

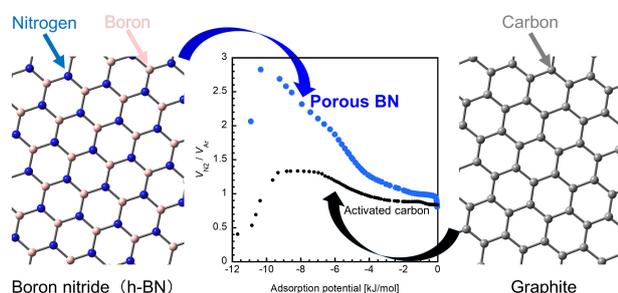
Accounts of Materials & Surface Research

New Evolution of Boron Nitride from the Viewpoint of Gas Adsorption Characteristics

Takahiro Ohkubo*

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

Porous materials such as activated carbon (AC) and zeolite have been popular adsorbents for practical applications owing to its higher capacity of adsorption. Recently, porous boron nitride (p-BN) has emerged as an alternative material because of its potential performance. Although boron nitride itself is a ceramic material used in a variety of industrial fields, almost no study has been focusing on its porous form or its gas adsorption ability. Both a BN unit and two carbon atoms (i.e., CC) have the same number of electrons. However, their interaction with gas molecules are thought to be different due to the atomically heterogeneous nature of boron nitride. In this review article, a state-of-the-art study indicating specific adsorption properties of p-BN is explained from the aspects of pore structure, thermal stability, and interaction between an adsorbed molecule and the surface of p-BN. In the comparison of the gas adsorption ability on p-BN and AC by use of nitrogen and argon, it was revealed that p-BN adsorbed nitrogen more strongly than argon and in relatively much larger amount than AC did. Such a unique nature of p-BN is possibly ascribed to an additional physical interaction between nitrogen and p-BN pores that argon does not possess.



Keyword: Boron nitride, Porous material, Gas adsorption, Thermal stability

Takahiro Ohkubo is an associate professor of 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 synthesis of new porous materials as well as study on structure and property of nano-confined molecules and ions.



ガス吸着特性からみた窒化ホウ素の新展開

大久保 貴広

岡山大学学術研究院自然科学学域

1. はじめに

ナノ空間材料は基礎から応用に至る幅広い研究分野で中心的な役割を担い続けてきており、今でもその状況は不変である。活性炭やゼオライトなど「古参」の材料は我々の日常生活の中で使われる傍ら、基礎研究でも重要な役割を担っている。ナノ空間材料に関する基礎研究が盛んに行われていることは、未だナノ空間材料に対する我々の理解が十分ではないことを示しており、ナノ空間に制約された分子やイオンの吸着状態や触媒能などの機能解明が進められている。それと同時に、新たなナノ空間材料の開発も進められている。ナノ空間材料の中でも近年の研究を強力に先導している比較的新しい部類に属す材料として多孔性配位高分子/金属有機構造体 (PCP/MOF)¹⁾が挙げられるが、研究の表舞台に姿を現してから既に 20 年以上、メソポーラスシリカ^{2, 3)}やカーボンナノチューブ^{4, 5)}は約 30 年の時を経ている一方で、それらのインパクトに匹敵するナノ空間材料の開発も未だ望まれている。

筆者は長年にわたり炭素系材料のナノ空間内に吸着した分子や水和イオン⁶⁻⁸⁾、或いは金属錯体の構造や反応⁹⁻¹³⁾に関して、ナノ制約効果が発現する興味深い現象を見出してきた。例えば、炭素ナノ空間内に制約された酢酸銅は吸着水との共存状態、且つ可視光照射下で還元反応を示し、亜酸化銅を生成することを本誌でも紹介させてもらった¹⁴⁾。一連の研究の中で材料を評価する手法の一つとして、筆者らは放射光を利用した X 線吸収分光 (XAFS) 法を用いている。この実験において良質なスペクトルを得るためには、測定するエネルギー領域において X 線の吸収が少ないこと、および試料の均一性が重要となり、且つ、筆者らの研究目的を達成するために温度や水蒸気圧を制御した環境

