

文章编号:1000-582X(2005)05-0059-04

水热法制备水化硅酸钙纳米粉体*

彭小芹,何丽娟,刘艳萌

(重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400030)

摘要:通过动态水热合成方法,采用低成本的硅藻土与生石灰作原料,在120℃恒温恒压,并分别在4 h、7 h、10 h的蒸压制度下制备出水化硅酸钙纳米粉体。并用XRD、BET、SEM、TEM等现代测试手段对制得的水化硅酸钙粉体进行了性能测试。结果表明:该纳米粉体结晶度很低、比表积极大,粉体颗粒的粒径大小主要在50 nm左右;硅质原料和钙质原料的水热合成反应机理主要为溶解-沉淀反应;恒温时间对水热合成产物影响较大,恒温7 h时Ca(OH)₂反应殆尽,恒温10 h时,原料中还有少量的SiO₂尚未反应完毕;恒温10 h时,纳米粉体的主要产物为水化石榴石、半结晶态的C-S-H(1)、硬硅钙石的前趋物以及Al₂SiO₅。

关键词:动态水热合成;水化硅酸钙;纳米粉体;性能

中图分类号:TU502

文献标识码:A

目前在水热合成硅酸盐材料的工业生产中,人们关注的重点是在较高的压力和温度下生成结晶程度较高的水化硅酸钙,如托贝莫莱石、水石榴石、硅酸钙石等产物^[1-2],认为其力学性能较好,而对于在水热合成中生成的结晶度很低的水化产物,如C-S-H凝胶、CSH(B)等,很少有人去关注其性能及应用。但是混凝土中水泥石的强度并不是来自于结晶良好的水化硅(铝)酸钙,而是来自于比表面积巨大的结晶不良的水化硅(铝)酸钙,这就启发我们去研究较弱的蒸压制度(较低的压力,较短的恒压时间)下所形成的结晶不良的凝胶状的水化硅酸钙。开发利用这一类水化硅酸钙材料所采用的原材料广泛易得,可利用固体废渣,符合环保要求,而且安全无毒,所需能耗低,因此具有积极的社会意义和重要的应用价值。

目前人们对各种纳米材料的研究层出不穷。纳米粉体粒子具有传统材料不具备的许多特殊性质,从而使得纳米材料具有广阔的应用前景^[3-6],但水化硅酸盐纳米材料的研究领地却很少有人涉足。因此该研究对于拓宽纳米粉体材料的应用领域在理论上具有很大指导意义。自1982年开始用水热反应制备超细微粉以来,水热法已引起国内外的重视。所谓水热反应是

高温高压下在水(水溶液)或蒸气等流体中进行有关化学反应的总称。用水热法制备的超细粉末,最小粒径已经达到数纳米的水平^[7-8]。

1 实验部分

1.1 实验原材料及测试方法

实验原材料为:

钙质原料——磨细生石灰:f-CaO含量为86.7%,粉磨90 min;

硅质材料——硅藻土:四川米易县产,粉磨120 min,比表面积为3 000 cm²/g;其化学组成见表1。

表1 硅质原料的化学组成 %

硅质原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	烧失量
硅藻土	68.58	12.89	4.80	0.75	0.76	1.33	7.02

实验采用动态水热法制备纳米水化硅酸钙。

在实验过程中,搅拌器不断搅拌物料,使得反应物料不沉降,保证了反应均匀。

在反应釜中,流体在搅拌叶带动下做旋转流动,产生强涡流,运动状态为湍流状态。在运动过程中,涡流不断破碎、合并。而在水热合成过程中,首先生成的水

* 收稿日期:2005-03-22

基金项目:重庆市自然科学基金项目(2001-54)

作者简介:彭小芹(1956-),女,四川岳池人,重庆大学教授博士,主要从事建筑材料研究。

化硅酸钙产物可以在流体中有良好的跟随性,在剪切力矩作用下,可被卷成为球形颗粒。

研究中,选取 C/S = 1:1(摩尔比),恒温温度为 120 ℃。为了研究恒温过程中水化产物随时间的变化情况,实验中采用的恒温时间分别为 4 h、7 h、10 h,升温时间和降温时间均为 2 h。

