

水化硅酸钙凝胶的研究进展

赵丕琪, 孙 乾, 杨新月, 芦令超, 程 新

(济南大学材料科学与工程学院, 山东省建筑材料制备与测试技术重点实验室, 济南 250022)

摘 要: 水化硅酸钙(C-S-H)凝胶是影响水泥基胶凝材料宏观力学性能与长期耐久性的核心组分, 阐明结构和性能间的关联关系有利于实现 C-S-H 凝胶的合成及推广应用。本文首先对 C-S-H 凝胶不同阶段的典型结构进行了综述, 并引出结构与性能间的内在联系; 随后, 介绍水热合成法对不同结构 C-S-H 凝胶的精确调控, 并详细阐述了合成要素对其组成、形貌以及结构的影响规律; 最后, 综述了合成 C-S-H 凝胶在相关应用领域的基础研究。本文聚焦于 C-S-H 凝胶构效关系的梳理总结以及 C-S-H 凝胶工程应用的前景探索, 可为充分完善水泥水化机理、开发高性能绿色化建材提供理论参考。

关键词: 水化硅酸钙; 水热合成法; 绿色建材; 凝胶材料

中图分类号: TQ172 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1710-12

网络出版时间: 2024-02-22



近 200 年的历史探索中, 人类对水泥的理解与应用不断发展, 持续完善。作为国民经济发展的基础建材, 硅酸盐水泥用量大、范围广, 在可预见的未来依旧不可或缺^[1]。水化硅酸钙(C-S-H)凝胶是影响硅酸盐水泥基材料宏观性能的主要水化产物, 阐明其“结构-性能”间的关系对于水泥行业提质升级至关重要, 备受业界关注。C-S-H 凝胶是三元化合物体系中 $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 的统称, 符号“-”体现了 CaO 、 SiO_2 与 H_2O 的化学组成比例并非一成不变, 其钙硅摩尔比在 0.6~2.0 之间^[1]。由于 C-S-H 凝胶本身具有多样性, 其组成成分、微观形貌以及结构状态等都会受到不同因素的影响而发生变化, 进而影响其性能(如晶种效应、吸附效应), 而水泥基材料水化产生的 C-S-H 凝胶难以提取且结构复杂, 因此需要系统研究 C-S-H 凝胶微观结构与性能之间的构效关系, 进一步深入阐释其对水泥水化的作用机理, 为实现其大宗量制备及规模化应用奠定基础。

本文以 C-S-H 凝胶的结构模型演变过程为出发点, 探讨了结构与性能之间的关联关系。随后, 通过阐述水热合成法中不同因素的影响规律, 实现对

其相应结构的精准调控。最后, 结合 C-S-H 凝胶在相关应用领域的研究综述, 以期制备出符合不同应用领域的特征产物。文章主要以“结构-合成-应用”为框架展开探索研究, 可进一步为契合国家战略导向的水泥基材料提质升级, 为绿色化、功能化、智能化可持续发展提供重要理论支撑。

1 C-S-H 凝胶的结构模型

结构决定性能, C-S-H 凝胶结构的微观变化显著影响其宏观性能的表现, 因此, 其内部结构仍是研究热点。作为非晶物质, C-S-H 凝胶在结构和组成上往往复杂多变, 而众多学者认为其结构具有一定规律性, 并提出 3 类不同层次的理论模型。第 1 类是根据 X 射线衍射(XRD)、核磁共振波谱(NMR)等表征方法结合热力学、晶体学基础提出的原子结构模型, 包括单相结构模型和两相结构模型。第 2 类是 X 射线和中子衍射技术结合 NMR、吸附试验提出的纳米结构模型, 主要考虑孔隙结构、水状态以及胶体密度等对性能的影响。第 3 类是根据电子显微镜、小角度 X 射线、中子衍射等试验提出的中

收稿日期: 2023-07-26。 修订日期: 2023-10-15。

基金项目: 国家自然科学基金(52172021, U22A20126, 71874069); 国家重点研发计划(2021YFB3802002); 山东省优秀青年基金(ZR2023YQ041); 山东省自然科学基金(ZR2021ME123); 泰山学者青年专家计划; 济南市“一事一议”顶尖人才项目; 山东省高校青年创新支持计划(2019KJA017)。

第一作者: 赵丕琪(1987—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 赵丕琪(1987—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-07-26. Revised date: 2023-10-15.

First author: ZHAO Piqi (1987—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: mse-zhaopq@ujn.edu.cn

Correspondent author: ZHAO Piqi (1987—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: mse-zhaopq@ujn.edu.cn

介结构模型,主要考虑纳米到微米尺度的微观图像,属于根据内部结构特征进行分析的中尺寸模型。

1.1 原子结构模型

1.1.1 单相结构模型 单相结构通常是指固溶体结构,这一假说结构的主要表现特征是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶于 C-S-H 中,若其达到饱和则析出,进而为固溶体结构。最初测试没有详细的数据或结构特征,仅是通过 C-S-H 凝胶的化学组成萃取出大量的氢氧化钙,而 X 射线衍射结果中并未发现相应的衍射峰,因此可知氢氧化钙与 C-S-H 凝胶已结合为固溶体。1962 年, Kantro 等^[2]首次探讨了 C-S-H 凝胶在各种反应条件下的形成机制,认为凝胶在反应过程中逐渐形成结晶良好的层状托贝莫来石,并被两层非游离态的“键合质”氢氧化钙夹在中间,随着钙硅比的变化, Q^1 和 Q^2 的比例并未产生改变。但 Stade 等^[3]后续发现硅氧四面体链将钙离子、氢氧根离子和水分子夹在层中间,形成“类三明治”结构,且当钙硅比 >1.25 时,氢氧化钙产生析出现象。虽然二者之间互有冲突,但是其无序层状结构的概念保留至今。

在单相结构模型的研究中,普遍被大家接受的是 Richardson 等^[4]在 1992 年提出的 R-G 模型。他们认为 C-S-H 凝胶是具有不同氢氧化钙含量与微量元素置换^[5]的固溶体,其孤立的链状硅酸盐结构主要通过改变氢氧根离子的数量和硅链长度形成。该模型充分考虑了 C-S-H 凝胶的结构无序性,可对其含水量、钙硅比和硅链的平均长度进行局部解释,但是过于关注离子、分子的组成成分和相对含量,结构特性未曾分析,无法辨别成分与结构之间的相互关系。1996 年 Cong^[6]在此模型的基础上提出, C-S-H 凝胶的结构模型是一种托贝莫来石缺陷模型,可以用来解释组成和结构上的连续性与多样性,以此理解 C-S-H 凝胶的连续状态,同时将组成的无序性与局部结构特征连接起来。

1.1.2 两相结构模型 虽然单相结构模型发现 C-S-H 凝胶层状结构存在无序特性以及复杂组成成分,但此模型并未对其变化过程进行细节阐述。针对此现状, Megaw 等^[7]于 1956 年通过托贝莫来石结构研究,首次提出通过钙离子可将硅氧四面体连接形成“Dreierkette”硅氧链,一种三元重复的两相结构,结构中有 2 个硅氧四面体会在边缘形成“氧—氧”键,并与层间钙离子形成“钙—氧”键,通常称这 2 个四面体为“对硅氧四面体(P)”,而将 2 个“对硅氧四面体”连接起来的四面体被称为“桥硅

氧四面体(B)”。这为 C-S-H 两相结构模型的提出奠定了基础。

1986 年, Taylor^[8]结合晶体学和化学计量学提出 C-S-H 凝胶是由 $14 \text{ \AA}$ Tobermorite 变形的 C-S-H(I) 和 Jennite 变形的 C-S-H(II) 共同组成,这两种矿物的硅氧链均是由重复的“三元二相结构”组成,结构较为相似。托贝莫来石结构的非桥氧四面体中,钙原子分别与 2 个氧原子结合,而硬硅钙石结构中钙原子仅与 1 个氧原子相连。另外,桥硅氧四面体可以缺失或被取代,导致内部的硅氧四面体长链发生断裂,使之形成 2, 5, 8... $(3n-1)$ 个四面体聚合而成的多个二聚体。

经研究发现,两相结构模型在单相模型的基础上更加深入地阐述了 C-S-H 凝胶的原子结构模型,充分讲解了 C-S-H 凝胶的层状结构、排列方式及其变化过程,同时解释了很多晶体化学的观测结果,如 C-S-H 凝胶的组分变化、聚合度变化等,并且为离子在层间的传递与交换提供理论依据,阐释了实际应用中的杂质吸附性能。虽然通过原子模型可以了解到 C-S-H 凝胶的构造本质,但缺少影响其自身性能的具体特征,未能明确说明内在结构与外部特性之间的直接关系,例如孔隙结构、水状态等对体积、密度等特性的影响。

