

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02005/095274

発行日 平成20年2月21日(2008.2.21)

(43) 国際公開日 平成17年10月13日(2005.10.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 31/02 (2006.01)	CO1B 31/02	1O1F 4C081
A61L 27/00 (2006.01)	A61L 27/00	H 4G132
CO4B 35/52 (2006.01)	A61L 27/00	R 4G146
	CO4B 35/52	D
	CO4B 35/52	F

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 17 頁)

出願番号	特願2006-511819 (P2006-511819)	(71) 出願人	000162847 ステラケミファ株式会社 大阪府大阪市中央区淡路町3丁目6番3号 NMプラザ御堂筋
(21) 国際出願番号	PCT/JP2005/006359	(71) 出願人	596053644 田路 和幸 宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川内住宅12-102
(22) 国際出願日	平成17年3月31日(2005.3.31)	(74) 代理人	100088096 弁理士 福森 久夫
(31) 優先権主張番号	特願2004-106143 (P2004-106143)	(72) 発明者	田路 和幸 宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地川 内住宅12-102
(32) 優先日	平成16年3月31日(2004.3.31)	(72) 発明者	佐藤 義倫 宮城県仙台市泉区南光台7丁目27-8 最終頁に続く
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの集合体及びその形成方法並びに生体適合性材料

(57) 【要約】

カーボンナノチューブ集合体の形成方法及びカーボンナノチューブ集合体を提供すること。

カーボンナノチューブの表面をフッ素化することにより、集合体を得ることを目的とした。フッ素化した複数のカーボンナノチューブを焼結する工程からなることを特徴とする。

。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) カーボンナノチューブにフッ素修飾をする工程、(2) フッ素修飾した複数のカーボンナノチューブを焼結する工程からなることを特徴とするカーボンナノチューブ集合体の形成方法。

【請求項 2】

非酸化性雰囲気中で、形成温度が 250 ~ 3000 であることを特徴とする請求項 1 記載のカーボンナノチューブ集合体の形成方法。

【請求項 3】

非酸化性雰囲気中で、形成圧力が 10 ~ 600 MPa であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のカーボンナノチューブ集合体の形成方法。

10

【請求項 4】

前記フッ素修飾をする工程を、フッ素系樹脂からなる容器内において、フッ素 (F_2) ガスで処理することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のカーボンナノチューブ集合体の形成方法。

【請求項 5】

前記フッ素系樹脂は、パーフルオロ化したフッ素系樹脂であることを特徴とする請求項 4 記載のカーボンナノチューブ集合体の形成方法。

【請求項 6】

前記カーボンナノチューブが単層ナノチューブであることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載のカーボンナノチューブ集合体の形成方法。

20

【請求項 7】

前記カーボンナノチューブが多層ナノチューブであることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載のカーボンナノチューブ集合体の形成方法。

【請求項 8】

前記カーボンナノチューブが欠陥導入されたカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載のカーボンナノチューブ集合体の形成方法

【請求項 9】

複数のカーボンナノチューブ同士を結合させてなることを特徴とするカーボンナノチューブ集合体。

30

【請求項 10】

請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項記載の形成方法で形成したことを特徴とするカーボンナノチューブの集合体。

【請求項 11】

請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項記載の形成方法で形成したことを特徴とする請求項 9 記載のカーボンナノチューブ集合体

【請求項 12】

請求項 9 乃至 11 の集合体からなることを特徴とする生体適合性材料。

【請求項 13】

人工関節材料、歯科用材料、人工骨材料であることを特徴とする請求項 12 記載の生体適合性材料。

40

【請求項 14】

請求項 9 乃至 11 の集合体からなることを特徴とする電気電子材料。

【請求項 15】

生体電極材料、電池電極材料、燃料電池電極材料、電気二重層キャパシタ電極材料であることを特徴とする請求項 14 記載の電気電子材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノチューブが単独で、集合体を構成することができ、熱伝導性材

50

料、高強度材料、さらには、幾何学的、物理化学的特徴を利用して電子材料やナノテクノロジー材料など、さまざまな分野への応用が考えられるカーボンナノチューブの集合体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ナノテクノロジーが脚光を浴び、カーボンナノチューブも多方面から注目を集めている。カーボンナノチューブの特異的機能を生かし、プローブ、マイクロマシン、導電性材料、熱伝導性材料、燃料電池や太陽電池への応用、または水素貯蔵材料などの多くの興味深い用途開発が活発に検討されている。従来、炭素材の形成品はマトリックスとして樹脂、ゴム、熱可塑性エラストマー、接着剤、塗料、インキ、金属、合金、セラミックス、セメント、ゲル状物、紙、繊維、織布、不織布などを用いることで達成している。マトリックスは目的とする複合形成体の硬さ、機械的強度、耐熱性、電気的特性、耐久性、信頼性などの要求性能に応じて選択されてきた。カーボンナノチューブを用いた複合体形成に関する公報としては下記の文献があり、従来カーボンブラックや炭素繊維の代わりに、カーボンナノチューブを樹脂に配合する技術が開示されている。

10

【特許文献1】特開2002-273741号公報

【特許文献2】特開2003-221510号公報

【特許文献3】特開2003-12939号公報

【特許文献4】特開2002-265209号公報

【0003】

20

特許文献1には、マトリックス中にカーボンナノチューブが一定方向に配列されて複合された状態で成形されているカーボンナノチューブ複合形成体が記載されている。マトリックスとして、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂、ゴム及び熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種の有機高分子が用いられている。

