

## 碳纳米管铜基复合颗粒的制备

王伟<sup>1</sup>, 陈小华<sup>1</sup>, 熊伊娜<sup>1</sup>, 易斌<sup>1</sup>, 陈传盛<sup>2</sup>, 刘云泉<sup>1</sup>, 颜海梅<sup>1</sup>

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082;

2. 长沙理工大学 物理与电子科学学院, 长沙 410114)

**摘要:** 采用混酸纯化法在碳纳米管表面引入羟基和羧基等基团。利用明胶使碳纳米管均匀地分散在五水硫酸铜溶液中, 用葡萄糖在碱性条件下还原得到氧化亚铜内嵌碳纳米管复合颗粒, 将其还原获得铜基内嵌碳纳米管复合颗粒。SEM 和 TEM 观察结果表明: 碳纳米管均匀地分布在几百纳米至 1  $\mu\text{m}$  的复合颗粒中。XRD 分析表明得到的产物是纯净的  $\text{Cu}_2\text{O}$  和 Cu 颗粒。复合球形貌影响因素研究发现: 明胶在复合物成球过程中起着关键性的作用, 明胶与 CNTs 质量比为 5~7 时配比效果最佳。

**关键词:** 碳纳米管; 氧化亚铜; 明胶; 复合颗粒

**中图分类号:** TB333

**文献标志码:** A

## Preparation of carbon nanotube embedded in copper composites particles

WANG Wei<sup>1</sup>, CHEN Xiao-hua<sup>1</sup>, XIONG Yi-na<sup>1</sup>, YI Bin<sup>1</sup>, CHEN Chuan-sheng<sup>2</sup>, LIU Yun-quan<sup>1</sup>, YAN Hai-mei<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. School of Physics and Electronic Science, Chang University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

**Abstract:** The purification in a mixture of concentrated acids was used to modify the surface of carbon nanotubes with hydroxyl groups and carboxyl groups. In order to make CNTs uniformly dispersed in the  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  solution by using of gelatin. Then, the glucose was used as reductant to reduce the  $\text{Cu}^{2+}$  in alkaline conditions. After deoxidation, the carbon nanotube embedded in cuprous oxide composites particles were obtained. The carbon nanotube embedded in copper composites particles were obtained latter. SEM and TEM observation results show that CNTs disperse homogeneously in the compound particles. The carbon nanotubes are embedded in the cuprous oxide spheres with the diameter ranging from several nanometers to one micron. XRD results exhibit the typical crystalline state of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and Cu embedded by CNTs. The optimal mass ratio of gelatin to CNTs is 5~7 for formation of the composite sphere.

**Key words:** carbon nanotubes; cuprous oxide; gelatin; composites particles

铜具有很高的导电、导热性能及良好的塑性, 但铜属面心立方晶格, 无同素晶转变, 塑性高而强度低。随着现代科学技术的发展、电子器件的集成化和封装化, 要求配套的材料不仅具有良好的导电性、导热性、弹性和韧性, 而且还应具有较高的耐磨性和抗拉强度, 较低的热膨胀系数, 良好的成型、封装性能等。为解决这一矛盾, 铜基复合材料(Cu/X) 应运而生。该材料以优良的导电性能和高强度成为一种性能优异的功能

材料, 主要应用于集成电路的引线框架、点焊和装焊机的电极、触头材料、电枢和电动工具的换相器以及受电弓滑板等方面。但是, 随着对铜基复合材料的性能要求越来越高, 传统铜基复合材料已越来越不能满足于高强度、高导电、高导热、低膨胀的电子封装材料及其它一些微电子材料的要求。

