

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月10日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21241026

研究課題名（和文） ナノ空間場における増強量子分子篩効果による高選択的重水素化反応の開発

研究課題名（英文） Development of Highly Selective Deuteration Reaction Using Quantum Molecular Sieving Effect Enhanced in Nanospace Fields

研究代表者

金子 克美 (KANEKO KATSUMI)

信州大学・エキゾチック・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点・特別特任教授

研究者番号：20009608

研究成果の概要（和文）：量子分子篩効果はナノスケール空間系で顕著になり、分離が困難な水素と重水素のような同位体分子に対する物理吸着性に顕著な差異を生ずる。本研究では、単層カーボンナノチューブをはじめとする各種ナノ細孔性炭素を用いて、水素と重水素における量子分子篩効果とナノ細孔構造との関係、その温度依存性を検討し、量子分子篩効果の本質を解明した。水素以外の同位体の例として  $^{12}\text{CH}_4$  と  $^{12}\text{CD}_4$  を用いて、95～136K においては低温ほど量子分子篩効果が顕著であることを示した。

研究成果の概要（英文）：We elucidated the effect of the nanopore structure and temperature on quantum adsorption for hydrogen isotopes using well-defined single wall carbon nanotube. Also an explicit quantum molecular sieving effect for methane isotopes for nanoporous carbons was firstly shown. In this study, the quantum molecular sieving is evidenced with pure isotope gas adsorption and the mixed isotope gas adsorption.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	15,800,000	4,740,000	20,540,000
2010年度	11,600,000	3,480,000	15,080,000
2011年度	9,100,000	2,730,000	11,830,000
年度			
年度			
総計	36,500,000	10,950,000	47,450,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：量子分子篩効果、マイクロポアフィリング、ナノ細孔、低温吸着、カーボンナノチューブ、水素、メタン、同位体分離

## 1. 研究開始当初の背景

室温かつ1気圧以下であっても、固体ナノ空間中の分子が分子間相互作用を強め、バルクの低温凝縮相である液体あるいは固体の構造に近い分子集団構造を形成することは、NO、水、 $\text{CCl}_4$ 、アルコールなどを例として、ナノ細孔性炭素を用いて本申請者によって世界に先駆けて解明された (Kaneko ら、*J. Chem. Phys.* (1987) 等)。その後、単層カー

ボンナノチューブ (SWCNT) の発見 (Iijima と Ichihashi ; Bethune ら *Nature* (1993))、金属触媒含有 SWCNT の創製 (Smalley ら、*Science* (1996))、金属触媒を含まない単層カーボンナノホーン (SWCNH) の創製 (Iijima ら、*Chem. Phys. Lett.* (1996)) によって、構造がより明確なナノカーボンのナノ空間を用いた分子集団系の研究が可能となった (Kaneko ら、*Nano Lett.* (2001))。ただしこの間、不純物

に微量の SWCNT が混ざった試料での Dillon ら (*Nature* (1997)) による、SWCNT が異常に高い水素吸着性を示すとの報告の刺激を受け、水素貯蔵研究が世界的にブームとなり、様々な調製方法によるナノカーボンの水素吸着性の論文が報告された。しかし、多くは超臨界水素吸着測定上の誤りと低純度試料という課題により、研究として発展せず、ナノ構造などの綿密な解析と分子との相互作用の研究はないがしるにされてきた。申請者は高純度の SWCNH を用いて、ナノ空間中で超臨界水素あるいはメタンが、バルクの臨界温度以上で、液体あるいは固体密度に近い高密度構造をとっていることを証明した。これらの研究のなかで、Johnson ら(1999)が、水素や重水素では質量が小さいために、揺らぎの目安であるドブロイ波長が 77K で各々 0.14nm, 0.11nm もあり、SWCNT のナノ空間への充填吸着にあっては、小さな重水素が水素より多く吸着でき、低温ほどその効果が顕著であるという「量子分子篩効果」を理論的に予想した。申請者らは、水素の沸点(20K)以下から測定可能な精密吸着装置を開発し、量子シミュレーションも実施して SWCNH のナノ空間を用いて量子分子篩効果を証明した(2005)。例えば、揺らぎの無い古典水素と揺らぎのある量子水素では 1nm 以下のナノ空間への充填様式が大きく異なってくる。古典水素は量子水素よりも多くナノ空間中に充填吸着できる。古典水素と量子水素の実効的な大きさには 0.01nm 程度の違いしかないが、ナノ空間の形状とサイズによっては 10%以上の充填率の違いが期待できる。その後、申請者によって他のナノ細孔性炭素、ナノ細孔性配位高分子結晶によっても顕著な量子分子篩効果が認められ(Kaneko ら、*J. Am. Chem. Soc.* (2008) 等)、イギリス、フランス、オーストラリア、中国等で実験的な研究が開始されている。SWCNH での重水素と水素の吸着量の差異は 77K でさえ約 7%にも達し、ナノ空間の構造制御によって一層顕著な分子篩効果が期待できる。更に、水素と重水素系だけでなく、より重い分子のメタン同位体でも同様の量子分子篩作用が予想できる。

