

コークスの炭素基質構造の解析 —分子レベルからのアプローチ—

折笠 広典*・西原 洋知*・楊 全紅*・松岡 浩一*・京谷 隆*
Atul Sharma*²・松井 啓太郎*³・藤本 宏之*⁴・深田 喜代志*⁵・加藤 健次*⁶

Analysis of Carbon Structure in Cokes at Molecular Level

Hironori ORIKASA, Hironormo NISHIHARA, Quan-Hong YANG, Koichi MATSUOKA, Takashi KYOTANI,
Atul SHARMA, Keitaro MATSUI, Hiroyuki FUJIMOTO, Kiyoshi FUKADA and Kenji KATO

Synopsis : The quality of coke strongly depends on their carbon structure, but so far most of the researches for the microscopic analysis of cokes structure have been conducted at optical-microscopic level. It is essentially important to understand carbon structure in cokes from molecular point of view. In this study, several types of cokes have been analyzed with several means such as X-ray diffraction, transmission electron microscopic observation and temperature programmed desorption, all of which have been utilized to understand the molecular structure of the cokes. From the results thus obtained, it was found that the structural difference at molecular level between the cokes from caking and slightly caking coals is not so remarkable as one expected. However, there is a small but distinct difference between the two types of cokes. This study demonstrates that the use of several analysis techniques gives different views of coke structure and they are quite useful for the understanding of the carbon molecular structures.

Key words: coke; carbon; XRD; TEM; structure analysis.

1. 緒言

コークスの炭素基質構造はその品質を決定する大きな要因の1つである。従来、炭素基質の微視的構造は光学顕微鏡を用いて解析されており、石炭の組織とコークスの組織の関係に関する研究^{1,2)}や、石炭の乾留課程における組織変化の研究³⁾がなされている。しかし、これらはマイクロメーターオーダーの構造解析であり、炭素構造を分子レベルから解析しようとした研究は非常に少ない。将来的に劣質炭の多量使用が避けられないことを考慮すれば、劣質炭使用時のコークスの炭素基質構造を詳細に解析し、良質原料炭コークスの構造との本質的な違いを分子レベルから理解することは非常に重要である。そこで、本研究では良質原料炭であるグニエラ炭とK-9炭、劣質炭であるエンシュウ炭と神華炭からコークス試料を調製し、様々な手法を用いて試料の構造解析を行うことで、その炭素基質構造の違いを分子レベルで明らかにした。

2. 実験

2.1 試料

石炭としてエンシュウ炭、グニエラ炭、神華炭、K-9炭の4種を使用した。その分析値をTable 1に示す。これらの石炭を粒径3mm以下の比率が85%程度になるまで粉碎してから、約1.5gを石英製ボートにのせ、内径約25mmの横置き石英製反応管内に挿入する。流速0.5L/minのN₂ガス流通下10°C/minで1000°Cまで昇温し、さらに1h保持してから室温まで自然冷却し、試料とした。各試料についてCHNコーダーによるマイクロ元素分析を行った。

Table 1. The analysis results of the coals used in this study.

	Proximate analysis (%, dry base)		Ultimate analysis (%, daf)				Gieseler fluidity Log (MF/ddpm)	
	VM	Ash	C	H	N	S		O
K-9 coal	18.2	9.5	90.9	4.6	0.9	0.1	3.4	1.40
Sinka coal	36.2	6.3	80.6	5.1	1.0	0.1	13.2	-
Goonyella coal	24.4	8.5	88.0	5.0	1.9	0.5	4.7	2.97
Ensyu coal	35.9	8.2	76.8	4.8	1.5	0.3	16.6	1.64

平成17年6月30日受付 平成17年10月1日受理 (Received on June 30, 2005; Accepted on Oct. 1, 2005)

* 東北大学多元物質研究所 (IMRAM Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980-8577)

* 2 京都大学大学院 (Graduate School, Kyoto University)

* 3 産業総合研究所東北センター (AIST Tohoku)

* 4 大阪ガス (株) (Osaka Gas Co. Ltd.)

* 5 JFEスチール (株) (JFE Steel Co.)

* 6 新日本製鐵 (株) (Nippon Steel Co.)

2.2 X線回折法による構造分析

試料の炭素結晶構造をX線回折(XRD)で分析し、その結果を解析ソフトウェアCarbon analyzer 2004 ver. 3.51A(菱化システム)を用いて解析した。解析法として炭素002面の学振法による解析⁴⁻⁶⁾、Hirschの方法⁷⁻¹¹⁾、Diamondの方法¹²⁻¹⁶⁾を用いた。学振法では炭素002面回折付近のXRDデータに吸収因子などの各種の強度補正を行ったのち、層面間隔 d_{002} と c 軸方向(積層方向)の結晶子径 L_c を求め、試料の平均的な構造に関する知見を与える。しかし、コークスは明らかに不均一な物質であり、平均的な構造に関する知見を得ただけでは十分に評価したとは言えない。平均値だけでなく d_{002} や L_c の分布を調べることもコークスの構造を理解するうえで重要である。Hirschの方法は積層数分布を求めることができる。この方法では補正した002回折強度をFourier変換してパターン関数を求め、002網面の積層数分布を算出する。Diamondの方法は網面サイズの分布を評価する方法である。この方法ではまず構造が未知の炭素試料は構造が既知の数種類のモデル炭素網面の集合体であると仮定する。次に未知試料のX線回折プロファイルにおける11バンドの実測強度をモデル網面の理論X線散乱強度に重量分率を乗じたものの和で表現し、最少二乗法によって各モデルの重量分率を求める。

