

地聚物涂层研究进展：从制备工艺、疏水改性到分子动力学模拟

袁晓惠, 章文姣*

辽宁工业大学土木建筑工程学院, 辽宁 锦州

收稿日期: 2026年6月27日; 录用日期: 2026年7月20日; 发布日期: 2026年7月24日

摘要

地聚物作为一种以工业固废为原料的新型无机胶凝材料, 在混凝土结构防护涂层领域展现出广阔的应用前景。然而, 传统地聚物涂层固有的亲水性和脆性严重制约了其长期耐久性。本文系统综述了地聚物涂层的制备工艺、性能调控、微观机理及分子动力学模拟研究进展。首先, 阐述了地聚物的化学结构特征与地质聚合反应机理, 分析了原材料体系(前驱体、碱激发剂、功能性添加剂)和制备工艺参数(养护制度、凝结时间调控)对涂层性能的影响规律。其次, 重点讨论了地聚物涂层的粘结强度、耐久性(耐酸、耐氯离子、耐高温)及疏水改性性能, 并分析了工作性能的影响因素。结果表明, PVA纤维增强可使界面黏聚力提高68%~84%, 45℃热养护可有效抑制早期开裂; PDMS和MTOS等疏水改性剂可使涂层接触角从40°增至130°以上, 但会导致粘结强度下降约59%。再次, 从微观形貌、化学结构、孔隙特征和界面结合机制等方面揭示了涂层性能的微观机理, 结合分子动力学模拟从原子尺度阐释了疏水改性剂降低表面能的机制、纳米SiO₂增强地聚物的界面反应机理以及钙含量对聚合度与力学性能的双重影响。最后, 总结了地聚物涂层在混凝土修复、海洋工程防护和建筑防火等领域的应用现状, 并针对疏水-力学性能平衡、长期耐久性数据匮乏、标准化测试方法缺失等问题提出了展望。

关键词

地聚物涂层, 疏水改性, 粘结强度, 耐久性, 分子动力学模拟

Research Progress in Geopolymer Coatings: From Preparation Processes, Hydrophobic Modification to Molecular Dynamics Simulations

Xiaohui Yuan, Wenjiao Zhang*

*通讯作者。

文章引用: 袁晓惠, 章文姣. 地聚物涂层研究进展: 从制备工艺、疏水改性到分子动力学模拟[J]. 材料化学前沿, 2026, 14(3): 297-310. DOI: 10.12677/amc.2026.143030

Abstract

Geopolymers, as a novel type of inorganic cementitious material derived from industrial solid wastes, have demonstrated promising application prospects in the field of protective coatings for concrete structures. However, the inherent hydrophilicity and brittleness of conventional geopolymer coatings significantly limit their long-term durability. This paper systematically reviews the recent advances in the preparation processes, performance regulation, microstructural mechanisms, and molecular dynamics simulations of geopolymer coatings. First, the chemical structural characteristics and geopolymerization reaction mechanisms of geopolymers are elucidated, and the effects of raw material systems (precursors, alkali activators, functional additives) and preparation parameters (curing regimes, setting time control) on coating performance are analyzed. Second, the bond strength, durability (acid resistance, chloride resistance, high-temperature resistance), hydrophobic modification performance, and workability of geopolymer coatings are critically discussed. Results indicate that PVA fiber reinforcement can increase interfacial cohesion by 68%~84%, and heat curing at 45°C effectively inhibits early-age cracking. Hydrophobic modifiers such as PDMS and MTOS can increase the water contact angle from approximately 40° to over 130°, but simultaneously reduce bond strength by about 59%. Third, the microscopic mechanisms underlying coating performance are revealed from the perspectives of microstructure, chemical structure, pore characteristics, and interfacial bonding mechanisms. Combined with molecular dynamics simulations, the mechanisms of surface energy reduction by hydrophobic modifiers, the interfacial reaction of nano-silica reinforcement, and the dual effects of calcium content on polymerization degree and mechanical properties are elucidated at the atomic scale. Finally, the application status of geopolymer coatings in concrete repair, marine engineering protection, and fire protection for buildings is summarized. Challenges such as the hydrophobicity-mechanical property trade-off, the lack of long-term durability data, and the absence of standardized testing methods are discussed, along with future research directions.

Keywords

Geopolymer Coating, Hydrophobic Modification, Bonding Strength, Durability, Molecular Dynamics Simulations

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

混凝土是现代社会应用最广泛的建筑材料,但其固有的多孔性和亲水性使其在潮湿或海洋环境中易受腐蚀性离子侵蚀,导致结构劣化和耐久性下降。表面涂层技术因其施工简便、成本低廉且效果显著,成为提升混凝土耐久性的重要手段。Pan 等系统综述了混凝土表面处理技术,将其分为表面涂层、孔隙堵塞和疏水浸渍三类,并指出传统有机涂层虽具备良好的防水性能,但存在耐候性差、易老化、与混凝土界面相容性不足等问题,限制了其长期应用效果[1]。

地聚物(Geopolymer)是由 Davidovits 于 1978 年提出的一类以硅铝酸盐前驱体在碱性条件下通过地质聚合反应生成的无机聚合物材料[2]。地聚物以工业固体废弃物(如粉煤灰、矿渣、偏高岭土等)为主要原料,其制备过程不仅实现了固废资源化利用,还显著降低了材料成本。Duxson 等指出,地聚物技术是实现绿色混凝土的重要途径,利用工业固体废弃物为原料,可减少 44%~64%的温室气体排放[3]。此外,地聚物涂层具备优异的耐化学腐蚀性能,尤其在酸性、碱性及盐类介质中表现出卓越的稳定性,使其在海洋工程、化工设施等严苛环境中具有广阔的应用前景。

然而,地聚物涂层在实际应用中仍面临一个关键问题:其固有的亲水性。地聚物基体中存在大量未缩合的羟基与丰富的毛细孔结构,使其在接触水后容易吸水膨胀,导致内部应力集中,进而产生微裂纹。这些裂纹不仅破坏了涂层的完整性,还为侵蚀介质的渗透提供了通道,最终削弱了涂层的保护效果。为此,近年来研究者们通过疏水改性、纤维增强、有机-无机杂化等策略,致力于提升地聚物涂层的综合防护性能。

本文旨在系统综述地聚物涂层的研究进展,从制备工艺、性能研究、微观机理到应用领域进行全面梳理,并结合分子动力学模拟从原子尺度揭示其作用机制,针对现存问题提出展望,为高性能地聚物涂层的研发与应用提供参考。

2. 地聚物涂层制备工艺

2.1. 地聚物的化学结构与反应机理

地聚物的概念最早由 Davidovits 于 1978 年提出,是一类由硅铝酸盐前驱体在碱性条件下通过地质聚合反应生成的无机聚合物材料[2]。从化学结构上看,地聚物的基本骨架由 SiO_4 四面体和 AlO_4 四面体通过共享氧原子交替连接而成,形成三维网络结构。根据硅铝比的不同,地聚物可分为三种基本类型:聚硅铝酸盐(Poly(sialate), $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$)、聚硅铝酸盐-硅氧基(Poly(sialate-siloxo), $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$)和聚硅铝酸盐-二硅氧基(Poly(sialate-disiloxo), $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$),其经验通式可表示为 $\text{M}_n[-(\text{SiO}_2)_2-\text{AlO}_2]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$,其中 M 为碱金属阳离子(如 Na^+ 、 K^+),z 为 1、2 或 3, n 为缩聚度。通过 ^{27}Al 和 ^{29}Si MAS-NMR 分析,Davidovits 证实了地聚物中 Al 全部以四配位形式存在,且遵循 Loewenstein 铝回避原则,不存在 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 结构。Davidovits 在其专著中系统阐述了地聚物的化学原理、合成方法及应用领域,指出地聚物具有类似有机热固性树脂的低温固化特性和无机陶瓷材料的高温稳定性[4]。

