

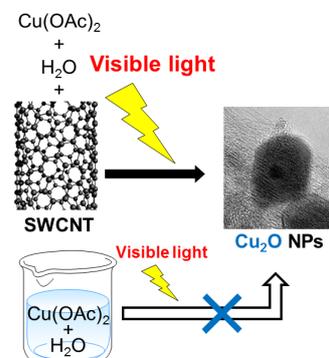
Accounts of Materials & Surface Research

Application of Single-Walled Carbon Nanotube as a Chemical Reactor —Photoreduction of Nano-Confined Copper Complex under Visible-Light Irradiation—

Takahiro OHKUBO*

Department of Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University
3-1-1 Tsushimanaka, Kita-ku, Okayama 700-8530, Japan
ohkubo@okayama-u.ac.jp

Cuprous oxide (Cu_2O) is a semiconductor metal oxide which is known as a potential material for solar cell, pigments for the bottom of a ship, and catalysts. Cu_2O is typically synthesized from lots of routes where high energy processes are generally indispensable. Copper acetate ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$) is an appropriate precursor to synthesize Cu_2O since a reduction process through a ligand-to-metal charge transfer (LMCT) transition can be initiated under a UV-light irradiated condition. Such a photoreduction process which induces a charge transfer to a metal species is an environmentally suitable method for the production of Cu_2O . In the present article, a novel photoreduction of $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ is described; a visible-light irradiated condition, nano-confinement by a cylindrical micropore of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs), and adsorption of water molecules into the micropore deposited by $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ are all necessary to synthesize Cu_2O in the present method. From a qualitative point of view, distorted structure of $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, which is generally more unstable, can be formed in the nanospace of SWCNT leading to the induction of LMCT under a milder condition. The conclusion in the present manuscript strongly relates to a concept of “nanoreactor” where a kind of nanospaces can be applied as a chemical reactor. Although carbon-pore wall is representatively an inactive surface, nano-confinement by using carbon materials has a strong potential to initiate novel chemical reactions which cannot be observed in classical reactors such as beakers or flasks.



Keyword: Nanospace, Cuprous Oxide, Ligand-to-Metal Charge Transfer, Nanoparticle

Takahiro Ohkubo is an associate professor of Graduate School of Natural Science and Technology at Okayama University from 2007. He earned his B. Sci., M. Sci., and Dr. Sci. in 1998, 2000, and 2003 from Chiba University. He was previously an assistant professor of Research Institute for Science and Technology at Tokyo University of Science from 2004 to 2007. Prior to that, he was a young research fellow of Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) from 2002 to 2004. His achievements were awarded as lectureship award for young scientist from Chemical Society of Japan (2006), achievement award from Japan Society of Powder and Powder Metallurgy (2006), encouragement award from The Japan Society on Adsorption (2008), and encouragement award from Division of Colloid and Interface Science, Chemical Society of Japan (2011). His current research topics include structure and property of nano-confined systems, nanostructures (clusters and small particles), porous materials, surface science, and carbon-based materials.



単層カーボンナノチューブを反応容器として使う —ナノ制約銅錯体の可視光還元反応—

大久保 貴広

岡山大学大学院自然科学研究科地球生命物質科学専攻

1. はじめに

固体表面によって形成されるナノ空間は、表面や空間の幾何構造と表面を構成する化学種により規定される特異な場として機能する。特に、マイクロ孔(細孔径 2 nm 以下)、およびメソ孔(細孔径 2~50 nm)のうち 10 nm 程度以下の細孔を多量に有する材料は古くから、吸着剤、分離材、触媒などの形で用いられている。その一方で、ゼオライトや活性炭といった古くから利用されている材料ですら基礎研究の対象であり続けている。この現状は固体ナノ空間に関するサイエンスが未だ発展途上であることを意味しており、研究対象として我々を魅了し続けている結果であると言える。古くからの材料に加えて、鋳型法により創製された各種細孔性材料¹⁻⁴⁾や、今世紀初頭から研究が活発になった多孔性配位高分子(PCP)/金属有機構造体(MOF)⁵⁾など、固体ナノ空間材料も日々進化を遂げている。筆者は、数ある興味深い固体ナノ空間材料の中でも炭素系材料を用いて興味深い現象を見出してきている⁶⁻¹¹⁾。炭素系ナノ空間材料は通常非晶質であるため、他の材料に比べて細孔構造の幾何学的な不均一性が大きい点は否めない。しかしながら、表面官能基を適切に除去することで化学的に均一な空間を創製することが可能であり、ナノ制約効果や閉じ込め効果の本質を探るといふ点では優れた材料である。

