

# 纳米碳化硅颗粒的团聚及分散的研究进展

## Research Progress in SiC Nanoparticles Aggregation and Dispersion

刘亚虎,蔡雪原,朱延超,张琳娇,杨建红

(兰州大学 物理科学与技术学院 微电子研究所,兰州 730000)

LIU Ya-hu, CAI Xue-yuan, ZHU Yan-chao, ZHANG Lin-jiao, YANG Jian-hong

(Institute of Microelectronics, School of Physical Science and Technology,

Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**摘要:** 介绍了微粒团聚机理、团聚类型及其区别;在介绍软团聚处理方法的基础上,综述了 pH 值、悬浮液黏度及分散剂类型对纳米碳化硅分散效果的影响;阐述了自然碳化硅的带电状态、化学成分及其表面改性情况;在列举了添加分散剂前后纳米碳化硅等电点(IEP)的基础上,重点分析了一种新的分散剂—甲苯酰-聚乙烯亚胺的分子结构及工作原理,同时从吸附量、悬浮液黏度及 Zeta 电位三个方面与传统分散剂作了对比;最后,根据人们对团聚机理的认识及纳米碳化硅分散的研究现状,在未来的研究中不仅要侧重于纳米碳化硅性质、颗粒微观结构的研究,而且要注重纳米碳化硅的工业生产和制备以及分散剂的优化。

**关键词:** 纳米碳化硅;团聚;分散剂;pH 值;黏度;Zeta 电位

**doi:** 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.09.017

**中图分类号:** TQ028.9    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381(2013)09-0084-07

**Abstract:** The recent research progress on the aggregation and dispersion of SiC nanoparticles was presented. The formation mechanisms and types of micro/nanoparticle agglomeration along with differences between them were introduced. Based on listing processing methods of agglomeration, the influence of pH and viscosity of suspension and types of dispersing agents for SiC nanoparticles were shown. The charge states, chemical composition and surface modification of primary SiC particles were elaborated. With summarizing the isoelectric point (IEP) of SiC before and after adding dispersions, toluoyl-polyethylene imine (T-PEI) was chosen to analyze its molecular structure and working mechanism, and compared with traditional dispersant from adsorption amount, viscosity and Zeta potential. According to the forming mechanism of SiC powder aggregation and research status of its dispersion, the characteristics and microstructure of SiC nanoparticles, as well as its dispersion optimization to increase industrial production efficiency, should be developed in the future.

**Key words:** silicon carbide nanoparticle; aggregation; dispersant; pH; viscosity; Zeta potential

近年来,随着碳化硅材料的飞速发展,人们对碳化硅的要求已进入纳米范围。由于独特的尺寸,纳米碳化硅在电学<sup>[1]</sup>、光学<sup>[2]</sup>、化学<sup>[3]</sup>、机械<sup>[4]</sup>等方面表现出惊人的优势。因此,纳米颗粒被广泛应用于各个领域,不仅在传统领域,如化妆品、染料、传感器等<sup>[5]</sup>,而且在许多先进的技术领域,包括聚合物<sup>[6]</sup>、生物医学工程<sup>[7]</sup>、燃料电池<sup>[8]</sup>、药物传输及空气净化剂<sup>[9]</sup>等。

由于纳米粉体特殊的表面结构和表面作用能,纳米碳化硅颗粒在生产和输运的过程中表面易被污染而发生黏附和团聚,使其颗粒粒径变大,以致失去纳米特性,降低材料的性能<sup>[10-12]</sup>。因此,控制纳米粉体团聚已成为研制高性能纳米粉体的一项关键技术。消除团聚主要有物理<sup>[13-15]</sup>和化学两种方法,大量的团聚都采

用后者进行分散,因为随着纳米粒子尺寸越来越小,团聚体越来越顽固。其中表面化学修饰<sup>[16-18]</sup>和分散剂分散<sup>[19,20]</sup>成为主流。关于表面化学修饰方面的工作,I. Motoyuki 等<sup>[21]</sup>已经作了较为全面的总结。本文在介绍团聚机理及类型的基础上,重点综述近年来纳米碳化硅在分散剂分散方面的研究进展及未来的发展方向。

### 1 团聚

团聚现象是纳米颗粒的应用和研究过程中的一个世界性难题<sup>[22,23]</sup>。碳化硅纳米颗粒由于粒度小、表面原子比例大、比表面积大,表面缺少临近配位原子、表

面能大,处于能量不稳定状态<sup>[24]</sup>,因此在准备及运输的过程中极易发生凝并、团聚,形成二次粒子。目前,基于对研磨过程的观察和测试,研究人员将团聚分为两种:软团聚(agglomerates)和硬团聚(aggregate)<sup>[25]</sup>。

软团聚是由静电力和范德华力作用形成的,由于作用力较弱,可以通过化学作用和施加机械力分散<sup>[26]</sup>。而软团聚很容易被分散,因此实验者在这方面的研究很少。由于不同化学组成、不同制备方法,人们对硬团聚无法用一个统一的理论来解释。研究者提出了不同的理论,包括毛细管吸附理论<sup>[27]</sup>、氢键理论<sup>[28]</sup>、晶桥理论<sup>[29]</sup>、化学键作用理论<sup>[30]</sup>等,其中普遍认为化

