単層カーボンナノチューブ系複合材の開発と知識の構造化

Development of composite with single-wall carbon nanotube and knowledge-systematization technique

目崎令司✧

Reiji Mezaki✧

For the purpose of designing a new automobile-body composite material with light-weight and extremely high mechanical strength, the knowledge-systematization technique was employed. Single-wall carbon nanotube is ideally suited as a guest material for the composite in terms of weight and mechanical strength. The basic procedure of the technique is composed of obtaining relationships among plausible mechanism for emerging the properties and functions, processing conditions for fabrication and the characteristics and functions of resulting material. The employment of the technique provides us with information relating to the fundamental structure of material as well as key points which must be considered to attain the goal of the development.

KEYWORDS : Automobile-body material, Polypropylene, Single-wall carbon nanotube, Nanocomposite, Knowledge-systematization technique

1. はじめに

2000年1月21日、当時の米国クリントン大統領の年頭教書が契機となってナノテクノロジーは21世紀における広範な科学技術、特に材料技術の飛躍的な発展をもたらすことが期待できる基礎技術として世界的な注目を集めている。日本でも経済産業省および新エネルギー・産業技術総合開発機構の主導のもとに材料分野ではカーボン、ナノ粒子、精密高分子、ガラス、メタルなどのプロジェクトと、これら独立に進行するプロジェクトに対して共通する研究基盤を提供する「材料技術の知識の構造化」と題するプロジェクトが同時にスタートした。「知識の構造化」プロジェクトの目標の1つは膨大かつ無秩序に発表されたナノ材料の製造に関する文献や特許を機能発現の原理、材料の構造、構造を形成するプロセッシング条件の枠組みでまとめ、その結果をもとに、プロセッシング条件や構造から材料の特性や機能が推定できる推論方法を確立することである。この推論法の利用により新規な、あるいは所望の特性や機能をもつナノ材料の開発作業の大幅な合理化が可能になる。本解説では「知識の構造化」技術が単層カーボンナノチューブ (SWNT) - ポリマー系の材料開発支援にどのように使用することができるかについて説明したい。

2. 「材料技術の知識の構造化」技術

一般に新しい複合材の開発には、まず目標とする複合材の機能を満たすことが期待できるゲストおよびホスト材の組み合わせを検討し、これらの材料の複合化によって得られる材料の特性や機能、その発現機構や、複合材の製造法に関連する既存の情報を収集し、これを整理しなければならない。上記のように「材料技術の知識の構造化」技術は、既存の関連文献をプロセッシング条件、構造、材料の特性・機能の枠を用いて整理統合し、これを基に目標としている材料の現時点での開発状況や今後克服しなければならない諸点を明確にし、さらに目標への到達にはどのルートを踏破することが最も効率的であるかを見出すためのものである。既存の関連文献の収集や整理がこの技術の基盤となっていることは事実である。しかし「知識の構造化」は単なる技術情報の収集やデータベースの構築ではない。既存のデータベースの多くは研究開発に有用なデータを収集し、これを横並べにしたもので、これでは新しい発想を生み出す支援にはあまり役立たない。特にナノ領域での研究や開発は高速度で進行しており、したがって文献数は膨大で、また混迷を極めている。実例としてWeb of Scienceというデータソースで1970年より現在(2003年7月中旬)間に発表された技術文献数はナノ材料の基礎となるnanoparticles(超微粒子)をkeywordとして検索すると約22,000件、ポリマー

✧ Corresponding Author, E-mail: mezaki@sogo.t.u-tokyo.ac.jp

(平成15年10月2日受理, 平成15年10月31日採択)

東京大学工学部総合研究機構ナノマテリアセンター: 〒113-8656 東京都文京区弥生2-11-16

Nanomateria Center, Institute of Engineering Innovation, School of Engineering, The University of Tokyo: 2-11-16 Yayoi, Bunkyo-Ku, Tokyo 113-8656, Japan

