

납사 타르 핏치로부터 메조페이스 형성시 교반속도와 N₂-blowing 속도의 영향

인세진·유승곤·이보성

충남대학교 공과대학 화학공학과
(1988년 12월 26일 접수, 1989년 3월 20일 채택)

Effect of Stirring Speed and N₂-blowing Rate on Mesophase Formation from Naphtha Tar Pitch

Se-Jin In, Seung-Kon Ryu, and Bo-Sung Rhee

Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University, Daejeon 302-764, Korea
(Received 26 December 1988; accepted 20 March 1989)

요 약

납사 타르 핏치(Naphtha tar pitch)를 410-450°C에서 열처리하여 메조페이스 핏치를 제조할 때 교반 속도와 N₂-blowing 속도가 이의 형성에 미치는 영향에 대하여 검토하였다. 메조페이스 함량은 agitator Reynolds number(N_{Rea})와 질소가스의 superficial velocity가 증가함에 따라 증가하였으나 이들이 각각 24.5, 31.4 cm/min 이상에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다.

메조페이스는 교반에 의해 변형되었고, agitator Reynolds number의 증가에 따라 교반 방향으로 배향되어 침상구조를 나타냈으며, 배향의 정도는 교반속도에 크게 의존하였다. 변형된 메조페이스는 annealing에 의해 구형으로 재변형되었다.

Abstract— The effect of stirring speed and N₂-blowing rate on the mesophase formation during the heat treatment of Naphtha tar pitch at 410-450°C was investigated. The mesophase content was found to increase with agitator Reynolds number and superficial velocity of N₂ gas. However, the mesophase content decreased slightly when the agitator Reynolds number and superficial velocity of N₂ gas were above 24.5, 31.4 cm/min respectively.

It was also found that the mesophase was deformed by stirring and needle like structures aligned to stirring direction were observed with increasing agitator Reynolds number. The degree of alignment caused by the stirring depended on the stirring speed.

The mesophase deformed was rearranged to the spheres by annealing.

1. 서 론

석탄 및 석유 핏치를 350-500°C에서 열처리하는 동안 생성되는 광학적 이방성 조직인 메조페이스 핏치는 다핵다환 방향족(polyneuclear-polycondensed aromatics)으로 구성되어 있으며[1, 2] 등방성 핏치에 비

해 분자간의 배향성과 흑연화도가 좋고 탄성, 전기 및 열적 성질이 우수하기 때문에 고탄성 탄소섬유[3]와 needle coke 및 복합재료의 binder 등의 전구체(precursor)로 널리 이용되고 있다[4].

이와 같이 우수한 물성을 갖는 메조페이스 핏치를 제조하기 위해서는 먼저 복잡한 혼합물인 원료의 조성이

분석되고 조절되어야 하며, 열처리 반응에 큰 영향을 미치는 처리온도와 시간, 교반속도, N₂-blowing 속도, 압력 등 열처리 조건을 확립해야 한다.

그동안 원료 조성이 메조페이즈의 형성에 미치는 영향에 대해서는 Kim 등의 많은 보문[5, 6]이 발표되었고, Singer[7], Goodarzi와 Murchison[8]은 처리온도와 시간에 대하여, Korai와 Mochida[9]는 교반하면서 열처리한 피치를 annealing 한 경우 메조페이즈 피치의 조직변화에 대하여 연구 발표한 바 있다.

그리고 Sorensen과 Diefendorf[10], Balduhn과 Fitzer[11]는 N₂-blowing 속도를 고정한 채 여러가지 열처리 온도에서 교반이 메조페이즈의 형성에 미치는 영향에 대하여 보고한 바 있으나, 열처리시 저분자성분의 제외 방출량에 영향을 미쳐 메조페이즈의 구조 및 성장과 합체를 촉진 또는 지연시키는 교반속도와 N₂-blowing 속도의 변화에 대한 체계적인 연구는 미흡한 실정이다.

한편, 메조페이즈는 대부분의 용매, 특히 키톨린에는 불용이라고 오랫동안 알려져 있었으나, 최근의 연구결과 원료의 조성과 열처리 조건에 따라 벤젠이나 피리딘과 같은 용매에도 녹는 것으로 밝혀졌다[12].

따라서 메조페이즈의 함량은 키톨린 불용분(이하 QI라 함) 함량과 일치한다고 볼 수는 없으나, 피치에 대한 용해도가 서로 다른 벤젠과 키톨린을 사용하여 벤젠 불용분(이하 BI라 함)과 QI 함량을 측정함으로써 열처리 조건에 따른 메조페이즈 함량 변화를 예측할 수는 있다.

