

カーボンナノチューブ(CNT)電線の実現に向けた 線材の高導電化

High-Conductivity Carbon Nanotube (CNT) Fibers Toward Realization of CNT Wires

山崎 悟志^{*1}
Satoshi Yamazaki

杉原 和樹^{*2}
Kazuki Sugihara

滑川 彩香^{*3}
Ayaka Namekawa

下山 篤史^{*1}
Atsushi Shimoyamada

佐々木 宏和^{*1}
Hirokazu Sasaki

〈概要〉

本報告では、カーボンナノチューブ(CNT)線材の高導電化に関する研究成果を示す。CNTは高い導電性と軽量性を兼ね備え、次世代電線材料として期待されているが、線材化に伴う導電率低下が課題である。本研究では、市販CNT線材の構造と導電率を評価し、高導電化の指針を策定した。さらに、液晶紡糸法による高配向・高密度化とドーピング処理を実施し、既報のCNT線材と比較して、トップクラスの導電性を示すCNT線材を作製することに成功した。

1. はじめに

カーボンナノチューブ(Carbon nanotube: CNT)は、1976年に遠藤らによってその存在と成長モデルが示唆され¹⁾、1991年に飯島らによって詳細な構造が解明された²⁾。CNTは、炭素原子がsp²混成軌道で結合した構造を有し、グラフェンを円筒状に巻いた同素体である。その直径は数nm～数十nm、長さは最大で数mmに達する³⁾。この特異な構造により高い導電性を示し、カイラリティ(巻き角)に応じて金属的または半導体的な性質を示すことが理論的に予測されている⁴⁾。このため、エレクトロニクス分野への応用に向けた金属性・半導体性CNTの分離技術に関する研究が盛んに行われている^{5)～7)}。

さらに、CNTを溶媒中に分散させてシート状に再形成することで、マイクロ波シールド、バイオ・ガスセンサー、人体モニタリングなどへの応用が検討されている。また、複合材料の主要構成要素としても注目されており、導電性樹脂、Liイオン電池集電体、高性能熱伝導材、高強度炭素材料への応用が期待されている^{8)～11)}。

CNTは、高導電性と軽量性を兼ね備えることから、次世代電線材料としての利用が期待されている¹²⁾。CNT線材は、直径数nmのCNTが集合してバンドルを形成し、それらが撚り集まった階層構造を有する。しかし、最大の課題は、導電率がCNT単体では約100.0 MS/mと銅(43.5～62.5 MS/m)より高いにもかかわらず、紡糸により線材化すると0.5～7.0 MS/mまで

低下する点である。この導電率低下のメカニズムを解明するには、階層構造ごとの評価が不可欠である。

本報では、市販CNT線材の導電率と構造を多角的に評価し、高導電化の指針を策定した¹³⁾。さらに、その指針に基づき、原料CNTの選定、紡糸による高配向・高密度化、ドーピングによる導電性向上を実施し、既報のCNT線材と比較して、トップクラスの導電性を示すCNT線材を作製することに成功した。以下にその結果を示す。

2. 市販品CNT線材の評価

2.1 CNT線材とその紡糸方法

以下の5種類のCNT線材を評価した。乾式紡糸：大陽日酸社製線材(Taiyo)と浜松カーボニクス社製線材(Hamamatsu)、直接紡糸：Nanocomp社製線材(Nanocomp)、湿式紡糸：名城ナノカーボン社製(Meijo)とDexMat社製線材(DexMat)である。各線材の紡糸方法を簡単に説明する。まず乾式紡糸において、原料のCNTは基板法にて合成されたCNTである。基板の端部からCNTを引き抜くと隣のCNTがファンデルワールス力で接着され、次々と引き抜くことができる(図1(a))。引き抜いた線材に撚りを加えてCNT同士の密着性を上げて、CNT線材を紡糸している。次に直接紡糸は、浮遊触媒法にて合成されたCNTを反応炉の出口より直接手繰り寄せて紡糸する方法である(図1(b))¹⁴⁾、¹⁵⁾。最後に湿式紡糸では、原料のCNTを一旦分散液に分散した後、その分散液を押し出して、凝固液に投入することで紡糸する。この分散を行う際、Meijo試料では分散剤として界面活性剤を使用し、DexMat試料では溶媒として強酸を使用している(図1(c))¹⁶⁾～¹⁸⁾。

