

纳米 TiO_2 /粉煤灰微珠光催化复合材料 制备方法的比较

刘文慧 赵志换* 薛永强 常宏宏

(太原理工大学化学化工学院,太原 030024)

摘 要 粉煤灰微珠(FACs)中空且尺寸较大,很容易分散在溶液中。筛选出粒径小于 $84\mu\text{m}$ 的 FACs,通过活化提高其活性。采用溶胶-凝胶法、均匀沉淀法、溶剂热法、原位水解法和超声法制得粉煤灰微珠负载氮掺杂 TiO_2 ($\text{N-TiO}_2/\text{FACs}$) 光催化剂。采用 SEM、XRD、FT-IR 和 UV-Vis、DRS 对催化剂表征。研究 $\text{N-TiO}_2/\text{FACs}$ 对甲基橙的降解活性,结果表明:原位水解法制得的 $\text{N-TiO}_2/\text{FACs}$ 活性最高,光照 180min 降解率达 61%。在重复利用 6 次之后,降解率仍能达到 53.2%,表现出良好的稳定性,且易分离、回收。

关键词 不同方法, $\text{N-TiO}_2/\text{FACs}$, 光催化, 分离回收

Comparision of preparation of nanometer TiO_2 /FACs photocatalytic composite material

Liu Wenhui Zhao Zhihuan Xue Yongqiang Chang Honghong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology,
Taiyuan 030024)

Abstract The fly ash cenospheres (FACs) has hollow structure and large size, which can be easily dispersed in solution. The particle with size under $84\mu\text{m}$ were selected and increased its activity by activation. Then modified FACs was used as carrier to prepare $\text{N-TiO}_2/\text{FACs}$ by sol-gel method, homogeneous precipitation method, solvent thermal method, in-situ hydrolysis method and ultrasonic method, respectively. The catalysts were characterized by SEM, XRD, FT-IR and UV-Vis DRS. Finally, using methyl orange to explore the photocatalytic property. It was found that $\text{N-TiO}_2/\text{FACs}$ had the highest activity. The degradation rate of it was 61% after 180min illumination. After six recycles, the degradation rate of methyl orange was still 53.2%, indicating the good recycling property.

Key words method, $\text{N-TiO}_2/\text{FACs}$, photocatalysis, separation and recycling

二氧化钛(TiO_2)俗称钛白粉,是应用最广泛的 N 型半导体之一。主要有板钛矿、锐钛矿和金红石 3 种晶型^[1-2],它无毒、活性高、抗菌性强、价格低廉、化学稳定性优越和易制备,是一种倍受青睐的光催化剂^[3-4]。锐钛矿型 TiO_2 是最常用的光催化剂,只对紫外光有较强的吸收能力。为使 TiO_2 能吸收可见光,研究者开始对 TiO_2 进行改性^[5-7]。最常用的方法是离子掺杂,尤其是氮(N)掺杂 TiO_2 研究更为广泛^[8-10]。另外,纳米 TiO_2 在溶液中极易团聚且难以回收重复利用^[11-12],易造成二次污染,是限制 TiO_2 实际应用的主要问题之一。崔鹏等^[13]采用浸渍法将 TiO_2 薄膜负载于颗粒形活性炭表面,结果

表明该催化剂保留了活性炭良好的吸附性能,且能促进 TiO_2 光催化速率。陈士夫等^[14]采用浸涂法将 TiO_2 负载于空心玻璃微球表面,结果表明该催化剂可漂浮在水面上直接利用太阳光光催化处理工业污染物废水。赵文宽等^[15]采用涂覆法将 TiO_2 负载于粗孔球形硅胶表面,该催化剂性能稳定,极大地提高了对可溶性染料活性艳红 X-3B 的降解反应速率。

粉煤灰是燃煤火力发电厂和大型锅炉产生的固体废弃物,为多孔颗粒、无毒、价廉、低密度和耐高温^[16],比表面积大,具有很强的吸附性能^[17-18],尺寸一般在 $50\sim 200\mu\text{m}$ ^[19],在溶液中易分散,是一种理想的载体。

