

図5 UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉
(試験回数500万回、下図:血清A、上図:血清B)

表2 血清AおよびB中で発生したUHMWPE
摩耗粉の個数および面積(血清10 ml中)

血清の種類	個数 / 個	面積 (μm^2)
A	2,845	434.3
B	779	166.3

次に、500万回の摩耗試験を行った UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉の定量的評価結果を示す。

図6に摩耗粉の粒径と面積率の関係を示す。ここで、粒径は、摩耗粉の最大直線距離である。血清AおよびBとも、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の摩耗粉が最も多く存在していた。しかし、血清Bにおいては、 $10\ \mu\text{m}$ 以上の粒径の摩耗粉も $1\ \mu\text{m}$ 以下のそれとほぼ同じ割合存在することがわかった。

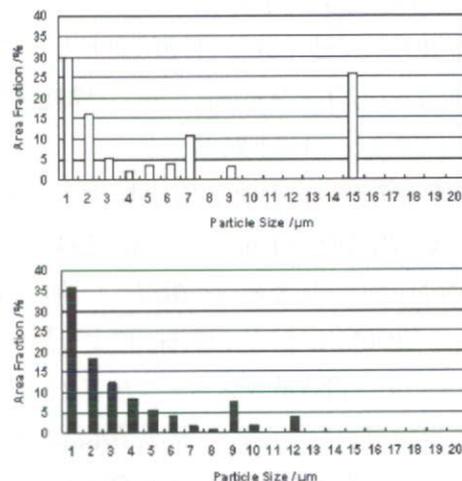


図6 UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉の
粒径と面積率の関係
(試験回数500万回、下図:血清A、上図:血清B)

摩耗粉のアスペクト比と面積率の関係を図7に示す。血清Aの場合には、アスペクト比が0.45のものが最も多い並数をもつ分布を示したのに対し、血清Bの場合には、アスペクト比0.25の割合が最も多く、さらに0.25と0.35に二つの並数をもつ分布を示すことがわかった。

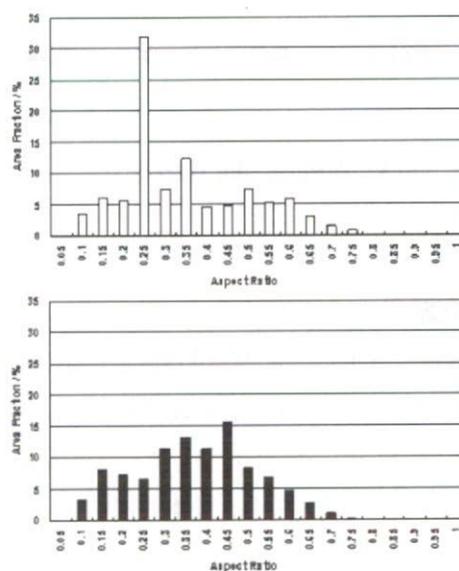


図7 UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉の
アスペクト比と面積率の関係
(試験回数500万回、下図:血清A、上図:血清B)

図 8 に、摩耗粉の ECD と面積率の関係を示す。ここで、ECD とは、摩耗粉をそれと同じ面積の円と仮定した場合の直径である。血清 A の場合には、粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以下のものが最も多く、粒径が大きくなるに従い、面積率は減少する傾向を示した。一方、血清 B の場合には、粒径が大きくなるに従い、面積率は減少する傾向を示したが、粒径が $7.5 \mu\text{m}$ の摩耗粉の存在割合が最も大きかった。

図 9 に、摩耗粉の円環性と面積率の関係を示す。ここで、円環性は摩耗粉がどれだけ真円に近いかを示す値であり、真円の場合 1 となる。血清 A および B とも、円環性が 0.1 の摩耗粉の面積率が最も大きかったが、その割合はそれぞれ 34% および 16% であった。円環性が 0.1 以上の場合には、血清 A および B 中に存在する摩耗粉の割合はほぼ同等であった。

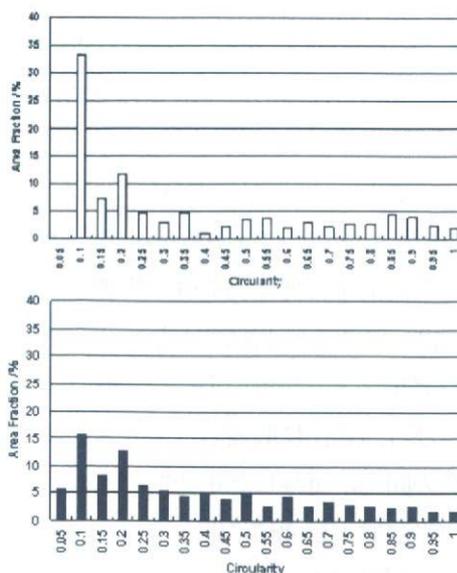


図 9 UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉の円環性と面積率の関係 (試験回数 500 万回、下図:血清 A、上図:血清 B)

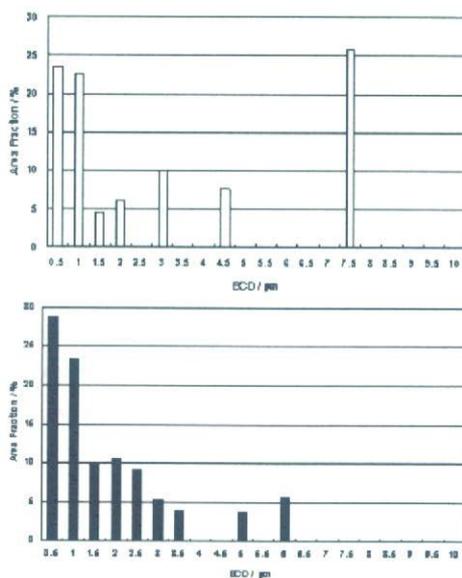


図 8 UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉の ECD と面積率の関係 (試験回数 500 万回、下図:血清 A、上図:血清 B)

図 10 に摩耗粉の伸びと面積率の関係を示す。血清 A および B の場合、伸びが 2 のものが最も多かった。さらに血清 B より A の方が、伸びが大きい物が存在することがわかった。

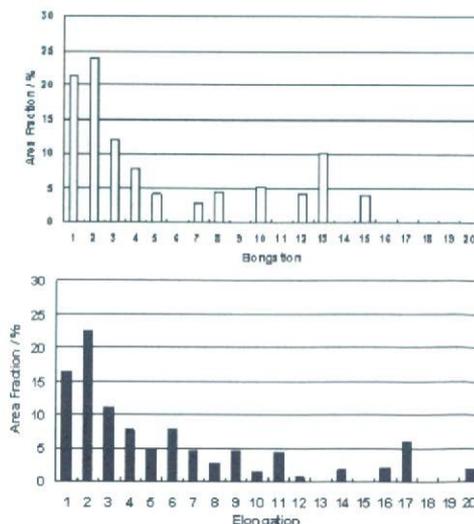


図 10 UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉の伸びと面積率の関係 (試験回数 500 万回、下図:血清 A、上図:血清 B)

D. 考察

本研究では、ヒップシミュレータを用いて、タンパク量の異なる2種類の血清中でUHMWPEライナーの摩耗特性を評価した。その結果、ライナーの耐摩耗性は血清中のAlb/G比が高く、コレステロール値の高い場合に大きいことがわかった。摩耗特性に関しては、血清中の種々の成分が影響している可能性があるが、従来から潤滑剤としての働きが報告されているアルブミンが多い場合に、摩耗量が少ないことおよび骨頭表面に吸着したコレステロール等が耐摩耗性の向上に寄与した可能性も考えられる。

