

総説

[木材学会誌 Vol. 52, No. 6, p. 337-343 (2006)]

木質系の繊維状炭素材料*1

浦木康光*2, 久保智史*3

Fibrous Carbons from Woody Biomass*1

Yasumitsu URAKI*2 and Satoshi KUBO*3

Fibrous carbons, such as carbon fibers and activated carbon fibers, have valuable functions as industrial precursors for the production of carbon fiber-reinforced plastics, adsorbents and so on. Approaching global environmental issues are leading toward the utilization of biomass-derived carbonaceous materials to replace the current petrochemical-based industry. Woody biomass is comprised of multiple components resulting from highly complex metabolic systems. It is therefore more difficult to produce functional carbonaceous materials directly from woody biomass as compared to fossil resources. These disadvantages of the direct utilization of woody biomass have promoted approaches to establish effective systems for biomass refining into its components, and even to develop new functionalities for biomass carbons with defined differentiation from fossil-based carbons. In this review, current developments of woody biomass-based fibrous carbons are introduced.

Keywords: carbon fiber, activated carbon fiber, woody biomass, cellulose, lignin.

カーボンファイバーに代表される繊維状炭素は、その形状を活かした利用法が開発されている。その代表例は、他の高分子との複合体化による軽量高強度材料 (CFRP) への変換であり、また、大きな表面積を活用して吸着材料等にも利用される。現在、炭素材料の工業製造プロセスは化石資源由来の原料に依存しているが、化石資源の減少・枯渇さらに化石資源の使用により発生する環境問題を考慮するとき、カーボンニュートラルなバイオマス、特に多量の蓄積量を有する木質バイオマスから炭素材料を開発・製造することが期待される。しかし、木質バイオマスは多様な生体活動により生じた種々の化合物の複合体として存在するために、化石資源由来の原料と比べて木質バイオマスを直接高機能性炭素材料へ変換することは困難と指摘されている。この問題の解決のために、木質バイオマスの成分分離技術すなわちバイオマスリファイナリーが進展し、分離された成分から機能性繊維状炭素を開発する試みがなされている。同時に、木質バイオマスから導かれる炭素材料の特徴を明確にし、化石資源由来の炭素材料と差別化を図る研究も推し進められている。これらの現状を背景に、本総説では主に、近年開発された木質系繊維状炭素材料の製造法を紹介する。

1. はじめに

炭素繊維 (CF) は、一般に他の材料と複合化することで利用され、製品に「軽くてしなやか」「強

くて剛い」という特徴を付与している。この優れた特徴から、CFは多くの工業分野で利用され、今後も新しい分野での使用が検討されている。来年就航予定の次世代超大型航空機の一次材料には、機体構

*1 Received January 11, 2006; accepted June 30, 2006.

*2 北海道大学大学院農学研究院 Research Faculty of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo 060-8589

*3 (独)森林総合研究所 Forestry and Forest Products Research Institute, Tsukuba 305-8687

造重量の10%以上にCFを用いることが予定されている。炭素繊維を用いることで、機体重量の軽減による燃費効率の向上、機内空間の拡張による乗客の快適性を向上させることができる。自動車産業においても、アイドリングストップ車あるいはハイブリッド車の開発による二酸化炭素の排出削減に加えて、CFを導入することによる燃費効率の改善が検討されている。さらに、CFをセメントと複合することで、コンクリート建築を軽量化することができるため、高層建築用の材料に利用されている。CFは構造用材料ばかりでなく、賦活化処理で活性炭素繊維（繊維状活性炭とも呼ばれる：ACF）に変換され、高性能吸着材料あるいは触媒及びその担体にも利用されている。したがって、CFは高機能性の複合材料としてばかりでなく、排出ガスの削減や環境浄化にも寄与できる材料としても注目されている。近年、木質バイオマスおよびその構成成分からCFやACFを調製する方法が多数報告されるようになった。また、木質バイオマスから新規な繊維状炭素も製造できることが見出されている。この総説では、これらの製造方法について概説する。

