

赵昱鑫,董金美,郑卫新,等. 碳包覆膨胀珍珠岩基硫氧镁水泥复合储热材料的性能研究[J]. 盐湖研究, 2025, 33(1): 64-73.

Zhao Y X, Dong J M, Zheng W X, et al. Research on the performance of carbon-coated expanded perlite-based magnesium oxysulfate cement composite thermal storage materials[J]. Journal of Salt Lake Research, 2025, 33(1): 64-73.

DOI: 10.3724/j.yhyj.2024047

CSTR: 10.3724/j.yhyj.2024047

碳包覆膨胀珍珠岩基硫氧镁水泥复合储热材料的性能研究

赵昱鑫^{1,2,3}, 董金美^{1,2*}, 郑卫新^{1,2}, 李儒光^{1,2}, 文静^{1,2}, 常成功^{1,2},
王德荣^{1,2}, 李元瑞^{1,2}, 安生霞⁴

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 青海省
建筑建材科学研究院有限责任公司, 青海省高原绿色建筑与生态社区重点实验室, 青海 西宁 810008)

摘要:相变潜热存储技术因其良好的储热性能可以提高建筑物的热舒适性,在节能建筑领域具有广阔的应用前景。文章利用碳包覆膨胀珍珠岩(EP/C)、十二醇(DD)和硫氧镁水泥材料,制备了一种高导热的新型镁基相变储热水泥,并对其导热性能、力学性能、微观结构和物相进行了研究。结果表明,随着EP/C-DD掺量的增加,镁基相变水泥的导热系数和储热性能增大,抗压和抗折强度降低,EP/C-DD与MOS之间只是简单的物理混合,并未发生化学反应。当EP/C-DD掺量达到MgO质量的15%时(TESCs-15),虽然TESCs-15相应的抗压和抗折强度分别下降到54.2和3.5 MPa,较MOS净浆分别降低了36%和44.4%,但导热系数达到了最大值0.715 5 W/(m·K),较MOS净浆增长了42.4%,熔化/凝固温度范围为4.56~38.74 °C,潜热值范围在7.65~40.89 J/g,可作为储热材料有效地调节室内温度波动,起到节能降碳的作用。

关键词:碳包覆技术;复合相变材料;硫氧镁水泥;热性能;力学性能

中图分类号: TU528

文献标志码: A

文章编号: 1008-858X(2025)01-0064-10

我国是一个建筑大国,建筑能耗在全国总能耗中占比高达20%以上,庞大的建筑能耗,已经成为国民经济的巨大负担,因此建筑节能势在必行^[1]。建筑行业节能减排的主要措施可概括为以下三点:一是设计合理的建筑围护结构^[2],二是采用暖通空调节能技术^[3],三是采用相变储能技术^[4]。相比较而言,相变储能技术利用相变材料(Phase Change Material, PCM)较高的储热能力和几乎恒定的相变温度,通过物态变化来实现热能的存储与释放,可有效解决因时空或强度不匹配而引起的能源供应不足和利用率低等问题,具有很好的发展前景,目前已成为建筑节能领域的研究热点^[5]。

PCM的种类繁多,而固-液PCM因其相变温度恒定^[6]、潜热大^[7]、相变过程体积变化小^[8]被广泛应

用。典型的固-液PCM分为有机PCM和无机PCM。有机PCM主要包括石蜡^[9]、醇类^[10]和脂肪酸类^[11]等,具有过冷度低^[12]、无相分离^[13]和性能稳定^[14]等优点,但因其储热密度较低、易燃、易老化等缺点,一般用于中低温领域的热能储存^[15];无机PCM主要包括结晶水合盐^[16]、熔盐^[17]、金属^[18]和合金^[19]等,具有较高的储热密度和导热系数,但由于存在“过冷”和相分离现象^[20],限制了工程应用,一般用于中高温领域的热能储存^[21]。与无机PCM相比,有机PCM由于稳定性好、无腐蚀、无相分离,已成为目前研究和应用最多的相变材料,在建筑领域的应用也得到了广泛关注。

在固-液PCM的应用过程中,存在熔融状态下的泄漏问题。为解决该问题,建筑领域常采用多孔的

收稿日期: 2023-12-09; 修回日期: 2024-02-19

基金项目: 中国科学院西部青年学者项目(2022000018); 青海省高原绿色建筑与生态社区重点实验室开放基金项目(KLKJF-2021-003)

作者简介: 赵昱鑫(1999-),女,硕士,硫氧镁相变蓄热水泥,研究方向: 有机相变水泥。Email: 17753919713@163.com。

通信作者: 董金美(1981-),女,副研究员,主要从事盐湖镁资源的开发利用,镁基胶凝材料的基础研究与应用。Email: dongda839@163.com。

黏土矿物,如高岭土^[22, 23]、海泡石^[23]、硅藻土^[24]、珍珠岩^[25]等对相变材料进行吸附定型,制备成形状稳定无泄漏的黏土矿物基复合相变材料(clay mineral based composite Phase Change Materials, c-PCMs)。例如, Ahmet 等^[26]利用膨胀珍珠岩(EP)作为多孔介质吸附月桂酸(LA),同时添加了 10 wt%的膨胀石墨制备了一种形状稳定的 c-PCMs(吸附率为 60%),其导热率比 LA 大约增加了 86%;Lv 等^[27]通过真空浸渍法对不同粒径的高岭土掺入石蜡,获得形状稳定的 c-PCMs(吸附率为 40%),其最大粒径的石蜡/高岭土复合材料具有最高的导热率 0.413 W/(m·K)。以上研究结果表明,由于黏土类矿物多为多孔材料,具有较低的导热系数,因此要提高其导热或传热效率。相关研究指出,金属氧化物^[28]、纳米金属^[29]、含碳材料^[13]等由于其自身的高导热性常被添加到 PCM 中,用以获得高导热性能的复合相变材料。例如, Zuo 等^[30]以碳包覆纳米线圈为支撑材料,通过原位碳化分层高岭石制备了一种新型的石墨基复合相变材料,其导热系数比纯石蜡高 2.01 倍。碳化后的多孔矿物孔隙性能显著增加,有利于高负载和防渗漏,同时复合相变材料表现出优异的热稳定性和化学稳定性。以上研究表明利用原位碳化提高多孔矿物的导热性是可行的。

