

聚苯胺修饰金属催化材料在电解水析氢领域的研究进展

纪烈义¹ 任建坡^{1,2} 张庆印³

(1.河北中化滏恒股份有限公司,邯郸 056500;2.中化河北有限公司,石家庄 050061;
3.天津工业大学,天津 300387)

摘 要 氢能被认为未来最有前景的能源之一,电解水析氢技术作为一种绿色、高效、可持续的制氢方法备受关注。疏松多孔的聚苯胺作为催化剂载体、模板或纳米掺杂颗粒与具有低析氢过电压、高电流密度的金属或金属化合物催化剂相结合,能有效增大活性比表面积、增加活性位点、提供导电通道,从而降低金属催化剂的析氢过电位,提高电解水析氢活性。综述了近年来聚苯胺修饰金属催化剂在电解水析氢领域的发展动态,指出电解水析氢负载型催化剂替代贵金属催化剂是未来重要的研究方向。

关键词 聚苯胺,电解水析氢,电催化,氢能

Research development of polyaniline modified metal catalysts in hydrogen evolution reaction by water electrolysis

Ji Lieyi¹ Ren Jianpo^{1,2} Zhang Qingyin³

(1.Sinochem Hebei Fuheng Co.,Ltd.,Handan 056500;2.Sinochem Hebei Co.,Ltd.,
Shijiazhuang 050061;3.Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387)

Abstract Hydrogen energy has been recognized as one of the most promising future energy sources.As a green, efficient and sustainable pathway of hydrogen production, water electrolysis has been favored. Loose and porous polyaniline, which was selected as catalyst carrier, template or doped nanoparticles of metal or metallic compound catalyst characterized by low hydrogen overpotential and high current density, can effectively enlarge the active surface area, increased the active sites and provided conductive channels. These supported catalysts, which can lower hydrogen overpotential and promoted the water electrolysis hydrogen evolution activity, was introduced. The developments of polyaniline modified metal catalyst in water electrolysis hydrogen field in recent years were reviewed with detail. Replacing noble metal catalyst with supported catalyst became an important research direction in the future.

Key words polyaniline, water electrolysis hydrogen evolution, electro-catalysis, hydrogen energy

19 世纪中叶工业革命以来,化石燃料的过度消耗使得不可再生资源快速枯竭,因此急需寻找一种清洁、经济、可再生的能源来推动人类文明进步。在可再生能源中,氢能储量丰富、绿色清洁,其能量密度为 140kJ/mol^[1],被公认为未来最有前景的能源之一。但析氢反应活化能过高、过电位太大,使得高能耗、低效率、难储存成为工业化电解水制备氢气的难题,因此高效析氢催化剂成为解决上述问题的有

效途径之一。聚苯胺(PANI)因具有可逆酸碱掺杂/脱掺杂化学特性以及独特的电子和空穴迁移性能,逐渐成为导电高分子领域的研究热点^[2],并逐渐应用于电解水析氢领域^[3-4]。导电 PANI 材料不仅可以增加催化剂的比表面积和活性位点,而且提供了电子或电荷转移的导电通道,增大了交换电流密度,改善了电解水析氢催化活性,加快了析氢速率^[5-6]。笔者介绍了 PANI 修饰贵金属、钼基、镍基和钴基电

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21476172)

作者简介:纪烈义(1976-),男,工程师,从事化工新型材料和精细化工研究工作。

解水析氢催化剂的研究进展,指出用物美价廉、环境友好的电解水析氢负载型催化剂替代贵金属催化剂是未来重要的研究方向。

1 PANI 修饰贵金属催化剂进展

1.1 PANI 薄膜修饰贵金属电极

Aydin 等^[7]对比分析了用聚吡咯(PPy)、PANI、PPy/PANI 薄膜修饰的 Pt 电极在酸性条件下的析氢催化活性、交换电流密度、塔菲尔斜率和表观活化能等参数。结果表明:修饰后的 Pt 电极其析氢催化活性不但没有大幅降低,而且多孔的表面结构有利于氢原子中间体的吸附;电极的塔菲尔斜率为 28.3~44.8 mV/dec。通过实验确定了修饰后的 Pt 电极析氢过程的反应机理为 Volmer-Tafel 机理,随着薄膜厚度的增加,电极的析氢催化速率降低。

