

先驱体转化法原位制备 TiO₂ 膜层 SiO₂ 纤维

郭亚涤, 余煜玺, 程 璇, 张 颖

(厦门大学材料学院, 福建省特种先进材料重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘 要: 用聚碳硅烷与钛酸四正丁酯(titanium tetrabutoxide, TBT)在 200 °C 氮气气氛中反应 5 h 得到含过量 TBT 的聚钛碳硅烷(polytitanocarbosilane, TPTC)先驱体。将先驱体 TPTC 于 160 °C 熔融纺丝制得原纤维后,经空气中 100 °C 熟化处理 20 h, 200 °C 交联处理 20 h 及 1 200 °C 烧结可原位制得 TiO₂/SiO₂ 纤维。利用红外光谱、核磁共振(¹³C, ²⁹Si)、X 射线衍射、扫描电镜和能量散射 X 射线光谱分析表征发现:随着 TBT 量的增加, TPTC 中的 Si—H 键含量减少, Si—O 键增多;纤维由无定形 SiO₂ 和锐钛矿 TiO₂ 组成,表面光滑致密无明显缺陷,纤维表面为 TiO₂ 富集。

关键词: 纤维; 聚碳硅烷; 二氧化钛; 二氧化硅

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2009)11-1873-07

PREPARATION *IN SITU* OF TiO₂ SURFACE LAYERS ON SiO₂ FIBERS BY PRECURSOR CONVERSION METHOD

GUO Yadi, YU Yuxi, CHENG Xuan, ZHANG Ying

(Department of Materials Science and Engineering, Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: A precursor contained polytitanocarbosilane (TPTC) and an excess amount of titanium tetrabutoxide (TBT) was synthesized through the mild reaction of polycarbosilane with TBT at 200 °C for 5 h in nitrogen atmosphere. The polymer precursor was melt-spun at 160 °C. The spun fiber was pre-heat-treated at 100 °C for 20 h, then cured at 200 °C for 20 h and subsequently fired up to 1 200 °C in air to obtain a TiO₂/SiO₂ fiber. The TPTC was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance (¹³C, ²⁹Si), X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray detection. The results show that: with the increase of TBT content, the amount of Si—H bonds in TPTC decreases while the content of Si—O bonds increases. The fiber is composed of anatase-TiO₂ and amorphous silica, and has a smooth surface. The TiO₂-SiO₂ fiber has a TiO₂/rich surface structure.

Key words: fiber; polycarbosilane; titania; silica

20 世纪 70~80 年代,日本学者提出由有机先驱体聚碳硅烷(polycarbosilane, PCS)制备无机陶瓷纤维的方法,^[1-5]PCS 制备无机纤维的方法获得了广泛应用。^[6-11]随后,研究者们发现 SiC 纤维在有氧环境下易高温氧化,^[12]限制了 SiC 纤维的应用,而 SiO₂ 不但保持了其高强的特征也不易氧化。以 SiO₂ 纤维为载体,为了赋予其功能性,通常是在纤维表面合成一层具有功能性的膜层。制备膜层的方法有:化学气相沉积法、^[13]连续液相涂布法^[14]及溶

胶-凝胶法^[15]等。前两种方法制备设备昂贵且易造成纤维损伤,第 3 种方法基体与膜层之间易产生界面应力,导致膜层易脱落。为了寻求更好的制备方法,Sacks^[16]将掺杂 B 元素的 SiO₂ 纤维置于 N₂ 气氛中烧结,利用高温下 B 元素与氮气的反应,在纤维表面形成 BN 膜层。这种方法烧结温度高(>1 500 °C),不易于形成致密的膜层结构。

最近, Ishikawa 等^[17]发现若系统中包含可在后续烧结中转化为无机物的树脂和小分子聚合物,通

收稿日期: 2009-03-10。 修改稿收到日期: 2009-07-04。

基金项目: 福建省科技平台建设(2006L2003, 2007H2004)资助项目。

第一作者: 郭亚涤(1983—),女,硕士研究生。

通讯作者: 余煜玺(1974—),男,博士,副教授。

张 颖(1956—),男,博士,教授,博士研究生导师。

Received date: 2009-03-10. Approved date: 2009-07-04.

First author: GUO Yadi (1983-), female, graduate student for master degree.

E-mail: laidi@xmu.edu.cn

Correspondent author: YU Yuxi (1974-), male, Ph.D., associate professor;
ZHANG Ying (1956-), male, professor.

