

导电 TiO₂ 的表面改性及在 丙烯酸涂料中的流变性能研究

姚宇¹, 左士祥^{1,2}, 唐骏³, 刘文杰¹, 李霞章¹, 姚超^{1,3*}

(1.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164; 2.常州大学盱眙凹土研发中心, 江苏盱眙 211700;
3.浙江凯色丽科技发展有限公司, 浙江湖州 313200)

摘要:以 TiO₂ 为核体, 通过共沉淀法制备 Sb-SnO₂/TiO₂(SST) 导电复合材料, 并采用甲基苯基二甲氧基硅烷(MPD) 对其进行表面改性。利用 XRD、SEM、TEM、FT-IR、水接触角和 TG 等技术对导电材料进行表征。结果表明, MPD 的合适用量为 3% 且以化学键形式结合于 SST 表面, 其包覆层厚度为 3~5 nm。将改性 Sb-SnO₂/TiO₂(MSST) 复合材料加到丙烯酸树脂中制备导电涂料, 并将其涂覆在 ABS 基板上固化后得导电涂层。结果表明, MSST 导电涂层的表面电阻小于 SST 导电涂层, 添加量为 18% 时效果较佳。通过流变仪测定导电涂料的流变性能, 结果表明, 与 SST 相比, MSST 大幅提高了丙烯酸导电涂料的分散性、储存稳定性和机械性能。

关键词: 导电氧化钛; 甲基苯基二甲氧基硅烷; 有机表面改性; 表面电阻; 流变特性

中图分类号: TQ134.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)09-0123-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.09.025

Surface modification of conductive TiO₂ and research on its rheological properties in acrylic coatings

YAO Yu¹, ZUO Shi-xiang^{1,2}, TANG Jun³, LIU Wen-jie¹, LI Xia-zhang¹, YAO Chao^{1,3*}

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.Xuyi R&D Center of Attapulgit Applied Technology, Changzhou University, Xuyi 211700, China;

3.Zhejiang Coloray Technology Development Co., Ltd., Huzhou 313200, China)

Abstract: Sb-SnO₂/TiO₂(SST) conductive composites are prepared through a co-precipitation method using TiO₂ as the carrier, and the obtained SST is modified by methylphenyldimethoxysilane (MPD). The modified SST conductive composites (MSSTs) are characterized by means of XRD, SEM, TEM, FT-IR, water contact angle and TG techniques. It is found that the appropriate addition amount of MPD is about 3%. MPD organic layer with a thickness of 3~5 nm exists in the form of chemical bonds on the surface of MSST. Conductive coatings are prepared through adding MSSTs into acrylic resin, and then coated onto ABS substrate and cured to obtain a conductive coating. The results show that the optimum addition amount of MSST is 18%, and the surface resistance of MSST conductive coating is lower than that of SST conductive coating. The rheological properties of conductive coatings are measured by means of a rheometer. It is indicated that compared to SST MSST improves more significantly the dispersion, storage stability and mechanical property of acrylic conductive coatings.

Key words: conductive TiO₂; methylphenyldimethoxysilane; organic surface modification; surface resistance; rheological property

导电涂料一般由基体树脂、导电填料、溶剂和助剂等组成。常见的导电填料有碳系、金属系、金属氧化物系和包覆型^[1], 其中在氧化钛、云母粉、硫酸钡等核体表面包覆导电颗粒形成的包覆型导电粉体以色浅、导电性好和成本低等优点而备受关注。

氧化钛由于具有耐酸碱、遮盖力强和白度高等优点而成为应用广泛的一种核体材料, 在其表面均匀负载导电粒子可以提高导电粉体的白度。锑掺杂

氧化锡(ATO)因其具有导电性好、颜色浅、化学性质稳定等特点而广泛应用于涂料、化纤和塑料等高分子材料中^[2]。由于 ATO 表面具有亲水性, 与有机基体树脂之间的亲和性不强^[3], 存在难分散、不能完全润湿材料表面等问题, 致使复合涂层的导电性和力学性能下降^[4]。

笔者通过共沉淀法将 ATO 粒子包覆氧化钛上制备导电复合材料(SST), 再通过相转移法并通过

收稿日期: 2020-10-11; 修回日期: 2021-07-17

基金项目: 江苏省重点研发计划(BE2017064); 浙江省重点研发计划(2019C01083); 淮安市自然科学研究计划(HAB201952)