系複合材とSWNTで検索するとそれぞれ約2,000件と約850件である。さらにnanoparticlesについていえば、毎週100件前後の新しい文献が追加されている。これに加えて重要な技術情報源として特許があり、平成5年から現在までナノ材料や技術に関連する日本公開特許は約30,000件である。このような大量の情報をどのように整理し関係づけるのか。なかなか難しい問題である。上記のプロセッシング条件—材料の構造—特性・機能の相関は1つの材料に対して、一連の検討結果として発表されている例は少なく、多くの場合は部分的な検討に終わっている。つまりプロセッシング条件—材料の構造の関係や、あるいは材料の構造—特性・機能の相関のみを得たものが多い。これでは新規な材料開発には利用しにくい。次の第3項では材料開発目標を具体的に設定して、第4項および第5項ではこの目標に対して「知識の構造化」技術を用いてゲスト材のSWNTと目標とするSWNT含有ポリマー系複合材がどのように設計できるかについて述べる。

3. 目標と材料の選択

2000年初頭、米国では、ナノ材料開発の目標として「鉄の10倍の強度をもち、数分の一の重さで、高速用堅牢な車両用材料」の開発を挙げており、これを鋼板に代わる自動車ボディ材料とするとき、車体の軽量化が達成され、石化系燃料の節減や環境汚染の軽減およびCO₂発生的大幅な削減が可能となり、その世界経済や地球環境に及ぼす影響は計りしれない。自動車ボディ用材料は経済性、リサイクル性、軽量性、機械的強度、耐熱性、耐光耐候性、加工性、塗装性、耐油耐溶媒性など十指にあまる機能を満たさなければならない。単一の材料ではこのような多機能を備えることはまず難しく、複合材を利用することになる。候補の複合材ではホスト材料としては価格と軽量の両点からポリマー系のものとし、具体的にはポリプロピレンを選んだ。ポリプロピレンは安価であること、いろいろな物性の制御が容易であること、機械的物性や成型性が優れていることなどから最近数多くの自動車部品材として採用されている^{1)~3)}ためである。特に最近ではいろいろなナノスケールの粘土鉱物をゲスト材料としたポリプロピレン系複合材の研究開発が世界的に活況を呈している。しかし現在では鋼板に匹敵する強度を示す複合材は得られていないようだ。複合材の機械的強度の大幅な向上には、まずホスト並びにゲスト材料単独で相当な機械的強度をもたなければならない。ポリプロピレンとナノスケールの粘土鉱物ともに鋼の機械的強度には到底及ばない。そこでゲスト材料としては、最近注目されているSWNTを選んだ。SWNTは量産化や価格の点、また複合材製造のプロセッシング面では後述するように、まだまだ克服すべき課題は多いが、SWNTが卓越した機械的特性を示すためである。ホスト材料として選択したポリプロピレンについては汎用品を用いることとし、その分子鎖の修飾、共重合体への変換や、グラフト化などホスト材料として使用する際考慮すべき重要な処方が開発されているが、本稿ではこれらについては触れないことにする。

4. 単層カーボンナノチューブ (SWNT)

本項では、まずゲスト材料であるSWNTの代表的な製法、生成の機構や物性並びに自動車ボディ用複合材として使用する際望ましい特性や形状について記したい。

4.1 SWNTの製法

SWNTの代表的製法は、アーク放電法^{4)~7)}、レーザー蒸発法^{8)~15)}、触媒気相成長法^{16)~22)}である。大量に生産するには触媒気相成長法が有利であるとの意見は多い。この方法ではアルゴンなどのキヤリヤーガス中に炭素源となる一酸化炭素やメタン、エタン、アセチレンなどの炭化水素、あるいはメタノールやエタノールなどのアルコール類を混入し、これらの炭素源をほかの二法よりは低温(600~1200℃)で鉄、コバルト、ニッケルなどの遷移金属単独で、またはこれらの遷移金属をシリカやアルミナなどの上に担持させた触媒を用いて接触熱分解し、SWNTを成長させるものである。この方法では、製品SWNT中にこれらの金属触媒が混在し、金属を除去しない場合はSWNTの機械的強度などの低下につながり、その除去に手間がかかること、現在のプロセスではフラーレンや多層カーボンナノチューブ(MWNT)などがかなり副生する、つまりSWNTの収率はあまり高くなく、これらの副生物が複合材に混入されるとSWNTが本来所有する優れた機械的特性を十分活かせない怖れのあること、さらに触媒気相成長法では現在の技術では単一管として分散したSWNTよりむしろ束状のものが得られることが多く、束状SWNTを複合材のゲスト成分として使用する場合は、後述するようにホスト成分中の分散には十分注意しなければならないなど問題点は多い。