将导热增强和吸附定型后的 PCM 与水泥等建筑材料混合,开发制备成具有热能存储功能的水泥基复合材料(Thermal Energy Storage Cementitious Composites, TESC)可应用于储能建筑领域。但 PCM 的封装方法、导热增强材料种类以及水泥的复合方式等均会影响 TESC 的热工性能和力学性能。Liu 等^[24]使用可控组装法制备了液体石蜡/硅藻土微胶囊相变材料,并与水泥结合得到相变蓄热水泥。结果表明,液体石蜡/硅藻土胶囊相变材料虽然会降低水泥基体的力学性能(抗压强度和抗弯强度分别降低了 186% 和 99%),但会显著提高水泥基体的抗冻性,冻融循环后的质量损失可减少 47%。此外,已有研究表明,提高 TESC 的导热系数可进一步改善 TESC 复合建筑材料的热性能。Ra 等^[31]研究了各种碳添加剂对相变混凝土储热性能的影响,结果表明,与未添加碳添加剂的混凝土相比,添加石墨、碳纳米管和石墨烯的混凝土总潜热值分别提高了 78%、122% 和 200%,由此产生的热量有助于提高其调节室内温度的能力。基于上述结果,TESC 的导热系数对其复合建筑物的热性能有很大的影响。

硫氧镁水泥(Magnesium Oxysulfate Cement, MOS)是由活性 MgO 与一定浓度的 MgSO₄溶液组成的 MgO-MgSO₄-H₂O 三元胶凝体系^[32],具有优异的耐火性、早强、轻质快凝、耐磨、胶黏性和装饰效果好等优点^[33],其原料活性 MgO 和 MgSO₄全部来自盐湖镁盐^[34],大力发展镁水泥轻质建筑材料有利于盐湖镁资源的有效利用。MOS 因其不含氯离子,对金属物质没有腐蚀作用,近年来常用作防火板、装饰板、隔墙板等建筑装饰材料,但与其他建筑产品相比,同样存在保温、调温性能差和能源利用率低等问题。因此,将 PCM 复合到 MOS 建筑材料中,通过利用 PCM 相转变吸收或者释放周边环境的热量,可以达到建筑节能的效果,有利于增加 MOS 的功能性,提高能源利用率。

本论文利用碳包覆膨胀珍珠岩(Carbon coated expanded perlite, EP/C)、十二醇(Dodecanol, DD)和 MOS 混合制备了硫氧镁水泥基复合储热材料,考察了 EP、EP/C、EP-DD、EP/C-DD 之间种类和掺量对 MOS 导热性能、热学性能和力学性能的影响,并通过对其物相和化学相容性测试,得出最佳混合方式。本研究为镁水泥储热材料在室内/外装修装饰板材中的应用提供了理论基础。

1 实验部分

1.1 原材料

选用十二醇(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司),膨胀珍珠岩(河南华企云航环保材料有限公司),轻烧氧化镁粉(辽宁省海城市华丰镁业矿产品有限公司),七水硫酸镁(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司),聚丙烯腈(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司),N,N-二甲基甲酰胺(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司)作为原材料。

1.2 EP/C-DD 复合相变材料的制备

首先取 7.5 g 聚丙烯腈(PAN)和 142.5 g N,N-二甲基甲酰胺(DMF)配置浓度为 5% 有机凝胶(PAN-DMF)溶剂,将膨胀珍珠岩放入配置好的溶剂中,吸附过滤后得到含有 PAN-DMF 的改性膨胀珍珠岩,将其在 300 °C 下煅烧 3 h 得到碳包覆膨胀珍珠岩(EP/C)。

采用真空浸渍法制备碳包覆珍珠岩-十二醇(EP/C-DD)复合相变材料,具体步骤为:将 EP/C 完全浸

没在十二醇中并转移到真空干燥箱中真空吸附 3 h, 设置真空度为 0.08 MPa, 干燥温度为 80 °C, 使熔融的 DD 完全浸入 EP/C 的多孔载体中, 取出冷却到室温, 用 200 目的过滤网滤掉多余的 DD, 为除去 EP/C 表面残留的 DD, 将过滤后的 EP/C-DD 放到 8 层滤纸上, 将其移至 60 °C 的烘箱中干燥 1 h, 待其表面变化不明显后取出, 备用。

1.3 硫氧镁水泥基复合储热材料的制备

基于已有文献和团队前期研究成果^[35], 选取活性 MgO:MgSO₄·H₂O 的质量比为 7:1:20 制备 MOS 净浆, 将 EP、EP/C、EP-DD 或 EP/C-DD 以外掺的形式分别掺入到 MOS 中, 占 MgO 的质量比从 0 增加到 20%, 每次以 5% 为比例增加, 考察不同材料和掺量对 MOS 性能的影响规律, 具体配合比见表 1 和表 2 所示。制备过程中, 根据配比称取所用原材料, 先将活性 MgO 粉末与 EP 或 EP/C 或 EP-DD 或 EP/C-DD 倒入水泥砂浆搅拌机的小铁锅中混合, 加入配置好的 MgSO₄ 溶液, 充分搅拌混匀, 取出搅拌好的浆料, 倒入 40 mm×40 mm×160 mm 的三联模具中, 用铲子对模具四周进行插捣去除气泡, 捣实成型后, 对模具上头和下头各振动 20 次, 待振实后, 用大铲子将试块表面抹平。将制备好的试块分别进行标号, 置于室温自然条件下养护 24 h 后脱模, 继续室温养护到规定龄期, 测试其导热系数、热学性能和力学性能。

表 1 硫氧镁复合水泥的配比设计表(MOS-EP、MOS-EP/C)
Table 1 The ratio design table of magnesium oxysulfate composite cement(MOS-EP、MOS-EP/C)

序号	占 MgO 比例/wt%	MgO(活性 50%)/g	MgSO ₄ 溶液 26° Bé/g	复合相变材料/g
MOS	0	450	450	0
MOS-5	5	450	450	22.5
MOS-10	10	450	450	45
MOS-15	15	450	450	67.5
MOS-20	20	450	450	90

1.4 测试与表征

所测试的仪器有电子天平(METTLER TOLEDO, ME104), 测量精度为±0.000 1 g; 通过傅里叶变换红外光谱(Model Per ReplkinElmer Spectrum 100)和 X 射线衍射(XRD, Model AXS D8 Advance)测试 c-PCMs 与硫氧镁水泥的化学相容性; 利用技尔(上海)商贸有限公司的梅特勒-托利多 DSC3+ 测定材料的熔化温度、熔化潜热、凝固温度和凝固潜热,

表 2 硫氧镁相变蓄热水泥的配比设计表(MOS-EP-DD、MOS-EP/C-DD)

Table 2 Proportioning table for magnesium sulfide phase change heat storage cements

序号	占 MgO 比例/wt%	MgO(活性 50%)/g	MgSO ₄ 溶液 26° Bé/g	复合相变材料/g
MOS	0	450	450	0
TESC-5	5	450	450	22.5
TESC-10	10	450	450	45
TESC-15	15	450	450	67.5
TESC-20	20	450	450	90

