

^{29}Si 、 ^{27}Al 固体核磁共振在水泥基材料中的应用进展

冯春花¹ 王希建¹ 李东旭²

1 (河南理工大学材料科学与工程学院 焦作 454000)

2 (南京工业大学材料科学与工程学院 南京 210009)

摘要 固体核磁共振技术是当前研究水泥基材料结构的一个有效手段,采用 ^{29}Si 、 ^{27}Al 核磁共振技术研究水泥基材料水化产物结构,已成为当前水泥化学方面研究的热点之一。本文介绍了固体核磁共振技术的基本原理及相关影响条件、基本参数,调研了 ^{29}Si 、 ^{27}Al 的核磁共振技术参数及与水泥基材料水化结构之间的关系,综述了国内外同行利用 ^{29}Si 、 ^{27}Al 固体核磁共振技术研究水泥基材料主要水化产物C-S-H以及水化硫铝酸钙结构的相关成果,对其中存在的问题进行了分析,并展望了其在水泥基材料研究中的发展趋势。

关键词 ^{29}Si , ^{27}Al , 核磁共振, 水化硅酸钙凝胶

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2014.hjs.37.010502

核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)是指原子核在外加恒力磁场作用下产生能级分裂,从而对特定的电磁波发生共振吸收的现象,核磁共振不涉及原子核的放射性污染问题,又称磁共振^[1]。核磁共振现象是1946年由美国哈佛大学Purcell小组和斯坦福大学的Bloch小组同时独立发现的^[2]。早期的核磁共振仅应用于核物理方面,20世纪90年代三次诺贝尔奖的颁发标志着NMR技术已经逐渐扩展到生命科学和化学等方面,现在,NMR技术已成为物理、化学、生物、医药等领域中不可或缺的分析测试手段。NMR技术早期的研究多应用在有机材料方面,且对液态或能溶于特定溶剂中的材料研究较为广泛,技术相对成熟。

在化学、材料、矿物等方向研究中,经常会遇到难以溶于液体和难以变成液体的固体样品,即使溶解在溶剂中,也会丧失固体各向异性的有关信息,破坏材料本身的结构,无法准确地描述样品信息。因此,近几十年来固体高分辨核磁共振技术得到了迅速的发展。

1 固体NMR的基本原理

高分辨率固体核磁共振技术是综合利用魔角旋转、交叉极化及偶极去偶等原理,对固态材料的结构进行研究和应用的一种先进技术,是在液体核磁共振的基础上发展出来的研究固体材料的有效手段。NMR主要研究原子核周围小区域的环境,与X

射线衍射、电子衍射等长程衍射形成了测试技术的互补,形成了完善的探测手段^[3-4]。

1.1 NMR影响条件

1.1.1 屏蔽常数 σ

核外电子绕核运动,等效成环形电流,根据楞次定律,会产生磁场方向与外磁场方向相反,且强度正比于外磁场强度的次级磁场,从而削弱外磁场。其中反映核外电子对核屏蔽作用的常数就是屏蔽常数 σ 。

1.1.2 化学位移 δ

实际化合物中,由于原子的化学结合状态不同(有屏蔽效应),在物质结构中可能有多种位置,由此导致核磁共振的位置发生的变化称作化学位移。

1.1.3 自旋-自旋耦合

自旋量子数不为零的核在外磁场中会存在不同能级,这些核处在不同自旋状态,会产生小磁场,产生的小磁场将与外磁场产生叠加效应,使共振信号发生分裂干扰。这种核的自旋之间产生的相互干扰称为自旋-自旋耦合,简称自旋耦合。

1.2 固体核磁共振基本原理

固体核磁共振测试时,由于固体体系中的质子各向异性作用,相互偶极自旋耦合强度较高,因此一般情况下,对固体样品测试会采用魔角旋转技术(Magic Angle Spinning, MAS)与交叉极化技术(Cross

河南理工大学博士基金项目(B2013-012)、国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2009CB623104)资助

