炭素材料と二酸化炭素との反応 —定圧回分法による反応速度の解析—

目黒竹司*・鳥飼直親*

(昭和57年12月17日受理)

Kinetics Study on the Reaction of Carbon with Carbon Dioxide in a Batchwise Reactor

Takeshi Meguro and Naochika Torikai

Department of Materials Chemistry, Yokohama National University;
Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama, 240 Japan

This is a proposal of new method for kinetics study on the reaction of artificial graphites with carbon dioxide.

In order to investigate the gasification of artificial graphites, the reaction rates were measured in a batchwise reactor connected with circulation system. Five artificial graphite samples were used in this experiments, i.e., PGX (UCC), ATJ (UCC), H-451 (GLCC), IG-11 (A), (B) (TOYO TANSO). These samples were allowed to react with carbon dioxide at 1000°C. The initial gas composition in a system was carbon dioxide only or carbon dioxide and nitrogen mixture. During the reaction, carbon monoxide increased progressively and total volume increased. However, the pressure in the reactor was maintained at atmospheric pressure with the aid of a variable Tedlar bag fitted with the circulation system. Oxygen partial pressure P_{O_2} in the system was measured by means of a oxygen concentration cell (stabilized ZrO_2) heated at 950°C, so that P_{CO_2}/P_{CO} ratio was determined. On the basis of Boudouard reaction, the rates of reaction expressed as burn-off per unit time were calculated from the ratio P_{CO_2}/P_{CO} and initial amount of carbon dioxide, and sample weight. Results obtained in this study were seen to obey the Langmuir-Hinshelwood equation.

1. 緒 言

炭素材料は、一般に高温材料として優れた特性を持っているが、その反面高温になるほど酸化性雰囲気と反応し、ガス化する欠点がある。従って、酸素や二酸化炭素、水蒸気など酸化性ガスとの反応性を予め調べておくことは、炭素材料を利用する立場から見ても重要である。

ところで、多孔性物質である炭素材料のガス化反応における律速過程は、(A)炭素表面での化学反応、(B)細孔内拡散、(C)ガス境膜拡散の3つが考えられる^{1,2)}。反応温度が高くなるに従って、(A)から(B)、(C)へと律速は移行³⁾するが、これらのうち炭素質の本質的な反応性は、(A)の条件で反応速度を測定することにより評価できるものと考えられる。

反応律速条件下での二酸化炭素、あるいは水蒸気との反応は、Langmuir-Hinshelwood型の反応速度式^{1~5)}(以下Langmuir型速度式と略す)に適合することが知られている。この式は次に述べるように反応機構に基づいて導出された式で、炭素の反応性を考察するのにたいへん重要であると考えられる。

(C-CO₂-CO)の系、すなわち(1)式のBoudouard反応では(2)式および(3)式の2段階で反応が進行すると考えられている。

ここで i_1, i_2, i_3 はそれぞれ素反応の速度定数であり、 C^* は活性点、 $C(0)$ は炭素表面に捕捉された酸素、すなわち表面酸化物を意味する。炭素表面上の全活性点を

* 横浜国立大学工学部：〒240 横浜市保土谷区常盤台

$[C_t^*]$ とするならば、

$$[C_t^*] = [C^*] + [C(0)] \quad (4)$$

のように表される。(2), (3)式について定常状態法 $d[C(0)]/dt = 0$ を適用し、これと(4)式から $[C(0)]$ を求め、反応速度 $R = i_3[C(0)]$ に代入すれば、(5)式が得られる。

$$R = \frac{i_1 [C_t^*] P_{CO_2}}{1 + \frac{i_2}{i_3} P_{CO} + \frac{i_1}{i_3} P_{CO_2}} \quad (5)$$

