過熱水蒸気を用いた檜からの多孔炭調製 I 炭素化装置とその特徴

Preparation of porous carbons from cypress using super-heated steam. I.
Carbonization furnace and its characteristics

伊藤栄記*,*****, 佐野泰三*, 幸地生好*, 奥田昌治**, 中野孝司**, 梅村正裕***, 丹羽庸介***,
八塩政禧****, 東 義武****, 山路善也*****, 豊田昌宏*****, 稲垣道夫*****,✧

Eiki Ito*,*****, Taizou Sano*, Ikuyoshi Kouchi*, Masaharu Okuda**, Takashi Nakano**,
Masahiro Umemura***, Yousuke Niwa***, Masaki Yashio****, Yoshitake Azuma*****, Yoshiya Yamaji*****,
Masahiro Toyoda*****, and Michio Inagaki*****,✧

A furnace for the carbonization under a flow of super-heated steam was constructed. For the carbonization in this furnace, the following factors, temperature of super-heated steam, supplying rate of the precursor and transferring rate of carbonizing materials in carbonization furnace, were possible to be changed. Cypress charcoals prepared in this carbonization furnace were compared with those prepared in Ar gas flow. BET surface area of the charcoal increased above 800 °C under super-heated steam and reaches about 900 m²/g, which was much higher than that obtained in Ar gas flow. The present results on the carbonization of cypress revealed that carbonization and activation could proceed in one heating process by using super-heated steam.

KEYWORDS : Cypress, Thinning materials, Super-heated steam, Carbonization, Porous carbon

1. 緒 言

樹木の間伐は森林の維持に欠かせないが、間伐材の搬出費が製品の丸太価格とほぼ同等と高いため、間伐材の多くが林地に放置されたままにされているのが現状である。全国にある民有人工林は約790万haで、平成12年からは毎年30万haの間伐が進められており、このうち搬出利用される間伐材は全国平均で40～50%程度と推測されている¹⁾。中部地区での平均利用率は約28%と言われており、全国平均に比べて低い。これらの間伐材さらにはおが屑あるいは建築廃材などの木質原料を有効利用するための一方策として、活性炭へ変換するための研究が今までも数多く行われてきた²⁾⁻¹¹⁾。しかし、そこで作られた活性炭は品質、性能あ

るいは価格の面で、従来の活性炭を凌駕するまでに至っていない。それらの試みは炭素化および賦活のための媒体に特徴をもっていると思われる。賦活はガス賦活法と薬品賦活法に大別される¹²⁾。薬品賦活法は腐食性ガス(例えば塩素ガス)の発生に伴う種々の問題が多く、木質原料からの活性炭の製造はガス賦活法に限られている。加圧下での自然ガス⁸⁾、それに水蒸気と空気を混合したガス⁶⁾、過熱水蒸気⁹⁾などが挙げられる。これらのガスを用いた木質原料の炭素化については、原料、製造工程および製造装置についてまとめられている^{10), 11)}。

過熱水蒸気は、組成が水であることから毒性がなく、後処理が不要であり、酸素溶解度がきわめて少なく(数ppm)、熱効率が高く、常圧での使用が可能である、などの特徴を有しており、食品乾燥、

✧ Corresponding Author, E-mail: ina@aitech.ac.jp

(平成19年4月27日受理, 平成19年7月13日採択)

* (株)アイ・ピー・ピー: 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1-21-19 秀和第2虎ノ門ビル5F

* Intellectual Property Bank Corp.: 1-21-19 Toranomon, Minato-ku, Tokyo 105-0001, Japan