4.2 SWNTの生成機構

次項で示すゲスト材料として望ましい特性をもつSWNTの製造条件を推定するうえで、まずSWNTの生成機構について知見をかためる必要がある。SWNTとMWNTの生成機構については数多くの報告があり、その詳細については、最近発表されたR.B. Little²³⁾の総説を参照されたい。機構はアーク放電法で見られるような非凝縮系での生成と、触媒気相成長法で見られるような比較的低温(1000℃前後)で生成する凝縮系での生成機構は若干異なる。ここでは上述のように大量生産に適するという観点から触媒気相成長法の機構を紹介したい。生成機構はこれまでの研究報告をまとめるとFig.1に示すステップからなると考えられる。この生成機構では、「炭素の金属への溶解」が重要なステップであるが、炭素が単に金属に溶解するという説と、まず金属カーバイドが生成しこれに炭素が溶解するという説とがあるがどちらが正しいのか現在では明確でない。また金属触媒が介在する場合、実験的観察から金属粒子が成長したSWNTの先端に付着するtip-growth mechanism(先端成長機構)とSWNTの底部に残留付着するbottom-growth mechanism(底部成長機構)が提言されており、これに関してもどのような生成条件でどちらの機構が支配的であるのか十分解明されていない。生成機構解明の目的の1つは、生成の律速段階の特定を行うこと、ならびにこれを基に生成条件の最適化に必須のシミュレーションモデルを構築することであ

Fig.1 Mechanistic steps of SWNT growth.

る。Kanzowら²⁴⁾は、鉄、コバルトやニッケルの遷移金属を用いた繊維状カーボンの生長速度の活性化エネルギーが、これら金属の溶融体中の炭素の拡散速度の活性化エネルギーにはほぼ一致するという実験事実を基に、この拡散過程が律速段階であるとしており、出典は古いが貴重な研究結果である。

4.3 SWNTの物性値

SWNTの物性、特に自動車構造物にかかわる物性の代表値は次のとおりである。ただSWNTの物性値はその径、長さや純度によりかなり異なり、また参考として記したポリプロピレンも同様に構造や重合度などの差異により相当幅のあることに注意されたい。直径0.40～2.0nm 長さ～300nm程度のSWNTは密度1.33～1.40g/cm³²⁵⁾ (鋼約7.8g/cm³, ポリプロピレン0.78～1.44g/cm³) 引張り強度40～50GPa^{25), 26)} (参考：鋼線～2GPa, ポリプロピレン～0.03GPa^{27), 28)}である。これらの値から明らかなようにSWNTはそれを用いた複合材の軽量化や機械的強度向上にはきわめて魅力的なゲスト材料である。ただSWNTの配合により耐衝撃値などの機械的性質が若干低下する実験結果²⁹⁾もあることを付記したい。

