

# 多功能相变微胶囊的储热与抗电离辐射性能

阙川林<sup>1</sup>, 刘天乐<sup>1</sup>, 杨国坤<sup>1\*</sup>, 孟征<sup>2</sup>, 雷刚<sup>1</sup>

[1. 中国地质大学(武汉) 工程学院, 湖北 武汉 430034; 2. 中建三局第二建设工程有限责任公司, 湖北 武汉 430034]

**摘要:** 以正十四烷和正十八烷为原料, 制备了二元复合共晶相变材料(PCM), 以其为芯材、BaCO<sub>3</sub>为壁材, 采用自组装法和化学沉淀法制备了多功能相变微胶囊(MPCM)。采用 FTIR、SEM、TGA、DSC 对 MPCM 进行了表征。将 MPCM 掺加到水泥浆中制备了不同 MPCM 质量分数(以标准水泥的质量计, 下同)的水泥试样, 采用 Micro-CT 装置和 XCOM 计算代码对水泥试样屏蔽 X 射线的能力进行了评估。结果表明, MPCM 同时具有储热和抗电离辐射能力; MPCM 呈椭球状或球霰状, 中值粒径为 16.4 μm, 其核壳结构通过分子间作用力连接, 有效保持了相变芯材的储热密度; MPCM 的起始相变温度为 1.22 °C, 潜热(熔融焓和结晶焓)分别为-122.18 和 81.98 J/g, 包覆率为 79.99%; 经 80 次热循环实验后, MPCM 相变温度保持稳定, 平均潜热下降 6.56 J/g。MPCM 能明显增强水泥试样的辐射屏蔽效果, MPCM 质量分数为 10%时, 制备的水泥试样 MCP<sub>10</sub> 的线性衰减系数比未加入 MPCM 制备的水泥试样增加了 42.2%。

**关键词:** 相变材料; 多功能化; 储热节能; 电离辐射屏蔽; 功能材料

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2024)12-2637-08

## Thermal energy storage and ionizing radiation resistance of multifunctional phase change microcapsules

QUE Chuanlin<sup>1</sup>, LIU Tianle<sup>1</sup>, YANG Guokun<sup>1\*</sup>, MENG Zheng<sup>2</sup>, LEI Gang<sup>1</sup>

[1. Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430034, Hubei, China; 2. No. 2 Construction Engineering Co., Ltd., China Construction Third Engineering Bureau, Wuhan 430034, Hubei, China]

**Abstract:** Binary composite eutectic phase change material (PCM) was firstly prepared from *n*-tetradecane and *n*-octadecane. Multifunctional phase change microcapsules (MPCM) were then synthesized by self-assembly method and chemical precipitation method using PCM as core material and BaCO<sub>3</sub> as wall material, characterized by FTIR, SEM, TGA, DSC, and added to cement slurry to further obtain cement samples with different MPCM content (based on the mass of standard cement, the same below), which were evaluated by Micro-CT device and XCOM calculation code for their X ray shielding ability. The results showed that MPCM exhibited the capacity of heat storage and ionizing radiation resistance, and presented in ovoid or spheroidal shape with a median particle size of 16.4 μm. The core-shell structure effectively maintained the heat storage density of MPCM through the intermolecular force connection. MPCM showed an initial phase change temperature of 1.22 °C, latent heat (enthalpy of melting and enthalpy of crystallization) of -122.18 and 81.98 J/g, respectively, and encapsulation rate of 79.99%. After 80 thermal cycles, the phase change temperature remained unchanged, and the average latent heat decreased by only 6.56 J/g. MPCM could significantly enhance the radiation shielding effect of cement samples. The linear attenuation coefficient of the cement sample MCP<sub>10</sub> prepared with 10% content MPCM was increased by 42.2% compared with that of the cement sample without MPCM.

收稿日期: 2023-12-10; 定用日期: 2024-02-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231058

基金项目: 国家自然科学基金项目(42072343); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(107-G1323523046)

作者简介: 阙川林(2003—), 男, 硕士生, E-mail: 15283119931@163.com。联系人: 杨国坤(1996—), 博士生, E-mail: yanggk@cug.edu.cn。

**Key words:** phase change materials; multifunction; thermal storage and energy saving; ionizing radiation shielding; functional materials

相变材料 (PCM) 在建筑和节能领域的应用十分广泛。在日常生活中, 人们为了达到室内相对舒适的温度, 会消耗大量能源, 同时排放大量温室气体。据统计, 建筑部门的能源消耗约占社会总能源消耗的 36%, 其中约有 65% 的能源被供暖、通风和空调系统 (HVAC) 消耗, 而这些系统的碳排放量占整体 CO<sub>2</sub> 排放量的 1/3<sup>[1]</sup>。在“双碳”目标下, 建筑领域的节能和低碳化将成为主要发展趋势<sup>[2]</sup>, 提高建筑物外墙的储热能力至关重要。通常在建筑围护结构中引入 PCM, 减缓其在昼夜温差作用下的温度变化幅度, 从而提升建筑的节能效果<sup>[3]</sup>。PCM 通过改变自身的物理状态, 能够在环境温度变化时吸收或释放大量的相变潜热, 从而保持室内温度的相对稳定<sup>[4]</sup>, 有效降低空调等设备的使用频率, 从而减少能源消耗。

PCM 分为有机类和无机类<sup>[5]</sup>。无机 PCM 相变过程中容易出现“过冷”和“相分离”现象, 导致储热能力下降, 使用寿命缩短<sup>[6]</sup>。有机 PCM 性能稳定, 相变温度固定、可控, 并会随着碳链长度的增加而升高, 更符合工程实际中的应用。蒋达华等<sup>[7]</sup>采用熔融共混法制备以正癸酸 (31.02 °C) 和正十八醇 (57.80 °C) 为原料的二元复合共晶 PCM, 相变温度为 27.60 °C。然而, PCM 实际应用中存在“固液”泄漏的潜在风险<sup>[8]</sup>。为解决这一问题, 可采用微胶囊化技术, 即将 PCM 颗粒包覆在难溶的无机沉淀物或者高分子聚合物中, 形成具有核-壳结构的相变微胶囊 (MPCM)<sup>[9]</sup>。实现微胶囊化的常规工艺有界面聚合法<sup>[10]</sup>、溶剂挥发法<sup>[11]</sup>和原位聚合法<sup>[12]</sup>等。这些方法利用具有高机械强度、高稳定性、高导热性和低渗透性的材料作为壁材, 覆盖在 PCM 表面, 从而赋予 PCM 更优越的力学性能。一些研究致力于优化相变微胶囊对温度的响应效果, 通过引入杂化材料或添加纳米颗粒等手段, 提高其光热转换效率<sup>[13]</sup>。另外, 改性相变混凝土的研究也取得了显著成果, 通过在水泥中添加相变微胶囊, 成功提高了混凝土的抗压强度, 使其更适用于建筑工程<sup>[14]</sup>。