P_{CO_2} , P_{CO} はそれぞれ二酸化炭素、一酸化炭素の分圧である。ここで $i_1 [C_t^*] = K_1$, $i_2/i_3 = K_2$, $i_1/i_3 = K_3$ とおけば、(6)式のような一般的な形の Langmuir 速度式となる。

$$R = \frac{K_1 P_{CO_2}}{1 + K_2 P_{CO} + K_3 P_{CO_2}} \quad (6)$$

この式はそれほど複雑ではないにも拘らず、適用例^{3,6~10)}はきわめて少ない。(6)式中の全定数を決定するには、 $(C-H_2O-H_2)$ 系についての今井の解説⁵⁾、および Strange ら¹⁰⁾の $(C-CO_2-CO)$ 系におけるマイクロバランスによる測定法を見ても解るように、ガス組成一定という条件で、全圧を変化させた場合の反応速度測定が必要である。それには技術的な問題の他に、相当の労力と時間を要することが、適用例を少なくしている理由の1つと考えられる。

そこで著者らは、炭素材料の二酸化炭素との反応速度を(6)式で解析するための、より簡便な測定方法を検討した。すなわち、ガス循環式定圧回分法により、 $(C-CO_2-CO)$ および $(C-CO_2-CO-N_2)$ の2系で反応速度の測定を行い、反応の進行とともに変化する P_{CO_2} , P_{CO} を固体電解質で連続測定し、その組成から burn-off を求めるようにした。その結果、このような2系列の測定だけで、(6)式を解析できることが判明したので、以下に概要を報告する。また本法では人造黒鉛を試料としたが、反応前後の試料について、電子顕微鏡観察も行い、酸化の様子を調べた。

2. 実験

2.1 試料

本実験に用いた試料は、すべて人造黒鉛試料で、5種類の市販品、すなわち GLCC 社製の H-451, UCC 社製の PGX と ATJ, 東洋炭素社製の IG-11 (2種類を使用、それぞれ A, B とする) を用意した。これらの試料は、いずれも大型の成

型体であるので、各ブロックの中心部と表面部から適当な大きさに切り出したもの^{*1}を使用した。これを乳鉢で破碎して 20~30 メッシュに粒度調整し、130~150℃で2時間以上乾燥させたものを反応用試料とした。

2.2 実験方法

ガス循環式定圧回分法による反応装置を Fig. 1 に示す。まず、磁製ボートに 0.3~2.5 g の黒鉛試料を秤取し、これを反応管中に入れた後、コック C2~C5, C7 を閉じ、C6 を開いて約 1 時間、真空ポンプにより 1000℃ で加熱脱気を行った。反応炉は必要に応じて左右に移動できるようにになっている。試料の脱気後は、C2 を開いて系内全体を排気した後、C2 と C6 を閉じた。次にガスの導入であるが、まず $(C-CO_2-CO)$ 系での反応は、あらかじめ加圧充填しておいたガス留器より、コック C1, C4, C7 を調節して、系内に二酸化炭素を導入し反応開始とした。また同時に C5 を開き、系内のガスを約 600 ml/min の流速で $S \rightarrow C5 \rightarrow F \rightarrow C3$ の方向に循環させた。本実験での反応温度は 1000℃ で行ったが、あらかじめ昇温しておいた電気炉(反応炉)を、ガス導入後循環させている間に、試料上の熱電対の温度が正確に 1000℃ となるよう調節した。なお、Boudouard 反応によって、系内のガス体積は増加するが、図中 B のテドラバッグ(沸化ビニル樹脂製袋)により、常時大気圧下に解放されるようになっている。

一方、 $(C-CO_2-CO-N_2)$ 系での反応では、系内を排気した後、C3, C5 を閉じて反応炉側とテドラバッグ側に 2 分しておき、コック C4, C7 を操作して反応炉側には窒素ガスを、テドラバッグ側には二酸化炭素をそれぞれ別個に導入した。ガス留容器はその都度、ガスの種類