新出现的碳纳米管作为一种自组装单分子材料, 其管径为纳米级, 比微米级碳纤维小 3 个数量级, 长

径比大于  $10^3$ , 且六边形结构完美、质量轻(其密度约为  $1.3 \text{ g/cm}^3$ ), 已吸引了世界各国的关注。与现有增强相比, 碳纳米管在强度、电导率、热导率、密度及高温和化学稳定性方面显示了更为突出的性能<sup>[1-2]</sup>。因此, 利用碳纳米管与铜有望制备出高性能的新型复合材料体系。目前, 碳纳米管铜基复合材料的研究已取得了一定进展。人们尝试利用传统的机械混合方法制备碳纳米管增强铜基或铝基复合材料<sup>[3-5]</sup>, 但难以实现碳纳米管的均匀分散; DONG 等<sup>[6]</sup>将镀镍多壁碳纳米管为增强相制备铜基复合材料, 试验表明, 纳米碳管体积分数为 10%~15%时, 复合材料的硬度最大达 120HV, 而铜基硬度在 98HV, 说明纳米碳管确实起到一定的增强作用。DAOUSHB 等<sup>[7]</sup>和 YANG 等<sup>[8]</sup>通过电化学沉积的方法制备了碳纳米管增强的铜基复合材料, 该材料具备良好的导电性。XU 等<sup>[9]</sup>在溶液中将铜离子和碳纳米管在溶液中混合, 再进行还原处理制得具有较强屈服应力和较低热膨胀系数的碳纳米管铜基复合材料。CHA 等<sup>[10]</sup>将酸处理过的碳纳米管乙醇悬浮液与铜盐溶液反应, 得到碳纳米管均匀分散且结合较好的复合体, 烧结成型后其屈服强度为铜的 3 倍, 这也预示着碳纳米管增强金属基复合材料是大有前途的。

然而, 尽管碳纳米管金属基复合材料的研究已取得一些进展, 但总的来说结果十分分散, 其性能也与人们的预期相距较远。其主要原因是上述方法难以使成型后碳纳米管达到均匀分散状态和与基体的牢固结合。此外, 人们还期望通过先进的成型工艺来提高复合材料的性能, 如采用等离子体火焰烧结工艺<sup>[11]</sup>或喷涂方法<sup>[12]</sup>, 虽然可以提高致密度, 但碳纳米管仍难以均匀分布。与传统的碳材料相比, 碳纳米管不但存在类似的与基体浸润性差、容易出现偏聚等问题, 而且还由于尺寸小, 更难实现单分散。利用传统碳纤维增强金属基复合材料时, 通常需对碳纤维进行镀层预处理, 然后通过粉末冶金法或热压法或熔铸法等工艺成型。然而, 这些方法对于碳纳米管来说并不适用: 1) 由于直径仅为纳米级, 在其表面进行金属层镀覆难以达到均匀、致密<sup>[13-14]</sup>, 而大规模的镀覆更难保证包覆层连续和致密, 团聚现象仍无法避免; 2) 由于直径小, 密度低, 碳纳米管与基体的混合和烧结成型面临更大的困难。对于固相混合, 尺寸和密度的差异将导致碳纳米管团聚和偏聚难以避免。烧结成型时, 由于两者较差的相容性和铜的塑性流变, 导致更严重的偏聚。对于液相混合, 液体铜与碳增强体相互之间难以润湿也不会反应生成化合物, 更易造成碳纳米管偏聚甚至上浮等问题。认为造成上述困难的一个主要原因就是碳纳米管尺寸太小, 难以操作和处理。因此, 合成大

尺寸的颗粒或碳纳米管宏观块体就具有重要意义。

本文作者将以此为出发点, 通过对碳纳米管有效的功能化处理, 预先合成微米级的碳纳米管-铜复合颗粒, 碳纳米管预先嵌埋在铜颗粒中, 并与铜形成化学键合。碳纳米管被锁在复合颗粒中, 可极大地减少烧结过程中的偏聚, 提高两相大范围内分布的均匀度。相对于纳米级的纤维状来说, 这种微米级的球形颗粒有更好的压制性和流动性, 更有利于采用粉末冶金法或热压法成型加工。

