

天然黒鉛と人造黒鉛の識別法についての検討

木村 賢二*, 甲田 政則*, 倉嶋 直樹*

Study of discrimination between natural graphite and artificial graphite

Kenji KIMURA*, Masanori KODA*, Naoki KURASHIMA*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

Methods for discriminating between natural graphite and artificial graphite by ash content, thermal analysis, scanning electron microscope (SEM), elemental composition, and X-ray diffraction pattern were examined. Ash contents for all artificial graphite samples were less than 1.12%, whereas ash contents for all amorphous graphite samples and some crystalline graphite samples, which belong to natural graphite, were more than 2%. By SEM, some particular characteristics were observed on the surface of particles of artificial graphite. Based on X-ray diffraction patterns, among the range $2\theta = 40^\circ\text{--}45^\circ$, the peaks assigned to both hexagonal and rhombohedral graphite were observed for all crystalline graphite samples, whereas the peaks assigned to rhombohedral graphite were not observed for some artificial graphite samples. These results provide useful information for discriminating between natural graphite and artificial graphite.

1. 緒 言

黒鉛は、耐熱性・導電性・潤滑性に優れ、るつぼ、電極、鉛筆の芯等の幅広い分野で用いられている炭素材料である。黒鉛は、大きく分けると天然黒鉛と人造黒鉛があり、天然黒鉛にはりん状黒鉛と土状黒鉛がある¹⁾。天然黒鉛と人造黒鉛では各々製造工程が異なっており、天然黒鉛は、採掘した原鉱石(石墨)を粉砕し、浮遊選鉱と呼ばれる選鉱を繰り返すことで生成する²⁾。一方、人造黒鉛は、原料のコークスにピッチなどの結合剤を加え成形し、1300℃付近まで加熱することで一次焼成し、次に一次焼成品をピッチ樹脂に含浸させ、更に3000℃近い高温で二次焼成することで生成する³⁾。

黒鉛は海外から多く輸入されているが、関税率表において黒鉛は、天然黒鉛が税番第2504.10号又は2504.90号、人造黒鉛が税番第3801.10号に分類され、両者には税率格差がある。したがって、両者を識別することが重要であるが、外観での判断は両者が類似するため困難である。そのため、識別にあたり科学的手法の確立が求められる。

天然黒鉛と人造黒鉛の識別については、武藤により、人造黒鉛の灰分が天然黒鉛より少ないこと、電子顕微鏡観察により、りん状黒鉛の粒子表面にりん片が観測されること、X線回折線のパターンが異なっていること等が報告されている⁴⁾。しかし、物理精製、化学精製を組み合わせることで、純度99%以上の天然黒鉛を得ることが可能であると報告されており⁵⁾、輸入される天然黒鉛で、灰分が非常に少ないものが確認されている。りん片については、人造黒鉛でも確認されるものがある。また、X線回折線のパターンの違いについては、武藤により十分な検証がされていない。そのため、従来の方法では天然黒鉛か人造黒鉛かを識別することが困難な場合がある。

本研究では、武藤の報告についてデータの再検証及び新たな分析手法の確立を目的として、現在流通している黒鉛試料を新たに入手し、灰分、熱分析、電子顕微鏡観察、蛍光X線分析による元素組成及びX線回折線から天然黒鉛と人造黒鉛の識別について検討したので報告する。

* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

2. 実 験

2.1 試料

今回使用した黒鉛試料を Table 1 に示す。

Table 1 Graphite samples used in this study

Sample	Kind of graphite	Origin	Sample	Kind of graphite	Origin
1	Crystalline	China	22	Amorphous	China
2	Crystalline	China	23	Amorphous	China
3	Crystalline	China	24	Amorphous	China
4	Crystalline	China	25	Amorphous	China
5	Crystalline	Sri Lanka	26	Amorphous	China
6	Crystalline	China	27	Amorphous	China
7	Crystalline	China	28	Amorphous	China
8	Crystalline	China	29	Amorphous	China
9	Crystalline	China	30	Artificial	China
10	Crystalline	China	31	Artificial	Japan
11	Crystalline	Brazil	32	Artificial	Japan
12	Crystalline	Ukraine	33	Artificial	China
13	Crystalline	Sri Lanka	34	Artificial	China
14	Crystalline	Brazil	35	Artificial	Japan
15	Crystalline	Brazil	36	Artificial	Japan
16	Crystalline	China	37	Artificial	Japan
17	Crystalline	China	38	Artificial	Japan
18	Crystalline	Sri Lanka	39	Artificial	China
19	Crystalline	Sri Lanka	40	Artificial	China
20	Crystalline	Sri Lanka	41	Artificial	Japan
21	Crystalline	Brazil	42	Artificial	Japan

2.2 装置

(1) 電気マッフル炉

KM-280 (アドバンテック東洋株式会社)

