

纳米 SiO₂ 粉体在水泥液相中的分散性

王建荣^a, 石捷^b, 关芳^b, 侯鹏坤^b

(济南大学 a. 材料科学与工程学院; b. 山东省建筑材料制备及测试技术重点实验室, 山东 济南 250022)

摘要:针对纳米 SiO₂ 存在颗粒团聚现象,借助 LS13320 激光粒度仪、SEM 和 TEM 测试手段,研究水泥液相中纳米 SiO₂ 粉体的粒度分布及其分散性。通过超声脉冲技术分散纳米 SiO₂ 粉体,并确定最优超声功率;研究表面活性剂添加顺序对水泥液相中纳米 SiO₂ 粒度分布的影响。结果表明:超声脉冲与表面活性剂协同作用为纳米 SiO₂ 最佳分散方式;获得纳米 SiO₂ 最佳粒度分布的实验条件为超声时间 5 min、超声功率 360 W;在纳米 SiO₂ 加入到水泥液相之后再加入表面活性剂,这种添加顺序更有利于提高纳米 SiO₂ 分散性。

关键词:纳米 SiO₂; 水泥液相; 分散性; 超声脉冲; 表面活性剂

中图分类号:TQ172.1⁺6

文献标志码:A

Dispersion of nano-SiO₂ powder in cement liquid phase

WANG Jianrong^a, SHI Jie^b, GUAN Fang^b, HOU Pengkun^b

(a. School of Materials Science and Engineering;

b. Shandong Provincial Key Lab for the Preparation and Measurement of Building Materials, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: Due to the particle agglomeration phenomenon of nano-SiO₂, the particle size distribution and dispersion of nano-SiO₂ powder in cement liquid phase were studied by means of LS13320 laser particle size, SEM and TEM. Nano-SiO₂ powder was dispersed by ultrasonic pulse technology and the optimal ultrasonic power was determined. The effect of surfactant addition sequence on the particle size distribution of nano-SiO₂ in cement liquid phase was studied. The results show that the synergistic effect of ultrasonic pulse and surfactant is the best dispersion method of nano-SiO₂. The experimental conditions for obtaining the optimal nano-SiO₂ particle size distribution are 5 min ultrasonic time and 360 W ultrasonic power. Surfactant is added to the cement liquid phase after the addition of nano-SiO₂, which is more conducive to the dispersion of nano-SiO₂.

Keywords: nano-SiO₂; cement liquid phase; dispersion; ultrasonic pulse; surfactant

近年来,纳米 SiO₂、纳米 TiO₂ 等纳米材料被广泛应用于水泥混凝土行业^[1-6]。其中,纳米 SiO₂ 因具有高火山灰反应活性、晶核效应、填充效应等特性更备受关注,但纳米 SiO₂ 颗粒分散困难,团聚形成的微米级团聚体不仅不能发挥其纳米颗粒的特有优势,并且其通过火山灰反应形成的 C-S-H 凝胶胶结作用有限,在水泥基材料中形成弱的界面过渡区进而损害整体性能,大大限制了其应用^[7-9]。

众多研究表明,水泥基材料中分散性好的纳米 SiO₂ 反应活性更高,其晶核效应、填充效应及火山灰反应活性可得到更高层次的发挥^[10-11],因此,及时准确地分析纳米 SiO₂ 在水泥基材料中的分散性并对其进行有效调控就变得十分重要。

目前,研究纳米粉体分散特性的方法很多^[12-13],如激光粒度分析法、基于 Stokes 定律的沉降法、筛分法、显微镜法等,这些方法各有其优势与弊端。其中,以激光为光源的激光衍射散射式粒度仪是发展最成熟的粒度测量技术之一^[14-15],其测试分析时间短,仅约 15~90 s;可实现微环境全自动运行及实时采集,自动化程度高;测量结果准确性和重复性高,因而应用广泛。