2.3 電子顕微鏡と画像処理による構造解析

試料の微細構造を透過型電子顕微鏡(TEM)(日本電子, JEM-2010, 200 kV)で分析し、TEM像の画像解析により試料の積層数分布と網面サイズ分布を調べた。この解析法はまず、低倍のTEM観察でそれぞれの熱処理物について無作為で7~8箇所を選び、つぎにそれぞれの箇所の異なった視野で高分解能TEM(HRTEM)観察を10~15回行う。次にこのTEM像に2次元Fourier変換、フィルター処理、逆Fourier変換を施すことで、炭素002面からの格子像だけを抽出するとともにノイズを除去する。さらに、この像の2値化を行い、002面の積層状態について幾つかの仮定をおくことで、数学的に2値化像から積層数分布と網面サイズ分布を求めた。具体的な解析法は文献17)に詳しい。

2.4 昇温脱離法による反応活性の評価

試料炭素構造のエッジ面に関する情報を得るために昇温脱離(Temperature Programmed Desorption: TPD)実験を行った。実験には流通式の反応装置を用いた。まず、試料を不活性ガス中、1000°Cで熱処理してから、200°Cで O_2 ガス流通下(He中20%)に晒し、エッジ面に酸素原子を化学吸着させた。その後、 O_2 ガスを止めHeガス中で100°Cから10°C/minで1000°Cまで昇温し、その温度で30 min保持した。昇温過程とその後の保持の間に脱離してくる CO_2 とCOを高速ガスクロマトグラフで定量した。

Table 2. The elemental analysis results of the cokes used in this study.

	Elemental analysis (wt%)			
	C	H	Ash	H/C (mol/mol)
K-9 coke	88.4	0.80	10.6	0.11
Shinka coke	91.0	0.96	5.5	0.13
Goonyella coke	84.1	0.78	13.7	0.11
Ensyu coke	86.6	0.77	11.5	0.11

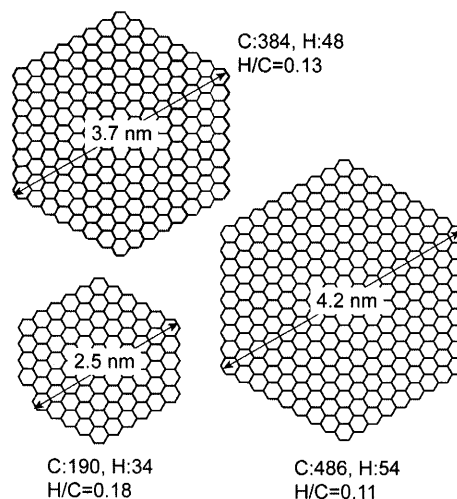


Fig. 1. Size of carbon models with different H/C ratios.

3. 結果と考察

3.1 H/Cからの網面サイズ推算

試料のマイクロ分析結果をTable 2に示す。試料の組成は窒素量に差が見られるものの、炭素と水素量は試料による差が小さい。神華炭試料の水素量がやや高く、他の試料と比べてややH/Cが大きい。マイクロ分析結果の信頼性はあまり高くないが、このH/Cから容易に網面サイズを推算することができる。酸素、窒素などを考慮せず、Fig. 1に示すような単純な正六角形モデルを考えた場合、モデルの網面サイズによって簡単にH/Cが決まる。Table 2から、H/Cは神華炭試料で0.13であり、それ以外の試料で0.11である。これらはそれぞれ網面サイズ約3.7 nm, 4.2 nmに対応する(Fig. 1)。炭素化度を確認するためなどに頻りに用いられるマイクロ分析の結果ではわずかな差であったが、神華炭試料のおおまかな平均網面サイズが他の試料と比べて10%程度小さいことが示唆された。Fig. 1に示すような単純なモデルでは試料の構造を正確に表せないことは明らかであるが、元素分析結果の小さな相違が試料の構造の相違を反映している可能性もあり、絶対値はともかく定性的にはこの結果も考慮する価値があるであろう。

3.2 XRDによる構造の解析

Fig. 2にグニエラ炭とエンシュウ炭から調製した試料のXRDパターンを示す。本研究で用いている試料は1000°C程度の低温での熱処理物であるので、炭素の結晶構造が発達しておらず、ブロードなピークを与えている。どちらの

試料も25°近辺に炭素積層構造に由来する002面からのブロードなピークが見られる。さらに、44°と80°近辺にはそれぞれ10および11面からの小さな回折が観察される。これは炭素網面一枚が構造単位である二次元格子からの回折である。これら3つのブロードな回折以外にも鋭いピークがいくつか存在しているが、それらは全て試料中の鉱物質によるものである。4種の試料の25°近辺のXRDパターンをまとめてFig. 3に示す。試料によってXRDプロファイルに違いがあることが分かる。神華、エンシュウ炭試料ではK-9、グニエラ炭試料と比べて、002回折ピークがブロードであり、ピークトップの位置も若干低角側に位置している。このことからK-9、グニエラ炭試料は神華、エンシュウ炭試料よりも結晶性が高いことが予想できる。学振法による詳しい解析をおこなった結果をTable 3に示す。グニエラ炭およびK-9炭の試料の方がエンシュウ炭、新華炭試料よりいくぶん d_{002} が小さく、 L_c が大きいことが分かる。つまり、グニエラ炭およびK-9炭試料の結晶性はエンシュウ炭、神華炭試料よりわずかに高いことが定量的に明らかになった。

