

文章编号:1007-9629(2022)08-0843-10

## 纳米 TiO<sub>2</sub>分散性对水泥水化和性能的影响

朱食丰<sup>1,2</sup>, 王功勋<sup>1,2,\*</sup>, 邓静<sup>1</sup>, 刘福财<sup>3</sup>, 肖敏<sup>3</sup>

(1. 湖南科技大学 土木工程学院, 湖南 湘潭 411201; 2. 湖南省智慧建造装配式被动房工程技术研究中心, 湖南 湘潭 411201; 3. 广东盖特奇新材料科技有限公司, 广东 清远 511600)

**摘要:**采用磁力搅拌+超声波分散+聚羧酸高效减水剂方法来提高纳米 TiO<sub>2</sub>(NT)在水泥净浆中的分散性与稳定性,研究了不同掺量 NT 对水泥净浆力学性能的影响,通过水化热、热重-差示扫描量热(TG-DSC)分析、压汞(MIP)等测试方法,研究 NT 对水泥水化性能的影响机理.结果表明:采取磁力搅拌 20 min、超声波分散 15 min、再磁力搅拌 15 min,并辅以聚羧酸高效减水剂,可制得分散稳定的 NT 悬浮液;当 NT 掺量为 2.0% 时,水泥净浆的抗压强度最大,且在相同掺量下,使用悬浮液法制备的水泥净浆力学性能高于干混法;NT 可显著缩短水泥水化的诱导期,提高水泥早期水化放热速率,改变 CH 的结晶度及取向,并优化硬化水泥净浆内部的孔隙结构,提高其力学性能.

**关键词:**纳米 TiO<sub>2</sub>;分散性;力学性能;水化机理;孔径分布

中图分类号:TU528

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.08.011

## Effect of Nano-TiO<sub>2</sub> Dispersibility on the Mechanics, Hydration Degree and Microscopic Properties of Cement Paste

ZHU Shifeng<sup>1,2</sup>, WANG Gongxun<sup>1,2,\*</sup>, DENG Jing<sup>1</sup>, LIU Fucui<sup>3</sup>, XIAO Min<sup>3</sup>

(1. School of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. Hunan Engineering Research Center for Intelligently Prefabricated Passive House, Xiangtan 411201, China;

3. Guangdong Gaiteqi New Materials Technology Co., Ltd., Qingyuan 511600, China)

**Abstract:** The method of magnetic stirring combined with ultrasonic dispersion and addition of polycarboxylic acid water reducer was used to improve the dispersion and stability of nano-TiO<sub>2</sub>(NT) in cement paste, and the effect of different content of NT on the mechanical properties of cement paste was studied. Measurement of hydration heat, thermogravimetric-differential scanning calorimetry (TG-DSC) and mercury intrusion method(MIP) were used to study the influence mechanism of NT on cement hydration performance. The results show that dispersion and stable NT suspension can be prepared by adopting magnetic stirring for 20 minutes, ultrasonic dispersion for 15 minutes, and magnetic stirring for 15 minutes, supplemented with polycarboxylic acid water reducer. When the content of NT is 2%, the compressive strength of cement paste is the largest, and under the condition of the same NT content, the mechanical properties of cement paste prepared with the suspension are higher than that of the dry mixing method. NT can significantly shorten the induction period of cement hydration, increase the rate of early cement hydration heat release, change the crystallinity and orientation of CH, optimize the internal pore structure of the hardened cement paste, and improve its mechanical properties.

**Key words:** nano TiO<sub>2</sub>; dispersion; mechanical property; hydration mechanism; pore size distribution

收稿日期:2021-06-03; 修订日期:2021-08-17

基金项目:湖南省教育厅重点项目(19A164, 19K033); 国家级大学生创新创业训练项目(S202010534006); 清远市科技计划项目(2018A021); 湖南省交通运输厅科技进步与创新计划项目(202114)

第一作者:朱食丰(1997—),男,湖南邵阳人,湖南科技大学硕士生.E-mail:954343025@qq.com

通讯作者:王功勋(1979—),男,湖北仙桃人,湖南科技大学副教授,硕士生导师,博士.E-mail:wanggx@hnust.edu.cn

纳米TiO<sub>2</sub>(NT)具有优异的光催化性能,将其与普通水泥基材料复合,以获得自清洁、降解NO<sub>x</sub>等污染性气体的功能,是目前传统水泥基材料功能化的一个研究热点<sup>[1-3]</sup>.基于干混法的NT水泥基复合材料的研究成果相对较多,目前多集中在力学性能、水化进程以及耐久性等方面.管申等<sup>[4-6]</sup>研究了NT对水泥水化性能的影响,结果表明,掺NT的水泥浆体在水化6 h内便出现了更多针杆状AFt和C-S-H凝胶.Zhang等<sup>[7]</sup>的研究也证实,低掺量的NT可促进水泥早期水化,优化浆体的孔结构,并提高水泥早期强度.马韬<sup>[8]</sup>和魏荟荟<sup>[9]</sup>的研究表明,NT可以提高水泥基材料的抗氯离子渗透性能及抗碳化性能,但会增加水泥基材料的收缩.在上述研究文献中,NT掺量较低的不超过3%,但也有NT掺量高达15%.传统的干混法以及过高的掺量易造成NT的团聚,不仅降低了其光催化效率,还严重影响水泥基材料的性能,限制了其实际应用.张姣龙等<sup>[10-14]</sup>的研究表明,与传统的干混法相比,在相同NT掺量条件下,采用超声波、悬浮液等分散方式所制备的NT水泥砂浆强度更高、水化产物结构更密实.然而,目前对NT在水泥基材料中的分散方式、分散效果及其对水泥基材料性能影响等方面的研究相对较少.如何有效改善NT在水泥基材料中的分散性及稳定性,以提高其有效利用率,已成为该材料能否得以广泛应用的关键.

鉴于此,本文采用机械搅拌、超声波分散以及外加表面活性剂等不同分散方式,研究NT悬浮液的分散性及稳定性,并通过力学强度试验,对比分析悬浮液法和干混法对硬化水泥净浆强度的影响;通过水化热、热重-差示扫描量热(TG-DSC)分析、扫描电镜(SEM)、压汞(MIP)等测试方法,研究NT对水泥净浆水化性能及微结构的影响机理.

