

地聚物/发泡聚苯乙烯复合材料的制备及性能研究

杜丽丽

(内蒙古交通职业技术学院,赤峰 024005)

摘 要 采用发泡聚苯乙烯(EPS)颗粒和煅烧高岭土制备了地聚物/EPS 轻质保温复合材料,考察了环氧树脂改性前后高岭土地聚物性能的变化,研究了 EPS 与高岭土质量比分别为 0.5 和 0.65 时,环氧树脂改性及掺杂大理石粉对地聚物/EPS 复合材料表观密度、抗压强度、弯曲强度、导热系数、微观结构的影响。结果表明:环氧树脂改性和掺杂大理石粉有助于减少裂纹的产生,改善地聚物与 EPS 之间的粘结力,提高复合材料的抗压强度和弯曲强度,但在一定程度上增大复合材料的导热系数。此外,随着 EPS 与高岭土质量比的增大,地聚物/EPS 复合材料的表观密度、导热系数降低。EPS 与高岭土质量比为 0.65 时,制备的地聚物/EPS 复合材料表观密度、抗压强度、导热系数分别为 507kg/m^3 、 2.05MPa 、 $0.067\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,基本满足建筑保温材料的使用要求。

关键词 发泡聚苯乙烯,地聚物,环氧树脂,导热系数,微观性能

Preparation and property of geopolymer/EPS composite

Du Lili

(Inner Mongolia Transportation Vocational and Technical College,Chifeng 024005)

Abstract The lightweight insulation geopolymer/expanded polystyrene (EPS) composites were fabricated by using EPS particles and metakaolin as raw materials. The effects of epoxy resin on the properties of metakaolin-based geopolymer were researched. Moreover, the influences of epoxy resin and marble fume on the apparent density, compressive strength, flexural strength, thermal conductivity and microstructure of geopolymer/EPS composites were also analyzed when the ratio of EPS and metakaolin was 0.5 and 0.65, respectively. The results showed that epoxy resin and marble fume can reduce the cracks and improved the compressive and flexural strength of composites. But to some extent, the thermal conductivity of composites will be increased. In addition, the apparent density and thermal conductivity of composites decreased with the increase of EPS dosage. The apparent density of geopolymer/EPS was 507kg/m^3 , compressive strength was 2.05MPa and the thermal conductivity as low as $0.067\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ when the ratio of EPS and metakaolin was 0.65, which can meets the requirements of building insulation materials.

Key words expanded polystyrene, geopolymer, epoxy resin, thermal conductivity, microstructure

发泡聚苯乙烯(EPS)颗粒保温砂浆是指以废弃或原生 EPS 颗粒(粒径 $0.5\sim 4\text{mm}$)为轻骨料,以水泥为胶凝材料,添加高分子改性助剂配制而成的浆体材料^[1-2],在建筑保温隔热领域用途广泛。与新型地聚物胶凝材料相比,EPS 颗粒保温砂浆能耗较高且干燥收缩率大,对其发展和应用不利。作为一种新型胶凝材料,地聚物主要以煅烧高岭土或粉煤灰等硅铝酸盐为原料,通过添加硅酸钠等碱激发剂制备而成,地聚物能有效减少能耗和 CO_2 的排放,弥补传统水泥材料的不足^[3-6]。制备地聚物/EPS 复合

材料时,极性的无机地聚物与非极性有机高分子 EPS 颗粒之间的相容性成为当前亟待解决的问题。简家成^[7]将乳胶粉乳液和三乙醇胺配制成复合改性剂,利用改性剂的憎水基团与 EPS 颗粒表面产生物理吸附,使改性剂的亲水基团在 EPS 颗粒表面定向排列,再与亲水的地聚物胶凝材料复合,达到改善界面相容性的目的,成功制备了抗压强度为 0.24MPa 、导热系数为 $0.065\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的地聚物/EPS 复合材料。姚舜祯^[8]采用硅烷偶联剂 KH550 改性 EPS 颗粒,制备了导热系数为 $1.68\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的地聚物/

