Netsu Sokutei **28**（5）217-224

解　説

カーボンナノチューブ類への気体吸着

村田克之，田中秀樹，金子克美

（受取日：2001年10月2日，受理日：2001年11月1日）

Gas Adsorption on Carbon Nanotubulites

Katsuyuki Murata, Hideki Tanaka, and Katsumi Kaneko

(Received October 2, 2001; Accepted November 1, 2001)

The physical adsorption of vapor and supercritical gases on carbon nanotubulites is described. The molecular interaction potential between carbon nanotubulite assembly and a molecule is shown. The carbon nanotubulite has potential profiles different from activated carbons, indicating its characteristic adsorption property. A favorable adsorption characteristic of the carbon nanotubulites for supercritical methane is discussed.

1. はじめに

近年，おもに水素貯蔵の問題との関連から，カーボンナノチューブへの分子吸着に関心が集まっている。またナノサイズ領域の科学も，多くの関心が寄せられつつある研究分野であり，カーボンナノチューブ類への分子吸着はこのような観点からも興味深い。本稿では，カーボンナノチューブ類，特に単層カーボンナノホーン（single wall carbon nanohorn: SWNH）[1)]や単層カーボンナノチューブ（single wall carbon nanotube: SWNT）[2)]への物理吸着について，実験，ポテンシャル計算および密度汎関数理論（DFT）法の研究を紹介する。これらの研究にはナノスペース中における分子吸着のあり方がよく表われている。

SWNHは最近，飯島らによって開発された，SWNTとよく似た物質である。SWNHは無触媒，高収率で合成されるため，高純度のサンプルが容易に手に入るという点で非常に研究に適している。[1,3)] SWNHのSWNTとの形状の違いは，SWNHは長さがおおよそ40 nmのチューブであり，その先端が角状になっている物質である点と，ダリア状の集合体として存在する点である（**Fig.1**）。また，SWNHは，熱処理によって簡単に，SWNH壁面に孔を開けることができる。SWNHへの気体吸着実験はSWNTに対するそれと大きな違いがなく，むしろ高純度という特徴から，シミュレーションや理論計算との整合性をみることに意義がある。

2. ミクロ細孔体への蒸気と超臨界気体の物理吸着

カーボンナノチューブ類への気体吸着研究のおもな目的は，カーボンナノチューブ類のキャラクタリゼーション[4)]とメタンや水素といったクリーンエネルギーとして期待される2次エネルギー気体の貯蔵[5-7)]である。

まずはじめに，細孔について説明する。開孔（open pore）は細孔径wに応じて**Table 1**のように分類される。このなかでウルトラミクロ孔だけはIUPACの分類[8)]ではないが，よく用いられている。気体分子吸着で重要なのは，メソ孔，ミクロ孔，ウルトラミクロ孔であり，カーボンナノチューブ類を考える場合，特にメソ孔，ミクロ孔とウルトラミクロ孔が関係する。細孔体のキャラクタリゼーションに用いられる77 Kでの窒素吸着の場合，吸着メカニズムはこれらの細孔の種類によって異なる。[9)] メソ孔における吸着は相対圧（平衡圧力／飽和蒸気圧）が0.4以上の領域で毛管凝縮によって進行する。このとき吸着層は液体とほぼ同じ状態であると考えられている。一方，ミクロ孔への吸着は相対圧

© 2001 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis.

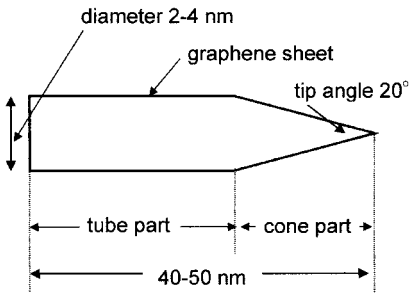

Fig.1　Illustration of SWNH particle.

Table 1　Classification of open pore.

Classification	Pore width w (nm)
macropore	50 < w
mesopore	2 < w < 50
micropore	w < 2
ultramicropore	w < 0.7

0.4以下の領域で起こり，吸着メカニズムはミクロポアフィリングと呼ばれる。吸着層は液体よりも構造性がある。[10-12] ミクロ孔のうちウルトラミクロ孔については，77 Kにおいて窒素は，拡散障害のため細孔内部に入ることができず充分な吸着が起こらない。しかし，常温では拡散障害も少ないので，ウルトラミクロ孔は深いポテンシャル井戸を持つ強い吸着場として働き一定量の二酸化炭素等を吸着する。

一方，メタンや水素といった超臨界気体の吸着であるが，これらの気体は常温では臨界温度を超えているため液化しない。つまり，吸着温度において安定な吸着層を形成できない。このためメソ孔にはほとんど吸着せず，高圧を印加するとミクロ孔特にウルトラミクロ孔にミクロポアフィリング様の機構で吸着する。[13] 超臨界気体の高圧吸着は充分研究されておらず，吸着層と吸着機構については充分には解明されていない。

