

CO₂ gas를 이용한 탄소섬유의 활성화(II) - 활성화탄소섬유의 미세공특성

노재승·서동수
충남대학교 재료공학과

Activation of Pitch-based Carbon Fiber in CO₂ Gas (II) - Microporosity of Activated Carbon Fiber

Jae-Seung Roh and Dong-Soo Suhr

Dept. of Materials Science and Engineering, Chung-Nam National University, Taejon 305-764

(1997년 10월 20일 받음, 1997년 12월 4일 최종수정본 받음)

초 록 CO₂ gas 중에서 산화된 활성화탄소섬유를 77K에서 질소흡착에 의해 흡착등온곡선을 구하였다. 미세공부피와 외부표면적은 t-법으로 구하였으며, 평균기공크기와 기공분포는 Dubinin-Astakhov법으로 구하여 기공발달과정을 고찰하였다. 산화반응 초기(약 40% burn-off까지)에 섬유내부에 발달하는 미세공은 burn-off가 40%를 넘으면 서서히 큰 미세공으로 성장하며, burn-off가 약 60% 이상되면 미세공은 확대 또는 합체되어 점차 중기공으로 성장하는 것으로 관찰되었다. 또한 고온산화반응으로 발달한 기공은 저온에서 생성된 기공보다 크다.

Abstract The adsorption isotherms of ACFs which were activated in CO₂ gas, were obtained by adsorption of N₂ at 77K. The micropore volume(V_p) and the external surface area(S_{ext}) were measured by t-method, and the average pore size and distribution were obtained by Dubinin-Astakhov method. It was found that the micropores were developed until 40% burn-off at the first stage of activation, and then widen gradually when the burn-off degree were between 40% and 60%. Finally, for burn-off higher than 60%, the mesopores were developed by widening or combining of micropores. In this case, however, micropores were still remained. In addition, it was also observed that the average size of micropores formed at higher oxidation temperature were larger than that of micropores which were formed at lower temperature.

1. 서 론

활성탄소섬유(activated carbon fiber, ACF)의 비표면적이 매우 큰 이유는 섬유내부에 많은 미세공이 존재하기 때문이다. 탄소재료를 포함한 다공성고체의 기공은 그 크기를 기준으로 하여 분류한다. IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)는 기공직경(또는 폭)이 20 Å 이하의 기공을 미세공(micropore)이라 하였으며 20 Å ~ 500 Å 사이의 기공을 중기공(mesopore), 500 Å 이상의 기공을 거대기공(macropore)으로 분류하였다¹⁾. 그러나 활성화탄소재료에 발달하는 기공은 대부분 미세공으로써 그 크기가 너무 작기 때문에 미세공을 세분화하고 있다. Sing 등은 7~8 Å의 기공을 작은미세공(small micropore), 그리고 작은미세공보다 크고 20 Å 이하의 기공을 중간미세공으로 분류하였다^{2~3)}. Mittelmeijer-Hazeleger 등은 기공에 흡착되는 분자의 크기를 기준으로 하여 2~5 Å의 크기를 갖는 작은미세공(small micropore)과 5~10 Å의 중간미세공(medium micropore), 그리고 10~20 Å의 큰미세공(large micropore)으로 분류하였다⁴⁾. 그 외에도 3.5 Å ~ 5 Å 이하의 미세기공을 초미세공(ultramicro-

supermicropore)으로 분류하기도 한다^{5~6)}. 이러한 미세공은 흡착기술의 발달로 세분화되었으며, 대부분의 연구자들은 미세공분류와 함께 기공발달과정을 고찰하였다.

산화반응에 의하여 탄소재료에 미세공이 잘 발달하는 이유는 원료탄소재료에 이미 미세공이 존재하기 때문이다. Marsh는 활성화탄소(activated carbon, AC) 제조시 원료물질로부터 탄화과정을 거치는 동안 휘발성 물질이 빠져나간 자리에 내부기공이 생성되고, 계속되는 열처리 과정중 표면에 도입되는 oxygen functional group에 의해 내부기공의 입구가 막히기 때문에 대부분의 탄소재료내부에 많은 기공이 존재한다고 하였으며, 이 oxygen functional group이 활성화과정중에 제거되면서 탄소의 내부로 미세기공이 발달한다고 보고하였다⁵⁾. Wigmans는 활성화탄소의 미세공분포를 조사하여 활성화탄소의 미세공부피가 큰 이유가 탄소재료내부에 미리 존재하는 초기기공들이 활성화과정중 표면안쪽으로 깊어지고 확대되면서 미세공이 발달하기 때문이라고 보고하였다⁷⁾. 이와 같이 초기의 활성화반응으로 원료탄소재료에 존재하는 기공들이 열리고, 계속되는 활성화반응으로 미세공은 점차 깊어지고 확대되어 서서히 중기공이나 더 큰 기공으로 성장한다. Freeman 등과 Bansal 등도 산화반

응에 의한 미세공변화를 SEM 등을 이용하여 분석하였는데, burn-off가 증가하면 미세공이 중기공으로 성장한다고 보고하였다^{2, 8)}.