E-mail: yu_heart@xmu.edu.cn; yzh@xmu.edu.cn

过成型后的熟化处理,小分子聚合物将会类似于聚对苯二甲酸酯(poly ethylene terephthalate, PET)内部的环状小分子从树脂内部扩散至材料表面形成膜层的行为,^[18-20]从纤维内部向纤维表面扩散;通过烧结处理将这种结构固定即可得到具有膜层的无机材料。他们由此现象得到启发,利用对先驱体进行熟化处理制得了 TiO₂/SiO₂ 纤维。这种方法与溶胶-凝胶法以及化学气相沉积法相比,所制得的膜层是在纤维基体上原位形成的,膜层与基体相嵌结合,不易产生应力等而剥离。目前国内尚无利用此方法制备 TiO₂/SiO₂ 纤维的报道。

为此,对先驱体法制备 TiO₂/SiO₂ 纤维的工艺进行了探索,并对先驱体的结构特征以及纤维在不同热处理条件下得到的晶型及元素分布进行了分析表征。在此基础上,初步探讨了熟化时间对元素分离现象的影响和机理。

1 实 验

1.1 纤维制备

原料为自制的数均分子量为 1200 的 PCS[结构简式为(-SiH(CH₃)-CH₂-)_n]和国药集团上海化学试剂有限公司生产的钛酸四正丁酯(titanium tetrabutoxide, TBT, Ti(OC₄H₉)₄, AR)。将不同配比的 PCS 与 TBT 溶解于二甲苯,在惰性气氛下,缓慢升温至 200 °C 反应 5 h,得到包含过量 TBT 的聚钛碳硅烷(polytitanocarbosilane, TPTC)先驱体。TBT 在各样品配料中的质量分数见表 1。

表 1 合成先驱体 TPTC 的 PCS 与 TBT 的质量分数

Table 1 The mass fractions of polycarbosilane (PCS) and titanium tetrabutoxide (TBT) for preparing precursor polytitanocarbosilane (TPTC) samples

	w/%	
Sample	PCS	TBT
TPTC-1	90	10
TPTC-2	80	20
TPTC-3	70	30
TPTC-4	60	40
TPTC-5	50	50

Reaction condition in preparing precursor samples is 200 °C for 5 h.

用先驱体 TPTC-5 在 150 °C 熔融纺丝得到纤维,将纤维分为 2 组,分别命名为熔纺纤维 FIBER-1, FIBER-2。熔纺纤维 FIBER-1 烧结程序为:200 °C 交联处理 20 h 后逐渐升温至 400, 600, 800, 1 000 °C 和 1 200 °C,保温 30 min 后自然冷却至室温,升温速率为 5 °C/min。熔纺纤维 FIBER-2 烧结程序为:

根据文献[17]选择 100 °C 作为熟化温度,在 100 °C 不同时间(20, 40, 60, 80 h 和 100 h)熟化后,于 200 °C 交联处理 20 h 后于 1 200 °C 烧结,保温 30 min 后自然冷却至室温,升温速率同 FIBER-1。以上热处理气氛均为空气。

1.2 分析测试

用 Bruker 公司产 AV 300 型核磁共振波谱仪对 PCS 以及 TPTC 进行 ²⁹Si, ¹³C 液态核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)分析。用 Nicolet 公司产 Avator 360 型 Fourier 红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscope, FTIR)对 PCS 及 TPTC 进行结构分析,波数范围为 4 000~400 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹。用实验室自制的虹吸装置检测 TPTC 的凝胶含量。用 PANalytical 公司产 X'Pert PRO 型 X 射线衍射(X-ray diffraction spectrometer, XRD)仪测定纤维的物相结构,扫描角度(2θ)为 20°~80°,步长 0.016 7°/s,发射靶为 Cu K_α。用 XL-30 型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对纤维的横截面以及表面进行形貌观察。用能量散射 X 射线光谱仪(energy dispersive X-ray spectrometer, EDX)对纤维横截面进行元素分析,测量条件为 1 000 counts/s,时间常数为 100 μs,有效探测面积为 10 mm²。

2 结果与讨论

2.1 先驱体 TPTC 的结构分析

图 1 为 PCS 与先驱体 TPTC 的 FTIR 谱。由图 1 可以看出:PCS 与 TPTC 谱都含有 Si-H 伸缩振动吸收峰(2 100 cm⁻¹), Si-CH₃ 伸缩振动峰(1250, 600~900 cm⁻¹), C-H 伸缩振动峰(1 400, 2 900,

