

碳纳米管-铜复合粉的制备

Preparation of Carbon Nanotubes-Cu Composite Powder

曾大新, 陈玉莲

(湖北汽车工业学院 材料工程系, 湖北 十堰 442002)

ZENG Da-xin, CHEN Yu-Lian

(Department of Materials Engineering,

Hubei Automotive Industries Institute, Shiyan 442002, Hubei, China)

摘要: 用CVD法制备碳纳米管, 将碳纳米管超声分散在硫酸铜水溶液中, 经过脱水、氢还原, 制得碳纳米管-铜复合粉体。用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)对样品进行了表征。结果表明, 碳纳米管在复合粉体中分散均匀, 一些碳纳米管与纳米铜粒子结合在一起或被铜包覆。

关键词: 碳纳米管; 铜; 复合材料; 粉体

中图分类号: TB333 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)03-0096-03

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) were synthesized by CVD method, and then were dispersed in CuSO_4 solution with the help of sonication. Dehydration and reduction in hydrogen atmosphere were carried out to obtain CNT/Cu composite powders. The composite powders were characterized by using SEM, TEM and XRD. The results showed that CNTs were uniformly dispersed in the composite powder, and some combined with Cu nanoparticles or were covered with Cu.

Key words: carbon nanotube; copper; composite; powder

碳纳米管(CNTs)是一类新型碳材料, 由于纳米碳管具有较大的长径比, 所以可以把其看成为准一维纳米材料, 它是所有已知的材料中强度、刚度最高的材料, 理论预测的纳米碳管强度大约为钢的 100 倍, 而密度只有钢的 1/6, 并有优良的韧性^[1], 是理想的一维纳米增强、增韧材料。碳纳米管可看成是石墨烯片层卷成的管体, 因此具有石墨极优良的本征特性, 如耐热、耐腐蚀、传热和导热性好、高温强度高、有自润滑性等一系列优良性能。近年来, 利用碳纳米管的独特结构和性能特点, 将其作为复合材料的增强相, 制备金属、陶瓷或树脂基复合材料的研究受到广泛关注^[2-4]。从目前情况看, 利用碳纳米管制备金属基复合材料还存在一些问题, 这主要是由于碳纳米管比表面积大, 比表面能高, 团聚现象很严重, 与大多数的金属基体之间的润湿性较差, 用传统的复合方法, 碳纳米管在金属基体中难于均匀分散。为了解决这些问题, 一些研究者对碳纳米管表面进行镀覆处理^[5,6], 由于镀覆后碳纳米管与基体金属的比重和粒度仍存在很大的差别, 混料的过程中还是很难均匀地分散到金属基体中。近年来, 一些研究者^[7-10]先将碳纳米管分散到含铜溶液中, 然后应用一定的工艺方法还原铜, 获得碳纳米管-铜复合粉体, 用这种复合粉作为原材料, 用粉末冶金

法制备出复合材料。由于用这种方法制备的复合粉体中碳纳米管的分散比较均匀, 以这些粉体作为复合材料的原料, 有可能解决纳米管在金属基体中的分散及界面问题。

本工作采用溶液混合-脱水-氢还原法制备碳纳米管-铜粉复合粉体, 用XRD分析了复合粉体的相组成, 用SEM和TEM观察铜颗粒的大小和碳纳米管在超细铜粉中的分散情况。

1 实验方法

1.1 碳纳米管的制备

采用注射CVD法制备多壁碳纳米管。以二甲苯为碳源, 二茂铁分解产生铁团簇作为碳纳米管生长所需的催化剂, 用氢气和氮气作为载气, 含二茂铁的苯溶液通过恒流泵打入预热炉中, 反应炉的温度保持在750℃左右, 碳纳米管沉积在石英玻璃板及管壁上, 图1是碳纳米管的SEM及TEM照片。

