

Review

Special articles : Transformation Technology of Biomass — Overview of Utilization and Development of Catalysts —
 特集：バイオマス転換技術 — 触媒の利用・開発の観点から —

Iron-Catalyzed Carbonization of Woody Biomass for Coproduction of Liquid Fuels and Functional Carbon

Tsutomu SUZUKI, Daisuke KAWAKAMI, Kyoko SUZUKI, and Kazuyuki HATTORI

(Received April 26, 2011)

木質バイオマスの鉄触媒炭化による流体燃料と機能性炭素の併産

鈴木 勉, 川上大輔, 鈴木京子, 服部和幸

Wood loaded with 3% iron is carbonized at 500°C to yield char together with liquid fuel fraction, and subsequently the 500°C-char is re-carbonized at 850°C for obtaining both crystallized mesoporous carbon (CMC) and hydrogen-rich gas. This iron-catalyzed carbonization of wood carried out at 900°C is evaluated in terms of fluid fuel production by comparing with corresponding 2% nickel-catalyzed and non-catalyzed carbonizations. The results showed that 3% iron loading exceeded non-loading in both the upgrading of oil and the production of hydrogen, and the effect of the former was almost equal to that of 2% nickel loading. For CMC, its post-treatments to produce practical electroconductive carbon and adsorbent for macromolecules in liquid phase are described to demonstrate the effectiveness.

Key Words

Wood, Iron-catalyzed carbonization, Liquid fuel, Hydrogen, Crystallized mesoporous carbon

1. はじめに

「木質系バイオマス（木材）を 500°C で炭化すると、2 割が気体（木ガス）、5 割が液体（木酢液 3 割 + 木タール 2 割）、3 割が固体（木炭）となる。古くからよく知られている、この熱分解挙動は、木材の 7 割は簡単に流体化するので、炭素リッチな残渣 3 割をガスに転換すれば、完全流体化が達成されることを教示する。従って、その完全流体化プロセスは、(1) 前段を 500°C 炭化、(2) 後段を触媒ガス化（木炭は、もはや分解しにくいので、触媒の力を借りる）とする二段法となり、この方式による実操作を目指すには、後段の負担軽減のために反応温度の低下と触媒添加量の低減が必至である。触媒は、全てのガス化系に適用できる鉄系金属（ニッケル、鉄）を選び、木材細胞壁の水膨潤能を活かして Ni, Fe 原料塩を水溶液含浸して添加した。その結果、500°C 炭化木炭に「金属粒子が高分散担持」され、Ni, Fe 含有量がそれぞれ 2 - 3, 4 - 5 wt% で低温（700°C 以下）の迅速水素ガス化が可能となった。」^{1) - 3)}

以上の初期段階を経て、筆者の木材の熱化学的転換利用

は、目下木炭の高機能化とその用途開発に重点をおいて完成期に入っている。すなわち、標題の鉄触媒炭化(図 1⁴⁾)は、前段を(1') 鉄塩添加木材の 500°C 炭化による一次炭 + 軽質油の生産、後段を(2') 850°C 二次炭化による結晶性メソ孔炭素（導電性と高分子液相吸着能を備えた二元機能炭素^{5) - 8)}、CMC と略）+ 水素リッチガスの生産、とするウッドリファイナリーであり、現実的な原料の集荷、

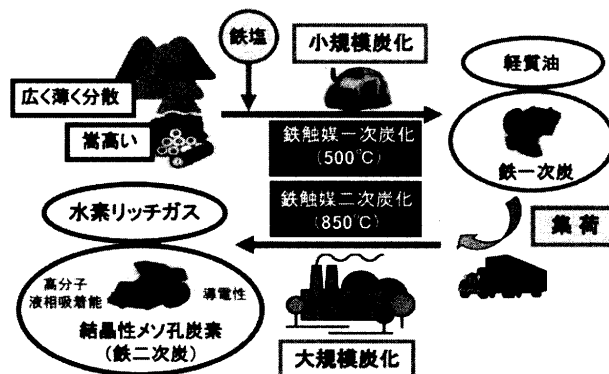


図 1 鉄触媒二段炭化による流体燃料と機能性炭素の共生産

Department of Biotechnology and Environmental Chemistry,
 Kitami Institute of Technology,
 165, Koencho, Kitami-shi, Hokkaido 090-8507, Japan

