

水化硅酸钙/柠檬酸纳米复合物对水泥水化硬化作用的影响机理

李海艳¹, 陈继友¹, 杨龙跃¹, 管学茂¹, 毕文彦²

(1. 河南理工大学材料学院, 河南 焦作 454000; 2. 河南理工大学化学化工学院, 河南 焦作 454000)

摘 要: 纳米水化硅酸钙(CSH)是硅酸盐水泥的高效早强晶核剂。以柠檬酸为分散稳定剂, 采用成核晶化隔离法合成 CSH/柠檬酸纳米复合物, 研究了柠檬酸用量对 CSH/柠檬酸纳米复合物(CCNs)结构、粒度分布的影响以及 CCNs 对水泥水化硬化的作用机理。结果表明: 柠檬酸可插层进入纳米 CSH 层间, CCNs 的平均粒径在 90~160 nm 之间, 且 CCNs 中柠檬酸含量越高, 其粒径越小, 在 pH=13 的碱性溶液中释放出的柠檬酸越多。CCNs 由于自身晶核及柠檬酸的协同作用影响水泥水化, 改善了孔结构并提高了 12 h、1 d、3 d、7 d 及 28 d 抗压强度。

关键词: 纳米复合物; 水化硅酸钙; 柠檬酸; 水化; 协同作用

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)08-2182-08

网络出版时间: 2022-07-05



Effect of Calcium Silicate Hydrate/Citric Acid Nanocomposites on Hydration of Portland Cement

LI Haiyan¹, CHEN Jiyu¹, YANG Longyue¹, GUAN Xuemao¹, BI Wenyan²

(1. School of Material Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China)

Abstract: Nano-sized calcium silicate hydrate (CSH) is an efficient nucleating agent for Portland cement, which can improve the early strength. In this paper, CSH/citric acid nanocomposites were prepared *via* nucleation and growth isolation with citric acid as a dispersion stabilizer at different citric acid concentrations. Effect of citric acid dosage on the structure and particle size distribution of CSH/citric acid nanocomposites (nano-CCNs) as well as the properties of Portland cement was investigated. The results show that citric acid can intercalate on the CSH, and the average particle size of nano-CCNs is between 90–160 nm. The higher the content of citric acid in nano-CCNs, the smaller the particle size and the more citric acid released in the alkaline solution at pH=13. Nano-CCNs accelerates the cement hydration, modifies the pore structure and increases the compressive strength of the cement (12 h, 1 d, 3 d, 7 d, 28 d) due to the synergy between the nanocrystal nucleus and citric acid released from the CCNs.

Keywords: nanocomposites; calcium silicate hydrate; citric acid; synergistic effect; nucleation seeding

装配式建筑是实现建筑产品低碳、绿色、节能的可持续发展形式。通过提高预制混凝土早期强度, 可提高生产效率, 节约成本, 对装配式建筑的发展具有重要作用。采用蒸汽养护可以加快水泥水化速度, 并提高早期强度, 但蒸汽养护对后期强度和耐久性等造成不利影响, 如产生构件裂缝等。

采用纳米技术可促进水泥水化并提高力学性

能。纳米粒子能够填充于水泥浆体空隙之中并提供水化产物成核所需的成核位, 不仅能加速水泥水化, 而且不损失中后期力学及耐久性能。很多纳米材料如纳米 SiO₂^[1]、碳纳米管^[2]、纳米 TiO₂^[3]、纳米黏土^[4]、纳米 Al₂O₃^[5]、纳米 ZnO₂^[6]和氧化石墨烯^[7]等均能促进水泥水化。水化硅酸钙是硅酸盐水泥的主要水化产物, 其体积占水泥水化产物的 70%左

收稿日期: 2022-03-02。 修订日期: 2022-03-18。

基金项目: 河南省自然科学基金(202300410173); 河南省高等学校资助项目(NSFRF200325, B2019-39)。

第一作者: 李海艳(1983—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 毕文彦(1978—), 女, 博士, 讲师。

Received date: 2022-03-02. Revised date: 2022-03-18.

First author: LI Haiyan (1983—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: lihaiyan@hpu.edu.cn

Correspondent author: BI Wenyan (1978—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: hpubbwy@163.com

右^[8-9], 是水泥混凝土材料主要的强度来源。在众多纳米材料中, 纳米水化硅酸钙(CSH)能够显著促进水泥水化, 因此研究较多。如低掺量的 C-S-H 晶种可显著增加硅酸三钙(C₃S)及硅酸盐水泥的水化速率^[10-11]。掺加水泥质量 0.5% 的 C-S-H 晶种^[12]可将 12 h 的抗压强度提高 2 倍, 并且 3 d 后龄期时的抗压强度依然有提高。

很多学者采用不同方法合成纳米 CSH, 主要包括火山灰法、水热法、共沉淀法等。如将不同比例的 CaO 和无定型^[13]或微纳米 SiO₂^[14]置于充足的水溶液中反应 7 d, 可以得到具有不同钙硅比的纳米 CSH。以硅酸三钙为原料, 水灰比 0.44, 在高温高压条件下, 水化 7 d 后制得纳米 CSH^[15]。可以看出, 通过火山灰或水热法制备纳米 CSH 所需时间较长。共沉淀法以可溶性的硅酸盐、钙盐为原料^[16-17], 通过快速沉淀制备 CSH, 合成过程可在几小时内完成, 有利于工业化生产。成核晶化隔离法^[18]属于共沉淀方法中的一种, 其特征是原料在全返混液膜反

