

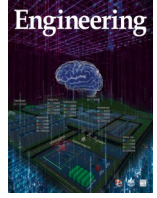


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research

Green Chemical Engineering—Article

木质素磺酸盐/二氧化硅无机颗粒体系中的原子力显微镜力学测试——从分散机理研究到产品设计

王静禹^{a,*}, 钱勇^{a,*}, 周义杰^a, 杨东杰^a, 邱学青^{a,b,*}

^a School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China

^b State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 April 2019

Revised 21 June 2019

Accepted 30 June 2020

Available online 19 July 2021

关键词

木质素

二氧化硅

原子力显微镜

分散机理

产品设计

摘要

设计和制备高性能木质素基分散剂是实现木质素工程化高值利用的关键。这一过程很大程度上取决于对木质素基分散剂分散机理的理解。本文通过原子力显微镜(AFM)量化研究了木质素磺酸盐/二氧化硅(LS/SiO₂)体系在不同pH条件下的分散机理。结果表明, SiO₂颗粒之间在LS溶液中比在水中具有更强的排斥力, 因此具有更好的分散稳定性。分别使用Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)理论以及结合空间位阻排斥力的DLVO理论方程对水中和LS溶液中的SiO₂探针与基材之间的AFM力/距离曲线(*F/D*)进行拟合。基于拟合结果, 分别计算出静电排斥力和空间位阻排斥力, 证明LS在SiO₂粒子之间提供了较强的空间位阻排斥力。进一步研究证明, LS在SiO₂上的吸附量(*Q*)、归一化作用常数(*A*)和特征长度(*L*)是影响LS/SiO₂体系空间位阻排斥力的三个关键因素。基于上述研究, 设计并制备了新型季铵化接枝磺化木质素基分散剂(QAGSL)。QAGSL对SiO₂和真实水泥颗粒均具有良好的分散性能。相关研究既为LS/无机颗粒体系中的分散机理提供了基础和定量的理解, 也为高性能木质素基分散剂的开发提供了重要的技术指导。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

由于化石燃料的储量有限, 燃烧时会带来严重的环境问题, 因此生物质资源的利用越来越受到人们的关注。木质素是植物中含量第二丰富的成分, 占木质纤维素生物质总重量的15%~30% [1]。在工业上, 每年有4000万~5000万吨木质素作为制浆造纸工业和生物乙醇发酵的副产品产生[2]。但得到的木质素大多被丢弃或简单地燃烧以产生热能[3]。实际上, 疏水性芳香骨架和亲水性官能团(如磺酸根、羧基和羟基)使木质素及其衍生物在建筑、农业

和能源等领域有巨大的应用潜力[4–6]。更具体地说, 高分子分散剂是在工业规模上有效利用的最重要的木质素基产品之一。例如, 木质素基减水剂广泛应用于建筑、桥梁、水电站等建设, 有效提高了水泥材料在流动性、水化时间、耐久性等方面的性能[7–9]。相比于其他类型的分散剂, 木质素基分散剂具有成本低、资源丰富和绿色可持续等特点。然而, 由于石油价格低廉, 由石化产品合成的高性能聚羧酸分散剂与木质素基分散剂的竞争日益激烈, 尤其是在建筑领域[10]。因此, 为了开发性能更高的木质素基分散剂, 必须更好地了解木质素基分散剂的分散机理。

* Corresponding author.

E-mail address: ceyqian@scut.edu.cn (Y. Qian), cexqiu@scut.edu.cn (X. Qiu).

2095-8099/© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company.

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: *Engineering* 2021, 7(8): 1140–1148

引用本文: Jingyu Wang, Yong Qian, Yijie Zhou, Dongjie Yang, Xueqing Qiu. Atomic Force Microscopy Measurement in the Lignosulfonate/Inorganic Silica System: From Dispersion Mechanism Study to Product Design. *Engineering*; <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.07.004>

木质素磺酸钠 (LS) 是一种工业木质素, 来源于酸性亚硫酸盐制浆, 是使用最广泛的木质素基分散剂。通常, LS 被用于分散各种无机氧化物颗粒, 如水泥、陶瓷和氧化硅。此外, LS 和氧化硅的复合材料还可以作为先驱体来制造性能优异的复合材料[11–15]。例如, Klapiszewski 等[13]、Konował 等[14]以及 Modrzejewska-Sikorska 等[15]均使用 LS 作为金/银和硒纳米颗粒的还原剂和稳定剂, 并进一步将这些纳米颗粒沉积在氧化硅上。为了研究 LS 在无机氧化物体系中的分散机理并提高其分散性能, 研究者做了大量的工作。然而, 大多数的分析和结果都是基于间接的表征, 如流变性能、 ζ 电位和黏度等[16–18]。因此, 仍然缺乏对 LS/无机氧化物体系中分散机理的直接和定量的认识。

原子力显微镜 (AFM) 被广泛应用于研究蛋白质、复合材料、配体-受体系统中的分子间力和界面力, 它使研究人员能够获得定量的物理、化学和生物相互作用力信息[19–25]。这种对不同体系相互作用的定量理解, 为高效设计高性能材料提供了指导[26–29]。Zeng 等[28]系统地测量了贻贝足蛋白之间的相互作用。受研究结果的启发, 他们制备了具有高多巴胺含量的工程贻贝黏附蛋白, 这种蛋白具有优异的表面黏附性和抗水性[29]。Qin 等[30]研究了纤维素水解过程中不同组分之间的相互作用, 发现木质素和纤维素酶之间存在较强的吸引力, 并证明这种吸引力主要是疏水相互作用。为了避免木质素与纤维素酶的这种结合, 需要降低木质素与纤维素酶之间的吸引力, 因此研究人员设计了一种两性离子表面活性剂, 并将其用于纤维素水解过程[31]。在两种预处理体系下, 该表面活性剂的酶解率分别由 27.9% 和 35.1% 提高到 72.6% 和 89.7%。

本文利用 AFM 定量分析了在水和 LS 水溶液中, SiO_2 探针与基板之间的相互作用。采用 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 公式以及结合空间位阻排斥力的 DLVO 公式拟合力/距离 (F/D) 曲线, 分别计算了静电排斥力和空间位阻排斥力。计算并比较了静电排斥力和空间位阻排斥力的特征参数, 进一步论证了 LS 的分散机理。在此基础上, 设计并制备了一种优化的 LS 分散剂, 即季铵化接枝磺化木质素 (QAGSL), 该分散剂对 SiO_2 和实际水泥颗粒均有较好的分散性能。

2. 实验方法

2.1. 实验材料

LS 来源于延边石岬白麓纸业股份有限公司 (中国), 以杨木为原料由亚硫酸盐制浆制得。通过超滤装置

[UF201, 赛普 (无锡) 膜科技发展有限公司, 中国] 将其分成四个组分。在本文工作中使用了重均分子量 (M_w) 为 10 000~50 000 的组分, 该组分由致密的颗粒组成, 无明显的孔结构 (见补充材料中的图 S1 和 S2)。将 LS 仔细研磨至细粉, 然后将其置于导电胶上使用高分辨率扫描电子显微镜 (SEM; SU8220, Hitachi, 日本) 进行观测。LS 的比表面积和吸-脱附等温线使用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法与自动表面积和孔径分析仪 (TriStar II 3020, Micromeritics Instrument Corporation, 美国) 测量。

