

硝酸镁对钡掺杂低钙固碳胶凝材料碳酸化性能的影响

边亚东, 张濮久, 武琦翔, 易紫璇, 蒋昌乐, 朱建平

(河南理工大学材料科学与工程学院, 河南 焦作 454003)

摘 要: 中国水泥行业碳中和时限持续逼近, 亟须发展具有高效固碳能力的功能性水泥基材料。低钙固碳胶凝材料(LCCB)因具备低钙硅比与低煅烧温度的优势, 在碳减排方面前景良好, 然而其碳酸化性能较差, 限制了其碳减排能力的应用。为克服这一缺陷, 本工作通过第一性原理计算与实验结合的方法, 系统考察了钡(Ba)离子掺杂与硝酸镁($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)溶液协同对 LCCB 碳酸化性能的影响。结果表明, Ba 离子的掺杂能让硅灰石(CS)与硅钙石(C_3S_2)的置换多面体体积增大, 为碳酸化初期钙离子的解离提供了热力学驱动力, 当 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度为 0.1 g/mL、Ba 离子掺量为原料中钙离子摩尔量的 1% 时, 碳酸化 8 h 的 LCCB 碳酸化初期反应速率与碳酸化活性有较大提升, 此时抗压强度和固碳率分别为 101.7 MPa 和 18.33%, 相较于未碳酸化样品提升了 53.63% 和 55.34%。碳酸化产物与微观结构分析表明, Ba 离子掺杂与 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 协同作用促进了碳酸化产物 CaCO_3 及无定形硅胶的快速生成, 降低孔隙率并优化了孔隙结构。这些发现表明协同改性策略是改善 LCCB 碳酸化性能的一种有效路径。

关键词: 固碳胶凝材料; 固碳率; 碳酸化性能; 孔隙结构

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)10-3389-09

网络出版时间: 2026-07-30



水泥工业 CO_2 排放约占建材工业的 80%, 占中国碳排放总量的 14.8%, 是中国碳减排的重点领域^[1-3]。因此, 建材工业, 尤其是水泥行业的碳中和对中国“双碳”战略目标的实现具有重要意义, 也是目前建材工业面临的最紧迫、最艰巨的任务^[4, 5]。

碳矿化材料是指固碳胶凝材料在常规环境下进行碳酸化反应的产物, 其主体由碳酸钙构成, 集强度与固碳功能为一体, 代表着建材领域 CO_2 高效资源化利用的有效技术方向^[6]。该材料的胶凝组分通常建立在低钙硅酸钙体系上^[7], 这一设计能够减少生料碳酸盐分解的固有排放, 也在养护过程中实现着 CO_2 的矿化封存, 因而被广泛视为水泥工业现阶段推进节能降碳的一个重点技术突破口^[8-10]。在涉及低钙矿物系统的广泛研究中^[11, 12], 以 α -CS、 C_3S_2 和 C_2AS 为主要矿物成分的低钙固碳胶凝材料(LCCB)体系在生产过程中既能降低能耗, 又能有效降低 CO_2 排放, 已经成为可持续发展领域的一个亮点^[13]。

LCCB 面临着碳酸化硬化能力不足、固碳率低和

碳酸化活性低等挑战。研究人员通过离子掺杂^[14, 15]和加入活化剂^[16]等技术, 可以使 LCCB 的一些碳酸化性能得到改善。离子掺杂能够将半径合适的有害离子有效固溶在胶凝材料的矿物中, 不仅避免了有害离子溶解造成的环境污染^[17, 18], 也改善了胶凝材料中矿物的碳酸化性能。Tao 等^[19]探究了不同有害离子对于 γ - Ca_2SiO_4 碳酸化性能的影响, Ba、P 和 F 离子的掺杂可以降低 γ - Ca_2SiO_4 晶体的结构稳定性, 有利于 Ca 离子从晶体中溶解并参与碳酸化反应。Mu 等^[20]研究了 Ba 离子作为有害离子对 γ - C_2S 碳酸化反应的影响。结果表明, Ba 离子的掺杂有利于 CO_2 渗透到样品内部, 促进后期的碳酸化进行, 但也会出现延缓初始碳酸化反应的问题。为进一步改善 Ba 离子掺杂 LCCB 的碳酸化性能, 也为改善 LCCB 单一的碳酸化调控现状, 引进活化剂^[21-23]去协同激活 LCCB 碳酸化性能的研究亟待开展。在众多活化剂中, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 具有加速矿物初始碳酸化反应的特点。Zhu 等^[24]发现 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液可以促进

收稿日期: 2026-04-28。 修订日期: 2026-05-28。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52472025)。

第一作者: 边亚东(1975—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 朱建平(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2026-04-28. Revised date: 2026-05-28.

First author: BIAN Yadong (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: byd@hpu.edu.cn

Correspondent author: ZHU Jianping (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jianpingzhu@hpu.edu.cn

CO₂ 在水中的溶解，加速初始碳酸化反应，从而提升胶凝材料矿物的碳酸化性能。Shen 等^[25]研究表明，在 Mg(NO₃)₂ 溶液中加速碳酸化可以显著提高再生混凝土骨料(RCA)与浆体之间的黏结性能。然而，目前对钡掺杂协同 Mg(NO₃)₂ 活化还缺乏深入研究，有待阐明其相关作用机制。

因此，本工作首先引入 Ba 离子与 Mg(NO₃)₂ 作为协同手段，并在第一性原理计算与实验相结合下，系统探讨其在 α-CS-C₃S₂-C₂AS 中的碳酸化机理，且对 LCCB 的碳酸化活性和力学性能进行表征。其次，通过物相组成、热分解行为及分子结构特征的综合分析，明确碳酸化产物的演变规律，定量评估材料的固碳效率，阐明 Ba 离子与 Mg(NO₃)₂ 协同对碳酸化产物的影响。最后，结合孔隙结构特征与微观形貌观测，深入解析协同改性对碳酸化产物空间分布及微结构致密化的作用本质。本工作将扩展 LCCB 碳酸化性能优化的理论思路，为提升固碳功能水泥基材料的应用水平、推动建材行业绿色循环协同发展提供了科学依据。