北見工業大学バイオ環境化学科
 〒090-8507 北海道北見市公園町 165

搬送体制を想定したこのシステム構想が、一つの完成形である(図1⁴⁾参照)。換言すれば、初期(2)のエネルギーから現工程(2')のマテリアルへの移行は、一次炭の用途拡大を目指す以前からの試み(気相水素化用触媒⁹⁾、電磁波遮蔽材の開発¹⁰⁾等)が、CMC製造をもって終結することを意味する。CMCが最も望ましいターゲットとする判断の根拠は、後述するように、この炭素が木材、木炭特有の性状、組織構造を反映するという事実にある。触媒金属を鉄に決定したのは、CMCの製造温度がニッケルの900℃より低く、二元機能の点でも優る⁸⁾¹¹⁾ためである。必然的に(1')の触媒も特定された。環境安全性が高く、概して安価な鉄の使用が、実操業に有利であることは言うまでもない。

なお、この炭化プロセスは、CMCを目的生成物とすれば、一段で操作できる。二段とする理由は、一次炭からスタートとする時は、(2')以外の選択肢を否定できないからである。(1)、(1')で得られる一次炭の微細構造(図2(a)、(b)⁴⁾¹²⁾は、『金属粒子の高分散担持』より「木炭細胞壁(多孔質の非晶炭素)中の『量子ドット』生成」と表現、認識するのがよりの確であり、この量子ドット・炭素の複合体は、現存の炭素質、炭素材料を代替する以上の可能性がある。要するに、(2)は実証済みの選択肢の一つであり、現在有力な(2')の代替候補の一つとして、KOH賦活による電気二重層キャパシター電極用炭素の製造¹³⁾がある。

しかしながら、本触媒炭化法は、本来流体エネルギーの併産を目指しており、副生する液体、気体成分の燃料的性状や用途等に目を向けていないわけではない。既に、先行するCMC製造用のNi 2% (原料塩は $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 担持針葉樹(カラマツ)の900℃炭化では、500℃以下で留出する液体成分の酸素含有量の低下やこの温度以上で発生する可燃気体成分、特に水素の顕著な増加等が確認された¹⁴⁾。本稿では、これと比較するため、同目的の $\text{Fe}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 添加Fe 3%含有カラマツの900℃炭化を行い、流体燃料の生産の観点から鉄担持の効果、影響を述べる。併せてCMCについては、850℃二次炭の後処理による実用製品化の概要を紹介する。

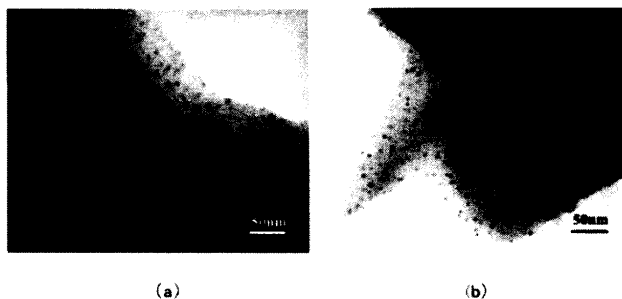


図2 カラマツのFe3%添加500℃炭(a)とNi2%添加500℃炭(b)のTEM像(黒点が対応する金属粒子)

2. 流体成分の生成、性状、用途

CMC製造では、原料木粉を詰めた平底のステンレス容器を目皿付きの縦型反応管におき、反応管上方から窒素を流入して加熱する。平底のため、容器内で生成した液体はいったん蒸気となり、その後下方へ移動してコンデンサーで凝縮する。この状況は、厳密な反応工学的な解析や触媒効果の評価の点では問題を残すが、重質液状成分(タール)の反応器底付近の付着、固化に伴う回収ロスが著しく低減する点で実際的である。運転操作が安全、確実で、得られるCMCの性状、品質は安定である。以下に述べる油分や気体の組成、性状も再現性が高く、この炭化装置(図3⁶⁾)によるエネルギー併産は十分合目的である。

2.1 鉄触媒炭化反応の概要

図4は、無添加、Fe 3%添加、Ni 2%添加のカラマツ木粉(粒径0.50-1.40mm) 2gをAr気流中 $40\text{mlSTPcm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ で室温から 10°Cmin^{-1} で900℃まで昇温し、この温度で1h保持した時の木材重量基準の生成物分布を表し

