Journal of Korean
Association of Crystal Growth
Vol. 3, No. 1 (1993)

칼륨-흑연 층간화합물의 구조와 에너지 상태에 관한 연구

오원춘 · 백대진* · 고영신**
단국대학교, 화학과, 서울, 140-120
*한서대학교, 화학과, 충남, 352-820
**서울교육대학교, 과학교육과, 서울, 137-070

The Study on the Structure and Energy State of Potassium - Graphite Intercalation Compounds

Won-Chun Oh, Dae-Jin Baek*, Young-Shin Ko**
Department of Chemistry, Dankook University, Seoul, 140-210, KOREA
*Department of Chemistry, Hanseo University, Chungnam, 352-820, KOREA
**Department of Science Education, Seoul National Teacher's University, Seoul, 137-070, KOREA

요 약

칼륨-흑연 층간 화합물(K-GIC)을 변형된 Two-bulb법에 의하여 흑연의 반응 온도 변화(T_g : 450℃, 400℃, 350℃, 300℃, 250℃)에 따라 정제된 천연흑연으로부터 합성하였고 합성된 K-GIC는 X-선 회절법을 이용하여 stage 형성과정을 확인하였으며, 이 때 1 stage, 2 stage에 있어서 (001)회절선의 d 값은 5.35Å과 8.73Å에 해당하였다. K-GIC의 stage 안정성과 에너지 상태는 UV/VIS Spectrophotometer를 사용하여 알 수 있었으며 측정결과 T_g가 250℃일때 Reflectance의 최소값이 2.67eV(465nm)의 높은 에너지쪽으로 이동하였으며, 즉 X-선 회절법과 UV/VIS spectrophotometric data로부터 흑연의 탄소원자들 사이에 전하운반자가 많이 존재하여 낮은 stage가 형성되었음을 제시하고 있으며, 또한 이들 결과는 K-GIC의 전자물성과 그 밖의 물리적 성질에 대한 정보를 제공하여 주고 있다. 특히 지금까지 연구 보고된 바에 의하면 이 값들은 연구자에 따라 다르므로 본 연구를 통하여 정확한 값을 측정 제시하게 되었다.

ABSTRACT

Potassium-Graphite Intercalation Compounds(K-GICs) have been prepared from purified natural graphite by transformed two-bulb method with variations of reaction temperature(T_g : 450℃, 400℃, 350℃, 300℃, 250℃). Prepared K-GICs were identified to stage transition process by X-ray diffraction data. At these results, d values of (001) diffraction at 1 stage and 2 stage were corresponded to 5.35Å and 8.73Å respectively.

The stage stability and energy states of K-GICs were obtained by UV/VIS Spectrophotometric data. We found that the minimum value of reflectance was 2.67 eV(465nm) at 250℃ and it's moved to higher energy than original graphite's. And X-ray diffraction and UV/VIS spectrophotometric datas suggest that K-GICs were formed lower stage and many charge carriers exist between C atoms of graphite. And then, these results also provide informations on the electrical and other physical properities of K-GICs.

Especially, according to studied reports, d values differ from them of each author, but accurate values were established through this study.

1. 서 론

흑연은 특징적인 층간구조를 가지므로 산이나 알카리 금속 또는 알카리 토금속, 불화물, 금속 염화물등과 분자나 원자, 이온의 형태로 반응하여 흑연 층간 화합물(Graphite Intercalation Compound)을 형성한다. 최근에는 이에 대하여 반응 속도[1], stage 변화[2], 상전이[3], 전자물성의 연구[4]도 함께 연구되어 흑연 층간 화합물(GIC)의 성질을 밝히는데 기여를 하였다. 그러나 실험에 사용되는 흑연의 종류나 실험의 조건이 일정하지 않기 때문에 GIC의 구조, 성질에 관한 자료나 해석이 연구자에 따라 다르므로 보편성이 있는 결론을 내리지 못하고 있다.

합성된 GIC는 OH^-와 H^+과의 반응성이 상당히 좋기 때문에 이를 이용하여 촉매[5]로 사용하기도 하지만, 공기중에는 매우 불안정하여 우수한 물리적 성질을 가지고 있음에도 불구하고 이들 GIC를 실제적으로 이용하는데는 한계에 달하고 있다. 최근에는 이러한 점을 고려하여 재료 및 응용재료의 연구가 진행되고 있는 실정이다[6].

