高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

碳纳米管-碳酸钙共包覆超疏水镁钙砂的制备及抗水化性能

王　鑫[1,2], 张　令[1], 张海军[1], 王军凯[2]
(1. 武汉科技大学先进耐火材料全国重点实验室, 武汉 430081;
2. 河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454003)

摘要　MgO-CaO耐火材料因具有高的耐火度、优异的抗渣侵蚀性、良好的热力学稳定性及净化钢水能力, 被广泛用于连铸中间包等炉衬中, 然而该材料极易潮解水化的特性严重限制了其应用. 为提升镁钙材料的抗水化性能, 本文以大豆油为碳源, 以Co为催化剂, 采用催化化学气相沉积法一步合成了碳纳米管(CNTs)与碳酸钙($CaCO_3$)共包覆的超疏水镁钙砂. 考察了反应温度、催化剂用量及保温时间对改性镁钙砂结构与抗水化性能的影响. 结果表明, 制备CNTs-$CaCO_3$共包覆超疏水镁钙砂的最佳条件为700 ℃、2.0%(与镁钙砂的质量比)Co催化剂并保温1 h. 所得改性镁钙砂的水接触角高达155 °, 在70 ℃, 85% 相对湿度下水化24 h后的增重仅为0.73%(质量分数), 抗水化性能比未改性镁钙砂提升了9.47倍, 比$CaCO_3$包覆镁钙砂提升了2.01倍. 疏水的CNT层与$CaCO_3$保护壳的协同作用有效抑制了水的渗透与水化反应. 研究结果为MgO-CaO材料抗水化性能的提高提供了一种简便的方法.

关键词　镁钙砂; 抗水化; 碳纳米管-碳酸钙共包覆; Co催化剂
中图分类号　O611.6　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20250216

Preparation and Hydration Resistance of Carbon Nanotubes-$CaCO_3$ co-Coated Superhydrophobic MgO-CaO Grains

WANG Xin[1,2], ZHANG Ling[1], ZHANG Haijun[1*], WANG Junkai[2]
(*1. State Key Laboratory of Advance Refractories, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan* 430081, *China*;
2. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, *China*)

Abstract　Magnesia-calcia(MgO-CaO) refractories are widely used in tundish linings and continuous casting furnaces owing to their high melting point, thermal stability, resistance to slag corrosion, and effectiveness in purifying molten steel. However, their susceptibility to hydration in humid environments severely limits their practical applications. To enhance the hydration resistance of MgO-CaO materials, this study presents a novel one-step catalytic chemical vapor deposition method using soybean oil as a carbon source and cobalt(Co) as a catalyst to synthesize carbon nanotubes(CNTs) and calcium carbonate($CaCO_3$) co-coated superhydrophobic MgO-CaO grains. The effects of pyrolysis temperature, holding time and catalyst loading on the microstructure and hydration resistance of the modified MgO-CaO grains were systematically investigated. The results indicate that the optimal synthesis conditions for the CNTs-$CaCO_3$ co-coated superhydrophobic MgO-CaO grains are as follows: reaction temperature of 700 ℃, 2.0% (mass ratio of the supported catalyst to MgO-CaO grains) Co catalyst loading, and holding time of 1 h. Under these conditions, the modified aggregates exhibited a water contact angle of 155°, and a minimal hydration-induced weight

收稿日期: 2025-08-01. 网络首发日期: 2025-09-18.
联系人简介: 张海军, 男, 博士, 教授, 主要从事纳米颗粒催化剂、耐火材料及高性能多级孔陶瓷方面的研究.
E-mail: zhanghaijun@wust.edu.cn
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: U23A20559, 52272021, 52102017, 52232002)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.U23A20559, 52272021, 52102017, 52232002).

gain of only 0.73% (mass fraction) after exposure at 70 ℃ and 85% relative humidity for 24 h, the hydration resistance has been improved by 9.47 times compared to unmodified MgO-CaO grains, and 2.01 times to $CaCO_3$ coated MgO-CaO grains. The synergistic protective effects of the hydrophobic CNT layer and the $CaCO_3$ shell effectively hindered moisture ingress and subsequent hydration reactions. This study provides an facile and efficient approach for enhancing the hydration resistance of MgO-CaO refractories.

Keywords MgO-CaO grain; Hydration resistance; Carbon nanotubes-$CaCO_3$ co-coating; Cobalt catalyst

MgO-CaO耐火材料因具有高的耐火度、优异的钢水净化能力、良好的抗渣侵蚀性能和抗热震稳定性能，在钢铁冶金等领域获得了广泛应用. 然而，该材料中的游离CaO对水高度敏感，在潮湿空气或液态水中极易发生水化反应生成$Ca(OH)_2$[1,2]，导致材料体积膨胀、粉化及性能劣化，严重制约其生产、储存与使用. 因此，提升MgO-CaO耐火材料在高湿度甚至液态水环境中的抗水化性能与结构稳定性成为亟待解决的难题.

为克服CaO易水化的缺陷，研究者提出了多种抗水化策略，如高温煅烧法[3]和添加剂改性法[4~6]等，但这些方法通常伴随能耗高和材料性能下降等问题. 相比之下，表面改性法[7]因工艺简便、能耗低且效果显著而备受关注. 例如，Chen等[8]通过在CaO表面构建无机$CaCO_3$涂层或有机包覆层阻隔水分子渗透，有效提高了CaO的抗水化性能. 然而，致密的$CaCO_3$包覆层[9]仍存在如下局限：(1) $CaCO_3$自身的亲水性削弱了其阻水效果；(2) 复杂的制备工艺增加了产品的应用难度. 近年来，仿生超疏水涂层引起了研究人员的广泛关注[10,11]. 研究表明，微纳分级粗糙结构可大幅降低固-液接触面积，并且通过低表面能物质[12]的改性，可以在材料表面构筑超疏水涂层[13]. 其中，碳纳米管(CNTs)[14~16]因其优异的疏水特性及结构可调控性，成为制备超疏水涂层的理想材料.

植物油(如大豆油等[17])是一类廉价、可再生的碳源，通常由碳、氢及氧元素组成[18]. 其在热解过程中可释放出CH_4、C_2H_4、CO、CO_2和H_2O等气态产物[19,20]，这些产物中的CO_2和H_2O可与CaO反应，在后者表面原位生成致密的$CaCO_3$包覆层，形成初级水化屏障；同时，在适宜的金属催化剂(如Ni[21~23])作用下，含碳气体(CH_4与C_2H_4[24]等)可进一步在材料表面原位催化生成CNTs，构建具有微纳米复合结构的碳包覆层，进一步提升材料的疏水性能.

