

doi:10.3969/j.issn.1674-4764.2013.02.023

硅藻土制备介孔 SiO₂ 气凝胶

王宝民¹, 宋 凯¹, 韩 瑜¹, 张婷婷², 王立久¹

(1. 大连理工大学 土木工程学院, 大连 116024; 2. 帝国理工大学 环境与水资源工程研究中心, 伦敦 SW72AZ)

摘要:采用响应面法对由硅藻土制取水玻璃的工艺进行优化,进而选择最佳工艺参数在常压干燥下成功合成了 SiO₂ 气凝胶材料。试验结果表明:当碱硅比为 3:10, NaOH 溶液浓度为 10%, 反应温度为 90℃ 时,水玻璃模数测定值与 SiO₂ 溶出率的加权平均值达到最大值 79.91%;利用 N₂ 物理吸附、FESEM、TEM、FT-IR、TG/SDTA 对气凝胶的基本性能和形貌结构进行了研究。结果表明,制备得到的气凝胶密度为 0.132~0.143 g/m³,比表面积达 755.5 m²/g,形貌为不规则纳米晶粒堆积而成的海绵状结构,孔径分布集中,经改性后的气凝胶的疏水性可保持到 400℃ 左右。

关键词:硅藻土;水玻璃;响应面法;SiO₂ 气凝胶;介孔

中图分类号:X703.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2013)02-0141-06

Preparing Mesoporous Silica Aerogels from Diatomite

Wang Baomin¹, Song Kai¹, Han Yu¹, Zhang Tingting², Wang Lijiu¹

(1. School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, 116024, P. R. China;

2. Environmental and Water Resource Research Center, Imperial College London, London, SW72AZ, England)

Abstract: Response surface methodology was adopted to optimize waterglass preparation process, and silica aerogels were synthesized under ambient pressure drying with optimum condition. Experimental results show the optimum conditions are: alkali-silica ratio 3:10, alkalinity 10%, and reaction temperature 90 °C. The morphology structure and other properties of silica aerogel based on diatomite were characterized by N₂ physical adsorption, XRD, FESEM, TEM, FTIR and TG/SDTA measurement. The results indicate that silica aerogel is crack-free amorphous state solid, with the density 0.132~0.143 g/m³ and the specific surface area 755.5 m²/g, and it exhibits a sponge structure and a narrow pore size distribution. In addition, the hydrophobicity of aerogel can maintain up to 400 °C.

Key words: diatomite; waterglass; response surface methodology (RSM); silica aerogels; mesoporous

SiO₂ 气凝胶材料是一种由纳米量级粒子聚集并以空气为分散介质形成的新型非晶固体材料,自 20 世纪 90 年代以来,引起了材料学者极大的研究兴趣,世界各国的学者对其进行了广泛的研究,但气凝胶的发展却一直缓慢,虽然它在航空航天、绝热保温、催化、吸附等领域均具有极大的应用前景,但目前在世界范围内仍未得到大规模商业化应用。其中最重要的原因就是气凝胶的制备成本过高,目前低成本制备气凝胶是其重要的研究方向之一,广泛采

用的硅源主要有 TEOS、TMOS、PEDS 等硅醇盐,价格昂贵且具有一定毒性,因此,研究低成本常压干燥制备气凝胶材料很有必要,近几年来,相继出现了以水玻璃、粉煤灰、稻壳灰等廉价资源作为硅源制备气凝胶的研究报道。

硅藻土是一种无定形的硅质非金属矿物,化学成分主要为非晶态 SiO₂,以 SiO₂ · nH₂O 的形式存在。目前,硅藻土主要应用于助滤剂、污水处理、催化剂载体、功能填料等领域^[1-3],将硅藻土作为硅源

收稿日期:2012-07-16

基金项目:国家自然科学基金(51178085);海岸和近海工程国家重点实验室开放基金(LP1109);大连市科技计划项目(2012A13GX024)

作者简介:王宝民(1972-),男,博士,副教授,主要从事废弃物利用及新型建筑材料研究,(E-mail) wangbm@dlut.edu.cn.