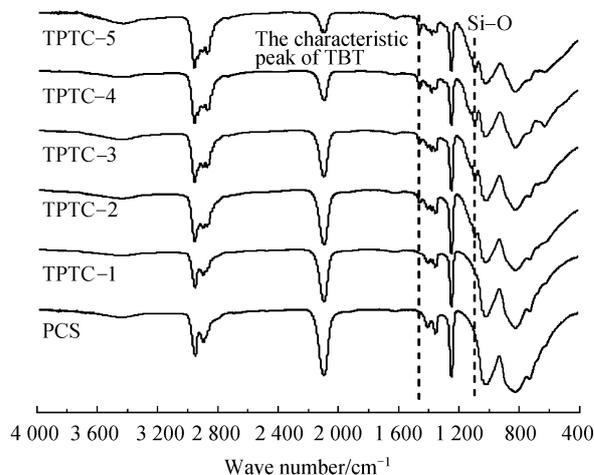


图 1 PCS 以及 TPTC 的 FTIR 谱

Fig.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of PCS and TPTC

2950 cm⁻¹), —CH₂—伸缩振动峰(1 020, 1 355 cm⁻¹)。随 TBT 含量增加, TPTC 的 Si—O 伸展振动峰(1 080 cm⁻¹)、Ti—O—R(950~400 cm⁻¹)伸缩振动峰以及 TBT 特征峰(1 466 cm⁻¹)逐渐趋于明显, 这 3 个峰位在 PCS 的 FTIR 谱中并不存在。注意到 Si—CH₃ 在 200 °C 以下稳定存在于 PCS 与 TPTC 中, [1-5] 不参与合成反应, 因此, 可以 Si—CH₃ 为内标, 用红外谱中 Si—H(2 100 cm⁻¹)、Si—O(1 080 cm⁻¹)吸收峰强度与 Si—CH₃ (1 250 cm⁻¹)吸收峰强度的比值来表征 TPTC 中 Si—H 和 Si—O 的相对浓度 *A*, 以分析在先驱体合成过程中 Si—H 和 Si—O 含量随 TBT 量的变化。

表 2 给出了 *A*_{Si-H/Si-CH₃} 与 *A*_{Si-O/Si-CH₃} 的变化结果。由表 2 可见, Si—H 含量随反应物中 TBT 含量增加而减少, Si—O 含量由无到有并逐渐增加。Si—H 是 PCS 中最活泼的价键, [1] TBT 与 PCS 发生反应时, PCS 中的 Si—H 断裂形成 Si—O。TBT 含量愈多, 被消耗的 Si—H 也愈多, 相应形成的 Si—O 也愈多。

表 2 Si—H 键和 Si—O 键的相对浓度

Table 2 Relative concentration of Si—H and Si—O bonds

Sample	<i>A</i> _{Si-H/Si-CH₃}	<i>A</i> _{Si-O/Si-CH₃}
PCS	0.696	0.000
TPTC-1	0.614	0.212
TPTC-2	0.546	0.436
TPTC-3	0.460	0.515
TPTC-4	0.296	0.711
TPTC-5	0.297	0.755

*A*_{Si-H/Si-CH₃} represents the ratio of Si—H peak strength to Si—CH₃ peak strength of IR spectra, *A*_{Si-O/Si-CH₃} represents the ratio of Si—O peak strength to Si—CH₃ peak strength of IR spectra.

TPTC 的 ²⁹Si NMR 谱如图 2 所示。图 2 中 -0.8 × 10⁻⁶ 和 -18.1 × 10⁻⁶ 的化学位移分别归属于 PCS 中的 SiC₄ 和 HSiC₃。TPTC 在 10 × 10⁻⁶ 附近出现了 PCS 所不具有的化学位移, 归属于 SiC₃O, [21] 由于 O 的作用, 峰位不再像 SiC₄ 基团左右对称, 而是宽化为肩峰, 这是由于 O 的电负性大于 C, 峰移向坐标正位拉宽漂移造成的。从图 2 可看出: 随 TBT 含量的增加, 其峰位强度逐渐增大。结合表 1 可见, 随着 TBT 添加量的增加 Si—H 键逐渐减少及 Si—O 从无到有的结果, 可知 PCS 与 TBT 反应时, PCS 中的 Si—H 键发生断裂生成 Si—O 键。[1-5]

在 ¹³C NMR 谱图中, TBT 的碳原子具有 4 种化学位移 *a*, *b*, *c*, *d*; 在 ¹³C NMR 谱中的化学位移位置分别对应为 77 × 10⁻⁶, 35 × 10⁻⁶, 19 × 10⁻⁶, 14 ×

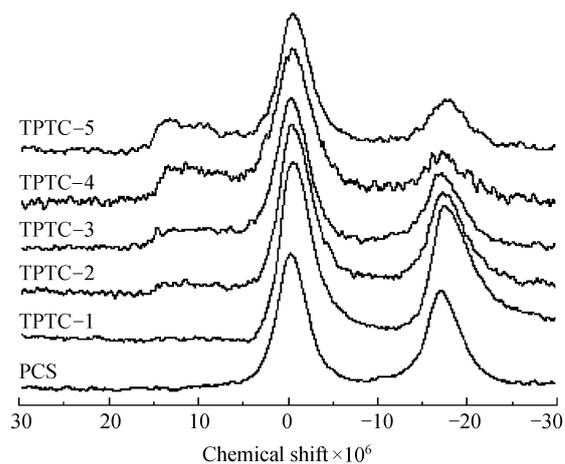


图 2 PCS 及 TPTC 的 ²⁹Si NMR 谱

Fig.2 ²⁹Si nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of PCS and TPTC

10⁻⁶。[22] PCS, TPTC 的 ¹³C NMR(图 3)显示所有先驱体不仅具有 PCS 的化学位移, 同时还具有 TBT 的 *b*(35 × 10⁻⁶), *c*(9 × 10⁻⁶), *d*(14 × 10⁻⁶)3 个化学位移。先驱体中既不属于 PCS 也不属于 TBT 的化学位移出现在 62 × 10⁻⁶ 处, 此位移归属于 TBT 中最接近 Ti 原子的 C 原子与 O 原子键断裂形成的基团, [21] 结合图 1 和图 2, 推测形成了 Ti—O—Si。TBT 中的 *a* 化学位移只在先驱体 TPTC-5 中存在, 表明先驱体 TPTC-5 中保存了完整的 TBT 结构, 即包含未与 PCS 反应的小分子化合物。先驱体 TPTC-5 中过量 TBT 起到了小分子增塑剂的作用, 提高了 PCS 的熔融纺丝性能。实验表明, 先驱体 TPTC-5 具有较好的纺丝性能。