收稿日期:2020-06-27,修回日期:2020-09-21。

基金项目:国家自然科学基金项目,编号:51672107;山东省科技重大专项(新兴产业)项目,编号:2015ZDXX0702B01。

第一作者简介:王建荣(1966—),女,学士,高级实验师,研究方向为粉体合成与应用研究。E-mail:mse_wangjr@ujn.edu.cn。

本文中首先对纳米 SiO₂ 粉体颗粒的预处理过程进行条件优化,确定最佳超声功率;然后通过设计表面活性剂的 4 种添加顺序,探究超声脉冲与表面活性剂协同分散方式对水泥液相中纳米 SiO₂ 颗粒分散性的影响;借助 Beckman Coulter LS13320 激光粒度仪和超声分散手段,探究水泥液相中纳米 SiO₂ 粉体颗粒的分散性问题。

1 实验

1.1 原料及仪器

原料:P·I 型硅酸盐水泥(中国建筑材料科学研究总院有限公司,比表面积为 354 m²/kg),P·I 型硅酸盐水泥化学成分见表 1;纳米 SiO₂ 粉体(上海阿拉丁生物科技股份有限公司:亲水性气相纳米 SiO₂ Hydrophilic-300 型),纳米 SiO₂ 的物理性质见表 2;表面活性剂为聚羧酸系减水剂(PCEs);溶剂为去离子水。

表 1 P·I 型硅酸盐水泥化学成分
Tab.1 Chemical composition of P·I portland cement

组分	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	烧失物
质量分数/%	64.65	21.88	4.49	2.36	3.45	2.44	0.73

表 2 纳米 SiO₂ 的物理性质
Tab.2 Physical properties of nano-SiO₂

材料	直径/nm	比表面积/(m ² ·kg ⁻¹)	质量分数/%
SiO ₂	7~40	300 000	99.8

仪器:Beckman Coulter LS13320 激光粒度仪;D8 Advance X-ray 衍射仪(德国 Bruker 公司);扫描电子显微镜(SEM,JSM-7016F,日本);透射电子显微镜(TEM,JEM-2010,日本)。

1.2 过程

为了与实验组进行对比,对原材料纳米 SiO₂ 的原始粒径和形态进行复核测试。对纳米 SiO₂ 颗粒进行 X 射线衍射测试,分析其物相组成,阳极靶材为 Cu 靶,测试条件为加速电压 40 kV,加速电流 20 mA,步长 0.02°,驻留时间 1 s,狭缝宽度 0.6 mm;采用扫描电子显微镜和透射电子显微镜观察分散后的纳米 SiO₂ 颗粒形貌。

采用超声脉冲技术分散纳米 SiO₂ 颗粒。超声波所产生的高频机械振动作用于液体时会使其形成微泡,微泡长大后变为空化气泡,这种“空化”作用会产生局部的高温高压及巨大的冲击力,同时,微射流还会导致纳米粉体表面能降低,以上均会促进颗粒的分散^[16]。基于先前的研究结果,最优超声时间被确定为 5 min^[17]。为确定最佳超声功率,设计 240、300、360、480、600 W 5 种超声功率进行试验。

为了分析表面活性剂添加顺序对纳米 SiO₂ 粉体在水泥液相中分散性的影响,设计了 4 种添加顺序,表面活性剂不同添加顺序如表 3 所示。

表 3 表面活性剂不同添加顺序
Tab.3 Different mixing sequences of surfactant

组别	添加顺序	样品标号
A	水泥液相 + PCEs + NS 悬浮液	(L + PCE) + U _{NS}
B	水泥液相 + NS 悬浮液 + PCEs	(L + U _{NS}) + PCE
C	水泥液相 + (NS 悬浮液 + PCEs)	L + (U _{NS} + PCE)
D	水泥液相 + NS 悬浮液(分散在含有 PCEs 的水中)	L + U _{NS} + PCE

由表3可知,首先制备水和水泥的质量比为5的水泥净浆;然后静置10 min后进行离心处理(离心转速为10 000 r/min),取其上清液;将超声分散的纳米 SiO_2 与上清液以1:1的质量比、按表3的表面活性剂添加顺序进行混合,手动搅拌1 min后,要在1 min内用LS13320激光粒度仪测定水泥液相中纳米 SiO_2 的粒度。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO_2 性能表征