さらに，高圧気体吸着には概念上と実験上とに課題がある。通常，吸着測定によって得られる値は表面過剰量（surface excess mass）と呼ばれるものであるが，これは吸着層にあるすべての分子数（絶対吸着量 absolute adsorbed amount）とは異なる。表面過剰量と絶対吸着量の違いは，**Fig.2(a)**に示される。[14,15] 通常，蒸気の吸着の場合，吸着層とバルクの密度差が大きく表面過剰量と絶対吸着量の違いは無視できるが，超臨界気体の吸着では吸着層の密度に対してバルクの密度の大きさが無視できなくなり，結果として表面過剰量と絶対吸着量の違いも顕著となる。**Fig.2(b)**にDFT法で求めた超臨界気体の表面過剰量等温線と絶対吸

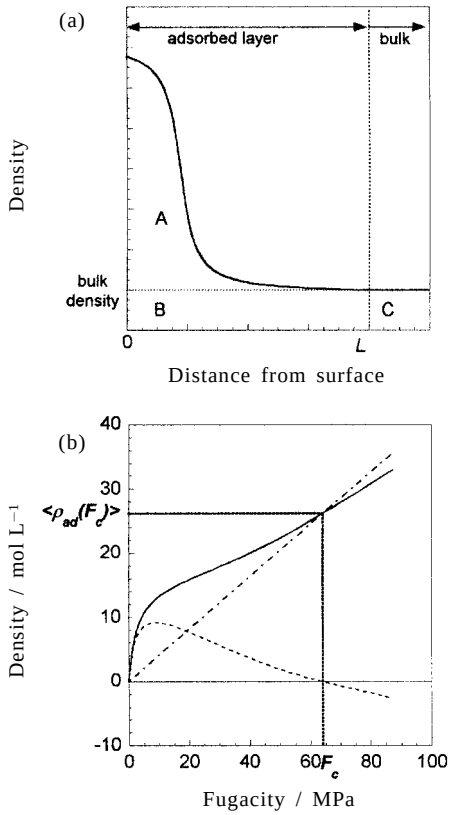

Fig.2　(a) Relationship between the surface excess mass: (A) and absolute adsorbed amount (A＋B). Here L is an interface between bulk gas phase and adsorbed layer. (b) The surface excess mass isotherm and absolute adsorption isotherm from DFT results. The system of DFT is as follow: adsorbed molecule: nitrogen, pore width: 2 times diameter against nitrogen molecule, and temperature: 295 K. (- - -) surface excess mass, (—) absolute adsorbed amount, and (・—) bulk.

着量等温線を示した。ここでは，気体の非理想性を考慮して，圧力の代わりにfugacityを用いている。絶対吸着量等温線が単調増加の関数であるのに対して，表面過剰量等温線は極大を持ち，場合によっては高圧域で負の吸着量をもつ。これは固体表面から無限遠での気体密度が表面近傍のそれより大きいことを示している。一般に実験から絶対吸着量を求めることや，吸着層の密度を求めることは困難である。[16]

しかし表面過剰量が0になる圧力（F_c）において吸着層の密度とバルクの密度（ρ_{bulk}）は釣り合うため，この一点のみ吸着層の平均密度（$\langle\rho_{ad}\rangle$）を決定することができる。[14,15] すなわち

$$\langle \rho_{ad}(F_c) \rangle = \rho_{bulk} = \frac{\mathbf{M}F_c}{RT} \tag{1}$$

ここで，Mは吸着分子の分子量，Rは気体定数，Tは吸着測定の温度である。我々も絶対吸着量の算出法を提唱しているが，[14,15,17] まだまだ検討の余地が多く残されている。

吸着層の状態を知るのに吸着熱は良い知見を与える。蒸気吸着の場合は熱量計を用いる直接測定と，異なる温度で測定した吸着等温線からClausius-Clapeyron式を用いて求める方法が広く行われている。[9] 直接測定によると，微分吸着熱と積分吸着熱が得られ，Clausius-Clapeyron式からは，等量吸着熱が求められる。Clausius-Clapeyron式の適用は等量吸着熱をq_{st}とすると，

$$q_{st} = R\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T^{-1}}\right)_N \tag{2}$$

と表される。[9] 一方，超臨界気体の高圧吸着の場合であるが，吸着量も小さく実験から直接求めることが困難であるため，蒸気吸着と同様にClausius-Clapeyron式をそのまま適用することが多い。しかし，吸着量について表面過剰量と絶対吸着量のどちらについて(2)式を適用するか等の課題がある。[15,18] 著者らは絶対吸着量について適用すべきであると考えているが，そもそも絶対吸着量自体，その決定が困難である。また，明確に相転移を仮定するClausius-Clapeyron式を液相を持たない超臨界気体の吸着状態に適用することについても検証は充分ではない。最近，超臨界気体の高圧吸着に対しても熱量計を用いて直接吸着熱を求めようという試みがあり，その成果が期待される。

