



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101010137 B

(45) 授权公告日 2011.02.02

(21) 申请号 200580023282.6

(22) 申请日 2005.05.13

(30) 优先权数据

144060/2004 2004.05.13 JP

122903/2005 2005.03.24 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.01.10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/008795 2005.05.13

(87) PCT申请的公布数据

W02005/110594 JA 2005.11.24

(73) 专利权人 国立大学法人北海道大学

地址 日本国北海道

(72) 发明人 古月文志

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 李贵亮

(51) Int. Cl.

B01J 20/20 (2006.01)

C01B 31/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1050897 A, 1991.04.24, 摘要.

JP 2003261312 A, 2003.09.16, 说明书第 7

栏 0016 段, 第 8 栏第 0021-0024 段.

Seamus A. Curran et al.. A Composite from Poly-(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene) and Carbon Nanotubes: A Novel Material for Molecular Optoelectronics". Advanced Materials, 10 14. 1998, 10(14), 1091-1092.

Ben Zhong Tang and Hongyao Xu. "Preparation, Alignment, and Optical Properties of Soluble Poly(phenylacetylene)-Wrapped Carbon Nanotubes". Macromolecules 32 8. 1999, 32(8), 2569-2573.

审查员 张娴

权利要求书 2 页 说明书 34 页 附图 14 页

(54) 发明名称

微细碳分散体

(57) 摘要

提供一种用于确保从纳米到微米的尺寸的微细碳的均匀分散性的手段。一种微细碳分散体, 其使用含有从纳米到微米的尺寸的微细碳和该微细碳的分散剂的微细碳分散液体介质来制造。

1. 一种复合材料,从纳米到微米的尺寸的碳纳米管分散在其内部或表面,其特征在于所述复合材料是使用将所述碳纳米管用下述两性离子表面活性剂分散而得的碳纳米管分散液体介质来制得的,其中,所述碳纳米管分散液体介质含有所述碳纳米管和作为该碳纳米管的分散剂的季铵盐基 / 磺酸基型或季铵盐基 / 磷酸酸根型两性离子表面活性剂。

2. 如权利要求 1 所述的复合材料,其中,所述碳纳米管分散在内部的复合材料是通过使所述碳纳米管分散液体介质或其干燥物凝胶化而得到的凝胶或其干燥物。

3. 如权利要求 2 所述的复合材料,其中,所述碳纳米管分散在内部的复合材料采用内层和外层双重结构,该内层是所述碳纳米管分散液体介质,该外层是所述碳纳米管分散液体介质的凝胶化物。

4. 如权利要求 1 所述的复合材料,其中,所述碳纳米管分散在内部的复合材料是通过如下方法制造的,在所述碳纳米管分散液体介质中,使原料单体分散后,将该原料单体聚合,除去所述碳纳米管分散液体介质中的分散介质。

5. 如权利要求 1 所述的复合材料,其中,所述碳纳米管分散在内部的复合材料是通过如下方法制造的,在所述碳纳米管分散液体介质中,使原料聚合物分散后,除去所述碳纳米管分散液体介质中的分散介质。

6. 如权利要求 1 所述的复合材料,其中,所述碳纳米管分散在表面的复合材料是通过如下方法制造的,将原料浸渍在所述碳纳米管分散液体介质中,将该原料散开后,除去所述碳纳米管分散液体介质中的分散介质。

7. 如权利要求 1 所述的复合材料,其中,所述复合材料含有在化学处理和 / 或物理处理条件下能够将分散于表面及 / 或内部的所述碳纳米管游离的原料。

8. 如权利要求 7 所述的复合材料,其中,所述复合材料是通过如下方法制造的,在所述碳纳米管分散液体介质中加入所述原料后,进行使所述碳纳米管从所述碳纳米管分散液体介质侧移动至所述原料侧的诱导型相间转移处理。

9. 如权利要求 8 所述的复合材料,其中,所述诱导型相间转移处理是电磁波或超音波处理。

10. 如权利要求 7 所述的复合材料,其中,所述原料为极细纤维或高级烷烃,其中所述极细纤维是指直径为 $1000\ \mu\text{m}$ 以下的纤维,所述高级烷烃是指熔点为 40°C 以上的烷烃。

11. 如权利要求 7 所述的复合材料,其中,所述复合材料是,制造物品时用以使所述碳纳米管分散于该物品的中间材料。

12. 一种吸附性材料,其包含如权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的复合材料。

13. 如权利要求 12 所述的吸附性材料,其用于吸附液体或气体中的污染物质。

14. 如权利要求 12 所述的吸附性材料,其为工业用水和饮用水过滤设备用、纯水装置用、各种色谱法用、空气净化器用、废气净化装置用或导电材料用。

15. 如权利要求 12 所述的吸附性材料,其为人体有害物质吸附装置用。

16. 一种导电性材料,其包含如权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的复合材料。

17. 一种电气产品,其包含如权利要求 12 所述的吸附性材料或如权利要求 16 所述的导电性材料。

18. 一种工业用水和饮用水的过滤设备、纯水装置、各种色谱装置、人体有害物质吸附装置、空气净化器或废气净化装置,其包含如权利要求 12 所述的吸附性材料或如权利要求

16 所述的导电性材料。

19. 一种碳纳米管分散而成的物品的制造方法,其包含添加工序,所述添加工序是在物品或物品原料存在的体系中,干式或湿式添加如权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的复合材料。

微细碳分散体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种作为从纳米到微米的尺寸的微细碳（例如碳纳米管）均匀分散了的复合材料的微细碳分散体（例如凝胶和其干燥凝胶、纤维、膜、成型体）、作为制造物品时用于使所述微细碳分散于该物品中的中间材料的微细碳分散体、这些分散体的制造方法以及这些分散体的用途。

背景技术

[0002] 最近，从纳米到微米的尺寸的微细碳在各个领域受到瞩目。特别是作为纳米碳代表的碳纳米管（CNT），成为能源、电子学、化学、医药产品、光学部件、材料・机械等各种领域备受瞩目的新型材料。其中，作为代表纳米技术的材料之一的 CNT 为轻质坚固的新型材料，推进了显示器等电子发射体材料、储氢材料、原子力显微镜的探针等的应用研究。在此，CNT 分为单层・多层型和杯状叠加型，单层・多层型的 CNT 是直径为纳米等级的针状碳分子，具有将石墨薄片修整成圆筒状的结构。而且，将石墨薄片圆筒作成同心圆状的多层结构的物质称为多壁碳纳米管（MWCNT），用于 FED 用发射体、超高强度材料、复合材料等用途。另外，将只由单层石墨薄片圆筒构成的物质称为单壁碳纳米管（SWCNT），用于燃料电池和锂二次电池负极等用途。特别是正在积极地开发以碳纳米管为填充材料的复合材料。

[0003] 但是，迄今为止，由于 CNT 具有优良的导电性和机械强度，因此，主要在释放电子的元件等电子材料领域和高强度材料领域进行了研究。例如，专利文献 1 的技术是制造用于得到电子发射体的 CNT 薄膜，该方法是将分散粒子堆积成电极粒子，进行薄膜化。亦即，在该技术中，为了确保电子发射能高，CNT 之间以高密度进行凝集。另外，专利文献 2 的技术是含有热塑性树脂、发泡剂、交联剂及 CNT 的用于隔热材料等的热塑性树脂组合物。含有 CNT 的该组合物在进行熔融混练、成型后，进行交联・发泡反应，形成 CNT 分散了的交联热塑性树脂。

[0004] 专利文献 1

[0005] 特开 2001-48511

[0006] 专利文献 2

[0007] 特开 2004-75707

发明内容

[0008] 在此，在制造所述复合材料时，现有技术通常是和树脂混合得到复合材料的。但是，利用该方法的问题在于，当进行混合的碳纳米管形成复杂聚合而成的形状时，碳纳米管的颗粒残留，无法确保其均匀的分散性。具体来讲，由于作为电子材料的所述 CNT 材料的 CNT 之间以高密度进行凝集，因此，其透气性、通透性、吸附性等性质并不充分。另外，虽然作为高强度材料的所述 CNT 材料因发泡造成的孔而具有透气性，但是热塑性树脂的交联结构之间的缝隙很少，内部的透气性很差。因而，即使在使用这些材料作为吸附剂时，也无法充分发挥存在于表面或内部的 CNT 的吸收性能。因此，本发明的目的在于，提供一种方法，用

于确保碳纳米管在复合材料中的均匀分散性。

[0009] 鉴于所述课题,本发明者进行了专心致志地研究,结果发现,通过在制造复合材料时使用微细碳分散液,可以解决所述课题,完成了本发明。同时,在进行该研究时还发现了可以适用于其它用途的新型分散液。总之,本发明如下所述。

[0010] 本发明(1)是一种微细碳分散体,其使用微细碳分散液体介质来进行制造,其中,所述微细碳分散液体介质含有从纳米到微米的尺寸的微细碳和该微细碳的分散剂。

[0011] 在此,“从纳米到微米的尺寸的微细碳”是指直径为 $10^{-6} \sim 10^{-9}\text{m}$ 的等级、长度为 $10^{-4} \sim 10^{-9}\text{m}$ (优选 $10^{-6} \sim 10^{-9}\text{m}$)的等级的碳,例如纳米碳。“纳米碳”是指 10^{-9}m 等级的碳,优选例如碳纳米管(单层·双层·多层型、杯状叠加型)、碳纳米纤维、碳纳米角、石墨或富勒烯。在此,“从纳米到微米的尺寸的微细碳”是指含有相应于从纳米到微米的尺寸的碳的至少一种的碳,而不是指例如含有从纳米到微米的尺寸的所有尺寸、不含有从纳米到微米的尺寸以外的碳。而且,“碳纳米管”包含单层及多层(双层以上),还包含石墨层散乱而成的碳纳米纤维。需要说明的是,由于层数越多越难以分散,因此,层数越多,本发明的意义越大。需要说明的是,本术语并不限于本发明(1),有特殊标记的情况除外,适用于此后说明的所有发明。另外,除本术语以外,在以下各发明的说明中使用的各术语也同様。

[0012] “分散剂”是指用于使微细碳分散于液体介质中的试剂。为了不影响微细碳的性质,优选以不修饰微细碳表面的形式使微细碳分散的试剂。在此,“分散”是指还包括悬浊和溶解的广义的分散。例如,微细碳全部溶解的方式、全部悬浊的方式、一部分溶解的方式(其它以悬浊等其它形态存在)、一部分悬浊的方式(其它以溶解等其它形态存在)。另外,从视觉方面来看,是指例如微细碳分散于溶液中悬浮、外观上看正好一样的状态。特别优选在静置一日以上后,直至液状部分的上层部还存在有微细碳的物质。

[0013] “微细碳分散体”是指对象物中微细碳呈分散状态的该对象物。在此,优选微细碳均匀分散于该对象物中。例如,碳纳米管均匀分散了的复合材料(例如,纤维、薄膜、成形体)。另外,“均匀分散”是指得到的复合材料的物性在每一个场所都没有偏差的状态(例如 $\pm 20\%$ 左右)。具体来讲,在用显微镜观察时,只要在视觉上可以确认和目前的块状相比是均匀分散的程度,就相当于本发明所说的“均匀分散”。

[0014] “该碳分散液体介质”中的“液体介质”,只要是和分散剂组合可以使该碳分散的物质,就没有特别限制,可以例举例如:水性溶剂,如水、醇、这些溶剂的组合;非水性溶剂(油性溶剂),如硅油、四氯化碳、氯仿、甲苯、这些溶剂的组合。

[0015] 本发明(2)是所述发明(1)的微细碳分散体,其中,所述微细碳分散体是以下两种类型之一:表面分散型,其所述微细碳分散于对象物的表面;内部分散型,其所述微细碳分散于对象物的内部。

[0016] 本发明(3)是所述发明(2)的微细碳分散体,其中,所述内部分散型的所述微细碳分散体是通过使该微细碳液体介质或其干燥物凝胶化可以得到的凝胶或其干燥物。

[0017] 该发明的“微细碳液体介质”必须可以凝胶化。在此所谓的“可以凝胶化”,是指在该碳分散液体介质中含有凝胶化材料,所述凝胶化材料具有以任何方法可以进行交联的交联基团。优选该分散剂为凝胶化材料。

[0018] “其干燥物”是指“该碳分散液体介质”的干燥物,干燥的程度没有特别限制。通常理解为,在该状态中,该碳一边维持粒径非常小的状态,一边以高度均匀性存在于凝胶化材

料 { 例如分散剂 (例如表面活性剂) } 中。

[0019] “使其干燥物凝胶化”是指利用任何方法在作成液体介质存在的湿润状态的情况下,使其干燥物凝胶化。可以例举例如:将含凝胶化剂的液体介质应用于其干燥物的方式、在其干燥物中应用液体介质后进行光·放射线交联的方式等。

[0020] “得到的凝胶”理解为该碳在维持非常小的粒径的同时,以高度均匀性包含在该凝胶中。在此,“包含”是指除了在凝胶的网眼结构中包结该碳之外,根据情况,将液体介质中的该碳或干燥状态的该碳包入凝胶膜。例如,在包入了液体介质的珠状或纤维状凝胶的情况下,可以例举该碳只存在于凝胶网眼中的方式、该碳存在于凝胶网眼中且在内部液体介质中也溶解·分散有该碳的方式。另外,在膜状、板状凝胶或块状凝胶的情况下,可以例举纳米碳存在于凝胶网眼中的方式。而且,由于“不是得到的凝胶”而是“可得到的凝胶”,因此,只要物质相同,就不限定利用该限定制法得到了的凝胶。

[0021] 在此,“凝胶”是指高分子之间通过化学交联或物理交联形成的三维网眼结构、或者通过在单体聚合的同时进行交联形成的三维网眼结构,该结构中保持有溶剂,所述“溶剂”是指包含于网眼结构中使网眼结构溶胀的液体。因而,可以简单地改称为“液体”。需要说明的是,该溶剂没有特别限制,可以根据具体用途适当选择。因而,作为该凝胶的原料的“可以凝胶化的该碳分散液体介质”中的“液体介质”也不一定必须相同,将该原料凝胶化后进行溶剂交换时,新型溶剂成为“得到的凝胶”的溶剂。具体例如有:水性溶剂,如水、醇、这些溶剂的组合;油性溶剂,如硅油、四氯化碳、氯仿、甲苯、这些溶剂的组合。例如,在液体介质为水时,例如可以作为净水器使用所要求的人身安全性的用途、及使用有水溶液作为洗提液的色谱法分离用树脂使用。

[0022] 本发明(4)是所述发明(3)的微细碳分散体,其中,所述微细碳分散体采用内层和外层双重结构,该内层是该碳分散液体介质,该外层是该微细碳分散液体介质的凝胶化物。

[0023] 需要说明的是,只要采用内层和外层双重结构,例如,在该外层的更外侧使凝胶和聚合物等进一步覆盖了的方式也是本发明的范围。

[0024] 在此,当将上述发明(2)~(4)的凝胶或干燥凝胶的方式设定为A族时,优选的A族发明如下所述。

[0025] 优选方式(A-1)是通过使含有从纳米到微米的尺寸的碳和该碳的分散剂的可以凝胶化的该碳分散液体介质或其干燥物凝胶化得到的凝胶。

[0026] 优选方式(A-2)是所述优选方式(1)的凝胶,其中,所述该碳分散液体介质是该碳溶液或悬浊液。在此,“该碳溶液或悬浊液”的“或”是指除了其中一种是必须的以外,也不排除另一种。关于这一点,只要没有特别说明,也适用于其他情况。亦即,例如,在该碳分散液体介质中,可以例举该碳全部溶解的方式、全部悬浊的方式、一部分溶解的方式(其它以悬浊等其它形态存在)、一部分悬浊的方式(其它以溶解等其它形态存在)。需要说明的是,由于溶液状的粒径更小均匀性更高,因此优选。

[0027] 优选方式(A-3)是所述优选方式(A-1)或(A-2)的凝胶,其中,所述该分散剂通过交联进行了凝胶化。

[0028] 优选方式(A-4)是所述优选方式(A-1)~(A-3)中任一项的凝胶,其中,所述该分散剂是表面活性剂。需要说明的是,表面活性剂的具体例,在下面的“优选实施方式”一栏中进行详细阐述。

[0029] 优选方式 (A-5) 是所述优选方式 (A-1) ~ (A-4) 中任一项的凝胶, 其中, 所述该碳是碳纳米管 (单层・双层・多层型、杯状叠加型)、碳纳米纤维、碳纳米角、石墨、富勒烯、碳纳米角 (カーボンマイクロホーン)、微细碳过滤器。在此, 本优选方式中的“石墨”是指粉碎成粒径为 10^{-6}m 以下的石墨。

[0030] 优选方式 (A-6) 是所述优选方式 (A-1) ~ (A-5) 中任一项的凝胶, 其中, 所述形状为珠状、纤维状、膜状、板状或块状。

[0031] 在此, “珠状”是指也可以称为“小包”的大致球状, 其粒径没有特别限制, 优选范围可以根据用途等进行变更。另外, “纤维状”是指线状, 其长度和直径没有特别限制, 可以根据用途进行确定。例如, 象丝一样细的纤维和象蟾蜍蛋一样粗的纤维都包含在“纤维状”中。其次, “膜状”及“板状”的表面积和形状没有特别限制, 根据用途进行确定。“块状”的体积和形状也没有特别限制, 根据用途进行确定。需要说明的是, 关于如下所述的其他优选方式 {例如优选方式 (A-7)}, 例如珠状或纤维状凝胶存在采用内层和外层双重结构的, 但本优选方式 (A-6) 则没有特别限制, 还包含没有采用双重结构而都是凝胶化过的物质。

[0032] 优选方式 (A-7) 是所述优选方式 (A-6) 的凝胶, 其中, 所述该珠状凝胶或该纤维状凝胶采用内层和外层双重结构, 该内层是该碳分散液体介质, 该外层是该碳分散液体介质的凝胶化物。

[0033] 优选方式 (A-8) 是所述优选方式 (A-7) 的凝胶, 其中, 所述该珠状凝胶或该纤维状凝胶是通过将该碳分散液体介质滴入或流入含有凝胶化剂的液体介质中而得到的。

[0034] 在此, 所谓的“凝胶化剂”, 只要是可交联该碳分散液体介质中的凝胶材料 (例如分散剂) 的凝胶化剂, 就没有特别限制。所谓的“含有该凝胶化剂的液体介质”的“液体介质”, 只要是可分散 (例如溶解、悬浊) 该凝胶化剂的液体介质, 就没有特别限制, 例如, 可以例举和本优选方式 (A-1) 所述的“纳米碳分散液体介质”的“液体介质”同样的物质。需要说明的是, 由于为了用凝胶化剂使纳米碳分散液体介质中的凝胶化材料 (例如分散剂) 凝胶化, 因此, 优选“含有该凝胶化剂的液体介质”的“液体介质”及“纳米碳分散液体介质”的“液体介质”的至少任一种具有使该凝胶化材料和该凝胶化剂两者进行分散的性质

[0035] 另外, “滴入”是指随时非连续地将“该碳分散液体介质”应用于“含有凝胶化剂的液体介质”。另外, “流入”是指随时连续地将“该碳分散液体介质”应用于“含有凝胶化剂的液体介质”。不只是自由落下, 加速落入“含有凝胶化剂的液体介质” (例如, 通过用注射器之类的物质按压形成的落下)、减速落入“含有凝胶化剂的液体介质” (例如, 用管或导流构件之类的物质慢慢落入“含有凝胶化剂的液体介质”) 都可以。应用的方向优选为向下的方向, 但其它方向也可以。

[0036] 优选方式 (A-9) 是所述优选方式 (A-6) 的凝胶, 其中, 所述该膜状凝胶、该板状凝胶或该块状凝胶是通过将涂敷成膜状的或装入模具的该碳分散液体介质交联、或者通过在该干燥物中应用含有凝胶化剂的液体介质而得到的。

[0037] 在此, 对于前者而言, 交联是指使用凝胶化剂的交联 (应用含凝胶化剂溶液或应用固体的凝胶化剂等) 及不使用凝胶化剂的交联 (例如放射线交联) 两种, 对于后者而言, 交联是指以含凝胶化剂溶液的形态使用凝胶化剂的交联。

[0038] 另外, “模具”可以是开口型, 也可以是封闭型, 大小和形状都没有特别限制, 根据用途进行确定。“应用”是指包括添加和制作、涂敷和制作的将该碳分散液体介质或其干燥

物与凝胶化剂或含有该凝胶化剂的液体介质和在一起的所有概念。

[0039] 优选方式 (A-10) 是通过使所述优选方式 (A-1) ~ (A-9) 中任一项的凝胶干燥而得到的干燥凝胶。

[0040] 在此,所谓的“干燥凝胶”,只要是使含有溶剂的基础凝胶干燥而成的凝胶,其干燥的程度(凝胶中的溶剂量的程度)就没有特别限制,根据用途进行确定。例如,除去了基础凝胶的 X% 的溶剂的凝胶和除去了基础凝胶的 100% 的溶剂的完全干燥凝胶(树脂)。

[0041] 本发明 (5) 是所述发明 (2) 的微细碳分散体,其中,所述内部分散型的所述微细碳分散体是通过如下方法制造的,在所述微细碳分散液体介质中,使原料单体分散后,将该原料单体聚合,除去所述液体介质。需要说明的是,在此所谓的“使单体分散”也包括溶解、悬浊、乳浊。

[0042] 本发明 (6) 是所述发明 (2) 的微细碳分散体,其中,所述内部分散型的所述微细碳分散体是通过如下方法制造的,在所述微细碳分散液体介质中,使原料聚合物分散后,除去所述液体介质。需要说明的是,在此所谓的“使聚合物分散”还包括溶解、悬浊、乳浊。

[0043] 本发明 (7) 是所述发明 (2) 的微细碳分散体,其中,所述表面分散型的所述微细碳分散体是通过如下方法制造的,将原料浸渍在所述微细碳分散液体介质中,根据情况将该原料散开后,除去所述液体介质。“散开”处理例如有:超声波处理。

[0044] 本发明 (8) 是所述发明 (1) 或 (2) 的微细碳分散体,其中,构成所述微细碳分散体的所述对象物由在规定条件下可以将分散于表面及 / 或内部的所述微细碳游离的原料构成。

[0045] 在此,所谓的“游离”是指例如利用化学处理(酸、碱、氧等)和物理处理(热、电等)等,所述对象物发生了分解、蒸发、融解及溶解,或产生了沉淀,由此而与担载的微细碳分离。

[0046] 本发明 (9) 是所述发明 (8) 的微细碳分散体,其中,所述微细碳分散体是通过如下方法制造的,在所述微细碳分散液体介质中加入所述对象物后,进行使所述微细碳从所述液体介质侧移动至所述对象物侧的诱导型相间转移处理。

[0047] 在此,所谓的“诱导型相间转移处理”,只要是在微细碳分散好的状态下直接将微细碳和分散剂分离、或进行将微细碳从该分散液转移至其它相的处理,就没有特别限制,例如,提高微细碳的分子运动的加热处理(例如电磁波处理)、赋予振动能的处理(例如超声波处理)及施加压力的处理等。

[0048] 本发明 (10) 是所述发明 (9) 的微细碳分散体,其中,所述诱导型相间转移处理是电磁波或超声波处理。

[0049] 本发明 (11) 是所述发明 (8) ~ (10) 中任一项的微细碳分散体,其中,所述对象物为极细纤维或高级烷烃。

[0050] 在此,“极细纤维”是指直径为 1000 μm 以下的纤维,优选直径为 100 μm 以下、更优选直径为 10 μm 以下的纤维。“高级烷烃”是指熔点为 40 $^{\circ}\text{C}$ 以上的烷烃类。例如聚酯纤维、发泡聚氨酯纤维。