摩耗粉の数および面積に関しては、耐摩耗性の低いものの方が数および面積とも多かった。

摩耗粉の形状に関しては、耐摩耗性の高い場合には、10 μm 以上の粒径で繊維状のもの(アスペクト比が0.1程度と小さい)の面積割合が高かった。耐摩耗性の低い場合には、粒径が10 μm 以上のものは存在せず、1 μm のものが最も多く、粒径が増加するほどその存在割合は減少する傾向を示した。

以上のように、ヒップシミュレータを用いて市販材のUHMWPEライナーの摩耗量やその過程で発生する摩耗粉の解析を行った。そのためにも、まず市販材から発生する摩耗粉の生物学的な反応を明らかにすることが必要であると考えられる。

E. 結論

臨床応用されているUHMWPEライナーの摩耗量と摩耗粉の形状および大きさは、試験に使用する血清の種類により大きく異なることが明らかになった。今後は、上記摩耗粉の生物学的な作用を調べることが、長寿命型人工股関節部材の開発につながる期待される。

F. 研究発表

1) 1. 論文発表

1. Hashimoto, M., Takadama, H, Mizuno, M., Kokubo, T: Mechanical Properties and Apatite Forming Ability of TiO₂ Nanoparticles / High Density Polyethylene Composite: Effect of Filler Content *The*

Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 18, 661-668 (2007)

2. Hashimoto, M., Mizuno, M., Kitaoka, S :Influence of Lubricant on Morphology of UHMWPE Debris in Hip Joint Simulator *Archives of BioCeramics Research* Volume7, Proceeding of the Asian BioCeramics 55-58 (2007)
 3. Hashimoto, M., Mizuno, M., Kitaoka, S, Kokubo, T, Goto, K, Nakamura, T :Mechanical and Bioactive Behaviors of PMMA/TiO₂ Bone Cement: *The 24th International Japan-Korea Seminar on Ceramics*, Proceedings of the 24th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, 133-136 (2007)
 4. 橋本雅美: 酸化チタン・有機高分子複合人工骨の開発: *セラミックス* 20: 9, 7-11 (2007)
 5. Kyomoto, M, Moro, T, Miyaji, F, Konno, T, Hashimoto, M., Kawaguchi, H, Takatori, Y, Nakamura, K, Ishihara, K: Enhanced Wear Resistance of Orthopaedic Bearing due to the Cross-Linking of poly(MPC) Graft Chains Induced by Gamma-ray Irradiation: *J. Biomed. Mat. Res., Part B: Applied Biomaterials*, in press
 6. Goto K, Hashimoto M., Takadama H, Tamura J, Fujibayashi S, Kawanabe K, Kokubo T and Nakamura T: Mechanical, setting and biological properties of bone cements containing micron-sized titania particles: *The Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, in press
 7. Kyomoto M, Moro T, Miyaji F, Konno T, Hashimoto M., Kawaguchi H, Takatori Y, Nakamura K and Ishihara K
"Enhanced wear resistance of modified cross-linked polyethylene by grafting with poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine)"
J. Biomed. Mat. Res., Part A, in press
- ### 2. 学会発表
- 1) ① 国際学会
 1. Takadama, H, Hashimoto, M., Mizuno, M.: Artificial Lubricant Solution Analogous to Bovine Serum as a Test Medium for Wear Characterization of Artificial Hip Joint: *10th International*

Conference and Exhibition of the European Ceramic Society,
Berlin, Germany, 17-21 June 2007

2. Kyomoto, M, Moro, T, Miyaji, F, Hashimoto, M, Kawaguchi, H, Takatori, Y, Nakamura, K, Ishihara, K: Nano-scale Modification of 2-methacryloyloxyethyl Phosphorylcholine Polymer Brings to Ultra-longevity for Orthopaedic Bearings: *3rd UHMWPE International Meeting, Polyethylene in Total Joint Replacement Systems: Concerns and Solutions*, Madrid, Spain, 14-15 Sep. 2007
3. Hashimoto, M, Mizuno, M, Kitaoka, S : Influence of Lubricant on Morphology of UHMWPE Debris in Hip Joint Simulator *Archives of BioCeramics Research* Volume7, Osaka, Japan, 25-28 Sep. 2007
4. Hashimoto M, Mizuno M, Kitaoka S, Kokubo T, Goto K and Nakamura T :Mechanical and Bioactive Behaviors of PMMA/TiO₂ Bone Cement: *The 24th International Japan-Korea Seminar on Ceramics*, Shizuoka, Japan, Nov. 20-22, 2007, Kakegawa, Japan

2) ② 国内学会

1. 橋本雅美,水野峰男,北岡諭: ロックウール代替生体溶解性繊維の開発: 平成19年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 名城大学, 2007年12月8日
3. 知的財産権の出願・登録状況
1. 無機繊維、橋本雅美、水野峰男 (財) ファインセラミックスセンター、2007年11月16日 (特願2007-298534)

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究報告書

カーボンナノチューブ-アルミナ系複合材料に対する
カーボンナノチューブの影響に関する研究

主任研究者	亘理文夫	北海道大学大学院歯学研究科教授
分担研究者	田路和幸	東北大学大学院環境科学研究科教授
研究協力者	大森守	東北大学工学研究科附属エネ安研研究支援者
研究協力者	山本剛	東北大学流体科学研究所 21世紀 COE フェロー
研究協力者	橋田俊之	東北大学工学研究科附属エネ安研教授
研究協力者	大久保昭	東北大学金属材料研究所技術一般職
研究協力者	木村久道	東北大学金属材料研究所准教授

研究要旨 本研究では、世界中で利用されている肉薄多層カーボンナノチューブを使い、多くの試みを行ってカーボンナノチューブ-アルミナ系複合材料を合成してきた。しかしすべての試みは失敗に終わり、肉薄多層カーボンナノチューブを均一に分散し機械的性能に優れた複合材料を得ることはできなかった。

しかし、信州大学の遠藤等が開発した肉厚多層カーボンナノチューブを使うことで、機械的性能の優れた複合材料の開発に成功した。この複合材料の機械的性質は市販のアルミナより優れている。すなわち、肉厚多層カーボンナノチューブを1wt%添加した複合材料の破壊強度は市販のアルミナのよれより30%大きく、添加量を増やすと強度は低下するが5wt%の添加でも市販アルミナの強度と同じである。破壊靱性について、肉厚多層カーボンナノチューブを1wt%添加した複合材料では、市販のアルミナのそれより17%大きくなっており、添加量を多くすると靱性値は漸次低下するものの、5wt%までの添加では市販のアルミナのそれより大きくなっている。

A. 研究目的

カーボンナノチューブは生体を含む多くの分野で材料としての適用が試みられている。材料として最も実用が容易と考えられるものの一つに複合材料がある。高分子基複合材料はその製造が容易で、通常の高分子に欠けている電気伝導性を付与できることから、多くのところで研究され、その実用も早いと思われていた。この高分子基複合材料に関しては、アメリカのハイペリオンカタリシスインターナショナル社の特許があるので、その有効期限後に製品が多く販売されることが予想されてきたが、実際は限られた分野での使用を目的にした製品しか販売され

ていない。その大きな理由は、理論的に予想される複合材料の電気伝導性を下回る抵抗の製品しか作れないことにある。すなわち、高分子中に分散されたカーボンナノチューブが、理想的な一本一本が伸びた形にならず、凝集した分散効率の悪い状態になりやすいためである。異方性の大きなカーボンナノチューブを有効に分散する技術の開発に多くの力がつぎ込まれてきたが成功には至っていない。

セラミックスのうちアルミナは価格も低く、資源的にも恵まれ、工業材料として広い分野で使われている。アルミナの単結晶は人工歯根としての適用が研究されてきたし、アルミナ多結晶は人工骨とし

での使用が検討されたが、加工性や低靱性の問題で実用化されることはなかった。さらに、アルミナを人工股関節のカップ材に使うことも検討されたが、大きな摩擦係数のためそれも不可能であった。

