

Pitch계 활성탄소섬유를 이용한 NO₂ 흡착

문승현[†] · 전상구 · 신대현 · 김광호 · 오창섭*

한국에너지기술연구원

*호서대학교 화학공학과

(2001년 7월 6일 접수, 2002년 1월 22일 채택)

NO₂ Adsorption using Pitch-based Activated Carbon Fiber

Seung-Hyun Moon[†], Sang-Goo Jeon, Dae-Hyun Shin, Kwang-Ho Kim and Chang-Sup Oh*

Waste Utilization Laboratory, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

(Received 6 July 2001; accepted 22 January 2002)

요 약

핏치계 활성탄소섬유(ACF)를 1,100 °C에서 열처리하거나 원료 그대로 사용하여 NO₂ 250-1,000 ppm, O₂ 0-10%, 반응온도 30-70 °C의 조건에서 NO₂의 흡착 및 환원 특성을 고찰하였다. TPD 실험과 DRIFTS 분석으로 NO₂ 흡착종을 분석하였다. ACF상에서 NO₂는 빠른 속도로 환원과 흡착이 이루어졌고, 반응온도가 상승할수록 흡착과 환원점의 출현이 빨라졌으며 정상상태에서 NO₂흡착/환원 비가 증가하였다. NO₂유입농도가 증가하면 흡착속도와 환원속도 모두 빨라져 파괴점 역시 짧은 시간에 나타나고, ACF가 지니고 있는 활성점의 양이 일정함을 알 수 있었다. 산소농도 증가는 NO₂의 흡착속도 증가 및 환원속도 감소로 나타났는데 파괴점의 출현은 흡착과 관계가 있음을 나타내었다. NO₂흡착 후의 TPD 실험에서 발생하는 가스의 O/N 몰비는 흡착시간이 길수록 감소하였으며 일정한 값에 수렴하여 ACF에 흡착된 NO₂는 흡착시간이 길수록(흡착량이 증가할수록) 높은 산화상태에서 낮은 산화상태로 변화됨을 알 수 있었다. 이러한 사실은 DRIFTS 측정에서도 확인되었다. NO₂의 흡착과 환원반응에 관계하는 활성점을 파악하기 위하여 여러 가지 전처리로 ACF표면의 산소관능기 종류와 양을 조절하였고, 이들 시료에서 NO₂의 흡착실험을 한 결과 NO₂의 흡착점은 C=O이고 환원활성점은 vacant carbon이라는 것을 확인하였다.

Abstract – Adsorption and reduction of NO₂ over pitch based ACFs as received and calcined at 1,100 °C were studied in the ranges of concentrations (NO₂: 250-1,000 ppm, O₂: 0-10%) and temperatures (30-70 °C). Temperature-programmed-desorption (TPD) and Diffuse reflectance spectroscopy (DRIFTS) were also applied to analyze adsorbed NO₂ species. Pitch based ACFs showed rapid NO₂ reduction and adsorption. A higher reaction temperature of 70 °C decreased the ratio of NO₂ adsorption to reduction in the stationary state and shortened the time to the breakthrough. Higher NO₂ concentration increased the rates of both adsorption and reduction to shorten breakthrough time, whereas oxygen changed NO₂ profiles, by enhancing NO₂ adsorption rate and decreasing both reduction rate and capacity. The mole ratio of O/N evolved from TPD decreased and converged to a constant value according to NO₂ adsorption time, showing that NO_x species adsorbed on the ACF changed its oxidation state from higher to lower one along with the time of NO₂ adsorption. Such a trend was confirmed by the DRIFTS spectra of the adsorbed NO₂ over the ACF. To investigate active sites for NO₂ adsorption and reduction, the amount and types of oxygen functional groups were controlled by various pre-treatment. NO₂ adsorption on these pre-treated ACF showed that NO₂ adsorption site was C=O and NO₂ reduction site was vacant carbon.

Key words: NO₂, ACF, Reducton, Adsorption, Oxidation

1. 서 론

화석연료의 연소로부터 발생하는 질소산화물(NO_x)의 약 95%는 NO의 형태로 배출되고 나머지는 NO₂인 것으로 알려져 있으며 대기 중에 배출된 NO는 광 산화반응에 의하여 보다 독성이 강한 NO₂로 산화된

다. 따라서 대기중의 NO_x저감은 NO보다 NO₂의 저감에 초점이 맞추어져야 할 것이다. 선택적 촉매 환원 공정(Selective Catalytic Reduction, SCR)은 배기가스의 NO_x 저감에 가장 많이 적용되고 있지만, 300 °C이상의 고온을 필요로 하고, 암모니아나 탄화수소와 같은 환원제의 누출을 피할 수 없다는 단점 등으로 본 연구에서 목적으로 하고 있는 지하공간, 주차장, 터널 등에서의 NO_x저감에는 적용이 어렵다.

