

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年3月26日 (26.03.2009)

PCT

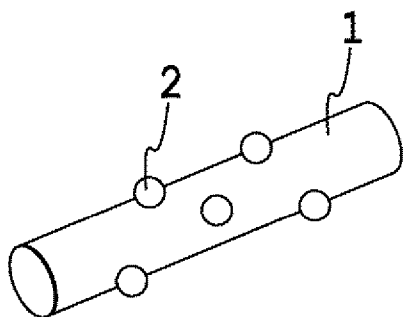
(10) 国際公開番号
WO 2009/038048 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) D06M 101/40 (2006.01)
D06M 11/83 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/066679
- (22) 国際出願日: 2008年9月16日 (16.09.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-240942 2007年9月18日 (18.09.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 島根県 (SHIMANE PREFECTURAL GOVERNMENT) [JP/JP]; 〒6908501 島根県松江市殿町1番地 Shimane (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上野 敏之 (UENO, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒6900816 島根県松江市北陵町1番地 島根県産業技術センター内 Shimane (JP). 吉野 勝美 (YOSHINO, Katsumi) [JP/JP]; 〒6900816 島根県松江市北陵町1番地 島根県産業技術センター内 Shimane (JP).
- (74) 代理人: 谷 義一, 外 (TANI, Yoshikazu et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂2丁目6-20 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: METAL COVERED CARBON MATERIAL AND CARBON-METAL COMPOSITE MATERIAL USING THE METAL COVERED CARBON MATERIAL

(54) 発明の名称: 金属被覆炭素材料およびそれを用いた炭素-金属複合材料

[図1A]



(57) Abstract: This invention provides a transition metal covered carbon material comprising a transition metal covering. In the transition metal covered carbon material, the adhesion between the transition metal and the carbon material is large, and the transition metal covering is less likely to be separated or eliminated during subsequent working. The transition metal covered carbon material is produced by depositing a compound containing a transition metal ion on the surface of a carbon material, heat treating the assembly to reduce the transition metal ion with carbon contained in the carbon material to form a transition metal as a simple substance. The transition metal is Fe, Co, Ni, Mn, Cu, or Zn. There is also provided a carbon-metal composite material using the transition metal covered carbon material, which has improved affinity for metal such as aluminum and has excellent mechanical strength and thermal conductivity.

(57) 要約: 本発明は、遷移金属と炭素材料との密着力が大きく、引き続き加工中に剥離または脱離が発生しない遷移金属被覆を有する遷移金属被覆炭素材料を提供する。本発明の遷移金属被覆炭素材料は、炭素材料の表面上に遷移金属イオンを含有する化合物を付着させ、熱処理を実施して炭素材料中の炭素により遷移金属イオンを還元し、遷移金属単体を形成することによって得られる。ここで、遷移金属はFe、Co、Ni、Mn、CuまたはZnである。また、本発明は、遷移金属被覆炭素材料を用いて、アルミニウム等の金属との親和性を改善し、優れた機械的強度および熱伝導性を示す炭素-金属複合材料を提供する。

明 細 書

金属被覆炭素材料およびそれを用いた炭素－金属複合材料

技術分野

- [0001] 本発明は、炭素材料表面上に付着した遷移金属イオンの炭素による還元によって形成される金属被覆炭素材料、および該金属被覆炭素材料とマトリクス金属とを複合化することによって得られる炭素－金属複合材料に関する。また、本発明は、それら材料の製造方法にも関する。

背景技術

- [0002] 種々の物性の付与、および樹脂または金属との複合化を目的として、炭素材料表面に対して様々な修飾が施されてきた。たとえば、金属との複合化を目的として、Si、Ti、またはこれらの炭化物もしくは窒化物を用いた、炭素材料の表面修飾が提案されている(特許文献1～3参照)。表面修飾には、CVD、PVD、または目的物質との混合後の熱処理が行われている。
- [0003] 表面修飾炭素材料の中でも、遷移金属を用いて表面修飾を行った材料、特にFe、CoまたはNiを被覆した遷移金属被覆炭素材料は、強磁性を発現する。その強磁性によって、遷移金属被覆炭素材料それ自身、あるいは遷移金属被覆炭素材料と樹脂または金属とを複合化した複合材料が、高い電磁波シールド特性を発現することが知られている(特許文献4および5参照)。それら材料の磁性は、処理温度または遷移金属元素の酸化の程度によって変化する。電磁波シールド材の用途は、電子機器の誤作動防止、携帯電話の電波の人体への暴露防止など多岐にわたる。
- [0004] 遷移金属の被覆方法としては、化学メッキ法、CVD法、スパッタリングやイオンプレーティング等のPVD法、真空蒸着法等が知られている(特許文献3および6～16、ならびに非特許文献1参照)。
- [0005] また、機械的強度の強化または熱伝導率の向上などを目的として、炭素材料(特に炭素繊維)とマトリクス金属とを複合化して得られる種々の炭素－金属複合材料が提案されている。従来、炭素繊維とマトリクス金属との複合化は、炭素繊維から形成される多孔性プレフォームに、溶融した金属を含浸させる方法(溶湯含浸法)が一般的で

あった(特許文献17および18、ならびに非特許文献1参照)。この方法では、溶融金属の温度が高い場合に、溶融金属が炭素繊維と反応して好ましくない生成物が発生する。たとえば、溶融アルミニウムが炭素繊維と反応する場合、潮解性の炭化アルミニウム Al_4C_3 が生成する。この反応を抑制するために、炭素繊維表面を完全に覆う被覆を施す方法(特許文献19参照)、または金属を合金化して溶湯温度を下げるなどの方法が採られていた(参考文献9)。しかしながら、このような対策は、コスト上昇およびマトリクス金属の熱伝導率低下などを招く。溶湯含浸法で多用されるAl-SiC合金の熱伝導率は、純アルミニウムの $238\text{W}/\text{m}/\text{K}$ に対し、 $150\text{W}/\text{m}/\text{K}$ 程度である。

- [0006] 特許文献1:特開2006-255853号公報
特許文献2:特開2006-255852号公報
特許文献3:特開平7-276034号公報
特許文献4:特開2004-14990号公報
特許文献5:特開2001-168573号公報
特許文献6:特開2006-86007号公報
特許文献7:特開2005-19058号公報
特許文献8:特開2004-354137号公報
特許文献9:特開2002-121404号公報
特許文献10:特開2001-146645号公報
特許文献11:特開2000-195998号公報
特許文献12:特開2000-191998号公報
特許文献13:特開2000-191987号公報
特許文献14:特開平10-321216号公報
特許文献15:特開平7-90421号公報
特許文献16:特開平5-309244号公報
特許文献17:特開2000-203973号公報
特許文献18:特開平9-153666号公報
特許文献19:特開2000-160309号公報

非特許文献1:北原晃他、「黒鉛／アルミニウム間のぬれと接着性並びに炭素繊維／アルミニウム複合材料の強度劣化に及ぼす中間金属被覆層の効果」、軽金属、第41巻、第1号、31～37頁(1991)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 従来から用いられている化学メッキ法、CVD法、スパッタリングおよびイオンプレーティングなどのPVD法、真空蒸着法などによる遷移金属被覆は、低いプロセス温度(常温から数百℃)にて作製される。そのため、遷移金属と炭素材料との間の密着が不十分で、引き続く加工工程中に遷移金属被覆の剥離または脱離が発生する恐れがある。また、炭素材料の表面上に遷移金属を均一に分散させることが困難であった。したがって、本発明の目的は、遷移金属と炭素材料との密着力が大きく、引き続く加工工程中に剥離または脱離が発生しない、遷移金属被覆を有する遷移金属被覆炭素材料を提供することである。また、本発明の別の目的は、炭素繊維の表面上に遷移金属が均一に分散された遷移金属被覆炭素材料を提供することである。さらに、本発明の別の目的は、高い電磁シールド効果および優れた誘導加熱(IH)特性を示す遷移金属被覆炭素材料を提供することである。

[0008] また、表面処理を行っていない炭素材料の表面はアルミニウム等の金属に対する親和性が低く、複合化が困難とされている(非特許文献1参照)。さらに、その低い親和性によって、複合化を行っても複合材料中に空隙が残存し、得られた複合材料の機械的強度および熱伝導性が低下することが問題となっている。したがって、本発明の目的は、表面処理した炭素材料を用いて、アルミニウムなどの金属との親和性を改善し、優れた機械的強度および熱伝導性を示す炭素－金属複合材料を提供することである。さらに、本発明の別の目的は、高い電磁シールド効果および優れた誘導加熱(IH)特性を示す炭素－金属複合材料を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の第1の実施形態の遷移金属被覆炭素材料は、炭素材料の表面上に、第1酸化状態にある遷移金属イオンを含有する化合物を付着させ、真空または不活性雰囲気下における熱処理によって炭素材料中の炭素により該遷移金属イオンを還元し

て、遷移金属単体または第2の酸化状態の遷移金属イオンを形成することによって得られ、第2の酸化状態は、第1の酸化状態よりも低い酸化状態であり、該遷移金属が、Fe、Co、Ni、Mn、CuおよびZnからなる群から選択されることを特徴とする。ここで、炭素材料としては、ピッチ系炭素繊維、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、カーボンナノファイバー、マルチウォールカーボンナノチューブ、シングルウォールカーボンナノチューブ、これらナノチューブ類を撚ったカーボンナノヤーン、またはカーボンナノシートを用いることができる。望ましくは、炭素材料は、500nm～30mmの長さを有するピッチ系炭素繊維、500nm～30mmの長さを有するポリアクリロニトリル系炭素繊維、50nm～30mmの長さを有するカーボンナノファイバー、50nm～30mmの長さを有するマルチウォールカーボンナノチューブ、50nm～30mmの長さを有するシングルウォールカーボンナノチューブ、または、これらナノチューブ類を撚った500nm～30mmの長さを有するカーボンナノヤーンであってもよい。

[0010] 本発明の第2の実施形態の炭素－金属複合材料は、第1の実施の形態の遷移金属被覆炭素材料と、マトリクス金属との複合化によって得られる炭素－金属複合材料であって、該炭素－金属複合材料中の炭素の含有率が10～80体積％であることを特徴とする。ここで、該マトリクス金属が、アルミニウム、銅、マグネシウム、またはそれらを基とする合金であってもよい。また、パルス通電焼結法を用いて複合化を実施することが望ましい。