Koh 等^[8]在 0.06 V 低电位条件下,在裸 Pt 电极表面电聚合 PANI 薄膜,然后在浓度 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 中浸泡 12 h,得到经过老化处理且绝缘的 Pt/PANI 复合电极。通过对比裸 Pt 电极和 Pt/PANI 复合电极的欠电位吸附态/脱附态氢原子之间的电子转移阻抗,发现 Pt/PANI 复合电极的阻抗值比裸 Pt 电极明显增加。极化曲线对比表明,裸 Pt 电极与用厚度不同 PANI 薄膜修饰的 Pt 电极具有相似的塔菲尔斜率(30~39 mV/dec),反应机理为 Volmer-Tafel 机理。

1.2 PANI 掺杂贵金属颗粒

早在 20 世纪 Grzeszczuk 等^[9]采用恒电位法和动电位法制备了掺杂 Pt 颗粒的 PANI 电极并将其应用于电解水析氢领域。研究表明,表面粗糙且掺杂 Pt 颗粒的 PANI 电极其塔菲尔斜率较小、催化活性高。

Gnana 等^[10]采用简单的原位聚合和还原方法制备了还原型石墨烯氧化物(rGO)/PANI/Pt 纳米复合材料。研究表明,以 PANI 为纽带,通过静电相互作用、 π - π 堆积力、氢键和 Pt—N 键相结合,增强了纳米复合材料的机械强度和稳定性。由于 PANI 增加了电极材料的活性表面积,为催化剂表面的电子转移提供了导电通道,因此获得更多的催化活性位点。3 种材料的协同作用改善了 rGO/PANI/Pt 纳米复合材料的催化性能,增加了复合材料氧化/还原峰电流,减小了电极与电解液界面电荷转移阻抗。

Kayan 等^[11]通过共沉淀法制备聚苯胺-壳聚糖(PANI-Chi)复合薄膜,再利用循环伏安法将 1 mol/L

的四氯金酸(HAuCl₄)还原,生成的纳米 Au 颗粒从溶液中析出,均匀分布在 PANI-Chi 复合薄膜表面,得到负载纳米 Au 颗粒的 PANI/Chi/Au 复合薄膜。用 PANI-Chi 复合薄膜和 PANI/Chi/Au 复合薄膜修饰的石墨电极分别作为电解水析氢催化剂,研究了用不同复合薄膜修饰的石墨电极的催化性能。由于 PANI 和壳聚糖的插入,使得石墨电极表面形态更加密集紧凑、孔隙率高、孔径小、孔径分布窄,为反应的进行提供了更大的比表面积,增加了更多的电荷或电子转移通道,提高了电解水析氢反应的电流密度。分别测定用 PANI-Chi 复合薄膜和 PANI/Chi/Au 复合薄膜修饰的石墨电极的极化曲线,塔菲尔斜率分别为 154 mV/dec 和 127 mV/dec, PANI/Chi/Au 复合薄膜修饰的石墨电极的塔菲尔斜率更加接近 Volmer-Heyrovsky 机理的理论值。在浓度 0.5 mol/L 的硫酸溶液中连续循环 1000 次之后, PANI/Chi/Au 复合薄膜修饰的石墨电极的极化曲线基本不发生变化,在恒定过电压 -1.0 V 条件下循环 6 h,石墨电极的电流密度稳定在 60 mA/cm²,表现出优良的耐久性能。

采用同样的方法 Kayan 等^[12]制备了 PANI/Chi/Pt 复合电极,其塔菲尔斜率为 121 mV/dec,电荷转移阻抗可降低到 140 Ω ,比 PANI/Chi/Au 复合电极的阻抗还小。在相同条件下,通过考察 PANI/Chi/Pt 复合电极的电荷转移阻抗随过电压的变化情况,发现当电压从 -0.3 V 减小到 -0.6 V 时,电荷转移阻抗由 72.4 Ω 减小到 31.2 Ω ,证明该电极作为催化剂有助于吸附态氢原子的吸附,提高了电极材料的导电性,加快了电子转移,有效促进了电解水析氢反应。

2 PANI 修饰钼基催化剂进展

Zhang 等^[13]运用类“柯特肯尔效应”的原位固相反应在碳化钼(Mo₂C)中嵌入厚度 50~140 nm 的氮掺杂碳纳米管(NCNTs),制备了 Mo₂C/NCNTs 复合材料。结果表明,复合材料的过电压降低到 72 mV 时,交换电流密度为 114.6 μ A/cm²。此外, Mo₂C/NCNTs 复合材料还具有良好的稳定性,在酸性条件下,经过 2000 次循环扫描后,极化曲线几乎重合。