本研究では、これまで性能の優れた複合材料の合成に成功していないアルミナカーボンナノチューブ系に注目した。この複合材料に関しては、アルミナより強度と靱性と大きくでき、摩擦係数を小さくし、電気伝導性を持たせることが可能と考えられる。複合材料の原料として使用されているセラミックス粉を高分子と比較すると、その分子量は高分子に比べて桁違いに大きくなっている。微細なカーボンナノチューブとセラミックス粉とを混合しても、凝集しているカーボンナノチューブの塊の中にセラミックス粉を導入させ、均一にセラミックスマトリックスの中に分散させるのは困難なである。性能の優れたセラミックス基複合材料が合成されてこなかった事実がこの困難性を証明している。セラミックスに高分子の単量体に相当する分子は存在しない。しかし、加熱などの方法でセラミックスに転換できる前駆体が存在するので、これを利用すれば、凝集しているカーボンナノチューブの塊の中にセラミックス前駆体が進入し、均一な混合が可能になると期待できる。アルミナの前駆体として水酸化アルミニウムを使い、カーボンナノチューブには米国のナノラボ社の多層カーボンナノチューブ（肉薄多層カーボンナノチューブ）を使用し複合材料の合成を行ってきた。しかし、合成された複合材料中の多層カーボンナノチューブの分散状態が悪く、機械的性質は期待を裏切るものである。多層カーボンナノチューブを水に分散するために界面活性剤の種類を変え、混合方法も色々変えて複合材料の合成を試みてきたが、これらのすべての試みは失敗に終わっている。最後に残るは多層カーボンナノチューブを変えることである。

気相法繊維状炭素に関し、炭素ウイスカーがアーク放電によって合成できることが Bacon により報告されたのは 1960 年である。その後、炭化水素ガスを使った気相法でも炭素ウイスカーが合成できることを小山等が見つけている。1976 年に遠藤と小山は鉄を触媒とする中空の繊維状炭素の合成とその生成機構とを発表している。この繊維の名称は気相成長纖

維状炭素 (Vapor-Growth Carbon Fibers: VGCF) である。これらの気相法炭素繊維は、有機繊維を前駆体とするものよりは細い。VGCF は超微粒子金属粒の触媒作用によって中空状に生成する繊維状炭素で、今日で言う多層カーボンナノチューブであるが、区別のために肉厚多層カーボンナノチューブと言ったほうが適切である。すなわち、生成したばかりの繊維は金属を中空の先端に内包した肉厚の非晶質炭素から成っている。これを 2500℃ 以上の高温で熱処理することで、金属触媒は蒸発してなくなり、非晶質炭素からは黒鉛結晶を生成させることで製品として完成され、1982 年に特許申請がされている。この繊維の特質として、剛性があり曲がりやすく、真っ直ぐに伸びた状態が安定で、繊維同士で絡み合うことが少ないことである。この技術は工業生産へと発展し、1988 年に製品の商業生産が始まっている。当時普及し始めた Li 電池の炭素系負極剤への添加、ならびに鉛蓄電池にも使われその寿命を大きく延ばしている。現在この肉厚多層カーボンナノチューブは日本の昭和電工社とナノカーボンテクノロジーズ社で製造販売されている。アメリカにおいても金属を触媒に気相法炭素繊維の製造特許 1984 年に申請され、1995 年には商業生産も始まっている。この繊維の中空部分は太く、黒鉛シート为数が少ない肉薄状であり、肉薄多層カーボンナノチューブとして先の繊維と区別される。この肉薄多層カーボンナノチューブに関しては、アメリカのハイペリオンカタリシスインターナショナルから製造特許が 1984 年に申請されたのが合成の始まりである。これは高温で処理されることなく販売されている。その特徴は剛性がなく曲がりやすく、曲がった状態が安定で、繊維同士で絡み合うことである。先の日本の 2 社以外の世界中の会社が製造と販売とをしているのはこの肉薄多層カーボンナノチューブである。1993 年には単相カーボンナノチューブ (SWNT) の発見が日本とアメリカから発表された。グラファイトシート (黒鉛シート) が単相であるため、表面の欠陥が少なく単結晶に近いことが理論的な取り扱いに相当するため、これ以降カーボンナノチューブへの関心が拡大することとなった。

本研究では、水酸化アルミニウムをアルミナの前駆体とし、2 種類の多層カーボンナノチューブを使用しその比較検討を行った。一つは従来から使用し

てきた米国ナノラボ社製の肉薄多層カーボンナノチューブであり、もう一つは日本のナノカーボンテクノロジー社の肉厚多層カーボンナノチューブである。

B. 研究方法

実験に使用したのは肉薄多層カーボンナノチューブ(MWNT) (ナノラボ社、直径 20-40nm) と肉厚多層カーボンナノチューブ (ナノカーボンテクノロジー社、直径 40-90nm) である。アルミナの前駆体としては水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$) (和光純薬) を使用した。アルミナの結晶成長を抑制するためにシリカゲル($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (和光純薬) を 1wt% 添加した。これらと水とからスラリーを作り、自転・公転スーパーミキサー ((株) シンキー製、AR-100) を使って 30 分間混合した。このスラリーを乾燥後、アルゴンガス中で室温から 600°C まで 1 時間で昇温し、その温度に 15 分間保持して水酸化アルミニウムを分解した。この粉体を原料にし、放電プラズマ焼結機 (SPS シンテックス、SPS-1050) を使って、真空中において 20MPa の加圧下のもと 1500°C で焼結して複合材料を得た。比較のためにアルミナ粉 (大明化学製、TM-5D、平均粒径 0.3 μm) を用い、上記と同じ条件で複合材料を作製した。

焼結した複合材料について、X 線回折装置 (マックサイエンス製、M21X) を用いてアルミナの生成を調べた。透過電子顕微鏡 (TEM) (日本電子製、JT-007) にて微細組織を観察した。水を使ったアルキメデス法にてかさ密度を測定した。2x3x25mm³ の試料について、万能試験機 (インストロン製、5582) を用い、スパン 20mm で 3 点曲げ試験を行った。微小硬度計 (島津製作所製、HMV-21) を用い 9.8N の荷重下で硬度を測定した。複合材料の破壊靱性値は、ノッチドビーム法を用い 3 点曲げ試験を行い求めた。破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) (日立製作所製、FE-SEM S-4700) を用いて観察した。

C. 研究結果

C-1. 多層カーボンナノチューブの比較

肉薄多層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を図 1 に示す。この写真は全体像が読み取れるように像を撮影したものである。50nm

以下と 200nm の太い多層カーボンナノチューブとが観察される。この多層カーボンナノチューブは剛性が小さいようで、曲がりくねった状態で観察されている。細い多層カーボンナノチューブは真っ直ぐの状態では観察されずすべて曲がっている。さらに、図 1-1 の写真の中にはカーボンナノチューブのみか、あるいは非晶質炭素との混合物か判別できない塊状のものも見られる。

肉厚多層カーボンナノチューブの TEM 写真を図 2 に示す。これらの図に見られる肉厚多層カーボンナノチューブは、多くは 40-90nm の太さであり、曲がることなく真っ直ぐの伸びた状態で観察されている。この範囲の径の繊維は短い繊維の塊、あるいは塊状黒鉛から成長しているように見える。図 2-1 と図 2-3 には表面に凹凸のある 200nm にも達する太い繊維も存在している。図 2-4 は塊の部分の写真である。

