

文章编号: 1004-0609(2006)03-0406-06

碳纳米管铜基复合材料的制备^①

许龙山, 陈小华, 吴玉蓉, 潘伟英, 徐海洋, 张 华

(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 利用 CVD 法制备多壁碳纳米管, 并对其进行亲水化表面处理。在存在表面活性剂的情况下, 利用共沉积法制备碳纳米管-超细铜粉复合粉体。复合粉体经还原后, 采用冷压烧结、六面顶热压、真空热压烧结和真空热压后热轧 4 种不同工艺成型。利用 SEM 和 XRD 比较了这几种工艺成型的复合材料结构和被氧化的情况。结果表明, 采用真空热压后热轧工艺制备的碳纳米管铜基复合材料的致密度较高且能有效地防止被氧化。

关键词: 碳纳米管; 复合粉体; 分散; 复合材料

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

Preparation of CNTs/Cu composite

XU Long-shan, CHEN Xiao-hua, WU Yu-rong,

PAN Wei-ying, XU Hai-yang, ZHANG Hua

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The multi-walled carbon nanotubes were synthesized by chemical vapor deposition (CVD), and the surface pretreatment was carried out to modify carbon nanotubes with some hydrophilic groups. The superfine CNTs/Cu composite powder was obtained by co-deposition method with the addition of some surfactants. After deoxidation of the composite powder, four kinds of pressing forming methods were used to prepare the CNTs/Cu bulk, which are cold pressing and sintering, hot pressing with cubic superhigh-pressure device, vacuum forming and sintering and hot rolling after vacuum forming. SEM and XRD results show that the composite that is hot rolled after vacuum forming, has relatively high density and can avoid being oxidized effectively.

Key words: carbon nanotubes; composite powder; dispersion; matrix composites

碳纳米管自发现以来^[1], 以其独特的结构和优异的性能成为极具应用潜力的一维纳米材料。碳纳米管具有高的长径比和超强力学性能^[2]、高的电导率和热导率^[3]、低的热膨胀系数、耐强酸强碱和耐高温氧化等特性, 而且与高分子材料具有相近的结构, 因此, 近年来, 碳纳米管在增强高分子复合材料方面取得了很大的进展^[4~6]。而在金属基复合材料方面, 从目前报道的情况来看, 取得了一定的成果^[7~12], 但近来研究进展并不大, 仍在积极的探索中。究其原因, 这一方面是由于碳纳米管像其它纳

米材料一样存在比表面积大, 比表面能高, 团聚现象很严重, 很难在金属基体中均匀分散, 且由于其密度较小, 在金属基体中容易出现偏析; 另一方面碳纳米管表面活性较低, 与金属基体的浸润性较差。因此, 碳纳米管能否均匀分散于基体中并与基体形成牢固结合, 是获得高性能复合材料的关键。为了解决这些问题, 可采取对碳纳米管进行镍^[13]和银^[14]等金属的包覆后再球磨混料的方法。另外, 通过对碳纳米管进行表面改性, 改善碳纳米管在水溶液中的亲水性和分散性, 并在用溶液法制备纳米金

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50372020); 湖南省自然科学基金资助项目(01JJY2052); 湖南省教育厅资助项目(04C080)

收稿日期: 2005-08-30; 修订日期: 2005-12-26

作者简介: 许龙山(1977-), 男, 博士研究生

通讯作者: 陈小华, 教授; 电话: 0731-8822663; E-mail: hudacxh@sohu.com

属颗粒的同时使碳纳米管与其共沉积的方法也不失为一种有效的方法。

本文作者采用共沉积法原位制备出了分散均匀的碳纳米管-超细铜粉复合粉体颗粒, 通过对复合粉体的还原, 经不同工艺的压力压制成型和烧结, 制备了碳纳米管铜基复合材料。利用 XRD 分析了复合粉体和复合材料的相组成, 利用 SEM 和 TEM 观察了碳纳米管在超细铜粉中的分散和结合情况, 用 SEM 分析了复合材料的断口形貌和结构。

