

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3958792号
(P3958792)

(45) 発行日 平成19年8月15日(2007.8.15)

(24) 登録日 平成19年5月18日(2007.5.18)

(51) Int.C1.

F 1

CO 1 B 31/02	(2006.01)	CO 1 B 31/02	1 O 1 F
BO 1 J 23/89	(2006.01)	BO 1 J 23/89	M
B8 2 B 3/00	(2006.01)	B8 2 B 3/00	
DO 4 H 1/42	(2006.01)	DO 4 H 1/42	E

請求項の数 20 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平9-511359
(86) (22) 出願日	平成8年9月6日(1996.9.6)
(65) 公表番号	特表2001-520615 (P2001-520615A)
(43) 公表日	平成13年10月30日(2001.10.30)
(86) 國際出願番号	PCT/US1996/014188
(87) 國際公開番号	W01997/009272
(87) 國際公開日	平成9年3月13日(1997.3.13)
審査請求日	平成15年9月8日(2003.9.8)
(31) 優先権主張番号	60/003,449
(32) 優先日	平成7年9月8日(1995.9.8)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	60/016,313
(32) 優先日	平成8年5月8日(1996.5.8)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	501105635 ウィリアム・マーシュ・ライス・ユニバーシティ
	アメリカ合衆国テキサス州77843, ヒューストン, メイン・ストリート 610 O
(74) 代理人	100089705 弁理士 松本 一夫
(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】カーボンナノチューブを含有する組成物の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素及び1種以上の金属触媒を蒸発させる工程；得られた蒸気を凝縮させる工程；及び該蒸気から凝縮したカーボンナノチューブを含有する材料を回収する工程を含む、カーボンナノチューブを含有する組成物の作製方法において、

前記の炭素及び1種以上の金属触媒を蒸発させる工程が、第一の蒸発手段を用いて前記炭素及び1種以上の金属触媒を除去するための第一の蒸発を行い；そして第二の蒸発手段を用いて該第一の蒸発により除去された材料が消散する前に前記炭素及び1種以上の金属触媒を除去するように設定した第二の蒸発を行い、前記第二の蒸発手段は該第一の蒸発により該炭素及び1種以上の金属触媒から除去された材料が該第二の蒸発からのエネルギーを吸收するように、提供されていることを含む、前記作製方法。

【請求項 2】

炭素及び1種以上の金属触媒を蒸発させる工程；得られた蒸気を凝縮させる工程；及び該蒸気から凝縮したカーボンナノチューブを含有する材料を回収する工程を含む、カーボンナノチューブを含有する組成物の作製方法において、

前記の炭素及び1種以上の金属触媒を蒸発させる工程が、第一のレーザーパルスを用いて前記炭素及び1種以上の金属触媒を除去するための第一の蒸発を行い；そして第二のレーザーパルスを用いて該第一の蒸発により除去された材料が消散する前に前記炭素及び1種以上の金属触媒を除去するように設定した第二の蒸発を行い、前記第二のレーザーパルスは該第一の蒸発により該炭素及び1種以上の金属触媒から除去された材料が第二の蒸発か

10

20

らのエネルギーを吸収するように提供されていることを含む、前記作製方法。

【請求項 3】

炭素及び 1 種以上の金属触媒を蒸発させる工程；得られた蒸気を凝縮させる工程；及び該蒸気から凝縮したカーボンナノチューブを含有する材料を回収する工程を含む、カーボンナノチューブを含有する組成物の作製方法において、

前記方法は、1 種以上の第 V I I I 族遷移金属原子と会合しているカーボンナノチューブの活性末端をアニール領域中に維持しつつ該カーボンナノチューブの活性末端へ炭素源を供給する工程を更に含む、前記作製方法。

【請求項 4】

前記炭素源がグラファイト粒子、フラーレン粒子、炭素蒸気、一酸化炭素及び炭化水素類からなる群より選択される、請求項 3 に記載の方法。 10

【請求項 5】

該カーボンナノチューブが単層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、2 又は 3 いずれかに記載の方法。

【請求項 6】

該組成物が単層カーボンナノチューブのロープを含有することを特徴とする、請求項 1、2 又は 3 いずれかに記載の方法。

【請求項 7】

該組成物が単層カーボンナノチューブのフェルトを含有することを特徴とする、請求項 1、2 又は 3 いずれかに記載の方法。 20

【請求項 8】

前記炭素及び 1 種以上の金属触媒を蒸発させる工程がレーザーパルスを用いて行われる、請求項 1、2 又は 3 いずれかに記載の方法。

【請求項 9】

該炭素及び 1 種以上の金属触媒がアニール領域に維持される、請求項 1、2 又は 3 いずれかに記載の方法。

【請求項 10】

前記 1 種以上の金属触媒が第 V I I I 族遷移金属を含有する、請求項 1、2 又は 3 いずれかに記載の方法。

【請求項 11】

前記第 V I I I 族遷移金属がコバルト、ルテニウム、ニッケル及び白金からなる群より選択される、請求項 10 に記載の方法。 30

【請求項 12】

該アニール領域が 1,000 乃至 1,400 の温度に維持され、そして該アニール領域中の圧力が 100 乃至 800 Torr に維持される、請求項 3 又は 9 に記載の方法。

【請求項 13】

該アニール領域が炭素とアルゴン、ネオン、ヘリウム、一酸化炭素及びこれらの混合物からなる群より選択されたガスとを含む雰囲気に維持される、請求項 3 又は 9 に記載の方法。

【請求項 14】

該アニール領域の雰囲気が炭素と鉄、コバルト、ルテニウム、ニッケル及び白金からなる群より選択される 1 種以上の遷移金属とを含む、請求項 3 又は 9 に記載の方法。 40

【請求項 15】

前記カーボンナノチューブの少なくとも 10% がアームチェア (n, n) 型である、請求項 1、2 又は 3 いずれかに記載の方法。

【請求項 16】

前記カーボンナノチューブの少なくとも 50% がアームチェア (n, n) 型である、請求項 1、2 又は 3 いずれかに記載の方法。

【請求項 17】

前記カーボンナノチューブが (10, 10) 型である、請求項 15 又は 16 に記載の方法。

50

【請求項 18】

該炭素及び1種以上の金属触媒を混合して該蒸気を生成するためのレーザー光線で叩かれる標的を形成する、請求項1、2又は3いずれかに記載の方法。

【請求項 19】

前記単層カーボンナノチューブの平均直径が13.8Åである、請求項5～7いずれかに記載の方法。

【請求項 20】

炭素及び1種以上の第V_{II}I族遷移金属の混合物を蒸発手段を用いて蒸発させることにより炭素及び1種以上の第V_{II}I族遷移金属を含む蒸気を作製し；該蒸気を凝縮させて1種以上の第V_{II}I族遷移金属原子と会合した単層カーボンナノチューブの活性末端を有する該単層カーボンナノチューブを形成し；該単層カーボンナノチューブの活性末端をアニール領域内に維持しながら、該単層カーボンナノチューブの活性末端へ炭素蒸気を供給することを含む、単層カーボンナノチューブの作製方法。

10

【発明の詳細な説明】

発明の要約

本発明は、カーボンナノチューブの“ライブエンド”(live end)の、好ましくは単層壁(single-wall)カーボンナノチューブのライブエンドの周囲で、適切な条件で炭素蒸気を凝縮させて単層壁カーボンナノチューブを作る方法を提供する。ライブエンドを有する単層壁カーボンナノチューブの形成方法は、適切な量の一種類のV_{II}I族遷移金属または二種類以上のV_{II}I族遷移金属の混合物と共に炭素を蒸発させ、この蒸気を適切なアニーリング条件に維持し、炭素／金属蒸気から凝縮した煤及び／または他の材料を集めるというものである。本発明の一実施例では、グラファイトと一種類以上のV_{II}I族遷移金属との混合物で形成された複合棒(composite rod)を直接レーザー蒸発させて、遷移金属／グラファイト蒸気をしばらく加熱管中に維持すると、単層壁カーボンナノチューブが生成した。本発明の別の実施例では、二つの異なるレーザーパルスを時間間隔を開けて利用して複合棒を蒸発させ、複合棒をより均一かつ有效地に蒸発させた。

20

また本発明は、単層壁カーボンナノチューブの束(ropes)を作る方法を提供する。この束が含む約100～500の単層壁カーボンナノチューブは、全て互いに大まかに平行であり、約17オングストローム(Å)の格子常数を有する二次元(“2-D”)三角格子となって配列する。束状の単層壁カーボンナノチューブは直径が13.8±0.3または約13.8±0.2であり、これは単層壁カーボンナノチューブとして可能な他のサイズよりも優勢である。本発明は、本文書中に開示する単層壁カーボンナノチューブと単層壁カーボンナノチューブの束とを作る方法を含み、加えてこの方法により生成される生成物と組成物とを含む。

