

DOI:10.11951/j.issn.1005-0299.20160191

玄武岩纤维/ TiO_2 复合材料的制备及表征

汪靖凯¹, 杭美艳², 李可庆¹, 杨文焕¹, 张培育²

(1.内蒙古科技大学 能源与环境学院, 内蒙古 包头 014010; 2.内蒙古科技大学 建筑与土木工程学院, 内蒙古 包头 014010)

摘要: TiO_2 纳米粉体应用于光催化领域存在光吸收仅局限于紫外光区域、难以回收等缺点, 因此, 纳米 TiO_2 固定化和可见光改性成为光催化领域的两个研究热点. 本文采用绿色环保的水热法, 将 TiO_2 负载于玄武岩纤维载体上, 在较低的温度下制备出一种新型的玄武岩纤维/ TiO_2 复合材料. 使用 XRD 分析了复合材料的物相结构, 采用 SEM 观测了复合材料的形貌, 并对水热法合成其机理进行了分析. 结果表明: 150 °C 水热条件下、反应 10 h 合成的玄武岩纤维/ TiO_2 复合材料中, 颗粒状的 TiO_2 涂层均匀包覆于玄武岩纤维表面, 并没有改变玄武岩纤维结构, 形成了一种具有核壳结构的新型玄武岩纤维/ TiO_2 复合材料, 经过 TiO_2 修饰的玄武岩纤维对可见光有很好吸收. 因此, 玄武岩纤维/ TiO_2 复合材料是一种具有潜在应用价值的可见光催化材料.

关键词: 玄武岩纤维; TiO_2 ; 复合; 制备; 表征分析

中图分类号: TQ323 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-0299(2017)02-0079-06

Preparation and characterization of basalt fibers/ TiO_2 composite materials

WANG Jingkai¹, HANG Meiyang², LI Keqing¹, YANG Wenhuan¹, ZHANG Peiyu²

(1.School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 0140102, China;
2.College of Architecture and Civil Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Nano- TiO_2 powder has some disadvantages in the photocatalytic fields, such as light absorption is only limited to UV region, difficult to recycling, et al, so immobilizing and visible-modifying nano- TiO_2 become two research hotspots in this field. In this paper, TiO_2 was loaded on the basalt fibers carriers, a novel basalt fibers/ TiO_2 composite material was synthesized by a green hydrothermal method at lower temperature. The phase structure of the samples was examined by X-ray diffraction, and the microstructure was examined by scanning electron microscope. The mechanism of hydrothermal technique was briefly discussed. The results show that the surface of basalt fibers was coated by a uniform TiO_2 grains at 150 °C with reaction 10 h, and have no different phases structure, the composite materials are core-shell structures, the TiO_2 modified basalt fibers had higher visible light absorption, so the obtained materials have potential application in the field of Visible-Light-Driven photocatalysts.

Keywords: basalt fibers; TiO_2 ; composite; preparation; characterization

玄武岩纤维(Basalt Fiber, 简称 BF)是一种新

型无机高技术纤维, 它以纯天然玄武岩矿石为原料经高温熔融拉丝制成, 玄武岩矿石属于无机硅酸盐类, 化学组成一般为: SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 等及少量杂质, 其中 SiO_2 约占 49%, 由它组成的结构骨架有利于纤维的弹性和化学稳定性^[1]. 由于玄武岩纤维原料成本低、能耗少、生产过程清洁, 且在空气和水介质中不会放出有毒物质, 阻燃性好、比表面积大、耐腐蚀性强及良好的力学性能, 降解后即成为

收稿日期: 2016-06-08. 网络出版时间: 2017-04-19.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21471159); 陕西省自然科学基金项目(2015JM2042); 西北工业大学凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLSF 2014 06); 无机合成与制备化学国家重点实验室开放课题(2015-09); 内蒙古科技大学李保卫大学生科技创新基金项目(2014052).

作者简介: 汪靖凯(1996—), 男, 在读本科.

通信作者: 杭美艳, E-mail: jkw96@126.com.