制备硅气凝胶材料的研究较少^[4]。因此,考虑通过碱溶法提取硅藻土中活性硅生成水玻璃来进一步制备 SiO₂ 气凝胶材料,可大大降低气凝胶材料的生产成本,提高了硅藻土的利用价值,具有重要意义。Box-Behnken 实验设计是响应曲面设计方法之一,具有所需的试验次数相对较少、效率高,所有的影响因素不会同时处于高水平,所有的试验点都落在安全操作区域内等优点,可以评价指标和因素间的非线性关系,已被广泛的用于生物过程、化学合成过程以及药物处方筛选过程的优化。基于此,本文采用廉价硅藻土为原料,通过 Box-Behnken 实验设计优化其制备水玻璃工艺过程,并在常压干燥下成功合成了 SiO₂ 气凝胶材料。

1 试验材料

1.1 原料

试验用硅藻土购自天津致远有限公司,采用日本岛津 XRF-1800 型荧光光谱仪对其进行成分分析,结果如表 1 所示。

表 1 硅藻土原料化学成分 %

氧化物	SiO ₂	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	LOI
—	89.39	2.49	2.13	1.99	0.64	1.27

采用日本 Rigaku D/max-2400 X 射线衍射仪对样品的矿物成分进行分析,结果如下图所示,试验用硅藻土含矿物成分方石英和石英晶体。

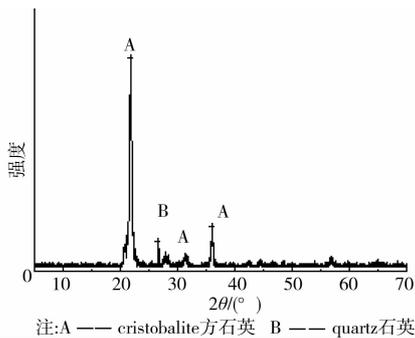


图 1 硅藻土原料 XRD 图

1.2 药品

试验中采用 NaOH、甲基橙、NaF、盐酸、氨水、乙醇(EtOH)、正己烷(n-hexane)、三甲基氯硅烷(TMCS)等试剂均为国产分析纯 AR 级别。

2 试验方法与设计

2.1 试验方法

水玻璃的制备工艺是将一定粒度(过 200 目筛)的硅藻土与 NaOH 在一定温度下反应,其化学反应

式如下:



$(n+1)\text{H}_2\text{O}$

式中 m 为硅钠比(SiO₂ 与 Na₂O 的摩尔量之比,即水玻璃模数)。

由于硅藻土原料中含有少量晶态 SiO₂ 及硅酸盐矿物,因此原料中 SiO₂ 不可能完全溶出,原料中杂质所消耗的微量碱,那么 SiO₂ 溶出率可由下式得出^[7]:

$$\text{SiO}_2 \text{ 溶出率(DR)} = \frac{M'_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} = \frac{\frac{M'_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{Na}_2\text{O}}}}{\frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{Na}_2\text{O}}}} = \frac{m'}{m}$$

式中: m' 为实测水玻璃模数; m 为理论水玻璃模数; M_{SiO_2} 为所投料中 SiO₂ 摩尔数; M'_{SiO_2} 为溶出 SiO₂ 摩尔数; $M_{\text{Na}_2\text{O}}$ 为所加 NaOH 中 Na₂O 摩尔数。

在试验结果中,一方面希望得到较高的水玻璃模数,另一方面又希望得到较高的 SiO₂ 溶出率,综合这 2 个指标,试验采用加权平均值来评价工艺条件^[8]。

$$\text{加权平均值} = \text{DR}/2 + (m'/4.0) \times 50$$

2.2 试验设计

根据前期试验和相关文献^[7-9]可知,碱硅比、NaOH 浓度、反应温度和反应时间 4 个因素对制备的水玻璃模数和 SiO₂ 溶出率均有一定影响,其中反应时间越长, SiO₂ 溶出率越大,但实验发现反应时间达到 90 min 后, SiO₂ 溶出率基本保持稳定。考虑到设备利用率和节能,试验中将反应时间均固定为 90 min。考虑到制备的水玻璃将用于进一步制备 SiO₂ 气凝胶材料,水玻璃的模数在 3.1 左右为宜^[10],以加权平均值为响应值,建立数学模型,取碱硅比、NaOH 浓度和反应温度 3 个因素在 3 个水平上进行优化工艺研究。试验中的 3 个因素:碱硅比、NaOH 浓度、反应温度分别记为: X_1 、 X_2 、 X_3 , 每个因素的低、中、高 3 个水平分别记作 -1、0、1, 根据前期试验将各因素水平设计如下,表 2 中列出了试验的各因素的各个水平和响应值。

