

SiC/C 纳米复合材料的制备与性能表征

Preparation and Characterization of SiC/C
Nano-composites

甘小荣¹, 薛方红¹, 黄 昊¹, 董星龙¹, 汪晓允¹,

于洪涛², 刘艳明², 全 燮²

(1 大连理工大学 材料科学与工程学院 三束材料改性教育部重点实验室,
辽宁 大连 116024; 2 大连理工大学 环境学院, 辽宁 大连 116024)

GAN Xiao-rong¹, XUE Fang-hong¹, HUANG Hao¹, DONG Xing-long¹,
WANG Xiao-yun¹, YU Hong-tao², LIU Yan-ming², QUAN Xie²

(1 Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams
(Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Dalian
University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 2 School of
Environmental Science & Technology, Dalian University of
Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

摘要: 在 Ar 气的保护下, 以微米级的石墨粉和 Si 粉为原料, H₂ 为活性气体, 通过直流电弧等离子体法原位合成 SiC/C 纳米复合材料。采用 XRD, Raman 和红外光谱分析产物的成分; 应用 SEM 和 TEM 观察产物的形貌和微结构; 使用紫外可见漫反射光谱仪和紫外可见分光光度计分别测试了产物的光吸收性质和对亚甲基蓝的光催化降解性能。结果表明: 产物是由占主相的 β -SiC 和少量的 C 组分构成的 SiC/C 球状复合物; 包覆的 C 壳层厚度为 60 nm, 核层是平均粒径 50 nm 的 SiC 颗粒, 复合体的尺寸约为 0.5~1 μ m; 带隙为 2.35 eV, 此复合材料具有较好的电子迁移性能和一定的光催化性能。

关键词: 直流电弧等离子体法; SiC/C; 纳米复合材料; 光催化

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2014.02.015

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2014)02-0075-06

Abstract: Using micrometer-sized graphite powder and Si powder as raw material, SiC/C nano-composites were *in-situ* synthesized by direct current arc-discharge plasma method with H₂ as reactive gas under the Ar atmosphere. The components of the obtained product were characterized by XRD, Raman and IR. The morphology and microstructure of the sample were observed by SEM and TEM. Optical absorption properties and photocatalytic ability in decomposition of methylene blue were tested respectively by UV-visible reflection spectrometer and UV-VIS spectrophotometer. The results indicate that the as-synthesized products are globular composites of SiC/C consisting of β -SiC as main phase and a small amount of C; The average diameter of the composite is about 0.5-1 μ m, of which the thickness of C shell is 60 nm and the inner is SiC particles with average diameter of 50 nm. The band gap of the as-formed composites is 2.35 eV and which exhibit high electron mobility and certain photocatalytic ability.

Key words: direct current arc-discharge plasma method; SiC/C; nano-composite material; photocatalytic

自 Fujishima 和 Honda 在 1972 年发现 TiO₂ 可光解水以来^[1], 光催化材料的潜在应用价值受到重视。这些光催化材料中的大部分材料均具有较宽的禁带,

因而许多宽禁带半导体材料^[2]引起广泛的关注。作为第三代宽禁带半导体之一的 SiC 材料, 一直以来对其主要研究集中在电学、物理和化学性质方面, 其光催化

性能直到近些年来才受到注意^[3]。SiC 材料一般可分为两类:一类为立方晶 SiC(3C 或 β -SiC),另一类为 α -SiC。它们都具有热导率高、热膨胀系数低、力学性能高、抗氧化、耐化学腐蚀的特性,是一种环境友好型的半导体材料。将 SiC 与 C 材料特别是具有石墨结构的 C 材料进行复合(SiC/C),利用 SiC 材料的宽禁带、低介电系数等独特的光学、电学性质和 SiC/C 复合结构的高的电子饱和迁移率特性,可有效提高其光电效率和光催化效果,是一种潜在的绿色光催化材料^[4]。SiC 和 C 的复合结构主要有 SiC/C 和 C/SiC 两种^[5]。在光催化降解性能上,与 C/SiC 复合结构相比,由于 SiC/C 复合结构的表层为导电性更好的石墨 C,可以更快地将光照产生的光生载流子传递到污染物上,从而明显减小了电子-空穴的复合,因而提高了光催化分解效率^[6,7]。目前制备 C-SiC 复合材料的方法主要有高温热处理法、碳热还原法、气相沉积法等,如 Zhu 等采用低压高温烧结商业 SiC 合成石墨烯包 SiC^[8];George 等用碳热还原把用溶胶-凝胶合成的聚倍半硅氧烷凝胶液制备成微孔的 SiC/C 复合材料^[9];Kim 等报道了将高温分解甲烷和氢气的混合气体沉积到长在 Si 基体上的 SiC 纳米线,制备出 SiC/C 同轴光缆形复合材料^[10]。但这些方法制备出的复合材料中 C 的组分不易调节,因而不能实现对性能的调控。