1.2 纳米结构模型

为了充分把握 C-S-H 凝胶的固有特性,找到内部结构与自身特点的相关规律,许多学者曾利用小角度 X 射线、小角中子衍射、核磁共振等技术,针对各种纳米级特征进行了大量试验、推测,可将发现的多种模型统称为“纳米结构模型”。1946 年, Powers 和 Brownyard^[9]最先提出“P-B”模型。他们认为硅酸盐水泥的水化产物是胶体状的, C-S-H 凝胶中的水可分为化学结合水、物理吸附水和自由水。紧接着, 1968 年, Feldman 和 Sereda 等^[10]对“P-B”模型进行优化,提出了“F-S”层间模型,如图 1a 所示。他们认为 C-S-H 凝胶由层片状颗粒随意排列构成,层间区域中的水分子决定着混凝土徐变、收缩等性能。在此基础上, 2010 年时, Daimon 等^[11]对“F-S”模型中的孔结构进行了内孔、间孔的划分,如图 1b 所示。

1976 年, Wittmann 等^[12]经过大量试验对比提出, C-S-H 凝胶是由非结晶态的胶质颗粒组合构成的三维网状结构,即“Munich”模型。与上述“F-S”模型进行对比,此模型虽未能解释 C-S-H 凝胶中的孔结构排布,但指出吸附水的 Van der Waals 力令层

间结构更为显著,同时其离子键可保证凝胶的粘附性。此外,孔中水分子的压强可令凝胶在不同湿度下发生形变,因此该模型可用于分析水泥浆体在固

化过程中的体积变化行为。然而,该模型仅关注水分子对其形貌的影响,忽略了密度、表面积等因素对其本身的影响。

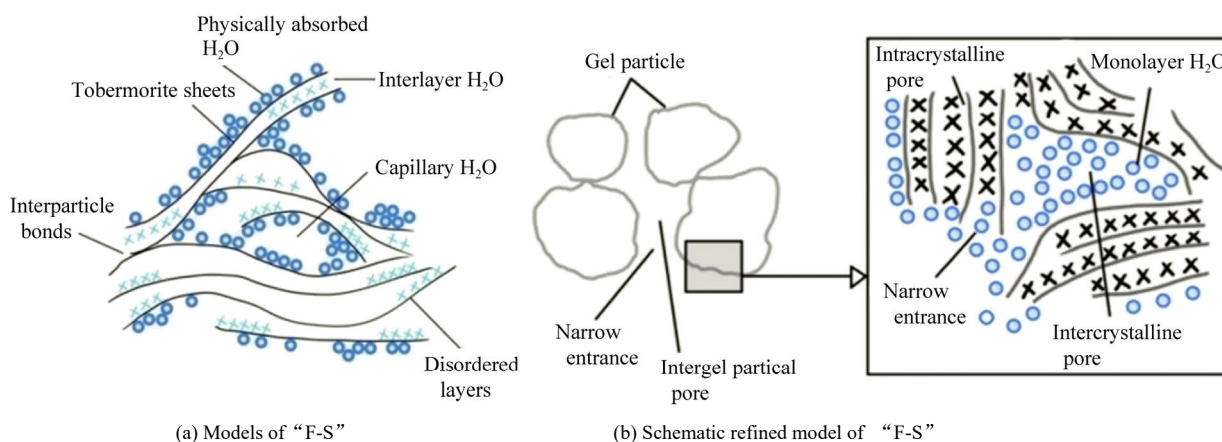


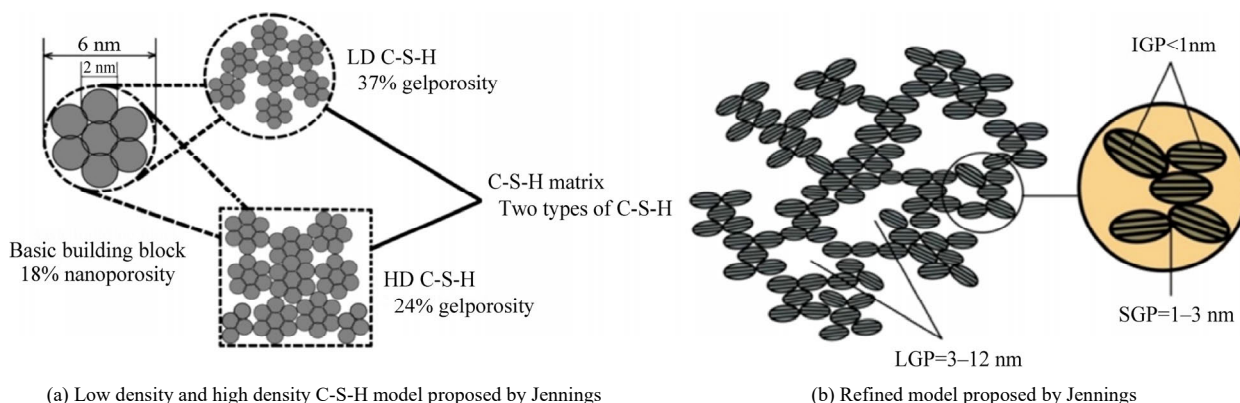
图1 “F-S”模型及其修正模型^[10-11]

Fig. 1 “F-S” model and its modified model^[10-11]

2000年,Jennings^[13]在“Munich”模型的基础上提出了更加综合的“CM-I”模型。“CM-I”是指由纳米颗粒构成凝胶的结构模型,其中最小的颗粒直径约为2 nm,密度约为2.8 g/cm³,如图2a所示。这些小型颗粒可聚集为直径约为6 nm的大型球状颗粒。根据不同的聚集密度,大颗粒可形成高、低密度2类C-S-H凝胶,孔隙率分别为24%和37%。相对来说,高密度凝胶是一种密集的内部产物,而低密度凝胶则为分散的外部产物。2007年,Allen等^[14]原位测定出C-S-H凝胶的颗粒密度为2.6 g/cm³,平均钙硅比为1.7。因此,Jennings^[15]根据该结果在2008年考虑了结构类似物托贝莫来石和托贝莫来石的层状结构,将基本的组成单位由球状更正为层状,如图2b所示,可用于拟合/解释广泛的实验数据,如C₃S水化模型^[16]、纳米压痕结果^[17]、分形成

核和生长过程^[18]等。2011年,Dolado^[19]等通过分子动力学模拟观察到,C-S-H三维结构的构建单元与Jennings的颗粒相似,并提出C-S-H凝胶结构是Jennings胶体颗粒的连续结合体。

不同阶段的纳米结构可以对C-S-H凝胶的构造形式、孔与水的存在方式、浆体变形的部分原因以及比表面积、密度等特性获得不同程度的认知,但考虑到电镜中的C-S-H凝胶多以纤维状或箔状形式存在^[20],Ioannidou等^[21]利用分子动力学模型将5~10 nm以下的分子特征结合起来,认为颗粒模型可以扩展为片状结构,如纤维状、柱状等。同时Scrivener等提出C-S-H薄片的纳米晶区是由其他薄片连接而成,并指出这种结构的机械行为类似于颗粒材料^[22-25]。因此,众多研究表明,实验中未观察到“F-S”模型中的层状颗粒与“Jennings”模型中



(a) Low density and high density C-S-H model proposed by Jennings

(b) Refined model proposed by Jennings

LD is low-density. HD is high-density. LGP is large gel pores. SGP is small gel pores. IGP is inner gel pores.