Zhao 等^[14]以 Pt/C、聚二氨基吡啶(PDAP)/碳化钼纳米材料(MoCN)/CO₂、PDAP/MoCN 和 PANI/MoCN 电极作为电解水析氢催化剂。通过

对比发现,当电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,Pt/C 和 PDAP/MoCN/ CO_2 的过电压仅相差 60mV ,除了商用 Pt/C 电极外,其他 3 种电极的塔菲尔斜率均在 $46\sim 51\text{mV}/\text{dec}$,由此可知析氢催化速率受限于电化学脱附步骤。

Zhang 等^[15]将 PANI 作为二硫化钼(MoS_2)催化剂载体,制备出长度和直径均匀、具有活性边缘位点的层状 MoS_2 /PANI 纳米复合材料。研究证实, MoS_2 /PANI 纳米复合材料的催化活性主要来源于边缘而不是基体表面, MoS_2 /PANI 纳米复合材料的过电压为 100mV ,塔菲尔斜率仅为 $45\text{mV}/\text{dec}$,表明在酸性条件下,催化析氢反应符合 Volmer-Heyrovsky 机理。循环伏安法测试结果表明,经过 3000 次吸附-生成-脱附循环后,纳米复合材料过电压仅出现微小衰退;而在 5000s 内,析氢反应的电流密度仅出现略微减小,表明 MoS_2 /PANI 纳米复合材料具有优异的催化稳定性。

Ding 等^[16]采用水热法制备出以 PANI 作为导电基体的 MoS_2 /PANI 纳米复合材料。X 射线衍射分析表明, 20.4° 处的弱峰证明 MoS_2 与 PANI 成功复合, 13.9° 处的峰强度低于纯 MoS_2 的峰强度,表明夹层间隔增加,为氢离子的扩散提供了通道,减小了电子/电荷转移阻抗,有利于电解水析氢反应的进行。通过对比塔菲尔斜率和电流密度随 PANI 质量分数变化的规律,确定 PANI 的最佳质量分数为 19%。在 PANI 质量分数为 19%、电压为 400mV 条件下, MoS_2 /PANI 纳米复合材料的电流密度为 $80\text{mA}/\text{cm}^2$,塔菲尔斜率达到 $49\text{mV}/\text{dec}$ 。

Ji 等^[17]以过氧化氢作为苯胺聚合的氧化剂,原位分解生成的氧气能够破坏杂化前驱体 PANI- PMo_{12} 的微米级结构,形成纳米结构,通过热分解反应得到具有大比表面积的纳米催化材料 $\text{Mo}_x\text{C}/\text{NPC}$ 。该材料的固有电压仅为 44mV ,非常接近商业 Pt/C 电极。

3 PANI 修饰镍基催化剂进展

Navarro-Flores 等^[18]通过恒电位电沉积将 Ni 附着在 PANI 表面,形成纤维状三维多孔结构。通过对比 Ni/PANI、Ni/PPy 和 Ni/Cu 复合材料的催化活性,得到如下排序: Ni/PANI-20/5 (20/5 表示 Ni 的沉积时间为 20min, PANI 的沉积时间为 5min) $\geq$ Ni/PPy-1:40/2.5 (1:40/2.5 表示 Ni 的沉积时间为 1h 40min, PPy 的沉积时间为 2.5min) $>$

Ni/Cu。与 Ni/Cu 复合材料相比, Ni/PANI-20/5 复合材料的催化活性比其高 20 倍左右,减少能量输出 53%,产氢量超过 24 倍。

Damian 等^[19]对比了三维多孔结构的 Ni/PANI、 $\text{Ni}_2\text{Mo}/\text{PANI}$ 、 $\text{Ni}_6\text{Mo}/\text{PANI}$ 复合材料的极化曲线。结果表明,在恒定交换电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, $\text{Ni}_2\text{Mo}/\text{PANI}$ 复合材料的过电压仅为 91mV ,且在恒定过电压为 -150mV 时,其交换电流密度为纯 Ni 的 360 倍。根据阿仑尼乌斯方程计算得到 $\text{Ni}_2\text{Mo}/\text{PANI}$ 在不同过电压下的表观活化能为 $25\sim 45.8\text{kJ}/\text{mol}$,是电催化析氢活性最高的复合材料。

