第 48 卷第 8 期
2020 年 8 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 8
August，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190521

综 合 评 述

纳米改性碱激发胶凝材料的研究进展

叶家元，张文生

(中国建筑材料科学研究总院有限公司，绿色建筑材料国家重点实验室，北京 100024)

摘　要：以添加纳米组分为手段的纳米技术为胶凝材料改性提供了新方法。本文综述了纳米 SiO_2 等纳米颗粒及碳纳米管等纳米材料对碱激发胶凝材料工作性能、凝结硬化行为、力学性能与耐久性的影响。纳米 SiO_2 等高活性纳米颗粒发挥提供可溶性硅的化学作用，诸如纳米 TiO_2 等其他超细颗粒发挥成核位点、颗粒填充的物理效应，可加速反应、致密基体、提升强度、降低渗透等，从而获得性能更优异的纳米改性碱激发胶凝材料。碳纳米管及石墨烯等多维纳米材料具有优异的力学性能，可提升碱激发胶凝材料的韧性、改善其脆性，且优异的电学性能可赋予碱激发胶凝材料损伤自诊断、光催化等功能。本文还分析了已有研究中改性浆体流动性、凝结时间及硬化体强度、抗渗透等结果并不一致的原因，指出纳米 SiO_2 对液相环境的影响及其与溶液中 Ca^{2+} 的作用是导致结果差异的主要原因。此外，还展望了该领域未来研究重点。

关键词：碱激发胶凝材料；纳米颗粒；碳纳米管；石墨烯；改性
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)08–1263–15
网络出版时间：2020–06–23

Research Progress on Nano-Modified Alkali-Activated Cementitious Materials

YE Jiayuan, *ZHANG Wensheng*
(The State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: A nano-modification method is proposed to improve the performance of alkali activated cementitious materials (AAM). This paper reviewed the effects of nano-particles (*i.e.*, silica particles) and nano-materials (*i.e.*, cabon nano-tube) on the workability, setting and hardening behavior, mechanical property and durability of AAM. The acceleration of geopolymerization, the more compact matrix, the higher strength and the lower permeability of nano-modified AAM occur due to the presence of soluble silica in alkali solution from silica nanoparticles and the nucleation site effect, filling effect derived from other nano-particles such as TiO_2 nanoparticles. The modified AAM with a higher toughness and a lower brittleness is available for the incorporation of carbon nano-tube or graphene oxide. Furthermore, the carbon nano-tube or graphene oxide modified AAM exhibits some functional characteristics like the self-sensing capacity to detect its own structural damage and the photocatalytic performance to treat wastewater. Some controversial issues on the flowability and setting time of fersh mixtures, strength and permeability of hardened samples containing silica nanoparticles in previous studies were also represented. The reason for the controversial issues above could be due to the interaction bewteen silica nanoparticles and alkaline solution and the initial chemical reaction between silica nanoparticles and Ca^{2+} ions in solution. In addition, some further research works on nano-modified AAM were also given.

Keywords: alkali-activated cementitious materials; nano-particles; carbon nano-tube; graphene; performance improvement

以添加纳米组分为手段的纳米技术成为材料设计与性能调控的新方法。发挥纳米组分的尺寸效应、表面效应、量子效应等特性，可提升传统材料性能，甚至赋予了其特殊功能而成为新材料。

对于硅酸盐水泥基胶凝材料而言，常用纳米技术为掺用纳米超细颗粒、碳纳米管、石墨烯等纳米组分。纳米超细颗粒表面能极高，且表面断键(悬键)众多，故其具有化学活性；其颗粒细小，填充能力强，还具有物理填充作用[1–2]。基于化学活性及填充作用，纳米 SiO_2、纳米 Al_2O_3、纳米 TiO_2、纳

收稿日期：2019–07–22。　修订日期：2020–03–22。
基金项目：国家自然科学基金项目(51572252)资助；国家“863”计划(2015AA034701)资助。
第一作者：叶家元(1980—)，男，博士，高级工程师。
通信作者：张文生(1969—)，男，博士，博士研究生导师，教授。

Received date: 2019–07–22.　**Approved date:** 2020–03–22.
First author: YE Jiayuan (1980–), male, Ph.D, Senior Engineer.
E-mail: yejiayuan2017@163.com
Correspondent authors: ZHANG Wensheng (1969–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: wensheng_zhang01@163.com

米 $CaCO_3$、纳米黏土、纳米偏高岭土等纳米超细颗粒均可改善水泥基胶凝材料的性能。例如，纳米 SiO_2 可加速水化、提升强度、细化孔结构、抑制钙流失和改善耐久性[3–4]。因此，添加纳米超细颗粒等纳米组分已成为制备高性能水泥基材料的手段之一。

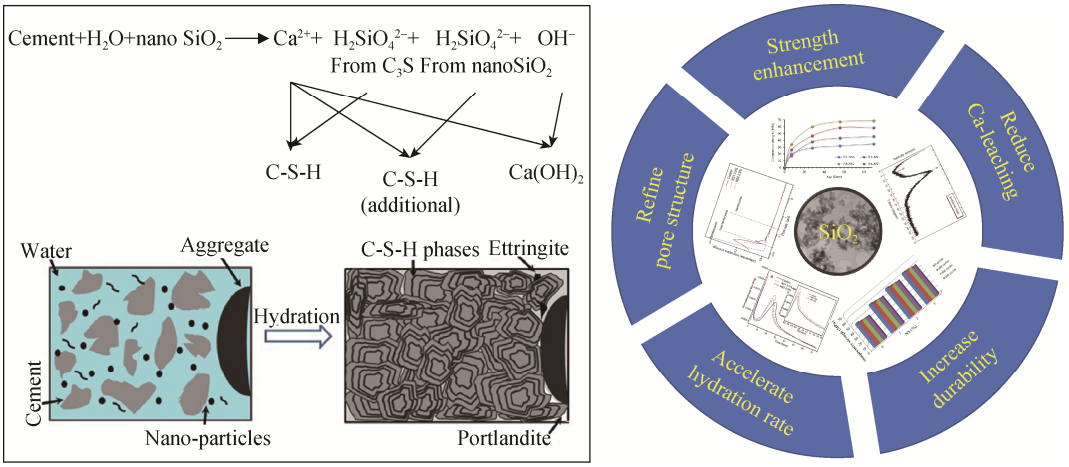


图 1 纳米 SiO_2 对水泥基胶凝材料的物理化学作用及由此引起的性能优化[3–4]

Fig. 1 Physical and chemical effect of nano-silica in cement-based materials and the consequential performance improvement[3–4]

相较于硅酸盐水泥等传统胶凝材料，碱激发胶凝材料无论是在液相环境还是在反应过程等方面均截然不同：(1)硅酸盐水泥的拌合液体通常为 pH 值约为 7 的淡水，只有在其水化后溶液才呈碱性，但使溶液呈碱性的水化产物 $Ca(OH)_2$ 溶解度极低(20 ℃时溶解度仅为 0.17 g/100 mL 水[5])，故溶液的碱性可用 pH 值表征，通常约为 13；碱激发胶凝材料通常采用诸如 NaOH 溶液、水玻璃等碱性激发剂溶液拌合，在初始阶段就呈极强碱性(已不能用 pH 值表征，通常采用摩尔浓度或 Na_2O 含量表征)，且在凝结硬化过程中及硬化后均保持强碱性。(2)硅酸盐水泥的反应过程通常称为水化反应，即水与硅酸三钙、硅酸二钙等硅酸盐矿物间发生化学反应而生成溶解度极低的 C-S-H 凝胶等产物，此过程中水不断被消耗；碱激发胶凝材料的反应过程更为确切地讲应该称为聚合过程，即含(铝)硅酸盐矿物的原料颗粒在强碱溶液作用下释放出硅、铝单体，单体在溶液中再通过聚合反应而形成低钙的 C-A-S-H 凝胶或无钙的 N-A-S-H 凝胶，此过程中水被部分释 放[6–7]。上述不同有可能造成纳米改性对于碱激发胶凝材料而言具有完全不同的作用机制和改性效果，尤其是强碱环境对纳米组分物化性能的影响及纳米组分对碱溶液初始状态的影响等因素不可忽略。为此，有必要结合液相环境及反应过程等特点深入探究纳米改性碱激发胶凝材料的微观结构与宏观性能的变化规律。

不可否认，碱激发胶凝材料与硅酸盐水泥等传统胶凝材料具有相近的宏观性能且主要产物具有相似物理形态(凝胶态)，故纳米组分改性硅酸盐水泥基胶凝材料的方法在一定程度上可借鉴于碱激发胶凝材料。事实上早期的研究表明，硅灰(含有无定形纳米 SiO_2)溶于 NaOH 溶液后，对体系可提供足够可溶性硅，进而表现出与相同模数的水玻璃($Na_2O{\cdot}nSiO_2$，n 为模数)溶液相当的激发效果[8–9]；纳米 Al_2O_3 可作为晶核而显著加速凝胶成核与长大，甚至还因液相环境的变化而获得成分不同的“二次凝胶”[10–11]。由此可见，尽管上述早期研究并不以纳米组分作为粉体原料的替代组分或外掺组分而改性碱激发胶凝材料为出发点，但至少可证实纳米组分对碱激发胶凝材料体系设计与性能优化具有一定效果。由此，纳米改性碱激发胶凝材料的相关研究成为该领域的新研究方向。

1 纳米改性碱激发胶凝材料的研究历程

纳米组分包括纳米 SiO_2 等超细颗粒及碳纳米管、石墨烯等多维材料。通常而言，纳米颗粒指尺寸小于 100 nm 的颗粒[1,3,12]，但大于 100 nm 而小于 1 000 nm 的亚微米粒子也可被认为是纳米颗粒[13]。对胶凝材料所用粉体而言，其尺寸跨越数微米至数百微米，因此诸如硅灰等含有数百纳米颗粒的超细粉体，也可归于纳米组分类别。表 1 总结了包括硅灰等超细颗粒、合成 SiO_2 等纳米颗粒、碳纳米管等纳米材料应用于碱激发胶凝材料的研究历程。

表 1　纳米改性碱激发胶凝材料的研究历程

Table 1　Bibliographic history of some important events related to nano-modified alkali-activated cementitious materials