根据布特的研究,水固比可以改变液相体系中 SiO₂ 的溶解度。水固比高时,硅质原料的溶解较快,容易形成结晶良好的水化硅酸钙。当水固比较低时,硅质原料的溶解较慢,Ca(OH)₂ 沉积在硅质原料颗粒表面生成水化产物,此时主要形成结晶不良的水化硅酸钙凝胶。但是,过低的水固比会影响反应的速度。研究中,确定的水固比为 5:1。

实验中,水化硅酸钙纳米粉体制备流程如图 1 所示。

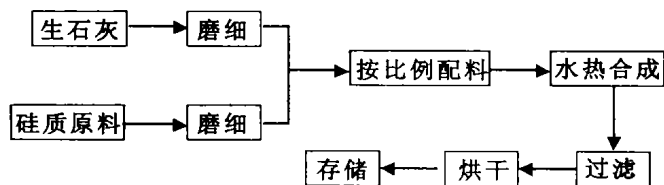


图 1 水化硅酸钙纳米粉体制备流程图

1.2 水化硅酸钙纳米粉体的微观测试

实验采用 XRD、BET、SEM、TEM 等测试手段对制得的水化硅酸钙粉体的性能进行了测试分析。

2 测试结果与分析

2.1 水化硅酸钙纳米粉体的 XRD 分析

将原材料在 120 ℃ 恒温下,水热反应 4 h、7 h、10 h 制得的粉体分别命为 A、B、C。为了确定水化硅酸钙粉末的物相,对制得的水化硅酸钙粉末进行 XRD 分析,结果如图 2 所示。

从图 2 中知,无论 A 粉、B 粉、还是 C 粉,均可见 α-石英(α-SiO₂)的衍射峰(0.334 2、0.425 7、0.181 79、0.154 18、0.245 7、0.228 2、0.137 18、0.137 52 nm)以及 CaCO₃。α-石英主要来自硅藻土,这表明恒温 10 h 后尚有部分硅质原料未反应完毕,CaCO₃ 可能来自原料中以及没反应完全的 Ca(OH)₂ 碳化所致。

在 A 粉中可见 Ca(OH)₂ 的衍射峰(0.263、0.490、0.193、0.179、0.311、0.169 nm)。而 B 粉和 C 粉中均未检测到有 Ca(OH)₂ 的存在,这表明恒温 7 h 以后石灰已经消耗完毕。

