

NMP로부터 제조된 Melt-blown 흑연섬유의 안정화 조건에 따른 미세구조와 전기화학적 특성

김 찬 · 양갑승[†] · 고장면* · 박상희 · 박호철* · 김용민

광주시 북구 용봉동 전남대학교 공과대학 응용화학부

*대전시 유성구 덕명동 한밭대학교 공업화학과

(2001년 4월 9일 접수 : 2001년 6월 27일 채택)

Effect of Stabilization Conditions on the Microstructure and Electrochemical Properties of Melt-blown Graphite Fibers Prepared from NMP

Chan Kim, Kap Seung Yang[†], Jang Myoun Ko*, Sang Hee Park, and Ho Chul Park*, Young-Min Kim

Faculty of Applied Chemistry, Chonnam National University, 300 Youngbong-dong, Buk-gu, Kwangju 500-757, Korea

*Faculty of Applied Chemical Engineering, Hanbat National University, Dukmyung-dong, Yoosung-gu, Daejeon-si, Korea

(Received April 9, 2001 : Accepted June 27, 2001)

초 록

용융분사법으로 나프탈렌계 메조페이스 피치(NMP)를 방사하여 산화안정화 속도를 변화시켜 흑연화 섬유의 모폴리지를 제어하였으며, 흑연화 섬유를 이용하여 Li-ion 이차전지 부극을 제조하여 충·방전 거동 및 용량을 측정하였다. 용융분사조건에 따라 제조된 피치섬유의 직경은 4 μm 로부터 16 μm 까지 다양하였다. 이 중에서 직경 10 μm 인 피치섬유를 선택하여 세가지 승온속도 조건 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min에서 산화안정화 후 1000°C에서 탄소화하여 2650°C에서 흑연화 한 결과, 섬유 단면이 산화안정화 조건 2°C/min의 경우는 라디알 구조, 5°C/min의 것은 라디알-랜덤 구조, 10°C/min의 경우는 skin-core 구조를 형성하였고, 승온속도가 큰 경우일수록 이흑연화성이 컸다. 이것은 큰 승온속도에서는 탄소화·흑연화 과정에서 섬유표면에서만 산화안정화가 일어나고, 내부에서는 피치분자가 유동성이 커 승온과정에서 고결정성의 흑연구조가 발달한 것으로 추측된다. 따라서 이흑연화성이 큰 10°C/min에서 산화안정화한 것이 충전방전 용량이 2°C/min의 경우에 비해서 1.3배로 약 400 mAh/g, 충전 효율도 96.8%로 가장 우수한 특성을 나타냈다.

Abstract : Naphthalene derived mesophase pitch (NMP) was spun into short fibers by using melt-blown technology. The pitch fibers oxidative stabilization were carried out heating rates of 2°C/min, 5°C/min, and 10°C/min. The heating rate was a key factor to maximize the capacity of the Li-ion secondary battery through controlling the morphology of the graphitized fiber. The diameters of the melt-blown fibers prepared were in the range of 4 μm -16 μm with functions of air jet speed, air temperature and the temperature of the nozzle. The graphitized fibers of 10 μm diameters showed various morphological structure with heating rate of the stabilization. Radial, radial-random and skin-core cross-sectional structure of the fibers were observed at the respective heating rate of 2°C/min, 5°C/min and 10°C/min. Most crystalline structure of graphite was obtained from the fiber stabilized at heating rate of 10°C/min exhibiting the best anode performance with 400 mAh/g of capacitance and 96.8% of charge/discharge efficiency.

Key words : NMP, Melt-blown spinning, Stabilization conditions, Heating rate, Li-ion secondary battery

1. 서 론

현재, 이동체 통신기기의 전원표준으로 자리잡고 있는 리튬이온 2차 전지는 크게 정극에 리튬함유 산화물(LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNiO₂), 유기계 전해액 그리고 부극에 각종 탄소재료로 구성된 비수계 전지이다¹⁾. 리튬이온 2차 전지는 정·부극

모두 층상구조를 갖는 물질로써, 충전시에는 정극으로부터 리튬이온이 탈리되어 부극 탄소층간에 삽입되어 리튬-흑연 층간화합물(Li-graphite intercalation compound, Li-GIC)을 형성한다. 방전시에는 역으로 탄소 부극으로부터 정극으로 리튬이온이 이동하는 반응이다. 이와 같은 리튬이온 2차 전지의 실용화와 고성능화에는 부극 탄소재료의 큰 공헌이 있었다.