[0011] 第2の実施形態の好ましい態様において、炭素材料は、500nm～30mmの長さを有するピッチ系炭素繊維、500nm～30mmの長さを有するポリアクリロニトリル系炭素繊維、50nm～30mmの長さを有するカーボンナノファイバー、50nm～30mmの長さを有するマルチウォールカーボンナノチューブ、50nm～30mmの長さを有するシングルウォールカーボンナノチューブ、または、これらナノチューブ類を撚った500nm～30mmの長さを有するカーボンナノヤーンであってもよい。ここで、該炭素材料の長軸が、特定の平面の $\pm 30^\circ$ 以内に配向しており、該特定の平面内ではランダムに配向していてもよい。あるいはまた、該炭素材料の長軸が、特定の軸方向の $\pm 30^\circ$ 以内に配向していてもよい。

発明の効果

[0012] 前述の構成を採ることによって、本発明の遷移金属被覆炭素材料は、加工工程中に剥離または脱離が発生せず、かつ遷移金属が均一に分散された遷移金属被覆を有する。そして、本発明の遷移金属被覆炭素材料は、高い電磁シールド効果および優れたIH特性を示す。

[0013] また、本発明の炭素－金属複合材料は、炭素材料と金属との親和性を改善することによって、残存する空隙がなく、優れた機械的強度および熱的特性を示す。そして、本発明の炭素－金属複合材料は、高い電磁シールド効果および優れたIH特性を示す。

図面の簡単な説明

[0014] [図1A]図1Aは、本発明の第1の実施形態の遷移金属被覆炭素材料を示す斜視図である。

[図1B]図1Bは、本発明の第1の実施形態の遷移金属被覆炭素材料を示す断面図である。

[図2]図2は、実施例1で得られたCCF－15. 6FeのX線回折スペクトルを示す図である。

[図3]図3は、実施例1で得られたCCF－15. 6Feの走査電子顕微鏡写真を示す図である。

[図4A]図4Aは、実施例1で得られたCCF－15. 6FeのEDX分析により得られたCの分布を示す図である。

[図4B]図4Bは、実施例1で得られたCCF－15. 6FeのEDX分析により得られたFeの分布を示す図である。

[図5]図5は、実施例1において、乾式粉碎を施した後のCCF－15. 6Feの走査電子顕微鏡写真を示す図である。

[図6]図6は、実施例3で得られたCCF－1. 3Feの走査電子顕微鏡写真を示す図である。

[図7]図7は、実施例4で得られたVGCF－1. 3Feの走査電子顕微鏡写真を示す図である。

[図8A]図8Aは、実施例2で得られたCCF－7. 4Feの磁化特性を示す図である。

[図8B]図8Bは、実施例6で得られたCCF-1.8Coの磁化特性を示す図である。

[図9A]図9Aは、実施例2のCCF-7.4Feを酸処理して得られた酸処理CCF-Feの走査電子顕微鏡写真を示す図である。

[図9B]図9Bは、CCFを酸処理して得られた酸処理CCFの走査電子顕微鏡写真を示す図である。

[図10A]図10Aは、実施例7で得られたAl-(CCF-15.6Fe)の走査電子顕微鏡写真を示す図である。

[図10B]図10Bは、実施例7で得られたAl-(CCF-15.6Fe)の構造分析の結果を示す図であり、図10Aと同一の視野におけるEDX分析によって得られたCの分布状態を示す図である。

[図10C]図10Cは、実施例7で得られたAl-(CCF-15.6Fe)の構造分析の結果を示す図であり、図10Aと同一の視野におけるEDX分析によって得られたAlの分布状態を示す図である。

[図10D]図10Dは、実施例7で得られたAl-(CCF-15.6Fe)の構造分析の結果を示す図であり、図10Aと同一の視野におけるEDX分析によって得られたFeの分布状態を示す図である。

[図11]図11は、実施例9で得られたAl-(CCF-15.6Fe)の断面の走査電子顕微鏡写真を示す図である。

[図12]図12は、比較例1で得られたNi被覆CCFの断面の走査電子顕微鏡写真を示す図である。

[図13]図13は、実施例8で得られたAl-(CCF-7.4Fe)、実施例12で得られたAl-(VGCF-2.2Fe)、および比較例2で得られたAl-CCFの磁化特性を示す図である。

符号の説明

- [0015] 1 炭素材料
 2 遷移金属単体または第2の酸化状態の遷移金属イオン
 10 小孔

発明を実施するための最良の形態

- [0016] 本発明の第1の実施形態の遷移金属被覆炭素材料を図1Aおよび図1Bに示す。図1Aは、本実施形態の遷移金属被覆炭素材料の斜視図であり、図1Bは、本実施形態の遷移金属被覆炭素材料の断面図である。炭素材料の表面上に、第1の酸化状態にある遷移金属イオンを含有する化合物を付着させ、還元雰囲気による熱処理を実施して、炭素材料中の炭素(C)により該遷移金属イオンを還元して、遷移金属単体または第2の酸化状態の遷移金属イオンを形成することによって得られ、第2の酸化状態は、第1の酸化状態よりも低い酸化状態であり、該遷移金属が、Fe、Co、Ni、Mn、CuおよびZnからなる群から選択されることを特徴とする。
- [0017] 本発明における炭素材料は、600GPa以上の引張弾性率を有することが望ましい。また、熱伝導率を重視する場合、800GPa以上の引張弾性率、および500W/m/K、好ましくは500～1500W/m/Kの熱伝導率を有する炭素材料を使用することが望ましい。
- [0018] また、本発明において用いられる炭素材料は、長軸と短軸とを有する形状を有することが望ましい。本発明において好ましい炭素材料の形状は繊維である。本発明においては、炭素材料の配向性を向上させる点から、炭素材料が10～5000、好ましくは100～5000のアスペクト比(長軸/短軸比)を有することが好ましい。好ましくは、本発明の炭素材料は、長軸方向において、500nm～30mmの寸法を有する。
- [0019] 本発明で用いることができる炭素材料は、ピッチ系炭素繊維、ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維、カーボンナノファイバー、マルチウォールカーボンナノチューブ(MWCNT、気相成長炭素繊維(VGCF)を含む)、シングルウォールカーボンナノチューブ(SWCNT)、これらナノチューブ類を撚ったカーボンナノヤーン、およびカーボンナノシートを含む。本発明における好ましい炭素材料は、500nm～30mmの長さを有するピッチ系炭素繊維、500nm～30mmの長さを有するPAN系炭素繊維、500nm～30mmの長さを有するカーボンナノファイバー、50nm～30mmの長さを有するMWCNT、50nm～30mmの長さを有するSWCNT、または、これらナノチューブ類を撚った500nm～30mmの長さを有するカーボンナノヤーンが用いられる。
- [0020] 本発明における第1の酸化状態にある遷移金属イオンは、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 等を含む。炭素材料への付着に用いられる、第1の酸化状態にある遷移金属イオンを含有する化

合物は、 Fe_2O_3 などの酸化物、あるいは Fe(III)EDTA 塩(ここで、EDTAはエチレンジアミン四酢酸を示す)、 $\text{Fe(NO}_3)_3$ などの塩を含む。

[0021] Fe_2O_3 のような難溶性の酸化物または塩を用いる場合、炭素材料に対する第1の酸化状態にある遷移金属イオンを含有する化合物の付着を、物理的付着法によって実施してもよい。この方法は、たとえば、それらを酸化物または塩の微粉末、炭素材料、および任意選択的に分散媒を、ボールミルなどの物理的混合法を用いて混合することによって、実施することができる。本工程において用いる酸化物または塩の微粉末は $0.5\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有することが望ましい。用いることができる分散媒は、水、エタノールおよびイソプロパノールを含むが、それらに限定されるものではない。分散媒を用いる場合、炭素材料および第1の酸化状態にある遷移金属イオンを含有する化合物の総体積の20倍以上、好ましくは30倍以上の体積の分散媒が混合される。混合の後に分散媒を蒸発させることによって、第1酸化状態にある遷移金属イオンを含有する化合物が付着した炭素材料が得られる。

[0022] あるいはまた、 Fe(III)EDTA 塩のような水溶性の酸化物または塩を用いる場合、浸漬、塗布などの手法を用いて炭素材料にそれら酸化物または塩の水溶液を付着させ、次いで溶媒として用いた水を蒸発させることによって、炭素材料に対する第1の酸化状態にある遷移金属イオンを含有する化合物の付着を実施してもよい。

[0023] 次に、第1の酸化状態にある遷移金属イオンを含有する化合物が付着した炭素材料を、真空または不活性雰囲気下における熱処理を実施して、炭素材料中のCにより該遷移金属イオンを還元して、遷移金属単体または第2の酸化状態の遷移金属イオンを生成させる。用いることができる不活性雰囲気は、窒素またはアルゴンなどの不活性ガスを含む。本工程における真空は、好ましくは50Pa以下の圧力を有する雰囲気を意味する。いずれの条件を用いる場合にも、第1の酸化状態にある遷移金属イオンを含有する化合物が付着した炭素材料を、 1000°C 以上、好ましくは $1000\sim 1500^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $1100\sim 1500^\circ\text{C}$ に加熱することによって、炭素材料中のCによって第1の酸化状態にある遷移金属イオンが還元され、遷移金属単体(すなわち、0価の酸化状態)または第2の酸化状態の遷移金属イオンを生成する。ここで、第2の酸化状態は、第1の酸化状態よりも低い酸化状態である。本発明における第2の酸化