下で行う必要がある。そのような種々の条件に合致する材料として、XAFS の実験手法を指南している多くの文献で固体分散剤の一つとして窒化ホウ素 (BN) の利用が推奨されている¹⁵⁾。筆者らも文献に倣い BN をバインダーとしてペレット状に成型した状態で測定を行ってきた。BN は極めて安定で X 線の吸収も少ないことから、良質なスペクトルを得ることができた。従前までの研究で筆者は BN を研究対象とすることは微塵も考えていなかったが、大学で無機化学の講義をしていた時に炭素材料類似の新たなナノ空間材料に繋がるのではないかと思いを巡らすようになった。

2. 細孔性窒化ホウ素の位置づけ

周期表の中でホウ素と窒素は炭素を挟む関係にあるため、B 原子と N 原子に含まれる総電子数は C 原子 2 個分と等しい。また、構造の観点からも BN は炭素材料との類似性があり、例えば、ダイヤモンド構造に対しては立方晶系 BN、黒鉛構造に対しては六方晶系 BN (h-BN) が知られている。h-BN と黒鉛の構造を Figure 1 に示す。黒鉛が最密構造を取るために 1 層毎にずれて積層 (ABAB スタッキングとも呼ばれる) しているのに対し、h-BN は B 原子と N 原子が重なるように積層している。このような炭素材料の積層構造との類似性と、室温、大気圧条件で最も安定な結晶相である h-BN 粉末が白色であることから「ホワイトカーボン」と呼ばれることすらある。

近年、単原子層で構成される原子層物質が特徴的な半導体特性や電気伝導特性を示すなどの点で注目されている。その中でグラフェンは原子層物質の代表格であり、粘着テープを用いて黒鉛から層状に剥離できることは有名である¹⁶⁾。一方、h-BN の原子層物質の報告例はそれほど多くはなく、CVD などによるボトムアップ的

手法で専ら合成される¹⁷⁾。また、炭素よりも原子番号が1だけ小さいホウ素は電子数の不足により、グラフェンのような原子層物質(ポロフェン)を得ることは非常に困難である。理論的に層状構造の一部に空孔を設けることで平面に近い原子層物質が得られると予想され、実験的にもポロフェンを創製できる可能性が示された¹⁸⁾。ポロフェンにはグラフェンには見られない様々な物理化学的性質があることが予想されており、今後、注目の的となる物質の1つである。

その他、黒鉛類似の層状化合物を形成する物質として窒化炭素が近年注目されている。例えば、グラファイト状窒化炭素($g\text{-C}_3\text{N}_4$)は電子が豊富な物質でバンドギャップが比較的小さく(約2.7 eV)、可視光領域に吸収をもつ光触媒としての応用が期待されている。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を用いることで可視光照射下において水から水素が生成することが示されるなど¹⁹⁾、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ に関する今後の進展からも目が離せない。

機能性に優れた様々な層状物質や原子層物質がある中で、BNは古くからセラミック材料の一つとして利用されてきた。熱的・化学的安定性が高いことに加えて、絶縁性物質でありなが

ら熱伝導度が高い特徴を備えている。また、熱膨張率が低く、熱衝撃に対する耐性が高いため、急激な温度変化でも破壊されにくいという特徴もある。これらの特徴から、高温でも使える固体潤滑剤、絶縁デバイス、或いは坩堝など幅広い分野で利用されている。

本稿の主題となる細孔性BN($p\text{-BN}$)については既に報告例があり、BNナノチューブ²⁰⁾およびメソポーラスBN²¹⁾はその先駆的な材料である。また近年になってBET比表面積が $2000\text{ m}^2/\text{g}$ を超えるBN材料の報告例²²⁾も見受けられ、今後も興味深い $p\text{-BN}$ 材料が登場してくると思われる。一方、 $p\text{-BN}$ のナノ空間の特徴については全く理解されておらず、材料の開発が独り歩きしている状況になっている。特に、炭素材料が形成するナノ空間との違いを明確にすることで、 $p\text{-BN}$ のナノ空間の価値を創出できるのではないかと考えた。本稿では、 $p\text{-BN}$ のナノ空間に対するガス吸着特性について、特に炭素材料との違いという観点から検討した筆者らによる研究成果²³⁾を中心に概説する。