基金项目:内蒙古自治区自然科学基金资助项目(2014MS0528)

作者简介:杜丽丽(1982-),女,讲师,主要从事道路工程材料研究工作。

EPS 复合材料。

目前多采用偶联剂^[8]、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)乳液^[9]等对 EPS 颗粒表面进行改性,制备 EPS 地聚物保温材料,但工艺较为复杂,成本相对昂贵,因此不利于推广应用。本研究采用环氧树脂乳液改性地聚物的方式,增强二者之间的粘附能力,并加入大理石粉进一步优化地聚物的界面密实和粘结能力。通过实验考察环氧树脂改性前后及掺杂大理石粉前后地聚物/EPS 复合材料表观密度、抗压强度、弯曲强度、导热系数和微观结构的变化,为利用地聚物和 EPS 制备轻质高强的建筑隔热保温材料提供参考。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

EPS 颗粒(堆密度 $0.015\text{g}/\text{cm}^3$, 最大粒径 $\leq 5\text{mm}$),实验室自制;煅烧高岭土为 KAPOZZTM 系列高活性偏高岭土(SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的质量分数分别为 51.72%、42.83% 和 1.71%,烧失量为 1.96%),内蒙古超牌建材科技有限公司;大理石粉(粒径 1250 目, CaO 质量分数为 55.66%,烧失量为 40.1%),泾县雪岭矿粉有限公司;CYDW-112W50 型环氧树脂(黏度 $500\sim 3000\text{mPa}\cdot\text{s}$,固含量 50%),中国石化巴陵石化分公司;水玻璃(模数 3.3,固含量 35.5%,密度 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$),工业级,佛山科凝新材料科技有限公司。

电子万能力学试验机(UTM6104 型),深圳三思纵横科技公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS10 型),美国热电公司;场发射扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-7610F 型),日本电子株式会社;导热系数仪(TPS 2500S 型),瑞典 Hot Disk 公司。

1.2 地聚物/EPS 复合材料的制备

纯地聚物的制备:将质量分数 98% 的 NaOH 溶液加入工业级水玻璃中,配制成模数为 1.5 的碱激发剂溶液,静置 24h 使用。将煅烧高岭土和碱激发剂按质量比 0.5 混合,搅拌 15min 得到纯地聚物。

环氧树脂改性地聚物的制备:在纯地聚物中添加环氧树脂乳液搅拌均匀,得到环氧树脂改性地聚物。

在环氧树脂改性地聚物中加入一定比例的 EPS 颗粒和大理石粉搅拌 5min,搅拌结束后,将浆体倒入 $40\text{mm}\times 40\text{mm}\times 160\text{mm}$ 的三联模具中,覆膜密封,于 40°C 恒温烘箱中养护 24h,脱模后放入标准养护室中养护,得到地聚物/EPS 复合材料。地

聚物/EPS 复合材料的实验配方见表 1。

表 1 地聚物/EPS 复合材料的实验配方

样品编号	$m(\text{EPS}):$ $m(\text{高岭土})$	$w(\text{环氧树脂})/$ %	$w(\text{大理石粉})/$ %
A1(EPS50)	0.50	—	—
A2(EPS50-MF10)	0.50	—	10
A3(EPS65)	0.65	—	—
A4(EPS65-MF10)	0.65	—	10
B1(E10-EPS50)	0.50	10	—
B2(E10-EPS50-MF10)	0.50	10	10
B3(E10-EPS65)	0.65	10	—
B4(E10-EPS65-MF10)	0.65	10	10