Hirschの方法を用いて解析し、網面の積層数分布を求め

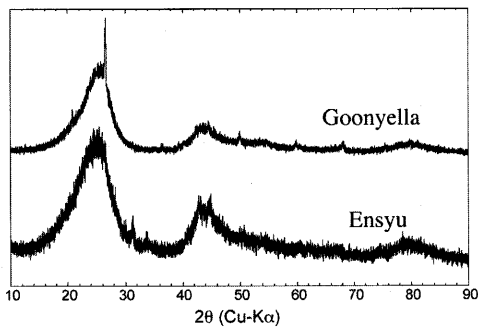


Fig. 2. XRD patterns of the two coals prepared from Goonyella and Ensyu coals.

た結果をFig. 4に示す。いずれの試料においても積層数が少ない方が分布頻度が高く、いずれの試料でも積層数8以上の分布はほとんど見られない。解析計算における数学的な都合により分布率が負になっている場合もあるが、積層数8以上でこの解析データの信頼性はほとんど無いので、平均積層数と平均 L_c は積層数7以下の範囲の結果から求めている。エンシュウ、神華炭試料は積層数3以下がほとんどであり、特に積層数2の割合が60%ほどを占める。一方、グニエラ、K-9炭試料では積層数2の割合は約40%であり、エンシュウ、神華炭試料よりも分布が広く、積層数が多い

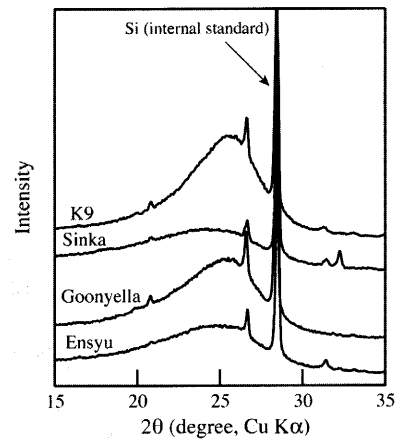


Fig. 3. 002 XRD profiles of the four coals.

Table 3. Interplanar spacing and average crystallite size determined from the XRD profiles by the JSPS method.

	Interplanar spacing d_{002} (nm)	Average crystallite size L_c (nm)
K9	0.343	2.0
Shinka	0.348	1.2
Goonyella	0.342	1.7
Ensyu	0.347	1.3

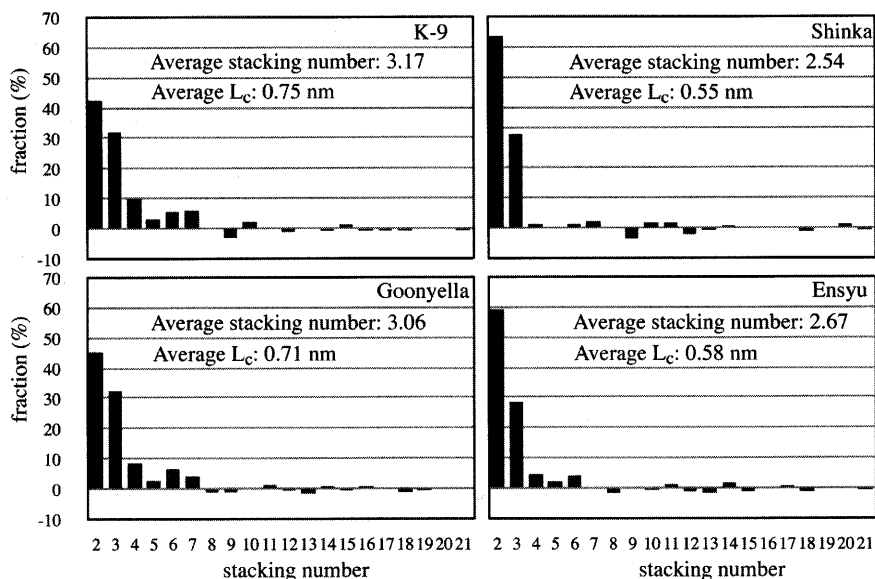


Fig. 4. The distribution of stacking number obtained by the Hirsch's method for various coals.

