

铝硅酸盐聚合物聚合机理与动力学研究进展

汪其堃, 马思齐, 阳华龙, 何培刚, 贾德昌

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 特种陶瓷研究所, 哈尔滨工业大学先进结构功能一体化材料与绿色制造技术工信部重点实验室, 哈尔滨 150001)

摘 要: 近年来, 铝硅酸盐聚合物因其原料来源广、工艺低碳绿色和性能独特等而引起学者的关注, 并被寄予希望在更广泛的领域发挥作用。但铝硅酸盐聚合物的聚合行为易受原料反应活性的影响, 进而引起其力学性能和耐久性等出现大幅波动。诸如上述相关问题均与铝硅酸盐聚合物的聚合机理、聚合反应动力学以及铝硅酸盐聚合物性能的影响因素与调控途径等直接相关, 故本研究就此进行了综合评述, 给出相关领域未来研究的发展方向, 希望籍此推动低品质铝硅酸盐矿物或铝硅质工业废弃物利用, 为中国早日实现“双碳”目标助力。

关键词: 铝硅酸盐聚合物; 聚合机理; 聚合动力学; 反应活性; 溶解行为; 力学性能

中图分类号: TQ177 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)09-2551-16

网络出版时间: 2022-08-12



Recent Development on Geopolymerization Mechanism and Geopolymerization Kinetics of Geopolymers

WANG Qikun, MA Siqi, YANG Hualong, HE Peigang, JIA Dechang

(Key Laboratory of Advanced Structural-Functional Integration Materials and Green Manufacturing Technology, Institute for Advanced Ceramics, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Geopolymers have attracted recent attention due to their wide source of raw materials, environmental protection, low-carbon technology and unique properties. However, the geopolymerization behavior of geopolymers is susceptible to the reaction reactivity of raw materials, leading to large fluctuations in the properties such as mechanical properties and durability. The issues mentioned above are directly related to the geopolymerization mechanism of geopolymers, geopolymerization kinetics, and influencing factors and regulation approach of the properties of geopolymers. Therefore, this review represented recent work and gave some future research aspects in this field to promote the utilization of low-quality aluminosilicate minerals or aluminosilicate industrial waste for the possible purpose of ‘peak carbon dioxide emissions’ and ‘carbon neutrality’.

Keywords: geopolymer; geopolymerization mechanism; geopolymerization kinetics; reactivity; dissolution behavior; mechanical properties

铝硅酸盐聚合物又称地质聚合物或无机聚合物, 是一类在低温下(通常低于 100 °C)便可制得的类似陶瓷的无机材料。其本质上是由共价键连接的无序三维分子网络结构组成的非晶材料, 基本组成单元为 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 四面体, 各基本组成单元之间由氧原子(桥氧)连接, 构成 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$ 和

$-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 键^[1-2]。铝硅酸盐聚合物具有生产工艺简单、能耗低和二氧化碳排放量少的突出优点。据统计, 铝硅酸盐聚合物的生产能耗仅为传统陶瓷的 1/20、钢材的 1/70, 而二氧化碳(CO_2)排放量仅为生产波特兰水泥的 1/5^[1, 3-4]。美国地质调查局的统计报告指出, 自 2013 年以来每年生产约 4×10^{10} t

收稿日期: 2022-04-21。 修订日期: 2022-05-12。

基金项目: 国家自然科学基金(51872063, 52072090); 黑龙江省头雁创新团队计划; 黑龙江省自然科学基金(YQ2019E002)。

第一作者: 汪其堃(1992—), 男, 博士研究生。

通信作者: 贾德昌(1969—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-04-21. Revised date: 2022-05-12.

First author: WANG Qikun (1992—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 19B309004@stu.hit.edu.cn

Correspondent author: JIA Dechang (1969—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: dcjia@hit.edu.cn

波特兰水泥, 占全球每年 CO_2 排放量的 8%。随着全球经济的快速发展(尤其是发展中国家), 对于水泥的生产需求仍将大幅度增长, 未来 30 年全球水泥产量将增至每年 $5 \times 10^{13} \text{ kg}$ 左右^[5]。在温室气体大量排放导致全球变暖和大力倡导“碳达峰、碳中和”的国际大背景下, 人们对开发低能耗和低排放的铝硅酸盐聚合物替代(或部分替代)高能耗和高排放的水泥或陶瓷的兴趣日渐浓厚^[6]。

制备铝硅酸盐聚合物的原料来源丰富、价格低廉。理论上, 任何以硅、铝、氧为主要元素的硅铝质材料均可成为制备铝硅酸盐聚合物的原料, 如高岭土、粉煤灰、炉渣、火山灰、尾矿、废玻璃和建筑残渣等, 这非常有利于促进工业废料的回收再利用^[7–12]。中国地质大学的马鸿文教授就采用地质聚合物技术, 以金矿尾砂、钾长石尾矿、提钾废渣、钾长石、粉煤灰等低品质铝硅质原料成功制得性能达标的铝硅酸盐聚合物^[13–16]。然而, 铝硅质原料因其来源不同而造成的性质(如成分、物相和粒径)波动会直接影响最终合成铝硅酸盐聚合物材料的性能, 特别是力学性能^[5, 17–18]。因此, 铝硅酸盐聚合物在实现产业化应用之前必须要解决因原料性质改变而带来的产品性能波动的问题。

铝硅酸盐聚合物兼具水泥、玻璃、陶瓷和有机高分子材料的一些优良特性, 同时又规避了部分性能的不足。如具有有机高分子材料和水泥的低温固化成型特性, 但耐热性显著优于有机高分子材料, 甚至明显高于某些常用的金属材料, 并且不需要进行高温热处理即可获得媲美陶瓷材料的化学稳定性和力学性能, 也比水泥能够更快地获得较高的力学性能, 如在 24 h 内就能获得超过 80% 的最终抗压强度^[1, 19–22]。在过去的 20 年里, 铝硅酸盐聚合物因这些优良特性在国际上引起了广泛的关注, 也使其在许多领域具有广阔的应用前景(如图 1 所示), 如涂层、无机黏结剂、复合材料、重金属离子和放射性离子等废料的吸附材料和固封材料、隔热和耐火材料、建筑材料、用于艺术设计的装饰材料、用于古陶瓷的修复材料等^[23–32]。同时经过适当温度处理可以原位转化成耐热温度更高的先进陶瓷, 因而成为先进陶瓷及其复合材料的一种低成本路径^[33–37]。虽然铝硅酸盐聚合物目前的商业应用有限, 但近年来相关研究工作的增加和突破可以促使其被市场逐渐接受。

偏高岭土(经高岭土煅烧获得)因具有高聚合反应活性成为制备铝硅酸盐聚合物最佳的铝硅质原

料, 因此, 目前关于铝硅酸盐聚合物的基础研究大都以偏高岭土作为研究对象, 并取得了大量研究成果^[3, 21, 30, 38–44]。然而, 建筑陶瓷和日用陶瓷产业的蓬勃发展消耗了大量高岭土资源, 特别是高白度和高氧化铝含量的优质高岭土, 这也导致近年来高岭土的价格持续走高^[45]。显然, 以高岭土作为铝硅酸盐聚合物的主要原料从成本方面考虑是不具备优势的。因此, 以成本低廉、储量丰富的铝硅质矿物或以粉煤灰及矿渣为代表的含铝硅质工业副产物作为主要原料制造铝硅酸盐聚合物逐渐进入人们的视野。在此之前, 判断铝硅质材料是否能够成为合格原料, 并且评估其聚合反应活性和预估所制备的铝硅酸盐聚合物的相关性能(主要是力学性能)是亟需解决的问题。因此, 系统和深入地了解聚合机理, 包括铝硅质材料的溶解行为和铝硅单体的聚合行为等, 获得关于硅铝质原料的聚合倾向的通用知识对控制铝硅酸盐聚合物的力学性能和广泛使用各种铝硅质原料是极其重要的。

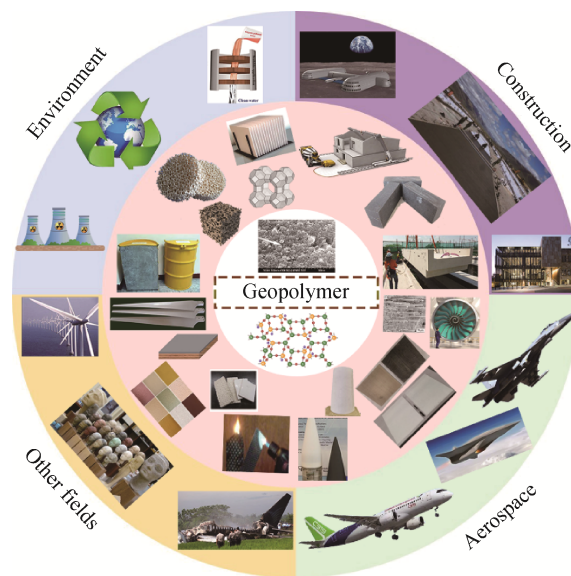


图 1 铝硅酸盐聚合物的潜在应用

Fig. 1 Potential applications of geopolymer

近几十年, 研究者们针对聚合反应机理以及不同固体铝硅质原料制备铝硅酸盐聚合物均进行了大量且富有意义的研究, 但两者之间的内在联系却鲜有文献进行系统报道。本工作即在对聚合反应机理研究进行系统总结基础上, 概述主要的工艺参数对聚合反应动力学的影响, 进而对广泛使用低活性铝硅质材料作为铝硅酸盐聚合物的制备原料提出指导性建议, 并指出未来相关领域的主要研究方向。

1 聚合反应机理

法国地质聚合物研究所的 Davidovits 等^[1-2]、澳大利亚墨尔本大学的 Deventer 等^[46]、中国地质大学的马鸿文等^[14, 47-48]和本课题组^[49-51]对聚合反应机理进行了系统深入研究。科学家们将聚合反应过程分为 4 步: 1) 溶解; 2) 扩散; 3) 聚合; 4) 硬化。

图 2 为高度简化的聚合反应机理。由图 2 可见, 该图概述了将铝硅质原料转化为铝硅酸盐聚合物时发生的关键过程^[52], 尽管以线性方式呈现, 但是这些过程在很大程度上是耦合的, 并且同时发生。

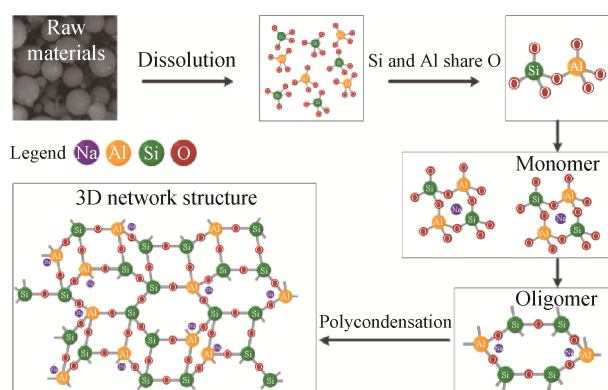


图 2 聚合反应过程的概念模型^[52]

Fig. 2 Conceptual model of geopolymerization^[52]

