

碱激发地聚物的反应机理、性能与应用的研究进展

苟小伟¹, 肖亚雄¹, 张佰发², 李国会³, 姚思雯³

(1. 中国电建集团中南勘测设计研究院有限公司, 湖南 长沙 410000; 2. 广东工业大学土木工程与交通学院, 广东 广州 510006; 3. 湖南水利水电职业技术学院, 湖南 长沙 410000)

摘要: 这是一篇陶瓷及复合材料领域的论文。碱激发地质聚合物(简称“地聚物”)是一种新型的无机胶凝材料,由硅-氧四面体和铝-氧四面体通过共用氧原子相互交联而形成,铝-氧四面体所带的负电荷通过碱金属阳离子平衡。由于具有高度聚合的氧化物网络结构,且结构稳定性高,地聚物具有优异的性能:高强度、耐久性、耐高温性等,使其在高性能建材的制备、废水的处理、固废资源化等领域得到广泛的应用与研究。为综合了解碱激发地聚物的研究现状,本文总结了国内外关于碱激发地聚物反应机理的研究现状,综述了地聚物微观结构与力学性能的最新进展,并介绍了其在建材、环境污染治理和固废资源化利用等领域的研究进展。

关键词: 陶瓷及复合材料; 碱激发地聚物; 绿色建筑材料; 环境材料; 固废资源化

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.06.013

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)06-0083-08

碱激发地质聚合物(alkali-activated geopolymer; 简称“地聚物”)是一种高聚的无机胶凝材料。铝硅酸盐矿物在碱溶液的作用下,发生解聚与重排,再缩聚形成铝硅质凝胶,进而固化形成三维网络结构的聚合物^[1-2]。得益于特殊的三维网络状结构,地聚物具有许多优异的性能,如高强度、高耐化学腐蚀和耐高温性能等,这引起了全世界对地聚物材料的关注。随着研究的深入,地聚物已经被研究应用于建筑材料加工^[3]、核废料处理^[4]、水处理^[5]、催化载体^[6]等领域。

除了优异的性能,地聚物还具有制备工艺简单、成本低廉、原料来源广泛等优点^[7]。通过具有活性前驱体(precursor)(如黏土矿物、粉煤灰、长石等)和碱激发剂(如氢氧化钠、硅酸钠等)混匀反应就可以得到高强度的地聚物材料。更重要的是,与传统的胶凝材料(波特兰水泥)相比,地聚物制备的二氧化碳排放量更低、耗能更少^[8]。因此,作为一种绿色建材,地聚物具有取代水泥的巨大潜力。对地聚物材料研究的回顾,将对地聚物制备原料的拓展、地聚反应机理的理解、地聚物材料应用领域的新发展等具有启示意

义,也对促进节能减排、资源利用和环境保护等具有实际意义。

本文主要从地聚反应机理、地聚物的微结构与性能,以及相关的应用等方面回顾了碱激发地聚物的研究进展与不足,希望这一综述有助于地聚物在未来的发展。

1 碱激发地聚反应的机理研究

一般含有活性硅铝的物质都可以作为地聚物的制备原料,天然黏土矿物(高岭石、埃洛石和蒙脱石等)和多种工业固废(如粉煤灰、矿渣和尾矿等)均已被证实可用于地聚物的制备^[9-10]。其中,高岭石具有比表面积大、Al/Si摩尔比高、颗粒细微、脱羟基温度低、化学成分简单等特点,被广泛用于地聚物的制备及机理的研究。

Glukhovsky教授在1965年就已经提出碱激发反应的模型—“Glukhovsky模型”,用来解释碱激发胶凝材料的反应机理^[11]。“Glukhovsky模型”将碱激发反应分为三个阶段,即“溶解-凝结”,“凝结-缩聚”,“缩聚-结晶”。在“溶解-凝结”阶段,

收稿日期: 2021-04-16

作者简介: 苟小伟(1995-),男,高级工程师,主要从事建筑材料研究、工程管理。

通信作者: 张佰发(1978-),男,教授,主要从事建筑材料研究工作。

原料中的活性硅、铝溶解并形成低聚凝胶；在“凝结-缩聚”阶段，低聚凝胶进一步缩合形成三维网络状的高聚态凝胶；在“缩聚-结晶”阶段，高聚态凝胶逐渐硬化，并在一定条件下结晶形成沸石。“Glukhovsky 模型”的提出为碱激发地聚物反应过程机理研究奠定了基础。

基于“Glukhovsky 模型”，许多研究^[12-14]都将碱激发偏高岭石基地聚反应过程分为四步：溶解、扩散、聚合与固化。首先，在碱激发剂的作用下，铝硅酸盐的结构被破坏，形成水溶性的硅单体和铝单体；随后，硅单体和铝单体向外扩散，并发生缩聚反应，形成凝胶相；凝胶相通过在毛细管中运动排除水分，最终固化形成地聚物。研究还表明^[15]，地聚反应是一个放热反应，虽然水参与了地聚反应，但只起到一个反应媒介的作用，在反应结束被全部排出。