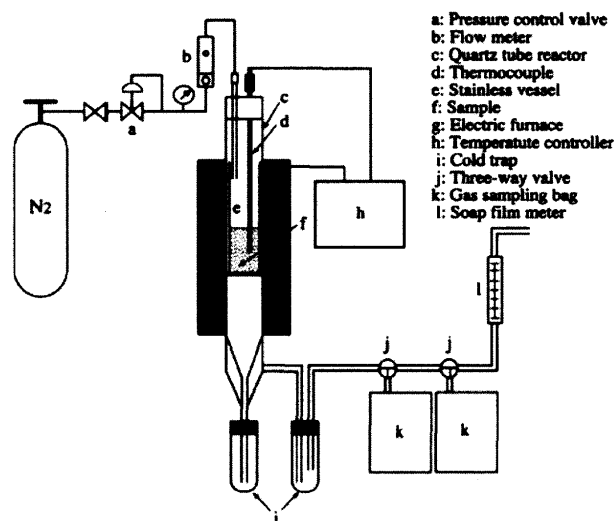


図3 CMC製造炭化装置

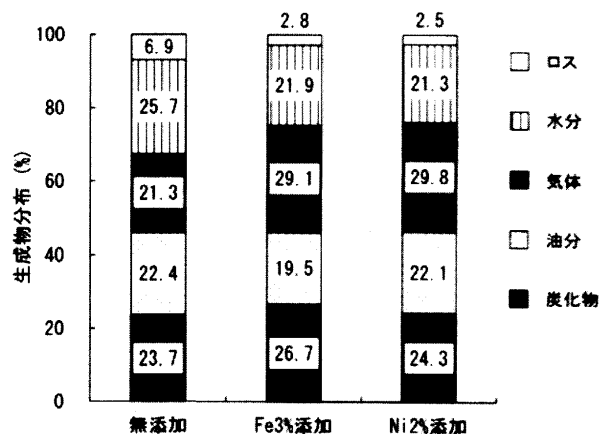


図4 900℃炭化の生成物分布

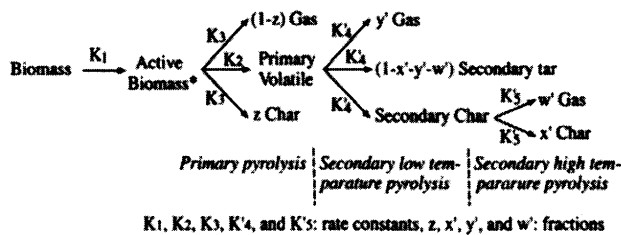
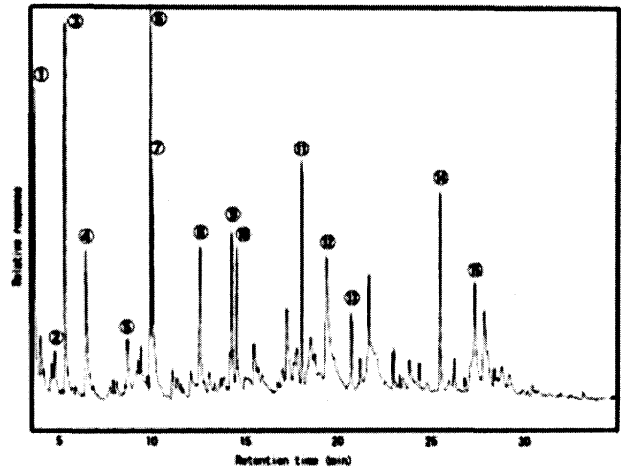


図5 触媒炭化の熱分解モデル

ている。およそ200-500℃で生成する液体成分は、氷水トラップに捕集して反応終了後全重量を測定し、無水MgSO₄で脱水した後クロロホルム (Ch) 抽出し、Ch可溶分を油分、全量と油分との差を水分とした。気体成分は、100-300℃, 300-500℃, 500-700℃, 700-900℃, 900℃保持の5つの区間に分けてArと共にガスバッグに捕集し、容量を測定した後、その組成をガスクロマトグラフィー(活性炭カラム使用)で調べた。炭化物量は、金属含有量を差し引いて求め、ロス=100-(炭化物+油分+水分+気体)として計算した。この分布図から、Fe添加では無添加より、炭化物と気体が増加して油分と水分が減少した、Ni添加より炭化物が多く、油分が少なく、気体は同等であったことが分かる。この分布の相違は、図5の熱分解反応速度モデル¹⁴⁾を用いれば、Feの存在が定性的にK₃を増大させ、Niほど一次揮発分の分解を促進しなかった(NiよりK₄が小さい)ことで理解される。ロスが無添加より少なく、Ni添加とほぼ同値であったことは、FeがNiと同等のタール分解効果を発揮したことを物語っている。