2. 現在のCF原料

炭素材料の特性は、原料の熱分解性および黒鉛結晶の成長と密接に関係しているため、原料の種類に大きく依存する。電球用のフィラメントに使用する目的で最初のCFが竹材から調製されて以来、今日までに多くの原料からの炭素材料の製造が検討されてきた。開発当初のCFの原料は、木材の主成分でもあるセルロースの再生繊維が主流であった。しかし、セルロース系前駆体繊維には、原料の難黒鉛化性に起因し、高強度のCFへの変換が難しいという問題と、炭素化工程での温度プログラムが複雑になること、並びに遅い昇温速度で加熱しなくてはならないという欠点があった。セルロース系CFの強度は、緊張下で黒鉛化を行う等の技術により改善でき¹⁾、また黒鉛化方法を検討することで結晶性を改善することも期待できる²⁾。しかし、セルロース系CFの炭素化工程における収率は、特別な前処理を行った場合を除き、通常20%以下と非常に低い³⁾。炭素化収率は原料の熱分解性に起因する問題であり⁴⁾、セルロースから高収率でCFを製造することは根本的に難しい。またセルロース系黒鉛化繊維は、他の原料から調製される製品に比べ高価である。現在、セルロース系の原料からは、構造用のCFは生産されていない。セルロース系CFは、熱伝導性が非常に低いという特性を持つために、断熱材として

宇宙産業向けの用途に使用されてきた。しかし、現状の生産規模は、他の原料に比べて著しく小さい。

CFの製造コストを低減させる目的で、石油の精製残渣であるピッチからCFが開発された。ピッチ繊維の炭素化工程における収率は、70%以上であり³⁾、他の原料に比べて高い。この点も製品価格の低減につながる重要な特徴である。しかし、CF製造に適した前駆体繊維の調製には、原料の粗ピッチの種類にもよるが、紡糸前に重質化等の改質工程が必要である⁵⁾。さらに、ピッチ原料から高配向性の黒鉛化繊維を調製するには、紡糸原料を調製する段階で、メソフェーズ⁶⁾と言われる光学的に異方性を示す組織を成長させるための加熱処理が必要である。ピッチ系CFはその製造プロセスが高価となるために、当初期待された価格面での効果は得られていない。メソフェーズピッチ系CFは、黒鉛層面の繊維軸に対する傾きが他の原料由来のCFに比べて小さく、高い弾性率を示す⁷⁾。現在の技術では、理論弾性率(1080 GPa)に迫る黒鉛化繊維が開発されている。利用用途には、工業用の複合材料の他、我々の五感に直結し極限の性能が要求されるゴルフのシャフトや釣り竿などのレジャー向けの製品があげられる。また、軽量で熱膨張がなく熱伝導性が高いという特性を生かし、人工衛星のパラボラアンテナなどにも使用されている。メソフェーズ化の工程を経ない等方性ピッチ系CFは、力学特性に特徴を持たない。しかし、廉価であり且つメソフェーズピッチ系CFに比べて樹脂との混合性が良いために、熱可塑性樹脂の補強材料、耐熱材および寸法安定剤に利用されると共に、セメントとの複合化に使用される。また、等方性という特徴を活かし、断熱材向けの用途もある。

現在のCFの市場全体の90%以上を占めるのが、PAN系（ポリアクリロニトリル）である。PAN系原料からは、その使用目的に応じて、構造用の強化複合材料に利用される超高強度の繊維から、中高強度の汎用品まで様々な強度特性を持つ製品が作られている。CFはもともとアメリカで開発された材料であるが、現在主力となっているPAN系⁸⁾、ピッチ系CF⁹⁾の基本技術は我が国で開発されたものである。現在のCFの世界生産高の60%以上は日本の各メーカーにより生産されており、我が国がCF産業に重要な役割を果たしている。

PAN系CFは、現在、最も多くの産業分野で導入が進められている。しかし、規模の大きな生産を前提とした一般産業分野で使用するためには、競合するプラスチック、金属材料に比べて割高である。現

在の PAN 系汎用 CF の価格は2,000円/kg を割ると言われているが、一般工業分野における更なる CF 需要拡大には、いっそうの廉価化が必要である。CF の廉価化には、その製造プロセス、特に前駆体繊維の製造プロセスの簡略化と同時に、炭素化工程での収率の高い安価な原料の検索が必要となる。本報で紹介する木質系 CF の製造法は、化石資源に替わるバイオマスの利用という観点ばかりでなく、原料価格が比較的低いという理由から、安価な CF 製造につながる技術として期待される。

