

금속(Ag, Cu, Co)함유 활성탄소섬유의 기공분포

엄상용 · 조태현 · 조규행 · 유승곤[†]

충남대학교 화학공학과
(2000년 5월 22일 접수, 2000년 8월 7일 채택)

Pore Size Distribution of Metal(Ag, Cu, Co)-containing Activated Carbon Fibers

Sang Yong Eom, Tae Hyun Cho, Kyu Haeng Cho and Seung Kon Ryu[†]

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University
(Received 22 May 2000; accepted 7 August 2000)

요 약

Ag, Cu와 Co를 각각 1 wt% 함유시킨 석유 찌꺼기 활성탄소섬유를 제조하고, 활성화조건에 따른 기공분포를 조사하였다. 금속함유 탄소섬유는 금속을 함유하지 않은 탄소섬유보다 burn-off 경향이 컸는데 이는 금속이 탄소의 활성화를 촉진시켰기 때문이며 Co가 Cu나 Ag보다 크게 촉진시켰다. 각각의 활성화에너지는 93, 141, 175 kJ/mole로 금속을 함유하지 않았을 때의 184 kJ/mole보다 작았다. 1 wt%의 금속을 함유한 활성탄소섬유의 등온흡착곡선은 금속을 함유하지 않은 활성탄소섬유와 마찬가지로 전형적인 Type I을 보이나, Co함유 활성탄소섬유는 hysteresis 현상과 높은 상대압력에서 꼬리가 올라가는 중기공의 특성을 함께 보인다. Ag나 Cu함유 활성탄소섬유는 활성화에너지가 낮음에도 불구하고 평균 18-20 Å의 미세공이 발달하나 Co함유 활성탄소섬유는 미세공과 함께 30-40 Å 및 200-300 Å의 중기공이 발달되었다.

Abstract – 1 wt% Ag, Cu and Co-containing Activated Carbon Fibers(ACFs) were prepared and the pore size distributions depending on the activation condition were investigated. The burn-offs of metal-containing carbon fibers(CFs) are higher than that of non metal-containing CFs, because the metal accelerates the activation of carbon. Cobalt is better accelerator than copper and silver. Activation energies of three metal-containing CFs were 93, 141 and 175 kJ/mole, respectively, which were lower than that, 184 kJ/mole, of non metal-containing ACF. The isotherms of 1 wt% metal-containing ACFs were typical Type-I such as non metal-containing ACF. However, Co-containing ACF has mesoporous pores with hysteresis loop and rising tag at high relative pressure. Ag and Cu-containing ACFs have the average pore size of 18-20 Å in spite of low activation energy, while Co-containing ACF has two mesoporous regions of 30-40 Å and 200-300 Å with micropores.

Key words: Pore Size Distribution, Metal, Activated Carbon Fiber, Activation

1. 서 론

활성탄의 느린 흡착속도와 비표면적의 한계를 증강하기 위한 새로운 흡착제로서 섬유상 활성탄(활성탄소섬유: Activated Carbon Fiber)이 많이 연구되고 있다[1-3]. 그러나 활성탄소섬유는 작고 균일한 미세공 분포를 갖고 있으므로 물속에 녹아 있는 유기화합물, SO_x , NO_x , 또는 폐놀 등 분자량이 큰 환경오염물질의 흡착과 촉매의 담체로 이용하기에는 적절하지 못한 결점이 있다. 이러한 결점을 보완하기 위하여 최근에는 활성탄소섬유에 다양한 관능기를 부여하여 선택성 및 흡착능력을 증가[4]시키거나, 촉매적 활성화[5] 또는 탄소섬유 제조시 금속을 첨가[6]하여 중기공을 발달시키는 연구가 관심을 불러일으키고 있다.

Nippon Chem. Ind. Co. Ltd.[7]에서는 H_2S 의 탈취효과를 높이기 위해 표면에 Mn을 침착한 활성탄소섬유를 개발하였고, Oya 등[6-8]은 흡착효과를 높이기 위해 Mn, Ag, Pt 또는 Co 등을 함유한 활성탄소섬유를

개발하였다. Ryu 등[9]도 0.1-5 wt%의 Ag를 함유한 찌꺼기 활성탄소섬유를 개발하고 기공분포 변화를 위한 활성화조건을 보고한 바 있으며, Cho[10]는 금속함유 전구체 찌꺼기의 방사성을 향상시켜 금속함유 활성탄소섬유의 제조를 쉽게 하였다. 그러나, 금속을 함유한 활성탄소섬유의 연구는 이제 시작단계이며 전구체 및 금속에 따라 생성되는 기공의 구조와 분포도가 다를 것이므로 이에 대한 체계적인 연구가 요구된다.