そもそも論になるが、固体ナノ空間に注目が集まるのは、ナノ空間に吸着した(制約された、閉じ込められた)化学種が、細孔外のバルク相で取りえない構造や化学状態を形成するからである。特に、固体表面上とは異

なり、ナノ空間の幾何形状次第で吸着した化学種が取りうる構造やサイズ、および次元が制限されることで新奇な物理化学的性質が発現する。最近の研究により単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の円筒状空間内で形成される硫黄の一次元鎖が高い電気伝導性を示したり¹²⁾、ナノ空間内で同符号のイオンがバルク中よりも接近した構造(super ionic state¹³⁾)を取るなど数々の興味深い研究成果が報告されている。本稿では、筆者らの最近の研究の中から、SWCNT の円筒状空間内に制約された金属錯体が示す新奇光還元反応¹⁴⁾について概説する。

2. 「反応容器」としての炭素ナノ空間

近年、有機合成化学分野を中心にマイクロリアクターの利用が広まっている。マイクロメーターオーダーの流路を用いて反応物を効率良く混合できる上、流路が細いことから熱を迅速に伝えることができるため、収率や反応速度の点で優れた方法である。一方、ナノメーターオーダーの空間を反応容器として利用するナノリアクターについても様々な反応系において研究がある。過去に遡ると、炭素材料のナノ空間をナノリアクターとして用いた研究として、1991年に金子らにより報告された二酸化窒素の不均化反応が挙げられる¹⁵⁾。二酸化窒素の不均化反応は 200 気圧以上で起こる反応であるにも関わらず、活性炭のマイクロ孔に吸着させることで 1 気圧程度ですら反応が進行する。このため、高压反応を誘起したとの意から「擬高压効果」と呼ばれるようになった。2011年以降の報告の中にも擬高压効果を実験、理論の両面から定

量的に取り扱っているものが見受けられるが^{16, 17)}、上述したような高圧反応を誘起する可能性を示すものは殆どない。しかし、近年の研究成果は少なくともナノ空間を擬似的に「高圧反応容器」として利用できる可能性を示しており、新たな化学反応経路や全く新しいコンセプトでの合成計画を設計できることを示唆している。

一方、筆者らは単層カーボンナノチューブ (SWCNT) のナノ空間内に閉じ込められた酢酸銅 ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$) を出発物質とし、還元剤を一切添加することなく水蒸気存在下で可視光を照射するだけで亜酸化銅 (Cu_2O) ナノ粒子が得られることを発見した¹⁴⁾。 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ は還元条件下 (アルコール等が含まれる水溶液中) で紫外光を照射すると Cu_2O または Cu に還元されるが¹⁸⁾、筆者らが発見した反応は還元剤を用いることなく、しかも可視光照射下で進行する。反応の現象論的な結果が得られている一方で、反応の詳細については不明な部分が多い。特に、可視光の照射のみで水が反応に関与している点は非常に興味深く、可視光照射下における水の酸化・還元反応にも繋がる重要な知見となる可能性が高い。

本稿では、SWCNT のナノ空間が新奇反応に果たす役割、可視光照射下で $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ の還元反応が進行する要因を、過去の報告と最新の研究成果の一部も交えながら概説する。