图2 Jennings 低密-高密C-S-H凝胶模型及其修正模型^[13, 15]

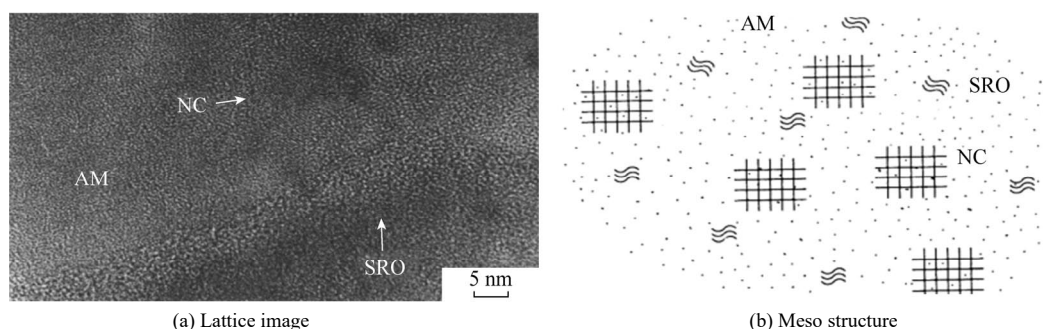
Fig. 2 Low density and high density C-S-H model and its refined model proposed by Jennings^[13, 15]

的胶体粒子, 主要是因为胶体粒子可紧密结合成层状结构, 并逐渐连接为类薄片结构, 如箔片状、纤维状。显然, 通过不同的表征方法, 可以将 C-S-H 凝胶的结构模型与微观形貌相互关联, 从而为不同形貌的生长趋势提供理论依据, 并为改善晶核效应的形貌调控提供有效指导。但其内部结构变化与外部形貌差异之间的具体情况, 需要基于更加真实、更加准确的模型信息来描述。

1.3 中介结构模型

从微观形貌与内部结构的关联角度描述 C-S-H 结构, 可通过微观形貌的显微观察建立结构模型。Xu 等^[26]和 Viehland 等^[27]曾在 1996 年通过观

察 C-S-H 凝胶的晶格形貌, 首次发现了一种中尺度 (1~10 nm) 结构, 此结构主要由无定形基体 (AM)、纳米晶区 (NC) 和短程有序区 (SRO) 构成, 称之为中介结构模型 (见图 3)。他们认为 C-S-H 凝胶具有短程有序、长程无序的纳米晶体特征, 不仅在纳米晶区 (5 nm 以下) 的成分局部均匀, 而且在短程有序区 (1 nm 以下) 的成分和结构具有可变性。同时, 其无定形基体因为结构复杂与结晶度低, 使其具有强烈的可变成分。Zhang 等^[28]继续对其展开研究, 发现 C-S-H 凝胶内部在 7 d 时出现纳米晶区, 28 d 时纳米晶区的形状和尺寸各异, 与 Xu 等^[26]和 Viehland 等^[27]的研究结论非常吻合。



AM is amorphous matrix. NC is nanocrystal. SRO is short range order.

图 3 C-S-H 凝胶的晶格形貌与其介观结构^[26-27]

Fig. 3 Lattice image and meso structure of C-S-H gel^[26-27]

该模型被认为是由于局部钙硅比的大幅度波动导致正常长程结晶度无法演化而形成的, 而且通过小角度 X 射线与中子散射的实验结果, 验证了 C-S-H 在介观尺度上的颗粒, 表明其适用于研究凝胶内部情况与外部活性之间的潜在联系。

上述 C-S-H 微结构一方面从化学组成与结构特性角度出发, 提出类托贝莫来石的原子结构模型, 可为其物相组成、四面体结构的差异提供理论依据, 为吸附性能的作用机理奠定基础; 另一方面从微观特征 (水分子、孔结构、密度等) 角度出发, 提出 “F-S”、“Jennings” 等纳米结构模型, 其 “颗粒团聚型” 结构可为 C-S-H 凝胶的形貌变化做出合理解释, 并为改善晶核效应提供理论支持。同时, 考虑它在显微镜下存在短程有序、长程无序的形貌特点, 提出结晶较差、活性较高的中介结构模型, 可对其内部微观结构的认识与理解更加深刻、全面。这 3 种模型无疑为深入理解水泥物化特性奠定重要理论基础, 也是深度分析 C-S-H 微结构并加以应用的关键抓手。一般来说, 水泥中 C-S-H 模型的提出及准确性验证, 往往依赖于纯相 C-S-H 的合成, 同时模型的建立又为 C-S-H 合成及调控奠定理论基础。下

面将针对 C-S-H 结构模型的合成调控进行详尽阐述。

2 C-S-H 凝胶的合成与调控

由于水泥水化产物种类多样, 各相之间互有影响, 将纯相 C-S-H 凝胶从硬化基体中单独提取出来不切实际。因此, 为了获得纯相的 C-S-H 凝胶并调控 C-S-H 凝胶的各项特征, 研究者通常采用水热合成法^[29-31]进行制备。一方面, 水热法的工艺操作简单, 反应时间一般仅需数小时; 另一方面, 水热反应在均匀的体系中进行, 生长习性能够得到精确的控制^[31], 易制得纯度高、分散性好^[32]且大小可控的凝胶产物; 最重要的是, 水热动态合成 C-S-H 凝胶十分接近于水泥水化产物的真实结构^[29], 可将反应产物作为真实 C-S-H 凝胶进行结构模型的研究与分析。然而, C-S-H 凝胶本身复杂多变, 其组成成分、微观形貌以及结构状态在合成时易受到不同条件的影响, 如钙硅比、碱离子与反应温度等。因此, 解析水热合成 C-S-H 凝胶的变化与规律, 可实现原子结构与纳米结构的精准调控。其中, 物相组分与硅氧四面体状态代表原子结构情况, 微观形貌表示纳米结构状态。

2.1 钙硅比

C-S-H 凝胶的钙硅比对其自身特性具有决定性的影响,其波动范围为 0.6 到 2.0,其中硅酸二钙(C_2S)和硅酸三钙(C_3S)水化得到的钙硅比通常是固定的,其数值在 1.5 到 2.0 之间,根据透射电镜的显微分析(TEM-EDX)^[33]和电子探针(EMPA)^[34]的数据显示,其范围被缩小至 1.7~1.8。

考虑到钙硅比对各种性能的影响不同,众多学者针对 C-S-H 凝胶的组成、微观形貌以及结构状态进行了大量的实验研究。徐文、石磊与吕林女等^[29, 35–36]研究发现随着钙硅比的增加,合成产物中托贝莫来石与氢氧化钙的含量增加,样品孔隙变大,致密程度下降,此时形貌主要为团状颗粒、薄片、卷箔片、纤维针棒状结构。同时,He、Okada 等^[37–38]研究表明,增加 Ca^{2+} 含量将逐渐减少桥氧数目,导致硅氧四面体链长变短,显著降低聚合度。Ivan^[39]认为当钙硅比值小于 1.0 时,C-S-H 凝胶的聚合度会随着钙硅比的增大而提高,当大于 1.0 后,则会随其增大而降低。

由以上研究可知,随着钙硅比在一定范围内的增加,不仅出现 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、托贝莫来石等杂质的剩余,而且表面逐渐变得疏松,片状结构转变为棒状、薄片状、卷箔片状等结构。同时,在保证钙硅比偏小的基础上,增加 Ca^{2+} 将切断链长,降低聚合度,进而扩大表面层间距。

2.2 碱离子

近年来,众多学者研究了不同种类碱离子的掺杂对 C-S-H 凝胶组成、形貌及结构的影响规律。范付忠等^[40–43]研究表明, Mg^{2+} 既可以与 $[\text{SiO}_4]^-$ 反应生成水化硅酸镁,又能加快 C-S-H 凝胶的生成并促进 C-S-H 凝胶转变为结晶度较高的水化产物(如托贝莫来石、雪硅钙石、水镁石等),而当其反应程度达到极限后产生氢氧化镁、蛇纹石等。Baltakys K 等^[44]发现,当 Al^{3+} 掺量较低时也可以提高 C-S-H 凝胶的结晶度,产物主要以半结晶 C-S-H(I)为主,并存在微量的水化硅酸铝钙(C-A-S-H)。而随着 Al^{3+} 含量的增加和反应时间的延长,C-S-H 凝胶的合成逐渐受到抑制,水化产物全部转变为六方片状的 C-A-S-H 凝胶和八面体状的水石榴石。Wieslawa 等^[45]认为 Na^+ 可以促进低结晶度 C-S-H 凝胶的生成,而复掺 Na^+ 和 K^+ 可以令其转化为更有序的托贝莫来石及硬硅钙石。此外,徐光亮等^[41, 46]发现 Mg^{2+} 可以使絮状 C-S-H 凝胶逐渐向形貌比较尖锐的薄片状和粗长的纤维状转化。Wieslawa^[45]发现单掺 Na^+ 对结晶较好

的片状、纤维状 C-S-H 凝胶的生成有抑制作用,但复掺 Na^+ 和 K^+ 可以促进薄片状和纤维状结构 C-S-H 凝胶的大量生成。W.Wieker 等^[47]认为 Al^{3+} 可以取代 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键中的 Si^{4+} ,使得六配位铝逐渐向四配位铝转化,并反对 Faucon 模型^[48]中 Al^{3+} 替代 Ca^{2+} 机制,如图 4 所示。Stade^[49]发现, K^+ 和 Na^+ 可以占据 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团中 H^+ 的位置而进入 C-S-H 凝胶的层间位置,同时也可以满足 C-S-H 凝胶的价电饱和条件,通过非桥氧结合在 C-S-H 凝胶的结构上。此外,Wieslawa^[45]认为较高浓度的 K^+ 、 Na^+ 会产生明显的断键作用,使 C-S-H 凝胶链长变短,聚合度降低,层间距增大。

