

А.Н. ГРИШИНА, Е.В. КОРОЛЕВ Выбор технологии синтеза наноразмерных гидросиликатов бария

УДК 66.017-022.532

ГРИШИНА Анна Николаевна, канд. техн. наук, м.н.с. научно-образовательного центра по направлению «Нанотехнологии», Московский государственный строительный университет, Россия; 129337, г. Москва, Ярославское ш., 26, e-mail: GrishinaAN@mgsu.ru;

КОРОЛЕВ Евгений Валерьевич, д-р техн. наук, проф., директор научно-образовательного центра по направлению «Нанотехнологии», Московский государственный строительный университет, Россия; 129337, г. Москва, Ярославское ш., 26, e-mail: korolev@nocnt.ru

GRISHINA Anna Nikolaevna, Ph.D. in Engineering, Research Officer of the Research and Educational Center «Nanotechnology», Moscow State University of Civil Engineering, Russian Federation; Yaroslavskoye hw.26, 129337, Moscow, Russian Federation, e-mail: GrishinaAN@mgsu.ru;

KOROLEV Evgenij Valerjevich, Doctor of Engineering, Professor, Director of the Research and Educational Center «Nanotechnology», Moscow State University of Civil Engineering, Russian Federation; Yaroslavskoye hw.26, 129337, Moscow, Russian Federation, e-mail: korolev@nocnt.ru

ВЫБОР ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ БАРИЯ¹

NANOSCALE BARIUM HYDROSILICATES: CHOOSING THE SYNTHESIS TECHNOLOGY¹

Цементные бетоны являются многотоннажными продуктами строительной индустрии, поэтому проблема повышения технологических свойств бетонных смесей и показателей эксплуатационных свойств бетонов привлекает внимание многочисленных коллективов исследователей-материаловедов. Известны многочисленные методы повышения показателей свойств. Один из таких методов основан на введении в строительную композицию гидросиликатов кальция. Представляется обоснованным предположение, что сходство структуры и химических свойств гидросиликатов различных металлов (например – гидросиликатов металлов второй группы) обеспечит достижение сходных показателей повышения эксплуатационных свойств. В научно-образовательном центре по направлению «Нанотехнологии» разрабатываются методы наномодификации цементных композитов, включающие введение добавок наноразмерных частиц гидросиликатов бария. Синтез наночастиц гидросиликатов бария можно выполнять с использованием различ-

¹ Печатается при поддержке гранта Президента РФ МК-5911.2013.8.

А.Н. ГРИШИНА, Е.В. КОРОЛЕВ Выбор технологии синтеза наноразмерных гидросиликатов бария

ных технологий, отличающихся друг от друга энергозатратами и сложностью реализации. Основным объектом внимания материаловедов являются низкотемпературные разновидности золь-гель технологии, в частности – технология синтеза наночастиц в разбавленных водных растворах. В настоящей работе методы многокритериальной оптимизации были использованы для подтверждения того, что выбор этой технологии синтеза наноразмерных частиц гидросиликатов бария является обоснованным. Решение задачи многокритериальной оптимизации – выбора технологии – осуществлено с использованием линейной свертки. Входящие в линейную комбинацию частные критерии качества отражали особенности распределения наночастиц по размерам. Показано, что низкотемпературная технология синтеза наночастиц гидросиликатов бария в разбавленных водных растворах позволяет получить золи наноразмерных гидросиликатов бария, в основном образованные частицами с размерами от 20 до 30 нм; медианное значение размера частиц составляет около 30 нм.