经过聚合反应所形成的铝硅酸盐聚合物材料主要由 3 部分组成, 分别是: 1) 铝硅酸盐聚合物凝胶; 2) 铝硅酸盐聚合物中未反应的物质; 3) 可溶性物质^[42]。对于最令人感兴趣的机械强度, 是由铝硅酸盐聚合物凝胶的含量(或者是凝胶/未反应物质的物质比例)和凝胶结构所决定的。通常情况下, 凝胶的含量(或者是凝胶/未反应物质的比例)与铝硅酸盐聚合物材料的抗压强度成正比。此外, $Q^4(2Al)$ 和 $Q^4(3Al)$ 结构含量高的铝硅酸盐聚合物的抗压强度大于 $Q^4(4Al)$ 结构含量高的铝硅酸盐聚合物, 即“富硅凝胶”比“富铝凝胶”的强度更高。凝胶含量与固体铝硅质原料在受碱激发作用下溶出的铝氧单体和硅氧单体的数量密切相关, 有效控制固体铝硅质原料的溶出行为, 最大程度增加铝(硅)氧单体的溶出量, 有利于获得高力学性能的铝硅酸盐聚合物。因此, 溶解是聚合反应的第一步, 也是最重要的一步。

固体铝硅质原料的溶解行为存在复杂的热力学和动力学过程。铝硅酸盐颗粒中的 $-Si-O-Al-$ 、 $-Si-O-Si-$ 和 $-Al-O-Al-$ 键在碱激发溶液中受到氢氧根离子(OH^-)的攻击而断裂, 进而生成一种铝氧单体($[Al(OH)_4]^-$)和 2 种硅氧单体($[SiO(OH)_3]^-$)和

$[SiO_2(OH)_2]^{2-}$ ^[53-55]。而且, $[SiO(OH)_3]^-$ 与 $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$ 的浓度比与体系的 pH 值呈反比^[56]。由于 $Al-O$ 键的键能弱于 $Si-O$ 键, 在溶解早期, 铝氧单体的溶出量要明显高于硅氧单体^[57]。此外, 在铝硅酸盐原料中的反应性铝分子有 2 种类型, 即四配位铝 $Al(IV)$ 、和五配位铝 $Al(V)$ 。 $Al(V)$ 会优先从结构中释放出来, 而 $Al(IV)$ 由于结构稳定性较高而缓慢溶解^[50, 58]。因此, 基于核磁共振(NMR)检测的 $Al(V)$ 相对含量可以作为评估铝硅酸盐原料反应活性的一种途径^[59]。

碱侵蚀始于铝硅质原料颗粒的外表面, 而后逐步向内发展。侵蚀过程并不是直至铝硅酸盐颗粒被完全溶解后终止, 其动力学过程会随着侵蚀进展的发展而受到明显限制^[60]。在早期溶出的铝氧单体会与溶出的硅酸盐物种或者碱激发溶液中的硅酸盐物种在未反应铝硅酸盐颗粒表面迅速发生聚合反应, 形成阻止 OH^- 侵蚀的凝胶保护层^[39, 53, 57, 61]。而且, 凝胶层会随着聚合反应的进行逐渐增厚, 内部的铝硅质颗粒溶解速率将会呈指数降低。当凝胶层通过排出网络结构中的水而硬化后, 溶解终止^[55, 59]。White 等基于原位中子对分布函数分析发现偏高岭土在氢氧化物活化液中溶解速度比在硅酸盐活化液中快^[62]。因为在硅酸盐物种匮乏的氢氧化物活化液中, 凝胶层的形成速度明显低于在硅酸盐物种充足的硅酸盐活化液中的形成速度^[54]。正是由于铝硅质颗粒的溶解是不完全的, 所以残留的未溶解颗粒将成为缺陷位置而导致铝硅酸盐聚合物力学性能的降低^[63-65]。增大铝(硅)氧单体的溶出量, 减少未溶解颗粒的比例是获得高力学性能铝硅酸盐聚合物的必要条件。因此, 检测铝氧单体的溶出量也是评估铝硅酸盐原料反应活性的一种途径。

固体铝硅酸盐原料的溶解行为受多种动力学因素的影响和控制, 其中, 主要影响因素有固体铝硅酸盐原料的反应活性、反应温度、碱激发溶液的浓度、碱激发离子种类、碱激发溶液的模数、添加剂, 等^[43, 46, 53-55, 66-68]。合理和正确的设计上述参数, 能够使更多的低活性铝硅质材料用于合成铝硅酸盐聚合物。

正是由于无法准确确定固体铝硅质原料的反应程度和形成的凝胶量, 一部分含铝成分将会保留在未反应的颗粒或结晶相中(如莫来石和长石)。但是, 在计算碱激发溶液使用量时通常假设固体铝硅质原料中的铝物种会被完全溶解并形成凝胶相, 所以过量碱液将残留在凝胶孔隙之中^[69]。经养护, 孔隙溶

液因水分挥发而变成可溶性物质(主要是氢氧化物)。当铝硅酸盐聚合物材料长时间暴露在空气中,这些可溶性物质会与空气中的水分和 CO_2 发生反应,导致材料表面“返潮”或生成“白霜”,即“泛碱”现象。显然,这对铝硅酸盐聚合物的耐久性和力学性能是不利的^[70]。正因如此,通过提高固体铝硅质原料的活性,合理设计工艺参数,增加聚合反应程度是解决这些问题的有效途径。

目前,对于铝硅酸盐聚合物聚合机理研究主要是基于实验研究结果从宏观尺度进行阐述,缺乏更深层次的理解。理论计算方法作为实验方法的重要补充,可从微观尺度进一步探究铝硅酸盐聚合物聚合机理,为地质聚合物微观结构调控与功能设计提供理论参考。

2 聚合反应活性及聚合反应动力学

2.1 固体铝硅质原料的聚合反应活性

固体铝硅质材料的聚合反应活性(以下简称“反应活性”)是决定聚合物力学性能的最重要因素。通常,非晶相含量越高(或者说是非晶相/结晶相的物质比例越大)、活性铝含量(主要是 Al(V))越高或者原料粒径越小的固体铝硅质原料的活性越高^[18, 71–72]。因此,基于 X 射线荧光光谱仪(XRF)确定原料的中铝和硅的含量, X 射线衍射仪(XRD)定性和定量分析物相组成和含量,核磁共振(NMR)检测铝的配位环境及相应的含量、电感耦合等离子光谱发生仪(ICP)检测原料在碱性溶液中铝/硅物种的溶出量均可作为评估固体铝硅质材料的反应活性的技术手段^[73–74]。当然,所制备铝硅酸盐聚合物的力学性能(特别是抗压强度)是原料反应活性的最重要评价指标^[75–76]。

铝硅质原料的反应活性各异,除了高岭土、蒙脱石、火山灰等少数几种铝硅酸盐材料具有潜在的高反应活性,大部分铝硅质原料的反应活性均不够理想,如长石作为地壳中最丰富的矿物,但长石基地质聚合物却表现出较低的反应程度和抗压强度,这是因为其主要由反应性较弱的高结晶度矿物组成^[17, 77]。广泛使用低活性铝硅质材料作为原料有利于促进存量庞大的低品质和低附加值的铝硅质原料的利用,缓解因填埋和处理而产生的环境问题和经济问题,可最大限度的发挥铝硅酸盐聚合技术的优点。因此,提高铝硅质材料的反应活性则成为首要解决的难题。提高铝硅质材料反应活性的主要方法可以分为机械活化、热活化和物理分离 3 类。

2.1.1 机械活化 机械活化是一种通过施加机

械能而不改变化学成分来增加固体反应活性的方法^[78–79]。机械处理过程中反应活性的增加通常是由于晶体无序化和缺陷或其他亚稳态形式的产生,这些缺陷或亚稳态形式会导致活化能势垒降低。机械活化的主要作用是降低颗粒的粒径和增大颗粒的比表面积及表面能,并且机械活化对元素分布、相组成和晶体的非晶化作用的影响也需要关注^[80]。

原料的机械活化发生的转变机制可以分为 3 个主要阶段:第 1 阶段,在研磨初期原料的粒径快速减小,比表面积迅速增大,研磨过程中消耗的能量与产生的颗粒比表面积成正比;第 2 阶段,颗粒变得更细,但此时的研磨效率逐渐降低,研磨消耗的能量与颗粒比表面积的增加不再成正比,但活化作用仍是显著的;第 3 阶段,此时机械研磨使颗粒粒径减小的作用达到极限,颗粒的尺寸不会进一步减小,并且因为颗粒具有高表面能而会发生颗粒团聚,导致原料的粒径反而增大。然而,在此阶段材料的晶体结构可能会发生改变。

从聚合反应机理的角度分析,机械研磨能够提高硅酸盐原料反应活性的首要原因就是颗粒粒径的减小,为氢氧根离子提供了更丰富的作用位点,缩短溶出行为所需的时间,为更多的铝(硅)氧单体溶出创造了有利条件^[81]。如前所述,在碱激发过程中,颗粒表面会形成凝胶保护层阻碍颗粒内部的活性成分继续溶解,原料粒径的减小降低了凝胶保护层带来的不利影响,从而增加铝硅酸盐聚合物中凝胶相的含量,提高凝胶/未反应物质比例。从微观结构上进行分析,机械活化后的偏高岭土制备的铝硅酸盐聚合物具有更加均匀和致密的显微结构。类似地,在粉煤灰基铝硅酸盐聚合物中同样观察到经机械活化后的粉煤灰制备的铝硅酸盐聚合物具有更均匀的微观结构和更高抗压强度^[82]。

其次,机械活化能够改变成分在原料颗粒中的分布。Sánchez 等发现机械活化能够引起 Al 在高岭石表面富集,这有利于活性铝的优先和快速的溶出,因为碱激发溶液能够提供充足的硅酸盐物种^[83]。最后,机械活化可能会破坏晶体结构,使铝硅酸盐原料中的惰性晶态组分转化为活性的非晶态组分。Jia 等研究发现长时间(大于 20 h)的高能球磨($n=600 \text{ r/min}$)能使高结晶度的石墨、立方硅和六方氮化硼转化为非晶态的 SiBCN 粉末^[83–84]。然而,在铝硅酸盐聚合科学研究中并未发现如此明显的非晶化现象,因为目前铝硅质原料的机械活化时间和强度均未达到如此高的水平。Hounsfi 等观察到

高岭土在机械活化过程中的部分非晶化, 如球磨后样品的 XRD 谱中主要特征峰的强度降低^[85]。Wan 等研究发现机械活化后的惰性石英颗粒表面形成了以 Si 为中心的自由基和非桥接氧, 这使得石英增强铝硅酸盐聚合物材料的抗压强度增大了 75.24%^[38]。

原料的机械活化会导致颗粒大小减少、比表面积增加、活性铝在颗粒表面的富集、结晶度降低、物相成分改变和非晶相增加, 这些变化促进了研磨后的原料在碱性溶液中有更大溶解, 从而增强了聚合反应。因此, 由机械活化的铝硅酸盐原料制成的铝硅酸盐聚合物的力学性能得到了改善, 该方法可以被认为是利用低反应活性的铝硅酸盐原料制备高力学性能铝硅酸盐聚合物的一种有效技术。

2.1.2 热活化 热活化是通过高温煅烧处理来改变原料的物化性质, 铝硅质材料在这个过程中会发生相变和结构重组^[51, 86]。以制备铝硅酸盐聚合物最

为理想的原料——偏高岭土为例, 其是由反应活性低的高岭土在一定条件下经煅烧处理获得。如 Hounsfi 等制备的高岭土基铝硅酸盐聚合物的抗压强度仅为 15 MPa, 远低于偏高岭土基铝硅酸盐聚合物的抗压强度^[85]。煅烧处理工艺可使富含羟基的惰性六配位铝 $\text{Al(VI)}([\text{AlO}_2(\text{OH})_4]^{5-})$ 脱羟基转变为具有高反应活性的 Al(V) 和 Al(IV) 。如图 3 所示, 同一个铝氧八面体内发生脱羟基反应会形成 Al(V) , 而不同的铝氧八面体之间发生脱羟基反应则形成 Al(IV) ^[2]。