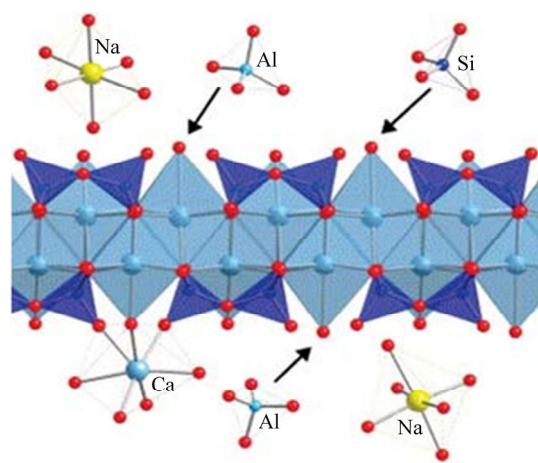


图 4 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 的 C-S-H 凝胶结构模型^[47]

Fig. 4 Structural model of C-S-H gel that Al^{3+} replaced by Si^{4+} ^[47]

由以上研究可见, Mg^{2+} 、 Na^+ 或少量 Al^{3+} 的外掺,可以加速 C-S-H 凝胶的合成,而 Na^+ 与 K^+ 复掺与高掺 Al^{3+} 效果一样,将导致 C-S-H 凝胶向托贝莫来石转化。同时,外掺各离子将产生水镁石、硬硅钙石、水石榴石等不同杂质。此外, Na^+ 和 K^+ 越多,C-S-H 凝胶链长越短,聚合度越低,层间距越大。

2.3 反应温度

由于反应温度在反应釜内具有时效性、时滞性、非线性等特点,可能引起内部化学反应发生改变,导致 C-S-H 凝胶的结构和力学性能产生变化。童雪莉等^[50]和吉芳英等^[51]认为合成温度为 70 °C 时,产物的主要物相为次托贝莫来石,而从 110 °C 升至 200 °C 时以托贝莫来石和硬硅钙石为主。雷永胜等^[52]与曾路等^[53]研究结果表明:反应温度为 20~100 °C 时,随着温度的提高,C-S-H 凝胶的层间距减小,表面结构逐渐变的密实,微观形貌也开始向层状转化;当反应温度升至 100~180 °C 时,C-S-H 凝胶首先由无定形絮状过渡为弯曲薄片状,随后又

转变为卷箔片状(即向结晶良好的托贝莫来石和硬硅钙石转化);当温度高达 180 °C 时,卷箔片尺寸变大,在凝胶体上附着少量薄片状的晶体物质(托贝莫来石)。Gallucci 等^[54]研究表明,随着反应温度的增加,C-S-H 凝胶中的 Q^1 与 Q^2 峰均向高波数移动,即聚合度提高。

由以上研究可见,随着反应温度升高,C-S-H 凝胶层间距逐渐减小,聚合度增加,表面由疏松的絮凝状结构向紧密的薄片状、卷箔片状的结构转变,并产生次托贝莫来石、托贝莫来石、硬硅钙石等杂质。

2.4 反应时间

目前钙硅比、碱离子与反应温度对 C-S-H 凝胶性能的影响已有大量研究与讨论,但若将 C-S-H 凝胶的制备上升到工业化生产中,反应时间对于其微观结构的变化将会变得尤为重要。彭小芹等^[30]研究指出随着反应时间的延长, $Ca(OH)_2$ 会在 C-S-H 凝胶结构中经历溶解-融入过程,托贝莫来石含量逐渐增加,在此期间,恒温 4 h 时制得的粉体中依旧含有 $Ca(OH)_2$ 残留,7 h 时会反应殆尽,但在 10 h 时,仍有 SiO_2 未完全反应,其产物主要为结晶度较低的 C-S-H(I)、 Al_2SiO_5 、水化石榴石以及硬硅钙石的前驱物。雷永胜等^[52]的研究与之相反,当温度保持为 180 °C 时,反应时间的长短并未影响产物相的成分组成。石磊等^[35]通过对 C-S-H 凝胶的微观形貌分析发现,随着反应时间的延长,制备的 C-S-H 凝胶变得更为紧密,9.5 h 时其表面基本未发现孔洞。此外,Wang 等^[55]的研究结果表明,随反应时间的延长,水热反应程度提高, $Ca(OH)_2$ 和 C-S-H 凝胶有所增多,导致 C-S-H 的层间距减小,聚合度随之增加。

由以上研究可见,随着反应时间的延长,水热反应程度逐渐提高,层间距逐渐减小,聚合度逐渐增加,并且产物表面由疏松渐渐变得密实,在不同的时间范围内产生 C-S-H(I)、水化石榴石、托贝莫来石、硬硅钙石等不同物质。

综上所述,改变水热合成条件将显著影响 C-S-H 原子结构模型中的组成与结构、纳米结构模型中的微观形貌等。从组成角度分析,在一定范围内合成条件的改变会产生 $Ca(OH)_2$ 、托贝莫来石、硬硅钙石、水石榴石等杂质。为了尽量减少此类杂质的产生,应尽量保持较低的钙硅比(<1.5)、外掺少量的 Al^{3+} 或 Na^+ ,并保持反应温度与时间分别为 70 °C、7 h;从结构角度观察,随着反应温度的提高和时间延长,水化产物的聚合度显著提高,且在

一定范围内掺加离子与改变钙硅比同样影响着其链长长度;从形貌角度出发,当减小钙硅比、掺加 Mg^{2+} 、升高温度、延长反应时间时,C-S-H 表面逐渐由疏松状态转变为密实状态,且形貌多样。因此,通过合理选择钙硅比、碱离子种类、反应温度和反应时间等技术参数可以实现 C-S-H 凝胶结构与特征的精准调控,进而提升其常见应用性能(如晶种诱导、离子吸附等)。而水热合成 C-S-H 凝胶作用于不同基体中,其微观特征与宏观性能间的内部机理仍有待持续探索。

3 合成 C-S-H 凝胶的性能及应用

水热合成 C-S-H 凝胶是一种重要的功能型无机材料,具有粒径小、比表面积大、疏松多孔等特征,使其应用范围广泛,包括改善水泥强度、避免离子渗透、保护涂层受损、优化陶瓷结构等领域。根据内部结构的差异,C-S-H 凝胶的主要作用可分为晶种诱导、离子吸附 2 大类,同时也可填充于不同材料中发挥其他功效。

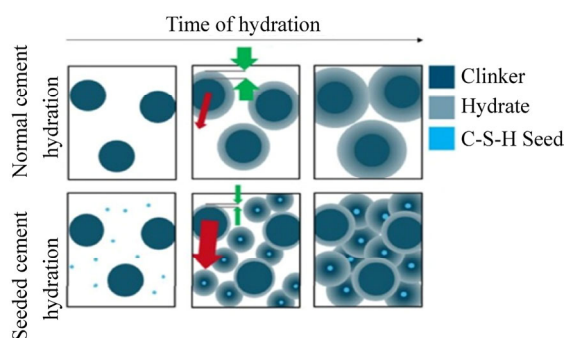
3.1 C-S-H 凝胶晶核诱导作用及应用

合成 C-S-H 凝胶的比表面积较大,将其作为晶核诱导剂掺入水泥基材料中,能够促进水泥水化、提高强度和耐久性。原因在于 C-S-H 凝胶为水泥水化提供额外的成核位点,降低成核势垒,促进水化产物在其表面生成,加速了 C_3S 的溶解。

王政等^[56-57]基于 Girifalco-Good 两相界面能方程对 C-S-H 的晶体成核和生长过程进行了分析,结果表明 C-S-H 凝胶能够降低水泥水化物的成核势能,使水化物直接生长在 C-S-H 晶种表面。此外,由于 C-S-H 凝胶表面存在大量的断键和缺陷,有利于离子和分子的吸附。成核和吸附的双重作用一方面缓和了原始矿物界面的近距离结晶析出、屏蔽效应以及结晶压力;另一方面使水化产物一起均匀的反应,以使网络结构密集分布。但当 C-S-H 晶种掺量较大时,水化产物却不能继续在晶体表面生长,强度降低,因此 5% 为最佳掺量,此时净浆 3 d 强度可提升约 35%。Matchei 等^[58-60]研究表明,C-S-H 凝胶可以用作水化产物的二次成核或生长点,当水化产物在晶种上生长时,可以促进 C_3S 在水泥颗粒上的溶解(如图 5 所示)。另外,C-S-H 凝胶的成核作用消耗孔隙中的 Ca^{2+} 和 OH^- ,导致水泥颗粒远距离产生浓度梯度,同样实现溶解加速^[61],当其掺量为 1% 时,可提高 30% 的早期抗压强度,而随着掺量的增加与时间的延长易发生降低现象。彭小芹和余林