电离辐射技术已广泛应用于各行业中。医用辐射技术已成为现代医学不可或缺的组成部分<sup>[15]</sup>。然而, 电离辐射技术在为人们的生活带来便利的同时, 也会对人体造成伤害, 甚至产生不可逆的损伤<sup>[15]</sup>。近年来, 为了降低成本和能耗, 水泥企业普遍在水泥中加入大量钢渣和粉煤灰, 导致水泥的放射性超标, 对人们的健康安全造成潜在威胁。将高密度粉末材料掺入水泥基材中可以有效地破坏电离辐射的传播路径<sup>[16]</sup>。张志程<sup>[16]</sup>探讨了钡硅酸盐玻璃的防辐

射原理及应用, 发现钡玻璃在较低能量的  $\gamma$  射线和 X 射线下的屏蔽效果强于铅玻璃。

本文拟利用钡离子对电离辐射的强防护特性, 以碳酸钡为壁材、二元 PCM 为芯材, 通过自组合法和化学沉淀法制备了 MPCM, 同时赋予 MPCM 热能存储和抗电离辐射的性能。系统分析 MPCM 的化学成分、形貌特征、储热性能和热稳定性; 并将不同质量分数的 MPCM 掺入标准水泥浆中; 从模拟和实验两个角度出发, 考察 MPCM 对水泥抗电离辐射性能的影响。以期为 MPCM 的多功能化设计和制备提供有益参考, 拓展其科研和实际应用领域。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

正十四烷、正十八烷、碳酸钡、氯化钡、碳酸钠, AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 标准水泥 (P.O 42.5), 抚顺水泥股份有限公司; F45L 分散剂, 中海油田服务股份有限公司; 去离子水, 自制。

Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Carl Zeiss 公司; X-Max N50 型 X 射线能谱仪 (EDS), 英国 Oxford Instruments 公司; Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪, 英国 Malvern 公司; DSC 3 型差示扫描量热仪 (DSC)、TGA 2 型热重分析仪 (TGA), 瑞士 Mettler Toledo 公司; NanoVoxel-3502E 型 Micro-CT 装置, 天津三英精密仪器股份有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 MPCM 的制备

将 7.5 g 正十四烷和 2.5 g 正十八烷混合, 充分搅拌至均匀无分层, 得到芯材液体 (即 PCM); 将 10.0 g (0.05 mol) 氯化钡粉末和 5.0 g (0.05 mol) 碳酸钠分别溶解于 50 mL 去离子水中, 搅拌使之完全溶解, 得到质量浓度为 0.2 g/mL 的氯化钡溶液和 0.1 g/mL 的碳酸钠溶液, 均置于 65 °C 水浴锅中保温, 待用。将 5.0 g 的 SDBS 粉末溶解于 200 mL 去离子水中, 得到 SDBS 溶液, 并将其倒入三口烧瓶中, 置于 65 °C 水浴环境中保温 1 h。取 5.0 g 芯材液体加入至上述 SDBS 溶液中, 充分搅拌反应 (水浴温度 65 °C, 搅拌速率 400 r/min, 反应时间 2 h), 获得第一乳浊液。然后, 缓慢滴加氯化钡溶液至第

一乳浊液 (水浴温度 65 °C, 搅拌速率 300 r/min, 反应时间 2 h), 获得第二乳浊液。随后, 将碳酸钠溶液缓慢滴加至第二乳浊液中 (水浴温度 65 °C, 搅拌速率 200 r/min, 反应时间 0.5 h), 形成微胶囊悬浊液, 过滤, 滤饼用去离子水洗涤后放置在 40 °C 的恒温鼓风干燥箱中干燥 1 d, 得到多功能 MPCM。

### 1.2.2 水泥试样的制备

按照表 1 配方配制水泥砂浆, 并利用 20 mm×20 mm×2 mm 的标准模具制备水泥砂浆试块, 每种配方制备 3 块试样。在(20±2) °C 和>90%的相对湿度下养护 24 h 后, 将水泥试样取出, 并在室内环境养护 28 d。MPCM 质量分数 (以标准水泥质量计, 下同) 分别为 0、2%、6%、10%的水泥试样, 分别记为 RCP、MCP<sub>2</sub>、MCP<sub>6</sub>、MCP<sub>10</sub>。

表 1 水泥试样配方  
Table 1 Formulation of cement samples

水泥试样	材料用量/g			
	标准水泥	去离子水	MPCM	分散剂
RCP	5.00	2.20	0	0.05
MCP <sub>2</sub>	5.00	2.20	0.10	0.05
MCP <sub>6</sub>	5.00	2.20	0.30	0.05
MCP <sub>10</sub>	5.00	2.20	0.50	0.05

### 1.3 表征和测试

FTIR 测试: 通过 FTIR 分析 PCM、碳酸钡和 MPCM 在波数 4000~400 cm<sup>-1</sup> 的官能团组成。SEM 测试: 通过 SEM 观察 MPCM 的微观结构。EDS 测试: 通过 EDS 分析 MPCM 表面元素分布。用激光粒度分析仪测定 MPCM 在 0.01~1000 μm 的粒径分布。利用 DSC 测定 PCM 和 MPCM 的相变性能, 温度范围-10~50 °C, 升温/降温速率 10 °C/min。TGA 测试: 氮气环境, 温度范围 30~600 °C, 升温速率 10 °C/min。热稳定性实验: 将 MPCM 包裹在吸收纸中进行 80 次加热和冷却循环, 温度控制-10~50 °C, 然后通过 DSC 测试分析其热稳定性。

线性衰减系数 ( $\mu$ , cm<sup>-1</sup>) 是光子衰减研究中的一个基本参数, 通常用于量化射线穿过材料内单位距离时能量减少的程度。基于朗伯-比尔定律<sup>[17]</sup>, 利用由 X 射线源、样品台和信号接收器组成的 Micro-CT 装置 (图 1), 评价含不同质量分数 MPCM 的水泥试样内部微胶囊的分布和抗电离辐射性能, 并按下式计算其线性衰减系数:

$$I = I_0 e^{-\mu X} \quad (1)$$

式中:  $I_0$  与  $I$  分别表示穿过水泥试样前后 X 射线的入射光子能量, keV;  $X$  为水泥试样厚度, cm。

电流恒定为 100 mA, 电压分别为 50、75、100、

125 和 150 keV。此外, 基于 XCOM 计算机代码, 从模拟角度计算不同 X 射线能量下 RCP、MCP<sub>2</sub>、MCP<sub>6</sub>、MCP<sub>10</sub> 对应的  $\mu$  值。

