

PACS numbers: 68.37.Hk, 72.80.Tm, 81.05.ub, 81.07.Wx, 81.15.Pq, 81.20.Ev, 82.45.Yz

## **Одержання та властивості нанокompозитів мідь–ВНТ**

І. Г. Рослик<sup>1</sup>, Г. П. Стовпченко<sup>2</sup>, А. В. Ніколенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Національна металургійна академія України,  
просп. Гагаріна, 4,  
49600 Дніпро, Україна*

<sup>2</sup>*Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,  
вул. Казимира Малевича, 11,  
03150 Київ, Україна*

Під час створення металоматричних композитів з використанням у якості армувального компонента вуглецевих нанотрубок (ВНТ) виникають труднощі з рівномірним розподілом їх у матриці. Тому питання додавання ВНТ у метал-матрицю та вибір технологічної схеми виготовлення композиційного матеріалу є актуальними завданнями. Мета роботи — виготовлення методами порошкової металургії композитного матеріалу на основі порошоків міді, яких одержано електроосадженням, сумісним з ВНТ, в присутності поверхнево-активних речовин (ПАР) різної дії, та дослідження структури й властивостей цього матеріалу. Для виготовлення спечених зразків у якості матриці використовували мідний порошок, одержаний електролізою з сірчаноокислого електроліту, до складу якого додавали ПАР різної дії: аніоноактивний ПАР лаурилсульфат натрію (SDS), катіоноактивний ПАР бромідцетилтриметиламонію (СТАВ), а також багатостінні ВНТ, виготовлені CVD-методом. З метою розділення конгломератів ВНТ електроліт обробляли ультразвуком. Зразки для досліджень компактували однобічним пресуванням за тиску у 400 МПа і спіканням за температури у 950°C в атмосфері водню. Дослідження структурних характеристик спечених зразків виконано з використанням електронного сканувального мікроскопа (Tescan Mira 3 LMU). Для визначення елементного складу зразків використовували метод локальної аналізи — систему енергодисперсійної спектроскопії (ЕДС) з детектором випромінювання ‘X-max 80’ (‘Oxford Instruments’, Англія). Для резистометричних досліджень спечених зразків було використано метод амперметра та вольтметра. Результати досліджень свідчать, що ВНТ після спікання зберігаються в мідній матриці та розташовуються по межах зерен і в порах. Показано, що з підвищенням вмісту ВНТ електричний опір спеченого матеріалу зменшується. Найбільший вміст ВНТ мають порошки, яких одержано електролізою з електроліту, що містив ПАР СТАВ і ВНТ. Результати роботи мо-

жуть бути використані для виготовлення матеріалів електротехнічного призначення.

The carbon nanotubes (CNTs) embedding into metal-matrix composites is accompanied with difficulties in providing their uniform distribution within the matrix. Therefore, choosing a way to add CNTs into a metal-matrix and a general technological route for composite-material fabrication are crucial tasks. This study aims to develop copper–CNT composites by powder-metallurgy methods from composite powders and to analyse the structure and properties of such materials. The composite powders are produced by electrodeposition from the copper-bearing sulfuric acid electrolyte. The CNTs are dispersed in electrolyte, using sonication in the presence of surfactants having the different-type actions. In this research, anionic surfactant sodium lauryl sulphate  $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$  (SDS) and cation surfactant cetyltrimethylammonium bromide  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{BrN}$  (CTAB) are used. Multiwalled CNTs (with outer diameter of 8–28 nm and length of 0.5–10  $\mu\text{m}$ ) are prepared by the chemical vapour deposition (CVD) and thermally annealed at temperature of 650°C through catalysts  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{MoO}_3$ . The concentration of CNTs in the plating bath is of 0.15 g/l. The electrodeposited copper powder is used as a matrix for sintered samples' fabrication. Samples for the investigation are compacted at pressure of 400 MPa and sintered at 950°C in a hydrogen atmosphere. The study of sintered-samples' structural characteristics is performed, using the scanning electron microscope (Tescan Mira 3 LMU). The local microanalysis of the samples' elemental composition is made by energy dispersive spectroscopy (EDS) with a radiation detector 'X-max 80' ('Oxford Instruments', England). The amperemeter and voltmeter method is used for the resistance measurement of sintered samples. After samples' sintering, the CNTs in the copper matrix are revealed mainly at the grain boundaries and within the pores. The CNTs content increasing (in investigated limits) reduces the electrical resistance of the sintered material. The highest content of CNTs is provided by deposition in the electrolyte with cation surfactant CTAB. The investigation results are helpful for the copper materials' manufacture for electrical contacts.