(2) 示差熱天秤

Thermo plus Evo TG 8120 (株式会社リガク)

(3) 走査型電子顕微鏡

JSM-6510LA (日本電子株式会社)

(4) 蛍光 X 線分析装置

ZSX Primus (株式会社リガク)

(5) X 線回折装置

Ultima (株式会社リガク)

2.3 実験方法

2.3.1 灰分

JIS M 8511 灰分の定量方法に準じ、各試料を粉砕し、250 μm 以下の粒子にふるい分けしたのについて、850 $^{\circ}\text{C}$ の電気炉で灰化した。

2.3.2 熱分析

粉砕した試料 $5.0 \pm 0.2 \text{ mg}$ について、空気 50 ml/min、測定範囲 100 $^{\circ}\text{C}$ ~ 1050 $^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件で測定を行った。

2.3.3 電子顕微鏡観察

真空蒸着装置で白金蒸着した試料表面を、加速電圧 15 kV で測定した。

2.3.4 元素組成の測定

各試料について直径 10 mm 程度の錠剤を作成し、分光結晶 LiF、管球ロジウム、管電圧 50 kV、電流 35 mA の条件で、元素組成の測定を行った。

2.3.5 X 線回折線の測定

各試料を粉砕し、250 μm 以下の粒子にふるい分けしたのについて、管球 Cu、管電圧 40 kV、電流 40 mA で測定した。

3. 結果及び考察

3.1 灰分の定量

全試料の灰分を Table 1 に示す。各試料の灰分は、りん状黒鉛 (Crystalline) が 0.02 ~ 12.84 %、土状黒鉛 (Amorphous) が 2.15 ~ 19.83 %、人造黒鉛 (Artificial) が 0.00 ~ 1.12 % であった。土状黒鉛の灰分は、人造黒鉛のものよりも明らかに大きい。一方、りん状黒鉛の灰分は、人造黒鉛と同程度の値を示すものが 21 検体中 11 検体 (sample 3, 4, 7, 8, 9, 11, 15, 17, 19, 20, 21) あったが、人造黒鉛よりも明らかに大きいものも 21 検体中 10 検体 (sample 1, 2, 5, 6, 10, 12, 13, 14, 16, 18) あった。

これは、武藤の報告⁴⁾においては、全ての天然黒鉛試料の灰分が 2 % 以上であったことと異なる結果である。人造黒鉛においては、灰分が最大でも 1.12% であったことから、灰分が概ね 2 % 以上の黒鉛については、天然黒鉛と判断できると考えられる。

Table 2 Ash content for each sample

Sample	Kind of graphite	Ash (%)	Sample	Kind of graphite	Ash (%)
1	Crystalline	7.33	22	Amorphous	15.90
2	Crystalline	2.19	23	Amorphous	7.26
3	Crystalline	0.70	24	Amorphous	2.75
4	Crystalline	0.15	25	Amorphous	15.94
5	Crystalline	6.90	26	Amorphous	10.16
6	Crystalline	12.12	27	Amorphous	13.14
7	Crystalline	0.75	28	Amorphous	8.56
8	Crystalline	0.02	29	Amorphous	19.83
9	Crystalline	0.06	30	Artificial	0.47
10	Crystalline	12.69	31	Artificial	0.00
11	Crystalline	0.43	32	Artificial	0.08
12	Crystalline	5.21	33	Artificial	0.28
13	Crystalline	10.09	34	Artificial	0.18
14	Crystalline	5.02	35	Artificial	0.16
15	Crystalline	0.12	36	Artificial	0.25
16	Crystalline	5.07	37	Artificial	0.10
17	Crystalline	0.68	38	Artificial	0.16
18	Crystalline	12.84	39	Artificial	0.21
19	Crystalline	0.34	40	Artificial	0.17
20	Crystalline	0.42	41	Artificial	0.07
21	Crystalline	0.04	42	Artificial	1.12

3.2 熱分析

全試料について熱分析により得られた示差熱分析 (differential thermal analysis, DTA) 曲線における、発熱のピーク温度を Table 3 に示す。

武藤の報告⁴⁾では、りん状黒鉛におけるピーク温度が人造黒鉛よりも高温側になる傾向が認められていたが、今回測定した試料では、りん状黒鉛と人造黒鉛では同程度の値を示した。

ピーク温度を 3 種類の黒鉛について比較した結果、天然黒鉛のうち、土状黒鉛については、人造黒鉛と異なる値を示すことが分かった。したがって、土状黒鉛は、熱分析により、人造黒鉛との識別は可能であると考えられる。