리튬이온 2차 전지의 급속한 발전에 의해 전지의 용도도 세분화 되고, 고용량, 고속충전, 고효율 등의 고성능화에 대한 요

[†]E-mail: ksyang@chonnam.ac.kr

구가 증대되고 있다. 특히, 고충방전 용량은 부극 탄소재료의 미세구조, 미세구조의 배향 및 형상, 전기화학적 특성의 영향을 크게 받고 있다. 탄소재료는 고결정성 흑연재료로부터 무정형 탄소재료에 이르기까지 다종다양하며, 출발물질 및 제조조건에 따라 다양한 형태나 물리화학적 성질을 가진다.

현재 리튬이온 2차 전지용 탄소재료는 MCMB (mesocarbon microbead)²⁾, 메조페이스 피치계 탄소섬유 (milled mesophase pitch-based carbon fiber, m-MPCF)³⁾, 천연흑연⁴⁾으로 대표되는 이흑연화성 탄소의 흑연화계 및 각종 고분자 탄으로 대표되는 난흑연화성^{5,6)} 탄소계로 대별되고 있다. 흑연계의 경우, 방전시 전압강하가 적어 안전성이 높으나 이론적인 용량에는 한계가 있다. 난흑연화계의 경우, 저온에서 소성하여 비교적 가격이 저렴하고, 이론용량을 초월하는 가능성이 있지만, 결정구조가 복잡하고, 전위가 불안정하다는 단점을 가지고 있다. 특히, 휴대기기에 있어 리튬 이온 2차 전지의 사용목적은 장시간 배터리를 구동한다는 점에서 전위의 안정성이 높은 흑연계가 유리하게 평가되고 있는 실정이다. 흑연섬유의 경우 흑연결정의 edge면이 섬유 단면에 노출되어 있어 리튬이온의 삽입과 탈리가 용이하고, 형태안정성이 우수하여 뛰어난 전극 특성을 나타내고 있다³⁾. Nishimura⁷⁾, Imanish⁸⁾ 등의 연구결과에 의하면 탄소섬유의 단면구조에 의해 전극특성이 좌우되는 특성을 보이고 있다. 일본 특허공개 제 6-168725 (1994), 6-85246(1994)에는 메조페이스 피치로부터 제조된 탄소섬유를 흑연화 처리하여 얻은 흑연섬유가 리튬이온 2차 전지의 각종 전극층에서 우수하다고 보고하고 있다. 실용전지에 있어서도 skin층과 core부분의 결정구조나 모폴러지가 다른 2중 구조의(bamboo skin structure, sheath-core structure) 흑연섬유가 우수한 전극특성을 나타내고 있다. 그러나 이와 같은 고성능 흑연섬유의 미세구조의 제어에 대한 연구결과는 보고되지 않고 있다.

용융분사 방식(melt-blown spinning)은 가열된 공기를 분사하여 용융물질을 단섬유화하는 방법으로 섬유직경이 공기의 온도와 분사속도 및 노즐의 온도에 의해서 다양하게 제어가능하며, 생산성도 일반 장섬유 제조방법에 비하여 8-10배 높다. 이 방법을 이용하면 장섬유 제조방법에 비하여 생산비가 절감되고 극복되어야 할 기술이 크게 복잡하지 않아서 장섬유가 필수적이지 않는 필터나 Li 전지용 부극에 편리하게 이용된다.

Table 1. Properties of NMP

Softening point ^a (°C)	Mn ^b	Density	H/C ratio	Solubility (%)		
				BS	BI-PS	PI
278	1040	1.4	0.64	33.0	19.5	47.5

^aSoftening point measured by Mettler FT-80 (ASTM D 3104).

