

不同电解液体系下钢渣对水泥基材料结构储能性能的影响机理

刘睿丹¹, 冯 攀¹, 袁 龙¹, 吴跃东², 彭 犇², 缪昌文¹

(1. 东南大学材料科学与工程学院, 重大基础设施工程材料全国重点实验室, 江苏省土木工程材料重点实验室, 南京 211189;
2. 中冶建筑研究总院有限公司, 钢铁工业环境保护全国重点实验室, 北京 102629)

摘 要: 为探究固体废弃物在建筑结构-储能的一体化中的应用潜力, 本工作以铝粉为造孔剂、钢渣为掺合料, 制备多孔水泥基结构电解质, 并分别构建基于 KOH 电解液的活性炭//活性炭对称超级电容器和基于 ZnSO₄ 电解液的锌//活性炭混合超级电容器; 系统研究不同电解液和钢渣掺量对多孔水泥基材料力学性能、离子电导率及微观结构的影响, 结合电化学性能测试分析其储能机制与调控机理。结果表明: 铝粉造孔与钢渣共同促进了材料内部连通孔隙网络的形成, 结构电解质的离子电导率均随铝粉掺量和钢渣掺量增加而提高, 且 KOH 体系显著高于 ZnSO₄ 体系, 最高分别达到 130.5 mS/cm 和 26.1 mS/cm。KOH 浸泡后抗压强度几乎没有变化, 而 ZnSO₄ 浸泡后抗压强度明显提高, 由 9.6 MPa 增加到 17.5 MPa, 增幅达 82.3%。结果分析表明, KOH 体系器件以双电层电容为主要储能机制, 具有低阻抗和良好倍率性能; ZnSO₄ 体系器件表现出锌离子混合储能特征, 能量密度可达到 72.2 Wh/kg。钢渣通过促进连通孔隙网络形成、改善离子迁移路径并调节界面电化学反应过程, 实现了对材料离子传输性能、力学稳定性及器件储能行为的协同优化。研究结果为固废基结构储能器件的设计与应用提供参考。

关键词: 钢渣; 结构储能; 超级电容器; 电化学性能

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)10-3317-11

网络出版时间: 2026-07-24



随着低碳建筑和建筑功能复合化的发展, 传统水泥基材料正逐步摆脱单一承载功能的局限, 向结构-功能一体化方向发展^[1]。水泥基材料因来源广泛、力学强度高、耐久性优异且与建筑结构相容性好等特点, 在建筑储能和多功能基础设施建设中展现出广阔的应用潜力。已有研究表明, 水泥基材料不仅可作为储能器件的结构基体, 还可通过合理设计承担电极或电解质功能, 为建筑结构-储能一体化的实现提供了可行路径^[2-3]。

在水泥基结构储能体系中, 结构电解质是实现力学支撑与离子传输双重功能的核心组成部分^[4]。传统水泥基体内部离子传输路径闭塞, 离子电导率偏低, 难以满足电化学储能对离子快速传输的需求^[5]。已有研究通过调控水泥基材料的孔结构、引入离子传导增强组分或优化电解质体系等方式, 可在一定程度上改善结构电解质的离子传输性能^[6-8]。例如, 已有研究采用钢渣、废玻璃粉等固废掺合料构建水

泥基结构电解质, 证实固废组分可通过调节基体微观结构影响离子传输及器件储能性能^[9]。也有研究通过添加聚合物改性构建有机-无机复合水泥基结构电解质, 有效提升离子传输效率和界面稳定性^[10]。但与此同时, 结构电解质设计普遍存在力学性能与离子传输相互制约的问题^[11]。此外, 现有研究多集中于单一电解液体系或单一器件类型, 对不同电解液环境下水泥基材料的离子传输行为、力学性能演化、微观结构变化及储能机制差异缺乏系统的对比研究^[12]。尤其是传统碱性电解液体系与中性/弱酸性电解液体系中离子传输规律、微观结构演变的差异化特征, 及其对水泥基材料结构储能性能的调控机制, 仍有待进一步阐明。

钢渣作为炼钢工业固体废弃物, 含有硅酸盐矿物、钙铁酸盐及金属氧化物固溶体(RO 相)等组分, 具有潜在水化活性和微结构调控能力^[13]。近年来, 钢渣因富含 Fe、Mn、Si 等元素, 在电化学储能领

收稿日期: 2026-04-25。 修订日期: 2026-05-16。

基金项目: 国家重点研发计划(2024YFB3715000); 国家自然科学基金(52322806, 52478238); 江苏省科技计划(BK20222004)。

第一作者: 刘睿丹(1998—), 女, 博士研究生。

通信作者: 冯 攀(1988—), 女, 教授;

彭 犇(1985—), 男, 教授。

Received date: 2026-04-25. Revised date: 2026-05-16.

First author: LIU Ruidan (1998—), female, Doctoral candidate.

E-mail: 230238714@seu.edu.cn

Correspondent author: FENG Pan (1988—), female, Ph.D., Professor.

PENG Ben (1985—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: pan.feng@seu.edu.cn; pengbenmcc@163.com

域展现出高值化利用潜力^[14–15]。已有研究将钢渣引入高熵层状氧化物,证实钢渣中多金属组分可调控晶体结构与离子传输动力学,为钢渣在储能领域的应用奠定了基础^[16]。

本工作采用铝粉为造孔剂、钢渣为掺合料,制备多孔水泥基复合材料,并分别浸泡 KOH 和 ZnSO₄ 电解液,构建 KOH 体系活性炭//活性炭对称超级电容器和 ZnSO₄ 体系锌//活性炭混合超级电容器。在不同电解液体系下,系统研究钢渣对多孔水泥基复合材料离子电导率、抗压强度及电化学性能的影响规律。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及 X 射线计算机断层成像(X-CT)测试,系统分析了不同电解液浸泡后钢渣水泥基复合材料的物相组成、微观形貌及孔隙结构演变规律。采用电化学阻抗谱(EIS)、循环伏安(CV)、倍率及长循环充放电等电化学测试,分析两类器件的电化学储能行为,揭示了钢渣调控水泥基材料结构储能性能的内在机

制,为固废基水泥结构储能器件的设计提供理论依据与技术支持。

1 实验

1.1 原材料

所用基准水泥(P·I 42.5 级)和钢渣化学成分及粒径分布如表 1 和图 1 所示。钢渣来源于钢铁厂转炉钢渣,购自杰威环保科技有限公司,比表面积为 425 m²/kg。图 2 为钢渣的 XRD 谱,钢渣的主要矿物组成为硅酸二钙、硅酸三钙、铁酸钙、铁铝酸盐、游离氧化钙及 RO 相等。使用铝粉作为造孔剂引入多孔结构,粒径为 30~80 μm,质量分数≥90%。所用电极原材料包括锌箔、不锈钢箔、活性炭(AC)、乙炔黑、聚偏二氟乙烯、N-甲基吡咯烷酮。氢氧化钾(KOH,质量分数≥98%)与七水硫酸锌(ZnSO₄·7H₂O,质量分数≥99%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

表 1 水泥和钢渣的化学组成
Table 1 Chemical compositions of cement and steel slag

Material	Mass fraction, w/%							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	Na ₂ O	SO ₃
Cement	62.66	20.71	5.02	3.27	2.14		0.55	2.63
Steel slag	40.15	14.83	7.91	19.29	8.81	3.74	0.42	1.19