## 2. 研究の目的

(1) ナノ構造がより明確化しやすいナノカーボンを用いて、水素と重水素における量子分子篩・分離能とナノ空間幾何構造との関係を解明する。

(2) メタンとその重水素置換体、 $^{12}\text{CH}_4$  と  $^{13}\text{CH}_4$  における量子分子篩能とナノ空間幾何構造との関係を解明する。

(3) 動力学的量子分子篩効果の実験的解明と、量子分子篩効果の平衡論と動力学の相互関係を検討する。

(4) 混合ガス吸着における量子分子篩効

果も解明する。更にその発展として量子分子篩作用に基づく高選択的な重水素化触媒反応の開発可能性を検討する。

## 3. 研究の方法

(1) 化学反応性の検討可能な量子分子篩効果測定装置の開発とその検証。

量子分子篩効果の化学変化への関与を調べるために、混合気体に対する量子分子篩効果測定装置を開発する。

(2) 水素と重水素における量子分子篩・分離能とナノ空間幾何構造との関係の研究。

各種高純度 SWCNT、DWCNT および SWCNH の結晶化度とバンドル構造を制御したナノカーボンを調製し、精密なキャラクタリゼーションを進める。ラマン分光の G および D バンドから結晶化度を、表面増強ラマン分光からモルフォロジー欠陥状態(この手法は申請者らが開発: *J. Phys. Chem. C* (2008)) を解析し、さらに構造ユニットの振動モード計算を表面増強ラマン分光法にハイブリッドした手法を開発する。温度可変低温吸着装置を用いて、最適のシリーズのものを選定し水素と重水素の吸着等温線測定を実施する。古典および量子グランドカノニカルモンテカルロシミュレーションを実施する。また、単成分吸着量から分離能を理論予測する。

(3) メタンとその重水素置換体における量子分子篩能とナノ空間幾何構造との関係の研究。

SWCNT は高純度の良質試料が高価であり貴重であるため、最初は活性炭素繊維(ACF)を用いて、メタンの重水素同位体についての量子分子篩効果の検討を行ってから、SWCNT の研究に移行する。 $^{12}\text{CH}_4$  および  $^{12}\text{CD}_4$  について、単成分での吸着等温線をメタンの沸点の 111K 近傍で測定する。 $^{12}\text{CH}_4$  および  $^{13}\text{CH}_4$  においても検討する。

(4) メタン同位体における量子分子篩効果の理論的検証。

メタン同位体は質量差が水素同位体に比べて極端に小さく、ドブロイ波長差も著しく小さい。メタン沸点近くの 111K では  $^{12}\text{CH}_4$  が 0.0412 nm、 $^{12}\text{CD}_4$  が 0.0369 nm である。このような量子揺らぎの差が量子分子篩効果を起こすかを検討するため、経路積分法によるシミュレーションを  $^{12}\text{CH}_4$  および  $^{12}\text{CD}_4$  に対して適用する。

(5) 量子分子篩効果の平衡論と動力学の相互関係の研究。

細孔構造を系統的に変化させた同一のナノ細孔性試料を用いて、吸着平衡と動的測定を実施する。

(6) 量子分子篩作用に基づく高選択的な重水素化触媒反応の開発研究。

重水素化置換反応活性測定の準備のために、SWCNH のチューブ内とチューブ外のグル

ーブサイトへPdあるいはNiなどの遷移金属ナノ粒子を分散した触媒を作製し、メタン分解による水素生成反応を検討する。

#### 4. 研究成果

##### (1) 流通法による混合同位体気体分子に対する量子分子篩効果測定装置の製作。

本装置は、流通速度が1~100ml/minで、77 K から303Kで、質量数100 a. m. u 以下の混合気体吸着を測定できる。吸着セルについては、試料100~300mgの使用が可能である。