이에 대한 대안으로 탄소를 이용한 질소산화물의 흡착 저감 방법이 제시되어, 많은 연구가 진행되고 있는데, 탄소의 흡착능을 이용하여 2

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: shmoon@kier.re.kr

차 오염의 문제를 유발하지 않고 질소산화물을 손쉽게 처리할 수 있다는 장점이 있다. 탄소물질 중에서도 특히 활성탄소섬유는 표면적이 크고, 가벼우며, 미세 기공이 표면에 존재하여 흡, 탈착 속도가 빠르다는 장점을 가지고 있어 SO_x 흡착, NO 산화 등에도 활발한 연구가 이루어지고 있다[1, 2].

본 연구에서는 피치계 ACF상에서 NO_2 의 흡착과 환원반응에 대해 30-70 °C 범위에서 관찰하였다. 산소와 NO_2 의 농도가 NO_2 의 흡착 및 환원에 미치는 영향에 대한 실험도 수행하였다. 여러 가지 흡착시간 동안 NO_2 를 흡착시킨 ACF에 대해 승온탈리 실험(Temperature Programmed Desorption, TPD)을 수행하여 배출되는 가스들(NO , NO_2 , CO , CO_2)을 정량 분석함으로써 ACF표면에 흡착된 NO_x 의 흡착상태를 고찰하였다. 상기의 시료에 대해 확산반사법으로 FT-IR분석을 하여 흡착종을 규명하였다. ACF표면을 다양한 방법으로 전처리하여 표면의 산소관능기 종류와 양을 조절한 시료로 NO_2 의 흡착 및 환원 반응을 수행하여 활성점의 종류를 파악하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. NO_2 흡착 및 환원반응 실험

NO_2 의 흡착 및 환원반응 실험은 내경 10 mm 유리관에 0.2 g의 피치계 ACF(일본 Osaka Gas Co. 제공)를 150 mm 길이로 충전한 흐름형 고정층 반응기에서 수행되었다. ACF는 제공된 상태 그대로(OG20A-As received)이거나 환원분위기에서 1,100 °C로 처리하여(OG20A-H1100) 사용하였으며 이들 시료에 대한 특성을 Table 1에 나타내었다. 반응가스인 NO_2 와 O_2 는 질소를 balance로 하였으며 반응기에 유입되기 전에 혼합되어 각각 250-1,000 ppm과 0-10%로 조절되었다. 반응온도는 30-70 °C 범위에서 조절되었고 반응기 입구와 출구에서 NO농도는 연속적으로, NO_2 농도는 1시간 단위로 가스분석기(Yanagimoto Co. Ltd., ECL-77A, Kyoto)에 의해 측정되었다. ACF에 흡착된 NO_2 의 양은 입구에서의 NO_2 농도와 출구에서의 NO 및 NO_2 의 농도 합과의 차이로부터 계산되었다.

2-2. 승온 탈리 실험(TPD)

TPD 실험에는 U자형 quartz반응기를 사용하였으며, 반응기내에 0.1g의 ACF를 충전한 후 150 °C, He분위기에서 1시간 전처리하여 수분 및 불순물을 제거하고, 상온에서 NO_2 를 흡착시켰다. 흡착이 완료된 후에 상온에서 He으로 1시간 purge하여 섬유 외 표면면에 물리 흡착된 가스들을 제거한 후 20 ml/min He 분위기에서 5 °C/min의 승온속도로 1,000 °C까지 가열하였다. 이때 발생하는 가스 중 NO, NO_2 , CO, CO_2 , H_2O 를 질량분석기로 측정하였으며 calibration을 통하여 정량분석하였다.

2-3. FT-IR 분석

0.1 g의 ACF를 충전하여 535 ppm NO_2/He 20 ml/min로 30 °C에서 흡착시킨 시료를 제조하였다. 흡착 전에 20 ml/min He으로 150 °C에서 1시간, 30 °C에서 각각 1시간동안 purge시키고 흡착시간을 3-24시간으로 하여 시료를 제조한 후 KBr과 혼합하여(KBr/ACF 무게비=200) 분쇄(<200 mesh)하였다. 혼합시료를 cell에 설치하고 수분과 CO_2 peak가 없어질 때까지 질소로 purge하여 대기의 영향을 최소화하였다. 확산반

사법(DRIFTS)으로 측정하였으며 100% KBr을 reference로 하였다. 측정조건은 scan 400, resolution 4 cm^{-1} 로 하였다.