[0051] 本发明 (12) 是所述发明 (8) ~ (11) 中任一项的微细碳分散体,其中,所述微细碳分散体为制造物品时用以使所述微细碳分散于该物品的中间材料。

[0052] 在此,构成“中间材料”的所述对象物,在使微细碳游离后,例如,可以是作为构成

所述物品的一种材料而发挥功能的物质等而残存于最终制造的所述物品中,或者也可以作为只用于使所述微细碳分散于所述物品中的只是作为载体而发挥功能的物质等而不残存于最终制造的所述物品中。

[0053] 本发明(13)是一种微细碳分散体的制造方法,其包含交联工序,所述交联工序使含有从纳米到微米的尺寸的微细碳和该微细碳的分散剂的微细碳分散液体介质或其干燥物中含有的可以交联的成分交联,该微细碳分散于凝胶或其干燥物的内部。

[0054] 在此,“交联”包括化学交联和物理交联两种。“化学交联”是指共价键交联,例如:使用交联剂的交联、利用自由基聚合(放射线交联、光交联、等离子交联)的交联。该化学交联的特征在于,通常情况下,形成的交联键牢固。就前者而言例举具体例,其化学交联性分散剂/交联剂例如有:具有氨基、羟基的聚合物/二醛化合物;卤素类聚合物、羧基聚合物酯(カルボキシポリマーエステル)、异氰酸酯、具有环氧基、羟甲基的聚合物/胺化合物;具有羧基的聚合物/氮丙啶化合物;具有硝基、巯基、羧基等的聚合物/二或聚羟甲基苯酚树脂;胺、二烯类聚合物/卤化物类;-OH、-SH、 NH_2 、-COOH等具有活性氢的聚合物/二或聚异氰酸酯化合物;具有氯磺酰基、异氰酸酯基的聚合物、纤维素等/二元醇、多元醇、双酚等醇类;具有羧基、羟基、巯基、氯磺酰基的聚合物/二环氧化合物。另外,就后者而言的具体例,关于放射线交联,通过照射 γ 射线在水中交联的物质例如有:聚乙烯醇、聚甲基乙烯基醚、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、天然橡胶;关于光交联,通过重氮树脂、双迭氮、重铬酸盐之类的光交联剂进行交联的物质例如有:聚乙烯醇和N-乙烯基吡咯烷酮之类的水溶性高分子;关于等离子交联,通过利用高频率放电使受到激发的惰性气体进行接触而交联的物质例如有:聚乙烯、聚四氟乙烯、尼龙。

[0055] 其次,“物理交联”是指利用离子键(库仑力键合)、氢键、配位键、螺旋构型或疏水键形成的物理交联。该物理交联的特征在于,通常会因热、溶液种类、离子强度、pH变化而发生溶胶-凝胶转变。具体例如有,关于离子键,通过混合可以进行交联的物质例如有:聚乙基苄三甲基铵、氯化物-聚甲基丙烯酸钠;关于氢键,通过冻结干燥法可以进行交联的物质例如有:聚丙烯酸;通过冻结解冻法可以进行交联的物质例如有:聚丙烯酸-聚乙烯醇;通过冻结低温结晶化法可以进行交联的物质例如有:聚甲基丙烯酸-聚乙二醇;关于配位键,通过螯合反应可以进行交联的物质例如有:聚乙烯醇- Cu^{2+} 、聚丙烯酸- Fe^{3+} ;关于螺旋构型,通过在分子链间形成螺旋构型可以进行交联的物质例如有:琼脂、明胶、角叉菜胶、藻酸;关于疏水键,通过疏水性相互作用可以进行交联的物质例如有:卵清蛋白、血清蛋白。

[0056] 本发明(14)是所述发明(13)的制造方法,其中,所述可以交联的成分是分散剂。

[0057] 本发明(15)是一种微细碳分散体的制造方法,其包含添加工序,所述添加工序是将含有从纳米到微米的尺寸的微细碳和该微细碳的分散剂、含有可以交联的成分的微细碳分散液体介质,添加在含有将该成分能够凝胶化的凝胶化剂的液体介质中,作为采用内层和外层的双重结构,该内层是该微细碳分散液体介质,该外层是所述微细碳分散液体介质的凝胶化物的该微细碳分散于凝胶内部。

[0058] 在此,将上述发明(13)~(15)的制造方法的方式设定为B族时,优选的B族发明如下所述。

[0059] 优选方式(B-1)是一种包含从纳米到微米的尺寸的碳的珠状或纤维状凝胶或其干燥凝胶的制造方法,其包含添加工序,所述添加工序是将含有从纳米到微米的尺寸的碳

和该碳的分散剂的可以凝胶化的该碳分散液体介质,添加在含有将该碳分散液体介质能够凝胶化的凝胶化剂的液体介质中,作为采用内层和外层的双重结构,该内层是该碳分散液体介质,该外层是该碳分散液体介质的凝胶化物。

[0060] 在此,所谓“添加工序”中的“添加”,只要是能得到珠状或纤维状凝胶的添加方式,就没有特别限制,例如,如果是珠状就用上述过的“滴入”,如果是纤维状就用上述过的“流入”。另外,也可以包含该工序以外的工序,例如,该碳(例如纳米碳)的制造工序、该碳的精制工序、该碳分散液体介质制造工序、含凝胶化剂液体介质的制造工序、凝胶的干燥工序等。

[0061] 优选方式(B-2)是所述优选方式(B-1)的制造方法,其中,该碳分散液体介质是该碳溶液或悬浊液。

[0062] 优选方式(B-3)是所述优选方式(B-1)或(B-2)的制造方法,其中,该分散剂是通过该凝胶化剂可以进行交联的物质。

[0063] 优选方式(B-4)是所述优选方式(B-1)~(B-3)任一项的制造方法,其中,该分散剂是表面活性剂。

[0064] 优选方式(B-5)是所述优选方式(B-1)~(B-4)任一项的制造方法,其中,该碳是碳纳米管(单层・多层型、杯状叠加型)、碳纳米纤维、碳纳米角、石墨、富勒烯、カーボンマイクロホーン、微细碳过滤器。

[0065] 优选方式(B-6)是一种包含从纳米到微米的尺寸的碳的膜状、板状或块状凝胶或其干燥凝胶的制造方法,其包含如下工序:(1)将含有从纳米到微米的尺寸的碳和该碳的分散剂的可以凝胶化的该碳分散液体介质涂敷成膜状后,使该碳分散液体介质凝胶化,由此得到膜状凝胶;或(2)将含有从纳米到微米的尺寸的碳和该碳的分散剂的可以凝胶化的该碳分散液体介质涂敷成膜状后,使其干燥得到膜状干燥物,然后,将该膜状干燥物再次恢复到湿润状态时能够使其凝胶化的含有凝胶化剂的液体介质应用于该膜状干燥物,由此得到膜状凝胶;或(3)反复进行所述工序(1)及/或所述工序(2),由此得到板状凝胶或块状凝胶。

[0066] 在此,“涂敷”不只是将该液体介质用涂敷机进行涂敷的情况,还包含将该液体介质进行喷涂的情况。另外,也可以包含该工序以外的工序,例如,该碳(例如纳米碳)的制造工序、该碳的精制工序、该碳分散液体介质制造工序、含凝胶化剂液体介质的制造工序、凝胶的干燥工序等。

[0067] 关于上述工序(1),可以例举如下方式,例如,将该碳分散液体介质涂敷成膜状后,在该膜状液体介质中,直接喷涂凝胶化剂或照射光・放射线等,使该碳分散液体介质凝胶化。关于上述工序(2),可以例举如下方式,例如,通过将分散有凝胶化剂的液体介质应用于该膜状干燥物,该膜状干燥物吸收该液体介质,该吸收体利用凝胶化剂进行凝胶化。关于上述工序(3),可以例举如下方式,例如,使膜状凝胶形成后,在其凝胶上再次涂敷该液体介质,应用凝胶化剂,如此反复进行多次该操作。

[0068] 优选方式(B-7)是所述优选方式(B-6)的制造方法,其中,该碳分散液体介质是该碳溶液或悬浊液。

[0069] 优选方式(B-8)是所述优选方式(B-6)或(B-7)的制造方法,其中,该分散剂是可以进行交联的物质。

[0070] 优选方式 (B-9) 是所述优选方式 (B-6) ~ (B-9) 任一项的制造方法, 其中, 该分散剂是表面活性剂。

[0071] 优选方式 (B-10) 是所述优选方式 (B-16) ~ (B-19) 任一项的制造方法, 其中, 该碳是碳纳米管 (单层・多层型、杯状叠加型)、碳纳米纤维、碳纳米角、石墨、富勒烯、碳纳米角 (カーボンマイクロホーン)、微细碳过滤器。

[0072] 优选方式 (B-11) 是一种包含从纳米到微米的尺寸的碳的对应于该模具的形状的凝胶或其干燥凝胶的制造方法, 其包含如下工序: (1) 将含有从纳米到微米的尺寸的碳和该碳的分散剂的可以凝胶化的该碳分散液体介质装入模具后, 使该碳分散液体介质凝胶化, 由此得到对应于该模具的形状的凝胶; 或 (2) 将含有从纳米到微米的尺寸的碳和该碳的分散剂的可以凝胶化的该碳分散液体介质装入模具后, 使其干燥得到对应于该模具的形状的干燥物, 然后, 将该干燥物再次恢复到湿润状态时能够使其凝胶化的含有凝胶化剂的液体介质应用于该干燥物, 由此得到对应于该模具的形状的凝胶。

[0073] 关于上述 (1), 可以例举如下方式, 例如, 装入模具工序后, 在装入了该模具的该碳分散液体介质中, 直接喷涂凝胶化剂、或注入含有凝胶化剂的液体介质、或照射光・放射线等, 使该碳分散液体介质凝胶化。关于上述工序 (2), 可以例举如下方式, 例如, 通过将分散有凝胶化剂的液体介质应用于该干燥物, 该干燥物吸收该液体介质, 该吸收体利用凝胶化剂进行凝胶化。

[0074] “模具”的形状和大小等没有特别限制, 根据用途进行确定。另外, 所谓“对应于该模具的形状”, 不一定是指和该模具完全相同的形状, 例如, 也包含使用该模具得到的凝胶从该模具取出后发生膨胀, 变得比该模具大的方式, 包含作为使用该模具制造的结果的所有形状。

[0075] 优选方式 (B-12) 是所述优选方式 (B-11) 的制造方法, 其中, 该模具为圆形容容器、多角形容容器、球形容器、长方体形容器, 对应于该模具的形状的凝胶分别为圆形凝胶、多角形凝胶、球形凝胶、长方体形凝胶。

[0076] 优选方式 (B-13) 是所述优选方式 (B-11) 或 (B-12) 的制造方法, 其中, 该碳分散液体介质是该碳溶液或悬浊液。

[0077] 优选方式 (B-14) 是所述优选方式 (B-11) ~ (B-13) 的制造方法, 其中, 该分散剂是可以进行交联的物质。

[0078] 优选方式 (B-15) 是所述优选方式 (B-11) ~ (B-14) 任一项的制造方法, 其中, 该分散剂是表面活性剂。

[0079] 优选方式 (B-16) 是所述优选方式 (B-11) ~ (B-15) 任一项的制造方法, 其中, 该碳是碳纳米管 (单层・多层型、杯状叠加型)、碳纳米纤维、碳纳米角、石墨、富勒烯、碳纳米角 (カーボンマイクロホーン)、微细碳过滤器。

[0080] 本发明 (16) 是一种微细碳分散体的制造方法, 其包含分散工序、聚合工序及除去工序, 其中, 所述分散工序使对象物原料单体分散于含有从纳米到微米的尺寸的微细碳和该微细碳的分散剂的微细碳分散液体介质中, 所述聚合工序将该对象物原料单体聚合, 所述除去工序将该液体介质除去, 该微细碳分散于对象物内部。需要说明的是, 在此所谓的“使单体分散”还包括溶解、悬浊、乳浊。

[0081] 本发明 (17) 是一种微细碳分散体的制造方法, 其包含分散工序及除去工序, 其

中,所述分散工序使对象物原料聚合物分散于含有从纳米到微米的尺寸的微细碳和该微细碳的分散剂的微细碳分散液体介质中,所述除去工序将该液体介质除去,该微细碳分散于对象物内部。需要说明的是,在此所谓的“使单体分散”还包括溶解、悬浊、乳浊。

[0082] 本发明(18)是一种微细碳分散体的制造方法,其包含浸渍工序及除去工序,其中,所述浸渍工序将对象物浸渍于含有从纳米到微米的尺寸的微细碳和该微细碳的分散剂的微细碳分散液体介质中,所述除去工序将该液体介质除去,该微细碳分散于对象物表面。

[0083] 本发明(19)是所述发明(18)的制造方法,其还包含使所述微细碳从所述液体介质侧移动至所述对象物侧的诱导型相间转移处理工序。

[0084] 本发明(20)是一种吸附性材料,其包含如本发明(1)~(12)中任一项的微细碳分散体。

[0085] 在此,成为吸附对象的物质没有特别限制,可以是液体或气体包含的任何物质。可以例举通过如下方法来吸附带来问题的物质,例如,在液相处理时,石油馏分(溶剂、燃油、润滑油、烷烃)脱色、脱水或脱胶、从上水中除去恶臭、不愉快的气味及颜色、动植物油的脱色、粗制糖汁的脱色、饮料及药用饮料的澄清化、从发酵液中回收维生素等产物、为了防止水质污染的工业废水的净化(包含离子交换)、从工业用水中除去盐或灰分(包含利用离子交换、离子迟延、离子排除的脱离子)、从脂肪族烃中分离芳香族烃;在气相处理时,从涂料的干燥、报纸印刷、衣服的干洗或人造纤维纺丝之类的蒸发过程排出的空气中回收溶剂、气体的脱水(包含包装内的干燥)、为了防止大气污染而从换气系统内或排气中除去恶臭及除去有毒气体、分离低温中的稀有气体(氦、氩)、从向深冷分离的原料空气中除去杂质、从都市的照明灯用气体中除去恶臭、气相分离低分子量的碳化氢气体(对伴随回流的吸附或深冷分离的替代)。而且,也可以用于纤维等的染色。亦即,由于微细碳(例如CNT)具有作为吸附场所的功能,因此可以染成各种颜色。

[0086] 本发明(21)是所述发明(20)的吸附性材料,其用于吸附液体或气体中的污染物质・有害物质。

[0087] 例如,所述污染物质・有害物质例如有:氯化氢、氯乙烯、氢氧化钠、四氯乙烯(溶剂)、BDBPP化合物(阻燃剂)、三丁基锡化合物(防菌・防霉剂)、甲醛(树脂加工剂)、有机汞化合物(防菌・防霉剂)、狄氏剂(杀虫剂)、硫酸(清洗剂)、DTTB(防虫剂)、氢氧化钾(清洗剂)、三氯乙烯(溶剂)、APO(阻燃剂)、TDBPP、甲醇(溶剂)、三苯基锡化合物等。

[0088] 本发明(22)是所述发明(20)或(21)的吸附性材料,其为工业用水・饮用水过滤设备用、纯水装置用、各种色谱法用、致癌物质等人体有害物质吸附装置用、空气净化器用、废气净化装置用、导电材料用。

[0089] 需要说明的是,关于饮用水过滤设备用,成为吸附对象的物质没有特别限制,可以例举游离的残余氯、浑浊物、三卤甲烷、溶解性铅、农药(CAT)、四氯乙烯、三氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、霉菌异味(2-MIB)。另外,关于致癌物质吸附等人体有害物质吸附用,作为吸附对象之一的致癌物质没有特别限制,可以例举例如溴化乙锭、三卤甲烷类、各种环境激素(例如壬基苯酚)。关于空气净化器用,成为吸附对象的物质没有特别限制,可以例举例如房间内的花粉、香烟的烟雾、螨虫的尸体等屋尘。而且,“导电材料用”的具体用途例如有:电子学领域、电气制品、机械部件、车辆等各种部件等。特别是在与具备耐热性的凝胶组合使用时,可以例举燃料电池隔板用原料作为优选的一个实例。

[0090] 本发明(23)是一种导电材料,其包含所述发明(1)~(12)中任一项的微细碳分散体。

[0091] 在此,本发明的“导电材料”的具体用途例如有:电子学领域、电气制品、机械部件、车辆等各种部件等。特别是在与具备耐热性的凝胶组合使用时,可以例举燃料电池隔板用原料作为优选的一个实例。

[0092] 本发明(24)是一种工业用水·饮用水过滤设备、纯水装置、各种色谱法、致癌物质等人体有害物质吸附装置、空气净化器、废气净化装置或电气产品,其包含所述发明(20)的吸附性材料。

[0093] 本发明(25)是一种微细碳分散而成的物品的制造方法,其为物品或物品原料存在的体系,包含添加工序,所述添加工序是在该体系中,干式或湿式添加所述发明(1)~(12)中任一项的微细碳分散体。

[0094] 在此,本发明是用于将高度分散了的微细碳干式或湿式融合在目标产物中的技术。目前,在纤维、玻璃、金属及有机·无机的结晶或其非晶形等中引入高度分散了的微细碳时采用的方法为干式引入法,即添加粉末状微细碳的方法。在此,例如,碳纳米管通常以被称为束的形式存在。因此,存在的问题在于,碳纳米管是高度融合的复合材料,亦即,要得到碳纳米管以一根一根分散了的状态存在的材料是极其困难的。在上述发明中,例如,首先,将束状的碳纳米管,使用分散剂,制作使微细碳高度分散而成的碳纳米管的溶液。其次,在该分散溶液中,添加被称为“中间材料”或“中间介质”的物质,使碳纳米管以分散了的状态转移至“中间介质”。以担载有高度分散了的碳纳米管的“中间介质”为起始物质,制作目标材料。然后,根据需要进行“中间材料”的分解等处理,除去“中间介质”。“中间介质”优选通过酸、碱或热进行分解的材料和根据温度变化进行固体/液体之类的相间转移的材料。在此,“干式”是指相对固体相的添加方式,“湿式”是指相对液体相的添加方式。

[0095] 本发明(26)是一种微细碳分散而成的物品的制造方法,其为物品或物品原料存在的体系,包含添加工序,所述添加工序是在满足所述发明(8)的规定条件的体系中,添加所述发明(8)~(12)中任一项的微细碳。

[0096] 本发明(27)是所述发明(26)的制造方法,其中,所述物品为芳族聚酰胺纤维,且所述对象物为浓硫酸可溶性材料。

[0097] 本发明(28)是一种碳纳米管非水系分散液,其使用有富勒烯作为碳纳米管分散剂。

[0098] 本发明(29)是一种碳纳米管水系分散液,其使用有环糊精和富勒烯作为碳纳米管分散剂。

[0099] 本发明(30)是一种微细碳制造用分散液,其为利用从纳米到微米的尺寸的微细碳的分散剂使该微细碳分散的液体介质,该微细碳分散于表面及/或内部。

[0100] 所述发明的优选方式是利用碳纳米管分散剂使碳纳米管分散而成的液体介质,是制造碳纳米管均匀分散而成的复合材料用的碳纳米管分散液。下面的发明(31)~(33)是该优选方式的物质。

[0101] 本发明(31)是所述发明(30)的分散液,其中,所述液体介质为非水系液体介质,所述微细碳为碳纳米管,所述分散剂为富勒烯。

[0102] 在此,“非水系”是指成为淤浆的液体介质是非水溶性溶剂。另外,“非水溶性溶剂”

是指在 23.5℃ 的温度下相对水的溶解度为 0.2 重量%以下的溶剂。“富勒烯”是指除了称为 C60、C70、C82 的富勒烯之外,还包含富勒烯二聚物等。非水系溶剂优选具有芳香环的非水系溶剂,可以列举例如:甲苯、蒽及萘(用乙腈溶解)等。

[0103] 本发明(32)是所述发明(30)的分散液,其中,液体介质为水系液体介质,所述微细碳为碳纳米管,所述分散剂为可以在所述液体介质中形成直径为 50 ~ 2000nm 的球状微胶粒的表面活性剂或重均分子量为 1 万 ~ 5 千万的水溶性高分子。

[0104] 在此,“水系”是指成为淤浆的液体介质是水溶性溶剂(水性溶剂)。在此,“水溶性溶剂”是指在 23.5℃ 的温度下相对水的溶解度为 20 重量%以上的溶剂,也包含水。

[0105] “球状微胶粒”(“内质网”)是指利用表面活性剂形成的微胶粒,其具有如球状的贮存空间。例如,在磷脂类表面活性剂的场合,该内质网被称为微脂粒。在此,该球状微胶粒(内质网)的直径指依照光散射法测得的值(20℃ 的未调整 pH 的水溶液)。

[0106] “水溶性高分子”(模拟微胶粒型)是指重均分子量为 1 万 ~ 5 千万(优选 1 万 ~ 5 百万)的物质。在此,重均分子量是以利用以支链淀粉为标准的凝胶过滤高速液相色谱法测得的值为基准的。

[0107] 本发明(33)是所述发明(30)的分散液,其中,液体介质为水系液体介质,所述微细碳为碳纳米管,所述分散剂为环糊精和富勒烯。

[0108] 在此,“环糊精”是在淀粉中使酶(环糊精葡萄糖转移酶)发挥作用得到的环状低聚糖,可以是 α 、 β 及 γ 型的任一种。

[0109] 本发明(34)是一种微细碳分散液体介质,其含有从纳米到微米的尺寸的微细碳和该微细碳的分散剂,其特征在于,作为所述分散剂之一,其含有微细碳的分散状态促进物质及/或分散状态维持物质。

[0110] 在此,作为该分散状态促进物质,例如,通过附着·侵入在微细碳上或介于微细碳之间而使微细碳之间相互排斥之类的荷电物质{阴离子和阳离子(例如 NaI)}。另外,作为该分散状态维持物质,例如,通过介于分离好的微细碳之间而物理地防止两者结合或接近的隔离物质{例如高分子化合物(例如 κ -角叉菜胶)}。

[0111] 本发明(35)是所述发明(34)的微细碳分散液体介质,其用以所述微细碳分散于表面及/或内部而成的微细碳制造。

[0112] 本发明(36)是一种微细碳分散剂,其具有对从纳米到微米的尺寸的微细碳的附着部分和电引力引发基,附着于一方的该微细碳的该分散剂的电引力引发基通过其和附着于另外的该微细碳的该分散剂的电引力引发基之间发生的电引力相互牵引,促进该微细碳的分散状态。

[0113] 在此,“电引力引发基”是指阴离子基或阳离子基。附带提一下,上述微细碳分散剂可以是一分子中具有两种电性质的化合物(例如,具有阴离子基和阳离子基的两性离子表面活性剂)、也可以是一分子中具有一种电性质的化合物(例如,阳离子表面活性剂)和一分子中具有另一种电性质的化合物(例如,阴离子表面活性剂)的混合物。另外,“附着部分”是指和微细碳具有亲和性的部分,例如,微细碳为疏水性时,其为疏水性部分(例如亚烷基)。

[0114] 本发明(37)是所述发明(36)的微细碳分散剂,其中,所述分散剂是具有阴离子基及阳离子基的微细碳分散剂,附着于一方的该微细碳的该分散剂的阴离子基及阳离子基通

过其和附着于另外的该微细碳的该分散剂的阴离子基及阳离子基之间发生的电引力相互牵引,促进该微细碳的分散状态。

[0115] 本发明(38)是所述发明(37)的分散剂,其中,所述分散剂是两性离子表面活性剂。

[0116] 本发明(39)是一种微细碳分散体,其使用含有从纳米到微米的尺寸的微细碳和所述发明(36)~(38)中任一项的分散剂的微细碳分散液体介质来制造。

[0117] 本发明(40)是一种复合材料,从纳米到微米的尺寸的碳纳米管分散在其内部或表面,其特征在于所述复合材料是使用将所述碳纳米管用下述两性离子表面活性剂分散而得的碳纳米管分散液体介质来制得的,其中,所述碳纳米管分散液体介质含有所述碳纳米管和作为该碳纳米管的分散剂的季铵盐基/磺酸基型或季铵盐基/磷酸酸根型两性离子表面活性剂。