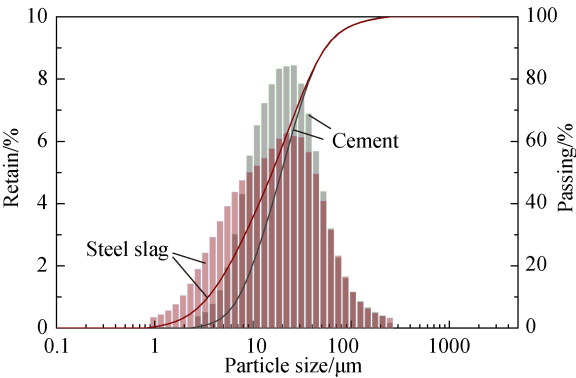


图 1 水泥和钢渣粒径分布
Fig. 1 Particle size distribution of cement and steel slag

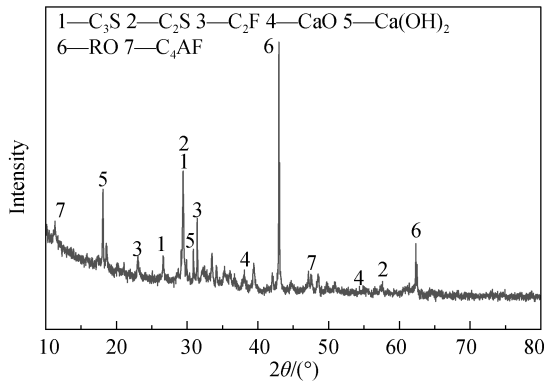


图 2 钢渣的 XRD 谱
Fig. 2 XRD pattern of steel slag

1.2 制备方法

1.2.1 试件制备 钢渣水泥基复合材料的实验配合比如表 2 所示。为便于区分不同配合比样品,样品编号采用 SxAy 表示,其中 S 表示钢渣掺量,S0、S1、S2、S3 分别代表钢渣掺量为 0%、15%、30%、45%;A 表示铝粉掺量,A2、A5、A10 分别代表铝

表 2 钢渣水泥基复合材料配合比
Table 2 Mix proportion of steel slag and cement-based composite material

Sample No.	Content/(m·g ⁻¹)			
	Cement	Steel slag	Al powder	Water
S0A2	1000	0	0.2	400
S1A2	850	150	0.2	400
S2A2	700	300	0.2	400
S3A2	550	450	0.2	400
S0A5	1000	0	0.5	400
S1A5	850	150	0.5	400
S2A5	700	300	0.5	400
S3A5	550	450	0.5	400
S0A10	1000	0	1.0	400
S1A10	850	150	1.0	400
S2A10	700	300	1.0	400
S3A10	550	450	1.0	400

粉掺量为 0.02%、0.05%、0.10%，上述掺量均为质量分数，且以胶凝材料总质量为基准。浆体拌合均匀后，分别浇筑于 2 种规格模具中：直径为 12 mm、高为 5 mm 的圆柱模具，用于后续电化学性能测试；20 mm×20 mm×20 mm 的立方体模具，用于力学性能测试。浇筑完成 1 d 后，刮平试件上表面并进行脱模处理，随后将所有试件置于相对湿度>95%、温度(20±2) °C 的标准养护室中养护 28 d，养护完成后进行各项性能测试。

1.2.2 电极材料制备 将 AC、乙炔黑和聚偏二氟乙烯按质量比 8:1:1 混合，加入 N-甲基吡咯烷酮研磨成均匀浆料，涂覆于不锈钢箔集流体上，并在 80 °C 真空干燥 12 h，得到 AC 电极，负载量为 2.8 mg/cm²。锌负极采用锌箔，使用裁片机将锌电极和 AC 电极裁切成直径 12 mm 圆片。

1.2.3 水泥基超级电容器制备 将养护 28 d 后的圆柱试块置于 2 mol/L KOH 溶液中浸泡 7 d，两侧放置 AC 电极，使电极与电解质紧密贴合，采用聚四氟乙烯(PTFE)薄膜封装，避免电解液泄漏，得到 AC//AC 对称超级电容器。同样的，将圆柱试块置于 2 mol/L ZnSO₄ 溶液中浸泡 7 d，两侧分别放置 AC 电极和 Zn 电极，采用 PTFE 薄膜封装，得到 Zn//AC 混合超级电容器。

1.3 性能测试

水泥基材料的力学性能测试参考 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》，通过 UTM 5105 型 100 kN 微机控制电子万能试验机测试，每组测试设置 6 个平行试样。采用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 XRD 进行水化产物的物相分析，扫描速率为 0.15 s/step，步长为 0.02°。采用美国 FEI 公司 Quanta 3D FEG 型场发射 SEM 观察水泥基电解质的微观形貌。采用德国 YXLON 公司 X 射线及工业 CT 系统 Y. CT Precision(X-CT)进行水泥基电解质的孔结构分析。

采用上海辰华仪器有限公司 CHI660E 电化学工作站于室温下进行 EIS 和 CV 测试。离子电导率测试采用圆柱试样，将其夹于两片不锈钢箔之间，在频率范围 100 kHz~0.1 Hz 内测试阻抗谱，根据式(1)计算离子电导率：

$$\sigma = \frac{L}{S \times R} \quad (1)$$

式中： σ 为离子电导率，mS/cm； L 为试样厚度，cm； R 为高频截距对应电阻， Ω ； S 为有效截面积，cm²。每组测试设置 3 个平行试样。CV 测试的工作电压范

围分别为 0~1.0 V 和 0.2~1.8 V，扫描速率为 10 mV/s。所有充放电循环测试均采用武汉蓝电电子股份有限公司 LANHE 电池测试系统完成，电压窗口分别设置为 0~1.0 V 和 0.2~1.8 V，电流密度设置为 0.1、0.2、0.5、0.8、1.0、2.0 A/g 和 3.0 A/g，以电极活性物质质量为基准进行归一化。

2 结果与讨论

2.1 不同电解液体系和钢渣掺量对水泥基结构电解质离子传导与力学性能的影响

各组钢渣水泥基复合材料经 KOH 和 ZnSO₄ 电解液浸泡后的离子电导率变化规律如图 3 所示。由图 3 可见，电解液类型对离子电导率起决定性调控作用，同时铝粉和钢渣掺加构建的孔隙网络直接决定了离子传输的效率^[17]。总体来看，KOH 体系试样的离子电导率显著高于 ZnSO₄ 体系，说明 KOH 溶液在多孔骨架中能够提供更高的自由离子浓度和更快的离子迁移能力，从而赋予材料更优异的离子传输性能。在 KOH 体系中，S3A10 组离子电导率为 130.5 mS/cm；在 ZnSO₄ 体系中，其离子电导率为 26.1 mS/cm。两类电解液体系下试样离子电导率均随铝粉掺量增加而明显提高，这主要归因于铝粉造孔作用提高了材料孔隙率和孔连通性^[18]。相同铝粉掺量下，离子电导率总体随钢渣掺量增加呈上升趋势。这是由于钢渣掺入进一步优化了孔结构，降低离子传输阻力，此外，钢渣在溶液中部分溶解释放 Ca²⁺、Fe³⁺等，自由离子浓度提高以协同提升电导率^[19-21]。综上所述，铝粉造孔与钢渣掺加的协同作用为钢渣水泥基复合材料构建了高效离子传输网络。

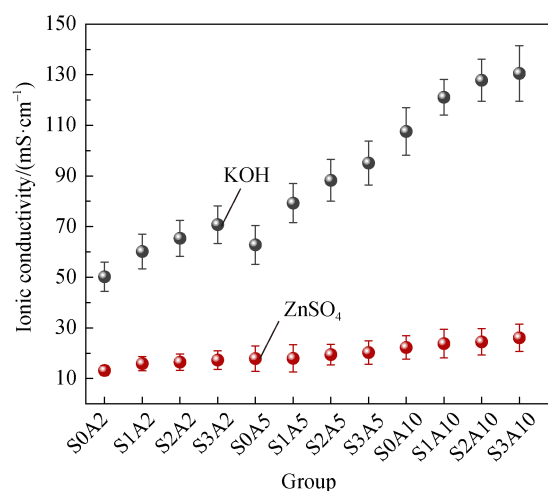


图 3 钢渣水泥基结构电解质的离子电导率
Fig. 3 Ionic conductivity of steel slag and cement-based structural electrolyte