Author	Year	Starting material	Nano-material	Dispersing method	Significance	Results
Vladimír Živica[8]	2006	Slag	Silica fume	Wet-mix with NaOH solution	First study investigated ultra fine silica powder in alkaline solution for activator preparation.	Mortars activated by silica fume activator showed a greater strength.
Catherine A. Rees[10]	2008	Fly ash	Al_2O_3	Wet-mix with NaOH solution	First study investigated the effect of nano-Al_2O_3 as seeded particles on geopolymerization.	Nucleation caused phase-separated gels formation and induction period disappearance.
Prinya Chindaprasirt[14]	2012	High calcium fly ash	SiO_2, Al_2O_3	Dry-mix with powder	Fist study involved nano-SiO_2, but only focused on effect of the change in SiO_2/Al_2O_3 ratio on performance.	The adjustment of SiO_2/Al_2O_3 using nano-SiO_2 and nano-Al_2O_3 altered setting time and strength development.
Shadi Riahi[15]	2012	Rice husk ash and fly ash	SiO_2, Al_2O_3	Dry-mix with powder	Fist study investigated the effect of the replacement powder with nano-SiO_2 and Al_2O_3 particles on AAM's strength.	3% nano-SiO_2 resulted in the highest strength, while Al_2O_3 had no effect.
Erich D. Rodríguez[16]	2013	Fly ash	SiO_2	Wet-mix with NaOH solution	Fist study investigated an alternative activator based on nano-SiO_2/MOH.	The alternative nanosilica-based activators exhibited lower water demand and reduced permeability.
H.M.Khater[12]	2013	Slag	Clay	Dry-mix with powder	First study involved nano-clay.	Replacement with 1% nano-clay enhanced strength, but higher dosage caused a negative effect on strength.
Mohamed Saafi[17]	2013	Fly ash	Carbon nano-tube	Wet-mix with poly-carboxylate-based plasticizer	First study involved carbon nano-tube.	Carbon nano-tube remarkably improved toughness and made nanocomposites exhibite a piezoresistive response with high sensitivity to micro-crack propagation.
Alaa M. Rashad[1]	2014		SiO_2		First review paper summarized the advance on nano-SiO_2 modified AAM, but only listed three previous studies.	
Mohamed Saafi[18]	2015	Fly ash	Graphene oxide	Wet-mix with NaOH solution	First study involved in-situ reduced graphene oxide (rGO).	Reduced hydroxyl/carbonyl groups of GO in alkaline solution and a substantially pore filled morphology in hardened AAM with increased mechanical properties were observed.
L.Y. Yang[19]	2015	Slag	TiO_2	Wet-mix with water	First study involved nano-TiO_2.	Nano-TiO_2 enhanced strength due to acceleration of hydration and decreased shrinkage because of the reduction of 1.25–25 nm mesopores.
H. Assaedi[20]	2016	Fly ash	SiO_2	Dry-mix, wet-mix	First study investigated the difference between dry-mix and wet-mix.	Nano-SiO_2 improved microstructure and strength, but dry-mix showed a better improvement than wet-mix.
Mathialagan Sumesh[2]	2017				First review totally summarized the advance on nano-materials in AAM.	
Mandeep Kaur[21]	2018	Fly ash	Nano-metakaolin	Dry-mix with powder	First study involved nano-metakaolin.	4% replacement caused a significant increase of strength due to the high activity of silica and alumina in nano-metakaolin.

如前所述，早期的研究并不着重于纳米组分对碱激发胶凝材料物理性能的直接改性作用，其原因可能为碱激发胶凝材料显著有别于硅酸盐水泥基胶凝材料的碱性环境。碱激发胶凝材料所使用的 NaOH、$Na_2O{\cdot}nSiO_2$ 等强碱溶液，可与纳米 SiO_2 等高活性组分发生作用[22]，这不仅会导致超细颗粒物理填充作用的削弱甚至消失，还会改变碱溶液性质，最终有可能影响碱激发胶凝材料的物理性能。尽管

如此，早期关于活性硅(硅灰)制备替代激发剂[8]、纳米 Al_2O_3 作为晶核而提升材料性能[10]、纳米 SiO_2 与纳米 Al_2O_3 调整体系 Si/Al 比[14]等研究的结果，均在一定程度上证实了纳米 SiO_2 或纳米 Al_2O_3 对碱激发胶凝材料制备技术优化与性能提升的有效性。然而，上述早期研究与“添加组分作为原材料粉体的替代组分或外掺组分”的胶凝材料当前研究方法大相径庭，或者说与“直接添加纳米组分，再进行性能分析与机理研究”的习惯研究思路大不相同。

直到 2012 年，才首次公开了向体系中添加纳米粉体、部分替代原材料的碱激发胶凝材料改性研究。研究表明，3%纳米 SiO_2 可提升强度，但纳米 Al_2O_3 作用甚微[15]。随后，诸如纳米黏土[12]、碳纳米管[17]、石墨烯[18]、纳米 TiO_2[19]、纳米偏高岭土[21]等纳米组分对碱激发胶凝材料凝结硬化过程及工作性能、力学性能、耐久性能的影响研究逐渐展开。总体而言，上述纳米组分对碱激发胶凝材料的性能具有改善作用，使之具有更优异的力学性能和抗渗透性能等。例如：当减水剂分散的纳米黏土替代不超过 1%矿渣时，可使碱激发矿渣试样的 90 d 抗压强度增长 15%[12]；多壁碳纳米管的桥接作用，可抑制裂纹扩展，显著提升抗折、抗压强度[17]；氧化石墨烯虽然在强碱溶液中会脱氢脱氧而被部分还原，但仍然对碱激发胶凝材料具有密实基体、增强韧性的改性作用[18]；纳米 TiO_2 可促进硅铝聚合反应，形成更致密结构，进而提升胶凝材料的抗碳化能力与抗干缩能力[19]；纳米偏高岭土可提供活性 SiO_2 和 Al_2O_3，4%掺量时强度提升最为明显[21]。

2 典型纳米组分改性碱激发胶凝材料研究现状

在已有研究中，涉及到的纳米组分包括纳米 SiO_2、纳米 Al_2O_3、纳米 TiO_2、纳米黏土和纳米偏高岭土等超细颗粒及碳纳米管、氧化石墨烯等纳米材料，研究内容包括纳米组分对工作性能、凝结时间、力学性能、耐久性等宏观性能的影响及对反应过程、微观结构的作用。

2.1 纳米 SiO_2

纳米 SiO_2 是硅酸盐水泥基胶凝材料最常用的纳米改性组分。碱激发胶凝材料的纳米改性也多聚焦于纳米 SiO_2 的改性。

纳米 SiO_2 除了具有常见纳米颗粒的尺寸与表面效应外，其还具有独特的溶解特性。在碱性溶液中其溶解度随 pH 值的增加而逐渐变大，尤其是当 pH 值由 9.0 逐渐提高至 10.7 时其溶解度将成倍增长。当碱溶液的 pH 值超过 10.7 时，溶液中将不再有纳米 SiO_2 颗粒，即纳米 SiO_2 全部转变为可溶性硅[23]。碱激发胶凝材料所使用的激发剂通常为诸如 NaOH 溶液、水玻璃溶液的强碱溶液，其 pH 值通常大于 12.0 甚至超出表征范围[24]。因此，基于纳米 SiO_2 的溶解特性及激发剂溶液的强碱特性判断，纳米 SiO_2 在强碱条件下具有高活性，其可为碱激发胶凝材料提供可溶性硅。

根据无定形硅(比表面积高达 202 m^2/g，中值粒径为 140 nm，推测其应为纳米 SiO_2)与石英砂粉的对比实验可知，无定形硅在硅铝聚合反应过程中可完全消耗[25]，即证实了其在强碱条件下的高活性。这种在强碱下的高活性，使得纳米 SiO_2 有可能在添加到碱溶液的初始阶段就形成单体($[SiO_n(OH)_{4-n}]^{n-}$)，从而实现对碱溶液可溶性硅的补充，并改变溶液的 SiO_2/Na_2O 比。正是由于纳米 SiO_2 的高活性，最初的研究主要关注其对凝结硬化行为及早龄期强度等早期物理性能的影响。众所周知，以高钙粉煤灰为原材料的碱激发胶凝具有快凝特征，凝结时间不好控制。为此，试图通过添加纳米 SiO_2、调控体系 Si/Al 比的手段而实现凝结硬化行为的控制。然而结果表明，在以 NaOH 与 $Na_2O·3.33SiO_2$ 的混合溶液为激发剂的条件下，添加纳米 SiO_2 后虽 Si/Al 比增大，浆体凝结时间却显著缩短[14]。在该体系中，高钙粉煤灰在浆体拌合的初始阶段就可快速释放 Ca^{2+}，此时强碱溶液中已存在数量众多的$[SiO_n(OH)_{4-n}]^{n-}$(既来自于激发剂溶液，也来自于纳米 SiO_2)，因此会立即生成 C-S-H 凝胶，从而使本就快凝的浆体凝结时间进一步缩短。对低钙粉煤灰制备的碱激发胶凝材料而言，添加纳米 SiO_2 展示出较明显的早期强度提升效果：添加 3%纳米 SiO_2 后净浆 2 d 抗压强度增长一倍以上[15]。

基于上述早期研究进展，随后的相关研究逐渐扩展至纳米 SiO_2 对工作性能、力学性能及重金属固化能力、抗 Cl^-渗透能力、耐酸性能、抗冻融循环能力等性能的影响，并涉及到常温制备技术、改性激发剂与分散方法等研究。

2.1.1 对工作性能的影响 由于纳米 SiO_2 具有大比表面积与强亲水特性，且其因高活性而对碱溶液 SiO_2/Na_2O 比有提升作用，而 SiO_2-Na_2O-H_2O 溶液体系的黏度随 SiO_2/Na_2O 比的增加会逐渐变大，故其对新拌浆体的流动度、塌落度等工作性能通常有不利影响。已有研究结果表明：4.0%纳米 SiO_2

等量取代粉煤灰后，浆体的流动度下降约 7 mm[26]；0.5%、1.0%、3.0%、5.0%纳米 SiO_2 分别等量取代矿渣后，浆体流动度逐渐下降，最大下降值高达 82 mm[27]；1.0%、2.0%、3.0%纳米 SiO_2 分别等量取代矿渣与粉煤灰构成的复合粉体后，浆体的流动度也随纳米 SiO_2 掺量的增加而急剧下降[28]。对于混凝土而言，分别掺入 1.0%、2.0%、3.0%纳米 SiO_2 后其塌落度逐渐下降，尤其是 3%掺量时下降幅度更是达到 120 mm 以上[29–30]。为了控制添加有纳米 SiO_2 新拌浆体的工作性能，可添加萘系减水剂或聚羧酸减水剂进行调控[16,31–32]。研究表明，对以粉煤灰、矿渣为原料制备的碱激发自密实混凝土，在掺用 5%聚羧酸减水剂条件下，1.0%、2.0%纳米 SiO_2 尽管使新拌浆体的流动性有所下降，但仍然可保持在 680 mm 以上[32]。