이와 같이 활성탄소재료는 많은 미세공이 발달되어 있으며, 그 미세공들은 활성화과정중에 작은 미세공에서 서서히 커지고 확대되어 비표면적 및 미세공부피가 매우 큰 값을 나타낸다. 본 연구실에서는 이미 TGA 장치를 이용하여 피치계 탄소섬유의 산화반응기구를 보고하였으며⁹⁾, 등방성 피치계 탄소섬유를 CO₂ gas로 산화반응시켜 비표면적이 3.614m²/g의 우수한 활성탄소섬유를 제조하였다¹⁰⁾. 본 연구에서는 이미 제조된 활성탄소섬유의 미세공부피와 외부표면적, 그리고 평균기공크기 등을 조사하여 산화반응으로 인한 기공발달과정을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 원료섬유와 산화반응은 전보와 같다¹⁰⁾. CO₂ gas중에서 산화된 시편은 BET장치(Micrometric, ASAP 2000)를 이용하여 200℃에서 15시간 이상 진공(10⁻³ Torr) 상태에서 degassing한 후에 77K에서 질소의 흡착등온곡선을 구하였다. 질소흡착에 의한 흡착등온곡선으로부터 BET식을 이용하여 비표면적(specific surface area; SSA)을 구하였으며, t-method¹¹⁾를 이용하여 미세공부피(micropore volume)와 외부표면적(external surface area)을 구하였다. 미세공분포는 Dubinin-Astakhov¹²⁾법으로 구하였으며, 주사전자현미경(Hitachi, S-2400)을 이용하여 산화된 섬유의 형상을 관찰하였다. 또한 활성화반응에 의한 섬유의 표면산화와 내부산화를 비교하기 위하여 burn-off에 따른 섬유의 단면적변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세공면적, 미세공부피, 외부표면적

표 1은 BET 표면적(S_{BET})¹⁰⁾과 t-법에 의해 구한 미세공면적(S_p)과 미세공부피(V_p), 그리고 외부비표면적(S_{ex})을 정리한 것이다. 표에서 미세공면적은 각각의 반응온도에서 burn-off가 증가할수록 커지는 경향을 보인다. 그림 1은 burn-off에 따른 미세공면적의 변화를 반응온도별로 나타낸 그림으로써 900℃와 1000℃에서는 burn-off가 약 40%일 때부터 급격히 증가하다가 약 60%의 burn-off에서부터 오히려 감소하는 경향을 보인다. 이것은 BET 표면적 변화와 거의 같은 양상을 보이는 것으로서 섬유내부의 기공구조에 특별한 변화가 있는 것 같다¹⁰⁾. 그림 2는 BET 표면적에 대한 미세공면적비(S_p/S_{BET})를 나타낸 그림이다. 초기 산화반응영역(20% burn-off)에서 S_p/S_{BET}는 0.95~0.98의 값을 나타내지만 약 40%의 burn-off에서 최대 값을 나타내어 0.97~0.99의 값을 갖는다. 40% 이상의 burn-off가 발생하면 S_p/S_{BET}는 약간씩 감소하여 0.94~0.96의 값을 갖는다. 계속된 산화반응으로 burn-off가 약 60%를 넘게되면 S_p/S_{BET}는 더욱 감소하고, 1100℃에서 88.3% burn-off된 섬유는 S_p/S_{BET}가 0.79로써 다른 어떤 시편보다 크게 감소한다. 따라서 40%의 burn-off가 일어날 때까지 섬유내부에 발달하는 기공은 대부분 미세공이며, 일정한 반응온도에서 burn-off가 40%를 넘으면 미세공뿐만 아니라 일부 미세공이 중기공으로 확대 성장하는 것으로 판단된다. 또한 그림 2를 보면 1100℃에서 산화된 섬유의 S_p/S_{BET}비가 900℃나 1000℃에 비해 더 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이 결과로 보아 고온산화반응으로 발달한 기공은 저온에서 발달한 기공에 비하여 기공의 크기

Table 1. Specific surface area(S_{BET}), micropore area(S_p), external surface area(S_{ex}) and micropore volume(V_p) of ACFs measured by BET and t-method.

