

## Wpływ tlenku grafenu na właściwości zaczynów cementowych stosowanych w technologiach geosekwestracji dwutlenku węgla

## Effect of graphene oxide on the properties of well cement slurries for CO<sub>2</sub> geosequestration

Aleksandra Jamrozik<sup>1,\*</sup>, Grzegorz Malata<sup>2</sup>

<sup>1</sup>AGH University of Krakow, Faculty of Drilling, Oil and Gas

<sup>2</sup>AGH University of Krakow, Faculty of Materials Science and Ceramics

\*corresponding author: A. Jamrozik, e-mail: [jamrozik@agh.edu.pl](mailto:jamrozik@agh.edu.pl)

### Streszczenie

Zapewnienie długoterminowej integralności, a w szczególności szczelności i trwałości otworów zatłaczających CO<sub>2</sub>, co jest kluczowe dla wyeliminowania niepożądanych migracji gazu z otworu do formacji leżących powyżej lub na powierzchni, stanowi poważne wyzwanie badawcze i technologiczne. Integralność otworów wiertniczych przeznaczonych do zatłaczania CO<sub>2</sub> zależy m. in. od głębokości otworu, temperatury i ciśnienia panującego w otworze, wydajności zatłaczania i składu zatłaczanego CO<sub>2</sub>, a także od zastosowanej technologii rurowania i cementowania otworu wiertniczego oraz rodzaju zastosowanych zaczynów uszczelniających. Istotne znaczenie mają również kwestie jakości i składu zastosowanych zaczynów, jego parametrów technologicznych, wytrzymałościowych, właściwości fazowych i mikrostrukturalnych, w tym także przepuszczalności i porowatości. W pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych prowadzonych w skali laboratoryjnej nad włączeniem tlenku grafenu w formie wysokoskoncentrowanej do składu zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego. Badania na stwardniałych zaczynach cementowych prowadzono w dziewięcioletnim interwale czasowym. Uzyskane wyniki badań wskazują, że zaczyny cementowe nanomodyfikowane tlenkiem grafenu posiadają dwa mechanizmy poprawiające ich trwałość i cechy eksploatacyjne. Współdziałają w tym zakresie zmniejszona porowatość zaczynu oraz podwyższona odporność zaczynu wynikająca ze zmniejszenia zawartości i rozproszenia w matrycy C-S-H najsłabszego produktu, czyli portlandytu. Według najlepszej wiedzy autorów jest to pierwsza ocena właściwości mikrostrukturalnych zaczynów cementowych z dodatkiem tlenku grafenu poddanych długoletniemu sezonowaniu przez 9 lat.

**Słowa kluczowe:** zaczyny cementowe, geosekwestracja CO<sub>2</sub>, nanomateriały, tlenek grafenu

### Summary

Ensuring the long-term integrity - particularly zonal isolation and durability - of CO<sub>2</sub> injection wells constitutes a major scientific and technological challenge, as it is essential for preventing undesirable gas migration from the wellbore into overlying formations or to the surface. The integrity of wells designed for CO<sub>2</sub> injection depends, among other factors, on well depth, temperature and pressure conditions, injection rate and the composition of the injected CO<sub>2</sub>, as well as on the applied casing and cementing technologies and the type of sealing cement slurries used. Equally important are the quality and composition of the slurries, their rheological and technological properties, as well as their mechanical, phase, and microstructural characteristics, including permeability and porosity. This paper presents the results of laboratory-scale experimental investigations on the incorporation of highly concentrated graphene oxide into ordinary Portland cement-based slurries. The hardened cement slurries were examined over a nine-year period. The results indicate that graphene oxide-modified cement slurries exhibit two mechanisms that enhance their durability and performance. These improvements result from the combined effect of reduced micro-porosity and enhanced mechanical resistance associated with a decrease in the content and dispersion of the weakest hydration product-portlandite-within the C-S-H matrix. To the best of the authors' knowledge, this study provides the first assessment of the microstructural properties of cement slurries containing graphene oxide subjected to long-term curing over a period of nine years

**Keywords:** cement slurries, CO<sub>2</sub> geosequestration, nanomaterials, graphene oxide

## 1. Wprowadzenie

Głównym celem polityki ekologicznej Unii Europejskiej [UE] jest ograniczenie emisji dwutlenku węgla [CO<sub>2</sub>] i osiągnięcie neutralności klimatycznej do 2050 r. Cel ten został wpisany w prawodawstwo UE (1) i jest wiążący dla wszystkich Państw członkowskich. Jednym ze sposobów ograniczenia emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery jest jego wychwytywanie i składowanie w głębokich strukturach geologicznych, m. in. takich jak: złoża ropy naftowej i gazu ziemnego, poziomy wodonośne czy zalegające na znacznych głębokościach nieeksploatowane pokłady węgla, określane jako Carbon Capture and Storage [CCS] (2-3).

Kluczowymi kwestiami pomyślnej realizacji projektów CCS jest wytypowanie odpowiednich struktur geologicznych oraz prawidłowe uszczelnianie kolumny rur okładzinowych otworów iniekcyjnych zaczynami cementowymi, tak aby gwarantowały one bezpieczne składowanie CO<sub>2</sub>. Z przeglądu literatury (2-6) wynika, że w strukturach geologicznych, które są głęboko zalegającymi i przepuszczalnymi skałami osadowymi o dużej miąższości, izolowanymi utworami nieprzepuszczalnymi nie występują istotne zagrożenia związane ze składowaniem CO<sub>2</sub>.

Znacznie poważniejsze wyzwanie badawcze i technologiczne stanowi dobór odpowiednich pod względem składu i właściwości technologicznych zaczynów uszczelniających. Prawidłowo dobrane zaczyny, stosowane do uszczelniania otworów przeznaczonych do geosekwestracji CO<sub>2</sub>, powinny charakteryzować się dobrą przetracalnością przez cały czas trwania zabiegu cementowania w szerokim zakresie ciśnienia i temperatury, niską filtracją, a także odpowiednim czasem twardnienia (7). Natomiast po stwardnieniu zaczyny te powinny tworzyć nieprzepuszczalną dla CO<sub>2</sub> i odporną na proces karbonatyzacji barierę, gwarantującą w perspektywie długoterminowej prawidłową integralność, a w szczególności szczelności i trwałości otworów zatłaczających CO<sub>2</sub>, co jest kluczowe dla wyeliminowania niepożądanych migracji dwutlenku węgla z otworu do formacji leżących powyżej lub na powierzchnię terenu (8).

Ponadto zaczyny cementowe przeznaczone do tego typu prac, powinny charakteryzować się odpornością chemiczną na procesy karbonatyzacji oraz na potencjalne oddziaływanie kwaśnych produktów reakcji z CO<sub>2</sub>. Jest to istotne, ponieważ podczas ekspozycji zaczynów cementowych w obecności dwutlenku węgla, charakterystycznej dla procesów geosekwestracji, gaz ten dyfunduje w głąb matrycy cementowej i rozpuszczając się prowadzi do powstawania jonów wodorowęglanowych oraz węglanowych. Następnie, jony węglanowe ulegają reakcji z jonami wapnia obecnym w matrycy cementowej i w produktach hydratacji, tworząc węglan wapnia (9). Proces karbonatyzacji w dużym stopniu zależy od medium transportowego, w przypadku matrycy cementowej zawartość wody jest kluczowym czynnikiem. Zawartość wody z jonami węglanowymi w otwartych przestrzeniach porowych może powodować zwiększenie wnikania CO<sub>2</sub>. Jednocześnie należy podkreślić, że odpowiednia ilość wody jest niezbędna do rozpuszczenia i reakcji

## 1. Introduction

The primary objective of the environmental policy of the European Union [EU] is to reduce carbon dioxide emissions and achieve climate neutrality by 2050. This objective has been incorporated into EU legislation (1) and is binding for all Member States. One of the methods of decreasing CO<sub>2</sub> emissions to the atmosphere is its capture and storage in deep geological formations, including oil and natural gas reservoirs, aquifers, and unmineable coal seams located at significant depths, referred to as Carbon Capture and Storage [CCS] (2–3).

Key factors for the successful implementation of CCS projects include the selection of appropriate geological formations and the proper sealing of injection well casing strings using cement slurries, ensuring safe CO<sub>2</sub> storage. A review of the literature (2–6) indicates that in geological formations consisting of deep, thick, and permeable sedimentary rocks, effectively sealed by impermeable caprock formations, there are no significant risks associated with CO<sub>2</sub> storage.

A significantly greater scientific and technological challenge lies in the selection of sealing cement slurries with appropriate composition and technological properties. Properly designed slurries used for sealing wells intended for CO<sub>2</sub> geosequestration should be characterized by good pumpability throughout the entire cementing operation over a wide range of pressure and temperature conditions, low fluid loss, and an adequate setting time (7).