본 연구는 Ag, Cu와 Co를 1 wt% 함유시킨 찌꺼기 탄소섬유를 제조한 후 수증기로 활성화하여 활성탄소섬유를 제조하는 과정에서 활성화 조건과 함유금속의 종류에 따른 활성탄소섬유의 기공분포를 조사하는데 목적이 있다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 실험에서는 남사분해잔유물(Naphtha Cracking Bottom oil, (주) SK)을 열처리한 등방성 석유계 찌꺼기를 탄소섬유의 전구체로 사용하였

[†]E-mail: skryu@hanbat.chungnam.ac.kr

Table 1. Characteristics of isotropic pitch

Elementary analysis(wt%)			Atomic ratio (C/H)	Benzene insoluble (BI, wt%)	Quinoline insoluble (QI, wt%)	Softening point (°C)
C	H	N				
97.1	2.72	0.18	2.97	46.7	1.2	255

다. Table 1에 전구체 찻치의 물성을 제시하였다. 금속함유를 위한 화학약품은 시약급의 Silver nitrate(AgNO_3 , 99.8%, M.P.=212 °C, density=4.35 g/cm³, Kojima), Copper(II) acetylacetonate($[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2\text{Cu}$, 97%, M.P.=284-288 °C, Aldrich), Cobalt(II) acetylacetonate($[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2\text{Co}$, 97%, M.P.=165-170 °C, Aldrich)를 사용하였다.

2-2. 실험방법

금속함유 탄소섬유는 Cho[10]가 제시한 방법에 의해 제조하였다. 즉, 열처리한 등방성 전구체 찻치에 탄소섬유내 Ag, Cu, Co의 양이 각각 1 wt%가 되도록 정량된 화학약품을 막자사발로 분쇄하여 혼합한 후 300 °C에서 용융방사하였다. 방사기는 자체 제작한 소형 방사구(0.5 mm)를 가진 방사기로서 온도가 정확히 조절되는 전기로 가열된다. 방사는 질소가스를 주입하여 가압(6.5 atm)에 의해 실행되고, 회전속도를 조절할 수 있는 권취기에 의해 권취되었다. 그 결과 직경 약 30 μm 의 찻치섬유를 얻었다. 이를 분당 1 °C의 승온속도로 280 °C까지 승온한 후 2시간 동안 공기분위기에서 안정화하고, 질소분위기에서 1,000 °C까지 분당 10 °C의 승온속도로 가열한 후 그 온도에서 30분간 탄화시켜 탄소섬유를 얻는다. 비교를 위하여 금속이 함유되지 않은 탄소섬유를 제조하였으며 이를 reference로 명명하였다.

탄소섬유의 활성화는 시료를 5 cm 정도의 길이로 자르고 2 g씩 취하여 Fig. 1에 제시한 활성화로의 석영관(내경 4.5 cm)에 넣은 후 800, 850 및 900 °C의 온도에서 시간을 변화시키며 수행하였다. 활성화가스는 수증기를 사용하였고, 통과되는 수증기량은 830 ml/min으로 조절하였다. 운반기체로 질소를 이용하였으며 수증기와 질소는 500 °C로 조절된 혼합예열기에서 예열하여 공급하였다.

제조된 활성탄소섬유는 무게를 측정하여 burn-off(%)를 계산하였고, Arrhenius식에 의거 각 탄소섬유의 활성화에너지를 계산하였다. 주사전 자현미경(SEM)에 의해 섬유의 표면을 관찰하였으며, 비표면적측정장치(Micromeritics, ASAP 2010)를 이용하여 77 K에서 질소를 흡착시켜 등온흡착곡선을 구한 후 BET식에 의한 비표면적 및 평균 기공지름과 BJH(Barrett, Joyner and Halenda)식에 의한 기공분포 등을 계산하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 활성화 가스의 영향

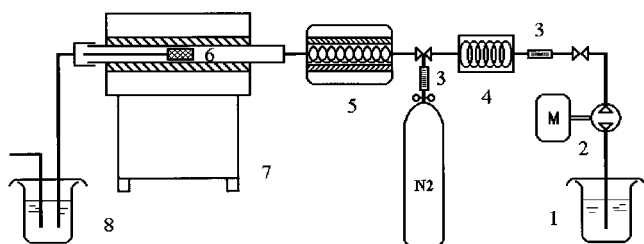


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for CF activation.