Temperature (°C)	degree of burn-off(%)	S _{BET} (m ² /g)	S _p (m ² /g)	S _{ex} (m ² /g)	V _p (cc/g)	S _p /S _{BET}
800	26.7	970.7	936.8	33.9	0.3969	0.97
	47.2	1825.4	1752.5	72.9	0.7145	0.96
900	30.3	887.6	867.5	20.1	0.3497	0.98
	38.5	1156.1	1127.3	28.7	0.4622	0.98
	49.4	3072.2	3025.9	46.4	1.2634	0.98
	59.4	3494.8	3316.0	178.7	1.4590	0.95
	78.7	3104.5	2963.2	141.3	1.4582	0.95
1000	18.0	642.9	608.6	34.4	0.2561	0.95
	34.0	1000.1	991.8	8.3	0.4105	0.99
	47.9	2235.7	2102.8	132.9	0.8884	0.94
	60.4	3614.3	3474.8	139.4	1.5913	0.96
	78.1	3420.0	3298.7	121.3	1.7647	0.96
1100	93.0	2626.0	2375.7	250.4	1.8060	0.90
	19.3	518.5	493.5	25.0	0.2096	0.95
	40.1	1711.5	1644.5	67.0	0.7093	0.96
	60.1	2049.0	1920.9	128.1	0.9806	0.94
	88.3	2188.5	1739.4	449.2	1.3165	0.79

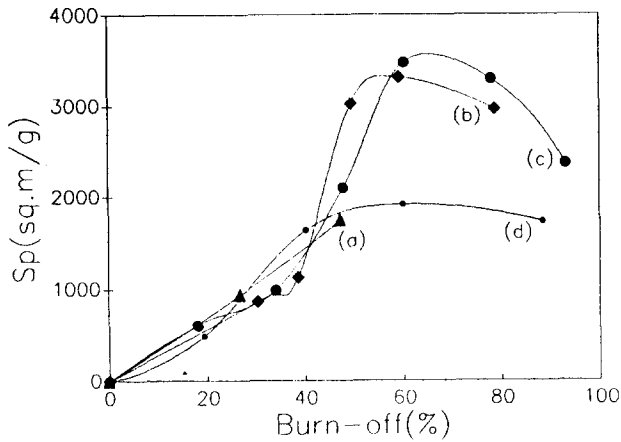


Fig. 1. Micropore area of ACFs as a function of burn-offs: activated at (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C and (d) 1100°C

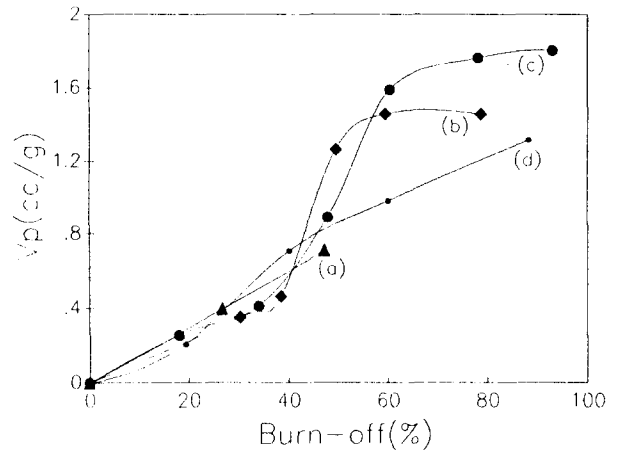


Fig. 3. Micropore volume of ACFs as a function of burn-offs: activated at (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C and (d) 1100°C

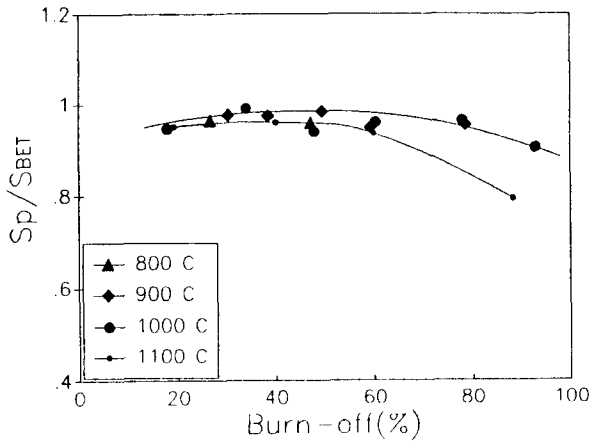


Fig. 2. The ratio of micropore area(S_p) to surface area(S_m) as a function of burn-offs.