学键作用理论是产生硬团聚的主要原因。并且由于化学键的作用,硬团聚体在分散的过程中很难被破坏。

J. K. Jiang 等<sup>[31]</sup>的实验验证了这一观点,认为分散在溶液中的颗粒以单个微粒、软团聚和硬团聚的形式存在,在单个粒子和团聚体表面都形成双电荷层,如图1所示。对单个粒子而言,由于颗粒表面定位电荷较多,能吸附溶液中大量的配衡电荷,使得其表面双电荷层变厚,增大空间斥力,使其不易团聚。而团聚体由于比表面积减小,团聚体表面电荷很少,吸附的配衡电荷较少,微粒间的空间斥力很小,易团聚在一起,因此,需要其他方法分散。

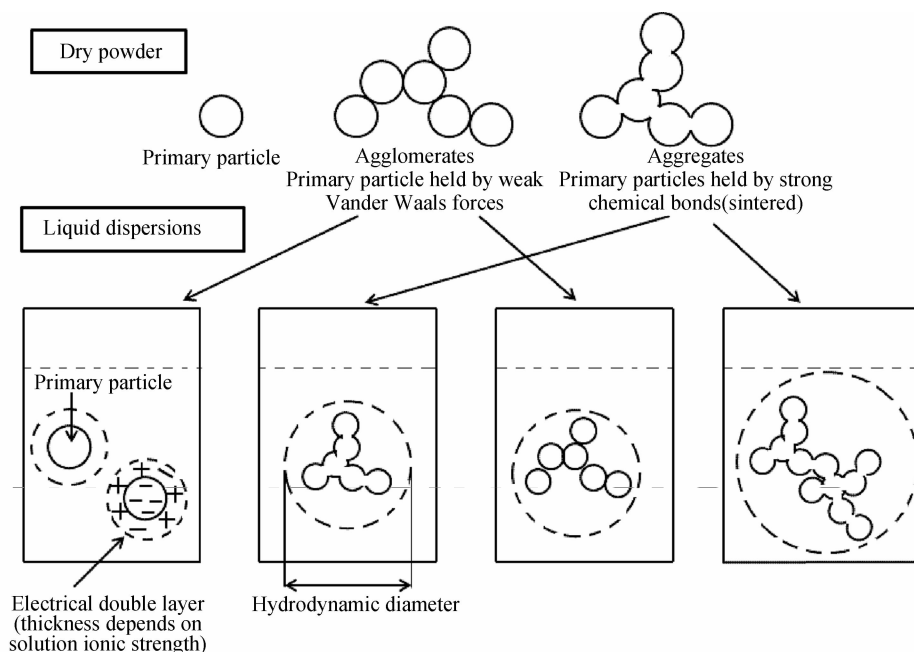


图1 颗粒在干燥和水溶液中不同的结构状态<sup>[31]</sup>

Fig. 1 Various states and configurations of particles in dry state and when dispersed in liquids<sup>[31]</sup>

## 2 软团聚的分散

软团聚由于形成机理简单,离子键的作用力较弱,采用物理分散方法<sup>[32]</sup>就可以对纳米颗粒软团聚进行分散,其中主要有超声分散和机械分散。

李娟等<sup>[33]</sup>以 OP-10 和十二烷基硫酸钠作为分散介质,采用机械分散的方式,对水中 0.5g/L 纳米碳化硅颗粒进行分散。研究表明在碱性环境下,机械搅拌功率为 1200W,吸光度约为 0.32 时,纳米碳化硅颗粒的吸光度随时间(0~60min)的变化量最小。这是因为机械搅拌会促使颗粒在悬浮液中逐渐迁移,使得团聚在一起的粉体获得能量,打开了软团聚,降低了粉体的平均颗粒尺寸。2008 年崔升等<sup>[34]</sup>以乙醇为分散介质,得到沉降时间与吸光度的曲线。实验发现,超声 5min 情况下,吸光度约为 0.87,样品吸光度随沉降时

间(0~60min)的变化量最小。这是因为超声波在介质中的传播过程产生高速射流和冲击波会清洗或侵蚀固体表面,实现固体颗粒的分散和破碎,使得悬浮液局部颗粒最小,吸光度最稳定。

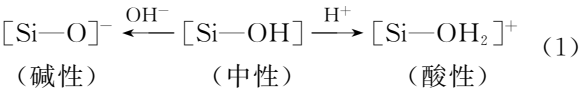
近年来,由于对纳米碳化硅要求的提高,通过机械搅拌和超声波分散结合的方法分散微粒,其效果明显优越于单一的分散方法。物理分散方法是纳米颗粒分散的必需方法。

