纳米二氧化硅@壳聚糖磷酸酯增强氯氧化镁胶凝材料工程性能的研究

刘启昊,杨朋伟,陈若愚*
(常州大学石油化工学院,江苏 常州 213164)

摘要:以双氧水修复并活化纳米二氧化硅表面羟基,通过分子间脱水将壳聚糖磷酸酯负载到纳米二氧化硅表面制备了纳米二氧化硅@壳聚糖磷酸酯,将纳米二氧化硅@壳聚糖磷酸酯添加到氯氧化镁胶凝材料中进行耐水改性。结果表明,纳米二氧化硅@壳聚糖磷酸酯的加入增加了氯氧化镁胶凝材料各龄期的抗压强度,改性后的氯氧化镁胶凝材料养护龄期7 d和28 d的抗压强度分别为116 MPa和127 MPa,比未改性试样增加了11.5%和5.8%。改性后的氯氧化镁胶凝材料水泡28 d后的抗压强度高达102 MPa,比相同水泡时长下磷酸改性的试样高8.3%。同时,纳米二氧化硅@壳聚糖磷酸酯可以细化氯氧化镁胶凝材料的孔结构。

关键词:纳米二氧化硅;氯氧化镁胶凝材料;抗压强度;耐水性
中图分类号:TQ177.5 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2025)02-0216-06
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.038

Study on nano-silica@chitosan phosphate for enhancing engineering properties of magnesium oxychloride gelling material

LIU Qi-hao, *YANG Peng-wei*, *CHEN Ruo-yu**
(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Hydrogen peroxide is used to repair and activate the hydroxyl groups on the surface of nano-silica, and then chitosan phosphate is loaded onto the surface of nano-silica through intermolecular dehydration to prepare nano-silica@chitosan phosphate. The prepared nano-silica@chitosan phosphate is added into magnesium oxychloride gelling material for water resistance modification. Study results show that the addition of nano-silica@chitosan phosphate enhances the compressive strength of magnesium oxychloride gelling material at different curing ages. The compressive strength of the modified magnesium oxychloride gelling material at 7 days and 28 days are 116 MPa and 127 MPa, respectively, which increase by 11.5% and 5.8% compared with the unmodified samples. The compressive strength of the modified magnesium oxychloride gelling material after 28 days of water immersion maintains as high as 102 MPa, which is 8.3% higher than that of the phosphoric acid modified sample under the same water immersion duration. Furthermore, it is found that nano-silica@chitosan phosphate can refine the pore structure of magnesium oxychloride gelling material.

Key words: nano-silica; magnesium oxychloride gelling material; compressive strength; water resistance

氯氧化镁胶凝材料是Sorel于1867年发现的一种镁质胶凝材料[1],具有强度高、养护条件简单、凝结时间短、质量轻、环境友好等优点[2-5]。氯氧化镁胶凝材料比传统硅酸盐胶凝材料更具优势[6-7],但目前为止,氯氧化镁胶凝材料仅能应用在隔热层、防火板、通风管道等有限环境中,主要原因之一是氯氧化镁胶凝材料的耐水性极差。研究发现[8],养护完成的氯氧化镁胶凝材料在水中浸泡28 d后,其抗压强度损失超过90%,基本丧失工程应用的能力。

利用磷酸、硫酸亚铁、酒石酸、羟基乙酸等无机或有机物可以对氯氧化镁胶凝材料进行耐水改性[4,9-11]。尽管研究者们对这些无机和有机物的改性机理未取得一致的看法,但研究发现几乎所有的耐水剂都会使氯氧化镁胶凝材料的抗压强度降低,耐水剂给抗压强度带来的负面影响不容忽视。

笔者利用双氧水修复并活化纳米二氧化硅(n-SiO_2)表面羟基[12],通过分子间脱水将壳聚糖磷酸酯锚定在活化后的n-SiO_2表面,得到具有高分散性的n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯。通过与常用耐水剂磷酸改性的试样进行对比研究,考察了n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯对氯氧化镁胶凝材料的抗压强度、耐水性、孔结构和微观结构的影响。