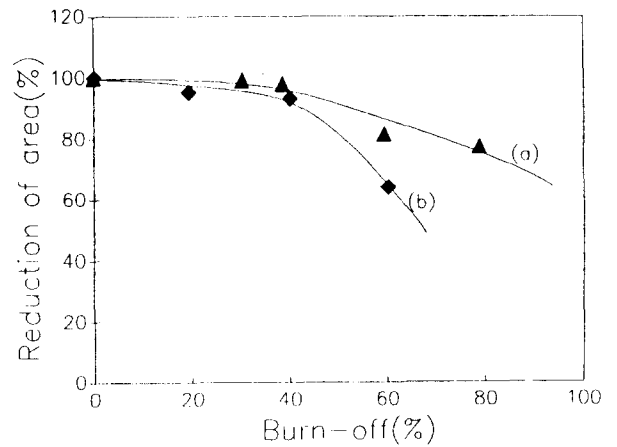


Fig. 4. Cross-sectional area changes of ACFs as a function of burn-offs: activated at (a) 900°C and (b) 1100°C

가 더 크다고 생각되며, 이것은 전보¹⁰⁾의 흡착등온곡선의 해석으로 얻은 결론과 일치한다.

그림 3은 burn-off에 따른 미세공부피변화를 반응온도 별로 나타낸 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이 burn-off에 따라서 미세공부피는 뚜렷한 감소 없이 계속 증가하는 경향을 보이고 있다. 1000°C에서 60% 이상의 burn-off에서도 미세공부피는 계속 증가하고, 1100°C에서 산화된 시편도 burn-off에 따라서 증가하고 있다. 또한 표 1에서 외부 표면적도 미세공부피와 유사하게 burn-off에 따라서 계속 증가한다. 이것은 burn-off에 따른 그림 1의 미세공면적변화가 BET 표면적 변화와 비슷한 양상을 보인 것과는 다른 결과이다. 비표면적에 기여하는 것은 미세기공이지만, 미세공부피는 기공직경이 큰 기공(mesopore 등)에 의한 영향이 더 크다. 따라서 60% 이하의 burn-off에서는 미세공이 발달하기 때문에 비표면적값이 크고, 60% 이상의 burn-off에서는 미세공이 큰 기공으로 성장하거나 미세기공끼리의 합체가 일어나기 때문에 미세공부피가 증가한다고 판단된다.

그림 1과 그림 3의 결과를 간접적으로 보여주는 것이 그

림 4이다. 그림 4는 burn-off에 따른 섬유 단면적 변화를 보여주는 그림이다. 섬유의 단면적변화는 다음과 같은 과정에 의해 측정되었다. 섬유를 길이방향으로 일정하게 배향시켜 epoxy에 함침시킨 후 단면을 미세연마하였고, 한 시편당 100개 이상의 장단축의 직경을 광학현미경을 이용하여 측정한 후 타원방정식으로 단면적을 구하였다. 그림 4(a)를 보면 900°C에서 산화된 섬유는 burn-off가 38.5%까지 일어나도 단면적변화는 미미하여 원료섬유보다 1.1%밖에 감소하지 않았다. 마찬가지로 1100°C에서 산화된 섬유도 burn-off가 40.1%가 일어날 때까지 심한 단면적감소는 없지만 900°C보다 감소율은 증가하여 원료섬유로부터 4.6% 감소되었다. Burn-off가 40%를 넘으면 단면적감소는 뚜렷하게 발생하여 900°C에서 59.4% burn-off되면 23.7% 감소하고, 1100°C에서 단면적감소는 900°C에서보다 현격하여 60% burn-off되면 원료섬유로부터 38.8%나 감소하였다. 이렇게 약 40%의 burn-off가 일어날 때까지 섬유의 단면적변화가 거의 없다는 것으로보아 초기의 산화반응은 섬유표면보다 내부에서 활발하게 일어난다는 것을 알 수 있다. 또한 40% 이상 burn-off되면 섬유의

단면적이 현저하게 감소하지만, 비표면적과 미세공면적이 계속 증가하는 것으로 보아 섬유에 발달한 미세공들은 40% 정도의 burn-off에서 그 크기가 확대되어 미세공의 일부가 점점 큰 기공으로 성장하고, 60%의 burn-off를 넘게 되면 큰 기공으로 성장하는 미세공들이 많아진다고 생각된다. 그림 4(b)의 1100℃에서 활성화된 섬유의 단면적감소율이 심한 것은 저온에서 활성화시켰을 때보다 비표면적과 미세공부피가 작은 값을 나타낸 것과 일치한다. 이와 같이 미세공 및 중기공의 발달을 섬유의 직경감소와 연관지어 고찰할 수 있다. Burn-off가 심해져 미세공들이 큰 기공으로 성장하게 되면 섬유의 체적에 비해 기공의 분율이 너무 크게 되어 섬유는 형태를 유지할 수 없게 되고, 이때 외부표면에서의 산화는 계속해서 일어나므로 섬유의 수축과 함께 심한 직경감소가 발생하며, 동시에 기공들은 자체 형태를 유지하기 어렵게 되어 합체가 일어난다고 판단된다.