2-4. ACF의 전처리

ACF표면에 존재하는 산소관능기들은 반응의 활성점으로 작용하며 그 종류에 따라 역할이 다른 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 ACF표면에 존재하는 대표적인 산소관능기인 C=O기와 C-OH기의 양을 조절하였다. ACF(1)을 115 °C에서 70% 질산으로 3시간 처리한 후 증류수로 충분히 세척하여 carboxyl기(COOH)와 phenolic hydroxyl group(COH)가 풍부한 시료(2)를 제조하였고, 환원분위기에서 1,000 °C 처리하여 표면의 산소관능기가 탈리된 시료(3)와 이 시료를 공기분위기, 350 °C에서 1시간 처리하여 C=O기가 많은 시료(4)를 제조하였다[3, 4].

3. 결과 및 고찰

3-1. ACF상에서 NO_2 의 흡착과 환원 특성

Fig. 1은 OG20A-As received와 -H1100을 이용하여 500 ppm NO_2/N_2 를 $\text{W/F}=2 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$ 의 조건으로 30 °C에서 10시간 동안 흡착시킨 결과를 나타낸 것으로, NO_2 가 유입된 후 30분 이내에 NO의 발생이 있어 환원이 시작되었음을 보여준다. 또한 이때 흡착도 동시에 진행되어 8.5시간 동안 NO_2 는 배출되지 않고 있다(OG20A-H1100). OG20A-As received의 경우에도 유사한 경향을 보이고 있으나 NO_2 의 완전 흡착시간이 짧다(6.5시간). 고온에서 열처리되어 표면의 산소관능기가 적은 탄소표면에 NO_2 가 흡착, 환원되면서 NO를 발생시키고 ACF표면에 C=O기를 형성한다. 여기에 추가로 NO_2 가 흡착되어 보다 많은 양(긴 시간)의 NO_2 가 흡착될 수 있음을 알 수 있다. NO_2 가 배출되지 않는 동안의 흡착/환원비는 약 0.94로 일정하며, 과과점 이후에 흡착 및 환원 모두 급격히 줄어들고 NO_2 가 배출되는 경향을 보이고 있다. 이는 일정 시간 동안의 흡착에 의해 NO_2 가 흡착 또는 환원되는 활성점이 급격히 소모되었음을 보여준다.

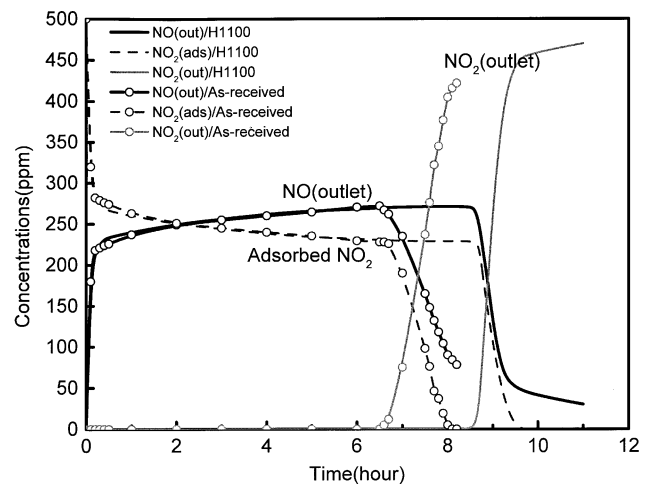


Fig. 1. Profiles of adsorption and reduction of NO_2 over ACF.

ACF: OG20A-As received and -H1100, W: 0.2 gr, NO_2 : 500 ppm, W/F: $2 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$, Temp.: 30 °C, R.H.: 0%

Table 1. Some properties of a pitch based OG 20A ACF's

Item	Elemental analysis (wt%)					Surface area (m^2/g)	Total pore volume (ml/g)	Pore size (\AA)
	C	H	N	O(diff.)	Ash			
OG20A-As received	95.5	0.9	0.3	2.8	0.5	1,894	0.81	5.3
OG20A-H1100	97.29	0.32	0.31	2.08	0.54	1,568	0.748	6.2

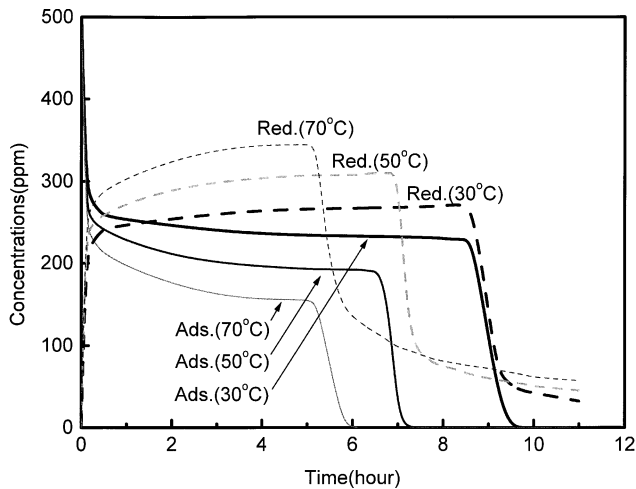


Fig. 2. Profiles of adsorption and reduction of NO₂ over OG20A-H1100 at various temperatures.