[0118] 本发明(41)是所述发明(40)的复合材料,其中,所述碳纳米管分散在内部的复合材料是通过使所述碳纳米管分散液体介质或其干燥物凝胶化而得到的凝胶或其干燥物。

[0119] 本发明(42)是所述发明(41)的复合材料,其中,所述碳纳米管分散在内部的复合材料采用内层和外层双重结构,该内层是所述碳纳米管分散液体介质,该外层是所述碳纳米管分散液体介质的凝胶化物。

[0120] 本发明(43)是所述发明(40)的复合材料,其中,所述碳纳米管分散在内部的复合材料是通过如下方法制造的,在所述碳纳米管分散液体介质中,使原料单体分散后,将该原料单体聚合,除去所述碳纳米管分散液体介质中的分散介质。

[0121] 本发明(44)是所述发明(40)的复合材料,其中,所述碳纳米管分散在内部的复合材料是通过如下方法制造的,在所述碳纳米管分散液体介质中,使原料聚合物分散后,除去所述碳纳米管分散液体介质中的分散介质。

[0122] 本发明(45)是所述发明(40)的复合材料,其中,所述碳纳米管分散在表面的复合材料是通过如下方法制造的,将原料浸渍在所述碳纳米管分散液体介质中,将该原料散开后,除去所述碳纳米管分散液体介质中的分散介质。

[0123] 本发明(46)是所述发明(40)的复合材料,其中,所述复合材料含有在化学处理和/或物理处理条件下能够将分散于表面及/或内部的所述碳纳米管游离的原料。

[0124] 本发明(47)是所述发明(46)的复合材料,其中,所述复合材料是通过如下方法制造的,在所述碳纳米管分散液体介质中加入所述原料后,进行使所述碳纳米管从所述碳纳米管分散液体介质侧移动至所述原料侧的诱导型相间转移处理。

[0125] 本发明(48)是所述发明(47)的复合材料,其中,所述诱导型相间转移处理是电磁波或超音波处理。

[0126] 本发明(49)是所述发明(46)的复合材料,其中,所述原料为极细纤维或高级烷烃,其中所述极细纤维是指直径为1000 μm以下的纤维,所述高级烷烃是指熔点为40℃以上的烷烃。

[0127] 本发明(50)是所述发明(46)的复合材料,其中,所述复合材料是,制造物品时用以使所述碳纳米管分散于该物品的中间材料。

[0128] 本发明(51)是一种吸附性材料,其包含本发明(40)~(50)所述的复合材料。

[0129] 本发明(52)是所述发明(51)的吸附性材料,其用于吸附液体或气体中的污染物

质。

[0130] 本发明 (53) 是所述发明 (51) 的吸附性材料, 其为工业用水和饮用水过滤设备用、纯水装置用、各种色谱法用、人体有害物质吸附装置用、空气净化器用、废气净化装置用或导电材料用。

[0131] 本发明 (54) 是一种导电性材料, 其包含本发明 (40) ~ (50) 所述的复合材料。

[0132] 本发明 (55) 是一种电气产品, 其包含所述本发明 (51) 的吸附性材料或所述本发明 (54) 的导电性材料。

[0133] 本发明 (56) 是一种工业用水和饮用水的过滤设备、纯水装置、各种色谱装置、人体有害物质吸附装置、空气净化器或废气净化装置, 其包含所述本发明 (51) 的吸附性材料或所述本发明 (54) 的导电性材料。

[0134] 本发明 (57) 是一种碳纳米管分散而成的物品的制造方法, 其包含添加工序, 所述添加工序是在物品或物品原料存在的体系中, 干式或湿式添加所述本发明 (40) ~ (50) 的复合材料。

[0135] 根据本发明 (1) 及 (2) 得到如下效果, 由于微细碳分散体的微细碳以非常高的均匀性存在于所述分散体中 (表面及 / 或内部), 因此, 所述分散体可以与其部位无关地均匀维持所述微细碳本来的物性 (例如强度、吸附性、导电性)。

[0136] 根据本发明 (3) 得到如下效果, 由于其是使从纳米到微米的尺寸的微细碳分散液体介质凝胶化而成的, 因此, 可以享受通透性优良的凝胶的特性, 同时由于粒径非常小的从纳米到微米的尺寸的微细碳以非常高的均匀性存在于该凝胶的网眼结构中, 因此, 其具有非常高的吸附性。

[0137] 本发明 (4) 得到如下效果, 由于其外层的凝胶是使内层的液体介质凝胶化而成的, 因此, 其结果可以提高外层的凝胶和内层的液体介质的亲和性, 还可以提高浸透性・通透性・吸附性。而且还得到如下效果, 由于采用外层的凝胶包住内层的从纳米到微米的尺寸的微细碳分散液体介质的构成, 因此, 可以将取用不方便的液体和固体同样使用, 同时, 除了因外层是凝胶而浸透性优良之外, 由于内层是从纳米到微米的尺寸的微细碳分散液体介质, 因此, 特别是在吸附与液体介质亲和性高的物质时, 可以发挥高的吸附性能。

[0138] 在此, 对上述发明 (2) ~ (4) 的凝胶或干燥凝胶的优选方式 (A-1) ~ (A-10) 的效果也进行阐述。

[0139] 优选方式 (A-1) 得到如下效果, 由于其是使从纳米到微米的尺寸的碳分散液体介质凝胶化而成的, 因此, 可以享受通透性优良的凝胶的特性, 同时由于通常认为粒径非常小的从纳米到微米的尺寸的碳以非常高的均匀性存在于该凝胶的网眼结构中, 因此, 其具有非常高的吸附性。

[0140] 优选方式 (A-2) 得到如下效果, 除了所述优选方式 (A-1) 的效果之外, 性存在于该凝胶的网眼结构中, 因此, 其具有非常高的吸附性。

[0141] 优选方式 (A-2) 得到如下效果, 除了所述优选方式 (A-1) 的效果之外, 由于作为原料的该碳分散液体介质是溶液或悬浊液, 因此, 可以理解为在得到的凝胶的网眼结构中, 该碳以粒径更小的状态存在, 其结果具有更高的吸附性。

[0142] 优选方式 (A-3) 得到如下效果, 除了所述优选方式 (A-1) 或 (A-2) 的效果之外, 由于溶解于液体介质的分散剂是凝胶化而成的, 因此, 形成更均匀的网眼结构, 该网眼结构中

包含粒径非常小的碳,其结果吸附性能进一步提高。

[0143] 优选方式(A-4)得到如下效果,除了所述优选方式(A-1)~(A-3)的效果之外,由于使用有交联性的表面活性剂,因此,可以在其疏水部位保持该碳、在其亲水部位保持溶剂(亲水性溶剂)。

[0144] 优选方式(A-5)得到如下效果,除了所述发明(A-1)~(A-4)的效果之外,可以利用适用于碳纳米管(单层·双层·多层型、杯状叠加型)、碳纳米纤维、碳纳米角、石墨、富勒烯、碳纳米角、微细碳过滤器的各种用途的各种方式的从纳米到微米的尺寸的碳。

[0145] 优选方式(A-6)得到如下效果,可以采用适用于珠状、纤维状、膜状、板状或块状的各种用途的形状。

[0146] 优选方式(A-7)得到如下效果,除了所述优选方式(A-6)的效果之外,由于其外层的凝胶是使内层的液体介质凝胶化而成的,因此,可以提高外层的凝胶和内层的液体介质的亲和性,其结果,还可以提高浸透性·通透性·吸附性。而且还得到如下效果,由于采用外层的凝胶包入内层的从纳米到微米的尺寸的碳分散液体介质的构成,因此,可以将取用不方便的液体和固体同样使用,同时,除了因外层是凝胶而浸透性优良之外,由于内层是从纳米到微米的尺寸的碳分散液体介质,因此,特别是在吸附与液体介质亲和性高的物质时,可以发挥高的吸附性能。

[0147] 优选方式(A-8)得到如下效果,除了所述优选方式(A-7)的效果之外,通过采用滴入的方法,成为更接近球体形状的凝胶,其结果,每单位重量的凝胶表面积增大,吸附特性进一步提高,而且还得到如下效果,通过采用流入的方法,成为所希望的长度和粗细的凝胶,其结果,可以根据用途成为最合适的尺寸。

[0148] 优选方式(A-9)得到如下效果,除了所述优选方式(A-6)的效果之外,由于其形状为膜状、板状或块状,因此,可以适用于要求该形状的各种用途。

[0149] 优选方式(A-10)得到如下效果,因其为干燥凝胶故其透气性优良,同时由于粒径非常小的从纳米到微米的尺寸的碳均匀分散在该干燥凝胶的网眼结构内,因此,可以有效地吸附空气等气体中包含的物质。

[0150] 根据本发明(5)得到如下效果,由于在微细碳分散液体介质中,原料单体以分散好的状态进行聚合,因此,可以确保得到的聚合物中的微细碳的高度内部分散性。

[0151] 根据本发明(6)得到如下效果,由于在微细碳分散液体介质中,原料聚合物以分散好的状态除去液体介质,因此,可以确保得到的除去物中的微细碳的高度内部分散性。

[0152] 根据本发明(7)得到如下效果,由于在微细碳分散液体介质中浸渍原料,因此,可以确保得到的浸渍处理物中的微细碳的高度表面分散性。

[0153] 根据本发明(8)~(12),由于构成所述微细碳分散体的所述对象物由在规定条件下将微细碳游离的原料构成,因此,通过在所述规定条件下的某液体介质中添加该微细碳分散体,微细碳和对象物分离,其结果,所述微细碳分散于所述液体介质中。通过以这样的状态溶解制造物的原料单体和原料聚合物,进行聚合和除去溶剂等,可以制造所述微细碳均匀分散了的所述制造物。关于某种液体介质,从一开始就使微细碳分散是困难的,这时,作为使微细碳分散于该液体介质中的材料是非常有用的。

[0154] 根据本发明(13)得到如下效果,由于使从纳米到微米的尺寸的微细碳分散液体介质或其干燥物中含有的可以交联的成分交联,因此,可以享受通透性优良的凝胶的特性,

同时可以制造粒径非常小的从纳米到微米的尺寸的碳以非常高的均匀性存在于该凝胶的网眼结构中的微细碳分散体。

[0155] 本发明(14)得到如下效果,除了所述发明(13)的效果之外,由于溶解于液体介质的分散剂是凝胶化而成的,因此,形成更均匀的网眼结构,该网眼结构中包含粒径非常小的碳,其结果,可以得到具有更高的吸附性能的凝胶或干燥凝胶,除此之外,由于没有必要另外添加其它凝胶化材料,因此,其性价比优良。

[0156] 本发明(15)得到如下效果,通过将从纳米到微米的尺寸的碳分散液体介质添加在含有该介质的凝胶化剂的液体介质中的非常简便的方法,可以得到达到所述效果的采用内层和外层的双重结构,该内层是该碳分散液体介质、该外层是该碳分散液体介质的凝胶化物的包含从纳米到微米的尺寸的碳的珠状或纤维状凝胶或其干燥凝胶。而且还可以得到如下效果,通过变更添加方法使其滴入和流入,可以简单地得到根据用途的各种形状和大小的凝胶或干燥凝胶。

[0157] 在此,对上述发明(13)~(15)的凝胶或干燥凝胶的优选方式(B-1)~(B-16)的效果也进行阐述。

[0158] 优选方式(B-1)得到如下效果,通过将从纳米到微米的尺寸的碳分散液体介质添加在含有该介质的凝胶化剂的液体介质中的非常简便的方法,可以得到达到所述效果的采用内层和外层的双重结构,该内层是该碳分散液体介质、该外层是该碳分散液体介质的凝胶化物的包含从纳米到微米的尺寸的碳的珠状或纤维状凝胶或其干燥凝胶。而且还可以得到如下效果,通过变更添加方法使其滴入和流入,可以简单地得到根据用途的各种形状和大小的凝胶或干燥凝胶。

[0159] 优选方式(B-2)得到如下效果,由于作为原料的该碳分散液体介质是溶液或悬浊液,因此,可以理解为在得到的凝胶的网眼结构中,该碳以粒径更小的状态存在,其结果,可以得到具有更高的吸附性的凝胶或干燥凝胶。

[0160] 优选方式(B-3)得到如下效果,由于溶解于液体介质的分散剂是凝胶化而成的,因此,形成更均匀的网眼结构,该网眼结构中包含粒径非常小的碳,其结果,可以得到具有更高的吸附性能的凝胶或干燥凝胶,除此之外,由于没有必要另外添加其它凝胶化材料,因此,其性价比优良。

[0161] 优选方式(B-4)得到如下效果,由于使用有交联性的表面活性剂,因此,可以得到可以在其疏水部位保持该碳、在其亲水部位保持溶剂(亲水性溶剂)的凝胶。

[0162] 优选方式(B-5)得到如下效果,可以得到含有适用于碳纳米管(单层·双层·多层型、杯状叠加型)、碳纳米纤维、碳纳米角、石墨、富勒烯、カーボンマイクロホーン、微细碳过滤器的各种用途的各种方式的从纳米到微米的尺寸的碳的凝胶或干燥凝胶。

[0163] 优选方式(B-6)得到如下效果,通过非常简单的操作,可以得到粒径非常小的从纳米到微米的尺寸的碳以非常高的均匀性存在于网眼结构中的通透性和透气性优良的凝胶和干燥凝胶,同时还可以将凝胶或干燥凝胶作成根据用途的形状(膜状、板状或块状)。而且还可以得到如下效果,通过在工序(2)和工序(3)中的凝胶化工序前使该碳分散液体介质中的液体介质挥发后,使凝胶化剂以存在于液体介质中的方式进行应用,该干燥物吸收该液体介质,其结果,可以在短时间内均匀地形成凝胶。

[0164] 优选方式(B-7)得到如下效果,由于作为原料的该碳分散液体介质是溶液或悬浊

液,因此,可以理解为在得到的凝胶的网眼结构中,该碳以粒径更小的状态存在,其结果,可以得到具有更高的吸附性的凝胶或干燥凝胶。

[0165] 优选方式(B-8)得到如下效果,由于溶解于液体介质的分散剂是凝胶化而成的,因此,形成更均匀的网眼结构,该网眼结构中包含粒径非常小的碳,其结果可以得到具有更高的吸附性能的凝胶或干燥凝胶,除此之外,由于没有必要另外添加其它凝胶化材料,因此,其性价比优良。

[0166] 优选方式(B-9)得到如下效果,由于使用有交联性的表面活性剂,因此,可以得到可以在其疏水部位保持该碳、在其亲水部位保持溶剂(亲水性溶剂)的凝胶。

[0167] 优选方式(B-10)得到如下效果,可以得到含有适用于碳纳米管(单层·双层·多层型、杯状叠加型)、碳纳米纤维、碳纳米角、石墨、富勒烯、碳纳米角、微细碳过滤器的各种用途的各种方式的从纳米到微米的尺寸的碳的凝胶或干燥凝胶。

[0168] 优选方式(B-11)得到如下效果,通过非常简单的操作,可以得到粒径非常小的从纳米到微米的尺寸的碳以非常高的均匀性存在于网眼结构中的通透性和透气性优良的凝胶和干燥凝胶,同时由于使用模具进行制造,因此,还可以将凝胶或干燥凝胶作成根据用途的形状。

[0169] 优选方式(B-12)得到如下效果,通过简单的操作,可以得到圆形板状凝胶、多角形板状凝胶、球形凝胶、长方体形凝胶或这些形状的干燥凝胶。

[0170] 优选方式(B-13)得到如下效果,由于作为原料的该碳分散液体介质是溶液或悬浊液,因此,可以理解为在得到的凝胶的网眼结构中,该碳以粒径更小的状态存在,其结果,可以得到具有更高的吸附性的凝胶或干燥凝胶。

[0171] 优选方式(B-14)得到如下效果,由于溶解于液体介质的分散剂是凝胶化而成的,因此,形成更均匀的网眼结构,该网眼结构中包含粒径非常小的碳,其结果,可以得到具有更高的吸附性能的凝胶或干燥凝胶,除此之外,由于没有必要另外添加其它凝胶化材料,因此,其性价比优良。

[0172] 优选方式(B-15)得到如下效果,由于使用有交联性的表面活性剂,因此,可以得到可以在其疏水部位保持该碳、在其亲水部位保持溶剂(亲水性溶剂)的凝胶。

[0173] 优选方式(B-16)得到如下效果,可以得到含有适用于碳纳米管(单层·双层·多层型、杯状叠加型)、碳纳米纤维、碳纳米角、石墨、富勒烯、碳纳米角、微细碳过滤器的各种用途的各种方式的从纳米到微米的尺寸的碳的凝胶或干燥凝胶。

[0174] 根据本发明(16)得到如下效果,由于在微细碳分散液体介质中,原料单体以分散好的状态进行聚合,因此,可以确保得到的聚合物中的微细碳的高度内部分散性。

[0175] 根据本发明(17)得到如下效果,由于在微细碳分散液体介质中,原料聚合物以分散好的状态除去液体介质,因此,可以确保得到的除去物中的微细碳的高度内部分散性。

[0176] 根据本发明(18)得到如下效果,由于在微细碳分散液体介质中浸渍原料,因此,可以确保得到的浸渍处理物中的微细碳的高度表面分散性。

[0177] 根据本发明(19)得到如下效果,通过进行诱导型相间转移处理工序,可以使所述微细碳从所述液体介质侧确实移动至所述对象物侧。

[0178] 本发明(20)得到如下效果,例如,在作为DNA污染物质的已知的溴化乙锭的吸附试验中,实现了用活性碳等不能使其离开的完全除去,和其它吸附材料(例如活性碳)相

比,其吸附性能显著提高。

[0179] 本发明(21)得到如下效果,利用其高吸附性能,可以吸附液体或气体中的污染物·有害物质,抑制由该物质对人体造成的影响。

[0180] 本发明(22)得到如下效果,当其用作工业用水·饮用水过滤设备用、纯水装置用、各种色谱法用、致癌物质等人体有害物质吸附装置用、空气净化器用、废气净化装置用时,由于其具有的吸附性能远远高于该用途中的现有吸附剂,因此,可以将目标有害物质超出目前的想像地除去。而且还得到如下效果,由于使用具有导体·半导体特性的从纳米到微米的尺寸的碳,因此,作为寻求吸附性的特殊的电子材料是有用的。需要说明的是,由于本发明不只是吸附性优良,其通透性和透气性也优良,因此,对寻求这些性质的电子材料是有用的。

[0181] 本发明(23)得到如下效果,将具有导体·半导体特性的从纳米到微米的尺寸的碳应用于物品时,不能完全或充分发挥该碳本来应该具有的导电性,本发明通过使该碳以分散状态存在,特别划时代地第一次解决了这一重要课题。亦即,本发明最新发现,其原因尚不明确,但通过使目前以块状存在的该碳以分散状态存在,其导电性显著提高。

[0182] 本发明(24)得到如下效果,由于其包含具有所述效果的吸附性材料,因此,和现有的吸附材料(例如活性碳)相比,其可以有效吸附目标物质,提高各种设备和装置的性能。而且还得到如下效果,由于其包含具有所述效果的导电性材料,因此,可以享受基于该碳存在的优良的导电性和机械强度等特性。

[0183] 根据本发明(25)得到如下效果,例如,可以使以通常称为束形式存在的碳纳米管以一根一根分散好的状态存在。

[0184] 根据本发明(26)得到如下效果,由于构成所述微细碳分散体的所述对象物由在规定条件下使该微细碳游离的原料构成,因此,最终在物品中不适合存在该原料时,可以最终使物品中不含该原料。而且,关于某种液体介质,从一开始就使微细碳分散是困难的,这时,作为使微细碳分散于该液体介质中的材料是非常有用的。

[0185] 根据本发明(27)得到如下效果,可以制造纤维内均匀分散有微细碳的耐热性和强度优良的芳族聚酰胺纤维。

[0186] 根据本发明(28)及(31)得到如下效果,由于微细碳中特别有用的碳纳米管分散于非水系溶剂中,因此,在对象物的制造过程中必须使用非水系溶剂时,使碳纳米管分散于该对象物时非常有用。

[0187] 根据本发明(29)、(32)及(33)得到如下效果,由于微细碳中特别有用的碳纳米管分散于水系溶剂中,因此,在对象物的制造过程中必须使用水系溶剂时,使碳纳米管分散于该对象物时非常有用。

[0188] 根据本发明(30)得到如下效果,作为用于使微细碳分散于对象物中的原料非常有用。

[0189] 根据本发明(34)及(35)得到如下效果,由于其含有微细碳的分散状态促进物质及/或分散状态维持物质,因此,即使在使用有难以形成分散状态的分散剂和容易再次结合的分散剂时,也不会发生这些问题。

[0190] 根据本发明(36)~(39)得到如下效果,由于利用电引力使处于束状态的微细碳之间剥开,因此可以确保更高的分散状态。

附图说明

[0191] [图 1] 图 1 是利用 CVD 法合成的碳纳米纤维 (CNF) 的 SEM 图像 (图 1A) 及 TEM 图像 (图 1B)。SEM (Hitachi 4800) 是在 15kV 使其工作的, TEM (Hitachi H-800) 是在 200kV 使其工作的。

[0192] [图 2] 图 2 是含有 CNF/Na-ALG 水溶液的水溶液 100ml 玻璃瓶的照片 CNF 及 Na-ALG 的浓度分别为 0.5mg/ml 及 20mg/ml。

[0193] [图 3] 图 3 是 CNF/Na-ALG 胶体水溶液 (CNF 0.5mg/ml、Na-ALG 20mg/ml) 的 UV-vis 光谱 (上面的线) 及只含有 Na-ALG 的水溶液 (Na-ALG 20mg/ml) 的 UV-vis 光谱 (下面的线)。

[0194] [图 4] 图 4 是相对 pH 的 CNF/Na-ALG 胶体水溶液 (CNF 0.5mg/ml、Na-ALG 20mg/ml) 及只含有 Na-ALG 的水溶液 (Na-ALG 20mg/ml) 的 ζ 电位 (ζ)。

[0195] [图 5] 图 5 是藻酸可能的 3 种分子形态、均聚物 M-M-M 及 G-G-G 以及杂聚物 MG-M 键合藻酸。

[0196] [图 6] 图 6 是使用有溴化钾 (KBr) 粉末法的固体状态中的 Na-ALG 的 FT-IR 光谱 (上面的线) 及 Na-ALG/CNF 复合体的 FT-IR 光谱 (下面的线)。

[0197] [图 7] 图 7 是涂敷有含有高分散 CNF 的 Ba²⁺-藻酸的小胞的显微镜观察结果。小胞是使用含有 0.5mg/ml CNF 及 20mg/ml Na-ALG 的胶体水溶液作为凝胶化溶液、使用含有 100mM BaCl₂ 的水溶液作为明胶化溶液而制成的。

[0198] [图 8] 图 8 是含有 30 μ M 溴化乙锭的水溶液 (线 A)、将该 30 μ M 溴化乙锭溶液 15ml 和 Ba²⁺-藻酸小胞混合而成的 (空白小胞、线 B) 及含有高分散 CNF 的小胞 (线 C) 的溶液 / 小胞混合 10 分钟后的 UV-vis 吸收。