注:环氧树脂和大理石粉质量分数指占 EPS 和煅烧高岭土总质量的百分数;E 代表环氧树脂;MF 代表大理石粉。

1.3 测试与表征

按照 JG/T 158—2013《胶粉聚苯颗粒外墙外保温系统材料》对地聚物/EPS 复合材料的表观密度进行测试;按照 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》对地聚物/EPS 复合材料的抗压强度和弯曲强度进行测试,试样规格为 $40\text{mm}\times 40\text{mm}\times 160\text{mm}$;按照 GB/T 10294—2008《绝热材料稳态热阻及有关特性的测定 防护热板法》测试地聚物/EPS 复合材料的导热系数;采用傅里叶变换红外光谱仪分析地聚物改性前后官能团的变化;采用场发射扫描电子显微镜对纯地聚物及地聚物/EPS 复合材料断面的微观形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为煅烧高岭土、纯地聚物、环氧树脂以及环氧树脂改性地聚物样品的 FT-IR 谱图。由图可以看出:所有样品均含有属于 $-\text{OH}$ 的特征谱带。煅烧高岭土中位于 3460cm^{-1} 处较宽的特征峰对应于无定型的 $\text{Si}-\text{O}-\text{R}(\text{Si}$ 或 $\text{Al})$ 骨架结构, 1640cm^{-1} 处为煅烧高岭土中吸附水的 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动, 1108cm^{-1} 和 846cm^{-1} 处分别对应于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 伸缩振动峰以及六配位 $\text{Al}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰。纯地聚物中 1034cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{R}(\text{Si}$ 或 $\text{Al})$ 的非对称振动特征峰, 873cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰。经过高温晶体重组后,地聚物位于 3460cm^{-1} 处的吸收峰增强,表明其水化产物中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{R}(\text{Si}$ 或 $\text{Al})$ 骨架结构增多; 1108cm^{-1} 处的吸收峰向波数更低的 1034cm^{-1} 处移动,这是由于高

岭土中的 Si—O 键被 Al—O 部分取代,形成新的胶凝结构; 846cm^{-1} 的吸收峰消失,表明高岭土中的六配位 Al—O 键参与缩聚反应^[10-11]。从 FT-IR 特征谱带的变化可知高岭土中的聚合反应较完全。环氧树脂在 1620cm^{-1} 、 1510cm^{-1} 和 1460cm^{-1} 处出现芳香结构中的 C=C 伸缩振动;观察环氧树脂改性地聚物的 FT-IR 谱图可以发现,在 2967cm^{-1} 、 2929cm^{-1} 和 2878cm^{-1} 处出现环氧树脂的—CH₂—对称和不对称伸缩振动吸收峰^[12],说明环氧树脂成功接枝到高岭土基地聚物的表面。

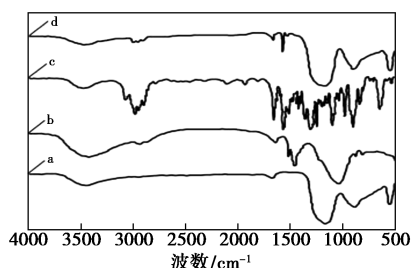


图1 煅烧高岭土(a)、纯地聚物(b)、环氧树脂(c)以及环氧树脂改性地聚物(d)样品的 FT-IR 谱图

2.2 SEM 分析

图2为纯地聚物、环氧树脂改性地聚物及其煅烧后样品的 SEM 图。由图2(a)可知,纯地聚物样品的表面比较光滑密实,呈均相结构,表明高岭土基地聚物的缩聚反应较完全。从图2(b)可以看出,环氧树脂改性地聚物样品的微观形貌呈部分层状结构,无团聚现象,相界面性能良好,说明掺入的环氧树脂能够有效地分散在地聚物胶凝材料中,与地聚物相容性较好。对比图2(a)和图2(b)可以发现,纯地聚物样品的断裂面有微裂纹或裂缝,而环氧树脂改性地聚物样品的断裂面无明显裂纹。这说明环氧树脂的掺杂抑制了地聚物基体中裂纹的产生和扩展,为改善地聚物基体的断裂韧性提供了可能。由于环氧树脂改性地聚物样品表面存在大量凹陷的球状小穴,由此可推断掺杂的环氧树脂以球状颗粒的形式分散在地聚物基体中,从而发挥增强增韧的作用。为了证明此推断,将环氧树脂改性地聚物样品于 700°C 煅烧,煅烧后样品的 SEM 图如图2(c)所示。由图2(c)可以看出,煅烧后有机环氧树脂在高温下降解挥发,被完全去除,煅烧后的改性地聚物为典型的多孔材料,孔径在纳米到微米级之间,多孔结构的形态即为环氧树脂在地聚物基体中的分散状态,表明环氧树脂乳液是以颗粒状的形式均匀分布在地聚物基体中。

