

C-S-H 氯离子吸附新见解：孔结构与双电层协同效应

张 勇^{1,2}, 戴梓杭², 尹键丽¹, 杨政险²

(1. 垒知控股集团股份有限公司, 科之杰新材料集团有限公司, 福建 厦门 361100;

2. 福州大学土木工程学院, 福州 350108)

摘 要: 水化硅酸钙(C-S-H)对氯离子(Cl⁻)的吸附性能是混凝土抗氯侵蚀耐久性的关键影响因素。既有研究多侧重孔结构或表面电荷的单一作用, 对二者的协同调控机制及量化方法仍缺乏系统阐释。采用化学沉淀法制备钙硅摩尔比为 0.6~1.8 的系列 C-S-H 凝胶, 利用氮气吸附表征孔隙几何特征, 通过 Zeta 电位测试解析界面电荷特性; 基于 Gouy-Chapman-Stern 理论, 引入 Poisson-Boltzmann 与 Nernst-Planck 方程, 构建孔结构-双电层协同吸附模型, 并结合实验测试进行验证。结果表明, C-S-H 的 Cl⁻吸附行为由孔隙几何限域与双电层静电作用协同主导。低钙硅比(0.6)体系孔体积较大(0.11 cm³·g⁻¹), 但表面负电位偏高(-15~-17 mV), 强静电排斥导致总吸附量偏低; 高钙硅比(1.8)体系表面电位较低(-8~-10 mV), 但孔隙致密化(0.04 cm³·g⁻¹)限制了 Cl⁻富集; 中等钙硅比(≈1.0)体系孔体积(0.07 cm³·g⁻¹)与表面电荷(-13~-15 mV)实现优化匹配, 协同驱动吸附量达到峰值。本工作揭示了孔结构-双电层协同调控 Cl⁻吸附机制, 为抗氯侵蚀胶凝材料的微结构设计及耐久性提升提供了新视角。

关键词: 水化硅酸钙; 钙硅比; 双电层; 孔结构; 氯离子吸附; 协同效应

中图分类号: TU528.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)08-2874-13

网络出版时间: 2026-05-13



氯离子(Cl⁻)侵入引发钢筋锈蚀是海洋与沿海混凝土结构耐久性劣化的首要原因, 其导致的早期开裂、承载力衰减及服役寿命缩短等问题严重威胁工程安全^[1]。Cl⁻在水泥基胶凝材料中的传输过程是渗透驱动力(浓度梯度、毛细吸力、电迁移等)与固化阻力(化学结合、物理吸附等)动态制衡的结果^[2]。在此过程中, 材料的孔结构几何特征与固化相界面行为协同影响 Cl⁻的传输路径及其在多尺度孔隙中的富集分布。一部分 Cl⁻以自由态形式存在于基体孔溶液中, 扩散速率主要受孔隙连通性、曲折度等因素控制; 另一部分则通过化学结合或物理吸附固定下来^[3-5]。化学结合主要表现为 Cl⁻与铝酸盐相反应生成 Friedel's 盐(C₃A·CaCl₂·10H₂O), 而物理吸附的核心载体是水化硅酸钙(C-S-H)凝胶^[6]。

C-S-H 对 Cl⁻的物理吸附效率, 并非仅由表面电荷密度单一因素决定, 还与孔溶液环境对电荷效应的调控密切相关。在水泥基胶凝材料特有的高碱性孔溶液中, C-S-H 凝胶的电荷特性会通过双电层

(EDL)结构被显著放大。具体而言, C-S-H 表面的硅醇基团=Si—OH 在高碱性环境下去质子化, 形成带负电的=Si—O⁻基团; 这些负电基团会定向吸引孔溶液中的 Ca²⁺等阳离子, 在界面处形成紧密结合的 Stern 层与向外延伸的扩散层, 共同构成 EDL 结构。这一结构不仅决定了 C-S-H 表面电势的空间分布, 还会重构孔隙内的离子局部浓度场, 进而影响共离子(与表面电荷符号相同的离子, 如 Cl⁻)的迁移阻力、近壁吸附概率及扩散动力学^[7]。在不同胶凝体系中, 物理吸附 Cl⁻的占比差异显著。普通硅酸盐水泥体系中物理吸附 Cl⁻占固化总量的 30%~60%, 随着孔隙结构细化(如碱激发胶凝体系), C-S-H 的比表面积增大, 物理吸附占比可提升至 80%以上^[8]。EDL 作为连接 C-S-H 表面电荷与孔溶液离子行为的关键纽带, 其厚度与电势分布会直接决定物理吸附的有效作用范围。尤其在纳米级凝胶孔隙(<10 nm)中, EDL 重叠使 Cl⁻扩散阻力提升 3~5 倍^[9]; 重叠效应也会引起电荷重分布, 导致 Cl⁻吸附性能呈现出显

收稿日期: 2025-11-17。 修订日期: 2025-12-11。

基金项目: 国家自然科学基金(52478241); 福建省自然科学基金(2024J01264); 中国博士后科学基金(2024M751270)。

第一作者: 张 勇(1985), 男, 博士, 副研究员。

通信作者: 尹键丽(1982), 女, 正高级工程师。

Received date: 2025-11-17. Revised date: 2025-12-11.

First author: ZHANG Yong (1985-), male, Ph.D., Associate Research Fellow.

E-mail: y.zhang@fzu.edu.cn

Correspondent author: YIN Jianli (1982-), female, Professor-level Senior Engineer.

E-mail: 46486427@qq.com

著的孔径依赖性。深入揭示 C-S-H 的 Cl^- 吸附性能及孔结构-表面电荷耦合效应, 既是理解 Cl^- 侵蚀行为的关键科学问题, 也是设计抗氯胶凝材料和延长混凝土服役寿命的重要理论基础。

以往关于 C-S-H 对 Cl^- 吸附行为的研究主要基于静态吸附实验、吸附等温线拟合及离子平衡模型, 此类方法多侧重构建吸附量与溶液中自由 Cl^- 浓度之间的定量关系^[4,9-13]。研究证实, C-S-H 对 Cl^- 的吸附能力受钙硅比(Ca/Si)、孔溶液离子强度及 pH 值等多因素影响。但既有研究方法仅反映了总吸附量与平衡浓度的统计关系, 却难以揭示固液界面上 EDL 静电作用在吸附过程中的本质驱动及动态演化规律。EDL 的相关研究多聚焦于界面电势与离子分布, 通常将 C-S-H 凝胶孔结构特征与表面电荷性质割裂分析, 忽视了二者的内在固有关联及对 Cl^- 吸附行为的耦合效应^[14]。Papatzani 等^[12]通过小角 X 射线散射(SAXS)实验发现, 当 Ca/Si 从 1.0 增至 2.0 时, C-S-H 孔体积下降约 54%, 但文中并未分析其与表面电位的动态关联。Friedmann 等^[15]研究指出, 外部 Cl^- 浓度变化会显著改变 EDL 厚度及扩散层离子分布。李冬等^[16]通过分子模拟发现, C-S-H 表面电荷特性的变化会影响 Cl^- 吸附行为, 然而文中并未延伸探讨孔结构参数对 Cl^- 吸附规律的影响。过去偏重单一机制的研究思路, 不仅限制了对 Cl^- 传输/固化过程的全面理解, 也难以合理解释不同 Ca/Si 条件下 C-S-H 吸附性能的显著差异。在 EDL 与孔结构协同调控 Cl^- 吸附性能及其随孔隙尺度变化的规律方面, 从已有文献中尚难以发现系统而合理的阐述。

本工作通过氮气吸附试验和 Zeta 电位测试分别量化 C-S-H 凝胶的孔结构特征与表面电荷性质, 结合 Gouy-Chapman-Stern 理论、Poisson-Boltzmann 与 Nernst-Planck 方程构建不同孔隙尺度下 EDL 电势分布及 Cl^- 吸附模型。在此基础上, 提出并验证了基于孔结构-双电层协同控制 C-S-H 对 Cl^- 吸附的定量解析方法, 重点探讨了 Ca/Si 对 C-S-H 孔结构与电荷特性的耦合影响机制。通过在 C-S-H 尺度上辨识 Cl^- 吸附性能的最优 Ca/Si 区间, 为水泥熟料与矿物掺合料配比设计提供理论依据, 从而在材料本构层面提升海洋与沿海混凝土结构的服役寿命。

1 实验

1.1 原材料与样品制备

采用分析纯化学试剂: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (硅酸钠九水合物)、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (硝酸钙四水合物)与

NaOH (氢氧化钠)。通过化学沉淀法制备不同钙硅摩尔比($\text{Ca}/\text{Si} = 0.6, 1.0, 1.4, 1.8$)的系列 C-S-H。具体流程如下: 按设计的金属阳离子比例精确称量硅源及钙源化合物, 以液固质量比 20:1 溶于去离子水中配置成水基溶液; 将混合悬浊液机械搅拌 30 min, 再以 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节体系 $\text{pH} \geq 12$; 将均质悬浊液转移至聚四氟乙烯反应釜内, 在 $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温条件下晶化 14 d。反应产物经布氏漏斗减压抽滤, 采用去离子水逆向冲洗 3 次, 将滤饼置于 50°C 真空干燥箱 72 h 至质量恒定, 随后球磨过 200 目筛, 储存在干燥器备用。

1.2 测试方法

1.2.1 Zeta 电位 采用 Malvern Zetasizer Nano ZS90 纳米粒度及电位分析仪测试 C-S-H 表面 Zeta 电位。为降低粒径差异对电泳迁移率的影响, 试样经 60°C 真空脱水 24 h 预处理。测试过程中, 将样品分散于 $\text{pH} = 12$ 的 NaOH 溶液中, 通过磁力搅拌 (600 r/min , 6 h) 获得均匀悬浊液, 并静置 1 min 以消除气泡影响。随后将分散液置于 $(25.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 恒温环境中 24 h, 促进体系形成稳定 EDL 结构。通过实时监测溶液电导率变化(漂移率 $\leq 2\%/10 \text{ min}$)判断电荷平衡情况, 每组样品独立重复测试 5 次, 取平均值作为最终结果, 相对误差控制在 5% 以内, 以保证数据的可靠性和可重复性。

