

## Badania wysokowydajnej zaprawy tynkarskiej zawierającej tlenek grafenu

## Study on high performance plastering mortar based on graphene oxide

Ping Zhao<sup>1,\*</sup>, Jierui Deng<sup>1</sup>, Yong Jiang<sup>1,2</sup>, Hongna An<sup>1,2</sup>, Yingding Li<sup>3</sup>, Lujun Jia<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Engineering, Mianyang Polytechnic, Mianyang 621000, Sichuan, P. R. China

<sup>2</sup>School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, P. R. China

<sup>3</sup>Guangdong Longhu Sci. and Tech. Company Limited Mianyang Technical Center, 621000, Mianyang, PR China

\*Corresponding author: Ping Zhao, e-mail: [zhaoping20052006@163.com](mailto:zhaoping20052006@163.com); Lujun Jia, e-mail: [82886496@qq.com](mailto:82886496@qq.com)

### Streszczenie

Tlenek grafenu [GO] stał się obiecującym nanododatkiem służącym do poprawy właściwości materiałów cementowych. W niniejszym artykule przygotowano pięć receptur zapraw tynkarskich o różnej zawartości GO [0‰, 2‰, 4‰, 6‰ i 8‰ w stosunku do masy cementu portlandzkiego] w celu zbadania wpływu GO na właściwości mechaniczne, trwałość oraz zmiany mikrostruktury. Wyniki wskazują, że chociaż GO przyczynia się jedynie do ograniczonej poprawy wytrzymałości na ściskanie, to znacznie zwiększa przyczepność nawet o 200% w różnych warunkach dojrzewania. Umiarkowane ilości GO [np. 4‰] poprawiają również retencję wody i odporność na ścieranie, podczas gdy wyższe udziały zakłócają wewnętrzną mikrostrukturę, co prowadzi do pogorszenia właściwości. Dodatek GO zwiększa udział porów o wielkości  $\leq 30$  nm i poprawia stabilność termiczną. Ponadto następuje preferencyjne tworzenie się uwodnionych krzemianów wapnia kosztem wodorotlenku wapnia, co skutkuje gęstszą mikrostrukturą. Wyniki te podkreślają znaczenie optymalizacji składu w wykorzystaniu potencjału GO do poprawy kluczowych właściwości użytkowych zapraw tynkarskich, dostarczając wskazówek do opracowywania wysokowydajnych zapraw cementowych do zastosowań budowlanych.

**Słowa kluczowe:** GO, zaprawa tynkarska, materiały cementowe, przyczepność, odporność na ścieranie

### Summary

Graphene Oxide [GO] has emerged as a promising nano-additive for enhancing the properties of cement-based materials. In this paper, five plastering mortar formulations with varying GO dosages [0 ‰, 2 ‰, 4 ‰, 6 ‰, and 8 ‰ of the mass of Portland cement] were prepared to investigate the effects of GO on mechanical performance, durability, and microstructural evolution. The results indicate that, although GO contributes only a limited improvement to compressive strength, it significantly enhances bond strength by up to 200 % under diverse curing conditions. Moderate GO dosages [e.g., 4 ‰] also improve water retention and abrasion resistance, while higher dosages disrupt the internal microstructure, leading to reduced performance. GO incorporation increases the proportion of  $\leq 30$  nm pores and improves thermal stability. Additionally, a preferential formation of calcium silicate hydrate at the expense of calcium hydroxide, yielding a denser microstructure. These findings highlight the importance of dosage optimization in leveraging GO's potential to enhance key performance attributes of plastering mortars, providing insights for the development of high-performance cementitious coatings in construction applications.

**Keywords:** GO, plastering mortar, cement-based materials, bond strength, abrasion resistance

### 1. Wprowadzenie

Zaprawa tynkarska jest rodzajem materiału cementowego, specjalnie zaprojektowanego do wykonywania powłok powierzchniowych na ścianach, sufitach i innych powierzchniach, w celu uzyskania gładkiego, trwałego i estetycznego wykończenia (1).

### 1. Introduction

Plastering mortar is a type of cementitious material specifically designed for the application for surface coating in walls, ceilings, and other surfaces, to provide a smooth, durable, and aesthetically pleasing finish (1). It is commonly used in the construction

Jest powszechnie stosowana w budowie i renowacji budynków do pokrywania nierównych powierzchni, wypełniania ubytków oraz nadawania jednolitego wyglądu (2). Pomimo szerokiego zastosowania, tradycyjne zaprawy tynkarskie mają ograniczenia pod względem wytrzymałości mechanicznej, trwałości oraz odporności na pęknięcie. Duża porowatość i przepuszczalność tych zapraw dodatkowo pogarszają ich trwałość, czyniąc je podatnymi na działanie czynników środowiskowych, takich jak wilgoć oraz cykle zamrażania i rozmrażania (3). Aby sprostać tym wyzwaniom, badacze analizują możliwość wprowadzania zaawansowanych materiałów, takich jak nanomateriały, w celu poprawy właściwości zapraw tynkarskich.

Tlenek grafenu [GO], charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą, wysokim współczynnikiem kształtu oraz obecnością licznych grup funkcyjnych na swojej powierzchni, co umożliwia jego skuteczne oddziaływanie z cząstkami cementu. Ta unikalna kombinacja właściwości może znacząco wpływać na wytrzymałość mechaniczną i trwałość zapraw. Yang (4) wykazał, że kompozyty cementowe zawierające 0,2% masowych GO osiągały znaczny wzrost wytrzymałości na ściskanie po 3 i 7 dniach, odpowiednio o 35,7% i 42,3% w porównaniu z próbkami kontrolnymi. Poprawa ta była związana ze zwiększoną zawartością  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oraz wyższym stopniem hydratacji, bez zmiany struktury uwodnionych krzemianów wapnia [C–S–H]. Pan (5) zauważył, że dodatek 0,05% masowych GO znacząco zwiększa wytrzymałość na ściskanie i zginanie zaczynu odpowiednio o 33% i 59%. Dodatek GO poprawia właściwości mechaniczne oraz proces hydratacji kompozytów cementowych, mimo że obniża ich urabialność, co wynika z dużej powierzchni właściwej i silnego wiązania z produktami hydratacji. Wskazuje to na potencjał GO jako nanowzmocnienia.

Dodatek GO nie tylko zwiększa wytrzymałość mechaniczną, ale także poprawia trwałość zapraw tynkarskich. Zeng (6) stwierdził, że zaprawy zawierające GO wykazują zmniejszenie głębokości penetracji wody o 55,5% oraz spadek względnego współczynnika przepuszczalności o 80,2%. Nanoskładniki GO uszczelniają mikrostrukturę, przekształcając żel C–S–H w bardziej uporządkowane struktury. Nanoskładniki o większym współczynniku kształtu były bardziej efektywne w redukcji porowatości i poprawie wodoszczelności. Li (7) wykazał, że dodatek GO do zaczynów cementowych przyspiesza hydratację, poprawia gęstość mikrostruktury oraz zwiększa oporność elektryczną, szczególnie we wczesnych etapach, jednak większe ilości GO mogą nieznacznie hamować hydratację ze względu na efekt rozcieńczenia. Zeng (8) zauważył, że dodatek 0,03% GO poprawia mrozoodporność o 18,9% oraz wytrzymałość na ściskanie o 41,9% w porównaniu z zaprawami bez dodatków. Mechanizm ten związany jest ze zdolnością GO do uszczelniania mikrostruktury, zmniejszania porowatości i współczynnika rozmieszczenia porów, co ogranicza transport wody – kluczowy czynnik wpływający na mrozoodporność.

Podsumowując, zastosowanie GO w zaprawach tynkarskich wykazuje duży potencjał w poprawie zarówno wytrzymałości, jak i trwałości materiałów cementowych. Nascimento (9) wykazał, że GO może zwiększać wytrzymałość na ściskanie osiowe oraz

and renovation of buildings to cover rough surfaces, fill in gaps, and create a uniform appearance (2). Despite its widespread use, traditional plastering mortar has limitations in terms of mechanical strength, durability, and resistance to cracking. The high porosity and permeability of these mortars also reduce their durability, making them vulnerable to environmental factors such as moisture and freeze-thaw cycles (3). To address these challenges, researchers have been exploring the incorporation of advanced materials, such as nanomaterials, to enhance the performance of plastering mortars.

Graphene oxide [GO], a derivative of graphene, exhibits a large specific surface area, high aspect ratio, and abundant functional groups on its surface, which allow it to interact effectively with cement particles. This unique combination of properties can significantly affect the mechanical strength, and durability of mortars. Yang (4) demonstrated that cement-based composites containing 0.2 wt% GO exhibited a significant boost in 3-day and 7-day compressive strengths, achieving increases of 35.7 % and 42.3 % respectively, over the control samples. This enhancement was attributed to the increased  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  content and improved hydration degree facilitated by GO, without altering the calcium silicate hydrate [C–S–H] structure. Pan (5) noted that the introduction of 0.05 wt% GO significantly enhances the compressive and flexural strengths of paste by 33 % and 59 %, respectively. The addition of GO enhances the mechanical properties and hydration of cement composites, despite reducing workability, due to its high surface area and strong bonding with hydration products, indicating its potential as a nano-reinforcement.

The addition of GO not only improves the mechanical strength but also enhances the durability of plastering mortars. Zeng (6) found that mortars with GO decreased water penetration depths by 55.5 %, and reduced relative permeability coefficients by 80.2 %. GO nanosheets refined the microstructure, transforming C-S-H gel into more regular crystals. Larger aspect ratio nanosheets were more effective in reducing porosity and improving water impermeability. Li (7) reported that incorporating GO into cement pastes accelerates hydration, improves microstructure density, and increases electrical resistivity, especially during the early stages, but large amounts of GO may slightly hinder hydration due to its dilution effect. Zeng (8) observed that adding 0.03 % GO improves frost resistance by 18.9 % and compressive strength by 41.9 % compared to plain mortars. The mechanism involves GO's ability to refine the microstructure, reducing porosity and spacing factors, which in turn inhibits water transport—a key factor for frost resistance.