岑等^[62–63]探究了 C-S-H 凝胶对水泥水化过程和水化机理的影响, 结果表明纤维状 C-S-H 凝胶与水化产物形貌相似, 可在水泥水化反应过程中发挥晶核作用的最大化, 降低水泥成核势垒和水化热总量, 且明显提前水化放热峰, 当掺量为 3% 时, 可降低约 3% 的水化热总量。Artoli 等^[64]通过模拟不同 C-S-H 凝胶的沉淀模式指出, 当 C-S-H 凝胶不均匀相成核时, 水泥熟料表面发现有沉淀生成, 同时出现额外的成核部位, 验证了晶核效应。此外, 张朝阳等^[65]同样发现 C-S-H 的晶种作用改变了水泥基材料中 C-S-H 凝胶的生成方式, 使其原本从水泥颗粒表面析出转为从孔溶液中析出, 显著减小毛细孔孔隙率, 其 12 h 的抗压强度在掺量为 1.5% 时提升约 90%。

因此, 针对 C-S-H 晶种诱导效应的作用及其机理的分析, 可以得出在水泥浆体中掺加与水泥水化产物形貌极为相似且具有较高表面能的纤维状 C-S-H 凝胶, 可以降低水化产物生成的临界自由能, 加快水化速度, 促进水化产物的析出, 从而加快凝结硬化, 提高早期强度。



The red and green arrows indicate the concentration gradient and the hydrate thickness formed around the clinker particles, respectively

图 5 水泥水化与 C-S-H 晶核诱导效应的机理图^[58]

Fig. 5 Mechanism diagram of cement hydration and nucleus induction effect of C-S-H gel^[58]

3.2 C-S-H 凝胶吸附作用及应用

C-S-H 凝胶本身是一种无定形、多孔的层状结构材料, 逐步固化后可吸附多种重金属离子、有机污染物等有害杂质, 且对不同物质的吸附机理略有不同。目前常见的吸附机理包括离子交换吸附、化学反应吸附等。

张宏森等^[66]的研究表明, C-S-H 凝胶对 U^{6+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 4 种重金属离子在吸附容量和吸附速率方面表现出优异的性能, 主要归因于其片层结构和离子交换机制, 即 C-S-H 层间 Ca^{2+} 溶出, 层间负电荷吸引重金属离子进而实现了离子交换(见图 6), 且 0.05 g 的 C-S-H 凝胶在 50 mL 的离子溶液(100~

1 000 mg/L)中的去除率均大于 86%。赵越等^[67]研究指出溶液中大部分的 Ni^{2+} 通过与 Ca^{2+} 的离子交换形式被除去, 剩余的 Ni^{2+} 通过 C-S-H 表面的络合作用被除去, 进而推测 C-S-H 吸附剂表面有大量的吸附部位, 可以通过离子交换和络合作用吸附溶液中的 Ni^{2+} , 当 200 mg C-S-H 凝胶应用在 200 mL 的含镍溶液(100 mg/L)中时, 最高可去除 97% 的 Ni^{2+} 。Okano 等^[68]指出具有多孔结构的 C-S-H 凝胶在含磷溶液中会释放出大量的 Ca^{2+} 与 OH^- , 进而在初始反应阶段与溶液中的 PO_4^{3-} 反应, 使磷浓度迅速降低, 仅 0.3 g C-S-H 凝胶可将 200 mL 含磷溶液(89 mg/L)中的 PO_4^{3-} 去除 82%。此外, Maeda 等^[69]研究表明以 C-S-H 凝胶作为吸附剂, 通过含硅烷基的硅酸盐阴离子结构可以对甲基蓝、亚甲基蓝等阳离子产生良好的吸附作用, 且硅烷醇基团越多, 吸附能力越强^[70]。

因此, 由 C-S-H 凝胶离子吸附作用的机理可知, 在不同杂质溶液中, 掺加表面能较高且硅氧四面体链较多的 C-S-H 凝胶, 可以增加表面吸附位点, 提高吸附能力, 加快离子吸附速度, 进而提高重金属离子的去除率。

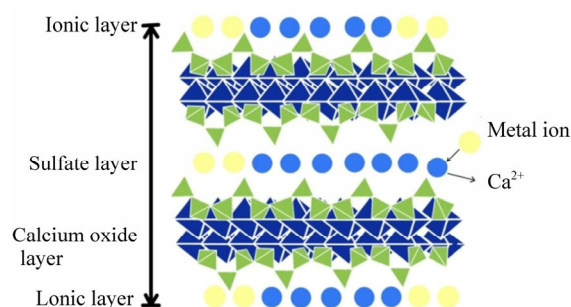


图 6 C-S-H 凝胶吸附重金属的机理^[66]

Fig. 6 Adsorption mechanism of heavy metals by C-S-H gel^[66]

3.3 C-S-H 凝胶的其他作用及应用

石永良等^[71–73]对合成 C-S-H 凝胶进行结构表征时发现, 非晶态的 C-S-H 凝胶具有较大的比表面积和表面能, 可在涂料的成膜过程中与高分子乳液紧密结合, 形成“海-岛”型的复合结构, 当涂膜受力开裂时, C-S-H 凝胶可分散或避免应力集中状况, 进而有效提高涂膜的物理性能。同时, 与其他掺合料紧密镶嵌在涂料基体内部可以形成致密的结构, 提高涂料的耐久性与导热性。当涂层中掺入 14.5% 的 C-S-H 凝胶时, 拉伸强度与断裂伸长率分别达到 12.4 MPa、320%, 且耐水与耐碱性能可分别为 312、187 h, 导热系数为 0.17 W/(m·K)。彭小芹等^[74–75]发现填充 C-S-H 凝胶对硅橡胶具有良好的改善作

用, 其碱性越高, 达到最高拉伸强度的时间越短, 且粒径越小, 表面活性点越多, 改善效果越明显。当 C-S-H 含量为 18% 时, 硅橡胶的拉伸强度为 5.53 MPa, 扯断伸长度 533%, 撕裂强度 12.30 kN/m, 且邵氏 A 硬度为 53, 可达到通用型硅橡胶的性能要求。吴盼等^[76]研究得出, 以 C-S-H 凝胶作为活性组分填充纸张时, 可与纤维发生交织反应, 显著提高

其白度和不透明度, 当填量为 30% 时, 纸张白度和抗张指数与碳酸钙加填纸基本相当, 而不透明度可降低 5.1%, 撕裂指数提高 1.3 $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 。此外, Augustyniak 等^[77]通过不同微生物的生理特性发现, C-S-H 凝胶可以促进微生物生长或刺激代谢活性, 从而增多功能性生物膜, 以保护复合材料或赋予建筑材料其他有益特性。(见表 1)

表 1 C-S-H 其他作用及其应用
Table 1 Other functions of C-S-H and its application

Source	Characteristic	Application	Mechanism
[71–73]	Crystallinity is low and the particle size is about 30 μm .	When the optimal content is 14.5%, the water resistance and alkali resistance of the coating are 403 h and 243 h, the tensile strength and elongation at break are 12.4 MPa and 320%, and the thermal conductivity is 0.147 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.	Polymer and inorganic fillers in polyurethane coatings form an “island” shaped composite structure. When the coating film cracks under stress, it can disperse or avoid stress concentration, thereby improving the mechanical properties of the coating. At the same time, the small particle size and particle size distribution of C-S-H make the coating more compact and dense, thereby resisting the invasion of water and alkali, and increasing the durability and thermal conductivity of the coating.
[74–75]	White powder, fibrous morphology, and the particle size is about 6.27 μm .	When the optimal dosage is 18%, the tensile strength of silicone rubber is 5.53 MPa, the elongation at break is 533%, the tear strength is 12.30 kN/m, and the Shore A hardness is 53.	C-S-H gel surface is rich in silanol groups, which can significantly promote the early sulfurization effect. Meanwhile, the smaller the particle size and the more active sites on the surface, the higher the tensile strength.
[76]	Honeycomb morphology, whiteness of 90.5%, and the average particle size is 10.63 μm .	When the optimal dosage is 30%, the whiteness of the paper is 83.4%, the opacity is 90%, the tensile index is 32.3 $\text{mN}\cdot\text{g}^{-1}$, and the tear index is as high as 9.4 $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$.	Due to its honeycomb-like structure and porosity, the C-S-H gel exhibits better interlocking with fibers. In contrast, the calcium carbonate-filled paper mainly fills the voids between fibers, but its interlocking effect with the fibers is not as pronounced as that of C-S-H fillers.
[77]	Granular sheets and the particle size is about 5 nm.	When the optimal content was 1%, <i>Staphylococcus aureus</i> produced higher biofilm biomass and inhibited the growth of <i>Candida albicans</i> to protect the composite.	Presence of C-S-H gel can stimulate metabolic reactions, thereby increasing the growth rate and activity of various bacteria, and promoting the reproduction and growth of biofilms.

