

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 2 月 7 日(07.02.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/018901 A1

- (51) 国際特許分類:
G21F 1/00 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/069882
- (22) 国際出願日: 2012 年 8 月 3 日(03.08.2012)
- (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 2011-171254 2011 年 8 月 4 日(04.08.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人信州大学 (SHINSHU UNIVERSITY)
[JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭三丁目 1 番 1
号 Nagano (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 鶴岡 秀志
(Tsuruoka Shuji) [JP/JP]; 〒3808553 長野県長野市若
里四丁目 1 7 番 1 号 国立大学法人信州大学工
学部内 Nagano (JP). 藤森 利彦 (Fujimori Toshi-
hiko) [JP/JP]; 〒3808553 長野県長野市若里四丁目
1 7 番 1 号 国立大学法人信州大学工学部内
Nagano (JP). 金子 克美 (Kaneko Katsumi) [JP/JP]; 〒
3808553 長野県長野市若里四丁目 1 7 番 1 号

国立大学法人信州大学工学部内 Nagano (JP). 藤
重 雅嗣 (Fujishige Masatsugu) [JP/JP]; 〒3808553 長
野県長野市若里四丁目 1 7 番 1 号 国立大学法
人信州大学工学部内 Nagano (JP). 遠藤 守信
(Endo Morinobu) [JP/JP]; 〒3808553 長野県長野市若
里四丁目 1 7 番 1 号 国立大学法人信州大学工
学部内 Nagano (JP).

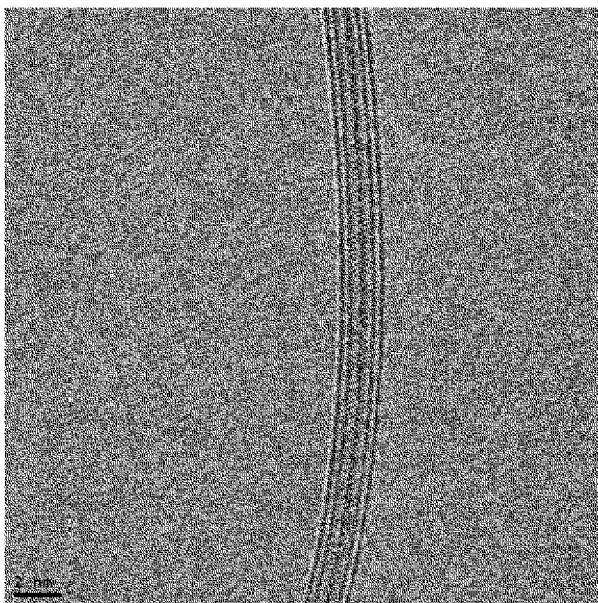
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: RADIATION ABSORBENT

(54) 発明の名称: 放射線吸収材

[図2]



(57) Abstract: A radiation absorbent characterized by com-
prising a carbon nanotube containing particles encapsulated in
the hollow space thereof, said particles comprising an atom, a
molecule, a compound or a combination thereof and being en-
capsulated in the hollow space of the carbon nanotube. By en-
capsulating an element, an inorganic matter or an organic
matter having a high radiation absorption capability in the
hollow space of the carbon nanotube, a radiation absorbent,
which has a capability of highly efficiently absorbing radi-
ation and yet sustains the surface properties of the carbon
nanotube, can be provided. The radiation absorbent sustains
the surface properties of the carbon nanotube and, therefore,
can be added to or mixed with various materials before using.

(57) 要約: 原子、分子、化合物のいずれか、または
これらの組み合わせからなる粒子が、カーボン
ナノチューブの中空内に内包された粒子内包カー
ボンナノチューブを含むことを特徴とする放射線
吸収材である。カーボンナノチューブの中空部分
に、放射線吸収能の高い元素、無機物、有機物を
内包することにより、カーボンナノチューブの表
面物性を維持し、かつ、高効率放射線吸収能を有
する放射線吸収材として提供される。カーボンナ
ノチューブの表面物性を維持することから、種々
材料に添加、混合して利用することができる。

(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 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：放射線吸収材

技術分野

[0001] 本発明は、例えば原子炉から漏出した放射性物質などから放出される放射線を高効率に吸収する、軽量かつ加工容易な放射線吸収材に関する。

背景技術

[0002] カーボンナノチューブ（以下、CNT）は、グラフェンシートを円筒状にまとめた高アスペクト比を有する中空状のナノサイズ直径炭素繊維である。また、CNTの中空部分に原子、分子、粒子を挿入、内包したものをピーポッドという。

ピーポッドは、1998年に最初にその合成が報告され、その後いくつかの研究が報告されているが、物性が安定なため、未だ応用方法に関する報告は少ない（非特許文献1）。ピーポッドの応用について、いくつか特許出願が存在するが、いずれも用いられるピーポッドは、フラーレンまたは金属内包フラーレンを内包したピーポッドである（特許文献1～6）。

[0003] 放射線は一定数値以下の波長をもつ電磁波であり、人体に悪影響を及ぼす。一方で、原子力発電や医療機関においては広く利用されており、放射線の被ばくを防ぎながら、安全に利用することは、我が国の産業にとって重要である。このため、これまで様々な放射線の遮蔽材が研究、開発されてきた（特許文献7～9）。