알카리-흑연 층간화합물의 합성은 가장 일반적인 방법으로 Two-bulb법(Two-bulb method)[7-14]을 가장 널리 이용하고 있다. 본 연구에서는 칼륨-흑연 층간화합물(K-GIC)을 합성하는데 있어서 공기중에서의 안정성을 고려하여 변형된 Two-bulb법을 사용하였다. 합성된 K-GIC는 X-선 회절 Debye-scherrer법을 이용하여 구조를 분석하였고, UV/VIS Spectrophotometer를 이용하여 stage 변화에 따른 에너지 상태 특징을 근거로 하여 토론하였다. 이들 결과는 일정탄소에 삽입된 칼륨의 양과의 관계에 있어서 K-GIC의 안정성에 대한 정보를 제공하여 줄 것이며, K-GIC의 물리적 화학적 성질에 직접적으로 관련이 있음을 알 수 있다. 즉 K-GIC의 구조에 있어서 (001) 회절선의 d 값은 연구자에 따라 다른 해석을 하고있으므로 본 연구를 통하여 정확한 값을 측정 제시하게 될 것이며, 또한 이들 화합물의 에너지 상태의 결과값을 제시하게 될 것이다.

2. 실 험

2.1. 사용된 물질

100mesh와 200mesh 사이에 천연흑연을 출발물질로 사용하였으며 이것을 화학적 방법에 의하여 본 연구실에서 1차 정제를 하였다. 본 연구에서 삽입물질은 칼륨(K)[Merk-Schuchardt(Germany)]을 사용하였으며, 공기중에서 반응성이 매우 크기 때문에 진공 상태에서 실험적 조작을 하였다. 합성된 K-GIC의 환원을 방지하기 위하여 Mineral Oil[Yakuri Pure Chemical Co(Japan)]속에 침적시켜서 분석하였다.

2.2. 제 법

K-GIC의 합성은 가장 일반적인 Two-bulb법을 사용하였으며, 이 방법은 본 연구실에서 생

성물의 특성을 고려하여 개량하여 사용하였다. 즉 변형된 Two-bulb를 Pyrex 진공관(Vaccum line)에 연결시킨 후, 칼륨과 흑연을 두개의 bulb내에 각각 위치하도록 하고 진공펌프(ET-101, KOREA)를 사용하여 Two-bulb내에 압력을 10^{-2} torr까지 내려서 반응성이 좋도록 하였다. 이때 칼륨은 공기중에서 반응성이 상당히 크므로 진공상자 속에서 다루었다. 흑연의 온도(T_g)를 800℃까지 올려서 흑연주위의 기체를 탈착시키고 bulb내의 압력이 10^{-2} torr가 유지되도록 한 후 Pyrex 진공관의 Cock를 모두 잠궜다. 칼륨의 온도(T_i)는 250℃정도로 일정하게 유지시켜 주면서, T_g는 450℃, 400℃, 350℃, 300℃, 250℃로 각각 유지하여 주면서 그때마다 K-GIC를 합성하였다. 이와 같이 합성된 K-GIC는 진공상태하에서 Mineral Oil내에 침적시켜서 분해를 방지하였다.

2.3. 분석 및 측정

정제된 흑연은 CHN 분석기(Yanaco MT-3, Japan)를 사용하여 C, H, N의 함유량을 분석하였고, 그밖에 결과들은 분위기로에서 분석하였으며 분석의 결과는 Table 1에 나타내었다. X-선 회절 측정은 Rich. Seifert & Co(ISO-DEBYEFLEX 3000)제품을 사용하였으며, 이때 incident beam은 Cu K α였다. 삽입 상태와 stage수는 Debye-scherrer법에 의한 구조분석에 의하여 결정하였다. X-선 회절 분석 결과는 Table 2에 각각 나타내었다.

UV/VIS Spectrophotometer는 PU 8710 Diffuse Reflectance Accessery를 부착시킨 PU 8700 series, Phillips(UNICAM, PU 8710/01, FALCAN-SCAN)사 제품을 사용하였다. 여러 가지 층간화합물의 안정성에 대한 연구는 이 장비를 이용하여 연구된 바[15]가 있으나 지금까지 K-GIC에 대하여 보고된 바는 없다.

