

纤维素纳米晶对水化硅酸钙微观结构的改性机理

郑大鹏, 方 媛, 崔宏志

(深圳大学土木与交通工程学院, 滨海城市韧性基础设施教育部重点实验室, 广东 深圳 518060)

摘 要: 水化硅酸钙(C-S-H)作为水泥基胶凝材料的基因, 其结构变化对混凝土宏观性能发展至关重要。为了明确纤维素纳米晶(CNCs)在水泥中的改性机理, 采用共沉淀法制备 C-S-H 凝胶, 探讨了 CNCs 的形态效应及成核效应对 C-S-H 凝胶结构的影响。基于 X 射线衍射、透射电子显微镜、纳米压痕以及核磁共振等测试, 结果显示 CNCs 表面携带的羟基(—OH)可络合 Ca^{2+} , 随后与溶液中的 SiO_4^{2-} 反应形成 C-S-H 凝胶, 包裹在 CNCs 周围形成致密的网络结构。CNCs 为 C-S-H 凝胶的沉淀和生长提供了额外的成核位点, 促进了 C-S-H 凝胶聚合度的降低以及链长的缩短, 并且显著提升了高密度 C-S-H 凝胶的含量。

关键词: 纤维素纳米晶; 水化硅酸钙; 晶核效应; 微观结构; 聚合度

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)05-1146-08

网络出版时间: 2023-03-30



Modification of Cellulose Nanocrystals on Microstructure of Calcium Silicate Hydrate

ZHENG Dapeng, FANG Yuan, CUI Hongzhi

(College of Civil and Transportation Engineering, Key Laboratory for Resilient Infrastructures of Coastal Cities (MOE), Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong China)

Abstract: Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel is a gene of cement-based cementitious materials, and its structural changes are crucial to the development of concrete macroscopic properties. To clarify the modification mechanism of cellulose nanocrystals (CNCs) in cement, C-S-H gels were prepared by a co-precipitation method, and the morphological and nucleation effects of CNCs on the microstructure of C-S-H gels were investigated by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy, nanoindentation, and nuclear magnetic resonance. The results show that the hydroxyl groups (—OH) on the surface of CNCs can complex Ca^{2+} ions, and then react with SiO_4^{2-} ions in solution to form C-S-H gels that wraps around the CNCs. The CNCs can provide additional nucleation sites for the precipitation and growth of C-S-H gels, promote the reduction of the polymerization degree and the shortening of the chain length of the C-S-H gel, and increase the content of high-density C-S-H gel.

Keywords: cellulose nanocrystals; calcium silicate hydrate; nucleation effect; microstructure; polymerization degree

材料的微观结构决定其宏观性能。为解决水泥基材料固有的抗拉强度低、易开裂等诸多弊端^[1], 纳米技术在水泥中的应用取得了重大进展。大多数研究人员采用“自上而下”的方法, 将复杂的水泥基材料逐渐分解为纳米级水化硅酸钙(C-S-H)组

分。一方面, 探索纳米尺度的 C-S-H 凝胶结构是大多数研究的重点, 旨在了解胶凝材料的水化和硬化, 力学性能的产生和发展^[2-4]。另一方面, 遵循“通过分子重组构件”的理念, 应用纳米材料实现 C-S-H 凝胶结构的修饰和设计, 是解决水泥基材料

收稿日期: 2022-09-30。 修订日期: 2022-10-10。

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1907203); 深圳市基础研究重点项目(JCYJ20200109114203853)。

第一作者: 郑大鹏(1991—), 男, 博士。

通信作者: 崔宏志(1974—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-09-30. Revised date: 2022-10-10.

First author: ZHENG Dapeng (1991—), male, Ph.D.

E-mail: dapengzheng@szu.edu.cn

Correspondent author: CUI Hongzhi (1974—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: h.z.cui@szu.edu.cn

中一系列问题的最基本和最有前途的方法。

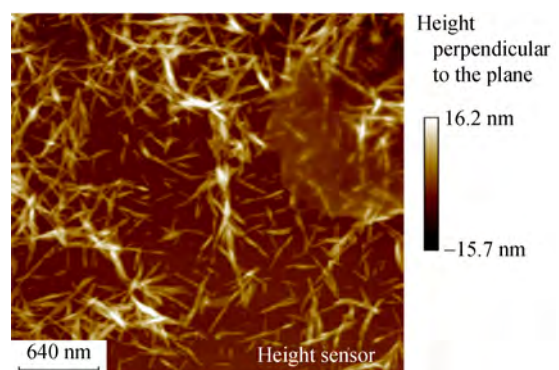
研究人员通过水化或者化学合成方法制备 C-S-H 凝胶^[5-7], 并采用不同种类的纳米材料, 如碳纳米材料(碳纳米纤维、碳纳米管和氧化石墨烯)和无机纳米材料(纳米 SiO₂、纳米 TiO₂ 和纳米 C-S-H 晶种)等, 探索其对 C-S-H 凝胶的改性机理^[8-14]。然而, 纳米材料特别是碳纳米材料在混凝土中的广泛应用仍受到成本和环境问题的制约。纤维素纳米晶(CNC)是一种可以从木材、棉花、亚麻等植物, 或者造纸厂的废纸、废液中提取的纳米材料, 具有可持续性、低成本、低风险等优点^[15-17]。针棒状 CNCs 表现出与碳纳米材料相当的机械性能(拉伸强度 2~7 GPa 和弹性模量 100~150 GPa), 较低的长径比(直径 3~20 nm 和长度 100~500 nm), 高比表面积(100~150 m²/g)以及优异的表面活性^[18-20]。此外, CNCs 表面携带的大量羟基(—OH)赋予其极高的亲水性^[20-21]。以上特性使得 CNCs 具有作为水泥改性纳米材料的巨大潜力。