土壤的母质,因而也是一种良好的生态环境材料,在工业污水处理和空气净化等环境保护方面具有广阔的应用前景。王广健等^[2]使用玄武岩纤维制备复合过滤材料,主要进行了材料结构研究,并未对其化学性能做进一步探索;罗大军^[3]等采用浸渍法制备了玄武岩纤维毡负载 TiO_2 复合材料,应用于光催化降解染料,提高了 TiO_2 光催化效率,但这种方法制备过程复杂,需要使用多孔表面积大的玄武岩纤维多孔毡,并且催化剂回收率相对较低,生产成本较高。

玄武岩纤维属于脆性材料,在加工使用过程中,必需对纤维进行表面改性,通常采用的表面改性技术主要有等离子体改性、氧化改性、涂层改性等,其中涂层改性技术具有对纤维本征结构无损害、涂层可选择范围广、性能可控性强、工艺简单等优点而普遍使用^[4-11]。

TiO_2 是优良的光催化剂,无毒、无污染,广泛应用于废水、废气的光催化降解,其结构与玄武岩中成分相似,本文采用操作简单的原位复合水热反应方法,使用 TiO_2 对玄武岩纤维进行表面改性,制备玄武岩纤维/ TiO_2 复合材料,并对水热法合成其机理进行了分析,通过紫外-可见漫反射谱表征了合成样品的光吸收性能。该合成技术可以为扩展玄武岩纤维基体复合材料实现工业化生产和在环境保护、废水处理等领域广泛应用提供依据。

1 实验

1.1 试验试剂

主要包括钛酸丁酯 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) (AR, 天津市大茂化学试剂厂)、无水乙醇 (EtOH) (AR, 天津市致远化学试剂有限公司)、乙酰丙酮 (HAcAc) (AR, 天津市沽工商实业公司)、氢氧化钠 (NaOH) (AR, 北京化学试剂公司)、甲基橙 (AR, 上海三爱思试剂公司),水为去离子水(艾科制水机),玄武岩纤维(四川航天拓鑫玄武岩实业有限公司)。

1.2 纳米 TiO_2 粉体及玄武岩纤维/ TiO_2 复合材料的制备

纳米二氧化钛粉体制备方法:参考文献[12-13],采用溶胶-凝胶法制备粒径为 10 nm 左右的 TiO_2 纳米粉体。首先,按照一定的化学计量比,取 17 mL 钛酸丁酯溶于 75 mL 无水乙醇中,同时加入少量乙酰丙酮做稳定剂,在磁力搅拌机上搅拌 30 min 后,加入 2 mL 盐酸与水(体积比为 4:1),促进其醇解,继续搅拌 2 h,静置陈化,得到淡黄色

凝胶,然后放置于 80 °C 下鼓风干燥箱中干燥,得到干凝胶样品。将干凝胶样品置于坩埚中在马弗炉中加热至 550 °C 烧结,保温 2 h,得到 TiO_2 纳米粉体。

玄武岩纤维/ TiO_2 复合材料制备方法:采用水热法制备复合物,按质量比为 9:1 的比例称取 9 g 量的纳米 TiO_2 粉体与 1 g 短切玄武岩纤维,首先将纳米 TiO_2 分散于去离子水中,强烈(500~600 r/min)磁力搅拌 30 min,得到 TiO_2 纳米溶胶,将玄武岩纤维剪成 1 cm 左右长度,加入 5 mL 0.02 mol/L 的 NaOH 溶液中,磁力搅拌 30 min。加入 NaOH 溶液处理的作用有 3 方面^[14]:1) 对其表面进行清洗,除去其表面的油污,2) 对其表面进行轻微腐蚀,增加表面粗糙度,增大其与 TiO_2 键亲和力;3) 增大 TiO_2 胶体在玄武岩表面沉积的速度。然后将 TiO_2 纳米溶胶加入上述液体中,再磁力搅拌 30 min 得到玄武岩纤维/ TiO_2 复合材料的前驱物,将制备好的前驱物加入到 50 mL 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,文献[10]选择放置于 150 °C 的恒温干燥箱反应,控制反应时间,反应结束后冷却至室温,过滤,产物经去离子水 and 无水乙醇超声冲洗,然后置于 80 °C 的烘箱中烘干。

1.3 样品的表征与性能测试

用日本理学 D/max-2200PC 自动 X 射线衍射仪(XRD)进行粉体的相结构分析;(测试条件为:Cu $K\alpha$, $\lambda = 0.154$ nm, 40 kV, 40 mA, 扫描速度为 4 °/min, 步长为 0.020, 扫描范围(2θ): (20 °~50 °);用日本电子株式会社的 FE-JSM-6700 型和 JEOL-IT100 型扫描电子显微镜(SEM)观察粉体的微观形貌;采用德国 Horiba 公司的 Bruker 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测试样品的红外光谱。使用紫外-可见分光光度计测定样品光吸收漫反射谱。