本研究使用直流电弧等离子体方法,以一定比例的 Si 和 C 的混合物为原料,在 H_2 和 Ar 气氛中一步法合成 SiC/C 纳米复合材料。这种方法是通过电弧等离子蒸发原料并进行热反应制备纳米粉体,其具有成分可调控和有利于多组元的纳米结构复合的特点,在结构合成和性能调节上具有独特优势。使用 XRD, SEM, IR, Raman 等表征手段对其结构、成分、形貌特征进行分析;使用紫外可见光谱对材料的光学性质进行研究;并检测了 SiC/C 复合材料对亚甲基蓝的光催化降解性能。

1 实验材料及方法

1.1 实验原料

硅粉(300 目),石墨粉(光谱纯), H_2 (纯度 99.99%),Ar(纯度 99.99%),亚甲基蓝(浓度为 10mg/L)。

1.2 实验方法

1.2.1 SiC/C 纳米复合材料的制备

使用直流电弧等离子体设备^[11],将石墨粉(C)和硅粉(Si)分别按三种不同摩尔比:1:0.1,1:0.9,1:1,分别研磨、压块后,放入石墨坩埚作为阳极,石墨棒为阴极,在反应炉中充入 0.025MPa 的 H_2 活性气体和

0.05MPa 的 Ar 气,起弧并保持电流为 90A,制备 SiC/C 纳米复合材料。实验完成后,收集三种产物,分别记为样 S1,样 S2 和样 S3。

1.2.2 SiC/C 纳米复合材料的表征

采用 Panalytical Empyrean 型 X 射线衍射仪(XRD)研究样品的结构和物相,操作条件:CuK α 靶 $\lambda=0.154\text{nm}$,管压 40kV,管流 140mA。使用 Tecnai G20 型高分辨透射电镜(TEM,加速电压为 200kV)和 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对样品的形貌进行分析。利用拉曼光谱(Renishaw Micro-Raman Spectroscopy System in Via Reflex),红外光谱(NEX-US EURO)研究化学键振动类型,并使用 Shimadzu UV-2450 型紫外可见漫反射光谱仪研究了产物的光吸收性质。

1.2.3 SiC/C 纳米复合材料的光催化性

SiC/C 复合材料对亚甲基蓝光催化降解:取 0.5g 的产物,倒入盛有 100mL 浓度为 10mg/L 的亚甲基蓝溶液的石英烧杯中,用超声振荡 5min,使得粉末充分溶解分散,然后用磁力搅拌器在无光条件下搅拌 15min,然后放在紫外灯(功率 300W)下搅拌反应,每隔 20min 取一次样,每次取样体积为 1.5mL,用转速为 8000rad/s 离心机将样品离心 10min,取上层清液,用紫外-可见光光度计测试吸光度,计算其浓度,并作亚甲基蓝的降解曲线。

2 结果与讨论

2.1 SiC/C 纳米复合材料的表征

图 1 为不同 C:Si 摩尔比条件下合成产物的 XRD 图。从图 1 可知,产物主要为 SiC, Si, C。其中 SiC 为立方晶型的 β -SiC 相,其衍射峰与标准卡片 JCPDS(29-1129)相对应,产物中 C 的相为石墨相。当 C:Si 为 1:0.1 时,其 XRD 图显示所得产物是以石墨 C 为主相,次相为 SiC 的二元复合物;当 C:Si 为 1:0.9 时,从 XRD 图可知所得产物是以 SiC 为主相,还有微量的石墨存在;当 C:Si 为 1:1 时,所得产物除了以占主相的 SiC 外,还含有一定量的石墨和硅。由此可见,随着反应原料中 C:Si 减小,产物的成分从以 C 为主相逐渐过渡到以 SiC 为主相。SiC 纳米颗粒的平均粒径可由谢乐公式 $D_{hkl} = K\lambda/(\beta\cos\theta)$ 得到;式中的 λ 为 X 射线波长($\lambda=0.1540\text{nm}$); β 为衍射峰的半高宽; θ 为衍射角; k 为谢乐常数一般取值 0.9。为了比较准确地确定产物平均粒径,需要对产物的主要特征峰进行拟合,并应用谢乐公式分别求得粒径,粒径的平均值即为粒子的粒径。当 C:Si(摩尔比,下同)

