

# 半导体纳米微粒/聚苯胺复合材料的制备和性能研究\*

黄怀国<sup>1,2</sup> 陈景河<sup>2</sup> 邹来昌<sup>2</sup> 席燕燕<sup>3</sup> 郑志新<sup>3</sup> 林仲华<sup>3</sup>

(1 厦门紫金科技股份有限公司,厦门 361006;2 福建紫金矿冶研究院,福建紫金矿业股份有限公司,上杭 364200;  
3 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室,化学系,物理化学研究所,厦门 361005)

**摘要** 简述了近年来新发展的几种半导体纳米微粒/聚苯胺复合材料的构建方法,总结了半导体纳米微粒/聚苯胺复合材料性能表征的部分工作,讨论了半导体纳米微粒的尺寸大小、粒度分布及复合材料的光学和光电化学性能研究等。

**关键词** 电化学组装法 溶胶-凝胶法 电沉积法 聚苯胺 半导体纳米微粒 复合材料

## Preparation and Characterization of Semiconductor Nanoparticles/PANI Composite Materials

HUANG Huaiguo<sup>1,2</sup> CHEN Jinghe<sup>2</sup> ZOU Laichang<sup>2</sup>  
XI Yanyan<sup>3</sup> ZHENG Zhixin<sup>3</sup> LIN Zhonghua<sup>3</sup>

(1 Xiamen Zijin Science and Technology Co. Ltd, Xiamen 361006; 2 Fujian Zijin Research Institute of Mining and Metallurgy, Fujian Zijin Mining Industry Co. Ltd, Shanghang 364200;  
3 State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** This paper reviews some methods for constructing semiconductor nanoparticles/PANI composite materials, which were developed by us in recent years. Research work of ours, in relation to characterization of semiconductor nanoparticles/PANI composite materials, is summarized. Study on the size and particle size distribution of semiconductor nanoparticles, the optic and photoelectrochemical performances of composite materials are also discussed.

**Key words** electrochemical-assembly method, sol-gel technique, electro-deposition method, polyaniline, semiconductor nanoparticle, composite material

## 0 前言

半导体纳米微粒是指尺寸介于1~100nm之间的半导体细小微粒。半导体纳米微粒特殊的结构层次使其既有别于体相材料又不同于单个原子或分子的特殊性质,特别是其独特的纳米效应和量子效应,为它们在光、电、催化等方面提供了广阔的应用前景<sup>[1~3]</sup>。由于纳米半导体微粒的特殊层次和相态,若想使其特殊性能以材料形式付诸于应用,则必须实现它以某种形式与体相材料的复合与组装。导电聚合物是人工合成的一类导电性能介于半导体和金属之间甚至可与金属媲美的聚合物。聚苯胺(Polyaniline, PANI)与其他导电聚合物相比,由于具有结构多样化、特殊掺杂机理、原料易得、合成方法简便、稳定性好等特点而被认为是最有希望在实际中得到应用的导电聚合物。聚苯胺由于具有良好的可加工性能以及对半导体纳米微粒的保护作用,特别是聚苯胺与半导体纳米微粒在光导、光致和电致发光等方面良好的协同作用,使半导体纳米微粒/聚苯胺复合材料越来越受到人们的关注,并成为近几年来材料研究的热点。本文介绍了

近年来有关半导体纳米微粒/聚苯胺复合材料制备及性能表征的部分工作。

## 1 半导体纳米微粒/聚合物复合材料的一般构建方法

通常,纳米微粒(膜)的制备方法包括物理法、化学法和膜模拟法<sup>[4,5]</sup>。物理制备方法主要涉及蒸发、熔融、凝固、形变和粒径缩减等物理变化过程,具体包括粉碎法、蒸发凝聚法、离子溅射法、冷冻干燥法、电火花放电法、爆炸烧结法等。化学制备纳米微粒(膜)的过程通常包含着基本的化学反应,在反应过程中物质之间的原子进行组织排列,这种组织排列决定着物质的存在形态。化学法主要有气相化学反应法、沉淀法、水热合成法、喷雾热解法、溶胶-凝胶法、 $\gamma$ 射线辐照法、相转移法等。应用于纳米集成体系的组装技术有LB技术、自组装(self-assembly, SA)技术、静电组装(electrostatic-assembly, ESA)技术和模板组装(template-assembly, TA)技术等,其中LB技术、SA技术和ESA技术是在组装有序或有组织分子技术的基础上发展起来