4.4 ゲスト材料としての特性とプロセッシング条件

SWNTを高強度の複合材のゲスト材料として使用する場合は高純度、直径小、均一な形状(径やアスペクト比)、無または低結晶欠陥、一様配向、ホスト材料中で十分かつ容易に分散すること、ホスト材料との良好な接着性などを有することなどが望ましいが、ここでは「知識の構造化」技術を用いて既存の情報をもとに、これらが満足されるSWNTはどのようにすれば得られる可能性があるか、またどの技術が確立されていないかについて解説する。関連技術を既存の文献と特許などから抽出し整理した結果をTable 1およびTable 2に示す。まずTable 1より明らかなように細くて高純度のSWNTを得るには、低温で炭素源の分圧を下げかつ短時間で結晶を成長させるのが好ましいという結果が得られる。またSWNTの径は使用する触媒の粒径にかなり支配され、触媒粒1個が1本のSWNTの成長に関与するものと考え、定性的には細いSWNTを取得するには超微粒の触媒を使用しなければならない。次にSWNTの純度について、Parmon³⁰⁾は副生する不純物の1つである非晶質炭素の生成量は結晶成長の雰囲気温度を急速に下げることによりかなり減少するとしており、SWNTの純度を上げる方策として注目すべき報告である。またTable 2は生成するSWNTの純度と分散状態についてまとめた結果である。分散状態について述べれば複合材の製造に際して束状になったり、高度に絡みあった状態のSWNTを使用する場合はホスト材中

Table 1 Relationships between processing parameters and yield, purity and diameters of SWNT.

Item	Temperature ↓	Partial pressure of carbon source ↓	Reaction time ↓
Yield	↓	↓	↓
Purity	↑	↑	↑
Diameter	↓	↓	↓

Table 2 Relationships between types of C source and dispersivity of SWNT.

C source	Reaction temperature °C	Purity	State of dispersion
CO	800～1200	high	dispersed
CnHm	700～1200	low	bundled
Alcohol	550～800	high	bundled

に十分分散させるためには二軸スクリープ押出機などによる強度の機械的剪断を加えたり、分散促進剤を加えたりすることが必要となる。特に前者ではSWNTの機械的破断により、また後者では促進剤の化学作用によるSWNTの構造破壊により、複合材は期待どおりの機械的強度が発現されないことも起こる。しかし現在の技術では良好な分散状態にあるSWNTを製造することは容易ではないようである。さらにホスト材との良好な接着性を得るにはSWNTの表面にホスト材、ここではポリプロピレンの分子鎖と結合しやすい官能基をSWNTの表面に付けるか、または逆にポリプロピレンの分子鎖にSWNTと結合しやすい官能基などを付着させる方法がある。前者では、官能基の付加によってSWNTを構成する結晶の一部の構造が変わり、その結果SWNTの機械的強度の低下を招く場合も起こり得ることに注意すべきである。いずれにしてもSWNTやポリプロピレン分子鎖の修飾による接着性向上にかかわる技術確立は今後の課題である。次にSWNTの配向度の制御に関しては電場中で成長させる方法³¹⁾や圧力場を利用する方法³²⁾がすでに提案されている。

以上「知識の構造化」技術を用いて明確になった点の不純物の含有量の少なく高純度の、細いSWNTは貧炭素雰囲気中で結晶を成長させることで得られることである。したがって当然のことながらSWNTの収率はあまり期待できない。収率の大幅な向上には、新規な触媒の開発が不可欠である。既述のSWNTの生成

機構から推定して、炭素源の接触脱水素化反応に対して高活性であると同時に多量の炭素を低温で容易に溶存し、また良好な核形成機能を有し、さらに結晶成長を助長するといった多機能を有する触媒が求められる。またほかの難題はSWNTの径、長さや分散度を制御することでこの技術はいまだ確立されていないようだ。これは今後重点的に検討に値するテーマの1つであるが、要はSWNTの生成条件をミクロスケールで均一化する技術の確立が肝要であろう。

5. 複合材の設計支援

前項では、自動車構造材にかかわる複合材のゲスト材としてSWNTを使用する際、望ましい特性をもつSWNTの製造に適した条件を求めると同時に製造上の問題点を抽出するため、「知識の構造化」技術がどのように使用されるかを説明した。本項ではこの技術がSWNT-ポリプロピレン系複合材そのものの設計支援に活用された例を示すことにする。ここでは複合材の高強度発現の原理と構造をつきとめ、これを基にこの構造を形成することが期待できるプロセッシング条件を明らかにし、また今後解決しなければならない課題を示した。

5.1 複合材の高強度発現の原理と構造

ポリマーに無機系繊維、粉体など混ぜて複合化し、ポリマー自体のもつ特性に優る複合材をつくる試みは以前からなされている。機械的強度の向上に対してもかなり多くの研究結果が報告されており、これらの情報を文献や特許より収集し、特にナノスケールのゲスト物質に関して整理すると