为 1 : 0.9 时,计算得到颗粒的粒径为 50nm。

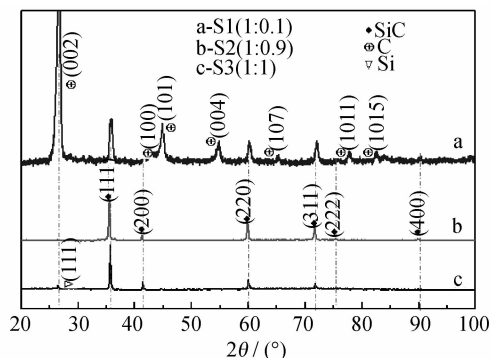


图 1 不同 C:Si 摩尔比条件下合成产物的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of the synthetic products in different C : Si molar ratios

图2为不同C:Si比条件下合成产物的SEM图。由图2可知,当C:Si为1:0.1,产物的形貌为一维

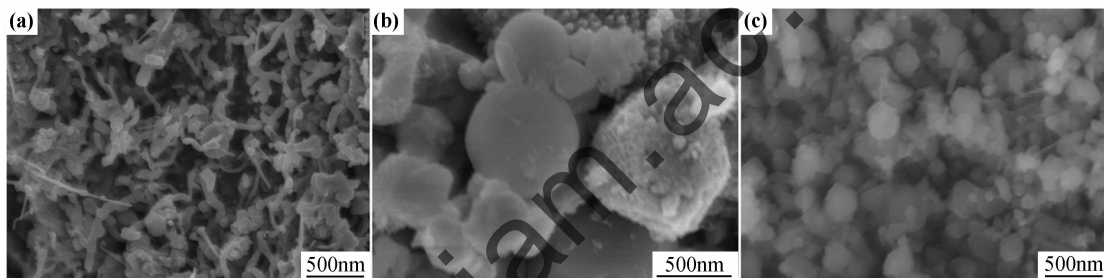


图2 不同C:Si摩尔比条件下合成产物的SEM图 (a)1:0.1(S1);(b)1:0.9(S2);(c)1:1(S3)

Fig. 2 SEM images of the synthetic products in different C : Si molar ratios (a) 1 : 0.1(S1); (b) 1 : 0.9(S2); (c) 1 : 1(S3)

对光催化材料而言,其催化效率除了本征的特性外,结构和形貌对其性能也有重要的作用。相对于均一粒径的颗粒而言,具有不同粒径特征的分级结构的纳米材料具备更宽范围的光吸收能力,因而是更好的光催化材料。实验发现当石墨和硅粉摩尔比为1:0.9(样S2),可以形成C包覆SiC纳米聚集体复合材料;这种聚集体由小颗粒构成,其具有不同的微观分级尺寸。考虑产物形貌及其C的含量对催化性能的影响^[13,14],这种C包覆的SiC颗粒聚集体有望应用于光催化上。

图 3 是 C : Si 为 1 : 0.9 时制备的 SiC/C 纳米复合材料的 SEM 图。由图 3 可见, SiC/C 复合材料主要由 C 壳层部分包覆 SiC 粒子聚集体构成, 从 C 壳层的破损处可以看出 SiC 粒子的直径大约为 50nm, 这和 XRD 的分析结果基本一致。C 包覆的 SiC 粒子聚集球的直径约为 0.5~1 μ m, 被包覆的 SiC 的粒径比较均匀。由 C-Si 的二元相图可知^[15]: 当 C 和 Si 的原子比大于 1 : 1 的时候, 其产物的成分为 SiC 和 C。这也是

碳纳米结构^[1],如图 2(a)所示;当 C : Si 为 1 : 0.9 时,合成的产物为 SiC/C 包覆结构,其中核层为 SiC 颗粒聚集体,如图 2(b)所示;当 C : Si 为 1 : 1 时,主要为分散的 SiC 和少量 Si 纳米颗粒,如图 2(c)所示。从样 S2 产物的 XRD 图(图 1 中 b 曲线)和 SEM 照片(图 2(b))可知,直流电弧法制备相关产物的可能机理如下:在高温电弧的作用下,靶材中 Si 和石墨被蒸发并以高能态的原子 Si 和原子 C 的形成存在。在直流等离子弧区中,由于浓度梯度和温度梯度的存在,导致其发生迁移,在迁移过程中反应形成 SiC 晶核并迅速长大,粒子在远离弧区后迅速冷却形成纳米材料。当 C 部分过量时,产物为 C 层包覆 SiC 粒子的聚集体结构。这是由于纳米粒子的表面能较大,通过团聚的方式降低表面能。C 壳层的存在主要与直流电弧等离子体放电生成 SiC 过程中过量的 C 从粒子间的析出有关。