3. 木質成分由来の CF

木材を構成する主要成分の中で、現行の成分分離プロセスのパルプ化では、セルロースとリグニンを取り出すことができる。セルロース成分からは、上述したセルロース系 CF と同等の CF が調製できると考えられる。バイオマス利用という観点からは、セルロース系 CF を再び見直す必要があるが、セルロース系 CF の利用現状から今後の利活用には問題が残されている。再生セルロース繊維は工業的には湿式紡糸法で調製されているが、安価な CF の調製には、熔融紡糸による繊維化が好ましい。セルロース原料を誘導体化することで熔融紡糸を行った報告もあるが^{10,11)}、セルロースをそのまま熔融紡糸することは現行の技術ではできない。また紡糸用の原料には、木質系セルロースよりも α -セルロース含量の高い綿セルロースなどのバイオマス資源がより適しているとも考えられ、次世代の CF 原料として他の木質成分を探索する必要がある。そこで、木質成分としてセルロースに次ぐ存在量と、燃焼以外有効利用されるとは言い難いリグニンが CF 原料として注目された。

リグニン系 CF の製造技術 (Fig. 1) も、既存の PAN 系、ピッチ系 CF と同様に我が国で開発された¹²⁾。CF の原料には、様々な方法で単離されたリグニンが検討されている¹³⁻¹⁸⁾。リグニンを繊維化する技術もいくつか報告されているが、その多くが熔融紡糸法を採用しており、また繊維化の前処理も比較的簡単なものが多い。現在までに報告されている方法でも、市販のピッチ系汎用 CF と同程度の強度特性を持つ CF が調製できる。X線回折の結果からは、リグニン系 CF は結晶性に乏しい等方性材料であることが示されているが、触媒黒鉛化などにより結晶性を高める方法も試みられている¹⁹⁾。触媒黒鉛化では、炭素質内に残留する金属触媒が炭素材料の強度低下を招くため、少ない触媒添加量で、効果的な結晶成長を行う技術が必要となる。また、ピッチ

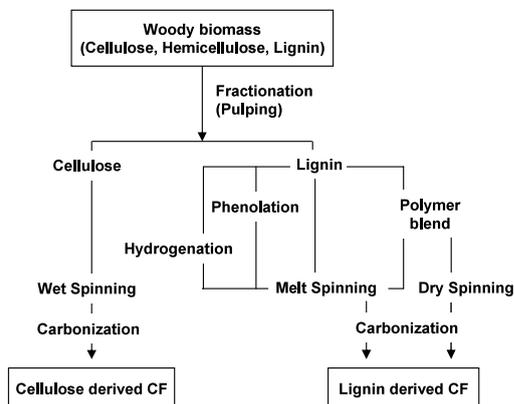


Fig. 1. Schematic of procedures for CF production from wood components.

系の原料と同様にリグニンのメソフェーズ化も試みられたが成功には至っていない²⁰⁾。

多くのリグニン系 CF はピッチ系や PAN 系 CF に比べ力学的強度に若干劣るために、吸着材料として利用することが最も現実的と考えられ、ACF への変換も研究された。現在までの研究から、吸着性能及び強度性能が市販の ACF と同等か、あるいはそれを上回る ACF がリグニンから調製できることが示されている²¹⁾。リグニン系 CF は、木質系 CF の中で最も多く研究されており、その詳細については既報総説で紹介している²²⁾。

4. バイオピッチ由来の CF

木材は古くから炭として利用されてきた材料であり、現在でも炭は世界中で生産されている。木炭は、燃料用のみだけでなく、最近では調湿剤等のエコ材料としての利用が注目されている。木炭の製造時に、熱分解物が副産物として生じる。この熱分解物から、木酢液やフェノール類等のケミカルスが得られる他、タール類 (バイオピッチ) も回収できる。タールピッチは、リグニン由来の構造を持つと報告されている²³⁾。分子量が2,000 (サイズ排除クロマトグラフによる測定)、軟化温度が76°Cの粗ピッチがユーカリ材の熱分解で回収できる。これを CF の製造工程に適した原料に変換するには、加熱による重質化²⁴⁾の他に、ルイス酸やホルムアルデヒドを用いた高分子化が必要と報告されている²⁵⁾。調製された CF の強度特性は、引張強度129 MPa、引張弾性率14 GPa と低い値であったが、等方性ピッチ系 CF よりも高い電気抵抗値を示し、より等方性に近い性質を持つことが推測される²⁵⁾。この特徴から、バイオピッチ由来の CF の利用用途には、断熱材あるいは織

