【土木工程 / Architecture and Civil Engineering】

磷酸盐基矿聚物材料的制备与机理研究

刘 建, 刘 派, 丁 铸

深圳大学建设工程生态技术研究所, 深圳大学土木与交通工程学院, 广东深圳 518060

摘 要: 为分析酸激发矿物键合材料的形成机理, 使用镁砂作为改性剂, 利用磷酸铝溶液和偏高岭土反应, 制备了一种磷酸盐矿物键合材料. 通过正交实验测定试件的抗压强度, 得到具有最优性能的材料配合比, 对最优配合比的试样进行微观结构表征, 分析磷酸盐矿物聚合材料的反应机理. 结果表明, 当硅和磷的物质的量比为 1.2、磷和铝的物质的量比为 3.0、镁砂的质量分数为 18% 时, 磷酸盐矿物键合材料的抗压强度最高; 偏高岭土与磷酸盐溶液反应生成磷酸盐矿物键合材料的反应机理的阶段为解聚、缩聚和凝胶网络化, 聚合反应主要是发生在偏高岭土的铝氧层并非硅氧层; 镁砂主要作用不是参与聚合反应, 而是通过结合磷酸盐溶液生成水化磷酸镁 ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 晶体, 增强材料的致密性.

关键词: 建筑材料; 矿聚物; 水泥; 酸激发; 磷酸盐胶凝材料; 聚合机理

中图分类号: TV512

文献标志码: A

doi: 10.3724/SP.J.1249.2020.06597

Preparation and mechanism of phosphate based geopolymer

LIU Jian, LIU Pai, and DING Zhu

Ecological Technology Institute of Construction Engineering, School of Civil and Transportation Engineering,
Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong Province, P. R. China

Abstract: A phosphate based geopolymer was studied to understand the formation mechanism of acid activated mineral. The material was prepared by the reaction of aluminum phosphate solution and metakaolin, and magnesite was used as a modifier. The optimal material mix ratio was obtained by an orthogonal experiment, and the compressive strength test and microstructure analysis were carried out on the sample with the optimal mix ratio, then the reaction mechanism of phosphate based geopolymer was analyzed. The results show that when Si and P molar ratio is 1.2, P and Al molar ratio is 3.0, and the magnesite content is 18%, the compressive strength of the phosphate based geopolymer is the highest. The formation mechanism between metakaolin and phosphate solution is divided into three stages, depolymerization, polycondensation and forming gel network. The polymerization occurs mainly in the alumina layer rather than the silicon oxide layer in metakaolin. Magnesite does not participate in the polymerization, but it reacts with phosphate solution to form $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystal, which improves the microstructure of phosphate based geopolymer material.

Key words: building material; geopolymer; cement; acid excitation; phosphate cementitious materials; polymerization mechanism

Received: 2020-05-20; Accepted: 2020-08-15

Foundation: National Natural Science Foundation of China (51472163)

Corresponding author: Professor DING Zhu. E-mail: zding@szu.edu.cn

Citation: LIU Jian, LIU Pai, DING Zhu. Preparation and mechanism of phosphate based geopolymer [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2020, 37(6): 597-603. (in Chinese)

矿聚物 (geopolymer) 材料属于无机非金属材料, 具有良好的力学强度性能及高温稳定性, 该材料是一种由 Al-O 和 Si-O 四面体聚合的有无定形特征的三维网络胶体, 具有大分子结构, 与有机聚合物类似^[1]. 近年来关于矿物键合材料的研究日趋增多, 定义逐渐拓宽, 包括了所有以硅氧四面体和铝氧四面体聚合而成的非晶体和准晶态特征的三维网络结构凝胶体^[2]. 在中国还被称为地质聚合物、碱激发胶凝材料和化学键合陶瓷等^[3-6].

早期对矿物键合材料的研究多集中于碱性胶凝材料, 原材料中含硅与钙或硅与铝, 经强碱激发后具有胶凝性质^[7]. 丁铸等^[8-10]对碱激发的地聚物材料已经做了比较系统的研究, 对其形成机理有了比较深入的理解. 苏达根等^[3]尝试在酸性环境下合成矿物键合材料, 但是早期材料强度发展缓慢. 耐火材料相关领域的研究表明, 氧化镁粉末或铝酸盐水泥可以加速磷酸盐材料硬化^[11]. 因此, 如能正确地设计配合比, 有望以磷酸盐溶液为酸激发剂制备出具有可塑性良好、常温可固化、强度高的矿物聚合材料.