图1为纳米 SiO_2 的SEM图像,图2为纳米 SiO_2 的XRD图谱。

由图1可知,纳米 SiO_2 单个颗粒粒径分布均匀,约为20 nm,但明显存在颗粒团聚现象,这主要是因粉体颗粒小、比表面能大而造成的。

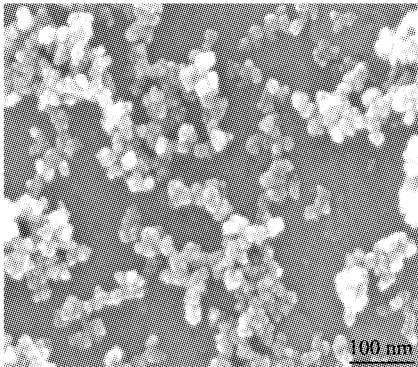


图1 纳米 SiO_2 的SEM图像

Fig.1 SEM image of nano- SiO_2

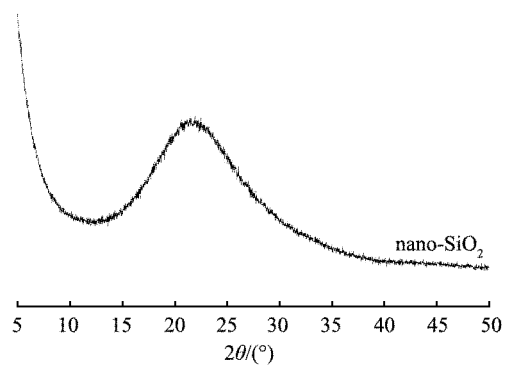


图2 纳米 SiO_2 的XRD图谱

Fig.2 XRD pattern of nano- SiO_2

由图2可知,只在衍射角约为 21.8° 附近的低衍射角区有一个衍射峰,表明该纳米 SiO_2 粉体为无定形状态。

图3为原料纳米 SiO_2 的激光粒度分布图,可以看出纳米 SiO_2 颗粒平均粒径约为766 nm,进一步说明分散在去离子水中的纳米 SiO_2 颗粒存在明显的颗粒团聚现象,这与图1中SEM测试结果一致。

2.2 最佳超声功率的确定

胶体理论证实,对于粒度分布在1~100 nm之间的粉体颗粒,在水中或分散剂中形成的分散液趋于成为溶胶溶液。选取的纳米 SiO_2 粉体平均粒径约为20 nm,具备形成稳定溶胶溶液的先决条件;但因为存在着严重的团聚现象,所以应该采取适当的技术手段避免其形成粒度超过100 nm的团聚体。为了制得纳米 SiO_2 的均匀溶胶体系,选择超声技术实现该目标。表4为试验所选用的5种超声功率对应的能量值。

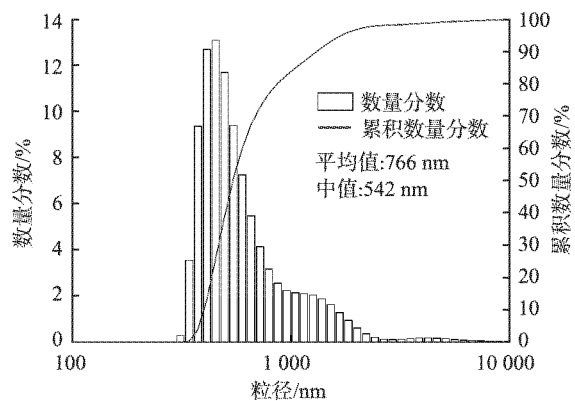


图3 原料纳米 SiO_2 的激光粒度分布图

Fig.3 Particle size distribution of nano- SiO_2

表4 5种超声功率对应能量值

Tab.4 Corresponding energy values for different ultrasound powers

功率/W	能量/J	功率/W	能量/J
240	72 000	480	144 000
300	90 000	600	180 000
360	108 000		

图 4 和图 5 分别为不同超声功率下纳米 SiO₂ 颗粒的粒度分布及平均粒径变化。从图 4、图 5 可以看出,超声分散 5 min 后,240、300 W 功率下纳米 SiO₂ 在水溶液中平均粒径(数量分布)为 130 ~ 140 nm,而 360、480、600 W 超声功率分散 5 min 后的平均粒径范围为 80 ~ 85 nm,静置 24 h 后,平均粒径为 83 ~ 90 nm,不同超声功率分散的纳米 SiO₂ 在水溶液中平均粒径基本保持不变,表明质量分数为 1% 的 NS 分散拌合水中所形成的悬浮液已经成为稳定的胶体系统。