維状活性炭が提案されている。

上述の例では、バイオピッチの繊維化には、紡糸原料へ改質するための前処理が必要である。石油を含めたピッチ系CFの製造では、前処理工程がCFの最終価格に大きく影響すると言われている。そこで、前処理を施さずバイオピッチを直接繊維化するために、粗ピッチに少量の合成高分子を混合し、紡糸に適した材料に変換する方法が報告されている²⁶⁾。バイオピッチにポリエチレンオキシド(PEO)を加えることで、良好な溶融紡糸原料に変換でき、400 m/minの巻き取り速度での溶融紡糸が達成されている。連続紡糸には、PEOの添加量5%が最適条件であり、10%以上添加した試料では紡糸が不可能であると報告されている。この木タールピッチ繊維は、硝酸処理で不融化でき、その後の炭素化により、直径25 μm のCFが調製できる。このバイオピッチ由来のCFの製造方法をFig. 2に示す。この研究は現在も継続されているが、まだCFの物性および特性についての報告はない。木炭の今後の製造および需要動向と共に、副産物であるバイオピッチのCFの展開に期待が持たれる。

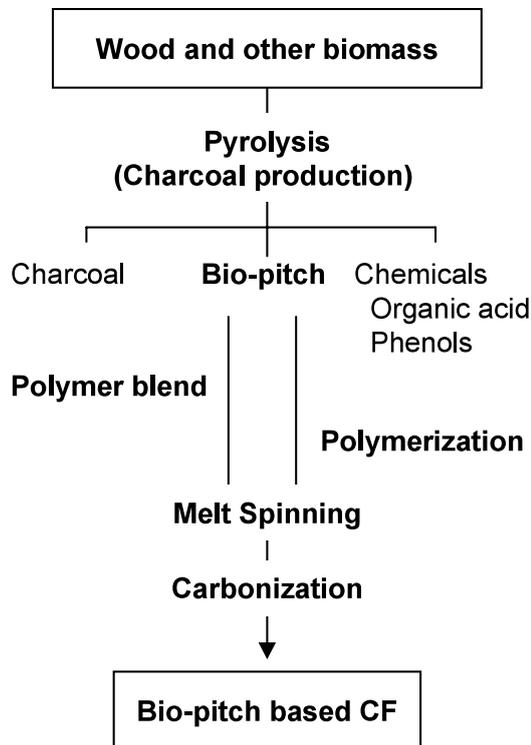


Fig. 2. Schematic of procedures for bio-pitch based CF.

5. 木材由来のCFおよびその他繊維状炭素材料

クラフト及びオルガノソルブなどの化学パルプ化や木炭製造工程で得られる原料を使用する方法の以外に、最近、木質系の原料から繊維状炭素材料を製造するための新しい方法が報告されている。その製造工程をFig. 3に示す。

木材全体から繊維状炭素材料を製造する方法の代表例として、液化木材の利用が挙げられる。一般には、木材を加溶媒分解することで流動化させる技術が、木材の液化技術として紹介されている。この技術は、酸触媒下でフェノールや多価アルコール等の有機溶媒中で木材を加熱して可溶化するものである²⁷⁾。木材成分は液化反応中に低分子化されると同時に、液化生成物間での複雑な反応を受け変成する。一般には、木材をプラスチック化するために行われているが²⁸⁾、レプリン酸等のケミカルスを製造する試みも報告されている。液化木材を原料に用いた繊維状炭素材料を製造する事例には、アセチル化リファイナークラフトパルプからCFを調製する方法がある。この方法は先ず、260°Cでフェノールにパルプを溶解して、ヘキサメチレンテトラミンとの付加縮合反応で高分子化を図り紡糸溶液の粘度を調節している。その後、曳き上げ式紡糸法で繊維化する²⁹⁾。この繊維を空気あるいは窒素雰囲気下で硬化させた後、炭素化してCFに変換する。CFの引っ張り強度は50 kg/mm²である。このCF製造方法は、木質バイオマスから成分分離等の工程を経ず、木材全量を汎用グレードのCFに直接変換できる技術として期待できる。またこの方法は、無修飾木材にも適応でき、アセチル化パルプの例と同等の強度特性を持つCFが調製できることも報告されている。