\* 国家自然科学基金项目(29833060, 20023001, 20173044);福建省青年科技人才创新项目(2001J031);教育部科技研究(99177)项目 黄怀国;男,29岁,博士 林仲华;通讯联系人,教授,博士生导师 E-mail:zhlin@xmu.edu.cn

的。上述各种单一微粒膜的构建方法各有利弊,因而选用和构建一种合适的方法对制备半导体纳米微粒/聚苯胺复合材料和开发其特殊性质,对纳米电子学技术和纳米科学基础理论的研究尤其重要。

## 2 纳米结构 PANI 膜的构建和性能表征

PATP(对氨基苯硫酚, *p*-aminothiophenol)同时具有双功能基团氨基(—NH<sub>2</sub>)和巯基(—SH),一方面它可以通过形成 Au—S 键直接在 Au 表面形成均匀的单层分子膜<sup>[6,7]</sup>,另一方面氨基可以参与苯胺的电聚合,因此聚合在 PATP 上的 PANI 膜比直接聚合在裸金上的 PANI 膜更为致密,附着力更强,有控制 PANI 形貌的作用<sup>[8-10]</sup>。PANI/PATP/Au 膜电极的制备是以自组装后的 PATP/Au 膜为基底,在 0.5mol/L 苯胺和 HClO<sub>4</sub> 溶液中,利用循环伏安法,电位 -0.2~+0.7V(vs SCE),扫描速度 100mV/s,聚合 125 循环而得到的。将所得 PANI/PATP/Au 膜电极置于 1.0mol/LHClO<sub>4</sub> 溶液中,在 -0.4V、+0.35V、+1.0V 电位下恒电位电解 10min,分别可以得到还原态、部分氧化态和氧化态 PANI 膜电极<sup>[11-17]</sup>。扫描电镜图表明所制备的 PANI 膜为多孔、絮状结构,并在平整、均匀的整体上有山苞状起伏。

光电化学实验表明还原态聚苯胺的光电响应较氧化态聚苯胺稍大,而部分氧化态的光电响应最大。同时聚苯胺的膜厚对其光电响应也有影响,具有一最佳的膜厚值。我们通过光电流谱测量,发现部分氧化态 PANI 光电流同时具有阴、阳极亚带光电流,光电流谱符合 Fowler 定律,即  $IPCE^{1/2} \sim hv$  呈线性。Fowler 定律是金属/半导体(绝缘体)结构体系出现内光电发射的特征。根据实验结果,我们提出了 PANI 内光电发射的光电化学模型<sup>[15-17]</sup>:在足够强的光激发下,电子可以从部分氧化态 PANI 内金属岛的费米能级发射到绝缘母体的导带,并还原溶液中的电子受体,从而产生阴极光电流;金属岛的空穴可以发射到绝缘母体的价带,并氧化溶液中的电子给体,从而产生阳极光电流。电位较负,有利于产生阴极光电流。电位较正,有利于产生阳极光电流。这种模型与目前流行的 PANI 电子结构和导电机理比较一致。从 Fowler 定律得到部分氧化态的禁带宽度为 3.33eV,并通过 Mott-Schottky 图测量,得到其在 0.05mol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液(pH=8.52)中的平带电位为 0.13V(vs SCE),由此构造出导电聚苯胺的能带图。现场 UV/Vis 反射光谱表明 PANI/PATP/Au 膜在 -0.2V~1V 范围内具有电变色效应,可开发成电化学存储材料。

## 3 三维纳米结构 TiO<sub>2</sub>/PANI 复合膜的构建和性能表征

TiO<sub>2</sub>/PANI 复合膜的制备以部分氧化态 PANI/PATP/Au 膜电极为基底,置于利用 NaOH 调节 pH 值的三氯化钛溶液(pH≈2.2)中,在 +0.1V 电位下阳极极化 30min,150°C 烧结 10min 而得<sup>[11-15]</sup>。SEM 图表明,采用电化学组装-电沉积联用技术所制备的 TiO<sub>2</sub>/PANI 复合膜微粒堆积与 PANI 膜的形貌相似,在致密的底层上有山苞状堆积,TiO<sub>2</sub> 微粒既分散在致密层上,又分散在这些山苞内外,并不完全覆盖 PANI 膜。TiO<sub>2</sub> 微粒尺寸大约为 100~200nm。

循环伏安图也表明,TiO<sub>2</sub> 纳米微粒不完全覆盖在 PANI 膜上;暗态下 TiO<sub>2</sub>/PANI 复合膜在低扫描速度(5mV/s)时表现出