本文以大豆油为碳源，采用催化化学气相沉积法，一步制备了CNTs-$CaCO_3$共包覆的超疏水镁钙砂. 考察了温度、催化剂用量及保温时间对催化热解大豆油改性镁钙砂的影响，并研究了改性镁钙砂的抗水化性能. 结果表明，所制备的改性材料不仅具有优异的抗气态水水化性能，而且还具有出色的抗液态水水化性能，研究结果为CaO基材料的抗水化改性提供了新途径.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

粒径小于1 mm的死烧镁钙砂(MC)，大连奥镁有限公司，其化学组成为MgO 39.42%(质量分数)，CaO 51.86%，SiO_2 1.11%，Al_2O_3 0.22%，Fe_2O_3 0.17%，K_2O 0.21%和Na_2O 0.011%. X射线衍射(XRD)结果[图1(A)]表明，死烧镁钙砂主要由MgO相(ICDD 01-071-9574)和CaO相(ICDD 00-001-1160)组成. 扫描电子显微镜(SEM)照片[图1(B)]显示，死烧镁钙砂晶粒边界清晰且表面光滑. 水接触角(WCA)测试结果[图1(C)]表明，死烧镁钙砂的水接触角接近0°，具有亲水特性. 六水合硝酸钴[$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$，分析纯]，国药集团化学试剂有限公司；乙醇(C_2H_6O，G. R. 级)，上海沪试实验室器材股份有限公司；聚乙烯(PE)粉(质量分数≥97.0%，平均粒径小于0.075 mm)，泰塑(厦门)化工有限公司；二氧化碳(CO_2，体积分数>99.999%)和氩气(Ar，体积分数>99.999%). 以商用大豆油作为碳源，其元素组成为C 77.37%(质量分数)，H 11.70%和O 10.93%.

X'Pert Pro型X射线衍射仪，Cu *Kα*射线，荷兰帕纳科公司；Unicube型元素分析仪，德国Elementar公司；Nova400 Nano型场发射扫描电子显微镜(FESEM)，工作电压15 kV，荷兰皇家飞利浦公司；JEM-2100UHR-STEM型透射电子显微镜(TEM)和JEM-2100UHR-STEM型高分辨率透射电子显微镜

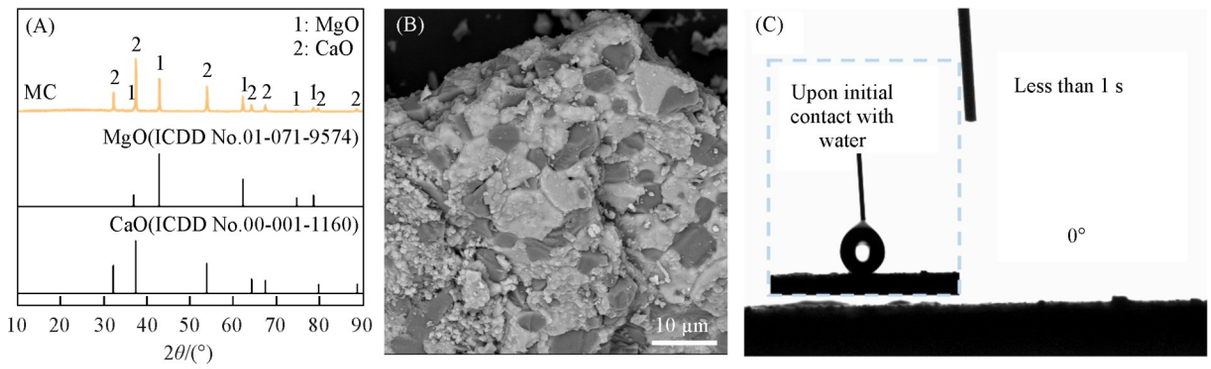
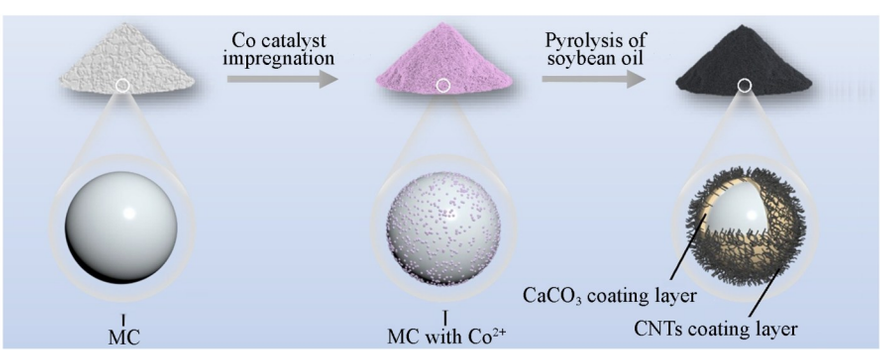


Fig. 1　XRD pattern(A), SEM image(B) and water contact angles(C) of raw MgO-CaO grains(MC)

(HRTEM)，工作电压200 kV，日本电子株式会社；inVia Qontor型激光共聚焦显微拉曼光谱仪，λ=532 nm，英国雷尼绍公司；Thermo Scientific K-Alpha型X射线光电子能谱仪(XPS)，使用284.8 eV处的C_{1s}峰进行能量校正，美国赛默飞世尔科技公司；配备SCA20软件的OCA15EC型润湿角测量分析仪，德国Data-Physics公司.

1.2　实验过程

首先，将一定质量的硝酸钴溶解于乙醇中，配制成催化剂前驱体溶液；然后，将MC完全浸渍于催化剂前驱体溶液中4 h，随后在80 ℃真空干燥箱中干燥12 h. 配制了不同浓度(采用等体积浸渍，控制Co与MC的质量比为0，0.5%，1.0%，1.5%，2.0%，2.5%及3.0%)的催化剂前驱体溶液进行对比实验. 将干燥后的负载有催化剂的镁钙砂与商用大豆油按质量比2∶1分别置于瓷舟中，平行放置于管式炉恒温区. 在氩气保护下，以5 ℃/min的升温速率从室温升至目标温度(500~1000 ℃)，保温0.5~2.0 h. 之后自然冷却至室温，获得CNTs-$CaCO_3$共包覆镁钙砂. CNTs-$CaCO_3$共包覆镁钙砂的制备流程见Scheme 1.



Scheme 1　Schematic diagram of the preparation process of CNTs-$CaCO_3$ co-coated MgO-CaO grains

以2.0%(与MC的质量比)Co为催化剂、PE粉为碳源，在Ar气氛中于700 ℃热处理1 h，在镁钙砂表面形成CNTs单包覆层，得到CNTs包覆镁钙砂；以2.0% Co为催化剂，通入CO_2气体于700 ℃反应1 h，在镁钙砂表面形成$CaCO_3$单包覆层，得到$CaCO_3$包覆镁钙砂. 改性样品的增重按下式计算：

$$\Delta m = (m_2 - m_1)/m_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中：Δm(%)为增重百分比；m_1(g)为Co金属和镁钙砂的初始质量；m_2(g)为包覆后产物的质量.