1 实验

1.1 碳纳米管的制备

以硝酸镍、硝酸镁以及含钼的盐做原料, 以溶胶-凝胶法制备出的 Ni-Mg-Mo-O 纳米合金粉末作为催化剂, 在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右催化裂解 C_2H_2 气体, 制备出管径较细的多壁碳纳米管。

1.2 碳纳米管的化学处理

1.2.1 碳纳米管的纯化

取一定量的原始碳纳米管, 依次加入一定比例的水、浓硝酸和浓硫酸, 超声处理 1 h 后, 在磁力搅拌器上加热并冷凝回流 2 h, 然后用去离子水洗涤至中性, 再把它放入 100 mL 盐酸溶液中超声分散 10 min, 并加热回流 1 h, 再用去离子水洗涤至中性。

1.2.2 碳纳米管的敏化处理

将混酸纯化过的碳纳米管在 $10\text{ g/L SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 40\text{ g/L HCl}$ 溶液中超声分散 40 min, 用去离子水洗涤至中性, 并在真空干燥箱中干燥。

1.3 碳纳米管-超细铜粉复合粉体颗粒的制备

在均匀分散着碳纳米管的硫酸铜溶液中, 采用葡萄糖预还原 Cu^{2+} , 让葡萄糖在强碱性介质中将二价的铜离子还原至一价的氧化亚铜, 再加入甲醛将氧化亚铜还原至金属铜粉。通过延长氧化亚铜中间体形成的过程, 减缓了粒子成核的速度, 使得最终得到的铜颗粒均匀且细化, 并与碳纳米管共沉积。具体工艺流程如图 1 所示, 反应式可写为

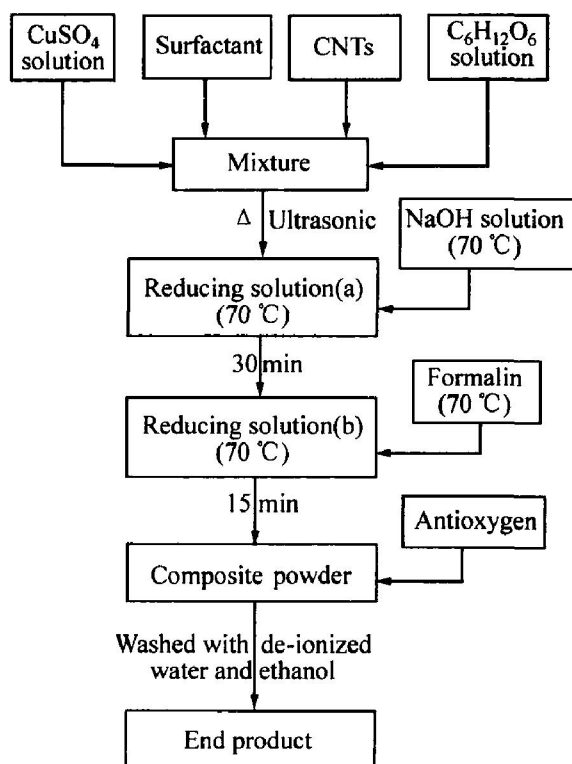
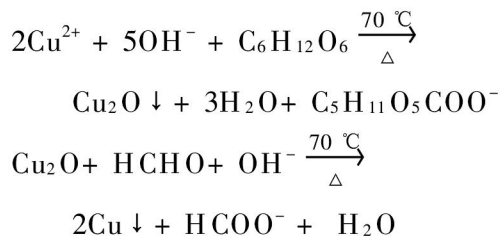


图 1 复合粉体制备工艺流程图

Fig. 1 Process chart of preparation of composite powder

1.4 复合材料的成型和烧结

取还原后的复合粉体经 4 种工艺成型(碳纳米管的质量分数为: 5%)。

1) 取 25 g 复合粉体, 在 80 MPa 下冷压后, 再经 200 MPa 冷等静压, 保压时间为 15 min, 并在真空中 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 2 h。