地质聚合反应过程可分为三个环节[3]: 1) 溶解环节:在碱激发剂作用下, $\text{Al}-\text{O}$ 和 $\text{Si}-\text{O}$ 键断裂,生成自由的铝酸根和硅酸根; 2) 扩散缩聚环节:铝酸根和硅酸根通过扩散、重组和缩聚形成聚合物单体; 3) 聚合固化环节:各个单体继续脱水,通过缩聚形成三维网络结构,强度显著增加。Provis 和 Bernal 系统综述了地聚物及相关碱激发材料的研究进展,指出地聚物的最终反应产物为 N-A-S-H 凝胶,其结构与沸石类似但呈非晶态,且 Al 全部以四配位形式存在[5]。

Longhi 等开发了一种选择性溶解方法,可定量分析地聚物中可溶性物质、地聚物凝胶和未反应前驱体的含量,并评估碱金属离子浸出导致的泛碱潜力[6]。该方法基于中性 pH 水溶解提取可溶性碱金属离子,再利用强酸溶解地聚物凝胶,剩余不溶物即为未反应前驱体。结合 ^{27}Al 和 ^{29}Si MAS-NMR 分析,研究发现地聚物凝胶中 Al 以四配位形式存在于高聚合度的 $\text{Q}^4(\text{mAl})$ 环境中,且随着碱激发剂中可溶性硅含量的增加,凝胶中 Si/Al 比升高, $\text{Q}^4(4\text{Al})$ 向 $\text{Q}^4(3\text{Al})$ 和 $\text{Q}^4(2\text{Al})$ 转变,凝胶结构更稳定。该研究为地聚物反应程度定量表征和耐久性预测提供了重要方法。

2.2. 原材料体系

地聚物涂层的原材料主要包括硅铝酸盐前驱体、碱激发剂和功能性添加剂三大类。

硅铝酸盐前驱体: 偏高岭土是最常用的前驱体之一, 因其高纯度和稳定性而受到青睐。He 等对比研究了偏高岭土地聚物和赤泥-粉煤灰地聚物的性能差异, 发现偏高岭土地聚物具有更高的抗压强度(31 MPa vs 13 MPa)和更短的固化时间(9 天 vs 21 天), 这归因于偏高岭土更高的反应活性和更少的惰性结晶相[7]。高钙粉煤灰也是重要的前驱体材料。Phoo-ngernkham 等以高钙粉煤灰为前驱体, 掺入 0%~15% 的普通硅酸盐水泥(PC)作为添加剂, 系统研究了地聚物修补砂浆的性能[8]。当 PC 掺量为 10%、NaOH 浓度为 14 M 时, 地聚物修补砂浆的粘结强度达到 24.2 MPa, 优于 5 种市售商业修补材料的平均值(17.9 MPa)。李学锋等以废玻璃粉和偏高岭土为前驱体, 通过正交试验系统研究了废玻璃粉掺量(20%~50%)、液固比(0.30~0.45)、碱含量(8%~14%)和水玻璃模数(1.0~1.6)对地聚物防腐涂层性能的影响[9]。研究表明, 采用废玻璃粉掺量 20%、液固比 0.4、碱含量 12%、水玻璃模数 1.4 的配比时, 涂层 7 d 抗压强度达 68.4 MPa, 流动度 168 mm, 干燥收缩仅 609 $\mu\epsilon$, 综合性能最优。

Atoyebe 等以废玻璃粉为前驱体, 通过碱激发制备了地聚物砂砖, 以部分替代普通硅酸盐水泥(替代率 0%~20%) [10]。结果表明, 当水泥替代率为 15%并添加 15%的聚羧酸减水剂时, 28 d 抗压强度达 3.4 N/mm², 优于对照组(2.2 N/mm²)。超塑化剂的加入通过分散胶凝材料和减少用水量, 促进了更致密的颗粒堆积和更连续的地聚物凝胶相形成。该研究证实, 废玻璃粉经碱激发后可形成有效的地聚物粘结剂, 为废玻璃资源化利用提供了新途径。

Xuc 等采用辛基三乙氧基硅烷对粉煤灰基地聚物进行表面改性处理, 有效抑制了泛碱现象。硅烷通过水解生成的硅醇与地聚物表面的羟基反应, 形成疏水层, 阻止了内部碱金属离子随水分迁移至表面[11]。该研究为地聚物泛碱问题的解决提供了有效途径。

碱激发剂: 碱激发剂的类型和浓度对地聚物涂层的性能具有显著影响。Ranjbar 等的综述指出, 随着碱激发剂浓度的增加, 地聚物的凝结时间缩短, 这归因于高 pH 环境下硅铝酸盐溶解速率的提高[12]。常用的碱激发剂包括 NaOH、KOH、水玻璃及其复配体系。

功能性添加剂: 为改善地聚物涂层的性能, 研究者们引入了多种功能性添加剂。Zanotti 等研究了 PVA 纤维(0%, 0.5%, 1%)对偏高岭土地聚物修补砂浆粘结性能的影响, 发现 PVA 纤维可显著提高界面黏聚力[13]。在疏水改性方面, Sidhu 和 Kumar 研究了 PDMS 掺量(1%~10%)对粉煤灰-矿渣地聚物混凝土疏水性能的影响, 发现 4% PDMS 可使接触角达到 132.18° [14]。Kong 等采用单宁酸(TA)和纳米 SiO₂ 构建微/纳米粗糙结构, 结合正辛基三乙氧基硅烷(OTES)低表面能修饰, 制备了接触角达 156.8°的超疏水混凝土涂层[15]。章文姣等以三甲氧基(甲基)硅烷(MTOS)为疏水改性剂, 制备了疏水地聚物涂层, 10% MTOS 掺量时接触角达 130.4° [16]。

2.3. 制备工艺参数

养护制度: 养护温度对地聚物涂层的性能具有显著影响。Zanotti 等对比了 20℃室温养护与 45℃热养护的效果, 发现热养护可有效抑制早期开裂, 使界面黏聚力从 0.49 MPa 提升至 1.95 MPa [13]。Ranjbar 等的综述指出, 提高养护温度可显著缩短凝结时间, 但过高的温度可能导致凝胶结构收缩开裂[12]。

凝结时间与工作性能: 地聚物涂层的凝结时间是决定施工可行性的关键参数。Zhi 等系统研究了 VAE (乙烯-醋酸乙烯共聚物)、APAM (阴离子聚丙烯酰胺)和 CPAM (阳离子聚丙烯酰胺)三种外加剂对偏高岭土地聚物砂浆干燥收缩性能的影响[17]。结果表明, 干缩应变主要发生在前 3 天, 占总干缩的 70%以上。4% VAE 掺量使 30 d 干缩应变从对照组 3372 $\mu\epsilon$ 降至 1938 $\mu\epsilon$ (降幅 42.5%), 2.5% APAM 和 1.5% CPAM 也分别在最佳掺量下显著降低了干缩应变。FTIR 和 SEM 分析表明, VAE 在地聚物中形成的聚合物膜能够填充孔隙、增强基体韧性, 从而抑制干缩变形。该研究建立的指数多项式干缩预测模型($R^2 > 0.96$)为地聚物涂层的干缩控制提供了理论工具。