After hardening, these slurries should form a CO<sub>2</sub>-impermeable barrier resistant to carbonation processes, ensuring long-term well integrity—particularly zonal isolation and durability—which is crucial for preventing undesirable migration of carbon dioxide from the wellbore into overlying formations or to the surface (8).

Furthermore, cement slurries intended for such applications should exhibit chemical resistance to carbonation processes as well as to the potential effects of acidic products formed during reactions with CO<sub>2</sub>. This is important because, under exposure conditions characteristic of geosequestration processes, carbon dioxide diffuses into the cement matrix and, upon dissolution, leads to the formation of bicarbonate and carbonate ions. Subsequently, carbonate ions react with calcium ions present in the cement matrix and hydration products, resulting in the formation of calcium carbonate (9).

The carbonation process largely depends on the transport medium; in the case of a cement matrix, water content is a key factor. The presence of water containing carbonate ions in open pore spaces may lead to increased CO<sub>2</sub> penetration. At the same time, it should be emphasized that an appropriate amount of water is necessary for the dissolution and reaction of calcium and carbon dioxide. Moreover, the intensity and rate of carbonation are determined by the following factors (10):

- porosity and permeability of hardened cement slurries,
- the presence of additives and admixtures in the slurry composition,

wapnia i dwutlenku węgla. Ponadto o intensywność i szybkość proces karbonatyzacji determinują takie czynniki jak (10):

- porowatość i przepuszczalność stwardniałych zaczynów cementowych,
- obecności dodatków i domieszek w składzie tych zaczynów,
- mikrostruktura i skład fazowy matrycy cementowej.

Ponieważ zaczyny cementowe przeznaczone do geosekwestracji CO<sub>2</sub> muszą charakteryzować się odpornością długoterminową [nawet powyżej 50 lat] na agresywne działanie dwutlenku węgla, uzasadniona jest modyfikacja mikrostruktury, porowatości, przepuszczalności oraz składu fazowego zaczynów cementowych poprzez wprowadzenie nanododatków. Korzystny wpływ nanocząstek na zaczyn cementowy można wytłumaczyć następująco (7):

- zdyspergowane nanocząstki zwiększają lepkość fazy ciekłej i tym samym poprawiają trwałość dyspersji,
- rozproszone nanocząstki działają jako centra krystalizacji hydratów przyspieszając tym samym proces hydratacji zaczynów cementowych,
- nanocząstki w twardniejącym zaczynie cementowym wypełniają nanopory w matrycy cementowej,
- nanocząstki SiO<sub>2</sub> biorą udział w reakcji pucolanowej, powodując zwiększenie udziału fazy C-S-H.

Ze względu na powyżej wymienione korzyści, nanomateriały, głównie w postaci nanokrzemionki, nanometakaolinitu, nano-CaCO<sub>3</sub>, wielościennych nanorurek węglowych, a także nano-tlenku glinu czy tlenku grafenu są obecnie często stosowane jako dodatki modyfikujące właściwości matrycy cementowej (11). Niemniej jednak niewiele jest badań analizujących wpływ tlenku grafenu na długoterminową stabilność mikrostrukturalną i fazową zaczynów cementowych przeznaczonych do geosekwestracji CO<sub>2</sub>. Autorzy przeprowadzili badania laboratoryjne nad włączeniem wysoko-skondensowanej dyspersji wodnej tlenku grafenu do składu zaczynów z cementu portlandzkiego. Badania na zmodyfikowanych stwardniałych zaczynach cementowych prowadzono w perspektywie długoterminowej – wynoszącej 9 lat. Zachętą do podjęcia badań długoterminowych były korzystne cechy zmodyfikowanych tlenkiem grafenu zaczynów, w szczególności zmiana rozkładu porów modyfikująca właściwości transportowe, ograniczająca karbonatyzację i w perspektywie prowadząca do zwiększenia trwałości zaczynu i nadaniu mu potencjału samozałeczenia uszkodzeń. Bezpośrednim celem badań była ocena zmian mikrostruktury i składu fazowego zaczynów po długotrwałej ekspozycji na zmienne warunki przechowywania i wymuszoną karbonatyzację.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Materiały

W niniejszej pracy przygotowano próbki stwardniałych zaczynów z cementu portlandzkiego CEM I 42.5 R [Górażdże Cement S.A, Chorula, Polska] z domieszką dyspersji wodnej tlenku grafenu

- the microstructure and phase composition of the cement matrix.

Since cement slurries intended for CO<sub>2</sub> geosequestration must exhibit long-term resistance - often exceeding 50 years - to the aggressive action of carbon dioxide, it is justified to modify their microstructure, porosity, permeability, and phase composition through the incorporation of nanomaterials. The beneficial effects of nanoparticles on cement slurries can be explained as follows (7):

- dispersed nanoparticles increase the viscosity of the liquid phase, thereby improving the stability of the dispersion,
- dispersed nanoparticles act as nucleation sites for hydration products, thus accelerating the hydration process of cement slurries,
- nanoparticles in the hardening cement slurry fill nanopores within the cement matrix,
- nano-SiO<sub>2</sub> participates in the pozzolanic reaction, leading to an increased content of the C-S-H phase.

Due to the aforementioned advantages, nanomaterials, primarily in the form of nanosilica, nanometakaolin, nano-CaCO<sub>3</sub>, multi-walled carbon nanotubes, as well as nanoalumina and graphene oxide, are currently widely used as additives modifying the properties of the cement matrix (11). Nevertheless, there is a limited number of studies analysing the influence of graphene oxide on the long-term microstructural and phase stability of cement slurries intended for CO<sub>2</sub> geosequestration.

The authors conducted laboratory investigations on the incorporation of a highly concentrated aqueous dispersion of graphene oxide into Portland cement-based slurries. The modified hardened cement slurries were studied over a long-term period of nine years. The motivation for undertaking long-term studies was the favorable properties of graphene oxide-modified slurries, in particular changes in pore size distribution affecting transport properties, limiting carbonation, and, in the long term, leading to enhanced durability and imparting self-healing potential.

The direct objective of the study was to evaluate changes in the microstructure and phase composition of the slurries after prolonged exposure to variable storage conditions and accelerated carbonation.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

In this study, samples of hardened cement slurries based on Portland cement CEM I 42.5 R [Górażdże Cement S.A., Chorula, Poland] with the addition of an aqueous dispersion of graphene oxide [GO] were prepared. The slurries were prepared in accordance with PN-EN ISO 10426-2 (12).

Graphene oxide was added in amounts of 0 %, 0.05 %, and 0.15 % by weight of cement [bwoc - by the weight of cement]. All slurries had the same water-to-cement ratio [w/c] of 0.7. Tap

[GO]. Zaczyny przygotowywano zgodnie z normą PN-EN ISO 10426-2 (12).

Tlenek grafenu dodawano w ilości 0%, 0.05% i 0.15% masowych w stosunku do masy cementu [bwoc - by the weight of cement]. Wszystkie zaczyny miały ten sam współczynnik wodno-cementowy w/c równy 0.7. Jako ciecz zarobową stosowano wodę z wodociągów krakowskich.

Tlenek grafenu [Graphene Supermarket Inc., Calverton, NY, USA] otrzymany został przez utlenianie kryształów grafitu mieszaniną kwasu siarkowego, azotanu sodu i nadmanganianu potasu [metoda Hummersa]. Następnie w celu uzyskania skoncentrowanej dyspersji wodnej tlenku grafenu zastosowano metodę wirowania. Dyspersja wodna GO zawierała 79% węgla i 20% tlenu, a udział grafenu w zawiesinie wynosił 6.2 g/dm<sup>3</sup>. Natomiast zawartość płatków jednowarstwowych wynosiła ponad 80%. Wielkość pojedynczego płatka wynosiła od 0.5-5.0 μm. Powierzchnia właściwa BET tego materiału może dochodzić nawet do 833 m<sup>2</sup>/g.

Skład zaczynów przedstawiono w tablicy 1, a w tablicy 2 podano wybrane właściwości fizykochemiczne cementu portlandzkiego CEM I 42.5 R użytego w badaniach.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD BADANYCH ZACZYNÓW CEMENTOWYCH.  
MIX PROPORTIONS OF INVESTIGATED SLURRIES.

Skład zaczynu / Slurry composition	w/c
CEM I 42.5 R	0.7
CEM I 42.5 R + 0.05 % bwoc GO*	0.7
CEM I 42.5 R + 0.15 % bwoc GO*	0.7

\*bwoc – w stosunku do masy cementu / by the weight of cement

Tablica 2. / Table 2

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE CEMENTU CEM I 42.5 R (13).  
SELECTED PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF CEM I 42.5 R CEMENT (13).