**Ключові слова:** наноккомпозит, вуглецеві нанотрубки, ПАР, електроосадження, пресування, спікання.

**Key words:** nanocomposite, carbon nanotubes, surfactant, electrodeposition, pressing, sintering.

*(Отримано 14 липня 2021 р.; після доопрацювання — 8 вересня 2021)*

## 1. ВСТУП

Сучасна промисловість висуває все вищі вимоги до механічних, електричних і теплових властивостей матеріалів на основі міді.

Традиційні методи легування здатні значно поліпшити механічні властивості чистої міді завдяки зміцненню твердого розчину, але тоді понижуються її пластичність, електро- та теплопровідність. Тому створення композитів стає трендом розвитку та перспективним способом одержання матеріалів на основі міді з метою досягнення високої міцності, провідності та багатофункціональності.

Упродовж останніх двох десятиліть велику увагу приділяють дослідженням нановуглецевих матеріалів, особливо таких як вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Порівняно з традиційними частинками або волокнами армувальної керамічної фази, ВНТ мають унікальний комплекс властивостей, а саме, високі міцність, модуль пружності (до 1 ТПа) [1], електричну та теплову провідності [2]. Тому їх розглядають як перспективний армувальний елемент для металоматричних композитів (ММК) [3]. Однак атоми Карбону у ВНТ поєднані сильними Ван дер Ваальсовими зв'язками, їхня поверхня сильно поляризована, вони легко переплутуються й агломеруються, що ускладнює приготування композиційних матеріалів з них [4, 5]. З іншого боку, ВНТ мають дуже низьку хемічну активність, що ускладнює утворення ефективного зв'язку їх з багатьма матрицями, особливо, металевими. Тому удосконалення технології додавання ВНТ до міді для поліпшення її електричних і теплових властивостей, а також з метою забезпечення рівномірності розподілу ВНТ в композиті та надійного контакту з матрицею є актуальним завданням.

Традиційно для одержання металоматричних наноккомпозитів використовують технології порошкової металургії, які включають стадії приготування шихти, формування суміші, пресування та подальшого спікання пресовок; під час цього всі компоненти можуть знаходитися в твердому стані. Слід відмітити, що найбільш критичною передумовою забезпечення високих міцності та провідності будь-яких ММК є ефективна взаємодія поверхні зміцнювальної фази з матрицею. Для вирішення цієї задачі під час виготовлення композитів складу мідь-ВНТ застосовують ретельне змішування компонентів шихти у кульових млинах [6–10] або змішування на молекулярному рівні [11] з наступним теплим [9] або гарячим ізостатичним пресуванням [6] або електроіскровим спіканням (SPS) [7, 10]. В деяких випадках для підвищення щільності спечені пресовки піддавали додатковій деформації, наприклад прокатці [7] та рівноканальному ущільненню [12].

Результати наших попередніх досліджень [13] з одержання спеченого композитного матеріалу мідь-ВНТ шляхом механічного змішування порошку міді марки ПМС-1 із ВНТ у кількості 0,08 мас.% у розчині полівінілового спирту та додатковим обробленням ультразвуком показали, що ВНТ після спікання зберіга-

ються в мідній матриці та розташовуються по межах зерен і в порах переважно у вигляді агломератів. Метод змішування в кульових млинах є простим і зручним: ВНТ диспергуються в металевому порошку за допомогою безперервних механічних зсувів. Та цей процес може спричиняти руйнування структури нановуглецю.

Найбільшої взаємодії матриці з ВНТ, що приводить до забезпечення високої міцності та високої провідності ММК, можна досягти сумісним електроосадженням міді та ВНТ. Процеси одержання композитних порошоків складу мідь-ВНТ методом електролізу розглянуто в роботах [14–16]. Показано, що із додаванням в електроліт ВНТ розмір частинок порошку міді зменшується [15], а введення до складу електроліту поверхнево-активних речовин (ПАР) сприяє процесу консолідації ВНТ й матриці [14].