综上所述, 通过 C-S-H 凝胶晶核诱导、吸附的作用机理可知, 微观形貌可以影响水泥的早期强度, 内部结构则决定重金属离子的固化。因此, 结合众多学者的研究表明, 在保证 C-S-H 凝胶粒径小、活性高且组分单一的基础上, 为满足 C-S-H 凝胶在水泥浆体中的晶种诱导作用, 最大程度的提高早期强度, 可适当减小钙硅比、掺加 Mg^{2+} 、升高温度并延长反应时间, 合成以纤维状为主的形貌。为实现 C-S-H 凝胶在建筑中固化重金属离子的作用, 加快离子吸附速率, 可尝试在一定范围提高钙硅比, 复掺 K^+ 和 Na^+ , 并降低反应温度、缩短反应时间, 以期增多单体硅酸盐结构, 提高表面吸附位点的数量。

4 结论与展望

C-S-H 凝胶作为水泥基材料强度的重要来源,

其微观尺度上的结构特征将决定它在不同领域中的宏观应用。通过分析 C-S-H 凝胶的结构特性及其演变过程, 综述了原子结构与吸附效应、纳米结构与晶种效应之间的内在关系; 随后, 阐述了水热合成要素对 C-S-H 凝胶组成、形貌以及微观结构的影响规律; 最后, 通过 C-S-H 凝胶在其常见应用中的作用机理梳理可知, 在保证物相组分单一和颗粒粒径细小的基础上, C-S-H 的晶种与吸附作用可分别由其微观形貌、晶体结构进行调控。因此, 揭示出 C-S-H 凝胶在结构、性能间的相互关联, 指导合成相应的 C-S-H 凝胶并实现其推广应用, 可在剖析 C-S-H 凝胶影响机理的同时研发相应领域的高性能环保型建材。

目前关于 C-S-H 凝胶本质及其作用机理的研究还相对薄弱, 仍有很多问题需要解决和进一步挖掘:

1) 文章主要概括合成 C-S-H 凝胶掺杂水泥基材料对整体性能的影响,而无法实现 C-S-H 凝胶“结构-性能-应用”的一体化研究,应深度剖析水泥水化 C-S-H 凝胶结构、性能在基体中的影响作用,进一步完善水泥混凝土中 C-S-H 凝胶的生长调控与性能应用。

2) C-S-H 凝胶在水热合成过程中,钙硅比、碱离子、反应时间与温度等关键变量对其颗粒粒径的影响及规律尚未确定,后续需不断调试试验环境与参数,以探究其粒径与自身性能之间的关系。

3) 本文通过改变 C-S-H 凝胶的微观结构能够改善其应用性能,但缺少与其他方法之间的性能对比(如掺杂矿物改变水泥水化环境),应系统概括相关性能的提升方法并加以对比,进而突显合成 C-S-H 凝胶应用于不同领域内的重要性。

综上所述,在人工制备 C-S-H 凝胶的基础上,通过不同条件水热合成纯相 C-S-H 凝胶的技术在研究中已有一定成果,但根据不同应用需求调控 C-S-H 的相应性能依然存在着不小的困难。若能有效解决以上难题,便可增强构效关系,扩展应用领域,为高效、清洁、低碳、智能的绿色建材时代奠定坚实基础。

参考文献:

- [1] DUQUE-REDONDO E, BONNAUD P A, MANZANO H. A comprehensive review of C-S-H empirical and computational models, their applications, and practical aspects[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 156: 106784.
- [2] KANTRO D L, BRUNAUER S, WEISE C H. Development of surface in the hydration of calcium silicates. II. extension of investigations to earlier and later stages of hydration[J]. *J Phys Chem*, 1962, 66(10): 1804–1809.
- [3] STADE H, WIEKER W. Cheminform abstract: structure of ill-crystallized calcium hydrogen silicates. I. formation and properties of an ill-crystallized calcium hydrogen disilicate phase[J]. *Chemischer Informationsdienst*, 1980, 11(42): 8.
- [4] RICHARDSON I G, GROVES G W. Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes[J]. *Cem Concr Res*, 1992, 22(6): 1001–1010.
- [5] RICHARDSON I G, GROVES G W. The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 1993, 23(1): 131–138.
- [6] CONG X D, KIRKPATRICK R J. ^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate[J]. *Adv Cem Based Mater*, 1996, 3(3/4): 144–156.
- [7] MEGAW H D, KELSEY C H. Crystal structure of tobermorite[J]. *Nature*, 1956, 177(4504): 390–391.
- [8] TAYLOR H F W. Proposed structure for calcium silicate hydrate gel[J]. *J Am Ceram Soc*, 1986, 69(6): 464–467.
- [9] BROUWERS H J H. The work of Powers and Brownayard revisited: Part 2[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(10): 1922–1936.
- [10] FELDMAN R F, SEREDA P J. A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties[J]. *Matériaux Constr*, 1968, 1(6): 509–520.
- [11] DAIMON M, ABO-EL-ENEIN S A, ROSARA G, et al. Pore structure of calcium silicate hydrate in hydrated tricalcium silicate[J]. *J Am Ceram Soc*, 1977, 60(3/4): 110–114.
- [12] FELDMAN R, SEREDA P. A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties[J]. *Matériaux Constr*, 1968, 1: 509–520.
- [13] JENNINGS H M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(1): 101–116.
- [14] ALLEN A J, THOMAS J J, JENNINGS H M. Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement[J]. *Nat Mater*, 2007, 6(4): 311–316.
- [15] JENNINGS H M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38(3): 275–289.
- [16] GARRAULT S, NONAT A. Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: Experimental study and numerical simulations[J]. *Langmuir*, 2001, 17(26): 8131–8138.
- [17] MASOERO E, DEL GADO E, PELLENQ R J M, et al. Nanostructure and nanomechanics of cement: Polydisperse colloidal packing[J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 109(15): 155503.
- [18] ALLEN A J, THOMAS J J. Analysis of C-S-H gel and cement paste by small-angle neutron scattering[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(3): 319–324.
- [19] DOLADO J S, GRIEBEL M, HAMAEEKERS J, et al. The nano-branched structure of cementitious calcium-silicate-hydrate gel[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(12): 4445–4449.
- [20] ROSSEN J E, LOTHENBACH B, SCRIVENER K L. Composition of C-S-H in pastes with increasing levels of silica fume addition[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 75: 14–22.
- [21] IOANNIDOU K, PELLENQ R J M, DEL GADO E. Controlling local packing and growth in calcium-silicate-hydrate gels[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(8): 1121–1133.
- [22] SCRIVENER K L, NONAT A. Hydration of cementitious materials, present and future[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(7): 651–665.
- [23] MCDONALD P J, RODIN V, VALORI A. Characterisation of intra- and inter-C-S-H gel pore water in white cement based on an analysis of NMR signal amplitudes as a function of water content[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(12): 1656–1663.
- [24] BRISARD S, CHAE R S, BIHANNIC I, et al. Morphological quantification of hierarchical geomaterials by X-ray nano-CT bridges the gap from nano to micro length scales[J]. *Am Mineral*, 2012, 97(2/3): 480–483.
- [25] GARTNER E M. A proposed mechanism for the growth of C-S-H during the hydration of tricalcium silicate[J]. *Cem Concr Res*, 1997, 27(5): 665–672.
- [26] XU Z, VIEHLAND D. Observation of a mesostructure in calcium silicate hydrate gels of Portland cement[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(5): 952–955.
- [27] VIEHLAND D, LI J F, YUAN L J, et al. Mesostructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels in Portland cement paste: short-range ordering, nanocrystallinity, and local compositional order[J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(7): 1731–1744.
- [28] ZHANG X Z, CHANG W Y, ZHANG T J, et al. Nanostructure of calcium silicate hydrate gels in cement paste[J]. *J Am Ceram Soc*,