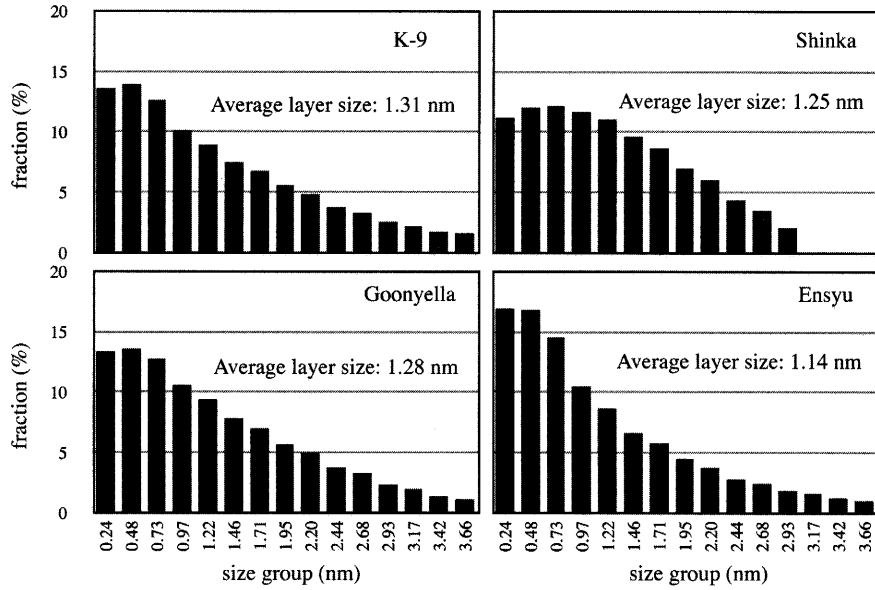


Fig. 5. Size distribution of carbon planes obtained by the Diamond's method for various coke.

部分も多い。この結果、平均積層数はエンシュウ、神華炭試料で約2.6、グニエラ、K-9炭試料で約3.1であった。学振法ではエンシュウ、神華炭試料で L_c が小さく、グニエラ、K-9炭試料で L_c は大きかったが、Hirschの方法による解析でも同様な傾向を示した。

次にDiamondの方法を用いて11バンドの測定結果から網面サイズの分布を求めた。その結果をFig. 5に示す。いずれの試料も様々なサイズの炭素網面で構成されている事が分かる。K-9とグニエラ炭試料は分布がよく似ている。エンシュウ炭試料も分布の様子はK-9とグニエラ炭試料に似ているが、網面サイズ0.7nm以下の割合が高い。このため平均網面サイズは若干K-9とグニエラ炭試料よりも小さい。神華炭試料は他の試料と異なり、0.7nmで分布頻度が最も高いが、3nm以上の網面がほとんど存在しないために、平均網面サイズはK-9とグニエラ炭試料と同程度であった。

3.3 TEM像の画像解析による構造解析

4種の石炭熱処理物のHRTEM観察を行った。Fig. 6~9に各試料のHRTEM像の一部を示す。エンシュウ炭試料のFig. 6(a)と(b)では炭素網面の積層構造が観察される。とくにFig. 6(b)の積層構造はかなり発達している。しかし同じ試料でもFig. 6(c)のように無定形に近い結晶性の低い箇所も存在する。また、写真では示さなかったがナノサイズの無機物の存在も多く確認できた。グニエラ炭試料ではFig. 7(a)のような積層構造とともに、Fig. 7(b)のようなあまり積層構造が発達していない無定形に近い構造が観察できた。なおグニエラ炭試料の場合では無機物は観察できなかった。Fig. 8にK-9炭試料、Fig. 9に神華炭試料のTEM像を示す。Fig. 8では積層構造がよく分かるがFig. 9では積層構造が見られるもののFig. 7よりは乱れた構造をしているように見える。

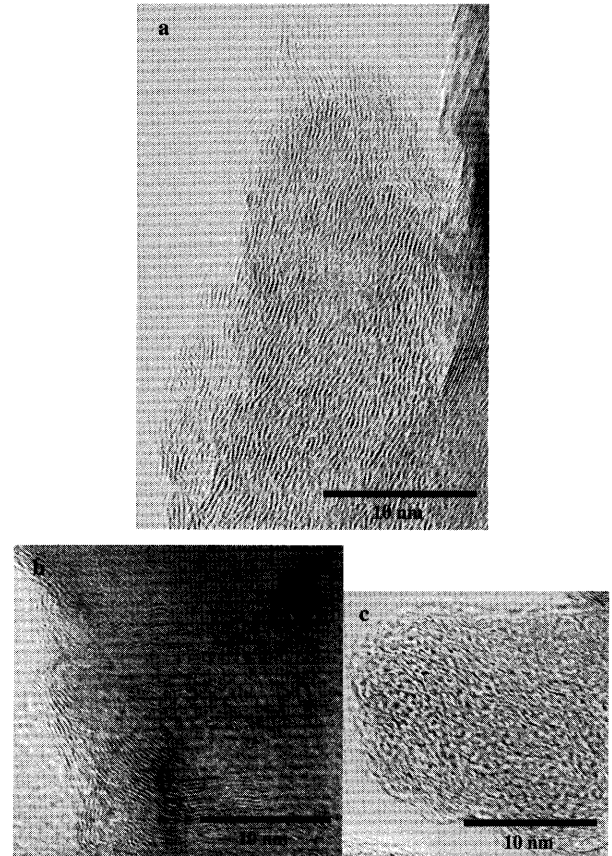


Fig. 6. High resolution TEM images of Ensyu coke.