1 实验

1.1 材料制备

制备 LCCB 的原料为 CaCO₃、SiO₂、Al₂O₃ 和 BaO 粉末(分析纯)，除 BaO 来自罗恩公司，其余均来自红岩公司。矿物预设的组成为 α-CS 占 65%(质量分数，下同)，C₃S₂ 占 18%，C₂AS 占 17%。根据课题组先前研究^[26]，Ba 离子掺量为原料 Ca 离子的 1%(摩尔分数)时，Ba 离子在 LCCB 中达到最佳固溶，此时原料简称为 BLCCB。表 1 给出了原料的组成。2 种原料的煅烧方法相同。各组分置于混料机中，以 300 r/min 的转速混合 30 min，确保物料均匀。随后加入相当于粉料总质量 10%的拌合水继续混合，获得预混浆料。将约 200 g 混合料置于半径为 6 cm 的模具中，在 320 kN 的轴向压力下压制成半径为 6 cm 的圆饼状生坯。生坯在 105 ℃条件下干燥 12 h 以脱除游离水分。干燥后的坯体转移至刚玉坩埚中，采用程序升温煅烧制度：首先以 5 ℃/min 的升温速率从室温匀速升至 300 ℃，再以 10 ℃/min 的升温速率，升温至 900 ℃并保温 30 min，随后以 10 ℃/min 的升温速率加热至终烧温度 1300 ℃，在该温度下恒温保持 2 h，随后使用大功率风扇以 500 ℃/min 的冷却速率急冷。煅烧所得 LCCB 经破碎和通过 200 目筛(筛孔 75 μm)筛分后，用 X 射线衍射仪(XRD)对其进行定性和定量分析。

表 1 原料详细比例

Table 1 Detailed proportions of raw materials

Mineral	Mass/g			
	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO
LCCB	124.0	66.0	10.0	0
BLCCB	124.0	66.0	10.0	1.9

Rietveld 精修谱^[27]与矿物组成如图 1 所示。精修软件为 GSAS-II，原始晶体结构数据来源于晶体学开放数据库(COD)，α-CS、C₃S₂ 和 C₂AS 的 COD 号分别为 9017535、9012094 和 1011002，加权图形因子(*R_{wp}*)值和图形因子(*R_p*)值分别为 13.91%和 10.08%。矿物定量分析结果与理论计算结果相似。

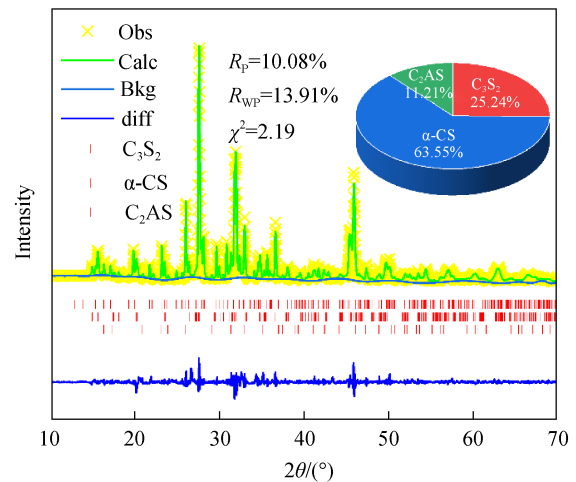


图 1 LCCB 的 XRD 谱和 Rietveld 精修

Fig. 1 XRD patterns and Rietveld refinement of LCCB

1.2 碳酸化养护过程

为了确保样品的粒度一致，所有已烧制的 LCCB 熟料均通过 200 目筛网的筛分。在 BLCCB 中掺杂 0%、0.5%、1.0%、1.5%(质量分数)的 Mg(NO₃)₂，分别记为样品 M₁、样品 M₂、样品 M₃ 和样品 M₄，此时 LCCB 记作样品 M₀。Mg(NO₃)₂ 以溶液拌合的形式掺入 BLCCB 中，溶液浓度可由掺杂质量除以去离子体积得出。样品的详细组成如表 2 所示。

表 2 碳酸化样品的组成

Table 2 Composition of carbonated samples

Samples No.	Mass/g			Volume (deionized water)/mL
	Mg(NO ₃) ₂	LCCB	BLCCB	
M ₀	0	100	0	10
M ₁	0	0	100	10
M ₂	0.5	0	100	10
M ₃	1.0	0	100	10
M ₄	1.5	0	100	10

称取每个样品 14.5 g, 以水固比 0.1 充分混合样品, 将混合料填入边长为 20 mm 的立方体钢制模具中, 在压力机施加轴向压力至 4 MPa 后停止加压, 脱模筛选出边长为 20 mm 的立方体试件。然后将压制成型的立方体试件放置在碳酸化反应容器内, 并使碳酸化反应容器内的压力保持在 0.3 MPa^[28], CO₂ 体积分数为 99%^[29]。碳酸化过程持续时间为 8 h。

1.3 样品表征

1.3.1 碳酸化反应热 用广东省深圳拓普瑞电子有限公司制造的 TP1000 型多路数据记录仪记录碳酸化样品早期的放热过程。每个样品质量为 7.5 g, 水灰比为 0.1, 在 CO₂ 压力为 0.3 MPa 下连续记录 2 h 内的温度变化。

1.3.2 强度测试 用山东省济南试金集团有限公司的 WDW-200 型全自动压力试验机对不同的样品进行碳酸化后的抗压强度测试。实验以 0.5 kN/s 的加载速率进行, 每组由 3 个样品组成。记录多次试验的平均值, 用于分析^[30]。

1.3.3 孔隙率测试 用江苏省苏州纽迈分析仪器股份有限公司的 MesoMR12-060V 型低场核磁共振仪对碳酸化样品的孔径分布进行分析。将干燥后的立方体碳酸化样品打磨制成直径 20 mm 的圆柱体, 使其满足低场核磁共振仪样品仓的几何测试要求。将圆柱体样品放入塑料杯中, 在室温用水真空饱和 48 h, 用于样品间孔隙率的定性定量测试。

1.3.4 物相分析 用日本理学株式会社的 Smart-Lab 型 X 射线衍射仪对所得粉末样品的矿物成分进行分析。扫描角度范围设置为 10°~70°, 扫描速率为 5 °C/min, 选择 Cu 靶作为靶材料。

1.3.5 热分析 用美国珀金埃尔默股份有限公司的 STA8000 Frontier 型同步热透射反射光谱测试系统进行热重分析(TGA)。每个粉末碳酸化样品约 10 mg, 测试温度范围设定为 50~950 °C, 升温速率为 10 °C/min。选择 300~850 °C 的质量数据, 根据式(1)计算固碳率^[31]。

$$\theta = \frac{m_{300} - m_{850}}{m_{850}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: θ 为样品的固碳率, %; m_{300} 和 m_{850} 分别为样品在 300 °C 和 850 °C 的质量。