SiO_2 球购自苏州微纳科技有限公司 (中国), 其直径为 23 μm , SiO_2 基板购自合肥科晶材料技术有限公司 (中国)。去离子水 (电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) 来自 Millipore 水净化系统。季铵化试剂 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 (CHPTAC), 购自上海麦克林生化科技有限公司 (中国)。其他购买的试剂和溶剂均为分析级, 无需进一步纯化即可直接使用。

2.2. AFM 探针和基板修饰

在该实验中使用了无针尖 AFM 探针 (NP-O10, Bruker Inc., 德国), 其悬臂弹性系数为 $0.12 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。并使用热熔胶, 将 SiO_2 球粘于无针尖的 AFM 悬臂上, 如图 1 所示。

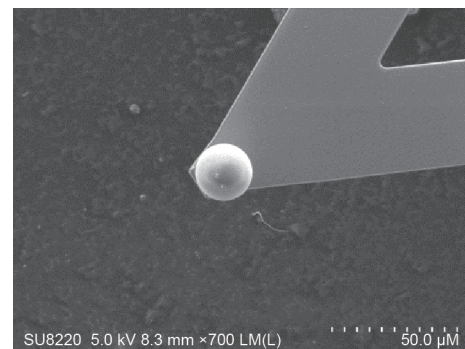


图 1. SiO_2 涂层 AFM 探针的 SEM 图像。 SiO_2 球体的直径为 23 μm 。

用 LS 溶液在 SiO_2 基板上进行修饰, 得到 LS 包覆的基底。实验前, 在 95% (体积分数) 的无水乙醇中超声清洗 SiO_2 基板。然后用去离子水反复冲洗基板, 用高纯氮气吹干。为了在 SiO_2 基板表面获得更多的 $-\text{Si}-\text{OH}$ 基团和负电荷, 对其进行等离子体表面处理 (30 min)。然后, 将 $0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PDAC 水溶液和 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LS 水溶液以旋涂的方式依次涂覆在 SiO_2 基板上。接着用去离子水冲洗基板, 清洗掉吸附不牢固的 LS 分子。通过静电吸引力, 带正电荷的 PDAC 分子会黏附在带负电荷的 SiO_2 基板表面, 而带负电荷的 LS 分子则会黏附在 PDAC 聚阳离子分

子层表面，从而得到了LS修饰的SiO₂基板。

2.3. AFM力学测量

商用原子力显微镜 (XE-100, Park Systems, 韩国) 用于本实验中所有的AFM力学测量。在室温下，在装有去离子水或1 g·L⁻¹ LS水溶液的塑料皿中进行作用力的测量。在进行力测量之前，使用热分析法确定每个悬臂的弹性系数和偏转灵敏度[21]。在本文中，具体测试参数为：弹性系数 (spring constant) 为(0.12 ± 0.04) N·m⁻¹、偏转灵敏度 (deflection sensitivity) 为(47.8 ± 2.3) V·μm⁻¹、作用力上限 (limited force) 为20.0 nN、平衡设定值 (set point) 为5.0 nN、作用力测试距离范围 (force distance) 为1.0 μm、垂直方向速率 (vertical speed) 为0.1 μm·s⁻¹。AFM力学测试包括接近和远离两个过程。在接近过程中，SiO₂探针逐渐接近SiO₂基板。在分离过程中，探针和基板分离。AFM对力的测量灵敏度较高，可达nN级别。此外，由于很难确保基板上每个位置的木质素包覆层完全相同，因此单次测量可能造成较大的误差。为了尽可能消除误差，每组作用力测试在基板的不同位置进行150次测量。为了使SiO₂探针上的LS具有足够的重新排列时间，150次重复测量中，每一次测试之间都有300 s的测试间隔。

使用SiO₂探针和LS修饰的基板测量LS与SiO₂之间的黏附力。所使用的参数和方法与用于测量SiO₂探针和SiO₂基板之间的作用力时相同。

2.4. AFM力/距离曲线拟合

Israelachvili [32]总结了不同几何形状下探针和基板之间的DLVO作用力模型。在本工作中，相互作用的拟合采用球-平面模型。SiO₂球形探针与SiO₂基板之间的总DLVO力与距离D的函数关系如式(1)所示：

$$F(D)^{\text{DLVO}} = F(D)^{\text{VDW}} + F(D)^{\text{EDL}} \quad (1)$$

式中，D为SiO₂探针和基板间的距离。在纯水中，D的零点被定义为SiO₂探针与基板的接触点。在LS溶液中，由于LS物理吸附于SiO₂表面。因此在探针与基板接触时，LS会向周围移动。因此，接触面最高点周围的小区域几乎是裸露的，使得此处可定义为D的零点。F(D)^{DLVO}表示DLVO作用力，F(D)^{VDW}表示范德华作用力，F(D)^{EDL}表示双电层静电排斥力。在球-平面模型中，F(D)^{VDW}的具体表达式如式(2)和式(3)所示：

$$F(D)^{\text{VDW}} = -A_{\text{H}}R/(6D^2) \quad (2)$$

$$A_{\text{H}} = \frac{3}{4}kT \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right) +$$

$$\frac{3hv_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2}(n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \left[(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \right]} \quad (3)$$

式中，A_H表示哈马克常数；R表示氧化硅球探针的半径(11.5 μm)；ε₁、ε₂、ε₃表示氧化硅探针、氧化硅基板、测试溶液的介电常数；n₁、n₂、n₃表示氧化硅探针、氧化硅基板、测试溶液在可见光波段的折光系数；v_e表示在3×10¹⁵ s⁻¹的紫外(UV)主要电子吸收频率；h表示普朗克常量(6.63×10⁻³⁴ m²·kg·s⁻¹)；k表示玻尔兹曼常量(1.38×10⁻²³ J·K⁻¹)；T表示热力学温度。通过式(3)，得出在作用介质为水时，氧化硅探针和基板间的哈马克常数为6.3×10⁻²¹ J。另一方面，在球-平面模型中，F(D)^{EDL}的具体表达式如式(4)和式(5)所示：

$$F(D)^{\text{EDL}} = \kappa R Z e^{-\kappa D} \quad (4)$$

$$Z = 64\pi\varepsilon_0\varepsilon \left(\frac{kT}{e} \right)^2 \tanh^2 \left(\frac{ze\psi_0}{4kT} \right) \quad (5)$$

式中，κ⁻¹表示德拜长度；Z表示静电作用力的作用常数；z表示电解质价态；ψ₀表示表面电势；ε₀表示真空介电常数；ε表示溶液的相对介电常数。

采用DLVO理论拟合实验所得F/D曲线。根据式(1)~(5)可知，当距离较大时，范德华力可以忽略不计。通过线性拟合，可计算出静电双层排斥力的德拜长度(κ⁻¹)和相互作用常数(Z)。将κ⁻¹和Z的具体值代入式(1)~(5)，得到完整的DLVO拟合曲线。

在DLVO结合空间位阻排斥力的拟合时，空间位阻排斥力对较大距离(D > 30 nm)的F/D曲线没有影响。因此，首先采用DLVO公式进行拟合得到DLVO力，再从力/距曲线中减去DLVO力的部分，得到空间位阻排斥力，并对其进行拟合。最后将DLVO拟合曲线和空间位阻排斥力拟合曲线线性相加得到DLVO结合空间位阻排斥力的拟合曲线。