3. 活性炭のマイクロ孔内に吸着した水和酢酸銅の構造

本題に入る前に、SWCNT のナノ空間内に制約された $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ が可視光下で光還元反応を示すことを見出した発端となる研究成果¹⁹⁾について述べる。

従前までの研究で、活性炭のマイクロ孔内に制約された水和酢酸亜鉛の亜鉛近傍の構造がバルク中の錯体とも水溶液中とも異なる特異な構造形成をしていることを掴んでいた^{9, 20)}。

平均細孔径が小さくなると配位構造が歪み水和数が減少するので、バルク中よりも不安定な構造であると考えられる。しかし、亜鉛を中心元素とした時分割 X 線吸収微細構造 (XAFS) スペクトルを解析した結果、平均細孔径が小さな活性炭のマイクロ孔内において、細孔径が大きい活性炭に吸着した場合に比べてより亜鉛に配位した水分子が強固に水和していることを見出した。詳細については日本語による総説²¹⁾にもまとめられている。

次のステップにおいて、亜鉛以外の中心金属を用いた場合ではどうなるかという点を調べる目的で $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ に着目した。 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (正確には酢酸銅一水和物として市販されている) は典型的な二核錯体として知られ、単核錯体の酢酸亜鉛とは異なり最近接の Cu-Cu 間距離が短いという特徴がある。そこで、先に述べた酢酸亜鉛に関する研究に倣い、 Cu K 吸収端 XAFS スペクトルから活性炭に吸着した $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ の構造を真空下と水の飽和蒸気圧下で検討した。Figure 1 に Cu を中心とした各試料の動径構造関数を示す。ここでは、平均細孔径の異なる2種類の活性炭 (AC; 平均細孔径をカッコ内に nm 単位で示し、それぞれ AC(0.6)、AC(1.1)と表記する) を用いた。最も短距離側且つ大きいバンドは最近接の酸素原子由来の構造に帰属できる。酸素原子として酢酸イオンと水に含まれる酸素原子が考えられるが、これらを区別することは不可能である。いずれにしても、どの試料も配位数や距離に大きな違いはない。一方、最近接の Cu 原子に帰属できるバンド領域に着目すると、酢酸銅一水和物の結晶と活性炭に吸着した場合とで明瞭な違いが見られた。活性炭に吸着した場合、 Cu-Cu 間の距離が著しく長くなっていることから、銅二核錯体の構造が大きく歪んでいると考えられる。錯体化学の知識を使うと、 Cu-Cu 間の距離は配位子を替えることで変化することが知られている²²⁾。即ち、活性炭の細孔内で Cu-Cu 間距離が長くなっているということは、 Cu に配位している酢酸配位子と Cu との相互作用がバルク中と異なっているという見方でもできる。ナノ空間内に閉じ込めることで Cu

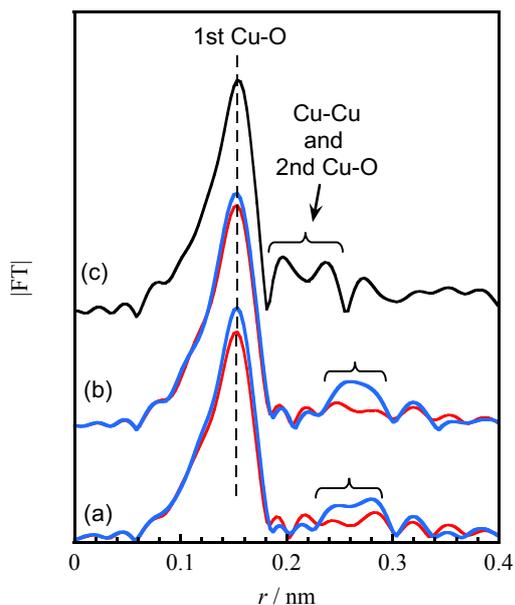


Figure 1. Fourier transforms of Cu K-edge XAFS spectra of (a) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ on AC(0.6), (b) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ on AC(1.1), and (c) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystal. Blue and red lines indicate the spectra of samples in evacuated and saturated water-vapor conditions, respectively.

