炭素・黒鉛材料のヘリウム中水蒸気および ヘリウム中二酸化炭素による反応

藤井貴美夫*・黒沢 武*・斎藤 保*
野村真三*・今井 久*

(昭和 58 年 6 月 29 日受理)

Reactions of Carbons and Graphites with Water Vapor or Carbon Dioxide in Helium

Kimio Fujii, Takeshi Kurosawa, Tamotsu Saito,
Sinzo Nomura and Hisashi Imai

Japan Atomic Energy Research Institute,
Tokai-mura, Ibaraki-ken 319-11, Japan

Seventeen kinds of carbons and graphites were oxidized in helium flow containing 0.65% of water vapor or carbon dioxide in the temperature range from 800 to 1000°C. The rate of reaction with carbon dioxide was relatively equal to that with water vapor. Correlations between the rates and some characters such as the concentrations of impurity contained in the materials and their X ray parameters of structure were also investigated. Only the concentrations of iron impurity were related to the rates, and the total of the concentrations of iron and those of titanium, vanadium and nickel were more closely related to the rates. The compensation effects, which are characteristic to catalytic reaction, were found to exist between the activation energies for the reactions and the pre-exponential factors. Iso kinetic temperatures, at which all catalysts lose their effect, were 1550°K for the reaction with water vapor and 1380°K for the reaction with carbon dioxide.

1. 緒 言

日本原子力研究所で開発を進めている多目的高温ガス実験炉には、炉内の構造物として 300 トン以上の黒鉛材料と 10 トン未満の炭素質材料を使用する。冷却材としては高純度のヘリウムを使用するが、この中に微量の不純物ガスが混入してくることは避けられない。この結果原子炉内部では正常な運転時においてもヘリウム中不純物ガスと高温になっている黒鉛構造物との間で反応が起り、炭素のガス化による材質の劣化が進行していく。したがってここで使用する材料には、腐食性不純物ガスに対して反応しにくい黒鉛材料や炭素質材料を使用することが要求される。そして次のステップとして実用材料の使用限界を明らかにするために、不純物ガスによる腐食速度、腐食の進行様態、腐食による特性変化等を把握しておく

ことが必要である。

高温ガス炉のヘリウム冷却材中には 6 種類程の不純物ガスが存在するとされているが¹⁾、これらのなかで炭素に対する反応性とその存在濃度からみて、主要な腐食性不純物ガスは水蒸気と二酸化炭素である。この報告は 17 銘柄にのぼる炭素・黒鉛材料のヘリウム中水蒸気及びヘリウム中二酸化炭素による反応の研究結果である。ヘリウム中 0.65% 濃度のガスによる 800~1000°C の反応速度を測定し、両ガスによる反応速度の相対的大きさを求めて、高温ガス炉の黒鉛構造物の腐食に及ぼす両ガスの影響度合について検討した。またガスに対する炭素・黒鉛材料の反応性を支配する因子を明らかにするため、材料の含有不純物や結晶構造パラメーター等各種特性と反応速度、反応の活性化エネルギーとの関係を調べたほか、両反応で観察された Compensation effect について検討を加えた。

* 日本原子力研究所燃料工学部：〒 319-11 茨城県那珂郡東海村

2. 実験

2.1 炭素・黒鉛材料

実験に使用した 17 種類の炭素及び黒鉛材料を Table 1 に示す。17 銘柄は輸入品と国産品からなり、石油コークス系が 7 銘柄、ピッチコークス系が 7 銘柄、残る 3 銘柄のコークスは明らかにされていない。試験片はすべて各銘柄の単一の素材から切出した。試験片の採取は素材の直径が 1,000 mm 以上のものでは材質の均一性も調べるために、中心や外縁部分等複数の場所からも行った。したがって、当研究のなかの個々の実験では一銘柄から一つ以上のデータを得ている場合もある。試験片の寸法は直径 11 mm、長さ 50 mm の円柱型でその長さ方向を with grain に統一した。各材料については X 線回折法によって黒鉛化度、結晶子径、格子ひずみを測定した。黒鉛化度は Cu の K_{α} 線で得た 004 回折線から求めた格子定数を用いて Méring 等の方法で計算し²⁾、結晶子径と格子ひずみは 002, 004, 006 回折線から Thrower 等の方法で求めたものである³⁾。また一部の材料を除いて、含有灰分濃度の測定と不純物の分析が当研究所の分析センターで行なわれた。灰分濃度は粉末約 3 g を空气中 900 °C で酸化し、残渣をひょう量して得た。一方不純物の分析は Fe, Ca, Mg, Ni, Mn, Ti, V, Al 等について行なわれた。分析法は Fe がオルトフェナントロリン光度法、