状態にある遷移金属イオンは、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{+} などを含む。

- [0024] 図1Bに示すように第1の酸化状態の遷移金属イオンの熱還元の際に、炭素材料中のCが消費され、炭素材料1の表面に小孔が形成される。そして、熱還元された遷移金属単体または第2の酸化状態の遷移金属イオン2が、その小孔内に付着した微粒子の形態で生成される。遷移金属単体または第2の酸化状態の遷移金属イオン2の微粒子が小孔内に付着することにより、メッキ法、PVD法またはCVD法などで形成される遷移金属被覆に比較して、被覆の高い接合強度を実現することが可能となる。
- [0025] 遷移金属としてFe、Co、NiまたはMnを用いた場合、本実施形態の遷移金属被覆炭素材料は強磁性を示す。このような遷移金属を用いて得られる遷移金属被覆炭素材料は、その強磁性によって、高い電磁シールド効果およびIH特性を有する。本発明における「IH特性」とは、また、高周波数で方向が反転する磁場が印加される際に材料内に渦電流が発生し、それによって材料が加熱される特性を意味する。これらの遷移金属被覆炭素材料は、金属または樹脂との複合化の際に磁場を印加することによって、一定の方向への配向を実現することができる。
- [0026] 本実施形態の遷移金属被覆炭素材料は、後述するようなマトリクス金属との複合化に加えて、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂あるいは光硬化性樹脂などの有機樹脂との複合化に用いることもできる。
- [0027] 本発明の第2の実施形態である炭素－金属複合材料は、第1の実施形態の遷移金属被覆炭素材料と、マトリクス金属との複合化によって得られる炭素－金属複合材料であって、該炭素－金属複合材料中のCの含有率が10～80体積%であることを特徴とする。
- [0028] 本実施形態において用いることができるマトリクス金属は、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、銅(Cu)、およびそれらを基とする合金を含む。遷移金属被覆炭素材料との複合化に用いる際には、平均粒径200nm～500 μm 、好ましくは平均粒径500nm～50 μm の微粒子の形態のマトリクス金属を用いることが望ましい。
- [0029] 遷移金属被覆炭素材料とマトリクス金属との複合化は、遷移金属被覆炭素材料、マトリクス金属微粒子および分散媒を含むスラリーを形成し、スラリーから分散媒を除去して焼結前駆体を形成し、焼結前駆体を焼結させることによって実施することができ

る。

- [0030] スラリーの形成において用いることができる分散媒は、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、およびn-ヘキサンなどのアルカン類を含む。このような分散媒は、マトリクス金属、特にAl、Mgおよびそれらを基とする合金の酸化抑制の観点から好ましい。マトリクス金属としてCuおよびCuを基とする合金を用いる場合、マトリクス金属の酸化を考慮する必要がないので、分散媒として水を用いることができる。
- [0031] スラリーを形成する際には、固形分体積(すなわち、遷移金属被覆炭素材料およびマトリクス金属微粒子の総体積)の1倍～10倍、望ましくは2～4倍の体積の分散媒を用いる。このような体積比の分散媒を用いることによって、遷移金属被覆炭素材料の自由回転を可能にする程度の粘度のスラリーを得ることができる。
- [0032] スラリーは、遷移金属被覆炭素材料、マトリクス金属微粒子および分散媒の混合物を、ボールミルなど当該技術において知られている任意の物理的混合法を用いて分散することによって形成することができる。本発明の第1の実施形態の遷移金属被覆炭素材料は、このような物理的混合法を用いても遷移金属の微粒子が炭素材料表面から脱離または剥離することがない。なぜなら、遷移金属の微粒子が炭素材料表面に形成された小孔内に形成されているからである。
- [0033] 次いで、得られたスラリーから分散媒を除去することによって、焼結前駆体を形成する。分散媒の除去は、加熱による分散媒の蒸発、あるいは石膏などの多孔質を用いた分散媒の除去(スリップキャストリング)によって行うことができる。
- [0034] 10～5000のアスペクト比を有し、Fe、Co、NiまたはMnで被覆された遷移金属被覆炭素材料を用いる場合、焼結前駆体形成時に磁場を印加することによって、遷移金属被覆炭素材料を1方向に配向させることができる。印加する磁場は、0.01～1Tの磁束密度を有する平行磁場であることが望ましい。
- [0035] そして、得られた焼結前駆体を、熱間等方圧焼結法(HIP)、一軸加圧焼結法(ホットプレス)、パルス通電焼結法などの加圧焼結法を用いて焼結させる。パルス通電焼結法とは、貫通孔を有する黒鉛型を準備し、該貫通孔内に焼結前駆体を配置し、焼結前駆体を上部ポンチおよび下部ポンチで挟み、上部および下部ポンチに圧力を印加して一軸加圧しながらパルス状の電流を流すことによって焼結を進行させる方

法である。本実施形態においては、パルス通電焼結法を用いることが望ましい。マトリクス金属としてAl、Mgまたはそれらを基とする合金を用いる場合、それら金属の微粒子の表面に形成されている酸化物膜を機械的圧力の印加によって破壊し、金属表面同士を接触させることによって、より緻密な焼結体を得ることが可能となる。焼結は、窒素または不活性ガスなどの不活性雰囲気下、あるいは100Pa以下の圧力の真空中で実施することが望ましい。

[0036] 10～5000のアスペクト比を有する遷移金属被覆炭素材料を用いる場合、一軸加圧を伴うホットプレスまたはパルス通電焼結法を用いて焼結させることによって、遷移金属被覆炭素材料の加圧面（すなわち、加圧方向と直交する平面）内への配向が可能となる。焼結前駆体中での遷移金属被覆炭素材料の回転により、遷移金属被覆炭素材料の長軸と加圧面のなす角が $\pm 30^\circ$ 以内となる。この際、遷移金属被覆炭素材料は、加圧面内においてはランダムに配向されている。すなわち、遷移金属被覆炭素材料の長軸の加圧面に対する投影線はランダムな方向を向いている。

[0037] 10～5000のアスペクト比を有し、Fe、Co、NiまたはMnで被覆された遷移金属被覆炭素材料を用いて、磁場の印加により遷移金属被覆炭素材料が配向した焼結前駆体を用いる場合、一軸加圧を伴うホットプレスまたはパルス通電焼結法を用いて焼結させることによって、遷移金属被覆炭素材料が1つの方向に配向した炭素－金属複合材料を得ることができる。該炭素－金属複合材料内において、遷移金属被覆炭素材料の長軸と特定の軸（すなわち磁場印加軸）のなす角が $\pm 30^\circ$ 以内となる。この際に、遷移金属被覆炭素材料の配向軸（すなわち磁場印加軸）と加圧軸とが直交するように配向方向を選択することが重要である。焼結は、多孔質状態の焼成前駆体の空隙にマトリクス金属が流入することによって進行する。しかしながら、AlおよびMgの焼結温度（ 650°C 以下、望ましくは 600°C ）およびCuの焼結温度（ 1000°C 以下、望ましくは 900°C ）において、炭素材料は拡散も塑性変形もしない。したがって、加圧軸と配向軸とを一致させた場合、遷移金属被覆炭素材料の配向乱れまたは折損が発生する恐れがあるからである。

[0038] 遷移金属被覆炭素材料をランダムに配向させて擬等方的な複合材料を得ることが望ましい場合、HIP等の等方的加圧焼結法を用いることができる。

- [0039] あるいはまた、溶湯含浸法を用いて、本実施形態の炭素－金属複合材料を形成してもよい。この場合には、遷移金属被覆炭素材料、バインダー（有機樹脂など）および分散媒を混合し、該混合物から分散媒を除去して多孔質のプリフォームを形成する。分散媒の除去は、加熱蒸発法またはスリップキャスト法を用いて実施してもよい。次いで、プリフォームに対してマトリクス金属の溶湯を注ぎ、加熱加圧することによって溶湯をプリフォーム中の空隙に含浸させ複合材料が得られる。
- [0040] 10～5000のアスペクト比を有し、Fe、Co、NiまたはMnで被覆された遷移金属被覆炭素材料を用いた溶湯含浸法において、特定の軸に対して配向した遷移金属被覆炭素材料をふくむ複合材料を形成する場合、プリフォーム形成時に磁場を印加する。磁場の印加により遷移金属被覆炭素材料が磁場の方向に配向したプリフォームが得られる。このプリフォームに対して一軸加圧しながらマトリクス金属の溶湯を含浸させることによって、バインダーの炭素質への変化を伴って、複合材料が得られる。この際にも、遷移金属被覆炭素材料の配向軸と含浸時の加圧軸とが直交するようにして、遷移金属被覆炭素材料の配向乱れおよび折損の発生を抑制することが望ましい。
- [0041] 本実施形態の炭素－金属複合材料は、炭素材料を被覆する遷移金属の存在によって炭素材料とマトリクス金属との間の親和性が改善され、複合材料内部に空隙が存在せず、理想密度に近い密度を有する緻密な構造を有する。また、遷移金属被覆が炭素材料表面の小孔内に存在すること、および遷移金属被覆とマトリクス金属との間に強固な結合が形成されることによって、本実施形態の炭素－金属複合材料は、高い機械的強度を示す。
- [0042] 本実施形態の炭素－金属複合材料は、炭素材料に起因して、 $85\text{W}/\text{m}/\text{K}$ 以上、望ましくは $150\text{W}/\text{m}/\text{K}$ 以上の高い熱伝導率を示す。特に、炭素材料の配向面または配向軸において高い熱伝導率を有することから、本実施形態の炭素－金属複合材料は、方向選択的な放熱部材として有用である。また、本実施形態の炭素－金属複合材料は、特に炭素材料の配向面または配向軸において、 $15\text{ppm}/\text{K}$ 以下、望ましくは $10\text{ppm}/\text{K}$ 以下の低い熱膨張率を有する。この特性は、特に寸法安定性を要求される部材として本実施形態の炭素－金属複合材料を用いる場合に有用で

ある。

- [0043] さらに、Fe、Co、NiまたはMnで被覆された遷移金属被覆炭素材料を用いて作製された炭素－金属複合材料は、遷移金属被覆炭素材料に起因する強磁性を有するため、優れた電磁シールド性およびIH加熱特性を示す。したがって、そのような炭素－金属複合材料は、電磁シールド部材およびIH加熱部材として有用である。また、熱源が強磁性体で作製されている場合、強磁性を有する炭素－金属複合材料は磁力によって熱源に吸着されて密着率が向上し、放熱部材としての効率が向上する。

実施例

- [0044] (実施例1)

平均直径 $10\mu\text{m}$ 、長さ 1mm 、引張弾性率 900GPa 以上のピッチ系炭素繊維(チョップド炭素繊維、以下CCF) 50g と、 $0.5\mu\text{m}$ の粒径の Fe_2O_3 粉末 10g (CCFの質量を基準として20質量%)と、水 50g (固形分総体積の約2倍)とを容量 500mL のポリプロピレン製ポットに添加した。さらに、ポットに直径 10mm のステンレスボール 300g を添加して、横置き型ボールミルに配置した。ボールミルを 120rpm の回転数において1時間にわたって作働させて、CCFおよび Fe_2O_3 粉末を混合した。混合終了後に、 70°C の恒温乾燥機を用いて水を蒸発させて、CCF/ Fe_2O_3 混合物を得た。