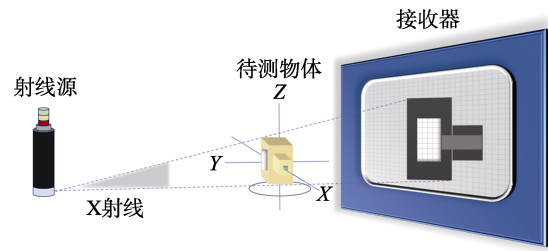


图 1 Micro-CT 装置测试示意图

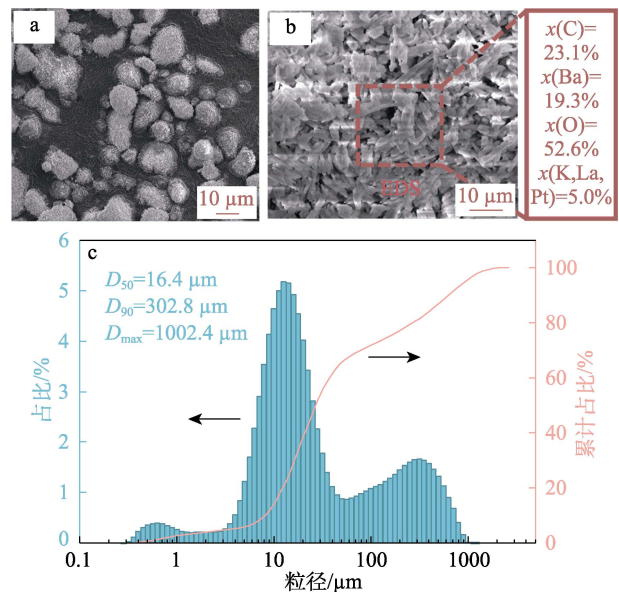
Fig. 1 Schematic diagram of Micro-CT test principle

## 2 结果与讨论

### 2.1 MPCM 的表征分析

#### 2.1.1 SEM、EDS 和粒径分布分析

图 2 为 MPCM 的 SEM 图、EDS 元素分析和粒径分布图。



$D_{50}$  代表中值粒径;  $D_{90}$  代表累计粒度分布达到 90% 时所对应的粒径;  $D_{max}$  代表最大粒径, 下同

图 2 MPCM 的 SEM 图 (a)、EDS 元素分析 (b) 和粒径分布图 (c)

Fig. 2 SEM image (a), EDS element analysis (b) and particle size distribution (c) of MPCM

在 MPCM 的制备过程中, PCM 在剪切力作用下被分散成小液滴; SDBS 依附在 PCM 表面形成胶束, 其亲水端 (苯磺酸根) 朝向连续相 (水溶液)。随后, 加入的 Ba<sup>2+</sup> 与苯磺酸根发生络合反应, 被固定在 PCM 胶束表面。接着, Ba<sup>2+</sup> 与加入的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 反应, 生成碳酸钡沉淀, 完成对 PCM 的微胶囊化过程。从图 2 可以看出, MPCM 呈椭球状或球霰状, 粗糙

的表面覆盖物由棒状沉淀物组成(图 2a), 说明制备的 MPCM 符合设计预期。EDS 分析结果(图 2b, 均为摩尔分数)表明, 棒状沉淀物的主要组成元素为 C、Ba 和 O, 其物质的量比符合碳酸钡的组成。MPCM 的  $D_{50}$  为 16.4  $\mu\text{m}$ ,  $D_{90}$  为 302.8  $\mu\text{m}$ , 表明其粒径分布较均匀(图 2c)。

### 2.1.2 FTIR 分析

图 3 为 PCM、碳酸钡和 MPCM 的 FTIR 谱图。

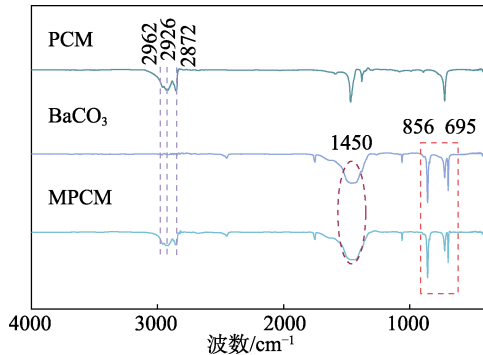


图 3 PCM、碳酸钡、MPCM 的 FTIR 谱图  
Fig. 3 FTIR spectra of PCM, BaCO<sub>3</sub> and MPCM

从图 3 可以看出, PCM 谱图中, 2962、2926 和 2872  $\text{cm}^{-1}$  处峰分别属于  $-\text{CH}_3$  基团的反对称伸缩振动、不对称伸缩振动和对称伸缩振动<sup>[18]</sup>。在碳酸钡的谱图中, 695、856 和 1450  $\text{cm}^{-1}$  处峰分别对应  $\text{CO}_3^{2-}$  的面内弯曲振动、面外弯曲振动和非伸缩振动<sup>[19]</sup>。值得注意的是, PCM 和碳酸钡所有的特征峰均可以在 MPCM 的谱图中观察到, 并且没有新的强特征峰生成。这表明, 碳酸钡与 PCM 间仅由分子间作用力连接, 制备过程中核-壳间无化学反应发生, 这将有利于保持 PCM 的储热密度。

### 2.2 MPCM 的相变性能分析

图 4 为正十四烷、正十八烷、PCM 和 MPCM 的 DSC 曲线。

从图 4 可以看出, 在加热过程中, 正十四烷和正十八烷分别在 5.39 和 27.44  $^{\circ}\text{C}$  (起始相变温度) 融化并吸收热量(图 4a、c)。