鲁浚滨等系统综述了水泥及地聚物疏水复合材料的研究现状, 指出整体改性中疏水外加剂的加入会显著影响地聚物的聚合反应进程[18]。有机硅化合物(如 PDMS、PMHS)与 N-A-S-H 凝胶通过 Si-O-Si 或 Si-O-Al 键合, 使凝胶被疏水基团包围, 赋予复合材料整体疏水性, 但同时也延缓了地质聚合反应速率。

3. 地聚物涂层性能研究

3.1. 粘结强度

地聚物涂层与混凝土基体的粘结强度是评价其修复效果的关键指标。Zanotti 等采用非标准斜剪试验, 系统研究了养护制度和 PVA 纤维掺量对偏高岭土地聚物修补砂浆与混凝土基体粘结性能的影响[13]。结果表明, 室温养护下普通地聚物修补砂浆因早期收缩开裂严重, 界面黏聚力仅 0.49 MPa; 而经 45℃ 热养护 24 小时后, 早期开裂被有效抑制, 黏聚力提升至 1.95 MPa。PVA 纤维的掺入进一步显著改善了界面黏聚力: 在热养护条件下, 0.5% 和 1% PVA 纤维掺量分别使黏聚力提高至 3.27 MPa 和 3.59 MPa, 较未掺纤维组分别提高了 68% 和 84%; 在室温养护条件下, 黏聚力从 0.49 MPa 分别提升至 1.49 MPa 和 1.73 MPa, 提升幅度高达 204% 和 253%。统计分析表明, 0.5% PVA 纤维掺量带来的黏聚力提升已具有显著性, 继续增加至 1% 则提升效果不显著。SEM 观察证实了 PVA 纤维在界面处形成了桥接作用。

Phoo-ngernkham 等的研究表明, 当 PC 掺量为 10%、NaOH 浓度为 14 M 时, 地聚物修补砂浆的粘结强度达到 24.2 MPa [8]。扫描电镜分析显示, 地聚物与混凝土基体界面过渡区形成了致密、均匀的凝胶结构, N-A-S-H 凝胶与 C-S-H 凝胶共存, 显著增强了界面结合力。李学锋等制备的废玻璃粉-偏高岭土地聚物涂层与碳钢基底的拉拔粘结强度达 4.88 MPa, 硬度达 6H [9]。

Duan 等开发了一种基于偏高岭土地聚物的快硬早强防水修复材料, 其初凝时间仅 15 分钟, 1 天抗压强度达 20 MPa 以上, 同时具有优异的防水性能[19]。该材料适用于潮湿环境下的混凝土结构快速修复, 如水利工程、隧道衬砌等。

3.2. 耐久性

3.2.1. 耐化学腐蚀

地聚物涂层在酸性环境中的耐久性是评价其工程适用性的重要指标。Aiken 等系统研究了矿渣掺量 (0%, 20%, 40%, 70%) 和碱激发剂用量对粉煤灰地聚物耐硫酸腐蚀性能的影响[20]。结果表明, 增加矿渣含量虽降低了孔隙率(从 19% 降至 5%), 但使反应产物更易受硫酸侵蚀, 原因是高钙含量促进了石膏的生成, 导致膨胀开裂。相比之下, 100% 粉煤灰地聚物因钙含量低, 仅生成少量石膏, 表现出更优的耐酸性。与普通硅酸盐水泥相比, 地聚物材料在硫酸侵蚀后展现出更低的视觉损伤和质量损失, 这归因于地聚物不含 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 且具有更低的 Ca/Si 比。

Wang 等将 MgO 掺入偏高岭土地聚物中, 系统研究了 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 (0, 0.1, 0.2, 0.5) 对地聚物耐硫酸腐蚀性能的影响[21]。结果表明, 适量 MgO ($\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.2$) 可显著降低腐蚀深度并提高强度保持率; 过量 MgO (0.5) 则因 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等膨胀相在纳米孔内沉淀导致强度劣化。离子浸出分析显示, MgO 提供了 pH 缓冲能力, 在酸侵蚀初期维持体系碱度, 抑制脱铝作用。更重要的是, 颗粒样品浸出实验表明, 即使 MgO 完全消耗后, 脱铝程度仍被抑制, 证实了 Mg^{2+} 本身作为二次电荷平衡阳离子嵌入 Al-O-Si 骨架, 补偿 Na^+ 损失并增强凝胶网络。XPS 分析直接证实了 Mg^{2+} 掺入 Al-O-Si 网络, 其结合能位移 (1303.7 → 1304.8 eV) 与 N-(M)-A-S-H 凝胶一致。该研究揭示了 MgO 的“化学缓冲 + 多价阳离子稳定”双重作用机制。

胡捷等以粉煤灰和矿渣为前驱体(质量比 7:3), 通过调控碱激发剂模数 ($M_s = 1.5$, $\text{Na}_2\text{O} = 6 \text{ wt}\%$) 制备了地聚物防腐涂层(AAFS1), 系统研究了其对钢筋的腐蚀防护作用[22]。电化学测试表明, AAFS1 涂层可

将钢筋在模拟混凝土孔溶液中的腐蚀诱发时间从 12 h 延长至 130 h 以上, 临界氯离子浓度从 0.33 提升至 4.98 (提升 15 倍), 28 天阻锈效率达 87%, 显著优于环氧树脂涂层(60%)。该涂层的优异防腐性能归因于双重防护机制: 物理屏障(致密硅铝酸盐网络阻隔 Cl^- 、 O_2 和 H_2O 渗透)和化学钝化(高碱性环境维持钢筋表面钝化膜稳定性)。

李学锋等制备的废玻璃粉-偏高岭土地聚物涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 28 天后, 电荷转移电阻达 $7460 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 腐蚀防护效率高达 95.2% [9]。 ^{29}Si NMR 分析表明, 优化配比涂层中高交联度硅铝酸盐凝胶($\text{Q}^4(4\text{Al}) + \text{Q}^4(3\text{Al})$)占比达 69.37%, 形成了稳定的三维网状结构; MIP 分析显示孔径集中于 10 nm 附近的凝胶孔, 致密的孔结构有效限制了有害离子的侵入。

刘春龙等综述了纳米材料在混凝土抗碳化涂层中的应用研究进展[23]。纳米 SiO_2 、纳米 TiO_2 和石墨烯等纳米材料通过填充孔隙、增强密实性、改善涂层性能等途径, 可显著提高混凝土的抗碳化性能与耐久性。其中, 纳米 SiO_2 的火山灰反应可生成 C-S-H 凝胶, 掺入 1%~5% 时可有效延缓碳化速率; 纳米 TiO_2 除填充作用外, 还具有光催化自清洁性能; 石墨烯纳米片掺入 0.5% 时, 混凝土孔隙尺寸减小, 水渗透深度、氯离子扩散和迁移系数分别减小 80%、80% 和 37%。该综述指出, 合理设计涂层厚度(200~300 μm)和改进涂层成分是提高纳米涂层长期耐老化性能的关键策略。

3.2.2. 耐高温性能

地聚物材料因其无机本质而具有优异的耐高温性能。Kanagaraj 等研究了陶瓷棉石膏和铝矾土水泥石膏两种保护涂层对高强自密实地聚物混凝土梁在标准火灾温度(ISO 834)下抗弯性能的影响[24]。结果表明, 两种保护涂层均可使梁的耐热性提高 2~4 倍。陶瓷棉石膏涂层在 821 $^{\circ}\text{C}$ 时可使粉煤灰基地聚物梁的残余承载力达到 97.8%, 粉煤灰-矿渣和粉煤灰-偏高岭土梁分别为 96.6% 和 96.26%。即使暴露于 1029 $^{\circ}\text{C}$ 后, 陶瓷棉石膏涂层保护的梁仍能保留 69.6%~75.8% 的承载力。