Właściwości / Properties	Jednostka / Unit	Średnia wartość
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a / Specific surface area [Blaine]	cm <sup>2</sup> /g	3800
Strata prażenia / Loss on ignition	%	3.11
Pozostałość nierozpuszczalna / Insoluble residue	%	0.69
SO <sub>3</sub>	%	2.81
Cl <sup>-</sup>	%	0.08
Na <sub>2</sub> O <sub>eq.</sub>	%	0.70

## 2.2. Metody badań

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki analiz wpływu tlenku grafenu w postaci płatków wielkopowierzchniowych zdyspergowanych

water from the Kraków municipal water supply system was used as the mixing water.

The graphene oxide [Graphene Supermarket Inc., Calverton, NY, USA] was obtained by oxidation of graphite crystals using a mixture of sulfuric acid, sodium nitrate, and potassium permanganate [Hummers' method]. Subsequently, centrifugation was applied to obtain a concentrated aqueous dispersion of graphene oxide. The GO dispersion contained 79 % carbon and 20 % oxygen, and the graphene content in the suspension was 6.2 g/dm<sup>3</sup>. The proportion of single-layer flakes exceeded 80 %, while the size of individual flakes ranged from 0.5 to 5.0 μm. The specific surface area [BET] of this material may reach up to 833 m<sup>2</sup>/g.

The composition of the slurries is presented in Table 1, while selected physicochemical properties of the Portland cement CEM I 42.5 R used in the study are given in Table 2.

## 2.2. Methods

This study presents the results of analyses of the influence of graphene oxide in the form of large-area flakes dispersed in water [GO] on the porosity and microstructural properties of hardened cement slurries based on Portland cement CEM I 42.5 R. The experiments were conducted on cement slurry samples after 28 days of hydration [S0.7, S0.7+0.05 % GO, S0.7+0.15 % GO] and after nine years of exposure in a humid environment at a temperature of 21 °C [N0.7, N0.7+0.05 % GO, N0.7+0.15 % GO].

Porosity was measured using a PoreMaster 60 GT porosimeter over a pressure range from 1.4 kPa to 410 MPa. The microstructure of hardened cement slurry samples was analysed using scanning electron microscopy [SEM] with a Nova NanoSEM 200 instrument. SEM analyses were performed on polished sections and fracture surfaces. Prior to testing, the samples were coated with a thin carbon layer to prevent surface charging.

In the next stage of the study, nine-year-old cement slurries with and without GO, with a w/c ratio of 0.7, were subjected to accelerated carbonation in a pressure chamber at a CO<sub>2</sub> pressure of 0.4 MPa under controlled relative humidity conditions for a period of one month. The curing temperature was 21 °C. Freshly exposed cross-sectional surfaces of the hardened nine-year-old cement slurries after accelerated carbonation were used to monitor the progress of carbonation.

In the first test, the exposed surfaces were examined macroscopically after staining with phenolphthalein, while in the second case the "RAINBOW Indicator" reagent [Germann Instruments, Denmark] was applied. Subsequently, the extent of the carbonation process was evaluated by analysing the phase composition of individual sample layers using X-ray diffraction [XRD]. The analyses were performed along a depth profile from 0.0 mm to the core of the sample, with a step size of 0.25 mm.

The phase composition was determined using the Debye-Scherrer-Hull powder method with a PHILIPS PW 1040 X-ray diffractometer. The measurement range was from 5° to 45° 2 theta.

w wodzie [GO] na porowatość oraz właściwości mikrostrukturalne stwardniałych zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego CEM I 42.5 R. Eksperymenty przeprowadzono na próbkach zaczynów cementowych po 28 dniach hydratacji [S0.7, S0.7+0.05% GO, S0.7+0.15% GO] i po dziewięcioletniej ekspozycji w wilgotnym środowisku w temperaturze 21°C [N0.7, N0.7+0.05% GO, N0.7+0.15% GO]. Porowatość została zmierzona na porozymetrze PoreMaster 60 GT w zakresie ciśnień od 1,4 kPa do 410 MPa. Mikrostrukturę próbek stwardniałego zaczynu cementowego analizowano metodą SEM na aparacie Nova NanoSEM 200. Analizę SEM przeprowadzono na zglądach i przełamach. Próbkę przed badaniem napyłono cienką warstwą węgla by uniknąć gromadzenia się ładunków na powierzchni.

W następnym kroku badawczym 9-letnie zaczyny cementowe z dodatkiem i bez GO o w/c = 0.7 poddano wymuszonej karbonatyzacji w komorze ciśnieniowej, przy ciśnieniu CO<sub>2</sub> wynoszącym 0.4 MPa, w środowisku wilgotności względnej przez okres 1 miesiąca. Temperatura sezonowania wynosiła 21°C. Świeżo odsłonięte powierzchnie przekrojów stwardniałych 9-letnich zaczynów cementowych po procesie wymuszonej karbonatyzacji poddano monitoringowi postępu karbonatyzacji. W pierwszym teście odsłonięte powierzchnie obserwowano makroskopowo po wybarwieniu roztworem fenoloftaleiny a w drugim przypadku preparatem „RAINBOW Indicator” [Germann Instruments, Denmark]. Następnie przeprowadzono badania zasięgu procesu karbonatyzacji poprzez analizę składu fazowego poszczególnych warstw próbki metodą XRD. Badania wykonano w profilu głębokości od 0,0 mm do rdzenia próbki. Krok profilu głębokości wynosił 0,25 mm. Badania składu fazowego XRD wykonano metodą proszkową Debay'a - Scherrera - Hulla przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego PHILIPS PW 1040. Zakres kątowny pomiaru wynosił od 5 – 45° 2 theta.

### 2.3. Wyniki badań i ich dyskusja

Rys. 1 przedstawia wyniki badań wpływu dodatku 0.15 % bwoc GO na porowatość 28-dniowych i 9-letnich zaczynów cementowych.

Analizując dane przedstawione na rys. 1 można zauważyć, że zaczyny cementowe domieszkowane GO charakteryzują się zmodyfikowaną porowatością. Wprowadzenie 0,15% bwoc tlenku grafenu do składu zaczynów z cementu portlandzkiego CEM I 42.5 R powoduje istotne ograniczenie objętości porów w zakresie porowatości kapilarnej, która w największym stopniu odpowiada za właściwości transportowe zaczynu cementowego. W konsekwencji już po 28 dniach hydratacji zaczyny zawierające GO [S 0.7+0.15] charakteryzują się przebudowaną strukturą porów [średnica progowa spada z 4,0 μm na 0,7 μm] oraz zmniejszeniem skumulowanej objętości porów w całym analizowanym zakresie ich rozmiarów w porównaniu z zaczynem bez GO o tym samym stosunku w/c [S 0.7]. Porównując uzyskane wyniki badań z danymi przeprowadzonymi przez Cook i Hover (14), dotyczącymi porowatości zaczynów cementowych po 28 dniach hydratacji, należy stwierdzić, że porowatość zaczynu cementowego domieszkowanego 0.15% bwoc. GO o w/c = 0.7 jest zbliżona do porowatości charakterystycznej dla zaczynów cementowych o niższym współczynniku

### 2.3. Results and discussion

Fig. 1 presents the results of the study on the effect of a 0.15 % bwoc addition of graphene oxide [GO] on the porosity of 28-day and 9-year-old cement slurries.

An analysis of the data presented in Fig. 1 indicates that cement slurries modified with graphene oxide exhibit altered porosity characteristics. The incorporation of 0.15 % bwoc of graphene oxide into Portland cement CEM I 42.5 R slurries results in a significant reduction in pore volume within the capillary porosity range, which predominantly governs the transport properties of cement slurries.

Consequently, after 28 days of hydration, slurries containing GO [S 0.7+0.15] are characterized by a refined pore structure [the threshold value decreases from 4.0 μm to 0.7 μm] and a reduced cumulative pore volume across the entire analysed pore size range, compared to the reference slurry without GO at the same w/c ratio [S 0.7].

A comparison of the obtained results with the data reported by Cook and Hover (14) for cement slurries after 28 days of hydration indicates that the porosity of cement slurries modified with 0.15 % bwoc GO at w/c = 0.7 is comparable to that of slurries with a lower water-to-cement ratio of w/c = 0.5. Ruan et al. (15) attributed this phenomenon to the ability of GO to modify the pore structure of cement slurries through homogenization of its spatial distribution.

In the case of slurries cured under humid conditions over a long-term period of nine years, a further reduction in the threshold pore diameter to a limiting value of 0.3 μm is observed. Consequently, the addition of GO to cement slurries [N 0.7+0.15] not only reduces the total porosity of the material but also leads to a beneficial refinement of the pore structure toward nanopores, compared to the reference slurries [N 0.7].