In conclusion, the incorporation of GO into plastering mortars holds great potential for improving both the strength and durability of cement-based materials. Nascimento (9) has demonstrated that GO can enhance the axial compression strength and flexural tensile strength of plastering mortars. By addressing challenges related to the compatibility between GO and plastering mortar additives and optimizing GO concentration, it is possible to significantly

wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu zapraw tynkarskich. Poprzez rozwiązanie problemów związanych z kompatybilnością GO z dodatkami do zapraw oraz optymalizację jego zawartości, możliwe jest znaczące polepszenie właściwości zapraw. W niniejszym badaniu opracowano wysokowydajną zaprawę tynkarską na bazie GO, uwzględniając kompatybilność dodatków z GO, oraz przeanalizowano wpływ parametrów GO na właściwości mechaniczne zaprawy. Dodatkowo przeprowadzono analizę zapraw przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej [XRD], skaningowej mikroskopii elektronowej z analizą składu [SEM-EDS], pomiarów adsorpcji/desorpcji azotu oraz analizy termogravimetrycznej [TG].

## 2. Materiały i metody

### 2.1. Materiały

#### 2.1.1. Cement

Cement portlandzki klasy 42,5R [OPC] został wyprodukowany przez firmę Sichuan Esheng Cement Group Co., Ltd. Charakteryzuje się powierzchnią właściwą wynoszącą 366 m<sup>2</sup>/kg [oznaczoną metodą BET] oraz gęstością 3,03 g/cm<sup>3</sup>. Skład chemiczny cementu został określony za pomocą fluorescencji rentgenowskiej [XRF] i przedstawiony w tablicy 1.

#### 2.1.2. Kruszywo

Jako kruszywo do zaprawy tynkarskiej zastosowano trzy różne frakcje piasku kwarcowego [frakcje 20–40 mesh, 40–70 mesh oraz 70–140 mesh].

#### 2.1.3. Wypełniacz

Jako wypełniacz do zaprawy tynkarskiej zastosowano węgiel wapnia.

#### 2.1.4. Domieszki

Tlenek grafenu [GO] otrzymano poprzez utlenianie krystalicznego proszku grafitu płatkowego zgodnie z metodą Hummersa opisaną w literaturze (10). Po zakończeniu reakcji mieszaninę przefiltrowano i przemyto wodnym roztworem HCl [1:10] w celu usunięcia jonów metali. Otrzymany osad wysuszono na powietrzu i rozcieńczono do objętości 600 ml, uzyskując wodną dyspersję GO [około 2 mg/ml], przy czym wielkość cząstek GO mieściła się w zakresie od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów.

Metyloceluloza [MC] oraz domieszka napowietrzająca [AEA] użyte w badaniach zostały dostarczone przez firmę Guangdong Longhu Science and Technology Co., Ltd. W eksperymencie zastosowano dwa rodzaje eterów celulozy [typy 625 i 825]. Lepkość eteru celulozy typu 625 wynosi około 130 000 mPa·s, natomiast dla typu 825 jest wyższa i mieści się w zakresie 130 000–150 000 mPa·s. Etery celulozy nie były dodatkowo oczyszczane i stosowano je bezpośrednio w postaci handlowej, aby odzwierciedlić

enhance the performance of plastering mortars. This study prepared a high-performance GO based plastering mortar based on the compatibility between additives and GO, and investigated the influence of GO parameters on the mechanical properties of the mortar. In addition, characteristics of the mortar were analyzed by X-ray diffraction [XRD], scanning electron microscopy equipped with energy dispersion spectrum [SEM-EDS], nitrogen adsorption/desorption measurements, and thermogravimetry [TG].

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

#### 2.1.1. Cement

The 42.5R Ordinary Portland cement [OPC] was produced by Sichuan Shuangma Cement Group Co., Ltd, and has a specific surface area of 366 m<sup>2</sup>/kg [measured by BET], and a density of 3.03g/cm<sup>3</sup>. The chemical compositions of cement were measured by X-ray fluorescence [XRF] and illustrated in Table 1.

#### 2.1.2. Aggregate

Three different mesh sizes of quartz sands [20-40 mesh, 40-70 mesh, and 70-140 mesh] were used as the aggregates of plastering mortar.

#### 2.1.3. Filler

Heavy calcium carbonate was used as a filler for plastering mortar.

#### 2.1.4. Admixtures

GO was obtained by oxidizing crystalline flake graphite powder following a Hummers' method reported elsewhere (10). After the mixture was filtered and washed with 1:10 HCl aqueous solution to remove metal ions. The resulting solid was dried in air and diluted to 600 ml, making a GO aqueous dispersion [about 2 mg/ml], and the particle size of GO ranges from several micrometers to tens of micrometers..

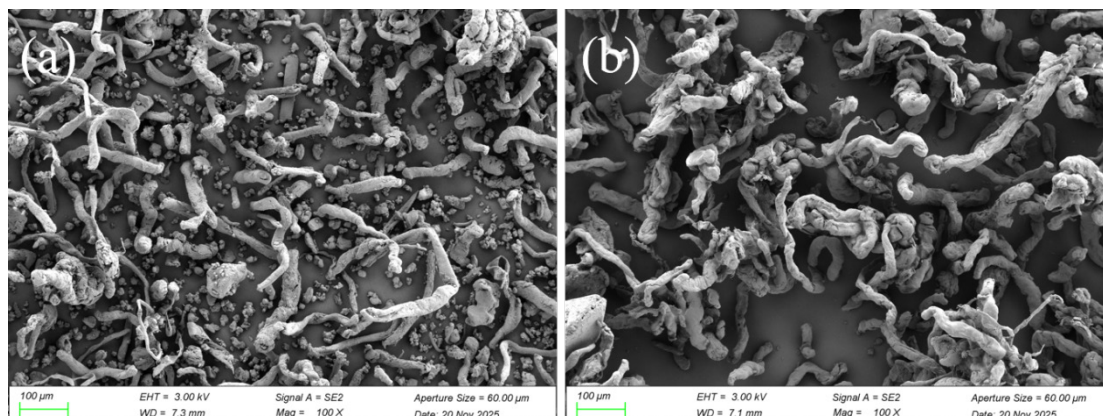
The methylcellulose [MC] and air entraining admixture [AEA] used in this research were provide by Guangdong Longhu Science and Technology Co., Ltd. Two types of cellulose ethers [grades 625 and 825] were utilized in the experiment. The viscosity of grade 625 cellulose ether is about 130,000 mPa·s, whereas that of grade 825 cellulose ether is relatively higher, falling in the range of 130,000~150,000 mPa·s. No additional purification was performed on the cellulose ethers, and they were applied directly as purchased to simulate practical engineering scenarios. The SEM images of MC are shown in Fig.1.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU, %

CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENT, %

| CaO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | Other |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|-------------------|-----------------|-------|
| 61.51 | 22.15            | 6.08                           | 3.12                           | 1.31 | 0.96             | 0.20              | 3.92            | 0.75  |



Rys. 1. Obrazy SEM metyloceluloz [a] 625, and [b] 825.

Fig. 1. The SEM images of MC [a] 625, and [b] 825.

warunki praktyczne. Obrazy SEM metylocelulozy przedstawiono na rys. 1.

## 2.2. Metody

Łącznie zastosowano pięć receptur o różnej zawartości GO [0‰, 2‰, 4‰, 6‰ oraz 8‰ w stosunku do masy cementu], oznaczonych odpowiednio jako: próbka referencyjna, GO1, GO2, GO3 oraz GO4. Szczegółowy skład zaprawy tynkarskiej przedstawiono w tabelicy 2. Skład mieszanki, wyrażony w procentach masowych, obejmuje 12% cementu, 80% piasku o uziarnieniu ciągłym [w tym 30% frakcji 20–40, 30% frakcji 40–70 oraz 20% frakcji 70–140] oraz 8% węgla wapnia.

Wymaganą objętość dyspersji GO obliczono na podstawie udziału w niej grafenu oraz docelowej masy. Dodawano różne objętości tej dyspersji, a ilość wody zarobowej odpowiednio korygowano, uwzględniając wodę wprowadzoną wraz z dyspersją.

Badania wytrzymałości przyczepności, odporności na ścieranie, retencji wody oraz wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono zgodnie z normą JCJ/T70-2009.

### 2.2.1. Wytrzymałość na ściskanie

Wytrzymałość na ściskanie wyznaczono za pomocą prasy hydraulicznej. Dla każdej receptury przygotowano trzy serie próbek w postaci beleczek zaprawy o wymiarach 70,7 × 70,7 × 70,7 mm.

### 2.2.2. Przyczepność

Do badań przyczepności przygotowano po 10 próbek o wymiarach 40 × 40 × 6 mm, dla każdej mieszanki. Próbki formowano na płycie betonowej przy użyciu stalowej formy i rozformowywano po 24 godzinach. Poniżej przedstawiono warunki dojrzewania próbek.

- Pielęgnacja w temperaturze pokojowej [RT]: próbki dojrze-

## 2.2. Methods

In total, five formulations with different GO [0‰, 2‰, 4‰, 6‰, and 8‰ by PC] were used (note as reference, GO1, GO2, GO3, and GO4, respectively). The detail of plastering mortar formulation was given in Tab. 2. The mixture design, expressed as mass percentage, consists of 12% cement, 80% graded sand [comprising 30% 20-40 sand, 30% 40-70 sand, and 20% 70-140 sand], and 8% heavy calcium carbonate.

The required volume of GO dispersion was calculated from its concentration and the target mass. Varying volumes of this GO solution were added, and the mixing water was correspondingly adjusted by accounting for the water contributed by the dispersion.

Bond strength, abrasion resistance, water retention and compressive strength were carried out according to JCJ/T70-2009 (Standard for test method of performance on building mortar).

### 2.2.1. Compressive strength

Compressive strength was measured using a hydraulic press. For each formulation, three groups of mortar prisms sized 70.7x70.7x70.7 mm were prepared.

### 2.2.2. Bond strength

For the bond strength, 10 specimens of each mix proportion sized 40 mm x 40 mm x 6 mm were moulded on a mortar board using a

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD ZAPRAW TYNKARSKICH, g

COMPOSITION OF PLASTERING MORTAR MIX FORMULATIONS, g

| NO.       | PC  | Quartz sand mesh |       |        | Węglan wapnia<br>Calcium carbonate | MC  | AEA   | GO | woda<br>water |
|-----------|-----|------------------|-------|--------|------------------------------------|-----|-------|----|---------------|
|           |     | 20-40            | 40-70 | 70-140 |                                    |     |       |    |               |
| Reference | 120 | 300              | 300   | 200    | 80                                 | 0.3 | 0.025 | 0  | 170           |
| GO1       |     |                  |       |        |                                    |     |       | 2‰ |               |
| GO2       |     |                  |       |        |                                    |     |       | 4‰ |               |
| GO3       |     |                  |       |        |                                    |     |       | 6‰ |               |
| GO4       |     |                  |       |        |                                    |     |       | 8‰ |               |

wały w temperaturze  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  oraz przy wilgotności względnej  $50 \pm 5\%$  przez 12 dni.