[0199] [图 9] 图 9 表示将含有 30 μ M 溴化乙锭的水溶液 10ml 与空白 (Ba²⁺-ALG) 小胞 15ml 混合后 (上面的线) 及与 CNF/Ba²⁺-ALG 小胞混合后 (下面的线) 的乙锭离子浓度与混合时间的关系。

[0200] [图 10] 图 10 是 Ba²⁺-ALG/MWCNT 复合珠的显微镜观察照片。可以观察到直径为 400 ~ 900 微米的珠。

[0201] [图 11] 图 11 是使用己烷从除去柱取出的目标化合物的 GC-MS 测定 / 确认结果。BP、DF 及 DD 的保持时间分别为 4.12 分钟、5.02 分钟及 5.29 分钟。柱: DB-5MS (长 30m、内径 0.25mm、厚 0.25 μ m)。MS 光谱分别对应 BP、DF 及 DD 的峰值。

[0202] [图 12] 图 12 是制造例 8 中的分散有 SWCNT 的芳族聚酰胺纤维的 SEM 照片。

[0203] [图 13] 图 13 概念地表示使用有两性离子表面活性剂时的 CNT 分离机理。

[0204] [图 14] 图 14 是以制造例 1 为标准制成的 SWCNT 的浓度为 0.25mg/ml 的 AFM 照片。

[0205] [图 15] 图 15 是以制造例 1 为标准制成的 SWCNT 的浓度为 0.25/10mg/ml 的 AFM 照片。

[0206] [图 16] 图 16 是以制造例 1 为标准制成的 SWCNT 的浓度为 0.25/30mg/ml 的 AFM 照片。

[0207] [图 17] 图 17 是以制造例 1 为标准制成的 MWCNT 的浓度为 10 μ g/ml 的 AFM 照片。

具体实施方式

[0208] 下面,对本发明的最佳方式进行阐述。在下面的说明中,首先,第一最佳方式对通过使微细碳分散液自身交联得到的凝胶状微细碳分散体进行说明。其次,第二最佳方式对使用微细碳分散液得到的微细碳分散体进行说明。最后,对使用微细碳分散体(中间物质)得到的微细碳分散体品进行说明。需要说明的是,本发明并不限于这些最佳方式。

[0209] 第一最佳方式

[0210] 下面,对于第一最佳方式的微细碳分散体,先以作为水中有害物质的吸附剂的用途为例进行说明。首先,在该用途中,优选凝胶中的溶剂为水。另外,在制造该凝胶时,与其在后面的工序中进行溶剂交换,不如从一开始就使用水作为碳分散液体介质的“液体介质”更有效。而且,假定使用碳纳米管(CNT)作为从纳米到微米的尺寸的碳。在该前提下,就本最佳方式的各构成因素对最佳方式进行说明。

[0211] 首先,对CNT水溶液中包含的分散剂进行说明。溶解CNT的优选分散剂为表面活性剂(增溶剂)。该表面活性剂为可以在CNT水溶液中形成直径为50~2000nm的球状微胶粒的表面活性剂(微胶粒型)及/或重均分子量为1万~5千万的水溶性高分子(模拟微胶粒型)。需要说明的是,模拟微胶粒型也包含在本说明书中的“表面活性剂”的概念中。

[0212] 在此,“表面活性剂(微胶粒型)”是指可以在水溶液中形成直径为50~2000nm(优选50~300nm)的球状微胶粒的物质。如此大小的球状微胶粒(内质网)优选的原因尚不明确,目前推测为以下原因。例如,在碳纳米管的场合,其长度通常为100~1000nm的范围。而且,在该表面活性剂(微胶粒型)水溶液中,碳纳米管被折叠成数分之一左右(例如四分之一左右)的长度,其结果,在溶液中成为数十nm~数百nm的长度。通常理解为,大概上述尺寸对于将该折叠好的碳纳米管贮存在内质网内正合适,结果可以使碳纳米管有效地溶液化的缘故。由此推测,对于其它纳米碳而言,根据同样的作用机制也贮存于微胶粒内。

[0213] 需要说明的是,目前的原理是,添加表面活性剂的技术有(特开002-255528),由此形成的微胶粒非常小至0.1nm左右,碳纳米管附着在其微胶粒表面。本最佳方式基于如下新的设想:将纳米碳(例如碳纳米管)贮存在微胶粒(内质网)的内部,而不是微胶粒表面。

[0214] 需要说明的是,在此所谓的“球状微胶粒”(“内质网”)是指利用表面活性剂形成的微胶粒,其具有如球状的贮存空间。例如,在磷脂类表面活性剂的场合,该内质网被称为微脂粒。另外,该球状微胶粒(内质网)的直径指依照光散射法测得的值(20℃的未调整pH的水溶液)。

[0215] 表面活性剂的种类,只要是具有上述特性的物质,就没有特别限制,例如,磷脂类表面活性剂及非磷脂类活性剂都可以使用。特别优选的表面活性剂为两性离子表面活性剂。需要说明的是,图13概念地表示使用有两性离子表面活性剂时的CNT分离机理。首先,如图13(A)所示,两性离子表面活性剂附着在CNT上。于是就如图13(B)所示,附着在CNT上的两性离子表面活性剂的阴离子及阳离子,和附着在另外的CNT上的两性离子表面活性剂的阳离子及阴离子分别通过引力相互牵引(双重力),由此拉伸CNT,其结果,CNT从束状态变成一根一根分散好的分散状态。需要说明的是,在此对将一分子中具有阴离子和阳离子的两性离子表面活性剂用作分散剂的方式进行了例示,但即使通过将添加有阴离子表

面活性剂的 CNT 溶液（第一液）和添加有阳离子表面活性剂的 CNT 溶液（第二液）混合，基于所述电力，CNT 也可以形成分散状态。

[0216] 在此，“磷脂类表面活性剂”是指将磷酸根设定为官能团的阴离子性表面活性剂・两性离子表面活性剂，可以是磷脂（包含甘油磷脂和鞘磷脂两种）及改性磷脂（例如加氢磷脂、溶血磷脂胆碱、酶变换磷脂、溶血磷脂酰甘油、和其它物质的复合体）的任一种。这样的磷脂存在于构成生物的细胞的各种膜类中，例如原生质膜、核膜、内质网膜、线粒体膜、高尔基氏体膜、溶酶体膜、叶绿体膜、细菌细胞膜，优选用于配制微脂粒的磷脂。具体例如有：磷脂酰胆碱 { 例如，二硬脂酰磷脂酰胆碱 (DSPC)、二肉豆蔻酰磷脂酰胆碱 (DMPC)、二棕榈酰磷脂酰胆碱 (DPPC) }、磷脂酰乙醇胺、磷脂酰肌醇、磷脂酰丝氨酸、磷脂酰甘油、溶血磷脂酰胆碱、鞘磷脂。

[0217] 另外，“非磷脂类表面活性剂”是指将不含磷酸根作为官能团的非离子性表面活性剂・两性离子性表面活性剂，例如有：3-(3-胆胺丙基)-二甲氨基-2-羟基-1-丙磺酸 (CHAPS)、3-[(3-胆胺丙基)-二甲氨基]-丙磺酸 (CHAP) 及 N, N-二(3-D-グルコナミド丙基)-胆胺。

[0218] 需要说明的是，例举两性表面活性剂仅供参考。需要说明的是，下面的表依次表示季铵盐基 / 磺酸盐型、季铵盐基 / 磷酸酸根型（可溶于水）、季铵盐基 / 磷酸酸根型（不溶于水）、季铵盐基 / 羧基型的名称和得到先后。

[0219] 表 1

[0220]

名称	分子式	制造商
CHAPS	$C_{32}H_{59}N_2O_7S$	Dojindo
CHAPSO	$C_{32}H_{59}N_2O_8S$	"
n-Octadecyl-N, N'-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate	$C_{18}H_{37}NO_3S$	Sigma
n-Decyl-N, N'-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate	$C_{18}H_{33}NO_3S$	"
n-Dodecyl-N, N'-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate	$C_{17}H_{37}NO_3S$	"
n-Tetradecyl-N, N'-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate (Zwittergent-3-14)	$C_{19}H_{41}NO_3S$	Fluka
n-Hexadecyl-N, N'-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate	$C_{21}H_{45}NO_3S$	"
n-Octadecyl-N, N'-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate	$C_{23}H_{49}NO_3S$	"
Ammonium Sulfobetaine-1	$C_{21}H_{44}N_2O_4S$	JoanneChimera
Ammonium Sulfobetaine-2	$C_{27}H_{59}N_2O_4S$	"
Ammonium Sulfobetaine-3	$C_{29}H_{61}N_2O_4S$	"
Ammonium Sulfobetaine-4	$C_{28}H_{59}N_2O_4S$	"

[0221] 表 2

[0222]

名称	分子式	制造商
n-Octylphosphocholine	$C_{13}H_{30}NO_4P$	Anatrace
n-Nonylphosphocholine	$C_{14}H_{32}NO_4P$	"
n-Decylphosphocholine	$C_{15}H_{34}NO_4P$	"
n-Dodecylphosphocholine	$C_{17}H_{38}NO_4P$	"
n-Tetradecylphosphocholine	$C_{19}H_{42}NO_4P$	"
n-Hexadecylphosphocholine	$C_{21}H_{46}NO_4P$	"

[0223] 表 3

[0224]

名称	链碳数	制造商
Dilauroylphosphatidylcholine	12:0	Funakoshi
Dimyristoylphosphatidylcholine	14:0	"
Dipalmitoylphosphatidylcholine	16:0	"
Distearoylphosphatidylcholine	18:0	"
Dioleoylphosphatidylcholine	18:1	"
Dilinoleoylphosphatidylcholine	18:2	"

[0225] 表 4

[0226]

商品名	组成	制造商
ニッサンァノン BF	Dimethylalkylbetain	日本油脂
ニッサンァノン BL	Dimethylalkyl (lauryl)betain	日本油脂
ニッサンァノン BDC-SF	Amidebetain	日本油脂
EF-700	Perfluoroalkylbetain	トーケム プロダクツ

[0227] 其次,“水溶性高分子(模拟微胶粒型)”是指重均分子量为 1 万~5 千万(优选 1 万~5 百万)的物质。在此,重均分子量是以利用以支链淀粉为标准的凝胶过滤高速液相色谱法测得的值为基准的。

[0228] 上述水溶性高分子,只要是具有上述分子量的物质,就没有特别限制,例如各种植物性表面活性剂、水溶性多糖类例如有:藻酸类,例如藻酸、丙二醇藻酸酯、阿拉伯胶、黄原胶、透明质酸、硫酸软骨素;水溶性纤维素类,例如醋酸纤维素、羟甲基纤维素、甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、壳聚糖、壳多糖;水溶性蛋白质类,例如明胶、胶原;聚环氧乙烷·聚环氧丙烷嵌段聚合物;选自 DNA 的化合物。

[0229] 在此,藻酸类及水溶性纤维素类中的“类”是指基本骨架共同为藻酸和纤维素,且显示水溶性的这些衍生物(例如盐、酯、醚)。

[0230] 其次,对本最佳方式中的 CNT 水溶液进行说明。关于水溶液中的表面活性剂的含量,在微胶粒型的场合,表面活性剂的含量必须为形成内质网的临界微胶粒浓度以上。通常情况下,每 1g 粗生成物用的 1 升水溶液中,其为 0.2~10mmol。另外,在模拟微胶粒型的场合,水溶性高分子的含量没有特别限制,通常情况下,每 1g 粗生成物用的 1 升水溶液中,其为 5~50g。另外,关于溶液化的条件,在微胶粒型的场合,为了使纳米碳(例如碳纳米管)完全溶解,例如最初用超声波分散 5 分钟左右。然后,当在室温条件下时用 6 小时左右、当加温至 60℃时用数分钟左右完全溶解。另外,在模拟微胶粒型的场合,例如用高速搅拌器使包含模拟微胶粒形成物质(例如藻酸钠)、通透剂(例如氢氧化锂)、氧化剂(例如过硫酸钠)、纳米碳及去离子水的混合物充分扩散分散后,在 40℃静置一日左右。需要说明的是,不使用通透剂和氧化剂时,例如在 40℃静置一周左右。

[0231] 其次,对本最佳方式中的交联剂进行说明。在本最佳方式中,表面活性剂具有交联基。例如,藻酸类的分子中具有羧酸根,该羧酸根和多价阳离子形成螯合结构,由此进行交联形成凝胶。在此,多价阳离子是指二价以上的阳离子,优选二价以上的金属离子,更优选二价的金属离子,例如:钡离子、钙离子、镁离子、铅离子、铜离子、镉离子、镓离子、锌离子、镍离子、钴离子、锰离子、铁离子。需要说明的是,多价离子引起凝胶化的趋势,报告的顺序为钡<铅<铜<镉<镓<钙<锌<镍<钴<锰<铁<镁。需要说明的是,随着交换离子的化合价增大,离子交换进一步增大。因而,只要在藻酸类(例如藻酸钠)的水溶液中添加包

含多价阳离子（例如钡离子）的水溶液，就会迅速发生离子交换，生成藻酸和多价阳离子的凝胶。

[0232] 下面，对最佳方式中更优选的二种类的表面活性剂进行详细阐述。第一方式是使用有藻酸作为表面活性剂（+凝胶化材料）的珠状及纤维状凝胶。第二方式是使用有甲基纤维素作为表面活性剂（+凝胶化材料）的膜状凝胶。

[0233] 第一方式采用内层和外层的双重结构，该内层是碳纳米管水溶液，该外层是将碳纳米管包结在网眼结构中的水凝胶的珠状・纤维状凝胶。下面，对本最佳方式进行详细阐述。

[0234] 首先，对存在于内层的碳纳米管水溶液进行说明。该水溶液包含碳纳米管和作为其分散剂的表面活性剂。下面，分别进行详细阐述。

[0235] 本最佳方式中可以使用的碳纳米管没有特别限制，可以是利用以下任一种合成方法制造的碳纳米管，例如：电放电法（C. Journet et al., Nature 388, 756 (1997) 及 D. S. Bethune et al., Nature 363, 605 (1993)）、激光蒸镀法（R. E. Smally et al., Science 273, 483 (1996)）、气相合成法（R. Andrews et al., Chem. Phys. Lett., 303, 468, 1999）、热化学气相蒸镀法（W. Z. Li et al., Science, 274, 1701 (1996)、Shinohara et al., Jpn. J. Appl. Phys. 37, 1257 (1998)）、等离子化学气相蒸镀法（Z. F. Ren et al., Science. 282, 1105 (1998)）等。

[0236] 需要说明的是，关于合成时使用有金属催化剂的粗生成物，优选使用酸进行处理除去金属催化剂。关于酸处理，例如，如特开 2001-26410 所述，使用硝酸溶液或盐酸溶液作为酸水溶液，例如，硝酸溶液使用用 50 倍的水稀释而成的溶液的方法，盐酸溶液也使用用 50 倍的水稀释而成的溶液的方法。而且，在进行了这样的酸处理后，进行清洗、过滤，作成碳纳米管水溶液。

[0237] 本方式中可以使用的表面活性剂为上述微胶粒型及模拟微胶粒型，特别优选藻酸类。该水溶液中的藻酸类的优选含量没有特别限制，通常情况下，每 1g 粗生成物用的 1 升水溶液中，其为 5～50g。

[0238] 而且，本方式中可以使用的碳纳米管水溶液，优选最初还含有碳纳米管通透性物质及氧化剂，且是碱性水溶液的方式。在此，所谓的“最初”是指，最终成为珠状或纤维状时，这些成分和状态不是必须的。亦即，这些成分和状态是为了除去使用有粗生成物作为碳纳米管源时体系内存在的不必要的成分而添加・配制的。下面对此进行说明。

[0239] 首先，“纳米碳通透性物质”是指具有直径比碳纳米管的 C-C 晶格尺寸还小的物质。例如，具有这样的直径（离子径）的纳米管通透性阳离子，具体例如有：锂离子。其中，氢离子比其晶格尺寸小，但由于其以水合氢离子的形式被水夺去，因此，不适合作为碳纳米管通透性阳离子。需要说明的是，碳纳米管通透性物质的作用目前尚未明确，但推测其发挥的作用为：例如，在碳纳米管通透性阳离子的场合，其通过进入碳纳米管内，在改变碳纳米管内部的电荷状态的同时，挤出碳纳米管内部的表面及内部的杂质。该碳纳米管通透性物质的含量，在碳纳米管粗生成物 1g 用水溶液的场合，每 1 升水溶液中，其优选为 0.1～1mol。

[0240] 其次，对氧化剂进行说明。可以使用的氧化剂没有特别限制，优选为过硫酸钠（溶液中为过硫酸离子）。其原因在于，除了过硫酸盐为碱性活性高以外，由于其氧化后自身成为硫酸，因此后处理容易。

[0241] 其次,对 pH 进行说明。pH 优选为 6 ~ 14 的范围(优选为碱性)。溶液为该范围合适的原因尚未明确,但推测其发挥的作用为:除了改变纳米碳表面的电子状态以外,在碳纳米管的场合,使碳表面变得柔软,折叠碳纳米管。需要说明的是,在微胶粒型的场合,优选为 10 ~ 14 的范围,在模拟微胶粒型的场合,优选为 6 ~ 12 的范围。

[0242] 而且,从其它方面考虑,最初将 pH 维持为碱性也是重要的。作为碳纳米管的增溶剂的藻酸在中性、酸性区域是不溶于水的,在碱性条件下成为高粘度的水溶液。因此,在必须使碳纳米管水溶液中含有更多的藻酸时,溶液性质优选为碱性。

[0243] 需要说明的是,由于根据用途制造碳纳米管时作为残渣的金属和其它杂质残留,而且,有时用于除去这些物质的碳纳米管通透性物质、氧化剂、氧化剂的还原物残留,也有情况 pH 可以为碱性,因此,这时作为最终制品的珠状或纤维状的凝胶中的碳纳米管水溶液其所述成分等可以直接残留,也可以 pH 为碱性。

[0244] 其次,对作为外层的将碳纳米管包结在网眼结构中的水凝胶进行说明。只要是包结水和碳纳米管,该网眼结构就没有特别限制,但从容易制造和与内层中的碳纳米管水溶液的亲和性等方面考虑,优选使内层中的碳纳米管水溶液的增溶剂交联而成的网眼结构。具体优选例为藻酸的交联物。这时,优选其交联为螯合交联,螯合交联的交联剂例如有:多价的阳离子(例如钡离子、钙离子)。

[0245] 优选外层的水凝胶含有碳纳米管。其中,由于外层没有包结碳纳米管的水凝胶的浸透性优良,因此,例如使用本最佳方式的珠状凝胶为吸附剂时,利用水凝胶的所述性质,外部存在的物质浸透于内部(内层),吸附在内层的碳纳米管上。

[0246] 以上的双重结构的珠状·纤维状凝胶,可以通过如下所述的程序进行制造。首先,准备含有所述凝胶化材料(藻酸)的凝胶化剂(二价金属离子,例如钡离子)的水溶液。这时,凝胶化剂设定为充分的浓度,以使例如使用的藻酸的交联基都可以进行交联。然后,使用例如制造试剂时使用的滴入装置和注射器等,使所述碳纳米管水溶液滴入或流入该凝胶化剂水溶液中。于是凝胶化剂水溶液和接触到的碳纳米管水溶液部分立即发生交联反应进行凝胶化,将没有接触到的碳纳米管水溶液封闭,得到珠状或纤维状凝胶。

[0247] 下面,对作为第二方式的将碳纳米管包结在网眼结构内的膜状凝胶的干燥物(干燥凝胶、树脂、干燥片状物)进行说明。需要说明的是,关于可以使用的碳纳米管等,和第一方式相同,重复部分的说明省略。

[0248] 从尽管是膜状干燥凝胶的薄片形状也能确保充分的强度方面考虑,构成膜状凝胶的模拟微胶粒型的表面活性剂优选为水溶性纤维素类,例如羟甲基纤维素和甲基纤维素。另外,交联优选为螯合交联和氢键交联,例如,使用有甲基纤维素作为凝胶化材料时,优选多价阳离子(例如钡离子)作为交联剂。

[0249] 本方式的干燥凝胶为使所述凝胶干燥而成的凝胶。在此,干燥的程度(溶剂含量)没有特别限制,例如,在用于空气过滤器的用途时,优选溶剂含量越低越好。另外,其厚度根据用途进行变更,当用于所述用途时,典型的为 0.1 ~ 3mm 左右。

[0250] 以上的膜状干燥凝胶,可以通过如下所述的程序进行制造。首先,准备含有所述凝胶化材料(甲基纤维素)的凝胶化剂(二价金属离子,例如钡离子)的水溶液。这时,凝胶化剂设定为充分的浓度,以使例如使用的甲基纤维素的交联基都可以进行交联。然后,将含有甲基纤维素的碳纳米管溶液应用于板上,用涂敷机作成膜状后,使该膜状溶液干燥。然

后,当在该膜状干燥物上一处不漏地涂敷所述凝胶化剂水溶液时,该干燥物在吸收该水溶液的同时发生交联反应,得到包结了碳纳米管的甲基纤维素水凝胶。然后,通过用公知方法使该凝胶干燥,得到所述膜状干燥凝胶。

[0251] 第二最佳方式

[0252] 下面,对第二最佳方式进行详细阐述。在以下的说明中,首先说明制造碳纳米管均匀分散好的复合材料用的碳纳米管分散液(以下称为“制造复合材料用分散液”),其中,特别详细阐述该分散液中的新型物质。其次说明该制造复合材料用分散液的使用方法(也可以称为“碳纳米管均匀分散好的复合材料”的制造方法),最后对该复合材料进行说明。

[0253] 制造复合材料用分散液是利用碳纳米管分散剂使碳纳米管分散而成的液体介质。

[0254] 在此,可以使用的 CNT 没有特别限制,可以是利用以下任一种合成方法制造的 CNT,例如:电放电法(C. Journet et al., Nature 388, 756 (1997) 及 D. S. Bethune et al., Nature 363, 605 (1993))、激光蒸镀法(R. E. Smally et al., Science 273, 483 (1996))、气相合成法(R. Andrews et al., Chem. Phys. Lett., 303, 468, 1999)、热化学气相蒸镀法(W. Z. Li et al., Science, 274, 1701 (1996)、Shinohara et al., Jpn. J. Appl. Phys. 37, 1257 (1998))、等离子化学气相蒸镀法(Z. F. Ren et al., Science. 282, 1105 (1998))等。

[0255] 需要说明的是,关于合成时使用有金属催化剂的粗生成物,优选使用酸进行处理除去金属催化剂。关于酸处理,例如,如特开 2001-26410 所述,使用硝酸溶液或盐酸溶液作为酸水溶液,例如,硝酸溶液使用用 50 倍的水稀释而成的溶液的方法,盐酸溶液也使用用 50 倍的水稀释而成的溶液的方法。而且,在进行了这样的酸处理后,进行清洗、过滤,得到实质上不含金属催化剂的 CNT。

[0256] 其次,根据用途选择液体介质。例如,作为非水系液体介质,可以例举脂肪族或芳香族烃类,例如有:戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、异辛烷、苯、甲苯、二甲苯、环戊烷、环己烷、甲基环戊烷。需要说明的是,这些物质除了可以单独使用以外,也可以作为两种以上的混合物使用。另外,例如,作为水系液体介质,可以例举水、水混合性的有机溶剂或这些溶剂的混合溶剂。水混合性的有机溶剂是指醇、醚、酯、酮、各种羰基化合物,例如有:甲醇、乙醇、丙醇、二噁烷、二甲基甲酰胺、丙酮、甲基乙基甲酮、醋酸甲酯。

[0257] 选择非水系液体介质作为液体介质时,优选的分散剂为富勒烯。在非水系液体介质中,可以看到 2 个 CNT 的开口部夹持富勒烯的结构。通常认为,通过采用这样的结构, CNT 在液内可以稳定地分散。需要说明的是,相对添加的 CNT 的总量,富勒烯的添加量优选为 15 ~ 30%。