物質の放射線吸収量は、質量吸収係数で評価される（非特許文献2）。非特許文献2では、質量吸収係数について、その定義、測定方法及び数値が掲載されている。これによれば、放射線吸収係数は、物質の原子番号、すなわち原子核種によって決定される。

[0004] CNTの電磁波吸収に関しては、Dresselhausらが予想を行い、Ramasubramanjamらが研究報告を行っている（非特許文献3～4）。また、電波及び光を含む広義の電磁波と範囲を限ってCNTの電磁波吸収についての特許出願が行われ

ている（特許文献１０）。

ピーポッドの電磁波吸収に関しては、CNTとアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属及び周期律表第VIII族に含まれる金属から選ばれた少なくとも１種類がCNTのチューブ内に担持された電磁波吸収材料について、特許出願がなされている（特許文献１１）。この出願では、電磁波を準ミリ波領域からミリ波領域までとしている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献１：特開２００５－１４１８６５号公報
特許文献２：特開２００５－２３５８８７号公報
特許文献３：特開２００５－３３２９９１号公報
特許文献４：特開２００６－１１７４９８号公報
特許文献５：特開２００７－１５２６８２号公報
特許文献６：特開２００９－１３００６２号公報
特許文献７：特開平１１－３０４９９４号公報
特許文献８：特開２００４－７７１７０号公報
特許文献９：特開２００８－８６５６号公報
特許文献１０：特開２０１０－１９２５８１号公報
特許文献１１：特開２００３－１２４０１１号公報

非特許文献

- [0006] 非特許文献１：B.W.Smith et al. Nature 396 323 (1998)
非特許文献２：Hubbell, J. H. & Seltzer, S.M. Table of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients (version 1.4), NISTIR 5632 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1995), [Online] Available: <http://physics.nist.gov/xaamd> (2004).
非特許文献３：M.S. Dresselhaus et al., “Graphite Fibers and Filaments”, Springer, Berlin, Hierderberg (1988).

非特許文献4：R.Ramasubramanjan, et al., Appl Phys Lett 83 2928 (2003)

.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 放射線は、障害物の質量吸収係数及び厚さによって減衰することが知られている。このため、従来の放射線吸収材は、鉛やタングステンなどの比重の大きい金属やコンクリートが使用され、かつその規模も大型となる傾向にあった。一方で鉛は、その毒性が指摘されており、製品への加工も容易ではなかった。炭素や水などの質量吸収係数が小さい物質は黒鉛炉、放射性物質貯蔵プールなど大規模設備には使われているが加工性が劣るためにコンパクトな遮蔽材としては利用されていない。

本発明は、上記の課題を解決するためなされたものであり、CNTまたはCNTの中空部分に任意の原子、分子を内包したピーポッドからなる放射線吸収材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明に係る放射線吸収材は、原子、分子、化合物のいずれか、またはこれらの組み合わせからなる粒子が、カーボンナノチューブの中空内に内包された粒子内包カーボンナノチューブを含むことを特徴とする。

本発明においては、カーボンナノチューブの中空内に内包する原子、分子、化合物を粒子と総称する。カーボンナノチューブにはさまざまな種類の粒子を内包させることができるから、内包した粒子の種類によって多種の粒子内包カーボンナノチューブを作成することができる。カーボンナノチューブに粒子を内包させる際には、同一の粒子に限らず異種粒子を内包させることも可能である。

粒子内包カーボンナノチューブは、単体で放射線吸収材とすることも可能であるが、樹脂、金属、繊維、塗料、フィルム等の他の材料に添加、混合して放射線吸収材とすることができる。粒子内包カーボンナノチューブを他の材料に混合する場合も、一種類の粒子内包カーボンナノチューブに限らず、

複数種類の粒子内包カーボンナノチューブを混合、添加して放射線吸収材とすることができる。

[0009] また、本発明に係る放射線吸収材は、前記粒子として、リチウム、ベリリウム、ホウ素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、イオウ、塩素、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、銀、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、セレン、臭素、ルビジウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、テルル、ヨウ素、セシウム、バリウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、水銀、タリウム、鉛、ビスマス、ポロニウム、アスタチン、ラドン、フランシウム、ラジウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、エオジウムプロメチウムサマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ウランのいずれか1つまたは、いずれかの化合物を含む構成とすることができる。

[0010] 前記粒子を内包するカーボンナノチューブとしては、単層、二層、あるいは三層以上の多層のカーボンナノチューブを使用することができる。粒子内包カーボンナノチューブによる放射線吸収作用は、カーボンナノチューブ自体の放射線吸収作用に加え、カーボンナノチューブに内包された粒子の放射線吸収作用の寄与による。したがって、カーボンナノチューブの設計と、内包する粒子の種類、濃度等を選択することにより、効果的な放射線吸収作用を備える放射線吸収材が得られる。

[0011] 本発明は、炭素がCNTの構造をとることにより、CNTの質量吸収係数が、公知の炭素の質量吸収係数に比べて明らかに増加するとの知見に基づく。また、CNTに元素を内包した粒子内包カーボンナノチューブ（ピーポッド）にすることにより、質量吸収係数が、従来の放射線吸収量の加算則による値に比べて等しいか大きくなるとの知見に基づく。