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus
B: Tedlar bag, C: Circulation pump, C1~C8: Stopcocks, F: Electric furnace, G: Gas holder, M: Hg-Manometer, N: Rotameter, R: Quartz glass tube reactor, S: Sample, T: Thermocouple (Pt/Pt-13%Rh), V: Vacuum pump, Z: Oxygen concentration cell (stabilized ZrO_2)

*1 日本原子力研究所より提供を受けた試料である。

を交換しておいた。次にC3, C5を開くと同時に系内のガスを循環させ、反応開始とした。

なお、系内に導入したガス量は、ガス留容器の体積とマンメーターM1により計算したが、系全体で1.8 l前後であった。また、窒素を含む実験では窒素の初期量がおよそ35%になるようにした。

このようにして、反応出発時は(C-CO₂)あるいは(C-CO₂-N₂)であるが、反応が開始されると一酸化炭素を含む系となり、時間とともに一酸化炭素分圧が高くなる。系内のP_{CO₂}, P_{CO}は、950℃の固体電解質炉に挿入してある固体電解質(安定化ジルコニア)の起電力を測定し、次項で述べる方法により算出した。起電力の測定に際しては、三方コックC8を操作してR→C8→Bの方向にガスを流し、電解質炉内のガス流を一時停止させた状態で測定した。

2.3 固体電解質^{11~13)}によるP_{CO₂}, P_{CO}の測定

950℃における酸素分圧と起電力の関係は、(7)式で表される。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{(P_{O_2})_I}{(P_{O_2})_{II}} = 6.071 \times 10^{-2} \log \frac{(P_{O_2})_I}{(P_{O_2})_{II}} \quad (7)$$

但し、Eは起電力(V)、Fはファラデー定数、Rはガス定数、Tは絶対温度である。

本実験では、(P_{O₂})_Iを基準極として、空気中の酸素分圧を利用した。t時間後の起電力を測定することにより、(7)式から(P_{O₂})_{II}を求めることができる。このP_{O₂}は二酸化炭素の解離平衡によって生じる酸素分圧であり、(8)~(11)式より導出される(12)式から(P_{CO₂}/P_{CO})を計算することができる。

$$\Delta G^\circ = -67500 + 20.75 T$$

$$P_{O_2} = \left\{ \frac{1}{K_p} \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)^2 \right\} \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (10)$$

Fig. 2 Oxygen concentration cell

- 1: Quartz glass tube, 2: Stabilized ZrO₂,
3: Air pump, 4: Silicagel, 5: Pt wire, 6:
Gas inlet, 7: Thermocouple (Pt/Pt-13%Rh),
8: Silicone rubber stopper, 9: Electrometer

$$P_{O_2} = \left\{ \left[\exp \left(\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) \right] \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right) \right\}^2 \quad (11)$$

Fig. 2 に、固体電解質炉内の酸素分圧測定装置の内部を示す。

2.4 反応速度の計算

定圧回分法によって得られた結果から反応速度を算出する方法について述べる。

まず、系内に導入した二酸化炭素、窒素のモル数をそれぞれ(N_{CO₂})_i, (N_{N₂})_iとし、秤量した炭素量をW₀ (g)とする。また、t時間後における系内の二酸化炭素、一酸化炭素および反応した炭素のモル数をそれぞれ(N_{CO₂})_t, (N_{CO})_t, (N_C)とすれば(12), (13)式が成立する。

$$(N_C) = (N_{CO_2})_i - (N_{CO_2})_t \quad (12)$$

$$(N_{CO})_t = 2 \{ (N_{CO_2})_i - (N_{CO_2})_t \} \quad (13)$$

(C-CO₂-CO)の系においては、(14)~(17)式が導びかれる。但し、(P_{CO₂}/P_{CO})=Xとする。

$$(P_{CO_2})_t = \frac{X}{1+X} \quad (14)$$

$$(P_{CO})_t = \frac{1}{1+X} \quad (15)$$

$$(N_C) = \frac{(N_{CO_2})_i}{1+2X} \quad (16)$$

$$\text{Burn-off } (\%) = \frac{12 \times 100 (N_{CO_2})_i}{W_0 (1+2X)} \quad (17)$$