^bMolecular weight measured by V.P.O

BS : Benzene soluble, BI-PS : Benzene insoluble-Pyridine soluble, PI : Pyridine insoluble

본 연구에서는 메조페이스 피치를 용융분사(melt-blown spinning) 방법에 의해 제조하고, 각각 다른 안정화 공정이 탄소, 흑연섬유의 미세구조에 어떠한 영향을 미치는지를 연구했다. 또한, 제조된 탄소, 흑연섬유는 X-ray, Raman, SEM 등을 이용하여 구조분석 하였으며, 리튬이온 2차 전지 부극 특성 등의 실험결과에 대해서도 보고하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시료

본 연구에서는 나프탈렌을 강산 촉매 HF/BF₃를 이용하여 중합시킨 메조페이스 피치 (Naphthalene derived Mesophase Pitch, NMP, Mitsubishi Co., Ltd.)를 방사용 프리커서 피치로 사용하였다. Table 1에는 본 연구에 사용된 메조페이스 피치의 물성을 나타냈다.

2.2. 용융분사방사 (melt blown spinning)

자체 제작한 용융분사방사 장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같으며, 방사헤드에는 L/D(length/diameter ratio)가 10인 방사노즐 (Fig. 1b) 40개가 연결되어 있다. 방사구멍은 피치노즐과 0.5mm의 간격을 가진 슬릿상의 열풍노즐로 구성되어 있다. 방사용 메조페이스 피치는 호퍼에서 extruder에 보내져 용융, 혼련해서 기어펌프에서 계량되어 토출량 0.15-0.3 cc/min · hole로 계량되어 방사헤드로 보내졌다. 열풍은 400 kPa의 압축공기를 1428-3571 m/min의 속도로 320-360°C로 가열해서 방사헤드에 공급했다. 피치섬유는 피치가 노즐로부터 압출되어 열풍노즐에서 나온 열풍으로 연신되어 컨베어위에 집속된 것을 이용했다.

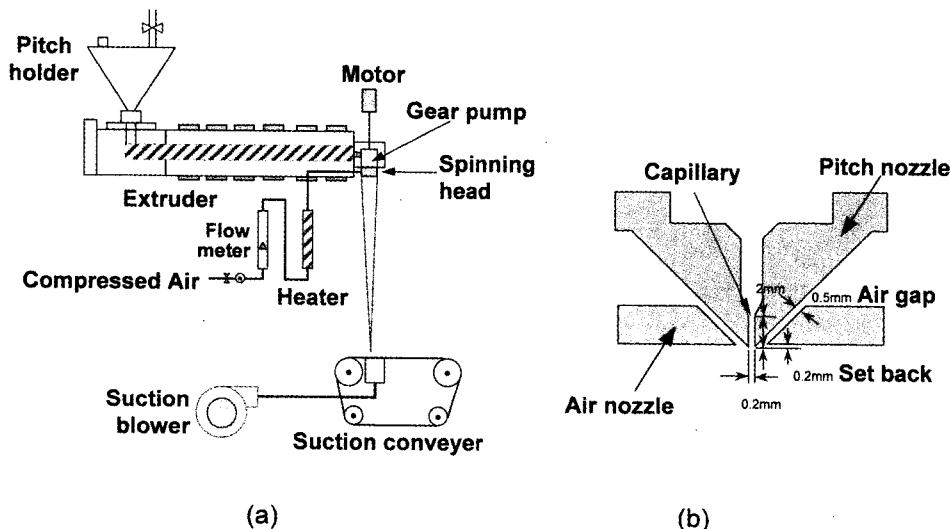


Fig. 1. Schematic diagram of melt-blown spinning apparatus (a) and die (b).

Table 2. Stabilization, carbonization and graphitization conditions for melt-blown mesophase pitch fiber

Stabilization (270°C)	Heating Rate (°C/min)	2	5	10
	Holding time (min)	30		
Carbonization (1000°C/60min)		CF1	CF2	CF3
Graphitization (2650°C/30min)		GF1	GF2	GF3

2.3. 안정화, 탄화, 흑연화

Table 2에는 방사온도 330°C, 열풍온도 340°C, 풍속 1428 m/min으로 방사된 피치섬유의 안정화, 탄화, 흑연화 조건에 대해서 나타냈다. 안정화는 상온에서 승온 속도 및 유지시간을 달리하여 최종온도 290°C로 행했다. 탄화는 튜브형 전기로를 사용하여 아르곤 가스 분위기하에서 1000°C, 60분간 행하였으며, 흑연화(GF)는 흑연 전기저항로를 사용하여 고순도 아르곤 가스하 2650°C에서 30분간 실시했다.