张云升等^[16]则通过应用环境扫描电镜（ESEM）原位定量追踪 K-PS 型地聚物的生成—发展—演化的全过程。结果表明：在水化早期，偏高岭土颗粒松散地堆积导致存在许多大孔隙；随着龄期的增长，大量的海绵状胶体沉积在颗粒表层，并向外扩充；到了后期，颗粒被胶体厚厚包裹，空隙被填满而变得非常致密，但是并没有规则产物的形成。

Fernández 等^[17]则通过扫描电子显微镜（SEM），透射电子显微镜（TEM）等测试手段，深入探究粉煤灰从溶解到形成地聚物的步骤，并提出了碱激发粉煤灰的反应模型。该模型将碱激发粉煤灰过程分以下三个阶段：（1）溶解阶段：在强碱溶液中，反应最初发生在粉煤灰颗粒表面的一个点上，然后扩展成一个大孔，此时，碱激发反应同时发生在粉煤灰的内外表面，不断消耗粉煤灰。

（2）扩散阶段：碱溶液不断扩散，当碱性溶液渗透并接触容纳在较大球体内的较小颗粒时，后者的内部空间开始充满反应产物，形成致密的地聚物基质。（3）沉淀阶段：这些致密的产物的覆盖粉煤灰小球体，防止它们与碱性介质接触。随着碱激发的继续进行，埋在产物下的未反应粉煤灰可能不会受到碱溶液的影响，反应速率从而下降。最终得到沉淀产物为几种形态共存：未反应的颗粒，受碱性溶液侵蚀的颗粒，反应的地聚物等。

闫姝等^[18]则将“反应终止控制方法”应用于地聚反应机理研究中，结合不同测试分析手段，系

统阐述了碱激发偏高岭石基地聚反应的过程：在与碱反应初期，偏高岭石颗粒表面首先溶解，即 Si-O-Si 键和 Si-O-Al 键水解断裂，并形成以 $[Al(OH)_4]^-$ 、 $[AlO(OH)_3]^{2-}$ 、 $[Al(OH)_4(OH_2)]^-$ 、 $[Al(OH)_5]^{2-}$ 、 $[Al(OH)_4(OH_2)_2]^-$ 、 $[Al(OH)_5(OH_2)]^{2-}$ 和 $[SiO(OH)_3]^-$ 为主的单体以及少量的 $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$ 单体。随着反应的进行，四配位铝（ Al^{IV} ）的含量逐渐增加，而五配位（ Al^V ）和六配位铝（ Al^{VI} ）的含量逐渐减少，6 h 后， Al^V 和 Al^{VI} 完全转变为 Al^{IV} 。在这期间，各单体之间缩聚并脱去水分子，最终生成一种网络状混合结构的无定形地聚物，其中 Si 主要以 $Q^4(3Al)$ 结构单元形式存在，Al 全部以 Al^{IV} 结构单元形式存在，显微组织则由反应初期的疏松多孔转变为后期的均匀致密形貌。

2 碱激发地聚物的微结构与性能

2.1 碱激发地聚物的微结构

碱激发地聚物具有三维网络状结构，由 $[SiO_4]$ 四面体和 $[AlO_4]$ 四面体通过共用氧原子相互交联而形成，其中碱金属阳离子（如 Na^+ ， K^+ ， Li^+ 等）分布于三维网络中，平衡 $[AlO_4]$ 四面体所带的负电荷^[19]。地聚物的结构与沸石的相似，但并没有长程有序，属于无定型的铝硅酸盐聚合物，其结构通式见式（1）：

$$M_n[-(SiO_2)_z - AlO_2]_n \cdot wH_2O \quad (1)$$

其中 M 表示碱金属阳离子； z 表示 Si/Al 的摩尔比值； n 表示缩聚度； w 表示化学结合水的数目。根据 Si/Al 摩尔比，Davidovits 教授将地聚物的结构单元分为 4 类（图 1），并且符合 Loewenstein 的 Al 排斥原理，即不存在 $Al^{IV}-O-Al^{IV}$ 结构^[20]。

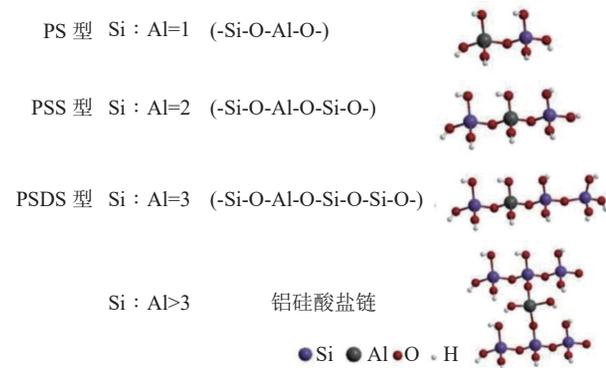


图 1 地聚物结构单元^[20]