Метою даної роботи є одержання методами порошкової металургії композитного матеріалу на основі порошоків міді, яких одержано сумісним електроосадженням з вуглецевими нанотрубками в присутності ПАР різної дії, а також дослідження структури та властивостей цього матеріалу.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Для виготовлення спечених зразків у якості матриці використовували мідний порошок, який був одержаний електролізою з електроліту складу 130 г/л  $H_2SO_4$  та 40 г/л  $CuSO_4$ , до якого додавали ПАР різної дії та багатостінні ВНТ, виготовлені CVD-методом. Використані у роботі багатостінні ВНТ було одержано шляхом розкладання пропілену в присутності каталізатора  $Al_2O_3-Fe_2O_3-MoO_3$  за температури у  $650^\circ C$ . Характерний діяпозон діаметрів ВНТ склав 8–28 нм, а їхніх довжин — в межах від 0,5 до десятків мікрон. До складу електроліту додавали ПАР різної дії: аніоноактивний ПАР лаурилсульфат натрію (додецилсульфат

**ТАБЛИЦЯ 1.** Концентрація добавок ПАР в електроліті та вміст вуглецю в порошку.<sup>1</sup>

Номер складу електроліту/зразка	Концентрація добавок ПАР в електроліті, г/л			Вміст вуглецю в порошку, %	Середній розмір частинок, мкм
	СТАВ	SDS	ВНТ		
1	0,15	—	0,15	0,83	41
2	—	0,5	0,15	0,50	55
3	0,1	0,3	0,15	0,25	43
4	—	—	0,15	0,21	61

натрію)  $\text{NaCl}_2\text{H}_{25}\text{SO}_4$  (SDS) в концентрації у 0,3 г/л і 0,5 г/л, катіоноактивний ПАР бромідцетилтриметил амонію  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$  (СТАВ) в концентрації у 0,1 г/л і 0,15 г/л та їхню суміш. З метою розділення конгломератів з ВНТ електроліт поміщали в ультразвукову мішалку з частотою коливань у 14,1 кГц. Час змішування становив 30 хвилин. Випробувані концентрації добавок ПАР в електроліті та вміст вуглецю в одержаному порошку міді наведено в табл. 1.

Процес електролізу проводили з використанням мідної розчинної аноди та мідної катоди у формі пластини за густини струму у  $15 \text{ A}/\text{дм}^2$  протягом 30 хвилин за температури у  $40^\circ\text{C}$ . Електроліт перемішували мішалкою зі швидкістю обертання у 850 обертів/хв.

Вуглецеві нанотрубки є неполярною гідрофобною речовиною, яка зазвичай добре адсорбує ПАР з полярних рідин, якими є водні розчини електролітів осадження міді. Тому введення ПАР в електроліт істотно впливає на процеси сумісного електрохімічного осадження міді та вуглецевого компонента (графіту, ВНТ) [17]. Найбільший ефект показано з використанням катіоноактивної ПАР СТАВ, дифільна молекула якої адсорбується на поверхні ВНТ гідрофобною неполярною частиною та заряджає її позитивним зарядом, що сприяє ліпшому переміщенню ВНТ до катоди та сумісному осадженню разом із міддю. Окрім цього, додавання ПАР стабілізує дисперговані в об'ємі електроліту наночастинки та запобігає їхній седиментації.