3.2 표면형상관찰

그림 5는 burn-off에 따른 활성화섬유의 형상변화를 낮은 배율로 관찰한 SEM 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 burn-off가 심하여도 약간의 직경변화만 관찰될 뿐 특별한 형상변화는 없는 것으로 보인다. 그러나 활성화섬유의 표면을 확대하여 높은 배율로 관찰하면 활성화 과정에 이해하는

데 도움을 얻을 수 있다. 그림 6은 900℃에서 산화된 섬유의 표면을 10만배로 관찰한 사진이다. 그림 6(a)의 원료섬유는 매우 울퉁불퉁한 표면을 가지고 있으며, 크기가 비슷한 "입자"들로 연결되어 있다. 그림 6(b)는 49.4% burn-off된 활성화섬유의 표면으로써 원료섬유에 비해 더욱 울퉁불퉁하다. 이렇게 "골"이 더 깊어지는 것은 산화반응에 의해 원료섬유의 "골"에서 기공이 발달하기 때문인 것으로 판단된다. Donnet 등은 등방성 섬유의 표면을 STM (Scanning Tunnelling Microscope)으로 관찰하여 이러한 요철의 "골"이 깊어지는 현상을 기공발달과 연관지어 설명하였다¹²⁾. Donnet 등은 STM 관찰결과 탄소섬유표면에 보이는 "골"이 활성화반응중의 기공발달에 우선적으로 기여한다고 하였으며, 이런 "골"들은 비정질탄소영역으로써 산화반응이 우선적으로 일어나는 활성화자리라고 보고하였다. 따라서 그림 6(a)와 (b)의 사진에서 볼 수 있듯이 산화반응 후 "골"은 깊어지지만 "입자"들의 전체 형상은 변화가 없는 것으로 보아 "골"은 기공발달에 기여하는 활성화자리이며, 이 자리에서 산화반응이 먼저 일어나 기공을 발달시킨다고 할 수 있다. 이렇게 "입자"들은 손상되지 않으면서 "골"을 따라 기공이 발달하기 때문에 활성화섬유는 단면적 감소가 적고, 미세공이 잘 발달하여 큰 비표면적을 나타낸 것으로