表 2 Box-Behnken 试验设计

水平	X_1	$X_2/\text{wt}\%$	$X_3/^\circ\text{C}$
-1	3:8	6	70
0	3:9	8	80
1	3:10	10	90

设计方案如表 3 所示。

表 3 Box-Behnken 试验设计及结果

序号	因素			模数	溶出率 / %	加权平均值 / %
	X ₁	X ₂ / %	X ₃ / °C			
1	1	0	1	3.06	77.1	76.8
2	1	-1	0	2.83	71.3	71.0
3	0	-1	1	2.79	78.2	74.0
4	-1	1	0	2.52	79.2	71.1
5	0	1	-1	2.71	75.9	71.8
6	0	-1	-1	2.67	74.8	70.8
7	1	0	1	3.08	77.6	77.3
8	-1	0	-1	2.49	78.3	70.3
9	-1	0	1	2.59	81.4	73.1
10	0	0	0	2.75	77.0	72.9
11	0	0	0	2.75	77.0	72.9
12	0	0	0	2.74	76.8	72.7
13	1	1	0	3.08	77.6	77.3
14	-1	-1	0	2.46	77.4	69.5
15	0	1	1	2.89	80.9	76.6

2.3 回归拟合及方差分析

对以上各试验点响应值进行回归分析和方差分析^[11-13],可以得到相关回归系数及各因素对 SiO₂ 溶出率影响的回归模型(如表 4 所示)及各因素影响程度(表 5 所示)。

表 4 回归方程系数显著性检验表

模型系数	系数估计	标准误差	T	P
常量	72.83	0.43	168.32	0.000
X ₁	1.77	0.32	5.58	0.003 **
X ₂	1.44	0.27	5.43	0.003 **
X ₃	1.84	0.32	5.82	0.002 **
X ₁ ²	-0.30	0.43	-0.70	0.515
X ₂ ²	-0.31	0.43	-0.73	0.501
X ₃ ²	0.78	0.43	1.82	0.129
X ₁ X ₂	1.18	0.37	3.14	0.026 *
X ₁ X ₃	0.29	0.51	0.56	0.600
X ₂ X ₃	0.40	0.37	1.07	0.335

表 5 模型回归方程方差分析

来源	自由度	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
回归	9	95.4807	95.4807	10.6090	18.89	0.002 **
线性	3	85.5111	77.3830	25.7943	45.92	0.000 ***
平方	3	3.6313	2.8260	0.9420	1.68	0.286
交互作用	3	6.3383	6.3383	2.1128	3.76	0.094 **

续表 5

来源	自由度	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
残差误差	5	2.8086	2.8086	0.5617	—	—
失拟	2	2.6570	2.6570	1.3285	26.28	0.013 *
纯误差	3	0.1517	0.1517	0.0506	—	—

注: *** 为极显著 (P < 0.0001); ** 为非常显著 (P < 0.01); * 为显著 (P < 0.05)