热活化效率主要与煅烧处理温度和煅烧处理时间相关。当温度较低或时间较短时, 铝硅酸盐矿物的结构转变不完全; 当温度过高或时间过长时, 铝硅酸盐矿物中会出现部分结晶化的现象, 反而导致反应活性的降低。如当煅烧温度超过 900 °C 后, 高岭土矿物中会生成惰性相——莫来石^[51]。

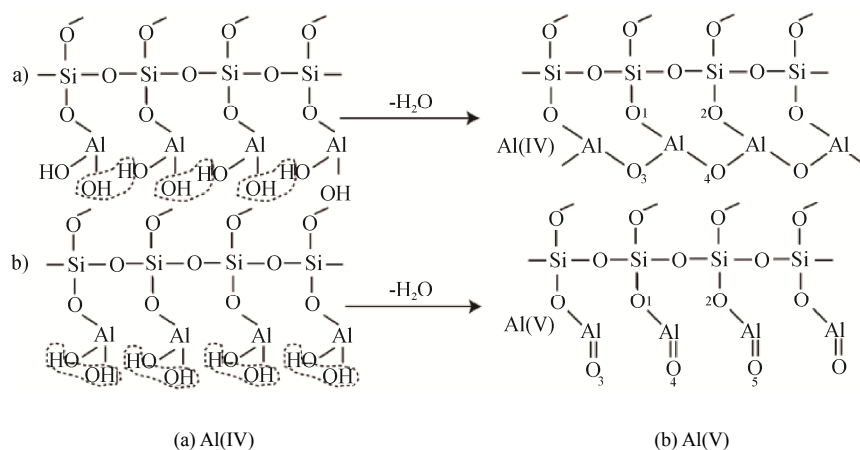


图 3 高岭土受热发生脱羟基反应形成 Al(IV) 和 Al(V) 的结构演变过程^[2]

Fig. 3 Structural evolution of thermal dehydroxylation of kaolin to form Al(IV) and Al(V) ^[2]

Wan 等基于 NMR 分析, 揭示了高岭土在高温煅烧处理过程中铝物种配位数的演化规律, 如图 4 所示。在高岭土中仅检测出惰性的六配位铝 Al(VI) 。随着处理温度的升高, 活性组分 Al(IV) 和 Al(V) 的比例逐渐增大, 而惰性组分 Al(VI) 逐渐降低。当煅烧温度超过 900 °C, Al(VI) 的比例又逐渐增大, Al(V) 含量降低至 0, 这表明过高温煅烧处理导致了莫来石相的生成, 偏高岭土逐渐失去活性^[41]。除高岭土之外, 在蒙脱石、叶蜡石和伊利石等铝硅酸盐矿物中也观察到相似的脱羟基反应和铝物种配位环境的转变^[87-88]。Bondar 等发现相比于经 700 °C 处理, 经 900 °C 处理后的天然沸石的碱溶解度更高, 制备的铝硅酸盐聚合物的抗压强度也更高^[89]。Wan 等的研究结果同样表明, 高岭土的热活化温度在 650~

850 °C 时, 制得的铝硅酸盐聚合物的抗压强度最高, 如图 5 所示^[41]。

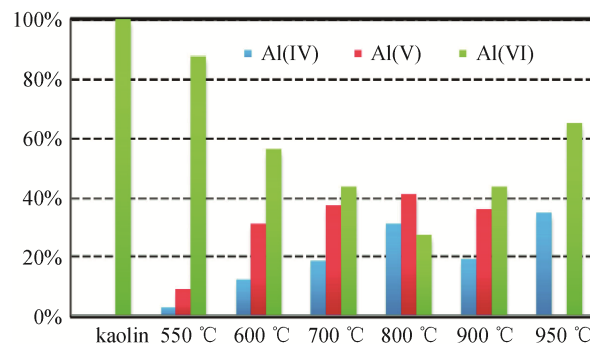


图 4 在不同温度煅烧的高岭土中 Al(IV) , Al(V) , Al(VI) 的比例^[41]

Fig. 4 Fractions of Al^{VI} , Al^{V} and Al^{IV} coordination in metakaolin heated at various temperatures^[41]

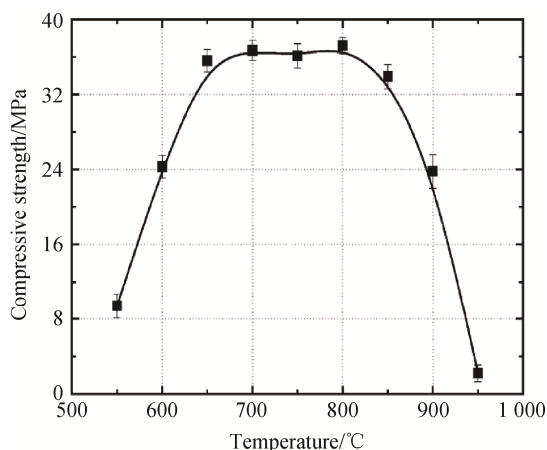


图5 热活化温度从 550 到 950℃得到的偏高岭土制得的铝硅酸盐聚合物的抗压强度^[41]

Fig. 5 Compressive strength of geopolymer synthesized with metakaolin samples calcined from 550 °C to 950 °C^[41]

2.1.3 物理分离活化 用于制备铝硅酸盐聚合物的固体铝硅质原料中大都含有一定量与活性成分的物理性质(如密度、粒径、电磁性等)差异较大的惰性成分或有害杂质,如石英、赤铁矿等。当固体铝硅质原料因非活性物质比例过高,导致采用机械活化或热活化都无法有效提高原料活性时,则可采用物理分离法将活性成分从非活性成分中分离出来。物理分离法包括重选、浮选、筛分、磁选、静电分离等技术^[90–91]。

聂鑫采用螺旋分级、水力旋流分级、磁选分级等一系列物理分离工艺,从 Al_2O_3 含量仅为17.69%(质量分数),而石英含量却高达49.69%的赣南稀土尾砂中分离获得 Al_2O_3 含量为29.32%的高岭土^[92]。相比于稀土尾砂,通过物理分离得到的高岭土更适合作为生产铝硅酸盐聚合物的原料,而分离出的石英砂可作为建筑砂浆的原料,以缓解目前河沙资源紧缺的国际困局^[93]。以赤铁矿、磁铁矿为主要存在形式的含铁组分不仅不会参与聚合反应,而且铁的存在对铝硅酸盐聚合物的强度有负面影响^[94–95]。因此,采用磁选工艺处理铁含量较高的铝硅质原料(如钢渣),通过降低铁含量以提高原料的活性。

机械活化、热活化和物理分离活化3类提高固体铝硅酸盐原料的活化技术的活化机制各不相同,适应情形也有所差异,需要根据实际情况,综合考虑成本和效率等因素,合理选择其中一种或者多种活化技术。

目前,对固体铝硅质原料的聚合反应活性及其与铝硅酸盐聚合物力学性能、耐久性和耐腐蚀性等性能之间的构效关系尚无统一认识和评价标准,需

结合实验研究和理论计算,对比分析不同测试技术对铝硅质原料的表征结果,确定量化聚合反应活性的标准。

2.2 反应温度和碱激发溶液的浓度

2.2.1 反应温度 Granizo 等曾研究了反应温度(25 °C和85 °C)对偏高岭土中铝(硅)物种在NaOH溶液中溶出行为的影响^[57]。如图6所示,较高的反应温度加速了反应动力学,有利于铝(硅)氧单体在反应早期快速且大量的溶出。Chen 等在研究反应温度对粉煤灰在强碱性溶液中浸出行为的影响时同样发现较高的反应温度能够加快粉煤灰中活性组分的浸出进程^[96]。

2.2.2 碱激发溶液的浓度 与反应温度类似,较高浓度的碱激发溶液浓度同样有利于聚合反应的进行。铝硅质原料溶解实质是碱激发溶液中的 OH^- 破坏铝氧键和硅氧键,所以高浓度的 OH^- 含量有利于铝(硅)氧单体的溶出^[68]。

Sagoe-Crentsil 等和 Weng 系统研究了高 Si/Al 比和低 Si/Al 比系统中,NaOH 溶液浓度对铝硅酸盐聚合物制备过程中的溶解过程、水解和缩合反应的影响^[56]。如图 7a 所示,偏高岭土在高浓度 NaOH 溶液中有更大的放热反应,且 2 次放热反应出现时间更早,这表明偏高岭土在高浓度碱液中的反应动力学更快。如图 7b 所示,随着 NaOH 溶液浓度增大,偏高岭土中的铝(硅)氧单体溶出量均会逐渐增大^[97]。有所不同的是,铝氧单体溶出量对 NaOH 溶液的浓度变化更为敏感,因为 Al—O 键强弱于 Si—O 键强。此外, Weng 等还基于部分电荷模型研究了 pH 值对地质聚合物体系的水解机制的影响^[98]。当碱激发溶液的 pH 值为 12~14 时,铝离子的水解产物是 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$,硅离子的水解产物是 $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ 与 $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$;而当 pH 值为 10~11 时,铝离子的水解产物是 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 和 $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)]^0$,硅离子的水解产物是 $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ 。因为有更高的部分电荷、更大的原子尺寸和 4 个羟基, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 具有高活性与硅物种发生缩合反应。同样因为具有更高的部分电荷, $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ 与 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 更容易聚合形成小的铝硅酸盐低聚物^[56]。Granizo 和 Criado 等^[57, 99]发现只要反应条件够剧烈(高反应温度和高浓度碱液)或时间够长,通常被认为是惰性组分的石英颗粒也会出现溶解行为并形成部分反应产物。马鸿文团队在石英和钾长石作为铝硅酸盐聚合物骨料的研究中基于钾长石/石英的质量比与碱激发溶液的模数呈线性关系的现象发现石英会与氢氧化钠形

成 $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-}$ ^[16]。极高浓度的碱激发溶液会抑制碱活化的进行, 导致凝胶在早期析出, 从而降低铝硅酸盐聚合物的抗压强度^[100-101]。

适当提高聚合反应温度(如使用温热的碱激发溶液)和增大碱激发溶液的浓度可以增大铝硅酸盐原料

中的铝(硅)氧单体的溶出, 促进聚合反应的进行, 能够有效的提高铝硅酸盐聚合物的力学性能。然而, 碱金属离子和铝离子之间的比例和固液比都需在一个适中的范围内, 不能通过无限制的增大碱金属的含量或无限制的减少含水量来提高碱激发溶液的浓度。