Ca, Mg, Ni, Mn が原子吸光法、Ti がジアンチピリルメタン光度法、V が N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン抽出光度法、Al がオキシニ抽出光度法である。材料の灰分濃度は 80~2400 ppm に分布しており、大型素材では例外なく中心部分の方が外縁部分より 40~80 % だけ多かった。不純物では一般的な傾向として高純度材料の場合、Ti の含有量が最も多く、次いで Fe, Ca, V がそれぞれ 20 ppm 前後含まれていたが、Al は存在しなかった。一方比較的純度の低い材料では、Ti, V の含有量は高純度のものとはほとんど変わらないが、Fe と Ca が $\sim 10^2$ 倍増加し、Ni が 10 ppm 前後、Al が多いもので 100 ppm 程度含まれていた⁴⁾。

採取加工した試験片は特級の四塩化炭素中で超音波洗浄した後、空气中 120 °C で 48 時間以上乾燥させてからガラス製の乾燥容器中に保存した。

2.2 反応ガス

0.65 % の水蒸気を含むヘリウムは、市販の 6 ナイン級高純度ヘリウムを、2 °C に保持した蒸留水中をくぐらせて得た。他方二酸化炭素を含むヘリウムは、同じく市販の JIS-K2 規格の二酸化炭素を、常温のモレキラシーブ 5 A カラムを通して精製してからヘリウムで希釈して調製した。二酸化炭素を常温のモレキラシーブ 5 A のカラムに通すと、吸着のため一時流れは停止するがやがて流出し始め、不純物として含まれていたメタンとエチレンが除去された。

(1) ヘリウム中水蒸気による反応

実験に使用した反応装置の系統図を Fig.1 に示す。装置はヘリウム供給ボンベ、ガス流量調節計、水蒸気添加部、反応用電気炉、ガス分析装置及びガス放出部から構成され、各部はバイレックスガラス管と銅管によって連結されている。反応は試験片をまず真空中 1000 °C で 15 時間加熱して吸着ガスを除去してから、0.65 % の水蒸気を含むヘリウムを電気炉に導入して開始した。反応管を経由してきたガスは一部を分析のためガスクロマトグラフに導入したほかは大気中に放出した。ガス圧力は一気圧、ガス流量は 650 ml/min で試験片表面での線流速は 31 mm/sec であった。実験中の反応用電気炉の温度変動は ± 2 °C 以下である。反応速度 R_{H_2O} (単位: mg/cm²・hr) は、生成した CO 及び CO₂ の合計濃度とガス流量から次式に従って計算した。ここで単位中の mg は試験片の減少重量、cm² は

Table 1 Carbons and graphites used in the experiments

Brand	Coke	Compaction method	Apparent Density (g/cm ³)
ATR-2E	Special Pitch coke	E**	1.81
P ₃ JHA	Pitch coke	M***	1.73
TS-1240	—	E	1.76
H451	Petroleum coke	E	1.74
V-483T	Pitch coke	Isostatic M	1.77
ATJ	—	M	1.78
ASR-1RG	Pitch coke	Vibrational M	1.80
PGX	—	M	1.74
7477 PT	Petroleum coke	M	1.74
7477	"	M	1.75
H327	"	E	1.77
IG-11(R)	"	Isostatic press	1.75
IG-11(S)	"	"	1.75
C-140A*	Pitch coke	Vibrational M	1.66
G-117	"	M	1.55
EG-38B*	Petroleum coke	M	1.57
CP101*	Pitch coke	Isostatic press	1.54

(R): Round type block, (S): Square type block

* Carbon, ** Extrusion, *** Molding

Fig. 1 Apparatus for the reaction

試験片の外部表面積, hr は時間である。

$$R_{H_2O} = \frac{650 \times 60 \times (\text{CO} + \text{CO}_2 \text{ のヘリウム中 vpm}^*)}{22,400 \times 10^6 \times \text{試験片の外部表面積} \times 12,000} \quad (1)$$