- (1) ポリマーとナノ物質との接触界面の拡大を図る^{2), 3)}。
- (2) 界面でのポリマーとナノ物質との親和性や接着力を強化する^{2), 3), 27) - 29), 33)}。

(3) ナノ物質によりポリマー鎖の運動を抑制する²⁸⁾。

(4) ナノ物質によりポリマーの一部を結晶化させる^{33) - 36)}。

(5) ナノ物質を配向化させる^{36), 38)}。

などとなる。これらの強化方策を用いて得られるナノ複合材はFig.2に示すような構造となる。すなわち

- (1) ポリマーとナノ物質とは階層化している。
- (2) 適切なアスペクト比のナノ物質がポリマー中に高度に分散している。
- (3) ポリマーとナノ物質とが強固に接着している。
- (4) ポリマーの一部が結晶化している。
- (5) 分散したナノ物質が配向している。

である。なおFig.2の矢印はそれぞれの原理とそれに対応することが望ましい構造を示している。次項ではこのような構造が得られる可能性のあるプロセッシング法について述べたい。

5.2 構造とプロセッシング法

5.1で記した機械的高強度の向上が期待できる複合材の構造は

(1) ホスト材とゲスト材との階層化、(2) ゲスト材のホスト材中での高分散化、(3) ホスト材とゲスト材との強固な接着、(4) ホスト材(ポリマー)の一部の結晶化、(5) ゲスト材のホスト材中での配向化である。まず複合材中でのホスト材とゲスト材との階層化であるが、階層化に有効な製法はAlexandreらの総説³⁹⁾に見られるように剥離吸着法(Exfoliation-adsorption)、層間重合法(In-situ intercalative polymerization)や溶融層間注入法(Melt intercalation)などである。ただこれらの方法は、主として粘土鉱物-ポリマー系に対して開発された方法で、SWNTはアスペクト比が粘土鉱物に比してかなり大きく、また束状のものも多いので、SWNTの階層化に有効であるかどうか明らかではない。次にゲスト材料がホスト材料中で高度に分散した複合材を得るには、分

Fig.2 Mechanism-structure-processing relationship.

散剤や膨潤剤^{2), 3), 39)}を使用することや、最近その進歩の著しい音波処理技術 (Sonication)⁴⁰⁾を利用することも一法である。またハード面では一軸または二軸スクリュウ押出機やバンバリーミキサーが一般に使用されている。これも階層化の場合と同様主として粘土鉱物-ポリマー系に対して用いられたものであってSWNTの分散の場合、研究結果はあまり発表されていない。特に絡み合ったSWNTをゲスト材料と使用する場合は、ホスト材中での分散が十分でないと混練の結果得られた複合材は多孔質となり、これでは機械的強度の大幅な向上は期待できない。次にホスト材とゲスト材との強固な接着についてであるが、やはり粘土鉱物-ポリマー系に対してはゲスト材やポリマーに官能基を付与させる修飾法やポリマーをグラフト化させる方法など多くの研究結果が報告されている⁴¹⁾。SWNT-ポリプロピレン系では両者ともに管状や鎖状側面には官能基をもたない。したがって両者の単なる混合のみでは接着力は主としてvan der Waals力によるのみと考えられ、このためSWNTとポリプロピレン両者の官能化は強度向上への必須の方策であろう。しかしSWNTの表面は末端を除いて、結晶化度は高く、官能基は付きにくいと考えられ、SWNTの側壁の修飾化は今後の課題であろう。最後にゲスト材の配向であるが、これには高剪断場や磁場化での押出しによる混合、複合材の延伸などがあり、特許⁴²⁾も申請されている。ここでゲスト材料の配向を材料設計発想支援の好例として用いたい。ホスト材料中で互いに直角方向に配向させた二種の複合材をサンドイッチ状に積層させれば、少なくとも複合材の二次元的な機械的強度は向上することが期待できる。このように本システムを利用することにより、既存の技術の簡単な延長によりいろいろな発想が比較的容易に出てくる場合が多い。以上に記した方法はその大部分がこれまで主に無機材料-ポリマー系の複合材の製造に使用された方法で、つまり“ありきたり”(conventional)の方法である。これらの方法はSWNT-ポリプロピレン系に対して参考になることは多い。しかしSWNTといったきわめて特異なゲスト材料にはさらに先端的なプロセッシング法が必要であろう。