と配位子との相互作用を制御できるという考え方は、次節以降で述べる $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ の特異的光還元反応を発現する要因とも関係する重要な知見となった。

4. 室温・水蒸気雰囲気下で SWCNT が誘起する酢酸銅から亜酸化銅への還元反応

活性炭のナノ空間内に制約された $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ の二核錯体の構造が大きく歪められる現象をさらに理解する目的で、ナノ空間の幾何形状が活性炭とは異なる SWCNT を用いて研究を進めた。特に、ナノ空間の幾何形状と次元性が異なることで、形成される $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 二核錯体の歪み構造がどのように変化するのかという点に興味があった。

既報¹⁴⁾で示したとおり、SWCNT に吸着した $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ についても Cu K 吸収端 XAFS スペクトルの解析を行ったところ、活性炭の場合と同様に Cu-Cu 間距離の伸長が認められた。こ

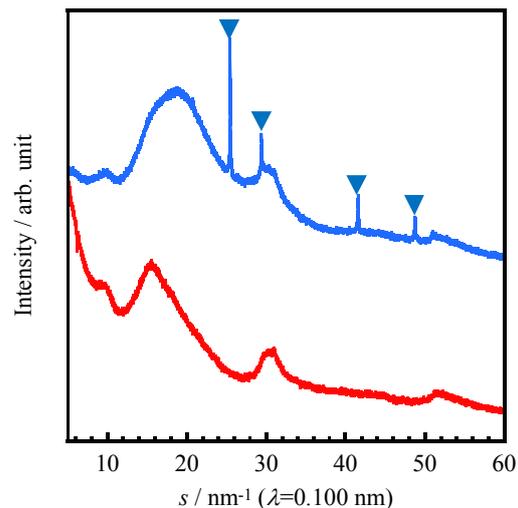


Figure 2. *In situ* powder XRD profiles of $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -deposited SWCNT in an evacuated condition (red) and the saturated water-vapor condition (blue). Blue triangles denote peak positions of Cu_2O crystal.

の結果を受けて、SWCNT のナノ空間内に制約された $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ の Cu 近傍以外の構造も含めて検討するために放射光 X 線を用いた粉末 XRD 測定を行った。Figure 2 に HiPco 法により創製された市販の SWCNT (開孔処理済) に吸着した $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ の真空下 (150°C で 2 時間真空加熱処理を施した後、室温に戻したもの)、および飽和蒸気圧下それぞれにおける粉末 XRD 回折プロファイルを示す。尚、Figure 2 の横軸は散乱パラメータ ($s = (4\pi \sin \theta) / \lambda$; θ : 回折角の半分の角度、 λ : X 線の波長) で示している。真空下における XRD プロファイルでは炭素のアモルファス構造に帰属できるパターンのみが観測されたのに対し、飽和蒸気圧下においては炭素の構造と $15 \sim 22 \text{ nm}^{-1}$ 付近における吸着水由来のブロードなプロファイルに加えて、 Cu_2O に帰属できる結晶性のプロファイルも観測された。この結果は SWCNT に吸着した $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ の Cu(II) が飽和蒸気圧下で Cu(I) に還元されたことを示しているが、良く考えると、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ から Cu_2O が容易に生成するとは考えにくい。その 2 つの理由を以下に述べる。

まず、SWCNT のナノ空間内に制約された

Cu(II)は Cu(I)へ自発的に還元される環境にはないということである。細孔内に制約された Cu(OAc)₂ は飽和蒸気圧下において水が共存する状態で吸着していることから、水溶液に近い環境であると考えられる。実際、炭素材料のナノ空間内に制約された水和金属イオンは水和数が少なかったり水和構造が歪んだりするなどの特異的な構造形成を示すことが報告されており、必ずしもバルクの水溶液と同じ状態ではないものの、水溶液に類似の状態ができていると推察される。Cu の場合、水溶液中で Cu(II)の方が Cu(I)よりも安定であり、水溶液に類似した状態がナノ空間内でも実現しているのであれば、還元反応が自発的に起こるとは考えにくい。

