ナノ金属安定化炭素

Carbons stabilizing nanometals

加納博文*

Hirofumi Kanoh*

Nanoporous metals and nanometals need stabilizers which prevent them from sintering or oxidizing. Nanoporous Pt, Ni, or Pd, which were prepared by using silica nanoparticles or PVA films as templates, can be stabilized by a trace or small amount of carbons, which coat surfaces of the metals. Also, single wall carbon nanohorn can be a good stabilizer and catalyst support. The properties of such nanocarbons are reviewed for stabilization of nanometals.

KEYWORDS : Nanoporous metals, Nanometals, Templating methods, Single wall nanocarbons

1. はじめに

著者が研究の対象としている物質はナノ細孔体と呼ばれる物質群で、その代表としてゼオライトや活性炭がある。ゼオライトはケイ酸アルミニウムやシリカ、あるいはリン酸アルミニウムからなる物質で結晶性のナノ細孔体としてよく知られている。また、ゼオライト系に属する、規則正しいシリンドー状ナノ細孔をもつ物質として、メソポーラスシリカがある。これは界面活性剤の棒状ミセル集合体がテンプレートとして作用して合成されるものである。この場合壁のケイ酸は結晶ではないが、1本1本のシリンドーが最密充填構造を形成し、集合体が規則性を示す。最近盛んに研究されているナノ細孔体の1つに配位高分子 (Coordination Polymer (CP)) あるいはMetal Organic Framework (MOF) と呼ばれる結晶性ナノ細孔体がある。以上に挙げた物質は基本的には電気的にも熱的にも伝導性の悪い物質と言ってよい。

一方、活性炭は炭素網面を基本骨格とするので、比較的電気伝導性に優れ、それゆえ熱伝導性も高い。工業的によく用いられているヤシガラ活性炭にはさまざまな細孔が存在するが、細孔径分布が広く表面官能基が比較的多いため、基礎研究の対象とするには素性がよくわかった物質とは言えない。それに比べ活性炭素繊維 (ACF) は、1 nm 前後の比較的そろった細孔を有するマイクロ細孔体で、官能基も比較的少なく、あるいは制御可能なので、広く基礎研究に用いられてきている。また、メソポーラスシリカをテンプレートとして得られるカーボン系のメソ細孔体もあり、テンプレートの種類を選択することでさまざまなナノ細孔性物質を調製することが可能である。これら物質は結晶ではなくアモルファス物質であるが、フラレンやナノチューブは結晶を形成する。単層ナノチューブの壁はグラフェンと呼ばれる炭素の二次元結晶で構成されており、それが丸まってでき上がったものがナノチューブである。炭素原子は規則正しく並んでいるので二次元的

結晶なのであるが、均一な単層ナノチューブが集合体を形成すると、今度はチューブが規則正しく並んだ結晶とも言えるバンドル構造を形成する。フラレンの場合は分子性結晶を形成する。これら炭素系ナノ細孔体は比較的高い電気伝導性と熱伝導性の特徴をもつ。

炭素系物質のもう1つの特徴として、還元性が挙げられる。この性質は金属ナノ粒子の保護という観点から重要である。ナノ粒子は表面の割合が大きいので、不安定であり、焼結して大きな粒子になろうとするか、金属が酸素雰囲気下であれば酸化物を形成しようとする。しかしながら、還元性の炭素が金属ナノ粒子の周りを囲めば、焼結や酸化に対して保護する作用をもつであろう。本稿ではこのような炭素をナノ金属安定化炭素と呼ぶ。

還元性の炭素材といってもバルク物質であるグラファイトとグラフェン1枚からなる単層ナノカーボンの作用は異なるであろう。特に金属ナノ粒子の機能として期待される触媒作用について、ナノカーボンに担持した場合の報告例がいくつかあるが、担体の効果について詳細に調べた例はそれほど多くないと見受けられる。ここでは、市販の活性炭と単層ナノカーボンの担体効果について調べた結果も併せて、ナノ金属安定化炭素について紹介することとする。