본 실험에서는 납사분해 잔유 피치를 열처리 할 때 교반속도와 N₂-blowing 속도의 변화가 메조페이즈의 형성에 미치는 영향에 대하여 BI, QI의 함량변화 및 광학적 이방성 조직 등의 분석을 통하여 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시 료

실험에 사용된 시료는 (주)유공에서 부산물로 생산되는 납사분해 잔유를 350°C에서 감압 증류한 피치로 그

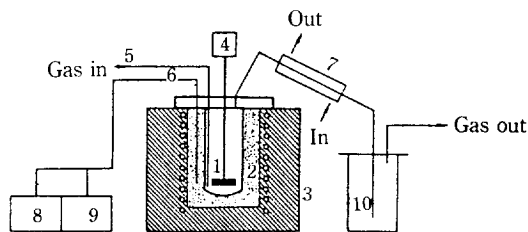


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|-----------------------------|------------------|
| 1. Reactor | 2. Copper block |
| 3. Furnace | 4. Motor |
| 5. N ₂ gas inlet | 6. Thermocouple |
| 7. Condenser | 8. Recorder |
| 9. PID Controller | 10. Oil receiver |

의 특성치는 Table 1과 같다.

시료의 Asphaltene (Hexane Insoluble-Benzene Soluble)과 β -resin (Benzene Insoluble-Quinoline Soluble) 함량은 각각 27.73, 38.27 wt%이었고, 이들의 C/H 비는 각각 1.25, 1.59이었다.

2-2. 실험 방법

실험에 사용된 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다.

반응기의 재질은 스테인레스틸이며, 용량은 240 ml ($\phi 45\text{mm} \times 150\text{mm}$)이고, 교반기의 Paddle은 길이 30 mm, 높이 10 mm로 반응기 밀면으로부터 10 mm 높이에 설치되어 있다.

실험은 질소분위기 하에서 교반하거나 또는 교반하지 않고 수행되었으며, 분쇄된 원료 피치 약 60 gr을 반응기에 넣고 5°C/min의 승온 속도로 410-450°C까지 가열한 후 각 열처리 온도에 이르면(이때를 반응시간 0으로 함) 그 온도에서 열처리 시간을 달리하여 메조페이즈를 형성시킨 후 2°C/min의 속도로 냉각시켰다. 반응기내의 온도는 PID 온도조절기로 제어했으며, 각 열처리 온도에서 온도편차는 $\pm 1^\circ\text{C}$ 이내이었다.

원료 피치는 실온에서 분말상태이기 때문에 교반은 피치가 완전히 녹아 교반이 쉬운 200°C부터 시작하였으며, 열처리 후 냉각되는 동안에 밀도차에 의해 메조페이즈와 등방성상이 분리되지 않도록 피치가 거의 고화

Table 1. Characteristics of precursor pitch

S.P ^{a)} (C ^o)	Proximate Analysis (wt %)					Elemental Analysis (wt %)				η_{sp}^b
	FC ^{b)}	VM ^{c)}	Ash	BI ^{d)}	QI ^{e)}	C	H	N	diff.	
144	61.83	38.19	Trace	34.86	1.09	93.65	5.61	0.09	0.65	0.83

^{a)} Softening point, ^{b)} Fixed Carbon, ^{c)} Volatile Matter, ^{d)} Benzene Insoluble, ^{e)} Quinoline Insoluble, ^{f)} Aromaticity by IR

되어 교반이 어려워질 때까지 교반을 계속하였다.

교반속도의 영향을 조사하기 위해서는 N₂-blowing 양을 0.5 L/min로 고정하고 교반속도를 0-550 rpm (agitator Reynolds number, $N_{Re,a}$: 0-38.5) 범위에서 조절하였다. N₂-blowing 속도의 영향을 조사하기 위해서는 교반속도를 350 rpm으로 고정시키고 N₂-blowing 양을 0.15-1.5 L/min (superficial velocity, \bar{V}_o : 9.4-94.3 cm/min) 범위에서 변화시켰다.

질소는 반응기내에 잔존하는 산소를 제거하기 위하여 반응시작 30분 전부터 반응기 바닥으로부터 주입하기 시작하여 반응기 끝날 때까지 연속적으로 주입하였다.

Annealing의 효과를 알아보기 위해서는 위와 같은 조건으로 430°C에서 2시간 동안 열처리한 후 교반을 중지하고 390°C까지 2°C/min의 속도로 냉각한 후 실온까지 급냉하였다.

2-3. 분 석

메조페이스 핏치의 조직은 열처리한 핏치를 폴리에스터 수지에 mounting 한 후 sand paper, 3 μ m 다이아몬드 콤파운드, 0.05 μ m 알루미늄파우더 순으로 연마한 후 [13] 편광현미경 (Leitz, Polarize Microscope)으로 관찰하였으며, 공업분석은 JIS M8812에 의해, 원소분석은 원소분석기 (YANACO CHN Corde MT-3 type)을 사용하였다. BI는 JIS K2425에 의해 정량하였으며, QI 정량은 ASTM D2318-81에 따라 행하였으나, 여과시간을 단축하기 위하여 원심분리기를 이용하였으며, ASTM 법과 원심분리법에 의해 측정된 QI 값들은 0.5%의 오차내에서 서로 잘 일치하였다.