Середній розмір і морфологію (рис. 1) одержаних частинок

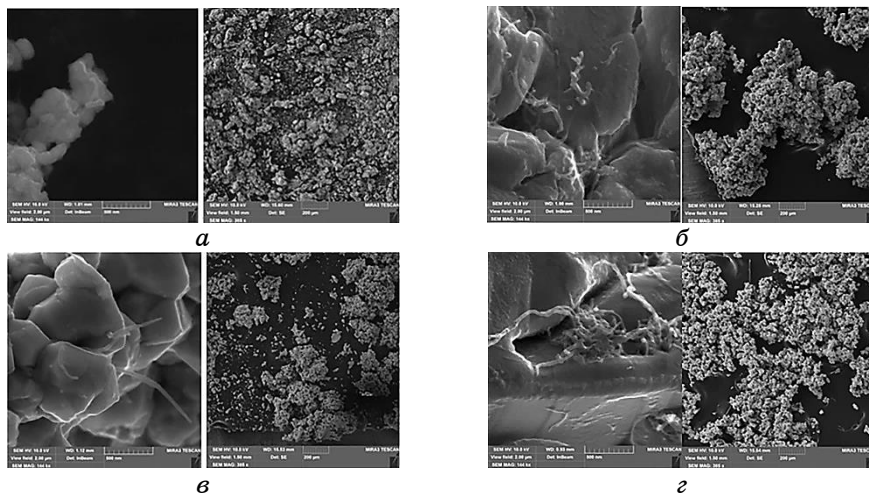


Рис. 1. Морфологія частинок порошку з електроліту №1 (а), №2 (б), №3 (в) і №4 (з).<sup>2</sup>

мідь–ВНТ визначали за допомогою растрового електронного мікроскопа.

Зразки для досліджень компактували однобічним пресуванням за тиску у 400 МПа і спіканням за температури у 950°C з подальшою ізотермічною витримкою впродовж 2 годин в атмосфері водню на експериментальній установці проточного типу.

Дослідження структурних характеристик спечених зразків виконали з використанням електронного сканувального мікроскопа (Tescan Mira 3 LMU). Для визначення елементного складу зразків використовували метод локальної аналізи — систему енергодисперсійної спектроскопії (ЕДС) з детектором випромінення ‘X-max 80’ (‘Oxford Instruments’, Англія).

Досліджувані зразки мали форму циліндра з  $h = 1,2$  мм,  $d = 1,1$  мм, що практично унеможливило вимірювання електричного опору з використанням подвійного шестиплечового мосту з чотирозатискним підключенням досліджуваного зразка з двома струмовими та двома потенціальними контактами [18]. Тому для резистометричних досліджень спечених зразків було використано метод амперметра та вольтметра [19] на мультиметрі 43201 з границями мірювання: 1 мВ (0,02 мВ/под.), 30 А (А/под.);  $R_v \gg R_x$  (на кілька порядків). Для забезпечення необхідної величини напруги (від 0,1 мВ до 0,7 мВ) в електричному колі пропускали струм від 10 А до 30 А. Полярність джерела живлення під час замірів змінювали для пониження можливого впливу на результати виникнення термоЕДС. Результат вимірювання визначали як середнє арифметичне результатів двох вимірювань, що відрізнялися полярністю струму.

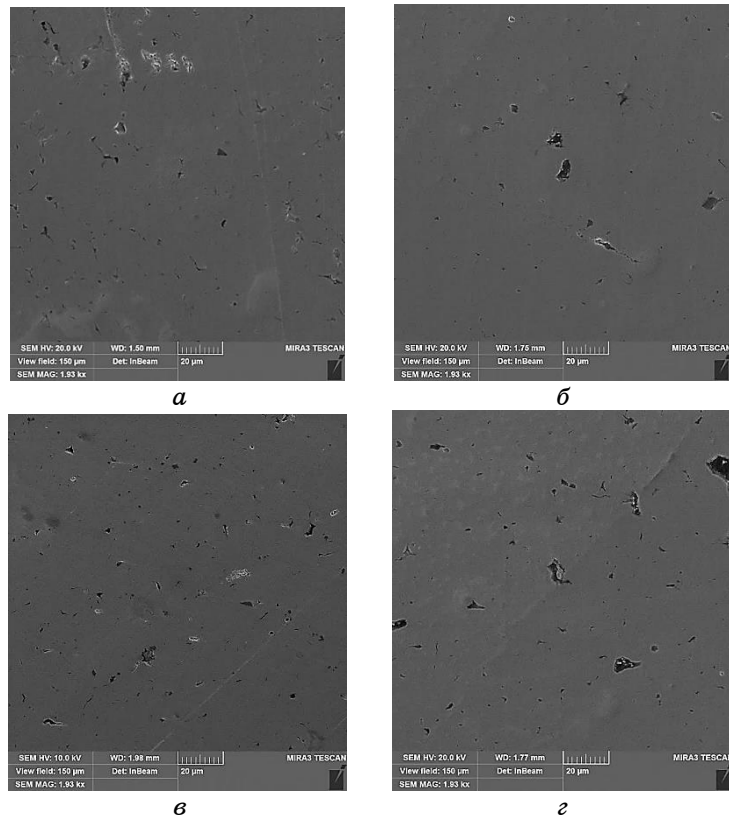
### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 2 наведено мікроструктури спечених зразків з експериментальних порошків мідь–ВНТ, виготовлених електроосадженням з електролітів різного складу (табл. 1).