在过去的五年中, 研究人员在 CNCs 改性水泥基材料领域取得初步的进展。综合已有研究, CNCs 在水泥基材料中的添加量一般不高于 2% (质量分数), 可使得水泥基材料强度提高 0~30%^[22-27]。关于改性机理, Cao 等^[22, 28]认为, 大部分 CNCs 粘附在水泥颗粒表面, 形成网络状短路扩散通道, 从而促进水泥颗粒内部的水化反应。Lee 等^[29]获得类似的结论, 并发现水泥水化程度提升 7%。然而, CNCs 改性水泥基材料的研究仍未深入到 C-S-H 凝胶结构的纳米尺度, CNCs 的成核效应以及对 C-S-H 凝胶结构的影响及改性机理仍需要进一步探索。因此, 在本研究中, 为了排除其他组分的干扰, 采用共沉淀法制备 C-S-H 凝胶, 并在此过程中添加不同掺量的 CNCs。通过 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、纳米压痕(NI)以及固态核磁(NMR)等测试手段, 探究了 CNCs 对 C-S-H 凝胶形成过程及微观结构的影响, 并对改性机理进行了深入分析。

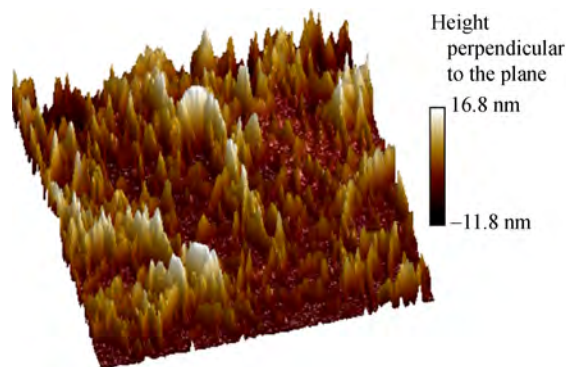
1 实验

1.1 原材料

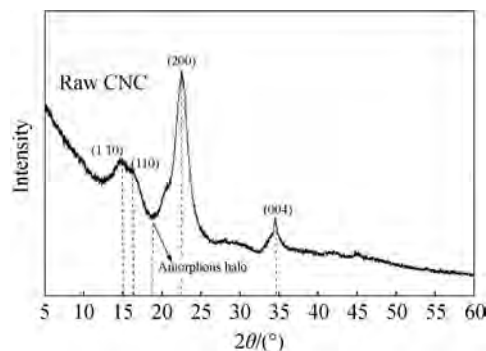
CNCs 的物理化学特性如图 1 所示。分散的 CNCs 样品通过原子力显微镜(AFM, Dimension, Bruker, 美国)观察到的 2D 和 3D 形貌照片如图 1a 和图 1b 所示, CNCs 呈现针棒状, 且长度和直径分别为 200~300 nm 和 10~20 nm, 纵横比为 15~20。图 1c 所示为 CNCs 的 XRD 衍射谱, 其中 22.5°



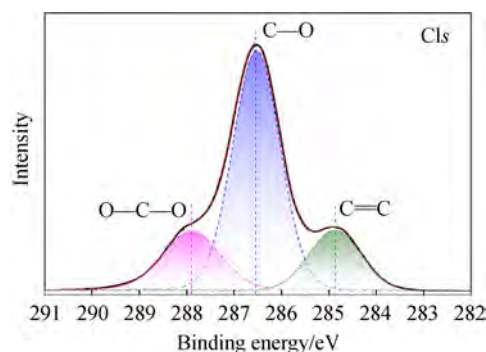
(a) Plane topography image of CNCs



(b) 3D topographic image depicting the height of CNCs



(c) XRD pattern and crystallinity calculation method of CNCs



(d) High resolution of C1s core levels in CNCs

图 1 原材料 CNCs 的物理和化学特性

Fig. 1 Physical and chemical characteristics of raw CNCs

附近的衍射峰由纤维素的典型晶格结构导致, 相对较窄的半峰宽证实 CNCs 具有较高的结晶度^[15]。基于已有研究^[30-31]中的方法计算,

$$I_{Cr} = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \quad (1)$$

式中: CNCs 的结晶度指数 I_{Cr} = 66.8%; I_{200} 是 [200] 晶面衍射峰的强度; I_{am} [200] 晶面和 [110] 晶面之间衍射谷的最小强度。

通过 X 射线光电子能谱(XPS, Labesca 250Xi, ULVAC-PHI VPII, 日本)定量分析 CNCs 表面的化学状态, C1s 光谱的反卷积结果如图 1d 所示, 可分解为 C—C(284.8 eV)、C—O(286.6 eV)和 O—C—O(287.8 eV)^[32–33], 证实 CNCs 表面存在大量的羟基(—OH), 可推断 CNCs 具有优异的亲水性以及络合 Ca^{2+} 的能力^[20]。

1.2 C-S-H 凝胶样品制备

采用共沉淀法制备 C-S-H 凝胶^[34]。首先, 将 23.6 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.1 mol) 样品加入到 14.9 mL 去离子水中, 在 75 °C 水浴中溶解制备得到浓度为 42.6% (质量分数, 下同) 的 $Ca(NO_3)_2$ 溶液; 将 21.2 g $Na_2SiO_3 \cdot 4H_2O$ (0.1 mol) 样品加入到 39.8 mL 去离子水中, 并在 75 °C 水浴中溶解制备得到浓度为 20% 的 Na_2SiO_3 溶液。样品完全溶解后冷却至室温。基于上述流程, 重复制备 5 组 $Ca(NO_3)_2$ 溶液和 Na_2SiO_3 溶液。分别取 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.1 mol) 及 $Na_2SiO_3 \cdot 4H_2O$ (0.1 mol) 2 组样品总质量 0.05%、0.1%、0.2% 和 0.5% 的 CNCs 加入到 200 mL 去离子水中, 然后将 CNCs 溶液在室温环境下以 1 200 r/min 搅拌 20 min, 获得 pH 值为 7.5~8.0 的 4 组 CNCs 分散液。在搅拌过程中将氮气引入 CNCs 分散液中以消除内部的 CO_2 。在氮气保护下, 将 $Ca(NO_3)_2$ 溶液和 Na_2SiO_3 溶液分别以 2.4 mL/min 和 4.3 mL/min 的速率同时滴加到 200 mL 去离子水以及 4 组 CNCs 分散液中。总加料时间为 14 min, 在滴加的同时, 混合溶液以 200 r/min 的速率缓慢搅拌。加料完毕

