第 48 卷第 10 期
2020 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 10
October，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190866

综 合 评 述

托贝莫来石晶体结构、热行为与合成研究现状

赵秦仪，王志增，许 欣，崔 崇，张士华，丁锡锋

(南京理工大学材料科学与工程学院，南京 210094)

摘 要：对托贝莫来石的结构研究现状进行了综述，重点整理了托贝莫来石(TOB)各同质异像体的结构和热行为。归纳总结了 TOB 合成过程中，合成条件对 TOB 形成过程的影响机制，并分析了合成条件在控制 TOB 形成特定同质异像体时的作用与机理，提出了未来 TOB 相关的研究方向。

关键词：托贝莫来石；同质异像体；结构；热行为；合成机理
中图分类号：TQ170.1　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)10–1536–16
网络出版时间：2020–07–13

Research Status of Structures, Thermal Behavior and Synthesis of Tobermorite

ZHAO Qinyi, *WANG Zhizeng*, *XU Xin*, *CUI Chong*, *ZHANG Shihua*, *DING Xifeng*
(School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: This review summarized recent studies on the structures and thermal behavior of tobermorite, especially the different structures and thermal behaviors of several polymorphs of tobermorite. Also, the influences of raw materials and synthetic condition on the formation of tobermorite polymorphs were represented, and the corresponding mechanism was analyzed. In addition, some future work on tobermorite was also given.

Keywords: tobermorite; polymorph; structure; thermal behaviour; synthetic mechanism

托贝莫来石(TOB)是一种水化硅酸钙，最早由 Heddle 发现于苏格兰[1]，其后在世界各地均有发现，其多样化的成分与结构也逐渐被研究和了解。根据 TOB 晶体结构 *c* 轴 d_{002} 的间距，自然界存在的 TOB 矿物可分为 14ÅTOB ($Ca_5Si_6O_{18}H_2{\cdot}8H_2O$)[2–3]、11ÅTOB ($Ca_5Si_6O_{17}{\cdot}5H_2O$)[4]、10ÅTOB ($Ca_{0.1}B_2O_30.8Si_{1.25}H_2O$，oyelite[5])、9ÅTOB ($Ca_5Si_6O_{18}H_2$)[6]和 cTOB ($Ca_5Si_6O_{17}{\cdot}5H_2O$)(具有 1.1 nm 的 d_{002} 间距但衍射花样不同[7–9])。11ÅTOB 根据其在 300 ℃的脱水特征，又可分为 normal 型 TOB (11ÅnTOB)与 anomalous 型 TOB (11ÅaTOB)，11ÅnTOB 可通过脱水缩小 d_{002} 间距，形成 9ÅTOB，而 11ÅaTOB 的 d_{002} 间距则在脱水时保持不变[10]。早期研究发现，自然界存在的 TOB 与结晶度良好的 CSH(I)结构基本相同[11–12]，TOB 的结构与水泥的水化产物 C–S–H 有密切关系[13–14]。

TOB 是一类重要的硅酸盐矿物，国内外学者对 TOB 的应用进行了大量研究。除了作为蒸压硅酸盐制品的主要物相，TOB 因其较高的比表面积与较强的离子交换性能，在有机酸[15]与重金属离子如钴、铜、镉、铬、铅[16–21]的吸附中有很好的表现，且对锶与铯有很强的选择性[22–25]，而负载了金属离子的 TOB 在多相催化领域[26]也有较好的应用前景。随着生物技术的发展，TOB 纳米晶须在骨组织再生等生物学领域也有相关应用研究[27–29]。另外，在混凝土等硅酸盐制品中加入少量 TOB 作为结晶诱导剂可有效提升制品的强度[30]。

收稿日期：2020–01–03。　修订日期：2020–01–19。
基金项目：国家自然科学基金面上项目(51772153，51578289)。
第一作者：赵秦仪(1992—)，男，博士研究生。
通信作者：崔 崇(1957—)，男，硕士，教授。

Received date: 2020–01–03.　**Revised date:** 2020–01–19.
First author: ZHAO Qinyi (1992–), male, Doctoral candidate.
E-mail: 251222834@qq.com
Correspondent authors: CUI Chong (1957–), male, Master, Professor.
E-mail: cuichong@njust.edu.cn

TOB 在自然界中稀少，工业中通常采用水热合成的方式制备 TOB 制品，通过混合钙质原料(石灰、水泥等)，硅质原料(石英砂、含硅固废等)，水及相应外加剂，在 100~210 ℃的水热条件下合成数小时至数天可制备 TOB 制品。由于固体废弃物污染日益严重，国内外学者对含硅固体废弃物(粉煤灰[31–32]、稻壳灰[33]、高炉矿渣[34]、铁尾矿[35]、垃圾焚灰[36]等)代替部分或全部 TOB 合成原料的可行性进行了研究，并对合成过程中原料细度与活性[37–40]、钙硅比[41–42]、合成条件[43]、合成方式[44–47]、阴阳离子[48–52]、铝元素[53–54]、外加剂[55]等因素[56]对产物的结构与形貌的调控进行了综合研究。目前对合成时 TOB 的形成过程已达成初步共识，即首先由 $Ca(OH)_2$ 与 SiO_2 反应形成无定形 C–S–H 凝胶，再由钙硅比较高($r_{C/S}$>1)的 C–S–H 凝胶[57]转化为 TOB[58]，合成时的各类条件均会在此过程中产生影响。通过高温水热合成方式形成的 TOB 主要为 11ÅTOB[59]，但 11ÅTOB 在 130 ℃以上的水热条件下不稳定[53,60]，易转化为白硅钙石、硬硅钙石[43]、针钠钙石[61]等物相，因此为了获得单一的 TOB 物相，通常需要控制合成条件，如通过加入 Al 元素提高 TOB 在高温水热条件下的稳定性等。

随着 TOB 在各领域的应用越来越广，TOB 的结构及其材料性能对 TOB 的应用研究日趋重要。由于 TOB 有多种同质异像体，且各类同质异像体在高温环境下有不同的相变特性，因此 TOB 的应用研究需要全方位的考虑 TOB 各同质异像体结构不同带来的影响。尽管国内外学者对 TOB 的合成过程与影响因素进行了详细的表征，但对于合成的 TOB 结构及其所属的 TOB 类别没有详细的界定，对于合成条件与合成的 TOB 所属类型的关系缺乏系统性认识，这已经影响到了 TOB 及其制品的功能化构筑研究进展，因此对目前存在的 TOB 同质异像体的结构与热性能的研究进行整理归纳具有重要意义。

1　TOB 结构研究手段

TOB 结构难以达到高有序度的状态，因此其结构研究进程与研究手段密切相关，随着结构研究技术的发展，X 射线粉末衍射与结构精修、固体核磁共振技术、红外光谱、Raman 光谱等结构研究手段越来越多地被应用于 TOB 的结构研究中。

1.1　X 射线衍射与结构精修

X 射线衍射技术是应用范围最广也是最有效的物质微观结构研究手段。最早的 TOB 结晶学研究由 McConnell[62]进行，研究了来自 Antrim 与 Skye 的单硅钙石(riversideite，9ÅTOB)，TOB 和泉石华(plombierite，14ÅTOB)样品，确认了各矿物 0.96、1.13 和 1.46 nm 的 d_{002} 晶面间距，三者化学式中 H_2O 和 SiO_2 的化学剂量比约为 0.5:1.0、1.0:1.0 和 2.0:1.0。McConnell 提出了 11ÅTOB 伪正交对称性的结构，晶胞参数为 a=1.130 nm，b=0.733 nm，c=2.260 nm，化学式为 $Ca_5Si_6O_{22}H_{10}$ (JCPDS 10-0373)，但由于 TOB 样品无序度较高，无法得到确切的结构。Megaw 等[63]在 McConnell 提供的 11ÅTOB 基础上进行研究，提出了以化学计量式 CaO_2 的结构层为基础，两侧连接硅灰石状硅酸盐链的结构单元，这种结构单元沿着(001)方向进行堆垛形成层状结构。随后，Megaw 等提出的堆垛结构形式被 Hamid[64]利用 X 射线衍射对来自 Zeilberg 的样品进行结构精修而证实(JCPDS 83-1520)。

目前获得广泛认可的 TOB 真实结构由 Merlino 等[7,10,65–66]以 TOB 的有序–无序理论为基础而提出。TOB 的有序–无序理论是指，TOB 中以 0.365 nm 为周期重复出现的七配位钙多面体与以 0.73 nm 为周期重复出现的硅氧四面体链之间具有特殊的关系(图 1)，硅氧四面体链可以通过沿 b 轴平移 0.365 nm 的方式，以 2 个等价的位置连接到钙多面体带上。因此，各类 TOB 的结构均可根据有序–无序的结构层进行描述，在平移矢量 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{b}$ ($|\boldsymbol{a}|$=1.13 nm，$|\boldsymbol{b}|$=0.730 nm，γ=90°)的方向上是完全有序的，而在 $\boldsymbol{c}^*$ 方向则有 2 种堆叠方式，且在序列中的相邻的两层是几何学等价的，由此产生相应的有序或无序的堆积序列形成不同的 TOB 结构。

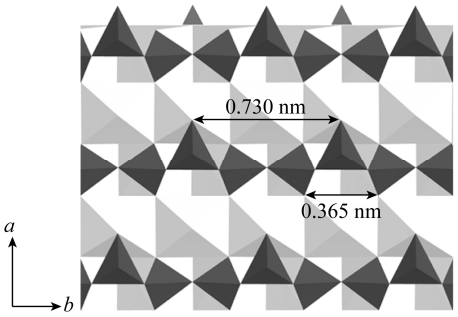


图 1　TOB 中硅氧四面体链与钙多面体层之间的连接方式[65]
Fig. 1　Silicate chain and Ca polyhedron layer in tobermorite[65]

Merlino 等根据有序–无序理论提出了 11ÅnTOB (11 Å normal tobermorite)[10]、11ÅaTOB (11 Å anomalous tobermorite)[10]、11ÅcTOB (11 Å clinotobermorite)[7]与 11ÅcTOB 脱水形成的 9ÅTOB

结构[7]，并采用结构精修的手段验证其合理性，各结构模型的 R 因子均在 0.15 以下，具有较高的可信度，因此之后的研究对于 TOB 的结构多以 Merlino 等提出的模型为基础。而 14ÅTOB 则是一种稀有的自然矿物，其结构与 11ÅTOB 相近，且在结构中含有额外的水分子[3]，目前普遍认可的 14ÅTOB 结构由 Bonaccorsi 等[67]根据有序–无序理论提出。

1.2 固体核磁共振光谱

核磁共振技术(NMR)可提供分子的化学结构与分子动力学信息，是分子结构解析及物质理化性质分析的常规技术手段[68]。核磁共振技术常用于表征 TOB 结构中的硅原子与氢原子的化学状态，对于某些掺杂元素(如铝)也有很好的表征效果，由于没有有效溶剂可以溶解 TOB 的同时不改变其结构，因此通常采用固体核磁共振技术进行 TOB 结构研究。

固体核磁共振 ^{29}Si 谱可有效表征 TOB 结构中的硅的配位状态，TOB 中的硅以硅氧四面体的状态存在，以 Q^n 表示硅氧四面体的聚合程度，n 为四面体的桥氧个数(连接 2 个 Si 原子的氧)，当发生 Al 的取代时，则按与硅氧四面体连接的铝氧四面体个数 m 表示为 $Q^n(m\mathrm{Al})$。Q^0 代表单独存在的硅氧四面体 $[SiO_4]^{4-}$；Q^1 为连接着 1 个硅氧四面体的单位，通常存在于二聚体或单链的末端；Q^2 为连接着 2 个硅氧四面体的单位，通常存在于长链之中；以此类推，Q^3 通常存在于复杂支链或层状硅酸盐矿物中，Q^4 则主要存在于架状硅氧骨架中。