1.3.6 官能团分析 用美国珀金埃尔默股份有限公司的 STA8000 Frontier 型同步热反射光谱测试系统对碳酸化粉末样品进行傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析。扫描范围在 400~4000 cm⁻¹^[32]之间。

1.3.7 微观形貌 用德国卡尔蔡司显微镜有限公

司的 Merlin Compact 型扫描电子显微镜(SEM)对其形貌进行表征。测试电压为 10 kV, 放大倍数为 2000 倍, 测试信号为 SE2。

1.4 第一性原理计算细节

采用 Materials Studio 软件分别构建 LCCB 中具有碳酸化活性的 CS 和 C₃S₂ 两种矿物的原始晶胞以及离子置换后的晶胞模型。基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理下, CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package)程序对所构建的模型进行了几何结构优化、单点能以及电子性质计算。交换-关联能采用投影增强平面波(PAW)赝势框架下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)广义梯度近似泛函。计算过程中, 体系的能量收敛阈值设定为 1.0×10⁻⁴ eV/atom, 原子受力的收敛标准设为 1.0×10⁻² eV/Å, 所有模拟的原子截断能都采用 500 eV。以 Gamma 为中心的方式对 k 点进行采样, 其中结构优化计算采用约 0.04 的 k 点密度, 而电子结构相关计算则采用更高精度的 0.02 的 k 点密度。模型在上述条件下充分弛豫, 直至满足预设的收敛条件。之后采用 VESTA 软件对弛豫后的稳定结构进行配位多面体几何参数提取。多面体体积定义为配位原子顶点构成的凸多面体体积。

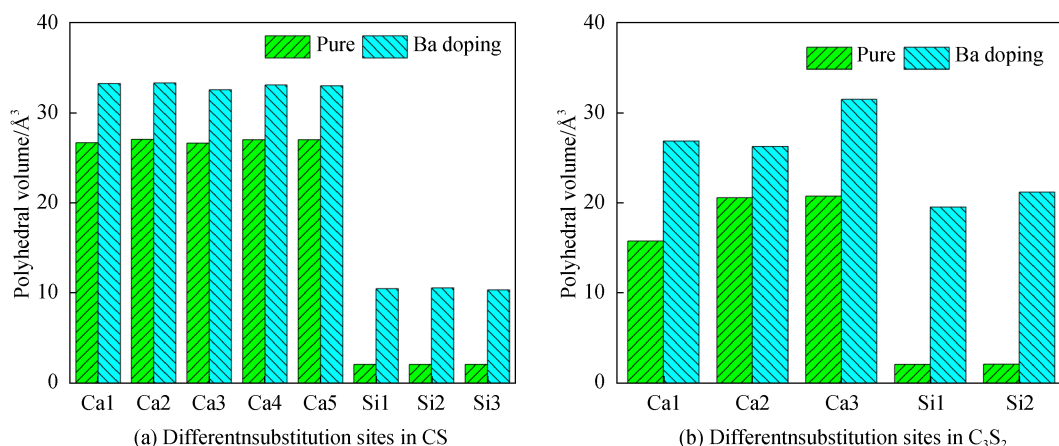
2 结果与讨论

2.1 阳离子多面体体积变化

图 2 为 Ba 离子置换 CS 与 C₃S₂ 不同阳离子位点后置换多面体体积的变化。根据计算结果, 由图 2a 与图 2b 可见, 当 Ba 离子置换 CS 与 C₃S₂ 阳离子位点时, 13 个多面体体积均呈增长。CS 与 C₃S₂ 的 Ca 位多面体增幅介于 22.0%至 69.7%之间, 其中 CS 的 Ca5 位拥有最小的体积变化, 且 CS 的 Ca 位多面体体积变化均小于 C₃S₂ 的 Ca 位多面体体积变化。这表明在体系能量升高时, CS 的 Ca 位将优先被 Ba 离子取代, 构成热力学亚稳态, 之后才轮到 C₃S₂ 的 Ca 位取代, 由于 CS 与 C₃S₂ 的 Si 位多面体体积置换前后变化过于巨大, 这种解体式重构极难发生, 故不作考虑。因此, 经煅烧制得的 BLCCB 中 Ba 离子将优先取代 CS 中的 Ca 位, 且因为钙氧键长的增加将降低 Ca 离子析出的难度, 从而提高其碳酸化活性^[26]。

2.2 碳酸化硬化及碳酸化活性

2.2.1 强度测试 图 3 为碳酸化 8 h 后不同样品的抗压强度。样品 M₀ 与样品 M₁ 的抗压强度分别为 66.2 MPa 与 72.0 MPa, 而样品 M₂~样品 M₄ 的抗压

图2 Ba离子置换前后CS与C₃S₂中各取代位点多面体体积变化Fig. 2 Changes in the polyhedral volumes at various substitution sites in CS and C₃S₂ before and after Ba ion exchange

强度分别为 89.0、101.7 MPa 和 91.9 MPa。这一结果表明, Ba 离子的掺杂对 LCCB 的抗压提升幅度不大, 但不同浓度 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的掺入则逐渐提高了样品 M_1 的抗压强度, 并且 M_3 的抗压强度最高, 相对于样品 M_1 显著提高了 41.3%, 之后, 样品 M_4 的抗压强度则呈下降趋势, 这表明过量的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 与 Ba 离子协同对 LCCB 的抗压强度产生了负面的影响, 也表明 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 与 Ba 离子协同 LCCB 的抗压强度与碳酸化反应速率与活性是正相关的。

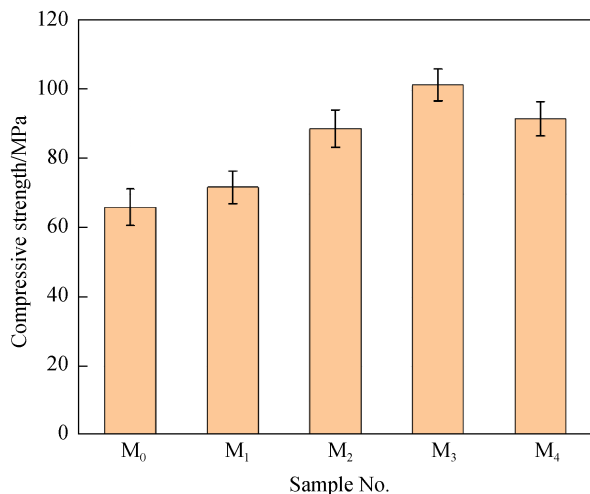


图3 碳酸化 8 h 后不同样品的抗压强度

Fig. 3 Compressive strength of different samples after 8 h of carbonation

2.2.2 碳酸化反应热 早期碳酸化的放热过程体现着样品的碳酸化反应活性^[33]。图 4 为不同样品的碳酸化反应温度与时间的关系。在碳酸化过程中, 样品的初始温度变化可分为 3 个不同的阶段。第 1 阶段发生在前 15 min 内, 此时温度迅速升高并达到