测温范围为-5~100 °C, 升温速率为 10 °C/min, 氩气流量为 50 mL/min; 利用 HCDR-S 测定材料的导热系数, 导热系数测定范围为 0.005~300 W/(m·K); 对 MOS、TECs、EP/C-DD 样品采用 XRD-6000(Shimadzu, 日本)型衍射仪进行分析。以 Cu-Kα(λ=0.154 06 nm)为辐射源, 工作电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA, 扫描速度为 0.04°(2θ/s), 扫描范围为 20°~80°。

试样抗压和抗折强度测试。在水泥试样到达龄期后, 根据《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671-1999), 使用万能试验机进行强度测试, 分别测试试样在 7 天, 28 天时的抗压和抗折强度。抗折每组测试 3 个试件, 取平均值作为测量结果; 抗压每组测试 6 个试件, 取平均值作为测量结果。

2 结果与讨论

2.1 相变水泥的导热性

图 1 给出了不同 EP、EP-DD 和 EP/C-DD 掺量对养护 28 天龄期的 MOS 导热系数的影响, 具体数据列于表 3 中。

由图 1 结合表 3 中的数据可看出, 对于 MOS 净浆, 其自身具有较高的导热系数, 为 0.502 6 W/(m·K); 当掺入 EP 后, MOS-EP 的导热系数开始减小, 且随

表 3 不同 EP、EP-DD 和 EP/C-DD 掺量水泥的导热系数
Table 3 Thermal conductivity of cement with different EP、EP-DD and EP/C-DD content

占 MgO 的比例/wt%	导热系数/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹) MOS-EP	导热系数/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹) TESC _s -(EP-DD)	导热系数/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹) TESC _s -(EP/C-DD)
0	0.502 6	0.502 6	0.502 6
5	0.412 3	0.452 3	0.589 5
10	0.203 1	0.389 0	0.622 5
15	0.101 0	0.301 5	0.715 5
20	0.065 2	0.231 1	0.523 2

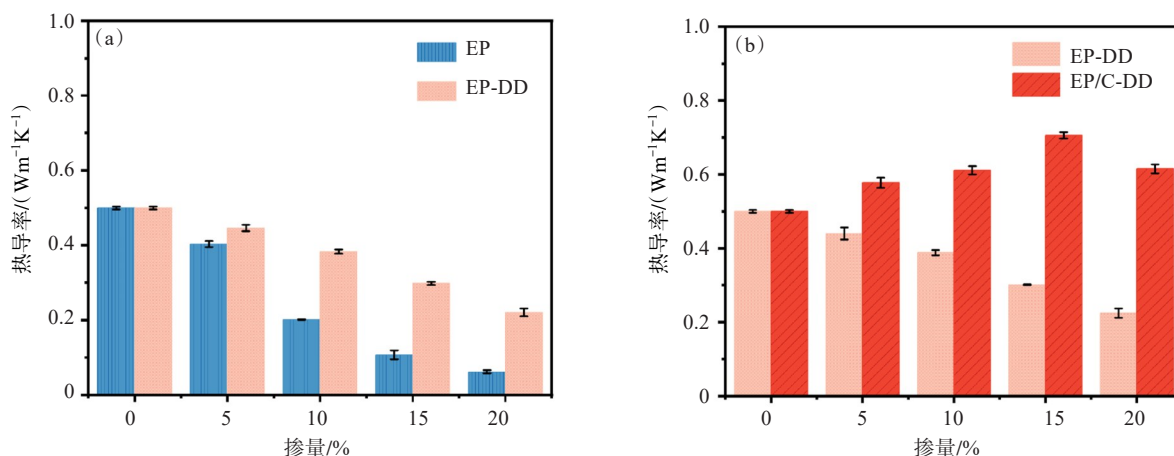


图1 EP、EP-DD、EP/C-DD掺量对硫氧镁水泥导热系数的影响

Fig. 1 Influence of different EP, EP-DD and EP/C-DD contents on thermal conductivity of magnesium oxy-sulfate cement

着EP掺量的增加呈降低的趋势,当EP掺量从0增加到20%时,MOS-EP的导热系数从0.5026 W/(m·K)减小到0.0652 W/(m·K),降低了87%。这主要是因为EP为轻质多孔材料,且粒径较大,将其掺入MOS中后会吸附大量的MgSO₄溶液,使MOS中可反应的MgSO₄溶液变少,物质的量配比发生变化,成型性变差,MOS水泥表面粗糙,内部孔洞增加,疏松的内部结构导致MOS-EP内部存在大量的空气,且EP自身属于保温材料,具有很低的导热系数,因此EP的掺入会大幅降低MOS的导热系数。

将吸附DD以后的EP-DD掺入到MOS中后,TESCs-(EP/DD)的导热系数仍随EP-DD掺量的增加呈下降趋势,当EP/DD掺量从0增加到20%时,TESCs-(EP/DD)的导热系数从0.5026 W/(m·K)减小到0.2311 W/(m·K),降低了54%,相对于MOS-EP,降低程度明显,这说明EP中吸附的DD填充了大部分的孔隙,使其加入MOS中时不会再吸附MgSO₄溶液,对MOS的配合比影响变小,从而不会像MOS-EP那样使导热系数急剧下降,但由于EP-DD与MOS的化学性质差异和自身导热系数的差别,仍会降低MOS的导热系数。因此,如果想要得到具有高导热的水泥基建筑储能材料,必须对复合相变材料进行导热增强。本论文利用有机溶胶在EP表面原位碳化的方法对其进行导热增强,记为EP/C,将EP/C吸附DD后掺入到MOS中,与MOS净浆对比发现,MOS-EP/C-DD的导热系数并没有降低,而是随着EP/C-DD含量的增加出现了增大的趋势,在EP/C-DD掺量为15%时,达到了最大,为0.7155 W/(m·K),较MOS净浆增长了42.4%,说明在EP表面进行碳包覆

可有效提高其导热系数,加快建筑储能材料的导热效率,更好地起到调节室内温度的作用。同时由于掺入EP会导致MOS的导热性能过低,因此我们后续主要研究EP-DD、EP/C-DD掺量对MOS力学性能和热学性能的影响规律。