2.4. 구조 및 전기화학분석

X-ray diffractometer(DMAX 1200, Rigaku, 30 kV, 20 mA, CuK α , $\lambda = 0.15406$ nm)를 이용하여 결정구조를 분석하였다. 섬유단면 및 표면구조는 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy, S-4700, Hitachi, Co., Ltd.)을 이용하여 관찰했으며, 고해상도를 얻기 위해 가속전압은 5 kV이하에서 행했다. 라만분광 분석은 파장 514.5 nm의 Ar-ion 레이저를 이용했으며(Renishaw Image system 1000, UK), 레이저에 의한 열처리 효과를 피하기 위해 파워는 5 kW를 사용했다. S/N비(signal/noise ratio)를 향상하기 위해 3회 스캔을 행하였으며, back scattering 방법에 의해 해상도 2 cm $^{-1}$ 의 라만 스펙트럼을 얻었다.

흑연결정 파라미터인 층간거리(interlayer spacing, d_{002}) 및 적층거리(stacking height, L_{c002})는 (002), (110) 회절선으로부터 Scherrer 식과 Bragg 식을 이용하여 계산하였다.

$$d_{002} = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta}, \quad L_c = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

여기서, λ 는 CuK α 선의 파장으로 0.15406 nm이고, β 는 결정 영역에서 나타나는 X선 회절선의 피크부분에서 얻어진 반각폭(FWHM, Full width at half maximum)이다.

전기화학분석으로는 pyrex glass를 이용하여 3극법으로 행하였으며, 작동전극(working electrode)으로는 흑연화 처리한 시료 95wt.%에 PVDF(polyvinylidene fluoride) 5wt.%를 혼합해서 니켈망(5 mm \times 5 mm)위에 약 1 g을 균일 분산시켜 코팅한 다음 120°C에서 48시간 진공건조해서 준비했다. 상대전극(counter electrode)과 참조전극(reference electrode)으로는 리튬금속을 사용했으며, 전해액으로는 1M LiClO $_4$ 에 EC(ethylene carbonate)와 DEC(diethyl carbonate)를 50:50으로 혼합한 용액을 사용했다. 모든 실험은 glove box 내에서 25°C에서 행하였으며, 충방전 실험은 potentiostat/galvanostat(Hokuto Denko Co., Ltd. HA-151)로 충·방전 범위는 0-2.8 V, 전류밀도는 0.1 mA/cm 2 로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 1개의 방사 노즐당 토출량을 0.15 cc/min·hole로 했을 때 열풍온도와 풍량에 따른 피치섬유의 직경변화를 나타

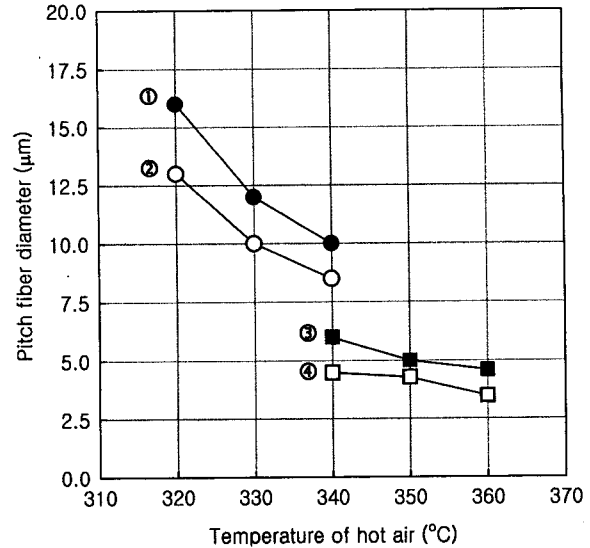


Fig. 2. Diameter of pitch fibers as a function of hot air : ① Dia temp. 330°C, $v = 1428$ m/min, ② Dia temp. 340°C, $v = 1428$ m/min, ③ Dia temp. 330°C, $v = 3571$ m/min, ④ Dia temp. 340°C, $v = 3571$ m/min