作者简介: 姚宇(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为导电复合材料的制备及应用, yaochao420@163.com; 姚超(1969-), 男, 博士, 教授, 研究方向为纳米功能材料的表面改性和应用, 通讯联系人, yaochao@cczu.edu.cn。

改性剂甲基苯基二甲氧基硅烷 (MPD) 对制得的 SST 进行有机表面改性^[5], 最后将改性 MSST 添加到涂料中, 研究其性能和流变性。

1 实验部分

1.1 实验原料

球形氧化钛, 常州纳欧新材料科技有限公司生产; 盐酸、氢氧化钠、五水四氯化锡、三氯化锑, 南京化学试剂有限公司生产; 二甲苯、乙酸丁酯、乙醇, 国药集团化学试剂有限公司生产; 甲基苯基二甲氧基硅烷, 山东硅科新材料有限公司生产; 热固型丙烯酸树脂、氨基树脂 (固化剂), 芜湖春风新材料有限公司生产; 聚硅氧烷 (消泡剂), 三一化工有限公司生产; 聚乙烯醇 (流平剂), 郑州耀迪化工有限公司生产。

1.2 SST 导电复合材料的制备

取质量浓度为 50 g/L 的氧化钛悬浮液 1 000 mL, 高速分散 10 min 后, 转移至烧瓶中充分搅拌, 水浴加热到 90℃, 加入 150 mL 浓度为 0.85 mol/L 含锡锑的盐酸溶液 [$n(\text{SnCl}_4) : n(\text{SbCl}_3) = 8.0$], 向烧瓶中滴加 4.0 mol/L NaOH 溶液至体系 pH 为 0.5~1.5, 滴加完毕后搅拌 40 min, 抽滤, 洗涤除去氯离子, 干燥。将干燥后的滤饼在 620℃ 条件下煅烧 4 h, 得到 SST 导电复合材料。

1.3 SST 导电复合材料的有机改性

将 SST 导电复合材料倒入四口烧瓶中, 加入乙醇溶解, 再用加热套加热, 温度控制在 95℃, 升温加热, 然后在四口烧瓶中加入 MPD [$m(\text{MPD}) : m(\text{SST})$ 为 0.01、0.02、0.03、0.05、0.07], 由于乙醇沸点低于 95℃, 使得其先蒸发冷凝回流至牛角管中, 等烧瓶冷却并到达室温 25℃, 再将粉体取出, 之后再洗涤烘干, 研制粉末记为 MSST。反应机理如图 1 所示。

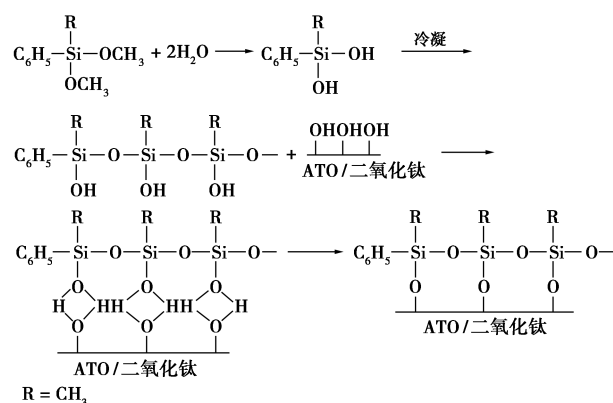


图 1 MPD 改性 SST 的机理示意图

1.4 导电涂料的制备

称取一定量热固型丙烯酸树脂, 加入适量乙酸丁酯溶剂混合均匀, 加入导电材料并利用高速分散机进行分散, 速度维持在 1 800 r/min, 分散时间为 15 min。再加入少量消泡剂 (聚硅氧烷)、流平剂 (聚乙烯醇)、固化剂 (氨基树脂) 后分散 30 min, 得到 SST 和 MSST 导电涂料, 涂料配方如表 1 所示。用线棒将其涂覆在 ABS 塑料板上, 固化后制得导电涂层, 通过数显重锤式表面电阻测试仪 (KREAVOR 800 型, 苏州科力华电子有限公司生产) 测量其表面电阻。