2.5. 耗散型石英晶体微天平测试

Q-Sense E1型耗散型石英晶体微天平(QCM-D, Biolin Scientific, 瑞典)用于测量不同pH条件下LS在SiO₂基板上的吸附。去离子水(或pH=3和5的HCl溶液，或pH=9和11的NaOH溶液)在20℃下以0.15 mL·min⁻¹的流速通过QCM-D的液体池。待基线稳定后，注入1 g·L⁻¹ LS水溶液。吸附量可按式计算：

$$\Delta m = -\frac{C\Delta f}{n} \quad (6)$$

式中，m表示吸附容量；C表示质量灵敏度常数，为17.7 ng·cm⁻²·Hz⁻¹；f表示共振频率；n表示泛音数。在本

工作中选取第三泛音数。

2.6. 分散稳定性测试

将 SiO₂ 悬浮液放入圆柱形玻璃瓶中，用 Turbiscan LAB 稳定性分析仪（法国 Formulacion 公司）对其进行表征。对整个高度（40 mm）的 SiO₂ 水悬浮液进行 3 h 的扫描，光学分析仪的两个传感器用于接收透射光和背散射光。通过浊度稳定性系数（TSI）值对悬浮液进行稳定性分析。TSI 是一个专门用于快速比较和表征各种样品稳定性的参数。样品中发生的任何不稳定现象都可以通过背散射和透射信号的强度变化反映出来。光强度变化越明显，代表样品越不稳定的，TSI 值越大。TSI 计算在总样品高度（ H ）上所有测量位置（ p ）处透射光或背散射光某一次扫描（ i ）和上次扫描（ $i-1$ ）的变化：

$$TSI = -\frac{\sum_p |\text{scan}_i(p) - \text{scan}_{i-1}(p)|}{H} \quad (7)$$

2.7. 流变性测试

使用 HAAKE MARS III 旋转流变仪（Thermo Scientific, 德国）在 25 °C 下研究了三种 LS 基分散剂水溶液中水泥颗粒的黏度。在该测量中，水与水泥的质量比为 0.35，LS 与水泥的质量比为 0.002。

2.8. 水泥浆的流动性测试

水泥浆在三种 LS 基分散剂水溶液中的流动性是通过将水泥倒入塑料盘中并记录水泥浆的铺展大小来测量的。在该测量中，水与水泥的质量比为 0.35，LS 与水泥的质量比为 0.002。

2.9. 接枝磺化木质素磺酸钠和季铵化接枝磺化木质素磺酸钠的制备与表征

接枝磺化木质素磺酸钠（GSL）的制备方法如下：先将亚硫酸钠与丙酮在 45 °C 下反应 30 min，然后将木质素粉末加入反应器中。将温度提高到 55 °C，并继续反应 60 min。然后向反应器中加入 37%（质量分数）的甲醛水溶液。在加料过程中，溶液温度自动升高并控制在 75 °C 以下。此反应的具体细节可参考前期工作[33]。

季铵化接枝磺化木质素磺酸钠（QAGSL）是通过 GSL 与季铵化试剂 CHPTAC 反应制备得到。将 70.0 g 的 GSL 溶解在去离子水中以制备 20%（质量分数）的溶液，并用 NaOH 将 pH 调节至 12。水浴温度设定为 85 °C，当温度升至 80 °C 时，以 3 mL·min⁻¹ 的速率将 20.1 g 的 65%（质量分数）CHPTAC 溶液加入烧瓶中。5 min 后，再加入 7.5 g 的 20%（质量分数）NaOH 溶液，以保持溶液处于碱

性条件。使混合物在 85 °C 下反应 4 h，然后使用透析袋去除未反应的小分子和无机盐。

GSL 和 QAGSL 的反应方案参见附录 A 中的图 S3。LS、GSL 和 QAGSL 在 4000~1000 cm⁻¹ 范围内的傅里叶变换红外（FTIR）光谱由 FTIR 光谱仪测试得到（Vector 33, Bruker, 德国）。如附录 A 中的图 S4 所示，1643 cm⁻¹ 处的信号为 C=O 的伸缩振动，1473 cm⁻¹ 处的信号为季铵基团的特征峰。

使用元素分析仪（vario EL III, Elementar, 德国）测量 LS、GSL 和 QAGSL 的元素组成。如附录 A 中的表 S1 所示，GSL 和 QAGSL 中硫元素的增加可归因于磺酸基团的引入。QAGSL 中氮元素的增加是引入季铵根基团的结果。

3. 结果与讨论

3.1. SiO₂ 在水和 LS 溶液中的排斥力与分散稳定性

图 2 (a) 是 AFM 力学测试过程的示意图及 SiO₂ 探针与 SiO₂ 基板在水中的典型 F/D 曲线。 F/D 曲线包括接近曲线和远离曲线。在接近过程中，排斥力逐渐增大，在两者相互接触前达到最大排斥力。这个最大值记为 SiO₂ 探针与 SiO₂ 基板之间的最大排斥力。在基板的不同位置进行了 150 次重复测量，记录在水中和 LS 水溶液中的最大排斥力。从频率分布直方图[图 2 (b)]可以看出，在水中最大排斥力的平均值为 (0.23 ± 0.07) mN·m⁻¹，而在 LS 水溶液中最大排斥力的平均值为 (0.33 ± 0.09) mN·m⁻¹。150 次重复测量的具体数值如附录 A 中的图 S5 所示，这些数值随时间没有明显增加或减少，这表明在整个 AFM 测量过程中条件是稳定的。进一步在水和 LS 水溶液中比较了 SiO₂ 颗粒的分散稳定性。其中，高的 TSI 值代表低的分散稳定性。如图 2 (c) 所示，在 pH = 7 时，LS 水溶液中 SiO₂ 颗粒的 TSI 值小于水中。对不同 pH 条件下 SiO₂ 在水中和 LS 水溶液中的最大排斥力和 TSI 值进行了测试[图 2 (d)；原始数据参见附录 A 中的图 S6 和 S7]。在 pH 值为 3~11 时，SiO₂ 颗粒在 LS 溶液中比在水中时具有更大的排斥力和更小的 TSI 值。结果表明，LS 溶液中 SiO₂ 之间较大的排斥力有助于提高 SiO₂ 颗粒的稳定性和分散性。值得注意的是，这种最大排斥力和 TSI 值在水和 LS 溶液中的差异随着 pH 值的增加而减小，这表明 LS 在酸性条件下可以更有效地提高 SiO₂ 的分散稳定性。此外，图 2 (e) 中的拟合曲线表明 TSI 值与最大排斥力之间存在正相关，表明 SiO₂ 颗粒之间的最大排斥力对其分散稳定性起主导作用。