一方、りん状黒鉛と人造黒鉛では、同程度の値を示すことから、熱分析では両者の識別は困難である。

Table 3 Peak temperature of DTA curve for each sample

Sample	Kind of graphite	Peak temperature (°C)	Sample	Kind of graphite	Peak temperature (°C)
1	Crystalline	865	22	Amorphous	737
2	Crystalline	881	23	Amorphous	746
3	Crystalline	889	24	Amorphous	676
4	Crystalline	871	25	Amorphous	725
5	Crystalline	850	26	Amorphous	685
6	Crystalline	871	27	Amorphous	743
7	Crystalline	824	28	Amorphous	691
8	Crystalline	842	29	Amorphous	646
9	Crystalline	820	30	Artificial	902
10	Crystalline	876	31	Artificial	849
11	Crystalline	914	32	Artificial	897
12	Crystalline	932	33	Artificial	835
13	Crystalline	852	34	Artificial	765
14	Crystalline	847	35	Artificial	890
15	Crystalline	828	36	Artificial	832
16	Crystalline	860	37	Artificial	858
17	Crystalline	714	38	Artificial	839
18	Crystalline	847	39	Artificial	901
19	Crystalline	772	40	Artificial	859
20	Crystalline	734	41	Artificial	829
21	Crystalline	814	42	Artificial	810

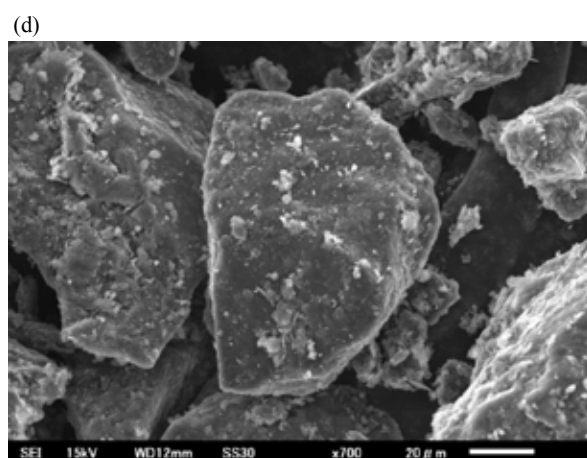
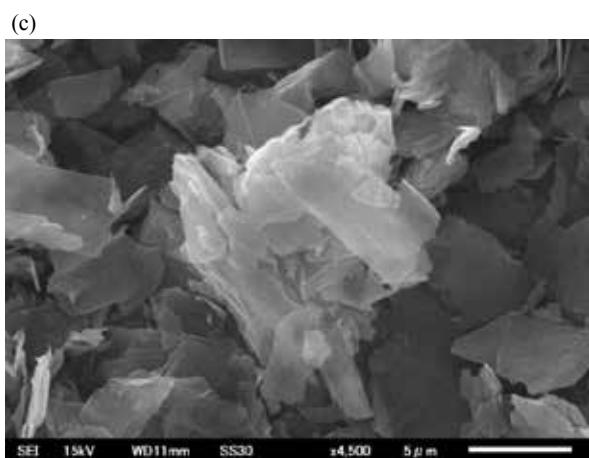
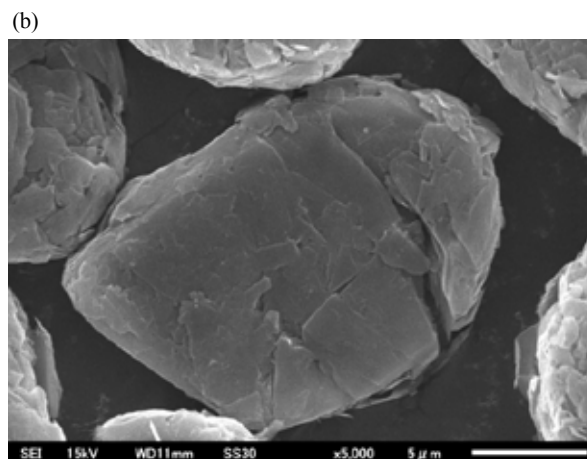
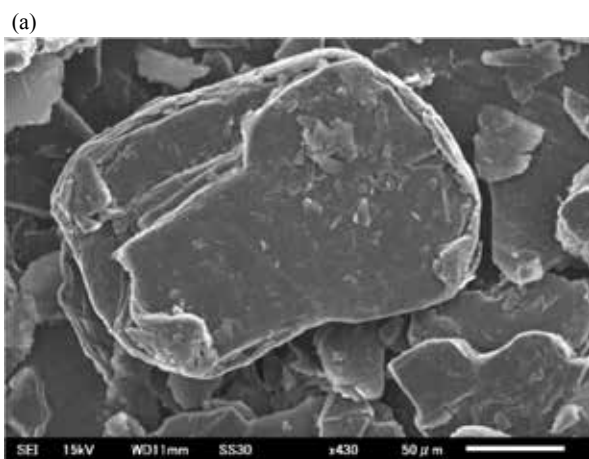
3.3 電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡により得られた黒鉛の種類に特徴的な観察像を Fig.1 に示す。