Fig.1 Geopolymer structural units

因此，学者们一般用 $Q^4(mAl)$ ($0 \leq m \leq 4$) 来描述地聚物结构中 $[SiO_4]$ 四面体通过 Al-O 键与

其他 $[\text{SiO}_4]$ 四面体连接的情况，其中 m 代表一个 Si 原子邻近的 Al 原子数。与波特兰水泥中 C-(A)-S-H 结构相似，许多研究提出碱激发地聚物为非晶态 N-A-S-H 凝胶 (N: Na_2O , S: SiO_2 , A: Al_2O_3 , H: H_2O)，其化学成分与天然沸石材料相似。Barbosa 等^[21] 通过 X 射线衍射 (XRD)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和核磁共振谱 (NMR) 等测试手段，对碱激发地聚物的结构进行研究，并提出了地聚物的三维的网络结构模型。

近年来，得益于测试技术的发展，关于地聚物结构的解析更加深入：Duxson 等^[22] 通过高分辨的透射电子显微镜 (HRTEM) 观察到地聚物中存在纳米级颗粒 (5 nm)，并且被其他连续相和纳米孔隙所包围。Das 等^[23] 利用同步 X 射线断层扫描 (XRT) 观察到粉煤灰基地聚物主要含有 10~20 μm 的孔。

Melar 等^[24] 结合小角 X 射线散射、电阻抗法、中子对分布函数等技术手段研究地聚物的多孔结构、界面、碱离子与老化时间之间的关系。研究表明，在 5 年的老化期内，结构形成的 Na^+ 导致地聚物形成较大的孔结构，而使用 K^+ 或 Cs^+ 取代 Na^+ ，地聚物所形成的孔在较长的老化期内更稳定。

此外，随着计算机技术的发展，人们可以通过量子力学计算，分子动力学模拟等技术，可以更细致、更直观地观察与研究地聚物网络的微观结构^[25-26]。

2.2 碱激发地聚物的性能

由以上可知，地聚物具有特殊氧化物网络结构，这使得其具有优越的力学性能，并且即使在极端条件下也能保持结构稳定和完整^[27]。与传统的水泥、陶瓷和有机聚合物相比，地聚物主要有以下几个优点：

(1) 优异的机械性能。地聚物的机械性能是基于的 $[-\text{Si-O-Al-O-}]_n$ 三维网络结构和框架。传统的硅酸盐水泥，由于具有某些低强度的化学键（如范德华键，氢键），在高压下很容易被破坏，出现裂纹。相反，地聚物的结构不依赖于这些低强度键，因此地聚物具有较高的强度^[28]。

(2) 耐久性能高。地聚物通常由无机材料组成，这些无机材料包括一些类沸石矿物，如方沸石 $[\text{Na}_n (\text{Si-O-Al-O-})_n]$ ，方沸石 $[(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg})_n (\text{Si-O-Al-O-})_n]$ 等。这些结构不仅不会像有机聚合物那样存在老化问题，而且能够提供优

异的耐用性。这种结构还可以避免因金属离子迁移导致的碱集料反应^[29]，与硅酸盐水泥相比，更耐受各种极端环境条件^[30]。

(3) 耐火性和耐热性强。研究表明地聚物在高温 (1000~1200 $^\circ\text{C}$) 也不会氧化和分解，甚至在 680 $^\circ\text{C}$ 煅烧后，强度有一定的提升，这可能由于高温煅烧会促进晶体的形成，提高强度^[31]。同时，地聚物的氧化物网络结构不但可以保证其在高温下 (1000~1200 $^\circ\text{C}$) 保持结构稳定，而且还可以保护内部物质不被氧化^[30]。

另外，地聚物还具备优越的化学性能：(1) 良好的耐化学腐蚀性。一般情况下，除氢氟酸 (HF) 外，地聚物中键合的 Si-O 和 Al-O 很难与其他酸反应。

(2) 固化速度快，界面结合力强。由于凝胶的形成和脱水过程快速，与水泥相比，地聚物即使在早期也能够具有非常高的强度。此外，地聚物能够与骨料紧密结合，弥补传统修补水泥和骨料之间由于结晶过渡区（氢氧化钙，钙矾石等）存在导致界面结合力不稳定的不足地聚物的这种显着优点使其可以用作混凝土的修复产品^[32]。

(3) 与金属离子结合性能强。地聚物具有类沸石结构，由环状的分子链构成，金属离子或者其他有毒物质很容易被分割包围在环状分子所形成密闭的空腔中。同时，地聚物中的碱金属离子具有离子交换性能，很容易与金属离子发生交换，从而固定有害的金属离子^[33]。

地聚物的优越性能与其微结构有密不可分的关系：形成地聚物的含量越多，其网络链越长，网络结构越大，其性能越好，而地聚物的含量又与前驱体的反应性有很大的关系。因此，寻找反应性高、分布广泛、成本低廉的地聚物前驱体具有很重要的现实意义^[34]。此外，虽然对地聚物的微观结构解析已经非常深入，但只侧重于 N-A-S-H 凝胶结构的分析。对于一些未反应的物质如何影响地聚物的微观结构和性能未得到重视。例如，埃洛石是一种具有特殊管状结构的黏土矿物，在地聚过程中，部分的埃洛石溶解，发生聚合反应形成地聚物，而未溶解的埃洛石由于还保持纳米管状结构，既可能充当填料，又可以作为纤维，增强地聚物的抗压强度和抗折强度^[35]。而对于不规则形状的尾矿、矿渣，其对地聚物微观结构和性能的影响也需要得到重视。另外，对于含钙的前驱体在碱激发后，会出现两种结构不同

