

Poprawa właściwości zaprawy samopoziomującej przy użyciu kropek węglowych: synteza, charakteryzacja i mechanizmy

Enhancement of self-leveling mortar properties using carbon dots: synthesis, characterization, and mechanisms

Ping Zhao^{1,*}, Yong Jiang^{1, 2}, Hongna An^{1, 2}, Jierui Deng¹, Lujun Jia^{1, 2,*}

¹School of Materials and Construction, Mianyang Polytechnic, Sichuan Mianyang 621000

²State Key Laboratory of Environment-Friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, P. R. China

*Corresponding author: P. Zhao, e-mail addresses: zhaoping20052006@163.com, L. Jia, e-mail: 82886496@qq.com

Streszczenie

Nanomateriały węglowe, takie jak nanorurki węglowe [CNT], grafen oraz tlenek grafenu [GO], były szeroko badane w kontekście poprawy właściwości materiałów cementowych. Niemniej jednak ich wysoki koszt, trudności związane z równomiernym rozproszeniem w matrycy oraz ograniczona kompatybilność z fazą cementową stanowią istotne bariery dla ich praktycznego zastosowania. Alternatywę stanowią kropki węglowe [CDs] – nowa klasa nanomateriałów węglowych – które dzięki niskiemu kosztowi, nietoksyczności, bardzo dobrej rozpuszczalności w wodzie oraz prostemu procesowi syntezy, wykazują duży potencjał aplikacyjny. W niniejszym badaniu przeanalizowano wpływ dodatku kropek węglowych na właściwości zaprawy samopoziomującej [SLM], ze szczególnym uwzględnieniem ciekłości, wytrzymałości na ściskanie i zginanie, skurczu oraz odporności na ścieranie. Kropki węglowe zostały zsyntetyzowane jednoetapową metodą hydrotermalną, a następnie wprowadzone do zaprawy w różnych dawkach. Uzyskane wyniki doświadczalne wykazały, że dodatek kropek węglowych istotnie poprawia ciekłość oraz właściwości mechaniczne zaprawy. Optymalna dawka, wynosząca 3‰, skutkowała najwyższymi wartościami wytrzymałości na ściskanie i zginanie. Dodatkowo stwierdzono, że kropki węglowe efektywnie ograniczają skurcz oraz zwiększają odporność zaprawy na ścieranie. Analiza mikrostrukturalna wykazała, że obecność kropek węglowych sprzyja intensyfikacji procesu tworzenia żelu C-S-H, co prowadzi do powstania gęstszej i bardziej jednorodnej mikrostruktury matrycy cementowej. W efekcie notuje się znaczącą poprawę zarówno właściwości mechanicznych, jak i trwałości materiału. Podsumowując, przeprowadzone badania potwierdzają, że kropki węglowe stanowią ekonomiczny i zrównoważony dodatek do modyfikacji materiałów cementowych, oferując realną alternatywę dla droższych nanomateriałów węglowych.

Summary

Carbon-based nanomaterials, such as carbon nanotubes [CNTs], graphene, and graphene oxide [GO], have been widely investigated for enhancing the properties of cement-based materials. However, their high cost, dispersion challenges, and compatibility issues with cement matrices limit their practical applications. In contrast, carbon dots [CDs], a novel class of carbon-based nanomaterials, offer a promising alternative due to their low cost, non-toxicity, excellent water solubility, and facile synthesis. This study investigates the effects of CDs on the performance of self-leveling mortar [SLM], with a focus on fluidity, mechanical properties: compressive and flexural strengths, shrinkage, and abrasion resistance. CDs were synthesized via a one-step hydrothermal method and incorporated into SLM at varying dosages. The experimental results show that the addition of CDs significantly improves the fluidity and mechanical properties of SLM, with the optimal dosage [3 ‰] yielding the highest compressive and flexural strengths. Furthermore, CDs effectively reduce the shrinkage and enhance the abrasion resistance of SLM. Microstructural analysis revealed that CDs promote the formation of calcium silicate hydrate C-S-H gel, leading to a denser and more stable matrix, which contributes to improved mechanical performance and durability. Overall, this study highlights that CDs are a cost-effective and sustainable additive for enhancing the performance of cement-based materials, offering a viable alternative to more expensive nanomaterials.

Keywords: CDs, self-leveling mortar, mechanical property, shrinkage, microstructure

1. Wprowadzenie

Zaprawa samopoziomująca [SLM], będąca materiałem cementowym, znajduje szerokie zastosowanie w budownictwie ze względu na niski koszt (1), dużą ciekłość, zdolność do uzyskiwania gładkiej powierzchni oraz szybki przyrost wytrzymałości we wczesnym okresie dojrzewania (2). Niemniej jednak, jej kruchość oraz znaczny skurcz podczas wysychania często prowadzą do powstawania spękań, co negatywnie wpływa na trwałość i ogranicza możliwości długoterminowego użytkowania (3). W celu przezwyciężenia tych ograniczeń podejmowane są próby modyfikacji składu SLM poprzez wprowadzenie nanomateriałów (4).

Nanomateriały wykazują istotny potencjał w zakresie poprawy właściwości materiałów cementowych (5). Wśród nich szczególną uwagę przyciągają nanomateriały węglowe, takie jak grafen (6), nanorurki węglowe [CNTs] (7), nanowłókna (8), tlenek grafenu [GO] (9) oraz zredukowany tlenek grafenu [rGO] (10), które dzięki unikalnym właściwościom fizykochemicznym przyczyniają się do poprawy właściwości mechanicznych (11), przeciwbakteryjnych (12) oraz termoelektrycznych (13) kompozytów cementowych. Na przykład Li i in. (13) wykazali, że nanowarstwy grafenu sprzyjają tworzeniu zwartej, siecującej się struktury oraz przyspieszają proces hydratacji, co w efekcie prowadzi do poprawy właściwości użytkowych kompozytu. Podobnie Wang i in. (14) stwierdzili, że nanowarstwy GO mogą ograniczać propagację mikropęknięć poprzez efekt ekranowania, co przekłada się na wzrost wytrzymałości i odporności na kruche pękanie. Z kolei Zeng i in. (15) zaobserwowali, że GO może modyfikować hydratację, regulować morfologię kryształów oraz udoskonalać mikrostrukturę materiału.

Pomimo obiecujących efektów, wysoki koszt tradycyjnych nanomateriałów węglowych stanowi istotną barierę dla ich szerokiego zastosowania w materiałach budowlanych (16). W odpowiedzi na to ograniczenie, jako perspektywiczna alternatywa pojawiły się kropki węglowe (CDs) – nowy przedstawiciel nanomateriałów węglowych (17).

Nanomateriały węglowe typu CDs charakteryzują się szkieletem węglowym sp^2/sp^3 oraz obecnością licznych grup funkcyjnych, takich jak karboksylowe [-COOH], hydroksylowe [-OH] i aminowe [-NH₂], które zapewniają im wysoką rozpuszczalność w wodzie oraz stanowią aktywne centra wiązania w interakcjach z innymi cząsteczkami (18). Unikalne właściwości fotoluminescencyjne i elektrochemiczne CDs umożliwiły ich zastosowanie w wielu dziedzinach, m.in. w biologii (19), terapii przeciwnowotworowej (20), elektronice (21), katalizie (17), optyce (18) oraz fotoelektrochemii (22). Istotne znaczenie mają grupy funkcyjne obecne na powierzchni CDs, które ułatwiają tworzenie silnych oddziaływań z innymi materiałami (23), co sprzyja ich integracji w różnorodnych zastosowaniach. Przykładem jest tlenek grafenu [GO], który dzięki

1. Introduction

Self-leveling mortar [SLM], a cementitious material, is widely used in construction due to its low cost (1), high fluidity, surface flatness, and rapid early strength (2). However, its inherent brittleness and high drying shrinkage often lead to cracking, which undermines durability and limiting its long-term application (3). To address these limitations, the incorporation of nanomaterials into SLM formulations has been explored (4).

Nanomaterials have demonstrated significant potential for enhancing the properties of cement-based materials (5). Among them, carbon-based nanomaterials, including graphene (6), CNTs (7), nanofibers (8), GO (9), and reduced graphene oxide [rGO] (10), possess unique physicochemical properties that enhance the mechanical (11), antibacterial (12), and thermoelectric (13) properties of cement composites. For instance, Li et al. (13) demonstrated that graphene nanosheets can promote the formation of compact cross-linking structures and accelerate the hydration, effectively enhancing the composite's performance. Similarly, Wang et al. (14) found that GO nanosheets could prevent the expansion of microcracks via a shielding effect, enhancing the strength and toughness of the cement composites. Zeng et al. (15) further observed that GO can adjust hydration reaction, regulate crystal morphology, and refine the microstructure. Despite these promising effects, the high cost of traditional carbon-based nanomaterials remains a major barrier to their widespread application in construction materials (16). To overcome this limitation, CDs, a new member of the carbon nanomaterial, have emerged as a promising alternative (17).

CDs consist of an sp^2/sp^3 carbon skeleton with abundant functional groups, such as carboxyl [-COOH], hydroxyl [-OH], amine [-NH₂], which enable excellent water solubility and provide active binding sites for interactions with other molecules (18). Their unique photoluminescent and electrochemical properties have enabled their applications in various fields, including biology (19), cancer therapy (20), electronics (21), catalysis (17), optics (18), and photoelectrochemistry (22). Notably, the functional groups on CDs facilitate strong interactions with other materials (23), facilitating their incorporation into various applications. For example, GO, which shares similar functional groups, can strongly bond to cement hydration products like calcium hydroxide [CH], and C-S-H gel, effectively preventing microcrack propagation (14). Due to these shared characteristics, it is expected that CDs will exhibit similar effects in cement-based materials.

Indeed, recent studies (24-26) have shown that incorporating CDs into cement matrices significantly enhances chloride-binding capacity through mechanisms such as promoting C-S-H gel formation, generating Friedel's salt, and improving chloride adsorption via ion-exchange processes. Furthermore, smaller-sized CDs

podobnym grupom funkcyjnym wykazuje zdolność do silnego wiązania z produktami hydratacji cementu, takimi jak wodorotlenek wapnia [CH] czy żel C-S-H, skutecznie ograniczając propagację mikropeknięć (14). Z uwagi na te analogie można oczekiwać, że CDs będą wykazywać zbliżone efekty w materiałach cementowych.

Najnowsze badania (24–26) wykazały, że wprowadzenie nanomateriałów węglowych [CDs] do matryc cementowych znacząco zwiększa zdolność wiązania jonów chlorkowych. Efekt ten jest związany z intensyfikacją formowania żelu C-S-H, powstawaniem soli Friedla oraz zwiększoną adsorpcją chlorków w procesach wymiany jonowej. Wykazano ponadto, że nanocząstki CDs o mniejszych rozmiarach charakteryzują się wyższą efektywnością wiązania chlorków, co wynika z ich większej powierzchni właściwej oraz zwiększonej zdolności do nukleacji (27). Oprócz poprawy odporności na działanie chlorków, obecność CDs sprzyja także wzrostowi wytrzymałości na ściskanie i zginanie dzięki udoskonaleniu struktury porowatej oraz przyspieszeniu procesów hydratacji (28–30). Zebrane wyniki jednoznacznie wskazują, że CDs stanowią perspektywiczne i skalowalne rozwiązanie nanomateriałowe, umożliwiające poprawę właściwości materiałów cementowych, w szczególności poprzez ograniczenie korozji indukowanej chlorkami oraz wydłużenie trwałości użytkowej konstrukcji żelbetowych.