もう1つの理由は、Cu(II)を積極的に還元する種が含まれていないという点である。本研究で行った操作の範囲内で還元剤の候補となるのは、SWCNT の細孔壁を構成する炭素と微量ながら含まれる還元性の表面官能基、SWCNT の細孔内に吸着した水、そして Cu(OAc)₂ の配位子である酢酸イオンである。しかし、実験の中で特別な操作を行っていないため、どの候補を考えても Cu(II)を積極的に還元するプロセスが見つからない。

本稿の残りの部分では、SWCNT のナノ空間内に制約された Cu(OAc)₂ から Cu₂O が生成する原因について種々の実験結果から見てきたメカニズムと今後の展望についてまとめることにする。

5. SWCNT のナノ制約効果が誘起する Cu(II)の可視光還元反応

前節でも述べたとおり、Cu(II)から Cu(I)への還元が自発的過程でない以上、どのような外的要因によって反応が進むのかを明らかにしなければならない。Figure 2 で示した XRD パターンは外径 0.5 mm の石英製キャピラリーにサンプルを充填した後に専用の真空ラインにつなげて(1)真空加熱処理と、(2)真空加熱処理に続いて室温で水を飽和蒸気圧まで吸着させたものそれぞれをガスバーナーで封じたものを放射光施設で測定した結果である。

150°Cでの真空加熱処理後において、吸着剤として用いた SWCNT のパターンのみが観測されることと、室温下で水を吸着させた後に Cu₂O に帰属できるパターンを観測できたことから、熱の影響は小さいと判断した。そこで、SWCNT のナノ空間内に制約された Cu(II)の還元反応が光により励起されるものと仮定し、研究を進めることにした。

Figure 3 に Cu(OAc)₂ を予め SWCNT に吸着させた後に 150°Cで真空加熱処理を行ったものとその後暗所下で水を飽和蒸気圧まで吸着させた状態のもの、更に飽和蒸気圧下で可視光を照射したものそれぞれの Cu K 吸収端近傍の XAFS (XANES) スペクトルを示す。8980 eV 付近に見られるショルダー状の吸収バンドは Cu(I)の 1s-4p 遷移に帰属される。このバンドに注目すると、真空加熱処理後に暗所下で水を飽和蒸気圧になるまで吸着させてもバン

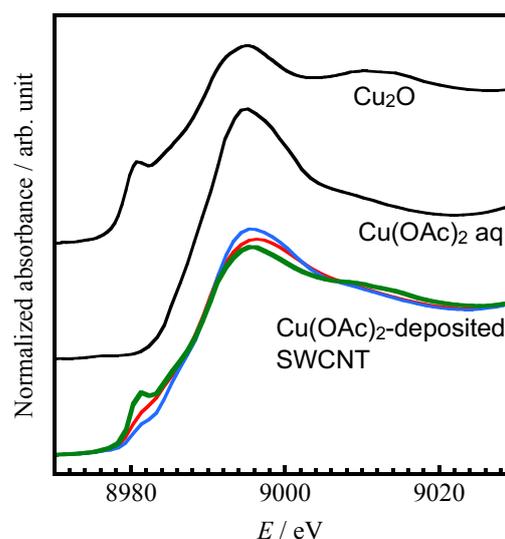


Figure 3. Cu K-edge XANES spectra of Cu(OAc)₂-deposited SWCNT samples, aqueous solution of Cu(OAc)₂, and Cu₂O. The red line indicates the Cu(OAc)₂-deposited SWCNT in an evacuated condition. Blue and green lines are the spectra of Cu(OAc)₂-deposited SWCNTs adsorbed by water under dark and after the irradiation of visible light, respectively.