30

例えば、コバルトとニッケルとの1:1の原子混合物を、原子比にして1～3%の量でグラファイト(97～99原子%炭素)と混ぜ、加熱、圧縮して複合棒を形成した。この遷移金属／グラファイト複合棒の一部を、温度約1000～1300に維持している管内でレーザーにより蒸発させた。アルゴンガス流は管を通り抜け、管内の圧力は約500Torrに維持された。グラファイト／遷移金属複合棒の一端から材料はレーザーにより蒸発し、炭素、コバルト及びニッケルを含む蒸気を生じた。この蒸気から集めた煤は、従来観察されたよりもはるかに高濃度の単層壁カーボンナノチューブを生成した。複合棒の下流に集まる生成物の堆積物中の全炭素の約50%以上が、個々に独立したナノチューブとしてかまたはナノチューブの束として存在する単層壁カーボンナノチューブだった。単独で使用するどのV_{II}I族遷移金属とも同様に、二種類以上の他のV_{II}I族遷移金属の組み合わせにより、本発明の方法で濃度0.1～10原子%の単層壁カーボンナノチューブを生成する。好ましくは、ルテニウム、コバルト、ニッケル及び白金からなる群から選択される一種類以上のV_{II}I族遷移金属が使われる。

40

また本発明に含まれる実施例では、ライブエンドを有するカーボンナノチューブ、好ましくは単層壁カーボンナノチューブは、管の加熱部分(アニーリング区画)内で捕捉され、維持される。タンクステンワイヤまたはメッシュ格子を管内のターゲットの下流に取り付

50

けることができ、これにより、炭素と一種類以上のVIII族遷移金属とを含むターゲットの蒸発から形成されるカーボンナノチューブをいくらか捕捉する。ライブエンドを有するカーボンナノチューブが捕捉された後は、カーボンナノチューブのライブエンドに供給される炭素蒸気は、次のようにして供給できる。(i)炭素と一種類以上のVIII族遷移金属とを含むターゲットを連続レーザー蒸発させる、(ii)炭素と一種類以上のVIII族遷移金属とを含むターゲットのレーザー蒸発を止め、炭素を含むか本質的に炭素からなるか炭素からなるターゲットのレーザー蒸発を開始する、(iii)レーザー蒸発を全く止め、何らかの他の供給源からカーボンナノチューブのライブエンドに炭素を導入する。ステップ(iii)は、例えば、グラファイト粒子、フラーレン粒子、炭素蒸気、一酸化炭素(CO)、または炭化水素類を、カーボンナノチューブのライブエンドのそばを通過するアルゴンガスに加えるか、または、COまたは炭化水素ガス(不活性ガスを使わずに)をカーボンナノチューブのライブエンドのそばを通過させる、という方法で達成できる。この実施例では、少なくとも一つのライブエンドを有するカーボンナノチューブが形成された後では、オープン温度(アニーリング区画温度)を下げることできる。温度範囲は400~1500にでき、最も好ましくは500~700である。本発明の他の特徴は、以下の図面の幾つかの図の説明と発明の詳細な説明とから明らかになる。

図面の幾つかの図の説明

図1は、本発明を実施するための装置の線図である。

図2Aは、単層壁ナノチューブの中倍率の透過型電子顕微鏡像である。

図2Bは、隣り合う単層壁カーボンナノチューブの高倍率像である。

図2Cは、隣り合う単層壁カーボンナノチューブの高倍率像である。

図2Dは、隣り合う単層壁カーボンナノチューブの高倍率像である。

図2Eは、7つの隣り合う単層壁カーボンナノチューブ断面の高倍率像である。

図3は、二つの異なるレーザーパルスを利用して複合棒ターゲットを蒸発させることにより本発明を実施するための装置の線図である。

発明の詳細な説明

いくつかの状況で、蒸発炭素からのフラーレンの生成と共にフラーレンチューブ(fullerene tubes)が生成することは知られている。Ebbesen et al.,(Ebbesen I),"Large-Scale Synthesis Of Carbon Nanotubes,"Nature,Vol.358,p.220(July 16,1992)及びEbbesen et al.,(Ebbesen II),"Carbon Nanotubes,"Annual Review of Materials Science,Vol.24,p.235(1994)。そのようなチューブは、本文書中でカーボンナノチューブと呼ぶ。以前に調べられたカーボンナノチューブの多くは、多層壁(multiple walls)を有しており、すなわち、このカーボンナノチューブは、細い円筒が中央にあり、それをすぐ接したより太い円筒が囲み、さらにそれをすぐ接したさらにより太い円筒が囲むような同軸円筒に似ていた。各円筒はカーボンナノチューブの“壁”に相当した。理論的には、カーボンナノチューブで可能な壁の数に制限はなく、7つまでの壁を有するカーボンナノチューブが従来技術で確認されている。Ebbesen II;Iijima et al.,"Helical Microtubules Of Graphitic Carbon,"Nature,Vol.354,p.56(November 7,1991)。

多層壁(multi-wall)カーボンナノチューブは、フラーレンを作る炭素アーク方法で使われる炭素電極上の炭素堆積物中に発見された。Ebbesen I、Ebbesen II。また、フラーレン製造用炭素アーク装置で使われる一方かまたは両方の炭素電極中の炭素に、特定の金属または特定の金属の混合物を加えることで、単層壁カーボンナノチューブを作れることも知られている。Iijima et al.,"Single-Shell Carbon Nanotubes of 1nm Diameter,"Nature,Vol.363,p.603(1993);及びBethune et al.,"Cobalt Catalyzed Growth of Carbon Nanotubes with Single Atomic Layer Walls,"Nature,Vol.363,p.605(1993)を参照されたい。従来技術では、米国特許第5,227,038号で説明されるフラーレン製造に有用であると従来から知られているDCアーク放電装置を使って、単層壁カーボンナノチューブを作る方法が確認されている。単層壁カーボンナノチューブは、DCアーク放電装置を使って、炭素と低いパーセンテージのVIII族遷移金属とを同時にアーク放電装置の陽極から蒸発させて作られた。Iijima et al."Single-Shell Carbon Nanotubes of 1nm Diameter,"Nature,50

Vol.363,p.603(1993);Bethune et al., "Cobalt Catalyzed Growth of Carbon Nanotubes with Single Atomic Layer walls,"Nature,Vol.63,p.605(1993);Ajayan et al., "Growth Morphologies During Cobalt Catalyzed Single-Shell Carbon Nanotubes Synthesis,"Chem.Phys.Lett.,Vol.215,p.509(1993);Zhou et al., "Single-Walled Carbon Nanotubes Growing Readily From YC_2 Particles,"Appl.Phys.Lett.,Vol.65,p.1593(1994);Seraphin et al., "Single-Walled Tubes and Encapsulation of Nanocrystals Into Carbon Clusters,"Electrochem.Soc.,Vol.142,p.290(1995);Saito et al., "Carbon Nanocapsules Encaging Metals and Carbides,"J.Phys.Chem.Solids,Vol.54,p.1849(1993);Saito et al., "Extrusion of Single-Wall Carbon Nanotubes Via Formation of Small Particles Condensed Near an Evaporation Sources,"Chem.Phys.Lett.,Vol.236,p.419(1995)を参照されたい 10
。また上記の金属の混合物は、アーク放電装置における单層壁カーボンナノチューブの收率をかなり上げることも知られている。Lambert et al., "Improving Conditions Toward Isolating Single-Shell Carbon Nanotubes,"Chem.Phys.Lett.,Vol.226,p.364(1994)を参考されたい。

本発明の单層壁カーボンナノチューブは、多層壁カーボンナノチューブに比べて欠陥が無い可能性がはるかに高い。单層壁カーボンナノチューブの欠陥は、多層壁カーボンナノチューブの欠陥に比べて生じる可能性が低く、というのは、後者は所々に欠陥(occasional defects)があっても耐えられるのに対し、前者は、不飽和炭素原子価間に架橋を形成して欠陥を補償するような隣接する壁がないからである。单層壁カーボンナノチューブは、同様の直径をもつ多層壁カーボンナノチューブに比べて欠陥がより少ないので、より強く 20
、より伝導性があり、従ってより有用である。