A 粉的水化硅酸钙产物中,出现了 Ca₅(SiO₄)₂(OH)₂ 的衍射峰(0.304 0、0.292 0、0.334 6、0.291 4、

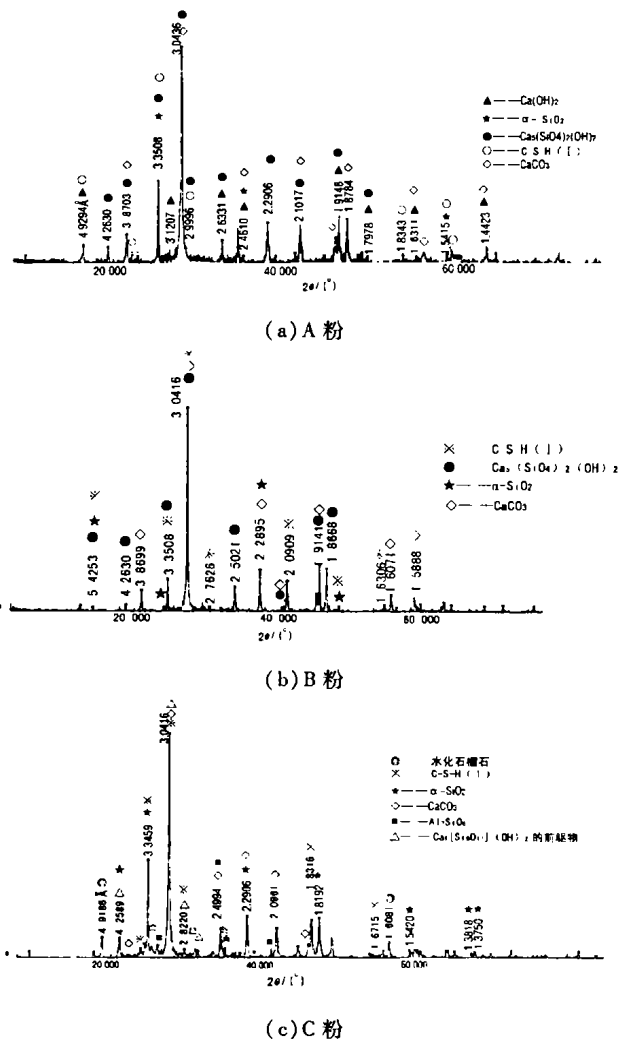


图 2 硅藻土和生石灰(C/S=1)制得的水化硅酸盐粉末的 X-射线谱

0.191 3、0.256 2 nm),以及有半结晶态的 C-S-H(1)(0.8 ~ 1.5CaO · SiO₂ · H₂O) 的衍射峰(0.305、0.293、0.280、0.183、0.492、0.378、0.153 nm),因此认为其物相主要是 Ca₅(SiO₄)₂(OH)₂ 和半结晶态的 C-S-H(1)。

B 粉中也可见具有半结晶态的 C-S-H(1)(0.8 ~ 1.5CaO · SiO₂ · H₂O) 的衍射峰(0.307、0.280、0.183、0.167、0.280、0.330、0.54、0.35 nm)以及 Ca₅(SiO₄)₂(OH)₂ 的衍射峰,因此认为 B 粉的水化硅酸钙产物主要物相也为 Ca₅(SiO₄)₂(OH)₂ 和半结晶态的 C-S-H(1)。

C 粉中水化硅酸钙物相成分比较复杂,其中主要可见水化石榴石(C₃ASH₄)的衍射峰(0.276、0.398、0.308、0.200、0.226、0.276、0.171、0.437、0.505 nm),还可见具有半结晶态的 C-S-H(1)的衍射峰以及与硬硅钙石 Ca₆[Si₆O₁₇](OH)₂(其衍射峰为 0.308、0.282、0.27、0.324 nm)相似的衍射峰,笔者认为该衍射峰为硬硅钙石的前趋物的特征峰。C 粉中还含有少量的

Al_2SiO_5 (0.341、0.339、0.242、0.186 7 nm)。

2.2 水化硅酸钙纳米粉体的 BET 吸附分析

样品于 80 ℃、小于 6.7 Pa 真空脱附 2 h 后,于 77 k 下采用氮吸附法(BET)分别测试了 A、B、C 3 种水化硅酸钙纳米粉体的比表面积和孔结构,结果如表 2 所示。

表 2 水化硅酸钙粉体的比表面积和孔结构

粉体编号	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔容积 /mL·g ⁻¹	最可几半径 /nm	平均孔半径 /nm
A	39.3	0.10	0.88	3.85
B	57.5	0.20	0.85	4.97
C	46.5	0.13	0.90	4.71

从表 2 可以看出:

- 1) 水化硅酸盐纳米粉体比表面积很大,最大可达 57.5 m²/g,均远远超过其原料的比表面积。
- 2) 水化硅酸盐纳米粉体内部多细孔,平均孔半径为 3.85~4.97 nm,最可几半径为 0.85~0.90 nm。
- 3) 所制粉体随恒温时间的延长,比表面积、孔容积均先增大后减小,而最可几孔半径则先减小后增大。

2.3 水化硅酸钙纳米粉体的 SEM 分析

采用扫描电镜观测粉体 A、B、C 的形貌,试验结果示于图 3。

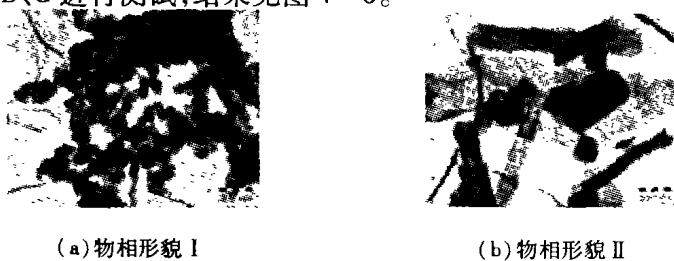


图 3 高放大倍率下 C/S=1 制得的水化硅酸盐粉体 SEM 图

从图 3 可知,水热合成过程主要是溶解-沉淀反应,恒温 4 h 时主要是硅质原料部分溶解,从而在原材料表面形成很多蚀坑,同时表面也有水化产物沉淀。而恒温 7 h 时则有较多水化产物在表面形成,同时,原材料继续溶解而逐渐解体,至 10 h 时,已经完全是水化产物了。