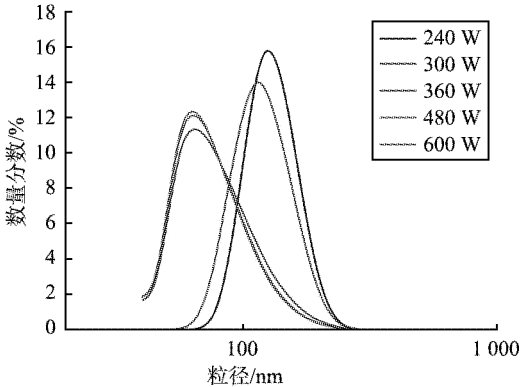


图 4 不同超声功率下纳米 SiO₂ 的粒度分布
Fig. 4 Particle size distributions of nano-SiO₂ under different ultrasonic powers

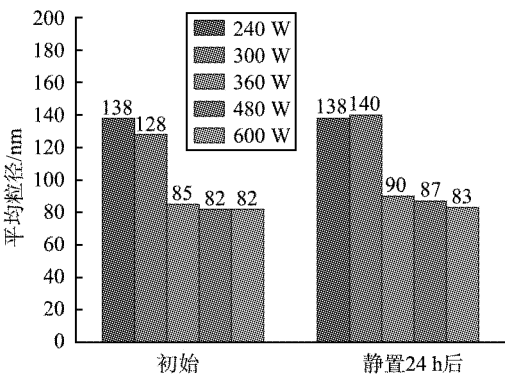


图 5 不同超声功率下纳米 SiO₂ 的平均粒径
Fig. 5 Average particle sizes of nano-SiO₂ under different ultrasonic powers

由此可见,360、480、600 W 超声功率下可以有效降低纳米 SiO₂ 的团聚程度,并使其粒度分布控制在 80 ~ 90 nm 范围内,可均匀形成稳定溶胶。

图 6 为超声 5 min 后不同超声功率下纳米 SiO₂ 溶胶的 TEM 图像。可以看出,240、300 W 功率下纳米 SiO₂ 溶胶存在明显的颗粒团聚现象;360 W 功率下团聚体尺寸减小,分布也更加均匀;随着功率增至 480、600 W,纳米 SiO₂ 颗粒团聚现象又逐渐加剧,说明超声功率并非越高越好。