5.3 「知識の構造化」技術の特徴

ここで述べた「知識の構造化」技術はある特性や機能をもつ材料の設計やその開発支援に対してきわめて有効である。上記の無機充填材-ポリマー系複合材の機械的強度向上に関する技術情報は種類、形態、構造などの点で多岐多様にわたる無機充填材とポリマーとの組み合わせに対してこれまで発表された数多くの研究開発結果をまとめたものである。もちろんSWNT-ポリプロピレン系というきわめて限られた系に関する研究結果のみを整理したものでもなく、また粘土鉱物-ポリマー系といったやや広範な領域を対象として得られた研究開発結果をまとめたものでもない。さらに第2項で記述したように複合材の機械的強度の発現-複合材の構造-プロセッシング法の三視点を結ぶ研究は少なく、その多くは1つの無機充填材-ポリマー系複合材に対し、三視点の一部、例えば機械的強度の発現-複合材の構造の相関をとらえることで完結している。ここで述べた材料設計支援法は、不統一に、また多量に存在する技術情報をFig.2で示すように、三視点

の枠組みの中にまとめたもので、これを用いて現在目標とする材料の開発はどこまで進んでいるのか、またどの点をクリアしなければならないのかが俯瞰できる。SWNT-ポリプロピレン系で「軽量で鉄に優る車両用材」の開発には、少なくとも(1)ポリマーとSWNTとの階層化、(2)ポリマー中でのSWNTの高分散化、(3)ポリマーとSWNTとの強固な接着、(4)SWNTの配向化を達成する必要がある。これで開発の方向は明確になる。つまりこの材料設計支援法はカオス状態にある情報を整理収納したもので、ここではSWNT-ポリプロピレン系といった構造材料を例として技術の利用法を説明したが、いろいろな機能材料の開発に対しても広く利用できそうだ。なおここで示したSWNT-ポリプロピレン系材料の検討には文献や特許検索から始めて約3カ月を要した。本技術は対象領域の開発研究に少なくとも数年をかけた先進開発研究機関の関心はあまり引かないかもしれない。しかし新規に参入する機関には有用な技術であり、対象にもよるがこの程度の期間でかなりの知識レベルに到達することが可能である。

6. おわりに

ここで解説した材料開発支援技術は膨大かつ無秩序に発表されている関連文献を(1)材料の特性・機能発現の機構、(2)プロセッシング条件、(3)材料の構造および(4)材料の特性・機能の枠を設置して整理統合し、これを基に目標としている材料の開発状況や今後克服しなければならない諸点を明確にし、また目標への到達にはどのルートを踏破することが最も効率的であるかを見出すためのものであり、本稿で例として用いたSWNTの生産性の改善や高強度ポリマー系ナノ複合材の開発支援のほかにはセレン化カドミウムを中心とした発光材料に対し発光性能向上策の探索に用いられた。今後も広く先端材料開発支援に活用されることを期待したい。

文 献

- 1) G. Wypych, *Handbook of Fillers* (1999) pp.663-667, ChemTec Publishing, Toronto.
- 2) A. Oya, *Polymer-Clay Nanocomposites* (T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, eds.) (2000) pp.151-189, John-Wily & Sons, New York.
- 3) 中條 澄, ナノコンポジットの世界 (2000) 第8章, 工業調査会.
- 4) C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fisher, *Nature* **388** (1997) 756-758.
- 5) T. Sugai, H. Omote, S. Bandow, N. Tanaka and H. Shinohara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L477-479.
- 6) T. Sugai, H. Omote, S. Bandow, N. Tanaka and H. Shinohara, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 6000-6005.
- 7) M. Kanai, A. Koshio, H. Shinohara, T. Mieno, A. Kasuya, Y. Ando and X. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 2967-2969.
- 8) T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **243** (1995) 49-54.
- 9) S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A. M. Rao, L. Grigorian, E. Richter and P. C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 3779-3782.
- 10) M. Yudasaka, T. Komatsu, T. Ichihashi, Y. Achiba and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 4892-4896.
- 11) M. Yudasaka, T. Ichihashi and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998)