CDs mogą być otrzymywane dwiema podstawowymi metodami: odgórną [*top-down*] oraz oddolną [*bottom-up*] (31). W podejściu odgórnym większe makrocząsteczki węgla, takie jak węgiel aktywny, włókna węglowe czy grafit (32,33), poddawane są fragmentacji do nanoskali przy wykorzystaniu oddziaływań fizycznych (34,35), m.in. sonikacji, procesów hydrotermalnych (36), pirolizy czy naświetlania mikrofalowego (37). Odmienne, podejście oddolne polega na syntezie CDs z mniejszych prekursorów węglowych, takich jak kwas cytrynowy (38) czy węglowodany (39), oraz źródeł azotu, np. mocznika (40). Spośród wymienionych metod, synteza hydrotermalna jest najczęściej stosowana ze względu na prostotę, szybkość, nietoksyczność oraz niskie koszty (41). W niniejszej pracy zastosowano jednorodny proces hydrotermalny, w którym jako jedyny prekursor wykorzystano cytrynian amonu.

Celem badań było określenie wpływu CDs na właściwości zapraw SLM w połączeniu z typowymi domieszkami stosowanymi w technologii cementu. Podejście to stanowi odpowiedź na praktyczne wyzwania, w szczególności na wysokie koszty tradycyjnych nanomateriałów węglowych, i wpisuje się w rozwój badań nad nanomateriałami stosowanymi w budownictwie. Wyniki pracy wskazują na możliwość opracowania ekonomicznie efektywnej strategii poprawy właściwości użytkowych i trwałości zapraw SLM, co stwarza perspektywę ich zastosowania m.in. w posadzkach, naprawach oraz wykończeniach dekoracyjnych.

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

W badaniach zastosowano cement portlandzki 42,5R [OPC], dostarczony przez Sichuan

exhibit superior chloride binding efficiency due to their higher surface area and nucleation activity (27). In addition to chloride resistance, CDs have been shown to improve the compressive and flexural strengths of cement by refining pore structures and accelerating hydration processes (28–30). Overall, these findings highlight that CDs represent a scalable nanomaterial solution for enhancing cement-based materials, particularly by mitigating chloride-induced corrosion and extending the service life of reinforced concrete structures.

CDs can be synthesized by two main approaches: top-down and bottom-up (31). The top-down approach involves breaking down larger carbon macromolecules (32,33), such as activated carbon, carbon fibers, graphite, and so on, followed by successively cutting into nano-scaled pieces through physical forces (34,35) such as sonication, hydrothermal (36), pyrolysis, microwave irradiation (37), and so on. In contrast, the bottom-up approach involves synthesizing CDs from smaller carbon precursors, e.g., citric acid (38), carbohydrates (39) and nitrogen sources, e.g., urea (40). Among these methods, hydrothermal synthesis is commonly used due to its simplicity, rapidity, non-toxicity, and cost-effectiveness (41). In this study, CDs were synthesized by a one-step hydrothermal method using ammonium citrate as the sole precursor.

This study specifically focuses on the impact of CDs on the properties of SLM, when used in conjunction with common admixtures. By addressing practical challenges, particularly the cost associated with conventional carbon-based nanomaterials, the findings of this study aim to contribute to the growing body of knowledge on nanomaterials in construction. Ultimately, the study offers a cost-effective strategy for enhancing the performance and durability of SLM, with potential applications in flooring, repair, and decorative finishes.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The 42.5R Ordinary Portland cement [OPC] used in this study was provided by Sichuan Esheng Cement Group Co., Ltd. It has a specific surface area of 366 m²/kg [measured by BET], and a density of 3.03 g/cm³. Additionally, the calcium sulfoaluminate cement [CSA] was produced by Sichuan Jiahua Enterprise Group Co. Ltd. Due to its low energy consumption, high early strength, and excellent durability (42), CSA is considered a promising alternative to OPC. The chemical compositions of both cement were analyzed by X-ray fluorescence and are shown in Table 1.

Tablica 1 / Table 1
SKŁAD CHEMICZNY CEMENTÓW, %
CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENT, %

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Pozostałe / Other
OPC	61.51	22.15	6.08	3.12	1.31	0.96	0.20	3.92	0.75
CSA	46.22	8.31	22.07	2.23	2.14	0.36	0.14	16.83	1.7

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY ANHYDRYTU, %

CHEMICAL COMPOSITION OF ANHYDRITE, %

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Pozostale / Other
Anhydryt / Anhydrite	48.55	3.31	0.94	0.39	2.34	0.29	0.05	43.62	0.51

Esheng Cement Group Co., Ltd. Charakteryzuje się on powierzchnią właściwą równą 366 m²/kg, oznaczoną metodą BET oraz gęstością 3,03 g/cm³. Dodatkowo wykorzystano cement wapniowo-siarczanogliniany [CSA], wyprodukowany przez Sichuan Jiahua Enterprise Group Co., Ltd. Ze względu na niskie zużycie energii w procesie produkcji, wysoką wczesną wytrzymałość oraz bardzo dobrą trwałość (42), cement CSA uznawany jest za obiecującą alternatywę dla cementu OPC. Skład chemiczny obu cementów został określony metodą fluorescencji rentgenowskiej [XRF] i przedstawiony w tablicy 1.

Jako kruszywo w zaprawach SLM zastosowano piasek kwarcowy [70–140 mesh] oraz węglan wapnia [CC, 325 mesh]. Drobnopziarnisty piasek kwarcowy miał gęstość 2660 kg/m³.

Jako środek kompensujący skurcz w zaprawach SLM zastosowano anhydryt. Skład chemiczny anhydrytu określono metodą XRF i przedstawiono w tablicy 2.

Domieszki chemiczne, takie jak superplastyfikator polikarboksylanowy, środek odpieniający, stabilizator, domieszka przyspieszająca wiązanie oraz domieszka opóźniająca wiązanie, zostały dostarczone przez Guangdong Longhu Science and Technology Co., Ltd. Superplastyfikator oraz domieszka opóźniająca zastosowane zostały w celu regulacji urabialności i czasu wiązania. Stabilizator pełnił funkcję środka zatrzymującego wilgoć, ograniczając segregację mieszanki. Środek odpieniający służył do redukcji powstawania piany, natomiast domieszka przyspieszająca zastosowana została w celu intensyfikacji rozwoju wczesnej wytrzymałości.

2.2. Przygotowanie kropek węglowych

CDs zostały otrzymane metodą hydrotermalną z wykorzystaniem cytrynianu amonu jako prekursora, zgodnie z procedurą opisaną we wcześniejszej pracy (43). W szczególności wodny roztwór cytrynianu amonu o stężeniu 0,4 mg/ml poddano obróbce termicznej w temperaturze 180°C przez 2 godziny. Następnie roztwór przefiltrowano przez membranę o średnicy porów 0,22 µm w celu usunięcia większych cząstek. Otrzymany filtrat rozcieńczono 50 ml wody dejonizowanej, uzyskując końcowy roztwór CDs o stężeniu około 0,2 mg/ml.

2.3. Składy zapraw samopoziomujących

Łącznie przygotowano pięć mieszanek o zróżnicowanej zawartości CDs: 0‰, 1‰, 2‰, 3‰, and 4‰ w odniesieniu do suchej masy spoiwa [odpowiednio: próbka referencyjna, D1, D2, D3 oraz D4]. Szczegółowy skład mieszanek SLM przedstawiono w Tabeli 3, gdzie wszystkie komponenty podano w procentach masowych. Zaprawy przygotowano przy stałym współczynniku

Quartz sand [70-140 mesh] and calcium carbonate [CC, 325 mesh] were used as the aggregates in the SLM. The fine quartz sand has a density of 2660 kg/m³.

Anhydrite was used as a shrinkage-compensating agent for SLM. The chemical compositions of anhydrite were analyzed by XRF, and shown in Tab.2.

Chemical admixtures, such as polycarboxylate superplasticizer, defoaming agent, stabilizer, early strength agent, and retarder, were provide by Guangdong Longhu Science and Technology Co., Ltd. Additives. The superplasticizer and retarder were employed to regulate the fluidity and setting time. The stabilizer was used to retain moisture to prevent segregation. The defoaming agent was used to reduce foam. The early strength agent used to accelerate early strength development.

2.2. Preparation of CDs

CDs were synthesized through a hydrothermal method using ammonium citrate as the precursor, as described in our previous work (43). Specifically, an aqueous solution of ammonium citrate [0.4 mg/ml] was subjected to thermal treatment at 180°C for 2 hours. Subsequently, the solution was filtered through a 0.22 µm membrane to remove larger particles. Then the filtered solution was diluted with 50 ml of deionized water, yielding a final CDs solution with an approximate concentration of 0.2 mg/ml.

2.3. Mix proportion of SLM

In total, five formulations with different CDs content: 0‰, 1‰, 2‰, 3‰, and 4‰ by dry binder mass were used [reference, D1, D2, D3, and D4, respectively]. The detail of SLM mix formulation was shown in Table 3, where all the components were calculated by mass percentage. The SLM was prepared with a constant water-to-bind ratio [w/b] of 0.5. All the specimens were cured at 20 ± 2 °C, and 50 ± 5 % relative humidity.

2.4. Test methods

All test methods were carried out according to GB/T 985-2017 Chinese standard for cementitious self-leveling floor mortar.

2.4.1. Fluidity property test of SLM

A circular truncated cone, has a height of 50 ± 0.1 mm and an internal diameter of 30 ± 0.1 mm, and is used for the fluidity of SLM. After mixing, the mortar was poured into the cone upon a glass plate immediately, and then the cone was lifted. Fluidity was measured by the average values of the flow diameters in two vertical directions after 4 min. The diameter of SLM was test after 20 min, which was noted as the 20-min fluidity.

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD ZAPRAW SAMOPOZIOMUJĄCYCH, g

COMPOSITION OF SLM MIX FORMULATIONS, g

	Composition of mortars, g				
	Referencyjna Reference	D1	D2	D3	D4
OPC	200	200	200	200	200
CSA	114	114	114	114	114
Angydryt / Anhydrite	40	40	40	40	40
CC	140	140	140	140	140
Drobny piasek kwarcowy / Fine quartz sand	500	500	500	500	500
Uplynniciarz / Superplasticizer	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Odpieniacz / Defoamer	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Stabilizator / Stabilizer	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Domieszka przyspieszająca / Early strength agent	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Domieszka opóźniająca / Retarder	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
CDs	0	1‰	2‰	3‰	4‰

wodno-spoiwowym [w/b] równym 0,5. Wszystkie próbki dojrzewały w warunkach $20 \pm 2^\circ\text{C}$ oraz wilgotności względnej $50 \pm 5\%$.

2.4. Metody badań

Wszystkie badania przeprowadzono zgodnie z chińską normą GB/T 9852017 dotyczącą cementowych zapraw samopoziomujących.

2.4.1. Badanie płynności zapraw samopoziomujących

Do określenia płynności SLM zastosowano stożek ścięty o wysokości $50 \pm 0,1$ mm i średnicy wewnętrznej $30 \pm 0,1$ mm. Po przygotowaniu mieszanki zaprawę natychmiast wlewano do stożka ustawionego na szklanej płycie, po czym stożek był unoszony. Płynność określano jako średnią wartość średnic rozlewu w dwóch prostopadłych kierunkach po 4 minutach od rozpoczęcia pomiaru. Średnicę rozlewu zaprawy mierzono również po 20 minutach, co odnotowano jako płynność po 20 minutach.