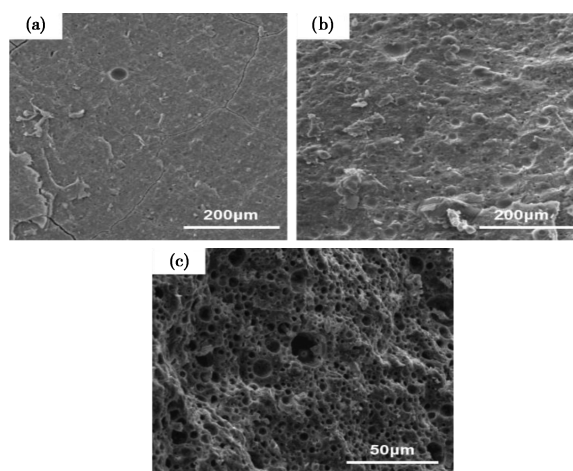


图2 纯地聚物、环氧树脂改性地聚物及其煅烧后样品的 SEM 图

[(a)纯地聚物($\times 500$);(b)环氧树脂改性地聚物($\times 500$);(c)煅烧后的环氧树脂改性地聚物($\times 1000$)]

2.3 单轴压缩实验

为进一步考察环氧树脂的增强效果,对环氧树脂改性前后地聚物样品进行单轴压缩实验,其应力-应变曲线图见图3。由图可知:纯地聚物样品的屈服应变为 0.25% ,屈服应力为 42.12MPa ,弹性模量为 21.12GPa ,在达到应力极限后立即断裂;环氧树脂改性地聚物的屈服应变为 0.29% ,屈服应力为 55.44MPa ,弹性模量为 27.24GPa ,在达到应力极限后表现出更强的塑性变形能力,极限应变可以达到 0.52% ,断裂时消耗更多的能量。环氧树脂改性地聚物的屈服应力和弹性模量比纯地聚物分别提高了 31.62% 、 28.98% 。综合上述分析可知,由于环氧树脂在地聚物基体中分散良好,能够有效阻止裂纹的扩展,因此改善了地聚物的塑性变形能力,优化了其力学性能。

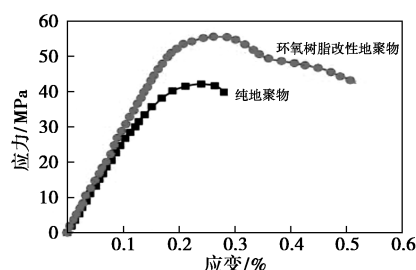


图3 环氧树脂改性前后地聚物的应力-应变曲线图

2.4 地聚物/EPS 复合材料微观结构分析

图4为EPS与高岭土质量比为 0.65 时,纯地聚物和环氧树脂改性地聚物样品的光学显微镜图。由图可知,EPS颗粒均匀地分散在地聚物基体中,无明显的集聚现象。环氧树脂固化体系中活性极大

的羟基、环氧基、醚键以及酯键等极性基团赋予了环氧树脂固化物极佳的粘结性能。环氧树脂改性地聚物样品的微观形貌更加致密,与 EPS 颗粒之间的密实结合能力也有所改善,故环氧树脂改性地聚物样品 B3 的表面比纯地聚物样品 A3 更密实,表面的细小孔洞数量也更少。

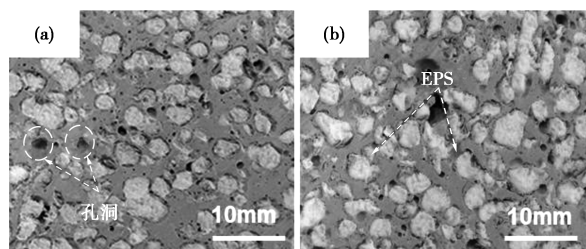


图 4 纯地聚物和环氧树脂改性地聚物样品的光学显微镜图

[(a)纯地聚物 A3;(b)环氧树脂改性地聚物 B3]