特許文献2には、成形品の外観が良好で、機械的強度が向上した難燃性の高い導電性熱可塑性樹脂組成物として、(A)熱可塑性樹脂20~99.95質量%および(B)カーボンナノチューブ0.05~20質量%からなり、(A)および(B)の合計量100質量部に対して、(C)難燃剤0.05~30質量部およびポリフルオロオレフィン樹脂0~2質量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物が開示されている。

特許文献3には、優れた力学的特性、成形性を有し、必要に応じ優れた導電性を兼ね備えたカーボン含有樹脂組成物として、構成要素[A]同士が実質的に凝集体を形成せずに絡み合いなく構成要素[B]中に均一に分散しており、構成要素[A]が組成物100重量%に対して0.01~1.8重量%の範囲内、構成要素[C]が0.1~55重量%の範囲内であるカーボン含有樹脂組成物が開示されている。

30

構成要素[A]：平均直径が1~45nm、平均アスペクト比が5以上であるカーボンナノチューブ

構成要素[B]：樹脂

構成要素[C]：充填剤

これら従来技術は、いずれもマトリックスに、カーボンナノチューブを添加することで電気的性質、熱的性質、機械的性質を向上させることに関するものである。カーボンナノチューブの添加はあくまでマトリックスの物性向上を目的としたもので、カーボンナノチューブの優れた物性を、マクロな状態で使用可能なものにしたものではない。本発明者等はカーボンナノチューブの物性を最大限活用するためには純粋なカーボンナノチューブのみからなる集合体を構築することが最も望ましいと考えた。そこで、上記従来公報などで実施されていないカーボンナノチューブの集合体を得ることを課題としている。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記従来技術では、カーボンナノチューブがもつ特性を維持させた単独のカーボンナノチューブ集合体を提供することはできず、マトリックスの存在が必要不可欠である。また

50

、マトリックスとして樹脂やゴム、熱可塑性エラストマーなどを用いた複合材は、カーボンナノチューブの分散を向上するために、多量の可塑剤を使用し、樹脂の粘度を下げる必要がある。また、カーボンナノチューブを直接投入する方法があるが、この場合は混練時、樹脂そのものを劣化させかねないという欠点がある。さらには、このような形成により得られた複合材は、形成後にマトリックス内の組成の不均一化により機械的強度が上がらなくなる場合や、生体材料などとして用いる際は、可塑剤、樹脂成分の影響などにより、適合性が得られない場合があり問題がある。

【 0 0 0 5 】

本発明は樹脂などのマトリックスを用いていないカーボンナノチューブ集合体、およびその形成方法を提供すること目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明はフッ素系樹脂容器中、カーボンナノチューブを0.1～100%フッ素(F_2)ガスで処理することを特徴とする処理および、得られたフッ素化カーボンナノチューブを非酸化性雰囲気、250～3000、10～600MPaの環境下、焼結処理することを特徴とするカーボンナノチューブ集合体およびその形成方法で、本発明者らは、樹脂やその他バインダーなどを、まったく含まないカーボンナノチューブ集合体を形成することが可能であることを見出した。

本発明のカーボンナノチューブの集合体はマトリックスとしての樹脂やバインダーなど含まないカーボンナノチューブ単独の構造体として形成されることを特徴としており、本発明の生体適合性材料は上記集合体からなることを特徴とする。生体的合成材料としては、人工関節材料、歯科用材料、人工骨材料が好ましい。本発明の電気電子材料は上記集合体からなることを特徴とする。電気電子材料としては、生体電極材料、電池電極材料、燃料電池電極材料、電気二重層キャパシタ電極材料が好ましい。

20

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

以上説明したように本発明は、フッ素化をする工程とフッ素化した複数のカーボンナノチューブを焼結する工程からなり、カーボンナノチューブのみの集合体の形成が可能となる。また、カーボンナノチューブ集合体はカーボンナノチューブ単独からなるものであり、その特性を兼ね備えたものとして構築できるため、さまざまな分野への可能性を有したものである。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 8 】

【図1】SPS焼結装置図

【図2】フッ素化カーボンナノチューブのTEM像

【図3】欠陥導入カーボンナノチューブのTEM像

【図4】実施例6の集合体表面のSEM像

【図5】実施例6の集合体のTEM像

【図6】実施例6の集合体のTEM像

【図7】試験例2の観察写真(上:実施例6、下:比較例4)

40

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 9 】

以下、本発明を実施の形態に基づいてさらに説明する。

【 0 0 1 0 】

本発明では、CVD法により合成されたNano Lab(MA、USA)製の多層カーボンナノチューブを用いた。

【 0 0 1 1 】

本発明で用いられるカーボンナノチューブの種類や製造方法については特に限定されるものではないが、カーボンより形成され、直径がナノメートルオーダーでアスペクト比が大きく繊維状をなすものである。カーボンナノチューブの合成には、熱分解CVD法、プ

50

ラズマCVD法以外に、アーク放電法やレーザー蒸発法などがある。それらの方法により得られるカーボンナノチューブを使用することもできる。

【0012】

近年、カーボンナノチューブの精製に関する報告も多数報告されているが、より純粋なカーボンナノチューブを用いることで、その本質からなる集合体を形成できる。不純物としては、カーボンナノチューブを製造する際の触媒金属（例えばFe、Co、Niなど）、アモルファスカーボン、グラファイト粒子がある。これらの金属を含んだまま、フッ素化を行い、焼結すると集合体が形成されない場合がある。また、炭素系不純物はフッ素化を阻害したり、集合体形成時においても機械的強度を下げたりすることがある。