## 1 实验

### 1.1 实验仪器及试剂

仪器: 78HW-1 型恒温磁力搅拌器, 球磨机, KQ-250DB 型数控超声波清洗器, 电子天秤, ZKO72B 型真空干燥箱。

试剂: 多壁碳纳米管(实验室自制), 浓硫酸(AR), 浓硝酸(AR), 明胶(AR), 葡萄糖(AR), 五水硫酸铜(AR), 氢氧化钠(AR), 聚乙二醇 6000(AR)。

### 1.2 复合颗粒的制备

首先对自制碳纳米管进行纯化处理<sup>[12]</sup>。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 盐酸溶液超声分散 10 min, 并加热回流 1 h, 再用去离子水洗涤至中性。

将纯化过的碳纳米管溶于 50 mL 明胶溶液中, 置于 50 °C 水浴锅使之完全溶解后, 超声分散 30 min 制得均匀分散的碳纳米管/明胶溶液 A, 将 100 mL 0.2 mol/L 硫酸铜溶液、100 mL 0.1 mol/L 葡萄糖溶液、6 mL 0.04 g/mL 聚乙二醇和溶液 A 均匀混合为溶液 B, 再将溶液 B 置于 70 °C 水浴锅中。配置 60 mL 5 mol/L NaOH 溶液, 将其缓慢滴入 70 °C 溶液 B 中并不断搅拌。反应完成后, 利用离心机(4 000 r/min)洗涤分离出沉淀物, 将沉淀物置于 80 °C 真空干燥箱中干燥 12 h, 制得碳纳米管/氧化亚铜复合粉末。最后在 400 °C 的温度下用氢气还原得到铜基内嵌碳纳米管复合颗粒。

## 2 结果与分析

### 2.1 复合颗粒的结构分析

图 1 所示为经葡萄糖还原后得到的氧化亚铜内嵌碳纳米管复合颗粒的 SEM 和 TEM 像。由图 1(a)可看

出, 这种反应条件下得到的碳纳米管/氧化亚铜复合球的粒径介于几百纳米到几微米之间。每个复合球的表面都均匀地分布着一些毛刺状的东西; 经放大后发现 (见图 1(b)), 毛刺状的东西为均匀‘锁定’在每一个单独的复合球中的碳纳米管, 图 1(c)和(d)的 TEM 照片也证实了这一现象。图 2 所示为经过  $H_2$  还原得到的铜基内嵌碳纳米管复合颗粒的 SEM 和 TEM 像。由图 2 可以看出, 相对于氧化亚铜内嵌碳纳米管复合颗粒,

结构基本没有改变, 碳纳米管仍然均匀分布在铜基体中。

## 2.2 $Cu_2O/CNTs$ 与 $Cu/CNTs$ 超细复合球相分析

图 3 所示为  $Cu_2O/CNTs$  和  $Cu/CNTs$  的 XRD 谱。图 3(a)中,  $25.80^\circ$  处的衍射峰是碳纳米管的石墨特征衍射峰, 而  $29.71^\circ$ 、 $36.58^\circ$ 、 $42.50^\circ$ 、 $61.66^\circ$ 、 $73.90^\circ$ 、 $77.72^\circ$  各处分别对应于氧化亚铜的(110)、(111)、(200)、