** 清水建設(株)環境ソリューション本部: 〒105-8007 東京都港区芝浦1-2-3 シーバンスS館

** Shimizu corporation: 1-2-3 Shibaura, Minato-ku, Tokyo 105-8007, Japan

*** (株)鈴鍵: 〒470-0312 愛知県豊田市中金町塚ノ本111-3

*** Suzuken Co. Ltd.: 111-3 Tsukanomoto, Nakagane, Toyota, Aichi 470-0312, Japan

**** 日本ファース(株): 〒230-8666 神奈川県横浜市鶴見区尻手2-1-53

**** Nippon Furnace Kogyo Kaisha, Ltd.: 2-1-53 Shitte, Turumi-ku, Kanagawa 230-8666, Japan

***** 大島造船(株): 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町2-3-1 茶の木屋ビル3F

***** Oshima Shipbuilding Co., Ltd.: 2-3-1 Nihonbashihoncho, Chuo-ku, Tokyo 103-0023, Japan

***** 大分大学工学部: 〒870-1192 大分県大分市旦野原700

***** Oita University: 700 Tannobaru, Oita, Oita 870-1192, Japan

***** 愛知工業大学工学部: 〒470-0392 愛知県豊田市八草町八千草1472

***** Aichi Institute of Technology: 1472 Yachigusa, Yakusa, Toyota, Aichi 470-0392, Japan

殺菌、調理などに広く利用されている¹³⁾。しかし、その生成のために大きな熱量が必要であり、その利用に際しては、省エネ対策が必要であることが指摘されている¹³⁾。さらに、この過熱水蒸気を炭素化に利用する場合には、賦活剤としての役割も期待できる⁹⁾。

一方、活性炭で代表される多孔質炭素材料(多孔炭)は多くの用途が開発されている。例えば、電気二重層キャパシタの電極材料^{14)~17)}やガソリン蒸気の吸着・再利用^{18), 19)}、さらには重油などの収着^{20), 21)}などの用途が大きく広がりがつつある。従来の活性炭の物理吸着を主機能とした用途ではマイクロ孔の存在が重要であったのに比べ、これらの新しい用途ではマイクロ孔のみならず、メソ孔、マクロ孔を利用している。その用途の多くは、資源の有効利用、CO₂排出量の削減、大気環境汚染の防止などの問題に対しても大きく貢献するものである。したがって、間伐材からこれら新しい用途に使用可能な多孔炭を製造することができれば、間伐材の利用が森林の保全・維持に役立つのみでなく、環境改善に貢献できることとあいまって、全地球的な環境、エネルギー問題の解決に大きく貢献できるものと考えられる。

本研究は、間伐材から電気二重層キャパシタの電極材として使用できる多孔炭を製造することを目的に、平成17年度に経済産業省中部経済産業局地域新生コンソーシアムとして採択された「三河間伐材を原料とするキャパシタ用多孔炭製造装置の研究開発」として行われた。本報では、作製した連続多孔炭製造装置の概要と、間伐材の炭素化を通して見た炭素化装置としての特徴について報告する。

2. 実 験

2.1 原 料

多孔炭の原料としては、三河産間伐材のうち、堆肥などに使用される樹皮部分を除いたコア部分をほぼ一定のサイズ(幅10~20 mm, 長さ10~60 mm, 厚み2~10 mm程度)に破碎した間伐チップを使用した。また、間伐チップ200 gをビーカーに入れ乾燥機を用いて105℃で質量減少が認められなくなるまで乾燥させ、間伐チップの含水率および全乾材(乾燥)質量を求めた。

2.2 過熱水蒸気を用いた炭素化装置

2.2.1 装置の構成

本研究に用いた連続多孔炭製造装置の構成を模式図としてFig.1に示した。装置は過熱水蒸気発生部、原料間伐チップ挿入部、予熱部、炭素化部、炭素化物回収部、排ガス処理部の6部分から構成される。

過熱水蒸気発生部では、あらかじめ200℃付近まで加熱された水蒸気をLPGで2段階にわたって加熱することによって600℃から最高1250℃まで過熱させた水蒸気を作り出し、炭素化部先端から炉内に供給している。間伐材を十分に炭素化するためには1000℃付近の高温を必要とすると予想されたので、最高1250℃までの過熱が行えるよう、発生装置を設計した。また、排ガス処理部では、後に述べるように、間伐炭素化時に発生する可燃性ガスを利用することによって、省エネが達成できるよう設計した。

予熱部および炭素化部はそれぞれ、内径267 mm, 長さ2.2 mの

Fig.1 Construction of carbonization furnace under super-heated steam.