Shaikh 等研究了粉煤灰地聚物作为木材防火涂层的可行性[25]。结果表明, 2 mm 厚的地聚物涂层即可使松木在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 直接火焰暴露 10 分钟后仅产生 11~14 mm 炭化深度。与普通硅酸盐水泥涂层(50 mm 厚产生 12 mm 炭化深度)相比, 地聚物涂层以更薄的厚度实现了相当的防火效果。Na 基和 K 基地聚物涂层与木材的粘结强度分别为 0.90 MPa 和 0.85 MPa。K 基地聚物涂层因更低的收缩率和热导率, 在火灾后表现出更少的裂纹。碳纤维增强的 K 基地聚物涂层(1.5% CF)可使炭化深度降低 67%~79%。

3.3. 疏水改性性能

针对地聚物涂层亲水性强的问题, 研究者们开发了多种疏水改性策略。

Sidhu 和 Kumar 研究了整体疏水改性对粉煤灰-矿渣地聚物混凝土性能的影响[14]。通过掺入不同含量(1%~10%)的聚二甲基硅氧烷(PDMS), 研究发现: 当 PDMS 含量为 4% 时, 接触角达到最大值 132.18 $^{\circ}$, 实现了从亲水(59.02 $^{\circ}$)到疏水的转变。PDMS 的掺入提高了工作度(坍落度从 70 mm 增至 95 mm), 但降低了力学性能(10% PDMS 使 28 d 抗压强度降低 39.97%)。SEM 分析表明, PDMS 掺入导致孔隙率增加和孔尺寸增大, 这是强度降低的主要原因。

Kong 等采用一步喷涂法制备了 $\text{TA}/\text{SiO}_2@ \text{OTES}$ 超疏水混凝土涂层[15]。当 TA/SiO_2 质量浓度为 4 mg/mL 时, 涂层接触角达 156.8 $^{\circ}$, 滑动角为 5.8 $^{\circ}$ 。该涂层使混凝土的吸水量降低 80.5%, 氯离子侵蚀深度仅为普通混凝土的 1/4。经过 50 次砂纸摩擦和 50 min 水滴冲击后, 涂层仍保持超疏水性。优异的机械耐久性归因于 TA 与混凝土表面 Ca^{2+} 形成的金属配位键以及 SiO_2 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应形成的 C-S-H 键, 这些化学键增强了涂层与基底的黏结力。

章文姣等结合试验与分子动力学模拟, 研究了 MTOS 改性地聚物涂层的疏水机理[16]。结果表明, 随着 MTOS 掺量从 0 增至 10%, 涂层接触角从 40.3 $^{\circ}$ 增至 130.4 $^{\circ}$, 但粘结强度从 0.56 MPa 降至 0.23 MPa

(下降 59%)。MTOS 的掺入显著延长了凝结时间(20℃时 10% MTOS 组初凝时间延长至 10 h 10 min)。分子动力学模拟显示, MTOS 通过降低表面能增强疏水性, 10% MTOS 组表面能较对照组降低 55.6%。模拟计算的接触角(125.4°)与实验结果(130.4°)吻合良好。

Duan 等通过将偏高岭土聚物浸渍于棕榈酸的冰醋酸溶液中, 成功实现了地聚物表面的疏水改性。棕榈酸通过与地聚物表面的羟基发生酯化反应接枝到凝胶表面, 使水接触角从亲水状态增至 132°, 达到过疏水状态[26]。该方法简单高效, 为地聚物表面疏水改性提供了新途径。

Liu 等通过在碱激发地聚物表面原位生长硅酮纳米丝, 成功制备了超疏水涂层。PMHS 在地聚物高碱性表面水解生成 Si-OH, 随后与活性羟基聚合形成直径约 50~100 nm 的硅酮纳米丝, 构建了微纳复合粗糙结构, 水接触角高达 161° [27]。该方法无需额外添加纳米颗粒, 为地聚物表面超疏水改性提供了新思路。

Ruan 等系统研究了 PDMS 对偏高岭土聚物基体润湿性和力学性能的影响。PDMS 分子通过与 N-A-S-H 凝胶形成 Si-O-Si 化学键接枝到凝胶表面, 疏水甲基(-CH₃)使凝胶被疏水基团包围, 水接触角从 34.7°增至 127.5° [28]。PDMS 的引入在基体内部引入了少量球形气泡, 对抗压强度影响较小(降幅 <6%)。进一步将疏水颗粒与 PDMS 协同引入偏高岭土聚物, 制备了防水性能优异的地聚物复合材料。PDMS 与疏水颗粒的协同作用使材料表面形成了微纳米级粗糙结构, 水接触角高达 136°, 吸水率降低 26%~27.6% [29]。

Li 等开发了 PDMS-co-PMHS 共聚物超疏水涂层, 通过喷涂法在多孔基材表面构建了微纳复合粗糙结构, 水接触角达 158°, 滚动角小于 5° [30]。该涂层具有优异的自清洁和油水分离性能, 可重复使用 10 次以上, 为地聚物基超疏水涂层的设计提供了参考。

鲁津津等综述指出, 地聚物的疏水改性可分为表面改性和整体改性两类[18]。表面改性通过喷涂、浸渍、模板等方法在材料表面构建微纳粗糙结构并覆盖低表面能物质, 可实现水接触角 > 150°的超疏水性, 但涂层一旦破损疏水性即丧失。整体改性则将疏水外加剂(PDMS、PMHS、硅烷等)直接掺入地聚物浆体中, 通过与 N-A-S-H 凝胶的化学键合实现整体疏水, 但通常会导致抗压强度降低 20%~60%。

Yan 等系统研究了 PDMS 和 SMS 两种疏水改性剂对偏高岭土聚物混凝土在干湿循环中防水性能、力学性能和微观结构演化的影响[31]。结果表明, 2%~6% PDMS 或 5%~15% SMS 可使混凝土吸水率和氯离子传输速率降低高达 94.3%。在 32 次干湿循环后, PDMS 改性样品始终保持稳定的低吸水率, 其疏水性、强度和微观结构基本不变; 而 SMS 改性样品(低掺量)的吸水率随循环次数增加而上升, SGC10 的 28 d 抗压强度下降 18.6%, 总孔隙率增加 37.6%。机理分析表明: PDMS 通过相交联与地聚物凝胶骨架紧密结合, 形成稳定的疏水网络; 而 SMS 部分分子通过弱结合吸附于凝胶上, 在干湿循环中易与水分子形成氢键而脱离, 导致基体结构损伤。

3.4. 力学性能

姚兴龙等结合力学性能试验、微观结构检测和分子动力学模拟, 采用多尺度方法研究了矿渣掺量(0%~100%)对偏高岭土-矿渣地聚物混凝土基本力学性能的影响机制[32]。结果表明, 地聚物混凝土的力学性能随矿渣掺量增加呈先升高后降低的趋势。当矿渣掺量为 30%时, 抗压强度、抗折强度及动弹性模量均达到峰值, 分别为 55.8 MPa、4.6 MPa 和 72.63 GPa, 此时前驱体反应更为充分, 微观结构致密性提高。SEM-EDS 分析表明, 矿渣掺量 30%时生成了大量 N-A-S-H 和 C-A-S-H 凝胶, 两者相互交织填充孔隙。

Ilayarri 等研究了超细矿渣(UFS)对自密实地聚物混凝土(SCGC)力学性能的增强效果[33]。结果表明, 当 UFS 替代粉煤灰 50%时, 28 d 抗压强度从 38 MPa 提升至 65 MPa, 增幅达 71%; 抗折强度从 1.5 MPa

