ナノカーボン材料とその応用

竹内 健司*・藤重 雅嗣・野口 徹

Nano Carbon Materials and Their Applications

Kenji TAKEUCHI*, Masatsugu FUJISHIGE and Toru NOGUCHI(Institute of Carbon Science and Technology, Shinshu University, 4-17-1, Wakasato, Nagano 380-8553, Japan)*takeuchi@endomoribu.shinshu-u.ac.jp

Extraordinary chemical and physical properties of carbon nanotubes (CNTs) as well as the success of large-scale production by a catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method, particularly with the use of a floating reactant technique, make them applicable in the fabrication of adsorbent, electrochemical electrode, and functional filler composite, etc at a possible low cost. Through judicious selection of transition metal, support materials and synthetic conditions (temperature, duration), it is possible to produce different types of CNTs such as multi-walled CNTs (MWCNTs), double-walled CNTs (DWCNTs) and single-walled CNTs (SWCNTs) selectively. In order to produce bulk quantities of CNT, a well-developed iron catalyst-based CCVD method so-called "Endo method" has been commonly used in the world. In this paper, we describe the synthetic techniques of various CNTs. The structural analysis will also be discussed in terms of nano-structure, and finally their practical applications of these CNTs will be described from the industrial point of view.

Key Words : Carbon Nanotubes, Chemical Vapor Deposition, Catalyst, Structure, Growth Control

1. 緒 言

炭素はダイヤモンド、グラファイトからアモルファス炭素、そしてカルビン、フラーレンと結合形態の異なる元素中最多の同素体を有し、またそれらの結合が混在した状態のカーボンナノチューブ (CNT) を含めて多様な物質群を形成する。その機能も、電気・電子、機械、熱、化学、バイオ、医療と多様かつ多彩である。炭素原子の持つ sp , sp^2 , sp^3 結合の多様性が様々な炭素物質群を生み出し、類まれな "Carbon diversity (炭素種の多様性)" の根源となっている。そこでの炭素は従来の延長線上ではない機能において飛躍性を有したナノカーボンである。すなわちナノカーボンとは、『ナノメータのレベルで精緻に微視的構造や組織・形態が制御、設計され、それによって従来にはない高度な性能が付与され、あるいは革新的な機能を発現する炭素体』と定義される (図1) ¹⁻⁵⁾。ナノカーボンの科学と工学は、炭素の sp , sp^2 , sp^3 結合を駆使して、あるいは炭素六員環構造をうまく縫合して目的にフィットさせる, "Carbon tailor" を目指すものである。これによって零次元、一次元、二次元のナノカーボンが得られる。具体

的には“フラーレン”, “カーボンナノチューブ”, そして“グラフェン”がその代表である。多様な炭素ファミリーの中でもナノテク・イノベーションの先導役ともいえるべきCNTが、広範な分野から注目され、ケイ素やゲルマニウムに代わって新たな世紀を拓く中心的な材料として期待さ

図1 ナノカーボンの定義

れている。

かかるCNTはナノテクを先導する材料として大きな期待を集め、量産と応用開拓が進んでいる。現在、CNTの生成法として触媒気相成長（CCVD）法が広く使われるようになり、単層、二層、多層CNTの基礎科学の確立、そして産業化に加速度がついてきている。

本稿ではかかるCCVD法による各種CNTについてその構造制御や具体的応用例や展望について紹介したい。

2. CNTの構造と生成法

ナノカーボンの代表的な存在であるCNTは、三次元ダイヤモンド構造と二次元グラファイト構造がハイブリットされた、両者の性質を合わせ持つ特異な構造体である（図2）。すなわちCNTは、『グラファイト六角網平面を筒状に丸めた状態の構造をもつ欠陥の無い単層、あるいはそれらが入れ子状に積層した二層、三層タイプさらに多層のチューブ状物質』と定義される。直径は概ね数百ナノメートル（nm）以下で、最小の直径である0.43 nmのチューブも見出されている⁶⁾。特に単層や二層のCNTはその特異な構造に起因する量子効果の発現により、チューブ径やグラファイト六角網平面のらせん角度の違いによって金属および半導体的性質に変化することは良く知られている。