根据ASTM C492的标准测试方法，对改性后的镁钙砂的抗水蒸气水化性能进行了评估. 测试前，先将样品在110 ℃下烘干，然后放入相对湿度(RH，%)为(85±10)%的恒温恒湿箱内水化24 h(温度分别为30，50，70及80 ℃). 之后取出样品并在110 ℃下重新干燥2 h，以去除物理吸附水. 采用下式计算水化增重($\Delta m'$，%)：

$$\Delta m' = (m_4 - m_3)/m_3 \times 100\% \quad (2)$$

式中：m_3和m_4分别为水化前后改性镁砂钙样品的质量(g).

将1.00 g改性镁钙砂置于200 mL液态水中，在室温下连续24 h监测溶液的pH值，通过pH值的变化情况评估改性镁钙砂的抗液态水水化性能．pH值增长率(ΔpH，h^{-1})用下式计算：

$$\Delta pH = (pH_1 - pH_0)/t \quad (3)$$

式中：pH_0和pH_1分别为水化前后的pH值；t(h)为水化时间．

2 结果与讨论

2.1 热解温度对CNTs-$CaCO_3$共包覆镁钙砂的影响

首先，在不同热解温度(500，600，700，800，900和1000 ℃)下，以Co为催化剂，通过热解大豆油制备了CNTs-$CaCO_3$共包覆镁钙砂，并对改性后的产物进行表征．SEM照片[图2(A)]表明，500 ℃时，产物表面未观察到CNTs；当温度升高至600 ℃时，镁钙砂表面出现少量较短的CNTs；继续升高温度至

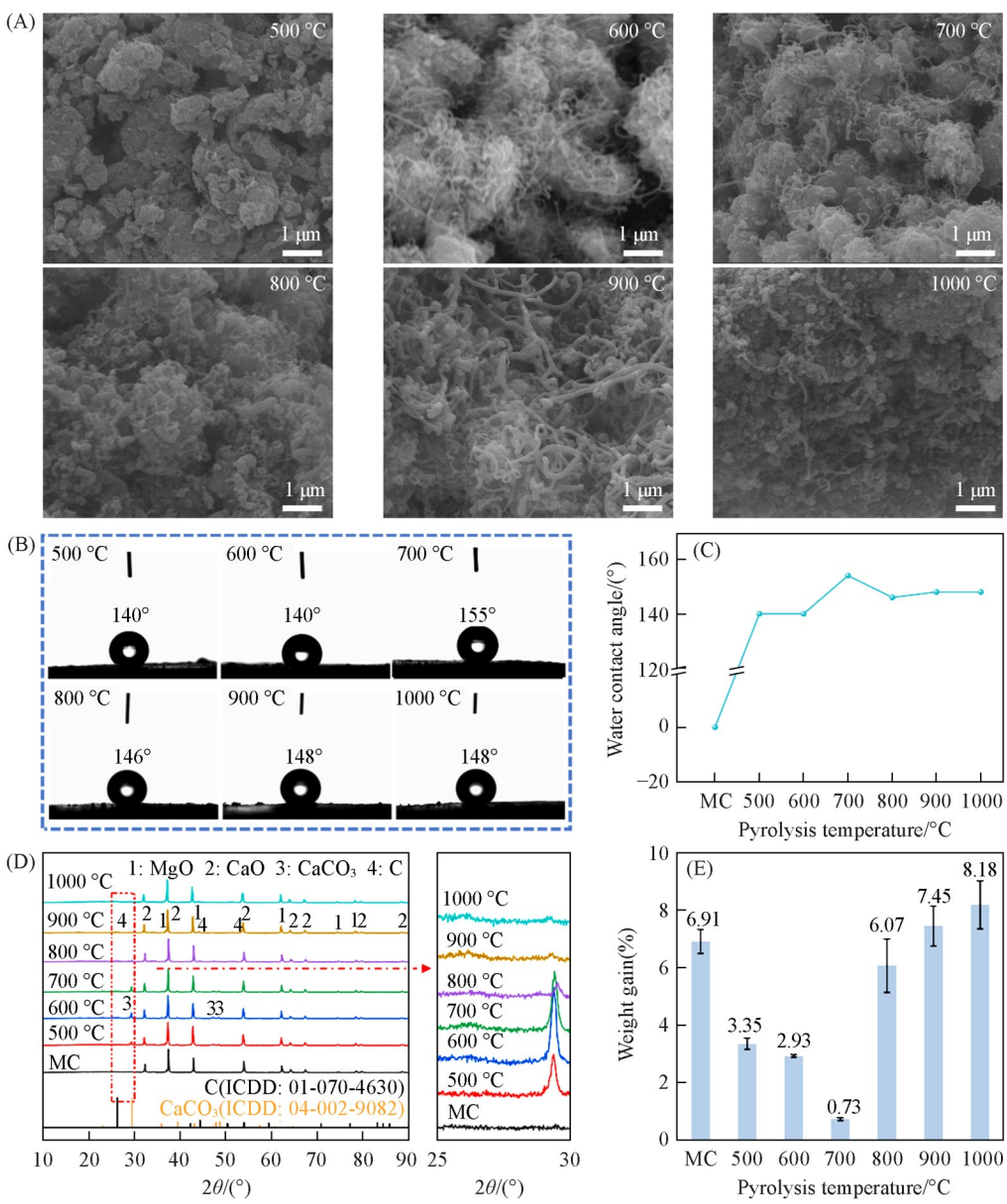


Fig. 2 Characterisation of modified MgO-CaO grains prepared at different temperatures with 2.0% (mass ratio to MgO-CaO grains) Co catalyst

(A) SEM images; (B) water contact angles(WCA); (C) WCA-temperature plot; (D) XRD patterns; (E) relative hydration weight gains at 70 ℃/85% RH/24 h.

700~1000 ℃，CNTs的数量增多且显著增长，表明较高温度有利于CNTs的生长．图2(B，C)为样品的水接触角测试结果．热处理后样品均由亲水性转变为疏水性，其中700 ℃下处理的样品表现出最强的疏水性能，接触角达到155°，呈现出超疏水特性．图2(D)为样品的XRD谱图．从中可以看出，在500~700 ℃的热解条件下，产物中的主要物相为MgO，CaO和$CaCO_3$；而当温度升高至800~1000 ℃时，$CaCO_3$逐渐分解，其衍射峰强度降低．此外，从600 ℃起，样品中开始出现石墨(ICDD 01-070-4630)的(002)晶面衍射峰，表明石墨化碳的生成，这与SEM照片结果相一致．图2(E)为样品的水化增重结果．从中可以看出，随着热解温度从500 ℃升高至700 ℃，试样的水化增重显著下降(由3.35%降至最低的0.73%)，说明其抗水化性能显著提高；然而当温度进一步升高至800~1000 ℃时，试样的水化增重反而上升至6.07%~8.18%，分析原因可能是由$CaCO_3$分解造成的．总之，实验条件下，600~1000 ℃为Co催化生长CNTs的有效温区，500~700 ℃下可以实现$CaCO_3$的有效包覆；且700 ℃时所得样品的水化增重最低；因此确定700 ℃为Co催化热解大豆油制备CNTs-$CaCO_3$共包覆镁钙砂的最佳温度．

