

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Oktober 2009 (15.10.2009)

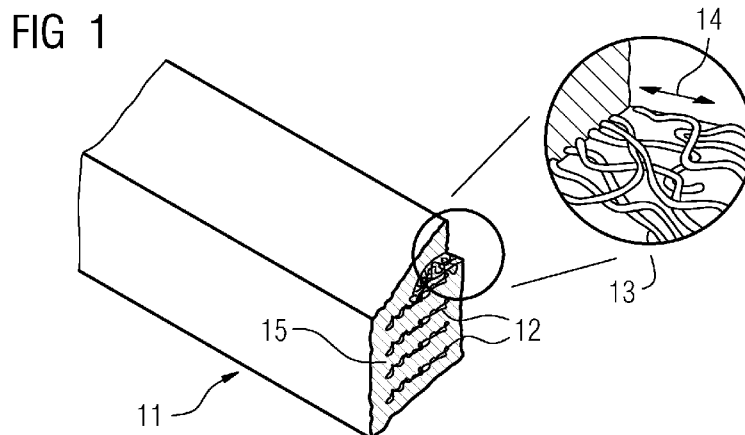
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/124862 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C22C 47/06 (2006.01) C22C 49/14 (2006.01)
C22C 47/02 (2006.01) C25D 15/02 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/053843
- (22) Internationales Anmeldedatum:
1. April 2009 (01.04.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2008 018 695.3
10. April 2008 (10.04.2008) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEINRICHSDORFF, Frank [DE/DE]; Keplerstr. 12a, 15831 Mahlow (DE). JENSEN, Jens Dahl [DK/DE]; Kirschenallee 7, 14050 Berlin (DE). SCHNEIDER, Manuela [DE/DE]; Pichelsdorfer Str. 71, 13595 Berlin (DE). ULLRICH, Raymond [US/DE]; Habichtsteig 18, 14621 Schönwalde (DE). WINKLER, Gabriele [DE/DE]; Hakenfelder Str. 8 B, 13587 Berlin (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL COMPOSED OF A METAL MATRIX IN WHICH CNT FILAMENTS ARE DISTRIBUTED, AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF SUCH A COMPOSITE MATERIAL

(54) Bezeichnung: MATERIALVERBUND, BESTEHEND AUS EINER METALLISCHEN MATRIX, IN DER CNT-FILAMENTE VERTEILT SIND, SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SOLCHEN MATERIALVERBUNDES



(57) Abstract: The invention relates to a composite material (11) composed of a metal matrix (15) in which CNT filaments (13) are distributed. According to the invention, said CNT filaments are intertwined, interwoven, or tied together, and the matrix (15) is cold-worked. This advantageously allows the matrix material to be filled with a higher percentage of CNT filaments than when dispersed CNT are electrodeposited. The invention also relates to a method for producing such a composite material (11). In said method, suitable semifinished products such as knitted fabrics, woven fabrics, nets, fleeces, or papers made of CNT filaments are coated (preferably electroplated) with the metal matrix.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2009/124862 A1



Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Die Erfindung betrifft einen Materialverbund (11), bestehend aus einer metallischen Matrix (15), in der CNT-Filamente (13) verteilt sind. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass diese CNT-Filamente miteinander verschlungen, verwoben oder verknüpft sind und die Matrix (15) kaltverfestigt ist. Hierdurch lässt sich vorteilhaft ein höherer Füllgrad an CNT-Filamenten im Matrixmaterial erreichen, als dies beispielsweise bei der elektrochemischen Abscheidung von dispergierten CNT der Fall ist. Erfindungsgemäß wird weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Materialverbundes (11) vorgeschlagen, bei dem geeignete Halbzeuge wie Gestricke, Gewebe, Netze, Vliese oder Papiere aus CNT-Filamenten mit der metallischen Matrix (vorzugsweise elektrochemisch) beschichtet werden.

Beschreibung

Materialverbund, bestehend aus einer metallischen Matrix, in der CNT-Filamente verteilt sind, sowie Verfahren zur Herstellung eines solchen Materialverbundes

Die Erfindung betrifft einen Materialverbund, bestehend aus einer metallischen Matrix, in der CNT-Filamente verteilt sind. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Erzeugen eines Materialverbundes, welcher aus einer metallischen Matrix besteht, in der CNT-Filamente verteilt sind.

Ein Materialverbund der eingangs genannten Art kann beispielsweise gemäß der US 2007/0036978 A1 hergestellt werden. Hierzu werden CNT in einem Elektrolyt dispergiert und ein zu beschichtendes Bauteil in diesem Elektrolyt galvanisch beschichtet. Dabei scheidet sich eine Schicht ab, die den eingangs genannten Materialverbund ergibt. In dieser Schicht werden die dispergierten CNT nämlich mit eingebaut. Diese liegen in dem Materialverbund in einer stöchiometrischen Verteilung mit beliebiger Ausrichtung vor.