カーボンナノチューブ、特に本発明の单層壁カーボンナノチューブは、コンピュータに使われる集積回路または半導体チップのような超小型素子(micro devices)内の電気的コネクタ製造に有用であり、これはカーボンナノチューブの電気伝導率とサイズが小さいこととが理由である。カーボンナノチューブは、光学的振動数のアンテナとして、及び走査形トンネル顕微鏡(STM)及び原子間力顕微鏡(AFM)のような走査形プローブ顕微鏡のプローブとして有用である。また、カーボンナノチューブは、グラファイトまたはカーボンブラックのような他の型の炭素で強化されるかまたはそのような炭素と組み合わせることができるなどの複合材料中の強化剤(strengthening agent)としても有用である。 30

カーボンナノチューブは、カーボンブラックの代わりまたはカーボンブラックと共に、自動車両のタイヤに使うことができる。カーボンナノチューブは、グラファイト纖維の代わりまたはグラファイト纖維と共に、飛行機の翼とゴルフクラブ及び釣竿のシャフトとを始めとするグラファイト纖維を使うなどの用途にも有用である。またカーボンナノチューブは、ポリマー技術では周知のようにして異形材(shapes)、シートまたはフィルムに形成できるような形成可能(moldable)ポリマーと組み合わせ使い、異形材、シートまたはフィルムを強化し及び/または電気伝導性の異形材、シートまたはフィルムを作ることができる。またカーボンナノチューブは、水素化、改質及びクラッキング触媒のような、工業及び化学プロセスで使われる触媒の担持体としても有用である。

本発明により作られる单層壁カーボンナノチューブの束は、金属性であり、すなわち比較的低抵抗で電荷を伝導する。この束は、電気的導体が必要などの用途にも有用であり、例えば、電気伝導性点(electrically conductive points)またはポリマーコーティングの添加剤として、またはSTMまたはAFMのプローブ用先端として有用である。 40

カーボンナノチューブを定義する際には、承認された用語体系を使うと助けになる。本出願では、参考文献として本文書中に含まれているものであるが、M.S.Dresselhaus,G.Dresselhaus, and P.C.Eklund, *Science of Fullerness and Carbon Nanotubes*, Chap.19,特にpp.756-760,(1996)、出版元はAcademic Press,525 B Street,Suite 1900, San Diego, California 92101-4495または6277 Sea Harbor Drive,Orlando,Florida 32877(ISBN 0-12-22182 0-5)を使う。本文書中に説明されるデュアルレーザーパルス機能により、多量の(10, 10)单層壁カーボンナノチューブが生成する。(10, 10)チューブは“肘かけ椅子”(armchair)チューブとして知られる。肘かけ椅子チューブは全て金属性である。他の 50

肘かけ椅子チューブは(n , n)と表示され、ここで n は1~無限大の整数であり、好ましくは1~1000、より好ましくは5~500の整数である。(10 , 10) 単層壁カーボンナノチューブの管直径は、およそ13.8 ± 0.3 または13.8 ± 0.2 である。

本発明は、単層壁カーボンナノチューブを作る方法を提供し、この方法では、炭素と一種類以上のVIII族遷移金属との混合物を含むか本質的にこの混合物からなるかこの混合物からなるターゲットから、レーザービームにより材料を蒸発させる。ターゲットから生じる蒸気は、単層壁カーボンナノチューブが優勢なカーボンナノチューブを形成し、そしてこの中では(10 , 10)チューブが優勢である。またこの方法により、かなりの量の単層壁カーボンナノチューブが生成し、このチューブは束として配列し、すなわち、単層壁カーボンナノチューブは、図2A~2Eに示すように互いに平行に伸びる。再度、(10 , 10)チューブは、各束で見られる優勢なチューブである。レーザー蒸発法は、カーボンナノチューブを作る際、アーク放電法に優る幾つかの利点を提供する。すなわち、レーザー蒸発により、単層壁カーボンナノチューブの成長にとって有利な条件をはるかに良く制御できることと、レーザー蒸発法により、連続運転が可能になることと、レーザー蒸発法により、より高い収率とより高品質で単層壁カーボンナノチューブを製造できることである。本文書中に説明されるように、レーザー蒸発法はまた、より長いカーボンナノチューブとより長い束を製造するのに使える。

カーボンナノチューブの直径の範囲は、単層壁カーボンナノチューブの約1ナノメートル(nm)から、単層壁または多層壁カーボンナノチューブの3nm、5nm、10nm、30nm、60nmまたは100nmまでを取れる。カーボンナノチューブの長さの範囲は、50nmから、1ミリメートル(mm)、1センチメートル(cm)、3cm、5cmまたはそれより大までを取れる。本発明により作られる生成物中の単層壁カーボンナノチューブの収率は、並外れて高い。単層壁カーボンナノチューブの収率として、蒸発する材料の10wt%より大、30wt%より大及び50wt%より大が本発明では可能である。

さらに説明するように、一種類以上のVIII族遷移金属は、カーボンナノチューブ及び/または束の長さの成長に触媒作用を及ぼす。また、一種類以上のVIII族遷移金属は、単層壁カーボンナノチューブと単層壁カーボンナノチューブの束とを高収率で選択的に生成する。カーボンナノチューブ及び/または束の成長を達成する機構は完全には理解されていない。しかしながら、カーボンナノチューブの端に一種類以上のVIII族遷移金属が存在することは、カーボンナノチューブを生じる炭素蒸気から固体構造への炭素の付加を促進するようである。出願人はこの機構が、生成物中の単層壁カーボンナノチューブ及び/または束の高収率と選択性との原因であると信じ、この機構を単に本発明の結果の説明として利用して本発明を説明する。たとえこの機構が部分的にあるいは全く正しくないと判明したとしても、これらの結果を達成する本発明はそれでも完全に本文書中に説明される。

本発明の一様態は、カーボンナノチューブ及び/またはカーボンナノチューブの束を作る方法を含み、この方法は、炭素蒸気をカーボンナノチューブのライブエンドに供給し、その間カーボンナノチューブのライブエンドをアニーリング区画に維持するというステップを含む。本発明によれば、加熱区画に維持され炭素を含むターゲットにレーザービームが衝突するような装置により炭素を蒸発できる。同様の装置は文献中に説明されており、例えば、参考文献として本文書中に含まれている米国特許第5,300,203号と、Chai et al., "Fullerenes with Metals Inside," J.Phys.Chem., Vol.95, no.20, p.7564(1991)とで説明されている。

少なくとも一つのライブエンドを有するカーボンナノチューブは、ターゲットが一種類のVIII族遷移金属または二種類以上のVIII族遷移金属の混合物を含む場合にも形成される。本出願では、カーボンナノチューブの“ライブエンド”という用語は、一種類以上のVIII族遷移金属の原子が位置するカーボンナノチューブの端を指す。ナノチューブの一方かまたは両方の端がライブエンドとなることができる。ライブエンドを有するカーボンナノチューブは、最初に本発明のレーザー蒸発装置内で生成されるが、その方法は、炭素と一種

10

20

30

40

50

類以上のVIII族遷移金属とを含むターゲットから材料をレーザービームを使って蒸発させ、次に炭素/VIII族遷移金属蒸気をアニーリング区画に導入する、というものである。任意で第二のレーザービームを使って、ターゲットから炭素を蒸発させる助けとする。ライブエンドを有するカーボンナノチューブは、アニーリング区画中で生じ、次に蒸気からカーボンナノチューブのライブエンドに炭素を触媒的に付加することにより長さが成長する。追加の炭素蒸気が次にカーボンナノチューブのライブエンドに供給され、カーボンナノチューブの長さが増大する。