提升至 3.9 MPa。SEM 分析显示, UFS 的掺入使微观结构更致密, 形成了更多 C-S-H 和 C-A-S-H 凝胶。RCPT 测试表明, UFS50 组的氯离子渗透性(1908 库仑)显著低于对照组(2610 库仑), 达到“低”等级。

3.5. 讨论

3.5.1. 不同改性策略对涂层关键性能的影响对比

为系统比较不同改性策略的优劣, 本文汇总了代表性研究中地聚物涂层在接触角、粘结强度、抗压强度及抗氯离子渗透性能等方面的关键数据, 如表 1 所示。

Table 1. Comparison of key performance of geopolymer coatings under different modification strategies
表 1. 不同改性策略下地聚物涂层的关键性能对比

改性策略	代表文献	接触角 (°)	粘结强度 (MPa)	抗压强度(MPa)	氯离子渗透系数 ($\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	主要副作用
未改性对照	[9] [16]	~40	0.56	68.4	-	亲水、易开裂
PVA 纤维增强	[13]	-	3.59 (+84%)	-	-	工作度下降
PDMS 整体改性(4%)	[14]	132	-	下降~40%	-	孔隙率增加, 强度损失
MTOS 整体改性(10%)	[16]	130	0.23 (-59%)	-	-	凝结时间大幅延长
TA/SiO ₂ @OTES 表面喷涂	[15]	156.8	-	-	降至普通混凝土的 1/4	机械耐磨性有限

注: “-”表示文献中未报道该数据; 括号内百分比为相对于未改性对照的变化幅度。

由表 1 可见, 当前地聚物涂层改性面临的核心矛盾是“疏水性提升”与“力学/粘结性能损失”之间的权衡。疏水改性剂的共性副作用源于以下两种途径: 1) 疏水有机基团(-CH₃)在凝胶表面接枝, 阻碍了硅铝酸盐颗粒间的缩聚反应, 延缓了三维网络的形成[16] [28]; 2) 过量改性剂在基体中引入微米级气泡或孔隙, 降低密实度[14]。值得注意的是, PDMS 改性虽然接触角增幅显著(40° → 132°), 但抗压强度损失高达 40%, 而 MTOS 改性在接触角相当(130°)时, 粘结强度降幅更大(-59%), 这可能与 MTOS 更强的缓凝效应有关(初凝延长至 10 h) [16]。

PVA 纤维通过物理桥接作用提升界面黏聚力, 且与疏水改性可能具有协同效应, 但现有研究尚未系统探索纤维与疏水剂的复合改性方案。表面喷涂策略(如 TA/SiO₂@OTES)虽可实现超疏水(接触角 > 150°), 且对基体力学性能影响较小, 但其耐久性高度依赖涂层与基底的化学键合强度, 一旦表层破损, 疏水功能即丧失[15]。相比之下, 整体改性虽牺牲部分强度, 但具有“体积性”疏水特征, 即使表面磨损, 内部仍保持低吸水性[31]。

3.5.2. 机理争议与未解问题

不同文献对同一改性剂的作用机理存在分歧, 主要体现在:

1) 钙含量的双重角色。部分研究认为钙可加速早期聚合[8], 而另一些研究指出高钙含量反而降低最终聚合度[34]。对比 Peyne 等[35]和 Zhang 等[34]的工作可以发现, 这种矛盾源于“热力学”与“动力学”的竞争——钙在初期提供成核位点加速反应, 但过量钙会改变缩聚路径, 形成更多低交联结构。这提示钙掺量存在最优区间(如文献[32]中矿渣 30%为最佳)。

2) PDMS 的键合方式。Ruan 等[28]认为 PDMS 与 N-A-S-H 凝胶通过 Si-O-Si 化学键合, 而 Sidhu 和 Kumar [14]则强调 PDMS 主要起物理填充和孔壁包覆作用。这种差异可能源于 PDMS 掺量和前驱体体系的不同——在低掺量(<5%)时化学键合占主导, 高掺量时物理填充效应增强, 但同时也加剧了孔隙率增加。

3) 疏水改性对耐久性的差异化影响。Yan 等[31]的研究揭示了 PDMS 与 SMS 在干湿循环中的截然不同表现, 说明并非所有疏水改性剂都能提供长效防护。SMS 通过弱氢键吸附于凝胶表面, 在干湿交替中易脱附, 而 PDMS 通过交联网络与基体紧密结合, 这一发现对改性剂的选择具有重要指导意义。

4. 微观结构与机理分析

4.1. 微观形貌与物相组成

He 等采用 SEM 和 XRD 对比研究了偏高岭土聚物和赤泥-粉煤灰地聚物的微观结构差异[8]。SEM 观察显示, 偏高岭土聚物由致密的凝胶相组成, 而赤泥-粉煤灰地聚物则含有大量未反应的颗粒和孔隙, 微观结构更为疏松。XRD 分析表明, 两种地聚物均在 $18^{\circ}\sim 36^{\circ} 2\theta$ 范围内呈现宽弥散峰, 这是地聚物无定形凝胶的特征反射。偏高岭土聚物的宽峰更为明显, 表明其具有更高的地质聚合程度。

李学锋等通过 FTIR 和 ^{29}Si NMR 分析了废玻璃粉-偏高岭土聚物的化学结构[9]。FTIR 显示, 约 1020 cm^{-1} 处出现 Si-O-Al 非对称伸缩振动峰, 证实了以 Si-O-Al 键为主的三维无定形网络结构的生成。 ^{29}Si NMR 去卷积计算表明, 优化配比中 $\text{Q}^4(4\text{Al})$ 和 $\text{Q}^4(3\text{Al})$ 高交联结构占比达 69.37%, 而高废玻璃粉参量组的交联度仅为 61.00%, 且 Q^4 孤立结构占比显著增加, 说明过量废玻璃粉阻碍了铝酸盐的溶解和进一步的聚合反应。

Yan 等通过 SEM 和 MIP 分析了干湿循环前后疏水地聚物的微观结构演化[31]。干湿循环后, PDMS 改性样品的孔隙结构基本不变, 而 SGC10 样品的凝胶孔向毛细孔转变, 10~100 nm 孔隙率增加 160.4%, 小于 10 nm 的孔隙率减少 80.8%, 大尺寸毛细孔对水具有更强的毛细管压力, 导致吸水率上升和强度下降。

4.2. 化学结构与官能团演化

FTIR 分析是研究地聚物化学结构演化的有效手段。章文姣等发现, 随着 MTOS 的加入, Si-O-Si 键的反对称伸缩振动峰从 1028 cm^{-1} 向高波数移动至 1041 cm^{-1} , 表明 HGC 中形成了更多的 Si-O-Si 键[16]。同时, -OH 峰向低波数移动, 表明 MTOS 加速了 -OH 键的消耗, 降低了材料的亲水性。在 MTOS 改性样品中, 1260 cm^{-1} 和 2950 cm^{-1} 附近分别出现了 Si-CH₃ 和 -CH₃ 基团的振动峰, 证实了疏水基团的成功引入。

Zhang 等进一步研究了地聚物防腐涂层的微观结构和防腐蚀机理, 发现地聚物涂层与混凝土基体界面处形成了致密的 C-S-H 和 N-A-S-H 凝胶层, 两者相互交织填充孔隙, 有效阻止了氯离子的渗透[36]。该研究从微观角度揭示了地聚物涂层的防腐机制。