[0258] 选择水系液体介质作为液体介质时,第一优选的 CNT 分散剂为可以在所述液体介质中形成直径为 50 ~ 2000nm 的球状微胶粒的表面活性剂或重均分子量为 1 万 ~ 5 千万的水溶性高分子。如此大小的球状微胶粒(内质网)优选的原因尚不明确,目前推测为以下原因。例如,在 CNT 的场合,其长度通常为 100 ~ 1000nm 的范围。而且,在该表面活性剂(微胶粒型)水溶液中, CNT 被折叠成数分之一左右(例如四分之一左右)的长度,其结果,在溶液中成为数十 nm ~ 数百 nm 的长度。通常理解为,大概上述尺寸对于将该折叠好的 CNT 贮存在内质网内正合适,结果可以使 CNT 有效地溶液化的缘故。

[0259] 表面活性剂的种类,只要是具有上述特性的物质,就没有特别限制,例如,磷脂类表面活性剂及非磷脂类活性剂都可以使用。

[0260] 在此,“磷脂类表面活性剂”是指将磷酸根设定为官能团的阴离子性表面活性剂・两性离子表面活性剂,可以是磷脂(包含甘油磷脂和鞘磷脂两种)及改性磷脂(例如加氢磷脂、溶血磷脂胆碱、酶变换磷脂、溶血磷脂酰甘油、和其它物质的复合体)的任一种。这样的磷脂存在于构成生物的细胞的各种膜类中,例如原生质膜、核膜、内质网膜、线粒体膜、高尔基氏体膜、溶酶体膜、叶绿体膜、细菌细胞膜,优选用于配制微脂粒的磷脂。具体例如有:磷脂酰胆碱{例如,二硬脂酰磷脂酰胆碱(DSPC)、二肉豆蔻酰磷脂酰胆碱(DMPC)、二棕榈酰磷脂酰胆碱(DPPC)}、磷脂酰乙醇胺、磷脂酰肌醇、磷脂酰丝氨酸、磷脂酰甘油、溶血磷脂酰胆碱、鞘磷脂。

[0261] 另外,“非磷脂类表面活性剂”是指将不含磷酸根作为官能团的非离子性表面活性剂・两性离子性表面活性剂,例如有:3-(3-胆胺丙基)-二甲氨基-2-羟基-1-丙磺酸(CHAPSO)、3-[(3-胆胺丙基)-二甲氨基]-丙磺酸(CHAP)及N,N-(3-D-グルコナミド丙基)-胆胺。

[0262] 而且,水溶性高分子例如各种植物性表面活性剂、水溶性多糖类例如有:藻酸类,例如藻酸、丙二醇藻酸酯、阿拉伯胶、黄原胶、透明质酸、硫酸软骨素;水溶性纤维素类,例如醋酸纤维素、羟甲基纤维素、甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、壳聚糖、壳多糖;水溶性蛋白质类,例如明胶、胶原;聚环氧乙烷・聚环氧丙烷嵌段聚合物;选自DNA的化合物。

[0263] 在此,藻酸类及水溶性纤维素类中的“类”是指基本骨架共同为藻酸和纤维素,且显示水溶性的这些衍生物(例如盐、酯、醚)。

[0264] 需要说明的是,关于水溶液中的表面活性剂的含量,在微胶粒型的场合,表面活性剂的含量必须为形成内质网的临界微胶粒浓度以上。通常情况下,平均1g粗生成物用的1升水溶液中,其为0.2~10mmol。另外,在模拟微胶粒型的场合,水溶性高分子的含量没有特别限制,通常情况下,每1g粗生成物用的1升水溶液中,其为5~50g。另外,关于溶液化的条件,在微胶粒型的场合,为了使纳米碳(例如碳纳米管)完全溶解,例如最初用超声波分散5分钟左右。然后,当在室温条件下时用6小时左右、当加温至60℃时用数分钟左右完全溶解。另外,在模拟微胶粒型的场合,例如用高速搅拌器使包含模拟微胶粒形成物质(例如藻酸钠)、通透剂(例如氢氧化锂)、氧化剂(例如过硫酸钠)、纳米碳及去离子水的混合物充分扩散分散后,在40℃静置一日左右。需要说明的是,不使用通透剂和氧化剂时,例如在40℃静置一周左右。

[0265] 在第一优选的CNT分散剂内,特别优选藻酸类。该分散液中的藻酸类的优选含量没有特别限制,通常情况下,每1g粗生成物用的1升水溶液中,其为5~50g。

[0266] 而且,优选微胶粒型的CNT分散液还含有CNT通透性物质及氧化剂,且是碱性水溶液的方式。在此,所谓的“CNT通透性物质”是指具有直径比CNT的C-C晶格尺寸还小的物质。例如,具有这样的直径(离子径)的CNT通透性阳离子,具体例如有:锂离子。其中,氢离子比其晶格尺寸小,但由于其以水合氢离子的形式被水夺去,因此,不适合作为CNT通透性阳离子。需要说明的是,CNT通透性物质的作用目前尚未明确,但推测其发挥的作用为:例如,在CNT通透性阳离子的场合,其通过进入CNT内,在改变CNT内部的电荷状态的同时,挤出CNT内部的表面及内部的杂质。该CNT通透性物质的含量,在CNT粗生成物1g用水溶液的场合,每1升水溶液中,其优选为0.1~1mol。另外,可以使用的氧化剂没有特别限制,优选为过硫酸盐(溶液中为过硫酸离子)。其原因在于,除了过硫酸盐为碱性活性高以

外,由于其氧化后自身成为硫酸,因此后处理容易。而且,pH 优选为 6 ~ 14 的范围(优选为碱性)。溶液为该范围合适的原因尚未明确,但推测其发挥的作用为:除了改变 CNT 表面的电子状态以外,使 CNT 表面变得柔软,折叠 CNT。需要说明的是,在微胶粒型的场合,优选为 10 ~ 14 的范围,在模拟微胶粒型的场合,优选为 6 ~ 12 的范围。而且,从其它方面考虑,最初将 pH 维持为碱性也是重要的。作为 CNT 分散剂的藻酸在中性、酸性区域是不溶于水的,在碱性条件下成为高粘度的水溶液。因此,在必须使 CNT 水溶液中含有更多的藻酸时,溶液性质优选为碱性。

[0267] 选择水系液体介质作为液体介质时,第二优选的 CNT 分散剂为环糊精和富勒烯。在此,可以使用的环糊精可以是葡萄糖残基的个数为 6 个的 α 型、7 个的 β 型、8 个的 γ 型的环糊精的任一种,除此之外,如麦芽苷环糊精、二甲基环糊精之类的支链环糊精和修饰环糊精、或环糊精聚合物等也可以使用。利用这些分散剂 CNT 溶液化的机理可以认为,首先,环糊精包结疏水性富勒烯,然后,该包结体表面的富勒烯(疏水性)和 CNT(疏水性)基于亲和力和结合。需要说明的是,相对添加的 CNT 的总量,环糊精的添加量优选为 150 ~ 300%,相对添加的 CNT 的总量,富勒烯的添加量优选为 15 ~ 30%。

[0268] 其次,对制造复合材料用分散液的使用方法(也可以称为“碳纳米管均匀分散好的复合材料”的制造方法)进行说明。大致区分可以例举 3 种使用方法。第一方法是如下进行操作的方法,首先,在该制造复合材料用分散液中使复合材料的原料单体分散,然后,用公知的方法将所述原料单体聚合(根据情况也可以是交联),最后,除去液体介质。在制造薄膜和成型体形状的复合材料时,优选该方法。

[0269] 第二方法是如下进行操作的方法,在制造复合材料用分散液中使原料聚合物分散后,除去液体介质。在制造薄膜和成型体形状的复合材料时,优选该方法。

[0270] 第三方法是如下进行操作的方法,在制造复合材料用分散液中浸渍原料,将所述原料散开后,除去所述液体介质。在此,将原料散开的方法例如有:加热处理、超声波处理。在制造纤维状的复合材料时,优选该方法。

[0271] 最后,对碳纳米管均匀分散好的复合材料进行说明。该复合材料可以用于各种用途,例如用作吸附材料。在此,成为吸附对象的物质没有特别限制,可以是液体或气体包含的任何物质。可以例举通过如下方法来吸附形成问题的物质,例如,在液相处理时,石油馏分(溶剂、燃油、润滑油、烷烃)脱色、脱水或脱胶、从上水中除去恶臭、不愉快的气味及颜色、动植物油脱色、粗制糖汁的脱色、饮料及药用饮料的澄清化、从发酵液中回收维生素等产物、为了防止水质污染的工业废水的净化(包含离子交换)、从工业用水中除去盐或灰分(包含利用离子交换、离子延迟、离子排除的脱离子)、从脂肪族烃中分离芳香族烃;在气相处理时,从涂料的干燥、报纸印刷、衣服的干洗或人造纤维纺丝之类的蒸发过程排出的空气中回收溶剂、气体的脱水(包含包装内的干燥)、为了防止大气污染而从换气系统内或排气中除去恶臭及除去有毒气体、分离低温中的稀有气体(氦、氩)、从向深冷分离的原料空气中除去杂质、从都市的照明灯用气体中除去恶臭、气相分离低分子量的碳化氢气体(对伴随回流的吸附或深冷分离的替代)。特别是可以用作吸附液体、气体、气体中的污染物质・有害物质的材料。在此,所述污染物质・有害物质例如有:氯化氢、氯乙烯、氢氧化钠、四氯乙烯(溶剂)、BDBPP 化合物(防燃剂)、三丁基锡化合物(防菌・防霉剂)、甲醛(树脂加工剂)、有机汞化合物(防菌・防霉剂)、狄氏剂(防虫剂)、硫酸(清洗剂)、DTTB(防

虫剂)、氢氧化钾(清洗剂)、三氯乙烯(溶剂)、APO(阻燃剂)、TDBPP、甲醇(溶剂)、三苯基锡化合物等。而且,其可以用作工业用水·饮用水过滤设备用、纯水装置用、各种色谱法用、致癌物质等人体有害物质吸附装置用、空气净化器用、废气净化装置用的吸附材料。而且,也可以用作导电材料。例如有:电子学领域、电气制品、机械部件、车辆等各种部件等。特别是在与具备耐热性的凝胶组合使用时,可以例举燃料电池隔板用原料作为优选的一个实例。而且,也可以用作强化复合材料。例如,可以用作强化纤维,特别是耐热·强化纤维。

[0272] 第三最佳方式

[0273] 下面,对第三最佳方式进行详细阐述。需要说明的是,在以下的说明中,首先说明制造碳纳米管均匀分散好的物品用的碳纳米管分散体,其次说明该制造物品用 CNT 分散体的使用方法(也可以称为“碳纳米管均匀分散好的物品”的制造方法)。

[0274] 首先,制造物品用 CNT 分散体是 CNT 均匀分散在对象物表面而成的物质。在此所谓的对象物,如前所述,只要是在规定条件下可以将 CNT 游离的原料,就没有特别限制。

[0275] 表 5

[0276]

规定条件	对象物	游离方式	最终制品
浓硫酸	极细纤维	溶解	芳纶
高温	烷烃	融解	聚酯、芳纶
高温	烷烃	燃烧	铝过滤器

[0277] 其次,对本微细碳分散体的制造方法进行说明。首先,在所述微细碳分散液体介质中添加所述对象物。其次,通过进行使所述微细碳从所述液体介质侧移动至所述对象物侧的诱导型相间转移处理可以进行制造。

[0278] 下面,以芳族聚酰胺纤维的制造方法为例,对本微细碳分散体的使用方法进行说明。首先,在芳族聚酰胺纤维的制造工序中,由于有将芳族聚酰胺纤维原料溶解于浓硫酸这的处理,因此,必须选择通过在该浓硫酸中进行溶解而使 CNT 均匀分散于该溶液中之类的对象物材料。这样的对象物材料,优选使用极细纤维和高级烷烃。而且,当将 CNT 均匀分散了的对象物投入溶解有所述芳族聚酰胺纤维原料的浓硫酸中时,该对象物溶解、CNT 分散于浓硫酸中。当用已知方法由这样的状态制造纤维时,可以得到 CNT 均匀分散了的芳族聚酰胺纤维。

[0279] 下面,例示本发明的实施例,进一步进行具体说明。需要说明的是,本发明并不限定于以下的实施例。

[0280] [实施例 1]

[0281] CNF 合成

[0282] 通过使用化学蒸镀法(CVD),按以下的程序合成本实施例的碳纳米纤维 CNF {N. M. Rodriguez, J. Mater, Res., 8, 3233 (1996)}。将粉末 Ni 装在 Al_2O_3 板上后,将该 Ni/ Al_2O_3 板装入配置有石英管的水平管炉中,在 10% 氢 / 氢蒸汽中 873K 进行约 2 小时的还原。CNF 的成长通过在大气压下 873K 反应 4 小时,乙烯分解 ($C_2H_4/H_2 = 4 : 1$) 来实现。为了使金属催化剂溶解,在将作为热 CVD 生成物的烟雾装入了烧瓶的回流中,在 373K 用 6.0M HCl 进行约 12 小时的处理。使用高压小胞挤压机,使悬浊液通过孔径 $0.1 \mu m$ 的重叠在一起的 2 枚聚碳酸酯过滤器。将固体滤饼用去离子水彻底清洗后,在 333K 使其至少干燥 24 小时。可知得到的 CNF 的纯度超过了 90%。直径及长度分别为 $50 \sim 300nm$ 及 $2 \sim 15 \mu m$ 的范围。

图 1 所示的是得到的 CNF 的 SEM 图像 (图 1A) 及 TEM 图像 (图 1B)。可以看到 002 面沿纤维轴方向垒积的小板状 CNF 以及 002 面在两侧相对纤维轴对角分布的人字状 CNF。

[0283] CNF/藻酸钠胶体水溶液的配制

[0284] 本实施例的藻酸钠 (含有藻酸钠 20mg/ml 的 20℃ 的水溶液的粘度及 pH 分别为 300 ~ 400cp 及 6.0 ~ 8.0) 由 Wako Chemical Industries (大阪) 得到。将藻酸钠 (Na-ALG) 溶解于去离子水中配制成 Na-ALG 水溶液。将 CNF 加入 Na-ALG 水溶液中后, 利用高剪切混合和充分的超声波处理的组合进行充分混合。将 CNF/Na-ALG 胶体水溶液在 4000rpm 条件下离心分离 30 分钟, 将从水溶液中分离的极少量的黑色沉淀从胶体水溶液中取出。图 2 所示的是装入了含有 0.5mg/ml CNF 及 20mg/ml Na-ALG 的 CNF/Na-ALG 胶体水溶液的 100ml 玻璃瓶的照片。在 3 周的观察期内, 没有看到来自该胶体水溶液的沉淀。通过使用含有 20mg/ml 藻酸钠的水溶液作为分散溶液, 可以得到 CNF 浓度至 1.0mg/ml 的均匀性高的 CNF/藻酸钠胶体水溶液。

[0285] 均匀性/稳定性试验

[0286] 使用 UV-vis 作为检测系统, 计算 CNF/Na-ALG 胶体溶液中的标准曲线的直线性, 由此计量 CNF/Na-ALG 胶体水溶液的均匀性。在 220 ~ 500nm 的波长范围附近, 可以看到主要来自 CNF 分散体系的特征吸收 (图 3)。可以看出, 在 260nm 的 CNF/Na-ALG 胶体水溶液中的 CNF 的标准曲线的直线性 r^2 高于 0.9989, 表示 CNF/Na-ALG 胶体溶液的均匀性高。为了导出标准曲线使用的样品, 是在将各样品中的 Na-ALG 的浓度固定在 20mg/ml 的状态下, 使 CNF 的含量分别为 0、0.1、0.2、0.3、0.4 及 0.5mg/ml 的 Na-ALG 水溶液。通过根据 Jiang 等报道的和 [L. Jiang, L. Gao, J. Sun, J. Colloid and Interface Sci., 260, 89 (2003)] 同样的方法, 计算相对沉降时间的 CNF 浓度, 由此计量 CNF/Na-ALG 胶体的稳定性。在室温进行 3 周的长期计量可知, 其 CNF 浓度的变化低于 0.4%。CNF/Na-ALG 胶体的 ζ 电位是确定胶体溶液的稳定性另一个不可或缺的参数。配制含有 0.5mg/ml CNF 及 20mg/ml Na-ALG 的 CNF/Na-ALG 胶体溶液, 使用电泳光散射分光光度计 (ELS-8000、Otsuka Electronics) 计量 ζ 电位进行分析。 ζ 电位值 ζ 是基于赫姆霍兹-史摩勒丘司基式 $\zeta = 4\pi\mu\eta/D$ (其中, μ 、 η 及 D 分别表示边界层的电泳迁移率、粘度及电容率) 由粒子速度计算的 [H. E. Ries, Nature (London), 226, 72 (1970)]。正如由 ζ 对 pH 的图表 (图 4) 可以看出的那样, CNF/Na-ALG 胶体的最大 ζ 值为 -58.03mV, 这也表示 CNF/Na-ALG 胶体的稳定性 (斥力) 高。CNF/Na-ALG 胶体的 ζ 对 pH 图表 (图 4) 和只含有 Na-ALG (20mg/ml) 的水溶液的 ζ 对 pH 图表实质上是相同的, 表示 CNF/Na-ALG 胶体的 ζ 电位是由藻酸离子确定的。关于两个样品, 通过所有的 pH 值试验, ζ 的绝对值降低是作为 pH 降低看出的 (样品的 pH 是使用 1.0M HCl 进行调整的)。这暗示着在所有 pH 范围内, 藻酸分子被 CNF 吸附了。在藻酸离子 (主要是吸附在 CNF 的) 的羧基之间产生的静电斥力, 使 CNF 之间产生的范德华引力减弱, 其结果, CNF/Na-ALG 胶体高度稳定化。

[0287] FT-IR 光谱的位移

[0288] 藻酸是 β -D-甘露糖醛酸 (M) 和 α -L-古洛糖醛酸 (G) 的直链状的水溶性 1,4-键合共聚物。如图 5 所示, M 及 G 也可以排列成均聚物 [聚 (β -D-マンノシルロネート)、M-M-M] 及聚 (α -L-グルシルロネート、G-G-G) 嵌段, 也可以排列成杂聚物 (MG-M) 嵌段 [N. P. Chandia, B. Matushiro, A. E. Vasquez, Carbohydrate Polymers, 46, 81 (2001)]。

计量藻酸（空白样品）及 CNF/藻酸复合体的 FT-IR 光谱,以判明水溶液中的藻酸 /CNF 复合体的形成机理。藻酸的典型特征光谱带为:(i)1627 及 1419 cm^{-1} (羧酸的典型特征光谱带)、(ii)808 cm^{-1} (甘露糖醛酸的特征光谱带)及 / 或 787 cm^{-1} (古洛糖醛酸的特征光谱带)、(iii)940 cm^{-1} ($\alpha 1 \rightarrow 4$ 键合的特征光谱带)以及 (iv)904 cm^{-1} (α -L-グロピラヌロン环的特征光谱带)[N. P. Chandia, B. Matushiro, A. E. Vasquez, Carbohydrate Polymers, 46, 81(2001)、H. Ronghua, D. Yumin, Y. Jianhong, Carbohydrate Polymers, 52, 19(2003)]。CNF/Na-ALG 样品的藻酸的羧酸特征光谱带是从空白藻酸样品中的 1627.63 及 1419.35 cm^{-1} 分别位移至 CNF/藻酸 Na 样品中的 1613.16 及 1413.57 cm^{-1} 的。CNF/Na-ALG 样品的藻酸的 $\alpha 1 \rightarrow 4$ 键合的特征光谱带及 α -L-グロピラヌロン环的特征光谱带是从空白藻酸样品中的 947.84 及 890.95 cm^{-1} 分别位移至 CNF/藻酸 Na 样品中的 943.98 及 887.8 cm^{-1} 的。CNF/Na-ALG 样品的特征光谱带中的这些位移是藻酸和 CNF 相互作用的迹象。另一方面, CNF/Na-ALG 样品的甘露糖醛酸的特征光谱带是从空白藻酸样品中的 811.88 位移至 814.77 cm^{-1} 的。甘露糖醛酸光谱带中的这种增大,是暗示藻酸的糖骨架是支配藻酸 /CNF 复合体形成的重要部位的迹象。另外,看到古洛糖醛酸的特征光谱带(同样增大约 3 cm^{-1}),表示用于该研究的藻酸是由 M 及 G 两个单元构成的。

[0289] 生物体适应性研究

[0290] 使用正常的人纤维芽细胞 (HF) 作为典型细胞,从 BioWhittaker 公司得到。MTS 细胞增殖检测配件从 Promega 购入。磷酸缓冲盐修饰伊格尔 (Dulbecco's Modified Eagle's Medium) 最低必须培养基 (D-MEM)、L-谷氨酰胺及牛胎儿血清 (FBS) 从 Sigma 购入。将含有 CNF 1.0mg/ml 及 Na-ALG20mg/ml 的 CNF/Na-ALG 胶体水溶液用含有 5% FBS 及 50 $\mu\text{g/ml}$ 卡那霉素的 D-MEM 稀释至 1/10、1/100 及 1/1000。另外,将只含有 Na-ALG (20mg/ml) 的水溶液(参照介质)和 CNF/Na-ALG 时同样在培养基中稀释至同样程度。将 HF 以 23×3^{10} 个/池播种在 96 孔板上,在含有 10% FBS 及 50 $\mu\text{g/ml}$ 卡那霉素的 200 μl D-MEM 中,在 37 $^{\circ}\text{C}$ 维持 3 日。变换成含有 CNF/Na-ALG 或参照介质的培养基,将 HF 在 37 $^{\circ}\text{C}$ 再孵化 1 ~ 7 日。孵化后,通过 MTS 检测评价细胞增殖。为了 MTS 检测,变换成含有 333 $\mu\text{g/ml}$ MTS 及 25 μM 酚红溶液的 100 μl 伊格尔最小必须培养基(没有酚红)。在 37 $^{\circ}\text{C}$ 孵化 2 小时后,计量各池在 485nm 的吸光度。在 MTS 处理 2 小时后由 A_{485} 的值计算细胞增殖。通过将处理后的细胞的平均值用非处理细胞(用 5% FBS 培养)的平均值来除,计算相对细胞增殖率 (RCG、%)。用含有 CNF 及 / 或 Na-ALG 的培养基酚红的细胞的 RCG,给药 1 日后及 2 日后为 100% $\pm$ 5%。只要是给药 7 日后,RCG 就超过了 85%。

[0291] 8 周龄的雄性 Jcl: 从 Clea Japan 公司购入 SD 老鼠。将这些老鼠隔离 6 日,使其适应气候。1 只不给药使用,对其他老鼠使用胃管口服一次给药。其用量为每 1kg 体重 CNF10mg、Na-ALG200mg。每周记录 1 次肉眼观察结果及体重。在观察的最后,使老鼠饿 16 小时、进行麻醉后,对其血液及血清进行采样。另外,为了观察胃腺的变化,进行了解剖检测。在给药 1 ~ 2 周后,其白血球 (WBC) 从非处置老鼠中的 5100 增大至给予了参照介质的老鼠中的 7700 及 8100。关于给予了 CNF/Na-ALG 胶体的老鼠,可以看出同样的状况 (WBC 从 5100 增大至 7900 及 8400)。其 β -球蛋白成分从非处置老鼠中的 16.2% 增大至用 Na-ALG 及 CNF/Na-ALG 处置过的老鼠中的 21.7% 及 21.5%。在给药 1 周后,对于给予了 Na-ALG 及 / 或 CNF/Na-ALG 的老鼠,可以看出其胃腺的深深的皱褶。没有看出其它参数的变化(偏差