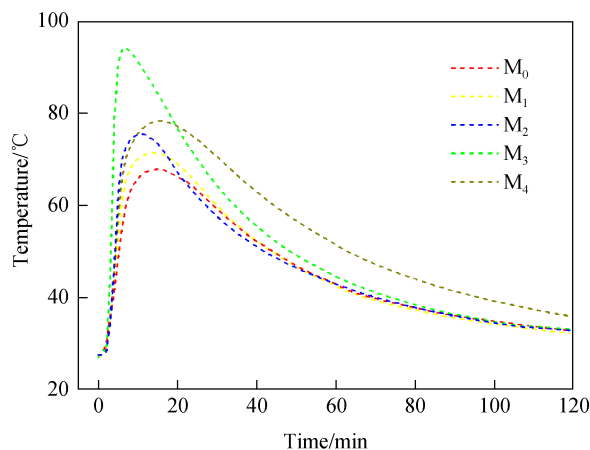


图4 不同样品碳酸化反应温度分布

Fig. 4 Temperature profiles of various samples during carbonation

峰值。在第 2 阶段, 温度迅速下降。最后, 在第 3 阶段, 温度逐渐下降, 接近室温。样品 M_0 ~样品 M_4 的峰值温度分别为 67.83、71.34、75.48、94.14 °C 和 78.28 °C。曲线的斜率既反映了碳酸化过程中产生热量的反应速率, 也是碳酸化活性的一种体现。在碳酸化反应最强烈的前 15 min 内, 样品 M_1 的斜率仅高于样品 M_0 , 并且在样品 M_2 ~样品 M_4 中, 样品 M_3 的斜率最大, 且明显高于样品 M_1 , 因此样品 M_3 在分析的所有样品中表现出最高的碳酸化反应速率和碳酸化活性。这些结果表明, 在样品 M_1 基础上, 添加 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的样品表现出了放热增强的反应, 并且这一反应在样品 M_3 中最为显著。因此, 适量的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 与 Ba 离子协同有利于提高 LCCB 早期的碳酸化反应速率, 但过量的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 可能会抑制这一过程。

2.3 碳酸化产物

2.3.1 物相分析 碳酸化 8 h 后不同样品的 XRD 谱如图 5 所示。在图 5a 中可以观察到 α -CS、 C_3S_2 、 C_2AS 、文石和球霏石所对应的衍射峰, 并对含量有变化的峰进行了标注。再结合无内标的各矿物占比图(图 5b), 可以看出与样品 M_0 相比, 样品 M_1 在 27.64° 与 45.92° 处的 α -CS 衍射峰强度下降; 在 19.82° 、 21.88° 、 23.18° 、 29.46° 与 30.84° 处的 C_3S_2 衍射峰强度上升; 在 27.0° 处的文石衍射峰强度略有上升; 在 24.94° 处的球霏石衍射峰强度也略有上升。而与样品 M_1 相比, 样品 M_2 ~样品 M_4 在 26.04° 、 27.64° 、 31.90° 与 45.92° 处的 α -CS 衍射峰强度表现为下降; 在 19.82° 与 29.46° 处的 C_3S_2 衍射峰强度也显示下降; 在 27.08° 处的文石衍射峰强度均为增强, 且样品 M_3 拥有最高的衍射峰强度; 在 24.94° 、 32.82° 与 43.88° 处的球霏石衍射峰强度均为增强, 且样品 M_3 也拥有最高的衍射峰强度。综上所述, 合适的 $Mg(NO_3)_2$ 浓度与 Ba 离子协同

促进了 LCCB 中 α -CS 与 C_3S_2 向文石和球霏石的转化, 而过量的 $Mg(NO_3)_2$ 与 Ba 离子协同则减缓了 C_3S_2 的转化, 导致了碳酸化产物的减少, 从而略微降低了抗压强度。

2.3.2 热分析 TGA 分析可进一步佐证不同样品的碳酸化产物与含量^[34, 35]。由图 6 可见, 在 100°C 时的质量损失主要是由于样品中存在的游离水蒸发和硅胶^[36]脱水。在 $300\sim 850^\circ\text{C}$ 之间的质量损失与 $CaCO_3$ 的分解有关, 也代表着样品的真实固碳率。经过式(1)的计算, 样品 M_0 ~样品 M_4 的固碳率分别为 11.80%、12.69%、15.93%、18.33%和 18.28%。可见样品 M_0 ~样品 M_4 的固碳能力由强至弱依次为 M_3 、 M_4 、 M_2 、 M_1 、 M_0 。同时与样品 M_0 相比, 样品 M_1 的固碳率仅增加了 7.54%, 而样品 M_3 的固碳率则增加了 55.34%, 这也表明 Ba 离子掺杂与 $Mg(NO_3)_2$ 协同能够对 LCCB 的固碳能力进行较大的改善, 不仅提高着 LCCB 的碳酸化活性与强度, 也对其碳酸化程度有着相似的影响。

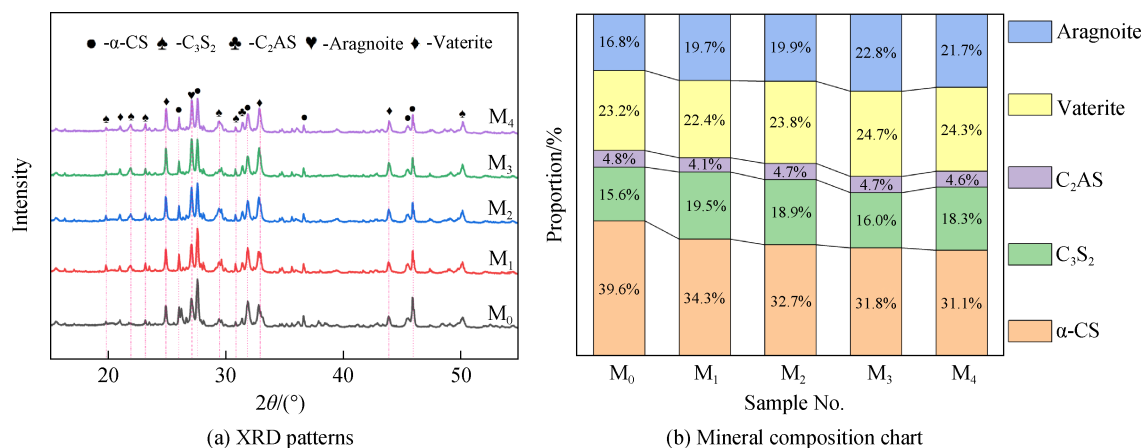


图 5 不同样品碳酸化 8 h 后的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of different samples after 8 h of carbonation