TOB 结构中的硅氧四面体骨架对说明其结构具有重要作用，通常认为 TOB 结构中的硅氧四面体骨架为重复单元为 3 的类硅灰石链[53]，但在 Merlino 等提出 TOB 真实结构之前，对于各类 TOB 结构中这类硅灰石链是单链或是双链却一直存在争议。Wieker 等[69]采用高分辨率固态核磁共振光谱研究了合成的 14ÅTOB、11ÅTOB 和 9ÅTOB 的结构，认为 14ÅTOB 具有单链硅氧骨架，9ÅTOB 与 11ÅTOB 则根据制备方案的不同，存在双链或单链的结构。随后，各 ^{29}Si 核磁研究表明[70–77]绝大多数 11ÅTOB 具有双链结构，并在 300 ℃的煅烧后转化为单链结构。经过国内外学者的多年研究，对于不同种类的 TOB 结构中硅氧骨架状态目前已基本达成共识：对于 14ÅTOB 及由 14ÅTOB 脱水形成的 11ÅTOB 与 9ÅTOB，其结构中的硅氧骨架都为单链结构[67,78–79]；而 11ÅcTOB、11ÅnTOB 与 11ÅaTOB 均由双链硅氧骨架组成，由 11ÅnTOB 与 11ÅcTOB 脱水形成的 9ÅTOB 为单链硅氧骨架结构[7]，而 11ÅTaOB 脱水情况较为复杂，但形成的 TOB 均为双链结构[65,80–81]；自然存在与人工合成的 9ÅTOB 则为单链结构。

^{29}Si 固体核磁共振技术除了用于研究 TOB 的聚合度与硅氧骨架结构，也可用于研究含铝的 TOB 中 Al 的取代位置，Al 在 TOB 结构中通常会取代硅氧骨上的 Q^2 或者 Q^3 四面体，而 ^{27}Al 固体核磁共振谱也证明了这个结论[59,82–85]。另外，通过 ^{1}H 谱[86]及 ^{1}H 与 ^{29}Si 或 ^{27}Al 的交叉极化模式也可用于研究 TOB 结构中的水分子及羟基对 TOB 结构的综合影响[59,78,87]。

1.3 其他结构研究技术

除了 XRD 与 NMR 外，红外光谱(IR)、Raman 光谱等技术也常用于研究 TOB 结构。IR 通常作为结构研究的辅助手段，从化学键的振动角度分析 TOB 的合成效果[84,88–90]与聚合度[50,55]，或与第一性原理等计算手段结合，研究不同类型 TOB 之间的结构区别[91–92]，但由于合成的 TOB 结晶度通常不高，且各类 TOB 之间结构又非常相似，IR 技术难以用于区分不同种类的 TOB。显微 Raman 光谱通常用于少量样品如单个 TOB 晶粒的结构研究，并辅助 NMR 表征 TOB 中硅氧骨架的聚合度[79,81]。另外，X 射线光电子能谱(XPS)[93]、透射电子显微镜/选区电子衍射[94]、原子力显微镜[8]等手段也在 TOB 结构研究中起到重要作用。

1.4 小结

对于 TOB 的结构研究，利用 XRD 与结构精修技术，可获得各类高结晶度 TOB 矿物的可信结构，而借助 NMR、Raman 光谱、XPS 等研究手段，可进一步确定 TOB 结构中各原子、离子和基团的化学状态。目前，尽管对于晶态的 TOB 结构信息已有较完善的研究体系，但对于高温相变后的 TOB 结构，由于其较差的结晶程度，无法通过现有研究体系准确表征其结构，只能通过现有数据推测出大致的结构状态。另外，目前对于高温相变的 TOB 性能研究也较少，推测出的相变 TOB 结构无法得到充足的性能数据支撑。因此，对于高温相变后的低结晶程度的 TOB 准确结构，需要探索更有效的研究手段和方法，并对其性能进行多方面的研究。

2 TOB 的结构与热行为

TOB 的热行为特征一直是国内外学者的研究热点，脱水、脱羟基后 TOB 的结构变化及其引起的

如表面性能[95]、离子交换[96]等性能的变化对 TOB 制品的应用研究至关重要，对于具有与 TOB 类似结构的水泥基材料的各种水化相研究，也有很高的参考价值。

由于各类阴阳离子可在 TOB 结构中的相应位置发生取代，且 TOB 本身的 C/S 与含水量都是可变的[64,97]，其具体成分必然存在区别，多变的成分与晶体结构会在 TOB 合成与应用研究中造成诸多困扰。通常情况下，学者们倾向于对现有的可信结构进行调整从而获得样品的真实结构，因此有必要对目前存在的各类 TOB 晶体结构进行总结。表 1 为目前最常用的几种 TOB 类型与结构参数。由于 10ÅTOB (oyelite，$Ca_5BSi_4O_{14}(OH)6H_2O$)[98]通常只存在于自然界的 TOB 矿物中，且对其结构[5]与热行为[79]的研究较少，在此不作讨论；而 9ÅTOB 主要存在于 14ÅTOB、11ÅnTOB 与 11ÅcTOB 的脱水产物中，脱水前的 TOB 类型对其结构的影响较为复杂，需要进行分类讨论。

TOB 的结构按其 d_{002} 的间距和热行为特征，可分为 14ÅTOB、11ÅaTOB、11ÅnTOB、11ÅcTOB、10ÅTOB 与 9ÅTOB。除 10ÅTOB 以外的各类型 TOB 的可信结构中[7,10,65–67,80–81]，均含有图 2 所示的结构单元，硅氧四面体单链分别交错连接在七配位的钙离子形成的多面体层上，并在 *c* 轴方向形成堆叠层状结构，2 个相邻结构单元有多种几何学等价的堆叠方式，因此造成了 TOB 结构多样化，另外，TOB 在脱水过程中这样的结构单元不会发生明显改变[7,66–67,80–81]。

表 1　TOB 各类型的结构参数

Table 1　Polymorphs and structures of tobermorite (TOB)

Polymorph	Chemical formula	Space group	Cell parameters						Silica chain	Specimen location	Reference
			a/nm	*b*/nm	*c*/nm	*α*/(°)	*β*/(°)	*γ*/(°)			
14ÅTOB	$Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2{\cdot}7H_2O$	*B*11*m*	0.637 5	0.742 5	2.798 7	90.00	90.00	123.25	Single chain	California, USA	[67]
11ÅnTOB	$Ca_{4.5}Si_6O_{16}OH{\cdot}5H_2O$	*B*11*m*	0.673 2	0.736 8	2.268 0	90.00	90.00	123.18	Double chain	South Africa	[10]
11ÅaTOB	$Ca_4Si_6O_{15}(OH)_2{\cdot}5H_2O$	*F*2*dd*	1.127 6	0.738 6	4.497 0	90.00	90.00	90.00	Double chain	Urals, Russia	10]
		*B*11*m*	0.637 5	0.738 5	2.248 7	90.00	90.00	123.25			
11ÅcTOB	$Ca_5Si_6O_{17}{\cdot}5H_2O$	*C*1	1.127 4	0.734 4	1.146 8	99.18	97.19	90.09	Double chain	South Africa	[7]
		Cc	1.127 6	0.734 2	2.264 2	90.00	97.28	90.00			

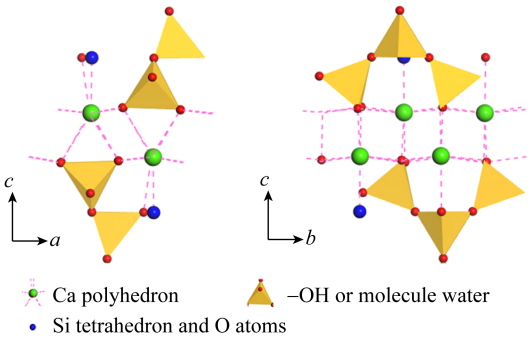


图 2　TOB 的结构单元[7,10,65–67,80–81]

Fig. 2　Structure unit of tobermorite[7,10,65–67,80–81]

各类型 TOB 结构如图 3 所示。对于 14ÅTOB[67]，图 2 中的结构单元在 *c* 轴方向堆叠时，额外插入了 1 个钙多面体层，层中的钙原子分别与结构单元的两侧氧原子与层间水分子形成六配位钙八面体，这个额外的钙多面体层是 14ÅTOB 特有的堆叠特征。11ÅaTOB 与 11ÅnTOB[10]中的结构单元在 *c* 轴方向具有相同的堆叠方式，即每对结构单元根据平行于 *ab* 面的某一对称面，呈镜面对称的形式，结构单元两侧的氧原子连接着另一个结构单元的硅氧四面体，从而形成双链结构。特殊的是，11ÅnTOB 在双链结构的八元环中央存在 2 个点位，这 2 个点位上有 1/4 的概率被额外的钙离子占据，这种钙离子(Z-Ca)具有类沸石结构，而 Z-Ca 也是 11ÅnTOB 在脱水后能形成 9 ÅTOB 的主要原因[10]。对于 11ÅcTOB[7]，其结构单元则以镜面翻转的形式进行堆叠，每对相邻的结构单元均呈镜面翻转的对称形式，与 11ÅnTOB 类似，11ÅcTOB 中也存在双链硅氧四面体骨架与骨架八元环间隙中的 Z-Ca，因此也可在脱水后形成 9ÅTOB[7]，且 9ÅTOB 结构中保留了图 2 所示的结构单元。

TOB 各类型结构中的结构单元堆叠形式对 TOB 的热行为等性能有显著影响，在脱水时，Z-Ca 的重新配位是 14ÅTOB、11ÅnTOB 与 11ÅcTOB 脱水时 d_{002} 间距缩小的主要原因[3,7,10]。另外，11ÅaTOB 脱水时也可通过硅氧四面体的取向变化发生晶面间距变化[80–81]，不过需要更高的温度和更长的煅烧时间。鉴于不同 TOB 类型热行为的复杂性，下面将对国内外学者涉及各类型 TOB 脱水时结构变化的研究成果进行整理，为 TOB 及其脱水产物的应用研究提供理论参考。

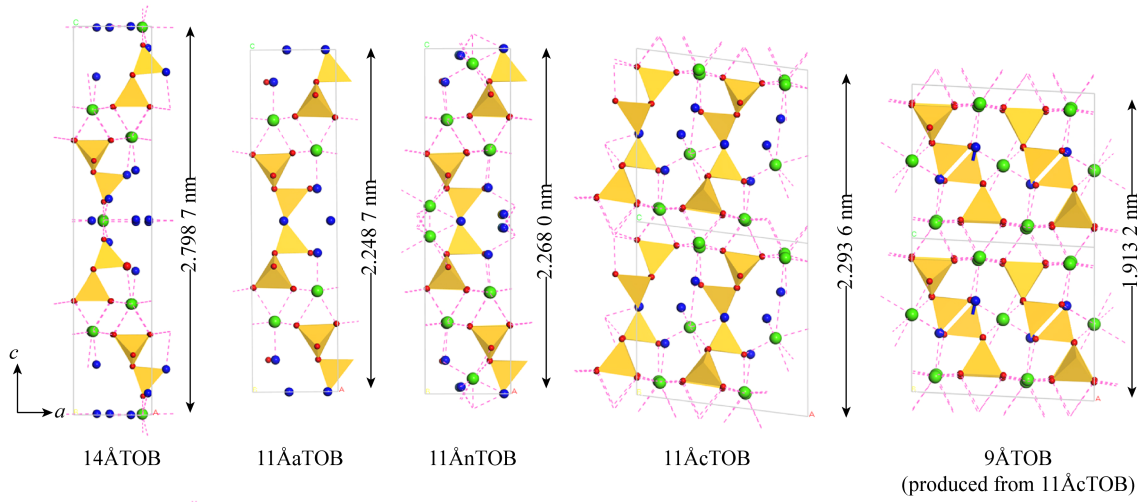


图 3 各类型 TOB 同质异像体的结构[7,10,67]

Fig. 3 Structures of different tobermorite polymorphs[7,10,67]