여러 온도에서 합성된 K-GIC는 석영 Cell 속에 넣어서 reflectance를 측정하였으며, 측정전에 표준 $BaSO_4$를 가지고 baselining을 하여 보정하여 주었다. 이때의 측정범위는 1.37~4.96eV(Wave length ; 900~250nm) 사이에서 실행하였다.

3. 결과 및 고찰

GIC의 구조를 결정하기 위하여 효과적인 방법으로는 X-선 회절, 전자선 회절, 중성자선 회절 등이 많이 이용되고 있다. 단결정에 가까운 흑연을 출발물질로 합성된 GIC는 회전 결정법을 이용하여 (hkl)반사가 측정된다.

연구된 보고서[17, 19]들에 의하면 칼륨은 흑연 층간에 들어갈 때 처음부터 1 stage의 K-GIC를 형성하기가 어렵고, Daumas-Herold model[15]에 의하여 통계적으로 삽입되어 다음과 같은 과정으로 형성된다.

$$8C_n(S) + K(g) \leftrightarrow C_nK(S) \qquad n : \text{stage수}$$

Table 2에 의하면, K-GIC는 T_g가 450℃ 이상의 높은 온도에서는 stage형성이 어렵고, T_g가 400℃인 경우는 5 stage가 지배적으로 형성되

Table 1. The results of elemental analysis for graphite(Sangjin, Korea)

분 류	CHN Analysis(Yanaco MT-3)			Fixed Carbon Volume	Ash	Moisture	Volatile Matter
	C	H	N				
정 제 전 (%)	74.23 (±1.42)	0.74 (±0.05)	0.26 (±0.02)	74.52 (±1.87)	16.35 (±0.88)	0.19 (±0.07)	8.93 (±0.12)
정 제 후 (%)	98.08 (±1.15)	0.65 (±0.03)	0.20 (±0.01)	98.20 (±1.21)	1.03 (±0.05)	0.05 (±0.01)	0.72 (±0.03)

Table 2. The value of X-ray diffraction on purified graphite and prepared potassium-graphite intercalation compounds at each temperature

Purified Graphite			T_i : 250℃, T_g : 450℃			T_i : 250℃, T_g : 400℃		
d(Å)	(hkl)	Intensity	d(Å)	(hkl)	Intensity	d(Å)	(hkl)	Intensity
3.3576	002	V.S	3.3527	G 002	V.S	3.3619	G 002	V.S
2.1274	100	W	2.1361	G 100	S	3.1244	5s 006	S
2.0310	101	S	2.0334	G 101	V.S	2.9159	2s 003	V.W
1.7999	102	W	1.8656	5s 0010	W	2.6840	1s 002	W
1.6795	004	S	1.8008	G 102	M	2.1319	G 100	S
1.5451	103	M	1.6837	G 004	M	2.0319	G 101	V.S
1.2314	110	M	1.5436	G 103	W	1.8000	G 102	M
1.1568	112	S	1.2337	G 110	S	1.6782	G 004	M
1.1345	105	W	1.1578	G 112	M	1.5454	G 103	M
1.1174	006	W				1.2318	G 110	S
0.9936	114 106	M				1.1573	G 112	M

T_i : 250℃, T_g : 350℃			T_i : 250℃, T_g : 300℃			T_i : 250℃, T_g : 350℃		
d(Å)	(hkl)	Intensity	d(Å)	(hkl)	Intensity	d(Å)	(hkl)	Intensity
3.8048	4s 004	W	8.7291	2s 001	V.W	5.3528	1s 001	V.S
3.3589	G 002	V.S	5.3472	1s 001	W	4.2016	2s 002	S
3.1368	5s 006	M	4.2915	2s 002	W	3.9824	3s 003	S
2.9275	2s 003	M	4.0846	3s 003	W	3.7513	4s 004	S
2.6766	1s 002	W	3.8686	4s 004	W	2.6724	1s 002	V.S
2.1319	G 100	S	3.3589	G 002	V.S	2.0304	G 101	V.S
2.0319	G 101	V.S	2.9275	2s 003	M	1.3419	1s 004	V.W
1.9507	4s 008	M	2.6833	1s 002	S	1.2399	G 110	W
1.8067	G 102	S	2.1325	G 100	S	1.1244	G 105	M
1.5448	G 103	M	2.0315	G 101	V.S			
1.2323	G 110	V.S	2.0004	3s 006	M			
1.1563	G 112	M	1.8019	G 102	W			
			1.6830	G 004	M			
			1.5452	G 103	W			
			1.2318	G 110	S			
			1.1568	G 112	S			