后, 测试混合液 pH 值为 11.5~11.7, 随后在室温且封闭的环境下连续搅拌 24 h。搅拌完成后, 将得到的悬浮液在氮气保护下进行抽滤, 并用去离子水洗涤数次以去除样品中的 $NaNO_3$ 。抽滤后的样品在 -50 °C 环境下冷冻 6 h, 然后冷冻干燥 48 h, 将干燥后的样品储存在真空袋中以备测试。

1.3 测试

为了验证 CNCs 对 Ca^{2+} 的络合效应, 制备 $Ca(OH)_2$ 饱和溶液, 并在其中加入适量 CNCs, 以 1 200 r/min 的速率快速搅拌 5 min 后采用磁力搅拌器以 200 r/min 的速率缓慢搅拌 60 min。搅拌完成后, 将适量样品滴在碳网样品台上, 随后在真空箱中以 40 °C 温度干燥 60 min。通过透射电子显微镜(TEM, FEI Talos F200X, 美国)观察 CNCs 与 Ca^{2+} 的络合情况, 工作电压为 200 eV。

C-S-H 凝胶样品经干燥后, 粉磨过 200 μm 方孔筛, 然后采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8, 德国)在 40 kV、40 mA 下以 $Cu K\alpha$ 辐射测试, 扫描范围为 4°~40° (2 θ), 步长为 0.02°。使用 TEM 观测 CNCs 对 C-S-H 凝胶形貌的影响, 并通过能谱仪(EDS)在 15 kV 下检查元素分布。采用固体核磁共振仪(NMR, JEOL-600R, 美国)测试分析 C-S-H 凝胶样品的 ^{29}Si NMR, 采用外径为 8 mm 的 ZrO_2 转子, 扫描次数为 1 024 次, 弛豫时间为 60 s, 自旋频率为 5 kHz, 磁场强度为 14.1 T。

共沉淀法制备得到的 C-S-H 凝胶经冷冻干燥后为粉末状, 因此, 采用 DY-60 型自动压片机压片制备纳米压痕测试样品, 每个压片样品所采用的 C-S-H 凝胶颗粒质量为 40 g, 压片压力为 20 MPa, 维持时间为 60 s, C-S-H 压片样品如图 2a 所示, 可以观察到其表面具有明显光泽, 通过 AFM 测试得到 C-S-H 压片样品表面粗糙度低于 100 nm, 基

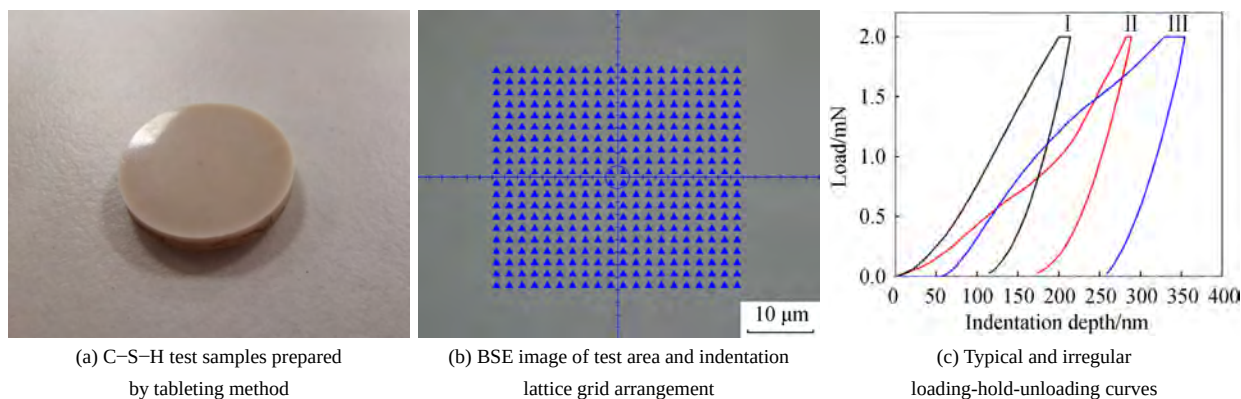


图 2 C-S-H 凝胶纳米压痕测试
Fig. 2 Nanoindentation test details

本符合纳米压痕测试要求^[35]。采用纳米压痕仪(NI, Hysitron TI-950, 美国)测试了不同 CNCs 含量的 C-S-H 凝胶压片样品的微观力学性能。选择 Berkovich 压头, 平均曲率半径为 100 nm, 压头角度为 142.3°。共测试 400 个压痕点, 以 20×20 点阵形式分布, 如图 3b 所示, 相邻压痕点之间的距离为 20 μm, 以避免相邻 2 个测试点之间的相互作用。试验过程为载荷控制, 载荷线性增加 5 s, 达到最大载荷 2.0 mN, 然后保持 2 s 消除蠕变, 后续线性卸载过程耗时 5 s。图 2c 显示了测试所得到的 3 种不同的载荷-压痕深度曲线: 曲线 I 为典型的载荷-压痕深度曲线, 曲线 II 为由于表面缺陷导致的载荷-压痕深度曲线不规则状态, 曲线 III 为由于内部缺陷所导致的不规则载荷-压痕深度曲线^[36]。基于图 2c, 对 400 个数据结果进行筛选以消除坏点, 然后对有效纳米压痕数据进行分析。