2.1 14ÅTOB 的结构与热行为

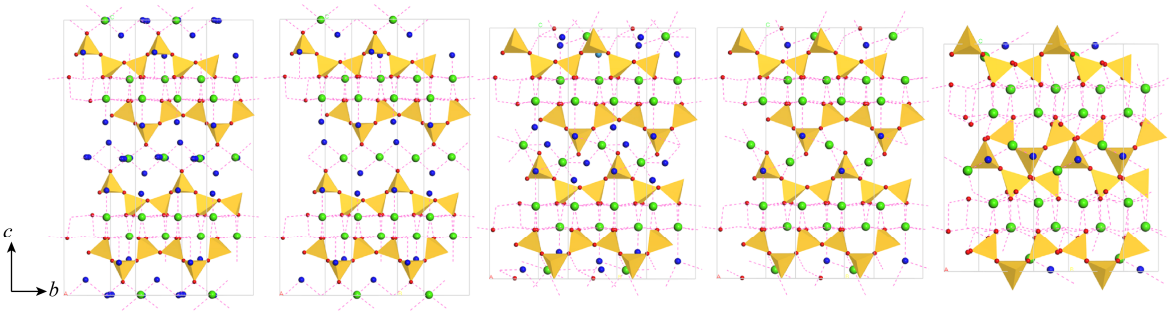
14ÅTOB 是一种重要的水化硅酸钙矿物，水泥与混凝土制品的重要水化产物 C–S–H 凝胶与 14ÅTOB 具有相似结构[14]。在 85 ℃以下时，具有合适钙硅比的 C–S–H 凝胶的平衡态为 14ÅTOB[99]。近年来，高强度混凝土需求日益增加，高强度混凝土通常使用硅灰、磨细石英粉等高火山灰活性的微集料[100]，混凝土体系中的 C–S–H 凝胶初始钙硅比较低[101]，在特殊的养护或使用环境下存在自发转化为 TOB 的趋势[94,102–104]，因此 14ÅTOB 的结构与热行为研究对混凝土制品水化相的结构与性能研究具有重要的参考意义。

14ÅTOB 易在 100 ℃左右失去结构中的分子水形成 11ÅTOB，并在更高的温度形成 9ÅTOB。Taylor[105]认为在 100 ℃时 14ÅTOB 将失去 50%的层间水形成 11ÅTOB。Wieker 等[69]发现，14ÅTOB 在 100 ℃环境下 6 h 后将转化为 11ÅTOB，而在 300 ℃环境下 12 h 后可得到 9ÅTOB。Farmer 等[106]发现 Crestmore 矿物中的 14ÅTOB 可在 55~200 ℃间转化为 11ÅTOB，在 200~450 ℃间转化为 d_{002}=0.96 nm 的 TOB。Yu 等[78]发现在 110 ℃短时间受热时(1 h) 14ÅTOB 将形成 d_{002}=1.18 nm 的 TOB 亚稳相，在 250 ℃时形成 d_{002}=1.13 nm 的 11ÅTOB，并在 350 ℃转化为 d_{002}=0.96 nm 的 TOB。Bonaccorsi 等[67]提出了 14ÅTOB 的真实结构，认为 14ÅTOB 中的额外钙离子层(Z–Ca)在 14ÅTOB 脱水时的重新配位是其 d_{002} 缩小的主要原因，并提出了 14ÅTOB 的 2 种脱水模式，其中一种模式下形成的 11ÅTOB 可能具有双链硅氧骨架的结构。Biagioni 等[79]利用原位 XRD 技术确定了两种不同产地的 14ÅTOB (Crestmore 与 Zeilberg)的热行为，发现原位测试时，14ÅTOB 的 a、b 参数基本保持稳定，在 100~110 ℃开始脱水，并在 118~168 ℃转化为 d_{002}=1.17~1.18 nm 的 TOB，并在 118~286 ℃ (168~430 ℃)之间 d_{002} 间距逐渐缩小为 1.122 nm (1.15 nm)，9ÅTOB 则在 286 ℃ (360 ℃)产生。Biagioni 还根据显微 Raman 的结果，证明了在 14ÅTOB–11ÅTOB–9ÅTOB 过程中，TOB 的结构中的硅氧骨架均以单链的形式存在，而 Yu 等[78]的 NMR 结果中存在的 Q^3 可能是堆叠错误导致。

对于 14ÅTOB 的热行为争议较少。总体上，可以简单地认为 14ÅTOB 在 80~110 ℃时开始转化为 11ÅTOB，在 300 ℃左右转化为 9ÅTOB，并在 800~1 000 ℃之间转化为硅灰石。从结构角度讲，在 14ÅTOB–11ÅTOB–9ÅTOB 的脱水过程中，各 TOB 结构中硅氧骨架均维持类硅灰石链的结构，且均为单链结构(图 4)，14ÅTOB 的 d_{002} 间距变化主要由其晶格中额外的钙离子层(图 4a)重新配位引起。在 80 ℃以上时，14ÅTOB 脱去 3 分子水，额外钙离子层配位情况变得不稳定(图 4b)，因此需要重新配位形成钙多面体，导致 d_{002} 间距缩小形成 11ÅTOB (图 4c)；当这种 11ÅTOB 在更高温度下脱去另外 4 分子水时，额外钙离子层又处于不稳定的状态(图 4d)，达成稳定状态时即形成 9ÅTOB (图 4e)。

14ÅTOB 脱水后的结构结晶度不高，因此难以得到其脱水产物的确切结构。14ÅTOB 脱水产物 11ÅTOB 和 9ÅTOB 的准确结构有待进一步的研究，如何克服不理想的晶体结构提出 14ÅTOB 脱

水产物的真实结构是困扰国内外学者的主要问题。另外，在 14ÅTOB 转化为 11ÅTOB (80~110 ℃)过程中也有 d_{002}=1.18 nm 的中间相存在，在 14ÅTOB 脱水转化为 9ÅTOB 后，继续升高温度时，在 700~900 ℃之间也有学者发现 9ÅTOB 在转化为硅灰石时存在一种 d_{002} 在 1.0 nm 左右的中间相[79,97,106]。目前对于这类中间相的结构与性能的研究也较少。



(a) 14ÅTOB　(b) Dehydrated 14ÅTOB　(c) 11ÅTOB　(d) Dehydrated 11ÅTOB　(e) 9ÅTOB

图 4　14ÅTOB 脱水过程结构变化示意图[67,79]

Fig. 4　Diagrammatic drawing of dehydration of 14ÅTOB[67,79]

2.2　11ÅTOB 的结构与热行为

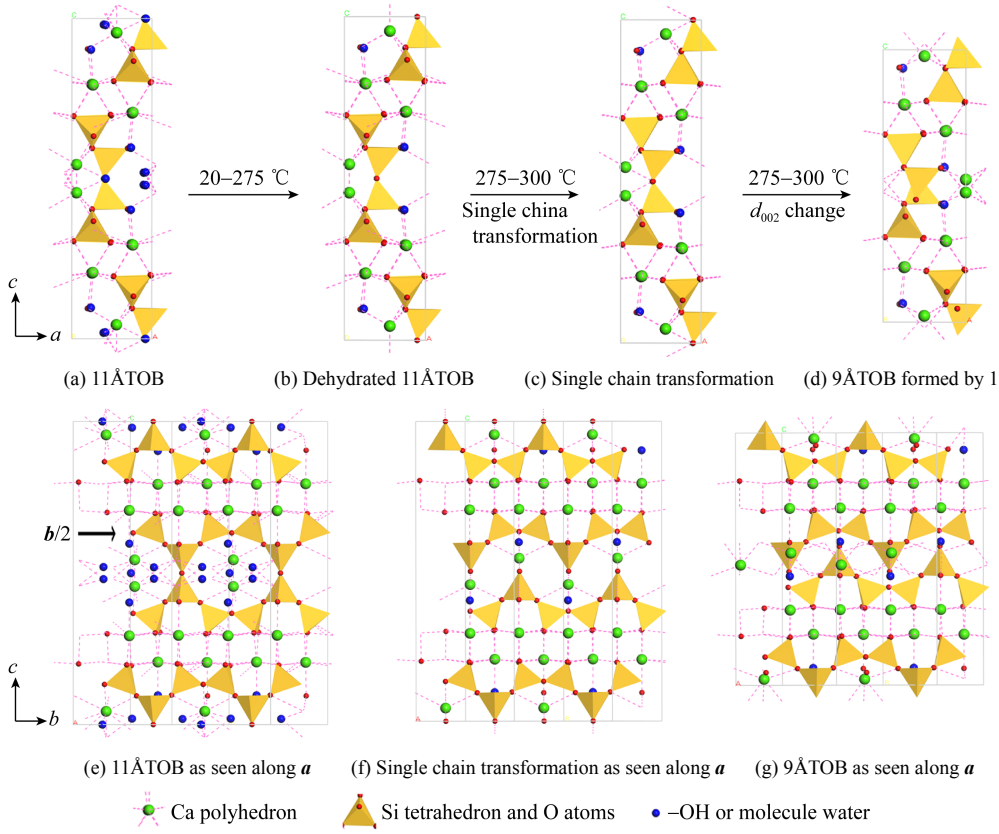
11ÅTOB 是目前绝大部分蒸压硅酸钙制品的主要物相之一，利用高温水热合成的方式形成的 TOB 均为 11ÅTOB。与 14ÅTOB 相比，11ÅTOB 的合成方式相对简单，合成时间较短，因此 11ÅTOB 是目前应用最广泛的一种 TOB 类型。但在水热合成的 11ÅTOB 中，通常 11ÅaTOB、11ÅnTOB (JCPDS 83-1520[64–65]) 、11ÅcTOB (JCPDS 45-1480[107] 、88-1328[8]、70-3655，70-3656[7])均有可能存在，因此合成的 11ÅTOB 在受热时也会同时表现出各类型 11ÅTOB 的热行为。鉴于各 11ÅTOB 热行为的复杂性，本节将对各类型 11ÅTOB 的热行为研究结果进行整理。

2.2.1　11ÅnTOB 与 11ÅcTOB 的结构与热行为

11ÅnTOB 与 11ÅcTOB 由于在结构中均含有 Z-Ca，因此在脱水时具有相似的结构变化规律，在脱去分子水后可形成 9ÅTOB。Taylor[12]与 McConnell[62]对 11ÅnTOB 的热行为进行了早期研究，d_{002}=1.13 nm 的 TOB 化学式为 $5CaO{\cdot}6SiO_2{\cdot}5H_2O$，在 300 ℃可转化为 d_{002}=0.96 nm 的 TOB，剩余水和羟基的脱去过程可以持续到 800 ℃；随后，Mitsuda 等[97]根据 14ÅTOB 在 300 ℃脱水后的结构变化特征，认为由 14ÅTOB 脱水形成的 11ÅTOB 也是 11ÅnTOB，但未能提出准确的结构。11ÅcTOB 最早由 Henmi 等[9,107]在日本某处的矿物中发现，经过 300 ℃的煅烧后，其 d_{002} 间距由 1.13 nm 缩小为 0.93 nm。随后，Hoffmann 等[8]采用南非某处的矿物研究了 11ÅcTOB 的结构，并提出了 11ÅcTOB 结构的 2 种可能模型，化学式分别为 $Ca_5Si_6O_{17}{\cdot}5H_2O$ 和 $Ca_5(Si_3O_8OH)_2{\cdot}4H_2O$，但由于 11ÅcTOB 与 11ÅnTOB 的 XRD 谱非常相似，当两者混合存在时难以区分。Merlino 等[7,65]在 Hoffman 的研究基础上研究了 11ÅcTOB 的结构与热行为，发现在 225 ℃煅烧 3 h 后，11ÅcTOB 转化为 9ÅcTOB，且形成的 9ÅcTOB 结构也可用有序–无序理论进行描述。

图 5 和图 6 分别为 11ÅnTOB 和 11ÅcTOB 脱水相变过程的示意图。由于 TOB 结构中分子水与类沸石结构的钙离子(Z-Ca)的强键合作用，脱水后，Z-Ca 处于非常不稳定的状态(图 5b 和图 6b)；Z-Ca 的重构导致 TOB 结构中的双链硅氧骨架分离，图 2 中的结构单元在 ***b*** 方向发生 ***b***/2 的平移，形成具有单链硅氧骨架的结构(图 5c)，由于此时 Z-Ca 周围原子距离仍然较远，达到能量较低的状态时就形成了对应的 9ÅTOB (图 5d 和图 6c)。