2.2 相变水泥的力学性能

图2(a)为7天和28天下不同EP-DD掺量对硫氧镁水泥抗折性能影响的柱状图,从图中可以看出7天龄期后硫氧镁净浆的抗压强度为72.12 MPa,28天龄期后为77.38 MPa,当EP-DD掺量为5%、10%、15%、20%时,在7天龄期下抗压强度分别为68.21 MPa、60.20 MPa、35.23 MPa、31.25 MPa,对比MOS试样,强度分别下降了5%、16.5%、51.1%、56.6%,在28天龄期下抗压强度为70.24 MPa、66.93 MPa、48.88 MPa、42.19 MPa,对比MOS试样,强度分别下降了9%、13.5%、36.8%、45.47%。可以看出,随着EP-DD掺量的增加,硫氧镁水泥的抗压强度整体呈下降趋势。当掺量达到15%后,蓄热水泥的抗压强度大幅度下降,呈现这种趋势的主要原因可能是EP-DD的抗压强度远低于硫氧镁水泥净浆,粒径过大的膨胀珍珠岩在净浆中对其力学影响也会比较大,同时EP-DD的加入也会导致试样孔隙率的增加。28天硫氧镁复合相变水泥的抗压强度略高于7天硫氧镁复合相变水泥。呈现这种趋势的主要原因可能是随着养护时间的延长,净浆试样的水化程度越大,水化产物的增加会填充毛细孔,使得孔隙率降低,进而使净浆试样致密,毛细孔的贯通程度减少使得试样的渗透性降低,使净浆试样的耐久性提高。

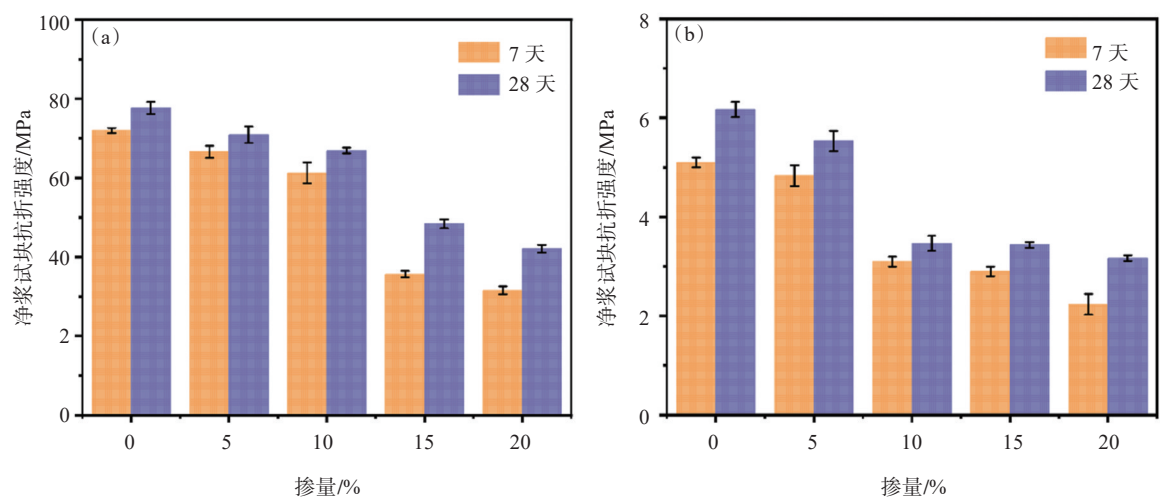


图2 7天和28天下不同EP-DD掺量对硫氧镁水泥力学性能影响

Fig. 2 Effects of different EP-DD content on mechanical properties of magnesium oxysulfate cement at 7 d and 28 d

表4 不同EP-DD掺量对硫氧镁水泥抗压性能的影响对比
Table 4 Comparison of the effects of different EP-DD content on the compressive properties of magnesium oxysulfate cement

序号	占MgO的比例/wt%	7天抗压强度/MPa	下降率/%	28天抗压强度/MPa	下降率/%
MOS	0	72.12	0.00	77.38	0.00
TESCs-5	5	68.21	5.0	70.24	9.0
TESCs-10	10	60.20	16.5	66.93	13.5
TESCs-15	15	35.23	51.1	48.88	36.8
TESCs-20	20	31.25	56.6	42.19	45.47

表5 不同EP-DD掺量对硫氧镁水泥抗折性能的影响对比
Table 5 Comparison of effects of different EP-DD content on the flexural properties of magnesium oxysulfate cement

序号	占MgO的比例/wt%	7天抗折强度/MPa	下降率/%	28天抗折强度/MPa	下降率/%
MOS	0	5.8	0.00	6.3	0.00
TESCs-5	5	5.0	13.7	5.6	11.1
TESCs-10	10	3.1	46.5	3.5	44.4
TESCs-15	15	2.9	50.0	3.4	46.0
TESCs-20	20	2.4	58.6	3.1	50.7

TESCs-5 的抗压强度为 68.21 MPa,符合 GB175-2007《通用硅酸盐水泥》中 62.5 的抗压标准。TESCs-10 的抗压强度为 60.20 MPa,符合 GB175-2007《通用硅酸盐水泥》中 52.5 的抗压标准。

图 2(b)为 7 天和 28 天下不同 EP-DD 掺量对硫氧镁水泥抗折性能影响的柱状图,从图中可以看出 7 天龄期后硫氧镁水泥净浆的抗折强度为 5.8 MPa,28 天龄期后为 6.3 MPa,当 EP-DD 掺量为 5%、10%、15%、20% 时,在 7 天龄期下抗折强度分别为 5.0 MPa、3.1 MPa、

2.9 MPa、2.4 MPa,对比 MOS 试样,抗折强度分别下降了 13.7%、46.5%、50.0%、58.6%。在 28 天龄期下抗折强度为 5.6 MPa、3.5 MPa、3.4 MPa、3.1 MPa,对比 MOS 试样,强度分别下降了 11.1%、44.4%、46.0%、50.7%。28 天龄期后复合相变水泥的抗折强度要略高于 7 天龄期的抗折强度,但是随着掺量的增加,总体都呈下降趋势,在掺量为 10% 时,抗折强度会大幅度下降。呈现这种趋势的原因可能是珍珠岩极易碎,抗折强度远低于硫氧镁水泥净浆,大量珍珠岩的加入会加速抗折强度的下降速度,同时会降低水泥之间的黏结强度,导致水泥试块内部结构疏松。