2.2 熟化时间及烧结温度对纤维相结构的影响

利用先驱体 TPTC-5 进行熔融纺丝获得纤维,

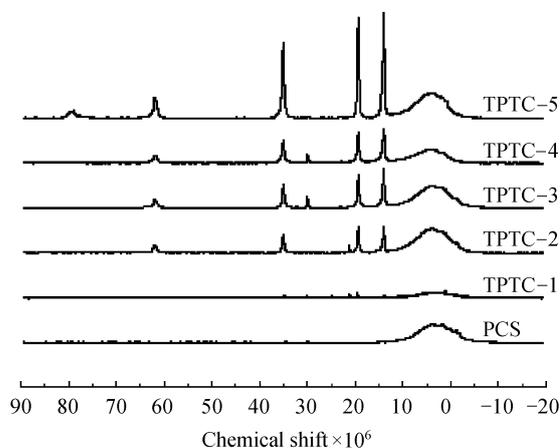


图 3 PCS 与 TPTC 的 ¹³C NMR 谱

Fig.3 ¹³C NMR spectra of PCS and TPTC

经交联、烧结后制成无机纤维。TiO₂ 具有板钛矿、锐钛矿以及金红石等晶型，其中板钛矿是一种亚稳相，相对锐钛矿及金红石结构不稳定；又注意到锐钛矿结构具有良好的光催化活性，^[23] 然而，一般认为温度高于 600 °C 时 TiO₂ 开始从锐钛矿转化为金红石，并于 1200 °C 完全转化。^[23] 因此，为了获得具有锐钛矿相 TiO₂ 膜层的纤维，如何控制 TiO₂ 的晶型变化成为纤维制备的关键。

为了探讨 TiO₂ 在纤维中的晶型变化，做了 2 组对比实验，即 FIBER-1, FIBER-2。图 4 是 FIBER-1 的 XRD 谱。图 4 中 5 条谱线从下到上分别代表不同烧结温度，即 400, 600, 800, 1000 °C 和 1200 °C。由图 4 可见：经过 1000 °C 及以下温度烧结后均没有出现明显的 TiO₂ 晶型，SiO₂ 以无定形的形式存在；1200 °C 后烧结的纤维出现了明显的金红石型 TiO₂ 以及晶化的 SiO₂。

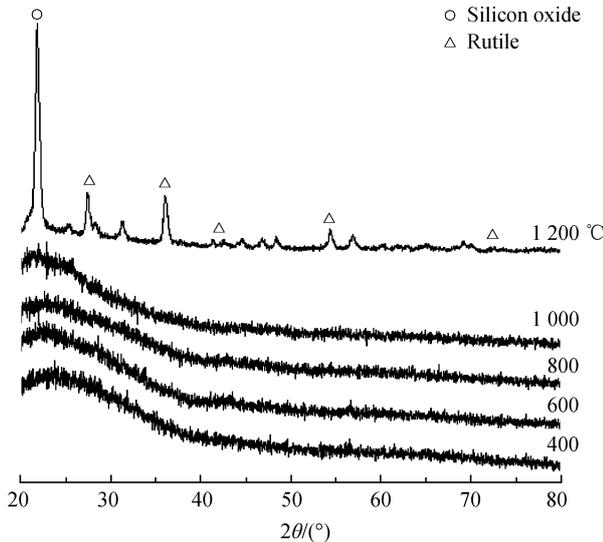


图 4 100 °C 熟化 0 h, 200 °C 交联处理 20 h 后经过不同温度烧结 30 min 的 FIBER-1 纤维的 XRD 谱

Fig.4 X-ray diffraction (XRD) patterns of FIBER-1 fibers matured at 100 °C for 0 h, then cross-linked at 200 °C and sintered at different temperatures for 30 min

图 5 为 FIBER-2 经过 1200 °C 烧结后的 XRD 谱。图 5 中 5 条谱线从下到上分别代表不同的 100 °C 保温处理时间，即：20, 40, 60, 80 h 和 100 h。由图 5 可见：此组纤维均出现了锐钛矿相 TiO₂ 以及无定形 SiO₂，且随着 100 °C 保温时间增长，锐钛矿 TiO₂ 的衍射峰强度增加，锐钛矿 TiO₂ 晶型趋于明显。