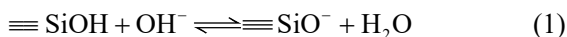
1.2.2 孔结构 采用 Micromeritics ASAP 2460 全自动比表面积与孔隙分析仪表征 C-S-H 凝胶孔结构。试样经 60°C 真空干燥 72 h, 随后在 105°C 条件下脱气 6 h, 以充分去除吸附水及杂质气体。测试在 77.35 K 液氮环境中进行, 采用相对压力 $p/p_0 = 0.005 \sim 0.995$ 的分级充气模式, 最小步长 0.05。为减弱纳米片层堆叠所导致的比表面积低估, 测试过程中引入原位振实密度修正模块, 修正率 $\geq 22\%$ 。样品的孔径分布依据 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 模型进行解析。

1.2.3 氯离子吸附 采用离子色谱耦合动态平衡法评价 Cl^- 吸附性能。称取 $(5.00 \pm 0.02) \text{ g}$ 干燥 C-S-H 试样, 置于 200 mL NaCl 溶液中, 溶液初始浓度分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。为模拟混凝土孔溶液环境, 将体系 pH 值调节至 12。试样在 $(20.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 恒温条件下放置至少 14 d, 以确保吸附过程达到平衡。平衡后取上清液, 经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后, 使用 Dionex ICS-5000 离子色谱仪测定溶液中残余 Cl^- 浓度, 通过初始与平衡浓度差计算单位质量 C-S-H 的 Cl^- 吸附量。

2 C-S-H 孔结构与双电层协同吸附模型

2.1 模型基本假设

在强碱环境下, C-S-H 表面硅醇基团发生去质子化反应, 见式(1); 叠加表面离子特异性吸附效应, 使凝胶表面呈现显著负电性, 这种带电特性诱发固液界面处形成 EDL 结构。依据 Gouy-Chapman-Stern 理论^[17], 在 Stern 层中反离子主要通过静电吸引及非价键相互作用(如范德华力、氢键等)吸附于表面形成紧密固定层, 在扩散层中界面电势自表面向溶液侧连续衰减, 形成具有空间梯度的电势场^[18]。



在模型构建过程中, 作如下常规假设: 1) 孔隙流体处于低雷诺数条件($\text{Re} \ll 1$), 忽略流体惯性; 2) 孔溶液简化为单价对称电解质($z^+ = z^- = 1$); 3) 固体骨架近似理想电介质($\sigma_s \approx 0$), 不参与电荷传输; 4) 溶液介电常数在空间上均一; 5) 系统处于等温条件, 与实验测试环境一致。此外, 孔隙几何结构简化为圆柱形截面, 在主导孔径尺度上采用径向一维近似, 以实现理论解析与数值求解的高效统一。

2.2 Debye 长度与 EDL 作用尺度

EDL 内的电势分布遵循 Poisson-Boltzmann 方程, 考虑圆柱形孔隙径向对称性与低电势近似($|\psi(x)| < 25 \text{ mV}$), 其简化形式为:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2zeC_b}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sinh\left(\frac{ze\psi^{\text{OHP}}}{k_B T}\right) \quad (2)$$

式中: $\psi(x)$ 为距离表面 x 处的电势(V); k_B 为玻尔兹曼常数($1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$); T 为绝对温度(K); z 为离子价态; e 为元电荷($1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$); C_b 为体相溶液中电解质的摩尔浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); ε_0 与 ε_r 分别为真空与溶液相对介电常数。双电层中 Slip 面电位(即 Zeta 电位, ζ)与外亥姆霍兹平面电势 ψ^{OHP} 相近, 在计算中采用 $\zeta \approx \psi^{\text{OHP}}$ 以封闭边界条件。

在 NaCl 溶液中, C-S-H 对 Cl^- 的吸附达到稳态时, 离子净通量 $J_i = 0$ 。此时离子浓度 C_i 可通过 Nernst-Planck 方程表达为电势与浓度梯度的函数:

$$J_i = -D_i \left(\nabla C_i + \frac{z_i e}{k_B T} C_i \nabla \psi \right) = 0 \quad (3)$$

式中: D_i 为扩散系数($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。

联立式(2)与式(3), 可解得 Cl^- 的径向浓度分布:

$$C_i(x) = C_b \exp\left(\frac{-z_i e \psi(x)}{k_B T}\right) \quad (4)$$

Debye 长度 κ_D^{-1} (即 λ_D , κ_D 为德拜常数)描述了

扩散层电势衰减的特征长度, 即距离表面 κ_D^{-1} 处电势降至表面值的 $1/e$ (约 36.8%):

$$\kappa_D^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{2z^2 e^2 C_b \cdot 1000 N_A} \right)^{1/2} \quad (5)$$

式中: N_A 为阿伏伽德罗常数($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)。公式中 1000 为单位转换系数, 将 C_b 的单位由 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 转换为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

通常认为, EDL 的有效厚度约为 5 倍 Debye 长度^[19]。当 EDL 厚度与孔隙半径的尺度相近时, 孔壁两侧的 EDL 发生显著重叠, 进而改变孔隙中离子的可扩散体积与有效吸附面积。基于圆环可通行截面积原理, 定义特定孔隙直径 d_i 内 EDL 的有效体积覆盖率为:

$$\phi_{\text{eff},i} = \begin{cases} \left(1 - \left(1 - \frac{5\kappa_D^{-1}}{d_i/2} \right)^2 \right) \times 100\% & 5\kappa_D^{-1} \leq \frac{d_i}{2} \\ 100\% & 5\kappa_D^{-1} > \frac{d_i}{2} \end{cases} \quad (6)$$

2.3 跨尺度吸附模型与浓度场耦合

Thomas 等^[20]通过 14 d 固液动态平衡试验证实, 多孔 C-S-H 内部的非连通或弱连通微腔易形成局部溶液簇, 难以与外部溶液充分交换, 导致离心或过滤处理后测得的溶液中 Cl^- 浓度仅能代表外部自由离子, 无法准确反映孔内束缚态 Cl^- 含量(包括 EDL 与非 EDL 区域)。C-S-H 对 Cl^- 的总吸附量需同时考虑凝胶孔结构的几何约束与 EDL 的静电调控效应。将 C-S-H 的孔径分布离散为一系列特征孔径 $\{d_i\}$, 定义各孔径段体积分数 V_{d_i} , 则不同孔隙尺度下 Cl^- 吸附总量可通过浓度场积分拆解为 EDL 区吸附量与非 EDL 区束缚量 2 部分, 表达式如下:

$$Q_{\text{total}}^{\text{EDL}} = M_{\text{Cl}} \cdot \sum_i (V_{d_i} \cdot C_{d_i}^{\text{EDL}} \cdot \phi_{\text{eff},i}) \quad (7)$$

$$Q_{\text{total}}^{\text{B}} = M_{\text{Cl}} \cdot \sum_i [V_{d_i} \cdot C_{d_i}^{\text{B}} \cdot (1 - \phi_{\text{eff},i})] \quad (8)$$

$$Q_{\text{total}} = Q_{\text{total}}^{\text{EDL}} + Q_{\text{total}}^{\text{B}} = M_{\text{Cl}} \cdot \sum_i (V_{d_i} \cdot C_{d_i}) \quad (9)$$

式中: Q_{total} 为 C-S-H 对 Cl^- 的总吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), $Q_{\text{total}}^{\text{B}}$ 为稳态条件下凝胶孔溶液基体(非 EDL 区)的约束 Cl^- 含量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), $Q_{\text{total}}^{\text{EDL}}$ 为 EDL 区的 Cl^- 吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); M_{Cl} 表示氯原子的相对摩尔质量($35.45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); $C_{d_i}^{\text{EDL}}$ 、 $C_{d_i}^{\text{B}}$ 、 C_{d_i} 分别表示直径 d_i 的孔隙中 EDL 区、非 EDL 区与孔道内平均 Cl^- 浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

传统 Poisson-Nernst-Planck 方程未考虑纳米孔隙中 EDL 重叠导致的电势叠加效应, 因此需要对孔

隙内电势分布进行修正。基于圆柱形孔隙的径向对称性, 将某一位置 x (距离单侧孔壁的径向距离) 的电势与孔隙中心对称位置 $(d_i - x)$ 的电势叠加, 以反映孔壁两侧 EDL 的相互作用, 修正后的孔隙内电势分布与孔道内平均 Cl^- 浓度分别如式(10)和式(11)所示。Bourg 等^[21]通过分子模拟研究发现, 采用全孔

积分法计算的纳米孔隙内离子浓度与实测值偏差 $\leq 8\%$, 表明该方法能有效反映 C-S-H 凝胶孔内的真实离子分布。本工作将氮气吸附测得的孔结构数据 (孔隙体积、孔径分布) 与式(7)~式(11)相结合, 实现不同孔径段 Cl^- 吸附的定量计算, 从而构建孔结构与 EDL 协同作用的跨尺度吸附模型。

$$\psi(x) = \frac{k_B T}{ez} \ln \left[\frac{1 + \exp(-(x - d_i) \kappa_D) \tanh \frac{ez\psi^{\text{OHP}}}{k_B T}}{1 - \exp(-(x - d_i) \kappa_D) \tanh \frac{ez\psi^{\text{OHP}}}{k_B T}} \right] + \ln \left[\frac{1 + \exp(-x \kappa_D) \tanh \frac{ez\psi^{\text{OHP}}}{k_B T}}{1 - \exp(-x \kappa_D) \tanh \frac{ez\psi^{\text{OHP}}}{k_B T}} \right] \quad (10)$$

$$C_{d_i} = \frac{C_b \int_0^{d_i} \frac{1 + \exp(-(x - d_i) \kappa_D) \tanh \frac{ez\psi^{\text{OHP}}}{k_B T}}{1 - \exp(-(x - d_i) \kappa_D) \tanh \frac{ez\psi^{\text{OHP}}}{k_B T}} \cdot \frac{1 + \exp(-x \kappa_D) \tanh \frac{ez\psi^{\text{OHP}}}{k_B T}}{1 - \exp(-x \kappa_D) \tanh \frac{ez\psi^{\text{OHP}}}{k_B T}} dx}{d_i} \quad (11)$$