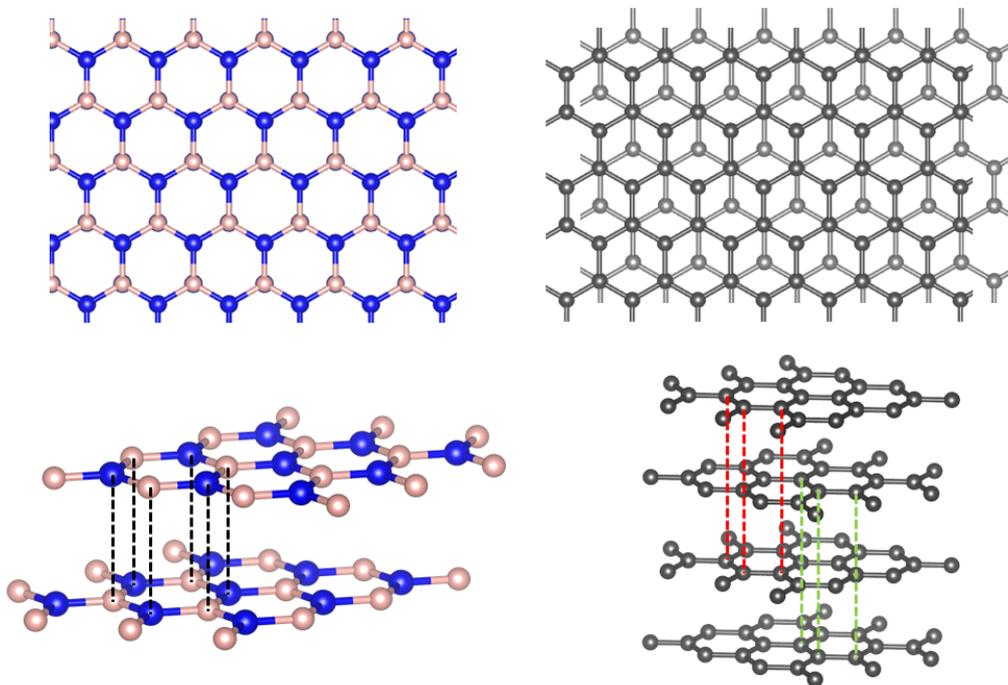


Figure 1. Top views (top) and side views (bottom) on the layered structure of h-BN (left) and graphite (right).

3. 細孔性窒化ホウ素の創製

非多孔性の固体材料に細孔を賦与するにあたり、これまでに知られている一般的な手法としては賦活法と鋳型法が挙げられる。賦活法は主に活性炭を創製する際に多用されており、非多孔体を高温ガス気流下または酸化性溶液中で処理することで細孔を賦与する。一方、鋳型法も広く知られた方法であり、メソポーラスシリカに代表されるソフトテンプレート法³⁾や、固体材料であるゼオライトやメソポーラスシリカを鋳型としたハードテンプレート法^{24, 25)}により様々な細孔性材料が創製されている。

一方、BN は先にも述べたとおりセラミック材料の一つであり、熱的、化学的安定性には極めて優れている。そのため、p-BN の創製手法として活性炭のように賦活法による創製は困難であると考え、鋳型法による創製が適切であると考えた。テンプレートになる材料の選択に苦慮したが、カーボンナノホーン (CNH)²⁶⁾をハードテン

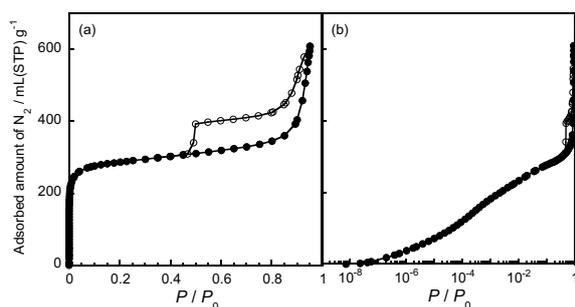


Figure 2. Adsorption-desorption isotherm of N_2 (77 K) on p-BN calcined at 1200 °C in (a) linear and (b) logarithmic scales. Black and white circles denote adsorption and desorption branches, respectively.

