

碳酸钙在受限空间内成核生长过程的分子动力学模拟

王 攀¹, 路兴海¹, 王慕涵¹, 张 悦¹, 许洪建², 侯东帅¹

(1. 青岛理工大学土木工程学院, 山东 青岛 266033; 2. 青岛第一市政工程有限公司, 山东 青岛 266033)

摘 要: 碳酸钙的形成会一定程度上改变混凝土的内部结构, 进而影响混凝土的宏观性能, 然而碳酸钙在混凝土内部成核生长机理尚未明确。为了探究碳酸钙在混凝土内部的形成过程和成核机制, 本工作采用分子动力学模拟方法, 研究了碳酸钙在不同受限空间中的形成过程和成核机理。结果表明: 碳酸钙的成核生长主要依靠离子之间结合形成离子键; 不同基体对碳酸钙团簇的吸附效果不同, 这是因为碳酸钙与基体界面主要是钙氧离子键相连接, 而水化硅酸钙基体界面处具有更多游离钙离子和羟基, 能够为碳酸钙的形成提供更多的成核位点; 同时, 不同的受限空间孔径的大小对碳酸钙的形成速度也有较大影响。通过分析碳酸钙成核过程发现, 碳酸钙团簇的形成不遵循经典成核理论, 而是与预成核机制相符。本研究有助于进一步理解碳酸钙在混凝土中的形成过程, 为混凝土中碳酸钙成核过程提供理论指导。

关键词: 碳酸钙; 成核生长; 混凝土; 受限空间; 分子动力学模拟

中图分类号: TU528.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)02-0579-13

网络出版时间: 2023-12-02



水泥基材料生产过程中产生的二氧化碳(CO_2)排放是全球温室气体排放的重要来源之一^[1-2]。据统计, 水泥行业约占全球工业部门 CO_2 排放的约 8%^[3]。由于水泥需求的不断增长, 这一排放量还在不断增加。随着全球对可持续发展的需求不断增加, 为了减少水泥行业的碳排放, 已经引入了一些技术创新和改进措施^[4-7]。其中, 通过固化 CO_2 或加速碳化的方法可将 CO_2 固定在混凝土中形成稳定的碳酸钙, 从而减少 CO_2 释放到大气中^[8-10]。这种碳化过程可以有效地降低混凝土产生的二氧化碳, 并在一定程度上提高混凝土的综合性能。此外, 碳化过程有助于促进混凝土的碳循环利用, 推动建筑行业向更加环保和可持续方向发展。

由于混凝土材料组分多样, 使得其碳化过程也随之复杂。现有研究表明, 混凝土体系中的水化硅酸钙、钙矾石和氢氧化钙等组分都可以参与碳化反应, 并且不同的组分对碳酸钙的形成过程产生不同的影响^[11-13]。水化硅酸钙(C-S-H)是混凝土中最主要的水化产物之一, 它可以通过表面化学反应吸附二氧化碳, 促进碳酸钙的形成^[14-15]。钙矾石(Aft)是混

凝土中的另一种水化产物, 钙矾石会与二氧化碳发生反应分解形成碳酸钙^[16-17]。氢氧化钙(CH)是混凝土中的主要组分之一。它可以在混凝土中与空气中的二氧化碳反应生成碳酸钙。同时, 氢氧化钙的存在可以提高混凝土中钙离子的浓度, 促进碳酸钙的形成^[18]。另外, 混凝土中的二氧化硅(SiO_2)也可以作为碳酸钙形成的核心参与到碳酸钙的形成过程中。因此, 通过研究混凝土材料中不同组分对碳酸钙形成的影响, 还可以为混凝土的碳循环利用提供重要的理论指导, 揭示混凝土中碳酸钙形成的微观机制, 进而促进碳酸钙在混凝土的形成和固定。Sulapha 等^[19]认为 CO_2 溶解在孔隙溶液中, 同时在水泥基材料内部的扩散受孔隙的大小和连续性的显著影响。Zhan 等^[20]在碳化再生骨料的研究过程中认为氢氧化钙(CH)和 C-S-H 等水化产物都会与 CO_2 发生反应并转化为碳酸钙。Fang 等^[21]通过定量相分析和热重分析得出碳酸钙的主要来源为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 C-S-H, 碳化早期 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 具有优势, 后期 C-S-H 和其他相的碳化程度会超过 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。Feng 等^[22]通过模拟研究不同 pH 值下 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 在石英表面

收稿日期: 2023-07-06。 修订日期: 2023-08-11。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFE0133800); 国家自然科学基金(U2006224); 山东省自然科学基金(ZR2022YQ55)。

第一作者: 王 攀(1986—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 侯东帅(1986—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-07-06. Revised date: 2023-08-11.

First author: WANG Pan (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wangpan@qut.edu.cn

Correspondent author: HOU Dongshuai (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: dshou@outlook.com

的吸附行为发现 pH 值可以通过影响石英的 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 比和表面电荷来调节 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 在石英表面的吸附行为。Yin 等^[23]认为成核的位置决定了碳酸钙的结晶过程,并引入多巴胺为碳酸钙提供更多的成核位点,诱导其在混凝土界面结晶。Demichelis 等^[24]通过模拟溶液中碳酸钙团簇形成过程发现碳酸钙团簇的形成不同于经典成核机制,而是钙离子和碳酸盐离子之间形成离子键并交替组成团簇,与预成核团簇现象相符。

目前对碳酸钙成核生长的分子模拟研究大都在溶液中进行。而混凝土中组分复杂,碳酸钙的生长空间也受到了一定限制,因此运用分子动力学模拟的方法研究碳酸钙在不同组分的受限空间内的成核生长过程,可以从微观角度深入揭示碳酸钙在受限空间内的形成机制,有助于深入了解混凝土中各组分结构特性,以及它们与二氧化碳相互作用的机制。针对混凝土中碳酸钙的形成机制,分别以水化硅酸钙、钙矾石、氢氧化钙和二氧化硅为基体建立了 4 个分子动力学模型。通过这些模型,可以模拟混凝土中的碳酸钙形成过程,探究不同组分对碳酸钙形成的影响。从而更全面地探究混凝土的碳酸钙形成过程,并为混凝土的优化设计和碳循环利用提供重要的理论指导。

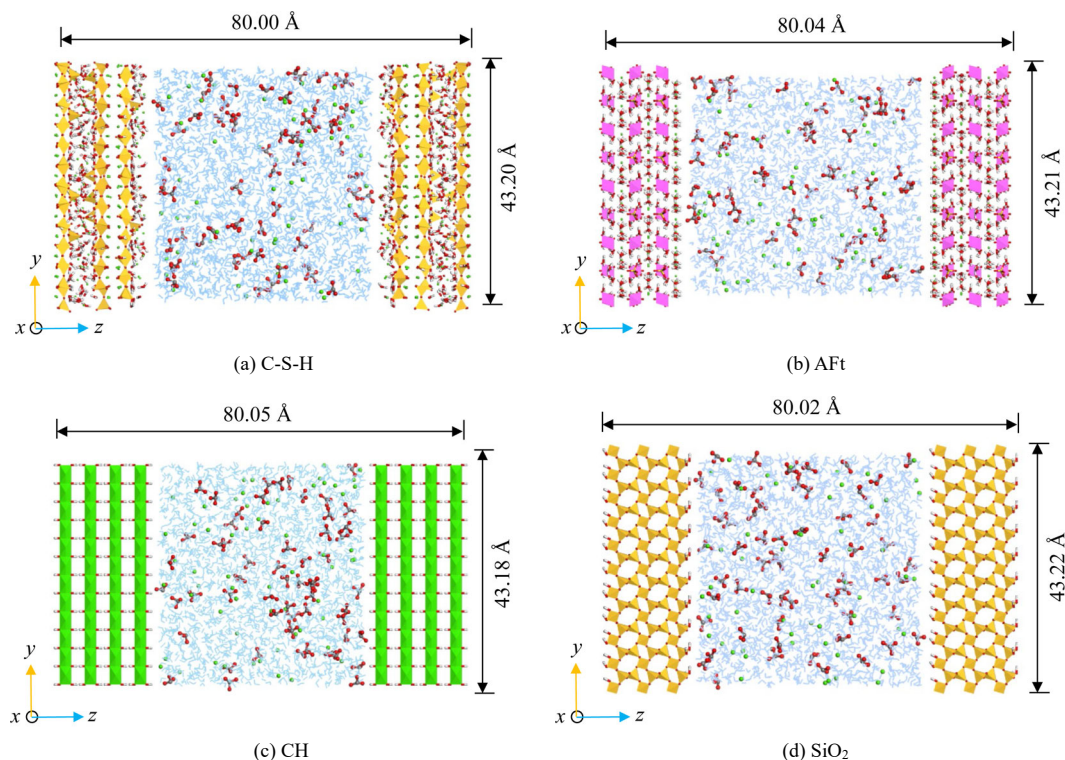
1 模拟方法

1.1 模型建立

为了研究碳酸钙与混凝土不同组分之间界面处的团簇形成过程,建立了如图 1 所示的碳酸钙在 C-S-H、AFt、CH 以及 SiO_2 受限空间中的吸附模型。以图 1a 为例,模型中包含 C-S-H 基体和含碳酸钙的水溶液两部分。基体模型采用 Hou 等^[25]和 Pellenq 等^[26]提出的方法构建的 Ca/Si 比为 1.7 的 C-S-H 基体,并沿着平行于(001)的晶面切割超晶胞,形成 C-S-H 基体表面,整体模型大小为 $43.20 \text{ Å} \times 45.04 \text{ Å} \times 80.00 \text{ Å}$,基体孔道大小为 4 nm 。溶液中碳酸钙浓度参考 Qin 等^[27]提出的模型,在孔道中随机放置了 60 CO_3^{2-} 、 60 Ca^{2+} 和 2000 个水分子,此时溶液中离子浓度为 1.4 mol/L 。其余 3 种基体与 C-S-H 基体尺寸相同,孔道内 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 浓度均与上述 C-S-H 体系相同。同时为了探究孔径尺寸对碳酸钙的影响,又分别建立了受限空间为 3 nm 和 5 nm 的 4 种基体模型。在正式模拟之前,利用共轭梯度法进行能量最小化,然后在模拟过程中采用等温等压系综(NPT),温度设置为 300 K 的情况下运行 10 ns ,时间步长设为 1 fs 。

