

# 微波法制备组成可控 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$ 复合材料及其磁性能

Microwave-assisted Synthesis and Magnetic Properties of Composition-controlled  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNT}$  Nanocomposites

冒 丽, 吴华强, 张 宁, 李明明, 李亭亭, 夏玲玲  
(安徽师范大学 化学与材料科学学院, 安徽 芜湖 241000)  
MAO Li, WU Hua-qiang, ZHANG Ning, LI Ming-ming,  
LI Ting-ting, XIA Ling-ling  
(College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000, Anhui, China)

**摘要:** 在不加表面活性剂的条件下, 采用微波法制备碳纳米管负载组成可控的  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  ( $x=0.5, 0.6, 0.8$ ) 纳米复合材料, 其结构和形貌通过 XRD, TEM, SEM, EDX, FT-IR 等技术进行表征, 用 VSM 测试了材料的磁性能。结果表明: 组成可控近似球形的  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$  合金纳米粒子均匀地负载在碳纳米管表面;  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$  合金为面心立方结构, 当 Ni 含量增加时合金的晶格常数和粒径都逐渐减小; 随着铜镍合金中 Ni 含量的增加,  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  复合材料的饱和磁化强度( $M_s$ )增大, 矫顽力( $H_c$ )减小。另外, 探讨了纳米复合材料的形成机理。

**关键词:** 碳纳米管; CuNi 合金; 纳米复合材料; 磁性

**doi:** 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.10.016

**中图分类号:** TM274      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-4381(2013)10-0093-05

**Abstract:** Composition-controlled  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNT}$  nanocomposites ( $x=0.5, 0.6, 0.8$ ) were prepared by microwave-assisted method without using additional protective agents. The structure and morphology of the as-prepared nanocomposites were characterized by XRD, TEM, SEM, EDX and FT-IR spectroscopy. The magnetic properties were measured by VSM. The results show that  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$  alloy nanoparticles are face-centered cubic structure, quasi-spherical and disperse uniformly on the surface of MWCNTs. Both the lattice parameter and the size of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$  alloy nanoparticles decreased with increasing Ni content. The saturation magnetization ( $M_s$ ) of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNT}$  nanocomposites increases whereas the coercivity ( $H_c$ ) decreases with increasing Ni content. Moreover, a possible mechanism of formation was discussed.

**Key words:** carbon nanotube; CuNi alloy; nanocomposite material; magnetic property

碳纳米管(MWCNTs)负载金属及其合金纳米复合材料由于其独特的物理和化学性能成为近年来的研究热点之一<sup>[1]</sup>。纳米级的 CuNi 合金可应用于化学反应催化剂<sup>[2]</sup>、热磁疗<sup>[3]</sup>、碳纳米管生长的催化剂<sup>[4]</sup>、非线性光学材料<sup>[5]</sup>、传感器<sup>[6]</sup>等。制备碳纳米管负载金属及其合金纳米复合材料方法有: 溶胶-凝胶法<sup>[7]</sup>、氢气还原法<sup>[8]</sup>、溶剂热法<sup>[9]</sup>、水热沉淀法<sup>[10]</sup>、微波法<sup>[11]</sup>等。微波加热制备一维纳米金属及其合金复合材料因具有操作过程简单、条件温和、加热迅速均匀、无温度梯度、制得的样品粒径小且分散均匀、环境友好等优点

而备受关注。为防止金属纳米粒子的团聚, 在制备过程中添加表面活性剂<sup>[12]</sup>, 但表面活性剂容易吸附在纳米粒子表面, 会影响纳米材料的性能。CuNi 合金纳米颗粒负载到  $\text{SiO}_2$  薄膜<sup>[13]</sup> 以及在磁性、催化、非线性光学等领域的应用已有文献报道, 但碳纳米管负载 CuNi 合金纳米复合材料鲜见报道。本研究采用微波法在不添加表面活性剂的条件下制备碳纳米管负载 CuNi 合金纳米粒子, 通过调节混合盐溶液中铜、镍醋酸盐的摩尔比制备组成可控的  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  纳米复合材料( $x=0.5, 0.6, 0.8$ ); 用振动样品磁强计(VSM)