表 1 导电涂料配方

原材料	质量/g	原材料	质量/g
丙烯酸树脂	50	消泡剂	0.5
乙酸丁酯	60	流平剂	1.0
SST/MSST	2~24	固化剂	1.8

1.5 样品表征

利用 X 射线衍射仪 (XRD, D/Max 2500PC 型) 研究材料的物相组成, 扫描范围为 5~80°, 扫描速率为 3°/min; 利用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet 460 型) 表征改性前后样品的表面基团变化; 利用水接触角仪 (DSA25 型) 评价样品有机改性效果; 利用热分析仪 (TG, TG 209 F3 型) 研究改性剂用量, 空气氛围, 升温速率为 10℃/min; 利用高分辨透射电子显微镜 (TEM, JEM-2010 型) 观察样品微观形貌; 利用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, Carl Zeiss SUPRA-55 型) 观察样品形貌; 利用高级旋转流变仪 (MCR302 型) 评价流变性能。

1.6 流变测量

1.6.1 稳态剪切特性

利用 Anton-Paar MCR302 旋转流变仪进行流变学测量。在圆柱测量筒中倒入等体积样品, 剪切速率的变化范围设定为 1~200 s⁻¹, 25℃ 下测量样品黏度和剪切应力随剪切速率的变化曲线。

1.6.2 触变性测试

通过剪切速率的增加与下降形成剪切速率-剪切应力的滞后环, 依据环形区域包围的面积进行触变性的评估。在 25℃ 常温下, 剪切速率从 5 s⁻¹ 逐渐增加到 131 s⁻¹, 在 131 s⁻¹ 下停留 10 min, 再从 131 s⁻¹ 下降到 5 s⁻¹, 获得样品的触变性曲线。通过上升曲线和下降曲线所夹面积的大小评价触变性大小。

1.6.3 储存模量测试

当设置频率相同时, 研究储存模量和剪切应力的关系。通过剪切应力的增加来测量储存模量的变

化。在常温 25℃ 下,设置 2 种样品剪切频率均为 1 Hz,设置剪切应力从 0 Pa 逐渐增加到 50 Pa,得到 2 种样品的储存模量变化曲线,通过该曲线评价材料内部结构机械性能。

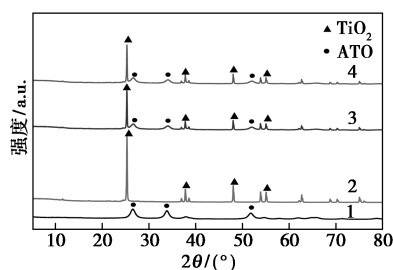
1.7 表面电阻率的测量

根据四探针法测量导电涂层表面电阻,在已风干的导电涂层上选取边长为 1 cm 的正方形区域,用数字式电阻仪测量该区域的斜线电阻。重复以上步骤 3 次,取平均值得到导电涂层的表面电阻。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

SST 和 MSST 的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 中曲线 2 可以看出,在 25.3、37.8、48.1、53.9° 处出现衍射峰,分别对应着锐钛矿型氧化钛的 (101)、(004)、(200)、(204) 晶面^[6];由图 2 中曲线 3 可以看出,在 26.6、34.2° 处出现衍射峰,分别对应着 SnO₂ 的 (110)、(101) 晶面^[7],证明了 SST 中含有 SnO₂。由图 2 中曲线 4 可以看出,出现了 SnO₂ 的宽化衍射峰,证明改性并未破坏复合材料的晶体结构。此外,在图谱中没有任何衍射峰对应 Sb 的氧化物,说明 Sb 离子掺入 SnO₂ 的晶格中形成固溶体^[8]。证明成功制备了 Sb-SnO₂/TiO₂ 复合材料。

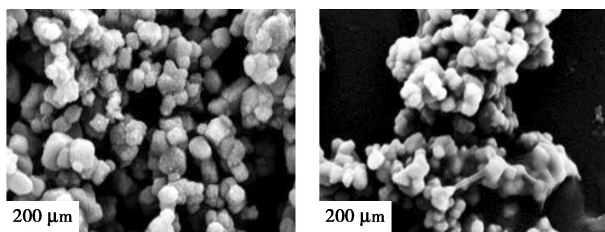


1—ATO;2—TiO₂;3—SST;4—MSST

图 2 SST 与 MSST 的 XRD 图谱

2.2 SEM 和 TEM 分析

SST 和 MSST 的 SEM 和 TEM 图如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,球状颗粒没有团聚现象;从图 3(c)中可以看出,球形氧化钛表面形成一层连续且致密的 Sb-SnO₂ 导电粒子^[9];从图 3(b)中可以