大きさをもっている。本装置ではFig.1に示した①~④の4カ所に熱電対を挿入し、温度を測定した。

2.2.2 装置内での物質の流れ

本装置では、予熱部と炭素化部において、固体の間伐チップおよびその炭素化物と気体の過熱水蒸気は互いに対向するように移動している。多孔炭の原料である間伐材のコア部分を粉砕機によってチップとした後、予熱部上部から投入される。その後、内部に設けられた送り羽根をもつパドルを回転させることにより炉内を移動させ、予熱部を通る段階で乾燥された後、下部に配置された炭素化部に落下し、高温の過熱水蒸気にさらされることによって炭素化される。高温状態である炭素化物は、回収部から水中に落下させ急冷することにより燃焼を防ぎ、炉外に取り出した。これに対して、過熱水蒸気発生装置で作られた過熱水蒸気は、炭素化部先端から導入され、炭素化部中央を通った後、上部の予熱部に入り、その後排ガス処理部の熱回収装置を通して排出される。排ガス処理部では、間伐炭素化によって発生した炭化水素ガスおよび一酸化炭素などの可燃性のガスを燃焼させることによって無害化、無臭化し、その熱は過熱水蒸気発生装置に送り込む水蒸気を200℃程度まで加熱するために使われる。また排ガスに含まれる少量の粉塵はサイクロンにより除去される。

2.2.3 炭素化条件を示すパラメータ

本装置においては、炭素化を行ううえでの変数として、以下のパラメータが考えられる。原料間伐チップの大きさ、過熱水蒸気量、間伐チップの炭素化炉への供給速度、間伐チップおよびその炭素化物の予熱部および炭素化部での移動速度、炭素化温度の目安としての蒸気入口温度、および炭素化物の回収時期である。予熱部および炭素化部での試料の移動速度はパドルの回転数を目安として用いた。

2.3 炭素化処理と評価

三河産間伐材を本連続多孔炭製造装置を用いて過熱水蒸気中で炭素化したものと、アルゴン気流中で炭素化したものとを比較した。

過熱水蒸気中では、30 kg の檜チップを1時間で供給し、過熱水蒸気量を125 kg/h一定とし、移動速度は予熱部および炭素化部とともにパドルの回転速度を9.4 rpm一定とし、蒸気入口温度を700～950℃の種々の温度に変えて炭素化を行った。1回の炭素化処理を行った後、炉の温度が400℃付近まで下がったところで空気を導入することによって、装置内に残留している檜およびその炭素化物を焼き飛ばした。その後、次の条件での炭素化処理を行った。なお、400℃で空気を導入すると、炭素化物の燃焼のために炉の温度はいったん上昇し、残留炭素化物の除去は効率的に行い得た。

また、アルゴン気流中での炭素化は、同じ檜チップ約1gをアルミナ製ボートに入れ、管状電気炉を用いて、アルゴンガスを流速70 mL/minで流しながら、昇温速度を5℃/minとして、700～1000℃の種々の温度まで上げ、その温度で1時間保持した。その後、電気炉電源を切ることによって放冷した。

各処理温度で得られた炭素化物の質量を測定し、全乾材質量を基準として、炭素化収率を求めた。また、種々の温度で得られた炭素化物について元素分析装置 (CHN コーダー MT-6, ヤナコ分析工業製) を用いて C, H, N の組成分析を行った。

このようにして得られた檜炭素化物は、それぞれボールミルによって粉碎後、75 μm 以下の粒子にふるい分けした後、ガス吸着測定装置 (Autosorb-3, ユアサイオニクス製) を用いて 77 K での窒素ガス吸脱着等温線の測定に供した。この等温線から BET 法 (多点法) によって BET 表面積 S_{BET} を求めた。また、それぞれの炭素化物 1～2 g を 50 mmφ のアルミナのつばに入れ、空气中 815℃ に3時間保持することによって燃焼させ、その強熱残量を灰分量として求めるとともに、その元素分析を蛍光 X 線分析装置 (RIX3000 理学工業製) を用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 連続多孔炭製造装置の特徴

3.1.1 温度変化

Fig.2 に装置の4カ所 (Fig.1 参照) で測定した時間に伴う温度変化の一例を示した。加熱を始めてから約5時間後に過熱水蒸気の入口温度①は一定の値となり、その後、ほかの箇所がほぼ所定温度に達した後、原料の投入を行っている。その後、製品が回収され始める約6.3時間後には蒸気入口温度および炭素化部の中央温度②が安定化し、この温度は装置を停止するまで安定に保持される。温度④は、原料投入口近くの温度であるため、檜チップの投入開始によって急激に低下するが、投入を終了すると、再度上昇する。また、温度③は、原料が予熱部から炭素化部へ移った直後の温度であり、少し遅れて温度④を追従している。

Fig.3 に炭素化部の温度が安定となって以後の蒸気入口温度①と炭素化部中央温度②の対応を示した。入口温度は中央温度に比べ約100℃高いが、両者はよく対応している。この結果および過熱水蒸気発生装置でのオーバーヒートを防止する意味合いも含めて、本連続多孔炭製造装置での炭素化の指標温度は蒸気入口温度を用いることとした。

Fig.2 Changes in temperatures at different places in the apparatus. Numbers shown for each temperature changes are referred to the positions of thermocouple in the furnace indicated in Fig.1.