- [0045] 得られたCCF/ Fe_2O_3 混合物を 500mL のアルミナ製るつぼに移し、真空電気炉内に配置した。炉内を 30Pa の圧力を維持しつつ、3時間かけて 1100°C まで加熱して、 Fe_2O_3 の還元を行い、引き続いて降温して、Fe付着CCFを得た。 Fe_2O_3 の還元は、以下の反応式にしたがう。



- [0046] この反応により生成するFeの量と、消失した炭素の量とを考慮すると、最終生成物であるFe付着CCFは、15.6重量%のFeを含む。以下、このFe付着CCFをCCF－15.6Feと称する。

- [0047] 得られたCCF－15.6FeのX線回折スペクトルを図2に示す。図2においては、酸化鉄に由来するピークが観察されず、用いた Fe_2O_3 は完全に還元され、CCF－15.6FeがFeおよびCのみから構成されていることが明らかとなった。

- [0048] 得られたCCF－15.6Feの走査電子顕微鏡写真を図3に示す。図3から明らかな

ように、炭素繊維表面に、還元反応によりCが消失した小孔ができており、その小孔の内部および周囲にFeと考えられる被覆物が存在している。

[0049] また、エネルギー分散型X線分光(EDX)分析により、得られたCCF-15.6FeのFeおよびCの分布を観察した結果を図4Aおよび図4Bに示す。図4AはCの分布を示す図であり、図4BはFeの分布を示す図である。図4Aおよび図4Bから明らかなように、FeはCCF上に均一に分布している。

[0050] さらに、20gのCCF-15.6Feを、直径10mmのステンレスボール100gとともに、500mLポリプロピレン製ポットに添加した。ポットを横置き型ボールミルに配置し、120rpmの回転数において1時間にわたって乾式粉碎した。乾式粉碎した後のCCF-15.6FeのSEM写真を図5に示す。図5から明らかなように、Feからなる被覆物のCCFからの脱離は認められない。このことから、FeとCCFとの間に強固な結合が達成されていることが明らかとなった。

[0051] (実施例2)

Fe₂O₃粉末の量を3.5gに変更したことを除いて、実施例1の手順を繰り返して、Fe付着CCFを作製した。得られたFe付着CCFは、7.4重量%のFeを含む。以下、このFe付着CCFをCCF-7.4Feと称する。

[0052] (実施例3)

2重量%のFe(III)EDTA塩を含有する水溶液100mLに、長さ1mm、引張弾性率900GPa以上のCCF20gを浸漬した。混合物を、約24時間にわたって70°Cに加熱し、水分を蒸発させると同時に、CCFにFe(III)EDTA塩を付着させた。得られた塩付着CCFを、500mLのアルミナ製のつぼに移し、以後実施例1と同様の手順によって処理して、Fe付着CCFを得た。

[0053] 図6にFe付着CCFの走査電子顕微鏡写真を示す。図6と図3との比較から明らかなように、Fe₂O₃を原料とした実施例1と比較して、本実施例において、CCFの表面はより微細なFeで被覆されていることが分かる。Fe源であるFe(III)EDTA塩が、全て金属Feに還元されたとすると、Fe付着CCF中のFeの含有量は1.3重量%である。以下、このFe付着CCFをCCF-1.3Feと称する。

[0054] (実施例4)

2重量%のFe(III)EDTA塩を含有する水溶液100mLに、平均直径200nm、長さ1 μ m以上の気相成長炭素繊維(VGCF)20gを浸漬した。混合物を、約24時間にわたって70°Cに加熱し、水分を蒸発させると同時に、VGCFにFe(III)EDTA塩を付着させた。得られた塩付着VGCFを、500mLのアルミナ製のつぼに移し、以後実施例1と同様の手順によって処理して、Fe付着VGCFを得た。

[0055] 図7にFe付着VGCFの走査電子顕微鏡写真を示す。図7から、VGCFの表面が、微細なFeで被覆されていることが分かる。Fe源であるFe(III)EDTA塩が、全て金属Feに還元されたとすると、Fe付着VGCF中のFeの含有量は1.3重量%である。以下、このFe付着VGCFをVGCF-1.3Feと称する。

[0056] (実施例5)

12gのVGCFを用いたことを除いて実施例4の手順を繰り返して、Fe付着VGCFを得た。Fe源であるFe(III)EDTA塩が、全て金属Feに還元されたとすると、Fe付着VGCF中のFeの含有量は2.2重量%である。以下、このFe付着VGCFをVGCF-2.2Feと称する。

[0057] (実施例6)

2重量%の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を含有する水溶液100mLに、長さ1mm、引張弾性率900GPa以上のCCF20gを浸漬した。混合物を、約24時間にわたって70°Cに加熱し、水分を蒸発させると同時に、CCFに $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ を付着させた。得られた塩付着CCFを、500mLのアルミナ製のつぼに移し、以後実施例1と同様の手順によって処理して、Co付着CCFを得た。Co源である $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が、全て金属Coに還元されたとすると、Co付着CCF中のCoの含有量は1.8重量%である。以下、このCo付着CCFをCCF-1.8Coと称する。

[0058] (評価)

実施例2で得られたCCF-7.4Feおよび実施例6で得られたCCF-1.8Coの磁化特性を図8Aおよび図8Bに示す。図8AはCCF-7.4Feの磁化特性を示し、図8BはCCF-1.8Coの磁化特性を示す。図8Aから明らかなように、CCF-7.4Feは強磁性を示し、高い磁化率を有した。また、図8Bから分かるように、CCF-1.8Coも、磁化率こそCCF-7.4Feに及ばないものの、強磁性を示した。CCF-7.4FeとC

CF-1.8Coとの磁化率の差は、被覆量の差に起因するものと考えられる。

[0059] 実施例2において得られたCCF-7.4Feの0.5gを、2時間にわたって1M塩酸に浸漬してFeを除去し、続いて中和、洗浄および乾燥して酸処理CCF-Feを作製した。実施例2において原料として用いたCCFを同様に処理して、酸処理CCFを作製した。図9Aおよび図9Bは、遷移金属付着による炭素材料表面の変化を説明するための図である。図9Aに、酸処理CCF-Feの走査電子顕微鏡写真を示し、図9Bに酸処理CCFの走査電子顕微鏡写真を示す。図9Bに示す酸処理CCFの表面には紡糸の際に形成されたと考えられる線状の凹凸のみが認められた。これに対して、図9Aに示す酸処理CCF-FeのCCF表面には $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 程度の寸法を有する小孔が認められた。この小孔は、 Fe_2O_3 を還元する際のCの消費により形成されたものと考えられる。

[0060] (実施例7)

実施例1で作製したCCF-15.6Feと平均粒径 $5\mu\text{m}$ のAl粉末とを混合した。混合物中のCCF-15.6Feの含有量を60体積%とした。500mLポリプロピレン製ポットに対して、得られた混合物30重量部、エタノール70重量部、および直径10mmのステンレスボール100重量部を添加した。ポリプロピレン製ポットを横置き型ボールミルに設置し、2時間にわたって120rpmにて作働させ、スラリーを得た。

[0061] 得られたスラリーからエタノールを蒸発させて、CCF-15.6Fe/Al混合物を得た。直径20mmの円筒貫通孔を有する黒鉛製のパルス通電焼結用型を用い、該貫通孔に下部ポンチを挿入し、次いで、貫通孔内にCCF-15.6Fe/Al混合物を充填した。次いで上部ポンチを貫通孔に挿入した。

[0062] パルス通電焼結用型をパルス通電焼結装置に設置し、装置内を10Pa以下に減圧し、上部および下部ポンチに50MPaの圧力を印加すると同時に、CCF-15.6Fe/Al混合物に対して、電流密度 $750\text{A}/\text{cm}^2$ 、パルス幅約0.5ms、パルス周波数375Hzの電流を通電して焼結を実施し、CCF-15.6FeとAlとを複合化し、炭素-金属複合材料を得た。以下、得られた複合材料を、Al-(CCF-15.6Fe)と称する。その際の最大電圧は6V、最大電流は約3000Aであった。

[0063] 図10A～図10Dに、本実施例で得られたAl-(CCF-15.6Fe)の構造分析の結

果を示す。図10Aは、Al-(CCF-15.6Fe)の微細組織を示す走査電子顕微鏡(SEM)写真であり、図10B～図10Dは、それぞれ、EDX分析によるC、AlおよびFeの分布状態を示す図である。この分析結果より、Feは炭素繊維の近傍に局在していることが明らかとなった。この結果より、遷移金属被覆炭素材料を用いて他の金属との複合材料を焼結法によって製造する場合、遷移金属は均一には固溶せず、炭素材料近傍に局在化した状態を維持できることが明らかとなった。

[0064] また、図11に、本実施例で得られたAl-(CCF-15.6Fe)の、CCFの配向方向に垂直な断面のSEM写真を示す。図11から明らかなように、金属とCCFとの界面に、幅1～2 μ m、深さ1 μ m程度の小孔10が認められた。

[0065] (比較例1)

実施例1で使用したCCFに対して、無電解メッキにより、その表面にNiを被覆した。図12に、得られたNi被覆CCFの断面のSEM写真を示す。図12から明らかなように、本比較例では炭素材料自体を還元剤として使用していないため、CCF表面に小孔は認められなかった。また、無電解メッキに代えて、CVD法、スパッタ法、イオンプレーティング法、または真空蒸着法を用いて作成したNi被覆CCFについても、CCFの表面に小孔は認められなかった。

[0066] (実施例8)

実施例1で作製したCCF-15.6Feに代えて実施例2で得られたCCF-7.4Feを用いたことを除いて、実施例7の手順を繰り返して炭素-金属複合材料を得た。以下、得られた複合材料を、Al-(CCF-7.4Fe)と称する。

[0067] (実施例9)

実施例1で作製したCCF-15.6Feに代えて実施例3で得られたCCF-1.3Feを用いたことを除いて、実施例7の手順を繰り返して炭素-金属複合材料を得た。以下、得られた複合材料を、Al-(CCF-1.3Fe)と称する。

[0068] 本実施例で得られたAl-(CCF-1.3Fe)を用いて、幅約2mm、厚さ約1.5mm、および長さ約20mmの試験片を作成した。作成した試験片を支点間距離16mmの3点曲げにて評価したところ、曲げ強度は107.2MPaであった。

[0069] (実施例10)