图 3(a)为 28 天龄期后碳包覆膨胀珍珠岩基相变水泥与膨胀珍珠岩基相变水泥不同掺量抗压强度对比图。当 EP/C-DD 的掺量为 5%、10%、15%、20% 时,在 28 天龄期下,抗压强度为 72.34 MPa、69.35 MPa、54.24 MPa、47.59 MPa,对比 MOS 试样,抗压强度分别下降了 6%、9%、36%、45%,在掺量达到 15% 之后,抗压强度大幅度下降。碳包覆膨胀珍珠岩基相变水泥抗压强度呈整体下降趋势,但是对比膨胀珍珠岩基相变水泥,下降趋势稍缓。这可能是由于珍珠岩表面被碳包覆,碳层导致珍珠岩抗压强度略微升高,同时掺比质量降低。TESCs-5、TESCs-10 的抗压强度分别为 72.34 MPa、69.35 MPa,符合 GB175-2007《通用硅酸盐水泥》中 62.5 的抗压强度标准;TESCs-15 的抗压强度为 54.24 MPa,符合 GB175-2007《通用硅酸盐水泥》中 52.5 的抗压强度标准;TESCs-20 的抗压强度为 47.59 MPa,符合 GB175-2007《通用硅酸盐水泥》中 42.5 的抗压强度标准。

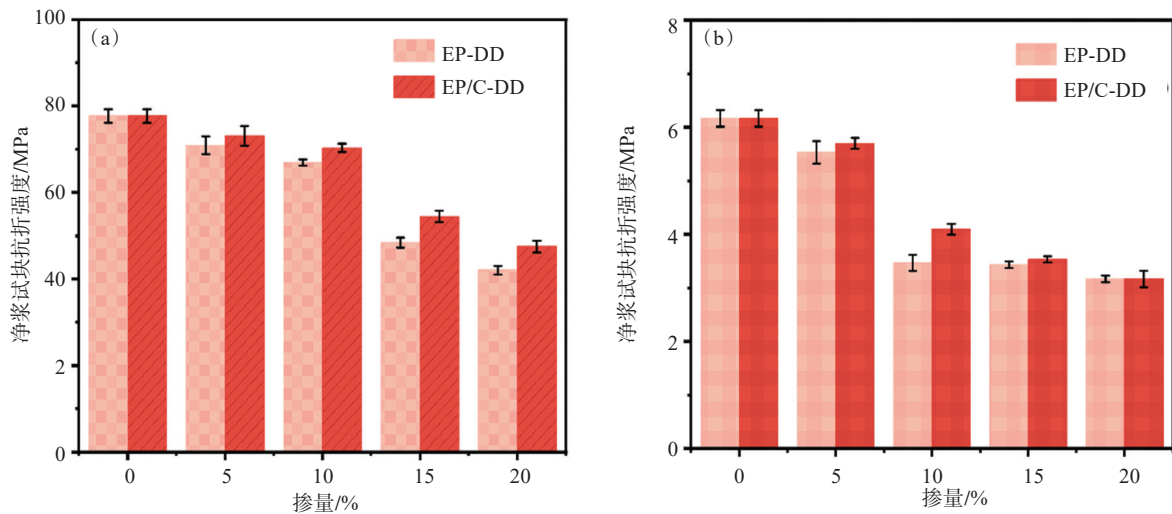


图3 不同EP-DD、EP/C-DD掺量对硫氧镁水泥力学性能的影响图

Fig. 3 Effects of different EP-DD and EP/C-DD contents on mechanical properties of magnesium oxysulfate cement

表6 EP-DD、EP/C-DD不同掺量对硫氧镁水泥力学性能的影响对比

Table 6 Comparison of effects of different contents of EP-DD and EP/C-DD on mechanical properties of magnesium oxysulfate cement

序号	占MgO比例/wt%	EP/C-DD抗压强度/MPa	EP/C-DD抗折强度/MPa	EP-DD抗压强度/MPa	EP-DD抗折强度/MPa
MOS	0	77.38	6.3	77.38	6.3
TESCs-5	5	72.34	5.7	70.24	5.6
TESCs-10	10	69.35	4.1	66.93	3.5
TESCs-15	15	54.24	3.5	48.88	3.4
TESCs-20	20	47.59	3.2	42.19	3.1

图3(b)为28天龄期后碳包覆膨胀珍珠岩基相变水泥与膨胀珍珠岩基相变水泥不同掺量抗折强度对比图。当EP/C-DD的掺量为5%、10%、15%、20%时,在28天龄期下,抗折强度为5.7 MPa、4.1 MPa、3.5 MPa、3.2 MPa,对比MOS试样,抗压强度分别下降了9.5%、33.8%、44.4%、49.2%,在掺量达到10%之后,抗折强度大幅度下降。碳包覆膨胀珍珠岩基相变水泥抗折强度呈整体下降趋势,但是对比膨胀珍珠岩基相变水泥,下降趋势稍缓。这可能是由于珍珠岩表面被碳包覆,碳层导致珍珠岩抗折强度略微升高,同时掺比质量降低。

2.3 相变水泥的热物性

图4是硫氧镁水泥净浆的DSC图像和碳包覆膨胀珍珠岩基相变蓄热水泥在28天龄期后的扫描量热曲线。

图4(a)为硫氧镁水泥净浆的DSC图像,可以看出,硫氧镁水泥在升温 and 降温途中不发生相变,说明MOS本身不具有储能功能,不是相变储热材料。图4(b)为碳包覆膨胀珍珠岩基相变蓄热水泥TESCs-5~TESCs-

20在28天龄期后的扫描量热曲线。可以看出,随着碳包覆珍珠岩复合相变材料的掺加,硫氧镁水泥中十二醇的占比越来越大,发挥的蓄热效果越好,相变潜热逐渐增加。当EP/C-DD的掺量为5%、10%、15%、20%时,熔化潜热分别为8.97 J/g、18.56 J/g、29.33 J/g、40.89 J/g,凝固潜热分别为7.65 J/g、16.23 J/g、29.32 J/g、38.21 J/g,同时TESCs-5到TESCs-20熔化温度范围为20.81~38.74℃,凝固温度范围为4.56~19.85℃,熔化潜热值范围为8.97~40.89 J/g,凝固潜热范围为7.65~38.21 J/g,可以看出该材料的熔化温度及凝固温度适宜日常生活的需要,可以较好地调节室内的温度,符合室内建筑材料对相变材料熔化温度的要求。

2.4 碳包覆珍珠岩相变蓄热水泥的化学相容性分析及物相分析

由图5(a)中EP/C-DD和MOS各自的化学结合键可以看出,EP/C-DD的伸缩振动峰主要出现在1466 cm⁻¹和2920 cm⁻¹。MOS的伸缩振动峰主要出现在1104 cm⁻¹,而TESCs的伸缩振动峰出现的位置与EP/C-DD和