t時間後におけるガス組成とburn-offは、二酸化炭素と炭素の初期量およびXの値から決定することができ、重量変化の測定は必要でない。

一方、(C-CO₂-CO-N₂)系では次のように表される。

$$(P_{N_2})_t = \frac{(N_{N_2})_i (1+2X)}{(N_{N_2})_i (1+2X) + 2 (N_{CO_2})_i (1+X)} \quad (18)$$

$$(P_{CO})_t = \frac{2 (N_{CO_2})_i}{(N_{N_2})_i (1+2X) + 2 (N_{CO_2})_i (1+X)} \quad (19)$$

$$(P_{CO_2})_t = \frac{2X (N_{CO_2})_i}{(N_{N_2})_i (1+2X) + 2 (N_{CO_2})_i (1+X)} \quad (20)$$

(17)式から、反応時間とburn-offの関係が定まる。雰囲気(P_{CO})_t, (P_{CO₂})_tにおける反応速度Rは、時刻tでのburn-offの微分値として与えられる。

2.5 Langmuir型反応速度式の適用法

上記の方法で得られる反応速度を(6)式に適用する手順として、まず(6)式の逆数をとる。そして(C-CO₂-CO)の系では、(21)式が条件となるので、P_{CO}を消去すれば(22)式となる。

$$P_{CO_2} + P_{CO} = 1 \text{ atm} \quad (21)$$

$$\left(\frac{1}{R} \right) = \frac{1+K_2}{K_1} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} \right) + \frac{K_3-K_2}{K_1} \quad (22)$$

この式は、 $(1/R)$ と $(1/P_{\text{CO}_2})$ をプロットすれば直線関係が得られることを意味している。 $(\text{C}-\text{CO}_2-\text{CO}-\text{N}_2)$ の系では、上記の関係はそれぞれ(23)、(24)式となる。

$$P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} + P_{\text{N}_2} = 1 \text{ atm} \quad (23)$$

$$\left(\frac{1}{R}\right) = \frac{1+K_2-P_{\text{N}_2}K_2}{K_1} \left(\frac{1}{P_{\text{CO}_2}}\right) + \frac{K_3-K_2}{K_1} \quad (24)$$

(22)と(24)式の切片は等しく、傾きのみが異なる。これら両式の切片と傾きが求められれば、これらの値から定数 K_1 、 K_2 、 K_3 を算出することができ、それぞれの定数は(25)、(26)、(27)式のように整理される。

$$K_1 = \frac{P_{\text{N}_2}}{A' - A(1 - P_{\text{N}_2})} \quad (25)$$

$$K_2 = \frac{A - A'}{A' - A(1 - P_{\text{N}_2})} \quad (26)$$

$$K_3 = \frac{A - A' + BP_{\text{N}_2}}{A' - A(1 - P_{\text{N}_2})} \quad (27)$$

但し、 A および A' はそれぞれ(22)、(24)式の傾きで、 B は切片である。

なお、反応系を窒素等反応に直接関与しない不活性ガスで希釈した場合、常に $A > A'$ の関係が成立するので、 P_{CO_2} が等しい条件では希釈しない場合より反応速度が大になる。一方、二酸化炭素あるいは二酸化炭素と不活性ガスのみで $P_{\text{CO}} = 0$ ($\text{C}-\text{H}_2\text{O}$ 系での $P_{\text{H}_2} = 0$ も同様)、と近似できる場合は、 $R' = K_1 P_{\text{CO}_2} / (1 + K_3 P_{\text{CO}_2})$ となっており、 K_1 、 K_3 の算出^[14,15]は簡単になるが、しかし本法のような回分法には適用できない。