2.4.2. Wytrzymałość na ściskanie i zginanie zapraw samopoziomujących

Dla każdej receptury przygotowano trzy serie próbek zaprawy o wymiarach $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$. Każda seria próbek najpierw była badana pod kątem wytrzymałości na zginanie, a następnie wytrzymałości na ściskanie przy użyciu prasy hydraulicznej.

2.4.3. Przyczepność zapraw samopoziomujących

Do badania wytrzymałości adhezyjnej przygotowaną zaprawę wlewano do form o wymiarach $50 \pm 1 \text{ mm} \times 50 \pm 1 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ na płycie betonowej i utwardzano przez 28 dni. Wytrzymałość adhezyjną między SLM a podłożem betonowym określano przy użyciu maszyny do pomiaru wytrzymałości na zrywanie.

2.4.2. Compressive strength and flexural strength of SLM

For each formulation, three groups of mortar prisms sized $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ were prepared. Each group of samples was tested for flexural strength firstly, and then tested for compressive strength by a hydraulic press.

2.4.3. Bond strength of SLM

For the bond strength, the prepared mortar was poured into a mold with sized $50 \pm 1 \text{ mm} \times 50 \pm 1 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ on a concrete board, and were cured in certain conditions for 28 days. The bond strength between SLM and concrete was measured by a mortar bonding strength tensile testing machine.

2.4.4. Shrinkage rate of SLM

The prepared mortar was poured into a metal mold [$25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 280 \text{ mm}$] with copper probes [20 mm] embedded. The sample was de-molded after 24 hours curing, and the initial length L_0 was immediately measured, and measured again after 27 days curing L_t . The shrinkage rate was calculated using Eq. [1].

$$\varepsilon = (L_t - L_0)/(280-20) \quad [1]$$

2.4.5. Abrasion resistance of SLM

The mortar was poured into a mold with an inner diameter of 105 mm and a height of 5 mm. The mass of the samples were recorded before and after grinding (note as G_0 and G_1). The abrasion loss was calculated using Eq. [2].

$$F = (G_0 - G_1)/G_0 \quad [2]$$

2.4.6. The setting time of SLM

The setting time of SLM was evaluated in accordance with the Chinese National Standard GB/T 1346-2024 by using the Vicat apparatus.

2.5. Characterization

Transmission Electron Microscopy [TEM]: the microstructure and dispersion of CDs within the mortar matrix were analyzed using Libra 200 TEM.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy [FT-IR] spectra of CDs were recorded using a Nicolet 5700 spectrometer.

The particle size distribution of CDs was measured using a Brookhaven 90Plus instrument.

X-ray Photoelectron Spectroscopy [XPS] was used for determination of the chemical composition of the raw materials using a Thermo Scientific K-Alpha XPS instrument.

2.4.4. Skurcz objętościowy zapraw samopoziomujących

Przygotowaną zaprawę wlewano do metalowej formy o wymiarach 25 mm × 25 mm × 280 mm, z osadzonymi miedzianymi czopikami o długości 20 mm. Po 24 godzinach utwardzania próbki wyjmowano z formy, mierzono początkową długość L_0 , a następnie ponownie po 27 dniach utwardzania L_t . Wskaźnik skurczu obliczano według równania [1].

$$\varepsilon = (L_t - L_0)/(280-20) \quad [1]$$

2.4.5. Odporność na ścieranie SLM

Zaprawę wlewano do formy o średnicy wewnętrznej 105 mm i wysokości 5 mm. Masę próbek rejestrowano przed i po ścieraniu (oznaczone jako G_0 i G_1). Ubytek masy wskutek ścierania obliczano według równania [2]:

$$F = (G_0 - G_1)/G_0 \quad [2]$$

2.4.6. Czas wiązania zapraw samopoziomujących

Czas wiązania SLM oceniano zgodnie z chińską normą narodową GB/T 1346-2024 przy użyciu aparatu Vicata.

2.5. Charakterystyka materiałów

Transmisyjna mikroskopia elektronowa [TEM]: mikrostrukturę i dyspersję CD w matrycy zaprawy analizowano przy użyciu TEM Libra 200.

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera [FTIR]: widma CD rejestrowano przy użyciu spektrometru Nicolet 5700.

Rozkład wielkości cząstek CD mierzono przy użyciu instrumentu Brookhaven 90Plus.

Do określenia składu chemicznego surowców zastosowano spektroskopię fotoelektronów rentgenowskich [XPS] przy użyciu spektrometru Thermo Scientific K-Alpha.

Skład fazowy SLM oznaczono metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego [XRD] z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego Bruker D8 Advance z promieniowaniem Cu-K α .

Morfologię SLM zbadano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego [SEM] JIB 4700F.

Proces rozkładu termicznego SLM oceniono techniką analizy termogravimetrycznej [TGA] z zastosowaniem aparatu TA Instruments, zgodnie ze standardem ASTM E794, przy przepływie azotu 50 ml/min i szybkości ogrzewania 10°C/min do temperatury 1000°C.

Potencjał zeta SLM oznaczono przy użyciu aparatu Brookhaven ZetaPALS; dla każdej próbki wykonano trzy pomiary, a następnie obliczono wartość średnią.

Strukturę porowatości próbek SLM określono metodą porozymetrii rtęciowej [MIP] przy użyciu analizatora Micromeritics ASAP 2460. Próbki zostały poddane odgazowaniu w temperaturze 120°C przez

X-ray Diffraction [XRD] was used to determine the mineral composition of SLM with an X-ray diffractometer Bruker D8 Advance with Cu-K α radiation.

The morphology of the SLM was observed using a JIB 4700F SEM.

The thermal decomposition of SLM was evaluated using TGA TA Instrument, based on ASTM E794 standards, with a nitrogen flow rate of 50 ml/min and a heating rate of 10 °C/min until 1000 °C.

The zeta potentials of SLM was measured using a Brookhaven ZetaPALS instrument. Each sample was measured three times, and the average value was reported.

The pore structure of SLM samples was evaluated using a Micromeritics ASAP 2460 instrument, employing the mercury intrusion porosimetry [MIP] technique. The samples were degassed at 120°C for 6 hours prior to the analysis to remove any adsorbed gases and moisture.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of CDs

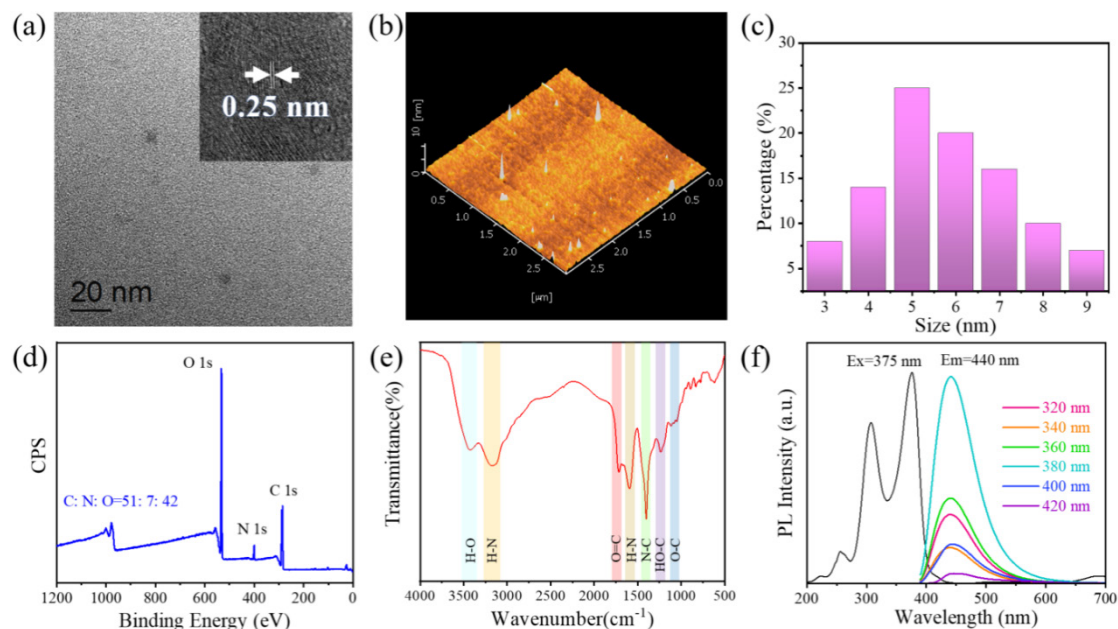
In Fig. 1(a), CDs derive from ammonium citrate exhibit an almost spherical morphology, with a lattice spacing of 0.25 nm, corresponding to the (001) crystal plane of graphite (18). In Fig. 1(b), the topographic height of CDs particles is below 10 nm, suggesting they consist of a few layers of C-N sheets (44). In Fig. 1(c), CDs show a non-uniform size distribution, with an average particle diameter of 5.8 nm.

In Fig. 1(d), CDs are primarily composed of oxygen-containing functional group, which result in a slightly negative zeta potential of -12 mV. In Fig. 1(e), the broad absorption bands at 3000 and 3600 cm⁻¹ are attributed to the stretching vibrations of O-H and N-H bonds (30). Furthermore, the characteristic bands at 1710, 1594, 1401, 1236, and 1100 cm⁻¹ verify the presence of C=O, N-H, C-N, C-OH, and C-O bonds (25,30), respectively. The FT-IR results indicate a significant presence of -OH and -COOH groups on the surface of the CDs, ensuring their good water solubility (45). In Fig. 1(f), the fluorescence spectral analysis of CDs aqueous solution reveals excitation-wavelength-independent emission maxima at 440 nm, when excited from 320 nm to 420 nm.

It is a general consensus that CDs are non-stoichiometric and bear a negative charge due to the abundance of oxygen-containing groups on their surface (46). These findings suggest that the CDs possess excellent physicochemical properties, making them highly suitable for enhancing cement-based materials.

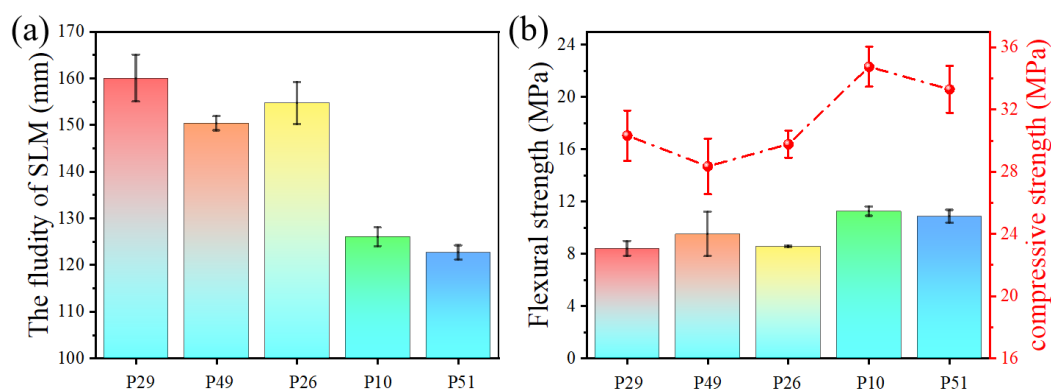
3.2. Selection of optimal admixtures

The effects of superplasticizers on the fluidity and mechanical properties of CDs-SLM are presented in Fig. 2. As shown in Fig. 2(a), among the five superplasticizers tested, P29, P49, and P26 meet the required fluidity standard of >130 mm as per GB/T 985-



Rys. 1. (a) obraz TEM, (b) obraz AFM, (c) rozkład wielkości cząstek, (d) widmo XPS, (e) widmo FT-IR oraz (f) widma wzbudzenia i emisji fluorescencji kropek węglowych.