- Pielęgnacja mokra [HC]: próbki najpierw dojrzewały przez 6 dni w warunkach standardowych, a następnie przez kolejne 6 dni w wodzie ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ).
- Pielęgnacja w podwyższonej temperaturze [HT]: próbki najpierw dojrzewały przez 6 dni w warunkach standardowych, a następnie przez kolejne 6 dni w temperaturze  $70 \pm 2^\circ\text{C}$ .
- Cykle zamrażania i rozmrażania [FT]: próbki najpierw dojrzewały przez 6 dni w warunkach standardowych, następnie przez 1 dzień w wodzie [ $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ], po czym poddano je 10 cyklom zamrażania i rozmrażania w zakresie temperatur od  $+23^\circ$  do  $-15^\circ\text{C}$ .

Następnie do próbek przyklejono stalowe głowice za pomocą żywicy epoksydowej. Po utwardzeniu próbki dojrzewały w określonych warunkach do wieku 14 dni. Przyczepność między zaprawą tynkarską a podłożem mierzono przy użyciu elektronicznej maszyny wytrzymałościowej do rozciągania.

### 2.2.3. Odporność na ścieranie

W celu określenia odporności na ścieranie wykonano po dwie próbki dla każdego składu, formując je w formie [o średnicy wewnętrznej 105 mm i wysokości 5 mm] bez wibrowania. Badanie przeprowadzono z użyciem aparatu do ścierania. Przed i po szlifowaniu zarejestrowano masy próbek. Ubytek masy wskutek ścierania obliczono według równania [1]:

$$F = (G_0 - G_1) / G_0 \quad [1]$$

gdzie:

F – ubytek masy wskutek ścierania, %,

$G_0$  – początkowa masa próbki przed ścieraniem, g,

$G_1$  – masa próbki po ścieraniu, g.

Odporność na ścieranie określono jako średni ubytek masy z dwóch próbek.

### 2.2.4. Skurcz

Przygotowaną zaprawę formowano w metalowej formie [25 mm × 25 mm × 280 mm] z wbudowanymi miedzianymi trzpieniami pomiarowymi [20 mm]. Próbki wyjmowano z formy po 24 godzinach dojrzewania, po czym natychmiast mierzono ich długość początkową [ $L_0$ ], a następnie ponownie po 27 dniach dojrzewania [ $L_t$ ]. Skurcz obliczano według równania [2]:

$$\varepsilon = (L_t - L_0) / (280 - 20) \quad [2]$$

Dla każdego składu wykonano trzy próbki, a wartość skurczu określono jako średnią z trzech pomiarów.

### 2.2.5. Retencja wody

Metoda bibuły filtracyjnej służy do oceny retencji wody w zaprawie poprzez pomiar ilości wody wchłoniętej przez bibułę po kontakcie z zaprawą. Procedura polega na wypełnieniu pierścieniowej

steel mould, and demoulded after 24h. Below conditions of curing are presented.

- Room temperature curing [RT]: the specimens were cured at  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ , and the relative humidity was  $50 \pm 5\%$  for 12d.
- Wet curing [HC]: the specimens were cured at the standard condition for 6 days first, and then in water [ $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ] for another 6 days.
- High temperature curing [HT]: the specimens were cured at the standard condition for 6 days first, and then at temperature [ $70 \pm 2^\circ\text{C}$ ] for another 6 days.
- Freeze-thaw cycle [FT]: the specimens were cured at the standard condition for 6 days first, and then in water [ $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ] for 1 days. The specimens were experienced 10 freezing cycles with the range of temperature change between  $+23^\circ\text{C}$  and  $-15^\circ\text{C}$ .

Then, the steel drawing heads were bonded to the specimens using epoxy resin. After hardening, the specimens were cured in certain curing conditions to the age of 14 days. The bond strength between the plastering mortar and mortar board was measured using an electronic tensile testing machine.

### 2.2.3. Abrasion resistance

For the abrasion resistance, two samples were molded using a mold (with an inner diameter of 105 mm and a height of 5 mm) without vibrating for each mix proportion. The test of abrasion resistance was carried out using an abrasion instrument. The weights of the samples were recorded before and after grinding. The abrasion loss was calculated using Equation [1].

$$F = (G_0 - G_1) / G_0 \quad [1]$$

where:

F is the abrasion loss, %,

$G_0$  is the initial weight of the sample before abrading, g,

$G_1$  is the weight of the sample after abrading, g.

The abrasion resistance was described by the average abrasion loss of two samples.

### 2.2.4. Shrinkage rate

The prepared mortar was poured into a metal mould [25 mm × 25 mm × 280 mm] with copper probes [20 mm] embedded. The sample was de-moulded after 24h 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 Equation [2].

$$\varepsilon = (L_t - L_0) / (280 - 20) \quad [2]$$

For each formulation, three parallel samples were fabricated, with the shrinkage rate calculated as the average value of the three specimens.

### 2.2.5. Water retention

The filter paper method evaluates the water retention of mortar by measuring the water absorbed by filter paper after contact with

formy zaprawą, przykryciu jej bibułą filtracyjną i metalową siatką, obciążeniu ciężarkiem o masie 2 kg przez 2 minuty, a następnie zważeniu bibuły przed i po absorpcji.

Dla każdego składu przygotowano trzy próbki, a retencję wody określono jako średnią z trzech pomiarów.

### 2.3. Charakterystyka

Skład fazowy próbek analizowano z użyciem dyfraktometru rentgenowskiego [XRD, Bruker D8 Advance] z promieniowaniem Cu-K $\alpha$ . Szybkość skanowania ustawiono na 8°/min, a zakres 2 $\theta$  wynosił od 10° do 60°. Całkowitą porowatość oraz rozkład wielkości porów określono metodą fizysozpcji azotu w temperaturze 120°C przy użyciu systemu porozymetrycznego Micromeritics ASAP 2460.

Analizę morfologiczną otrzymanych próbek przeprowadzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej [SEM, JIB 4700F] oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej [TEM, Libra 200, Carl Zeiss]. Widma w podczerwieni z transformacją Fouriera [FT-IR] uzyskano za pomocą spektrometru Nicolet 5700.

Analizę termogravimetryczną [TG] przeprowadzono zgodnie z normą ASTM E794 z użyciem aparatury [TA Instruments]. Badania wykonywano w powlekanym tyglu aluminiowym w atmosferze azotu o przepływie 50 mL/min, przy szybkości nagrzewania 10°C/min w zakresie temperatur od temperatury otoczenia do 1000°C.

## 3. Wyniki i dyskusja

### 3.1. Charakterystyka tlenku grafenu

Na rys. 1a szerokie pasmo absorpcyjne przy 3412 cm<sup>-1</sup> przypisuje się drganiom rozciągającym O–H grup hydroksylowych, co wskazuje zarówno na obecność fenolowych, jak i karboksylowych grup hydroksylowych na powierzchni GO (11). Pasma przy 1732 cm<sup>-1</sup> odpowiada drganiom rozciągającym C=O w grupach karboksylowych [COOH], co potwierdza skuteczne wprowadzenie grup karboksylowych podczas procesu utleniania (12). Dodatkowo pasmo przy 1622 cm<sup>-1</sup> związane jest z drganiami zginającymi zaadsorbowanych cząsteczek wody [H<sub>2</sub>O] na powierzchni GO, co wskazuje na obecność obszarów hydrofilowych. Pasma przy 1276 cm<sup>-1</sup> odpowiada drganiom rozciągającym C–O–C, typowym dla wiązań eterowych w strukturze GO (13). Pasma w zakresie 1150–1100 cm<sup>-1</sup> przypisuje się drganiom rozciągającym C–OH, co dodatkowo potwierdza obecność grup alkoksylowych (14).

Na rys. 1b zanik charakterystycznego piksu przy 2 $\theta$  = 26°, odpowiadającego odległości międzypłaszczyznowej 0,33 nm i związanego z płaszczyzną [002] grafitu (15), wskazuje na całkowite utlenienie grafitu. Zamiast tego pojawia się nowy refleks przy 2 $\theta$  = 10°, odpowiadający płaszczyźnie [001] o odległości międzypłaszczyznowej 0,80 nm (16). Tak znaczące przesunięcie w obrazie dyfrakcyjnym świadczy o interkalacji atomów tlenu oraz zwiększeniu odległości międzywarstwowej, co jest charakterystyczne dla skutecznej konwersji grafitu do GO.

the mortar. The procedure involves filling a ring mould with mortar, covering it with filter paper and a metal mesh, pressing with a 2 kg mass for 2 minutes, and then weighing the filter paper before and after absorption. Three replicate samples were prepared per formulation, and the water retention was determined as the mean of the three measurements.

### 2.3. Characterization

The mineral composition of the samples was analyzed using an X-ray diffractometer [XRD, Bruker D8 Advance] with Cu-K $\alpha$  radiation. The scanning rate was set to 8 °/min, and the 2 $\theta$  range was from 10 ° to 60 °. The total porosity and pore size distribution were determined by nitrogen physisorption at 120 °C using a Micromeritics ASAP 2460 porosimetry system. Morphological analysis of the as-prepared samples was performed using scanning electron microscopy [SEM, JIB 4700F] and transmission electron microscopy [TEM, Libra 200, Carl Zeiss]. Fourier-transform infrared [FT-IR] spectra were obtained using a Nicolet 5700 spectrometer. Thermogravimetric [TG] analysis was performed in accordance to ASTM E794 with a TA Instruments device. The tests were conducted in a coated aluminium crucible under a nitrogen purge at a flow rate of 50 mL/min, with a heating rate of 10 °C /min over a temperature range from ambient to 1000 °C.