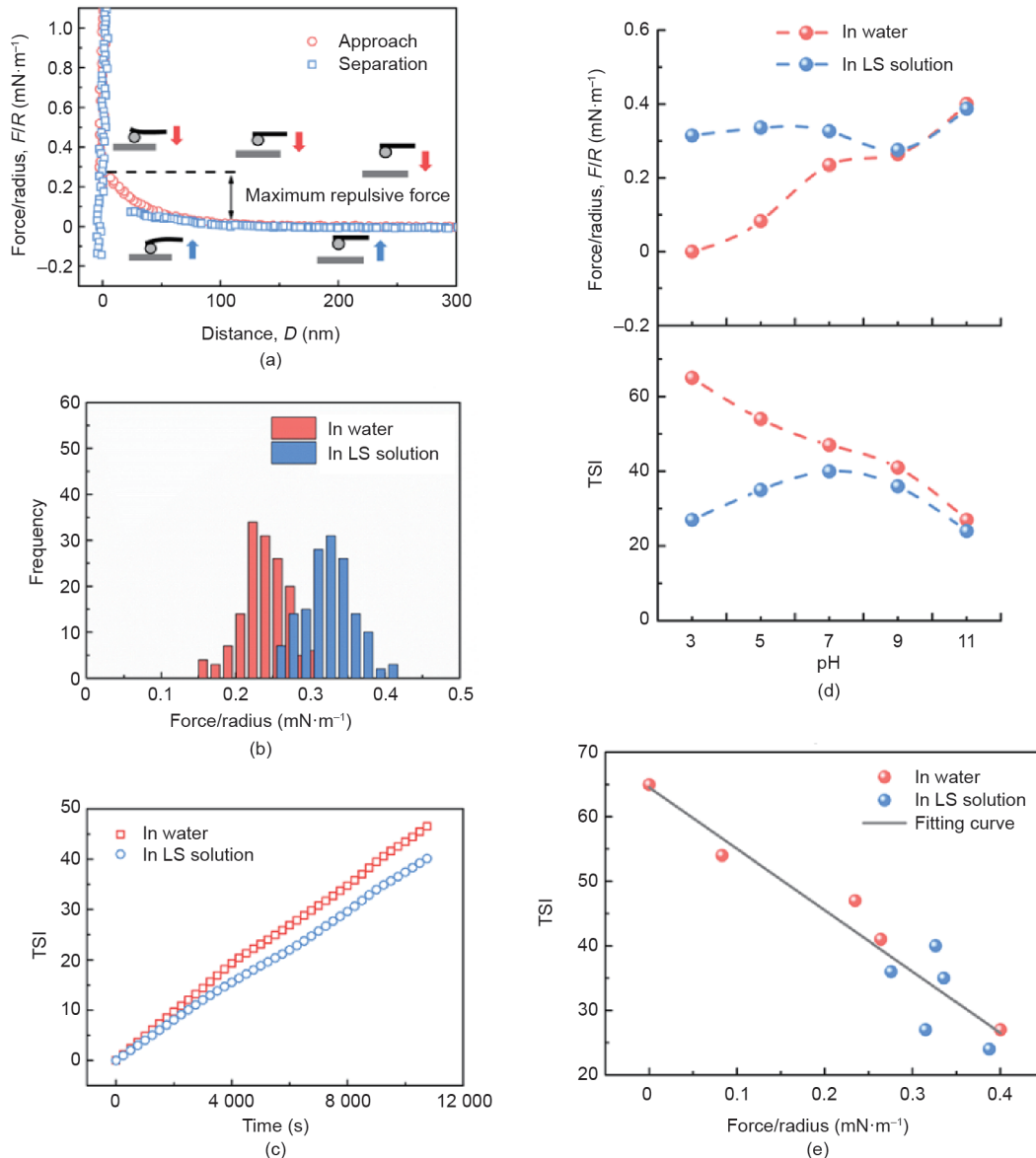


图2. (a) SiO₂球体和SiO₂衬底之间的典型AFM F/D 曲线；(b) SiO₂球体与SiO₂基质在pH = 7的水和LS水溶液中的排斥力的直方图；(c) SiO₂体系在pH = 7时在中和LS水溶液中的TSI值；(d) 在不同pH条件下，SiO₂体系在水中和LS水溶液中的平均最大排斥力和TSI值（在3 h时）；(e) TSI值与最大排斥力之间的相关性。

3.2. LS/SiO₂体系中的DLVO和结合空间位阻排斥力的DLVO拟合

为了更好地揭示LS的分散机理，利用DLVO理论拟合了SiO₂在水中和LS溶液中的 F/D 曲线。带电粒子（包括SiO₂）在水中的聚集和分散行为可以用DLVO理论来解释，DLVO模型中包含了范德华引力和静电双层排斥力的作用。DLVO力的表达式如式（1）所示，其具体的作用力计算公式取决于相互作用物体的几何形状。在本工作中，相互作用的物体采用球-平面模型[32]。范德华引力取决于两个相互作用物体的性质，不随溶液环境的改变而发生显著变化[式（2）和式（3）]，静电双层排斥力可由式（4）计算。

利用DLVO理论对SiO₂探针与基板在水和LS溶液中的 F/D 曲线进行拟合。如图3（a）所示，水中的 F/D 曲线与DLVO拟合曲线能很好地重合。相比之下，LS溶液中 F/D 曲线仅在SiO₂探针与基板的距离较大时与DLVO拟合曲线重合性较好；当距离减小到20 nm左右时， F/D 曲线与DLVO拟合曲线有所不同[图3（b）]。DLVO力只包含静电双层排斥力和范德华引力。然而，聚合物分散剂的吸附层相互重叠时会产生空间位阻排斥力。空间位阻排斥力在像LS这样的聚合物分散剂存在时往往起着重要的作用。虽然空间位阻排斥力的来源仍有争议，但大多数研究者认为空间位阻排斥力来自于熵效应。在LS/SiO₂体系中，当SiO₂探针与基板距离较大时，只有空间位阻排斥力和静电

双层排斥力有明显的作⽤，⽽排斥⽔合作⽤、氢键作⽤等其⻜他相互作⽤均为短程相互作⽤。因此，在LS/SiO₂体系中，实验所测 F/D 曲线与DLVO拟合曲线的差异主要归因于空间位阻排斥力。

由于静电双层排斥力和空间位阻排斥力之间没有重叠部分，故这两种力是相加的[34–36]。因此，为了便于对空间位阻排斥力进⻜单独分析，应减去总力的DLVO部分。如附录A中的图S8所示，空间位阻排斥力随距离呈指数衰⻜。空间位阻排斥力受多种因素的影响，包括分散剂的吸附⻜式、分散剂的吸附密度、溶剂性质等[32]。目前没有统⻜的公式来描述空间位阻排斥力。为了有效地比较LS在不同pH条件下提供的空间位阻排斥力，所有对空间位阻强度造成影响的因素被整合简化为参数 Z_s ，因此空间位阻排斥力的表达式可以简化为：

$$F(D)^s = RZ_s e^{-DL} \quad (8)$$

式中， $F(D)^s$ 表示空间位阻排斥力； Z_s 表示空间位阻作⻜常数； L 表示空间位阻作⻜特征长度。将空间位阻排斥力部分加入DLVO作⻜中，可以得到结合空间位阻排斥力的DLVO公式，即总作⻜力的表达式：

$$F(D)^{\text{Total}} = F(D)^{\text{VDW}} + F(D)^{\text{EDL}} + F(D)^s \quad (9)$$

如图3(b)所示，LS⻜溶液中测得的SiO₂间的 F/D 曲线与结合空间位阻排斥力的DLVO拟合曲线吻合得很好。基于上述拟合结果，可以解构和分析LS/SiO₂体系中的静电双层排斥力和空间位阻排斥力。如图3(c)所示，静电双层排斥力是长程作⻜力，⽽空间位阻排斥力的作⻜程相对较短。但是随着距离的减⻜，空间位阻排斥力比静电双层排斥力增加得更快。静电双层排斥力和空间位阻排斥力在排斥力中的比例计算结果如图3(c)中的虚线所示。总的来看，LS/SiO₂体系中，静电双层排斥力在长距离下起主导作⻜，空间位阻排斥力在短距离下起主导作⻜。附录A中的图S9进⻜比较了不同pH条件下⻜和LS溶液中的拟合曲线。SiO₂探针和SiO₂基板之间的静电双层排斥