Fig. 1. (a) TEM image, (b) AFM image, (c) particle size distribution, (d) XPS spectrum, (e) FT-IR spectrum, and (f) fluorescence excitation and emission spectra of CDs.



Rys. 2. Wpływ zastosowania superplastyfikatora na (a) płynność oraz (b) wytrzymałość na zginanie i ściskanie układu CDs–SLM.

Fig. 2. Influences of superplasticizer on (a) the fluidity and (b) the flexural and compressive strength of CDs-SLM system.

6 godzin w celu usunięcia zaadsorbowanych gazów i wilgoci przed analizą.

3. Wyniki i dyskusja

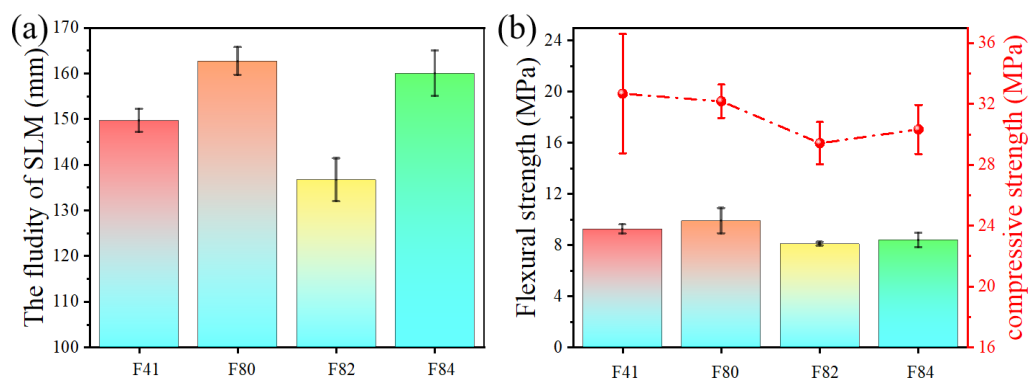
3.1. Właściwości kropek węglowych

Na rys. 1(a) przedstawiono, że kropki węglowe otrzymane z cytrynianu amonu mają niemal kulistą morfologią, z odległością międzypłaszczyznową 0,25 nm, odpowiadającą płaszczyźnie krystalicznej (001) grafitu (18). Rys. 1(b) ukazuje, że wysokość topograficzna cząstek CDs jest mniejsza niż 10 nm, co wskazuje, iż składają się one z kilku warstw arkuszy C–N (44). Jak pokazano na rycinie 1(c), CDs wykazują niejednorodny rozkład wielkości, a średnia średnica cząstek wynosi 5,8 nm.

Zgodnie z rys. 1(d), CDs są głównie zbudowane z grup funkcyjnych zawierających tlen, co skutkuje ujemnym potencjałem zeta

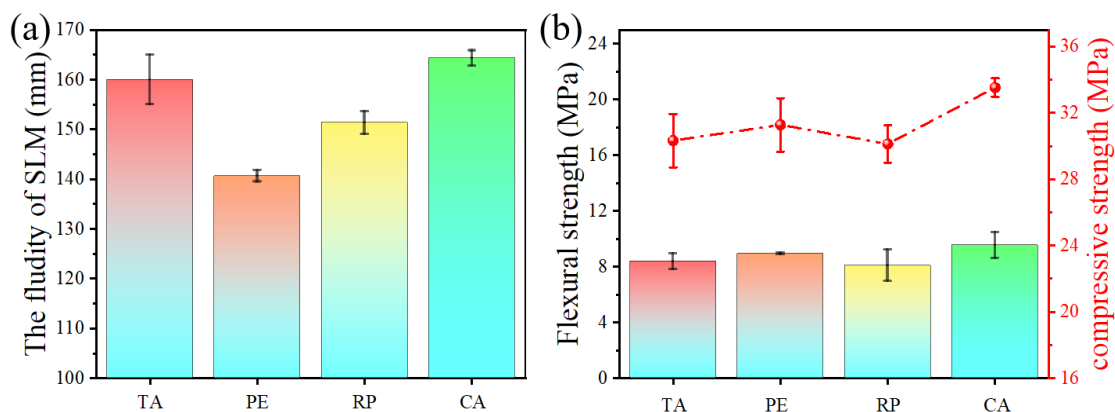
2017. As shown in Fig. 2(b), while P10 and P51 provide higher mechanical strengths, they fail to meet the fluidity requirement. Based on both fluidity and mechanical strength, P29 is selected as the optimal superplasticizer for the CDs-SLM system.

Similarly, the effect of defoamers on the fluidity and mechanical properties of the CDs-SLM system is investigated. In Fig.3(a), the four defoamers tested: F41, F80, F82, and F84, all met the fluidity requirements, with fluidity in samples containing F80 and F84 exceeding 150 mm. In Fig. 3(b), the sample with F41 has the highest compressive strength, though with a large margin of error. The sample with F80 exhibits good flexural and compressive strength, but its cost is prohibitively high. Considering both performance and cost, F84 is selected as the most suitable defoamer for the CDs-SLM system.



Rys. 3. Wpływ środka antypieniającego na (a) płynność oraz (b) wytrzymałość na zginanie i ściskanie układu CDs–SLM.

Fig. 3. Influences of defoamer on (a) the fluidity and (b) the flexural and compressive strength of CDs–SLM system.



Rys. 4. Wpływ środka opóźniającego na (a) płynność oraz (b) wytrzymałość na zginanie i ściskanie próbek.

Fig.4 Influences of retarder on (a) the fluidity and (b) the flexural and compressive strength of samples.

wynoszącym -12 mV. Na rycinie 1(e) widoczne są szerokie pasma absorpcyjne przy 3000 i 3600 cm^{-1} , przypisywane drganiom rozciągającym wiązań O–H i N–H (30). Ponadto charakterystyczne pasma przy 1710, 1594, 1401, 1236 oraz 1100 cm^{-1} potwierdzają obecność odpowiednio wiązań C=O, N–H, C–N, C–OH i C–O (25,30). Wyniki analizy FT-IR wskazują na znaczną obecność grup –OH i –COOH na powierzchni CDs, co zapewnia im dobrą rozpuszczalność w wodzie (45). Rys. 1(f) przedstawia wyniki analizy widm fluorescencyjnych wodnego roztworu CDs, które ujawniają maksima emisji przy 440 nm, niezależne od długości fali wzbudzenia w zakresie od 320 do 420 nm.

Powszechnie przyjmuje się, że CDs są niestechiometryczne oraz obdarzone ładunkiem ujemnym ze względu na obfitość grup tlenowych na ich powierzchni (46). Uzyskane wyniki sugerują, iż CDs charakteryzują się doskonałymi właściwościami fizykochemicznymi, co czyni je szczególnie przydatnymi jako dodatki poprawiające właściwości materiałów cementowych.

3.2. Dobór domieszek

Wpływ superplastyfikatorów na płynność oraz właściwości mechaniczne układu CDs–SLM przedstawiono na rys. 2. Jak pokazano na rys. 2(a), spośród pięciu przebadanych superplastyfikatorów, P29, P49 i P26 spełniają wymagany standard płynności >130 mm zgodnie z normą GB/T 985-2017. Na rys. 2(b) wykazano, że choć P10 i P51 zapewniają wyższą wytrzymałość mechaniczną, nie

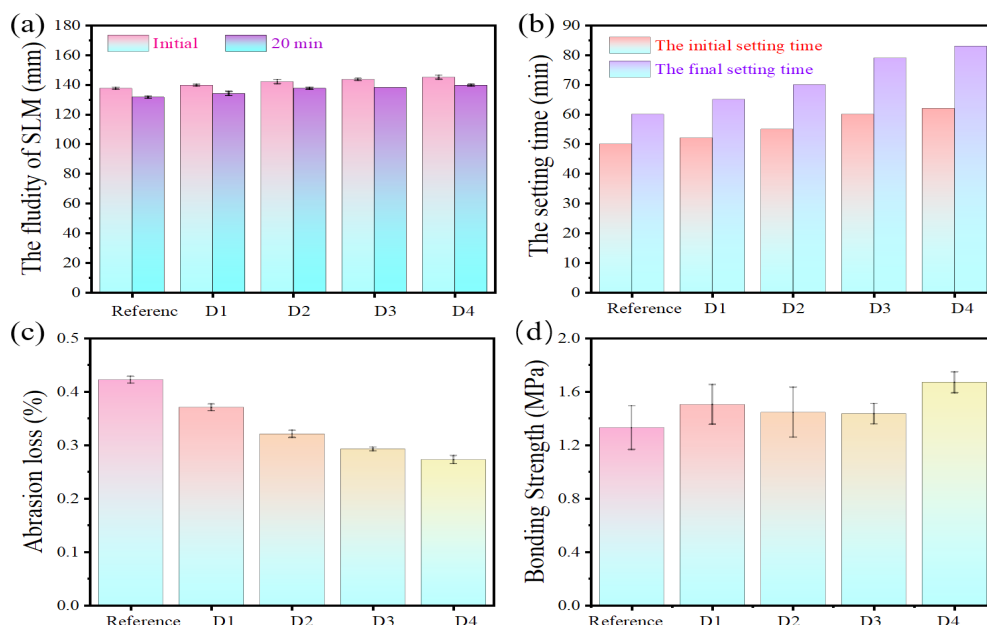
The effect of retarders on fluidity and strength is also assessed. In Fig. 4(a), it is found that all retarders tested [tartaric acid - TA, polycarboxylate ether - PE, phosphate retarder - RP, citric acid - CA] met the fluidity standards. In Fig. 4(b), the sample with CA shows the highest flexural and compressive strength, making CA the optimal choice of retarder for the CDs–SLM system.

To summarize, the selected admixtures for the CDs–SLM system are the superplasticizer P29, the defoamer F84, and the retarder CA. This also emphasizes the complexity of formulating high-performance mortars and the need for optimizing each component to achieve the desired performance in SLM.

3.3. Influence of CDs on the properties of SLM

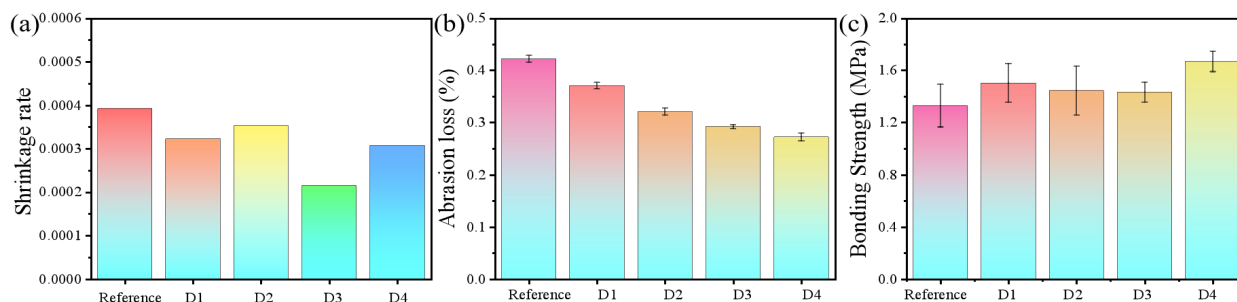
In Figs. 5(a) and 5(b), the addition of CDs significantly improves the fluidity of SLM and extends the setting time. The improved fluidity ensures that the SLM meets the minimum requirement of >130 mm as specified by the Chinese standard (47), highlighting the potential of CDs as an effective additive for optimizing the rheological properties of cementitious composites. Similar findings have been reported in recent studies on nanomaterials like CNTs, where the addition of nanomaterials improved the rheological properties of cement-based materials (48).