形成されたカーボンナノチューブが常に単層壁カーボンナノチューブとは限らない。それは2、5、10、またはそれより大きい数の壁を有する多層壁カーボンナノチューブ（同軸カーボンナノチューブ）のことがある。しかし好ましくは、カーボンナノチューブは単層壁カーボンナノチューブであり、本発明は、選択的に（10, 10）単層壁カーボンナノチューブを多層壁カーボンナノチューブに比べてより多量に、そして時にははるかにより多量に生成する方法を提供する。カーボンナノチューブのライブエンドが最初に形成されるアニーリング区画は、温度を500～1500に維持すべきであり、より好ましくは1000～1400、最も好ましくは1100～1300に維持すべきである。本発明の実施例では、ライブエンドを有するカーボンナノチューブは、アニーリング区画内で捕捉され、維持され、さらなる炭素付加により長さが成長するが（VIII族遷移金属蒸気のさらなる付加の必要なしに）、アニーリング区画温度はより低くすることができ、400～1500に、好ましくは400～1200、最も好ましくは500～700である。アニーリング区画中の圧力は、50～2000 Torrの範囲、より好ましくは100～800 Torr、最も好ましくは300～600 Torrに維持すべきである。アニーリング区画中の雰囲気は、炭素を含む。通常アニーリング区画中の雰囲気はまた、炭素蒸気をアニーリング区画から収集区画に押し流すガスも含む。カーボンナノチューブの形成を妨げないガスならばどれでもスイープガス（sweep gas）として働くが、好ましくはスイープガスは、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドンまたはこれらの二つ以上の混合物のような不活性ガスである。ヘリウム及びアルゴンが最も好適である。不活性ガス流をすることで、温度制御能力が得られ、さらに重要なことには、炭素をカーボンナノチューブのライブエンドに輸送する能力が得られる。本発明の幾つかの実施例では、他の材料が炭素と共に蒸発している時に、例えば一種類以上のVIII族遷移金属であるが、これらの化合物及びこれらの化合物蒸気もアニーリング区画の雰囲気中に存在する。純金属を使う場合、結果として生じる蒸気は金属を含む。金属酸化物を使う場合、結果として生じる蒸気は、金属と酸素のイオンまたは分子とを含む。

カーボンナノチューブのライブエンドにおいて一種類以上のVIII族遷移金属の触媒活性を消すかまたはかなり減少させるような材料が、あまりにも多く存在することを避けるのは重要である。水（H₂O）及び/または酸素（O₂）はあまりにも多く存在すると、一種類以上のVIII族遷移金属の触媒活性を消すかまたはかなり減少させることが知られている。従って、水と酸素とをアニーリング区画中の雰囲気から排除するのが好ましい。通常、5wt%未満、より好ましくは1wt%未満の水と酸素とを有するスイープガスを使用すれば十分である。最も好ましくは、水と酸素とは0.1wt%未満である。

好ましくは、ライブエンドを有するカーボンナノチューブの形成とその後のカーボンナノチューブへの炭素蒸気の付加とは、全て同じ装置内で達成される。好ましくは、装置は、炭素と一種類以上のVIII族遷移金属とを含むターゲットを狙うレーザーを備え、そしてターゲットとアニーリング区画とは、例えばアニーリング区画をオープン中に維持することで適切な温度に維持される。レーザービームは、炭素と一種類以上のVIII族遷移金属とを含むターゲットに衝突するよう狙いをつけることができ、ここでターゲットは石英管内に取り付けられ、さらに石英管は適切な温度に維持された炉内に維持される。上に特筆したように、オープン温度は最も好ましくは1100～1300の範囲以内である。管は必ずしも石英管である必要はない。この管は、温度（1000～1500）に耐えられるなどの材料ででも作ることができる。石英の他に、アルミナまたはタンクステンを使って管を作ることもできるかもしれない。

10

20

30

40

50

第二のレーザーもターゲットを狙い、両方のレーザーが各々別の時間にレーザーエネルギーのパルスを発するようにタイミングを調節させた場合に、結果が改善された。例えば第一のレーザーは、ターゲットの表面から材料を蒸発させるのに十分な強度のパルスを発することができる。一般に、第一のレーザーのパルスは約10ナノ秒(n s)続く。第一のパルスが止まった後、第二のレーザーのパルスがターゲットに当たるかまたは第一のパルスにより作られた炭素蒸気またはプラズマに当たり、ターゲットの表面から材料がより均一でより連続的に蒸発できる。第二のレーザーパルスの強度は、第一のパルスと同じかまたはより低い強度にできるが、第二のレーザーのパルスは一般に第一のレーザーのパルスよりも強く、また一般に第一のパルスの終りから約20~60n s遅れ、より好ましくは40~55n s遅れる。

第1および第2のレーザーのための典型的な仕様の実施例をそれぞれ実施例1および3に示すこととする。大まかな説明としては、第1のレーザーは波長としては11ないし0.1μm、エネルギーとしては0.05ないし1ジュール、繰り返し周波数としては0.01ないし1000ヘルツ(Hz)にあってもよい。第1のレーザーパルスの継続時間は 10^{-13} 秒ないし 10^{-6} 秒(s)に変わってもよい。第2のレーザーは波長としては11ないし0.1μm、エネルギーとしては0.05ないし1ジュール、繰り返し周波数としては0.01ないし1000ヘルツ(Hz)にあってもよい。第2のレーザーパルスの継続時間は 10^{-13} 秒ないし 10^{-6} 秒(s)に変わってもよい。第2のレーザーパルスの開始は第1のレーザーパルスの終了から約10ないし100n sだけ離れてなくてはならない。第2のパルスを供給するレーザーが紫外(UV)レーザー(例えば、エキシマーレーザー)であるならば、遅延時間は1ないし10ミリ秒にまで長くすることができる。しかし第2のパルスが可視ないし赤外(IR)レーザーであるならば、その吸着は好ましくは第1のパルスで生じたプラズマ中の電子によって行われる。この場合には、パルス間の最適遅延時間は約20ないし60nsであり、より好ましくは40ないし55nsであり、最も好ましくは40ないし50nsである。第1および第2のレーザーのこれらの範囲は約0.3ないし10mmの直径の標的複合材の棒上の点に焦点を合わせたビームである。第1および第2のレーザーパルス間の遅延時間はパルス化レーザーを利用する技術に公知であるコンピューター制御によって実行される。出願人はChestnut Ridge Road 700, ニューヨーク州Chestnut Ridge 10977-6499のLeCroy Research SystemsのC A M A C クレートとともにイリノイ州Lockport 60441のMaryknoll Drive 11のKinetics System Corporationのタイミングパルス発生機およびLeCroy Research Systemsのナノパルサーも併用した。多重第1レーザーおよび多重第2レーザーはより大きな標的にスケールアップするためには必要であるかもしくなく、またはより強力なレーザーを使用しても良い。多重レーザーの主たる特徴は第1のレーザーが標的表面から蒸気またはプラズマ中に素材を平らに削磨し、その素材が原子または小さな分子(1分子当たり炭素10個よりすくない)に蒸発することを保証するように、蒸気またはプラズマ羽毛中の削磨された素材の中に十分なエネルギーを放出させることである。第2のレーザーパルスが第1のパルスの直後に到着するならば、第1のパルスによって生じたプラズマが極めて密なので、第2のレーザーパルスがプラズマによって反射される。第2のレーザーパルスが第1のパルスから極めて遅れて到着するならば、第1のレーザーパルスによって生じたプラズマおよび/または削磨された素材が標的表面を叩くのである。しかし、本件に記載するように、第2のレーザーパルスがプラズマ直後に到着するように時間設定されているならば、および/または削磨された素材が形成されたならば、プラズマおよび/または削磨された素材が第2のレーザーパルスからのエネルギーを吸収する。また、第1のレーザーパルスの後に第2のレーザーパルスが続くというこの連続が第1および第2のレーザーパルスと同一の繰り返し周波数、すなわち0.01ないし1000Hzでくり返されると言うことに注意する必要がある。

実施例中で記載したレーザーに加えて、本発明中の有用なレーザーの他の実施例はXeF(365nm波長)レーザー、XeCl(308nm波長)レーザー、KrF(248nm波長)レーザーまたはArF(193nm波長)レーザーを包含している。選択的ではあるが、しかしながらより好ましくは、掃引ガスが標的の上流に向う管に導入され、標的を過ぎて流れて行き、下流の標的から蒸気を運ぶのである。石英管は炭素蒸気および1種以上のVII族の

遷移金属が炭素標的の下流点で、しかしながら石英管の加熱部分内において炭素ナノチューブを形成すると言う条件に維持されてなくてはならない。焼なまし帯域中で生じる炭素ナノチューブの収集は石英管の遙か下流末端の内側部分で冷却された収集器を維持することによって促進してもよい。例えば、炭素ナノチューブは石英管の中心の中に挿入されている水冷式の金属構造物の上で収集される。炭素ナノチューブは条件が妥当な所、好ましくは水冷式の収集器の所に集まる。