Аналіза мікроструктур показує, що зразок №1 має меншу загальну пористість і менший розмір самих пір. Крім того, відбувається заповнення цих пір скупченнями ВНТ, яких добре видно на рис. 3.

Для визначення розподілу вуглецевих нанотрубок проведено енергодисперсійну мікроаналізу та картування Купруму і Карбону для всіх зразків (рис. 4 та табл. 2). На картах розподілу елементів чітко видно, що ВНТ розташовуються переважно у порах і по межах зерен. У якості прикладу на рис. 4 наведено мікроструктуру з результатами ЕДС характерних відрізків і карти розподілу Купруму та Карбону в зразку №1.

Аналіза карт розподілу Карбону зразка №1 свідчить, що значні



**Рис. 2.** Мікроструктури експериментальних зразків: *а* — №1, *б* — №2, *в* — №3, *г* — №4.<sup>3</sup>

кількості Оксигену та ВНТ сконцентровані у порах і по межах зерен (62,22%), але ВНТ присутні й у мідній матриці, зрозуміло, що в меншій кількості (4,14%). Аналогічний розподіл спостерігається для всіх зразків, і чим більша за розміром пора, тим у ній більший вміст Карбону (ВНТ) і навпаки.

Результати дисперсійної рентгенівської спектроскопії для всіх зразків наведено на рис. 5.

Аналіза одержаних спектрів показує, що після спікання у атмосфері водню вуглець зберігається у всіх зразках. Максимальна кількість вуглецю 6,23% відповідає зразку №1, який був виготовлений з мідного порошку з найбільшим вмістом ВНТ.

Важливим технологічним показником є усадка після спікання. Для зразка №3 спостерігали зростання пресовки як за лінійними розмірами, так і за об'ємом, а для зразка №4 — тільки за об'ємом. Для зразка №1 виявили усадку, що можна пояснити

