

탄소재료의 산화반응에 미치는 흑연구조의 영향

박세민 · 安田榮一* · 박양덕

산업과학기술연구소·환경에너지연구부문

*東京工業大學·工業材料研究所

(1996년 4월 19일 접수)

The Influence of Graphitic Structure on Oxidation Reaction of Carbon Materials

Sei-Min Park, Eiichi Yasuda* and Yang-Duk Park

Environment & Energy Research Div., Research Institute of Industrial Sci. and Tech.

*Research Laboratory of Eng. Mater., Tokyo Institute of Tech., Yokohama, Japan

(Received April 19, 1996)

요 약

서로 다른 흑연화도를 갖는 furan 수지로 부터 얻어진 무기화합물(SiC, TiO₂) 첨가 탄소재료의 산화반응의 흑연구조 의존성에 대하여 살펴보았다. 탄소재료의 산화는 시료의 표면적에 크게 의존하여, 흑연화가 상당히 진행된 시료라 할지라도 표면적이 클 때는 산화속도도 빠른 것으로 밝혀졌으며, 단위 중량이 아닌 단위면적당의 산화속도로 바꿔 생각했을 때 흑연화가 진행될 수록 산화반응도 늦어지는 것을 알 수 있었다. 그리고 결보기 활성화 에너지값으로부터 생각할 때 흑연(TiO₂ 첨가시료)과 난층흑연(SiC 첨가시료)이 동일한 반응기구에 의해 산화가 진행되는 것으로 판단되었다. 또한 두종류 이상의 결정구조가 혼재하여 있는 시료의 경우 이들 성분들의 산화속도는 달라 반응의 초기에 흑연으로 결정화되지 않은 비정질 탄소 성분이 흑연 성분보다 먼저 선택적으로 산화되는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Dependence of graphitic structure on oxidation of carbon materials was discussed using furan resin-derived carbon with inorganic compounds such as SiC and TiO₂. Oxidation of carbon was governed by active site, i.e. surface area, regardless of the degree of graphitization. When oxidation was considered for not unit weight, but unit area, graphitization was important factor for oxidation, so that the degree of graphitization increased, the oxidation rate was delayed. Graphite (TiO₂ addition) and turbostratic graphite (SiC addition) were oxidized through the same mechanism. In carbon materials with different structure components more than 2, oxidation of each component was different, and amorphous component without the influence of additives on the surface was selectively oxidized in the initial oxidation stage.

Key words: Carbon, Oxidation, Graphitic structure, Surface area, Graphitization

1. 서 론

탄소재료는 경량이고 우수한 열적, 전기적, 기계적 성질에 기인하여 제철, 제강에서 최첨단의 우주항공산업에 이르기 까지 폭넓게 사용되고 있는 재료이다. 그러나 탄소재료는 산소와 반응하기 쉽다고 하는 결점에 의해 그사용에 제약받고 있으며, 이러한 결점을 극복하려고 하는 연구는 전세계적으로 매우 활발하게 진행되고 있는

실정으로 이러한 연구는 탄소재료에 산화저항성 피막을 도입하는 것이 주로 채택되고있다. 그러나, 탄소재료의 산화저항성 개선에 있어서 피막 안쪽의 탄소의 산화저항성을 살펴보는 것은 매우 중요한 것으로, 산화반응의 탄소 결정구조의존성을 먼저 살펴본 후 피막의 도입등을 고려하는 것이 연구의 순서가 아닌가 판단되나 필자가 조사한 바로는 실제로 이러한 연구가 거의 진행되지 않고 있는 것으로 판단된다.

탄소재료, 특히 흑연의 결정구조는 육방정계이며, 공유결합을 하고있는 흑연면과 반데르발스결합을 하고있는 면간에 전형적인 이방성을 가진다. 흑연의 전기적 성질, 열적성질등이 흑연면의 배열에 크게 의존하는 것도 바로 이 이방성에 기인하는 것이다. 화학적 성질에 있어서도 망면내부와 면간은 전혀 다른 산화속도를 나타내어 면간의 산화 반응속도가 면내의 속도보다 10^{12} 배 빠른 것으로 보고¹⁾되고 있다. 또한 면내의 산화속도도 결정방향에 따라 달라, 천연흑연결정을 812°C 에서 산소와 반응을 시킨결과 armchair face라고 일컫어 지는 <1120> 방향의 산화속도는 zig-zag face의 <1010>방향의 속도보다 12% 정도 느린 것으로 보고²⁾되고 있다.