1. Water
2. Peristaltic pump
3. Flow meter
4. Steam generator
5. Mixer & Preheater
6. Sample pot
7. Activation furnace
8. Absorber

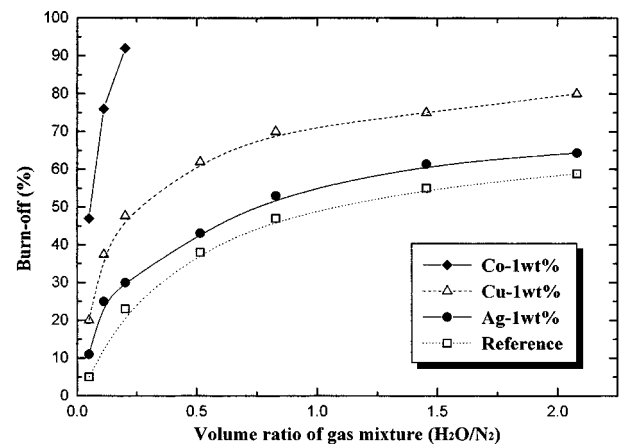


Fig. 2. Burn-off of metal-containing CFs with respect to volume ratio of gas mixture at 900 °C for 30 min.

활성화 온도 및 시간을 각각 900 °C와 30 min으로 일정하게 한 후 각 탄소섬유에 혼합가스 비율을 다르게 공급하여 활성화한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 탄소섬유는 수증기 비율이 증가함에 따라 초기 burn-off가 크게 증가하였으나 0.83 이상에서는 변화가 완만해졌다. 이 값은 Kim과 Hong[11]이 제시한 값 3.4와는 많은 차이가 있다. Kim과 Hong은 수증기 및 질소의 양을 각각 1,700 ml/min, 500 ml/min으로 공급하였지만 본 실험에서는 각각 0.5배 및 2배인 830 ml/min, 1,000 ml/min으로 하여 상대적으로 낮은 혼합비율을 갖게 하였다. 이는 Lee 등[12]이 제시한 바와 같이 수증기량이 너무 많이 공급되면 반응이 격렬하게 일어나서 표면에 세공을 만들기보다는 중첩된 탄소판들이 벗겨져 나가기 때문이므로 중량감소를 줄이고 표면적을 증가시키기 위하여 수증기량을 소량으로 통과시키되 불활성가스를 많이 공급하여 이들을 잘 분산시키도록 하였다. 그림에서와 같이 혼합가스의 비율이 0.83 이상으로 공급하여도 burn-off는 크게 증가하지 못하므로 혼합비율을 0.83으로 결정하였으며 이후 실험에서는 0.83으로 일정하게 하였다. Co함유 탄소섬유는 활성화 온도의 영향이 매우 크므로 900 °C, 30 min 조건에서 혼합가스 비율이 0.5 이상일 때 모두 burn-off되었다.

3-2. 함유 금속의 영향

활성화 온도 800, 850, 900 °C에서 각 탄소섬유의 활성화 시간과 활성화 정도(burn-off)와의 관계를 Fig. 3에 제시하였다. 그림의 (a)에 보인 바와 같이 활성화 온도 800 °C에서는 활성화 시간이 40분까지 증가하여도 reference 및 Ag, Cu함유 탄소섬유는 20% 이하의 낮은 burn-off를 보이고 있다. 그러나 Co함유 탄소섬유는 활성화 초기에 급격한 burn-off를 보이며 (b), (c)와 같이 온도가 증가함에 따라 크게 증가한다. 또한 동일 활성화 온도 및 시간에서 burn-off의 크기는 Co, Cu, Ag, reference의 순서를 따르며 이상의 결과는 활성화 에너지의 차이 때문으로 믿어진다.

각각의 탄소섬유에 대하여, 활성화반응초기의 중량감소 속도로부터 얻은 활성화 속도와 온도변화에 대한 관계를 도시하면 Fig. 4와 같은 결과를 보인다. Arrhenius식에 의거 기울기로부터 각각의 활성화 에너지를 계산하여 Table 2에 정리하였다. 탄소섬유의 활성화시 섬유내부에 있는 금속입자들이 열에 의해 이동을 함으로써 활성화가 가속된다[6]. 즉, 금속이 탄소섬유의 활성화에 촉매작용을 하기 때문에 금속함유 탄소섬유의 활성화 에너지값이 reference 탄소섬유와 비교할 때 더 낮은 값을 갖는다. 금속입자들의 이동경향은 Co, Cu, Ag의 순서를 따르므로 이 순서로 활성화 에너지가 작고, 탄소섬유의 활성화에 더 크게 작용함을 뜻한다. 특히 Co는 탄소섬유의 활성화에 큰 영향을 주는 촉매