Cement concretes are the most used materials in modern civil engineering. Due to that such materials draw great attention both in the Russian Federation and abroad. The possibility to enhance the manufacturability and operational properties of concretes results in significant reduction of overall operating costs. Many enhancement methods have been elaborated. Among them there is one based on introduction of calcium hydrosilicates into construction composition. The authors set up a hypothesis that similarity between properties and structures of different hydrosilicates (for example, alkaline earth metals and metals of the second group) will provide similar increased operational characteristics. The specialists of Research and Educational Center «Nanotechnology» are developing cement composites nanomodification methods which include introduction of nanodimensional barium hydrosilicates particles. The synthesis of barium hydrosilicates particles can be done with the use of many technologies, different by energy consumption or performing complexity. Taking into account both these factors, one can assume that low-temperature sol-gel synthesis from diluted water solutions is the proper technology. The present paper shows that this assumption is correct. The selection of certain technology is made by the means of multiobjective optimization, which is in turn is performed by the means of linear scalarization. This method, while not always giving the Pareto optimal solutions, can be easily implemented. The particle size distribution is taken into consideration during selection of objectives and weights. It is shown that selected technology allows manufacturing nanoparticles with median size about 30 nm.

Ключевые слова: технология синтеза, наночастицы, гидросиликаты бария, критерий эффективности технологии.

Key words: synthesis technology, nanoparticles, barium hydrosilicates, efficiency of technology.

Часто повышение качества строительных материалов на цементных вяжущих достигается посредством введения наноразмерных гидросиликатов различных металлов, например, кальция [1]. Сходство химического состава и строения с гидросиликатами кальция, образующимися при твердении цемента, дает возможность их использования в качестве «затравок», обеспечивающих ускорение твердения до 50%, повышение прочности сцепления до 30%, повышение прочности при сжатии в 2...3 раза, повышение трещиностойкости в 2 раза [2].

В качестве структурирующих добавок могут выступать также наноразмерные гидросиликаты других металлов, выбор которых определяется назначением изделия [3]. Так, для снижения теплопроводности материалов рекомендуется вводить в состав композитов атомы тяжелых металлов, например, бария или свинца [4]. Также такие материалы могут повысить эффективность композитов специального назначения, например, радиационно-защитных материалов.

Синтез водонерастворимых гидросиликатов металлов возможно осуществлять по нескольким технологиям: технологиям стекла и керамики [5], технологиям цемента и технологиям низкотемпературного синтеза [6]. В [6] показано, что технология низкотемпературного синтеза по энергетическим параметрам является предпочтительной. Реализация такой технологии может осуществляться несколькими путями: осаждением; синтезом в низкоконцентрированных водных растворах или применением альтернативных растворителей. Важными показателями получаемых продуктов синтеза являются размер и распределение по размерам синтезированных наночастиц, агрегативная и седиментационная устойчивость, а также концентрация наночастиц в продукте.

Технология синтеза гидросиликатов кальция осаждением описана в [7]. Согласно [8] распределение размеров частиц продуктов взаимодействия, полученных таким методом, является двухмодальным: средний диаметр частиц первого максимума составляет 37 мкм, а второго – 87 мкм; преобладают частицы диаметром 20...50 мкм – 39% и 50...100 мкм – 30,6%. Средний диаметр частиц составляет 87 мкм.

Содержание наноразмерных гидросиликатов кальция низкое (содержание частиц в диапазоне 0,05...1 мкм составляет 0,74%). При синтезе гидросиликатов бария методом осаждения средний диаметр кристаллов составляет ~ 30 мкм. Интенсивное измельчение гидросиликатов бария (частота 500 об./мин, продолжительность – 5 мин) способствует снижению среднего размера до 6 мкм. Увеличение продолжительности измельчения не приводит к существенному изменению среднего диаметра частиц.

