

# 超声空化、离心钨酸凝胶对产物纳米三氧化钨物化性能的影响及其光催化活性

Morphologies of Nano-tungsten Oxide and Its Photocatalytic Activity by Cavitation in Ultrasonic Supersonic and Centrifuging to Gel of Tungstic Acid

邹丽霞<sup>1,2</sup>, 钟 秦<sup>1</sup>, 刘庆成<sup>2</sup>, 齐文刚<sup>2</sup>

(1 南京理工大学 化工学院, 南京 210094; 2 东华理工学院 应用化学系, 江西 抚州 344000)

ZOU Li-xia<sup>1,2</sup>, ZHONG Qin<sup>1</sup>, LIU Qing-cheng<sup>2</sup>, QI Wen-gang<sup>2</sup>

(1 College of Chemical Engineering, Nanjing University of

Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2 Department of

Applied Chemistry, East China Technology Institute, Fuzhou 344000, Jiangxi, China)

**摘要:** 钨酸钠经阳离子树脂交换制备钨酸溶胶、凝胶, 发现对其进行重复超声波洗涤、离心, 能够制备出具有微孔高比表面积纳米三氧化钨薄片。分别研究超声波洗涤、传统洗涤、离心处理对三氧化钨结晶结构、晶粒及形貌的影响, 并探讨其影响机理及光催化降解气相有机污染物活性。

**关键词:** 钨酸凝胶; 超声; 离心; 微孔; 比表面积; 光催化

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)12-0020-06

**Abstract:** Aqueous sol and gel of tungstic acid were prepared from  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  with protonated cation-exchange resin. The research further discovered that it could be used to synthesize a nano-tungsten oxide of lamellae in microporous and high specific surface area by repeatedly washing with distilled water and centrifuging. The influence of ultrasonic wave agitation or conventional washing and centrifuging treatment on the crystallite size, structure and morphological characteristics of the nano-tungsten trioxide was studied. The mechanism and their photocatalytic activities in gas phase were also discussed.

**Key words:** tungstic acid gel; ultrasonic; centrifuge; microporous; specific surface area; photocatalytic activity

近年来, 半导体多相光催化氧化降解有机污染物已成为科学工作者的研究热点。三氧化钨具有能量储存、高效光催化降解有机污染物活性、环境毒素小等特点<sup>[1]</sup>。但同一半导体不同结晶形态与结构在很大程度上影响其光催化活性<sup>[2]</sup>, 高活性的光催化剂应具有大的比表面积、高结晶度<sup>[3]</sup>, 而这往往取决于制备方法与反应条件。纳米三氧化钨常用制备方法有液相沉积法、溶胶-凝胶法、气相沉淀法、热分解法、磁控溅射法、光电法、等离子体喷射法等, 溶胶-凝胶法工艺相对操作简单, 但凝胶过程中, 由于胶体粒子具有巨大的比表面自由能, 在热力学上是不稳定的, 有自动聚结的趋势而发生团聚; 此外, 凝胶颗粒表面上的自由水分子与自由羟基形成氢键, 当颗粒彼此紧密接近时, 水分子和相邻颗粒表面上的羟基也形成氢键, 产生桥接作用而进一步形成硬团聚。因此, 钨酸溶胶直接陈化得到的湿凝胶干燥后成为坚硬的干凝胶, 煅烧后粉体较粗, 尽

管热处理能提高三氧化钨纳米材料的结晶度, 却同时增大了其颗粒度, 降低了比表面积<sup>[4]</sup>, 从而影响了光催化活性。

近年来超声空化的物理效应和化学效应再次引起了人们的关注<sup>[5,6]</sup>, 超声空化作用产生的高温和在固体颗粒表面的大量气泡也大大降低了晶核的比表面能, 从而抑制了晶核的聚结和长大; 另外, 超声空化作用产生的冲击波和微射流的粉碎作用使得凝胶沉淀以均匀的微小颗粒存在, 利用超声空化技术, 通过空化时产生的局部高温、高压或强冲击波和微射流等作用, 可以较大幅度地减少纳米粒子间的结合力, 从而有效地阻止团聚现象的产生<sup>[7]</sup>。超声波对纳米粉的分散作用主要是基于超声波的空化作用, 就此本工作通过重复采用超声波分散洗涤、离心处理钨酸凝胶的方法, 研究其对产物物化性能的影响, 并制备了具有微孔结构高比表面积、高结晶度的纳米三氧化钨。

## 1 实验部分

### 1.1 微孔纳米三氧化钨的制备

以一定流速把配制好的钨酸钠溶液加入阳离子树脂交换柱中,交换后的钨酸溶胶放入烧杯(控制一定 pH 值),数小时后溶胶成为凝胶;放置 1~2 天后,加入蒸馏水超声分散凝胶 20min(或用玻璃棒搅拌洗涤 2min,传统洗涤),在 8000r/min 下离心分离 1h 得沉淀物。然后,再重复上述过程 1,4,7,10 次后,在室温下分别进行真空干燥或 100 °C 干燥,可得含少量结晶水的不同纳米级微孔三氧化钨样品,称离心样品 1,4,7,7\*,10,10t\* (\*代表传统洗涤样品,下同)。光催化剂的制备方法是:将未离心(0t)、离心所得的样品粉末经乙醇蒸馏水混合分散超声 20min 制得溶胶,将已处理好的玻璃纤维布(70mm × 70mm)分别浸入溶胶中 10~15min,以浸渍提拉(一次 2mm/s)法抽出,形成溶胶膜,在干燥空气中放置一段时间转变成凝胶膜,在 100 °C 干燥,即得光催化剂 WO<sub>3</sub>/玻璃纤维布;0,1,7,7\*,或 7t 样品在马弗炉中以程序升温仪(升温速度为 10 °C/min)升至 300,500 °C 煅烧 1h,即得光催化剂(7t-500),以上催化剂三氧化钨负载量分别为 0.1012,0.1014,0.1057,0.1047,0.1078g。