##### (2) ナノ細孔構造カーボンなどの構造制御および新キャラクターゼーション研究。

①平均チューブ径2.5nmの単層カーボンナノチューブ SWCNT-SG を酸化によるチューブ内側ナノ空間の開孔(ox-SWCNT-SG)と、表面張力を利用したトルエン(あるいはメタノール)に浸漬後乾燥する際のバンドル形成によってチューブ間のインターステイシャル細孔を備えたSWCNT 試料を調製し、ナノチューブの外側および内側のナノスケール曲率の符号の違いが、水素とメタンの吸着性に与える影響を明らかにした。図1に示すように、ナノスケール曲率が負の方が大きな吸着量が得られた。

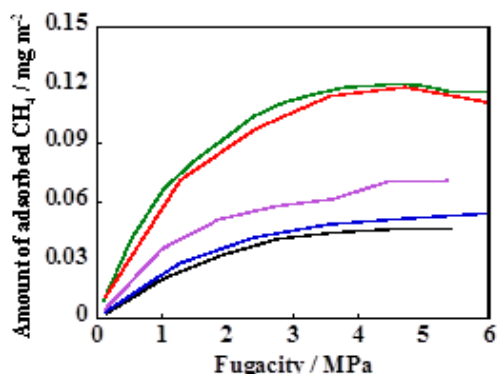


図1. 303Kにおける超臨界メタンのSWCNTに対する吸着等温線。SWCNT (黒)、ox-SWCNT (青)、内側-SWCNT (紫)、トルエン (緑) とメタノール (赤) 浸漬処理 SWCNT。

②メチレンブルー分子のSWCNT内ドープによる細孔構造制御と水素吸着性。

直径約1nmの開孔SWCNTに溶液吸着法によりメチレンブルー(MB)分子を吸着させた。細孔内への最高充填率は0.18であった。吸着等温線はLangmuir型であり、強い相互作用があることを示唆している。MB分子サイズは0.35nm×0.67nm×1.43nmであり、チューブ内側に吸着できる。X線回折によると、MB分子吸着前には2次元ヘキサゴナル型のバンドル形成による鋭いピークが複数見られるが、MB分子を吸着すると強度が著しく低下する。図2にはMB分子吸着後のSWCNTバンド

ルの高分解能電子顕微鏡写真を示す。これによると明瞭なバンドル構造が維持されているので、X線回折強度は低下しないはずである。これらのことから、MB分子はSWCNTのチューブ内に吸着し、ランダムな配置を取っていることが分かる。また、光吸収スペクトル、電気伝導度変化等から、MB分子とSWCNTの間には電荷移動相互作用があることが示された。H<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>の吸着性でみると、H<sub>2</sub>はMB分子の吸着によって吸着特性は良くなるが、四重極モーメントを持つCO<sub>2</sub>は部分電荷をもつSWCNTと強く相互作用するために吸着性が高められた(*J. Phys. Chem.* 2012)。

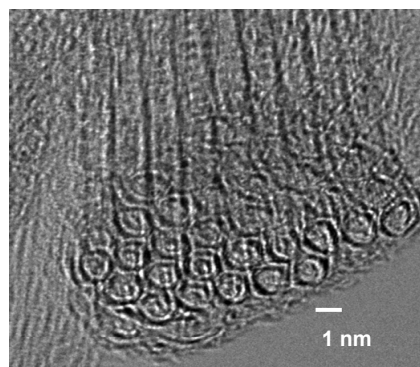


図2. MB分子吸着後のSWCNTバンドルの透過電子顕微鏡写真。

③表面増強ラマン分光法によるナノカーボンの欠陥とキャップ構造のキャラクターゼーション法の開発。

水素やメタン等の吸着にSWCNT類の5員環と7員環の欠陥がどのように関与するかは、重要な課題である。そのため、キャップ構造のみを表面増強ラマンを誘起する銀表面に接触できるSWCNHを用いて検討した。その結果、増強されたピーク位置を計算からのモデル振動との対比で欠陥構造が理解できることを示した(*J. Chem. Phys.* 2012)。