2.4 响应面回归分析

根据 Box-Behnken 试验设计方案表,完成了 15 组试验,水玻璃模数采用文献[14]中方法测定,将所得数据进行效应面分析,以 SiO₂ 溶出率为效应值分别对各因素进行多元线性回归和二项式方程拟合。通过对数据进行分析,得出以加权平均值为响应值,3 个因素 (X₁、X₂、X₃) 为自变量的二次回归模型方程为:

$$DR = 72.83 + 1.77X_1 + 1.44X_2 + 1.84X_3 - 0.30X_1^2 - 0.31X_2^2 + 0.78X_3^2 + 1.18X_1X_2 + 0.29X_1X_3 + 0.40X_2X_3$$

从方差分析结果可知,在本实验中,碱硅比、NaOH 浓度和反应温度对加权平均值影响,对二项式方程的各项系数进行 P 检验,删除不显著项,方程简化为:

$$DR = 72.83 + 1.77X_1 + 1.44X_2 + 1.84X_3 + 1.18X_1X_2$$

2.5 响应面优化

为了更好地反映自变量对加权平均值的影响,根据二次多项式模型,绘制加权平均值的等值线图。

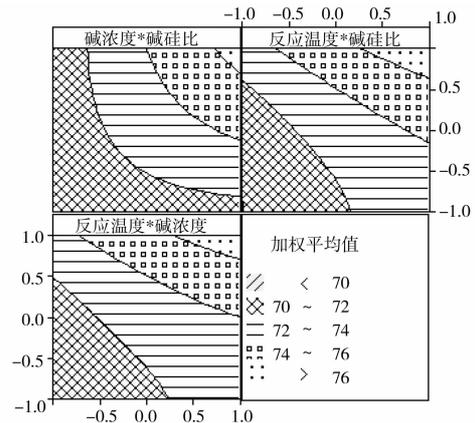


图 2 加权平均值的等值线图

从图 2 可以看出,碱硅比和碱浓度的交互作用对加权平均值影响明显,当各因素取最大水平时,加权平均值达到最大。

3 验证试验

按照表 2 所示的水平 1 进行制取水玻璃实验,

3 次试验的结果 SiO_2 溶出率 DR 平均值为 79% ± 1.0%，与回归方程得到的最优值 79.91% 非常接近，说明 Box-Behnken 试验设计能够达到良好的效果，故采用优化得到的工艺参数来进一步制备气凝胶材料。

4 水凝胶制备工艺

将硅藻土与碱的反应产物进行抽滤，得到的滤液需要用蒸馏水稀释到一定比例后，倒入装有强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂的离子交换柱中，交换后得到 $\text{pH} = 2 \sim 3$ 的硅酸，用 1.0 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液调节所得硅酸的 pH 值至 5.0 左右，用磁力搅拌器搅拌均匀后倒入直径为 30 cm 的透明塑料盒中，静置待其凝胶。

4.1 稀释比例与凝胶时间

凝胶转变时间对于实际生产是一个重要参数，与硅水比和 pH 值有关^[15]，控制所得硅酸的 pH 值不变，研究凝胶转变时间与硅水比的关系，结果如表 6 所示。

表 6 不同硅水比与凝胶转变时间的关系

样品(S/W)	pH_1	pH_2	凝胶转变时间 $\Delta t/\text{min}$
SA-1(1:1)	2.2	5.1	19
SA-2(1:2)	2.2	5.1	75
SA-3(1:3)	2.2	5.1	140
SA-4(1:4)	2.2	5.1	1 210

考虑到凝胶转变时间过快、过慢对实际生产都有不利影响，本文选择硅水比为 1:3 来制备气凝胶材料。

4.2 溶剂交换/表面改性和常压干燥

室温下将刚胶凝的水凝胶在 50% EtOH/ H_2O 溶液中陈化 12 h，然后在 50 °C 用 EtOH/*n*-hexane/TMCS 溶液(EtOH/TMCS molar ratio = 2:3, TMCS:Hydrogel = 1:1)对陈化后的水凝胶进行一步溶剂交换/表面改性处理 24 h，改性完成后用 *n*-hexane 溶液洗涤有机凝胶数遍后，放入恒温干燥箱，在 50 °C、80 °C 下各保温干燥 2 h，后在 120 °C、150 °C 下各干燥 1 h，即得 SiO_2 气凝胶材料^[16-17]。

4.3 SiO_2 气凝胶合成条件

表 7 SiO_2 气凝胶的合成条件及基本物理性能

碱硅比	碱浓度/%	反应温度/°C	硅水比	TMCS:Hydrogel/体积比	表观密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	孔隙率/%
3:10	10	90	1:3	1:1	0.132~0.143	93.5~94.0