3 结果与讨论

3.1 C-S-H 孔结构与 Zeta 电位

图 1a 为不同 Ca/Si 的 C-S-H 凝胶孔径分布曲线。所有样品均呈现单峰分布特征, 峰值对应的特征孔径在 3~5 nm 之间, 与文献[22-23]报道的 C-S-H 纳米孔结构特征一致, 表明样品内部形成了以 3~5 nm 孔隙为主体的凝胶网络。该尺度孔隙与 Debye 长度 (0.3~1.0 nm) 处于同一量级, 会呈现出显著的 EDL 重叠效应^[24]。一方面, 孔壁表面 Zeta 电位会在孔隙内形成明显电场梯度, 驱动离子径向再分布; 另一方面, 扩散层重叠会显著抑制离子有效扩散速率, 使吸附机制由范德华力主导的物理吸附向静电作用主导的电场捕获/排斥转变^[25]。Ca/Si 对 C-S-H 孔结构具有显著调控作用。随着 Ca/Si 降低, 孔径分布

曲线出现右移趋势, 大孔比例逐步增加。当 Ca/Si 从 1.8 降低至 1.0 时, 孔径分布总体变化平缓, 其中 Ca/Si 为 1.4 和 1.0 所对应的孔径分布曲线近似重合; 相比之下, Ca/Si 为 0.6 的 C-S-H 孔径分布显著宽化, 大孔隙 (> 5 nm) 数量较多。这类大孔隙具有高度连通性, 既为 Cl^- 传输提供通道, 又通过改变 EDL 重叠程度 (大孔中 EDL 重叠减弱) 而影响 Cl^- 的局部固定与表观吸附效率。值得注意的是, C-S-H 孔壁带负电, Cl^- 作为共离子会受到静电排斥, 导致近壁 EDL 区域 Cl^- 活度低于体相溶液; 当孔径 < 4 nm 且 EDL 高度重叠时, 近壁区共离子排斥效应更显著, 孔道中心区的离子富集程度则取决于孔径与 Debye 长度的比值及体系电中性约束。图 1b 为 C-S-H 累计孔体积的演化规律, 总孔体积随 Ca/Si 升高呈降低趋势; Ca/Si 由 0.6 提升至 1.8 时, 孔体积从 $0.11 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

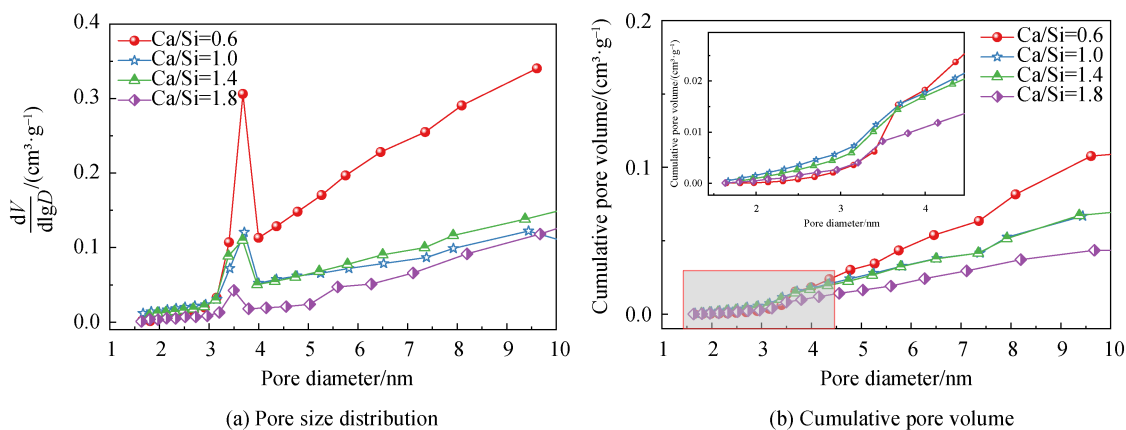


图 1 不同 Ca/Si 的 C-S-H 凝胶孔结构特征

Fig. 1 Pore structure characteristics of C-S-H gels with varying Ca/Si

逐步降至 $0.04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这种负相关源于 Ca^{2+} 浓度增加对凝胶微结构的双重调控：其一，较高的 Ca^{2+} 含量促进 C-S-H 向更高密度的托贝莫来石相结构演化^[13]，降低了凝胶本体孔隙率；其二， Ca^{2+} 通过电荷屏蔽效应削弱颗粒间静电排斥力，促使凝胶颗粒紧密堆积，形成更致密的微观结构。

水泥基胶凝材料孔溶液呈强碱性，在此环境下 C-S-H 表面硅醇基发生去质子化反应生成 $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ 负电基团，致使表面总体呈负电性。本工作在 $\text{pH} = 12$ 的 NaOH 溶液中测试不同 Ca/Si 样品的 Zeta 电位(ζ)，结果如图 2 所示。在恒定电解质浓度下($C_b = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl)， ζ 的绝对值随着 Ca/Si 降低显著增大。Ca/Si 从 1.8 降至 0.6 时， ζ 由 -10.0 mV 演变至 -17.0 mV ，表明低 Ca/Si 体系表面负电荷密度显著提升。该趋势与 Jennings^[26] 提出的硅氧链聚合度调控机制一致：当 $\text{Ca/Si} < 1.0$ 时，C-S-H 中硅氧四面体的聚合度较高，表面 $\text{Si}-\text{OH}$ 更易发生去质子化，致使表面负电荷密度提升。Madadi 等^[27] 与 Pardal 等^[28] 通过固态 ^{29}Si NMR 定量分析发现，随着 Ca/Si 由 1.8 降至 0.6，C-S-H 中 Q^2 结构单元的占比由 18% 增至 46%，表面电荷密度同步提升约

2.6 倍(由 $-0.45 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ 增至 $-1.17 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$)，证明 C-S-H 的微观结构与表面电性之间存在内在关联。

电解质浓度对 ζ 具有显著调控作用^[29]。根据 Gouy–Chapman 理论，电解质浓度升高使 Debye 长度 κ_D^{-1} 显著缩短，扩散层厚度减小，表面电势的溶液影响范围收缩^[30]。具体而言， C_b 从 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时， κ_D^{-1} 由 0.98 nm 降至 0.32 nm ，缩减约 67%。Li 等^[31] 通过 SAXS 观测证实，电解质浓度增加会促使反离子(以 Na^+ 为主，伴随少量 C-S-H 溶出的 Ca^{2+}) 在 C-S-H 表面富集，形成更致密的 Stern 层，导致扩散层电势呈指数衰减， $|\zeta|$ 随之降低。不同 Ca/Si 体系对电解质浓度升高的响应存在差异，低 Ca/Si(0.6) 体系的 $|\zeta|$ 衰减幅度仅 14%，显著低于高 Ca/Si(1.8) 体系的 $|\zeta|$ 衰减幅度 20%。这一差异与层间 Ca^{2+} 密度直接相关。分子动力学模拟表明^[24]， Ca^{2+} 优先吸附于 $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ 位点中和负电荷，低 Ca/Si 体系的 Ca^{2+} 供给有限，主要依赖单价 Na^+ 实现电荷中和，而单价离子的屏蔽效率较弱，仅引发轻微电位变化。相比之下，高 Ca/Si 体系则因 Ca^{2+} 密度高，不仅通过电荷中和效应降低表面负电性，且二价 Ca^{2+} 的双电层压缩效率远超单价 Na^+ ，导致 $|\zeta|$ 对浓度更敏感。

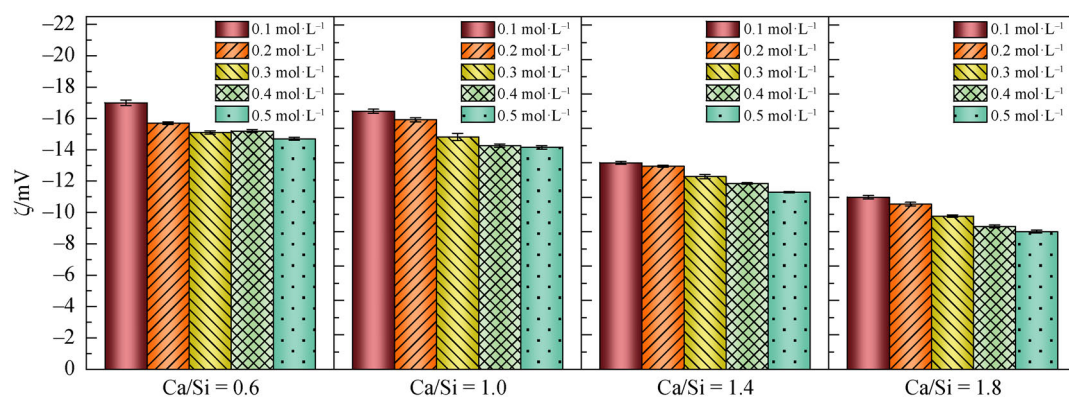


图 2 C-S-H 的 Zeta 电位随 NaCl 溶液浓度变化

Fig. 2 Zeta potential of C-S-H varying with aqueous NaCl concentration

综上所述，Ca/Si 变化会引发 C-S-H 的孔结构与表面电荷同步发生改变。低 Ca/Si(0.6) 体系促进形成开放型孔结构(孔体积 $0.11 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)， $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 聚合链更发达且表面羟基解离充分，呈现强负电性($\zeta \approx -17.0 \text{ mV}$, $C_b = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)；高 Ca/Si(1.8) 体系则通过促进相转变与颗粒紧密堆积，形成致密型孔结构(孔体积 $0.04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)，同时 Ca^{2+} 的电荷中和效应削弱表面负电性($\zeta \approx -10.0 \text{ mV}$, $C_b = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)；中等 Ca/Si(1.0) 体系兼具适中的孔体积与表面电位，为 Cl^- 吸附提供了良好的几何容纳空间与静电作用环