【0013】

本発明では、大気中空気酸化を行った後、塩酸処理で触媒金属の除去を行った。処理後、電界放射型走査電子顕微鏡（SEM）（日立製作所製 S-4100）および電界放射型透過電子顕微鏡（TEM）（日立製作所製 HF-2000）で観察を行い、触媒やアモルファスカーボンの精製度合いを確認した。精製方法は限定されるものではないが、例えば特許文献4に記載の方法などを用いることもできる。

また、本発明ではカーボンナノチューブをフッ素（ F_2 ）ガスと反応させることにより、フッ素化する。フッ素ガス濃度は特に限定されるものではないが、0.1～100%、好ましくは1～80%、より好ましくは1～50%のものがフッ素ガスの取扱いから好ましい。フッ素ガスの希釈には例えば不活性ガス（He、Ar、 N_2 ）を用いると良い。

【0014】

フッ素化温度は特に限定されるものではないが、20～500 が好ましく、より好ましくは100～300 である。高温で処理することにより、反応を促進させることができるが、共有結合したフッ素が脱離する温度環境で処理することは収率の低下や処理効率を低減させる。一方、低温で処理することは、処理環境は穏やかにできるが、処理時間が長くなり、処理効率を低減させる。従って100～300 がより好ましい温度となる。処理後、フッ素の導入程度を重量変化で測定し、「 $CF_x = \text{フッ素原子数} / \text{炭素原子数}$ 」で表した。また、C-F結合を赤外分光分析装置（島津製作所製 FTIR-8200PC）、X線光電子分光分析装置（KRATOS製 AXIS-HSi）で確認を行った。続いてSEMおよびTEM観察を行い、カーボンナノチューブの分解によるグラファイト等が生成していないことを確認した。

【0015】

また、本発明はカーボンナノチューブ作製時に用いる触媒やアモルファスカーボンを可能な限り除去することが好ましい。触媒が多く存在する場合、その触媒がフッ素化され、カーボンナノチューブのフッ素化の効率を低減させる。また、アモルファスカーボンにおいてもフッ素化の効率の阻害は言うまでもないが、その後の集合体形成時に形成の不具合をもたらす原因となりうる。したがって、カーボンナノチューブの精製を行うことはフッ素化及び集合体形成時に必要な工程である。

【0016】

また、本発明はフッ素（ F_2 ）ガスによりフッ素化する工程において、樹脂容器の中でカーボンナノチューブと金属を接触させることなく処理することにより、二次的な汚染を防ぐ方法を提供する。

【0017】

一般に、フッ素化する工程は、SUS、ニッケル（Ni）などの金属配管を用い、その中に、カーボンナノチューブを直接入れ、フッ素（ F_2 ）ガスにより化学修飾している。この方法では、配管にもちいた部材からの汚染を受ける。この二次汚染は集合体形成、および集合体を使用する用途において悪影響を与える可能性がある。精製カーボンナノチューブのフッ素化をフッ素樹脂中に行えば二次汚染を防止することができる。フッ素系樹脂には、ポリテトラフルオロエチレンやテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロ-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデン

10

20

30

40

50

フルオライド、ポリビニルフルオライドなどを用いるとよい。これらの樹脂は特に耐熱性に優れており、フッ素 (F_2) ガスに耐性があるため、反応容器にもちいることが好ましい。カーボンナノチューブをフッ素化する温度にもよるが、樹脂の耐熱温度から、特にパーフルオロ化した樹脂を用いることがより好ましい。

【0018】

それらの樹脂はカーボンナノチューブをフッ素化する前にあらかじめフッ素 (F_2) ガスを用い、パーフルオロ化することで、樹脂の分解成分による汚染及び付着した不純物の除去を、さらには安価な樹脂を代替品とすることを可能にする。

【0019】

樹脂容器を使用しない場合、フッ酸や塩酸などの酸洗浄によって容器からの汚染を取り除くこともできるが、フッ素化度合いなどを記録できず、工程管理上好ましくない。

【0020】

本発明で使用したフッ素 (F_2) ガスは電解層から発生させたものをポンペに保管し使用した。フッ素 (F_2) ガス中のフッ酸 (HF) は赤外分光法 (Mattson製 Infinity Gold HR) で分析したところで50 ppm以下であった。

【0021】

本発明のカーボンナノチューブへの欠陥導入方法は硝酸処理であるが、その他の処理によって欠陥を導入してもよい。

【0022】

本発明におけるカーボンナノチューブ同士を焼結しカーボンナノチューブの集合体を形成する工程において、放電プラズマ焼結法 (SPS-system; Spark-Plasma-Sintering system) (図1) を用いることが好ましい。

【0023】

その原理はグラファイト製ダイ・パンチ型内に充填した圧粉体粒子間隙に直接パルス状の電気エネルギーを投入し、瞬時に発生する高温プラズマの高エネルギーと焼結ダイの抵抗加熱を効果的に利用することで低温から2000以上の超高温まで自由に焼結温度を設定し焼結するというものである。

【0024】

本実施の形態では、内径20mm、高さ60mmのグラファイト製の焼結ダイを用い、その中に原料を充填し、その質量の調節によって厚さを2mm、直径は20mmのディスク状の固化体を作製した。その際、(1)原料を充填した焼結ダイを装置に設置、(2)圧力をセット、(3)チャンパー内の脱気、(4)加熱、という操作手順で行った。