Fig.3 Relationship between temperature at the inlet of super-heated steam and that at the center of the carbonization furnace.

3.1.2 連続多孔炭製造装置の省エネ効果

Fig.1 に示したように、熱源である LPG は脱臭炉と過熱水蒸気発生装置の2カ所で使用される。2カ所の LPG 使用量とその合計の時間に伴う変化の一例を Fig.4 に示した。本装置では、檜の炭素化に伴って発生した可燃性ガスは排ガス処理部で燃焼された後、熱交換器で、過熱水蒸気発生装置に送られる水蒸気を200℃付近まで加熱するのに使用し、過熱水蒸気発生装置での LPG 使用量を少なくすることができるよう設計されている。Fig.4 では、炭素原料である檜チップを投入するとともに、LPG の使用量、特に排ガス処理部での LPG 使用量が減少していることがわかる。原料投入直前には LPG の全使用量が 6.6 Nm³/h であるのに対し、投入後は約 4.5 Nm³/h に減少していることから、約 32% の省エネ効果が確認できた。このことは、過熱水蒸気発生装置へ送る水蒸

Fig.4 Changes in LPG consumption with time.

Fig.5 Changes in carbonization yield with temperature under super-heated steam and in Ar gas flow.

気の作製を排ガスからの熱回収によって行うのみでなく、檜の炭素化によって生成した可燃性ガスを有効に利用することによって可能となったと言える。

3.2 檜の炭素化

3.2.1 炭素化収率および炭素化物の組成

檜チップについて下式で計算された含水率は約87 mass %であった。

$$\text{含水率 (mass \%)} = (\text{乾燥前の木材質量} - \text{全乾材の質量}) \div (\text{全乾材質量}) \times 100$$

大気中に長時間保存されている檜材(生材)中の水分量は約46 mass %であった。

檜チップの含水率をもとに、各処理温度での炭素化物の回収量から、全乾材質量を基準とした炭素化収率を求め、Fig.5に炭素化温度の関数として示した。各温度での炭素化は、檜チップの供給速度30 kg/h、移動速度の目安としてのパドル回転数を9.4 rpmとして行った。

アルゴンガス気流中での炭素化収率は、処理温度の上昇とともに減少する傾向はあるが、その減少はわずかであり、ほぼ

Table 1 Chemical composition of cypress charcoals prepared at different temperatures under super-heated steam and in Ar gas flow.

	Carbonization Temperature (°C)	Chemical composition (mass%)			
		C	H	N	others
In argon gas	700	85.0	2.2	0.2	12.9
	800	85.1	2.0	0.3	12.7
	900	84.5	1.7	0.2	13.6
	950	83.6	1.7	0.1	14.6
	1000	84.2	1.7	0.2	13.9
Under super-heated steam	755	87.4	1.9	0.2	10.5
	809	88.0	1.7	0.1	10.3
	849	88.1	2.0	0.1	9.9
	887	87.4	1.9	0.1	10.7
	946	84.9	2.1	0.2	12.9

23 mass %一定である。これに対して、過熱水蒸気中では、750℃処理ではほぼ同様の22 mass %を示すが、処理温度の上昇とともに急激に減少し、850℃以上では10 mass %以下となる。ここで、過熱水蒸気中で求めた収率は、連続多孔炭製造装置の回収部出口から得られた炭素化物質量から計算したもので、実効的な炭素化物収率である。そのため、装置内に残存する炭素化物は炭素化収率の計算に含まれていない。装置内に残存している炭素化物をすべて回収するためには、予熱部および炭素化部のシールを外すなど解体に近い作業が必要であり、本研究では行わなかった。しかし、装置を長時間連続操作することによって、炭素化物が順次炉外へ押し出され、装置内残存物の相対的割合は減少するので、実効的な炭素化収率はより高くなると考えられる。しかし、それが23 mass %以上になることは期待できない。

