

文章编号: 1004 - 0609(2004)09 - 1451 - 05

碳纳米管-银复合材料的制备工艺和电导率^①

凤 仪, 袁海龙, 张 敏

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘 要: 采用粉末冶金方法制备碳纳米管-银复合材料, 研究了制备工艺、碳纳米管含量对碳纳米管-银基复合材料密度、硬度、抗弯强度、电导率的影响。结果表明: 采用复压烧结, 烧结温度为 700 ℃时, 复合材料的性能较好; 碳纳米管和银的弱界面结合, 使得碳纳米管对复合材料的强化效果不明显; 当碳纳米管的体积含量大于 10% 时, 碳纳米管在晶界上发生偏聚, 碳纳米管-银界面对电子产生散射, 导致复合材料的电阻率迅速增加。

关键词: 碳纳米管; 复合材料; 制备工艺

中图分类号: TB 331

文献标识码: A

Processing and electrical conductivity of carbon nanotubes-silver composites

FENG Yi, YUAN Hai-long, ZHANG Min

(School of Materials Science and Engineering,

Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Carbon nanotubes-silver composites were prepared by powder metallurgical method. The influence of processing parameters and the content of carbon nanotubes on the relative density, hardness, bending strength and electrical conductivity of carbon nanotubes-silver composites were investigated. The results show that the composite has comprehensive properties by using repressing process and sintering at 700 ℃. Bending strength of the composites materials is not obviously reinforced by carbon nanotubes, because of poor interfacial bonding between the multiwall carbon nanotubes and silver. Because of the clustering of carbon nanotubes, the electrical resistance of composites increases with the increase of the content of carbon nanotubes when the content of carbon nanotubes is higher than 10% (volume fraction).

Key words: carbon nanotubes; composites; processing parameters

自从碳纳米管于 1991 年被 Iijima 在高分辨透射电镜下发现以来, 碳纳米管以其新颖的结构、高的强度(2063 GPa)和弹性模量(1.01.8 TPa)、良好的导电和导热能力、高的化学和热稳定性、良好的润滑性能而成为一种理想的复合材料增强体^[1-3]。目前科技工作者对碳纳米管在复合材料中的应用进行了广泛研究, 如 Ma 等^[4]采用热压法制备纳米碳管-纳米碳化硅陶瓷基复合材料, 由于碳纳米管的增强

增韧作用, 其抗拉强度和断裂韧性提高了 10%; Sandler 等^[5]将碳纳米管掺入到环氧树脂中, 尽管加入量只有 0.1%, 但复合材料电导率达 $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 可用作防静电材料; Wagner^[6]发现在树脂基复合材料中, 碳纳米管的应力传递效率比纤维复合材料大一个数量级以上; 王浪云等^[7]制备了碳纳米管-铜复合材料, 发现复合材料具有良好的耐磨、减摩性

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50271021); 安徽省自然科学基金资助项目(03044601); 日本 NSGF 基金资助项目

收稿日期: 2004-02-26; 修订日期: 2004-05-17

作者简介: 凤 仪(1964-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 凤 仪, 教授; 电话: 0551-3423150; E-mail: fy123@mail.hf.ah.cn

能。但对碳纳米管在金属基复合材料，尤其在电接触材料中的应用还鲜见报道^[8]。考虑到银-石墨、银-碳纤维复合材料在电接触材料上的广泛应用^[9, 10]，预计用碳纳米管替代石墨和碳纤维，更能体现出其高强、高韧、导电、导热性好、耐磨等特性。本文作者采用粉末冶金方法制备碳纳米管-银复合材料，探讨了制备工艺、碳纳米管含量对碳纳米管-银复合材料性能的影响，观察断口形貌并分析了碳纳米管的作用机理。

1 实验

采用碳纳米管的直径为 3050 nm，长度为 0.5-500 μm，纯度大于 95%。碳纳米管形貌如图 1 所示。由于碳纳米管直径小，曲率大，长径比在 1 000 以上，易团聚(图 1(a))，为了改善碳纳米管在银基体中的分散性，首先将碳纳米管在 H₂SO₄ 与 HNO₃ 体积比为 3:1 的溶液中煮沸 4 h，将互相缠绕在一起的碳纳米管打开(图 1(b))，酸煮同时在碳纳米管表面产生刻蚀，增加粗糙度，可以增强碳纳米管和银的结合力。将处理好的碳纳米管干燥，与 38 μm 的银粉混合、研磨 60 min，然后采用冷压+ 烧结法制备碳纳米管-银复合材料，初压压力 300 MPa，在氢气保护气氛下烧结 1 h，复压压力 500 MPa。