### 1.2 纳米三氧化钨表征

三氧化钨样品用日本理学全自动 D/max-111B X 射线衍射仪(Cu K $\alpha$  射线,  $\lambda = 0.15405\text{nm}$ ) 分析其晶相结构;使用 Scherrer 公式,衍射线半强度处线宽度比与平均晶粒尺寸  $d$  的关系为  $d = 0.89\lambda/\beta\cos\theta$ ,式中  $\lambda$  为单色 X 射线波长,  $\beta = \beta_M - \beta_S$ ,  $\beta_M$  为实测宽度,  $\beta_S$  为仪器宽化<sup>[8]</sup>,计算晶粒平均尺寸;用日本电子株式会社 JXA-8100 型电子探针分析其表面形貌及颗粒大小;用美国 Micromeritics 公司 ASAP-2000 型自动吸附仪测定等温吸附曲线(纯度为 99.99%(体积分数)氮气,分析温度为液氮温度);应用 BET 理论模型计算样品的比表面积;用 Horvath-Kawazoe 方程计算平均微孔尺寸<sup>[9,10]</sup>。

### 1.3 光催化实验

制得的样品光催化活性用光催化分解气相甲醛的降解率进行评价,光催化实验反应装置如图 1 所示。将光催化剂分别悬挂在反应器中的紫外灯与轴流风扇之间,甲醛靠热解多聚甲醛制得<sup>[11]</sup>,先将反应系统抽真空,再置换入含大约 100mg/m<sup>3</sup> 甲醛的模拟空气 2L,装置中气体循环速度为 1.5L min<sup>-1</sup>,温度为 4~8 °C。照射光源为 8W 紫外灯(Philips 公司)。实验开始时关闭紫外光源,当系统内甲醛含量不再减少即已达吸附平衡时开启紫外灯,进行 UV 照射,每隔

50min 用 SP-6800 型气相色谱仪(配 FID 检测器)(山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司)检测系统内甲醛气体浓度,直至甲醛含量不变,按  $\Delta C/C_0$  计算光催化氧化分解甲醛的降解率。

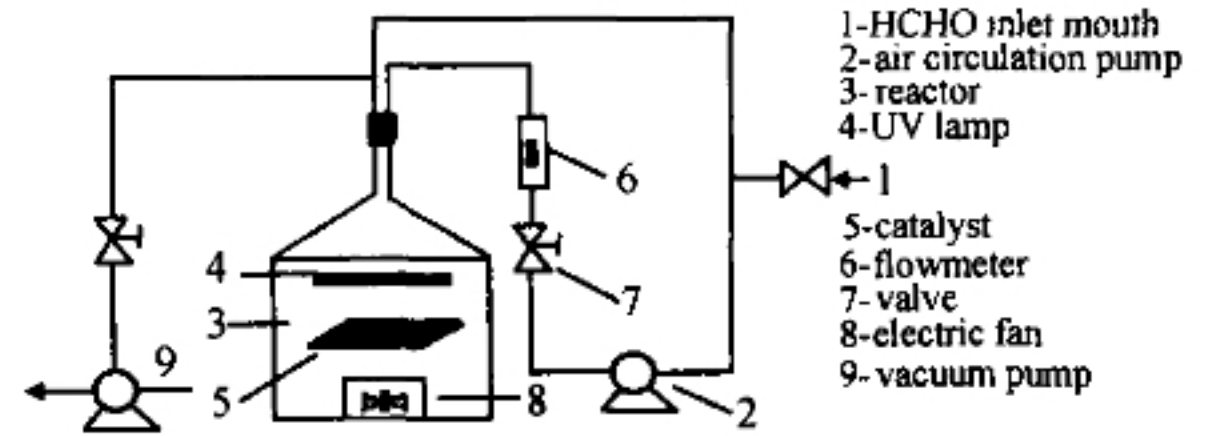


图 1 光催化反应装置

Fig. 1 The experimental system of photocatalytic reaction

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

首先考查超声波洗涤对钨酸凝胶的影响。对钨酸凝胶不断进行超声洗涤,室温下真空干燥后分别测定 XRD 谱图(见图 2)。可以看出,洗涤 3 次后出现 H<sub>0.10</sub>WO<sub>3</sub> · 1.06H<sub>2</sub>O X 衍射峰,洗涤 4 次该峰变得很强,说明此时钨酸凝胶脱水样品以 H<sub>0.10</sub>WO<sub>3</sub> · 1.06H<sub>2</sub>O 为主,洗涤过程为 WO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O → H<sub>0.10</sub>WO<sub>3</sub> · 1.06H<sub>2</sub>O。这主要是因为超声波的空化效应。空化是指液体在高强度超声的作用下形成气泡,并迅速地生长和爆炸性地溃灭的一系列物化过程的总称。在空化过程中,气泡的溃灭产生瞬间的高压和高强度局部加热,其能量密度比声场的能量密度大 10<sup>11</sup> 个数量级,相当于提供了瞬时高温高压微型反应器,加热和冷却的速率为 10<sup>10</sup> °C/s 以上<sup>[7]</sup>,空化产生的热效应使钨酸凝胶水分子快速蒸发,减少了颗粒表面的吸附水、结合水。

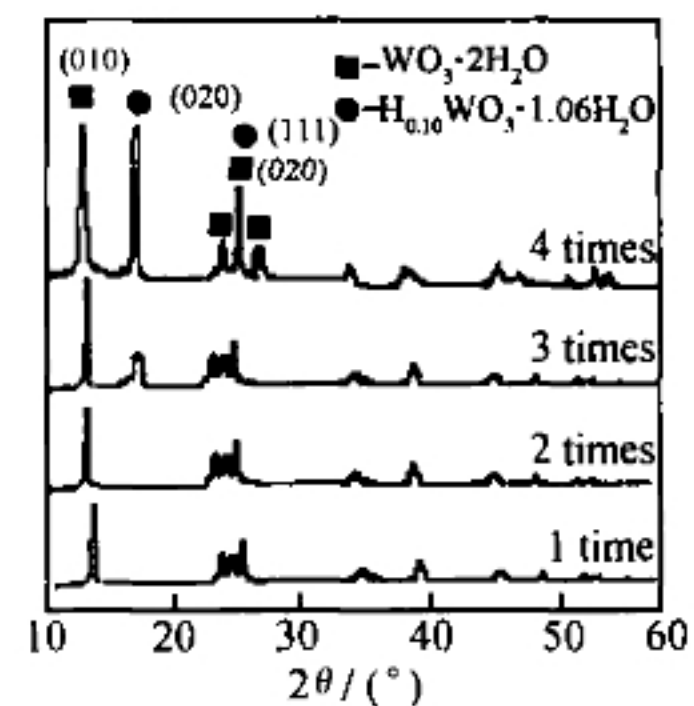


图 2 钨酸凝胶洗涤样品室温干燥后 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the corresponding washed samples after drying at room temperature