## 3 硬团聚的分散

### 3.1 纳米碳化硅表面特性及成分

P. S. Bimal 等<sup>[25]</sup>、Q. Huang 等<sup>[35]</sup>认为水溶液中 SiC 表面的电荷是由于硅醇的分解而产生的。在合成碳化硅粉体的过程中,纳米粉体表面被氧化形成氧化

层,这个氧化层与硅表面的化学特性非常相似。将这些粉体分散在水中时,硅层与水化合,在碳化硅粉体表面形成硅醇[Si—OH],硅醇是两性材料)。当 pH 值 <4 时,硅醇与 H<sup>+</sup> 反应形成[Si—OH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>,使碳化硅表面带正电荷;如果 pH 值 >4,硅醇和 OH<sup>-</sup> 粒子反应形成[Si—O]<sup>-</sup>,使得碳化硅表面带负电荷,即



崔升等<sup>[34]</sup>借助 XRD、比表面仪等对纳米碳化硅的表面改性进行研究,通过改性前的红外光谱图得出在 1100~1000cm<sup>-1</sup> 处为 Si—O 键的特征吸收峰,在 3460cm<sup>-1</sup> 附近的特征吸收峰为物理吸附水—OH 键的特征吸收峰,这从另一个角度说明了纳米碳化硅的表面特性。W. Li 等<sup>[36]</sup>和 J. Sun 等<sup>[37]</sup>分别测得的 SiC 颗粒表面化学成分如表 1 和表 2 所示。可以看出碳化硅颗粒表面出现氧化层,氧元素占一定比例,经过 HF 酸酸洗后,氧化层被溶解,氧含量明显下降。因此,在分散碳化硅纳米粉体之前,需要对粉末进行酸洗,除去表面的氧化层及其他杂质,以便更好地吸附分散剂。郭小龙等<sup>[38]</sup>在研究碳化硅纳米颗粒分散时,用 2%(体积分数)的 HF 酸将 SiC 粉体进行浸泡处理。这都说明了纳米碳化硅粉末在制备和运输的过程中确实存在一定程度的污染,而 HF 酸酸洗是其分散的必需方法。

表 1 SiC 粉末化学成分(质量分数/%)<sup>[36]</sup>

Table 1 Chemical composition of SiC powder  
(mass fraction/%)<sup>[36]</sup>

SiC	Free carbon	O	Ca	Al	Mg	Fe	Na
98	0.2	0.9	0.05	0.05	0.04	0.04	0.03

表 2 酸洗前后 SiC 表面化学成分(质量分数/%)<sup>[37]</sup>

Table 2 The main components of SiC before and after washing with HF (mass fraction/%)<sup>[37]</sup>

Main component	C	O	Si
SiC	28.73	0.84	69.38
SiC(washing with HF)	28.54	0.29	69.57

3.2 影响分散的主要因素

近年来,实验者采用不同的分散剂对纳米碳化硅颗粒硬团聚进行分散,取得了一定的进展。根据分散机制的不同将分散剂分为非离子型和离子型。前者适用于粒径(0.5~2μm)较大的微粒的分散,其中最常用的是聚乙二醇(PEG)。2004 年郭兴忠等<sup>[39]</sup>利用聚乙二醇对 1.5μm 碳化硅粉体进行分散,当 PEG 添加量为 5%(质量分数)时,颗粒之间相互黏附作用减弱,改性碳化硅的流动特性提高,液体中颗粒的分散效果较

好。陈健等<sup>[40]</sup>分析了聚乙二醇在纳米颗粒上的吸附量与 pH 值的关系。实验表明,碱性环境下,碳化硅表面分散剂 PEG 的吸附量随着 pH 值的增大而略有下降。这是因为 PEG 是一种非离子型分散剂,其表面具有极高的极性与氢氧化物表面形成较强的氢键,纳米碳化硅在碱性溶液中带负电,通过吸附使碳化硅被包覆,碳化硅粒子之间形成空间位阻而相互排斥,从而起到分散的效果。

与非离子型相比,离子型分散剂不仅产生空间位阻而且产生静电斥力,从而能够更加高效地分散微粒。常用的主要有聚乙烯亚胺(PEI)、聚羧酸铵(APC)、四甲基氢氧化铵(TMAH)等。其中,PEI 是由于其氨基团易被离化而带电<sup>[41]</sup>,且其分子在水溶液中是多枝球状<sup>[42]</sup>。当 PEI 溶解在中性或者酸性溶液中,它对质子的吸附将导致氨基团质子化,因此,离化的 PEI 吸附在带负电的碳化硅表面,形成双电荷层(DLVO)<sup>[43]</sup>。在产生空间位阻的同时产生静电斥力,从而起到更好的分散作用<sup>[44]</sup>。2001 年,J. Sun 等<sup>[37]</sup>在研究碳化硅粉体的分散及其流动特性时,采用聚乙烯亚胺分散纳米碳化硅颗粒时发现,当悬浮液 pH 值在酸性和中性之间时, SiC 表面吸附的 PEI 约为 0.038mg/m<sup>2</sup>;当 pH 值为 11.10 时,吸附量高达 0.456mg/m<sup>2</sup>。P. S. Bimal 等<sup>[25]</sup>利用 APC 分散纳米碳化硅时发现,当悬浮液 pH 值为 7.5 时,分散剂的吸附量达到最大值,约为 1.10mg/g。因此,对于不同的分散剂,悬浮液处于最佳分散状态对应的 pH 值完全不同。这是由于不同分散剂的分子结构、化学成分及包覆机理等不同。