Peyne 等研究了钙添加对煅烧砖粘土基聚物结构演变和力学性能的影响[35]。FTIR 分析表明, 钙的引入导致 Si-O-Ca 键的形成, 并延缓了低聚物的生成和缩聚反应速率。对于钾基地聚物, 钙的加入使 Si-O-Ca/OH 强度比从 1.5 增至 12, 显著改变了缩聚反应路径; 而对于钠基地聚物, 钙的影响较小, 归因于 Na^+ 与 Ca^{2+} 之间的竞争作用。尽管钙延缓了早期聚合, 但最终提高了力学性能: 0.58SiK BcCa 组的抗压强度从 4 MPa 增至 6.5 MPa, 0.51SiK BcCa 组从 6 MPa 增至 18 MPa。该研究揭示了钙通过形成额外的硅酸钙水合物相和增加交联密度来增强地聚物力学性能的机制。

4.3. 钙对微观结构与力学性能的影响

Zhang 等采用反应力场(ReaxFF)分子动力学模拟, 构建了低聚合度(部分反应)和高聚合度(完全反应)两种钙基地聚物模型, 系统研究了钙含量($\text{Ca}/(\text{Na} + \text{Ca})$ 电荷比从 0 到 1)对地聚物聚合过程、分子结构和力学性能的影响[36]。模拟发现, 钙基地聚物中存在超过 30% 的五配位铝(Al [5])结构, 需要三配位氧(TBO)平衡电荷。TBO 主要形式为 $\text{O_TBO}(1\text{Si}, 2\text{Al})$, 占比最高。随着钙含量增加, TBO 含量下降, 这是因为

Ca^{2+} 比 Na^+ 更倾向于在 Al 原子附近平衡电荷,从而减少了对 TBO 电荷补偿机制的需求。

在低聚合度模型中,钙离子的引入可有效克服低温反应能垒,加速初期聚合反应速率。然而,高钙含量抑制了 Al [5]结构的形成,导致最终聚合度降低(残余 Q^1 含量随钙含量增加而上升),因此力学性能反而降低。在高聚合度骨架模型中,钙含量增加提高了 Si-O-Si 键含量(键能高于 Si-O-Al 和 Al-O-Al),同时降低了脆性的 TBO 含量,因此拉伸强度和杨氏模量随钙含量增加而提高。水含量对力学性能的削弱效应大于钙含量的增强效应。各模型的力学性能排序为:低聚合度模型 < 高聚合度水化模型 < 高聚合度骨架模型。

基于 Materials Studio 建立的 C-(N)-A-S-H 凝胶分子动力学模拟也表明,Al 的扩散系数小于 Si,矿渣掺量 30%时关键化学键(Ca-O, Al-O, Si-O)的键长更接近其理想配位值,证明其力学性能最佳[32]。

4.4. 纳米 SiO_2 增强的分子机制

Guan 等采用反应分子动力学(ReaxFF)模拟,在原子尺度上构建了无定形 SiO_2 与 NASH 凝胶的复合模型,系统研究了纳米 SiO_2 对地聚物聚合反应和力学性能的增强机制[37]。模拟发现,无定形 SiO_2 与 NASH 凝胶之间存在明显的界面过渡区(ITZ),厚度约为 10 Å。ITZ 具有比纯 NASH 凝胶更高的密度($2.07\sim 2.29\text{ g/cm}^3$ vs $1.77\sim 2.05\text{ g/cm}^3$)和更低的离子扩散系数。RDF 分析证明 SiO_2 与 NASH 凝胶在原子层面发生了化学反应,且反应产物的结构与纯 NASH 凝胶相似。

与纯 NASH 凝胶相比, SiO_2 改性的 NASH 凝胶(NASH-s)的反应程度提高了约 10%,骨架复杂度(桥接氧占比)提高了约 6%。这是由于纳米 SiO_2 提供了额外的 Si 源和更多的成核位点,促进了更复杂的三维交联网络结构的形成。随着 Si/Al 比的增加,纯 NASH 凝胶的反应程度从 55.3%降至 44.8%,而 NASH-s 的反应程度从 60%降至 48%,始终保持更高水平。

MSD 分析表明,ITZ 中 Na^+ 的扩散系数(约 $0.4\text{ Å}^2/\text{ns}$)不到 NASH-s 中($1.05\sim 1.81\text{ Å}^2/\text{ns}$)的一半,证实 ITZ 对 Na^+ 具有更强的束缚能力。NASH-s 中 Na^+ 的 D 值在 Si/Al = 1.5 时为纯 NASH 的 58%,表明纳米 SiO_2 的引入可显著提高地聚物的结构稳定性,抑制 Na^+ 浸出,从而减少泛碱现象和提升耐久性。单轴拉伸模拟表明,NASH-s 的拉伸强度比纯 NASH 提高了 10%~40%,尤其在低 Si/Al 比时增强效果更显著(Si/Al=1.5 时从 2.28 GPa 增至 3.16 GPa,提升 38.6%)。各相力学性能排序为:ITZ>NASH-s> 纯 NASH。NASH-s 在 Si/Al = 2.5 时达到最优拉伸强度(约 4.1 GPa)。

Wang 等构建了 NASH-NaCl-NASH 三层模型,通过分子动力学模拟研究了不同 NaCl 浓度(0.6, 0.9, 1.2 mol/L)对地聚物凝胶孔结构和力学性能的影响[38]。结果表明,NASH 表面对 Na^+ 具有良好的吸附能力,吸附率随 NaCl 浓度增加而提高(28.55%~41.47%),而对 Cl^- 基本不吸附。高浓度 NaCl 促进了水分子向 NASH 表面的扩散和羟基化层的形成。拉伸模拟显示,NaCl 的侵入对弹性模量和极限强度影响较小,但降低了模型的延性。

王玲等系统综述了地聚物分子动力学模拟的研究进展,总结了模型构建方法、力场选择、模拟平衡方法及计算分析应用[39]。地聚物常用模型包括 NASH、CASH 和 KASH 凝胶模型,可通过 NAS 玻璃模型改进或不同单体优化建立。力场选择方面,COMPASS 和 Dreiding 力场适用于非反应体系,而 ReaxFF 反应力场可描述化学键的断裂与形成。径向分布函数、键长键角、均方位移等分析方法可有效表征地聚物的化学结构、力学性能、热力学性质和离子扩散行为。

5. 应用与展望

5.1. 应用领域

混凝土结构修复:地聚物涂层在混凝土结构修复领域具有广阔的应用前景。Zanotti 等的研究证实,

经 45℃ 热养护和 0.5% PVA 纤维增强后, 界面黏聚力可达 3.27 MPa [14]。Phoo-ngernkham 等的研究表明, 高钙粉煤灰地聚物修补砂浆的粘结性能优于市售商业修补材料[8]。Duan 等开发的快硬早强防水修复材料适用于潮湿环境下的混凝土结构快速修复[19]。

海洋工程防护: 地聚物涂层在海洋工程防护领域展现出显著优势。Zhang 等系统研究了地聚物作为海洋混凝土防护涂层的基本性能, 发现地聚物涂层与混凝土基体具有优异的粘结强度和抗氯离子渗透能力, 其三维铝硅酸盐网络结构可有效阻隔海水有害离子的侵蚀[40]。通过现场试验验证了地聚物涂层在海洋环境中的长期防护性能, 在海水飞溅区暴露一年后, 涂覆地聚物涂层的混凝土试件表面未出现明显腐蚀迹象, 其氯离子渗透深度仅为未涂层试件的 1/3。Kong 等制备的超疏水混凝土涂层使氯离子侵蚀深度从 8 mm 降至 2 mm [15]。胡捷等的研究表明, 粉煤灰-矿渣基地聚物涂层在模拟海洋环境中对钢筋具有优异的腐蚀防护性能, AAFS1 涂层钢筋在浸泡 28 天后仍保持较高的低频区阻抗值[22]。Zhang 等通过添加水性环氧树脂和硅烷偶联剂对偏高岭土地聚物进行有机改性, 制备了适用于海洋混凝土防护的复合涂层, 改性涂层在海水干湿循环条件下表现出优异的耐久性[41]。