^{*1} 研究開発本部 サステナブルテクノロジー研究所

^{*2} 研究開発本部 超電導事業推進部

^{*3} 事業・プロセス変革チーム

部署名は2026年3月時点の所属を記載しています。

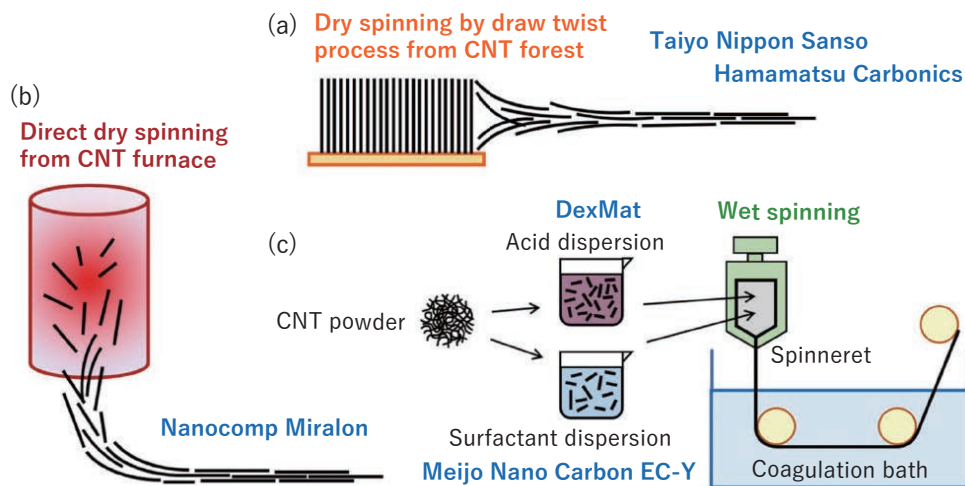


図1 各種CNT線材の紡糸方法の模式図

(a) 基板法による乾式紡糸, (b) 浮遊触媒法による直接乾式紡糸, (c) 湿式紡糸(酸・界面活性剤分散)

Schematic illustration of CNT fiber spinning methods. (a) Dry spinning by draw twist process from CNT forest,

(b) Direct dry spinning from CNT furnace, (c) Wet spinning using acid or surfactant dispersion and coagulation bath.

図注: Watanabe ら (Nanomaterials 2022, 12, 593, DOI:10.3390/nano12040593) より転載. CC BY 4.0

Note: Reproduced from Watanabe et al., Nanomaterials 2022, 12, 593 (DOI:10.3390/nano12040593), CC BY 4.0

2.2 CNT線材の評価手法

CNT線材は階層構造を持つことからミクロからマクロまで幅広い構造評価が必要になる。本研究で行った評価手法に関し以下に示す。

CNT線材の形態の観察は、走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy: SEM)にて行った。使用した装置は日立: SU8200であり、加速電圧: 3.0 keV, ワーキングディスタンス: 4.0 mmで観察した。また、CNT線材の形状を三次元的に把握するためにX線CTを測定した。使用した装置はRigaku: X線顕微鏡 nano3DXであり、X線源のターゲットはCuである。CNT線材を構成しているCNTの直径、層数は、走査透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM)にて観察を行い評価した。使用した装置は日本電子: ARMであり、加速電圧: 200 keVである。STEM観察用の試料作製に関しては、集束イオンビーム装置にて薄片化した後、Arイオンミリングにて表面の加工ダメージ層を取り除いた。各CNTの高結晶化領域における長さに対応する有効長は遠赤外(FIR)スペクトルから推定した。これは一次元プラズモン共鳴モデルに基づいて算出できる^{19)~21)}。FIR測定は、Vertex 80v (Bruker Optics, Billerica, MA, USA)とTR-1000 (Otsuka Electronics, Osaka, Japan)を用いて行った。各CNT線材に対するCNTの配向度を評価するためにX線散乱スペクトルを測定した。あいちシンクロトロン光センターにて測定を実施した。使用したビームラインはBL8S3であり、入射波長は0.92 Å, カメラ長は0.2~1.0 mとした。検出器は配向度も評価することから2次元検出器: R-Axis VII++を使用した。得られた2次元X線散乱データからAzimuthプロットを作成し、そのピークの半値全幅を配向度とした。CNT線材のドーピング前後の変化を評価するため、ラマン散乱スペクトルの測定を行った。使用した装置は東京大学千足研究室に設置された自作装置であり、励起波長は488 nmである。