基金项目:山西省自然科学基金(2016011079)

作者简介:刘文慧(1989-),男,硕士,主要研究方向为纳米材料合成及应用。

联系人:赵志换,副教授。

本研究以粉煤灰微珠(FACs)为载体,使用 N 元素掺杂 TiO_2 ,成功将氮掺杂 TiO_2 (N-TiO_2) 负载到粉煤灰的表面,并以甲基橙为目标降解物,研究了用不同方法制得的粉煤灰微珠负载氮掺杂 TiO_2 ($\text{N-TiO}_2/\text{FACs}$) 催化剂对甲基橙的降解活性。

1 实验部分

1.1 主要试剂

FACs,太原一电厂;钛酸四丁酯、无水乙醇,均为分析纯,天津市光复科技发展有限公司;六次甲基四胺(HMT)、氢氧化钠(NaOH),均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;十二烷基苯磺酸钠(SDBS,分析纯),阿拉丁化学试剂有限公司;甲基橙(分析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 粉煤灰预处理

将粉煤灰过 180 目筛(粒径 $\leq 80\mu\text{m}$,约占总质量的 60.5%),除去磁珠。称取 5g FACs 加入到 100mL 2.5mol/L 的 NaOH 溶液中,搅拌 12h,之后用蒸馏水洗涤至中性,干燥。然后将 1g SDBS 和 2g FACs 加到 100mL 乙醇-水溶液(9:1,体积百分比)中,60℃水浴使其充分分散,离心后烘干备用。

1.2.2 光催化剂的制备

(1)溶胶-凝胶法。在 A 烧杯中加入钛酸丁酯与无水乙醇(1:2,摩尔配合比),之后加入 N 与 TiO_2 (1:4,摩尔配合比)。在 B 烧杯中加入无水乙醇、冰醋酸和蒸馏水(2:2:1,摩尔配合比),再滴加适量浓盐酸,将 B 烧杯溶液缓慢滴加到 A 烧杯中,一段时间后加入定量的 FACs(TiO_2 :FACs=1:3,质量配合比),60℃水浴至形成凝胶,烘干后在 500℃下煅烧 2h,将得到的样品标记为 $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-s}$ 。

(2)均匀沉淀法。称取一定量无水乙醇,加入适量的钛酸丁酯和 N-TiO_2 ,再加入一定量 FACs,搅拌均匀;滴加适量浓硝酸,使溶液 pH=3;再滴加少量 30%双氧水,60℃水浴直至干燥,最后在 500℃下煅烧 2h,将得到的样品标记为 $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-d}$ 。

(3)溶剂热法。将适量钛酸丁酯和 N-TiO_2 加入到乙醇/水的溶液(9:1,体积配合比)中,均匀混合后,加入一定量的 FACs,搅拌 2h,之后转移到体积为 100cm^3 的高压反应釜中,在 90℃烘箱中保持 1h,之后加热至 190℃保持 2h。待冷却后,产物用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤数次后 60℃干燥,将得到的样品标记为 $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-r}$ 。

(4)原位水解法。将适量的钛酸丁酯与乙醇混

合,再加入一定量的 N-TiO_2 和 FACs,搅拌 2h 后,将一定量的蒸馏水滴加到混合物中即制得混合浆,将混合浆放入 60℃烘箱中干燥,最后于 500℃下煅烧 2h,将得到的样品标记为 $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-i}$ 。

(5)超声法。称取适量钛酸丁酯与乙醇混合,再加入一定量的 N-TiO_2 和 FACs,在 50℃下超声 30min,得到灰白色悬浮液,于 80℃烘箱中干燥,最后在 500℃下煅烧 2h,将得到的样品标记为 $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-c}$ 。