2) 取 25 g 复合粉体, 在 100 MPa 下冷压后, 在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烧结 2 h, 再用六面顶在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、每个方向为 950 MPa 的压力下保压 15 min, 并在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空保温 2 h。

3) 取 40 g 复合粉体放入真空热压炉中, 在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、60 MPa 下保压 2 h。

4) 取 40 g 复合粉体放入真空热压炉中, 在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、60 MPa 下保压 2 h, 所得样品用铜皮包裹后, 在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预热 30 min 后热轧, 变形率为 65%。

复合材料经线切割后, 分别测量它们的硬度和密度。并利用 SEM 分析它们的断口形貌, 利用 X 射线分析复合材料的被氧化情况。

2 结果与讨论

2.1 混酸纯化结果分析

图 2 所示为原始碳纳米管形貌。

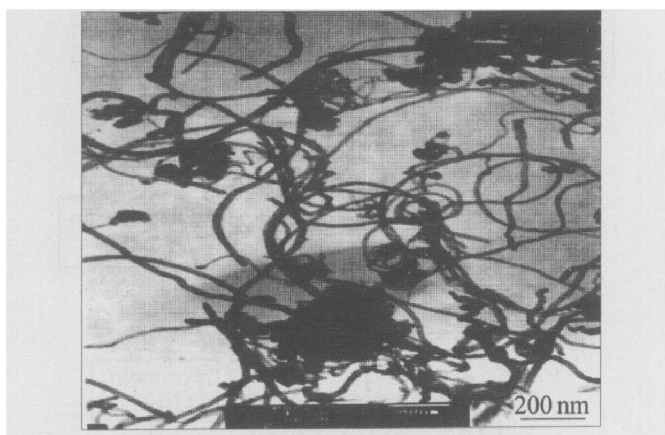


图 2 原始碳纳米管

Fig. 2 Raw CNTs

浓硫酸和浓硝酸的协同作用,不但可以除去残余的催化剂颗粒(见图 3),还可以侵蚀碳纳米管五元环和七元环,并在此形成一些亲水性基团。从图 4 所示红外图谱中可以看到,混酸处理后的碳管在 3440 cm^{-1} 出现明显的羟基吸收峰,在 1698 cm^{-1} 和 1580 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 1390 cm^{-1} 出现了羟基面内弯曲振动峰,在 1100 cm^{-1} 出现了 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰。这充分证实了混酸处理后的碳管表面羟基、羧基等基团的存在。这将改善碳纳米管的亲水性和在水溶液中的分散性能。