2. ナノ細孔性金属の現状

先に述べたように、金属ナノ粒子は高真空下極低温では安定に存在すると期待されるが、温度が高くなったり、反応活性のある雰囲気ガスが存在するともはや安定ではなくなり、焼結や酸化反応が進行することになる。そこで、金属ナノ粒子を調製するために、表面保護材の導入が必要となる。例えば、ポリビニルピロリドン (PVP) を用いてパラジウムナノ粒子の調製が報告されている^{1), 2)}。著者らは金属自身にナノ細孔を賦与できないかを検討してきているが、一部そういったナノ細孔性金属、すなわち、高表面な細孔

* Corresponding Author, E-mail: kanoh@pchem2.s.chiba-u.ac.jp
千葉大学大学院理学研究科 : 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33
Graduate School of Science, Chiba University : 1-33 Yayoi-cho, Inage, Chiba 263-8522, Japan

(平成20年8月25日受理, 平成20年10月2日採択)

性金属を調製できたので紹介する。

球状粒子の比表面積は密度と直径の関数となるが、ガラスや活性炭のように密度 2 g/cm^3 程度の場合、直径 10 nm で比表面積 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直径 2 nm で比表面積 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ と計算される。一方、白金の密度 21.5 g/cm^3 では、直径 10 nm で比表面積 $28 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直径 2 nm で比表面積 $140 \text{ m}^2/\text{g}$ となり、密度の高い金属では比表面積 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度でも高度なナノ構造をもつ物質であることがわかる。

ナノ細孔性金属に関する研究成果が報告されるようになったのは比較的最近で、Attard のグループによるものが最初であろう³⁾⁻⁹⁾。このグループは界面活性剤のリオトロピック液晶をテンプレートとして用いる方法で、六方晶ナノ構造を有する白金ナノ細孔体を創製した。しかしながら、気体吸着法による表面積の測定によるとせいぜい $60 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、白金黒の $20 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の2倍程度の比表面積である。電極触媒としての応用を目指した研究のため、気体吸着性に関する検討はあまりなされていない。

気体吸着性を評価した研究として、Wakayama and Fukushima の報告がある^{10), 11)}。白金化合物アセトン溶液と活性炭素繊維を耐圧容器に入れ、活性炭素繊維が溶液に浸らないようにバスケットに吊るした状態でセットする。これを加圧・加熱し、 423 K 、 32 MPa の条件で2時間、超臨界二酸化炭素中で処理する。すなわち、活性炭素繊維のナノ細孔をテンプレートとして用いている。その後、白金化合物が担持された活性炭を 873 K で焼成したり、あるいはプラズマ酸化で焼成することにより炭素分を除去し、白金ナノ細孔体を得ることができる。しかしながら、 77 K における窒素吸着から得られる BET 比表面積は $47 \text{ m}^2/\text{g}$ と Attard のグループのものより小さく、活性炭素繊維を形態制御のためのテンプレートとして用いるのが主目的の研究である。

著者らの研究グループでは、より工業的な観点から簡便な方法で白金ナノ細孔体の合成を検討した¹²⁾。白金化合物を、テンプレートである非細孔性シリカ微粒子の表面にコーティングし、還元後シリカを除くという、比較的簡便な方法で白金カプセル様のナノ細孔体を合成した。しかしながら、この状態では溶媒で用いたアセトンから生じる炭素分が多く残っており、これを除くために 463 K で焼成して、炭素含量 0.4% 未満とした。 77 K における窒素吸着法により BET 比表面積として $91 \text{ m}^2/\text{g}$ の値が得られており、金属白金としては最高の表面積を有する物質である。具体的方法について以下に述べる。

貴金属ではないが遷移金属であるニッケルナノ細孔体の調製に成功した。Hattori によるニッケルナノ細孔体がある¹³⁾。これはポリビニルアルコール (PVA) 高分子マトリックス内の微小空間をテンプレートとして、空間内に水酸化ニッケルの微粒子を形成させ、その後 PVA を焼成して除くとニッケルナノ粒子が生成するというものであり、窒素吸着からの BET 比表面積は $121 \text{ m}^2/\text{g}$ と得られており、ナノ細孔構造が確認された。この方法を利用すると、簡便に金属ナノ粒子を調製できることがわかった。本方法を用いたパラジウムナノ粒子の調製方法について、後に述べる。