## 1 试验

### 1.1 原材料

湖南韶峰水泥集团有限公司生产的P·O 42.5水泥(C);上海麦克林公司生产的锐钛矿型纳米TiO<sub>2</sub>(NT),粒径25 nm,密度4.75 g/cm<sup>3</sup>,纯度<sup>1)</sup>99.8%;沈阳兴正和化工有限公司生产的聚羧酸高效减水剂(SP)和萘系减水剂(NSF),减水率分别不小于25%和15%;水(W)为自来水.

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 NT悬浮液制备与性能测试

称取100 mL去离子水和1 g纳米TiO<sub>2</sub>,分别采用以下方法制备NT悬浮液:(1)机械分散(MS)法<sup>[15]</sup>——

磁力搅拌5~25 min;(2)超声波分散(UD)法<sup>[16]</sup>——先磁力搅拌5~20 min,再在25℃水浴中超声分散5~20 min;(3)化学分散法——在超声波分散法的基础上,外加聚羧酸高效减水剂或萘系减水剂等表面活性剂;(4)人工搅拌法——采用玻璃棒,按顺时针方向以50 r/min的速度手动搅拌5~20 min.

采用Malvern Panalytical产ZS-90型激光粒度分析仪,测试NT悬浮液中NT颗粒的平均粒径,并以此评估悬浮液的分散性及稳定性;根据评估结果,确定最佳分散工艺.

#### 1.2.2 NT水泥净浆制备及性能测试

分别采用2种NT掺入方式制备水泥净浆:(1)悬浮液法(S)——按1.2.1评估所得最佳分散工艺,先制备NT悬浮液,再将其与水泥搅拌均匀,制备水泥净浆;(2)干混法(M)——将NT直接与水泥干混拌匀后,再加水搅拌,制备水泥净浆.水泥净浆的配合比见表1,其中NT掺量和水灰比均以水泥+NT总质量计,试样编号最后的S/M表示悬浮液法/干混法.为保持净浆流动性一致,各组减水剂掺量略有不同.成型尺寸为40 mm×40 mm×160 mm的试件,于标养条件((20±2)℃,RH≥95%)下养护至相应龄期后,参照GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》测试其抗压强度.

表1 水泥净浆的配合比  
Table 1 Mix proportion of cement pastes

No.	$m_c/g$	$m_w/g$	$m_{NT}/g$	$w_{NT}/\%$	$m_{SP}/g$	$m_w/m_c$
NT0	1 200	360	0	0	4.8	0.3
25NT0.5S/M	1 194	360	6	0.5	5.5	0.3
25NT1S/M	1 188	360	12	1.0	6.4	0.3
25NT1.5S/M	1 182	360	18	1.5	6.8	0.3
25NT2S/M	1 176	360	24	2.0	7.3	0.3
25NT3S/M	1 164	360	36	3.0	8.9	0.3
25NT5S/M	1 140	360	60	5.0	10.2	0.3
25NT8S/M	1 104	360	96	8.0	11.2	0.3
25NT10S/M	1 080	360	120	10.0	11.8	0.3

水化热测试采用TA instruments公司生产的TAM air III型设备,连续测试42 h;热重-差示扫描量热(TG-DSC)分析采用上海和晟仪器科技有限公司生产的HS-DSC-101型热分析仪,保护气氛为N<sub>2</sub>,样品质量为10 mg,温度区间为30~900℃,升温速率为10℃/min.扫描电镜(SEM)分析采用美国FEI公司生产的Quanta200型扫描电镜;压汞(MIP)测试采用美国康塔公司生产的Poremaster型压汞仪.

1)文中涉及的纯度、减水率、掺量和水灰比等除特别指明外均为质量分数或质量比.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同分散工艺对 NT 悬浮液分散性及稳定性的影响

图 1 为不同分散方式下 NT 悬浮液的初始粒径.

由图 1 可知,NT 悬浮液的初始粒径随着磁力搅拌时间的增加而减小;经磁力搅拌 20 min 后再进行超声波分散,悬浮液的初始粒径随着超声波分散时间的延长而先减小后增大,超声波分散 15 min 的初

始粒径值最小.纳米颗粒间的团聚作用随超声波分散时间延长而不断弱化<sup>[17]</sup>,但当超声波分散时间超过 15 min 后,悬浮液温度逐渐上升,颗粒间的热能和机械能增加并占主导地位,颗粒间相互碰撞的几率增加,初始粒径不降反增<sup>[18]</sup>.经磁力搅拌 20 min、超声波分散 15 min,再进行 15 min 的磁力搅拌后,悬浮液初始粒径为 559 μm. 由此表明,磁力搅拌的分散效果最好,超声波分散会加剧悬浮液中颗粒的团聚,而多次磁力搅拌有助于减弱纳米颗粒的团聚.