测试其磁性,研究  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  纳米复合材料的磁性能,探讨合金组成与磁性能的关系。

## 1 实验

### 1.1 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$ 的制备

碳纳米管由成都有机化学有限公司提供,经硝酸加热回流活化、水洗至中性、烘干备用。以  $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}/\text{MWCNTs}$  复合材料制备过程为例:分别称取 0.0350g 醋酸铜和 0.0434g 镍醋酸用乙二醇中溶解,加入到活化碳纳米管的悬浊液中,超声 5min 后,磁力搅拌 24h,用 NaOH 溶液调节  $\text{pH}=9$ ,用少量水合肼作还原剂,在微波功率 800W 下反应 4min;经洗涤、真空干燥制得  $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}/\text{MWCNTs}$  纳米复合材料。按照上述方法改变混合盐溶液中铜、镍醋酸盐的摩尔比,制备不同合金组成的  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  ( $x=0.5, 0.6, 0.8$ ) 纳米复合材料。

### 1.2 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$ 的表征

样品的物相用 XRD-6000 型转靶 X 射线粉末衍射仪(XRD)进行表征,扫描速率为  $0.05(^{\circ}) \cdot \text{s}^{-1}$ ,扫描范围  $2\theta$  为  $20 \sim 80^{\circ}$ 。样品的形貌用 H-800 型透射电子显微镜(TEM)和 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)表征;能量弥散 X 射线(EDX)测量在 S-4800 型扫描电子显微镜上进行;采用 IRPrestige-21 傅立叶变换红外光谱仪进行红外光谱(FT-IR)测试;振动样品磁强计(VSM,SQUID,美国)测试其磁性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$ 物相表征

图 1 为  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  复合材料的 XRD 谱。图 1 中  $2\theta$  值为  $26.2^{\circ}$  对应碳纳米管(002)面的衍射峰; $2\theta$  值在  $44.3, 51.7^{\circ}$  和  $76.1^{\circ}$  分别对应于 CuNi 合金的 (111), (200) 和 (220) 衍射峰,表明  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$  ( $x=0.5, 0.6, 0.8$ ) 合金为面心立方(FCC)结构,与文献[3,12,13]报道相一致。随着  $x$  增加衍射峰发生小角度偏移,根据(111)晶面计算的晶格常数  $a$  列于表 1,结果表明:随 Ni 含量的增加晶格常数逐渐减小。这种规律基本符合维加德定律(Vegard's law)<sup>[13]</sup>:  $a_{\text{alloy}} = (1-x)a_{\text{Cu}} + xa_{\text{Ni}}$  (JCPDS No. 040836,  $a_{\text{Cu}} = 0.3615\text{nm}$ ; JCPDS No. 040850,  $a_{\text{Ni}} = 0.3523\text{nm}$ );根据 XRD 数据最强峰(111)的半峰宽,利用 Scherrer 公式  $D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta}$  计算出  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$  合金纳米颗粒的平均粒径( $D$ )分别为 7.9, 6.5, 4.8nm,随着 Ni 含量的增

加粒径逐渐减小。

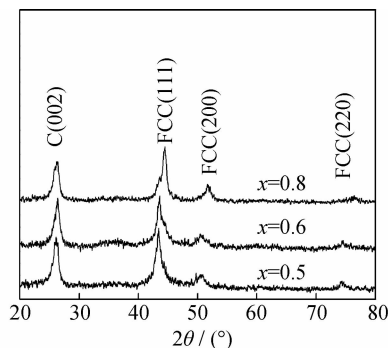


图 1  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  纳米复合材料的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNT}$  nanocomposites

为了进一步研究  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$  合金的组成,在每个样品表面随机选择了三个区域进行 EDX 测试(见图 2),由图 2 可见 Cu, Ni, Si 和 C 峰,其中 Si 峰来源于固定样品的硅片, C 峰来自碳纳米管。EDX 定量测试结果列于表 1。由表 1 可以看出,碳纳米管负载  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$  合金的组成与混合盐溶液中铜、镍醋酸盐的组成相接近,因此可通过调节醋酸盐的摩尔比来控制  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$  合金的组成,从而实现  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  复合材料组成可控的目的。