本発明で使用するCNTは、最外径が0.4 nm以上200nm以下であればよいが、

特に1nm以上であり100nm以下であることが望ましい。

また、本発明で使用するCNTは単層CNT、2層以上の多層CNTの種類によらず使用が可能である。本発明に使用するピーポッドに内包する粒子は、原子、分子のいずれでも良く、有機金属、有機物などの化合物でも良い。また、この粒子は、常温常圧下において、固体、液体、気体のいずれであっても使用が可能であり、固体、液体であると好適である。

[0012] 本発明によれば、放射線吸収能の高い元素をピーポッドとしてCNTに内包することによって、材料であるCNTの表面物性を変えることなく、その特性上利用が困難であった物質を放射線吸収材料として活用することが可能となる。たとえば、ヨウ素のように放射線吸収能は高いもののハロゲンであるため、他の材料との混合が容易でない、あるいは溶液またはペーストがシールを劣化させるため、これまで有効に活用できなかった元素について、原子、分子あるいは原子、分子が100個未満の粒子の状態でCNTに内包することにより好適に活用することが可能となる。また、この際、ピーポッドは、材料であるCNTの表面物性を変えないので、公知のCNTの応用方法をそのまま利用することが可能になる。その応用範囲は、紙、繊維、フィルム、固形物、樹脂、セラミック及び金属であり、CNTをコーティング、混練できる材料であれば特に制限がない。

[0013] また、ピーポッドは安定であるため、内包された粒子は容易には排出されない。この性質を利用して、例えば、毒性があることにより取り扱いが難しい鉛やタングステン等の元素をCNTに内包してピーポッドにすることにより、ガンマ線を高効率で遮断する材料を製造することが可能である。さらに、このピーポッドは使用後に周囲の材料を燃焼するなどして取り出すことにより、安全、かつ容易に回収が可能である。

発明の効果

[0014] 本発明の放射線吸収材は、軽量かつ高効率放射線吸収材としてさまざまな製品に適用することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]多層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡写真である。

[図2]ガドリニウム内包二層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡写真である。

[図3]ピーポッドの作成装置の概略図である。

[図4]各種炭素材料の質量吸収係数の測定結果を示すグラフである。

[図5]三塩化ガドリニウムを内包したピーポッドの蛍光X線分析スペクトルである。

[図6]ヨウ素を内包したピーポッドの蛍光X線分析スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0016] 図1は、多層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡写真を示す。図示例の多層カーボンナノチューブは、4層のカーボンナノチューブである。カーボンナノチューブの製造には、触媒気相成長法等の公知の方法が利用できる。触媒気相成長法では、金属触媒が存在する、カーボンナノチューブが形成される温度に加熱した加熱雰囲気内に、メタン等の炭化水素と、水素またはアルゴン等のキャリアガスとの混合ガスを導入し、混合ガスと接触する金属触媒の表面からカーボンナノチューブを成長させて製造する。

[0017] 図2は、塩化ガドリニウムを内包するカーボンナノチューブ（ガドリニウムピーポッド）の透過型電子顕微鏡写真を示す。図2に示すガドリニウムピーポッドは、二層のカーボンナノチューブ内にガドリニウムが取り込まれたものである。カーボンナノチューブの中心部分にガドリニウムが存在している状態が見られる。

[0018] （ピーポッドの作成方法）

図3に、ピーポッドの作成に使用した装置の概略図を示す。以下、この装置を使用してピーポッドを作成する方法について説明する。

まず、カーボンナノチューブ略100mgを電子天秤で秤量し、図3に示す二股ガラスチューブの主管10に入れる。一方、塩化ガドリニウム(III)（和光純薬製）、またはヨウ素（和光純薬製試薬特級）を100mg秤量し、ガラスチューブの枝管12に入れる（図3（a））。

[0019] 次いで、主管10をマントルヒーター18内に置き（図3（b））、コック14を開き、真空ポンプ16により、主管10と枝管12内が乾燥、真空になるまで脱気操作を行う。この際、マントルヒーター18の加熱温度を150℃に設定し、余分な水分を蒸発させる。

[0020] その後、コック14を閉じ、ガラスチューブの細径に形成したネック部15をバーナーで熔融封函する。

次いで、主管10を覆っているマントルヒーター18をはずし、ガラスチューブ全体を別のマントルヒーター内に置き、200℃で48時間放置する。ガラスチューブをマントルヒーターより取り出し、放置冷却後、ネック部15部分をやすりで傷を付け、誘導切りでカットして主管10からCNTを取り出す。こうして、ガドリニウムあるいはヨウ素を内包するピーポッドが得られる。

[0021] （X線吸収測定方法）

実験では、ピーポッド以外の、CNT及びCNT以外の炭素材料についてもX線吸収測定を行った。X線吸収測定に使用したCNTは、単層カーボンナノチューブ（SWCNT）、三井物産株式会社製多層カーボンナノチューブ（商品名 Mitsui MWNT-7）、Bayer社製多層カーボンナノチューブBaytubes（登録商標）、JFEエンジニアリング株式会社製多層カーボンナノチューブ（JFE-CNT）である。