그리고 열처리한 핏치의 연화점은 Hot stage (Leitz, Orthoplan)를 이용하여 측정하였으며, 핏치의 수율은 열처리 전후의 무게변화의 비로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열처리 온도와 시간의 영향

Fig. 2는 18.7 cm/min (superficial velocity)로 질소를 주입하면서 교반없이 410-450°C에서 열처리한 경우 처리시간에 따른 QI의 변화를 나타낸 것으로 처리온도와 시간이 증가할수록 QI가 증가함을 알 수 있었다.

전체적으로 QI는 410°C의 경우는 약 6시간, 430°C, 450°C는 각각 4, 2시간까지는 급격히 그 이후에는 서서

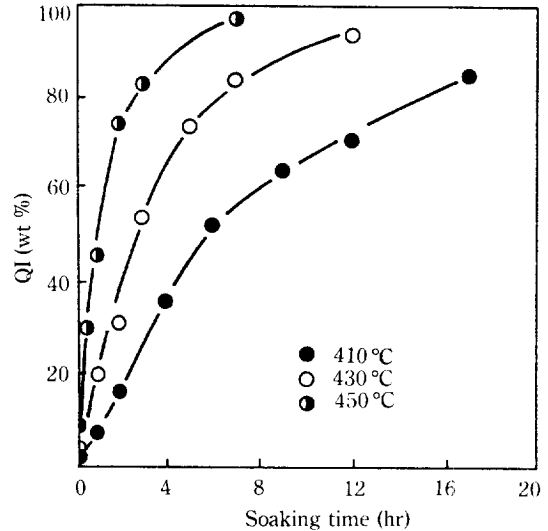


Fig. 2. The variations of QI with soaking time at various temperature. \bar{V}_o : 18.7 cm/min

히 증가하였다.

원료의 조성과 열처리 조건에 따라 QI 증가 곡선은 각기 다른 모양을 나타내나 Fig. 2의 경우는 QI의 증가속도와 양은 다소 다르지만 Kim 등의 연구결과 [5, 14]와 유사한 경향을 나타내었다. QI의 증가현상은 원료조성과 열처리 조건에 따른 점도 변화와 밀접한 관계가 있으며, 메조페이스의 성장과 합체는 대체로 QI가 30-50 wt% 범위에서 가장 잘 일어나는 것으로 보고되고 있다 [11, 15].

한편, 450°C에서 열처리한 경우는 초기 QI 생성율이 상당히 크고, 온도가 높기 때문에 반응 초기에 유동성을 갖는 저분자 물질이 쉽게 방출되고, 이미 형성된 메조페이스와 저분자 물질의 일부가 coke화 되어 점도가 급격히 증가하므로 배향성이 좋은 고품질의 메조페이스를 얻기가 어렵다.

Fig. 3은 430°C에서 열처리한 경우 처리시간에 따른 핏치의 조직 변화를 편광현미경으로 관찰한 것으로 1시간 정도까지는 주로 메조페이스 핵이 형성되고 약간의 성장도 일어났으며, 2-3시간 열처리한 경우는 이들의 성장과 합체가 가장 활발하게 일어나 5시간의 경우는 완전히 bulk 형태가 배향되어 있음을 나타내었다.

한편, 교반속도와 N₂-blowing 속도의 변화가 메조페이스의 형성에 미치는 영향을 알아보기 위해서는 430°C의 조건 중에서 QI 함량이 약 30 wt% 정도로 메조페이스의 성장과 합체가 활발하게 일어나는 2시간을 실험조건으로 선정하였다.