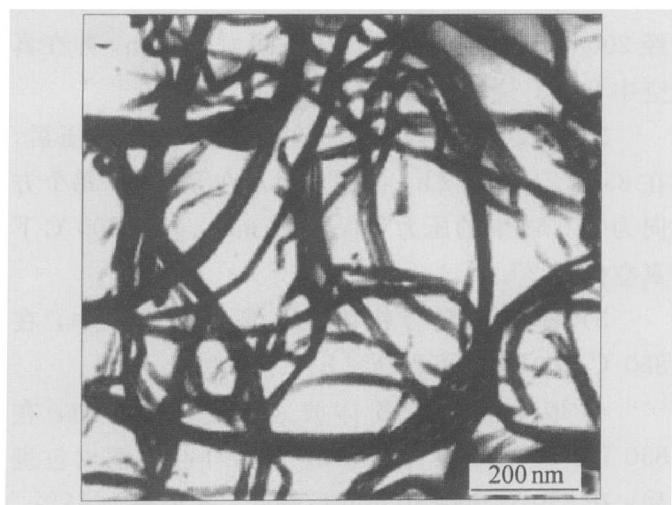


图 3 混酸纯化后的碳纳米管

Fig. 3 CNTs after oxidation in mixture of concentrated acid

2.2 复合粉体的结构和相分析

图 5 和 6 所示分别为复合粉体的 SEM 和 TEM 照片。

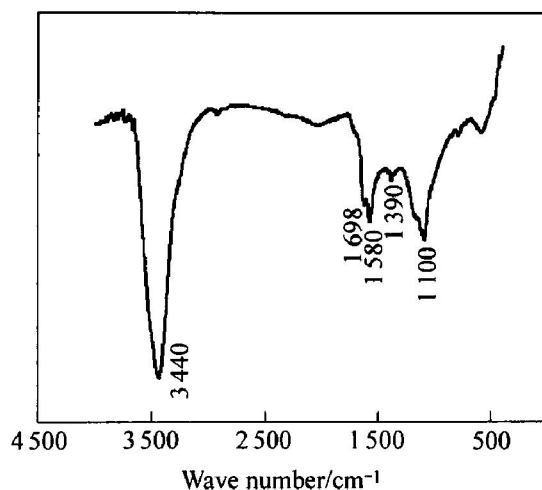


图 4 纯化后 CNTs 的红外光谱图谱

Fig. 4 FT-IR spectrum of CNTs after purification

从图 5 和 6 中可以看到,碳纳米管均匀地分散在超细铜粉中,这种分散效果是利用机械球磨等直接混合的方法很难得到的。追索其原因,可从几个方面来解释。首先是由于铜颗粒的细化,碳纳米管和超细铜粉的混合接近于纳米级的混合;同时,由于混酸纯化在碳纳米管表面引入了羟基、羧基等基团,这大大改善了碳纳米管的亲水性和在水溶液中的分散性。此外,表面活性剂不但使铜颗粒均匀和细化,而且它对碳纳米管的在水溶液中的分散也有较大帮助。

从图 5 和 6 中还可以看到,碳纳米管与超细铜粉之间表现出很好的相容性,很多碳纳米管的端口被铜微粒包裹。这正是 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液处理碳纳米管的结果。敏化后的碳管表面吸附着许多凝胶状的碱式氯化亚锡纳米级颗粒,在 NaOH 的强碱性溶液中, Sn^{2+} 可以发生歧化反应^[15]。其具体的反应过程用方程式表示为

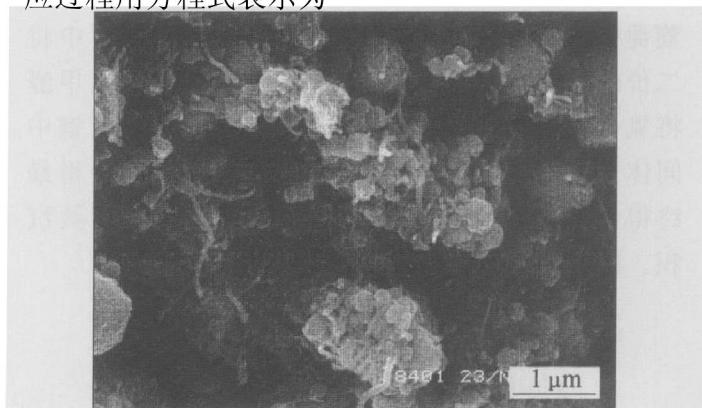


图 5 复合粉体的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photograph of composite powder

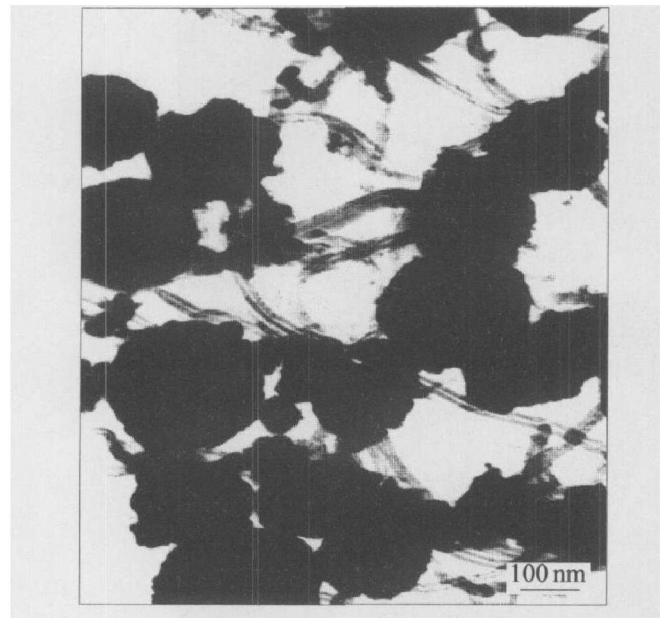
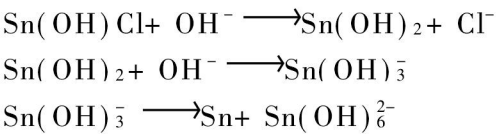