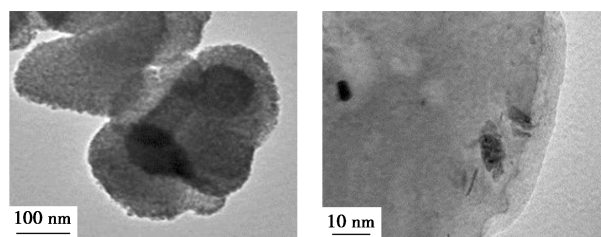


(a)SST 导电复合材料

SEM 图

(b)MSST 导电复合材料

SEM 图



(c)SST 导电复合材料

TEM 图

(d)MSST 导电复合材料

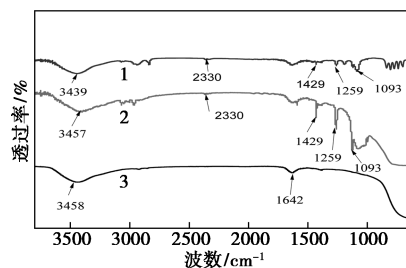
SEM 图

图 3 SST 和 MSST 的 SEM 和 TEM 图

看出,ATO/TiO₂ 表面有一层薄絮状膜;从图 3(d)中可以看出,在 SST 表面覆盖了一层有机分子膜,表明硅烷分子接枝在 SST 表面。

2.3 FT-IR 分析

SST 和 MSST 的 FT-IR 图如图 4 所示。由图 4 中可以看出,未改性的 SST 在 3458 cm⁻¹和 1642 cm⁻¹处分别出现结合水的 O—H 反对称伸缩吸收峰和 H—O—H 的弯曲振动吸收峰。经过改性后,MSST 在波数 1259、1093 cm⁻¹处出现甲基苯基二甲氧基硅烷的 Si—O—C 的吸收峰^[10],在波数 2330、1429 cm⁻¹处分别出现了改性剂的 Si—H、C—C 键的吸收峰。说明 MPD 存在于 SST 表面,使得粉体疏水性增强,能更好地分散于油性涂料中^[11]。

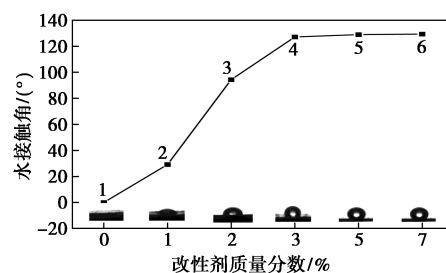


1—MPD;2—SST;3—MSST

图 4 MPD、SST 和 MSST 的红外图谱

2.4 水接触角

不同 MPD 质量分数的样品的水接触角如图 5



1— $m(\text{MPD}) : m(\text{SST}) = 0.00$;2— $m(\text{MPD}) : m(\text{SST}) = 0.01$;

3— $m(\text{MPD}) : m(\text{SST}) = 0.02$;4— $m(\text{MPD}) : m(\text{SST}) = 0.03$;

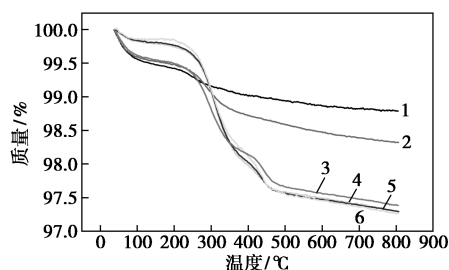
5— $m(\text{MPD}) : m(\text{SST}) = 0.05$;6— $m(\text{MPD}) : m(\text{SST}) = 0.07$

图 5 不同质量分数 MPD 对水接触角的影响

所示。由图 5 中可以看出,随着 MPD 质量分数的增加,接枝在 SST 表面的疏水基团增多,材料的表面能降低,疏水性增加^[12],水接触角随之增大。MPD 质量分数为 3% 时的水接触角为 127.1°,说明改性后的 SST 有很好的疏水性。当改性剂质量分数大于 3% 时,水接触角基本保持恒定,这是因为 SST 表面结合的 MPD 已经达到饱和,多余的 MPD 无法接枝在 SST 表面。