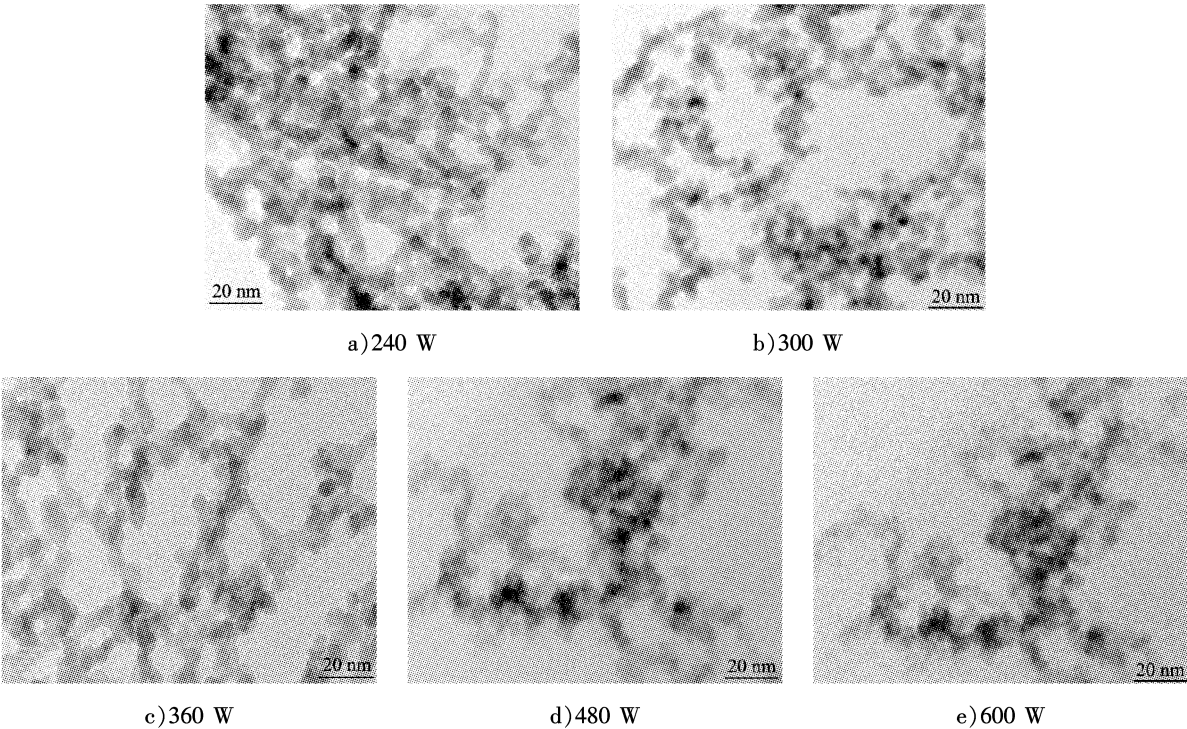


图 6 超声 5 min 后不同超声功率下纳米 SiO₂ 的 TEM 图像
Fig. 6 TEM images of nano-SiO₂ at different ultrasonic power after 5 min of ultrasound

图6同时也可以验证,构成纳米 SiO_2 溶胶团聚体的颗粒单元的平均尺寸约为20 nm,与原料纳米 SiO_2 的SEM测试结果一致。也有研究表明,过长的超声时间或过高的超声功率会导致纳米颗粒的再团聚^[18-20]。基于上述实验结果,同时从节能角度考虑,确定获得纳米 SiO_2 最佳粒度分布的实验条件为超声时间5 min、超声功率360 W。

2.3 表面活性剂添加顺序的确定

图7为表面活性剂不同添加顺序时水泥液相中纳米 SiO_2 的粒度分布。可以看出,B组样品中纳米 SiO_2 平均粒径最小,纳米 SiO_2 分散性优于其他各组样品。

由图7可知,A组添加方式分散效果差,一方面是因为PCE优选用于分散水泥颗粒而被大量消耗,另一方面是后引入的纳米 SiO_2 在PCE不充分的条件下会因各种离子(如 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 等)的桥接作用团聚为微米级颗粒,降低了其分散性;C组则可能因为纳米 SiO_2 颗粒和PCE的同时引入,减少了纳米 SiO_2 颗粒与水泥水化体系充分接触的机会,纳米 SiO_2 颗粒与PCE的优先结合不仅会增大颗粒尺寸而且会降低纳米 SiO_2 颗粒的反应活性;D组中纳米 SiO_2 与表面活性剂接触的时间最长,二者结合的可能性更高,形成大分子、大颗粒的概率大大提高,因此该添加方式中纳米 SiO_2 粒径最大,很大程度地降低了后续的反应活性。

对B组样品的测试结果,其合理的解释为表面活性剂PCE吸附到纳米 SiO_2 颗粒表面时具有空间位阻效应^[21],减水剂PCE的空间位阻作用示意图如图8所示。

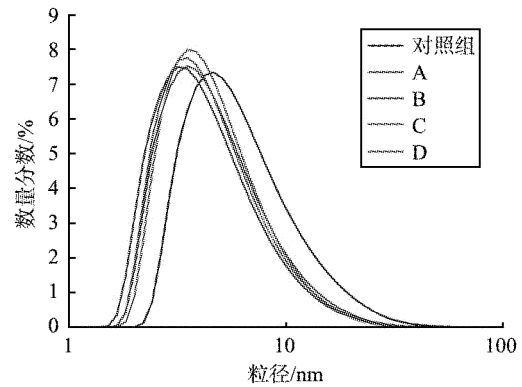


图7 表面活性剂不同添加顺序时水泥液相中纳米 SiO_2 粒度的分布

Fig.7 Particle size distribution of nano- SiO_2 in cement liquid phase under different mixing sequence of surfactant