2.2 催化剂用量对CNTs-$CaCO_3$共包覆镁钙砂的影响

在700 ℃保温1 h的条件下，研究了不同Co催化剂用量(Co与MC的质量比0.5%，1.0%，1.5%，2.0%，2.5%和3.0%)对催化热解大豆油改性镁钙砂的影响．改性后的镁钙砂表征与测试结果见图3．SEM照片[图3(A)]显示，当Co催化剂的添加量为镁钙砂质量的0.5%时，产物中出现少量CNTs；随着Co催化剂用量增加至1.0%~2.0%，CNTs的数量明显增多；当Co催化剂用量继续增加至2.5%~3.0%时，CNTs的数量有所减少，这可能是由于Co含量过多导致Co金属纳米颗粒团聚，降低了催化活性，说明合适的Co用量更有利于CNTs的生长．图3(B)和(C)为样品的水接触角测试结果，从中可以看出，随着Co催化剂用量由0增加至2.0%，试样的水接触角逐渐增大，从140°增大至155°；当Co催化剂用量继续增加至2.5%~3.0%时，接触角略有下降(由154°降至149°)．其中，Co催化剂用量在1.5%~2.5%间的样品表现出超疏水性．图3(D)为不同Co催化剂用量样品的XRD谱图．所有样品的主要物相均为MgO，CaO和$CaCO_3$．此外，在26.2°处均出现了石墨(002)晶面衍射峰，说明产物中生成了CNTs，这与SEM结果一致．图3(E)为样品的水化增重测量结果，从中可以看出，随着Co催化剂用量从0增加至2.0%，试样的水化增重由5.57%显著降低至0.73%；当Co催化剂用量进一步提高至2.5%~3.0%时，试样的水化增重反而上升，由2.34%增加至2.53%．其中，Co催化剂用量为2.0%的样品表现出最佳的抗水化性能(0.73%)，其抗水化性能比原始镁钙砂提升了9.47倍．综上所述，当Co用量为2.0%(最佳用量)时，合适的催化剂用量显著促进了CNTs的生成，使试样的水接触角达到最大155 °，从而减少了水的渗透，减缓了水化反应，增强了其在湿润环境中的抗水化性能．

2.3 保温时间对CNTs-$CaCO_3$共包覆镁钙砂的影响

在Co催化剂用量为2.0%，热解温度为700 ℃的条件下，研究了保温时间(0.5，1.0，1.5和2.0 h)对催化热解大豆油改性镁钙砂的影响．由图4(A)可以看出，不同保温时间下样品的表面均有CNTs的生成，且CNTs的平均直径随保温时间的延长而逐渐增大，平均直径由52.7 nm增加至106.3 nm[0.5 h时为(52.7±12.8) nm，1.0 h时为(66.0±16.5) nm，1.5 h时为(83.8±30.9) nm，2.0 h时为(106.3±40.1) nm]．采用拉曼光谱对样品进行了表征，试样的I_G/I_D比值见图4(B)，从中可以看出，CNTs的结晶度在保温1.0 h时达到最大(I_G/I_D=1.36)．由图4(C)和(D)可以看出，保温1.0~1.5 h的样品均表现出超疏水特性．图4(E)的XRD谱图表明，所有样品的主要晶相均为CaO、MgO和$CaCO_3$，热处理时间变化对物相构成无显著影响．图4(F)为水化增重结果，从中可以看出，保温1.0 h所得样品的抗水化性能(水化增重为0.73%)最佳．总之，实验条件下，保温1.0 h时，所生成的CNTs结晶度较高，而且短而密的CNTs更容易形成致密的微纳米疏水包覆层，提高了材料的超疏水性，减少了液态水的渗透，从而增强了镁钙砂的抗气态水水化能力．

采用XPS对最佳条件(700 ℃，20% Co催化剂及保温1 h)下制备的CNTs-$CaCO_3$共包覆镁钙砂进行了表征(图5)．779 eV处的Co_{2p}峰是Co单质的特征峰，表明Co^{2+}离子在热解过程中被还原为Co单质[25]．781.9和796.4 eV处的峰归属于$Co_{2p_{3/2}}$和$Co_{2p_{1/2}}$，说明有Co^{2+}离子存在．因此，含2.0% Co的镁钙砂中Co