1 实验方法

1.1 实验原料与试剂

菱镁矿粉末的化学组成如表1所示,活性氧化

收稿日期:2024-05-07;**修回日期**:2024-12-09
作者简介:刘启昊(1997-),男,硕士生,研究方向为氯氧化镁胶凝材料耐水改性,wylqrm@163.com;陈若愚(1966-),男,博士,教授,研究方向为无机功能材料的制备及性能研究,通讯联系人,cxdcry@163.com。

镁(α-MgO)在菱镁矿粉末中的质量分数为 63%。六水合氯化镁、磷酸、无水乙醇、无水甲醇、双氧水、壳聚糖、磷酸三乙酯、五氧化二磷、冰醋酸,均为分析纯,以上药品和 n-SiO_2,阿拉丁化学试剂有限公司(中国)生产;实验用去离子水的电导率小于 1.5 μS/cm。

表 1　菱镁矿粉末的化学组成

成分	MgO	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3
质量分数/%	84.27	6.25	1.68	0.28	0.57

1.2　改性剂和氯氧化镁胶凝材料的制备

1.2.1　改性剂的制备

壳聚糖磷酸酯改性剂的制备[13]:将无水乙醇、磷酸、磷酸三乙酯按照 4∶1∶1的体积比混合均匀后,加入 5 g 五氧化二磷和 6 g 壳聚糖,45℃水浴加热并搅拌,充分反应 72 h 后,加入过量无水甲醇,过滤得到沉淀,用无水甲醇洗涤至中性,40℃烘干后得到壳聚糖磷酸酯粉末。

n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯改性剂的制备:首先,将 2 g n-SiO_2 投入 25 mL 30%双氧水中,50℃回流处理 5 h 后,80℃烘干除去过氧化氢,得到表面活化的 n-SiO_2。随后,取 0.8 g 上述制备的壳聚糖磷酸酯溶解在 2%的冰醋酸溶液中,边搅拌边加入 2 g 表面活化的 n-SiO_2,充分反应 24 h 后,40℃烘干至恒重,得到 n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯。

1.2.2　氯氧化镁胶凝材料的制备

本实验中制备氯氧化镁胶凝材料的原料摩尔比为 $n(\alpha\text{-MgO}):n(MgCl_2):n(H_2O)=6.5:1:13$。以磷酸、未改性 n-SiO_2、壳聚糖磷酸酯和 n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯为改性剂,添加质量均为 α-MgO 质量的 1%。

将 $MgCl_2\cdot6H_2O$ 按比例溶解在去离子水中,加入改性剂,充分搅拌后超声处理,混合均匀后与菱镁矿粉末混合,搅拌均匀后得到试样浆料,将浆料倒入 280 mm×25 mm×25 mm 的模具中,震动压实后开始养护,试样的养护均在恒温恒湿箱内进行(相对湿度为 60%,温度为 25℃)。养护 24 h 后将试样从模具中取出,继续养护 1~28 d,得到不同养护龄期的试样。未加入改性剂的试样命名为 MOC,加入磷酸的试样命名为 H-MOC,加入未改性 n-SiO_2 的试样命名为 S-MOC,加入壳聚糖磷酸酯的试样命名为 CP-MOC,加入 n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯的试样命名为 SCP-MOC。

1.3　测试仪器及实验方法

利用 JEM-2100 型透射电镜(TEM)观察改性前后 n-SiO_2 的形貌,实验方法如下:将改性前后的 n-SiO_2 分散在无水乙醇中,超声处理 30 min 时,在溶液中心位置吸取样品,滴在铜网喷碳的支持膜上,静置干燥后进行 TEM 测试。

利用马尔文 ZEN3600 粒度分析仪进行 Zeta 电位测试,实验方法如下:将改性前后的 n-SiO_2 分散在氯化镁溶液中,n-SiO_2 的用量和氯化镁溶液的浓度与试样制备体系一致,超声处理 30 min,静置相同时长后进行 Zeta 电位测试。

利用 ASAP2020 物理吸附分析仪在 77 K 的条件下测定改性前后的 n-SiO_2 和菱镁矿粉末的氮气吸附-脱附等温线,采用 Bruauer-Emmett-Teller(BET)法计算改性前后的 n-SiO_2 和菱镁矿粉末的比表面积。