然后考查离心对钨酸凝胶的影响。将钨酸凝胶分别离心 1,4,10h,在室温下真空干燥,分别测定 XRD 谱图,如图 3 所示。结果发现,随着离心次数延长 XRD 谱



图一直显示  $WO_3 \cdot 2H_2O$  X 衍射峰结晶相,但 X 衍射峰产生形变,晶面 (010) X 衍射峰不断增强,结晶度提高。这可能是由于离心力的作用使钨酸晶面产生形变,沿 (010) 面(晶体厚度)具有择优取向性。

进一步结合超声波洗涤-离心将不同时间得到的样品在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  干燥后,测定其 XRD 谱图(见图 4)。结果表明,钨酸凝胶洗涤-离心  $100\text{ }^\circ\text{C}$  干燥样品的 XRD 谱图与室温干燥样品不同,主要呈  $H_{0.10}WO_3 \cdot 1.06H_2O$  结晶相,随着离心次数增加,晶面 (020) X 衍射峰明显增强,样品结晶度提高。这说明钨酸凝胶中  $WO_3 \cdot 2H_2O$  结晶相经洗涤-离心,  $100\text{ }^\circ\text{C}$  干燥后脱水为  $H_{0.10}WO_3 \cdot 1.06H_2O$  结晶相,随离心时间延长 XRD 衍射峰产生形变,其效果与单纯离心结果一致,但干燥进一步促使钨酸脱水,使  $WO_3 \cdot 2H_2O$  结晶相消失。比较超声波(10t)与传统洗涤(10<sup>\*</sup>t)对 XRD 谱图的影响(见图 4),发现几乎没有变化,只是前者 XRD 衍射峰更宽,这也进一步说明洗涤对 XRD 衍射峰不发生形变影响,但经超声波洗涤的样品晶粒度比传统洗涤更小。

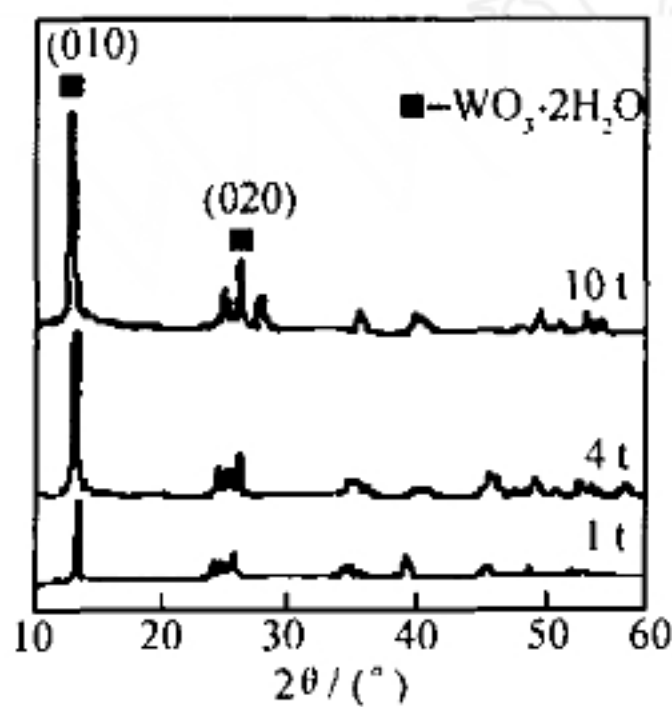


图 3 钨酸凝胶离心样品室温干燥后 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of the corresponding centrifuged samples after drying at room temperature

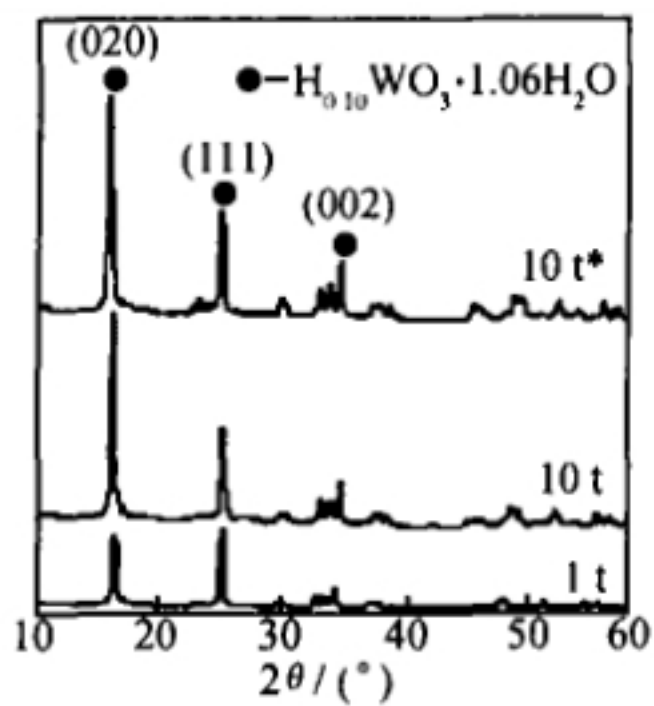


图 4 洗涤-离心样品  $100\text{ }^\circ\text{C}$  干燥后 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of the corresponding samples of the washed+centrifuged after  $100\text{ }^\circ\text{C}$  dried

将钨酸凝胶经超声洗涤-离心 1t 的样品在  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后,其 X 衍射峰出现分裂,形成新的  $H_{0.23}$