的凝胶：C-A-S-H 凝胶与 N-A-S-H 凝胶。而两种凝胶以何种形式共存，相互是否存在影响，对最终地聚物性能的影响机理也尚未明确^[36]。充分理解地聚物的“构-性”关系，对高性能地聚物的制备具有很重要的启示意义。

3 地聚物的应用

由于拥有良好的物理化学性能，地聚物已经被广泛应用在绿色建筑材料、高强材料、密封材料和耐高温材料等方面。随着对地聚物研究的深入，其在环境材料以及新型材料制备方面也显示出巨大的应用前景。

3.1 建筑领域

在 20 世纪 90 年代以前，地聚物主要作为一种粘结剂，即类似于水泥的替代品，被广泛应用于建筑行业。Davidovits 教授^[37]对地聚物的应用做出了突出的贡献，早在 20 世纪 70 年代，他就利用地聚物胶凝材料制备了防火芯片面板，并且申请第一项有关地聚物的专利，这是第一次对地聚物进行工业应用的尝试。80 年代初，Davidovits 利用地聚物制备低温陶瓷，具有优异的热稳定性和极低的热膨胀性。1981 年，Davidovits 教授首次结合硅酸盐水泥，制备出高强度地聚物水泥，并将其小规模地应用在工业设施、机场建设中。到了 90 年代，Davidovits 教授则深入研究防火地聚物纤维复合材料，取得了重要成果。这种复合材料包裹混凝土柱，能够显著提升新建筑、损坏桥梁和易发生地震和飓风地区的建筑物强度，已应被用在日本和美国基础设施中。

近年来，越来越多研究关注到基于地聚物胶凝材料的建材：Zhang 等^[38]综合研究了粉煤灰基地聚物泡沫混凝土的机械性能，隔热性能，耐热性能和吸声性能，发现其比相应的水泥基泡沫材料的性能好；Duan 等^[39]通过添加疏水剂制备防水的偏高岭石基地聚物材料，成功提升了地聚物的防水性能；Zevredo 等^[40]利用陶瓷废料作制备地聚物基陶瓷瓦片，成功实现陶瓷废料的综合利用。

由于地聚物优异的耐化学腐蚀性能，地聚物是一种理想的海洋土木工程材料：Zhang 等^[41]详细研究了偏高岭石基地聚物作为涂料用于防护海边大桥的桥墩。经过实验室和现场实验，制备一种具有合适的凝固时间、较高的结合强度和优良的防腐性能的涂料，刷上涂层的桥墩受到很好防护，显著增加桥墩的耐腐蚀性。

此外，地聚物具有优异的抗高温和低温循环性能，在真空中能够保持稳定，制备时需水量少，同时具有良好的机械性能^[42]。有研究表明，月球和火星土壤可能具有的碱激发活性，这些特性符合月球和火星建筑材料所有具体性能要求，可以作为一种潜在的月球和火星建筑胶凝材料^[43]。

3.2 环境领域

地聚物不仅具有较高的机械强度和稳定性，而且对于金属离子固封效果显著，可以代替水泥作为新型核废料固封材料。另外，地聚物具有类沸石结构，其对重金属离子，如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等也具有优异的吸附特性，可实现工业废水的净化处理。

(1) 固定化材料。重金属固定化是指在物理和化学（吸附，包封，螯合，络合，沉淀等）的一系列作用下，将重金属废物与粘合剂（硅酸盐水泥，有机聚合物或地聚物）混合，重金属被转化为环境可接受的废物形式，最终可用于土地处置或建筑材料^[30]。1999 年，Hermann 等^[44]利用地聚物小规模地处理放射性固废，并取得了很好的固定化效果。地聚物不但显示出优异的耐久性，以及核废料和重金属固定的长效性，其抗压强度，耐腐蚀性和固定效果优于传统水泥。更重要的是，地聚物固定产品在资源利用，节能减排等方面具有明显的优势。

Guo 等^[45]利用粉煤灰基地聚物对三种含 Pb 化合物（1%~8% 的 PbO ， PbSO_4 和 PbS ）和四种含 Cr 物质（ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ， Cr_2O_3 ，Cr 和 CrO_3 ）进行固定化机理的研究。研究表明，对不与碱反应的含 Pb、Cr 化合物，其主要通过物理封装方式固定在地聚物中，并且分布在整个地聚物基质。对于与碱反应的含 Pb、Cr 化合物，化学键合是固定化的主要机制，Pb、Cr 离子进入地聚网络而得到固定。

关于核废料的处理一般在实验室进行，利用无放射性的同位素作为模型，研究地聚物对核废料中的核素离子的固定性能以及稳定性。El-Naggar 等^[46]通过调节偏高岭石，长石和矿渣三者的组分，制备地聚物用以固定离子交换树脂废弃物，其中离子交换树脂上负载了不同浓度的 ^{134}Cs ， ^{60}Co ， $^{152+154}\text{Eu}$ 的放射性核素。加入树脂的地聚物抗压强度能达到 45 MPa 以上。核素的浸出量顺序为： $^{152+154}\text{Eu} > ^{134}\text{Cs} > ^{60}\text{Co}$ 。负载多组分的样品浸出量大于负载单组份的样品，并且 γ 射线会