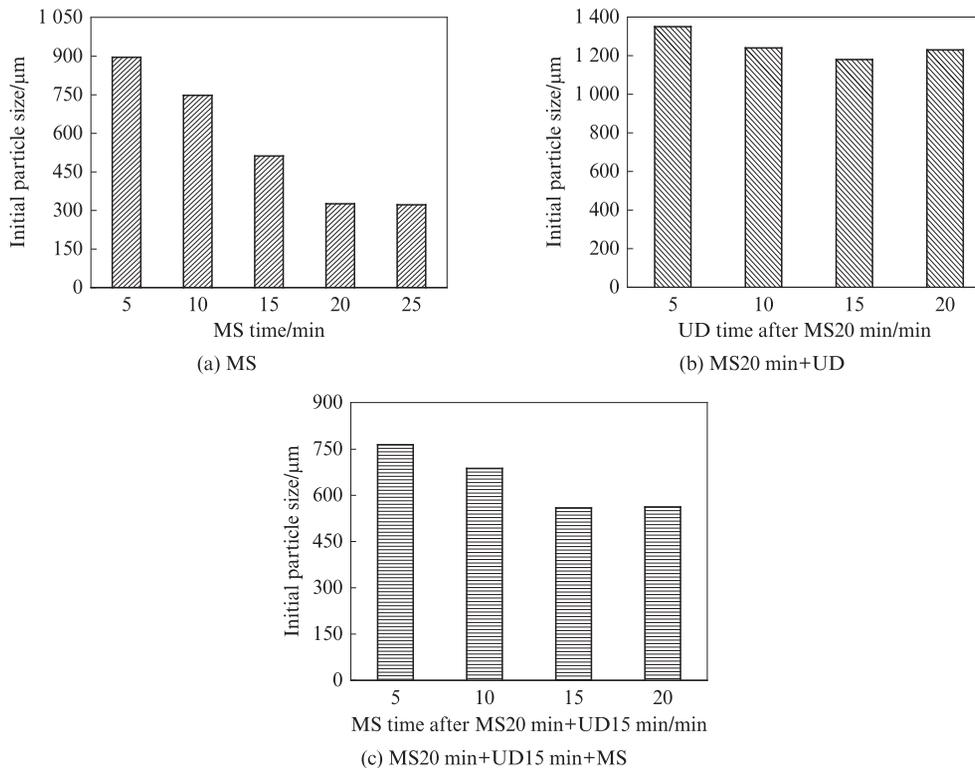


图 1 不同分散方式下 NT 悬浮液的初始粒径

Fig. 1 Initial particle size of NT suspension under different dispersion methods

将上述 NT 悬浮液分别静置 15、30、45、60 min 后,再测试平均粒径,结果见图 2.

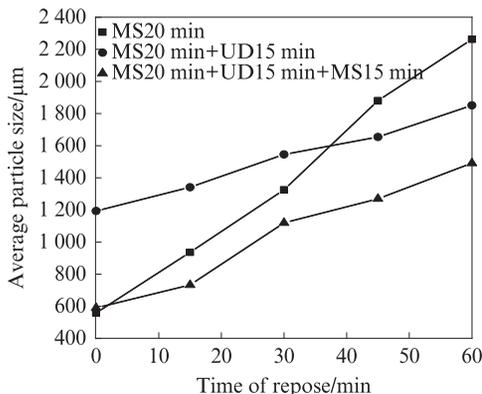


图 2 不同分散方法下悬浮液的稳定性

Fig. 2 Stability of suspension under different mix methods

由图 2 可知,悬浮液稳定性的高低顺序为: MS20 min+UD15 min+MS15 min>MS20 min+UD15 min>MS20 min. 这是由于 NT 在超声波的空化效应<sup>[19]</sup>下团聚现象被弱化,悬浮液稳定性有明显提高,但由于超声波分散的同时,溶液中温度升高,纳米颗粒之间碰撞的几率增加,导致初始粒径较大<sup>[20]</sup>.

综合图 1、2,可得出最佳分散工艺为:MS20 min+UD15 min+MS15 min.

图 3 为在最佳分散工艺下,不同减水剂掺量均为 0.4% 时 NT 悬浮液的分散性及稳定性.

由图 3(a)可知,掺聚羧酸高效减水剂后,NT 悬浮液的分散性及稳定性均较掺萘系减水剂时要好. 由图 3(b)可知,聚羧酸高效减水剂加入的先后顺序对悬浮液的初始粒径影响显著,在 3 种加入顺序中,

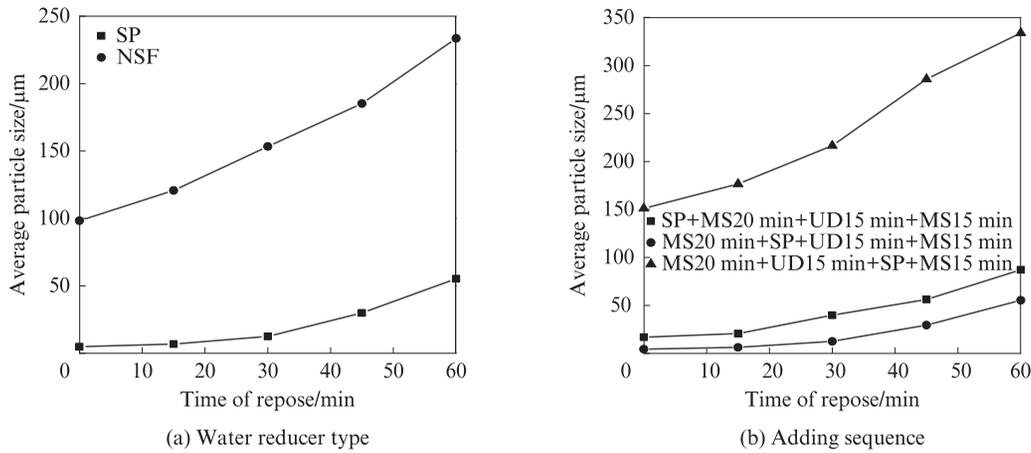


图3 减水剂对悬浮液分散性及稳定性的影响  
Fig. 3 Effect of water reducer on dispersion and stability of nano-TiO<sub>2</sub> suspension

磁力搅拌 20 min 后再加入聚羧酸高效减水剂的做法,得到的 NT 悬浮液稳定性最好.

图 4 给出了不同 NT 悬浮液的初始及经时状态. 其中编号“1”为人工搅拌 5 min;“2”为磁力搅拌 20 min;“3”为磁力搅拌 20 min+超声波分散 15 min;

“4”为磁力搅拌 20 min+超声波分散 15 min+磁力搅拌 15 min;“5”为磁力搅拌 20 min(加聚羧酸高效减水剂)+超声波分散 15 min+磁力搅拌 15 min;“6”为磁力搅拌 20 min(加萘系减水剂)+超声波分散 15 min+磁力搅拌 15 min.

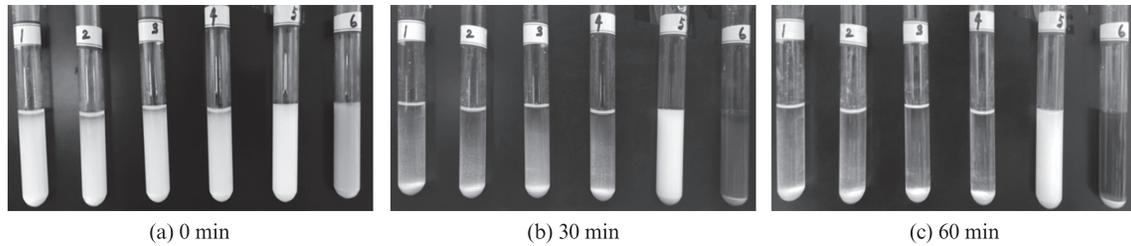


图 4 NT 悬浮液的稳定性  
Fig. 4 Stability of NT suspension

由图 4(a)可知:在各悬浮液制备初期,试样 1~4 上部溶液略显清澈,下部溶液浓度较大,底部已有少许沉淀;试样 5 呈乳液状,分散程度均匀,上下部溶液浓度较一致;试样 6 分散较为均匀,但底部略有沉淀. 由图 4(b)、(c)可知,随静置时间延长,试样 5 依然能保持良好的稳定性,其余 5 组沉淀分层进一步增大,团聚现象严重.