姚素薇等^[20]采用双脉冲电位沉积技术制备了菜花状结构的 Ni/PANI 复合材料,其比表面积约为镀 Ni 电极的 4~50 倍。稳态极化曲线测试结果表明,掺杂 PANI 后 Ni/PANI 复合材料比表面积增大,当电流密度为 $0.10\text{A}/\text{cm}^2$ 时,复合材料的析氢过电位比纯 Ni 电极低 350mV 左右, Ni/PANI 复合材料可以作为活性阴极降低电解水析氢能耗。

Bou-Saleh 等^[21]制备了由平均直径 $2.3\sim 4.6\mu\text{m}$ 的球形 Ni 颗粒组成的具有三维结构的 Ni/PANI 复合材料。研究表明,随着沉积过电压的增大, Ni 成核速率增大,颗粒生长速率减小,形成的 Ni 颗粒层表面密度大而颗粒粒径较小; Ni 颗粒层最佳沉积电压为 -1.85mV , PANI 和 Ni 的最佳沉积时间分别为 30min 和 50min。实验证明以三维结构的导电聚合物作为催化剂载体,改变了催化剂颗粒的分布结构,扩大了其活性表面积,提高了析氢反应电流密度和电催化活性。

Dalla 等^[22]通过电沉积含有 PANI 颗粒的瓦特镍镀液得到表面均一、比表面积大、PANI 颗粒均匀分布在镍金属基体的 Ni/PANI 复合材料。研究表明:当镀液中 PANI 质量浓度为 $100\text{g}/\text{mL}$ 、过电压为 0mV 时, Ni/PANI 复合材料的交换电流密度为纯 Ni 电极材料的 23 倍左右;当镀液中 PANI 质量浓度为 $150\text{g}/\text{mL}$ 、过电压为 -150mV 时, Ni/PANI 复合材料的交换电流密度为纯 Ni 电极材料的 65 倍;当镀液中 PANI 质量浓度为 $175\text{g}/\text{mL}$ 、过电压为 -50mV 时, Ni/PANI 复合材料电荷转移阻抗减小至 $20.25\Omega/\text{cm}^2$,比纯 Ni 电极材料小 $1/9$ 左右。

Torres 等^[23]的研究表明,对于纯 Ni 电极材料和掺杂 PANI 的镍基电极材料而言,当阴极过电压大于或等于 0.5V 时,掺杂 PANI 的镍基电极材料

的电流密度明显大于纯 Ni 电极材料,明显提高了其电催化析氢的还原性。该结果与 PANI 的掺杂密切相关,掺杂的颗粒和疏松形貌的形成增加了复合电极材料的活性表面积,增加了 Ni 电极的活性位点,加快了析氢反应速率。

4 PANI 修饰钴基催化剂进展

Feng 等^[24]采用电沉积方法制备了 3D 型泡沫镍(NF)负载核壳结构氢氧化钴/聚苯胺[Co(OH)₂/PANI HNSs/NF]纳米复合材料,该纳米复合材料具有多孔网络结构。多孔网络结构能提供较大的表面积,有利于电解质溶液快速渗透/扩散,提高了纳米复合材料的活性和稳定性。X 射线光电子能谱和拉曼光谱分析结果显示,Co(OH)₂ 和 PANI 之间强烈的协同耦合作用使得 Co²⁺ 的 *d* 轨道和 PANI 的共轭 π 键中的电子形成离域体系,Co(OH)₂/PANI HNSs/NF 和吸附态氢原子中间体的吉布斯自由能接近 0 eV,达到理想的吸附状态。Co(OH)₂/PANI HNSs/NF 纳米复合材料在各种过电压下连续电解 1000000s 后仍然保持很高的电催化活性和稳定性。

Akyüz 等^[25]开发出一种新型电极修饰技术——“点击电化学”(CEC),将具有末端炔基的钴酞菁配合物(TA-CoPc)与锌酞菁配合物(TA-ZnPc)和电聚合形成的叠氮聚苯胺(PANI-N₃)相结合制备了异构电催化剂(MPcs),用 MPcs 改性玻碳电极(GCE)。采用线性扫描伏安法,在扫描速率 100mV/s 条件下,通过对比不同酸碱度下改性 GCE 的催化性能,发现采用 CEC 技术制备的 GCE/PANI-N₃/TA-CoPc 电极,在 pH=3.4 时析氢过电压最小,电流密度提高了将近 33 倍。GCE/PANI-N₃/TA-CoPc 因具有高电流密度、低析氢过电压和优异的稳定性,有望成为新一代电解水析氢活性异构催化剂。