2.4 水化硅酸钙纳米粉体的 TEM 分析

采用透射电镜(TEM)对水化硅酸钙纳米粉体 A、B、C 进行测试,结果见图 4~6。



(a) 物相形貌 I

(b) 物相形貌 II



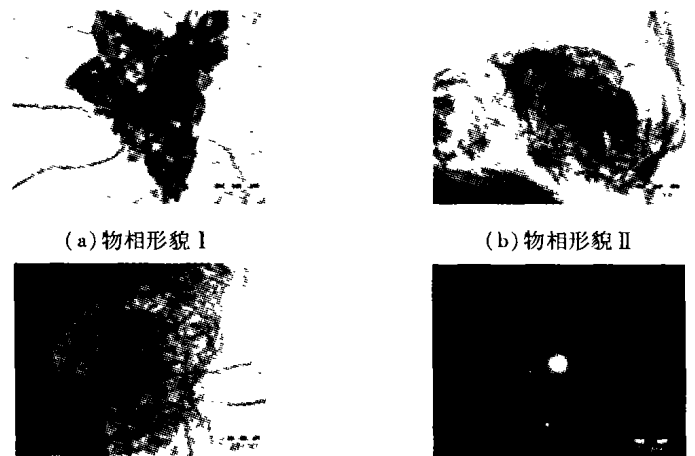
(c) 物相形貌 III

(d) 衍射图

图 4 120 ℃恒温 4 h 制得粉体 A 的 TEM 图

由图 4 可以看出,A 粉物相形貌复杂,如图 4(a)、(b)、(c)所示。有尚未反应完全的原料,也有新的产物生成。图 4(c)为未反应的六方板状的 $Ca(OH)_2$,这与 X-衍射结论一致。

B 粉中没有发现有 $Ca(OH)_2$ 存在(见图 5),其产物主要有 2 种形貌,一种是 50 nm 左右粒子的堆聚结构,大部分是须状物聚集体,分别如图 5(a)、(b)、(c)所示。其衍射环则如图 5(d)所示,表明为结晶不完善的物质。



(a) 物相形貌 I

(b) 物相形貌 II

(c) 物相形貌 III

(d) 衍射图

图 5 120 ℃恒温 7 h 制得粉体 B 的 TEM 图

C 粉产物形貌如图 6(a)、(b)所示,为 50 nm 左右的粒子连接成链状,没有絮状物存在,这表明水化产物在涡流带动下逐渐旋转形成了球形颗粒。由衍射图可以看出:大多数产物呈弱结晶态(如图 6(c))或者基本上呈无定型态(如图 6(d))。由此可知:恒温 10 h 后,所制得的粉体主要为弱结晶或无定型态纳米尺度的水化硅酸钙。

3 结 论

1) 以硅藻土和石灰为原料,原材料 C/S 比为 1,采用动态水热合成方法,恒温 120 ℃可以制得以水化硅酸钙为主要成分的纳米粉体材料,其粒径为 50 nm 左右。该粉体具有非常大的比表面积,且内部多孔。