图 6 复合粉体的 TEM 照片

Fig. 6 TEM photograph of composite powder



二价铜离子可被歧化出来的 Sn 还原成铜，并吸附在碳纳米管上，这种吸附可能是一种物理吸附，近来科学家也正是利用这种吸附，把一些金属纳米粒子包覆在碳纳米管表面。

图 7 所示为复合粉体的 XRD 谱。由图可见，没有还原的复合粉体主要为铜和氧化亚铜。其中氧化亚铜是由于铜颗粒细小，在空气中被氧化而来的。图 8 所示为还原后的复合粉体的 XRD 谱。由

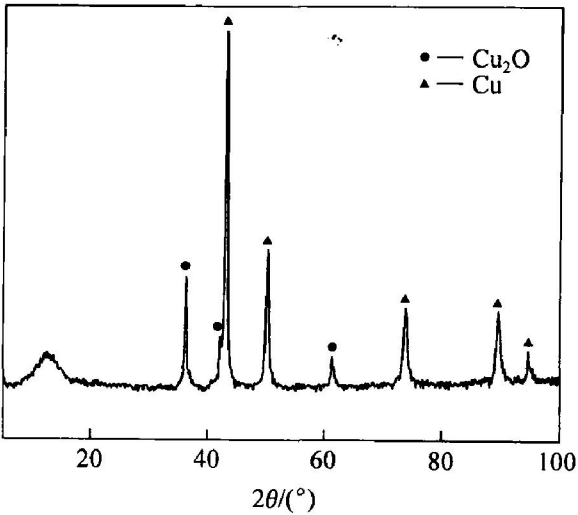


图 7 还原前复合粉体的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD pattern of composite powder before deoxidation

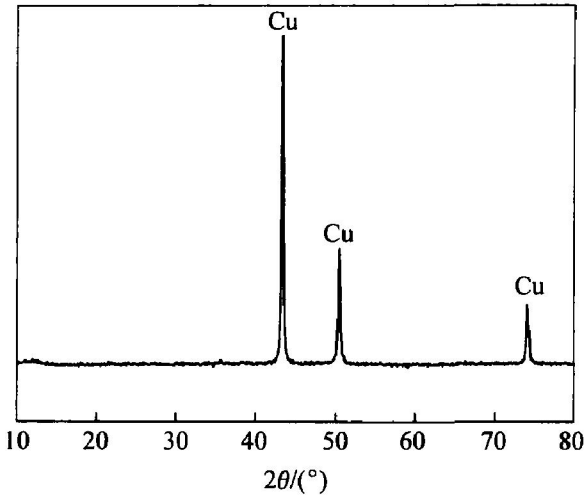


图 8 还原后复合粉体的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD pattern of composite powder after deoxidation

图可见，经过还原后，复合粉体中只出现了铜相。由图 7 和 8 可知，都没有出现碳纳米管的相，这是因为碳纳米管的含量少(5%)，并且被铜颗粒简单包裹的原因。

2.3 复合材料的结构和相分析

图 9 所示为复合材料的断口 SEM 照片。由图可见，不同的工艺压制烧结的断口形貌差别很大。图 9(a) 中的样品是经 200 MPa 等静压后 900 ℃ 烧结而成的，由于压力不够大，很难使复合材料致密。图 9(b) 中的样品是经六面顶热压退火后制成的，复合材料的致密度得到了改善，但还是存在颗粒状的铜。图 9(c) 中的样品是经真空热压烧结后制成的，但是由于是在比较低的压力下压制成型，导致复合材料致密度也不高。为了得到更致密的复合材料，一般采取真空热压后，再热轧或者热挤压。图 9(d) 中的样品是通过热轧方式得到的，图中看不到颗粒状的铜，致密度比较高。这主要是在热轧的过程中，复合材料的变形率比较大(图中为 65% 的变形率)，使金属流动而变得致密。当然，由于热挤压使金属的变形率更大，可以预测，这种方式将会使复合材料的致密度进一步提高。