利用 Nicolet-460 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)进行红外表征,表征范围 4 000~400 cm^{-1}。

利用美国 AutoPore Ⅳ系列测孔仪对试样的孔结构进行测定,孔径检测范围为 0.003~1 100 μm,所用样品为养护龄期 28 d 的试样碎块。

利用 Zeiss Supra55 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察试样水泡前后表面的微观结构。

1.4　氯氧化镁胶凝材料工程性能的测试

用 YAW-2000 型数显式压力测试机进行抗压强度测试,选择养护龄期 7、14、28 d 的试样,每组试样测试 3 次,以平均值为最终结果。

通过计算得到的软化系数来评价氯氧化镁胶凝材料的耐水性,实验方法如下:在室温下,将养护龄期 28 d 的试样同时浸没在自来水中,浸泡 28 d 后取出,擦干试样表面后用 YAW-2000 型数显式压力测试机进行抗压强度测试,每组试样测试 3 次,以平均值为最终结果。软化系数的计算式为:

$$R = A/B \tag{1}$$

式中:R 为软化系数;A 为试样水泡后的抗压强度,MPa;B 为养护龄期 28 d 时试样的抗压强度,MPa。

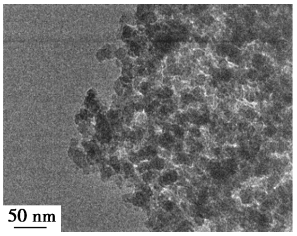
2　结果与讨论

2.1　n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯的表征

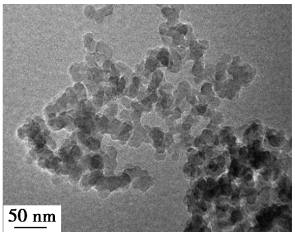
2.1.1　n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯 TEM、Zeta 电位和 BET 结果分析

纳米填料的自聚集可能导致其失去纳米尺度,影响改性效果,用 TEM 观察未改性 n-SiO_2、表面活化 n-SiO_2 和 n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯的形貌,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,未改性 n-SiO_2 自聚集严重,形成较大团簇,表面活化的 n-SiO_2 和 n-

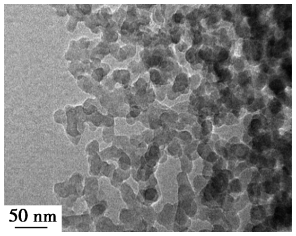
SiO_2@壳聚糖磷酸酯均未出现自聚集。



(a)未改性 n-SiO_2



(b)表面活化 n-SiO_2



(c)n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯

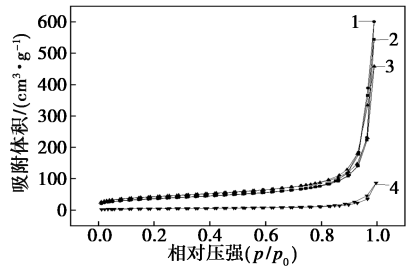
图 1 TEM 表征结果

在胶凝材料制备体系中保持高分散性的纳米填料可以避免胶凝材料内部出现应力集中[14]。未改性 n-SiO_2、表面活化的 n-SiO_2 和 n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯在试样制备浓度的氯化镁溶液中的 Zeta 电位如表 2 所示。从表 2 中可以看出,Zeta 电位由大到小为表面活化 n-SiO_2>n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯>未改性 n-SiO_2,双氧水表面活化处理后 n-SiO_2 的 Zeta 电位最大,可达 1.72 mV,较未改性 n-SiO_2 增加了 23.7%。表面活化的 n-SiO_2 在负载壳聚糖磷酸酯后,Zeta 电位有所降低,但 n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯的 Zeta 电位仍明显高于未改性的 n-SiO_2,n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯在氯氧化镁胶凝材料制备体系中有较高的分散性。

表 2 未改性 n-SiO_2、表面活化 n-SiO_2 和 n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯的 Zeta 电位结果

试样	Zeta 电位/mV
未改性 n-SiO_2	1.38
表面活化 n-SiO_2	1.72
n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯	1.64