W: 0.2 gr, NO₂: 500 ppm/N₂, W/F: $2 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{ml}^{-1}$, O₂: 0%, R.H.: 0%

3-2. 반응온도의 영향

Fig. 2는 OG20A-H1100 ACF상에서 NO₂의 흡착과 환원에 미치는 반응 온도의 영향을 보인 것으로 반응온도에 관계없이 흡착과 환원은 유사한 경향을 보이나, 반응온도가 상승할수록 파괴점이 짧아지며 흡착/환원비도 줄어든다. 그러나 파괴점까지 환원된 NO₂의 총량은 온도에 관계없이 일정한 값(0.630-0.645 mmol)을 보여 ACF상에 존재하는 NO₂ 환원 site는 일정하며 온도상승에 따라 환원속도가 상대적으로 빨라진다고 생각된다.

3-3. NO₂ 및 O₂ 농도의 영향

NO₂의 유입 농도를 250-1,000 ppm으로 변화시키면서 OG20A-H1100 ACF, 30 °C에서 NO₂의 흡착과 환원에 대한 영향을 고찰한 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 NO₂의 농도가 증가할수록 흡착과 환원속도는 현저히 증가하고 이에 따라 파괴점이 짧은 시간에 나타난다. 즉, 흡착속도가 빨라짐에 따라 기공 내에 질소산화물의 화합물이 누적되고 이에 따라 활성점이 표면에 노출되지 못함으로써 반응에 참여하지 못하기 때문이다. 이는 NO₂의 농도에 관계없이 흡착된 양(Fig. 3의 그림에

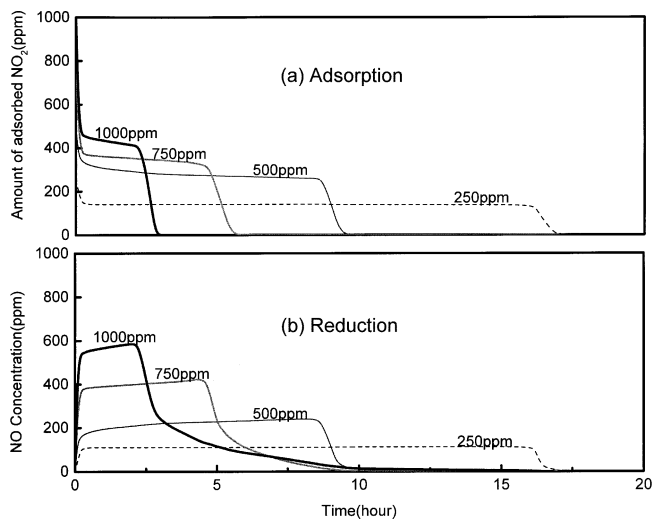


Fig. 3. Profiles of adsorption and reduction of NO₂ over OG20A-H1100 at various NO₂ concentrations.

W: 0.2 gr, O₂: 0%, W/F: $2 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{ml}^{-1}$, Temp.: 30 °C, R.H.: 0%

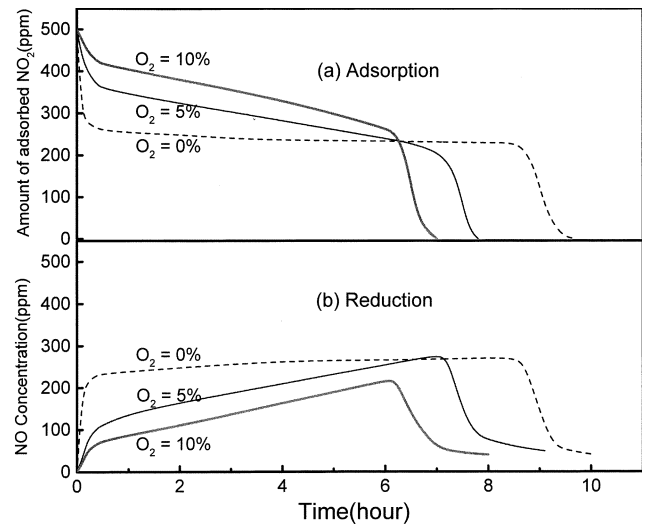


Fig. 4. Profiles of adsorption and reduction of NO₂ over OG20A-H1100 at various O₂ concentrations.

W: 0.2 gr, NO₂: 500 ppm/N₂, W/F: $2 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{ml}^{-1}$, Temp.: 30 °C, R.H.: 0%

서 면적에 해당함)이 거의 일정한 것에서도 알 수 있다.