综上所述,在最佳分散工艺下,加入聚羧酸高效减水剂制备的 NT 悬浮液稳定性最好,这一试验现象也与前述分析一致.

2.2 NT 分散方式及掺量对水泥净浆强度的影响

图 5 为不同分散方式对水泥净浆强度的影响.

由图 5 可知:在 NT 掺量相同条件下,与干混法相比,采用悬浮液法制备的水泥净浆抗压强度均较高,表明分散方式对水泥净浆强度的影响显著;当 NT 掺量为 2.0% 时,水泥净浆强度最大.

图 6 为采用悬浮液法制备的掺 NT 水泥净浆

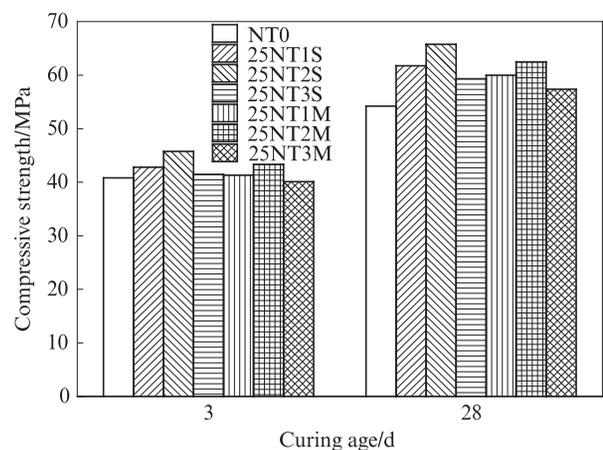


图 5 不同分散方式对水泥净浆强度的影响  
Fig. 5 Influence of different dispersion methods on strength of cement pastes

的抗压强度. 由图 6 可知:在相同龄期条件下,随 NT 掺量增加,水泥净浆抗压强度呈先增加后降低的规律. 当 NT 掺量为 2.0% 时,水泥净浆抗压强

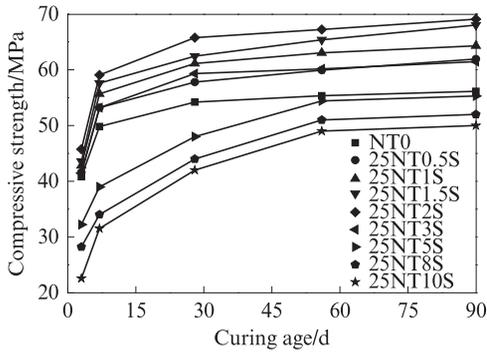


图6 采用悬浮液法制备的掺NT水泥净浆的抗压强度

Fig. 6 Compressive strength of cement pastes with NT prepared with the suspension

度最大;在NT掺量相同条件下,随养护龄期增加,水泥净浆早期抗压强度提升幅度较大,后期提升幅度较小;当NT掺量较小时,NT起超细微集料作用,可有效填充水泥颗粒间的孔隙,改善水化体系的孔结构,从而提高水泥净浆的强度;随NT掺量增大,团聚现象加剧<sup>[21]</sup>,水泥水化体系中“原始缺陷”数量增多,导致水泥净浆结构变得疏松,强度下降明显<sup>[22]</sup>.

### 2.3 NT对水泥水化性能的影响

#### 2.3.1 NT对水泥水化放热的影响

图7为NT对水泥水化放热的影响.

从图7可知,掺入2.0%NT加速了水泥的水化,使得水化诱导期缩短、水化放热峰提前.在水化42 h内,25NT2S组的放热量比NT0组高9.7%,表明NT促进了水泥早期水化.已有研究表明,在水泥水化过程中NT会吸附大量Ca<sup>2+</sup>,使得C<sub>3</sub>S周围的Ca<sup>2+</sup>浓度下降,在浓度差的影响下体系中高浓度的Ca<sup>2+</sup>向低浓度Ca<sup>2+</sup>扩散,从而加速了水泥体系的水化<sup>[23]</sup>.NT虽为非火山灰活性材料,不直接参与水化反应,但其纳米粒子能为水泥水化产物提供结晶

成核点,影响水化产物晶体的形成速率和结晶度<sup>[24-25]</sup>.

#### 2.3.2 NT对水泥水化程度的影响

水化3、28 d后,水泥净浆的热分析见图8.

由图8可知,在100~900 °C之间存在2个明显的失重区间:420~450 °C,为水泥净浆中Ca(OH)<sub>2</sub>晶体的脱水分解区间;620~690 °C,为水泥净浆中CaCO<sub>3</sub>的分解区间.结合TG曲线,通过式(1)~(3)可计算得到生成的CH含量.

$$w_{CH1} = \frac{74.09}{18.01} (w_{400} - w_{500}) \quad (1)$$

$$w_{CH2} = \frac{74.09}{44.01} (w_{600} - w_{700}) \quad (2)$$

$$w_{CH} = w_{CH1} + w_{CH2} \quad (3)$$

式中: $w_{CH1}$ 为试件中CH含量; $w_{CH2}$ 为试件中转化为CaCO<sub>3</sub>的CH含量; $w_{CH}$ 为试件生成的CH总含量; $w_{400}$ 、 $w_{500}$ 、 $w_{600}$ 、 $w_{700}$ 分别为在温度达到400、500、600、700 °C时试件的剩余质量分数.

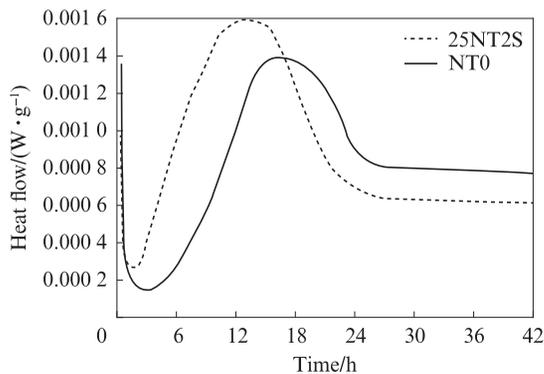
分别对比图8(a)、(c)、(e)和图8(b)、(d)、(f)可知,水化3、28 d时,25NT2S组的质量损失率均最高,说明适当掺量的NT可以起到晶核效应,提高水泥水化程度.