1.3 样品的表征

采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4100 型,日立集团公司)观察样品的微观形貌。采用扫描能谱仪(EDS, JSM-5600LV 型,日本 JEOL 公司)对微珠表面的化学成分进行分析。采用 X 射线衍射仪(XRD, D/MAX-2500 型,日本 RIGAKU 公司)对样品进行晶相分析,并利用谢乐公式计算一次成核晶粒尺寸。采用傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR, FTIR-8400S 型,日本岛津公司)分析样品的表面键合情况。采用紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS, LambdaBio40 型,美国 PE 公司)分析样品的光吸收范围和吸收能力,并计算样品的带隙能。

1.4 光催化性能测试

准确称取 300mg 光催化剂,加入到 75mL 20mg/L 的甲基橙溶液中,于黑暗处搅拌 30min 以达到吸脱附平衡。之后用 500W 氙灯($\lambda > 400\text{nm}$)照射,并通入空气(流速为 300mL/min)搅拌,每隔 30min 取样 5mL,用高速离心机分离后取上层清液,采用紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS, LambdaBio40 型,美国 PE 公司)在波长为 464nm 处测定样品的吸光度。计算样品对甲基橙的降解率(η)见式(1)

$$\eta = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为降解率,%; C_0 为光催化剂样品在甲基橙溶液中达吸附-脱附平衡后溶液的初始浓度,mg/L; C_t 为经过反应时间 t (min)后溶液的浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 FACs 的成分分析

采用扫描能谱仪(EDS, JSM-5600LV 型,日本 JEOL 公司)对 FACs 表面的化学成分进行分析,结果见表 1。从表 1 可知,FACs 主要含二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)。根据 ASTM 标准可知该 FACs 为 F 型,在水中不易聚集。含有少量的 TiO_2

在光催化降解中可能起到重要作用。

表 1 FACs 的成分

主要氧化物/%(wt, 质量分数)					
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	MgO
51.80	36.57	2.03	2.24	1.21	1.09
Na ₂ O	CaO	ZnO	MnO	LOI ^①	
0.67	0.65	0.33	0.17	1.26	

注: ①LOI 为烧失量。

2.2 TiO₂ 晶粒分析

运用谢乐公式计算不同方法制备的 N-TiO₂/FACs-i 中 TiO₂ 晶粒尺寸见表 2。从表 2 可知, 原位水解法制备的 N-TiO₂/FACs-i 样品中 TiO₂ 的晶粒尺寸最小, 说明用原位水解法制备的 N-TiO₂/FACs-i 中的 TiO₂ 不易团聚, 分布更均匀。

表 2 不同方法制备的 N-TiO₂/FACs 中 TiO₂ 晶粒尺寸

不同制备方法	溶胶-凝胶法	均匀沉淀法	溶剂热法	原位水解法	超声法
TiO ₂ 尺寸/nm	10.4	12.5	62.1	7.1	12.9

2.3 SEM 分析

原位水解法制备的 N-TiO₂/FACs-i 的 SEM 图见图 1。从图可以看出, 采用原位水解法制备的 N-TiO₂/FACs 的表面粗糙, 粗糙的表面使其具有较大的比表面积, 并且出现许多小孔, 这种特征表明 N-TiO₂/FACs-i 具有较强的催化能力。

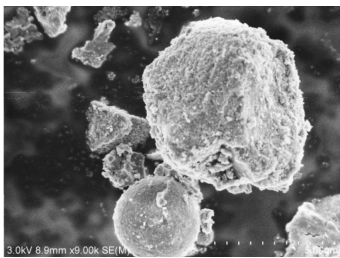


图 1 原位水解法制备的 N-TiO₂/FACs-i 的 SEM 图

2.4 XRD 分析

不同方法制备的 N-TiO₂/FACs 的 XRD 谱图见图 2。从图 2 中谱线 b 可以看出, FACs 样品中含有大量的 SiO₂ 和多铝红柱石 (Al₆O₁₃Si₂) 及少量的方解石 (CaCO₃), 其中在 2θ=26.3°、40.9°、42.6°和 60.7°处出现的衍射峰分别对应于 FACs 中多铝红柱石的 (210)、(121)、(230) 和 (331) 晶面, 在 2θ=20.5°、35.9°处出现的衍射峰分别对应于 FACs 中石英的 (100)、(110) 晶面, 在 2θ=29.4°处出现的衍射峰对应于 FACs 中方解石的 (104) 晶面; 与 FACs