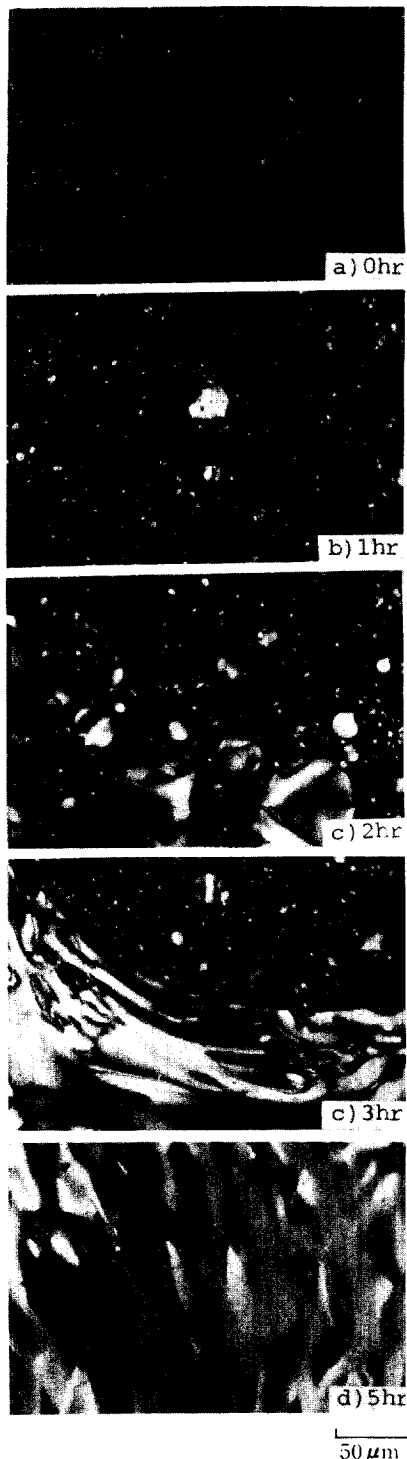


Fig. 3. Optical structures of mesophase pitch heat-treated at 430°C for various soaking time. \bar{V}_0 : 18.7 cm/min.

3-2. 열처리시의 교반속도의 영향

Fig. 4는 430°C에서 2시간 열처리한 경우 교반속도에 따른 BI, QI 및 수율의 변화를 나타낸 것이다. 교반속도에 따른 수율의 변화는 거의 나타나지 않았으며, 교반을 안한 경우만이 약간의 높은 값을 나타내었다.

그러나 BI와 QI는 교반속도의 증가에 따라 증가하다가 $N_{Re.a}$ 가 24.5 이상부터는 다시 감소하는 경향을 나타내었다.

Sorensen과 Diefendorf[10]는 교반하면서 열처리한 경우는 교반을 하지 않는 경우보다 가스, 유분 등 저분자 성분이 쉽게 계외로 방출되기 때문에 메조페이스 형성이 촉진되었다고 보고하였으나, Griffin과 Walker[16]는 교반속도는 메조페이스 형성과 무관하다고 했으며, Balduhn과 Fitzer[11]는 교반을 한 경우가 안한 경우보다 QI의 생성속도가 느렸다고 Sorensen과 Diefendorf[10]와는 상반되는 결과를 보고하였다. 그러나 이들의 실험은 교반속도의 변화에 대한 실험은 행하지 않고 한가지 속도만으로 교반한 경우와 교반하지 않은 경우를 비교했기 때문에 본 실험의 결과와는 다르다.

한편, 열처리 초기에 생성된 메조페이스 구조는 주변의 matrix로부터 방향족 성분을 흡수하여 성장하고 이어서 구체끼리 합체하게 된다.

이와 같은 메조페이스의 성장과 합체는 핏치내의 점도 변화와 밀접한 관계가 있으며, 열처리시 유동성이 큰 물질들이 급격히 방출되어 점도가 상승되면 메조페이스의 성장과 합체는 방해받는 것으로 알려져 있다 [17].

본 실험에서는 $N_{Re.a}$ 가 24.5까지는 BI, QI가 증가

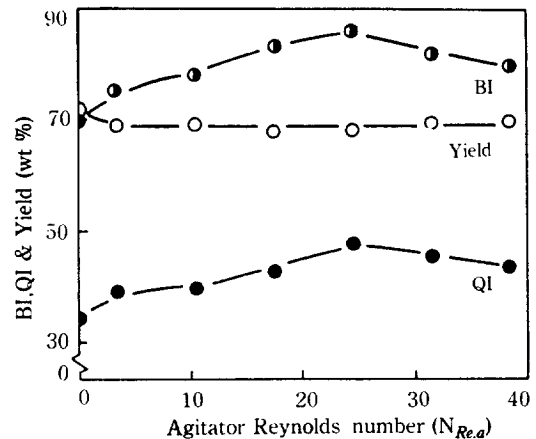


Fig. 4. BI, QI & yield versus agitator Reynolds number. \bar{V}_0 : 31.4 cm/min.

하는 것으로 보아 교반속도의 증가에 따라 메조페이즈의 형성이 촉진되었으며, 이는 Sorensen과 Diefendorf의 결과[10]와 일치하였는데 저분자 물질의 방출 효과 이외에도 메조페이즈를 형성할 수 있는 반응성이 큰 분자들이 교반에 의해 서로 접촉하기 쉬워지기 때문으로 보인다.

그러나 $N_{Re,a}$ 가 24.5 이상에서 BI, QI가 감소하는 것은 반응 초기에 유동성이 큰 저분자 물질들이 급격히 방출되면서 점도가 상승되어 메조페이즈의 성장과 합체에 영향을 미쳤기 때문이다.