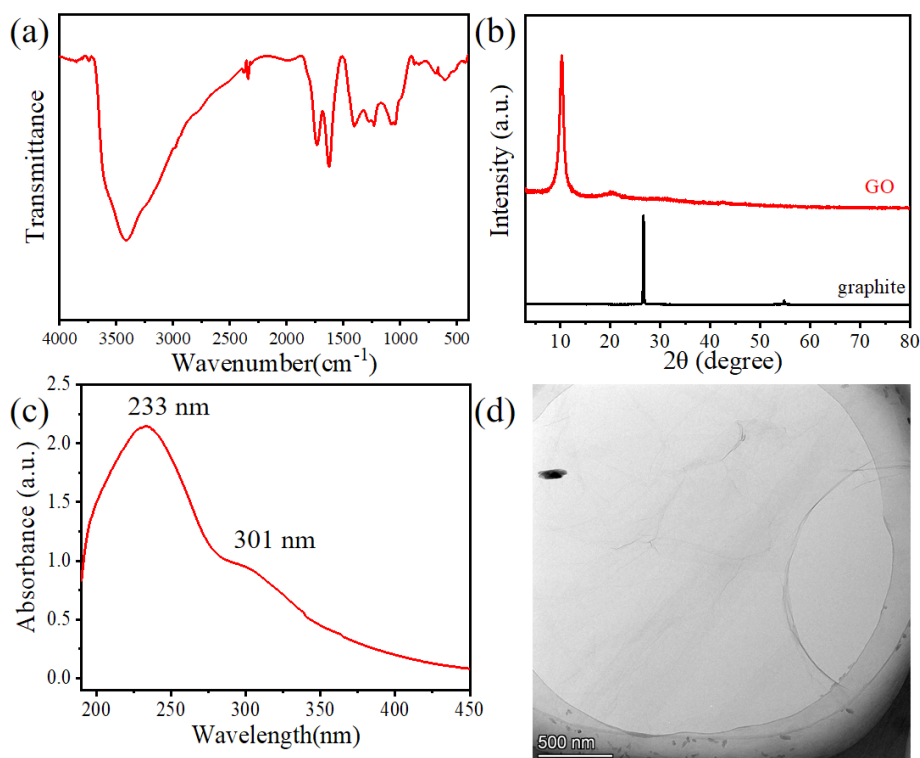
## 3. Results and discussion

### 3.1. Characterization of GO

In Fig. 1a, the broad absorption band at 3412 cm<sup>-1</sup> is attributed to the O–H stretching vibrations of hydroxyl groups, which are indicative of both phenolic and carboxyl hydroxyl groups on the GO surface (11). The peak at 1732 cm<sup>-1</sup> corresponds to the C=O stretching vibrations in carboxyl group [COOH], confirming the successful introduction of carboxyl functional groups during the oxidation process (12). Additionally, the peak at 1622 cm<sup>-1</sup> is associated with the bending vibrations of adsorbed water molecules [H<sub>2</sub>O] on the GO surface, suggesting the presence of hydrophilic domains. The peak at 1276 cm<sup>-1</sup> is indicative of the C–O–C stretching vibrations, commonly found in ether linkages within the GO structure (13). Peaks in the range of 1150 to 1100 cm<sup>-1</sup> are attributed to the C–OH stretching vibrations, further confirming the presence of alkoxy groups (14).

In Fig. 1b, the disappearance of the characteristic peak at 2 $\theta$  = 26°, which corresponds to a d-spacing of 0.33 nm and is associated with the (002) plane of graphite (15), indicates the complete oxidation of graphite. Instead, a new peak at 2 $\theta$  = 10° emerges, corresponding to the [001] plane with a d-spacing of 0.80 nm (16). This significant shift in the diffraction pattern suggests the intercalation of oxygen atoms and the expansion of the interlayer spacing, which are hallmarks of the successful conversion of graphite to GO.

In Fig. 1c, the UV-Vis absorption spectrum of the GO solution shows a strong absorption band at 233 nm, which is indicative



Rys. 1. [a] Widmo FT-IR oraz [b] dyfraktogram XRD liofilizowanego GO, [c] widmo UV-Vis oraz [d] obraz TEM wodnej dyspersji GO.

Fig. 1. [a] FT-IR spectrum, and [b] XRD pattern of freeze-dried GO, [c] UV-Vis spectrum, and [d] TEM image of GO aqueous dispersion.

Na rys. 1c widmo absorpcyjne UV-Vis roztworu GO wykazuje silne maksimum przy 233 nm, które odpowiada przejściu elektronowemu  $\pi$ - $\pi^*$  w wiązaniach C=C (17). Potwierdza to obecność struktur aromatycznych w GO. Dodatkowo obserwuje się ramię przy 301 nm, odpowiadające przejściu  $n$ - $\pi^*$  w wiązaniach C=O, co potwierdza wprowadzenie grup karbonylowych do struktury GO (17). Te przejścia elektronowe są zgodne z obecnością grup funkcyjnych zawierających tlen oraz zaburzeniem sprzężonego układu  $\pi$  w GO, co istotnie wpływa na jego właściwości optyczne i elektronowe.

Na rys. 1d obraz przedstawia charakterystyczną pofałdowaną i pomarszczoną mikrostrukturę nanowarstw GO, o rozmiarach cząstek rzędu dziesiątek mikrometrów. Morfologia ta jest bezpośrednim rezultatem procesów utleniania i eksfoliacji, co potwierdza skuteczną syntezę GO (18). Obecność tych charakterystycznych pofałdowań zwiększa powierzchnię właściwą oraz reaktywność GO, czyniąc go odpowiednim do zastosowań m.in. w materiałach kompozytowych oraz urządzeniach do magazynowania energii.

Kompleksowa charakterystyka GO z wykorzystaniem FT-IR, XRD, spektroskopii UV-Vis oraz technik mikroskopowych potwierdza jego skuteczną syntezę i funkcjonalizację.

### 3.2. Wpływ domieszek chemicznych na właściwości mechaniczne układu GO-cement.

Dodatkami stosowanymi w zaprawie tynkarskiej są wyłącznie MC oraz AEA. W związku z tym kompatybilność pomiędzy MC a GO ma istotny wpływ na właściwości mechaniczne zaprawy tynkarskiej. Jak pokazano na rys. 2 wytrzymałość na ścislenie zaprawy

of the  $\pi$ - $\pi^*$  electronic transition of the C=C bonds(17). This band confirms the presence of aromatic structures in GO. Additionally, a shoulder peak at 301 nm corresponds to the  $n$ - $\pi^*$  transition of the C=O bonds, further confirming the introduction of carbonyl groups into the GO structure (17). These electronic transitions are consistent with the incorporation of oxygen functional groups and the disruption of the conjugated  $\pi$ -system in GO, which significantly alters its optical and electronic properties.

In Fig. 1d, the image shows the characteristic wrinkled and rippled nanosheet structure of GO, with a particle size in the tens of micrometres. This morphology is a direct result of the oxidation and exfoliation processes, indicative of the successful synthesis of GO (18). The presence of these characteristic wrinkles and ripples is crucial for the enhanced surface area and reactivity of GO, making it suitable for various applications, including composite materials and energy storage devices.

The comprehensive characterization of GO using FT-IR, XRD, UV-Vis spectroscopy, and microscopic imaging confirms the successful synthesis and functionalization of GO.

### 3.2. Effects of chemical admixtures on mechanical properties of GO-cement system

The additives for the plastering mortar in this study are only MC and AEA. Then the compatibility between MC and GO significantly influences the mechanical properties of plastering mortar. In Fig. 2, the compressive strength of plastering mortar is notably affected by the type of MC used in conjunction with GO. The results indicate that MC825 with slightly higher viscosity exhibits superior

tynkarskiej jest wyraźnie zależna od rodzaju MC stosowanego w połączeniu z GO. Wyniki wskazują, że MC825 o nieco wyższej lepkości wykazuje lepszą kompatybilność z GO w porównaniu z MC625, co prowadzi do zwiększenia wytrzymałości na ściskanie. W związku z tym MC825 wybrano jako metylocelulozę do zaprawy tynkarskiej w dalszych badaniach.

### 3.3. Wpływ GO na właściwości mechaniczne zaprawy tynkarskiej

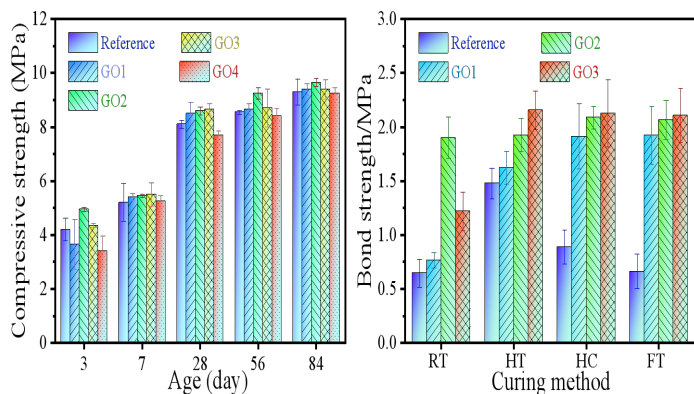
Jak przedstawiono na rys. 3, w przeciwieństwie do wcześniejszych badań, dodatek GO ma nieznaczny wpływ na wytrzymałość na ściskanie zaprawy tynkarskiej. W tym przypadku wprowadzenie GO powoduje zmiany wytrzymałości na ściskanie mniejsze niż 10% w porównaniu z próbką referencyjną, co wskazuje, że GO nie wywiera istotnego wpływu na właściwości mechaniczne zaprawy tynkarskiej.

Jak przedstawiono na rys. 4, wprowadzenie GO do zaprawy tynkarskiej znacząco zwiększa wytrzymałość na przyczepność. W warunkach RT wytrzymałość na przyczepność wzrosła odpowiednio o 19%, 194% i 89% dla GO1, GO2 oraz GO3. Wzrost ten przypisuje się tworzeniu silnej, trójwymiarowej sieci międzyfazowej pomiędzy GO a matrycą spoiwa, która skutecznie przeciwstawia się obciążeniom mechanicznym (19).

W warunkach HT przyrosty przyczepności były nieco niższe – odpowiednio 10%, 30% i 45% dla GO1, GO2 oraz GO3 – co sugeruje, że choć GO nadal wykazuje korzystny wpływ, podwyższona temperatura może częściowo ograniczać jego efektywność, prawdopodobnie poprzez zmiany kinetyki hydratacji.