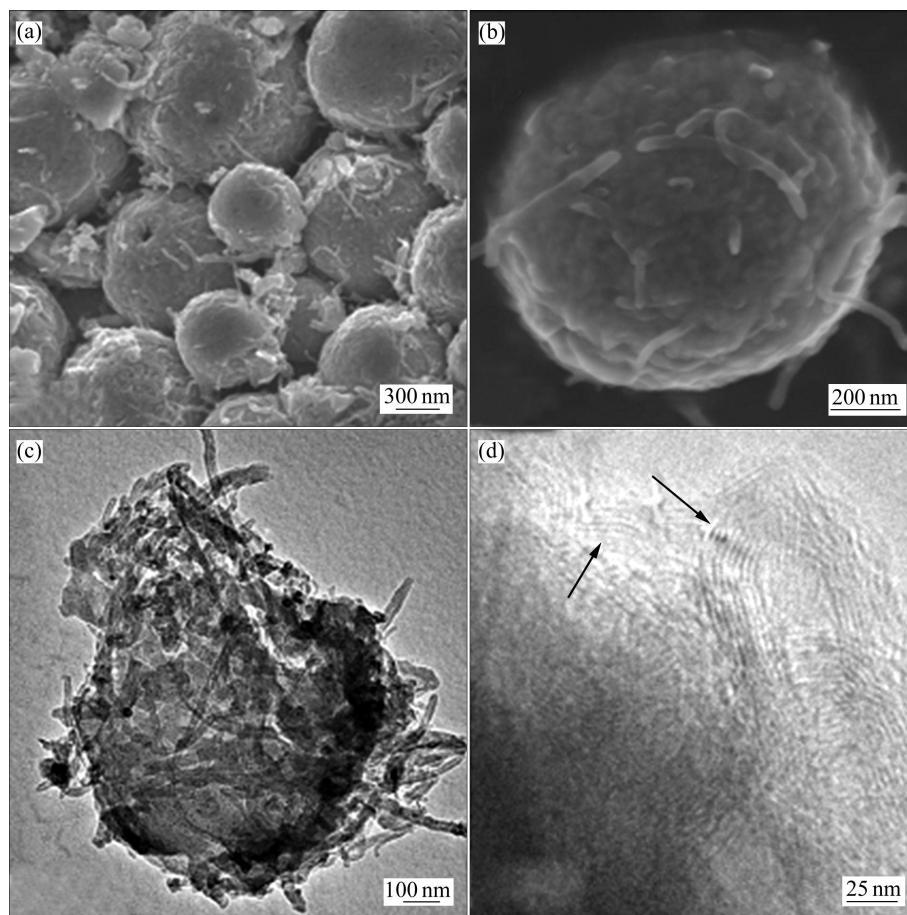


图 1 碳纳米管/氧化亚铜复合球的 SEM、TEM 和 HRTEM 像

Fig.1 SEM, TEM and HRTEM images of MWCNT/ $Cu_2O$  composite spheres

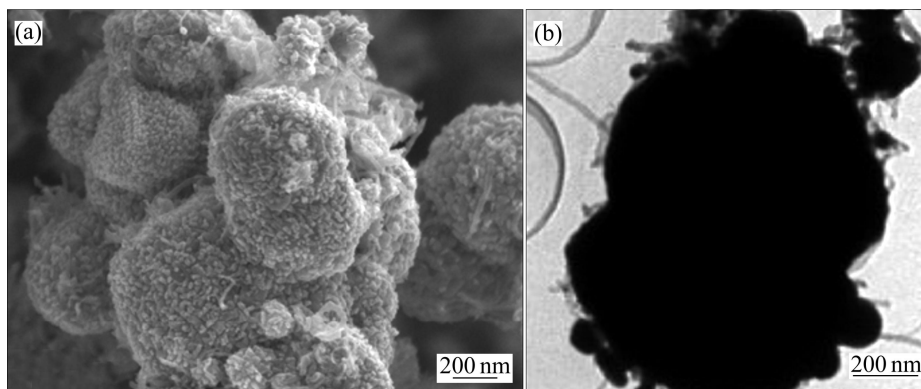


图 2 经  $H_2$  还原的  $Cu/CNT$  复合球的 SEM 和 TEM 像

Fig.2 SEM(a) and TEM(b) images of  $Cu/CNT$  composite spheres reduced by  $H_2$

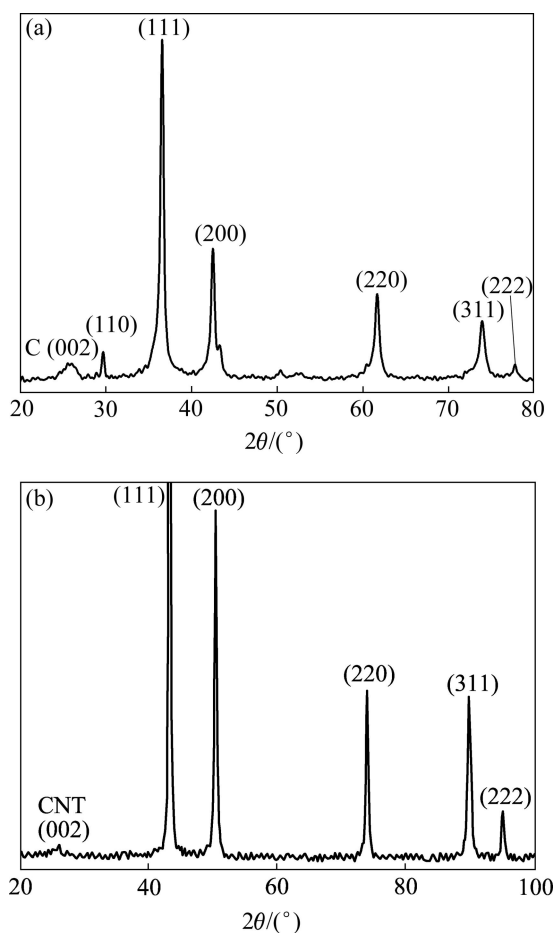


图3  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$  和  $\text{Cu}/\text{CNTs}$  复合球的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ (a) and  $\text{Cu}/\text{CNTs}$ (b) composites

(220)、(311)、(222)晶面。图4中没有出现铜峰和氧化铜峰,这是由于葡萄糖是一种弱还原剂,只会将  $\text{Cu}^{2+}$  还原为  $\text{Cu}^+$ 。与图5的  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$  相比,在  $400^\circ\text{C}$  条件下经  $\text{H}_2$  还原 3h 得到的复合颗粒,在峰形和峰位上有了明显的变化。其中  $43.10^\circ$ 、 $50.25^\circ$ 、 $74.10^\circ$ 、 $89.90^\circ$  和  $95.08^\circ$  分别对应铜(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面,  $25.97^\circ$  是碳纳米管的衍射峰。