Table 1. Pore-structure parameters of p-BN obtained by α_s -plot analysis of N_2 adsorption isotherms at 77 K.

| Calcination temp. / °C | Micropore | | Mesopore | |
|------------------------|-----------|------|----------|-----|
| | V | a | V | a |
| 1200 | 0.377 | 1060 | 0.567 | 163 |
| 1300 | 0.366 | 982 | 0.536 | 154 |
| 1400 | 0.339 | 851 | 0.587 | 165 |

*V: Pore volume / ml g⁻¹ a: Specific surface area / m² g⁻¹

プレート、ホウ素源と窒素源をそれぞれホウ酸と尿素として創製を試みた。種々検討し、マイクロ孔 (細孔径 2 nm 以下) を含む BN を得ることに成功した。p-BN の報告例は見受けられるが、IUPAC による吸着等温線の分類のうち、マイクロ孔性材料に特有な I 型の等温線を示す p-BN 材料は報告例がなく、鋳型法の有用性を見出すことができた。しかし、この手法では最終的に得られる p-BN の収率が極めて低く (最大で 1 wt%)、実用面では言うに及ばず、基礎研究を進める上でもキャラクタリゼーションを進めるのに十分な量の p-BN を再現良く得ることが難しいことと、鋳型として用いた CNH に含まれるグラファイト成分が最終生成物の中に含まれるため、種々の評価が困難になる可能性が高いと判断し、別の手法を検討することにした。

Marchesini らは鋳型を用いることなく、ホウ酸と尿素を窒素気流下で焼成することで p-BN が得られることを示した²²⁾。実際、この手法に従い筆者らが創製した p-BN の窒素吸脱着等温線を Figure 2 に示す。等温線は IUPAC による分類²⁷⁾のうち IV 型となり、マイクロ孔とメソ孔とから構成される細孔が形成されていることがわかった。近似的に細孔径分布を算出したところ、0.6~1.1 nm 付近にかけて広く細孔が分布していることがわかった。活性炭同様にマイクロ孔領域に広い細孔径分布を示したことは、TEM 像から活性炭に類似した細孔が観察されたこととも一致する²³⁾。また、窒素吸脱着等温線の解析から得られた各試料の細孔構造パラメータを Table 1 に示す。これらの値は非細孔性材料である h-BN の吸着等温線を標準とした α_s プロット法^{28, 29)} から得られた値である。窒素気流下での焼成温度の違いによる明瞭な差は見られなかったが、全比表面積が最大 1000 m²/g 程度の材料を得ることができた。この合成方法には問題点があり研究を継続中であるが、まずは p-BN が形成する細孔の機能を探るといった目的を達成するために、得られた試料の評価に移ることにした。

4. 細孔性窒化ホウ素の安定性

一般に固体材料に細孔を賦与することで高表面積化を実現できるが、それは同時に材料の安定性を低下させたり化学的に活性なサイトを増加させたりすることにも繋がる。セラミック材料として知られるBNではあるが、高比表面積化により熱的安定性がどの程度維持されているのかという点には興味がある。市販のh-BNについては、空气中で900°C以上にまで焼成しても熱重量(TG)測定の結果に変化がなかった²³⁾。こ

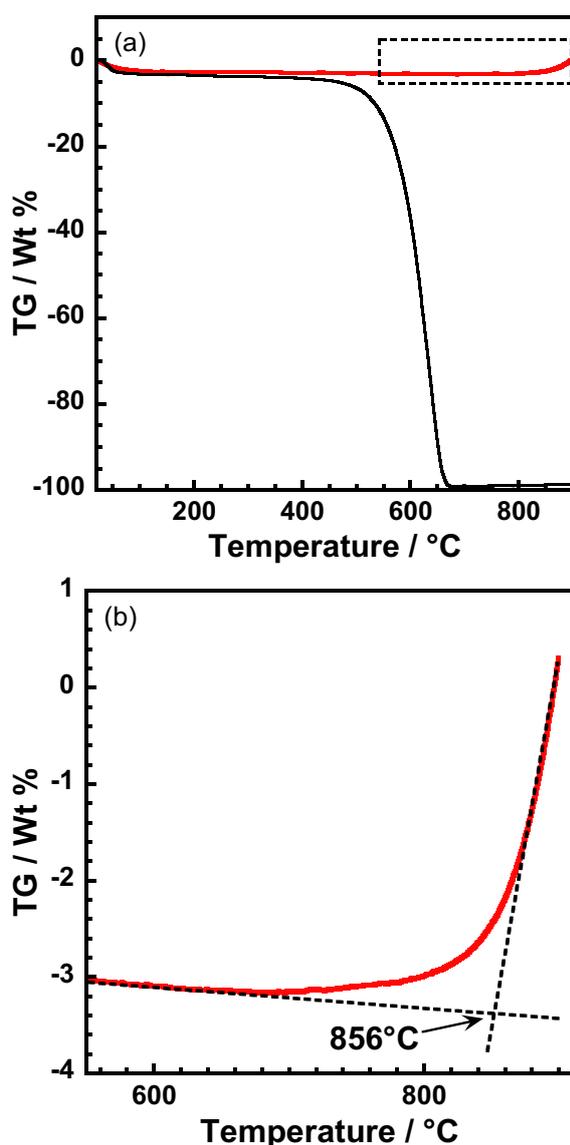


Figure 3. (a) TG curves of p-BN calcined at 1400 °C (red) and an activated carbon (black). (b) Enlarged view of the dot-square area shown in (a).