1.2 力场

经验力场是一种常用的计算化学方法,通过将



C-S-H is hydrate calcium silicate. AFt is ettringite. CH is calcium hydroxide.

图 1 含有碳酸钙溶液的不同基体纳米孔道示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of nanoscale pores in different matrices containing calcium carbonate solution

原子看作刚性球体,并用势能函数描述原子之间的相互作用,来模拟分子和材料的结构和性质,因此本工作利用混合的经验力场来表示 4 种界面模型的原子相互作用。利用黏土力场(ClayFF)分别模拟 C-S-H、AFt、CH、以及 SiO₂ 基体。黏土力场(ClayFF)是一种针对黏土、岩石和水泥等材料的经验力场,可以用来模拟这些复杂材料的结构和动态行为^[28-30]。因此,利用黏土力场模拟混凝土中不同组分之间的相互作用,有助于理解混凝土的结构和性质,并优化混凝土的设计和性能。碳酸盐溶液使用由 Raiteri 等^[31]提出的力场参数,该力场已成功应用于碳酸钙体系的模拟中^[27, 32-34]。最后,将这些经验力场应用于模型中不同组分中,能够更加精确模拟出各组分之间的动态特征及相互作用,可以更好地理解混凝土中不同组分之间的相互作用和碳酸钙的形成机理。

2 结果与讨论

2.1 局部结构和化学键分析

径向分布函数(RDF)是一种描述原子间距离关

系的方法,可用于分析原子间的相互作用和聚集行为。通过提取平衡阶段 4 种基体模型中不同原子间的 RDF 来分析它们之间的相互作用,以表征不同基体对碳酸钙团簇形成的影响。由图 2a 所见,在 C-S-H、AFt 和 CH 3 种基体中,界面钙离子(Ca)与碳酸盐中的氧原子(O_c)的 RDF 均在 2.35 Å 的位置出现了明显的峰值,这与文献中的报道的 Ca-O 化学键的值一致^[29],说明这些基体表面处的钙原子与碳酸盐中氧原子之间形成了较稳定的键,具有很强的相互作用。由图 2b 可见,4 种基体表面上的羟基(OH)与孔道溶液中钙离子(Ca_c)的径向分布函数(RDF)峰值位于 2.35 Å 处,不同基体表面羟基均不同程度的与 Ca_c 形成了稳定的键。由图 2c 可见,在孔道溶液中的离子之间也表现出了极强的空间相关性,溶液钙离子(Ca_c)和碳酸根离子之间形成了稳定的键,进而为溶液中团簇的形成提供了大量的成核位点。同时图 2d 中孔道溶液里的钙离子(Ca_c)与水(O_w)的 RDF 曲线出现第 1 个峰值位于 2.35 Å,对应于由水分子组成的离子水化膜,这一数值与文献中的数据接近^[35-37],也确定了所使用的力场参数的有效性,

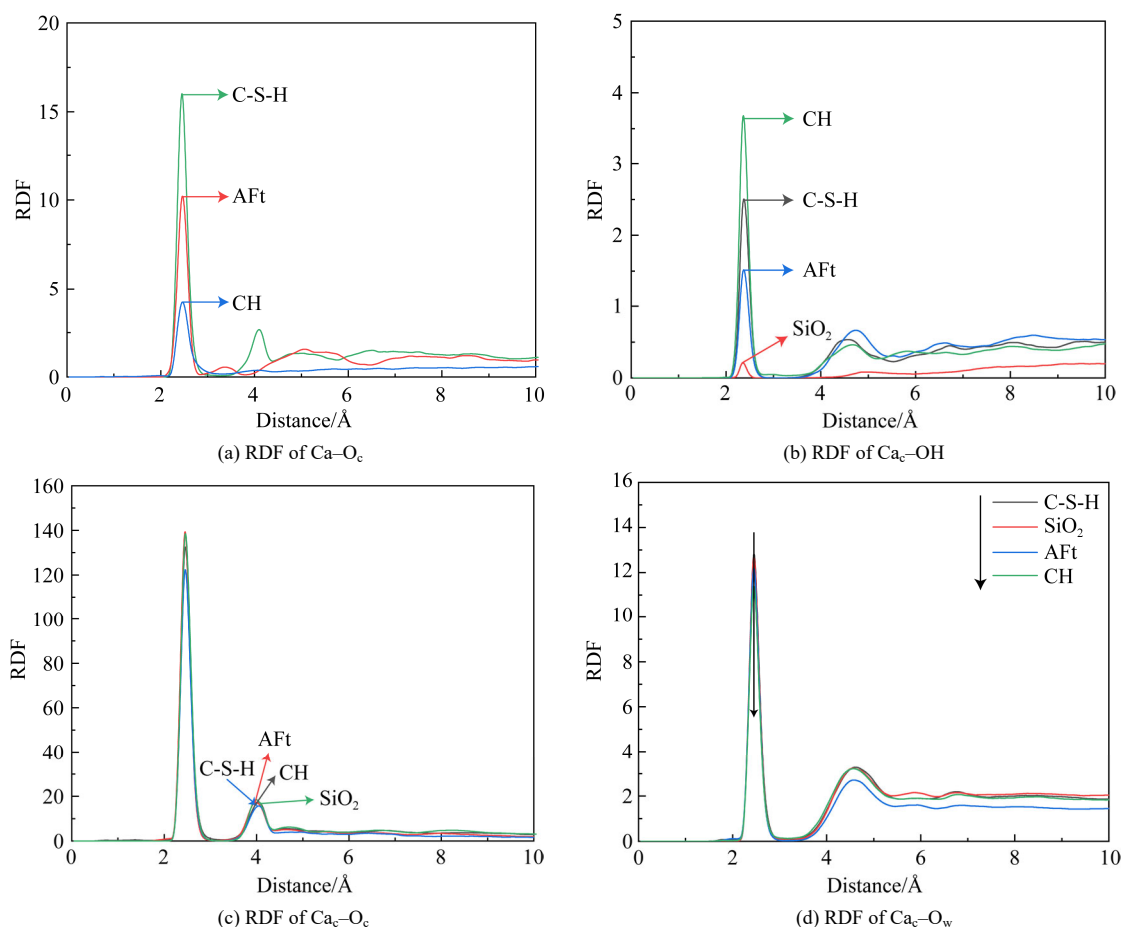


图 2 不同基体与孔道溶液中离子的径向分布函数(RDF)

Fig. 2 Radial distribution function (RDF) of ions in different matrix and pore solutions

此模型能够合理地描述碳酸钙的团簇形成过程。RDF 较好的表征出了离子之间的成键特性, 基于 RDF 得到的不同离子之间的成键结果, 截取了如图 3 所示的平衡阶段 C-S-H、AFt、CH 和 SiO_2 模型的界面局部代表性结构图, 展示了溶液中的钙离子和碳酸根离子在不同基体界面处的离子的成键情况。在 C-S-H、AFt 和 CH 基体的界面区域, 基体表面的 OH 和 Ca 与孔道中的 Ca_c 和 CO_3^{2-} 发生了明显的键合。相比之下, SiO_2 基体表面由于缺乏钙离子的存在, 因此其对孔道中离子的吸附能力明显较弱, 仅有少量的离子被吸附。结合 RDF 和局部结构图可以看到 C-S-H、AFt 和 CH 基体在界面区域与溶液中的离子之间形成了稳定且牢固的键合结构, 而 SiO_2 基体的界面区域成键数量较少。但是 RDF 不能够准确表征出离子成键具体数量, 因此通过配位数分析了离子成键数目。图 4a 为不同离子之间的平均配位数, 其中可以看到 4 个模型溶液中钙离子与碳酸根的平均配位数分别为 3.56、3.39、3.45、3.97。通过比较化学键的数量, 发现 C-S-H 基体的配位数略高