不同组别钢渣水泥基复合材料在标准养护及经 KOH、ZnSO₄ 电解液浸泡后的抗压强度变化规律如图 4 所示。各组试样经 KOH 溶液浸泡后的抗压强度与标准养护状态相比变化幅度较小, 说明 KOH 溶液仅作为离子孔溶液填充于基体孔隙中, 与水泥/钢渣水化产物未发生显著化学反应, 材料力学性能保持稳定。与 KOH 体系不同, 经 ZnSO₄ 溶液浸泡后, 所有试样的抗压强度均呈现显著提升, 且增强效果与铝粉掺量密切相关。当铝粉掺量为 0.02% 时, 材料孔隙率较低, ZnSO₄ 溶液仅能浸润试样表层, 难以深入基体内部, 因此对强度的增强效果相对有

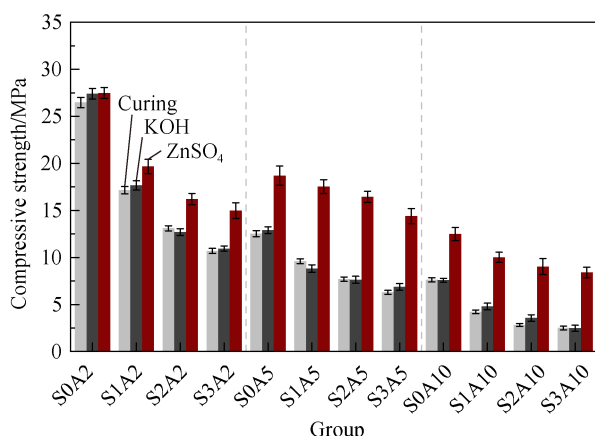


图 4 钢渣水泥基结构电解质的抗压强度

Fig. 4 Compressive strength of steel slag and cement-based structural electrolyte

限。当铝粉掺量提升至 0.05% 和 0.10% 时, 基体内部形成了连通性良好的孔隙网络, ZnSO₄ 溶液可充分渗透至材料中心, 实现整体改性, 强度提升效果显著。经 ZnSO₄ 溶液浸泡后, S1A5 组抗压强度由 9.6 MPa 增加到 17.5 MPa, 增幅达 82.3%。这一结果表明, ZnSO₄ 电解液不仅能为水泥基电解质提供高浓度离子环境, 更能通过与水化产物的化学反应优化基体孔隙结构、致密微观形貌, 从而显著提升多孔水泥基结构电解质的力学性能^[11, 21]。

2.2 不同电解液体系和钢渣掺量对水泥基结构电解质微观结构的影响

图 5 为不同组别钢渣水泥基复合材料经标准养护、KOH 溶液及 ZnSO₄ 溶液浸泡后的 XRD 谱, 其中铝粉掺量固定为 0.05%。标准养护条件下, 所有试样的物相组成主要由水泥熟料相与水化产物组成。经 KOH 溶液浸泡后, 各组试样的 XRD 谱与标准养护状态相比无明显变化, 说明 KOH 体系对材料主体物相组成影响较小。相比之下, 经 ZnSO₄ 溶液浸泡后, 试样 XRD 谱发生显著变化。其中, Portlandite 的特征峰强度大幅衰减, 并出现了新的特征衍射峰。这是由于 ZnSO₄ 溶液与基体中的氢氧化钙发生了反应, 生成了碱式硫酸锌(ZSH)和石膏^[18]。且随着钢渣掺量增加, ZSH 和石膏的衍射峰强度逐渐增强, 说明钢渣的加入为反应提供了更多的 Ca(OH)₂ 活性位点, 促进了 ZSH 和石膏的生成^[22]。

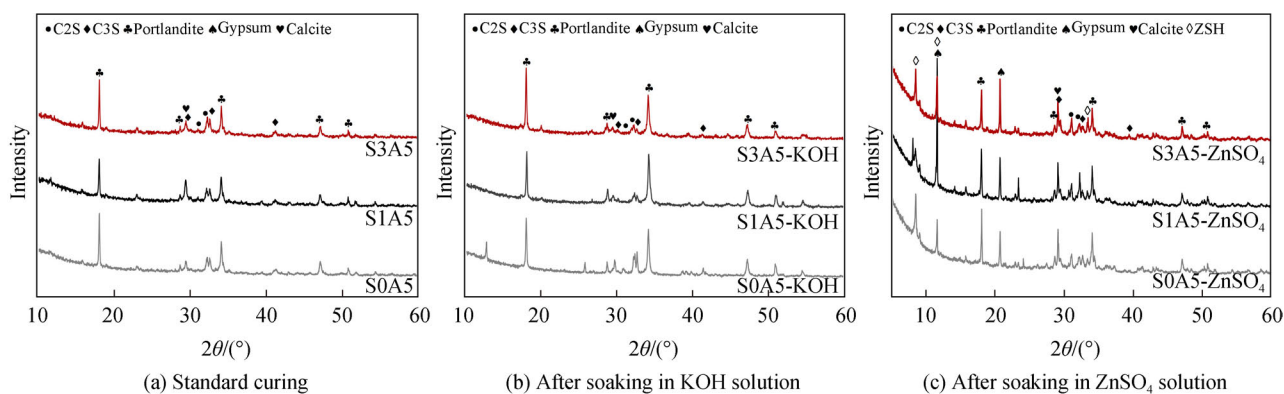


图 5 钢渣水泥基结构电解质 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of steel slag and cement-based structural electrolyte

图 6 为 S3A5 经 KOH 和 ZnSO₄ 溶液浸泡后的 SEM 形貌。经 KOH 溶液浸泡后, 可见铝粉造孔形成的开放孔隙, 水化产物以絮状 C-S-H 凝胶为主^[23]。与之相比, 经 ZnSO₄ 溶液浸泡后的试样表面形貌发生了明显变化。孔内和孔壁生成了大量片状和棒状晶体, 呈密集交织状分布, 形成致密的覆盖层和

填充结构。这一结果与 XRD 中出现的新的 ZSH 和石膏衍射峰相对应。片状 ZSH 和棒状石膏相互穿插, 既填充了铝粉造孔形成的孔隙缺陷, 又未完全阻断离子传输通道, 实现了微观结构的致密化与连通性的平衡。钢渣颗粒与水化产物的界面也被这些结晶相紧密包裹, 界面结合强度显著提升。

