

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3974604号  
(P3974604)

(45) 発行日 平成19年9月12日(2007.9.12)

(24) 登録日 平成19年6月22日(2007.6.22)

(51) Int.C1.

F 1

CO 1B 31/02 (2006.01)  
C 23C 14/18 (2006.01)CO 1B 31/02 1 O 1 F  
C 23C 14/18

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-226081 (P2004-226081)  
 (22) 出願日 平成16年8月2日 (2004.8.2)  
 (65) 公開番号 特開2006-44970 (P2006-44970A)  
 (43) 公開日 平成18年2月16日 (2006.2.16)  
 審査請求日 平成18年1月11日 (2006.1.11)

(73) 特許権者 391001619  
長野県  
長野県長野市大字南長野字幅下692-2  
(73) 特許権者 000227054  
日精樹脂工業株式会社  
長野県埴科郡坂城町大字南条2110番地  
(74) 代理人 100067356  
弁理士 下田 容一郎  
(72) 発明者 滝澤 秀一  
長野県長野市若里一丁目18番1号 長野  
県工業試験場内  
(72) 発明者 山本 潤一  
長野県長野市若里一丁目18番1号 長野  
県工業試験場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】カーボンナノ材料の表面処理方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

カーボンナノ材料に、炭素と反応して化合物を生成するSi又はTiからなる金属粉末を混合する工程と、得られた混合物を真空炉に入れ、高温真空中で前記金属粉末を蒸発させ、この蒸気を前記カーボンナノ材料の表面に付着させる蒸着処理工程と、からなるカーボンナノ材料の表面処理方法であって、

前記蒸着処理工程では、真空炉の炉温を、前記金属粉末がSiであれば1350~1400に保持し、前記金属粉末がTiであれば1360~1550に保持し、且つ炉压を金属の饱和蒸気压状態に保ち、前記金属粉末の蒸発に伴うバブリング搅拌作用により、混合物を搅拌してカーボンナノ材料と金属蒸気との接触を促すようにすることを特徴とするカーボンナノ材料の表面処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、濡れ性改善を目的としたカーボンナノ材料の表面処理技術及びカーボンナノ複合材料に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ガラス繊維強化プラスチック(FRP)、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)、繊維強化セラミックス(FRC)、炭素繊維強化金属(CFRM)と呼ばれる繊維強化材料

が種々提案してきた。

#### 【0003】

近年、カーボンナノファイバと称する特殊な炭素繊維が強化材料として注目を浴び、その活用方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

#### 【特許文献1】特開2003-102343公報（請求項3）

#### 【0004】

特許文献1は、樹脂系材料にカーボンナノファイバを混在させることで、全体的な強度向上を図ることを特徴とする。樹脂系材料とカーボンナノファイバとはリジンと称する含浸剤で結合することができるので、一体化に困難さはない。

#### 【0005】

一方、アルミニウムなどの金属の補強材料にカーボンナノファイバを採用しようとすると、経験したことのない問題が発生した。カーボンナノファイバの詳細とその問題を次に順に説明する。

#### 【0006】

図8はカーボンナノファイバのモデル図であり、カーボンナノファイバ110は、六角網目状に配列した炭素原子のシートを筒状に巻いた形態のものであり、直径Dが $1.0\text{ nm}$ （ナノメートル）～ $150\text{ nm}$ であり、ナノレベルであるため、カーボンナノファイバ、カーボンナノ材料又はカーボンナノチューブと呼ばれる。なお、長さLは数 $\mu\text{m}$ ～ $100\text{ }\mu\text{m}$ である。

#### 【0007】

炭素原子が立方格子状に並んだものがダイヤモンドであって、ダイヤモンドは極めて硬い物質である。カーボンナノファイバ110は、ダイヤモンドと同様に規則的な結晶構造を有するために機械的強度は大きい。

#### 【0008】

図9はカーボンナノファイバの問題点を説明する図である。

(a)にて、容器111に媒体112を満たし、この媒体112にカーボンナノファイバ113を入れる。

#### 【0009】

(b)にて、攪拌機114で十分に攪拌する。この攪拌は振動式攪拌機で行ってよい。

(c)は、一定時間放置した後の状態を示し、カーボンナノファイバ113が容器111の底に沈殿していることが分かる。

なお、媒体112の比重が大きければ、カーボンナノファイバ113は上に溜まる。

#### 【0010】

媒体112が溶融金属である場合、カーボンナノファイバ113が溶融金属の上に溜まるようでは、カーボンナノファイバ113を金属に均等に分散させることはできない。

カーボンナノファイバ113が溶融金属に対して、濡れ性が悪いことがその原因である。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0011】