CNT以外の炭素材料として、標準炭素材料（HOPG：Highly Oriented Pylorized Carbon）、フラーレン、CNTにより染色したポリエステル繊維（C-Textile）についてもX線吸収測定を行った。

X線吸収測定に使用したピーポッドは、前述した方法によって作成したガドリニウムピーポッドとヨウ素ピーポッドである。ガドリニウムピーポッドには、本研究室製の2層カーボンナノチューブを使用し、ヨウ素ピーポッドには、三井物産株式会社製多層カーボンナノチューブ（Mitsui MWNT-7）を使用した。

[0022] X線吸収測定に際しては、まず、上述した測定対象であるCNT、炭素材料、ピーポッドをエタノール（和光純薬製試薬特級）で洗浄し、宮本理研工業株式会社製真空検体乾燥機RA-155S型で乾燥させ、取り出した後、タブレット成

形製剤ホルダー内に詰めハンディタイプのプレス機でタブレット成形を行う。これを株式会社リガクRINT TTR II、X線装置の受光器の前に置き、MoK α 線（50kV）をゲルマニウム結晶（1,1,1）面で単色化したX線を照射する（X線強度 I_{sample} ）。同様に、受光器の前にサンプルを置かない状態でX線強度を測定した（X線強度 I_0 ）。

[0023] X線質量吸収係数は以下の（1）式より算出する。

[数1]

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = -\ln\left(\frac{I_{\text{sample}}}{I_0}\right) \times \left(\frac{1}{\rho x}\right) \quad (1)$$

ただし、 (μ/ρ) は質量吸収係数、 μ は被測定物の線形吸収係数、 ρ は被測定物の密度、 x は被測定物の厚みである。

[0024]（X線吸収測定結果：CNT、炭素材料）

図4に、上述した4種のCNTのサンプル（SWCNT、Mitsui MWNT-7、Baytubes（登録商標）、JFE-CNT）と、標準炭素材料（HOPG）、フラーレン（C₆₀）、C-Textileについて測定した質量吸収係数を示す。

サンプルSWCNTは直径1.2～1.4nmの単層カーボンナノチューブ、Mitsui MWNT-7は、直径60～70nmの多層カーボンナノチューブ、Baytubes（登録商標）は直径20～30nmの多層カーボンナノチューブである。これらのCNTサンプルはいずれも中空のカーボンナノチューブであるのに対して、JFE-CNTは、カーボンナノチューブの中心部（芯部分）にカーボンが充填されたもの（ナノ炭素ロッド）である。

[0025] 図4において、補正済みとあるのは、サンプルに含有されている不純物によるX線吸収の影響を取り除く補正を行った結果であることを示す。サンプルSWCNTとサンプルC₆₀については不純物測定結果から測定限界以下の不純物量であることを確認し、補正していない。サンプルHOPG、JFE-CNTは不純物を含んでいないので補正をしていない。

サンプルC-Textileは、Baytubes（登録商標）を分散させた分散液にポリエステル繊維を浸漬させてCNTを染色した繊維を織って得られた織布である。C-TextileのX線吸収測定は、C-Textileの布を複数枚重ねたものをサンプルとし

て測定した。

[0026] 図4は、中空のCNTである3種のサンプルSWCNT、Mitsui

MWNT-7、Baytubes（登録商標）については、標準炭素材料や、中心部にカーボンを充填したJFE-CNT、フラーレン（ C_{60} ）と比較して、X線に対する質量吸収係数が明らかに大きいことを示す。すなわち中空のCNTは、中心部にカーボンが充填されたCNTと比較してX線の吸収特性に優れ、標準炭素材料やフラーレンと比較して、効率的にX線を吸収できることがわかる。

[0027] （X線吸収測定結果：ヨウ素内包ピーポッド）

株式会社リガクUltimaIV、X線装置において50kV、4mA、波長0.6197オングストローム及び50kV、35mA、波長0.709オングストロームで測定を行った。サンプル（タブレット）の厚さは、三井物産株式会社製多層カーボンナノチューブ（Mitsui MWNT-7）からなるサンプルについては1.164mm、この多層カーボンナノチューブにヨウ素を内包させたサンプルについては1.561 mmであった。

X線質量吸収係数を測定した結果は下記のとおりである。

A.

波長0.6197オングストローム

MWNT-7 : 0.404

ヨウ素内包ピーポッド : 0.496 cm^2/g

B.

波長0.709オングストローム

MWNT-7 : 0.539

ヨウ素内包ピーポッド : 0.716 cm^2/g

[0028] 上記実験結果は、中空の多層カーボンナノチューブMitsui MWNT-7と比較して、この多層カーボンナノチューブにヨウ素を内包させたピーポッドのX線吸収特性が向上したことを示している。ヨウ素内包ピーポッドのX線吸収特性が向上した理由は、カーボンナノチューブに内包したヨウ素の放射線吸収能によるものと考えられる。

[0029] (X線吸収測定結果：ガドリニウム内包ピーポッド)

株式会社リガクUltimaIV、X線装置において50kV、4mA、波長0.6197オングストローム及び50kV、35mA、波長0.709オングストロームで測定を行った。サンプルの厚さは、2層カーボンナノチューブからなるサンプルについては0.083 mm、この2層カーボンナノチューブにガドリニウムを内包させたピーポッドについては0.109 mmであった。2層カーボンナノチューブの比重は非常に小さいので、測定された数値（(1)式の $-\ln(I_{\text{sample}}/I_0)$ ）は試料厚み実測値0.109 mm 及び塩化ガドリニウム(I)の質量2.424 g/ml及び三塩化ガドリニウム(III) 6水和物の質量（2400 kg/m³(CAS No.13450-84-5)）より三塩化ガドリニウム(III)の比重を2.4とし図2より塩化ガドリニウム(III)内包ピーポッドの比重を推算して質量級数係数を概算した。

[0030] 測定結果は下記のとおりである。

C.