$WO_3 \cdot H_{0.10}WO_3$  双相,晶相结构更加完整,而  $WO_3 \cdot 1.06H_2O$  相衍射峰消失(见图 5)。

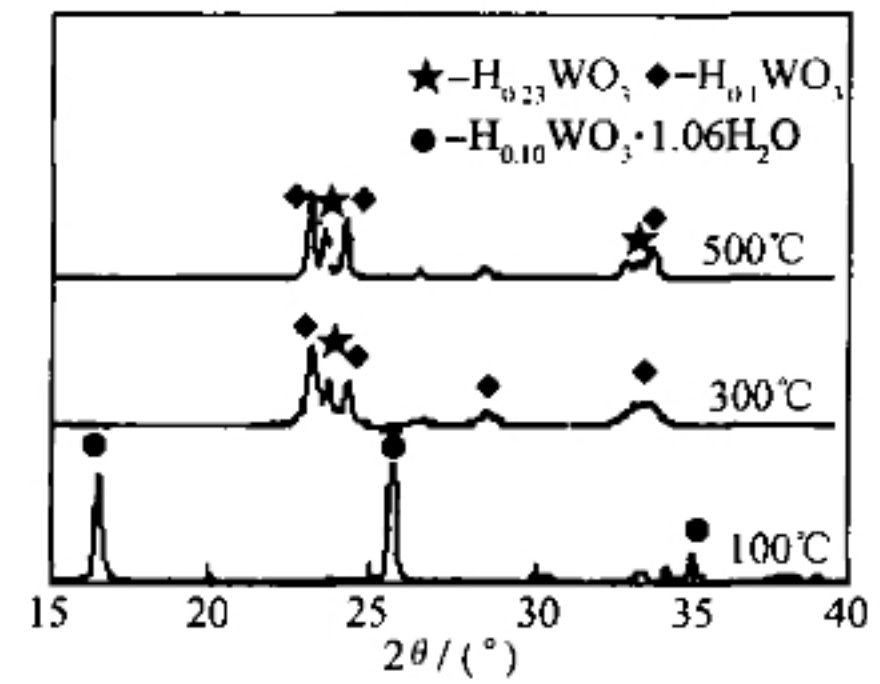


图 5 钨酸凝胶洗涤-离心 1t 热处理后样品 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of the 1t sample after thermal treating

根据 Scherrer 公式,分别以各晶面 X 衍射峰半峰宽计算晶粒平均尺寸,结果见图 6 和表 1。由图 6 可知,传统洗涤-离心或超声波洗涤-离心样品晶粒随离心时间延长,平均晶粒尺寸逐渐增大,但离心 7t 后,晶粒尺寸增长变慢。传统洗涤-离心样品在 (020), (111), (002) 晶面晶粒尺寸逐渐增大,随离心时间延长平均晶粒尺寸为  $17.7\sim 38.2\text{ nm}$ ;而结合超声波洗涤-离心样品晶粒尺寸在 (111) 晶面稍减小,在 (020), (002) 晶面晶粒尺寸稍增大,平均晶粒尺寸为  $16.2\sim 24.1\text{ nm}$ 。总之,超声波洗涤抑制了晶粒长大。这是因为超声空化作用所产生的高温高压环境为微小颗粒的形成提供了所需的能量,使得沉淀晶核的生成速率可以提高几个数量级,沉淀晶核生成速率的提高使沉淀颗粒的粒径减小。而且,超声空化作用产生的高温和在固体颗粒表面的大量气泡也大大降低了晶核的比表面自由能,从而抑制了晶核的聚结和长大。另外,超声空化作用产生的冲击波和微射流的粉碎作用使得沉淀以均匀的微小颗粒存在,并可以阻止氢键的形成,防止团聚<sup>[12]</sup>。但是,如果从另外一个角度分析,却可以发现离心时间能有效控制样品纳米尺寸。

将超声波洗涤-离心 1t 的样品在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  干燥后,平

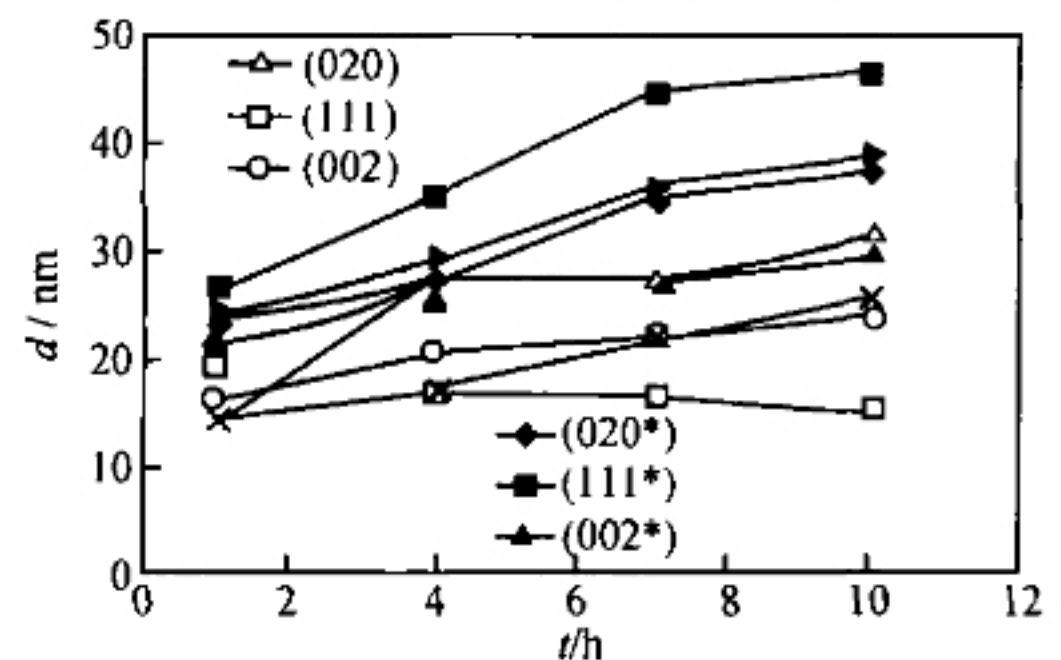


图 6  $WO_3$  (XRD) 结晶颗粒大小

Fig. 6 Crystallite sizes of the corresponding samples of the  $WO_3$  (XRD)



均晶粒为 16.2nm,在 300 °C煅烧后因为脱水晶粒减小为 10.3nm,500 °C煅烧后由于热增长平均晶粒为 17.6nm,这说明热处理尽管增加样品结晶度,但同时促使晶粒长大。