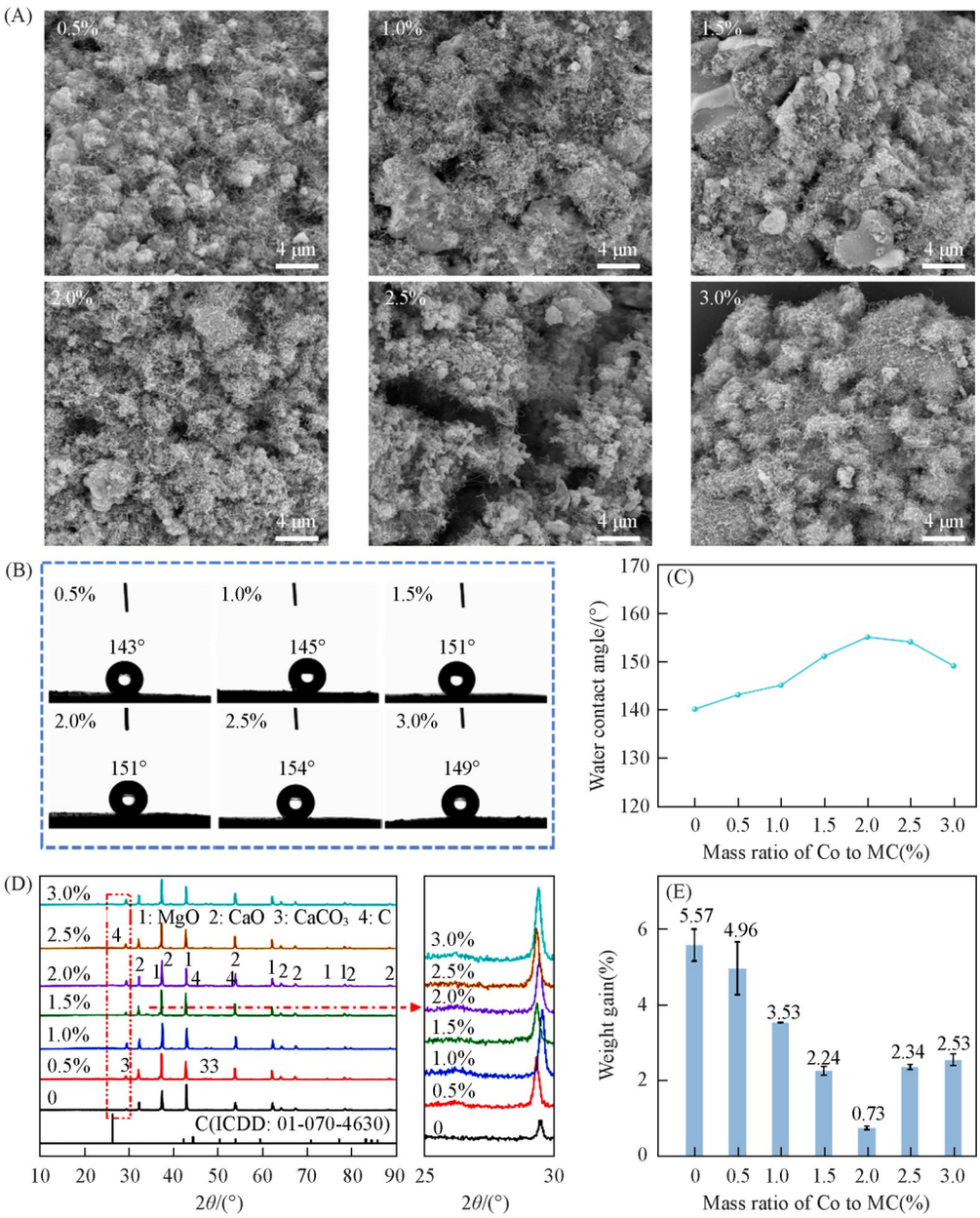


Fig. 3 Characterisation of modified MgO-CaO grains prepared at 700 ℃ for 1 h with varying Co catalyst loadings

(A) SEM images; (B) water contact angles; (C) WCA-Co loading plot; (D) XRD patterns; (E) relative hydration weight gains at 70 ℃/85% RH/24 h.

元素的主要存在形式为单质Co和Co^{2+}离子. Co金属相对活泼，在空气中易被氧化[26]，部分Co^{2+}离子的生成可能是由于改性后的样品在空气中存放时被氧化导致的. 采用透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对最佳条件下制备的CNTs-$CaCO_3$共包覆镁钙砂进行了表征(图6). TEM照片表明，产物中存在着大量缠绕分布的CNTs[图6(A)]，CNT的外径约为23~26 nm，内径约为6~10 nm[图6(B)]；HRTEM照片[图6(B)插图]表明CNT壁的层间距为0.34 nm，与石墨的(002)晶面间距一致，进一步证实了CNTs的生成. 此外，还统计了TEM照片[图6(A)]中Co纳米颗粒的尺寸(共计20个)，其最大粒径为41.63 nm，最小粒径为10.09 nm，平均粒径为20.53 nm.

CNTs的形成过程兼具大豆油热解与Co催化两方面的共同作用. 首先，大豆油在高温下热解，提供了丰富的碳源气体(如CO，CH_4和C_2H_4等)；同时Co在还原性气氛条件下被部分还原为单质Co纳米颗粒，作为活性中心位点促进了C—H键的断裂及碳的溶解与析出[27,28]，最终导致了CNTs的定向生

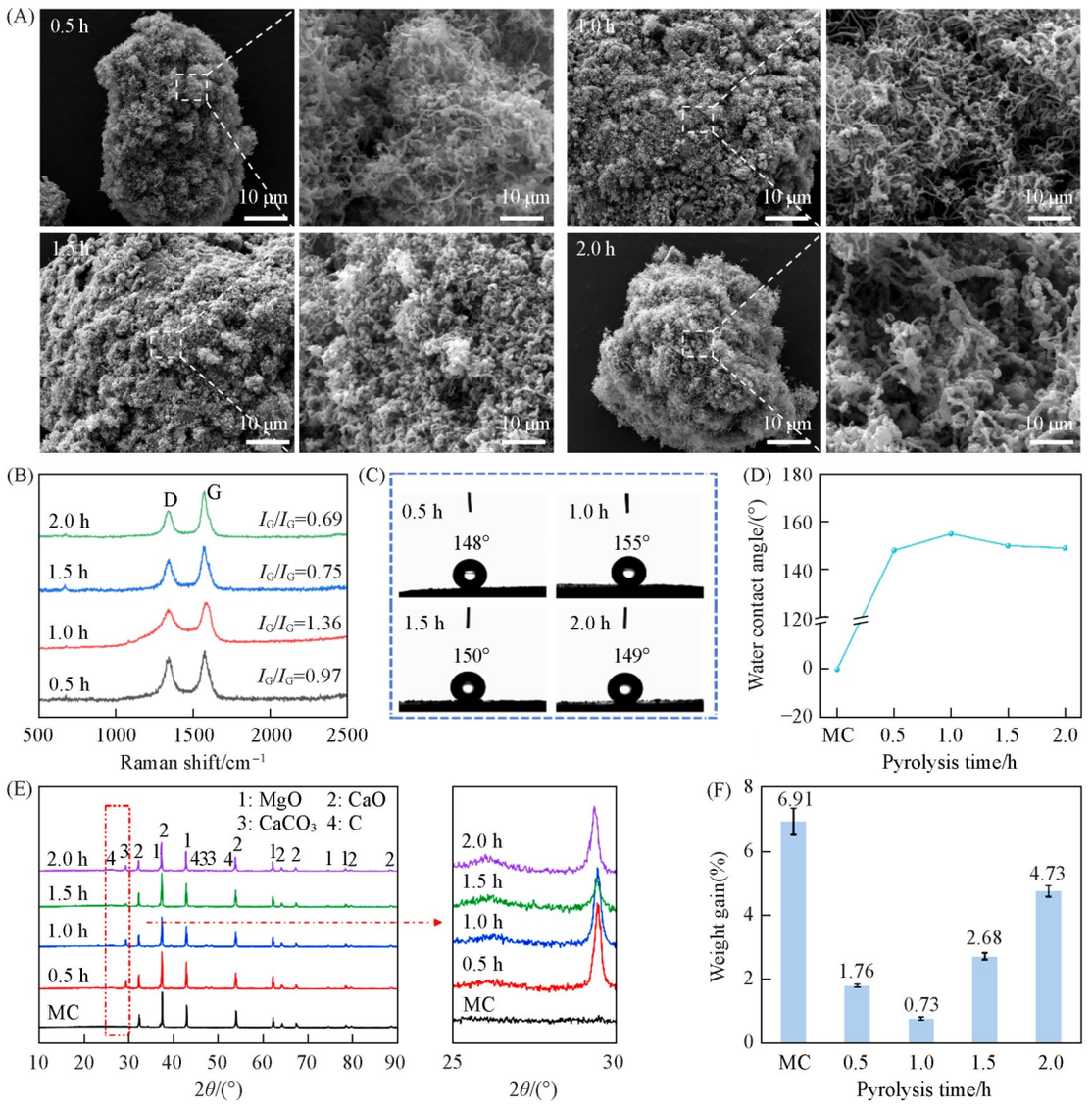


Fig. 4 Characterisation of modified MgO-CaO grains prepared with varying dwell time and 2. 0% Co catalyst

(A) SEM images; (B) Raman spectra; (C) water contact angles; (D) WCA-pyrolysis time plot; (E) XRD patterns; (F) relative hydration weight gains at 70 ℃/85% RH/24 h.