* 1s : 1 stage, 2s : 2 stage, 3s : 3 stage, 4s : 4 stage, 5s : 5 stage, G : graphite

** V.S : very strong, S : strong, M : middle, W : weak, V.W : very weak

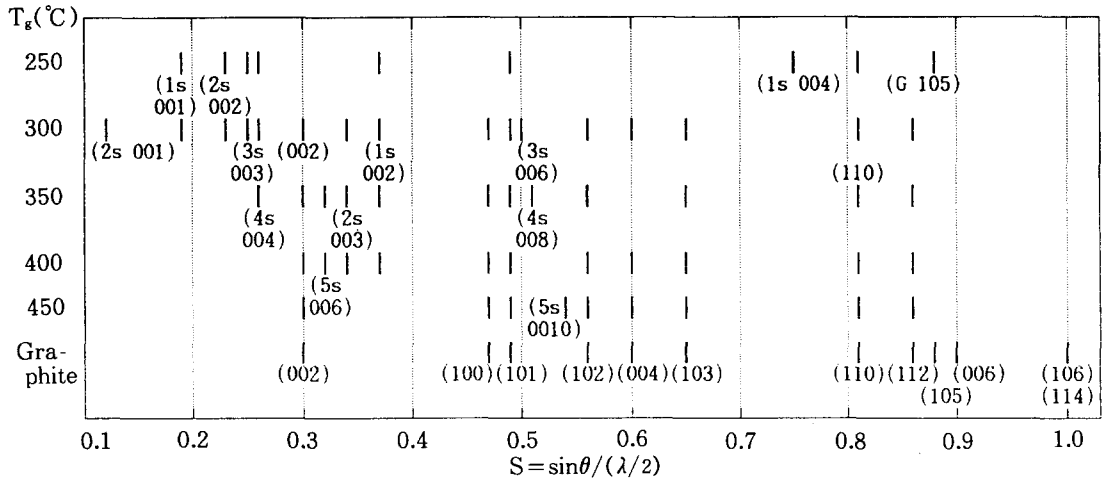

Fig. 1. Development of (hkl) interference for potassium-graphite intercalation compounds.
* 1s : 1 stage, 2s : 2 stage, 3s : 3 stage, 4s : 4 stage, 5s : 5 stage, G : graphite

었으며, 350℃인 경우 5 stage, 4 stage, 3 stage, 2 stage, 1 stage 등 여러가지 stage가 혼재되어 있는 것으로 나타났다. T_g가 300℃인 경우 5 stage, 4 stage, 3 stage는 아주 약하게 나타난 것으로 보아 이들 stage는 점차 사라지고 새로운 1 stage와 2 stage가 형성되고 있는 것으로 생각할 수 있다.

250℃인 경우 1 stage가 강하게 나타났고 하나씩의 2 stage, 3 stage, 4 stage가 강하게 보여지고 있다. 이들 stage의 변화 과정을 Fig. 1에 요약하였다. 이들 결과에서 1 stage와 2 stage에 있어서 (001)회절선의 d 값이 각각 5.35Å과 8.73Å임을 알 수 있었다. 이상적인 stage의 형성은 흑연층에 칼륨이 어느 정도 들어있는가에 따라서 결정된다. 흑연의 c축 길이가 3.35Å인데 칼륨이 들어가면 약 5.35Å으로 팽창하게 되며, 흑연층 사이에 들어간 칼륨의 양에 따라 4, 3, 2, 1 stage가 형성된다. 형성된 각 stage의 (001)회절선의 값은 다음과 같이 나타낸다.

1 stage = 5.35Å
2 stage = 5.35Å + 1×3.35Å = 8.70Å
3 stage = 5.35Å + 2×3.35Å = 12.05Å
4 stage = 5.35Å + 3×3.35Å = 15.40Å

이와 같은 방법으로 계산된 (hkl)의 값을 Table 3에 나타내었다. 본 연구에서 얻어진 X-선 회절 결과값은 위의 계산값과 거의 일치함을 보였다.