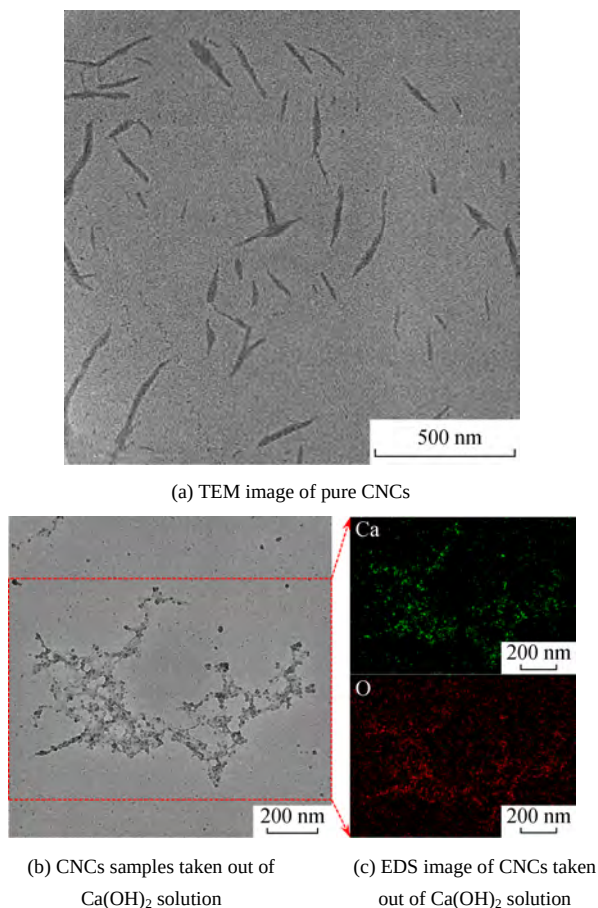


Fig. 3 Morphological properties of CNCs

2 结果与讨论

2.1 CNCs 络合 Ca^{2+}

CNCs 的形态效应和对 Ca^{2+} 的络合效应是其为

C-S-H 结晶和生长提供成核位点的前提。图 3a 显示了 CNCs 样品在去离子水中的形态特征, 针棒状 CNCs 均匀分散在碳网上, 长径比相对较低。CNCs 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的形貌特征显示在图 3b, 可以观察到 CNCs 样品表面附着有大量颗粒状沉淀, 并且相互缠绕形成网状结构。通过 EDS 面扫分析, 如图 3c 所示, 观察到 Ca 和 O 元素是沉淀物的主要成分, 可以证实为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒。据此可以推断, CNCs 表面的一OH 官能团可以与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 饱和溶液中的 Ca^{2+} 络合, 从而促进 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在其表面的结晶和继续生长。

2.2 CNCs 改性 C-S-H 凝胶 XRD 分析

共沉淀制备得到的纯 C-S-H 凝胶以及掺加 0.05%、0.1%、0.2% 和 0.5% CNCs 改性的 C-S-H 凝胶的 XRD 谱如图 4 所示。C-S-H 凝胶显示在 7° (002) 位置的宽峰, 29° (110) 明显的衍射峰, 以及在 32° (200) 左右的肩峰, 这与现有研究的结果一致^[34, 37-38]。与纯 C-S-H 相比, 添加 CNCs 后, (002) 位置的衍射峰没有出现位置偏移和半高宽 (FWHM) 的变化, 证明 CNCs 并没有引起 C-S-H 凝胶结构层间距的改变^[34]。此外, CNCs 的添加没有使得 29° (110) 衍射峰位置的偏移, 但可以观察到衍射峰更加尖锐, 半高宽降低, 证实 CNCs 具有一定的形态模板效应, 导致 C-S-H 具有更高的结晶度且其 Dreierketten 结构更加有序^[10]。

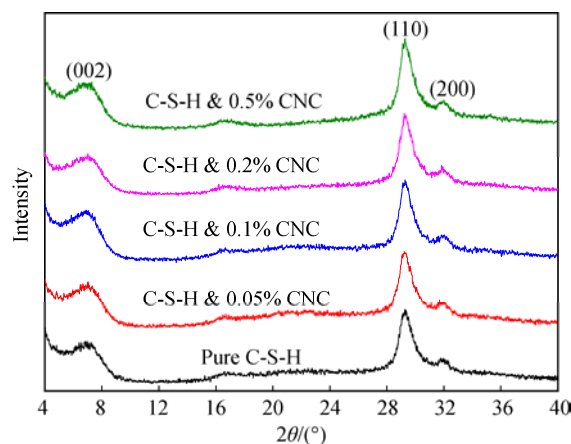


图 4 纯 C-S-H 以及添加不同掺量 CNCs 后 C-S-H 凝胶的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of pure C-S-H and C-S-H with different content of CNCs

2.3 CNCs 改性 C-S-H 凝胶的形貌分析

为了进一步验证 CNCs 的成核效应, 在共沉淀法制备得到的 C-S-H 分散溶液中随机取样, 通过 TEM 观测其形貌变化。图 5a 和图 5b 可以观察到

大部分纯 C-S-H 凝胶为颗粒状分布, 少量凝胶呈现出颗粒之间的聚合状态。与之对比, 从图 5c 和图 5d 中观察到针棒状 CNCs 均匀分布, 且 C-S-H 凝胶包裹在 CNCs 周围形成紧密交织的网状结构。可以推测 CNCs 可作为成核位点络合 Ca^{2+} , 随后溶

液中的 SiO_4^{2-} 逐渐吸附在 CNCs 表面并与 Ca^{2+} 反应形成 C-S-H 凝胶。由此预见, CNCs 形成的网状结构类似于钢筋在混凝土中的作用, 在纳米层面使得凝胶材料之间的结合更为紧密, 从而导致力学性能的改善。