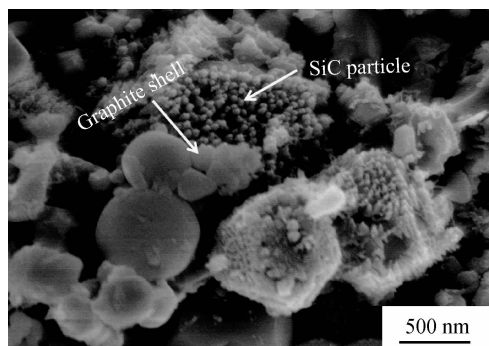


图 3 SiC/C 纳米复合材料 SEM 图

Fig. 3 SEM image of SiC/C nano-composites

样品中只观察到 β -SiC 相和石墨相 C 的原因。C-Si 相图中的这种性质对于制备 SiC 基复合材料具有重要意义,即在保持或基本不改变 SiC 优良性能的基础上,可通过材料复合的方式对材料的性能进行修饰和调控,从而获得更具性能优势的结构和新材料体系。

为了研究 SiC 聚集体球的形貌及构成,使用透射电镜对其进行了分析。为了去除表面包覆的 C 层,在

制样过程中使用超声设备对样品进行充分超声,使得 C 层与 SiC 聚集体分离。图 4 为 SiC/C 纳米复合材料 TEM 照片,从图 4(a)可以看出 SiC 聚集体球直径约为 $1\mu\text{m}$,从样品的局部细节图 4(b)可发现聚集体由大

量的规则立方结构的 SiC 小颗粒构成,颗粒之间具有部分键合,颗粒尺寸分布为 $30\sim 50\text{nm}$ 。图 4(b)中右上角为破碎的碳层碎片,经测量可知层厚度约为 60nm 。

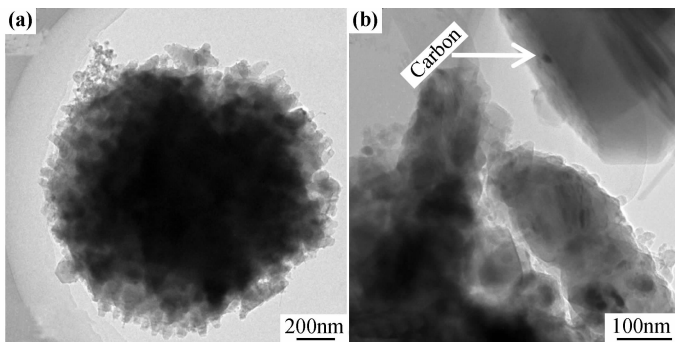


图 4 SiC/C 纳米复合材料 TEM 照片 (a)球状 SiC 聚集体;(b)局部细节

Fig. 4 TEM images of SiC/C nano-composites (a)spheroidal aggregates of SiC;(b)the details of particles

图 5 为 SiC/C 复合材料的 Raman 谱图,由图 5 可见,拉曼位移在 792cm^{-1} 和 966cm^{-1} 处有两个很强且尖锐的峰,分别代表 $\beta\text{-SiC}$ (3C-SiC) 的横向光学声子模式 TO 和纵向光学声子模式 LO。而在 1343cm^{-1} 峰表示无序石墨面内悬键上的碳原子的振动,称为 D 峰;拉曼位移在 1597cm^{-1} 峰与石墨的 E_{2g} 振动模式相关,表示石墨的二维六方晶格中所有以 sp^2 键合的 C 原子振动,称为 G 峰。C 材料的 D 峰与 G 峰的积分强度比值 $I(\text{D})/I(\text{G})$ 可表示 C 材料的有序化程度,比值越小则材料中的石墨有序相越多^[16]。从图 5 计算可知 $I(\text{D})/I(\text{G})=0.7$,表明 C 材料除石墨相外还有少量无序结构相存在。由图 5 可见石墨的 D 峰和 G 峰出现宽化现象,且在 G 峰处出现的一个肩峰。在 SiC/C 复合材料中,由于 C 层较薄为 60nm 左右,根据声子限域模型^[17],当晶粒的尺寸变小时会导致波矢(k)守恒原则受到破坏,其中非零波矢 k 就会造成峰的宽化^[18]。同时由于 SiC 和 C 的晶间无序,以及 C 原子堆垛产生的层错,导致了声子频率的变化^[19],这些可能是 G 峰处肩峰产生的原因。需要提及的是,虽然 XRD 可以部分定量的表示物相比例关系,但对于薄层石墨材料而言,Raman 光谱对石墨振动模式更为敏感,这也是上述 XRD 谱图较难观察到 C 的存在而拉曼光谱可较好的分辨石墨 C 的原因。