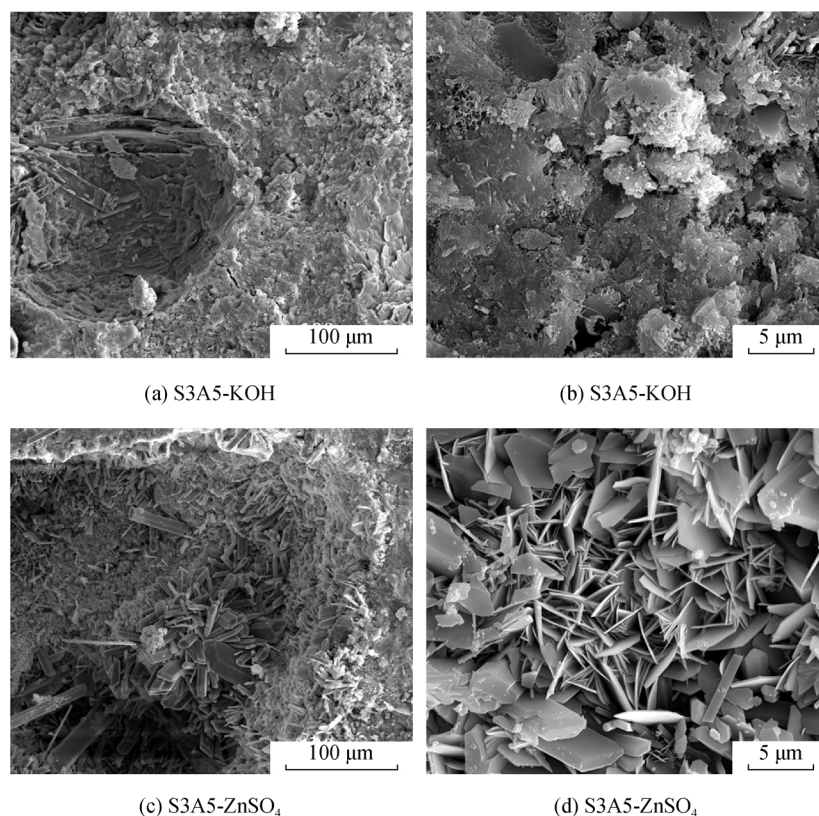


图 6 不同电解质体系下钢渣水泥基结构电解质 SEM 照片
Fig. 6 SEM images of steel slag and cement-based structural electrolyte in different electrolyte systems

为进一步从三维尺度揭示孔隙网络整体变化规律,对钢渣水泥基结构电解质进行了 X-CT 重构与孔隙率分析,结果见图 7。样品 S0A5 和样品 S3A5 内部均形成了较明显的多孔结构,其中 S3A5 试样孔隙分布更为发达。这说明在相同铝粉掺量条件下,钢渣掺加有利于提高材料整体孔隙率并促进较大体积孔隙的发展。这与前述离子电导率随钢渣掺量增加而升高的规律一致,表明钢渣掺加能够为离子提供更多有效传输通道。其主要原因在于,钢渣颗粒的水化活性低于水泥,其 RO 相(FeO-MnO-MgO 固溶体)与水化产物之间的存在薄弱界面^[24-25],与铝粉造孔作用共同促进连通孔隙的形成与发展,从而构建出更多连续贯通的离子传输路径,降低离子迁移阻力,提高材料的离子电导率。

经 KOH 溶液浸泡后, S3A5 的孔隙率从 34.7% 小幅降至 29.1%,小孔比例略上升,说明 KOH 体系主要表现为孔隙浸润和孔内电解液填充。相比之下,经 ZnSO_4 溶液浸泡后, S3A5 的孔结构发生显著变化,孔隙率大幅降至 19.0%。由三维重构结果可见,试样中较大体积孔隙明显减少,而较小体积孔隙占比增加,表明孔结构整体细化和致密化。结合 XRD

与 SEM 结果分析可知, ZnSO_4 与水化产物反应生成的石膏、ZSH 等产物原位沉积,填充大部分大孔,显著降低总孔隙率,使抗压强度大幅提升。通过适度填充与细化机制,在降低孔隙率、提高力学性能的同时,保留必要的离子传输通道,实现结构电解质力学与离子传输性能的协同优化。进一步分析锌离子的传输与反应过程可知,铝粉造孔和钢渣掺加形成的连通孔隙网络为 ZnSO_4 溶液进入水泥基体内部提供了主要通道。浸泡过程中, Zn^{2+} 和 SO_4^{2-} 随孔溶液沿开放连通孔、毛细孔及钢渣颗粒周围界面区向内部迁移,并优先在孔壁、水化产物富集区和钢渣-水化产物界面处发生反应。其中, SO_4^{2-} 可与基体中的 Ca^{2+} 或 Ca(OH)_2 反应生成石膏, Zn^{2+} 则可在碱性孔溶液环境中参与形成 ZSH 等含锌产物。上述产物在孔壁和大孔内部原位沉积,能够填充铝粉造孔产生的部分大孔缺陷,并改善钢渣颗粒与水化产物之间的薄弱界面,从而提高基体整体致密性和抗压强度。与此同时,这种沉积主要表现为孔壁覆盖、大孔细化和界面填充,并未完全阻断原有连通孔道,因此仍可保留一定的液相连续通路,为 Zn^{2+} 的进一步迁移和电化学反应提供传输路径。

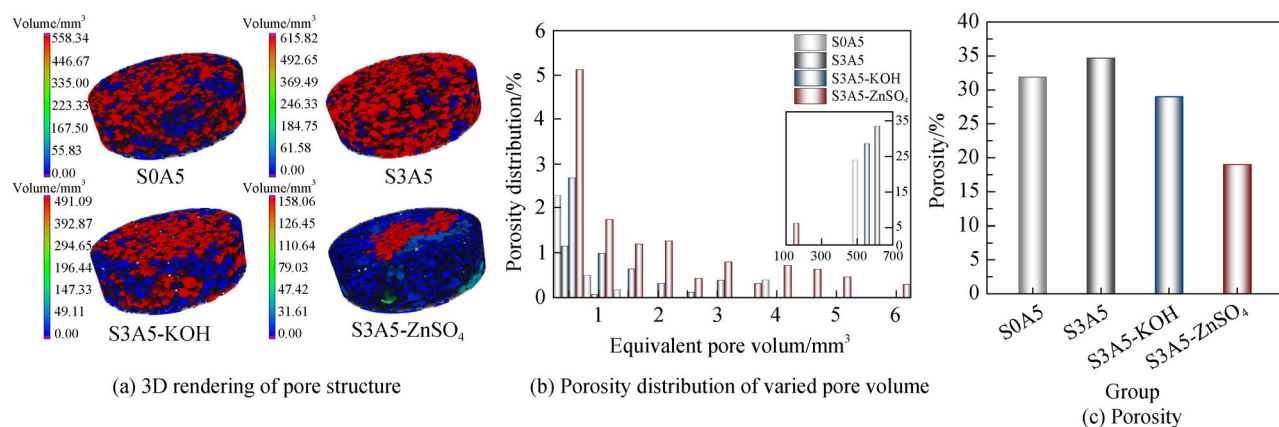


图7 钢渣水泥基结构电解质的孔结构
Fig. 7 Pore structure of steel slag and cement-based structural electrolyte

2.3 钢渣掺量对水泥基结构超级电容器电化学性能的影响

2.3.1 KOH体系AC//AC对称超级电容器电化学性能 基于KOH-钢渣水泥基结构电解质组装的AC//AC对称超级电容器的电化学性能如图8所示。由EIS曲线可见，随着钢渣掺量的增加，各组曲线

在高频区与实轴的截距逐渐减小，低频区斜率增大，逐渐接近垂直，说明该体系的欧姆内阻减小，离子传输阻力不断降低，电极/电解质界面传荷过程得到改善^[26]。图8b为各组器件在10 mV/s扫描速率下的CV曲线，均呈较规则的准矩形，未出现明显氧化还原峰，表明其储能行为主要来源于AC电