Nishitani[19, 20]등에 의하면 K-GIC는 stage 형성에 있어서 온도의 영향을 받으며 T_g의 온도가 450~480℃에서는 3 stage, 350~400℃에서는 2 stage, 250~350℃에서는 1 stage가 형성된다고 보고하고 있다. 이들 방법은 고차 stage의 K-GIC를 합성하는데 있어서 이용되고 있으나 본 연구 결과에서 나타난 바와는 많은 차이가 있음을 보이고 있다.

이와 같이 Two-bulb법에 의해 얻어진 K-GIC의 조성(stage수)과 반응속도는 흑연과 칼륨의 온도에 크게 좌우되며 반응속도에 대해서는 이 영향외에 용기의 구조, 두개의 bulb사이에 연결부의 단면적, bulb의 길이 등에 상당한 영향을 받는 것으로 실험 결과로 미루어 보아 생각할 수 있다. 본 연구에서 얻어진 실험 결과와 몇몇 연구자들에 의하여 얻어진 결과를 Table

4에 비교하였다. 이 (001)회절선의 d값은 연구자들에 따라 다르므로 이 값에 대한 보편성있는 결론을 내리지 못하고 있으나 본 연구에서는 이들 연구결과와 비교해 볼 때 본 연구의 결과값이 정확하게 측정되었음을 알 수 있다.

따라서 변형된 Two-bulb장치는 K-GIC를 합

Table 3. The calculated d(Å) value of potassium-graphite intercalation compounds

1 stage		2 stage		3 stage		4 stage		5 stage	
d(Å)	hkl	d(Å)	hkl	d(Å)	hkl	d(Å)	hkl	d(Å)	hkl
5.3500	001	8.7000	001	12.0500	001	15.4000	001	18.7500	001
2.6750	002	4.3500	002	6.0250	002	7.7000	002	9.3750	002
2.1151	100	2.9000	003	4.0167	003	5.1333	003	6.2500	003
1.7833	003	2.1750	004	3.0125	004	3.8500	004	4.6875	004
1.3375	004	2.1151	100	2.4100	005	3.0800	005	3.7500	005
1.2266	110	1.7400	005	2.1151	100	2.5667	006	3.1250	006
1.2154	111	1.4500	006	2.0083	006	2.2000	007	2.6786	007
1.0700	005	1.2429	007	1.7214	007	2.1151	100	2.3438	008
		1.2266	110	1.5063	008	1.9250	008	2.1151	100
		1.2154	111	1.3389	009	1.7111	009	2.0833	009
		1.0875	008	1.2266	100	1.5400	0010	1.8750	0010
				1.2154	111	1.4000	0011	1.7045	0011
				1.2050	0010	1.2833	0012	1.5625	0012
				1.0955	0011	1.2266	110	1.4423	0013
						1.2154	111	1.3393	0014
						1.1846	0013	1.2500	0015
						1.1000	0014	1.2266	110
								1.2154	111
								1.1719	0016

Table 4. The comparison of repeat distance d(Å) value for potassium-graphite intercalation compounds

Author	1 stage(Å)	2 stage(Å)	Reference
Rüdroff	5.41	8.77	[16]
Hennig	5.40	8.75	[23]
Parry	5.35	8.72	[8]
Underhill	5.32	8.74	[9]
Leung	5.32(±0.02)	8.73(±0.02)	[24]
Trewern	5.35(±0.15)	8.60(±0.20)	[25]
This paper	5.35	8.73(±0.01)	

성하는데 있어서 손색이 없는 것으로 판단되었다. Tabel 4에 언급된 결과[8, 9, 16, 23-25]들은 1회용 석영관으로 Two-bulb를 만들어서 K-GIC를 합성하였으며, 본 연구에서 고안된 장치는 1회용 석영관을 사용하는 것보다 편리성 뿐만 아니라 경제적인 면에서도 우수하였음을 제시하고 있다.