2.1.2 对力学性能的影响　在偏高岭土制备的碱激发胶凝材料中添加 1.0%～3.0%纳米 SiO_2，结果表明不同水灰比试样的各龄期(最长龄期至 60 d)强度均有提升，其原因为纳米 SiO_2 加速了硅铝聚合反应，生成了更多凝胶，结构更为致密[33–34]。对该体系而言，纳米 SiO_2 最佳掺量为 1.0%，掺量增加将导致增强效果变差。该研究还表明，在给定纳米 SiO_2 掺量条件下，还需对包括原材料、激发剂在内的体系设定适当的 SiO_2/Na_2O 比，以获得更佳的改性效果。SiO_2/Na_2O 比过低，虽然溶液中 NaOH 浓度高而有利于硅和铝从原料颗粒中溶出及形成单体、二聚体、三聚体等硅铝聚合反应前驱物，但来自于激发剂溶液的可溶性硅数量有限，从而表现为聚合反应受限、纳米改性效果不佳；增加 SiO_2/Na_2O 比，硅和铝的溶出、前驱物形成及可溶性硅供给将逐步达到协同，此时纳米改性的增强作用体现得最为明显；SiO_2/Na_2O 比过高，NaOH 浓度过低，不仅硅和铝溶出受限，且溶液变得黏稠，不利于聚合反应，相应地纳米 SiO_2 改性作用转而变弱[34]。当采用 5.0%、10.0%和 20.0%的废弃催化剂代替偏高岭土时，因活性组分的减少使得试样的各龄期(最长龄期至 56 d)强度随替代量的增加而逐渐下降。然而，向该体系添加 0.5%~2.0%纳米 SiO_2 后，强度下降程度减弱，甚至使得掺有 5%废弃催化剂试样的强度超过空白样[35]。

在粉煤灰制备的碱激发胶凝材料中添加 0.5%～3.0%纳米 SiO_2，采用 CaF_2 作为内标物进行 XRD 定量分析，结果表明无定形凝胶数量增多，相应地亚麻纤维与基体间的结合力增强、改性试样的韧性得到提升[20]。采用碱激发粉煤灰配制混凝土，当人造轻集料代替天然集料后试样抗压强度随替代量增加而下降。然而，在该体系中掺用 2.0%纳米 SiO_2 可抑制这种下降，尤其是当同时掺用 1.0%钢纤维时其 28、90 d 抗压强度反而较空白样提升约 10.0 MPa[36]。为了改善再生骨料混凝土的力学性能，在高钙粉煤灰中添加 1.0%、2.0%纳米 SiO_2 被认为是一种有效方法。实验结果表明，纳米 SiO_2 改性试样的抗压强度、劈拉强度、抗折强度提升明显，进而使改性试样的强度高于天然骨料配制的混凝土[30]。该实验还表明，纳米 SiO_2 的这种改性效果甚至优于 15.0%硅酸盐水泥的[30]。

在天然火山灰制备的碱激发胶凝材料中添加 1.0%、2.5%、5.0%、7.5%纳米 SiO_2 作为替代组分后，其 7、14 d 与 28 d 强度均有提升[37]。在该体系中，虽然均观察到了 C-A-S-H 与 N-A-S-H 复合凝胶的存在，但 5.0%纳米 SiO_2 时基体具有更致密和均匀的显微结构，故此掺量条件下后期强度提升最明显。值得注意的是，对该体系的早龄期(1 d 与 3 d)强度而言，掺用纳米 SiO_2 后观察到了强度“延迟发展”的现象，即掺用纳米 SiO_2 试样的早龄期强度均较空白样低。引起上述现象的原因可能为纳米 SiO_2 改变了体系硅的含量和可溶性硅的供给状态，进而使得硅铝聚合反应延迟。纳米 SiO_2 对火山凝灰岩制备的试样也具有增强作用，但其掺量不宜超过 2.0%[38]。

在矿渣制备的碱激发胶凝材料中添加 1.0%、2.0%、3.0%纳米 SiO_2 后，7、28、90、120 d 强度均有所增长。尤其是在纳米 SiO_2 掺量为 3%时，试样强度增长最为显著，各龄期强度均增长 10.0 MPa 以上[29]。采用纳米压痕分相的方法对该改性试样进行分析，发现其生成了更多凝胶，且压汞法与 X 射线断层扫描法(XCT)结果均证实其有害孔更少，这说明纳米 SiO_2 促进了反应，提升了基体致密程度[39]。对于钢渣/矿渣复合体系，2.0%纳米 SiO_2 不仅可使早龄期(1 d)强度提升 20.0 MPa 以上，且可使后期(28 d)强度持续增长[40]。该试样的水化过程表明，纳米 SiO_2 提供可溶性硅的作用使得其对早期水化的促进更明显，且在搅拌后的数分钟内就会发生 C-S-H 凝胶生成反应而剧烈放热[41]，相应地试样早期强度显著提升。该试样的孔结构分析表明，其有害孔(>200 nm)与少害孔(20～200 nm)的数量更少[40]。该范围的孔对水分、碱金属离子等介质的传输有决定性作用，故纳米改性试样的表面泛霜现象受到明显抑制。需要指出的是，对已水化 1 d 的该试样进行再水化模拟，即将 1 d 水化试样制成的粉

体与 $Ca(OH)_2$ 溶液拌合，结果表明除了溶解放热外并未观察到纳米 SiO_2 与 $Ca(OH)_2$ 间的反应放热。该结果说明 1 d 试样中纳米 SiO_2 并无剩余，也再次说明纳米 SiO_2 在强碱溶液中的高活性[41]。

对于诸如矿渣/粉煤灰的高钙/低钙复合体系，纳米 SiO_2 改性时不得不考虑高钙组分快速释放的 Ca^{2+} 对改性结果的影响。通常而言，矿渣等高钙组分在强碱条件下会快速释放 Ca^{2+}，此时若溶液中有足量硅或铝的单体，则会快速沉淀为 C-S-H 或 C-A-S-H 凝胶(这种在初始阶段生成的凝胶可称为额外产物)，进而引起改性试样强度等物理性能的变化[42–43]。例如，在粉煤灰中掺入 10%硅酸盐水泥或 15.0%矿渣等高钙组分后，在纳米 SiO_2 的协同作用下，因额外产物的形成会进一步提升试样强度[43]，即该试样强度较仅纳米改性试样的强度进一步提高。又如，在矿渣/粉煤灰复合(7:3 或 3:7)体系中添加 1.0%~3.0%纳米 SiO_2，也可获得更高强度[28]。但需要注意的是，在矿渣高掺量试样中，矿渣才是决定反应过程及产物种类的主导因素，纳米 SiO_2 的掺入仅仅是增加了 C-A-S-H 凝胶的化学结合水量[28]。

2.1.3 对耐久性的影响　纳米 SiO_2 对碱激发胶凝材料的抗渗透性能、耐酸性能、抗硫酸盐侵蚀、抗冻融等耐久性也具有改善作用。

6.0%纳米 SiO_2 等量取代粉煤灰后，因孔结构的改善而使碱激发粉煤灰试样的电通量下降，吸水量也有所下降[26]。在粉煤灰/矿渣复合体系中添加 2.0%纳米 SiO_2 后，因基体致密程度的提升而使 28 d 和 90 d 养护改性试样的水渗透深度、吸水系数、气渗系数均有所下降，且发现上述表述传输的特征参数与试样强度有很好的对应关系(上述各参数的数值越小，则强度越高)[36]。在以高钙粉煤灰为原料的碱激发再生骨料混凝土中添加 1.0%纳米 SiO_2，因界面过渡区的改善而使吸水量和吸水系数分别下降 55%和 77%，甚至低于天然骨料配制的试样[30]。

对 2.0%纳米 SiO_2 改性碱激发粉煤灰试样进行 3.0%稀硫酸溶液浸泡实验，发现其因更为致密而表现出更优异的抗硫酸侵蚀性能：浸泡 90 d 后，虽然改性试样与空白试样外观上均表现出一定劣化，但改性试样的质量损失较空白样低 3.5%，强度损失较空白样低 20.7%[44]。

虽然碱激发粉煤灰混凝土本就具有优异的抗硫酸盐侵蚀性能，但 3%纳米 SiO_2 改性后其抗硫酸镁溶液的侵蚀能力还可得到进一步提升：改性试样经 30 d 浸泡后其抗压强度、劈拉强度、抗折强度保留率均优于空白样，且断裂能下降程度更低[45]。

掺纳米 SiO_2 的碱激发混凝土因具有更致密的结构，其抗冻融能力得到提升：300 次循环后，3.0%纳米 SiO_2 改性碱激发矿渣试样的强度损失较空白样低约 2.0%[29]，1.0%、2.0%纳米 SiO_2 改性的碱激发凝灰岩试样的强度损失较空白样低约 10.0%[39]。

2.1.4 对重金属固化能力的影响　纳米 SiO_2 对高钙粉煤灰与垃圾焚烧飞灰制备的碱激发胶凝材料的重金属固化能力具有提升作用。研究表明，掺用 0.5%～2.5%纳米 SiO_2 后，硬化体孔径分布向小孔偏移，Cu^{2+}、Pb^{2+}、Cr^{6+}、Zn^{2+}的溶出水平下降，这是纳米 SiO_2 致密化的后果[46]。在该体系中，虽然掺用纳米 SiO_2 后试样 28 d 抗压强度均表现为提升，但根据提升效果其最佳掺量为 1.5%。

2.1.5 纳米 SiO_2 改性常温制备技术　通常而言，碱激发粉煤灰试样需在 60～80 ℃的高温环境中养护 24～48 h 才能获得足够高强度。为了充分利用高钙粉煤灰快速释放 Ca^{2+}的特性，避免高温养护，尝试了纳米 SiO_2 改性常温制备碱激发胶凝材料。研究结果表明，23 ℃条件下掺用 1.0%～3.0%纳米 SiO_2 后，试样的 7、28、90 d 抗折、抗压强度均有有所提升，剪切粘结强度也随之提升[42]。该体系在早期提供了充足的 Ca^{2+}和$[SiO_n(OH)_{4-n}]^{n-}$，其早期生成的额外 C-S-H 凝胶是造成力学性能改善的主要原因。所谓额外 C-S-H 凝胶指并非由粉煤灰颗粒溶解、释放硅铝单体、硅铝聚合反应的过程控制而生成的凝胶，其优先于上述过程形成，其来源于高钙粉煤灰提供的 Ca^{2+}和纳米 SiO_2 提供的可溶性硅间的化学反应。因此，该体系同时利用了高活性纳米 SiO_2 改性作用与 Ca^{2+}的促凝增强作用。

对于以低钙粉煤灰为原材料制备的碱激发胶凝材料，虽然只存在高活性纳米 SiO_2 改性作用，但仍然可实现常温养护。例如，在 NaOH 溶液激发的体系中，掺用 4.0%~10.0%的纳米 SiO_2 等量取代粉煤灰，常温(27 ℃)养护试样强度堪比高温(60 ℃)养护试样的[26]，且前者较后者表现出更优异的钢筋握裹能力[47]。又如，2.0%纳米 SiO_2 改性的碱激发粉煤灰试样，在 20℃养护条件下强度可较快发展，7、28 d 抗压强度可分别超过 30.0、70.0 MPa[43–44]。

2.1.6 纳米 SiO_2 改性激发剂　利用纳米 SiO_2 极高的化学活性，还可将其溶于 NaOH 溶液而制备有硅激发剂，用于替代高能耗、高排放的水玻璃溶液(硅酸钠溶液)。研究结果表明，当量模数为 1.16 的纳米 SiO_2 改性碱溶液，其激发的试样虽然较同模数