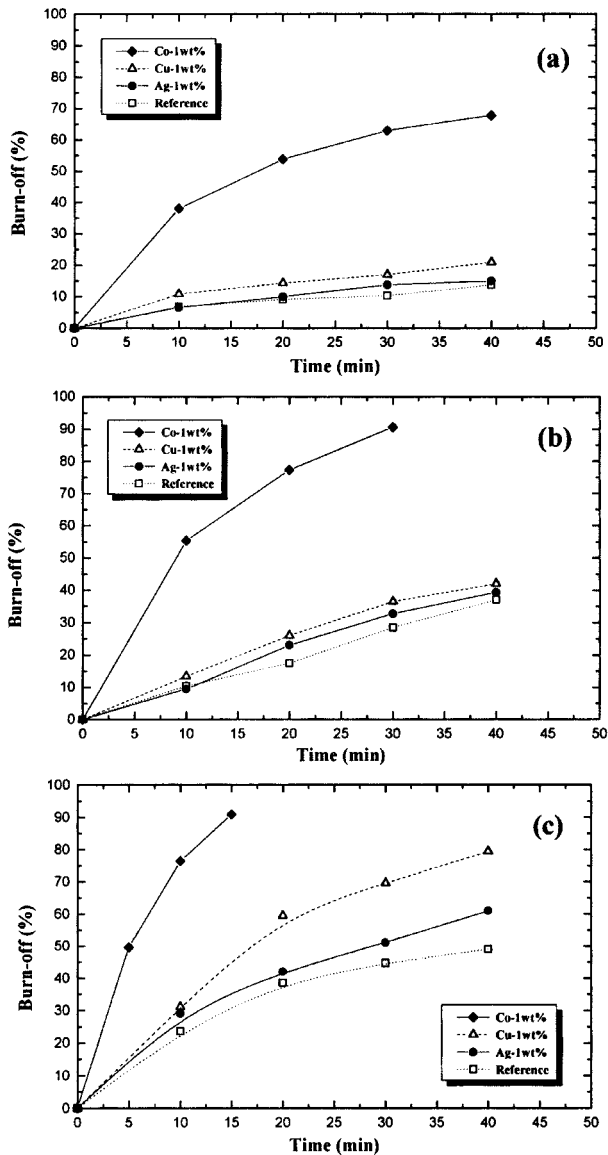


Fig. 3. Burn-off of metal-containing CFs with respect to time at (a) 800 °C, (b) 850 °C, and (c) 900 °C.

임을 알 수 있다. reference에 대한 활성화 에너지는 184 kJ/mole이었는데 이는 Lee 등[12]의 143 kJ/mole, Djuricic과 Polovina[13]의 127.3 kJ/mole과 다소 차이를 보이지만 이는 원료물질과 실험조건의 차이 때문

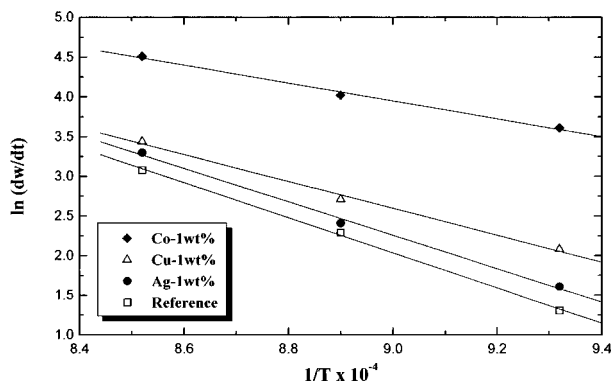


Fig. 4. Arrhenius plot of CF activation.

Table 2. Parameters of activation energy

Metal	1/Temp.(K)	ln(dw/dt)	Activation energy(kJ/mole)
Ref	9.32×10^{-4}	1.31	184
	8.9×10^{-4}	2.29	
	8.52×10^{-4}	3.08	
Ag	9.32×10^{-4}	1.61	175
	8.9×10^{-4}	2.41	
	8.52×10^{-4}	3.3	
Cu	9.32×10^{-4}	2.08	141
	8.9×10^{-4}	2.71	
	8.52×10^{-4}	3.44	
Co	9.32×10^{-4}	3.61	93
	8.9×10^{-4}	4.02	
	8.52×10^{-4}	4.51	

이라 생각된다.

3-3. 활성화 온도 및 시간의 영향

Fig. 3에서 알 수 있는 것처럼 각 탄소섬유의 burn-off 정도는 활성화 온도가 증가함에 따라 증가하며 또한 뚜렷한 차이를 나타낸다. 활성화 시간이 증가하면 burn-off도 따라서 증가함을 볼 수 있으나 시간변화에 따른 burn-off의 증가는 점점 완만하게 됨을 알 수 있다.