表 1 离心样品的性质

Table 1 Property of samples centrifuged

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$D_{Pore}/nm$	$V_{Pore}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$d/nm$
1t	10.90	0.65	$0.352 \times 10^{-2}$	16.2
7t	26.16	1.87	$2.58 \times 10^{-2}$	22.2
7t*	13.51	2.93	$1.83 \times 10^{-2}$	34.5

### 2.2 三氧化钨表面形貌

采用电子探针(EPMA)进一步分析传统、超声波洗涤-离心样品的表面形貌,如图 7,8 所示。传统洗

涤-离心样品呈正方形薄片状,并且随着离心时间延长样品变薄(见图 7);而超声波洗涤-离心 1t 样品呈碟状,继续超声、离心,样品慢慢变薄,表面积变大,至 7t 样品呈较大薄片状,离心 10t 薄片面积最大(见图 8)。显然,超声波洗涤明显影响样品形貌及颗粒大小,使样品从正方形薄片成为不规则的碟状、片状;而离心则使样品变薄,表面积变大。这是因为超微颗粒在离心沉淀过程中,很容易通过氢键紧密连接起来,形成团聚体,这类似于干燥初期的脱水过程产生的“架桥效应”。这也与 XRD 分析的随离心时间延长,晶粒尺寸逐渐增大的结果是一致的。

### 2.3 三氧化钨表面积测定

用氮吸附法测定离心样品的等温吸附曲线(见图 9),并由此计算样品比表面积、孔容、平均孔径(见表 1)。从图 9 可知,超声波洗涤-离心样品与传统洗涤-

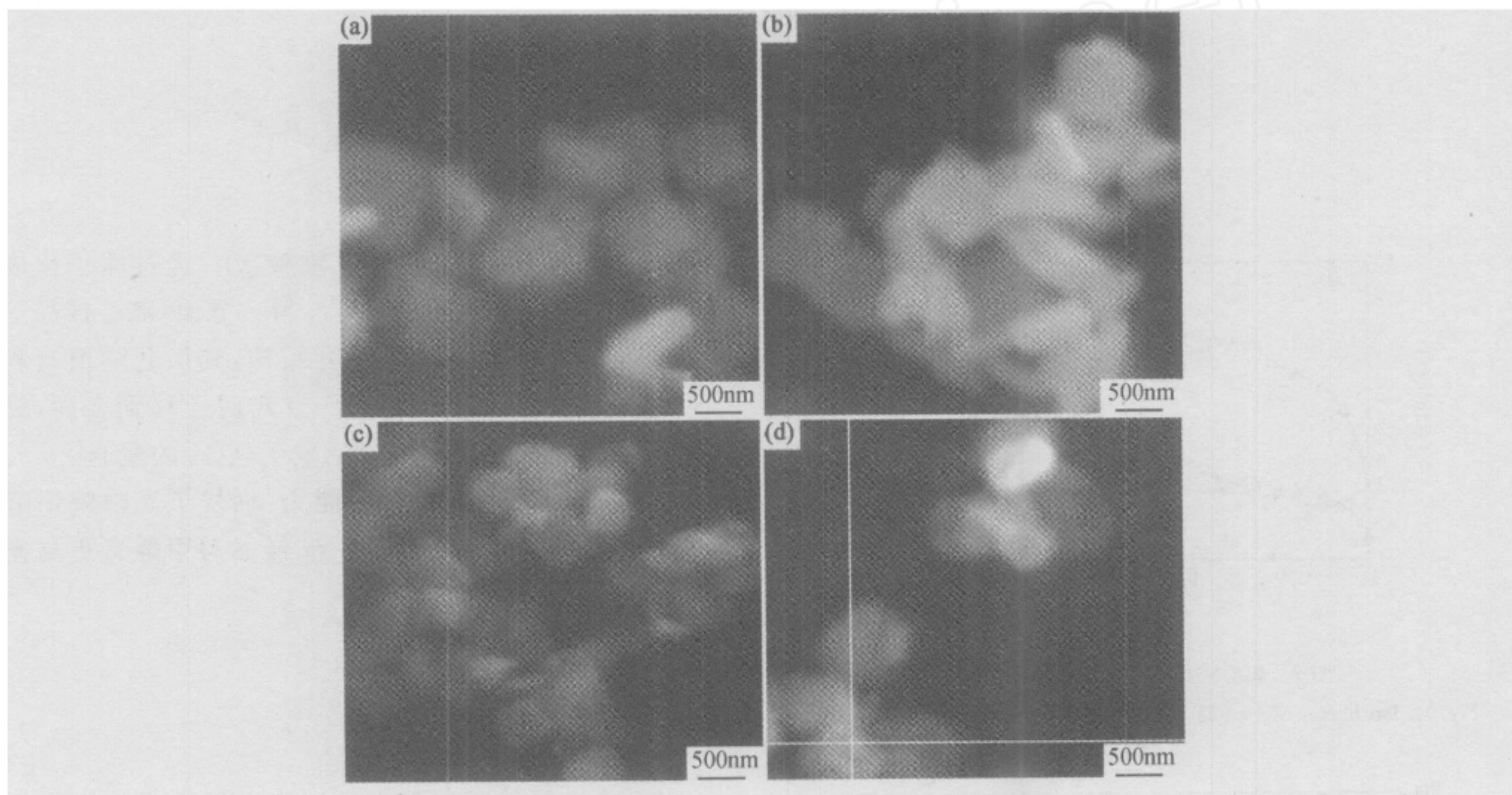


图 7 传统洗涤-离心样品 EPMA 图 (a) 1t\*; (b) 4t\*; (c) 7t\*; (d) 10t\*

Fig. 7 EPMA photographs of washed-centrifuged samples by the washing in conventional (a) 1t\*; (b) 4t\*; (c) 7t\*; (d) 10t\*

离心样品吸附等温线分别呈现为按照 IUPAC 分类的 I 型与 IV 型,且后者有吸附滞后现象。这表明前者样品孔结构中微孔占主导地位,而后者有中孔存在<sup>[13,14]</sup>,这与表 1 结果一致。超声波洗涤钨酸凝胶有利于产物形成微孔,使之有更大的比表面积,传统洗涤-离心样品尽管孔径大,但其孔容更小、颗粒度大,因此,表面积更低。