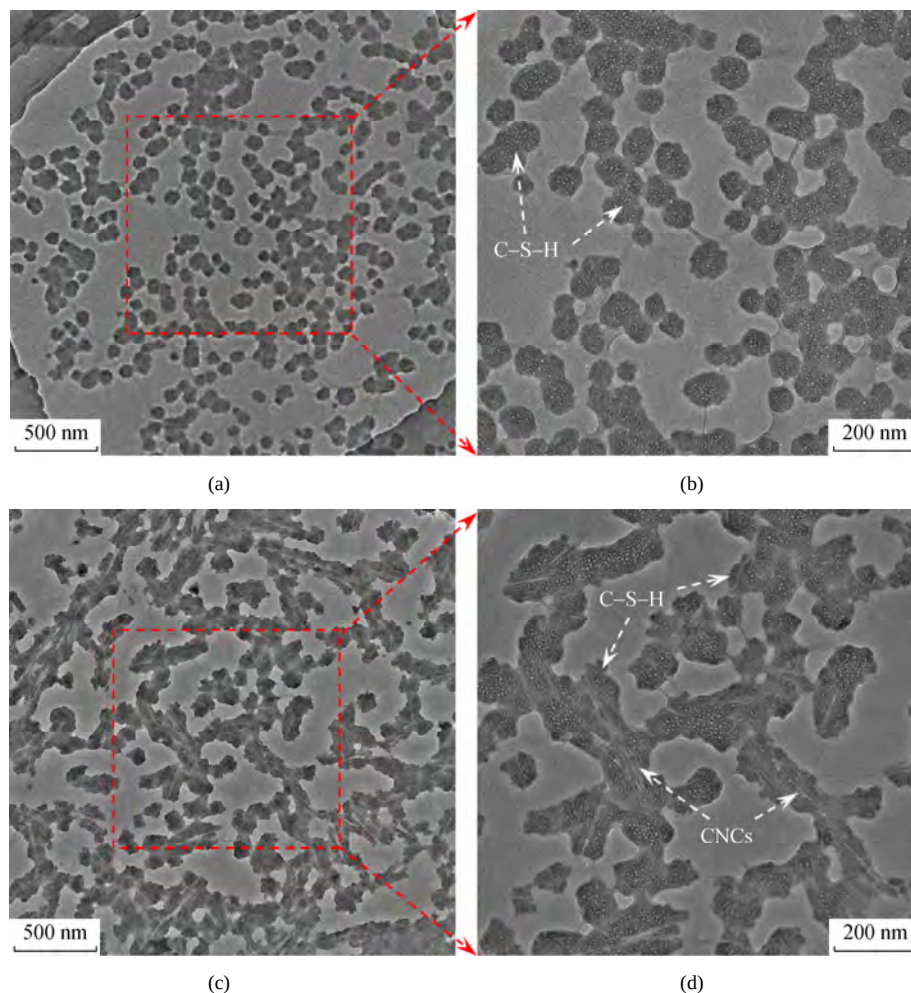


图 5 (a, b) 共沉淀法制备得到的 C-S-H 凝胶 TEM 照片; (c, d) CNCs 改性 C-S-H 凝胶的 TEM 照片

Fig. 5 (a, b) TEM images of C-S-H gel prepared by co-precipitation method; (c, d) TEM images of CNCs modified C-S-H gel

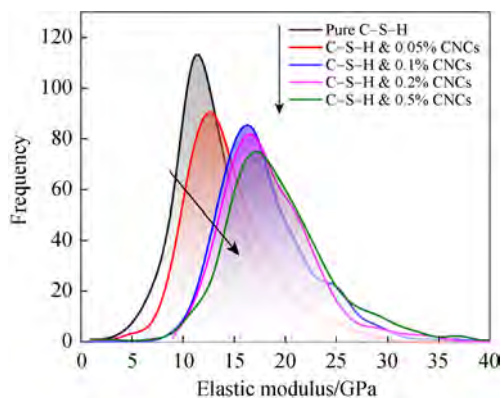


图 6 不同掺量 CNCs 改性 C-S-H 凝胶的弹性模量

Fig. 6 Elastic modulus of C-S-H gels with different content of CNCs

2.4 CNCs 改性 C-S-H 凝胶的微观力学性能

为验证上述推论, 添加不同掺量 CNCs 后 C-S-H 凝胶压片的纳米压痕结果, 如图 6 所示, 用于评估 CNCs 对 C-S-H 凝胶微观力学性能的影响。基于已有研究, 水泥水化产物的微观力学性能可分为 5 个区间^[39]: 多孔相(0~10 GPa)、低密度(LD) C-S-H 凝胶(10~25 GPa)、高密度(HD) C-S-H 凝胶(25~35 GPa)、氢氧化钙(35~45 GPa)以及未水化颗粒(>45 GPa)。可以观察到, 共沉淀反应制备的纯 C-S-H 凝胶弹性模量的频数在 5~20 GPa 的区间范围呈现正态分布, 这与水泥水化产物中 LD C-S-H 凝胶的弹性模量基本对应^[40]。一方面是由于 C-S-H

凝胶压片内部存在较多的孔隙; 另一方面由于水胶比较高, C-S-H 凝胶存在较大的生长空间, 导致共沉淀生成的基本为 LD C-S-H 凝胶。随 CNCs 掺量的增加, C-S-H 凝胶弹性模量逐渐增大, 当 CNCs 掺量为 0.1% 时, 弹性模量结果明显右移, 在 10~30 GPa 的区间范围内呈现正态分布, 且当 CNCs 掺量继续增加, C-S-H 凝胶弹性模量稍有提升。Konstantopoulos 等^[41]观察到碳纳米管对 C-S-H 弹性模量具有类似的增强效应。本实验的结果可为前述推论提供依据, CNCs 与 C-S-H 凝胶互相交织形成更加密实的网状结构, LD C-S-H 凝胶逐步向 HD

C-S-H 凝胶转化, 且 CNCs 自身较高的力学性能也使得复合产物的弹性模量不断增加。

2.5 CNCs 改性 C-S-H 凝胶的化学特性

通过 ^{29}Si 固态 MAS-NMR 测试了添加不同掺量 CNCs 制备得到的 C-S-H 凝胶的化学状态, 结果如图 7a 所示。 ^{29}Si NMR 谱显示出与硅离子的化学环境有关的不同峰, 表示为 Q^n ($n=0, 1, 2, 3, 4$), 其中 Q^0 , Q^1 , Q^2 分别与硅酸盐单体、二聚体和中链基团相关, 且 Q^2 可进一步分解为桥接四面体 Q^2_b 以及成对四面体 Q^2_p ^[34, 42]。所有样品的 ^{29}Si 化学位移分布在 (-95~-75) 范围内, 采用 Gaussian 反卷积