3. 評価結果

図2は、各CNT線材における有効長と密度の関係を示しており、CNT線材の密度を縦軸に、CNT線材の有効長を横軸に示し、導電率を色分けで示したコンターズ図である。CNT線材の密度が高いほど導電率が高いことがわかる。また、横軸の有効長とはCNTの長さを表す指標であり、FIR分光法による吸収スペクトルから1次元プラズモン共鳴モデルを使って推定される²²⁾。この値は、CNTの欠陥や曲がりがない、まっすぐで高結晶性な部分の長さを示す値であり、CNTの導電性と相関を示すことが報告されている¹⁷⁾。CNTを線材化してもこの相関関係は成り立つことが図2からも良くわかる。よって、CNT線材の密度が高く、構成されているCNTの有効長の長いDexMatが最も高導電になる。

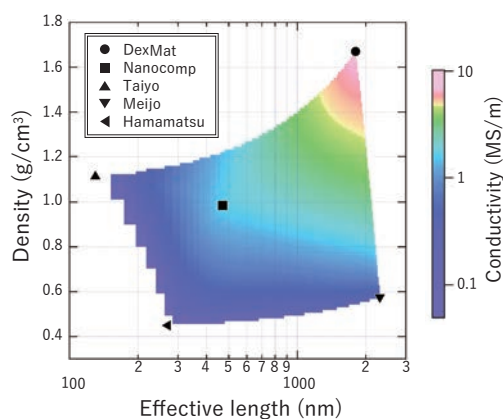


図2 各種CNT線材の有効長と密度に対する導電率のコンター図

Contour plot of conductivity as a function of effective length and density for various CNT fibers.

図注: Watanabe ら (Nanomaterials 2022, 12, 593, DOI:10.3390/nano12040593) の Table 1 データを基に再プロット。密度 (mg/cm³ → g/cm³) および導電率 (S/cm → MS/m) に単位換算。CC BY 4.0

Note: Replotted from Table 1 in Watanabe et al., Nanomaterials 2022, 12, 593 (DOI:10.3390/nano12040593). Unit conversions applied (mg/cm³ → g/cm³; S/cm → MS/m). CC BY 4.0

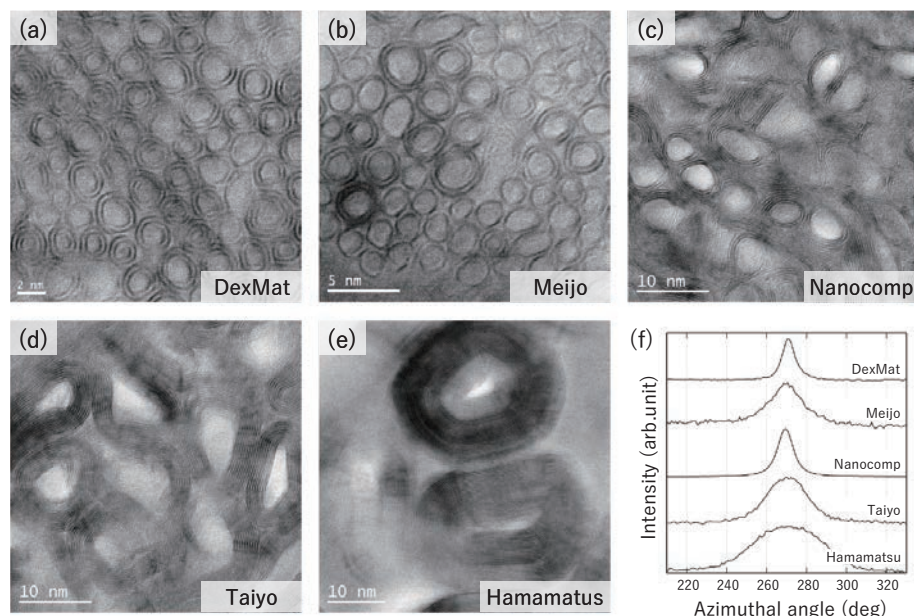


図3 各種CNT線材の断面STEM像およびアジマスプロット
(a)～(e)：各社線材のSTEM像，(f)：アジマス角度分布
Cross-sectional STEM images and azimuthal plots of CNT fibers.
(a)-(e): STEM images for each sample, (f): Azimuthal angle intensity profiles.