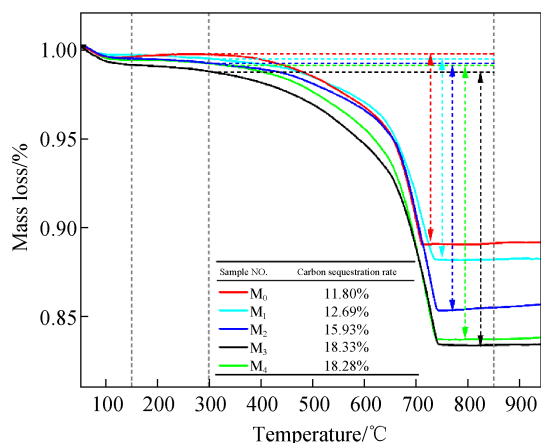


图 6 不同样品碳酸化 8 h 后的 TGA 曲线

Fig. 6 TGA curves of different samples after 8 h of carbonation

2.3.3 官能团分析 未碳酸化和碳酸化样品的 FTIR 光谱如图 7 所示。碳酸化前的样品 M_0 和碳酸化后的样品 M_1 相比, 碳酸化后的样品在 $1391\sim 1446\text{ cm}^{-1}$ 范围内可以观察到一个新的强吸收峰, 这个峰与 $CaCO_3$ 晶体的 ν^3 特征吸收峰相对应, 代表 C—O 键的不对称拉伸振动^[37, 38]。在 875 cm^{-1} 处, $CaCO_3$ 晶体有一个明显的 ν^2 特征吸收峰, 这个峰与 C—O 键的面外变形振动有关^[39]。在 712 cm^{-1} 处与 CO_3^{2-} 相关的吸收峰与预碳酸化样品(LCCB)中观察到的吸收峰没有显著差异, 不能明显识别^[40, 41]。另外, 1077 cm^{-1} 处出现的吸收谱带对应于 Si—O—Si 的反对称拉伸振动吸收, 该谱带向更高的波数移动, 表明形成了高度聚合的硅胶^[42]。因此, FTIR 的数据佐证

了碳酸化后 CaCO_3 晶体的生成, 也表明 Ba 离子掺杂与 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 协同对 LCCB 碳酸化程度产生了正向影响。

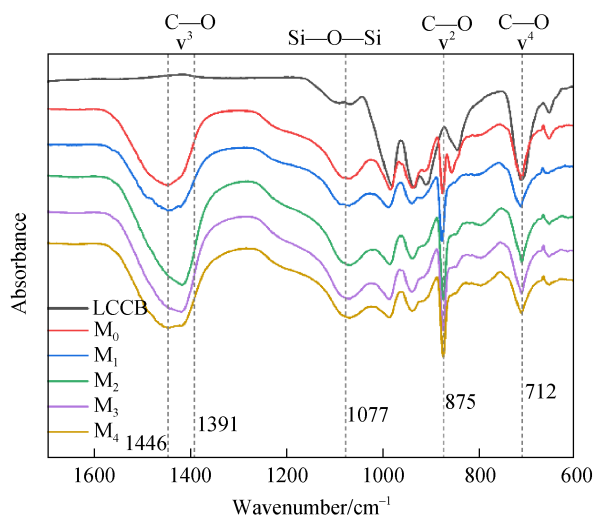
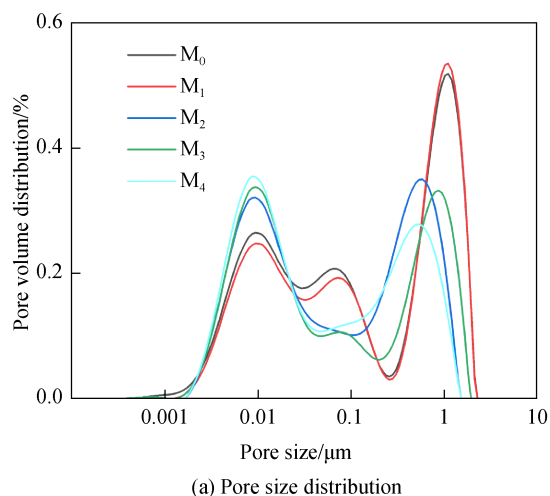


图7 碳酸化 8 h 后不同样品的 FTIR 光谱

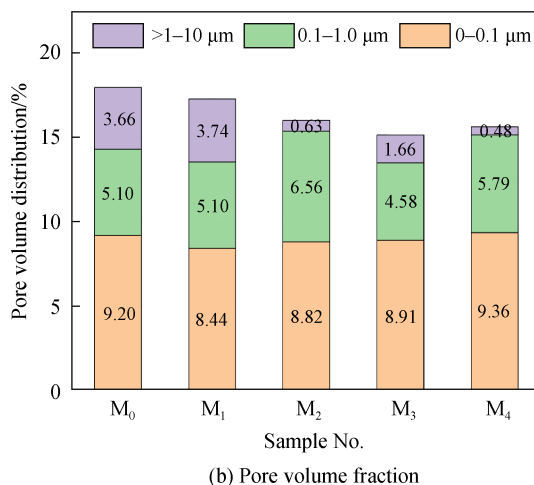
Fig. 7 FTIR spectra of different samples after 8 h of carbonation

