

Preparation and Characterization of OXI-PAN Based Carbon Fibers Activated by Hydroxides

Sook Young Moon, Dong Yun Han, Byung-Ha Lee, and Yun-Soo Lim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received March 28, 2005; Accepted June 10, 2005)

수산화물에 의해 활성화된 OXI-PAN계 섬유 제조 및 특성

문숙영 · 한동윤 · 이병하 · 임연수[†]

명지대학교 신소재공학과
(2005년 3월 28일 접수; 2005년 6월 10일 승인)

ABSTRACT

Activated Carbon Fibers (ACFs) are widely used as adsorbents in technologies related to pollution abatement due to their highly porous structure and large adsorption capacity. The porous structure and surface area of ACFs depends strongly on both the activation processes and the nature of the precursors. The chemical activation with hydroxides has recently been of great interest as it permits the preparation of activated carbon fibers with highly developed porosity. In this work, OXI-PAN fiber used as precursor for the preparation of activated carbon fibers by chemical activation with KOH and NaOH. The affects of several activation conditions on the surface properties, pore size distribution and adsorption capacity of Ag ion and Iodine ion on ACFs studied.

Key words : Activated carbon fibers, Chemical activation, BET, Micropores, Pore volume, Pore size distribution

1. 서 론

활성탄소섬유는 빠른 흡·탈착 속도와 높은 흡착량, 원하는 형상으로의 제조용이성, 경량성, 촉매성, 가공성과 운전시에 섬유상이므로 분진발생이 없고 이차오염과 마모성이 적으며, 우수한 화학적·열적 저항성 등의 장점을 갖는다. 이러한 장점 때문에 활성탄소는 가스나 유기물 분리, 정수처리에서 유기물 제거, 촉매 담체 등으로 여러 분야에서 쓰여지고 있다.¹⁾

이러한 특성을 가지는 활성탄소섬유는 페놀수지계, PAN계 및 피트계 탄소섬유 등 유기섬유를 탄화하고 활성화하여 만드는데, 여러 가지 독특한 특성을 가지고 있다.²⁾ 특히 PAN계 활성탄소섬유의 독특한 특성은 높은 질소함량(2~6%)을 갖는다는 것이며, 활성화률이 낮을수록 질소함량은 더욱 커서 이를 이용한 배기가스의 탈황촉매로서 주목을 받고 있으며 이에 대한 연구결과도 발표되고 있다. 이러한 활성탄소섬유를 제조하기 위한 활성화 방법은 물리적인 활성화법과 화학적인 활성화법이 있다. 그 중에서도 화학적 활성화법이 물리적 활성화법에 비해 몇몇 앞선 특성 때문에 주목 받고 있다. 그 특성을 요약하

면,³⁾ ① 화학적 활성화에 사용되는 온도는 물리적 활성화 방법에 의해서 수행되는 온도보다 낮다. ② 프리커서 물질의 탄화없이 수행되는 1단계법이 사용된다. ③ 물리적 활성화는 잘 발달된 다공성 구조를 얻기 위해서는 프리커서의 내부 탄소의 많은 양이 제거되어야 하기 때문에 수율이 낮지만, 화학적 활성화의 경우 활성화제가 열분해에 영향을 주는 dehydrating 약제여서 타르의 형성을 억제하기 때문에 높은 탄소 수율을 나타낸다. ④ 높은 비표면적을 갖는다. ⑤ 미세기공이 잘 발달될 수 있고, 기공의 제어나 유지할 수 있다.

이러한 화학적 활성화는 활성화 약제로 통상 알칼리 또는 알칼리토류 물질이 포함되며, 몇몇 가지의 산이 사용되는데 대표적인 물질로는 KOH, K₂CO₃, NaOH, AlCl₃, ZnCl₂ 및 H₂PO₄ 등이 있다.⁴⁻⁸⁾ 그 중에서도 KOH나 NaOH와 같은 수산화물을 활성화 조제로 이용한 활성화법이 높은 기공률을 얻을 수 있기 때문에 많이 연구되고 있지만 온도에 따른 이들 활성화 agent들의 거동에 대한 규명이 아직 미비하다.¹⁾

본 연구에서는 PAN-based fiber의 하나인 OXI-PAN 섬유를 프리커서로 하여, NaOH와 KOH를 활성화 조제로 이용한 화학적 활성화법에 의해 활성탄소섬유를 제조하고 제조조건에 따른 그 특성변화를 연구하고자 한다. 본 연구에서는 OXI-PAN 섬유의 수율을 향상시키기 위해 탄화와 활성화를 동시에 수행하는 1단계법을 채택하여 수행하였다.