波長0.6197オングストローム

2層CNT : 0 (ブランクと同じ=吸収無し)

$-\ln(I_{\text{sample}}/I_0)$:

0.02230

ガドリニウム内包ピーポッド : 29 cm²/g

D.

波長0.709オングストローム

2層CNT : 0

$-\ln(I_{\text{sample}}/I_0)$

:0.02365

ガドリニウム内包ピーポッド : 31 cm²/g

参考：炭素とガドリニウムの波長0.709オングストロームに対する質量吸収係数はそれぞれ0.625 cm²/g及び 64.4 cm²/g。

[0031] 上記実験結果は、2層カーボンナノチューブにガドリニウムを内包したピーポッドは、2層カーボンナノチューブに比較して、X線吸収効率が大きく向

上していることを示す。このようにピーポットはカーボンナノチューブに内包させる粒子のX線吸収能により、ピーポッド全体としてのX線吸収効率を効果的に向上させることが可能である。一般的に、X線（放射線）吸収能は重い元素の方が軽い元素よりも高いから、原子番号のより大きな元素を内包させることが有効と考えられる。また、元素によって、特定波長のX線（放射線）の吸収効率が特に高いといった場合には、特定波長の放射線（放射性物質）の保護用として利用することも可能である。

[0032] 上記実験においては、異なる2つの波長のX線について測定した。これは、物質のX線吸収係数はX線の波長に依存するため、吸収係数のエネルギー依存性をみるためである。X線、ガンマ線等の放射線のエネルギーは波長が決まれば決定される。0.6179オングストロームでは20KeV、0.709オングストロームでは、17.47KeVである。

ヨウ素内包ピーポッドとガドリニウム内包ピーポッドの測定結果を比較すると、ヨウ素内包ピーポッドはガドリニウム内包ピーポッドにくらべて、波長による吸収係数の変化が大きくなっている。これは、原子番号の小さいヨウ素はガドリニウムよりX線のエネルギーの影響を受けやすいこと示している。

[0033] 上記実験は、CNTにヨウ素内包ピーポッドと、ガドリニウム内包ピーポッドについて測定したものである。CNTにはヨウ素あるいはガドリニウム以外に任意の原子、分子、化合物を内包させてピーポッドを作製することが可能であり、複数種の原子や化合物を組み合わせることも可能である。複数種の原子や化合物を組み合わせることによって、特定の放射線に対する遮蔽機能を向上させた放射線吸収材を作製するといったことも可能である。

[0034] 以下に、有機物を内包したピーポッドとしてメチレンブルー分子内包カーボンナノチューブ、無機元素内包ピーポッドとして硫黄内包カーボンナノチューブを作製した例について説明する。

（メチレンブルー分子内包ピーポッド）

メチレンブルーエタノール溶液を使用し、溶液吸着法により、単層カーボ

ンナノチューブ中空内にメチレンブルー分子を内包させた粒子内包カーボンナノチューブ（ピーポッド）を作成した。試料は、303Kにて溶液吸着法により作成し、カーボンナノチューブの中空部全体の20%の容積をメチレンブルーが占める。カーボンナノチューブの中空内にメチレンブルーが内包されたことは透過型電子顕微鏡観察によって確認した。また、バンドル構造に由来するX線回折ピークの顕著低下、窒素吸着量の低下を確認した。

[0035] （硫黄内包ピーポッド）

図3に示すピーポッドの作成装置の二股ガラスチューブの主管10に単層カーボンナノチューブを入れ、枝管12に硫黄を入れて、真空排気した後、マントルヒータ18により773Kに加熱して48時間保持することにより、カーボンナノチューブの中空内に硫黄を導入した。硫黄は数十nm以上の長さを有する一次元的な構造をとっている。長い硫黄の一次元構造は、シンクロトロンX線回折から、一次元鎖方向の回折が観測されることと、透過電子顕微鏡から確認した。

[0036] 図5は、2層カーボンナノチューブに三塩化ガドリニウムを内包したピーポッドの蛍光X線分析結果を示す。スペクトルの四角で囲んだ部分がガドリニウムによる寄与部分であり、カーボンナノチューブにGdが内包されていることが確かめられた。Gdの含有量は3.1wt%であり、この含有量はカーボンナノチューブの中空部分をほぼ満たしていると考えられる量である。