CNTの生成法には、①アーク放電⁷⁾、②レーザ蒸発法⁸⁾、③CCVD法^{9,10)}が知られている。アーク放電法とレーザ蒸発法は、どちらも比較的高純度なCNTが容易に得られるが、スケールアップに難があるのに対して、CCVD法は高純度量産性や構造制御性の観点から最も有効な生成法である。CCVD法によるCNTの成長には、ナノサイズの鉄粒子の触媒反応が不可欠であり、その機能によってチュ

ーブが形成される。多層CNT（MWCNT）が既に量産され、そして最近では単層CNT（SWCNT）や二層CNT（DWCNT）の量産も実用化レベルにきている。ことに単層、二層、多層CNTは選択的に成長制御が可能となり、商業化も進められている。

元々CCVD法は古くから気相成長炭素繊維（VGCF）を生成する手法として研究開発が進められていた手法である。遠藤は1976年に自ら開発したCCVD法で調製したVGCFを透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、単層や多層のCNTが混在していることを確認した。VGCFは触媒反応により形成される極細中空チューブ（CNT）を基材としてその周りに熱分解炭素層が沈積していくことで太く成長し、年輪状の断面構造を構成している（図3）¹¹⁾。図3はVGCFを液体窒素中で破碎した断面写真であるが、中心部のCNTと見られる極細チューブは切れずに残っており、その周りの組織とは明らかに構造が異なると考えられる¹²⁾。特にCNTの優れた強度と構造に起因すると推定される機械的特性の違いが興味深い。さらに不活性ガス中の高温熱処理後も極細チューブが昇華せずVGCFの中心部に残留しており、CNTが熱的安定性に優れることを示唆している。

CNTの成長と直径制御に触媒金属が欠かせないことが明らかにされている（図4）⁹⁾。この多層CNTは、直径数nm以下の鉄等の超微細な触媒粒子によって成長する⁹⁾。

図2 カarbonの同素体とナノチューブの代表的な形態

図3 気相成長炭素繊維（VGCF）の断面SEM写真（(a) (b) As-grown, (c) 2800 °C熱処理後）

すなわち、CCVD法^{9,10,12,13)}は基本的には、ナノサイズの鉄粒子を(I)基板上に分散したり(基板法)^{9,10)}、それを(II)反応炉中で浮遊せしめ(浮遊法)¹³⁾、あるいは(III)両者の中間法でシリカ等の微小粉体に鉄触媒を担持して浮遊した状態で基材から成長させる方法が目的によって使い分けられている(図5)^{14,15)}。(I)は構造や成長の制御性に優れた生成法として電子デバイス形成法にも応用されている。特に(II)は高純度のCNTを大量に生成する上で効果的で、単層、二層¹⁶⁾、多層CNT生成に応用され、10-20 nm程度の細いMWCNTの低コスト生成法として(III)の方法も含めて世界各国で数社が総計約1,000 t/年規模で製造が展開されている。

最近のNature誌でも、MWCNT素材ベースで、2009年で100億円、2015年で約500億円の市場規模と予測されて

図4 先端に鉄触媒を持つCNTのTEM写真

図5 単層CNT (a)、二層CNT (b)、多層CNT (c) のTEM写真

おり¹⁷⁾、現在は世界市場での生産量も約1,000 t/年を超え、いよいよCNTイノベーションが始まったと言えよう。CCVD法により、触媒粒子を効果的に調製して単層、二層、十数層の構造を制御したCNTも世界各国で量産化されつつあり、CCVD法の有効性と可能性が改めて評価されている。また構造の違いによってSWCNTの両端エッジ部位に異なった官能基が付与でき、生成後の処理工程によっても半導体、金属性CNTの分離、精製法が開拓されつつある。これによりCNTの量子効果を用いた電子デバイスやセンサへの応用の実現性がより高まっている。

3. CNTの進展と応用

CNTにおける構造の多様性はまさに“Carbon nanotubes diversity”を生み出し、単層、多層CNTの物性に加えより広い機能発現が可能となり、特にCCVD法によるCNTは広範な用途開拓に寄与するものとして期待されている。CNTの生成研究は、1970年代から構造制御や大量生成の容易なCCVD法を用いて精力的に行われてきており、かかるCCVD法によって現在は単層、二層から多層までチューブ構造を任意に制御できるようになった。CNTの特長を発揮した用途開拓はその機械的性能の反映が最初であり、混練プロセスを経てもその形状が維持されることは従来の炭素繊維には無い性質で各種複合材料に電気、熱伝導性などの機能付与が可能となる。