Gemäß der DE 600 25 131 T2 ist ein faserverstärkter Verbundwerkstoff mit einer Metallmatrix beschrieben. Die zur Anwendung kommenden Filamente können beispielsweise Kohlefasern sein, die selbst mit einem Metall beschichtet sind. Diese werden mit dem Matrixmaterial vermischt und im Rahmen eines sogenannten Rapid-Prototyping-Verfahrens verarbeitet.

Der Einbaurate an CNT-Filamenten in die Matrix sind Grenzen gesetzt, die sich aus dem Fertigungsverfahren ergeben. Eine Dispersion der CNT in dem Elektrolyt muss nämlich mit Netzmitteln stabilisiert werden, wobei die Konzentration an dispergierten CNT von dem Wirkungsgrad dieser Netzmittel ab-

hängt, jedoch begrenzt ist. Hierin ist auch der limitierende Faktor zu sehen, wenn die CNT während der galvanischen Ausbildung der Schicht in das Matrixmaterial eingebaut werden sollen. Hierbei stellt sich nämlich ein stationärer Zustand ein, der die begrenzte Einbaurrate an CNT in dem abgeschiedenen Matrixmaterial bestimmt.

Um eine höhere Einbaurrate an Fasern zu erreichen, ist gemäß der DE 102 15 101 A1 beschrieben, dass bei Gussteilen aus Leichtmetalllegierungen auch mattenförmige Halbzeuge der Fasern in das Bauteil eingegossen werden können. Auf diese Weise entsteht ein Verbundkörper aus einem Leichtmetallwerkstoff als Matrix.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines Materialverbundes mit darin enthaltenen CNT-Filamenten anzugeben, mit dem sich die Einbaurrate an CNT-Filamenten im Vergleich zum Stand der Technik erhöhen lässt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass ein CNT-Halbzeug, bestehend aus einem Gestrick, einem Gewebe, einem Netz, einem Vlies oder einem Papier, mit dem Material der metallischen Matrix beschichtet wird. Hierdurch lässt sich der Füllgrad an CNT-Filamenten in der metallischen Matrix nahezu beliebig einstellen. Die Gründe hierfür sind die folgenden. Im Vergleich zu dem galvanischen Beschichtungsverfahren gemäß dem Stand der Technik ist ein Grundkörper, auf dem der Materialverbund hergestellt wird, nicht notwendig. Der Träger für den Materialverbund ist erfindungsgemäß viel mehr das die CNT-Filamente enthaltende Halbzeug selbst. Dieses kann vor-

konfektioniert von geeigneten Herstellern bezogen werden, wobei die Konfektionierung über den Füllgrad an CNT in dem zu erzeugenden Materialverbund entscheidet. Je nach dem wie dicht die CNT-Filamente ineinander verschlungen oder mitein-

ander verwoben bzw. verknüpft sind, wird auch ein unterschiedlicher Füllgrad an CNT-Filamenten in dem fertig gestellten Verbundmaterial erhalten. In jedem Fall lässt sich durch die Verwendung der genannten Halbzeuge ein wesentlich
5 höherer Füllgrad an CNT-Filamenten einstellen, als durch eine elektrochemische Abscheidung von dispergierten CNT.

Vorteilhaft ist es, wenn das Material der metallischen Matrix elektrochemisch, vorzugsweise galvanisch, also unter Anlegen
10 eines Abscheidepotentials, auf das CNT-Halbzeug aufgebracht wird. Hierbei handelt es sich vorteilhaft um ein Verfahren, bei dem mit geringem Aufwand auch größere Schichtdicken zu erzielen sind. Es lässt sich also das Verhältnis von Matrixmaterial zu dem Material der CNT-Filamente in vergleichsweise
15 großem Umfang einstellen. Für eine elektrochemische Abscheidung ist es dabei vorteilhaft, dass CNT-Filamente grundsätzlich elektrisch leitfähig sind. Damit kann das Halbzeug, welches beispielsweise auf der einen Seite in ein elektrochemisches Beschichtungsbad eingetaucht und auf der anderen Seite
20 wieder herausgezogen wird (kontinuierlicher Beschichtungsprozess) mit einem elektrischen Potential beaufschlagt werden.