図6は、2層カーボンナノチューブにヨウ素を内包したピーポッドの蛍光X線分析結果を示す。スペクトルの四角で囲んだ部分がヨウ素による寄与部分である。ヨウ素の含有量は2.55wt%であり、この場合もヨウ素はカーボンナノチューブの中空部分をほぼ満たしていると考えられる。

[0037] 前述したように、ピーポッドは内包した粒子（原子、化合物）を排出させずにCNTの内部に止めておくという性質を有するから、ヨウ素のようなハロゲンや毒性がある鉛やタングステン等の元素を内包して構成することが可能であり、安全でかつ種々の用途に利用できる放射線吸収材として提供することができる。

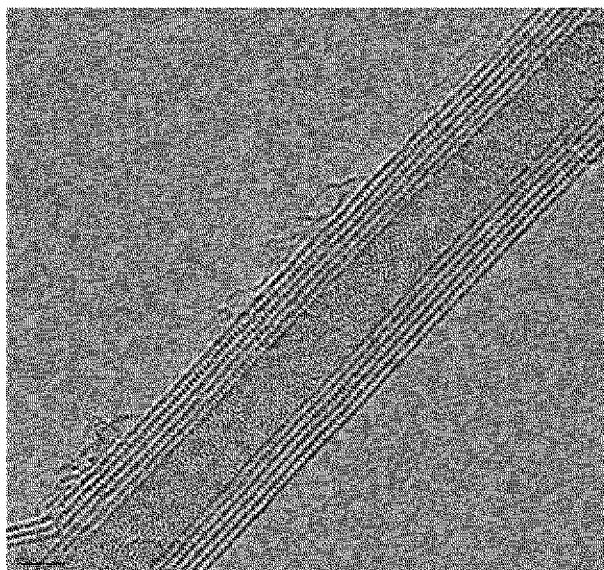
符号の説明

[0038]	1 0	主管
	1 2	枝管
	1 6	真空ポンプ
	1 8	マントルヒーター

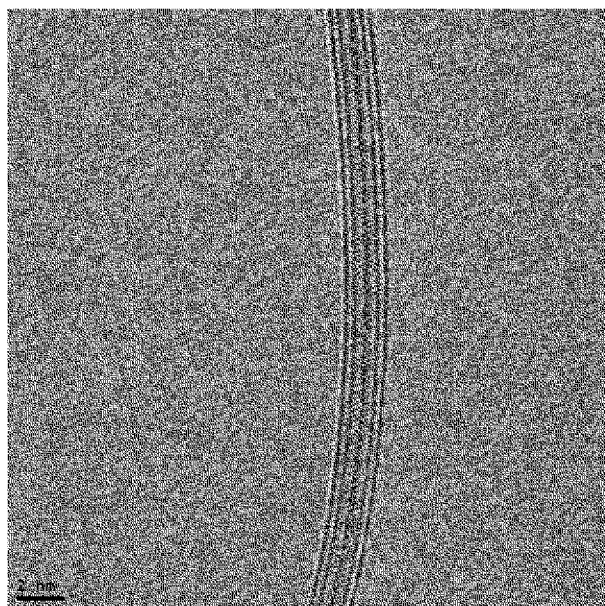
請求の範囲

- [請求項1] 原子、分子、化合物のいずれか、またはこれらの組み合わせからなる粒子が、カーボンナノチューブの中空内に内包された粒子内包カーボンナノチューブを含むことを特徴とする放射線吸収材。
- [請求項2] 前記粒子として、リチウム、ベリリウム、ホウ素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、イオウ、塩素、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、銀、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、セレン、臭素、ルビジウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、テルル、ヨウ素、セシウム、バリウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、水銀、タリウム、鉛、ビスマス、ポロニウム、アスタチン、ラドン、フランシウム、ラジウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、エオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ウランのいずれか1つ、またはいずれかの化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の放射線吸収材。
- [請求項3] 前記粒子内包カーボンナノチューブが、単層、二層、あるいは三層以上の多層のカーボンナノチューブに前記粒子を内包したものであることを特徴とする請求項1または2記載の放射線吸収材。

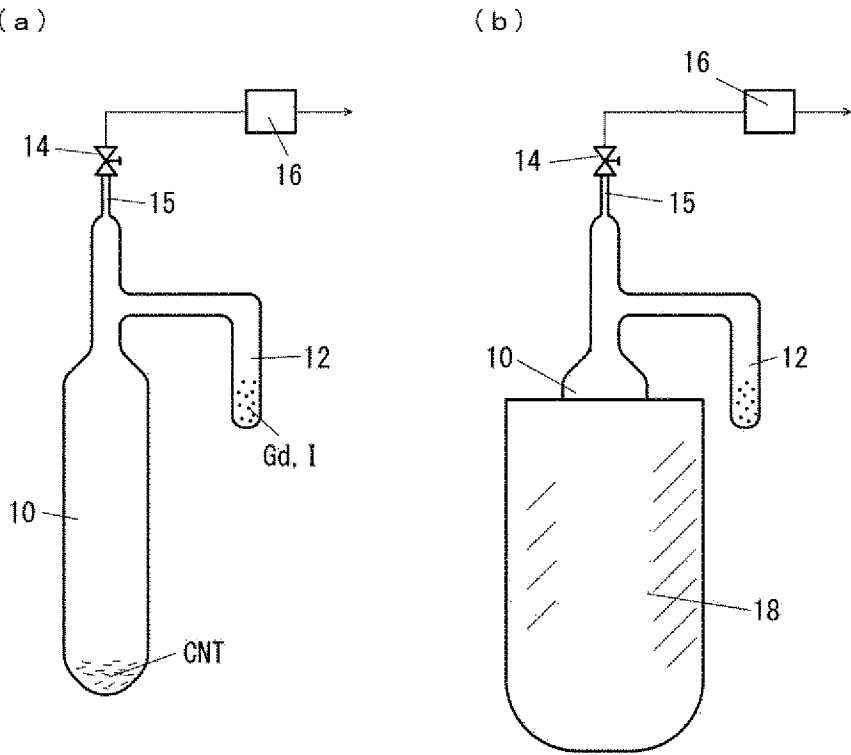
[図1]