따라서 열처리시 계의 방출량을 적절히 조절함으로써

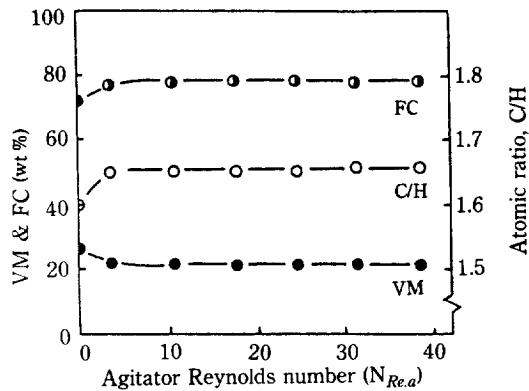


Fig. 5. VM, FC & C/H ratio versus agitator Reynolds number. \bar{V}_o : 31.4 cm/min.

메조페이즈의 성장과 합체를 촉진 또는 지연시킬 수 있을 것이다. Fig. 5는 430°C에서 2시간 열처리한 경우 교반속도에 따른 휘발분(Volatile Matter, VM)과 고정탄소(Fixed Carbon, FC)의 함량 및 C/H 비의 관계를 나타낸 것으로 $N_{Re,a}$ 가 3.5가 될 때까지는 저분자 물질과 방향족환의 측쇄들이 쉽게 분리, 방출되어 휘발분이 감소하기 때문에 방향족 구조를 갖는 고분자량 물질의 함량이 높아져 고정탄소는 증가하고 있다. 따라서 C/H 비도 증가하고 있다.

그러나 $N_{Re,a}$ 가 3.5를 넘어서면 더 이상의 변화는 나타나지 않고 휘발분과 고정탄소량이 일정한 경향을 나타내었다.

Fig. 6은 430°C에서 2시간 열처리한 경우 교반속도에 따른 조직변화를 편광현미경으로 관찰한 것이다. 교반을 하지 않은 경우(a)는 전형적인 구형의 메조페이즈들이 형성되나 교반을 한 경우는 전체적으로 메조페이즈 구체가 변형되고 미세하게 깨어져서 이방성 핏치와 복잡하게 섞여 있는 구조를 나타내며 교반속도가 증가함에 따라 교반 방향으로 점차 배향되어 침상구조를 갖는데 이는 Balduhn과 Fitzer[11]의 결과와도 일치하였다. 즉 $N_{Re,a}$ 가 10.5까지는 미세하게 깨어진 메조페이즈들이 등방성 핏치내에 무질서하게 emulsion되어 있으나, 그 이상에서는 교반 방향으로 배향되어 $N_{Re,a}$ 가 38.5에서는 완전히 배향된 것을 알 수 있다.

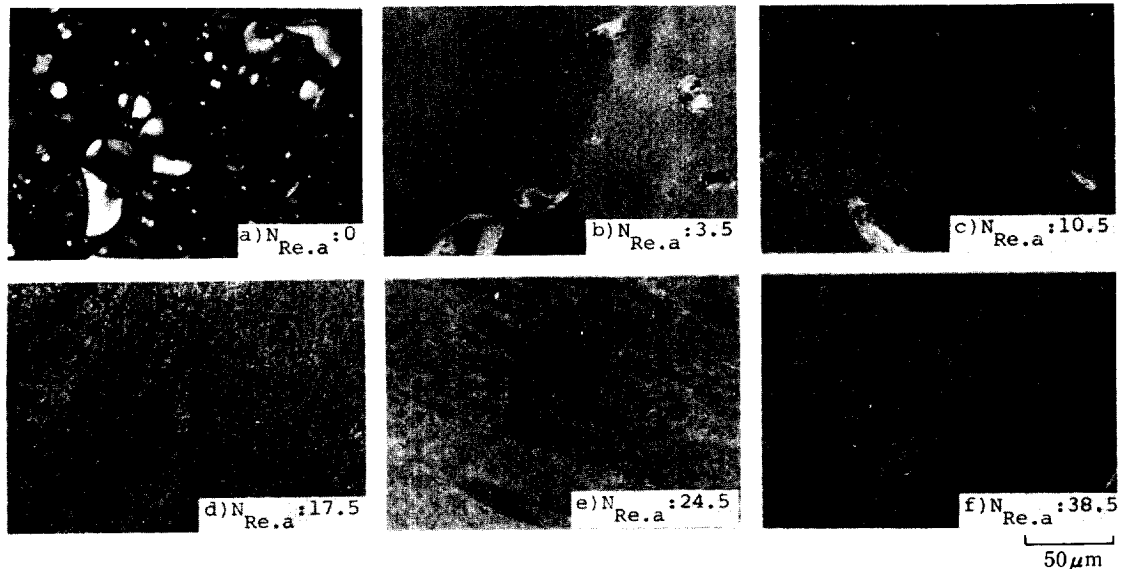


Fig. 6. Optical structures of mesophase pitch formed at different agitator Reynolds number. \bar{V}_o : 31.4 cm/min.