(2) ヘリウム中二酸化炭素による反応

水蒸気反応の場合と同じ装置を使用した。二酸化炭素を流量調節計で毎分 4.2 ml に調節し, 646 ml のヘリウムで希釈混合して反応電気炉へ導入した。反応速度 R_{CO_2} (単位 $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$) は, 反応生成物の CO 分析値から水蒸気の場合と同様にして求めた。

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{650 \times 60 \times (\text{CO のヘリウム中 vpm}/2)}{22,400 \times 10^6 \times \text{試験片の外部表面積} \times 12,000} \quad (2)$$

なお, 反応温度はいずれの反応も 800~1000°C である。

3. 結 果

3.1 水蒸気による反応速度と二酸化炭素による反応速度の相関性

ヘリウム中 0.65% の水蒸気及び二酸化炭素による両反応の反応速度を対比させた図が Fig. 2 と 3 である。Fig. 2 が 860°C, 3 が 1000°C の反応速度である。1000°C の場合, 反応速度は両反応とも反応を開始してから 5 時間位までは変化するので, 開始 10 時間後の値を使用した。

*1 Volume per million

なお 1000°C 反応後の試験片のうち, 7477 黒鉛について内部の密度分布を切削法で測定してみたところ, 表面から 0.5 mm 以下の深さでは均一であった。したがって 1000°C の場合も反応はほぼ化学反応律速で進行したとみて差しつかえない。両図ともプロットは多少のバラツキはあるものの傾向としては右上がりの関係にあり, 両反応速度の間に一定の関連性のあることが伺える。両反応速度の関係を最小自乗法を使用して直線で表わすと, 860°C では

$$R_{\text{CO}_2} = 0.9 \times R_{H_2O} \quad (3)$$

となり, 二酸化炭素による反応速度の方が 10% 小さいという傾向があった。一方 1000°C では

$$R_{\text{CO}_2} = 1.1 \times R_{H_2O} \quad (4)$$

と表わされ, 860°C の場合とは逆に二酸化炭素の方が 10% 大きいという関係が得られた。なお (3) 式と (4) 式で表わされる両反応速度の相関性は (3) 式の相関係数が 0.84, (4) 式が 0.85 であった。

3.2 反応速度と含有不純物及び反応の活性化エネルギーと含有不純物との関連性

Fig. 4 に 1000°C における反応速度と灰分濃度, 同じく Ca, Ti, V, Ni, Fe 濃度との関係をそれぞれ示した。なお Mg, Mn についてはこれらの含有濃度が他の元素の $10^{-1} \sim 10^{-2}$ の濃度であること, また Al についても一部の材料にしか含有されていないことからこの 3 種の不純

Fig. 2 Relation between the reaction rate with water vapor and that with carbon dioxide at a gas concentration of 0.65% in helium at 860°C

Fig. 3 Relation between the reaction rate with water vapor and that with carbon dioxide at a gas concentration of 0.65% in helium at 1000°C

Fig. 4 Relations between the reaction rates with gases of 0.65% in helium at 1000°C and the concentrations of ash, Ca, Ti, V, Ni and Fe contained in the specimens

物元素については検討しなかった。ここで灰分の場合、その濃度は含有不純物元素の酸化物としての濃度であり、他の5例の場合とは異なる。灰分と反応速度との関係は灰分濃度が500 ppm以上では大きくバラツキ、両者の間に明確な関連性を見出すことは困難である。同様にCa, Ti, V, Niの場合もこれら濃度と反応速度との間に有意の関連性を認めることはできない。一方、Fe濃度と水蒸気反応速度との間には、一見して関連性のあることが伺える。最小自乗法によって両者の関係を直線表示した

ところ、その相関係数は0.85と求められた。しかし二酸化炭素の場合は水蒸気より相関性は悪く、係数は0.69であった。Fig.5にFeにTi, V, Niを加えた合計濃度と1000°Cの反応速度の関係を示す。この場合の反応速度と濃度との関係はFe単独の場合よりさらに良い相関性を示す様になり、直線で表わした場合の相関係数は水蒸気反応の場合が0.92、二酸化炭素反応では0.76となった。Fig.5の中の直線は反応速度を(mg/cm²·hr)、不純物濃度をppmで表わすと次の様になる。