图 5 为放大倍率不同的复合材料样品的 SEM 图。从图可以明显看出, EPS 颗粒与地聚物基体之间的结构较为紧凑,地聚物包覆在 EPS 颗粒表面,即使在未添加任何改性剂的基础上, EPS 与颗粒地聚物基体间依然具有良好的界面粘附能力。对比放大 1500 倍时地聚物基体的微观形貌[见图 5(b)、图 5(d)和图 5(f)]不难发现,掺杂环氧树脂后地聚物

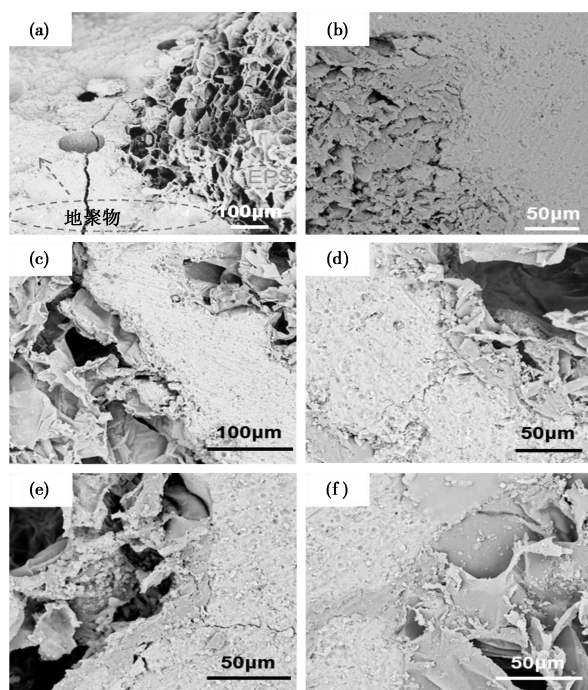


图 5 放大倍率不同的复合材料样品的 SEM 图

[(a)纯地聚物 A3($\times 300$);(b)纯地聚物 A3($\times 1500$);
(c)环氧树脂改性地聚物 B3($\times 800$);(d)环氧树脂改性地聚物
B3($\times 1500$);(e)地聚物/EPS 复合材料 B4($\times 1000$);
(f)地聚物/EPS 复合材料 B4($\times 1500$)]

基体更为致密,未掺杂环氧树脂的地聚物基体中存在部分微裂纹[见图 5(a)和图 5(b)],这与光学显微镜分析结果一致。另外,添加大理石粉后,也没有观察到团聚现象,填料与地聚物基体、EPS 颗粒之间的相容性较好,对复合材料的微观形貌[见图 5(e)和图 5(f)]无不利影响,大理石与环氧树脂共同作用,改善了地聚物/EPS 复合材料的微观结构,提高了复合材料的力学性能。

2.5 地聚物/EPS 复合材料的力学性能分析

图 6 为地聚物/EPS 复合材料样品的表观密度。由图可知: EPS 与高岭土质量比为 0.5 时,样品 A1、A2、B1、B2 的表观密度在 $608 \sim 814 \text{ kg/m}^3$ 之间;当质量比增加到 0.65 时,样品 A3、A4、B3、B4 的表观密度降低到 $507 \sim 539 \text{ kg/m}^3$ 之间。随着 EPS 用量的增多,样品的密度逐渐降低。EPS 用量提高 15%,复合材料密度下降幅度在 $16.6\% \sim 33.8\%$ 之间。掺杂环氧树脂和大理石粉后,随着 EPS 用量的增加,地聚物/EPS 复合材料的密度变化表现出类似的规律。环氧树脂改性地聚物样品 B1 的密度为 693 kg/m^3 ,样品 B3 的密度降为 522 kg/m^3 ,两者相比密度降低了 24.7% ;样品 A2 的密度为 715 kg/m^3 ,样品 A4 的密度降至 528 kg/m^3 ,两者相比密度降低了 26.2% 。此外,还可以发现样品 B1 密度比样品 A1 密度(608 kg/m^3)增加了 13.9% 。说明环氧树脂改性后材料的密度比未改性有所增大,这归因于环氧树脂改性的地聚物微观结构更加致密。