吸着熱はDFTからも求めることができる。DFTでは，密度プロファイル$\rho(\mathrm{r})$が求められるが，これを用いると積分吸着熱q_{int}は以下のように表される。[19,20]

$$q_{\mathrm{int}} = -\int d\mathrm{r}\rho(\mathrm{r})V_{ext}(\mathrm{r}) - \frac{1}{2}\iint d\mathrm{r}d\mathrm{r}'\rho(\mathrm{r})\rho(\mathrm{r}')\Phi_{att}(|\mathrm{r}-\mathrm{r}'|) + \frac{1}{2}RT\int d\mathrm{r}\rho(\mathrm{r}) \tag{3}$$

ここで，$V_{ext}(\mathrm{r})$および$\Phi_{att}(|\mathrm{r}-\mathrm{r}'|)$はそれぞれ，fluid-wall, fluid-fluid相互作用ポテンシャルである。右辺の第一項は，fluid-wall相互作用の寄与をあらわし，第二項はfluid-fluid相互作用の寄与をあらわす。最後の項は理想気体の運動エネルギーから分配される項であるが，吸着状態では並進運動の自由度が制限されるので，バルクと吸着層での差が$1/2RT$となる。

q_{int}とq_{st}との関係は次のようになる。

$$q_{st} = \left(\frac{\partial q_{\mathrm{int}}}{\partial n}\right)_T + RT \tag{4}$$

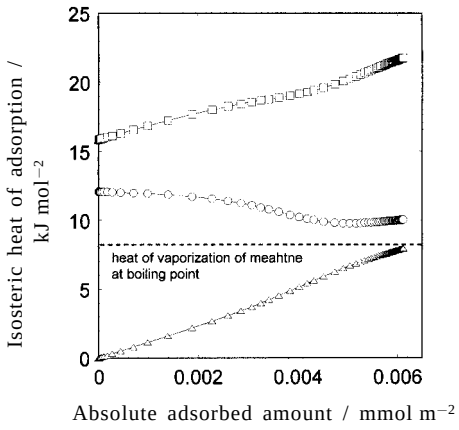

Fig.3 Isosteric heat of adsorption from absolute adsorption of methane in tube of SWNH ((pore diameter)/(molecular diameter)＝4.4) at 303 K determined by DFT. (□) total, (○) fluid-wall interaction, and (△) fluid-fluid interaction.

DFTより求めたチューブ内側へのメタン吸着の等量吸着熱を**Fig.3**に示す。fluid-fluid相互作用の寄与がほぼ直線的に増加するのに対して，fluid-wall相互作用は低圧部の吸着熱12 kJ mol^{-1}であるサイトと高圧部の10 kJ mol^{-1}のサイトがあり，吸着が進むにつれて，強いサイトへの吸着から弱いサイトへの吸着へ移行していくのが解かる。この二つの吸着サイトは次の節で述べる，サイトP_fとP_mに対応する。

3. 分子間ポテンシャル計算からみたミクロポアフィリングサイト

吸着サイトの強さを，分子－固体表面間の相互作用から求めることができる。ここでは，チューブ状物質に適した，Steele-Bojan smooth walled cylinder potential[21,22]の概要を説明する。このSteele-Bojan potentialはLennard-Jones 12-6 potentialを基礎にしている。同様な理論研究はStanらによっても行われている。[23,24] Steele-Bojan potentialでは，チューブの中と外の両方を取り扱うことができ，さらに単層のチューブ状物質だけではなく，多層のチューブ状物質についてもポテンシャルを求めることができる。吸着分子－炭素壁間の分子間ポテンシャルU_{sf}は次のように与えられる。

$$U_{sf} = 4\varepsilon_{sf}\sum_{Carbon\ site}\left\{\left(\frac{\sigma_{sf}}{r_{sf}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{r_{sf}}\right)^{6}\right\} \tag{5}$$

ここで，ε_{sf}とσ_{sf}はそれぞれ吸着分子－炭素原子間のサイトエネルギーとサイズパラメーターである。r_{sf}は吸着分子－

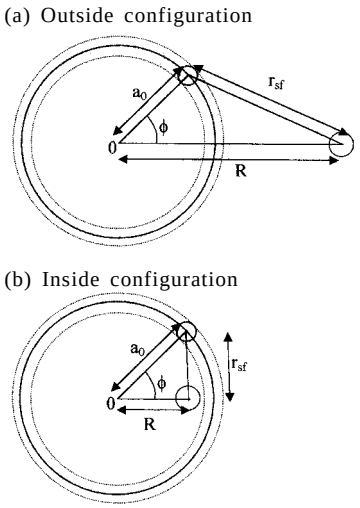

Fig.4 Relationship between a_0, r_{sf}, R, and ϕ. (a) An adsorbed molecule is outside of SWNT; (b) An adsorbed molecule is inside of SWNT.