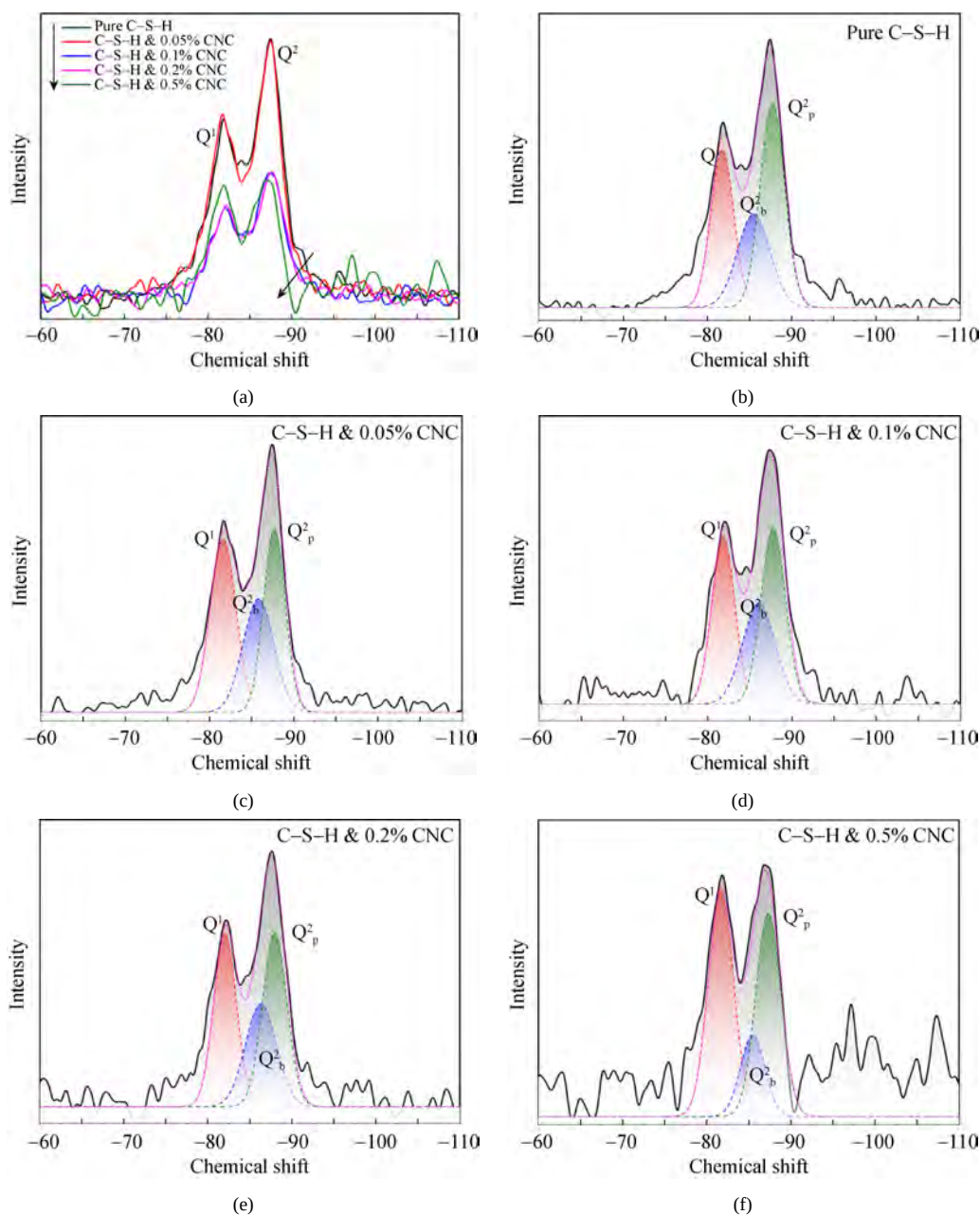


图 7 添加不同掺量 CNCs 制备得到的 C-S-H 凝胶的 ^{29}Si MAS-NMR 谱和解卷积峰
Fig. 7 ^{29}Si MAS-NMR spectra and the deconvoluted peaks of the C-S-H gel with different content of CNCs

方法进行分峰处理^[38, 43–45], 得到分峰 Q^1 (81.7)、 Q^2_b (85.5)和 Q^2_p (87.7), 如图 7b~图 7f 所示。可以观察到 CNCs 的加入并没有引起 Q^1 和 Q^2 峰值位置的偏移, 但 Q^1 特征峰面积随 CNCs 掺量的增加而不断增大, 这一结果与 Kang 等^[43]所获得的氧化石墨烯对

硅酸三钙水化产物结构的结果一致。可以推断 CNCs 的存在降低了 C–S–H 凝胶的聚合度并缩短了 Dreierketten 链长。C–S–H 的平均聚合度(n_c)和平均链长(L_{MC})可通过式 1 和式 2 计算^[46–47], 结果汇总于表 1。

表 1 添加不同掺量 CNCs 制备得到的 C–S–H 凝胶 ^{29}Si MAS-NMR 反卷积分峰拟合结果

Table 1 Calculation results of Si species from each phase and configuration information of C–S–H based on ^{29}Si MAS-NMR deconvolution