大量数据(见表 3)表明碳化硅的等电点<sup>[45]</sup>在酸性区域,而在等电点处粒子表面吸附的 H<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 电荷数目相等,净电荷为零,浆料中的粒子很容易产生团聚和絮凝,而许多离子型分散剂只有在酸性溶液中才能起到最佳的分散效果。另外,纳米碳化硅表面是疏水性的,其在水中的可湿性非常差,这些问题都将影响分散剂的分散程度。因此,需要一种新的分散剂,使其在远离等电点处起到最佳分散效果的同时又能够改变纳米碳化硅颗粒的疏水性,进而更加有效改善其分散性。

表 3 添加分散剂前后碳化硅的等电点

Table 3 The isoelectric point of SiC before and after adding dispersing agent

Material	Dispersing agent	Particle diameter/nm	Specific area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Isoelectric point	Reference
β-SiC	APC	30	50.67	4.9	[25]
β-SiC	PEI	880	10.00	2.0	[37]
β-SiC	PEI	30	48.00	4.0	[46]
β-SiC	T-PEI	30	51.40	2.0-3.0	[47]

2012 年, I. Motoyuki 等<sup>[48]</sup>在分散纳米炭黑时提出了一种名为甲苯酰-聚乙烯亚胺(T-PEI)的分散剂, 就是在聚乙烯亚胺分子表面嫁接疏水性甲苯酰团。表面活性剂 A 吸附在经过 T-PEI 稳定的炭黑(Carbon Black, CB)纳米颗粒上时, 表面活性剂的磷团不仅吸附在 T-PEI 的氨基上, 而且吸附在甲苯酰团上通过疏水性的烷基链<sup>[49]</sup>。因此, 亲水基磷链和 PEG 链分别与溶剂相接触时, 被 T-PEI 吸附与表面活性剂修正的 CB 纳米颗粒在溶液中能充分地分散。可以从吸附量、黏度电势两个方面将它与其他分散剂进行对比, 进一步说明其优缺点。

2012 年, N. Yosuke 等<sup>[50]</sup>采用 T-PEI 来分散纳米碳化硅, 得到分散剂的吸附率与甲苯酰团添加量的关系, 实验结果表明随着疏水性甲苯酰含量的增加, SiC 纳米颗粒对分散剂的吸附率增大。对于分子质量为 10000 的 T-PEI 而言, 当甲苯酰含量为 30% (质量分数) 时, 纳米碳化硅对 T-PEI 的吸附率高达 97%。J. Sun 等<sup>[37]</sup>用聚乙烯亚胺作为分散剂分散纳米碳化硅颗粒, 实验结果如图 2 所示, 根据添加量与吸附量的百分比可以得到, 纳米碳化硅对 PEI 的吸附量最高约为 85%。因此从分散剂吸附量的角度可以看出, 新型的分散剂 T-PEI 明显高于传统的 PEI。纳米颗粒对分散剂吸附量越大, 纳米颗粒之间的空间位阻和静电力就越大, 分散效果就越好。另外, 分散剂的吸附量与其分子量( $M_w$ )有关, 相同分散剂的分子量越大, 纳米颗粒对其吸附量就越多。

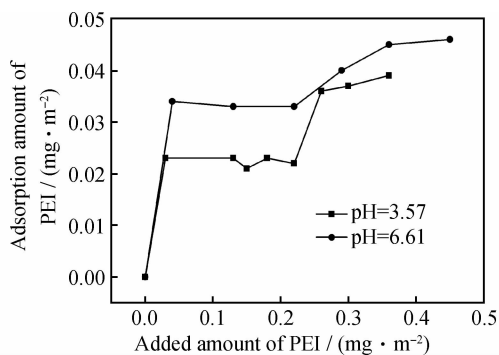


图 2 pH 值分别为 3.57 和 6.61 时, PEI 的添加量与吸附量之间的关系<sup>[37]</sup>

Fig. 2 Adsorption amount of PEI at pH 3.57, 6.61 versus the total added amount PEI<sup>[37]</sup>

黏度是衡量分散剂分散效果的直观参数, 黏度越小颗粒之间的相互作用越弱, 悬浮液中单个微粒越多, 牛顿流体特性就越好<sup>[51]</sup>, 微粒间黏度越强。W. Li 等<sup>[36]</sup>用氢氧化四甲基铵(TMAH)作为分散剂, 得到分散剂含量与悬浮液黏度的曲线, 当分散剂质量分数为

0.6% 时, 悬浮液黏度达到最小值  $0.035 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。H. Yoshihiro 等<sup>[52]</sup>利用聚丙烯酸物(PAA)作为分散剂研究碳化硅分散时发现, 当 pH 值为 5, 切变率为  $380 \text{ s}^{-1}$  时, 悬浮液的黏度约为  $0.025 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。N. Yosuke 等<sup>[50]</sup>实验得出的疏水性甲苯酰团的质量分数与悬浮液黏度的关系曲线见图 3。由图 3 可知, 当 T-PEI 分子量为 10000, 切变率为  $9 \text{ s}^{-1}$ , 悬浮液 pH 值为 4 且甲苯酰团的质量分数为 15%~30% 时, 纳米碳化硅悬浮液的黏度最低, 约为  $0.02 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ; 因此从悬浮液黏度的大小可以看出, 由于工作机理和分子结构的优势, 新型分散剂能够更进一步地减小溶液的黏度。