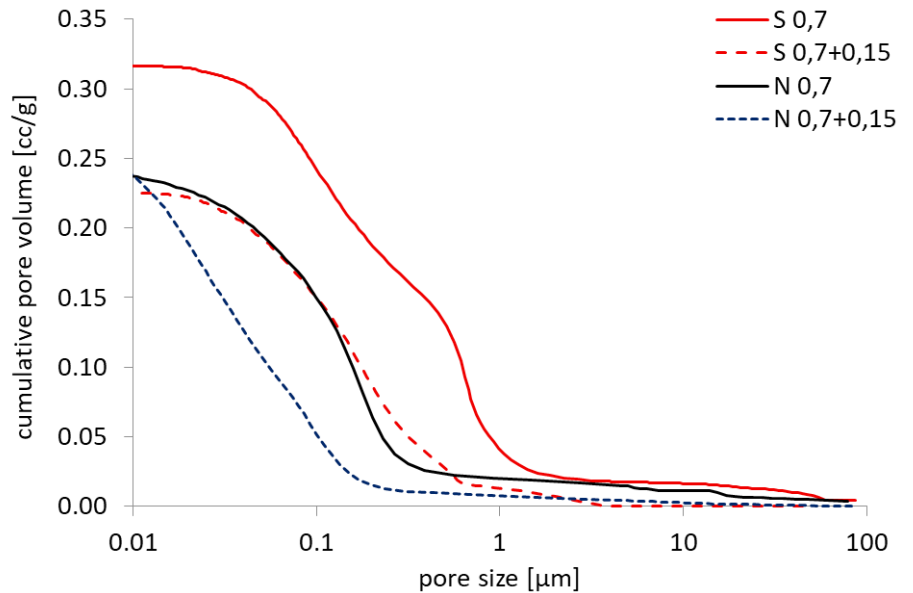
To elucidate the mechanisms responsible for this effect, microstructural analyses of the cement slurries were carried out. The results, in the form of SEM images of micro-areas of polished sections and fracture surfaces, are presented in Figs. 2 and 3.

Interpretation of the data presented in Figs. 2 and 3 indicates that the incorporation of graphene oxide into cement slurries induces changes in the microstructure of the main hydration products, particularly the C-S-H phase and portlandite crystals. SEM observations confirm that, in the presence of graphene oxide, the outer hydration products/cement matrix do not form randomly distributed plate-like forms; instead, they exhibit a tendency toward parallel alignment and clustering around graphene oxide nanoparticles, rather than forming randomly distributed features [cf. Figs. 2A and 2B].

A similar microstructural reorganization was reported by Wang et al. (16). These changes are primarily attributed to the high specific surface area of GO and its high content of oxygen-containing functional groups, which act as nucleation sites for the formation of hydration products during cement hydration. Moreover, changes in the morphology of the cement slurry become more pronounced with increasing GO content (16). A comparable alignment effect

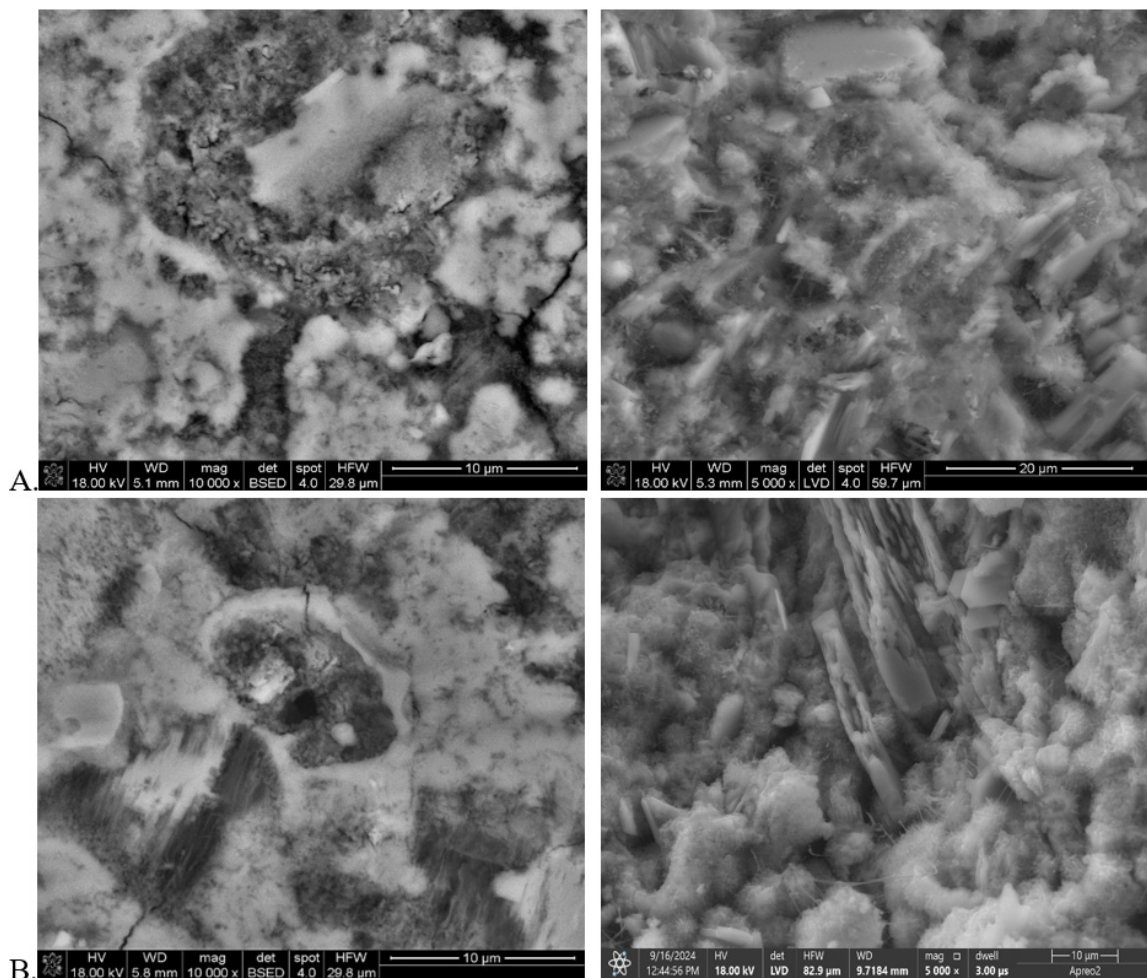
wodno-cementowym, wynoszącym  $w/c = 0.5$ . Ruana i in (15), zjawisko to tłumaczyli tym, że GO modyfikuje strukturę porowatości zaczynu cementowego poprzez homogenizację jego rozkładu przestrzennego.

W przypadku zaczynów sezonowanych w warunkach wilgotnych w perspektywie długookresowej, tj. przez 9 lat, obserwuje się dalsze zmniejszenie średnicy progowej do wartości granicznej wynoszącej  $0,3 \mu\text{m}$ . W konsekwencji dodatek GO do zaczynów cementowych [N 0.7+0.15] nie tylko zmniejsza całkowitą porowatość zaczynu cementowego, ale również prowadzi do korzystnej przebudowy struktury porowatości w kierunku nanoporów w porównaniu z zaczynami referencyjnymi [N 0.7]. W celu wyjaśnienia przyczyn tego mechanizmu wykonano badania mikrostruktury zaczynów cementowych, których wyniki w postaci obrazów SEM mikroobszarów powierzchni zgładów i przełamów przedstawiono na rysunkach 2 i 3.