Table 1に、檜多孔炭の組成分析結果をまとめた。

700℃以上の温度への加熱処理によって炭素含有量は約84～88 mass %となり、処理温度の増加とともにわずかに減少する傾向にある。また、過熱水蒸気中のほうが炭素含有量がわずかではあるが大きくなっている。C, H, Nの残量がすべて酸素であると仮定しても、それは10～14 mass %であり、過熱水蒸気中での処理によってそれが大きくなっているのではなく、逆にわずかではあるが少なくなっている。しかし、それぞれの測定精度、さらに炭素化物中にバラつきがあり得ることを考慮すれば、過熱水蒸気中で炭素化したものとアルゴンガス気流中で炭素化したものでは化学組成には明確な差は認められず、処理温度による組成の変化もわずかであると言える。

3.2.2 炭素化物中の灰分

1つの炭素化温度で作製された檜炭素化物について灰分測定を複数回行い、その平均値を算出し、Table 2に示した。

灰分量は炭素化温度の上昇とともに大きくなるが、それは2 mass %以下であり、木材などのバイオマスから作られた炭素材のなかでは、灰分量がきわめて少ないと言える²²⁾。このことは、キャパシタ用電極材をはじめとする種々の用途において、檜から作製した多孔炭の優位な点として挙げることができる。

Table 3に檜多孔炭から採取した灰分の元素分析を蛍光X線に

Table 2 Ash content of cypress charcoals prepared at different temperatures under super-heated steam.

Carbonization temperature (°C)	BET surface area S_{BET} (m ² /g)	Ash content (mass%)	
		Measured	Average
712	455	0.44, 0.62, 0.69, 0.64, 1.00, 1.00	0.73
755	468	1.3, 1.3	1.3
809	649	1.3, 1.2	1.3
813	884	1.2, 1.5, 1.5, 1.4	1.4
849	714	1.6, 1.6	1.6
887	836	1.7, 1.6	1.7
937	762	2.0, 1.6, 1.4, 3.0	2.0

Table 3 Metallic elements in ash from cypress charcoal.

Carbonization temperature	Metallic elements (mass%)								Elements of less than 0.9 mass %
	Ca	K	Si	Mg	Mn	Fe	P	Al	
700~800°C	40	9	2	4	3	5	2	1	Ba, Cr, Na,
850~950°C	50	9	8	5	3	1	2	0.9	Ni, S, Sr

Fig.6 Changes in BET surface area S_{BET} with carbonization temperature under super-heated steam and in Ar gas flow.

よって行った結果を示した。

灰分を構成する約半分はカルシウム (Ca) であり、その他の金属元素は少なく、10 mass % 以下であった。灰分含有量がせいぜい 2 mass % であることを考えれば、これらの金属含有量はきわめて低く、キャパシタ用電極材として使用する場合に性能低下を引き起こすと予想されるアルカリ金属元素などはきわめて少量であると言える。

3.2.3 BET 表面積

アルゴンガス気流中で得られた檜炭素化物および過熱水蒸気中で 3 回にわたり試作した檜炭素化物の BET 表面積 (S_{BET}) を処理温度に対してプロットし **Fig.6** に示した。

過熱水蒸気を用いた本連続多孔炭製造装置では 3 回の試作を行っているが、**Fig.6** の結果より炭素化温度 (蒸気入口温度) に対する BET 表面積の再現性は良好であることがわかった。また炭素化温度に対する BET 表面積はアルゴン気流中の場合、今回の温度範囲では、得られる S_{BET} は 400 ~ 500 m²/g 程度であり変化がないが、過熱水蒸気を用いた炭素化によれば 750 ~ 850 °C の温度範

囲で急激に増加し、900 m²/g 程度の表面積を得ることができた。さらに **Fig.6** を詳細にみると過熱水蒸気を用いた炭素化物において、BET 表面積は炭素化温度が約 800 °C で一度増加し、さらに 850 °C で再び増加している。この表面積の炭素化温度依存性については、より詳細な細孔構造の測定が必要であり、次報²³⁾に報告する。

これらの結果は過熱水蒸気中での炭素化によって細孔構造が発達していること、言い換えれば、炭素化と賦活が 1 回の加熱処理で行われていることを示している。**Fig.6** から明らかなように、過熱水蒸気中における炭素化で、800 °C 付近までは S_{BET} の値はアルゴンガス気流中とほとんど変わらないが、800 °C 以上で急激に増加しており、この温度以上で賦活が生じていると考えられる。