长. 因此, CNTs的生成依赖于大豆油热解提供的碳源, 同时也必须有Co催化作用的协同配合.

由于2. 0% Co催化剂成本仍较高, 本文以价格相对低廉的Fe、Ni双金属合金颗粒为催化剂, 开展了初步探索. 在700 ℃热解温度下, 采用1. 0%(与MC的质量比)不同摩尔比(10∶0, 9∶1, 8∶2, 6∶4, 5∶5, 4∶6, 2∶8及0∶10)的Fe/Ni双金属合金为催化剂, 制备了CNTs-$CaCO_3$共包覆镁钙砂. 结果表明, 当催化剂中Fe/Ni摩尔比为8∶2时, 改性后镁钙砂的水化增重最低, 为1. 85%, 改性镁钙砂也具有优异的抗水化性能, 这可望降低催化工艺的成本, 促进其规模化应用.

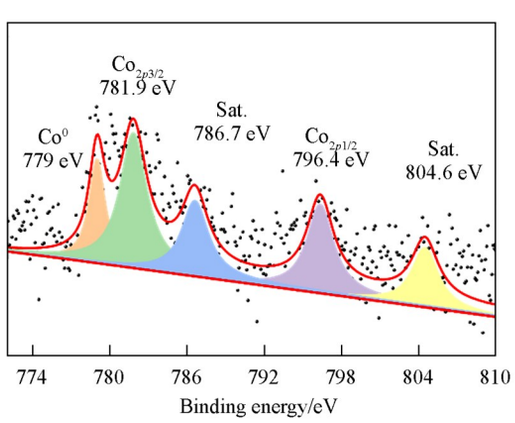


Fig. 5 XPS spectra of Co_{2p} of the modified MgO-CaO grains obtained by catalytic pyrolysis of soybean oil using 2. 0% Co at 700 ℃ for 1 h

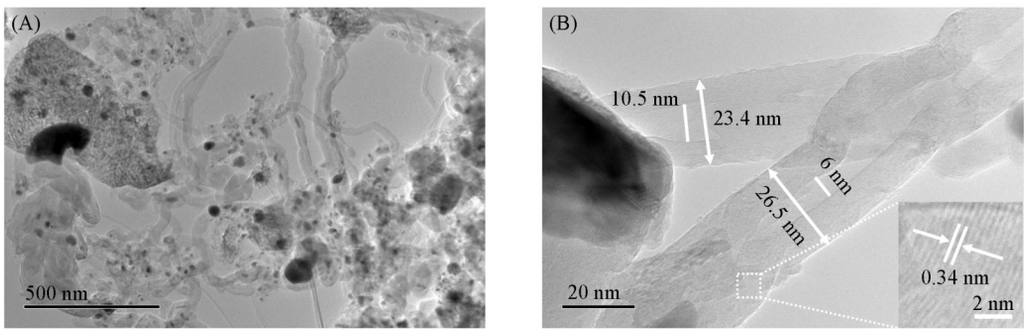


Fig. 6　TEM(A, B) and HRTEM (inset in B) images of CNTs-$CaCO_3$ co-coated MgO-CaO grains

2.4　CNTs-$CaCO_3$共包覆镁钙砂的抗水化性能及抗水化机理

图7(A)为未改性镁钙砂(MC)及最佳条件下制备的CNTs-$CaCO_3$共包覆试样在不同温度下(85%RH, 24 h)的抗气态水水化结果. 从中可以看出, 未改性和改性镁钙砂的水化增重均随着温度的升高而增加. 在不同温度下, CNTs-$CaCO_3$共包覆镁钙砂的水化增重均显著低于未改性镁钙砂. 在80 ℃的高温条件下, 改性试样的水化增重仅为未改性试样的21.1%. 该结果表明CNTs-$CaCO_3$共包覆层能有效抑制镁钙砂在不同温度的气态水环境中的水化反应.

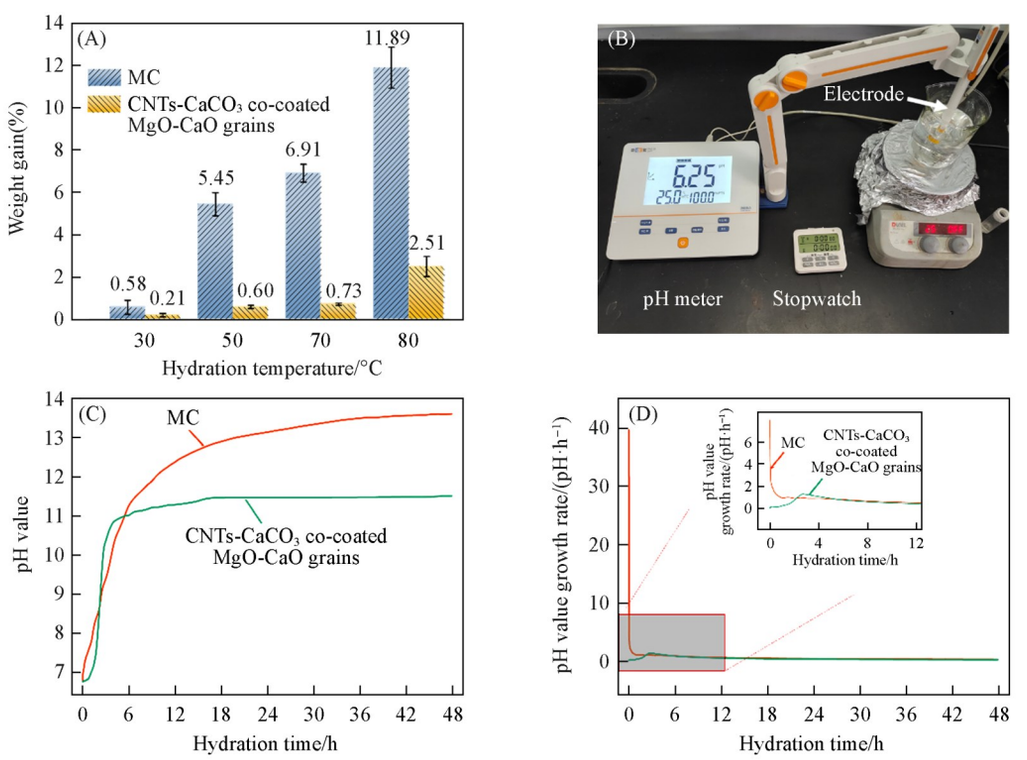


Fig. 7　Relative hydration weight gains of MC and CNTs-$CaCO_3$ co-coated MgO-CaO grains at different hydration temperatures(A), photograph of the liquid water hydration experimental apparatus(B), and pH value as a function of time(C) and pH growth rate(D) of MC and CNTs-$CaCO_3$ co-coated MgO-CaO grain suspensions