根据图8中的2次质量损失可以计算得到水泥水化生成的CH含量,结果见图9.

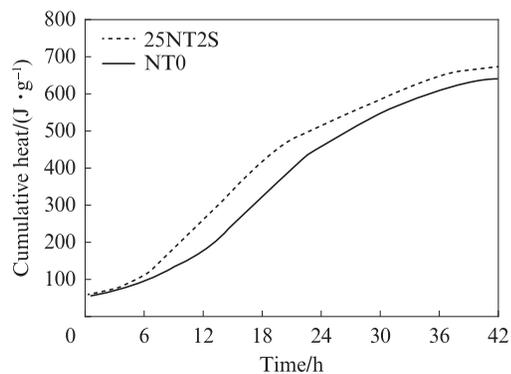
由图9可知,当NT掺量为2.0%时,水化3、28 d的水泥净浆25NT2S中CH含量大于NT掺量为10.0%时,表明水泥水化程度并未随NT掺量增加而持续增大.这也从另一方面证实了前文的研究结论,即水泥净浆的力学强度并非随NT掺量增加而增大,而是呈先增大后减小的规律,NT最佳掺量约为2.0%.

#### 2.3.3 NT对水泥水化产物的影响

图10为水泥净浆水化3、28 d时的SEM图.



(a) Heat flow



(b) Cumulative heat

图7 NT对水泥水化放热的影响

Fig. 7 Effect of NT on the heat of hydration of cement pastes

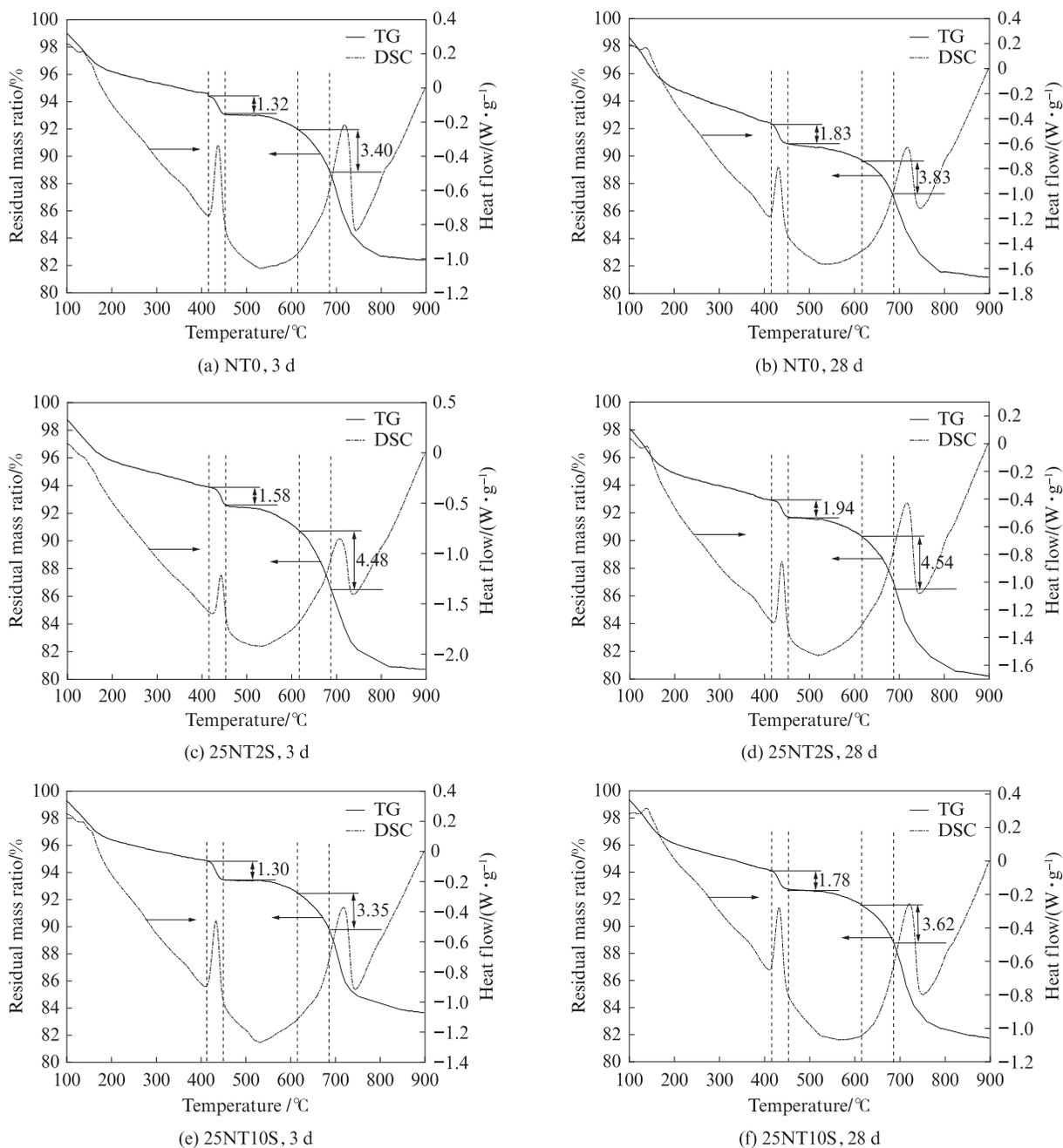


图8 水泥净浆的热分析

Fig. 8 Thermal analysis of cement pastes

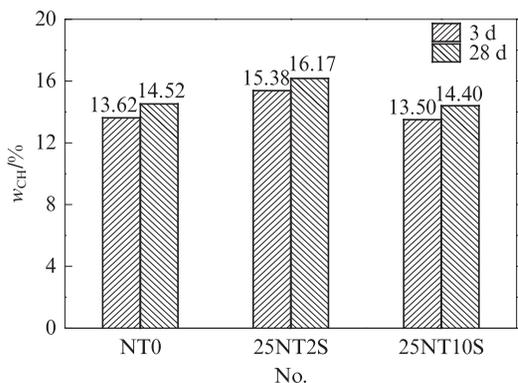


图9 水泥净浆的CH含量

Fig. 9 CH content in cement pastes

由图10(a)、(b)可知:未掺NT水泥净浆水化3d时,可观察到少量CH、C-S-H,显微结构较疏松;水化28d时,CH晶体变大,并呈定向排列.由图10(c)、(d)可知:掺2.0%NT水泥净浆中未见团聚的NT;水化3d时,CH增多,显微结构更致密;水化28d时,CH晶体尺寸略小,并沿异向生长发育.由图10(e)、(f)可知:掺10.0%NT水泥净浆中NT团聚现象严重;水化3d时,可见大量团聚的NT,未见CH、C-S-H等水化产物;水化28d时,团聚状NT略有减少,并伴生有少量杆状AFt及CH.由此可见,适量NT可加速水泥早期水化,使水化产物数量增多,减