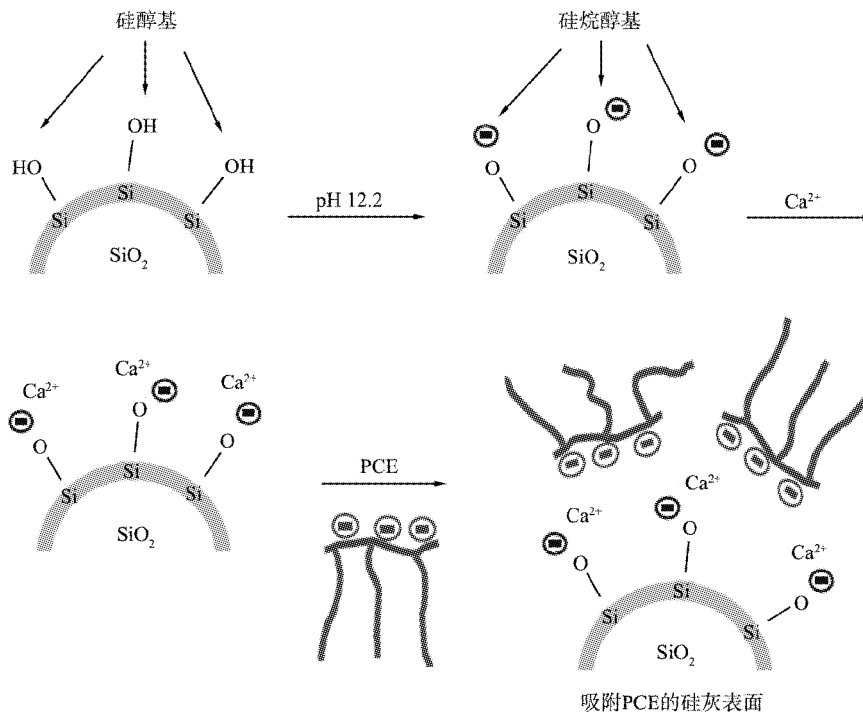


图8 减水剂PCE的空间位阻作用示意图

Fig.8 Schematic diagram of spatial steric hindrance of water reducer PCE

一般而言, 纳米 SiO₂ 掺加到水泥基材料中时, 水泥水化体系中的 Ca²⁺ 会吸附到纳米 SiO₂ 表面, 形成桥梁结构进而连接更多的纳米 SiO₂ 颗粒导致其进一步团聚, 而减水剂 PCE 阴离子型表面活性剂的特性使其可以与 Ca²⁺ 静电吸附, 包裹在纳米 SiO₂ 颗粒周围, 起到空间位阻作用, 从而阻止纳米 SiO₂ 颗粒的团聚。

综上所述, 超声与表面活性剂协同分散是一种有效的纳米 SiO₂ 分散方式。B 组表面活性剂的添加顺序为: 水泥液相 + NS 悬浮液 + PCEs, 也就是说首先在纳米 SiO₂ 加入到水泥液相, 之后再加入表面活性剂, 这种添加顺序更有利于纳米 SiO₂ 分散性。

3 结论

采用 LS13320 静态光散射激光粒度仪研究了纳米 SiO₂ 在水泥液相中的分散性, 得出以下结论:

- 1) 纳米 SiO₂ 单个颗粒粒径约为 20 nm, 虽然分布均匀, 但明显存在颗粒团聚现象。
- 2) 超声脉冲与表面活性剂协同作用为最佳分散方式。获得纳米 SiO₂ 最佳粒度分布的实验条件为超声时间 5 min、超声功率 360 W。
- 3) 在纳米 SiO₂ 加入到水泥液相之后再加入表面活性剂, 这种添加顺序更有利于纳米 SiO₂ 分散性。

参考文献 (References):