境。上述微观特征差异，为后文解析孔结构–EDL 协同调控 Cl^- 吸附的机制奠定了基础。

3.2 C-S-H 双电层结构

孔隙尺寸是调控固液界面 EDL 结构形成与电荷分布的关键因素^[32]。前文 3.1 节已证实，C-S-H 凝胶的特征孔隙直径约为 4 nm ，该尺度与 Debye 长度处于同一量级，会产生 EDL 重叠效应，可以作为纳米限域孔隙表面 EDL 特性的典型研究对象。本节结合 Zeta 电位测试与孔结构数据，以 4 nm 特征孔径为典型尺度，通过式(10)，系统分析 Ca/Si

与电解质浓度对 EDL 电势分布及体积分数的调控规律。

图3为不同Ca/Si与NaCl溶液浓度下C-S-H特征孔隙内的EDL空间电势分布规律。数值分析表明,孔隙内电势分布对Ca/Si具有显著依赖性。在Debye长度范围内,电势沿径向呈非线性衰减,且衰减梯度随Ca/Si升高而逐渐平缓。这主要源于 Ca^{2+} 对表面电荷密度的调控作用:随着Ca/Si增大,界面 Ca^{2+} 的配位作用与特异吸附增强,导致 $|\zeta|$ 降低,进而削弱反离子在EDL内的极化与定向排列能力。当孔径满足 $d \leq 5\kappa_D^{-1}$,孔壁两侧的扩散层发生显著

重叠,孔内形成近似对称的电势分布,宏观尺度下常见的电中性区在4 nm孔隙中几乎消失。此时反离子层受孔隙几何约束而受限压缩,电势叠加效应使孔内电场的长程影响显著增强,直接改变共离子(Cl^-)与反离子(Na^+ 、 Ca^{2+})的空间分布及迁移势垒。对 Cl^- 而言,其作为共离子所受的表面负电位排斥势能随Ca/Si升高而降低:高Ca/Si(1.8)体系的表面负电性较弱,近孔壁区域的共离子排斥效应显著缓解, Cl^- 的径向浓度曲线更趋平缓;而低Ca/Si(0.6)体系因表面负电性更强,近壁区电势衰减更剧烈, Cl^- 的径向扩散阻力显著增大。

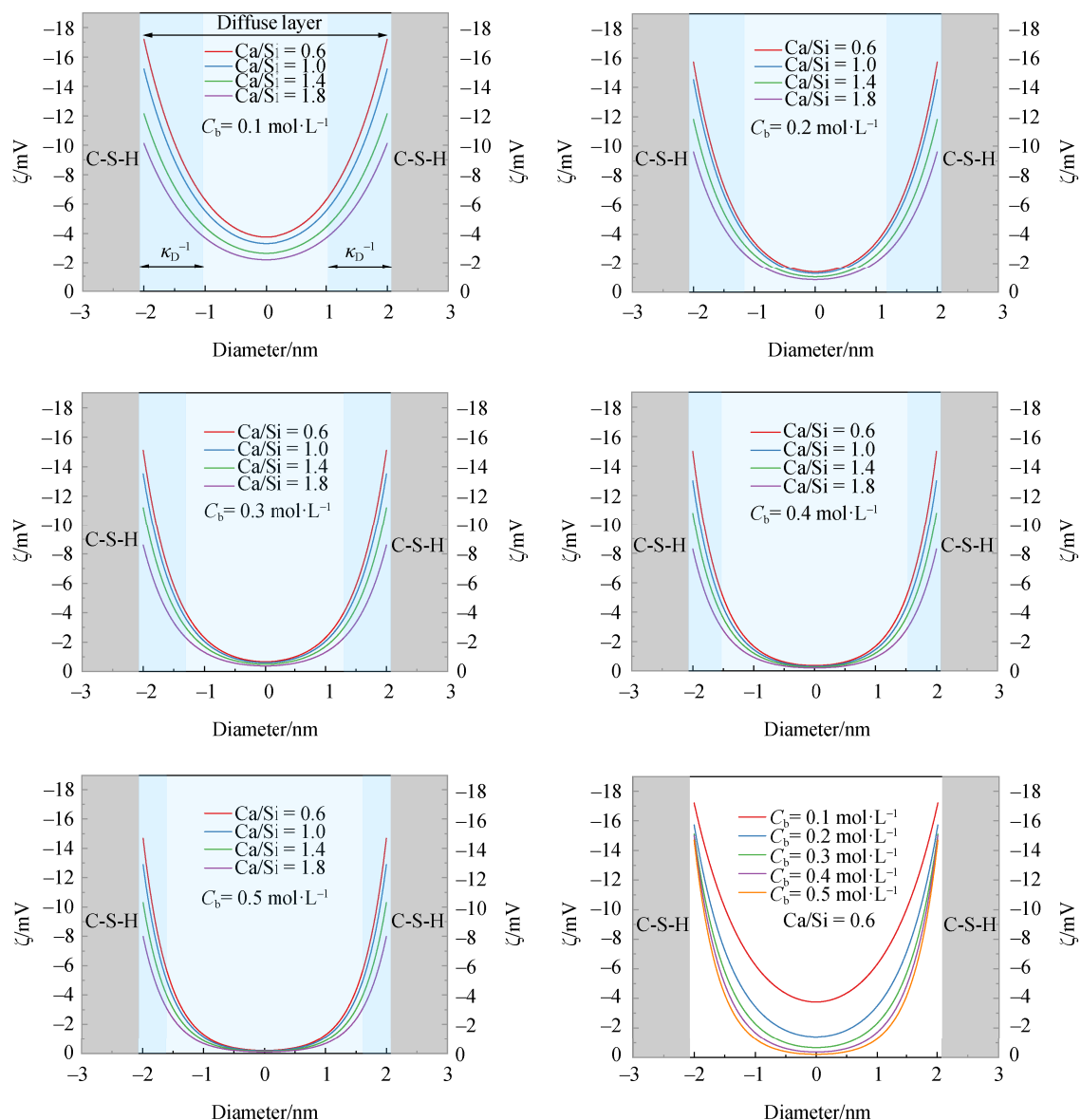


图3 钙硅比与离子浓度对C-S-H特征孔隙中双电层电势分布的影响

Fig. 3 Influence of Ca/Si and ion concentration on the EDL potential distribution in the characteristic pores of C-S-H

结合式(5)和式(6)量化不同Ca/Si与电解质浓度下EDL体积分数与总孔体积的关联,结果如图4所

示。EDL体积分数的演化规律主要受离子强度与Ca/Si的协同调控。随着NaCl溶液浓度升高,各Ca/Si

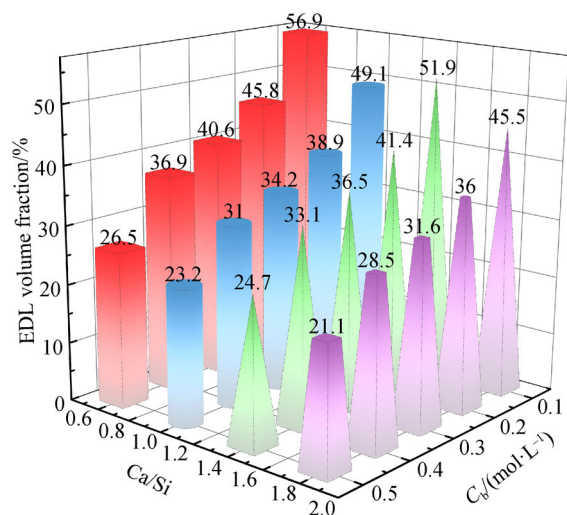


图4 钙硅比和离子浓度对 C-S-H 体系中 EDL 体积占比的影响

Fig. 4 Influence of Ca/Si and ion concentration on EDL volume fraction within C-S-H systems

体系的 EDL 体积分数均显著下降。这一规律源于离子强度升高引发的 Debye 层压缩效应^[33]。在相同电解质浓度下, Ca/Si 对 EDL 体积分数的影响呈现波动式响应, 这与 C-S-H 的硅氧链聚合度及孔隙连通性密切相关^[34]。在低离子强度($C_b = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)条件下, Ca/Si 由 0.6 升至 1.0 时, Ca^{2+} 浓度增加虽会强化局部电荷吸附, 但硅氧链缩短、聚合度降低及孔隙连通性下降, 直接导致 EDL 体积分数从 56.9% 降至 49.1%; Ca/Si 进一步提高至 1.4 时, 凝胶链结构较短且分布松散, 孔隙连通性略有回升, EDL 体积分数小幅回升至 51.9%; Ca/Si 达到 1.8 时, 过量

Ca^{2+} 促进凝胶致密化, 孔体积显著压缩至 $0.04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 同时表面负电荷密度降低, EDL 体积分数降至 45.5%。这一波动规律表明, EDL 体积分数是表面电荷密度与孔隙连通性的综合体现; 过高的 Ca/Si 会通过孔体积压缩与表面负电荷中和的协同作用, 抑制电荷储存并减少有效吸附位点, 最终导致 EDL 覆盖范围收缩。