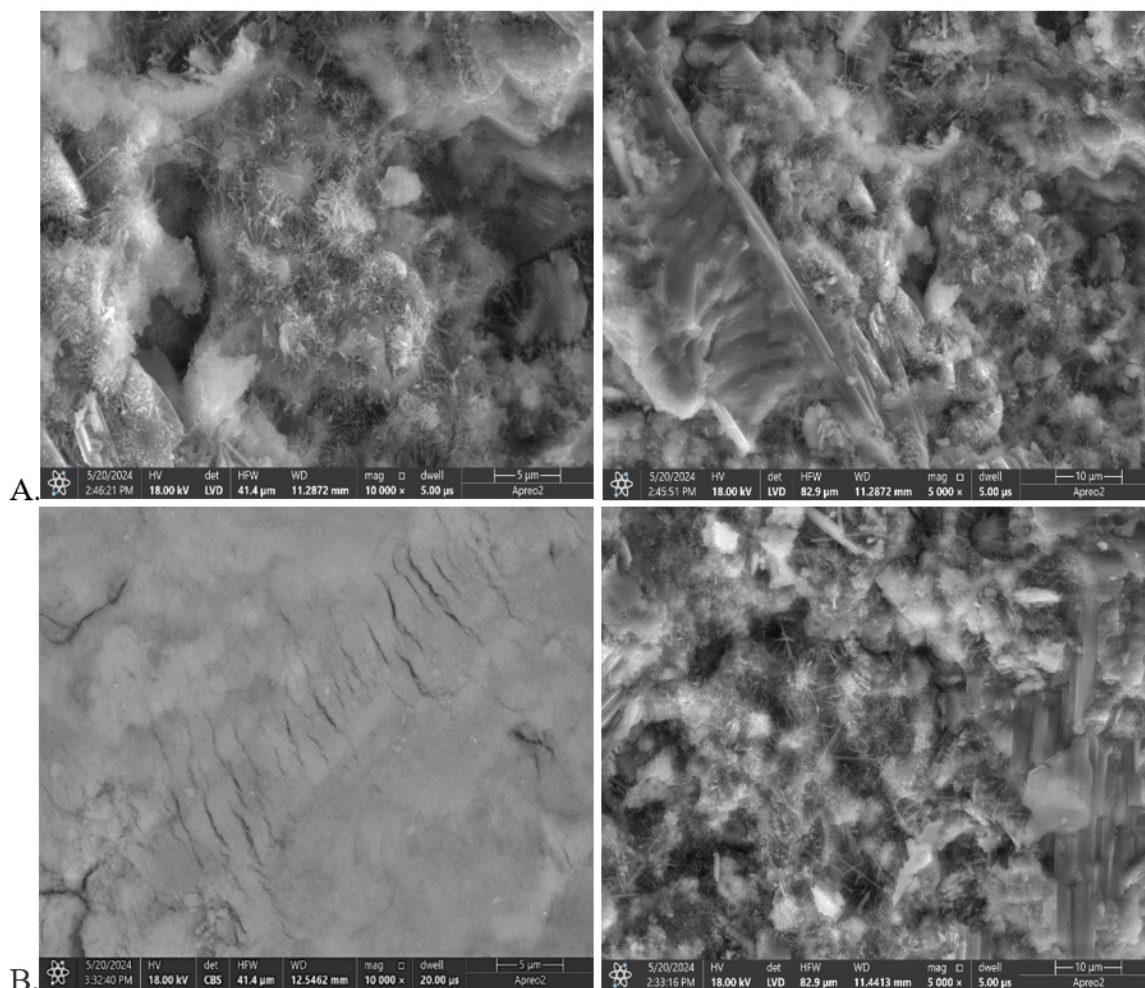
Rys. 1. Skumulowana objętość porów dla zaczynów cementowych z dodatkiem GO [S 0.7+0.15] i zaczynów odniesienia [S 0.7] po 28 dniach hydratacji, a także dla analogicznych zaczynów po 9 latach sezonowania w warunkach wilgotnych [N 0.7 i N 0.7+0.15].

Fig. 1. Cumulative pore volume of cement slurries with the addition of graphene oxide (GO) [S 0.7+0.15] and reference slurries [S 0.7] after 28 days of hydration, as well as for analogous slurries after 9 years of curing under humid conditions [N 0.7 and N 0.7+0.15].



Rys. 2. Mikrostruktura zgładów [lewa strona] i przełamów [prawa strona] próbek stwardniałego zaczynu cementowego o  $w/c = 0.7$  bez dodatku GO [2A] i z dodatkiem 0.15% bwoc GO [2B] po 28 dniach hydratacji.

Fig. 2. Microstructure of polished sections [left] and fracture surfaces [right] of hardened cement slurry samples with  $w/c = 0.7$  without GO addition [2A] and with 0.15 % bwoc GO [2B] after 28 days of hydration.



Rys. 3. Mikrostruktura próbek 9-letniego zaczynu cementowego o  $w/c = 0.7$  bez dodatku GO [przełamów 3A] oraz zglądów [lewa strona] i przełamów [prawa strona] i z dodatkiem 0.15% bwoc GO [3B].

Fig. 3. Microstructure of 9-year-old hardened cement slurry samples with  $w/c = 0.7$ : fracture surfaces of the reference sample without GO [3A], and polished sections [left] and fracture surfaces [right] of the sample containing 0.15 % bwoc GO [3B].

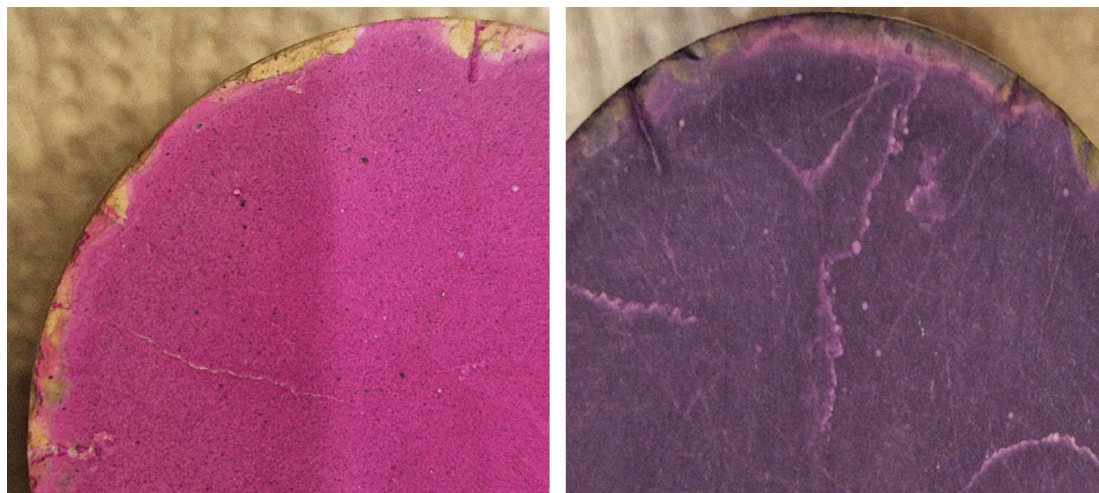
Interpretując dane przedstawione na rys. 2 i 3 należy stwierdzić, że domieszka tlenku grafenu do składu zaczynów cementowych indukuje zmianę mikrostruktury głównych faz produktów hydratacji cementu, w szczególności fazy C-S-H i kryształów portlandytu. Obserwacje SEM potwierdzają, że w obecności tlenku grafenu zewnętrzne produkty hydratacji / matryca cementowa nie tworzą przypadkowo rozmieszczonych płytek, lecz wykazują tendencję do równoległego kierunkowania się i skupienia wokół nanocząstek tlenku grafenu, zamiast tworzenia przypadkowo rozmieszczonych struktur [por rys. 2A i 2B]. Podobny efekt przebudowy mikrostruktury obserwowali Wang i in. (16). Te zmiany mikrostrukturalne przypisano głównie dużej powierzchni właściwej GO oraz dużej zawartości tlenowych grup funkcyjnych, które służą jako miejsca nukleacji dla tworzenia produktów hydratacji podczas procesu hydratacji cementu, przy czym zmiana morfologii zaczynu cementowego była widoczna wraz ze wzrostem zawartości GO (16). Podobny efekt ukierunkowania produktów hydratacji wydaje się być wspólny dla nanodomieszek o charakterze płytkowym [analogia po wprowadzeniu nanocelulozy] (17). Natomiast według Wang i in. (18), dodanie GO przyspiesza nukleację, wzrost i separację

of hydration products appears to be characteristic of platelet-like nanomaterials [by analogy with the incorporation of nanocellulose] (17).

According to Wang et al. (18), the addition of GO accelerates the nucleation, growth, and phase separation of cement hydration products, as well as the formation of crystalline phases.

SEM observations of cement slurries containing GO after long-term exposure [cf. Figs. 3A and 3B] indicate that the microstructure is dense and composed of a fine-grained C-S-H phase which, together with other hydration products such as ettringite, more effectively fills the pore space between grains. This observation is consistent with porosity measurements showing a reduced pore volume in samples containing GO [cf. Figs. 1 and 3A–B]. These findings are further supported by SEM studies conducted by Qureshi et al. (19), which demonstrated that pores with diameters of approximately 10  $\mu\text{m}$  in GO-modified cement samples were filled with hydration products.

In the subsequent stage of the study, nine-year-old hardened cement slurries with  $w/c = 0.7$ , both with and without GO, were



Rys. 4. Makrofotografia, wybarwionego fenoloftaleiną [po lewej stronie] i preparatem Rainbow Test [po prawej stronie], 9-letniego zaczynu cementowego z GO po procesie wymuszonej karbonatyzacji z widoczną cienką wyróżniającą się strefą przypowierzchniową.

Fig. 4. Macro photograph of a 9-year-old cement slurry containing GO after accelerated carbonation, stained with phenolphthalein [left] and the Rainbow Test reagent [right], showing a thin, distinct near-surface zone.

faz produktów hydratacji cementu oraz przyspiesza formowanie się kryształów.