Allerdings kann das Beschichtungsergebnis verbessert und die Beschichtung beschleunigt werden, wenn vor der elektrochemischen Beschichtung eine Vorbehandlung des CNT-Halbzeugs
25 zwecks Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit und/oder der Haftungseigenschaften für das Material der metallischen Matrix durchgeführt wird. Eine solche Vorbehandlung kann beispielsweise durch eine Beschichtung mittels PVD-Beschichtungstechnologien erfolgen. Dabei entsteht auf den CNT eine
30 dünne metallische Schicht, welche die elektrischen Eigenschaften der CNT-Filamente verbessert. Insbesondere können an den Berührungsstellen der CNT in dem Halbzeug metallische Brücken erzeugt werden. Eine elektrochemische Beschichtung

kann daher unter höheren Abscheideströmen erfolgen, wodurch höhere Abscheideraten erreicht werden.

Weiterhin ist es vorteilhaft auch möglich, dass nach der Beschichtung eine Wärmebehandlung des Materialverbundes erfolgt. Dies hat den Vorteil, dass eventuelle Spannungen in dem Materialverbund aufgrund der unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften von CNT und metallischen Matrixwerkstoffen abgebaut werden können. Außerdem wird das Matrixmaterial insbesondere bei einer Erwärmung oberhalb der Rekristallisationstemperatur konditioniert, um nachfolgend eine Verformung durchzuführen, die nach dem Prinzip der Kaltverformung abläuft. Dies kann beispielsweise eine Streckung des Materialverbundes sein, wobei hierdurch die bereits erwähnte Vorzugsorientierung der CNT-Filamente begünstigt wird.

Es ist auch vorteilhaft, den Materialverbund nach der Beschichtung in mehrere Teilabschnitte zu trennen. Beispielsweise ist es möglich, die vliesartigen Halbzeuge in ihrer vollen Breite zu beschichten, wobei ein Materialverbund entsteht, der grundsätzlich beispielsweise als elektrischer Leiter ungeeignet ist. Aus der erzeugten Bahn können jedoch mehrere Streifen geschnitten werden, die beispielsweise anschließend auch miteinander verseilt werden können.

Eine besondere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich damit auch, wenn der Materialverbund nach der Beschichtung gefaltet und/oder geschichtet und/oder verdrillt wird. Hierdurch lassen sich beispielsweise die bereits erwähnten verseilten elektrischen Leiter herstellen. Für einen kontinuierlichen Herstellungsprozess ist es zuletzt auch vorteilhaft, wenn das CNT-Halbzeug strangförmig ausgebildet ist und die Verfahrensschritte des Verfahrens kontinuierlich jeweils an einem Teilstück des CNT-Halbzeugs bzw. des entste-

henden strangförmigen Materialverbundes durchgeführt werden. Das strangförmige Halbzeug durchläuft damit die Stationen des Fertigungsverfahrens nacheinander, wobei der jeweilige Fertigungsschritt nicht oder nur selten gestoppt bzw. hochgefahren werden muss.

Die Aufgabe der Erfindung liegt weiterhin darin, einen Materialverbund mit einer metallischen Matrix und darin verteilten CNT-Filamenten anzugeben, welcher vergleichsweise hohe Einbauraten an CNT erlaubt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass bei einem Materialverbund, bei dem die CNT-Filamente in der Matrix ineinander verschlungen oder miteinander verwoben bzw. verknüpft vorliegen, die Matrix in einem kaltverfestigten Zustand vorliegt. Dies hat den Vorteil, dass die Werkstoffeigenschaften der Matrix an die hochfesten Materialeigenschaften der in dieser eingebetteten CNT angepasst werden können. Dies lässt ein homogeneres Verhalten des Materialverbundes hinsichtlich seiner mechanischen Eigenschaften zu. Eine Kaltverfestigung wird dadurch ermöglicht, dass eine Einbettung der CNT-Filamente auf elektrochemischem Wege und nicht durch Gießen oder Rapid Prototyping erfolgt. Hierdurch lässt sich nämlich eine im Vergleich zu Gussgefügen duktile Gefügestruktur erzeugen. Die Kaltverfestigung kann beispielsweise durch Strecken des Materialverbundes erfolgen, wodurch sich vorteilhaft gleichzeitig eine Vorzugsausrichtung der CNT-Filamente in dem Matrixwerkstoff erreichen lässt. Daher ist es besonders vorteilhaft auch möglich, dass der Materialverbund strangförmig ausgebildet ist. Dieser Strang kann durch Strecken verfestigt werden, wobei insbesondere ein Material entsteht, welches für den bereits angeführten Anwendungsfall eines elektrischen Leiters geeignet ist.