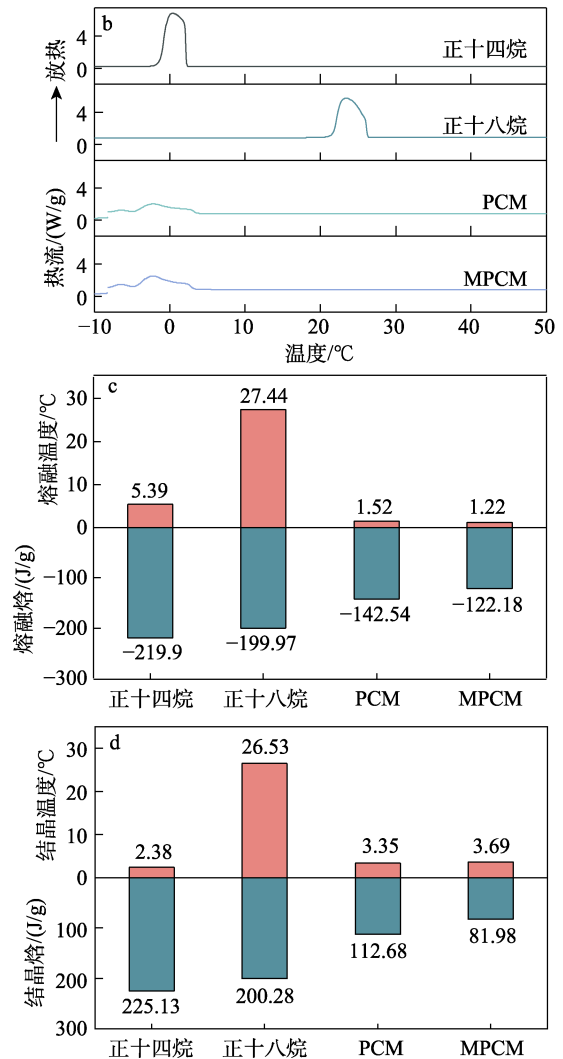
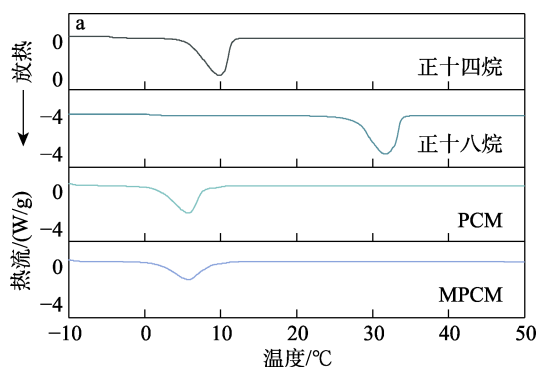


图 4 正十四烷、正十八烷、PCM 和 MPCM 在加热和冷却过程中的 DSC 曲线(a、b)和相变温度和相变焓值(c、d)

Fig. 4 DSC curves (a, b) and phase-change temperature and enthalpy (c, d) of *n*-tetradecane, *n*-octadecane, PCM and MPCM

然而, PCM 的 DSC 曲线中仅在 4.64  $^{\circ}\text{C}$  附近出现 1 个相变峰, 表明 PCM 中正十四烷和正十八烷发生了共晶。值得注意的是, 与正十四烷和正十八烷相比, PCM 的相变温度更低。这归因于复配后 PCM 内部分子排列更加混乱, 导致分子间作用力减弱, 使相变更容易发生<sup>[20]</sup>。PCM 的 DSC 降温曲线呈现两个峰值(图 4b), 可能是由于包晶现象的存在: 在 PCM 冷却结晶过程中, 已结晶的固相组分与未结晶的液相组分发生反应, 形成了另一种固相, 导致两个相变峰的出现<sup>[21]</sup>。此外, MPCM 更易在温变环境中发生相变, 起始相变温度由 PCM 的 1.52  $^{\circ}\text{C}$  下降到 1.22  $^{\circ}\text{C}$ , 这是由于碳酸钡具有良好的导热性, 并且微胶囊化增加了 PCM 的受热面积, 提升了 MPCM 对温度的敏感性<sup>[22]</sup>。PCM 的熔融焓( $\Delta H_m$ )和结晶焓( $\Delta H_c$ )分别为 -142.54 和 112.68  $\text{J/g}$ ; MPCM

的  $\Delta H_m$  和  $\Delta H_c$  分别为  $-122.18$  和  $81.98$  J/g (图 4c、d)。按照包覆率/% =  $[|\Delta H_m(\text{MPCM})| + |\Delta H_c(\text{MPCM})|] / [|\Delta H_m(\text{PCM})| + |\Delta H_c(\text{PCM})|] \times 100$  来计算相变材料的包覆率, 并评价 MPCM 的储热密度<sup>[11]</sup>。经计算, 本文制备的 MPCM 包覆率为 79.99%, 高于文献[23-26]数据, 表明 MPCM 具有较好的储热性能 (表 2)。

表 2 文献中相变微胶囊的包覆率

Table 2 Encapsulation efficiency of phase change microcapsules in the literatures

样品名	包覆率/%	参考文献
石蜡@脲醛树脂相变微胶囊	22.93	[23]
癸酸-硬脂酸@甲基丙烯酸甲酯相变微胶囊	47.31	[24]
正十八烷@聚甲基丙烯酸甲酯相变微胶囊	59.68	[25]
正十九烷@碳酸钙相变微胶囊	62.66	[26]
MPCM	79.99	本文

### 2.3 MPCM 的热稳定性分析

图 5a、b 分别为 PCM、MPCM 的 TGA 和 DTG 曲线。

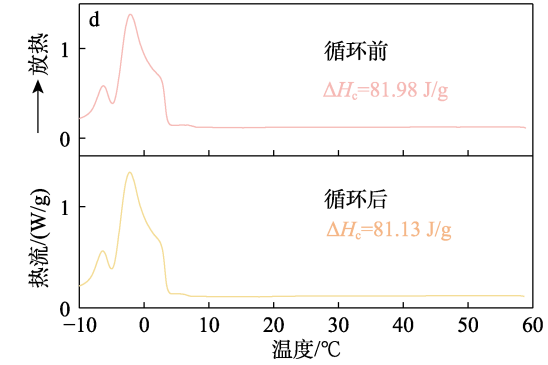
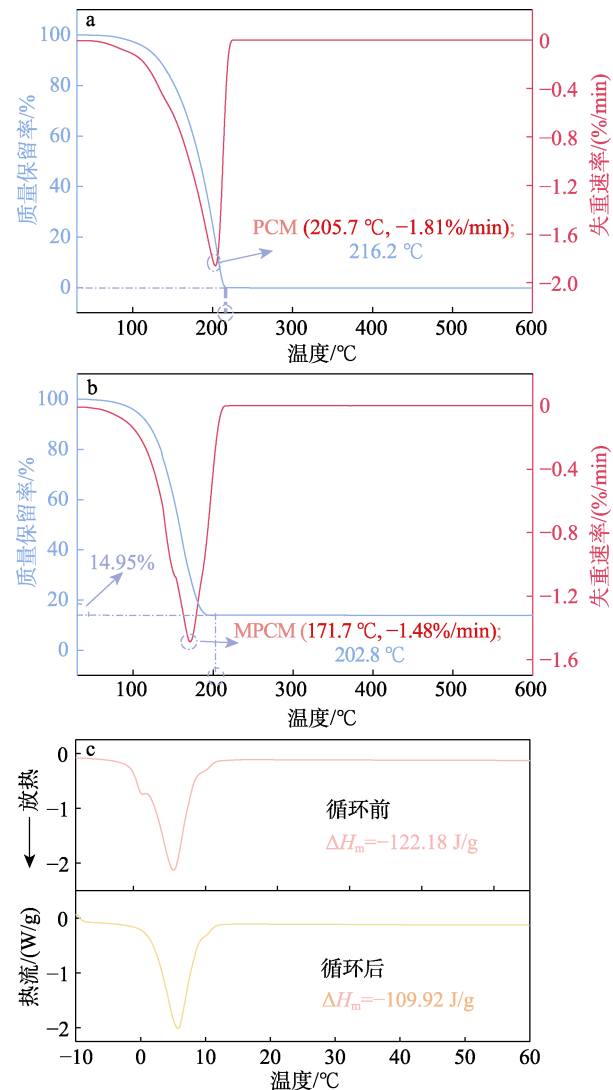