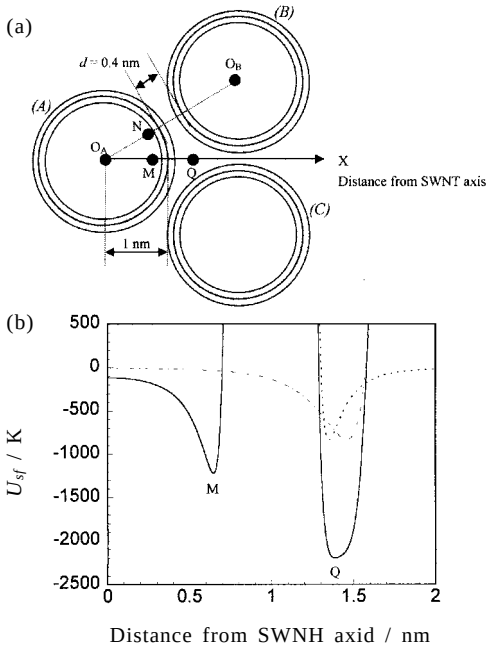

Fig.5 Interaction molecular potential profiles for the SWNT assembly having the trigonal structure. (a) Illustration of arrangement of SWNTs; (b) Potential curves of nitrogen-SWNT. (・・・) contribution from SWNT A; (・—) contribution from SWNT B; (—) overall potential of SWNT assembly.

炭素原子間距離である。

分子間ポテンシャルを求めるとき，それぞれの吸着分子ー炭素原子相互作用の和は，積分に置き換えることができる。各炭素層の半径をa_0, a_1, a_2,…，とするここで$a_n = a_0 + n \times 0.34$ nmとすると

$$U_{sf} = 4\varepsilon_{sf}\rho_c \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_0^{2\pi} a_n d\phi \left\{ \left(\frac{\sigma_{sf}}{r_{sf}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{r_{sf}} \right)^{6} \right\} \quad (6)$$

ここで，ρ_cは炭素層の2次元密度38.2 atoms nm^{-2}であり，zはSWNHの軸方向からの距離である。ϕはSWNH軸ー炭素原子とSWNH軸ー吸着分子のなす角度RはSWNH軸ー吸着分子間の距離である。これらは**Fig.4**に示される。式(6)の積分計算を行うと，

$$U_{sf}(R) = 4\varepsilon_{sf}\rho_c\{\sigma^{12}_{sf} I_6 - \sigma^{6}_{sf} I_3\} \quad (7)$$

ここでI_3およびI_6は超幾何関数F[25]を用いて次のように表される。シリンダー内側部分の積分は式（8）および（9）である。

$$I_3 = \frac{3\pi^2}{4a^4_n(1-\beta^2)^4} F(-3/2,-3/2,1;\beta^2) \quad (8)$$

$$I_6 = \frac{63\pi^2}{128a^{10}_n(1-\beta^2)^{10}} F(-9/2,-9/2,1;\beta^2) \quad (9)$$

シリンダー外側部分の積分は式（10）および（11）のようにあらわされる。

$$I_3 = \frac{3\pi^2\delta^5}{4a^4_n(1-\delta^2)^4} F(-3/2,-3/2,1;\delta^2) \quad (10)$$

$$I_6 = \frac{63\pi^2\delta^{11}}{128a^{10}_n(1-\delta^2)^{10}} F(-9/2,-9/2,1;\delta^2) \quad (11)$$

故に，式(7)および式(8)-(11)がSteele-Bojan potentialである。ここで新たに導入した二つの変数βとδはそれぞれR/a_nとa_n/Rである。

SWNTもSWNHも単独の粒子よりも，束状などのアセンブリー構造を持ったものが重要である。ここでは，円筒部分が6方最密に並んだものと仮定すると，単層カーボンの場合，粒子間細孔における分子間ポテンシャル$U_{IC}(R)$は以下のようになる。

$$U_{IC}(R) = U_{sf}(R) + 2U_{sf}(S) \quad (12)$$

ここで

$$S = \left[\left(a_0 + \frac{d}{2} \right)^2 + \left\{ \left(a_0 + \frac{d}{2} \right) \sqrt{3} - R \right\}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

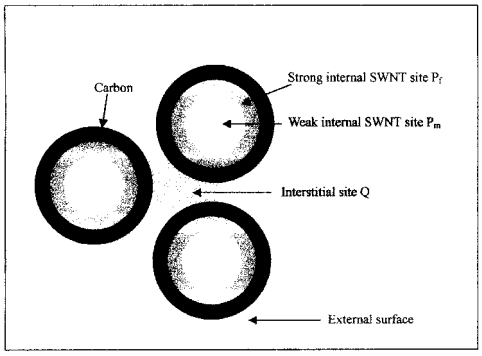

Fig.6 Adsorption sites of SWNT assembly.