图 6 是 SiC/C 复合材料的红外光谱,由于测试中使用的填充剂 KBr 吸收了空气中的水分,在 3455cm^{-1} 和 1640cm^{-1} 分别产生了 H_2O 中 O—H 的伸缩振动和弯曲振动^[20], 1531cm^{-1} 和 1438cm^{-1} 处出现了很弱的 CH_2 不对称和对称变形振动,这与 C 包覆层有关。在 1052cm^{-1} 处的峰为 Si—O 的伸缩振动,说明没有被 C

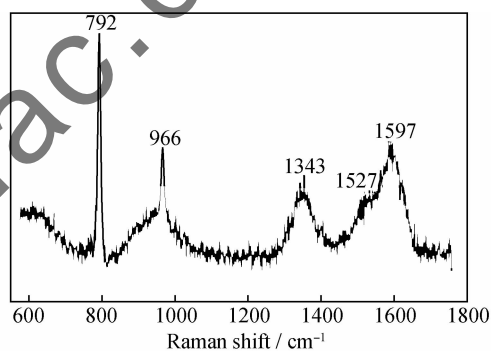


图 5 SiC/C 纳米复合材料的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectrum of SiC/C nano-composites

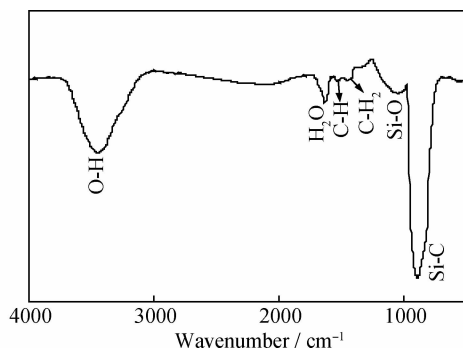


图 6 SiC/C 纳米复合材料的红外光谱

Fig. 6 Infrared spectrum of SiC/C nano-composites

包覆上的 SiC 表面产生了微量氧化。 897cm^{-1} 有一强吸收峰,是 C—Si 的伸缩振动,这与文献报道^[21] 的 SiC 特征峰 900cm^{-1} 峰位一致,除上述的 3 个峰外,没有其他特征峰,这进一步说明了产物的纯度高,与 XRD 结论一致。

对光催化材料而言,其光催化性能涉及光的吸收、

光电转化效率及其电子迁移特性。为了考察 SiC/C 纳米复合材料的电子迁移特性,对样品的电学特性进行了测量。图 7 为 SiC/C 纳米复合材料的 $I-V$ 特性曲线。由图 7 可知, SiC/C 纳米复合材料的电阻为 $1.2 \times 10^4 \sim 1.7 \times 10^4 \Omega$, 远小于 SiC 的电阻, 体现了 SiC/C 的复合改性对加速 SiC 材料的电子迁移, 提升电子效率具有优越性。另外, 从图 7 可知电流与电压并非线性关系, 而是呈现出非线性效应。这种非线性效应可能与 C 和 SiC 界面处形成一种肖特基结有关。即在金属性石墨 C 与半导体的 SiC 接触时, 由于 SiC 的逸出功一般比石墨 C 的要小, 电子就从 SiC 流入石墨 C, 在 SiC 表面层形成一个由带正电不可移动的杂质离子组成的空间电荷区, 在此区中形成一个电场, 阻止半导体中的电子继续流入, 导致半导体的能带弯曲, 在这种界面处形成肖特基结。肖特基结势垒的存在导致了大的界面电阻, 在金属-半导体边界上形成类似 PN 结的整流区域。

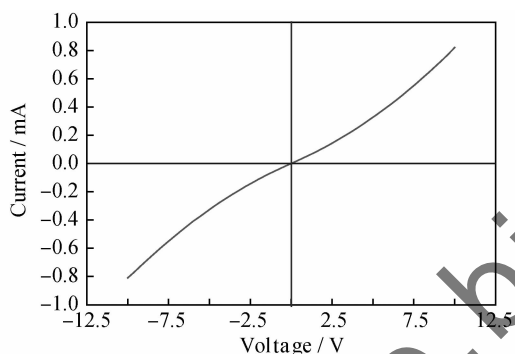


图 7 SiC/C 纳米复合材料的 $I-V$ 曲线
Fig. 7 $I-V$ curve of SiC/C nano-composites

为了研究 SiC/C 纳米复合材料的光吸收性能, 采用紫外-可见漫反射光谱对其进行研究。图 8 是 SiC/C 纳米复合材料的紫外-可见漫反射光谱, 由图 8 可见 SiC/C 纳米复合材料的吸收边延伸到了可见光区, 在 $300 \sim 450 \text{ nm}$ 的范围内都有吸收。事实上所合成 SiC/C 纳米复合材料呈灰色也说明它可以吸收可见光。此外, 在波长为 600 nm 以上的区域, 光吸收是增强的, 这与复合材料中 C 的存在相关。由紫外可见漫反射数据可以估算出半导体的 E_g , 具体方法如下^[22]: 光在半导体的介质中传播时, 光的强度 I 是按如下形式衰减的:

$$I = I_0 \exp(-\alpha l) \quad (1)$$

式中: I_0 为入射光的强度; l 为入射光的穿透距离 (单位为 cm); α 是吸收系数, 为吸收强度的倒数。 α 和半导体的带隙 E_g 有如下关系:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