2.2 液体成分の性状と燃料品質

図6, 7は、それぞれFe添加油分のGC-MSクロマトグラム, ¹H-NMRスペクトルである。前者は熱分解型特有のフルフラール類, カルボニル類, フェノール類を主体とする複雑な組成を表しており、これらの構成成分はシグナル強度には違いはあるが、無添加油, Ni添加油にも共通して検出された。後者の注目点は、2.20ppm付近のアセチル基水素と7-8 ppmの芳香族水素である。アセチル基水素はヘミセルロース由来の酢酸に対応し、触媒原料からの生成量を差し引いてもNi添加と同じく無添加の約2倍となった。これは、先の結果⁶⁾と一致する。芳香族水素は、Ni 2%よりやや多かったが、無添加より少なく、リグニンの分解程度はNi添加>Fe添加>無添加と推測された。表1は3種の油分の性状をまとめたものである。Fe添加では無添加より発熱量が約1割増加し、Ni添加と同等の脱酸素促進による改質が認められるが、両触媒系共に密度, 粘度は無添加と大差はない。500℃以下では原料塩の金属への還元が不十分なため、大きな触媒効果を望むのは無理であろう。このことが触媒炭化では、高品質油の製造を目指さない理由であるが、得られる油分



Retention Time (min)	Compound	Formula
1	1-Hydroxy-2-propanone	C ₃ H ₆ O ₂
2	Acetic anhydride	C ₄ H ₆ O ₃
3	2-Furancarboxaldehyde	C ₅ H ₄ O ₂
4	1,2-Epoxy-3-propyl acetate	C ₅ H ₈ O ₃
5	3-Methylcyclopentanone	C ₆ H ₁₀ O
6	2-Methyl-3-pentanone	C ₆ H ₁₂ O
7	1-Acetoxy-2-butanone	C ₆ H ₁₀ O ₂
8	3-Methyl-1,2-cyclopentanediol	C ₆ H ₁₂ O ₂
9	2,3-Dimethyl-oxirane	C ₄ H ₈ O
10	4-Methoxyphenol	C ₇ H ₈ O ₂
11	2-Methoxy-4-methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂
12	5-Methyl-4-heptene-3-one	C ₈ H ₁₄ O
13	4-Ethyl-2-methoxyphenol	C ₈ H ₁₂ O ₂
14	2-Methoxy-5-(1-propenyl)phenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
15	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone	C ₁₀ H ₁₂ O ₃

図6 Fe添加油分のGC-MSクロマトグラム

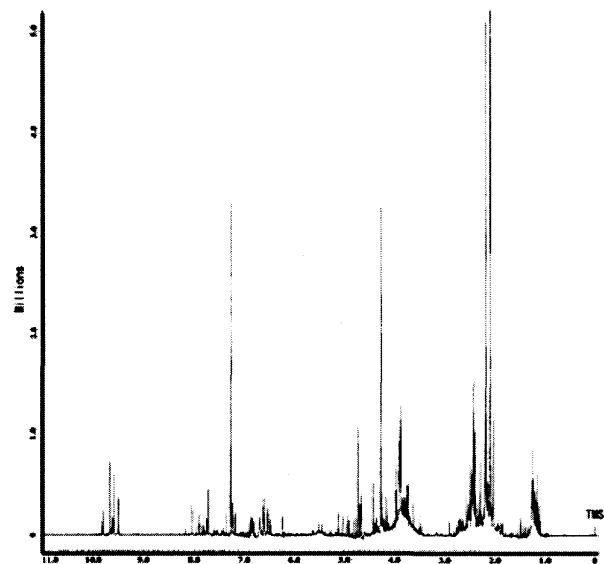
図7 Fe添加油分の¹H-NMRスペクトル

表1 油分の特性

特性	無添加	Fe 3% 添加	Ni 2% 添加
pH	5.7	5.4	5.5
密度(g/cm ³ , 20℃)	1.26	1.23	1.23
粘度(μPa·s, 20℃)	エチレングリーコール (2.3) 並み		
元素組成 C(%)	60.7	62.1	61.9
H(%)	6.28	6.14	6.15
N(%)	0.76	0.58	0.77
O(%) ^{a)}	32.3	31.2	31.2
低位発熱量(kJ/g) ^{b)}	20.85	22.26	22.18

^{a)} 差として表示, ^{b)} デュロンの式を使って算出。

は、無添加油を含めて必ずしも低質ではない。急速熱分解油¹⁵⁾に比べると、水を含まず、発熱量が高く、中性である。単独使用は難しいが、黄褐色であり、バイオディーゼル油に混和した自動車燃料は有望かも知れない。