水玻璃溶液激发试样表现为较低的反应程度和抗压强度，但砂浆需水量更低，基体更致密，且未反应粉煤灰颗粒与凝胶间界面弱化区得到有效改善[16]。相比于相同模数的水玻璃溶液，纳米 SiO_2 改性碱溶液中可溶性硅的来源及特性均有所不同，进而造成液相环境的差异。这种不同和差异会使改性碱溶液制备试样的硅铝聚合反应与微结构发育均受到一定影响。在拌合的初始阶段，纳米 SiO_2 改性碱溶液仍然以富含颗粒的悬浮液形式存在，随后纳米 SiO_2 逐渐溶解并逐渐释放可溶性硅，发生所谓的“延迟释放”效应，进而影响硅铝聚合反应与产物形成[16]。

除采用市售纳米 SiO_2 改性制备碱激发剂溶液外，相关研究者还探索了利用橄榄石提取纳米 SiO_2 制备有硅激发剂的可能性[48–49]。研究表明，在 95 ℃ 采取酸溶的方法，获取的纳米 SiO_2 具有 100~400 m^2/g 的大比表面积特征及大多数颗粒小于 10 nm 的超细特征。将不同量的该纳米 SiO_2 溶于 NaOH 溶液，制备的激发剂特征(pH 值、$[SiO_4]^{4-}$聚合结构)与相当模数水玻璃溶液特征极为接近，且激发的矿渣/粉煤灰复合胶凝材料与水玻璃溶液激发试样表现出相似的水化放热行为、凝胶结构与力学性能[48]。上述结果无疑说明纳米 SiO_2 改性激发剂替代水玻璃溶液等传统激发剂确实可行。以该改性激发剂制备的轻集料混凝土(矿渣、粉煤灰为原材料)，具有良好的中频声波吸收性能，且还表现出比水玻璃溶液激发试样更优异的隔热性能[49]。采用该改性激发剂制备的碱激发混凝土，更显低碳特色，其单方 CO_2 排放不超过 180 kg，较水玻璃溶液激发试样还低约 20 kg[48]，更是较传统混凝土低 250 kg 以上[49]。

2.1.7　纳米 SiO_2 分散方式　　纳米组分的有效分散对其改性效果有重要作用。常见分散方式有干混和湿拌。干混是事先将纳米组分加入到粉煤灰、矿渣等粉体原材料中，再采用机械拌合的方式搅拌均匀[12,14–15,21]。湿拌是事先将纳米组分加入到激发剂溶液或水中，并采用搅拌、超声的方式进一步提升其分散效果[8,10,16–17,19]。从常理出发，湿拌的分散效果优于干混。然而，对水玻璃溶液激发的粉煤灰而言，纳米 SiO_2 干混的改性效果却明显优于湿拌的：前者较后者具有更明显的增强效果和更低的孔隙率和吸水量[17]。这种差异说明纳米 SiO_2 与水玻璃溶液间存在相互作用，改变了溶液特性，影响了其激发效果，这就意味可能需要再设计激发剂固含量、用量、模数等参数，以获得恰当的纳米改性效果。

2.2　硅灰

硅灰虽然比纳米 SiO_2 粗，但其绝大部分颗粒粒度分布于 1～1 000 nm (主要分布于约 300 nm)[50]，且呈现无定形特征，因此硅灰也表现出高化学活性及强物理填充效应等特点。

基于硅灰高活性的认识，最初的研究试图将硅灰作为活性硅制备有硅碱激发剂。结果表明，将硅灰分散于 NaOH 溶液制备的激发剂，其对矿渣的激发效果明显优于 NaOH 溶液的[8, 51]。此外，当体系中 Na_2O/SiO_2 比、SiO_2/Al_2O_3 比等参数相同时，硅灰改性激发剂制备的试样与水玻璃溶液制备的试样具有相似的强度发展规律和水化产物[9]。上述研究结果在一定程度上说明硅灰在碱溶液中发挥了提供可溶性硅的作用，证实了该方法的有效性。在上述研究中，除了硅灰中超细颗粒提供可溶性硅的化学作用外，其较粗颗粒还可发挥成核位点与微集料填充的物理作用，这也可能是硅灰改性碱激发剂具有良好效果的另一原因。

除了加入到碱溶液的上述方式外，还研究了硅灰与粉体混合并等量替代粉体的加入方式对性能的影响。研究表明，硅灰等量取代 5.0%、10.0%、15.0% 矿渣后，混凝土试样的 28、90 d 抗压强度增长显著，尤其水养条件下强度增长更为明显[52]。该硅灰改性水养试样还表现出更优异的抗渗透性能：吸水量与电通量均随硅灰掺量增加而逐渐下降。上述这种改性作用可归因于硅灰对微观结构的致密化作用。

在某种程度上硅灰与纳米 SiO_2 具有相似的物理化学特性，二者对碱激发胶凝材料是否具有相似的改性效果？研究表明，以硅灰与纳米 SiO_2 分别替代 1.0%、2.0%、3.0%的火山凝灰岩，无论是采用水玻璃溶液还是 NaOH 溶液为激发剂，改性试样均表现出相似的强度增长和相近的冻融强度损失[38]，这在一定程度上说明硅灰作为改性组分替代较为昂贵的纳米 SiO_2 是可行的。需要特别指出的是，该研究发现硅灰对混凝土试样吸水量的降低作用更强，其原因可能为硅灰的填充作用更明显，纳米 SiO_2 因团聚而可能在试样中引入过多孔洞。在另一相似研究中，0.5%、1.0%、2.0%、3.0%纳米 SiO_2 与 10.0%硅灰分别替代矿渣后，混凝土的 28、90 d 强度均表现为增长，但硅灰的增长作用更明显[27]。在该研究中，硅灰的掺量远远高于纳米 SiO_2，故其填充与活性的物理化学协同作用使得其改性效果更佳。

2.3　纳米 Al_2O_3

纳米 Al_2O_3 通常呈晶态，其改性作用主要体现

于成核位点(晶核)、颗粒填充的物理作用。采用具有时间分辨能力的衰减全反射-Fourier 红外光谱法和具有空间分辨能力的同步辐射-红外光谱显微成像技术，分析铝酸钠激发地热硅的反应过程与反应产物，发现 0.5%纳米 Al_2O_3 作为晶核而加速了凝胶成核，获得了在成分与结构上更为均匀的凝胶，从而使得改性试样强度提升[8]。此外，在碱激发粉煤灰试样中添加 1.0%、2.0%、3.0%纳米 Al_2O_3，试样少孔而更致密，其抗折、抗压、抗冲击强度及韧性、硬度等力学性能均有所提升，但 2.0%的提升效果最佳[53]; 在碱激发稻壳灰试样中添加体积比为 20%(折合质量比为 12.7%)的纳米 Al_2O_3，制备的纤维增强轻集料混凝土抗压强度可达到 50.0 MPa 以上[54]。

碱激发反应过程通常涉及硅与铝单体的聚合反应，因此在同一实验中往往同时研究纳米 Al_2O_3 与纳米 SiO_2 的改性效果，并比较二者差异。掺不同量纳米 Al_2O_3 以调整体系的 Si/Al 比，结果表明水玻璃溶液激发高钙粉煤灰试样的凝结时间随掺量增加而逐渐缩短，但强度无明显增长[14]。在同一体系中添加纳米 SiO_2 调整 Si/Al 比，也许是由于高钙粉煤灰快速释放的 Ca^{2+}对早期反应的影响，再加上纳米 SiO_2 对体系 Si/Al 比的不恰当提升，使得纳米 SiO_2 失去了强度提升作用，甚至对强度发展有负面影响。对于给定配比的水玻璃溶液激发高钙粉煤灰试样，掺入不多于 3.0%的纳米 Al_2O_3，其抗折、抗压强度及剪切粘结强度等力学性能都得到改善[42,46]。在该体系中，当初始配比与掺量相同时，纳米 SiO_2 对该试样的改性效果要优于纳米 Al_2O_3 的，其原因可能为纳米 SiO_2 活性更高，使改性试样在初始阶段生成更多的 C-S-H 或 C-A-S-H 等额外凝胶，并使硬化试样具有更为细化的孔结构。对于水玻璃溶液激发的矿渣混凝土，掺入 1.0%、2.0%、3.0%纳米 Al_2O_3 后塌落度显著下降，但力学性能与抗冻融循环能力得到改善[29]。与纳米 Al_2O_3 比较，纳米 SiO_2 对该体系性能的提升作用要明显一些，其原因为纳米 SiO_2 提供了活性硅。综合上述研究结果可知，纳米 Al_2O_3 更倾向于发挥晶核、填充的物理效应，而纳米 SiO_2 更倾向于发挥提供活性硅的化学效应。

为了协同发挥纳米 Al_2O_3 的物理作用与纳米 SiO_2 的化学作用，往往采用复掺的方式对碱激发胶凝材料进行改性。正交实验结果表明，在水玻璃溶液激发的粉煤灰/稻壳灰复合体系中，掺入由纳米 Al_2O_3 和纳米 SiO_2 构成的复合粉体(总量控制为 3%)，纳米 Al_2O_3 高掺量时(此时对应纳米 SiO_2 低掺量)试样的 2、7 d 强度总是偏低一些，这说明纳米 SiO_2 化学效应对强度增长具有更重要作用[15]。对该试样的吸水量实验结果分析表明，掺入 1.0%纳米 Al_2O_3、2.0%纳米 SiO_2 时试样的吸水量最低，即此时纳米 Al_2O_3 的颗粒填充效应与纳米 SiO_2 化学活性效应的协同作用获得了最致密的基体[55]。1.0%纳米 Al_2O_3、2.0%纳米 SiO_2 的复掺方式，对水玻璃溶液激发的粉煤灰/废砖粉复合体系展示出同样的最佳协同效应[56]。

2.4 纳米 TiO_2

纳米 TiO_2 通常用作光催化材料，但当前在碱激发胶凝材料领域更注重的是其对力学性能及体积稳定性的影响。

掺用纳米 TiO_2 不仅可改善碱激发矿渣试样的力学性能，还可抑制其干缩。掺用 0.5%纳米 TiO_2 可使 3、7、28 d 抗折、抗压强度均有所提升，但抗折强度提升更为明显，从而使折压比变大，试样脆性得到改善[19]。该改性试样不仅更为致密，而且分布于 1.25～25 nm 范围内的孔(该范围的孔引起的毛细管应力是干缩的主因)更少，因此其 90 d 干缩较空白样降低了 $1\,300\times10^{-6}$。

纳米 TiO_2 对粉煤灰制备的试样也具有改性效果。研究表明，在粉煤灰中添加 1.0%纳米 TiO_2，可使混凝土试样 28 d 强度提升约 10.0 MPa[57]。以纳米 TiO_2 替代 1.0%、3.0%、5.0%的流化床灰，净浆试样在 90 d 内各龄期强度均有所增长，且增长量随替代量的增加而变大。因纳米 TiO_2 可促进硅铝聚合反应，获得更致密的微观结构，且使引起干缩的介孔变少，故该改性试样抗干缩与抗碳化能力均得到优化： 28 d 干缩可降低至 500×10^{-6}，较空白样降低了约 500×10^{-6}；碳化深度降低至约 5 mm，较空白样降低约 8 mm[58]。