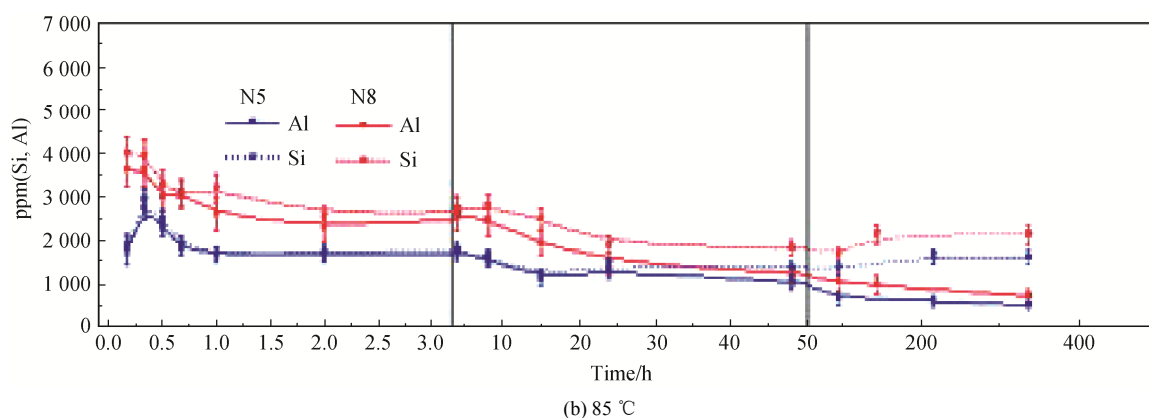
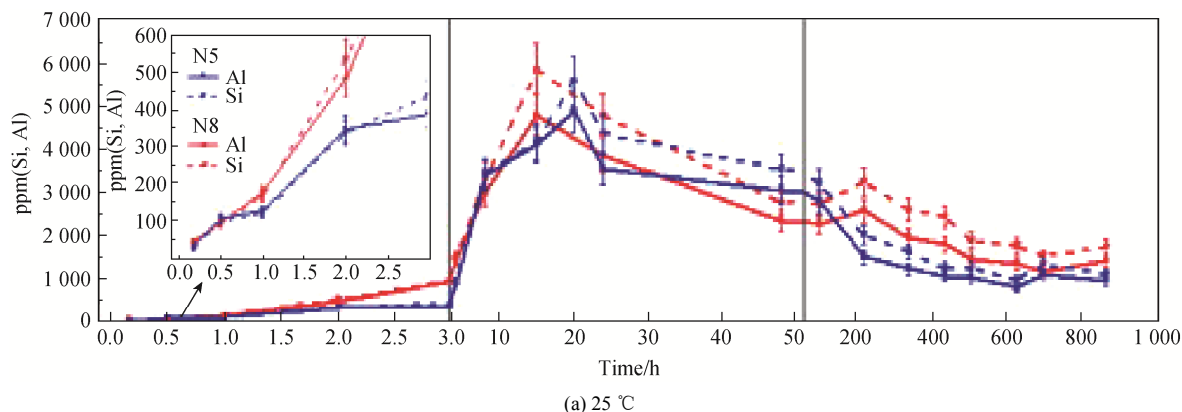
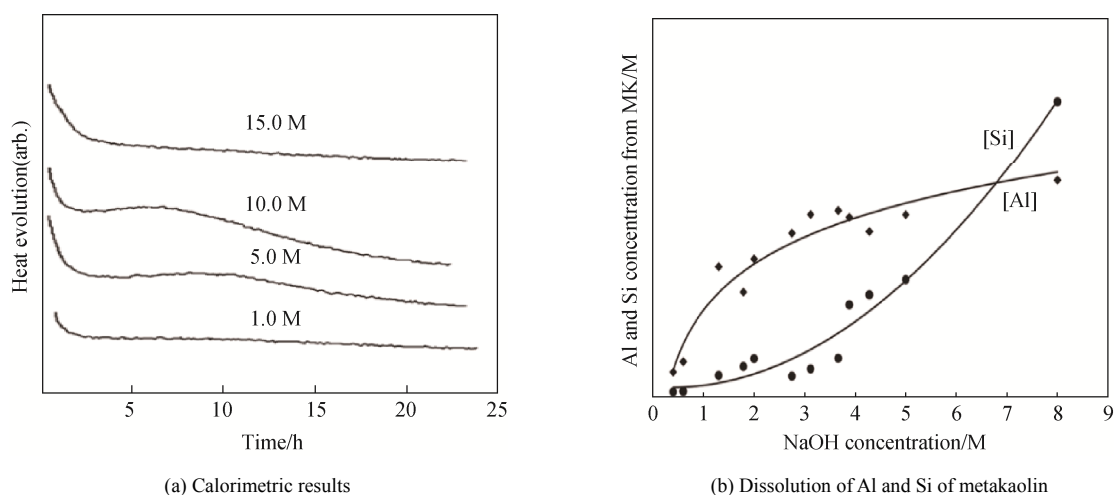


图 6 不同温度偏高岭土在 5 mol/L 和 8 mol/L 的 NaOH 溶液中溶出的 Si 和 Al 含量^[57]

Fig. 6 Dissolved Si and Al content (ppm) of MK in 5 mol/L and 8 mol/L NaOH solutions at different temperatures



(a) Calorimetric results

(b) Dissolution of Al and Si of metakaolin

图 7 偏高岭土在不同浓度的 NaOH 溶液中的量热结果和铝、硅溶出量^[56, 97]

Fig. 7 Calorimetric results and dissolution of Al and Si of metakaolin in NaOH solutions with different concentrations^[56, 97]

2.3 碱激发离子的种类

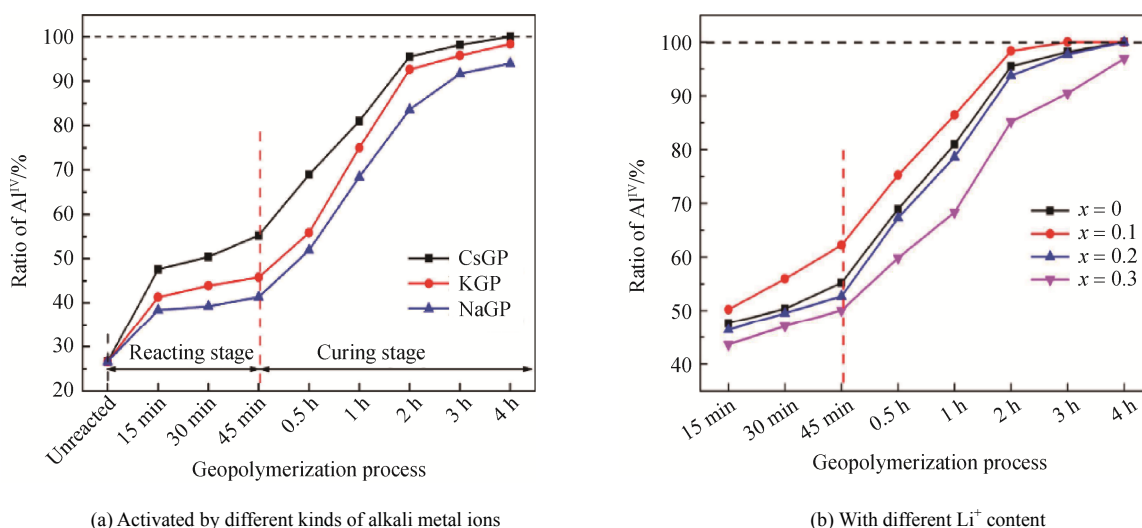
碱激发离子在铝硅酸盐聚合物中的作用是充当

结构形成元素, 平衡由铝氧四面体携带的负电荷^[46]。理论上, 破坏铝(硅)氧键的物质是 OH^- , 与碱激发

离子种类似乎无关。然而,碱激发离子会影响铝(硅)氧单体的溶出动力学和聚合行为,进而改变铝硅酸盐聚合物的力学性能。

目前,用于制备铝硅酸盐聚合物的碱激发离子主要是 Na^+ 和 K^+ 。由于价格过高, Li^+ 和 Cs^+ 通常不会作为制备铝硅酸盐聚合物的碱激发离子,但可以用来放大碱金属离子之间的差异,从而更有效的研究碱激发离子对聚合反应的作用机制^[50, 58]。本课题组以 Al(IV) 含量作为研究聚合反应动力学的示踪因子,在不同种类的碱金属离子激发的铝硅酸盐聚合物体系中(如图 8a 所示)发现,聚合反应速度和完成度均与碱激发离子的原子序数成正比,即系统的反应速度和完成度的顺序从高到低依次为: Cs^+ 、 K^+ 、

Na^+ 。而在不同 Li^+ 含量的 Li^+/Cs^+ 共同激发的铝硅酸盐聚合物体系中($\text{Cs}_{1-x}\text{Li}_x\text{GP}$, 如图 8b 所示)发现聚合反应速度和完成度与系统中 Li^+ 含量并不是正相关。当 Li^+ 含量为 10% 时,系统的反应速度最快。这 2 个体系中的 Al(IV) 含量演化规律表明,碱金属离子对聚合反应行为的影响与其自身的碱性和电负性相关。碱金属离子对应的溶液碱性随原子序数成正比,而高碱性有利于铝(硅)氧单体的溶出和反应的进行。同时,碱金属离子的电负性与原子序数成反比,所以相比于原子序数大的碱金属离子,原子序数小的碱金属离子具有更强的吸引电荷的能力,这一特质同样有利于加快铝(硅)氧单体的溶出。图 9 描述了碱金属离子种类的影响机制,在聚合反应中碱性的影响要大于电负性。



(a) Activated by different kinds of alkali metal ions

(b) With different Li^+ content

图 8 不同种类碱金属离子激发的铝硅酸盐聚合物体系和不同 Li^+ 含量的 $\text{Cs}_{1-x}\text{Li}_x\text{GP}$ 体系中反应过程中不同反应时刻产物中的 Al(IV) 的含量^[50]

Fig. 8 Percentage of Al(IV) in the products obtained at various reaction times during geopolymerization process of geopolymer systems activated by different kinds of alkali metal ions and with different Li^+ content^[50]

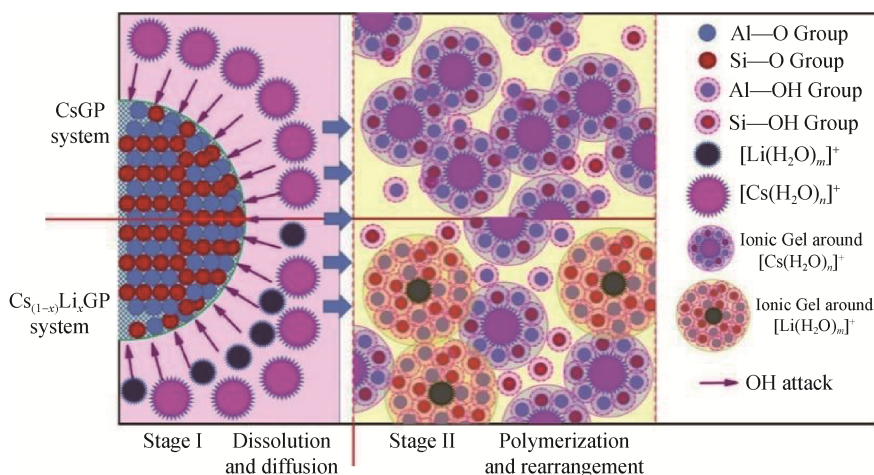


图 9 CsGP 与 $\text{Cs}_{1-x}\text{Li}_x\text{GPs}$ ($x \neq 0$) 体系聚合反应过程的比较示意图^[58]

Fig. 9 Comparison of geopolymerization processes in CsGP and $\text{Cs}_{1-x}\text{Li}_x\text{GPs}$ system^[58]