第一作者:冯春花,女,1983年出生,2012年于南京工业大学获博士学位,河南理工大学教师,讲师,主要从事水泥混凝土化学方面的研究,

E-mail: fengchunhua@hpu.edu.cn

收稿日期:2013-09-10,修回日期:2013-10-18

Polarization, CP)来得到高分辨的固体杂核磁谱。

1.2.1 魔角旋转技术

静态固体 NMR 谱往往是化学位移各向异性、偶极自旋耦合和四极等信息相互作用的结果, 质子之间的这种相互作用表现在图谱上为宽线谱。研究固体(水泥基)材料时, 主要关注化学位移与 J -耦合的信息, 而对质子之间的这些相互作用信息不太关注, 可采用将样品填充入转子, 并使转子沿魔角方向高速旋转, 即使样品在旋转轴与磁场方向夹角 $\beta = \theta = 54^\circ 44'$ (魔角) 的方向高速旋转来达到谱线窄化的目的。

1.2.2 交叉极化技术

通过魔角旋转技术有效地压制了同核偶极相互作用, 但是在某些固体材料中, 原子核的旋磁比较小, 如果采用魔角旋转技术直接检测, 仍无法得到较好的效果, 因此还需要和交叉极化技术相结合, 得到理想的实验数据, 提高实验的灵敏度。主要实现途径是由丰核(如 ^1H)到稀核(如 ^{29}Si)的交叉极化, 使 ^{29}Si 的信号增强。

1.2.3 异核去偶技术

测定固体材料杂核时, 采用魔角旋转技术和交叉极化技术可有效去除同核间偶合作用, 但是对于这些核与氢核间的偶极偶合作用较有限, 为进一步提高固体核磁杂核的灵敏度, 使谱线增强, 可采用去偶技术抑制杂核间的偶极偶合作用。将固体样品经过高功率照射后使原来存在偶极作用的氢与杂原子之间的作用消失, 这样原来所呈现的多峰就合并为一个, 有利于识谱。但在此过程中, 不可避免地使一些其他信息如反映有关原子周围的化学环境、原子间相对距离的信息被消除。

2 ^{29}Si 、 ^{27}Al NMR 特征参数与结构的关系

NMR 的特征参数包括: 谱线的数目、位置(化学位移)、宽度(峰形越锋利代表结晶性越好)、形状、面积和谱线的弛豫时间, 现在主要通过化学位移来确定硅氧/铝氧多面体的聚合度, 进而描述物质结构。根据上述介绍, 原子邻近的配位数越高, 屏蔽常数 σ 就越大, 电子云密度越大, 共振频率降低, 化学位移向高场方向移动。 ^{29}Si 四配位的化学位移值 δ 为 $-6.2 \times 10^{-5} - -1.26 \times 10^{-4}$ 、六配位的 δ 为 $-1.7 \times 10^{-4} - -2.2 \times 10^{-4}$; ^{27}Al 四配位的 δ 为 $5 \times 10^{-5} - 8.5 \times 10^{-5}$ 、六配位的 δ 为 $-1 \times 10^{-5} - 1.5 \times 10^{-5}$ 。

水泥矿物中, Si 原子主要以硅氧四面体形式存在, 以 Q^n ($m\text{Al}$)表示硅氧四面体的聚合状态, n 为四面体的桥氧个数, m 表示硅氧四面体相连的铝氧

四面体个数。 Q^0 代表孤岛状的硅氧四面体 $[\text{SO}_4]^{4-}$; Q^1 表示两个硅氧四面体相连的短链, 表征 C-S-H 二聚体或高聚体中直链末端的硅氧四面体; Q^2 表示由三个孤岛状四面体有两个桥的长链; Q^3 表示由四个硅氧四面体有三个桥氧的长链, 表征直链有可能有支链或层状结构; Q^4 表征由四个硅氧四面体组成的三维网络结构; $Q^3(1\text{Al})$ 则表示三个四面体长链中有一个为铝氧四面体或 Al 取代三个硅氧四面体中一个硅的位置。通过 ^{29}Si 和 ^{27}Al 固体 NMR 研究可了解水泥的水化程度、C-S-H 结构及硅酸盐种类和水泥净浆的各种性能之间的相关性关系等信息。