ほかにもシリカ構造体をテンプレートしてメタルナノワイヤー^{14), 15)}を合成した報告もあるが、BET 比表面積の評価はなく、

どれだけのナノ細孔性を有するかは不明である。最近、界面活性剤をテンプレートとして用いる方法によって、ナノシートができる報告¹⁶⁾もあるが、BET 比表面積は $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であり、細孔性としては先述の Attard らのものより小さい。

3. シリカテンプレート法によるナノ細孔性白金¹²⁾

合成はテンプレートとしてノンポーラスシリカナノ粒子を用い、白金化合物で表面を覆い、加熱還元した後、アルカリ処理してシリカを溶解・除去するという比較的簡便な方法である。

具体的にはテンプレートとして平均粒径 20 nm のシリカナノ粒子を用い、これを真空加熱処理して表面や粒子間に吸着している物質を除いた後、真空下でヘキサクロロ白金酸のアセトン溶液に懸濁し、シリカ粒子表面におけるヘキサクロロ白金酸のコーティング反応を進行させる。反応終了後、減圧条件下で濃縮乾固させる。これをヘキサクロロ白金酸の分解温度以上の 450°C に加熱して還元すると、シリカ表面に白金が薄くコーティングした白金-シリカナノ複合体が得られる。これに水酸化ナトリウム溶液を加えてアルカリ処理することで、シリカ成分を溶解除去でき、生成物を得ることができる。ただし、本生成物は BET 比表面積 $232 \text{ m}^2/\text{g}$ と高い細孔性を示すが、 20% 程度の炭素を含むことがわかっており、これでは白金ナノ細孔体ということではできない。そこで、これを空气中 463 K で焼成することで炭素分を燃焼させ、 0.37% の炭素含量とし、微量炭素によって安定化された白金ナノ細孔体を得られる。本物質は、X 線回折法や X 線光電子分光法により白金金属であることが確認された。X 線回折ピークの半価幅からシェラーの式を用いて計算すると、結晶子の大きさとして 12 nm と見積もられる。

Fig.1 に生成物の走査型電子顕微鏡写真を示す。Fig.1a) はアルカリ処理してシリカを溶解除去して得られた生成物の顕微鏡像で、 20% 前後の炭素分を含むがこの像からはその存在はよくわからない。確認される粒子は平均 $20 \sim 30 \text{ nm}$ の球状をしており、テンプレートのシリカ粒子に似た形状である。したがって、白金がシリカ表面を被覆し、還元されることにより白金がシリカ微粒子を被覆した白金-シリカ複合体を形成すると考えられる。Fig.1b) は 463 K で空气中加熱焼成して炭素分を除去したもので、星型に広がった形のものも見られる。炭素が粒子内部にあり、加熱焼成の際、炭素が二酸化炭素となって放出する際、白金の殻が破裂して星型形状を呈したと考えられる。こうして得られた微量炭素安定化白金ナノ細孔体は、BET 比表面積 $91 \text{ m}^2/\text{g}$ と、市販の白金黒の3倍以上のナノ細孔性を示す。窒素吸着等温線の解析から、ミクロ細孔と 20 nm 以下のメソ細孔を有し、気体分子吸着による測定ではこれほど高い比表面積を有する金属白金は報告されておらず、高度にナノ構造が発達した物質である。

この物質を用いて、液相における電気化学触媒活性と気体の触媒活性について検討した¹⁷⁾。電気化学触媒としては、グラッシーカーボンに上記で得られたナノ細孔性白金を載せて硫酸中のメタノールの酸化反応を調べた。市販の白金黒と比較して、比活性については同等であったが、繰り返し過程で起こる CO 被毒の影

Fig.1 SEM images : a) Nanoporous Pt-carbon composite ; b) Nanoporous metallic Pt.