很明显,经还原碳纳米管衍射峰峰强降低,这可能是由于经  $400^\circ\text{C}$  还原 3h 复合球铜原子发生重排,以及碳纳米管被埋嵌更深造成的。结果表明,采用这种方法制备的复合材料  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$  与  $\text{Cu}/\text{CNTs}$  产物纯净。

### 2.3 复合颗粒的形成过程

根据碳纳米管/氧化亚铜纳米复合球的工艺研究,提出其形成的机理。首先利用混酸纯化处理原始碳管,除去杂质的同时由于混酸的强氧化性很容易对碳纳米管稳定性较差的五元环及七元环,碳管表面的缺陷处以及两端口进行侵蚀,从而在碳管表面形成羟基、羧

基等基团。图6所示分别为纯化前后的碳纳米管 TEM 照片,可以看到,碳管经纯化后,表面变得很干净。

从红外图谱对比中(见图4)可以看到,处理前的碳纳米管没出现任何峰,处理后的碳管在  $3440\text{ cm}^{-1}$  出现明显的羟基吸收峰,在  $1698\text{ cm}^{-1}$  和  $1580\text{ cm}^{-1}$  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  $1390\text{ cm}^{-1}$  出现了羟基面内弯曲振动峰,在  $1100\text{ cm}^{-1}$  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和羧基等基团的存在。这将改善碳纳米管的亲水性和在水溶液中的分散性能。

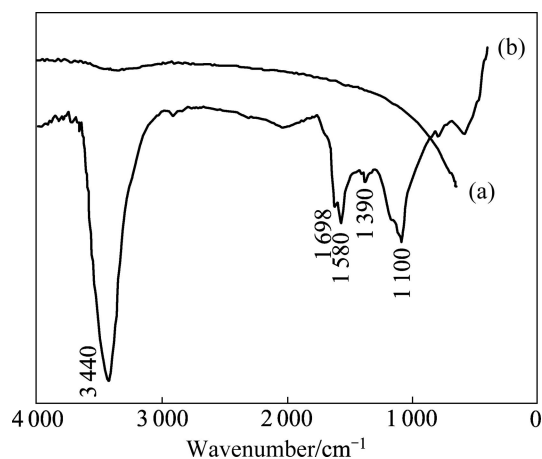
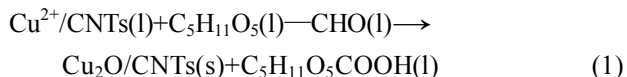


