No. 1103. <https://doi.org/10.3390/molecules24061103>
- [6] Chen, D., Feng, H. and Li, J. (2012) Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chemical Reviews*, **112**, 6027-6053. <https://doi.org/10.1021/cr300115g>
- [7] Kai, M.F., Zhang, L.W. and Liew, K.M. (2019) Graphene and Graphene Oxide in Calcium Silicate Hydrates: Chemical Reactions, Mechanical Behavior and Interfacial Sliding. *Carbon*, **146**, 181-193. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.097>
- [8] Dai, Z., Lu, N., Liechti, K.M. and Huang, R. (2020) Mechanics at the Interfaces of 2D Materials: Challenges and Opportunities. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **24**, Article ID: 100837. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2020.100837>
- [9] Ghazizadeh, S., Duffour, P., Skipper, N.T., Billing, M. and Bai, Y. (2017) An Investigation into the Colloidal Stability of Graphene Oxide Nano-Layers in Alite Paste. *Cement and Concrete Research*, **99**, 116-128. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.011>
- [10] Lin, W., Zhang, C., Fu, J. and Xin, H. (2018) Dynamic Mechanical Behaviors of Calcium Silicate Hydrate under Shock Compression Loading Using Molecular Dynamics Simulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **500**, 482-486. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.09.007>
- [11] Fan, D., Lue, L. and Yang, S. (2017) Molecular Dynamics Study of Interfacial Stress Transfer in Graphene-Oxide Cementitious Composites. *Computational Materials Science*, **139**, 56-64. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.07.034>
- [12] Zhao, L., Guo, X., Song, L., Song, Y., Dai, G. and Liu, J. (2020) An Intensive Review on the Role of Graphene Oxide in Cement-Based Materials. *Construction and Building Materials*, **241**, Article ID: 117939. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117939>
- [13] Yang, Y., Cao, J., Wu, P., Luo, T., Liang, T., Yin, H., *et al.* (2024) Effect of Temperature on Interface Debonding Behavior of Graphene/Graphene-Oxide on Cement-Based Composites. *Surfaces and Interfaces*, **47**, Article ID: 104198. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104198>
- [14] Mukherjee, K., Rajender, A. and Samanta, A.K. (2023) A Review on the Fresh Properties, Mechanical and Durability Performance of Graphene-Based Cement Composites. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.500>

-
- [15] Hou, D., Zhang, W., Chen, Z., Zheng, Q., Sun, G. and Liang, R. (2021) A Molecular Dynamics Study of Silicene Reinforced Cement Composite at Different Humidity: Surface Structure, Bonding, and Mechanical Properties. *Construction and Building Materials*, **291**, Article ID: 123242. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123242>
- [16] Fan, L., Song, F., Xu, J., Wang, H. and Wang, F. (2024) Interlayer Sp^3 Bonds and Chirality at Bilayer Graphene Oxide/Calcium Silicate Hydrate Abnormally Enhance Its Interlayer Stress Transfer. *ACS Omega*, **9**, 10343-10352. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c07943>
- [17] Liang, T., Lai, Y., Hou, D., Pei, W., Wang, M., Yu, F., *et al.* (2023) Molecular Dynamics Simulation Investigation on the Anti-Freezing Mechanisms of CSH-GS/GO Interfaces. *Construction and Building Materials*, **369**, Article ID: 130581. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130581>