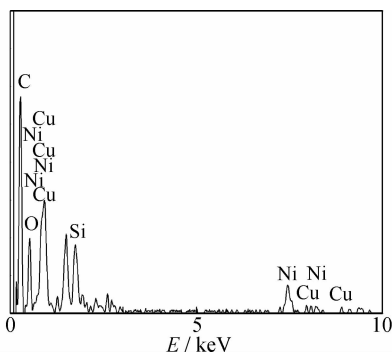
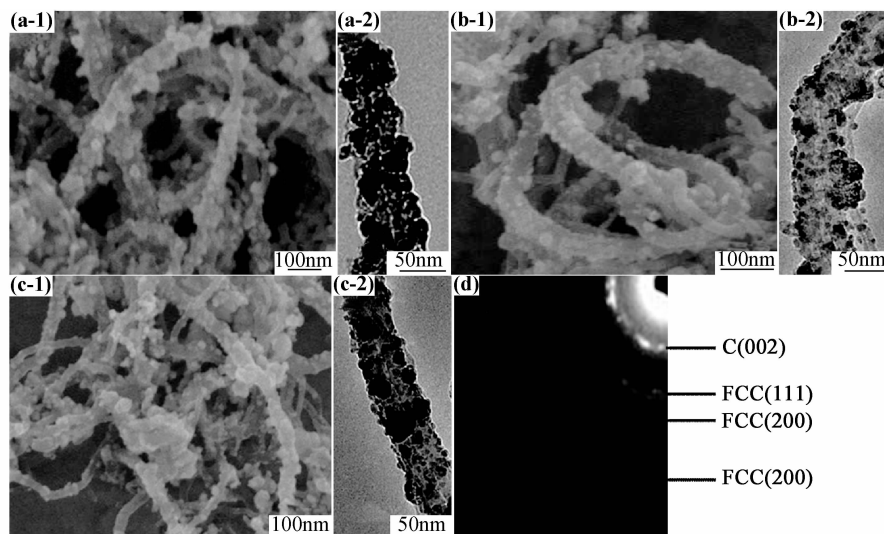


图 2  $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}/\text{MWCNTs}$  纳米复合材料的 EDX 图谱

Fig. 2 EDX spectrum of  $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}/\text{MWCNT}$  nanocomposites

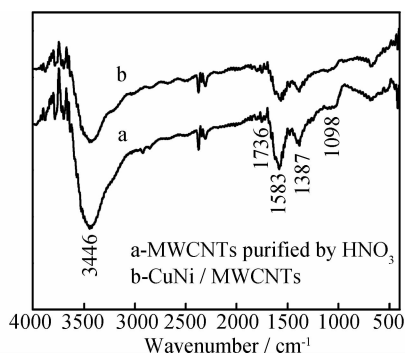
### 2.2 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$ 的形貌

图 3 分别为  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  纳米复合材料的 SEM, TEM 和 SAED 图。由 SEM 和 TEM 照片可以看出 CuNi 合金为近似球形的纳米颗粒均匀地负载在碳纳米管表面。通过测量 TEM 图片 CuNi 合金颗粒的平均粒径列于表 1,随着 Ni 含量的增加合金粒径逐渐减小,与 XRD 计算结果一致。图 3(d)中心最小的衍射环对应于碳纳米管(002)面的衍射环,外面的三个衍射环从里到外分别对应于 CuNi 合金的 (111), (200) 和 (220) 面,与 XRD 测量结果相一致,进一步说明了合金为 FCC 结构。