ところで、回分法における $(\text{C}-\text{CO}_2-\text{CO}-\text{N}_2)$ 系では、Boudouard反応により体積増加があるため、 N_2 は事実上希釈されることになる。従って、(24)式は P_{CO_2} の広い範囲では直線にならない。そこで傾き A' は、 P_{CO_2} のある狭い範囲と(22)式から決定される B 値より求めることにした。

3. 結果および考察

ガス循環式定圧回分法による反応速度の測定結果をFig. 3, Fig. 4に示す。Fig. 3は人造黒鉛材料表面部についての結果で、Fig. 4は中心部の結果である。いずれも $(\text{C}-\text{CO}_2-\text{CO})$ 系での測定結果のみを示した。試料の採取量がそれぞれ異なるし、また二酸化炭素の初期量にも多少差があるため、単純には比較できないが、ここで用いた試料のなかではPGXが際立って反応性が高く、これに対しIG-11の(A)、(B)、H-451などはきわめて耐酸化性に優れていることがうかがわれる。これらの結果を2.4の項で述べたように、時間 t で微分し反応速度 R を求め、(22)式のプロットを行った。これらのうち

Fig. 3 Relationship between burn-off and reaction time for various graphite samples obtained from the surface portions of each block
G1: PGX, G2: ATJ, G3: H-451,
G4: IG-11(A), G5: IG-11(B)

Fig. 4 Relationship between burn-off and reaction time for various graphite samples obtained from the center portions of each graphite block
G1: PGX, G2: ATJ, G3: H-451,
G4: IG-11(A), G5: IG-11(B)

例として、ATJ (中心部)の結果を Fig.5 に、IG-11 (A)(表面部)とH-451 (表面部)の結果をそれぞれFig. 6, Fig. 7 に示す。いずれの結果を見ても、(C-CO₂-CO)の系では直線関係が認められ、特に問題なく傾きA, 切片Bを求めることができた。また、ここに示さない他の試料でも同様であった。一方、(C-CO₂-CO-

Fig. 5 Reciprocal reaction rates of ATJ graphite (center portion) as a function of reciprocal P_{CO_2}

Fig. 6 Reciprocal reaction rates of IG-11(A) graphite (surface portion) as a function of reciprocal P_{CO_2}

Fig. 7 Reciprocal reaction rates of H-451 graphite (surface portion) as a function of reciprocal P_{CO_2}

N₂)系の結果において、傾きA'は図中に示した P_{N_2} 値での、(1/R)と(1/ P_{CO_2})のプロット点から決定した。このようにして、(6)式の定数 K_1 , K_2 , K_3 を計算し、それらの値をTable 1 (表面部), Table 2 (中心部)にまとめた。つぎに、これらの各定数から $P_{CO_2} + P_{CO} = 1$ atmの条件で、逆に反応速度を計算し比較したのが、Fig. 8, Fig. 9である。

反応初期では、二酸化炭素濃度が高いため反応速度は大きく、試料によっては拡散の寄与がそれなりに大であ

Table 1 Estimated values of K_1 , K_2 and K_3 (surface portion)

Sample	K_1	K_2	K_3
PGX	6.3	220	5.3
ATJ	5.8×10^{-2}	5.7	0.6
H-451	6.2×10^{-2}	2.8	4.9
IG-11 (A)	4.6×10^{-2}	1.6	3.8
IG-11 (B)	3.8×10^{-2}	7.0	5.1

Table 2 Estimated values of K_1 , K_2 and K_3 (center portion)

Sample	K_1	K_2	K_3
PGX	11.2	437	1.5
ATJ	6.3×10^{-2}	3.2	0.3
H-451	4.8×10^{-2}	17.0	2.6
IG-11 (A)	4.3×10^{-2}	18.1	0.1
IG-11 (B)	5.9×10^{-2}	2.1	3.9

Fig. 8 Variation of reaction rates vs. P_{CO_2} calculated from equation (1) and numerical values listed in table 1