かかる特長から実用的にはまず多層CNTは携帯電子機器等のリチウムイオン二次電池(LIB)用負極添加剤として市場実績を積んでいる¹⁸⁾。多層CNTはLIBの高性能化と安全性向上に大きく貢献し、待望のLIBを積んだプラグインハイブリッド自動車には必須と目され、その重要度を増している。LIB負極用黒鉛に添加されたCNTによってLIBのサイクル特性が大きく改善され、CNTが電極のグラファイト粒子を良好に連結する役割を果たす。CNTの炭素ナノ構造に起因する材料中最高の復元性能(resilience)が、フレキシブルな導電性ネットワークを粒子間に形成することに寄与している。多層CNTはLIBの特長を増強する不可欠の存在と認識され、負極以外に正極の添加剤としての期待も大きく¹⁹⁾、さらに広く実用が進むすう勢にある。ナノサイズのチューブ状物質が惹起する特有の物理、化学的機能が、Liイオン電池の高性能化に寄与している。さらに各種二次電池、一次電池、キャパシタへも実用が拡大しようとしている。また最近は各種の先進複合材としても市場に登場してきており、今後の発展が期待されている。今後、CCVD法はCNTの直径、積層数などを正確に制御しつつ高純度大量合成技術を完成させ、触媒粒子を設計してCNTのカイラルベクトルを精緻に調節できる技術としてセンサ、半導体素子応用など単一チューブを対象とした応用法へと発展しよう。

複合材料はCNTの応用として最大の開発テーマであり、CNTの持つ優れた諸特性を生かした様々な複合材用のフィラーとして活発に研究が展開されている。現在、CNTをフィラーに用いた樹脂、金属、セラミックス等の革新的な複合材料の開発が進められ、まず樹脂複合材料は半導体製造用コンテナ、発電用風車などで地位が固まってきている。炭素繊維複合材料には無い機能発現で特長を出しており、今後、自動車の車体や部品への展開も見えてきた。

航空機や自動車などの高速輸送インフラにおいて、石油ショック以降の燃料経費低減は依然大きな課題であり、地球環境への負荷低減の観点からも、軽量化が追求されている。このような状況を踏まえて様々なマトリクス樹脂やゴム、金属を対象とした多層CNTをフィラーとした複合材料についても応用研究が進んでおり、スポーツ用品等で一部実用化が開始されている。目下のところ量的な制約から複合構造や界面性能が中心的検討課題であるが、導電性、加工性、熱伝導性等の機能付与が期待されている。炭素繊維とは大きく異なるCNTの屈曲にも強い特異的な特性は、ポリカーボネート／CNT複合材料で自動車用として定着しつつあり、車体の軽量化や塗装技術で貢献できよう。具体的応用としては多層CNTをベースとしたプラスチック複合材が精密プラスチック用歯車として試作されており(図6)^{3,4,5,11}、また自動車用としても実用例がある。これは成形性や形状安定性、高い転写性能に優れるためで、機械的機能の反映の他に、導電性、加工性、熱伝導性等の機能付与等が期待されている。特に直径3 mm以下の精密歯車はナノレベルで補強され、かつ摺動性に優れており、マイクロマシニングそしてナノマシニング分野やOA機器分野での発展が期待できる。

通常の炭素繊維複合材料との併用でマトリクス樹脂に添加することで三元系複合材料を構成し、さらに改善された機械的性能が可能であり、宇宙航空材料、軽量自動車用部材として有望である。その他、アルミニウムやマグネシウム等の低融点金属との複合材料も強度、熱伝導性等で特長が発揮され、チタン複合金属なども合わせて実用化が視野に入ってきた²⁰。

図6 多層CNT／樹脂複合材を用いた最小径の精密プラスチックギアと髪の毛のSEM写真

また二層CNTを用いた透明導電フィルム²¹⁾の実用化は間近い。遠藤らによって報告されている多層CNTに関する熱伝導率の類推から、単層CNTや多層CNTでは室温で3,000～6,000 W/mKの高い熱伝導率が予測され、かかる複合材料によって熱伝導機能で電子デバイスやレーザー素子冷却などの分野で新規用途も開拓できよう。