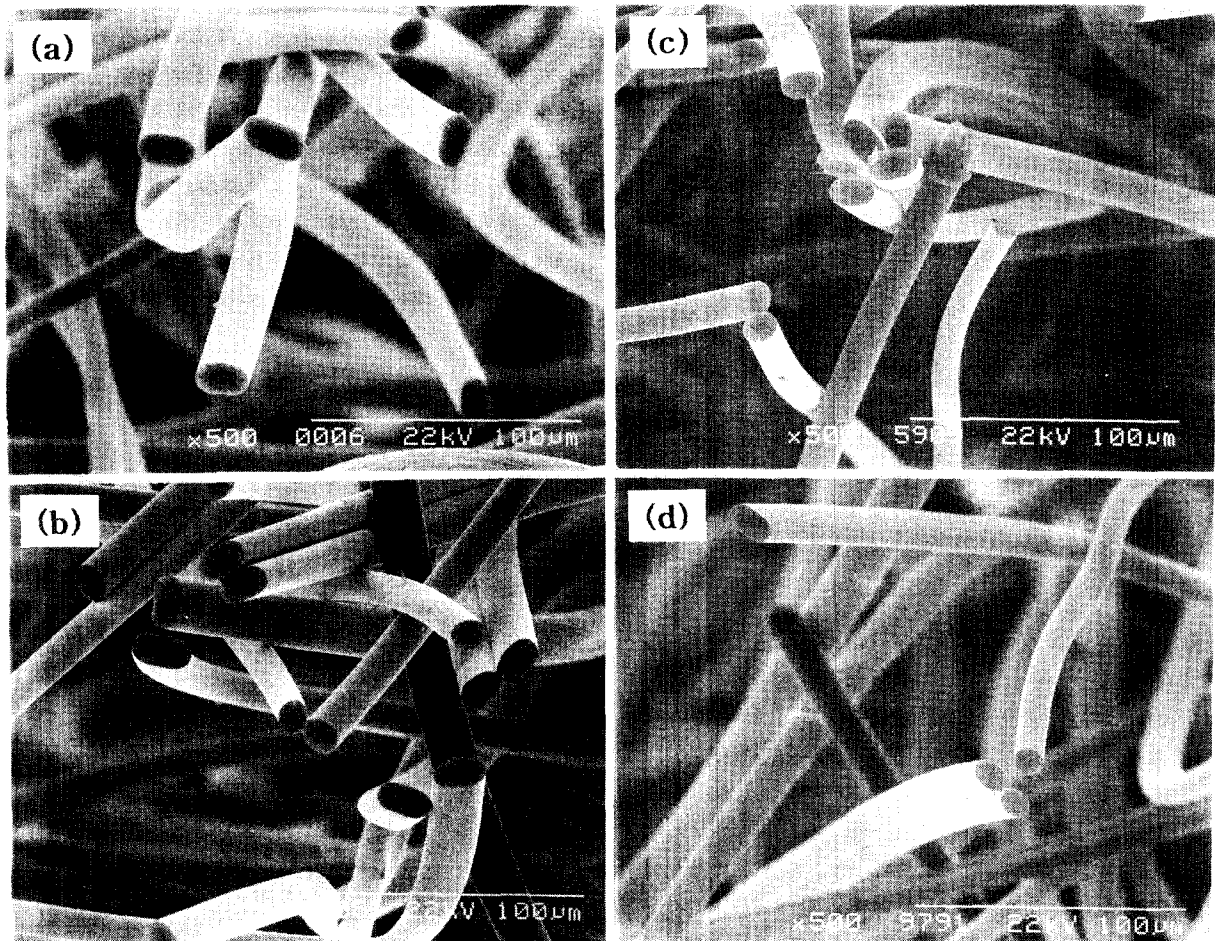


Fig. 5. SEM photographs of ACFs activated at 900℃ : burn-off degree of (a) 0%, (b) 38.5%, (c) 59.4% and (d) 78.7%

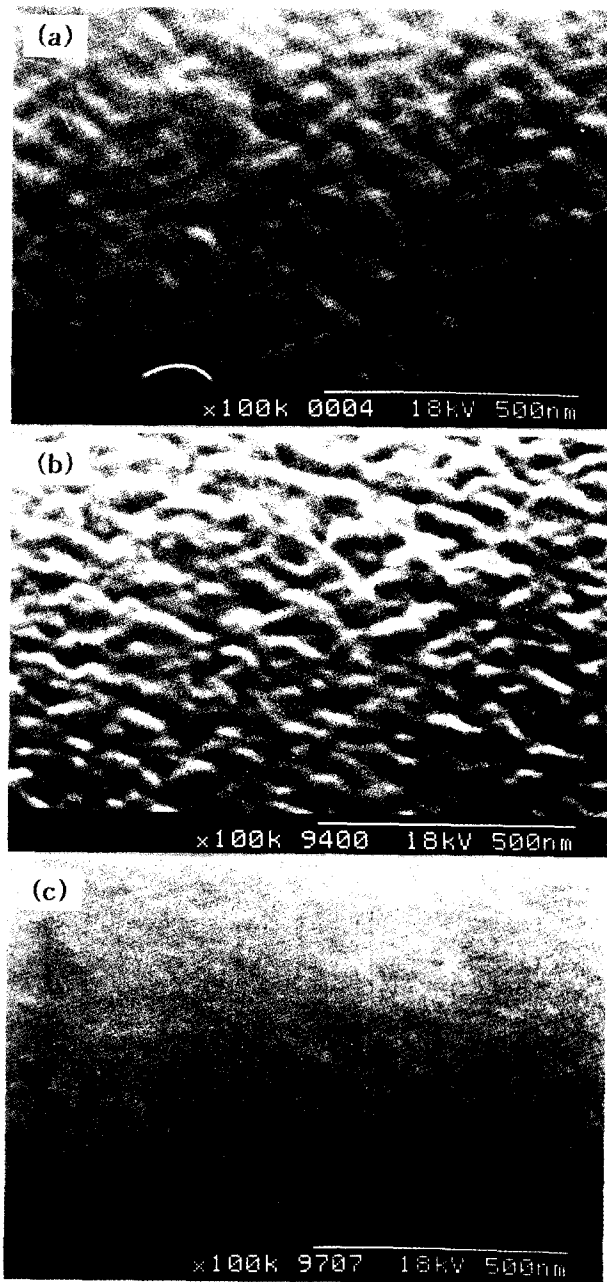


Fig. 6 Surface morphologie changes of ACFs activated at 900°C : burn-off degree of (a) 0%, (b) 49.4% and (c) 78.7%

판단된다.

그림 6(c)는 900°C에서 78.7% burn-off된 섬유 표면으로써 원료섬유나 49.4% burn-off된 섬유와는 다른 형상이 나타났다. 섬유의 표면은 울퉁불퉁한 요철이 없어지고 매끄럽게 변하였으며, 표면에 큰 기공들이 관찰된다. 그림 4에서 78.7% burn-off된 섬유의 단면적은 원료섬유에 비하여 12.5%나 줄어들었다. 또한 표 1에서와 같이 비표면적 및 미세공부피도 최대값보다 감소하였다. 따라서 burn-off가 심해지면 미세공이 확대되고 합쳐져서 큰 기공으로 변하고, 표면산화반응이 활발해지기 때문에 그림 6(c)과 같이 표면이 매끄러워지며, 그 결과 비표면적 및 미세공부피가 감소한다고 판단된다.

