

载铂 Fe_3O_4 碳球的制备及催化降解方面的应用

苏 策 黄雪莲 白玲玲 尚朝阳 李思良

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

摘 要 生物质廉价易得且可再生,经水热法合成碳球及载铂 Fe_3O_4 碳球在对甲基橙的催化降解性能方面的应用和对环境保护都具有重要意义。以生物质葡萄糖为原料、水为溶剂,通过水热反应合成了碳球及制备出载铂 Fe_3O_4 碳球。采用场发射扫描电子显微镜(SEM)、场发射透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射仪(XRD)和 X 射线光电子能谱仪(XPS)等测试手段,对碳球和磁性材料样品的形貌、结构、组成进行了表征。并以甲基橙与硼氢化钠的还原反应为模型,利用紫外-可见分光光度计(UV-Vis)来考察载铂磁性碳的催化降解性能。

关键词 铂纳米粒子,磁性纳米碳球,水热法,甲基橙

Preparation of platinum-containing ferroferric oxide carbon spheres and its application in catalytic degradation

Su Ce Huang Xuelian Bai Lingling Shang Zhaoyang Li Siliang

(College of Petro-Chemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Biomass is cheap and readily available and renewable. The hydrothermal synthesis of carbon spheres and platinum-supported ferroferric oxide spheres is of great significance in the application of catalytic degradation of methyl orange and in environmental protection. Using biomass glucose as raw material and water as solvent, carbon spheres were synthesized by a hydrothermal reaction and a platinum-containing ferrous tetracarbonate sphere was prepared. Field emission electron microscopy (SEM), field emission transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to measure the morphology of spheres and magnetic materials. The structure, composition and composition were characterized. The degradation of platinum-bearing magnetic carbon was investigated by ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-Vis) using the reduction reaction of methyl orange and sodium borohydride as models.

Key words platinum nanoparticle, magnetic nanocarbon sphere, hydrothermal method, methyl orange

自人类社会进入 21 世纪以来,科学技术迅速发展,提高了人民的生活水平,与此同时,由于工业“三废”的排放,农药、化肥等的使用,引起了严重的环境污染问题,如重金属污染、酚类物质污染、水质污染等,而其中最为严重的就是水质恶化。水环境污染严重影响着我们的日常生活,因为水是维持人类生存和发展的最重要的因素之一^[1]。其中,水环境中染料污染物危害极大,染料污染物主要来自于纺织、化妆品、造纸、食品、皮革、塑料和印染工业^[2]。这类物质因毒性高而引起健康与精神问题、不易分解、可生物富集性、亲脂憎水性等,被生物体摄入后危害极大,有致畸、致癌和致突变的“三致作用”,对生物体内分泌有干扰作用。而对人类而言,会使这些污染物的毒性放大到 7 万倍,所以其对生态环境和人类

生存的危害极大^[3-4]。为了处理由染料而造成的水污染,工业上普遍采用物理化学(如吸附、絮凝)^[5]、传统的生物处理^[6]、混凝^[7]、膜过滤^[8]和高级氧化过程^[9]。并且,国内外学者对其做了大量的研究报道^[10]。金属纳米粒子(Pd、Au、Ag、Pt 等)由于其独特的光学^[11]、电子^[12]、磁性^[13]、生物医学^[14],尤其是催化活性在许多化学反应中^[15]均高于生物处理^[16],因而受到越来越多的关注。此外,金属纳米颗粒广泛应用于催化、有机合成、储氢、生物医学传感器、药物输送和废水处理^[17]。因此,利用各种物理和化学方法快速制备贵金属纳米颗粒^[15,18]。而纯贵金属比较昂贵,并且很容易吸附一些中间体引起中毒。为了提高其催化性能和降低成本,一些碳

基金项目:国家自然科学基金(21761019)