磷酸盐激发的矿物键合材料属于一种新型胶凝材料, 目前对磷酸基矿物键合材料反应机理还处于

研究探索阶段, 对各反应阶段的发展规律没有清晰的了解. 本研究分析了磷酸盐矿物键合材料的最佳配合比, 表征反应产物的微观结构, 探索反应机理, 从而对该材料有更加深入的了解.

1 实验

1.1 原材料

本实验采用磷酸二氢铝为酸激发剂, 配制 3 种不同比例的磷酸二氢铝溶液, 磷铝物质的量之比分别为 3.0、2.8 和 2.6, 对应的黏度 η 分别为 2 090、2 370 和 2 750 Pa·s.

两种材料的化学组成和平均粒径见表 1. 实验所用偏高岭土 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 由河南省焦作市煜坤矿业有限公司生产, 镁砂由山东济镁耐火材料公司生产, 偏高岭土和镁砂的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 图谱分别如图 1 和图 2. 其他原材料有氢氧化铝 (分析纯, 成都市科龙化工试剂厂生产)、磷酸 (分析纯, 成都市科龙化工试剂厂生产)、无水乙醇 (深圳市标乐实业有限公司生产) 和去离子水 (深圳市标乐实业有限公司生产).

表 1 材料的主要化学组分和平均粒径

Table 1 Main chemical composition and average particle size of materials

材 料	$w(\text{MgO})/\%$	$w(\text{SiO}_2)/\%$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{CaO})/\%$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{TiO}_2)/\%$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$	平均粒径/ μm
偏高岭土	0.07	54.25	43.76	0.25	0.89	0.78	0	8.12
镁 砂	82.08	6.39	1.24	6.52	1.31	1.30	1.23	46.70

图 1 偏高岭土的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of metakaolin

图 2 镁砂的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of magnesia

1.2 试验方法

1.2.1 正交试验设计

本研究通过 $L_9(3^4)$ 正交实验进行抗压强度测

试. 所设计的正交试验 $L_9(3^4)$ 因素水平见表 2. 其中, A 为磷和铝物质的量之比; B 为硅和磷物质的量之比; C 为 MgO 的质量分数.

表2 正交实验 $L_9(3^4)$ 因素水平表
Table 2 Factor level of $L_9(3^4)$ in orthogonal experiment

因素、水平		
A	B	C
3.0	0.8	4%
2.6	1.0	6%
2.8	1.2	8%

1.2.2 试体的制备与强度测试

按设计配比均匀混合偏高岭土和磷酸二氢铝溶液,依次加入适量镁砂搅拌均匀,注入 30 mm × 30 mm × 30 mm 的模具中,利用水泥胶砂振实台振捣成型,并在温度 (25 ± 2) °C、湿度 (60 ± 5) % 的条件下养护,待 24 h 后硬化脱模,随后依次养护 7、14 和 28 d,分别测试不同龄期的抗压强度. 本实验参照硅酸盐水泥与混凝土的相关标准,采用的抗压测定仪器是 YAW-200B 微机控制电液式水泥压力试验机,压力试验选择速率为 1.5 kN/s,每组 6 个试样,以测试结果的平均值作为抗压强度值.

1.2.3 微观结构分析

抗压试验过后,在压碎的试样中选取强度结果最好的部分,研磨后过 75 μm 筛进行微观结构表征. XRD 分析采用德国布鲁克 AXS 公司的 D8 Advance X 射线衍射仪,扫描角度范围 (2θ) 为 10° ~ 70°,步宽为 0.05°;傅立叶变换红外 (Fourier transform infrared, FTIR) 分析采用 PerkinElmer 公司的 Spotlight 200 傅立叶变换红外光谱仪,测量范围为 4 000 ~ 400 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,采用 KBr 压片透射法,扫描背景和样品 64 次;差热-热重分析 (differential thermal analysis-thermogravimetric analysis, DTA-TG) 采用美国 DSC Q200 综合热分析仪,升温速度是 10 °C/min,气氛条件是空气;扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 分析采用美国 FEI 公司的 Quanta 250 FEG 场发射环境扫描电镜;压汞法 (mercury intrusion porosimetry, MIP) 实验的样品大小为 10 mm × 10 mm × 10 mm,实验前将实验样品干燥,采用美国 Micromeritics 公司生产的 AUTOPORE 9500 型号全自动压汞仪,先低压测试再高压测试,低压和高压的测试范围分别为 3.38 ~ 172.03 Pa 和 172.03 ~ 413 700.00 Pa.