5 气凝胶性能表征

通过测量所得气凝胶的体积和质量，用公式 $\rho = m/v$ 计算气凝胶的密度；孔隙率通过 $P(\%) = (1 - \rho/\rho_{\text{SiO}_2}) \times 100\%$ ($\rho_{\text{SiO}_2} = 2.19 \text{ g/cm}^3$) 计算得到，采用日本 Rigaku D/Max-2400 X-ray 衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 辐射， $\lambda = 1.540 56 \text{ \AA}$)对气凝胶的结构进行定性表征，通过美国 Micromeritics ASAP2020 物理吸附仪(200 °C 下真空脱气处理 12 h, 77 K 下测定)测试气凝胶的比表面积及孔径分布，利用 Nicolet Nexus670 FTIR Spectrometer(KBr 压片法制样，测定波数范围 4000~400 cm^{-1})测试气凝胶所带的化学基团，采用 NOVA NANOSEM 450 场发射扫描电镜观察气凝胶的微观形貌和孔隙大小，采用 FEI Tecnai G² Spirit TEM 观察气凝胶的微观形貌和结构，采用美国 Mettler Toledo TGA/SDTA 851 差热分析仪(升温速度 10 °C/min)对气凝胶进行热稳定性分析。

由图 3 可以看出，制备得到的气凝胶材料为半透明块状固体，表面无裂纹，外形上与采用其它昂贵有机硅源制备得到的气凝胶材料无差异。

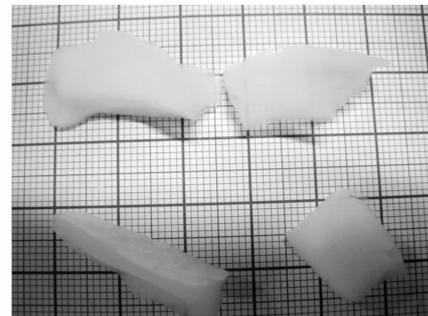


图 3 硅藻土制备气凝胶外观形貌

5.1 XRD 表征

由图 4 可看出，制备得到的气凝胶 XRD 衍射图均为弥散峰，说明得到的 SiO_2 气凝胶为无定形结构。

5.2 孔径分布研究

样品比表面积利用 BET 法计算，孔径分布使用 BJH 模型计算。由气凝胶材料的吸附-脱附等温线(图 5)和孔径分布图(图 6)可以看出，所得气凝胶的吸附等温线表现为 IV 型等温线特征，孔径分布范围集中，孔径尺寸很均匀，大部分孔隙尺寸在 10 nm 左右。

5.3 微观形貌分析

由气凝胶的 FESEM 照片(图 7)可看出气凝胶

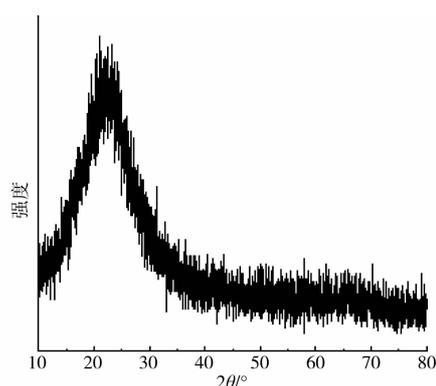


图 4 硅藻土制备气凝胶 XRD 图

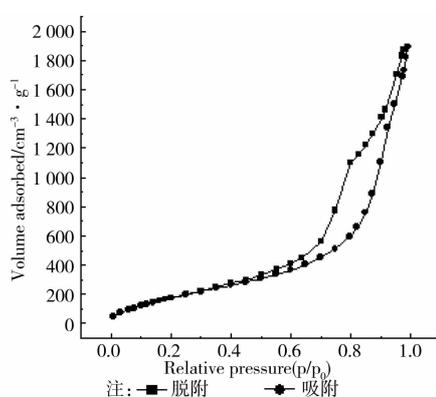
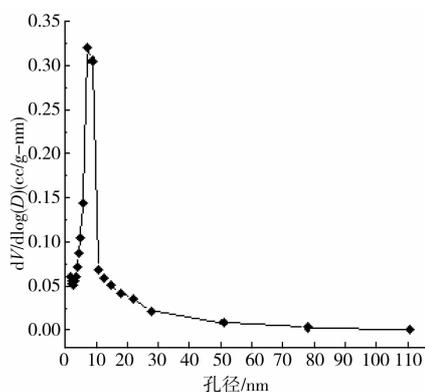
图 5 硅藻土制备气凝胶的 N₂ 吸附-脱附等温线