C-2. 肉薄多層カーボンナノチューブ-アルミナ複合材料

肉薄多層カーボンナノチューブとアルミナとから合成して得られた複合材料の性質を表 1 に示す。かさ密度は肉薄多層カーボンナノチューブの添加量が多くなるにつれて小さくなっている。理論密度はアルミナと肉薄多層カーボンナノチューブの理論密度 (1.8Mg/m³) から、添加重量を基に計算で得られたものである。しかし、肉薄多層カーボンナノチューブの理論密度が正確でないが、相対的な比較をするときに目安と用いることができる値である。相対密度は理論密度に対するかさ密度の割合であり、これも理論密度が正確でないため相対比較のための値である。かさ密度は複合材料が緻密に合成されているかの重要な指標であるが、この表に示されている値を超えるようなようにするため、界面活性剤の種類を変え、混合方法を工夫したが、これ以上に大きくすることはできなかった。このかさ密度の減少に連動するようにヤング率も減少している。ポアソン比は 3wt% 以上添加すると極端に小さな値で信頼性に欠ける。

複合材料の破壊強度と破壊靱性の値を、肉薄多層カーボンナノチューブの添加量に対してプロットしたグラフを図 3 に示す。比較のため市販のアルミナ粉を焼結して合成したアルミナ焼結体のデータをプロ

ットしてある。肉薄多層カーボンナノチューブを0.5wt%添加することで、強度はアルミナのそれより少し大きくなっている程度である。1wt%を添加すると、強度はアルミナのそれより小さくなっている。添加量を漸次多くしていくと強度は直線的に低下し、5wt%の添加ではアルミナの強度の約半分となっている。靱性に関しては、0.5wt%の添加でアルミナのそれより約20%増大しているが、それより添加量が多くなると、強度の減少と類似した勾配で直線的に減少している。3wt%の添加ではアルミナのそれより小さくなっている。

肉薄多層カーボンナノチューブ-アルミナ複合材料を破壊した後の破断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図4に示す。中央に見えるたてに細長い塊は肉薄多層カーボンナノチューブが凝集している部分である。

C-3. 肉厚多層カーボンナノチューブ-アルミナ複合材料

肉厚多層カーボンナノチューブとアルミナとから焼結によって得られた複合材料の性質を表2に示した。未だ全試料の測定が終わっていないので肉薄多層カーボンナノチューブのデータとの厳密な比較は困難であるが、おおよその比較検討は可能である。理論密度は肉厚カーボンナノチューブの理論密度を 2.1Mg/m^3 として計算により求めた。かさ密度は肉厚多層カーボンの添加量に対する減少割合が少なく、5wt%添加でも 3.55Mg/m^3 とかなり大きく、相対密度にすると94.6%になる。ヤング率の添加量に対する減少も少なく、5wt%の添加でも202GPaとかなり大きな値となっている。ポアソン比は5wt%添加でも信頼できる値を示している。

図5には破壊強度と破壊靱性とのを肉厚多層カーボンナノチューブの添加量に対してプロットした。1wt%の添加で強度はアルミナのそれに比べ約30%大きくなり、添加量に対する減少も小さく、5wt%の添加でも、実用上必要とされる400MPaの強度を維持している。靱性は1wt%添加でアルミナのそれより17%大きくなっている。5wt%添加でもアルミナのそれより大きく、肉厚多層カーボンナノチューブを多く添加しても強度と靱性との低下は小さい。

肉厚多層カーボンナノチューブ-アルミナ複合材料の透過電子顕微鏡写真を図6に示す。図6-1の写

真はマトリックスであるアルミナの粒と、その粒界に肉厚多層カーボンナノチューブの存在が確認される。肉厚多層カーボンナノチューブがアルミナの粒内には存在しない。粒界に存在する肉厚多層カーボンナノチューブは真っ直ぐな集団状態であり、絡み合っていない。図6-2は肉厚多層カーボンナノチューブの集団部分の写真であり、繊維以外のものが観察されている。この集団の中に大きなアルミナ結晶はなく、小さなアルミナ結晶が肉厚多層カーボンナノチューブの周囲に生成している。

D. 考察

D-1. 多層カーボンナノチューブの比較

肉薄と肉厚多層カーボンナノチューブとを透過型電子顕微鏡観察によって比較すると、大きな違いのあることが分かる。繊維径は肉薄多層カーボンナノチューブのほうが少し細い程度であり、極端な違いはない。僅かに含まれる繊維径200nmは不純物と考えられるが両方に存在している。一番の大きな違いは繊維が曲がり易いかどうかである。肉薄多層カーボンナノチューブは、剛性が小さいためすべて曲がった状態で観察され、その曲率は小さい。このような曲がり易い繊維は容易に絡みあうことになり、その中に非晶質の不定形の不純物を巻き込むことも可能で、図1に見られるような塊は繊維の絡み合いにより形成されていると考えられる。肉薄多層カーボンナノチューブの中に存在する200nmの太い繊維は曲がりくねってこれを直線的に伸ばして、アルミナと混合するのは不可能である。肉厚多層カーボンナノチューブは40-90nmの細い繊維でも直線的な状態で安定に存在している。剛性が大きいと小さい曲率で曲がることはないようである。

肉薄と肉厚多層カーボンナノチューブの剛性の違いは、一つには黒鉛層の厚さの違いであり、二つ目は黒鉛結晶の発達(層間の距離と黒鉛シートの大きさ)の違いである。黒鉛層が厚くなれば剛性は大きくなり、肉厚多層カーボンナノチューブはそのために曲がりづらくなる。黒鉛の結晶の発達に関しては、肉薄多層カーボンナノチューブでも透過型電子顕微鏡観察では黒鉛結晶の層状構造が観察され、黒鉛結晶が発達しているようにも思われる。しかし、X線回折の測定では非晶質によると思われる幅広い回折線が観察されるのみである。これにたいし、肉厚多

層カーボンナノチューブでは黒鉛の(002)回折線に相当する角度のところに鋭い回折ピークが観察され、それを基に面間隔と面の広がり計算されている。有機化合物前駆体から製造されている炭素繊維も熱処理温度を 3000℃近傍まで高くして黒鉛結晶を発達させると、弾性率が大きくなることが知られている。黒鉛結晶の発達の程度が剛性に大きな影響を及ぼしていることが考えられる。肉薄多層カーボンナノチューブは黒鉛の層状構造が観察されているものの、機械的性質としては非晶質に近く、この結果として曲がり易く、からみ絡み易くなっていると結論できる。

D-2. 肉薄多層カーボンナノチューブ-アルミナ複合材料

肉薄多層カーボンナノチューブとアルミナから合成した複合材料のかさ密度、ヤング率、破壊強度はアルミナのそれより小さくなっている。さらにこれらの値の肉薄多層カーボンナノチューブの添加量に対する減少は大きく、これは添加によって欠陥サイズが大きくなることを示している。この欠陥は図4に示される肉薄多層カーボンナノチューブの塊である。この塊は肉薄多層カーボンナノチューブのみから成り立っており、その中にアルミナが存在する可能性は小さく、繊維と繊維との間は空隙である。そのためにかさ密度は肉薄多層カーボンナノチューブの添加量とともに急激に減少し、ヤング率、破壊強度も同様な減少を示すことになる。破壊靱性値は 0.5wt%と 1wt%添加でアルミナのそれより大きくなっている。これはこの少ない添加量で、肉薄多層カーボンナノチューブが比較的均一に分散され、その引き抜き効果によると推定される。

この肉薄多層カーボンナノチューブの塊ができないような複合材料の合成方法を開発する必要があり、その努力を行ってきた。しかし、界面活性剤の種類と混合方法の検討を数限りなく行っても肉薄多層カーボンナノチューブが塊になることを防ぐことはできなかった。