CNT線材の導電率に寄与度の大きい構造パラメータとして有効長と線材の密度が知られており、有効長に関しては主にCNTの合成プロセスで決まる値である。一方で線材の密度に関しては、合成、紡糸の二つのプロセスで決まる。CNTはアスペクト比の高い構造体であり、それを高密度な線材にするには直径の小さなCNTを用いて配向性を向上させることが有効である。図3は、各CNT線材の断面STEM像とAzimuth plotである。DexMatとMeijoは、CNTの直径が他社に比べて小さいことがわかる。一方で配向性に関しては、DexMatはMeijoに比べてAzimuth peakがシャープであることからDexMatの方が高配向である。Nanocompは高配向ではあるが、CNTの直径が大きいことから、現状よりも高密度化は望めないと考えている。

図4は、線材密度に対するFWHM(配向の指標)、CNT直径、CNT層数の関係を整理したものである。高密度側ほどFWHMが小さく(高配向)、小径CNTで構成される傾向が示唆される。さらに図2が示すように、導電率は線材密度とCNT有効長の双方の影響を受ける。以上より、高導電化に向けては、小径かつ低層数(1～2層)CNTを候補として、高配向化(FWHM低減)による高密度化を図ることが有効である。

3.1 液晶紡糸によるCNT線材の紡糸

3.1.1 原料および紡糸方法の選択

原料のCNTに関しては、各種市販されているCNTの有効長や直径を評価してNTP社製CNT(9112)を選択した。NTP社ではCNTの合成法として浮遊触媒化学気相成長法(Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition:FCCVD)を採用しており、CNTの直径は 2.8 ± 0.5 nmとしている。それらのCNTに関して有効長を測定した結果、3200 nmと市販品CNT線材よりも長いことがわかっていて(表1)。

現状のCNT線材において最も高密度・高配向化が可能な紡糸方法は液晶紡糸法である。この紡糸法は、米国ライス大学の

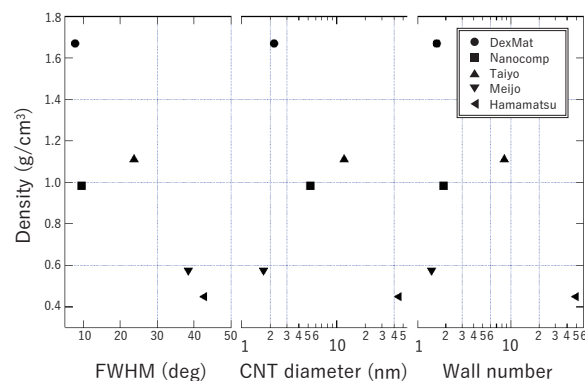


図4 各CNT線材の密度に対するアジマスピーク半値全幅(FWHM)、CNT直径、CNT層数
FWHM of the azimuthal peak, CNT diameter, and CNT wall number as a function of the density of each CNT fibers.

図注: Watanabe ら (Nanomaterials 2022, 12, 593, DOI:10.3390/nano12040593) の Table 1 データを基に再プロットして作成。密度の単位を mg/cm^3 から g/cm^3 に変更。CC BY 4.0

Note: Replotted from Table 1 in Watanabe et al., Nanomaterials 2022, 12, 593 (DOI:10.3390/nano12040593). The density unit was converted from mg/cm^3 to g/cm^3 . Licensed under CC BY 4.0

Pasquali 教授が開発した技術である。CNT を分散液に分散した場合、高濃度になると秩序配向してエネルギー的に安定な液晶相を取る。液晶紡糸では、CNTの分散性が高い溶媒としてクロロスルホン酸を使用することでCNT分散液の高濃度化/液晶化を実現している。紡糸装置の構成としては図1(c)を参考に類似の装置を準備した。液晶状態である分散液をシリンジに入れて、押し出しポンプにより凝固液槽に押し出す。凝固液であるアセトンと溶媒であるクロロスルホン酸が反応し、分散液から抜けることでCNTが凝固する。これをシリンジから連続的に押し出して、巻き取り機によって回収することでCNT線材が紡糸される。

表1 各種市販CNTおよび本研究線材の物性値一覧

市販線材の値はWatanabeら (Nanomaterials 2022, 12, 593, DOI:10.3390/nano12040593) Table 1に基づく。CC BY 4.0
Physical properties of commercially available CNTs and CNT fibers in this work.
Reproduced from Watanabe et al., Nanomaterials 2022, 12, 593 (DOI:10.3390/nano12040593). CC BY 4.0.