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌

图 1 是玄武岩纤维(a)、水热法合成的玄武岩纤维/ TiO_2 复合材料(b)及 TiO_2 粉体(c)样品 XRD 图谱。从图谱中 1(a)可看出,玄武岩纤维样品在衍射角 $2\theta \approx 30^\circ \sim 32^\circ$ 之间出现一宽化弥散峰,属于无定型材料衍射,表明材料以非晶形式存在,与文献[10-13]得出的结论是一致的;从图谱中 1(c)可看出,在衍射角扫描范围内,样品 TiO_2 的 XRD 谱中衍射角 2θ 分别为 25.1°、37.8°、48.0°,明显出现了 TiO_2 的特征衍射峰,与 TiO_2 的

XRD 标准卡片相吻合(编号为 21-1272),分别对应的晶面指数为(101)、(004)和(200),其中(101)晶面衍射峰最强,说明该条件下制备的TiO₂以锐钛矿结构存在^[12-13];图谱中 2(b)为复合材料玄武岩纤维/TiO₂的 XRD 谱,对比图 1 中曲线 a、c 可看出,复合材料 XRD 谱中 TiO₂和玄武岩纤维的特征衍射峰共存,由此得出,复合材料中 TiO₂和玄武岩纤维没有发生反应生成新的物相,TiO₂对玄武岩纤维的改性并没有明显改变玄武岩纤维的结构。

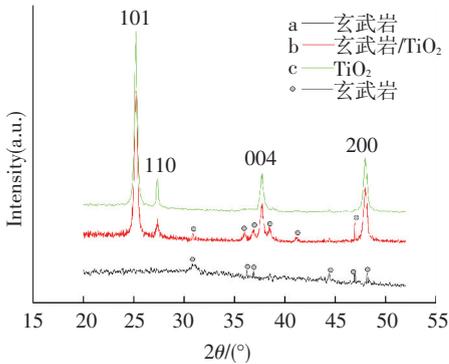


图 1 玄武岩纤维、TiO₂ 纳米粉体及玄武岩纤维/TiO₂ 复合材料的 XRD 图谱

Fig.1 The XRD of the basalt fibers (a), nanoTiO₂ powers (b), and the basalt fibers/TiO₂ composite materials (c)

材料制备方法,研究了反应时间对合成玄武岩纤维/TiO₂复合材料的影响,将相同质量、相同配比关系的反应物置于相同温度的反应箱中,控制反应时间,得到不同反应时间的样品.将样品经过反复洗涤、烘干后,分别对反应 6 h、8 h、10 h、12 h 所得样品质量进行比较,所得实验结果如图 2 所示.从图 2 可以看出,150 °C 水热反应温条件下,反应 10 h 以后,形成的复合材料质量不再增加,说明该条件下玄武岩纤维表面已基本完全包覆 TiO₂.

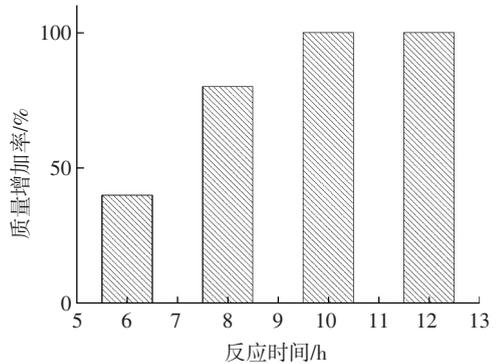


图 2 反应时间对合成玄武岩纤维/TiO₂复合材料质量增加率的影响

Fig.2 The effect of reaction time on the mass addition rate of the basalt fibers/TiO₂ composite materials