これまで紹介した例は何れも、木材を成分分離あるいは修飾・分解することで繊維化を行っている。一方、木材の繊維としての特性を利用したCFの製造方法も報告されている。針葉樹の小角辺材を比較的低温(500-800°C)で炭素化して得られる炭化物を、酸素/窒素(1/9)混合ガス気流下で加熱酸化し、炭化物表面に酸素(非酸性基酸素、水酸基酸素、カルボキシル基酸素)原子を導入した後、0.1Mのアルカリ水溶液に浸漬し仮道管状の炭素材料を得る方法がある³⁰⁾。この炭素材料は仮道管炭素と言われる中空状CFであり、その形状は原料木材の細胞壁の形状により影響を受けるが、スギ材を原料とした例では、最大繊維長約3mm、平均管径10-20 μm の短繊維が製造できると報告されている。仮道管炭素は、機械的強度に劣ってはいるが、賦活化を行っていない

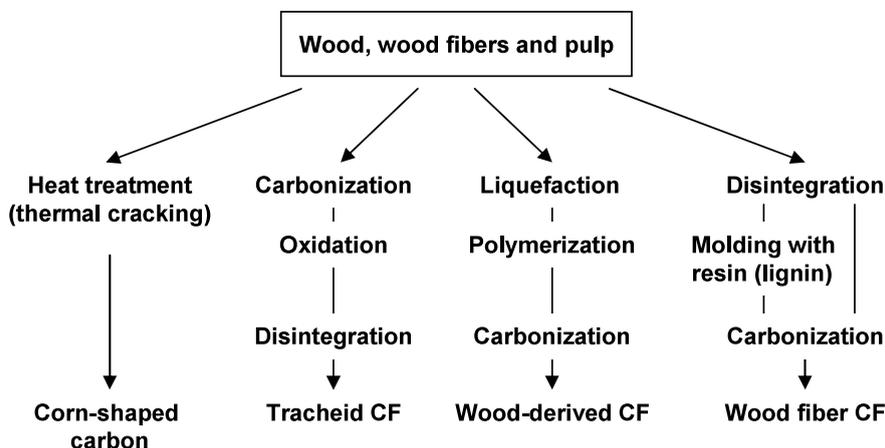


Fig. 3. New carbons derived from wood.

い炭素材料としては大きな表面積（600 m²/g）を持ち、さらに、メソ孔が発達していることから市販活性炭に遜色ないメチレンブルー吸着能力を持つことが報告されている。

原料木材を予め解繊し、得られた木材繊維の形状を利用した繊維状活性炭の製造技術も報告されている。ファイバーボード用に解繊された木材繊維をペレット状に成形して900℃で炭素化した後、二酸化炭素（900℃，200 ml/min）で賦活することで、針葉樹および広葉樹の両繊維から繊維状活性炭が調製できる³¹。これらの繊維状活性炭は、樹種に関わらず同様の中空状の繊維形態を持ち、市販の繊維状活性炭と同等以上の吸着性能を持つ。しかし、針葉樹と広葉樹の繊維状活性炭の吸着等温線には違いがある。針葉樹繊維状活性炭は、繊維状活性炭の典型的な吸着等温線を示すが、広葉樹繊維状活性炭は多くのメソおよびマクロ孔を含んでいる。細孔分布に見られた違いは、原料繊維に含まれる灰分の量と種類の違いに起因すると推測されている。

木材繊維から直接製造した繊維状活性炭は吸着性能に優れているが、単体で成形したときの強度に問題がある。この点を解決するために、木質繊維を樹脂材料と複合化した後に炭素化さらには賦活化して、成型物内の木質繊維に繊維状活性炭としての機能を持たせた成型活性炭に関する報告がある³²。この材料は一種のC/Cコンポジットの形態を持ち、原料の木質繊維には解繊新聞古紙繊維、包埋樹脂にはリグニンが使用されている。成型活性炭の強度は、リグニンの添加により著しく改善でき、20-40%のリグニンを加えたときに極大値を示した。この成型活性炭は、大形状のシートあるいはボードに成型さ

れているにもかかわらず、通常の粒状活性炭と比較して、高いヨウ素及びメチレンブルー吸着能力と速い吸着速度を示した。賦活化成型物の電子顕微鏡観察の結果、古紙繊維が包埋樹脂から独立して存在していることが明らかになった。このことから、古紙繊維が成型物中で繊維状活性炭として機能することで、高い吸着性が発現したと推測している³³。検討された各種リグニンのなかで、オルガノソルブリグニンの一種である酢酸リグニンが、最も優れた特性を示すことが報告されている。