< 10%)。在给药 3 周时,所有的血液学及生化学数据恢复了正常值。

[0292] 体外培养和活体内的两个试验表明,藻酸钠及 CNF/Na-ALG 胶体水溶液几乎或完全不会对该试验中研究的细胞 / 动物带来不良影响。

[0293] 涂敷有含有高分散 CNF 的 Ba^{2+} -藻酸的小胞的大规模制造

[0294] 使用 CNF/Na-ALG 胶体溶液,利用包埋法制造涂敷有含有高分散 CNF 的 Ba^{2+} -藻酸的小胞。包埋设备 Encapsulator Research IER-20 从 InoTech 购入。配制 (i) 只含有 20mg/ml 藻酸钠的水溶液、(ii) 含有 0.5mg/ml 高分散于 20mg/ml Na-ALG 溶液中的 CNF 的水溶液、及 (iii) 含有 0.5mg/ml 简单分散于 20mg/ml Na-ALG 溶液中的 CNF (用超声波处理混合 5 分钟) 的水溶液,分别用于空白小胞 (不含 CNF)、含有高分散 CNF 的小胞及含有低分散 CNF 的小胞的配制。通过将 BaCl_2 溶解于去离子水作成 100mM 的浓度,配制明胶溶液 (也称为固化溶液)。使用该包埋技术,可以大量生产可以调整尺寸的小胞。使用直径为 300 微米的喷嘴,在 1100V、振动频率为 900Hz 的条件下将静电张力活化,由此得到具有 400 ~ 800 微米的直径范围的小胞。含有高分散 CNF 的小胞的大小显微镜观察结果如图 7 所示。当使用该包埋法时,可以在数小时内制造千克单位的小胞。 Ba^{2+} 离子是比 Ca^{2+} 离子强力的明胶化离子 [P. Grohn, Exp. Clin. Endocrinol., 102, 380 (1994)], 在整个期间使用该试验。涂敷有 Ba^{2+} -藻酸的 CNF 的小胞,其化学稳定、机械稳定,大大重于水 (容易从水相分离)。

[0295] 作为用于从水溶液中除去乙锭离子的吸附剂的 CNF/ Ba^{2+} -藻酸小胞

[0296] 将空白小胞 (不含 CNF) 及含有 CNF 的小胞一边使用筛子一边用去离子水彻底进行清洗。筛子的孔径为 100 微米。使用试管架,使分别装入了 10ml 空白小胞、含有高分散 CNF 的小胞的底是圆锥形的 2 根 45ml 的管保持垂直。然后,在各管中加入 30 μM 溴化乙锭水溶液 15ml。使乙锭溶液和小胞混合约 5 分钟后,收集凝集相溶液,使用 UV-vis 分光计 (Jasco UV-550) 进行计量。其结果如图 8 所示。由此可知,30 μM 溴化乙锭水溶液在 480nm 的吸收值为 0.142。但是,当将该溶液与含高分散 CNF 小胞混合时,其降低为 4.9×10^{-3} 。

[0297] 图 9 表示水溶液中的乙锭离子的浓度变化和接触时间 (将 30 μM 溴化乙锭水溶液 15ml 与含高分散 CNF 小胞 10ml 混合) 的关系。随着接触时间的增加,水溶液中的乙锭离子的浓度急剧下降。将溶液与 CNF/ Ba^{2+} -藻酸小胞混合约 8 分钟后,其浓度达到 0.98 μM ,其后没有发生变化。由此可知,使用含有 0.5mg/ml CNF 及 20mg/ml Na-ALG 的 CNF/Na-ALG 胶体水溶液作为凝胶化溶液,得到的小胞 10ml 从水溶液中除去乙锭离子的能力为 0.43 μ 摩尔 /ml。该数值是通过如下计算得到的,在将溴化乙锭水溶液与 CNF/ Ba^{2+} -藻酸小胞混合约 10 分钟后,将由小胞除去的乙锭离子的量用作为吸附剂使用的小胞的量来除。

[0298] 另外,通过使用涂敷有含有高分散多层碳纳米管 (MWCNT) 的 Ba^{2+} -藻酸小胞作为吸附剂,进行了同样的试验。从 Nano Lab 购入 MWCNT (直径 20 ~ 40nm、长 5 ~ 20 μm 、纯度 > 80%,推荐制造商),直接进行使用。配制水性 MWCNT/Na-ALG 胶体、MWCNT/ Ba^{2+} -藻酸小胞的方法及试验除去乙锭离子的能力的方法,和 CNF 的场合相同。由试验可知,在使用含有 0.5mg/ml MWCNT 及 20mg/ml Na-ALG 的水溶液作为凝胶化溶液得到的 MWCNT/ Ba^{2+} -ALG 小胞 10ml 的场合,吸附乙锭离子的能力为 0.42 μ 摩尔 /ml。事实上,该能力值与 CNF/ Ba^{2+} -ALG 小胞的能力值实质上相同。

[0299] [实施例 2]

[0300] 本实施例的藻酸钠 (Na-ALG) 从和光纯药工业 (大阪) 得到。MWCNT (CVD 生成物 :

外径 $15\text{nm} \pm 5\text{nm}$ 、长 $1 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、纯度 $> 80\%$ ，公布制造商）从 Nano Lab 购入，直接进行使用。将 Na-ALG 溶解于去离子水中配制成浓度 15mg/ml 的 Na-ALG 水溶液。利用高剪切混合和充分的超声波处理的组合，使 MWCNT 以浓度 1.0mg/ml 分散于该 Na-ALG 水溶液中。将半自动机器 IER-20（注册商标）系统（Inotech、瑞士 Dottikon）用于 MWCNT 的包埋，形成用 Ba^{2+} -藻酸涂敷了的微珠。IER-20（注册商标）系统是由注入器、注入器泵、拍动室、振动系统、喷嘴、电极、超声波振动系统以及静电供给系统及 O 环形电极构成的。使用注入器泵，将 Na-ALG/MWCNT 胶体水溶液加压输送至拍动室。然后，使该胶体水溶液通过经过精确穿孔的蓝宝石喷嘴（喷嘴直径 $300\text{ }\mu\text{m}$ ），从喷嘴出来时分离成等尺寸的小滴。使这些小滴通过喷嘴和环电极之间的静电场，使小滴表面带有静电荷。当小滴落入固化溶液（含交联剂溶液）即氯化钡水溶液（ Ba^{2+} 离子 100mM ）中时，静电斥力使小滴分散。关于 IER-20（注册商标）系统的作用原理的更进一步的信息，通过阅读相关的参考文献 [H. Brandenberger, D. Nussli, V. Piech, F. Widmer, J. Electrostatics, 1999, 45, 227、D. Serp, E. Cantana, C. Heinzen, U. von Stockar, I. W. Marson, Biotech. & Bioeng., 2000, 70, 41] 可以得到。将得到的 Ba^{2+} -ALG/MWCNT 复合珠一边使用 $100\text{ }\mu\text{m}$ 孔径的筛子一边用去离子水彻底进行清洗。图 10 所示的是 Ba^{2+} -ALG/MWCNT 复合珠的典型的显微镜观察结果。制成了直径为 $400 \sim 900$ 微米范围的珠。珠的尺寸通过改变超声波振动频率、静电荷张力、喷嘴直径及 Na-ALG/MWCNT 胶体水溶液的流量而调节。采用该封入法，能够在几小时之内制造 Ba^{2+} -ALG/MWCNT 复合珠。 Ba^{2+} 是比 Ca^{2+} 更强力的凝集性离子 [P. Grohn, Exp. Clin. Endocrinol., 1994, 102, 380]，因此，在该研究中使用了硬化性离子。 Ba^{2+} -ALG/MWCNT 复合微小珠在化学上和机械上都稳定，比水重很多。因此，容易从水相重分离。

[0301] 将开放型的玻璃柱（长度 20cm 、直径 5.0cm ）用 Ba^{2+} -ALG/MWCNT 复合微小珠填充约 200ml 。将三种目标化合物即二苯-p-二恶英（DD）、二苯呋喃（DF）以及联苯（BP）分别以 $2.0\text{ }\mu\text{M}$ 的浓度含有的水溶液 2L ，利用电动式泵以 10ml/min 的一定流量取入柱重。使用 GC-MS 计测流出液重的目标化合物的浓度。标的重，即，将 DD、DF 以及 BP 用己烷 10ml 从流出液 50ml 抽出。将己烷相从水相中分离，减少到 1.0ml 后，用 GC-MS（岛津 GC-MS-QP5050A）进行了分析。含有各目标化合物 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 的水溶液通过将 DD、DF 以及 BP 的原液（各 2.0mM ，甲醇中溶解）用脱离子水稀释而调制成。

[0302] 得到的结果是，一次通过柱后的流出液中的 DD、DF 以及 BP 的浓度分别为 $0.014\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.015\text{ }\mu\text{m}$ 以及 $0.018\text{ }\mu\text{m}$ 。但是，如果将该流出液再次通过柱，则这些目标化合物已经无法检测出，其浓度降低到 GC-MS 系统无法检测到的程度。将被污染的水一次通过之后，使用己烷 40ml 从柱溶出了目标化合物。从水相分离己烷相，使用相同的 GC-MS 分析条件进行了直接分析。其结果是，己烷样品中的 DD、DF 以及 BP 的浓度分别为 99.12nm 、 $99.03\text{ }\mu\text{m}$ 、 $98.86\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0303] 图 11 表示典型的总离子色谱图（TIC）以及与各峰值对应的质谱。首先，从 GC 柱溶出 BP 后，依次溶出 DF、DD。一次通过除去柱时的 DD、DF 以及 BP 的除去效率分别时 99.12% 、 99.03% 以及 98.89% 。这些值是通过用被柱供给的各目标化合物的重量除以柱中保持的各目标化合物的重量而计算。通过将最初的循环后的流出液返回到用于第二次处理的除去柱，能够得到更高的除去效率。

[0304] 另外，实施了使用母材微小珠，即未含有 MWCNT 的 Ba^{2+} -藻朓酸微小珠的除去珠的

实验。第一次循环后的 DD 和 DF 的除去效率是 18.3%，BP 的除去效率是 18.4%。第二次循环后的除去效率实质上与第一次循环后相同。这表明在这些吸附实验数据中，标的化合物的除去主要由 MWCNT 的存在引起的。标的化合物的 MWCNT 的高亲和力结合可归功于碳纳米管的独特的构造和电子性性质。MWCNT 的 graphin 片中的碳原子的六边形排列与目标化合物的芳香族结合强力地相互作用。该相互作用的结果就是标的种类即，DD、DF 以及 BP 由 Ba^{2+} -藻朊酸 /MWCNT 复合吸附剂的 MWCNT 有效去除。此外， Ba^{2+} -藻朊酸 /MWCNT 复合吸附剂可通过用己烷再生小珠而进行再利用。

[0305] [实施例 3]

[0306] 制造例 1 CNT 分散液 1 (将两性离子表面活性剂 / 离子型聚合物分散而成的水系分散液) 的制造例

[0307] 将单层碳纳米管 (SWCNT、Nano Lab 社制) 100mg、表面活性剂 (N-十八烷基-N, N'-二甲基-3-氨基-1-丙烷磺酸酯、Zwitter-3-18、Fluka 社制) 1.68g 及甘油 (和光纯药社制) 5mL 的混合体用研钵研磨混合约 2 小时后，加入 5mL 的去离子水，再研磨混合 30 分钟。在该混合胶体中，加入 0.6gNaI (和光纯药社制) 及 1.0gκ-角叉菜胶 (和光纯药社制) 后，进一步研磨混合 30 分钟。加入 10% 甲醇水溶液，以使该混合体成为 100mL。置于冰水浴中，用高速搅拌器混合约 1 小时后，进行离心分离，除去不溶成分。用已经报道过的方法 (例如 Environ. Sci. Technol., 38, 6890-6896, 2004) 评价其分散度及稳定性。需要说明的是，在本制造例中，I- 具有分别将附着表面活性剂的凝集方式的 SWCNT 剥落的功能，另外，角叉菜胶具有防止剥落的附着表面活性剂的 SWCNT 再结合的功能。如上所述具有作为分散助剂的功能的物质也包含在本发明所谓的“分散剂”的概念内。需要说明的是，图 14 ~ 图 16 表示以该制造例为标准制造的 SWCNT 浓度分别为 0.25、0.25/10、0.25/30mg/mL 的 AFM 照片 (Molecular Imaging 社制的扫描型显微镜、日本科学)。由这些照片可知，本制造例的分散剂具有非常高的分散性。另外，图 17 表示使用有多层碳纳米管 (MWCNT、Nano Lab 社制) 替代 SWCNT 时 (MWCNT 浓度为 10 μg/mL) 的 AFM 照片。由该照片可知，本制造例的分散剂相对多层碳纳米管也显示出高的分散性。

[0308] 制造例 2 CNT 分散液 2 (进一步添加了硅类表面活性剂的水系分散液) 的制造例

[0309] 相对制造例 1 得到的分散液 100mL，加入制作发泡聚氨酯时使用的硅类整泡剂 50mL，用振荡器振动约 1 小时。作成分散度及稳定性都高的 SWCNT 溶液。

[0310] 制造例 3 CNT 分散液 3 (以环糊精聚合物为分散剂的水系分散液) 的制造例

[0311] 将单层碳纳米管 (SWCNT、Nano Lab 社制) 10mg、C60 富勒烯 (东京化成工业株式会社制) 0.1mg、CD- 聚合物 (Sigma 社制) 500mg 及甘油 (和光纯药社制) 5mL 的混合体用研钵研磨混合约 2 小时后，加入 5mL 的去离子水，再研磨混合 30 分钟。在该混合胶体中，加入 0.4gCaCl₂ (和光纯药社制) 后，进一步研磨混合 30 分钟。加入去离子水，以使该混合体成为 100mL。置于冰水浴中，用高速搅拌器混合约 1 小时后，进行离心分离，除去不溶成分。用所述方法评价其分散度及稳定性。需要说明的是，在本制造例中，Ca²⁺ 附着在 SWCNT/ 富勒烯 /CD 复合体上，具有防止该复合体凝集剂的功能。

[0312] 制造例 4 CNT 分散液 4 (以低分子化合物 (脂质) 为分散剂的非水系分散液) 的制造例

[0313] 将 100mg 卵磷脂 (来自蛋黄的卵磷脂、和光纯药) 用 20mL 氯仿溶解后，装入茄形

烧瓶中,进行蒸发至完全除去氯仿。然后,加入 10mL 在制造例 1 得到的分散液中加入氯化钠使其浓度为 10mM 而成的溶液,将附着在烧瓶上的卵磷脂薄膜用旋涡振荡混合器进行悬浊。然后,将悬浊液冻结干燥后,加入 10ml 去离子水及 10ml 己烷,充分进行振动混合后,用分液漏斗回收己烷层(卵磷脂/碳纳米管的复合体)。需要说明的是,在本制造例中,氯化钠具有辅助胶束形成的功能。

[0314] 制造例 5 CNT 分散液 5(以烷烃为分散剂的非水系分散液)的制造例

[0315] 在制造例 1 得到的分散液中,以 1 : 1 的比例加入 0.2% 烷烃(该烷烃的熔点为 55 ~ 60℃)的醚,用振动器振动约 2 小时。分化、回收烷烃层(烷烃/碳纳米管的复合体),装入茄形烧瓶中,进行蒸发至完全除去醚。回收烷烃/碳纳米管的复合体(在室温为固体)。

[0316] 制造例 6 CNT 分散液 6(以高分子聚合物为分散剂的非水系分散液)的制造例

[0317] 将单层碳纳米管(SWCNT、Nano Lab 社制)100mg、表面活性剂(N-十八烷基-N,N'-二甲基-3-氨基-1-丙烷磺酸酯、Zwitter-3-18、Fluka 社制)1.68g 及甘油(和光纯药社制)5mL 的混合物用研钵研磨混合约 2 小时后,添加 0.6gNaI(和光纯药社制)进一步研磨混合 30 分钟。然后,加入溶解了 1g 碘(Aldrich、MO 26000)的 1-甲基-吡咯烷酮溶液 50ml 后,用研钵研磨混合约 2 小时后,进行离心分离,除去不溶成分。

[0318] 制造例 7 CNT 分散液 7(以富勒烯为分散剂的非水系分散液)的制造例

[0319] 在甲苯 50ml 中溶解了 C60 富勒烯(东京化成工业株式会社制)0.5g 后,添加单层碳纳米管(SWCNT、Nano Lab 社制)10mg,用研钵研磨混合约 2 小时,得到标记分散液。

[0320] 制造例 8 使用有中间物质的 CNT 分散芳族聚酰胺纤维的制造例

[0321] 相对制造例 1 得到的分散液 100ml,加入 5g 极细聚酯纤维(直径 10 μm、ユニチカ社制)充分浸泡后,置于充满冰水的槽中,用电子量程进行加热至冰溶解。在该过程中,分散剂向水相移动,而且 SWCNT 向作为疏水相的极细纤维移动。然后,在将搭载了 SWCNT 的极细纤维用去离子水充分清洗后,用 5% 过氧化氢水溶液进行处理,除去残留的分散剂。使用充分干燥后的 SWCNT/纤维的复合体,按以下程序制作融合有高度分散了的碳纳米管的芳族聚酰胺纤维。制作方法如下:首先,相对用浓硫酸溶解了的聚对苯二甲酰对苯胺(PPTA、约 26%)溶液 100g,加入 SWCNT/极细纤维复合体约 1g 后,进行搅拌至极细纤维完全分解。图 12 是表示其样子的 SEM 照片。然后,依照液晶纺丝法,由 PPTA/SWCNT 溶液制作融合有 SWCNT 的芳纶丝。在此,对得到的芳纶丝进行导电性试验,结果可以确认其导电性。

[0322] 制造例 9 使用有中间物质的 CNT 分散水磷灰石的制造例

[0323] 在室温下,将制造例 8 得到的 SWCNT/极细纤维约 1g 浸泡在 500mL 的含有 3.0mM $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 7.0mM $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的水溶液中 7 日,然后在 120MPa、1000℃的条件下进行处理,制作与 SWCNT 融合了的水磷灰石。

[0324] 制造例 10 使用有 CNT 分散液的 CNT 分散发泡聚氨酯的制造例

[0325] 在制造例 2 得到的 CNT 分散液中,加入催化剂量的胺催化剂(三乙二胺)和水进行混合{分散液:水=1 : 4(容量)}后,将该溶液和甲苯二异氰酸酯以体积比 1 : 4 进行混合,得到 CNT 分散发泡聚氨酯。

[0326] 制造例 11 使用有 CNT 分散液的 CNT 分散透析膜的制造例

[0327] 将制造例 6 得到的 CNT 分散液浇铸在聚四氟乙烯制板上,慢慢除去 1-甲基-2-吡

咯烷酮,作成内部分散有碳纳米管的透析膜。

[0328] 制造例 12 使用有 CNT 分散液的 CNT 分散耐热性过滤器的制造例

[0329] 在市售的铝过滤器 (アルミニウムメンブレン、分散有 20 ~ 500 纳米宽的多孔) 上滴入制造例 1 得到的分散液,用其中 1 枚铝过滤器夹入后,用 10% 乙醇 / 水、5% 过氧化氢水充分进行清洗。然后,进行加热粘结,作成将碳纳米管设定为吸附尺寸的耐热性纳米过滤器。

[0330] 制造例 13 使用有 CNT 分散液的 CNT 分散导电性过滤器 1 的制造例

[0331] 对发泡聚氨酯 (海绵) 均匀浸泡制造例 1 得到的分散液后,用 10% 乙醇 / 水、5% 过氧化氢水充分进行清洗、干燥。将该海绵用 100mM 硝酸银汞离子浸泡后,用箱形电极进行还原,作成以海绵为浇铸模型的银块。然后,将海绵热分解,作成 CNT 分散导电性多孔过滤器。在此,对得到的过滤器进行导电性试验,结果可以确认其导电性。

[0332] 制造例 14 使用有 CNT 分散液的 CNT 分散导电性过滤器 2 的制造例

[0333] 在制造例 1 得到的分散液 50ml 中,添加藻酸钠 (和光纯药制), 以使其成为 1.2 重量 % 后,进行浇铸,在室温进行干燥得到薄膜。然后,在该薄膜上添加 1M 硝酸银水溶液,由此得到膜状的凝胶。然后,将该凝胶用 1M 抗坏血酸进行还原,由此得到分散有 SWCNT 的膜状银。在此,对得到的过滤器进行导电性试验,结果可以确认其导电性。

[0334] 制造例 15 使用有中间物质的干式的纤维过滤器的制造例

[0335] 将聚酯纤维 (ユニチカ社制) 1g 和制造例 8 得到的 SWCNT / 极细纤维 1g 混合后,在 150℃ 进行冲压,得到纤维过滤器。为了确认该过滤器的性能,使其吸附硅油。其结果,确认其具有吸附相对过滤器重量的 30 重量 % 的油的能力。