### 2.4 光催化活性

将超声波洗涤-离心样品与传统洗涤-离心样品分别对甲醛进行光催化降解,如图 10 所示。前者在光照

150min 对甲醛降解率达 75.62%,是后者的 1.60 倍,该降解率几乎为未离心样品降解率(仅为 26.8%)的 2.8 倍,而经 500 °C热处理后样品(7t-500)尽管结晶度提高,但同时晶粒长大,比表面积减少,降低了光催化活性。因为光催化剂的活性与其比表面积、微孔结构及吸附能力有着密切联系<sup>[15]</sup>,对于气固相光催化反应,比表面积大能起到富集气相中低浓度气态污染物的作用,有利于提高基质反应的机会。超声波洗涤-离心 7t 样品结晶度高,比表面积大,促使三氧化钨表面有更多的吸附水、吸附氧的活性中心。吸附水能捕获



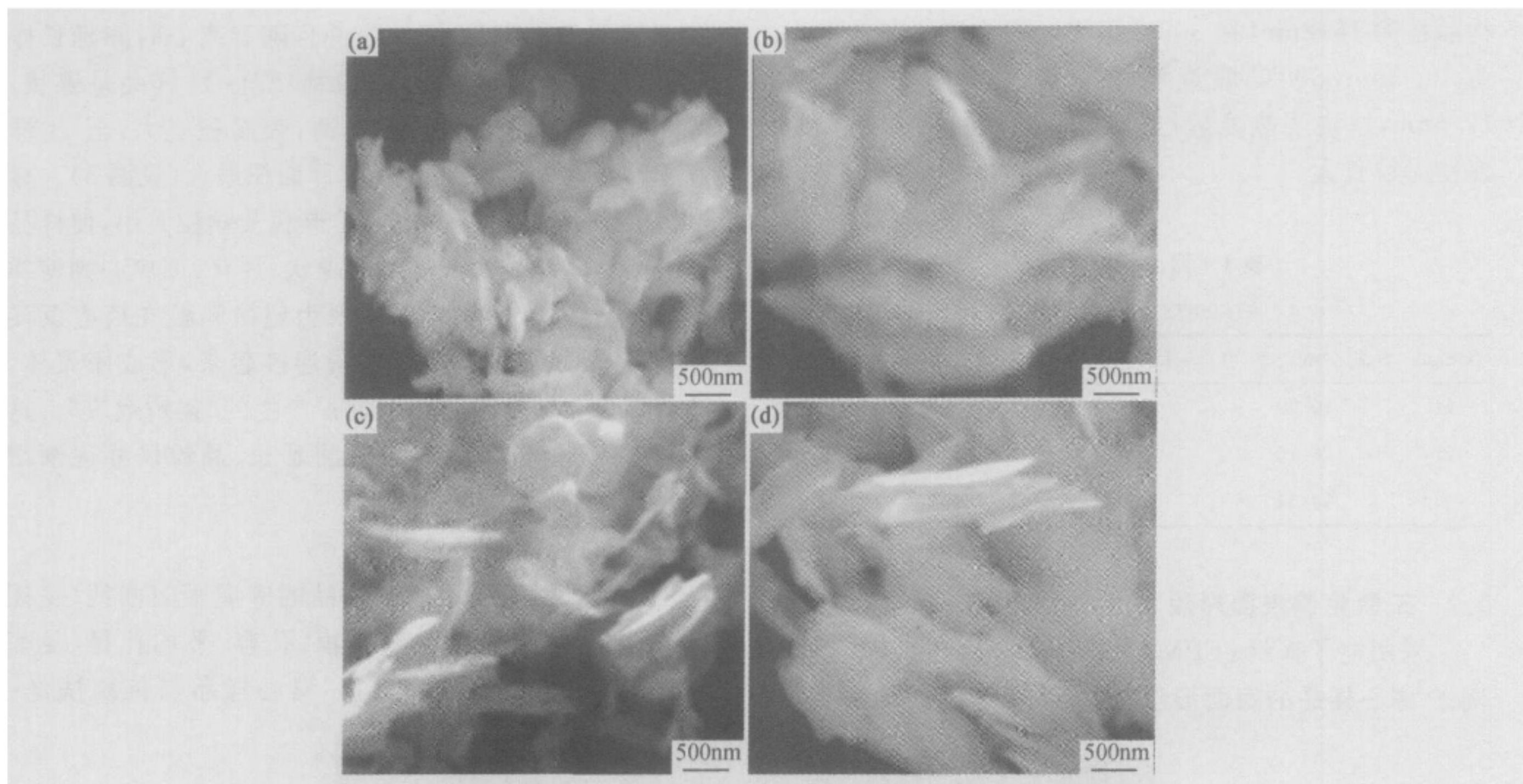


图 8 超声波洗涤-离心样品 EPMA 图 (a) 1t; (b) 4t; (c) 7t; (d) 10t

Fig. 8 EPMA photographs of the washed-centrifuged samples by ultrasonic wave agitation (a) 1t; (b) 4t; (c) 7t; (d) 10t