In Fig.6(a), the incorporation of CDs significantly reduces the shrinkage of SLM. Although the variation in trend in the case of D2 mortar, what might be attributed to experimental error, an overall



Rys. 5. Wpływ CDs na (a) płynność oraz (b) czas wiązania SLM.

Fig. 5. Effect of CDs on (a) fluidity, and (b) setting time of SLM.



Rys. 6. (a) Wartość skurczu, (b) strata masy przy badaniu ścieralności oraz (c) przyczepność SLM przy różnych dawkach CDs.

Fig. 6. (a) Shrinkage rate, (b) abrasion loss, and (c) bonding strength of SLM with different dosages of CDs.

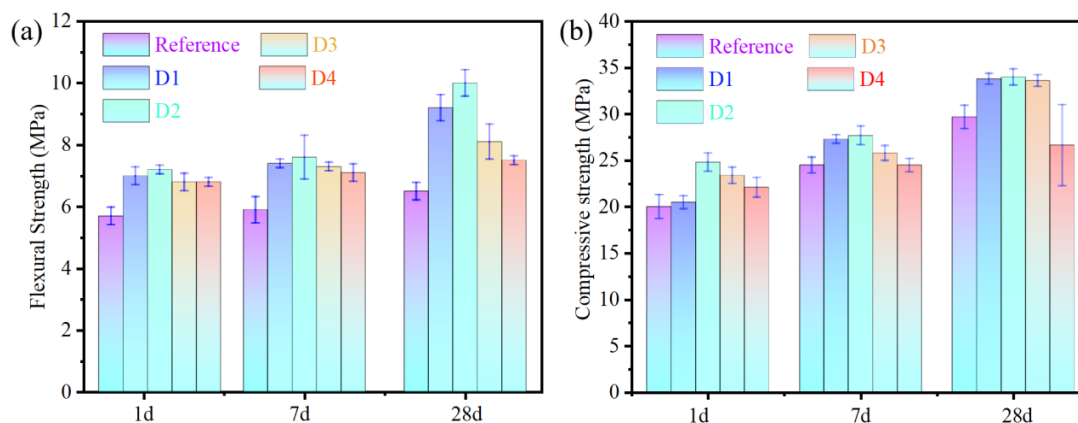
spełniają kryterium płynności. Uwzględniając zarówno płynność, jak i wytrzymałość mechaniczną, jako najlepszy superplastifikator dla układu CDs–SLM wybrano P29.

Podobnie zbadano wpływ środków odpieniających na płynność oraz właściwości mechaniczne układu CDs–SLM. Na rys. 3(a) przedstawiono wyniki dla czterech przebadanych środków: F41, F80, F82 i F84, które wszystkie spełniły wymagania dotyczące płynności, przy czym w próbkach zawierających F80 i F84 płynność przekroczyła 150 mm. Na rys. 3(b) pokazano, że zaprawa z F41 wykazuje najwyższą wytrzymałość na ściskanie, choć z dużym marginesem błędu. Próbką z F80 charakteryzuje się dobrą wytrzymałością na zginanie i ściskanie, jednak jej koszt jest znacząco wysoki. Uwzględniając zarówno wydajność, jak i koszty, za najbardziej odpowiedni środek antypieniący dla układu CDs–SLM wybrano F84.

Oceniono wpływ środków opóźniających na płynność i wytrzymałość zapraw. Na rys. 4(a) pokazano, że wszystkie przebadane środki opóźniające [kwas winowy – TA, eter polikarboksylowy – PE, opóźniacz fosforanowy – RP, kwas cytrynowy – CA] spełniają

decrease in shrinkage rate was clearly observed. The shrinkage reaches a minimum of 0.02 % for D3 mortar, compared to 0.04 % for the reference. Beyond a certain dosage, the shrinkage rate increases slightly, suggesting the existence of an optimal CDs content. Exceeding this optimal dosage diminishes or even reverses the beneficial effects, likely due to the large specific surface area of CDs, which increases their propensity to agglomerate. This agglomeration leads to nonuniform dispersion within the matrix, thereby increasing air void content and weakening the inhibitory effect of CDs on the autogenous shrinkage of cement pasta (49). Such findings are crucial for real-world applications, where controlling shrinkage is essential to reduce cracking and improving the long-term stability of mortar.

In Fig.6(b), it was shown, that the abrasion resistance of SLM gradually decreases as the dosage of CDs increases. This improvement in wear resistance is attributed to the enhanced microstructure and the stronger bond between hydration products, which makes the material more durable over time. Similar effects have been observed in studies on carbon-based nanomaterials, which contributed to improving the durability and surface proper-



Rys. 7. Wpływ CDs na (a) wytrzymałość na zginanie oraz (b) wytrzymałość na ściskanie SLM.

Fig. 7. Effect of CDs on the (a) flexural and (b) compressive strength of SLM.

wymagania dotyczące płynności. Na rys. 4(b) próbka zawierająca CA wykazuje najwyższą wytrzymałość na zginanie i ściskanie, co czyni CA optymalnym wyborem środka opóźniającego dla układu CDs–SLM.

Podsumowując, wybrane domieszki dla układu CDs–SLM to superplastyfikator P29, środek antypieniujący F84 oraz środek opóźniający CA. Wyniki te podkreślają również złożoność formułowania wysokowydajnych zapraw oraz konieczność optymalizacji każdego składnika w celu osiągnięcia pożądaných właściwości SLM.

3.3. Wpływ kropek węglowych na właściwości zapraw samopoziomujących

Na rys. 5(a) i 5(b) pokazano, że dodatek CDs znacząco poprawia płynność SLM oraz wydłuża czas wiązania. Poprawiona płynność zapewnia spełnienie minimalnego wymogu >130 mm zgodnie z chińską normą (47), co podkreśla potencjał CDs jako skutecznej domieszki do optymalizacji właściwości reologicznych kompozytów cementowych. Podobne wyniki uzyskano w ostatnich badaniach nad nanomateriałami, takimi jak CNT, gdzie dodatek nanomateriałów poprawiał właściwości reologiczne materiałów na bazie cementu (48).

Na rys. 6(a) pokazano, że dodatek CDs znacząco zmniejsza skurcz SLM. Chociaż zmienność w przebiegu tej zależności w przypadku zaprawy D2 może wynikać z błędu doświadczalnego, ogólny spadek wskaźnika skurczu jest wyraźnie obserwowany. Skurcz osiąga minimum wynoszące 0,02 % dla zaprawy D3, w porównaniu do 0,04 % dla próbki odniesienia. Powyżej określonej dawki skurcz nieznacznie wzrasta, co sugeruje istnienie optymalnej zawartości CDs. Przekroczenie tej optymalnej dawki zmniejsza lub wręcz odwraca korzystne skutki, prawdopodobnie z powodu dużej powierzchni właściwej CDs, która zwiększa ich skłonność do aglomeracji. Taka aglomeracja prowadzi do niejednorodnego rozproszenia w matrycy, zwiększając zawartość porów powietrznych i osłabiając hamujący wpływ CDs na samoczynny skurcz zaczynu cementowego (49). Uzyskane wyniki mają istotne znaczenie dla zastosowań praktycznych, gdzie kontrola skurczu jest kluczowa dla ograniczenia pęknięć i poprawy długoterminowej trwałości zapraw.

ties of cementitious materials by refining their microstructure and reducing the formation of cracks and pores (50).

In Fig.6(c), the bond strength of SLM is improved significantly by the incorporation of CDs. The D4 sample exhibits a 23 % increase in bond strength after 28 days of curing compared to the reference sample. This improvement in bond strength suggests that CDs not only enhance the mechanical properties of the mortar but also contribute to its adhesion to substrates, which is particularly important for applications such as flooring and wall materials.

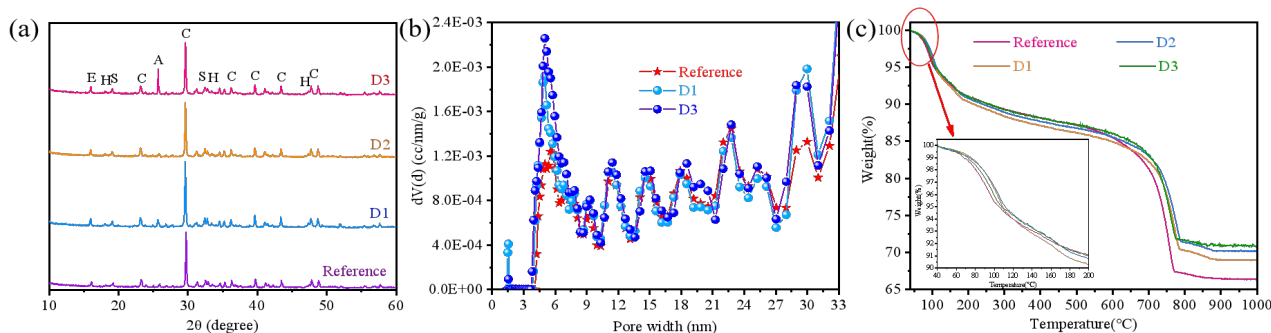
In Figs. 7(a) and 7(b), it is shown, that both the flexural and compressive strengths of SLM are significantly improved by CDs as curing time progresses. Regardless of curing time, CDs with a certain dosage range enhance both the flexural and compressive strength of SLM. As the CDs dosage creasing, the flexural and compressive strength initially rise but then decrease rapidly beyond a certain point. Consequently, while CDs enhance abrasion resistance and bonding strength, the optimal dosage should not exceed 3 ‰.

Similar to GO, a lower amount of CDs can effectively improve the mechanical properties of SLM. However, an excessive concentration of CDs results in diminished mechanical efficiency, due to agglomeration at higher levels. Thus, they cannot act as a nucleation site to accelerate the cement hydration (51).

3.4. Influence of CDs on the microstructure of SLM

In Fig. 8(a), all specimens show identical characteristic peaks corresponding to raw material [anhydrite and CC], unhydrated phases [namely C_2S and C_3S], and hydration products [ettringite and CH]. The primary cement hydration products after 28 days of curing with the incorporation of CDs are similar to those of the reference sample. The addition of CDs did not introduce any new crystalline phases, suggesting that CDs do not interfere with the natural hydration process but rather enhance the formation of key hydration products.

In Fig. 8(b), compared to the reference, the pore volume [<10 nm] in the SLM prepared with CDs is improved, and it further increases with the increase of CDs content. The pore volume [<10 nm] is



Rys. 8. (a) Dyfraktogram XRD, (b) rozkład wielkości porów oraz (c) wyniki badań TGA i DTG przygotowanych próbek po 28 dniach dojrzewania [oznaczenia na wykresie: E = ettringit, H = CH, S = C_2S i C_3S , A = anhydryt, C = CC].