Z-Ca 对 11ÅnTOB 与 11ÅcTOB 在脱水过程中的结构变化起到至关重要的作用，因此对于钙硅比更高($r_{Ca/Si}$>0.83)的 11ÅTOB，其更倾向于表现出 11ÅnTOB 或 11ÅcTOB 的热行为。通常采用 XRD 谱中的衍射峰的强度对 11ÅnTOB 与 11ÅcTOB 进行区分，11ÅcTOB 的 XRD 谱中在 0.525 nm 左右存在衍射峰，11ÅnTOB 则没有。但 11ÅcTOB 与 11ÅnTOB 的结构相似度较高，当样品的结晶度不高的时候，通过 XRD 对两者进行区分较为困难。总体上，11ÅnTOB 与 11ÅcTOB 的热行为非常相似，对两者的物相分辨要求不高。

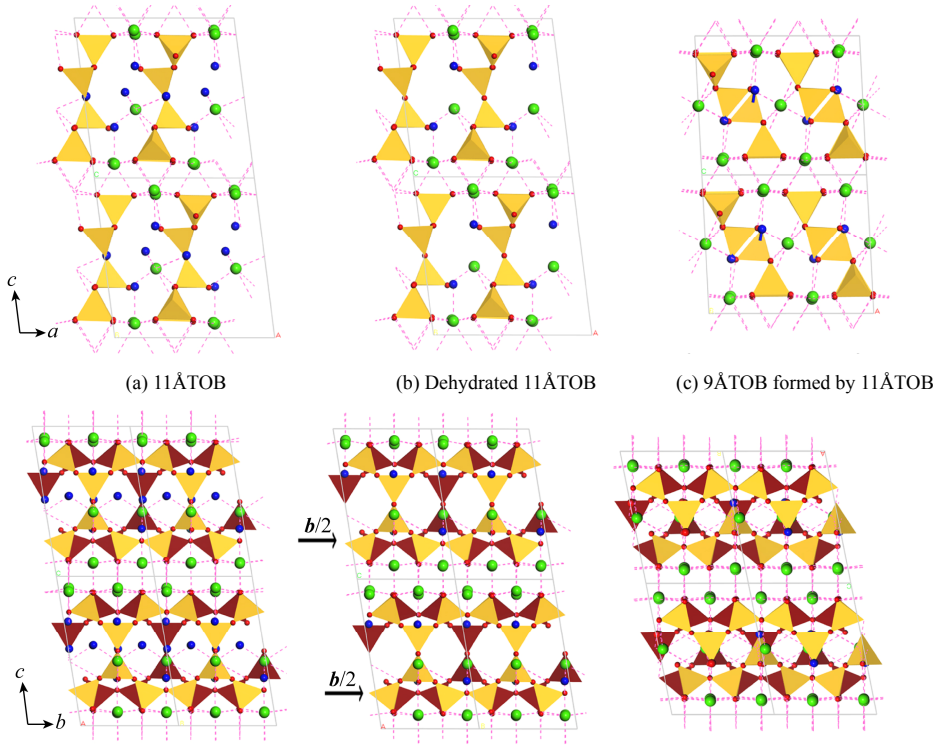


(a) 11ÅTOB (b) Dehydrated 11ÅTOB (c) Single chain transformation (d) 9ÅTOB formed by 11ÅTOB

(e) 11ÅTOB as seen along ***a*** (f) Single chain transformation as seen along ***a*** (g) 9ÅTOB as seen along ***a***

图 5 11ÅnTOB 脱水过程结构变化示意[10]

Fig. 5 Diagrammatic drawing of dehydration of 11ÅnTOB[10]



(a) 11ÅTOB (b) Dehydrated 11ÅTOB (c) 9ÅTOB formed by 11ÅTOB

(d) 11ÅTOB as seen along ***a*** (e) Dehydrated 11ÅTOB as seen along ***a*** (f) 9ÅTOB as seen along ***a***

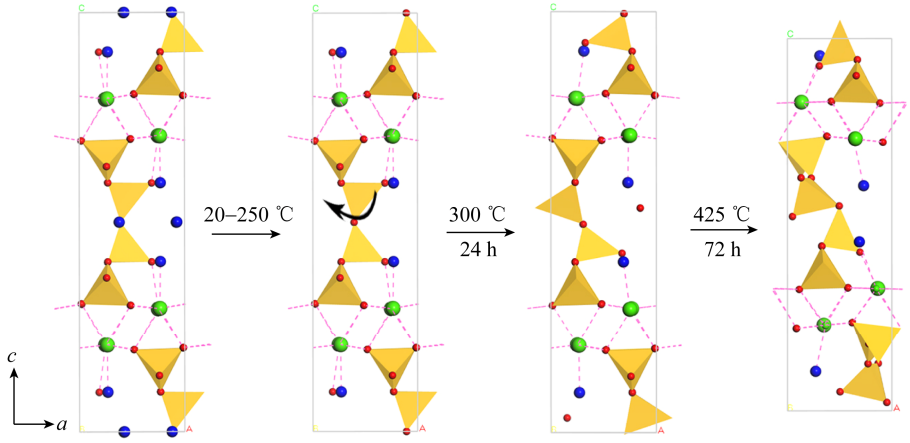
图 6 11ÅcTOB 脱水过程结构变化示意[7]

Fig. 6 Diagrammatic drawing of dehydration of 11ÅcTOB[7]

2.2.2　11ÅaTOB 的结构与热行为　　与 11ÅnTOB 和 11ÅcTOB 不同，11ÅaTOB 在 300 ℃脱水后其 d_{002} 间距不变[2,59,108]。对于导致 11ÅaTOB 与 11ÅnTOB 不同热行为的原因，Taylor[109]的研究表明：nTOB 的硅氧骨架链长普遍较短，且在相邻硅氧骨架间不存在 Si—O 的共价连接，而 aTOB 由于钙硅比较低，Al 含量较高，硅氧骨架链长较长，且存在不同硅氧骨架层间的 Si—O—Si 连接，脱水时，硅氧骨架之间的共价连接阻止了 aTOB 层间距的变化。但后续研究表明：11ÅcTOB、11ÅaTOB 与 11ÅnTOB 均为双链结构，均存在硅氧骨架之间的 Si—O—Si 连接。因此，Merlino 等[7,10]提出了 11ÅcTOB 与 11ÅnTOB 中额外钙离子(Z-Ca)重新配位作用是其脱水时层间距变化的主要原因，11ÅaTOB 结构的空腔中无 Z-Ca，脱水时硅氧骨架在没有 Z-Ca 的情况下可维持原有结构。

11ÅaTOB 可在 700 ℃以下的温度维持其结构。Mitsuda 等[97]研究了 13 种来自不同地区的 TOB 矿物，发现 11ÅaTOB 可在 700 ℃煅烧 24 h 后仍然维持其 d_{002} 间距，且在 XRD 谱中 d_{002} 对应的峰仍然具有较高的强度。除了在 700 ℃不会改变 d_{002} 间距的 11ÅaTOB 外，Merlino 等[110]在研究南非某处 TOB 矿物的过程中，又发现了一种特殊的 11ÅaTOB，煅烧温度低于 450 ℃时，该矿物维持 1.1 nm 的 d_{002} 间距，煅烧温度达到 450 ℃时则会产生一种 d_{002}=1.04 nm 的物相；Biagioni 等[80–81]对此进行了详细的研究(图 7)，发现在 300~425 ℃长期煅烧(>24 h)时，存在一种 11ÅaTOB 向 d_{002}=1.04 nm 的 TOB 转化的中间相，通过硅氧骨架中 Q^3 位置的四面体旋转，形成一种与 cTOB 结构类似的物相(图 7c)，由于没有 Z-Ca 的作用，在 425 ℃长期煅烧时硅氧骨架并不会发生断裂，但会发生一定程度的扭曲，导致 d_{002} 间距缩小(图 7d)。

11ÅaTOB 与 11ÅnTOB 的结构相似度非常高，具有相同的硅氧骨架连接方式，且在某些模型下也具有相同的空间群[10,65]，因此难以通过 XRD 或红外光谱等结构研究手段直接从合成的 11ÅTOB 样品中确定物相。通常情况下，只能通过 11ÅaTOB 与 11ÅnTOB 的不同热行为对两者进行区分。另外，也可通过 11ÅTOB 样品的钙硅比对其物相进行简单的判断，11ÅnTOB 的钙硅比往往大于 0.83，而 11ÅaTOB 则通常在 0.83 以下。



(a) 11ÅTOB　(b) Dehydrated 11ÅTOB　(c) cTOB like 11ÅTOB　(d) Transform to 10ÅTOB

图 7　特殊 11ÅaTOB 脱水过程结构变化示意图[80–81]

Fig. 7　Diagrammatic drawing of dehydration of a special 11ÅaTOB type[80–81]

2.3　小结

表 2 总结了 14ÅTOB 与各类型的 11ÅTOB 的热行为与结构变化特征。由表 2 可以看出，目前对于自然存在的大部分 TOB 已有可信的参考结构(表 2 中以*标记)，对于脱水后的 TOB 结构中的硅氧骨架处于双链或是单链状态的表征，也有可靠的数据支持。但是脱水后的 TOB 晶体结构无序度较高，且在结构变化过程中存在多种中间相(表 2 中以括号标记)，因此难以获得准确的结构数据，对于由 11ÅcTOB 脱水形成的 9ÅTOB 在 300~700 ℃的结构，也鲜有研究[111]。目前，对于脱水后 TOB 的结构与性能研究处于探索阶段，涉及到脱水 TOB 的性能与应用相关的内在机制，需要结合结构数据进行综合性研究。

表 2 各类型 TOB 的热行为特征

Table 2 Thermal behaviour of different TOB polymorphs

Polymorph	80–200 ℃		200–300 ℃		300–700 ℃	
	Product (interphase)	Silicate skeleton	Product (interphase)	Silicate skeleton	Product (interphase)	Silicate skeleton
14ÅTOB*	11ÅTOB(12ÅTOB)	Single chain	9ÅTOB	Single chain	9ÅTOB(10ÅTOB)	Single chain
11ÅnTOB*	11ÅnTOB*	Double chain	9ÅTOB	Single chain	9ÅTOB(10ÅTOB)	Single Chain
11ÅaTOB*	11ÅaTOB*	Double chain	11ÅaTOB	Double chain	11ÅaTOB or 10ÅTOB(like-cTOB)	Double Chain
11ÅcTOB*	11ÅcTOB*	Double chain	9ÅTOB*	Single chain		

*: The real structure of this type of tobermorite had been confirmed, and the structure was supported by the XRD results of corresponding mineral.