[†]Corresponding author : Yun-Soo Lim

E-mail : yslim@mju.ac.kr

Tel : +82-31-330-6464 Fax : +82-31-330-6457

2. 실험 방법

2.1. 화학적 활성화

OXI-PAN 섬유(태광산업(주))를 KOH 또는 NaOH 수용액에 24시간 침적시킨 후, 90°C에서 24시간 건조하여 이를 불활성 분위기에서 1시간 동안 활성화하였다. 이 때 여러 등급의 활성화 섬유를 얻기 위하여 섬유 5g씩을 0.5–2 M 농도의 KOH(또는 NaOH) 수용액에 침적하였고, 활성화 온도는 800°C로 하였다. 승온속도는 5°C/min으로 하였으며, 질소가스의 유량은 150 ml/min으로 하였다. 활성화된 시료는 증류수와 묽은 염산을 이용하여 충분히 세척하여 잔존하는 KOH와 NaOH 제거 후 100°C의 건조기에서 건조하였다.

2.2. 측정 및 분석

제조된 활성화탄소섬유의 비표면적과 세공구조 및 등온흡착곡선은 비표면적장치(Surface area and pore size analyzer, Autosorb-I, Quantachrome Co., U.S.A.)를 이용하여 77 K에서 질소를 흡착시켜 측정하였다. 비표면적은 다중점 BET 법에 의하여 측정되었으며, 세공직경(pore diameter)과 미세공용적(micropore volume)은 Dubinin-Radushkevich(DR) 식과 Horvath-Kawazoe(HK)식을 이용하여 얻었으며, 중간세공(mesopore) 및 거대기공의 용적 및 세공 누적치를 측정하였다. 활성화탄소섬유의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, S-3500N, Hitachi Co., Japan)을 이용하여 관찰하였다. 제조된 활성화탄소섬유의 요오드 흡착력은 한국공업규격(KS-1802)에 의거하여 측정을 하였다. 또한 수용액에 용해된 Ag 흡착을 통해 금속 제거 능력을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. KOH (또는 NaOH)/OXI-PAN 섬유의 침적 비율에 따른 비표면적과 수율의 변화

활성화 약제인 KOH 또는 NaOH와 OXI-PAN 섬유의

비율은 화학적 활성화법에서 가장 중요한 인자로 알려져 있다. Fig. 1은 활성화 약제의 농도변화에 따른 비표면적 및 수율 변화를 나타낸 것이다. 미세기공을 형성하는데 필요한 금속염의 효과가 2 M의 농도에서 가장 잘 발현되었다. 화학적 활성화에서 활성화 약제의 농도는 미세공 부피와 표면적 그리고 미세공 크기분포에도 큰 영향을 미치는 중요한 인자이다. Ahmadpour와 Do⁹⁾와 Rodriguez-Resinso와 Holina-Sabio¹⁰⁾에 의하면 화학적 활성화는 두 가지 다른 메커니즘을 갖는다. 첫번째는 원료물질에 활성화 약제의 첨가와 함께 시작되는 미세기공의 형성이고, 두번째는 개기공(open pore) 내부에서 활성화 약제의 효과에 의해 일어나는 기공의 확장이다. 기공의 확장은 일반적으로 구조 내에 개기공이 상당히 많을 때 시작된다.

Fig. 1(a)는 OXI-PAN계 섬유를 KOH 용액에 침적 후 800°C에서 활성화한 활성화탄소 섬유의 수율과 비표면적을 나타낸 것이다. 활성화 후 수율은 0.5 M에서 59.36%로 가장 높고, 2 M의 수용액에 침적된 경우가 18.74%로 가장 낮았다. 비표면적의 경우 0.5 M의 경우가 57 m²/g로 가장 낮았고, 2.0 M KOH 용액에 침적한 경우가 2244 m²/g로 가장 높았다. 그러나 수율면이나 비표면적 관점에서 볼 때 1.5 M의 KOH 수용액에 침적시킬 때 최고의 활성화탄소 섬유가 제조될 알 수 있었다.