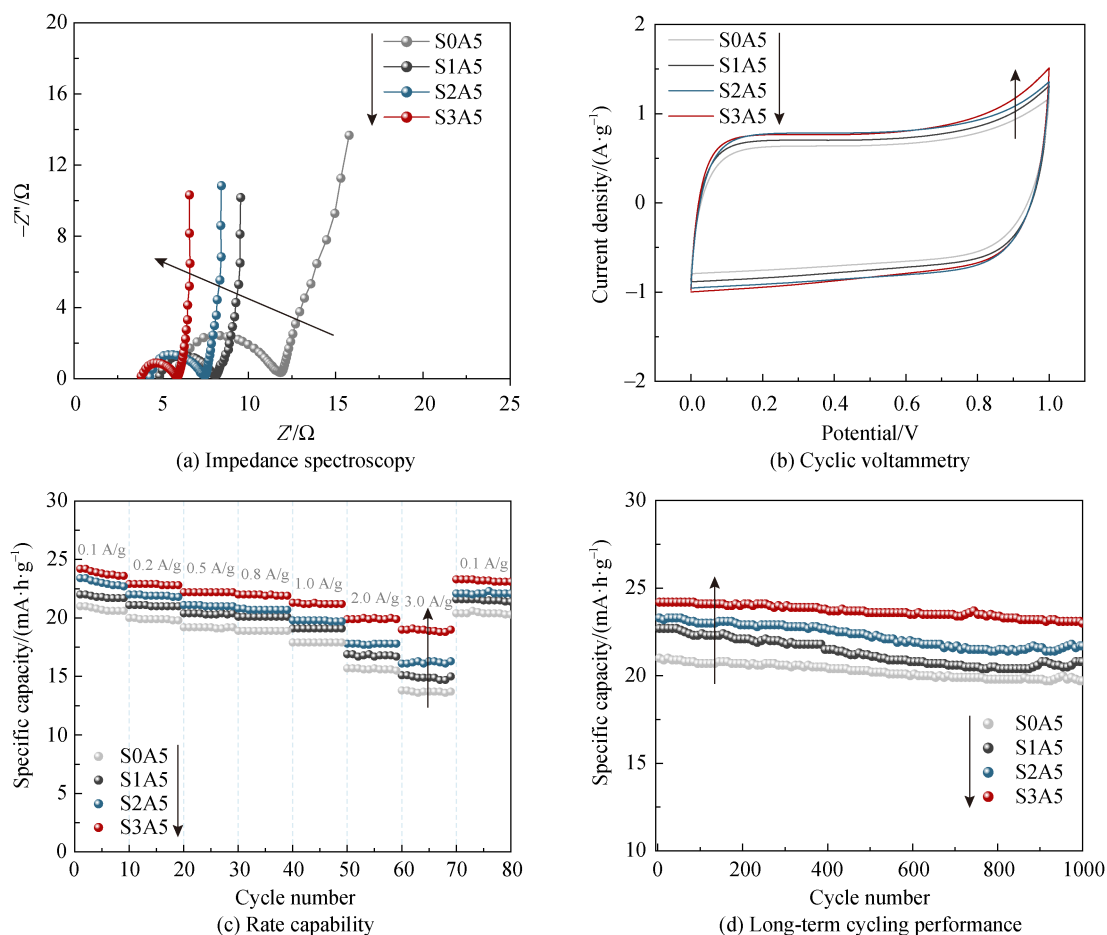


图8 钢渣水泥基结构对称超级电容器电化学性能
Fig. 8 Electrochemical performance of steel slag and cement-based structural symmetrical supercapacitors

极表面的离子吸附/脱附过程, 具有典型的双电层电容特征^[27]。随着钢渣掺量的增加, CV 曲线包围面积逐渐增大, 其中 S3A5 组面积最大, 说明该组器件具有更高的电荷存储能力^[28]。

图 8c 为在不同电流密度下的倍率性能曲线。在 0.1 A/g 的电流密度下, S3A5 的比容量可达 24 mA·h/g; 当电流密度提升至 3.0 A/g 时, 容量保持率仍能维持在 75%以上, 表现出优异的倍率性能。这得益于 KOH 电解质的高离子导电性, 确保了在大电流充放电过程中, 离子能快速响应并填充双电层, 无明显浓差极化现象^[29]。图 8d 为在 0.1 A/g 电流密度下的长循环性能。经过 1000 次充放电循环后, 各组比容量整体变化较小, 仅呈缓慢衰减趋势。在长期充放电过程中, 活性炭电极表面部分微孔由于电解液离子反复吸/脱附造成轻微堵塞, 同时电极与结构电解质接触界面发生变化, 导致界面阻抗小幅上升。此外循环过程中孔道内离子迁移阻力的轻微增加也可能造成极化增强, 从而引起容量缓慢衰减。其中, S3A5

组的容量保持率达到 95.0%, 表明活性炭电极与钢渣水泥基结构电解质具有良好的化学相容性和稳定的电极/电解质界面状态。

2.3.2 ZnSO₄ 体系 Zn//AC 混合超级电容器电化学性能 基于 ZnSO₄-钢渣水泥基结构电解质组装的 Zn//AC 混合超级电容器的电化学性能如图 9 所示。由图 9a 可见, ZnSO₄ 体系器件 EIS 曲线在高频区的实轴截距及中高频区弧度均明显大于 KOH 体系, 说明其欧姆内阻和界面电荷转移阻抗相对较高。这主要与 Zn²⁺迁移速率低于 OH⁻和 K⁺以及 Zn 负极参与沉积/剥离反应所带来的界面极化有关^[30]。然而, 随着钢渣掺量增加, 器件阻抗呈逐渐降低趋势, 说明优化后的多孔骨架能够为 Zn²⁺传输提供连续的离子通道, 并改善界面反应动力学。由图 9b 可见, ZnSO₄ 体系器件的 CV 曲线明显偏离矩形, 并出现氧化还原响应特征, 说明其储能过程并非单纯的双电层吸附/脱附, 而是包含法拉第反应贡献^[31]。活性炭正极主要通过离子吸