Fig. 4는 산소농도를 0-10%로 변화시켰을 때의 영향을 고찰한 것으로서 산소농도가 증가하면 NO₂의 흡착속도가 증가하고 상대적으로 환원속도는 감소한다. 산소농도가 증가하면 ACF표면에 존재하는 환원 site가 NO₂의 환원에 의하여 흡착 site로 변환되는 것 외에 기상의 산소에 의해서도 흡착 site로 변환되기 때문인 것으로 판단된다. 여기서도 알 수 있듯이 NO₂의 흡착속도가 증가함으로써 파괴점의 출현이 빨라지는데, 이는 흡착속도의 증가로 인하여 활성점이 흡착중으로 덮여 반응에 참여하지 못하기 때문이다. 산소농도가 있을 때는 흡착/환원 속도비가 시간에 따라 현저히 감소하고 있는데 반하여 산소가 없을 때는 큰 변화를 보이지 않는 것은 산소농도가 높을 때 흡착종이 활성점을 덮는 속도가 빨라지기 때문이다.

3-4. TPD

Fig. 5에는 500 ppm NO₂를 30 °C에서 15시간 동안 흡착시킨 시료의 TPD 실험결과를 나타내었다. 모든 가스들은 60 °C 부근에서부터 방출되

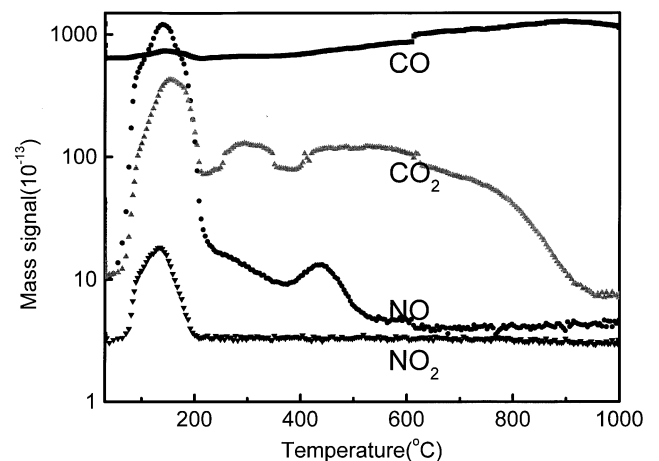


Fig. 5. TPD spectra of OG20A-H1100 over which NO₂ was adsorbed for 15 hrs.

Adsorption: 535 ppm NO₂/He 20 ml/min, Sample: 0.1 g, Temp.: 30 °C, TPD: 20 ml/min He, 5 °C/min to 1,000 °C.

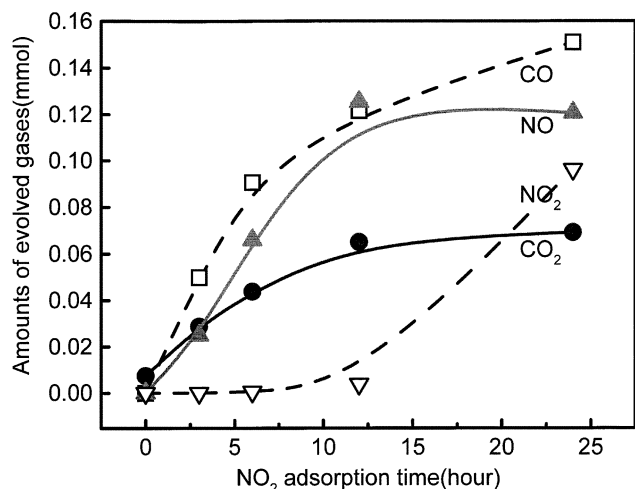


Fig. 6. Amounts of gases evolved from OG20A-H1100 by TPD according to NO₂ adsorption time.

Adsorption: 535 ppm NO₂/He 20 ml/min, Sample: 0.1 g, Temp.: 30 °C, TPD: 20 ml/min He, 5 °C/min to 1,000 °C.

기 시작하였고 140 °C에서 NO₂ 피크가 제일 먼저 나타났고 NO, CO, CO₂(160 °C)의 순서로 피크치를 기록하였다. NO₂의 피크는 한 개이었으나 나머지 성분들은 2 또는 3개의 피크를 보이고 있어 NO₂배출은 화학흡착된 성분에서 발생하는 것이 아니라 물리흡착된 NO₂ 또는 액상 NO₂의 기화에 의한 것으로 판단된다[5]. 실험에 사용된 ACF는 흡착 전에 1,100 °C에서 열처리된 시료이므로 방출되는 CO와 CO₂는 NO₂가 ACF표면에 흡착, 환원될 때 ACF표면이 산화되었거나 화학흡착된 NO₂가 NO로 탈착될 때 남겨진 산소로 인하여 발생하는 것으로 볼 수 있다[6].