2.3 気体成分の発生量、組成、発熱量

図8は、各温度域におけるガス発生状況を表している。この結果は一段炭化に相当するが、500℃以上のガス発生が500℃炭の二次炭化のそれと類似であることは、先のニッケル触媒炭化¹⁶⁾で確認済みである。Ni一次炭では、長期間の大気放置は、500℃以上のガス発生挙動に全く影響を与えない。これはFe一次炭でも同様であり、両炭の空気中の安定さは、量子ドットが炭素マトリックスに埋没している(図2(a), (b)参照)ことで納得されよう。

Fe添加では、二段目炭化に相当する500℃以上でH₂発生が著しく促進され、700-900℃のH₂+CO発生量はNi添加をかなり上回った。900℃保持期間のH₂発生量はFe添加がNi添加より少ないことから分かるように、鉄の炭素の脱水素縮合-結晶化能力は本来ニッケルに劣る。従って、700-900℃の期間で鉄添加が有利となるのは、2.2で述べたように、残存炭化物が多いことに関係し、Feの効果はNiのそれに優れたためではない。この温度域ではCMCの生成が並行し、この炭素の性状と共に収率が重視されるから、鉄添加はニッケル添加より優位にあるが、併産ガスに関する興味は、燃料以外の用途である。表2は、500℃以上で発生した各ガス成分量とそれらから計算した

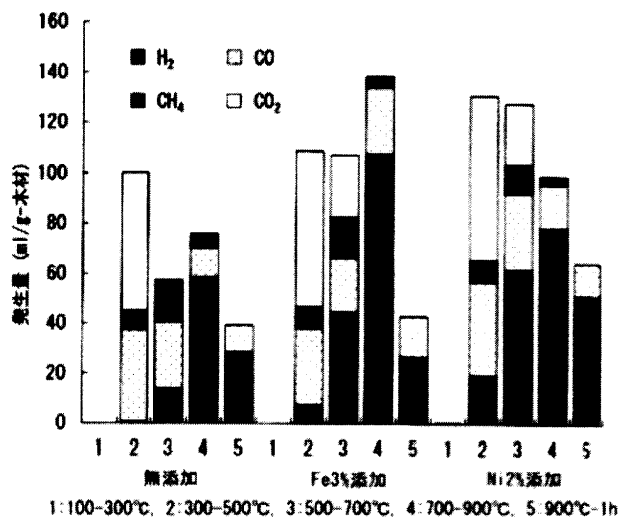


図8 各温度域におけるガス発生

表2 500-900℃(1h保持)の気体発生量と発熱量

試料	発生ガス (ml STP/g 乾燥木材)					H ₂ /CO	低位発熱量 (kJ)
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	合計		
無添加	101.3	48.5	22.5	0.0	172.3	2.09	2.80
Fe 3%添加	179.1	63.9	20.5	25.1	288.6	2.80	3.91
Ni 2%添加	191.5	60.7	15.1	23.7	291.0	3.15	3.81

発熱量であり、Fe添加は、H₂発生量、H₂/CO比、発熱量のいずれにおいても、Ni添加に遜色はない。鉄二次炭化は、H₂製造法、FT合成用ガスの生産法としての魅力を備えていることになる。

3. CMCの製品化

CMC表面は、マクロ的には無添加木炭と同じく平滑であるが、細胞壁内部には極めてユニークな形状・形態の炭素組織が存在する。グラファイトナノシェルチェーン(表層がグラファイトの中空ナノサイズ炭素粒子を基本単位とする連結体, GNSCと略, 図9(a), (b))^{12) 17) 18)}と命名した、このCMC本体を占める構造組織は、量子ドットが多孔性の木炭細胞壁を活発に動き回る結果として形成されるので、化石資源や他の炭素前駆体からつく成ることは不可能である。導電性+高分子液相吸着能という珍しい二元機能の発現も、この特異な形状・形態に関係するが、適正な後処理(表3)を受けてそれぞれの機能、性能がより一層向上するという知見は、工業上有益である。

3.1 導電性フィラー

鉄添加850℃炭(Fe-CMC)は、1 wt%以下の木材固有灰分を除いて、GNSCとそれを被覆する非晶炭素、鉄の3種から成る。酸洗浄による鉄+木材固有灰分の除去は、(i)炭素の結晶性増大と共に、(ii)マトリックス(炭素を配