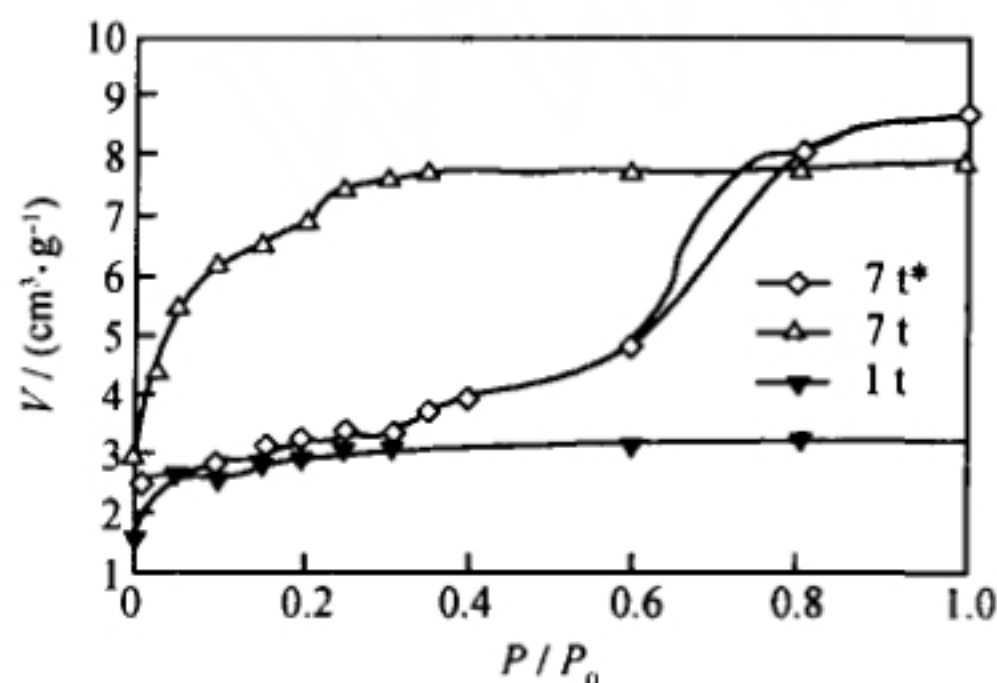


图 9 离心样品 N<sub>2</sub> 等温吸附曲线

Fig. 9 Isotherms of N<sub>2</sub> adsorption for the samples centrifuged

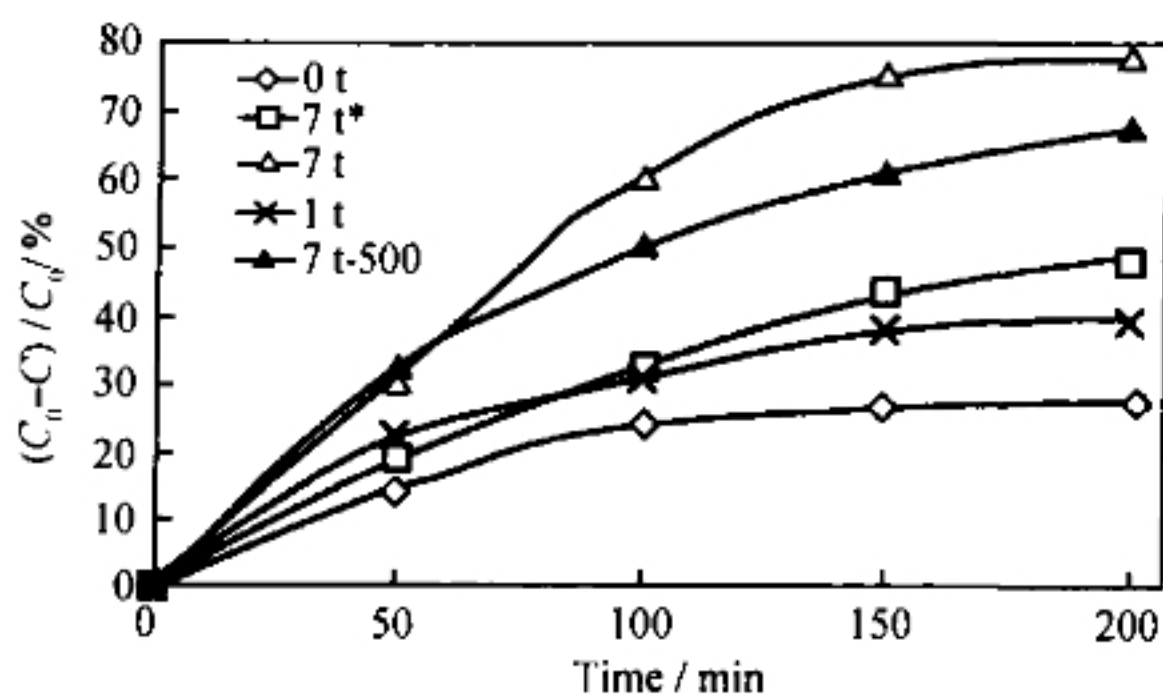


图 10 离心样品光催化活性

Fig. 10 photocatalytic activity of samples centrifuged

光照产生的空穴而产生更多的活性羟基,抑制电子-空穴的复合;吸附氧能通过捕获电子,既可抑制电子-空

穴的复合,同时形成 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 等氧物种, O<sub>2</sub><sup>-</sup> 经过质子化成为表面羟基,增加了量子效率。另一方面,离心样品三氧化钨具有像沸石一样的微孔结构,其微孔隧道有利于反应物分子传递,利于电子-空穴对迁移到表面,提高表面电荷的迁移速率,抑制电子-空穴的复合<sup>[16,17]</sup>。以上结果增强了光氧化反应能力,加快了光降解甲醛反应。所以超声波洗涤-离心 7t 样品对甲醛有更高光催化降解效果。

### 3 结论

(1) 将钨酸钠通过阳离子树脂进行离子交换后得到钨酸溶胶、凝胶,对钨酸凝胶进行重复超声洗涤、离心处理,能制备微孔结构、高比表面积、薄片状纳米三氧化钨。有效地控制离心时间,能获得不同晶粒尺寸的纳米三氧化钨。

(2) 对钨酸凝胶进行不断的超声波洗涤,其过程为  $WO_3 \cdot 2H_2O \rightarrow H_{0.10}WO_3 \cdot 1.06H_2O$ 。对钨酸凝胶进行不断的离心,其 XRD 衍射峰产生形变。