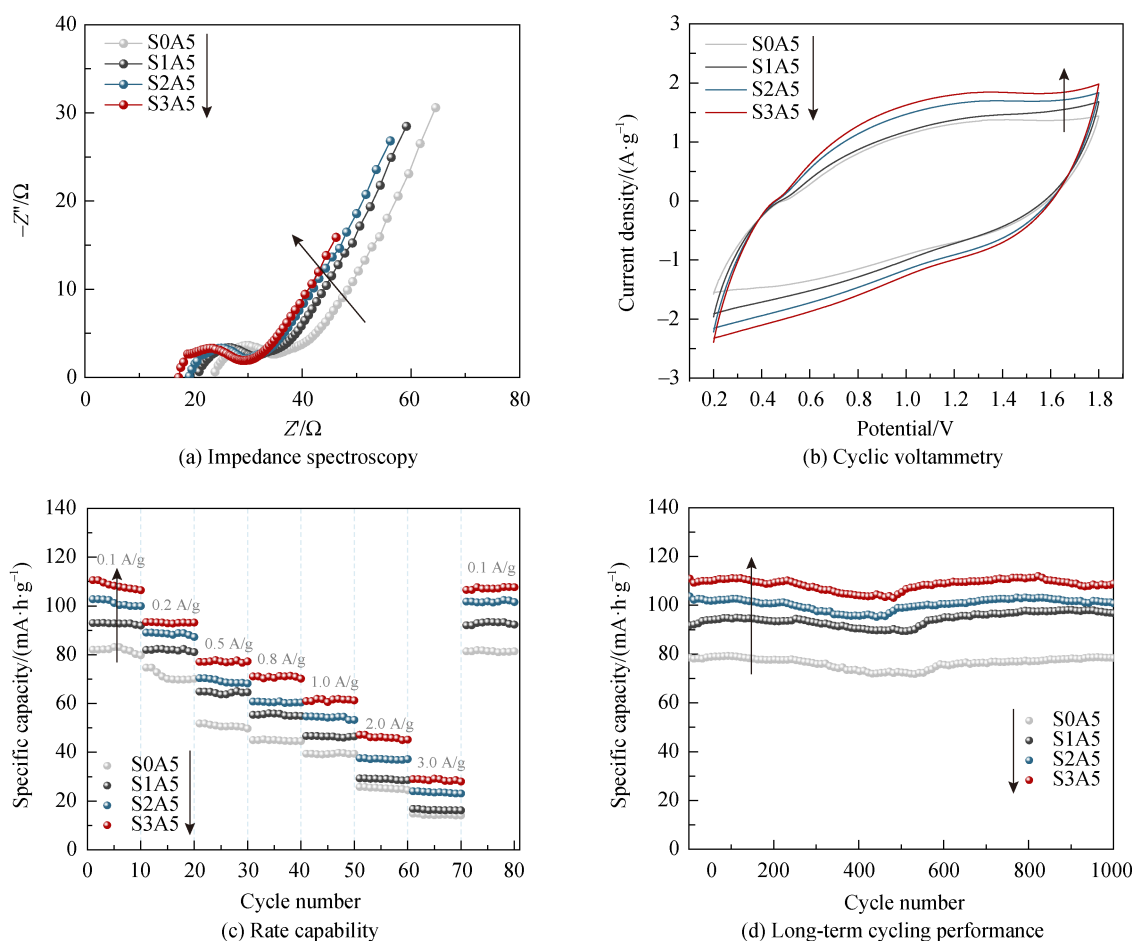


图 9 钢渣水泥基结构混合超级电容器电化学性能

Fig. 9 Electrochemical performance of steel slag and cement-based structural hybrid supercapacitors

附/脱附储能, 而锌负极则伴随 Zn^{2+}/Zn 沉积–剥离过程, 从而使器件获得更高的电荷存储能力^[32]。随着钢渣掺量增加, CV 曲线面积逐步增大, 器件的容量逐渐提升。

图 9c 所示的倍率性能结果显示, 在不同的电流密度下, 随着钢渣掺量的增加, 器件的比容量逐渐增加。在 0.1 A/g 电流密度下, 样品 S3A5 的比容量高达 110 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。图 9d 为长期充放电循环容量曲线。结果表明, ZnSO_4 体系器件具有优异的比容量和循环稳定性, 这主要归因于锌负极较高的储能能力以及活性炭正极优异的结构稳定性。与 KOH 体系相比, ZnSO_4 体系的储能过程更加复杂, 除活性炭正极表面的离子吸附/脱附外, 锌负极还涉及 Zn^{2+}/Zn 的沉积–剥离反应。在循环过程中, 锌负极沉积–剥离过程可能存在局部不均匀现象, 产生少量锌枝晶与钝化层, 增大界面阻抗并降低反应活性。同时, ZnSO_4 溶液可与水泥基体中的水化产物发生反应, 生成 ZSH 和石膏等产物, 这些产物在提高力学性能的同时, 也可能在长期循环过程中对部分孔结构产生填充作用, 增加离子传输阻力。上述因素共同导致 ZnSO_4 体系器件在保持较高容量的同时仍出现一定程度的容量衰减。

2.4 不同电解液体系下钢渣对水泥基材料结构储能性能的影响机理

不同体系下能量密度–功率密度关系图如图 10 所示。结果表明, ZnSO_4 体系器件在整个测试功率密度范围内的能量密度均明显高于 KOH 体系。在 0.1 A/g 电流密度下, 基于电极活性物质质量计算, ZnSO_4 体系器件可达到 72.2 $\text{W}\cdot\text{h/kg}$ 的能量密度和 62.2 W/kg 的功率密度。相比之下, KOH 体系器件的能量密度整体较低, 但随功率密度升高其变化相对平缓, 表明其在高功率工况下具有较好的快速响应特征, 更适于瞬时充放电过程^[32]。从潜在应用场景看, KOH 体系器件具有较低阻抗和较好的倍率性能, 更适合建筑中短时、高功率响应场景, 如传感器节点、智能监测模块、应急低功耗照明及光伏系统瞬时能量缓冲。 ZnSO_4 体系器件能量密度更高, 且有利于提高多孔水泥基材料的力学稳定性, 更适合低功耗、较长时间供能场景, 如预制功能板材、建筑围护构件、智能路面和结构健康监测供能模块。考虑到器件仍处于实验室尺度, 其实际应用仍需进一步开展大尺寸制备、长期耐久性、封装安全性和服役环境适应性研究。

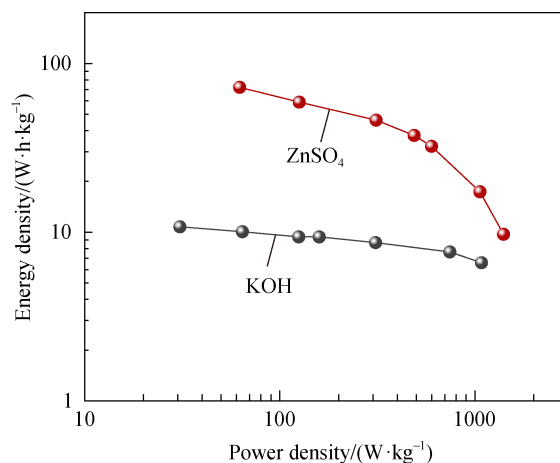


图 10 S3A5 组能量密度和功率密度
Fig. 10 Energy density and power density of S3A5

如图 11 所示, 钢渣对水泥基材料结构储能性能的调控, 是其组分特征、水化特性和孔结构调节多因素协同作用的结果, 并在电解液体系的调节下, 最终实现水泥基材料结构储能性能的优化。由于钢渣颗粒水化活性低于水泥, 在水泥基体系中呈现缓慢水化特征, 颗粒表面会与周围水化产物形成局部界面区, 其中 RO 相等低活性矿物与水化产物之间可能形成弱结合界面, 并与铝粉造孔产生的孔结构共同构筑连续贯通的多孔网络, 显著提升孔隙率与孔连通性, 从而提升水泥基材料的离子电导率与器件的倍率性能^[33–34]。

此外, 钢渣不仅作为掺合料调控水化过程与孔结构, 其自身组分还能发挥协同强化作用, 提升水泥基材料的结构储能性能。钢渣中 Fe、Mn 主要以 RO 固溶体及含铁酸盐等化合态形式存在, 这些含 Fe、Mn 相可能通过改变界面化学环境和提供潜在氧化还原活性位点, 影响电极/结构电解质界面电荷转移过程, 改善电动力学特性^[21, 35]。同时, 钢渣在电解液作用下可溶解释放出 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 等离子, 尤其是在 ZnSO_4 电解液的弱酸性环境中, 这一过程可能有助于提高孔隙液中自由离子浓度, 并与孔隙网络优化共同促进离子传输, 进而提升材料的结构储能性能^[20, 36]。

从储能机制来看, KOH 体系为典型的双电层电容行为, 仅依靠电极/电解质界面的离子物理吸附与脱附进行储能, 过程高度可逆; 而 ZnSO_4 体系属于双电层电容与赝电容共存的混合储能机制, 通过可逆法拉第反应显著提升电荷存储容量, 这也是其比容量远高于 KOH 体系的根本原因^[37]。