作者简介:苏策(1972-),男,博士,副教授,主要从事有机合成与催化的研究。

材料,如介孔碳^[19]、石墨烯^[20]、碳球^[21],通常用作纳米粒子的支撑材料。

如碳球是由多层石墨片环绕构成的具有有机类富勒稀笼状结构的球形碳材料,直径在 100nm~1 μ m 之间,可以看成是石墨化程度不高的长大的纳米洋葱状富勒烯(OLFs),具有独特的结构和优异的物化性能,如化学稳定性、热稳定性、优良的导电和导热性等。功能化碳球还具有某些特殊的催化、磁学、电学和光学性能,主要应用于增强复合材料、锂离子电池电极材料、催化剂载体、吸附材料、光伏材料、响应性材料、生物医疗材料和贮能材料等方面,是一种具有极大开发潜力和应用前景的碳材料^[22-30]。因此,本研究将一种催化性能高、成本低的铂负载在碳球上以甲基橙与硼氢化钠的还原反应为模型,考察载铂磁性微球对偶氮类有机染料的催化降解性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用的所有试剂和溶剂都是在商业上得到的,不能进一步提纯,除非另有说明。铁(Ⅲ)乙酰丙酮[Fe(acac)₃, 98%]、二苄醚(99%)、油胺(70%)、3,4-二羟苯甲醛(DIB),Sigma-Aldrich 试剂公司;葡萄糖、高锰酸钾(KMnO₄)、硫酸(H₂SO₄, 98%)、二乙烯三胺(DETA)、硼氢化钠(NaBH₄, 97%)、过氧化氢(H₂O₂, 30%),国药化学试剂有限公司;实验用水为去离子水;所有其他化学物质均为分析级,试剂未经处理直接使用。

扫描电镜(SEM, JSM-6701F 型)、透射电子显微镜(TEM, JSM 型),日本电子株式会社;X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/Max 2400 VB/PC 型),日本理学株式会社;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-1700 型),日本岛津公司;X 射线光电子能谱仪(XPS, PHI-5702 型),菲利普公司。

1.2 样品制备

1.2.1 碳纳米球(CNCs)的制备

采用水热法制备 CNCs。首先,将 2g 葡萄糖溶解于 20mL 去离子水中搅拌。然后,转入 25mL 水热釜中,在 180℃ 反应 3h,降温到室温。最终产品被分离,通过离心并用乙醇洗涤,获得 CNCs。

1.2.2 CNCs-DETA 的制备

取新获得的 15mg CNCs 分散于 10mL 无水乙醇中超声,再加入 6mL DETA,在油浴中 40℃ 下反应 15h,用乙醇洗涤去除多余 DETA,将产物重新分

散到乙醇中,以 1mg/mL 作为储备液。

1.2.3 CNCs-DETA-DIB 的制备

首先将 100mg DIB 溶于 10mL 乙醇中并逐渐加入上述 1mg/mL CNCs-DETA。在室温下搅拌 15h 后,用乙醇:石油醚=1:2 的溶液洗涤 CNCs-DETA-DIB 后,再次分散在 15mL 乙醇:三氯甲烷=1:2 的溶液中作为储备液。

1.2.4 CNCs-DETA-DIB-Fe₃O₄ 的制备

加入 3mg Fe₃O₄ 颗粒(分散在 5mL 乙醇:三氯甲烷=1:2 的溶液中)超声,在室温下搅拌 24h,用磁铁收集黑色固体产物并用石油醚洗涤,将产物加入到 30mL 乙二醇:水=2:1 的溶液,超声完全分散备用。

1.2.5 CNCs-DETA-DIB-Fe₃O₄-Pt 的制备

取 4mg 氯铂酸六水合物(HPtCl₆·6H₂O)加入 10mL 乙醇滴到上述备用液中,在搅拌下反应 1h,室温。最后,取 5.2mg NaBH₄ 溶解到乙醇中超声完全分散,在 N₂ 保护下搅拌 2h,洗涤移除多余的试剂,烘干,得到产物。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为 CNCs 的 SEM 图。由图可见,在反应温度为 180℃ 时能得到呈规则球形、表面光滑的碳球,碳球的平均粒径为 0.3000 μ m,并且碳球大小均一,分散性好。原因是在葡萄糖的碳化过程中,碳化速率受到反应温度的影响,葡萄糖碳化后产生的高分子基元交联成核并长大的过程与反应速率紧密相关,从而表明反应温度会影响基元在碳核表面的生长情况。

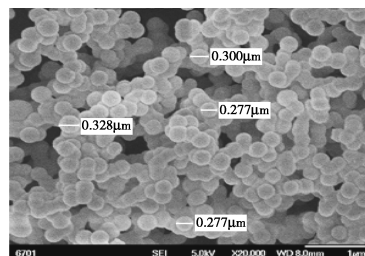


图 1 CNCs 的 SEM 图

2.2 TEM 分析

通过 TEM 进一步观察 CNCs 和 CNCs-DETA-DIB-Fe₃O₄/Pt 的形貌和结构,结果见图 2。从图 2(a)可见,CNCs 为实心结构,单分散性良好,表面光滑,无杂质存在,粒径约为 200nm,整体上粒径分布比较均匀。从图 2(b)可见,CNCs 表面负载了大量