K-GIC의 stage 안정성과 에너지 상태와의 관계는 UV/VIS Spectrophotometer를 사용하여 측정되었다. 지금까지는 UV/VIS Spectra를 이용한 K-GIC의 stage 안정성 및 에너지 상태에 대한 연구결과는 보고된 바가 없다. Metrot[15] 등은 전기화학적 제법으로 만들어진 H_2SO_4-GIC에 대하여 Reflectance 값(R%)과 에너지와 관계를 이용하여 stage 변화에 따른 GIC의 안정성에 대하여 토론하였다. 이들 결과에서 볼 때 C_{28}^+에서 C_{21}^+에 해당하는 산화 단계에서 Reflectance spectrum의 edge가 X-선 회절 분석에 의하면 항상 순수한 1 stage로 나타남에도 불구하고 옆으로 치우는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 T_g의 변화에 따라 형성된 K-GIC에 있어서 UV/VIS Spectrophotometer의 측정결과를 Fig. 2에 에너지 변화에 대하여 R(%)의 변화로서 나타내었다. X-선 회절 측정결과와 일치하여 T_g가 350℃ 이상인 경우는 흑연의 경우와 유사한 peak가 나타났으며, 300℃의 경우는 Reflectance의 최소값이 2.61eV (475nm)에서 250℃일 때 이 값은 2.67eV (465nm)로 이동하였다. 이들 에너지 값은 낮은 stage로 진행될수록 높은 에너지 쪽으로 이동한다는 사실이 일반적이다[21].

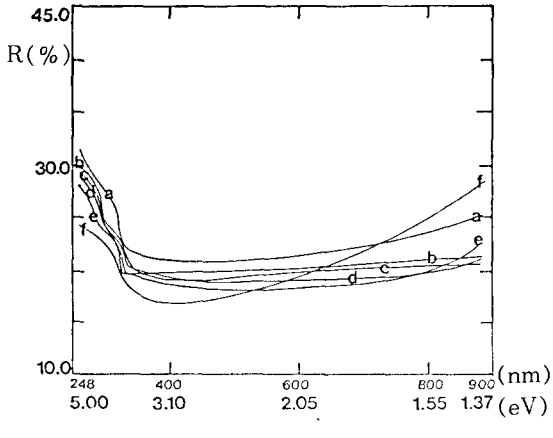

Fig. 2. Evolution of UV/VIS Reflectance spectra between 5.00-1.37 eV to K-GICs : a→Graphite, b→T_g : 450℃, c→T_g : 400℃, d→T_g : 350℃, e→T_g : 300℃, f→T_g : 250℃.

위의 결과는 흑연의 탄소원자와 이들 사이에 삽입된 삽입물질의 전하 운반자 사이에 단순한 모델에 근거하여 설명할 수 있다. Reflectance의 최소값의 위치는 Plasma-frequancy(W_p)에 해당하며 이는 자유 전하 운반자의 농도(N)와 관계가 있다.

$$W_p = (Ne^2/\varepsilon_0 m_a)^{1/2} \qquad SI\ system$$

e : 원소의 전하량

ε_0 : 진공속에서 유전상수($=8.854\times10^{-12}$ Fm^{-1})

m_a : 탄소층 사이에 존재하는 자유 전하 운반자에 대한 유효질량

위의 식은 전기장 벡터가 탄소층에 평행으로 편광된 빛일 경우에 적용된다. 탄소층에 존재하는 전하 운반자들은 기저 표면에 존재하여 빛을 향해 있기 때문에 층에 직각으로 편광된 빛에 대해서는 Plasma-frequancy가 작용하지 않는다.

Holzwarth[21]는 이들 모델을 근거로 하여 Fermi surface와 전하이동성질의 단순한 관계를 삽입물질의 농도와 관계가 있음을 제시하였다. Fig. 2에서 보인 바와 같이 삽입물질의 농도가 진한 1 stage와 2 stage의 화합물은 낮은 R값을 가지며 이들의 최소값이 높은 에너지쪽으로 이동함을 볼 수 있다.

4. 결 론

1차 정제한 국산 흑연(상진)을 사용하여 변형된 Two-bulb법에 의하여 K-GIC를 합성하여 X-선 회절법에 의하여 구조를 분석하였고 UV/VIS spectrophotometer를 사용하여 이들의 에너지 상태에 대하여 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1) 정제한 국산흑연을 사용하여 변형된 방법을 이용하여 칼륨의 온도(T_i)를 일정하게 유지하여 주고, 흑연의 반응온도(T_g)에 따라 칼륨-흑연 층간화합물(K-GIC)을 합성하였다. 이 방법은 1회용 석영관을 사용해서 합성하는 것보다 우수하였다.