	Hamamatsu	Taiyo	Nanocomp	Meijo	DexMat	This work
CNT effective length (nm)	270	130	470	2300	1800	2960
Average diameter of CNTs (nm)	45 ± 1	12 ± 0.2	5.3 ± 0.1	1.7 ± 0.04	2.2 ± 0.05	2.8 ± 0.5
Average wall number	50 ± 2	8.5 ± 0.1	1.9 ± 0.03	1.4 ± 0.05	1.6 ± 0.05	1.8 ± 0.5
FWHM (degree)	42.8	23.7	9.4	38.4	7.7	8.7
Yarn Density (g/cm ³)	0.450	1.111	0.955	0.575	1.670	1.982
Conductivity (MS/m)	0.462	0.588	1.663	0.333	7.066	11.429

4. 実験結果

紡糸実験における条件としては、CNT分散液の濃度を0.5～2.5 wt%の範囲で調整した。紡糸においては、シリンジからの押し出しスピードと巻き取りスピードを調整することで延伸比を可能な限り大きくした。これにより凝固液内のCNT線材では、線材の長手方向にCNTがよく配向するため、FWHM値は小さくなった。それに伴って得られたCNT線材の線材密度も上昇した(図5)。線材密度が上昇すると導電率も上昇する傾向にあり、予測通りと言える。今回の検討結果から、最も高導電なCNT線材は、配向度:8.7°, 線材密度:1.98 g/cm³であり、導電率は11.429 MS/mを示した。この値は、DexMat社製のCNT線材と比較しても高い値である。

次に、紡糸したCNT線材について低密度な線材と上記の高密度な線材の構造を比較する。図6(a)に示す通り、線材を構成しているCNTの配向度を示すAzimuthal plotのFWHM値は、高密度の線材の方が小さく、より線材の長手方向にCNTが揃っていることがわかる。一方で、低密度な線材では配向度:70.0°であり、配向性が悪いことがわかる。低密度な線材に関して図6(b)に、高密度な線材に関して図6(c)にX線CT像(左)、偏光顕微鏡像(右上)、SEM像(右下)を示す。低密度なCNT線材と高密度なCNT線材の形状をX線CTにて確認すると、

低密度なCNT線材はその形状が歪であるのに対して、高密度なCNT線材は表面も滑らかで真円に近い形状を取っている。図6(b), (c)に示す通り、偏光顕微鏡にて両線の表面をみると、低密度な線材では、所々輝度の高い部分と低い部分が見られる。輝度の高い部分は入射した偏光に対してCNTが平行に揃っていると考えられる。更にSEM観察にて詳細を確認すると、CNT

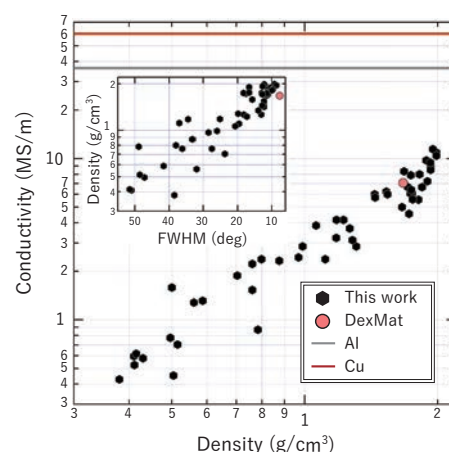


図5 CNT線材の密度と導電率の関係。挿入図はFWHMとの相関
Relationship between fiber density and conductivity for CNT fibers. Inset shows correlation with FWHM.