れは、測定した温度範囲内で h-BN が酸化されることなく安定であることを示している。一方、p-BNのうち窒素気流下1400°Cの焼成で得られた試料について、大気条件下で測定したTGの結果をFigure 3に示す。活性炭が660°C付近で全て燃焼してしまうのに対し、p-BNでは800°Cを超える酸化耐性を保持していることがわかった。通常の炭素材料の燃焼開始温度を大きく超える温度でも酸化されないという点は、過酷な条件で細孔性材料を用いる必要が生じた場合に大きなメリットとなり、細孔性セラミック材料としての特徴を明瞭に示した結果であると言える。ちなみに、p-BNの焼成温度が高いほど安定性も増加する一方で²³⁾、BNの熱的安定性から、焼成温度を変化させた際の細孔の比表面積や容量の減少幅が著しく小さい点も炭素系の材料とは異なる特徴である。

p-BNを空气中700°Cで焼成後の粉末XRDパターンをFigure 4に示す。1200°Cで焼成した試料では空气中700°Cで酸化することで酸化ホウ素(B₂O₃)に帰属できる結晶性プロファイルが14.6°と27.9°に出現する。しかし、1300°C以上で焼成した試料では空气中700°Cで焼成後も酸化物の生成が見られないことから、極めて高い

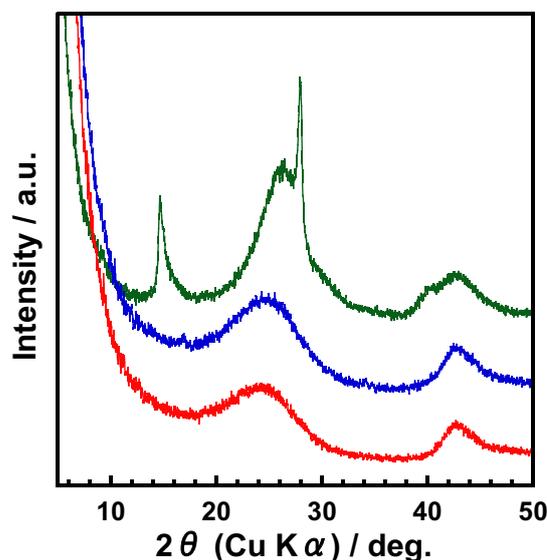


Figure 4. Powder XRD profiles of p-BNs after oxidation at 700 °C in air. Green, blue and red lines denote the profiles of p-BNs calcined at 1200 °C, 1300 °C, and 1400 °C, respectively.²³⁾

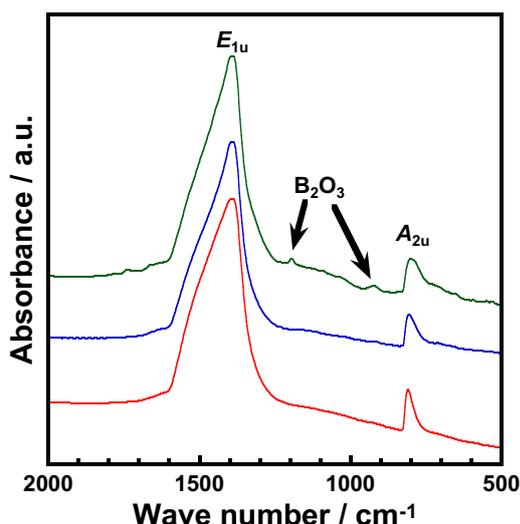


Figure 5. IR spectra of p-BNs after oxidation at 700°C in air. Green, blue and red lines denote the profiles of p-BNs calcined at 1200°C, 1300°C, and 1400°C, respectively.²³⁾