从图 9 中还发现，碳纳米管很好地分散在复合材料中，且彼此不粘连，断口处出现了碳纳米管的桥接和拔出。而且，65% 的变形率没有使复合材料出现裂纹，这说明碳纳米管起到了一定的增强作用，将使复合材料具有很好的韧性。

由于铜颗粒在 50~ 300 nm 之间，防止氧化也是本实验中重要的一环。在冷压过程中，复合粉体

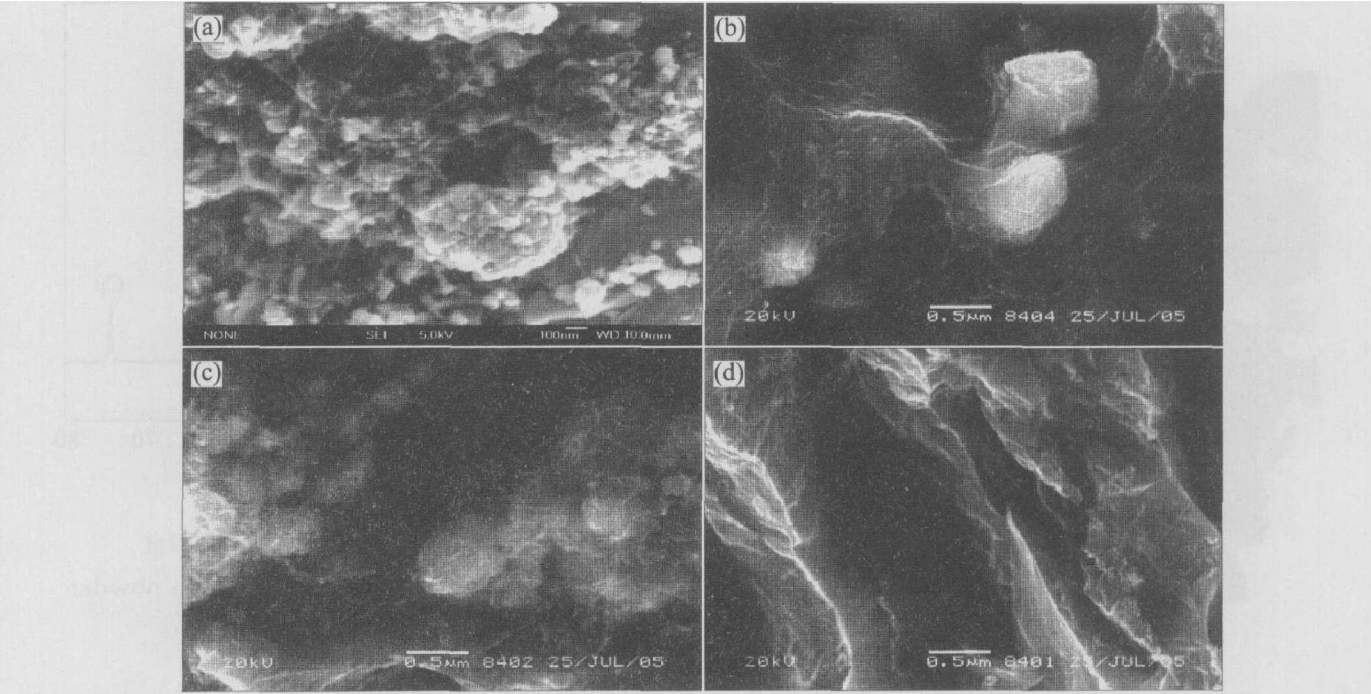


图 9 复合材料的断口 SEM 照片

Fig. 9 SEM photograph of cross section of composites

(a) —Cold pressing and sintering; (b) —Hot pressing with cubic superhigh-pressure device;
(c) —Vacuum forming and sintering; (d) —Hot rolling after vacuum forming