낸 것이다. 열풍온도가 증가할수록 섬유의 직경은 감소하는 경향을 나타냈으며, 조건에 따라서 섬유직경이 약 4-16 μ m, 섬유 길이가 10-20 cm의 다양한 피치섬유를 용융분사방사 방식에 의해 얻을 수 있었다. 열풍의 온도에 따라 영향이 다르기는 하지만, 방사구멍의 온도가 330°C에서 340°C로 증가함에 따라 피치 섬유의 직경이 1-2 μ m정도 감소되는 것으로 나타났다. 이것은 방사구멍의 온도가 증가함에 따라 피치의 점도가 저하되어 방사시 피치의 유동성 향상에 의해 열풍에 쉽게 연신 되어 나타난 현상이라고 생각된다. 특히, 열풍의 온도가 340°C의 경우, 열풍의 속도가 1428 m/min에서 3571 m/min으로 증가함에 따라 피치섬유의 직경이 8-10 μ m이었던 것이 4-5 μ m정도로 약 50% 정도로 줄어드는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 피치섬유의 직경이 열풍의 온도보다는 열풍의 속도, 즉 풍량에 크게 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3에는 안정화 조건에 따른 탄화 및 흑연화된 시료의 X-ray 회절선을 나타냈다. 1000°C에서 탄화된 시료의 경우 $2\theta = 25^\circ$ 부근에서 강한 (002) 회절선이 나타나는 전형적인 이흑연화성 재료의 특성을 나타냈으며, 안정화 조건에 따른 큰 영향은 관찰할 수 없었다. 그러나 흑연화된 시료의 경우는(Fig. 3b) 안정화 조건에서 승온 속도가 빠른 시료일수록 (100)/(101) 회절선이 명확하게 분리되는 것과 (112) 회절선 등의 3차원적인 적층 규칙성을 나타내는 피크가 잘 발달되어 있는 것을 볼 수 있었다. 이것은 안정화 속도가 빠른 시료일수록 섬유표면만 산화 안정화되고, 내부로는 산소의 도입이 적어 탄소화, 흑연화에 의한 흑연결정이 균일하게 배열, 발달된 것으로 생각된다.

Table 3에는 X선 회절피크로부터 구한 흑연층간거리, d_{002} 와 적층높이, L_{c002} , 적층의 넓이 L_{a110} 값을 나타냈다. 탄화, 흑연화된 시료 모두, L_{c002} 값은 안정화시 승온 속도가 빠른 시료일수록 증가하는 경향을 나타냈으나, d_{002} 값은 안정화 조건에는 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 특히 흑연화된 시료의 경우, L_{a110} 값은 L_{c002} 값 보다 안정화 조건에 민감하게 영향을 받는 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은, 이흑연화성 탄소의 경우와 마찬가지로 2000°C 이상에서 흑연화 처리시, 흑연결정이 3차원으로 규칙 바르게 증가하는 것과 동시에 d_{002} 값은 감소

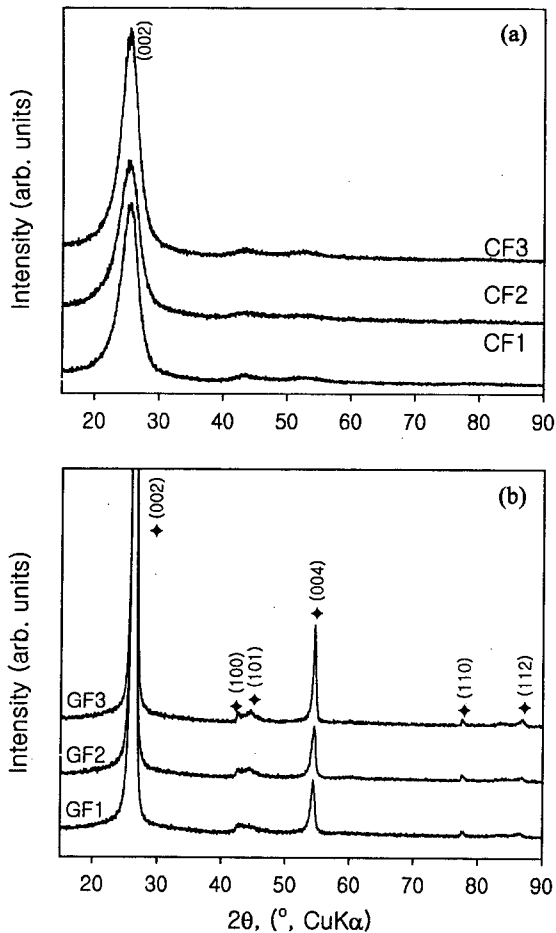


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) the carbonized and (b) the graphitized fibers.