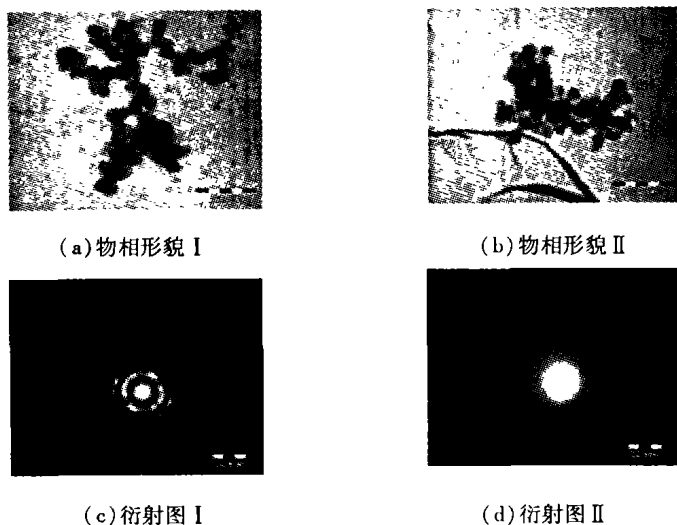


图 6 120 °C 恒温 10 h 制得粉体 C 的 TEM 图

2) 硅藻土与生石灰的反应主要为溶解 - 沉淀反应。在 SEM 和 TEM 下可以观察到恒温 4 h 和 7 h 制得的粉体中,有原材料溶解后的残留物,其表面有蚀孔或蚀坑,还沉积有针状或纤维状物质。

3) 恒温时间对水热合成产物影响较大, XRD 和 TEM 分析表明,原料在恒温 4 h 时制得的粉体中明显含有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 恒温 7 h 时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应殆尽。恒温 10 h 时,还有少量的 SiO_2 尚未反应完毕。

4) 从 XRD 和 TEM 分析可知:在实验条件下,恒温

10 h 所制得的水化硅酸钙产物主要为结晶度较差的甚至是无定形态的物质,其物相主要为水化石榴石、半结晶态的 C - S - H(1)、硬硅钙石的前趋物以及 Al_2SiO_5 。

参考文献:

- [1] 王晓钧,钟白茜,杨南如. 粉煤灰-石灰-水压蒸系统中 $[\text{SiO}_4]_4$ - 四面体聚合结构的研究[J]. 粉煤灰综合利用, 1994, (2): 1 - 5.
- [2] 梁宏勋,李懋强. 动态水热合成中搅拌对生成硅酸钙球形团聚体的作用[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(3): 1 - 5.
- [3] 刘珍. 纳米材料制备方法及其研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2000, 8(3): 103 - 108.
- [4] 许祖勋,傅晶. 纳米材料制备技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2002.
- [5] UCHIDA H, CURTIS C J, KAMAT P V, et al. Optical Properties of GaAs Nanocrystal [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1992, 96(3): 1 156 - 1 160.
- [6] SIEGEL R W. Creating Nanophase Material [J]. Scientific American, 1996, 18: 76 - 80.
- [7] 张志焜,崔作林. 纳米技术与纳米材料[M]. 北京:国防工业出版社, 2000.
- [8] 曹茂盛,关长斌,徐甲强. 纳米材料导论[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2001.

Hydrated Calcium Silicate with Nm-order Size Manufactured by Using Dynamic Autoclaved Technology

PENG Xiao-qin, HE Li-juan, LIU Yan-meng

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Through hydrothermal synthesis process, a kind of hydrated silicate powder with nm-order size can be manufactured by cheap diatomaceous earth as the siliceous materials and lime calcium material under the conditions of 120 °C in the autoclave. The autoclave schedules are 4 h, 7 h and 10 h respectively. By means of XRD, Nitrogen absorption, SEM, TEM etc. measurement technology, the feature, particle size and properties of hydrated calcium silicate powder are measured. The hydrated silicate powder owns poor degree of crystallinity and extremely larger specific surface area. The dimension of hydrated silicate powder with nm - order size is about 50 nm; the mechanism of autoclaving reaction of calcium and silica raw materials primarily is solution - deposit reaction; the autoclave schedule has a great effect upon synthetic products. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ has been reacted completely when the autoclave schedule is 7 h, yet the products still include a few of SiO_2 when the autoclave schedule is 10 h; the primary products include C_3ASH_4 , hemicrystalline C - S - H(1), predecessor of $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$, and Al_2SiO_5 when the autoclave schedule is 10 h.

Key words: dynamic autoclaved technology; hydrated calcium silicate; nanosize powder; properties