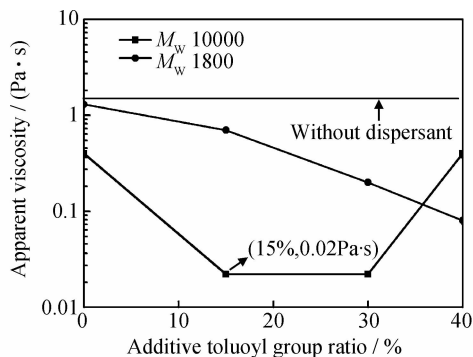


图 3 甲苯酰团的比率和分散剂的分子量对碳化硅悬浮液黏度的影响<sup>[50]</sup>

Fig. 3 Effect of the toluoyl group ratio and  $M_w$  of dispersant on viscosity of SiC suspensions<sup>[50]</sup>

在研究纳米颗粒分散时, Zeta 电势随 pH 值的变化关系是衡量分散效果的一个重要指标。当溶液的 pH 值远离等电点时, Zeta 电位(正或负)越高, 颗粒表面的电荷越多, 颗粒之间的静电斥力越大, 分散效果越好。J. H. Lee 等<sup>[53]</sup>利用聚乙烯丁醛(PVB)作为分散剂研究碳化硅分散稳定时发现, 当 pH 值为 5.1 时, Zeta 电势最大值接近 43mV。S. C. Wang 等<sup>[54]</sup>利用 PEI 作为分散剂研究纳米碳化硅的动电学特性时发现, 当 pH 值为 7.5 时, Zeta 电势最大值接近 50mV。Q. Huang 等<sup>[35]</sup>用 TMAH 作为分散剂测得 pH 值与 Zeta 电势之间的关系曲线见图 4。由图 4 可知, 当 pH 值为 9.8 时, 浸洗后的悬浮液的 Zeta 电势达到最小值  $-45 \text{ mV}$ ; J. Sun 等<sup>[37]</sup>利用 PEI 作为分散剂, 测得 pH 值与 Zeta 电势之间的关系曲线, 当 pH 值等于 4.2 时, Zeta 电势达到最高值 50mV。J. X. Zhang 等<sup>[55]</sup>研究发现, 当分散剂 PEI+0.5% (质量分数) citric acid (柠檬酸), 在 pH 值为 4.6 时, Zeta 电势最大值接近 60mV。以上对比发现, Zeta 电位的最大值(绝对值)随分散剂类型的不同而不同, Zeta 电位越高, 越有利

于微粒的分散。TMAH 是一种阴离子高分子聚合物<sup>[56]</sup>,只有在碱性环境下才能起到分散的作用,而 PEI 和 PVB 是一种阳离子分散剂<sup>[57]</sup>,在酸性环境下才能发挥作用,因此,悬浮液的酸碱性也影响分散剂的分散效果。

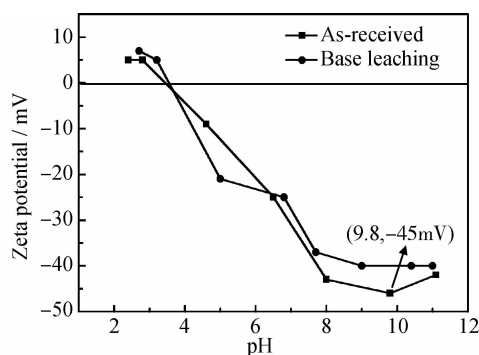


图4 pH值对碳化硅粉体 Zeta 电位的影响<sup>[35]</sup>

Fig. 4 Effect of pH on Zeta-potential of SiC powder<sup>[35]</sup>

## 4 结束语

自纳米碳化硅问世以来,基于纳米碳化硅及其复合材料的器件越来越多。随着纳米碳化硅粒径的不断减小,器件性能大幅度地提高。尽管如此,纳米碳化硅材料还面临一些亟须解决的问题。新型分散剂由于复杂的链接结构,合成和制备都需要实验员根据自己的需求来完成,而高分子分散剂的制备本身就是一个难点;部分研究者认为分子间范德华力、静电斥力及氢键等对纳米颗粒团聚起决定性作用。其实上述因素只是起到促进作用,并非决定性作用,纳米颗粒团聚的成因机理及其微观结构还有待于深入研究。

因此,在以后的研究中,一要着眼于纳米碳化硅表面特性分析,以期获得更加有效的新型分散剂;二要从纳米颗粒团聚的根本出发,找出能够完全破坏纳米碳化硅团聚的方法;三是采用物理和化学相结合的方法先对悬浮液分散,再选择合适的分散剂和表面活性剂继续分散,得到分散效果更好的纳米碳化硅颗粒。