近年、フラーレン³⁴、カーボンナノチューブ³⁵など様々な黒鉛結晶網面の配向をもつ炭素材料の合成が報告されている。このフラーレンは、700℃で炭化したスギ木炭中にも、その組織が確認されている³⁶。この報告は、フラーレンが固相中で合成できるという点で非常に興味深い³⁷。その他に、黒鉛網面が規則的に配列し、繊維状を形成している材料には、カーボンナノファイバーが報告されている。カーボンナノファイバーは、CFおよびカーボンナノチューブと異なり、炭素網面が繊維軸に対して、平行、垂直、及びその中間となる繊維軸に対して一定の角度を持ったユニークな構造を持つ材料である³⁸。このカーボンナノファイバーとよく似た構造を持つ短繊維状物質が、木材をアルゴンガス雰囲気下、2,500℃に加熱することで、細胞壁上に析出することが報告されている^{39,40}。Corn-shapedカーボンと言われるこの短繊維は、カーボンナノファイバーと同じく気相成長で合成されるが、合成にはより高い温度条件を必要としている。構造的には黒鉛結晶網面が円錐状の螺旋を巻いた構造をとることが報告されている⁴¹。中空構造を持たないが、底に穴の開

いたカップを積み重ねた構造を持つ cup-stacked 型のカーボンナノファイバー⁴²⁾と似た点を持つ。Corn-shaped カーボンは最近発見された構造であり、利用研究に関する行われていない。しかし、黒鉛結晶網面の端が繊維表面に配列した構造をとることから、吸着剤、触媒の担体の他、エミッター、エネルギー吸蔵材料として利用できる可能性がある。

6. 今後の方向性

カーボンニュートラルという特徴をもつ木質バイオマスは化石代替資源としての側面を有するが、化石資源にない有機資源としての特徴も有している。繊維状炭素材料の代表とも云える CF を木質バイオマスから製造する研究は、化石代替資源としての活用である。これまでは、その強度特性ばかりに着目され、その特性発現のために多様な原料の改質技術が開発されてきた。今後は、資源の有効活用の観点から省エネルギー製造法などに目を向けるべきと考える。

一方、木材が繊維の集合体である特徴を活かした繊維状炭素材料が開発され、化石資源にはない木質バイオマスの特性を活用した炭素材料開発も可能となった。今後は化石資源由来の炭素材料と差別化する上でも、木質バイオマスの特性に基づいた炭素材料開発がより重要になると思われる。木炭に端を発する木質バイオマスの炭素材料への利用は、高機能炭素材料へと変遷している。

謝 辞

バイオピッチCFに関する資料を提供して頂いた、北見工業大学化学システム工学科の服部和幸氏に感謝致します。

文 献

- 1) ウイリアム・エドワーズ・スローカ：特公昭 47-37219 (1972).
- 2) Hata, T., Yamane, K., Kobayashi, E., Imamura, Y., Ishihara, S.: *J. Wood Sci.* **44** (4), 332-334 (1998).
- 3) Gupta, A. K., Paliwal, D. K., Bajaj, P.: *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C31** (1), 1-89 (1991).
- 4) Tang, M. M., Bacon, R.: *Carbon* **2** (3), 211-214 (1964).
- 5) Maeda, T., Zeng, S. M., Tokumitsu, K., Mondori, J.: *Carbon* **31** (3), 407-412 (1993).
- 6) Brooks, J. D., Taylor, G. H.: *Chem. Phys. Carbon* **4**, 243-286 (1968).
- 7) 佐藤公隆, 佐藤文廣, 富岡紀夫: 炭素 **157**,

107-119 (1993).