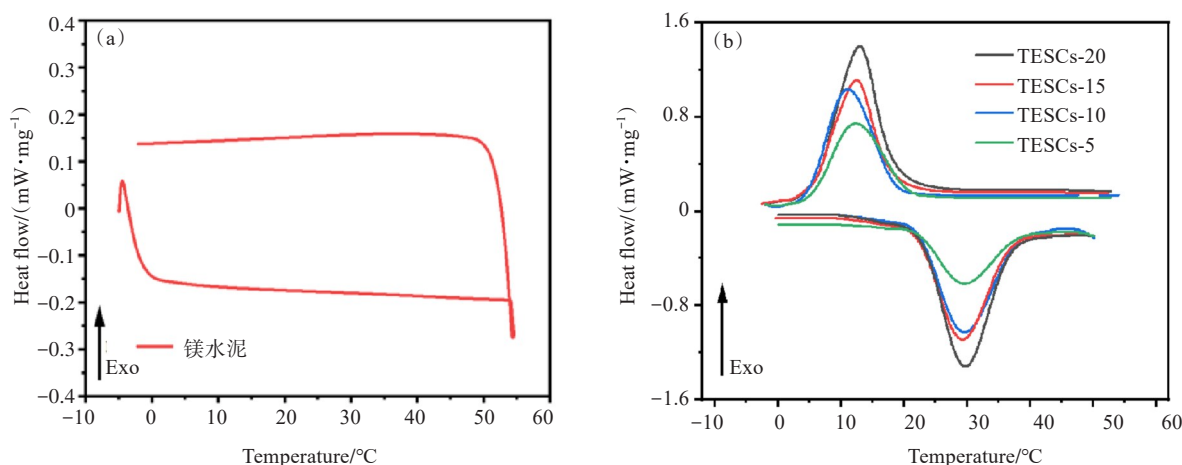


图4 不同EP、EP-DD、EP/C-DD掺量对硫氧镁水泥热物性的影响图

Fig. 4 Influence of different EP, EP-DD and EP/C-DD contents on thermophysical properties of magnesium oxysulfate cement

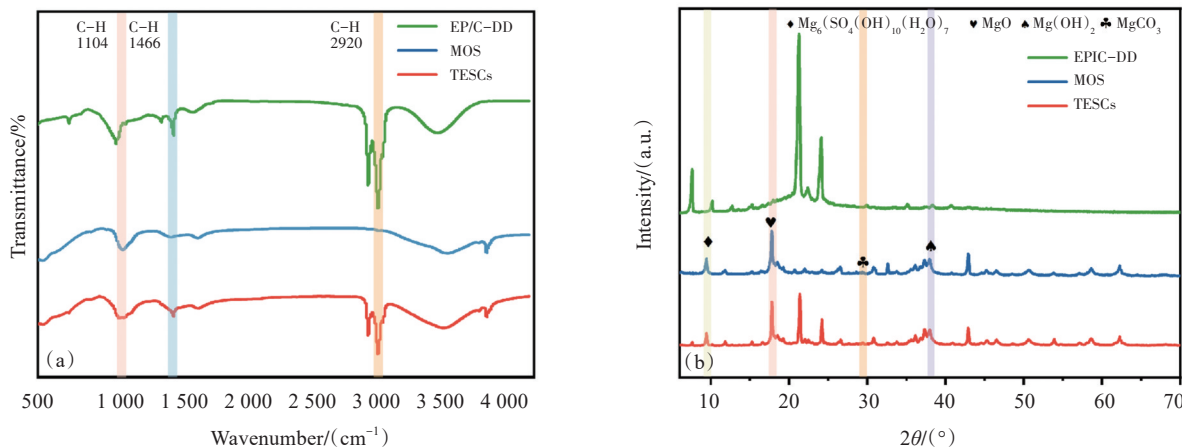


图5 EP/C-DD、MOS、TESCs的FT-IR谱图a和XRD谱图b

Fig. 5 a: Infrared spectra of EP/C-DD, MOS and TESC; b: XRD patterns of EP/C-DD, MOS and TESC

MOS 各自的伸缩振动峰完全对应,并没有新的峰出现,说明在相变材料 EP/C-DD 掺入到 MOS 的过程中,两者只是发生了简单的物理混合,并没有发生化学反应。图 5(b)对比了 EP/C-DD 和 MOS 两种物质的物相组成,可以发现 EP/C-DD 的主要衍射峰出现在 21° 和 24° ,经证实为 DD 的特征峰^[32],MOS 的主要衍射峰出现在 17.7° ,为水化产物 517 的特征峰^[33],而 TESC 在以上位置均出现了如上所述的主要衍射峰,同样说明 TESC 为 EP/C-DD 和 MOS 的简单物理混合物,EP/C-DD 的加入并不会改变 MOS 的化学成分和结构,两者都具有良好的化学相容性。

2.5 不同掺料对硫氧镁水泥的水化热分析

为了研究不同掺料对 MOS 的水化过程影响,对

MOS 水化热进行了监测。图 6 中(a)和(b)分别显示了不同掺料后 MOS 水泥的水化速率和总放热曲线。如图 6(a)所示,所有 MOS 样品(第一阶段)的初始吸热峰不明显,在第二阶段,掺料的增加提高了 MOS 水泥的放热速率,放热峰出现延迟,峰高升高。如图 6(b)所示,EP/C-DD 的加入增加了总放热,说明 EP/C-DD 的加入促进了 MOS 水泥水化产物的形成和发展。

2.6 碳包覆珍珠岩相变蓄热水泥的微观结构分析

在图 7 中用 SEM 对样品的形貌和结构进行了表征。图 7(a)为硫氧镁净浆水泥的微观形貌图,可以看出水泥表面较为光滑平整,并带有微小孔隙。图(b~d)为 MOS-EP/C-DD 的微观形貌图,对比图(a~d)可以看出 EP/C-DD 镶嵌在硫氧镁水泥表面,对硫

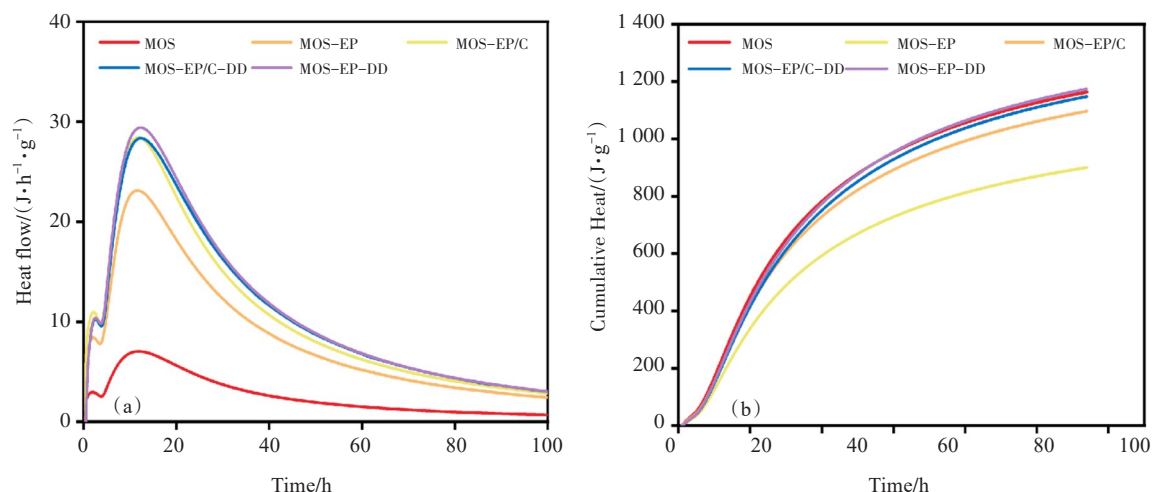


图6 不同掺料对硫氧镁水泥的水化热分析图

Fig. 6 Analysis of hydration heat of magnesium sulphoxide cement with different admixtures