現在、石油開発の技術は既に極めて過酷な環境の中にある。特殊な石油井を除けば、井中の環境は最高温度が175℃、そして圧力が140 MPaに達する。この圧力は海底14,000 mの水圧に相当する環境である。石油探査においては探査装置の中にセンサ・計測器などが組み込まれており、測定器はモジュール化され、ニーズに応じて組み立てられ、モジュール間の接合部にはゴムシール機構が不可欠になる。そこで、表面改質を施した多層CNTをフィラーに用いてCNT本来の物性に加えてフッ素ゴム(FKM)界面相並びに立体構造の制御すなわち新開発のセルレーション技術(CNTフィラーを細胞のセルのようにFKMマトリックスを包み込む構造で配置させる)によって、現行の175℃、140 MPa(標準仕様)のシール性能を、260℃、239 MPaの革新的耐久性を有する超高性能ゴムシール材に開発することに成功している(図7)²²⁾。なお、極過酷

図7 現在の油田における温度と圧力の関係とCNT／ゴム複合材によるシール材の達成値(260℃、239MPa) (M. Endo et al., Extreme-Performance Rubber Nanocomposites for Probing and Excavating Deep Oil Resources Using Multi-Walled Carbon Nanotubes, Advanced Functional Materials, 2008, 18, 3403-3409. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.)

環境下における実証実験に成功し、前人未踏の超高温・超高压油田に到達した。これらのゴム部品はすでに実用化の段階に至っており、石油探査では全大陸で活用が始まっている。本成果はこれまで生産が困難であった石油の探査、採掘技術のイノベーションに貢献するものであり、石油資源の供給能力の飛躍的向上をもたらす、エネルギー資源問題の緩和に大きく寄与できるものと期待されている。

また、コネクタ等の接点材料に銀 (Ag) 膜が多用されているが、Agは大気中において容易に硫化されてしまい、時にはショットキーコンタクトのような現象を起こしてしまう。この非オーミックなコンタクトは異常電気信号を引き起こし、Agコンタクトにおいて長年の問題となっている。そこで、Ag/CNT複合めっき膜が開発され、硫化水素ガスによる腐食試験を行うと、通常のAgめっき膜では0.2Nの低接触荷重の場合、腐食後のAgめっき膜の接触抵抗は極性があり、高い抵抗値を示した。これに対して腐食後のAg-CNTめっき膜では腐食後も接触抵抗に極性がなく、低抵抗であった²³⁾。今後、電気自動車が急速に普及すると予測され、ガソリン車に比べ電気接点数が大幅に増えると考えられ、Ag/CNT複合めっき膜のような耐腐食性の高機能電気接点材料が期待されている。

ナノカーボンの機能と期待される応用を図8^{4,5,11,24)}に示した。応用分野は、当面、IT、エネルギーや自動車産業から進むと思われる。CNT応用の基礎科学が着実に構築されており、電子源としてフラットパネルディスプレイや蛍光灯に替わる光源、透明導電性CNT複合樹脂、医用複合材料、ナノバイオ等の分野を初め、燃料電池、各種センサ、トランジスタ、バリスティック導電材料など量子的機能の応用など、今後、飛躍的な用途の拡大が期待できる。

炭素繊維の商業化は、釣り竿とゴルフクラブ向けに早い段階で確立され、その後、産業分野の需要の増加に伴い航空宇宙用途は約10年後に確立された。今後CNTも炭素繊維

と同様な進歩の軌跡を辿ると期待される。21世紀のイノベーションを実現するナノテクを先導する材料として、今後の科学と技術のバランス有る発展が一層重要となってきた。CNTは優れた諸特性により構造材用複合材料や新電子素子応用など、広範な産業用途が期待できる。これらの特性を最大限に活用するためには高品質のチューブを再現性良く安価に生成する手段の開発は極めて重要である。

4. CCVD法による構造制御と新たな可能性

各種CNTの中で二層CNT (DWCNT) は、量子効果の発現、さらに優れた物理・化学および光学特性の観点から期待されている。近年、通常のCCVD法をベースに特に触媒を工夫することで、これまで困難であったチューブ径を制御した高純度なDWCNTの製法を確立し (図9)¹⁶⁾、量産に向けての可能性が開拓されている [4]。DWCNTの生成には、他にフラーレン (C_{60}) を単層CNTに内包させたNano-Peapodを熱処理して C_{60} を融合させDWCNTへ構造変化させる方法もあるが、CCVD法では効率よく高純度で生成でき、かつ構造を制御するのに最適な方法で、これにより生成したDWCNTは高い構造完全性と熱安定性を有している。特にPeapod由来DWCNTは2,200℃付近の熱処理でチューブ構造が大きく変化するのに対して、CCVD由来のDWCNTは2,400℃において直径が増大するが構造は保たれており、両者の熱安定性の差異は興味深い。