Fig. 5 Relation between the reaction rates with gases of 0.65% in helium at 1000°C and the total concentrations of (Fe+Ti+V+Ni) in the specimens

$$R_{H_2O} = 9 \times 10^{-3} (Fe + Ti + V + Ni) + 0.6 \quad (5)$$

$$R_{CO_2} = 10 \times 10^{-3} (Fe + Ti + V + Ni) + 0.6 \quad (6)$$

反応の活性化エネルギーと(Fe+Ti+V+Ni)濃度の関係をFig.6に示す。両反応とも活性化エネルギーは濃度の増加とともに減少する傾向を示すが、一見して反応速度との場合より点のバラツキが大きいことがわかる。直線で示した両者の関係はそれぞれ次の様に表わせる。

$$E_{H_2O} = -3 \times 10^{-2} (Fe + Ti + V + Ni) + 61 \quad (7)$$

$$E_{CO_2} = -11 \times 10^{-2} (Fe + Ti + V + Ni) + 66 \quad (8)$$

ここで E_{H_2O} と E_{CO_2} はkcal/molで表わした水蒸気と二酸化炭素による反応の活性化エネルギーである。

Fig. 6 Relation between the activation energies for the reactions and the total concentrations of (Fe+Ti+V+Ni) in the specimens

3.3 反応速度と黒鉛化度、結晶子径及び格子ひずみとの関連性

X線回折法で求めた試料の黒鉛化度 g^2 、結晶子径 L_c 、格子ひずみ σ_c と反応速度との関係をFig.7, 8, 9に示す。黒鉛化度 g^2 の場合、Fig.7に見られる様に反応速度は g^2 が80前後の所で上下に分散しており、両者の間に一定の関係は見られない。図の中の2点のプロットを直線で結んだものは同一素材で、 g^2 は同じであるが試験片の

Fig. 7 Relation between the reaction rates with gases of 0.65% in helium at 1000°C and the degree of graphitization of crystallite in the specimens

Fig. 8 Relation between the reaction rates with gases of 0.65% in helium at 1000°C and the height of crystallite in the specimens

Fig. 9 Relation between the reaction rates with gases of 0.65% in helium at 1000°C and the c-axis lattice strain of crystallite in the specimens

採取場所によって反応速度が異なった材料である。反応速度は同一素材の場合、例外なく中心部分の方が外縁部分より大きかった。なお Fig. 8 と 9 の場合も 2 点を直線で結んだものは同一素材で L_c や σ_c は同じであるが、反応速度が異なった材料である。結晶子径 L_c の場合も反応速度と L_c 値の間に一定の関係を見出すことは難しい。格子ひずみの場合も黒鉛化度の場合とほとんど同じ傾向であり、ほぼ同じ σ_c の所で反応速度だけが変化している。

3.4 反応の Iso-Kinetic temperature

反応速度 R をアレニウスの式で表わした場合、両反応

$$R = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (9)$$

について $\ln A$ と E の関係を Fig. 10 と 11 に示す。両反応

Fig. 10 Compensation effect for the reaction with water vapor

Fig. 11 Compensation effect for the reaction with carbon dioxide

とも各材料の測定点はきれいな直線上に並び、水蒸気反応では

$$\ln A = 0.34E + 3.5 \quad (10)$$

二酸化炭素反応では

$$\ln A = 0.36E + 2.6 \quad (11)$$

と表わすことができた。今 (10) 式や (11) 式の様に

$$\ln A = mE + \ln K \quad (12)$$

の様な一般的関係が成立する時、(9) 式は次の様に書き換えることができる。ここで m は定数、 K は $E=0$ の時の A 値である。

$$R = K \cdot \exp\left(m - \frac{1}{R'T}\right)E \quad (13)$$

(13) 式は () 内が零の時、すなわち温度 T が $1/mR'$ に等しくなる時、同種の反応の速度は E の値に係わらずすべて K という一定値になることを示している⁶⁾。今この温度、Iso-Kinetic temperature T_1 を両反応について計算してみると水蒸気反応では 1550 K、二酸化炭素反応では水蒸気反応より 170 K 低い 1380 K と求めることができた。

4. 考 察

4.1 水蒸気による反応速度と二酸化炭素による反応速度の相関性

水蒸気による反応速度と二酸化炭素による反応速度の相対的な比率については、これまで Walker 等による報告と⁶⁾、Bonnetain 等によって求められた値がある⁷⁾。前者は 800°C、0.1 atm の反応ガス圧下で R_{H_2O}/R_{CO_2} が 3、後者の場合は 1000°C、1 atm で 5 といずれの場合も水蒸気の方が二酸化炭素より高い反応性を示したことが報告