画像解析をして積層数分布や網面サイズ分布を求めるには、まずHRTEM画像を変換し、2値化した画像を作製する。Fig.10にエンシュウとグニエラ炭試料の場合を例に取りHRTEM像とそれを変換した像を示す。TEM像で見える積層構造が、明確な骨格構造に変換されていることが分かる。4種の試料のTEM像を画像解析して求めた積層数分布をFig.11に示す。いずれの試料においても積層数が少ない

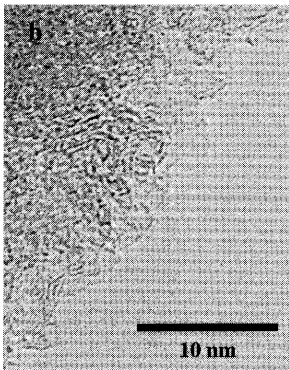
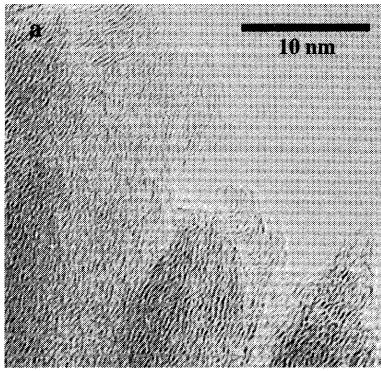


Fig. 7. High resolution TEM images of Goonyella coke.

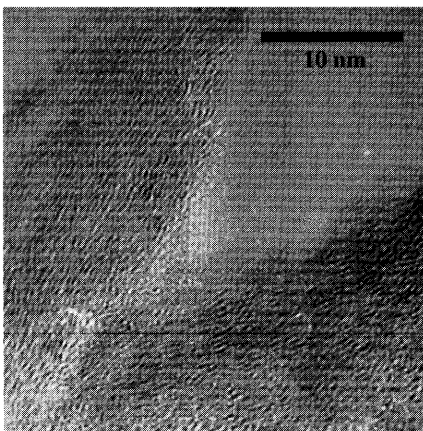


Fig. 8. High resolution TEM images of K-9 coke.

方が分布頻度は高く、K-9とグニエラ炭試料では神華やエンシュウ炭の試料と比べて分布が高積層側まで広がっている。この結果、平均積層数はK-9、グニエラ炭試料で大きく、神華、エンシュウ炭試料で小さい。TEMでは試料のごく一部しか観察できないので、画像解析結果は必ずしも試料の平均構造を反映しているとは言えないが、その結果はXRDプロファイルをHirschの方法で解析した結果と同様の傾向を示した。われわれは多くの種類の石炭やそのチャーをTEM観察し、その画像解析を行っている¹⁷⁻¹⁹⁾。その場合も本研究と同様の条件で観察視野のサンプリングを行っており、画像解析結果はXRDのそれと同様の傾向を示した。つまり、石炭由来の試料であっても観察視野のサンプリングを本研究のような条件で行えば、全体の様子

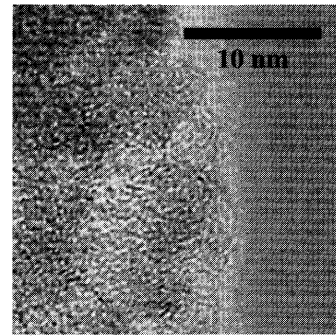


Fig. 9. High resolution TEM images of Shinka coke.

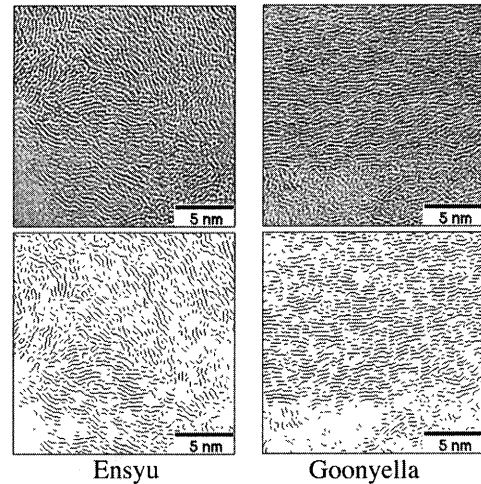


Fig. 10. TEM images (upper stand) and the corresponding skeletonized images (lower stand) for Ensyu and Goonyella cokes.

もある程度捉えられることを示している。ただし、TEMを利用した解析法はXRDなどの他の手法と組み合わせて用い、常にその結果をチェックする必要がある。

次に画像解析から網面サイズ分布を求めた。その結果をFig.12に示す。K-9とグニエラ炭試料ではエンシュウ、神華炭試料と比べて網面サイズが大きな方に分布が広がっている。このため平均網面サイズはK-9とグニエラ炭試料の方がエンシュウ、神華炭試料と比べて大きい。この結果はDiamondの方法によるXRDの解析結果(Fig. 5)とは若干異なる。本研究で使用した1000°C処理試料では網面が湾曲していることがTEM像から分かる。このような湾曲した網面からなる炭素をXRDで分析した場合、実際の網面サイズよりも小さく評価される。このため本研究のようにXRDによる解析とTEMの画像解析による結果に違いが生じたのであろう。3.1でH/Cから網面サイズの推算を試みたが、いずれの試料でも画像解析により求めた網面サイズよりも大きかった。しかし、神華炭試料の網面サイズが小さいことはXRDや画像解析の結果と一致しており、Fig. 1のようなモデルが实际的でないのは明らかであるが、このような簡単な手法でもある程度の構造推算は可能であると言えるであろう。Table 4にTEM像の画像解析による結果