3 ^{29}Si 、 ^{27}Al 固体 NMR 在水泥基材料研究中的应用

水泥水化产物结构直接影响水泥基材料的性能, 水化硅酸钙凝胶(C-S-H 凝胶)是水泥最主要的水化产物之一, 是水泥基材料中最主要的胶结组分, 决定材料的强度与耐久性, 因此, 很多学者采用多种手段对 C-S-H 的组成、结构进行研究。而用 NMR 技术研究水泥及其水化产物的结构、组成是相对较先进的研究手段之一。

水泥熟料及其水化产物中的 ^{29}Si 和 ^{27}Al 具有磁性核, 所以这些原子核都能产生核磁共振。目前固体核磁共振技术主要用 MAS、CP 等方式测定 ^{29}Si 、 ^{27}Al 元素的化学位移, 通过所测元素的位移变化得到水泥基材料水泥及水化产物的结构环境变化^[6]。

3.1 ^{29}Si 固体 NMR 在水泥基材料研究中的应用

^{29}Si 的天然丰度低, 弛豫时间较长^[7]。 ^{29}Si 在固体硅酸盐中的化学位移随水化产物 C-S-H 凝胶聚合度变化, 即 δ 随 Q^n 中 n 变化。 Q^0 为 -7×10^{-5} 、 Q^1 为 -8×10^{-5} 、 Q^2 为 -8.8×10^{-5} 、 Q^3 为 -9.8×10^{-5} 、 Q^4 为 -1.1×10^{-4} ^[8]。通过 ^{29}Si NMR 谱图和谱线的特征参数的变化, 可以分析出水泥的水化程度和掺合料的影响, 估算碱和硅酸盐的反应程度, 生成的 C-S-H 胶体相对含量, 四面体的聚合度和链长等信息^[3]。但是在钟白茜^[9]研究中显示 ^{29}Si NMR 法虽然可测定得到 $[\text{SO}_4]^{4-}$ 四面体的聚合程度, 但是只能将 $[\text{SO}_4]^{4-}$ 按照四面体的结合数目来区分, 不能确定每种结合类型的具体结构。

兰祥辉等^[10]使用 ^{29}Si MAS NMR 技术对相同条件下掺入不同量的水泥水化进行研究, 通过核磁共振图谱发现随掺量增加, 链长变长, 化学位移发生移动, 还发现随粉煤灰掺量增加, 峰分裂的更加明显, 掺量越大峰形越尖锐, 宽度变窄, 水化后的 Q^0 孤岛状的四面体减少越多, Q^1 也有一定程度减少,

但是 Q² 的增量很明显,说明粉煤灰合适的掺量能够增加水化产物的聚合度,研究者认为平均链长增长能够导致硅氧四面体呈电负性,易被质子化为 Si-OH,达到电荷平衡,使更多碱进入 C-S-H 凝胶结构。

Karin^[11]对混合水泥的活性与水化结构之间的关系进行了研究,研究表明, Q²/Q¹ 的值在水化产物中随混合物的机械活性增加而增大,这个比值与被激活的水泥浆体的高抗压强度有关。通常情况下,硅氧四面体聚合度会增加,但是钱文勋等^[12]使用 ²⁹Si NMR 研究粉煤灰的活性时发现,在粉煤灰中加入激发剂,激发剂中含的碱金属离子能使水泥水化产物中 Si-O 键断裂,从而使聚合度降低,整体活性增加,使 Al 离子渗入网络的机会更大,化学位移向低场方向移动。

石立安等^[13]通过采用 ²⁹Si NMR 和 SEM 等技术的综合分析,计算得到采用机械和化学等复合激活方式使水泥基材料水化后,水化产物中 Q⁰ 降低, Q¹ 和 Q² 增大, Q¹/Q⁰ 增大,平均链长增长,证明复合激活能增强二次水化速率,强度也能增强。

其他研究者^[9,13-15]也采用固体 ²⁹Si NMR 技术研究水泥基材料水化时间对水化产物结构的影响,研究发现,随水化时间延长,聚合度变大。

水泥水化产物 C-H-S 结构较复杂, C/S 会影响水化后凝胶链的长度和聚合度,但是目前的研究有很多自相矛盾,到现在都没有一个确定的结论。如 Cong 等^[15]指出 C/S 增大,聚合度也会增大,但随后, Ivan^[16]认为在 C/S 小于 1 时,聚合度随比值增大, C/S 大于 1 时,聚合度却随比值增大而减小。