Obserwacje SEM zaczynów cementowych z GO po długoletniej ekspozycji [por. rys. 3A i 3B], wskazują, że mikrostruktura jest zwarta i tworzona przez drobnoziarnistą fazę C-S-H, która wraz z innymi produktami hydratacji, takimi jak ettringit, skuteczniej wypełnia przestrzeń porową pomiędzy ziarnami, co pozostaje w zgodności z wynikami badań porowatości wykazującymi zmniejszoną objętość porów w próbkach zawierających GO [por. rys. 1 i 3A i B]. Potwierdzają to także badania SEM przeprowadzone przez Qureshi i in. (19), w których wykazano, że pory o średnicy  $\sim 10 \mu\text{m}$  w próbkach GO-cementu zostały wypełnione produktami hydratacji.

W kolejnym kroku badawczym 9-letnie stwardniałe zaczyny cementowe o  $w/c = 0.7$  z dodatkiem i bez GO poddano wymuszonej karbonatyzacji w komorze ciśnieniowej, przy ciśnieniu  $\text{CO}_2$  0.4 MPa, w środowisku pełnej wilgotności względnej przez okres 1 miesiąca. Po tym okresie przeprowadzono badania składu fazowego wynikającego ze stwierdzonej przebudowy mikrostruktury zaczynów cementowych, tj. wystąpienia warstwy skarbonatyzowanej wyłącznie w wąskiej warstwie przypowierzchniowej [rys. 4; w prawym górnym rogu wybarwienie wskazujące na świeżą migrację wapna w pęknięciu]. Zdaniem autorów modyfikacja mikrostruktury zaczynów cementowych poprzez dodatek GO przyczyniło się do ograniczenia porowatości i poprawy trwałości badanych zaczynów cementowych w perspektywie długoterminowej, również w środowisku kwaśnym. Należy to przypisywać zjawisku wypełniania porów produktami hydratacji, tj. fazą C-S-H i ettringitem.

Obserwacja makroskopowa zaczynów cementowych po karbonatyzacji [rys. 4] wskazuje zróżnicowanie strefy przypowierzchniowej i wewnętrznej zaczynu cementowego. Jednak głębokość karbonatyzacji w zaczynach z dodatkiem GO była ograniczona i obserwowano ją tylko w obszarach blisko krawędzi próbki [por. rys. 4]. Dla potwierdzenia tych obserwacji przeprowadzono badania

subjected to accelerated carbonation in a pressure chamber at a  $\text{CO}_2$  pressure of 0.4 MPa under conditions of 100 % relative humidity for a period of one month. After this period, phase composition analyses were carried out to assess microstructural changes in the cement slurries, namely the formation of a carbonated layer confined to a narrow near-surface zone [Fig. 4; the coloration in the upper right corner indicates fresh lime migration within a crack]. According to the authors, modification of the cement slurry microstructure by the addition of GO contributed to a reduction in porosity and an improvement in the long-term durability of the investigated slurries, including under acidic conditions. This effect is attributed to the pore-filling action of hydration products, particularly the C-S-H phase and ettringite.

Macroscopic observations of cement slurries after carbonation [Fig. 4] indicate a differentiation between the near-surface zone and the inner region of the cement matrix. However, the depth of carbonation in slurries containing GO was limited and was observed only within the outer layer of the sample [cf. Fig. 4].

To confirm these observations, phase composition analyses using X-ray diffraction [XRD] were performed on cement slurries along a depth profile of the sample [surface layer, intermediate zone, and core]. The XRD analyses were also intended to determine the nature of phase transformations occurring between the near-surface and inner regions of the cement slurries after the carbonation process [Figs. 5–7].

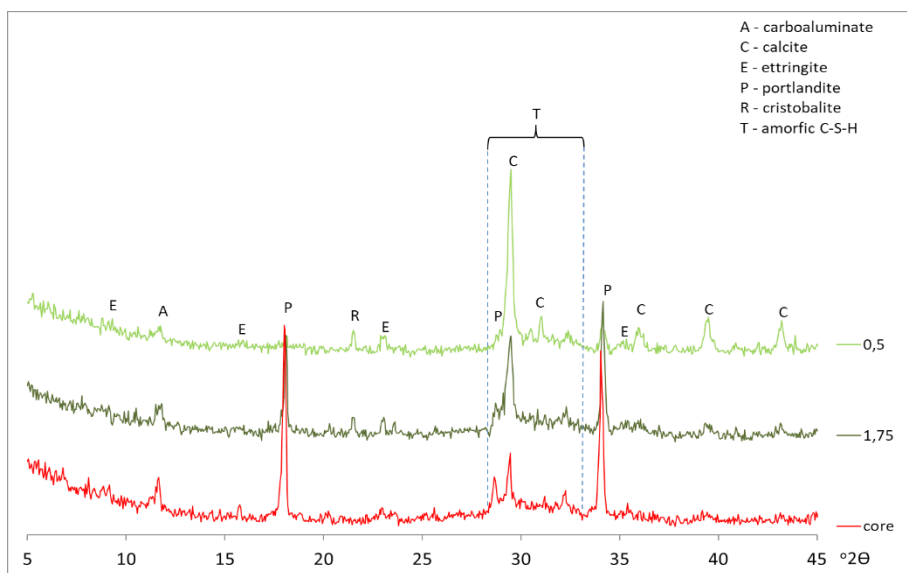
The phase composition analyses performed using X-ray diffraction [XRD] along a depth profile [from the surface to the core] of 9-year-old CEM I 42.5 R cement slurries, both without and with the addition of 0.15 % and 0.05 % GO, cured under accelerated carbonation conditions in a humid environment [Figs. 5–7], reveal the presence of an outer, fully carbonated zone with a thickness of approximately 0.5 mm.

In this region, the carbonation process led not only to the consumption of portlandite but also to the decomposition of ettringite and

składu fazowego XRD zaczynów cementowych w profilu głębokości próbki (pomiar warstwy powierzchniowej, pomiar w części środkowej i rdzenia próbki). Badania XRD miały na celu także określenia charakteru zachodzących przemian w składzie fazowym między strefą przypowierzchniową, a strefą wewnętrzną zaczynów cementowych po procesie karbonatyzacji [rys. 5-7].

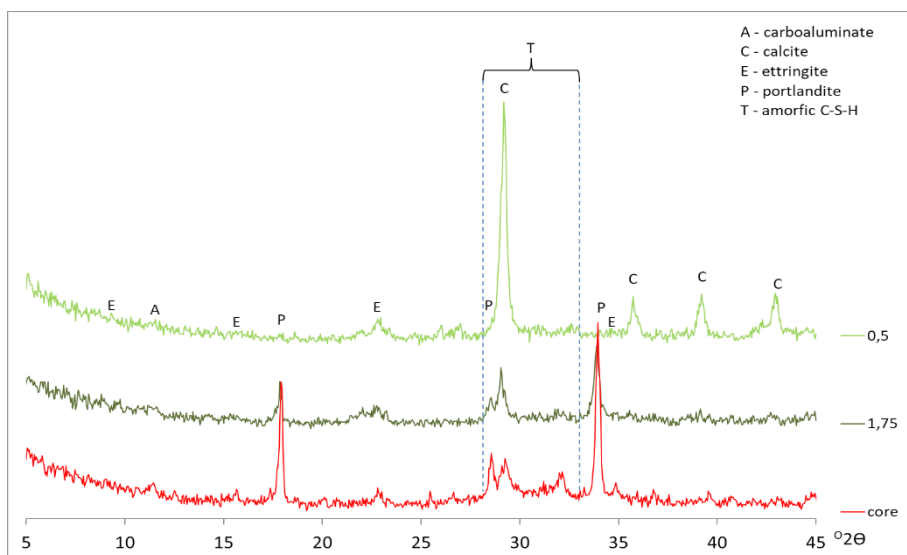
Przeprowadzone badania składu fazowego metodą XRD w profilu głębokości [od 0 do rdzenia próbki] 9-letnich zaczynów cementowych z cementu CEM I 42.5 R bez i z dodatkiem 0,15% oraz 0,05% GO sezonowanych w środowisku wymuszonej karbonatyzacji w warunkach wilgotnych [rys. 5-7] wykazują istnienie zewnętrznej całkowitej skarbonatyzowanej strefy o grubości około 0,5 mm. W obszarze tym proces karbonatyzacji doprowadził nie tylko do zużycia portlandytu, ale również do rozkładu ettringitu jak i fazy C-S-H. Widocznym produktem karbonatyzacji jest wyłącznie kalcyt. Oczekiwany karboglinian nie występuje w postaci krystalicznej, lokalnie można dopatrzeć się krzemionkowych produktów rozkładu fazy C-S-H. W głębszej strefie materiału [powyżej 0,5 mm] karbonatyzacja materiału ma charakter częściowy, na co wskazują pozostałości portlandytu i ettringitu. Wyraźnie wzrasta też podniesienie tła związane z obecnością substancji amorficznej, w tym wypadku fazy C-S-H. Intensywność tego efektu powiązana jest z udziałem tlenku grafenu w matrycy cementowej. Na głębokości przekraczające 1,5 mm w zaczynach z tlenkiem grafenu produkt karbonatyzacji - kalcyt, ustępuje miejsca portlandytowi. Efektu tego nie obserwowano w zaczynach bez dodatku GO, gdzie kalcyt dominuje aż do rdzenia próbki. Podobne rezultaty badań otrzymali Mohammed i in. (20), którzy badali głębokości karbonatyzacji 28-dniowych zaczynów cementowych bez dodatku i z dodatkiem i GO. W ich badaniach głębokość karbonatyzacji 28-dniowych zaczynów cementowych z dodatkiem GO poddanych wymuszonej karbonatyzacji wynosiła około 1 - 2 mm. Natomiast w przypadku zaczynów bez dodatku GO głębokość karbonatyzacji wynosiła 5 mm.