されている。当実験の17種類に及ぶ炭素・黒鉛材料から得られた R_{H_2O}/R_{CO_2} は860℃で0.9, 1000℃で1.1であった。文献値と実験値の R_{H_2O}/R_{CO_2} の相違は、実験値が17種類の炭素・黒鉛材料の平均的な値であるのに対し、文献値は特定の材料から求められた結果に依るものであろう。Fig.2や3の中にも文献値に近い R_{H_2O}/R_{CO_2} をもつ材料はいくつかある。 R_{H_2O}/R_{CO_2} の実験値は炭素や黒鉛表面の反応活性点が両ガスで共通したものであることを示唆している。

実験結果から1000℃内外の高温ガス炉の炉心温度環境では、黒鉛材料の水蒸気による反応速度と二酸化炭素による反応速度をほぼ同等に見積ることができるということが明らかになった。したがってこの実験の0.65%というガス濃度で得られた結果が、実際の濃度条件である微小ガス濃度でも成立するとすれば、高温ガス炉内の黒鉛構造物の腐食は、基本的には冷却材中の水蒸気濃度が二酸化炭素濃度分だけ増加したとして評価できる。

4.2 反応速度と含有不純物及び反応の活性化エネルギーと含有不純物との関連性

この研究の目的の一つは銘柄で異なる炭素や黒鉛材料のガス化反応データを普遍化できる因子を見出すことにある。そこでまず反応速度に大きく影響することが知られている含有不純物との関連性を調べた。両反応とも含有不純物のなかではFeのみが反応速度と高い関連性を示し、他の元素では有意の関連性を見出すことができなかった。Thrower等は最近水蒸気との反応では $Ca > Fe > V$ の順で触媒活性があり、二酸化炭素との反応では $V > Ca > Fe$ の順であることを報告している⁸⁾。ここで得られた結果は両反応ともThrower等の報告とは異なっているが、この実験でVの触媒効果が認められなかったのはVの濃度がFeやCaの 10^{-1} の濃度以下であったためと考えられる。しかし水蒸気による反応でCaの触媒効果に相違が生じた原因はわからない。FeにTi, V, Niを加えた濃度因子と反応速度の関係がFe単独の場合より高い関連性をもつ様になるという事実は、これら不純物元素がFeと同等の触媒作用を発揮したことを示すものと考えることができる。これらの元素が単独では関連性を示さなかったのはVの効果のところで述べた様に、その濃度の問題であろう。これらの不純物はFeの 10^{-1} 以下の濃度であるため、反応速度はほとんどFe濃度によって左右されたものと考えられる。(Fe+Ti+V+Ni)濃度と反応速度との相関性は、得られた反応速度を個々の材料の比表面積で補正することによって、さらに向上させ得るものと考えられる。

黒鉛結晶とガスとの反応は両相の界面で起る反応である。不純物元素が結晶表面に存在する面積濃度は体積濃

度の2/3乗になるから、黒鉛結晶表面のみの不純物元素が反応に関与するならば、反応速度と体積濃度との関係はFig.5の様に直線関係にはならない。以上の理由から実験結果は黒鉛結晶表面からある深さまでに存在する特定の不純物元素が反応に関与することを示すものと考えられる。炭素のガス化反応における不純物元素の触媒作用機構として二つの説がある^{9,10)}。その一つは不純物元素が反応ガスと中間生成物を形成し、その中間生成物と炭素の間で反応が進み、この過程がサイクリックに行なわれるというものである。他の一つは不純物元素が炭素結晶内の格子点を占めることによって結晶表面のフェルミ準位が変化し、C-C結合を弱くして反応を増進させるというものである。この二つの作用機構を考えた場合、前者では結晶表面にある不純物元素のみが反応に関与するのに対し、後者では表面からある深さまでの不純物元素が反応に係わることになる。したがってこの実験で得られた結果は不純物元素の触媒機構が前者より後者である可能性を示している。

反応の活性化エネルギーと(Fe+Ti+V+Ni)濃度との関連性は、反応速度と濃度との相関性より悪くなった。反応速度の場合1000℃では水蒸気反応で0.92, 二酸化炭素反応で0.76であったが、活性化エネルギーとの相関係数は前者が0.65, 後者が0.69であった。この様に反応の活性化エネルギーとの場合、相関性が悪くなるのは活性化エネルギーが反応速度の温度変化から求められる二次的な特性であるためであろう。