탄소재료의 구조가 무정형 탄소로부터 흑연으로 변화함에 따라 각각의 탄소재료의 산화속도는 다르다. 이것은 무정형탄소와 흑연간에 존재하는 여러 중간적인 흑연구조의 산화속도가 각각 다르다는 것을 시사하는 것이며, 흑연화 진행정도와 산화반응은 밀접한 관계가 있다는 것을 의미하는 것이다.

1000°C 이하의 비교적 낮은 온도에서 탄소의 산화반응은 탄소재료의 구조, 즉, 흑연화도에 극히 민감하다. 이 온도영역에서 탄소재료의 산화속도를 구하면 저온측과 고온측에서 각각 다른 기울기를 갖는 직선이 얻어져, 저온측에서는 표면반응이 고온측에서는 확산이 반응의 율속단계인 것으로 보고³⁾되고 있다. 확산이 산화반응을 율속하고 있을 경우 반응은 산화의 거점으로 작용하는 표면적에 관계없이 진행할 것이지만 표면반응에 의해서 반응이 지배될 경우, 반응은 산화반응의 거점수에 강하게 의존할 것으로 판단되며 반응의 거점수는 시료의 비표면적에 비례할 것이다. 즉 이것은 서로 다른 표면적을 갖는 시료의 산화속도를 단위중량당의 속도로는 직접 비교할 수 없다는 것이겠다.

따라서 본 실험에서는 서로 다른 표면적과 흑연화도를 나타내는 시료의 산화반응 속도를 단위중량당의 속도 아닌 단위 면적당의 속도로 환산함으로써, 무기화합물의 첨가에 의하여 흑연 및 난층흑연으로 결정화된 furan 수지로부터 얻은 탄소재료의 산화반응 기구를 명확하게 하고 흑연 조직과 산화반응과의 관계를 규명하는 것을 연구의 목적으로 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 첨가물의 선택 및 시료제작

본 실험에서 furan 수지탄소의 결정구조를 변화시키기 위하여 첨가한 무기화합물은 우선 탄소재료의 산화반응

시 촉매로 작용하지 않을 것, 2000°C 이상의 고온에서 매트릭스 탄소에 영향을 줄 수 있도록 증기압이 낮은 것, 탄소와의 사이에서 탄화물을 형성할 것등의 조건을 만족하는 물질중에서 선택하였다.

furan 수지(Hitafuran 302, 日立化成工業(株))에 첨가물로서 선택한 SiC(Ultrafine, IBIDEN, β -type, 평균입경: $0.27\ \mu\text{m}$)와 TiO_2 (WAKO, 결정구조: rutile, 평균입경: $0.57\ \mu\text{m}$)를 각각 5 wt% 첨가하여 폴리에틸렌 용기 및 나일론 볼을 이용하여 24시간동안 혼합시킨후 중합제(paratoluene sulfonic acid 0.3 wt%)를 섞어 대기중, 상온에서 7일간 경화한 후 100°C 에서 96시간 중합반응을 하였다. 얻어진 시료를 $10 \times 10 \times 2 \sim 3\ \text{mm}^3$ 의 크기로 절단한 후 1000°C (승온: $0.03^{\circ}\text{C}/\text{분}$, 강온: $0.5^{\circ}\text{C}/\text{분}$), Ar 분위기중에서 2시간동안 탄소화하고, 각각의 탄소재료의 조직이 전혀 달라졌던 2600°C (승온: $5^{\circ}\text{C}/\text{분}$, 강온: $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$), Ar 분위기에서 0.5시간동안 고온 열처리하여 산화용 시료로 하였다. 비교시료로서 동일한 공정 및 열처리에 의하여 무첨가시료를 제작하였다.

2.2. 비표면적의 측정

표면반응에 의하여 산화가 지배되는 온도영역에서 반응은 표면적에 강하게 의존하는 것으로 부터 산화 반응속도를 표면적에 의하여 보정할 목적으로 각 시료의 산화 감량에 따른 표면적의 변화를 조사하였다.