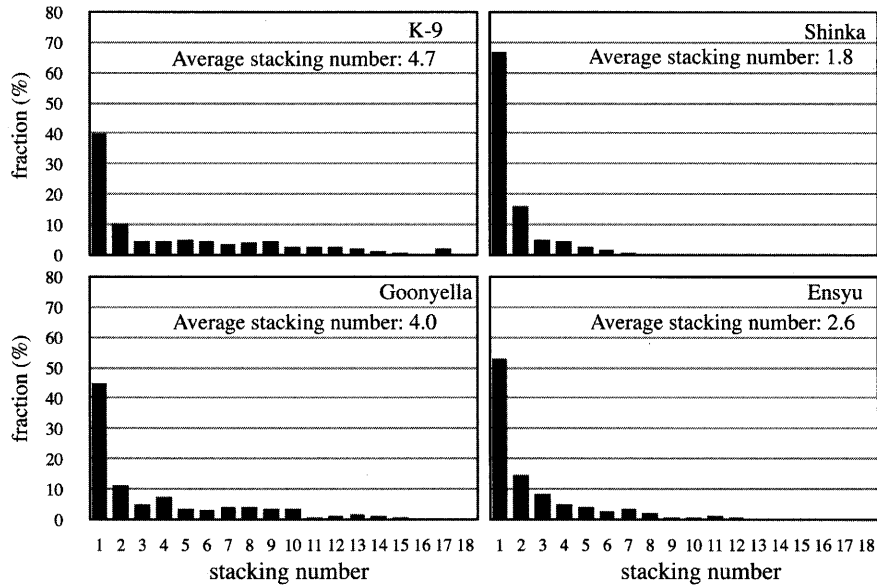


Fig. 11. Stacking number distribution of carbon planes obtained by the TEM image analysis.

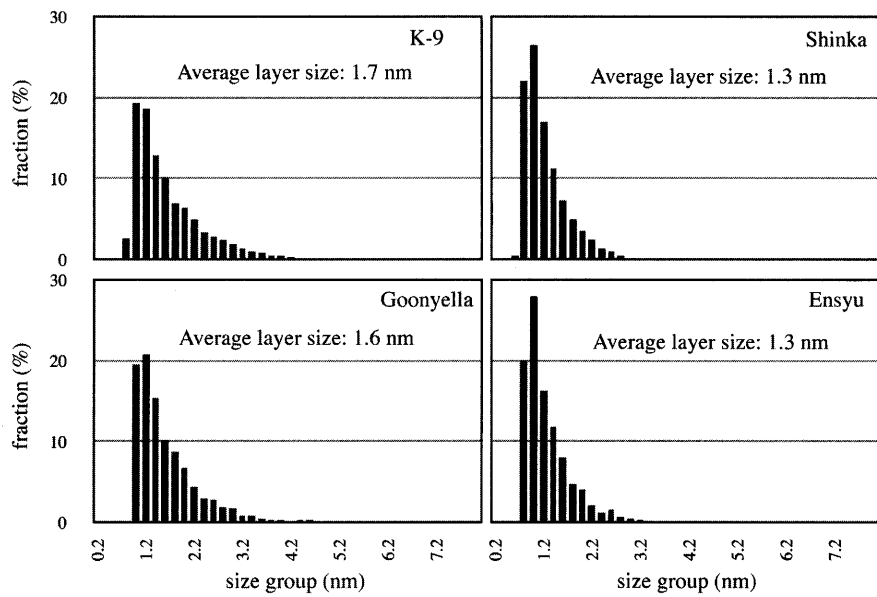


Fig. 12. Size distribution of carbon planes obtained by the TEM image analysis.

Table 4. Summary of the structure parameters determined by using XRD or TEM.

Sample	XRD		XRD (Hirsh)		XRD (Diamond)	TEM	
	Interlayer spacing	Crystallite size	Crystallite size	Average stacking	Average layer size	Average stacking	Average layer size
	d002 (nm)	Lc (nm)	Lc (nm)	n	L (nm)	n	L (nm)
K-9	0.343	2.0	0.75	3.2	1.3	4.7	1.7
Shinka	0.348	1.2	0.55	2.5	1.3	1.8	1.3
Goonyella	0.342	1.7	0.71	3.1	1.3	4.0	1.6
Ensyu	0.347	1.3	0.58	2.7	1.1	2.6	1.3

とXRD測定結果を解析して得た結果をまとめて示す。一部、TEMからの結果とXRDからの結果で異なる点もあるが、おおむね傾向は一致している。石炭熱処理試料は非常に不均一であるので試料のほんの一部しか観察できない

TEM像を解析して得た結果は必ずしも正確ではない。しかし、TEMを用いることで分子構造に関する情報が直接得られ、XRDでは得られないきめの細かい知見を得ることができる。

3.4 TPD法による反応活性の評価

TPD法を炭素に適用すれば、炭素表面の含酸素化合物の定量ができ、その種類についての知見も得ることができる。さらに、この分析手法を利用して炭素の反応活性サイトの数も求めることができる。その方法の概念をFig.13に示す。Fig.13はエッジ炭素を表しており、含酸素化合物が生成しているサイトとフリーなサイトがある (a) の段階)。この試料を 1000°C 程度の高温で熱処理し、試料表面の含酸素化合物を全て脱離させる (b)。つぎにこの熱処理試料に O₂ を 200°C 程度の比較的低温で化学吸着させ、全てのフリーなサイトに含酸素化合物を生成させる (c)。その後、再び高温で熱処理し、含酸素化合物の脱離によって生じる CO₂, CO を定量する (d)。脱離ガス中の酸素量から反応活性サイトの数、つまりエッジ面に関する情報が得られる。Walker