따라서 배향의 정도는 교반속도에 크게 의존함을 알 수 있다.

3-3. 열처리시 N_2 -blowing 속도의 영향

Fig. 7은 질소가스의 superficial velocity(\bar{V}_o)에 따른 BI, QI 및 수율의 관계를 나타낸 것으로 \bar{V}_o 가 증가함에 따라 수율은 감소하고 BI와 QI는 급격히 증가하며, \bar{V}_o 가 31.4 cm/min 이상에서는 서서히 감소하는 경향을 나타내었다.

\bar{V}_o 가 31.4 cm/min 이하에서는 열처리 온도와 시간이 동일함에도 불구하고 수율과 BI, QI가 급격하게 변하는 것은 3-2에서도 설명했듯이 \bar{V}_o 가 증가함에 따라 저분자 물질이 효과적으로 계외로 방출되면서 단시간 열처리에 의해 쉽게 메조페이스로 전환되는 것으로 알려진 mesogen 성분[18]의 함량이 높아져 이들이 메조페이스로 전환되면서 BI, QI 함량이 증가했기 때문이다.

그러나 이와 같은 BI, QI의 증가는 저분자 성분의 계외 방출에 따른 수율의 감소에 대한 영향도 포함되어 있으므로 \bar{V}_o 가 9.4 cm/min 일 때를 기준으로 하여 수율의 영향을 감안하면 \bar{V}_o 에 따라 BI와 QI는 각각 최대 8, 10 wt% 정도 증가하였다.

이와 같은 결론은 동일한 열처리 조건하에서 초기 시료량이 많을수록 QI의 생성이 느리다는 山田, 今村[15]의 보문으로부터도 간접적으로 유추할 수 있다.

한편 \bar{V}_o 가 31.4 cm/min 이상에서는 오히려 BI, QI가 감소하는 경향을 나타내고 있음은 반응 초기에 저분자 물질이 쉽게 방출되어 메조페이스의 성장과 합

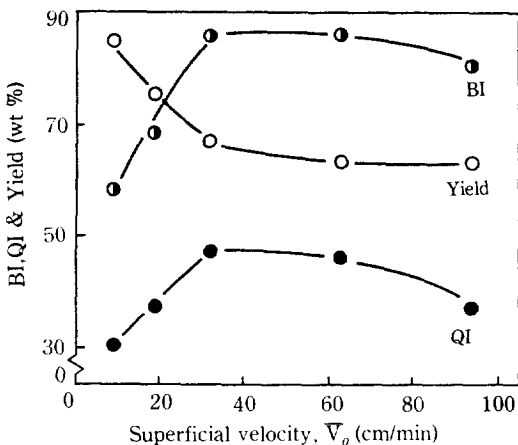


Fig. 7. BI, QI & yield versus superficial velocity of N_2 gas. $N_{Re,a}$: 24.5.

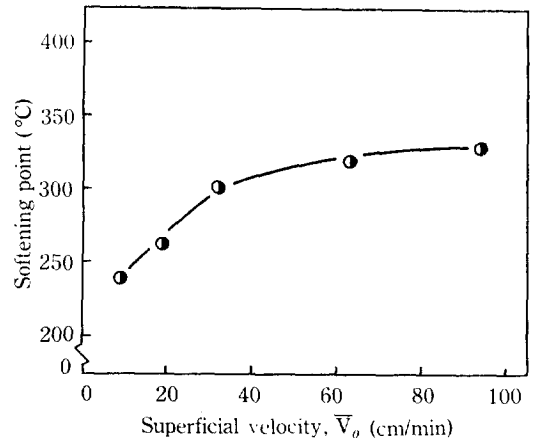


Fig. 8. The variation of softening point with superficial velocity of N_2 gas. $N_{Re,a}$: 24.5.

체가 제대로 일어나지 못한 상태에서 핏치의 점도가 급격히 증가하여 메조페이스의 형성이 억제되었기 때문이다. \bar{V}_o 에 따른 점도의 증가현상은 열처리 후 핏치의 연화점 상승으로부터 간접적으로 유추할 수 있으며, Fig. 8에 나타낸 것처럼 \bar{V}_o 가 증가할수록 연화점은 240°C (\bar{V}_o : 9.4 cm/min)에서 330°C (\bar{V}_o : 94.3 cm/min) 정도까지 상승하였다.

메조페이스 형성에 점도가 미치는 영향은 Hot stage 관찰로부터도 알 수 있다. Hot stage에 미량의 시료를 넣고 열처리할 때 시료량에 비해 질소유량이 상당히 크기 때문에 핏치의 점도가 급격히 상승되어 메조페이스 구체들이 성장, 합체하지 못하고 미세한 mosaic 구조를 갖는다는 Uemura[19]의 보문으로부터도 점도의 영향을 알 수 있다.