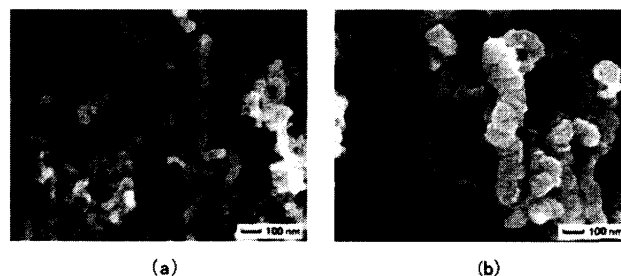
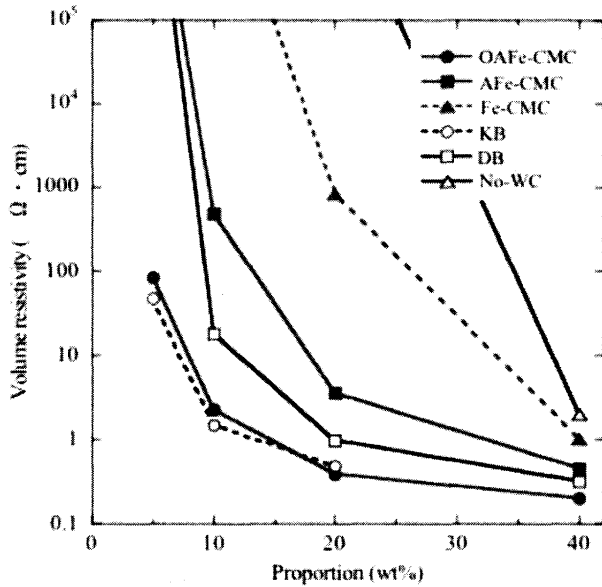


図9 Fe 3%850℃炭(a)とNi 2%900℃炭(b)のグラファイトナノシェルチェーン

表3 CMCの後処理

	後処理行程	目的, 効果
導電性, 導電性 フィラー	①酸洗浄→②空気酸化→製品(マトリックスへの配合, 粉砕)	①鉄の除去, 回収 ②非晶炭素の除去
高分子液相吸着, 吸着剤	①酸洗浄→②水蒸気エッチング→③軽粉砕, 篩分け→製品	①鉄の除去, 回収 ②表面に導通孔形成, ③適正粒部の回収



Fe-CMC: 無処理, AFc-CMC: 酸洗浄, OAFc-CMC: 酸洗浄-空気酸化, KB: ケッチェンブラック, DB: デンカブラック, No-WC: 無添加炭

図10 Fe-CMCの後処理に伴う導電性能の向上

合する非導電性ポリマー)中の分散性改善につながる。引き続き低温(400℃前後)の空気酸化による非晶炭素の除去では、(i)以上に(ii)が顕著となる。これはメソ孔の径拡大と体積増加に起因する¹²⁾。図10¹²⁾に、これらの後処理に伴うCMCの導電性(フィルター性能)向上を例示した。同割合のマトリックス(粉末酢酸セルロース使用)配合では、体積抵抗率(導電性の逆数)の序列はFe-CMC(無) > AFc-CMC(酸洗浄) > OAFc-CMC(酸洗浄-空気酸化)であり、3者間の差はかなり大きい。従って、酸洗浄と空気酸化は、どちらも非常に効果的であったことが分かる。また、OAFc-CMCの性能は、市販の導電性炭素中級品デンカブラック(DB)を上回り、高級品ケッチェンブラック(KB)と同レベルである。ただし、嵩高いKBでは20%以上の配合では成型不能であるのに対し、OAFc-CMCでは、他のCMCと同様に高配合によるマトリックスの高導電体化が可能である。従って、この酸洗浄-空気酸化炭は、単なるKBの代替品ではなく、より実用性に優れた高性能フィルターであると評価してよい。なお、AFc-CMCの導電性が対応するNi2%添加900℃酸洗浄炭(ANi-CMC)のそれに優る⁸⁾のは、鉄由来GNSCがニッケル由来のそれより細長く(図9(a),(b)の比較)、マトリック