分布均匀的纳米级 Pt 颗粒,在大量 Pt 颗粒中仅有极少量的颗粒发生了团聚,这是由于 CNCs 表面含有磁性纳米颗粒。同时由于电子衍射斑点呈清晰的同心圆环结构分布,可清楚地观察到 Pt 纳米粒子在 CNCs 表面分散良好,无明显的团聚现象,并且负载后 Pt 胶体粒子没有发生明显的长大现象。

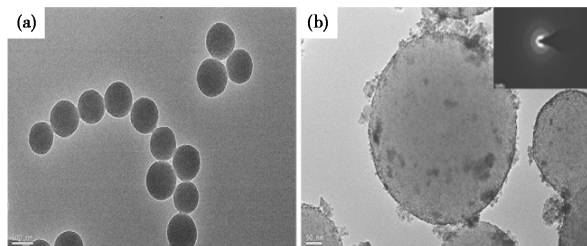


图 2 CNCs(a)和 CNCs-DETA-DIB- Fe_3O_4 /Pt(b)的 TEM 图

(插图为 CNCs-DETA-DIB- Fe_3O_4 /Pt 选区电子衍射环)

2.3 XRD 分析

图 3 为 CNCs、CNCs-DETA-DIB- Fe_3O_4 和 CNCs-DETA-DIB- Fe_3O_4 /Pt 的 XRD 谱图。由图可见,葡萄糖碳化后只在 $2\theta = 23^\circ$ 处出现一个驼峰,是 CNCs 的六边形晶格衍射,这取决于芳香片层堆积高度,这样的宽峰表明产物是以无定形碳的形式存在的;CNCs-DETA-DIB- Fe_3O_4 在 $2\theta = 30.3^\circ$ 、 35.6° 、 43.2° 、 53.6° 、 57.1° 和 62.7° 处的衍射峰分别对应于面心立方 Fe_3O_4 纳米粒子的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面(JCPDS card no. 79-0418)。在低角度区域的峰位则对应为 CNSs 的峰。CNCs-DETA-DIB- Fe_3O_4 /Pt 在 $2\theta = 38.2^\circ$ 、 44.4° 、 64.6° 和 77.8° 处的衍射峰则分别对应于 Pt 纳米粒子的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 面心立方晶面。证实了复合材料中有 Fe_3O_4 和 Pt 纳米粒子的存在。

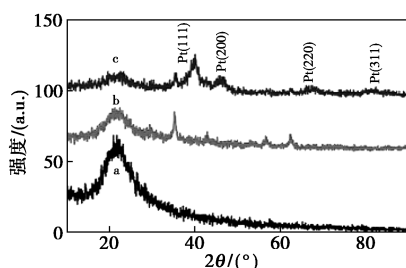


图 3 CNCs(a)、CNCs-DETA-DIB- Fe_3O_4 (b) 和 CNCs-DETA-DIB- Fe_3O_4 /Pt(c) 的 XRD 谱图

2.4 XPS 分析

为了探究 CNCs-DETA-DIB- Fe_3O_4 /Pt 复合材料的元素组成和成键方式,对其进行 XPS 测试,结

果见图 4。由图可见,CNCs-DETA-DIB- Fe_3O_4 /Pt 复合材料中有 Pt、C、N、O 和 Fe 元素的相应特征峰出现,说明 Pt、CNCs、DETA、DIB 和 Fe_3O_4 等含相应元素的结构单元存在,并且其中 C、N 和 O 这 3 种元素的峰高大小为 $\text{C} > \text{O} > \text{N}$,这一结论和 CNCs-DETA-DIB- Fe_3O_4 /Pt 复合材料的能谱(EDS)元素分析的信号强度基本上一致,充分说明 Pt、CNCs、DETA、DIB 和 Fe_3O_4 等含相应元素的结构单元存在。