りん状黒鉛については、扁平状(a)、球状(b)及び薄片状(c)の粒子が観測されたが、全ての検体においてりん片が観測された。

土状黒鉛においては、りん状黒鉛で観測されるような、扁平状、球状、薄片状の粒子は認められず、りん片が観測されない検体(d)及びりん片が観測される検体(e)が認められた。

人造黒鉛においては、粒子表面にりん片が観測される検体(f)が認められた。したがって、りん片の有無のみでは、天然黒鉛と人造黒鉛の識別はできない。一方、粒子表面に穴が顕著に観測される検体(g)が認められた。これは高温で焼成した際にできた気孔であると考えられる。また、縦筋の入った円筒形の黒鉛が観測される検体(h)も認められた。これらは、天然黒鉛であるりん状黒鉛、土状黒鉛には認められない特徴であり、人造黒鉛と判断するうえでの指標に成り得ると考えられる。



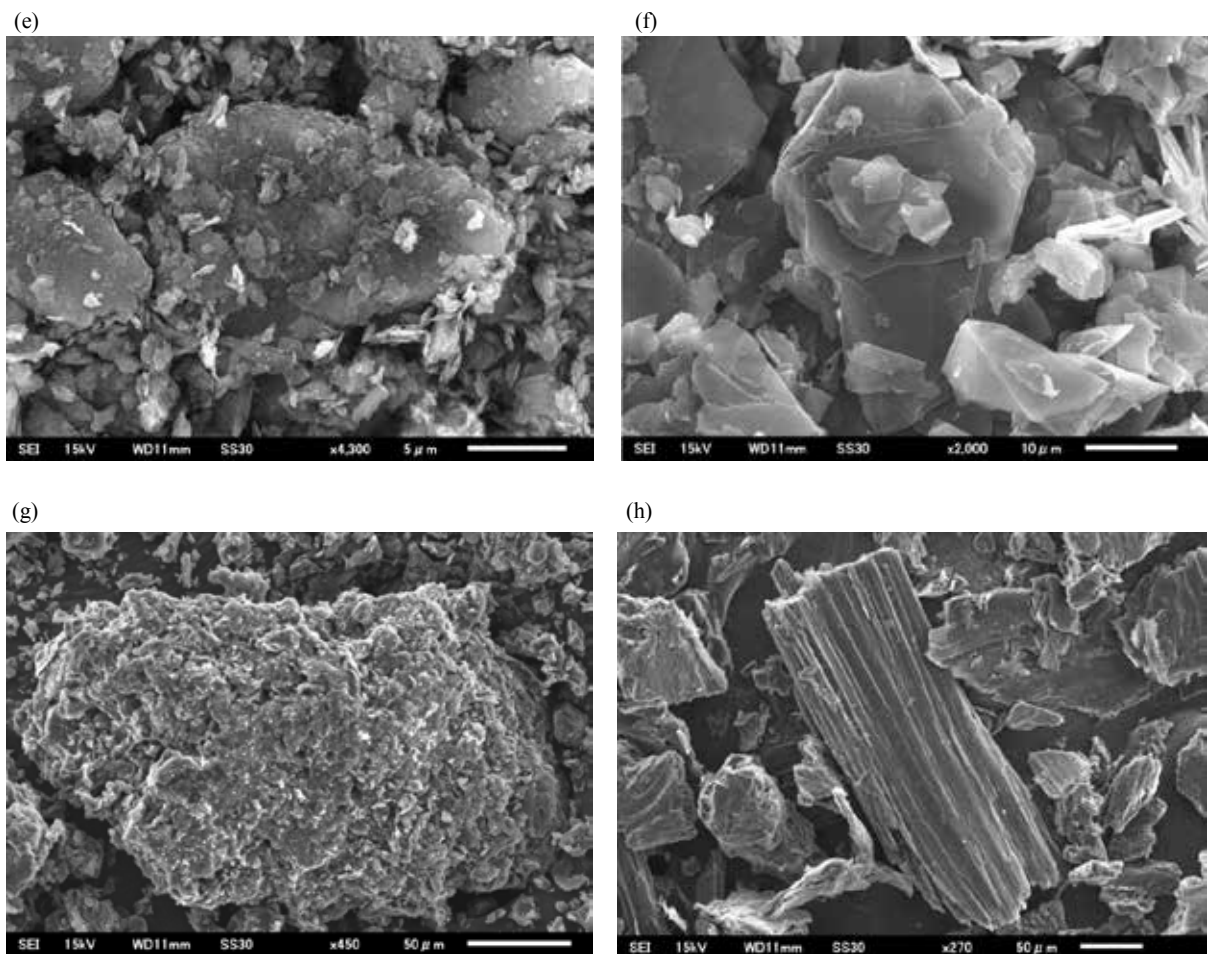


Fig. 1 SEM images of particles of graphite samples; (a) sample 4 ($\times 430$), (b) sample 8 ($\times 5,000$), (c) sample 17 ($\times 4,500$), (d) sample 23 ($\times 700$), (e) sample 26 ($\times 4,300$), (f) sample 40 ($\times 2,000$), (g) sample 31 ($\times 450$), (h) sample 32 ($\times 270$)