加入高比表面积的纳米填料可以增加胶凝材料的抗压强度[15]。为探究改性处理对 n-SiO_2 比表面积的影响,对未改性 n-SiO_2、表面活化 n-SiO_2、n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯和菱镁矿粉末进行氮气吸附-脱附等温测试,结果如图 2、表 3 所示。从图 2、表 3 中可以看出,比表面积由大到小为表面活化 n-SiO_2>n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯>未改性 n-SiO_2>菱镁矿粉末。菱镁矿粉末的比表面积最小,仅为 2.12 m^2/g,双氧水表面活化处理后的 n-SiO_2 比表面积最大,高达 20.36 m^2/g,负载壳聚糖磷酸酯后,n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯的比表面积有所减少,为 17.20 m^2/g,但其比表面积依旧比未改性 n-SiO_2 高 193.0%。



1—表面活化 n-SiO_2;2—n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯;3—未改性 n-SiO_2;4—菱镁矿粉末

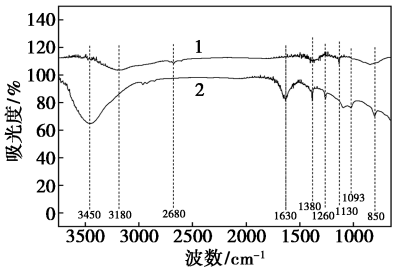
图 2 氮气吸附-脱附等温线

表 3 菱镁矿粉末、未改性 n-SiO_2、表面活化 n-SiO_2、n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯比表面积结果

试样	比表面积/($m^2\cdot g^{-1}$)
菱镁矿粉末	2.12
未改性 n-SiO_2	5.87
表面活化 n-SiO_2	20.36
n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯	17.20

2.1.2 FT-IR 分析

壳聚糖和壳聚糖磷酸酯的 FT-IR 谱图如图 3 所示,由图 3 可知,3 180 cm^{-1}处为 N—H 伸缩振动吸收峰,2 680 cm^{-1}处为 C—H 对称伸缩振动吸收峰,1 380 cm^{-1}处为 C—N 的伸缩振动吸收峰,1 130 cm^{-1}处为 C—O—C(糖苷键)的反对称伸缩振动吸收峰,以上均为壳聚糖的红外特征吸收峰[16]。与壳聚糖的红外结果相比,壳聚糖磷酸酯在 3 180 cm^{-1}处的吸收峰消失,表明氨基氢与磷酸发生反应,在 3 450 cm^{-1}处出现 1 个更高的吸收峰,归因于磷酸根上 O—H 的红外吸收峰,同时还发现一些新的吸收峰,1 630、1 260、1 093 cm^{-1}和 850 cm^{-1}处分别为 P═O、P—O—C、N—P 和 P—O 的伸缩振

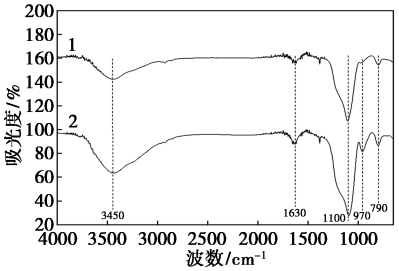


1—壳聚糖;2—壳聚糖磷酸酯

图 3 壳聚糖和壳聚糖磷酸酯的 FT-IR 谱图

动吸收峰,表明成功制备壳聚糖磷酸酯。

未改性 $n-SiO_2$ 和 $n-SiO_2$@壳聚糖磷酸酯的 FT-IR 谱图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,790 cm^{-1} 处为 Si—O 对称伸缩振动吸收峰,1 100 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 反对称伸缩振动吸收峰,1 630 cm^{-1} 处为 Si—OH 的弯曲振动吸收峰,以上均为 $n-SiO_2$ 的红外特征吸收峰。与未改性 $n-SiO_2$ 相比,$n-SiO_2$@壳聚糖磷酸酯在 970 cm^{-1} 处出现新峰,归因于 C—O—Si 的伸缩振动吸收峰[13],3 450 cm^{-1} 处的羟基特征吸收峰显著增强,是磷酸根上羟基和 $n-SiO_2$ 表面的羟基共同作用的结果。表征结果说明壳聚糖磷酸酯成功锚定在 $n-SiO_2$ 表面。