ス中の分散性の点で有利なためである。

3.2 液相高分子吸着剤

ANi-CMCを粉砕すると、デキストラン(糖, Dx)の吸着量は著しく増大して市販のクロマト用活性炭(メソ孔炭素, L-AC)に匹敵する以上となる¹⁹⁾。粉砕前後のBET表面積(S_{BET})やメソ孔表面積(S_{mes})の差は小さいので、この吸着能の増加は、GNSCが表面に露出して水溶液中の被吸着分子のアクセシビリティが向上したためと考えられる。この状況はFe-CMCにも共通であるが、粉砕による微粉化は、被吸着物溶液との濾過分離を困難とするので、必ずしも賢明な後処理ではない。微粉化の代用法として採用したのが、炭化物表面の非晶領域に適度な孔を開け、内部のGNSCとの液導通を容易化する水蒸気エッチング(SE)²⁰⁾である。この操作は通常の水蒸気賦活と同じであるが、表面侵食であるから賦活に比べて処理後の収率が高く、 S_{BET} や S_{mes} の増加は小さくても、大きな吸着能が期待できる。引き続き軽度の粉砕-篩分けを回収される、適当サイズのGNSC露出フラクション(SE炭細粒部)が高性能吸着剤となる。

図11は、①無処理AFc-CMC、②その800℃-1h処理SE炭、③SE炭細粒部、④L-ACによるメチレンブルー(MB)

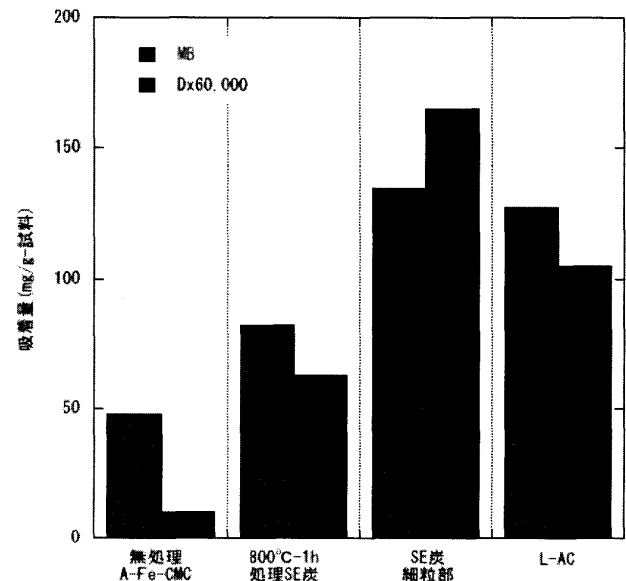


図11 A-Fe-CMCの水蒸気エッチングによる液相吸着能の増加

表4 CMCの細孔特性に及ぼす水蒸気エッチング及び粉砕の影響

試料 ^{a)}	収率 ^{b)} , 回収率 ^{c)} (%)	粒径 (mm)	S_{BET} ^{d)} (m^2/g)	S_{mes} ^{e)} (m^2/g)	V_{mes} ^{f)} (cm^3/g)
無処理 AFc-CMC	100	0.4-1.3	235	239	0.240
800℃-1h, SE炭	83 ^{b)}	0.4-1.3	349	430	0.440
SE炭細粒部	48 ^{c)}	$\sim 5 \times 10^{-3}$	378	513	0.514
L-AC	---	$\sim 5 \times 10^{-3}$	1310	939	1.355

a) 本文参照, b) ^{c)} 無処理 AFc-CMC 基準, d) BET 表面積, e) メソ孔表面積

とDx60,000(分子量60,000)の室温吸着量を示している。③が④を上回り、②が④の6割近くに達することは、表4の S_{BET} , S_{mes} , V_{mes} (メソ孔体積)からは説明できず、上記のSE効果を納得させることとなる。②の収率は80%以上であり、④と同粒径の③が50%近い回収率で得られることは、SE-粉碎が製品化用の効果的な後処理であることを裏付けている。

4. おわりに

木材は古来の資材であり、炭化も古典的な技術であるが、金属触媒の導入によって様相が一変し、珍しい二元機能を備えた新炭素(CMC)が誕生した。本稿では、鉄触媒(一段)炭化による油、ガスの生産状況と共にCMCの後処理による製品化を紹介したが、最後に、この炭素の(I)バイオマス利用形態としての価値と意義、(II)炭素材料としての今後の展開、展望を述べて締めくくる。

(I)に関して言えば、木材の熱化学的分解による流体燃料製造プロセスは、まだ商用運転が行われていない。最大の要因は、燃料油、ガス生産の対費用効果の小ささにあるが、燃料品質を考慮すれば、プロセスの運転コスト低減には限界がある。これに対して鉄触媒二段炭化は、CMCの小規模生産による実操業を目指し、油、ガスは副産物であるから、適用技術は運転費用が安い炭化である。実操業の鍵を握るのはCMCの価値であるが、その対費用効果が燃料生産を相当に上回ることは確実である。(II)に関しては、木材、木炭は代表例な難黒鉛化性炭素であり、これまでフラレーン、ナノチューブ、ナノグラフェン等のハイテク炭素とは無縁の存在であったが、今はその認識が改まるに違いない。GNSCの生成機構解明は今後の課題であるが、その過程で得られる情報、知見は現存の炭素材料分野にとっても有益である。そのことが木材、木炭に対する興味を呼び起こし、CMCやGNSCのより高度な利用法や新用途の開発につながることを期待したい。