2.4 微观结构

2.4.1 孔隙率测试 样品 M_0 ~样品 M_4 的孔径分



(a) Pore size distribution



(b) Pore volume fraction

图8 碳酸化 8 h 后不同样品的孔径

Fig. 8 Pore characteristics of different samples after 8 h of carbonation

2.4.2 微观形貌 碳酸化 8 h 后不同样品的微观特征如图 9 所示。与样品 M_0 相比, 样品 M_1 的文石产物略有增加, 并且在样品 M_0 与样品 M_1 中可以观测到少量球霏石的分布。对于样品 M_1 到样品 M_4 , 随着 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 含量的增加, 文石的数量先上升后下降, 并且主要填充在孔隙中。值得注意的是, 在样品 M_3 中, 文石的数量特别明显, 呈现出针状文石相互交织填充孔隙的致密结构。而物相分析与孔

布测试结果如图 8 所示。由图 8a 可见, 在 $0\sim0.1\ \mu\text{m}$ 范围内的是微孔, 在 $0.1\sim1.0\ \mu\text{m}$ 范围内的是中孔, 在 $1\sim10\ \mu\text{m}$ 范围内的是大孔^[43]。样品 M_0 与样品 M_1 的峰值强度分布偏向于 $1\sim10\ \mu\text{m}$ 的大孔范围, 这说明两样品中大孔较多。在样品 M_1 添加不同浓度的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 后, 大孔($1\sim10\ \mu\text{m}$)范围内的峰值强度明显降低, 并且微孔的峰值强度增加。这表明 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 与 Ba 离子的协同有效地促进了 LCCB 中 CaCO_3 对这些较大孔隙的填充。不同样品的孔隙度特征如图 8b 所示。图 8b 中描述了 3 种孔隙类型的孔隙度, 值得注意的是, 样品 M_1 ~样品 M_3 的孔隙分布中, 随着 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 浓度的增加, 微孔的含量逐渐上升, 且样品 M_3 的中孔孔隙率与总孔隙率低于其他样品。这也体现了 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 与 Ba 离子的协同有利于 LCCB 中碳酸化产物的形成, 并且这些产物主要填充了大孔孔隙。总体来看, 样品 M_0 ~样品 M_4 的实测孔隙率分别为 18.44%、17.16%、15.13%、14.16% 和 14.58%。从样品 M_0 ~样品 M_3 , 随着 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 浓度的增加, 总体孔隙度逐渐降低, 然而, 在达到样品 M_4 时, 总孔隙度明显增加。这一结果表明, 过量的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 与 Ba 离子协同也可能对 LCCB 的结构产生不利影响。

隙率测试结果可以解释这种现象: Ba 离子的加入略微改善了 LCCB 的碳酸化性能, 而碳酸化产物的增多也改善了孔隙的填充。在这一基础上, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 促进了 $\alpha\text{-CS}$ 、 C_3S_2 向文石和球霏石的转化, 并在 M_3 时获得文石的最高衍射峰强度和最佳碳酸化产物填充效果, 抗压强度也达到最大, 但过量的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 也会抑制碳酸化产物的生成, 导致孔隙率升高与抗压强度降低。

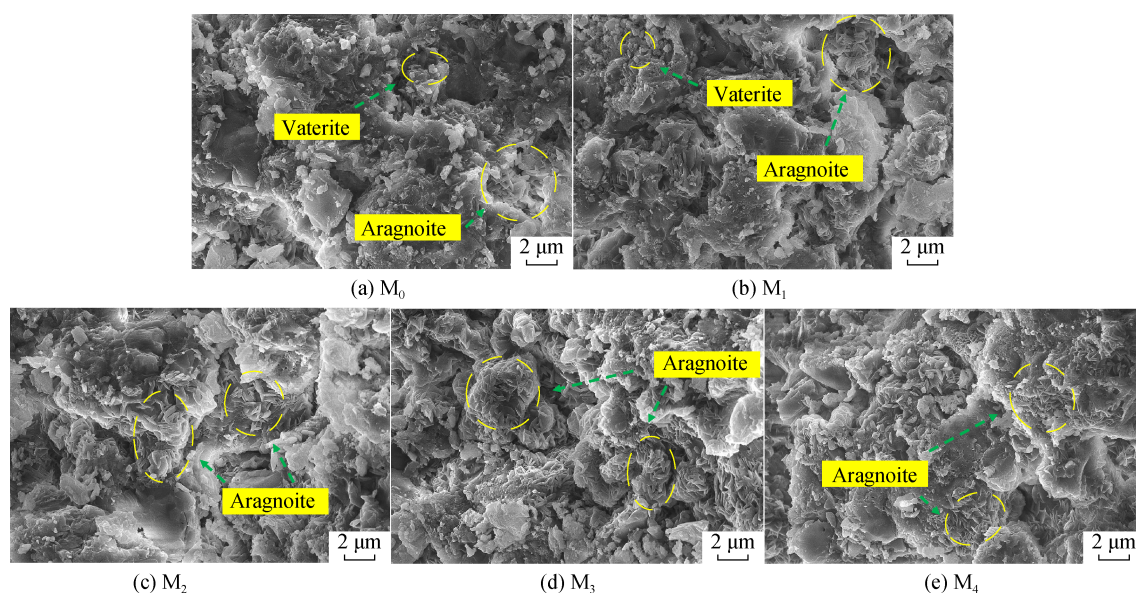


图 9 不同样品碳酸化 8 h 后的 SEM 照片
Fig. 9 SEM images of different samples after 8 h of carbonation

3 结论

1) 在碳酸化初期, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 与 Ba 离子协同能提高 LCCB 的碳酸化反应速率与反应活性, 从而加速碳酸化过程。这说明 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 与 Ba 离子协同是促进 LCCB 碳酸化反应的有效手段。

2) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 与 Ba 离子协同明显改善了 LCCB 的力学性能和固碳水平。当 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的质量分数达到 1% 时, BLCCB 的各项性能指标达到最佳值。与样品 M_0 相比, 抗压强度提高 53.63%, 固碳率提高 55.34%。然而, 过量的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 与 Ba 离子协同可能会阻碍 LCCB 的碳酸化过程。

3) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 与 Ba 离子协同有利于 LCCB 中 CaCO_3 这一碳酸化产物的生成。碳酸化产物的生成填充了 LCCB 内的孔隙, 降低了孔隙率, 形成了致密的微观结构, 具有优异的抗压强度。

(第二十八届中国科协年会学术论文)

参考文献:

- [1] WANG E K, XIANG L X, TANG B, et al. Preparation and compression resistance of lightweight concrete filled with lightweight calcium carbonate reinforced expanded polystyrene foam[J]. *Polymers*, 2023, 15(24): 4642.
- [2] ZHANG P, ZHANG X, GUO J J, et al. Mechanical properties of cement-based gel composites reinforced by plant fiber: A review[J]. *Gels*, 2025, 11(5): 362.
- [3] QU W Q, MAIMT N, QU J L. Effects of zeolite and palm fiber on the weathering resistance and durability characteristic of cement soil[J]. *Sci Rep*, 2025, 15: 4408.
- [4] ZHU W W, YANG G Z. Analysis of the spatiotemporal evolution and influencing factors of green development level in the manufacturing industry[J]. *Heliyon*, 2024, 10(9): e30156.
- [5] WANG B, HAN S, AO Y B, et al. The impact of public opinion pressure on construction company green innovations: The mediating effect of leaders' environmental intention and the moderating effect of environmental regulation[J]. *Front Psychol*, 2022, 13: 936058.
- [6] HATZELL M, WILCOX J. The need for a portfolio of solutions rooted in common messaging to facilitate negative emissions science[J]. *iScience*, 2021, 24(9): 103053.
- [7] ASHRAF W, OLEK J, JAIN J. Microscopic features of non-hydraulic calcium silicate cement paste and mortar[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 100: 361–372.
- [8] GUO W X. Navigating dual pressures: The impact of environmental policies and market demand risks on the sustainable development of green building materials - A case study of the green cement industry[J]. *Heliyon*, 2025, 11(2): e41942.
- [9] SHAO J J, GUO S, WANG H B. A review of the performance, sustainable applications, and research challenges of limestone-calcined clay-cement (LC3) systems[J]. *Coatings*, 2025, 15(5): 611.
- [10] SUPRIYA, CHAUDHURY R, SHARMA U, et al. Low- CO_2 emission strategies to achieve net zero target in cement sector[J]. *J Clean Prod*, 2023, 417: 137466.
- [11] NDZILA J S, YANG Z X. Carbonation properties of ion-doped non-hydraulic calcium silicate binders: A review[J]. *J Build Eng*, 2025, 105: 112427.
- [12] LIU J R, LIU Y, ZENG J J, et al. A comprehensive review of mechanisms, techniques, and precursors in enforced carbonation for low-carbon concrete[J]. *J Build Eng*, 2025, 112: 113685.
- [13] KOPAC T, DEMIREL Y. Impact of thermodynamics and kinetics on the carbon capture performance of the amine-based CO_2 capture system[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2024, 31(27): 39350–39371.
- [14] SARVALKAR P D, VADANAGEKAR A S, KARVEKAR O S, et al. Thermodynamics of azo dye adsorption on a newly synthesized

- titania-doped silica aerogel by cogelation: A comparative investigation with silica aerogels and activated charcoal[J]. ACS Omega, 2023, 8(14): 13285–13299.
- [15] SPAETH K, NAWAZ Q, SCHILLING T, et al. New insights into application relevant properties of Cu^{2+} -doped brushite cements[J]. J Biomed Mater Res, 2024, 112(9): e35479.
- [16] SHI P, FALLIANO D, YANG Z X, et al. Investigation on the anti-carbonation properties of alkali-activated slag concrete: Effect of activator types and dosages[J]. J Build Eng, 2024, 91: 109552.
- [17] WU P F, CHEN B W, LI R Z, et al. Prediction of heavy metal ion distribution and Pb and Zn ion concentrations in the tailing pond area[J]. PLoS One, 2024, 19(9): e0308916.
- [18] LEE G, KIM K. Remediation of sediments contaminated by harmful heavy metals using aluminum sulfate: Sustainable approach for practical applications[J]. Mar Pollut Bull, 2024, 202: 116345.
- [19] TAO Y, MU Y D, ZHANG W Q, et al. Screening out reactivity-promoting candidates for $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ carbonation by first-principles calculations[J]. Front Mater, 2020, 7: 299.
- [20] MU Y D, LIU Z C, WANG F Z, et al. Effect of barium doping on carbonation behavior of $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ [J]. J CO_2 Util, 2018, 27: 405–413.
- [21] ZHAO S X, LIU Z C, WANG F Z. Carbonation reactivity enhancement of $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ through biomineralization[J]. J CO_2 Util, 2020, 39: 101183.
- [22] ZHAO S X, LIU Z C, MU Y D, et al. Effect of chitosan on the carbonation behavior of $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ [J]. Cem Concr Compos, 2020, 111: 103637.
- [23] YE G Z, WANG Y Q, ZHU W F, et al. Preparing hierarchical porous carbon with well-developed microporosity using alkali metal-catalyzed hydrothermal carbonization for VOCs adsorption[J]. Chemosphere, 2022, 298: 134248.
- [24] ZHU J P, CAO J Y, LI G S, et al. The effects of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ on the carbonation properties of the Low Calcium Carbonatable Binder[J]. Constr Build Mater, 2025, 477: 141331.
- [25] SHEN P L, GU Z J, LU J X, et al. Preparation of reactive urchin-like recycled concrete aggregate by wet carbonation: Towards improving the bonding capability of the interfacial transition zone in recycled aggregate concrete[J]. Cem Concr Compos, 2023, 143: 105235.
- [26] WANG H L, MA D, ZHANG J Y, et al. Research on the method of improving carbon storage capacity of a new low calcium CO_2 storage binder: Based on the recycling of heavy metal Ba ions[J]. J Mater Res Technol, 2024, 33: 1872–1882.
- [27] PIRES J P S G, SANTOS T A, CILLA M S, et al. Application of Rietveld refining method for the production of geopolymers binders[J]. Constr Build Mater, 2021, 311: 125297.
- [28] RONG P J, LIU S H, LI R Q, et al. Enhancing the carbonation of $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ through MgCl_2 incorporation[J]. Constr Build Mater, 2023, 409: 134138.
- [29] YAO X Y, SONG B, HUAN Q, et al. Ambient pressure carbonation curing of cold-bonded fly ash lightweight aggregate using coal-fired flue gas for properties enhancement and CO_2 sequestration[J]. J Environ Chem Eng, 2024, 12(6): 114208.
- [30] WU F, LIU C W, ZHANG L W, et al. Comparative study of carbonized peach shell and carbonized apricot shell to improve the performance of lightweight concrete[J]. Constr Build Mater, 2018, 188: 758–771.
- [31] 许扬帆, 钱春香, 裴嘉炜. 颗粒态 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 、 C_3S 矿物固碳速率的差异及微观机理[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(2): 325–338.
XU Yangfan, QIAN Chunxiang, PEI Jiawei. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(2): 325–338.
- [32] YU X Y, YANG Y Q, ZHANG H X, et al. Phosphorus adsorption from aqueous solutions using different types of cement: Kinetics, isotherms, and mechanisms[J]. RSC Adv, 2024, 14(22): 15637–15646.
- [33] QIN L, YANG J Y, BAO J W, et al. Effects of temperature and CO_2 concentration on the early stage nucleation of calcium carbonate by reactive molecular dynamics simulations[J]. J Chem Phys, 2024, 160(23): 234501.
- [34] GU H T, YANG Z H, TAO Y X, et al. The influence of SCMs on the pore structure evolution and carbonation of cement pastes under early carbonization[J]. Constr Build Mater, 2025, 465: 140194.
- [35] WAN L J, QIAO J Q, ZHANG G Z. Effect of pre-soaking saturated limewater and sodium bicarbonate catalysis on carbonation of recycled fine aggregates[J]. Constr Build Mater, 2025, 464: 140228.
- [36] REN M, SHEN P L, TAO Y, et al. Development of highly carbonation-effective calcium silicates ($\beta\text{-C}_2\text{S}$): Phase evolution, microstructure, and carbonation mechanisms[J]. Cem Concr Res, 2024, 181: 107542.
- [37] SHANG D K, ZHOU N F, DAI Z G, et al. Formation of calcium carbonate nanoparticles through the assembling effect of glucose and the influence on the properties of PDMS[J]. RSC Adv, 2022, 12(22): 13600–13608.
- [38] YUAN W Y, ZHANG G Y, LIU L B, et al. Synergistic carbonation reaction mechanism of steel slag-magnesium slag[J]. Constr Build Mater, 2025, 498: 144015.
- [39] TANG Z C, QIU Z S, ZHONG H Y, et al. Novel acrylamide/2-acrylamide-2-3 methylpropanesulfonic acid/styrene/maleic anhydride polymer-based CaCO_3 nanoparticles to improve the filtration of water-based drilling fluids at high temperature[J]. Gels, 2022, 8(5): 322.
- [40] MLADENOVIĆ NIKOLIĆ N, KLJAJEVIĆ L, NENADOVIĆ S S, et al. Adsorption efficiency of cadmium (II) by different alkali-activated materials[J]. Gels, 2024, 10(5): 317.
- [41] WAN C, WANG L T, SHA J Y, et al. Effect of carbon nanoparticles on the crystallization of calcium carbonate in aqueous solution[J]. Nanomaterials, 2019, 9(2): 179.
- [42] MA J T, ZHENG H, QIU H, et al. Hydration performance and optimization of multi-solid waste composite calcined sewage sludge[J]. RSC Adv, 2025, 15(32): 26428–26443.
- [43] JIANG Z Y, FU X L, SHI J Y, et al. Engineering properties of novel vertical cutoff wall backfills composed of alkali-activated slag, polymer-amended bentonite and sand[J]. Polymers, 2023, 15(14): 3059.