Erfindungsgemäß entsteht ein an sich selbsttragendes Gerüst an CNT-Filamenten in der Matrix, wodurch sich vorteilhaft die Einbauraten an CNT in der metallischen Matrix stark erhöhen lassen. Die Einbaurate ist nicht mehr durch die Einstellung eines stationären Zustandes (Diffusionsprozess im Elektrolyt) bestimmt, sondern wird durch die Art und Weise des Aufbaus eines verwendeten CNT-Halbzeugs mit CNT-Filamenten bestimmt, welche ineinander verschlungen oder miteinander verwoben bzw. verknüpft vorliegen.

10

Die genannten Halbzeuge können beispielsweise von der Firma FutureCarbon bezogen werden. Diese haben beispielsweise am 13.02.2008 auf ihrer Internetseite www.future-carbon.de 2D- und 3D-Netzwerke, bestehend aus CNT, angeboten, welche sich als Halbzeug in dem erfindungsgemäßen Herstellungsprozess verarbeiten lassen (hierzu im Folgenden mehr). Auch ist es beispielsweise aus Xiaobo Zhang et al. „Spinning and Processing Continuous Yarns from 4-Inch Wafer Scale Super-Aligned Carbon Nanotube Arrays“, Adv. Mater. 2006, 18, 1505-1510 bekannt, CNT-Filamente dadurch zu erzeugen, dass Garne aus einem "Wald" von CNTs von einem Siliziumsubstrat abgezogen werden. Hierbei handelt es sich um einen selbst organisierenden Prozess, der zu CNT-Filamenten führt, welche wesentlich länger als die auf dem Siliziumsubstrat befindlichen CNT sind. Diese liegen dann als ein wollartiges Halbzeug vor, in dem die CNT-Filamente in einem hohen Grad parallelisiert sind. Auch ein solches Halbzeug kann zur Weiterverarbeitung in dem erfindungsgemäßen Materialverbund dienen.

30

Eine besondere Ausgestaltung der Erfindung wird erhalten, wenn die jeweils ineinander verschlungenen oder miteinander verwobenen bzw. verknüpften CNT-Filamente in mehreren einander benachbarten Lagen in der Matrix angeordnet sind. Hierbei kann beispielsweise bei größeren geforderten Querschnittsflä-

chen eines Materialverbundes mit CNT-Halbzeugen gearbeitet werden, welche alleine die geforderte Querschnittsfläche nicht ausfüllen würden. Dies könnten beispielsweise Streifen eines CNT-Vlieses sein. Diese werden beim Herstellungsverfahren dann geschichtet, wobei sich zwischen den einzelnen Schichten Teile der metallischen Matrix ausbilden, welche nicht durch CNT-Filamente durchsetzt sind. Insgesamt entsteht ein Materialverbund mit sandwichartigem Aufbau.

10 Weitere Einzelheiten der Erfindung werden im Folgenden anhand der Zeichnung beschrieben. Gleiche oder sich entsprechende Zeichnungselemente sind in den einzelnen Figuren mit jeweils den gleichen Bezugszeichen versehen und werden nur insoweit mehrfach erläutert, wie sich Unterschiede zwischen den einzelnen Figuren ergeben. Es zeigen

Figur 1 eine perspektivische Ansicht eines Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Materialverbundes mit dargestellter Schnittfläche durch den Querschnitt,

20

Figur 2 ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung des Materialverbundes und

Figur 3 und 4 Varianten einer Weiterverarbeitung des Materialverbundes gemäß weiteren Ausführungsbeispielen des erfindungsgemäßen Verfahrens.

25

Gemäß Figur 1 ist ein Materialverbund 11 dargestellt, der als Sandwich aus mehreren Lagen 12 eines CNT-Halbzeugs aufgebaut ist. Diese Lagen 12 weisen, wie sich der Ausschnittsvergrößerung gemäß Figur 1 entnehmen lässt, CNT-Filamente 13 auf, die ineinander verschlungen sind. Der Ausschnittvergrößerung lässt sich weiterhin entnehmen, dass die Lagen 12 aus CNT-Filamenten 13 eine Vorzugsausrichtung 14 aufweisen, die sich

30

an der Längsausdehnung des strangförmigen Materialverbundes 11 orientieren. Das CNT-Halbzeug kann beispielsweise aus nicht näher dargestellten Streifen eines CNT-Fließes bestehen. Die einzelnen Lagen sind vollständig mit dem Werkstoff der Matrix 15 umgeben. Dies lässt sich beispielsweise durch
5 eine elektrochemische Beschichtung der Lagen 12 erreichen, die auch für einen vollständigen Abschluss der Kanten der Lagen 12 sorgt.