Fig. 6에는 NO₂의 흡착시간을 0-24시간으로 변화시킨 시료에 대한 TPD실험 결과를 정량분석한 것으로서 각 가스의 양은 calibration을 통하여 구하였다. 생성된 CO₂의 양은 흡착시간에 따라 증가하여 일정한 값에 수렴하는 경향이 있는데, 이는 NO의 배출경향과 일치하고 있어 두 성분간의 상호관련성을 암시하고 있다. 즉, 흡착된 NO₂와 흡착점 탄소는 CNO₃ 형태를 이루고 있고 그 양은 일정한 것으로 판단된다.

Fig. 7에서는 TPD에서 발생하는 성분들로부터 O/N 몰 비를 아래의 식으로 계산한 결과로서 O/N 몰 비는 흡착시간이 약 10시간까지(흡착 및 환원반응 실험에서 NO₂의 파과시간과 일치)는 급격히 감소하다가 이후 일정한 값에 수렴하고 있다. 즉 NO₂의 흡착시간이 길어질수록 O/

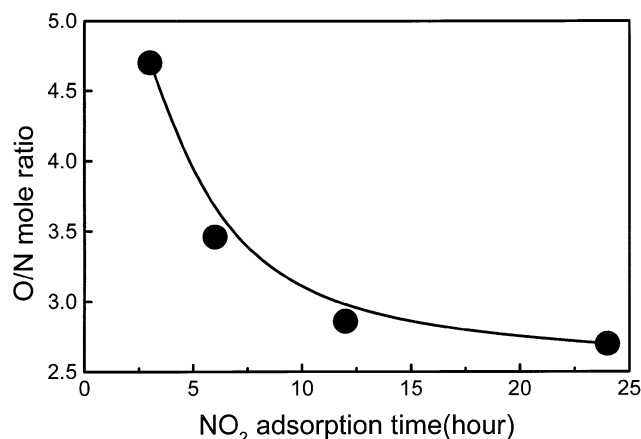


Fig. 7. The ratio of O/N calculated from TPD.

$N = NO + NO_2$, $O = 2(NO_2 + CO_2) + NO + CO$

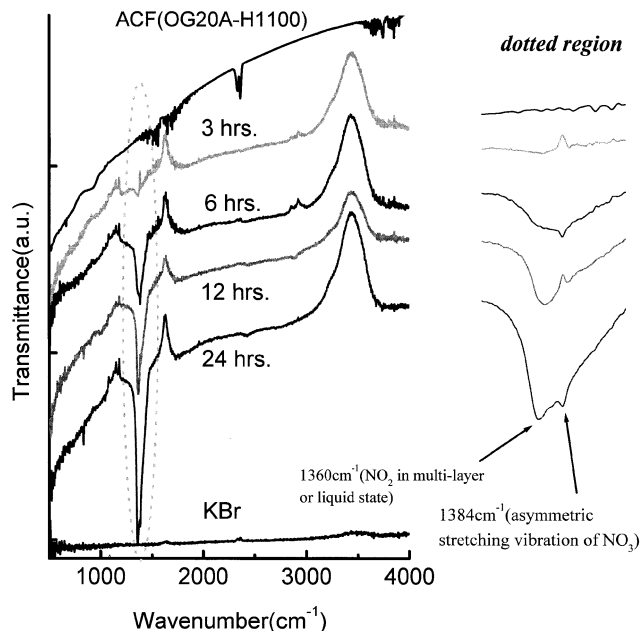


Fig. 8. The FT-IR spectra of KBr and OG20A-H1100 after various time of NO₂ adsorption.

N 몰 비가 감소하여 초기에 흡착된 NO_x가 높은 산화상태를 가지고 있음을 알 수 있다.

$$N = NO + NO_2 \quad (1)$$

$$O = 2(NO_2 + CO_2) + NO + CO \quad (2)$$

3-5. FT-IR

Fig. 8에는 KBr, ACF, NO₂를 흡착시킨 ACF의 FT-IR 분석결과 나타난 것으로서 확산반사법(DRIFTS)을 이용하여 측정하였다. 흡착된 NO₂는 1,360과 1,384 cm⁻¹의 영역에서 2개의 흡수띠를 보이고 있는데 1,384 cm⁻¹은 NO₃의 asymmetric stretching vibration이고 1,360 cm⁻¹은 NO₂가 multi layer 또는 액체상태의 흡수띠인 것으로 알려져 있다[7]. NO₂의 흡착시간이 길어질수록 1,360 cm⁻¹의 흡수띠가 1,384 cm⁻¹의 그것보다 강해짐을 보여 ACF표면에 흡착된 NO_x는 흡착초기에 NO₃의 형태를 가지다가 추가로 흡착되는 NO₂는 액화 NO₂ 또는 N₂O₄와 같은 dimer를 형성하는 것으로 판단된다. 이는 앞에서 보인 NO₂흡착시간에 따른 O/N 몰 비의 변화와도 일치하고 있으며 Kaneko 등이 이론적으로 규명한 바와 같이 나노 크기의 기공내에 기체분자가 도입될 때 micro pore filling 현상에 의하여 dimer가 형성되기 때문이다[8, 9].