W celu oceny postępu procesu karbonatyzacji w głąb próbek zaczynów na rys. 8 przedstawiono wyniki badań zmian zawartości kalcytu i portlandytu w funkcji głębokości 9-letnich zaczynów cementowych bez i z GO poddanych karbonatyzacji.



Rys. 5. Dyfraktogramy rentgenowskie dla próbek 9-letnich zaczynów cementowych z dodatkiem 0.15% GO, po karbonatyzacji dla strefy przypowierzchniowej [0.5 mm], wewnętrznej na gł. 1.75 mm i rdzeń próbki [core].

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of 9-year-old cement slurry samples containing 0.15 % GO after carbonation, for the near-surface zone [0.5 mm], the inner region at a depth of 1.75 mm, and the sample core.



Rys. 6. Dyfraktogramy rentgenowskie dla próbek 9-letnich zaczynów cementowych z dodatkiem 0.05 % GO, po karbonatyzacji dla strefy przypowierzchniowej [0.5 mm], wewnętrznej na gł. 1.75 mm i rdzeń próbki [core].

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of 9-year-old cement slurry samples containing 0.05 % GO after carbonation, for the near-surface zone [0.5 mm], the inner region at a depth of 1.75 mm, and the sample core.

C-S-H phase. Calcite is the only clearly identifiable carbonation product. The expected hydrated calcium carboaluminate phases are not observed in crystalline form, although silica-rich products resulting from the decomposition of the C-S-H phase can be locally identified.

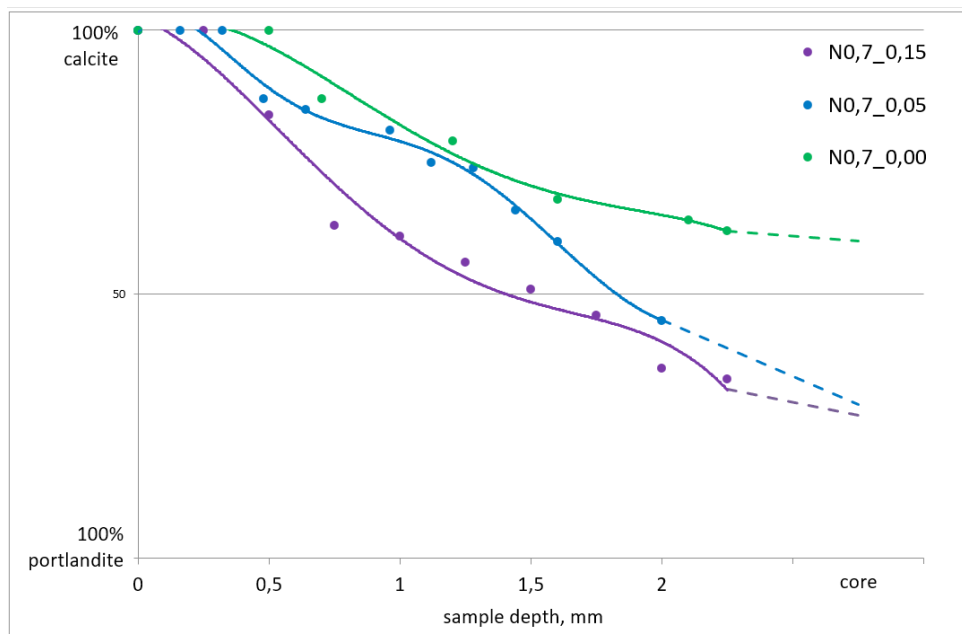
In the deeper region of the material [beyond 0.5 mm], carbonation is only partial, as indicated by the presence of residual portlandite and ettringite. A noticeable increase in the background hump is also observed, associated with the presence of amorphous material, in

Z przedstawionych na rys. 8 danych wynika, że w zaczynach cementowych bez dodatku GO, a poddanych karbonatyzacji udział kalcytu do portlandyту wynosił 70:30. Natomiast w zaczynach z dodatkiem GO stosunek ten uległ odwróceniu i ilość kalcytu do portlandyту wynosiła 30:70. Efekt, ten należy powiązać z porowatością i dostępnością porów w zaczynie, które służą jako kanaliki pozwalające na wnikania  $\text{CO}_2$  do matrycy cementowej i w efekcie sprzyjają wytrącania węglanu wapnia.

### 3. Podsumowanie

W pracy badano wpływ domieszkiowania zaczynu cementowego dyspersją wodną tlenu grafenu na właściwości stwardniałych zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego CEM I 42.5 R przygotowanych na bazie wody słodkiej, po 28 dniach hydratacji i po długoterminowej ekspozycji [9-letniej] w warunkach wilgotnych zakończonej etapem wymuszonej karbonatyzacji. Analiza uzyskanych wyników badań laboratoryjnych, pozwala stwierdzić, że dodatek GO do zaczynów cementowych ma działanie stabilizujące i silnie przebudowuje mikrostrukturę, wpływając na krystalizację i pokrój produktów hydratacji. Zmiany mikrostruktury rozwijają się w znacznym przedziale czasu. Wprowadzenie tlenu grafenu do składu zaczynów cementowych pozwala znacząco doszczelnić mikrostrukturę tych zaczynów, eliminując mikropory [w tym pory kapilarne, por. rys. 1], nawet w zaczynach cementowych o wysokich współczynnikach  $w/c = 0.7$ . Efekt ten utrzymuje się w czasie długotrwałego dojrzewania zaczynów. Zaobserwowano również ograniczoną tylko do strefy przypowierzchniowej karbonatyzację tych zaczynów i zwiększoną stabilność portlandyту w objętości zaczynów.

Modifikacja mikrostruktury zaczynów cementowych tlenkiem grafenu ogranicza postęp procesu karbonatyzacji. Prawdopodobnie wynika to z opisywanego wcześniej mechanizmu przebudowy wielkości porów i uszczelnienia mikrostruktury zaczynów cementowych. Porównując rozkład zawartości portlandyту w profilu głębokości z analizą XRD należy stwierdzić, że warstwa wewnętrzna matrycy cementowej [w objętości próbki] wykazuje typowy skład fazowy dla zaczynów cementowych obejmujący fazy glinianowe AFm i AFt. Strefa silnie skarbonatyzowana rozciąga się na niepełną 2 mm od powierzchni próbki. Zewnętrzna powierzchnia próbki [do głębokości 0,5 mm] ulega całkowitej karbonatyzacji obejmującej nie tylko tlenek wapnia w postaci wodorotlenku ale także pozostałe hydraty z udziałem wapna.



Rys. 8. Rozkład zawartości portlandyту i kalcytu w profilu głębokości próbek 9-letnich zaczynów cementowych bez dodatku GO (N0.7) i z dodatkiem 0.05% bwoc GO (N0.7+0.05) i 0.15% bwoc GO (N0.7+0.15) po procesie wymuszonej karbonatyzacji, linią przerywana zaznaczono obszar nieciągłości pomiarów – przedłużenie wyniku do rdzenia próbki.

Fig. 8. Distribution of portlandite and calcite content along the depth profile of 9-year-old cement slurry samples without GO [N0.7] and with 0.05 % bwoc GO [N0.7+0.05] and 0.15 % bwoc GO [N0.7+0.15] after accelerated carbonation. The dashed line indicates a discontinuity in the measurements - extension of the results toward the sample core.

this case the C–S–H phase. The intensity of this effect is correlated with the content of graphene oxide in the cement matrix.

At depths exceeding 1.5 mm in slurries containing graphene oxide, portlandite becomes the dominant phase, while the content of calcite decreases. This effect was not observed in slurries without GO addition, where calcite remains the dominant phase up to the sample core.