于 AFt 和 CH, 说明 C-S-H 孔道溶液中的钙离子和碳酸根离子之间有更高的键合, 但差别较小。而 SiO_2 基体中溶液中的钙离子和碳酸根离子配位数高于其余 3 种基体, 这主要是由于 SiO_2 基体对钙离子和碳酸根离子的吸附明显弱于其余 3 种基体, 钙离子和碳酸根大多没有与界面处离子发生配位, 而是在孔道溶液中相互作用成核, 因此两者的成键数略高于其余 3 种模型。通过 Ca_c -OH 的配位数可以看到, CH 基体上的羟基与钙离子形成了更多的化学键, 远高于其余 3 种基体, 这说明在 CH 基体表面对孔道中离子的吸引力主要来源于羟基。孔道中碳酸根离子主要是与基体表面钙离子吸引到界面处进而形成配位的。由图 4a 可见, C-S-H、AFt 和 CH 的 $\text{Ca}-\text{O}_c$ 的配位数分别为 0.46、0.26 和 0.15, 在 C-S-H 基体孔道表面存在更多游离的钙离子, 这些离子与 CO_3^{2-} 发生了更多的配位, 同时能继续将更多的溶液中游离的离子吸附到界面上, 为碳酸钙团簇进一步的成核生长提供了更多的成核吸附位点。为了更加直观的观察整个过程的配位情况, 提取得到了 C-S-H、

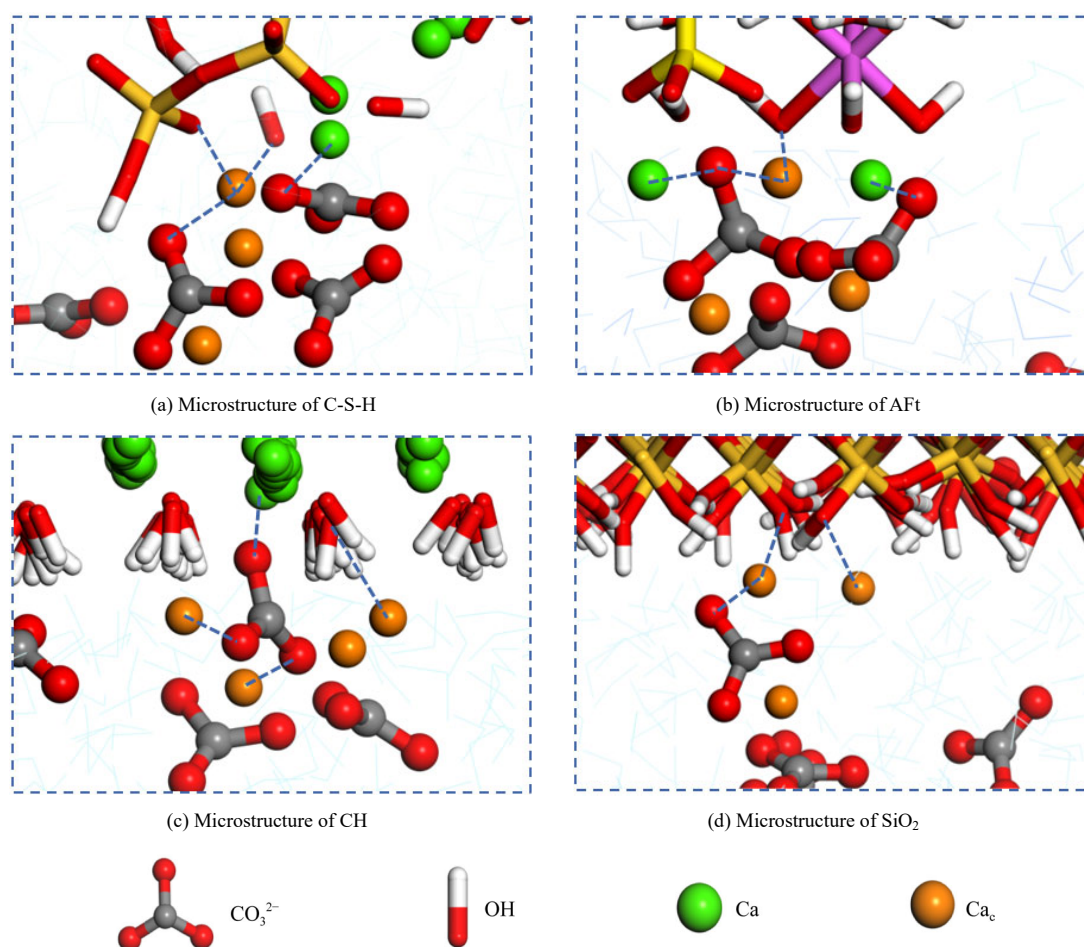


图 3 不同基体界面处的微观结构

Fig. 3 Microstructure of different matrix interfaces

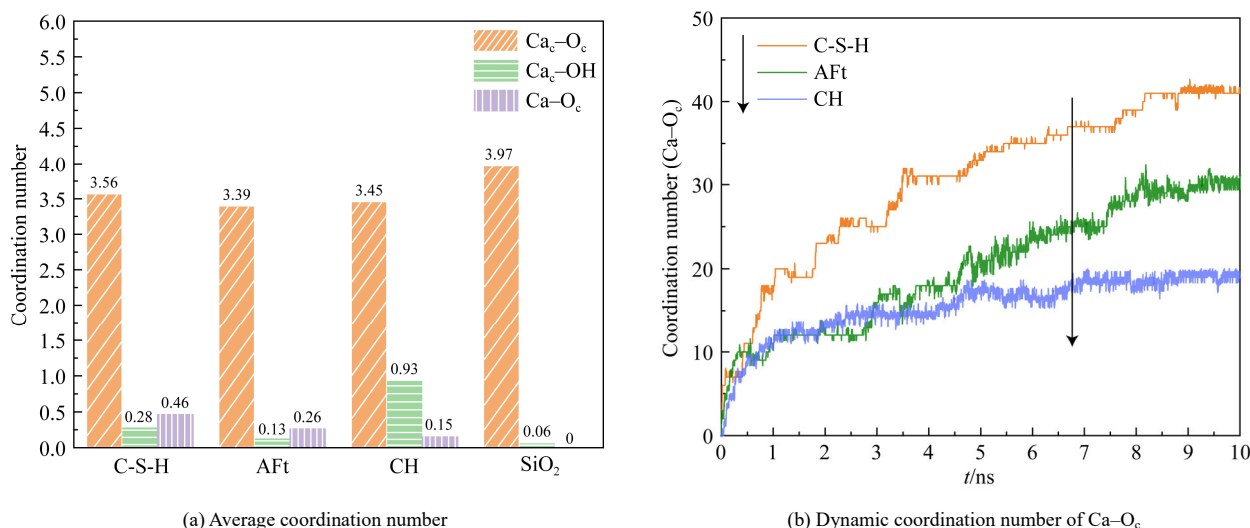


图 4 不同基体与孔道溶液中离子间的配位数

Fig. 4 Coordination number of ions in different matrix and pore solutions

AFt、CH 3 种基体钙和溶液中碳酸根离子的成键数量变化曲线。由图 4b 所见, 在 C-S-H 模型中基体钙离子和溶液中碳酸根离子在整个过程中的成键个数明显高于 AFt、CH 基体, 更多的碳酸根离子从游离态被吸附到了 C-S-H 基体的界面处。而被吸附到界面处的碳酸根离子也会对溶液中还处在游离态的其余离子产生吸引, 进而在基体界面处形成更大的团簇。这些结果为深入理解不同基体对碳酸钙团簇的形成影响提供了微观解释。

2.2 团簇分析

通过提取整个反应过程中的碳酸钙团簇数量的变化, 可以揭示分子聚集形成团簇的过程, 并进一步分析分子之间的聚集行为和结构性质。通过图 2c 分析可以看到在 Ca_c-O_c 在 3.15 Å 处出现了第 1 个峰谷, 在这一距离范围内碳酸钙分子之间的相互作用足够强, 会导致它们聚集成团簇^[38], 因此选取 3.15 Å 作为团簇形成截断半径, 即 Ca_c-O_c 间距离小于 3.15 Å 被认定为属于一个团簇。根据经典成核理论, 成核过程需要克服能垒, 即达到一定的活化能才能形成团簇。这意味着在成核阶段, 团簇数量可能会经历一个相对稳定的阶段, 即一定阶段的团簇数量保持不变。只有当团簇克服了成核能垒并达到临界尺寸时, 它们才能继续生长形成更大的团簇。而预成核机制是相对于经典成核理论而提出的新的成核机制^[39-42], 在预成核理论中形成预核的能垒较小, 这意味着在预成核理论中, 团簇的数量相对更容易增加。当预核形成后, 它们可以通过吸附周围的粒子进行生长, 从而形成更大的团簇。由图 5 可见, 整个模拟过程中团簇数量变化可以划分为 3 个