また、CCVD法により成長条件を制御して中空チューブ直径が1 nmの極細二層構造を選択的に形成でき、この構造特異性を利用してチューブ内にモリブデン原子を1次元に並べた原子ワイヤーの形成に成功している (図10)²⁵⁾。白金や金原子もチューブ内に1次元に整列させることが可能でDWCNTで特異的に合成された。これまで単層CNTや多層CNTに鉄やニッケルなどの金属またはその酸化物

図8 CNTに関する新機能と応用の樹

図9 高純度二層CNTのTEM写真 (a) と構造モデル (b)、二層CNTペーパーによる折り紙 (c)、二層CNTのSEM写真 (d)

等を直径数nmのナノロッドとして内包させた報告はあるが、金属原子をチューブ内に1次元に並べた点にブレースルーがあり、電子、触媒、磁性等の新機能性付与の観点で期待が拡大している。

CNTは大量生成に有利なCCVD法を用いて量産化が進んでいるが、例えば金属や樹脂との複合材料向けのフィラーとして用いる場合、他のフィラーと比べて未だ高コストである。複合材料用フィラーとしてのポテンシャルは非常に高いので、今後製造コストが大きく下がれば多分野に亘って需要が急激に増大すると推測される。そこで、触媒として鉄化合物を含む安価な天然鉱物であるガーネット粉末(約150円/Kg)に着目し、さらに炭素源に安価な都市ガスをそれぞれ用いてCNTの生成が試みられている。その結果、触媒にガーネット粉末を用いることで、これまでの合成触媒と比べても極めて効率良く大量にかつ高品質の多層CNTの生成に成功している(図11)²⁶⁾。さらに、ガーネットの表面に成長したCNTは、超音波処理により容易に分離でき、実際にガーネットが触媒として繰り返し再利用できることを確認した。CNTの低コスト生成法は非常に重要であり、応用分野を広げるため本手法等をさらに発展させて更なる低コスト化が必要である。また、かかるCCVD法ではメタン原料と鉄触媒を反応せしめて製造するのが一般的で、反応生成物はCNT、そして水素とメタンの混合ガスになる。これこそ新燃料、ハイトン、であり、CNTとして炭素が固定された分は温暖化ガス低減に役立つ。豊富なメタンからCNTが生産され、同時に環境にやさしい水素燃料が製造できる。

各種CNTの生成に関する研究が盛んに行われ、同領域は従来に比べて進展している。しかしながら、CNTを今後更に大きく発展させるためには、CNTの直径、積層数などを制御し、高純度大量合成技術確立させつつ、触媒粒子を設計してCNTのカイラルベクトルを精緻に調節できる技術の達成が不可欠である。そのためには生成機構のより詳細な解明と生成システムや触媒におけるブレースルーが必要である。また、CCVD法ではアーク放電法に比べてより広範な直径のCNTが得られることが知られている。よって、カイラルベクトルの制御が可能になればそ

図10 Mo原子ワイヤーを内包した二層CNTのTEM写真(a)およびその構造モデル(b)(c)

図11 ガーネットを用いた多層CNTの顕微鏡写真(G; Garnet, T; Nanotube)²⁰⁾。用いたガーネット粉末(a)、得られた多層CNTのSEM写真(b)(c)(d)およびTEM写真(e)(f)(M. Endo et al., Simple Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes from Natural Resources, ChemSusChem, 2008, 1, 820-822. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.)