3.2 ²⁷Al 固体 NMR 在水泥基材料研究中的应用

水泥基材料的水化产物中铝有三种存在形式,当进入氧四面体时,以 Al³⁺_{IV} 表示,作为网络形成因子,当进入氧八面体时,以 Al³⁺_{VI} 作为网络修饰因子,其他的用 Al³⁺_V 表示。相对于 ²⁹Si 固体 NMR 研究, ²⁷Al 固体 NMR 要少一些,但却是水泥基材料水化及对其原材料研究时的一个重要研究方向。

Morten^[17]在对白硅酸盐水泥的 ²⁷Al NMR 谱共振峰研究时,发现四面体配位有三种形式,处在化学位移区域为 $5 \times 10^{-5} \leq \delta \leq 1 \times 10^{-4}$ 内,分别为:(1) 铝进入阿利特/贝利特的中心($\delta_{1/2,-1/2}^{\text{cg}} \approx 8.6 \times 10^{-5}$); (2) 结构不纯的 C₃A ($\delta_{1/2,-1/2}^{\text{cg}} \approx 8.1 \times 10^{-5}$); (3) Al 取代 C-S-H 结构中的 Si ($\delta_{1/2,-1/2}^{\text{cg}} \approx 7.5 \times 10^{-5}$)。在波谱区还观察到了八面体配位的三个共振峰 ($-10 \leq \delta \leq 2 \times 10^{-5}$),其中高频峰可定为钙矾石 ($\delta = 1.31 \times 10^{-5}$),第二共振峰($\delta_{1/2,-1/2}^{\text{cg}} \approx 9.8 \times 10^{-6}$)不能

判断出 Al 所在的结构,第三共振峰($\delta_{1/2,-1/2}^{\text{cg}} \approx 5 \times 10^{-6}$)得到的参数与以往的都不同,所以推测这是一种新发现的水化结构,后经验证知道这是一种无定形的种类 Al_{IV}。

李如璧等^[18]用 ²⁷Al 固体 NMR 研究中得到的图谱看出,随硅链增长,网络修饰因子的峰逐渐突出,网络形成因子占据主导地位,随链长变化,其峰形没有变化规律,重要的是在约 $\delta = 100$ 处,出现一个明显的小峰,却没办法解释其原因。

Brough^[19]通过得到的 NMR 图谱分析认为,²⁷Al 进入 C-S-H 胶体会占据桥接位置,且这种能力比 Si 的能力更强,更易占据桥接位置。

王磊等^[20]研究发现, [AlO₄]⁴⁻ 与水化硅酸根的作用相似,主要用于桥连四面体,从而形成更长的铝硅链,但是在其他文献中很少看到 Al 在水泥基材料中物理性能起到作用的介绍。

3.3 前期工作及成果

对相关文献综述的基础上,课题组对 ²⁹Si、²⁷Al 核磁共振技术在水泥基材料中的应用也进行了初步研究。

采用 ²⁹Si 核磁共振技术对硅酸盐水泥基材料进行研究,对辅助性胶凝材料(矿渣、粉煤灰等)的聚合状态及掺加矿渣、粉煤灰等辅助性胶凝材料后的硅酸盐水泥基材料水化结构进行了探讨,主要结论为:

(1) 未水化的硅酸盐水泥中,主要在化学位移约为 -7.1×10^{-5} 处,存在一个较尖锐的峰,在此位移的峰主要为孤立的岛状硅氧四面体结构;矿渣的 ²⁹Si-NMR 峰比较单一且较尖锐,主要在化学位移约为 -7.4×10^{-5} 处,此峰主要为 Q^{OH} 峰;粉煤灰的 NMR 图谱存在几个较尖锐的谱峰,其中 9.2×10^{-5} 处的峰对应粉煤灰的玻璃相, 8.4×10^{-5} 左右的峰表示粉煤灰中存在 Q² 结构, 1.04×10^{-4} 之后的谱峰属于不同晶体类型的石英(Q4);