很强的整流效应,其纳米 TiO<sub>2</sub> 微粒为 n 型半导体。在扫描速度足够快时(100mV/s),其循环伏安曲线与 PANI/PATP/Au 膜的相似,整流效应消失。三维纳米结构 TiO<sub>2</sub>/PANI 复合膜在 0.05mol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液中的光电流谱表现为 TiO<sub>2</sub> 和 PANI(部分氧化态)的复合谱。从 TiO<sub>2</sub> 微粒光电流谱带的阈值能可得部分氧化态 PANI 膜上的 TiO<sub>2</sub> 微粒的禁带宽度为 3.0eV。由于所制备的 TiO<sub>2</sub>/PANI 复合膜微粒堆积较为紧密,在光电流谱实验中 TiO<sub>2</sub> 微粒没有产生光电化学纳米效应,因此,我们利用 Mott-Schottky 图近似测量的 TiO<sub>2</sub>/PANI 复合膜在 0.05mol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液(pH=8.52)中的平带电位为 -0.65V。在光电化学实验的基础上,我们提出了 TiO<sub>2</sub>/PANI 复合膜的能带图。由于 PANI 膜不完全被 TiO<sub>2</sub> 微粒所覆盖,因此 TiO<sub>2</sub> 微粒和 PANI 物种均可以和溶液直接接触,并在紫外/可见光照射下产生电子-空穴对。在 0.7V 电位下,PANI 物种内的光生空穴可以传输到 PANI 物种-溶液界面或穿过 TiO<sub>2</sub> 微粒到达膜表面的 TiO<sub>2</sub> 微粒-溶液界面;TiO<sub>2</sub> 微粒内的光生空穴可以传输到膜表面的 TiO<sub>2</sub> 微粒-溶液界面。这些光生空穴可以氧化溶液中的还原物种。同时 PANI 物种和 TiO<sub>2</sub> 微粒内的光生电子可以通过导电 PANI 中金属岛之间的荷电能限制隧道作用传输到金基底,从而产生 755~443nm 和 400~300nm 两个阳极光电流谱带。而在 0V 电位,在紫外/可见光照射下只有 PANI 物种通过内光电发射才能产生电子-空穴对。在外加电场的影响下,PANI 物种内的光生电子可以传输到 PANI 物种-溶液界面或通过接触的 TiO<sub>2</sub> 微粒到达膜表面的 TiO<sub>2</sub> 微粒-溶液界面从而还原溶液中的氧化物种,同时 PANI 物种内的光生空穴可以通过导电 PANI 到达 Au 基底,从而产生 755~443nm 波长范围的阴极光电流谱带。与相同条件下制备的单一 PANI 膜或单一 TiO<sub>2</sub> 微粒膜相比,TiO<sub>2</sub>/PANI 复合膜具有更宽的吸收谱区。在氙灯光照下,TiO<sub>2</sub>/PANI 复合膜的光电能量转换效率可达 3.9%。把所制备的 TiO<sub>2</sub>/PANI 复合膜初步应用于光降解苯酚,在 442.3μW 光斑下光照 150min,100mg/L 的苯酚溶液降解效率可达 72.36%。

## 4 三维纳米结构 ZnO/PANI 复合膜的构建和性能表征

ZnO 溶胶的制备和纯化参考文献[15,18,19]进行。TEM 图表明溶胶中 ZnO 微粒的形貌呈球形,粒径分布较均匀,平均尺寸大约为 3nm,无明显的团聚现象。把部分氧化态 PANI/PATP/Au 膜电极浸入预先制备好的 ZnO 溶胶 10min,然后以一定的速度提拉成膜后将其放在烘箱中恒温 150°C 加热 5min,重复 5 次,可得 0.8μm 厚的 ZnO 纳米颗粒膜<sup>[20,21]</sup>。