ド強度はわずかに小さくなっている程度である。即ち、Cu(II)から Cu(I)への還元は起こっていないといえる。一方、飽和蒸気圧下で可視光を照射すると 8980 eV 付近のバンド強度が大きくなり、Cu(I)が生成していることを示している。ここで、可視光照射後における 8980 eV 付近のバンド強度が必ずしも大きいとは言えない。この理由は以下のように考えている。XAFS スペクトルを測定する際にディスクを作成する必要があるため、バインダーとして窒化ホウ素 (BN) を測定試料と共に混合しており、ディスク内部まで満遍なく可視光を照射できていないと考えている。照射した光の影響を考えると、Figure 1 で示した水蒸気吸着後の XRD パターンは、0.5 mm という細いキャピラリーに測定試料をバインダー等で混合することなく封じ切ったため、室内の光が効率良く照射された結果であると思われる。最新のデータでは、SWCNT に吸着した Cu(OAc)₂ に対する光の照射方法を工夫することで、バルクの Cu₂O に近い XANES スペクトルが得られることを確認できており、可視光による光還元反応が起こっているとの結論に至っている。

さて、光還元反応として先の段落で「可視光」と断言したが、当然のことながら紫外領域の短波長の光の影響も考える必要がある。本稿では紙面の都合上省略するが、既報¹⁴⁾で述べたとおり、425 nm 以下の光を用いた場合でもわずかであるが Cu₂O への還元反応を見ることができるが、460 nm 以上の比較的長い波長の光を用いたほうが Cu₂O の結晶性が高くなるなどの結果を得ており、これらの結果を以って可視光による光還元反応と結論付けている。還元反応に必要な波長領域については次節の一部でも議論する。

6. ナノ空間に制約されることにより発現する可視光による新奇還元反応

4 節で取り挙げた 2 つの疑問点のうちのナノ空間に制約された Cu(OAc)₂ の Cu(II)を還元するのに必要な摂動として可視光が必要であることを前節で述べた。本節では、2 つ目の疑問点である還元剤は何かという点について述

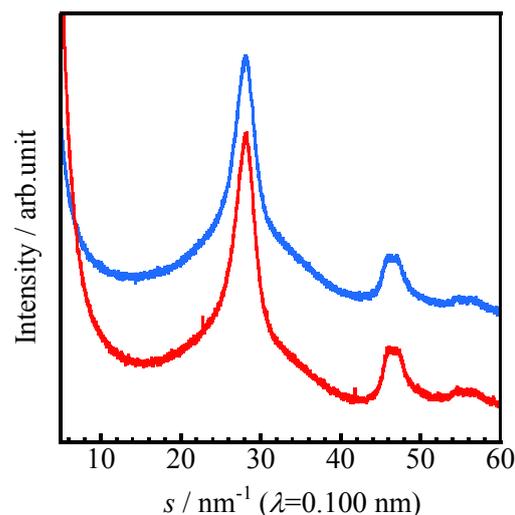


Figure 4. *In situ* powder XRD profiles of Cu(OAc)₂-deposited MWCNT in an evacuated condition (red) and the saturated water-vapor condition (blue).

べる。

先にも述べたとおり、Cu(II)を還元する可能性がある種として SWCNT の細孔壁を構成する炭素と細孔内の吸着水、および Cu(OAc)₂ の酢酸イオンが考えられる。この中で前節での議論も踏まえ、細孔内に吸着した水が可視光を吸収して還元剤として作用するとは考えにくいので他の可能性について検討した。まず、用いる炭素材料が還元反応に与える影響について検討した。既報¹⁴⁾で述べたとおり、HiPco 方により創製された SWCNT とチューブサイズは似通っているもののチューブ構造の規則性が高く表面官能基量が著しく少ない SWCNT を用いた場合でも本稿で述べた方法により Cu₂O が生成することを確認できた。一方、チューブの内径が大きい多層カーボンナノチューブ (MWCNT; 内径約 6 nm) を用いて同様の操作により Cu₂O の創製を試みたものの、Figure 4 に示すとおり可視光照射後において照射前の XRD パターンと同様のプロファイルを得た。即ち、MWCNT を用いた場合には可視光による光還元反応は起こらない。この結果は、吸着剤として用いた炭素材料が還元剤として機能することはないことと、SWCNT の狭いナノ空間に Cu(OAc)₂ を制約することが