일반적으로 이용되고 있는 비표면적의 측정방법은 흡착등온선, 즉, 흡착가스 상대압(그 온도에서의 포화증기압에 대한 흡착가스의 압력)의 변화에 따른 흡착량의 변화를 측정하여 Langmuir법⁴⁾, t법⁵⁾, BET법⁶⁾등에 의해서 해석한다. 본 실험에서의 비표면적측정은 액체질소 온도에서 질소가스의 흡착-탈착 등온선이 히스테리시스를 나타내는 경우가 많았으며 시료와 흡착가스 사이의 상호작용이 약한 경우에 해당된다고 판단되어 물리흡착에 사용되는 BET plot에 의해 시료의 비표면적을 구하였다. 측정용 시료는 2600°C 에서 열처리한 SiC, TiO_2 첨가시료 및 무첨가 수지탄시료를 비표면적 측정전에 미리 0~30%의 범위에서 4종류의 감량을 선택하여 산화시킨 bulk 시료였다. 비표면적이 매우 작은 무첨가 수지탄 시료는 질소가스에 의하여서는 흡착 등온선을 얻을 수 없었으므로 흡착가스가 점유하는 면적이 질소보다 작고 액체질소 온도에서 포화증기압이 질소보다 낮은 Kr 흡착에 의하여 비표면적을 얻었다. 또한 시료 1개의 외표면적은 $3\ \text{cm}^2$ 이하로 매우 작았으므로 외표면적을 증가시키기 위하여 동일 시료 10개를 동시에 시료 cell에 충전하여 비표면적을 측정하였다.

2.3. 산화 반응속도의 측정

산화는 금속발열체와 천칭(Cahn1000, U.S.)을 사용한 자작 열중량분석기를 이용하여 1000℃ 이하의 비교적 낮은 온도에서 등온산화에 의하여 행하였다. 산화온도는 600~925℃의 범위였으며, 각각의 설정온도까지는 반응관 내부의 분위기를 Ar으로 하였으며 설정온도에 도달한 후 반응관 내부를 열평형 상태로 하기 위하여 30분간 Ar 분위기를 유지한 후 공기로 치환하였다. 이때 가스의 유속은 200 ml/min로 하였다. 얻어진 중량감소곡선으로부터 각각의 반응온도에서의 산화속도를 구하여 (1) 식의 Arrhenius plot으로 부터 산화반응에 대한 겉보기 활성화 에너지를 구하였다.

$$k = \frac{\Delta W}{W_0 \cdot \Delta t} = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{R \cdot T}\right) \quad (1)$$

- W₀: 산화전 시료의 중량(mg)
- ΔW: Δt시간후 산화에 의한 감량(mg)
- k: 반응속도(mg/mg·min)
- A: 비례상수
- ΔE: 활성화에너지(kJ/mol)
- R: 기체상수(8.314 kJ/mol·K)
- T: 온도(K)

여기에서 무첨가 수지탄 및 일부의 시료는 시간에 따른 산화반응속도가 정상상태로 유지되지 않았으므로 20~30% 중량감소에 해당하는 속도의 평균치를 그 온도에서의 산화속도로 하였다. 또한 얻어진 Arrhenius plot으로부터 표면반응이 율속단계로 판단된 부분에 대해서 (2) 식에 따라서 단위표면적당의 산화반응속도를 구하였다.

$$k' = \frac{\Delta W}{S_0 \cdot \Delta t} \quad (2)$$

- k': 반응속도(mg/cm²·min)
- S₀: 중량 W₀ 때의 표면적(cm²)

2.4. X선회절분석

본 실험에서 사용한 2600℃ 열처리 시료는 첨가물의 유무나 종류에 관계없이 Fig.1에 나타난 바와 같이 비대칭의 (002)회절도형을 나타내어, 흑연화도가 서로 다른 성분이 혼재하여 있음을 알 수 있었고 각각의 성분들은 산화속도가 다를 것으로 예상되었다. 즉 흑연화도와 산화반응과의 관계를 규명하기 위하여 5~20 wt%의 범위에서 산화시킨 시료를 분쇄하여 X선회절도형을 얻어 이 도형들을 직접 비교함으로써 비대칭 도형을 구성하는 어느 성분이 먼저 산화되는지를 살펴보았다.