图 5 PCM (a) 和 MPCM (b) 的 TGA 和 DTG 曲线, 80 次热循环前后 MPCM 在加热 (c) 和冷却 (d) 过程中的 DSC 曲线

Fig. 5 TGA and DTG curves of PCM (a) and MPCM (b); DSC curves of MPCM during heating (c) and cooling (d) after 80 thermal cycles

从图 5a 可以看出, PCM 在升温环境中表现出典型的“一步热”失重, DTG 曲线中仅在 205.7 °C 处观察到一个明显的失重峰。PCM 的热分解温度区间为 90~216 °C, 这归属于小分子物质和 PCM 的分解。从图 5b 可以看出, 与 PCM 相比, MPCM 在更低的温度 (171.7 °C) 达到分解速率峰值, 并且在 202.8 °C 后残炭率为 14.95%。原因在于, MPCM 内部的 PCM 经碳酸钡包覆, 提高了换热面积, 导致 PCM 经历更快速的热分解过程<sup>[8]</sup>。经计算, MPCM 中 PCM 的质量分数为 85.05%, 略高于 DSC 计算得到的包覆率 (79.99%)。原因可能是, 碳酸钡对 PCM 结晶的几何限制, 削弱了 PCM 的储热密度<sup>[27]</sup>。

图 5c、d 为 80 次热循环前后 MPCM 的 DSC 曲线。可以看出, 80 次热循环实验后, DSC 曲线上对应的相变 (熔融和结晶) 温度位置和相变 (熔融和结晶) 峰面积几乎未发生变化。热循环实验前, MPCM 的  $\Delta H_m$  和  $\Delta H_c$  分别为  $-122.18$  和  $81.98$  J/g, 热循环实验后, MPCM 的  $\Delta H_m$  和  $\Delta H_c$  分别为  $-109.92$  和  $81.13$  J/g, 由于 PCM 泄漏导致的潜热损失  $\Delta H_m$  和  $\Delta H_c$  分别为  $12.26$  和  $0.85$  J/g, 平均潜热下降 6.56 J/g, 可忽略不计。表明 MPCM 具有较好的热循环实验稳定性。

### 2.4 水泥试样的抗电离辐射性能分析

图 6 为不同 MPCM 质量分数水泥试样对 X 射线的屏蔽效果。

从图 6 可以看出, 各光子强度的 X 射线穿过 RCP、MCP<sub>2</sub>、MCP<sub>6</sub> 和 MCP<sub>10</sub> 后均表现出明显的衰减 (图 6a), 这归因于组成 X 射线的粒子在水泥试样内部发生的光电效应和非相干散射。随着 MPCM 质量分数的增加, 水泥试样的  $\mu$  值逐渐增加, 尤其在低能量光子区域更为显著。与 RCP 相比, 当入射

光子能量为 75 keV 时,  $MCP_{10}$  的  $\mu$  值增加了 42.2%; 而在 150 keV 入射光子能量下,  $MCP_{10}$  的  $\mu$  值仅增加 31.3%。原因在于, 在入射光子能量较低时, 入射光子与水泥内部原子发生相互作用, 原子吸收光子能量, 转移给内层电子摆脱原子核束缚<sup>[16]</sup>。随着入射光子能量的增加, 光电效应逐渐降低, 转而以康普顿效应(非相干散射效应)为主, 入射光子直接与原子的核外电子碰撞, 改变轨迹后与摆脱原子核约束的电子向不同方向散射。

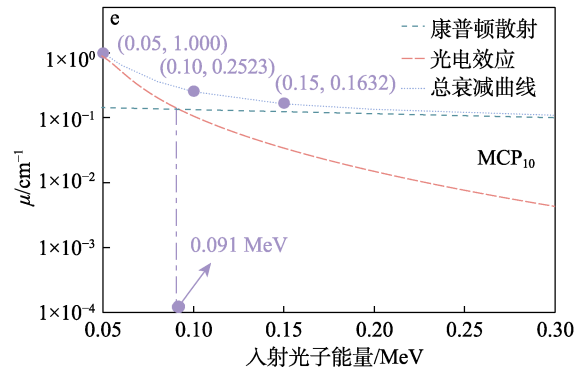
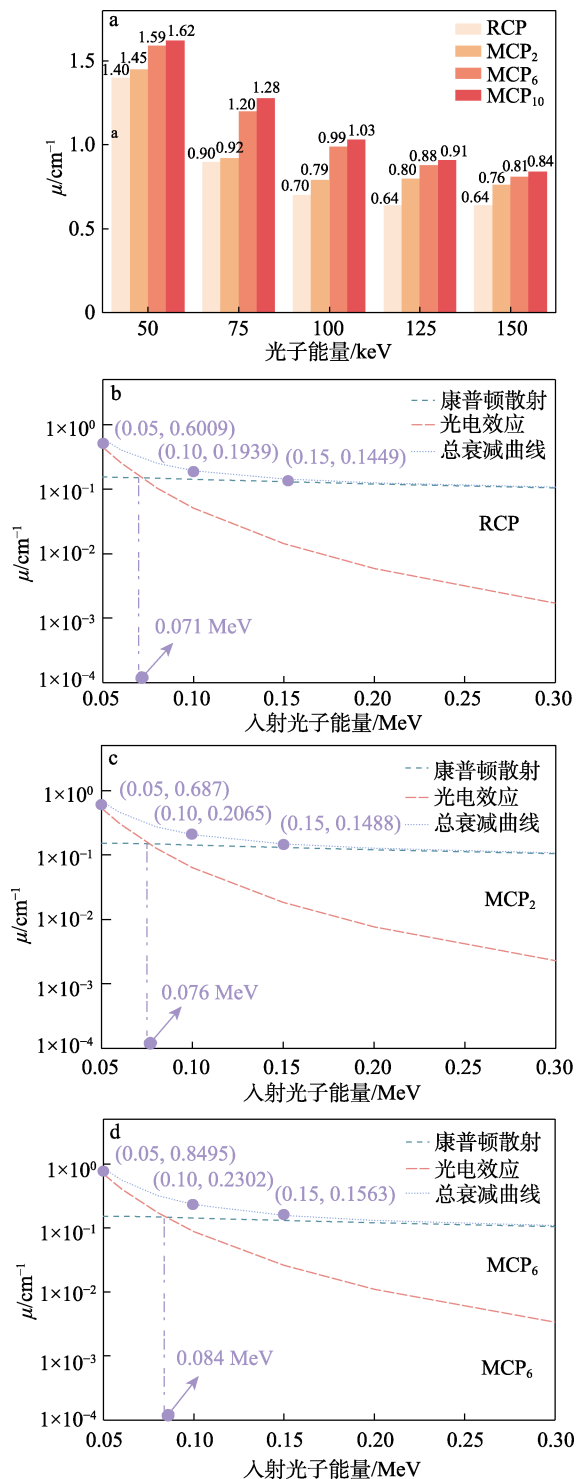