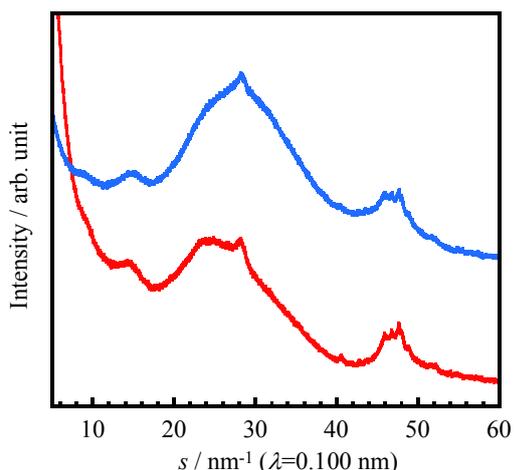


Figure 5. *In situ* powder XRD profiles of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -deposited SWCNT in an evacuated condition (red) and the saturated water-vapor condition (blue).

可視光による光還元反応に不可欠であることを示している。

そこで、Cu(II)と共に SWCNT のナノ空間内に吸着していると考えられる酢酸イオンの影響について検討した。Figure 5 に $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ の代わりに硝酸銅 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) を用いて、これまで述べた方法と全く同じ方法により Cu_2O の生成を試みた際の XRD プロファイルを示す。このように、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 用いた際、 Cu_2O に帰属できるプロファイルを全く確認できなかったことから、ナノ空間に制約された Cu(II) を還元する種として配位子である酢酸イオンが不可欠であるとの結論に至った。即ち、Cu(II) に配位している酢酸イオンから光により配位子-金属電荷移動 (ligand-to-metal charge transfer; LMCT) 遷移が起こり、Cu(I) に還元されたと推察できる。しかし、バルクの $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ における LMCT 遷移は紫外光領域にあるため、上述した推論は、通常、受け入れ難い。

量子化学計算等を駆使した我々の最新の研究結果²³⁾によると、SWCNT の細孔内に制約された $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ は、真空下でこそバルクの無水物と同じ構造を形成するが、SWCNT の細孔内に水が吸着することで、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ の二核錯体の構造が大きく歪み、単核に近い構造

を形成することがわかった。この結果は 2 節で述べた研究成果 (AC のマイクロ孔内に制約された $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ の Cu-Cu 間距離の伸長) とも一致する。この歪んだ水和錯体の光吸収特性を理論計算により解析した結果、400 nm 付近に吸収バンドが新たに出現することが判明した。この吸収バンドは SWCNT の細孔内で形成される歪んだ水和錯体でのみ見られ、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ がナノ空間に制約されることで、これまでに見られない新たな可視光光還元反応が誘起されることがわかりつつある。

7. まとめ

本稿では、SWCNT のナノ空間内に制約された $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ の Cu(II) が示す可視光による光還元反応に関する研究の一端をまとめた。通常、紫外光領域でのみ LMCT 遷移が起こる $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ であるが、SWCNT のナノ空間中に制約されることで、その水和錯体の構造が著しく歪むことが新奇反応を引き起こす原因となっている可能性を述べた。即ち、ナノ空間がそこに吸着してきた種に摂動を与えることで、これまで予想もつかなかった反応を誘起できる可能性がある。ナノ空間を有する材料は、古くから吸着剤、分離材、触媒など広範な分野で用いられてきているが、ナノ空間を化学反応容器として用いる最近の動向からも目が離せない。ナノ空間の反応化学とナノ空間の精密設計技術を組み合わせることで、これまで想像も及ばなかった新奇反応経路を開拓できる可能性が十分にある。