いかなるV_{II}I族遷移金属も本発明の中の1種以上のV_{II}I族遷移金属として使用しても良い。V_{II}I族遷移金属は鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)および白金(Pt)である。好ましくは、1種以上のV_{II}I族遷移金属は鉄、コバルト、ルテニウム、ニッケルおよび白金からなるグループから選択される。最も好ましくは、コバルトおよびニッケルの混合物またはコバルトおよび白金の混合物が使用される。本発明で有用なその1種以上のV_{II}I遷移金属は純粹金属、その金属の酸化物、その金属の炭化物、その金属の硝酸塩またはV_{II}I族遷移金属を含むその他の化合物として使用しても良い。好ましくは、1種以上のV_{II}I族遷移金属は純粹の金属、その金属の酸化物またはその金属の硝酸塩として使用しても良い。活性末端を有する炭素ナノチューブの製造を促進するために炭素と結合する1種以上のV_{II}I族遷移金属の量は0.1ないし10原子パーセント、好ましくは0.5ないし5原子パーセント、最も好ましくは0.5ないし1.5原子パーセントである。本出願書においては、原子パーセントとは存在する原子の全数に対する特定の原子のパーセントを意味する。例えば、ニッケルと炭素の1原子パーセント混合物はニッケル+炭素の原子の合計数の中で1%がニッケル(その他の99%が炭素である)ことを意味している。2種以上のV_{II}I族遷移金属の混合物を使用するときには、各金属は金属混合物の1ないし99原子%であり、好ましくは金属混合物の10ないし90原子%であり、最も好ましくは金属混合物の20ないし80原子%である。2種のV_{II}I族遷移金属が使用されるときには、各金属は最も好ましくは金属混合物の30ないし70原子%である。3種のV_{II}I族遷移金属が使用されるときには、各金属は最も好ましくは金属混合物の20ないし40原子%である。

1種以上のV_{II}I族遷移金属は本件に記載したように、炭素と結合させられており、レーザーによる蒸発のための標的を形成している。標的の残余部分は炭素であり、黒鉛型の炭素、フラー・レン型の炭素、ダイモンド型の炭素、ポリマーまたは炭化水素のような化合物型中の炭素、またはこれらの2種以上の混合物を含んでいても良い。最も好ましくは、標的を形成するために使用する炭素は黒鉛である。

炭素を1種類以上のV_{II}I族遷移金属と特定の比率で混合し、その後にレーザー蒸発方法で、炭素および1種以上のV_{II}I族遷移金属を含む標的を形成するようにに結合させる。標的は室温で炭素と1種以上のV_{II}I族遷移金属とを炭素セメントと一緒に混合し、その後にその混合物を鋳型にいれることによって作成しても良い。鋳型中の混合物をその後に圧縮し、約4ないし5時間約130℃に加熱し、その間に炭素セメントのエポキシ樹脂は硬化する。使用する圧縮圧力は黒鉛、1種以上のV_{II}I遷移金属および炭素セメントの混合物を空隙を有さない鋳型形態に圧縮することに十分でなくてはならぬ、その結果鋳型成形品が構造的に一体構造を維持してなくてはならない。鋳型成形品はその後に流動するアルゴン雰囲気中で約8時間かけて810℃の温度に徐々に加熱することによって炭化される。鋳型成型し、かつ炭化した標的は炭素と1種以上のV_{II}I族遷移金属を含む蒸気を発生させる標的として使用する前に、約1200℃に流動アルゴン雰囲気中で12時間かけて加熱される。

本発明は炉中のレーザー蒸発器の断面図である図1を参照してより良く理解することができる。標的10は管12の中に位置している。標的10は炭素を含んでおり、しかも1種以上のV_{II}I族の遷移金属を含んでいてもよい。管12は絶縁物16および加熱素子帯域18を含む炉14の中に位置している。炉14の対応する部分は絶縁物16'および加熱素子帯域18'で示されている。管12は炉14の中に位置しており、その結果標的10は加熱素子帯域18の中にある。

10

20

30

40

50

図1は管12の下流末端24にある管12の中に挿入されている水冷式収集器20も示している。アルゴンまたはヘリウムのような不活性ガスは管12の上流末端22に導入され、その結果流動は管12の上流末端22から下流末端24に進行する。レーザービーム26は標的10に焦点を合わせているレーザー(図示されてない)によって発生させられている。運転中は、炉14は所定の温度、好ましくは1100ないし1300に、通常は約1200に加熱される。アルゴンを掃引ガスとして上流末端22に導入する。アルゴンは場合によっては、炉14の温度とほぼ同じ温度である所定の温度に予備加熱しておいてもよい。レーザービーム26は標的10中の素材を蒸発させるように標的10を叩いている。標的10からの蒸気は下流末端24に向かってアルゴン流を流動させることによって運ばれる。標的がもっぱら炭素のみを含むならば、得られた蒸気は炭素蒸気である。1種以上のV I I I 族遷移金属が標的の一部として含まれているならば、その蒸気は炭素と1種以上のV I I I 族遷移金属を含む。
10
炉からの熱および流動するアルゴンは焼なまし帯域として管の内部の中のある部分にとどまっている。図1中の印28をつけた部分の管12の中の内容積は炭素蒸気が凝縮し始め、その後に実際に凝集して炭素ナノチューブを形成する焼なまし帯域である。水冷式収集器20は焼なまし帯域の中で形成された炭素ナノチューブを収集する表面上で700またはそれ以下の温度、好ましくは500またはそれ以下の温度に維持されていてもよい。
本発明の1実施態様では、活性末端を有する炭素ナノチューブは管12の焼なまし帯域部分の中にあるタンゲステンセン線に捕捉されている、またはちりばめられるともある。この実施態様では、1種以上のV I I I 族遷移金属を有する蒸気の製造を継続する必要はない。この場合、標的10は炭素を含有するが、いかなるV I I I 族遷移金属を含有しない標的に切り替えてよく、炭素が炭素ナノチューブの活性末端に追加されることになる。
20
標的が1種以上のV I I I 族遷移金属を含んでいる本発明の他の実施態様においては、レーザービーム26によって発生させられた蒸気は炭素と1種以上のV I I I 族遷移金属を含有している。その蒸気は水冷式収集器20、好ましくは水冷式収集器20の先端30上に析出した焼なまし帯域の中で炭素ナノチューブを生じている。通常は一部のフラーレンと黒鉛が同じように生成するにもかかわらず、炭素と一緒に1種以上のV I I I 族遷移金属が蒸気中に存在することがフラーレンの代わりに炭素ナノチューブを優先して生じさせる。焼なまし帯域では、蒸気からの炭素は炭素ナノチューブの活性末端に存在する1種以上のV I I I 族遷移金属の触媒効果のために選択的に炭素ナノチューブの活性末端に添加される。
30
図3はタンゲステン線32が標的10の管12の下流で直径方向に、しかしながら焼なまし帯域中に伸ばされるような長い炭素ナノチューブを作製するように使用することができる本発明の選択的実施態様を示している。レーザービームパルスが標的10に衝突し、炭素/V I I I 族遷移金属を生じた後に、活性末端を有する炭素ナノチューブが蒸気中で生ずる。これら炭素ナノチューブの一部はタンゲステン線に捕捉されかつその活性末端は管12の下流末端24の方に向かっている。追加の炭素蒸気は炭素ナノチューブを成長させるのである。装置の焼なまし帯域と同じ長さの炭素ナノチューブはこの実施態様において作製することができる。この実施態様では、蒸気が炭素だけをその点で含有する必要があるので、活性末端を有する炭素ナノチューブの当初の生成の後に全炭素標的に切り替えることも可能である。
30
図3は第2のレーザービーム34が標的10で衝突する時の第2のレーザービームの一部も示している。実際には、レーザービーム26および第2のレーザービーム34は標的10の同一表面に向けられているが、これらは本件で示すように、異なった時点でその表面に衝突する。
40
そのレーザーまたは両レーザーと一緒に止めることも可能である。活性末端を有する単一壁炭素ナノチューブが一度び生成されるならば、その活性末端は低い温度でかつ他の炭素源で単一壁炭素ナノチューブの成長を触媒する。炭素源は流動する掃引ガスによって活性末端に移動することができるフラーレンに切り替えることも可能である。炭素源は掃引ガスによって活性末端に運ばれた黒鉛粒子であることも出来る。炭素源は掃引ガスによって活性末端に運ばれた炭化水素、または活性末端を通過して流れるように管12に導入された炭化水素または炭化水素ガス混合物であることもできる。有用な炭化水素はメタン、エタ
50

ン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン、ベンゼン、トルエンまたはその他のいづれかのパラフィン系、オレフィン系、環状または芳香族炭化水素あるいはその他のいかなる炭化水素をも包含する。

この実施態様における焼なまし帯域の温度は活性末端を有する単一壁炭素ナノチューブを当初に生成することに必要な焼なまし帯域温度よりも低いことも有りうる。焼なまし帯域温度は400ないし1500、好ましくは400ないし1200、最も好ましくは500ないし700の範囲にあることができる。VII族遷移金属がこれらの低い温度でナノチューブに炭素を追加することを触媒するので、より低い温度も作業可能である。