3 TOB 合成条件与合成机制研究现状

自然存在的 TOB 矿物显然不能满足工业应用的需求，因此在实际研究中，学者们通常采用水热合成的 TOB 进行相关应用研究。但是不同学者制备 TOB 时合成条件会有较大的区别，因此形成的物相也常包含多种类型的 TOB，除去 14ÅTOB 具有明显的 XRD 谱特征外，3 种 11ÅTOB 难以通过 XRD 进行直接区分。样品中的各类 11ÅTOB 可能会导致相关研究结果的重复性较差，因此需要以各类型 TOB 的结构为基础进行深入研究。通常情况下，合成样品中以某种 11ÅTOB 为主要物相时，可通过各类 11ÅTOB 之间不同的热行为与化学成分进行分辨，但无法定量分析包含多种 11ÅTOB 的样品中各物相的含量。因此，通过控制合成条件，合成较高纯度的 TOB 物相，对 TOB 的应用研究具有重要意义。

14ÅTOB 与 11ÅTOB 均可采用水热合成法制备，TOB 的合成受原料粒度、配比、合成的温度与时间等多方面因素的影响。虽然影响因素较多，但水热合成条件下 TOB 的形成均要经历 3 个过程[57]：

1) 原料溶解形成 C–S–H 凝胶；

2) C–S–H 凝胶形核形成低结晶度的 TOB；

3) 低结晶度 TOB 长大并形成高结晶度的 TOB。

因此可以从 TOB 的形成机制角度对水热合成 TOB 过程中的各影响因素进行系统讨论。

3.1 水热合成过程中 TOB 的形成机制

TOB 的形成过程中，由 C–S–H 凝胶形成 TOB 的过程是 TOB 能否快速形成的关键，而 C–S–H 凝胶的钙硅比则在该过程中起决定性作用。早期研究表明，钙硅比高于 1.0 的 C–S–H 凝胶更容易形成 TOB，而钙硅比小于 1.0 的 C–S–H 凝胶虽然与 TOB 的钙硅比更接近，但转化为 TOB 的过程非常缓慢[112–113]，尤其在温度低于 140 ℃时，需要数个月才能形成 TOB[114]。对 C–S–H 凝胶结构的研究表明：钙硅比在 1.1~1.3 之间的 C–S–H 凝胶中，硅氧四面体主要以二聚体或短链等低聚合度的形态存在；而钙硅比在 0.65~1.00 之间的 C–S–H 凝胶中则存在长链的硅氧骨架[115]。C–S–H 凝胶形成 TOB 的过程是一个异相成核的过程[116]，高钙硅比的 C–S–H 凝胶中存在大量缺陷，且低聚合度的硅氧骨架更容易重排形成 TOB 晶种；而低钙硅比的 C–S–H 凝胶由于硅氧骨架聚合度高，难以重构形成 TOB 晶种(图 8)，转而在水热条件下相互聚合形成一种半结晶状态的 C–S–H[58,117–118]。

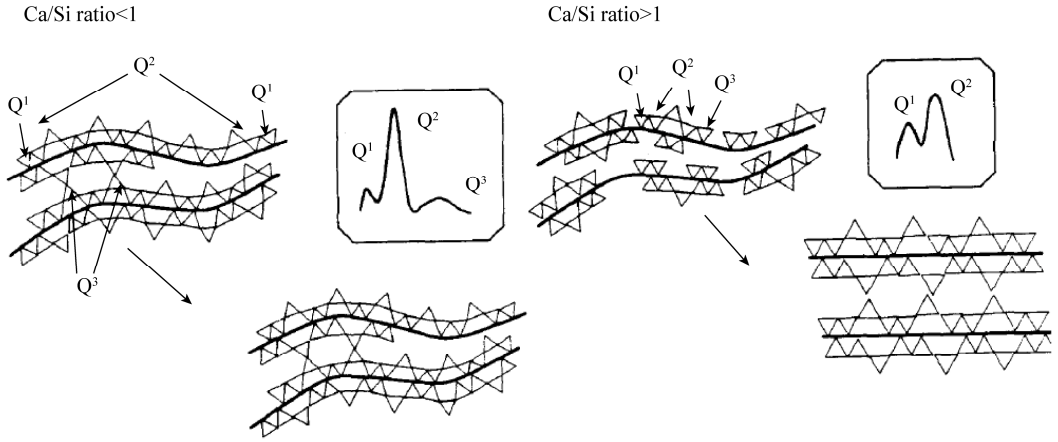


图 8 C–S–H 凝胶中硅氧骨架形成 TOB 的过程[57]

Fig. 8 Diagrammatic drawing of the formation of TOB from C–S–H gel[57]

经过初期的反应，初步形成 TOB 晶体的结晶度较差，结构中存在大量缺陷，随合成的进行，TOB 晶体将经历有序化与长大的过程。在 TOB 晶体有序化过程中，原子与离子的迁移会导致 TOB 的晶面间距的变化，Shaw 等[53]发现了有序化过程中 TOB 晶体的 *a* 轴、*b* 轴的晶面间距增大现象，而 Kikuma 等[119]则发现在 TOB 合成过程中，TOB 的 d_{002} 间距逐渐缩小。对于 TOB 的长大过程，通常认为 TOB 是沿着 *b* 轴即硅氧骨架的方向进行生长，且易在(001)方向形成解理面[97,120]。

3.2　硅质原料与原料配比对 TOB 合成的影响

水热合成 TOB 的钙质原料通常为高温煅烧碳酸钙形成的生石灰。经过粉磨和消解，生石灰在正式养护前已在反应液中形成熟石灰，因此原料对 TOB 合成的影响主要由硅质原料的性质与原料混合比例(钙硅比、水固比)控制。由纯氧化钙、二氧化硅与水合成 TOB 时，反应初期 C–S–H 凝胶钙转化为低结晶度 TOB 的过程是 TOB 合成的关键，而硅质原料的反应活性、原料的钙硅比和水固比是影响这个过程的主要因素。

直接采用液态硅源合成 TOB 时(硅酸、硅溶胶等)[57,112,120–121]，通常难以在数小时内形成 TOB 相。合成时，钙质原料与硅质原料可快速反应形成 C–S–H 凝胶，若原料的总钙硅比按 TOB 的理论钙硅比(0.67~0.83)进行配置，则反应初期形成的 C–S–H 凝胶的钙硅比会小于 1.0，难以在后续反应中形成 TOB。

采用较大颗粒的硅质原料时(如粒径分布于 10~25 μm 的石英粉)可以合成 TOB 晶体。在整个合成过程中，硅质原料的溶解速率是反应的主要控制因素，主要受合成温度的影响[113]，由于大颗粒硅质原料的溶解速率较慢，因此原料的持续溶解可维持高钙硅比 C–S–H 凝胶的形成，有利于持续形成 TOB 晶体。

采用高活性的硅质原料如粒径<5 μm 的石英粉[58]或其它高活性硅源时，TOB 形成过程的影响因素较为复杂。在高水固比原料体系中($r_{w/s}$>3.0[58])，由于硅源反应活性高，C–S–H 凝胶与 TOB 的形成速率会稍快于大颗粒的硅源体系，但在反应后期，粒径缩小的硅源加速溶解，降低了后期形成的 C–S–H 凝胶的钙硅比，反应后期形成的 TOB 结晶度会差于较大颗粒的硅源体系[57]；在较低水固比($r_{w/s}$=1.7)的原料体系中，由于硅质原料的溶解速率与水固比关系较小，因此水固比过小时也易导致溶液中硅酸根离子含量过高，形成低钙硅比的 C–S–H 凝胶，不利于 TOB 的形成。

当硅质原料的颗粒更大时(如粒径>25 μm 的石英粉[58])，原料的钙硅比即使远低于 TOB 的理论钙硅比，仍然可以合成 TOB 甚至硬硅钙石(理论钙硅比 1.0)，最终形成过量硅源与合成产物的混合体系。另外，在合成硅酸钙板等 TOB 制品时，通常水固比会非常小($r_{w/s}$<0.8[119,122–123])，而原料颗粒也较大(粒径<74 μm[33,54])，当原料成型后，TOB 的合成过程将主要受硅质原料表面的硅酸根离子在 C–S–H 凝胶中的迁移速率控制[113]，不易形成低钙硅比的 C–S–H 凝胶，因此也可形成 TOB，但反应速率较慢，形成的 TOB 量也较少。

总体上，由纯粹的钙质原料与硅质原料水热合成 TOB 时，采用活性适中的硅质原料及适当提高原料的钙硅比有利于合成结晶度较高的 TOB 晶体。

3.3　外加离子对 TOB 合成过程的影响

通过在合成 TOB 的原料体系中掺加如 Cl^-、SO_4^{2-}、OH^-、Al^{3+}、Na^+等阴阳离子可调控 TOB 的形成过程与产物形貌。

3.3.1　铝元素的影响　　Al 元素的加入可显著促进 11ÅTOB 的形成[61,112,120,124]，并提高高温下 TOB 晶体的稳定性[84]，且随着 Al 掺量的增加，合成的 11ÅTOB 中硅氧骨架的聚合度也会增加[125]。在 11ÅTOB 合成初期，Al 的加入可降低 C–S–H 凝胶中硅氧骨架的聚合度[93]，形成大量活性点位促使 11ÅTOB 的形成。另外，Al 的加入也会一定程度上降低硅质原料的溶解速率[124,126]，降低反应初期 C–S–H 凝胶与 TOB 的形成速率[88]。在合成的 Al–TOB 中，Al 通常会取代 TOB 结构中硅氧骨架 Q^2 与 Q^3 位置的 Si 原子[82–83]。Al 在 11ÅTOB 中的最大取代量通常为 Al/(Si+Al)物质的量比为 0.13:1.00~0.14:1.00[72]，随 Al 的掺量增加，11ÅTOB 的 d_{002} 间距也会缓慢增加[54,90]。

3.3.2　阴离子的影响　　合成 TOB 前，常用 NaOH 溶液预处理硅质原料以提高其活性[83]，加入一定量的 NaOH 溶液用于提高 OH^-离子浓度，加速硅质原料的溶解速率[127]。另外，NaOH 在加气混凝土中通常作为配合 Al 粉发气的添加剂[128]。除了 OH^-，其它阴离子在合成 TOB 的过程中通常起促进作用，其作用机制为通过盐效应[61]及特殊电荷分布促进 TOB 的长大[52]。阴离子如 Cl^-、NO_3^-等可以促进 $Ca(OH)_2$ 的电离提升溶液中钙离子的浓度，促进高钙硅比 C–S–H 凝胶的形成，也为 TOB 的长大提供

更多的钙离子。另外，在 TOB 形成后，其表面的硅氧骨架呈负电性，易在表面吸附 Ca^{2+}，若 Ca^{2+}与溶液中的 OH^-结合，由于结合较强，此时 Ca^{2+}可能会难以继续与溶液中的硅酸根离子结合使 TOB 长大。Hou 等[129]认为，溶液中存在的 Cl^-会与 Ca^{2+}结合形成不稳定的 Ca–Cl 群簇，使 Ca^{2+}易在 TOB 孔道中迁移或从 TOB 表面解离，一定程度上促进 TOB 的长大。因此，加入 Cl^-、NO^{3-}等阴离子会一定程度上使形成的 TOB 颗粒形貌变宽[52]。SO_4^{2-}的影响较为复杂，有研究表明 SO_4^{2-}可一定程度上提升 TOB 中硅氧骨架的聚合度[50]，但也有加入 SO_4^{2-}后取代了 TOB 结构中硅氧骨架的 SiO_4 使 TOB 晶体细化的报道[88]。总体上，阴离子多数情况下可促进 TOB 的形成，但对于阴离子的影响机制，如阴离子大小及电荷对 TOB 形成过程的影响机制等研究仍然较少。另外，如何量化这种影响也有待进一步的研究。

3.3.3 阳离子的影响 TOB 合成时的阳离子主要通过取代 TOB 结构中的钙离子对 TOB 的形成过程与结构进行影响。Ferreira 等[130]用三价的镧系元素和碱金属元素取代 Ca 离子，制备了具有 TOB 结构的硅酸盐矿物，其中 Na 与镧系元素可取代钙多面体，而 K^+与少量的 Na^+则可取代 11ÅnTOB 中的 Z-Ca 位置，尽管 K^+取代了 Z-Ca，但最终形成的产物表现出了类似于 11ÅaTOB 的热行为。随后，Garra 等[131]也合成了具有类似结构与性能的 Na–Tb TOB。阳离子除了取代 TOB 中的钙离子外，还可能对 TOB 的合成过程产生影响，Na^+在初期养护时会使 C–S–H 凝胶稳定，而 K^+在长期合成时对 TOB 的形成有不利影响[50]。总体上，阳离子会进入 TOB 结构，容易使形成的产物结构、物相与性能产生很大的波动。目前对于阳离子在 TOB 形成过程中的作用研究较少，但不同阳离子带来的特殊性能有望给 TOB 材料的应用研究带来突破。