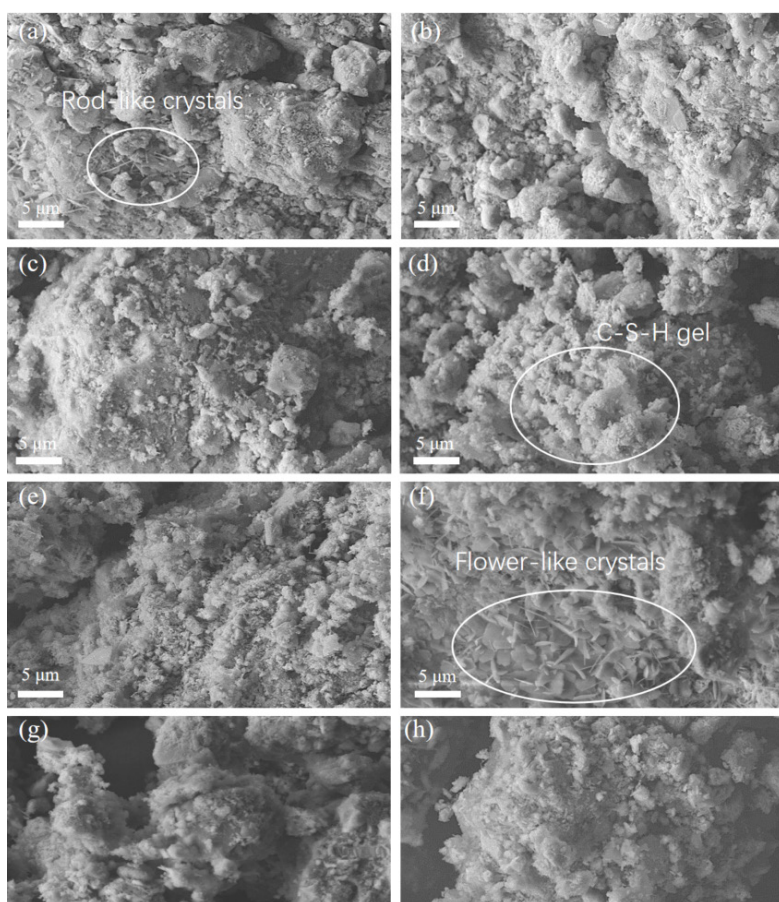
Fig. 8. (a) XRD pattern, (b) Pore size distribution, and (c) TGA and DTG test results of the as-prepared samples after 28 day curing [Graph notations: E=ettringite, H=CH, S= C_2S and C_3S , A=anhydrite, C=CC].

Na rys. 6(b) pokazano, że odporność na ścieranie SLM stopniowo maleje wraz ze wzrostem dodatku CDs. Poprawę odporności na ścieranie przypisuje się poprawionej mikrostrukturze oraz silniejszemu wiązaniu między produktami hydratacji, co sprawia, że materiał staje się bardziej trwały w czasie. Podobne efekty zaobserwowano w badaniach nad nanomateriałami węglowymi, które przyczyniały się do poprawy trwałości i właściwości powierzchniowych materiałów cementowych poprzez udoskonalenie mikrostruktury oraz ograniczenie powstawania pęknięć i porów (50).

Na rys. 6(c) pokazano, że przyczepność SLM ulega znacznemu zwiększeniu dzięki dodaniu CDs. Próbką D4 wykazuje 23% wzrost wytrzymałości adhezyjnej po 28 dniach dojrzewania w porównaniu do próbki odniesienia. Ta poprawa wytrzymałości adhezyjnej sugeruje, że CDs nie tylko wzmacniają właściwości mechaniczne zaprawy, lecz także zwiększają jej przyczepność do podłoża, co jest szczególnie istotne w zastosowaniach takich jak posadzki i materiały ściennie.

Na rys. 7(a) i 7(b) pokazano, że zarówno wytrzymałość na zginanie, jak i na ściskanie SLM ulegają znaczącej poprawie dzięki obecności CDs wraz z postępem czasu dojrzewania. Niezależnie od czasu dojrzewania, CDs w określonym zakresie dawek zwiększają zarówno wytrzymałość na zginanie, jak i na ściskanie SLM. Wraz ze wzrostem dawki CDs wytrzymałość początkowo rośnie, lecz po przekroczeniu pewnej wartości granicznej gwałtownie maleje. W konsekwencji, choć CDs poprawiają odporność na ścieranie oraz wytrzymałość adhezyjną, ich optymalna dawka nie powinna przekraczać 3 ‰.

Podobnie jak w przypadku tlenku grafenu [GO], niewielka ilość CDs może skutecznie poprawić właściwości mechaniczne SLM. Jednak nadmierne stężenie CDs prowadzi do obniżenia wytrzymałości mechanicznej wskutek aglomeracji przy większym dodatku. W takiej sytuacji nie mogą one pełnić roli powierzchni zarodkowania przyspieszających hydratację cementu (51).



Rys. 9. Obrazy SEM SLM: (a) i (b) próbka odniesienia, (c) i (d) D1, (e) i (f) D2, (g) i (h) D3.

Fig.9 SEM images of SLM. (a) and (b) reference, (c) and (d) D1, (e) and (f) D2, (g) and (h) D3.

associated with C-S-H gel and other refined gel pore structures (52), suggesting that the CDs promote the production of C-S-H gel, which is a critical factor for improving the strength and durability of cement-based materials (53).

In Fig. 8(c), the TGA and DTG curves of samples with and without CDs show two main characteristic peaks during the heating process, one at 50~150 °C and another at 650~800 °C. The first peak is primarily attribute to the decomposition of C-S-H gels and ettringite (27). Since C-S-H gels are dominant in the mass of ce-

3.4. Wpływ kropek węglowych na mikrostrukturę zapraw samopoziomujących

Na rys. 8(a) wszystkie próbki wykazują identyczne charakterystyczne refleksy odpowiadające surowcom [anhydryt i CC], niezahydratyzowanym fazom [C_2S i C_3S] oraz produktom hydratacji [ettringit i CH]. Główne produkty hydratacji cementu po 28 dniach dojrzewania z dodatkiem CDs są podobne do tych obserwowanych w próbce odniesienia. Dodatek CDs nie wprowadza nowych faz krystalicznych, co wskazuje, że nie zakłócają one naturalnego procesu hydratacji, lecz raczej sprzyjają powstawaniu kluczowych produktów hydratacji.

Na rys. 8(b) pokazano, że w porównaniu z próbką odniesienia objętość porów <10 nm w SLM z dodatkiem CDs ulega zwiększeniu i dalej rośnie wraz ze wzrostem zawartości CDs. Objętość porów <10 nm wiąże się z porami żelowymi w fazie C-S-H (52), co sugeruje, że CDs wspomagają powstawanie żelu C-S-H, będącego kluczowym czynnikiem poprawiającym wytrzymałość i trwałość materiałów cementowych (53).

Na rys. 8(c) pokazano krzywe TGA i DTG próbek z dodatkiem CDs i bez niego. Zauważyć można dwa główne charakterystyczne efekty podczas ogrzewania: pierwszy w zakresie $50\text{--}150^\circ\text{C}$, a drugi w zakresie $650\text{--}800^\circ\text{C}$. Pierwszy efekt odpowiada głównie rozkładowi fazy C-S-H oraz ettringitu (27). Ponieważ faza C-S-H dominuje masowo wśród produktów hydratacji cementu (54), zmiany w obszarze efektu C-S-H/ettringitu można traktować jako różnice w zawartości C-S-H. Co istotne, w porównaniu z próbką odniesienia, próbki modyfikowane CDs wykazują większą zawartość fazy C-S-H, co dowodzi, że CDs skutecznie wspomagają proces hydratacji cementu i prowadzą do zwiększonego tworzenia się fazy C-S-H. Z kolei efekt w zakresie $650\text{--}800^\circ\text{C}$ wiąże się głównie z rozkładem CC (25).

Ettringit zazwyczaj przyjmuje morfologię pręcikową o nieuporządkowanym układzie (55), natomiast żel C-S-H może występować w różnych formach morfologicznych, w tym włóknistej, grudkowatej, rurkowatej, płatkowej, koronkowej, blaszkowej, sferulitycznej bądź amorficznej, pozbawionej wyraźnego kształtu. Na rys. 9(a) i 9(b) widoczne są kryształy produktów hydratacji cementu osadzone w matrycy cementowej, z pręcikowatymi kryształami zidentyfikowanymi jako ettringit. Na rys. 9(c) i 9(d) długość kryształów pręcikowych ettringitu jest wyraźnie mniejsza, co prowadzi do powstania względnie luźnej mikrostruktury, a ponadto obserwuje się znaczną ilość amorficznego żelu C-S-H. Na rys. 9(e) i 9(f) kryształy pręcikowe ulegają dalszemu skróceniu, a dodatkowo pojawiają się liczne kryształy o morfologii kwiatowej, co przypisuje się wpływowi nanoszytywnych płytek GO na proces formowania kryształów (56). Na rys. 9(g) i 9(h), wraz ze wzrostem zawartości CDs, widoczne są jedynie krótkie kryształy pręcikowe oraz kłaczkowaty żel C-S-H.

4. Dyskusja

Zaobserwowane zmiany w morfologii produktów hydratacji cementu wskazują, że obecność czynników zewnętrznych, takich

ment hydratacji produktów (54), zmiany w C-S-H/ettringite peak can be regarded as variations in the C-S-H content. Significantly, compared to the reference, CDs-modified groups exhibit higher contents of C-S-H gels, indicating that CDs effectively promote the hydration process of cement and result in an increased formation of C-S-H gels. On the other hand, the peak at $650\text{--}800^\circ\text{C}$ is mainly associated with the decomposition of CC (25).

Generally, ettringite typically exhibits a rod-like morphology with a disordered arrangement (55), while C-S-H gel can manifest in several morphological forms, including fibrillar, nod-like, tubular, foil, lace-like, plate-like, spherulitic, or amorphous structures without a distinct form. In Figs. 9(a) and 9(b), cement hydration crystals can be seen embedded within the cement matrix, with rod-like crystals identified as ettringite. In Figs. 9(c) and 9(d), the length of rod-like ettringite is visibly reduced, resulting in a relatively loose microstructure, and a significant amount of amorphous C-S-H gel can be observed. In Figs. 9(e) and 9(f), the rod-like crystals shorten further, and several flower-like crystals appear, which are attributed to the effect of the GO nanosheets on crystal assembly (56). In Figs. 9(g) and 9(h), as the CDs content continues to increase, only short rod-shaped crystals and flocculent C-S-H gel are observed.

4. Discussion

The observed changes in the morphology of cement hydration products suggest that the presence of external factors, such as CDs significantly influences the nucleation and growth processes of ettringite and C-S-H gel. It is widely believed that the nano-materials benefit cement hydration by providing nucleation sites for cement crystals (57). During hydration, the $-\text{COOH}$ functional group on carbon nano-materials reacted with the Ca^{2+} ions (58), producing $-\text{COO}^-$ groups which could act as the anchor point to form a $\text{COO}-\text{Ca}-\text{OOC}$ structure. This interconnected network improves the density and compactness of cement-based materials (59). The presence of CDs increases nucleation sites for C-S-H gel formation, leading to shorter ettringite crystals and a denser microstructure, which contributes to the improved mechanical properties of SLM (60).

Microstructural analyses indicate that CDs refine the pore structure by facilitating the formation of a denser C-S-H network. Their nanoscale dimensions and functional groups [$-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, and $-\text{NH}_2$] enhance dispersion within the cement matrix, thereby reducing agglomeration and improving the overall uniformity of hydration products. This results in a reduction of capillary pores and an increase in matrix compactness. However, excessive CDs [i.e., >optimal dosage] may lead to the formation of larger pores [>100 nm] (28), which negatively affects mechanical strength and durability (61).