(2) 水泥水化 3 d 时,水化产物中存在 Q⁰、Q¹、Q² (宽化峰) 的结构,水化 180 d 时,结构更为致密, C-S-H 中硅氧四面体的存在形式主要以 Q¹、Q² 和 Q³ (宽化峰) 为主;

(3) 水泥中大掺量加入矿渣后(70%),水化 3 d 时,硅氧四面体的存在形式发生了很大变化,基本上 Q¹、Q² 及 Q³ 均存在,但 Q⁰ 的峰不明显;水化 28 d 时, Q⁰ 的峰基本消失, C-S-H 中硅氧四面体的存在形式主要以 Q¹、Q² 和 Q³ (宽化峰) 为主;水化 180 d 时, C-S-H 中硅氧四面体的存在形式主要以 Q² 和 Q³ (宽化峰) 为主。

采用 ^{27}Al 核磁共振技术对超细硫铝酸盐水泥基材料及其水化产物水化硫铝酸钙的结构进行研究,结果表明,未水化硫铝酸盐水泥中Al-O四面体是以4配位(化学位移在 1×10^{-4} – 5×10^{-5})形式存在,其化学位移分别在 9×10^{-5} 和 6×10^{-5} 之间,无水硫酸钙中Al结构为不对称结构,结构不易发生变化, 9×10^{-5} 的吸收信号是Al溶于贝利特之间的信号峰。水化硫铝酸盐水泥水化产物中的铝处于6配位(化学位移为 -1×10^{-5} – 2×10^{-5})。水化龄期3 d时,在 -1×10^{-5} – 2×10^{-5} 之间存在2个主要的信号峰,化学位移在 1.3×10^{-5} 左右的信号峰是钙矾石中6配位的信号峰,而化学位移 5×10^{-6} 处不是AFm的特征峰,而是其他含铝矿物的特征峰,随石膏掺量增大,AFt的生成量增大,石膏掺量20%时,AFt的生成量最多。

通过对水泥基材料水化结构的初步研究,发现在硅酸盐水泥基材料的水化产物C-S-H中,硅氧四面体的存在形式主要以 Q^2 和 Q^3 (宽化峰)为主, Q^4 的峰很弱,随水化时间的进行,会不会出现 Q^4 结构,尚需进一步跟踪探究;而采用 ^{29}Si 和 ^{27}Al 固体核磁共振技术研究超细硫酸盐水泥基材料尚处于探索阶段,对外加剂在超细硫酸盐水泥基材料水化产物中的作用也需进一步研究。

4 结语

通过对 ^{29}Si 、 ^{27}Al 固体NMR技术在水泥基材料中应用进行文献综述,发现目前研究中还存在很多问题,主要有:

(1) 水化时间对核磁信号的屏蔽:水泥水化时间明显影响产物中的硅氧四面体结构链长和聚合度,随水化时间增长,聚合度变大,平均链长增长,对共振信号的屏蔽变大,目前的研究中很少注意到这一点或直接将其忽略;

(2) 尽管目前的研究能确定水泥中的C/S(钙硅比)增大会影响四面体结构的链长和聚合度,但是它们并不是简单地随C/S而增大,具有区域性,目前的研究报道中尚未对其具体范围进行一个系统的研究;

(3) 文献报道中的图谱常看到 Q^0 、 Q^1 、 Q^2 及其变化的研究,但相对 Q^4 的研究仍然不多;

(4) 水泥基材料往往会加入大量的辅助性胶凝材料,有的需要进行活性激发,对激发后的水泥基材料研究时,大部分仅偏重于材料活性本身,忽略了激发剂在其中的存在形式,且对水化产物中 Q^1 量的变化结论尚存争议,现在还没有统一的结论;

(5) 由于C-S-H凝胶的结构和成分变化范围较广,所以对水泥基研究产生障碍。为降低这种影响,

很多研究者采用白硅酸盐水泥做实验,但实际工程中用的大多是普通硅酸盐水泥,所以实验与实际工程没有得到较好的结合;