2 结果讨论与分析

2.1 矿聚物抗压强度发展

表3 为正交试验的抗压强度结果. 其中,试样

S-1 至 S-9 为不同因素水平的试块. 由表 3 可知,磷酸盐矿物键合材料 7 d 的抗压强度范围是 6.88 ~ 18.61 MPa; 14 d 的抗压强度范围是 15.79 ~ 26.88 MPa; 28 d 的抗压强度范围是 22.79 ~ 68.23 MPa. 试样 S-3 的抗压强度结果最好,故该配合比为最佳配合比,即磷酸盐溶液中磷铝物质的量比为 3.0,偏高岭土与磷酸盐溶液中硅磷物质的量为 1.2,镁砂质量分数为 8%. 由此可推断,合适的镁砂含量有助于提高磷酸盐矿物键合材料的早期强度和后期强度发展.

表3 正交实验 $L_9(3^4)$ 结果
Table 3 Results of orthogonal experiment $L_9(3^4)$

试样	因素			抗压强度/MPa		
	A	B	C	7 d	14 d	28 d
S-1	3.0	0.8	4%	6.88	26.88	47.72
S-2	3.0	1.0	6%	11.49	26.02	40.19
S-3	3.0	1.2	8%	18.61	25.87	68.23
S-4	2.6	0.8	8%	12.30	19.79	33.34
S-5	2.6	1.0	4%	11.02	24.18	37.69
S-6	2.6	1.2	6%	18.11	24.51	56.42
S-7	2.8	0.8	6%	7.79	15.79	22.79
S-8	2.8	1.0	8%	12.14	17.58	34.38
S-9	2.8	1.2	4%	17.68	16.79	56.57

根据表 3 可见,镁砂质量分数为 8% 的矿物键合材料抗压性能明显优于质量分数为 4% 时,但镁砂含量并非越高越好. 因此,以上述正交实验为基础,固定磷酸盐溶液的磷铝物质的量之比为 3.0,优化试验的配比和结果见表 4. 其中,试样 M-1 至 M-3、N-1 至 N-3 和 K-1 至 K-3 为不同配合比时的试块.

由表 4 可知,不掺入镁砂的试样 (M-1 和 N-1 组) 养护龄期在 3 d 内测不到抗压强度,随着龄期增长,28 d 抗压强度最高为 19.41 MPa; 掺入镁砂后试样早期抗压强度明显增加,且随着龄期增长,抗压强度发展较快. 当偏高岭土与磷酸盐溶液的硅磷物质的量之比为 1.2、磷酸盐溶液的磷铝物质的量之比为 3.0、镁砂质量分数为 18% 时,净浆材料抗压强度最高可达 53.07 MPa. 结果表明,镁砂的加入提高了磷酸盐矿物键合材料的力学性能. 然而,若镁砂质量分数太小,就不能起到提升反应速率、使试块具有早强性能;但若镁砂质量分数太

大,即镁砂过量,则可能导致材料反应速率太快以至于聚合物微观结构不够均匀,影响整体性能.

表 4 优化配合比及结果

Table 4 Raw material mix proportion and experimental results

试样	配合比		抗压强度/MPa			
	B	C	3 d	7 d	14 d	28 d
M-1	0.8	0	—	1.50	12.20	21.88
M-2	0.8	8%	3.85	18.22	31.97	41.98
M-3	0.8	10%	5.51	22.67	38.26	44.10
N-1	1.0	0	—	—	10.18	16.88
N-2	1.0	8%	2.86	16.51	27.39	39.32
N-3	1.0	10%	3.31	17.62	33.68	42.71
K-1	1.2	15%	7.79	15.98	22.40	39.98
K-2	1.2	18%	12.72	21.72	35.59	46.19
K-3	1.2	20%	17.78	27.39	38.68	53.11