阶段: 快速团聚阶段、团簇生长阶段、团簇致密化阶段。同时通过碳酸钙团簇数量随时间变化曲线表明, 在快速成核阶段之后并未出现一个团簇数量保持不变的相对稳定的阶段, 而是成团速度变缓。说明团簇的形成模式不支持经典成核理论的观点, 但与预成核机制相吻合, 并未克服较大的能垒。通过对 4 nm 孔道模型曲线进行分析可以发现, 在快速团聚阶段, C-S-H 模型中的碳酸钙团簇数量下降最快, 在 1.7 ns 处团簇数量就下降到 47 个, 这与 $t=0$ ns 时被观察到的团簇数量 103 个相比下降了 54.4%。而相同时间内, AFt、CH 和 SiO₂ 的团簇数量分别下降了 35.9%、44.7% 和 38.8%。因此, 碳酸钙团簇在 C-S-H 模型中更早的成核。这是由于 C-S-H 基体界面处离子与溶液中自由离子成键产生更强的相互作用而引起的碳酸钙团簇在界面处发生聚集, 为碳酸钙进一步成核生长提供了更多的成核位点。在团簇生长阶段的团簇数量降低变慢, 团簇数量进一步下降, 在这一阶段, 团簇形成不再只是离子间相互作用成核, 一些小的团簇也会相互吸引形成较大团簇, 同时不同基体中团簇生长快慢也有所区别。C-S-H 在 $t=5.4$ ns 时完成了团簇生长, 团簇数量下降了 70.9%。AFt 和 CH 分别在 6.5 ns 和 6.4 ns 才结束, 团簇数量分别下降了 64.9% 和 64.1%。这是由于前期 C-S-H 界面处形成了大量的预成核位点, 为团簇的进一步生长提供了有利条件。在经历快速团聚和生长后, 碳酸钙进入到了致密化阶段, 在这一阶段团簇数量逐步趋于稳定, 同时变得更为致密稳定。最终 4 种基体团簇数量分别下降了 74.7%、66.0%、69.9% 和 64.1%, 结果表明碳酸钙在 C-S-H 基体中成

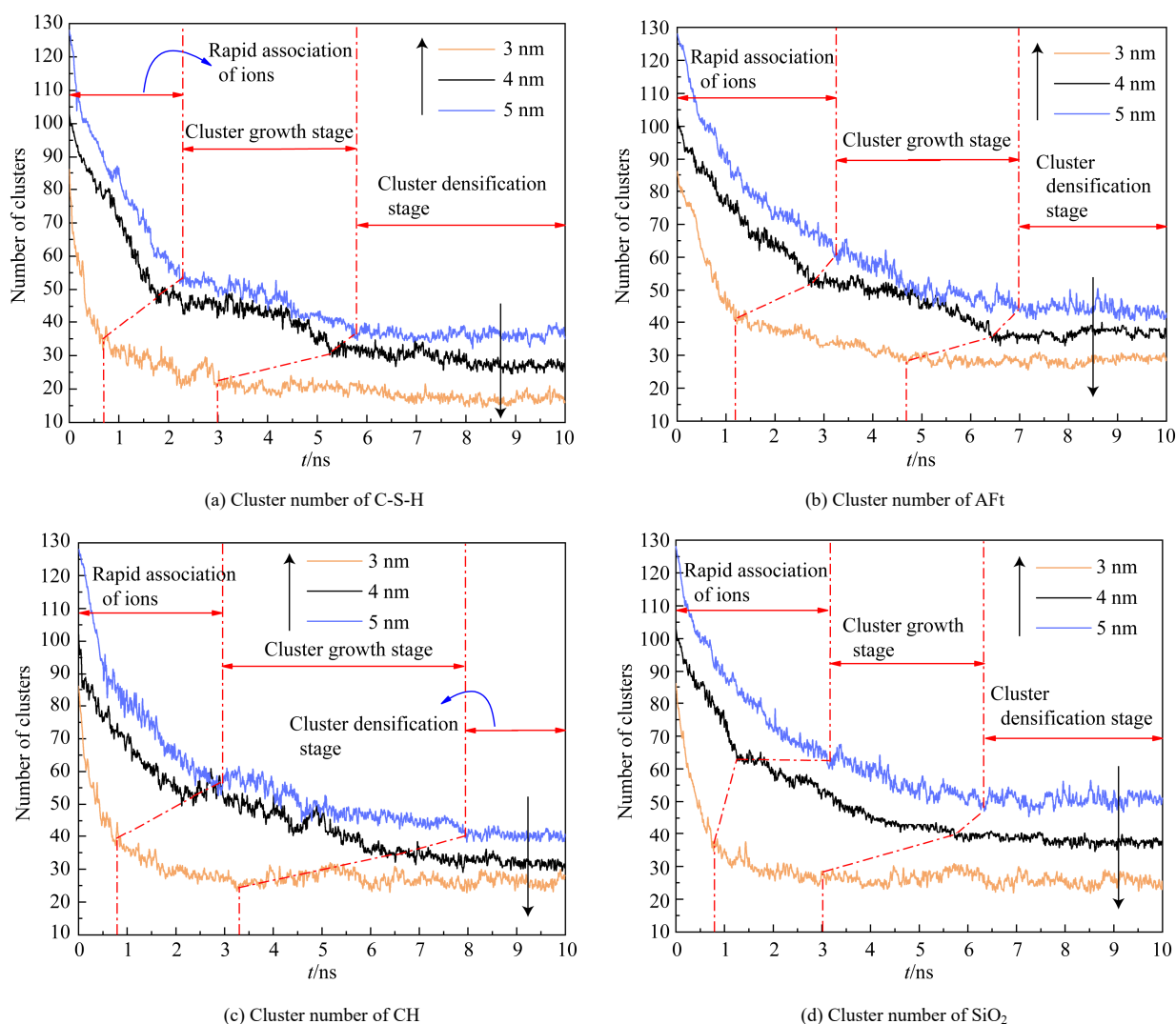


图 5 不同基体孔道中碳酸钙团簇数量变化曲线

Fig. 5 Variation curves of calcium carbonate cluster quantity in pore channels of different matrix

核团聚效果最好。同时,对不同孔径的团簇数量变化进行对比可以发现,受限孔道的孔径对碳酸钙的形成过程有较大影响。当孔径为 3 nm 时,C-S-H、CH 和 AFt 基体表面对溶液中游离离子的吸引作用更强,有利于促进碳酸钙的快速成核生长;同时由于 C-S-H 基体界面对碳酸钙的吸引能力更强,因此 C-S-H 体系中的碳酸钙成核更快,团聚程度也最高。当孔径增加到 5 nm 时,由于基体界面对溶液中离子的作用减弱,从而使得碳酸钙团簇的成核生长过程减慢。对于 SiO₂ 基体,虽然 SiO₂ 基体对离子游离离子的吸引作用较弱,碳酸钙团簇大都在孔道中形成,但当孔径缩小后,游离的离子的活动范围被压缩,使得碳酸钙团簇的生长加快,聚合度增强。

图 6 为 4 nm 孔道模型在整个模拟过程中最大团簇中原子个数变化曲线。由图 6 所见,不同的模型

在团簇的形成过程中大小有明显的区别,在 C-S-H 体系中最大团簇数量为 64 左右,其余体系中最大团簇明显小于 C-S-H。同时可以看到在团簇生长阶段曲线出现了突变,团簇原子数量急增,这是由于小的团簇相互吸引聚集在一起形成了大的团簇,这一现象也表明了碳酸钙团簇的形成更符合预成核理论。这种预成核团簇作为成核的中间相能够更好的促进碳酸钙团簇的形成,后续的碳酸钙团簇在此基础上更容易形成更大的团簇。

以 C-S-H 模型团簇变化曲线为基准分别截取了 4 nm 孔道模型的初始阶段 0 ns 和 1.7 ns、5.4 ns 以及最后平衡阶段 10.0 ns 的团簇分布图。图 7 为 C-S-H、AFt、CH 和 SiO₂ 的团簇快照。由图 7 所见,在初始阶段 4 个模型的钙离子和碳酸根离子在基体孔道溶液中均匀随机分布。当模拟 1.7 ns 后,C-S-H 孔道中的碳酸根离子和钙离子有了明显的团聚倾向,形