碱性和电负性的协同机制在 NaOH 和 KOH 的对比研究中便可发现。Xu 等和 Jaarsveld 等均发现了铝硅酸盐矿物在 NaOH 溶液中的铝(硅)单体溶出量更大,而不是在 KOH 溶液中^[68, 102]。墨尔本大学的 Duxson 等和 Deventer 等同样认为引起这一反常现象的原因与碱金属离子半径大小(即原子序数)有关^[17, 46]。随着碱金属离子半径的减小,阳离子-阴离子对的相互作用愈发明显,尺寸较小的碱金属离子有利于与较小的硅酸盐低聚物(如硅酸盐单体、二聚体和三聚体)进行离子对反应,这促进了溶解反应向正反应方向进行,这一推论与本课题组的研究结果是一致的。因此,半径较小的 Na^+ 在铝硅酸盐原料的溶解过程中比 K^+ 更活跃,这导致铝硅酸盐原料在 NaOH 溶液中的溶解程度更高。虽然 Na^+ 增强了铝和硅酸盐物种的溶解,但钾激发铝硅酸盐聚合物拥有更高的抗压强度^[68]。本课题组同样发现铝硅酸盐聚合物的抗压强度随着离子半径的增大而增大,这似乎与凝胶含量越高则铝硅酸盐聚合物抗压强度越高的论断相矛盾,实则不然,铝硅酸盐聚合物的力学性能由凝胶含量和凝胶结构共同决定,凝胶含量仅与溶解过程相关,大尺寸的碱金属离子则对决定凝胶结构的聚合过程影响更大。

聚合反应过程可以分为 2 步: 1) 在早期,溶出的铝氧单体会与系统中的硅酸盐低聚物聚合形成硅铝比约等于 1 的“富铝凝胶”,这一阶段的铝硅酸盐聚合物抗压强度较低,对抗压强度的贡献仅为 30% 左右; 2) 随着反应的进行,在后期更多的硅氧单体从原料中溶出,“富铝凝胶”吸收系统中过量的硅酸盐物种形成硅铝比大于 1 的“富硅凝胶”^[55, 57]。正是凝胶中硅的富集,使铝硅酸盐聚合物的力学性能快速发展,这一阶段对抗压强度的贡献约为 70%。

与小尺寸的 Na^+ 有利于与较小的硅酸盐低聚物进行离子对反应不同, K^+ 更有利于与较大的硅酸盐低聚物进行离子对反应。因此, K^+ 激发体系中不仅在任何给定的时间内含有更多较大的硅酸盐低聚物,而且与 Na^+ 激发体系相比,含有更大的硅酸盐低聚物/更小的低聚物的比率更高^[68]。 Na^+ 对聚合过程的第 1 阶段贡献更大, K^+ 对聚合过程的第 2 阶段贡献更大^[103]。同时, Na^+ 和 K^+ 在铝硅酸盐聚合物中的存在状态有所不同。 Na^+ 更趋向于溶解在孔隙液中,即游离在铝硅酸盐网络之外; K^+ 更趋于融入凝胶中,进入铝硅酸盐网络^[104]。所以,即便 Na^+ 激发系统中的铝(硅)氧单体溶出量比 K^+ 激发系统的更大,但 K^+ 激发铝硅酸盐聚合物仍然具有更优异的力

学性能。

基于大尺寸碱金属离子的较强的碱性和小尺寸碱金属离子的较强的电负性,采用混合碱激发离子的方式可提升铝硅酸盐聚合物的力学性能。本课题组系统研究了不同比例的钠钾、钠铯和钾铯离子混合激发铝硅酸盐聚合物的抗压强度,结果如图 10 所示,这表明混合碱激发铝硅酸盐聚合物的抗压强度均大于单一离子激发铝硅酸盐聚合物,并且当混合碱离子比例趋近于 1:1 时,制得铝硅酸盐聚合物的抗压强度最大。因此,可以选择混合碱离子激发策略提高铝硅酸盐聚合物的力学性能。

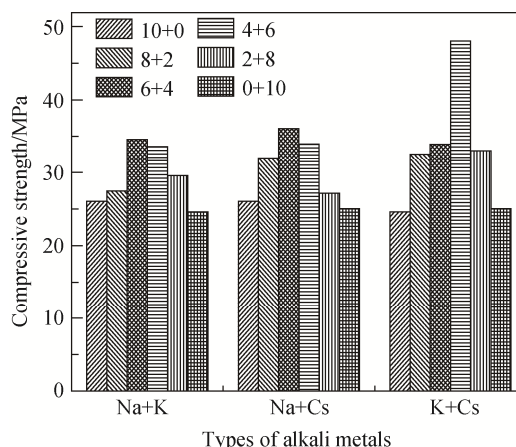


图 10 不同碱金属离子混合激发的铝硅酸盐聚合物的抗压强度

Fig. 10 Compressive strength of geopolymers excited by mixed alkali metal ions

2.4 碱激发溶液的模数

碱激发溶液的模数是碱激发溶液中硅离子和碱金属离子对应氧化物的摩尔比,即 $n=\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ 或 Cs 。与碱激发离子种类的作用机制类似,碱激发溶液的模数同样会影响聚合反应中的溶解和聚合过程,进而影响铝硅酸盐聚合物的性能。

模数会改变碱激发溶液中硅酸盐物种的结构类型及其比例。随着模数增大,硅酸盐物种聚合度逐渐增大^[53]。当模数较低时(如 $n=0.2$),硅酸盐物种均是小尺寸的单体;当模数增大为 $n=0.7$ 时,硅酸盐单体开始聚合,但仍以小尺寸单体、二聚体和环状三聚体为主;然而当模数增大至 $n=1.2$ 时,虽然系统中仍然存有一定比例的小尺寸硅酸盐低聚体,但也增加了一定比例的高聚合度的大尺寸三聚体和环状体。不同聚合度硅酸盐物种在聚合反应中的作用迥异。硅酸盐单体和二聚体可缩短诱导凝胶(即“富铝凝胶”)形成所需的时间,并且高比例二聚体会加快“富铝凝胶”形成,此时热力学稳定性较差。环状

硅酸盐三聚体可以在初期形成更稳定的凝胶,但高聚合度硅酸盐物种尺寸较大,限制了其在体系中的迁移率,从而减缓聚合反应进行^[53–54]。

具有高比例、小尺寸硅酸盐低聚体(单体、二聚体和三聚体)碱激发溶液有利于聚合反应的进行,而无三聚体的低模数碱激发溶液和含有大量大尺寸硅酸盐低聚体的高模数碱激发溶液均不利于稳定铝硅酸盐结构形成。Hattaf 和 Liu 等在偏高岭土基和粉煤灰基铝硅酸盐聚合物中均证明了碱激发溶液模数过低和过高都不利于强度发展和结构致密化^[105–106]。因此,合理调控碱激发溶液模数有利于获得高性能铝硅酸盐聚合物。

综上,组分和工艺参数的调控可影响铝硅酸盐聚合物的聚合反应动力学及其性能。低温/室温固化成型是铝硅酸盐聚合物的主要优点之一,也是目前相关从业人员常用的制造工艺。随着航空航天科技的快速发展,科学家预测铝硅酸盐聚合物可能是适合在月球或火星上使用的建筑材料^[107]。因此,有必要对铝硅酸盐聚合物在高温、高压、真空、辐照等条件下的聚合行为、微观组织结构演化和本征性能开展研究。

2.5 添加剂

引入添加剂可增强地质聚合反应,显著提升铝硅酸盐聚合物的力学性能,也可改善其使用特性^[108]。

2.5.1 活性物料 以上介绍了机械活化、热活化和物理分离方式来提高固体铝硅质原料活性,这些途径对设备和工艺均具有一定要求,同时会增加能耗和延长生产时间。直接添加高活性物料,如偏高岭土、偏铝酸钠、硅灰等,可以在有效利用低品质铝硅酸盐原料情况下制得合格铝硅酸盐聚合物^[109–112],该方法不仅对设备和工艺无额外要求,也不会增加能耗和时间,但是需要充分考虑成本因素。

Robayo–Salazar 等发现偏高岭土部分替代天然火山灰可显著提高火山灰基铝硅酸盐聚合物的抗压强度,这归因于无定形氧化铝和氧化硅含量的增加^[112]。偏高岭土的加入促进了具有较低孔隙率和更稳定聚合物凝胶的形成。Hajimohammadi 等研究了在粉煤灰中添加偏铝酸钠后对铝硅酸盐聚合物的影响^[67]。偏铝酸钠的加入能够在溶解阶段快速提供大量铝酸盐物种,这些物种可随时参与聚合反应,快速形成大量凝胶。由于铝物种在早期快速大量释放,系统中更多铝可以参与到凝胶网络中,所以形成的凝胶结构更加均匀,铝硅酸盐聚合物早期强度更高,最终强度也高于未添加偏铝酸钠的铝硅酸盐

聚合物。硅灰在铝硅酸盐聚合物中可作为活性补充材料^[44]。加入硅灰可以降低材料的孔隙率和吸水率,提高了抗压强度和抗冻性能^[113]。

总之,活性组分的添加能够提高铝硅酸盐原料整体的反应活性,特别是加快了早期聚合反应,有助于获得高性能铝硅酸盐聚合物,也有利于低品质铝硅酸盐原料的大量使用。

2.5.2 纳米颗粒 相比于微米级活性颗粒,纳米活性颗粒显然会有更强的反应活性。如 Seifan 等证明了因为表现出了更高反应性,添加纳米 SiO₂ 比添加微米 SiO₂ 会使铝硅酸盐聚合物表现出更好抗压强度和抗拉强度,并且可以有效增加铝硅酸盐聚合物的长期强度^[114]。

对于没有反应活性的纳米颗粒,其主要作用是作为填料填充孔隙,降低铝硅酸盐聚合物的孔隙率和收缩率,从而增强抗压强度、抗冻性、抗腐蚀性等。此外,如添加功能性纳米颗粒则还可赋予铝硅酸盐聚合物相应的功能。Alomayri 研究表明:纳米 CaCO₃ 的加入改善了粉煤灰基铝硅酸盐聚合物的微观结构,细化了界面区,抗压强度、硬度等各项力学性能均显著增强^[115]。Sanalkumar 等在偏高岭土基铝硅酸盐聚合物中加入了纳米 TiO₂,不仅增强了铝硅酸盐聚合物力学性能,而且赋予了光催化性能和自清洁功能。纳米 TiO₂ 的增强机理同样是作为填料提高了铝硅酸盐聚合物的致密度^[40]。纳米颗粒加入量不宜过多,否则会导致浆料和易性急速恶化。

除了第二相增强,纳米颗粒对聚合反应的促进作用常常被忽视。Rees 等利用原位和非原位 ATR–FTIR 光谱发现用极少量(远远小于 1%)的高比表面积纳米 Al₂O₃ 颗粒作为 NaOH 激发铝硅酸盐聚合物的品种,会导致反应动力学发生显著变化^[66]。早期溶出的铝(硅)氧单体会以品种为核心,在其表面快速聚合形成凝胶,消除了凝胶形成之前的诱导期。但是,品种的加入并不会影响凝胶的组成。

2.5.3 缓凝剂 理论上,在固体铝硅质原料与碱激发溶液混合后,铝硅酸盐聚合物的固化行为便即时开始。然而,在实际操作中需要一段时间将铝硅酸盐聚合物浆料构筑成目标构件,而确保浆料在实际应用之前具有可接受的和易性同样关系着铝硅酸盐聚合物是否能够广泛应用。

通过提高含水量、降低碱激发溶液的模数或减少碱激发溶液的使用量可以控制凝固时间^[108, 116]。然而,这种降低系统 pH 值的方式对铝硅酸盐聚合物强度发展有不利影响^[117]。为此,学者们通过引入