2.2 矿聚物微观结构与形成机理分析

2.2.1 XRD 分析

图 3 (a) — (c) 分别为试样 M-1、K-2 和 S-3 的 XRD 衍射图谱. 由图 3 (a) 可知, 试样 M-1 更多是以非晶态特征的胶凝状态存在, 其晶相主要是石英和含铝磷酸盐. K-2 同样具有非晶态特征, 晶相包括二氧化硅、高岭石 ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)、方镁石 (MgO) 和磷镁石 ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 该晶相的衍射峰十分显著. 试样 S-3 的 XRD 图谱显示, S-3 的晶相以无定形态的产物为主, 其中, 少量成分和 K-2 相似, 但衍射峰较弱. 由此可推断, 当磷酸盐溶液和偏高岭土发生反应, 可以形成一种以 Si-O-Al-O-P 形式存在的三维聚合网状结构^[12]. 在试块掺入镁砂之后, MgO 的衍射峰依然存在, 且随着镁砂含量的增多, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰更加显著, 说明磷镁石晶体的含量在增大, 结晶度也在提高. 由此可知, 镁砂与磷酸盐溶液反应产生磷镁石晶体, 而没有和矿物发生聚合反应.

2.2.2 FTIR 分析

图 4 为原材料偏高岭土、镁砂以及试样 M-1、K-2 和 S-3 的红外图谱. 其中, 偏高岭土在 $3\,670\text{ cm}^{-1}$ 处、镁砂在 $3\,752\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收主要是因为八面体表面存在羟基产生伸缩振动; 偏高岭土在 $1\,065\text{ cm}^{-1}$ 处属于 Si-O 伸缩振动; 镁砂在 $1\,507\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收属于样品中的吸附水, 在 $797 \sim 1\,000$

图 3 试样的 XRD 分析

Fig. 3 XRD analysis of samples

cm^{-1} 处则是 Mg-O 的伸缩振动^[11-12]. 由图 4 可知, 试样 M-1、K-2 和 S-3 中 Si-O-Al 的吸收峰消失了, 而 Si-O 的吸收峰却依然存在, 可推断聚合反应是在偏高岭土的铝氧层而不是硅氧层发生, 且偏高岭土的铝氧和磷酸盐的磷氧发生键合反应形成氢键, 得到三维的网状立体结构. 试样 K-2 和 S-3 的 FTIR 图谱波数状态十分相似, 可见镁砂含量对 MgO 的波数振动幅度影响不大.

2.2.3 DTA-TG 分析

图 5 为试样 M-1、K-2 和 S-3 的差热-热重分析曲线. 由图 5 可知, 当温度由常温升至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, M-1 有吸热峰, 且相对明显, 并且伴随 15% 的质量

图4 试样的FTIR图谱

Fig. 4 FTIR spectra of samples

图5 试样的DTA-TG图谱

Fig. 5 DTA-TG map of samples

损失^[10],这是因为水化的凝胶在温度低于238℃时会发生脱水.还有两个放热峰出现在893℃和995℃附近,推测是由非晶态胶体生成新的物质再结晶引起的.K-2的热反应与M-1大体相似,吸热峰出现范围相似,质量损失率为20%左右,而在200~

400℃时,质量损失了8%.在695℃和983℃时,出现两个明显的放热峰.造成差异的原因主要是镁砂的掺入使得反应生成了 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结晶物质.

2.2.4 MIP分析

图6(a)和(b)分别是试样M-1和K-2的孔径曲线和累计孔径曲线.从图6(a)和(b)可知,试样M-1和K-2的最可几孔径分别为0.14284 μm和0.18447 μm.当孔径范围在1~4 μm时,K-2的累积孔径总体积大于M-1,但孔径大于4 μm时则相反.说明K-2中微孔较多,M-1中孔径较大.

(a) 孔体积径曲线

(b) 累计孔体积曲线

图6 试样的孔结构分析

Fig. 6 Pore structure analysis of samples

磷酸盐矿物键合材料的压汞试验结果见表5.从表5可以看出,虽然试样M-1中孔隙直径普遍大于试样K-2,但孔隙数量却多于试样K-2,这是由于磷酸盐混合胶体在加入了镁砂后产生大量热,导致水分蒸发,从而产生大量气泡,留下小孔径孔隙.结合图6可知,加入镁砂后矿聚物材料最可几孔径值趋小,孔隙率也减小,材料致密性增加.

2.2.5 SEM分析

图7(a)和(b)分别显示了试样M-1和K-2的SEM微观形貌.从图7(a)和(b)可见,试样M-1的形貌主要以凝胶状物体居多,而且有小量孔隙附着在表面;试样K-2上可明显看到有针状晶体,推

断是磷镁石 ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 该晶体可明显改善材料早期强度, 使微观结构更加致密.