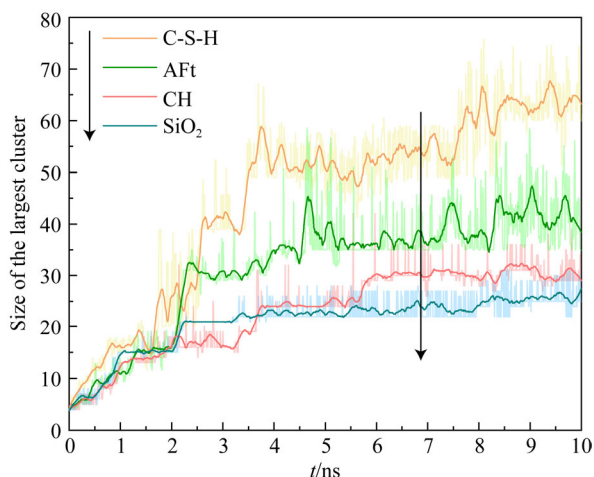


图 6 不同基体孔道中最大团簇原子数量

Fig. 6 Maximum number of cluster atoms in different matrix channels

成了若干小的团簇,而且由于基体表面离子的吸引,团簇大多被吸引到了基体表面,同时开始有形成原子个数较多的大团簇的倾向。与此同时,AFt 和 CH 孔道溶液中的离子也一定程度上形成了团簇,但团聚程度明显不如 C-S-H 孔道溶液中的离子,团簇形式大多为离子与离子之间的小部分的聚集生成的小团簇,部分原子被吸引到基体表面,与基体表面的原子发生键合,但弱于 C-S-H 基体,进而团簇的形成也慢于 C-S-H 基体。而 SiO₂ 基体表面离子对孔道溶液中的离子吸引力明显低于其余 3 种基体,因此 SiO₂ 孔道溶液中的形成的团簇并未很明显的在基体表面聚集。由于没有基体表面离子的吸引,更多的

是发生在溶液自身的离子之间团簇的形成,这也是图 5 中 SiO₂ 孔道中团簇的快速团聚阶段比其他基体中模拟时间短的重要原因。在 5.4 ns 时, C-S-H 中一些小的团簇之间相互聚集形成了更大的团簇,团簇聚合度有了明显的提高,且大多吸附在了 C-S-H 基体表面,游离的离子数量明显降低。此时的 AFt 和 CH 孔道中的团簇数量也明显提高,同 AFt 相比, CH 中的观测到的团簇聚集程度更高,AFt 相对较为分散一些。而 SiO₂ 孔道中在基体表面的团簇较少,更多的是在溶液中形成团簇,这是由于 SiO₂ 基体提供的成核位点太少导致的。而在最后的平衡阶段,各基体中的团簇聚合度都有所提高,其中 C-S-H 基体可以明显的看到在基体表面钙离子等的作用下,团簇大都聚集在了基体表面,且具有很高的聚合度。CH 和 AFt 孔道中的碳酸钙团簇在基体表面和溶液中都有分布,聚集度较低于 C-S-H 而 SiO₂ 孔道中团簇在基体表面分布极少,大多在溶液中形成团簇。这与化学键分析和团簇曲线结果吻合。

2.3 密度分布及吸附率

在前面已经分析了界面处离子成键情况,为了更好地分析碳酸钙团簇的形成情况,提取了平衡阶段 4 个模型中离子密度分布曲线。离子的密度曲线可以很好地表示离子在基体孔道中的分布,从而反映出其团簇形成行为及在界面处的吸附行为。C-S-H、AFt 和 SiO₂ 以表面的硅羟基作为固液的边界, CH 以钙羟基为固液边界。图 8 为碳酸钙团簇在基体孔道内的分布情况。由图 8a 可见,靠近 C-S-H

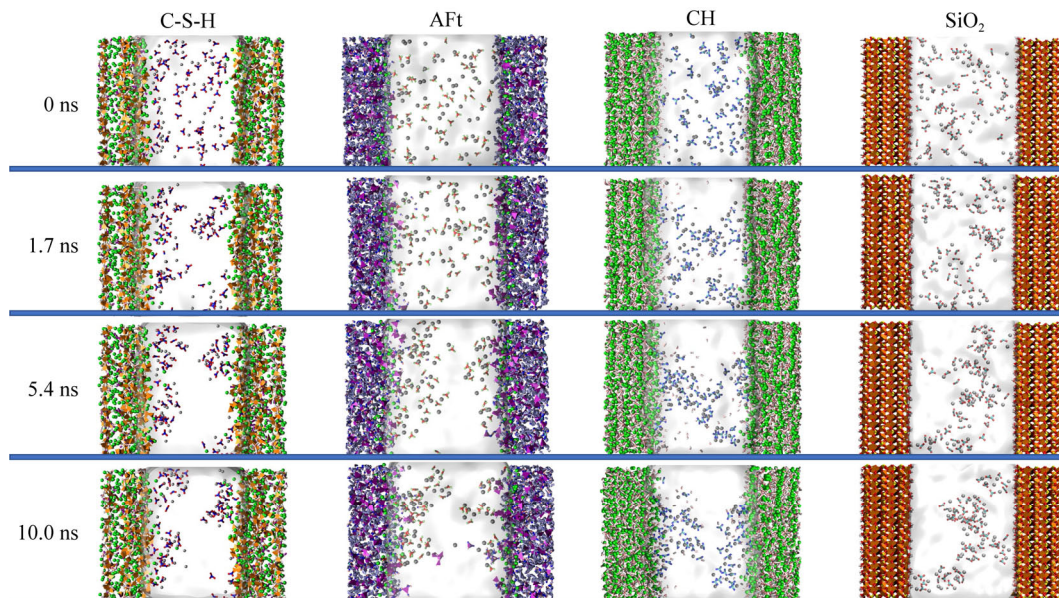


图 7 不同阶段各基体孔道中碳酸钙团簇形成过程

Fig. 7 Formation process of calcium carbonate clusters in different matrix channels at different stages

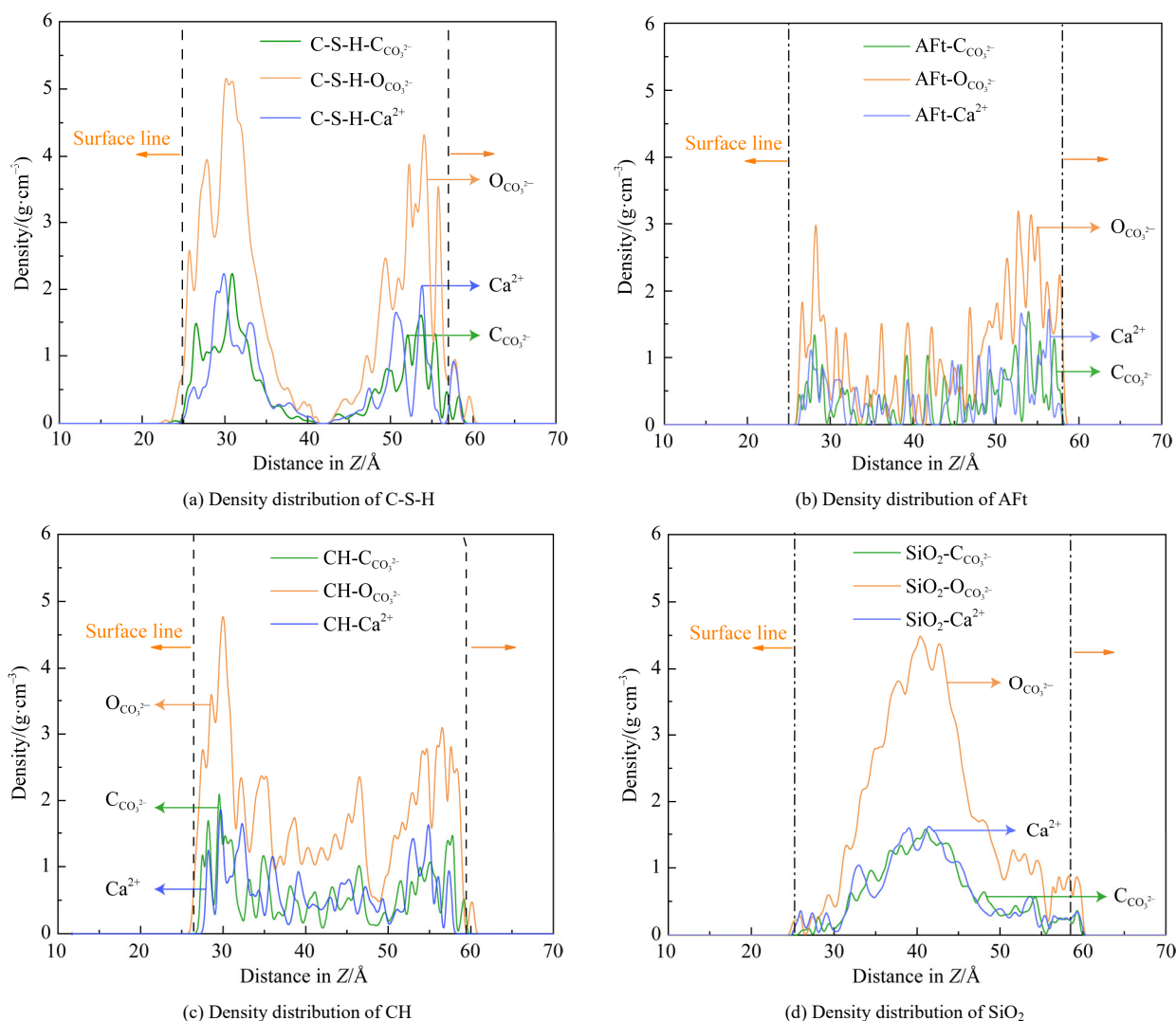


图 8 离子密度分布图

Fig. 8 Distribution of ion density

基体界面处出现了明显的峰值,说明界面离子对钙离子和碳酸根离子有很强的相互作用,将游离在溶液中离子吸附到了界面处,进而使得碳酸钙团簇在 C-S-H 基体界面处成核生长聚集。由图 8b 和图 8c 可见,在基体界面处也有一定数量的峰,但不同于 C-S-H 基体密度峰在界面处集中分布,CH 和 AFt 密度峰在整个孔道中均有一定的峰,但相对于其他位置,界面处的峰值更高。而 SiO₂ 的密度峰在界面处仅有少部分的峰值,大多聚集在溶液中,说明 SiO₂ 孔道中的碳酸钙团簇并未在基体表面成核生长,只有少部分的离子被吸附到了界面处。