1.2 碳纳米管-铜复合粉的制备

首先将碳纳米管加入乙醇, 超声波分散60min。滤去乙醇, 加入硫酸铜水溶液, 在80℃恒温下超声波分散120min。在搅拌条件下加入乙醇使硫酸铜在溶

液中过饱和而结晶析出。将结晶析出物过滤,在加热到 300℃,保温 120min 脱水,获得无水硫酸铜-碳纳

米管复合粉体。将这种复合粉体加热到 500℃,通氢气还原 90min,即得碳纳米管-铜复合粉。

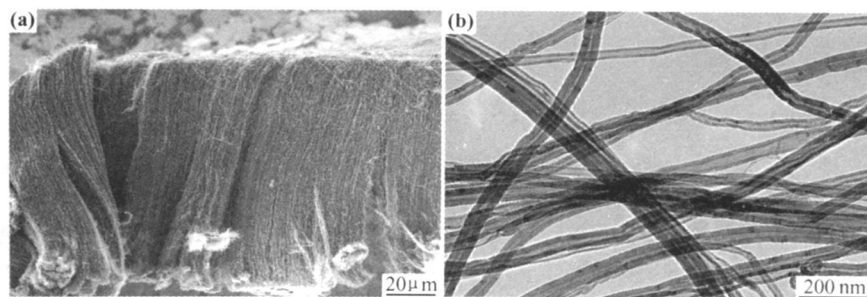


图 1 碳纳米管原始形貌 (a) SEM 照片; (b) TEM 照片

Fig. 1 Raw CNTs (a) SEM image; (b) TEM image

2 实验结果与分析

2.1 碳纳米管-铜复合粉体的结构

碳纳米管较均匀地分散在铜粉中,铜颗粒尺寸在

几百个纳米到几个微米之间,有些铜粉之间有聚合(图 2)。在更高放大倍数下可见部分碳纳米管表面附着有纳米铜粒子或被铜包裹(图 3)。

2.2 碳纳米管-铜复合粉体的 XRD 分析

图 4 是复合粉体的 XRD 图谱,从图中可看出,复

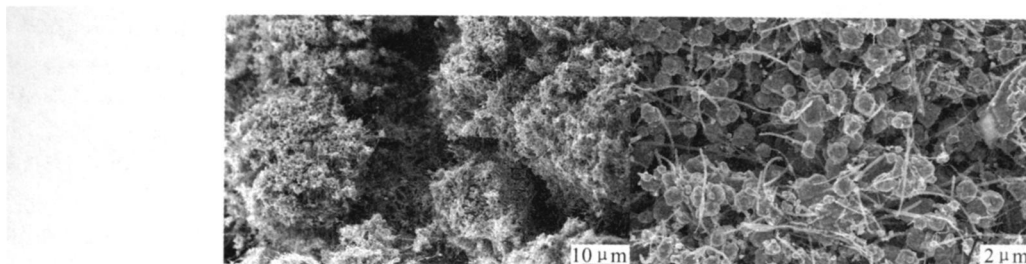


图 2 Cu-CNTs 复合粉体的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photograph of the Cu-CNTs compound powder

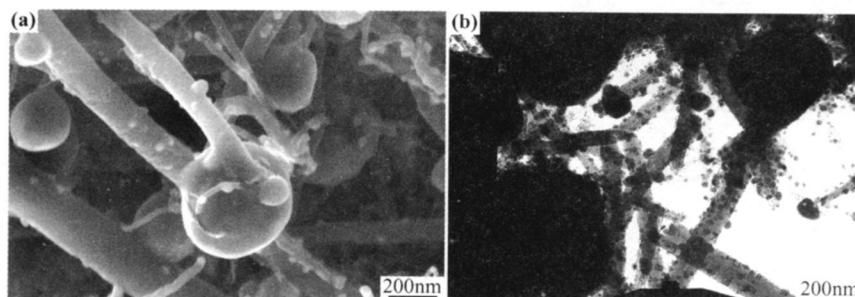


图 3 CNTs-Cu 复合粉体 (a) SEM 照片; (b) TEM 照片

Fig. 3 CNTs-Cu compound powder (a) SEM image; (b) TEM image

合粉体主要是 Cu 相,其次是 Cu_2O 相,碳纳米管信号较弱,没有明显的衍射峰出现。对本试验中复合粉体的形成过程分析认为,氧化亚铜是由于铜粉颗粒细小,在空气中易被氧化所致;而碳纳米管衍射峰不明显可能是由于碳管量少,并部分被铜包裹。

2.3 碳纳米管-铜复合粉体形成的分析

在本研究中,碳纳米管-铜复合粉体的形成过程可分为三个主要步骤:首先是碳纳米管-五水硫酸铜复合

物的生成,在这一步骤中,碳纳米管首先在超声作用下分散在硫酸铜水溶液,然后在搅拌条件下从水溶液中结晶出五水硫酸铜,结晶体对一部分碳纳米管形成简单的包覆,还一部分碳纳米管与硫酸铜结晶体简单混合在一起。

第二步是五水硫酸铜结晶体在随后的加热过程中脱水,根据热分析结果^[11],其脱水过程分为三步,第一步从 45℃ 开始,脱去两个结晶水,第二步从 100℃ 开

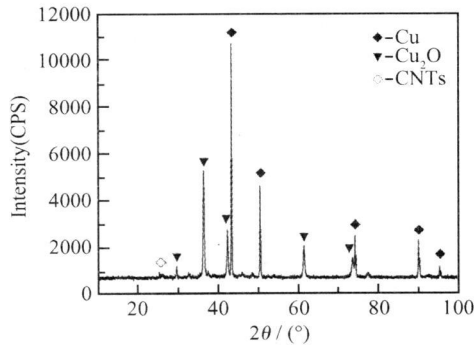
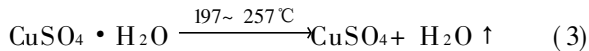
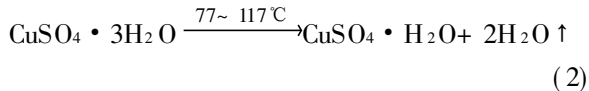
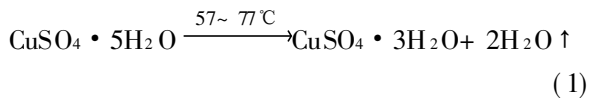