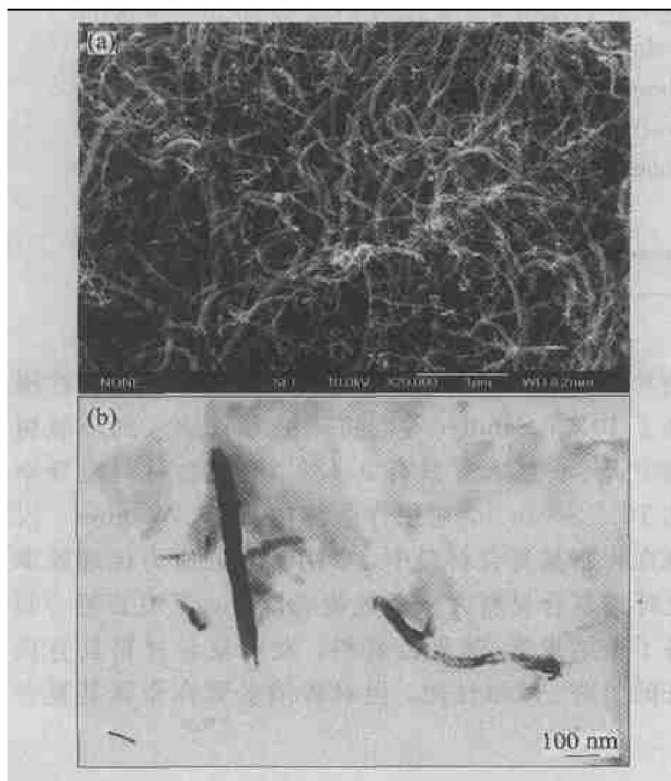


图 1 碳纳米管形貌

Fig. 1 TEM images of carbon nanotubes (a) —Original; (b) —Oxidized

复合材料性能测试按国标 GB/T 5586-1998 进行，复合材料硬度采用维氏硬度计测量；采用分度值为 0.1 mg 的 TG328B 分析天平，根据阿基米德原理测定复合材料密度；抗弯强度测定在 DCS-5000 岛津万能材料实验机上进行的，夹头移动速度为 1 mm/min，试样尺寸为 50 mm × 10 mm × 4 mm；复合材料电导率采用 QJ36 型直流双臂电桥法测定，测量精度为 0.02 级，试样尺寸为 50 mm × 10 mm × 4 mm。复合材料断口用 XL30SEM 扫描电子显微镜观察。碳纳米管形貌用 H-800 透射电子显微镜观察。碳纳米管体积含量为 025%。

2 结果和讨论

2.1 制造工艺对复合材料性能的影响

在粉末冶金法制造复合材料中，对性能影响较大的工艺因素为烧结温度。烧结温度主要由粘结相熔点决定。在银-碳纳米管复合材料中，存在 3 种不同的接触状态：1) 金属-金属；2) 金属-碳纳米管；3) 碳纳米管-碳纳米管。由于烧结温度 (< 800 °C) 远小于石墨的熔点 (3 550 °C) 和升华温度 (3 652 °C)，其塔曼温度指数远小于 0.4，低于石墨的起始烧结温度；银与碳纳米管即不相溶，也不反应，因此烧结中主要是银-银粒子间的相互扩散、结合，同单元系烧结相似。但碳纳米管的存在，阻碍金属原子间的相互扩散、融合，使烧结温度升高。图 2 所示为烧结温度对复合材料相对密度的影响。从图 2 可见，随烧结温度升高，银的扩散能力增加，经过粘结阶段、烧结颈长大阶段、闭孔隙球化和缩小阶