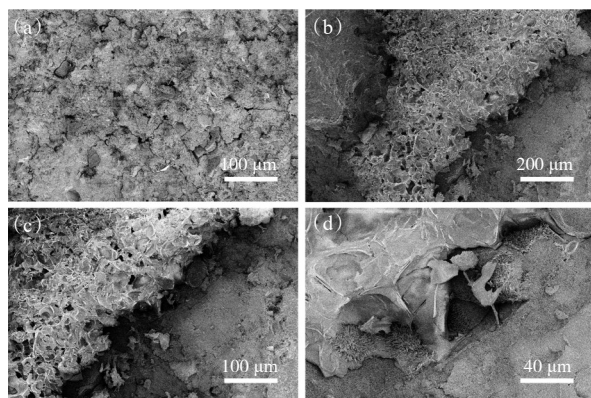


图7 碳包覆珍珠岩相变蓄热水泥的微观形貌图

Fig. 7 Microscopic morphology of carbon coated perlite phase change heat storage cement

氧镁水泥的结构没有发生破坏。

3 结 论

本论文以有机凝胶/膨胀珍珠岩为原料,制备了碳包覆膨胀珍珠岩,采用真空浸渍法制备了适用于建筑领域且焓热值较高的相变材料。将制备的碳包覆膨胀珍珠岩-十二醇内掺入硫氧镁水泥中,探索了一种镁水泥基碳包覆膨胀珍珠岩相变材料的制备方法,并研究了其力学性能、热物性能,导热性能,得出以下主要结论。

(1) 将 EP/C 吸附 DD 后掺入到 MOS 中,与 MOS 净浆对比发现,TESCs-(EP/C-DD)的导热系数并没有降低,而是随着 EP/C-DD 含量的增加出现了增大的趋势。在 EP/C-DD 掺量为 15% 时,达到了最大值,为 $0.7155 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,较 MOS 净浆增长了

42.4%,说明在 EP 表面进行碳包覆可有效提高其导热系数,加快建筑储能材料的导热效率,更好地起到调节室内温度的作用。硫氧镁相变蓄热水泥随着 EP/C-DD 占 MgO 的质量比增加,抗压和抗折性能都呈现下降趋势,其中 TESC-5、TESC-10 的抗压强度分别为 72.34 MPa 、 69.35 MPa ,符合 GB175-2007《通用硅酸盐水泥》中 62.5 的抗压强度标准;TESC-15 的抗压强度为 54.24 MPa ,符合 GB175-2007《通用硅酸盐水泥》中 52.5 的抗压强度标准;TESC-20 的抗压强度为 47.59 MPa ,符合 GB175-2007《通用硅酸盐水泥》中 42.5 的抗压强度标准。

(2) 碳包覆珍珠岩基相变蓄热水泥 TESC-5 ~ TESC-20 的熔化温度范围为 $20.81 \sim 38.74 \text{ }^{\circ}\text{C}$,凝固温度范围为 $4.56 \sim 19.85 \text{ }^{\circ}\text{C}$,熔化潜热值范围为 $8.97 \sim 40.89 \text{ J/g}$,凝固潜热范围为 $7.65 \sim 38.21 \text{ J/g}$,该材料的熔化温度及凝固温度符合日常生活的需要,可以较好地调节室内的温度,符合室内建筑材料对相变材料熔化温度的要求。

(3) TESC 为 EP/C-DD 和 MOS 的简单物理混合物,EP/C-DD 的加入并不会改变 MOS 的化学成分和结构,两者都具有良好的化学相容性。

参考文献

- [1] Cunha S, Castro J, Aguiar J B. Impact of gypsum mortars functionalized with phase change materials in buildings[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 72: 1-16.
- [2] Vazquez E, Correa D, Poppinga S. A review of and taxonomy for elastic kinetic building envelopes [J]. Journal of Building Engineering, 2024, 82: 108227.
- [3] Miao Y, Yao Y, Hong X, et al. Research on optimal control of