1—未改性 $n-SiO_2$;2—$n-SiO_2$@壳聚糖磷酸酯

图 4　未改性 $n-SiO_2$ 和 $n-SiO_2$@壳聚糖磷酸酯的 FT-IR 谱图

2.2　$n-SiO_2$@壳聚糖磷酸酯对氯氧化镁胶凝材料工程性能的影响

2.2.1　$n-SiO_2$@壳聚糖磷酸酯对氯氧化镁胶凝材料抗压强度的影响

各试样养护龄期 7、14、28 d 的抗压强度如表 4 所示。从表 4 中可以看出,与未改性 MOC 试样相比,磷酸改性后的 H-MOC 试样各养护龄期的抗压强度均有所降低,加入未改性 $n-SiO_2$ 的 S-MOC 试样的抗压强度也略有降低。壳聚糖磷酸酯改性的 CP-MOC 试样各龄期的抗压强度比未改性 MOC 试样高,这是由于壳聚糖磷酸酯的多羟基结构使强度提供相 P 5 晶体[$5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$]的生长有更好的结构取向[17]。$n-SiO_2$@壳聚糖磷酸酯改性的 SCP-MOC 试样各养护龄期的抗压强度最高,养护龄期 7、14、28 d 的抗压强度分别为 116、120 MPa 和 127 MPa,与未改性 MOC 试样相比提高了 11.5%、8.1% 和 5.8%。已有研究证实[18-19],利用高分散性和高比表面积的纳米填料进行改性可以提高氯氧化镁胶凝材料的抗压强度,同时,磷酸根的螯合作用也可以使 $n-SiO_2$@壳聚糖磷酸酯与氯氧化镁胶凝材料基质紧密结合[20]。

表 4　各试样养护龄期 7、14、28 d 抗压强度

试样	抗压强度/MPa		
	7 d	14 d	28 d
H-MOC	91	100	115
MOC	101	109	117
S-MOC	104	111	120
CP-MOC	110	118	123
SCP-MOC	116	120	127

2.2.2　$n-SiO_2$@壳聚糖磷酸酯对氯氧化镁胶凝材料耐水性的影响

试样 28 d 养护完成后完全浸没在水中,室温下水泡 28 d 后再测试抗压强度以评价试样的耐水性,结果如表 5 所示。从表 5 中可以看出,未改性 MOC 试样水泡 28 d 后,几乎完全丧失抗压强度;磷酸改性的 H-MOC 试样软化系数(0.83)最高;S-MOC 试样的软化系数只有 0.48,未改性 $n-SiO_2$ 的耐水性改性效果最差;壳聚糖磷酸酯改性的 CP-MOC 试样的软化系数为 0.69,试样表现出一定耐水性,但改性效果不及磷酸;SCP-MOC 试样在水泡 28 d 后,试样的软化系数达 0.81,略低于磷酸改性的 H-MOC 试样,但由于 SCP-MOC 试样有更高的空气养护强度(127 MPa),所以 SCP-MOC 试样水泡后的抗压强度仍比相同水泡时长下的 H-MOC 试样高 8.3%。$n-SiO_2$@壳聚糖磷酸酯对氯氧化镁胶凝材料有很好的耐水改性效果,是多种因素共同作用的结果:一方面,磷酸根的螯合作用增加了水化产物的水稳定性[20];另一方面,壳聚糖磷酸酯的溶胶-凝胶转变也一定程度保护了水化产物[21]。

表 5　各试样水泡 28 d 后的抗压强度及软化系数

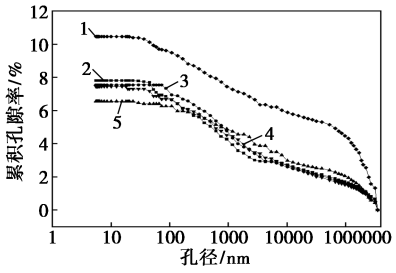
试样	水泡前抗压强度/MPa	水泡后抗压强度/MPa	软化系数
H-MOC	115	95	0.83
MOC	117	15	0.12
S-MOC	120	57	0.48
CP-MOC	123	85	0.69
SCP-MOC	127	103	0.81