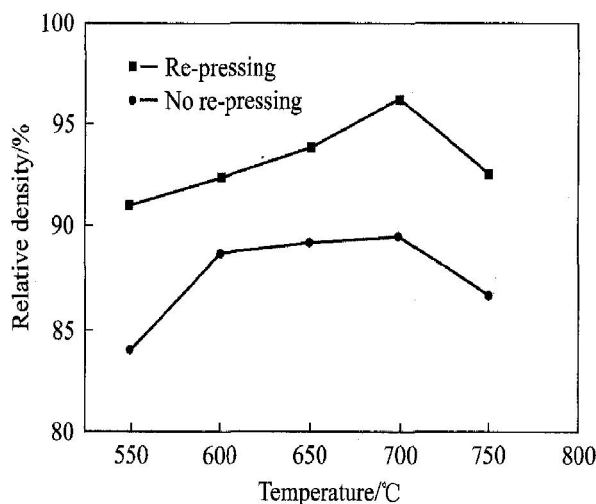


图 2 烧结温度对复合材料相对密度的影响

Fig. 2 Effects of processing temperature on relative density of composites

段^[11], 复合材料密度逐渐增加, 在 700 °C 时相对密度达到最大值。继续增加烧结温度, 由于碳纳米管-银界面热应力过大, 复合材料密度略有下降。烧结后复合材料密度不高, 这主要因为碳纳米管与碳纤维类似, 高弹性模量的碳纳米管在压制时产生变形, 存在弹性残余应力, 在烧结过程中, 复合材料因加热产生应力松弛, 碳纳米管回弹导致材料密度下降^[12]。从图 2 还可以发现, 复压使复合材料的相对密度进一步的提高, 增加约 8%, 但是复压压力过大, 会导致碳纳米管破碎, 长径比减小, 使碳纳米管作用不能充分发挥。复压后的复合材料相对密度的最大值为 96.2%, 之所以没有达到完全致密, 这主要是由于碳纳米管本身为中空管, 存在孔隙, 因此复合材料的相对密度不可能非常高。

图 3 和 4 所示分别为烧结温度对复合材料的硬度、抗弯强度的影响。从图中可见, 随着烧结温度的升高, 复合材料密度增加, 因此硬度、抗弯强度增加。在 700 °C 时, 硬度、抗弯强度达到最大值, 而且随着烧结温度的升高, 复合材料的弯曲力-挠度曲线下面所包围的面积增大, 最大挠度也增大, 表明复合材料的韧性得到改善。由于银与碳纳米管既不相互润湿也不反应, 因而银与碳纳米管之间不能形成强的反应结合或溶解结合。复合材料的界面结合形式主要靠基体银和粗糙碳纳米管表面的机械咬合力、银和碳纳米管之间的摩擦力以及银和碳纳米管之间弱的范德华力, 故银和碳纳米管之间的结合力较弱, 碳纳米管的总体强化效果不高^[13]。