【0025】

形成方法の温度は特に限定されるものではないが、250~3000、好ましくは500~3000、より好ましくは500~2000で行うと良い。250以下では、形成時の脱ガスを効率的にできず、500以下では十分な強度を与えることができない。2000以内に抑えることでカーボンナノチューブの熱分解を抑えることができる。また、圧力も特に限定されるものではないが、10~600MPa、好ましくは80から600MPa、より好ましくは80~120MPaで行うことが取扱いの容易性や、装置における形成時の効率及び集合体の形成状態などの観点から好ましい。形成方法においても特に限定されるものではなく、雰囲気制御、温度、圧力などを制御できる装置でも可能である。処理時間も特に限定されるものではないが、10分、好ましくは30分、より好ましくは60分以上で行うことが形成時の脱ガスを効率的にできる。時間が長ければ長いほど脱ガスが十分に行われるが温度、圧力の条件により脱ガスの最適時間が存在する。

【0026】

得られたカーボンナノチューブ集合体から、試験片を作成し、機械的強度(曲げ強度、ヤング率)を3点曲げ試験(INSTRON 5582)で測定する。カーボンナノチューブ集合体はアルミナなどのほかのセラミックス材料と同様に脆性材料であり、サンプル表面の微小な傷も、その強度に大きく影響を与えることが予想されるため、研磨によって表面の傷を除去する必要がある。

10

20

30

40

50

【0027】

生体親和性は、6週齢ウイスター系オスラットの腹部皮下に形成したポケット内に各種サンプルを埋入して行った。

【0028】

本発明により得られたカーボンナノチューブ集合体は、フッ素が形成時に脱離することから、カーボンナノチューブのみからなる集合体を提供できる。また、カーボンは生体反応性から分類すると、骨組織と化学的に結合しない生体不活性種に分類される。したがって、生体組織との適合性を有しているために、人工関節材料、歯科用材料、人工骨材料として用いることが可能となる。さらには、適合性を有することを用いて、さらに集合体表面を別の化学修飾した官能基をもって抗体や抗原を埋入させた複合体を作製することも可能である。

10

【0029】

以下、本発明の代表的な例を示しながら説明する。尚、これらは説明の為の単なる例示であって、本発明は下記例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0030】

カーボンナノチューブの精製。未精製多層カーボンナノチューブ(100mg)に対して、500、90分で大気中、燃焼酸化を行う。その後、酸化処理を行ったサンプル(1g)を6M-HCl(1L)に入れ、60のオープンで12時間以上静置する。次に濾過して乾燥させたサンプル500mgを2M-NaOH(500mL)に入れ、6時間還流する。濾過しながら、熱水でリンスし、NaOHを除去する。濾過物を60のオープンで乾燥させる。TEMおよびSEM、X線光電子分光法で確認したところ、濾過物はアモファスカarbonや触媒金属が除去された精製多層カーボンナノチューブであった。

20

【実施例2】

【0031】

フッ素化容器についての検討。SUS316L、ニッケル(Ni)、白金(Pt)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の各容器(5ml)に実施例1で精製したカーボンナノチューブ(100mg)を採取し、本容器を電解研磨されたSUS316L製チャンパー(30ml)にセットする。その後、チャンパー内を窒素に真空置換し、窒素気流(20cc/min)下、2/minで250に昇温して、6時間恒温処理を行う。放冷後、窒素希釈した20%フッ素(F₂)ガスに真空置換し、20%F₂を25cc/minでフローする。次にチャンパーを8/minで所定温度に昇温して、9時間恒温し、フッ素化を行った。結果、PTFE容器を用いた場合に金属汚染を受けることなく良好なフッ素化ができた。

30

【0032】

表1はフッ素化温度による、金属汚染の有無及びフッ素化度合いについて示しており、PTFE容器のみが金属汚染を受けず良好にフッ素化ができることがわかる。金属汚染の確認はX線光電子分光装置を用い行なった。

【0033】

【表 1】

容器	フッ素化温度 (°C)	金属汚染	CF _x	備考
SUS316L	100	無	0.05	
	250	有	0.29	
Ni	100	無	0.08	
	250	有	0.35	着色した。
Pt	100	無	0.09	
	250	有	0.45	Pt 容器の重量が減少した。
PTFE	100	無	0.05	
	250	無	0.31	

10

$$CF_x = \text{フッ素原子数} / \text{炭素原子数} = (\text{重量増加量} / 19) / (\text{初期重量} / 12.01)$$

【実施例 3】

【0034】

フッ素化カーボンナノチューブについて。PTFE 容器 (5 ml) に実施例 1 で精製した多層カーボンナノチューブ (500 mg) を採取し、本容器を電解研磨された SUS316L 製チャンパー (30 ml) にセットする。その後、チャンパー内を窒素に真空置換し、窒素気流 (20 cc/min) 下、2 /min で 250 に昇温して、6 時間恒温処理を行う。放冷後、窒素希釈した 20% フッ素 (F₂) ガスに真空置換し、20% F₂ を 25 cc/min でフローする。次にチャンパーを 8 /min で 250 に昇温して、9 時間恒温処理した。

20

【0035】

処理した多層カーボンナノチューブ中の C - F 結合を赤外分光分析装置、X 線光電子分光分析装置で確認を行った。赤外分光法 (KBr ペレット法) では 1192.3 付近にピークが、X 線光電子分光法では、C 1s 289.5 eV (未修飾炭素を 285.0 eV として帯電補正した。) にピークが確認された。これらのピークは C - F 結合に起因する。

【0036】

処理した多層カーボンナノチューブの TEM 写真を図 2 に示す。図 2 から多層カーボンナノチューブの外層の層間隔が大きくなっているのが確認され、多層カーボンナノチューブの外層にフッ素が導入されていることが分かる。