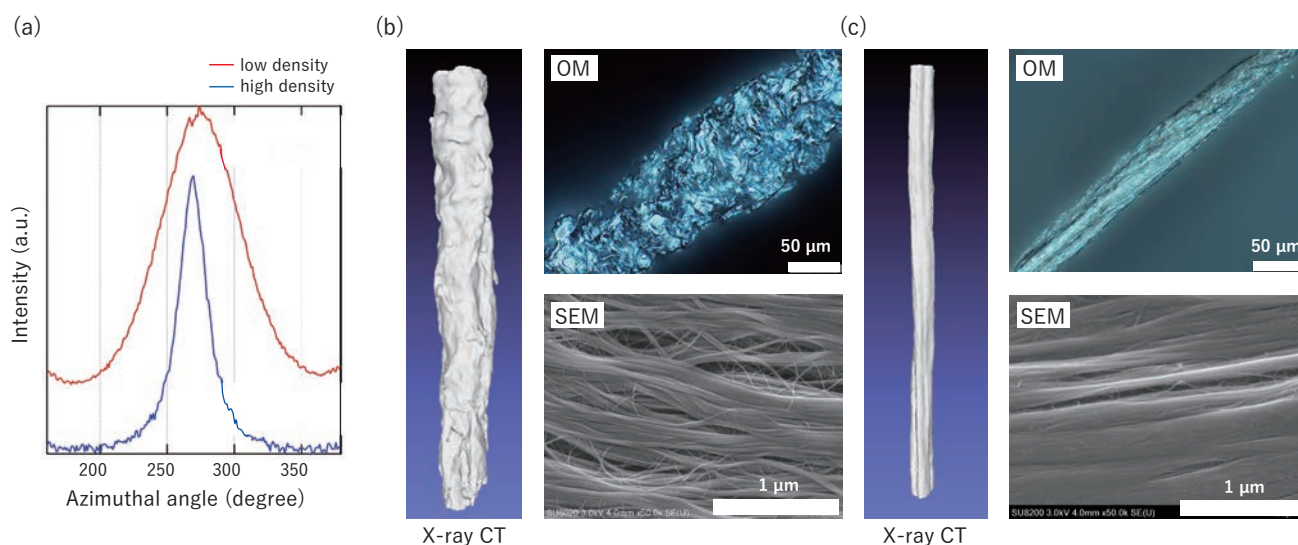


図6 (a) 高密度・低密度CNT線材のアジマスプロット, (b) および(c) X線CT像, 偏光顕微鏡像およびSEM像
(a) Azimuthal intensity profiles of high- and low-density CNT fibers,
(b) and (c) X-ray CT, polarized microscopy images and SEM images.

自体はほぼ同じ方向に揃って凝集しているものの、配向が揃っているところは部分的であり、全体としての配向性は低い。一方で、高密度なCNT線材に関しては、偏光顕微鏡像における輝度の高い箇所は、線材の長手方向にそって現れており、SEM像からも長手方向にCNTが揃っている様子と矛盾がない(図6(c))。つまり、本液晶紡糸では、分散液中には等方向的な形状を持った液晶相が存在しており、この液晶相が、紡糸工程において延伸がかかることによって、CNT線材の長手方向に異方性を持った形状に変形すると思われる。

4.1 ドーピングによるCNT線材の高導電化

紡糸されたCNT線材の中には半導体性のCNTも含まれており、これらのCNTは導電性への寄与度が低い。よって、原料の段階で金属性と半導体性のCNTに分けるか、もしくは紡糸後に異種元素ドーピングを行い、半導体CNTをCNT線材における導体として活用するかのどちらかになる。前者の半金分離に関しては先行研究も多く、市販されている金属性CNTの純度は95%以上と高い。その一方で、分離工程において超音波を加えて分離するため、有効長が300 nmと短くなってしまうため、線材の原料として適さない。よって本研究では、紡糸したCNT線材についてドーピングにより、更なる高導電化を行った。

本研究では、液晶紡糸で得られたCNT線材に対して、発煙硝酸にてドーピングを行った。グラファイト材料における発煙硝酸のドーピングに関する研究は、スプレーしたグラフェン-CNT混合フィルムをまず濃硝酸、その後発煙硝酸で処理すると、グラフェン基板やCNT側壁に原子的な窒素が導入され、p型ドーピングされたというものである²²⁾。試料として、紡糸したCNT線材の内、高導電な線材を2本準備した。まず、発煙硝酸をはった状態のシャーレにCNT線材を最大で1分程度浸漬させる。その後、発煙硝酸から取り出したCNT線材を水洗し、水分を拭き取り自然乾燥させた。その後、電気抵抗測定を実施した。その結果を図7示す。導電率は、ドーピング前後で40%程度上がることを確認した。また、ドーピング前後でラマン散乱スペクトルにおけるG bandが高波数側に 3.9 cm^{-1} シフトしていることを確認しており、これは発煙硝酸からCNTに電解移動が起こったことを示唆しており、p型ドーピングが起こったと考えられる(図8)²³⁾。

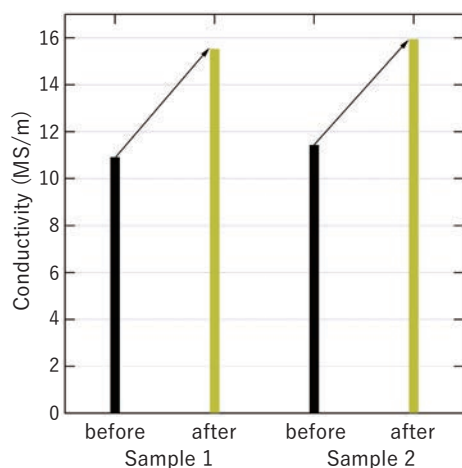


図7 発煙硝酸ドーピング前後のCNT線材の導電率の変化
Change in conductivity of CNT fibers before and after fuming nitric acid doping.