2) 이와 같은 방법으로 합성된 K-GIC는 X-선 회절법을 이용하여 T_g의 변화에 따른 stage 형성 과정을 확인하였다, 이들 결과에서 T_g가 350℃ 이상인 경우 고차 stage가 형성되며 출발물질인 흑연과 유사한 peak가 지배적으로 나타났다. X-선 회절법의 결과로 나타난 1 stage, 2 stage의 (001)회절선의 d값은 5.35Å과 8.73Å을 얻었다. 특히 이값들은 연구자들에 따라 다르며, 본 연구에서 정확한 값을 측정 제시하였다.

3) 이들 K-GIC에 대하여 UV/VIS Spectrophotometer를 사용한 측정결과는 stage 안정성과 에너지 상태를 알 수 있었다. T_g가 250℃인 경우에서 형성된 K-GIC는 Reflectance의 최소값이 높은 에너지쪽에서 형성되었다. 이들 결과는 흑연의 탄소원자와 전하 운반자사이의 관계를 설명하여 주고 있으며, Fermi surface에 전하이동 성질의 관계가 삽입물질의 농도와 관계 있음을 보여 주고 있다.

지금까지 실펴본 바와 같이 GIC에 삽입물질의 농도는 전기적 성질과 관련이 있음을 알 수 있다. 이들 GIC는 공기중에서 안정성을 고려하여 이들 성질에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

참 고 문 헌

[1] S. H. A. Axdal and D. D. L. Chung, Carbon, 23(1987), 191

[2] D. G. Onn, G. M. T. Foly and J. E. Fischer, Phys, Rew. B, 19(1979),6474

[3] M. E. Misenheimer and H. Zabal, Phy. Rev. B, 27(1983), 1443

[4] T. Enoki, H. Inokuchi and M, Sano, Phys, Rev. B, 37(1988), 9163

[5] M. P. Rosynek and Y. P. Wang, J. Mol. Cat., 27(1984), 1443

[6] 稻恒道夫, "黑鉛層間化合物", 炭素材料入門, 炭素材料學會, (1984) p. 87

[7] A, Herold, Bull. Soc. Chim. Fr., 187 (1955), 999

[8] D. E. Nixon and G. S. Parry, Brit. J. Appl. Phys. Ser. 1, 2(1968), 291

[9] C. Underhill, T. Krapchev and M. S. Dresselhaus, Synth Met., 2(1980), 47

[10] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, Adv. Phys., 30(1981), 146

[11] D. Berger, B. Carton, A. Metrot, and A. Herold, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 12, P. L. Walker, Jr., and P. A. Thrower, eds., (Marcel Dekker, New York), (1975) p. 1

[12] Y. K. Rao, A. Adjorlolo, and J. H. Haberman, Carbon. 20, (1982), 207

[13] E. Ferguson, R. Schlogl, and W. Jones, Fuel, 63(1984), 1048

[14] S. A. Solin, Adv. Chem. Phys., J. Wiley & Sons, (1982) p. 456

[15] A. Metrot and J. E. Fischer, Synth. Met., 3(1981),201

[16] W. Rüdorff, E. Schulze, Z. Anorg. Allg. Chem., 277(1954), 156

[17] F. J. Salzano and S. Aronson, J. Chem.

Phys., 47(1967), 2978

[18] N. Daumas and A. Herold, C. R. Acad. Sci. Paris, (1969), 268

[19] R. Nishitani, Y. Uno and H. Suematsu, Phys, Rev. B, 27(1983),6572

[20] R. Nishitani, Y. Uno and H. Suematsu, Synth. Met., 7(1983), 13

[21] K. Youngshin, and H. P. Boehm, Z. Naturforsch, 39a, (1984), 768

[22] N. A. W. Holzwarth, Phys. Rev. B, 21 (1980), 3665

[23] G. R. Hennig, Inorg. Chem., Interscience Publishers Inc., Vol. 1, (1959) p. 1

[24] S. Y. Leung, M. S. Dresselhaus, C. Underhill, T. Krapchev, G. Dresselhaus and B. J. Wuensch, Phys. Rev. B, 24 (1981), 3505

[25] T. Trewern, R. K. Thomas, G. Naylor and J. W. White, J. Chem. Fara. Trans., 1, 78 (1982), 2369