本発明は以下の実施例を参考にしてよりよく理解される。

実施例 1

図1およびHaufler等による「C₆₀のCarbon Arc Generation」、雑誌Mat.Res.Soc.Symp.Proc.206号、627頁(1991)および米国特許5,300,203号に記載された炉レーザー蒸発装置を使用した。Nd:YAGレーザーは石英製の管に装着された金属-黒鉛複合材料標的上に6ないし7mm直径のスポットに焦点を絞られたモーター駆動全反射制御による走査型レーザービームを発生するように使用されている。レーザービームをコンピューター制御しながら標的表面にわたって走査し、標的上に平滑、一様な面を維持している。そのレーザーはパルスあたり300ミリジュールで0.532μmの波長のパルス付きビームを発するようにセットされている。パルス速度は10ヘルツであり、パルス継続時間は10ナノ秒(ns)であった。

標的は当初は10m Torrに真空にし、その後に1秒当たり標準状態で50cm³(sccm)の流動する500Torrのアルゴンで充填した1-インチの石英管の中で黒鉛棒で支えられている。石英管の直径が与えられているので、この体積流動は石英管を通過する一次元流動速度の形で0.5ないし10cm/sの範囲にある。石英管は1200の最高設定温度を有する高温炉の中に装填される。使用された高温炉は12インチの長さを有するLindberg炉であって、実施例1の中の数個の実験では約1000ないし1200に維持されている。レーザーは標的から素材を蒸発させ、蒸発し、その後に炉のすぐ外側の下流に位置している銅製の水冷式収集器に析出する標的領域から蒸発させられた素材が流動アルゴンガスによって掃引された。

標的は以下の3段階方法によって製造された一様に混合した複合材料の棒である、i)高純度金属または金属酸化物を以下に示す比でCarbone of America社が供給元である黒鉛粉末およびDylon社が供給元である炭素セメントとを室温で混合することから製造される糊を0.5インチの直径の円柱の鋳型にいれる。ii)その糊を含む鋳型をCarvey会社提供の加熱板付きの水圧プレスの中にいれ、一定圧で4ないし5時間130で焼成する。iii)焼成した棒(円柱鋳型から作製)をその後に810で8時間かけて流動アルゴン雰囲気下で硬化させる。各テストでは、新鮮な標的を1200で流動アルゴン下で時間を変えながら、典型的には12時間かけて加熱し、同一の標的を有するその後の操作も1200で更に2時間加熱の後に進行した。

この実施例では以下の金属濃度が使用された、コバルト(1.0原子パーセント)、銅(0.6原子パーセント)、ニオブ(0.6原子パーセント)、ニッケル(0.6原子パーセント)、白金(0.2原子パーセント)、コバルトとニッケルの混合物(それぞれ0.6原子パーセント/0.6原子パーセント)、コバルトおよび白金の混合物(それぞれ0.6原子パーセント/0.2原子パーセント)、コバルトと銅の混合物(0.6原子パーセント/0.5原子パーセント)、ニッケルと白金の混合物(それぞれ0.6原子パーセント/0.2原子パーセント)。混合物の残余部分は少量の炭素セメントの他に主に黒鉛である。各標的はレーザービームで蒸発させられ、水冷式収集器で収集した煤をその後に別々に収集し、室温および常圧でメタノールの溶液中で1時間かけて煤を音波処理することによって処理した(その他の有用な溶媒はアセトン、1,2-ジクロロエタン、1-ブロモ-1,2-ジクロロエタンおよびN,N-ジメチルフルマミドを包含する)。1例外としては、収集した生成物は30ないし60分のメタノール中での音波処理のうちに均一な懸濁液を生じた。コバルト、ニッケルおよび黒鉛の混合物から蒸発した1試料はメタノール中での2時間の音波処理の後でさえ完全に

は分散しない小部分を有するゴム状の析出物であった。煤はその後に100keVのビームエネルギーを有する透過電子顕微鏡を使用して検査した（モデルJEOL2010）。

上記のⅠⅠⅠ族遷移金属または2種類のⅤⅠⅡⅠ族遷移金属の混合物を有する棒（直径0.5インチ）は得られた単一壁炭素ナノチューブの収率および品質を求めるために実験装置の中で検査された。反応生成物の中には多重壁炭素ナノチューブは認められなかった。収率は使用した炉の限界（1200）に達するまで炉温度を上げるにつれて常に増加した。1200の炉温度では、実施例中で使用された単一の金属の中で、ニッケルが単一壁炭素ナノチューブの最大の収率を生じ、その次がコバルトである。白金は単一壁炭素ナノチューブの小さい値を示し、炭素を銅とのみまたはニオブとのみ組み合わせた場合には、単一壁炭素ナノチューブは認められなかった。2種類のⅤⅠⅡⅠ族遷移金属触媒とグラファイトの混合物に関しては、コバルト/ニッケル混合物およびコバルト/白金混合物は両者ともほぼ同等であり、単一壁炭素ナノチューブの収率を生ずることに関しては全般的触媒の中で最良である。これら2種類の両方の金属混合物のための単一壁炭素ナノチューブの収率は単一種のⅤⅠⅡⅠ族遷移金属のみが使用されたときに認められた収率の10ないし100倍である。ニッケルおよび白金の黒鉛との混合物も単一種の金属のみよりも単一壁炭素ナノチューブの高い収率を持っていた。黒鉛とのコバルト/銅混合物は少量の単一壁炭素ナノチューブを生じた。

黒鉛とコバルト/ニッケルとの混合物および黒鉛とコバルト/白金との混合物両者は水冷式収集器の上に板状のゴム状素材に似た析出物を生じた。析出物を無傷のままに除去した。コバルト/白金混合物は標的から蒸発したすべての炭素の15重量パーセントに評価される収率で単一壁炭素ナノチューブを生じた。コバルト/ニッケル混合物は蒸発した炭素量の50重量%以上の収率で単一壁炭素ナノチューブを生じた。

図2Aから2Eまでに示されている像は黒鉛およびコバルトとニッケルの混合物（それぞれ0.6原子パーセント/0.6原子パーセント）を含む標的を1200の炉温度で蒸発させることによって製造された単一壁炭素ナノチューブの透過電子顕微鏡写真像である。図2Aはほとんどどこでも単一壁炭素ナノチューブの束が他の単一壁炭素ナノチューブと絡まっていることを示している中程度の倍率像（目盛用の横棒は100nmを示す）を示している。図2Bはすべてが互いにほぼ平行である多重単一壁炭素ナノチューブの1束の高倍率像である。すべての単一壁炭素ナノチューブは約1nmの直径を有しており、隣接する単一壁炭素ナノチューブ間によく似た間隔が有る。単一壁炭素ナノチューブはファンデアワールス力で互いに付着している。

図2Cは単一壁炭素ナノチューブの数個の重なった束を示しており、ここでも同一の束の中では各単一壁ナノチューブが他の単一壁炭素ナノチューブとは全般的に平行性を示しており、さらに単一壁炭素ナノチューブの種々の束の重なりかつ曲がった特性を示している。図2Dは単一壁炭素ナノチューブの数個の重なった束を示しており、これらすべては種々の角度でまたは円弧で曲がっている。その束の中の1本の屈曲物は比較的に鋭く、このこたは単一壁炭素ナノチューブの束の強さと柔軟性を示している。図2Eは各互いにほぼ平行に並んでいる7本の単一壁炭素ナノチューブの束の断面像を示している。図2Aから2Eまでのすべての透過電子顕微鏡写真像は明らかにアーク放電方法で成長した炭素ナノチューブおよび単一壁炭素ナノチューブで典型的に見られる無定形炭素のコーティングの欠如を示している。図2Aから2Eまでの像も圧倒的多数の析出物は単一壁炭素ナノチューブを含んでいることを明らかにしている。単一壁炭素ナノチューブの収率は蒸発した炭素の約50%であると見積もられている。残余の50%は主にフラーレン、多層フラーレン（フラーレン玉葱）および/または無定形炭素から成り立っている。

2Aから2Eまでの図は図1に示されているレーザー蒸発装置の中で水冷式収集器に析出したコバルト/ニッケル触媒による炭素ナノチューブ素材の製品の透過電子顕微鏡写真像を示している。単一壁炭素ナノチューブは多くの管がほとんど全長にわたってファンデルワールス力で接触して互いにほぼ平行に並んでいる束の中でグループ化をなしていることが典型的見出された。そのグループ化は単一壁炭素ナノチューブの束がランダムに互いに十字交差しているハイウェイ構造に類似している。