その一方で、発煙硝酸によるドーピング効果は1日程度で半減することも確認しており、安定性に欠けるドーパントであると言える。今後は、CNT内に安定的に留まり、ドーピング効果を長時間維持できるドーパントの探索も行っていく。

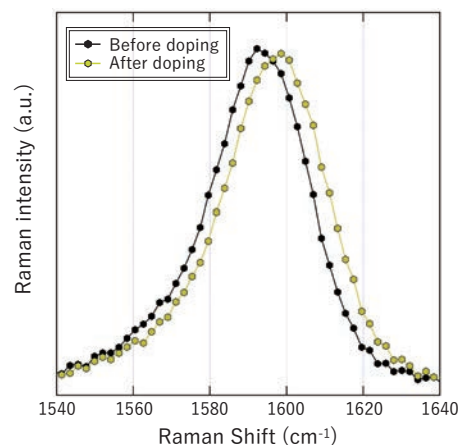


図8 ラマン散乱スペクトルにおける発煙硝酸ドーピング前後のCNT線材のG bandの変化
Changes in the G band of carbon nanotube (CNT) wires are shown in the Raman scattering spectra before and after nitric acid doping.

5. おわりに・今後の展開

本研究では、カーボンナノチューブ(CNT)線材の高導電化に向けて、市販品の構造・物性評価から、原料選定、液晶紡糸法による高密度・高配向化、さらにドーピング処理まで一連の検討を行った。その結果、CNT線材の高導電化には、CNTの有効長や直径、線材密度、配向度が重要であることを明らかにし、最適な条件下で従来よりも高導電な線材を作製することに成功した。今後は、さらなる高導電化を目指し、CNTの合成条件や紡糸プロセスの最適化、ドーピング手法の高度化に取り組むとともに、長尺化や量産技術の確立、実用化に向けた評価も進めていく予定である。CNT線材の高性能化は、次世代電線材料としての社会実装に大きく貢献すると期待される。

謝辞

本研究の推進にあたり、高導電化に関する議論ならびにクロロスルホン酸を用いた分散条件の検討にご協力・ご助言を賜りました産業技術総合研究所の岡崎首席研究員、小橋博士、飯泉博士に深く感謝いたします。