(3) 超声波洗涤-离心制备的样品比传统洗涤-离心制备的粒度更小,比表面积更大,且形貌不同。

(4) 离心 7t 微孔纳米三氧化钨具有较高比表面积,显示更高光催化活性,对有机污染物有较好光催化降解效果。

## 参考文献

- [1] BAMWENDA G, ARAKAWA H. The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders[J]. Appl Catal A, 2001, 201(1): 181 - 191.
- [2] WANG Hui-yao, XU Pei, WANG Tian-min. The preparation and properties study of photocatalytic nanocrystalline nanoporous WO<sub>3</sub> thin films[J]. Materials and Design, 2002, 23(3): 331 - 336.
- [3] HIROSHI KOMINAMI, JUN-ICHI KATO, SHIN-YA MURAKAMI, et al. Solvothermal syntheses of semiconductor photocatalysts of ultra-high activities[J]. Catalysis Today, 2003, 84: 181 - 189.
- [4] 赵青, 常爱民, 简家文, 等. 改性溶胶-凝胶法制备 ZrO<sub>2</sub> 纳米晶粉及其团聚控制[J]. 中国粉体技术, 2003, (5): 13 - 17.
- [5] NAN Yao, XIONG Guo-xing, SHENG Shi-shan, et al. Ultrasound as a tool to synthesize nano-sized silica-alumina catalysts with controlled mesoporous distribution by a novel sol-gel process[J]. Catalysis Letters, 2002, 78(1-4): 37 - 41.
- [6] OMID ABOUALI, GOODARZ AHMADI. A model for supersonic and hypersonic impactors for nanoparticles[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2004, 7(1): 75 - 88.
- [7] 王俊中, 胡源, 陈祖耀. 超声化学制备纳米材料的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(8): 585 - 589.
- [8] 张宗权, 袁胜利, 扬宗立, 等. 磁控反应溅射不锈钢表面制备纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜及光催化活性研究[J]. 功能材料, 2004, 35(2): 166 - 168.
- [9] 严继民, 张启元, 高敬琼. 吸附与凝聚[M]. 北京: 科学出版社, 1986. 167 - 210.
- [10] 郑占响, 李忠杰. 金属超微粉比表面积测试研究[J]. 沈阳工业大学学报, 1995, 17(3): 79 - 83.
- [11] DOI M, SAKA S, MIYAFUJI H, et al. Development of carbonized TiO<sub>2</sub>-woody composites for environmental cleaning materials[J]. Sci Res Int, 2000, 6(1): 615 - 621.
- [12] 李廷盛, 尹其光. 超声化学[M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [13] GREGG S J, SING K S, ADSORPTION W. Surface area and porosity[M]. London: Academic Press, 1982.
- [14] 刘振宇, 郑经堂, 王茂章. PAN 基活性炭纤维的氮吸附研究[J]. 物理化学学报, 2001, 17(7): 594 - 599.
- [15] ZHANG Zhi-bo, WANG Chen-chi, RAMA ZAKARIA, et al. Role of particle size in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts[J]. J Phys Chem B, 1998, 102: 10871 - 10878.
- [16] YOSHIKO TAKAHARA, JUNKO N, KONDO, et al. Mesoporous tantalum oxide characterization and photocatalytic activity for the overall water decomposition[J]. Chem Mater, 2001, 13: 1194 - 1199.
- [17] JAN H, SCHATTKA, DMITRY G, et al. Photocatalytic activities of porous titania and titania/zirconia structures formed by using a polymer gel templating technique[J]. Chem Mater, 2002, 14: 5103 - 5108.

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2001060)

收稿日期: 2005-06-21; 修订日期: 2005-09-28

作者简介: 邹丽霞(1963-), 女, 副教授, 博士研究生, 主要从事纳米材料及光催化研究, 联系地址: 江西省抚州市东华理工学院应用化学系(344000)。

## (上接第 19 页)

- [3] WANG S C, LI Y. *In situ* TEM study of Nd-rich phase in Nd-FeB magnet[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005, 285: 177 - 182.
- [4] 林万明, 解小玲, 赵浩峰. 永磁材料粘结剂的研究现状与应用[J]. 粘结, 2003, 24(4): 28 - 30.
- [5] BOX P O. Current status and trends on NdFeB magnetic materials[J]. China Rare Earth Inform, 2003, 9(3): 14 - 15.
- [6] 李晓竹, 冯宇, 石敏惠. 钕铁硼永磁同步电动机的设计及优化[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2003, 22(3): 360 - 361.
- [7] 吕丽, 白书欣, 张虹. 粘结 NdFeB 系磁体概述[J]. 金属功能材料, 2002, 9(5): 8 - 12.
- [8] 刘颖. 高性能的尼龙 1010 粘结 NdFeB 永磁材料的制备[J]. 复合材料学报, 1999, 16(3): 4 - 8.
- [9] KOBAYASHI H, TANAKA H, FUJIWARA H, et al. Electronic properties of BETS superconductors with magnetic anions (BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene)[J]. Synthetic Metals, 2003, 133: 477 - 479.
- [10] 沈文娟, 王宝奇, 王志刚, 等. 制备工艺对粘结 NdFeB 永磁体性能的影响[J]. 材料与表面处理, 2003, (9): 39 - 41.
- [11] 胡英鸽. 用工业酚制备热固性酚醛树脂的研究[J]. 内蒙古石油化工, 2002, 24: 10 - 11.
- [12] NAIKR, KROLL E, RODAK D, et al. Magnetic properties of iron-oxide and (iron, cobalt)-oxide nanoparticles synthesized in polystyrene resin matrix[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 272 - 276: 1239 - 1241.
- [13] 杨留栓, 史新伟, 黄金亮, 等. NdFeB 粘结磁体的使用温度及磁性能[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 67 - 69.
- [14] 李友清, 刘丽, 刘润山. 聚酰亚胺研究[J]. 精细石油化工进展, 2002, 4(3): 38 - 43.
- [15] 赵小玲, 齐暑华, 张剑, 等. 酚醛树脂改性研究的最新进展[J]. 现代塑料加工应用, 2003, 15(5): 56 - 60.
- [16] 陈精明, 敖文亮, 吴晓卫, 等. 甲阶酚醛树脂的合成研究进展[J]. 热固性树脂, 2004, 19(6): 31 - 34.
- [17] REGHUNADHAN C P. Advances in addition-cure phenolic resins[J]. Prog Polym Sci, 2004, 29: 491 - 498.
- [18] 李智, 詹茂盛, 肖威. PF/NBR/SiO<sub>2</sub> 三元杂化网络结构复合材料的研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(3): 20 - 24.

收稿日期: 2005-07-07; 修订日期: 2005-10-08

作者简介: 黄丽(1956-), 女, 教授, 主要从事功能复合材料的研究, 联系地址: 北京化工大学材料科学与工程学院(100029)。