Fig.2 Time courses of TON of gaseous reaction $\text{H}_2 + (1/2) \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

■ : Nanoporous metallic Pt ; ● : Pt black (commercial)

響については軽減されることがわかった。また、水素と酸素が反応して水になるという気相反応の触媒活性は市販の白金黒より明らかに優位であることを示した。小さなナノ細孔への溶液中での溶媒和したイオンや脱水過程を経て生じた裸のイオンの拡散過程は比較的遅く、溶液中での活性に対してナノ細孔性はあまり有効ではないのかもしれない。一方、室温における気相では拡散が十分速く、ナノ細孔性による反応活性の向上が見られるのであろう。Fig.2には、ナノ細孔性白金と白金黒の水素と酸素の気相反応に対する活性の時間変化を示す。ターンオーバーナンバーの時間変化はほぼ同程度であるが、ナノ細孔性白金は約1.5倍の比活性を示すことから、ナノ細孔性の特徴を示す結果と見てよい。

4. ポリビニルアルコール (PVA) 膜テンプレート法によるナノ細孔性金属の調製

4.1 ナノ細孔性ニッケル¹³⁾

PVAは水溶液をキャストリングして乾燥することで簡単に膜に

Scheme 1 Reduction of Pd (II) by PVA.

Fig.3 SEM images of nanoporous metallic Pd at (a) low magnification and at (b) high magnification.

できるが、この膜を30 wt %硝酸ニッケル溶液に3日間浸すとニッケルイオンがPVA高分子が形成するマトリックスに浸透し、溶液中と同様の形態で存在すると考えられる。これを1M水酸化ナトリウムに3日間浸すと水酸化ニッケル沈殿がPVA膜マトリックスで生じる。膜乾燥後のニッケル含量は35 wt %と高く、これを窒素気流下923 Kで焼成する。PVAと水酸化ニッケルの酸素が膜を燃焼させ、最終的にニッケル金属が得られる。得られた試料のX線回折法、X線光電子分光法、X線吸収法によって、ニッケル金属であることが確認された。X線回折ピークの半価幅から平均結晶子径として8.3 nm、窒素吸着測定からBET比表面積121 m²/gが得られ、ミクロ孔と2～10 nmのメソ孔を有する物質であることがわかる。電顕写真でもそのようなナノ細孔性を確認できた。

ニッケル金属がナノ構造を保つことができる機構としては微量炭素の存在が考えられている。X線光電子分光法によると極表面の酸素はほとんど存在せず、微量の炭素が存在することが示唆され、この物質においても微量炭素がナノ構造成ニッケル金属を安定化させていると考えられる。したがって、窒素気流中での焼成における炭素と酸素のバランスがうまく働いてニッケルナノ細孔体を生成させるといってよい。

4.2 ナノ細孔性パラジウム¹⁸⁾

同様に硝酸パラジウムの硝酸溶液に、PVAキャストリング膜をPd(NO₃)₂-硝酸水溶液浸漬し、超音波をかけ1日放置する。この場合、PVAがPd²⁺を還元しパラジウム金属となる (Scheme 1)。

Fig.4 N₂ adsorption isotherm at 77 K.

Circle : Nanoporous metallic Pd, Triangle : Pd black (commercial)

Closed : Adsorption, open : Desorption

Fig.5 Time courses of TON of gaseous reaction $\text{H}_2 + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

■ : Nanoporous metallic Pd, ● : Pd black (commercial)

その後水洗して得られる物質は、パラジウムがポリマーに囲まれたものであるため、これを除去するために2M NaOH水溶液に入れ、383 Kで水熱処理すると金属周りのポリマーが溶解してナノ細孔性パラジウムが得られる。こうして得たナノ細孔性パラジウムは熱分析から94%が金属であることがわかった。また、X線回折から、結晶子の大きさとして8 nmと見積もられ、電子顕微鏡像との一致が確認された (Fig.3)。77 Kにおける窒素吸着等温線の測定結果 (Fig.4) から、パラジウム黒の4倍近いBET比表面積37 m²/gとマイクロ細孔容量8.8 mm³/gが得られた。Fig.2で示した気相触媒反応に対して、パラジウム黒と比較したところ、反応速度、比活性ともにパラジウム黒より良好で、この場合でもナノ細孔の有効性が示された (Fig.5)。