実施例1で作製したCCF-15.6Feに代えて実施例6で得られたCCF-1.8Coを用いたことを除いて、実施例7の手順を繰り返して炭素-金属複合材料を得た。以下、得られた複合材料を、Al-(CCF-1.8Co)と称する。

[0070] (実施例11)

実施例4で作製したVGCF-1.3Feと平均粒径 $5\mu\text{m}$ のAl粉末とを混合した。混合物中のVGCF-1.3Feの含有量を30体積%とした。以後、実施例7の手順を繰り返して、炭素-金属複合材料を得た。以下、得られた複合材料を、Al-(VGCF-1.3Fe)と称する。

[0071] (実施例12)

実施例5で作製したVGCF-2.2Feと平均粒径 $5\mu\text{m}$ のAl粉末とを混合した。混合物中のVGCF-2.2Feの含有量を30体積%とした。以後、実施例7の手順を繰り返して、炭素-金属複合材料を得た。以下、得られた複合材料を、Al-(VGCF-2.2Fe)と称する。

[0072] (実施例13)

実施例1で作製したCCF-15.6Feに代えて実施例2で得られたCCF-7.4Feを用い、およびAl粉末に代えて平均粒径 $5\mu\text{m}$ のCu粉末を用いたことを除いて、実施例7の手順を繰り返して炭素-金属複合材料を得た。以下、得られた複合材料を、Cu-(CCF-7.4Fe)と称する。

[0073] (実施例14)

実施例7と同様の手順を用いて、CCF-15.6Feと平均粒径 $5\mu\text{m}$ のAl粉末とを混合し、スラリーを形成した。

[0074] 一辺20mmの正方形の貫通孔を有するアクリル製シリンダー容器の貫通孔に石膏を配設した型を準備した。この型に、磁束密度0.5Tの横方向(すなわち、正方形の1組の対辺に沿う方向)の磁場を印加した。この状態でアクリル製シリンダー容器の上部からスラリーを注加し、石膏によってエタノールを除去すると同時に、CCF-15.6Feを磁場方向に配向させ、焼結前駆体を得た。

[0075] アクリル製シリンダー容器から、外形が崩れないようにしながら焼結前駆体を取り出した。一辺20mmの正方形貫通孔を有する黒鉛製のパルス通電焼結用型を準備し

た。該貫通孔に下部ポンチを挿入し、下部ポンチ上に焼結前駆体を配置し、ついで焼結前駆体上に上部ポンチを配置した。

[0076] パルス通電焼結用型をパルス通電焼結装置に設置し、実施例7と同様の手順によって焼結を実施し、炭素－金属複合材料を得た。以下、得られた複合材料を、配向Al－(CCF－15. 6Fe)と称する。

[0077] (比較例2)

実施例1で作製したCCF－15. 6Feに代えて実施例1で用いたCCFを用いたことを除いて、実施例7の手順を繰り返して炭素－金属複合材料を得た。以下、得られた複合材料を、Al－CCFと称する。

[0078] 本実施例で得られたAl－CCFを用いて、幅約2mm、厚さ約1. 5mm、および長さ約20mmの試験片を作成した。作成した試験片を支点間距離16mmの3点曲げにて評価したところ、曲げ強度は96. 1MPaであった。

[0079] 実施例9における評価結果との比較において、CCF表面にFeを付着させたAl－(CCF－1. 3Fe)は、Feが付着していないAl－CCFよりも約10%大きい曲げ強度を示すことが分かった。この効果は、(a)複合材料の密度の向上、および(b)小孔によるアンカー効果およびFeに起因する界面層の形成による、炭素とアルミニウムとの密着性の向上によると考えられる。

[0080] (比較例3)

実施例4で作製したVGCF－1. 3Feに代えて実施例4で用いたVGCFを用いたことを除いて、実施例7の手順を繰り返して炭素－金属複合材料を得た。以下、得られた複合材料を、Al－VGCFと称する。

[0081] (比較例4)

実施例1で作製したCCF－15. 6Feに代えて実施例1で用いたCCFを用い、およびAl粉末に代えて平均粒径5 μ mのCu粉末を用いたことを除いて、実施例7の手順を繰り返して炭素－金属複合材料を得た。以下、得られた複合材料を、Cu－CCFと称する。

[0082] (評価)

実施例7および9～14ならびに比較例2～4で得られた複合材料の相対密度、なら

びに各方位における熱伝導率および熱膨張率の評価を行った。結果を第1表に示す。本発明における「相対密度」とは、空隙が存在しないとの仮定の下で複合材料の各構成成分の密度および配合比率から計算される理想密度に対する、実測の嵩密度の比をパーセントで表わした数値である。相対密度100%は、複合材料中に全く空隙が存在しないことを意味する。また、方位「Z」は、パルス通電焼結時における一軸加圧方向を意味する。実施例7および9～13ならびに比較例2～4において、方位「X」および「Y」は、方位「Z」と直交する2つの方位を意味する。実施例14における方位「X」は磁場の印加方向を意味し、方位「Y」は方位「X」および「Z」と直交する方位を意味する。

[0083] [表1]

第1表：複合材料の評価					
実施例	複合材料 (炭素材料体積比)	相対密度 (%)	方位	熱伝導率 (W/m/K)	熱膨張率 (ppm/K)
実施例 7	Al-(CCF-15.6Fe)	99.5	X	210	7
	(60%)		Y	210	7
			Z	40	21
実施例 9	Al-(CCF-1.3Fe)	99.3	X	220	6
	(60%)		Y	220	6
			Z	35	22
実施例 10	Al-(CCF-1.8Co)	100.0	X	210	8
	(60%)		Y	210	8
			Z	40	23
実施例 14	配向Al-(CCF-15.6Fe)	99.5	X	350	3
	(60%)		Y	120	10
			Z	40	21
比較例 2	Al-CCF	92	X	150	8
	(60%)		Y	150	8
			Z	20	23
実施例 11	Al-(VGCF-1.3Fe)	99.8	X	85	14
	(30%)		Y	85	14
			Z	40	18
比較例 3	Al-VGCF	93	X	80	14
	(30%)		Y	80	14
			Z	15	18
実施例 13	Cu-(CCF-7.4Fe)	99.0	X	210	1.6
	(60%)		Y	210	1.6
			Z	61	23
比較例 4	Cu-CCF	99.1	X	270	3.5
	(60%)		Y	270	3.5
			Z	70	30

[0084] 実施例7、9および10と比較例2との比較、および実施例11と比較例3との比較から明らかなように、炭素材料(CCFおよびVGCF)の表面をFeで被覆することにより、複合材料の相対密度がほぼ100%まで増大し、空隙のない複合材料が得られたことが分かる。これは、CとAlとの低い親和性がFeの存在で改善されたことを示す。また、相対密度の向上に伴って、加圧面内方向(すなわち、方位「X」および「Y」)において、熱伝導率の向上が認められた。

[0085] スリップキャストリング時に磁場を印加した実施例14は、実施例7および比較例2の複合材料と比較して、磁場印加方向(すなわち、方位「X」)における極めて高い熱伝

導率および低い熱膨張率を示すことが明らかとなった。これは、磁場の印加によって CCF-15.6Fe が「X」方向に配向したことによると考えられる。

[0086] また、マトリクス金属として Cu を用いた実施例 13 と比較例 4 との比較から、Fe の被覆によって、熱膨張率が低下する効果が明らかとなった。この効果は、炭素材料と Cu との密着性の向上によるものと考えられる。

[0087] 実施例 8 で得られた Al-(CCF-7.4Fe)、実施例 12 で得られた Al-(VGCF-2.2Fe)、および比較例 2 で得られた Al-CCF について、VSM を用いて磁化特性を測定した。結果を図 13 に示す。図 13 に結果から明らかなように、遷移金属被覆のない Al-CCF が CCF に由来する反磁性を示すのに対して、遷移金属被覆を有する Al-(CCF-7.4Fe) および Al-(VGCF-2.2Fe) は強磁性を示した。

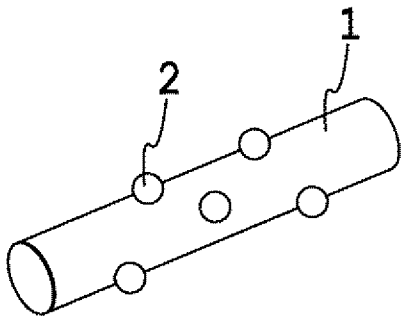
請求の範囲

- [1] 炭素材料の表面上に、第1酸化状態にある遷移金属イオンを含有する化合物を付着させ、真空または不活性雰囲気下における熱処理によって炭素材料中の炭素により該遷移金属イオンを還元して、遷移金属単体または第2の酸化状態の遷移金属イオンを形成することによって得られる遷移金属被覆炭素材料であって、
- 第2の酸化状態は、第1の酸化状態よりも低い酸化状態であり、
- 該遷移金属が、Fe、Co、Ni、Mn、CuおよびZnからなる群から選択されることを特徴とする遷移金属被覆炭素材料。
- [2] 該炭素材料が、ピッチ系炭素繊維、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、カーボンナノファイバー、マルチウォールカーボンナノチューブ、シングルウォールカーボンナノチューブ、これらナノチューブ類を撚ったカーボンナノヤーン、およびカーボンナノシートからなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の遷移金属被覆炭素材料。
- [3] 該炭素材料が、500nm～30mmの長さを有するピッチ系炭素繊維、500nm～30mmの長さを有するポリアクリロニトリル系炭素繊維、50nm～30mmの長さを有するカーボンナノファイバー、50nm～30mmの長さを有するマルチウォールカーボンナノチューブ、50nm～30mmの長さを有するシングルウォールカーボンナノチューブ、およびこれらナノチューブ類を撚った500nm～30mmの長さを有するカーボンナノヤーンからなる群から選択されることを特徴とする請求項2に記載の遷移金属被覆炭素材料。
- [4] 請求項1から3のいずれかに記載の遷移金属被覆炭素材料と、マトリクス金属との複合化によって得られる炭素－金属複合材料であって、該炭素－金属複合材料中の炭素の含有率が10～80体積%であることを特徴とする炭素－金属複合材料。
- [5] 該マトリクス金属が、アルミニウム、銅、マグネシウム、およびそれらを基とする合金からなる群から選択されることを特徴とする請求項4に記載の炭素－金属複合材料。
- [6] 該複合化がパルス通電焼結法を用いて実施されることを特徴とする請求項4に記載の炭素－金属複合材料。
- [7] 該炭素材料が、500nm～30mmの長さを有するピッチ系炭素繊維、500nm～30