将图 5 中的 5 条谱线与图 4 中的 1200 °C 烧结样品的谱线比较，可以发现同样在 1200 °C 烧结，经过 100 °C 熟化的纤维中，SiO₂ 以无定形形态而不是晶体形态存在；TiO₂ 以锐钛矿而不是金红石存在。

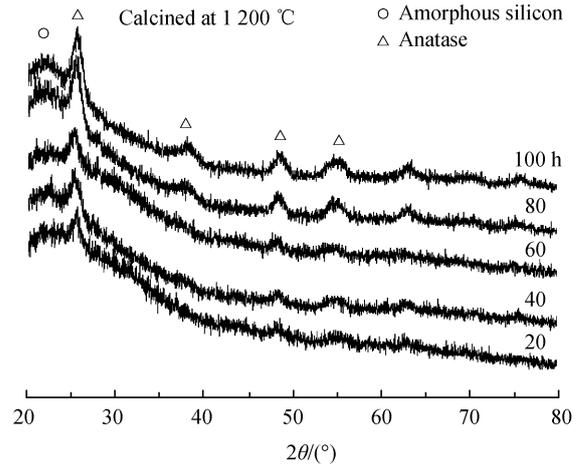


图 5 100 °C 熟化不同时间,再经 200 °C 交联处理 20 h,1200 °C 烧结 30 min 制备的 FIBER-2 纤维的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of FIBER-2 fibers matured at 100 °C for different holding time, then cross-linked at 200 °C for 20 h and sintered at at 1200 °C for 30 min

由于环境的不同，金属氧化物的晶型转变温度会发生变化。例如，SiO₂ 的存在可能对 TiO₂ 的晶型转变起了至关重要的作用。^[24] 许可等^[25]指出掺银的 TiO₂ 粉末比未掺银的 TiO₂ 从锐钛矿相向金红石相转变的起始温度高，且相变温范围变宽，晶型转变过程较慢。在本实验中，两组实验所用的原材料以及交联、烧结工艺完全一致，唯一区别是第 2 组在交联前的熟化处理。因此，上述文献^[24-25]结果无法完全解释所观察到的现象。显然，在 100 °C 的保温处理导致了硅、钛氧化物的晶型转变温度的改变。具体的反应机理尚待进一步研究。

图 6 为 FIBER-1 的表面形貌。图 6a~图 6d 所示样品的烧结温度分别为 400, 600, 800 °C 和 1000 °C，表面光滑致密，没有出现孔洞、裂纹、沟槽等表面缺陷，亦没有出现晶粒长大的现象，而图 6e 所示样品的烧结温度为 1200 °C，其表面出现晶粒粗化的现象。图 4 已表明纤维在 1200 °C 烧结后只存在金红石相 TiO₂ 及 SiO₂ 峰，图 6e 显示纤维在 1200 °C 烧结后表面出现晶粒粗化，这里的晶粒粗化是由于纤维中金红石相 TiO₂ 及 SiO₂ 造成的。^[23]

图 7 为 100 °C 熟化 20, 40, 60, 80 h 和 100 h, 1200 °C 烧结的纤维的表面形貌。从图 7 可以看出：100 °C 保温时间对纤维最终的表面形貌影响不大，均没有出现粗化的晶粒，这是由于纤维中仅存在无定形 SiO₂ 和锐钛矿相 TiO₂，与图 5 的 XRD 结果相符。