- HVAC system using swarm intelligence algorithms[J]. Building and Environment, 2023, 241: 1-20.
- [4] Lamrani B, Johannes K, Kuznik F. Phase change materials integrated into building walls: An updated review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 140: 110751.1-16.
- [5] Atinafu D G, Yun B Y, Yang S, *et al.* Structurally advanced hybrid support composite phase change materials: Architectural synergy[J]. Energy Storage Materials, 2021, 42: 164-184.
- [6] Li X, Liu Y, Xu Y, Tao P, *et al.* Solid-liquid phase change composite materials for direct solar-thermal energy harvesting and storage[J]. Accounts of Materials Research, 2023, 4(6): 484-495.
- [7] Zhao Y, Zhang X, Hua W. Review of preparation technologies of organic composite phase change materials in energy storage[J]. Journal of Molecular Liquids 2021, 336: 115923.
- [8] Tao J, Luan J, Liu Y, *et al.* Technology development and application prospects of organic-based phase change materials: An overview [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 159: 112175.1-11.
- [9] Gulfam R, Zhang P, Meng Z. Advanced thermal systems driven by paraffin-based phase change materials-A review[J]. Applied Energy, 2019, 238: 582-611.
- [10] Liu C, Cheng Q, Li B, *et al.* Recent advances of sugar alcohols phase change materials for thermal energy storage[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, 188: 1-30.
- [11] Al-Ahmed A, Mazumder M A J, Salhi B, *et al.* Effects of carbon-based fillers on thermal properties of fatty acids and their eutectics as phase change materials used for thermal energy storage: A Review[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 35: 102329.1-15.
- [12] Wong T L, Vallés C, Nasser A, *et al.* Effects of boron-nitride-based nanomaterials on the thermal properties of composite organic phase change materials: A state-of-the-art review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, 187: 113730.1-23.
- [13] Singh P, Sharma R K, Khalid M, *et al.* Evaluation of carbon based-supporting materials for developing form-stable organic phase change materials for thermal energy storage: A review [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2022, 246: 111896.
- [14] Umair M M, Zhang Y, Iqbal K, *et al.* Novel strategies and supporting materials applied to shape-stabilize organic phase change materials for thermal energy storage-A review[J]. Applied Energy, 2019, 235: 846-873.
- [15] Pereira da Cunha J, Eames P. Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials-A review[J]. Applied Energy, 2016, 177: 227-238.
- [16] Xi S, Wang L, Xie H, Yu W, *et al.* Superhydrophilic modified elastomeric RGO aerogel based hydrated salt phase change materials for effective solar thermal conversion and storage [J]. ACS Nano, 2022, 16(3): 3843-3851.
- [17] Zhang S, Li Z, Yao Y, *et al.* Heat transfer characteristics and compatibility of molten salt/ceramic porous composite phase change material[J]. Nano Energy, 2022, 100: 107476.
- [18] McGillicuddy R D, Thapa S, Wenny M B, *et al.* Metal-organic phase-change materials for thermal energy storage [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(45): 19170-19180.
- [19] Hite N, Sharar D J, Trehern W, *et al.* NiTiHf shape memory alloys as phase change thermal storage materials[J]. Acta Materialia, 2021, 218: 117175.1-8.
- [20] Zhang H, Xu C, Fang G. Encapsulation of inorganic phase change thermal storage materials and its effect on thermophysical properties: A review[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2022, 241: 111747.
- [21] Junaid M F, Rehman Zu, Čekon M, *et al.* Inorganic phase change materials in thermal energy storage: A review on perspectives and technological advances in building applications [J]. Energy and Buildings, 2021, 252: 111443.
- [22] Mert M S, Mert H H, Arıcı M. Development and properties of n-octadecane/kaolinite composites as form-stabilized phase change materials for energy storage[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 410: 137304.
- [23] Luo Y, Xiong S, Huang J, *et al.* Preparation, characterization and performance of paraffin/sepiolite composites as novel shape-stabilized phase change materials for thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, 231: 111300.
- [24] Liu Z, Zang C, Zhang Y, *et al.* Mechanical properties and anti-freeze performance of cement-based composites with liquid paraffin/diatomite capsule low-temperature phase change[J]. Construction and Building Materials, 2022, 341: 127773.
- [25] Wi S, Yang S, Park J H, *et al.* Climatic cycling assessment of red clay/perlite and vermiculite composite PCM for improving thermal inertia in buildings [J]. Building and Environment, 2020, 167: 106464.
- [26] Sari A, Karaipekli A, Alkan C. Preparation, characterization and thermal properties of lauric acid/expanded perlite as novel form-stable composite phase change material[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 155(3): 899-904.
- [27] Lv P, Liu C, Rao Z. Experiment study on the thermal properties of paraffin/kaolin thermal energy storage form-stable phase change materials[J]. Applied Energy, 2016, 182: 475-487.
- [28] Wu S, Yan T, Kuai Z, *et al.* Thermal conductivity enhancement on phase change materials for thermal energy storage: A review [J]. Energy Storage Materials, 2020, 25: 251-295.
- [29] B K, Pandey A K, Saidur R, *et al.* Energizing organic phase change materials using silver nanoparticles for thermal energy storage[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 58: 106361.
- [30] Zuo X, Li J, Zhao X, *et al.* Emerging paraffin/carbon-coated nanoscroll composite phase change material for thermal energy storage[J]. Renewable Energy, 2020, 152: 579-589.
- [31] Cheng W L, Li W W, Nian Y L, *et al.* Study of thermal conductive enhancement mechanism and selection criteria of carbon-additive for composite phase change materials[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 116: 507-511.
- [32] 王明英, 肖学英, 王继东, 等. 白云石镁水泥材料的初步研究[J]. 盐湖研究, 2012, 20(1): 44-48.
- [33] Zhou W, Zhang A, Cao J, *et al.* Performance improvement of magnesium oxysulfate cement by the combination of additives [J]. Construction and Building Materials, 2023, 408: 133683.

- [34] 王敏,李锦丽,赵有璟,等. 基于盐湖资源的硝酸熔盐储能材料性能研究[J]. 盐湖研究, 2018, 26(2): 1-8.
- [35] Zhang T, Zhang J, Chang J, *et al.* Hydration and strength development in magnesium oxysulfate (MOS) cement incorporating silicic acid [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 268: 111081.

Research on the Performance of Carbon-coated Expanded Perlite-based Magnesium Oxysulfate Cement Composite Thermal Storage Materials

ZHAO Yuxin^{1,2,3}, DONG Jinmei^{1,2*}, ZHENG Weixin^{1,2}, LI Ruguang^{1,2}, WEN Jing^{1,2},
CHANG Chenggong^{1,2}, WANG Derong^{1,2}, LI Yuanrui^{1,2}, AN Shengxia⁴

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lake, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 2. Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining, 810008, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 4. Qinghai Building and Materials Research Institute Co., Ltd., Qinghai Provincial Key Laboratory of Plateau Green Building and Eco-Community, Xining, 810008, China)

Abstract: The phase change latent heat storage technology has broad application prospects in the field of energy-efficient buildings due to its excellent heat storage performance, which can improve the thermal comfort of buildings. In this study, a high thermal conductivity magnesium-based phase change heat storage cement was prepared using carbon-coated expanded perlite (EP/C), dodecanol (DD), and magnesium oxysulfate cement and its thermal conductivity, mechanical properties, microstructure, and phase were investigated. The results indicated that with the increased addition of EP/C-DD, the thermal conductivity and heat storage performance of the magnesium-based phase change cement increased, while the compressive and flexural strengths decreased. It was found that EP/C-DD physically mixed with magnesium oxysulfate cement system without undergoing a chemical reaction. When the EP/C-DD addition reached 15% of the MgO mass (TESCs-15), despite the corresponding compressive and flexural strengths of TESCs-15 decreasing to 54.2 and 3.5 MPa, respectively, which were 36% and 44.4% lower than those of MOS neat paste, the thermal conductivity reached a maximum of 0.715 W/(m·K), representing a 42.4% increase compared to MOS neat paste. Additionally, the melting/solidification temperature range was 4.56 to 38.74 °C, and the latent heat value range was 7.65 to 40.89 J/g. Therefore, it can effectively regulate indoor temperature fluctuations as an energy-efficient and carbon-reducing heat storage material.

Key words: Carbon coating technology; Composite phase change material; Magnesium oxysulfate cement; Thermal properties; Mechanical properties