表 5 磷酸盐矿物键合材料的压汞试验结果
Table 5 Mercury intrusion test results of phosphate mineral bonding materials

试样	平均 孔径/ μm	孔隙率/%	累积孔径体积/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
M-1	0.108 7	31.64	0.198 7
K-2	0.495 0	28.98	0.177 5

(a) 试样M-1 (2 000 ×)

(b) 试样K-2 (2 500 ×)

图 7 试样 SEM 形貌

Fig. 7 SEM analysis of samples

2.2.6 反应机理分析

偏高岭土和磷酸盐组成的酸激发矿聚物材料和碱激发材料具有类似的反应机理: 解聚和缩聚^[14]. 解聚时, 浆体中有许多离子团, 如 PO_4^{3-} 和 Al^{3+} 等. 缩聚时, 这些离子团通过桥氧互联形成分子链, 分子链通过层间羟基形成聚合网络结构^[11], 进入铝氧层以磷原子取代硅原子, 再以供氧方式与溶液溶出的 Al^{3+} 聚合^[12-16]. 因此, 合理的配合比 (即磷铝物质的量比) 至关重要, 合理的磷铝物质的量比值能平衡电荷, 保持整体维持电中性, 且使结构连接成稳定的三维网状立体结构. 另外, 偏高岭土和磷

酸盐溶液是反应的主要参与者, 镁砂并未真正参与聚合反应^[17], 而是通过和多余的磷酸盐溶液反应得到 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 帮助该键合材料成为凝胶-晶相结构. 这种微观结构比以凝胶为主的结构更加合理, 因为它以晶体为骨架, 胶体作为黏结介质, 形成较为致密的硬化体, 提高了早期强度和后期强度.

3 结 论

1) 在偏高岭土中加入磷酸盐溶液作为酸激发剂, 掺入镁砂, 制备磷酸盐矿物键合材料. 对磷酸盐键合材料 28 d 抗压强度的影响程度从大到小依次是: 硅磷物质的量、磷铝物质的量和镁砂的质量分数. 当硅磷物质的量比为 1.2、磷铝物质的量比为 3、镁砂质量分数为 18% 时, 磷酸盐矿物键合材料的抗压强度最高.

2) 镁砂并未真正参与聚合反应, 而是通过和多余的磷酸盐溶液反应得到磷镁石晶体, 提高材料结构致密度, 从而提高材料强度.

3) 酸激发矿物键合材料的反应过程可以分解为解聚、缩聚和凝胶网络化. 聚合反应可能是在偏高岭土的铝氧层而不是硅氧, 且偏高岭土的铝氧和磷酸盐的硅氧发生键合反应形成氢键, 随后便生成三维网状立体结构.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51472163)

作者简介: 刘 建 (1965—), 深圳大学教授. 研究方向: 固体废弃物资源化、水环境治理. E-mail: liujian@szu.edu.cn

引 文: 刘 建, 刘 派, 丁 铸. 磷酸盐基矿聚物材料的制备与机理研究[J]. 深圳大学学报理工版, 2020, 37(6): 597-603.

参考文献 / References:

- [1] DAVIDOVITS J. 30 years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs [C]// Proceedings of the Keynote Conference on Geopolymer Conference, [S. l. : s. n.] 2002.
- [2] DAVIDOVITS J. 地聚合物化学及应用[M]. 王克俭, 译. 北京: 国防工业出版社, 2011.
DAVIDOVITS J. Geopolymer chemistry & applications [M]. WANG Kejian, translates. Beijing: National Defence Industry Press, 2011. (in Chinese)
- [3] 苏达根, 朱锦辉, 周新涛. 矿物键合材料研究进展[J]. 广州化工, 2005, 33(5): 8-9.
SU Dagen, ZHU Jinhui, ZHOU Xintao. Progress in