图 8 为 100 °C 熟化 20 h, 1200 °C 烧结的纤维横截面的元素分析结果。图 8a 为 5 根纤维的横截面形

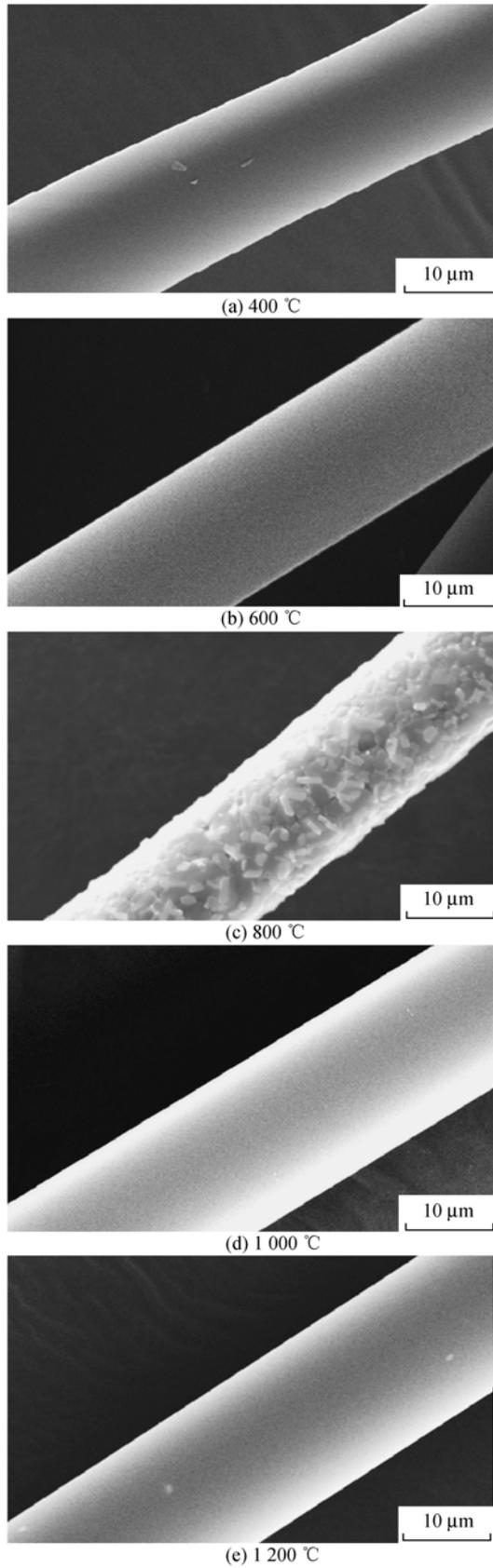


图 6 FIBER-1 纤维的形貌
Fig.6 Scanning electron microscope (SEM) photographs of FIBER-1 fibers

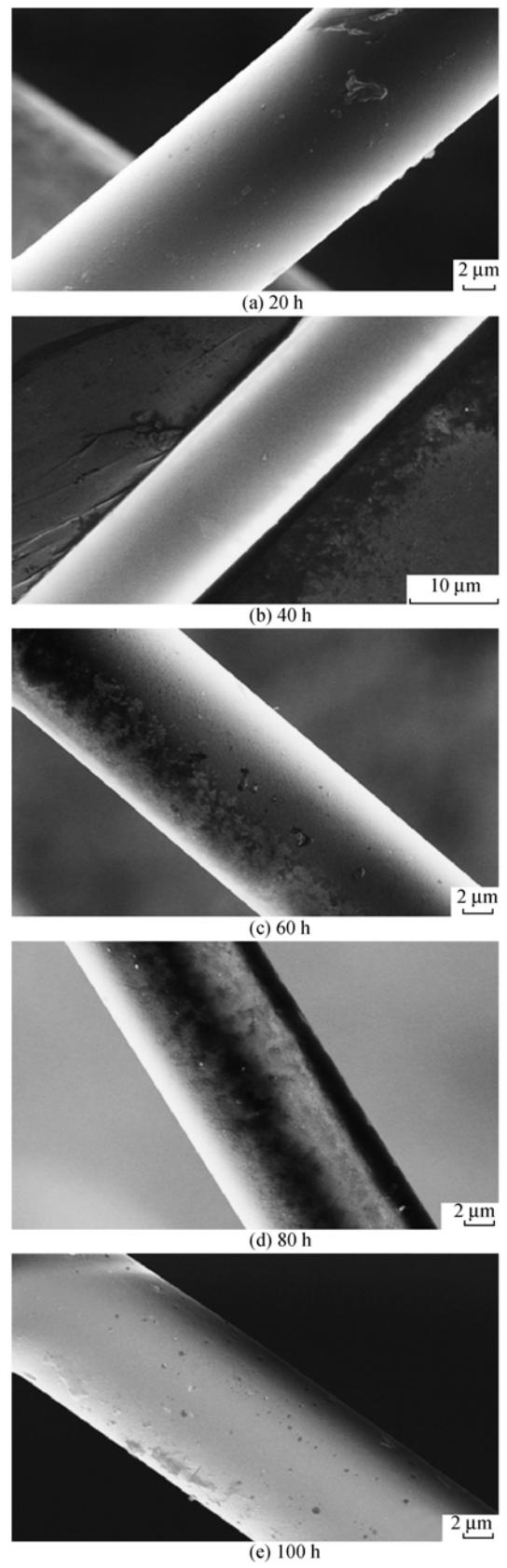
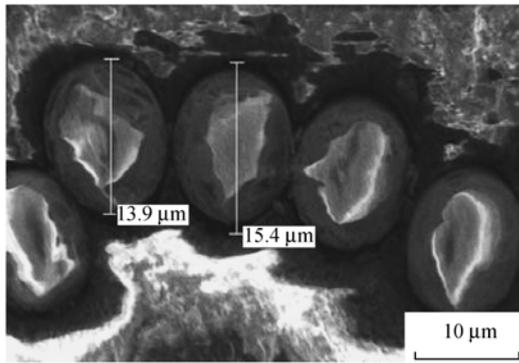
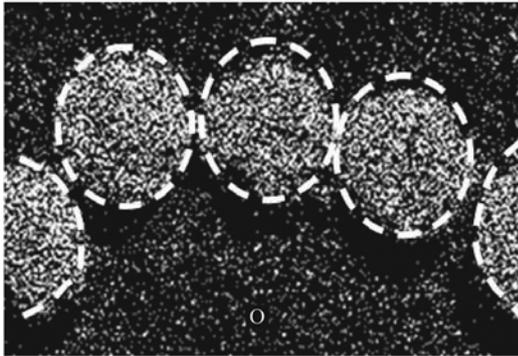