式中: A 为常数; $h\nu$ 为光能; h 为普朗克常数; ν 为入射

光的频率; E_g 为半导体带隙。因为产物主相为 $\beta\text{-SiC}$, 为直接带隙, 所以式 (2) 中的 $n=1/2$ 。由上述公式和紫外可见漫反射数据可以得到 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 的关系曲线, 如图 9 所示。可知, 产物带隙为 2.35 eV , 比块体的碳化硅 (2.3 eV) 稍大, 这与纳米材料的量子限域效应有关。

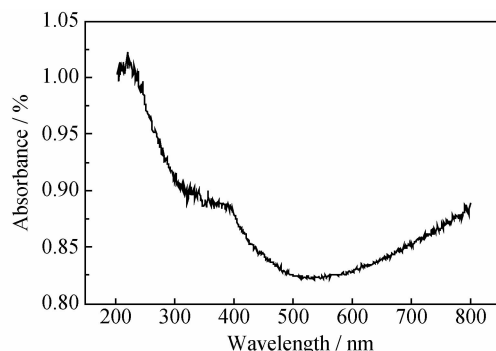


图 8 SiC/C 纳米复合材料的紫外-可见漫反射光谱
Fig. 8 UV-Vis DRS of SiC/C nano-materials

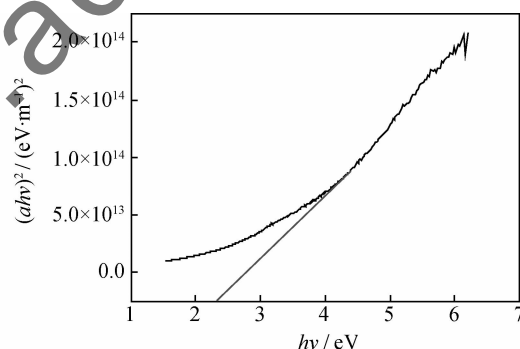


图 9 SiC/C 复合材料的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 曲线
Fig. 9 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ curve of SiC/C nano-composites

提高光催化材料的性能主要有以下方面: 提高光的吸收度、提高光电转化效率及提高其电子迁移率。因为 SiC/C 纳米复合材料的带隙与块体 SiC 基本一致, 而光电转化效率与能带的带隙有关, 因而这种 SiC/C 纳米复合材料的光电转化效率基本保持不变。将 SiC 材料与石墨 C 进行复合, 不仅能够保持 SiC 材料良好的光电转换效率, 而且能够提高材料的电子迁移率, 从而可以提高光催化效率^[23]。

2.2 SiC/C 纳米复合材料的光催化性能

为了测量 SiC/C 纳米复合材料的光催化性能, 对浓度为 10 mg/L 亚甲基兰溶液进行了光催化降解实验, 其浓度变化用紫外可见分光光度计测量。在亚甲基兰加催化剂前, 需要建立吸光度与亚甲基兰溶液浓度之间的关系。未加催化剂时, 亚甲基兰的吸光度 $A=1.018$, 暗反应吸附后其吸光度变为 $A=0.799$, 这

是由于纳米粉体对染料的物理吸附作用引起的。

亚甲基兰染料的降解率由式(3)确定:

$$\eta = (C_0 - C) / C_0 \times 100\% \quad (3)$$

式中: η 为降解率; C_0 中亚甲基兰的初始浓度; C 为 t 时刻亚甲基兰的浓度。图 10 显示在催化剂存在的条件下光照时间与亚甲基兰降解曲线,80min 后亚甲基兰的降解率为 45%,比商用催化剂偏低,这可能与 C 包覆 SiC 的结构有关,C 包覆层的存在使得 SiC 与溶液接触的面积减小,从而导致催化效率的降低。另外,C 层过厚会导致材料对光的吸收增加,从而入射到 SiC 与 C 层晶界处的光通量大幅降低;并且使得光生载流子的迁移路程变长,增加了复合的几率。因此需要通过改变实验制备条件和方法,调控 C 的含量来降低层的厚度或包覆结构,在电子催化效率和催化面积之间寻求和优化制备条件。