根据离子的密度分布,计算得到不同模型的界面离子吸附率,界面离子的吸附率是指在距离表面 5 Å 以内的离子量与全部离子的比例^[43]。可以看到 C-S-H 对钙离子的吸附率为 45.8%,对碳酸根离子的吸附率为 42.7%。同时界面吸附的离子可以进一

步的对游离在溶液中的离子产生吸引,从而导致碳酸钙在 C-S-H 基体表面成核生长,形成较大的团簇。CH 对钙离子的吸附率为 25.7%,高于碳酸根离子的 21.3%,这是由于 CH 表面含有大量的羟基,与溶液中的钙离子形成键合。AFt 对钙离子的吸附率为 20.3%,对碳酸根离子的吸附率为 23.4%。AFt 表面钙对碳酸根离子的吸附能力要强于 CH。而 SiO₂ 界面处离子吸附率远低于其他 3 种基体,对碳酸根的吸附率为 5.6%,钙离子为 9.2%,这是由于在 SiO₂

表 1 不同模型界面的离子吸附率

Ion	w/%			
	C-S-H	SiO ₂	CH	AFt
CO ₃ ²⁻	42.7	5.6	21.3	23.4
Ca ²⁺	45.8	9.2	25.7	20.3

w is mass fraction.

表界面没有足够的离子与游离的碳酸钙成键, 无法为碳酸钙团簇提供足够的成核位点。

2.4 时间相关函数

通过比较不同模型下离子和水分子的时间相关函数(TCF)曲线, 可以评估原子的动态特性和键的稳定性, TCF 衰减越慢, 表明其成键越稳定^[44-45]。由图 9a 可见, 孔道中 $\text{Ca}_c\text{-O}_c$ 的 TCF 曲线, C-S-H 的碳酸钙模型显示出较高的 TCF 值, 说明 C-S-H 中的 $\text{Ca}_c\text{-O}_c$ 成键更加稳定, 离子之间的相互作用更强, 形成的碳酸钙团簇更加紧密, 团簇效果更好。而 SiO_2 中的 $\text{Ca}_c\text{-O}_c$ 在 4 种基体中的 TCF 最低, 说明 SiO_2 中的 $\text{Ca}_c\text{-O}_c$ 稳定性最差。由图 9b 和图 9c 可见, Ca-O_c 和 $\text{Ca}_c\text{-OH}$ 的 TCF 中, 在 C-S-H 界面处不仅提供了更多的成核位点, 而且所成的键更加稳定, 进而使得碳酸钙团簇在界面处聚集成核。同时可以看到 AFt 中 Ca-O_c 更稳定, CH 中 $\text{Ca}_c\text{-OH}$ 的稳定性更高。

2.5 均方位移

均方位移(MSD)可以用来评判水分子或离子的运动特性^[46]。图 10 为溶液中 Ca_c 和 O_c 的均方位移曲线。由图 10a 和图 10b 可见, Ca_c 、 O_c 的均方位移曲线反映了孔道中的 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 在模拟过程中扩散性。在模拟初始阶段离子间的键合较少, MSD 函数增长较为迅速, 随着离子间键合的增加, MSD 函数增长变缓。同时通过对比 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的 MSD 曲线可以看到: $\text{MSD}(\text{C-S-H}) > \text{MSD}(\text{CH}) > \text{MSD}(\text{AFt}) > \text{MSD}(\text{SiO}_2)$, 说明了 C-S-H 界面的离子与 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 成键更多, 将其吸附在了基体表面, 大大限制了离子的运动能力, 为后续碳酸钙团簇在基体表面成核生长提供了更多的位点, 从而导致了 C-S-H 界面形成了更多的碳酸钙团簇。相对于 C-S-H, CH 和 AFt 基体表面离子与 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 成键相对更少, 因此对其运动的限制作用也较弱。而 SiO_2 成键数量最少, 也使得其 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的 MSD 函数值最大, 对其运动能力的限制最弱。

2.6 相互作用能

当系统达到平衡后, 孔道中的碳酸钙与基体的界面相互作用能被提取出来。如图 11 所示, C-S-H、CH、AFt 和 SiO_2 4 种基体与孔道中的 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 界面相互作用能分别为 -3 124.73、-2 134.34、-1 902.73 kcal/mol 和 -414.74 kcal/mol。可以看到 C-S-H 基体的界面相互作用能更高, 反映了孔道中的 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 与基体界面原子成键数量更多, 原子之间键合更稳定, 碳酸钙团簇在界面处长成了更

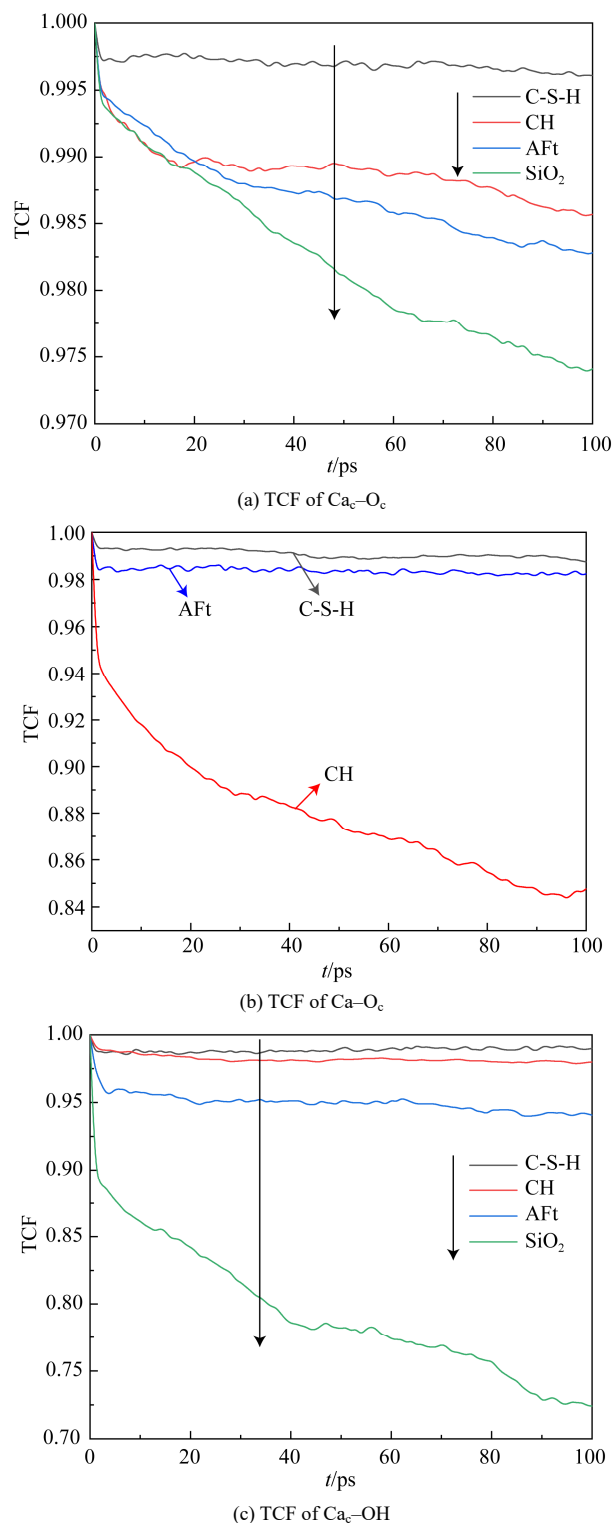
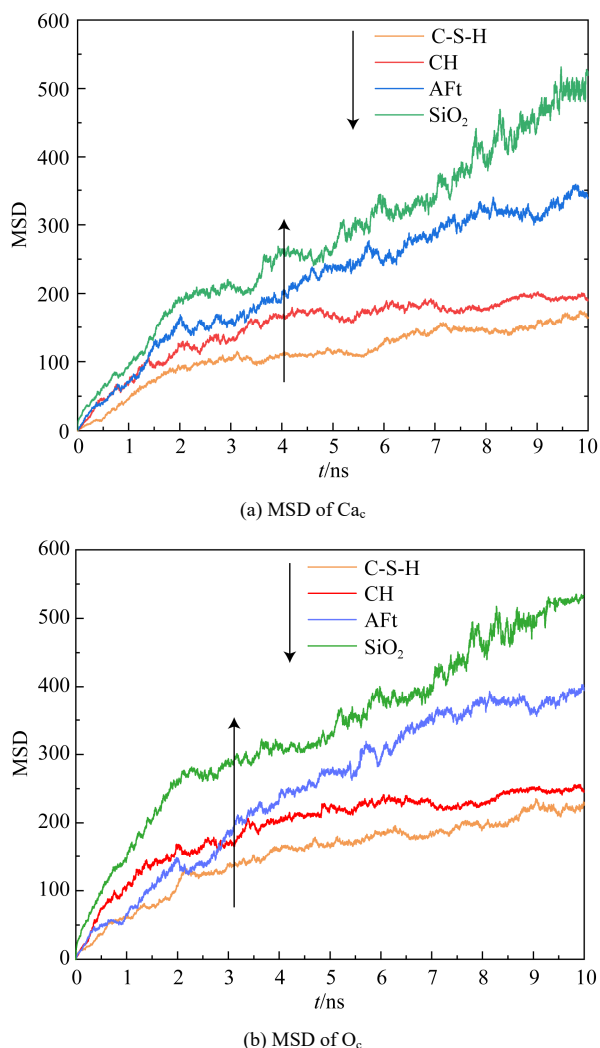
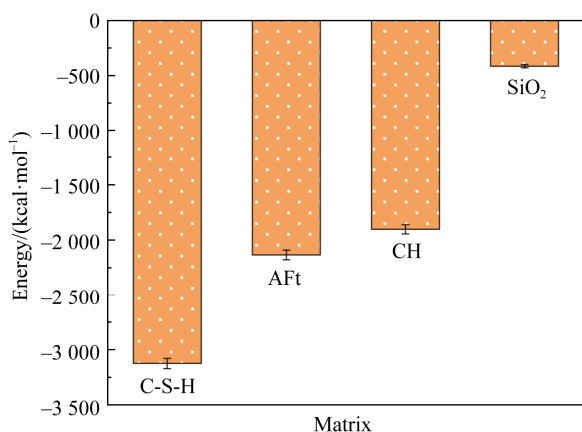