X선회절도형은 NBS고순도 Si분말(시료에 대하여 5 wt% 첨가)을 표준물질로 사용하여 (002)면에 해당하는 도형을 고니오메터의 주사속도 1/4°/min의 조건하에서 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리온도 및 산화감량에 따른 비표면적의 변화

앞에서 언급한 바와 같이 서로 다른 표면적을 갖는 시료, 혹은 산화의 진행과 더불어 표면적이 변화하는 경우 산화의 거점으로 작용하는 표면적에 의해서 산화속도를 보정하여 단위면적당의 속도로 환산할 필요가 있다. 따라서 본 실험에서는 2600℃에서 열처리한 시료의

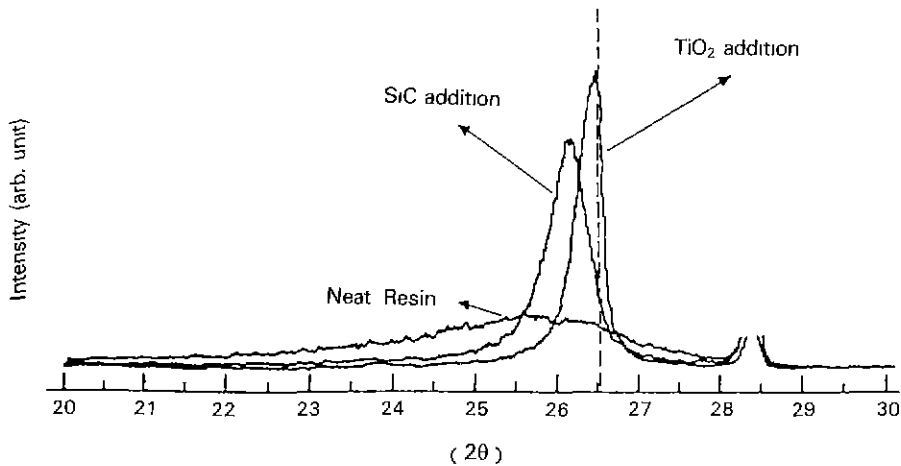


Fig. 1. XRD profiles of the specimens, heat-treated at 2600℃ for 30 min. (-----: 2θ of graphite crystal)

산화감량의 변화에 따른 비표면적의 변화를 관찰하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

TiO₂ 첨가의 경우 비표면적은 0% 감량에서 다른 시료에 비해 훨씬 높은 값을 보였으며 산화감량의 증가와 더불어 점진적인 비표면적의 증가를 나타내었다. TiO₂ 첨가의 경우 불활성 분위기, 2600°C의 열처리후 약 8%의 중량감소를 보였고 이는 첨가한 산화물이 모두 탄화물로 바뀌었다고 가정했을 때의 계산상의 중량변화와 거의 일치하는 값이다. 탄화물의 생성과정중 CO₂나 CO가스의 방출은 필연적이므로 TiO₂ 첨가 시료의 산화감량 0%에

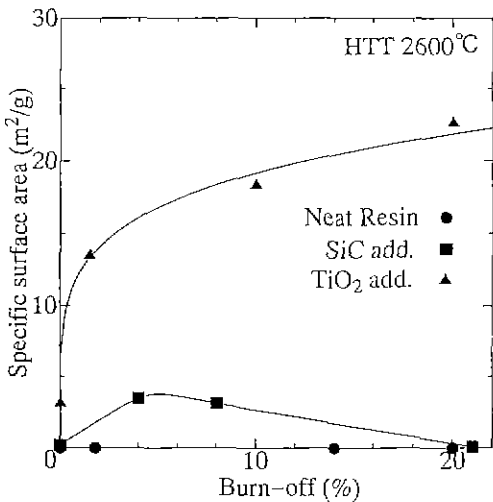


Fig. 2. Changes in the specific surface area as a function of the amount in burn-off by oxidation.