Использование разбавленных растворов является более перспективным методом синтеза гидросиликатов металлов, так гидросиликаты кальция в системе «CaO–SiO₂–H₂O» имеют размер от 4 до 80 нм [9]. Концентрация исходных компонентов широко варьируется, что определяет состав образующихся гидросиликатов кальция и их концентрацию, так C_{CaO} составляет от 0,07 до 1,14 г/л, а C_{SiO₂} – от 0,8 до 1,8 мас. частей по отношению к CaO [10]. Синтез гидросиликатов бария в водных разбавленных растворах также позволяет получать наночастицы. Для синтеза использовали гель кремниевой кислоты, полученный в среде, содержащей наночастицы, по технологии [11, 12]. Концентрация наноразмерного кремнезема составляла 0,48 г/л, а барийсодержащих солей – до 0,25 г/л. Средний диаметр частиц гидросиликатов бария в таких системах составляет от 20 до 80 нм.

Синтез в низкоконтентрированных растворах реализуется при использовании полярных растворителей, в которых соли бария мало растворимы. К таким растворителям относится изопропанол, который известен в качестве среды для синтеза наноразмерных структур [13]. Синтез в течение 60 минут при температуре 100°C при использовании насыщенных растворов Ba(OH)₂ и Na₂SiO₃ · 9H₂O позволил получить структуры с диаметром около 183 нм. Однако концентрация гидросиликатов бария в таких системах по сравнению с синтезом гидросиликатов бария в водных растворах ниже приблизительно на порядок.

Обоснование выбора способа синтеза наноразмерных гидросиликатов бария по технологии низкотемпературного синтеза выполнено с использованием методов многокритериальной оптимизации. Для вычисления обобщенного критерия качества использована линейная свертка:

$$k_{ef} = \alpha_1 k_1 + \alpha_2 k_2 + \alpha_3 k_3, \quad (1)$$

А.Н. ГРИШИНА, Е.В. КОРОЛЕВ *Выбор технологии синтеза наноразмерных гидросиликатов бария*

где k_1 – частный критерий, характеризующий концентрацию гидросиликатов бария в продукте; k_2 – частный критерий, характеризующий концентрацию наноразмерных частиц с размером менее 100 нм в продукте; k_3 – частный критерий, характеризующий средний размер наночастиц гидросиликатов бария; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – коэффициенты весомости.

Метод (1), не всегда позволяя получить Парето-оптимальное решение, в то же время весьма удобен на практике. Эффективная технология соответствует максимуму (1).

Как частные критерии качества были приняты:

$$k_1 = \frac{V_s}{V_\Sigma}; k_2 = \frac{C_n}{C_\Sigma}; k_3 = \frac{d_n}{d_{av}}, \quad (2)$$

где – V_s объем твердофазных веществ, см³; V_Σ – общий объем веществ (твердой фазы и среды-носителя), см³; C_n – концентрация наноразмерных гидросиликатов бария ($d \leq 100$ нм), %; C_Σ – общая концентрация гидросиликатов бария в продуктах реакции, %; d_n – диаметр наночастиц, для которых наблюдается проявление размерного эффекта ($d_n = 10$ нм); d_{av} – средний диаметр синтезированных частиц гидросиликатов бария, нм.

Результаты решения многокритериальной оптимизационной задачи выбора технологии синтеза наноразмерных частиц гидросиликатов бария обобщены в табл.

Таблица

Значения обобщенного критерия качества

Способ синтеза	Значения коэффициентов весомости			
	$\alpha_1=\alpha_2=\alpha_3=0,33$	$\alpha_2=\alpha_3=0,25;$ $\alpha_1=0,5$	$\alpha_1=\alpha_3=0,25;$ $\alpha_2=0,5$	$\alpha_1=\alpha_2=0,25;$ $\alpha_3=0,5$
Осаждение в водных растворах	0,03	0,02	0,04	0,02
Синтез в разбавленных водных растворах	0,47	0,61	0,36	0,47
Синтез в разбавленных растворах альтернативных растворителей	0,21	0,31	0,16	0,17

А.Н. ГРИШИНА, Е.В. КОРОЛЕВ Выбор технологии синтеза наноразмерных гидросиликатов бария

Анализ таблицы показывает, что независимо от величины коэффициентов весомости эффективной технологией является синтез гидросиликатов бария в разбавленных водных растворах. Это обусловлено тем, что он обеспечивает получение более высококонцентрированных коллоидных растворов гидросиликатов бария с меньшим размером частиц. Дисперсный состав получаемых частиц гидросиликатов бария представлен на рис.