Table 3. Crystallite parameters of the carbonized and graphited fibers

Sample I.D.	d_{002} (Å)	L_{c002} (Å)	L_{a110} (Å)
CF1	3.50	47.4	-
CF2	3.51	51.1	-
CF3	3.50	52.3	-
GF1	3.38	441.9	383.2
GF2	3.37	449.5	429.1
GF3	3.38	486.2	557.3

하고, 흑연결정의 a축 방향으로는 계속 증가하므로 L_{c002} 값의 증가보다는 L_{a110} 값의 증가가 현저하게 나타나는 것⁹⁾과 일치하는 것으로 생각된다.

탄소재료는 보통 원료 유기물이 열분해한 후 탄소이외의 원소를 방출하여 탄소 함유율이 높은 고체로 된다. 따라서 원소상의 특징이 없고, 일반적으로 원소 분석법으로는 얻어지는 정보량이 한정되어 있어 여러 재료에 적용성이 높은 FT-IRD 탄소재료의 경우 전자천이에 의한 흡수가 커 효과적인 분석방법은 아니다¹⁰⁾. 그러나 라만 분광분석의 경우, 탄소재료의 구조에 민감하게 반응하므로 결정구조 해석의 유력한 수단으로 이용되고 있다. 특히, 라만 분광분석에 의한 탄소재료의 구조해석 방법으로는 라만 피크(D-, D', G-band)의 위치, 피크 반각폭, 피크비 ($R = I_D/I_G$) 등은 탄소재료 결정해석에 있어 여러 유익한 정보를

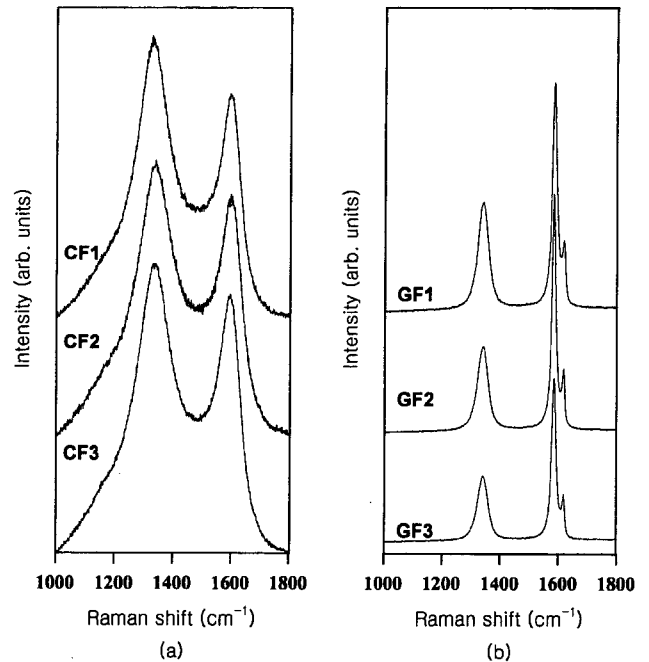


Fig. 4. The first Raman spectra of (a) carbonized fiber and (b) graphitized fibers.

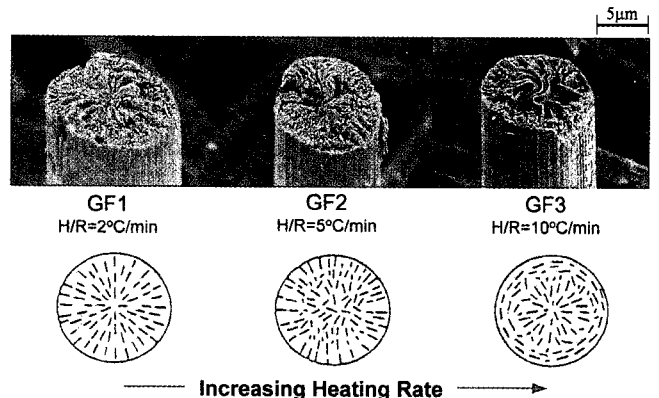


Fig. 5. FE-SEM photographs of graphitized fiber and their models.