(6) 很多影响水化的因素还未研究,例如使用 ^{29}Si NMR研究温度、湿度等因素对水泥水化结构的影响等方面很少有报道;

(7) Q^0 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 和 Q^4 等变化的机理和Al进入C-S-H内层结构的机理仍需探讨;

(8) 大部分研究仅集中在硅酸盐水泥基材料中,对其他水泥如硫铝酸盐水泥基材料的研究相对较少。

在现代材料测试手段中,固体NMR技术已经成为材料测试和研究中不可或缺的一环。我国的核磁共振技术起步较晚,技术还不是很成熟和完善,尤其在水泥基材料中的研究更缺乏。近几年 ^{29}Si 、 ^{27}Al 固体NMR在水泥基材料中的研究成果逐渐增多,已经让领域内的科技工作者们看到了水泥基材料新的研究方向,相信随着核磁共振技术在水泥基材料中的应用越来越成熟,固体核磁共振技术将会对水泥基材料的水化理论发展产生极大的推动作用。

参考文献

- 1 沈业青, 邓敏, 莫立武. 孔结构测试技术及其在硬化水泥浆体孔结构表征中的应用[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(6): 1191–1196
SHEN Yeqing, DENG Min, MO Liwu. Porosimetry techniques and their applications in pore structure characterization of hardened cement pastes[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2009, 28(6): 1191–1196
- 2 陆维敏, 陈芳. 谱学基础与结构分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005: 104–105
LU Weimin, CHEN Fang. Genealogy foundation and structure analysis[M]. Beijing: Higher Education Press, 2005: 104–105
- 3 何永佳, 胡曙光. ^{29}Si 固体核磁共振技术在水泥化学研究中的应用[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(1): 147–153
HE Yongjia, HU Shuguang. Application of ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance (NMR) in research of cement chemistry[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2007, 25(1): 147–153
- 4 孙倩, 管学茂, 勾密峰, 等. 固体核磁共振技术在水泥基材料C-S-H中的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(3): 440–447
SUN Qian, GUAN Xuemao, GOU Mifeng, et al. Study