力随着⻜和LS溶液pH值的增加⽽增大。然⽽，LS中的静电双层排斥力⻜于⻜中的静电双层排斥力，这表⻜虽然LS降低了SiO₂探针与基板之间的静电排斥，但它提供了较强的空间位阻排斥力。空间位阻排斥力的增加⽽于静电双层排斥力的减少，尤其是在低pH条件下。因此，在LS⻜溶液中，SiO₂探针与基板之间的排斥力⽽于在⻜中的排斥力。

3.3. LS/SiO₂体系中静电双层排斥力与空间位阻排斥力的特征参数

从拟合曲线可获得静电双层排斥力和空间位阻排斥力的特征参数。就静电双层排斥力⽽⻜，德拜长度 ($1/\kappa$) 越⽽，表示相互作⻜距离越⻜；⽽相互作⻜常数 (Z_c) 越⽽，表示相互作⻜越强，这时表面电位越⽽。附录A中的表S2显示了⻜和LS溶液在不同pH条件下的 $1/\kappa$ 和 Z_c 。⻜先将 $1/\kappa$ 的理论值与实验值进⻜比较，以保证实验结果的准确性。其中，1:1电解质溶液(如HCl或NaOH溶液)中 $1/\kappa$ 的理论值可以通过式(10)计算：

$$1/\kappa = 0.304/\sqrt{M} \quad (10)$$

式中， M 为1:1电解质的摩尔浓度。用NaOH制备pH = 11的溶液，其中存在 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}^+$ 和 OH^- 。该溶液的德拜长度理论值为9.6 nm，实验值为9.0 nm。从—Si—O⁻电离出的阳离子与溶液中的电解质离子具有相似的性质[37]。因此，这种微小的差异来自于从—Si—O⁻电离的阳离子，它们增加了溶液中的电解质浓度。通过对比理论德拜长度和实验德拜长度的差异，发现约有 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的阳离子电离。pH为5~9时，⻜中的离子⽽为—Si—O⁻离子。当—Si—O⁻离子浓度仍为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，德拜长度理论值应为30.4 nm。但在较低的pH值下，—Si—O⁻的电离度略有下降。因此，德拜长度的实验值约为35 nm是合理的。在pH = 3时，SiO₂几乎没有电离。因此，表面电位太低⽽会导致无法产生可测量的静电双层排斥力。本文所得到的德拜长度实验值与理论值⻜致。此外，随着pH值

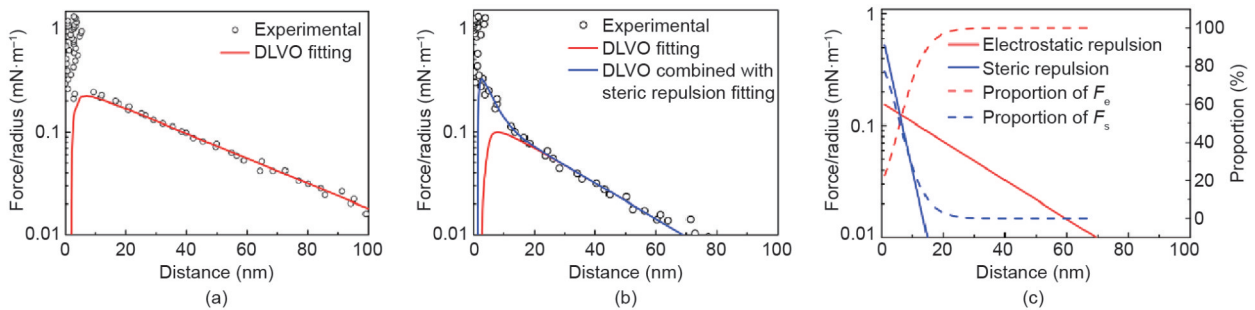


图3. (a) pH = 7⻜中SiO₂球与SiO₂基质的AFM F/D 曲线和DLVO拟合曲线；(b) pH = 7 LS⻜溶液中SiO₂球与SiO₂基体之间的AFM F/D 曲线、DLVO拟合曲线以及DLVO结合空间位阻排斥力拟合曲线；(c) pH = 7时LS⻜溶液中SiO₂球与基质之间的静电排斥力 (F_e) 和空间排斥力 (F_s) 的比例。

从3增加到11, 由于更多的离子化 $-\text{Si}-\text{O}^-$ 产生, 增加了 SiO_2 探针和 SiO_2 基板表面的负电荷, 导致水中 SiO_2 粒子之间的 Z_e 增加[38]。相较而言, LS溶液中的 $1/\kappa$ 和 Z_e 值较小。例如, $1/\kappa$ 在水中从35.7 nm减小到25.0 nm, Z_e 在 $\text{pH} = 7$ 时从 $1.07 \times 10^{-11} \text{ N}$ 减小到 $4.0 \times 10^{-12} \text{ N}$ 。LS具有部分电离的阴离子基团, 如磺酸基、羧基和酚羟基, 在LS吸附到 SiO_2 表面时可提供静电排斥力。但LS电离出的 Na^+ 等反离子会压缩双电层, 进而减弱静电双层排斥力。总体而言, 由于 SiO_2 颗粒本身带有较强负电, LS的加入对双电层的压缩导致的静电双层排斥力减弱效果反而更明显, 因此不利于增加 SiO_2 粒子间的静电排斥。

对于空间位阻排斥力, 考虑了相互作用常数(Z_s)和特征作用长度(L)。由式(8)可知, Z_s 包含许多影响因素, 如LS在 SiO_2 表面的吸附(Q)。利用QCM和AFM研究了不同 pH 条件下LS在 SiO_2 表面的吸附行为。如图4(a)所示, LS逐渐吸附在 SiO_2 表面, 吸附达到平衡需要50~100 s。随着 pH 值从3增加到11, 吸附量从 $3.89 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下降到 $0.59 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。另一方面, LS与 SiO_2 之间的黏附力从 $\text{pH} = 3$ 时的 $(0.65 \pm 0.14) \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 减小到 $\text{pH} = 11$ 时的 $(0.20 \pm 0.09) \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ [图4(b)]。LS与 SiO_2 之间的相互作用既有吸引力, 如范德华力和氢键, 也有排斥力, 如静电排斥力。当溶液 pH 降低时, LS和 SiO_2 的电离度降低, 从而使静电排斥力减弱, 而吸引力的变化不大。因此, LS与 SiO_2 之间的吸附力增强, 更致密的吸附层导致空间位阻排斥力增强。这可以从空间排斥力常数 Z_s 从 $\text{pH} = 3$ 时的 $3.96 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 减小到 $\text{pH} = 11$ 时的 $0.69 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 得到证实, 如附录A中的表S3所示。