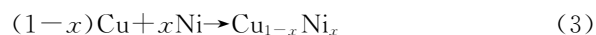
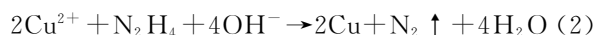
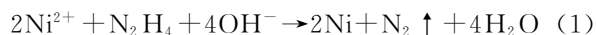
图3  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  纳米复合材料的 SEM(1), TEM(2)和 SAED 图(a)  $x=0.8$ ; (b)  $x=0.6$ ; (c)  $x=0.5$ ; (d) SAEDFig. 3 SEM(1), TEM(2) image and SAED pattern of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNT}$  nanocomposites(a)  $x=0.8$ ; (b)  $x=0.6$ ; (c)  $x=0.5$ ; (d) SAED

### 2.3 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$ 纳米复合材料形成机理探讨

为了探讨复合材料的形成机理,测试了硝酸处理的碳纳米管和  $\text{CuNi}/\text{MWCNTs}$  复合材料的红外光谱。图4中曲线a为硝酸处理 MWCNTs 的红外谱图,在  $3446\text{cm}^{-1}$  出现明显的羟基吸收峰,在  $1736\text{cm}^{-1}$  和  $1583\text{cm}^{-1}$  分别出现了羧基中  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰和碳纳米管  $\text{C}-\text{C}$  骨架振动峰,在  $1387\text{cm}^{-1}$  出现了羟基面内弯曲振动峰,在  $1098\text{cm}^{-1}$  出现了  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动峰。表明硝酸处理后的碳纳米管表面  $-\text{OH}$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COOH}$  等功能基团的存在,实验结果与文献所报道的相一致<sup>[14,15]</sup>。图4中曲线b为  $\text{CuNi}/\text{MWCNTs}$  的红外谱图,可以看出碳纳米管负载  $\text{CuNi}$  合金前后的红外谱图变化不大,表明碳纳米管通过吸附金属离子和微波水合肼还原后,这些功能基团仍能保留在碳纳

图4 硝酸处理 MWCNTs 和  $\text{CuNi}/\text{MWCNTs}$  复合材料的红外光谱图Fig. 4 FT-IR spectra of MWCNTs purified by  $\text{HNO}_3$  and  $\text{CuNi}/\text{MWCNTs}$ 

米管表面<sup>[16]</sup>。其形成机理是金属离子  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  通过静电引力与碳纳米管上的活性中心结合,吸附在碳纳米管表面,在微波辐照下  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  被水合肼还原为金属,同时微波加热促进铜和镍形成  $\text{CuNi}$  合金核在碳纳米管表面位点上的成核速率<sup>[17,18]</sup>,  $\text{CuNi}$  合金核继续生长形成吸附于碳纳米管壁的  $\text{CuNi}$  合金纳米粒子,形成  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  纳米复合材料。主要反应方程式如下表示:



### 2.4 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$ 的磁性

图5为室温下  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  纳米复合材料的磁滞回线。从图5可见  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  纳米复合材料为软磁性。其矫顽力( $H_c$ )和饱和磁化强度( $M_s$ )列于表1,  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  复合材料铜镍合金的组成对其饱和磁化强度和矫顽力都有影响。由表1可知,随着  $\text{Ni}$  含量的降低,饱和磁化强度  $M_s$  逐渐减小。  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  复合材料中不同组成的合金纳米粒子可以看成磁性相  $\text{Ni}$  逐渐被非磁性相  $\text{Cu}$  而取代。  $M_s$  主要由磁性相  $\text{Ni}$  决定,随着磁性相  $\text{Ni}$  含量的降低即非铁磁相  $\text{Cu}$  含量的增加,导致合金的  $M_s$  逐渐降低<sup>[19]</sup>。同时,随着  $\text{Ni}$  含量的降低,矫顽力  $H_c$  逐渐增加。根据矫顽力公式  $H_c = C \cdot H_a - N \cdot M_s$  (式中:  $C$  为晶粒表面缺陷对矫顽力的减小系数;  $H_a$  为材料磁晶各向异性场;  $N$  为有效退磁因子;  $M_s$  为材料的饱和磁化强度),当非磁性相  $\text{Cu}$  取代磁性相  $\text{Ni}$  时,虽然降低了磁性

相 Ni 的磁晶各向异性场  $H_a$ , 但由于合金因 Cu 的进入使  $M_s$  降低, 这样的综合影响结果使合金矫顽力升高<sup>[19]</sup>。