暴露在空气中的时间比较长，超细铜粉容易被氧化，所以从图 10 所示复合材料的断口 XRD 谱中发现了氧化亚铜的峰。而真空热压后再用铜皮包覆热轧的方式，比较好地解决了这个问题，在图 11 中没有发现氧化亚铜的峰。

2.4 复合材料的密度和硬度分析

4 种工艺成型的复合材料的密度和硬度值如表 1 所列。

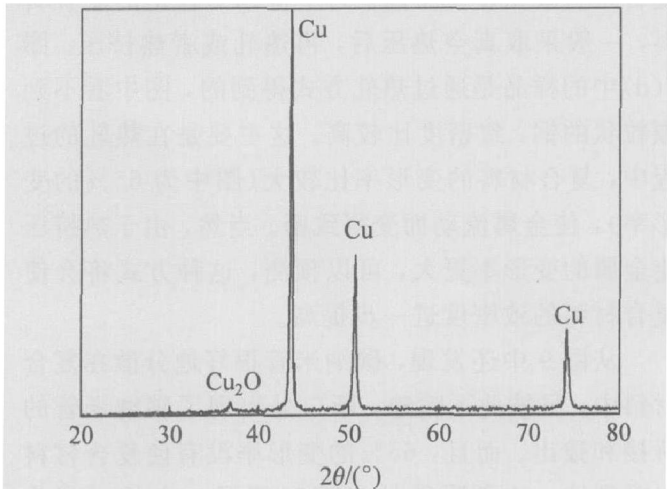


图 10 冷压烧结的复合材料的 XRD 谱

Fig. 10 XRD pattern of composite after cold pressing and sintering

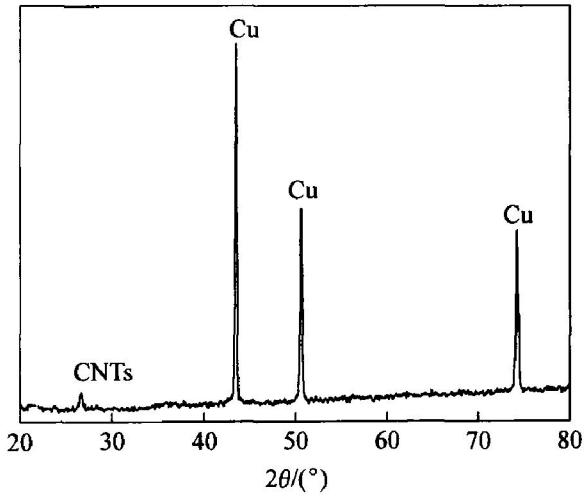


图 11 真空热压后热轧的复合材料的 XRD 谱

Fig. 11 XRD pattern of composite with hot rolling after vacuum forming

表 1 4 种工艺成型的复合材料的密度和硬度(5% CNTs)

Table 1 Density and microhardness of four kinds of composites

Parameter	Cold pressing and sintering	Cubic superhighr pressure hot pressing	Vacuum forming and sintering	Hot rolling after vacuum forming
ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	6.77	8.03	7.31	8.20
HV	88.9	123.4	102.6	126.3

由表 1 中复合材料的密度可知, 真空热压后热轧工艺所制备的复合材料的密度较大, 这与复合材料的断口 SEM 分析是相符的。而致密度往往会影响到复合材料的各方面性能, 尤其是铜基复合材料的导电、导热、机械强度等方面的性能。表 1 中还列举了 4 种工艺成型的复合材料的硬度, 发现六面顶热压和真空热压后热轧成型的样品的硬度较高, 基本上达到了应用的要求。至于复合材料的其它方面的性能, 我们将在今后的工作中进一步探讨。