2.5 TG 分析

SST、MSST 材料的热重分析如图 6 所示。由图 6 中可以看出,当温度低于 200℃ 时,SST 的失重率约为 0.51%,这主要来自于材料表面吸附水,而使用甲基苯基二甲氧基硅烷改性后,随着改性剂质量分数的增加,MSST 在相同温度范围内的失重率明显减少,这是因为 MSST 表面疏水性增加;温度在 200~500℃ 时,SST 失重率为 0.48%,这是由于材料表面的羟基的减少。改性后,改性剂质量分数为 1%、2%、3%、5% 和 7% 的失重率分别约为 0.88%、1.68%、1.95%、1.98% 和 2.09%,这是由于 MSST 表面的有机基团燃烧所致。当改性剂质量分数大于 3% 时质量损失保持不变,表明甲基苯基二甲氧基硅烷已经达到饱和和单分子吸附^[13],这与水接触角结论相一致,改性剂的最大包覆量为 3%。



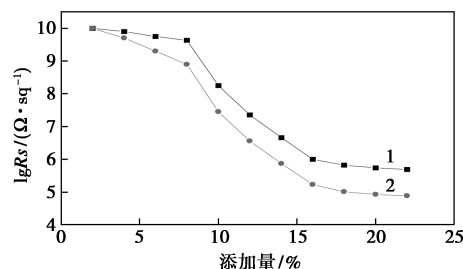
1— $m(\text{MPD}) : m(\text{SST}) = 0.00$; 2— $m(\text{MPD}) : m(\text{SST}) = 0.01$;
3— $m(\text{MPD}) : m(\text{SST}) = 0.02$; 4— $m(\text{MPD}) : m(\text{SST}) = 0.03$;
5— $m(\text{MPD}) : m(\text{SST}) = 0.05$; 6— $m(\text{MPD}) : m(\text{SST}) = 0.07$

图 6 改性前后 SST 的 TG 曲线

2.6 表面电阻

导电填料质量分数对涂层表面电阻的影响如图 7 所示。由图 7 中可以看出,导电涂层的表面电阻随着导电填料的增加而下降,其中 MSST 导电涂层的表面电阻最低可达 $4.89 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$,在达到最佳导电性能添加质量分数时,MSST 质量分数比 SST 低 22%。根据渗流阈值理论,当导电网络完全形成后,电阻会趋于稳定,继续添加导电填料对电阻影响也会很小^[14]。另外,在相同的导电填料质量分数下,MSST 导电涂层的表面电阻明显小于 SST 涂层,

这是因为改性后的导电填料在有机溶剂中具有更好的分散性,在低质量分数时就能形成完整的导电通路。



1—SST; 2—MSST

图 7 导电填料质量分数对涂层表面电阻的影响

2.7 导电涂料的流变性能

2.7.1 稳态剪切特性

不同导电涂料流体的剪切速率和剪切应力的关系曲线如图 8(a) 所示^[15]。由图 8(a) 中可以看出,在 $1 \sim 200 \text{ s}^{-1}$ 的剪切速率范围内丙烯酸树脂 (ABA) 涂料流体的剪切应力与剪切速率呈线性相关,说明此流体属于牛顿流体。SST、MSST 加入树脂涂料所形成的 2 种流体的剪切应力和剪切速率呈非线性关系,说明这 2 种流体为非牛顿型流体^[16],同时通过 Ostwald-de Wale 幂律方程证明。

油性涂料流体的流动曲线满足 Ostwald-de Wale 幂律方程:

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

其中: τ 为剪切应力, Pa; K 为稠度系数, $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, s^{-1} ; n 为流动指数,无量纲,若 $n=1$,则为牛顿流体, $n < 1$,为假塑流体, $n > 1$,为膨胀流体^[17]。通过函数拟合求得树脂流体的流动指数 (n 值) 约为 1,为牛顿流体。MSST 与树脂合成的流体的流动指数 (n 值) 为 0.609, SST 与树脂合成流体的流动指数 (n 值) 为 0.852,均为非牛顿型中的假塑流体。