利用纳米 TiO_2 改性环氧树脂还可制备耐酸性能更优异的碱激发粉煤灰/矿渣复合材料[59]。该复合材料因纳米 TiO_2 对环氧树脂力学性能的改善作用及环氧树脂与 C-A-S-H、N-A-S-H 凝胶间的氢键作用，经 45 次磷酸溶液循环浸泡后较空白样表现为更完整的外观、更细小的裂纹、更低的强度损失、更致密的微观结构，即说明纳米 TiO_2 改性环氧树脂降低了其经磷酸溶液侵蚀后的劣化程度。

2.5 纳米黏土与纳米偏高岭土

纳米黏土或纳米偏高岭土富含活性硅铝，因此其也被认为是一种对碱激发胶凝材料具有改性作用的纳米组分。

对于矿渣制备的碱激发胶凝材料，在掺用 4.0%减水剂的条件下，以不多于 1.0%的纳米黏土替代矿渣，其 90 d 抗压强度提升，且改性试样表现出更优异的隔热性能[12]。此外，在掺用 1.0%、2.0%、3.0%纳米黏土条件下，虽然碱激发矿渣混凝土坍落度有所下降，但因纳米黏土仍然保持颗粒形态而不影响碱溶液特性，从而使得相同掺量条件下纳米黏土较纳米 SiO_2、纳米 Al_2O_3 对坍落度的不利影响更小[29]。该改性混凝土试样虽然表现出更高的初始强度，但 300 次冻融循环后强度损失与空白试样相当，即说明纳米黏土对抗冻融循环能力的提升作用不明显。

对于粉煤灰制备的碱激发胶凝材料，添加 1.0%、2.0%、3.0%纳米黏土后，因纳米黏土的填充与活性作用，使改性试样拥有更高的抗折、抗压强度和硬度[60]，且使天然亚麻纤维与凝胶间结合力更强[61]，但 3.0%掺量时因黏土颗粒的团聚而使得改性作用变弱。当采用 2.0%～10.0%纳米偏高岭土替代粉煤灰时，4.0%掺量试样表现出最优异的力学性能，而高掺量条件下强度逐渐下降，10.0%掺量时甚至低于空白值[21]。在该研究中，随纳米偏高岭土掺量的增加，体系的 Si/Al 比将逐渐变大，最终使得体系 Si/Al 比远远偏离优化值而影响硅铝聚合反应，即使得试样强度达到极大值后转而逐渐降低。该研究结果与采用纳米 SiO_2、纳米 Al_2O_3 调整体系 Si/Al 比获得的实验结果[14]完全一致。

2.6　碳纳米管

碳纳米管具有极高的杨氏模量、屈服强度和抗拉强度，故其可改善碱激发胶凝材料的强度、韧性等力学性能。研究结果表明，在碱激发粉煤灰试样中添加 0.5%碳纳米管，因其桥接效应而使得改性试样的抗折强度提升 160%，杨氏模量提升 109%，弯曲韧性提升 275%，断裂能增加 194%，即碳纳米管显著提升了试样韧性、改善了其脆性[17]。在碱激发偏高岭土试样中添加 0.5%碳纳米管，可有效抑制裂纹扩展，进而使改性试样的抗压、抗折强度分别提升 32%和 28%[62]。在碱激发矿渣试样中添加 0.1%碳纳米管，改性试样除抗压强度有明显提升外，还因碳纳米管的成核位点效应而促进了反应、获得了更为致密与均匀的微观结构，其 90 d 干缩较空白样下降 92%[63]。

碳纳米管具有优异的电学性能，其可使改性试样的电阻在裂纹开始形成时就会发生明显波动[14]。因此，利用碳纳米管改性碱激发胶凝材料的压阻特征对裂纹扩展的及时响应，可实现该材料加载条件下损伤的自我诊断。

碳纳米管具有纤维特征，其分散效果的好坏对碱激发胶凝材料改性效果有至关重要的影响。研究表明，聚羧酸减水剂对碳纳米管具有良好分散效果[64]。然而，对碱激发粉煤灰制备的混凝土而言，虽然采用了聚羧酸减水剂作为分散剂，但添加含有 0.02%碳纳米管的减水剂溶液后试样并未表现出强度增长[57]。因此，在采用分散剂的前提下，还必须采用机械搅拌、超声分散等方式以获得分散效果更为良好的溶液。实验结果表明，采用先机械搅拌、再长时间(15～120 min)超声分散的方式可获得充分分散的碳纳米管/聚羧酸减水剂水溶液[17,62–63]。然而在大掺量条件下，这种方式并不能使碳纳米管充分分散，故掺量为 1.0%的改性试样中明显可见团聚的碳纳米管[17]。这种团聚会在基体中引入弱化区，进而影响改性效果，甚至会劣化性能。因此，在确定适宜掺量的前提下，有必要采取更为有效的分散措施，以提升改性效果、避免碳纳米管团聚的负面影响。

2.7　石墨烯

通常需将石墨烯进行氧化处理，生成羟基、羧基和羰基等官能团，使其具有亲水特性，进而提升在水溶液中的分散能力[65]。

氧化石墨烯对碱激发胶凝材料的工作性能、力学性能及凝胶聚合结构等均有影响。例如，在碱激发矿渣试样中掺入不多于 0.05%的氧化石墨烯，因石墨烯巨大的比表面积和强亲水特性使浆体的流动性显著下降[66]；在碱激发粉煤灰中掺入 0.02%的氧化石墨烯，常温潮湿空气(18～22℃，相对湿度 98%)养护条件下，试样的 7、14、28 d 抗压强度均增长 20%以上，且硅铝聚合结构中 Q^3、Q^4 聚合特征明显增强[67]。此外，氧化石墨烯表面带负电荷，其对溶液中阳离子有强烈吸附作用，因此在碱激发矿渣试样中还可能诱导层状双金属氢氧化物(LDHs，$Mg_xAl(OH)_{2+2x}OH{\cdot}yH_2O$，)生成[66]。事实上，对于富镁矿渣而言，其碱激发产物除了常见的 C-(A)-S-H 凝胶外，还会有富镁铝的层状双金属氢氧化物[7]。氧化石墨烯的掺入，增强了碱激发矿渣试样中出现层状双氢氧化物的可能性。Q^3、Q^4 聚合结构的凝胶对重金属具有更好的包裹和键合能力[68]，而层状双金属氢氧化物对重金属具有强烈吸附作用[69]，因此氧化石墨烯改性碱激发胶凝材料有可能用作重金属固化与吸附材料。

碱激发胶凝材料的强碱环境会造成氧化石墨烯

脱氧、脱氢，即可使氧化石墨烯部分还原[18]，这有可能影响氧化石墨烯-水溶液体系的稳定性。然而研究结果表明：即使氧化石墨烯在 60 ℃的碱溶液中混合 72 h[70]，或者在更高温度的 80 ℃碱溶液中混合 15 min[71]，获得的溶液均能够长期稳定，并且氧化石墨烯可均匀分散在硬化体中。上述结果说明被还原了的氧化石墨烯仍然能够在碱溶液中有效分散，也说明氧化石墨烯适应于碱激发胶凝材料的强碱环境。经碱溶液部分还原的氧化石墨烯对碱激发胶凝材料呈正面改性作用的实验结果可进一步支撑上述结论。例如，常温下 0.35%氧化石墨烯在 10 mol/L 的 NaOH 溶液中连续超声分散 1 h 后，碱激发粉煤灰试样的力学性能显著提升，抗折强度提升 134%，杨氏模量提升 376%，弯曲韧性提升 56%[18]；25 ℃下 0.5%氧化石墨烯、60 ℃下 1.0%氧化石墨烯在 KOH-硅溶胶溶液中分散 15 min 后，碱激发偏高岭土试样的弯曲韧性可分别提升 61.5%[72]、17%[70]。在上述试样中，部分还原的氧化石墨烯依靠其官能团与凝胶及未反应颗粒形成交联与包裹结构，其在有限空间内的变形、皱褶对基体具有互锁效应[18,70,72]。均匀分散于基体的氧化石墨烯，依靠其与基体间的上述作用，可抑制裂纹的发展，改变裂纹发展的方向，并发挥“桥接”作用，进而提升改性试样的力学性能。

氧化石墨烯因极强 van der Waals 力而极易团聚，这会显著影响其改性效果。研究表明，将数层石墨烯堆叠而制成约 100 nm 厚的石墨烯纳米片，可有效抑制团聚、提升可分散性[73–74]。与氧化石墨烯或部分还原的氧化石墨烯比较，石墨烯纳米片同样具有明显的增强增韧效果。例如：在碱激发粉煤灰试样中添加 1%石墨烯纳米片，试样的抗压和抗折强度分别提高 144%和 216%，折压比变大，即试样韧性变好[73]。对于偏高岭土制备的试样，0.5%石墨烯纳米片同样表现出明显的力学性能改善效果，且 1%掺量时试样还可根据其压电特征而具有实时自监测功能[74]。在上述试样中，石墨烯纳米片如同氧化石墨烯一样，可发挥桥接作用而抑制裂纹发展，甚至还可改变裂纹发展方向。

利用石墨烯独特的电学性能、力学性能，可实现碱激发胶凝材料的功能化。例如：以石墨烯为电极、以碱激发胶凝材料为介质可制备超级电容[75]；石墨烯负载 CuO、ZnO，可制备具有光催化功能的碱激发胶凝材料[76–77]。此外，石墨烯改性碱激发胶凝材料还可用作导电材料[78]、3D 打印材料[79]等，且利用高温下碱激发产物的结晶化特征，还可制备抗折强度大于 60.0 MPa 的石墨烯/白榴石复合材料[80–81]。

2.8 其他纳米组分

在以地热硅为原材料的铝酸钠激发胶凝材料中分别添加 0.5%ZnO 和 ZrO_2，改性试样 7 d 强度提升程度甚至高于纳米 Al_2O_3 的，且 14 d 和 21 d 强度增长也较明显[11]。该研究结果证实了 ZnO 和 ZrO_2 等其他纳米组分对碱激发胶凝材料改性的有效性。