D-3. 肉厚多層カーボンナノチューブ-アルミナ複合材料

肉厚多層カーボンナノチューブを使って得られた複合材料は、肉薄多層カーボンナノチューブのそれ

と比較すると、かさ密度、ヤング率、破壊強度、破壊靱性値のすべてに関して大きく改善されている。正確ではないが相対密度が、5wt%添加でも約 95%である。これは空隙が少ないことを意味し、肉厚多層カーボンナノチューブの集団の中にアルミナの微細な結晶が入り込んで、繊維の間の空隙を埋めていないとこの値にはならない。この状態は図6の透過電子顕微鏡観察で確かめることができた。このようなカーボンナノチューブの周囲に微細な結晶の生成は、水熱合成法でジルコニアの結晶核の生成と成長、およびそれがそこにとどまる限りはナノ結晶から大きく成長しないと報告と一致している。この複合材料では、アルミナの前駆体が高温で分解し、結晶の核が肉厚多層カーボンナノチューブの欠陥に生成し、それからアルミナの結晶成長が始まるために、肉厚多層カーボンナノチューブ集団の繊維間の空隙が埋められることになる。このために肉厚多層カーボンナノチューブの集団は欠陥とはならず、それによって複合材料の密度、ヤング率、強度、靱性が急激な低下は起こらない。強度と靱性がアルミナのそれより大きくなっている理由は、肉厚多層カーボンナノチューブの集団で起きる繊維の引き抜き効果のよると考えられる。肉厚多層カーボンナノチューブとアルミナ微細結晶とからなる集団の強度はアルミナ本体より小さいので、マトリックスのアルミナが少なくなると強度が少しずつ低下するようになる。この低下が小さいため、肉厚多層カーボンナノチューブの添加量が 5wt%でも破壊強度はセラミックスの実用的な強度と考えられている 400MPa 以上を保持しており、破壊靱性値はアルミナのそれよりおおきくなっている。

E. 結論

これまで製品として実用化できるような機械的性能を持つ多層カーボンナノチューブ-アルミナ系複合材料の合成を目指して研究を重ねてきた。そこで使用したのは肉薄多層カーボンナノチューブであった。これはカーボンナノチューブを使って複合材料を合成のために世界中が使っている原料である。しかしその均一分散が非常に困難で、これを使って性能の高い高分子基複合材料でさえ合成に成功していなかった。本研究においてもいかなる努力をしても、性能の高いアルミナ基複合材料を合成することは

きなかった。

肉厚多層カーボンナノチューブはカーボンナノチューブのブームの始まる以前に開発されて繊維である。しかし、これまでは肉薄多層カーボンナノチューブに関心が集まり、これを使う研究は日本においても少なかった。従って、日本以外でこの肉厚多層カーボンナノチューブを使って複合材料を合成する研究は殆ど行われてはいない。本研究ではこの肉厚多層カーボンナノチューブを使うことで、これを1wt%添加した複合材料の破壊強度は市販のアルミナ製品より30%大きくなっており、添加量多くなると強度は低下するが、5wt%の添加でもアルミナと同程度の強度がある。破壊靱性値は肉厚多層カーボンナノチューブの添加により、市販のアルミナより大きくなっている。

本研究によって得られた肉厚多層カーボンナノチューブ-アルミナ系複合材料の機械的性質は市販のアルミナより優れて、かつ低摩擦係数や高電気伝導性および電磁波吸収等の機能性が期待できる。これを利用すれば人工股関節のライナーや人工歯根等の生体材料、メカニカルシール等の機械部品、ヒーターなどの半導体部品、電磁波吸収などの電子・電気部品などの製品が作れるようになる。

F. 研究発表

1. 論文発表

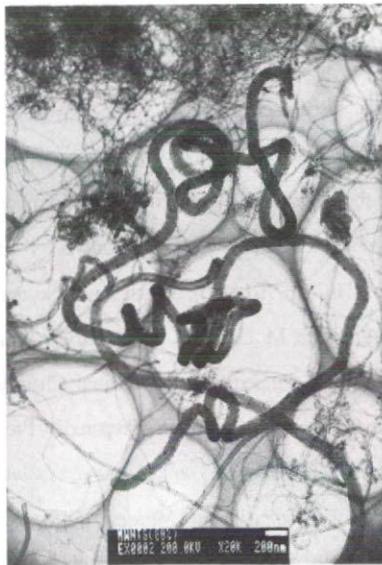
1. G. Yamamoto, M. Omori, K. Yokomizo, T. Hashida and K. Adachi, "Structural Characterization and Frictional Properties of Carbon Nanotube/Alumina Composites Prepared by Precursor Method", *Mater. Sci. & Engineering B* 1, 48, 265-269 (2008).
2. G. Yamamoto, T. Hashida, K. Adachi and T. Takagi, "Tribological Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Solids", *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 1-6 (2007).
3. G. Yamamoto, Y. Sato, T. Takahashi, M. Omori, K. Tohji and T. Hashida, "Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Solids Prepared by Spark Plasma Sintering", *J. Solid Mechanics and Materials Engineering*, 1, 854-863 (2007).
4. G. Yamamoto, K. Yokomizo, M. Omori, Y. Sato, B. Jeyadevan, K. Motomiya, T. Hashida, T. Takahashi, A. Okubo and K. Tohji, "Polycarbosilane-Derived SiC/Single-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites", *Nanotechnology*, 18, Art. No. 145614 (2007).

3. 学会発表

1. G. Yamamoto, T. Hashida, K. Adachi, T. Takagi, "Tribological Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Solids", *AFI/TFI-2007*, Sendai, December (2007).
2. G. Yamamoto, M. Omori, Y. Aizawa, T. Hashida, "Preparation of Carbon Nanotube - Toughened Al₂O₃ Composite Using Water as a Dispersing Medium" *5th International Workshop on WATER DYNAMICS*, p. 70 (A-30), Sendai, Japan, September (2007).
3. G. Yamamoto, M. Omori, K. Yokomizo, K. Adachi and T. Hashida, "Mechanical Properties and Structural Characterization of Carbon Nanotube/Alumina Composites Prepared by Precursor Method", *18th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides*, Poster No. P2.15.03, Berlin, Germany 9-14 September (2007).
4. G. Yamamoto, M. Omori, K. Yokomizo, K. Adachi and T. Hashida, "Structural Characterization and Frictional Properties of Carbon Nanotube/Alumina Composites Prepared by Precursor Method", *STAC-JTMC*, Kanagawa, Japan, May (2007).
5. 山本剛, 大森守, 橋田俊之, 横溝健児, 相沢養市, 足立幸志, 高木敏行, "カーボンナノチューブを配合したアルミナ複合材料の作製とその摩擦特性と力学的特性評価", 資源・素材学会東北支部秋季大会, 6月, 仙台 (2007).
6. 大森守, 山本剛, 橋田俊之, 大久保昭, 木村久道, "カーボンナノチューブ-アルミナ系複合材料の製造", 第12回SPS研究会, 佐賀県窯業技術センター, 11月, 佐賀県 (2007).
7. 大森守, 山本剛, 橋田俊之, 木村久道, 大久保昭, "人工股関節のカップ材に適合するカーボンナノチューブ複合材料の開発", ナノトキシコロジーと微粒子・ナノチューブのバイオ応用, タワーホール船越, 8月, 東京 (2007).
8. 大森守, 山本剛, 橋田俊之, 木村久道, 大久保昭, "カーボンナノチューブ-アルミナ系複合材料の組織", ナノトキシコロジーと微粒子・ナノチューブのバイオ応用, (財) ファイセラミックスセンター, 12月, 名古屋 (2007).

G. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得
なし
2. 実用新案取得
なし



1-1

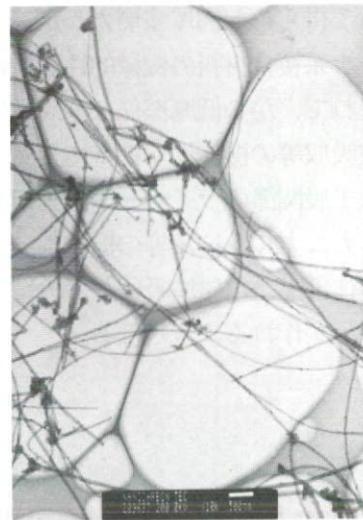


1-2

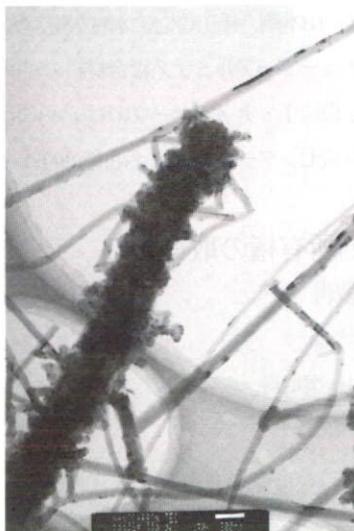
図1 ナノラボ社製の肉薄多層カーボンナノチューブのTEM像



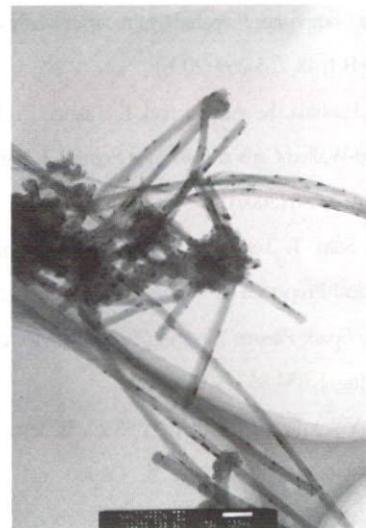
2-1



2-2



2-3



2-4

図2 ナノカーボンテクノロジーズ社製の肉厚多層カーボンナノチューブのTEM像

表1 肉薄多層カーボンナノチューブ(MWNT)–アルミナ複合材料の性質

MWNT (wt%)	かさ密度 (10^3kg/m^3)	理論密度 (10^3kg/m^3)	相対密度 (%)	ヤング率 (GPa)	ポアソン比
0					
0.5	3.83	3.96	96.8	327	0.18
1.0	3.75	3.94	95.5	297	0.16
2.0	3.64	3.89	93.5	237	0.09
3.0	3.53	3.84	91.9	185	0.02
4.0	3.43	3.80	90.3	142	-0.05
5.0	3.34	3.76	88.9	126	-0.09

表2 肉厚多層カーボンナノチューブ (MWNT) –アルミナ複合材料の性質

MWNT (wt%)	かさ密度 (10^3kg/m^3)	理論密度 (10^3kg/m^3)	相対密度 (%)	ヤング率 (GPa)	ポアソン比
0		3.98			
1	3.76	3.94	95.5	313	0.17
2	3.75	3.89	96.5	294	0.17
5	3.55	3.76	94.6	202	0.12