서 다른 시료보다 높은 비표면적값은 이들 생성가스의 방출에 의해 생성된 가스 방출 통로가 시료내부에 까지 기공으로 잔존하였을 가능성이 큰 것으로 판단된다. 또한 산화의 진행과 더불어 이들 기공들은 상호 연결될 것 이므로 감량의 증가와 더불어 비표면적이 서서히 증가 하여 가는 것으로 생각된다.

SiC 첨가의 경우 약 5%의 산화감량까지 비표면적이 증가한 후 20%의 감량까지 서서히 감소하였다. furan 수지탄소에 동일 SiC 분말을 첨가하였던 저자등⁷⁾의 연구결과에 의하면 SiC의 분해반응이 있을 것으로 판단되었던 2600°C의 열처리후에도 중량감소가 1% 미만으로, 분해반응은 일어났으나 시료표면부에 존재하는 분해생성 Si(g)만이 외부로 방출한 것으로 판단되며 이로 인해 TiO₂ 첨가의 경우와 마찬가지로 산화 반응의 초기에 이들 개기공이 상호 연결되어 비표면적이 증가한 후 그 이상의 산화에 의해 내부가 노출되었을 때 비표면적은 급격히 감소하는 것으로 판단된다. 두종류의 시료의 비표면적 변화 거동을 Fig. 3에 개략적으로 나타내었다.

무첨가 수지탄의 경우 산화 감량의 증가에 관계없이 비표면적은 그다지 변하지 않고 매우 낮은 값을 나타내었다. 이는 furan 수지로 부터 생성되는 탄소는 가스 불투과성을 나타낸다는 것이 이를 뒷받침해 주는 것이며, 산화반응에 의한 pit등이 생성된다기보다는 산화가 전체적으로 균일하게 일어나는 것을 시사하는 결과라고 예측할 수 있다.

3.2. 산화속도의 온도의존성 및 비표면적 의존성

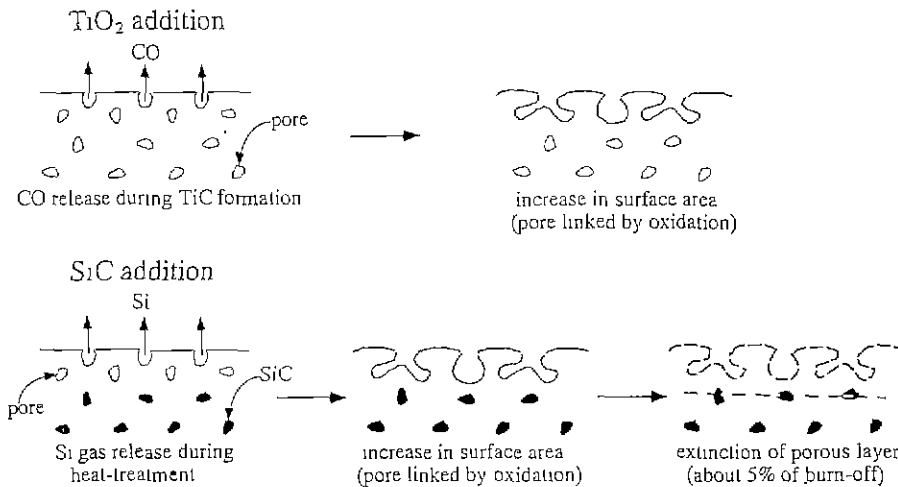


Fig. 3. Schematic illustration for the behavior of surface area change during heat-treatment at 2600°C and subsequent oxidation.

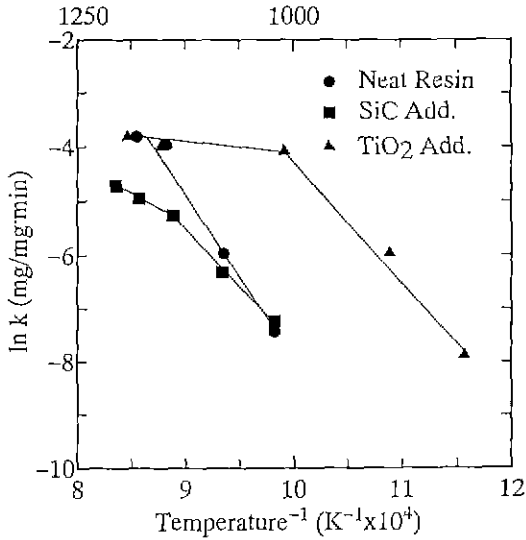


Fig. 4. Arrhenius plot for oxidation rate. (specimen: 2600°C treated ones)