另外, 随着 Ni 含量的降低粒径  $D$  增加, 单畴结构 CuNi 合金的矫顽力  $H_c$  随粒径尺寸  $D$  的增加逐渐增加<sup>[20]</sup>。

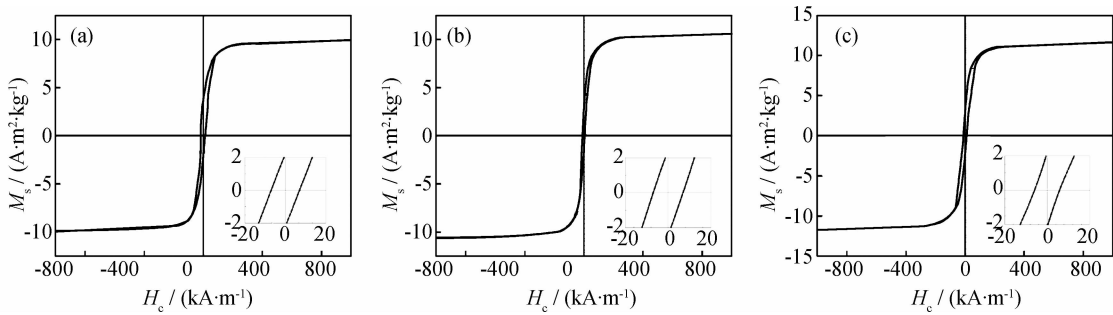


图 5  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  纳米复合材料的磁滞回线  
(a)  $x=0.5$ ; (b)  $x=0.6$ ; (c)  $x=0.8$

Fig. 5 Magnetic hysteresis loops of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$   
(a)  $x=0.5$ ; (b)  $x=0.6$ ; (c)  $x=0.8$

表 1  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  合金的实测组成、粒径、晶格参数和磁性参数

Table 1 Composition, particle sizes, lattice parameters and magnetization data of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$

Sample	Atom fraction/%		Particle size/nm	Lattice parameter/nm	$H_c/(\text{kA} \cdot \text{m}^{-1})$	$M_s/(\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$
	Cu	Ni				
$\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}/\text{MWCNTs}$	21.2	78.8	5.6	0.3535	7.26	11.43
$\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}/\text{MWCNTs}$	35.4	64.6	6.7	0.3554	8.75	10.35
$\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}/\text{MWCNTs}$	49.2	50.8	10.4	0.3563	10.58	9.76

3 结论

(1) 采用微波法在不加表面活性剂条件下成功制备了碳纳米管均匀负载组成可控的  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  纳米复合材料。面心立方结构的  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$  纳米粒子为近似球状, 粒径在 5~11nm 范围。随着 Ni 含量的增加晶格常数和粒径都逐渐减小。

(2)  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  纳米复合材料均表现出软磁性, 当 Ni 含量从 0.5 增加至 0.8 时,  $H_c$  从 10.58  $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$  降低至 7.26  $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $M_s$  从 9.76  $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  增加至 11.43  $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(3) 微波法为制备一维纳米合金磁性材料提供了一种新的方法;  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  纳米复合材料有望应用于磁记录材料等领域。

参考文献

[1] 丁冬, 章桥新, 王晓辉. 碳纳米管载体复合材料的研究[J]. 材料导报, 2008, 22(6): 77-79.  
DING D, ZHANG Q X, WANG X H. Research of carbon nanotube carrier composites[J]. Materials Review, 2008, 22(6): 77-79.

[2] GAN L Y, TIAN R Y, YANG X B, et al. Catalytic reactivity of CuNi alloys toward  $\text{H}_2\text{O}$  and CO dissociation for an efficient water gas shift: A DFT study[J]. J Phys Chem C, 2012, 16(1): 745-

752.

[3] BAN I, STERGAR J, DROFENIK M, et al. Synthesis of copper-nickel nanoparticles prepared by mechanical milling for use in magnetic hyperthermia[J]. J Magn Magn Mater, 2011, 323(17): 2254-2258.