3.4 合成条件对 11ÅTOB 类型的影响

11ÅTOB 是目前应用最广泛也是合成体系最完善的 TOB 矿物。11ÅTOB 可在 120~260 ℃的高温水热条件下合成，合成温度越高，合成时间通常也越短(数天缩短至数小时)，但温度过高时 TOB 不稳定，易转化为硬硅钙石或与其它元素结合形成其它物相。

3.4.1 合成条件影响的早期实验结果 对于各类型的 11ÅTOB 形成条件，Hemaly 等[120]对 $CaO–Al_2O_3–SiO_2–H_2O$–碱金属离子体系进行了系统研究：对原料体系进行搅拌且合成温度高于 140 ℃时，钙硅比为 0.8 的原料体系中 11ÅnTOB 总是最先形成的，随合成时间增加，11ÅaTOB 也会逐渐形成，最终 11ÅaTOB 将转变为硬硅钙石这种平衡态物相；但当原料钙硅比由 0.8 提升至 1.0 时，11ÅaTOB 则不会形成。若不对原料体系进行搅拌，则在原料钙硅比为 1.0 时也可形成 11ÅaTOB，且在反应过程中将长时间存在未反应的石英。对于额外添加的碱金属阳离子与 Al 元素，在反应温度为 180 ℃时，在 Ca/(Si+Al)比为 0.8 的体系中加入 Al/Si+Al 比为 0.1 的 Al，进行搅拌时，将形成稳定的 11ÅnTOB 物相，而不搅拌的原料体系中则会在 180 ℃形成 11ÅaTOB，在 120 ℃形成 11ÅnTOB；另外，在不搅拌的原料体系中，同时加入 Al 与碱金属阳离子在不同温度下合成的 TOB 均为 11ÅaTOB。总体上，提升合成的温度、降低原料体系钙硅比、减少 Al 掺量和停止搅拌有利于 11ÅaTOB 的形成，反之则易形成 11ÅnTOB。

3.4.2 不同 11ÅTOB 类型形成机制分析 就物相稳定性与结构角度进行分析，高温下低钙硅比的 11ÅaTOB 比 11ÅnTOB 更稳定，11ÅnTOB 结构中的 Z-Ca 易在高温下与分子水发生离子交换，形成 11ÅaTOB。对于外加离子，三价的 Al 在 TOB 硅氧骨架的取代使骨架的负电荷增强，TOB 趋于结合更多的钙离子形成 11ÅnTOB，且钙离子不容易迁移出 TOB 晶体形成 11ÅaTOB，但存在争议的是自然形成的 11ÅnTOB 通常不含 Al 元素[97]。加入碱金属离子时，碱金属离子会取代 11ÅnTOB 中的 Z-Ca 的位置，并使 TOB 表现出 11ÅaTOB 的特性[130–131]，这能很好的解释 Hemaly 等[120]的实验结论。

从水热合成过程中的 11ÅTOB 形成机制角度进行讨论，采用高活性的硅质原料有利于快速形成 C–S–H 凝胶，降低溶液中的钙离子浓度，并降低 C–S–H 凝胶的钙硅比，使 11ÅaTOB 更容易形成；对原料体系进行搅拌时，溶液中的各成分接触充分，形成产物主要受其稳定性影响；不搅拌时，硅质原料表面被形成的 C–S–H 凝胶与 TOB 覆盖，硅酸根离子与钙离子需在反应产物层中进行迁移才能继续合成过程。对于 Hemaly 等[120]在停止搅拌时的实验结论，可能由于水分子、钙离子、硅酸根离子的迁移速率不同，形成的产物情况较为复杂，这方面的机制有待进一步的研究。

总体上，提升合成温度(>140 ℃)，增加反应时间，降低原料钙硅比，采用高活性的硅质原料，加入碱金属离子等措施有助于合成 11ÅaTOB；而降低合成温度(<140 ℃)，增加钙硅比有利于 11ÅnTOB 的形成。但 Al 元素和其它阴离子对 2 种 TOB 的形成过程的影响仍然存在争议，且目前对 11ÅcTOB 的合成条件并没有系统性的报道，这部分内容也有待进一步的研究。

3.4.3　14ÅTOB、10ÅTOB、9ÅTOB 合成的研究进展

除了常见的 11ÅTOB，其它 TOB 的同质异像体如 14ÅTOB、10ÅTOB 和 9ÅTOB 等在各领域也有较高的研究价值，如 14ÅTOB 在混凝土胶凝相的结构与性能研究中极具参考价值，而 9ÅTOB 相较于 11ÅTOB 具有更良好的热稳定性与更强的离子交换特性[96]，在建筑、化工领域也有光明的应用前景。但对于这些类型 TOB 同质异像体的合成过程，14ÅTOB 只能在较低的温度下(60~80 ℃)经过长时间(>100 d)养护才能合成[78,132]，10ÅTOB 则需要在 150~210 ℃经过较长时间才可通过 C–S–H 转化形成，且通常会与白硅钙石伴生[133]，9ÅTOB 的直接合成报道较少，仅在长期养护的硅酸钙胶凝体系中通过选区电子衍射发现少量 9ÅTOB[94]；王长龙等[134]在制备加气混凝土过程中报道了有较强 9ÅTOB 衍射峰的产物，但该峰与黑云母的峰重叠，难以区分。以上各类 TOB 的合成条件非常苛刻，限制了它们的性能与应用研究，因此对于这些类型 TOB 的合成研究，具有重要的理论与现实意义。

4　结语

汇总了 TOB 相关的结构研究方法与区分指标，归纳了 TOB 的几种常见结构及其受热时的结构性能变化规律，总结了 TOB 合成过程中，原料性能、外加离子和合成条件等影响因素对合成的 TOB 结构与物相的影响，并对相应的影响机制进行了推测。

总体上，对于晶态的 TOB 结构信息已有较完善的研究体系，但对于高温相变后的 TOB 结构，由于其较差的结晶程度，且相关性能的研究较少，其准确结构需要探索更有效的研究手段和方法，并对其性能进行多方面的研究。另外，虽然现有的 TOB 合成机制可以解释大部分 TOB 合成时存在的问题，但合成条件对合成的 TOB 结构的影响机制仍然存在争议，需对原料、配比、合成条件和外加离子等因素的影响进行综合研究。

参考文献:

[1] HEDDLE M F. Preliminary notice of substances which may prove to be new minerals[J]. Mineral, 1880, 4: 117–123.

[2] MITSUDA T, KUSACHI I, HENMI K. Mixtures of 14 Å and 11 Å tobermorite from Fuka, Japan[C]//Revista 26th General Meeting, Tokyo, Japan, 1972: 64–68.

[3] MERLINO S, BONACCORSI E, KAMPF A R. Tobermorite 14 Å: Crystal structure and OD character[C]//16th International Congress ICAM 2000, Gottinge, Germany, 2000: 859–861.

[4] MITSUDA T. Paragenesis of 11 Å tobermorite and poorly crystalline hydrated magnesium silicate[J]. Cem Concr Res, 1973, 3: 71–80.

[5] KUSACHI I, HENMI C, HENMI K. An oyelite-bearing vein at Fuka, the town of Bitchu, Okayama Prefecture[J]. J Jpn Assoc Miner Petrol Econ Geol, 1984, 79: 267–275.

[6] HELLER L, TAYLOR H F W. Crystallographic data for the calcium silicates[M]. London: H.M. Stationary Office, 1956: 37–38.

[7] MERLINO S, BONACCORSI E, ARMBRUSTER T. The real structures of clinotobermorite and tobermorite 9: OD character, polytypes, and structural relationships[J]. Eur J Mineral, 2000, 12: 411–429.

[8] HOFFMANN C, ARMBRUSTER T. Clinotobermorite, $Ca_5[Si_3O_8(OH)]_2{\cdot}4H_2O$-$Ca_5[Si_6O_{17}]{\cdot}5H_2O$, a natural C–S–H (I) type cement mineral: Determination of the substructure[J]. Z Kristallogr, 1997, 212: 864–873.

[9] HENMI C, KUSACHI I. Clinotobermorite, $Ca_5Si_6(O,OH)_{18}{\cdot}5H_2O$, a new mineral from Fuka, Okayama Prefecture, Japan[J]. Mineral Mag, 1992, 56: 353–358.

[10] MERLINO S, BONACCORSI E, ARMBRUSTER T. The real structure of tobermorite 11 Å: Normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications[J]. Eur J Mineral, 2001, 13: 577–590.

[11] CLARINGBULL G F, HEY M H. A re-examination of tobermorite[J]. Mineral Mag, 1952, 29: 960–962.

[12] TAYLOR H F W. Crestmoreite and riversideite[J]. Mineral Mag, 1953, 30: 155–165.

[13] RICHARDSON I G. The calcium silicate hydrates[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(2): 137–158.

[14] RICHARDSON I G. Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C–S–H: Applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(9): 1733–1777.

[15] KANECO S, ITOH K, KATSUMATA H, et al. Removal of natural organic polyelectrolytes by adsorption onto tobermorite[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(7): 1448–1451.

[16] COLEMAN N J, BRASSINGTON D S, RAZA A, et al. Sorption of Co^{2+} and Sr^{2+} by waste-derived 11 Å tobermorite[J]. Waste Manage, 2006, 26(3): 260–267.

[17] COLEMAN N J, TRICE C J, NICHOLSON J W. 11 Å tobermorite from cement bypass dust and waste container glass: A feasibility study[J]. Int J Miner Process, 2009, 93(1): 73–78.

[18] LUO F, WEI C, XUE B, et al. Dynamic hydrothermal synthesis of Al-substituted 11 Å tobermorite from solid waste fly ash residue-extracted Al_2O_3[J]. Res Chem Intermed, 2013, 39(2): 693–705.

[19] GUO X, SHI H. Microstructure and heavy metal adsorption mechanisms of hydrothermally synthesized Al-substituted

tobermorite[J]. Mater Struct, 2017, 50(6): 245.

[20] ZOU J, GUO C, ZHOU X, et al. Sorption capacity and mechanism of Cr^{3+}, on tobermorite derived from fly ash acid residue and carbide slag[J]. Colloids Surf A, 2018, 538: 825–833.

[21] LUO H W, HE D Q, ZHU W P, et al. Humic acid-induced formation of tobermorite upon hydrothermal treatment with municipal solid waste incineration bottom ash and its application for efficient removal of Cu(II) ions[J]. Waste Manage, 2019, 84: 83–90.

[22] SHRIVASTAVA O P, SHRIVASTAVA R. Cation exchange applications of synthetic tobermorite for the immobilization and solidification of cesium and strontium in cement matrix[J]. Bull Mater Sci, 2000, 23(6): 515–520.

[23] COLEMAN N J. Synthesis, structure and ion exchange properties of 11 Å tobermorites from newsprint recycling residue[J]. Mater Res Bull, 2005, 40(11): 2000–2013.

[24] TSUTSUMI T, NISHIMOTO S, KAMESHIMA Y, et al. Hydrothermal preparation of tobermorite from blast furnace slag for Cs^{+} and Sr^{2+} sorption[J]. J Hazard Mater, 2014, 266: 174–181.

[25] BU J, GONZALEZ T R, BROWN K G, et al. Adsorption mechanisms of cesium at calcium-silicate-hydrate surfaces using molecular dynamics simulations[J]. J Nucl Mater, 2019, 515: 35–51.

[26] REINIK J, HEINMAA I, MIKKOLA J P, et al. Synthesis and characterization of calcium-alumino-silicate hydrates from oil shale ash—towards industrial applications[J]. Fuel, 2008, 87: 1998–2003.

[27] LIN K, CHANG J, CHENG R. In vitro hydroxyapatite forming ability and dissolution of tobermorite nanofibers[J]. Acta Biomater, 2007, 3: 271–276.

[28] COLEMAN N J, H BISHOP A H, BOOTH S E, et al. Ag^{+}-and $Zn2^{+}$-exchange kinetics and antimicrobial properties of 11 Å tobermorites[J]. J Eur Ceram Soc, 2009, 29(6): 1109–1117.

[29] HURT A P, GETTI G, COLEMAN N J. Bioactivity and biocompatibility of a chitosan-tobermorite composite membrane for guided tissue regeneration[J]. Int J Biol Macromol, 2014, 64: 11–16.