4.3 反応速度と黒鉛化度、結晶子径及び格子ひずみとの関連性

一般に黒鉛化度が低く結晶が大きく発達していない炭素は高いガス化速度を示すということがいわれる。しかしこの実験では黒鉛化度、結晶子径、格子ひずみのいずれについても関連性を見出すことができなかった。固気相反応では固体の表面あるいは表面近傍部分の原子のみが反応に関与するから、その反応性はその部分の状態に大きく依存するであろう。炭素に限らず固体では表面部分の結晶状態は幾何学的に乱れた状態になっており、その乱れ方は結晶内部の結晶性の良し悪しや、結晶子の寸法によって大きく変るものではないであろう。したがってこれら因子の影響は大きくないことが予想できる。これら因子の影響は不純物の触媒効果にかくれてしまう程度であったため相関性を見出すことができなかったものと考えられる。

4.4 反応のIso-Kinetic temperature

炭素・黒鉛のガス化反応では一般に触媒反応で観察されるCompensation effectが現われる⁹⁾。このことは炭素・黒鉛材料のガス化反応が触媒によって支配される反

応の一つの証しでもある。多孔質材料である炭素材料や黒鉛材料とガスとの反応では、低温から高温に向って化学反応律速、細孔内拡散律速、境膜内拡散律速の三律速機構のあることが知られている⁹⁾。化学反応律速では材料のもつ化学反応性がそのまま反応速度に反映される。一方、高温で現われる境膜内拡散律速では反応がガスの拡散速度によって支配されるため、反応速度は材料のもつ化学反応性と無関係になり、材料による相違はなくなる。しかし炭素・黒鉛材料の反応で Compensation effect が見られるということは、化学反応律速を高温まで維持したとしても、各材料の反応速度はある温度で等しくなるということを示している。この実験で求めたこの Iso-Kinetic temperature, すなわちすべての同種の反応速度が等しくなる温度 T_I は水蒸気反応では 1550 K, 二酸化炭素反応では 1380 K であった。石炭のガス化などでは効率良くガス化を進めるために石炭を細粉化し、触媒を使用して化学反応律速を高温まで維持する方が得策であるが、Iso-Kinetic temperature になると触媒の効果は消滅するものと考えられる。

原研で開発をすすめている高温ガス実験炉の場合、通常時における黒鉛構造物の最高温度は 1520 K である。炭素や黒鉛の化学反応性が反応速度に影響を与えない温度、すなわち境膜内拡散律速によって反応が進行する様になる温度は、原子炉級黒鉛と水蒸気、或いは二酸化炭素との反応では 1500~1600 K である¹¹⁾。したがって高温ガス実験炉における黒鉛構造物の腐食では常に不純物元素の触媒作用を考慮しておくことが必要である。

5. 謝 辞

本論文をまとめるに当たり、御助言と御激励を頂きました岩本燃料工務部長に感謝致します。

文 献

- 1) 今井 久, 日本原子力学会誌 **22**, 769 (1980)
- 2) J. Méring and J. Maire, *Les Carbons* **1**, 129 (1965)
- 3) P. A. Thrower and D. C. Nagle, *Carbon* **11**, 663 (1973)
- 4) 日本原子力研究所, 未公開データ
- 5) G. C. Bond, *Catalysis by metals*, Academic Press, London and New York (1962) p. 139
- 6) P. L. Walker, Jr., Frank Rusinko, Jr., and L. G. Austin, *Advances in Catalysis*, Academic Press, New York and London, Vol. 11 (1959) p. 133
- 7) L. Bonnetain and G. Hoynant, *Les Carbons* **2**, 277 (1965)
- 8) P. A. Thrower, G. K. Mathew, and N. J. McGinnis, *Carbon* **20**, 465 (1982)
- 9) P. L. Walker, Jr., M. Schelef, and R. A. Anderson, *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, Inc., New York, Vol. 4 (1968) p. 287
- 10) F. F. ボリケンシティン, 半導体触媒作用の電子論, 佐藤市三郎訳, 横川書房 (1970), p. 135
- 11) M. R. Everett, D. V. Kinsey, and E. Romberg, *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, Inc., New York, Vol. 3 (1968) p. 289