为了得到高效、低耗的玄武岩纤维/TiO₂复合

图 3 为制备样品的扫描电子显微镜(SEM)照片。

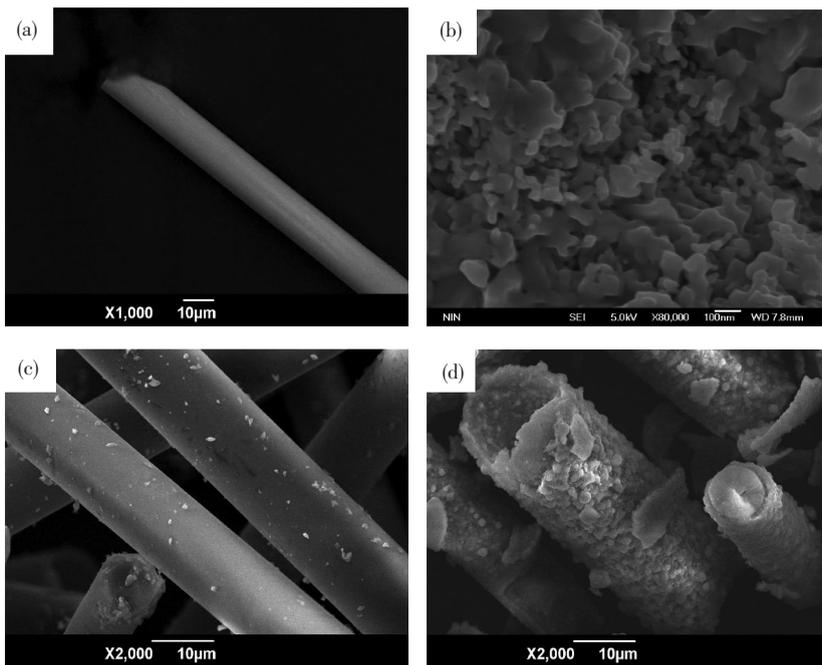


图 3 玄武岩纤维(a)、TiO₂ 纳米粉体(b),玄武岩纤维/TiO₂ 复合材料(c, 6 h),玄武岩纤维/TiO₂ 复合材料(d, 10 h)的 SEM 照片

Fig.3 The SEM of Basalt Fiber(a), TiO₂ powers(b), the basalt fibers/TiO₂ composite Materials (c, 10 h) and the basalt fibers/TiO₂ composite Materials(d, 10 h)

未反应的玄武岩纤维的 SEM 照片如图 3(a) 所示,可以看出,未复合的玄武岩纤维表面光滑,直径为 9 μm 左右;图 3(b) 是 TiO₂ 纳米粉体形貌图,可以看出,TiO₂ 晶粒平均粒径约为 100 nm,晶粒呈类球型;图 3(c) 为水热条件下,TiO₂ 纳米粉体与玄武岩纤维原位水热反应 6 h 形成的玄武岩纤维/TiO₂ 复合材料的 SEM 照片,可以看出,玄武岩表面变得不再光滑,上面沉积有呈颗粒状物质,说明 TiO₂ 在一定的反应条件下,能够负载于玄武岩纤维的表面;图 3(d) 是反应 10 h 所得玄武岩纤维/TiO₂ 复合材料的断面 SEM 照片,从中可以清楚地观察到,随着反应时间的增加,玄武岩表面沉积的颗粒物质增多.反应 10 h 后,玄武岩表面富集形成了一层颗粒状物涂层,包覆于玄武岩纤维表面.

2.2 玄武岩纤维/TiO₂ 复合材料的红外光谱 (FTIR)

图 4 中曲线 a~c 分别是 TiO₂ 纳米粉体、玄武岩纤维/TiO₂ 复合材料及玄武岩纤维的红外光谱图.相比较图 4 中 a~c 曲线,TiO₂ 粉体的浓度大,导致图 4 中 a 曲线峰相对很强,另外两个峰强相对较弱.图 4 中 a 曲线的 TiO₂ 纳米粉体红外光谱中,3 300 cm⁻¹ 以上吸收峰为锐钛型 TiO₂ 羟基吸附水的 O—H 伸缩振动吸收峰.1 559 cm⁻¹ 处为水的吸收峰,1 421 cm⁻¹ 为 Ti—OH 的弯曲振动峰,863 cm⁻¹ 处的吸收峰应归属于 TiO₂ 的 Ti—O—Ti 的伸缩振动峰,635 cm⁻¹ 处为 Ti—O 键的特征吸收峰,与 Wang 所报导的锐钛矿 TiO₂ 特征峰结果一致^[15-16].2 261 cm⁻¹ 处的峰应归属于吸收的 CO₂ 的峰,这些峰在图 4 中 b 曲线的玄武岩纤维/TiO₂ 复合材红外谱线中也出现,说明复合物形成时并未改变 TiO₂ 的结构.从图 4 中还可以看出,未复合的玄武岩图 4 中 c 曲线和复合的样品 b 曲线都在 1 130,1 640,2 153,3 594,3 732 cm⁻¹ 附近出现吸收峰,也说明复合物形成时,并没有改变玄武岩的结构.这些结构与上面 XRD 测试的结果也是一致