##### (3) 水素と重水素における量子分子篩・分離能とナノ空間幾何構造との関係の研究。

①AlPO<sub>4</sub>-5における水素と重水素の量子分子篩効果。

AlPO<sub>4</sub>-5は0.7nmのストレート細孔を有しており、量子シミュレーションのモデルとして適している。Feynman-Hibbsポテンシャルの適用性が保証されている40Kで、量子分子篩性を検討した。図3に量子グランドカノニカルモンテカルロシミュレーションから得られた、古典水素と量子水素の吸着モデル図を示す。古典水素は断面に4分子あるが、量子水素は3分子しかない。これは、量子水素は量子揺らぎによって、実効分子サイズ水素が大きくなっているためである。(*J. Low Temp. Phys.* (2009))。

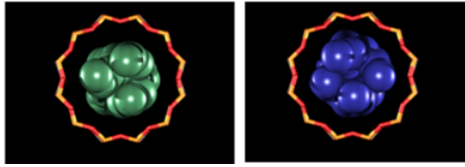


図 3.  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  の細孔中の古典水素 (左) と量子水素 (右) の充填様式。

②レーザーアブレーションから作製した SWCNT バンドルの  $\text{H}_2$  と  $\text{D}_2$  の量子分子篩効果。

平均チューブ径 1.4nm の SWCNT について、40K と 77K において純水素と重水素の吸着等温線を測定し選択性を求めた。40K での純水素と重水素の吸着等温線を図 4 に示す。内側チューブ空間が水素吸着に使える oxLA-SWCNT の方が、インターステイシャルのみの LA-SWCNT よりも吸着量大きい。また、重水素の吸着量の方が水素よりも大きく、その吸着量の差が oxLA-SWCNT の方が大きい。細孔容積は oxLA-SWCNT の方が 4 倍大きい、吸着量の差は 4 倍までは届いていない。これらの吸着等温線から、理想吸着溶液理論によって重水素と水素の選択性を算出したところ、検討した圧力範囲で、LA-SWCNT で 2.7-3.5、oxLA-SWCNT では 1.2-1.7 であった (*J. Phys. Condens. Matter* (2010))。

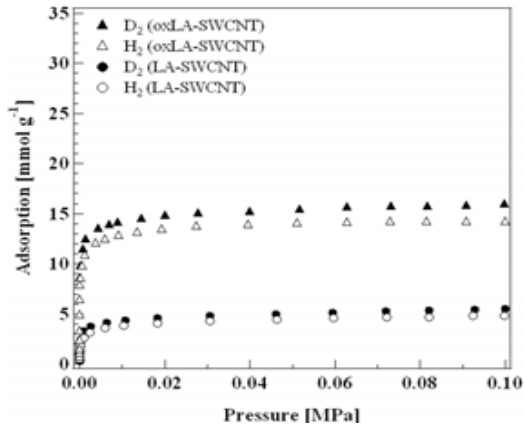


図 4. LA-SWCNT の酸化処理前後の試料の 40K における水素と重水素の吸着等温線。

③バンドル構造を制御した SWCNT における  $\text{H}_2$  と  $\text{D}_2$  における量子分子篩性。

SWCNT-SG をバンドル化して、20K~77K にて水素と重水素の吸着等温線を測定した。この SWCNT-SG バンドルはインターステイシャル細孔の径が 0.5nm と算定される。図 5 に酸化処理して内側チューブスペースにも吸着できる試料、バンドル化した試料および元の試料の 40K における水素と重水素の吸着等温線を示す。基本的には重い重水素の方が全ての試料において吸着量が大きくなった。特に注目すべき点は、溝細孔しかない元の試料の

吸着量差が相当大きいということである。溝細孔は拡散障害がないために、ポテンシャル井戸の深さの差異がそのまま吸着特性の差に反映されると示唆される。一方、0.5nm の小さなインターステイシャル細孔を有する試料は 40K では拡散障害効果が著しいことが分かった (未発表)。