5 结语

虽然电解水析氢催化剂的开发与应用取得了长足进步,但是综合考虑催化活性、稳定性、电解能耗、产氢效率等因素,PANI 修饰催化剂仍然与工业化 Pt 催化剂有一定差距。为了使电解水制备氢气真正实现工业化生产,在研究和开发更加有效的析氢催化剂方面还有很多工作要做:(1)继续深入探索电解水析氢机理,为催化剂性能的优化提供指导;

(2)开发低成本、易制备、高活性、环境友好、耐久性优良的新型催化材料;(3)通过改善催化剂的结构,增大其活性比表面积,增加活性位点,提升催化剂性能;(4)建立先进的标准化测试与表征方法,获得不同催化剂的塔菲尔斜率、交换电流密度、电子/电荷转移阻抗、循环稳定性和析氢过电位等性能参数,有效筛选最佳催化剂。

参考文献

- [1] Sharma S, Singh S, Khare N. Enhanced photosensitization of zinc oxide nanorods using polyaniline for efficient photocatalytic and photoelectrochemical water splitting[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(46): 21088-21098.
- [2] Ćirić-Marjanović G. Recent advances in polyaniline research: polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications[J]. Synthetic Metals, 2013, 177: 1-47.
- [3] Ding L, Su B. A non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on platinum nanoparticle-polyaniline nanocomposites hosted in mesoporous silica film[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015, 736: 83-87.
- [4] 陈四国, 薛云, 张文贵, 等. 聚苯胺增强 Pt/C 催化剂活性和稳定性研究[J]. 表面技术, 2015, 44(1): 56-63.
- [5] 杜晶晶, 李娜, 许建雄, 等. 电解水析氢电极材料的研究新进展[J]. 功能材料, 2015, 46(9): 9001-9006.
- [6] Srivastava S, Kumar S, Vijay Y K. Preparation and characterization of tantalum/polyaniline composite based chemiresistor type sensor for hydrogen gas sensing application[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(4): 3825-3832.
- [7] Aydin R, Köleli F. Hydrogen evolution on conducting polymer electrodes in acidic media[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 56(1): 76-80.
- [8] Koh K, Jeon M, Chevrier D M, et al. Novel nanoporous N-doped carbon-supported ultrasmall Pd nanoparticles: efficient catalysts for hydrogen storage and release[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 203: 820-828.
- [9] Grzeszczuk M, Poks P. The HER performance of colloidal Pt nanoparticles incorporated in polyaniline[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(25): 4171-4177.
- [10] Gnana Kumar G, Kirubakaran C J, Udhayakumar S, et al. Conductive polymer/graphene supported platinum nanoparticles as anode catalysts for the extended power generation of microbial fuel cells[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(43): 16883-16889.
- [11] Kayan D B, Koçak D, İlhan M. The activity of PANi-Chitosan composite film decorated with Pt nanoparticles for electrocatalytic hydrogen generation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(25): 10522-10529.
- [12] Kayan D B, Koçak D, İlhan M, et al. Electrocatalytic hydrogen production on a modified pencil graphite electrode[J]. Interna-