本発明は、カーボンナノ材料を溶融金属に均等に分散させるために、カーボンナノ材料の濡れ性を改善することができる処理方法を提供することを課題とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

請求項1に係るカーボンナノ材料の表面処理方法は、カーボンナノ材料に、炭素と反応して化合物を生成するSi又はTiからなる金属粉末を混合する工程と、得られた混合物を真空炉に入れ、高温真空下で前記金属粉末を蒸発させ、この蒸気を前記カーボンナノ材料の表面に付着させる蒸着処理工程と、からなるカーボンナノ材料の表面処理方法であつて、前記蒸着処理工程では、真空炉の炉温を、前記金属粉末がSiであれば1350～1

10

20

30

40

50

400 に保持し、前記金属粉末が Ti であれば 1360 ~ 1550 に保持し、且つ炉圧を金属の飽和蒸気圧状態に保ち、前記金属粉末の蒸発に伴うバブリング搅拌作用により、混合物を搅拌してカーボンナノ材料と金属蒸気との接触を促すようにすることを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

請求項 1 に係る発明では、カーボンナノ材料に、炭素と反応して化合物を生成する元素を含む金属粉末を混合し、得られた混合物を真空炉に入れ、高温真空下で金属粉末を蒸発させ、この蒸気をカーボンナノ材料の表面に付着させる。混合工程と蒸着処理工程の二工程でカーボンナノ材料の表面に金属微粒子を付着させることができる。 10

【0018】

金属微粒子は炭素と化合物を生成し、この化合物が接合作用を発揮するため、金属微粒子はカーボンナノ材料に強固に結合する。

カーボンナノ材料を溶融金属に混入した場合には、金属微粒子は溶融金属との濡れ性が高いため、溶融金属にカーボンナノ材料を均等に分散させることができる。

【0019】

加えて、請求項 1 に係る発明では、蒸着処理工程で金属粉末を蒸発させ、この蒸発に伴うバブリング搅拌作用で混合物を搅拌する。搅拌によりカーボンナノ材料と金属蒸気との接触を促す。したがって、金属微粒子をカーボンナノ材料の表面に均等に分散させることができる。 20

【0020】

更には、請求項 1 に係る発明では、金属は、Si 又は Ti とした。

Si、Ti ともに、真空中で蒸着可能な融点の金属であり、溶融金属との濡れ性も良好である。Si、Ti ともに入手が容易であり、特に Si は安価であるため、本発明方法を広く普及させる上で、好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

本発明を実施するための最良の形態を添付図に基づいて以下に説明する。なお、図面は符号の向きに見るものとする。

図 1 は本発明に係るカーボンナノ材料の表面処理方法の工程説明図である。 30

(a) : カーボンナノ材料 11 を準備する。例えば 10 g。

(b) : Si 粉末 12 を準備する。例えば 1 g。

【0025】

(c) : 乳鉢 13 にカーボンナノ材料 11 及び Si 粉末 12 を入れ、15 分 ~ 30 分間乳棒 14 で混合する。

(d) : 得られた混合物 15 を、アルミナ製容器 16 に入れ、アルミナ製蓋 17 を被せる。この蓋 17 は非密閉蓋を採用することで、容器 16 の内部と外部との通気を可能にする。

【0026】

(e) : 密閉炉体 21 と、炉体 21 内部を加熱する加熱手段 22 と、容器 16 を載せる台 23 と、炉体 21 内部を真空中にする真空ポンプ 24 とを備える真空炉 20 を準備し、この真空炉 20 に容器 16 を入れる。 40

【0027】

真空炉 20 における加熱条件及び圧力条件は次図で説明するが、真空中で加熱することで、混合物 15 中の Si 粉末が蒸発する。この蒸気は泡立つように容器 16 と蓋 17 とで形成する空間を搅拌する。このような作用をバブリング搅拌と呼ぶ。このバブリング搅拌によりカーボンナノ材料が解れ、解れたカーボンナノ材料の表面に Si 蒸気が接触し、化合物を形成し、Si の微粒子となって付着する。