2.3　$n-SiO_2$@壳聚糖磷酸酯对氯氧化镁胶凝材料结构的影响

2.3.1　$n-SiO_2$@壳聚糖磷酸酯对氯氧化镁胶凝材料孔结构的影响

利用压汞法对各试样的孔结构进行表征,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,各试样总孔隙率由大到小为 S-MOC>MOC>H-MOC>SCP-MOC>

CP-MOC。与未改性 MOC 试样相比,磷酸、壳聚糖磷酸酯、n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯的加入均降低了氯氧化镁胶凝材料的总孔隙率,CP-MOC 试样、H-MOC 试样、SCP-MOC 试样的总孔隙率与未改性 MOC 试样相比分别减少了 16.0%、3.5%、8.9%。S-MOC 试样的总孔隙比未改性 MOC 试样增加了 27.8%,未改性 n-SiO_2 不能细化氯氧化镁胶凝材料的孔隙,自聚集的 n-SiO_2 导致材料的总孔隙率增加。高分散性的 n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯细化了 SCP-MOC 试样的孔隙,氯氧化镁胶凝材料总孔隙率的降低有利于增加材料的抗压强度和耐水性。



1—S-MOC;2—MOC;3—H-MOC;4—SCP-MOC;5—CP-MOC

图 5 各试样孔隙率测定结果

孔结构学研究中,大于 100 nm 的孔是有害孔,给材料的工程性能带来负面影响。试样的孔径分布如图 6 所示。由表 6 可知,尽管 CP-MOC 试样的总孔隙率最低,但孔径大于 1 000 nm 的孔隙相对较多,壳聚糖磷酸酯具有较高黏性,搅拌时,加有壳聚糖磷酸酯的浆料中的空气难以排出,未排出的气泡

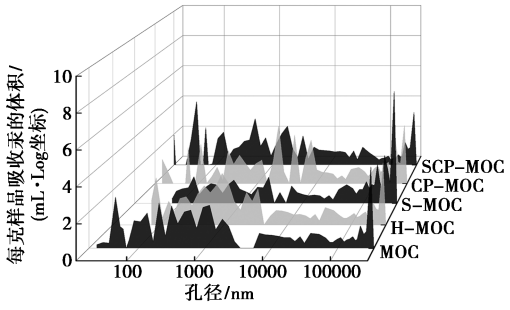


图 6 各试样孔径分布图

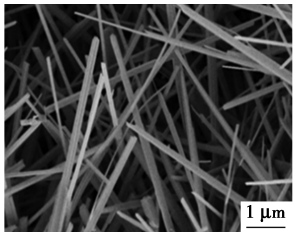
表 6 各试样孔径分布结果

试样	孔径分布/%			
	<50 nm	50~100 nm	100~1000 nm	>1000 nm
MOC	6.93	8.17	50.18	34.72
H-MOC	5.27	8.68	33.69	52.36
CP-MOC	9.07	18.60	26.91	45.42
SCP-MOC	7.77	10.71	47.24	34.28
S-MOC	5.07	4.31	34.37	56.25

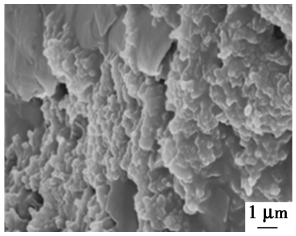
在浆料硬化后会形成较大孔隙。将壳聚糖磷酸酯锚定在活化 n-SiO_2 后,n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯改性的 SCP-MOC 试样中孔径大于 1 000 nm 的孔隙较 CP-MOC 试样减少了 24.5%,基于形态效应[22],分散良好的 n-SiO_2 颗粒增加了浆料的流动性,有利于空气排出。