3 纳米改性碱激发胶凝材料作用机制分析

总体而言，上述纳米组分对碱激发胶凝材料的性能具有改善作用。对于纳米颗粒，其引起碱激发胶凝材料性能改善的原因为：(1)晶核或成核位点的物理效应。纳米超细颗粒分散在液相中，在硅铝质原料颗粒释放出硅与铝单体后，纳米颗粒起到晶核或成核位点作用，诱导 C-S-H、C-A-S-H 及 N-A-S-H 凝胶生成[19,39–41,44,58,63]。(2)提供可溶性硅的化学效应。诸如纳米 SiO_2 等高活性纳米颗粒，其在强碱条件下快速形成单体($[SiO_n(OH)_{4-n}]^{n-}$)而发挥化学作用，即在初始阶段提供可溶性硅而促进硅铝聚合反应[16,20,36,44,58]。对于碳纳米管等多维纳米材料，其还可发挥某一维度方向的尺寸效应而实现改性：碳纳米管、氧化石墨烯发挥桥接作用，抑制裂纹扩展、改变裂纹发展方向[17–18,70,72–74]。在上述物理及化学作用下，再加上纳米超细颗粒的物理填充作用，使得纳米改性碱激发胶凝材料更为致密[19,20,33–34,36–37,39,44,58]，相应地力学性能更为优异，且抗溶出、抗渗透、抗侵蚀等与基体致密程度密切相关的性能也随之提升。

然而，并非所有的研究结果均展示出正面效应。以应用最为广泛的纳米 SiO_2 为例，图 2 展示了已有研究结果中其对强度的影响。由该统计结果可知，纳米 SiO_2 不仅增强效果差异显著，而且高掺量条件下其增强作用变弱。更为值得注意的是，部分研究甚至显示在全掺量范围内纳米 SiO_2 对强度均有负面作用。

大部分研究均观察到了纳米 SiO_2 高掺量时增强效应变弱的现象，其原因总结如下：(1)因纳米 SiO_2 间具有极强的 van der Waals 力，故高掺量时的团聚会在硬化体中引入过多孔洞，形成界面弱化区[20,31,33]；(2) 因纳米 SiO_2 具有强烈亲水性，故高含水团聚颗粒可能发生自干燥而导致裂纹[44–45,82]；(3) 过量纳米 SiO_2 提供足量可溶性硅而延缓水在硅铝聚合反应过程中的脱除，从而抑制了硬化体结构

的发育[30]。由此可见，除确定适宜的掺量外，采取适宜的分散措施而避免团聚对改性效果极为重要。目前，常用的分散措施为机械拌合与超声分散，但上述措施仅对低掺量纳米组分具有明显效果。因此，为了充分发挥纳米组分的物理与化学效应，还需进一步研究适于碱激发胶凝材料强碱溶液、多组分颗粒等特征的适宜分散方法。

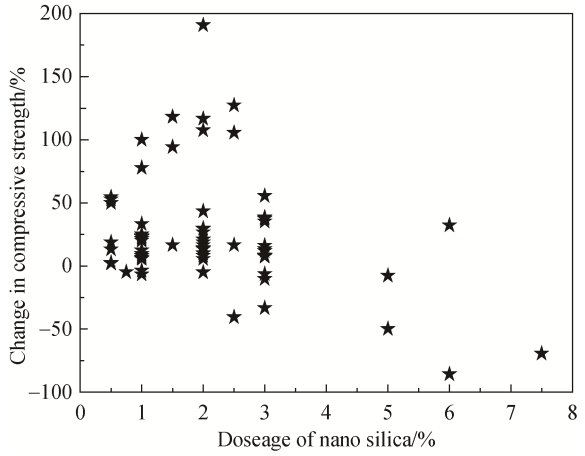


图 2　纳米 SiO_2 对碱激发胶凝材料强度的影响

Fig. 2　Effect of nano-silica on strength of AAM

对于纳米 SiO_2 对强度呈现负面效应的现象，其可能与液相环境变化有关。已有研究表明，纳米 SiO_2 在溶液尤其是强碱溶液中极易发生羟基化，从而可能降低溶液的 pH 值[83]。激发剂尤其是水玻璃溶液，其激发能力不仅与 pH 值高低有密切关系[42]，而且其稳定性也严重依赖于 pH 值[26]。因此，纳米 SiO_2 对激发剂溶液局部环境的改变而影响激发剂溶液特性、进而影响硅铝聚合反应的因素不可忽视。除 pH 值外，纳米 SiO_2 对激发剂溶液可溶性硅的补充而有可能改变水玻璃溶液的模数。水玻璃溶液模数是碱激发胶凝材料制备的关键参数，不适当的模数会严重影响硅铝聚合反应，最终表现为试样早期强度偏低[43]。上述种种变化及由此引起的负面效应，皆因纳米 SiO_2 在强碱溶液中可释放出可溶性硅、形成单体($[SiO_n(OH)_{4-n}]^{n-}$)的化学作用。

除液相环境发生不利变化外，初始配比中 Si/Al 比等参数与纳米 SiO_2 掺量的相容性，也可能是纳米 SiO_2 产生不确定性作用的重要因素。对于已处于较佳 Si/Al 比、Si/Na 比、W/B(水胶比)参数的初始配方，再掺入纳米 SiO_2 不仅有可能因初始阶段生成低钙硅比 C-S-H 凝胶的包裹作用而阻碍后续聚合反应，而且更可能使体系 Si/Al 比偏离最佳值而影响硅铝聚合反应的持续进行[14]。更为复杂的情况是，当体系处于富钙状态或者引入 Ca^{2+}时，纳米 SiO_2 对性能的影响将变得更加不可预测。高钙粉煤灰及矿渣由于在强碱环境中可快速释放 Ca^{2+}，此时若再不正确地添加纳米 SiO_2 则无疑会进一步破坏体系中 Ca^{2+}与单体($[SiO_n(OH)_{4-n}]^{n-}$)的数量关系，从而引发体系不可思议地快速凝结硬化[42]，最终有可能造成硬化体结构发育不完好、强度显著降低。由此可见，不仅纳米 SiO_2 对碱激发溶液液相环境的影响及其后果还需进一步探索，而且纳米 SiO_2 与初始参数、富钙活性组分的可控性协同效应更是需要进一步深入研究。因此，有必要从激发剂液相环境、Ca^{2+}离子协同出发，阐述纳米 SiO_2 发挥正面效应的作用机制，建立具有更优异性能且可控的纳米改性碱激发胶凝材料的组成设计方法。

除强度发展未取得一致性结果外，已有研究在工作性、凝结时间、抗渗透性等方面也未取得一致，甚至还表现出大相径庭的结果。以纳米 SiO_2 为例，通常而言由于纳米组分的超高比表面积及强亲水性，甚至还可能存在纳米 SiO_2 在初始阶段就与 Ca^{2+}生成 C-S-H 凝胶的情况，故添加纳米 SiO_2 后新拌浆体的流动度、坍落度等工作性能指标会下降[28–29, 44]。然而，在 NaOH 激发的粉煤灰试样中添加纳米 SiO_2 后，浆体表现出流动性变好的趋势[26]。结果说明纳米 SiO_2 与 NaOH 溶液间可能存在某种作用而改变了激发剂性质，进而改善了浆体流动性。此外，纳米 SiO_2 与溶液中 Ca^{2+}的初期化学作用及超细颗粒的成核位点作用，会导致浆体凝结时间缩短[58]。然而，以 1.4 模数水玻璃溶液激发的粉煤灰/矿渣复合试样，其凝结时间却随纳米 SiO_2 掺量的增加而逐渐延长[28]。上述这种现象可能与纳米 SiO_2 释放的可溶性硅改变了溶液中各种离子与单体的平衡关系有关。这种改变会影响硅铝单体从原材料颗粒中释放，从而改变硅铝聚合反应的动力学过程。再者，利用纳米 SiO_2 的物理与化学协同效应可制备更致密的硬化体，相应地与传输相关的抗水渗透、抗 Cl^-渗透、抗碳化等耐久性能会得到改善[16,36]。然而，在水玻璃溶液激发的矿渣试样中添加纳米 SiO_2 后，90 d 龄期试样的水渗透深度和碳化深度明显增加，抗 Cl^-渗透能力明显变弱[27]。造成上述现象的原因为：纳米 SiO_2 诱发了薄片状粒硅钙石生成而使硬化体中裂纹增多。由此可见，纳米 SiO_2 因高化学活性而导致的其与碱溶液间的相互作用、对胶凝材料体系硅铝聚合反应动力学的影响、生成额外产物等结果，将使其对碱激发胶凝材料的改性作用变得更不可控。因此，有必要进一步探索纳米 SiO_2 等纳米组分

作用机制，为建立工作性能良好、耐久性更优异的纳米改性碱激发胶凝材料的可控性设计方法提供理论指导。

综上分析，对于未能获得理想改性效果的主要原因在于没有充分考虑碱激发胶凝材料的液相环境与反应过程等特征。碱激发胶凝材料的化学反应离不开液相，只有在液相中出现 Na^+、Ca^{2+}及硅单体($[SiO_n(OH)_{4-n}]^{n-}$)、铝单体($[Al(OH)_4]^-$)时反应才能进行。当纳米 SiO_2 出现于液相中时，由于其自身的可溶性而无疑会影响单体在液相中出现的时机与数量，进而影响反应过程。尤其是当溶液富含 Ca^{2+}时，纳米 SiO_2 甚至可能更改反应历程，即在初始阶段的化学反应主要为 Ca^{2+}与纳米 SiO_2 溶解而形成的 $[SiO_n(OH)_{4-n}]^{n-}$间的反应，而不是 Ca^{2+}与硅铝质原料颗粒释放的$[SiO_n(OH)_{4-n}]^{n-}$间的反应。上述这种影响或改变在不恰当纳米 SiO_2 掺量及初始配比时，将使得浆体凝结硬化行为与硬化体性能发展变得不可控，极有可能出现改性后性能反而劣化的现象。

4 纳米改性碱激发胶凝材料发展趋势

从纳米组分的尺寸效应和表面效应出发，基于其物理(填充、成核位点)和化学(活性组分)效应，针对硅酸盐水泥基胶凝材料已建立了较完善的纳米改性理论和技术体系。对于碱激发胶凝材料而言，在适当条件下纳米组分也展现出优化和调控性能的正面作用，但由于碱激发胶凝材料具有更强碱性且有着与传统水泥基材料截然不同的反应环境与反应过程、水化产物组成与结构等，故参照硅酸盐水泥基胶凝材料的方法对碱激发胶凝材料改性出现了一些结果上的偏差，甚至出现适得其反的改性效果。因此，为了充分发挥纳米组分的物理和化学效应，引导纳米改性向性能提升的有利方向发展，必须在充分考虑碱激发胶凝材料的液相环境与反应过程特征的前提下，探讨纳米改性机制与评价改性效果。鉴于此，相对于传统硅酸盐水泥基胶凝材料，纳米改性碱激发胶凝材料领域仍存在着诸多问题需要进一步探索。这些问题包括：

(1) 相对于水分散，如何在强碱溶液中获得纳米组分更好的分散效果？对硅酸盐水泥体系有效的有机分散剂是否同样适用于碱激发胶凝材料体系？若不适用，则是否存在不同的分散机制？

(2) 相对于纳米组分与水分子间的氢键键合，高表面能及高活性的纳米组分与强碱溶液间到底存在何种作用？这种作用对碱激发剂液相环境有何影响？如何引导液相环境向有利于聚合反应及反应产物生成、硬化体性能发展的方向变化？