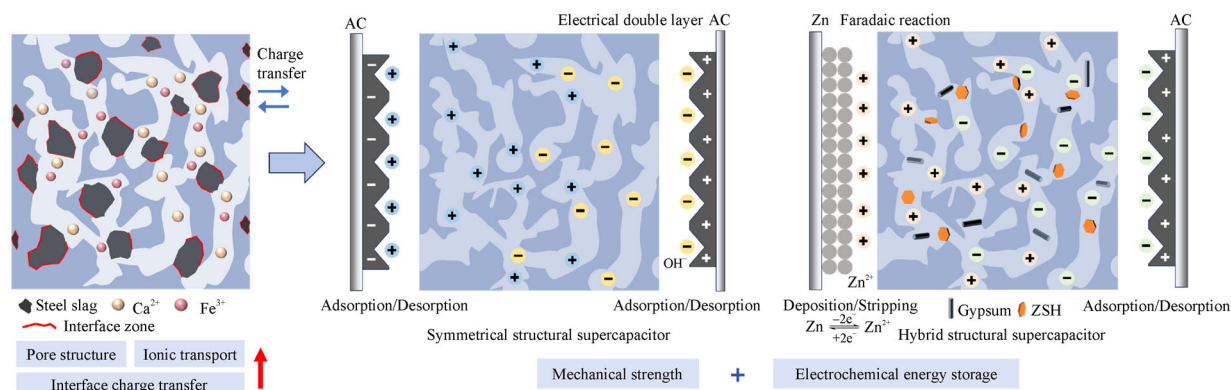


图 11 钢渣水泥基结构超级电容器储能机制

Fig. 11 Energy storage mechanism of steel slag and cement-based structural supercapacitors

3 结论

1) 铝粉造孔和钢渣掺加共同调控了水泥基结构电解质的孔结构与离子传输性能。铝粉促进连通孔隙形成, 钢渣进一步优化离子传输路径, 使结构电解质的离子电导率随铝粉和钢渣掺量增加而提高。KOH 体系和 ZnSO_4 体系最高离子电导率分别达到 130.5 mS/cm 和 26.1 mS/cm。

2) 不同电解液与钢渣水泥基复合材料的作用方式存在明显差异。KOH 浸泡后试样抗压强度变化较小, 说明其主要起孔隙溶液填充作用。而 ZnSO_4 浸泡后试样抗压强度明显提高, 这是由于硫酸锌与水化产物反应生成碱式硫酸锌与石膏等产物, 促进孔隙填充并细化孔结构。

3) 基于 KOH-钢渣水泥基结构电解质组成的活性炭//活性炭对称超级电容器表现出典型双电层储能特征, 具有较低阻抗和较好的循环可逆性。而基于 ZnSO_4 -钢渣水泥基结构电解质组成的锌//活性炭混合超级电容器则表现出双电层与赝电容协同储能特征, 具有更高的能量密度。钢渣通过调控孔结构、改善离子传输并调节界面电化学过程, 实现了水泥基材料力学稳定性与储能性能的协同优化, 为固废基建筑结构储能材料设计提供了参考。

(第二十八届中国科协年会学术论文)

参考文献:

- [1] FENG P, LIU Z L, YUAN L, et al. Concrete: From infrastructure to structural energy storage[J]. *Mater Today*, 2025, 91: 364–374.
- [2] OUMER A, GWON S. Recent advances in cement-based electrolytes/separators and electrodes: Fabrication, mechanisms, and performance of cementitious-based supercapacitors—A review[J]. *Energy Storage Mater*, 2026, 86: 104989.
- [3] 席翔, 赵子杰, 王琳, 等. 水泥基电池和超级电容器的制备及储能机理的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(11): 3650–3662.

XI Xiang, ZHAO Zijie, WANG Lin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(11): 3650–3662.

- [4] LI Y Y, ZHENG W T, ZHU J H, et al. *In situ* dynamic interphase-supported cement zinc batteries for sustainable power supply ecosystem[J]. *Adv Funct Mater*, 2026, 36(28): e25495.
- [5] CAI Q, GUO J Y, ZHANG R, et al. High-performance bioinspired rechargeable cement-based batteries for low-carbon self-powered buildings[J]. *Adv Mater*, 2025, 37(35): 2505202.
- [6] DING J, GUO S L, HAN G Q, et al. Fully solar-powered uninterrupted highway tunnel-lighting system enabled by cement-based aqueous Ni-Zn structural batteries[J]. *Small*, 2025, 21(17): 2412242.
- [7] SHI M Y, WANG L, LI K B, et al. A safe and robust *in-situ* polymerized cementitious electrolyte coupled with $\text{NiCo(2)S(4)@CuCo(2)S(4)}$ electrode for superior load-bearing integrated electrochemical capacitor[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2025, 685: 584–594.
- [8] STEFANIUK D, WEAVER J C, ULM F J, et al. High energy density carbon-cement supercapacitors for architectural energy storage[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2025, 122(40): e2511912122.
- [9] ZHAN P M, XU J, WANG J, et al. Structural supercapacitor electrolytes based on cementitious composites containing recycled steel slag and waste glass powders[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 137: 104924.
- [10] WANG J, ABDULAH B A, TANG L P, et al. Ion-compensation driven optimizing electrode/electrolyte interface in cementitious electrolytes for high-performance structural supercapacitors[J]. *Cem Concr Compos*, 2026, 171: 106607.
- [11] LIU Z L, FENG P, LIU R D, et al. Integration of zinc anode and cement: Unlocking scalable energy storage[J]. *Natl Sci Rev*, 2024, 11(10): nwae309.
- [12] ZHANG E Q, TANG L P. Rechargeable concrete battery[J]. *Buildings*, 2021, 11(3): 103.
- [13] LI W Z, CAO M L, WANG D, et al. Improving the hydration activity and volume stability of the RO phases in steel slag by combining alkali and wet carbonation treatments[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 172: 107236.
- [14] CHUN J, AN S, LEE J. Highly mesoporous silicon derived from waste iron slag for high performance lithium ion battery anodes[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(43): 21899–21906.
- [15] YANG C H, YU H W, ZHANG Z K, et al. Preparation of steel slag-based porous ceramic composite phase change materials for thermal energy storage by sacrificial template method[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(16): 22209–22219.
- [16] FENG J M, LIU Y, FANG D, et al. Reusing the steel slag to design a