## 参考文献

- [1] MAIRGNIER J L, BELLONI J, DELCOURT M O, et al. Micro-aggregates of non-noble metals and bimetallic alloys prepared by radiation-induced reduction[J]. *Nature*, 1985, 317(22): 344—345.
- [2] LEUTWYLER W K, BURGI S L, BURGL H B. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots[J]. *Science*, 1996, 271(5251): 933—937.
- [3] OZIN G A. Nanochemistry: synthesis in diminishing dimensions [J]. *Advanced Materials*, 1992, 4(10): 612—649.
- [4] DICK K, DHANASE K T, ZHANG Z Y, et al. Size-dependent

- melting of silica-encapsulated gold nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(10): 2312—2317.
- [5] AZEVEDO R G, JONES D G, JOG A V, et al. A SiC MEMS resonant strain sensor for harsh environment applications[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2007, 7(4): 568—576.
- [6] MASAKI K, TAKAHIRO I, AKIRA K, et al. Effect of SiC particle dispersion on microstructure and mechanical properties of polymer-derived SiC/SiC composite[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 357(1—2): 376—385.
- [7] JI H P, LUO G, GEOFFREY V, et al. Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(25): 331—336.
- [8] SOMASUNDARAN P, YU X. Dispersions: progress prospects[J]. *Powder Technology*, 1996, 88(3): 305—307.
- [9] ROA W, ZHANG X J, GUO L H, et al. Gold nanoparticle sensitize radiotherapy of prostate cancer cells by regulation of the cell cycle[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(37): 1—9.
- [10] BIPLAB M, JAMES W W. Aggregation and charge behavior of metallic and nonmetallic nanoparticles in the presence of competing similarly-charged inorganic ions[J]. *Environ Science Technology*, 2010, 44(9): 3332—3338.
- [11] LIMBACH L K, LI Y C, GRASS R N, et al. Oxide nanoparticle uptake in human lung fibroblasts: effects of particle size, agglomeration, and diffusion at low concentrations[J]. *Environ Science Technology*, 2005, 39(23): 9370—9376.
- [12] PHENRAT T, SALEH N, SIRK K, et al. Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, 10(5): 795—814.
- [13] WESER R, WOCKEL S, WESSELY B, et al. Particle characterisation in highly concentrated dispersions using ultrasonic back-scattering method[J]. *Ultrasonics*, 2013, 53(3): 706—716.
- [14] YANG Y, LAN J, LI X C. Study on bulk aluminum matrix nanocomposite fabricated by ultrasonic dispersion of nano-sized SiC particles in molten aluminum alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 380(1—2): 373—383.
- [15] MEJIA J, VALEMBOIS V, PIRET J P, et al. Are stirring and sonication pre-dispersion methods equivalent for in vitro toxicology evaluation of SiC and TiC? [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, 14(815): 23—29.
- [16] NOVAK S, KOVAC J, DRAZIC G, et al. Surface characterization and modification of submicron and nanosized silicon carbide powders[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(12): 3545—3550.
- [17] WEI G, MENG Y D, ZHONG S F, et al. Surface modification of nanometer silicon carbide powder with polystyrene by inductively coupled plasma [J]. *Plasma Science and Technology*, 2008, 10(1): 78—82.
- [18] SAKI S, TOHRU S S, ATSUNORI M, et al. Surface modification of SiC powder for use in electrophoretic deposition[J]. *Key Engineering Materials*, 2009, 412(287): 287—290.
- [19] UNGYU P, HYEON C P, SUNG C C, et al. Effect of particle