应器中快速成核, 随后进行晶化过程, 即材料的成核和生长过程是分开进行的。

众所周知, 纳米材料的有效分散是其发挥晶核作用的重要前提。合成无机有机复合材料可以有效的提高纳米材料的分散性能^[19-20]。本工作以柠檬酸作为分散稳定剂, 采用成核晶化隔离法制备 CSH/柠檬酸纳米复合物(CCNs), 研究了柠檬酸用量对 CCNs 结构及粒度分布的影响, 并提出了 CCNs 对水泥水化硬化的作用机理。

1 实验

1.1 原材料

P·O 42.5 水泥购买自焦作千业有限公司, 其勃氏比表面积和平均粒径分别为 3 500 cm²/g 和 35 μm, 化学成分见表 1。萘系减水剂采购自山东英泰建材有限公司。合成纳米复合材料所用的硝酸钙、硅酸钠、氢氧化钙、柠檬酸和氢氧化钠均为分析纯。

表 1 水泥的化学成分
Table 1 Chemical composition of cement

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂	Loss
21.65	9.15	0.24	0.66	4.09	54.06	2.85	2.85	0.49	1.96

w is mass fraction.

1.2 纳米 CSH 及 CCNs 的制备方法

纳米 CSH 及 CCNs 材料由成核晶化隔离法合成。将一定质量的四水硝酸钙、五水硅酸钠及氢氧化钠分别溶解于去离子水中, 得到浓度分别为 0.6、1.0 及 1.2 mol/L 的硝酸钙溶液、硅酸钠溶液及氢氧化钠溶液。再将一定量的柠檬酸溶解于去离子水中, 得到浓度为 0.00、0.04、0.06、0.08 mol/L 及 0.10 mol/L 的柠檬酸溶液。取等体积的上述 4 种溶液同时滴入全返混液膜反应器, 在 4 000 r/min 的转速下剧烈返混 3~5 min, 得到的浆液在氮气气氛下于 50 °C 回流晶化 2 h, 然后用去二氧化碳水离心洗涤至 pH 值 7~8 之间, 得到产物。柠檬酸初始用量分别为 0.00、0.04、0.06、0.08 mol/L 及 0.10 mol/L 时制备得到的产物分别命名为 CSH、CSH-N0.04、CSH-N0.06、CSH-N0.08 及 CSH-N0.10。

1.3 表征方法

1.3.1 纳米材料表征 采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(CuK_α 射线, 波长 0.154 06 nm, 扫描范围 5°~60°)及美国 PerkinElmer 公司的 Frontier 型红外光谱测定各样品的晶体结构。通过英国马尔文公司的 Zetasizer Nano ZS 纳米粒度

仪测试材料的粒度分布。采用美国 PerkinElmer 公司 STA 8000 型热分析仪测试材料的热失重情况, 测试范围 50~900 °C, 升温速率 10 °C/min。通过德国元素总有机碳分析仪测试初始柠檬酸溶液及晶化过程后残留在上清液中总有机碳量, 得到 CCNs 中柠檬酸含量。将 0.8 g CSH-J0.01、CSH-J0.04、CSH-J0.07 及 CSH-J0.10 分别溶解在 pH 为 13 的 40 mL 溶液中, 经过 4、8、12 h 及 24 h, 测试溶液中的总有机碳量。

1.3.2 水泥浆体表征 采用美国 TA 公司 TAM air 型 8 通道等温量热仪表征浆体的水化放热过程, 实验精度 20 μW。按水灰比 0.4, 纳米材料及萘系减水剂掺量分别为水泥质量的 0.8% 和 0.5% 拌合水泥浆体后, 将其放入样品池中, 记录其在 20 °C 环境下的水化放热速率。将水化 1 d 的样品置于无水乙醇中终止水化, 经过干燥后, 通过上述 X 射线衍射仪、红外光谱仪及热分析仪测试水化产物的组成。采用国家标准 GB/T 17671 对水泥浆体的抗压强度进行了测试, 所用的水灰比、纳米材料及萘系减水剂用量与水化热测试中用量相同, 在 20 mm×20 mm×20 mm 的试模内浇筑, 随后振动 2 min。在养护室[温度

(20±2) °C, 相对湿度≥90%]养护到规定龄期, 然后在 WDW-20 型电子式试验机上进行强度测试。采用美国 Quantachrome 公司的 Autosorb 孔分析仪测试未研磨的硬化浆体的孔结构, 试样在 40 °C 脱气 6 h, 在 77.35 K、相对压力 0.01~1.00 的范围内进行氮吸附试验。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CSH 及 CCNs 结构及粒径分析

纳米 CSH 及 CCNs 的红外光谱如图 1 所示。3 500 cm⁻¹ 和 1 634 cm⁻¹ 处的吸收峰是由于 CSH 及 CCNs 层间水中羟基的伸缩振动造成的。450 cm⁻¹、654 cm⁻¹、857 cm⁻¹ 及 960 cm⁻¹ 附近分别出现了 O—Si—O 弯曲振动^[21]、δ_{Si—O—Si} 伸缩振动^[22]、Si—O 弯曲振动^[23-24]及 Si—O—Si 弯曲振动, 说明合成的纳米中含有 CSH。1 486 cm⁻¹ 处的 C=O 伸缩振动峰表明合成的样品中有碳酸钙。1 418 cm⁻¹ 处的吸热峰可能是 C=O 对称振动或 δ (O—C=O) 振动。与纳米 CSH 样品不同, CSH-N0.04、CSH-N0.06、CSH-N0.08 和 CSH-N0.10 在 2 940 cm⁻¹ 均出现了吸收峰, 表明 CCNs 中含有柠檬酸。然而, 并不清楚柠檬酸是以何种形式存在于 CCNs 中。