그림 (c)에서 Co함유 탄소섬유는 900 °C에서 20분 이상 활성화하면 섬유가 완전히 burn-off됨을 알 수 있다. 즉, Co함유 탄소섬유는 다른 탄소섬유보다 더 작은 활성화 에너지를 가지므로 쉽게 burn-off된다. 따라서 Co함유 탄소섬유의 활성화는 상대적으로 낮은 온도 및 시간이 요구된다.

Fig. 5는 reference와 Cu함유 탄소섬유의 활성화 전 (a), (c) 및 900 °C, 30 min 활성화한 후 (b), (d)의 표면변화를 나타내는 SEM사진이다. 사진에서 보듯이 (b), (d)는 burn-off가 각각 45%, 70%이어서 잔류무게가 원료의 55%, 30%에 지나지 않지만 섬유의 형태를 그대로 유지하고 있으며 두께의 변화도 16, 29 μm 에서 15, 27 μm 로 약 6-9% 감소된 것으로 보아 활성화시 섬유의 내부에 무수한 미세공들이 발달되었음을 추측할 수 있다. 이는 Ag와 Co함유의 경우에도 마찬가지이다.

Oya 등[6]은 폐놀수지계 Co함유 탄소섬유의 경우, 섬유의 표면에 수평으로 열은 줄무늬가 관찰됨을 보였는데 이는 금속함유로 인한 불량의 방사성 때문으로 설명할 수 있다. 본 연구에서도 Fig. 5의 (c), (d)에서 관찰할 수 있듯이 금속함유시 reference와는 달리 줄무늬 모양은 아니나 섬유표면이 거칠어짐을 관찰할 수 있었다. Oya 등과 다른 표면특성은 사용한 전구체 찌트치와 제조방법이 달랐기 때문으로 판단된다.

3-4. 등온흡착곡선 및 기공분포

Reference 및 각 금속함유 활성탄소섬유의 등온흡착곡선을 Fig. 6에 나타내었다. Co함유 활성탄소섬유를 제외하고 모든 등온흡착곡선은 Type I의 형태를 보여주었다. 이는 실험에서 얻은 금속함유 활성탄소섬유에 발달된 세공들은 대부분이 미세공임을 뜻한다.

Co함유 활성탄소섬유의 경우는 상대압력이 낮았을 때는 Type I의 형태를 보이나, 상대압력이 증가함에 따라 흡착량이 약간씩 증가하며 상대압력 0.4 이상에서 hysteresis 현상이 나타남으로써 중기공이 발달하였음을 알 수 있고, 특히 1.0에 가까워짐에 따라 흡착량이 급격히 상승함으로써 외부표면(큰 중기공은 외부표면으로 간주됨)에도 다중층 흡착이 이루어짐을 관찰할 수 있다. 이는 Gregg와 Sing[2]이 설명한 바와 같이 중기공의 모세관응축에 의한 것으로 믿어진다. Sing이 제시한 α_s 법[14]에 의하여 구한 Cu함유 활성탄소섬유(900 °C, 20 min)와 Co함유 활성탄소섬유(900 °C, 5 min)의 중기공면적은 각각 40, 120 m^2/g 으

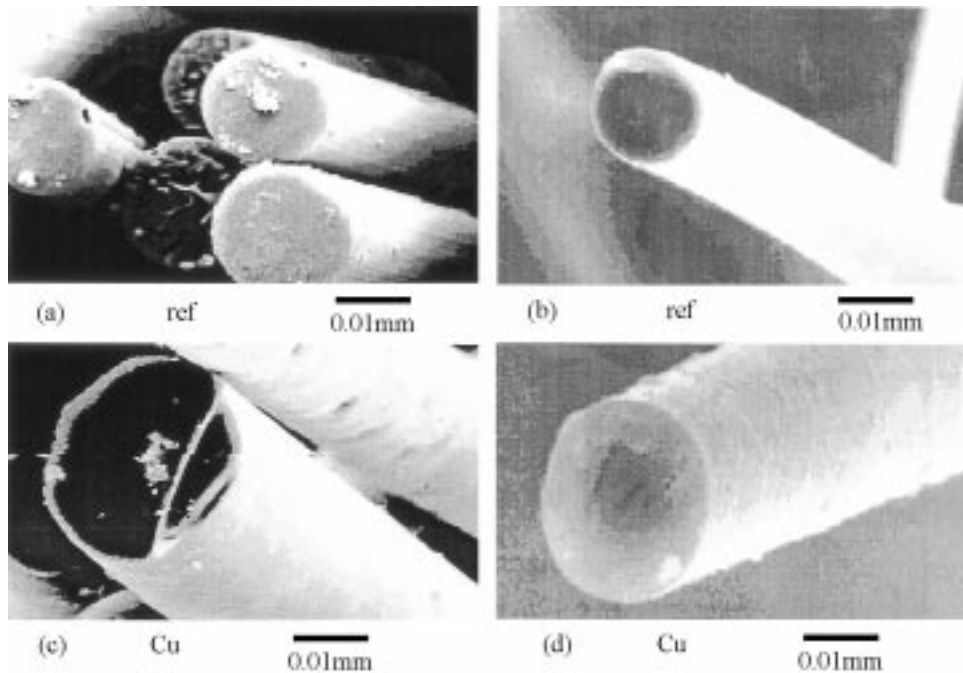


Fig. 5. SEM photos of (a) reference CF, (b) reference ACF, (c) Cu-containing CF and (d) Cu-containing ACF.