[4] RAO L, REDDY N K, COULOMBE S, et al. Carbon nanotubes as nanoparticles collector[J]. J Nanopart Res, 2007, 9(4): 689-695.

[5] FALCONIERI M, SALVETTI G, CATTARUZZA E, et al. Large third-order optical nonlinearity of nanocluster doped glass formed by ion implantation of copper and nickel in silica[J]. Appl Phys Lett, 1988, 73(3): 288-290.

[6] QIU R, ZHANG X L, QIAO R, et al. CuNi dendritic material: synthesis, mechanism discussion, and application as glucose sensor[J]. Chem Mater, 2007, 19(17): 4174-4180.

[7] AKHTAR M N, YAHYA N, KOZIO K, et al. Synthesis and characterizations of  $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$  composites for their application in sea bed logging[J]. Ceram Int, 2011, 37(8): 3237-3245.

[8] WU H Q, XU D M, WANG Q, et al. Composition-controlled synthesis, structure and magnetic properties of ternary  $\text{Fe}_x\text{Co}_3\text{Ni}_{100-x-y}$  alloys attached on carbon nanotubes[J]. J Alloys Compd, 2008, 463(1-2): 78-83.

[9] CHEN Y, WANG X W, ZHANG Q H, et al. Synthesis and characterization of  $\text{MWCNTs}/\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  magnetic nanocomposites and their use in hydrogels[J]. J Alloys Compd, 2011, 509(9): 4053-4059.

- [10] 曹慧群,邵科,李耀刚,等. 新型碳纳米管磁性复合材料的制备及磁性能[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(9):1247—1250.  
CAO H Q, SHAO K, LI Y G, et al. Synthesis and magnetic properties of novel carbon nanotubes magnetic composites[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(9): 1247—1250.
- [11] 曹培培,吴华强,李文婷,等. 微波法合成  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  纳米复合材料及磁性研究[J]. 功能材料, 2011, 42(1):182—184.  
CAO P P, WU H Q, LI W T, et al. Microwave synthesis and magnetic properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{MWCNTs}$  nanocomposites[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(1): 182—184.
- [12] AHMED J, RAMANUJACHARY K V, LOFLAND S E, et al. Bimetallic Cu-Ni nanoparticles of varying composition ( $\text{CuNi}_3$ ,  $\text{CuNi}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Ni}$ )[J]. Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2008, 331(3):206—212.
- [13] SOURAV P, SUDIPTO P, SANDIP B, et al.  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$  alloy nanoparticles embedded  $\text{SiO}_2$  films: synthesis and structure[J]. J Nanopart Res, 2011, 13(1):321—329.
- [14] 于华荣,成荣明,徐学诚,等. 碳纳米管负载纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的研究[J]. 无机化学学报, 2005, 21(11):1649—1654.  
YU H R, CHENG R M, XU X C, et al. Nanoferric oxide supported on carbon nanotubes[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 21(11): 1649—1654.
- [15] 王伟,陈小华,熊伊娜,等. 碳纳米管铜基复合颗粒的制备[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(6):1429—1434.  
WANG W, CHEN X H, XIONG Y N, et al. Preparation of carbon nanotube embedded in copper composites particles[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(6): 1429—1434.
- [16] 金亚旭,刘宗健,陈卫祥,等. 纳米碳管负载金属镍催化叶绿素加氢反应[J]. 物理化学学报, 2002, 18(5):459—462.

\*\*\*\*\*

(上接第 92 页)