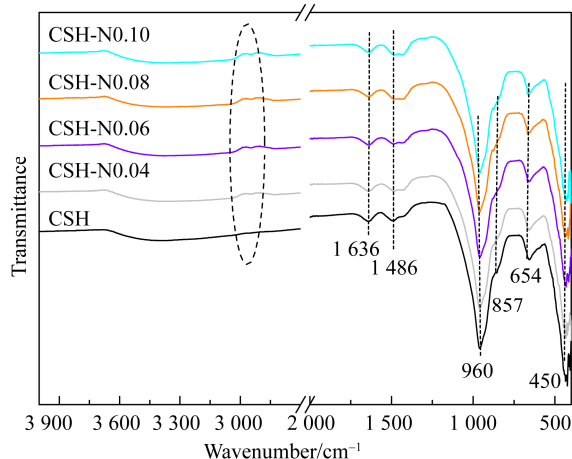


图1 纳米 CSH 及 CCNs 的 FT-IR 谱
Fig. 1 FT-IR spectra of nano-CSH and CCNs

纳米 CSH 及 CCNs 的 XRD 谱如图 2 所示。不添加柠檬酸时, 样品在 7°、17°、29.0°、31.9°和 49.7°处出现衍射特征峰, 分别对应 CSH 材料结构中的 (002)、(100)、(110)、(200)和(020)的晶面^[25], 说明合成的材料为 CSH。23°、29.4°、35.9°、39.4°及 43.1°处的衍射峰表明样品中含有方解石杂质, 其主要的原因可能是在合成或干燥过程中空气中的二氧化碳

与钙离子发生了反应。当柠檬酸的用量分别为 0.04、0.06、0.08 及 0.10 时, 合成的材料中出现了方解石的衍射峰及部分 CSH 的衍射峰, 但 7°附近的衍射峰发生了变化。CSH 材料是一类层状材料, 其层间距可基于 7°的(002)晶面衍射计算得到。依据谢乐公式, 7°附近的衍射峰向低角度发生了偏移, 则 CSH 材料的层间距变大^[26], 表明柠檬酸插层进入了 CSH 层间。由于柠檬酸插层后的 CSH 其 *d*(002)峰的衍射角度低于了仪器检测限, 无法计算插层后的 CSH 的层间距。

纳米 CSH 及 CCNs 的热质量损失图如图 3 所示。所有样品均出现了 3 个质量损失阶段, 且热分解温度基本一致。120 °C 附近出现了第 1 个质量损失峰, 其主要是由于 CSH 材料脱去结合水造成的; 600~700 °C 处的质量损失是由于 Si—O—H 断裂, 发生了脱羟基作用或者是有机物与 CSH 之间发生的化学键合作用^[25]。800 °C 附近由于碳酸钙分解释放

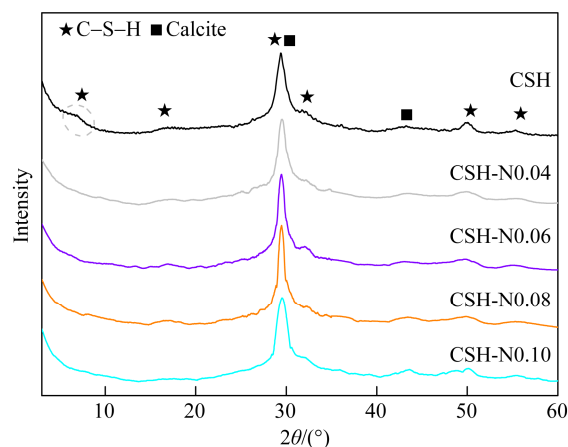


图2 纳米 CSH 及 CCNs 的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of nano-CSH and CCNs

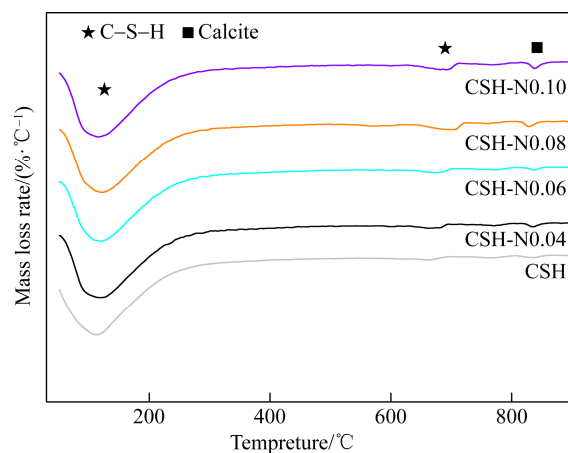


图3 纳米 CSH 及 CCNs 的 DTG 曲线
Fig. 3 DTG curves of nano-CSH and CCNs

出二氧化碳产生了第 3 个质量损失峰。结合 XRD 的结果, 可以看出, 产物主要含有 CSH, 且有少量的碳酸钙杂质。

纳米 CSH 及 CCNs 的粒度分布如图 4 所示。当没有添加柠檬酸时, 合成的 CSH 的平均粒径约为 200 nm。当初始柠檬酸用量分别为 0.04、0.06 及 0.08 mol/L 时, CSH-N0.04、CSH-N0.06 和 CSH-N0.08 的平均粒径分别约为 160、135 nm 及 110 nm。当柠檬酸用量提高到 0.10 mol/L 时, CSH-N0.10 的粒度呈双峰分布曲线, 平均粒径约为 90 nm。可以看出, 随着初始柠檬酸用量的提高, CCNs 的平均粒径有变小的趋势。