(3) 相对于硅酸盐水泥的水化过程，富钙条件下碱激发胶凝材料液相中进行的纳米组分与 Ca^{2+}的协同效应是否影响纳米组分的化学效用及成核位点效应？这种协同效应对材料性能的影响及影响机制是什么？

(4) 基于液相环境、反应过程及 Ca^{2+}协同效用的理论认识，如何可控性设计出具有更优异工作性能、力学性能及耐久性的纳米改性碱激发胶凝材料？

除上述问题外，碱激发胶凝材料本身还存在着低模数水玻璃溶液稳定性差及富铝体系常温凝结缓慢等问题。采用纳米组分改性的措施，可望解决上述问题。正确利用纳米组分与碱溶液间的相互作用，改性激发剂溶液，有可能实现不同特性激发剂的即时制备、即时使用而避免长时间陈化；发挥纳米组分的化学活性及成核位点效应，显著加速富铝体系的反应过程，从而有可能实现该体系的常温制备。

5 结束语与展望

纳米组分的尺寸效应和表面效应可改善胶凝材料性能，并可能赋予其特定功能。对碱激发胶凝材料而言，纳米 SiO_2 提供可溶性硅的化学效应可显著加速硅铝聚合反应，生成更多凝胶，进而提升材料强度、增强其致密性与改善其耐久性。与纳米 SiO_2 具有相似形态的硅灰，不仅具有提供可溶性硅的化学作用，还可更大程度上发挥微集料填充作用，故其在高掺量条件下表现为更为优异的改性效果。纳米 Al_2O_3 主要发挥成核位点、颗粒填充的物理作用，其对碱激发胶凝材料的改性效果通常不如纳米 SiO_2。协同发挥纳米 Al_2O_3 的物理作用与纳米 SiO_2 的化学作用，改性试样表现出更优异的力学性能与更高的致密程度。纳米 TiO_2 不仅具有纳米颗粒的增强作用，还因其对介孔结构的改善而显著降低了改性试样的干缩。纳米黏土、纳米偏高岭土既可提供活性硅又可提供活性铝，对碱激发胶凝材料的力学性能、抗冻融性能等均有改善作用，但其不影响激发剂溶液性质，故其改性试样工作性能劣化程度较纳米 SiO_2 和纳米 Al_2O_3 改性试样的更低。碳纳米管及氧化石墨烯发挥其优异的力学性能和电学性能，可提升碱激发胶凝材料的韧性、改善其脆性，并使复合材料具有损伤自诊断及光催化等功能。

碱激发胶凝材料有着与传统硅酸盐水泥基胶凝

材料截然不同的液相环境与反应过程，故诸如纳米组分的分散效果、对液相环境的改变及其与 Ca^{2+}的协同作用等因素，有可能使改性试样的性能发生不确定性改变。在聚羧酸减水剂作为表面活性剂的条件下，采用机械搅拌与超声分散的方式，可实现低掺量纳米组分的有效分散，但高掺量条件下分散仍然不充分，进而弱化改性效果，甚至劣化改性试样性能。纳米 SiO_2 对溶液中$[SiO_n(OH)_{4-n}]^{n-}$供给状态、碱溶液 pH 值及水玻璃溶液模数的影响，有可能改变激发剂溶液特性、干扰硅铝聚合反应历程、抑制改性试样结构发育，进而劣化改性试样性能。纳米 SiO_2 在初始阶段与溶液中 Ca^{2+}的作用，可能改变溶液中各种离子与单体的平衡关系，进而改变硅铝聚合反应的动力学过程，引起改性试样的工作性能、力学性能及传输性能的不确定性变化。

为了充分发挥纳米组分的物理与化学效应，提升改性效果，实现可控性改性，有必要基于碱激发胶凝材料独特的液相环境与反应过程特征，在分散方法、对碱溶液特性影响机制、与 Ca^{2+}协同作用及这种作用对反应过程、结构演化、性能发展的影响等方面开展深入研究，以建立工作性能良好、力学性能提升显著、耐久性更优异的纳米改性碱激发胶凝材料的可控性设计理论与方法。此外，发挥纳米 TiO_2 的光催化特性及碳纳米管的电学特性，制备具有特殊功能的纳米复合碱激发胶凝材料也将是未来研究的重要方向。

参考文献:

[1] RASHAD A M. A comprehensive overview about the effect of nano-SiO_2 on some properties of traditional cementitious materials and alkali-activated fly ash [J]. Constr Build Mater, 2014, 52: 437–464.

[2] SUMESH M, ALENGARAM U J, JUMAAT M Z, et al. Incorporation of nano-materials in cement composite and geopolymer based paste and mortar-A review [J]. Constr Build Mater, 2017, 148: 62–84.

[3] SINGH L P, KARADE S R, BHATTACHARYYA S K, et al. Beneficial role of nanosilica in cement based materials–A review[J]. Constr Build Mater, 2013, 47:1069–1077.

[4] HOU P, KAWASHIMA S, KONG D, et al. Modification effects of colloidal nanoSiO_2 on cement hydration and its gel property[J]. Compos Part B-Eng, 2013, 45: 440–448.

[5] SPEIGHT J G. Lange's Handbook of Chemistry [M]. 16th Ed. New York: McGraw-Hill, 2005: 1–27.

[6] DUXSON P, JIMÉNEZ A F, PROVIS J L, et al. Geopolymer technology: The current state of the art [J]. J Mater Sci, 2007, 42: 2917–2933.

[7] PROVIS J L, BERNAL S A. Geopolymers and related alkali-activated materials[J]. Annu Rev Mater Res, 2014, 44: 299–327.

[8] ŽIVICA V. Effectiveness of new silica fume alkali activator[J]. Cem Concr Comp, 2006, 28: 21–25.

[9] BERNAL S A, RODRÍGUEZ E D, GUTIÉRREZ R M, et al. Activation of metakaolin-slag blends using alkaline solutions based on chemically modified silica fumes and rice husk ash [J]. Waste Biomass Valor, 2012, 3: 99–108.

[10] REES C A, PROVIS J L, LUKEY G C, et al. The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation[J]. Colloid Surfaces A, 2008, 318: 97–105.

[11] HAJIMOHAMMADI A, PROVIS J L, DEVENTER J S J. Time-resolved and spatially-resolved infrared spectroscopic observation of seeded nucleation controlling geopolymer gel formation [J]. J Colloid Interf Sci, 2011, 357: 384–392.

[12] KHATER H M, EL-SABBAGH B A, FANNY M, et al. Effect of nano-clay on alkali activated water-cooled slag geopolymer[J]. Brit J Appl Sci Technol, 2013, 3(4): 764–776.

[13] 刘维. 多功能聚膦腈荧光纳米载体的设计、制备及其性能研究 [D]. 上海: 上海交通大学，2012.
LIU Wei. Design, preparation and properties of multifunctional fluorescent nanocarriers based on polyphosphazene materials (in Chinese, dissertation). Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012.

[14] CHINDAPRASIRT P, SILVA P, CRENTSIL K S, et al. Effect of SiO_2 and Al_2O_3 on the setting and harding of high calcium fly ash-based geopolymer systems[J]. J Mater Sci, 2012, 47: 4876–4883.

[15] RIAHI S, NAZARI A. The effects of nanoparticles on early age compressive strength of ash-based geopolymers[J]. Ceram Int, 2012, 38: 4467–4476.

[16] RODRÍGUEZ E D, BERNAL S A, PROVIS J L, et al. Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder[J]. Cem Concr Comp, 2013, 35: 1–11.

[17] SAAFI M, ANDREW K, TANG P L, et al. Multifunctional properties of carbon nanotube/fly ash geopolymeric nanocomposites[J]. Constr Build Mater, 2013, 49: 46–55.

[18] SAAFI M, TANG L, FUNG J, et al. Enhanced properties of graphene/fly ash geopolymeric composite cement [J]. Cem Concr Res, 2015, 67: 292–299.

[19] YANG L Y, JIA Z J, ZHANG Y M, et al. Effects of nano-TiO_2 on strength, shrinkage and microstructure of alkali activated slag pastes [J]. Cem Concr Comp, 2015, 57: 1–7.

[20] ASSAEDI H, SHAIKH F U A, LOW I M. Influence of mixing methods of nano silica on the microstructural and mechanical properties of flax fabric reinforced geopolymer composites [J]. Constr Build Mater, 2016, 123: 541–552.

[21] KAUR M, SINGH J, KAUR M. Microstructure and strength development of fly ash-based geopolymer mortar: Role of nano-metakaolin[J]. Constr Build Mater, 2018, 190: 672–679.

[22] 罗晓民, 魏梦媛, 曹敏. 耐腐蚀超疏水铜网的制备及其在油水分离中的应用[J]. 材料工程, 2018. 46(5): 92–98.
LUO Xiaomin, WEI Menghuan, CAO Min. J Mater Eng(in Chinese), 2018, 46(5): 92–98.

[23] ILER R K. The Chemistry of Silica[M]. New York: Jhon Wiley and Sons, 1979: 47–48.

[24] 史才军，巴维尔·克利文科，黛拉·罗伊. 碱-激发水泥和混凝土[M]. 北京：化学工业出版社，2008: 13–22.

[25] AUTEF A, JOUSSEIN E, GASGNIER G, et al. Role of the silica source on the geopolymerization rate[J]. J Non-Cryst Solids, 2012, 358:

2886–2893.

[26] ADAK D, SARKAR M, MANDAL S. Effect of nano-silica on strength and durability of fly ash based geopolymer mortar [J]. Constr Build Mater, 2014, 70: 453–459.

[27] BEHFARNIA K, ROSTAMI M. Effects of micro and nanoparticles of SiO_2 on the permeability of alkali activated slag concrete [J]. Constr Build Mater, 2017, 131: 205–213.

[28] GAO X, YU Q L, BROUWERS H J H. Characterization of alkali activated slag–fly ash blends containing nano-silica [J]. Constr Build Mater, 2015, 98: 397–406.

[29] SHAHRAJABIAN F, BEHFARNIA K. The effects of nano particles on freeze and thaw resistance of alkali-activated slag concrete [J]. Constr Build Mater, 2018, 176: 172–178.

[30] NUAKLONG P, SATA V, WONGSA A, et al Recycled aggregate high calcium fly ash geopolymer concrete with inclusion of OPC and nano-SiO_2[J]. Constr Build Mater, 2018, 174: 244–252.

[31] SHAIKH F U A, SUPIT S W M, SARKER P K. A study on the effect of nano silica on compressive strength of high volume fly ash mortars and concretes [J]. Mater Des, 2014, 60: 433–442.

[32] GÜLŞAN M E, ALZEEBAREE R, RASHEED A A, et al. Development of fly ash/slag based self-compacting geopolymer concrete using nano-silica and steel fiber[J]. Constr Build Mater, 2019, 211: 271–283.