的.1 130 cm⁻¹附近的吸收峰应主要来源于玄武岩纤维的主成分—硅类化合物 Si—O 官能团振动,1 640 cm⁻¹附近的吸收峰可能是玄武岩纤维表面残留的羟基 O—H 伸缩振动产生的,2 153 cm⁻¹处的峰应归属于吸收的 CO₂ 的峰,3 594, 3 732 cm⁻¹附近的吸收峰比较强烈,这可能是由玄武岩纤维表面的硅醇分子间氢键产生的^[16-18].

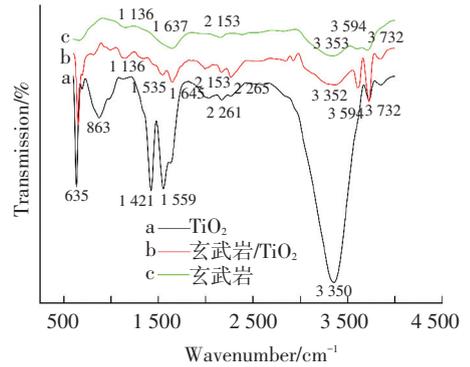


图 4 纳米 TiO₂ (a)、玄武岩纤维/TiO₂ 复合材料 (b) 及玄武岩纤维 (c) 的 FTIR 谱

Fig.4 Fourier transform infrared (FTIR) spectra of nanosized TiO₂(a), the basalt fibers/TiO₂ composite (b) and Basalt Fiber(c)

2.3 玄武岩纤维/TiO₂ 复合材料的反应机理

玄武岩纤维与 TiO₂ 的复合可以分为吸附、沉积、包覆 3 个阶段.首先,TiO₂ 溶胶中 Ti 主要是以 Ti(OH)₄ 的形式存在,玄武岩纤维加入其中,在机械搅拌力下,玄武岩纤维与 TiO₂ 充分混合,比表面积大的玄武岩纤维对其有较强的吸附能力.吸附后的 Ti(OH)₄ 在水热条件下,由于反应体系温度和压强的增大,与玄武岩表面的吸附能力增大,会沉积于玄武岩表面而逐渐失去一部分或全部的水份,沉积下来的 TiO₂ 溶胶,随反应时间的增加,和经干燥等过程,最终会以 TiO₂ 的形式包覆于玄武岩的表面而形成玄武岩纤维/TiO₂ 复合材料^[2].图 5 是合成玄武岩纤维/TiO₂ 复合材料形成机理示意图.

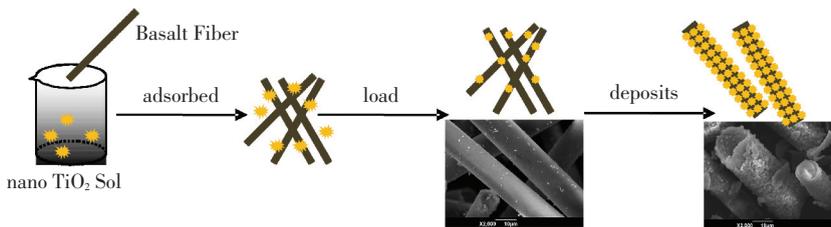


图 5 水热法合成玄武岩纤维/TiO₂ 复合材料机理示意图

Fig.5 Mechanism of synthesized Basalt Fiber/TiO₂ composite by hydrothermal method

另一方面,由于该反应是在较弱的碱性环境中进行,溶液的 Na⁺ 与玄武岩纤维表面的硅羟基

中的 H 发生交换,促进了玄武岩纤维的溶液浸润性,也促进了纳米 TiO₂ 形成水热胶体的过程,加

速了反应的进行,随着反应时间的增加,最终实现表面 TiO₂的完全包覆.再者,反应是在密闭的水热环境中对反应体系加热,反应物产生的自身蒸气压会创造一个相对高温高压的反应环境,使原本难溶或不溶的物质溶解并重结晶,这一反应条件加速了 TiO₂与玄武岩的各自水合反应及二者之间的结合.随着反应的进行,TiO₂会不断在玄武岩表面结晶、长大,最终形成较均匀的 TiO₂包覆层,合成了负载于玄武岩表面的玄武岩纤维/TiO₂复合材料.