10 In Figur 2 ist ein kontinuierliches Fertigungsverfahren zur Herstellung beispielsweise eines Materialverbundes gemäß Figur 1 dargestellt. Ein Halbzeug 16 mit nicht näher dargestellten CNT-Filamenten wird von einer Vorratsrolle 17 abgerollt und in einer PVD-Beschichtungsanlage 18 mittels zwei
15 Tagets 19 beidseitig mit einer Startschicht aus Kupfer versehen. Danach wird das vorbehandelte Halbzeug 16 über Umlenksrollen durch ein elektrochemisches Bad 21 geleitet, wobei dieses über eine nicht näher dargestellte Elektrodenanordnung mit einem Abscheidestrom beaufschlagt wird. Dabei ist das
20 Halbzeug 16 als Kathode geschaltet, so dass eine weitere Beschichtung mit Kupfer erfolgen kann.

Nach Ausleitung des Halbzeugs 16 aus dem Bad 21 wird dieses in eine Wärmebehandlungseinrichtung 22 eingeführt. Dort befindet sich eine Heizung 23, welche einerseits ein Trocknen
25 des Halbzeugs 16 von dem Elektrolyt bewirkt und zweitens beispielsweise eine Erwärmung des metallischen Matrixwerkstoffes oberhalb der Rekristallisationstemperatur zulässt.

30 Eine Weiterverarbeitung des so behandelten Halbzeugs, welcher bereits den Materialverbund 11 darstellt, kann in unterschiedlicher Weise erfolgen, wobei in den Figuren 3 und 4 zwei Varianten dargestellt sind. Gemäß Figur 3 wird über eine Trenneinrichtung 24 der Materialverbund gemäß Figur 2 in meh-

rere Streifen geschnitten, welche beispielsweise die Abmes-
sungen gemäß Figur 1 aufweisen können. In einem nachfolgenden
Schritt erfolgt ein nicht näher dargestelltes Verdrillung 25
der einzelnen Stränge, die nachfolgend über eine Erzeugungsvor-
5 vorrichtung 26 zu einem CNT-Draht 27 ausgezogen werden. Zu
diesem Zweck weist die Erzeugungseinrichtung 26 ein trichter-
förmiges Loch 31 auf, welches einseitig den Durchmesser des
zu erzeugenden CNT-Drahtes 27 aufweist. Beim Durchlaufen der
Erzeugungsvorrichtung 26 erfährt der Materialverbund 11 bei
10 gleichzeitiger Verringerung seines Durchmessers eine Längung,
die einerseits zu einer Kaltverfestigung des Matrixmaterials
(Kupfer) führt und andererseits bewirkt, dass eine Vor-
zugsausrichtung von CNT-Filamenten in dem Matrixwerkstoff er-
folgt, die sich an der Längsausrichtung des erzeugten CNT-
15 Drahtes 27 orientiert (ähnlich wie in Figur 1 dargestellt).

Eine andere Möglichkeit besteht darin, den mattenförmigen Ma-
terialverbund 11 gemäß Figur 4 nicht zu zerteilen, sondern
durch Walzen in einer Walzvorrichtung 28 zu verarbeiten. Da-
20 bei wird die Dicke des Materialverbundes vermindert, wobei
auch eine gewisse Ausrichtung der CNT-Filamente in Walzrich-
tung erfolgt. In beiden Fällen (Figur 3, Figur 4) wird das
erzeugte Produkt (CNT-Draht 27, CNT-Folie 29) zur Weiterver-
arbeitung auf eine Produkt-Rolle aufgerollt.

25

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erzeugen eines Materialverbundes (11), bestehend aus einer metallischen Matrix (15), in der CNT-Filamente (15) verteilt sind,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass ein CNT-Halbzeug (16), bestehend aus einem Gestrick, einem Gewebe, einem Netz, einem Vlies oder einem Papier, mit dem Material der metallischen Matrix (15) beschichtet wird.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Material der metallischen Matrix (15) elektrochemisch, vorzugsweise galvanisch auf das CNT-Halbzeug (15) auf-
15 gebracht wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass vor der elektrochemischen Beschichtung eine Vorbehandlung des CNT-Halbzeugs (16) zwecks Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit und/oder der Haftungseigenschaften für
20 das Material der metallischen Matrix durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass nach der Beschichtung eine Wärmebehandlung des Materialverbundes (11) erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
30 dadurch gekennzeichnet,
dass der Materialverbund (11) nach der Beschichtung verformt, insbesondere gestreckt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,
dass der Materialverbund (11) nach der Beschichtung in mehrere Teilabschnitte getrennt wird.

5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Materialverbund (11) nach der Beschichtung gefaltet und/oder geschichtet und/oder verdrillt wird.