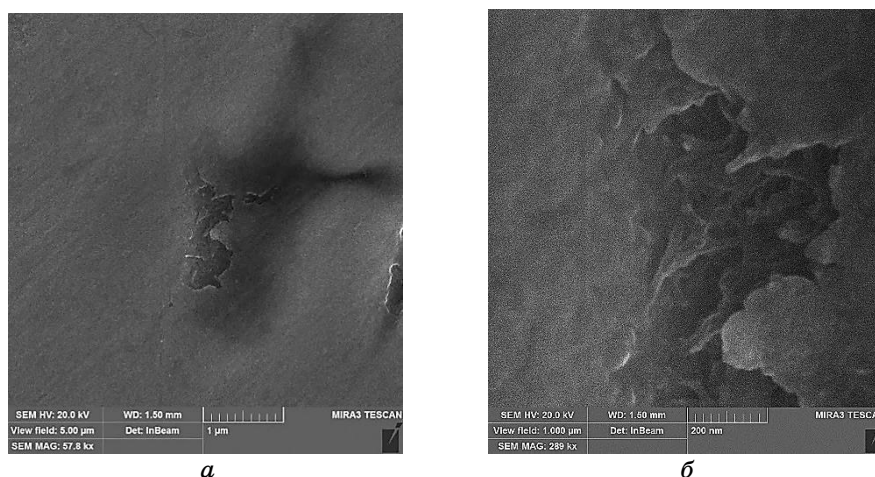


Рис. 3. Агломерати вуглецевих нанотрубок у порах зразка №1.<sup>4</sup>

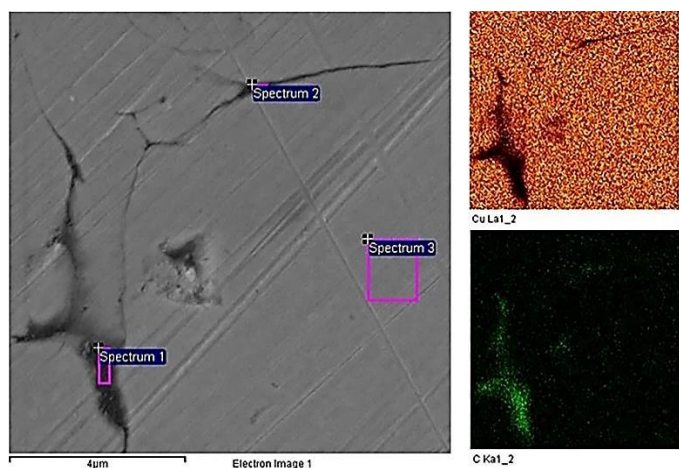


Рис. 4. Мікроструктура та концентраційні карти розподілу Купруму та Карбону в зразку №1.<sup>5</sup>

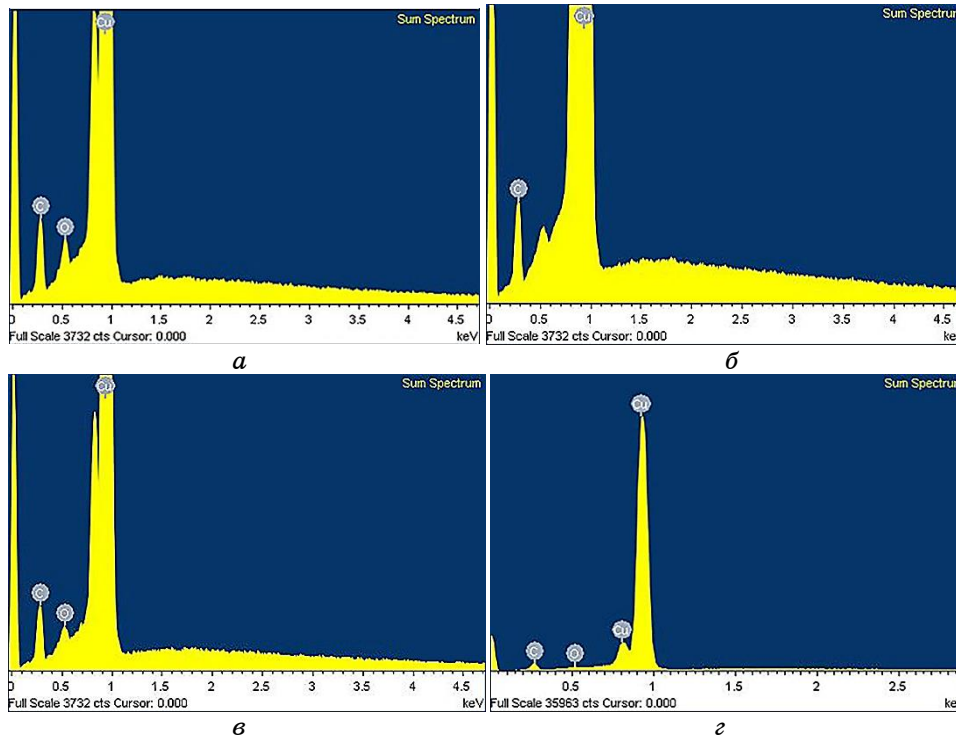
тим, що порошок був більш дрібний.

Для всіх зразків визначили питомий електроопір і пористість. Для порівняння був обраний зразок, виготовлений з порошку чистої міді марки ПМС-1, який був одержаний аналогічним чином, як і інші зразки, — тиск пресування у 400 МПа з наступним спіканням за температури у 900°C в атмосфері водню. Питомий опір для всіх зразків визначали в однакових умовах, і він є відносною характеристикою. Результати міряннь представлено у



**ТАБЛИЦЯ 2.** Елементний склад [мас. %] зразка у наведених на рис. 4 спектрах.<sup>6</sup>

Спектер	Карбон (С)	Оксиген (О)	Купрум (Cu)
Спектер 1	62,22	16,83	16,65
Спектер 2	20,59	3,16	75,99
Спектер 3	4,14	—	95,86



**Рис. 5.** Результати дисперсійної рентгенівської спектрометрії зразків: *a* — №1, *б* — №2, *в* — №3, *г* — №4.<sup>7</sup>

табл. 3.