耐酸化性が維持されていることがわかる。空気中での酸化耐性を評価する目的で測定した IR スペクトルの結果を Figure 5 に示す。1390 cm⁻¹ 付近と 800 cm⁻¹ 付近にそれぞれ h-BN 骨格の B-N 面内伸縮振動 (E_{1u}) と面外変角振動 (A_{2u}) に帰属されるバンドが観測された。また、 E_{1u} の高波数側には結晶性 h-BN では観測されない B-O 伸縮振動に帰属できるショルダー状のバンドも観測された。この酸素種は合成の過程で骨

格内に導入されているものと考えられる。この図から、1300°C以上の焼成で得られた p-BN は空气中 700°Cで焼成しても酸化に対して安定であることがわかる。更に、窒素吸着等温線の比較から、空气中 700°Cで焼成後も細孔構造はほぼ維持されていることもわかり²³⁾、炭素材料が燃焼するような過酷な条件でも細孔性材料としての機能は確実に維持できることを証明できた。

5. 細孔性窒化ホウ素に特有のガス吸着特性

先にも述べたとおり、BNは炭素材料との比較で似て非なる物質であることから、得られた p-BN は活性炭に対するガス吸着特性と異なる点があるのではないかと考えた。例えば、p-BN の細孔壁は炭素材料のそれよりも原子レベルでラフネスが大きく、また、電子の局在状態も炭素材料と大きく異なる。このような特徴が吸着分子と細孔壁との相互作用に影響するのではないかと予想した。

Figure 6 に 1200°Cで焼成して得られた p-BN に対する窒素 (77 K) とアルゴン (87 K) の各吸着等温線を示す。窒素とアルゴンは共に細孔性材料を吸着等温線により解析する際に多用されるが、アルゴンは貴ガスであり、完全な球形、且つ分散力以外の特別な相互作用を示さない点で、精密な解析が必要とされる場面で用いられる。勿論、窒素とアルゴンとは同一の分子で

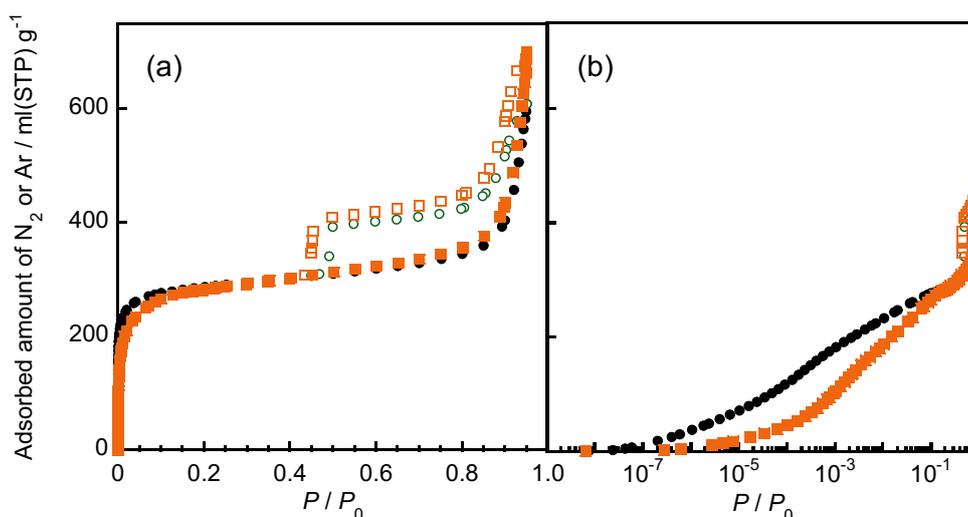


Figure 6. Adsorption-desorption isotherms of N₂ at 77 K (black) and Ar at 87 K (orange) on p-BN calcined at 1200 °C in (a) linear and (b) logarithmic scales. Colored and white circles denote adsorption and desorption branches, respectively.