图 9 不同离子间的时间相关函数曲线

Fig. 9 Time correlation function (TCF) curve between different ions

多的吸附。氢氧化钙和钙矾石与 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的相互作用则小于 C-S-H 基体, 这是由于它们对 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的吸附效果弱于 C-S-H 基体, 成键数量更少, 因而碳酸钙团簇的形成更加分散。而 SiO_2 基体只有少量的原子成键, 也使得其相互作用能最小。

图 10 Ca_c 和 O_c 的均方位移曲线(MSD)Fig. 10 Mean square displacement (MSD) curves of Ca_c and O_c 图 11 溶液中 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 与基体界面相互作用能Fig. 11 Interfacial interaction energy of Ca^{2+} and CO_3^{2-} with matrix in solution

3 结论

采用分子模拟的方法系统研究了混凝土不同组

分对碳酸钙团簇形成的影响。通过对团簇形成过程以及团簇形成机制等进行分析得出了以下结论：

1) 基体界面处的离子对碳酸钙团簇的形成产生了较大影响。对于混凝土不同组分来说，碳酸钙与基体表面离子相互吸引生成离子键，进而被吸附到了界面处成核生长；而 C-S-H 因为其表面具有更多的游离的羟基和钙离子，更容易与孔道中的碳酸根和钙离子成键，为碳酸钙在界面处的团聚生长提供更多的成核位点。同时，当孔径减小为 3 nm 时，C-S-H、CH 和 AFt 基体表面对溶液中游离离子的吸引作用更强，促进碳酸钙的成核生长。虽然 SiO_2 基体对游离离子的吸引较弱，但当孔径缩小后，游离的离子的活动范围被压缩，碳酸钙的生长也会加快。

2) 碳酸钙团簇在基体孔道中的成核机制并不遵循经典成核理论，而是钙离子和碳酸盐离子以离子键的形式结合先形成较小的团簇，进而聚集生长成核。在这一过程中并不需要克服很大的成核能垒，与预成核机制相吻合。

参考文献:

- [1] SOUSA V, BOGAS J A, REAL S, et al. Industrial production of recycled cement: Energy consumption and carbon dioxide emission estimation[J]. Environ Sci Pollut Res, 2023, 30(4): 8778–8789.
- [2] MAKUL N. Advanced smart concrete - A review of current progress, benefits and challenges[J]. J Clean Prod, 2020, 274: 122899.
- [3] NIE S, ZHOU J, YANG F, et al. Analysis of theoretical carbon dioxide emissions from cement production: methodology and application[J]. J Clean Prod, 2022, 334: 130270.
- [4] LIU J H, WANG Y, LI Y Q, et al. Carbonated concrete brick capturing carbon dioxide from cement kiln exhaust gas[J]. Case Stud Constr Mater, 2022, 17: e01474.
- [5] BARCELO L, KLINE J, WALENTA G, et al. Cement and carbon emissions[J]. Mater Struct, 2014, 47(6): 1055–1065.
- [6] WU M, ZHANG Y S, JI Y S, et al. Reducing environmental impacts and carbon emissions: Study of effects of superfine cement particles on blended cement containing high volume mineral admixtures[J]. J Clean Prod, 2018, 196: 358–369.
- [7] MADDALENA R, ROBERTS J J, HAMILTON A. Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements[J]. J Clean Prod, 2018, 186: 933–942.
- [8] YONG L, YU R, SHUI Z H, et al. Development of an environmental Ultra-High Performance Concrete (UHPC) incorporating carbonated recycled coarse aggregate[J]. Constr Build Mater, 2023, 362: 129657.
- [9] LIU J, ZHANG W Z, JIN H S, et al. Exploring the carbon capture and sequestration performance of biochar-artificial aggregate using a new method[J]. Scie Total Environ, 2023, 859: 160423.
- [10] GALAN I, ANDRADE C, MORA P, et al. Sequestration of CO_2 by concrete carbonation[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(8): 3181–3186.
- [11] VOGLER N, DRABETZKI P, LINDEMANN M, et al. Description of

- the concrete carbonation process with adjusted depth-resolved thermogravimetric analysis[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2022, 147(11): 6167–6180.
- [12] BORGES P H R, COSTA J O, MILESTONE N B, et al. Carbonation of CH and C–S–H in composite cement pastes containing high amounts of BFS[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(2): 284–292.
- [13] MORANDEAU A, THIÉRY M, DANGLA P. Investigation of the carbonation mechanism of CH and C–S–H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 56: 153–170.
- [14] CHANG J, FANG Y F. Quantitative analysis of accelerated carbonation products of the synthetic calcium silicate hydrate (C–S–H) by QXRD and TG/MS[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2015, 119(1): 57–62.
- [15] WANG D, FANG Y F, ZHANG Y Y, et al. Changes in mineral composition, growth of calcite crystal, and promotion of physico-chemical properties induced by carbonation of β -C₂S[J]. *J CO₂ Util*, 2019, 34: 149–162.
- [16] MARTÍNEZ-RAMÍREZ S, FERNÁNDEZ-CARRASCO L. Carbonation of ternary cement systems[J]. *Constr Build Mater*, 2012, 27(1): 313–318.
- [17] LANGE L C, HILLS C D, POOLE A B. Preliminary investigation into the effects of carbonation on cement-solidified hazardous wastes[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(1): 25–30.
- [18] CHANG J, LI Y, CAO M L, et al. Influence of magnesium hydroxide content and fineness on the carbonation of calcium hydroxide[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 55: 82–88.
- [19] SULAPHA P, WONG S F, WEE T H, et al. Carbonation of concrete containing mineral admixtures[J]. *J Mater Civ Eng*, 2003, 15(2): 134–143.
- [20] ZHAN B J, POON C S, LIU Q, et al. Experimental study on CO₂ curing for enhancement of recycled aggregate properties[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 67: 3–7.
- [21] FANG Y F, CHANG J. Microstructure changes of waste hydrated cement paste induced by accelerated carbonation[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 76: 360–365.
- [22] FENG H T, LI X, XING Y H, et al. Adsorption of CO₃²⁻/HCO₃⁻ on a quartz surface: Cluster formation, pH effects, and mechanistic aspects[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2023, 25(11): 7951–7964.
- [23] YIN B, XU T Y, HOU D S, et al. Superhydrophobic anticorrosive coating for concrete through *in situ* bionic induction and gradient mineralization[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 257: 119510.
- [24] DEMICHELIS R, RAITERI P, GALE J D, et al. Stable prenucleation mineral clusters are liquid-like ionic polymers[J]. *Nat Commun*, 2011, 2(1): 1–8.
- [25] HOU D S, MA H Y, YU Z, et al. Calcium silicate hydrate from dry to saturated state: Structure, dynamics and mechanical properties[J]. *Acta Mater*, 2014, 67: 81–94.
- [26] PELLENQ R J M, KUSHIMA A, SHAHSAVARI R, et al. A realistic molecular model of cement hydrates[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106(38): 16102–16107.
- [27] QIN L, MAO X T, CUI Y F, et al. New insights into the early stage nucleation of calcium carbonate gels by reactive molecular dynamics simulations[J]. *J Chem Phys*, 2022, 157(23): 9.
- [28] CYGAN R T, LIANG J J, KALINICHEV A G. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(4): 1255–1266.
- [29] HOU D S, YANG Q R, WANG P, et al. Unraveling disadhesion mechanism of epoxy/CSH interface under aggressive conditions[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 146: 106489.
- [30] HOU D S, JIA Y T, YU J, et al. Transport properties of sulfate and chloride ions confined between calcium silicate hydrate surfaces: A molecular dynamics study[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(49): 28021–28032.
- [31] RAITERI P, DEMICHELIS R, GALE J D. Thermodynamically consistent force field for molecular dynamics simulations of alkaline-earth carbonates and their aqueous speciation[J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119(43): 24447–24458.
- [32] HEBERLING F, KLAČIĆ T, RAITERI P, et al. Structure and surface complexation at the calcite (104)–water interface[J]. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(18): 12403–12413.
- [33] SCHUITMAKER A, AUFORT J, KOZIARA K B, et al. Simulating the binding of key organic functional groups to aqueous calcium carbonate species[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23(48): 27253–27265.
- [34] REISCHL B, RAITERI P, GALE J D, et al. Atomistic simulation of atomic force microscopy imaging of hydration layers on calcite, dolomite, and magnesite surfaces[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(24): 14985–14992.
- [35] HOSSEINI E, ZAKERTABRIZI M, HABIBNEJAD KORAYEM A, et al. Orbital overlapping through induction bonding overcomes the intrinsic delamination of 3D-printed cementitious binders[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(8): 9466–9477.
- [36] DI TOMMASO D, DE LEEUW N H. The onset of calcium carbonate nucleation: A density functional theory molecular dynamics and hybrid microsolvation/continuum study[J]. *J Phys Chem B*, 2008, 112(23): 6965–6975.
- [37] AVARO J, MOON E M, ROSE J, et al. Calcium coordination environment in precursor species to calcium carbonate mineral formation[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2019, 259: 344–357.
- [38] LOPEZ-BERGANZA J A, DIAO Y J, PAMIDIGHANTAM S, et al. Ab initio studies of calcium carbonate hydration[J]. *J Phys Chem A*, 2015, 119(47): 11591–11600.
- [39] KELLERMEIER M, PICKER A, KEMPTER A, et al. A straightforward treatment of activity in aqueous CaCO₃ solutions and the consequences for nucleation theory[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(5): 752–757.
- [40] WANG B B, XIAO Y, XU Z M. Variation in properties of pre-nucleation calcium carbonate clusters induced by aggregation: A molecular dynamics study[J]. *Crystals*, 2021, 11(2): 102.
- [41] GEBAUER D, KELLERMEIER M, GALE J D, et al. Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallisation[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(7): 2348–2371.
- [42] SHEN X Y, et al. New insights into the non-classical nucleation of C–S–H[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 168: 12.
- [43] HOU D S, LI T, HAN Q H, et al. Insight on the sodium and chloride ions adsorption mechanism on the ettringite crystal: Structure,