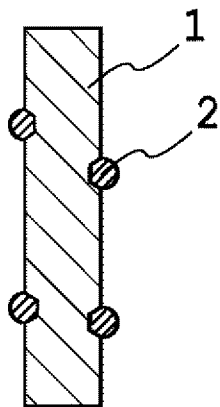
mmの長さを有するポリアクリロニトリル系炭素繊維、50nm～30mmの長さを有するカーボンナノファイバー、50nm～30mmの長さを有するマルチウォールカーボンナノチューブ、50nm～30mmの長さを有するシングルウォールカーボンナノチューブ、およびこれらナノチューブ類を撚った50nm～30mmの長さを有するカーボンナノヤーンからなる群から選択されることを特徴とする請求項4に記載の炭素－金属複合材料。

- [8] 該炭素材料の長軸が、特定の平面の $\pm 30^\circ$ 以内に配向しており、該特定の平面内ではランダムに配向していることを特徴とする請求項7に記載の炭素－金属複合材料。
- [9] 該炭素材料の長軸が、特定の軸方向の $\pm 30^\circ$ 以内に配向していることを特徴とする請求項7に記載の炭素－金属複合材料。

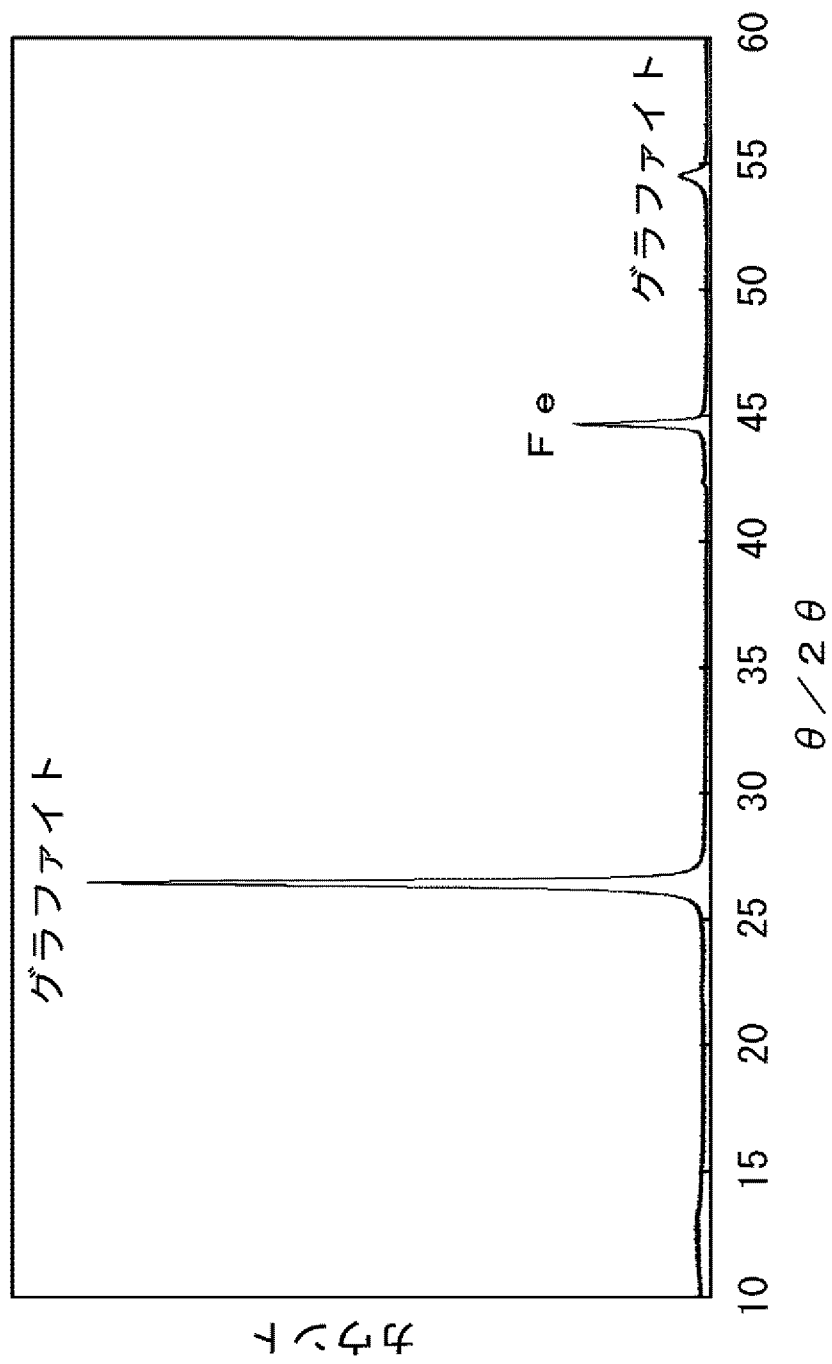
[図1A]



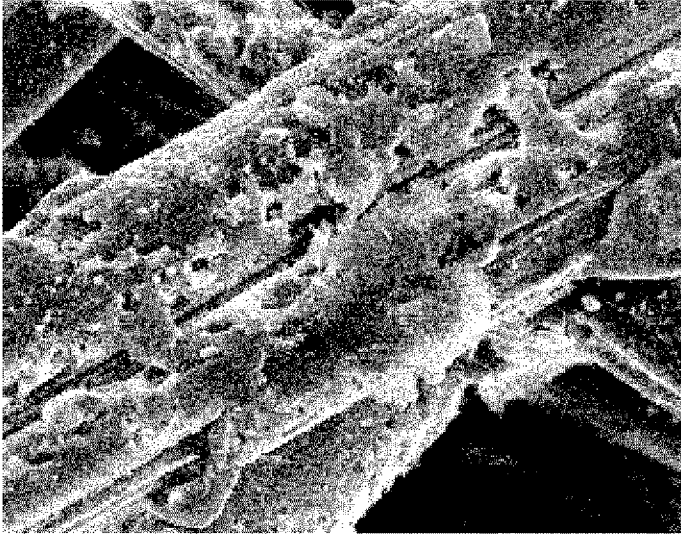
[図1B]



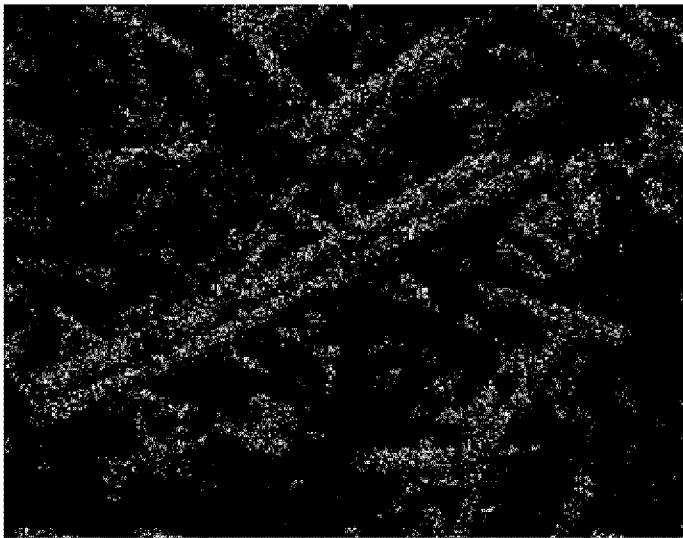
[図2]



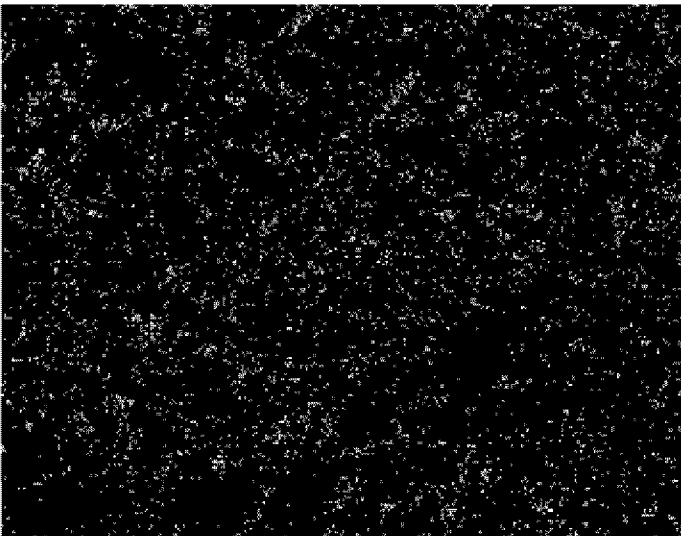
[図3]



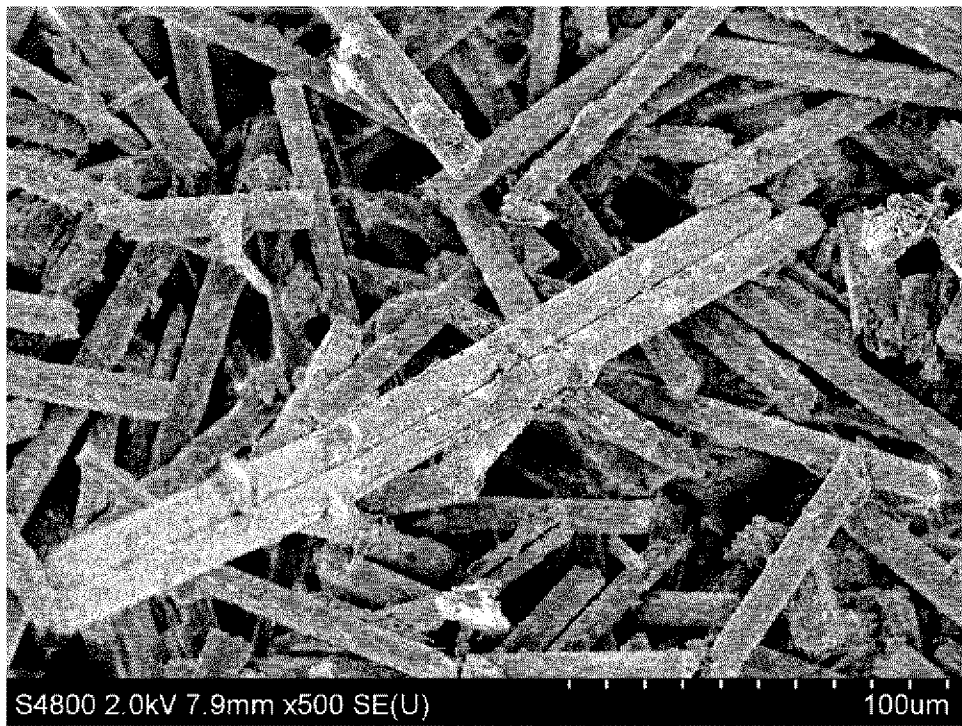
[図4A]