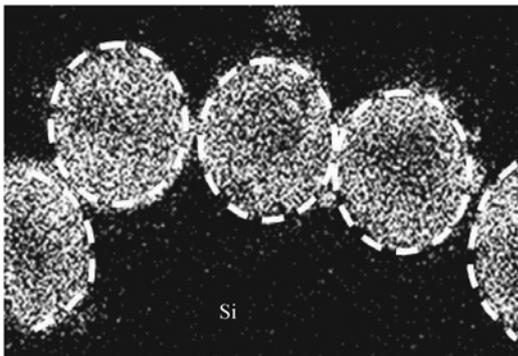
图 7 FIBER-2 纤维的形貌
Fig.7 SEM photographs of FIBER-2 fibers



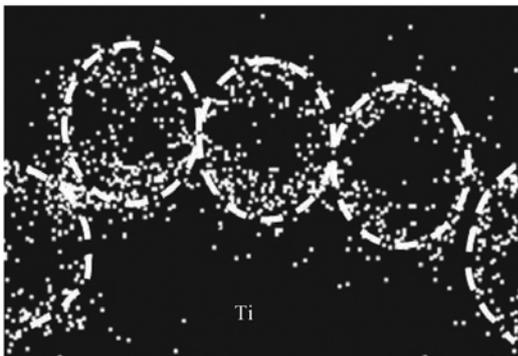
(a) Surface appearance



(b) Mapping analysis of O



(c) Mapping analysis of Si



(d) Mapping analysis of Ti

图 8 100 °C 熟化 20 h, 200 °C 交联 20 h, 1200 °C 烧结 30 min 制备的 TiO₂/SiO₂ 纤维横截面形貌和元素分布

Fig.8 Surface topography and mapping analysis of cross section of TiO₂/SiO₂ fibers matured at 100 °C for 20 h, then cross-linked at 200 °C for 20 h and sintered at 1200 °C for 30 min

貌, 图 8b 为 O 元素分布, 图 8c 为 Si 元素分布, 图 8d 为 Ti 元素分布。由图 8b、图 8c 可见: Si, O 元素在纤维横截面上分布较均匀。由图 8d 可见: Ti 元素呈现自纤维中心向边缘逐渐增多的趋势。由于在先驱体 TPTC 的制备过程中, TBT 与 PCS 混合均匀。因此, 图 8d 中 Ti 呈现自纤维中心向边缘逐渐增多的趋势表明纤维经过 20 h 熟化后, 发生了元素分离现象。Ishikawa 等^[17]称 TiO₂/SiO₂ 体系中, Ti 化合物是在交联前的熟化处理逐渐迁移至表面形成膜层的, 类似于所谓“PET 相分离现象”,^[18-20]即 PET 薄膜或纤维在其软化点附近或一定气氛环境下, 其内部的六环状小分子聚合物从树脂内部扩散至材料表面。本研究发现, 只是在经过 100 °C 熟化 20 h 处理后的纤维中发现了元素分离现象, 未经熟化以及在熟化时间为 40, 60, 80, 100 h 的纤维中均未发现此现象。似乎熟化时间过短, 元素分离现象尚未完成; 熟化时间太长, 元素又趋于均匀分布。显然熟化时间的长短对元素分离的影响十分显著。二元相互作用模型认为聚合物共混物不相容是普遍的准则, 相容是例外。^[26]一般认为决定共混物相组成的首要因素为混合热焓,^[26]然而, 由于聚合物的黏度很高, 不能直接测量 2 种聚合物混合时的混合热焓, 且 TBT 在空气中极易水解, 这些原因致使研究本体系共混物的相分离现象很困难, 一些很小的因素都可能会有很重要的影响, 目前广泛应用的二元相互作用模型是否适用于本体系, 尚待进一步研究。

3 结 论

在不同配比下共混 PCS 与 TBT, 得到含过量 TBT 的 TPTC。红外及核磁结果表明, 随着 TBT 的量逐渐增多, TPTC 中 Si—H 含量逐渐减少而 Si—O—Ti 含量逐渐增多, 含过量 TBT 的 TPTC 具有较好的纺丝性能。TPTC 熔融纺丝后, 对纤维进行熟化、交联以及烧结处理, 制得了 TiO₂/SiO₂ 纤维。XRD 结果表明, 在经过 100 °C 熟化处理后烧结得到的纤维 TiO₂ 晶型结构为锐钛矿, 而未经 100 °C 熟化处理直接烧结得到的纤维 TiO₂ 晶型结构为金红石。EDX 结果表明 100 °C 熟化处理 20 h 后的纤维具备以 SiO₂ 为芯外围有 TiO₂ 富集层的结构。

参考文献:

[1] YAJIMA S, HASEGAWA Y, HAYASHI J, et al. Synthesis of continuous silicon carbide fibre with high tensile strength and high Young's modulus, part I [J]. J Mater Sci, 1978, 13: 2569-2576.