图4 纯化前和纯化后碳纳米管的红外谱

Fig.4 Infrared spectra of CNTs before(a) and after(b) purified

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$  复合球的生长类似于氧化亚铜的生长过程,溶液中固相的形成包括形核和生长两个步骤。在本实验中,  $\text{Cu}^{2+}$  在  $70^\circ\text{C}$  强碱性条件下被葡萄糖里的醛基还原为  $\text{Cu}^+$ , 以氧化亚铜形式形核。化学反应方程式如下:



随着反应的进行,氧化亚铜微晶逐渐长大,看到了一系列明显的颜色变化过程,如图5所示: a、b、c、d、e、f 所示分别为反应刚开始、反应发生 2 min、5 min、10 min、20 min、30 min 的产物光学照片。因为晶体生长过程中颜色的变化对应于其内部结构的演变,因此,通过对氧化亚铜各不同颜色阶段对应的产物来推测和研究其生长过程基本展现了氧化亚铜微晶的生长过程。由于碳管与  $\text{Cu}^{2+}$  络合,慢慢被氧化亚铜包覆造成黑色消退,而在开始阶段展示出  $\text{Cu}^{2+}$  的颜色,随着反应的进行,逐渐显  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cu}_2\text{O}$  的混合颜色,最后随着反应接近尾声,颜色渐呈  $\text{Cu}_2\text{O}$  的砖红色。

众所周知,碳纳米管表面活性低,难以在基体中

均匀分散和牢固结合, 因而难以在复合材料中发挥其优势。明胶是一种由大量 $\text{—NH}_2^+$ 和 $\text{—COO}^-$ 的多肽链以立体交叉形式构成的高分子化合物, 它具有较长的分子链, 在溶液中易形成网状结构, 阻断流动液体的通路, 因而碳纳米管能在其中保持均匀分散而长时间不沉淀。此外, 明胶分子中的 $\text{—NH}_2^+$ 官能团能通过静

电作用吸附在含有一定数量 $\text{—COOH}$ 官能团的碳纳米管(纯化产生)表面<sup>[15-16]</sup>, 与此同时, 吸附在碳纳米管表面的明胶分子包含的 $\text{—COO}^-$ 等活性基团捕获  $\text{Cu}^{2+}$  与其发生络合, 促使  $\text{Cu}^{2+}$  在 CNTs 表面吸附, 即明胶在 CNTs 和  $\text{Cu}^{2+}$  之间起到桥梁作用, 实现了 CNTs 与 Cu 在分子水平混合, 复合机理示意图见图 7。由图 7

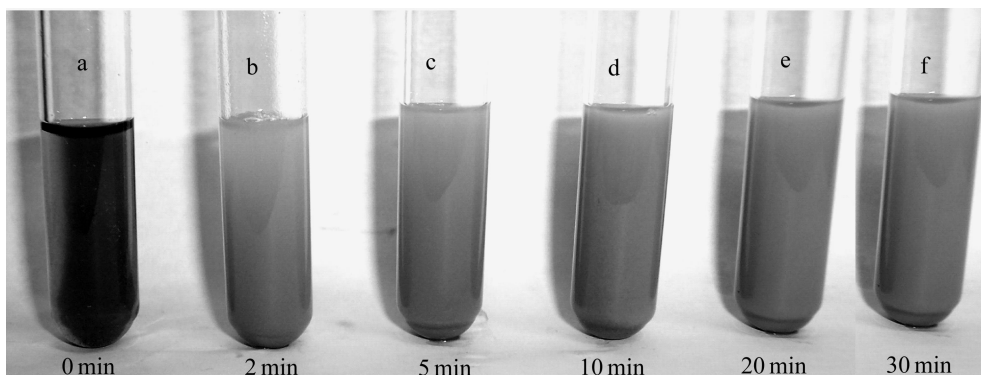


图 5  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$  复合球生长过程中颜色变化图

Fig.5 Color change of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNT}$  composite spheres at different growth stages