10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass das CNT-Halbzeug (16) strangförmig ausgebildet ist und die Verfahrensschritte des Verfahrens kontinuierlich jeweils an einem Teilstück des CNT-Halbzeugs (16) bzw. des entstehenden strangförmigen Materialverbundes (11) durchgeführt werden.
15

9. Materialverbund, bestehend aus einer metallischen Matrix (15), in der CNT-Filamente (13) verteilt sind, wobei die CNT-Filamente (13) in der Matrix (15) ineinander verschlungen oder miteinander verwoben bzw. verknüpft vorliegen,
20
dadurch gekennzeichnet,
dass die Matrix (15) in einem kaltverfestigten Zustand vorliegt.

25
10. Materialverbund nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass die CNT-Filamente (13) eine bevorzugte Ausrichtung in dem Materialverbund aufweisen.

30
11. Materialverbund nach einem der Ansprüche 9 oder 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass dieser strangartig ausgebildet ist.

12. Materialverbund nach einem der Ansprüche 9 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass die jeweils ineinander verschlungenen oder miteinander
verwobenen bzw. verknüpften CNT-Filamente in mehreren einan-
5 der benachbarten Lagen (12) in der Matrix (15) angeordnet
sind.

FIG 1

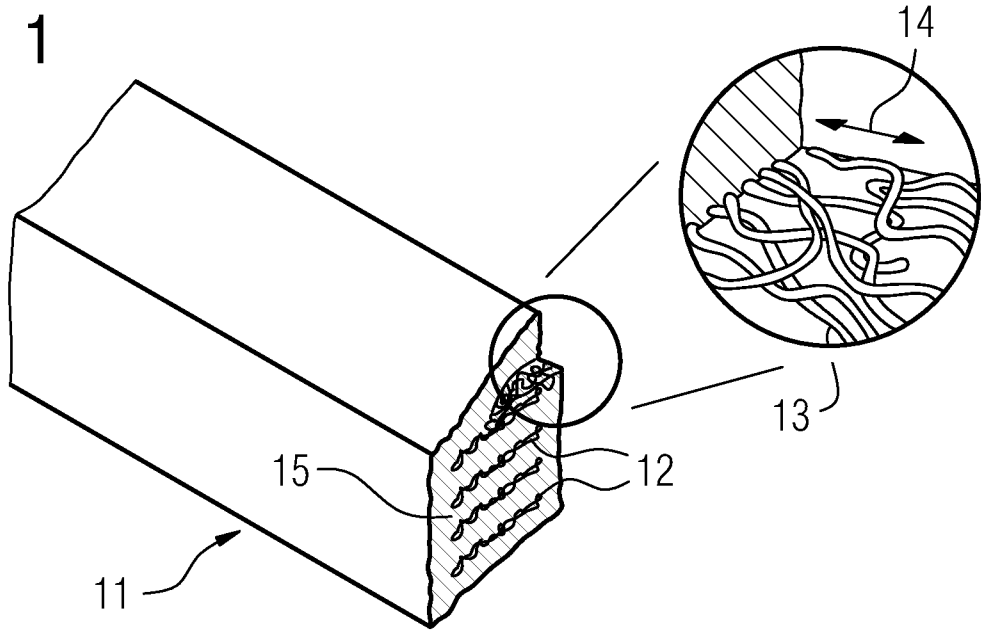


FIG 2

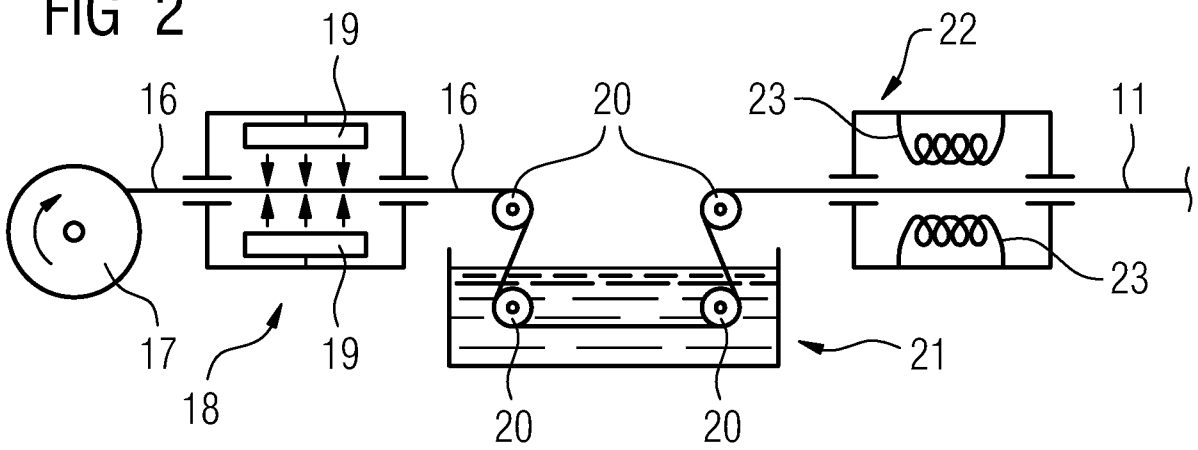


FIG 3

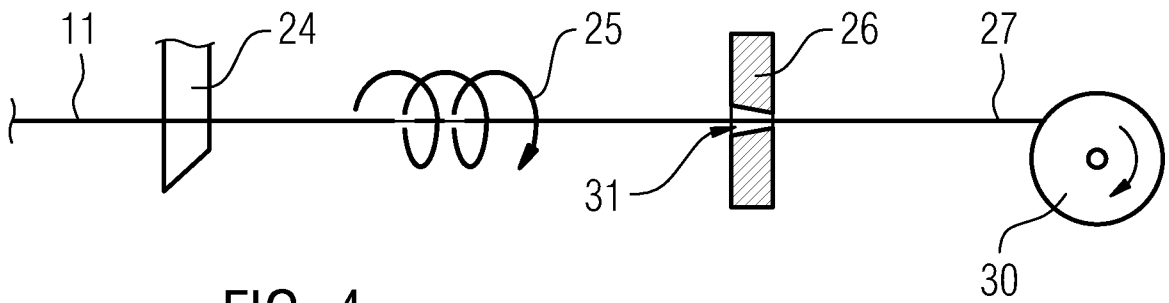
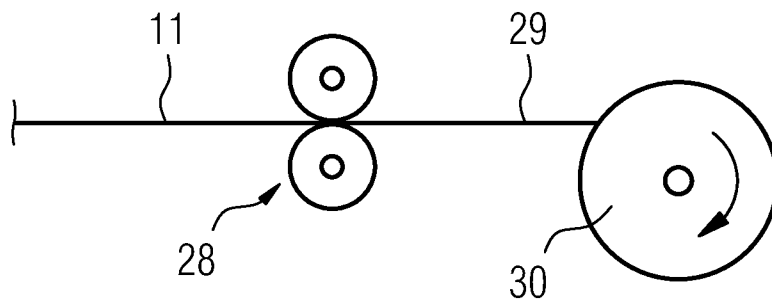


FIG 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/053843

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C22C47/06 C22C47/02 C22C49/14 C25D15/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C22C C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DAY THOMAS M ET AL: "Electrochemical templating of metal nanoparticles and nanowires on single-walled carbon nanotube networks" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON; DC. US, vol. 127, no. 30, 3 August 2005 (2005-08-03), pages 10639-10647, XP002501129 ISSN: 0002-7863 [retrieved on 2005-07-12] paragraph [EXPERIMENTAL]</p> <p align="center">----- -/--</p>	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 August 2009