图 6 硅藻土制备气凝胶样品的孔径分布图

的颗粒堆积状态,不规则球形颗粒互相搭接,之间形成不规则孔隙结构, SiO₂ 颗粒堆积的 Clusters 尺寸介于 100~300 nm。

图 8 为硅藻土为硅源常压干燥制备 SiO₂ 气凝胶的 TEM 照片。由图可见: SiO₂ 气凝胶由纳米颗粒交联构成,颗粒内部充满不同直径孔隙,大部分孔隙直径在 1~50 nm 之间,属介孔范围。

5.4 FTIR 分析

图 9 为所得气凝胶的红外吸收光谱。图中 3 448 cm⁻¹ 和 1 637 cm⁻¹ 附近的吸收峰可归于

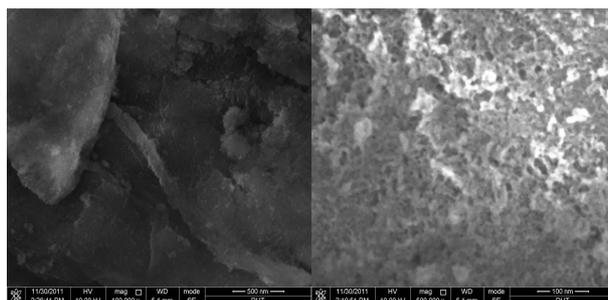


图 7 硅藻土制备气凝胶的 FESEM 照片

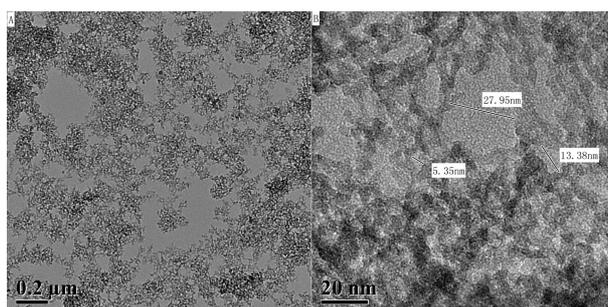


图 8 硅藻土制备气凝胶的 TEM 照片

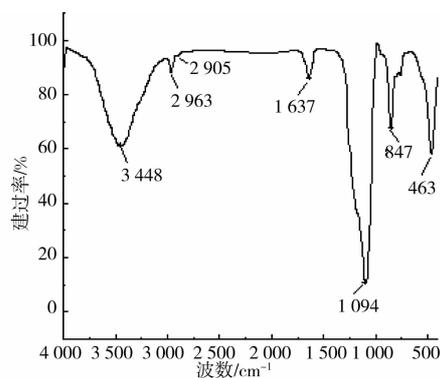


图 9 硅藻土制备气凝胶的红外光谱

—OH 的反对称振动吸收峰和 H—O—H 键的弯曲振动。2 963 cm⁻¹ 和 2 905 cm⁻¹ 附近的吸收峰主要是 —CH₃ 基团的振动峰,说明经 TMCS 表面改性后,气凝胶变成疏水性;1 637 cm⁻¹ 附近的吸收峰可归于 H—O—H 键的弯曲振动,是因物理吸附水产生的;1 094 cm⁻¹ 和 463 cm⁻¹ 附近产生的吸收峰分别是由 Si—O—Si 键反伸缩振动和弯曲振动产生,847 cm⁻¹ 附近的吸收峰为 Si—C 键的吸收振动峰^[18-19]。

5.5 热稳定性分析

通过气凝胶的热分析结果(图 10)可以看出,在 400~600 °C 间有约 3% 的失重,对应在这一温度区间有一个明显的放热峰,分析这与 SiO₂ 气凝胶表面所带的 —CH₃ 基团的氧化和相转变有关,在 400 °C