本方法は、非常に簡便な方法でナノ細孔性金属を調製できるという点で、応用性が高い手法であると言える。実用的な観点からの研究開発について期待している。

5. 単層カーボンナノホーンに担持された金属ナノ粒子^{24), 25)}

金属や金属酸化物のナノ粒子を単層カーボンナノホーン (以後SWCNHと略す) に担持する方法や得られたコンポジットの反応活性について著者らのものも含め、いくつか報告されている^{2), 19)-23)}。

Fig.6 TEM images of Pd_{PVP}-oxSWCNH (a) at low magnification and (b) at high magnification.

Fig.7 TEM images of (a) Pd-SWCNH and (b) Pd-oxSWCNH.

その中にはPVPで被覆されたパラジウムナノ粒子を担持する方法がある。この場合、基本的にはPVPの被覆効果が触媒反応特性に関係すると考えられる。これとは別に、PVPで被覆せず直接パラジウムナノ粒子を担持したものについても、調製法と触媒活性を検討した。その一例についても併せて紹介する。

担体として用いるSWCNHはアルゴン雰囲気下、室温でグラフアイトをターゲットとして、二酸化炭素レーザーアブレーション法で調製されたものである²⁶⁾。また、酸素気流下10分間823 Kで処理し、SWCNHの壁にナノレベルの孔を形成させた酸化処理SWCNH (以後oxSWCNHと略す) も担体として用いた²⁷⁾。これらSWCNHおよびoxSWCNHをあらかじめPVPで被覆したパラジウムナノ粒子分散液に加え還流することで、SWCNHおよびoxSWCNHに担持したパラジウムナノ粒子 (それぞれPd_{PVP}-SWCNHとPd_{PVP}-oxSWCNHと表記) を得た。Pd_{PVP}-oxSWCNHのTEM像をFig.6に示す。これとは別に、酢酸パラジウムトルエン溶液にSWCNHおよびoxSWCNHを加え超音波処理し、その後エタノールを加えて金属に還元し、さらに超音波処理して得たPVP被覆のない試料をPd-SWCNHとPd-oxSWCNHとして表記する。これらのTEM像をFig.7に示す。Fig.6とFig.7からそれぞれ2~3 nmの直径のPd粒子がSWCNHのホーン部分に適度に分散しているように見える。PVPの被覆をするか否かでナノ粒子の大きさや分散性に大きな違いはないようである。

PVPで被覆したパラジウムナノ粒子を担持した試料の気相における水生成反応の触媒活性の結果をFig.8に示す。比較のために活性炭にパラジウムが担持されたもの (市販品: Pd-ACと表示)、また、上述した方法でACFに担持したパラジウムナノ粒子の結果も示してある。明らかにSWCNHに担持したパラジウムナノ粒子の触媒活性は上記2つのものより優れており、単にPVP

Fig. 8 TON for water formation reaction at 273 K over Pd_{pvp}-SWCNH, Pd_{pvp}-oxSWCNH, Pd_{pvp}-ACF, and Pd-ACs catalysts. Thermogravimetric analyses showed that both Pd_{pvp}-SWCNH and Pd_{pvp}-oxSWCNHs contain 2.6 wt % of Pd. The Pd loading of Pd-AC and Pd_{pvp}-ACF were 11.2 and 3.3 wt % respectively. 1 mg of each sample was used for the measurement.

Fig. 9 TON for water formation reaction at 273 K over Pd-SWCNH, Pd-oxSWCNH, Pd_{pvp}-SWCNH, and Pd-AC catalysts. Thermogravimetric analyses showed that Pd-SWCNH and Pd-oxSWCNH contain 0.8 and 1.3 wt %, respectively, of Pd. The Pd loading of Pd_{pvp}-SWCNH and Pd-AC were 1.1 and 6.8 wt % respectively. 1 mg of each sample was used for the measurement.