CDs also contribute to shrinkage reduction through a templating effect similar to that of GO (62). By refining pore structure and reducing the capillary pore volume, CDs mitigate self-desiccation shrinkage and drying shrinkage, thereby enhancing the dimen-

jak kropki węglowe, w istotny sposób wpływa na procesy zarodkowania i wzrostu ettringitu oraz żelu C-S-H. Powszechnie uważa się, że nanomateriały wspomagają hydratację cementu poprzez dostarczanie miejsc zarodkowania dla produktów hydratacji (57). W trakcie hydratacji grupy funkcyjne $-\text{COOH}$ na nanomateriałach węglowych reagują z jonami Ca^{2+} (58), tworząc grupy $-\text{COO}^-$, które mogą pełnić rolę punktów kotwiczących, prowadząc do powstania struktury $\text{COO}-\text{Ca}-\text{OOC}$. Powstała w ten sposób sieć sprzyja zwiększeniu gęstości i zwartości materiałów cementowych (59). Obecność CDs zwiększa liczbę miejsc zarodkowania żelu C-S-H, co skutkuje powstawaniem krótszych kryształów ettringitu oraz gęstszej mikrostruktury, przyczyniającej się do poprawy właściwości mechanicznych SLM (60).

Analizy mikrostrukturalne wskazują, że CDs powodują zmniejszenie wielkości porów poprzez ułatwianie tworzenia gęstszej sieci żelu C-S-H. Ich nanometryczne rozmiary oraz grupy funkcyjne $[-\text{OH}, -\text{COOH}, -\text{NH}_2]$ sprzyjają równomiernemu rozproszeniu w matrycy cementowej, ograniczając aglomerację i poprawiając jednorodność produktów hydratacji. Prowadzi to do zmniejszenia liczby porów kapilarnych i zwiększenia zwartości matrycy. Jednak nadmierna ilość CDs [tj. powyżej dodatku optymalnego] może powodować powstawanie większych porów $[>100 \text{ nm}]$ (28), co negatywnie wpływa na wytrzymałość mechaniczną i trwałość (61).

CDs przyczyniają się również do ograniczenia skurczu dzięki efektowi szablonowania, podobnemu do obserwowanego w przypadku GO (62). Poprzez rozdrobnienie struktury porowatości i zmniejszenie objętości porów kapilarnych, CDs ograniczają skurcz samoosuszania oraz skurcz wysychania, zwiększając w ten sposób stabilność wymiarową SLM. Wyniki te są zgodne z badaniami dowodzącymi, że nanomateriały optymalizują rozkład wielkości porów w materiałach cementowych, co prowadzi do poprawy odporności na pękanie wywołane skurczem (28).

Chociaż CDs w określonym zakresie dozowań przyspieszają kinetykę hydratacji, zagęszczają mikrostrukturę i zmniejszają skurcz, ich nadmiar może powodować niekorzystne skutki, takie jak zwiększenie rozmiaru porów i aglomerację nanocząstek. Dlatego kluczowe jest wyznaczenie optymalnej dawki CDs, aby w zastosowaniach praktycznych uzyskać równowagę między wytrzymałością mechaniczną a trwałością.

W porównaniu z innymi nanomateriałami węglowymi, takimi jak grafen czy nanorurki węglowe [CNTs], CDs wykazują kilka istotnych zalet.

(1) Łatwość syntezy i dyspersji. W przeciwieństwie do grafenu i CNTs, które często trudno zdyspergować w roztworach wodnych i których synteza wymaga złożonych metod, CDs mogą być wytwarzane w prostych, jednoetapowych procesach i cechują się dobrą rozpuszczalnością w wodzie. Skutkuje to lepszym rozproszeniem i bardziej jednorodnym wpływem na poprawę właściwości materiałów.

(2) Poprawa płynności. Dodatek CDs wykazuje zdolność zwiększania płynności zaprawy. Choć tlenek grafenu (GO) może podnosić

sional stability of SLM. This aligns with studies demonstrating that nanomaterials optimize pore size distribution in cementitious materials, leading to improved resistance to shrinkage-induced cracking (28).

While CDs improve hydration kinetics, densify the microstructure, and reduce shrinkage within a specific dosage range, excessive addition can lead to adverse effects such as increased pore size and nanoparticle agglomeration. Therefore, determining the optimal CD dosage is crucial for balancing mechanical performance and durability in practical applications.

When compared to other carbon-based nanomaterials, such as graphene and CNTs, CDs offer several advantages.

(1) Ease of synthesis and dispersion: Unlike graphene and CNTs, which are often difficult to disperse in aqueous solutions and require complex synthesis methods, CDs can be synthesized via simple, one-step processes and are highly soluble in water, resulting in better dispersion and more uniform performance enhancement.

(2) Enhanced fluidity: The incorporation of CDs has been demonstrated to improve the fluidity of mortar. While GO can enhance strength and toughness, its sheet-like structure often reduces the flowability of cement-based materials (63). In contrast, the small size and active surface functional groups of CDs contribute to improved cement paste performance.

(3) Environmental compatibility: The non-toxic nature of CDs meets the growing demands for environmentally friendly and safe construction materials, a critical factor as the industry adheres to stricter environmental regulations.

(4) Broader application potential: This study not only fills a gap in the existing literature by investigating the use of CDs in SLM but also paves the way for future research into the integration of CDs into other types of cement-based composites, which could further expand the range of their applications.

5. Conclusion

In conclusion, SLM materials were designed and developed using a novel type of carbon materials. Based on the experimental results, the following conclusions can be drawn:

1. The addition of CDs to cement can significantly improve its hydration process, increase the formation of hydration products, and enhance the compactness of the resulting cement composite. This leads to decreased porosity, increased hydration product density, and an optimized microstructure, resulting in reduced shrinkage, improved bond strength, and enhanced abrasion resistance.
2. The incorporation of CDs does not introduce any new crystalline phases in the cement matrix; however, it does regulate the formation of flower-like cement hydration crystals, and promotes the formation of cement hydration product C-S-H gel.

wytrzymałość i odporność na pękanie, jego płytkowa mikrostruktura zazwyczaj ogranicza urabialność materiałów cementowych (63). Natomiast niewielkie rozmiary oraz aktywne grupy funkcyjne na powierzchni CDs przyczyniają się do poprawy właściwości zaczynu cementowego.

(3) Zgodność środowiskowa. Nietoksyczny charakter CDs odpowiada rosnącym wymaganiom w zakresie przyjaznych dla środowiska i bezpiecznych materiałów budowlanych, co nabiera szczególnego znaczenia w obliczu zaostrzających się regulacji środowiskowych.

(4) Szerokie możliwości zastosowań. Niniejsze badanie nie tylko wypełnia lukę w istniejącym stanie wiedzy poprzez analizę użycia CDs w SLM, lecz także otwiera perspektywy dla przyszłych badań nad integracją CDs z innymi rodzajami kompozytów cementowych, co może dodatkowo poszerzyć zakres ich zastosowań.

5. Wnioski

Materiały SLM zostały zaprojektowane i opracowane z wykorzystaniem nowego rodzaju materiału węglowego. Na podstawie uzyskanych wyników doświadczalnych można sformułować następujące wnioski.

1. Dodatek CDs do cementu w znacznym stopniu intensyfikuje proces hydratacji, zwiększa ilość powstających produktów hydratacji oraz podnosi zawartość powstałego kompozytu cementowego. Skutkuje to zmniejszeniem porowatości, zwiększeniem gęstości produktów hydratacji oraz udoskonaloną mikrostrukturą, co prowadzi do redukcji skurczu, poprawy wytrzymałości adhezyjnej oraz zwiększenia odporności na ścieranie.
2. Wprowadzenie CDs nie powoduje powstawania nowych faz krystalicznych w matrycy cementowej; reguluje jednak formowanie się produktów hydratacji w postaci form rozetowych oraz sprzyja tworzeniu się żelu C-S-H, będącego kluczowym produktem hydratacji cementu.

Podziękowania

Prace te były wspierane finansowo przez projekt Mianyang Polytechnic Funding [nr MZ22RC02].

Literatura / References

1. J. Yang, L. Liu, Q. Liao, J. Wu, J. Li, L. Zhang, Effect of superabsorbent polymers on the drying and autogenous shrinkage properties of selfleveling mortar. *Constr. Build. Mater.* **201** 401407 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.197>
2. M. A. S. Anjos, T. R. Araújo, R. L. S. Ferreira, E. C. Farias, A. E. Martinelli, Properties of selfleveling mortars incorporating a highvolume of sugar cane bagasse ash as partial Portland cement replacement. *J. Build. Eng.* **32** 101836 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.job.2020.101694>

Acknowledgement

This work was financially supported by Mianyang Polytechnic Funding projects [o. MZ22RC02].