促进核素的浸出。Jia等^[47]利用高岭石基地聚物固定Sr,并通过高温将其稳定下来。研究表明,在1200℃煅烧,表观孔隙率降低,也有助于更好的固定性能。而Sr以非晶相存在,并被很好地包裹在霞石结构中。

一般情况下,地聚物能够有效地抑制阳离子物质的迁移,但对含氧阴离子物质的固定化效果不佳。Al-Mashqbeh等^[48]尝试利用偏高岭石基地聚物固定三种含氧阴离子(Cr_2O_7^- , MnO_4^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$)。当阴离子浓度由0.2%上升到1.5%时,其浸出率从10%上升到20%。研究的结果表明,地聚物具有包封高度可溶性阴离子的能力,但是固定化效果较差。此外,研究表明,制备过程中,地聚物合成的Si/Al比对固定化效果有很大的影响。

(2) 吸附材料。地聚物的结构似于沸石,可以通过离子交换,吸附废水中的重金属离子。另外,由于地聚物的碱度较高,处理污水时,能够提高污水放入pH值,使一些过渡金属阳离子沉淀。现阶段,地聚物已经被用来吸附以下离子^[49]:

(1) 潜在的有毒元素,例如Co, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, As, Sb等;(2) 有放射性同位素的元素,例如铯、锶、镭和钷等;(3) 碱性阳离子,如染料亚甲基蓝和结晶紫;(4) 铵离子。

Andrejkovicová等^[50]研究了斜发沸石填料对偏高岭石基地聚物力学性能和重金属吸附性能的影响。沸石的添加有利于强度的提升,添加25%沸石所制备的地聚物对 Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 的吸附效果较好。地聚物对重金属的吸附顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ 。其中 Cu^{2+} 和 Cr^{3+} 在不添加沸石条件下,吸附量较高。他们认为这个顺序可能是由于多种因素造成的,如,金属离子的活性,水合的自由能,水合离子的大小,可用于络合的游离键的变化和地聚物表面上的孔径分布等;Walkley等^[51]利用偏高岭石基地聚物吸附溶液中的 Sr^{2+} ,结果表明,地聚物凝胶中的无序(N, K)-A-S-H型凝胶很容易将 Sr^{2+} 固定在骨架结构中。 Sr^{2+} 部分取代 Na^+ 、 K^+ ,起到电荷平衡的作用,而其余碱离子不受影响。

(3) 固废资源化利用。由于富含活性硅、铝的铝硅酸盐都可以作为原料制备地聚物,许多研究也关注到利用含硅铝的固废(如粉煤灰、矿渣、尾矿)制备地聚物,实现固废的资源化利用。Hertel等^[52]利用赤泥制备多孔地聚物用以吸

附亚甲基蓝,合成的多孔性块体具有较高的吸附量(最高可达17 mg/g地聚物,初始浓度为75 mg/L)。地聚物块体的孔隙度越高,则pH值和孔隙率越高。大的孔隙率,高的pH值和初始浓度,以及溶液搅拌对吸附量有积极的影响。Zhao等^[53]通过调节碱激发剂的浓度、Si/Na摩尔比、液固比和养护温度,制备强度达31.4 MPa的煤矸石基地聚物,并用以固定化城市垃圾焚烧飞灰,飞灰中的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 固定化效率均能达95%以上。

3.3 其他材料

随着地聚物研究的发展,对地聚物的物理化学特性有了更深入地了解,地聚物的应用领域也在不断拓宽。

(1) 油气地热工业中的固井^[54]。与硅酸盐水泥相比,地聚物作为固井材料,除了经济和环境优势外,地聚物具有更高的耐久性,耐酸和耐化学侵蚀性,更高的强度,与套管的粘接性更好,收缩率更低,无碱活性反应。结合井下条件下的极低渗透率,这些性质使地聚物成为侵蚀性井下环境中区域隔离的有利替代材料。

(2) 通过各种挤出和粉末床工艺进行增材制造或“3D打印”的材料^[55],但是,地聚物凝胶材料的粘稠度随着时间的变化而变化,所以其制备的条件需要严格控制,防止提早凝结而导致无法挤出。

(3) 缓释材料。在地聚物制备过程中,加入药物混合,所得到的产品由于其高抗压强度和耐热性,难以直接取得药物。此外,在药物释放测试中,基于地聚物的制剂在研磨后保持其控释特性,使药物缓慢释放^[56]。这样可以有效避免药物成瘾的危害。

(4) pH值缓冲剂材料。多孔地聚物具有较高的缓冲容量和较长的缓冲容量,是一种有潜力的pH值缓冲材料^[57]。

(5) 催化材料。地聚物可以通过离子交换(NH_4^+ , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+})或者负载零价铁在地聚物表面上,能够作为催化剂还原 NO_x ^[58]。

可以看出,近五十年的研究与发展,地聚物被广泛地应用在各个领域中,取得许多重要的成果。但必须指出,地聚物在应用方面的研究也存在一些亟需解决的问题。在建筑领域,建材的长期性能非常重要,而地聚物的发现、研究到应用也只不过五十年,作为建筑材料,能否经历长时间而不劣化需要得到重视。虽然有研究表明,许