G1: PGX, G2: ATJ, G3: H-451,
G4: IG-11(A), G5: IG-11(B)

Fig. 9 Variation of reaction rates vs. P_{CO_2} calculated from equation (1) and numerical values listed in table 2

G1: PGX, G2: ATJ, G3: H-451,
G4: IG-11(A), G5: IG-11(B)

るが、しかしBoudouard反応の結果、一酸化炭素が発生するので、それに伴って速度は急減する。従って、反応律速領域が必ず生じることになる。Fig. 5～Fig. 7に示した(C-CO₂-CO)系の直線性は、測定された反応速度が反応律速域内にあることを示す。比較的反応性の高いPGXとATJの試料から、 $(1/R)$ と $(1/P_{CO_2})$ のプロットで直線性を示すようになるまでの R を調べたところ、少なくとも $R=3 \times 10^{-2}$ (% Burn-off/min)以上の速度では、拡散律速領域と考えられた。Fig. 8, Fig. 9に描かれた結果は、全域にわたって真の反応速度を意味するものであり、実際の速度はこの R を境にしてこれより上では図中の値より低くなる。

以上測定結果に対する(6)式の適用と解析について述べたが、次にこれらの結果を含め、試料の酸化反応性について考察する。

黒鉛ブロックの酸化反応においては、ブロックの場所により反応の形態と速度が異なる⁹⁾といわれている。本研究でも同様のことが考えられたので、中心部と表面部について測定を行ったが、共通した傾向は認められなかった。Fig. 8とFig. 9を $P_{CO_2} < 0.8$ の範囲で比較すると、PGX試料の両者はほぼ同じで、ATJ試料でも大きな差はないが、IG-11(A)およびH-451は表面部が、IG-11(B)は逆に中心部の反応性が高い。速度の差は、材質的な不均一性を意味するものと考えられる。ブロックが大型になるほど、製造における熱処理時の温度分布や脱ガスの状態が、場所によって異なることは容易に推測される。また、内部に分解ガスが取り残される結果として、水素含有量が違っているととも考えられる。いずれにしても、本実験で微量ではあるが、反応系中に水素ガスが検出されており、これが反応速度を一層複雑にしている^{16,17)}かも知れない。

ところで、(6)式における定数 K_1 には、活性点 $[C_*^*]$ が含まれている。これが多いものほど反応性が高いことは明らかであるが、定量的にこの値を評価することは難しい。Walker¹⁸⁾は熱起電力の測定から、これを間接的に求めたが、(6)式から直接分離、算出した例は見当たらない。活性点としては、edge planeや転位、格子欠陥や結晶のひずみなどが考えられているが^{4,19)}、重金属等ガス化触媒^{20～22)}となる不純物も強い活性点となり得るし、また黒鉛化度の低い部分も活性点になっていることが考えられる。この $[C_*^*]$ はまた、反応の進行に伴って濃度変化があるとみなされる場合は、(6)式に補正因子¹⁶⁾をつける必要があるが、本報ではburn-offによらず一定であると仮定した。

反応機構の(2)式は酸素交換反応と呼ばれている。この反応式で考えられている表面酸化物についての構造²²⁾

Fig. 11 Scanning electron micrographs of PGX graphite
 (a), (b): Initial surface before reaction
 (c), (d): Corroded surface reacted with CO_2 at 1000°C for four hours

Fig. 12 Scanning electron micrographs of ATJ graphite
 (a), (b): Initial surface before reaction
 (c), (d): Corroded surface reacted with CO_2 at 1000°C for four hours

Fig. 13 Scanning electron micrographs of IG-11(A) graphite
 (a), (b): Initial surface before reaction
 (c), (d): Corroded surface reacted with CO_2 at 1000°C for four hours