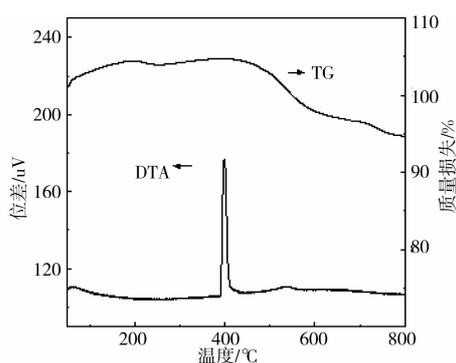


图 10 硅藻土制备气凝胶的 TGA/SDTA 曲线

左右,气凝胶表面的一 CH_3 重新被一 OH 所代替,说明气凝胶在此温度下又转变为亲水性,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以后,无明显放热峰和热失重峰出现,说明无任何相变发生,具有良好的热稳定性^[20]。

6 结 论

1)采用响应面法中 Box-Behnken 试验设计对硅藻土制备水玻璃工艺条件进行优化,考察了各因素间的交互作用,方程的相关系数为 $0.749\ 5$ 。

2)方差分析结果表明碱硅比、碱浓度和反应温度对加权平均值的影响是非线性的,碱硅比、 NaOH 浓度 2 个因素之间存在交互作用,加权平均值随碱硅比、碱浓度和反应温度 3 个因素的增大而增大,当碱硅比为 $3:10$, NaOH 浓度为 10% ,反应温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时,加权平均值达到最大,为 79.91% 。

3)采用硅藻土为硅源,成功制备了疏水型 SiO_2 气凝胶,制备出的气凝胶表面光滑,无裂纹,为介孔结构,比表面积为 $755.45\ \text{m}^2/\text{g}$,孔隙直径集中分布在 $10\ \text{nm}$ 左右。

4)得到的气凝胶在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以下具有较强的疏水性,在高温下热稳定性良好。

参考文献:

- [1] 肖力光,赵壮,于万增. 硅藻土国内外发展现状及展望[J]. 吉林建筑工程学院学报,2010,27(2):26-29.
Xiao L G, Zhao Z, Yu W Z. The development status and prospects of diatomite [J]. Journal of Jilin Institute of Architecture & Civil Engineering, 2010, 27(2): 26-29.
- [2] Khraisheh M A M, Al-Degs Y S, McMinn W A M. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite [J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 99(29):177-184.
- [3] 刘洁,赵东风. 硅藻土的研究现状及进展[J]. 环境科学与管理,2009,34(5):104-106.

Liu J, Zhao D F. The present situation and development of diatomite [J]. Environmental Science and Management, 2009, 34(5):104-106.

- [4] 金承黎,陈秋平,张蓉艳,等. 硅藻土为原料制备二氧化硅气凝胶的方法:中国, CN101244825[P]. 2008-03-20.
- [5] Ferreira S L C, Bruns R E, Ferreira H S, et al. Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 597(2):179-186.
- [6] Dong C H, Xie X Q, Wang X L, et al. Application of Box-Behnken design in optimization for polysaccharides extraction from cultured mycelium of cordyceps sinensis [J]. Food and Bio-products Processing, 2009, 87(2): 139-144.
- [7] 郑水林,李杨,董文,等. 蛋白土和硅藻土制取水玻璃和白炭黑的工艺研究[J]. 有色金属矿产与勘查, 1996, 5(3):184-188.
Zheng S L, Li Y, Dong W, et al. Techniques on manufacturing of water glass and white lamp black by using opal and diatomaceous earth [J]. Geological exploration for non-ferrous metals, 1996, 5(3): 184-188.
- [8] 贾凤梅,陈俊涛,郑水林. 用硅藻土制备硅酸钠工艺试验研究[J]. 非金属矿, 2006, 29(4):31-33.
Jia F M, Chen J T, Zheng S L. Study on techniques of preparation of sodium silicate by diatomite [J]. Non-Metallic Mines, 2006, 29(4):31-33.
- [9] 丁开宇. 稻壳灰制备白炭黑的研究[D]. 无锡:江南大学, 2008.
- [10] Hwang S W, Jung H H, Hyun S H, et al. Effective preparation of crack-free silica aerogels via ambient drying [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007, 41(2):139-146.
- [11] 高桂梅. 油页岩灰渣制备纳米 SiO_2 和气凝胶的方法研究[D]. 长春:吉林大学, 2010.
- [12] 崔天顺,吴宏海,王虹. 硅藻土合成白炭黑工艺研究[J]. 非金属矿, 2004, 27(6):34-36.
Cui T S, Wu H H, Wang H. Study on preparation of white carbon from diatomite [J]. Non-Metallic Mines, 2004, 27(6):34-36.
- [13] 刘成梅,张彦军,李佩. 响应面分析法优化稻壳灰制备纳米级白炭黑工艺[J]. 南昌大学学报:理科版, 2009, 33(5):438-444.
Liu C M, Zhang Y J, Li T, et al. Optimization of analysis technique of preparing nano-silica aerogel from rice husk [J]. Journal of Nanchang University: Natural Science, 2009, 33(5):438-444.