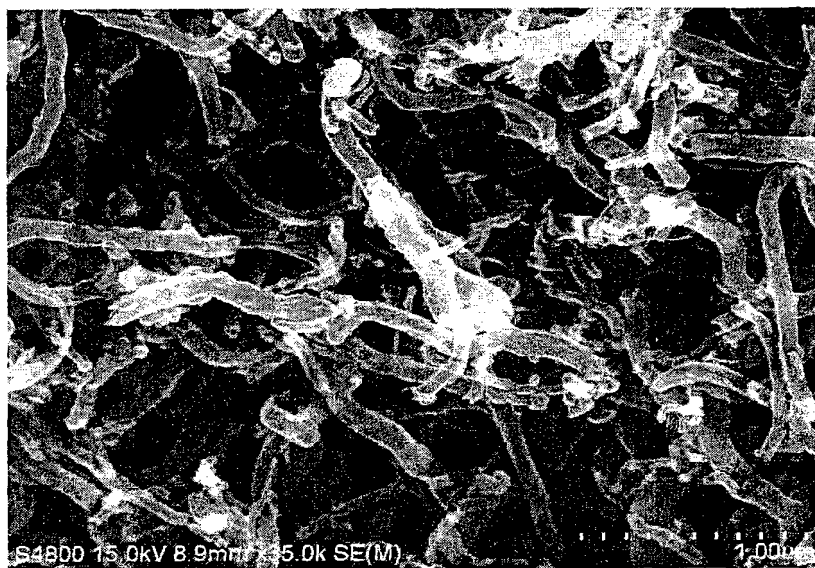


图 1A



图 1B

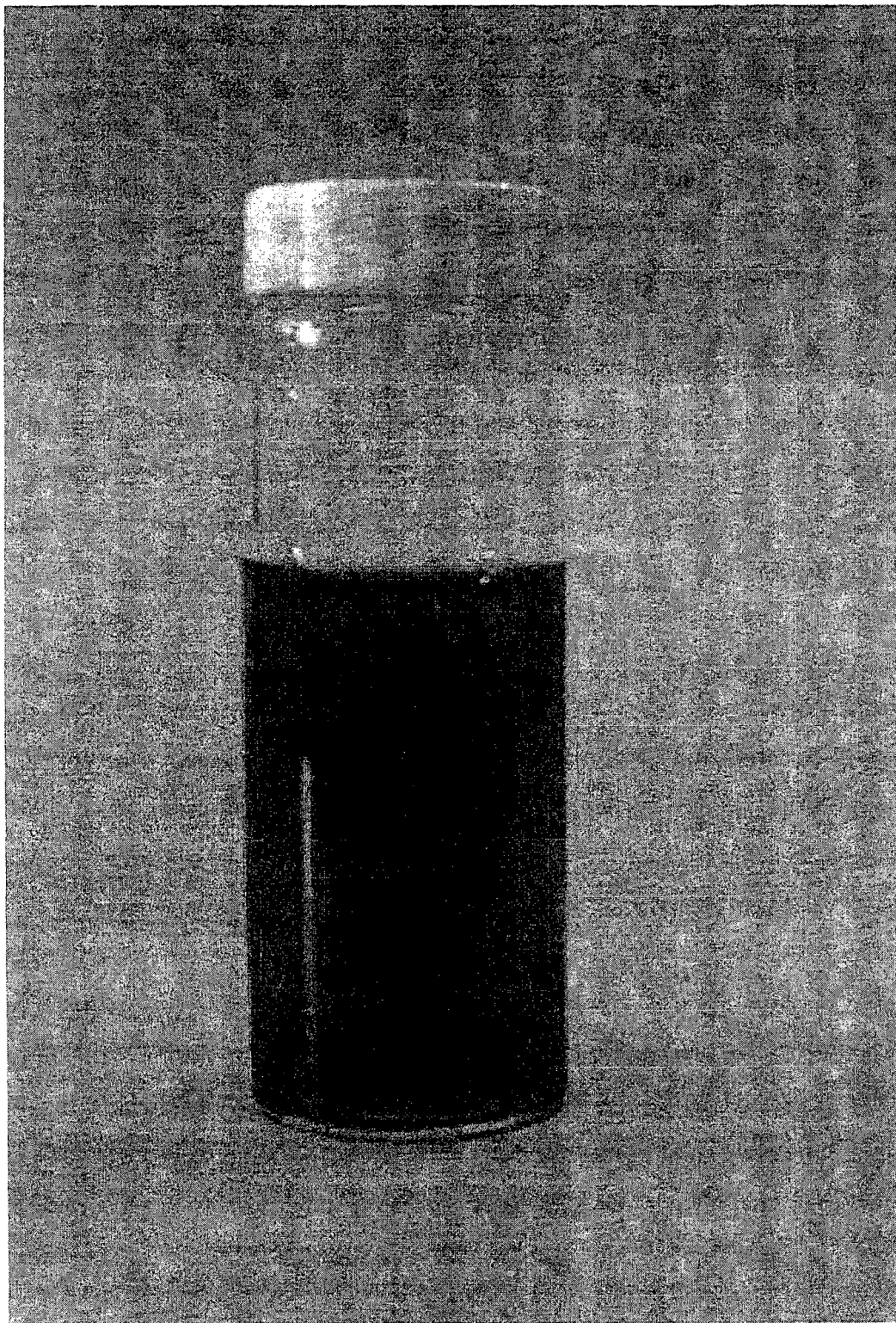


图 2

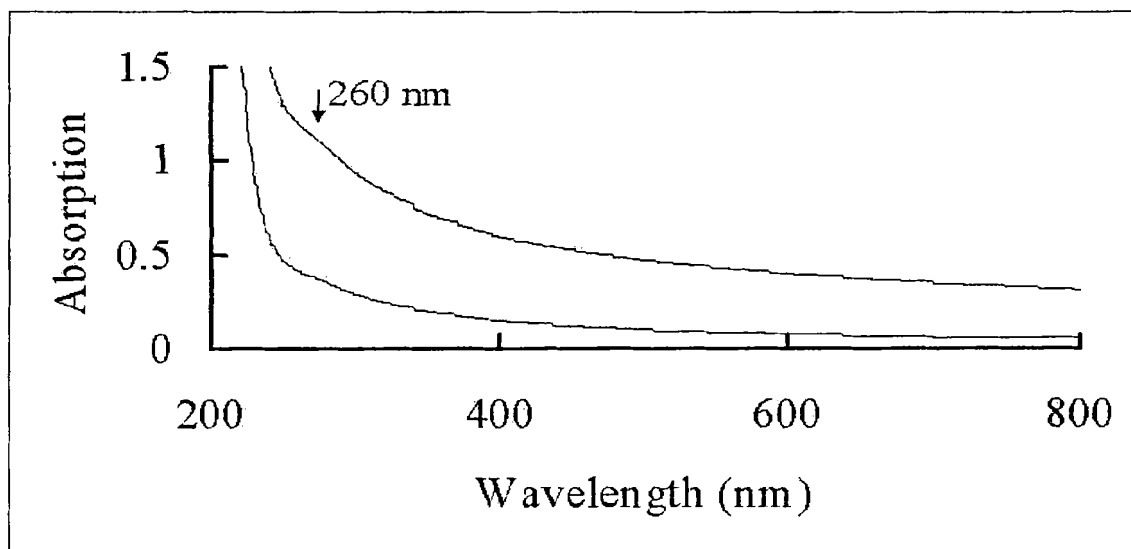


图 3

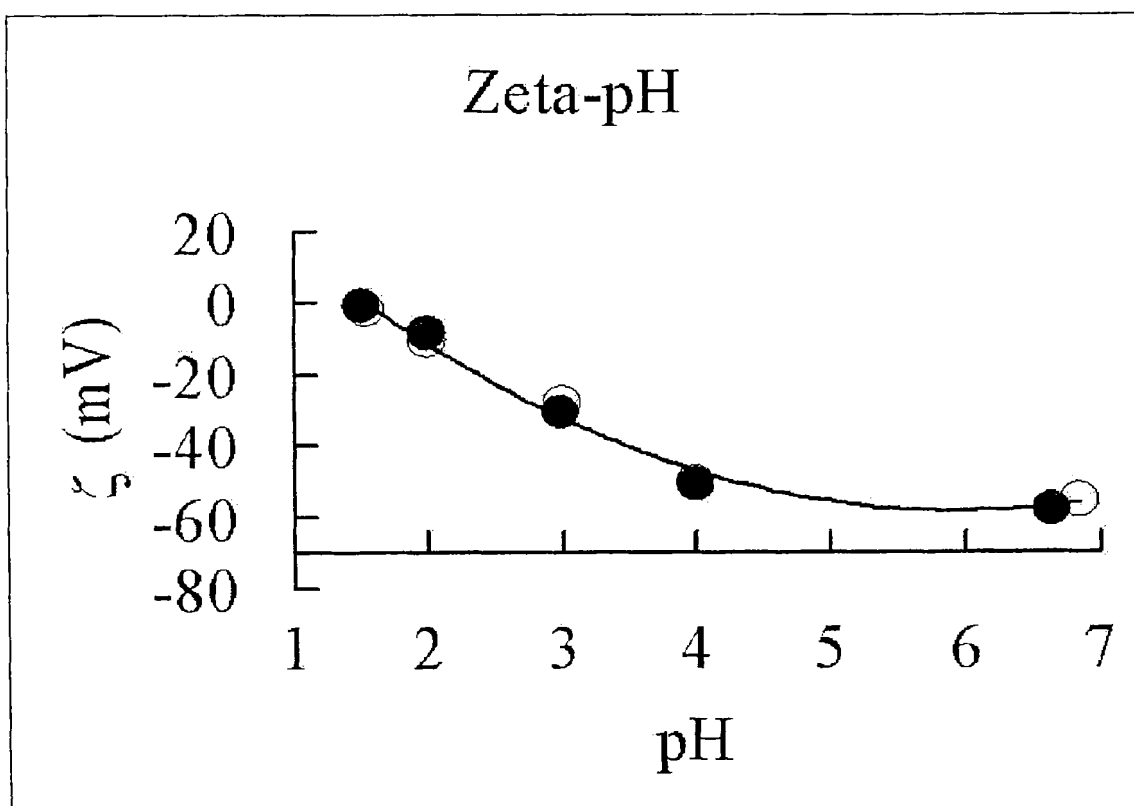


图 4

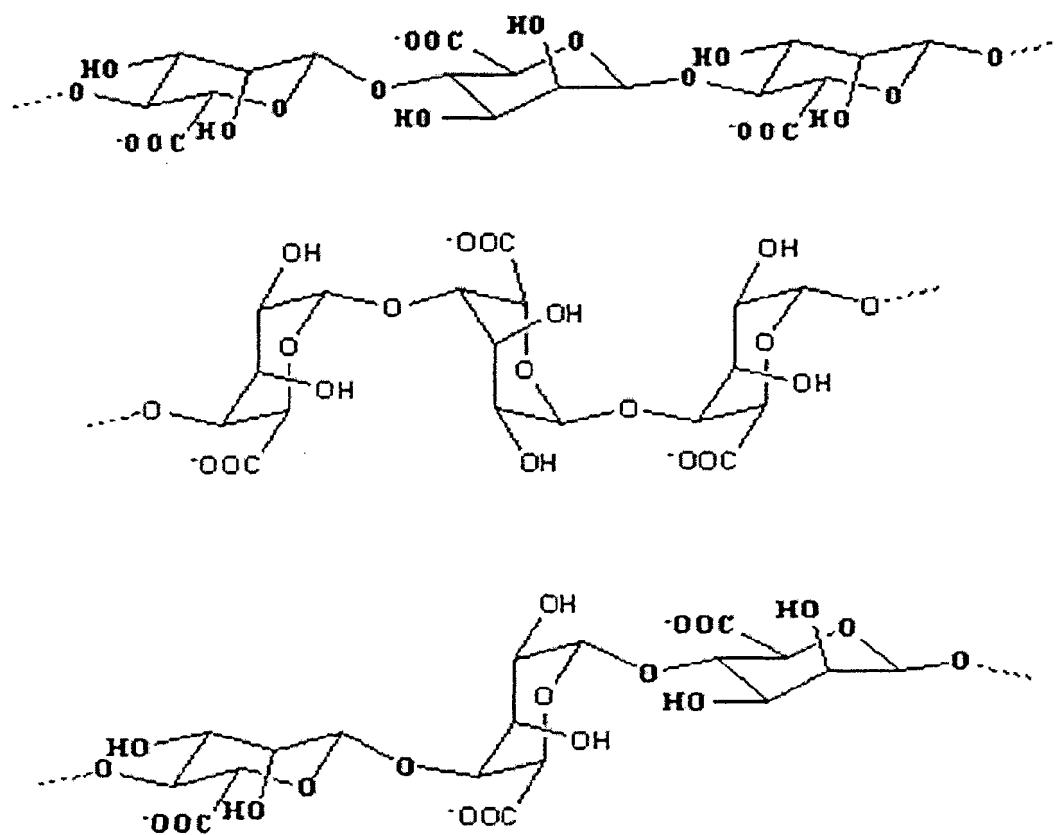


图 5

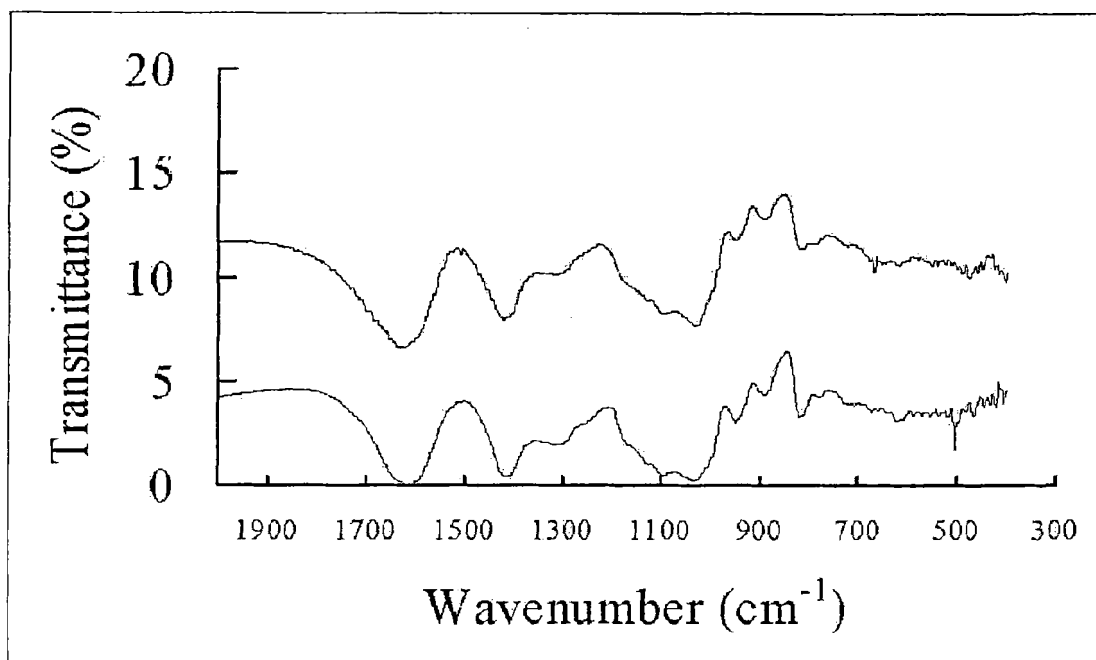


图 6

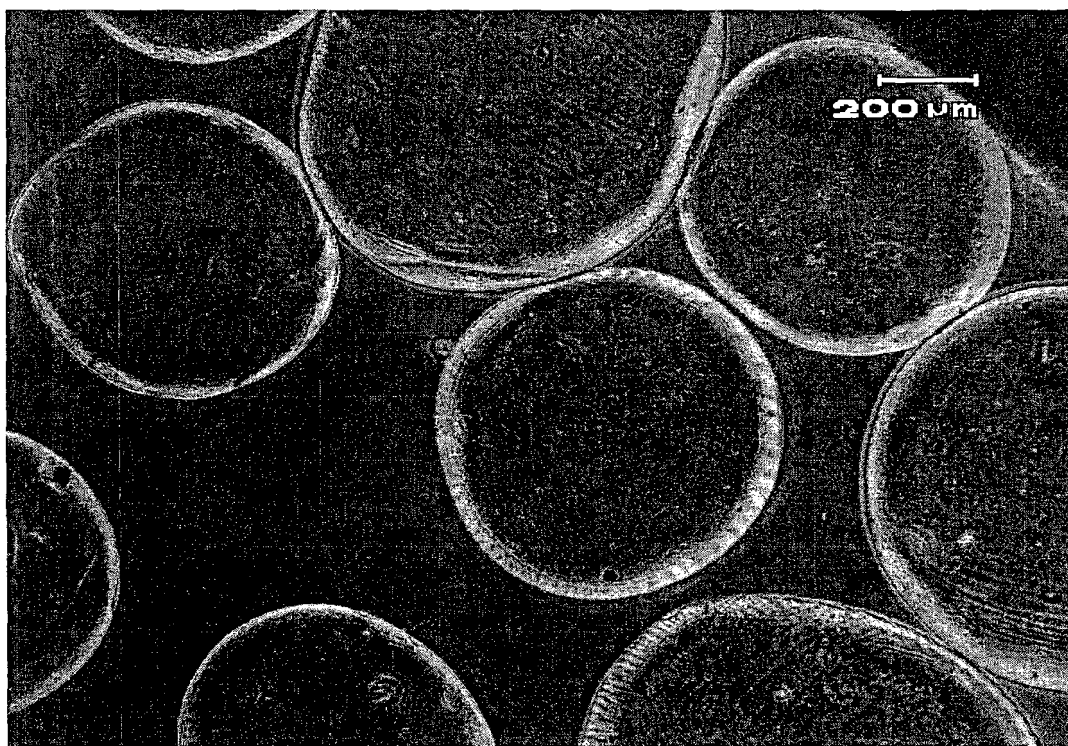


图 7

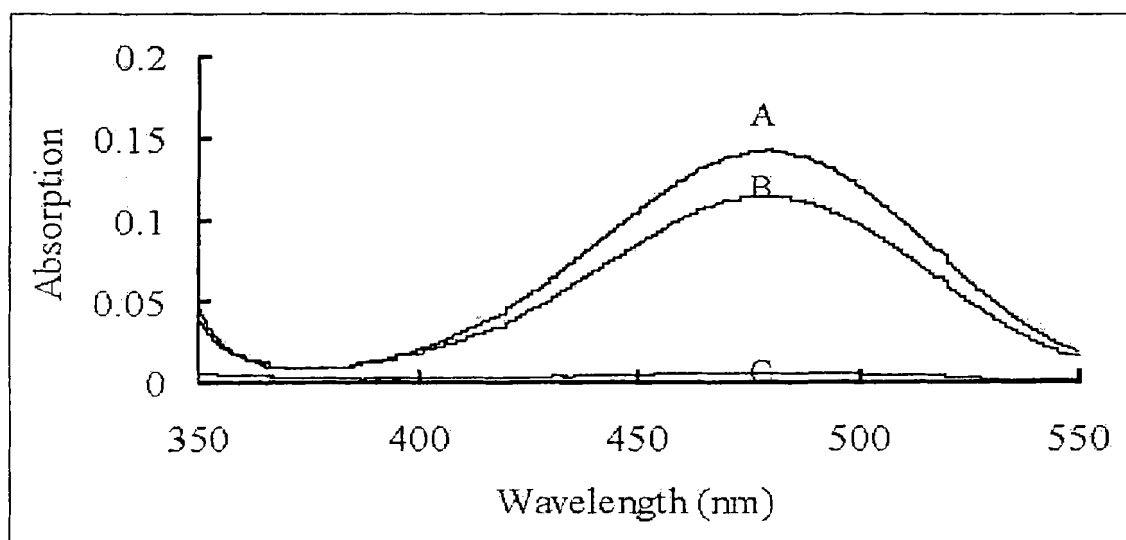


图 8

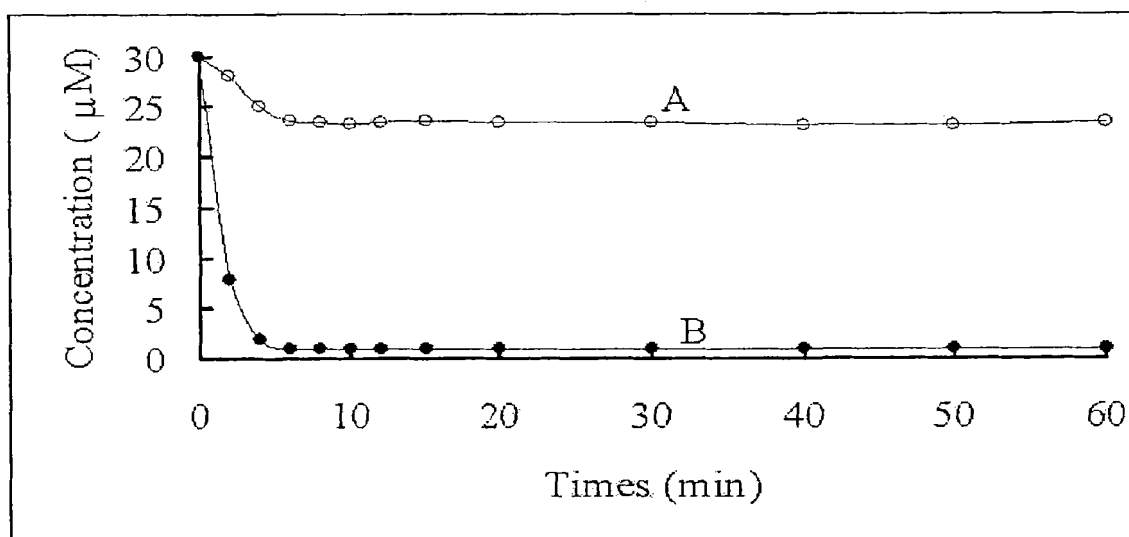