采用这种电化学组装-溶胶凝胶联用技术,可制备分散有六方纤锌矿晶型 ZnO 的导电聚苯胺纤维,这种纤维兼有金属导电性和荧光性质。SEM 图表明,ZnO/PANI 复合膜的结构和表面形貌与在 Au 表面上直接形成的 ZnO 微粒膜相似,具有均匀、多孔的纳米结构。PANI 的孔状结构,有抑制 ZnO 胶粒团聚的作用,因此构成微粒膜的单个 ZnO 微粒及其小聚集体的尺寸(大约 10nm)比直接在 Au 上构成微粒膜的微粒和小聚集体的尺寸(大约 15nm)小。ZnO/PANI 复合膜的拉曼光谱和红外漫反射光谱中的 C—N 特征谱带较 PANI 有不同程度的蓝移,体现了 PANI 的 —NH 基团和 Zn<sup>2+</sup> 离子强烈的化学相互作用。由于 ZnO/PANI 复合膜中的 ZnO 微粒尺寸较小和出现新的表面态,使 ZnO/PANI 复合膜荧光光谱和紫外可见吸收光谱较单纯

ZnO 微粒膜有较大的兰移。同时由于 PANI 本身的光吸收及能量转移,使 ZnO/PANI 复合膜在 330nm 波长光激发下,在 580nm 处具有很强的荧光发光特性。ZnO/PANI 复合膜中 ZnO 微粒具有光电化学纳米效应。从 ZnO 微粒光电流谱带的阈值能得到部分氧化态 PANI 膜上的 ZnO 微粒的禁带宽度为 3.4eV。ZnO/PANI 复合膜的阳极光电流谱在 755~380nm 和 365~300nm 范围分别出现 PANI 物种和 ZnO 微粒的光电流谱带,表现为 ZnO 和 PANI 复合膜具有较高的光电转换效率。利用 ZnO/PANI 复合膜能够有效光降解甲基橙染料(在 442.3μW 光斑下光照 120min, 20mg/L 的甲基橙溶液降解效率可达 81.65%)。ZnO/PANI 复合膜具有与 TiO<sub>2</sub>/PANI 复合膜相似的光电化学过程。

## 5 二维有序纳米结构 CdS/PANI 复合膜的构建和性能表征

CdS/PANI 复合膜的沉积采用恒电流阴极还原法<sup>[15,22,23]</sup>或电流脉冲法<sup>[15,23]</sup>。电解槽采用两电极系统,以部分氧化态 PANI/PATP/Au(ITO)膜电极为工作电极,铂片为辅助电极。电解液为 0.055mol/L 氯化镉和 0.19mol/L 单质硫的二甲亚砜(DMSO)溶液。沉积温度控制在 100°C。恒电流阴极还原法是将工作电极在电解液中以一定的电流密度(1mA/cm<sup>2</sup>)电沉积一定时间 t(1min),即得到浅黄色的 CdS/PANI 复合膜。通过电流密度和沉积时间的变化可以控制 CdS 膜的厚度。电流脉冲法是将工作电极在电解液中施加脉冲幅度为 1mA/cm<sup>2</sup>,脉冲宽度 Δt = 10s(2s),脉冲数为 n = 2~30 的电流脉冲程序得到浅黄色的 CdS/PANI 复合膜。电流脉冲法制备 CdS 膜的厚度取决于脉冲幅度、脉冲宽度和脉冲数。CdS/PANI 复合膜用热的 DMSO 清洗后再用高纯氮气吹干备用。

CdS/PANI 的 AFM 图表明,利用电流脉冲法制备的 CdS 微粒膜比利用恒电流阴极还原法制备的 CdS 微粒膜薄,晶粒堆积尺寸较小,CdS 微粒尺寸大约为 60nm。利用电化学组装-电沉积联用技术制备的 CdS/PANI 复合膜中,其 CdS 微粒的晶型结构为 α-CdS 六方纤锌矿晶型,CdS 微晶主要趋向于垂直基体的 c 轴择优取向,微粒粒径分布及排列较为有序。CdS/PANI 复合膜的紫外-可见吸收谱带具有分裂结构,并且起始吸收波长相对于体相 CdS 有兰移,表现出量子尺寸效应。基底 PANI 对复合膜紫外-可见吸收光谱和荧光光谱谱峰的位置和强度均有影响。CdS/PANI 复合膜中 CdS 微粒具有光电化学纳米效应。在 0.05mol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液中和 0.6V 极化电位下,CdS/PANI 复合膜在 755~380nm 和 475~300nm 处分别具有 PANI 物种光电流谱带和 CdS 微粒光电流谱带。CdS 微粒膜光电流谱带的阈值能(475nm,禁带宽度为 2.6eV)与块体 CdS 材料(阈值能约为 515nm,禁带宽度为 2.42eV)相比兰移大约 40nm,表现出量子尺寸效应。由于基底 PANI 的作用,CdS/PANI 复合膜光电流谱的 CdS 微粒谱带比单纯 CdS 微粒膜强度有所增大,并且谱带兰移。光激发下 CdS 纳米微粒和 PANI 均能引起光电效应,而导电态下的 PANI 链有利于浅陷阱态或深陷阱态上光生电荷的传输,因此和相同条件下制备的单一 PANI 膜或 CdS 微粒膜相比,CdS/PANI 复合膜具有更广的光谱响应范围。所以只要优化制备条件和改善 CdS 的光稳定性,CdS/PANI 复合膜就可望在光电化学方面进行应用。