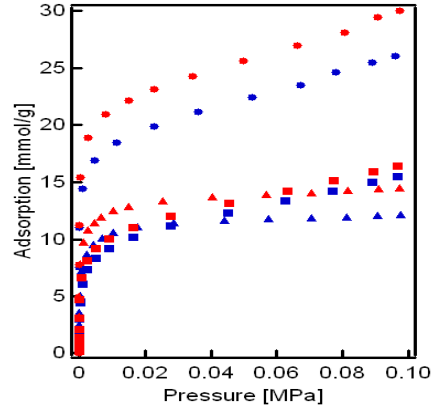


図 5. 酸化処理 (●)、バンドル化 (■)、元 (▲) の SWCNT-SG の 40K における水素 (青) と重水素 (赤) 吸着等温線。

④流通法による  $\text{H}_2$  と  $\text{D}_2$  混合気体からの量子分子篩性。

活性炭素繊維 (ACF) の 77K における選択性を求めた。図 6 の ACF は平均細孔径が 1.1nm、表面積が  $1660 \text{ m}^2/\text{g}$  のスリット型細孔を有している。明瞭に重水素吸着が有利であり、量子分子篩効果が顕著である。数種類の ACF の選択率は 1.6 程度であった。また、分子篩カーボンおよびゼオライトは選択率が 2 を超えることが分かった (未発表)。

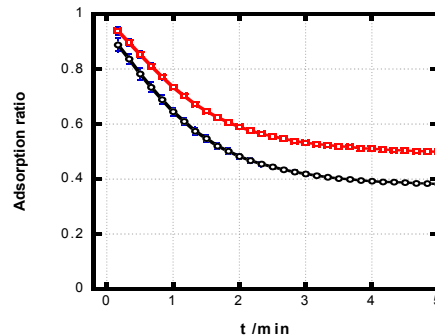


図 6. ACF における水素 (黒) と重水素 (赤) の 77K における吸着率の時間変化。

(4)  $\text{CH}_4$  とその  $\text{CD}_4$  における量子分子篩能とナノ空間幾何構造との関係。

①メタンと重水素化メタンのカーボンスリット細孔での吸着の理論的検討。

スリット細孔を有するカーボンに対して経路積分法を用いてメタンの沸点 112K におけるメタンと重水素メタンの理論吸着等温線を求めたところ、多くの場合で計算の正確

さの範囲内で意味ある差異が認められなかった。しかし、細孔径が0.4nmよりも小さいところで大きな差異が予測された。実験としては、細孔径が1nm付近のACFについて、吸着途中で有効細孔径が小さくなった状態で、メタンと重水素化メタンの量子分子篩効果が観察できるかを検討した。

②スリット細孔のACFへのメタンと重水素メタンの平衡法による量子分子篩効果。

ACFについて112Kと93Kについて、メタンと重水素メタンの吸着等温線を測定した。図7にはメタンと重水素メタンの吸着等温線を示す。重い重水素メタンの吸着量が明らかにメタンよりも大きい。吸着量の差異は2%である。また、吸着温度の低下に伴って吸着量の差が大きくなる挙動は、量子分子篩効果の特徴である(未発表)。

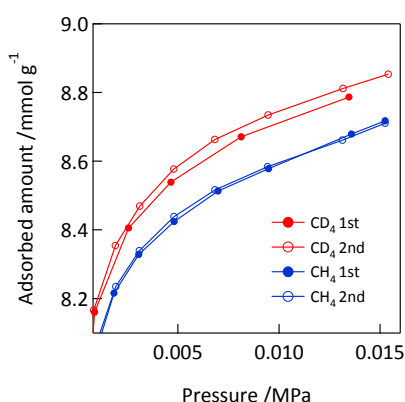


図7. 0.7nm細孔を有するACFの93Kにおけるメタンと重水素メタンの吸着等温線。

③スリット細孔のACFへのメタンと重水素メタンの流通法による量子分子篩効果。

0.7nm細孔径のACFについてメタンの供給率を変えて77Kにおける選択率の変化を測定したところ、細孔内が充填してきて充填率が0.7程度になった残余ナノ空間が小さな重水素メタンを積極的に吸着できることが分かった(未発表)。

④SWCNHにおけるメタン同位体<sup>13</sup>CH<sub>4</sub>-<sup>12</sup>CH<sub>4</sub>の平衡吸着法による量子分子篩性。