[30] CAO P, LUO J, LI G, et al. Utilization CFA-derived tobermorite fiber as crystallization revulsive in autoclaved concrete block production[J]. Energy Technol, 2018: 265–274.

[31] 杨敬杰, 孙红娟, 岳焕娟, 等. 脱铝粉煤灰水热法合成 1.1 nm 铝代托贝莫来石[J]. 硅酸盐学报, 2017(45): 1699–1706.
YANG Jingjie, SUN Hongjuan, YUE Huanjuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2017(45): 1699–1706.

[32] ROSTISLAV D, VIT ČERNÝ. Influence of fluidized bed combustion fly ash admixture on hydrothermal synthesis of tobermorite in the mixture with quartz sand, high temperature fly ash and lime[J]. Constr Build Mater, 2020, 230(1): 117033(1–11).

[33] 李书进, 钱红萍, 黄小红. 稻壳灰对蒸压加气混凝土性能影响的试验研究[J]. 混凝土, 2017(8): 81–84.
LI Shujin, QIAN Hongping, HUANG Xiaohong. Concrete (in Chinese), 2017, 8: 81–84.

[34] 曹钊, 曹永丹, 李现龙, 等. 高炉矿渣–粉煤灰–脱硫石膏–水泥制备硅酸钙板的协同水化机理[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(1): 298–302.
CAO Zhao, CAO Yongdan, LI Xianlong, et al. Bull Chin Ceramic Soc (in Chinese), 2015, 34(1): 298–302.

[35] 舒伟, 罗立群, 程琪林, 等. 低贫钒钛铁尾矿制备加气混凝土[J]. 过程工程学报, 2015, 15(6): 1075–1080.
SHU Wei, LUO Liqun, CHENG Qilin, et al. Chin J Proc Eng (in Chinese), 2015, 15(6): 1075–1080.

[36] BAO M, GUO X, SHI H, et al. Utilizing municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash as a calcium source to prepare Al-substituted tobermorite[J]. Ce/papers, 2018, 2(4): 451–456.

[37] BERNSTEIN S, FEHR K T. The formation of 1.13 nm tobermorite under hydrothermal conditions: 1. The influence of quartz grain size within the system $CaO–SiO_2–D_2O$[J]. Prog Cryst Growth Charact Mater, 2012, 58: 84–91.

[38] 马保国, 蔡礼雄, 蹇守卫, 等. 生石灰掺量对轻质蒸压加气混凝土性能及水化产物的影响[J]. 新型建筑材料, 2014, 41(8): 1–4.
MAO Baoguo, CAI Lixiong, JIAN Shouwei, et al. New Build Mater (in Chinese), 2014, 41(8): 1–4.

[39] 吕松青. 粉煤灰制备托贝莫来石晶须工艺及其机理[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
LV Songqing. The process and mechanism of prepaiung tobermoiute whiskers with fly ash (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.

[40] 战佳宇, 杨飞华, 耿春雷, 等. 钼尾矿机械活化处理及对硅酸钙板性能的影响[J]. 混凝土与水泥制品, 2017(6): 56–59.
ZHAN Jiayu, YANG Feihua, GENG Chunlei, et al. Chin Concr Cem Prod (in Chinese), 2017(6): 56–59.

[41] 陈伟. 石膏掺量和钙硅比对金尾矿加气混凝土性能的影响[J]. 金属矿山, 2013, 42(5): 160–163.
CHEN Wei. Met Min (in Chinese), 2013, 42(5): 160–163.

[42] CHEN M, LU L, WANG S, et al. Investigation on the formation of tobermorite in calcium silicate board and its influence factors under autoclaved curing[J]. Constr Build Mater, 2017, 143: 280–288.

[43] 龚威, 丁向群, 冀言亮, 等. 蒸养制度对铁尾矿加气混凝土强度的影响[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(1): 43–47.
GONG Wei, DING Xiangqun, JI Yanliang, et al. Bull Chin Ceramic Soc (in Chinese), 2014, 33(1): 43–47.

[44] MI G, SAITO F, HANADA M. Mechanochemical synthesis of tobermorite by wet grinding in a planetary ball mill[J]. Powder Technol, 1997, 93(1): 77–81.

[45] KOMARNENI S, KOMARNENI J S, NEWALKAR B, et al. Microwave-hydrothermal synthesis of Al-substituted tobermorite from zeolites[J]. Mater Res Bull, 2002, 37(6): 1025–1032.

[46] 吕松青, 马淑花, 郭曦尧, 等. 粉煤灰动态水热合成纳米复合托贝莫来石晶须及其表征[J]. 过程工程学报, 2014, 14(3): 487–492.
LV Songqing, MA Shuhua, GUO Xiyao, et al. Chin J Proc Eng (in Chinese), 2014, 14(3): 487–492.

[47] DIEZ-GARCIA M, GAITERO J J, DOLADO J S, et al. Ultra-fast supercritical hydrothermal synthesis of tobermorite under thermodynamically metastable conditions[J]. Angew Chem Int Ed, 2017, 56(12): 3162–3167.

[48] LIU F, CAO J X, ZHU B. Effect of anion impurity on preparing xonotlite whiskers *via* hydrothermal synthesis[J]. Adv Mater Res, 2010, 148–149: 1755–1758.

[49] 张吉清. 含碱硅酸钠溶液合成硅酸钙基矿物材料的研究[D]. 中南大学, 2012.
ZHANG Jiqing. Study on the synthesis of calcium silicate-based mineral materials from alkaline sodium silicate solution (in Chinese, dissertation). Changsha: Central South University, 2012.

[50] WANG S, PENG X, TANG L, et al. Influence of inorganic admixtures on the 11Å-tobermorite formation prepared from steel slags: XRD and FTIR analysis[J]. Constr Build Mater, 2014, 60: 42–47.

[51] HARTMANN A, KHAKHUTOV M, BUHL J C. Hydrothermal synthesis of CSH-phases (tobermorite) under influence of Ca-formate[J]. Mater Res Bull, 2014, 51: 389–396.

[52] 郭晓潞, 宋猛, 鲍梦燕. 不同阴离子对固废基铝掺杂托贝莫来石的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018(8): 1059–1066.
GUO Xiaolu, SONG Meng, BAO Mengyan. J Chin Ceram Soc, 2018(8): 1059–1066.

[53] SHAW S, CLARK S M, HENDERSON C M B. Hydrothermal formation of the calcium silicate hydrates, tobermorite ($Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2{\cdot}4H_2O$) and xonotlite ($Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$): An *in situ* synchrotron study[J]. Chem Geo, 2000, 167(1): 129–140.

[54] MATSUI K, KIKUMA J, TSUNASHIMA M, et al. *In situ* time-resolved X-ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete: Influence of silica source reactivity and Al addition[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(5): 510–519.

[55] GUO X L, ZHANG T J, SONG M. Hydrothermal synthesized and nano-modified wall materials from solid wastes[J]. Constr Build Mater, 217, 2019: 242–250

[56] GALVÁNKOVÁ L, MÁSILKO J, SOLNY T, et al. Tobermorite synthesis under hydrothermal conditions[J]. Procedia Eng, 2016, 151: 100–107.

[57] SATO H, GRUTZECK M. Effect of starting materials on the synthesis of tobermorite[J]. Mater Res Soc Symp Proc, 1992, 245: 235–240.

[58] KIKUMA J, TSUNASHIMA M, ISHIKAWA T, et al. Effects of quartz particle size and water-to-solid ratio on hydrothermal synthesis of tobermorite studied by *in-situ* time-resolved X-ray diffraction[J]. J Solid State Chem, 2011, 184(8): 2066–2074.

[59] MAESHIMA T, NOMA H, SAKIYAMA M, et al. Natural 1.1 and 1.4 nm tobermorites from Fuka, Okayama, Japan chemical analysis, cell dimensions, 29Si NMR and thermal behavior[J]. Cem Concr Res, 2003, 33(10): 1515–1523.

[60] HONG S Y, GLASSER F P. Phase relations in the $CaO–SiO_2–H_2O$ system to 200 ℃ at saturated steam pressure[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(9): 1529–1534.

[61] 李光辉, 张吉清, 罗骏, 等. 硅酸钠溶液合成托贝莫来石晶须[J]. 硅酸盐学报, 2012(12): 1721–1727.
LI Guanghui, ZHANG Jiqing, LUO Jun, et al. J Chin Ceram Soc, 2012(12): 1721–1727.

[62] MCCONNELL J D C. The hydrated calcium silicates riversideite, tobermorite, and plombierite[J]. Mineral Mag, 1954, 30: 293–305.

[63] MEGAW H D, KELSEY C H. Crystal structure of tobermorite[J]. Nature, 1956, 177: 390–391.

[64] HAMID S A. The crystal structure of the 11 Å natural tobermorite $Ca_{2.25}[Si_3O_{7.5}(OH)_{1.5}]{\cdot}1H_2O$[J]. Z Kristallogr, 1981, 154: 189–198.

[65] MERLINO S. OD approach in minerals: Examples and applications[J]. Modular Aspects Miner, 1997, 1(1): 29–54.

[66] MERLINO S, BONACCORSI E, ARMBRUSTER T. Tobermorites; their real structure and order-disorder (OD) character[J]. Am Mineral, 1999, 84(10): 1613–1621.

[67] BONACCORSI E, MERLINO S, KAMPF A R. The crystal structure of tobermorite 14 Å (plombierite), a C–S–H phase[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88(3): 505–512.

[68] 周家宏, 颜雪明, 冯玉英, 等. 核磁共振实验图谱解析方法[J].南京晓庄学院学报, 2005, 21(5): 113–115.
ZHOU Jiahong, YAN Xueming, FENG Yuying, et al. J Nanjing Xiaozhuang Univ (in Chinese), 2005, 21(5): 113–115.

[69] WIEKER W, GRIMMER A T, WINKLER A, et al. Solid-state high-resolution 29Si NMR spectroscopy of synthetic 14 Å, 11 Å, and 9 Å tobermorite[J]. Cem Concr Res, 1982, 12: 333–339.

[70] KOMARNENI S, ROY R, ROY D M, et al. ^{27}Al and ^{29}Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of Al-substituted tobermorites[J]. J Mater Sci, 1985, 20: 4209–4214.

[71] KOMARNENI S, ROY D M, FYFE C A, et al. Naturally occurring 1.4 nm tobermorite and synthetic jennite: characterization by ^{27}Al and ^{29}Si MASNMR spectroscopy and cation exchange properties[J]. Cem Concr Res, 1987, 17: 891–895.

[72] CONG X, KIRKPATRICK R J. ^{29}Si and ^{17}O NMR investigation of the structure of some crystalline calcium silicate hydrates[J]. Adv Cem Based Mater, 1996, 3: 133–143.

[73] SAKIYAMA M, MAESHIMA T, MITSUDA T. Synthesis and crystal chemistry of Al-substituted 11 Å tobermorite[J]. J Soc Inorg Mater Jpn, 2000, 7: 413–419.

[74] TSUJI M, KOMARNENI S, MALLA P. Substituted tobermorites: ^{27}Al and ^{29}Si MASNMR, cation exchange, and water sorption studies[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74: 274–279.

[75] OKADA Y, ISHIDA H, MITSUDA T. ^{29}Si NMR spectroscopy of silicate anions in hydrothermally formed C–S–H[J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77: 765–768.

[76] NOMA H, ADACHI Y, YAMADA H, et al. ^{29}Si MAS NMR spectroscopy of poorly-crystalline calcium silicate hydrate (C–S–H)[C]//Colombet P, Zanni H, Grimmer A R, et al eds. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials. Heidelberg: Springer, 1998: 159–168.

[77] MITSUDA T, TORAYA H, OKADA Y, et al. Synthesis of tobermorite: NMR spectroscopy and analytical electron microscopy[J].Ceram Trans, 1989, 5: 206–213.

[78] YU P, KIRKPATRICK R J. Thermal dehydration of tobermorite and jennite[J]. Concr Sci Eng, 1999, 1: 185–191.