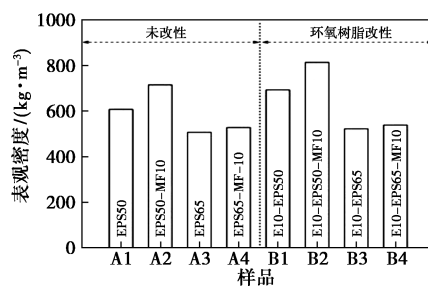


图 6 地聚物/EPS 复合材料样品的表观密度

图 7 为地聚物/EPS 复合材料样品的力学性能。由图 7(a)可知, EPS 与高岭土质量比为 0.5 时,样品 A1、A2、B1、B2 的抗压强度在 $3.83 \sim 6.73 \text{ MPa}$ 之间;当质量比提高至 0.65 时,样品 A3、A4、B3、B4 抗压强度在 $2.05 \sim 3.02 \text{ MPa}$ 之间。当 EPS 用量增加时,包覆骨料所需要地聚物增加,而用于粘结骨料的地聚物含量则相对降低,导致骨料之间的粘结力降低,从而降低了复合材料的抗压强度。在 EPS 与高岭土质量比相同条件下,掺杂环

氧树脂和大理石粉的地聚物/EPS复合材料的抗压强度更高,说明地聚物的改性和大理石粉的掺杂均有助于提高材料的力学性能。以地聚物/EPS复合材料样品B2的抗压强度为例,其抗压强度为6.73MPa,比未改性样品A2的抗压强度(5.85MPa)提高了15.0%。进一步分析还发现,高掺量环氧树脂对地聚物/EPS复合材料抗压强度的改善程度优于低掺量环氧树脂。环氧树脂改性地聚物样品B1的抗压强度为4.50MPa,比未改性样品A1的抗压强度(3.83MPa)提高了17.5%;样品B3的抗压强度(2.54MPa)比未改性样品A3的抗压强度(2.05MPa)增加了23.9%。

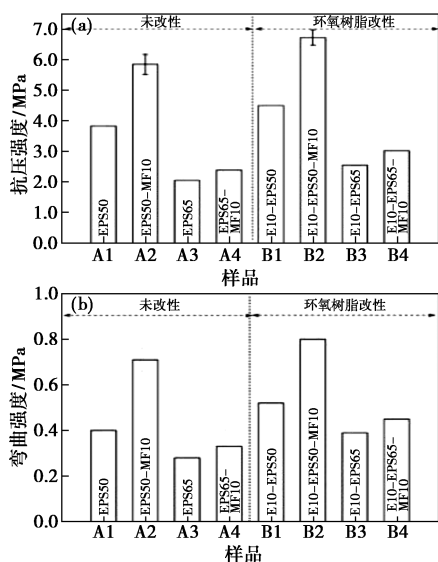


图7 地聚物/EPS复合材料样品的力学性能
[(a)抗压强度;(b)弯曲强度]

制备的未改性样品A3尽管抗压强度最低(为2.05MPa),但依然能够满足JG/T 158—2013《胶粉聚苯颗粒外墙外保温系统材料》和JC/T 2200—2013《水泥基泡沫保温板》对抗压强度 ≥ 0.2 MPa的要求,说明即使在EPS用量较大条件下,地聚物/EPS复合材料的力学性能依然能够满足使用要求。

图7(b)中地聚物/EPS复合材料样品弯曲强度的变化规律与抗压强度类似,所制备的复合材料弯曲强度在0.28~0.80MPa之间。随着EPS用量的增加,复合材料的弯曲强度降低。未改性样品A1的弯曲强度为0.4MPa,样品A3的弯曲强度为0.28MPa,两者相比弯曲强度降低了42.9%。