の被覆効果だけではない別の効果に関係するものと思われる。例えば、Pd-ACのパラジウムの一次粒子はナノ粒子かもしれないが、凝集したマイクロメートルオーダーのものが活性炭の表面に見られるので、たとえナノメートルサイズの粒子があっても Pd mol 当たりで換算した場合、TONはかなり低くなると考えられる。Pd_{pvp}-ACFについては詳細な検討をしていないが、分散状態が悪いためであろうと推測している。

次に **Fig. 9** において PVP の被覆効果について示す。Pd_{pvp}-SWCNH と Pd-SWCNH とを比べると、明らかに PVP 被覆のない後者のほうが比活性が高いことがわかる。また、PVP 被覆のない場合、Pd-oxSWCNH は活性の立ち上がり、すなわち初期活性は高いがすぐに飽和してしまうことがわかる。それに比べ、Pd-SWCNH は 60 分程度まで緩やかに活性が上がり、1.4 倍程度の高

Fig. 10 Temperature dependence of intensity ($m/e = 2$) for hydrogen formation reaction by methane decomposition over Pd-SWCNH, Pd_{pvp}-SWCNH, Pd-oxSWCNH, Pd-AC, and SWCNH catalysts. 15.0 mg of samples was used except for Pd-AC, whose 21.5 mg was used.

い TON を示す。Pd-oxSWCNH は官能基由来の酸素があるために、初期活性は酸化パラジウムによる酸化反応が進行するためと考えられる。このような結果はメタン分解による水素生成反応に対しても見られる。

Fig. 10 に水素生成量に対応する四重極質量分析計の質量数 2 の強度を、温度に対してプロットした結果を示す。ピーク a は Pd-SWCNH の活性を表し、ほかの試料に比べ非常に高い触媒活性を示す。一方、PVP 被覆した SWCNH (ピーク b) は面積比から考えると半分以下の活性となる。Pd-oxSWCNH のピーク c は 2 つからなり、XPS の結果と併せ、PdO₂ と金属 Pd による反応であると帰属できた。やはり酸素があるほうがより低い温度を反応促進させるが、水素生成量は Pd-SWCNH ほども多くはなく、**Fig. 9** の水生成の場合と似た結果である。したがって、担体としては酸素のない SWCNH を用いるのがよく、PVP を被覆しないほうが、活性の高い金属ナノ粒子を比較的活性の高いままで安定化できると結論できる。

6. おわりに

最初に記述したように、粒子がナノレベルになると表面は非常に活性状態となり、同種の粒子が結合して大きくなったり、あるいは、酸素結合して酸化物になったりして、金属のままでは安定で存在しにくくなる。ナノ細孔性白金もナノ細孔性パラジウムも微量の炭素が含まれており、これがナノ細孔性を保持するのに重要であることがわかった。いわゆる金属ナノ粒子の調製において、高分子や界面活性剤などの有機分子がメタルナノ粒子を保護し酸化や焼結を防ぐが、本稿で示されたナノ細孔性メタルでは、3. および 4. で記述したように微量炭素が金属表面を被覆し、酸化や焼結を防いでいると考えられている。

このようにナノ細孔性メタルを合成するうえでは、ナノレベルの耐酸化性や耐焼結性機構を効果的に作用させることがキーポイントになると思われる。このような保護機構があまり強すぎて

も、活性であるというナノ構造的な特長を減じることとなる。機能性との関連からそれらのバランスをコントロールすることが重要である。SWCNHや単層カーボンナノチューブのような特異な電子状態にある炭素への金属ナノ粒子の担持はさらに興味深い現象や機能をもたらすことが示されつつある。触媒反応などさらなる実験例の蓄積も必要であろう。それら結果を総括することで、基本原理が明らかになると思われるが、理論的解析やコンピュータシミュレーションによるアプローチも欠かせないものである。今後これらの協同的な取り組みを発展させていきたい。