(下转第 158 页)

- [10] Brown P W, Franz E, Frohnsdorff G, et al. Analyses of the aqueous phase during early C_3S hydration [J]. Cement and Concrete Research, 1984, 14(2): 257-262.
- [11] Jennings H M, Pratt P L. An experimental argument for the existence of a protective membrane surrounding Portland cement during the induction period [J]. Cement and Concrete Research, 1979, 9(4): 501-506.
- [12] Scrivener K L, Nonat A. Hydration of cementitious materials, present and future [J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(7): 651-665.
- [13] Juilland P, Gallucci E, Flatt R, et al. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration [J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(6): 831-844.
- [14] Plank J, Sachsenhauser B. Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution [J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(1): 1-5.
- [15] Yamada K, Hanehara S. Working mechanism of polycarboxylate superplasticizer considering the chemical structure and cement characteristics[C]//Proceeding of 11th International Congress on the Chemical of Cement, 2003, 2: 538-549.

(编辑 胡英奎)

(上接第 146 页)

- [14] 秦克刚,李淑珍. 水玻璃模数的快速测定[J]. 理化检验-化学分册,2000,36(10):472-473.
Qin K G, Li S Z. Rapid determination of modulus of water glass [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2000,36(10):472.
- [15] Rao A V, Rao A P, Kulkarni M M. Influence of gel aging and Na_2SiO_3/H_2O molar ratio on monolithicity and physical properties of water-glass-based aerogels dried at atmospheric pressure [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 350: 224-229.
- [16] 史非,王立久,刘敬肖. 纳米介孔 SiO_2 气凝胶的常压干燥制备及表征[J]. 硅酸盐学报,2005,33(8):963-974.
Shi F, Wang L J, Liu J X. Preparation and characterization of nano-mesoporous SiO_2 aerogel via ambient pressure drying [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(8):963-974.
- [17] Wang L J, Zhao S Y, Yang Mei. Structural characteristics and thermal conductivity of ambient pressure dried silica aerogels with one-step solvent exchange/surface modification [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009,113(1):485-490.
- [18] Wang L J, Zhao S Y. Synthesis and characteristics of mesoporous silica aerogels with one-step solvent exchange/surface modification [J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2009,24(4):613-618.
- [19] Shi F, Wang L J, Liu J X. Synthesis and characterization of silica aerogels by a novel fast ambient pressure drying process [J]. Materials Letters, 2006, 60(29/30):3718-3722.
- [20] 李贵安,朱庭良,叶录元,等. 原位法常压干燥制备疏水 SiO_2 气凝胶及其热稳定性[J]. 物理化学学报,2009,25(9):1811-1815.
Li G A, Zhu T L, Ye L Y, et al. Hydrophobic silica aerogel prepared in-situ by ambient pressure drying and its thermal stability [J]. Acta Physico-chimica Sinica, 2009, 25(9):1811-1815.

(编辑 吕建斌)