2.6 地聚物/EPS复合材料导热系数分析

地聚物/EPS复合材料样品的导热系数见图8。由图可知,样品的导热系数在0.067~0.144W/(m·K)之间,随着EPS与高岭土质量比的增加,复合材

料样品的导热系数显著降低。未改性样品A3中EPS含量最高,其导热系数最低,为0.067W/(m·K),比样品A1的导热系数[0.099W/(m·K)]降低了32.3%。由此可见,掺杂EPS可以降低复合材料密度,有助于提高地聚物的保温隔热效果。因为EPS颗粒中含有大量的闭孔结构,热阻较大,故其用量的增多会降低复合材料的导热系数。但是环氧树脂改性和添加大理石粉后复合材料的导热系数变大。由微观性能分析可知,与样品A2相比,样品B2的结构更致密,其水化产物孔隙率下降,从而使导热系数有所增大。

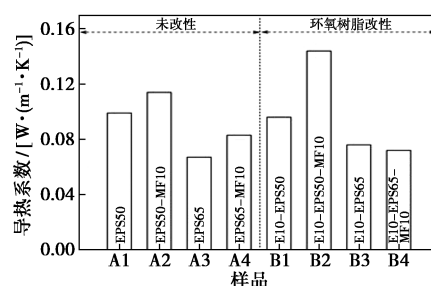


图8 地聚物/EPS复合材料样品的导热系数

此外,对于保温隔热材料而言,密度与导热系数具有关联性。地聚物/EPS复合材料的表观密度在507~814kg/m³之间,通过地聚物/EPS复合材料导热系数与表观密度的拟合曲线图可以看出(见图9),导热系数与表观密度呈线性关系,随着表观密度的增大,复合材料导热系数整体增大,保温性能下降。

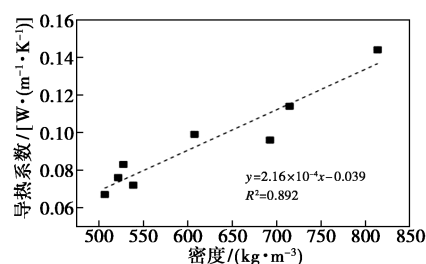


图9 地聚物/EPS复合材料导热系数与表观密度拟合曲线图

3 结论

(1)环氧树脂能够有效地分散在地聚物基体中,使地聚物的微观结构更致密,并阻止微裂纹的产生和扩展,有助于增强地聚物的力学性能。环氧树脂改性地聚物的屈服应力为55.44MPa,比纯地聚物的屈服应力(42.12MPa)提高了31.62%。

(2)采用环氧树脂改性地聚物成功制备了地聚

物/EPS 复合材料。在 EPS 与高岭土质量比相同条件下,掺杂环氧树脂和大理石粉的地聚物/EPS 复合材料的抗压强度更高,说明地聚物的改性和大理石粉的掺杂均有助于提高复合材料的力学性能。

(3)SEM 分析表明,添加大理石粉后,复合材料表面没有观察到团聚现象,填料与地聚物基体、EPS 颗粒之间的相容性较好,对复合材料的微观形貌无不利影响,大理石与环氧树脂共同作用,改善了地聚物/EPS 复合材料的微观结构,提高了复合材料的力学性能。

参考文献

- [1] 刘运学,王艳龙,范兆荣,等.废弃聚苯乙烯泡沫塑料在保温隔热材料中的应用研究[J].新型建筑材料,2013,40(9):93-95.
- [2] Xu Y, Jiang L, Xu J, et al. Mechanical properties of expanded polystyrene lightweight aggregate concrete and brick[J]. Construction & Building Materials, 2012, 27(1): 32-38.
- [3] He P, Wang M, Fu S, et al. Effects of Si/Al ratio on the structure and properties of metakaolin based geopolymer[J]. Ceramics International, 2016, 42(13): 14416-14422.
- [4] Zhang Z, Provis J L, Reid A, et al. Geopolymer foam concrete: an emerging material for sustainable construction[J]. Con-

struction & Building Materials, 2014, 56(3): 113-127.