3-6. 전처리에 따른 NO₂의 흡착과 환원 특성

NO₂의 흡착과 환원반응에 관계하는 활성점을 파악하기 위하여, Fig. 9와 같이 여러 가지 전처리로 ACF표면의 산소관능기 종류와 양을 조절하였다. 제조된 상태 그 자체로 다양한 산소관능기가 존재하는 ACF시료(1)과 이를 질산처리하여 -OH기가 풍부한 시료(2), 75 mmHg의 진공, 환원분위기에서 1,000 °C로 열처리하여 산소관능기가 희박한 시료(3), 그리고 이를 350 °C의 산화분위기에서 열처리하여 C=O기가 풍부한 시료(4)를 제조하고 NO₂의 흡착실험을 한 결과를 Fig. 10에 나타내었다[9]. Fig. 10(b)에서 보는 바와 같이 HNO₃처리하여 -OH기가 풍부한 ACF에서는 파과점까지의 시간이 Fig. 10(a)의 As-received의 그것보다 현저히 짧아 -OH기는 NO₂의 흡착에 관여하지 못함을 보여주고 있다. 이와는 반대로 대부분의 산소관능기가 제거된 경우[Fig. 10(c)]에는 파과점까지 걸리는 시간이 5시간 정도 연장되고 C=O기가 풍부한 Fig. 10(d)

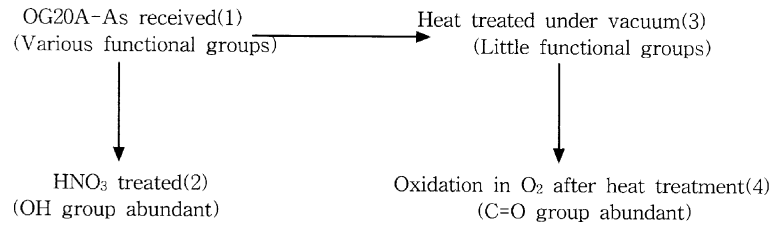
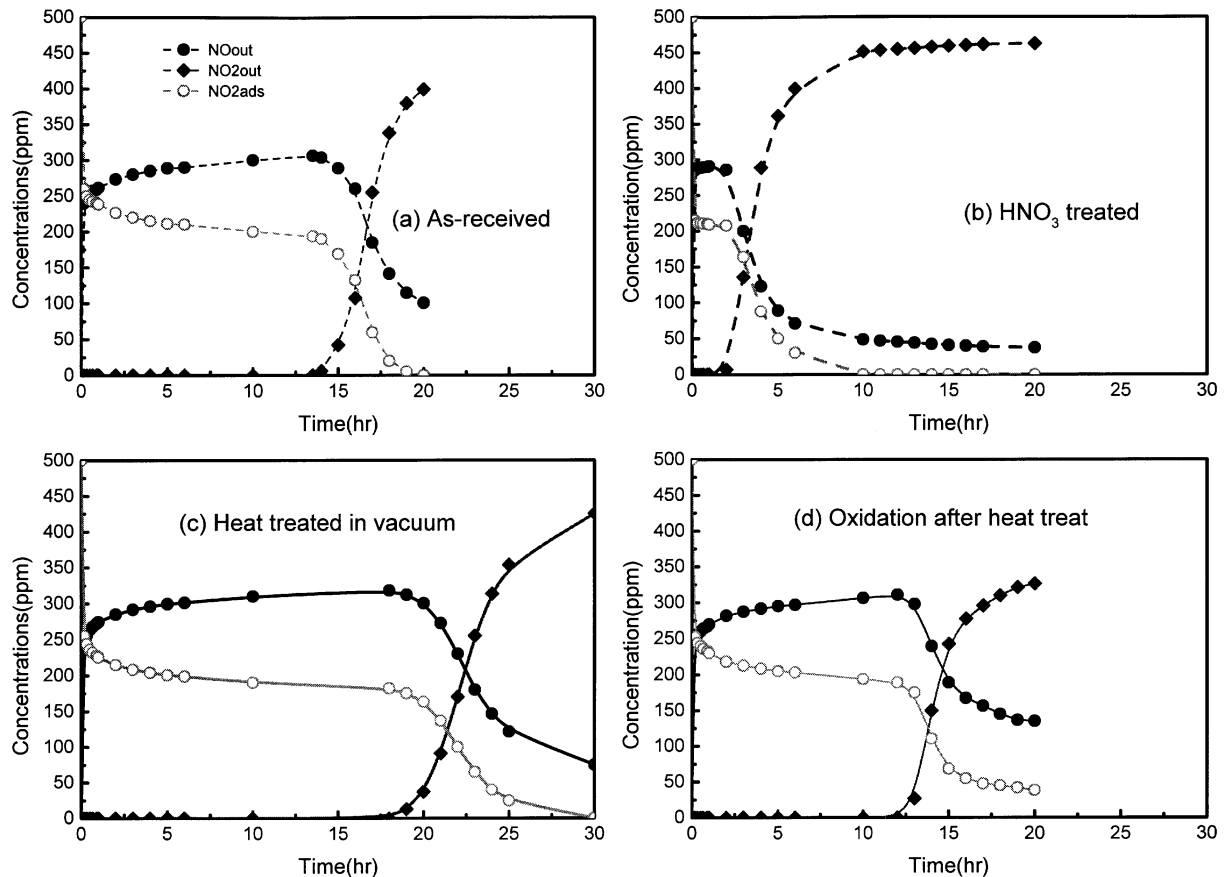