Date of mailing of the international search report

09/09/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Morra, Valentina

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/053843

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	COJOCARU P ET AL: "Properties of ECD gold composite with nanostructured carbon-based materials" E C S TRANSACTIONS, ELECTROCHEMICAL SOCIETY, US, vol. 3, no. 30, 29 October 2006 (2006-10-29), pages 15-25, XP008110012 ISSN: 1938-5862 page 21 - page 24 -----	1-8
X	XING H ET AL: "Surface coating of carbon nanofibers/nanotubes by electrodeposition for multifunctionalization" NANOTECHNOLOGY, IOP, BRISTOL, GB, vol. 19, no. 2, 16 January 2008 (2008-01-16), page 25704, XP020129670 ISSN: 0957-4484 page 2, left-hand column, line 5 - right-hand column, line 15 -----	1-8
X	EP 1 529 858 A (FUJI XEROX CO LTD [JP]) 11 May 2005 (2005-05-11) paragraphs [0067], [0068] -----	9-12
A	US 2007/243124 A1 (BAUGHMAN RAY H [US] ET AL) 18 October 2007 (2007-10-18) the whole document paragraph [0083] -----	1-12
A	DE 102 15 101 A1 (BAYERISCHE MOTOREN WERKE AG [DE]) 16 October 2003 (2003-10-16) cited in the application the whole document -----	1-12
A	XIAOBO ZHANG, KAILI JIANG, CHEN FENG, PENG LIU, LINA ZHANG, JING KONG, TAIHUA ZHANG, QUNQING LI, SHOUSHAN FAN: "Spinning and Processing Continuous Yarns from 4-inch Wafer Scale Super-Aligned Carbon Nanotube Arrays" ADV. MATER., vol. 18, 2006, pages 1505-1510, XP002543229 cited in the application the whole document -----	1-12
A	US 2007/036978 A1 (CHEN QUANFANG [US]) 15 February 2007 (2007-02-15) cited in the application the whole document -----	1-12
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/053843