[33] GAO K, LIN K, WANG D, et al. Effect of nano-SiO_2 on the alkali-activated characteristics of metakaolin-based geopolymers [J]. Constr Build Mater, 2013: 48: 441–447.

[34] GAO K, LIN K, WANG D, et al. Effects SiO_2/Na_2O molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano-SiO_2 metakaolin-based geopolymers[J]. Constr Build Mater, 2014, 53: 503–510.

[35] LO K, LIN K, CHENG T, et al. Effect of nano-SiO_2 on the alkali-activated characteristics of spent catalyst metakaolin-based geopolymers[J]. Constr Build Mater, 2017, 143: 455–463.

[36] THEIR J M, ÖZAKÇA M. Developing geopolymer concrete by using cold-bonded fly ash aggregate, nano-silica, and steel fiber [J]. Constr Build Mater, 2018, 180: 12–22.

[37] IBRAHIM M, JOHARI M A M, MASLEHUDDIN M, et al. Influence of nano-SiO_2 on the strength and microstructure of natural pozzolan based alkali activated concrete[J]. Constr Build Mater, 2018, 173: 573–585.

[38] EKINCI E, TÜRKMEN I, KANTARCI F, et al. The improvement of mechanical, physical and durability characteristics of volcanic tuff based geopolymer concrete by using nano silica, micro silica and styrene-butadiene latex additives at different ratios[J]. Constr Build Mater, 2019, 201: 257–267.

[39] LONG W, XIAO B, GU Y, et al. Micro- and macro-scale characterization of nano-SiO_2 reinforced alkali activated slag composites[J]. Mater Charact, 2018, 136: 111–121.

[40] WANG J, ZHOU T, XU D, et al. Effect of nano-silica on the efflorescence of waste based alkali-activated inorganic binder[J]. Constr Build Mater, 2018, 167: 381–390.

[41] WANG J, DU P, ZHOU Z, et al. Effect of nano-silica on hydration, microstructure of alkali-activated slag[J]. Constr Build Mater, 2019, 220: 110–118.

[42] NGERNKHAM T P, CHINDAPRASIRT P, SATA V, et al. The effect of adding nano-SiO_2 and nano-Al_2O_3 on properties of high calcium fly ash geopolymer cured at ambient temperature[J]. Mater Des, 2014, 55: 58–65.

[43] DEB P S, SARKER P K, BARBHUIYA S. Effects of nano-silica on the strength development of geopolymer cured at room temperature[J]. Constr Build Mater, 2015, 101: 675–683.

[44] DEB P S, SARKER P K, BARBHUIYA S. Sorptivity and acid resistance of ambient-cured geopolymer mortars containing nano-silica[J]. Cem Concr Comp, 2016, 72: 235–245.

[45] ÇEVIK A, ALZEEBAREEA R, HUMUR G, et al. Effect of nano-silica on the chemical durability and mechanical performance of fly ash based geopolymer concrete[J]. Ceram Int, 2018, 44: 12253–12264.

[46] GUO X, HU W, SHI H. Microstructure and self-solidification/stabilization (S/S) of heavy metals of nano-modified CFA–MSWIFA composite geopolymers[J]. Constr Build Mater, 2014, 56: 81–86.

[47] ADAK D, SARKAR M, MANDAL S. Structural performance of nano-silica modified fly-ash based geopolymer concrete[J]. Constr Build Mater, 2017, 135: 430–439.

[48] GAO X, YU Q L, LAZARO A, et al. Investigation on a green olivine nano-silica source based activator in alkali activated slag-fly ash blends: Reaction kinetics, gel structure and carbon footprint[J]. Cemt Concr Res, 2017, 100: 129–139.

[49] GAO X, YU Q L. Effects of an eco-silica source based activator on functional alkali activated lightweight composites[J]. Constr Build Mater, 2019, 215: 686–695.

[50] 李化建, 万广培, 谢永江, 等. 基于激光粒度分析仪的硅灰粒度检测条件研究[J]. 建筑材料学报, 2013, 16(3): 549–554.
LI Huajian, WANG Guangpei, XIE Yongjiang, et al. J Build Mater(in Chinese), 2013, 16(3): 549–554.

[51] ŽIVICA V. Possibilities of a novel use of silica fume in mineral binding systems[J]. Constr Build Mater, 1999, 13(5): 271–277.

[52] ROSTAMI M, BEHFARNIA K. The effect of silica fume on durability of alkali activated slag concrete[J]. Constr Build Mater, 2017, 134: 262–268.

[53] ALOMAYRI T. Experimental study of the microstructural and mechanical properties of geopolymer paste with nano material (Al_2O_3)[J]. J Build Eng, 2019, 25: 1–7.

[54] MOHSENI E, KAZEMI M J, KOUSHKBAGHI M, et al. Evaluation of mechanical and durability properties of fiber-reinforced lightweight geopolymer composites based on rice husk ash and nanoalumina[J]. Constr Build Mater, 2019, 209: 532–540.

[55] NAZARI A, SANJAYAN J G. Hybrid effects of alumina and silica nanoparticles on water absorption of geopolymers: Application of Taguchi approach[J]. Measurement, 2015, 60: 240–246.

[56] GUO X, SHI H, WEI X. Pore properties, inner chemical environment, and microstructure of nano-modified CFA-WBP (class C fly ash-waste brick powder) based Geopolymers[J]. Cem Concr Compos, 2017, 79: 53–61.

[57] NASKAR S, CHAKRABORTY A K. Effect of nano materials in geopolymer concrete[J]. Perspect Sci, 2016, 8: 273–275.

[58] DUAN P, YAN C, LUO W, et al. Effects of adding nano-TiO_2 on compressive strength, drying shrinkage, carbonation and microstructure of fluidized bed fly ash based geopolymer paste[J]. Constr Build Mater, 2016, 106: 115–125.

[59] REN J, GUO S, SU J, et al. A novel TiO_2/Epoxy resin composited geopolymer with great durability in wetting-drying and phosphoric acid solution[J]. J Clean Prod, 2019, 227: 849–860.

[60] ASSAEDI H, SHAIKH F U A, LOW I M. Effect of nano-clay on mechanical and thermal propertiesof geopolymer[J]. J Asian Ceram

Soc, 2016, 4: 19–28.

[61] ASSAEDI H, SHAIKH F U A, LOW I M. Characterizations of flax fabric reinforced nanoclay-geopolymer Composites[J]. Compos Part B-Eng, 2016, 95: 412–422.

[62] ABBASI S M, AHMADI H, KHALAJ G, et al. Microstructure and mechanical properties of a metakaolinite-based geopolymer nanocomposite reinforced with carbon nanotubes[J]. Ceram Int, 2016, 42: 15171–15176.

[63] KHATER H M, GAWAAD H A. Characterization of alkali activated geopolymer mortar doped with MWCNT[J]. Constr Build Mater, 2016, 102: 329–337.

[64] COLLINS F, LAMBERT F, DUAN W H. The influence of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube–OPC paste mixtures[J]. Cem Concr Compos, 2012, 34 (9):1067–1074.

[65] KIM D H, YUN Y S, JIN H J. Difference of dispersion behavior between graphene oxide and oxidized carbon nanotubes in polar organic solvents[J]. Curr Appl Phys, 2012, 12 (3): 637–642.

[66] ZHU X H, KANG X J, YANG K, et al. Effect of graphene oxide on the mechanical properties and the formation of layered double hydroxides (LDHs) in alkali-activated slag cement[J]. Constr Build Mater, 2017, 132: 290–295.

[67] XU G, ZHONG J, SHI X. Influence of graphene oxide in a chemically activated fly ash[J]. Fuel, 2018, 226: 664–657.

[68] ZHANG J, PROVIS J L, FENG D, et al. Geopolymers for immobilization of Cr^{6+}, Cd^{2+}, and Pb^{2+}[J]. J Hazard Mater, 2008, 157: 587–598.

[69] GONZÁLEZ M A, PAVLOVIC I, DELGADO R R, et al. Removal of Cu^{2+}, Pb^{2+} and Cd^{2+} by layered double hydroxide-humate hybrid. Sorbate and sorbent comparative studies[J]. Chem Eng J, 2014, 254: 605–611.

[70] YAN S, HE P, JIA D, et al. In situ fabrication and characterization of graphene/geopolymer composites[J]. Ceram Int, 2015, 41: 11242–11250.

[71] YAN S, HE P, JIA D, et al. Effects of treatment temperature on the reduction of GO under alkaline solution during the preparation of graphene/geopolymer composites[J]. Ceram Int, 2016, 42: 18181–18188.

[72] YAN S, HE P, JIA D, et al. Effect of reduced graphene oxide content on the microstructure and mechanical properties of graphene–geopolymer nanocomposites[J]. Ceram Int, 2016, 42: 752–758.

[73] RANJBAR N, MEHRALI M, MEHRALI M, et al. Graphene nanoplatelet-fly ash based geopolymer composites[J]. Cem Concr Res, 2015, 76: 222–231.

[74] CANDAMANO S, SGAMBITTERRA E, LAMUTA C, et al. Graphene nanoplatelets in geopolymeric systems: A new dimension of nanocomposites[J]. Mater Lett, 2019, 236: 550–553.

[75] XU J, ZHANG D. Multifunctional structural supercapacitor based on graphene and geopolymer[J]. Electrochim Acta, 2017, 224: 105–112.

[76] ZHANG Y J, HE P Y, YANG M Y, et al. A new graphene bottom ash geopolymeric composite for photocatalytic H_2 production and degradation of dyeing wastewater[J]. Int J Hydr Energy, 2017, 42: 20589–20598.

[77] ZHANG Y J, HE P Y, YANG M Y, et al. Renewable conversion of slag to graphene geopolymer for H_2 production and wastewater treatment[J] Catal Today, 2019. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.003.

[78] ZHANG Y J, HE P Y, ZHANG Y X, et al. A novel electroconductive graphene/fly ash-based geopolymer composite nd its photocatalytic performance[J]. Chem Eng J, 2018, 334: 2459–2466.

[79] ZHONG J, ZHOU G X, HE P G, et al. 3D printing strong and conductive geo-polymer nanocomposite structures modified by graphene oxide[J]. Carbon, 2017, 117: 421–426.

[80] YAN S, HE P, JIA D, et al. Crystallization kinetics and microstructure evolution of reduced graphene oxide/geopolymer composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36: 2601–2609.

[81] YAN S, HE P, JIA D, et al. In-situ preparation of fully stabilized graphene/cubic-leucite composite through graphene oxide/geopolymer[J]. Mater Des, 2016, 101: 301–308.

[82] BELKOWITZ J S, BELKOWITZ W L B, NAWROCKI K, et al. Impact of nanosilica size and surface area on concrete properties[J]. ACI Mater J, 2015, 112: 419–427.

[83] DEIR E, GEBREGZIABIHER B S, PEETHAMPARAN S. Influence of starting material on the early age hydration kinetics, microstructure and composition of binding gel in alkali activated binder systems[J]. Cem Concr Compos, 2014, 48: 108–117.