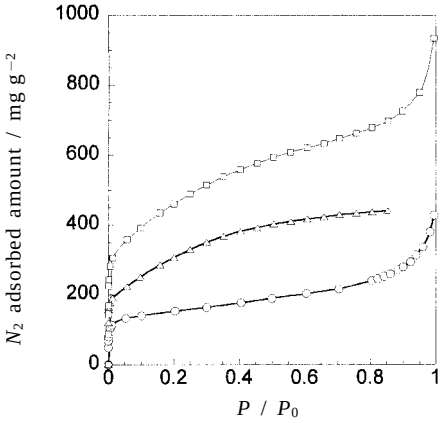

Fig.7 Nitrogen adsorption isotherms of open SWNH at 77 K. (□) total, (○) external space of SWNH, and (△) internal space of SWNH.

ここでdはSWNT層間距離である。ここで，dを0.4 nm と仮定しa_0を1 nmとした。窒素分子が吸着する場合のパラメーターε_{sf} =54.01 Kおよびσ_{sf} =0.3516 nmを用いたときのSWNT集合体の分子間ポテンシャルプロファイルを決定した。三つのSWNT（*A*, *B*, および*C*）の三角形の配置を仮定すると，分子間ポテンシャルプロファイルは**Fig.5**のようになる。グラフの原点は**Fig.5(a)**のSWNH(*A*),の中心O_A.である。またX軸はO_AXライン上O_Aからの距離を示す。**Fig.5(b)**の実線が窒素分子がO_AXライン上にある場合の三つのSWNHから受ける分子間ポテンシャルである。このグラフ上には二つのポテンシャルミニマムが存在する。一つはSWNT(*A*)の内側の点Mであり，もう一つは三つのSWNTの間隙にある点Qである。点MはSWNH内側の鞍点であり，そのポテンシャルの深さは−1220 Kである。SWNH内側のポテンシャルミニマムはO_AO_Bライン上の点Nであり，そのポテンシャルの深さは−1280 Kである。一方，点Qのポテンシャルの深さは−2190 Kである。三つのSWNTからの分子間ポテンシャルの重ね合わせのため，点Qのポテンシャルが最も深くなる。ここで，一点鎖線はSWNT(*A*)が存在せずSWNT(*B*)または(*C*)単独であるときのO_AXライン上における分子間ポテンシャルである。SWNT(*B*)または(*C*)からのポテンシャルの寄与は，原点O_Aから0.7 nmではほとんどない。点線はSWNT(*A*)単独での分子間ポテンシャルである。SWNT(*A*)単独でのSWNT外側のポテンシャルミニマムは内側よりも300 K浅い。SWNT間隙では点Qはこれら三つのポテンシャルの重ね合わせのため，実線のように極めて深くなる。よって，SWNH集合体は三つのミクロポアフィリングサイトP_m，P_f，Qをもつ（**Fig.6**）。最も強い吸着サイトであるQは1次元的であり吸着量が小さい。チューブ内側の強い吸着サイトP_fは窒素分子の単分子層形成領域でありQよりも多量のミクロポアフィリングが起こる。一方弱い吸着サイトP_mでは，協同的なミクロポアフィリングが起こる。このように先端の開いたSWNTのバンドルの場合，窒素蒸気のミクロポアフィリングは三つの吸着サイトを持つこととなる。超臨界気体吸着では温度と圧力に依存するが強い吸着サイトのみに吸着する場合があり，上の議論がそのまま適用できないことが多い。

4. 超臨界気体吸着実験上の課題

気体分子吸着実験は通常，重量法または容量法を用いて行う。[9] 重量法測定は，直接吸着量を測定するので非常に高精度の測定が可能である。しかし高圧気体吸着実験の場合，耐圧容器内にミクロ天秤を設置しなければならない。そのため，装置は複雑となり，装置自体高価なものとなってしまう。一方，容量法での測定装置はシンプルであるが，圧力と状態方程式から間接的に吸着量を計算するため，温度制御がきわめて重要である。[7] 重量法と容量法を比較すると一般的には重量法の方が高精度であるとされている。水素の吸着実験ではTGAやTPD-Massなどを用いて簡便な測定をする例が多いが，[5,6] このような測定は意外に精度を出すのが難しくあまり一般的とはいえない。[7]

吸着測定では，通常，前処理後に測定を行う。活性炭などの炭素材料の場合，圧力1 mPa以下，温度383 Kで数時間行うのが普通であるが，ナノチューブ状物質は強い吸着サイトを持つので，もう少し高温が望ましい。

また，超臨界気体の高圧吸着測定，特に水素の場合は他の不純物分子に比べ吸着量が極端に小さい。そのため吸着測定に用いる気体は高純度でなければならない。例えば，著者らは99.99999 %の純度の水素ガスを用いている。

Table 2 Microporosity of SWNH assembly.