なお、紙面の都合で割愛したが、広葉樹Fe-CMCの性状や後処理したGSCNの導電性能、液相吸着性能は、上述した針葉樹Fe-CMC、GSCNと同等である。Fe3%含有針・広両樹木の流体燃料転換性には予想された相違は認められたが、同樹木で比較すればNi2%含有との差は僅かであった。鉄塩は、 $Fe(OH)(CH_3COO)_2$ より $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ の方が高活性で、試薬としての価格も安い、Fe-CMCの酸洗浄には500℃炭化の留出液(酢酸)の使用を予定していることから、前者を使用した。目指している鉄触媒炭化二段法の実操業は、自己完結型である。

文献: References

- 1) 鈴木勉, 農林水産研究ジャーナル, **26**(6), 20-25 (2003)
- 2) 鈴木勉, 月刊「水」, **48**(8), 32-39(2006)
- 3) 鈴木勉, ケミカルエンジニアリング, **53**(2), 57-60 (2008)
- 4) 鈴木勉, 日エネ誌, **89**(4), 373-376(2010)
- 5) Suzuki, K., Suzuki, T., Takahashi, Y., Okimoto, M., Yamada, T., Okazaki, N., Shimizu, Y., Fujiwara, M., *Chem. Lett.*, **34**, 870-871(2005)
- 6) Suzuki, T., Suzuki, K., Takahashi, Y., Okimoto, M., Yamada, T., Okazaki, N., Shimizu, Y., Fujiwara, M., *J. Wood Sci.*, **53**, 54-60(2007)
- 7) 鈴木京子, 山田哲夫, 斎藤幸恵, 鈴木勉, 木材学会誌, **54**(6), 333-339(2008)
- 8) Suzuki, T., Matsuzaki, H., Suzuki, K., Saito, Y., Yasui, S., Okazaki, N., Yamada, T., *Chem. Lett.*, **37**, 798-799(2008)
- 9) Suzuki, T., Imizu, Y., Satoh, Y., Ozaki, S., *Chem. Lett.*, **1995**, 699-700(1995)
- 10) Suzuki, T., Yamada, T., Okazaki, N., Tada, A., Nakanishi, M., Futamata, M., Chen, H.-T., *Materials Sci. Res. International*, **7**, 206-212(2001)
- 11) 仲野参夫, 鈴木京子, 服部和幸, 鈴木勉, 木質炭化学会第6回研究発表会講演要旨集, p. 15-16(2008)
- 12) Suzuki, T., Shinomoto, T., Matsuzaki, H., Suzuki, K., Okazaki, N., Saito, Y., Kita, H., Tamai, H., *J. MRS*, submitted
- 13) 小泉祐太, 坂下修也, 鈴木京子, 鈴木勉, 第61回日本木材学会大会研究発表要旨集, p. 80(2011)
- 14) Suzuki, K., Suzuki, T., Takahashi, Y., Okimoto, M., Yamada, T., Okazaki, N., Shimizu, Y., Fujiwara, M., *J. Wood Sci.*, **55**, 60-68(2009)
- 15) 鈴木勉, 美濃輪智朗, ウッドケミカルスの新展開, 飯塚克介監修, (シーエムシー), p. 34-43(2007年8月)
- 16) 鈴木京子, 山田哲夫, 鈴木勉, 材料, **56**(4), 339-344 (2007)
- 17) 鈴木京子, 鈴木勉, 斎藤幸恵, 喜多英敏, 佐藤和久, 今野豊彦, 炭素, **239**, 169-171(2009)
- 18) 鈴木京子, 鈴木勉, 斎藤幸恵, 喜多英敏, 佐藤和久, 今野豊彦, 第37回炭素材料学会年会要旨集, p. 58-59 (2010)
- 19) Suzuki, T., Suzuki, K., Hattori, K., Okazaki, N., Saito, Y., Kita, H., Tamai, H., *Wood Carbonization Res.*, submitted
- 20) 竹田龍真, 前田洋介, 鈴木京子, 鈴木勉, 第6回バイオマス科学会議発表論文集, 134-135(2011)