- dispersion on microstructure and strength of reaction-bonded silicon carbide[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2002, 334(1-2): 267-274.
- [20] COUPE A, MASKROT H, BUET E, et al. Dispersion behavior of laser-synthesized silicon carbide nano-powders in ethanol for electrophoretic infiltration[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(14): 3837-3850.
- [21] MOTOYUKI I, HIDEHIRO K. Surface modification for improving the stability of nanoparticles in liquid media[J]. *KONA Powder and Particle Journal*, 2009, 27: 119-129.
- [22] 高谦, 孙静, 刘阳桥, 等. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [23] 曹瑞军, 林晨光, 孙兰, 等. 超细粉末的团聚及其消除方法[J]. *粉末冶金技术*, 2006, 24(6): 460-466.  
CAO R J, LIN C G, SUN L, et al. Agglomeration of superfine powder and dispersion methods[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2006, 24(6): 460-466.
- [24] LUO P, NIEH T G, SCHWARTZ A J, et al. Surface characterization of nanostructured metal and ceramic particles[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1995, 204(1-2): 59-64.
- [25] BIMAL P S, JAYADEV J, LAXMIDHAR B, et al. Dispersion of nano-silicon carbide powder in aqueous suspension[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2007, 9(5): 797-806.
- [26] NICHOLS G, BYARD S, BLOXHAM M J, et al. A review of the terms agglomerate and aggregate with a recommendation for nomenclature used in powder and particle characterization[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2002, 91(10): 2013-2019.
- [27] SCHERER G W. Drying gels: I. general theory[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1986, 87(1-2): 199-225.
- [28] KALISZEWSKI M S, HEUER A H. Alcohol interaction with zirconia powders[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73(6): 1504-1509.
- [29] MASKARA A, SMITH D M. Agglomeration during the drying of fine silica powders, part II: the role of particle solubility[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80(7): 1715-1722.
- [30] 崔洪梅, 刘宏, 王继扬, 等. 纳米粉体的团聚与分散[J]. *机械工程材料*, 2004, 28(8): 38-41.  
CUI H M, LIU H, WANG J Y, et al. Agglomeration and dispersion of nano-scale powders[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2004, 28(8): 38-41.
- [31] JIANG J K, OBERDORSTER G, BISWAS P, et al. Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, 11(1): 77-89.
- [32] AOKI M, RING T A, HAGGERTY J S. Analysis and modeling of the ultrasonic dispersion technique[J]. *Advanced Ceramic Materials*, 1987, 2(3A): 209-212.
- [33] 李娟, 姜世航. 物理分散方法对纳米碳化硅在水体系中分散性的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2011, 30(8): 21-23.  
LI J, JIANG S H. Effect of physical dispersion method on dispersity of nano-SiC particles in aqueous system[J]. *Electroplating & Finishing*, 2011, 30(8): 21-23.
- [34] 崔升, 沈晓冬, 肖苏, 等. 纳米碳化硅的表面改性和分散性研究[J]. *精细化工*, 2008, 25(4): 318-320.  
CUI S, SHEN X D, XIAO S, et al. Surface treatment and dispersibility of SiC nanoparticles[J]. *Fine Chemistry*, 2008, 25(4): 318-320.
- [35] HUANG Q, GU M Y, SUN K, et al. Effect of pretreatment on rheological properties of silicon carbide aqueous suspension[J]. *Ceramics International*, 2002, 28(7): 747-754.
- [36] LI W, CHEN P, GU M Y, et al. Effect of TMAH on rheological behavior of SiC aqueous suspension[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(14): 3679-3684.
- [37] SUN J, GAO L. Dispersing SiC powder and improving its rheological behavior[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21(13): 2447-2451.
- [38] 郭小龙, 陈沙鸥, 潘秀宏. SiC 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒分散中的介质因素[J]. *陶瓷工程*, 2001, (2): 6-9.  
GUO X L, CHEN S O, PAN X H. The effect of solvent on nano-SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dispersion[J]. *Ceramic Sciences and Engineering*, 2001, (2): 6-9.
- [39] 郭兴忠, 杨辉, 王建武, 等. 聚乙二醇表面改性 SiC 粉体的物性表征[J]. *材料工程*, 2004, (3): 7-10.  
GUO X Z, YANG H, WANG J W, et al. The material properties characterization of SiC powder surface-modified by polyethylene glycol[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2004, (3): 7-10.
- [40] 陈健, 黄政仁, 董绍明, 等. 用热分析技术测定碳化硅粉体对聚乙二醇的吸附量[J]. *物理化学学报*, 2007, 23(6): 926-928.  
CHEN J, HUANG Z R, DONG S M, et al. Adsorption of polyethylene glycol on silicon carbide measured by thermal gravimetric and differential thermal analysis[J]. *Chinese Journal of Physical Chemistry*, 2007, 23(6): 926-928.
- [41] FLEER G J, STUART M A C, SCHEUTJENS J. *Polymers at Interfaces*[M]. London: Chap Man & Hall, 1993. 27-40.
- [42] LINDQUIST G M, STRATTON R A. The role of polyelectrolyte charge density and molecular weight on the adsorption and flocculation of colloidal silica with polyethylenimine[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1976, 55(1): 45-59.
- [43] MALTE H. The DLVO theory in microbial adhesion[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1999, 14(1-4): 105-119.
- [44] HOTZE E M, PHENRAT T, LOWRY G V. Nanoparticle aggregation: challenges to understanding transport and reactivity in the environment[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39(6): 1909-1924.
- [45] CEROVIC L S, MILONJIC S K, TODOROVIC M B, et al. Point of zero charge of different carbides[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2007, 297(1-3): 1-6.
- [46] ZHU X W, TANG F Q, SUZUKI T S, et al. Role of the initial degree of ionization of polyethylenimine in the dispersion of silicon carbide nanoparticles[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(1): 189-191.
- [47] MOTOYUKI I, MURINO K, MIWA Y, et al. Anionic surfactant with hydrophobic and hydrophilic chains for nanoparticle dispersion and shape memory polymer nanocomposites[J]. *American Chemical Society*, 2009, 131(45): 16342-16343.