따라서 열처리시 핏치의 점도 변화는 메조페이스 형

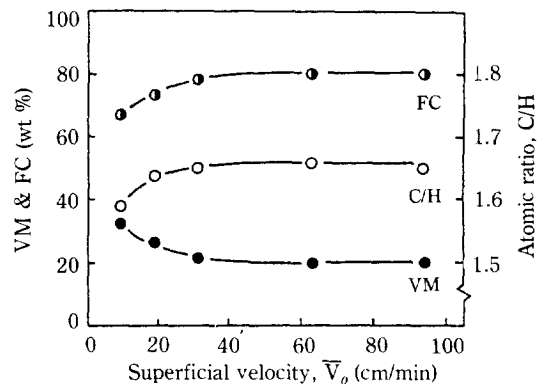


Fig. 9. VM, FC & C/H ratio versus superficial velocity of N_2 gas. $N_{Re,a}$: 24.5.

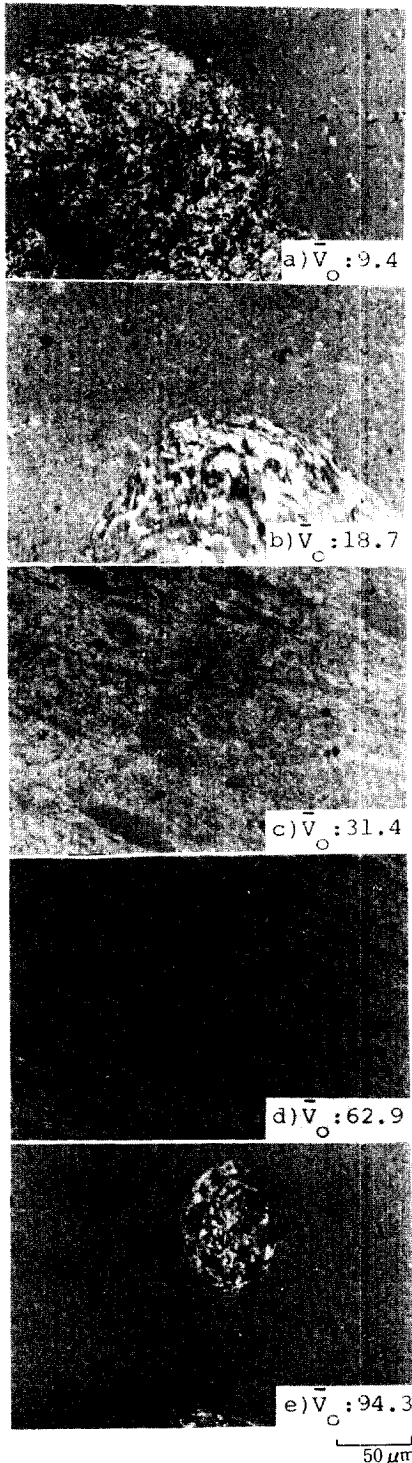


Fig. 10. Optical structures of mesophase pitch formed at different superficial velocities of N₂ gas. $N_{Re,a}$: 24.5.

성에 상당히 큰 영향을 미치며, 이의 제어가 곧 최종적인 메조페이즈 구조를 제어하는 길일 것이다.

Fig. 9는 \bar{V}_O 에 따른 VM, FC 및 C/H 비의 변화로 \bar{V}_O 가 31.4 cm/min 이하에서는 VM 이 감소하면서 FC 와 C/H 비는 증가하는 반면, 그 이상에서는 이들이 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 이는 앞에서도 언급했듯이 \bar{V}_O 의 증가에 따라 저분자 성분이 방출되었기 때문이다.

Fig. 10은 \bar{V}_O 에 따른 메조페이즈의 조직 변화를 나타낸 것이다. Fig. 7에서도 설명했듯이 \bar{V}_O 가 증가함에 따라 메조페이즈의 함량은 증가하고 교반 방향으로 배향된 경향을 나타내고 있으나(a-d), \bar{V}_O 가 94.3 cm/min 인 경우(e)는 오히려 메조페이즈의 함량이 감소한 것을 알 수 있다. 이와 같은 구조와 함량의 차이는 열처리시 핏치내의 점도 변화에 기인한다.

이상과 같은 결과로부터 교반속도와 N₂-blowing 속도는 메조페이즈 형성에 큰 영향을 미치는 인자임을 알 수 있다. 그러나 이들이 너무 증가하면 핏치내의 점도가 급격히 상승되어 소구체들이 합체 후 재배열되어 평형상태로 전환되기 어렵기 때문에 결함이 많은 이방성 구조가 생성된다.