3. G. Barluenga, F. HernándezOlivares, Selflevelling cement mortar containing grounded slate from quarrying waste. *Constr. Build. Mater.* **24** (9) 16011607 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.02.033>
4. Q. Wang, R. Jia, A novel gypsumbased selfleveling mortar produced by phosphorus building gypsum. *Constr. Build. Mater.* **226** 1120 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.289>
5. M. Du, H. Jing, Y. Gao, H. Su, H. Fang, Carbon nanomaterials enhanced cementbased composites: advances and challenges. *Nanotechnol. Rev.* **9** (1) 115135 (2020). <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0011>
6. C. F. Nascimento, F. B. Barros, R. C. Manta, H. C. B. Nascimento, N. B. Lima, E. C. Costa, K. G. B. Alves, Y. V. Póvoas, E. C. Monteiro, N. B. D. Lima, Enhancing the mechanical performance of plastering mortars with low levels of multilayer graphene and their chemical, structural, and microstructural characteristics. *J. Build. Eng.* **80** 104062 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.107966>
7. P. Rovnaník, H. Šimonová, L. Topolář, P. Bayer, P. Schmid, Z. Keršner, Carbon nanotube reinforced alkaliactivated slag mortars. *Constr. Build. Mater.* **119** 223229 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.051>
8. B. Díaz, B. Guitián, X. R. Nóvoa, C. Pérez, Analysis of the microstructure of carbon fibre reinforced cement pastes by impedance spectroscopy. *Constr. Build. Mater.* **243** 118151 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118207>
9. T. S. Qureshi, D. K. Panesar, Impact of graphene oxide and highly reduced graphene oxide on cement based composites. *Constr. Build. Mater.* **206** 7183 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.176>
10. J. Wei, Z. Jia, Y. Wang, Y. Jiang, Z. Miao, Y. Zhou, H. Zhang, Enhanced thermoelectric performance of low carbon cementbased composites by reduced graphene oxide. *Energy Build.* **250** 111261 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2021.111279>
11. Y. Yao, H. Lu, Mechanical properties and failure mechanism of carbon nanotube concrete at high temperatures. *Constr. Build. Mater.* **297** 123820 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123782>
12. L. Sun, Z. Yan, Y. Duan, J. Zhang, B. Liu, Improvement of the mechanical, tribological and antibacterial properties of glass ionomer cements by fluorinated graphene. *Dent. Mater.* **34** (6) e115e127 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.02.006>
13. M.-L. Cao, H.-X. Zhang, C. Zhang, Effect of graphene on mechanical properties of cement mortars. *J. Cent. South Univ.* **23** (4) 919925 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11771-016-3139-4>
14. Y. Wang, J. Yang, D. Ouyang, Effect of Graphene Oxide on Mechanical Properties of Cement Mortar and its Strengthening Mechanism. *Materials* **12** (22) 3673 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12223753>
15. H. Zeng, Y. Lai, S. Qu, F. Yu, Exploring the effect of graphene oxide on freeze–thaw durability of airentained mortars. *Constr. Build. Mater.* **324** 126559 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126708>
16. R. Qiang, S. Yang, K. Hou, J. Wang, Synthesis of carbon quantum dots with green luminescence from potato starch. *New J. Chem.* **43** (27) 1082610833 (2019). <https://doi.org/10.1039/C9NJ02291K>
17. Z. Kang, S.-T. Lee, Carbon dots: advances in nanocarbon applications. *Nanoscale* **11** (41) 1921419224 (2019). <https://doi.org/10.1039/C9NR05647E>
18. H. Luo, N. Papaioannou, E. Salvadori, M. M. Roessler, G. Ploenes, E. R. H. van Eck, L. C. Tanase, J. Feng, Y. Sun, Y. Yang, M. Danaie, A. Belen Jorge, A. Sapelkin, J. Durrant, S. D. Dimitrov, M.-M. Titirici, Manipulating the Optical Properties of Carbon Dots by FineTuning their Structural Features. *Chem. Sus. Chem.* **12** (19) 44324441 (2019). <https://doi.org/10.1002/cssc.201901795>
19. V. Sharma, P. Tiwari, S. M. Mobin, Sustainable carbondots: recent advances in green carbon dots for sensing and bioimaging. *J. Mater. Chem. B* **5** (45) 89048924 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7TB02484C>
20. T. Bhattacharya, G. H. Shin, J. T. Kim, Carbon Dots: Opportunities and Challenges in Cancer Therapy. *Pharmaceutics* **15** (3) 552 (2023). <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15031019>
21. H. Liu, X. Zhong, Q. Pan, Y. Zhang, W. Deng, G. Zou, H. Hou, X. Ji, A review of carbon dots in synthesis strategy. *Coord. Chem. Rev.* **498** 215655 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215468>
22. C. Xia, S. Zhu, T. Feng, M. Yang, B. Yang, Evolution and Synthesis of Carbon Dots: From Carbon Dots to Carbonized Polymer Dots. *Adv. Sci.* **6** (23) 1901316 (2019). <https://doi.org/10.1002/adv.201901316>
23. L. Tian, Z. Li, P. Wang, X. Zhai, X. Wang, T. Li, Carbon quantum dots for advanced electrocatalysis. *J. Energy Chem.* **55** 279294 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.06.057>
24. C. He, T. Sun, X. Wang, H. He, S. E, Development of high-dispersion CLDH/carbon dot composites to boost chloride binding of cement. *Cem. Concr. Compos.* **152** 105574 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105669>
25. H. He, S. E, T. Wen, J. Yao, X. Wang, C. He, Y. Yu, Employing novel N-doped graphene quantum dots to improve chloride binding of cement. *Constr. Build. Mater.* **401** 131981 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132944>
26. W.-J. Long, Y. Yu, C. He, A novel and promising engineering application of carbon dots: Enhancing the chloride binding performance of cement. *Chin. Chem. Lett.* **35** (6) 107256 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2023.108943>
27. H. Shan, S. E, R. Zhao, Y. Miao, Z. Wang, H. He, C. He, Effect of carbon dots with different sizes on chloride binding of cement. *Constr. Build. Mater.* **425** 131894 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.136103>
28. H. He, S. E, D. Lu, Y. Hu, C. Yan, H. Shan, C. He, Deciphering size-induced influence of carbon dots on mechanical performance of cement composites. *Constr. Build. Mater.* **425** 131915 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.136030>
29. Y. Gao, Z. Qiu, J. Zhao, H. He, B. Wang, A comprehensive review on the applications of carbon dots in civil engineering materials. *J. Mater. Sci.* **60** (7) 32273252 (2025). <https://doi.org/10.1007/s10853-025-10656-5>
30. W.-J. Long, A.-N. Zhong, S.-Y. Zheng, C. He, Effects of a novel carbon nanomaterial on hydration, mechanics, and chloride binding of cement composites. *Carbon* **221** 2235 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.118933>
31. Z. G. Khan, P. O. Patil, A comprehensive review on carbon dots and graphene quantum dots based fluorescent sensor for biothiols. *Microchem. J.* **157** 105009 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105011>
32. M. Saikia, T. Das, N. Dihingia, X. Fan, L. F. O. Silva, B. K. Saikia, Formation of carbon quantum dots and graphene nanosheets from different abundant carbonaceous materials. *Diam. Relat. Mater.* **106** 107845 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107813>
33. Y. Wu, C. Li, H. C. van der Mei, H. J. Busscher, Y. Ren, Carbon Quantum Dots Derived from Different Carbon Sources for Antibacterial Applications. *Antibiotics* **10** (6) 651 (2021). <https://doi.org/10.3390/antibiotics10060623>
34. H. Eskalen, Influence of carbon quantum dots on electro–optical performance of nematic liquid crystal. *Appl. Phys. A* **126** (9) 707 (2020). <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03906-7>

35. Y. Deng, J. Qian, Y. Zhou, Solvothermal Synthesis and Inkjet Printing of Carbon Quantum Dots. *Chem. Select* **5** (47) 1493014934 (2020). <https://doi.org/10.1002/slct.202003487>
36. G. Kalaiyaran, J. Joseph, P. Kumar, Phosphorus-Doped Carbon Quantum Dots as Fluorometric Probes for Iron Detection. *ACS Omega* **5** (35) 2227822288 (2020). <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02627>
37. X.-D. Mai, T. Thi Kim Chi, T.-C. Nguyen, V.-T. Ta, Scalable synthesis of highly photoluminescence carbon quantum dots. *Mater. Lett.* **268** 127639 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127595>
38. E. Budak, D. Erdoğan, C. Ünlü, Enhanced fluorescence of photo-synthetic pigments through conjugation with carbon quantum dots. *Photosynth. Res.* **147** (1) 110 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11120-020-00786-z>
39. L.-M. Shen, J. Liu, New development in carbon quantum dots technical applications. *Talanta* **156-157** 245256 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.05.028>
40. S. Ren, B. Liu, G. Han, H. Zhao, Y. Zhang, Surface chemistry in calcium capped carbon quantum dots. *Nanoscale* **13** (28) 1214912156 (2021). <https://doi.org/10.1039/D1NR02763H>
41. A.S. Rasal, S. Yadav, A. Yadav, A. A. Kashale, S. T. Manjunatha, A. Altaee, J.-Y. Chang, Carbon Quantum Dots for Energy Applications: A Review. *ACS Appl. Nano Mater.* **4** (7) 65156541 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c01372>
42. X. Xiao, J. Li, Q. Meng, X. Hou, Y. Liu, X. Wang, W. Wang, S. Lu, Y. Li, Y. Mao, T. Li, Reuse of by-product gypsum with solid wastes-derived sulfoaluminate cement modification for the preparation of self-leveling mortar and influence mechanism of H₃PO₄. *Constr. Build. Mater.* **411** 141643 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134298>
43. P. Zhao, B. Jin, Q. Zhang, R. Peng, Facile synthesis of quantum dots/TiO₂ photocatalyst with superior photocatalytic activity: the effect of carbon nitride quantum dots and N-doped carbon dots. *Res. Chem. Intermed.* **47** (12) 52295247 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11164-021-04595-4>
44. P. Zhao, B. Jin, Q. Zhang, R. Peng, High-Quality Carbon Nitride Quantum Dots on Photoluminescence: Effect of Carbon Sources. *Langmuir* **37** (5) 17601767 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02966>
45. P. Zhao, B. Jin, J. Yan, R. Peng, Fabrication of recyclable reduced graphene oxide/graphitic carbon nitride quantum dot aerogel hybrids with enhanced photocatalytic activity. *RSC Adv.* **11** (56) 3514735155 (2021). <https://doi.org/10.1039/D1RA06347B>
46. M. Chougan, E. Marotta, F. R. Lamastra, F. Vivio, G. Montesperelli, U. Ianniruberto, A. Bianco, A systematic study on EN-998-2 premixed mortars modified with graphene-based materials. *Constr. Build. Mater.* **227** 116703 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116701>
47. S. S. A. Suseela Alla, Investigation on fluidity, microstructure, mechanical and durability properties of snail shell based graphene oxide cement composite material. *Constr. Build. Mater.* **362** 129767 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129767>
48. S. K. Adhikary, Ž. Rudžionis, R. Rajapriya, The Effect of Carbon Nanotubes on the Flowability, Mechanical, Microstructural and Durability Properties of Cementitious Composite: An Overview. *Sustainability* **12** (20) 8440 (2020). <https://doi.org/10.3390/su12208362>
49. X. Liu, T. Fang, J. Zuo, Effect of Nano-Materials on Autogenous Shrinkage Properties of Cement Based Materials. *Symmetry* **11** (9) 1114 (2019). <https://doi.org/10.3390/sym11091144>
50. I. Fonseka, D. Mohotti, K. Wijesooriya, C.-K. Lee, P. Mendis, Influence of Graphene oxide on abrasion resistance and strength of concrete. *Constr. Build. Mater.* **404** 134586 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133280>
51. A. Anwar, X. Liu, L. Zhang, Nano-cementitious composites modified with Graphene Oxide – a review. *Thin-Walled Struct.* **183** 110590 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.tws.2022.110326>
52. W. Guo, J. Hu, Y. Wang, Z. Zhang, S. Yin, J. Wei, Q. Yu, Preparation and performance of conductive mortar based on lightweight conductive aggregates. *Constr. Build. Mater.* **156** 340350 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.186>
53. S. Wang, P. Zhao, Y. Tian, J. Liu, Effects of C-S-H Seed Prepared by Wet Grinding on the Properties of Cement Containing Large Amounts of Silica Fume. *Polymers* **16** (19) 4578 (2024). <https://doi.org/10.3390/polym16192769>
54. W. Sekkal, A. Zaoui, M. Benzerzour, N. Abriak, Role of porosity on the stiffness and stability of (001) surface of the nanogranular C–S–H gel. *Cem. Concr. Res.* **87** 4552 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.04.014>
55. X. Kong, R. Wang, T. Zhang, R. Sun, Y. Fu, Effects of graphene oxygen content on durability and microstructure of cement mortar composites. *Constr. Build. Mater.* **354** 129063 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129121>
56. S. Lv, S. Ting, J. Liu, Q. Zhou, Use of graphene oxide nanosheets to regulate the microstructure of hardened cement paste to increase its strength and toughness. *Cryst. Eng. Comm.* **16** (36) 83508357 (2014). <https://doi.org/10.1039/C4CE00684D>
57. C. Li, Chloride permeability and chloride binding capacity of nano-modified concrete. *J. Build. Eng.* **41** 102429 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.102419>
58. M. Wang, H. Yao, Comparison Study on the Adsorption Behavior of Chemically Functionalized Graphene Oxide and Graphene Oxide on Cement. *Materials* **13** (15) 3336 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13153274>
59. C. Liu, X. Huang, Y.-Y. Wu, X. Deng, Z. Zheng, Z. Xu, D. Hui, Advance on the dispersion treatment of graphene oxide and the graphene oxide modified cement-based materials. *Nanotechnol. Rev.* **10** (1) 3449 (2021). <https://doi.org/10.1515/ntrev-2021-0003>
60. T. M. Sheikh, M. P. Anwar, K. Muthoosamy, J. Jaganathan, A. Chan, A. A. Mohamed, The mechanics of carbon-based nanomaterials as cement reinforcement — A critical review. *Constr. Build. Mater.* **303** 124399 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124441>
61. W.-J. Long, J.-J. Wei, H. Ma, F. Xing, Dynamic Mechanical Properties and Microstructure of Graphene Oxide Nanosheets Reinforced Cement Composites. *Nanomaterials* **7** (12) 451 (2017). <https://doi.org/10.3390/nano7120407>
62. Chen, F. Qu, Z. Sun, S. P. Shah, W. Li, Carbon sequestration, performance optimization and environmental impact assessment of functional materials in cementitious composites. *J. CO₂ Util.* **90** 102040 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2024.102986>
63. Y. Lin, H. Du, Graphene reinforced cement composites: A review. *Constr. Build. Mater.* **265** 120609 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120312>