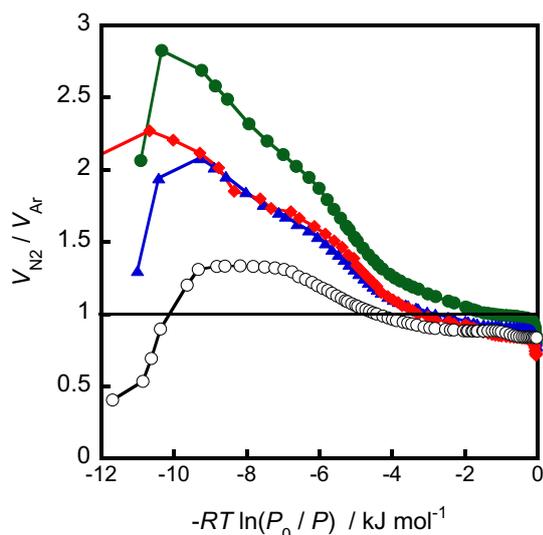


Figure 7. Relative adsorption amounts of nitrogen to argon on p-BNs. Green circles, blue triangles and red rhombuses denote the profiles of p-BNs calcined at 1200°C, 1300°C, and 1400°C, respectively. The amounts on an activated carbon are also shown by white dots for comparison.²³⁾

はないため、完全に一致する吸着等温線にはなり得ないが、低相対圧領域における吸着量の違いに目が留まり、更に検討を進めることにした。

本研究を進めるために木村らが新たに開発した比較プロットを Figure 7 に示す。図の縦軸は各吸着材に対する 77 K での窒素の吸着量を 87 K でのアルゴンの吸着量で規格化した値 (V_{N_2} / V_{Ar}) で、本稿では以後、相対吸着量 (relative adsorption amount) と呼ぶ。窒素およびアルゴンの吸着量 (V_{N_2} および V_{Ar}) は、標準状態で換算した気体の体積として表されているため、 V_{N_2} / V_{Ar} はそれぞれのガス種の分子数の比と考えて差し支えない。即ち、窒素とアルゴンの吸着分子数が等しいとき、 $V_{N_2} / V_{Ar} = 1$ となり、1 より大きくなれば窒素分子と p-BN 表面との相互作用が大きいと推定され、小さい場合には吸着分子の形状やサイズの違いに起因してアルゴンよりも疎な吸着状態をとっていると考えられる。一方、横軸は吸着ポテンシャル ($RT \ln(P_0 / P)$ 、ただし、 R は気体定数、 T は測定温度、 (P_0 / P) は相対圧の逆数) と呼ばれ、窒素とアルゴンの吸着等温線を測定する際の異なる測定温度を一つの軸

上で比較するために採用した。ただし、Figure 7 では吸着等温線との比較を容易にする目的で、横軸の値に -1 を掛けて、図の左側が低相対圧領域になるようにした。

Figure 7 をご覧頂き、まずは活性炭 (平均細孔径: 1.1 nm) と p-BN との間で比較したい。いずれの p-BN も低相対圧領域で活性炭よりも相対吸着量が著しく大きくなっている。これは、p-BN と窒素分子との間で炭素表面との間よりも強い相互作用が存在することを裏付ける結果である。また、窒素気流下において異なる温度で創製した p-BN 間で比較した場合、低い温度で焼成した p-BN で大部分の吸着ポテンシャル領域で相対吸着量が最大となった。p-BN の細孔構造は互いに類似しているにも関わらず相対吸着量の差が著しい。このことから、p-BN でみられる相対吸着量の大きな違いは、p-BN 表面で窒素分子と強く相互作用するサイト数が大きく影響しているのではないかと推察される。この点について、既報²³⁾では表面の化学組成の面からも検討を試みたが、未だ詳細な理由は明らかになっていない。しかし、Figure 4 と Figure 5 で示したとおり、1200°C で創製した p-BN は空気中での熱安定性が他の試料よりも低いことから、構造中の欠陥量が多く、欠陥部位が窒素との強い相互作用点としてはたらいっている可能性が高い。今後、理論計算等も駆使しながら、p-BN が発現する特異なガス吸着能について引き続き解明を進める予定である。

6. まとめと今後の展望

BN 由来の原子レベルの不均一性に加え、材料中に含まれる欠陥、或いは官能基を適切に制御することで、吸着能という点で「カーボン」よりも優れた「ホワイトカーボン」の創製に繋がる可能性があることをご覧頂いた。高温領域での酸化耐性という点において、p-BN は炭素材料よりもゼオライトに近い特性を有しているが、本稿で示したとおり p-BN にはマイクロ孔のみならずメソ孔も形成されており、高耐久性の触媒担体としての利用も十分に考えられる。一方、基礎研究の立場から、筆者らは p-BN のガス吸着能の本質の解明を進める予定であるが、同時に、p-BN の