- [2] HASEGAWA Y, IIMURA M, YAJIMA S. Synthesis of continuous silicon carbide fibre, part II [J]. *J Mater Sci*, 1980, 15: 720–728.
- [3] HASEGAWA Y, OKAMURA K. Synthesis of continuous silicon carbide fibre part III [J]. *J Mater Sci*, 1983, 18: 3633–3648.
- [4] HASEGAWA Y, OKARNURA K. Synthesis of continuous silicon carbide fibre, part IV [J]. *J Mater Sci*, 1986, 21: 321–328.
- [5] ISHIKAWA H, MACHINO F, MITSUNO S. Synthesis of continuous silicon carbide fibre, part V [J]. *J Mater Sci*, 1986, 21: 4352–4358.
- [6] YAJIMA S, OKAMURA K, MATSUZAWA T, et al. Anomalous characteristics of the microcrystalline state of SiC fibres [J]. *Nature*, 1979, 279: 706–707.
- [7] ISHIKAWA T, KOHTOKU Y, KUMAGAWA K, et al. High-strength alkali-resistant sintered SiC fiber stable to 2200 °C [J]. *Nature*, 1998, 391: 773–775.
- [8] YAMAMURA T, ISHIKAWA T, SHIBUYA M, et al. Development of a new continuous Si–Ti–C–O fiber using an organometallic polymer precursor [J]. *J Mater Sci*, 1988, 23: 2589–2594.
- [9] SONG Y C, HASEGAWA Y, YANG S J. Ceramic fibers from polymer precursor containing Si–O–Ti bonds [J]. *J Mater Sci*, 1988, 23: 1911–1920.
- [10] LIPOWITZ J, RABE J A, ZANGVILA A, et al. Structure and properties of silyramic [TM] silicon carbide fiber—a polycrystalline, stoichiometric α -SiC composition [J]. *Ceram Eng Sci Proc*, 1997, 18(3): 147–157.
- [11] RICHARD E J, PETRAK D, RABE J A, et al. Silyramic [TM] SiC fibers for CMC reinforcement [J]. *J Nucl Mater*, 2000, 287: 556–559.
- [12] YAMASHITA H, NISHIDA Y, YUAN S, et al. Design of TiO₂-SiC photocatalyst using TiC-SiC nano-particles for degradation of 2-propanol diluted in water [J]. *Catal Today*, 2007, 120: 163–167.
- [13] HACKL G, GERHARD H, POPOVSKA N. Coating of carbon short fibers with thin ceramic layers by chemical vapour deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 513(1–2): 217–222.
- [14] KERN F, GADOW R. Liquid phase coating process for protective ceramic layers on carbon fibers [J]. *Surf Coat Technol*, 2002, 151–152: 418–423.
- [15] VILLEGAS M, SIERRA T, CABALLERO A C, et al. Ti-based nano-coatings on Al₂O₃ powders [J]. *Ceram Forum Int*, 2007, 33(5): 875–878.
- [16] MICHAEL S D. Silicon carbide fibers with boron nitride coatings [P]. United States Patent, 6040008. 2000–03–21.
- [17] ISHIKAWA T, YAMAOKA H, HARADA Y, et al. A general process for in situ formation of functional surface layers on ceramics [J]. *Nature*, 2002, 416(6876): 64–67.
- [18] PEROVIC A, MURTI D K. The effect of coating on the surface precipitation of oligomeric crystals in poly (ethylene terephthalate) films [J]. *J Appl Polym Sci*, 1984, 29(2): 4321–4327.
- [19] HOWARD L, NEEDLES H L, ROY S, et al. Effect of Nonionic surfactant and heat on selected properties of polyester [J]. *J Appl Polym Sci*, 1980, 25: 1737–1744.
- [20] ALEKSANDRA P. Morphological instability of poly(ethylene terephthalate) cyclic oligomer crystals [J]. *J Mater Sci*, 1985, 20: 1370–1374.
- [21] BABONNEAU F, SORARU G D, MACKENZIE J D. ²⁹Si MAS-NMR investigation of the conversion process of a polytitanocarbosilane into SiC-TiC ceramics [J]. *J Mater Sci*, 1990, 25:3664–3670.
- [22] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology [DB/OL]. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi.
- [23] 高 濂, 郑 珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 35–40.
GAO Lian, ZHENG Shan, ZHANG Qinghong. Nano-TiO₂ Photocatalytic Material and Its Application (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 35–40.
- [24] ASAH I R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, 293(5528): 269–271.
- [25] 许 可, 吕德义, 郇昌永. 离子掺杂对纳米二氧化钛晶型转变的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2005, 23(4): 629–632.
XU Ke, LÜ Deyi, XUN Changyong. *J Mater Sci Eng (in Chinese)*, 2005, 23(4): 629–632.
- [26] (美)D.R.保罗, (英)C.B.巴克纳尔主编. 聚合物共混物[M]. 殷敬华等译校. 北京: 科学出版社, 2004: 2–3.
PAUL D R, BUCKNELL C B. *Polymer Blend (in Chinese)*. Beijing: Science Press, 2004: 2–3.