3.4 元素組成の測定

蛍光X線分析により得られた各試料の元素組成を比較したものを Table 4 に示す。

武藤の報告⁴⁾では、黒鉛の種類により元素組成に差がみられていたが、今回測定した黒鉛では特徴的な違いが認められず、元素組成による、各黒鉛の識別は困難であると考えられる。

3.5 X線回折線の測定

りん状黒鉛と人造黒鉛のX線回折線は、Fig.2 に示すように、全ての検体で $2\theta = 26.5^\circ$ 及び 54.5° に、黒鉛に特徴的な回折線が確認された。Fig.3 に天然黒鉛のX線回折図を拡大したもの、Fig.4 に人造黒鉛のX線回折図を拡大したものを示す。 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$ の範囲において、天然黒鉛の一種であるりん状黒鉛では、すべての検体でピークが4本観測されたのに対し、人造黒鉛では、2本のピークのみ観測されるものが13検体中10検体存在した。

黒鉛は、網目状の平面が何層にも積層した構造をしており、通

常、Fig.5(a)のように、この網平面がABAB...の規則性を持つ六方晶系の構造を有するが、Fig.5(b)のように積層が部分的にずれたABCABC...の規則性を持つ菱面体晶系のものも存在する⁶⁾。天然黒鉛では菱面体晶黒鉛が14%程度存在する⁷⁾ことから、X線回折線において、菱面体晶黒鉛由来のピークが観測される。菱面体晶黒鉛は 1900°C 程度の高温で処理することにより、六方晶黒鉛に変化することから⁸⁾、高温で焼成することで生成する人造黒鉛では、菱面体晶黒鉛が消滅もしくは著しく減少すると考えられる。そのため、多くの人造黒鉛のX線回折線に、菱面体晶黒鉛由来の回折ピークが観測されず、 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$ に六方晶黒鉛由来のピークのみが観測されたと思われる。なお、人造黒鉛において、同範囲でピークが4本観測される検体も存在するが、その原因については、今後調査する必要がある。

以上より、 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$ の範囲において、菱面体晶黒鉛由来の回折ピークが観測されないことは、人造黒鉛であると判断するうえで、有力な情報であると考えられる。

Table 4 Elemental composition for each sample determined by X-ray fluorescence analysis