8. 謝辞

本稿で述べた研究成果の一部は、岡山大学大学院自然科学研究科の黒田泰重教授、並びに同研究科の修了生 (竹原祐太郎氏、牛尾充宏氏) と在籍生 (岡村若奈氏)、更には元スタッフの新潟大学大学院自然科学研究科の板谷篤司博士と山形大学大学院工学研究科の有馬ボシール准教授による多大な協力により得られた。また、本稿の要旨に掲載したグラフィック中の TEM 像は、長崎大学大学院工学研究科の瓜田幸幾博士の協力によって撮影さ

れたものである。更に、XAFSの実験データについては、高エネルギー加速器研究機構の共同利用実験(課題番号; 2008G064, 2010G148, 2012G023)で得ると共に、放射光を用いた粉末XRDのデータはSPring-8における共同利用研究(課題番号; 2011B1885, 2012A1266)で得た。最後に、科研費(若手研究(B); 20750013)、(公財)日揮・実吉奨学会、(公財)稲盛財団、(公財)日立財団からの助成により研究を遂行することができた。

参考文献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, *63*, 988-992.
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **1992**, *359*, 710-712.
- 3) T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, and A. Tomita, *Chem. Mater.*, **1996**, *9*, 609-615.
- 4) R. Ryoo, S. H. Joo, and S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 7743-7746.
- 5) S. Kitagawa and M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, *71*, 1739-1753.
- 6) T. Ohkubo, T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Suzuki, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 1859-1863.
- 7) T. Ohkubo, T. Konishi, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Fujikawa, and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 11860-11861.
- 8) T. Ohkubo, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Konishi, H. Sakai, M. Abe, D. Kasuya, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Fujikawa, and K. Kaneko, *Physica Scr.*, **2005**, *T115*, 685-687.
- 9) T. Ohkubo, M. Nishi, and Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 14954-14959.
- 10) T. Ohkubo, T. Kusudo, and Y. Kuroda, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2016**, *28*, 464003.
- 11) M. Nishi, T. Ohkubo, K. Urita, I. Moriguchi, and Y. Kuroda, *Langmuir*, **2016**, *32*, 1058-1064.
- 12) T. Fujimori, A. Morelos-Gomez, Z. Zhu, H. Muramatsu, R. Futamura, K. Urita, M. Terrones, T. Hayashi, M. Endo, S. Y. Hong, Y. C. Choi, D. Tomanek, and K. Kaneko, *Nat. Commun.*, **2013**, *4*, 2162.
- 13) S. Kondrat and A. A. Kornyshev, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2011**, *23*, 022201.
- 14) T. Ohkubo, M. Ushio, K. Urita, I. Moriguchi, B. Ahmmad, A. Itadani, and Y. Kuroda, *J. Colloid Interface Sci.*, **2014**, *421*, 165-169.
- 15) J. Imai, M. Souma, S. Ozeki, T. Suzuki, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 9955-9960.
- 16) K. Urita, Y. Shiga, T. Fujimori, T. Iiyama, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Ohba, H. Tanaka, M. Yudasaka, S. Iijima, I. Moriguchi, F. Okino, M. Endo, and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 10344-10347.
- 17) Y. Long, J. C. Palmer, B. Coasne, M. Śliwinska-Bartkowiak, and K. E. Gubbins, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 17163-17170.
- 18) J. Long, J. Dong, X. Wang, Z. Ding, Z. Zhang, L. Wu, Z. Li, and X. Fu, *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, *333*, 791-799.
- 19) T. Ohkubo, Y. Takehara, and Y. Kuroda, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2012**, *154*, 82-86.
- 20) M. Nishi, T. Ohkubo, K. Tsurusaki, A. Itadani, B. Ahmmad, K. Urita, I. Moriguchi, S. Kittaka, and Y. Kuroda, *Nanoscale*, **2013**, *5*, 2080-2088.
- 21) 大久保貴広, *炭素*. **2013**, *260*, 297-305.
- 22) M. Mikuriya, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **2008**, *52*, 17-28.
- 23) W. Okamura, T. Ohkubo, T. Yumura, and Y. Kuroda, in preparation.