Порівняльна аналіза результатів питомого електроопору свідчить про те, що максимальне значення одержано для зразка, виготовленого з порошку чистої міді без додавання ВНТ. Для цього ж зразка характерна й найбільша пористість. Пористість зразків, виготовлених з експериментально одержаних композиційних порошків, є меншою, ніж для зразка з чистої міді. Серед зразків, які містять у своєму складі ВНТ (№№1–4) та мають співвідносну пористість (12–19%), мінімальне значення електроопору спосте-

ТАБЛИЦЯ 3. Властивості спечених зразків.<sup>8</sup>

Номер зразка	Питомий електроопір, Ом·см	Пористість, %
1	$28,1 \cdot 10^{-5}$	13
2	$38,0 \cdot 10^{-5}$	12
3	$49,0 \cdot 10^{-5}$	19
4	$29,9 \cdot 10^{-5}$	14
Чиста мідь	$51,9 \cdot 10^{-5}$	23

рігається для зразка №1. Цей зразок одержано з експериментального порошку з максимальною кількістю вуглецю (0,83%), під час виготовлення якого до електроліту додавали сумісно ВНТ та ПАР СТАВ. Зменшення електроопору в зразках напевно пов'язане з ліпшим ущільненням композитних порошків, на поверхні частинок яких розташовувалися ВНТ, що є передумовою прояву їхньої високої електропровідності, що й має місце у зразку з максимальним їхнім вмістом.

#### 4. ВИСНОВКИ

Електроосадженням з електроліту, який містив ВНТ та ПАР, одержано композиційні порошки мідь–ВНТ, з яких методом порошкової металургії виготовили спечені композиційні матеріали, які показали підвищену електричну провідність.

В усіх випадках вуглецеві нанотрубки зберігаються після спікання та макроскопічно рівномірно розташовуються у мідній матриці (їхня концентрація складає 4–6%), утворюючи, однак, мікроскопічні скупчення у порах і по межах зерен.

Показано, що з підвищенням вмісту ВНТ електричний опір спеченого матеріалу зменшується. Всі зразки, яких було виготовлено з експериментального композиційного порошку мідь–ВНТ, мають більшу щільність і більш низький електроопір у зіставленні з порівнянними зразками з чистої міді, виготовленими в аналогічних умовах.

Найменший питомий електроопір показали спечені зразки з порошку з найбільшим досягнутим вмістом ВНТ — 0,83% (одержаним електролізою з електроліту, що містив ПАР СТАВ і ВНТ).

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. V. Eletskaa, *Phys. Usp.*, **50**, No. 3: 225 (2007); <http://dx.doi.org/10.1070/PU2007v050n03ABEH006188>
2. B. Earp, D. Dunn, J. Phillips, R. Agrawal, T. Ansell, P. Aceves, I. De Rosa, W. Xin, and C. Luhrs, *Mater. Res. Bull.*, **131**: 110969 (2020);