3.3 孔结构-EDL 协同吸附模型与实验验证

通过静态吸附实验获取不同 Ca/Si 体系和 Cl^- 浓度下 C-S-H 的 Cl^- 吸附量, 结果如表 1 所示。在此基础上进一步验证前文构建的孔结构-EDL 协同吸附模型的可靠性, 并结合模型与实验数据, 解析吸附行为的内在调控机制。由表 1 可知, 不同 Ca/Si 体系的 C-S-H 对 Cl^- 的吸附量均随 C_b 升高呈非线性增长并逐步趋缓, 该趋势符合 Freundlich 等温吸附模型的典型特征。相应的拟合结果显示, 不同 Ca/Si 体系的相关系数(R^2)均高于 0.95, 表明 Freundlich 模型能有效表征 C-S-H 对 Cl^- 的吸附平衡关系。这种非线性吸附特征源于 C-S-H 多孔结构与孔溶液离子环境的协同调控^[18, 35]。一方面, C-S-H 的高比表面积为 Cl^- 提供了充足的物理吸附位点, 促进其在孔壁附近富集; 另一方面, 孔隙内 EDL 结构通过表面电荷与离子云的静电作用, 使 Cl^- 在 EDL 静电作用力与浓度梯度扩散的双重作用下持续迁入孔隙内部, 形成浓度依赖型的吸附增强效应。在凝胶孔隙中, EDL 重叠效应导致 Cl^- 饱和浓度显著低于本体溶液。随着 C_b 不断提高, 凝胶孔内约束的离子含量趋于饱和, 致使宏观等温吸附性能呈 Freundlich 型渐近饱和特征。

表1 不同 Ca/Si 的 C-S-H 凝胶对氯离子的吸附量
Table 1 Cl^- adsorption capacity of C-S-H gels with different Ca/Si systems

$C_b / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Adsorption capacity of $\text{Cl}^- / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$			
	Ca/Si=0.60	Ca/Si=1.00	Ca/Si=1.40	Ca/Si=1.80
0.10	1.55	2.20	2.07	1.82
0.20	2.91	3.45	3.36	3.15
0.30	3.88	5.73	5.47	4.22
0.40	5.58	7.89	7.02	6.20
0.50	7.18	8.04	7.98	7.25
Freundlich fitting	$y = 14.24x^{1.015}$ $R^2 = 0.996$	$y = 15.45x^{0.849}$ $R^2 = 0.956$	$y = 14.98x^{0.87}$ $R^2 = 0.988$	$y = 13.77x^{0.919}$ $R^2 = 0.989$

图 5a 为孔结构-EDL 协同吸附模型计算的 Cl^- 总吸附量与实验测量值的对比, 图 5b 为二者的相关性分析。不同 Ca/Si 体系的 Cl^- 吸附量范围为 1.55~8.04 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 模型计算值与实验测量值在全浓度区间内吻合良好, 两者绝对偏差平均值仅 0.24 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;

最大偏差出现在高浓度区($C_b = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Ca/Si = 1.4), 实验值与计算值相差 0.35 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 偏差率仅 4.4%。所有数据点均紧密分布于拟合线 $y = 0.967x + 0.085$ 两侧, 线性相关性 $R^2 = 0.977$, 且模型在低浓度区($< 3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)与高浓度区($> 5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)分

别维持 $\pm 0.15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 与 $\pm 0.35 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的稳定误差带宽, 无显著浓度依赖偏差。可见, 所构建的孔结构-EDL 协同吸附模型能精准耦合 C-S-H 表面电荷特

征与孔隙限域效应, 既能反映二者对 Cl^- 固化行为的协同调控, 又能定量预测不同 Ca/Si 条件下 C-S-H 的吸附性能差异。

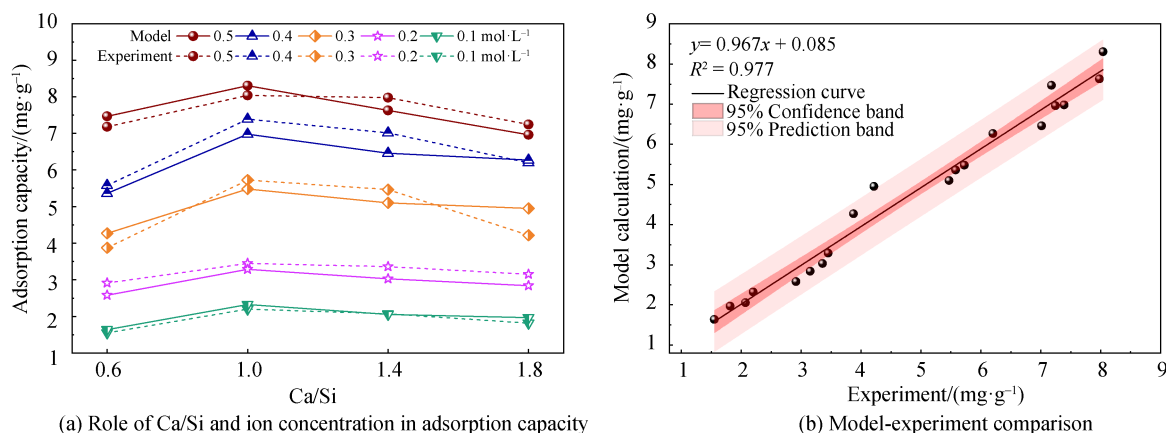


图5 氯离子吸附能力的模型计算值与实验测试值对比

Fig. 5 Comparison of Cl^- adsorption capacity between model calculation and experimental measurement

结合表 1 与图 5 数据可知, Cl^- 吸附量随 Ca/Si 增加呈先升后降的非线性规律。以高浓度 $C_b = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为例, Ca/Si = 1.0 时实测吸附量达到峰值 $8.04 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, Ca/Si 为 0.6 与 1.8 时吸附量相对较低, 分别为 $7.18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $7.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 这一规律源于孔结构与 EDL 静电作用的动态平衡。低 Ca/Si(0.6)体系的孔体积较大($0.11 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), 但表面负电性强($\zeta \approx -17 \text{ mV}$)且 EDL 重叠效应显著, 对 Cl^- (共离子)产生强烈近壁排斥, 降低了有效吸附效率。中等 Ca/Si(1.0)体系孔体积($0.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)与表面电荷密度匹配最优, EDL 厚度与特征孔径(4 nm)形成协同, 既为 Cl^- 提供充足容纳空间, 又通过适度静电作用削弱排斥势垒, 促进吸附性能达到峰值。高 Ca/Si(1.8)体系表面负电性弱化($\zeta \approx$

-10 mV), 近壁排斥缓解, 但凝胶致密化导致孔体积骤减($0.04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), 有效吸附位点减少, 抵消了电荷调控带来的吸附增益。

3.4 C-S-H 氯离子吸附多因素解析

3.4.1 氯离子分布的孔径依赖性与浓度耦合效应
图 6 显示了溶液浓度 C_b 与孔径尺寸对 Cl^- 空间分布的影响。在 C-S-H 凝胶内($d < 10 \text{ nm}$), 孔隙几何约束与 EDL 重叠效应共同主导 Cl^- 的径向分布。以 Ca/Si 为 1.8 的体系为例, 在 4 nm 特征孔隙中(图 6a), 随着 C_b 由 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐升高至 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 孔隙表面负电性减弱, 即 ζ 由 -10 mV 转变为 -8 mV 。当 C_b 为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\kappa_D^{-1} \approx 0.98 \text{ nm}$, EDL 显著重叠, 近孔壁区域会明显排斥 Cl^- (共离子), 孔内平均浓度 C_d 约为 C_b 的 0.84 倍(图 6b); 当 C_b 为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,

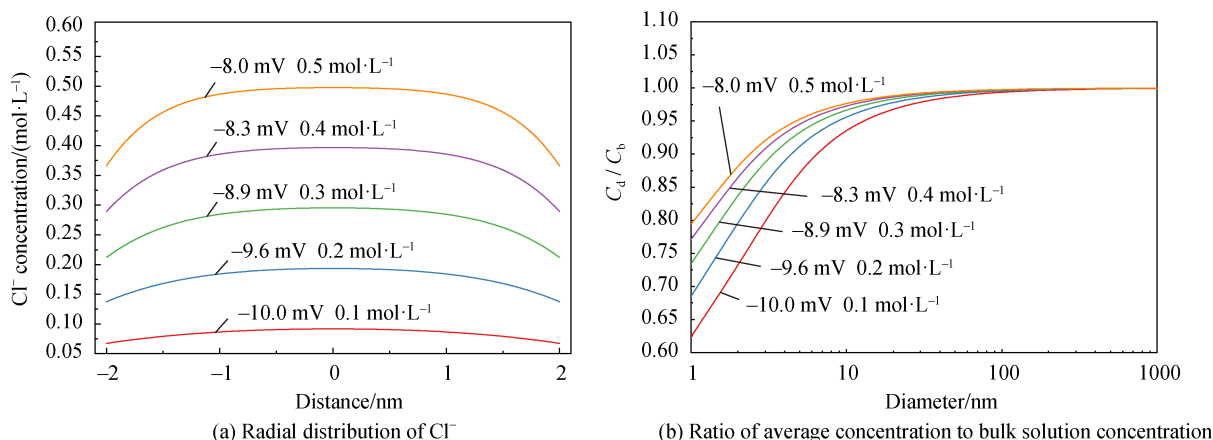


图6 溶液浓度与孔隙大小对氯离子分布的影响

Fig. 6 Influence of the solution concentration and pore size on Cl^- distribution

κ_D^{-1} 压缩至 0.32 nm, $|\zeta|$ 减小, 共离子排斥减弱, 孔内平均浓度 C_d 升至 C_b 的 0.94 倍, 表明在电荷屏蔽与空间位阻双重作用下, Cl^- 向近表面区域迁移能力增强, 导致吸附效率提高。随着孔径逐渐增大, EDL 静电效应弱化, 孔内平均浓度增加, Cl^- 浓度分布趋近体相溶液浓度 C_b 。在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 20 nm 孔隙内总 Cl^- 浓度约为 C_b 的 0.96 倍; 而在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 高浓度条件下, EDL 显著压缩, 相同孔径的 Cl^- 浓度约为 C_b 的 0.98 倍。超过 100 nm 时, 双电层效应十分微弱, 孔内平均浓度 C_d 与 C_b 基本一致。