CaO与水反应生成$Ca(OH)_2$会提高溶液的pH值, 因此可通过监测溶液pH值的变化来表征CaO的水化动力学行为[图7(B)]. 图7(C)为未改性镁钙砂及最佳条件下制备的CNTs-$CaCO_3$共包覆试样的液态水水化结果. 从中可以看出, CNTs-$CaCO_3$共包覆镁钙砂的pH值显著低于未改性镁钙砂, 24 h水化后改性样品的pH值为11.5, 而未改性样品则为13.6. 图7(D)展示了未改性及改性镁钙砂的pH值增长速率随时间的变化. 从中可以看出, 改性样品的最大pH值增长速率仅为1.3 h^{-1}, 而未改性样品高达

39.6 h^{-1}，改性样品比未改性样品下降了96.7%. 这充分说明CNTs-$CaCO_3$共包覆也显著延缓了镁钙砂在液态水中的水化过程.

为明确CNTs与$CaCO_3$对镁钙砂抗水化性能的单独作用，分别以PE粉和CO_2为碳源，制备了CNTs单包覆和$CaCO_3$单包覆的镁钙砂，并测试其抗水化性能. 试样的SEM照片[图8(A)和(B)]表明，其表面分别形成了独立的CNTs层或$CaCO_3$层. XRD谱图[图8(C)]中的石墨衍射峰和$CaCO_3$的特征峰进一步证实CNTs单包覆和$CaCO_3$单包覆镁钙砂的成功制备. 在70 ℃及85%RH的条件下，水化24 h后样品的增重结果[图8(D)]显示，CNTs包覆镁钙砂样品的水化增重为6.09%，与未改性样品(6.91%)相比仅有轻微的下降，表明单纯的均匀致密CNTs包覆层的抗气态水水化能力有限. 相比之下，$CaCO_3$包覆样品的水化增重降低至1.47%，表明$CaCO_3$包覆层可有效提升镁钙砂的抗水化性能. 值得注意的是，CNTs-$CaCO_3$共包覆样品的水化增重仅为0.73%，抗水化性能提升仍可达$CaCO_3$包覆镁钙砂的2.01倍. 推测CNTs-$CaCO_3$共包覆镁钙砂同时具有优异的抗气态水及液态水水化性能的原因如图8(E)所示：致密且均匀的CNTs在镁钙砂表面形成了超疏水性包覆层，有效阻断了液态水及水汽向镁钙砂内部的渗透；同时，作为第二道屏障的$CaCO_3$外壳抑制了水蒸气向颗粒内部的扩散. CNTs与$CaCO_3$的协同作用大幅提升了镁钙砂的抗水化性能.

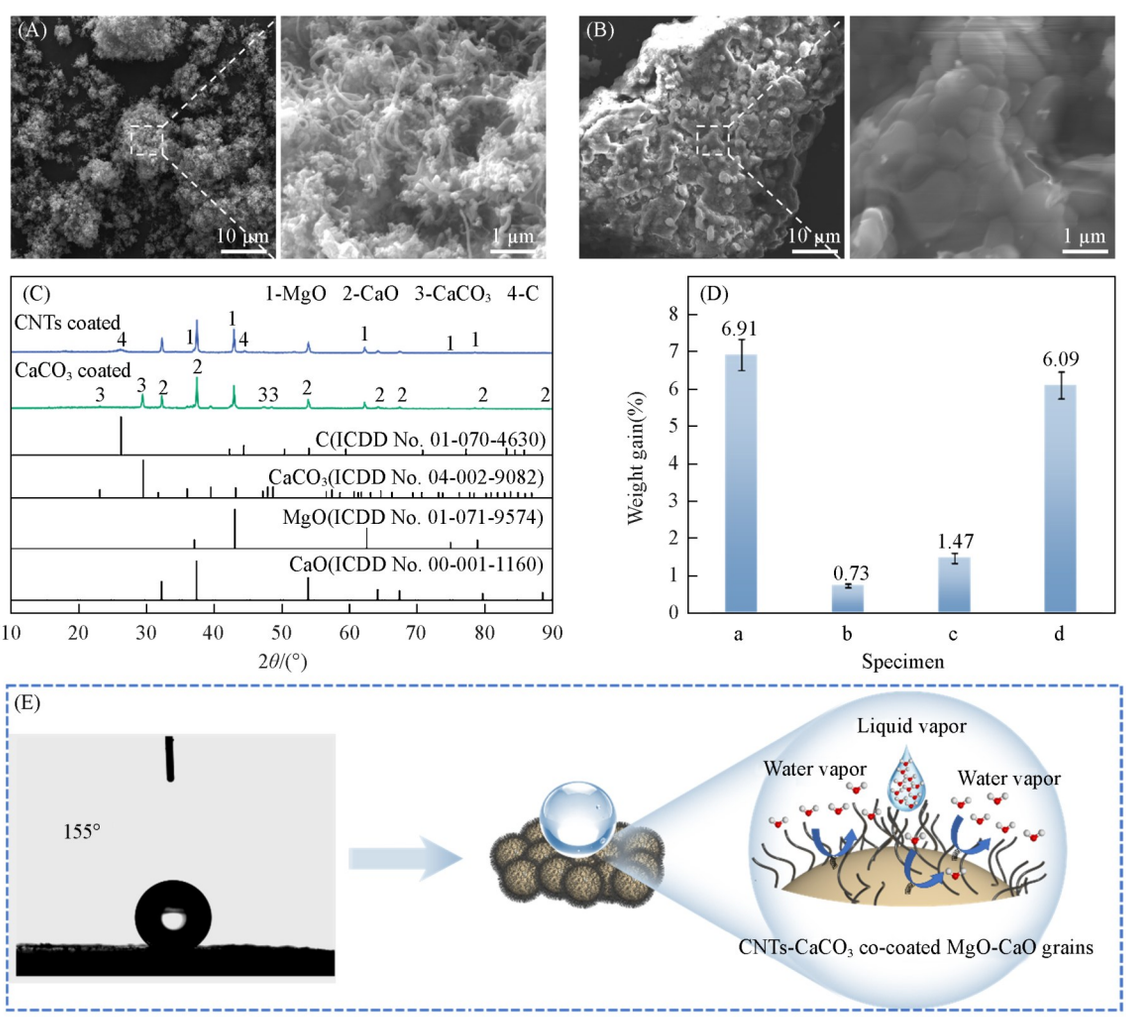


Fig. 8 SEM images of CNTs coated MgO-CaO grains(A), and $CaCO_3$ coated MgO-CaO grains(B), XRD patterns of CNTs coated MgO-CaO grains and $CaCO_3$ coated MgO-CaO grains(C), relative hydration weight gains of MC(a), CNTs-$CaCO_3$ co-coated(b), $CaCO_3$ coated(c), and CNTs coated(d) MgO-CaO grains(70 ℃/85% RH/24 h)(D) and schematic diagram of hydration resistance to liquid water and water vapor of CNTs-$CaCO_3$ co-coated MgO-CaO grains(E)