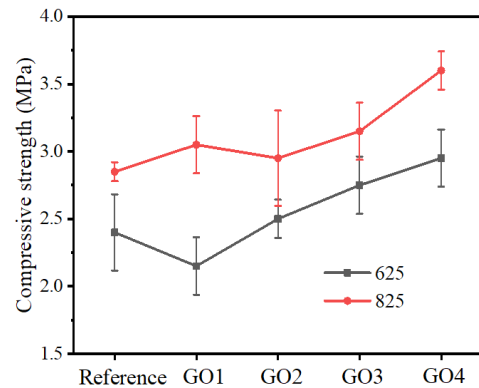
W warunkach HC odnotowano wyraźne zwiększenie wytrzymałości na odrywanie – o 115%, 135% i 139% odpowiednio dla GO1, GO2 oraz GO3. Wyniki te podkreślają zdolność GO do ograniczania penetracji wody, a tym samym poprawy trwałości w środowiskach o wysokiej wilgotności.

W warunkach FT, które stanowią jedne z najbardziej wymagających ze względu na cykliczne zmiany temperatury, próbki GO1, GO2 oraz GO3 wykazały największe przyrosty przyczepności – odpowiednio 190%, 211% i 218%. Wyniki te wskazują na wyjątkową



Rys. 3. Wpływ GO na wytrzymałość na ściskanie zaprawy tynkarskiej.  
Fig. 3. Influence of GO on the compressive of the plastering mortar.

compatibility with GO compared to MC625, leading to enhanced compressive strength. Therefore, MC825 was chosen as the methyl cellulose for plastering mortar for the following research



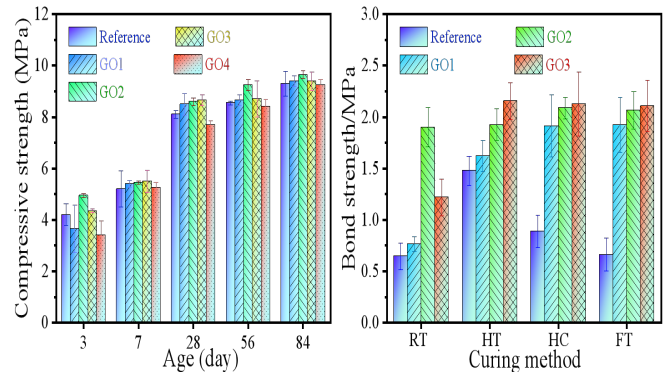
Rys. 2. Wpływ MC na wytrzymałość na ściskanie zaprawy tynkarskiej.  
Fig. 2. Influence of MC on compressive strength of plastering mortar.

### 3.3. Effects of GO on mechanical properties of plastering mortar

As shown in Fig. 3, contrary to previous studies, the incorporation of GO has an insignificant impact on the compressive strength of plastering mortar. In this case, the addition of GO leads to less than a 10% variation in compressive strength compared to the reference, indicating that GO does not substantially influence the mechanical properties of plastering mortar.

As shown in Fig. 4, incorporating GO into plastering mortar significantly enhances bonding strength. Under RT condition, bonding strength increased by 19%, 194%, and 89% for GO1, GO2, and GO3, respectively. These improvements are attributed to the robust three-dimensional interfacial network formed between GO and the binder matrix, which effectively resists mechanical loading (19).

Under HT condition, the bonding strength gains were somewhat lower—10%, 30%, and 45% for GO1, GO2, and GO3, respectively – suggesting that while GO remains beneficial, elevated temperatures may partially diminish its efficacy, potentially through changes in curing kinetics.



Rys. 4. Wpływ różnych zawartości GO na przyczepność zaprawy tynkarskiej.  
Fig. 4. Influence of different GO dosage on bonding strength of plastering mortar.

zdolność GO do ograniczania mikropęknięć i degradacji materiału typowej dla cykli zamrażania i rozmrażania.

Badania wykazały, że GO może znacząco poprawiać przyczepność między materiałami cementowymi a podłożem (20). Oprócz roli zarodków krystalizacji, które optymalizują rozmieszczenie produktów hydratacji i zwiększają szczelność zaczynu w strefie kontaktowej (21), GO może również indukować powstawanie kryształów wielościennych w porach i mikropęknięciach kompozytów cementowych. Kryształy te skutecznie wypełniają defekty międzyfazowe, wzmacniają mechaniczne zakotwienie między matrycą cementową a podłożem, a tym samym dodatkowo poprawiają przyczepność (22).

Podsumowując, GO wykazuje wysoką skuteczność w zwiększaniu przyczepności zaprawy tynkarskiej w różnych warunkach dojrzewania. Duża powierzchnia właściwa oraz aktywne grupy funkcyjne GO sprzyjają uszczelnieniu mikrostruktury, ograniczeniu porowatości oraz poprawie wiązania międzyfazowego. W warunkach cykli zamrażania i rozmrażania GO skutecznie ogranicza powstawanie mikropęknięć i degradację materiału, natomiast w środowiskach o wysokiej wilgotności jego struktura sieciowa ogranicza penetrację wody, pozwalając zachować właściwości mechaniczne. Nawet w standardowych i podwyższonych temperaturach dojrzewania GO zapewnia poprawę właściwości, co potwierdza jego wszechstronność (23).

Na rys. 5a przedstawiono, że GO może znacząco poprawić zdolność retencji wody zaprawy tynkarskiej, przy czym najlepsze wyniki uzyskano dla próbek GO2. Poprawa ta wynika prawdopodobnie z tworzenia efektywnej sieci międzyfazowej, która zwiększa zdolność zatrzymywania wilgoci w zaprawie, ograniczając utratę wody podczas procesu dojrzewania. Jednak przekroczenie optymalnej ilości GO prowadzi do spadku retencji wody, co może być związane z nadmiernym zagęszczeniem mikrostruktury, zaburzającym jej wewnętrzny układ. Wynik ten jest zgodny z wcześniejszymi badaniami wskazującymi, że odpowiednio wysoka zawartość wilgoci w zaprawach sprzyja tworzeniu kanałów umożliwiających transport wody do podłoża, co poprawia przyczepność (24).

Na rys. 5b pokazano, że GO wyraźnie poprawia odporność na ścieranie, jednak zwiększanie jego ilości powyżej wartości optymalnej nie prowadzi do istotnej dalszej poprawy tej właściwości. Wskazuje to na istnienie pewnego progu, powyżej którego dodatkowa ilość GO nie przynosi już korzyści. Oznacza to, że choć GO może poprawiać właściwości mechaniczne zaprawy, jego optymalna zawartość musi być starannie dobrana, aby uzyskać najlepsze efekty.

Na rys. 6 pokazano, że skurcz zaprawy tynkarskiej ulega istotnym zmianom w ciągu pierwszych 12 dni, po czym maleje i stabilizuje się. GO może ograniczać skurcz zaprawy poprzez tworzenie bardziej

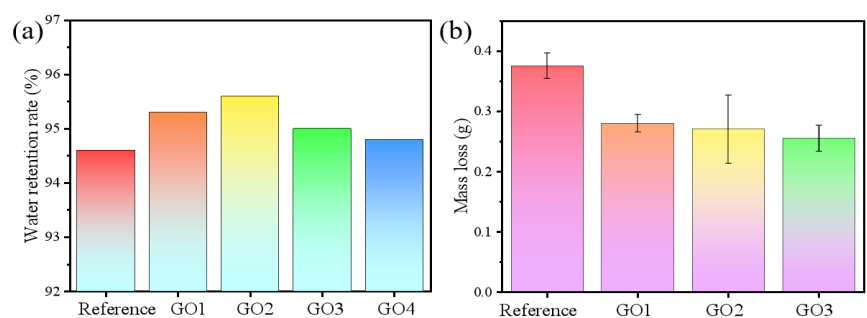
Under HC condition, the bonding strength gains pronounced improvements, with increases of 115 %, 135 %, and 139 % for GO1, GO2, and GO3, respectively. This underscores GO's capacity to mitigate water ingress and thus enhance durability in high-humidity environments.

Under FT condition, which imposes one of the most severe stressors due to repeated thermal fluctuations, GO1, GO2, and GO3 exhibited the highest bonding strength gains – 190 %, 211 %, and 218 %, respectively. These results highlight GO's exceptional potential to reduce microcracking and degradation typically associated with freeze-thaw cycles.

Studies have shown that GO can significantly enhance the bonding strength between cementitious materials and substrates (20). Beyond serving as a nucleation site to optimize the arrangement of hydration products and improve the compactness of the paste at the bonded interface (21), GO can also induce the formation of polyhedral crystals within the pores and microcracks of cementitious composites. These crystals effectively fill interfacial defects, reinforce the mechanical interlocking between the cement matrix and substrate, and thereby further strengthen the overall bonding performance (22).

In summary, GO has proven highly effective in enhancing the bonding strength of plastering mortar under diverse curing conditions. Its large specific surface area and active functional groups facilitate the refinement of the microstructure, reduce porosity, and improve interfacial bonding. Under freeze-thaw cycling, GO significantly mitigates microcracking and material degradation, while in high-humidity environments, its cohesive network restricts water ingress to sustain mechanical strength. Even under standard and elevated-temperature curing regimes, GO consistently offers performance gains, highlighting its versatility (23).

In Fig. 5a, GO can significantly improve the water retention capacity of plastering mortar, with the optimal performance observed in GO2 samples. This enhancement is likely due to the formation of an effective interfacial network that improves moisture retention within the mortar, thereby reducing water loss during the curing process. However, exceeding the optimal dosage of GO leads to a decline



Rys. 5. Wpływ różnych zawartości GO na [a] retencję wody oraz [b] ubytek masy wskutek ścierania zaprawy tynkarskiej.

Fig. 5. Influence of different GO dosage on [a] water retention and [b] abrasion loss of plastering mortar.

stabilnej mikrostruktury wewnętrznej, co zmniejsza powstawanie mikropęknięć podczas procesu wysychania.

Jednak ogólny wpływ GO na skurcz jest stosunkowo niewielki i wydaje się mniej zależny od jego ilości w porównaniu z innymi właściwościami. Parowanie wody kapilarnej powoduje skurcz, natomiast wolniejsze tempo odparowywania ogranicza kinetykę skurczu (25) – co przypisuje się zdolności GO do poprawy retencji wody w zaprawie.