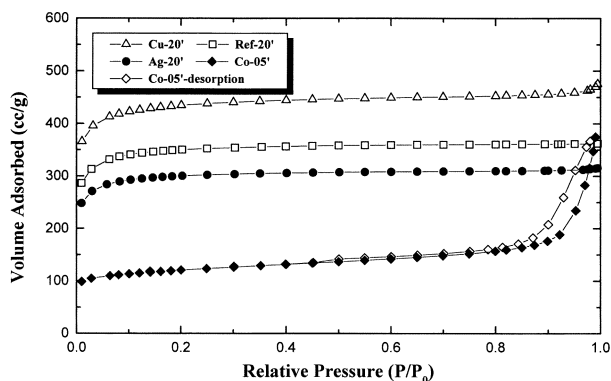


Fig. 6. Adsorption isotherm of N_2 at 77 K for metal-containing ACFs activated at 900 °C.

로서 비표면적 1,460, 410 m^2/g 의 3%, 29%이다. 즉, Cu함유 활성탄소섬유는 중기공이 거의 발달하지 않은 반면 Co함유 활성탄소섬유는 미세공과 함께 중기공이 많이 발달되었음을 의미한다.

Fig. 7에는 각각의 온도에서 burn-off에 따른 Cu, Co함유 활성탄소섬유의 비표면적변화를 도시하였다. 그림의 (a)와 (b)를 비교해 보면 동일 burn-off에서 Cu를 함유한 활성탄소섬유의 비표면적이 더 큰 것을 알 수 있는데 이것은 Cu함유 활성탄소섬유는 미세공이 발달한 반면 Co함유 활성탄소섬유는 Co 원자가 촉매작용을 하여 미세공의 크기를 확대시켜 중기공이 발달하였기 때문이다. 또한 (a), (b) 두 경우 모두 burn-off가 증가함에 따라 비표면적도 증가하였는데, 같은 burn-off에서는 활성화 온도가 낮을수록 비표면적이 약간 더 큰 것을 알 수 있다. 이것은 높은 온도에서 활성화할 경우 미세공 발달과 더불어 섬유의 외부표면이 깎여 나가기 때문에 같은 burn-off일지라도 더 낮은 비표면적을 갖게 되는 것이다. 그러나 동일 burn-off에 도달하기 위해서는 낮은 활성화 온도일 경우 상대적으로 긴 활성화 시간이 요구되므로 낮은 온도에서 활성화하는 것이 좋다고는 볼 수 없다.

Fig. 8에는 900 °C에서 활성화한 각 금속함유 활성탄소섬유의 burn-off

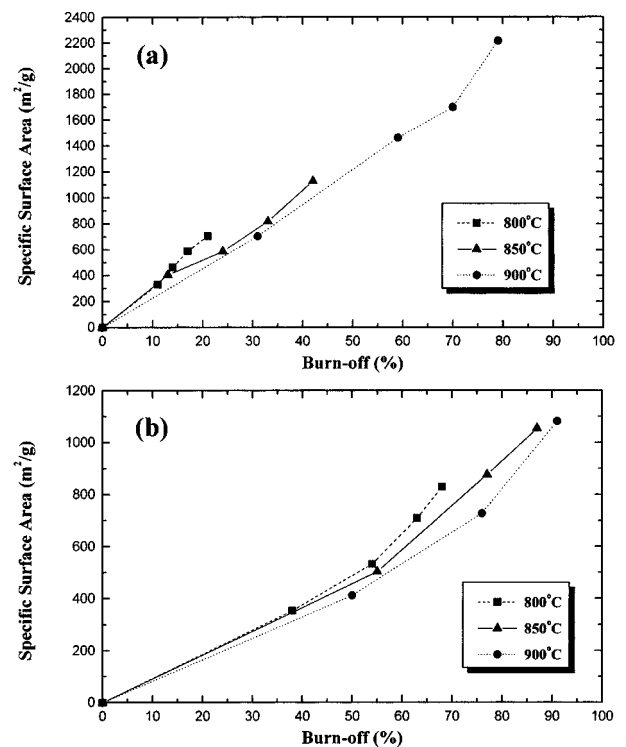


Fig. 7. Specific surface areas of (a) Cu, (b) Co-containing ACFs with respect to burn-off.