【0028】

図 1 をまとめると、カーボンナノ材料 11 に、炭素と反応して化合物を生成する元素を 50

含む金属粉末12を混合する工程と、得られた混合物15を真空炉20に入れ、高温真空中で金属粉末12を蒸発させ、この蒸気をカーボンナノ材料11の表面に付着させる蒸着処理工程と、からなることを特徴とするカーボンナノ材料の表面処理方法である。

#### 【0029】

図2はSiに対応する炉温及び炉内圧力のグラフであり、横軸は時間、縦軸は炉温と炉内圧力である。

開始～5時： $6 \times 10^{-3}$  Paの真空中で、5時間かけて炉温を室温から300まで上昇させる。

#### 【0030】

5時～9時： $5.3 \times 10^{-3} \sim 2.1 \times 10^{-2}$  Paの真空中で、4時間かけて炉温を300から1400まで上昇させる。  
10

9時～19時： $2.1 \times 10^{-2}$  Paの真空中、1400の条件下10時間保持する。

#### 【0031】

Siの融点は1427であるから、融点直下の温度(1350～1400)に保持し、Siをこの温度での飽和蒸気圧状態に保つ。1350では飽和蒸気圧は $1.3 \times 10^{-3}$  Pa程度になり、1400では飽和蒸気圧は $2.1 \times 10^{-2}$  Pa程度になる。この程度の真空中度は真空炉で容易に達成できるため、処理温度は1350～1400が適当である。ただし、1350は蒸発速度が低く、1400は蒸発速度が高いため、実施例では1400とした。

#### 【0032】

次に、Siと炭素の化合物であるSiC(炭化けい素)について説明する。SiCの標準生成自由エネルギーは、1400で-39.6 kJ/molであり、この条件を満たすことは可能であるから、Si蒸気がカーボンナノ材料の炭素に反応してSiCになると考えられる。

#### 【0033】

そこで、混合物を半密閉された容器に入れ、Si粉末を蒸発させれば、バブリング搅拌が発生し、カーボンナノ材料にSiの微粒子が付着させることができる。

なお、保持時間が10時間と長いのは、十分搅拌し反応させることを目的とした。勿論、混合比や処理量などの条件によって、保持時間を増減することは差し支えない。

#### 【0034】

19時以降：加熱手段は停止するが、 $1.1 \times 10^{-3}$  Paの真空中度は保ちながら、炉冷を実施する。炉冷は、製品を極めて徐々に冷却する手法である。

#### 【0035】

図3は本発明方法で製造したカーボンナノ複合材料の拡大図であり、カーボンナノ複合材料30は、凝集していないカーボンナノ材料11と、このカーボンナノ材料11の表面に均等に付着した多数のSi微粒子31とからなる。これらのSi微粒子31は、炭素と反応して化合物を生成する元素であるSiを結晶化させたものであることは既に述べたとおりである。

#### 【0036】

さらに、Si微粒子31は炭化物であるSiCを介してカーボンナノ材料11に付着していることが重要となる。カーボンナノ材料11自身は濡れ性が悪い。したがって、単なるSi微粒子であれば接合強度が不足する虞れがある。この点、カーボンナノ材料11表面にSi微粒子を付着させることで、界面にSiCの反応層が形成し、カーボンナノ材料11にSi微粒子31を強固に付着させることができる。

#### 【0037】

次に、カーボンナノ複合材料30の濡れ性を調べる。

図4はカーボンナノ複合材料の濡れ性評価の原理図である。

(a)において、鋼(例えばSKD61)製の基材33に本発明のカーボンナノ複合材料30を放電プラズマ焼結法により密着接合し、中心に小孔34を開け、表面を研磨する

。

## 【0038】

(b) は実施例図であり、基材33とともにカーボンナノ複合材料30を真空チャンバー35に入れ、真空ポンプ36で真空引きした後に、アルゴンガス供給管37からアルゴンガスを供給して、真空チャンバー35内を非酸化性雰囲気にする。また、真空チャンバー35内を溶融マグネシウム合金(700 )と同じ温度にする。

## 【0039】

次に、シリンドラ38を用いて溶融マグネシウム合金39を押し上げる。溶融マグネシウム合金39はカーボンナノ複合材料30上で拡がり、ドーム状になった。このときの濡れ角を 1 とする。