30

【0037】

さらに、SEM および TEM 観察を行い、カーボンナノチューブの分解によるグラファイト等が生成していないことを確認した。

【0038】

本フッ素化多層カーボンナノチューブの CF_x は 0.29 であった。

【実施例 4】

【0039】

集合体の作成 (1)。実施例 3 で得られるフッ素化カーボンナノチューブを 200、12 時間の間、真空乾燥する。このサンプル (1.3 g) を内径 20 mm、高さ 60 mm のグラファイト製焼結ダイの中に充填する。焼結ダイを SPS 装置に設置し、80 MPa で圧縮した後、チャンパー内の脱気を行う。25 /min で 500 まで昇温して 10 min 恒温処理した。放冷後、多層カーボンナノチューブ集合体を得た。得られた集合体は加工する際に崩れた。

40

【実施例 5】

【0040】

集合体の作成 (2)。実施例 3 で得られるフッ素化カーボンナノチューブを 200、12 時間の間、真空乾燥する。このサンプル (1.3 g) を内径 20 mm、高さ 60 mm

50

mのグラファイト製焼結ダイの中に充填する。焼結ダイをSPS装置に設置し、80MPaで圧縮した後、チャンバー内の脱気を行う。25/minで1000まで昇温して10min恒温処理した。放冷後、多層カーボンナノチューブ集合体を得た。得られた集合体を加工することができた。

【実施例6】

【0041】

集合体の作成(3)。実施例3で得られるフッ素化カーボンナノチューブを200、12時間の間、真空乾燥する。このサンプル(1.3g)を内径20mm、高さ60mmのグラファイト製焼結ダイの中に充填する。焼結ダイをSPS装置に設置し、120MPaで圧縮した後、チャンバー内の脱気を行う。25/minで1000まで昇温して10min恒温処理した。放冷後、多層カーボンナノチューブ集合体を得た。得られた集合体を加工することができた。

10

【実施例7】

【0042】

集合体の作成(4)。実施例3で得られるフッ素化カーボンナノチューブを200、12時間の間、真空乾燥する。このサンプル(1.3g)を内径20mm、高さ60mmのグラファイト製焼結ダイの中に充填する。焼結ダイをSPS装置に設置し、120MPaで圧縮した後、チャンバー内の脱気を行う。25/minで1000まで昇温して60min恒温処理した。放冷後、多層カーボンナノチューブ集合体を得た。得られた集合体を加工することができた。

20

【実施例8】

【0043】

集合体の作成(5)。実施例3で得られるフッ素化カーボンナノチューブを200、12時間の間、真空乾燥する。このサンプル(1.3g)を内径20mm、高さ60mmのグラファイト製焼結ダイの中に充填する。焼結ダイをSPS装置に設置し、200MPaで圧縮した後、チャンバー内の脱気を行う。25/minで1000まで昇温して10min恒温処理した。放冷後、多層カーボンナノチューブ集合体には、加圧面に平行な亀裂が生じていた。

【実施例9】

【0044】

欠陥の導入。実施例1で得られた精製カーボンナノチューブ(500mg)を6M-HNO₃(500ml)に入れ、16時間還流する。その後、濾過しながら濾液が中性になるまで純水で洗浄し、濾過物を60のオーブンで乾燥させる。処理した多層カーボンナノチューブを赤外分光法(KBrペレット法)で分析したところ、カルボキシル基の生成を確認した。

30

【0045】

処理した多層カーボンナノチューブのTEM写真を図3に示す。図3から多層カーボンナノチューブの外層に欠陥が導入されていることが確認できる。

【0046】

次いで、欠陥導入多層カーボンナノチューブ(250mg)をPTFE容器(5ml)に採取し、本容器を電解研磨されたSUS316L製チャンバー(30ml)にセットする。その後、チャンバー内を窒素に真空置換し、窒素気流(20cc/min)下、2/minで250に昇温して、6時間恒温処理を行う。その後、窒素希釈した20%フッ素(F₂)ガスに真空置換し、20%F₂を25cc/minでフローする。次にチャンバーを8/minで250に昇温して、9時間恒温処理した。

40

【0047】

本フッ素化欠陥導入多層カーボンナノチューブのCF_xは0.31であった。

【実施例10】

【0048】

集合体の作成(6)。実施例9で得られるフッ素化欠陥導入多層カーボンナノチューブ

50

を200℃、12時間の間、真空乾燥する。このサンプル(1.3g)を内径20mm、高さ60mmのグラファイト製焼結ダイの中に充填する。焼結ダイをSPS装置に設置し、80MPaで圧縮した後、チャンパー内の脱気を行う。25/minで1000℃まで昇温して10min恒温処理した。放冷後、欠陥多層カーボンナノチューブ集合体を得た。得られた集合体を加工することができた。

【実施例11】

【0049】

集合体の作成(7)。実施例9で得られるフッ素化欠陥導入多層カーボンナノチューブを200℃、12時間の間、真空乾燥する。このサンプル(1.3g)を内径20mm、高さ60mmのグラファイト製焼結ダイの中に充填する。焼結ダイをSPS装置に設置し、120MPaで圧縮した後、チャンパー内の脱気を行う。25/minで1000℃まで昇温して10min恒温処理した。放冷後、多層カーボンナノチューブ集合体を得た。得られた集合体を加工することができた。

10

【実施例12】

【0050】

実施例6で得られた多層カーボンナノチューブ集合体をSEM、TEM、X線光電子分光法で確認を行った。集合体表面のSEM写真を図4に示す。図4から集合体が多層カーボンナノチューブのみから形成されていることがわかる。