缓凝剂来延缓铝硅酸盐聚合物固化,从而达到控制浆料的和易性。

被用于延缓铝硅酸盐合物固化的缓凝剂主要有 3 类,即:酸类(如磷酸、硼酸)^[118]、硼酸盐类(如四硼酸钠)^[119]、糖类(如蔗糖)^[120-121]。Dupuy 等研究了磷酸和硼酸对偏高岭土基铝硅酸盐聚合物凝固时间的影响,成功地将凝固时间延长至 24 h^[118]。与提高系统含水量机理相似,酸降低系统 pH 值,导致铝(硅)单体溶出速率减慢。降低系统 pH 值的缓凝机理显然会导致铝硅酸盐聚合物力学性能恶化。此外,凝固时间增加与基于硼或磷的第二相的形成有关。Wang 等将四硼酸钠作为锂渣基铝硅酸盐聚合物的缓凝剂,发现在碱激发溶液中引入硼酸盐后形成了 B—O—Si 键,溶出铝氧单体需要先破坏 B—O—Si 键后才能形成 B—O—Al—O—Si 键^[119]。硼酸盐延长了铝氧单体和硅氧单体的聚合路径,从而延缓了铝硅酸盐聚合物的固化。四硼酸钠不会抑制铝氧单体溶出,但会减少铝酸盐物质的结合和缩合。针对力学性能,Al 和 O 的键合降低会导致铝硅酸盐聚合物强度随着硼酸盐的添加而降低,但在该工作中铝硅酸盐聚合物抗压强度仅降低了 5% 左右。Assi 等研究发现蔗糖能有效延迟了粉煤灰基铝硅酸盐聚合物混凝土的初凝和终凝时间^[121]。未添加蔗糖浆料的初凝和终凝时间分别为 10 min 和 25 min,而加入 9% 蔗糖的浆料分别为 530 min 和 730 min。蔗糖的缓凝机理是增加了浆料黏度:铝硅酸盐聚合物体系的扩散率会随着浆料黏度的增加而降低,从而降低反应物浓度,进而减慢反应速率。蔗糖的缓凝机理是机械效应而不是化学效应,并不会导致铝硅酸盐聚合物材料力学性能减弱。综合考虑价格因素,蔗糖是一种具有应用前景的缓凝剂。

2.5.4 收缩改善剂 收缩是在没有外力情况下因失水造成材料体积减小的现象,这会产生拉伸应力,导致材料出现不均匀变形,并引发有害裂纹发展,从而降低结构的密封性和耐久性,这在很大程度上阻碍了铝硅酸盐聚合物在工程实践中的应用^[122-123]。对于铝硅酸盐聚合物,收缩主要是由失水造成。铝硅酸盐聚合物中的大部分水不参与地质聚合反应,通常以游离水和吸附水的形式存在,并在固化过程中以蒸发的方式脱离铝硅酸盐聚合物系统^[124-125]。水蒸发在铝硅酸盐聚合物微孔网络的湿/干区域间引起高毛细压力,使得网络结构出现收缩,从而导致材料收缩甚至开裂^[126]。

降低铝硅酸盐聚合物收缩的方法主要有加入收

缩改善剂和调控材料相关参数。采用增加碱激发溶液浓度、提高养护湿度、降低碱激发溶液模数和使用高活性原料等工艺参数调控方式,通过增加铝(硅)氧单体的溶出量,促进地质聚合反应的发展,达到细化铝硅酸盐聚合物的孔隙结构并限制水分损失的目的,从而降低收缩^[127-128]。此外,由于离子半径较小的 Na^+ 具有更强的水合能力,钠激发铝硅酸盐聚合物比钾激发铝硅酸盐聚合物的收缩更小^[123]。

收缩改善剂主要分为 4 类:惰性填料、膨胀剂、减缩剂和高吸水性聚合物。惰性填料如沙粒和纤维,其减缩机制是通过物理填充承载荷载、降低材料的孔隙率、限制裂纹扩展,并形成具有固定空隙体积的支撑网络来限制收缩^[128-129];膨胀剂是通过补偿机制来降低铝硅酸盐聚合物的收缩,这种补偿机制主要归因于硅酸盐晶体和钙矾石的形成^[130],目前常用的膨胀剂主要是钙和镁的氧化物或氢氧化物;减缩剂是一种有机高分子溶剂,如聚乙二醇、聚丙二醇、烷基聚醚等,其减缩机制是通过调整孔结构和降低孔溶液的表面张力来削弱毛细管力的作用,达到减轻铝硅酸盐聚合物收缩目的^[131-133];高吸水性聚合物,如聚丙烯酸钠、丙烯酰胺和丙烯酸酯的交联共聚物,是一类近年来新发展的针对铝硅酸盐聚合物的收缩改善剂^[134-135];高吸水性聚合物的减缩机制是先从铝硅酸盐聚合物浆料中提前吸收一些游离水,然后在固化过程中缓慢释放至材料中以弥补损失的水,从而确保材料内部的相对湿度保持在较高的水平^[136]。综上,膨胀剂、减缩剂和高吸水性聚合物均有效降低铝硅酸盐聚合物的收缩率,但都会在一定程度上影响铝硅酸盐聚合物的聚合反应动力学,力学性能的变化不可忽视。然而,收缩改善剂对力学性能的影响在文献中却存在诸多矛盾之处,这可能归因于膨胀剂种类和铝硅酸盐聚合物的成分差异,相关性能演化及作用机制仍需进一步深入研究。

继应用研究和基础研究之后,研究者们已陆续对添加剂开展研究,希望通过引入添加剂赋予铝硅酸盐聚合物的功能属性或对本征性能进行调控。然而,由于工艺参数或材料组分的差异,导致相同添加剂对铝硅酸盐聚合物的性能产生截然相反的影响、对此,需要学者们进行系统的研究,并阐明相关机制。

3 结论与展望

铝硅酸盐聚合物具有低温制备、原料来源广泛、低碳环保等突出特点,已在众多领域展现出巨大的应

用潜力。尽管近几十年铝硅酸盐聚合物的研究呈现井喷式发展,但仍有许多方面需要进一步深入研究:

1) 在铝硅酸盐聚合物聚合机理研究中,已通过实验方法取得了诸多重要成果,但主要停留在宏观尺度的描述,缺乏更深层次的理解。理论计算方法作为实验方法的重要补充,可从微观尺度进一步探究铝硅酸盐聚合物聚合机理。未来可通过第一性原理、分子动力学方法以及 Monte Carlo 等方法,从多尺度探究反应单体的聚合行为,并获取反应热力学与动力学信息,从而为地质聚合物微观结构调控与功能设计提供理论参考。

2) 针对固体铝硅质原料的聚合反应活性及其与铝硅酸盐聚合物力学性能、耐久性和耐腐蚀性等性能之间的构效关系尚无统一认识和评价标准,可在系统的实验研究基础上,对比分析不同测试技术对铝硅质原料的表征结果,再辅以理论计算,确定量化聚合反应活性的标准,为包括低品质铝硅酸盐矿物和工业废渣在内的低活性铝硅质材料的利用奠定基础。

3) 进一步探究添加剂对铝硅酸盐聚合物的力学性能和微观组织结构的影响规律与机理,研究开发适合铝硅酸盐聚合物的添加剂,以达到对固化时间、流变性和体积稳定性等性质可控的目的。

4) 深入探讨铝硅酸盐聚合物的风化现象、耐酸碱性和耐久性的微观组织结构演变和相关机理问题。

5) 研究铝硅酸盐聚合物在高温、高压、真空或辐照等环境下的聚合行为、微观组织结构演化和力学性能,为其在航天与探月探火等面临更为苛刻复杂环境下的应用奠定理论与技术基础。

参考文献:

- [1] DAVIDOVITS J. Geopolymer Chemistry and Applications, 5th edition[M]. Saint-Quentin, Geopolymer Institute, 2017: 7–11.
- [2] DAVIDOVITS J. Geopolymers: ceramic-like inorganic polymers[J]. J Ceram Sci Technol, 2017, 8(3): 335–350.
- [3] ROVNAN K P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer[J]. Constr Build Mater, 2010, 24(7): 1176–1183.
- [4] DUXSON P, PROVIS J L, LUKEY G C, et al. The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(12): 1590–1597.
- [5] HU W, MA Y, KOEHLER M, et al. Mix design optimization and early strength prediction of unary and binary geopolymer from multiple waste streams[J]. J Hazard Mater, 2021, 403: 123632.
- [6] ZHANG S, BAI X, ZHAO C, et al. China's carbon budget inventory from 1997 to 2017 and its challenges to achieving carbon neutral strategies[J]. J Clean Prod, 2022, 347: 130966.
- [7] ELICHE-QUESADA D, CALERO-RODR GUEZ A, BONET-MART NEZ E, et al. Geopolymers made from metakaolin sources, partially replaced by Spanish clays and biomass bottom ash[J]. J Build Eng, 2021, 40: 102761.
- [8] HUI-TENG N, CHENG-YONG H, YUN-MING L, et al. Comparison of thermal performance between fly ash geopolymer and fly ash-ladle furnace slag geopolymer[J]. J Non-Cryst Solids, 2022, 585: 121527.
- [9] ZHOU S, YANG Z, ZHANG R, et al. Preparation, characterization and rheological analysis of eco-friendly road geopolymer grouting materials based on volcanic ash and metakaolin[J]. J Clean Prod, 2021, 312: 127822.
- [10] POLAT D, G DEN M. Processing and characterization of geopolymer and sintered geopolymer foams of waste glass powders[J]. Constr Build Mater, 2021, 300: 124259.
- [11] DADSETAN S, SIAD H, LACHEMI M, et al. Optimization and characterization of geopolymer binders from ceramic waste, glass waste and sodium glass liquid[J]. J Clean Prod, 2022, 342: 130931.
- [12] MORENO-MAROTO J M, DELGADO-PLANA P, CABEZAS-RODR GUEZ R, et al. Alkaline activation of high-crystalline low- Al_2O_3 Construction and Demolition Wastes to obtain geopolymers[J]. J Clean Prod, 2022, 330: 129770.
- [13] 任玉峰, 马鸿文, 王刚, 等. 金矿尾砂矿物聚合材料的制备及其影响因素[J]. 岩矿测试, 2003, (2): 103–108.
- [14] REN Yufeng, MA Hongwen, WANG Gang, et al. Rock Min Anal(in Chinese), 2003, (2): 103–108.
- [15] 马鸿文, 凌发科, 杨静, 等. 利用钾长石尾矿制备矿物聚合材料的实验研究[J]. 地球科学, 2002, (5): 576–583.
- [16] MA Hongwen, LING Fake, YANG Jing, et al. Earth Sci(in Chinese), 2002, (5): 576–583.
- [17] 王刚, 马鸿文, 冯武威, 等. 利用提钾废渣和粉煤灰制备矿物聚合材料的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2003, (4): 453–457.
- [18] WANG Gang, MA Hongwen, FENG Wuwei, et al. Acta Petr Miner(in Chinese), 2003, (4): 453–457.
- [19] TIAN L, FENG W, MA H, et al. Investigation on the microstructure and mechanism of geopolymer with different proportion of quartz and K-feldspar[J]. Constr Build Mater, 2017, 147: 543–549.
- [20] XU H, VAN DEVENTER J S J. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals[J]. Int J Miner Process, 2000, 59(3): 247–266.
- [21] HAJIMOHAMMADI A, VAN DEVENTER J S J. Dissolution behaviour of source materials for synthesis of geopolymer binders: A kinetic approach[J]. Int J Miner Process, 2016, 153: 80–86.
- [22] JIA D, HE P, WANG M, et al. Geopolymer and Geopolymer Matrix Composites[M]. Springer: Singapore, 2020: 24–29.
- [23] XU D, HUANG Y, JIN X, et al. Synergistic treatment of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash with geopolymer and chemical stabilizers[J]. Process Saf Eviron, 2022, 160: 763–774.
- [24] LIU X, JIANG J, ZHANG H, et al. Thermal stability and microstructure of metakaolin-based geopolymer blended with rice husk ash[J]. Appl Clay Sci, 2020, 196: 105769.
- [25] 贾德昌, 何培刚. 无机聚合物及其复合材料(2 版)[M]. 哈尔滨, 哈尔滨工业大学出版社, 2020: 15–17.
- [26] GUPTA R, TOMAR A S, MISHRA D, et al. Multifaceted geopolymer coating: Material development, characterization and study of long term anti-corrosive properties[J]. Micropor Mesopor Mater, 2021, 317: 110995.
- [27] RAJAN H S, KATHIRVEL P. Sustainable development of geopolymer