제공하고 있다¹⁰⁾. Fig. 4에는 안정화 조건에 따른 탄소 및 흑연화된 시료의 Raman 스펙트럼을 나타냈다. 탄소화, 흑연화 시료 모두, 전형적인 이흑연화성 탄소에서 나타나는 경우와 같이 1350 cm^{-1} 부근의 무정형 탄소재료에서 나타나는 D-band와 흑연결정의 E_{2g} 진동 모드에 기인한 G-band가 1580 cm^{-1} 부근에서 나타나고 있다. 또한, 흑연화 처리한 시료의 경우, 1620 cm^{-1} 부근에서 D'-band가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 것은, 흑연화 처리에 의해 흑연 도메인(domain)의 성장에 기인한 유한한 흑연결정 및 라만산란에 있어서 파수벡터의 선택축이 파괴되어 $k \neq 0$ 에 의해 1620 cm^{-1} 부근의 phonon의 상태밀도의 증가에 기인한 것으로 생각된다¹²⁾. 특히, 라만 피크비, R값을 비교한 결과, GF1의 경우 1.07이었던 것이 GF2의 경우, 0.97, GF3의 경우는 0.92로 안정화 조건시 승온속도가 빠른 시료일수록 R값이 감소하는 결과를 얻었다. 이것은 Fig. 3의 X-ray 결과와도 일치하는 것으로, NMP 시료의 경우 안정화시 승온속도가 빠른 시료일수록 흑연화도가 증가하는 것을 나타내고

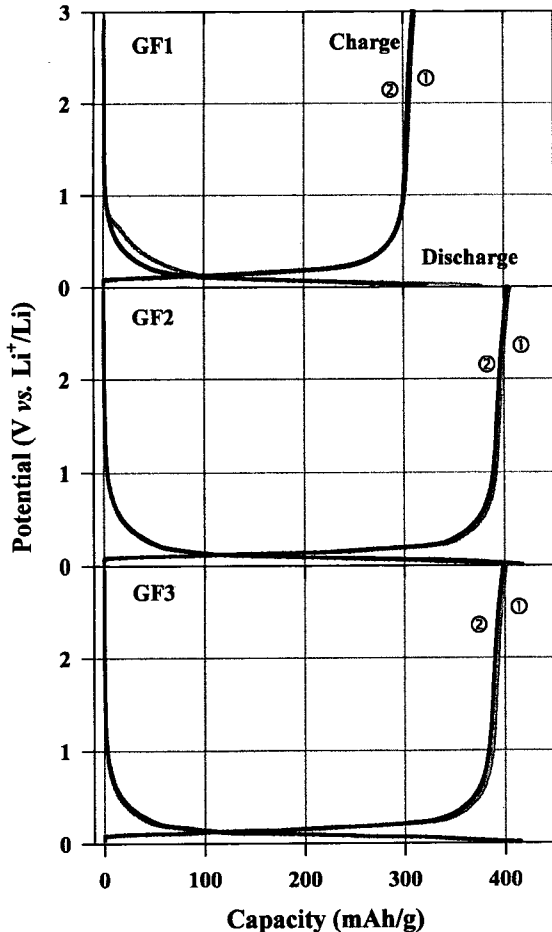


Fig. 6. Discharge/charge curves of graphitized fiber : ① first cycle and ② second cycle.

있다.

Fig. 5에는 안정화 조건에 따른 흑연화 처리된 시료의 FE-SEM 사진 및 이미지를 나타냈다. 승온 속도가 증가함에 따라 라디알 구조(radial structure)에서 라디알-랜덤 구조(radial-random structure), 이중구조(sheath-core structure)로 변화하는 것을 알 수 있었다. Lu등¹¹⁾은 NMP(Naphthalene-derived Mesophase pitch)로부터 제조된 피치섬유의 섬유경이 30-40 μm 로 큰 경우, 안정화 조건에 의해 섬유표면만 안정화되어 탄화시 섬유내부, core 영역이 용융되어 halo fiber가 형성되는 것을 보고했으며, 섬유직경이 30 μm 이하의 경우 2중 구조가 나타나는 것을 보고했다. 즉, 산화안정화 공정의 조절에 의해 최종 탄소, 흑연섬유의 미세구조 제어가 가능함을 알 수 있었다.