3.3 평균기공크기 및 기공분포

그림 7은 burn-off에 대한 평균기공반경의 변화를 온도별로 나타낸 그림이다. 평균기공반경, r_p 는 총세공부피를 BET 표면적으로 나누어 구하였으며 ($r_p = 4V_T/S_{BET}$), 총세공부피 (V_T)는 상대압이 $0.95 (\pm 0.01)$ 일 때의 질소흡착량으로부터 구하였다¹⁾. 대부분의 활성화섬유는 평균기공반경이 10 Å 이내로 측정되어 섬유내부에 발달한 기공은 모두 미세공임을 알 수 있다. 그림 7에서 알 수 있듯이 burn-off가 증가함에 따라 평균기공반경은 증가하는 경향을 보인다. 또한 산화온도가 높을수록 평균기공반경은 증가하는 경향이 나타났다. 900°C에서 산화되어 49.4% burn-off된 시편의 평균기공반경은 8.4 Å으로써 측정된 값중 가장 작은 기공반경을 나타내었다. Burn-off가 증가하여 78.7% 산화되면 평균기공반경은 10.4 Å으로 커진다. 1000°C와 1100°C에서 산화된 시편도 같은 경향을 나타내었다. 1100°C에서 88.2% burn-off된 활성화섬유의 기공반경은 15.0 Å으로 측정된 섬유중 가장 크게 측정되었다. 이와 같이 고온에서 산화된 섬유의 기공크기가 큰 것은 각각의 온도에서 burn-off에 따른 미세공부피변화 및 비표면적변화의 결과와 잘 일치한다.

그러나 그림 7에서 30% 이하의 burn-off가 일어난 활성화섬유의 기공반경은 30%~40% burn-off된 섬유보다 큰 값이 얻어졌다. 이 결과로 보면 산화초기에 표면에 노출된 기공이 열리면서 큰 기공을 형성하였다가 계속된 활성화 반응으로 미세공이 발달하는 것으로 생각할 수 있으나, 이것은 흡착기체의 에너지장벽 때문에 실제 기공크기보다 더 큰 값을 나타내기 때문이다. Marsh 등과 Bansal 등은 흡착등온곡선을 구할 때 이용한 질소분자의 흡착온도가 너무 낮기 때문에 (77K) 고체의 미세공으로 확산해 들어가기 위한 에너지장벽을 넘지못하여 작은미세공은 분석하지 못한다고 하였다^{2,5)}. 따라서 낮은 burn-off 영역에서 산화된 섬

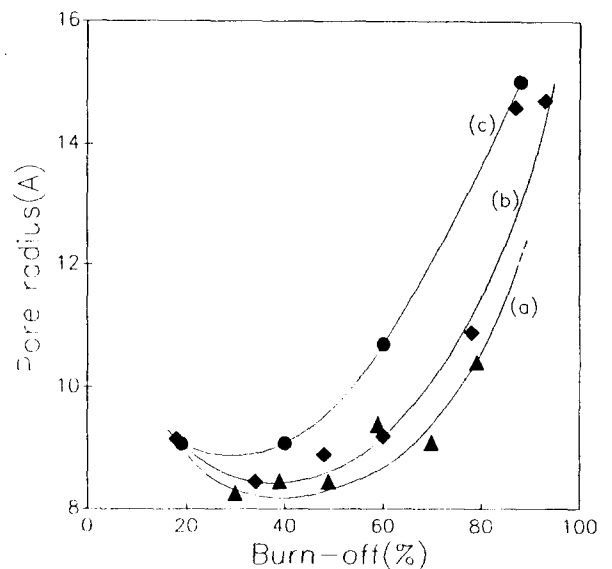


Fig. 7. Pore radius changes of ACFs as a function of burn-offs : activated at (a) 900°C, (b) 1000°C and (c) 1100°C

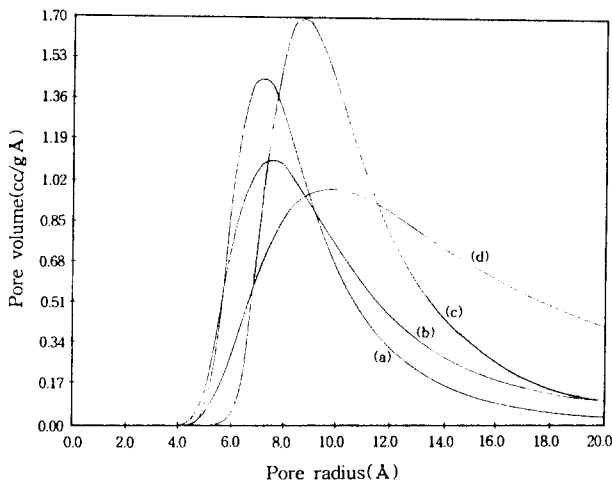


Fig. 8 Pore size distribution from Dubinin-Astakhov method: burn-off degree of (a) 34.0%, (b) 47.9%, (c) 60.4% and (d) 87.4 % at 1000°C

유의 진정한 기공크기는 그림 7에서 나타난 값보다 더 작다고 판단된다.