3 结　论

采用化学气相沉积法，以大豆油为碳源、Co为催化剂，制备了CNTs-$CaCO_3$共包覆的超疏水镁钙砂. 其最佳制备工艺条件为Co催化剂的用量为2.0%(Co与MC的质量比)，反应温度为700 ℃，保温时间为1 h. 该条件下制备的样品表现出优异的抗水化性能，其在70 ℃/85%相对湿度/24 h条件下的水化增重仅为0.73%，抗水化性能提升了9.47倍；改性试样的静态水接触角达到约155 °，显示出超疏水特性；在液态水中的pH值降低15.4%，且pH值增长速率下降96.7%，液态水的水化进程被显著延缓. 镁钙砂表面原位生成的超疏水性CNTs包覆层有效阻断了液态水及水汽的渗透，$CaCO_3$外壳进一步抑制了水蒸气向镁钙颗粒内部的扩散，CNTs与$CaCO_3$的协同作用使得改性镁钙砂具有优异的抗气态水和液态水的水化性能. 研究结果为CaO基材料抗水化性能的提高提供了新思路.

参　考　文　献

[1] Feng C., Wang Y., Wang L., Zhao X., Zhang W., Zhu J., Du M., *J. CO_2 Util.*, **2024**, *90*, 102996
[2] Wang J., Lyu X., Wang L., Cao X., Liu Q., Zang H., *J. Clean Prod.*, **2018**, *171*, 622—629
[3] Ghosh A., Tripathi H. S., *Ceram. Int.*, **2012**, *38*(2), 1315—1318
[4] Ghasemi-Kahrizsangi S., Dehsheikh H. G., Karamian E., Boroujerdnia M., Payandeh K., *Ceram. Int.*, **2017**, *43*(6), 5014—5019
[5] Dehsheish H. G., Karamian E., Owsalou R. G., Ghasemi-Kahrizsangi S., Vefgh N., Soheily A., *Ceram. Int.*, **2018**, *44*(13), 15880—15886
[6] Ghasemi-Kahrizsangi S., Sedeh M. B., Dehsheikh H. G., Shahraki A., Farooghi M., *Ceram. Int.*, **2016**, *42*(14), 15658—15663
[7] Liu S. K., Wei Y. W., Li B. R., Chen J. F., Li N., Wang F. Z., *Ceram. Int.*, **2021**, *47*(13), 18699—18707
[8] Chen S. J., Lu P. G., Chen G. R., Cheng J. J., *J. Am. Ceram. Soc.*, **2004**, *87*(12), 2164—2167
[9] Chen M., Wang N., Yu J., Yamaguchi A., *J. Eur .Ceram. Soc.*, **2007**, *27*(4), 1953—1959
[10] Bi Y., Han L., Zheng Y., Guan Y., Zhang H., Ge S., Wang H., Jia Q., Zhang Y., Zhang S., *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2018**, *10*(32), 27416—27423
[11] Li X., Wu W., Han L., Li Z., Wang H., Dong L., Jia Q., Huang Z., Zhang H., Zhang S., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2022**, *130*(11), 867—874
[12] Liu R., Wang J. R., Zhao S., Wang Z., *CIESC J.*, **2021**, *72*(2), 1191—201(雷然, 王嘉柔, 赵颂, 王志. 化工学报, **2021**, *72*(2), 1191—201)
[13] Darmanin T., Guittard F., *J. Mater. Chem. A.*, **2014**, *2*(39), 16319—16359
[14] Huang Z., Zheng Y., Zhang H., Li F., Zeng Y., Jia Q., Zhang J., Li J., Zhang S., *J. Mater. Sci. Technol.*, **2021**, *94*, 90—98
[15] Huang Z., Zhang J., Li S., Yuan G., Li F., Zeng Y., Han L., Jia Q., Zhang H., Zhang S., *J. Hazard. Mater.*, **2021**, *417*, 125979
[16] Li Y. G., Wang J. K., Duan H. J., Liang F., Zhang H. J., *Refractories*, **2022**, *56*(3), 197—201(李亚格, 王军凯, 段红娟, 梁峰, 张海军. 耐火材料, **2022**, *56*(3), 197—201)
[17] Aragão V. C., Maximo G. J., *Food Res. Int.*, **2024**, *177*, 113911
[18] Yu F., Gao L., Wang W., Zhang G., Ji J., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2013**, *104*, 325—329
[19] Qiao Y., Wang B., Ji Y., Xu F., Zong P., Zhang J., Tian Y., *Bioresour. Technol.*, **2019**, *278*, 287—295
[20] Wang Y., Cai Q., Yao M., Kang S., Ge Z., Li X., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, *6*(2), 2529—2534
[21] Turaeva N., Kuljanishvili I., *Carbon Trends*, **2021**, *5*, 100092
[22] Yao D., Yang H., Chen H., Williams P. T., *Appl. Catal. B:Environ.*, **2018**, *239*, 565—577
[23] Wang J. K., Deng X. G., Zhang H. J., Duan H. J., Tan C., Song J. B., Zhang S. W., *Mater. Mech. Eng.*, **2016**, *40*(8), 30—33(王军凯, 邓先功, 张海军, 段红娟, 谭操, 宋健波, 张少伟. 机械工程材料, **2016**, *40*(8), 30—33)
[24] Huang Z. X., Liang F., Wang J. K., Zhang H. J., Liu S. M., Li S. S., Zhang S. W., *J. Chinese Ceram. Soc.*, **2016**, *44*(9), 1380—1386(黄珍霞, 梁峰, 王军凯, 张海军, 刘思敏, 李赛赛, 张少伟. 硅酸盐学报, **2016**, *44*(9), 1380—1386)
[25] Feng H., Hong J., Zhang J., He P., Zhou H., Wang S., Xing H., Li R., *Mater. Horiz.*, **2024**, *11*(2), 468—479
[26] Gao Y., Han F., Li Y., Qin X., Li D., Wu Q., Lin G., Zhang X., He M., *Carbon*, **2023**, *215*, 118491
[27] Wang H., Chen Q., Tang X., Peng X., Deng H., *Diamond Relat. Mater.*, **2021**, *120*, 108657
[28] Zhao N., Wu Q., Zhang X., Yang T., Li D., Zhang X., Ma C., Liu R., Xin L., He M., *Carbon*, **2022**, *187*, 29—34

(Ed.: H, K, M)