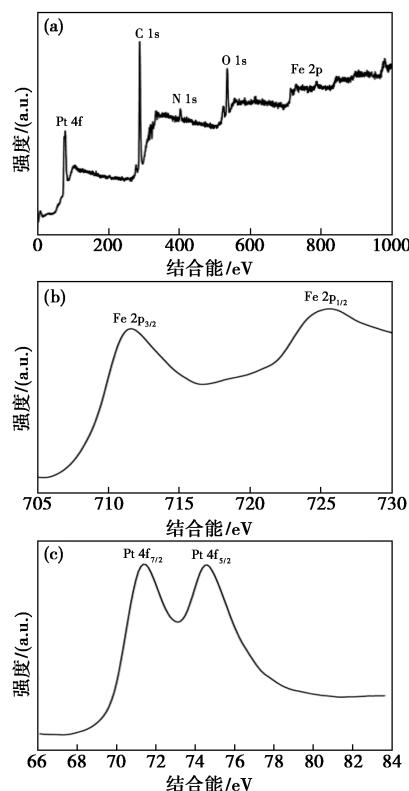


图 4 CNCs-DETA-DIB- Fe_3O_4 /Pt 的 XPS 谱图
[(a)全谱图;(b)Fe2p;(c)Pt4f]

为了更深一步研究各元素的成键方法和价态等问题,分别对 Pt 和 Fe 元素进行了 Lorentz 分峰处理。从图 4(b)可见,在 711.5eV 和 725.1eV 处出现了两个特征峰,分别为 Fe2p 轨道的 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{1/2}$,这两个特征峰与有关 Fe_3O_4 纳米颗粒的文献报道的特征峰一致^[31]。这也说明化学组装在碳球上的 Fe_3O_4 颗粒前后没有发生变化。由图 4(c)可见,71.2eV 和 74.9eV 处的两个特征峰,分别为 Pt 4f 轨道的 $\text{Pt } 4f_{7/2}$ 和 $\text{Pt } 4f_{5/2}$,这两个特征峰是 Pt(0) 状态,即通过原位反应生成的 Pt(0) 纳米粒子^[31-32]。

2.5 不同纳米材料对亚甲基蓝降解反应的影响

为了研究不同纳米材料对亚甲基蓝的催化作

用,本实验固定亚甲基蓝和 NaBH_4 的含量,改变纳米材料的种类,考察 CNCs、 $\text{CNCs-Fe}_3\text{O}_4$ 、 Fe_3O_4 和 $\text{CNCs-Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ 这 4 种纳米材料对亚甲基蓝染料的降解效果,结果见图 5。由图可见, $\text{CNCs-Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ 的催化效果特别明显,几乎在 10min 内将亚甲基蓝降解完,而 CNCs、 $\text{CNCs-Fe}_3\text{O}_4$ 和 Fe_3O_4 对亚甲基蓝的降解几乎没有任何影响,因此 CNCs 和 Fe_3O_4 本身对亚甲基蓝的降解没有催化作用。因此,对亚甲基蓝染料的降解不是 CNCs、 $\text{CNCs-Fe}_3\text{O}_4$ 和 Fe_3O_4 纳米粒子催化作用下的降解,而是 $\text{CNCs-Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ 纳米粒子中 Pt 催化作用下的降解。

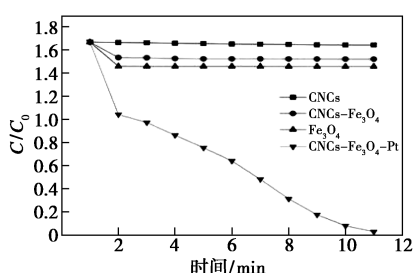


图 5 不同纳米材料对亚甲基蓝降解反应的影响

2.6 催化剂用量对亚甲基蓝降解反应的影响

为了研究催化剂加入量对降解反应的影响,本实验在亚甲基蓝体积为 $20\mu\text{L}$ 、 NaBH_4 体积为 $20\mu\text{L}$ 、反应温度为 25°C 的条件下,考察催化剂用量对亚甲基蓝催化降解的影响,结果见图 6。由图可见,随着催化剂用量的增加,亚甲基蓝的降解速率在不断提高,当催化剂用量高于 $10\mu\text{L}$ 时,降解速率变化不是很明显。发生此现象的原因可能是随着催化剂用量的增加,催化活性中心位也随之增加,但是催化剂用量增加到一定量时,就会达到饱和,亚甲基蓝被快速降解,多余的催化剂就会失效。

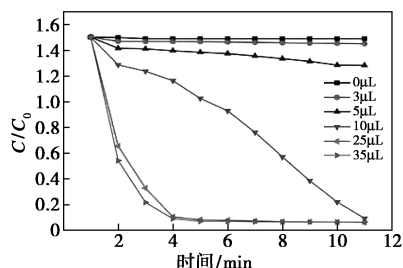


图 6 催化剂用量对亚甲基蓝降解反应的影响

3 结论

利用水热法成功制备了 CNCs,并以纳米碳球为模板合成了 $\text{CNCs-DETA-DIB-Fe}_3\text{O}_4/\text{Pt}$ 复合催化剂材料,具有可重复利用、纳米粒子粒径尺寸小、