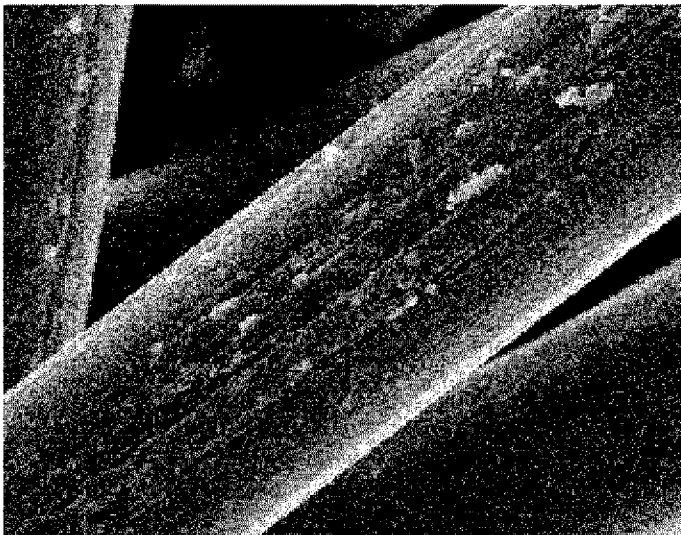
[図4B]



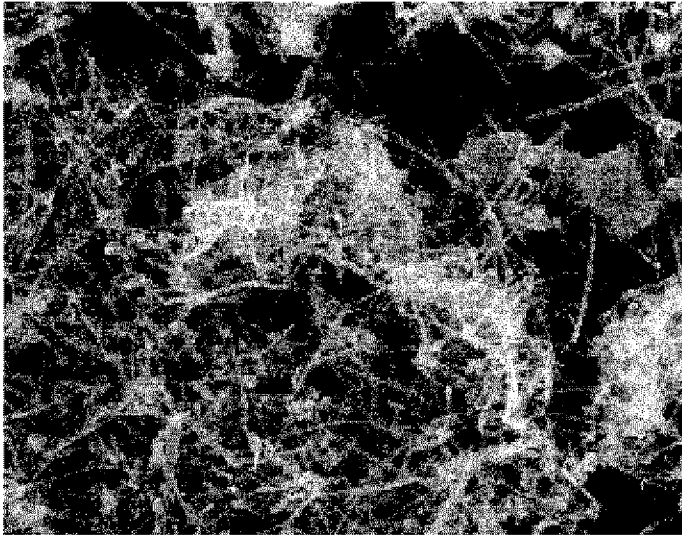
[図5]



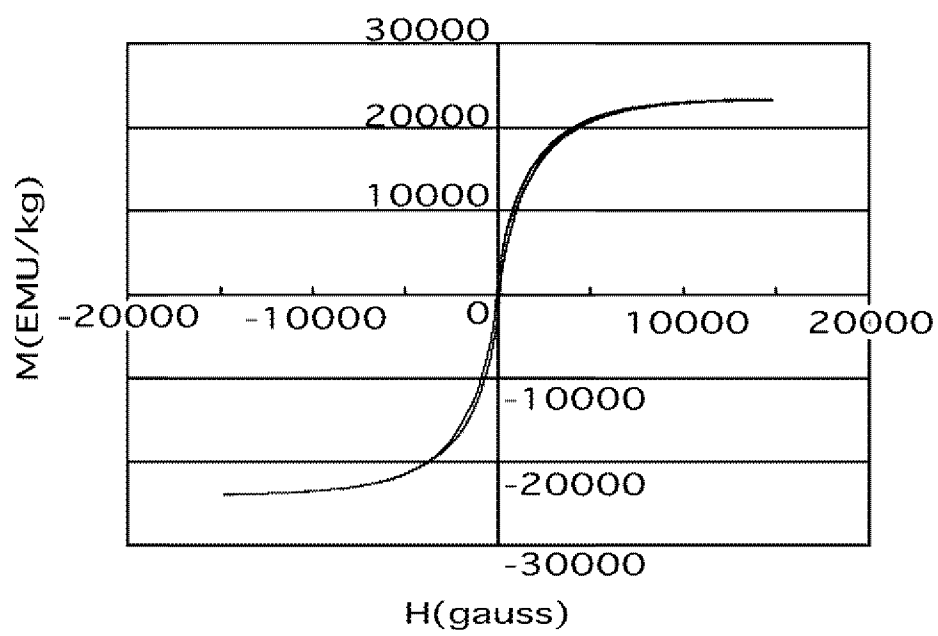
[図6]



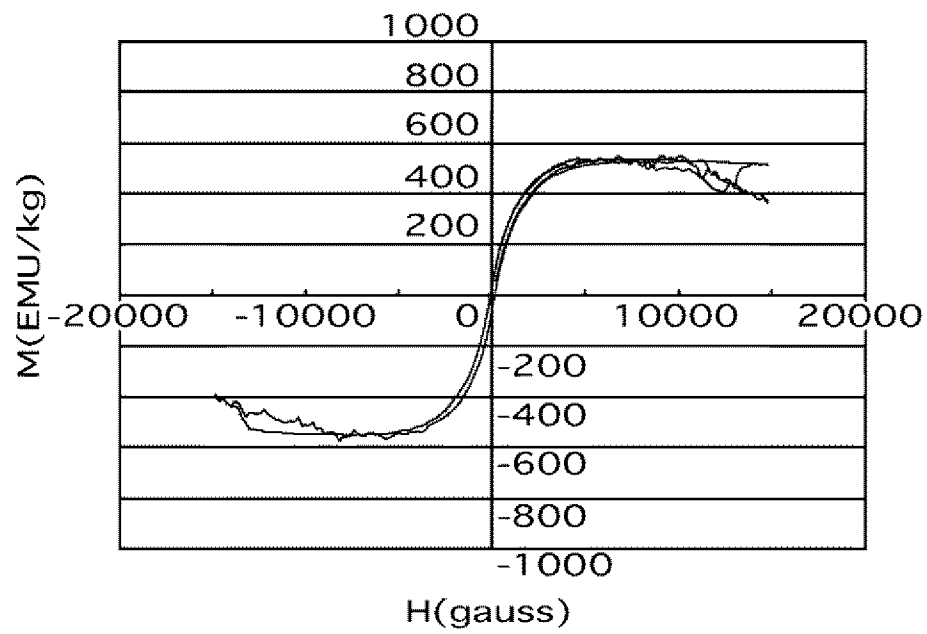
[図7]



[図8A]



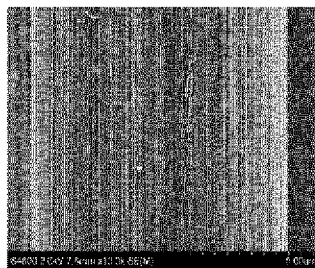
[図8B]



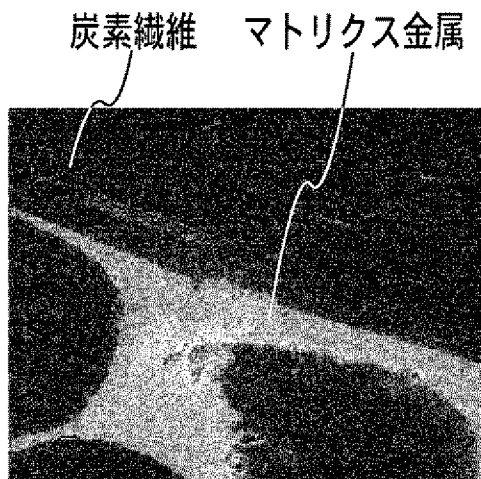
[図9A]



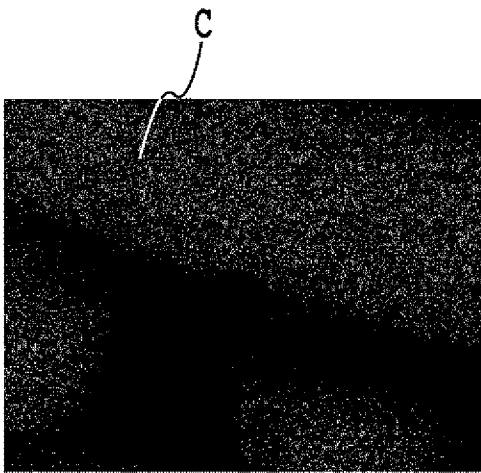
[図9B]



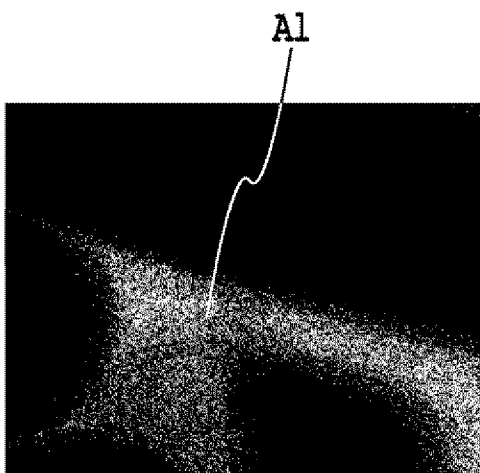
[図10A]



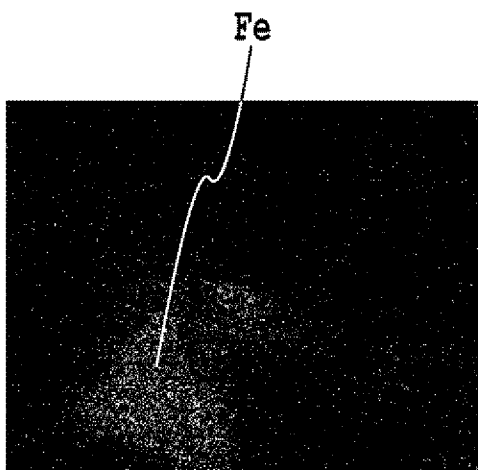
[図10B]