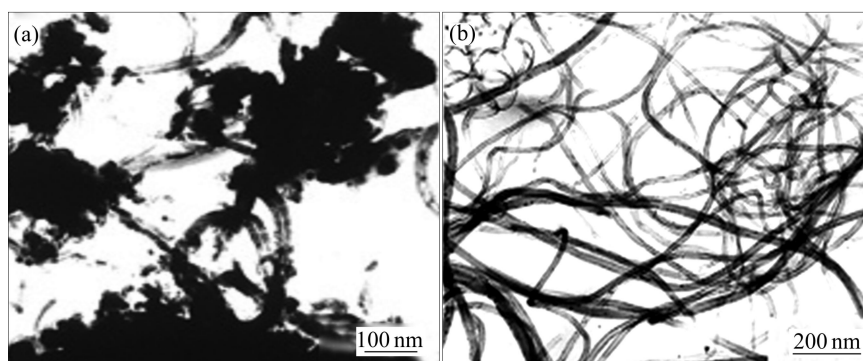


图 6 碳纳米管的 TEM 像

Fig.6 TEM images of CNTs before(a) and after(b) purified

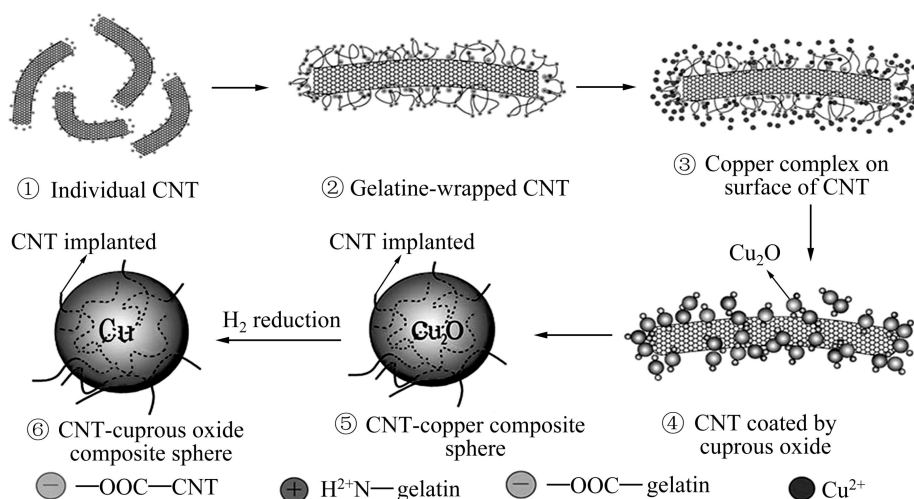


图 7 复合球生成机理示意图

Fig.7 Schematic diagram of composite particle formation mechanism

可看出,  $\text{Cu}^{2+}$ 在 CNTs 表面形核长大, 最终包覆碳纳米管形成  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$  纳米复合球沉淀下来。利用该反应制备纳米复合球的优点在于反应物混合后并不直接反应, 从而保证了反应物混合均匀。这样可以使氧化还原反应在均相体系中进行, 反应速度可控, 制备出粒径分布均匀、成球性良好的  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$  超细复合球。

### 3 结论

1) 通过软模板法制备了  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$  超细复合球, 进一步还原后得到  $\text{Cu}/\text{CNTs}$  复合球。电子显微镜分析表明: 复合球粒径分布在几百纳米到微米间, 碳纳米管均匀埋嵌在球内, 与基体形成良好复合。

2) XRD 相分析结果表明  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$  和  $\text{Cu}/\text{CNTs}$  复合球产物纯净。