Fig. 6에는 흑연화 처리한 시료의 충·방전 실험 결과를 나타냈다. 시료 모두 충방전 평탄부가 0.25 V 이하에서 나타나는 전형적인 흑연재료의 특징을 보여주고 있다. 그러나 GF1 경우는 충방전 용량이 GF2나 GF3에 비해 적은 값을 나타내고 있으며, GF2 및 GF3의 경우는 충방전 용량이 400 mAh/g에 가까운 값을 나타내고 있다. GF1의 경우는 GF2나 GF3에 비해 흑연결정구조가 덜 발달되어있고, 흑연 결정의 미세구조와 모폴러지의

영향이라고 생각된다. 이것은 Nishimura⁷⁾나 Imanish⁸⁾등의 연구와도 비슷한 결과를 나타내고 있다.

4. 결 론

이상의 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

① 메조페이스 피치의 용융방사시 피치섬유의 직경은 열풍의 온도보다는 열풍의 풍속, 풍량에 지배적인 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

② X-ray, 라만분광 분석결과 탄화, 흑연화된 섬유는 안정화 공정시 승온 속도가 빠를수록 흑연결정구조가 발달하는 것을 알 수 있었다. 특히, 흑연화 섬유의 경우 안정화 영향은 L_{c002} 값 보다는 L_{a110} 값에 영향이 큼을 알 수 있었다.

③ 안정화 공정을 조절하는 것에 의해 탄소, 흑연섬유의 미세구조를 제어하는 것이 가능했다. 특히 안정화시 승온 속도가 증가할수록 Radial 구조에서 Radial-random 구조를 경우해서 sheath-core 구조가 되는 것을 알 수 있었다.

④ 리튬이온 2차 전지 부극 측정결과 충·방전 용량은 흑연섬유의 결정구조 및 모폴러지에 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 "기초전력 공학 공동 연구소"의 연구비 지원에 의하여 행하여 졌으며 이에 감사한다.

참고문헌

1. M. Endo, C. Kim, T. Karaki, Y. Nishimura, M. J. Matthews, S. D. M. Brown, and M. S. Dresselhaus, *Carbon*, **37**, 561 (1999).
2. A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto, and T. Kasuh, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1041 (1995).
3. M. Endo, C. Kim, T. Kasai, M. J. Matthews, S. D. M. Brown, M. S. Dresselhaus, T. Tamaki, and Y. Nishimura, *Carbon*, **36**, 1633 (1998).
4. H. Fujimoto, A. Mabuchi, K. Tokumitsu, and T. Kasuh, *Carbon*, **32**, 193 (1994).
5. K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, and M. Endo, *Science*, **264**, 555 (1994).
6. M. Endo, C. Kim, T. Hiraoka, and K. Karaki, *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, **310**, 353 (1998).
7. Y. Nishimura, T. Takahashi, T. Tamaki, M. Endo, and M. S. Dresselhaus, *Tanso*, **172**, 89 (1996).
8. N. Imanishi, H. Kashiwagi, T. Ichikawa, Y. Takeda, O. Yamamoto, and M. Inagaki, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 315 (1993).
9. S. P. Jones, C. C. Fain and D. D. Edie, *Carbon*, **35**, 1533 (1997).
10. M. Endo, C. Kim, T. Karaki, T. Tamaki, Y. Nishimura, M. J. Matthews, S. D. M. Brown, and M. S. Dresselhaus, *Physical Review B*, **58**, 8991 (1998).
11. S. Lu and B. Rand, "24th Biennial Conference on Carbon", *Carbon*, **99**, 176 (1999).
12. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Light Scattering in Solids III*, **51**, 3 (1982). Edited by M. Cardona and G. Guntherodt, Springer-Verlag Berlin, Topics in Applied Physics.