【0051】

集合体のTEM写真を図5に示す。図5からは図2で確認された外層の層間隔の拡張は確認されなかった。このことは、多層カーボンナノチューブからフッ素が脱離していることを示している。

20

【0052】

集合体中のC-F結合をX線光電子分光法で分析を行ったところ、フッ素化多層カーボンナノチューブで確認されていたC 1s 289.5eV(未修飾炭素を285.0eVとして帯電補正した。)のピークが消失していた。このことも、多層カーボンナノチューブからフッ素が脱離していることを示している。

【0053】

集合体のTEM写真を図6に示す。図6からチューブ間での結合が形成されていることが確認できる。

30

【0054】

(比較例1)

集合体の作成(8)。未精製多層カーボンナノチューブを200℃、12時間の間、真空乾燥する。このサンプル(1g)を内径20mm、高さ60mmのグラファイト製焼結ダイの中に充填する。焼結ダイをSPS装置に設置し、80MPaで圧縮した後、チャンパー内の脱気を行う。25/minで1000℃まで昇温して10min恒温処理した。放冷後、多層カーボンナノチューブ集合体は得られなかった。

【0055】

(比較例2)

集合体の作成(9)。実施例1で得られる精製多層カーボンナノチューブを200℃、12時間の間、真空乾燥する。このサンプル(1g)を内径20mm、高さ60mmのグラファイト製焼結ダイの中に充填する。焼結ダイをSPS装置に設置し、80MPaで圧縮した後、チャンパー内の脱気を行う。25/minで1000℃まで昇温して10min恒温処理した。放冷後、多層カーボンナノチューブ集合体は得られなかった。

40

【0056】

(比較例3)

集合体の作成(10)。実施例9の処理で得られる欠陥導入多層カーボンナノチューブを200℃、12時間の間、真空乾燥する。このサンプル(1g)を内径20mm、高さ60mmのグラファイト製焼結ダイの中に充填する。焼結ダイをSPS装置に設置し、80MPaで圧縮した後、チャンパー内の脱気を行う。25/minで1000℃まで

50

昇温して10min恒温処理した。放冷後、多層カーボンナノチューブ集合体を得た。得られた集合体を加工することができた。

【0057】

(比較例4)

レゾール型フェノール樹脂(1g)をエチルアルコールに溶解し、そこへ実施例1で得られる精製多層カーボンナノチューブ(1g)を添加する。これに超音波を照射し、十分に攪拌してからエチルアルコールを蒸発させて、フェノール樹脂皮膜カーボンナノチューブを得た。これを窒素中200℃に加熱、2時間恒温することでフェノール樹脂を分解し、非晶性炭素添加カーボンナノチューブ原料とした。このサンプル(1.3g)を内径20mm、高さ60mmのグラファイト製焼結ダイの中に充填する。焼結ダイをSPS装置に設置し、80MPaで圧縮した後、チャンバー内の脱気を行う。25℃/minで1000℃まで昇温して10min恒温処理した。放冷後、樹脂添加多層カーボンナノチューブ集合体を得た。得られた集合体を加工することができた。

10

【0058】

(試験例1)

実施例5乃至7、実施例10及び11と比較例3及び4で得られた多層カーボンナノチューブ集合体(焼結体)から、縦1mm×横20mm×高さ1mmの試験片を作成する。得られた試験片の表面を#1200の研磨紙により平滑にし、次に#2000のラッピングテープにより先の研磨で生じた研磨痕を除去した。さらに#4000のラッピングテープにより仕上げを行った。研磨後のサンプル表面を光学顕微鏡により観察し、微小な傷がない試験片に対して、3点曲げ試験を行い機械的強度(曲げ強度、ヤング率)の測定を行った。尚、3つのサンプルを用意し、それらの平均値を求めた。

20

【0059】

試験片の質量を、電子天秤(A&D製GR-202)で測定し、寸法をノギスとマイクロメータで測定し、嵩密度を求めた。尚、5つのサンプルを用意し、それらの平均値を求めた。

【0060】

これらの結果を表2に示す。

【0061】

【表2】

30

焼結体	曲げ強度(MPa)	ヤング率(GPa)	密度(g/cm ³)
実施例5	98.3	15.4	1.45
実施例6	66.1	20.1	1.46
実施例7	65.8	19.9	1.44
実施例10	76.4	12.4	1.36
実施例11	51.4	16.2	1.46
比較例3	34.2	7.4	1.35
比較例4	48.7	9.3	1.41

40

【0062】

(試験例2)

実施例6および比較例4で得られた多層カーボンナノチューブ集合体(焼結体)から縦1mm×横5mm×高さ1mmの試験片を作成する。得られた試験片の表面を#1200

50

の研磨紙により平滑にし、次に#2000のラッピングテープにより先の研磨で生じた研磨痕を除去した。さらに#4000のラッピングテープにより仕上げを行った。全身麻酔下で、6週齢ウイスター系オスラットの腹部皮下に形成したポケット内に作成した試験片を埋入して、1週後に屠殺し、周囲組織とともに摘出し固定した。可及的丁寧にサンプルを除去後、通法に従いパラフィンに包埋して、薄切後ヘマトキシリン・エオジン染色を行い組織学的に検索し、親和性を判断した。図7に試験片周辺組織の観察写真を示す。

【0063】

結果を表3にまとめた。

【0064】

【表3】

10

焼結体	生体適合性	図7の解説
実施例6	有	繊維芽細胞や間葉細胞を含む比較的薄い繊維性結合組織に被包されていた。炎症反応は確認されなかった。
比較例4	無	間葉細胞、繊維芽細胞および拡張した毛細血管を含む厚い繊維性結合組織が観測された。一部にはリンパ球が認められ、炎症反応が確認された。また、異物巨細胞も観測された。