从图 2 与图 3 和图 4 与图 5 的对比中还可以发现, 复压可以降低复合材料的孔隙率, 提高相对密度, 从而提高复合材料的硬度、抗弯强度, 因此复压

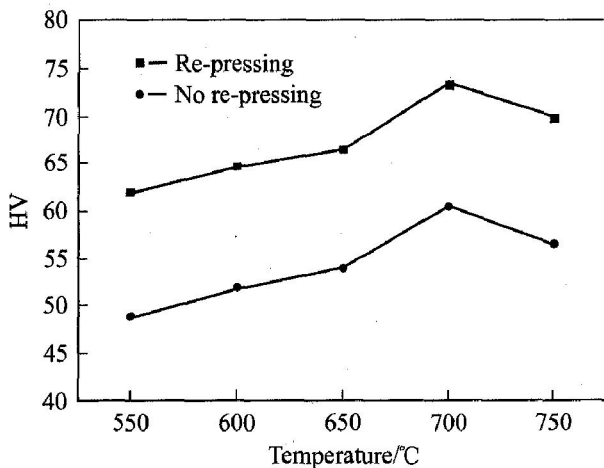


图 3 复合材料硬度随烧结温度的变化

Fig. 3 Effects of processing temperature on hardness of composites

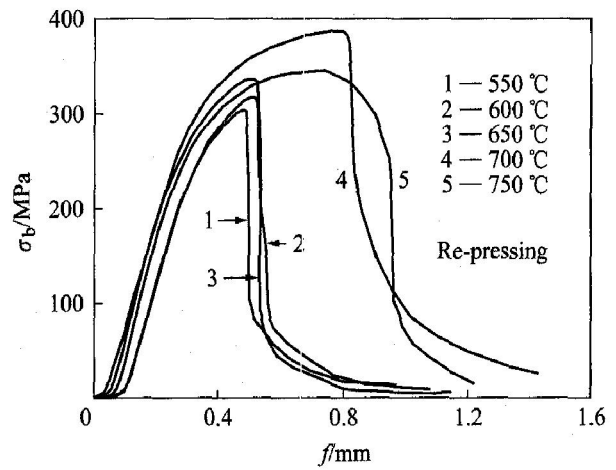


图 4 不同烧结温度条件下复合材料的弯曲力-挠度曲线

Fig. 4 Bending stress-displacement curves of composites under different processing temperature

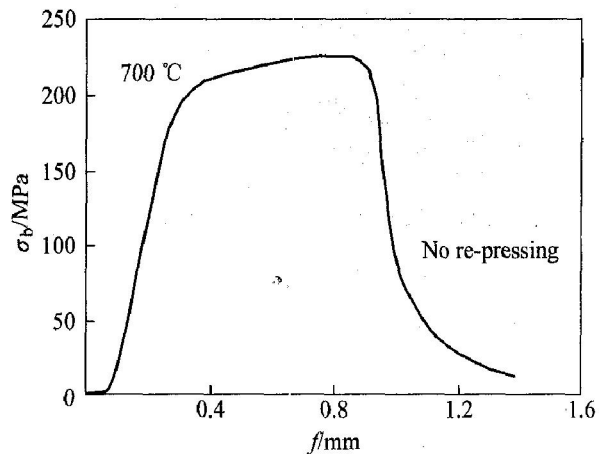


图 5 复合材料的弯曲力-挠度曲线

Fig. 5 Bending stress-displacement curve of composites

是提高复合材料性能的有效手段。但复压压力过大, 会导致碳纳米管因应力集中而破碎, 碳纳米管长径比下降, 同时复合材料内会出现裂纹, 导致复合材料强度下降。从图 6 可以看出, 银和碳纳米管之间形成了一定的界面结合, 断口主要为拔出型。

2.2 碳纳米管含量对复合材料电阻率的影响

作为电接触材料, 电阻率是一项重要的性能指标。图 7 所示为碳纳米管含量对复合材料电阻率的影响。从图中可见, 当碳纳米管含量小于 10% 时, 随碳纳米管含量的增加, 复合材料电阻率增加缓慢; 当碳纳米管含量大于 10% 时, 随碳纳米管含量的增加, 复合材料电阻率迅速增加。在碳纳米管-

银复合材料中，由于碳纳米管具有良好的导电性（电阻率在 $0.34 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ 之间）^[14, 15]，因此碳纳米管的加入本身对复合材料电阻率影响不大。但随碳纳米管含量的增加，复合材料中几何界面增多，对自由电子的散射加剧，导致复合材料的电阻率随碳纳米管含量的增加而增大。当碳纳米管含量大于 10% 时，一方面由于碳纳米管的含量过高，导致碳纳米管在晶界上团聚，使碳纳米管和银之间不能形成很好的界面结合；另一方面由于碳纳米管巨大的表面吸附作用，银粉不能充分分散碳纳米管，导致碳纳米管互相缠结，密度急剧下降。这些因素使得当碳纳米管含量超过 10% 时，随碳纳米管含量的增加，复合材料的电阻率迅速增加。



图 6 复合材料的断口形貌

Fig. 6 SEM micrograph of fracture surface of composites

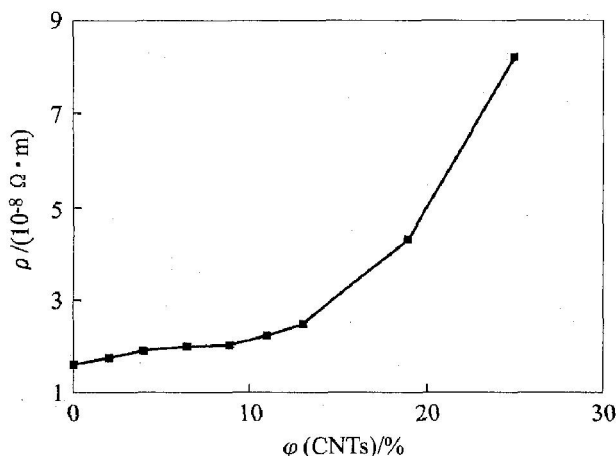


图 7 碳纳米管含量对复合材料电阻率的影响

Fig. 7 Relationship between specific resistance of composites and content of carbon nanotubes