일반적으로 탄소재료의 산화에 있어서, 600~700°C의 비교적 저온에서는 반응가스의 농도가 생성가스의 농도보다 높으므로 반응가스가 표면에 부착, 반응, 생성가스의 탈리의 표면반응에 의해 산화반응이 지배되며 이때의 반응의 활성화에너지는 80~250 kJ/mol의 값을 갖고 반응온도가 증가함에 따라 산화속도는 증가하고 생성가스의 농도가 반응가스의 농도보다 높기 때문에 생성가스층이나 산화에 의해 형성된 기공층을 통과하는 반응가스의 확산반응에 의하여 산화가 지배되며, 이때의 활성화에너지는 40 kJ/mol 이하의 값을 갖는 것으로 보고⁸⁾ 되고 있다.

Fig. 4는 (1) 식에 따라 구한 단위 중량당 산화속도의 온도 의존성 결과이다. 또한 각 직선의 기울기로 부터 구한 절보기 활성화 에너지값을 Table 1에 나타내었다. 동일 온도에서의 산화속도의 절대값은 SiC 첨가시료가 가장 낮은 산화속도를 나타내었으며 TiO₂ 첨가시료가 가장 빠른 산화속도를 보였으나 비표면적의 관찰결과에서 알 수 있듯이 TiO₂ 첨가시료는 높은 비표면적값을 갖는 시료였으므로 이 속도가 각시료의 미세구조를 반영하는 것이라고 말할 수는 없다. 한편, 활성화에너지 값으로 부터 무첨가 수지탄의 경우 870°C, TiO₂ 첨가시료의 경우 730°C를 경계로 해서 산화반응이 반응물속으로 부터 확산 물속으로 변화하였다. 또한 SiC 첨가시료의 경우에는 830°C 부근에서 기울기가 변화하여 반응의 율속단계가 바뀌는 것으로 판단되었으나 확산물속으로 판단하기에는 높은 활성화에너지 값을 나타내어

Table 1. Activation Energy for Oxidation Rate of 2600°C Treated Specimens

| Additives | Activation Energy (kJ/mol) | | Transition Temperature (°C) |
|------------------|----------------------------|-----------|-----------------------------|
| | Reaction | Diffusion | |
| Neat Resin | 251 | — | 870 |
| SiC | 190 | 86 | 830 |
| TiO ₂ | 188 | 10 | 730 |

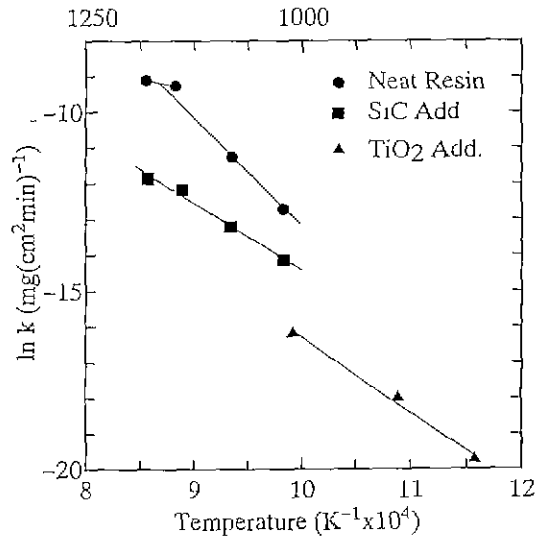


Fig. 5. Oxidation rate calibrated by surface area. (specimen: 2600°C treated ones)