	Element(mass%)																							
Sample	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Mo	
1	ND	ND	1.19	8.99	31.70	0.13	0.31	ND	3.62	8.28	1.48	ND	ND	ND	40.90	0.47	ND	1.29	ND	ND	ND	0.26	0.83	
2	ND	ND	1.60	6.32	18.30	0.04	3.91	ND	7.03	10.80	3.48	ND	ND	ND	47.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.50	0.92	
3	ND	3.32	0.83	1.38	42.90	ND	8.56	2.72	ND	3.47	10.30	ND	ND	ND	23.40	ND	3.15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
4	ND	ND	ND	3.60	2.22	ND	6.26	17.70	1.70	11.80	18.80	ND	ND	ND	37.90	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
5	ND	ND	1.16	1.43	15.20	ND	8.42	ND	0.40	9.37	0.45	ND	ND	0.21	61.00	0.49	1.84	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
6	ND	ND	1.29	17.10	36.30	0.23	0.29	ND	6.02	5.39	1.03	0.43	0.16	ND	30.90	0.40	ND	0.30	ND	ND	ND	0.15	ND	
7	23.10	ND	8.54	14.00	2.50	ND	2.68	1.10	0.93	19.90	5.68	ND	ND	ND	20.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.54	
8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.74	25.70	ND	15.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	12.00	ND	
9	ND	15.40	ND	4.72	4.78	ND	7.61	ND	ND	4.63	35.90	ND	ND	ND	26.90	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
10	ND	ND	3.83	5.94	21.00	0.06	1.12	ND	2.00	7.01	1.13	ND	ND	0.74	56.10	0.32	0.34	0.28	ND	ND	ND	ND	0.13	
11	ND	ND	ND	6.22	39.30	ND	8.66	ND	4.64	5.82	35.40	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
12	ND	ND	2.56	10.20	19.50	ND	0.90	ND	1.43	12.70	1.27	ND	ND	0.73	49.40	ND	0.80	0.52	ND	ND	ND	ND	ND	
13	ND	1.51	1.72	6.08	26.80	0.13	6.00	ND	2.37	13.80	1.33	ND	ND	0.54	36.80	0.66	2.12	ND	ND	ND	0.22	ND	ND	
14	ND	ND	ND	21.40	30.20	0.16	ND	ND	0.38	0.43	1.63	ND	ND	1.41	43.70	ND	0.68	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
15	ND	ND	ND	4.12	18.60	ND	19.30	ND	4.26	7.89	28.60	ND	ND	ND	17.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
16	ND	2.52	0.53	2.12	18.50	ND	2.42	8.04	1.22	8.54	8.37	ND	ND	ND	46.40	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.32	ND	
17	ND	ND	1.02	9.60	20.40	0.11	4.08	ND	4.04	8.13	1.22	0.55	ND	0.48	46.90	0.61	0.60	1.34	ND	ND	0.29	ND	0.58	
18	ND	0.60	1.18	3.26	17.90	0.13	9.86	ND	2.66	17.20	0.85	ND	ND	0.60	41.40	0.80	3.24	ND	ND	ND	0.32	0.03	ND	
19	ND	ND	2.13	2.55	10.60	ND	4.46	ND	1.37	5.20	4.85	ND	ND	ND	52.80	4.20	11.80	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
20	ND	6.27	2.95	8.10	7.56	ND	5.76	5.01	5.28	8.82	6.84	ND	ND	ND	37.00	4.93	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.53	
21	ND	ND	ND	5.01	13.30	ND	26.50	ND	ND	33.70	ND	ND	ND	ND	21.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
22	ND	0.79	0.80	17.00	31.60	0.84	0.46	ND	8.99	9.62	3.72	ND	ND	ND	24.40	0.19	ND	0.13	0.18	0.16	0.32	0.25	ND	
23	ND	1.44	0.24	21.80	35.10	0.23	1.14	0.61	6.56	2.23	4.08	ND	ND	ND	25.50	ND	ND	0.30	0.22	ND	0.43	0.11	ND	
24	ND	ND	0.72	11.70	21.80	0.81	2.72	1.45	8.21	10.30	4.79	ND	ND	0.77	35.10	ND	ND	1.00	ND	ND	ND	0.64	ND	
25	ND	1.00	0.68	16.20	29.00	0.89	0.60	ND	8.21	15.50	5.41	0.13	ND	0.52	20.60	0.17	ND	0.18	0.14	0.16	0.44	0.24	ND	
26	ND	0.51	0.73	13.40	30.30	0.37	1.98	0.47	8.19	4.99	2.88	ND	ND	0.41	34.30	0.35	ND	0.29	0.27	0.15	0.21	0.17	ND	
27	ND	0.90	1.40	12.40	21.70	1.66	1.30	ND	4.78	17.00	1.61	ND	ND	0.92	35.40	ND	0.19	ND	ND	0.13	0.60	0.04	ND	
28	ND	0.14	0.63	17.00	29.30	0.49	3.43	0.92	13.50	6.75	2.50	ND	ND	0.40	22.90	ND	0.35	0.94	0.28	ND	0.41	0.06	ND	
29	ND	0.61	0.66	14.70	30.40	0.55	1.44	0.29	7.82	12.80	5.05	ND	ND	0.63	23.70	ND	ND	0.34	0.26	0.23	0.35	0.19	ND	
30	ND	ND	ND	1.59	13.60	ND	4.31	ND	1.13	32.50	22.30	ND	ND	ND	9.53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	15.10	ND	
31	ND	ND	ND	5.32	7.21	ND	29.00	ND	ND	22.20	ND	ND	ND	ND	36.30	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
32	ND	ND	ND	ND	2.80	ND	ND	ND	ND	4.39	15.50	ND	ND	ND	77.30	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
33	ND	ND	ND	2.93	12.10	ND	3.06	ND	1.29	17.10	12.20	6.61	ND	ND	31.50	13.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
34	ND	ND	3.01	8.11	2.62	ND	17.00	ND	4.20	8.03	ND	21.60	ND	ND	21.10	14.40	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
35	ND	ND	ND	1.65	3.71	ND	2.20	ND	ND	4.85	7.05	ND	ND	ND	80.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
36	ND	ND	ND	2.06	2.01	ND	2.32	ND	0.42	6.07	ND	18.30	ND	ND	28.40	40.40	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
37	ND	ND	ND	1.53	ND	ND	2.36	ND	ND	4.82	9.85	ND	ND	ND	81.40	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
38	ND	ND	ND	ND	2.07	ND	2.16	ND	ND	6.48	10.10	ND	ND	ND	79.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
39	ND	ND	3.01	9.61	32.60	ND	ND	ND	ND	35.80	ND	ND	ND	ND	19.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
40	ND	ND	ND	ND	30.10	ND	ND	ND	ND	14.90	26.40	ND	ND	ND	19.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9.67	ND	
41	ND	ND	ND	ND	4.49	ND	4.20	ND	ND	6.29	ND	ND	ND	ND	85.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
42	ND	ND	0.38	3.35	6.09	0.24	3.35	ND	0.90	12.20	3.09	ND	ND	ND	66.90	1.74	ND	ND	ND	ND	1.81	ND	ND	