- 8) 進藤昭男：大阪工業技術試験所報告 **317**, 1-52 (1961).
- 9) Otani, S.: *Carbon* **3**(1), 31-34 (1965).
- 10) Gilbert, R. D., Venditti, R. A., Zhang, C. S., Koelling, K. W.: *J. Appl. Polym. Sci.* **77** (2), 418-423 (2000).
- 11) 前田裕平：NEDO 平成14年度採択基盤技術研究促進事業平成15年度公開用成果報告書要約 (2004).
- 12) Otani, S., Fukuoka, Y., Igarashi, B., Sasaki, K.: U.S. patent 3,461,082 (1969).
- 13) Sudo, K., Shimizu, K.: *J. Appl. Polym. Sci.* **44** (1), 127-134 (1992).
- 14) Sudo, K., Shimizu, K., Nakashima, N., Yokoyama, A.: *J. Appl. Polym. Sci.* **48** (8), 1485-1491 (1993).
- 15) Uraki, Y., Kubo, S., Nigo, N., Sano, Y., Sasaya, T.: *Holzforchung* **49** (4), 343-350 (1995).
- 16) Kubo, S., Uraki, Y., Sano, Y.: *Carbon* **36** (7-8), 1119-1124 (1998).
- 17) Kadla, J. F., Kubo, S., Venditti, R. A., Gilbert, R. D., Compere, A. L., Griffith, W.: *Carbon* **40** (15), 2913-2920 (2002).
- 18) Kubo, S., Kadla, J. F.: *J. Polym. Environ.* **13** (2), 97-105 (2005).
- 19) Kubo, S., Uraki, Y., Sano, Y.: *J. Wood Sci.* **49** (2), 188-192 (2003).
- 20) Dave, V., Prasad, A., Marand, H., Glasser, W. G.: *Polymer* **34** (15), 3144-3154 (1993).
- 21) Uraki, Y., Nakatani, A., Kubo, S., Sano, S.: *J. Wood Sci.* **47** (6), 465-469 (2001).
- 22) 久保智史, Kadla, J. F., 浦木康光：木材工業 **60** (6), 250-255 (2005).
- 23) Prauchner, M. J., Pasa, V. M. D., Otani, C., Otani, S., de Menezes, S. M. C.: *J. Appl. Polym. Sci.* **91** (3), 1604-1611 (2004).
- 24) Prauchner, M. J., Pasa, V. M. D., Otani, C., Otani, S.: *J. Therm. Anal. Cal.* **76** (3), 935-940 (2004).
- 25) Prauchner, M. J., Pasa, V. M. D., Otani, C., Otani, S.: *Carbon* **43** (3), 591-597 (2005).
- 26) 王 宏偉, Huricha BAIGUDE, 吉田 孝：第39回高分子学会北海道支部研究発表会講演要旨集, 札幌, 2005, p. 38.
- 27) 白石信夫, 辻本直彦, 夫世 進：特開昭61-261358 (1986).
- 28) 山田竜彦, 長谷川宏司, 栗本康司：特開2004-083482 (2004).
- 29) 辻本直彦：紙パ技協誌 **43** (2), 167-172 (1989).

- 30) 古田 毅：資源環境技術総合研究所 NIRE ニュース, 1995年11月号.
- 31) Asakura, R., Morita, M., Maruyama, K., Hatori, H. : *J. Mat. Sci.* **39**(1), 201-206 (2004).
- 32) Uraki, Y., Kubo, S., Sano, Y. : *J. Wood. Sci.* **48**(6), 521-526 (2002).
- 33) Kubo, S., Uraki, Y., Sano, Y., Chen, K-L. : Proc. 10th ISWPC, Yokohama, 1999, pp. 388-393.
- 34) Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brein, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E. : *Nature* **318**(6042), 162-163 (1985).
- 35) Iijima, S. : *Nature* **354**(6348), 56-58 (1991).
- 36) Hata, T., Imamura, Y., Kobayashi, E., Yamane, T., Kikuchi, K. : *J. wood Sci.* **46**(1), 89-92 (2000).
- 37) 畑 俊充, 今村祐嗣, 小林恵美子, 菊池光太郎 : 第49回日本木材学会大会研究発表会要旨集, 東京, 1999, p. 463.
- 38) Rodriguez N. M., Chambers A., Baker T. K. : *Langmuir* **11**(10), 3862-3866 (1995).
- 39) Saito, Y., Arima, T. : *J. Wood Sci.* **48**(5), 451-454 (2002).
- 40) Saito, Y., Arima, T. : *J. Wood Sci.* **50**(1), 87-92 (2004).
- 41) 齊藤幸恵, 有馬孝禮 : 第55回日本木材学会大会研究発表会要旨集, 京都, 2005, p. 150.
- 42) Endo, M., Kim, Y. A., Hayashi, T., Fukai, Y., Oshida, K., Terrones, M., Yanagisawa, T., Higaki, S., Dresselhaus, M. S. : *Appl. Phys. Lett.* **80**(7), 1267-1269 (2002).