- [48] MOTOYUKI I, MIWA Y, YOSUKE N. Effect of structure of cationic dispersants on stability of carbon black nanoparticles and further process ability through layer-by-layer surface modification[J]. Chemical Engineering Science, 2012, 69(1): 1—8.
- [49] MOTOYUKI I, HIDEHIRO K. Layer-by-layer surface modification of functional nanoparticles for dispersion in organic solvents[J]. Langmuir, 2010, 26(23): 17943—17948.
- [50] YOSUKE N, MOTOYUKI I, HIDEHIRO K. Hydrophobic group functionalization of polyethyleneimine for controlling dispersion behavior of silicon carbide nanoparticles in aqueous suspension[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(11): 3448—3454.
- [51] KRISTOFFERSSON A. Water-based Tape Casting of Ceramics and Fabrication of Ceramic Laminates[M]. Swepub: Chalmers University of Technology, 1999. 766.
- [52] YOSHIHIRO H, SHUHEI T, JUN I. Interactions in the silicon carbide-polyacrylic acid-yttrium ion system[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 86(1): 5—11.
- [53] LEE J H, YONATHAN P, YOON D H, et al. Dispersion stability and its effect on tape casting of solvent-based SiC slurries[J]. Journal of Ceramic Processing Research, 2009, 10(3): 301—307.
- [54] WANG S C, CHENG W, WEI J. Electrokinetic properties of nanosized SiC particles in highly concentrated electrolyte solutions[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 84(7):

1411—1414.

- [55] ZHANG J X, XU Q, YE F, et al. Effect of citric acid on the adsorption behavior of polyethylene imine(PEI) and the relevant stability of SiC slurries[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 276(1—3): 168—175.
- [56] YANG C R, YANG C H, CHEN P Y. Study on anisotropic silicon etching characteristics in various surfactant added tetramethyl ammonium hydroxide water solutions[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2005, 15(11): 127—130.
- [57] BASTARDO L A, MÉSZÁROS R, VARGA I, et al. Deuterium isotope effects on the interaction between hyper branched polyethylene imine and an anionic surfactant[J]. J Phys Chem B, 2005, 109(33): 16196—16202.

收稿日期: 2012-12-18; 修订日期: 2013-07-08

作者简介: 刘亚虎(1986—), 男, 硕士, 主要从事纳米碳化硅材料及其器件方面的工作, 联系地址: 甘肃省兰州市天水南路 222 号兰州大学物理学院微电子所 4006 室(730000), E-mail: liuyahu11@lzu.edu.cn

通讯作者: 杨建红(1965—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究领域: 碳化硅纳米材料、半导体器件物理及模型的研究, 联系地址: 甘肃省兰州市天水南路 222 号兰州大学物理科学与技术学院微电子研究所(730000), E-mail: yangjh@lzu.edu.cn

\*\*\*\*\*

(上接第 83 页)

- [3] KIM Y W. Intermetallic alloys based on gamma titanium aluminide[J]. JOM, 1989, 41(7): 24—30.
- [4] KIM Y W. Ordered intermetallic alloys, part III: gamma titanium aluminides[J]. JOM, 1994, 46(7): 30—39.
- [5] 邓忠勇, 黄伯云, 贺跃辉, 等. 显微组织对 TiAl 基合金超塑性的影响[J]. 材料工程, 1999, (12): 26—43.
- DENG Z Y, HUANG B Y, HE Y H, et al. Effect of microstructure on the superplasticity of TiAl-based alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 1999, (12): 26—43.
- [6] CHAN K S, ONSTOTT J, KUMAR K S. The fracture resistance of a binary TiAl alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, 31(1): 71—80.
- [7] CHAN K S, KIM Y W. Relationships of slip morphology, microcracking, and fracture resistance in a lamellar TiAl alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1994, 25(6): 1217—1228.
- [8] HUANG S C, HALL E L. Plastic deformation and fracture of binary TiAl base alloy[J]. Metall Trans A, 1991, 22(2): 427—439.
- [9] CHAN K S, KIM Y W. Influence of microstructure on crack-tip micromechanics and fracture behaviors of a two phase TiAl alloy[J]. Metall Trans A, 1992, 23(6): 1663—1677.
- [10] KIM Y W. Effects of microstructure on the deformation and

fracture of  $\gamma$ -TiAl alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 1995, 192—193: 519—533.

- [11] MERCER C, SOBOYEJO W O. Hall-Petch relationships in gamma titanium aluminides[J]. Scripta Metall, 1996, 35(1): 17—22.
- [12] CHU W Y, THORNPSON A W. Effects of grain size on yield strength in TiAl[J]. Scripta Metall, 1991, 25(3): 641—644.
- [13] SOBOYEJO W O, SCHWARTZ D S, SASTRY S M L. An investigation of the fracture behavior of gamma based titanium aluminides: effects of annealing in the  $\alpha + \gamma$  and  $\alpha_2 + \gamma$  phase fields[J]. Metall Trans A, 1992, 23(7): 2039—2059.
- [14] 孔凡涛, 陈子勇, 田竞, 等. 提高 TiAl 基合金室温塑性的方法[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(2): 81—86.
- KONG F T, CHEN Z Y, TIAN J, et al. Methods of improving room temperature ductility of TiAl based alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(2): 81—86.

基金项目: 国家“973”计划项目(2011CB605506)

收稿日期: 2012-01-04; 修订日期: 2013-03-26

作者简介: 焦泽辉(1986—), 男, 硕士, 主要从事航空发动机材料力学性能研究, 联系地址: 北京市 81 信箱 23 分箱(100095), E-mail: jiaozehui@163.com