3) 采用明胶对碳纳米管表面修饰, 从而引入了大量的活性基团, 它促使  $\text{Cu}^{2+}$ 在碳纳米管表面吸附沉积。所以明胶在碳纳米管和  $\text{Cu}^{2+}$ 之间起到桥梁作用, 最终实现碳纳米管与氧化亚铜的有效复合。

4) 明胶在复合物成球过程中起着关键性的作用, 明胶与 CNTs 质量比为 5~7 时实现最佳配比性。

### REFERENCES

- [1] TREACY M M J, EBBESEN T W, GIBSON J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1996, 381(20): 678-680.
- [2] SALVETAT J P, KUIK A J. Electronic and mechanical properties of carbon nanotubes[J]. *Adv Mater*, 1999, 11(2): 161-167.
- [3] ESAWI A M K, MORSE K, SAYED A, ABDEL GAWAD A, BORAH P. Fabrication and properties of dispersed carbon nanotube-aluminum composites[J]. *Mater Sci Eng A*, 2009, 508: 167-73.
- [4] DENG Chang-fu, WANG Dong-ze, ZHANG Xi-xian. Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites[J]. *Mater Sci Eng A*, 2007, 444: 138-45.
- [5] KIMA C, LIMA B, KIMA B, SHIMA U, OHB S, SUNGA B. Strengthening of copper matrix composites by nickel-coated single-walled carbon nanotube reinforcements[J]. *Synth Met*, 2009, 159: 424-9.
- [6] DONG Shu-rong, TU Jiang-ping, ZHANG Xiao-bin. An investigation of the sliding wear behavior of Cu-matrix composite reinforced by carbon nanotubes[J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, 313(1/2): 83-7.
- [7] DAOUSHB W M, LIMA B K, MOA C B, NAMA D H, HONGA S H. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube reinforced copper nanocomposites fabricated by electroless deposition process[J]. *Mater Sci Eng A*, 2009, 513/514: 247-53.
- [8] YANG Yi-ling, WANG Yu-dian, REN Yu. Single-walled carbon nanotube-reinforced copper composite coatings prepared by electrodeposition under ultrasonic field[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(1): 47-50.
- [9] XU Long-shan, CHEN Xiao-hua, YANG Zhi. Thermal expansion of MWCNT-reinforced copper composite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17(S1): s1065-s1069.
- [10] CHA S I, KIM K T, ARSHAD S N, MO C B, HONG S H. Extraordinary strengthening effect of carbon nanotubes in metal-matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing[J]. *Adv Mater*, 2005, 17: 1377-1381.
- [11] KWON H, ESTILI M, TAKAGI K, MIYAZAKI T, KAWASAKI A. Combination of hot extrusion and spark plasma sintering for producing carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites[J]. *Carbon*, 2009, 47: 570-577.
- [12] LAHA T, AGARWAL A, MCKECHNIE T, SEAL S. Synthesis and characterization of plasma spray formed carbon nanotube reinforced aluminum composite[J]. *Mater Sci Eng A*, 2004, 381: 249-258.
- [13] CHEN Xiao-hua, ZHANG Gang, CHEN Chuan-sheng, ZHOU Ling-ping. Carbon nanotubes composite deposits with high hardness and high wear resistance[J]. *Advanced Eng Materials*, 2003, 5: 514-518.
- [14] KUMARI L, ZHANG T, DU G H, LI W Z, WANG Q W, DATYE A. Thermal properties of CNT-alumina nanocomposites[J]. *Compos Sci Technol*, 2008, 68: 2178-83.
- [15] LIU Jie, RINZLER A G, DAI Hong-jie. Fullerene pipes[J]. *Science*, 1998, 280(5367): 1253-1256.
- [16] STAR A, GABRIEL J C P, BRADLEY K. Interaction of aromatic compounds with carbon nanotubes: correlation to the Hammett parameter of the substituent and measured carbon nanotube FET response[J]. *Nano Lett*, 2003, 3(4): 59-63.

(编辑 李艳红)