[図2]

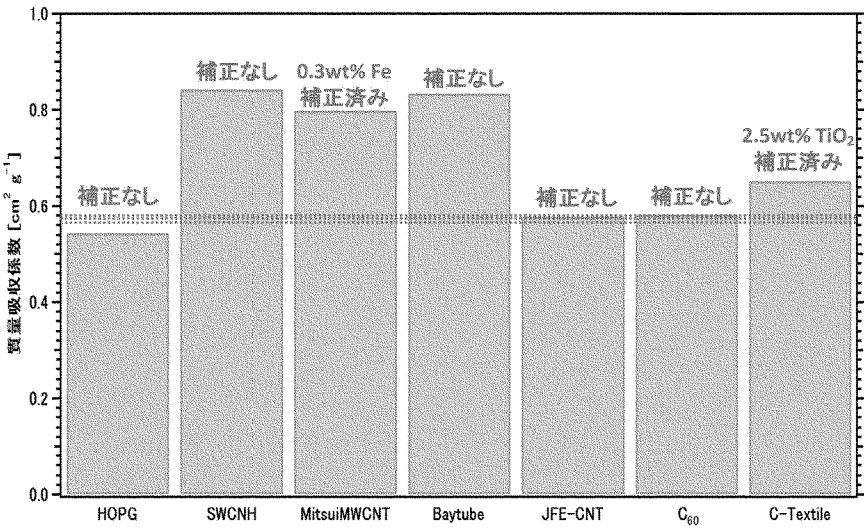


[図3]

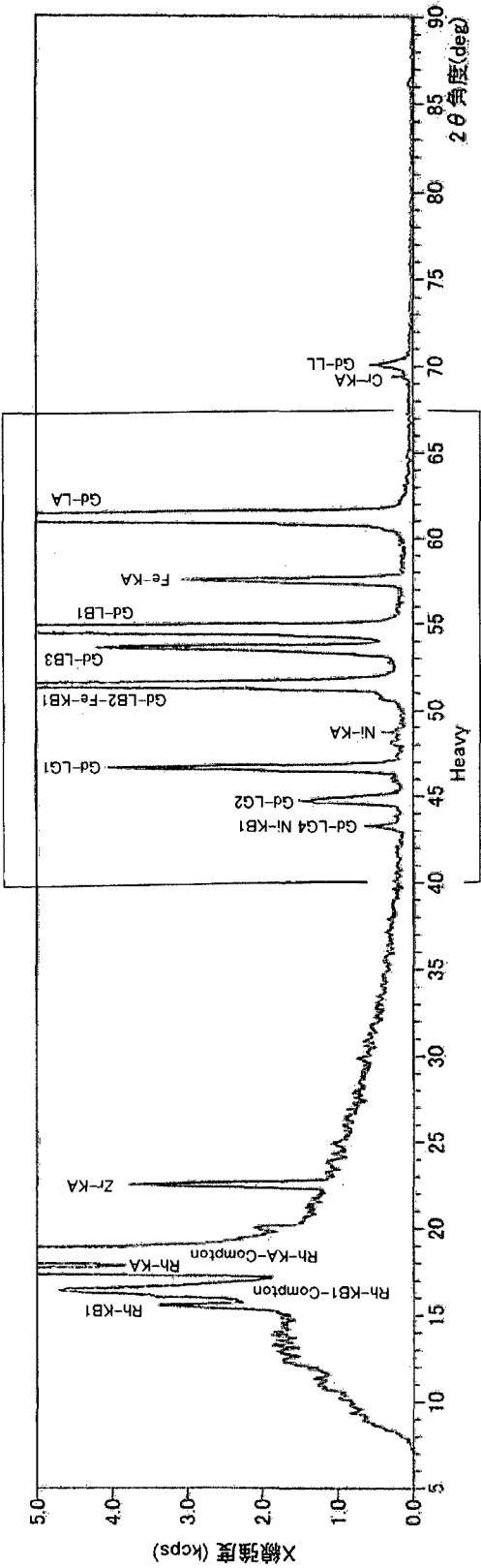


[図4]