多古建筑材料中含有地聚物成分，侧面反映了地聚物优异的耐久性^[59]，但还是缺乏“科学”的数据作为支撑，这也限制了地聚物的大规模应用。此外，在环境治理领域，与沸石相比，地聚物对离子的固定效果并没有十分出众，这需要考虑通过改性地聚物增强其性能。同时，综合考虑成本和资源化，利用固废作为地聚物合成原料，对污水、污泥进行处理，能够达到“以废治废”的效果，这也是地聚物应用的一个方向。随着研究的深入，还需要积极探索地聚物的新应用，不局限于建材和吸附材料两方面，通过对地聚物结构、性能的深入研究，一定能够不断拓宽地聚物的应用领域。

4 结 论

(1) 地聚物作为一种绿色的胶凝材料，具有取代传统胶凝材料的巨大潜力。由于具有三维网络状结构，地聚物具有许多优良的性能。同时，地聚物的低成本、广泛的来源、特殊结构的潜在应用得到了广泛关注。

(2) 目前关于地聚物的研究已经非常深入，地质聚合技术也得到了广泛地使用。但为了充分开发地聚物材料的潜力，还有许多方面需要进一步探索，特别是缺乏对凝固时间和流变学控制的研究，地聚反应机理也亟待更深入研究。同时，制备原料的多样性既突出了地聚过程的多样性，又突出了与材料特性和优化有关的科学问题。此外，国内对地聚物的研究还处在起步阶段，需要更深入研究此类材料，特别是在实际应用方面的研究。地聚物的应用还是比较局限，并没有完全发挥其应有的功能，更多的功能有待挖掘。

(3) 随着国家对环保事业的重视，地聚物作为环境友好型材料，具有很好的发展前景。这一方面要求我们对地聚物做深入的理论和机理研究，另一方面也要求我们拓宽地聚物的应用领域，进一步充分利用好地聚物材料。

参考文献：

[1] 李涛, 罗仙平, 钱有军. 加水一体化合成钨尾矿基地聚物[J]. *矿产综合利用*, 2019(1):83-87.
LI T, LUO X P, QIAN Y J. Investigation on synthesis of tungsten tailings base geopolymer by water integration[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):83-87.
[2] 汪应玲, 罗绍华, 姜茂发, 等. 铁尾矿制备地质聚合物工艺条件研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(5):121-126.

WANG Y L, LUO S H, JIANG M F, et al. Study on process conditions for geopolymer from iron tailings[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(5):121-126.
[3] M Chougan, S Hamidreza Ghaffar, M Jahanzat, et al. The influence of nano-additives in strengthening mechanical performance of 3D printed multi-binder geopolymer composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 250:118928.
[4] C Kuenzel, J F Cisneros, T P Neville, et al. Encapsulation of Cs/Sr contaminated clinoptilolite in geopolymers produced from metakaolin[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 466:94-99.
[5] T Lan, P Li, F U Rehman, et al. Efficient adsorption of Cd²⁺ from aqueous solution using metakaolin geopolymers[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2019, 26:33555-33567.
[6] R Bondoni, F Miccio, V Medri, et al. Geopolymer composites for the catalytic cleaning of tar in biomass-derived gas[J]. *Renewable Energy*, 2019, 131:1107-1116.
[7] 邵宁宁. 碱激发粉煤灰过程机理及其发泡胶凝材料的高性能化 [D]. 北京: 中国矿业大学 (北京), 2017.
SHAO N N. Mechanism of alkali-excited fly ash process and its high performance of foamed cementitious materials [D]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing), 2017.
[8] M Sandanayake, C Gunasekara, D Law, et al. Greenhouse gas emissions of different fly ash based geopolymer concretes in building construction[J]. *J Clean Prod*, 2018, 204:399-408.
[9] P Kinnunen, A Ismailov, S Solismaa, et al. Recycling mine tailings in chemically bonded ceramics - A review[J]. *J Clean Prod*, 2018, 174:634-649.
[10] B Zhang, P Yuan, H Guo, et al. Effect of curing conditions on the microstructure and mechanical performance of geopolymers derived from nanosized tubular halloysite[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 222:118186.
[11] J Davidovits. Geopolymers and geopolymeric materials[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1989, 35:429-441.
[12] D Khale, R Chaudhary. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42:729-746.
[13] X Yao, Z Zhang, H Zhu, et al. Geopolymerization process of alkali -metakaolinite characterized by isothermal calorimetry[J]. *Thermochemica Acta*, 2009, 493:49-54.
[14] 吴静. 新型地聚合物基建筑材料的研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.
WU J. Research on new geopolymer-based building materials [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2007.
[15] M Bing-hui, Z He, C Xue-min, et al. Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 99:144-148.
[16] 张云升, 孙伟, 林玮, 等. 用环境扫描电镜原位定量研究 K-PS 型地聚合物水泥的水化过程[J]. *东南大学学报 (自然科学版)*, 2003, 33(3):351-354.
ZHANG Y S, SUN W, LIN W, et al. In situ quantitative study of the hydration process of K-PS geopolymer cement by environmental scanning electron microscopy[J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2003,

33(3):351-354.