なお、溶融マグネシウム合金に接触する部材(シリンドラ38及び内蔵するピストンなど)は、窒化アルミニウム材料で構成し、溶融金属との反応を防止する。

## 【0040】

(c) は比較例図であり、基材33にカーボンナノ材料11(図1(a)参照)を密着接合し、同様に、溶融マグネシウム合金39を押し上げたところ、溶融マグネシウム合金39はほぼ球になった。このときの濡れ角を 2 とする。

## 【0041】

図5は実施例1と比較例の触れ角を示すグラフであり、右縦軸に濡れ角を示す。

実施例1は 1 を示し、 1 は 42° であった。比較例は 2 を示し、 2 は 157° であった。

周知の通り、濡れ角が 0° であれば濡れ性は最良、 180° であれば最悪となる。そこで、グラフの左縦軸に濡れ性の良悪を示した。実施例1は比較例に比較して格段に濡れ性が良いことが確認できる。

## 【0042】

図3に戻って、カーボンナノ材料11は濡れ性が良くない。一方、Si微粒子31は濡れ性が良い。したがって、カーボンナノ複合材料30の濡れ性は、Si微粒子31で稼いでいることになる。このSi微粒子31は、後にマグネシウム合金などの溶融金属に混ぜたときに、濡れ性を発揮する。このため、溶融金属にカーボンナノ材料を均等に分散させることができ、この状態で溶融金属を冷却し凝固させれば、高い品質の製品(又は成形品)を得ることができる。

## 【0043】

次に、金属粉末をTi粉末に変更した例を説明する。

図1(b)での粉末12をTi粉末に変更し、他の条件はそのままで図1(e)まで進めた。ただし、真空炉20の温度条件及び圧力条件は次のとおりとした。

## 【0044】

図6はTiに対応する炉温及び炉内圧力のグラフであり、横軸は時間、縦軸は炉温と炉内圧力である。

開始 ~ 5時 :  $1.4 \times 10^{-3}$  Pa の真空度で、5時間かけて炉温を室温から 300 まで上昇させる。

## 【0045】

5時 ~ 9時 :  $1.5 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2}$  Pa の真空度で、4時間かけて炉温を 300 から 1450 まで上昇させる。

9時 ~ 19時 :  $1.0 \times 10^{-2}$  Pa の真空度、1450 の条件で 10 時間保持する。

## 【0046】

Tiの融点は 1680 であるから、融点直下の温度(1360 ~ 1550 )に保持し、Tiをこの温度での飽和蒸気圧状態に保つ。TiCの標準生成自由エネルギーは、1450 で約 -150 kJ/mol であり、この条件を満たすことは可能であるから、Ti蒸気がカーボンナノ材料の炭素に反応してTiCになると考えられる。

## 【0047】

10

20

30

40

50

19時以降：加熱手段は停止するが、 $1.2 \times 10^{-3}$  Pa の真圧度は保ちながら、炉冷を実施する。

#### 【0048】

図7は実施例2と比較例の濡れ角を示すグラフであり、右縦軸に濡れ角を示す。

実施例2は1を示し、1は119°であった。比較例は2を示し、2は157°であった。

グラフの左縦軸は濡れ性の良悪を示し、実施例2は比較例に比較して濡れ性が良いことが確認できた。

#### 【0049】

尚、炭素と反応して化合物を生成する元素として、Si及びTiを例示したが、その他としてZr（ジルコニウム）、V（バナジウム）が採用できる。

また、母材としての溶融金属は、マグネシウム合金、アルミニウム合金が好適である。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0050】

本発明は、溶融マグネシウム合金に添加するカーボンナノ材料のための表面処理方法に好適である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0051】