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 600 25 131 T2 (FORD GLOBAL TECH LLC [US]) 29 June 2006 (2006-06-29) cited in the application the whole document -----	1-12
A	YANG ET AL: "Single-walled carbon nanotube-reinforced copper composite coatings prepared by electrodeposition under ultrasonic field" MATERIALS LETTERS, NORTH HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 62, no. 1, 15 November 2007 (2007-11-15), pages 47-50, XP022345438 ISSN: 0167-577X the whole document -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2009/053843

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1529858	A	11-05-2005	JP 2005154887 A US 2005087726 A1	16-06-2005 28-04-2005
US 2007243124	A1	18-10-2007	NONE	
DE 10215101	A1	16-10-2003	NONE	
US 2007036978	A1	15-02-2007	WO 2008063148 A2	29-05-2008
DE 60025131	T2	29-06-2006	EP 1096032 A2 US 6376098 B1	02-05-2001 23-04-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C22C47/06	C22C47/02 C22C49/14 C25D15/02
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C22C C25D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DAY THOMAS M ET AL: "Electrochemical templating of metal nanoparticles and nanowires on single-walled carbon nanotube networks"</p> <p>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC. US, Bd. 127, Nr. 30, 3. August 2005 (2005-08-03), Seiten 10639-10647, XP002501129 ISSN: 0002-7863 [gefunden am 2005-07-12] Absatz [EXPERIMENTAL]</p> <p>----- -/--</p>	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
27. August 2009		09/09/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde		Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Morra, Valentina

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	COJOCARU P ET AL: "Properties of ECD gold composite with nanostructured carbon-based materials" E C S TRANSACTIONS, ELECTROCHEMICAL SOCIETY, US, Bd. 3, Nr. 30, 29. Oktober 2006 (2006-10-29), Seiten 15-25, XP008110012 ISSN: 1938-5862 Seite 21 - Seite 24	1-8
X	XING H ET AL: "Surface coating of carbon nanofibers/nanotubes by electrodeposition for multifunctionalization" NANOTECHNOLOGY, IOP, BRISTOL, GB, Bd. 19, Nr. 2, 16. Januar 2008 (2008-01-16), Seite 25704, XP020129670 ISSN: 0957-4484 Seite 2, linke Spalte, Zeile 5 - rechte Spalte, Zeile 15	1-8
X	EP 1 529 858 A (FUJI XEROX CO LTD [JP]) 11. Mai 2005 (2005-05-11) Absätze [0067], [0068]	9-12
A	US 2007/243124 A1 (BAUGHMAN RAY H [US] ET AL) 18. Oktober 2007 (2007-10-18) das ganze Dokument Absatz [0083]	1-12
A	DE 102 15 101 A1 (BAYERISCHE MOTOREN WERKE AG [DE]) 16. Oktober 2003 (2003-10-16) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12
A	XIAOBO ZHANG, KAILI JIANG, CHEN FENG, PENG LIU, LINA ZHANG, JING KONG, TAIHUA ZHANG, QUNQING LI, SHOUSHAN FAN: "Spinning and Processing Continuous Yarns from 4-inch Wafer Scale Super-Aligned Carbon Nanotube Arrays" ADV. MATER., Bd. 18, 2006, Seiten 1505-1510, XP002543229 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12
A	US 2007/036978 A1 (CHEN QUANFANG [US]) 15. Februar 2007 (2007-02-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12

-/--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 600 25 131 T2 (FORD GLOBAL TECH LLC [US]) 29. Juni 2006 (2006-06-29) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-12
A	YANG ET AL: "Single-walled carbon nanotube-reinforced copper composite coatings prepared by electrodeposition under ultrasonic field" MATERIALS LETTERS, NORTH HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, Bd. 62, Nr. 1, 15. November 2007 (2007-11-15), Seiten 47-50, XP022345438 ISSN: 0167-577X das ganze Dokument -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/053843

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1529858	A 11-05-2005	JP 2005154887 A US 2005087726 A1	16-06-2005 28-04-2005
US 2007243124	A1 18-10-2007	KEINE	
DE 10215101	A1 16-10-2003	KEINE	
US 2007036978	A1 15-02-2007	WO 2008063148 A2	29-05-2008
DE 60025131	T2 29-06-2006	EP 1096032 A2 US 6376098 B1	02-05-2001 23-04-2002