- 2000, 83(10): 2600–2604.
- [29] 徐文, 武小雷. 钙硅比对水热合成水化硅酸钙实验的影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(4): 1294–1298.
- XU Wen, WU Xiaolei. Bull Chin Ceram Soc, 2018, 37(4): 1294–1298.
- [30] 彭小芹, 何丽娟, 刘艳萌. 水热法制备水化硅酸钙纳米粉体[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2005, 28(5): 59–62.
- PENG Xiaoqin, HE Lijuan, LIU Yanmeng. J Chongqing Univ Nat Sci Ed, 2005, 28(5): 59–62.
- [31] 何赐全, 杜海燕, 孙家跃. 无机纳米材料的水热合成及其衍生方法[J]. 化工新型材料, 2007, 35(10): 19–21.
- HE Ciquan, DU Haiyan, SUN Jiayue. New Chem Mater, 2007, 35(10): 19–21.
- [32] 刘珍, 梁伟, 许并社, 等. 纳米材料制备方法及其研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2000, 8(3): 103–108.
- LIU Zhen, LIANG Wei, XU Bingshe, et al. Mater Sci Technol, 2000, 8(3): 103–108.
- [33] RICHARDSON I G, BROUGH A R, BRYDSON R, et al. Location of aluminum in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(9): 2285–2288.
- [34] GRUTZECK M W, ROY D M. Electron microprobe studies of the hydration of $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ [J]. Nature, 1969, 223(5205): 492–494.
- [35] 石磊, 马素花, 李伟峰, 等. C-S-H凝胶的水热合成及其性能研究[J]. 混凝土, 2013(11): 101–104.
- SHI Lei, MA Suhua, LI Weifeng, et al. Concrete, 2013(11): 101–104.
- [36] 吕林女, 赵晓刚, 何永佳, 等. 钙硅比对水化硅酸钙形貌和结构的影响[C]//中国硅酸盐学会水泥分会首届学术年会, 河南焦作, 2009: 372–379.
- [37] HE Y J, ZHAO X G, LU L N, et al. Effect of C/S ratio on morphology and structure of hydrothermally synthesized calcium silicate hydrate[J]. J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed, 2011, 26(4): 770–773.
- [38] 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(3): 765–768.
- [39] KLUR I, POLLET B, VIRLET J, et al. C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR[C]//COLOMBET P, ZANNI H, GRIMMER AR, et al. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials. Berlin, Heidelberg: Springer, 1998: 119–141.
- [40] 范付忠, 钱光人, 赖振宇, 等. $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的热力学基础研究[J]. 硅酸盐通报, 2001, 20(1): 18–23.
- FAN Fuzhong, QIAN Guangren, LAI Zhenyu, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2001, 20(1): 18–23.
- [41] 徐光亮, 赖振宇, 钱光人, 等. MgO 对钙硅体系水热反应产物的影响研究[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(2): 100–104.
- XU Guangliang, LAI Zhenyu, QIAN Guangren, et al. J Chin Ceram Soc, 2000, 28(2): 100–104.
- [42] QIAN G R, XU G L, LI H Y, et al. Mg-xonotlite and its coexisting phases[J]. Cem Concr Res, 1997, 27(3): 315–320.
- [43] Zdzislaw PYTEL, 赵世玺. MgO 在C-S-H和雪硅钙石合成中的作用[J]. 国外建材科技, 1999, 20(3): 47–49.
- ZDZISLAW PYTEL, ZHAO Shixi. Sci Technol Overseas Build Mater, 1999, 20(3): 47–49.
- [44] BALTAKYS K, EISINAS A, DONELIENE J, et al. The hydrothermal synthesis of calcium aluminium silicate hydrates and its application on portland cement hydration[J]. Rev Rom Mater, 2015, 45(3): 218.
- [45] NOCUÒ-WCZELIK W. Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates [J]. Cem Concr Res, 1999, 29(11): 1759–1767.
- [46] 柯昌君. 不同蒸压制度下长石对粉煤灰制品强度的影响[J]. 国外建材科技, 2007, 28(4): 37–40.
- KE Changjun. Sci Technol Overseas Build Mater, 2007, 28(4): 37–40.
- [47] WIEKER W, GRIMMER A R, WINKLER A, et al. Solid-state high-resolution ^{29}Si NMR spectroscopy of synthetic 14 Å , 11 Å and 9 Å tobermorites[J]. Cem Concr Res, 1982, 12(3): 333–339.
- [48] FAUCON P, CHARPENTIER T, NONAT A, et al. Triple-quantum two-dimensional ^{27}Al magic angle nuclear magnetic resonance study of the aluminum incorporation in calcium silicate hydrates[J]. J Am Chem Soc, 1998, 120(46): 12075–12082.
- [49] STADE H. On the reaction of C-S-H(di, poly) with alkali hydroxides[J]. Cem Concr Res, 1989, 19(5): 802–810.
- [50] 童雪莉, 刘公诚. 托勃莫来石类水化硅酸钙形成过程的研究[J]. 硅酸盐学报, 1963(3): 129–138.
- TONG Xueli, LIU Gongcheng. J Chin Ceram Soc, 1963(3): 129–138.
- [51] 吉芳英, 关伟, 周卫威, 等. 基于白碳黑的水化硅酸钙制备及其磷回收特性[J]. 环境工程学报, 2014, 8(2): 493–498.
- JI Fangying, GUAN Wei, ZHOU Weiwei, et al. Chin J Environ Eng, 2014, 8(2): 493–498.
- [52] 雷永胜, 韩涛, 王慧奇, 等. 水热合成水化硅酸钙(C-S-H)的制备与表征[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(3): 465–469.
- LEI Yongsheng, HAN Tao, WANG Huiqi, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2014, 33(3): 465–469.
- [53] 曾路, 何牟, 毛钉. 水热合成制度对水化硅酸钙孔结构的影响[J]. 非金属矿, 2017, 40(3): 10–13.
- ZENG Lu, HE Mu, MAO Ding. Non Met Mines, 2017, 40(3): 10–13.
- [54] GALLUCCI E, ZHANG X, SCRIVENER K L. Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H)[J]. Cem Concr Res, 2013, 53: 185–195.
- [55] WANG S P, PENG X Q, TANG L P, et al. Influence of hydrothermal synthesis conditions on the formation of calcium silicate hydrates: from amorphous to crystalline phases[J]. J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed, 2018, 33(5): 1150–1158.
- [56] 王政, 杨英姿, 李家和. 水化硅酸钙晶种的制备及对水泥强度的影响[J]. 材料科学与工艺, 2007, 15(6): 789–791.
- WANG Zheng, YANG Yingzi, LI Jiahe. Mater Sci Technol, 2007, 15(6): 789–791.
- [57] 李远中, 唐尔焯. C-S-H及C-S-H脱水相对水泥石结构改性的研究[J]. 硅酸盐学报, 1991, 19(4): 373–380.
- LI Yuanzhong, TANG Erzhao. J Chin Ceram Soc, 1991, 19(4): 373–380.
- [58] MATSCHEI T, LOTHENBACH B, GLASSER F P. The role of calcium carbonate in cement hydration[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(4): 551–558.
- [59] YAMADA K, TAKAHASHI T, HANEHARA S, et al. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(2): 197–207.
- [60] RAN Q P, SOMASUNDARAN P, MIAO C W, et al. Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions[J]. J Colloid Interface Sci, 2009, 336(2): 624–633.
- [61] ALIZADEH R, RAKI L, MAKAR J M, et al. Hydration of tricalcium silicate in the presence of synthetic calcium silicate hydrate[J]. J Mater Chem, 2009, 19(42): 7937–7946.
- [62] 彭小芹, 兰聪, 王淑萍, 等. 水化硅酸钙粉体对水泥水化反应过程及机理的影响[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(2): 195–201.