相比, 催化剂 N-TiO₂/FACs 中石英和多铝红柱石相关衍射峰的强度减弱, 并且均出现明显的 TiO₂ 锐钛矿特征峰, 表明 TiO₂ 成功负载到 FACs 的表面。

用原位水解法制备的 N-TiO₂/FACs-i (见图 2 中谱线 f) 特征衍射峰的强度最强, 结晶度最好, 在 2θ=26.08°处石英的衍射峰很弱, 可能是因为原位水解法更有利于 TiO₂ 均匀地分布在粉煤灰表面, 因为在原位水解过程中, 钛源先均匀吸附在粉煤灰表面, 然后缓慢水解, 水解后的 Ti(OH) 直接在粉煤灰表面经高温焙烧得到锐钛矿型 N-TiO₂, 所以均匀固定在粉煤灰表面, 从而使得 FACs 中石英的衍射峰变弱。

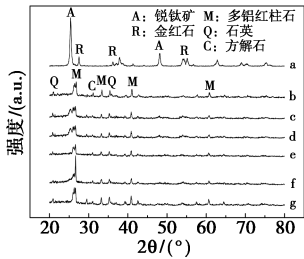


图 2 不同方法制备的 N-TiO₂/FACs 的 XRD 谱图
[(a)P25; (b)FACs; (c)N-TiO₂/FACs-s; (d)N-TiO₂/FACs-d; (e)N-TiO₂/FACs-r; (f)N-TiO₂/FACs-i; (g)N-TiO₂/FACs-c]

2.5 UV-Vis 分析

不同方法制备的 N-TiO₂/FACs 的 UV-Vis 谱图见图 3。从图可以看出, P25 的光吸收范围主要在紫外区, 其吸收边际在 387nm, 对可见光几乎没有吸收; 而不同方法制备的 N-TiO₂/FACs 催化剂吸收边际红移到 500nm, 对可见光响应范围最大; 计算得知样品 N-TiO₂/FACs-i 带隙能最小 (2.62eV), 这是 N 和 FACs 载体共同作用的结果。

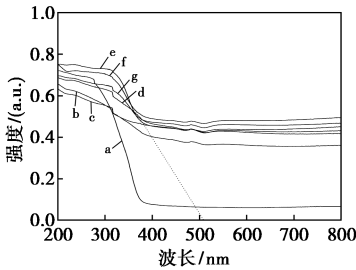


图 3 不同方法制备的 N-TiO₂/FACs 的 UV-Vis 谱图
[(a)P25; (b)FACs; (c)N-TiO₂/FACs-s; (d)N-TiO₂/FACs-d; (e)N-TiO₂/FACs-r; (f)N-TiO₂/FACs-i; (g)N-TiO₂/FACs-c]

2.6 FT-IR 分析

不同方法制备的 N-TiO₂/FACs 的 FT-IR 谱图见图 4。从图可以看出, 波数为 480cm⁻¹ 和

600 cm^{-1} 处的峰分别是 Ti—O—Ti 和 O—Ti—O 键的特征吸收峰^[20],说明样品中含有 TiO_2 ;波数 1085 cm^{-1} 处的吸收峰为 FACs 的主要构成物质多铝矿柱石($\text{Al}_6\text{O}_{13}\text{Si}_2$)中的 Si—O—Si 和 Si—O—Al 的不对称振动吸收峰^[21];波数 1415~1500 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 处的吸收峰分别是 Ti—N 键^[22]和 N—O 键的特征吸收峰,说明样品中成功地掺入了 N 原子;波数 3650 cm^{-1} 处的吸收峰是游离 OH 的伸缩振动形成的;谱图中没有出现 Si—O—Ti 键或 Al—O—Ti 键的特征吸收峰,说明 TiO_2 颗粒与 FACs 之间没有形成化学键。