- <http://doi:10.1016/j.materresbull.2020.110969>
3. S. R. Bakshi, D. Lahiri, and A. Agarwal, *Int. Mater. Rev.*, **55**, No. 1: 41 (2010); <http://doi:10.1179/095066009X12572530170543>
  4. R. M. Sundaram, A. Sekiguchi, M. Sekiya, T. Yamada, and K. Hata, *R. Soc. Open Sci.*, **5**, No. 11: 180814 (2018); <http://doi:10.1098/rsos.180814>
  5. Y. Li and M. A. Carbon, **50**, No. 5: 1793 (2012); <http://doi:10.1016/j.carbon.2011.12.027>
  6. J. P. Tu, Y. Z. Yang, L. Y. Wang, X. C. Ma, and X. B. Zhang, *Tribol. Lett.*, **10**: 225 (2001); <http://doi:10.1023/A:1016662114589>
  7. K. T. Kim, S. I. Cha, S. H. Hong, and S. H. Hong. *Mat. Sci. Eng. A*, **430**, Nos. 1–2: 27 (2006); <http://doi:10.1016/j.msea.2006.04.085>
  8. H. Deng, J. Yi, C. Xia, and Y. Yi. *J. Alloys Compd.*, **727**: 260 (2017); <http://doi:10.1016/j.jallcom.2017.08.131>
  9. T. Varo and A. Canakci, *Arab. J. Sci. Eng.*, **40**: 2711 (2015); <https://doi.org/10.1007/s13369-015-1734-6>
  10. L. Maneet, S. K. Singhal, and I. Sharma, *Appl. Nanoscience*, **3**: 29 (2013); <http://doi.org/10.1007/s13204-012-0078-8>
  11. S. I. Cha, K. T. Kim, S. N. Arshad, C. B. Mo, and S. H. Hong, *Adv. Mater.*, **17**: 1377 (2005); <http://doi:10.1002/adma.200401933>
  12. P. Quang, Y. G. Jeong, S. C. Yoon, S. H. Hong, and H. S. Kim, *J. Mater. Proc. Tech.*, **187**: 318 (2007); <http://doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.11.116>
  13. I. G. Roslyk, *Metall. Ore Mining Ind.*, **3**: 18 (2020) (in Ukrainian); <http://doi:10.34185/0543-5749.2020-3-18-27>
  14. L. Zheng, J. Sun, and Q. Chen, *Micro Nano Lett.*, **12**, No. 10: 722 (2017); <http://doi:10.1049/mnl.2017.0317>
  15. S. Arai and M. Endo, *Electrochem. Commun.*, **5**: 797 (2003); <http://doi:10.1016/j.elecom.2003.08.002>
  16. Z. Wang, X. Cai, C. Yang, L. Zhou, and C. Hu, *J. Alloys Compd.*, **735**: 1357 (2018); <http://doi:10.1016/j.jallcom.2017.11.255>
  17. I. Roslyk, G. Stovpchenko, and G. Galchenko, *Chem. Chem. Technol.*, **15**, No. 1: 125 (2021); <https://doi.org/10.23939/chcht15.01.125>
  18. V. V. Savich, L. N. D'yachkova, N. A. Shpitsa, L. N. Kerzhentseva, L. V. Markova, L. P. Pilinevich, and A. A. Dmitrovich, *Spechennyye Poroshkovyye Materialy: Metody i Pribory Kontrolya Svoistv Iskhodnykh Poroshkov, Issledovaniya Struktury i Ehkspluatatsionnykh Kharakteristik Izdeliy Iz Nih* [Sintered Powder Materials: Methods and Devices for Controlling the Properties of Initial Powders, Investigation of the Structure and Performance of Products Made of Them] (Minsk: Tonpik: 2008) (in Russian).
  19. O. V. Roman, V. V. Skorokhod, and G. R. Fridman, *Ul'trazvukovoy i Rezistometricheskyy Kontrol' v Poroshkovoy Metallurgii* [Ultrasonic and Resistometric Control in Powder Metallurgy] (Minsk: Vysshaya Shkola Publ.: 1989) (in Russian).

<sup>1</sup>National Metallurgical Academy of Ukraine,  
4, Gagarin Ave.,  
UA-49600 Dnipro, Ukraine

<sup>2</sup>E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine,  
11, Kazimir Malevich Str.,  
UA-03150 Kyiv, Ukraine

<sup>1</sup> TABLE 1. Concentration of surfactant additives in the electrolyte and the carbon content in

---

the powder.

<sup>2</sup> **Fig 1.** SEM images of copper powder obtained from different electrolyte: No. 1 (*a*), No. 2 (*b*), No. 3 (*c*) and No. 4 (*d*).

<sup>3</sup> **Fig. 2.** Microstructures of sintered experimental Cu-CNT samples: *a*—No. 1, *b*—No. 2, *c*—No. 3, *d*—No. 4.

<sup>4</sup> **Fig. 3.** SEM images of CNTs' agglomerates within the pores of the sample No. 1.

<sup>5</sup> **Fig. 4.** Microstructure and EDX mapping of copper and carbon distributions in sample No. 1.

<sup>6</sup> **TABLE 2.** Composition of elements (wt.%) in the spectra shown in Fig. 4.

<sup>7</sup> **Fig. 5.** EDS spectrum of sintered samples: *a*—No. 1, *b*—No. 2, *c*—No. 3, *d*—No. 4.

<sup>8</sup> **TABLE 3.** Properties of sintered samples.