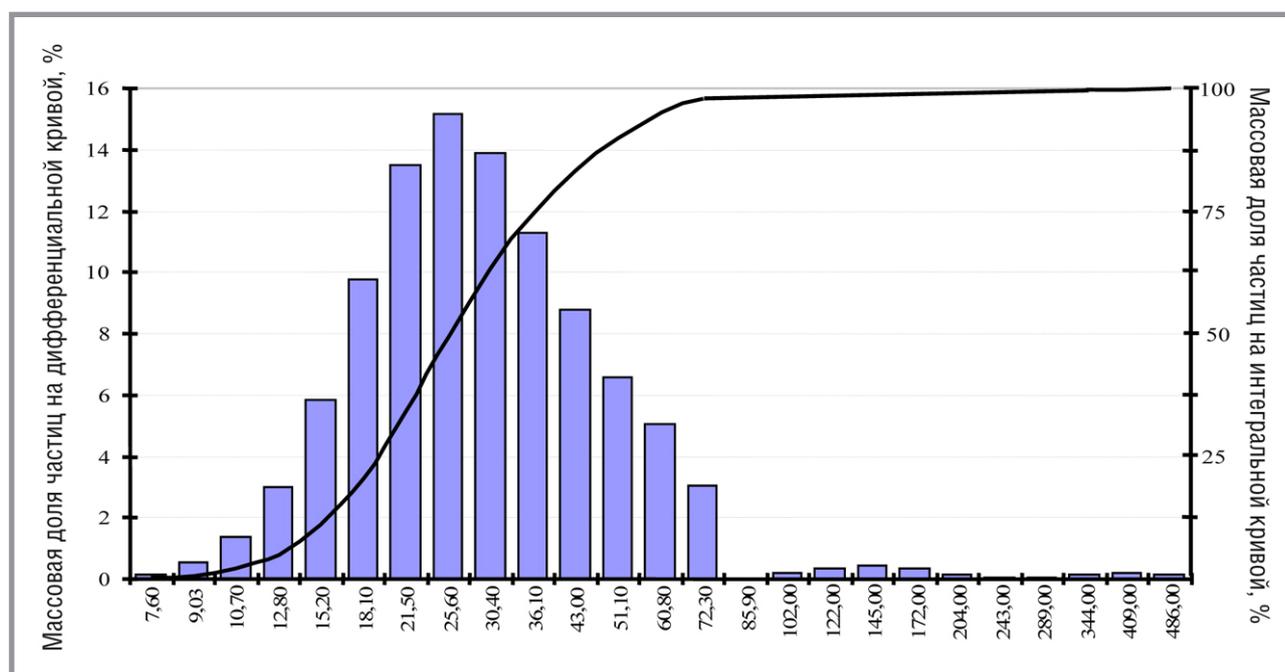


Рис. Дисперсный состав гидросиликатов бария, синтезированных в разбавленных водных растворах

Анализ рисунка показывает, что размеры частиц варьируются в диапазоне от 7,6 нм до 0,5 мкм. Установлено, что преобладают частицы, расположенные в диапазоне от 7,6 до 72,3 нм. Массовая доля таких частиц составляет 97,98%. Остальные частицы (массовая доля 2,02%) расположены в диапазоне от 102,2 до 486 нм. Очевидно, что основная масса синтезируемых гидросиликатов бария является наночастицами. Более 42% из них имеют размер от 20 до 30 нм. Более 60% синтезированных гидросиликатов бария имеют размер до 30 нм, около 95% – до 60 нм. Средний диаметр частиц гидросиликатов бария составляет 25,6 нм; медианный – около 30 нм.