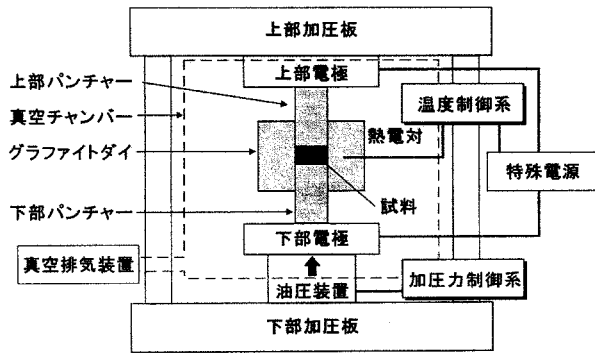
【産業上の利用可能性】

20

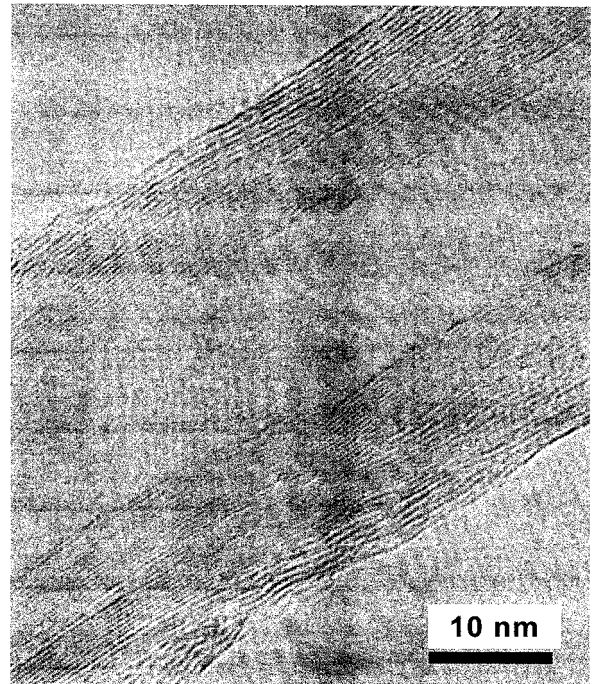
【0065】

以上説明したように本発明は、フッ素化をする工程とフッ素化した複数のカーボンナノチューブを焼結する工程からなり、カーボンナノチューブのみの集合体の形成が可能となる。また、カーボンナノチューブ集合体はカーボンナノチューブ単独からなるものであり、その特性を兼ね備えたものとして構築できるため、さまざまな分野への可能性を有したものである。