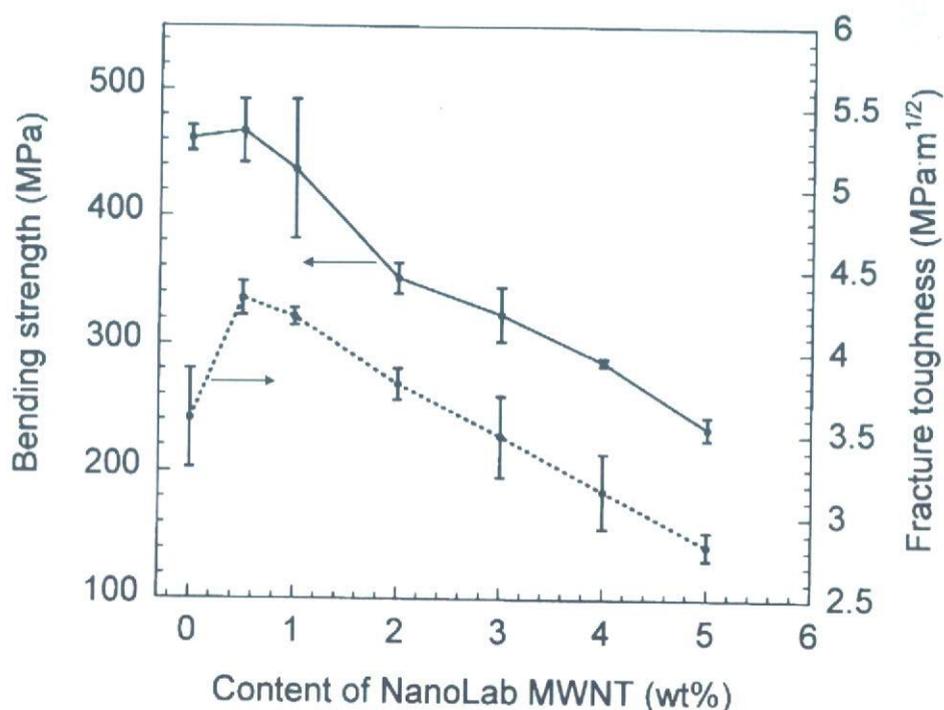


図3 肉薄多層カーボンナノチューブ–アルミナ複合材料の強度と靱性

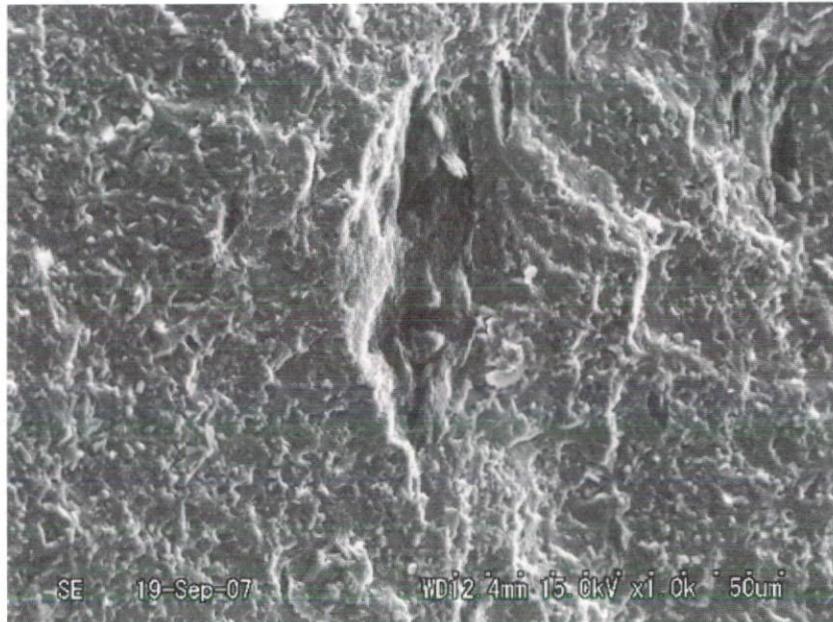


図4 肉薄多層カーボンナノチューブアルミナ複合材料の断面のSEM像

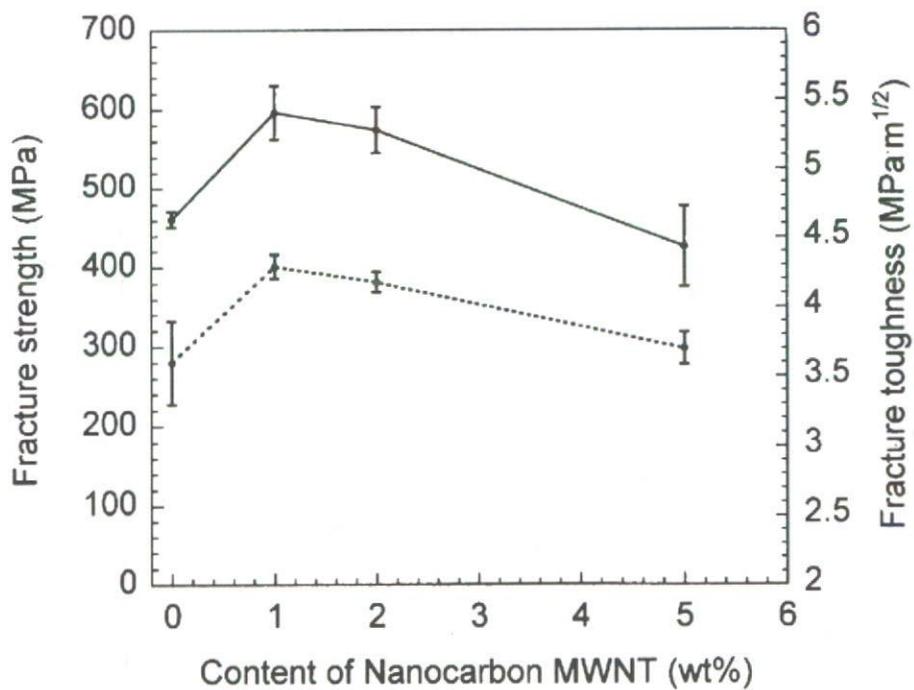


図5 肉厚多層カーボンナノチューブアルミナ複合材料の強度と靱性



6-1



6-2

図6 肉厚多層カーボンナノチューブアルミナ複合材料の TEM 像

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究報告書

細胞レベルの解像度をめざした収束型電界X線源の開発

主任研究者 巨理文夫

北海道大学歯学研究科教授

研究協力者 奥山文雄

名古屋工業大学工学研究科

名誉教授

研究要旨 カーボンナノチューブを電子源とする電界 X 線源の利点は、1)陰極加熱が不要であり、線源全体をミニチュア化できる、2) 電子ビームの収束により、焦点の極微小化を達成できる、である。本研究によると、ナノチューブから電界放出された電子ビームの、極初歩的な収束により、約 $50\mu\text{m}$ の焦点径および解像度が得られる。この事実は、収束能の大きな電磁収束を採用することにより、 $1\sim 5\mu\text{m}$ の解像度が得られることを示唆する。次なるステップは、個々の細胞を観るためのコンパクト電界 X 線源の開発である。

A. 研究目的

カーボンナノチューブ (CNTs) を電子源とする電界 X 線源が、筆者等により提案されたのは 2001 年である。¹⁾ 以来、電界 X 線源への関心は、除じよにはあるが、世界的な広がりを見せつつある。その理由は、1)室温でも作動し、線源をミニチュア化できる、^{2, 3)} 及び 2) 電子ビームの収束により、ミクロン次元の焦点サイズが期待される、の二点である。とりわけ後者は、多数の研究者、技術者を惹きつけるところである。以下に、収束型 X 線源にかかる、筆者等の成果を紹介する。

B. 研究方法

電子ビームの収束に最も適するのは電磁収束であるが、本研究では、その前段階として、静電収束を試みた。Fig. 1(a) は、試作装置のダイヤグラムである。各コンポーネントの材質、サイズは、図に示す通りである。用いた電子源は、CNFs-on-tip エミッターである (Fig. 1(b))。 (CNFs:カーボンナノファイバー)

C. 研究結果

1. X線焦点サイズ

ターゲット上での電子ビームサイズは、X線発生源(焦点)のサイズと同程度とされている。Fig. 2(a) は、解像度の決定に用いたテストチャートの X 線像で、たとえば、“白バンド”部の X 線強度変化は、Fig. 2(b) に示すように、ガウス分布となり、その変化率 (ガウス曲線) の半値幅が、焦点サイズの概略値をあたえる (Fig. 2(c))。 ⁴⁾ このようにしてもとめた、Fig. 1(b)のエミッターに対する焦点径は、約 $50\mu\text{m}$ である。

2. 解像度

X線像の解像度は、テストチャートを用いて直接測定できる。Fig. 3(b) は、Pb ストライプ(間隔: 10lp/mm) (Fig. 3(a))の垂直方向強度変化率であり、それぞれの曲線の半値幅の平均値から、解像度が算出される。Fig. 1(b)のエミッター一場合は、約 $50\mu\text{m}$ であり、焦点サイズと一致する。

3. 電子ビーム収束の効果

Fig. 4(a), Fig. 4(b)は、それぞれ、非収束型 X 線源、収束型 X 線源 (Fig. 1(a)) で得られた、小魚の透過 X 線像である。(a) は干魚、(b) は生魚である。後

者が、圧倒的に鮮鋭である。生魚は多量の水分を含み、本来なら、明瞭なX線像は得にくい。この一般的な事実を踏まえると、Fig. 4(b)のシャープネスは、注目に値する。

D. 結論

本研究で用いた電子収束系は極単純であるにも拘わらず、それによる解像度の向上は目覚ましい。収束能のより大きな電磁収束を採用することにより、一桁の解像度向上が見込まれ、細胞一個の大きさである、数ミクロンの分解能の得られることが予想される。単なる像観察にとどまらず、たとえば、蛍光X線分析にも踏み込むことにより、電界型X線源が、体表面近傍の異常細胞の検出に適用されることも予想される。⁹⁾

参考文献

- 1) H. Sugie, M. Tanemura, V. Filip, K. Iwata, K. Takahasi, and F. Okuyama, Appl. Phys. Lett. 78(2001)2578-2580.
- 2) A. Haga, S. Senda, Y. Sakai, M. Mizuta, S. Kita, and F. Okuyama, Appl. Phys. Lett. 84(2004)2208-2210.
- 3) S. Senda, T. Sakai, Y. Mizuta, S. Kita, and F. Okuyama, Appl. Phys. Lett. 85(2004)2208-2210.
- 4) Y. Sakai, A. Haga, S. Sugita, S. Kita, S.-I. Tanaka, F. Okuyama, and N. Kobayashi, Rev. Sci. Instrum. 78(2007)013305-1~6.
- 5) Y. Hayashi and F. Okuyama, Phys. Medicine and Biology, in preparation.

E. 研究発表

1. 論文発表

- 1) T. Nakazato, M. Nakanishi, S. Kita, F. Okuyama, Y. Shibamoto, and T. Otuska, J. Radiat. Res. 48(2007)153-161.
- 2) Y. Sakai, A. Haga, S. Sugita, S. Kita, S.-I. Tanaka, and F. Okuyama, Rev. Sci. Instrum. 78(2007)013305-1~6.

2. 学会発表

[無し]

F. 知的所有権

1. 特許取得

[無し]

2. 実用新案取得

[無し]

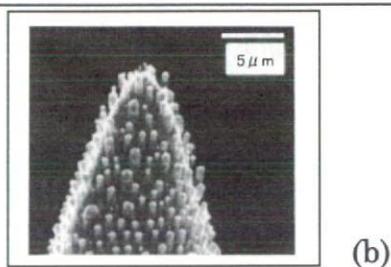
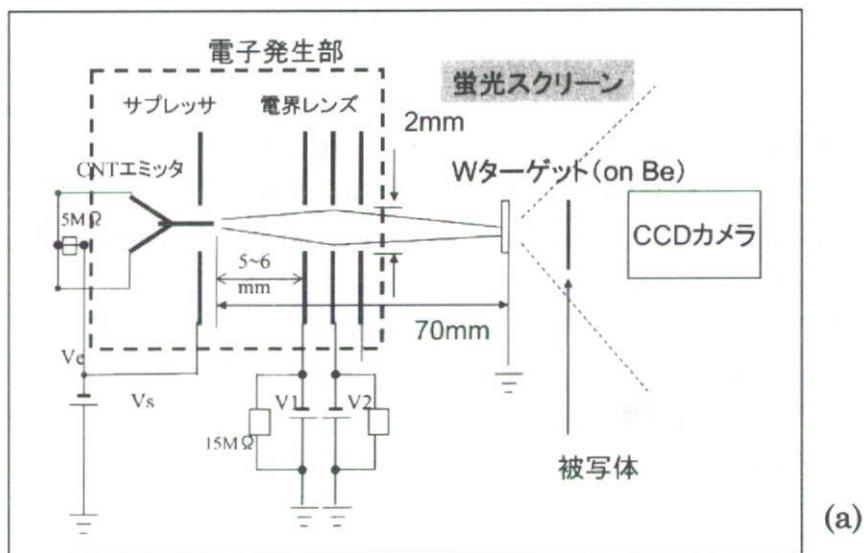