建筑防火: 地聚物涂层在建筑防火领域具有独特优势。Kanagaraj 等的研究表明, 陶瓷棉石膏保护涂层可使地聚物混凝土梁在 821℃ 时残余承载力达 97.8% [24]。Shaikh 等的研究证实, 仅 2 mm 厚的粉煤灰地聚物涂层即可使木材在 1100℃ 火焰中保持结构完整性[25]。

透水路面: Arafa 等开发了包覆生物质骨料透水地聚物混凝土, 其抗压强度比普通硅酸盐水泥透水混凝土提高 51% [42]。

5.2. 现存问题与展望

尽管地聚物涂层研究取得了显著进展, 但仍存在以下问题:

1) 疏水改性与粘结强度的矛盾: 疏水改性剂的加入虽能显著提高涂层的疏水性能, 但会导致与混凝土基体的粘结强度下降[13] [15]。如何在保证疏水性的同时维持足够的粘结强度, 是当前研究面临的核心挑战。

2) 长期耐久性数据匮乏: 现有研究多集中于短期性能测试, 缺乏在实际服役环境下的长期性能数据。地聚物涂层在长期使用过程中的性能演变规律尚不明确。

3) 缺乏标准化测试方法: 地聚物涂层的性能测试方法多借鉴传统水泥材料, 缺乏专门针对地聚物涂层的标准化测试规范。

4) 力学性能与疏水性的平衡问题: 整体改性中疏水外加剂抑制水化/聚合反应, 导致抗压强度降低 20%~60%; 常用疏水改性剂价格昂贵且不环保; 纳米材料在基体中的团聚问题导致疏水性能不均匀[18]。

未来研究可从以下方向深入:

1) 多功能一体化涂层: 开发兼具疏水、自修复、光催化、阻燃等多功能的复合涂层。PDMS 改性地聚物在干湿循环中表现出的优异稳定性[33]为自修复功能的设计提供了基础。

2) 低成本环保型改性剂: 开发基于生物质、工业副产物等低成本、环保的疏水改性剂, 替代昂贵的有机硅化合物。废玻璃粉[9]和粉煤灰[22]的成功应用为固废资源化制备地聚物涂层提供了范例。

3) 疏水-力学性能平衡: 通过纳米材料补偿疏水改性导致的强度损失。分子动力学模拟研究表明, 纳米 SiO₂ 的引入可在界面过渡区与 NASH 凝胶发生化学反应, 提高反应程度和骨架复杂度, 从而增强力学性能[38]。

4) 体积型超疏水: 提高疏水集料在基体中的均匀化分散, 实现真正的“整体超疏水”, 使材料在表面损伤后仍能保持疏水性能。

5) 多尺度模拟与实验结合: 分子动力学模拟可从原子尺度揭示地聚物的微观机制[35] [36] [37]。未来可进一步结合分子动力学与有限元分析, 研究涂层-基体界面在动态载荷下的失效机制, 指导材料设计。

基金项目

辽宁省教育厅高等学校基本科研项目(LJ212410154032); 辽宁省属本科高校基本科研业务费专项资金(LJZZ222410154008); 辽宁省科技计划联合计划(自然科学基金-面上项目)(2025-MSLH-334)。

参考文献

- [1] Pan, X., Shi, Z., Shi, C., Ling, T. and Li, N. (2017) A Review on Concrete Surface Treatment Part I: Types and Mechanisms. *Construction and Building Materials*, **132**, 578-590. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.025>
- [2] Davidovits, J. (1989) Geopolymers and Geopolymeric Materials. *Journal of Thermal Analysis*, **35**, 429-441. <https://doi.org/10.1007/bf01904446>
- [3] Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C. and van Deventer, J.S.J. (2007) The Role of Inorganic Polymer Technology in the Development of "Green Concrete". *Cement and Concrete Research*, **37**, 1590-1597. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.018>
- [4] Davidovits, J. (2017) Geopolymer: Chemistry & Applications. 5th Edition, Institut Géopolymer.
- [5] Provis, J.L. and Bernal, S.A. (2014) Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. *Annual Review of Materials Research*, **44**, 299-327. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113515>
- [6] Longhi, M.A., Walkley, B., Rodríguez, E.D., Kirchheim, A.P., Zhang, Z. and Wang, H. (2019) New Selective Dissolution Process to Quantify Reaction Extent and Product Stability in Metakaolin-Based Geopolymers. *Composites Part B: Engineering*, **176**, Article ID: 107172. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107172>
- [7] He, J., Zhang, J., Yu, Y. and Zhang, G. (2012) The Strength and Microstructure of Two Geopolymers Derived from Metakaolin and Red Mud-Fly Ash Admixture: A Comparative Study. *Construction and Building Materials*, **30**, 80-91. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.011>
- [8] Phoo-ngernkham, T., Sata, V., Hanjitsuwan, S., Ridditirud, C., Hatanaka, S. and Chindaprasirt, P. (2015) High Calcium Fly Ash Geopolymer Mortar Containing Portland Cement for Use as Repair Material. *Construction and Building Materials*, **98**, 482-488. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.139>
- [9] 李学锋, 宋言才, 黄浩良, 等. 废玻璃粉-偏高岭土聚物防腐涂层配比设计及性能研究[J]. 建筑材料学报, 2026, 29(5).
- [10] Atoyebi, O.D., Iwuzor, K.O., Emenike, E.C., Odeyemi, S.O., Ademola, O.T. and Adeniyi, A.G. (2025) Strength and Durability Assessment of Glass-Alkaline Activated Geopolymer Sandcrete Blocks. *Chemistry Africa*, **8**, 3985-3994. <https://doi.org/10.1007/s42250-025-01350-9>
- [11] Xue, X., Liu, Y., Dai, J., Poon, C., Zhang, W. and Zhang, P. (2018) Inhibiting Efflorescence Formation on Fly Ash-Based Geopolymer via Silane Surface Modification. *Cement and Concrete Composites*, **94**, 43-52. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.08.013>
- [12] Ranjbar, N., Kuenzel, C., Spangenberg, J. and Mehrali, M. (2020) Hardening Evolution of Geopolymers from Setting to Equilibrium: A Review. *Cement and Concrete Composites*, **114**, Article ID: 103729. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103729>
- [13] Zanotti, C., Borges, P.H.R., Bhutta, A. and Banthia, N. (2017) Bond Strength between Concrete Substrate and Metakaolin Geopolymer Repair Mortar: Effect of Curing Regime and PVA Fiber Reinforcement. *Cement and Concrete Composites*, **80**, 307-316. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.12.014>
- [14] Sidhu, J. and Kumar, P. (2024) Experimental Investigation on the Effect of Integral Hydrophobic Modification on the Properties of Fly Ash-Slag Based Geopolymer Concrete. *Construction and Building Materials*, **452**, Article ID: 138818. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.138818>
- [15] Kong, X., Shen, Y., Shi, J., Zhang, N., Kang, R. and Fu, Y. (2024) Superhydrophobic Concrete Coating with Excellent Mechanical Robustness and Anti-Corrosion Performances. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **684**, Article ID: 133157. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133157>
- [16] 章文姣, 李恭杰, 陈涛, 等. 疏水地聚物涂层的制备与性能表征: 试验与分子模拟结合[J]. 复合材料学报, 2026, 43(6): 3741-3754.
- [17] Zhi, J., Zhang, C., Wang, Y., Wei, L. and Zhang, P. (2024) Influences of Different Admixtures on the Drying Shrinkage