10

20

30

40

50

2 A から 2 E までの図に示されている像は水冷式収集器に着地した時に示されているように多くの管を平行して製造するために非常に高密度の単一壁炭素ナノチューブがガス相内に存在していることが有りうることを明らかにした。図示のような平行状態で水冷式収集器の上に着地する前に単一壁炭素ナノチューブをコーティングすることに役に立つことは炭素以外に極めて少ないようである。単一壁炭素ナノチューブがガス相内で成長している証拠は、例えば石英管の壁面上の例とは対照的に、同一の方法を使用した多重壁炭素ナノチューブについての以前の作業の中で提供されている。Guo等、「Self-Assembly of Tubular Fullerene」, J.Phys.Chem. 99巻、10694頁(1995)およびSaito等, Extrusion of Single-Wall Carbon Nanotubes via Formation of Small Particles Condensed Near an Evaporation Source」, Chem.Phys.Lett. 236巻、419頁を参照すること。可溶性のフラー・レンの収率は約10重量%であると見出されているので、これらの実験中の単一壁炭素ナノチューブの高い収率は特に顕著であり、煤製品の中の多くの残余の炭素が巨大なフラー・レンと多層フラー・レンから成り立っている。
10

実施例 2

この実施例では図 1 に示されている装置に類似したレーザー蒸発装置がより長い単一壁炭素ナノチューブを製造するために使用された。レーザー蒸発装置は炉中に挿入された石英管の直径方向に張ったタンゲステン線を含むように変更された。タンゲステン線は標的の下流側から 1 ないし 3 cm 下流になるように標的の下流側に置かれている(蒸発する標的の表面から 13 ないし 15 cm)。500 Torr のアルゴンは石英管中で 1 cm / s の一次元速度に相当する流速で石英管を通過する。炉は 1200 に維持されており、V I I I 族遷移金属は 1 ないし 3 原子%で標的を形成する炭素と結合させる。
20

パルス化したレーザーは実施例 1 と同じように 10 ないし 20 分間作動する。時には涙滴形の析出物がタンゲステン線の上に生じ、3 ないし 5 mm の長さに成長する部分もある。析出物はタンゲステン線上に成長するまつ毛に類似している。析出物の検査は数百万本の単一壁炭素ナノチューブの束を明らかにしている。

実施例 3

黒鉛棒を黒鉛、黒鉛セメントおよび 50 原子% コバルト粉末および 50 原子% のニッケル粉末の 1.2 原子% の混合物を使用して実施例 1 に記載したように製造した。黒鉛棒を成型加圧し、その後に実施例 1 に記載したように標的に成型した。その後に黒鉛棒を図 3 に図示したように装置内に標的として設置したが、ただしタンゲステン線 32 が使用されてない。黒鉛棒標的を支えている石英管を 1200 に加熱されている炉内に設置する。約 1 ないし 500 sccm の流速、(sccm は 1 分当たりの標準状態の立方センチメートル)、より好ましくは 10 ないし 100 sccm が 1 インチ直径の流動管には有用であるが、水蒸気と酸素を除去するよう接觸的に精製されているアルゴンガスは約 500 Torr の圧力および約 50 sccm の流速で石英管の中を通過させる。第 1 のレーザーは 0.532 ミクロンの波長のパルス付きビームであり、そのパルス当たり 250 mJ を放出するように設定されている。パルス速度は 10 Hz であり、パルス継続時間は 5 ないし 10 ns であった。第 2 のレーザーパルスは第 1 のパルス終了後 50 ns に標的を叩くのである。第 2 のレーザーは 1.064 ミクロンの波長のパルス付きビームであり、そのパルス当たり 300 mJ を放出するように設定されている。パルス速度は 10 Hz であり、パルス継続時間は 5 ないし 10 ns であった。第 1 のレーザーは標的上で直径 5 mm の点に焦点を合わせてあり、第 2 のレーザーは第 1 のレーザーからの点と標的上で同じの中心点を有する 7 mm 直径のガウス点に焦点を当てられている。第 2 のレーザーが標的を打った後約 1 / 10 秒後に、第 1 および第 2 のレーザーが再点火され、この工程が蒸発段階が終了するまでくり返される。
30
40

標的表面のレーザー蒸発から約 30 mg / hr の粗生成物が下流で収集された。粗生成物はランダムに配列した単一壁炭素ナノチューブのマットを含んでいた。粗生成品マットは殆ど完全に直径 10-20 nm および 10 ないし 1000 ミクロンの長さの炭素纖維から作製された。

約 2 mg の粗生成品マットを 5 ml のメタノール中で室温で約 0.5 時間音波処理を行った。音波処理すみ生成品の透過電子顕微鏡 (TEM) 解析は生成品は大部分単一壁炭素ナノチューブのロープを含んでいる、すなわち 10 ないし 1000 本の単一壁炭素ナノチューブの束はロープを含んでいる、すなわち 10 ないし 1000 本の単一壁炭素ナノチューブの束はロー

10

20

30

40

50

ブの全長に渡って合理的な一定のロープ直径を有して互いに並列していた（時折の枝分かれを除く）。ロープは長さ100μmより長く、一様な直径の単一壁炭素ナノープから成立っていた。約70ないし90重量%の生成品はロープ状の中にはあった。ロープ中のすべての個々の単一壁炭素ナノチューブはロープの末端で互いに100nm内で終結している。単一壁炭素ナノチューブの99%以上が連続して出現し、各ロープの長さ全体に渡って炭素格子欠陥がなかった。

この発明は本件、特に実施例中に記載された単一壁炭素ナノチューブのロープを含んでいる。その測定結果はロープ中の単一壁炭素ナノチューブが直径 13.8 ± 0.2 を有している。¹⁰ (10,10)の単一壁炭素ナノチューブは約13.6 の直径の計算値を持っている。ロープ中の単一壁炭素ナノチューブの測定はこれらナノチューブが圧倒的に(10,10)チューブであることを確認した。各ロープ中の単一壁炭素ナノチューブの数は約5から5000本に変化し、好ましくは約10から1000本または50から1000本に、最も好ましくは約100から500本に変化しても良い。ロープの直径は約20から200²⁰、より好ましくは約50から200 に渡っている。その(10,10)単一壁炭素ナノチューブがこの発明によって作製されたロープ中のチューブとして支配的である。10%より多い、30%より多い、50%より多い、75%より多いおよび90%さえより多い(10,10)単一壁炭素有するロープも製造された。50%より多い、75%より多いおよび90%より多いアームチェア型(n,n)単一壁炭素有するロープもこの発明によって製造され、かつこの発明の一部である。各ロープ内の単一壁炭素ナノチューブは約17 の格子定数を有する2-D三角(triangular)格子を有するロープを形成するように調整されている。長さで0.1から10, 100, 1000μmまでのロープがこの発明によって作製されている。この発明によって製造されるロープの固有抵抗は27 で1メートル当たり0.34ないし1.0マイクロオームであると測定された。これにより、ロープが金属であることが証明された。本発明は上記のロープの「フェルト」も製造する。生成品素材はここでフェルトとして引用されているマットの中でくっつきあっているロープのからまつた収集体として集められている。本発明の方法によって集められたフェルト素材は処理に抵抗できる十分な強さを持っており、導電性があると測定されている。 10mm^2 、 100m^2 、 1000mm^2 またはそれ以上のフェルトが本発明の方法で製造された。

炉内のレーザー蒸発方法によって製造された単一壁炭素ナノチューブの一つの有利な点はその清潔さである。典型的なアーク放電によって製造した単一壁炭素ナノチューブは無定形炭素の厚い層によって覆われており、多分レーザー蒸発方法によって製造された単一壁炭素ナノチューブの清潔な束に比較すると、その有用性には限界がある。本発明のその他の有利な点および特徴はこの開示によって明らかである。本発明はGuo等の「Catalytic Growth of Single-Walled Nanotubes By Laser Vaporization」、Chem.Phys.Lett.243巻、49-54頁(1995)およびこの開示の冒頭に引用した仮特許出願書を参照して理解される。³⁰

2パルス付きレーザーによって達成された有利な点は炭素および金属は最適の焼なまし条件を通過すると言うことを保証している。2レーザーパルス法は削磨された素材のそれ以上の完全な蒸発から削磨することを分離することによって、このことを達成している。これらの同一の最適条件は本件中に引用文献として引用されている1995年6月7日に出願されたU.S.出願連続番号08/483,045に記載されているように、炭素および金属を蒸発させる太陽エネルギーを使用することによって達成することもできる。08/483,045の出願書に開示されている金属の代わりにいずれかのVII族遷移金属を結合することがこの発明の単一壁炭素ナノチューブおよびロープを製造させている。⁴⁰