- tional Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(4): 2457-2463.
- [13] Zhang K, Zhao Y, Fu D, et al. Molybdenum carbide nanocrystal embedded N-doped carbon nanotubes as electrocatalysts for hydrogen generation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(11): 5783-5788.
- [14] Zhao Y, Kamiya K, Hashimoto K, et al. In situ CO₂-emission assisted synthesis of molybdenum carbonitride nanomaterial as hydrogen evolution electrocatalyst[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(1): 110-113.
- [15] Zhang N, Ma W, Wu T, et al. Edge-rich MoS₂ nanosheets rooting into polyaniline nanofibers as effective catalyst for electrochemical hydrogen evolution[J]. Electrochimica Acta, 2015, 180: 155-163.
- [16] Ding S, He P, Feng W, et al. Novel molybdenum disulfide nanosheets-decorated polyaniline: preparation, characterization and enhanced electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2016, 91: 41-47.
- [17] Ji L, Wang J, Guo L, et al. In situ O₂-emission assisted synthesis of molybdenum carbide nanomaterials as an efficient electrocatalyst for hydrogen production in both acidic and alkaline media[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(10): 5178-5186.
- [18] Navarro-Flores E, Omanovic S. Hydrogen evolution on nickel incorporated in three-dimensional conducting polymer layers[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2005, 242(1/2): 182-194.
- [19] Damian A, Omanovic S. Ni and NiMo hydrogen evolution electrocatalysts electrodeposited in a polyaniline matrix[J]. Journal of Power Sources, 2006, 158(1): 464-476.
- [20] 姚素薇, 刘春松, 张卫国, 等. 双脉冲电沉积制备 Ni-聚苯胺复合电极及其析氢性能的研究[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(2): 1-4.
- [21] Bou-Saleh Z, Omanovic S. Nickel-based 3D electrocatalyst layers for production of hydrogen by water electrolysis in an acidic medium[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2009, 9(4): 2469-2479.
- [22] Dalla Corte D A, Torres C, Correa P d S, et al. The hydrogen evolution reaction on nickel-polyaniline composite electrodes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(4): 3025-3032.
- [23] Torres C D S, Falcade T, de Fraga Malfatti C. Nickel-polyaniline composite electrodes for electrocatalytic reduction of hydrogen in alkaline media[J]. Materials Science Forum, 2012, 727-728: 581-586.
- [24] Feng J X, Ding L X, Ye S H, et al. Co(OH)₂@PANI hybrid nanosheets with 3D networks as high-performance electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. Advanced Materials, 2015, 27(44): 7051-7057.
- [25] Akyüz D, Dinçer H, Özkaya A R, et al. Electrocatalytic hydrogen evolution reaction with metallophthalocyanines modified with click electrochemistry[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(38): 12973-12984.
- 收稿日期: 2018-08-15
修稿日期: 2019-10-08

- *****
- (上接第 9 页)
- [18] Sai H Z, Xing L, Xiang J H, et al. Flexible aerogels based on an inter penetrating net work of bacterial cellulose and silica by a nonsupercritical drying process[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1: 7963-7970.
- [19] Ma H S, Roberts A P, Prevost J H, et al. Mechanical structure-property relationship of aerogels[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 27(7): 127-141.
- [20] 宋威雷. 多孔氧化铝陶瓷的制备及性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2008.
- [21] Zhang G J, Yang J F, Tatsuki Ohji. Fabrication of porous ceramics with unidirectional aligned continuous pores[J]. Am Ceram Soc, 2001, 84(6): 1395-1397.
- [22] Yang F K, Li C W, Lin Y M, et al. Effects of firing temperature on properties of porous mullite/corundum ceramics[J]. Material Letters, 2012(73): 36-39.
- [23] 毋娟. 凝胶注模莫来石隔热材料的制备与性能[D]. 郑州: 郑州大学, 2010.
- [24] Deville S, Saiz E, Tomsia A P. Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering[J]. Biomaterials, 2006, 27: 5480-5489.
- [25] Tallon C, Moreno R, Nieto M I. Shaping of porous alumina

- bodies by freeze casting[J]. Adv Appl Ceram, 2009, 108: 307-313.
- [26] 曹阳, 贺军辉. 以冰为模板制备超轻多孔氧化铝块材[J]. 材料研究学报, 2009, 23(5): 518-523.
- [27] Daryabeigi, Kamran. Design of high-temperature multi-layer insulation for reusable launch vehicles[D]. Virginia: University of Virginia, 2000.
- [28] 江经善. 多层隔热材料及其在航天器上的应用[J]. 宇航材料工艺, 2000(4): 17-25.
- [29] 李健芳. 新型耐高温多层隔热结构研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- [30] 李涛. 低热导复合隔热材料的制备研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.
- [31] 杨久俊, 吴宏江. 不烧粉煤灰微珠隔热砖的研究[J]. 耐火材料, 2006(3): 210-212.
- [32] 张娜, 张玉军, 田庭艳, 等. 高温低热导率隔热材料的研究现状及进展[J]. 中国陶瓷, 2006(1): 16-18.
- [33] 宋杰光, 刘勇华, 陈林燕, 等. 国内外绝热保温材料的研究现状分析及发展趋势[J]. 材料导报, 2010, 24(S1): 378-380, 394.
- [34] Kofoworola O F, Gheewala S H. Estimation of construction waste generation and management in Thailand[J]. Waste Manage, 2009, 29: 731.
- 收稿日期: 2019-06-04