在含有钙离子的碱性溶液中, 纳米 CSH 的表面带有正电^[27]。上述情况下, 柠檬酸可通过络合钙离子吸附在 CSH 表面。吸附的柠檬酸量可以通过总有机碳分析仪进行测试(图 5)。当柠檬酸的初始浓度为 0.04、0.06、0.08 和 0.10 mol/L 时, 吸附的柠檬酸量分别为 3.76、6.61、8.73 mg/g 及 11.88 mg/g。可以

看到, 随着柠檬酸初始浓度的增加, 吸附的柠檬酸量逐渐增加。吸附的柠檬酸量与 CCNs 的粒径有关, CCNs 的粒径越小, 比表面积越大, 吸附的柠檬酸越多。

2.2 CCNs 中柠檬酸的缓慢释放

在本部分实验中, 0.8 g CSH-N0.04、CSH-N0.06、CSH-N0.08 及 CSH-N0.10 分别溶解在 40 mL pH=13 的碱性溶液中。由图 6 可以看出, 随着溶解时间由 4 h 增加到 24 h, 由 CSH-N0.04、CSH-N0.06、CSH-N0.08 及 CSH-N0.10 释放出的柠檬酸量逐渐增加。当溶解 12 h 时, CSH-N0.10 释放的柠檬酸量最多, 其次为 CSH-N0.08、CSH-N0.06, CSH-N0.04 释放的柠檬酸量最少。CCNs 中含有的柠檬酸量越多, 其释放到溶液中的柠檬酸量越多。相似的规律趋势同样发生在 4、8 h 和 24 h。由以上实验结果可以推断, CCNs 在水泥浆体溶液中可以释放柠檬酸, 且 CCNs 中柠檬酸含量越高, 释放至浆体溶液中的柠檬酸量越多。

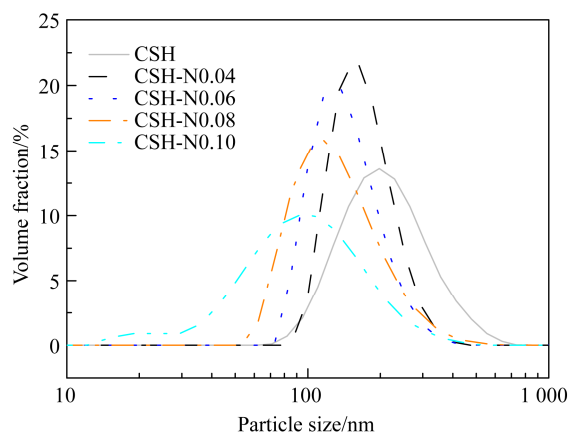


图 4 纳米 CSH 及 CCNs 的粒度分布
Fig. 4 PSD patterns of nano-CSH and CCNs

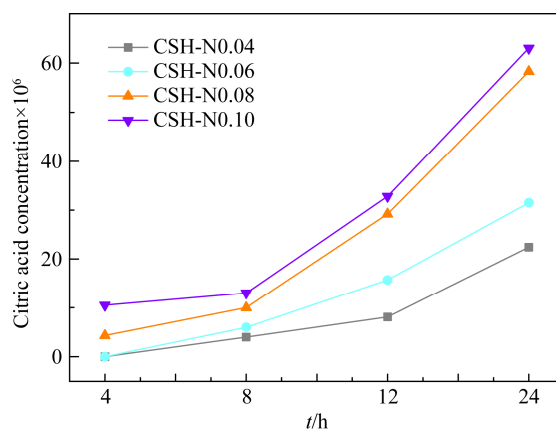


图 6 pH 13 时 CCNs 中柠檬酸的释放曲线
Fig. 6 Citric acid-releasing curves from CCNs at pH of 13

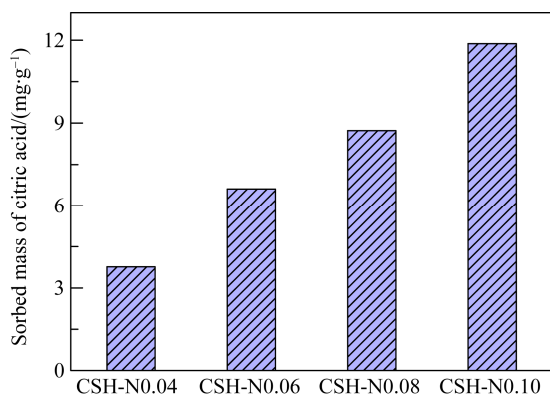


图 5 纳米 CCNs 中的总有机碳含量
Fig. 5 Amount of tartaric acid contained in the CCNs

2.3 纳米 CSH 及 CCNs 对水泥水化的影响

2.3.1 水化热 纳米 CSH 及 CCNs 对水泥水化热的影响如图 7 所示。水泥水化过程主要由水泥水化第 1~3 放热峰组成(图 7a)。第 1 放热峰为水泥颗粒的润湿峰, 同时伴随钙矾石的生成。第 2、第 3 放热峰主要由水泥中的 C_3S 和水发生反应释放的热量所产生。萘系减水剂影响水泥的水化放热速率, 在一定掺量范围内, 随着掺量增加, 水泥的诱导期增加, 并且萘系减水剂可能会影响水化放热峰的形状^[28]。