А.Н. ГРИШИНА, Е.В. КОРОЛЕВ Выбор технологии синтеза наноразмерных гидросиликатов бария

Таким образом, метод синтеза в разбавленных водных растворах позволяет получать коллоидные растворы наноразмерных гидросиликатов бария (представленных, в основном, фазой от 20 до 30 нм), имеющие более высокую концентрацию. Кроме того, использование водных систем предпочтительно для неорганических вяжущих, широко применяемых в строительстве. Для управления составом получаемых гидросиликатов, размером частиц и концентрацией продукта необходима разработка технологии получения наномодификатора, обладающего заданными свойствами.

Уважаемые коллеги!

При использовании материала данной статьи просим делать библиографическую ссылку на неё:

Гришина А.Н., Королев Е.В. Выбор технологии синтеза наноразмерных гидросиликатов бария // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2013, Том 5, № 4. С. 111–119. URL: http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_4_2013.pdf (дата обращения: __ ____ ____).

Dear colleagues!

The reference to this paper has the following citation format:

Grishina A.N., Korolev E.V. Nanoscale barium hydrosilicates: choosing the synthesis technology. Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal, Moscow, CNT «NanoStroitelstvo». 2013, Vol. 5, no. 4, pp. 111–119. Available at: http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_4_2013.pdf (Accessed __ ____ ____). (In Russian).

Контакты
Contact information

e-mail: info@nocnt.ru

Библиографический список:

1. Макридин Н.И., Вернигорова В.Н., Максимова И.Н. О микроструктуре и синтезе прочности цементного камня с добавками ГСК // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2003. № 8. С. 37–42.
2. Вернигорова В.Н. Закономерности структурообразования известковых композиций с применением наполнителей на основе гидросиликатов кальция / В.Н. Вернигорова, В.И. Логанина, Л.В. Макарова и др. // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2010. № 11. С. 26–31.
3. Доржиева Е.В., Гончикова Е.В., Арихчевеева Н.В. Исследования влияния золь-гель процессов на свойства цементного камня // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2011, Том 3, № 6. С. 66–73. URL: http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_6_2011.pdf (дата обращения: 5.06.2013).
4. Береговой В.А., Королев Е.В., Баженов Ю.М. Эффективные теплоизоляционные пенокерамобетоны. М.: Изд-во МГСУ. 2011. 262 с.
5. Великанова Э.Ю., Горащенко Н.Г., Жигалина В.Г. Наностеклокерамические материалы на основе стекол типа эвлитина с содержанием оксида фосфора // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2011. Том 3, № 2. С. 49–54. URL: http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_2_2011.pdf (дата обращения: 5.06.2013).
6. Королев Е.В., Гришина А.Н. Выбор технологии радиационно-защитных материалов на основе силикатов и гидросиликатов тяжёлых металлов // Научно-практический интернет-журнал «Наука. Строительство. Образование». 2011. № 2. URL <http://www.nso-journal.ru>
7. Логанина В.И., Макарова Л.В. Штукатурные составы для реставрационных работ с применением окрашенных наполнителей // Региональная архитектура и строительство. 2009. № 1. С. 38–40.
8. Логанина В.И. Модель влияния технологических факторов на свойства сухих строительных смесей / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, Е.И. Куимова и др. // Вестник ВГА-СУ. Серия «Строительство и архитектура». 2012. № 26. С. 102–107.
9. Вернигорова В.Н. Об электроотрицательности и химической природе наноразмерных гидросиликатов кальция / В.Н. Вернигорова, Д.С. Саденко, Д.С. Костин и др. // Региональная архитектура и строительство. 2009. № 2. С. 48–51.
10. Вернигорова В.Н. Физико-химические основы образования модифицированных гидросиликатов кальция в композиционных материалах на основе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Пенза: Изд-во ПГУАС. 2001. 391 с.
11. Гришина А.Н., Королев Е.В. Синтез и исследование стабильности золя кремниевой кислоты в среде, содержащей наночастицы // Тезисы второй конференции стран СНГ «Золь-гель 2012». Севастополь. 2012. С. 28.
12. Королев Е.В., Гришина А.Н. Синтез и исследование наноразмерной добавки для повышения устойчивости пен на синтетических пенообразователях для пенобетонов // Строительные материалы. 2013. № 2. С. 30–33.
13. Шаляпина А.Я. Синтез и исследование свойств наночастиц на основе оксида цинка / А.Я. Шаляпина, Э.М. Хохлов, Л.А. Полякова и др. // Вестник МиТХТ. 2011. Т.6. № 6. С. 102–104.