れによってトランジスタと導電回路形成や発光素子のような集積電子デバイスへの応用が期待できる。

前述したように現在のCNTの生成には構造制御や大量生成の観点からCCVD法が主に用いられている。古くから開発された手法ではあるが、今後この方法をベースに様々な検討がなされることで近い将来、上記のような課題は解決できるものと考えられる。

5. あ と が き

従来の物質では達成できない卓越した、革新的機能を有する“ナノカーボン”に代表されるCNTは、ナノテクを先導する材料として大きな期待を集めている。CNTは発見から数十年が経過するが、今もなおCNTおよびその応用の論文発表数(約9,000件/2009年)²⁷⁾は著しく増加しており、この領域は最も活発な先端科学研究の一分野を形成している。近年の傾向として産業応用関連の論文が増加しており、科学研究と産業化が並行して進められていることの反映である。

CNTの生成法であるCCVD法は、低コスト、高純度で量産可能であり、構造制御も容易であることから将来に亘って大いに利用される手法である。今後、CNT生成技術

が一層改善され、超長尺化および生成効率を1,000倍程度高める必要がある。かつ純度や均質性が向上するに従って、環境、資源、エネルギーさらにナノバイオ分野を中心に世界規模での21世紀イノベーションに貢献するものと期待される。『古くて、常に新しい素材、炭素』と言われるカーボンは他に類を見ない特異なナノ構造や物性を有しており、CNTに代表されるナノカーボンはその構造を巧みに制御することが鍵となる。

CNTは様々な複合材料のフィラーとしてその特性向上に寄与しているが、特に各種ゴムとの複合材料は熱特性や機械特性の向上など革新的な技術となり得る大きな可能性を秘めており、今後の更なる進展に期待したい。当面CNTは、その他複合材料を中心に応用が大きく展開されると考えられる。多層CNTの安全性も視野に入れて予防的アプローチを遵守し、責任ある製造と応用を前提とし、CNTグリーン・イノベーションに広く貢献を果たすことを期待したい。

References

- 1) Endo, M.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **386**, 159 (2002)
- 2) Inagaki, M.; Radovic, L. R.: *Carbon*, **40**, 2279 (2002)
- 3) Iyoda, M.; Enoki, T.; Tamaura, Y. (Eds.): *Tanso No Jiten*, Asakura Shoten, 5-2 (Endo, M.) (2007)
- 4) Endo, M.; Iijima, S. (Eds.): *Nano Carbon Hand book*, NTS, 1-1-1, 1-2-1 (2007)
- 5) Takeuchi, K.; Park, K. C.; Hayashi, T.; Muramatsu, H.; Iino, S.; Endo, M.: *Plastics Age*, III-2., p.81 (2009)
- 6) Hayashi, T.; Kim, Y. A.; Matoba, T.; Esaka, M.; Nishimura, K.; Tsukada, T.; Endo, M.: *Nano Letters*, **3**, 887 (2003)
- 7) Iijima, S.: *Nature*, **354**, 56 (1991)
- 8) Thess, A.; et al.: *Science*, **273**, 483 (1996)
- 9) Oberlin, A.; Endo M.; Koyama, T.: *J. Cryst. Growth*, **32**, 335 (1976)
- 10) Endo, M.; Takeuchi, K.; Igarashi, S.; Kobori, K.; Shiraishi, M.; Kroto, H. W.: *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 1841 (1993)
- 11) Saito, R.; Shinohara, H. (Eds.): "Carbon Nanotubes No Kiso To Ouyo", 22 (Endo, M.), Baifukan (2004)
- 12) Endo, M.; Takeuchi, K.; Hiraoka, T.; Furuta, T.; Kasai, T.; Sun, X.; Kiang C.-H.; Dresselhaus, M. S.: *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 1702 (1997)
- 13) Endo, M.: *Chem. Tech.*, **18**, 568 (1988)
- 14) Endo, M.: Jpn. Tokkyo Koho1244607 (1984)
- 15) Endo, M.: Jpn. Tokkyo Koho1400271 (1987)
- 16) Endo, M.; Muramatsu, H.; Hayashi, T.; Kim, Y. A.; Terrones, M.; Dresselhaus M. S.: *Nature*, **433**, 476 (2005)
- 17) BUSINESS WATCH (NEWS BRIEFING) : *Nature*, **461**, 703 (2009)
- 18) Endo, M.; Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Nishimura, K.; Matushita, T.; Miyashita, K.; Dresselhaus, M. S.: *Carbon*, **39**, 1287 (2001)
- 19) Sotowa, C.; Origi, G.; Takeuchi, M.; Nishimura, Y.; Takeuchi, K.; Kim, Y. J.; Hayashi, T.; Kim, Y. A.; Endo, M.; Dresselhaus, M. S.: *ChemSusChem*, **1**, 911 (2008)
- 20) Shimizu, Y.; Miki, S.; Soga, T.; Itoh, I.; Todoroki, H.; Hosono, T.; Sakaki, K.; Hayashi, T.; Kim, Y. A.; Endo, M.; Morimoto, S.; Koide, A.: *Scripta Materialia*, **58**, 267 (2008)
- 21) Jung, Y. C.; Shimamoto, D.; Muramatsu, H.; Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Terrones, M.; Endo, M.: *Adv. Mater.*, **20**, 4509 (2008)
- 22) Endo, M.; Noguchi, T.; Ito, M.; Takeuchi, K.; Hayashi, T.; Kim, Y. A.; Wanibuchi, T.; Jinnai, H.; Terrones, M.; Dresselhaus, M. S.: *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 3403 (2008)
- 23) Fujishige, M.; Sekino, M.; Fujisawa, K.; Morimoto, S.; Takeuchi, K.; Arai, S.; Kawai, A.: *Appl. Phys. Express*, **3**, 065801 (2010)
- 24) Endo, M.; Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Terrones M.; Dresselhaus, M. S.: "Carbon Nanotubes and Other Carbon Materials", in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Marcel Dekker (2004)
- 25) Muramatsu, H.; Hayashi, T.; Kim, Y. A.; Shimamoto, D.; Endo, M.; Terrones, M.; Dresselhaus, M. S.: *Nano Letters*, **8**, 237 (2008)
- 26) Endo, M.; Takeuchi, K.; Ichiki, T.; Kim, Y. A.; Park, K. C.; Hayashi, T.; Fukuyo, T.; Iino, S.; Su, D. S.; Terrones, M.; Dresselhaus, M. S.: *ChemSusChem*, **1**, 820 (2008)
- 27) Tao, Y.; Endo, M.; Kaneko K.: "Recent Progress on Synthesis and Applications of Carbon Nanotubes", in Handbook of Innovative Nanomaterials: From Synthesis and Applications (Edited by X. Fang and L. Wu), Pan Stanford Publishing, 2010 (in press)