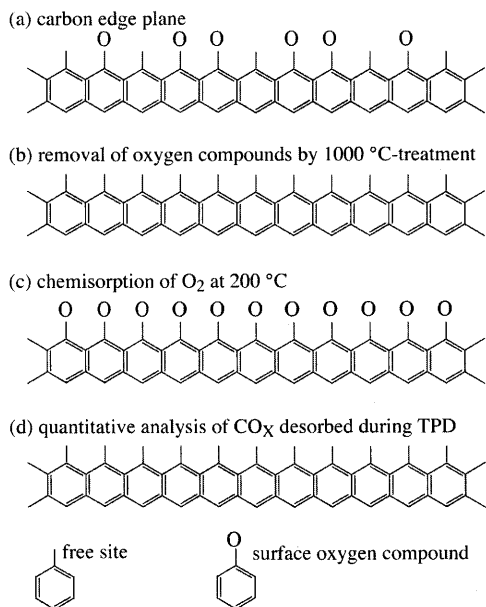


Fig. 13. Procedure for determining the number of carbon free sites by O₂ chemisorption.

らはこの酸素量から酸素で覆われている部分の面積を計算し、それを活性表面積(Active Surface Area: ASA)と名付けた²⁰⁾。その後の多くの研究でこの ASA の大きさとガス化反応活性とは良い相関があることが示された。つまり、脱離 CO₂ と CO の量が多いほど、炭素構造のエッジサイトが多いことがこの図から理解できる。

本研究では 1000°C 処理後すぐ室温で空気に晒し、さらに 200°C で O₂ ガスを流通させることで試料は Fig.13 (c) の状態になったと考えられる。この状態の試料を一定速度で昇温していった際の TPD パターンを Fig.14 に示す。どの場合も 200°C 付近から CO₂ の脱離が始まり、温度上昇とともに CO も徐々に脱離していく。その後、高温になるにしたがい CO₂ 脱離は減少していき CO の脱離が増加する。800°C 以上ではほとんど CO₂ は脱離せず、ほぼ CO だけが脱離している。炭素表面の含酸素化合物には様々な種類、形態が存在し、各ガス生成ピークをある表面含酸素化合物に一对一で対応させることは難しい。おおまかであるが一般的に低温の CO₂ 脱離は炭素表面のカルボキシル基や酸無水物やラクトン、高温の CO 脱離はカルボニル基、エーテル、フェノール性水酸基等の分解によるとされ²¹⁾、これらの含酸素化合物は幅広い温度範囲にわたって脱離し、結果的に Fig.14 に示すようなブロードな脱離パターンを与える。

Fig. 2 や 3 に示した XRD パターンでは各試料の間でそれほど大きな差異はなかった。しかし、TPD パターンではかなり様相を異にする。CO, CO₂ の脱離量は K-9 炭試料 = グニエラ炭試料 < エンシュウ炭試料 << 神華炭試料の順である。グニエラ炭熱処理物では CO₂, CO の脱離ともブロードであり、350°C 付近で CO₂ の脱離が最も多く、950°C 付近で CO の脱離が最も多い。これに対して K-9 炭、エンシュウ炭、神華炭試料では 600°C 付近に鋭い CO₂ 脱離ピークがある。この CO₂ 脱離ピークは炭素の構造とは関連がな

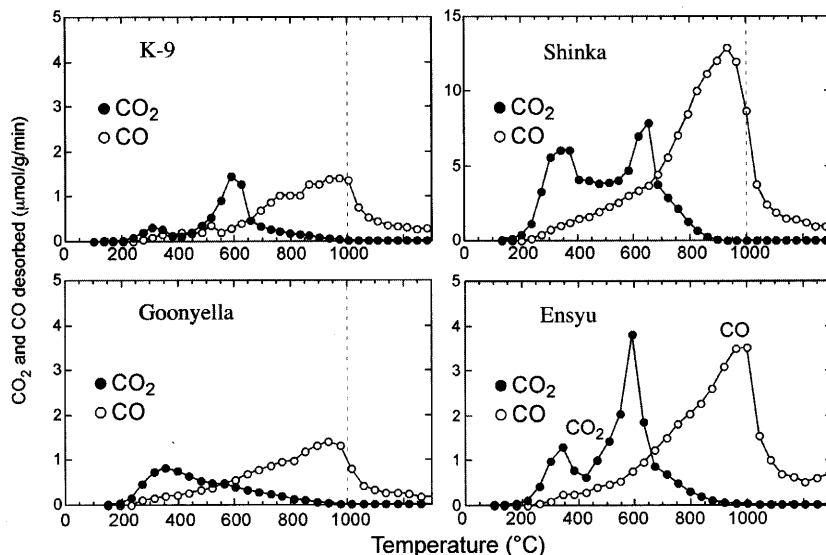


Fig. 14. TPD profiles of the four samples.

Table 5. The results of ash analysis for the two coals.