[17] A Fernández-Jiménez, A Palomo, M Criado. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model[J]. *Cement & Concrete Research*, 35(2005) 1204-1209.

[18] 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: 哈尔滨工业大学, 2016.

YAN S. Polymerisation and ceramisation mechanism of graphene oxide reinforced aluminosilicate polymers [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.

[19] 贾德昌, 何培刚, 苑景坤, 等. 铝硅酸盐聚合物及其复合材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(12):17-37.

JIA D C, HE P G, YUAN J K, et al. Research progress on aluminosilicate polymers and their composites[J]. *Journal of Silicates*, 2017, 45(12):17-37.

[20] 刘意. 开孔地质聚合物与多级孔分子筛的制备及吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的研究 [D]. 武汉: 中国地质大学, 2018.

LIU Y. Preparation of open-pore geopolymer with multistage porous molecular sieves and adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2018.

[21] V Barbosa, K Mackenzie, C Thaumaturgo. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica[J]. *Sodium Polysialate Polymers*, 2(2000) 0-317.

[22] P Duxson, S W Mallicoat, G C Lukey, et al. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 292(2007) 8-20.

[23] S Das, P Yang, S S Singh, et al. Effective properties of a fly ash geopolymer: Synergistic application of X-ray synchrotron tomography, nanoindentation, and homogenization models[J]. *Cement and Concrete Research*, 78(2015) 252-262.

[24] Jaroslav, Melar, Guillaume, et al. The porous network and its interface inside geopolymers as a function of alkali cation and aging[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(2015) 17619-17632.

[25] Lolli, Francesca, Manzano, et al. Atomistic simulations of geopolymer models: the impact of disorder on structure and mechanics[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, (2018).

[26] R Wang, J Wang, T Dong, et al. Structural and mechanical properties of geopolymers made of aluminosilicate powder with different SiO_2/Al_2O_3 ratio: Molecular dynamics simulation and microstructural experimental study[J]. *Construction and Building Materials*, 240(2020) 117935.

[27] Z Ji, Y Pei. Bibliographic and visualized analysis of geopolymer research and its application in heavy metal immobilization: a review[J]. *Journal of Environmental Management*, 231(2019) 256-267.

[28] 简家成, 刘峥, 杨宏斌, 等. 地聚物胶凝材料制备及应用研究现状 [J]. *矿产综合利用*, 2014: 18-22.

JIAN J C, LIU Z, YANG H B, et al. Research on preparation and application status of geopolymers[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2014: 18-22.

[29] P Krivenko, R Drochytka, A Gelevera, et al. Mechanism

of preventing the alkali-aggregate reaction in alkali activated cement concretes[J]. *Cement and Concrete Composites*, 45(2014) 157-165.

[30] K Chen, D Wu, L Xia, et al. Geopolymer concrete durability subjected to aggressive environments – a review of influence factors and comparison with ordinary Portland cement[J]. *Construction and Building Materials*, 279(2021) 122496.

[31] 陶文宏, 付兴华, 孙凤金, 等. 地聚物胶凝材料性能与聚合机理的研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2008: 730-735+739.

TAO W H, FU X H, SUN F J, et al. Studies on properties and mechanisms of geopolymer cementitious material[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2008: 730-735+739.

[32] G. F Huseien, J Mirza, M Ismail, et al. Geopolymer mortars as sustainable repair material: A comprehensive review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 80(2017) 54-74.

[33] 张晓飞. 地质聚合物聚合机理的第一性原理研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.

ZHANG X F. First-principles study on the polymerisation mechanism of geopolymers[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.

[34] C Shi, B Qu, J L Provis. Recent progress in low-carbon binders[J]. *Cement & Concrete Research*, 122(2019) 227-250.

[35] B Zhang, H Guo, P Yuan, et al. Geopolymerization of halloysite via alkali-activation: Dependence of microstructures on precalcination[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 185:105375.

[36] B Walkley, R San Nicolas, M A Sani, et al. Phase evolution of C-(N)-A-S-H/N-A-S-H gel blends investigated via alkali-activation of synthetic calcium aluminosilicate precursors[J]. *Cement and Concrete Research*, 2016, 89:120-135.

[37] J Davidovits, 30 years of successes and failures in geopolymer applications[J]. *Market Trends and Potential Breakthroughs*, 2002.

[38] Z Zhang, J L Provis, A Reid, et al. Mechanical, thermal insulation, thermal resistance and acoustic absorption properties of geopolymer foam concrete[J]. *Cement & Concrete Composites*, 2015, 62:97-105.

[39] P Duan, C Yan, W Luo, et al. A novel surface waterproof geopolymer derived from metakaolin by hydrophobic modification[J]. *Materials Letters*, 164(2016): 172-175.

[40] A R G Azevedo, C M F Vieira, W M Ferreira, et al. Potential use of ceramic waste as precursor in the geopolymerization reaction for the production of ceramic roof tiles[J]. *Journal of Building Engineering*, 29(2020) 101156.