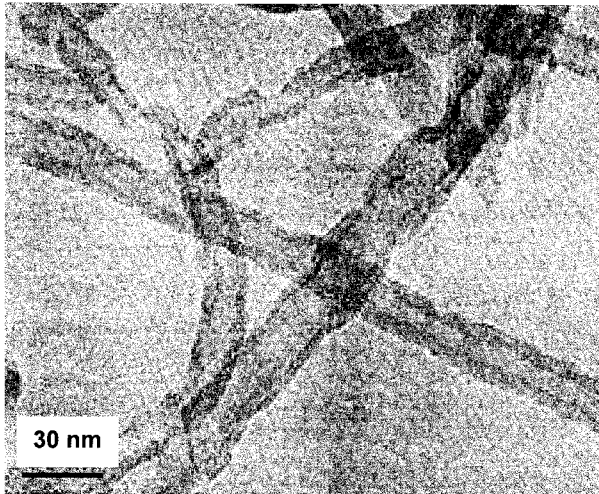
【 図 1 】



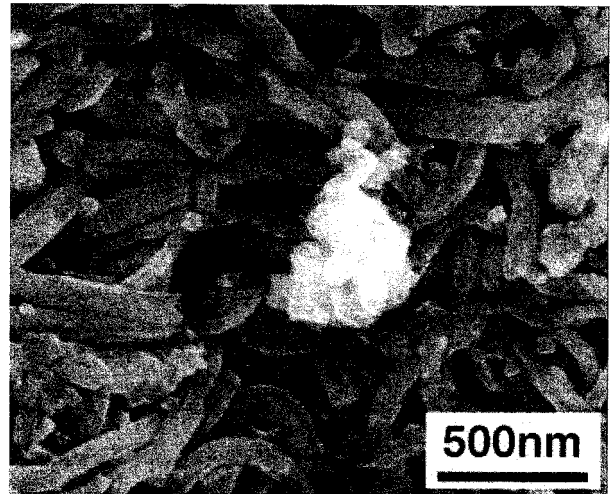
【 図 2 】



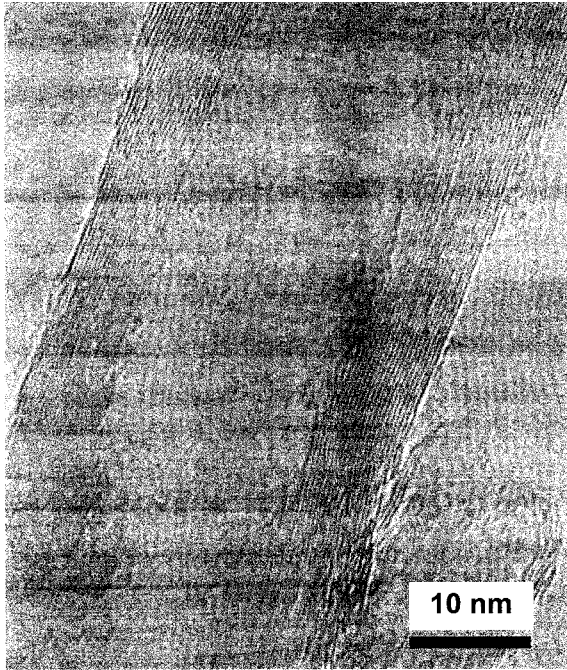
【 図 3 】



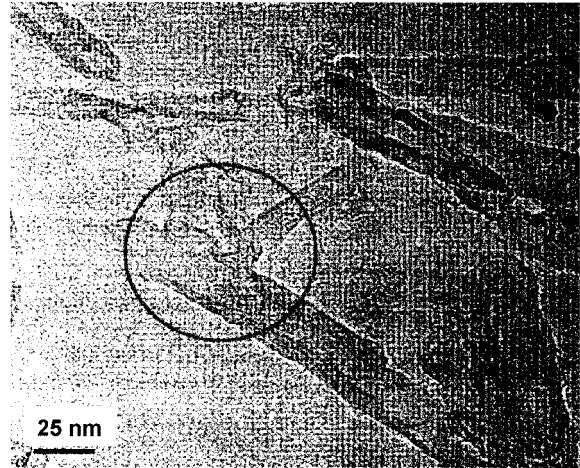
【 図 4 】



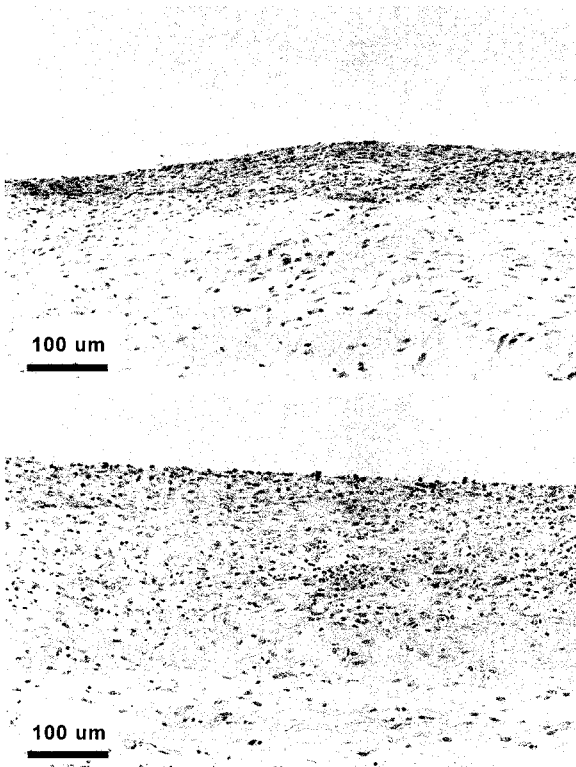
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/006359
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C01B31/02, A61K6/00, A61L27/00, B82B3/00		
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) Int.Cl ⁷ C01B31/02, A61K6/00, A61L27/00, B82B3/00		
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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
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 A	JP 2003-306320 A (President of Shinshu University), 28 October, 2003 (28.10.03), Claims; Par. Nos. [0005] to [0017] (Family: none)	1-11, 14-15 12, 13
A	JP 2003-63814 A (Kabushiki Kaisha Kokusai Kiban Zairyo Kenkyusho), 05 March, 2003 (05.03.03), Claims; Par. Nos. [0002] to [0003] (Family: none)	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 15 June, 2005 (15.06.05)		Date of mailing of the international search report 05 July, 2005 (05.07.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/006359									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C01B31/02, A61K6/00, A61L27/00, B82B3/00											
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. ⁷ C01B31/02, A61K6/00, A61L27/00, B82B3/00											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2005年										
日本国実用新案登録公報	1996-2005年										
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号									
X A	J P 2003-306320 A (信州大学長) 2003. 10. 28、特許請求の範囲、【0005】欄～【0017】欄 (ファミリーなし)	1-11, 14-15 12, 13									
A	J P 2003-63814 A (株式会社国際基盤材料研究所) 2003. 03. 05、特許請求の範囲、【0002】欄～【0003】欄 (ファミリーなし)	1-15									
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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 15. 06. 2005		国際調査報告の発送日 05. 7. 2005									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 9266								

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 菊山 裕久
大阪府泉大津市臨海町1丁目4番地ステラケミファ株式会社内

(72)発明者 脇 雅秀
大阪府泉大津市臨海町1丁目4番地ステラケミファ株式会社内

(72)発明者 橋口 慎二
大阪府泉大津市臨海町1丁目4番地ステラケミファ株式会社内

(72)発明者 田代 康貴
大阪府泉大津市臨海町1丁目4番地ステラケミファ株式会社内

Fターム(参考) 4C081 AB02 AB03 AB04 AB05 AB06 BB00 CA132 CF161 DA01 DA11
DB04 DC14 EA04
4G132 AA23 AA59 AA68 AA72 AB05 AB22 AB26 AB32 AB37 AB38
AB40 BA04 BA07 BA16 CA12 CA17 CA18 GA05 GA06 GA11
GA17 GA21 GA25 GA28 GA30 GA31 GA32 GA42
4G146 AA11 AA12 AA27 AA29 AB10 AD20 AD21 AD23 AD26 AD40
BA04 CA02 CA03 CA08 CA09 CA11 CA15 CB02 CB11 CB12
CB16 CB22 CB26 CB32

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。