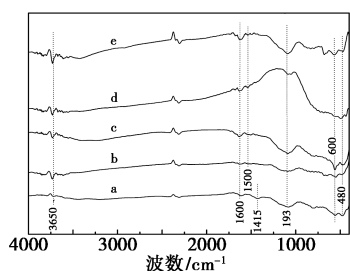


图 4 不同方法制备的 $\text{N-TiO}_2/\text{FACs}$ 的 FT-IR 谱图

[(a) $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-s}$; (b) $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-d}$;

(c) $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-r}$; (d) $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-i}$; (e) $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-c}$]

2.7 光催化性能分析

在可见光照射条件下,不同方法制备的 $\text{N-TiO}_2/\text{FACs}$ 对甲基橙的降解率见图 5。从图可以看出,在光催化反应阶段,P25 和 FACs 在反应 180min 后对甲基橙的降解率分别为 2% 和 8%,几乎没有降解能力;原位水解法制备的 $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-i}$ 具有最强降解能力,达到 61%,这是因为 $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-i}$ 表面的 TiO_2 的粒径最小,表面最为粗糙且带隙能最小的缘故。

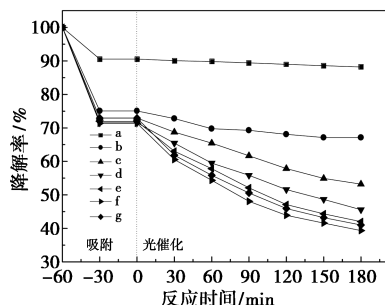


图 5 不同方法制备的 $\text{N-TiO}_2/\text{FACs}$ 对甲基橙的降解率

[(a) P25; (b) FACs; (c) $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-s}$; (d) $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-d}$;

(e) $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-r}$; (f) $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-i}$; (g) $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-c}$]

2.8 循环利用分析

采用水解法制备的 $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-i}$ 对甲基橙进行循环降解,每次降解后均对 $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-i}$ 进

行清洗,第 3 次、第 6 次降解前对 $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-i}$ 进行 500 $^{\circ}\text{C}$ 2h 煅烧处理。 $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-i}$ 对甲基橙降解的循环利用率见图 6。从图可以看出,从第 0 次到第 6 次循环, $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-i}$ 对甲基橙的降解率分别为 61%、55.3%、54.6%、59.6%、54.6%、53.2% 和 58%,相比于第 0 次循环,第 1 次、第 2 次循环的降解率有所下降,但下降的幅度小,第 3 次、第 6 次循环降解率与第 0 次循环降解率接近,这是因为经过高温再生处理,除去了累积在催化剂表面上的吸附分子,使得活性位点的占用率减小,从而提高了样品的催化能力;循环 6 次后降解率都在 53.2% 以上,说明制得的 $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-i}$ 稳定性较好,可以分离回收利用。

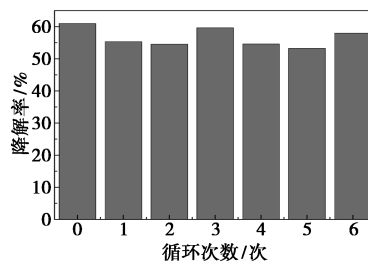


图 6 $\text{N-TiO}_2/\text{FACs-i}$ 对甲基橙降解的循环利用率

3 结论

采用 5 种不同方法(溶胶-凝胶法、均匀沉淀法、溶剂热法,原位水解法和超声法)成功制得 $\text{N-TiO}_2/\text{FACs}$ 光催化复合材料。分析得知 FACs 表面负载的 TiO_2 为锐钛矿型,二者以物理粘结方式结合。所有 $\text{N-TiO}_2/\text{FACs}$ 光催化复合材料均表现出良好的光催化性能。其中原位水解法制得的催化剂的催化效果最佳,在光照 180min 后降解率达到 61%,循环实验表明催化剂具有良好的稳定性,并且易于分离和回收利用。