[41] Z Zhang, X Yao, H Wang. Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete III Field experiment[J]. *Applied Clay Science*, 67-68(2012) 57-60.

[42] 王开拓. 碱基地质聚合物在低温及真空条件下的反应机理与应用探索 [D]. 南宁: 广西大学, 2016.

WANG K T. Exploration of reaction mechanism and application of alkali geopolymers under low temperature and vacuum conditions [D]. Nanning: Guangxi University, 2016.

[43] M. Z Naser, Extraterrestrial construction materials[J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 105:100577.

- [44] E Hermann, C Kunze, R Gatzweiler, et al. Solidification of various radioactive residues by géopolymère®with special emphasis on long-term-stability[J]. *Geopolymere '99 Proceedings*, [2023-09-15]
- [45] X Guo, L Zhang, J Huang, et al. Detoxification and solidification of heavy metal of chromium using fly ash-based geopolymer with chemical agents[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 151:394-404.
- [46] M. R El-Naggar, E. H El-Masry, A. A El-Sadek. Assessment of individual and mixed alkali activated binders for solidification of a nuclear grade organic resin loaded with ^{134}Cs , ^{60}Co and $^{152+154}\text{Eu}$ radionuclides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 375:149-160.
- [47] Immobilization behavior of Sr in geopolymer and its ceramic product[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019.
- [48] A Al-Mashqbeh, S Abuali, B El-Eswed, et al. Immobilization of toxic inorganic anions($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) in metakaolin based geopolymers: A preliminary study[J]. *Ceramics International*, 2018, 44:5613-5620.
- [49] T Luukkonen, A Heponiemi, H Runtti, et al. Application of alkali-activated materials for water and wastewater treatment: a review[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio-Technology*, 2019, 18:271-297.
- [50] S Andrejkovičová, A Sudagar, J Rocha, et al. The effect of natural zeolite on microstructure, mechanical and heavy metals adsorption properties of metakaolin based geopolymers[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 126:141-152.
- [51] İ Kara, D Yilmazer, S T Akar, Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 139: 54-63.
- [52] T Hertel, R M Novais, R M Alarcon, et al. Use of modified bauxite residue-based porous inorganic polymer monoliths as adsorbents of methylene blue[J]. *J Clean Prod*, 2019, 227:877-889.
- [53] S Zhao, F Muhammad, L Yu, et al. Solidification/stabilization of municipal solid waste incineration fly ash using uncalcined coal gangue-based alkali-activated cementitious materials[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2019.
- [54] M C M Nasvi, P G Ranjith, J Sanjayan. The permeability of geopolymer at down-hole stress conditions: Application for carbon dioxide sequestration wells[J]. *Applied Energy*, 2013, 102: 1391-1398.
- [55] B Panda, S. C Paul, N. A. N Mohamed, et al. Measurement of tensile bond strength of 3D printed geopolymer mortar[J]. *Measurement*, 2018, 113:108-116.
- [56] B Cai, H Engqvist, S Bredenberg. Evaluation of the resistance of a geopolymer-based drug delivery system to tampering[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2014, 465:169-174.
- [57] G Ascensão, M. P Seabra, J. B Aguiar, et al. Red mud-based geopolymers with tailored alkali diffusion properties and pH buffering ability[J]. *J Clean Prod*, 2017, 148:23-30.
- [58] Y. J Zhang, P. Y He, Y. X Zhang, et al. A novel electroconductive graphene/fly ash-based geopolymer composite and its photocatalytic performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334:2459-2466.
- [59] J Davidovits, L Huaman, R Davidovits. Ancient geopolymer in south-American monument SEM and petrographic evidence[J]. *Materials Letters*, 2019, 235: 120-124.

Recent Progress on Reaction Mechanism, Properties, and Application of Alkali-Activated Geopolymer

Xun Xiaowei¹, Xiao Yaxiong¹, Zhang Baifa², Li Guohui³, Yao Siwen³

(1.Power China Zhongnan Engineering Corporation Limited, Changsha, Hunan, China; 2.Faculty of Civil and Transportation Engineering, Guangzhou, Guangdong, China; 3.Hunan Polytechnic of Water Resources and Electric Power, Changsha, Hunan, China)

Abstract: This is an essay in the field of ceramics and composites. Alkali-activated geopolymer is a new kind of inorganic cementitious material, which is formed by cross-linking of silicon-oxygen tetrahedrons and aluminum-oxygen tetrahedrons through the bridging oxygen atoms. The negative charges of aluminum-oxygen tetrahedrons are balanced by alkali metal cations. Due to its three-dimensional network structure, geopolymers have excellent properties such as high mechanical properties, good durability, and excellent heat resistance. They have been widely used in the high-performance construction materials preparation, wastewater treatment, and solid waste recycling. This article reviews the research progress of the reaction mechanism, microstructure, and mechanical properties of alkali-activated geopolymers. In addition, the development of its application research in the fields of building materials, environmental pollution control, and solid waste resource utilization is also introduced in this article in order to comprehensively understand the research status of alkali-activated geopolymers.

Keywords: Ceramics and composites; Alkali-activated geopolymer; Green building materials; Environmental materials; Solid waste recycling