- binder using sodium silicate synthesized from agricultural waste[J]. *J Clean Prod*, 2021, 286: 124959.
- [25] MA S, YANG H, ZHAO S, et al. 3D-printing of architected short carbon fiber-geopolymer composite[J]. *Compos Part B-Eng*, 2021, 226: 109348.
- [26] HE P, CUI J, WANG M, et al. Interplay between storage temperature, medium and leaching kinetics of hazardous wastes in Metakaolin-based geopolymer[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 384: 121377.
- [27] TIAN Q, CHEN C, WANG M, et al. Effect of Si/Al molar ratio on the immobilization of selenium and arsenic oxyanions in geopolymer[J]. *Environ Pollut*, 2021, 274: 116509.
- [28] GAO H, LIAO L, LIANG Y, et al. Improvement of durability of porous perlite geopolymer-based thermal insulation material under hot and humid environment[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 313: 125417.
- [29] AMRAN M, HUANG S, DEBBARMA S, et al. Fire resistance of geopolymer concrete: A critical review[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 324: 126722.
- [30] AYENI O, ONWUALU A P, BOAKYE E. Characterization and mechanical performance of metakaolin-based geopolymer for sustainable building applications[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 272: 121938.
- [31] 李其江, 王宪旅, 袁枫, 等. 古陶瓷修复用碱激发偏高岭土基凝胶聚合材料的制备及性能[J]. *陶瓷学报*, 2021, 42(2): 325–332.
- LI Qijiang, WANG Xianlv, YUAN Feng, et al. *J Ceram(in Chinese)*, 2021, 42(2): 325–32.
- [32] 曹泽宇. 煤矸石煅烧高岭土在无机水性建筑涂料中的实验研究[D]. 山西大学, 2021.
- CAO Zeyu. Study on application of coal gangue calcined kaolin in inorganic waterborne architectural coating (in Chinese, dissertation). Taiyuan: Shanxi University, 2021.
- [33] YUAN J, LI L, CAO J, et al. Preparation and characterization of Cf/Pollucite composites through geopolymer precursors[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(22): 31713–31723.
- [34] MA S, HE P, ZHAO S, et al. Formation of SiC whiskers/leucite-based ceramic composites from low temperature hardening geopolymer[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(13): 17930–17938.
- [35] FU S, HE P, WANG M, et al. Monoclinic-celsian ceramics formation: Through thermal treatment of ion-exchanged 3D printing geopolymer precursor[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(2): 563–573.
- [36] HE P, FU S, YUAN J, et al. Celsian formation from barium-exchanged geopolymer precursor: Thermal evolution[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(13): 4179–4185.
- [37] YUAN J, HE P, LIANG X, et al. Thermal evolution of lithium ion substituted cesium-based geopolymer under high temperature treatment, Part I: Effects of holding temperature[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(9): 10047–54.
- [38] WAN Q, ZHANG Y, ZHANG R. Using mechanical activation of quartz to enhance the compressive strength of metakaolin based geopolymers[J]. *Cem Concr Comp*, 2020, 111: 103635.
- [39] CHEN X, SUTRISNO A, ZHU L, et al. Setting and nanostructural evolution of metakaolin geopolymer[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(5): 2285–2295.
- [40] AMBIKAKUMARI SANALKUMAR K U, YANG E H. Self-cleaning performance of nano-TiO₂ modified metakaolin-based geopolymers [J]. *Cem Concr Comp*, 2021, 115: 103847.
- [41] WAN Q, RAO F, SONG S. Reexamining calcination of kaolinite for the synthesis of metakaolin geopolymers-roles of dehydroxylation and recrystallization[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2017, 460: 74–80.
- [42] LONGHI M A, WALKLEY B, RODR GUEZ E D, et al. New selective dissolution process to quantify reaction extent and product stability in metakaolin-based geopolymers[J]. *Compos Part B-Eng*, 2019, 176: 107172.
- [43] DUXSON P, MALLICOAT S W, LUKEY G C, et al. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers[J]. *Colloid Surface A*, 2007, 292(1): 8–20.
- [44] LIANG G, ZHU H, LI H, et al. Comparative study on the effects of rice husk ash and silica fume on the freezing resistance of metakaolin-based geopolymer[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 293: 123486.
- [45] More suppliers join the wave of global kaolin price hikes[J]. *Focus Pigm*, 2021, 2021(11): 3–4.
- [46] DUXSON P, FERN NDEZ-JIM NEZ A, PROVIS J L, et al. Geopolymer technology: the current state of the art[J]. *J Mater Sci*, 2007, 42(9): 2917–33.
- [47] 聂铁苗, 马鸿文, 杨静, 等. 矿物聚合材料固化过程中的聚合反应机理研究[J]. *现代地质*, 2006, (2): 340–6.
- NIE Yimiao, MA Hongwen, YANG Jing, et al. *Geo Sci(in Chinese)*, 2006, (2): 340–6.
- [48] 马鸿文, 杨静, 任玉峰, 等. 矿物聚合材料:研究现状与发展前景[J]. *地学前缘*, 2002(4): 397–407.
- MA Hongwen, YANG Jing, REN Yufeng, et al. *Earth Sci Fron(in Chinese)*, 2002(4): 397–407.
- [49] 闫姝. 氧化石墨烯增强铝硅酸盐聚合物的聚合与陶瓷化机制[D]. 哈尔滨工业大学, 2016.
- YAN Shu. Geopolymerization and ceramic formation mechanism of the graphene oxide reinforced geopolymer (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [50] 苑景坤. 混合离子激发 GPs 聚合与陶瓷化机制及 C_f/Cs_{1-x}Li_xGPs 复合材料性能[D]. 哈尔滨工业大学, 2019.
- YUAN Jingkun. Geopolymerization and Ceramization mechanism of geopolymers (GPs) activated by mixed ions and properties of C_f/Cs_{1-x}Li_xGPs composites (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [51] 王美荣. 铝硅酸盐聚合物聚合机理及含漂珠复合材料组织与性能 [D]. 哈尔滨工业大学, 2011.
- WANG Meirong. Geopolymerization mechanism of aluminosilicate geopolymer and microstructure and properties of fly ash cenosphere/geopolymer composite (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
- [52] ZHANG P, WANG K, LI Q, et al. Fabrication and engineering properties of concretes based on geopolymers/alkali-activated binders – A review[J]. *J Clean Prod*, 2020, 258: 120896.
- [53] CRIADO M, FERN NDEZ-JIM NEZ A, PALOMO A, et al. Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: 29Si MAS-NMR Survey[J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2008, 109(1): 525–534.
- [54] CRIADO M, FERN NDEZ-JIM NEZ A, PALOMO A. Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio: Part I: FTIR study [J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2007, 106(1): 180–191.
- [55] FERN NDEZ-JIM NEZ A, PALOMO A, SOBRADOS I, et al. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation

- of fly ashes[J]. Micropor Mesopor Mat, 2006, 91(1): 111–119.
- [56] WENG L, SAGOE-CRENTSIL K. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I—Low Si/Al ratio systems[J]. J Mater Sci, 2007, 42(9): 2997–3006.
- [57] GRANIZO N, PALOMO A, FERNANDEZ-JIM NEZ A. Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics[J]. Ceram Int, 2014, 40(7, Part A): 8975–8985.
- [58] YUAN J, LI L, HE P, et al. Effects of kinds of alkali-activated ions on geopolymerization process of geopolymer cement pastes[J]. Constr Build Mater, 2021, 293: 123536.
- [59] GARG N, SKIBSTED J. Dissolution kinetics of calcined kaolinite and montmorillonite in alkaline conditions: Evidence for reactive Al(V) sites[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(12): 7720–7734.
- [60] CHEN C, GONG W, LUTZE W, et al. Kinetics of fly ash geopolymerization[J]. J Mater Sci, 2011, 46(9): 3073–3083.
- [61] LLOYD R R, PROVIS J L, VAN DEVENTER J S J. Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 2: the gel binder[J]. J Mater Sci, 2009, 44(2): 620–631.
- [62] WHITE C E, PROVIS J L, LLOBET A, et al. Evolution of local structure in geopolymer gels: An *in situ* neutron pair distribution function analysis[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(10): 3532–3539.
- [63] FERNANDEZ-JIM NEZ A, PALOMO A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator [J]. Cem Concr Res, 2005, 35(10): 1984–1992.
- [64] GULTEKIN A, RAMYAR K. Effect of curing type on microstructure and compressive strength of geopolymer mortars[J]. Ceram Int, 2022, 48(11): 16156–16172.
- [65] DUXSON P, PROVIS J L, LUKEY G C, et al. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties[J]. Colloid Surface A, 2005, 269(1): 47–58.
- [66] REES C A, PROVIS J L, LUKEY G C, et al. The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation[J]. Colloid Surface A, 2008, 318(1): 97–105.
- [67] HAJIMOHAMMADI A, PROVIS J L, VAN DEVENTER J S J. Effect of alumina release rate on the mechanism of geopolymer gel formation [J]. Chem Mater, 2010, 22(18): 5199–5208.
- [68] XU H, VAN DEVENTER J S J, LUKEY G C. Effect of alkali metals on the preferential geopolymerization of stilbite/kaolinite mixtures[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40(17): 3749–3756.
- [69] ZHANG Z, PROVIS J L, ZOU J, et al. Toward an indexing approach to evaluate fly ashes for geopolymer manufacture[J]. Cem Concr Res, 2016, 85: 163–173.
- [70] LONGHI M A, RODRIGUEZ E D, WALKLEY B, et al. Metakaolin-based geopolymers: Efflorescence and its effect on microstructure and mechanical properties[J]. Ceram Int, 2022, 48(2): 2212–2229.
- [71] FERNANDEZ-JIM NEZ A, PALOMO A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements[J]. Fuel, 2003, 82(18): 2259–2265.
- [72] KUMAR S, KUMAR R. Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer[J]. Ceram Int, 2011, 37(2): 533–541.
- [73] CHEN-TAN N W, VAN RIESSEN A, LY C V, et al. Determining the reactivity of a fly ash for production of geopolymer[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(4): 881–887.
- [74] LI C, LI Y, SUN H, et al. The composition of fly ash glass phase and its dissolution properties applying to geopolymeric materials[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(6): 1773–1778.
- [75] FILLENWARTH B A, SASTRY S M L. Development of a predictive optimization model for the compressive strength of sodium activated fly ash based geopolymer pastes[J]. Fuel, 2015, 147: 141–146.
- [76] NIKOLIĆ V, KOMLJENOVIC M, BAŠČAREVIĆ Z, et al. The influence of fly ash characteristics and reaction conditions on strength and structure of geopolymers[J]. Constr Build Mater, 2015, 94: 361–370.
- [77] TCHADJI L N, DJOBO J N Y, RANJBAR N, et al. Potential of using granite waste as raw material for geopolymer synthesis[J]. Ceram Int, 2016, 42(2, Part B): 3046–3055.
- [78] MUCSI G, KUMAR S, CSÖKE B, et al. Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash[J]. Int J Miner Process, 2015, 143: 50–58.
- [79] KANUCHOVA M, DRABOVA M, SISOL M, et al. Influence of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymers investigated by XPS method[J]. Environ Prog Sustain, 2016, 35(5): 1338–1343.
- [80] TCHADJIE L N, EKOLU S O. Enhancing the reactivity of aluminosilicate materials toward geopolymer synthesis[J]. J Mater Sci, 2018, 53(7): 4709–33.
- [81] WEI B, ZHANG Y, BAO S. Preparation of geopolymers from vanadium tailings by mechanical activation[J]. Constr Build Mater, 2017, 145: 236–242.
- [82] NIKOLIĆ V, KOMLJENOVIC M, MARJANOVIĆ N, et al. Lead immobilization by geopolymers based on mechanically activated fly ash[J]. Ceram Int, 2014, 40(6): 8479–8488.
- [83] TORRES SNCHEZ R M, BASALDELLA E I, MARCO J F. The effect of thermal and mechanical treatments on kaolinite: characterization by XPS and IEP measurements[J]. J Colloid Interf Sci, 1999, 215(2): 339–344.
- [84] JIA D, LIANG B, YANG Z, et al. Metastable Si–B–C–N ceramics and their matrix composites developed by inorganic route based on mechanical alloying: Fabrication, microstructures, properties and their relevant basic scientific issues[J]. Prog Mater Sci, 2018, 98: 1–67.
- [85] HOUNSI A D, LECOMTE-NANAG L, DJ T LI G, et al. Kaolin-based geopolymers: Effect of mechanical activation and curing process[J]. Constr Build Mater, 2013, 42: 105–113.
- [86] WANG M R, JIA D C, HE P G, et al. Influence of calcination temperature of kaolin on the structure and properties of final geopolymer[J]. Mater Lett, 2010, 64(22): 2551–2554.
- [87] LI G, ZENG J, LUO J, et al. Thermal transformation of pyrophyllite and alkali dissolution behavior of silicon[J]. Appl Clay Sci, 2014, 99: 282–288.
- [88] BUCHWALD A, HOHMANN M, POSERN K, et al. The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders[J]. Appl Clay Sci, 2009, 46(3): 300–304.
- [89] BONDAR D, LYNSDALE C J, MILESTONE N B, et al. Effect of heat treatment on reactivity-strength of alkali-activated natural pozzolans[J]. Constr Build Mater, 2011, 25(10): 4065–4071.
- [90] RAMUDZWAGI M, TSHIONGO-MAKGWE N, NHETA W. Recent developments in beneficiation of fine and ultra-fine coal—Review paper[J]. J Clean Prod, 2020, 276: 122693.
- [91] WANG G, BAI X, WU C, et al. Recent advances in the beneficiation of ultrafine coal particles[J]. Fuel Process Technol, 2018, 178:

- 104–125.
- [92] 聂鑫. 南方离子型稀土尾砂的高岭土分选研究[D]. 景德镇陶瓷学院, 2015.
- NIE Xin. Kaolin sorting of ion-adsorption rare earth tailings in southern China (in Chinese, dissertation). Jingdezhen: Jingdezhen Ceramic Institute, 2015.
- [93] CAO Y, WANG Y, ZHANG Z, et al. Recycled sand from sandstone waste: A new source of high-quality fine aggregate[J]. *Resour Conserv Recy*, 2022, 179: 106116.
- [94] KE Y, LIANG S, HOU H, et al. A zero-waste strategy to synthesize geopolymer from iron-recovered Bayer red mud combined with fly ash: Roles of Fe, Al and Si[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 322: 126176.
- [95] HU Y, LIANG S, YANG J, et al. Role of Fe species in geopolymer synthesized from alkali-thermal pretreated Fe-rich Bayer red mud[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 200: 398–407.
- [96] CHEN C, GONG W, LUTZE W, et al. Kinetics of fly ash leaching in strongly alkaline solutions[J]. *J Mater Sci*, 2011, 46(3): 590–597.
- [97] SAGOE-CRENTSIL K, WENG L. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems[J]. *J Mater Sci*, 2007, 42(9): 3007–3014.
- [98] WENG L, SAGOE-CRENTSIL K, BROWN T, et al. Effects of aluminates on the formation of geopolymers[J]. *Mater Sci Eng B-Adv*, 2005, 117(2): 163–168.
- [99] CRIADO M, FERN NDEZ-JIM NEZ A, DE LA TORRE A G, et al. An XRD study of the effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(5): 671–679.
- [100] MALKAWI A B, NURUDDIN M F, FAUZI A, et al. Effects of alkaline solution on properties of the HCFA geopolymer mortars[J]. *Proced Eng*, 2016, 148: 710–717.
- [101] BOCULLO V, VITOLA L, VAICIUKYNIENE D, et al. The influence of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the low calcium alkali activated binder based on fly ash[J]. *Mater Chem Phys*, 2021, 258: 123846.
- [102] VAN JAARSVELD J G S, VAN DEVENTER J S J. Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38(10): 3932–3941.
- [103] DUXSON P, LUKEY G C, SEPAROVIC F, et al. Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44(4): 832–839.
- [104] DUXSON P, PROVIS J L, LUKEY G C, et al. ^{39}K NMR of free potassium in geopolymers[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45(26): 9208–9210.
- [105] HATTAF R, ABOULAYT A, SAMDI A, et al. Metakaolin and fly ash-based matrices for geopolymer materials: setting kinetics and compressive strength[J]. *Silicon-Neth*, 2021: 1–12.
- [106] LIU Z, SHAO N N, HUANG T Y, et al. Effect of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ mole ratio on the properties of foam geopolymers fabricated from circulating fluidized bed fly ash[J]. *Int J Min Met Mater*, 2014, 21(6): 620–626.
- [107] MILLS J N, KATZAROVA M, WAGNER N J. Comparison of lunar and Martian regolith simulant-based geopolymer cements formed by alkali-activation for *in-situ* resource utilization[J]. *Adv Space Res*, 2022, 69(1): 761–777.
- [108] JOHN S K, NADIR Y, GIRIJA K. Effect of source materials, additives on the mechanical properties and durability of fly ash and fly ash–slag geopolymer mortar: A review[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 280: 122443.
- [109] ARNOULT M, PERRONNET M, AUTEF A, et al. Geopolymer synthesized using reactive or unreactive aluminosilicate. understanding of reactive mixture[J]. *Mater Chem Phys*, 2019, 237: 121837.
- [110] YANG J, XU L, WU H, et al. Microstructure and mechanical properties of metakaolin-based geopolymer composites containing high volume of spodumene tailings[J]. *Appl Clay Sci*, 2022, 218: 106412.
- [111] FURLANI E, MASCHIO S, MAGNAN M, et al. Synthesis and characterization of geopolymers containing blends of unprocessed steel slag and metakaolin: The role of slag particle size[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(5): 5226–5232.
- [112] ROBAYO-SALAZAR R A, MEJ A DE GUTI RREZ R, PUERTAS F. Effect of metakaolin on natural volcanic pozzolan-based geopolymer cement[J]. *Appl Clay Sci*, 2016, 132–133: 491–497.
- [113] CONG P, MEI L. Using silica fume for improvement of fly ash/slag based geopolymer activated with calcium carbide residue and gypsum [J]. *Constr Build Mater*, 2021, 275: 122171.
- [114] SEIFAN M, MENDOZA S, BERENJIAN A. Mechanical properties and durability performance of fly ash based mortar containing nano- and micro-silica additives[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 252: 119121.
- [115] ALOMAYRI T. Performance evaluation of basalt fiber-reinforced geopolymer composites with various contents of nano CaCO_3 [J]. *Ceram Int*, 2021, 47(21): 29949–29959.
- [116] SINHA A K, TALUKDAR S. Enhancement of the properties of silicate activated ultrafine-slag based geopolymer mortar using retarder[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 313: 125380.
- [117] LEE N K, KIM E M, LEE H K. Mechanical properties and setting characteristics of geopolymer mortar using styrene-butadiene (SB) latex[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 113: 264–272.
- [118] DUPUY C, HAVETTE J, GHARZOUNI A, et al. Metakaolin-based geopolymer: Formation of new phases influencing the setting time with the use of additives[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 200: 272–281.
- [119] WANG J, HAN L, LIU Z, et al. Setting controlling of lithium slag-based geopolymer by activator and sodium tetraborate as a retarder and its effects on mortar properties[J]. *Cem Concr Comp*, 2020, 110: 103598.
- [120] 马小兵. 缓凝剂对矿渣-污泥灰地聚物性能的影响[D]. 哈尔滨工业大学, 2021.
- MA Xiaobing. Effect of retarder on properties of ggbs-sewage sludge ash geopolymer (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [121] ASSI L N, DEEVER E, ZIEHL P. Using sucrose for improvement of initial and final setting times of silica fume-based activating solution of fly ash geopolymer concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 191: 47–55.
- [122] LI Z, ZHANG S, ZUO Y, et al. Chemical deformation of metakaolin based geopolymer[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 120: 108–118.
- [123] ARCHEZ J, FARGES R, GHARZOUNI A, et al. Influence of the geopolymer formulation on the endogeneous shrinkage[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 298: 123813.
- [124] SI R, DAI Q, GUO S, et al. Mechanical property, nanopore structure and drying shrinkage of metakaolin-based geopolymer with waste glass powder[J]. *J Clean Prod*, 2020, 242: 118502.
- [125] MERMERDAŞ K, ALGİN Z, EKMEN Ş. Experimental assessment and optimization of mix parameters of fly ash-based lightweight

- geopolymer mortar with respect to shrinkage and strength[J]. *J Build Eng*, 2020, 31: 101351.
- [126] KUENZEL C, VANDEPERRE L J, DONATELLO S, et al. Ambient temperature drying shrinkage and cracking in metakaolin-based geopolymers[J]. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95(10): 3270–3277.
- [127] ZHANG B, ZHU H, FENG P, et al. A review on shrinkage-reducing methods and mechanisms of alkali-activated/geopolymer systems: Effects of chemical additives[J]. *J Build Eng*, 2022, 49: 104056.
- [128] RIAHI S, NEMATI A, KHODABANDEH A R, et al. The effect of mixing molar ratios and sand particles on microstructure and mechanical properties of metakaolin-based geopolymers[J]. *Mater Chem Phys*, 2020, 240: 122223.
- [129] CHEN W, XIE Y, LI B, et al. Role of aggregate and fibre in strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 299: 124002.
- [130] MATAKAH F, SALEM T, SHAAFAEY M, et al. Drying shrinkage of alkali activated binders cured at room temperature[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 201: 563–570.
- [131] PALACIOS M, PUERTAS F. Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(5): 691–702.
- [132] YE H, FU C, LEI A. Mitigating shrinkage of alkali-activated slag by polypropylene glycol with different molecular weights[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 245: 118478.
- [133] MA H, ZHU H, WU C, et al. Effect of shrinkage reducing admixture on drying shrinkage and durability of alkali-activated coal gangue-slag material[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 270: 121372.
- [134] LI Z, WYRZYKOWSKI M, DONG H, et al. Internal curing by superabsorbent polymers in alkali-activated slag[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 135: 106123.
- [135] JIANG D, LI X, LV Y, et al. Autogenous shrinkage and hydration property of alkali activated slag pastes containing superabsorbent polymer[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 149: 106581.
- [136] LI Z, ZHANG S, LIANG X, et al. Internal curing of alkali-activated slag–fly ash paste with superabsorbent polymers[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 263: 120985.