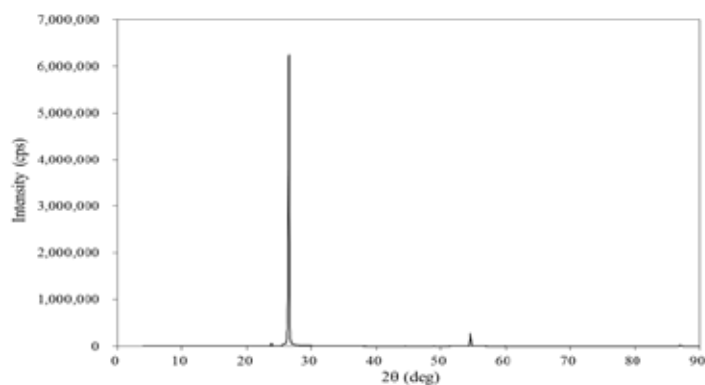


Fig. 2 Typical X-ray diffractogram of graphite (sample 11)

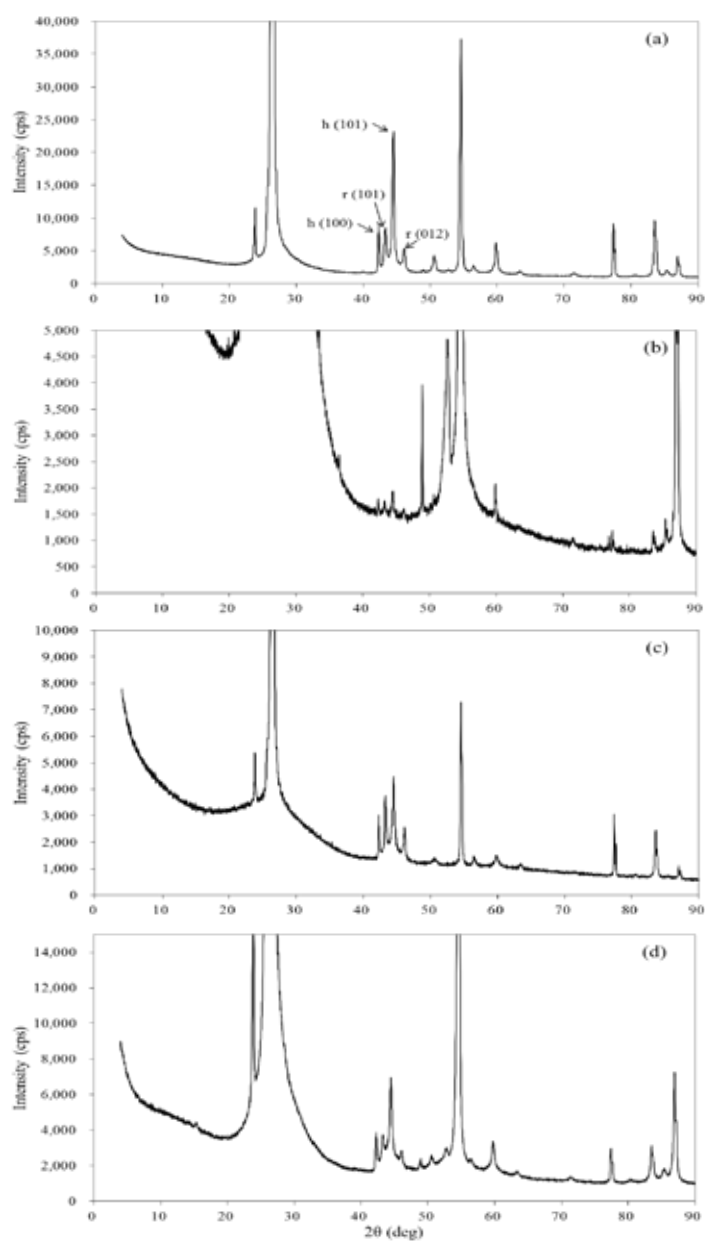


Fig. 3 X-ray diffractograms of crystalline graphite samples; (a) sample 8, (b) sample 11, (c) sample 15, (d) sample 20