参考文献

- [1] Yin Shu, Aita Yohei, Komatsu Masakazu, et al. Synthesis of excellent visible-light responsive TiO_2-xN_y photocatalyst by a homogeneous precipitation-solvothermal process[J]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15(6): 674-682.
- [2] Fan Jimin, Zhao Zhihuan, Liu Wenhui, et al. Solvothermal synthesis of different phase N-TiO_2 and their kinetics, isotherm and thermodynamic studies on the adsorption of methyl orange[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 470: 229-236.
- [3] Asahi Ryoji, Morikawa Takeshi. Nitrogen complex species and its chemical nature in TiO_2 for visible-light sensitized photocatalysis[J]. Chemical Physics, 2007, 339(1/3): 57-63.

- [4] Li Chuang, Wang Bing, Cui Hao, et al. Preparation and characterization of buoyant nitrogen-doped TiO₂ composites supported by fly ash cenospheres for photocatalytic applications[J]. Mater Sci Technol, 2013, 29(9): 835-840.
- [5] Liu Bijin, Torimoto Tsukasa, Matsumoto Hajime, et al. Effect of solvents on photocatalytic reduction of carbon dioxide using TiO₂ nanocrystal photocatalyst embedded in SiO₂ matrices[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry, 1997, 108(2/3): 187-192.
- [6] 许晶晶, 朱平武, 赵丽, 等. Ag/TiO₂ 中空纳米纤维光催化材料的制备及表征[J]. 化学学报, 2011, 69(5): 585-590.
- [7] 池至铤, 张世英, 方志微. In VO₄/TiO₂ 纳米复合材料的制备及其可见光催化性能研究[J]. 陶瓷学报, 2014, (6): 603-607.
- [8] Kim Chanhui, Choi Moonjung, Jang Jyongsik. Nitrogen-doped SiO₂/TiO₂ core/shell nanoparticles as highly efficient visible light photocatalyst[J]. Catalysis Communications, 2010, 11(5): 378-382.
- [9] Fan Jinmin, Zhao Zhihuan, Wang Jianye, et al. Synthesis of Cr, N-codoped titania nanotubes and their visible-light-driven photocatalytic properties[J]. Applied Surface Science, 2015, 324: 691-697.
- [10] Lv Jun, Sheng Tong, Su Lili, et al. N, S co-doped-TiO₂/fly ash beads composite material and visible light photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2013, 284(11): 229-234.
- [11] Shi Jianwen, Zheng Jingtang, Wu Peng, et al. Immobilization of TiO₂ films on activated carbon fiber and their photocatalytic degradation properties for dye compounds with different molecular size[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(9): 1846-1850.
- [12] Srivastava Khushboo, Devra Vijay, Rani Ashu. Fly ash supported vanadia catalyst; an efficient catalyst for vapor phase partial oxidation of toluene in a micro-reactor[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 121(121): 1-8.
- [13] 崔鹏, 范益群, 徐男平, 等. TiO₂ 负载膜的制备、表征及光催化性能[J]. 催化学报, 2000, 21(5): 494-496.
- [14] 陈士夫, 梁新, 赵梦月. 不同制备条件对 TiO₂/beads 光催化活性的影响[J]. 影像科学与光化学, 1999, 17(1): 25-31.
- [15] 赵文宽, 牛晓宇, 贺飞, 等. TiO₂/SiO₂ 的制备及其对染料 X-3B 溶液降解的光催化活性[J]. 催化学报, 2001, 22(2): 171-174.
- [16] 李媛媛, 倪刚, 王嘉楠, 等. S 掺杂 TiO₂/粉煤灰复合材料的制备及光催化性能的研究[J]. 现代化工, 2014, 34(3): 60-63.
- [17] 滕宗焕, 陈建中. 改性粉煤灰的吸附机理及其在废水处理中的应用[J]. 西南给排水, 2007(4): 23-27.
- [18] 刘亮, 李云, 吴玉程. 纳米 TiO₂-粉煤灰微珠光催化复合材料的制备、组织及性能研究[J]. 热处理, 2011, 26(2): 19-22.
- [19] Huo Pengwei, Yan Yongsheng, Li Songtian, et al. Preparation and study on degradation activity under visible light[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(15): 6914-6917.
- [20] Yang Guidong, Jiang Zheng, Shi Huahong, et al. Study on the photocatalysis of F-S co-doped TiO₂ prepared using solvothermal method[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 96(3/4): 458-465.
- [21] Yang Chao, Wang Tingmei, Liu Peng, et al. Preparation of well-defined blackberry-like polypyrrole/fly ash composite microspheres and their electrical conductivity and magnetic properties[J]. Current Opinion Solid State and Materials Science, 2009, 13(5): 112-118.
- [22] Taki Matsumoto, Nobuo Iyi, Yoshiro Kaneko, et al. High visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped titania prepared from layered titania/isostearate nanocomposite[J]. Catalysis Today, 2007, 120(2): 226-232.