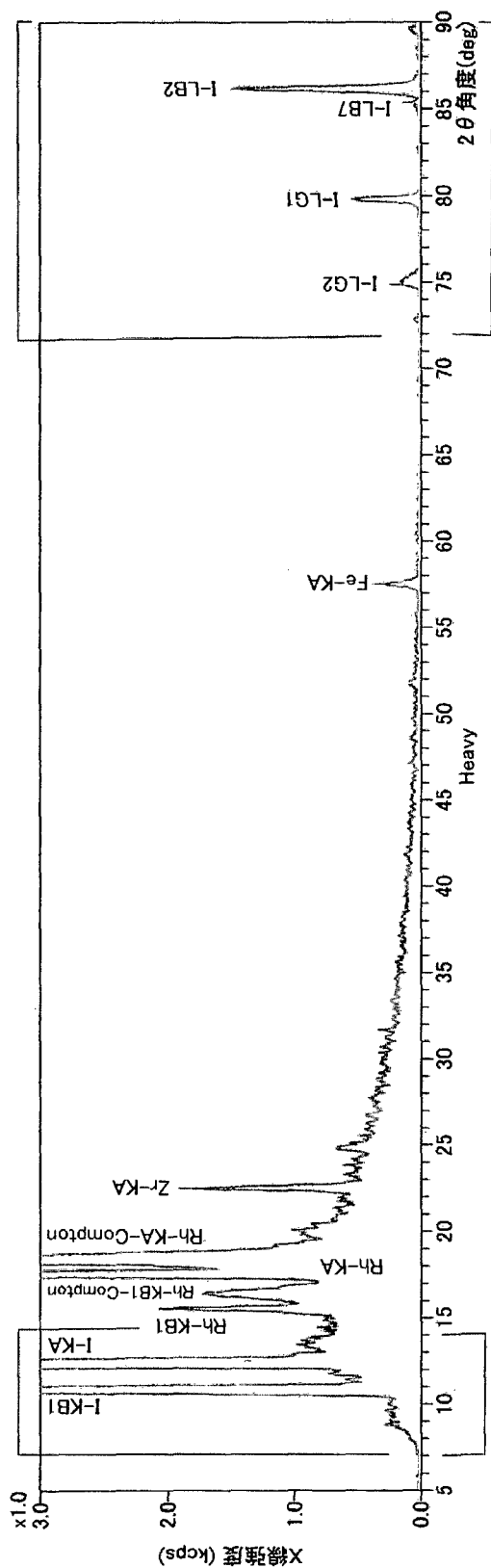
各種炭素材料の質量吸収係数
(X線: MoK α 線)



[第5図]



【第6図】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G21F1/00(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C01B31/02(2006.01)i

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)

G21F1/00, B82Y30/00, C01B31/02

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-162052 A (Osaka Gas Co., Ltd.),	1-3
Y	10 June 2004 (10.06.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-3
X	JP 2003-124011 A (Hitachi, Ltd.),	1-3
Y	25 April 2003 (25.04.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1-3
Y	JP 2008-538136 A (Meridian Research and Development), 09 October 2008 (09.10.2008), paragraph [0075] & US 2005/0211930 A1 & EP 1833566 A & WO 2006/069007 A2 & CA 2591994 A	1-3

☒ 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
07 September, 2012 (07.09.12)Date of mailing of the international search report
18 September, 2012 (18.09.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069882

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 2005-274379 A (Fisa Corp.), 06 October 2005 (06.10.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1-3
Y	JP 2008-300307 A (Hitachi High-Technologies Corp.), 11 December 2008 (11.12.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-3
A	JP 2001-205600 A (Canon Inc.), 31 July 2001 (31.07.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1-3
A	JP 6-227806 A (NEC Corp.), 16 August 1994 (16.08.1994), entire text; all drawings & US 5457343 A	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069882

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1-3 cannot be considered to be novel in the light of the invention disclosed in JP 2004-162052 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 10 June 2004 (10.06.2004), entire text; all drawings, and have no special technical feature.

Consequently, the invention of claim 1 and the inventions of claims 2-3 do not comply with the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G21F1/00(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C01B31/02(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. G21F1/00, B82Y30/00, C01B31/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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）

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 請求項の番号
X Y	JP 2004-162052 A（大阪瓦斯株式会社）2004.06.10, 全文、全図（ファミリーなし）	1-3 1-3
X Y	JP 2003-124011 A（株式会社日立製作所）2003.04.25, 全文、全図（ファミリーなし）	1-3 1-3
Y	JP 2008-538136 A（メリディアン リサーチ アンド ディベロップメント）2008.10.09, 第【0075】段落 & US 2005/0211930 A1 & EP 1833566 A & WO 2006/069007 A2 & CA 2591994 A	1-3

☒ 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

0 7 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

青木 洋平

2 I

3 1 0 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 3

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 請求項の番号
Y	JP 2005-274379 A (フィーサ株式会社) 2005. 10. 06, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2008-300307 A (株式会社日立ハイテクノロジーズ) 2008. 12. 11, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2001-205600 A (キヤノン株式会社) 2001. 07. 31, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 6-227806 A (日本電気株式会社) 1994. 08. 16, 全文、全図 & US 5457343 A	1-3

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1-3に係る発明は、JP 2004-162052 A（大阪瓦斯株式会社）2004.06.10、全文、全図に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

よって、請求項1に係る発明と、請求項2-3に係る発明とは、発明の単一性の要件を満たさない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。