图 6 水泥试样的线性衰减系数 (a) 和 XCOM 模拟不同 MPCM 质量分数水泥试样的线性衰减系数 (b~e)  
Fig. 6 Linear attenuation coefficients of concrete samples (a); Linear attenuation coefficients of concrete samples with different MPCM contents simulated by XCOM (b~e)

张志程<sup>[16]</sup>报道, 光电效应中的横截面概率与原子序数的相关性比康普顿效应中的相关性要大得多。在高光子能量条件下, 钡元素的加入对提升水泥试样的抗辐射性能的效果不如低能量条件下显著。

进一步使用 XCOM 计算代码进行模拟分析, 也证实了在低光子能量区域, 光电效应在阻隔电离辐射方面发挥主要作用, 而在高能量区域, 则以康普顿散射为主(图 6b~e)。

图 7 为 RCP、 $MCP_2$ 、 $MCP_6$  和  $MCP_{10}$  水泥试样内部 MPCM 的空间分布及孔隙结构。

从图 7 可以看出, 孔隙率较高或孔隙较大的区域表现出较低的相对密度和较弱的抗辐射能力。整体而言, MPCM 质量分数的增加导致水泥试样的孔隙率提高, 这可能是因为, 碳酸钡作为惰性填料, 在水泥水化过程中不参与反应, 从而在水泥与 MPCM 界面处形成孔隙; 当 MPCM 质量分数(2%)较低时(图 7b), 这些孔隙得到填补; 当 MPCM 质量分数为 6%时(图 7c),  $MCP_6$  孔隙率(3.8%)与纯 RCP(3.7%, 图 7a)相近。值得注意的是, 当入射光子能量为 100 keV 时,  $MCP_6$  的衰减系数相对 RCP 增加了 41.4%(从  $0.70\text{ cm}^{-1}$  增加至  $0.99\text{ cm}^{-1}$ ), 表明即使在 对水泥试样结构产生轻微影响的情况下, MPCM 的加入也能显著提升其抗电离辐射性能。

图 8 为  $MCP_{10}$  和文献[28-29]中水泥试样在不同入射光子能量下的抗电离辐射性能稳定性对比。

从图 8 可以看出, 相较于 AIRTON 等<sup>[28]</sup>制备的不同种重晶石混凝土和 AL-GHAMDI 等<sup>[29]</sup>制备的氧化钨混凝土,  $MCP_{10}$  在 75、125 keV 入射光子能量下的抗电离辐射性能较为稳定。

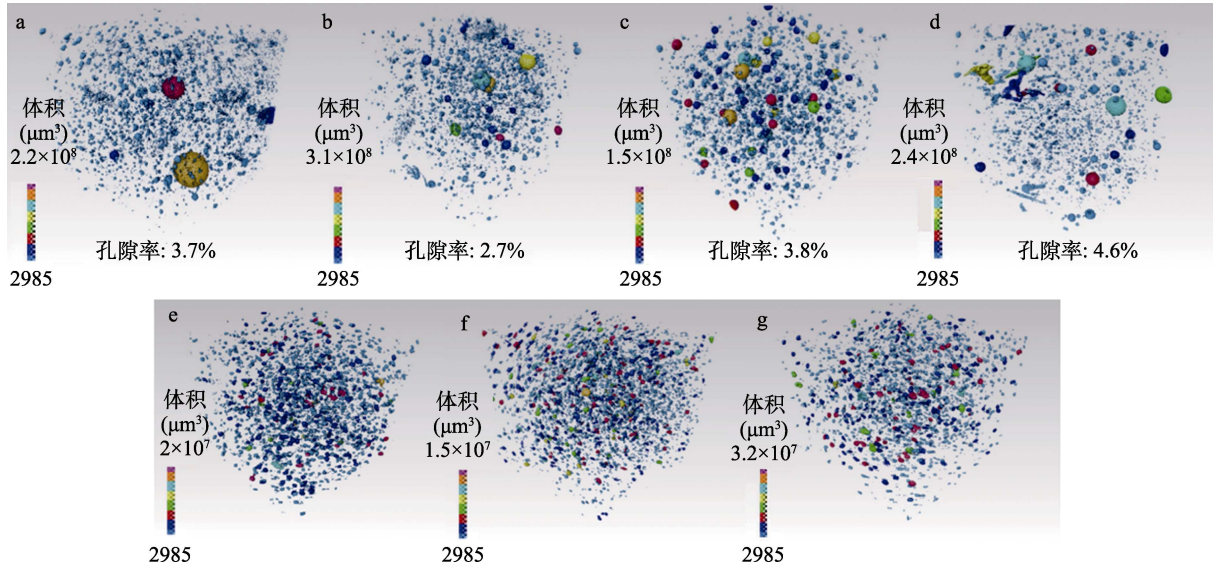


图 7 RCP (a)、MCP<sub>2</sub> (b)、MCP<sub>6</sub> (c)、MCP<sub>10</sub> (d) 的孔隙分布; MCP<sub>2</sub> (e)、MCP<sub>6</sub> (f)、MCP<sub>10</sub> (g) 微胶囊分布  
Fig. 7 Pore distribution of RCP (a), MCP<sub>2</sub> (b), MCP<sub>6</sub> (c), MCP<sub>10</sub> (d); Microcapsules distribution of MCP<sub>2</sub> (e), MCP<sub>6</sub> (f), MCP<sub>10</sub> (g)