また、発煙硝酸ドーピングおよびその評価に関してご助言を賜りました東京大学の千足准教授に厚く御礼申し上げます。

さらに、高導電化に関する議論において、千足准教授ならびに九州工業大学の児玉教授から有益なご示唆を頂きましたことに感謝いたします。

参考文献

- 1) A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama: "Filamentous Growth of Carbon through Benzene Decomposition", *J. Cryst.*, 32, 335 (1976).
- 2) S. Iijima: "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, 354, 56 (1991).
- 3) H. J. Li, W. G. Lu, J. J. Li, X. D. Bai, C. Z. Gu: "Multichannel Ballistic Transport in Multiwall Carbon Nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, 95, 086601 (2005).
- 4) Y. Bai, R. Zhang, X. Ye, Z. Zhu, H. Xie, B. Shen, D. Cai, B. Liu, C. Zhang, Z. Jia, S. Zhang, X. Li, F. Wei: "Carbon nanotube bundles with tensile strength over 80 GPa", *Nature Nanotechnology*, 13, 589 (2018).
- 5) L. Zhang, X. Song, X. Liu, L. Yang, F. Pan: "Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes", *J. Lv, Chem. Eng. J.*, 178, 26 (2011).
- 6) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S Dresselhaus: "Electronic structure of chiral graphene tubules", *Appl. Phys. Lett.*, 60, 101063 (1992).
- 7) K. Yanagi, H. Udoguchi, S. Sagitani, Y. Oshima, T. Takenobu, H. Kataura, T. Ishida, K. Matsuda, Y. Maniwa: "Transport Mechanisms in Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotube Networks", *ACS Nano*, 4, 7, 4027 (2010).
- 8) S. Park, M. Vosguerichian, Z. Bao: "A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics", *Nanoscale*, 5, 1727 (2013).
- 9) H. Jinnai, T. Noguchi, A. Kumagai, M. Endo, A. Isogai: "Real-time observation of microcrack growth in thin film microtomed from rubber/nanocellulose composite sheets, during tensile deformation", *Polymer Composites*, 43, 9, 6310 (2022).
- 10) M. Endo, Y. A Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita, M. S Dresselhaus: "Vapor-grown carbon fibers (VGCFs): Basic properties and their battery applications", *Carbon*, 39, 1287 (2001).
- 11) 上島 貢: "カーボンナノチューブ複合による高分子材料への導電性付与", 接着の技術, 37, 14 (2017).
- 12) L. W. Taylor, O. S. Dewey, R. J. Headrick, N. Komatsu, N. M. Peraca, G. Wehmeyer, J. Kono, M. Pasquali: "Improved properties, increased production, and the path to broad adoption of carbon nanotube fibers", *Carbon*, 171, 689 (2021).
- 13) T. Watanabe, S. Yamazaki, S. Yamashita, T. Inaba, S. Muroga, T. Morimoto, K. Kobashi, T. Okazaki: "Comprehensive Characterization of Structural, Electrical, and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Yarns Produced by Various Spinning Methods", *Nanomaterials*, 12, 4, 593 (2022).
- 14) A. Ghemes, Y. Minami, J. Muramatsu, M. Okada, H. Mimura, Y. Inoue: "Fabrication and mechanical properties of carbon nanotube yarns spun from ultra-long multi-walled carbon nanotube arrays", *Carbon*, 50, 4579 (2012).
- 15) J. N. Wang, X. G. Luo, T. Wu & Y. Chen: "High-strength carbon nanotube fibre-like ribbon with high ductility and high electrical conductivity", *Nature Communications*, 5, 3848 (2014).
- 16) Xiao-Hua Zhong, Ya-Li Li, Ya-Kun Liu, Xiao-Hua Qiao, Yan Feng, Ji Liang, Jun Jin, Lu Zhu, Feng Hou, Jin-You Li: "Continuous Multilayered Carbon Nanotube Yarns", *Adv. Mater.*, 22, 692 (2010).
- 17) X. Wu, T. Morimoto, K. Mukai, K. Asaka, T. Okazaki: "Relationship between Mechanical and Electrical Properties of Continuous Polymer-Free Carbon Nanotube Fibers by Wet-Spinning Method and Nanotube-Length Estimated by Far-Infrared Spectroscopy", *J. Phys. Chem. C*, 120, 20419 (2016).
- 18) N. Behabtu, CC. Young, D. Tsentalovich, O. Kleinerman: "Strong, Light, Multifunctional Fibers of Carbon Nanotubes with Ultrahigh Conductivity", *Science*, 339, 182 (2013).
- 19) T. Morimoto, S. K. Joung, T. Saito, D. N. Futaba, K. Hata, T. Okazaki: "Length-Dependent Plasmon Resonance in Single-Walled Carbon Nanotubes", *ACS Nano*, 8, 9897 (2014).
- 20) T. Morimoto, M. Ichida, Y. Ikemoto, T. Okazaki: "Temperature Dependence of Plasmon Resonance in Single-Walled Carbon Nanotubes", *Phys. Rev. B*, 93, 195409 (2016).
- 21) T. Nakanishi, T. Ando: "Optical Response of Finite-Length Carbon Nanotubes", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 78, 114708 (2009).
- 22) Jang, W. S., Chae, S. S., Lee, S. J., Song, K. M., & Baik, H. K: "Improved electrical conductivity of a non-covalently dispersed graphene-carbon nanotube film by chemical p-type doping", *Carbon*, 50 (3), 943-951 (2012).
- 23) S. Yamazaki, K. Sugihara, A. Namekawa, Y. Iizumi, D. Kimura, K. Kobashi, T. Morimoto, T. Endo, S. Nishida, S. Chiashi, K. Ikoma, T. Kodama and T. Okazaki: "High-conductivity carbon nanotube fibers via wet spinning of long carbon nanotubes" *Jpn. J. Appl. Phys.*, DOI: 10.35848/1347-4065/ae4665, (to be published).