2.3.2 n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯对氯氧化镁胶凝材料微观结构的影响

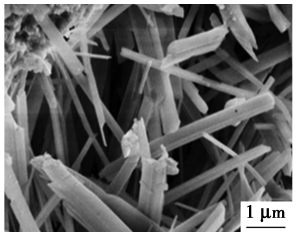
各试样养护龄期 28 d 和水泡 28 d 后的 FESEM 图如图 7 所示。从图 7 中可以看出,改性前后的氯氧化镁胶凝材料的微观结构以棒状晶体为主,SCP-MOC 试样中棒状晶体结构最致密,S-MOC 试样中观察到块状物,这是由于自聚集的 n-SiO_2,同等放大倍数下,在 SCP-MOC 试样中未观察到类似的块状物,进一步证实 n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯在氯氧化镁胶凝材料的制备体系中具有高分散性。水泡 28 d 后,未改性 MOC 试样中观察不到棒状晶体结构,只能观察到鳞片状的水镁石;H-MOC 试样中保留了较多棒状晶体结构;S-MOC 试样以鳞片状水镁石为主,存在少量的棒状晶体结构;CP-MOC 试样和 SCP-MOC 试样仍保留了较多棒状晶体结构,同时可以观察到部分无定形凝胶结构。



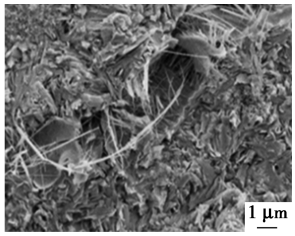
(a) MOC 试样水泡前 FESEM 图



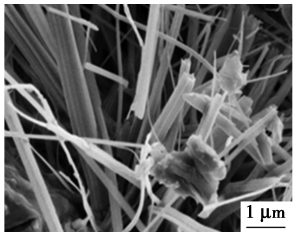
(b) MOC 试样水泡后 FESEM 图



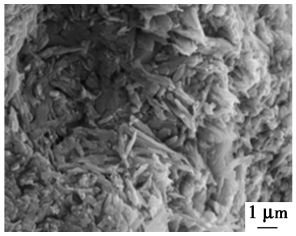
(c) H-MOC 试样水泡前 FESEM 图



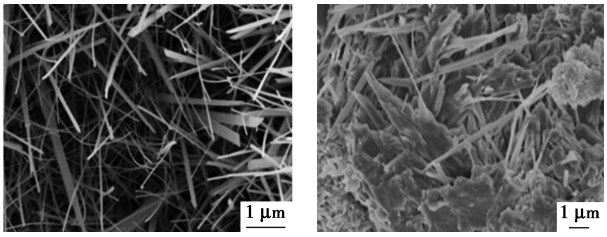
(d) H-MOC 试样水泡后 FESEM 图



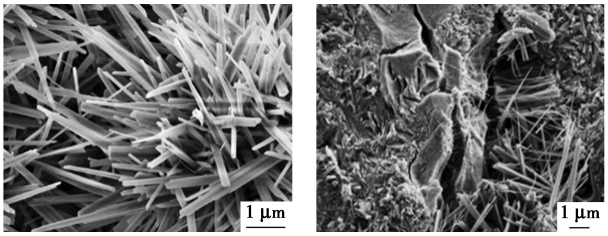
(e) S-MOC 试样水泡前 FESEM 图



(f) S-MOC 试样水泡后 FESEM 图



(g)CP-MOC 试样水泡前 FESEM 图　(h)CP-MOC 试样水泡后 FESEM 图



(i)SCP-MOC 试样水泡前 FESEM 图　(j)SCP-MOC 试样水泡后 FESEM 图

图 7　各试样养护龄期 28 d 和水泡 28 d 后的 FESEM 图

3　结论

以 n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯为填料,对氯氧化镁胶凝材料进行耐水改性研究,结果如下:

(1)高分散性和高比表面积 n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯的加入增加了氯氧化镁胶凝材料各龄期的抗压强度,养护龄期 7 d 和 28 d 的抗压强度分别为 116 MPa 和 127 MPa,较未改性试样增加了 11.5% 和 5.8%。

(2)n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯的加入增加了氯氧化镁胶凝材料的耐水性,与未改性试样相比,软化系数由 0.12 增至 0.81,水泡后试样的抗压强度仍高达 103 MPa,比磷酸改性的试样高 8.3%。

(3)高分散性 n-SiO_2@壳聚糖磷酸酯的加入细化了氯氧化镁胶凝材料的孔结构,改性后试样的总孔隙率较未改性试样减少了 8.9%。

参考文献

[1] Soreal S.On a new magnesium cement[J].CR Acad Sci,1867,65:102-104.