표면반응과 확산반응의 천이영역일 가능성이 높은 것으로 생각된다. 따라서 앞에서 구한 비표면적값으로 Fig. 4의 산화속도중 표면반응에 해당하는 영역만을 단위면적당의 속도로 환산하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 모든 시료를 동일 표면적을 갖는 시료로 생각하였을 경우, 산화속도는 TiO₂ 첨가에 의해 다결정 흑연으로 결정화된 시료가 가장 낮은 산화속도를 보였고, SiC 첨가에 의해 난층흑연으로 바뀐 시료, 무첨가 수지탄의 무정형탄소의 순으로 산화속도가 빨라짐을 알 수 있었다. 즉 동일 표면적을 갖는 시료라면 흑연화가 진행되면 될 수록 산화반응이 늦어진다는 것을 의미하는 것으로 이러한 정보는 탄소재료의 산화저항성 향상에 중요한 정보라고 할 수 있다. 즉 이것은 탄소재료 자체에 산화저항성을 부여하기 위해서는 시료의 기공율을 낮추고 흑연화도를 높여야 한다는 것을 의미하는 것이다. 또한 활성화 에너지로 부터 TiO₂ 첨가에 의한 흑연과 SiC 첨가에 의한 난층흑연이 동일한 기구에 의해서 산화반

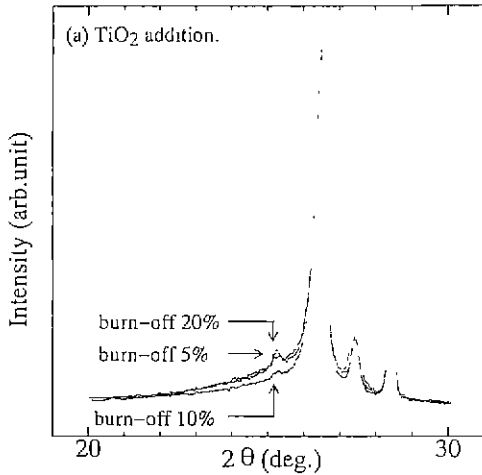


Fig. 6. XRD profiles of the specimens with TiO₂ additive heat-treated at 2600°C as a function of burn-off (%).

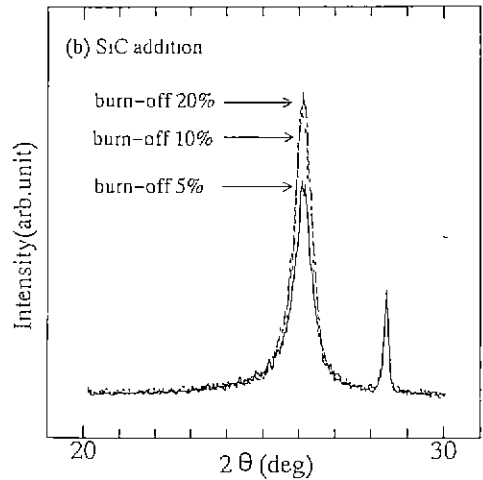


Fig. 7. XRD profiles of the specimens with SiC additive heat-treated at 2600°C as a function of burn-off (%).

응이 진행되는 것으로 생각되었다. 그러나 그 값은 무첨가수지탄의 무정형탄소보다 낮은 값을 나타내었다. 탄소재료는 산화전의 열처리 온도가 증가함에 따라 활성화 에너지 값도 증가하는 것으로 보고⁹⁻¹¹⁾되고 있다. 이것은 열처리온도가 증가하여 탄소재료의 구조가 흑연에 가까워짐에 따라 산화반응을 일으키는데 필요한 에너지도 크다는 것을 의미하는 것이다. 그러나 본 실험에서 얻어진 결과는 무정형 탄소보다 흑연이 더 낮은 값을 나타내어 이와는 상반되는 것이었다. 이점에 대해서는 현재 검토중이다.

3.4. 산화반응의 흑연구조 의존성

1000°C 이하의 비교적 낮은 표면산화반응이 반응의 율속단계인 산화 온도에서 탄소재료의 산화는 그 구조에 매우 민감할 것으로 생각된다. 본 실험에서 TiO₂나 SiC의 첨가에 의해서 무정형 탄소를 생성하는 furan 수지탄은 흑연 및 난층흑연으로 결정화하였으나 각 시료가 균질한 조직을 하고 있다고 말할 수는 없다. 이는 Fig. 1에 나타낸 X선 회절 도형이 비대칭을 나타내는 것으로 부터도 알 수 있는 사실이다. 즉, 이것은 첨가물의 영향을 받는 곳과 그렇지 않은 곳이 공존하고 있다는 것을 의미하는 것으로 시료내에 존재하는 서로 다른 흑연성분의 산화 반응속도는 다를 것으로 판단된다. 따라서 본 실험에서는 TiO₂ 및 SiC를 첨가하여 2600°C에서 열처리한 시료를 표면반응 온도의 영역인 700°C에서 각각 5, 10, 20% 산화시켜 X선회절분석을 통하여 시료내의 어떤 흑연 성분이 먼저