## 6 ZnO/PANI 同轴纳米线及其列阵的制备和表征

由于在特定条件下阳极氧化制备的多孔氧化铝(AAO)模板具有特殊的孔结构,而且孔径均匀、排列有序,通过阳极氧化法在不同体系中(草酸、硫酸等)、不同电位下制备孔径可控的氧化铝膜作为工作电极(模板),Pt 片电极作为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极,利用循环伏安法电聚合可制备聚苯胺纳米管。目前我们已利用孔径大小约为 50nm 的氧化铝模板制备出孔径大小为 30nm 的聚苯胺纳米管。通过控制电聚合的时间,可得到不同长度的聚苯胺纳米管。除去 PANI 纳米管列阵背面的导电金箔,利用真空泵和缓冲瓶在含有 PANI 纳米管列阵的 AAO 模板底面加一负压,再往膜表面滴加 ZnO 胶体溶液,使其渗入 PANI 纳米管以及管与模板孔壁间隙。一段时间后去掉负压,用无水乙醇冲洗膜,即可在 AAO 模板中得到 ZnO/PANI 同轴纳米线。若用 0.5mol/L 的 NaOH 溶液溶解 AAO 模板则得 ZnO/PANI 同轴纳米线<sup>[24,25]</sup>。

AAO 模板孔洞直径大约为 60nm,呈线性结构,大小分布均匀,在一定范围内呈现出有序排列的蜂窝形状。PANI 纳米管外径小于 30nm,内径小于 10nm。在苯胺电聚合过程中,PANI 虽然纵向生长但并不沿着模板孔洞的内壁进行聚合生长。PANI 纳米管阵列具有较好的电子传输性能。ZnO/PANI 同轴纳米线直径约为 60nm,ZnO 胶粒同时填充到 PANI 纳米管与 AAO 孔壁之间的间隙以及 PANI 纳米管内。AAO 模板中的 ZnO/PANI 同轴纳米线阵列的荧光光谱表现出一个宽的覆盖紫外和可见光区的发射谱带,谱带的峰位在 400nm。与 AAO 模板中 ZnO 纳米线阵列的荧光光谱相比,峰位从 440nm 兰移到 400nm。这个兰移同样是由于 PANI 的作用产生的,而且与前面所提到的 ZnO/PANI 复合膜相比,PANI 纳米管使更多的一NH 基团和 ZnO 微粒表面的 Zn<sup>2+</sup> 离子发生化学相互作用,从而产生了更大的兰移。ZnO/PANI 同轴纳米线在 0.5mol/L NaOH 溶液中的荧光光谱与在 AAO 模板中的 ZnO/PANI 同轴纳米线相比,其 ZnO 在可见光区的发射谱带发生了更大的兰移,峰位从 440nm 移到了 390nm 左右。因此,适当调整制备条件并控制溶液中 OH<sup>-</sup> 离子的浓度可以调制 ZnO 发射谱带的波长范围。

## 7 结束语

新世纪的到来和高科技的飞速发展对高性能材料的要求越来越高,综观世界发达国家发展新材料的战略,他们都把纳米复合材料的发展摆到重要的位置,纳米复合材料的发展已经成为纳米材料工程的重要组成部分。本文利用多种技术联用的方式使不同的半导体纳米微粒同稳定的聚苯胺相结合,不仅克服了半导体纳米材料虽然制备方法很多,但因粒径小,表面能高,易团聚而不能较好地得到广泛应用的缺点,而且充分利用二者性质的相互协调作用,成功地实现将其粒子的特殊性能以材料形式付诸应用。

### 参考文献

- 1 Rossetti R, Nakahara S, Brus L E. J Chem Phys, 1983, 79 (2): 1086

(下转第 91 页)



图 7 SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-Si 复合材料的光学显微分析,400×

Fig. 7 The optical microstructures of SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-Si composites. 400×