文 献

- 1) T. Teranishi and M. Miyake, *Chem. Mater.* **10** (1998) 594-600.
- 2) E. Bekyarova, A. Hashimoto, M. Yudasaka, Y. Hattori, K. Murata, H. Kanoh and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 3711-3714.
- 3) G. S. Attard, C. G. Göltner, J. M. Corker, S. Henke and R. H. Templer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **36** (1997) 1315-1317.
- 4) G. S. Attard, P. N. Bartlett, N. R. B. Coleman, J. M. Elliott, J. R. Owen and J. H. Wang, *Science* **278** (1997) 838-840.
- 5) G. S. Attard, N. R. B. Coleman and J. M. Elliott, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **117** (1998) 89-94.
- 6) G. S. Attard, P. N. Bartlett, N. R. B. Coleman, J. M. Elliott and J. R. Owen, *Langmuir* **14** (1998) 7340-7342.
- 7) J. M. Elliott, P. R. Birkin, Ph. N. Bartlett and G. S. Attard, *Langmuir* **15** (1998) 7411-7415.
- 8) J. M. Elliott, G. S. Attard, P. N. Bartlett, N. R. B. Coleman, D. A. S. Merckel and J. L. Owen, *Chem. Mater.* **11** (1999) 3602-3609.
- 9) G. S. Attard, S. A. A. Leclerc, S. Maniguet, A. E. Russell, I. Nandhakumar, B. R. Gollas and P. N. Bartlett, *Microporous. Mesoporous. Mater.* **44-45** (2001) 159-163.
- 10) H. Wakayama and Y. Fukushima, *Chem. Commun.* (1999) 391-391.
- 11) H. Wakayama and Y. Fukushima, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 4641-4645.
- 12) M. Asai, T. Onoe, H. Kanoh and K. Kaneko, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* **253** (2005) 199-202.
- 13) Y. Hattori, T. Konishi, H. Kanoh, S. Kawasaki and K. Kaneko, *Adv. Mater.* **15** (2003) 529-531.
- 14) Z. Liu, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, K. Hiraga, O. Terasaki, C. -H. Ko, H. -J. Shin and R. Ryoo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 3107-3110.
- 15) H. J. Shin, C. H. Ko and R. Ryoo, *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 260-261.
- 16) G. Sakai, T. Yoshimura, S. Isohata, M. Uota, H. Kawasaki, T. Kuwahara, D. Fujikawa and T. Kijima, *Adv. Mater.* **19** (2007) 237-241.
- 17) T. Itoh, T. Onoe, M. Asai, T. Ohba, K. Kaneko and H. Kanoh, submitted.
- 18) K. Hasegawa, T. Itoh, Y. Hattori, S. Utsumi, K. Urita, D. Noguchi, M. Arai, T. Ohba, K. Kaneko and H. Kanoh, to be submitted.
- 19) A. Hashimoto, H. Yorimitsu, K. Ajima, K. Suenaga, H. Isobe, J. Miyawaki, M. Yudasaka, S. Iijima and E. Nakamura, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **101** (2004) 8527-8530.
- 20) R. Yuge, T. Ichihashi, Y. Shimakawa, Y. Kubo, M. Yudasaka and S. Iijima, *Adv. Mater.* **16** (2004) 1420.
- 21) K. Murata, M. Yudasaka and S. Iijima, *Carbon* **44** (2006) 818-820.
- 22) J. Miyawaki, M. Yudasaka, H. Imai, H. Yorimitsu, H. Isobe, E. Nakamura and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 5179-5181.
- 23) S. Utsumi, K. Urita, H. Kanoh, M. Yudasaka, K. Suenaga, S. Iijima and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2006** (110) 7165-7170.
- 24) T. Itoh, H. Danjo, W. Sasaki, K. Urita, E. Bekyarova, M. Arai, T. Imamoto, M. Yudasaka, S. Iijima, H. Kanoh and K. Kaneko, *Carbon* **46** (2008) 172-175.
- 25) T. Itoh, K. Urita, E. Bekyarova, M. Arai, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Ohba, K. Kaneko and H. Kanoh, *J. Colloid Interface Sci.* **322** (2008) 209-214.
- 26) S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai and K. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.* **309** (1999) 165-170.
- 27) S. Utsumi, J. Miyawaki, H. Tanaka, Y. Hattori, T. Itoi, N. Ichikuni, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 14319-14324.