不同导电涂料流体的剪切速率和黏度的关系曲线如图 8(b) 所示。由图 8(b) 中可以看出,在剪切速率范围 $1 \sim 200 \text{ s}^{-1}$ 下显示剪切稀化性质,黏度随着剪切速率的增加而减小。这是由于导电涂料通过自身体系维持稳定在一起的结构,使得体系显现出一定的黏度,这种分子体系结构容易被破坏。随着剪切速率的增加,体系被破坏,因此可以观察到剪切稀化现象。同时比较 SST 与 MSST 流体黏度,在低剪切速率下 (施工前及施工后),黏度高则防止涂料的沉降及流挂;在高剪切速率下 (施工时),黏度低则有利于涂料流动,便于施工^[18]。证明导电材料经过改性后更易在涂料中应用,因此,选择改性导电复合

材料提升其应用范围。

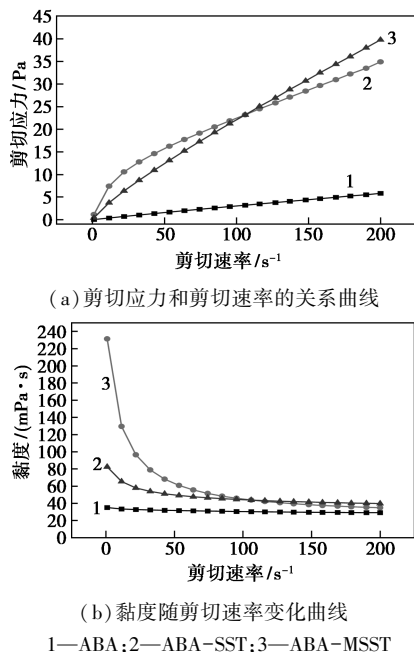


图8 剪切应力、黏度与剪切速率的关系曲线

2.7.2 触变性测试

导电涂料触变性的关系曲线如图9所示。由图9中可以看出,当剪切速率完成增加-恒定-降低循环时,导电涂料流体的剪切速率-剪切应力曲线可以形成滞后环,并且环区域可以用于评估触变性。涂料流体的触变性评价在25℃下进行,剪切速率在5 s⁻¹速率线下预剪切1 min,剪切速率再从5 s⁻¹增加到131 s⁻¹,131 s⁻¹下停留5 min,再将剪切速率逐渐减小至5 s⁻¹。通过上升曲线和下降曲线所夹面积的大小来评价触变性大小^[19]。图9中1、2曲线所形成的环面积,根据流变仪计算出MSST涂料流体的触变面积(A)为1001.6 Pa/s, SST涂料流体的触变面积(B)为620.1 Pa/s,表明MSST涂料流体体系触变面积较大,触变性更好,当涂层较厚时不会出现流挂现象,同时涂料储存稳定性更佳^[20]。

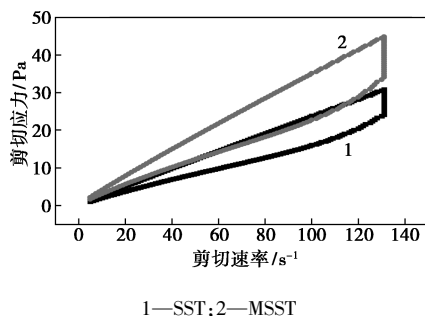


图9 触变面积与剪切速率的关系曲线

2.7.3 储存模量测试

SST、MSST涂料流体的储存模量和剪切应力曲

线如图10所示。储存模量实质为杨氏模量,表述材料存储弹性变形能量的能力,是评价材料内部结构硬度性能的参数^[21]。由图10中可以看出,在SST、MSST涂料流体体系中,在较低的应力下表现出较高的储存模量,并且在约30 Pa快速下降。这是由于分散的悬浮液形成了三维的网络结构,随着剪切应力的增大,结构被破坏,所以当应力达到一定值后,储存模量快速下降。同时MSST改性后成为油性粉体,易在油性涂料中分散,形成一个稳定的体系,因此MSST涂料流体的储存模量大于SST涂料流体的储存模量,MSST涂料流体的机械性能大于SST机械性能,改性效果明显。