纳米 CSH 及 CCNs 提高了水化第 3 放热峰并缩短了第 3 放热峰的出峰时间(图 7b), 其主要原因是

纳米 CSH 及 CCNs 为水化产物提供了晶核, 促进了水化反应的进行。由图 5 可知, 初始柠檬酸用量越高, CCNs 的平均粒径越小。纳米材料的粒径越小, 比表面积越大, 可提供的晶核位越多, 理论上水化放热速率越快。与 CSH-N0.06 相比, 粒径较小的 CSH-N0.08 及 CSH-N0.10 其水化放热速率较低, 且出峰时间较长, 导致上述现象的原因是 CCNs 在碱性溶液中可以释放出柠檬酸, 其可以延缓水泥的水化。对于 CSH-N0.08 及 CSH-N0.10, CSH-N0.10 的粒径较小, 相同时间, 释放的柠檬酸的量较多, 二者对水泥水化放热速率的影响相近。可以推断, CCNs 是由于自身晶核及柠檬酸的协同作用影响水

泥水化。

纳米 CSH 及 CCNs 对水泥水化放热总量的影响如图 7c 所示。可以看到, 纳米 CSH 及 CCNs 均提高了水泥水化放热总量, 说明纳米 CSH 及 CCNs 由于晶核作用促进水泥水化。CCNs 粒径越小, 理论上对水泥的水化作用越显著。在水化前 20 h, 随着 CCNs 中柠檬酸含量增加, 水化放热总量呈现先增加后降低的趋势。水化 20 h 后(图 7d), 上述规律发生变化, 水化 60 h 后, 掺加 CCNs 水泥浆体的水化放热总量均高于纳米 CSH 改性浆体的水化放热总量。综上, 除了晶核作用, CCNs 释放出的柠檬酸也影响了水泥的水化。

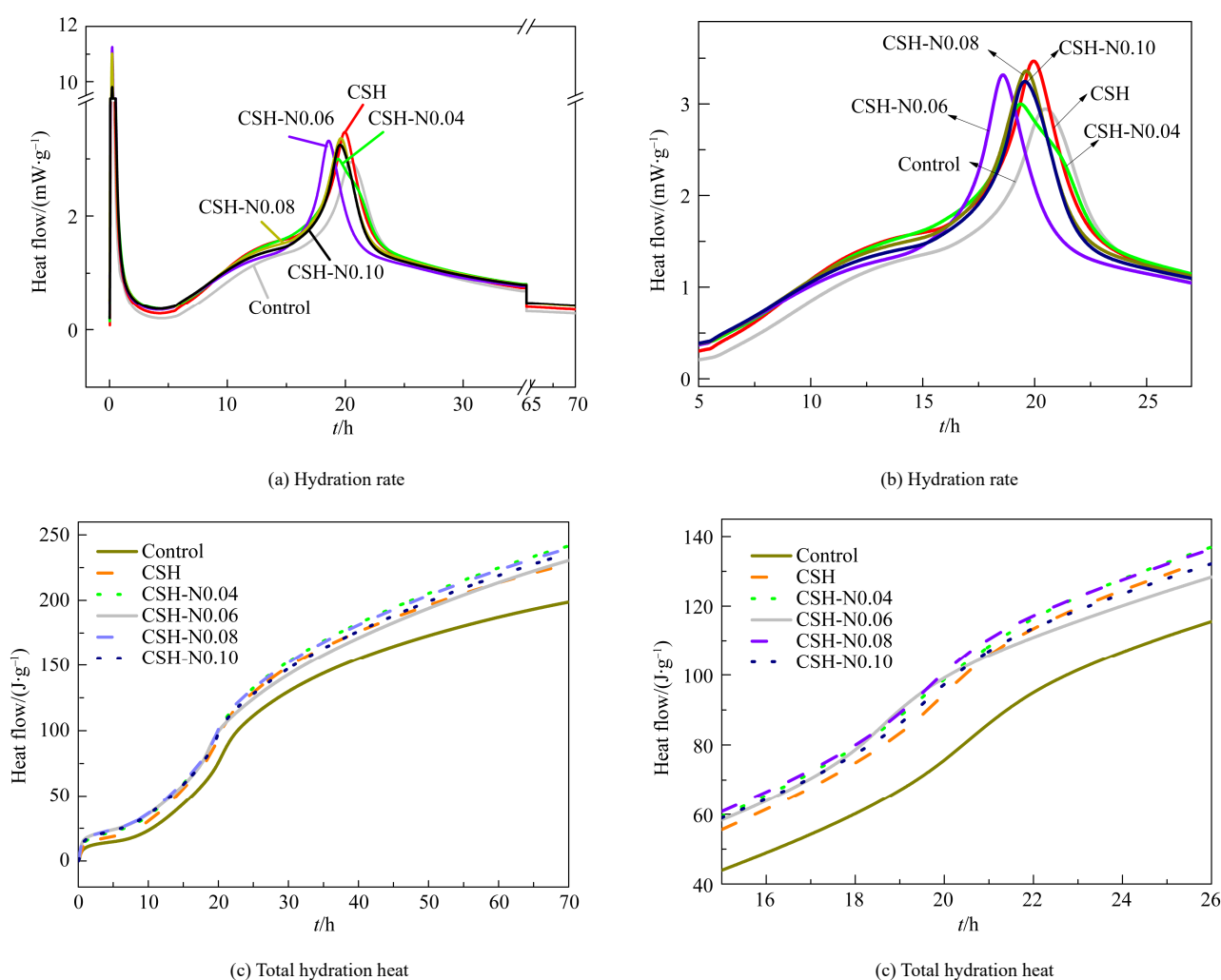


图 7 纳米 CSH 及 CCNs 对水泥水化热的影响
Fig. 7 Hydration heat curves of cement with and without nano-CSH and CTNs