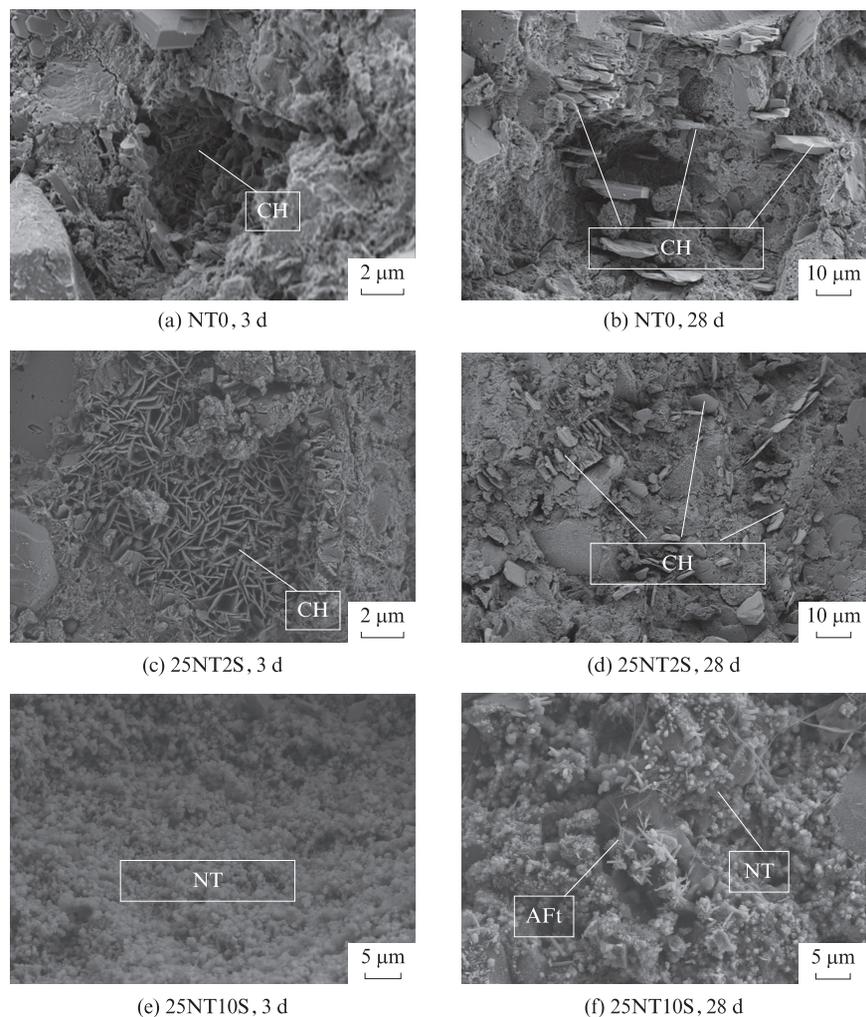


图 10 水泥净浆水化 3、28 d 时的 SEM 图

Fig. 10 SEM images of cement pastes at 3, 28 d

小 CH 晶体尺寸并改变 CH 生长方向<sup>[26]</sup>,从而提高水泥净浆力学性能.但当掺量过大时,NT 极易团聚,反而抑制并阻碍水泥水化,且易在浆体内部形成薄弱

区,降低水泥强度.

### 2.3.4 NT 对水泥净浆孔结构的影响

表 2 为水泥净浆的孔结构参数.

表 2 水泥净浆的孔结构参数

Table 2 Characteristic parameters of pore structure of cement pastes

No.	Most probable pore diameter/nm	Porosity(by volume)/%	Average pore diameter/nm
NT0, 3 d	77.15	16.50	26.03
25NT2S, 3 d	40.26	14.48	23.12
25NT10S, 3 d	56.29	19.78	30.90
NT0S, 28 d	82.21	17.64	30.61
25NT2S, 28 d	32.41	16.23	17.23
25NT10S, 28 d	60.39	20.73	29.28

图 11 为不同养护龄期下水泥净浆的孔体积-孔径分布曲线.

由表 2 和图 11 可知,在养护龄期 3、28 d 时,硬化浆体的平均孔径、孔隙率、最可几孔径均随着 NT 掺量的增加呈先减小后增大趋势.当掺 2.0% NT 时,水泥净浆的孔径分布最好,主要由于 2.0% NT 在水泥

净浆中分布更加均匀,可充分发挥其微集料填充效应;当 NT 掺量增至 10.0% 后,NT 在水泥净浆中不易分散,导致团聚现象严重,硬化浆体的孔隙率较掺 2.0% NT 时增大.因此,掺 2.0% NT 对水泥净浆孔结构的改善作用更好.

图 12 为养护龄期 3、28 d 时,水泥净浆的孔径分布.