图 6 为 SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-Si 复合材料表面用稀 HF 溶液腐蚀得到的样品的扫描电子显微分析。图中灰色大颗粒为 SiC,白色小颗粒为 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,其粒径为微米级。SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-Si 复合材料的光学显微分析如图 7。图中亮白色的相为金属相,孤立的大颗粒状的白相为 SiC,灰色基体相为 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,深黑色相为孔洞。由图 6、图 7 可见,孤立的 SiC 颗粒是由 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al-Si 合金连接起来的。

(上接第 85 页)

- 2 柳闽生,杨迈之,余赓,等. 化学通报,1997,(1):20
- 3 李新勇,李树本. 化学进展,1996,8(3):231
- 4 曹茂盛. 超微颗粒制备科学与技术. 哈尔滨工业大学出版社,1996
- 5 江龙. 尖端材料的膜模拟. 科学出版社,1999
- 6 William A H,Curtis S.Langmuir,1996,(12):3688
- 7 Nuzzo R G,Allara D L.J Am Chem Soc,1983,105(13):4481
- 8 Rubinstein I,Rishpon J,Sabatani E,et al.J Am Chem Soc,1990,112:6135
- 9 Sabatani E,Redondo A,Rishpon J,et al.J Chem Soc Faraday Trans,1993,89(2):287
- 10 Sabatani E,Gafni Y,Rubinstein I.J Phys Chem,1995,99:12305
- 11 黄怀国,罗瑾,张红平,等. 高等学校化学学报,2000,21(2):283
- 12 Luo J,Huang H G,Zhang H P,et al.J New Mat Electrochem Systems,2000,(3):249
- 13 黄怀国,罗瑾,郑志新,等. 电化学,2001,7(1):102

### 3 结论

铝熔体反应渗透形成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-Si 复合材料,其内部由 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al-Si 相组成,它们均呈三维连通的网状结构,α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由微米级的细小晶粒构成。SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-Si 复合材料中,SiC 呈孤岛状,靠网状结构的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al-Si 连接,且 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶体细到微米级。

### 参考文献

- 1 Hillig W B. Am Ceram Soc Bull,1994,73(4):56
- 2 周曦亚,邓再德,英延照. 中国陶瓷,1997,(1):46
- 3 Popper P. The preparation of dense self-bonded silicon carbide,P209 in special ceramic. Heywood,London,1960
- 4 Johnson W B,Clair T D,Schiroky G H. Ceram Eng Sci Proc,1989,10(7-8):588
- 5 Loehman R E,Kevin Ewsuk,Tomsia A P. J Am Ceram Soc,1996,79(1):27
- 6 Breslin M C, Ringnald J, Seeger J, et al. Ceram Eng Sci Proc,1994,15(4):104
- 7 上海交通大学,等联合编写. 铸造有色合金及其熔炼,国防工业出版社,1980. 127
- 8 周曦亚,邓再德,陈雄飞,等. 反应烧结形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-Si 复合材料的研究. 96' 材料研讨会论文集,北京,化工出版社,1996
- 9 沈玉辉,陈建锋,高钦. 自渗透法制备 SiC<sub>p</sub>/Al 复合材料的研究. 第七届全国复合材料学术会议论文集,1992. 6

(责任编辑 张 敏)

- 14 黄怀国,张红平,郑志新,等. 电化学,2001,7(2):155
- 15 黄怀国,张红平,郑志新,等. 厦门大学学报(自然科学版),2001,40(2):459
- 16 Huang H G,Zheng Z X,Luo J,et al. Synthetic Metals,2001,123:321
- 17 黄怀国,罗瑾,张红平,等. 高等学校化学学报,2002,23(3):432
- 18 Meulenkamp E A. J Phys Chem,1998,102:5566
- 19 Zheng Z X,Xi Y Y,Huang H G,et al. Phys Chem Comm,2001,(21):1
- 20 Redmond G,Fitzmaurice D,Gratzel M. Chem Mater,1994,(6):686
- 21 Rao T N,Bahadur L. J Electrochem Soc,1997,144(1):179
- 22 黄怀国,席燕燕,郑志新,等. 电化学,2002,8(2):195
- 23 Baranski A S,Fawcett W R,MacDonald A C,et al. Electrochem Soc,1981,128:963
- 24 Zheng Z X,Xi Y Y,Dong P,et al. Phys Chem Comm,2002,(9):1
- 25 郑志新,席燕燕,董平,等. 电化学,2002,8(2):154

(责任编辑 周真真)