	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃
Goonyella	1.0	0.8	56.6	31.0	4.0	1.1	0.7	1.7	0.1
Ensyu	0.5	0.9	42.3	32.9	5.7	6.3	2.1	1.6	5.0

く、試料に含まれている触媒活性な鉱物質が関与していると考えられる。Table 5にグニエラ炭とエンシュウ炭の灰分組成を示す。この2つの試料の全体の灰分量はほぼ同じだが、エンシュウ炭の方がCaとMgの割合が多いことがわかる。Caはガス化反応に対して触媒活性の高い化学種であることが知られており、この灰分組成だけでもエンシュウ炭の方が反応活性が高いと想像できる。実際、これら2つのコークスのCRI(Coke Reactivity Index)値はエンシュウ炭で57.2で、グニエラ炭のCRI値(21.1)より大きい。Caを担持した褐炭チャーにTPD実験を行った過去の研究例²²⁾などから、エンシュウ炭熱処理物の鋭いCO₂脱離ピークは、CaOが酸素吸着あるいはTPD時に生成したCO₂と反応し、生成した炭酸塩が熱分解してCO₂を放出したものであると考えられる。K-9炭試料と神華炭試料で見られた600°C近辺のCO₂脱離ピークも同様に試料中の灰分よると考えられる。このようにCO₂およびCOの脱離量の全てを炭素構造エッジ面と結びつけるわけにはいかないが、神華炭試料やエンシュウ炭試料ではグニエラ炭試料やK-9炭試料よりも反応活性なエッジ面が多いと言える。

神華炭、エンシュウ炭試料ではTEM像の画像解析から平均網面サイズが小さいことが示唆された(Fig. 2)。すなわちエッジ面が多いと考えられる。これはTPDでCO、CO₂の脱離量が多いことと一致している。元素分析、XRDの解析でも神華炭、エンシュウ炭試料ではK-9、グニエラ炭試料よりも結晶性が低いことが分かっており、結晶性の低さと反応活性が高いことには関連があると言える。

4. 結言

良質原料炭であるK-9とグニエラ炭および、劣質炭であるエンシュウ、神華炭を1000°Cで熱処理して調製した試料の微細構造をXRD、TEM、TPDなどの手法を用いて詳細に解析した。K-9とグニエラ炭から調製した試料がエンシュウ、神華炭試料よりも結晶性が高いことが分かった。

この解析結果はTPDの結果と一致しており、とくに神華炭試料が反応活性なサイトが多いということがわかった。

XRDは広く普及した構造解析法であるが、回折パターンの詳細な解析により、構造の平均値だけでなく、その分布に関する知見も得ることが出来る。TEMでは一度に試料のごく一部しか観察できないため、TEM画像から平均的構造を得ようとする場合、その観察結果が試料の構造を代表しているか十分に注意する必要がある。しかし、XRDとは異なり、構造の分子レベルの情報を直接得ることができる点は非常に魅力的である。このように異なった手法を組み合わせることで、コークス試料のような不均一な試料の構造をより詳細に解析できる。

本研究は日本鉄鋼協会劣質炭対応型コークス化技術研究会(平成14年-16年、主査:三浦孝一京都大学教授)における研究成果をまとめたものである。また、試料調製とX線回折測定に関しては群馬大学尾崎純一助教授にご助力頂いた。ここに付して謝意を表します。

文 献

- 1) T.Yamaguchi, Y.Sakurai, T.Yamaki, K.Kojima and M.Sasaki: *Coke Circular*, **32** (1983), 55.
- 2) H.Sugimura, M.Kumagaya and H.Kimura: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **49** (1970), 745.
- 3) J.W.Patrick, M.J.Reynolds and F.H.Shaw: *Carbon*, **13** (1975), 509.
- 4) H.Fujimoto: *Tanso*, **206** (2003), 1.
- 5) N.Iwashita, C.-R.Park, H.Fujimoto, M.Shiraishi and M.Inagaki: *Carbon*, **42** (2004), 701.
- 6) M.Inagaki: *Tanso*, **36** (1963), 25.
- 7) P.B.Hirsch: *Proc. R. Soc.*, **A226** (1954), 143.
- 8) W.Ruland: *Carbon*, **2** (1965), 365.
- 9) H.Fujimoto and M.Shiraishi: *Tanso*, **167** (1995), 101.
- 10) 藤本宏之, 白石 稔: 日本学術振興会炭素材料第117委員会資料117-268-C2.
- 11) H.Fujimoto and M.Shiraishi: *Tanso*, **213** (2004), 123.
- 12) R.Diamond: *Acta Cryst.*, **10** (1957), 359.
- 13) H.Fujimoto, M.Shiraishi: *Tanso*, **187** (1999), 83.
- 14) H.Fujimoto: *Tanso*, **192** (2000), 125.
- 15) H.Fujimoto: *Tanso*, **200** (2001), 243.
- 16) H.Fujimoto and M.Shiraishi: *Tanso*, **213** (2004), 144.
- 17) A.Sharma, T.Kyotani and A.Tomita: *Fuel*, **78** (1999), 1203.
- 18) A.Sharma, T.Kyotani and A.Tomita: *Energy Fuels*, **14** (2000), 515.
- 19) A.Sharma, T.Kyotani and A.Tomita: *Fuel*, **80** (2001), 1467.
- 20) N.R.Laine, F.J.Vastola and P.L.Walker, Jr.: *J. Phys. Chem.*, **67** (1963), 2030.
- 21) G.Tremblay, F.J.Vastola and P.L.Walker, Jr.: *Carbon*, **16** (1978), 35.
- 22) Z.-G.Zhang, T.Kyotani and A.Tomita: *Energy Fuels*, **3** (1989), 566.