에 따른 비표면적을 나타내었다. 그림에서 약 60%의 burn-off에서 reference, Ag 및 Cu함유 활성탄소섬유는 1,500 m^2/g 이상의 높은 비표면적을 갖는 반면, Co함유 활성탄소섬유는 약 600 m^2/g 의 상대적으로 낮은 비표면적을 보이는데 이것은 Co함유 활성탄소섬유가 중기공을 갖고 있기 때문이다. 이것은 Oya 등[6]의 연구결과와 유사하다. Oya 등은 8-55% burn-off 범위에서 Co함유량에 따라 다소 차이는 있지만 비표면적은

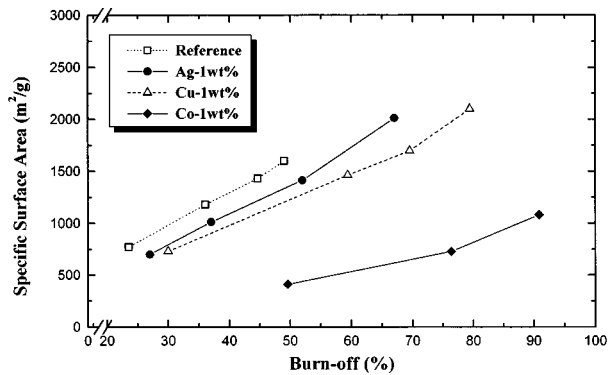


Fig. 8. Specific surface area of metal-containing ACFs activated at 900 °C with respect to burn-off.

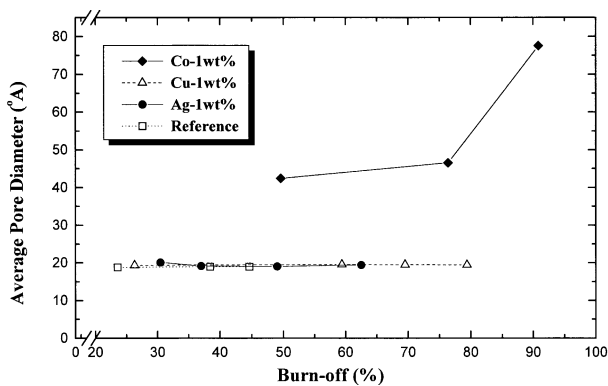


Fig. 9. Average pore diameter of metal-containing ACFs activated at 900 °C with respect to burn-off.

대략 600-840 m²/g의 범위라고 보고하였다.

Ryu 등[9]의 연구결과에 따르면, 0.1 wt% Ag함유 활성탄소섬유는 금속을 함유하지 않은 활성탄소섬유보다 동일 burn-off에서 다소 큰 비표면적을 보이지만, 1 wt%에서는 오히려 약간 작은 값을 보였다. 본 연구에서도 1 wt% Ag와 Cu를 함유한 활성탄소섬유의 비표면적이 동일 burn-off에서 reference보다 작은 값을 갖는데 앞으로 금속의 함량에 따른 비표면적변화 및 중기공의 구조적 특성에 대한 연구가 필요하다.

Fig. 9는 burn-off 증가에 대한 금속함유 활성탄소섬유의 평균 기공지름의 변화를 측정한 결과이다. Ag, Cu함유 활성탄소섬유는 평균 기공지름이 약 18-20 Å으로서 금속을 함유하지 않은 일반 활성탄소섬유의 평균 미세공크기와 유사하였다. 이것은 이들 금속이 burn-off에 촉매역할은 하였지만 금속이 포집된 부분의 세공의 크기는 확대하지 못하였음을 뜻한다. 그러나, Co함유 활성탄소섬유는 평균 기공지름이 40 Å 이상으로서 중기공이 발달됨을 알 수 있으며 burn-off가 높아질수록 평균 기공지름 또한 증가하였다.

Fig. 10에는 900 °C에서 제조한 각 금속함유 활성탄소섬유의 기공지름 분포를 나타내었는데 앞에서 고찰한 바와 같이 Ag, Cu함유 활성탄소섬유는 약 20 Å 이하의 미세공이 주로 발달한 반면, Co함유 활성탄소섬유의 경우 30-40 Å과 200-300 Å에서 각각 피크가 나타나는 것으로 보아 미세공과 함께 중기공이 발달됨을 알 수 있다. 이는 중기공발달을 목적으로 한 Hong 등[5]의 40 Å, Oya 등[6]의 200 Å과 다소 차이를 보이나 이는 원료물질과 실험방법의 차이 때문이라 생각된다. 즉, Hong 등은 상업적으로 시판되고 있는 CH700-20(Kuraray)와 CoCl₂를 사용하여 촉매적 활성화의 방법을 택하였고, Oya 등의 경우에는 novolac-type phenolic resin(Gun-ei Chemical Co.)과 본 실험에서 사용한 cobalt(II)