日本語表記参考文献

- 3) 伊予田正彦, 榎敏明, 玉浦裕 編: 炭素の事典, 5-2 (遠藤守信), 朝倉書店 (2007)
- 4) 遠藤守信, 飯島澄男 監修: ナノカーボンハンドブック, 1-1-1, 1-2-1, エヌ・ティー・エス (2007)
- 5) 竹内健司, 朴基哲, 林卓哉, 村松寛之, 飯生悟史, 遠藤守信: プラスチックエージ, III-2., p.81 (2009)
- 11) 斎藤理一郎, 篠原久典 編: カーボンナノチューブの基礎と応用, 22章 (遠藤守信), 培風館 (2004)
- 14) 遠藤守信他: 特許番号第1244607号1984年
- 15) 遠藤守信他: 特許番号第1400271号1987年

竹内 健司; 信州大学 (〒380-8553 長野市若里4-17-1) カーボン科学研究所准教授。平成8年信州大学大学院博士課程修了。専門は、カーボンナノチューブの生成と構造解析および応用に関する研究

藤重 雅嗣; 信州大学カーボン科学研究所: 研究員 (〒380-8553 長野市若里4-17-1 総合研究棟8F コアラボ)。平成12年広島大学大学院工学系研究科修士修了, 平成21年信州大学総合工学系研究科博士課程後期修了。平成12年~平成15年: ㈱みくに工業, 平成15年~平成21年: 信州大学工学部プロジェクト企業派遣研究員, 平成21年~現在: 信州大学カーボン科学研究所研究員。専門は、電気接点、金属・ナノカーボン複合材料、めっきに関する研究開発や環境問題に従事

野口 徹; 日信工業㈱, 信州大学兼務: 日信工業㈱開発本部・上席主幹 (〒386-8567 上田市常田3-15-1 信州大学繊維学部内AREC15研究室), 信州大学エキゾチック・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点・地域卓越特任教授 (〒380-8553 長野市若里4-17-1 信州大学工学部内SASTec 2F ラボ6)。昭和52年東北大学工学部卒業, 昭和61年神戸大学大学院修了。昭和61年~平成13年: 三ツ星ベルト㈱, 平成14年~現在: 日信工業㈱, 平成22年~信州大学特任教授兼務。専門は高分子、複合材料の構造と物性