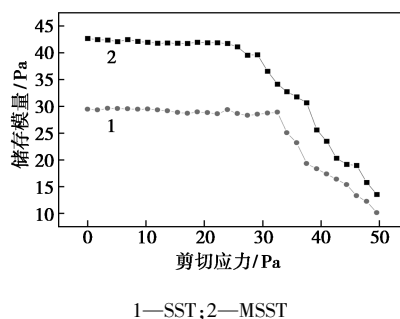


图10 储存模量随剪切应力变化的关系曲线

3 结论

(1)通过共沉淀法成功合成了SST导电复合材料,利用甲基苯基二甲氧基硅烷对其进行有机表面改性,成功制备了MSST导电复合材料。

(2)通过XRD、SEM/TEM、FT-IR、水接触角、热分析对复合材料进行表征,表面电阻测试结果表明,MPD与SST表面结合,形成一层相对连续且完整、厚度为3~5 nm的有机包覆层;导电复合材料的表面吸附MPD的饱和质量分数约为3%;涂层表面电阻最低可达 $4.89 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$,最佳添加质量分数为18%,MSST添加质量分数比SST少22%。流变学测试结果表明,与SST相比,MSST大幅提高了丙烯酸导电涂料的分散性、储存稳定性和机械性能。

参考文献

- [1] 陈亚楠,张仲凤.碳系导电填料在抗静电木塑复合材料中的应用初探[J].林产工业,2019,46(6):45-49.
- [2] 张文豪,李彦良,高彦杰.纳米锡掺杂二氧化锡(ATO)水凝胶的水热法制备以及ATO导电薄膜的透明和隔热性能[J].化学研究,2018,29(1):26-29.
- [3] 胡合成,潘鹏举,包永忠.两性性PNIPAM-b-PVC-b-PNIPAM共聚物的合成与自组装[J].高校化学工程学报,2018,(2):165-170.

- [4] Bai S, Jiang L, Xu N, *et al.* Enhancement of mechanical and electrical properties of graphene/cement composite due to improved dispersion of graphene by addition of silica fume[J]. *Construction & Building Materials*, 2018, 164(10):433-441.
- [5] Wang X, Wu M, Zhang B, *et al.* Phase-transfer method synthesis hydroxyethyl cellulose lauryl ether[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2019, 562:383-391.
- [6] 岳远霞, 杨英, 冯庆, 等. 锐钛矿型 TiO₂(101) 面对常见还原性气体 CO, SO₂, H₂S 吸附的微观机制与光学气敏特性研究[J]. *功能材料*, 2018, 49(6):6088-6092.
- [7] Sharma M, Aljawfi R N, Kumari K, *et al.* Investigation of local atomic structure of Ni doped SnO₂ thin films via X-ray absorption spectroscopy and their magnetic properties[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 30(1):760-770.
- [8] Sun Hao, Liu Xu, Liu Bingshan, *et al.* Preparation and properties of antimony doped tin oxide nanopowders and their conductivity[J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 83:354-359.
- [9] Tuyan M, Ahari R S, Erdem T K, *et al.* Influence of thixotropy determined by different test methods on formwork pressure of self-consolidating concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 173(10):189-200.
- [10] Liu H, Jiang Y, Liu D, *et al.* Thermal effect on microstructure vibration of SiO₂ thin films[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2018, 96:101-105.
- [11] None. Technology Trends in the powder coating industry[J]. *Focus on Powder Coatings*, 2018, 2018, (1):05-12.
- [12] Hu X, Sejas S A, Cai M, *et al.* Decadal evolution of the surface energy budget during the fast warming and global warming hiatus periods in the ERA-interim[J]. *Climate Dynamics*, 2019, 52(3-4):2005-2016.
- [13] Pokhodnya K, Anderson K, Kilina S, *et al.* Mechanism of charged, neutral, mono-, and polyatomic donor ligand coordination to perchlorinated cyclohexasilane (Si₆Cl₁₂) [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 122(16):4067-4073.
- [14] 董仁琼, 王晴雯, 沈佳斌, 等. 碳纳米管在热塑性聚氨酯中的交替多层分布及退火处理对复合材料导电性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(7):95-99.
- [15] Wei Y, Solomon M J, Larson R G. Time-dependent shear rate inhomogeneities and shear bands in a thixotropic yield-stress fluid under transient shear[J]. *Soft Matter*, 2019, 15(39):7956-7967.
- [16] Eberhard U, Seybold H J, Secchi E, *et al.* Mapping the local viscosity of non-Newtonian fluids flowing through disordered porous structures[J]. *Entific Reports*, 2020, 10(1):11733.
- [17] 康艳蓓, 张浩, 许岩. 管内假塑性流体沿程损失数值研究[J]. *区域供热*, 2018, (3):131-135.
- [18] 高蒲, 杨贤. 聚氯乙烯抗石击涂料喷涂扇幅影响因素的研究[J]. *涂料工业*, 2018, 48(5):75-79.
- [19] 杨俊升, 黄多辉. 环状聚合物及其对应的线性链熔体在启动剪切场下流变特性的分子动力学模拟研究[J]. *物理学报*, 2019, 68(13):287-294.
- [20] 张慧. 含短切玻璃纤维的熔模精铸型壳用硅溶胶涂料的流变行为[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2015.
- [21] Perepelkin N V, Kovalev A E, Gorb S N, *et al.* Estimation of the elastic modulus and the work of adhesion of soft materials using the extended Borodich-Galanov (BG) method and depth sensing indentation[J]. *Mechanics of Materials*, 2019, 129:198-213. ■