2.4 玄武岩/TiO₂复合材料的紫外-可见漫反射光谱

图6是TiO₂纤维和玄武岩/TiO₂复合物的紫外-可见漫反射光谱.由图6可见,TiO₂纤维吸收边位于372 nm处,而玄武岩/TiO₂复合纤维吸收边带发生红移,大约在可见光558 nm处,且出现了双峰,这可能应对于复合物的两种成分,与XRD的得出结论相吻合,这与文献[16]报道结果相一致.相比较a、b曲线可以看出,TiO₂对紫外光敏感,TiO₂包覆于玄武岩上形成的玄武岩/TiO₂复合物明显拓宽了TiO₂吸收光的响应范围.

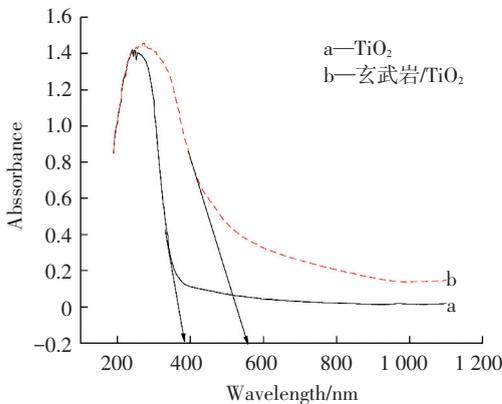


图6 样品的紫外可见漫反射谱曲线

Fig.6 UV-Vis diffuses reflection spectra of composite materials

3 结论

以钛酸丁酯、无水乙醇为原料,采用溶胶-凝胶工艺制备了TiO₂纳米粉体,并以制备的TiO₂纳米粉体为原料,在水热条件下,合成了玄武岩纤维/TiO₂复合材料,实现了TiO₂对玄武岩纤维的表面改性,结果显示,复合材料的XRD衍射峰中包含两相组分的特征峰,说明形成的复合物中,TiO₂没有与玄武岩纤维反应生成新结构物质,通过150℃水热反应温条件下,反应10h所得样品的SEM进一步观察到,类球状的TiO₂涂层均匀包覆于玄武岩纤维表面,形成了一种具有核壳结构的玄武岩纤维/TiO₂复合材料,通过测试玄武岩/

TiO₂复合物的紫外-可见漫反射光谱,并与TiO₂进行对比,结果表明,TiO₂包覆于玄武岩上形成的玄武岩/TiO₂复合物明显拓宽了TiO₂吸收光的响应范围,说明玄武岩/TiO₂复合物在可见光催化领域具有潜在的应用价值.

参考文献:

- [1] KANG Y Q, CAO M S, SHI X L, et al. The enhanced dielectric from basalt fibers/nickel core-shell structures synthesized by electroless plating [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 7201-7206.
- [2] 王广健, 高德库, 张楷亮, 等. 改性玄武岩纤维及纤维复合过滤材料的微孔结构表征的研究[J]. 河北工业大学学报, 2003, 32(5): 6-11.
WANG Guangjian, SHANG Deku, ZHANG Kailiang, et al. Study on preparation and property of ecomaterials of basalt and plantfibers [J]. Journal of Hebei University of Technology, 2003, 32(5): 6-11.
- [3] 罗大军, 徐彩云, 高红娇, 等. TiO₂负载玄武岩纤维毡复合材料的制备及其光催化性能[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(10): 2493-2497.
LUO Dajun, XU Caiyun, GAO Hongjiao, et al. Preparation and photocatalytic performance of TiO₂/basalt fiber mat composite[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(10): 2493-2497.
- [4] 陈国荣, 曹海琳, 姜雪, 等. 表面涂层对玄武岩连续纤维力学性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2011, 19(2): 19-22, 27. DOI:10.11951/j.issn.1005-0299.20110205.
CHEN Guorong, CAO Hailin, JIANG Xue, et al. Effect of exterior coating on the mechanical property of continuous basalt fiber [J]. Materials Science and Technology, 2011, 19(2): 19-22, 27. DOI: 10.11951/j.issn.1005-0299.20110205.
- [5] 王阳, 周晓谦, 郑国阔, 等. 纳米SiO₂/玄武岩纤维复合改性聚氨酯注浆材料研究[J]. 化工新型材料, 2011, 39(12): 64-97.
WANG Yang, ZHOU Xiaoqian, ZHENG Guokuo, et al. Study on polyurethane grouting materials modified by nano-SiO₂ and basalt fibre [J]. New Chemical Materials, 2011, 39(12): 64-97.
- [6] 康玉清, 袁轩一, 曹茂盛. 化学镀制备玄武岩纤维/镍核壳结构及其表征[J]. 中国表面工程, 2006, 12(6): 35-38.
KANG Yuqing, YUAN Xuanyi, CAO Maosheng. Preparation and characterization of basalt fibers/nickel core-shell structures synthesized by electroless plating [J]. China Surface Engineering, 2006, 19(6): 35-38.
- [7] 宋秋霞, 刘华武, 钟智丽, 等. 硅烷偶联剂处理对玄武岩单丝拉伸性能的影响[J]. 天津工业大学学报,