Fig. 14 Scanning electron micrographs of IG-11(B) graphite
 (a), (b): Initial surface before reaction
 (c), (d): Corroded surface reacted with CO_2 at 1000°C for four hours

IG-11 (A), IG-11 (B), H-451, PGX, ATJ でそれぞれ 2.9, 27, 21, 47.4, 19.6% であった。各試料とも場所により多少の差はあったが、反応前の H-451, PGX 試料では、数 μm から 100 μm を越える孔隙が、ATJ 試料では中間的な大きさの細孔が観察された。一方、IG-11 (A), (B) では大きな孔隙はなく極めて微細な構造を有していた。これらの構造は、PGX を除いて反応後においても、大きな変化はなかった。組織的には、PGX のように表面が鱗片状に見受けられる試料から、流れ構造を思わせる IG-11 (A) や ATJ 試料など、その様子はまちまちであったが、これらはフィラーの形状あるいはバインダー量、熱処理条件等がそれぞれ異なるためと考えられる。反応後はすべての試料で、幅広い層状のフィラーが露出しているのが観察されたが、これは酸化を受け易い低黒鉛化度のバインダー部が、選択的に反応したものと思われる。但し、PGX では少し様子が異なるが、これはバインダー部の burn-off が大きいため、本質的には同じと考えられる。

文 献

- 1) P. L. Walker, Jr., F. Rusinko, Jr. and L. G. Austin, "Advances in Catalysis", Vol. 11, Edited by D. D. Eley et al., Academic Press, New York (1959) p. 133.
- 2) J. B. Lewis, "Modern Aspects of Graphite Technology" Edited by L. C. F. Blackman, Academic Press (1970) p. 129.
- 3) S. Ergun and M. Mentser, "Chemistry and Physics of Carbon" Vol. 1, Edited by P. L. Walker, Jr., Marcel Dekker Inc., New York (1965) p. 203.
- 4) 山内 繁, 佐々 正, "炭素材料入門" 炭素材料研究会 (1972) p. 74.
- 5) 今井 久, 炭素 **1981** [No. 107] 162.
- 6) S. Ergun, *J. Phys. Chem.* **60**, 480 (1956).
- 7) E. S. Golovina, *Carbon* **18**, 197 (1980).
- 8) D. A. Aderibigbe and J. Szekely, *Carbon* **17**, 431 (1979).
- 9) W. K. Lewis, E. R. Gilliland and G. T. McBride, Jr., *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1213 (1949).
- 10) J. F. Strange and P. L. Walker, Jr., *Carbon* **14**, 345 (1976).
- 11) 後藤和弘, 電気化学 **48**, 361 (1980).
- 12) 幸塚善作, 森山徐一郎, 日本金属学会会報 **10**, 28 (1971).
- 13) 松下幸雄, 後藤和弘, 日本金属学会会報 **5**, 132 (1966).
- 14) G. L. Montet and G. E. Myers, *Carbon* **6**, 627 (1977).
- 15) 鳥飼直親, 目黒竹司, 藤岡知二, 大野 卓, 田草川 豊, 炭素材料学会第 7 回年会要旨集, p. 106 (1980).
- 16) C. Velasquez, G. Hightower and R. Burnette, GA-A14951, UC-77 (1978).
- 17) D. L. Biederman, A. J. Miles, F. J. Vastla and P. L. Walker, Jr., *Carbon* **14**, 351 (1976).
- 18) 文献 3) の p. 327.
- 19) 今井 久, 藤井貴美夫, 野村真三, 黒沢 武, 佐々木 泰一, 炭素 **1981** [No. 105] 45.
- 20) 文献 3) の p. 121.
- 21) P. L. Walker, Jr., M. Shelef and R. A. Anderson, "Chemistry and Physics of Carbon" Vol. 4, Edited by P. L. Walker, Jr., Marcel Dekker Inc., New York (1968) p. 287.
- 22) 森田義郎, 木村孝良, 燃協誌 **56**, 77 (1977).