1) 采用粉末冶金方法制备碳纳米管-银复合材料。随烧结温度升高，复合材料性能改善，当烧结温度为 700 °C 时，碳纳米管-银复合材料的相对密度、硬度、抗弯强度最好，继续升高温度，复合材料性能下降。

2) 复压可以显著提高复合材料的相对密度、硬度、抗弯强度。但复压压力过大，会导致碳纳米管因应力集中而破碎，碳纳米管长径比下降，同时复合材料内会出现裂纹，导致复合材料强度下降。

3) 当碳纳米管含量小于 10% 时，随碳纳米管含量的增加，复合材料电阻率增加缓慢；当碳纳米管含量大于 10% 时，由于碳纳米管在晶界上团聚，以及界面对电子的散射作用，随碳纳米管含量的增加，复合材料的电阻率迅速增加。

REFERENCES

[1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(1): 56 - 58.

[2] Thostenson E T, Ren Z, Chou T W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review[J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(13): 1899 - 1912.

[3] An J W, You D H, Lim D S. Tribological properties of hot-pressed aluminum-CNT composites[J]. Wear, 2003, 255(1-6): 677 - 681.

[4] Ma R Z, Wu J, Wei B Q. Processing and properties of carbon nanotubes-nano-SiC ceramic[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(21): 5243 - 5246.

[5] Sandler J, Shaffer M, Prasse T. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties[J]. Polymer, 1999, 40(21): 5967 - 5971.

[6] Wagner H D, Feldman L. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix[J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(2): 188 - 190.

[7] 王浪云, 涂江平, 杨友志. 多壁碳纳米管/Cu 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 L Y, Tu J P, Yang Y Z. Friction and wear behavior of multi-walled carbon nanotube/Cu matrix composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 367 - 371.

[8] Kuzumaki T, Miyazawa K, Ichinose H, et al. Processing of carbon nanotubes reinforced aluminum composite[J]. J Mater Res, 1998, 13(9): 2445 - 2449.

[9] Wang C F, Feng Y, Zhang X G. Physical properties of short carbon fiber reinforced silver composites[J]. Acta Metallurgica

3 结论

- cal Sinica, 1994, 7(3): 157 - 160.
- [10] 凯尔 A, 默尔 A, 维纳里库 E. 电接触和电接触材料 [M]. 赵华人, 陈昌图, 陶国森. 北京: 机械工业出版社, 1993. 247 - 250.
- Keil A, Merl A, Vinarcky E. Elektrische Kontakte Und Ihre Werkstoffe [M]. ZHAO Hua ren, CHEN Chang tu, TAO Guo sen. Beijing: Mechanical Industry Press, 1993. 247 - 250.
- [11] 黄培云. 粉末冶金原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982. 284 - 286.
- HUANG Pei yun. Fundamental Principles of Powder Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993. 284 - 286.
- [12] 凤 仪, 应美芳, 王成福. 碳纤维不同分布的碳纤维-铜复合材料的电导率 [J]. 复合材料学报, 1998, 15 (4): 38 - 42.
- FENG Yi, YING Mei-fang, WANG Cheng-fu. Relation between electrical conductivity of CF/Cu composites and distribution of fibers [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1998, 15(4): 38 - 42.
- [13] Feng Y, Yuan H L. Electroless plating of carbon nanotubes with silver [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(9): 3241 - 3243.
- [14] Thess A, Lee R, Nikolave P. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes [J]. Science, 1996, 273(5274): 483 - 487.
- [15] Eletsks A V. Carbon nanotubes [J]. Physics-Uspekis, 1997, 40(9): 899 - 924.
- (编辑 陈爱华)