산화되는지에 대해 검토하기로 하였다. 그 결과를 흑연의 (002)회절 도형을 표준물질 Si의 회절강도로 보정하여 Fig. 6, 7에 나타내었다. SiC 첨가의 경우 산화감량의 증가와 더불어 회절강도가 증가한 것 이외에는 그다지 커다란 회절도형의 차이를 나타내지 않아 SiC 첨가시료는 비교적 균질한 조직을 하고있다는 것을 알 수 있었다. 그러나 TiO₂ 첨가 시료에서는 양상이 달라져서 산화감량이 5%에서 10%로 증가함에 따라 (002)면의 회절강도의 변화는 없이 baseline이 상당히 낮아지는 경향을 보였다. 그후 산화감량이 20%로 증가함에 따라 회절도형은 최초 5% 감량의 도형과 거의 동일한 모양을 보였다. 이것은 TiO₂ 첨가시료의 산화거동을 그대로 반영하는 것으로 2600°C에서 열처리한 시료는 첨가물에 의해 흑연으로 된 부분과 영향을 받지 않은 부분이 공존하고 있으며, 10% 정도까지의 표면산화반응시 시료 표면의 무정형탄소성분(X선회절도형의 baseline을 높히는 broad component)이 먼저 선택적으로 산화되고 그 이상의 산화에 의해 비표면적의 증가와 함께 표면에 존재하는 흑연성분이 산화되어 X선회절도형은 다시 5% 감량시의 도형과 유사하게 변화하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

무기화합물의 첨가에 의해 흑연화도를 변화시킨 furan 수지로 부터 얻은 탄소재료의 산화반응에 대해 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 표면반응이 산화의 율속과정인 온도 영역에서 산화속도를 단위중량이 아닌 단위면적에 대한 속도로 환산했을 때, 표면적이 작을수록, 흑연화도가 높을수록 산화반응이 억제되는 것을 알 수 있었다.

2. 산화반응에 대한 결보기 활성화 에너지 값으로부터 난층흑연성분(SiC 첨가시료)과 흑연성분(TiO₂ 첨가시료)이 동일한 기구에 의해 산화가 진행되는 것으로 판단되었다.

3. 시료내에 서로 다른 결정화도(흑연화도)를 갖는 구조 성분이 혼재할 경우 이들의 산화속도는 달라, 산화반응의 초기에 첨가물의 영향을 받지않은 amorphous 성분이 선택적으로 먼저 산화되는 것을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. G.R. Hennig, "Chemistry and Physics of Carbon," vol. 2, Marcel Dekker Inc., New York pp. 29-38 (1966).
2. J.M. Thomas, "Chemistry and Physics of Carbon," vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York pp. 125-135 (1965).
3. R.E. Nitingale, H.H. Yoshikawa and H.H. Losty, "Nuclear Graphite," Ed. by R.E. Nitingale, Academic Press Inc., New York (1962).
4. S.J. Gregg, and K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity," 2nd Ed. Academic Press, London 195 (1982).
5. J.H. de Boer et. al., *J Colloid. Interface Sci.*, **21**, 405 (1966).
6. S.M. Park et.al., Carbon in press (1995).
7. S.M. Park, E. Yasuda, T. Akatsu and Y. Tanabe, Proceedings of the 10th Japan-Korea seminar on ceramics, pp. 367-370 (1993).
8. 持田勳, "炭素材料の化學と工學," 現代應用シリーズ3, 朝倉書店, pp. 44-47 (1990).
9. F.R. Reinoso and P.L. Walker, Jr., *Carbon*, **13**, 7 (1975).
10. H.W. Chang and S.W. Rhee, *Carbon*, **16**, 17 (1978).
11. H. Marsh, D.A. Taylor and J.R. Lander, *Carbon*, **19**, 375 (1981).