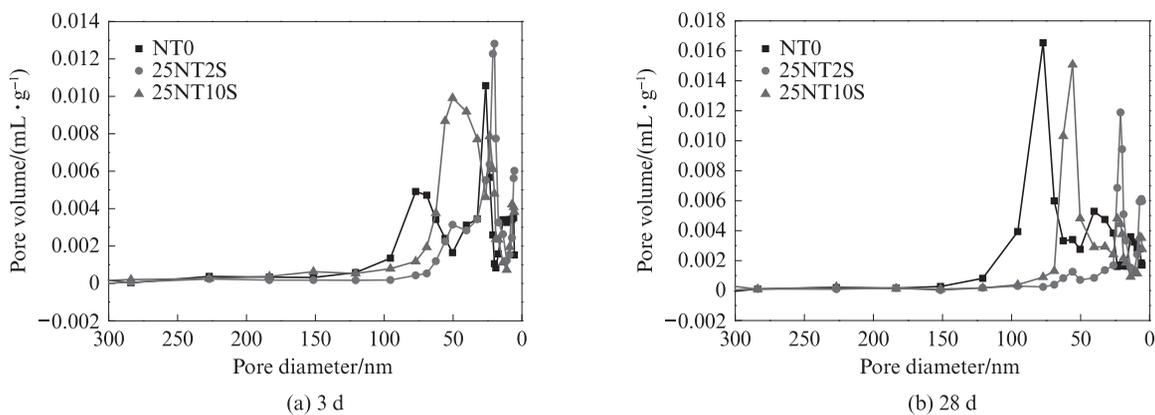


图11 不同养护龄期下水泥净浆的孔体积-孔径分布曲线

Fig. 11 Pore volume-pore diameter distribution curves of cement pastes under different curing ages

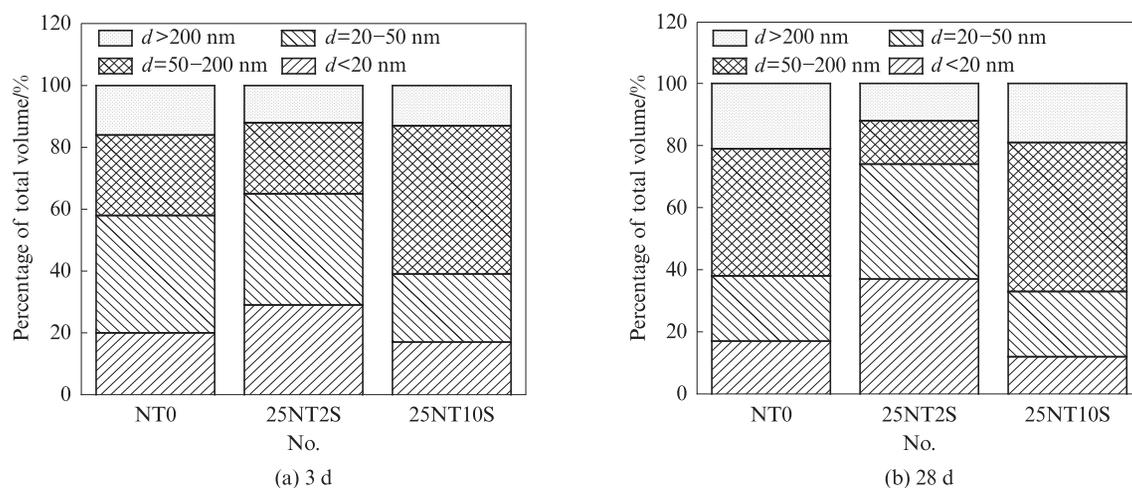


图12 水泥净浆的孔径分布

Fig. 12 Pore diameter distribution of cement pastes

由图12可知:在水化3、28 d时,掺2.0%NT水泥硬化浆体中孔径 $d < 20$  nm的无害孔、 $d = 20 \sim 50$  nm的少害孔数量最多, $d = 50 \sim 200$  nm的有害孔、 $d > 200$  nm的多害孔数量最少,随水化龄期增加,孔结构进一步优化;当NT掺量增至10.0%时,硬化浆体中的多害孔、有害孔增加,无害孔、少害孔减少.这主要是因为NT掺量过大将在浆体内部发生团聚现象,降低NT的填充效应.

### 3 结论

(1)通过磁力搅拌与超声波分散复合,并辅以聚羧酸高效减水剂为表面活性剂,可制得分散性与稳定性良好的纳米 $\text{TiO}_2$ (NT)悬浮液.

(2)与干混法制备的水泥净浆相比,悬浮液法制备的水泥净浆强度更高.随NT掺量增加,其强度呈先增大后下降趋势;当NT掺量为2.0%时,水泥净浆强度最大.

(3)掺2.0%NT使水泥的水化诱导期缩短,水化

放热峰提前,对水泥早期水化促进作用明显.水泥净浆的微观结构更加密实,生成更多的水化产物C-S-H和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,但当NT掺量增至10.0%时,水泥净浆内部出现大量团聚的NT,结构较为疏松.

(4)掺入适量NT能降低水泥净浆的孔隙率,使其中无害孔、少害孔数量明显增加;而当NT掺量增至10.0%时,其团聚现象明显,多害孔、有害孔占比增加.

### 参考文献:

- [1] QIAN C X, ZHAO L F, FU D F, et al. Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides by nano  $\text{TiO}_2$  immobilized on road surface materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(4):422-427.
- [2] 何军辉,姚武.沸石及水泥基材料二次负载 $\text{TiO}_2$ 的光催化性能[J].建筑材料学报,2020,23(1):35-39.  
HE Junhui, YAO Wu. Photocatalytic performance of twice loading  $\text{TiO}_2$  with Zeolite and cementitious materials[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(1):35-39. (in Chinese)