Wyniki te są zgodne z wcześniejszymi badaniami, które wskazują, że choć GO może poprawiać ogólne właściwości zaprawy, jego wpływ na skurcz pozostaje stosunkowo niewielki. Podkreśla to konieczność kompleksowego podejścia – optymalizacji zarówno zawartości GO (26), jak i innych parametrów materiałowych – w celu uzyskania najlepszych rezultatów.

### 3.4. Wpływ GO na skład fazowy i mikrostrukturę zaprawy tynkarskiej

Na rys. 7 dyfraktogramy XRD zaczynu cementowego wykazują głównie refleksy odpowiadające węglanowi wapnia [kalcyt] oraz wodorotlenkowi wapnia [portlandyt]. Wprowadzenie GO nie powoduje zasadniczych zmian w składzie produktów hydratacji, jednak zauważalny jest wyraźny spadek intensywności refleksu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  przy zawartości GO poniżej 6%. Sugeruje to, że GO może wpływać na udział oraz rozmieszczenie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w matrycy.

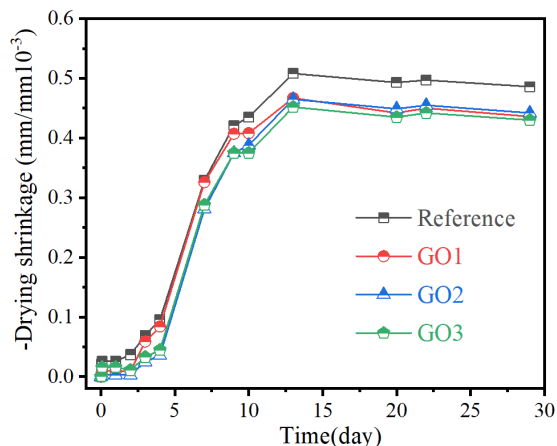
Zmiany te wynikają prawdopodobnie z obecności specyficznych grup funkcyjnych oraz warstwowej struktury GO, które sprzyjają tworzeniu żelu C-S-H – uznawanego za główny składnik odpowiadający za wytrzymałość i sztywność – kosztem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . W konsekwencji przesunięcie równowagi w kierunku tworzenia C-S-H prowadzi do poprawy ogólnych właściwości zaczynu cementowego.

Ponadto GO może wpływać na procesy zarodkowania i wzrostu produktów hydratacji, co skutkuje powstaniem bardziej zwartej i gęstej mikrostruktury (27).

Jak przedstawiono na rys. 8a, wyraźnie widoczne są dobrze wykształcone, płytkowe kryształy portlandytu [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ], natomiast w próbkach zawierających niższe ilości GO takie kryształy nie występują [rys. 8b–8d]. Ta zmiana morfologii jest zgodna z wynikami XRD, które wskazują na spadek intensywności refleksu portlandytu przy zawartości GO poniżej 6%. Kryształy  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ograniczają wzrost produktów hydratacji w zaprawie, zwiększając ich zwartość, a w konsekwencji poprawiają odporność na ścieranie zapraw tynkarskich (28).

Z kolei przy wyższej zawartości GO [rys. 8e] ponownie pojawiają się płytkowe kryształy CH. Wyniki te wskazują na wyraźną zależność postępu reakcji od ilości dodatku: niższe zawartości GO sprzyjają tworzeniu żelu C-S-H kosztem CH, natomiast wyższe zawartości ograniczają ten korzystny efekt (9).

Jak przedstawiono na rys. 9, analiza EDS wykazała istotny wzrost zawartości węgla w próbce GO2 w porównaniu z próbką referen-



Rys. 6. Wpływ różnych zawartości GO na skurcz zaprawy tynkarskiej.

Fig. 6. Influence of different GO dosage on shrinkage of plastering mortar.

in water retention, possibly because an overly dense network disrupts the internal structure of the mortar. This finding aligns with previous studies showing that higher adequate moisture content in mortars promotes the formation of channels that facilitate water flow to the substrate, enhancing bond strength (24).

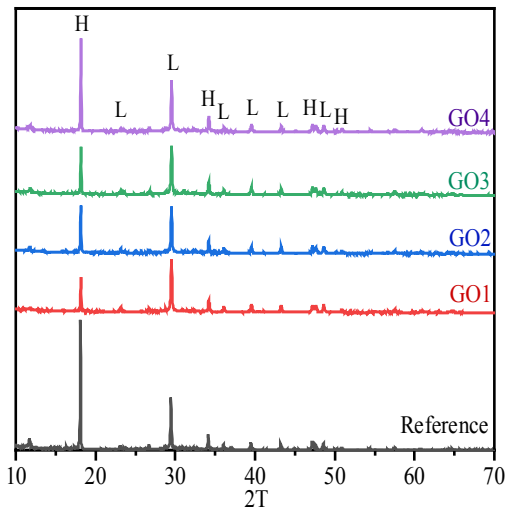
In Fig. 5b, GO can notably improve wear resistance, but increasing the GO dosage beyond the optimal level does not significantly enhance wear resistance, indicating that there is a threshold beyond which additional GO provides no further benefits. This suggests that while GO can enhance the mortar's mechanical properties, the optimal dosage must be carefully determined to achieve the best performance.

In Fig. 6, the shrinkage of the plastering mortar undergoes significant changes within the first 12 days, after which it decreases and stabilizes. GO can mitigate the shrinkage of plastering mortar by forming a more stable internal structure, which reduces microcrack formation during the drying process. However, the overall impact of GO on shrinkage is relatively modest and appears less sensitive to dosage compared to other properties. Capillary water evaporation induces shrinkage, slower evaporation rates reduced shrinkage kinetics (25) this is attributed to GO's ability to enhance the water retention capacity of the mortar.

These findings align with existing research indicating that while GO can enhance overall mortar performance, its influence on shrinkage remains comparatively minor and underscores the need for a holistic approach – optimizing both GO dosage (26) and other material parameters – to achieve the best results.

### 3.4. Influence of GOs on the phase composition and microstructure of plastering mortar

In Fig. 7, XRD patterns for cement paste primarily feature peaks of calcium carbonate [calcite] and calcium hydroxide [portlandite]. Introducing GO does not fundamentally change the hydration product profile, but a distinct decrease in [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] peak intensity emerges when the GO dosage below 6%. This suggests that GO could influence the development and spatial distribution of



Rys. 7. Dyfraktogram próbek po 28 dniach dojrzewania; oznaczenia na wykresie: L = kalcyt; H = portlandyt.

Fig. 7. XRD pattern of the as-prepared samples after 28-day curing; Graph notations: L= Calcite; H= Portlandite

cyjną. Wzrost ten jest zgodny z oczekiwaną charakterystyką GO, który charakteryzuje się wysoką zawartością węgla oraz zdolnością do równomiernej dyspersji w materiałach cementowych.

Modyfikacja ta może prowadzić do poprawy właściwości mechanicznych oraz trwałości, ponieważ GO wykazuje bardzo dobre właściwości mechaniczne i zdolność do zwiększania wytrzymałości oraz odporności na pękanie kompozytów cementowych.

Jak przedstawiono na rys. 10a, wprowadzenie GO znacząco zwiększa objętość porów o rozmiarach mniejszych niż 30 nm w kompozytach cementowych, w porównaniu z próbką referencyjną. Zjawisko to można przypisać specyficznym właściwościom GO, które umożliwiają jego oddziaływanie z produktami hydratacji cementu oraz modyfikację mikrostruktury zaczynu cementowego. W szczególności cząstki GO – dzięki dużej powierzchni właściwej

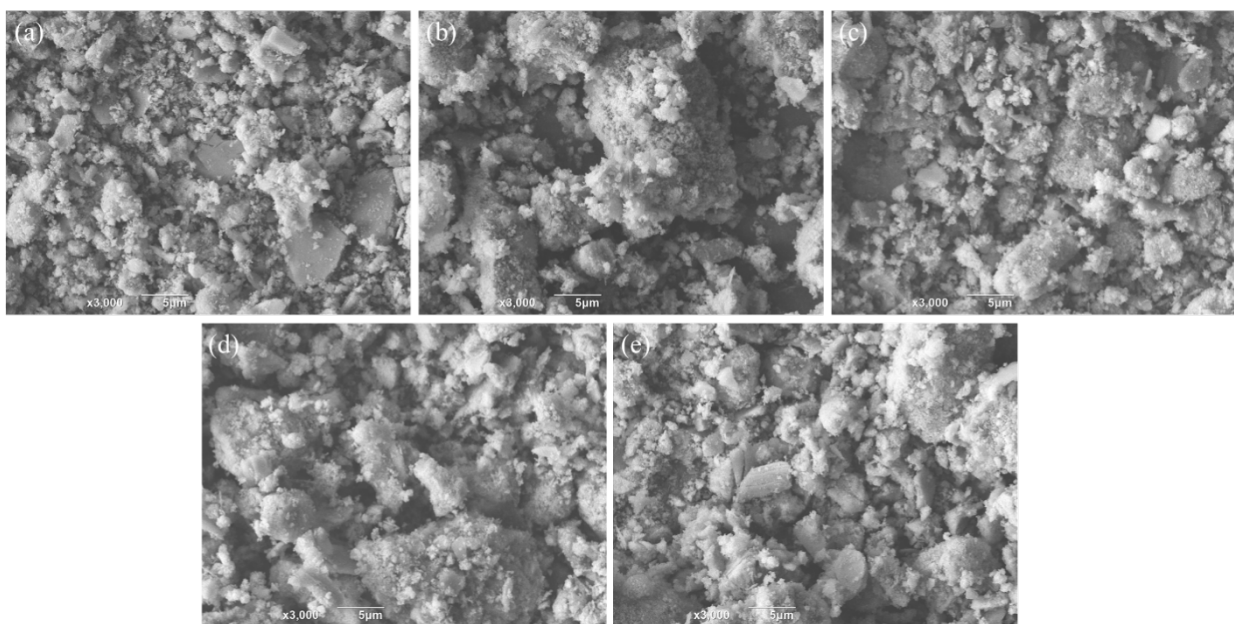
$\text{Ca}(\text{OH})_2$  during hydration. Such changes are likely due to GO's unique functional groups and layered structure, which promote the generation of C-S-H gel—recognized for its superior contribution to strength and stiffness – at the expense of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Consequently, the shift toward C-S-H formation enhances the cement paste's overall performance. Additionally, GO may affect the nucleation and growth processes of hydration products, resulting in a more compact and dense microstructure (27).