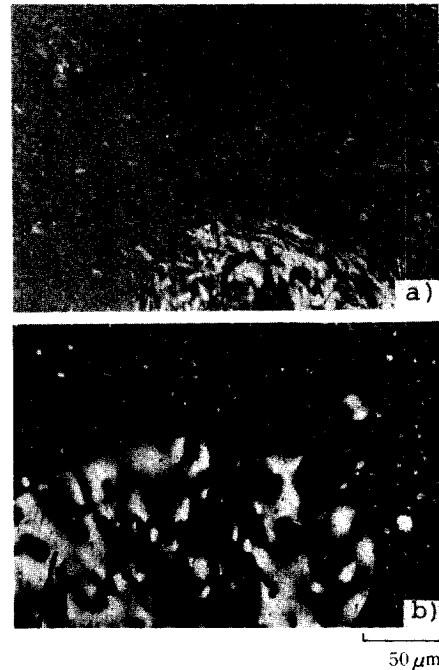


Fig. 11. Optical structures of mesophase pitch heat-treated at 430°C for 2hr.

- a) just prepared under stirring
- b) after annealing

3-4. Annealing의 효과

Fig. 11은 430°C에서 2시간 동안 열처리한 핏치의 조직을 편광현미경으로 관찰한 것으로 a)는 냉각시 핏치가 고화하기 직전까지 교반한 것이고, b)는 냉각시 교반을 중지하여 annealing의 효과를 알아본 것이다. a)로부터 메조페이스는 교반응력에 의해 변형되고 깨어져서 등방성 영역과 복잡하게 섞여 있으나 b)의 경우는 이들이 다시 합체하고 재배열되어 전형적인 구형의 메조페이스를 나타내고 있다.

이로부터 메조페이스 핏치내에 존재하는 QI 성분 자체만은 열에 의해 변형되지 않으나 냉각시 교반을 중지하여 기계적 응력이 없는 상태에서는 Korai와 Mochida[9]의 결과처럼 등방성 성분이 용매 역할을 하여 구형으로 재변형이 일어난 것으로 생각된다.

4. 결 론

납사 타르 핏치의 열처리시 교반속도와 N₂-blowing 속도의 변화가 메조페이스 형성에 미치는 영향은 다음과 같다.

1. 교반속도 (agitator Reynolds number, N_{Rea})와 N₂-blowing 속도의 증가에 따라 메조페이스의 함량은 증가하나 N_{Rea} 와 \bar{V}_o 가 각각 24.5, 31.4 cm/min 이상에서는 반응초기의 급격한 점도 증가로 오히려 감소하는 경향을 나타내었다.

2. 교반에 의해 메조페이스 구체는 변형되고 미세하게 깨어지며, 교반속도의 증가에 따라 교반 방향으로 점차적으로 배향되어 침상구조를 나타내었다.

3. 교반에 의해 변형된 메조페이스는 annealing에 의해 구형의 메조페이스로 재변형되었다.

REFERENCES

- Brooks, J.D. and Taylor, G.H.: *Carbon*, **3**, 185 (1965).
- Brooks, J.D. and Taylor, G.H.: *Chemistry and Physics of Carbon*, **4**, 243 (1968).
- Otani, S., Kokubo, Y., and Koitabashi, T.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3291 (1970).
- 角田 : 炭素材料 入門, 99(1984).
- Kim, H. and Rhee, B.S.: *HWAHAK KONGHAK*, **26**, 178 (1988).
- Kakuta, M., Kooriki, M., and Sanada, Y.: *J. Jpn. Pet. Inst.*, **20**, 7,557 (1977).
- Singer, L.S.: U.S. Patent, 4,005,183 (1977).
- Goodarzi, F. and Murchison, D.G.: *Fuel*, **57**, 12 (1978).
- Korai, Y. and Mochida, I.: *Carbon*, **23**, 1, 97 (1985).
- Sorensen, I.W. and Diefendorf, R.J.: 16th Biennial Conf. on Carbon, Univ., of California, California, 46 (1983).
- Balduhn, R. and Fitzer, E.: *Carbon*, **18**, 155 (1980).
- Chwastiak, S. and Lewis, I.C.: *Carbon*, **8**, 181 (1978).
- Honda, H. and Kimura, H.: *Carbon*, **8**, 181 (1970).
- Kim, J.Y., Ryu, S.K., and Rhee, B.S.: *HWAHAK KONGHAK*, **26**, 486 (1988).
- 山田, 今村 : 炭素, **103**, 159 (1980).
- Griffin, R.R. and Walker, P.L.: 16th Biennial Conf. on Carbon, Univ. of California, California, 16 (1983).
- 大谷, 眞田 : 炭素 化學の基礎, 140 (1980).
- Diefendorf, R.J. and Riggs, D.H.: U.S. Patent, **4**, 208, 268 (1980).
- Uemura, S.: 16th Biennial Conf. on Carbon, Univ. of California, California, 78 (1983).

- Brooks, J.D. and Taylor, G.H.: *Carbon*, **3**, 185