3 结论

1) 通过对碳纳米管进行表面处理, 改善了碳纳米管的亲水性和在水溶液中的分散性能。

2) 利用共沉积的方法制备了碳纳米管-超细铜粉复合粉体, 碳纳米管均匀地分散在超细铜粉中, 并与铜粉表现出较好的相容性。

3) 比较了 4 种不同工艺成型的复合材料性能, 发现利用真空热压再热轧的方法, 可以改善复合材料的致密度, 防止复合材料被氧化。

4) 通过对不同工艺成型的比较可知, 采用共沉积的方式制备碳纳米管铜基复合材料的方法是可行的。

REFERENCES

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354: 56 - 58.
- [2] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M, et al. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1996, 381: 678 - 680.
- [3] Berber S, Kwon Y K, Tománek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(20): 4613 - 4616.
- [4] Qian D, Dickey E C, Andrews R, et al. Load transfer and deformation mechanisms in carbon polystyrene composites[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(20): 2868 - 2870.
- [5] Gong X, Liu J, Baskaran S, et al. Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites[J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(4): 1049 - 1052.
- [6] Andrews R, Lacques D, Rao A M, et al. Nanotube composite carbon fibers[J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 753(9): 1329 - 1331.
- [7] 马仁志, 朱艳秋, 魏秉庆, 等. 铁-巴基管复合材料的研究[J]. *复合材料学报*, 1997, 14(2): 92 - 96.
- MA Ren-zhi, ZHU Yan-qiu, WEI Bing-qing, et al. Study on the iron-buckytube composite material[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1997, 14(2): 92 - 96.
- [8] Xu C L, Wei B Q, Ma R Z, et al. Fabrication of aluminum-carbon nanotube composites and their electronic properties[J]. *Carbon*, 1999, 37(5): 855 - 858.
- [9] 王浪云, 涂江平, 杨友志, 等. 多壁纳米碳管/Cu 基复合材料的摩擦磨损特性[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(3): 367 - 371.
- WANG Lang-yun, TU Jiang-ping, YANG You-zhi, et al. Friction and wear behavior of multi-walled carbon nanotube/Cu matrix composites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(3): 367 - 371.
- [10] Dong S R, Tu J P, Zhang X B. An investigation of the sliding wear behavior of Cu-matrix composite reinforced by carbon nanotubes[J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, 313(1-2): 83 - 87.
- [11] CHEN Xiao-hua, LI Wen-hua, XU Long-shan, et al. Preparation and properties of Cu matrix composite reinforced by carbon nanotubes[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2005, 15(2): 314 - 318.
- [12] CHEN Xiao-hua, ZHANG Gang, CHEN Chuang-sheng, et al. Carbon nanotube composite deposits with high hardness and high wear resistance[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2003, 5(7): 514 - 518.
- [13] 易国军, 陈小华, 蒋文忠, 等. 碳纳米管的表面改性 with 镍的包覆[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(3): 479 - 483.
- YI Guo-jun, CHEN Xiao-hua, JIANG Wen-zhong, et al. Surface modification and nickel coating of carbon nanotubes[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(3): 479 - 483.
- [14] 陈小华, 张高明, 李宏健, 等. 碳纳米管的化学镀银及 SEM 研究[J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 1999, 26(6): 14 - 17, 56.
- CHEN Xiao-hua, ZHANG Gao-ming, LI Hong-jian, et al. SEM study of silver coating of carbon nanotubes[J]. *Journal of Hunan University (Natural Sciences Edition)*, 1999, 26(6): 14 - 17, 56.
- [15] 钟小芳, 苏光耀, 赵许群. 利用歧化反应法化学镀锡[J]. *湘潭大学学报(自然科学版)*, 1998, 20(2): 66 - 69.
- ZHONG Xiao-fang, SU Guang-yao, ZHAO Xu-qun. Chemical plating of using disproportionation[J]. *Natural Sciences Journal of Xiangtan University*, 1998, 20(2): 66 - 69.

(编辑 何学锋)