As shown in Fig. 8a, well-defined, flake-like  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  crystals are prominent, whereas in samples containing lower GO dosages, these flake-like structures are not observed [Fig.8b-8d]. This morphological shift is consistent with the result of XRD showing a decrease in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  peak intensity at GO dosages below 6 %. The  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  crystals orientation improvement effect limited the growth of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hydration product of mortar, enhanced the compactness of mortar, and ultimately, improved the abrasion resistance of plastering mortars (28).

In contrast, at a higher GO dosage [Fig. 8e], flake-like CH crystals re-emerged. These findings underscore a clear dosage-related trend: lower GO dosages favour increased C-S-H formation at the expense of CH, while higher dosages reduce this beneficial effect (9).

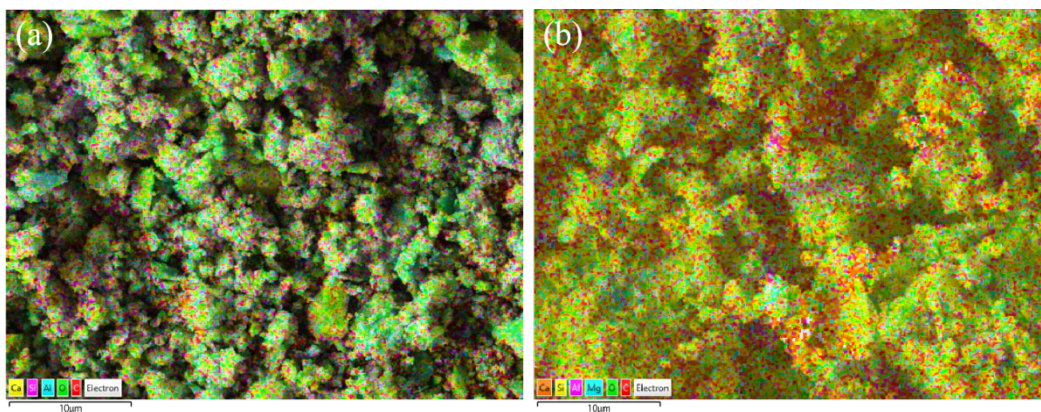
As shown in Fig. 9, EDS pattern revealed a significant increase in carbon content in the GO2 sample compared to the reference. This increase in carbon content is consistent with the expected behaviour of GO, which is known for its high carbon content and ability to be dispersed within cementitious materials. This modification can lead to improved mechanical properties and durability, as GO is known for its excellent mechanical properties and ability to enhance the strength and toughness of cement-based composites.

As shown in Fig. 10a, compared with the reference, the incorporation of GO substantially increases the volume of pores smaller



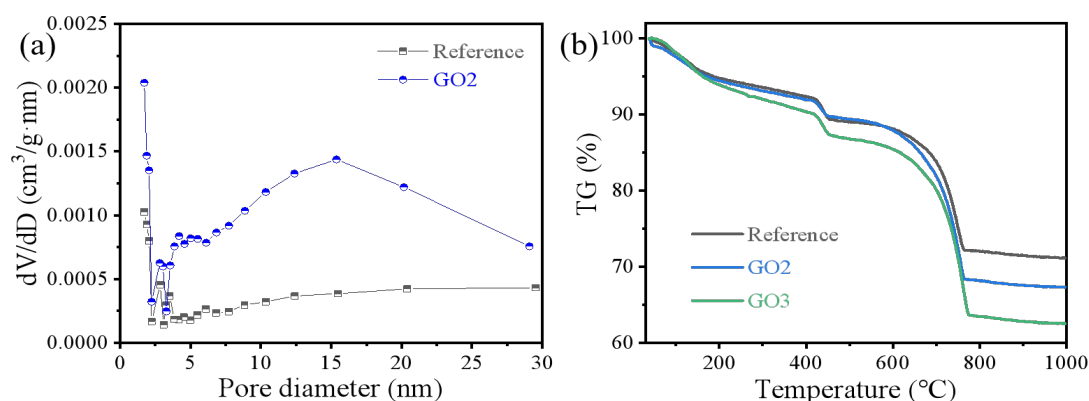
Rys. 8. Obrazy SEM zapraw tynkarskich po 28 dniach dojrzewania [a] próbka referencyjna, [b] GO1, [c] GO2, [d] GO3, [e] GO4.

Fig. 8. SEM images of plastering mortars after 28-day curing; [a] reference, [b] GO1, [c] GO2, [d] GO3, [e] GO4.



Rys. 9. Analiza EDS [a] próbki referencyjnej oraz [b] GO2 po 28 dniach dojrzewania.

Fig. 9. EDS pattern of the [a] the reference and [b] GO2 after 28-day curing.



Rys. 10. [a] Rozkład wielkości porów oraz [b] krzywe TG próbek po 28 dniach dojrzewania.

Fig. 10. [a] Pore size distribution, and [b] TG pattern of the as-prepared samples after 28-day curing.

oraz obecności licznych grup funkcyjnych – pełnią rolę miejsc zarodkowania dla żelu C-S-H, co prowadzi do powstania bardziej rozdrobnionej i zagęszczonej struktury porów. Struktura ta charakteryzuje się większą liczbą drobnych porów [ $<30$  nm], co sprzyja poprawie właściwości mechanicznych oraz trwałości materiałów cementowych.

Jak przedstawiono na rys. 10b, w zakresie temperatur  $30\text{--}150^\circ\text{C}$  obserwowany ubytek masy wynika głównie z odparowania wody wolnej oraz zaadsorbowanej w zaczynie cementowym – co jest typowym zjawiskiem w analizie TG materiałów cementowych (29). W zakresie około  $100\text{--}300^\circ\text{C}$  zachodzi odwodnienie żelu C-S-H oraz ettringitu. W przedziale  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  obserwuje się bardziej wyraźny ubytek masy, związany głównie z dehydracją wodorotlenku wapnia (16). Największy ubytek masy występuje w zakresie  $600\text{--}775^\circ\text{C}$  i wynika przede wszystkim z dekarbonatyzacji [ $\text{CaCO}_3$ ] oraz dalszego rozkładu żelu C-S-H (30). Powyżej  $775^\circ\text{C}$  zmiany masy są już nieznaczne, co wskazuje, że większość lotnych składników oraz produktów hydratacji uległa rozkładowi (31). Pozostała masa składa się głównie ze stabilnych, bezwodnych faz.

Istotne jest, że wraz ze wzrostem zawartości GO zwiększa się masa pozostałości po rozkładzie, co sugeruje, że GO poprawia stabilność termiczną zaczynu cementowego – prawdopodobnie poprzez sprzyjanie tworzeniu bardziej stabilnych faz lub ograniczanie całkowitego rozkładu niektórych produktów hydratacji. Wyniki

than 30 nm in cement-based composites. This phenomenon can be attributed to the distinct properties of GO, which enable it to interact with cement hydration products and modify the microstructure of the cement paste. In particular, GO sheets—with their high surface area and abundant functional groups—serve as nucleation sites for the formation of calcium silicate hydrate [C-S-H] gel, thereby inducing a more refined and denser pore network. Notably, this refined pore structure is characterized by a greater number of small pores [ $<30$  nm], which can in turn enhance both the mechanical performance and durability of cementitious materials.

As shown in Fig. 10b, within the temperature range of  $30\text{--}150^\circ\text{C}$ , the observed mass loss is primarily attributed to the evaporation of free and adsorbed water in the cement paste – a common phenomenon in the TG analysis of cementitious materials (29). In the range of approximately  $100\text{--}300^\circ\text{C}$ , dehydration of the C-S-H gel and ettringite occurs. Between  $400^\circ\text{C}$  and  $500^\circ\text{C}$ , a more pronounced mass loss is observed, mainly resulting from the dehydration of calcium hydroxide (16). The most substantial mass loss takes place in the  $600\text{--}775^\circ\text{C}$  range, predominantly due to the decarbonation of  $\text{CaCO}_3$  and further decomposition of C-S-H gel (30). Beyond  $775^\circ\text{C}$ , mass loss becomes negligible, indicating that most volatile components and hydration products have decomposed (31). The remaining mass primarily consists stable, anhydrous phases. Importantly, as the GO dosage incre-

te podkreślają istotny wpływ GO na właściwości termiczne oraz stabilność produktów hydratacji cementu, co ma znaczenie dla poprawy ogólnej trwałości i właściwości materiałów cementowych.

## 4. Wnioski

W pracy przeprowadzono systematyczną analizę wpływu GO na właściwości mechaniczne, trwałość oraz mikrostrukturę zapraw tynkarskich. Uzyskane wyniki dostarczają istotnych informacji na temat roli GO w poprawie właściwości materiałów cementowych. Najważniejsze wnioski przedstawiono poniżej:

1. Wprowadzenie GO ma ograniczony wpływ na wytrzymałość na ścislenie zapraw tynkarskich – większość zmian nie przekracza 10%. Jednak GO znacząco zwiększa przyczepność zapraw, osiągając wzrost nawet do 218% w różnych warunkach dojrzewania, takich jak temperatura pokojowa, dojrzewanie w warunkach wilgotnych, podwyższona temperatura oraz cykle zamrażania i rozmrażania. Efekt ten wynika z tworzenia zwartej mikrostruktury w strefie kontaktu pomiędzy GO a matrycą spoiwa, co poprawia przyczepność zaprawy do podłoża.
2. Optymalne ilości dodatku GO [około 4‰] znacząco poprawiają retencję wody oraz odporność na ścieranie, natomiast wyższe zawartości zaburzają strukturę wewnętrzną i pogarszają te właściwości. Choć GO przyczynia się do ograniczenia skurczu poprzez uszczelnienie mikrostruktury, jego ogólny wpływ na skurcz pozostaje niewielki.
3. Analiza mikroskopowa wykazała, że umiarkowane ilości GO w zaprawie [ $\leq 6\%$ ] sprzyjają powstawaniu żelu C-S-H kosztem wodorotlenku wapnia, co prowadzi do uzyskania bardziej zwartej i gęstszej mikrostruktury. GO zwiększa udział porów o rozmiarach [ $\leq 30$  nm] oraz poprawia stabilność termiczną produktów hydratacji – prawdopodobnie poprzez tworzenie bardziej stabilnych faz lub opóźnianie ich rozkładu.