晶体发育良好、分布均匀、无明显团聚现象等优点。研究其对亚甲基蓝的催化活性, $\text{CNCs-DETA-DIB-Fe}_3\text{O}_4/\text{Pt}$ 纳米材料表现出良好的催化降解作用。考察了催化剂用量对降解反应速率的影响,结果发现当催化剂用量为 $10\mu\text{L}$ 时,降解速率最佳。同时复合纳米催化剂的制备过程简单,降解速率显著,具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] He H B, Li B, Dong L, et al. Mesostructured nanomagnetic polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) incorporated with dithiol organic anchors for multiple pollutants capturing in wastewater[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(16): 8058-8066.
- [2] 王慧. 磁性纳米材料在有机染料污染物去除中的应用研究[D]. 重庆: 西南大学, 2012.
- [3] Bhatnagar A, Jain A K. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 281(1): 49-55.
- [4] Wesenberg D, Kyriakides I, Agathos S N. White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents[J]. Biotechnology Advances, 2003, 22(1): 161-187.
- [5] Zhou L B, He B, Huang J. One-step synthesis of robust amine- and vinyl-capped magnetic iron oxide nanoparticles for polymer grafting, dye adsorption, and catalysis[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(17): 8678-8685.
- [6] Sekar S, Surianarayanan M, Ranganathan V D R, et al. Choline-based ionic liquids-enhanced biodegradation of azo dyes[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(9): 4902.
- [7] Canizares P, Martínez F, Jiménez C J, et al. Coagulation and electrocoagulation of wastes polluted with dyes[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(20): 6418-24.
- [8] Laera G, Cassano D, Lopez A, et al. Removal of organics and degradation products from industrial wastewater by a membrane bioreactor integrated with ozone or $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(2): 1010.
- [9] Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez J. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review[J]. A Science of the Total Environment, 2011, 409(20): 4141-4166.
- [10] Dong Y, Sun C, Xu S, et al. Polychlorinated organic compounds (PCOCs) in the yangtse river water samples using SPE and GC/ECD[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2000, 64(3): 383-389.

- [11] Su Y, Lu X, Xie M, et al. A one-pot synthesis of reduced graphene oxide- Cu_2S quantum dot hybrids for optoelectronic devices[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(19): 8889-8893.
- [12] Chen X, Wu G, Chen J, et al. Synthesis of “clean” and well-dispersive Pd nanoparticles with excellent electrocatalytic property on graphene oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(11): 3693-5.
- [13] Revati A K, Pandey, B D. Microbial synthesis of iron-based nanomaterials-a review [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2011, 34(2): 191-198.
- [14] Cobley C M, Chen J, Cho E C, et al. Gold nanostructures: a class of multifunctional materials for biomedical applications [J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(1): 44-56.
- [15] Deng Y, Cai Y, Sun Z, et al. Multifunctional mesoporous composite microspheres with well-designed nanostructure: a highly integrated catalyst system [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(24): 8466-8473.
- [16] Gagné F, Blaise C, Bermingham N. Lethal and sublethal effects of marine sediment extracts on rainbow trout hepatocytes[J]. *Toxicology Letters*, 1996, 87(2): 85-92.
- [17] Ghosh Chaudhuri R, Paria S. Visible light induced photocatalytic activity of sulfur doped hollow TiO_2 nanoparticles, synthesized via a novel route [J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(14): 5526-5534.
- [18] Fu G, Tao L, Zhang M, et al. One-pot, water-based and high-yield synthesis of tetrahedral palladium nanocrystal decorated graphene [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(17): 8007-8014.
- [19] 吴雪艳, 王开学, 陈接胜. 多孔碳材料的制备 [J]. *化学进展*, 2012, 24(Z1): 262-274.
- [20] 范艾爱, 陈立潮, 王广龙. 基于三维石墨烯的重金属吸附及控制研究 [J]. *太原理工大学学报*, 2014, 45(6): 727-730.
- [21] 陈赞, 李银辉, 丁硼行, 等. 碳球的水热合成法制备及其对重金属离子的净化 [J]. *工业水处理*, 2015, 35(7): 40-42, 46.
- [22] Xu L Q, Zhang W Q, Yang Q, et al. A novel route to hollow and solid carbon spheres [J]. *Carbon*, 2005, 43(5): 1084-1114.
- [23] Jin Y Z, Gao C, Wen K H, et al. Large-scale synthesis and characterization of carbonspheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons [J]. *Carbon*, 2005, 43(9): 1944-1953.
- [24] Deshmukh A A, Mhlanga S D, Coville N J. Carbon spheres [J]. *Materials Science and Engineering R*, 2010, 70(1-2): 1-28.
- [25] 杨永珍. 重油残渣定向转化新型碳功能材料的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2007.
- [26] Yang Y Z, Liu X G, Zhan C Y, et al. Controllable synthesis and modification of carbon micro-spheres from deoiled asphalt [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71(3): 235-241.
- [27] 马名杰, 张爱芸. 碳膜制备及应用研究发展 [J]. *河南理工大学学报: 自然科学版*, 2008, 27(6): 696-700.
- [28] 杨永珍, 刘伟峰, 郭明聪, 等. MnO_2 /碳微球复合材料的制备及其电化学性能 [J]. *复合材料学报*, 2011, 28(4): 149-155.
- [29] 金琳. 钕/碳微球复合材料的制备及电化学性能的研究 [D]. 太原: 太原理工大学.
- [30] 金琳, 刘旭光, 杨永珍, 等. 碳微球负载钕纳米颗粒复合材料的化学键制备 [J]. *材料导报*, 2010, 24(16): 21-24.
- [31] Yang T, Shen C, Li Z, et al. Highly ordered self-assembly with large area of Fe_3O_4 nanoparticles and the magnetic properties [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 23233-23237.
- [32] Amali A J, Rana R K. Stabilisation of Pd(0) on surface functionalised Fe_3O_4 nanoparticles: magnetically recoverable and stable recyclable catalyst for hydrogenation and Suzuki-Miyaura reactions [J]. *Green Chem*, 2009, 11: 1781-1785.