收稿日期: 2017-01-20

修稿日期: 2018-03-04

(上接第 120 页)

铜纤维与树脂基体剥离并断落形成第三体磨屑, 在表面产生较多凹坑。

在纬纱中铜纤维单丝根数为 5 根条件下, 制得的复合材料的孔隙率为 2.4%, 平均孔径为 80.8676 μm, 摩擦系数为 0.2355, 具有较好的性能。

参考文献

- [1] 李张义. 碳纤维增强硼酚醛树脂摩擦材料的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [2] 徐欢欢. 玻/碳混杂纤维复合材料的拉伸力学性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2014.
- [3] 杨生荣, 刘维民, 薛群基. 铜纤维增强 PTFE 复合材料磨损表面的 SEM 研究[J]. 电子显微学报, 1998(50): 189-190.
- [4] 王雪明, 张佐光, 李敏, 等. 铜纤维/芳纶浆粕混杂增强摩擦材料的冲击性能研究[J]. 材料工程, 2009(3): 27-31.
- [5] 雷雨, 万怡灶, 王玉林, 等. 三维编织 CF/KF 混杂复合材料力学性能研究[J]. 材料开发与应用, 2004(1): 1-4.
- [6] 曹海建, 钱坤, 李鸿顺, 等. 2.5D 机织复合材料的设计与织造[J]. 上海纺织科技, 2009(1): 12-14.
- [7] 杨彩云, 李嘉禄. 复合材料用 3D 角联锁结构预制件的结构设计及新型织造技术[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2005, 31(5): 53-58.
- [8] Wang Y L. Characterization of three-dimensional braided carbon/evlar hybrid composites for orthopedic usage[J]. Materials Science and Engineering A, 2005(398): 227-232.
- [9] 张建民. 2.5 维碳纤维/酚醛树脂摩擦材料的制备及其性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
- [10] 龙祥, 卢雪峰, 周红涛, 等. 纬密变化对碳纤维/芳纶混编增强酚醛树脂材料弯曲性能的影响[J]. 化工新型材料, 2016, 44(11): 37-40.
- [11] 费杰, 李贺军, 付业伟, 等. 连续制动条件下碳纤维增强纸基摩擦材料摩擦磨损性能研究[C]. 上海: 中国汽车工业协会, 2010.
- [12] 林有希, 高诚辉, 黄健萌, 等. 树脂基混杂纤维汽车制动材料的研制[J]. 汽车工程, 2005(5): 109-111, 122.
- [13] 刘玲, 路明坤, 张博明, 等. 孔隙率对碳纤维复合材料超声衰减系数和力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2004(5): 116-121.

收稿日期: 2017-02-13

修稿日期: 2018-02-13