Podsumowując, GO wykazuje duży potencjał jako dodatek funkcjonalny poprawiający przyczepność, retencję wody oraz odporność na ścieranie zapraw tynkarskich, przy jednocześnie ograniczonym wpływie na wytrzymałość na ścislenie. Wyniki te podkreślają znaczenie optymalizacji ilości dodatku GO w celu maksymalnego wykorzystania jego zdolności do poprawy właściwości wiążących i trwałości, co stwarza możliwości opracowania nowoczesnych, wysokowydajnych materiałów cementowych.

## Podziękowania

Praca została sfinansowana w ramach projektu Mianyang Polytechnic Funding [nr MZ22RC02].

## Literatura / References

1. C.M. Stolz, A.B. Masuero, D.T. Pagnussat, A.P. Kirchheim, Influence of substrate texture on the tensile and shear bond strength of rendering mortars. *Constr. Build. Mater.* **128**, 298–307 (2016). <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.097>

ases, the residual mass after decomposition tends to increase, suggesting that GO enhances the thermal stability of the cement paste -potentially by promoting the formation of more stable phases or hindering the complete decomposition of certain hydration products. These findings highlight the significant influence of GO on the thermal behaviour and stability of cement hydration products, with implications for improving the overall performance and durability of cement-based materials.

## 4. Conclusion

This study systematically investigated the effects of GO on the mechanical performance, durability, and microstructure of plastering mortars. The results provide valuable insights into the role of GO in enhancing the performance of cement-based materials. The main findings are as follows:

1. The incorporation of GO has a limited impact on the compressive strength of plastering mortars, with most variations remaining below 10 %. However, GO significantly enhances bond strength, with increases of up to 218 % under various curing conditions, including room temperature, hydration curing, high-temperature curing, and freeze-thaw cycling. This enhancement is attributed to the formation of a robust interfacial network between GO and the binder matrix, which improves the mortar-substrate bond.
2. Optimal dosages [approximately 4‰] markedly enhanced water retention and abrasion resistance, whereas higher dosages disrupted the internal structure and reduced performance. Although GO helped mitigate shrinkage by refining the microstructure, its overall impact on shrinkage was modest.
3. Microscopic analysis testing showed that moderate GO dosages [ $\leq 6\%$ ] promote the formation of calcium silicate hydrate [C-S-H] at the expense of calcium hydroxide, resulting in a more compact and dense microstructure. GO increases the volume of  $\leq 30$  nm pores and enhances the thermal stability of hydration products, likely by forming more stable phases or delaying their decomposition.

In conclusion, GO exhibits potential as a functional additive for improving bond strength, water retention, and abrasion resistance in plastering mortars, albeit with limited benefits for compressive strength. Collectively, these findings underscore the importance of dosage optimization in leveraging GO's capacity to enhance bonding and durability properties, providing a viable pathway for developing advanced, high-performance cementitious coatings.

## Acknowledgement

This work was financially supported by Mianyang Polytechnic Funding projects (No. MZ22RC02)

2. J.F. González-Sánchez, J.M. Fernández, Í. Navarro-Blasco, J.I. Alvarez, Improving lime-based rendering mortars with admixtures. *Constr. Build. Mater.* **271**, 121887 (2021). <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121887>
3. G. Aragón, Á. Aragón, A. Santamaría et al., Physical and mechanical characterization of a commercial rendering mortar using destructive and non-destructive techniques. *Constr. Build. Mater.* **224**, 835–849 (2019). <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.034>
4. H. Yang, M. Monasterio, H. Cui, N. Han, Experimental study of the effects of graphene oxide on microstructure and properties of cement paste composite. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **102**, 263–272 (2017). <http://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.07.022>
5. Z. Pan, L. He, L. Qiu et al., Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide–cement composite. *Cem. Concr. Compos.* **58**, 140–147 (2015). <http://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.02.001>
6. H. Zeng, Y. Lai, S. Qu, F. Yu, Effect of graphene oxide on permeability of cement materials: An experimental and theoretical perspective. *J. Build. Eng.* **41**, (2021). <http://doi.org/10.1016/j.job.2021.102326>
7. W. Li, X. Li, S.J. Chen et al., Effects of graphene oxide on early-age hydration and electrical resistivity of Portland cement paste. *Constr. Build. Mater.* **136**, 506–514 (2017). <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.066>
8. H. Zeng, Y. Lai, S. Qu, F. Yu, Exploring the effect of graphene oxide on freeze–thaw durability of air-entrained mortars. *Constr. Build. Mater.* **324**, (2022). <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126708>
9. C.F. Nascimento, F.B. Barros, R.C. Manta et al., Enhancing the mechanical performance of plastering mortars with low levels of multilayer graphene and their chemical, structural, and microstructural characteristics. *J. Build. Eng.* **80**, (2023). <http://doi.org/10.1016/j.job.2023.107966>
10. J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi, An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon* **64**, 225–229 (2013). <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>
11. N. Sarlak, T.J. Meyer, Fabrication of completely water soluble graphene oxides graft poly citric acid using different oxidation methods and comparison of them. *J. Mol. Liq.* **243**, 654–663 (2017). <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.086>
12. S. Ganesh, C. Thambiliyagodage, S.V.T.J. Perera et al., Influence of laboratory synthesized graphene oxide on the morphology and properties of cement mortar. *Nanomaterials* **13**, (2022). <http://doi.org/10.3390/nano13010018>
13. A. Zhou, T. Yu, X. Liang, S. Yin, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-free strategy derived from Hummers method for preparing graphene oxide with high oxidation degree. *FlatChem* **38**, (2023). <http://doi.org/10.1016/j.flatc.2023.100487>
14. H. Sun, L. Ling, Z. Ren et al., Effect of graphene oxide/graphene hybrid on mechanical properties of cement mortar and mechanism investigation. *Nanomaterials* **10**, (2020). <http://doi.org/10.3390/nano10010113>
15. E.T. Mombeshora, P.G. Ndungu, V.O. Nyamori, Effect of graphite/sodium nitrate ratio and reaction time on the physicochemical properties of graphene oxide. *New Carbon Mater.* **32**, 174–187 (2017). [http://doi.org/10.1016/s1872-5805\(17\)60114-8](http://doi.org/10.1016/s1872-5805(17)60114-8)
16. Y. Wang, J. Yang, D. Ouyang, Effect of graphene oxide on mechanical properties of cement mortar and its strengthening mechanism. *Materials* **12**, (2019). <http://doi.org/10.3390/ma12223753>
17. X. Chen, Z. Qu, Z. Liu, G. Ren, Mechanism of oxidization of graphite to graphene oxide by the Hummers method. *ACS Omega* **7**, 23503–23510 (2022). <http://doi.org/10.1021/acsomega.2c01963>
18. Y.I. Avila-Vega, C.C. Leyva-Porras, M. Mireles et al., Nitroxide-functionalized graphene oxide from graphite oxide. *Carbon* **63**, 376–389 (2013). <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.093>
19. C.S.R. Indukuri, R. Nerella, S.R.C. Madduru, Workability, microstructure, strength properties and durability properties of graphene oxide reinforced cement paste. *Aust. J. Civ. Eng.* **18**, 73–81 (2020). <http://doi.org/10.1080/14488353.2020.1721952>
20. N. Wang, S. Wang, L. Tang et al., Improved interfacial bonding strength and reliability of functionalized graphene oxide for cement reinforcement applications. *Chemistry* **26**, 6561–6568 (2020). <http://doi.org/10.1002/chem.201904625>
21. Y. Gao, J. Luo, S. Yuan et al., Fabrication of graphene oxide/fiber reinforced polymer cement mortar with remarkable repair and bonding properties. *J. Mater. Res. Technol.* **24**, 9413–9433 (2023). <http://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.05.144>
22. Y. Gao, J. Luo, J. Zhang et al., Repairing performances of novel cement mortar modified with graphene oxide and polyacrylate polymer. *Nanotechnol. Rev.* **11**, 1778–1791 (2022). <http://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0091>
23. Y. Qian, D. Zhang, T. Ueda, Interfacial tensile bond between substrate concrete and repairing mortar under freeze-thaw cycles. *J. Adv. Concr. Technol.* **14**, 421–432 (2016). <http://doi.org/10.3151/jact.14.421>
24. E.B.C. Costa, M.S. De França, F.L.N. Bergossi, M.S. França, Squeeze flow of mortars on brick substrate and its relation with bond strength. *Constr. Build. Mater.* **265**, 120298 (2020). <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120298>
25. A.M. Da Silva, J. De Brito, R. Veiga, Incorporation of fine plastic aggregates in rendering mortars. *Constr. Build. Mater.* **71**, 226–236 (2014). <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.026>
26. S.K. Kjaernsmo, K.T. Fossa, J. Gronli, The effect of graphene oxide on cement mortar. *Int. Conf. Smart Eng. Mater.* **362**, (2018).
27. Q. Wang, J. Wang, C.-X. Lu et al., Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement. *New Carbon Mater.* **30**, 349–356 (2015). [http://doi.org/10.1016/s1872-5805\(15\)60194-9](http://doi.org/10.1016/s1872-5805(15)60194-9)
28. M. Cao, Z. Liu, C. Xie, Effectiveness of calcium carbonate whiskers in mortar for improving the abrasion resistance. *Constr. Build. Mater.* **295**, 123583 (2021). <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123583>
29. T. Sun, X. Xiao, G. Ouyang et al., Utilization of waterglass coatings to improve the carbonization resistance of excess-sulphate phosphogypsum slag plastering mortar. *Constr. Build. Mater.* **408**, 133644 (2023). <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133644>
30. M.-L. Cao, H.-X. Zhang, C. Zhang, Effect of graphene on mechanical properties of cement mortars. *J. Cent. South Univ.* **23**, 919–925 (2016). <http://doi.org/10.1007/s11771-016-3139-4>
31. A.S. Ruviano, L. Silvestro, F. Pelisser et al., Long-term effect of recycled aggregate on microstructure, mechanical properties, and CO<sub>2</sub> sequestration of rendering mortars. *Constr. Build. Mater.* **321**, 126357 (2022). <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126357>