Samples	Mole fraction of $Q^1/\%$	Mole fraction of $Q^2_b/\%$	Mole fraction of $Q^2_p/\%$	n_c	Average chain length (L_{MC})
Pure C–S–H	30.9	26.2	42.9	1.69	6.47
C–S–H and 0.05% CNC	33.5	28.8	37.7	1.67	5.97
C–S–H and 0.1% CNC	34.7	28.0	37.3	1.65	5.76
C–S–H and 0.2% CNC	37.4	29.2	33.3	1.62	5.34
C–S–H and 0.5% CNC	39.2	27.3	33.5	1.61	5.10

$$n_c = \frac{n(Q^1) + 2n(Q^2)}{n(Q^1) + n(Q^2)} \quad (2)$$

$$L_{MC} = \frac{2(n(Q^1) + n(Q^2))}{n(Q^1)} \quad (3)$$

通过图 7b 中 Q^1 、 Q^2_b 和 Q^2_p 3 个峰面积的定量计算可知, 三者所占的比例分别为 30.9%、26.2%和 42.9%。分别添加 0.05%、0.1%、0.2%和 0.5%的 CNCs 后, Q^1 的峰面积持续增大, 当 CNCs 掺量为 0.5% 时, Q^1 、 Q^2_b 和 Q^2_p 3 个峰面积的比例分别为 44.3%、15.6%和 40.1%, 如图 7f 所示。此外, C–S–H 的平均聚合度降低约 4.5%, 而平均链长缩短约 21%。这表明, 由于 Ca^{2+} 与 CNCs 之间的相互作用可能在早期对 C–S–H 凝胶的聚合表现出轻微的阻滞效应^[48]。此外, 平均链长的缩短表明 C–S–H 凝胶具有了更好的结晶度^[43]。这一结果进一步证实了分散在溶液中的 CNCs 的成核位点效应。在 C–S–H 凝胶的共沉淀合成过程中, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 提供的 Ca^{2+} 将被 CNC 表面的一 OH 快速捕获并在其表面络合, 随后 Na_2SiO_4 提供的 SiO_4^{2-} 继续与 CNCs 表面的 Ca^{2+} 反应, 形成 C–S–H 凝胶附着在 CNC 表面, 导致 C–S–H 凝胶中二聚体含量的显著增加。

3 结论

1) CNCs 存在一定的模板效应, 使得 C–S–H 具有更高的结晶度且其 Dreierketten 链结构更加有序。

2) CNCs 具有成核效应, 其表面携带的羟基 (—OH) 可络合 Ca^{2+} , 随后与溶液中的 SiO_4^{2-} 反应生成 C–S–H 凝胶, 包裹在 CNCs 周围, 形成致密的网状结构。

3) 与纯 C–S–H 凝胶相比, CNCs 改性 C–S–H

凝胶聚合度降低且链长缩短, LD C–S–H 凝胶逐步向 HD C–S–H 凝胶转化, 复合产物的弹性模量不断增加。

参考文献:

- [1] ANDERSSON R, STRIPPLE H, GUSTAFSSON T, et al. Carbonation as a method to improve climate performance for cement based material[J]. Cem Concr Res, 2019, 124: 105819.
- [2] SCRIVENER K L, KIRKPATRICK R J. Innovation in use and research on cementitious material[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(2): 128–136.
- [3] JENNINGS H M, THOMAS J J, GEVRENOV J S, et al. A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste[J]. Cem Concr Res, 2007, 37: 329–336.
- [4] CONSTANTINIDES G, ULM F J. The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling[J]. Cem Concr Res, 2004, 34: 67–80.
- [5] ZHANG L, YAMAUCHI K, LI Z, et al. Novel understanding of calcium silicate hydrate from dilute hydration[J]. Cem Concr Res, 2017, 99: 95–105.
- [6] TAJUELO RODRIGUEZ E, GARBEV K, MERZ D, et al. Thermal stability of C-S-H phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-S-H(I) models to synthetic C-S-H[J]. Cem Concr Res, 2017, 93: 45–56.
- [7] BELLMANN F, SOWOIDNICH T, LUDWIG H-M, et al. Dissolution rates during the early hydration of tricalcium silicate[J]. Cem Concr Res, 2015, 72: 108–116.
- [8] BERNARD E, LOTHENBACH B, GOFF LE F, et al. Effect of magnesium on calcium silicate hydrate (C-S-H)[J]. Cem Concr Res, 2017, 97: 61–72.
- [9] NALET C, NONAT A. Effects of hexitols on the hydration of tricalcium silicate[J]. Cem Concr Res, 2017, 91: 87–96.
- [10] LI H, DU T, XIAO H, et al. Crystallization of calcium silicate hydrates on the surface of nanomaterials[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(7): 3227–3238.
- [11] SINGH L P, ZHU W, HOWIND T, et al. Quantification and characterization of C-S-H in silica nanoparticles incorporated cementitious system[J]. Cem Concr Compos, 2017, 79: 106–116.
- [12] BORRMANN T, JOHNSTON J H, MCFARLANE A J, et al. Nano-structured calcium silicate hydrate functionalised with iodine[J].