影响LS水溶液中空间位阻排斥力强度的其他有效参数均包含在归一化相互作用常数(A)中, 该常数排除了吸附量(Q)带来的影响, 如式(11)所示:

$$A = Z_s/Q \quad (11)$$

图4(c)为不同 pH 条件下 A 和 L 的值。随着 pH 的增加, L 从6.7 nm ($\text{pH} = 3$)降低到3.1 nm ($\text{pH} = 11$), A 从 1.5×10^{-3} 增加到 $3.7 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。LS分子在水中由于氢键和 $\pi-\pi$ 相互作用而易于聚集。研究表明, 在较低的 pH 值下, LS聚集更严重, 导致更大的LS团簇形成[39]。因此, 在酸性条件下会观察到更大的 L 值。 A 受几个因素的影响, 如熵效应、渗透效应和分散剂的某些性质。在LS/ SiO_2 体系中, LS的分子内作用力是影响 A 的最重要因素之一。随着 pH 的增加, LS的阴离子基团逐渐电离, 导致分子内的静电排斥力增大。当一个 SiO_2 粒子接近另一个时, LS吸附层会发生压缩并表现出空间位阻排斥力。高 pH 值下, LS分子内部存在更多的负电荷, 使LS更刚性, 并提供更强的空间位阻排斥力, 这可以通过更大的 A 值反映出来。

根据上述结果, 式(12)可以用来计算LS对 SiO_2 粒子间最大排斥力的贡献:

$$\frac{\Delta F}{R} = QAe^{-DL} + \kappa_2 Z_{e2} e^{-\kappa_2 D} - \kappa_1 Z_{e1} e^{-\kappa_1 D} \quad (12)$$

式中, κ_1 和 κ_2 分别为 SiO_2 在水和LS溶液中静电作用力的德拜长度的倒数; Z_{e1} 和 Z_{e2} 分别表示 SiO_2 在水中和LS溶液中的静电排斥力常数。在水中, 由于带电 SiO_2 之间的静电排斥力足够强, 因此提高空间排斥力是获得更好的木质素基 SiO_2 分散剂的重要策略, 即可以通过增大LS/ SiO_2 体系中的 Q 、 A 和 L 值来实现。

3.4. 高性能木质素基分散剂的制备

为了进一步增加LS分散剂的空间位阻排斥力, 设计并制备了两种高性能的LS基分散剂。LS基分散剂GSL和QAGSL的分子式如图5(a)所示。附录A中的图S10为GSL和QAGSL水溶液中 SiO_2 探针与 SiO_2 基板之间的最大

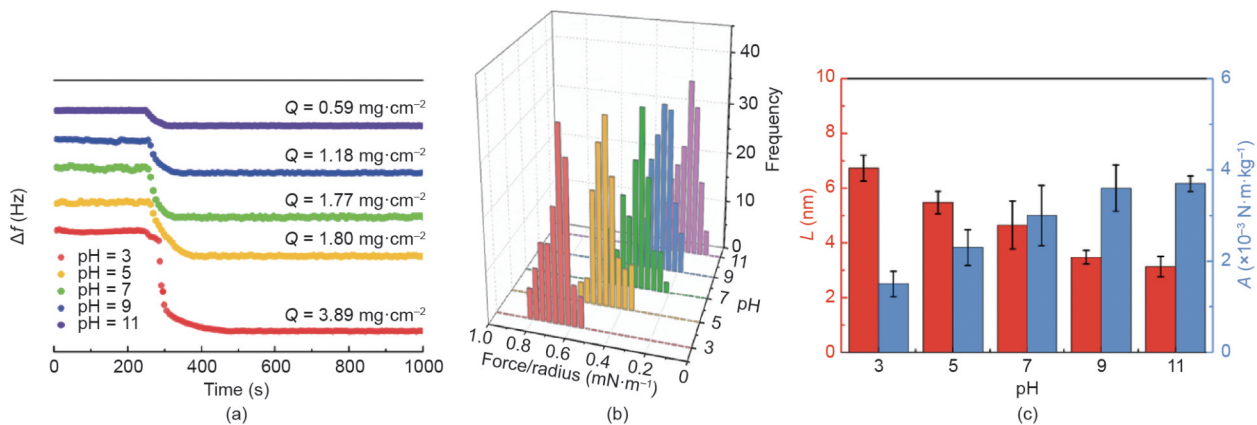


图4. (a) 在不同 pH 条件下LS在 SiO_2 基材上的吸附量; (b) 在不同 pH 条件下LS与 SiO_2 的黏附力; (c) 在不同 pH 条件下归一化相互作用常数(A)和 L 的值。

排斥力。pH = 7时, SiO₂在GSL和QAGSL溶液中的排斥力分别为(0.53±0.06) mN·m⁻¹和(0.61±0.08) mN·m⁻¹, 比在LS溶液中的排斥力[(0.33±0.09) mN·m⁻¹]有明显增大。遵循相同的公式[式(1)~(5)、式(8)、式(9)]和拟合方法, 可以得到在GSL/SiO₂和QAGSL/SiO₂体系中的DLVO和结合空间位阻排斥力的DLVO拟合曲线。如附录A

中的图S11所示, 结合空间位阻排斥力的DLVO拟合曲线与GSL/SiO₂和QAGSL/SiO₂体系中的实验数据一致。进一步计算了GSL/SiO₂和QAGSL/SiO₂体系中的空间位阻排斥力参数。如图5(b)所示, *L*分别从4.7 nm (LS溶液中)增加到5.5 nm (GSL溶液中)和5.4 nm (QAGSL溶液中), *A*从3.0 × 10⁻³ N·m·kg⁻¹ (LS溶液中)增加到4.5 ×