- progress of C-S-H by solid-state NMR[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, **32**(3): 440–447
- 5 方永浩. 高分辨核磁共振在水泥化学研究中的应用[J]. 建筑材料学报, 2003, **6**(1): 54–60
FANG Yonghao. Principles of high resolution solid state nuclear magnetic resonance[J]. Journal of Building Materials, 2003, **6**(1): 54–60
- 6 管学茂, 王庆良, 王庆平, 等. 现代材料分析测试技术[M]. 江苏: 中国矿业大学出版社, 2013: 262–265
GUAN Xuemao, WANG Qingliang, WANG Qingping, *et al.* Modern materials analysis and testing technology[M]. Jiangsu: China University of Mining and Technology Press, 2013: 262–265
- 7 Poulsen S L, Kocaba V, Saout G L. Improved quantification of alite and belite in anhydrous Portland cements by ^{29}Si MAS NMR: effects of paramagnetic ions[J]. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 2009, **36**(1): 32–34
- 8 Lippmaa E, Samoson M, Engelhardt G, *et al.* Structural studies of silicates by solid-state high-resolution ^{29}Si NMR[J]. Journal of the American Chemical Society, 1980, **102**: 4889–4893
- 9 钟白茜, 杨南如. ^{29}Si -NMR 法和 TMS-GC 法研究水泥水化速度及四面体聚合结构[J]. 南京化工学院学报, 1994, **16**(3): 26–32
ZHONG Baiqian, YANG Nanru. Study on hydration rate of cement and polymeric structure of $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedra using ^{29}Si -NMR and TMS-GC[J]. Journal of Nanjing Institute of Chemical Technology, 1994, **16**(3): 26–32
- 10 兰祥辉, 魏风艳, 许仲梓. C-S-H 凝胶的持碱机制研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2005, (6): 4–6
LAN Xianghui, WEI Fengyan, XU Zhongzi. The research of the mechanism of C-S-H gel retain alkali[J]. China Concrete and Cement Products, 2005, (6): 4–6
- 11 Johansson K, Larsson C, Antzutkin O N, *et al.* Kinetics of the hydration reactions in the cement paste with mechanochemically modified cement ^{29}Si magic-angle-spinning NMR study[J]. Cement and Concrete Research, 1999, **29**(10): 1575–1581
- 12 钱文勋, 蔡跃波. 活性激发时粉煤灰硅氧、铝氧多面体结构的变化[J]. 建筑材料学报, 2009, **12**(3): 281–284
QIAN Wenxun, CAI Yuebo. Variation of silicon-oxide polyhedron and aluminum-oxide polyhedron structure in activated fly ash[J]. Journal of Building Materials, 2009, **12**(3): 281–284
- 13 石立安, 陆生发, 李启华, 等. 钛渣活性特征及激发活性技术研究[J]. 硅酸盐通报, 2012, **3**(6): 1554–1558
SHI Lian, LU Shengfa, LI Qihua, *et al.* Research on active characteristics and stimulating activity of titanium slag[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, **3**(6): 1554–1558
- 14 Richarson I G. Tobermorite/jennite and tobermorite /calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, h-dicalcium silicate, Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume[J]. Cement and Concrete Research, 1992, **22**(6): 1001–1010
- 15 Cong X D, Kirkpatrick R J. ^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate[J]. Advanced Cement Based Materials, 1996, **3**(3): 144–156
- 16 Ivan K, Benoit P, Virlet J, *et al.* C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR. In: Grimmer P, Grimmer A R, Zanni H, *et al*(eds). Nuclear magnetic resonance spectroscopy of cement-based materials[C]. Berlin, 1998: 120–141
- 17 Andersen M D, Jakobsen H J, Skibsted J. A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy[J]. Cement and Concrete Research, 2006, **36**(1): 3–17
- 18 李如璧, 徐培仓, 莫宣学. 三元硅酸盐玻璃相中 Al^{3+} 离子结构状态的 MAS NMR 谱研究[J]. 波谱学杂志, 2003, **20**(1): 37–41
LI Rubi, XU Peicang, MO Xuanxue. $^{27}\text{Al}^{3+}$ ions in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aluminosilicate glasses studied by MAS NMR[J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2003, **20**(1): 37–41
- 19 Brough A R, Atkinson A. Sodium silicate-based alkali-activated slag mortars Part I. strength, hydration and microstructure[J]. Cement and Concrete Research, 2002, **32**: 865–879
- 20 王磊, 何真, 张博, 等. 基于红外与核磁共振技术揭示 C-S-H 聚合机理[J]. 建筑材料学报, 2011, **14**(4): 447–458
WANG Lei, HE Zhen, ZHANG Bo, *et al.* Polymerization mechanism of C-S-H: identified by FTIR and NMR[J]. Journal of Building Materials, 2011, **14**(4): 447–458

Application progress of solid ^{29}Si , ^{27}Al NMR in the research of cement-based materials

FENG Chunhua¹ WANG Xijian¹ LI Dongxu²

1(College of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

2(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract Background: The solid-state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) is an effective method for the research of cement-based materials. Now it focuses on using solid ^{29}Si and ^{27}Al NMR to research the hydration structure of the cement-based materials in cement chemistry. **Purpose:** A theoretical guidance is proposed for solid ^{29}Si and ^{27}Al NMR technology used in cement chemistry research. **Methods:** We reviewed the application of solid ^{29}Si and ^{27}Al NMR in the cement-based materials and analyzed the problem among the researches. **Results:** This paper introduced an fundamental, relevant-conditions and basic parameters of NMR, and studied the technical parameters of solid ^{29}Si and ^{27}Al NMR together with the relationship among the hydration structure of cement-based material. Moreover, this paper reviewed the related domestic and overseas achievements in the research of hydration structure of the cement-based materials using solid ^{29}Si and ^{27}Al NMR. **Conclusion:** There were some problems in the research on cement-based materials by technology of solid ^{29}Si and ^{27}Al NMR. NMR will promote the Hydration theory of cement-based material greatly.

Key words ^{29}Si , ^{27}Al , Nuclear Magnetic Resonance (NMR), C-S-H

CLC TL99