- mineral polymer [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2005, 33(5): 8-9. (in Chinese)
- [4] 成潇潇, 马琨, 夏举佩, 等. 碱激发磷渣地聚物复合胶凝材料的制备及其力学性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(3): 949-952, 973.
- CHENG Xiaoxiao, MA Kun, XIA Jupei, et al. Preparation and performance research of phosphorus slag composite cementitious material by alkali-activated [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(3): 949-952, 973. (in Chinese)
- [5] 李娜, 徐中慧, 陈筱悦, 等. 偏高岭土基聚合物高温陶瓷化特性研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(4): 957-961.
- LI Na, XU Zhonghui, CHEN Xiaoyue, et al. Characteristics of metakaolinite-based geopolymers after exposure to high temperatures [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(4): 957-961. (in Chinese)
- [6] 叶华洋, 张伟锋, 刘懿韬. 地聚合物水泥土研究现状及应用发展前景[J]. 工程建设, 2018, 50(7): 1-5.
- YE Huayang, ZHANG Weifeng, LIU Yitao. Present research status quo and application development prospects of geopolymer cement soil [J]. Engineering Construction, 2018, 50(7): 1-5. (in Chinese)
- [7] 纪茂杰, 纪人豪, 黄然. 碱基发硅钙基与硅铝基材料反应机理对混凝土性质与耐久性的研究[J]. 混凝土, 2019(8): 1-7.
- JI Maojie, JI Renhao, HUANG Ran. Hydration mechanism of alkali-activated silicate-calcium-based and aluminosilicate-based binder on properties and durability of concrete [J]. Concrete, 2019(8): 1-7. (in Chinese)
- [8] 丁铸, 洪鑫, 朱继翔, 等. 碱激发赤泥-矿渣地聚物水泥的研究[J]. 电子显微学报, 2018, 37(2): 145-153.
- DING Zhu, HONG Xin, ZHU Jixiang, et al. Alkali-activated red mud-slag cementitious materials [J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2018, 37(2): 145-153. (in Chinese)
- [9] 刘泽, 周瑜, 孔凡龙, 等. 碱激发矿渣地质聚合物微观结构与性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(6): 1830-1834.
- LIU Ze, ZHOU Yu, KONG Fanlong, et al. Microstructure and properties of alkali-activated blast furnace slag based geopolymer [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(2): 145-153. (in Chinese)
- [10] 饶峰, 吴洁, 印万忠, 等. 利用碱激发地质聚合反应固化尾矿研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4): 53-59.
- RAO Feng, WU Jie, YIN Wanzhong, et al. Research progress on solidification of tailings by alkali-activated geopolymerization [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(4): 53-59. (in Chinese)
- [11] 曹德光, 苏达根, 路波, 等. 偏高岭石-磷酸盐矿物键合材料的制备与结构特征[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(11): 1385-1389.
- CAO Deguang, SU Dagen, LU Bo, et al. Synthesis and structure characterization of geopolymeric material based on metakaolinite and phosphoric acid [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(11): 1385-1389. (in Chinese)
- [12] 周新涛, 苏达根, 钟明峰. 铝硅磷质胶凝材料的微观结构与性能[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(1): 105-108.
- ZHOU Xintao, SU Dagen, ZHONG Mingfeng. Microstructure and performance of cementing material based on aluminosilicate and phosphate [J]. Journal Chinese Ceramic Society, 2007, 35(1): 105-108. (in Chinese)
- [13] POON C-S, KOU S, LAM L. Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete [J]. Construction and Building Materials, 2006, 20(10): 858-865.
- [14] VAN J J, VAN D J, SCHWARTZMAN A. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: material and leaching characteristics [J]. Minerals Engineering, 1999, 12(1): 75-91.
- [15] HELENE C, JENNY J, AMENI G. Relation between working properties and structural properties from ^{27}Al , ^{29}Si and ^{31}P NMR and XRD of acid-based geopolymers from 25 to 1 000 °C [J]. Materials Chemistry and Physics, 2019, 228: 293-302.
- [16] LIU Leping, CUI Xuemin, HE Yan, et al. The phase evolution of phosphoric acid-based geopolymers at elevated temperatures [J]. Materials Letters, 2012, 66(1): 10-12.
- [17] 何真, 胡骏, 王逢睿, 等. 偏高岭土基地质聚合物反应机制与微结构研究[J]. 武汉大学学报工学版, 2017, 50(5): 663-667.
- HE Zhen, HU Jun, WANG Fengrui, et al. Reaction mechanism and microstructure research of metakaolin-based geopolymer [J]. Journal of Wuhan University Engineering, 2017, 50(5): 663-667. (in Chinese)

【中文责编: 坪梓; 英文责编: 之隼】