【図1】本発明に係るカーボンナノ材料の表面処理方法の工程説明図である。

【図2】Siに対応する炉温及び炉内圧力のグラフである。

20

【図3】本発明方法で製造したカーボンナノ複合材料の拡大図である。

【図4】カーボンナノ複合材料の濡れ性評価の原理図である。

【図5】実施例1と比較例の濡れ角を示すグラフである。

【図6】Tiに対応する炉温及び炉内圧力のグラフである。

【図7】実施例2と比較例の濡れ角を示すグラフである。

【図8】カーボンナノファイバのモデル図である。

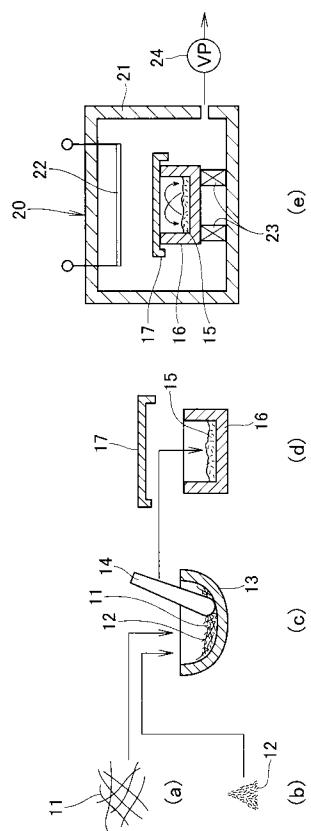
【図9】カーボンナノファイバの問題点を説明する図である。

#### 【符号の説明】

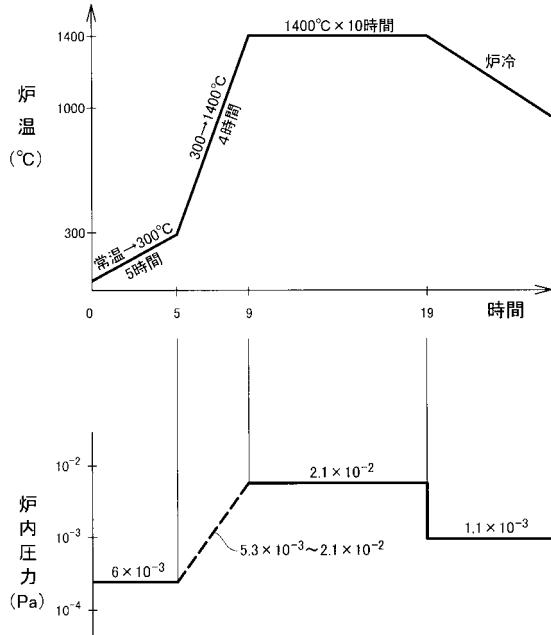
#### 【0052】

11…カーボンナノ材料、12…金属粉末としてのSi粉末、15…混合物、20…真空炉、30…カーボンナノ複合材料、31…金属微粒子としてのSi微粒子。

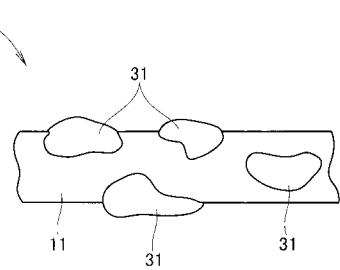
【図1】



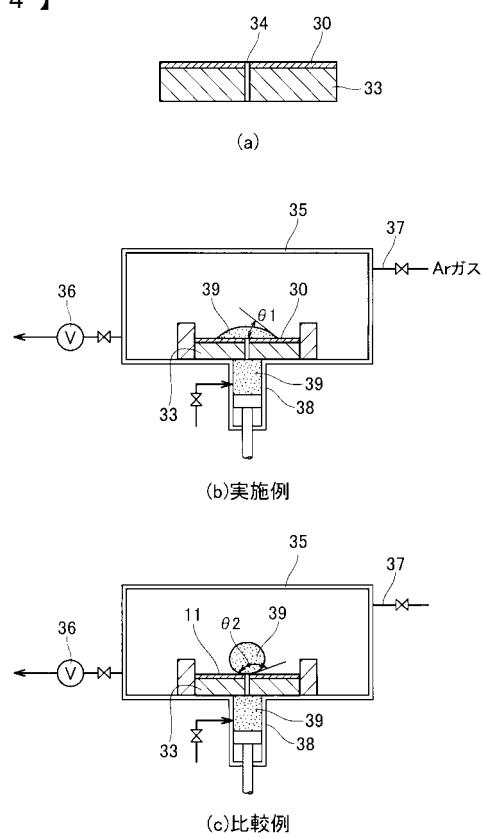
【図2】



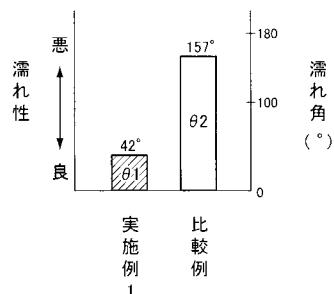
【図3】



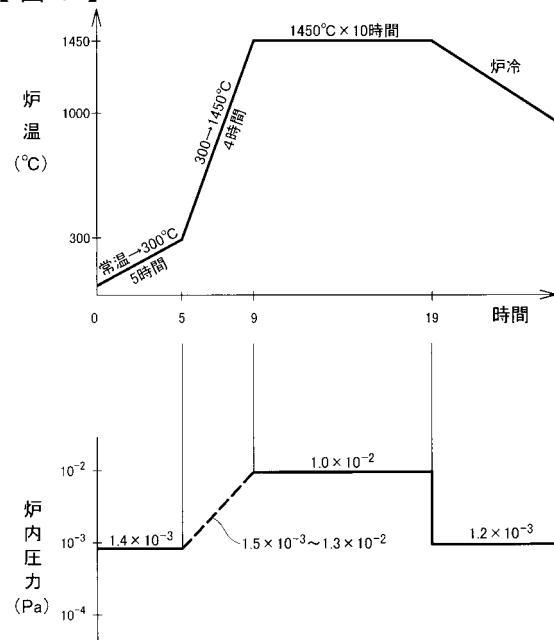
【図4】



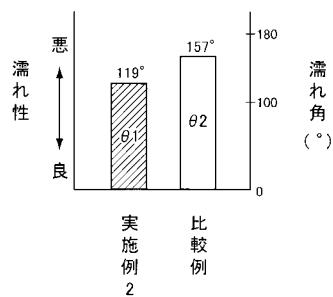
【図5】



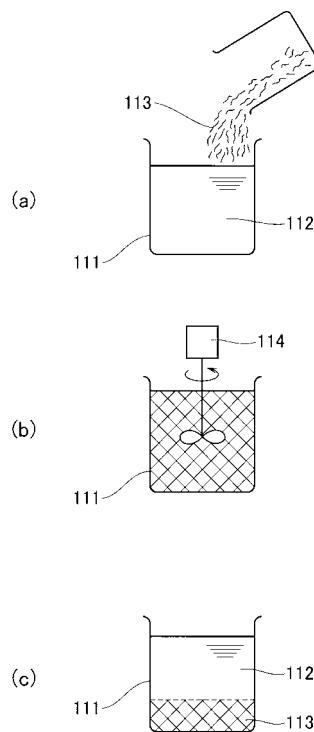
【図6】



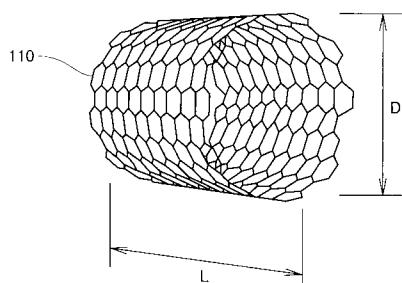
【図7】



【図9】



【図8】



---

フロントページの続き

(72)発明者 牧村 美加  
長野県長野市若里一丁目18番1号 長野県工業試験場内  
(72)発明者 小池 透  
長野県長野市若里一丁目18番1号 長野県工業試験場内  
(72)発明者 菅沼 雅資  
長野県埴科郡坂城町大字南条2110番地 日精樹脂工業株式会社内  
(72)発明者 佐藤 智之  
長野県埴科郡坂城町大字南条2110番地 日精樹脂工業株式会社内

審査官 壱内 信吾

(56)参考文献 特公昭49-029919(JP,B1)  
特開平04-327265(JP,A)  
特開2002-363716(JP,A)  
特開2004-149954(JP,A)  
特開2004-026604(JP,A)  
特開平05-117965(JP,A)  
特開昭52-027826(JP,A)  
特開2001-096499(JP,A)  
Y. Zhang et al., Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction, Chemical Physics Letters, Elsevier Science B.V., 2000年11月24日, Vol.331, pp.35-41  
H. Oymak et al., Titanium coverage on a single-wall carbon nanotube : molecular dynamics simulations, Chemical Physics, Elsevier B.V., 2004年 5月10日, Vol.300, pp.277-283  
S. Dag et al., High-conducting magnetic nanowires obtained from uniform titanium-covered carbon nanotubes, Physical Review B, The American Physical Society, 2004年 3月, Vol.69, pp.121407.1-121407.4

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B31/00-31/36  
D06M10/00-11/84, 16/00, 19/00-23/18  
C23C14/00-14/58  
Science Direct  
JST7580(JDream2)  
JSTPlus(JDream2)