作者贡献声明:

边亚东: 绘制图表、参与数据分析与论文撰写
张濮久: 提出研究方向、设计论文框架、撰写论文
武琦翔: 提出研究方向、设计论文框架
易紫璇: 实验测试、参与数据分析
蒋昌乐: 实验测试、参与数据分析
朱建平: 完善论文框架, 修订论文

Effect of Barium Ion Doping Combined with Magnesium Nitrate on the Carbonation Performance of Low Calcium Carbonatable Binder

BIAN Yadong, ZHANG Pujiu, WU Qixiang, YI Zixuan, JIANG Changle, ZHU Jianping

(School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, Henan, China)

Extended Abstract

Introduction With its carbon neutrality target fast approaching, China's cement industry urgently needs to develop functional cement-based materials with high carbon sequestration capacity. low-calcium carbonatable binders (LCCB) show great potential for carbon reduction because of their low calcium-to-silica ratio and low calcination temperature; but their poor carbonation performance limits their carbon-reduction applications. To address this limitation, we systematically investigated the effects of barium (Ba) ion doping and magnesium nitrate ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) solution on the carbonation performance of LCCB by combining first-principles calculations with experimental tests. The results indicate that Ba ion doping increases the volume of the substitution polyhedra in wollastonite (CS) and rankinite (C_3S_2), providing a thermodynamic driving force for the dissociation of calcium ions during the early stages of carbonation. When the concentration of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ solution is 0.1 g/mL and the Ba ion doping level is 1% (molar fraction) of the calcium ions in the raw material, the initial reaction rate and carbonation activity of LCCB after 8 h of carbonation show significant improvement. In this case, the compressive strength and carbon sequestration rate are 101.7 MPa and 18.33%, respectively, representing increases of 53.63% and 55.34%. Analyses of carbonation products and microstructure indicate that Ba ion doping acts synergistically with $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ to promote the rapid formation of CaCO_3 and amorphous silica gel, reduce porosity, and optimize the pore structure. These findings show that a synergistic modification strategy can effectively improve the carbonation performance of LCCB.

Results and discussion The mechanism by which Ba ions and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ synergistically enhanced the carbonation performance of LCCB was elucidated by combining first-principles calculations with experiments. The energy barrier for calcium ion dissolution decreased, and the synergy between Ba ions and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ also accelerated the early-stage carbonation rate of LCCB, creating favorable conditions for improving the carbon sequestration efficiency and compressive strength. Moreover, the marked increase in carbonation products effectively filled the larger pores, and the presence of aragonite further promoted the carbonation process. Thus, the synergy between Ba ions and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ effectively improved the carbonation performance of LCCB and provided an effective strategy for developing functional cement-based materials with high carbon dioxide sequestration capacity.

Conclusions Ba ion doping and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ act synergistically to markedly improve the carbon sequestration rate and carbonation hardening performance of LCCB. During the early stage of carbonation, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and Ba ions work together to increase the carbonation reaction rate and reactivity of LCCB, thereby speeding up the carbonation process. When the $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ content reaches 1%, its synergistic effect with Ba ions is optimal. At this dosage, compressive strength, reactivity, carbon sequestration rate, and porosity all reach their optimal values, which shows the critical importance of the $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ level. The findings of this study expand the theoretical framework for improving LCCB's carbonation performance, offer a scientific basis for advancing the use of carbon-sequestering cement-based materials, and foster green, circular, and synergistic progress in the building materials industry.

Keywords carbon-sequestering cementitious material; carbon sequestration rate; carbonation performance; pore structure