Specific surface area		Site space volume		
intra	interstitial	P_f	P_m	Q
($m^2\ g^{-1}$)	($m^2\ g^{-1}$)	(ml g^{-1})	(ml g^{-1})	(ml g^{-1})
318	200	0.18	0.18	0.11

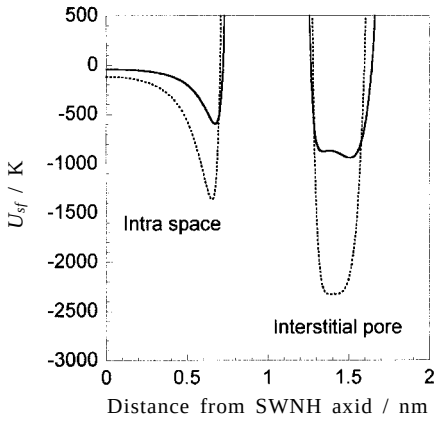

Fig.8 Interaction potential profiles between SWNT assembly and an adsorbed molecule. Solid and dotted curves denote hydrogen and methane, respectively.

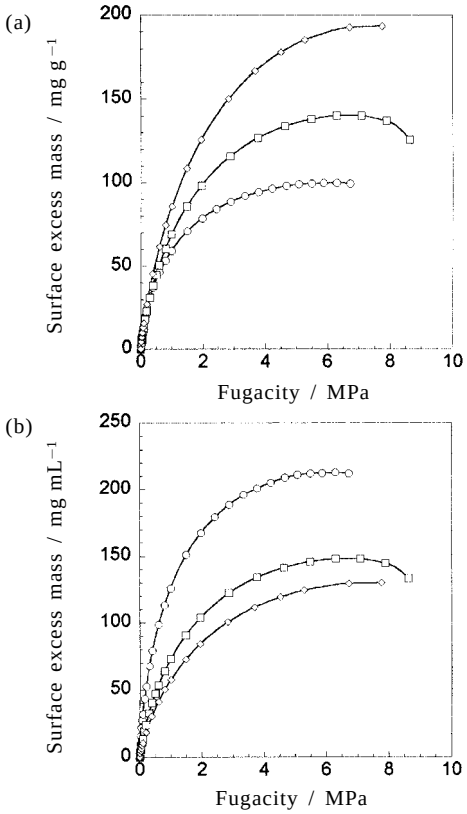

Fig.9 Methane adsorption on open SWNH (○), AX21 (◇), and P20 (□) at 303 K. (a) per weight and (b) per pore volume.

5. ナノチューブ類への蒸気吸着

Fig.7に77 KでのSWNHの窒素吸着等温線を示す。SWNHの一次粒子内の空間は完全に閉じているが,[4] 693 Kの加熱処理で，壁面に窒素分子が通過できる穴が開く。したがって693 Kで処理したSWNHの吸着等温線から，as-grownのSWNHの吸着等温線を差し引くとSWNH内部の吸着等温線が得られる。このためSWNH粒子の内側スペースと他のサイトへの吸着を比較できる。[22,26] SWNH粒子外側の吸着等温線はIUPACの分類でII型と呼ばれるもので，相対圧0付近の鋭い立ち上がりは，SWNH粒子間空隙の強い吸着サイトQへのミクロポアフィリングによる。一方その後のなだらかな増加は，SWNH先端のコーン部分で形成される大きいミクロ孔及び集合粒子間の小さなメソ孔などの寄与によるものと考えられる。高相対圧での立ち上がりは，集合粒子間への毛管凝縮によるものである。SWNH内部への吸着等温線はIUPACの分類でI型と呼ばれるものであり，低相対0付近の鋭い立ち上がりは，コーン先端と強いポテンシャル場を持つ単分子層サイト，P_f，へのミクロポアフィリングであり，それ以後の吸着量増加は，弱いサイトP_mへの協同的なミクロポアフィリングである。[26,27] この様子はグランドカノニカルモンテカルロ（GCMC）法による分子シミュレーションで明確に示されている。[27]