图 4 Cu-CNTs 复合粉的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of the Cu-CNTs compound powder

始,再脱去两个结晶水,第三步从 212℃ 开始,脱去最后一个结晶水,得到碳纳米管-无水硫酸铜复合粉体,化学反应式如下:



碳纳米管-无水硫酸铜复合粉体 SEM 照片如图 5 所示,可见碳纳米管均匀分散在无水硫酸铜中。

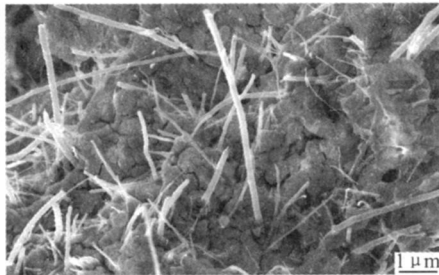
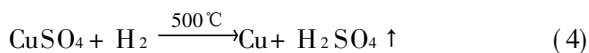


图 5 无水硫酸铜-CNTs 粉体 SEM 照片

Fig. 5 Anhydrous copper sulfate-CNTs SEM image

碳纳米管-铜复合粉体的形成过程的第三步是氢还原硫酸铜,其化学反应式如下:



在这一过程中,被还原出来的铜在硫酸铜位置形核长大,逐渐替代硫酸铜的位置,形成碳纳米管与铜的复合粉。

碳纳米管在铜中的分散效果主要决定于碳纳米管在五水硫酸铜中的分散效果,由于碳纳米管在硫酸铜中的分散过程是在溶液中进行的,所以碳纳米管在复合粉体中能够达到均匀分散的效果。

上述结果及分析说明将碳纳米管在超声作用下分散到硫酸铜溶液中,经过脱水先行制取碳纳米管与铜

盐复合物,再进行氢还原的方法制备碳纳米管-铜复合粉体是可行的。这种方法操作简便,较好解决了制备碳纳米管-铜复合粉中碳纳米管均匀分散的问题,是制备碳纳米管-铜复合粉的一条有效途径。

3 结论

(1) 将碳纳米管超声分散在硫酸铜溶液中,经过脱水先行制取碳纳米管与硫酸铜复合粉,再进行氢还原,可以制得碳纳米管-铜复合粉体。

(2) 制备的碳纳米管-铜复合粉体中,碳纳米管分散均匀,一些碳纳米管与纳米铜粒子结合在一起或被铜包覆。

参考文献

- [1] 成会明. 纳米碳管制备、结构、物性及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 陈卫祥, 陈文录, 徐铸德, 等. 碳纳米管的特性及其高性能的复合材料[J]. 复合材料学报, 2001, 18(4): 1-5.
- [3] THOSTENSON A T E, 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.
- [4] 杨益, 杨盛良. 碳纳米管增强金属基复合材料的研究现状及展望[J]. 材料导报, 2007, 21(5): 182-184.
- [5] 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.
- [6] 凤仪, 袁海龙, 张敏, 等. 碳纳米管表面镀覆对碳纳米管-银复合材料性能的影响[J]. 中国机械工程, 2006, 16(10): 924-927.
- [7] 许龙山, 陈小华, 吴玉蓉, 等. 碳纳米管铜基复合材料的制备[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(3): 406-411.
- [8] 许龙山, 陈小华, 陈传盛, 等. 碳纳米管-超细铜粉复合粉体的制备[J]. 无机材料学报, 2006, 21(2): 309-314.
- [9] ARAI S, ENDO M. Carbon nanofiber-copper composite powder prepared by electrodeposition[J]. Electrochemistry Communications, 2003, 5(9): 797-799.
- [10] KIM K T, CHA S I, HONG S H, et al. Hardness and wear resistance of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 449-451: 46-50.
- [11] BERGER R, LANG H P, GERBER C, et al. Micromechanical thermogravimetry[J]. Chemical Physics Letters, 1998, 294(4-5): 363-369.

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目(教外司留[2008]101); 湖北省高等学校优秀中青年团队计划项目(T200805)

收稿日期: 2008-11-26; 修订日期: 2009-12-02

作者简介: 曾大新(1962—), 男, 博士, 教授, 主要从事材料合成与加工研究与教学, 联系地址: 湖北十堰市车城西路 167 号, 湖北汽车工业学院材料工程系(442002), E-mail: daxin_zeng@yahoo.com.cn