【 図 1 】

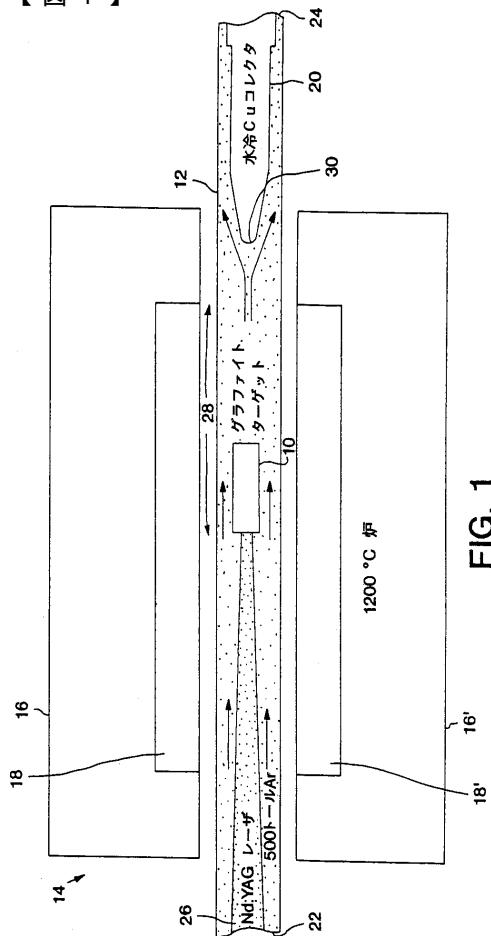


FIG. 1

【 図 2 A 】

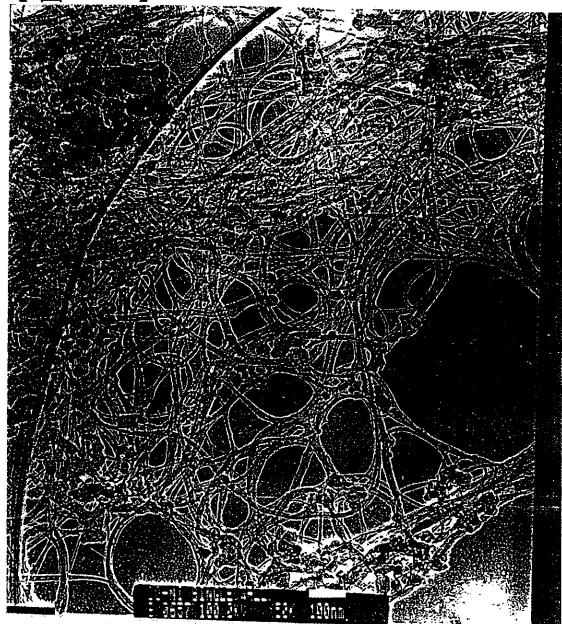


FIG. 2A

【 図 2 B 】

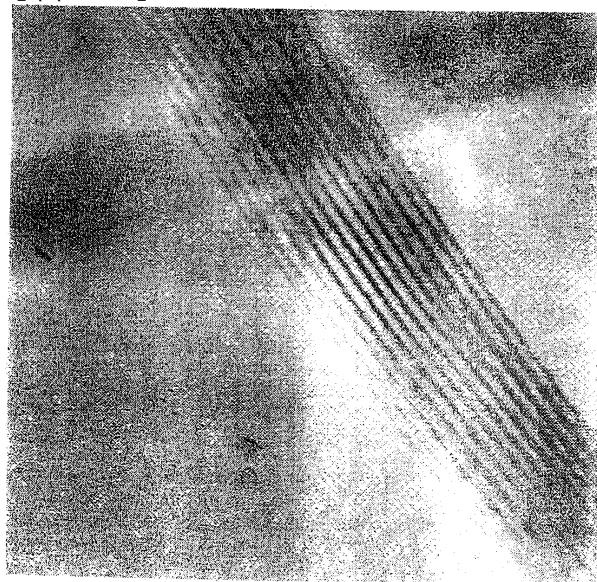


FIG. 2B

【 図 2 C 】



FIG. 2C

【図 2 D】



FIG. 2D

【図 2 E】

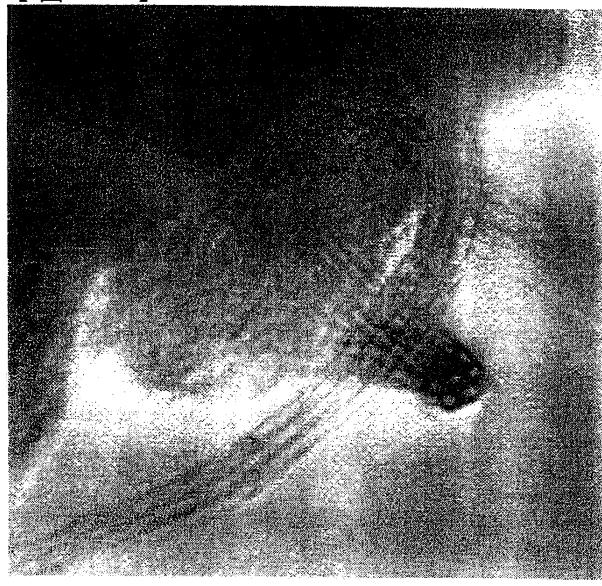


FIG. 2E

【図 3】

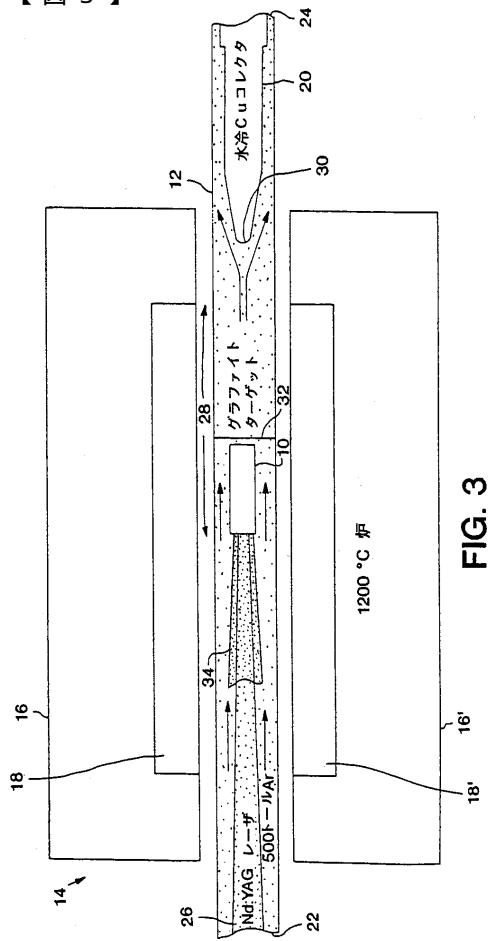


FIG. 3

フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 08/687,665

(32) 優先日 平成8年7月26日(1996.7.26)

(33) 優先権主張国 米国(US)

(74) 代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74) 代理人 100092015

弁理士 桜井 周矩

(72) 発明者 スモーリー, リチャード・イー

アメリカ合衆国テキサス州 77005, ヒューストン, ボルソーヴァー 1816

(72) 発明者 コルバート, ダニエル・ティー

アメリカ合衆国テキサス州 77098, ヒューストン, ミルフォード・ストリート 1911

(72) 発明者 グオ, ティング

アメリカ合衆国カリフォルニア州 92122, サン・ディエゴ, チャーマント・ドライブ 740

5, アパートメント・ナンバー 2318

(72) 発明者 リンズラー, アンドリュー・ジー

アメリカ合衆国テキサス州 77081, ヒューストン, チェッウッド 6666, アパートメント
・ナンバー 171

(72) 発明者 ニコラエヴ, パヴエル

アメリカ合衆国テキサス州 77019, ヒューストン, トゥルーン 1/2 2232

(72) 発明者 セス, アンドリアス

アメリカ合衆国テキサス州 77002, ヒューストン, チェルシー・ブルヴァード 805, ナ
ンバー 2

審査官 大工原 大二

(56) 参考文献 特開平07-138838 (JP, A)

Ting Guo et al., Production of single-walled carbon nanotubes via laser vaporization technique, Proceedings of the symposium on recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related, 1995年 5月, p.636-647

Sumio Iijima et al., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, Nature, 1993
年 6月, Vol. 363, No. 6430, p.603-605

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/00 - 31/36