2.3.2 硬化浆体组成和孔结构 图 8 为水泥水化 1 d 时的 XRD 谱。对于参比样品, 水化产物主要包括 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 AFt, 同时发现了未反应完全的 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 C_4AF 矿物组分。添加纳米 CSH 及 CCNs

的水泥样品, 其衍射峰位置与参比样品相同, 表明纳米 CSH 及 CCNs 不会促使新相的产生。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 是水泥水化过程的主要水化产物之一, 纳米 CSH 及 CCNs 均提高了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰强, 且随着 CCNs

中柠檬酸含量的增加, 呈现先增加后下降的趋势, 在柠檬酸初始用量为 0.06 mol/L 时衍射峰强度达到最大, 即生成的氢氧化钙较多。

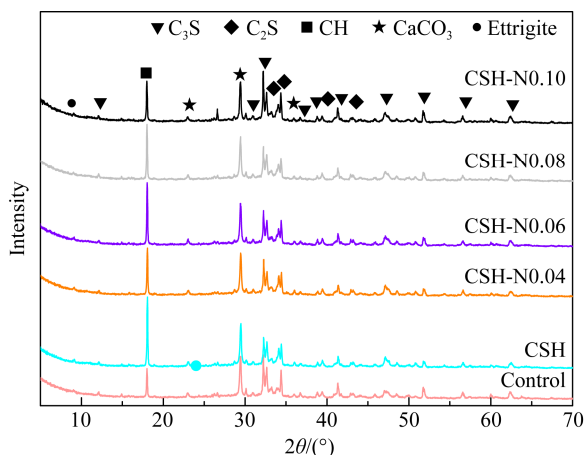


图 8 水泥水化 1 d 的 XRD 谱
Fig. 8 XRD patterns of cement pastes at 1 d

除了氢氧化钙, 水泥水化后的另一主要产物为 CSH 材料, 由于其结晶度较差, 无法在 XRD 上检测到, 通过 FT-IR 分析可进一步确定水化产物的种类。水泥水化 1 d 时的 FT-IR 曲线如图 9 所示。在 $3\,644\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,644\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰主要是由于水化产物 CSH 的层间水和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中 O-H 伸缩振动。 $1\,114\text{ cm}^{-1}$ 处为 SO_4^{2-} 的伸缩振动, 表明水化产物中含有钙矾石。水化产物 CSH 的 Q^2 位点的 Si-O 伸缩振动峰出现在 924 cm^{-1} , Si-O-Si 弯曲振动峰出现在 616 cm^{-1} , Q^1 位点的 Si-O-Si 伸缩振动峰出现在 450 cm^{-1} 。此外, 在 $1\,422\text{ cm}^{-1}$ 处观察到 CO_3^{2-} 振动峰, 表明浆体中含有碳酸钙。通过 FT-IR 分析可知,

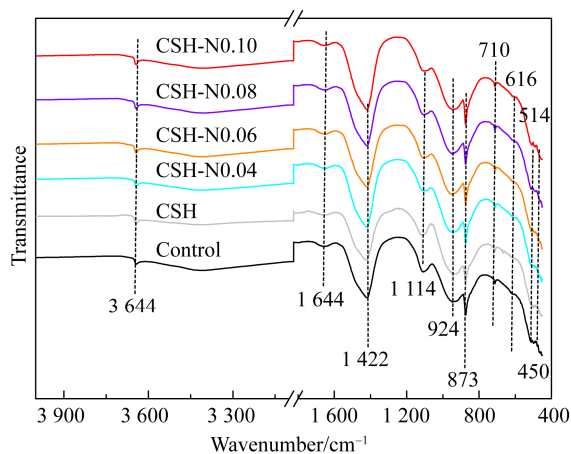


图 9 水泥水化 1 d 的 FT-IR 谱
Fig. 9 FT-IR spectra of cement pastes at 1 d

水化产物中主要含有 AFt、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CSH 材料, 纳米 CSH 及 CCNs 的加入, 没有形成新的物质, 和上述 XRD 数据相对应。

硬化浆体的孔径及累计孔体积分布如图 10 所示。Shaikh^[29]将硬化浆体的孔径可以分为 3 类, 分别为凝胶孔(2~10 nm), 中毛细孔(10~50 nm)和大毛细孔(>50 nm), 其中大毛细孔对硬化浆体的力学性能影响显著。经纳米 CSH 及 CCNs 改性前后水泥硬化浆体的凝胶孔、中毛细孔和大毛细孔的体积分数如表 2 所示。参比样品、经纳米 CSH、CSH-N0.04、CSH-N0.06、CSH-N0.08 及 CSH-N0.10 改性后硬化浆体中大毛细孔的体积分数分别为 16.19%、15.83%、14.87%、13.53%、14.21%和 15.37%。可以看出参比样品中的大毛细孔体积分数最高, 其次分别为经纳米 CSH、CSH-N0.10、CSH-N0.04、CSH-N0.08 改性的浆体, 经 CSH-N0.06 改性浆体的大孔体积分数最小。CCNs 的晶核作用可促进水泥水化, 同时其释放的柠檬酸也会影响水泥水化过程, 上述二者的协同作用影响了硬化浆体的孔径及孔体积分布, 相似的趋势在文献中也有报道^[30]。