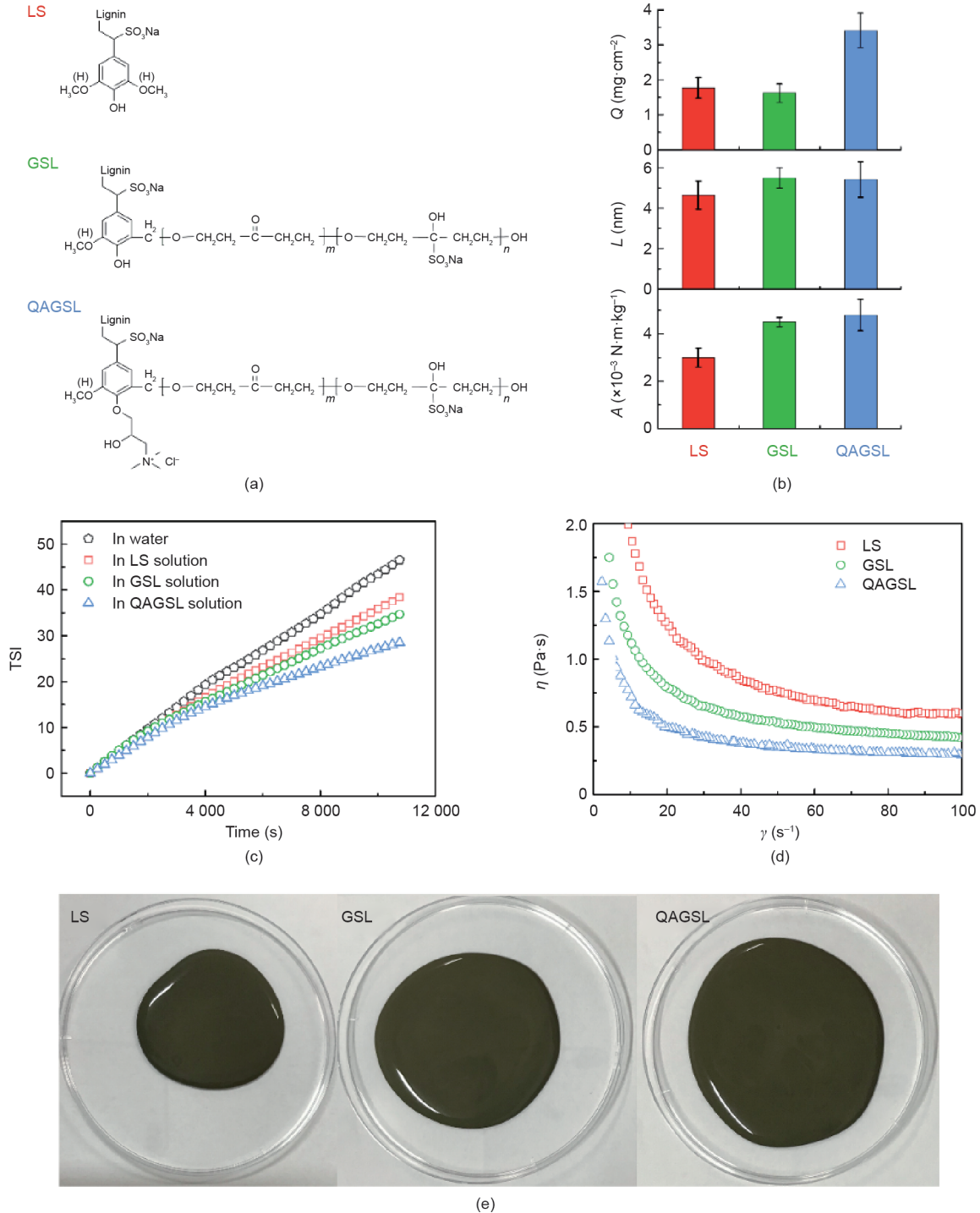


图5. (a) LS、GSL和QAGSL的分子结构；(b) LS、GSL和QAGSL的 Q 、 L 和 A 值；(c) 在LS、GSL和QAGSL水溶液中SiO₂系统在pH = 7时的TSI值；(d) LS、GSL和QAGSL水溶液中水泥颗粒在pH = 7时的黏度；(e) LS、GSL和QAGSL对水泥浆体流动性的促进作用。

$10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ (GSL 溶液中) 和 $4.8 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ (QAGSL 溶液中), 这是由于 GSL 和 QAGSL 中接枝磺化的丙酮甲醛聚缩合物链增大了分子尺寸, 增强了分子内排斥力。此外, QAGSL 中的阳离子季铵基通过静电引力与 SiO_2 相互作用, 大大增加了 QAGSL 在 SiO_2 表面的吸附能力, 使得吸附量从 $1.77 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (LS 溶液中) 增加到 $3.42 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (QAGSL 溶液中), 如附录 A 中的图 S12 所示。 SiO_2 颗粒在三种溶液 (LS、GSL 和 QAGSL) 中的分散稳定性如图 5 (c) 所示。正如预期的那样, 由于更大的吸附力和更强的排斥力, QAGSL 对 SiO_2 颗粒表现出最佳的分散性能。

水泥是最典型的硅酸盐材料之一。与 SiO_2 类似, 水泥颗粒中的硅和氧元素以硅氧四面体结构存在。水泥颗粒在水中相互吸引作用强, 抑制了水泥颗粒在高浓度下的流动性。用高效减水剂降低这种相互作用, 从而提高水泥的流动性, 降黏效果是评价高效减水剂性能的重要指标之一。采用三种 LS 基分散剂作为水泥的高效减水剂, 利用流变仪分析了它们对水泥的降黏效果。如图 5 (d) 所示, 当剪切速率为 100 s^{-1} 时, 水泥在 LS、GSL 和 QAGSL 水溶液中的黏度分别为 $0.60 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、 $0.48 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 和 $0.30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。与 GSL 和 LS 相比, QAGSL 对水泥颗粒具有更好的降黏效果。因此, 在三种 LS 基分散剂中, QAGSL 对水泥浆体流动性具有最好的促进效果[图 5 (e)]。

4. 结论

综上所述, 利用 AFM 研究了 LS/ SiO_2 体系在不同 pH 条件下的分散机理。 SiO_2 在 LS 溶液中比在水中具有更大的排斥力和更好的分散稳定性, 其分散稳定性与排斥力呈正相关。为了更好地理解 LS 的分散机理, 拟合了 SiO_2 探针与 SiO_2 基板在水和 LS 溶液中的 F/D 曲线。在水中的 F/D 曲线与 DLVO 理论基本一致, 而 LS 溶液中的 F/D 曲线则需要采用结合空间位阻排斥力的 DLVO 理论方程进行拟合。拟合结果表明, LS 降低了 SiO_2 粒子之间的静电双层排斥力, 同时提供了强大的空间位阻排斥力, 特别是在低 pH 条件下该效果更加明显。 SiO_2 粒子间的排斥力在远距离时以静电双层排斥力为主, 而在短距离时则以空间位阻排斥力为主。LS 在 SiO_2 上的吸附量 (Q)、归一化作用常数 (A) 和特征作用长度 (L) 是空间位阻排斥力的三个关键参数, A 和 L 随 pH 值的增加而增强, Q 随 pH 值增加而降低, 提高这三个参数有利于提高 LS 基分散剂的分散性能。在此基础上, 设计并制备了一种比 LS 具有更高的 Q 、 A 、 L 的新型分散剂 QAGSL, 对 SiO_2 具有更好的分散

效果, 对真实水泥颗粒具有更强的降黏效果。

本研究既为 LS 的分散机理提供了基础和定量的理解, 也对高性能木质素分散剂的开发具有重要的指导意义。本工作的方法和结果可推广到其他木质素基分散剂/无机材料体系, 通过对不同体系中静电和空间相互作用参数的定量测量, 可以更有针对性、更准确地对木质素进行改性, 从而有效地获得高性能木质素基分散剂产品。

致谢

感谢国家自然科学基金项目 (21606089、21878113、21878114)、广东省科技研发项目 (2017B090903003) 和广州市科技研发项目 (201704030126、201806010139) 的资助。

Compliance with ethics guidelines

Jingyu Wang, Yong Qian, Yijie Zhou, Dongjie Yang, and Xueqing Qiu declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.07.004>.

References

- [1] Zakzeski J, Bruijninx PCA, Jongorius AL, Weckhuysen BM. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chem Rev* 2010;110(6):3552–99.
- [2] Bernier E, Lavigne C, Robidoux PY. Life cycle assessment of kraft lignin for polymer applications. *Int J Life Cycle Assess* 2013;18(2):520–8.
- [3] Zhang J, Chen Y, Sewell P, Brook MA. Utilization of softwood lignin as both crosslinker and reinforcing agent in silicone elastomers. *Green Chem* 2015;17(3):1811–9. Correction in: *Green Chem* 2015;17(5):3176.
- [4] Li Y, Zhu H, Yang C, Zhang Y, Xu J, Lu M. Synthesis and super retarding performance in cement production of diethanolamine modified lignin surfactant. *Constr Build Mater* 2014;52:116–21.
- [5] Qiu X, Zeng W, Yu W, Xue Y, Pang Y, Li X, et al. Alkyl chain cross-linked sulfobutylated lignosulfonate: a highly efficient dispersant for carbendazim suspension concentrate. *ACS Sustain Chem Eng* 2015;3(7):1551–7.
- [6] Xiong W, Yang D, Zhong R, Li Y, Zhou H, Qiu X. Preparation of lignin-based silica composite submicron particles from alkali lignin and sodium silicate in aqueous solution using a direct precipitation method. *Ind Crops Prod* 2015;74:285–92.
- [7] Yu G, Li B, Wang H, Liu C, Mu X. Preparation of concrete superplasticizer by oxidation-sulfomethylation of sodium lignosulfonate. *BioResources* 2013;8(1):1055–63.
- [8] Houst YF, Bowen P, Perche F, Kauppi A, Borget P, Galmiche L, et al. Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project). *Cement Concr Res* 2008;38(10):1197–209.
- [9] Björnström J, Chandra S. Effect of superplasticizers on the rheological