3.4.2 溶液浓度对 EDL 及吸附位点的调控机制 图 7 显示了 NaCl 溶液浓度 C_b 对 C-S-H 凝胶孔隙中 EDL 体积分数、电位 ζ 与宏观吸附量的联动影响。随着 C_b 由 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, EDL 厚度(即 $5\kappa_D^{-1}$)由 4.9 nm 急剧压缩至 1.6 nm, EDL 体积分数由 45.5% 降至 21.1%。这意味着受电势梯度显著影响的吸附区域大幅收缩, 促使 Cl^- 在近表面区域的密度重新分配, 更多 Cl^- 脱离长程静电约束, 转移至扩散层外缘或体相溶液, 导致 EDL 的吸附体积减少。 C_b 增加引起 Cl^- 吸附量增长, 这主要源于 EDL 压缩效应与吸附位点 2 个方面的动态竞争。在低浓度阶段($C_b = 0.1\sim 0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), EDL 厚度大($\kappa_D^{-1} = 0.98\sim 0.57 \text{ nm}$)且覆盖范围广, 孔内共离子排斥显著, Cl^- 吸附受限于表面静电势垒与有限可达位点, 吸附量增长相对平缓。在高浓度阶段($C_b = 0.3\sim 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 离子强度升高导致 EDL 显著压缩至 0.32 nm, 表面电位 ζ 从 -10 mV 弱化至 -8 mV, 吸附机制转变为凝胶孔隙扩散与表面位点饱和占据协同主导, 其物理机制主要包括 2 个方面: 1) 反离子

屏蔽效应: 高浓度 Na^+ 及少量 Ca^{2+} 通过电荷中和削弱 Si-O^- 基团的表面负电; 2) 电势梯度降低: 表面电荷密度下降, Cl^- 需克服的静电排斥势能减小, 更易靠近表面吸附位点。因此, 尽管高浓度条件下 EDL 压缩导致有效吸附体积减少, 但体相溶液高浓度带来更大的 Cl^- 通量与更高的孔内平均浓度, 而且表面势垒降低有利于接近位点的 Cl^- 被静电吸附所固定下来, 致使总吸附量持续增长并逐步趋于平衡。

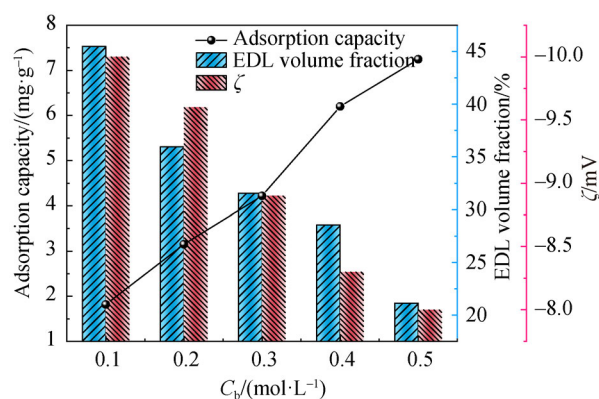


图 7 本体溶液浓度对 C-S-H 的 EDL 体积分数、Zeta 电位及氯离子吸附量的影响

Fig. 7 Effect of bulk solution concentration on the EDL volume fraction, Zeta potential and Cl^- adsorption capacity of C-S-H

3.4.3 钙硅比调控机制: 孔结构与 EDL 协同匹配 图 8 展示了不同 Ca/Si 条件下 C-S-H 凝胶特征孔隙中 Cl^- 浓度的径向分布特征。靠近孔壁 1 nm 区域内的 Cl^- 浓度显著低于体相溶液浓度 C_b , 径向 Cl^- 浓度向孔中心递增并逐渐逼近 C_b 。当 EDL 处于强重叠情形(孔隙直径 $d = 4 \text{ nm}$, $C_b = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,

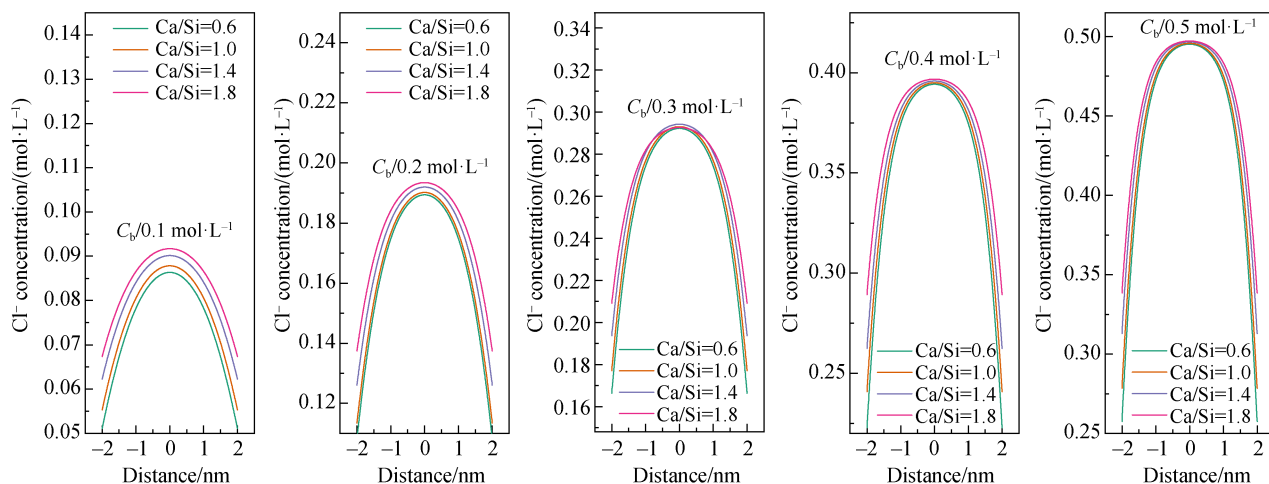


图 8 钙硅比和离子浓度对 C-S-H 特征孔隙中氯离子分布的影响

Fig. 8 Influence of Ca/Si and ion concentration on Cl^- distribution within the characteristic pores of C-S-H

$\kappa_D^{-1} \approx 0.98 \text{ nm}$), 孔中心区 Cl^- 浓度明显低于 C_b (约 $0.9C_b$)。当 Ca/Si 升高 ($|\zeta|$ 减小) 或电解质浓度升高, EDL 缩短且重叠程度减弱, 共离子排斥效应明显缓和, 径向分布曲线趋于平坦, 孔隙中心浓度进一步接近 C_b 。在低浓度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 随着 Ca/Si 从 0.6 增加至 1.8, 对应 ζ 由 -17 mV 弱化为 -10 mV , 任意半径位置的 Cl^- 浓度均呈上升趋势, 近表面区域 0.5 nm 处的 Cl^- 浓度由 $0.067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $0.079 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 孔隙中心 Cl^- 峰值浓度从 $0.086 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升至 $0.092 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 该变化趋势反映了高 Ca/Si 体系中表面官能团与 Ca^{2+} 特异吸附对表面电位的中和作用。 Ca/Si 越高, 硅醇基团的去质子化程度越低, 部分基团会通过质子化反应 ($\text{Si-O}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Si-OH}$) 实现局部电荷补偿, 表面负电性因此减弱, 从而增强界面近壁区对 Cl^- 的可达性与覆盖率。在负电位条件下, 距离孔壁 κ_D^{-1} 范围内为 Cl^- 浓度急剧升高阶段, 超过 κ_D^{-1} 的区域中 Cl^- 浓度增长相对缓慢并逐渐靠近体相溶液浓度值, 这一现象符合电解质溶液的远程扩散平衡规律^[33]。在相同 Ca/Si 条件下, 随着 C_b 从 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 提升至 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 孔隙中心 Cl^- 浓度整体呈现出上升的趋势。随着 Ca/Si 增加, 孔隙中心 Cl^- 浓度与 C_b 的差异程度减小, 这一趋势源于离子强度增加导致的 Debye 长度压缩效应。当 $C_b = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, κ_D^{-1} 约为 0.98 nm , 孔隙半径与 κ_D^{-1} 的比值约为 2.04, EDL 重叠效应显著, 孔隙中心离子浓度受 Ca/Si 的影响较大; 当 $C_b = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, κ_D^{-1} 缩短至约 0.43 nm , 孔隙半径与 κ_D^{-1} 的比值约为 4.65, EDL 重叠效应弱化, 孔隙中心离子浓度接近 C_b 且 Ca/Si 的影响较小。

根据式(7)~式(11)的计算结果, 在 $\text{Ca/Si} = 0.6$ 的体系中, 特征孔隙 4 nm 范围内 EDL 区 Cl^- 的平均浓度较体相溶液低约 25%, 非 EDL 区 Cl^- 浓度较低, 导致总吸附量较少。Ferjaoui 等^[36]基于蒙特卡洛模拟指出, 当 $\text{Ca/Si} < 1.0$ 时, C-S-H 层间 Ca^{2+} 浓度较低 (溶出量 $< 0.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), 导致硅氧链去质子化增强, 表面负电荷密度升高, 从而对 Cl^- 产生强烈静电排斥。当 $\text{Ca/Si} = 1.0$ 时, 孔隙中 Cl^- 平均浓度与体相溶液浓度之比最高, Cl^- 吸附量达到峰值, 此时 C-S-H 凝胶孔隙网络兼具良好的连通性与适度的限域效应, 层间 Ca^{2+} 含量适中, 表面 ζ 较低, Cl^- 更易接近孔壁并被吸附固定下来。随着 Ca/Si 继续上升至 1.8, 层间 Ca^{2+} 密度显著增加, 表面电荷密度进一步减小, 在高碱性环境下部分 Ca^{2+} 与 Cl^- 可通过配