图 9

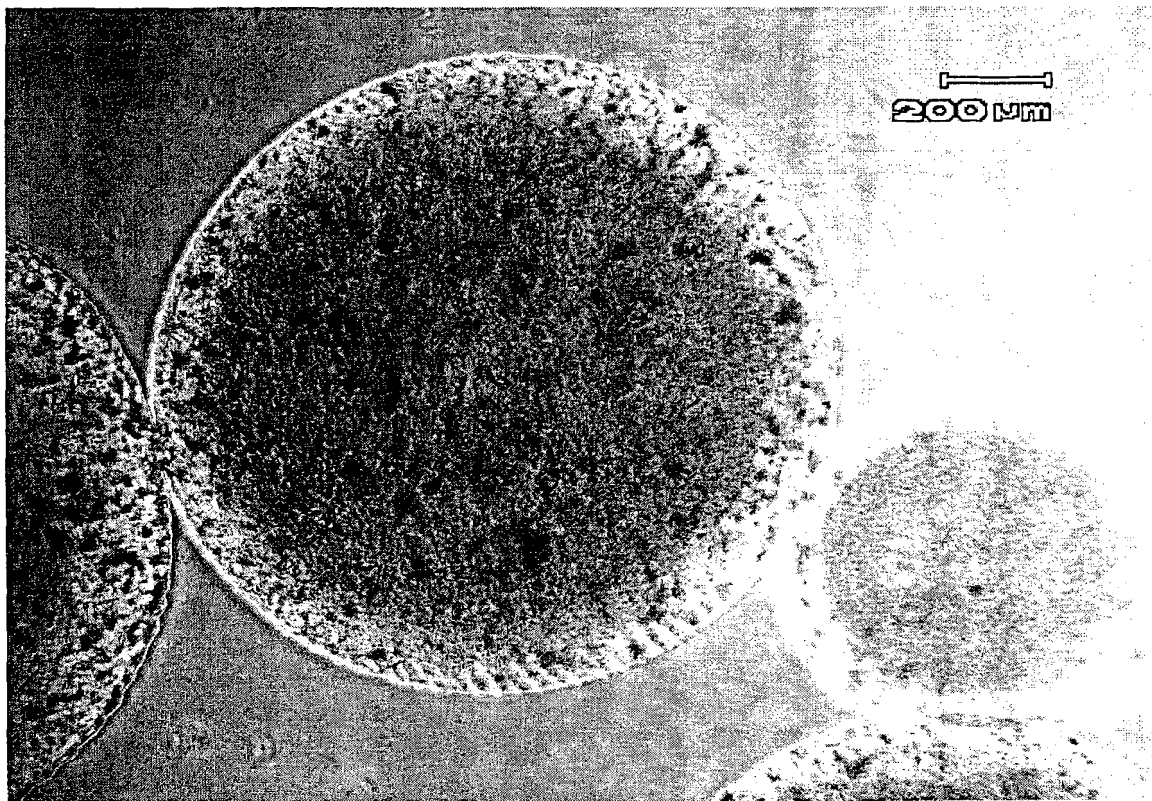


图 10

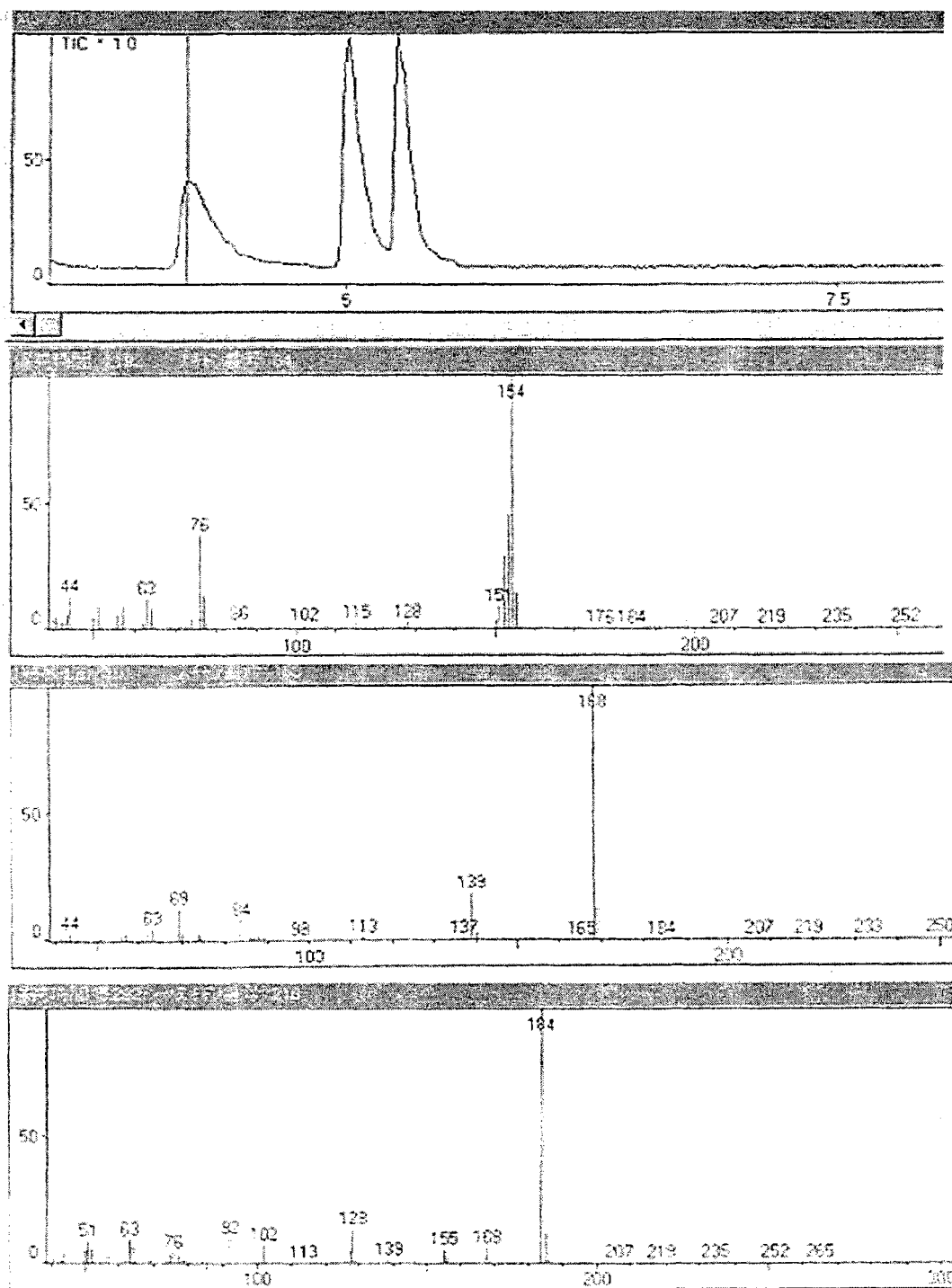


图 11

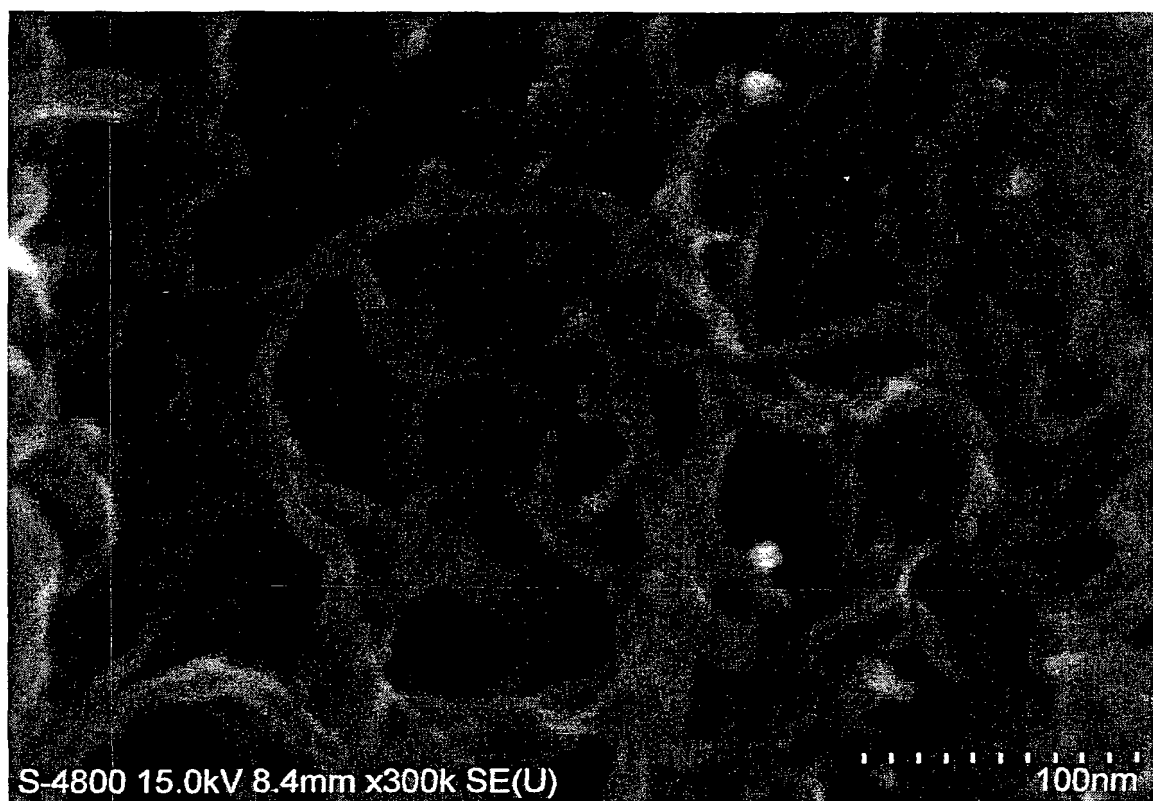


图 12

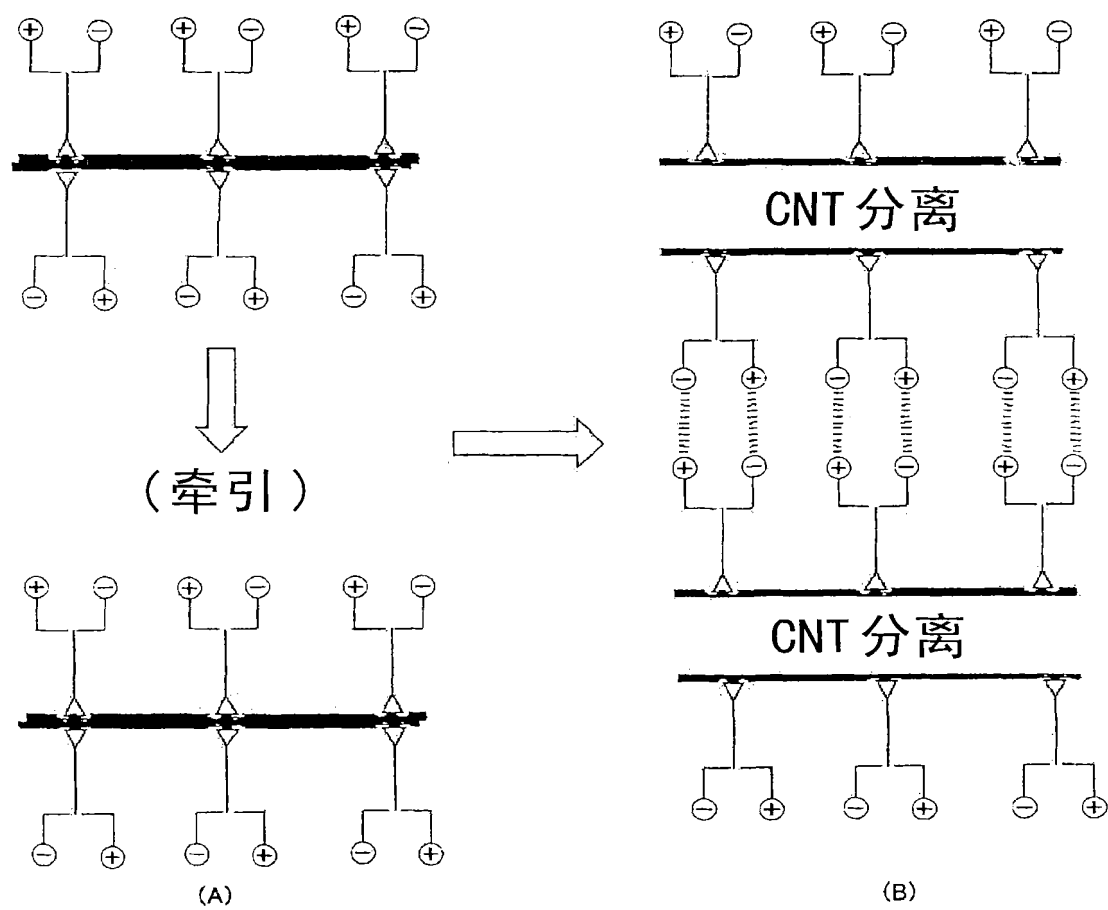


图 13

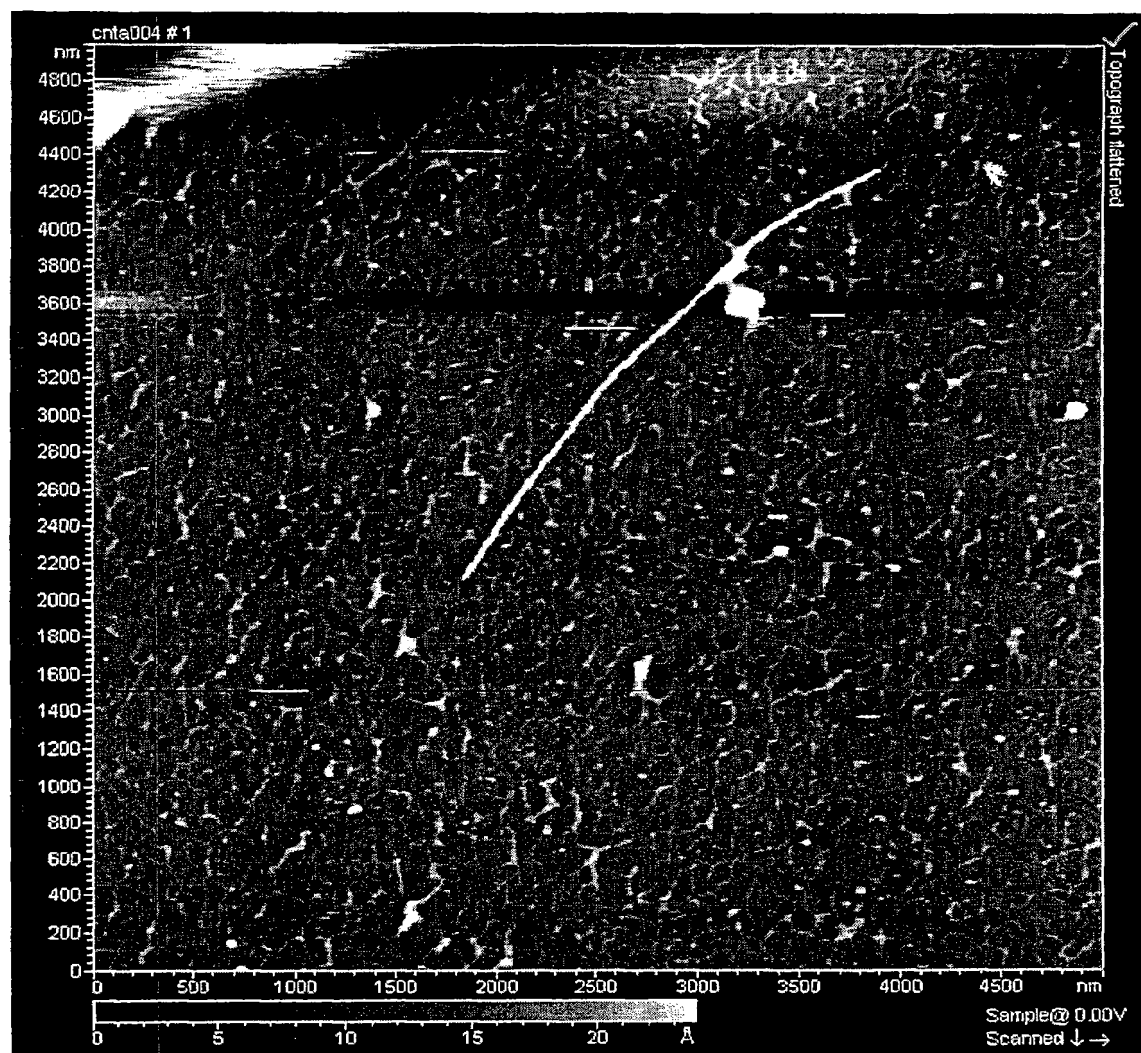


图 14

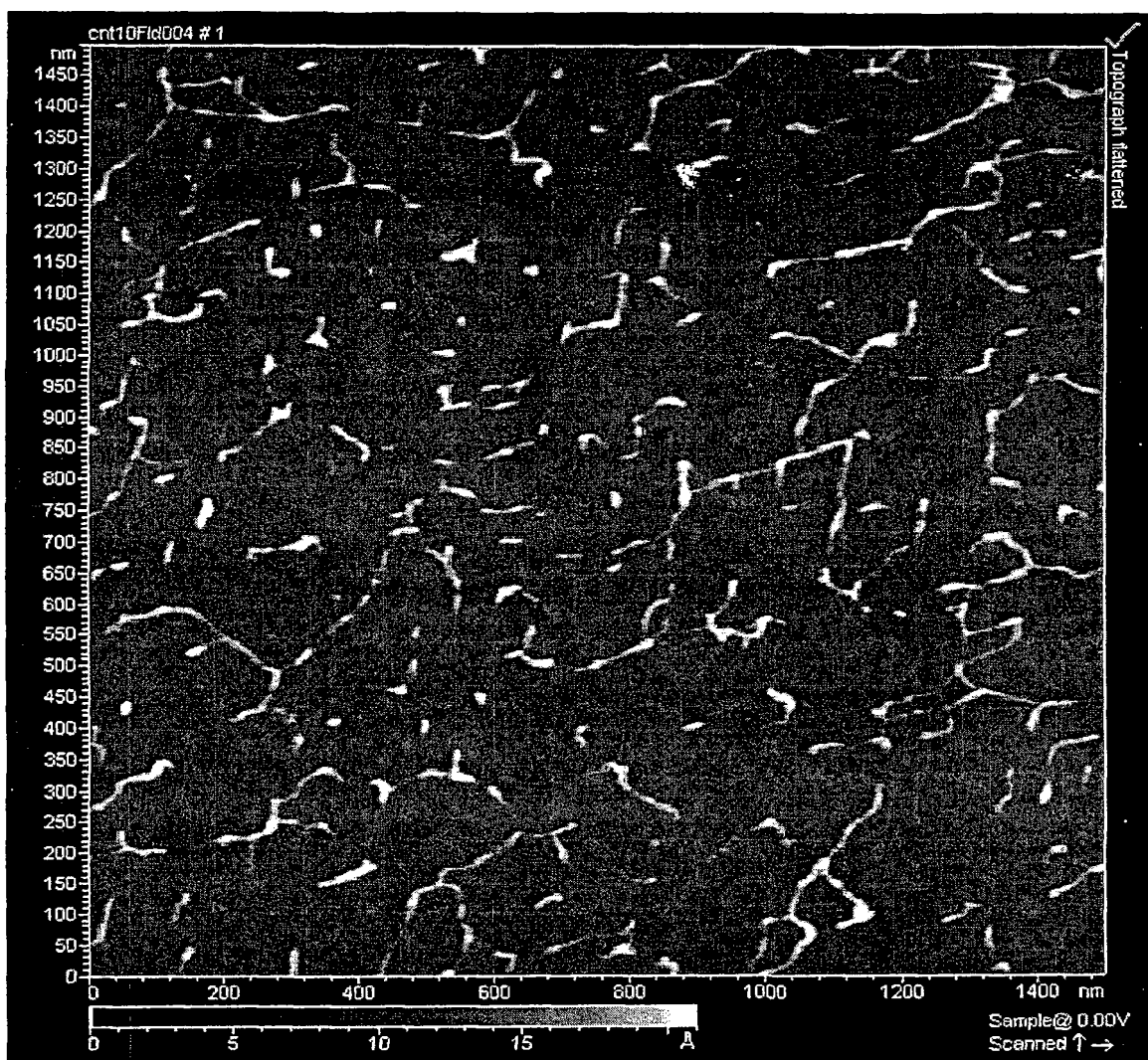


图 15

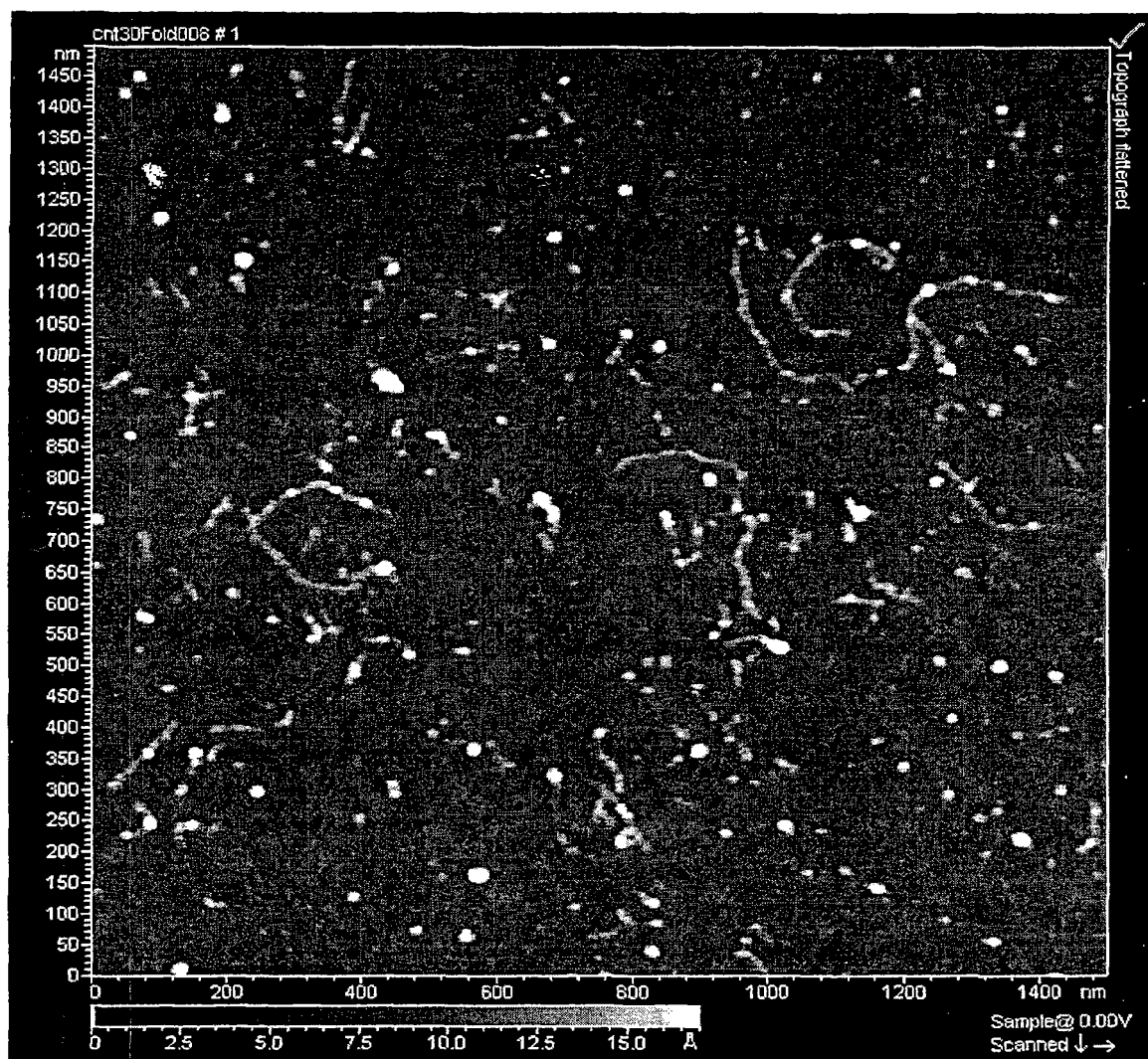


图 16

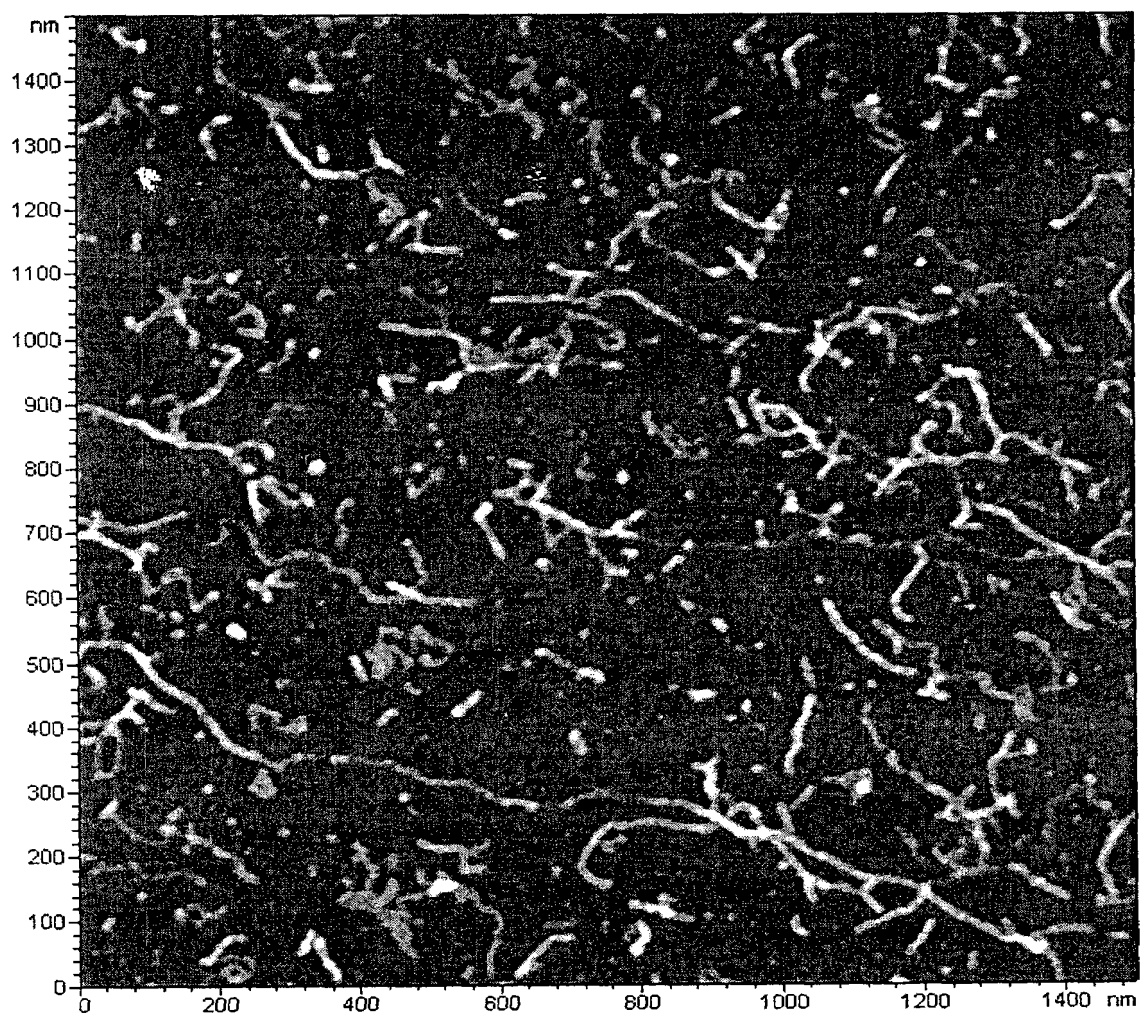


图 17