- [1] 刘铁军, 乔国富, 邹笃建. 纳米 SiO₂ 对混凝土材料阻尼性能的改良研究[J]. 功能材料, 2011, 42(7): 1184 – 1188, 1192.
- [2] LI G Y. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂ [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(6): 1043 – 1049.
- [3] 曹培, 李秀艳, 赵敏南, 等. SiO₂-TiO₂ 纳米复合材料的制备及其应用研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(12): 3213 – 3218.
- [4] WANG X F, HUANG Y J, WU G Y, et al. Effect of nano-SiO₂ on strength, shrinkage and cracking sensitivity of light-weight aggregate concrete[J]. Construction and Building Materials, 2018, 175: 115 – 125.
- [5] WANG D, HOU P K, ZHANG L N, et al. Photocatalytic and hydrophobic activity of cement-based materials from benzyl-terminated-TiO₂ spheres with core-shell structures[J]. Construction and Building Materials, 2017, 148: 176 – 183.
- [6] LAVERGNE F, BELHADI R, CARRIAT J, et al. Effect of nano-silica particles on the hydration, the rheology and the strength development of a blended cement paste[J]. Cement and Concrete Composites, 2019, 95: 42 – 55.
- [7] KONG D Y, DU X F, WEI S, et al. Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials[J]. Construction and Building Materials, 2012, 37(7): 7 – 15.
- [8] KONG D Y, CORR D J, HOU P K, et al. Influence of colloidal silica sol on fresh properties of cement paste as compared to nano-silica powder with agglomerates in micron-scale[J]. Cement and Concrete Composites, 2015, 63: 30 – 41.
- [9] RONG Z D, SUN W, XIAO H J, et al. Effects of nano-SiO₂ particles on the mechanical and microstructural properties of ultra-high performance cementitious composites[J]. Cement and Concrete Composites, 2015, 56: 25 – 31.
- [10] RECHES Y, THOMSON K, HELBING M, et al. Agglomeration and reactivity of nanoparticles of SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, and clays in cement pastes and effects on compressive strength at ambient and elevated temperatures[J]. Construction and Building Materials, 2018, 167(10): 860 – 873.
- [11] CHEN Y. A review on the effects of nanoparticles on properties of self-compacting concrete[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 452(2): 022134.
- [12] AGUBRA V, OWUOR P, HOSUR M. Influence of nanoclay dispersion methods on the mechanical behavior of E-glass/epoxy nanocomposites[J]. Nanomaterials, 2013, 3(3): 550 – 563.
- [13] MENG Q Y, ZHENG X, WU D M. Analysis of nanogranule dispersion using the ISBS method[J]. The European Physical Journal Applied Physics, 2007, 38(3): 239 – 242.
- [14] BLOTT S J, CROFT D J, PYE K, et al. Particle size analysis by laser diffraction[J]. Geological Society London Special Publications, 2007, 232(1): 63 – 73.
- [15] MILLER B A, SCHAETZL, RANDALL J. Precision of soil particle size analysis using laser diffractometry[J]. Soil Science

- Society of America Journal, 2012, 76(5): 1719 – 1727.
- [16] SYUNSUKE S, HAYATO K, AZHAR U M, et al. Comparison of dispersion behavior of agglomerated particles in liquid between ultrasonic irradiation and mechanical stirring[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 40 (Pt A): 822 – 831.
- [17] 蔡亚梅. 纳米 SiO₂ 的分散性及其改性水泥基材料防护层的制备及性能研究[D]. 济南: 济南大学, 2017.
- [18] MANDZY N, GRULKE E, DRUFFEL T. Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions [J]. Powder Technology, 2005, 160(2): 121 – 126.
- [19] BAVEYE P, LABA M. Aggregation and toxicology of titanium dioxide nanoparticles[J]. Environ Health Perspect, 2008, 116(4): A152 – A152.
- [20] CHOWDHURY I, HONG Y, WALKER S L. Container to characterization: impacts of metal oxide handling, preparation, and solution chemistry on particle stability[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 368(1/2/3): 91 – 95.
- [21] PLANK J, SCHROEFL C, GRUBER M, et al. Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete: the importance of PCE compatibility with silica fume[J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2009, 7(1): 5 – 12.