位键结合形成离子络合物 (如 $[\text{CaCl}]^+$)^[37]; 另一方面, 高 Ca/Si 体系引起凝胶结构致密化, 总孔体积骤降至 $0.04 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$; 由于可供吸附的有效孔体积与位点数量下降, 导致单位质量 C-S-H 总体上呈现出较低的 Cl^- 吸附量。由此可见, 高 Ca/Si 体系的 Cl^- 吸附减少主要是受结构致密化引起的孔体积衰减所致, 而非表面电荷因素单独决定。

总而言之, C-S-H 凝胶的孔结构与界面 EDL 对 Cl^- 吸附行为存在显著协同调控效应。凝胶孔隙几何特征 (孔径分布、孔体积及连通性等) 与 EDL 静电性质 (Zeta 电位、Debye 长度及 EDL 体积分数等) 并非彼此独立, 而是在纳米限域孔隙中通过 EDL 重叠、共离子排斥与局部浓度重分布等耦合机制, 共同决定 Cl^- 在孔道中的可达性、局部富集程度及有效吸附位点利用率。低 Ca/Si 体系中, 凝胶孔体积较大但表面负电性显著, 静电排斥效应占主导, 阻碍 Cl^- 向近表面区域有效扩散, 致使吸附效率偏低; 高 Ca/Si 体系中, 凝胶表面排斥效应减弱但微观结构高度致密, 可供 Cl^- 进入和滞留的有效孔隙数量不足, 总吸附量亦受限; 仅在中等 Ca/Si (≈ 1.0) 条件下, 孔隙几何容纳能力与适度静电作用达成优化匹配, 协同驱动宏观吸附性能趋于峰值。相较于传统聚焦单一孔结构细化或表面电荷调控的 Cl^- 固化机理认知, 本工作提出孔结构与 EDL 协同调控的新视角, 更能合理阐释既有文献中不同 Ca/Si 体系 Cl^- 吸附行为的差异性根源。针对海洋与沿海服役环境的水泥基胶凝材料设计, 可通过调整水泥熟料矿物组成及优化矿物掺合料配比, 将 C-S-H 的 Ca/Si 调控至接近 1.0 的协同区间, 在维系富含 $3 \sim 5 \text{ nm}$ 的凝胶孔网络的同时, 避免表面负电性过强所致的显著排斥效应, 进而有效提升胶凝体系的 Cl^- 吸附能力与服役耐久性。

4 结论与展望

1) 基于 Gouy-Chapman-Stern 理论、Poisson-Boltzmann 与 Nernst-Planck 方程, 构建了同时考虑孔径分布与 EDL 重叠效应的 C-S-H 跨尺度 Cl^- 吸附模型。在 $0.1 \sim 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 浓度范围内, 模型计算值与实验测得的 Cl^- 吸附量吻合度良好 ($R^2 \approx 0.98$, 平均绝对偏差 $\approx 0.24 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 证实了该孔结构-EDL 协同吸附模型的合理性。

2) Ca/Si 变化会驱动 C-S-H 凝胶的孔结构与界面带电特性同步演变。随着 Ca/Si 由 0.6 提升至 1.8, 凝胶孔体积由 $0.11 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 骤降至 $0.04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 硅氧链聚合度降低且表面去质子化程度减弱, Zeta 电

位由 -17 mV 衰减至 -10 mV ($0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaCl}$, $\text{pH}=12$)，近壁区域静电排斥势垒随之弱化；不同 Ca/Si 条件下 C-S-H 的特征孔径均约为 4 nm ，为 EDL 重叠提供了几何基础；高 Ca/Si 体系表面倾向于形成局部 Ca-Cl 配位结构，促进 C-S-H 对 Cl^- 的表观固化效应。

3) 纳米凝胶孔隙中，EDL 重叠效应与孔径尺度限域效应的耦合作用共同重构 Cl^- 浓度场。随着孔溶液离子浓度升高，Debye 长度压缩且界面电势衰减， Cl^- 吸附机制由电势主导的静电控制逐步演化为扩散与吸附位点占据的协同控制。不同 Ca/Si 体系下，C-S-H 的 Cl^- 吸附行为呈现孔隙空间约束与表面电荷调控的动态竞争效应，吸附能力随 Ca/Si 增加表现出先增强后减弱的非线性规律；中等 Ca/Si (≈ 1.0) 体系的孔体积与表面电荷强度达成优化匹配，协同驱动 Cl^- 吸附量达到峰值。

4) 采用化学沉淀法制备的 C-S-H 为单相模型体系，与水泥水化生成的 C-S-H 在多相共存与宏观孔结构特征上仍存在差异，实际混凝土中 Cl^- 的传输与固化行为还需结合多相体系进一步验证。本工作的试验与模型均基于 NaCl 单盐体系，关于 K^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 等多组分离子的竞争吸附效应及共存电解质对 EDL 结构与跨尺度 Cl^- 固化行为的影响，仍有待后续开展系统研究。

参考文献:

- ANGST U M. Challenges and opportunities in corrosion of steel in concrete[J]. Mater Struct, 2018, 51(1): 4.
- XIONG L Y, ZHANG Z, HU Y C, et al. Intrinsic chloride ion transport behavior in porous space of pure C-S-H[J]. Cem Concr Res, 2024, 180: 107506.
- ZHANG Y, XU X Q, WANG Z D, et al. Nanoscale chloride diffusion in alkali-activated steel slag and ultrafine blast furnace slag considering the electrical double layer effect[J]. J Build Eng, 2024, 88: 109234.
- IHADDADENE T, CLAVERIE J, BIGNONNET F, et al. Diffusion and physicochemical behavior of chloride and sodium ions in C-S-H gel pores: A molecular dynamics investigation[J]. Cem Concr Res, 2026, 199: 108053.
- 隋莉莉, 黄健胜, 李伟文, 等. 水化硫铝酸钙和水化铝酸钙对内掺、外掺氯离子的固结机理及能力[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(5): 1311–1322.
- SUI Lili, HUANG Jiansheng, LI Weiwen, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(5): 1311–1322.
- LI G, TAO Y, GAO Y N, et al. Surface chemistry-mediated porewater fluctuations boost CO_2 docking in calcium silicate hydrates[J]. Nat Commun, 2025, 16(1): 7386.
- HE H J, QIAO H X, SUN T Y, et al. Research progress in mechanisms, influence factors and improvement routes of chloride binding for cement composites[J]. J Build Eng, 2024, 86: 108978.
- 张勇, 方宇迟, 徐铁扬, 等. 双电层对碱矿渣凝胶材料氯离子传输的影响[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(9): 949–954.
- ZHANG Yong, FANG Yuchi, XU Yiyang, et al. J Build Mater, 2023, 26(9): 949–954.
- PINSON M B, MASOERO E, BONNAUD P A, et al. Hysteresis from multiscale porosity: Modeling water sorption and shrinkage in cement paste[J]. Phys Rev Appl, 2015, 3(6): 064009.
- ZHANG Y, YANG Z Q, JIANG J Y. Insight into ions adsorption at the C-S-H gel-aqueous electrolyte interface: From atomic-scale mechanism to macroscopic phenomena[J]. Constr Build Mater, 2022, 321: 126179.
- 万小梅, 刘国强, 赵铁军, 等. C-(A)-S-H 对氯离子的吸附性能研究[J]. 建筑材料学报, 2019, 22(1): 31–37.
- WAN Xiaomei, LIU Guoqiang, ZHAO Tiejun, et al. J Build Mater, 2019, 22(1): 31–37.
- PAPATZANI S, PAINE K, CALABRIA-HOLLEY J. A comprehensive review of the models on the nanostructure of calcium silicate hydrates[J]. Constr Build Mater, 2015, 74: 219–234.
- 李博, 陈伟. C-S-H 凝胶分子结构研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(8): 1095–1100.
- LI Bo, CHEN Wei. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(8): 1095–1100.
- WANG T, ZHENG Y Q, QIAN H, et al. Effects of Al in C-A-S-H gel on the chloride binding capacity of blended cement paste[J]. Cem Concr Res, 2025, 190: 107805.
- FRIEDMANN H, AMIRI O, AÏT-MOKHTAR A. Physical modeling of the electrical double layer effects on multispecies ions transport in cement-based materials[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(12): 1394–1400.
- 李冬, 桑文龙, 吴洁琼, 等. 阳离子对 C-S-H 凝胶孔内氯离子扩散影响的分子模拟[J]. 建筑材料学报, 2025, 28(1): 1–8.
- LI Dong, SANG Wenlong, WU Jieqiong, et al. J Build Mater, 2025, 28(1): 1–8.
- OLDHAM K B. A Gouy–Chapman–Stern model of the double layer at a metal/ionic liquid interface[J]. J Electroanal Chem, 2008, 613(2): 131–138.
- NGUYEN P T, AMIRI O. Study of electrical double layer effect on chloride transport in unsaturated concrete[J]. Constr Build Mater, 2014, 50: 492–498.
- YANG Y K, PATEL R A, CHURAKOV S V, et al. Multiscale modeling of ion diffusion in cement paste: Electrical double layer effects[J]. Cem Concr Compos, 2019, 96: 55–65.
- THOMAS J J, JENNINGS H M, ALLEN A J. The surface area of cement paste as measured by neutron scattering: Evidence for two C-S-H morphologies[J]. Cem Concr Res, 1998, 28(6): 897–905.
- BOURG I C, STEEFEL C I. Molecular dynamics simulations of water structure and diffusion in silica nanopores[J]. J Phys Chem C, 2012, 116(21): 11556–11564.
- SUN J W, HOU S Y, GUO Y H, et al. Sustainable utilization of alkali-activated steel slag material: Effects of silicate modulus and GBFS on fresh, mechanical and pore structure properties[J]. Dev Built Environ, 2024, 18: 100410.
- 赵丕琪, 孙乾, 杨新月, 等. 水化硅酸钙凝胶的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(5): 1710–1721.
- ZHAO Piqi, SUN Qian, YANG Xinyue, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(5): 1710–1721.
- YANG J, HOU D S, DING Q J. Ionic hydration structure, dynamics and adsorption mechanism of sulfate and sodium ions in the surface of calcium silicate hydrate gel: A molecular dynamics study[J]. Appl Surf Sci, 2018, 448: 559–570.
- 蔡渝新, 刘清凤. 碱激发混凝土抗氯离子侵蚀性能的数值研究[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(6): 596–603.