- [3] 沈卫国,赵清,王云天,等. 二氧化钛纳米颗粒改性自洁净混凝土的制备研究[J]. 新世纪水泥导报, 2016, 22(1):9-12.  
SHEN Weiguo, ZHAO Qing, WANG Yuntian, et al. Preparation of titanium dioxide nano particle modified photocatalytic self-cleaning concrete[J]. Cement Guide for New Epoch, 2016, 22(1):9-12. (in Chinese)
- [4] 管申. 纳米材料对水泥基材料水化和性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.  
GUAN Shen. The effect of nanomaterials on the hydration and properties of cement-based materials[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017. (in Chinese)
- [5] MA B G, LI H N, ZHU Y C, et al. Influence of nano-SiO<sub>2</sub> and nano-TiO<sub>2</sub> on early hydration of calcium sulfoluminate cement[J]. Key Engineering Materials, 2014, 599:39-45.
- [6] 张峰领. 纳米尺度颗粒对水泥基材料力学性能的影响特性及机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.  
ZHANG Fengling. Effect of nanoparticle on mechanical properties of cement-based materials and its mechanism[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016. (in Chinese)
- [7] ZHANG R, CHENG X, HOU P K, et al. Influences of nano-TiO<sub>2</sub> on the properties of cement-based materials: hydration and drying shrinkage [J]. Construction and Building Materials, 2015, 81:35-41.
- [8] 马韬. 纳米颗粒火山灰活性对水泥基材料性能的影响及机理[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.  
MA Tao. Effect and mechanism of pozzolanic reactivity of nano-particles on properties of cement-based material [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2013. (in Chinese)
- [9] 魏荟荟. 纳米CaCO<sub>3</sub>对水泥基材料的影响及作用机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.  
WEI Huihui. Study on effect and mechanism of nano-CaCO<sub>3</sub> in cement-based materials [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013. (in Chinese)
- [10] 张姣龙, 朱洪波, 柳献, 等. 碳纳米管在水泥基复合材料中的分散性研究[J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34(5):6-9, 24.  
ZHANG Jiaolong, ZHU Hongbo, LIU Xian, et al. Research on dispersion of carbon nano tubes in cement based composite[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2012, 34(5):6-9, 24. (in Chinese)
- [11] 罗健林, 段忠东. 碳纳米管的分散性及其增强水泥材料力学性能[J]. 建筑结构学报, 2008(增刊1):246-250.  
LUO Jianlin, DUAN Zhongdong. Dispersion of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and mechanical properties of MWCNT reinforced cement-based composite [J]. Journal of Building Structures, 2008 (Suppl 1):246-250. (in Chinese)
- [12] 朱洪波, 王培铭, 李晨, 等. 多壁碳纳米管在水泥浆中的分散性[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(10):1431-1436.  
ZHU Hongbo, WANG Peiming, LI Chen, et al. Research on dispersion of multi-walled carbon nanotubes in cement paste[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40 (10) : 1431-1436. (in Chinese)
- [13] 刘巧玲, 孙伟, 孙波, 等. 碳纳米管水性分散体的制备及其对水泥砂浆强度的影响[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2014, 44(3): 662-667.  
LIU Qiaoling, SUN Wei, SUN Bo, et al. Preparation of carbon nanotubes solution and its effects on mechanical properties of cement mortar [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2014, 44(3):662-667. (in Chinese)
- [14] 董健苗, 刘晨, 龙世宗. 纳米SiO<sub>2</sub>在不同分散条件下对水泥基材料微观结构性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2012, 15(4):490-493.  
DONG Jianmiao, LIU Chen, LONG Shizong, et al. Research on the microstructure and performance of the cement-based materials by the stirring method of nanometer SiO<sub>2</sub>[J]. Journal of Building Materials, 2012, 15(4):490-493. (in Chinese)
- [15] BOLHASSANI M, SAMANI M. Effect of type, size and dosage of nano-silica and micro-silica on properties of cement paste and mortar[J]. ACI Materials Journal, 2015, 112(2):259-266.
- [16] 匡亚川, 张召环, 季小勇, 等. 具有降解汽车尾气性能的纳米TiO<sub>2</sub>光催化水泥浆体研究[J]. 功能材料, 2017, 48(2):2241-2246.  
KUANG Yachuan, ZHANG Zhaohuan, JI Xiaoyong, et al. Study on nano-TiO<sub>2</sub> photocatalytic cement paste with automobile exhaust degradation capacity[J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(2):2241-2246. (in Chinese)
- [17] 莫子勇, 吴张永, 王娟, 等. 纳米颗粒在水基础液中团聚机理及控制[J]. 材料导报, 2014, 28(增刊1):53-55.  
MO Ziyong, WU Zhangyong, WANG Xian, et al. Agglomeration and controlling mechanism of nano particles in water[J]. Materials Reviews, 2014, 28(Suppl 1):53-55. (in Chinese)
- [18] 刘俊超. 纳米CaCO<sub>3</sub>对水泥基材料性能影响及应用研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.  
LIU Junchao. Influence of nano-CaCO<sub>3</sub> on properties of cement-based materials and its application [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016. (in Chinese)
- [19] 张艾萍, 胡剑文, 杨洋, 等. 换热器内超声空化效应影响因素数值研究[J]. 工程热物理学报, 2012, 33(8):1387-1390.  
ZHANG Aiping, HU Jianwen, YANG Yang, et al. Numerical study on the factors of ultrasonic cavitation effect in heat exchanger [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2012, 33 (8) : 1387-1390. (in Chinese)
- [20] 张笑, 宋武林, 卢照. 纳米二氧化钛分散液稳定性的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(增刊1):16-21.  
ZHANG Xiao, SONG Wulin, LU Zhao, et al. Research progress on the stability of nanometer titanium dioxide dispersion [J]. Materials Review, 2019, 33(Suppl 1):16-21. (in Chinese)
- [21] 梅军鹏, 徐智东, 李海南, 等. 蒸汽养护条件下纳米TiO<sub>2</sub>对粉煤灰-水泥体系早期力学性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(4):694-700.  
MEI Junpeng, XU Zhidong, LI Hainan, et al. Influence of nano-TiO<sub>2</sub> on the early mechanical properties of fly ash-cement system under steam curing[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(4):694-700. (in Chinese)
- [22] YOUSEFI A, ALLAHVERDI A, HEJAZI P. Effective dispersion of nano-TiO<sub>2</sub> powder for enhancement of photocatalytic properties in cement mixes [J]. Construction and Building Materials, 2013, 41:224-230.
- [23] DU S, WU J L, ALSHAREEDAH O, et al. Nanotechnology

- in cement-based materials: A review of durability, modeling, and advanced characterization[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(9):1213.
- [24] JEE H, PARK J, ZALNEZHAD E, et al. Characterization of titanium nanotube reinforced cementitious composites: Mechanical properties, microstructure, and hydration[J]. *Materials*, 2019, 12(10):1617-1634.
- [25] ZHANG Y R, KONG X M, LU Z B, et al. Influence of triethanolamine on the hydration product of portlandite in cement paste and the mechanism[J]. *Cement and Concrete Research*, 2016, 87:64-76.
- [26] JALAL M, TAHMASEBI M. Assessment of nano-TiO<sub>2</sub> and class F fly ash effects on flexural fracture and microstructure of binary blended concrete [J]. *Science and Engineering of Composite Materials*, 2015, 22(3):263-270.