- Characteristics of Metakaolin-Based Geopolymer Mortar. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, **39**, 1425-1433. <https://doi.org/10.1007/s11595-024-3012-5>
- [18] 鲁滨滨, 齐晓曼, 张应轩, 等. 水泥及地聚物疏水复合材料的研究现状及分析[J]. 复合材料学报, 2025, 42(5): 2470-2487.
- [19] Duan, P., Yan, C. and Luo, W. (2016) A Novel Waterproof, Fast Setting and High Early Strength Repair Material Derived from Metakaolin Geopolymer. *Construction and Building Materials*, **124**, 69-73. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.058>
- [20] Aiken, T.A., Kwasny, J., Sha, W. and Soutsos, M.N. (2018) Effect of Slag Content and Activator Dosage on the Resistance of Fly Ash Geopolymer Binders to Sulfuric Acid Attack. *Cement and Concrete Research*, **111**, 23-40. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.06.011>
- [21] Wang, S., Chen, X., Cai, H., Li, W. and Zhang, S.S. (2026) Enhanced Sulfuric Acid Resistance of Metakaolin-Based Geopolymers via MgO-Induced Structural Stabilization. *Construction and Building Materials*, **514**, Article ID: 145592. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2026.145592>
- [22] 胡捷, 台杨杨, 胡衍志, 等. 粉煤灰-矿渣基地聚物涂层对钢筋腐蚀的影响[J]. 建筑材料学报, 2026, 29(1).
- [23] 刘春龙, 罗立胜, 朱庆军, 等. 纳米材料在混凝土抗碳化涂层中的应用研究进展[J]. 新型建筑材料, 2025, 52(10): 119-124.
- [24] Kanagaraj, B., Anand, N., Jerry, R., Samuvel Raj, R., Andrushia, D. and Lubloy, E. (2023) Influence of Protective Coating on Flexural Behaviour of High Strength Self-Compacting Geopolymer Concrete Beams Exposed to Standard Fire Temperature. *Case Studies in Construction Materials*, **19**, e02468. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02468>
- [25] Shaikh, F.U.A., Haque, S. and Sanjayan, J. (2018) Behavior of Fly Ash Geopolymer as Fire Resistant Coating for Timber. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, **7**, 1-10.
- [26] Duan, P., Yan, C., Luo, W. and Zhou, W. (2016) A Novel Surface Waterproof Geopolymer Derived from Metakaolin by Hydrophobic Modification. *Materials Letters*, **164**, 172-175. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.006>
- [27] Liu, Z., Pang, X., Wang, K., Lv, X. and Cui, X. (2019) Superhydrophobic Coatings Prepared by the *in Situ* Growth of Silicone Nanofilaments on Alkali-Activated Geopolymers Surface. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 22809-22816. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b07990>
- [28] Ruan, S., Chen, S., Zhu, X., Zeng, Q., Liu, Y., Lai, J., *et al.* (2021) Matrix Wettability and Mechanical Properties of Geopolymer Cement-Polydimethylsiloxane (PDMS) Hybrids. *Cement and Concrete Composites*, **124**, Article ID: 104268. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104268>
- [29] Ruan, S., Chen, S., Lu, J., Zeng, Q., Liu, Y. and Yan, D. (2022) Waterproof Geopolymer Composites Modified by Hydrophobic Particles and Polydimethylsiloxane. *Composites Part B: Engineering*, **237**, Article ID: 109865. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109865>
- [30] Li, X., Cao, M., Shan, H., Handan Tezel, F. and Li, B. (2019) Facile and Scalable Fabrication of Superhydrophobic and Superoleophilic PDMS-Co-PMHS Coating on Porous Substrates for Highly Effective Oil/Water Separation. *Chemical Engineering Journal*, **358**, 1101-1113. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.097>
- [31] Yan, D., Qiu, Y., Gao, R., Chen, S., Liu, Y. and Ruan, S. (2025) Evolution of Waterproof Performance, Mechanical Properties, and Microstructure in Hydrophobically-Modified Geopolymer Concrete during Dry-Wet Cycles. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, **26**, 194-211. <https://doi.org/10.1631/jzus.a2400020>
- [32] 姚兴龙, 王伯昕, 毕广泽, 等. 基于试验与分子动力学模拟的矿渣掺量对偏高岭土-矿渣地聚物混凝土基本力学性能影响分析[J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 1-14.
- [33] Ilayarsi, R., Mukilan, K. and Thiagamani, S.M.K. (2025) Mechanical and Durability Properties of Self Compacting Fly Ash Based Geopolymer Concrete Incorporating Ultra Fine Slag. *Discover Materials*, **5**, Article No. 167. <https://doi.org/10.1007/s43939-025-00363-y>
- [34] Zhang, X., Liu, Z., Lan, X., Li, M., Shi, J. and Zhao, X. (2024) Molecular Insight into the Structural and Mechanical Properties of Ca-Based Geopolymers. *Journal of Building Engineering*, **91**, Article ID: 109570. <https://doi.org/10.1016/j.job.2024.109570>
- [35] Payne, J., Gautron, J., Doudeau, J., Joussein, E. and Rossignol, S. (2017) Influence of Calcium Addition on Calcined Brick Clay Based Geopolymers: A Thermal and FTIR Spectroscopy Study. *Construction and Building Materials*, **152**, 794-803. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.047>
- [36] Zhang, Z., Yao, X. and Zhu, H. (2010) Potential Application of Geopolymers as Protection Coatings for Marine Concrete II. Microstructure and Anticorrosion Mechanism. *Applied Clay Science*, **49**, 7-12. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.04.024>
- [37] Guan, X., Xu, M., Li, B. and Do, H. (2023) Interactions between Amorphous Silica and Sodium Alumino-Silicate Hydrate Gels: Insight from Reactive Molecular Dynamics Simulation. *The Journal of Physical Chemistry C*, **127**, 13302-

13316. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c02462>
- [38] Wang, T., Jiang, B., Guo, T., Tu, Y., Wang, C. and Sas, G. (2024) Structural Properties and Mechanical Responses of Geopolymer Pore Models under Chloride Exposure: Molecular Dynamics Simulation. *Journal of Building Engineering*, **97**, Article ID: 110651. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2024.110651>
- [39] 王玲, 刘建欣, 赵旭辉, 等. 地聚合物分子动力学模拟研究进展[J]. 功能材料, 2026, 57(2): 2026-2038.
- [40] Zhang, Z., Yao, X. and Wang, H. (2012) Potential Application of Geopolymers as Protection Coatings for Marine Concrete III. Field Experiment. *Applied Clay Science*, **67-68**, 57-60. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.05.008>
- [41] Zhang, M., Xu, H., Phalé Zeze, A.L., Liu, X. and Tao, M. (2022) Coating Performance, Durability and Anti-Corrosion Mechanism of Organic Modified Geopolymer Composite for Marine Concrete Protection. *Cement and Concrete Composites*, **129**, Article ID: 104495. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104495>
- [42] Arafa, S., Milad, A., Yusoff, N.I.M., Al-Ansari, N. and Yaseen, Z.M. (2021) Investigation into the Permeability and Strength of Pervious Geopolymer Concrete Containing Coated Biomass Aggregate Material. *Journal of Materials Research and Technology*, **15**, 2075-2087. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.09.045>