- J Colloid Interface Sci, 2009, 339(1): 175–182.
- [13] PELISSER F, GLEIZE P J P, MIKOWSKI A. Structure and micro-nanomechanical characterization of synthetic calcium–silicate–hydrate with Poly(Vinyl Alcohol)[J]. *Cem Concr Compos*, 2014, 48: 1–8.
- [14] MORALES FLOREZ V, FINDLING N, BRUNET F. Changes on the nanostructure of cementitious calcium silicate hydrates (C–S–H) induced by aqueous carbonation[J]. *J Mater Sci*, 2011, 47: 764–771.
- [15] THAMBIRAJ S, SHANKARAN RAVI D. Preparation and physicochemical characterization of cellulose nanocrystals from industrial waste cotton[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 412: 405–416.
- [16] LI Y, LIU Y, CHEN W, et al. Facile extraction of cellulose nanocrystals from wood using ethanol and peroxide solvothermal pretreatment followed by ultrasonic nanofibrillation[J]. *Green Chem*, 2016, 18: 1010–1018.
- [17] GUDJOE E, HUNSEN M, XUE Z, et al. *Miscanthus Giganteus*: A commercially viable sustainable source of cellulose nanocrystals[J]. *Carbohydr Polym*, 2017, 155: 230–241.
- [18] GEORGE J, SABAPATHI S N. Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications[J]. *Nanotechnol Sci Appl*, 2015, 8: 45–54.
- [19] EOM Y, SON S M, KIM Y E, et al. Structure evolution mechanism of highly ordered graphite during carbonization of cellulose nanocrystals[J]. *Carbon*, 2019, 150: 142–152.
- [20] YANG X, BISWAS S K, HAN J, et al. Surface and interface engineering for nanocellulosic advanced materials[J]. *Adv Mater*, 2021, 33: 2002264.
- [21] MOON R J, MARTINI A, NAIRN J, et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(7): 3941–3994.
- [22] CAO Y, ZAVATERRI P, YOUNGBLOOD J, et al. The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 56: 73–83.
- [23] GHAHARI S, ASSI L N, ALSALMAN A, et al. Fracture properties evaluation of cellulose nanocrystals cement paste[J]. *Materials (Basel)*, 2020, 13(11): 2507.
- [24] CLARAMUNT J, VENTURA H, FILHO TOLEDO R D, et al. Effect of nanocelluloses on the microstructure and mechanical performance of CAC cementitious matrices[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 119: 64–76.
- [25] FU T, MONTES F, SURANENI P, et al. The influence of cellulose nanocrystals on the hydration and flexural strength of Portland cement pastes[J]. *Polymers*, 2017, 9(9): 424.
- [26] MAZLAN D, KRISHNAN S, DIN M F M, et al. Effect of cellulose nanocrystals extracted from oil palm empty fruit bunch as green admixture for mortar[J]. *Sci Rep*, 2020, 10(1): 6412.
- [27] BARNAT-HUNEK D, GRZEGORCZYK-FRANCZAK M, SZYMANSKA-CHARGOT M, et al. Effect of eco-friendly cellulose nanocrystals on physical properties of cement mortars[J]. *Polymers*, 2019, 11(12): 2088.
- [28] CAO Y, TIAN N, BAHR D, et al. The influence of cellulose nanocrystals on the microstructure of cement paste[J]. *Cem Concr Compos*, 2016, 74: 164–173.
- [29] LEE H J, KIM W. Long-term durability evaluation of fiber-reinforced ECC using wood-based cellulose nanocrystals[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 238: 117754.
- [30] ZHANG Y H, LYND L R. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems[J]. *Biotechnol Bioeng*, 2004, 88(7): 797–824.
- [31] LI Q, RENNECKAR S. Supramolecular structure characterization of molecularly thin cellulose I nanoparticles[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(3): 650–659.
- [32] MEKONNEN T H, HAILE T, LY M. Hydrophobic functionalization of cellulose nanocrystals for enhanced corrosion resistance of polyurethane nanocomposite coatings[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 540: 148299.
- [33] BATISTA REALE M D, DRZAL L T. Carbon fiber/epoxy matrix composite interphases modified with cellulose nanocrystals[J]. *Compos Sci Technol*, 2018, 164: 274–281.
- [34] KANCHANASON V, PLANK J. Role of pH on the structure, composition and morphology of C-S-H–PCE nanocomposites and their effect on early strength development of Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 102: 90–98.
- [35] MILLER M, BOBKO C, VANDAMME M, et al. Surface roughness criteria for cement paste nanoindentation[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38: 467–476.
- [36] MONDAL PARAMITA S P S, MARKS D LAURENCE. Nanoscale characterization of cementitious materials[J]. *ACI Mater J*, 2008, 105(2): 174–179.
- [37] KIM J J, FOLEY E M, TAHA REDA M M. Nano-mechanical characterization of synthetic calcium–silicate–hydrate (C–S–H) with varying CaO/SiO₂ mixture ratios[J]. *Cem Concr Compos*, 2013, 36: 65–70.
- [38] LIU L, SUN C, GENG G, et al. Influence of decalcification on structural and mechanical properties of synthetic calcium silicate hydrate (C-S-H)[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 123: 105793.
- [39] HOU P, KAWASHIMA S, KONG D, et al. Modification effects of colloidal nano SiO₂ on cement hydration and its gel property[J]. *Compos B Eng*, 2013, 45: 440–448.
- [40] HU C, RUAN Y, YAO S, et al. Insight into the evolution of the elastic properties of calcium-silicate-hydrate (C-S-H) gel[J]. *Cem Concr Compos*, 2019, 104: 103342.
- [41] KONSTANTOPOULOS G, KOUMOULOS E, KARATZA A, et al. Pore and phase identification through nanoindentation mapping and micro-computed tomography in nanoenhanced cement[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 114: 103741.
- [42] MASSE H Z S, LECOURTIER J, ROUSSEL J C, et al. ²⁹Si solid state NMR study of tricalcium silicate and cement hydration at high temperature[J]. *Cem Concr Res*, 1993, 23: 1169–1177.
- [43] KANG X, ZHU X, QIAN J, et al. Effect of graphene oxide (GO) on hydration of tricalcium silicate (C₃S)[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 203: 514–524.
- [44] MASSE H Z S, LECOURTIER J, ROUSSEL J C, et al. ²⁹Si solid state NMR study of tricalcium silicate and cement hydration at high temperature[J]. *Cem Concr Res*, 1993, 23: 1169–1177.
- [45] MONASTERIO M, GAITERO J J, ERKIZIA E, et al. Effect of addition of silica- and amine functionalized silica-nanoparticles on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 450: 109–118.
- [46] RICHARDSON I G. Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(9): 1733–1777.
- [47] MYERS R J, L'HÔPITAL E, PROVIS J L, et al. Effect of temperature and aluminium on calcium (alumino)silicate hydrate chemistry under equilibrium conditions[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 68: 83–93.
- [48] LU Z, LI X, HANIF A, et al. Early-age interaction mechanism between the graphene oxide and cement hydrates[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 152: 232–239.