- CAI Yuxin, LIU Qingfeng. *J Build Mater*, 2023, 26(6): 596–603.
- [26] JENNINGS H M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38(3): 275–289.
- [27] MADADI A, WEI J Q. Characterization of calcium silicate hydrate gels with different calcium to silica ratios and polymer modifications[J]. *Gels*, 2022, 8(2): 75.
- [28] PARDAL X, BRUNET F, CHARPENTIER T, et al. ^{27}Al and ^{29}Si solid-state NMR characterization of calcium-aluminosilicate-hydrate[J]. *Inorg Chem*, 2012, 51(3): 1827–1836.
- [29] ELLIOTT G R, GREGORY K P, ROBERTSON H, et al. The known-unknowns of anomalous underscreening in concentrated electrolytes[J]. *Chem Phys Lett*, 2024, 843: 141190.
- [30] LYKLEMA J, ALWCFG JF. Fundamentals of interface and colloid science[M]. Amsterdam: Elsevier, 2005.
- [31] LI J Q, GENG G Q, MYERS R, et al. The chemistry and structure of calcium (alumino) silicate hydrate: A study by XANES, ptychographic imaging, and wide- and small-angle scattering[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 115: 367–378.
- [32] 张紫薇, 刘振陶, 李国新. 钙硅比对水化硅酸钙脱钙过程的影响及机理[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(11): 2924–2930.
- ZHANG Ziwei, LIU Zhentao, LI Guoxin. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(11): 2924–2930.
- [33] JURADO L A, ESPINOSA-MARZAL R M. Insight into the electrical double layer of an ionic liquid on graphene[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 4225.
- [34] PUERTAS F, PALACIOS M, MANZANO H, et al. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2011, 31(12): 2043–2056.
- [35] Larsen C K. Chloride binding in concrete—Effect of surrounding environment and concrete composition[D]. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology, 1998.
- [36] FERJAOUI K. Nanoscale modelling of ionic transport in the porous C-S-H network[D]. Switzerland: École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2022.
- [37] 张林松, 左晓宝, 汤玉娟, 等. 水泥净浆中氯离子和钙离子耦合传输模型及数值模拟[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(2): 184–191.
- ZHANG Linsong, ZUO Xiaobao, TANG Yujuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(2): 184–191.

作者贡献声明:

张 勇: 论文构思、设计研究方法和实验方案、分析/综合数据并推导结论、撰写初稿

戴梓杭: 调查研究、软件使用、绘制图表、数据管理

尹键丽: 获取资助、项目管理、监督指导

杨政险: 提供资源、验证、审阅与修订

Coupled Effects of Pore Structure and Electrical Double Layer on Chloride Uptake by Calcium Silicate Hydrate

ZHANG Yong^{1,2}, DAI Zihang², YIN Jianli¹, YANG Zhengxian²

(1. KZJ New Materials Group Co., Ltd., Lets Holdings Group Co., Ltd., Xiamen 361100, Fujian, China;

2. College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Extended Abstract

Introduction The chloride (Cl^-) binding capability of calcium silicate hydrate (C-S-H) plays an important role in the chloride resistance and, consequently, the service life of concrete used in marine and deicing environments. The synergistic regulation between geometric confinement and electrostatic interactions and its dependence on the Ca/Si ratio remain insufficiently resolved although the existing studies examine either pore structure (accessibility and transport) or interfacial electrostatics (electrical double layer, EDL). This gap is addressed *via* establishing a coupled pore structure–EDL framework calibrated against a controlled C-S-H series at different calcium-silicon (Ca/Si) ratios, thereby transforming qualitative descriptions into the mechanism-based quantification of chloride adsorption. In this study, systematic measurements and mathematical descriptions were performed to clarify the C-S-H pore structure, surface potential distribution, and chloride binding capacity. Effects of the Ca/Si and chloride concentrations were investigated. The dynamic competition mechanism between pore-scale accommodation and EDL-mediated electrostatic partitioning was quantitatively characterized.

Methods C-S-H gels with different targeted Ca/Si ratios (*i.e.*, 0.6, 1.0, 1.4, and 1.8) were prepared *via* chemical precipitation with sodium silicate and calcium nitrate in deionized water. After homogenization, the suspensions were adjusted to pH value of ≥ 12 by using 5 mol/L NaOH solution and then transferred to a polytetrafluoroethylene (PTFE)-lined autoclave and crystallized isothermally at $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ for 14 d. The product was recovered by vacuum filtration using a Büchner funnel, washed for three times with deionized water, and dried in a vacuum oven at 50°C for 72 h. The dried solid was then ground in a ball mill, passed through a 200-mesh sieve, and stored in a desiccator.

The total pore volume and pore-size distribution (PSD) of the C-S-H gels with varying Ca/Si ratios were determined by nitrogen sorption. The characteristic pore diameter and the gel pores below 10 nm, which were most relevant for transport and EDL overlap in C-S-H clusters, were measured. The Zeta potential (ζ) was measured in alkaline media (pH value of 12) over ionic strengths representative of pore solutions (*e.g.*, $0.1\text{--}0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl). The batch adsorption was conducted *via* equilibrating C-S-H powders in NaCl solutions at $(20.0\pm 0.1)^\circ\text{C}$ for 14 d. Supernatants were filtered and analyzed by ion chromatography to determine equilibrium Cl^- concentrations, and adsorption capacities were calculated by mass balance and normalized to solid mass. The

Gouy–Chapman–Stern (GCS) framework was implemented in cylindrical pores to couple measured ζ at different pore sizes, explicitly accounting for the Stern layer, diffuse layer, the Debye length, and the EDL overlap in nanoscale. The steady-state Poisson–Boltzmann/Nernst–Planck system was solved to obtain spatial electrostatic potentials and local Cl^- concentrations. The total adsorption was computed *via* integrating the EDL-related concentration profiles at different pore sizes. The model predictions were compared and validated by the experiments.

Results and discussion The C-S-H specimens with varying Ca/Si ratios normally exhibit unimodal gel-type porosity with dominant mesopores of 3–5 nm, accompanied by a tail extending into larger sizes. Increasing Ca/Si leads to densification, and the cumulative volume of gel pores below 10 nm decreases from approximately $0.11 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ to $0.04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ when Ca/Si increases from 0.6 to 1.8. The zeta potential becomes less negative with increasing Ca/Si ratio, changing from -17 mV (at Ca/Si ratio of 0.6) to -10 mV (at Ca/Si ratio of 1.8) in the case of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl. As electrolyte concentration increases from $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ to $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, and $|\zeta|$ decreases due to the classical EDL compression. The Debye lengths in the 0.3–1.0 nm imply a substantial EDL overlap within the characteristic gel pores (3–5 nm), eliminating the notion of an electroneutral pore core and promoting field-driven partitioning.

The role of Ca/Si ratio in chloride binding behavior reveals a composition-dependent balance. At a low Ca/Si ratio (*i.e.*, 0.6), the large pore volume favors chloride accommodation, while the highly negative surface potential causes a great electrostatic exclusion of Cl^- near the C-S-H walls. Within confined gel pores, overlapping EDLs shift Cl^- towards the pore center and reduce near-surface concentrations, limiting net chloride uptake despite abundant void space. At an intermediate Ca/Si ratio (*i.e.*, 1.0), the pore volume remains high, while $|\zeta|$ is moderated, yielding the most favorable balance between geometric access and electrostatic capture. The modeled profiles and measurements both indicate the maximum adsorption capacity at this intermediate Ca/Si composition, consistent with a synergy between transport accommodation and weakened repulsion. At a high Ca/Si ratio (*i.e.*, 1.8), weaker repulsion can, in principle, increase the interfacial adsorption efficiency per unit area, but the gel densification causes a sharp loss of accessible pore volume (*i.e.*, $0.04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), becoming a dominant limiting factor for the reduced overall Cl^- uptake.

A model-experiment agreement is established, demonstrating the non-linear Freundlich-like increase of chloride adsorption with solution concentration. The measured ζ and PSD provide a physically interpretable parameter set for quantitative prediction of Cl^- binding capacity of C-S-H. The densification (at a high Ca/Si ratio) or electrostatic exclusion (a low Ca/Si ratio) can dominate Cl^- adsorption, depending on the composition-controlled balance of the effects. The results identify an intermediate composition window that maximizes Cl^- binding *via* leveraging moderate surface charge and mesoporous access.

Conclusions Chloride uptake by C-S-H could be controlled by a dual mechanism, *i.e.*, with gel pore geometry dictating accommodation and transport, while EDL electrostatics governing near-surface adsorption. A low Ca/Si ratio (*i.e.*, 0.6) provided large gel pore volumes but suffered great electrostatic exclusion. A high Ca/Si ratio (*i.e.*, 1.8) weakened a repulsion but substantially densified the gel, resulting in a limited adsorption. An intermediate Ca/Si ratio (*i.e.*, ≈ 1.0) achieved the optimum synergy between pore accessibility and moderated EDL effects, resulting in a peak Cl^- adsorption. The pore structure–EDL coupling framework proposed in this work could quantitatively link pore sizes and surface potential distribution to chloride adsorption capacity and provide actionable targets for binder design to enhance chloride resistance in service. Cementitious binders that preserved a mesopore network enriched in 3–5 nm pores and moderated surface charge exhibited a superior chloride binding capacity.

Keywords calcium silicate hydrate; calcium-silicon ratio; electrical double layer; pore structure; chloride adsorption; coupled effect