- dynamics and interfacial interaction[J]. *Comput Mater Sci*, 2018, 153: 479–492.
- [44] QIAO G, HOU D S, WANG P, et al. Insights on failure modes of calcium-silicate-hydrate interface strengthened by polyacrylamides: Structure, dynamic and mechanical properties[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 278: 122406.
- [45] WANG P, YANG Q R, WANG M H, et al. Theoretical investigation of epoxy detachment from C-S-H interface under aggressive environment[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 264: 120232.
- [46] SUN M, GENG G Q, XIN D B, et al. Molecular quantification of the decelerated dissolution of tri-calcium silicate (C_3S) due to surface adsorption[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 152: 106682.

Molecular Dynamics Simulation of Nucleation and Growth of Calcium Carbonate in Confined Space

WANG Pan¹, LU Xinghai¹, WANG Muhan¹, ZHANG Yue¹, XU Hongjian², HOU Dongshuai¹

(1. School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, Shandong, China; 2. Qingdao First Municipal Engineering Co., Ltd, Qingdao 266033, Shandong, China)

Extended Abstract

Introduction Carbon dioxide emissions generated during the production of cement-based materials are one of the important sources of global greenhouse gas emissions. Various technological innovations and improvement measures are introduced to reduce carbon emissions in cement industry. Among these, CO_2 can be fixed in concrete to form a stable calcium carbonate by solidifying CO_2 or accelerating carbonization, thereby reducing the release of CO_2 into the atmosphere. This carbonization process can effectively reduce the carbon dioxide produced by concrete and improve the comprehensive performance of concrete to a certain extent. However, the carbonization process is complicated due to the diverse components of concrete materials. The existing studies indicate that the components such as calcium silicate hydrate, ettringite, and calcium hydroxide in the concrete can participate in the carbonization reaction, and different components have different effects on the formation process of calcium carbonate. Therefore, this paper investigated the nucleation and growth process of calcium carbonate in confined space of different components by a molecular dynamics simulation method to reveal the formation mechanism of calcium carbonate in confined space. In addition, the structural characteristics of each component in concrete and the mechanism of their interaction with carbon dioxide were also analyzed.

Methods The adsorption models of calcium carbonate in C-S-H, Aft, CH and SiO_2 confined space were established, respectively, to investigate the cluster formation process at the interface between calcium carbonate and different components of concrete. For C-S-H, the model includes C-S-H matrix and aqueous solution containing calcium carbonate. The C-S-H substrate with a Ca/Si ratio of 1.7 was used as a substrate model, and the supercell was cut along the crystal plane parallel to (001) to form the surface of the C-S-H substrate. The overall model size is $43.20 \text{ Å} \times 45.04 \text{ Å} \times 80.00 \text{ Å}$, and the pore size of the substrate is 4 nm. A total of $60 CO_3^{2-}$, $60 Ca^{2+}$ and 2 000 water molecules were randomly placed in the pores, and the ion concentration in the solution was 1.4 mol/L. The other three matrices have the same size as the C-S-H matrix, and the concentration of Ca^{2+} and CO_3^{2-} in the pores is the same as that of the above C-S-H system. Also, four matrix models with confined space of 3 nm and 5 nm were established, respectively, to explore the influence of pore size on calcium carbonate. Before the formal simulation, the conjugate gradient method was used to minimize the energy, and then the isothermal isobaric ensemble (NPT) was used in the simulation process. The temperature was set to 300 K, the running time was 10 ns, and the time step was set to 1 fs. The clay force field (ClayFF) was used to simulate the C-S-H, Aft, CH, and SiO_2 matrix, respectively, and the carbonate solution used a separate force field parameter. The application of the mixed force field to different components in the model could more accurately simulate the dynamic characteristics and interactions between the components.

Results and discussion In the case of bonding and local structure, the C-S-H, Aft and CH matrix form a stable and strong bonding structure between the interface region and the ions in the solution. Especially in the C-S-H system, Ca_c and CO_3^{2-} in the pores form more bonds with the ions at the interface of the matrix and have a stronger interaction. In contrast, the adsorption capacity of the ions in the pores is obviously weak, and only a small amount of ions are adsorbed due to the lack of calcium ions on the surface of the SiO_2 matrix.

The nucleation mechanism of calcium carbonate clusters is more consistent with the pre-nucleation theory. The whole simulation process can be divided into three stages, *i.e.*, rapid agglomeration, cluster growth and cluster densification. The stronger interaction between the ions at the interface of the C-S-H matrix and the free ions in the solution lead to the aggregation of calcium carbonate clusters at the interface, providing more nucleation sites for the further nucleation and growth of calcium carbonate. Therefore, calcium carbonate has the optimum nucleation and agglomeration effect in the C-S-H matrix. Also, the pore size of the confined space has a great influence on the formation process of calcium carbonate. When the pore size is 3 nm, the surface of the C-S-H, CH and

Aft matrix has a stronger attraction to the free ions in the solution, which is conducive to promoting the rapid nucleation and growth of calcium carbonate. When the pore size increases to 5 nm, the nucleation and growth process of calcium carbonate clusters slows down due to the weakened effect of the matrix interface on the ions in the solution.

Conclusions The ions at the interface of the matrix had a great influence on the formation of calcium carbonate clusters. For different components of concrete, calcium carbonate and matrix surface ions attracted each other to form ionic bonds, which were then adsorbed at the interface for nucleation and growth. It was easier to bond with carbonate and calcium ions in the pores because C-S-H had more free hydroxyl groups and calcium ions at the interface, providing more nucleation sites for the agglomeration and growth of calcium carbonate at the interface. Also, the attraction of the substrate surface to the free ions in the solution was stronger when the pore size was 3 nm promoting the nucleation and growth of calcium carbonate. The nucleation mechanism of calcium carbonate clusters in the matrix pores did not follow the classical nucleation theory, but calcium ions and carbonate ions combined in the form of ionic bonds to form smaller clusters and then aggregated to grow and nucleate. In this process, it was unnecessary to overcome a large nucleation energy barrier, which was consistent with the pre-nucleation mechanism.

Keywords calcium carbonate; nucleation and growth; concrete; confined space; molecular dynamics simulation