- properties of cements. *Mater Struct* 2003;36(10):685–92.
- [10] Plank J, Sakai E, Miao CW, Yu C, Hong JX. Chemical admixtures—chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability. *Cement Concr Res* 2015;78:81–99.
- [11] Klapiszewski Ł, Nowacka M, Siwińska -Stefańska K, Jesionowski T. Lignosulfonate and silica as precursors of advanced composites. *Pol J Chem Technol* 2013;15(3):103–9.
- [12] Milczarek G, Motylenko M, Modrzejewska-Sikorska A, Klapiszewski Ł, Wysokowski M, Bazhenov VV, et al. Deposition of silver nanoparticles on organically-modified silica in the presence of lignosulfonate. *RSC Adv* 2014;4(94):52476–84.
- [13] Klapiszewski Ł, Zdzarta J, Szatkowski T, Wysokowski M, Nowacka M, Szwarz-Rzepka K, et al. Silica/lignosulfonate hybrid materials: preparation and characterization. *Open Chem* 2014;12(6):719–35.
- [14] Konował E, Modrzejewska-Sikorska A, Motylenko M, Klapiszewski Ł, Wysokowski M, Bazhenov VV, et al. Functionalization of organically modified silica with gold nanoparticles in the presence of lignosulfonate. *Int J Biol Macromol* 2016;85:74–81.
- [15] Modrzejewska-Sikorska A, Konował E, Klapiszewski Ł, Nowaczyk G, Jurga S, Jesionowski T, et al. Lignosulfonate-stabilized selenium nanoparticles and their deposition on spherical silica. *Int J Biol Macromol* 2017;103:403–8.
- [16] Li R, Yang DJ, Guo WY, Qiu XQ. The adsorption and dispersing mechanisms of sodium lignosulfonate on Al₂O₃ particles in aqueous solution. *Holzforchung* 2013;67(4):387–94.
- [17] Megiatto JD, Cerrutti BM, Frollini E. Sodium lignosulfonate as a renewable stabilizing agent for aqueous alumina suspensions. *Int J Biol Macromol* 2016; 82:927–32.
- [18] Colombo A, Geiker MR, Justnes H, Lauten RA, De Weerd K. On the effect of calcium lignosulfonate on the rheology and setting time of cement paste. *Cement Concr Res* 2017;100:435–44.
- [19] Wang CC, Sivashanmugan K, Chen CK, Hong JR, Sung WI, Liao JD, et al. Specific unbinding forces between mutated human P-selectin glycoprotein ligand-1 and viral protein-1 measured using force spectroscopy. *J Phys Chem Lett* 2017;8(21):5290–5.
- [20] Shi C, Chan DYC, Liu Q, Zeng H. Probing the hydrophobic interaction between air bubbles and partially hydrophobic surfaces using atomic force microscopy. *J Phys Chem C* 2014;118(43):25000–8.
- [21] Hutter JL, Bechhoefer J. Calibration of atomic-force microscope tips. *Rev Sci Instrum* 1993;64(7):1868–73.
- [22] Geng Y, Yan Y, Wang J, Brousseau E, Sun Y, Sun Y. Fabrication of periodic nanostructures using AFM tip-based nanomachining: combining groove and material pile-up topographies. *Engineering* 2018;4(6):787–95.
- [23] Dufrière YF, Martínez-Martín D, Medalsy I, Alsteens D, Müller DJ. Multiparametric imaging of biological systems by force-distance curve-based AFM. *Nat Methods* 2013;10(9):847–54.
- [24] Li X, Feng Y, Chu G, Ning N, Tian M, Zhang L. Directly and quantitatively studying the interfacial interaction between SiO₂ and elastomer by using peak force AFM. *Compos Commun* 2018;7:36–41.
- [25] Ding YH, Zhang P, Ren HM, Zhuo Q, Yang ZM, Jiang X, et al. Surface adhesion properties of graphene and graphene oxide studied by colloid-probe atomic force microscopy. *Appl Surf Sci* 2011;258(3):1077–81.
- [26] Yoo HY, Huang J, Li L, Foo M, Zeng H, Hwang DS. Nanomechanical contribution of collagen and von Willebrand factor A in marine underwater adhesion and its implication for collagen manipulation. *Biomacromolecules* 2016;17(3):946–53.
- [27] Binazadeh M, Faghilnejad A, Unsworth LD, Zeng H. Understanding the effect of secondary structure on molecular interactions of poly-L-lysine with different substrates by SFA. *Biomacromolecules* 2013;14(10):3498–508.
- [28] Zeng H, Hwang DS, Israelachvili JN, Waite JH. Strong reversible Fe³⁺-mediated bridging between dopa-containing protein films in water. *Proc Natl Acad Sci USA* 2010;107(29):12850–3.
- [29] Yang B, Ayyadurai N, Yun H, Choi YS, Hwang BH, Huang J, et al. In vivo residuespecific dopa-incorporated engineered mussel biogel with enhanced adhesion and water resistance. *Angew Chem Int Ed Engl* 2014;126(49):13578–82.
- [30] Qin C, Clarke K, Li K. Interactive forces between lignin and cellulase as determined by atomic force microscopy. *Biotechnol Biofuels* 2014;7(1):65.
- [31] Cai C, Pang Y, Zhan X, Zeng M, Lou H, Qian Y, et al. Using temperatureresponsive zwitterionic surfactant to enhance the enzymatic hydrolysis of lignocelluloses and recover cellulase by cooling. *Bioresour Technol* 2017;243:1141–8.
- [32] Israelachvili JN. *Intermolecular and surface forces*. 3rd ed. California: Academic Press; 2011.
- [33] Lou H, Lai H, Wang M, Pang Y, Yang D, Qiu X, et al. Preparation of lignin-based superplasticizer by graft sulfonation and investigation of the dispersive performance and mechanism in a cementitious system. *Ind Eng Chem Res* 2013;52(46):16101–9.
- [34] Kuhl TL, Leckband DE, Lasic DD, Israelachvili JN. Modulation of interaction forces between bilayers exposing short-chained ethylene oxide headgroups. *Biophys J* 1994;66(5):1479–88.
- [35] Uchikawa H, Hanehara S, Sawaki D. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. *Cement Concr Res* 1997;27(1):37–50.
- [36] Yoshioka K, Sakai E, Daimon M, Kitahara A. Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete. *J Am Ceram Soc* 1997;80(10): 2667–71.
- [37] Anderson JH, Parks GA. Electrical conductivity of silica gel in the presence of adsorbed water. *J Phys Chem* 1968;72(10):3662–8.
- [38] Wu SH, Mou CY, Lin HP. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. *Chem Soc Rev* 2013;42(9):3862–75.
- [39] Qiu X, Kong Q, Zhou M, Yang D. Aggregation behavior of sodium lignosulfonate in water solution. *J Phys Chem B* 2010;114(48):15857–61.