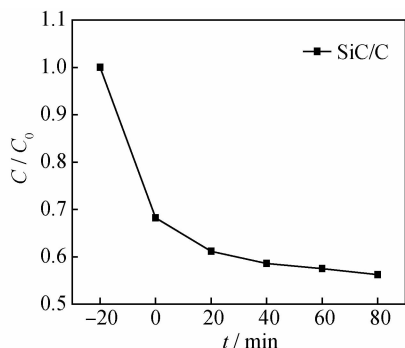


图 10 SiC/C 纳米复合材料对亚甲基兰的降解曲线

Fig. 10 Degradation curve of methylene blue with SiC/C nano-composites

3 结论

(1)采用直流电弧等离子体法,在 H_2 和 Ar 的气氛下,合成了 SiC/C 的纳米复合材料。纳米复合材料由 60nm 厚的石墨 C 层包覆 SiC 的聚集体,聚集体的直径约为 0.5~1 μ m,聚集体内的 SiC 颗粒的平均尺寸为 50nm。复合材料的带隙为 2.35eV,较块体大,这是由于纳米复合材料的量子限域效应引起的。

(2)使用 SiC/C 纳米复合材料催化剂,在紫外光照下对亚甲基兰光催化降解,80min 降解率为 45%,催化效率偏低的原因与 C 包覆层的厚度或包覆结构有关。

参考文献

[1] FUJISHIMA A, HONGA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37—38.

[2] ZHOU Wei-min, YAN Li-jun, WANG Ying, et al. SiC nanowires: a photocatalytic nanomaterial[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(1): 13105—1—3.

[3] NOBORU OHTANI, TATSUO FUJIMOTO, MASAKAZU KATSUNO, et al. Growth of large high-quality SiC single crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 237(2): 1180—1186.

[4] LIU Lang, ZHAO Juan, WANG Gui, et al. Microstructure and property of SiC coating for carbon materials[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2007, 82(4): 363—368.

[5] EGGINS B R, ROBERTSON P K J, MURPHY E P, et al. Factors affecting the photoelectrochemical fixation of carbon dioxide with semiconductor colloids[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1998, 118(1): 31—40.

[6] PAN Xuan, ZHAO Yong, LIU Shu, et al. Comparing graphene-TiO₂ nanowire and graphene-TiO₂ nanoparticle composite photocatalysts[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(8): 3944—3950.

[7] MUKHERJI A, SEGER B, LU Gao-qing, et al. Nitrogen doped Sr₂Ta₂O₇ coupled with graphene sheets as photocatalysts for increased photocatalytic hydrogen production[J]. *Nano*, 2011, 5(5): 3483—3492.

[8] ZHU Kai-xing, GUO Li-wei, LIN Jing-jing, et al. Graphene covered SiC powder as advanced photocatalytic material[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(2): 023113 (1—4).

[9] HASEGAWA G, KANAMORI K, NAKAMISHI K, et al. A new route to monolithic macroporous SiC/C composites from biphenylene-bridged polysilsesquioxane gels[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(8): 2541—2547.

[10] KIM H Y, BAE S Y, KIM N S, et al. Fabrication of SiC-C coaxial nanocables: thickness control of C outer layers[J]. *Chem Comm*, 2003, (20): 2634—2635.

[11] 董星龙, 孙维民, 王维, 等. 一种自动控制直流电弧金属纳米粉生产设备及方法[P]. 中国专利: CN200410021190.1, 2004.

[12] CAI X K, CONG H T, LIU C. Synthesis of vertically-aligned carbon nanotubes without a catalyst by hydrogen arc discharge[J]. *Carbon*, 2012, 50(8): 2726—2730.

[13] WALDNER G, KRYSA J. Photocurrents and degradation rates on particulate TiO₂ layers effect of layer thickness, concentration of oxidizable substance and illumination direction[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(22): 4498—4504.

[14] YU H T, QUAN X, CHEN S, et al. TiO₂-carbon nanotube heterojunction arrays with a controllable thickness of TiO₂ layer and their first application in photocatalysis[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, 200(2—3): 301—306.

[15] OLESINSKI R W, ABBASCHIAN G J. The C-Si (carbon-silicon) system[J]. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1984, 5(5): 486—489.

[16] PIMENTA M A, DRESSELHAUS G, DRESSELHAUS M S, et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9(11): 1276—1290.