- gradient-doped high-entropy oxide for high-performance sodium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2023, 118: 109030.
- [17] LIU Z L, FENG P, YUAN L, et al. High performance Zn–Mn cement batteries for the next generation of buildings[J]. *Nano Micro Lett*, 2026, 18(1): 284.
- [18] LIU R D, FENG P, LIU Z L, et al. An innovative structural energy storage solution using fly ash–cement composites for net-zero energy buildings[J]. *Cem Concr Compos*, 2025, 157: 105960.
- [19] RAGIPANI R, BHATTACHARYA S, SURESH A K. Kinetics of steel slag dissolution: From experiments to modelling[J]. *Proc R Soc A*, 2019, 475(2224): 20180830.
- [20] YANG M Y, ZHANG S, WANG Y L, et al. A cleaner-sustainable process for recovering valuable elements from steel slag with acetic acid: Leaching studies and multi-value-added products[J]. *J Environ Chem Eng*, 2024, 12(3): 112825.
- [21] ZHANG J F, PENG D Z, GAO X G, et al. Regeneration of high-performance materials for electrochemical energy storage from assorted solid waste: A review[J]. *J Clean Prod*, 2023, 416: 137628.
- [22] TAO G H, YOU Y R, LIU Z L, et al. Multiscale pore engineering in separators for aqueous Zn-ion batteries in infrastructure applications[J]. *J Energy Storage*, 2026, 153: 121058.
- [23] WANG J, XU C, ZHANG D, et al. Porous polymer cement composites for quasi-solid graphene supercapacitors[J]. *J Energy Storage*, 2023, 63: 106991.
- [24] ZHUANG S Y, WANG Q. Inhibition mechanisms of steel slag on the early-age hydration of cement[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 140: 106283.
- [25] WANG Q D, WANG X D, LIU H X. Reaction kinetics, mechanical characteristics, and microstructure of steel slag-cement binder modified with graphene oxide[J]. *RSC Adv*, 2023, 13(20): 13991–14000.
- [26] LAZANAS A C, PRODROMIDIS M I. Electrochemical impedance Spectroscopy—A tutorial[J]. *ACS Meas Sci Au*, 2023, 3(3): 162–193.
- [27] 梁逮, 陈艾, 李悦. 超大容量离子电容器碳纳米管与氧化镍复合电极材料的研究[J]. *硅酸盐学报*, 2002, 30(4): 528–531.
- LIANG Kui, CHEN Ai, LI Yue. *J Chin Ceram Soc*, 2002, 30(4): 528–531.
- [28] WU J Z. Understanding the electric double-layer structure, capacitance, and charging dynamics[J]. *Chem Rev*, 2022, 122(12): 10821–10859.
- [29] APEL P Y, BIESHEUVEL P M, BOBRESHOVA O V, et al. Concentration polarization in membrane systems[J]. *Membr Membr Technol*, 2024, 6(3): 133–161.
- [30] FAN Y L, WANG Q P, XIE Y Y, et al. Advances in aqueous zinc-ion battery systems: Cathode materials and chemistry[J]. *Prog Mater Sci*, 2025, 149: 101393.
- [31] LI L, ZHANG J B, PENG Z W, et al. High-performance pseudocapacitive microsupercapacitors from laser-induced graphene[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(5): 838–845.
- [32] DONG L B, MA X P, LI Y, et al. Extremely safe, high-rate and ultralong-life zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 13: 96–102.
- [33] ZHANG Y, ZHU G H, ZHANG Y S, et al. Hydration behavior and cementitious properties of steel slag: From an early age to a long-term[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2024, 20: e03066.
- [34] ZENG B, ZHUANG X M, JIA S J, et al. Effects of Triethanolamine-Gallate on the workability, hydration and microstructure of steel slag supplementary cementitious materials[J]. *Cem Concr Res*, 2025, 190: 107810.
- [35] BISWAS J, HAZAVEH P K, COLEY K S. Slag electrical conductivity and its effect on mass transport and interfacial reaction kinetics[J]. *Steel Res Int*, 2025, 96(4): 2300701.
- [36] RONG N, SHI X L, WANG S S, et al. Optimized acid leaching synthesis and steam regeneration of the steel slag-derived calcium-based sorbent for enhanced CO₂ capture[J]. *J Clean Prod*, 2025, 488: 144673.
- [37] LIU H Y, WANG J G, YOU Z Y, et al. Rechargeable aqueous zinc-ion batteries: Mechanism, design strategies and future perspectives[J]. *Mater Today*, 2021, 42: 73–98.

作者贡献声明:

刘睿丹: 设计研究方法和实验方案、撰写初稿、调查研究、绘制图表
冯 攀: 调查研究、获取资助、项目管理、监督指导、审阅与修订
袁 龙: 调查研究、验证
吴跃东: 监督指导、审阅与修订
彭 桦: 调查研究、监督指导
缪昌文: 调查研究、监督指导

Influence of Steel Slag on Structural Energy Storage Performance of Cement-Based Materials with Different Electrolyte

LIU Ruidan¹, FENG Pan¹, YUAN Long¹, WU Yuedong², PENG Ben², MIAO Changwen¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, State Key Laboratory of Engineering Materials for Major Infrastructure, Jiangsu Key Laboratory of Construction Materials, Nanjing 211189, China; 2. Central Research Institute of Building and Construction, MCC Group, Co. Ltd, State Key Laboratory of Iron and Steel Industry Environmental Protection, Beijing 100088, China)

Extended Abstract

Introduction With the rapid development of low-carbon buildings and structural-energy storage integration technologies, cement-based materials, as core components of building structures, are increasingly required to possess simultaneously load-bearing and energy storage functions. However, the inherently low ion transport efficiency of traditional cement-based materials, along with the difficulty in simultaneously improving mechanical and energy storage performance, limits their application in structural energy storage. Steel slag, a bulk solid waste with hydration activity, can be utilized as a supplementary cementitious material to regulate pore structure and optimize microstructural interfaces, thereby enhancing ionic transport and energy storage performance. Meanwhile,

electrolyte type plays a crucial role in the electrochemical performance of cement-based energy storage devices. Therefore, a systematic investigation into the effects of steel slag on the mechanical and energy storage properties of cement-based materials in different electrolyte systems is of considerable theoretical value and practical significance.

Methods Porous cement-based structural electrolytes were prepared using aluminum powder as a pore-forming agent and steel slag as a supplementary cementitious admixture, with a water-to-binder ratio of 0.4. Aluminum powder contents were 0.02%, 0.05%, and 0.10%, while steel slag contents were 0%, 15%, 30%, and 45% (by mass of cement). After standard curing for 28 d, specimens were immersed in 2 mol/L KOH or ZnSO₄ solution for 7 d. Activated carbon (AC), acetylene black, and polyvinylidene fluoride were mixed, and N-methylpyrrolidone was added before grinding to form a uniform slurry, which was coated onto a stainless-steel foil current collector and dried to obtain AC electrodes. Subsequently, AC//AC symmetric supercapacitors and Zn//AC hybrid supercapacitors were assembled in the KOH system and ZnSO₄ system, respectively. The compressive strength of the samples was measured, and ionic conductivity was evaluated using an electrochemical workstation. The microstructure and phase composition were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray computed tomography (X-CT). The electrochemical performance of the supercapacitors was assessed using electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, and galvanostatic charge-discharge measurements.

Results and discussion The synergistic effect of aluminum powder-induced pore formation and steel slag incorporation significantly promoted the development of an interconnected pore network, thereby increasing ionic conductivity. Ionic conductivity increased with increasing aluminum powder and steel slag contents, reaching 130.5 mS/cm (KOH) and 26.1 mS/cm (ZnSO₄). The type of electrolyte had a significant impact on the compressive strength of the samples. After immersion in KOH solution, the compressive strength of the samples remained essentially unchanged, indicating that KOH mainly contributed to pore-solution filling. In contrast, after immersion in ZnSO₄ solution, the compressive strength of the samples increased markedly. The compressive strength of the S1A5 specimen increased from 9.6 MPa to 17.5 MPa, corresponding to an improvement of 82.3%. Microstructural analysis revealed that ZnSO₄ reacted with cement hydration products to form compounds such as zinc hydroxide sulfate and gypsum, which effectively filled internal pores and refined the pore structure, thereby enabling the simultaneous enhancement of ionic conductivity and compressive strength.

Electrochemical measurements demonstrated that the devices based on the KOH system exhibited a typical electric-double-layer capacitive behavior, characterized by low internal resistance and excellent rate capability, but had a relatively low energy density of only 10.8 W·h/kg. In contrast, the ZnSO₄-based devices displayed a hybrid energy-storage mechanism combining electric double-layer capacitance and pseudocapacitance, resulting in a significantly improved energy density of 72.2 W·h/kg. Both types of devices exhibited excellent cycling stability, with capacity retention exceeding 90% after 1000 charge-discharge cycles.

Conclusions This study demonstrates that aluminum powder and steel slag synergistically regulate the pore structure and ionic transport properties of cement-based structural electrolytes. The ionic conductivity of the KOH system is markedly higher than that of the ZnSO₄ system. ZnSO₄ can react with cement hydration products to enhance compressive strength and ionic conductivity simultaneously, while also enabling high energy density in Zn//AC hybrid supercapacitors. Steel slag contributes to multi-performance optimization by promoting pore connectivity, facilitating ion transport, and improving interfacial electrochemical processes. These findings highlight the dual value of solid-waste reuse and functional structural regulation, and provide important guidance for the design and application of cement-based structural energy storage devices.

Keywords steel slag; structural energy storage; supercapacitor; electrochemical performance