- [11] 黄兰萍,陈康华,李松,等. 高温预析出对 Al-Zn-Mg 合金板材应力腐蚀断裂的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(12): 1943—1948.  
HUANG Lan-pin, CHEN Kang-hua, LI Song, et al. Effect of high-temperature pre-precipitation on stress corrosion cracking of Al-Zn-Mg aluminum alloy plate[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(12): 1943—1948.
- [12] HB 7235—95, 慢应变速率应力腐蚀实验方法[S].
- [13] HB 5254—83, 变形铝合金拉伸应力腐蚀实验方法[S].
- [14] GB/T 15970.7—2000, 金属和合金的腐蚀 应力腐蚀 第 7 部分 慢应变速率实验[S].
- [15] GB/T 15970.4—2000, 金属和合金的腐蚀 应力腐蚀 第 4 部分 单轴加载拉伸试样的制备和应用[S].
- [16] 刘继华,李获,郭宝兰,等. LC4 高强铝合金的慢应变速率拉伸实验[J]. 材料科学与工艺, 2001, 9(1):37—41.  
LIU Ji-hua, LI Di, GUO Bao-lan, et al. Slow strain rate tension test of high-strength aluminum alloy of 7075[J]. Material Science and Technology, 2001, 9(1): 37—41.
- [17] 明珠,马新沛,王克鸿,等. 厚板铝合金双丝气体保护焊工艺[J].

- JIN Y X, LIU Z J, CHEN W X, et al. Hydrogenation of chlorophyll over carbon nanotubes-supported nickel catalyst at normal temperature and pressure[J]. Acta Physico-chimica Sinica, 2002, 18(5): 459—462.
- [17] WU H Q, WANG Q Y, YAO Y Z, et al. Microwave-assisted synthesis and photocatalytic properties of carbon nanotube/zinc sulfide heterostructures[J]. J Phys Chem C, 2008, 112(43): 16779—16783.
- [18] CHE W, SAMMYNAIKEN R, HUANG Y. Luminescence enhancement of  $\text{ZnS:Mn}$  nanoclusters in zeolite[J]. J Appl Phys, 2000, 88(9):5188—5193.
- [19] 罗玉亮,林培豪,杨涛. 添加铜钼镍对 NdFeCoB 合金磁性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2010, 29(5):67—70.  
LUO Y L, LIN P H, YANG T. Effects of adding Cu, Mo and Ni on the properties of NdFeCoB alloy magnetic powder[J]. Electronic Components and Materials, 2010, 29(5): 67—70.
- [20] 宋学萍,金震,孙兆奇.  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  复合团簇镶嵌薄膜的微结构和磁特性[J]. 安徽大学学报, 2004, 28(3):34—39.  
SONG X P, JIN Z, SUN Z Q. A study on the microstructure and magnetic properties of nanograin  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  films[J]. Journal of Anhui University Natural Science Edition, 2004, 28(3): 34—39.

**基金项目:**国家自然科学基金项目(20901003); 安徽省高等学校自然科学研究重点项目(KJ2009A001)

**收稿日期:**2012-04-12; **修订日期:**2012-09-28

**作者简介:**冒丽(1988—), 女, 硕士研究生, 主要从事纳米材料的研究, 联系地址:安徽省芜湖市安徽师范大学化学与材料科学学院(241000), E-mail: ysmali@163.com

**通讯作者:**吴华强(1954—), 男, 教授, 主要从事纳米材料及碳基材料的研究, 联系地址:安徽省芜湖市安徽师范大学化学与材料科学学院(241000), E-mail: wuhuaq@mail.ahnu.edu.cn

焊接, 2004, (10):25—28.

- MING Zhu, MA Xin-pei, WANG Ke-hong, et al. Study on double wire gas shielded arc welding technological of thick aluminum alloy plate[J]. Welding & Joining, 2004, (10):25—28.
- [18] 余进,王克鸿,徐越兰,等. 7A52 铝合金双丝焊接接头组织与性能[J]. 焊接学报, 2005, 26(10):87—89.  
YU Jin, WANG Ke-hong, XU Yue-lan, et al. Microstructures and properties of 7A52 aluminum alloy welded joint by twin wire welding [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2005, 26(10): 87—89.
- [19] ASTM G47, standard test method for determining susceptibility to stress-corrosion cracking of  $2\times\times\times$  and  $7\times\times\times$  aluminum alloy products[S].

**收稿日期:**2013-01-29; **修订日期:**2013-07-25

**作者简介:**张晓云(1967—), 女, 研究员, 主要从事材料腐蚀与防护、环境适应性研究, 联系地址:北京市 81 信箱 49 分箱(100095), E-mail: xi-aoyun.zhang67@yahoo.com