Similar results were reported by Mohammed et al. (20), who investigated the carbonation depth of 28-day cement slurries with and without GO. In their study, the carbonation depth of GO-modified slurries subjected to accelerated carbonation was approximately 1–2 mm, whereas in slurries without GO it reached up to 5 mm.

To assess the progression of carbonation into the interior of the cement slurry samples, Fig. 8 presents the results of changes in the content of calcite and portlandite as a function of depth for 9-year-old cement slurries with and without GO subjected to carbonation.

The data presented in Fig. 8 indicate that in cement slurries without GO addition subjected to carbonation, the ratio of calcite to portlandite was approximately 70:30. In contrast, in slurries containing GO, this ratio was reversed, with the calcite-to-portlandite ratio being approximately 30:70.

This effect can be attributed to the porosity and pore accessibility of the cement slurry, which act as pathways enabling  $\text{CO}_2$  ingress into the cement matrix and, consequently, promote the precipitation of calcium carbonate.

Cechy te są szczególnie istotne z punktu widzenia właściwości zaczynów cementowych przeznaczonych do cementowania otworów wiertniczych do geosekwestracji CO<sub>2</sub>. Utrzymująca się przez wiele lat, dzięki przebudowanej mikrostrukturze, zawartość reaktywnego portlandytu pozytywnie wpływa na potencjalne uszkodzenia wynikające z eksploatacji i kontaktu zaczynów cementowych z medium korozyjnym jakim jest CO<sub>2</sub>.

Długoterminowa skala przeprowadzonych obserwacji dowodząca stabilności badanych zaczynów z dodatkiem GO pozwala założyć, że tego typu zaczyny cementowe będą charakteryzować się stabilnością i trwałością w agresywnym środowisku CO<sub>2</sub> przez wiele lat.

## Podziękowanie

Badanie były wspierane środkami z programu IDUB „Excellence Initiative – Research University” dla AGH University of Krakow.

## Literatura/ References

1. Regulation (EU) 2021/1119 of the European Parliament and of the Council of 30 June 2021 establishing the framework for achieving climate neutrality and amending Regulations (EC) No 401/2009 and (EU) 2018/1999 ('European Climate Law').
2. R. Tarkowski, Geologiczna sekwestracja CO<sub>2</sub>, Wydawnictwo IGSMiE PAN (2005).
3. M. Mamczar, M. O. Jędrysek, Podziemne składowanie ditlenku węgla w świetle art. 4 ust. 1 Dyrektywy 2009/31/WE w Polsce i w Niemczech: implikacje do polskiego ustawodawstwa, *Przegląd Geologiczny* **63/1**, 36-41 (2015).
4. Y. Teng, D. Zhang, Long-term viability of carbon sequestration in deep-sea sediments, *Sci. Adv.*, **4**, eaao6588 (2018). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aao6588>
5. X. Sun, A. Shang, P. Wu, T. Liu, Y. Li, A Review of CO<sub>2</sub> Marine Geological Sequestration. *Processes* **11**, 2206 (2023). <https://doi.org/10.3390/pr11072206>
6. B. Uliasz-Misiak, Potencjał podziemnego składowania CO<sub>2</sub> poziomów wodonośnych złóż węglowodorów w Polsce. *Przegląd Górniczy* **10**, 41 – 44 (2005).
7. A. Jamrozik, R. Wiśniowski, St. Stryczek, Wpływ tlenu grafenu na właściwości zaczynów cementowych. *Cem. Wapno Beton* **23(1)**, 59-66 (2018).
8. J. Lian, J. Yue, X. Xing, Z. Wu, Design and Evaluation of the Elastic and Anti-Corrosion Cement Slurry for Carbon Dioxide Storage. *Energies* **16**, 435 (2023). <https://doi.org/10.3390/en16010435>
9. G. Mishra, A. Warda, S. P. Shah, Carbon sequestration in graphene oxide modified cementitious system. *J. Build. Eng.* **62**, 105356 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.105356>.
10. P. Gong, K. Huang, Y. Huang, Y. Wu, K. Mei, T. Wei, Ch. Zhang, X. Cheng, Mechanism of graphene oxide inducing the orderly growth of CaCO<sub>3</sub> and C-S-H seed crystals in cement slurry-solid transition: Application in CCUS cementing, *Construction and Building Materials*, **449**, 138268 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.138268>.
11. N. Alghairi, F. N. Aznieta, A. M. Ibrahim, J. W. Hu, H. M. Najm, S. M. Anas, Improvement of Concrete Characterization Using Nanomaterials: State-of-the-Art. *J. Eng.* **2025**, 8027667 (2025). <https://doi.org/10.1155/je/8027667>

## 3. Conclusions

This study investigated the effect of modifying cement slurries with an aqueous dispersion of graphene oxide on the properties of hardened Portland cement slurries [CEM I 42.5 R] prepared using freshwater, after 28 days of hydration and after long-term exposure [9 years] under humid conditions followed by accelerated carbonation.

Analysis of the obtained experimental results indicates that the addition of GO to cement slurries exerts a stabilizing effect and leads to a significant reorganization of the microstructure, influencing the crystallization and morphology of hydration products. These microstructural changes develop over an extended period of time. The incorporation of graphene oxide into cement slurries enables a substantial densification of their microstructure by eliminating micropores [including capillary pores; see Fig. 1], even in slurries with relatively high water-to-cement ratios [w/c = 0.7]. This effect is maintained during long-term curing. A limitation of carbonation to the near-surface zone and an increased stability of portlandite within the bulk of the slurries were also observed.

Modification of the cement slurry microstructure by graphene oxide reduces the progression of the carbonation process. This is likely associated with the previously described mechanism of pore size redistribution and microstructural densification. A comparison of the portlandite content distribution along the depth profile with XRD analysis indicates that the inner region of the cement matrix [i.e. within the bulk of the sample] exhibits a typical phase composition for cement slurries, including AFm and AFt aluminate phases. However, a relatively high content of portlandite is retained. The strongly carbonated zone extends to less than 2 mm from the sample surface, while the outermost layer [up to a depth of approximately 0.5 mm] undergoes complete carbonation, affecting not only calcium hydroxide but also other calcium-bearing hydration products.

These features are particularly important for cement slurries used in well cementing for CO<sub>2</sub> geosequestration applications. The sustained presence of portlandite, resulting from the modified microstructure, may enhance the material's resistance to corrosive CO<sub>2</sub> environments. The extended observation period confirms the stability of GO-modified cement slurries and indicates that such materials will exhibit durability under aggressive CO<sub>2</sub> conditions over many years.

## Acknowledgements

This research was supported by funding from the IDUB “Excellence Initiative – Research University” programme at AGH University of Krakow.

12. PN–EN ISO 10426-2:2006 Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów wiertniczych. Część 2: Badania cementów wiertniczych (2006).
13. Z. Giergiczny et al., Cement, kruszywa, beton w ofercie Grupy Górażdże, Górażdże Heilderberg Cement Group (2018).
14. R. A. Cook, K. C. Hover, Mercury porosimetry of hardened cement pastes. *Cem. Concr. Res.* **29**, 933–943 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00083-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00083-6)
15. Ch. Ruan, J. Lin, S. Chen, K. Sagoe-Crentsil, W. Duan, Effect of Graphene Oxide on the Pore Structure of Cement Paste: Implications for Performance Enhancement, *ACS Appl. Nano Mater.* **4**(10), 10623–10633 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c02090>
16. L. Wang, S. Zhang, D. Zheng, H. Yang, H. Cui, W. Tang, D. Li, Effect of Graphene Oxide (GO) on the Morphology and Microstructure of Cement Hydration Products. *Nanomaterials* **7**(12), 429 (2017). <https://doi.org/10.3390/nano7120429>.
17. Q. Wang, J. Wang, C.X. Lu, B.W. Liu, K. Zhang, C.Z. Li, Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement. *New Res. Carbon Mater.* **30**, 349–356 (2015). [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(15\)60194-9](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(15)60194-9).
18. P. G. G. Lascurain, C. Rodriguez-Navarro, L. Toniolo, S. Goidanich, Effects of nano- and micro-cellulose on Ca(OH)<sub>2</sub> formation: Implications for lime-based binders. *Cem. Concr. Res.* **192**, 1078512025 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2025.107851>
19. T.S. Qureshi, D.K. Panesar, Impact of graphene oxide and highly reduced graphene oxide on cement based composites. *Constr. Build. Mater.* **206**, 71-83, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.176>.
20. A. Mohammed, J.G. Sanjayan, A. Nazari, N.T.K Al-Saadi, The role of graphene oxide in limited long-term carbonation of cement-based matrix. *Constr. Build. Mater.* **168**, 858-866, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.082>