(上接第 122 页)

- [3] Liu Yazhi, Ding Shanshan, Xu Jian, *et al.* Preparation of a p-n heterojunction BiFeO₃@TiO₂ photocatalyst with a core-shell structure for visible-light photocatalytic degradation[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 38:1052-1062.
- [4] 杨世迎, 薛艺超, 王满倩. 络合态属废水处理: 基于高级氧化技术的解络合机制[J]. *化学进展*, 2019, 31:1187-1198.
- [5] Marciano Fabiano de Almeida, Carlos Roberto Bellato, Ann Honor Mounter, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-impregnated with MgZnAl mixed oxides obtained from layered double hydroxides for phenol degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357:1765-1775.
- [6] Mohamed H H Ali, Afify D Al-Afify, Mohamed E Goher. Preparation and characterization of graphene-TiO₂ nanocomposite for enhanced photodegradation of Rhodamine-B dye[J]. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 2018, 44:263-270.
- [7] 陈立静, 王婷, 陈锋, 等. 以酚醛树脂为碳源的碳改性 TiO₂ 可见光光催化剂[J]. *催化学报*, 2011, 122:699-703.
- [8] Sarunas Varnagiris, Arturs Medvids, Martynas Lelis, *et al.* Black carbon-doped TiO₂ films: Synthesis, characterization and photocatalysis[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 2019, 382:1-9.
- [9] 谭万春, 喻辰雪, 胡帅飞, 等. 沸石负载 Fe₃O₄ 光催化氧化去除水中苯酚[J]. *环境工程学报*, 2014, 6:2354-2358.
- [10] He Zhiqiao, Xie Lei, Tu Jinjun, *et al.* Visiblelight-induced degradation of phenol over iodine-doped titanium dioxide modified-with platinum; Role of platinum and the reaction mechanism[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114:526-532.
- [11] Li Changcheng, Gao Mengyao, Sun Xiaojun, *et al.* Rational combination of covalent-organic framework and nano TiO₂ by covalent bonds to realize dramatically enhanced photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266:1-9.
- [12] Eliasda Costa, Patricio P Zamora, Aldo J G Zarbin, *et al.* Novel TiO₂/C nanocomposites: Synthesis, characterization, and application as a photocatalyst for the degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 368:121-127.
- [13] 姜建辉, 梁鹏举, 刘速, 等. Cu、Ni 共掺杂 ZnO 光催化性能及机理[J]. *无机化学学报*, 2018, 34:499-506.
- [14] Murcia J J, Hidalgo M C, JANavioa, *et al.* Correlation study between photo-degradation and surface adsorption properties of phenol and methyl orange on TiO₂ Vs platinum-supported TiO₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 150:107-115.
- [15] Arana J, Portillo-Carrizoc D, Ortega Méndez J A, *et al.* Effect of Lewis acid centres and H₂O₂-complexes on the photocatalytic degradation of phenol[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2012, 249:61-69.
- [16] 陈金媛, 彭图治. 磁性纳米 TiO₂/Fe₃O₄ 光催化复合材料的制备及性能[J]. *化学学报*, 2004, 62:2093-2097. ■