[2] Misra A K,Mathur R.Magnesium oxychloride cement concrete[J].Bulletin of Materials Science,2007,30(3):239-246.

[3] Wu C,Chen C,Zhang H,*et al*.Preparation of magnesium oxysulfate cement using magnesium-rich byproducts from the production of lithium carbonate from salt lakes[J].Construction and Building Materials,2018,172:597-607.

[4] Chen X,Zhang T,Bi W,*et al*.Effect of tartaric acid and phosphoric acid on the water resistance of magnesium oxychloride (MOC) cement[J].Construction and Building Materials,2019,213:528-536.

[5] Guo M,Li Q,Liu H N,*et al*.The exploitation and utilization of magnesium resources in salt lakes[J].Progress in Chemistry,2009,21(11):2358-2364.

[6] Burek J,Nutter D.Life cycle assessment of grocery,perishable,and general merchandise multi-facility distribution center networks[J].Energy and Buildings,2018,174:388-401.

[7] Zhang Z,Wang B.Research on the life-cycle CO_2 emission of China's construction sector[J].Energy and Buildings,2016,112:244-255.

[8] Tan Y,Liu Y,Grover L.Effect of phosphoric acid on the properties of magnesium oxychloride cement as a biomaterial[J].Cement and Concrete Research,2014,56:69-74.

[9] Deng D.The mechanism for soluble phosphates to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement[J].Cement and Concrete Research,2003,33(9):1311-1317.

[10] Li Y,Li Z,Pei H,*et al*.The influence of $FeSO_4$ and KH_2PO_4 on the performance of magnesium oxychloride cement[J].Construction and Building Materials,2016,102:233-238.

[11] Luo X,Fan W,Li C,*et al*.Effect of hydroxyacetic acid on the water resistance of magnesium oxychloride cement[J].Construction and Building Materials,2020,246:118428.

[12] Wang Y,Wang H,Meng X,*et al*.Antireflective films with Si-O-P linkages from aqueous colloidal silica:Preparation,formation mechanism and property[J].Solar Energy Materials and Solar Cells,2014,130:71-82.

[13] Dakroury G A,Abo-Zahra S F,Hassan H S,*et al*.Utilization of silica-chitosan nanocomposite for removal of 〈SUP〉152 + 154〈/SUP〉Eu radionuclide from aqueous solutions[J].Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2020,323(1):439-455.

[14] Sanchez F,Sobolev K.Nanotechnology in concrete——A review[J].Construction and Building Materials,2010,24(11):2060-2071.

[15] Björnström J,Martinelli A,Matic A,*et al*.Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement[J].Chemical Physics Letters,2004,392(1):242-248.

[16] Lai S M,Yang A J M,Chen W C,*et al*.The properties and preparation of chitosan/silica hybrids using sol-gel process[J].Polymer-Plastics Technology and Engineering,2006,45(9):997-1003.

[17] Ye Q,Han Y,Zhang S,*et al*.Bioinspired and biomineralized magnesium oxychloride cement with enhanced compressive strength and water resistance[J].Journal of Hazardous Materials,2020,383:121099.

[18] Zaleska M,Pavlikova M,Pivak A,*et al*.MOC doped with graphene nanoplatelets:The influence of the mixture preparation technology on its properties[J].Materials,2021,14(6):1450.

[19] Lauermannová A M,Lojka M,Jankovský O,*et al*.The influence of graphene specific surface on material properties of MOC-based composites for construction use[J].Journal of Building Engineering,2021,43:103193.

[20] Liao J G,Lu S X,Duan X Z,*et al*.Affecting mechanism of chitosan on water resistance of magnesium phosphate cement[J].International Journal of Applied Ceramic Technology,2018,15(2):514-521.

[21] Cui X,Zhang Y,Wang H,*et al*.An injectable borate bioactive glass cement for bone repair:Preparation,bioactivity and setting mechanism[J].Journal of Non-Crystalline Solids,2016,432:150-157.

[22] Yu J,Lu C,Leung C K Y,*et al*.Mechanical properties of green structural concrete with ultrahigh-volume fly ash[J].Construction and Building Materials,2017,147:510-518.■