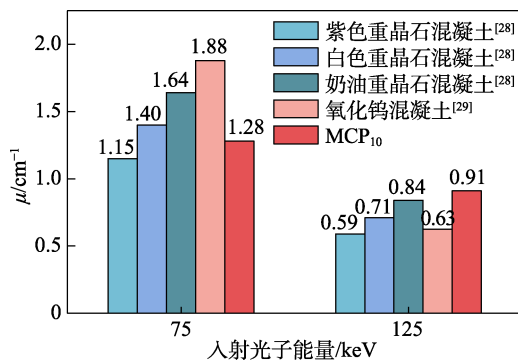


图 8 MCP<sub>10</sub> 和文献水泥试样的抗电离辐射性能稳定性对比

Fig. 8 Comparison of the stability of anti-ionizing radiation properties between MCP<sub>10</sub> and cement samples in references

### 3 结论

基于自组合法和化学沉淀法, 通过在外壳中引入高原子序数的钡元素, 制备了一种同时具有储热性能和抗电离辐射的 MPCM。将 MPCM 掺加到水泥浆中制备不同 MPCM 质量分数的水泥试样。基于 Micro-CT 装置和 XCOM 计算代码, 对水泥试样屏蔽 X 射线的的能力进行了评估。相关结论如下:

(1) MPCM 具有椭球形或球霰状结构, 粗糙的表面覆盖物由棒状沉淀物碳酸钡组成。MPCM 中值粒径  $16.4 \mu\text{m}$ 。

(2) MPCM 的起始相变温度为  $1.22 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_m$  和  $\Delta H_c$  分别为  $-122.18$  和  $81.98 \text{ J/g}$ , 包覆率为  $79.99\%$ 。

(3) MPCM 在经历 80 次热循环后, 其相变温度保持稳定, 平均潜热仅下降  $6.56 \text{ J/g}$ , 展现出良好

的热稳定性。

(4) 当入射光子能量为  $75 \text{ keV}$  时, 相比未加入 MPCM 的水泥试样 RCP, MPCM 质量分数 10% 的水泥试样 MCP<sub>10</sub> 的线性衰减系数增加了  $42.2\%$ 。

本文为多功能 MPCM 的设计提供了新的思路, 并扩展了传统储热材料的应用领域。

### 参考文献:

- [1] WU Y F, ZHAO H X, SUN H L, *et al.* A review of the application of radiative sky cooling in buildings: Challenges and optimization. Energy conversion and management[J]. Energy Conversion and Management, 2022, 265: 115768.
- [2] ZOU F H (邹风华), ZHU X Y (朱星阳), YIN J P (殷俊平), *et al.* Analysis of development trend of building energy system under the goal of carbon peak and carbon neutrality[J]. Integrated Intelligent Energy (综合智慧能源), 2024, 46(8): 36-40.
- [3] JIANG C (蒋聪), JIANG D H (蒋达华), CHENG P (陈璞), *et al.* Research progress on the application and thermal performance of phase change materials in enclosure structures[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2024, 52(2): 282-287, 293.
- [4] KANNAN N, VAKEESAN D. Solar energy for future world: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 62: 1092-1105.
- [5] ZENG G (曾光), JI Y (纪阳), FU J M (符津铭), *et al.* Research status, hot trends and application progress of thermal energy storage technology[J]. Proceedings of the CSEE (中国电机工程学报), 2023, 43(S1): 127-142.
- [6] CHEN A Y (陈爱英), WANG X Y (汪学英), CAO X Z (曹学增). Research and application of phase change material (PCM) used as energy storing material[J]. Materials Reports (材料导报), 2003, 17(5): 42-44, 72.
- [7] JIANG D H (蒋达华), YANG H T (杨昊天), LIU J T (刘景滔), *et al.* Thermal properties of capric acid/octadecanol binary phase change materials[J]. Materials China (中国材料进展), 2023, 42(2): 168-173.
- [8] DU P X, LIU C H, FANG B, *et al.* Experimental investigation on the stability and heat transfer enhancement of modified microencapsulated phase change materials and latent functionally thermal fluids[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 41: 102846.
- [9] ZHANG Q (张琦), LIU C Y (刘重阳), SONG J (宋俊), *et al.* Progress in synthesis and application of microcapsule phase-change materials[J]. Energy Storage Science and Technology (储能科学与