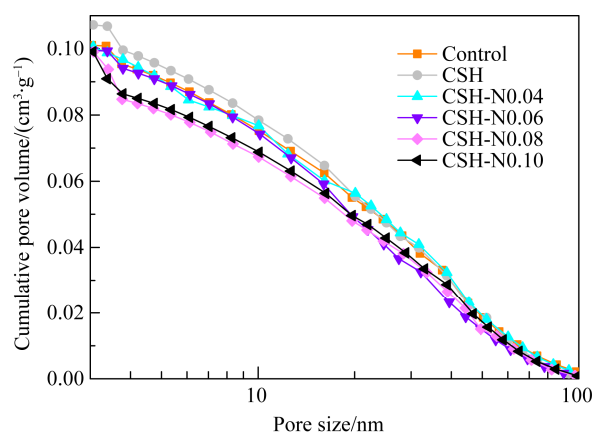


图 10 硬化浆体累计孔体积分布
Fig. 10 Pore size and volume distributions of hardened pastes at 1 d

表 2 硬化浆体累计孔体积分布
Table 2 Cumulative pore volume fraction (ϕ) by pore size

Sample No.	$\phi/\%$		
	<10 nm	10–50 nm	50–100 nm
Control	25.56	56.07	16.19
Nano-CSH	26.83	55.90	15.83
N-0.04	30.60	53.63	14.87
N-0.06	25.31	52.20	13.53
N-0.08	32.00	52.78	14.21
N-0.10	23.71	58.39	15.37

硬化浆体的抗压强度如图 11 所示。在 12 h, 参比样品, 经纳米 CSH、CSH-N0.04、CSH-N0.06、CSH-N0.08 及 CSH-N0.10 改性浆体的抗压强度分别为 1.3、3.4、4.5、5.8、5.1 MPa 和 4.7 MPa。可以出, 添加 CSH-N0.06 浆体的抗压强度最高, 其次依次为添加 CSH-N0.08、CSH-N0.10、CSH-N0.04、纳米 CSH 的浆体, 参比浆体的抗压强度最低。1、3、7 d 及 28 d 浆体的抗压强度也呈现出相似的规律趋势。纳米 CSH 和 CCNs 促进了水泥水化, 降低了大毛细孔体积分数, 从而提高了浆体的抗压强度。CCNs 由于自身晶核及柠檬酸的协同作用影响了硬化浆体的孔径及孔体积分布, 随着柠檬酸含量增加, 导致浆体的抗压强度呈现先增加后降低的趋势。

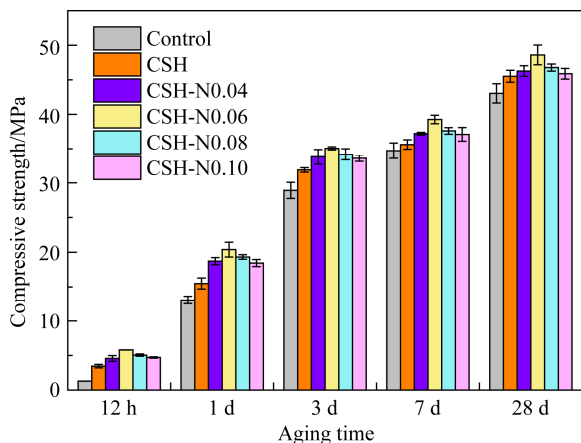


图 11 改性前后硬化浆体的抗压强度

Fig. 11 Compressive strength of cement with and without nano-CSH and CCNs

3 结论

1) 以柠檬酸为分散稳定剂, 采用成核晶化隔离法合成了 CSH-柠檬酸纳米复合物(CCNs)。

2) 柠檬酸可插层进入纳米 CSH 层间, CCNs 的平均粒径在 90~160 nm 之间, 随着柠檬酸初始用量的增加, CCNs 中含有的柠檬酸越多, 平均粒径越小。CCNs 可在 pH=13 碱性溶液中释放出柠檬酸。

3) 纳米 CSH 及 CCNs 均提高了水泥水化放热总量, 随着 CCNs 中柠檬酸含量的增加, 1 d 时氢氧化钙的含量、大毛细孔的体积分数及抗压强度均呈现先增加后下降的趋势。CCNs 由于自身晶核及其释放柠檬酸的协同作用影响水泥的水化硬化过程, 适量的柠檬酸的添加有利于力学性能的提升。

参考文献:

- [1] KOOSHKAKI A, ESKANDARI-NADDAF H. Effect of porosity on predicting compressive and flexural strength of cement mortar containing micro and nano-silica by multi-objective ANN modeling[J]. Constr Build Mater, 2019, 212: 176–191.
- [2] SILVESTRO L, JEAN PAUL GLEIZE P. Effect of carbon nanotubes on compressive, flexural and tensile strengths of Portland cement-based materials: A systematic literature review[J]. Constr Build Mater, 2020, 264: 120237.
- [3] MENG J, ZHONG J, XIAO H G, et al. Interfacial design of nano-TiO₂ modified fly ash-cement based low carbon composites[J]. Constr Build Mater, 2021, 270: 121470.
- [4] DEJAEGHERE I, SONEBI M, DE SCHUTTER G. Influence of nano-clay on rheology, fresh properties, heat of hydration and strength of cement-based mortars[J]. Constr Build Mater, 2019, 222: 73–85.
- [5] MOHSENI E, MIYANDEHI B M, YANG J, et al. Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-TiO₂ on the mechanical, rheological and durability properties of self-compacting mortar containing fly ash[J]. Constr Build Mater, 2015, 84: 331–340.
- [6] RIAHI S, NAZARI A. Physical, mechanical and thermal properties of concrete in different curing media containing ZnO₂ nanoparticles[J]. Energ Build, 2011, 43: 1977–1984.
- [7] 王琴, 李时雨, 王健, 等. 氧化石墨烯对水泥水化进程及其主要水化产物的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2): 163–172.
WANG Q, LI SY, WANG J, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(2): 163–172.
- [8] YAO S, ZOU F, HU C, et al. New insight into design of highly ordered calcium silicate hydrate with graphene oxide[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103: 681–691.
- [9] HU C, RUAN Y, YAO S, et al. Insight into the evolution of the elastic properties of calcium-silicate-hydrate (CSH) gel[J]. Cem Concr Compos, 2019, 104: 103342.
- [10] LAND G, STEPHAN D. Controlling cement hydration with nanoparticles[J]. Cem Concr Compos, 2015, 57: 64–67.
- [11] THOMAS JJ, JENNINGS HM, CHEN JJ. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(11): 4327–4334.
- [12] LAND G, STEPHAN D. The effect of synthesis conditions on the efficiency of C–S–H seeds to accelerate cement hydration[J]. Cem Concr Compos, 2018, 87: 73–78.
- [13] SUGIYAMA D. Chemical alteration of calcium silicate hydrate (CSH) in sodium chloride solution[J]. Cem Concr Res, 2008, 38: 1270–1275.
- [14] FOLEY E M, KIM J J, TAHA M M R. Synthesis and nano-mechanical characterization of calcium-silicate-hydrate (CSH) made with 1.5CaO/SiO₂ mixture[J]. Cem Concr Res, 2012, 42: 1225–1232.
- [15] MEDUCIN F, ZANNI H, NOIK C, et al. Tricalcium silicate (cs) hydration under high pressure at ambient and high temperature (200 °C)[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(3): 320–324.
- [16] Hubler M H, THOMAS J J, JENNINGS H M. Influence of nucleation seeding on the hydration kinetics and compressive strength of alkali activated slag paste[J]. Cem Concr Res, 2011, 41: 842–846.
- [17] THOMAS J J, JENNINGS H M, CHEN J J. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement[J]. J Phys Chem C, 2009, 113: 4327–4334.
- [18] EVANS D G, DUAN X. Preparation of layered double hydroxides and

- their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine[J]. *Chem Commun*, 2006, 6(5): 485–496.
- [19] 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.
- [20] POPOVA A, GEOFFROY G, RENOU-GONNORD M F, et al. Interactions between polymeric dispersants and calcium silicate hydrates[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 83: 2556–2560.
- [21] KAMSEU E, KAZE C R, FEKOUA J N N, et al. Ferrisilicates formation during the geopolymerization of natural Fe-rich aluminosilicate precursors[J]. *Mater Chem Phys*, 2020, 240: 122062.
- [22] HUANG T, ZHANG S W, LIU L F. Immobilization of trace heavy metals in the electrokinetics-processed municipal solid waste incineration fly ashes and its characterizations and mechanisms[J]. *J Environ Manag*, 2019, 232: 207–218.
- [23] KARTHIK A, SUDALAIMANI K, VIJAYAKUMAR C T, et al. Effect of bio-additives on physico-chemical properties of fly ash-ground granulated blast furnace slag based self cured geopolymer mortars[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 361: 56–63.
- [24] EL-HABAAK G, ASKALANY M, ABDEL-HAKEEM M. The effect of mineralogy of calcined shales on the alkali activation and geopolymerization reactions: a case study from Abu-Tartur plateau, Western Desert[J]. *Egypt Appl Clay Sci*, 2018, 162: 90–100.
- [25] WANG F, KONG X M, WANG D M, et al. The effects of nano-CSH with different polymer stabilizers on early cement hydration[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102: 5103–5116.
- [26] ZHANG W, WANG H, YE J. Effect of polycarboxylate-type superplasticizer on microstructure of calcium silicate hydrates[J]. *J Chin Ceram Soc*, 2006, 34: 546–550.
- [27] NONAT A. The structure and stoichiometry of C–S–H[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34: 1521–1528.
- [28] NG S, JUSTNES H. Influence of plasticizers on the rheology and early heat of hydration of blended cements with high content of fly ash[J]. *Cem Concr Compos*, 2016, 65: 41–54.
- [29] SHAIKH F U A, SUPIT S W M. Chloride induced corrosion durability of high volume fly ash concretes containing nano particles[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 99: 208–225.
- [30] LI H Y, LIU Y, XU C, et al. Synergy effect of synthetic ettringite modified by citric acid on the properties of ultrafine sulfoaluminat cement-based materials[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 125: 104312.