閉じたSWCNHについて、112Kにて<sup>13</sup>CH<sub>4</sub>と<sup>12</sup>CH<sub>4</sub>の平衡吸着等温線測定を行った。<sup>13</sup>CH<sub>4</sub>の吸着量が大きく、その差が25%におよぶ著しい量子分子篩性を示した(未発表)。

(5) 量子分子篩作用に基づく高選択的な重水素化触媒反応の開発研究。

ナノサイズのNiをSWCNHに高分散した触媒は、アルミナ状に高分散した触媒よりも優れた水素生成能がある(*Langmuir* (2012))。今後同位体の効果について検討を行う必要がある。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計24件)

1. Collective Interactions of Molecules with an Interfacial Solid, K. Kaneko, T. Itoh, T. Fujimori, *Chem. Lett.* **41**, 466-475 (2012), 査読有, DOI: 10.1246/cl.2012.466.
2. Formation of CO<sub>x</sub> Free H<sub>2</sub> and Cup-stacked Carbon Nanotubes over Nano-Ni Dispersed Single Wall Carbon Nanohorns, S. Wang, T. Itoh, T. Fujimori, M. M. Castro, A. S. Albero, F. Rodríguez-Reinoso, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *Langmuir* **28**, 7564-7571 (2012), 査読有, DOI: 10.1021/la3006986.
3. Selective Probe of the Morphology and Local Vibrations at Carbon Nanoasperities, T. Fujimori, K. Urita, D. Tománek, T. Ohba, I. Moriguchi, M. Endo, K. Kaneko, *J. Chem. Phys.* **136**, 064505-1-5(2012), 査読有, DOI: 10.1063/1.3682771.
4. Effect of Nanoscale Curvature Sign and Bundle Structure on Supercritical H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Adsorptivity of Single Wall Carbon Nanotube, M. Yamamoto, T. Itoh, H. Sakamoto, T. Fujimori, K. Urita, Y. Hattori, T. Ohba, H. Kagita, H. Kanoh, S. Niimura, K. Hata, K. Takeuchi, M. Endo, F. Rodríguez-Reinoso, K. Kaneko, *Adsorption* **17**, 643-651(2011), 査読有, DOI: 10.1007/s10450-011-9538-y.
5. Confinement in Carbon Nanospace-Induced Production of KI Nanocrystals of High Pressure Phase, K. Urita, Y. Shiga, T. Fujimori, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Ohba, H. Tanaka, M. Yudasaka, S. Iijima, I. Moriguchi, F. Okino, M. Endo, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 10344-10347 (2011), 査読有, DOI: 10.1021/ja202565r.
6. Electronically Modified Single Wall Carbon Nanohorns with Iodine Adsorption, F. Khoerunnisa, T. Fujimori, T. Itoh, H. Kanoh, T. Ohba, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **501**, 485-490 (2011), 査読有, DOI: 10.1016/j.cplett.2010.11.086.
7. Anomaly of CH<sub>4</sub> Molecular Assembly Confined in Single Wall Carbon Nanohorn Spaces, S. Hashimoto, T. Fujimori, H. Tanaka, K. Urita, T. Ohba, H. Kanoh, T. Itoh, M. Asai, H. Sakamoto, S. Niimura, M. Endo, F. Rodríguez-Reinoso, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2022-2024 (2011), 査読有, DOI: 10.1021/ja1086886.
8. Selective D<sub>2</sub> Adsorption Enhanced by the Quantum Sieving Effect on Entangled Single-Wall Carbon Nanotubes, D. Noguchi,

H. Tanaka, T. Fujimori, T. Kagita, Y. Hattori, H. Honda, K. Urita, S. Utsumi, Z.-M. Wang, T. Ohba, H. Kanoh, K. Hata, K. Kaneko, *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**, 334207-334221 (2010), 査読有, DOI: 10.1088/0953-8984/22/33/334207.

9. Evidence of Dynamic Pentagon-Heptagon Pairs in Single-Wall Carbon Nanotubes using Surface-Enhanced Raman Scattering, T. Fujimori, K. Urita, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6764-6767 (2010), 査読有, DOI: 10.1021/ja100760m.