- 2010, 29(1):19-22.
- SONG Qiuxia, LIU Huawu, ZHONG Zhili, et al. Effect of silane coupling agent treatment on tensile properties of single basalt filament [J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2010, 29(1): 19-22.
- [8] 许小芳, 申世杰, 刘亚兰, 等. 岩纤维增强环氧树脂复合材料复合机制[J]. 复合材料学报, 2011(4): 99-106.
- XU Xiaofang, SHEN Shijie, LIU Yalan, et al. Mechanism of basalt fiber reinforced epoxy [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011(4): 99-106.
- [9] 郭振华, 尚德库, 梁金生, 等. 海泡石对玄武岩纤维的改性研究[J]. 复合材料学报, 2004, 21(6): 137-142.
- GUO Zhenhua, SHANG Deku, LIANG Jinsheng, et al. Modification of basalt fiber with sepiolite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(6): 137-142.
- [10] 曹海琳, 张春红, 张志谦, 等. 玄武岩纤维表面涂层改性研究[J]. 航空材料学报, 2007, 27(5): 7-82.
- CAO Hailin, ZHANG Chunhong, ZHANG Zhiqian, et al. Study on sizing modification of basalt fibers [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2007, 27(5): 77-82.
- [11] Varelidisc, Mcculloughrl, Papaspyridescd. The effect on the mechanical properties of carbon/epoxy composites of polyamide coatings on the fiber [J]. Composites Science and Technology, 1999, 59: 1813-1823.
- [12] WANG D A, HU T C, HU L T, et al. Microstructured arrays of TiO₂ nanotubes for improved photoelectrocatalysis and mechanical stability [J]. Adv Funct Mater, 2009, 19: 1930-1938.
- [13] TIAN X, QU S, PEI Z, et al. Preparation and magnetic properties of CoFe₂O₄/TiO₂ composite films [J]. Chinese Science Bulletin, 2008, 53(12): 1817-1823.
- [14] 李福洲, 李贵超, 王浩明, 等. 酸/碱腐蚀对玄武岩纤维纱线特性的影响 [J]. 材料导报, 2015, 29(2): 110-113.
- LI Fuzhou, LI Guichao, WANG Haoming, et al. Effect of Acid/Alkali Corrosion on Properties of Basalt Fiber Yarn [J]. Materials Review, 2015, 29(2): 110-113.
- [15] ZHENG Y Q, SHI E W, CUI S X, et al. Hydrothermal preparation and characterization of brookite-type TiO₂ nanocrystallites [J]. Journal of Materials Science Letters, 2000, 19(16): 1445-1448.
- [16] YU J C, YU J, HO W, et al. Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO₂ particles via ultrasonic irradiation [J]. Chem Comm, 2001, 19: 1942-1943.
- [17] CZIG T. Special manufacturing and characteristics of basalt fiber reinforced hybrid polypropylene composites: Mechanical properties and acoustic emission study [J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(16): 3210-3220.
- [18] WANG Y T, WANG X D, WU D Z. Mechanical and tribological enhancement of polyoxymethylene-based composites with long basalt fiber through melt pultrusion [J]. Composite Interfaces, 2016, 23(8): 743-761.

(编辑 张积宾)