細孔サイズの制御手法も早急に確立しなければならぬと考えている。BNは熱的に極めて安定であり熱膨張係数も小さいことから、炭素材料に対して一般的に行われている細孔サイズの制御手法を利用できない。即ち、合成段階で細孔サイズを制御するための工夫を加える必要があるため、鋳型法も含め様々な可能性を模索しながら検討を進める必要がある。細孔の制御手法の開発と p-BN の機能の解明を並行して進めることで、これまでにない機能を誇る細孔性材料へと発展させたい。

7. 謝辞

本稿で紹介した内容は、木村純氏が岡山大学大学院自然科学研究科に在籍中に実施した研究成果の一部であり、岡山大学・黒田泰重特任教授、仁科勇太研究教授、長崎大学・瓜田幸幾准教授との共同研究により遂行できました。また、独立行政法人日本学術振興会 (JSPS) 「科学研究費助成事業」(基盤(C)・19K05650)、公益財団法人旭硝子財団、一般財団法人材料科学技術振興財団、および公益財団法人岡山工学振興会の支援を受けて実施することができました。ここに深謝申し上げます。

参考文献

- 1) S. Kitagawa and M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, *71*, 1739-1753.
- 2) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, *63*, 988-992.
- 3) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **1992**, *359*, 710-712.
- 4) S. Iijima, *Nature*, **1991**, *354*, 56-58.
- 5) S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **1993**, *363*, 603-605.
- 6) T. Ohkubo, T. Konishi, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Fujikawa, and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 11860-11861.
- 7) T. Ohkubo, Hattori, H. Kanoh, T. Konishi, T. Fujikawa, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 13616-13622.
- 8) T. Ohkubo, T. Kusudo and Y. Kuroda, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2016**, *28*, 464003(7pp).
- 9) T. Ohkubo, M. Nishi and Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 15954-15959.
- 10) T. Ohkubo, Y. Takehara and Y. Kuroda, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2012**, *154*, 82-86.
- 11) M. Nishi, T. Ohkubo, K. Tsurusaki, A. Itadani, B. Ahmmad, K. Urita, I. Moriguchi, S. Kittaka and Y. Kuroda, *Nanoscale*, **2013**, *5*, 2080-2088.
- 12) B. Ahmmad, M. Nishi, F. Hirose, T. Ohkubo, and Y. Kuroda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 8264-8270.
- 13) T. Ohkubo, M. Ushio, K. Urita, I. Moriguchi, B. Ahmmad, A. Itadani, and Y. Kuroda, *J. Colloid Interface Sci.*, **2014**, *421*, 165-169.
- 14) 大久保貴広, *材料表面*. **2017**, *2*, 64-71.
- 15) G. Bunker, *Introduction to XAFS*, **2010**, Cambridge University Press.
- 16) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **2004**, *306*, 666-669.
- 17) S. N. Wang, A. E. Dearle, M. Maruyama, Y. Ogawa, S. Okada, H. Hibino, and Y. Taniyasu, *Adv. Mater.*, **2019**, *31*, 1900880(8pp).
- 18) Z. A. Piazza, H. S. Hu, W. L. Li, Y. F. Zhao, and L. S. Wang, *Nat. Commun.*, **2014**, *5*, 3113(6pp).
- 19) Z. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, and M. Antonietti, *Nat. Mater.*, **2009**, *8*, 76-80.
- 20) N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl, *Science*, **1995**, *269*, 966-967.
- 21) A. Vinu, M. Terrones, D. Golberg, S. Hishita, K. Ariga, and T. Mori, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 5887-5890.
- 22) S. Marchesini, C. M. McGilvery, J. Bailey, and C. Petit, *ACS Nano*, **2017**, *11*, 10003-10011.
- 23) J. Kimura, T. Ohkubo, Y. Nishina, K. Urita, and Y. Kuroda, *RSC Adv.*, **2021**, *11*, 838-846.
- 24) T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, and A. Tomita,

- Chem. Mater.*, **1996**, *9*, 609-615.
- 25) R. Ryoo, S. H. Joo, and S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 7743-7746.
- 26) S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, and K. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *309*, 165-170.
- 27) M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, **2015**, *87*, 1051-1069.
- 28) K. Kaneko and C. Ishii, *Colloids Surf.*, **1992**, *67*, 203-212.
- 29) N. Setoyama, T. Suzuki, and K. Kaneko, *Carbon*, **1998**, *36*, 1459-1467.