吸着測定より求めた細孔パラメーターは**Table 2**に示される。解析には，BET法ではなくSPE（subtracting pore effect）法[28,29]を採用した。ミクロ細孔性固体の場合，BET法では被表面積を実際よりも大きく計算してしまうためである。**Table 2**から解かる様に，SWNHやSWNTは粒子間に強い吸着サイトをもつが，その容量は小さい。一方粒子内部には容量の大きな空間が存在するが，P_fに対応する強い吸着サイトはそのうちの50％程度である。

6. ナノチューブ類への超臨界気体吸着

ここでは，ナノチューブ類へのメタン及び水素吸着について紹介する。**Fig.8**に**Fig.5**と同じ条件すなわちdを0.4 nmと仮定しa_0を1 nmとしたときのメタン及び水素とSWNTとのポテンシャルプロファイルを示す。メタンは比較的深いポテンシャルを持つが，水素は粒子間空隙でさえ，

せいぜい−1000 Kのポテンシャルしか持たない。このため物理吸着では水素の吸着量は大きくないと予測される。実際に我々の検証では303 KではSWNH，SWNT共に吸着量は1 wt.%にも到達しない。近年報告されたSWNTやグラファイトナノファイバーなどの大量の水素貯蔵は，不純物への化学吸着など他の要因を考える必要がありそうである。[7]

一方メタン吸着であるが，ナノチューブ類は高比表面積活性炭や活性炭素繊維と比較して細孔容量が小さいため，単位重量当たりの吸着量はそれほど大きくは無い。**Fig.9**に典型的な高比表面積活性炭（AX21: pore volume 1.49 ml g^{-1}）と活性炭素繊維（P-20: pore volume 1.08 ml g^{-1}）との比較を示した。SWNH単位重量当たりのメタン吸着量はAX21の半分程度である。しかしながら単位細孔容量当たりのメタン吸着量は200 mg ml^{-1}を超えるほど大きい（**Fig.9(b)**）。このようにナノチューブ類が，メタンを高密度に吸着できる理由は，細孔の形状と粒子の集合構造にあると考えられる。通常の活性炭類はミクログラファイトシートにはさまれた，スリット状の細孔を持つ。このため細孔径が大きくなると細孔中央部のポテンシャルが浅くなり，特に超臨界気体吸着では，細孔中央部分には吸着が困難となる。このようにスリット型細孔では細孔空間を充分有効に活用できない。これに対して，シリンダー状の細孔を持つナノチューブ類では，弱い吸着サイトP_mが有効に使われているようである。[30] この詳しいメカニズムは現在検討中である。

7. おわりに

カーボンナノチューブ類はスリット型細孔を持つ活性炭類とは異なった相互作用ポテンシャルを持っている。特にその違いは，超臨界気体に対して顕著である。この特異な分子ポテンシャル構造は，実測されたカーボンナノチューブの超臨界メタンの吸着挙動に関連付けられる。つまり，活性炭よりも大きなメタン吸着密度が実測されたのは，きわめて深いポテンシャルを持つ粒子間空隙サイトQの存在とチューブ内へと通じるナノチューブの壁にある窓の存在が大きく関わっていると考えられる。この特性を利用して，カーボンナノチューブ類がメタン吸着材として役立つようになれば幸いである

文　献

1) S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, and K. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.* **309**, 165 (1999).
2) S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
3) S. Bandow, F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, L. C. Qin, and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 514 (2000).
4) K. Murata, K. Kaneko, F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **331**, 14 (2000).
5) A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, and M. J. Heben, *Nature* **386**, 377 (1997).
6) P. Chen, X. Wu, J. Lin, and K. L. Tan, *Science* **285**, 91 (1999).
7) K. Murata, Y. Hanzawa, and K. Kaneko, *Adv. Eng. Matel.* in press.
8) IUPAC Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis, *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985).
9) F. Rouquerol, J Rouquerol, and K. S. W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press (1999).
10) K. Kaneko, *Carbon* **38**, 287 (2000).
11) T. Iiyama, M. Ruike, and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **331**, 359 (2001).
12) T. Ohkubo and K. Kaneko, *Colloid Surf.* **A187-188**, 177 (2001).
13) K. Kaneko, K. Shimizu, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **97**, 8705 (1992).
14) K. Murata and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 342 (2000).
15) K. Murata, M. El-Mustapha, and K. Kaneko, *J. Chem. Phys.* **114**, 4196 (2001).
16) D. M. Young and A. D. Crowell, *Physical Adsorption of Gases*, Butter-worth (1962).
17) K. Murata, J. Miyawaki, and K. Kaneko, *Carbon* in press.
18) M. M. K. Salem, P. Braeuer, M. v. Szombathely, M. Heuchel, P. Harting, K. Quitzsch, and M. Jaroniec, *Langmuir* **14**, 3376 (1998).
19) H. Tanaka and K. Kaneko, *Bull. Cluster Sci. Tech.* **4**, 9 (2001).
20) J. P. Olivier, S*tudies in Surface Science and Catalysis 128 Characterization of Porous Solid V*, K. K. Umger, G. Kreysa, and J. P. Baselt Ed., Elsevier, Amsterdam, p.81 (2000).
21) W. A. Steele and M. J. Bojan, *Adv. Colloid Interface Sci.* **77-76**, 153 (1998).
22) K. Murata, K. Kaneko, W. A. Steele, F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, K. Hirahara, M. Yudasaka, and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* **105**, 10210 (2001).
23) G. Stan and M. W. Cole, *Surf. Sci.* **395**, 281 (1998).
24) G. J. Tjatjopoulos, D. L. Feke, and J. A. Mann,Jr., *J. Phys. Chem.* **92**, 4006 (1988).