[79] BIAGIONI C, BONACCORSI E, MERLINO S, et al. New data on the thermal behavior of 14 Å tobermorite[J]. Cem Concr Res, 2013, 49: 48–54.

[80] BIAGIONI C, BONACCORSI E, LEZZERINI M, et al. Thermal behaviour of tobermorite from N'Chwaning II mine (Kalahari Manganese Field, Republic of South Africa). 1, Thermo-gravimetric and X-ray diffraction studies[J]. Eur J Miner, 2012, 24(6): 981–989.

[81] BIAGIONI C, BONACCORSI E, MERLINO S, et al. Thermal behaviour of tobermorite from N'Chwaning II mine (Kalahari Manganese Field, Republic of South Africa). II. Crystallographic and spectroscopic study of tobermorite 10 Å[J]. Eur J Mineral, 2012, 24: 991–1004.

[82] REINIK J, HEINMAA I, MIKKOLA J P, et al. Hydrothermal alkaline treatment of oil shale ash for synthesis of tobermorites[J]. Fuel, 2007, 86(5–6): 669–676.

[83] YOUSSEF H, IBRAHIM D, KOMARNENI S, et al. Synthesis of 11 Å Al-substituted tobermorite from trachyte rock by hydrothermal treatment[J]. Ceram Int, 2010, 36(1): 203–209.

[84] GUO X, MENG F, SHI H. Microstructure and characterization of hydrothermal synthesis of Al-substituted tobermorite[J]. Constr Build Mater, 2017, 133: 253–260.

[85] WANG Z, MA S, ZHENG S, et al. Incorporation of Al and Na in hydrothermally synthesized tobermorite[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(2): 792–799.

[86] MOGAMI Y, YAMAZAKI S, MATSUNO S, et al. Hydrogen cluster/network in tobermorite as studied by multiple-quantum spin counting 1H NMR[J]. Cem Concr Res, 2014, 66: 115–120.

[87] HOUSTON J R, MAXWELL R S, CARROLL S A. Transformation of meta-stable calcium silicate hydrates to tobermorite: Reaction kinetics

and molecular structure from XRD and NMR spectroscopy[J]. Geochem Trans, 2009, 10: 1–14.

[88] MOSTAFA N Y, SHALTOUT A A, OMAR H, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of aluminium and sulfate substituted 1.1 nm tobermorites[J]. J Alloy Compd, 2009, 467(1–2): 332–337.

[89] GUO X, SONG M. Micro-nanostructures of tobermorite hydrothermal-synthesized from fly ash and municipal solid waste incineration fly ash[J]. Constr Build Mater, 2018, 191: 431–439.

[90] 郭晓潞, 孟凡杰. 水热合成粉煤灰基铝掺杂托贝莫来石的微观结构[J]. 材料研究学报, 2018, 32(7): 35–39.
GUO Xiaolu, MENG Fanjie. Chin J Mater Res (in Chinese), 2018, 32(7): 35–39.

[91] YU P, KIRKPATRICK R J, POE B, et al. Structure of calcium silicate hydrate (C–S–H): Near-, mid-, and far-infrared spectroscopy[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82: 742–748.

[92] VIDMER A, SCLAUZERO G, PASQUARELLO A. Infrared spectra of jennite and tobermorite from first-principles[J]. Cem Concr Res, 2014, 60: 11–23.

[93] BLACK L, STUMM A, GARBEV K, et al. X-ray photoelectron spectroscopy of aluminium-substituted tobermorite[J]. Cem Concr Res, 2005, 35(1):51–55.

[94] PARADISO P, SANTOS R L, HORTA R B, et al. Formation of nanocrystalline tobermorite in calcium silicate binders with low C/S ratio[J]. Acta Mater, 2018, 152: 7–15.

[95] 胡彪, 崔崇, 崔晓昱, 等. 725 ℃煅烧后托贝莫来石的结构和表面形貌变化[J]. 硅酸盐学报, 2015, 2: 237–240.
HU Biao, CUI Chong, CUI Xiaoyu, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 2: 237–240.

[96] YANG X L, CUI C, CUI X Y, et al. High temperature phase transition and the activity of tobermorite[J]. J Wuhan Univ Tech: Mater Sci, 2014(2): 298–301.

[97] MITSUDA T, TAYLOR H F W. Normal and anomalous tobermorites[J]. Miner Mag, 1978, 42: 229–235.

[98] KUSACHI I, HENMI C, HENMI K. 10Å tobermorite from Fuka, the town of Bitchu, Okayama prefecture[J]. J Miner Soc Japan (in Japanese), 1980, 14: 314–322.

[99] HONG S Y, GLASSER F P. Phase relations in the CaO–SiO_2–H_2O system to 200 ℃ at saturated steam pressure[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(9): 1529–1534.

[100] RICHARD P, CHEYREZY M. Composition of reactive powder concretes[J]. Cem Concr Res, 1995, 25(7): 1501–1511.

[101] JU Y, TIAN K P, LIU H B, et al. Experimental investigation of the effect of silica fume on the thermal spalling of reactive powder concrete[J]. Constr Build Mater, 2017, 155(30): 571–583.

[102] LEHMANN C, FONTANA P, MULLER U. Evolution of phases and micro structure in hydrothermally cured ultra-high performance concrete (UHPC)[J]. Nanotechnol Constr, 2009, 3: 287–293.

[103] BLANC P H, BOURBON X, LASSIN A, et al. Chemical model for cementbased materials: Temperature dependence of thermodynamic functions for nanocrystalline and crystalline C–S–H phases[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(6): 851–866.

[104] QINYI Z, CHONG C, BING H, et al. Investigation of the mechanism of slow hydration in low w/c ratio RPC matrix under long-term autoclaved curing[J]. Constr Build Mater, 2020, 237(20): 117660.

[105] TAYLOR H F W. Proposed structure for calcium silicate hydrate gel[J]. J Am Ceram Soc, 1986, 69(6): 464–467.

[106] FARMER V C, JEEVARATNAM J, SPEAKMAN K, et al. Thermal decomposition of 14 Å tobermorite from crestmore[J]. Highw Res Board, Washington, 1966: 291–299.

[107] HENMI C, KUSACHI I. Monoclinic tobermorite from Fuka, Bitchu-cho, Okayama prefecture, Japan[J]. J Min Petr Econ Geol (in Japanese), 1989, 84: 374–379.

[108] GARD J A. A Further Investigation of tobermorite from Loch Eynort, Scotland[J]. Mineral Mag, 1957, 31(236): 361–370.

[109] TAYLOR H F W. Tobermorite, jennite, and cement gel[J]. Zeitschrift für Kristallographie, 1992, 202(1–2): 41–50.

[110] MERLINO S, BONACCORSI E, MERLINI M, et al. Tobermorite 11 Å and its synthetic counterparts: Structural relationships and thermal behaviour[C]. Miner as Adv Mater I, 2008: 37–44.

[111] 何光辉, 孙俊民, 魏小芬, 等. 粉煤灰综合利用过程中斜托勃莫来石晶体化学行为研究[J]. 人工晶体学报, 2015(9): 64–69.
HE Guanghui, SUN Junmin, WEI Xiaofen, et al. J Syn Crys (in Chinese), 2015(9): 64–69.

[112] MITSUDA T, TAYLOR H F W. Influence of aluminium on the conversion of calcium silicate hydrate gels into 11 Å tobermorite at 90 ℃ and 120 ℃[J]. Cem Concr Res, 1975, 5(3): 203–209.

[113] CHAN C F, SAKIYAMA M, MITSUDA T. Kinetics of the CaO-quartz-H_2O reaction at 120 ℃ to 180 ℃ in suspensions[J]. Cem Concr Res, 1978, 8(1): 1–5.

[114] HELLER L, TAYLOR H F W. Hydrated calcium silicates. Part II. Hydrothermal reactions: lime: silica ratio 1:1[J]. J Chem Soc, 1951: 2397–2401.

[115] GRUTZECK M, BENESI A, FANNING B. Silicon-29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of calcium silicate hydrates[J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(4): 665–668.

[116] HOUSTON J R, MAXWEL R S L, CARROLL S A. Transformation of meta-stable calcium silicate hydrates to tobermorite: reaction kinetics and molecular structure from XRD and NMR spectroscopy[J]. Geochem Trans, 10(1), 2009: 1–14.

[117] TAYLOR H F W. Cement Chemistry[M]. 2th ed. London: Thomas Telford, 1997: 113–116.

[118] MOHAN K, TAYLOR H F W. Analytical electron microscopy of cement pastes: IV, β-dicalcium silicate pastes[J]. J Am Ceram Soc, 1981, 64(12): 717–719.

[119] KIKUMA J, TSUNASHIMA M, ISHIKAWA T, et al. *In Situ* time-resolved X-ray diffraction of tobermorite formation process under autoclave condition[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(9): 2667–2674.

[120] EL-HEMALY S A S, MITSUDA T, TAYLOR H F W. Synthesis of normal and anomalous tobermorites[J]. Cem Concr Res, 1977, 7(4): 429–438.

[121] CHAN C F, MITSUDA T. Formation of 11 Å tobermorite from mixtures of lime and colloidal silica with quartz[J]. Cem Concr Res, 1978, 8(2): 135–138.

[122] MATSUSHITA F, IMASAWA K, SHIBATA S, et al. Aluminum silicate recycling raw materials for production of autoclaved aerated concrete[J]. Ce/papers, 2018, 2: 215–221.

[123] KIKUMA J, TSUNASHIMA M, ISHIKAWA T, et al. Hydrothermal formation of tobermorite studied by *in situ* X-ray diffraction under autoclave condition[J]. J Synchrotron Radiation, 2009, 16(5): 683–686.

[124] SAKIYAMA M, MITSUDA T. Hydrothermal reaction between C–S–H and kaolinite for the formation of tobermorite at 180 ℃[J]. Cem Concr Res, 1977, 7(6): 681–685.

[125] WANG Z, MA S, ZHENG S, et al. Incorporation of Al and Na in hydrothermally synthesized tobermorite[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(2): 792–799.

[126] THÉODORE C, SCRIVENER K L. The influence of aluminium on the dissolution of amorphous silica and its relation to alkali silica reaction[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(12): 1645–1649.

[127] JING Z, JIN F, YAMASAKI N, et al. Hydrothermal synthesis of a novel tobermorite-based porous material from municipal incineration bottom ash[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46(8): 2657–2660.

[128] 韩晨, 吴焦, 刘桃红. 铁尾矿制备加气混凝土试验研究[J]. 新型建筑材料, 2013(11): 53–56.
HAN Chen, WU Jiao, LIU Taohong. New Build Mater (in Chinese), 2013(11): 53–56.

[129] HOU D, LI Z. Molecular dynamics study of water and ions transport in nano-pore of layered structure: A case study of tobermorite[J]. Micropor Mesopor Mat, 2014, 195: 9–20.

[130] FERREIRA A, ANANIAS D, CARLOS L D, et al. Novel microporous lanthanide silicates with tobermorite-like structure[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(47): 14573–14579.

[131] GARRA W, MARCHETTI F, MERLINO S. Tb/Na tobermorite: Thermal behaviour and high temperature products[J]. J Solid State Chem, 2009, 182(6): 1529–1532.

[132] GMIRA A, PELLENQ J M, RANNOU I, et al. A structural study of dehydration/rehydration of tobermorite, a model cement compound[J]. Stud Surf Sci Catal, 2002, 144: 601–608.

[133] JAUBERTHIE R, TEMIMI M, LAQUERBE M. Hydrothermal transformation of tobermorite gel to 10 Å tobermorite[J]. Cem Concr Res, 1996, 26(9): 1335–1339.

[134] 王长龙, 刘世昌, 郑永超, 等. 以电石渣铁尾矿为原料制备加气混凝土的实验研究[J]. 矿物学报, 2015(3): 373–378.
WANG Changlong, LIU Shichang, ZHENG Yongchao, et al. Acta Mineral Sin (in Chinese), 2015(3): 373–378.