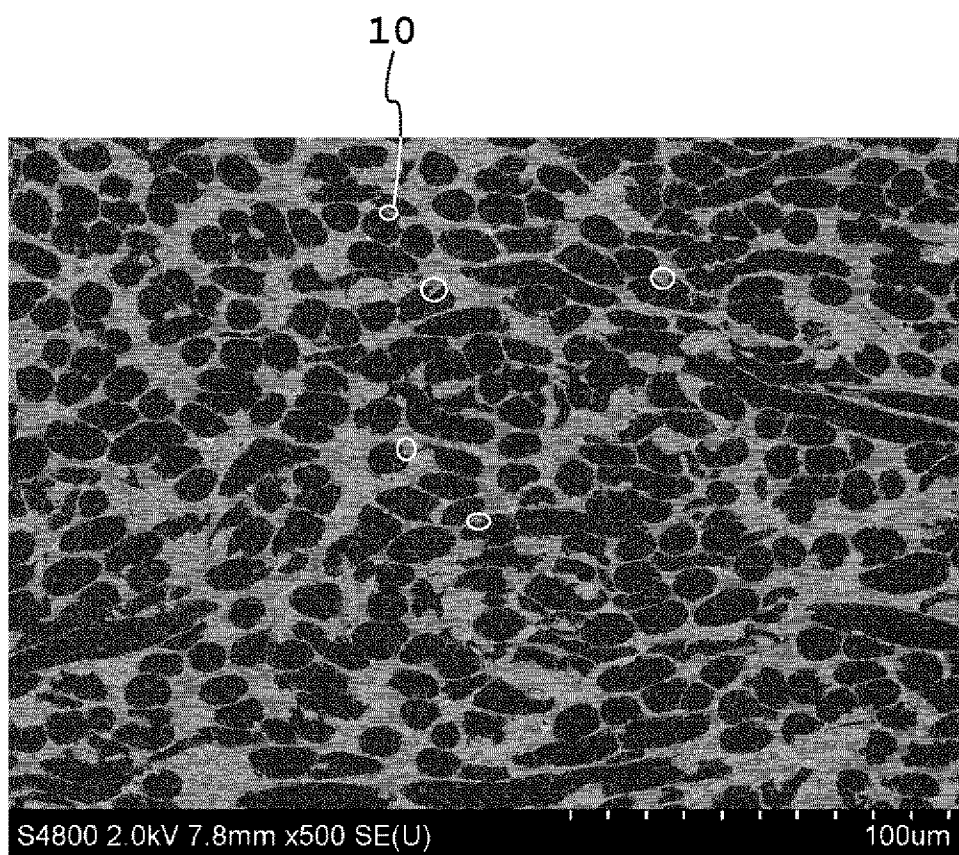
[図10C]



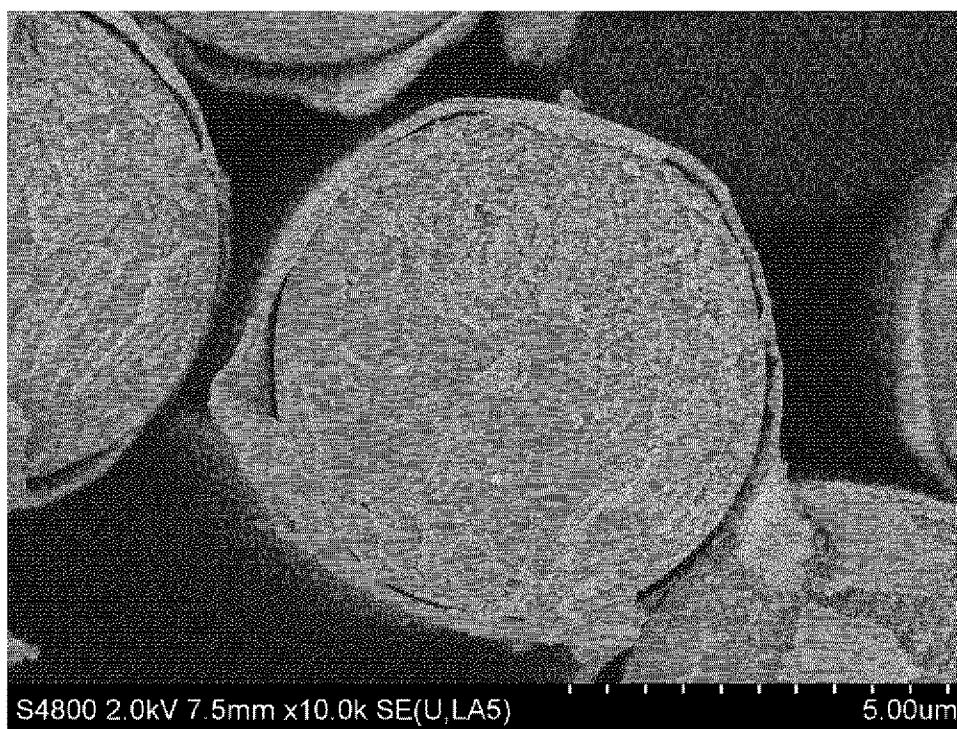
[図10D]



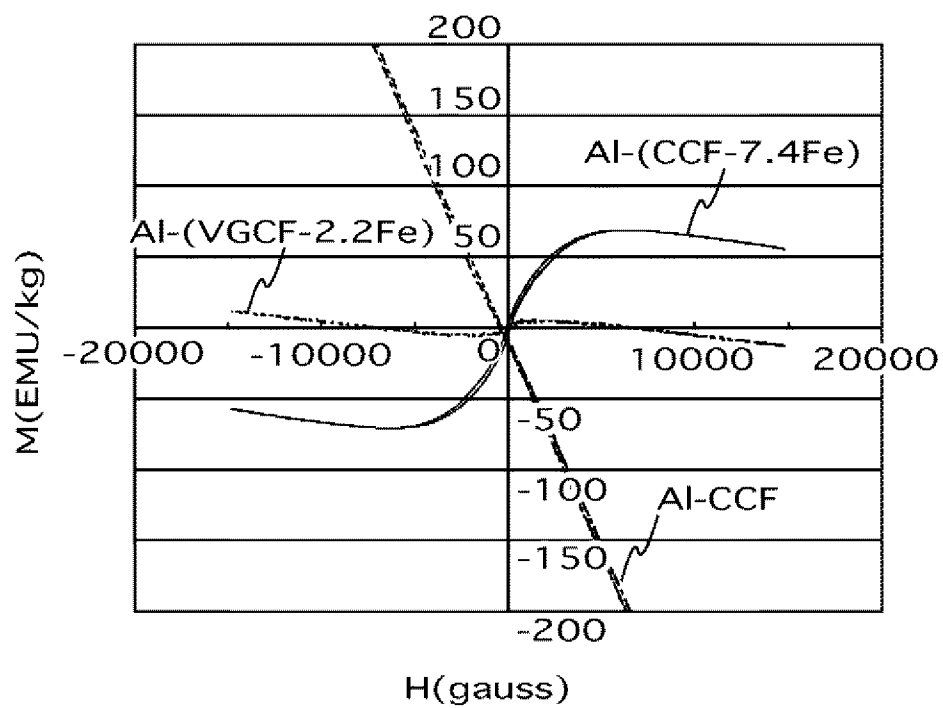
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/066679

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02(2006.01)i, D06M11/83(2006.01)i, D06M101/40(2006.01)n

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)

C01B31/00-31/36, D06M11/83, D06M101/40

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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

Science Direct, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6346136 B1 (Ping CHEN, et al.),	1-3
Y	12 February, 2002 (12.02.02), Claims 1 to 3, 13 to 15; column 3, line 24 to column 4, line 3 (Family: none)	4-9
Y	WU Jing, et al., Electrochemical performances of C/Fe nanocomposite and its use for mediator- free glucose biosensor preparation, Talanta, 2005.11.15, Vol.68, No.1, P.12-18	1-9
Y	JP 2001-131647 A (Santoku Corp.), 15 May, 2001 (15.05.01), Par. Nos. [0008], [0009], [0019] (Family: none)	1-9

☒ 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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 December, 2008 (02.12.08)Date of mailing of the international search report
16 December, 2008 (16.12.08)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/066679

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-143247 A (Tosoh Corp.), 23 May, 2000 (23.05.00), Par. Nos. [0016] to [0018], [0038], [0045] (Family: none)	1-9
Y	WO 2007/063764 A1 (Shimane-Ken), 07 June, 2007 (07.06.07), Claims 1, 6, 8, 9; Par. Nos. [0028] to [0030], [0040], [0041], [0066] & EP 1956110 A1	3-9
Y	WO 2005/059194 A1 (Shimane-Ken), 30 June, 2005 (30.06.05), Claims 1 to 3, 11 to 15; Par. Nos. [0016], [0017] & EP 1696046 A1 & US 2007/141315 A1	3-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B31/02(2006.01)i, D06M11/83(2006.01)i, D06M101/40(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B31/00-31/36, D06M11/83, D06M101/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Science Direct, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 6346136 B1 (Ping CHEN, et al.) 2002.02.12, 請求項1-3, 13-15, 第3欄第24行-第4欄第3行 (ファミリーなし)	1-3
Y		4-9
Y	WU Jing, et al., Electrochemical performances of C/Fe nanocomposite and its use for mediator-free glucose biosensor preparation, Talanta, 2005.11.15, Vol.68, No.1, P.12-18	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.12.2008

国際調査報告の発送日

16.12.2008

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4G

4035

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-131647 A (株式会社三徳) 2001.05.15, 段落【0008】、 【0009】、【0019】 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2000-143247 A (東ソー株式会社) 2000.05.23, 段落【0016】 - 【0018】、【0038】、【0045】 (ファミリーなし)	1-9
Y	WO 2007/063764 A1 (島根県) 2007.06.07, 請求の範囲1, 6, 8, 9, 段落【0028】-【0030】、【0040】、【0041】、【0 066】 & EP 1956110 A1	3-9
Y	WO 2005/059194 A1 (島根県) 2005.06.30, 【請求項1】-【請求項 3】、【請求項11】-【請求項15】、段落【0016】、【0017】 & EP 1696046 A1 & US 2007/141315 A1	3-9