25) $F(a,b,c;z)=\sum_{n=1}^{\infty}[\{a(a+1)\cdots(a+n-1)b(b+1)\cdots(b+n-1)\}/\{n!c(c+1)\cdots(c+n-1)\}]z^n$
26) K. Murata, K. Kaneko, W. A. Steele, F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, M. Yudasaka, and S. Iijima, *Nano Lett.* **1**, 197 (2001).
27) T. Ohba, K. Murata, K. Kaneko, W. A. Steele, F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, M. Yudasaka, and S. Iijima, *Nano Lett.* **1**, 371 (2001).
28) K. Kaneko and C. Ishii, *Colloid Surface* **67**, 203 (1992).
29) N. Setoyama, T. Suzuki, and K. Kaneko, *Carbon* **36**, 1459 (1998).
30) K. Murata, J. Miyawaki, K. Kaneko, W. A. Steele, D. Kasuya, F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, and S. Iijima, in preparation.

要　旨

ミクロ細孔性固体のキャラクタリゼーションという観点と，水素及びメタン貯蔵という観点からカーボンナノチューブ類の分子吸着について解説した。また，カーボンナノチューブ類と吸着分子の間の相互作用ポテンシャルを求め，吸着サイトの解析を行った。水素の吸着量は物理吸着では非常に小さい。一方メタン吸着は通常の活性炭と比べてカーボンナノチューブ類は細孔を有効に活用できるため期待がもてる。

村田克之　Katsuyuki Murata
千葉大学大学院自然科学研究科, Graduate School of Natural Science and Technology, Chiba Univ., TEL. 043-290-2770, FAX. 043-290-2788, e-mail: murata@pchem2.s.chiba-u.ac.jp
研究テーマ：ナノチューブ類への気体吸着，高圧気体吸着の基礎研究
趣味：料理，ワイン，お茶

田中秀樹　Hideki Tanaka
千葉大学大学院自然科学研究科, Graduate School of Natural Science and Technology, Chiba Univ., TEL. 043-290-2770, FAX. 043-290-2788, e-mail: tanaka@pchem2.s.chiba-u.ac.jp
研究テーマ：ナノ細孔における分子制約
趣味：釣り，スキー，バイク

金子克美　Katsumi Kaneko
千葉大学大学院自然科学研究科, Graduate School of Natural Science and Technology, Chiba Univ., TEL. 043-290-2770, FAX. 043-290-2788, e-mail: kaneko@pchem2.s.chiba-u.ac.jp
研究テーマ：ナノ空間分子科学，ナノ空間物質科学
趣味：高原の散歩

「2001年度ハフマン賞受賞記念シンポジウム」開催される

徂徠道夫前会長が米国コロラドスプリングスで開催されたカロリメトリーコンファレンスにおいて2001年度のハフマン賞を受賞されたことを記念して，去る10月19日，大阪大学大学院理学研究科の笠井俊夫（反応物理化学），山口兆両教授（量子化学）の発案で，表題のシンポジウムが大阪大学豊中キャンパスで開催された。6人の話題提供者がそれぞれ，以下の題目で講演を行なった。齋藤一弥「分子集合体における物性熱力学の展開」，長野八久「化学結合論は終わったか」，J. Sipowska「Calorimetry: The present status and the future perspective」，川路 均「機能性セラミックスにおける材料熱力学の展開」，稲葉 章「界面で形成される2次元固体の物理化学」，徂徠道夫「機能性化合物の分子論的熱力学」（講演順）。いずれも基礎化学や材料科学におけるこれからの熱測定の役割に力点が置かれた講演であった。遠方からの参加者も含めて約60人が集い，和やかな中にも活発な議論がなされた。日頃熱測定にはあまり縁のない研究者も多数交えて，これからの化学と熱測定の課題が議論されたことは大変有意義であった。なお，講演の要旨と資料は冊子にまとめられているので，入手をご希望の方は大阪大学大学院理学研究科分子熱力学研究センター 齋藤一弥まで連絡されたい。

（長野八久 記）