10. Enhanced Hydrogen Adsorptivity of Single-Wall Carbon Nanotube Bundles by One-Step C<sub>60</sub>-Pillaring Method, M. Arai, S. Utsumi, M. Kanamaru, K. Urita, T. Fujimori, N. Yoshizawa, D. Noguchi, K. Nishiyama, Y. Hattori, F. Okino, T. Ohba, H. Tanaka, H. Kanoh, K. Kaneko, *Nano Lett.* **9**, 3694-3698 (2009), 査読有, DOI: 10.1021/nl9015733.

11. Quantum Effects on Hydrogen Isotopes Adsorption in Nanopores, H. Tanaka, D. Noguchi, A. Yuzawa, T. Kodaira, K. Kaneko, *J. Low Temp. Phys.* **157**, 352-373 (2009), 査読有, DOI: 10.1007/s10909-009-9917-8.

[学会発表] (計 16 件)

1. QUANTUM MOLECULAR SIEVING OF NANOPOROUS MATERIALS FOR HYDROGEN AND METHANE ISOTOPES, "6th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology (PBAST6)" Taiwan, Taipei at 20 - 23 May, 2012, K. Kaneko.

2. MICROPORE FILLING OF QUANTUM MOLECULES, "The International Conference dedicated to the 50th anniversary of Academician M. M. Dubinin: MODERN PROBLEMS OF ADSORPTION" Moscow, Russia, 24 - 28 October, 2011, K. Kaneko.

3. QUANTUM MOLECULAR SIEVING OF ISOTOPIC HYDROGEN AND METHANE: APPLICATION POTENTIAL TO CONTROL OF RADIOACTIVE ELEMENTS, "2011 AIChE Annual Meeting" Minneapolis, USA, 16 - 21 October, 2011, K. Kaneko.

4. QUANTUM MOLECULAR SIEVING OF ISOTOPIC HYDROGEN AND METHANE, "Annual International World Conference on Carbon (Carbon2011)" Shanghai, China, 24 - 29 July 2011, K. Kaneko.

5. NONOENVIRONMENT-SENSITIVE SOLID PORE WALLS, "International Workshop on Adsorption in Compliant Nanoporous Solids: Theory, Simulation, and Experiments" Paris, France, 9 - 11 June, 2011, K. Kaneko.

6. NOVEL CHEMICAL FUNCTIONS OF CARBON

NANOPACES AND THEIR APPLICATION POTENTIAL, "The 5th International Symposium on Novel Carbon Resource Sciences" Perth, Australia, 22 - 23 April, 2010, K. Kaneko.

[図書] (計 11 件)

1. "Hydrogen Adsorptivity of Bundle-Structure Controlled Single-Wall Carbon Nanotubes" S. Utsumi and K. Kaneko, in "Carbon Nanotubes - From Research to Applications" InTech Open Access Publisher, Rijeka, Croatia, pp.37-54(2011).

2. "Fundamental approach to supercritical hydrogen adsorptivity of nanoporous carbons" S. Utsumi and K. Kaneko in "Nanoporous Materials: Advanced Techniques for Characterization, Modeling, and Processing" (Ed. N. Kanellopoulos) CRC Press, NW, pp.353-386 (2011).

3. ガス貯蔵・分離、金子克美、坂本裕俊、「炭素学」471-490pp. 化学同人 (2011) .

4. 二面性ナノカーボンの環境鋭敏構造化 藤森利彦、伊藤努武、金子克美、「界面の分子科学—界面デザインと界面計測」日本化学会編、4章、151-155pp. 化学同人 (2011) .

5. 水素貯蔵材料：炭素材料、田中秀樹、金子克美、「水素エネルギー技術の展開 (秋葉悦男監修)」139-156pp. シーエムシー出版 (2010) .

[その他]

ホームページにて研究活動を公開している。  
<http://www.shinshu-u.ac.jp/project/encs/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

金子 克美 (KANEKO KATSUMI)

信州大学・エキゾチック・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点・特別特任教授

研究者番号：20009608

### (2) 研究分担者

大場 友則 (OHBA TOMONORI)

千葉大学大学院・理学研究科・助教

研究者番号：80406884

伊藤 努武 (ITOH TSUTOMU)

信州大学・エキゾチック・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点・助教

研究者番号：40586822

藤森 利彦 (FUJIMORI TOSHIHIKO)

信州大学・エキゾチック・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点・助教

研究者番号：60586824