그림 8은 1000°C에서 산화된 섬유의 기공분포를 Dubinin-Astakhov법으로 작성한 그림이다. 34.0% burn-off된 섬유는 기공반경의 mode 평균이 7.2Å이고, 기공분포는 대칭형분포이므로 섬유내부에 발달한 기공은 대부분 미세공임을 알 수 있다. 47.9%의 burn-off에서 mode 평균이 7.4Å으로써 약간 큰쪽으로 이동하였으며, 기공분포도 대칭형에서 벗어나고 있다. Burn-off가 60.4%에 이르면 평균기공크기는 8.7Å으로 커지지만 이 부분에서의 기공부피가 작아짐에 따라 기공분포도 다시 대칭형 분포를 나타내며 그 폭도 좁아진다. 계속된 산화반응으로 burn-off가 증가하여 burn-off가 93.0%가 되면 mode 평균은 9.6Å으로 커지고 기공부피는 감소하며 넓은 분포를 나타낸다.

따라서 낮은 burn-off에서 작은 미세공이 발달하고, burn-off가 증가할수록 작은미세공의 일부가 확대되어 중간크기의 미세공으로 변하여 작은미세공과 중간미세공이 동시에 존재하며, burn-off가 60% 부근에서 중간크기의 미세공으로 균일해진 후 더 높은 burn-off에 도달하면 미세공이 중기공으로 확대된다고 생각할 수 있다. 이 결과는 Mittelmeijer-Hazeleger¹¹⁾ 등과 Wigmans¹²⁾의 보고와 일치한다. Mittelmeijer-Hazeleger 등은 탄소재료의 산화과정 중에 일어나는 미세공발달과정을 흡착등온곡선을 이용하여 해석하였다¹¹⁾. Mittelmeijer-Hazeleger 등은 산화반응초기의 낮은 burn-off 영역에서 극미세공이 발달하고 burn-off가 증가하면서 중간크기의 미세공이 발달하며, burn-off가 아주 심해지면 미세공은 점차 확대되어 중기공으로 성장

한다고 보고하였다. 결론적으로 기공발달과정은 산화반응이 진행됨에 따라 작은미세공이 중간미세공으로 확대되고 다시 중기공으로 성장한다고 요약할 수 있다.

4. 결 론

CO₂ gas중에서 산화된 T-101S섬유를 77K에서 질소흡착에 의한 흡착등온곡선을 그린 후, t-법으로 미세공부피와 외부표면적을 구하였다. 또한 평균기공크기와 기공분포를 Dubinin-Astakhov법으로 구하여 기공발달과정을 고찰하였다. 산화반응초기(약 40% burn-off까지)에 섬유내부에 발달하는 기공은 대부분 작은미세공이며, burn-off가 증가할수록 작은미세공은 서서히 성장하여 burn-off가 40%를 넘으면 중간미세공으로 변하고, burn-off가 약 60% 이상되면 미세공은 확대 또는 합체되어 점차 중기공으로 성장된다고 판단된다. 또한 고온산화반응으로 발달한 기공은 저온에서 발달한 기공보다 크다.

참 고 문 헌

1. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, 'Adsorption, Surface Area and Porosity', Academic press, 1982, London
2. Jose B. Para, Jose De, Sousa, Jose J. Pis, Jesus A. Pajares and Roop C. Bansal, Carbon, **33**, 6, 801, 1995
3. P. J. M. Carrot and K. S. W. Sing, 'Characterization of Porous Solid', 77, Ed. by K. K. Unger, J. Rouquerol, K. S. W. Sing and H. Kral, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1988
4. M. C. Mittelmeijer-Hazeleger and J. M. Martin-Martinez, Carbon, **30**, 4, 695, 1992
5. H. Marsh, Carbon, **25**, 1, 49, 1987
6. K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike and H. Kuwabara, Carbon, **30**, 7, 1075, 1992
7. T. Wimans, Carbon, **27**, 1, 13, 1989
8. J. J. Freeman, F. G. R. Gimblett and K. S. W. Sing, Carbon, **27**, 1, 85, 1989
9. J. S. Roh and D. S. Suhr, Korean J. Materials Research, **7**, 2, 1997
10. J. S. Roh and D. S. Suhr, Korean J. Materials Research, **8**, 2, 1998
11. S. Lowell and Joan E. Shields, 'Powdery Surface Area and Porosity', 3rd ed., Chapman & Hall, London, 1991
12. J. B. Donnet, R. U. Qin, S. J. Park, S. K. Ryu and B. S. Rhee, J. Materials Sci., **28**, 2950, 1993