收稿日期: 2018-05-31

(上接第 258 页)

- [5] 徐安花, 王小雯, 熊锐, 等. 橡胶粉改性沥青制备及性能实验研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(4): 1326-1332.
- [6] 刘克非, 邓林飞, 郑佳宇, 等. 废旧轮胎橡胶粉改性沥青结合料相容性评价研究 [J]. *新型建筑材料*, 2017, 44(5): 13-16.
- [7] 张昭区, 邢海鹏, 赵超. 橡胶粉改性沥青混合料的级配优化 [J]. *石油沥青*, 2017, 31(5): 33-40.
- [8] 韩丹丹. 石油树脂的官能化改性工艺及性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [9] 丛玉凤, 徐磊, 黄玮, 等. SBS- C_{90} 石油树脂改性沥青的研究 [J]. *建筑材料学报*, 2016, 19(3): 602-605.
- [10] 丛玉凤, 唐东, 黄玮, 等. 新型丁苯橡胶复合改性沥青的制备及性能分析 [J]. *化工新型材料*, 2018, 2: 268-271.
- [11] 陈戈. 基于活化特性的橡胶沥青性能及其改性机理研究 [J]. *中外公路*, 2017(1): 249-253.
- [12] Wang L, Chang C. Rheological evaluation of polymer modified asphalt binders [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2015, 30: 695-702.
- [13] 畅润田, 李永锋, 庞瑾瑜. SBS 掺量对改性沥青流变性能的影响 [J]. *石油沥青*, 2017, 31(4): 14-17.
- [14] 范维玉, 任施松, 梁明, 等. EVA 分子结构对其改性沥青性能的影响 [J]. *中国石油大学学报: 自然科学版*, 2017, 41(5): 159-168.
- [15] 王岚, 王子豪, 李超. 多聚磷酸改性沥青老化前后高温流变性能 [J]. *复合材料学报*, 2017, 34(7): 1610-1616.
- [16] 李超, 郭鑫, 王子豪, 等. 多聚磷酸改性沥青结合料高温流变性能 [J]. *建筑材料学报*, 2017, 20(3): 469-474.
- [17] 王岚, 任敏达, 李超. 多聚磷酸改性沥青表面形态学与流变特性 [J]. *复合材料学报*, 2017, 34(9): 2079-2084.
- [18] 杨宇, 王洪国, 廖克俭, 等. 环保型 SBS 改性阻燃沥青性能研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2016, 47(3): 31-35.
- [19] 崔亚楠, 孙广宁, 韩吉伟, 等. 盐冻循环条件下两种沥青的微观结构及高低温性能 [J]. *复合材料学报*, 2017, 34(4): 906-914.

收稿日期: 2018-05-02