- 技术), 2023, 12(4): 1110-1130.
- [10] ZHU X Y (朱肖运). Preparation of phase change capsules based on interfacial polymerization and its application[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology (广东工业大学), 2023.
- [11] ZHANG Y F (张云峰), ZHONG W (钟威), ZHANG L (张璐), *et al.* Preparation and performance of liquid paraffin/polysulfone resin/nano-SiO<sub>2</sub> composite phase change materials[J]. China Plastics (中国塑料), 2022, 36(6): 32-38.
- [12] ZHONG L Z (钟丽桢), LI L (李莉), HE L B (何淋波), *et al.* Preparation of reversible thermochromic microcapsules by *in situ* polymerization of TF-R1-urea-formaldehyde resin[J]. Chemistry & Bioengineering (化学与生物工程), 2023, 40(9): 60-64.
- [13] WANG X G (王信刚), LEI W Y (雷为愉), ZHU J L (朱街禄), *et al.* Thermal response and photothermal conversion performance of reversible thermochromic phase change microcapsules[J]. Materials Reports (材料导报), 2023, 37(20): 198-203.
- [14] MA H (马骅), LIU J (刘杰), SU L C (苏立超), *et al.* Preparation and mechanical property enhancement of phase change microcapsules of ureaformaldehyde resin for concrete[J]. Thermosetting Resin (热固性树脂), 2023, 38(5): 36-42, 46.
- [15] ZHANG Y (张艳). The effect of X-ray on the mechanical properties of cancer cells and its mechanism[D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University (中山大学), 2022.
- [16] ZHANG Z C (张志程). Design and shielding effects of barium silicate glass for radiation protection[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology (成都理工大学), 2014.
- [17] HE Y (贺阳), LIU X F (刘晓凡), HU L (胡浪), *et al.* Research progress on shielding performance of radiation-proof concrete[J]. The World of Building Materials (建材世界), 2022, 43(2): 70-74.
- [18] WANG T (汪婷), WANG H B (王鸿博), FU J J (傅佳佳), *et al.* Synthesis and property of MUF/octadecane PCM[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2020, 48(6): 211-215.
- [19] ZHU W L, LUO X G, ZHANG C, *et al.* Microbiological precipitation of barium carbonate[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2011, 27(10): 2053-2060.
- [20] HAN Z Y (韩志跃), ZI R C (自荣才), YU Y (于跃), *et al.* Research progress of co-crystallization theory and energetic co-crystallization materials[J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering (兵器装备工程学报), 2023, 44(7): 39-50.
- [21] JIANG C Y (蒋铖一), ZHONG Z R (钟尊睿), WU Z D (吴自德), *et al.* Thermodynamic properties of C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>24</sub> mixed alkane system phase change materials[J]. Energy Storage Science and Technology (储能科学与技术), 2022, 11(6): 1957-1967.
- [22] WANG C Y (王程遥), ZHANG W (张魏), ZHANG T (张涛), *et al.* Research progress on thermal conductivity enhancement of microencapsulated phase change materials[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2024, 41(6): 1195-1210.
- [23] ZHAO Z G (赵志广), XIE Q L (谢沁玲), QU X L (瞿晓玲). Preparation and characterization of urea-formaldehyde resin-paraffin phase change microcapsules[J]. Chemical Industry Times (化工时刊), 2023, 37(3): 6-10.
- [24] GU Y X (谷亚新), YU A L (于艾灵), FAN Z R (范兆荣), *et al.* Effect of preparation conditions on properties of capric acid-stearic acid phase transformation microcapsules[J]. China Plastics Industry (塑料工业), 2023, 51(10): 50-56, 95.
- [25] SHEN J C (申晋琛), LIN M G (林明桂), MA Z Y (马中义), *et al.* Preparation and characterization of Oct@PMMA microcapsules phase change materials[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报), 2022, 50(11): 1511-1516.
- [26] ZHANG Q W (张青文). Study on *N*-nonadecane/CaCO<sub>3</sub> microencapsulated phase change material and its thermal properties[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology (中国矿业大学), 2019.
- [27] CAI T Y, YANG W B, CHEN Z G, *et al.* Morphology-controllable paraffin@lead tungstate microcapsules for gamma radiation shielding and thermal energy storage[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 50: 104245.
- [28] AIRTON A J T, NOGUEIRA M S, VIVOLO V, *et al.* Mass attenuation coefficients of X-rays in different barite concrete used in radiation protection as shielding against ionizing radiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2017, 140: 349-354.
- [29] AL-GHAMDI H, ELSAFI M, SAYYED M I, *et al.* Performance of newly developed concretes incorporating WO<sub>3</sub> and barite as radiation shielding material[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 19: 4103-4114.

(上接第 2621 页)

- [13] KANG C, HUANG Y, YANG H, *et al.* A review of carbon dots produced from biomass wastes[J]. Nanomaterials (Basel), 2020, 10(11): 2316.
- [14] XU X Y, RAY R, GU Y L, *et al.* Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(40): 12736-12737.
- [15] VINCI J C, FERRER I M, GUTERRY N W, *et al.* Spectroscopic characteristics of carbon dots (C-dots) derived from carbon fibers and conversion to sulfur-bridged C-dots nanosheets[J]. Appl Spectrosc, 2015, 69(9): 1082-1090.
- [16] PARVEEN S, BUKHARI N, RAMZAN N, *et al.* Green synthesis of value-added fluorescent carbon dots from sugarcane bagasse and their antioxidant, reducing and catalytic activities[J]. Sugar Tech, 2024, 26: 33-34.
- [17] MIAO H, WANG Y Y, YANG X M. Carbon dots derived from tobacco for visually distinguishing and detecting three kinds of tetracyclines[J]. Nanoscale, 2018, 10(17): 8139-8145.
- [18] ZHANG D W, ZHANG F R, WANG S N, *et al.* Energy-efficient preparation of amino and sulphydryl functionalized biomass carbon dots *via* a reverse microemulsion for specific recognition of Fe<sup>3+</sup> and L-cysteine[J]. Journal of Fluorescence, 2022, 33(3): 1111-1123.
- [19] ARUNA, BAGOTIA N, SHARMA A K, *et al.* A review on modified sugarcane bagasse biosorbent for removal of dyes[J]. Chemosphere, 2021, 268: 129309.
- [20] CARNEIRO S V, OLIVEIRA J J P, RODRIGUES V S F, *et al.* Doped carbon quantum dots/PVA nanocomposite as a platform to sense nitrite ions in meat[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(38): 43597-43611.
- [21] LI N X, LEI F, XU D D, *et al.* One-step synthesis of N, P co-doped orange carbon quantum dots with novel optical properties for bio-imaging[J]. Optical Materials, 2021, 111: 110618.
- [22] LIU Y X, SUN K Y, SHI N N, *et al.* Dual functions of nitrogen and phosphorus co-doped carbon dots for drug-targeted delivery and two-photon cell imaging[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2023, 16(5): 104671.
- [23] TU Y J, WANG S P, YUAN X T, *et al.* Facile hydrothermal synthesis of nitrogen, phosphorus-doped fluorescent carbon dots for live/dead bacterial differentiation, cell imaging and two nitrophenols detection[J]. Dyes and Pigments, 2021, 184: 108761.
- [24] SUN S X (孙守祥), SUN J T (孙佳彤), LIN G Y (林国友), *et al.* Preparation of bagasse based nitrogen doped fluorescent carbon quantum dots and its application for detecting metal ions[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2022, 50(11): 255-260.
- [25] TANG J, ZHANG J, ZHANG Y F, *et al.* Influence of group modification at the edges of carbon quantum dots on fluorescent emission[J]. Nanoscale Research Letters, 2019, 14(1): 241.
- [26] ZHENG J X, XIE Y T, WEI Y Y, *et al.* An efficient synthesis and photoelectric properties of green carbon quantum dots with high fluorescent quantum yield[J]. Nanomaterials, 2020, 10(1): 82.
- [27] ZHOU H Y (周环宇). Preparation of carbon quantum dots for detection of Fe<sup>3+</sup> ions by fermentation of food industry wastewater and production of bacterial cellulose[D]. Jilin: Northeast Electric Power University (东北电力大学), 2021.
- [28] SUN S X, GUO S, QIN Q, *et al.* Box-behnken design optimizing sugarcane bagasse-based nitrogen-doped carbon quantum dots preparation and application in ferric ion detection[J]. Chemosensors, 2022, 10(11): 453.