Fig. 1. 装置のダイアグラム、(a) , と用いたエミッターの一例、(b)。

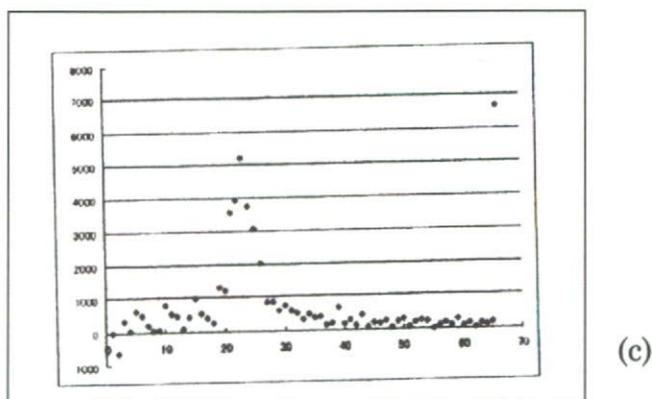
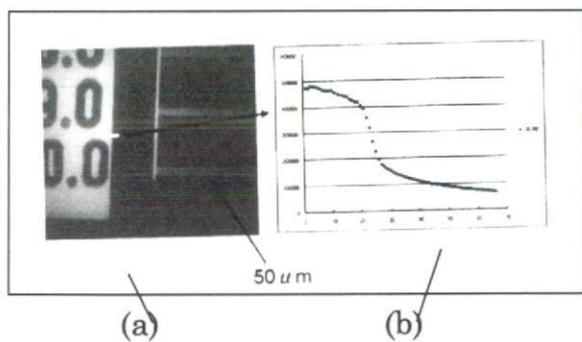


Fig. 2. 焦点径の決定。(a) : テストチャーとのX線像。
(b) : (a)の白バンドに沿ってX線強度変化。
(c) : (b) の変化率曲線。

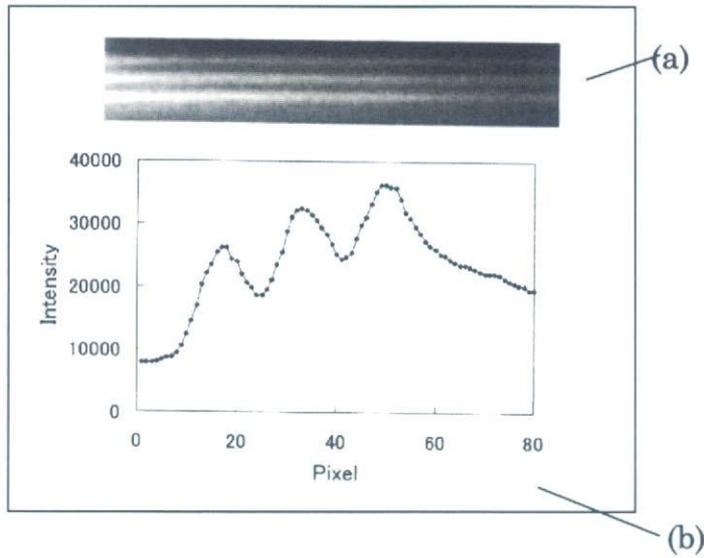
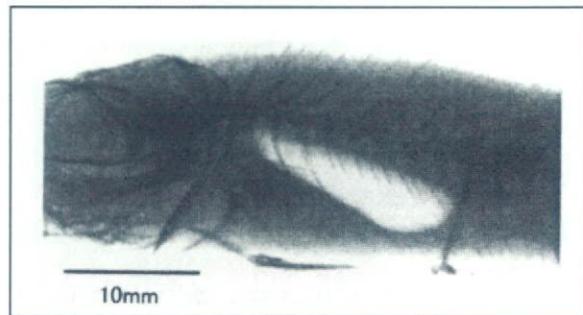


Fig. 3. Fig. 1(b)のエミッター
に対する解像度の決定。

(a) : ストライプ。(b) : ストラ
イプの垂直方向の変化率曲線。
各変化率曲線の半値幅の平均値
解像度を与える。



(a)



(b)

Fig. 4. 非収束型線源で記録された干魚の像、(a), と本研究で得られた生魚の
の像、(b)。解像度の違いは一目瞭然である。

II. 分担研究報告

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究報告書

イメージング質量分析を用いた生体組織評価（2）

分担研究者 田路和幸
研究協力者 佐藤義倫
研究協力者 荻澤 崇

東北大学大学院環境科学研究科教授
東北大学大学院環境科学研究科助教
ブルカー・ダルトニクス株式会社

研究要旨 我々は、フラーレン誘導体にエネルギーを与えると、フラーレンと誘導体に解離することに注目し、フラーレンがイメージング分子として使用できることを提案してきた。本年度は、①水溶化フラーレン ($C_{60}-(OH)_n$) の精製、②ラットに $C_{60}-(OH)_n$ を注入してから、1時間後と24時間後の臓器の切片をイメージング質量分析することにより、 $C_{60}-(OH)_n$ の各臓器（脳、肺、腎臓、肝臓）に対する $C_{60}-(OH)_n$ の可視化を行った。

$C_{60}-(OH)_n$ を注入したラットの1時間後の肝臓切片の質量イメージマッピングとその質量スペクトルから、720 m/z に C_{60} （質量数 720）に相当するピークを検出し、フラーレン構造が壊れるときの特有なフラグメント C_2 (24 Da) ロスも確認されたことから、肝臓に $C_{60}-(OH)_n$ が存在することが示唆された。その分布は質量イメージマッピングから示されるように、肝臓切片に満遍なく存在していることが確認できた。その他の脳、肺、腎臓の臓器では検出されなかった。一方、24時間後の各種臓器切片の質量スペクトルでは、720 m/z に C_{60} （質量数 720）に相当するピークを検出されない。このことより、1時間後に肝臓に滞留していた $C_{60}-(OH)_n$ が24時間後には代謝して排出している可能性が示唆された。

A. 研究目的

ナノテクノロジー分野において、フラーレンを代表する C_{60} は薬物活性機能が注目され、その生理活性機能¹⁻¹⁰が期待されている一方で、 C_{60} の生体への生体適合性、細胞毒性が懸念され、幾つかの毒性試験が行われている¹¹⁻¹⁴。特に水溶化フラーレンの溶解度（分散度）により、毒性に違いがあるという報告もあり¹⁵、水溶化フラーレンの体内挙動は興味深い。一方、フラーレンの生体内代謝を調べる研究は少なく¹⁶、SEM-EDX、EPMAなどの測定装置では、炭素で構成されているフラーレンを有機化合物である生体内で検出することは不可能である。したがって、放射性元素をフラーレンにラベルリングすることで生体内代謝機能が調べられるが、放射性元素を

取り扱うには設備が必要であり、容易な実験ではない。フラーレンはエネルギー的に安定な構造 (sp^2 構造) を持つことが知られており、また化学修飾を行うことによって水溶化も可能である。修飾部位は sp^3 混成軌道の1重結合になるため、容易に解離することが予測される。実際に、水溶化フラーレンのようなフラーレン誘導体はイオン化の段階で解離を起こし、もとの完全な状態である親イオンとして観測することはできず、解離して修飾部位の外れたフラーレンとその開裂イオンのみが観測されることが実証されている。逆に言えば、選択的標識を有したフラーレン誘導体を用いることにより、間接的モニタリングの実現を図ることが可能になる。つまり、目的のマーカーに選択的に結合するような水溶化フラ