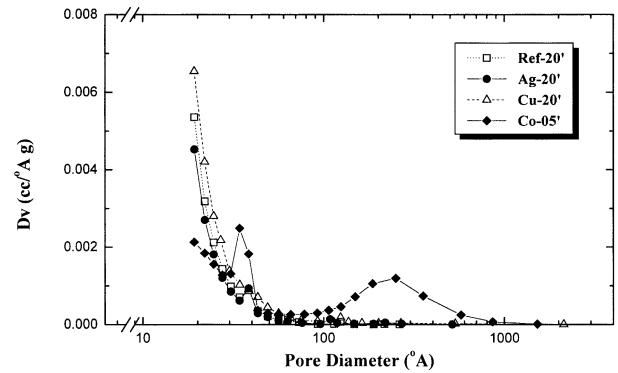


Fig. 10. Pore size distribution of metal-containing ACFs activated at 900 °C.

acetylacetonate를 사용하여 함침의 방법으로 금속을 함유시켰다.

4. 결 론

금속(Ag, Cu, Co)을 1 wt% 함유한 펄치계 탄소섬유를 제조하고 수증기와 질소의 혼합가스로 활성화시켜 활성탄소섬유를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 금속함유 탄소섬유는 금속을 함유하지 않았을 때보다 Co, Cu, Ag함유 순으로 burn-off 경향이 컸는데 이는 이들 순서대로 금속이 탄소의 활성화에 촉매역할을 했기 때문이며 각각의 활성화 에너지는 93, 141, 175 kJ/mole이었고, 금속을 함유하지 않은 탄소섬유는 184 kJ/mole이었다.

(2) Ag, Cu함유 활성탄소섬유의 등온흡착곡선은 전형적인 Type I을 보였는데 이는 금속함유량이 1 wt%까지는 미세공이 잘 발달되었음을 뜻하며, Co함유 활성탄소섬유는 상대압력 0.4 이상에서 hysteresis 현상을 보여 중기공이 발달하였음을 예측하였고 특히 상대압력이 1.0으로 접근함에 따라 급격히 상승하면서 외부표면에서의 다중층 흡착을 보였다.

(3) BJH식에 의한 기공분포는 Ag, Cu함유 활성탄소섬유가 평균직경 18-20 Å의 미세공이 발달하였는데 비하여 Co함유 활성탄소섬유는 미세공과 함께 평균직경 30-40 Å과 200-300 Å의 중기공이 발달되는 특성을 보임으로서 금속함유에 의한 중기공 활성탄소섬유를 제조할 수 있는 가능성을 확인하였다.

참고문헌

- Bansal, R. C., Donnet, J. B. and Stoekli, H. F.: "Active Carbon", Marcel Dekker, New York(1988).
- Gregg, S. J. and Sing, K. S. W.: "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd ed., Academic Press, London(1982).
- Donnet, J. B., Wang, T. K., Peng, J. C. M. and Rebouillat, S.: "Carbon Fibers", 3rd ed., Marcel Dekker, New York(1998).
- Shim, J. W. and Ryu, S. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 903(1998).
- Hong, E. H., Jung, Y. H. and Lee, K. H.: *Korean J. Chem. Eng.*, **17**, 237(2000).
- Oya, A., Yoshida, S., Alcaniz-Monge, J. and Linares-Solano, A.: *Carbon*, **33**, 1085(1995).
- Nakahara, M., Abe, Y., Oya, A., Imamura, R., Cazorla-Amoros, D. and Salinas-Martinez de Lecea, C.: 22th Int. Carbon Conference, San Diego, 522(1995).

8. Oya, A., Wakahara, T. and Yoshida, S.: *Carbon*, **31**, 1243(1993).
9. Ryu, S. K., Kim, S. Y., Gallego, N. and Edie, D. D.: *Carbon*, **37**, 1619(1999).
10. Cho, T. H.: Master Dissertation, Chungnam National Univ., Taejon, Korea(2000).
11. Kim, J. Y. and Hong, I. P.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 778(1994).
12. Lee, D. W., Lee, J. K., Rhee, B. S. and Ryu, S. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **27**, 777(1989).
13. Djuricic, L. and Polovina, M.: 4th Int. Carbon Conference, Baden-Baden, 332(1986).
14. Sing, K. S. W., Carrot, P. J. M. and Roberts, R. A.: *Carbon*, **25**, 59(1987).