Fig. 9. Various treatment method and characteristics of OG20A ACF.

Fig. 10. Adsorption and reduction profiles of NO₂ over pretreated ACF's.

W: 0.2 gr, NO₂: 500 ppm/N₂, W/F: 2×10^{-3} g · min⁻¹ · ml⁻¹, O₂: 0%, R.H.: 0%

에서는 약간 짧아짐을 보이고 있다. 이 결과로부터, 산소관능기가 제거된 vacant carbon에 NO₂가 흡착, 환원되면서 산소원자를 남기게 되고 산화된 site에는 NO₂가 흡착되는 mechanism을 추론할 수 있다. 또한 NO₂의 흡착 점은 C=O이고 환원활성점은 vacant carbon이라는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

Pitch계 ACF를 이용한 NO₂의 흡착에서 환원반응이 동시에 진행됨을 관찰하였고 NO₂, O₂농도 및 반응온도와 같은 변수의 영향에 대하여 고찰하였다. 흡착시간을 달리한 시료에 대하여 TPD실험과 FT-IR분석으로 흡착종이 시간에 따라 달라지는 것을 보였다. NO₂는 C=O기에 흡착하며 초기에는 NO₃의 형태로 흡착되다가 이러한 흡착점이 포화되면 기공내에 N₂O₄와 같은 형태로 물리흡착 또는 액체상태로 존재함을 밝혔다. 또한 다양한 전처리 방법으로 표면의 산소관능기 종류와 양을 조절하고 이들 시료에 대하여 NO₂흡착실험을 함으로써 흡착에는 C=O기가

활성점으로 작용하고, 환원반응의 활성점으로 vacant carbon이 관여함을 밝혔다. 이상과 같은 결과로부터 ACF상에서 NO₂의 흡착과 환원반응 mechanism을 아래와 같이 제시하였다.

ACF상에 존재하는 vacant carbon에서 NO₂가 흡착, 환원되면서 기상 NO와 한 개의 산소원자를 표면에 남겨 C=O기를 형성하며, 여기에 NO₂가 흡착되면서 NO₃를 형성한다. 흡착된 NO₃는 인접한 NO₃에 산소를 제공하면서 기상의 NO를 방출한다. 흡착된 NO₃가 포화되면 추가로 유입되는 NO₂는 물리흡착의 형태 또는 액체상태로 기공내에 존재하고 이러한 흡착종이 기공을 채우게되면 흡착과 환원이 급격히 감소하면서 과포점에 이르게된다.

참고문헌

1. Daley, M. A., Mangun, C. L., DeBarr, J. A., Riha, S., Lizzio, A. A., Donnals, G. L. and Economy, J.: *Carbon*, **35**, 411(1997).

2. Neathery, J. K., Rubel, A. M. and Stencel, J. M.: *Carbon*, **35**, 1321(1997).
3. Laine, N. R., Vastola, F. J. and Walker Jr., P. L.: *J. Phys. Chem.*, **67**, 2030(1963).
4. Mochida, I., Kawabuchi, Y., Hironaka, M., Kawano, S., Matsumura, Y., Yoshikawa, M. and Yasutake, A.: *Sekiyu Gakkaishi*, **39**, 151(1996).
5. Chughtai, A. R., Gordon, S. A. and Smith D. M.: *Carbon*, **32**, 405(1994).
6. Moon, S. H., Shin, D. H., Jeon, S. G. and Kwon, J. S.: *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **23**(12), 1947(2001).
7. Chughtai, A. R., Welch, W. F. and Smith D. M.: *Carbon*, **28**, 411(1990).
8. Fujie, K., Minagawa, S., Suzuki, T. and Kaneko, K.: *Chemical Physics*, **236**, 427(1995).
9. Kaneko, K.: *Colsurf*, 3464 T-First Proofs, 1(1996).
10. Walker Jr., P. L., Rusinko Jr., F. and Austin L. G.: "Advances in Catalysis," Vol. XI, Academic Press Inc., New York, 136(1959).