References:

1. *Makridin N.I., Vernigorova V.N., Maksimova I.N.* On the microstructure and synthesis of strength of the cement stone with GSC // News of Higher Educational Institutions. Construction. 2003. № 8. P. 37–42.
2. Regularities in structure formation of lime-based compositions filled with calcium hydrosilicates / V.N. Vernigorova, V.I. Loganina, L.V. Makarova et al. // News of Higher Educational Institutions. Construction. 2010. № 11. P. 26–31.
3. *Dorjieva E.V., Gonchikova E.V., Arhincheeva N.V.* The influence of sol-gel process on the properties of hardened cement paste. Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal. Moscow. CNT «NanoStroitelstvo». 2011, Vol. 3, no. 6, pp. 66–73. Available at: http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_6_2011.pdf (Accessed 5 June 2013). (In Russian).
4. *Beregovoj V.A., Korolev E.V., Bazhenov Yu.M.* Efficient foam-ceramic concretes for heat insulation. Moscow.: MGSU. 2011. 262 p.
5. *Velikanova E.Y., Gorashenko N.G., Zhigalina V.G.* Nanoglassceramic materials on the basis of eulytite type glasses containing pentoxide. Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal. Moscow. CNT «NanoStroitelstvo». 2011, Vol. 3, no. 2, pp. 49–54. Available at: http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_2_2011.pdf (Accessed 5 June 2013). (In Russian).
6. *Korolev E.V., Grishina A.N.* Selection of the technology of radiation-protective materials based on hydrosilicates of heavy metals // Scientific online journal «Nauka, stroitel'stvo, obrazovanie». 2011. № 2. URL <http://www.nso-journal.ru>
7. *Loganina V.I., Makarova L.V.* Plasters with color fillers for reconstruction work // Regional Architecture and Construction. 2009. № 1. P. 38–40.
8. *Loganina V.I.* Model of technology factors influence on properties of dry building mixes / V.I. Loganina, L.V. Makarova, E.I. Kuimova et al. // Bulletin of Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Civil Engineering and Architecture. 2012. № 26. P. 102–107.
9. On electronegativity and chemical nature of nanoscale calcium hydrosilicates / V.N. Vernigorova, D.S. Sadenko, D.S. Kostin et al. // Regional Architecture and Construction. 2009. № 2. P. 48–51.
10. *Vernigorova V.N.* Physical chemistry of formation of modified calcium hydrosilicates in CaO–SiO₂–H₂O composites. Penza: PGUAS. 2001. 391 p.
11. *Grishina A.N., Korolev E.V.* Synthesis and exploration of stability of silica sol with nanoparticles // Proc. of 2nd Conf. «Sol-Gel 2012». Sevastopol. 2012. P. 28.
12. *Korolev E.V., Grishina A.N.* Development and research of a nanodimensional stabilizer additive for foams based on synthetic foamers for foam concretes // Construction materials. 2013. № 2. PP. 30–33.
13. *Shalyapina A.Ya.* Synthesis and investigation of zinc oxide nanoparticles / A.Ya. Shalyapina, E.M. Hohlov, L.A. Polyakova et al. // Fine Chemical Technologies. 2011. Vol. 6. № 6. P. 102–104.