- [4] SELLARS C M, TEGART W J M. On the mechanism of hot deformation[J]. *Acta Metallurgica*, 1966, 14(9):1136—1138.
- [5] JI G, LI F, LI Q, et al. A comparative study on Arrhenius-type constitutive model and artificial neural network model to predict high-temperature deformation behaviour in Aermet100 steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(13—14):4774—4782.
- [6] LIN Y C, ZHANG J, ZHONG J. Application of neural networks to predict the elevated temperature flow behavior of a low alloy steel[J]. *Computational Materials Science*, 2008, 43(4):752—758.
- [7] 常开地, 王萍, 刘卫萍. 非调质钢的发展现状和应用进展[J]. *金属热处理*, 2011, 36(3):80—85.
CHANG K D, WANG P, LIU W P. Development status and application prospect of non-quenched tempered steel [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2011, 36(3):80—85.
- [8] 缪桃生, 蒋鹏. 非调质钢在汽车曲轴、连杆锻件上的应用研究[J]. *锻压技术*, 2010, 35(6):1—5.
MIU T S, JIANG P. Application research on non quenched and tempered steel for automotive forging of crankshaft and connecting rod[J]. *Forging and Stamping Technology*, 2010, 35(6):1—5.
- [9] 王进, 褚忠, 陈军. 38MnVS6 非调质钢高温奥氏体流动应力模型研究[J]. *热加工工艺*, 2010, 39(20):5—8.
WANG J, CHU Z, CHEN J. Research on flow stress model of 38MnVS6 non-quenched and tempered steel during hot forming [J]. *Hot Working Technology*, 2010, 39(20):5—8.
- [10] LIN Y C, CHEN M S, ZHONG J. Constitutive modeling for elevated temperature flow behavior of 42CrMo steel[J]. *Computational Materials Science*, 2008, 42(3):470—477.
- [11] MANDAL S, RAKESH V, SIVAPRASAD P V, et al. Constitutive equations to predict high temperature flow stress in a Ti-modified austenitic stainless steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 500(1—2):114—121.
- [12] SAMANTARAY D, MANDAL S, BHADURI A K. Constitutive analysis to predict high-temperature flow stress in modified 9Cr-1Mo (P91) steel[J]. *Materials and Design*, 2010, 31(2):981—984.
- [13] PU Z J, WU K H, SHI J, et al. Development of constitutive relationships for the hot deformation of boron microalloying TiAl-Cr-V alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1995, 192—193:780—787.
- [14] XIAO Y H, GUO C, GUO X Y. Constitutive modeling of hot deformation behavior of H62 brass[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(21):6510—6518.
- 基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2010EQ027)
收稿日期: 2012-03-15; 修订日期: 2012-11-20
作者简介: 王进(1978—), 男, 博士, 副教授, 主要从事金属材料成形理论及工艺研究, 联系地址: 山东省青岛市抚顺路 11 号青岛理工大学机械工程学院(266033), E-mail: jinwangqtech@163.com
- *****
- (上接第 80 页)
- [17] RICHTER H, WANG Z P, LEY L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon[J]. *Solid State Commun*, 1981, 39(5):625—629.
- [18] PANDEY M, D'CUNHA R, TYAGI A K. Defects in CVD diamond: Raman and XRD studies[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 333(1—2):260—265.
- [19] ROHMFELD S, HUNDHAUSEN M, LEY L. Raman scattering in polycrystalline 3C-SiC: influence of stacking faults[J]. *Physical Review B*, 1998, 58(15):9858—9862.
- [20] 文潮, 金志浩, 刘晓新, 等. 炸药爆轰合成纳米金刚石的拉曼光谱和红外光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 25(5):681—684.
WEN Chao, JIN Zhi-hao, LIU Xiao-xin, et al. Studies on nano-diamond prepared by explosive detonation by Raman and infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 25(5):681—684.
- [21] GUO J Y, GITZHOFFER F, BOULOS M I. Induction plasma synthesis of ultrafine SiC powders from silicon and CH₄ [J]. *Journal of Materials Science*, 1995, 30(22):5589—5599.
- [22] MARDARE D, TASCA M, DELIBAS M. On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ r. f. sputtered thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2000, 156(1—4):200—206.
- [23] AHMED S, RASUL M G, MARTENS W N, et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments [J]. *Desalination*, 2010, 261(1—2):3—18.
- 基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2011CB936002); 国家自然科学基金(11004019, 51171033); 中央高校基本科研业务费专项资金(DUT12ZD(G)04, DUT12JR11)
收稿日期: 2013-02-25; 修订日期: 2013-07-26
作者简介: 甘小荣(1985—), 男, 博士研究生, 现从事碳纳米复合功能材料方面的研究, 联系地址: 辽宁省大连市大连理工大学材料学院(116024), E-mail: gump2008@mail.dlut.edu.cn
通讯作者: 董星龙(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 现从事金属基复合纳米颗粒合成与表征、纳米复合电磁功能材料、纳米结构硬质合金涂层等方面的研究, 联系地址: 辽宁省大连市大连理工大学材料学院(116024), E-mail: dongxl@dlut.edu.cn