- 10201-10207.
- 12) M. Yudasaka, M. and *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 6224-6229.
- 13) M. Yudasaka, T. Ichihashi, T. Komatu and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **299** (1999) 91-96.
- 14) K. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 6777-6784.
- 15) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki, and Y. Achiba, *Carbon* **38** (2000) 1691-1697.
- 16) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **260** (1996) 471-475.
- 17) A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, J. F. Colomer, K. Mukhopdhyay, R. Doome, S. Lazarescu, L. P. Birio, Ph. Lambin, P. A. Thiry, D. Barnaerts and J.B. Nagy, *Appl. Phys. A* **67** 11-22.
- 18) J. Kong, A. M. Cassell and H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **292** (1998) 567-574.
- 19) J. H. Hafner, M. J. Bronikowsky, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **296** (1998) 195-202.
- 20) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **313** (1999) 91-97.
- 21) A. Okamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **387** (2002) [317]/93- [322]/98.
- 22) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohono, *Chem. Phys. Lett.* **360** (2002) 229-234.
- 23) R. B. Little, *J. of Cluster Science* **14** (2003) 135-185.
- 24) H. Kanzow and A. Ding, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 11180-11186.
- 25) 村上裕彦, カーボンナノチューブの基礎と工業化の最前線 (2002) 第4講 エヌ・ティー・エス.
- 26) H. D. Wagner, O. Lourie and Y. Feldman and R. Tenne, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 188-190.
- 27) X. H. Liu and Q. J. Wu, *Polymer* **42** (2001) 10013-10019.
- 28) S. C. Tjong, Y. Z. Meng and A. S. Hay, *Chem. Mater.* **14** (2002) 44-51.
- 29) D. Kaempfer, R. Thomann and R. Mulhaupt, *Polymer* **43** (2002) 2909-2916.
- 30) V. N. Parmon, *Catalysis Lett.* **42** (1966) 195-199.
- 31) J. E. Fisher, W. Zhou, J. Vavro, C. Guthy, R. Haggenmueller, M. J. Casavant, D. E. Walters and R. E. Smalley, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 2157-2163.
- 32) N. Bandiab, R. Almariac, J. L. Sauvajol, S. Rols and E. Elkaim, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 1769-1773.
- 33) P. H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa and A. Uski, *Polymer* **42** (2001) 9633-9640.
- 34) B. P. Grady, F. Pompeo, R. L. Shambaugh and D. E. Resaco, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 5852-5858.
- 35) L. Valentini, J. Biagiotti, J. M. Kenny and S. Sanucci, *J. Appl. Poly. Sci.* **87** (2003) 708-713.
- 36) A. R. Bhattacharyya and T. V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L. M. Ericson, R. H. Huges and R. E. Smalley, *Polymer* **44** (2003) 2373-2377.
- 37) Z. Jia, Z. Wang, C. Xu, J. Liang, B. Wei, D. Wu and S. Zhu, *Mat. Sci and Eng. A* **271** (1999) 395-400.
- 38) T. Liu, and S. Kumar, *Nano Lett.* **3** (2003) 647-650.
- 39) M. Alexandre, and P. Dubois, *Mat. Sci and Eng.* **28** (2000) 1-63.
- 40) D. W. Schaefer, J. Zhao, J. M. Brown, D. P. Anderson and D. W. Tomlin, *Chem. Phys. Lett.* **375** (2003) 369-375.
- 41) E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu and T. C. Chang, *Chem. Mat.* **13** (2001) 3516-3523.
- 42) 特開2002-273741 (公開日2002年9月25日) 発明者 飛田雅之.