- PENG Xiaoqin, LAN Cong, WANG Shuping, et al. *J Build Mater*, 2015, 18(2): 195–201.
- [63] 余林岑, 王伟山, 郑柏存. 不同形貌水化硅酸钙的制备及其对水泥水化性能的影响[J]. *新型建筑材料*, 2018, 45(10): 35–38.
- YU Lincen, WANG Weishan, ZHENG Baicun. *New Build Mater*, 2018, 45(10): 35–38.
- [64] ARTIOLI G, VALENTINI L, DALCONI M C, et al. Imaging of nano-seeded nucleation in cement pastes by X-ray diffraction tomography[J]. *Int J Mater Res*, 2014, 105(7): 628–631.
- [65] 张朝阳, 蔡熠, 孔祥明, 等. 纳米C-S-H对水泥水化、硬化浆体孔结构及混凝土强度的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(5): 585–593.
- ZHANG Chaoyang, CAI Yi, KONG Xiangming, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(5): 585–593.
- [66] 张宏森, 郭语桐, 蒋保江, 等. 水化硅酸钙的制备及其吸附性能[J]. *黑龙江科技大学学报*, 2018, 28(1): 65–69.
- ZHANG Hongsen, GUO Yutong, JIANG Baojiang, et al. *J Heilongjiang Univ Sci Technol*, 2018, 28(1): 65–69.
- [67] 赵越, 郑欣, 徐畅, 等. 改性硅酸钙(CSH)对重金属废水中 Ni^{2+} 的吸附特性研究[J]. *安全与环境学报*, 2017, 17(5): 1904–1908.
- ZHAO Yue, ZHENG Xin, XU Chang, et al. *J Saf Environ*, 2017, 17(5): 1904–1908.
- [68] OKANO K, UEMOTO M, KAGAMI J, et al. Novel technique for phosphorus recovery from aqueous solutions using amorphous calcium silicate hydrates (A-CSHs)[J]. *Water Res*, 2013, 47(7): 2251–2259.
- [69] MAEDA H, ISHIDA E H. Hydrothermal preparation of diatomaceous earth combined with calcium silicate hydrate gels[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 185(2/3): 858–861.
- [70] KHRAISHEH M A M, AL-GHOUTI M A, ALLEN S J, et al. Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite[J]. *Water Res*, 2005, 39(5): 922–932.
- [71] 石永良, 韩瑞. 水化硅酸钙/聚氨酯地坪涂料的制备及性能研究[J]. *新型建筑材料*, 2020, 47(11): 60–63.
- SHI Yongliang, HAN Rui. *New Build Mater*, 2020, 47(11): 60–63.
- [72] 程朝霞, 彭小芹, 季晓丽, 等. 有机活性硅酸钙制备及对聚氨酯漆的增强作用[J]. *非金属矿*, 2016, 39(6): 7–10.
- CHENG Zhaoxia, PENG Xiaoqin, JI Xiaoli, et al. *Non Met Mines*, 2016, 39(6): 7–10.
- [73] 苟菁, 彭小芹, 冉鹏, 等. 掺活性水化硅酸钙隔热涂料的制备及性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(10): 3309–3313.
- GOU Jing, PENG Xiaoqin, RAN Peng, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2019, 38(10): 3309–3313.
- [74] 彭小芹, 顾淑英, 黄涛, 等. 水化硅酸钙粉体对硅橡胶的补强作用[J]. *土木建筑与环境工程*, 2010, 32(5): 109–113.
- PENG Xiaoqin, GU Shuying, HUANG Tao, et al. *J Civ Archit Environ Eng*, 2010, 32(5): 109–113.
- [75] 刘钦甫, 张士龙, 吉雷波, 等. 活性硅酸钙填充三元乙丙橡胶复合材料性能的研究[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(6): 162–166.
- LIU Qinfu, ZHANG Shilong, JI Leibo, et al. *New Chem Mater*, 2013, 41(6): 162–166.
- [76] 吴盼, 张美云, 王建, 等. 粉煤灰联产新型活性硅酸钙作为造纸填料的可行性探讨[J]. *中国造纸*, 2012, 31(12): 27–31.
- WU Pan, ZHANG Meiyun, WANG Jian, et al. *China Pulp Pap*, 2012, 31(12): 27–31.
- [77] AUGUSTYNIAK A, SIKORA P, JABLONSKA J, et al. The effects of calcium-silicate-hydrate (C-S-H) seeds on reference microorganisms[J]. *Appl Nanosci*, 2020, 10(12): 4855–4867.

Calcium Silicate Hydrate Gels – A Short Review

ZHAO Piqui, SUN Qian, YANG Xinyue, LU Lingchao, CHENG Xin

(Shandong Provincial Key Laboratory of Preparation and Measurement of Building Materials, College of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250024, China)

Extended Abstract

Portland cement is one of the basic building materials for economic development, with high frequency of use, large quantity and wide application range. Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel is a main hydration product that affects the macroscopic properties of Portland cement-based materials, and it is important to clarify the relationship between its structure and performance for the improvement of cement industry. However, the C-S-H gel produced by hydration of cement-based materials is difficult to extract, and its composition, morphology and structure are affected by different factors, which further affects its application performance. Therefore, this review analyzed the relationship between the microstructure and performance of C-S-H gel, discussed its mechanism of action on cement hydration, and provided a reference for its large-scale preparation and application.

C-S-H gel is an amorphous substance, its structure and composition are generally complex and variable. The structure of C-S-H gel has a certain regularity. Some work proposed three related theoretical models. The first model is an atomic structure model, which can provide a theoretical basis for the differences in phase composition and tetrahedral structure, and lay a reference for the mechanism of adsorption performance. The second model is a nanostructure model, which can make a reasonable explanation for the morphological changes of C-S-H gel and provide a theoretical support for improving the seed effect. The third model is an intermediary structure model, which can provide a more profound and comprehensive understanding of its internal microstructure. These models are an important basis for understanding the characteristics of cement as well as a key to analyzing the microstructure of C-S-H gel and applying its characteristics.

The proposal and verification of the three models above usually rely on the research of single-phase C-S-H gel, and the hydration products of cement affect each other, so it is difficult to extract C-S-H gel from the hardened matrix alone. Therefore, some researchers usually use artificial methods to prepare and control the composition and structure of C-S-H gels, especially hydrothermal

synthesis. Firstly, keeping the reaction temperature and time (i.e., 70 °C and 7 h), choosing a low Ca/Si ratio and adding Al^{3+} or Na^+ can reduce the generation of impurities. Secondly, increasing the reaction temperature and time improves the degree of polymerization of hydration products, and changing the Ca/Si ratio and ion species within a certain range also affects the chain length. In addition, the temperature increases, the reaction time prolongs, and the C-S-H surface gradually changes from the loose state to the dense state as the Ca/Si ratio decreases in the presence of Mg^{2+} . Therefore, the precise control of C-S-H gel structure and characteristics can be achieved via a reasonable selection of technical parameters and applied to improve cement strength, thus avoiding ion penetration and other fields.

More importantly, the effective regulation of C-S-H gel can further improve the performance in different fields. The fiber-like morphology can be synthesized by properly reducing the Ca/Si ratio, adding Mg^{2+} , increasing the temperature and extending the time, and the seeding effect of C-S-H gel can be improved to the greatest extent. Meanwhile, increasing Ca/Si ratio, mixing K^+ and Na^+ , reducing reaction temperature, and shortening reaction time can increase the adsorption on the surface and accelerate the curing effect of C-S-H gel.

Summary and prospects As an important source of strength in cement-based materials, the structural characteristics of C-S-H gel in microscale can determine its macroscopic applications in different fields. This review represented the typical structures of C-S-H gel at different stages and introduced the inherent connection between structure and performance. The precise control of different C-S-H structure using hydrothermal synthesis was introduced, and the influence of synthesis factors on its composition, morphology, and structure was described. The basic research on the synthesis of C-S-H gel in relevant fields was summarized. This review summarized the relationship between the structure and performance of C-S-H gel as well as the exploration of the prospects for the engineering application of C-S-H gel. This review provided a theoretical reference for fully understanding the hydration mechanism of cement and developing high-performance, environmentally friendly building materials.

At present, the research on the essence and mechanism of C-S-H gel is still relatively weak, and there are still many problems to be solved and further explored:

1. This review mainly summarized the influence of synthetic C-S-H gel doped with cement-based materials on the overall performance, but could not realize an integrated study of "structure-performance-application" of C-S-H gel. It is necessary to deeply analyze the influence of the structure and performance of cement hydrated C-S-H gel on the matrix, and further improve the growth regulation and performance application of C-S-H gel in cement concrete.

2. In the process of hydrothermal synthesis of C-S-H gel, the influence and law of key variables such as Ca/Si ratio, alkali ion, reaction time and temperature on the particle size are not determined yet. In the future, it is necessary to continuously debug the experimental environment and parameters to explore a relationship between the particle size and properties.

Keywords hydrated calcium silicate; hydrothermal synthesis; environmentally friendly building materials; gel material