4. 結 言

過熱水蒸気を用いて炭素化を行い得る連続多孔炭製造装置を作製した。この装置を使うことによって檜材を炭素化した結果は、炭素化と賦活を 1 回の加熱処理工程で行い、多孔質炭素を再現性良く得ることができることを示している。また、本装置は、過熱水蒸気を熱源として、原料である檜などのバイオマスに直接さらすことにより、1 回の工程で炭素化と賦活を行うとともに、排ガス中に含まれる可燃性ガスのエネルギーを蒸気発生熱源に利用することによって、省エネルギー化を可能にしている。アルゴンガス気流中での炭素化の結果と比較することによって、本装置での炭素化の温度として、過熱水蒸気を炭素化部に導入する位置の温度 (蒸気入口温度) を選ぶことがほぼ妥当であることを示した。

檜を炭素前駆体として選ぶことは、炭素化物中の灰分が比較的低いという利点もあることが明らかとなった。

本装置によって例えば電気二重層キャパシタ電極材として使用できる多孔質炭素材料を調製するためには、さらに本装置の性能を確認し、炭素化の条件を確立する必要がある。そこで次報²³⁾では、原料檜チップの供給速度、さらにその予熱部および炭素化部での移動速度の炭素化物への影響、特に細孔構造への影響を検討した。

謝 辞

本研究は、経済産業省中部経済産業局によって平成 17 年度に採択された地域新生コンソーシアム「三河檜間伐材を原料とするキャパシタ用多孔炭製造装置の研究開発」の一環として行われた

ものである。研究の遂行にあたって経済的支援をいただいた中部経済産業局に対して謝意を表する。

文 献

- 1) 農林水産省林野庁ホームページ
<http://www.rinya.maff.go.jp/index.html> (平成19年3月12日)
- 2) I. Abe, *TANSO* **2005** [No.220] 310-318 [in Japanese].
- 3) K. Sugamoto, Y. Matsushita, S. Fujimoto and T. Matsui, *TANSO* **2004** [No.212] 69-74 [in Japanese].
- 4) M. Inagaki, T. Nishikawa, K. Sakuratani, T. Katakura, H. Konno and E. Morozumi, *Carbon* **42** (2004) 890-893.
- 5) I. Abe, T. Hasegawa, Y. Shibutani and S. Iwasaki, *TANSO* **2004** [No.215] 241-245 [in Japanese].
- 6) 戸田治信, 北海道立林業指導所研究報告No.38 (1964).
- 7) ㈱エヌ・ティー・エス, 脱焼却 廃棄物の炭化処理と有効利用 (2001) 131-155.
- 8) M. J. Antal Jr., K. Mochizuki and L. A. S. Paredes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42** (2003) 3690-3699.
- 9) 吉田弘之, 宮上直也, 寺嶋正明, 化学工学会第68年会研究発表講演要旨集 (2003) S116.
- 10) 梅澤美明, 第7回エコカーボン・第32回炭化物利用合同研究会 (2006).
- 11) ㈱テクノシステム, 活性炭の応用技術 (2000) 51-63.
- 12) 真田雄三, 鈴木基之, 藤元 薫, 新版 活性炭 (2000) 44-70.
- 13) ㈱エヌ・ティー・エス, 過熱水蒸気技術集成 (2005) 3-12.
- 14) B. E. Conway, "Electrochemical supercapacitors" (1999) pp.183-220, Kluwer Academic.
- 15) E. Frackowiak and F. Beguin, *Carbon* **39** (2001) 937-950.
- 16) H. Shi, *Electrochim Acta* **41** (1996) 1633-1639.
- 17) L. Wang, M. Fujita and M. Inagaki, *Electrochim Acta*. **51** (2006) 4096-4102.
- 18) P. Johnson, D. J. Setsuda and R. S. Williams, Carbon Materials for Advanced Technologies, (T. D. Burchell, ed.) (1999), pp.235-268, Pergamon.
- 19) T. Morishita, K. Ishihara, M. Kato and M. Inagaki, *TANSO* **2007** [No.226] 19-24 [in Japanese].
- 20) M. Toyoda and M. Inagaki, *Carbon* **38** (2000) 199-210.
- 21) M. Toyoda, N. Iwashita and M. Inagaki, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 30 (A. Radovic ed.) (2007) (in press).
- 22) K. Yamane, N. Kagemori, Y. Imamura, S. Futatsugawa and K. Sera, NMCC annual report 9 (2001) 132-135 [in Japanese].
- 23) E. Ito, T. Yokoi and M. Inagaki, *TANSO* **2007** [No.229] 255-260 [in Japanese].