- [5] 宋晓玲,崔学民,林坤圣,等.聚氯乙烯/偏高岭土地聚物复合材料的制备和性能[J].高校化学工程学报,2014,28(1): 137-142.
- [6] 孟宪建.碳纤维对粉煤灰地聚物复合材料性能的影响[J].非金属矿,2018,41(2):51-54.
- [7] 简家成.地聚物基聚苯颗粒外墙外保温材料的制备及其性能研究[D].桂林:桂林理工大学,2014.
- [8] 姚舜祯.新型泡沫填充地聚物保温隔热材料的制备及性能研究[D].南宁:广西师范学院,2016.
- [9] 赵晓艳,田稳苓,姜忻良,等.EVA 改性 EPS 混凝土微观结构及性能研究[J].建筑材料学报,2010,13(2):243-246.
- [10] Van Jaarsveld J G S, Van Deventer J S J, Lukey G C. The characterization of source materials in fly ash-based geopolymers[J]. Materials Letters, 2003, 57(7): 1272-1280.
- [11] Barbosa V F F, Mackenzie K J D, Thaumaturgo C. Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica; sodium polysialate polymers[J]. International Journal of Inorganic Materials, 2000, 2(4): 309-317.
- [12] Fellahi S, Chikhi N, Bakar M. Modification of epoxy resin with kaolin as a toughening agent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(4): 861-878.

收稿日期:2018-09-04

修稿日期:2019-10-29

(上接第 92 页)

- [13] Sun H, Xu X, Yan Z, et al. Porous multishelled Ni₂P hollow microspheres as an active electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29: 8539-8547.
- [14] Sun Y, Hang L, Shen Q, et al. Mo doped Ni₂P nanowire arrays: an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction with enhanced activity at all pH values [J]. Nanoscale, 2017, 9: 16674-16679.
- [15] Tang C, Pu Z, Liu Q, et al. NiS₂ nanosheets array grown on carbon cloth as an efficient 3D hydrogen evolution cathode [J]. Electrochimica Acta, 2015, 153: 508-514.
- [16] Tian T, Huang L, Ai L, et al. Surface anion-rich NiS₂ hollow microspheres derived from metal-organic frameworks as a robust electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 20985-20992.
- [17] You B, Jiang N, Sheng M, et al. Hierarchically porous urchin-like Ni₂P superstructures supported on nickel foam as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting [J]. ACS Catalysis, 2016, 6: 714-721.
- [18] 李斯文. 钴基纳米材料的合成及电化学性能研究[D]. 上海: 复旦大学, 2017.
- [19] 孟会杰. 三维多孔过渡金属基磷/硫纳米电极的制备及其电催

化性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.

- [20] Zhang X, Wang S, Wang G, et al. Facile synthesis of NiS₂@MoS₂ core-shell nanospheres for effective enhancement in microwave absorption [J]. RSC Advances, 2017, 7: 22454-22460.
- [21] Wang L, Zhu Y, Li H, et al. Hydrothermal synthesis of NiS nanobelts and NiS₂ microspheres constructed of cuboids architectures[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2010, 183: 223-227.
- [22] Lu Y, Tu J, Xiong Q, et al. Synthesis of dinickel phosphide (Ni₂P) for fast lithium-ion transportation: a new class of nanowires with exceptionally improved electrochemical performance as a negative electrode[J]. RSC Advances, 2012, 2: 3430-3436.
- [23] Mai Y, Xia X, Jie X. Cross-linked hierarchical arrays of Ni₂P nanoflakes prepared via directional phosphorization and their applications for advanced alkaline batteries [J]. Journal of Power Sources, 2017, 367: 116-121.
- [24] An T, Wang Y, Tang J, et al. Interlaced NiS₂-MoS₂ nanoflake-nanowires as efficient hydrogen evolution electrocatalysts in basic solutions[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4: 13439-13443.

收稿日期:2019-08-06