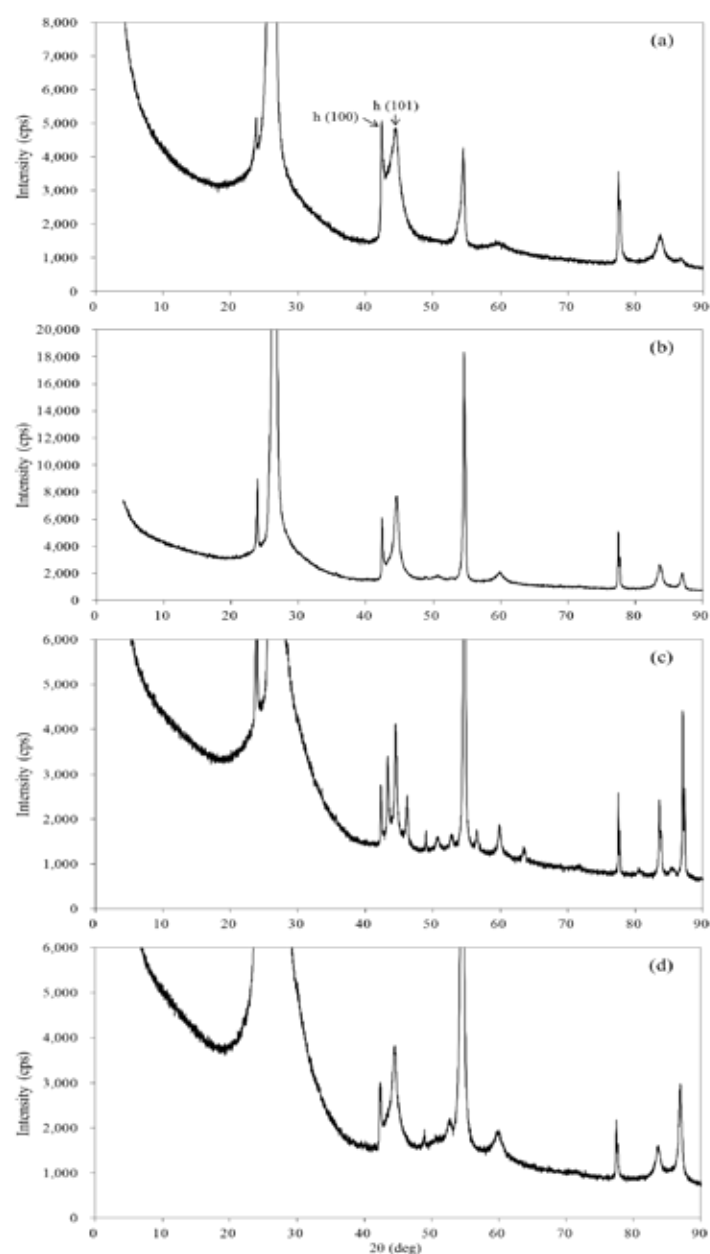


Fig. 4 X-ray diffractograms of artificial graphite samples; (a) sample 31, (b) sample 33, (c) sample 40, (d) sample 41

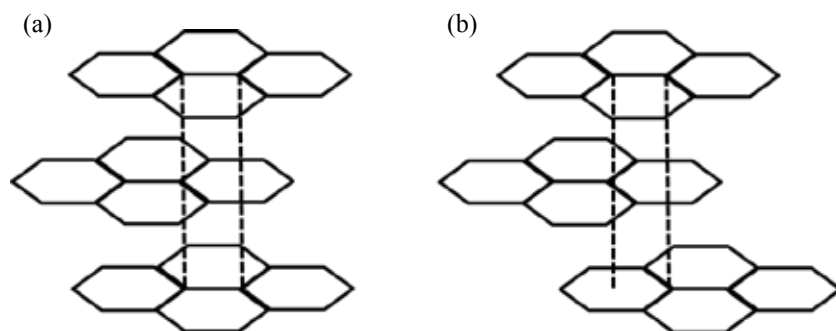


Fig. 5 Crystal structure of graphite; (a) Hexagonal (ABA stacking forms), (b) Rhombohedral (ABC stacking forms)

4. 要 約

現在流通している黒鉛試料について、灰分、熱分析、電子顕微鏡観察、元素組成の測定及び X 線回折線の測定を行った。その結果、灰分、電子顕微鏡観察及び X 線回折線の結果については、天然黒鉛と人造黒鉛で違いが観測された。これらの結果は、両黒鉛の識別に有効なものと考えられる。

(謝 辞)

本研究に当たって、試料を提供して頂いた、伊藤黒鉛工業株式会社、株式会社中越黒鉛工業所、日本黒鉛商事株式会社、富士黒鉛工業株式会社、ユニオンカーボン株式会社に深くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 水島三知, 岡田純: “材料化学シリーズ 3・炭素材料”, P.3 (1970), (共立出版株式会社).
- 2) 杉本久典: 炭素, 228, 215 (2007).
- 3) 稲垣道夫: “カーボン・古くて新しい材料”, P.108 (2011), (森北出版株式会社).
- 4) 武藤五生: 関税中央分析所報, 39, 27 (1985).
- 5) 小野富三, 末広吉生: 北海道立工業試験場報告, P.62 (1964, 1965).
- 6) 炭素材料科学会: “新・炭素材料入門”, P.4 (2000), (株式会社リアライズ社).
- 7) H.Lipson, A.R.Stokes: Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 181, 101 (1942).
- 8) E.Fitzer, K.H.Kochling, H.P.Boehm, H.Marsh: International Union of Pure and Applied Chemistry, 67, 504 (1995).