KOH에 의한 활성화는 탄소표면과 내부에 침투된 KOH가 다음과 같은 반응(1)을 거쳐 K가 탄소내부로 온도 상승과 함께 깊이 침투하게 되어 고온에서 금속 칼륨증기로 되어(반응 2) 탄소 층과 층 사이의 간격을 넓혀 줌으로써 미세기공이 형성되어 탄소의 비표면적이 증가 된다.¹¹⁾

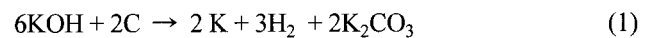


Fig. 1(b)는 OXI-PAN계 섬유를 NaOH 용액에 침적 후 800°C에서 활성화한 활성화탄소 섬유의 수율과 비표면적을 나타낸 것이다. NaOH도 KOH와 마찬가지로 수율과 비표면적 모두 0.5 M에서는 최소값을, 2 M에서는 최대값을 나

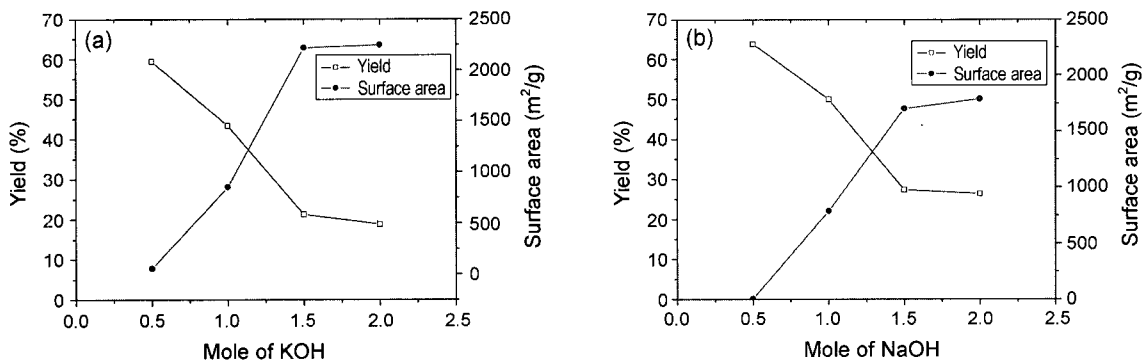
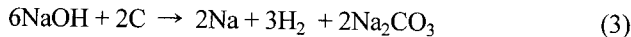


Fig. 1. Change of yield and specific surface area; (a) KOH activated carbon fibers at 800°C and (b) NaOH activated carbon fibers at 800°C.

타내었으나, KOH의 경우보다 낮은 값을 나타내었다.

NaOH의 경우 KOH 보다 비표면적이 작은 이유는 NaOH가 탄소표면의 R=O group과는 반응을 하지 않기 때문에 KOH 보다 반응성이 저하되기 때문인 것으로 판단된다.¹²⁾ 이는 탄소표면에는 수많은 흡산소 관능기들이 존재하게 되는데, 이 흡산소 관능기는 극성을 가진 흡착질과 정전기적인 상호작용을 하기 때문에 그 같은 흡착질에 대해서는 액상흡착 및 기상흡착에서 표면관능기에 의한 영향을 주기 때문이다. 즉 활성화는 반응식(3)과 같은 반응을 거치게 되는데 이때 발생하는 Na_2CO_3 또한 R=O와 R-OH와 반응을 하지 않는다.¹²⁾



또한 KOH는 NaOH 보다 강 알칼리로 부식성이 훨씬 뛰어나다는 기본적인 성질도 탄소표면과 반응하여 미세공을 형성하는데 차이를 보이는 이유라 할 수 있다.

3.2. 기공의 분포

Table 1에 1.5 M의 활성화 약제에 의해 제조된 활성탄소 섬유들의 세공크기 및 세공부피를 Dubinin-Radushkevich(DR) 방법 및 Horvath-Kawazoe(HK)방법에 의해 계산된 값을 나타내었다. 계산방식에 의거, DR 방식은 중세공(20~500 Å)의 직경 및 부피를 HK 방식은 미세공(~20 Å)의 직경 및 부피를 계산하였다. KOH를 활성화 약제로 사용한 OKOH-9/8-1.5 경우가 NaOH로 활성화한 ONOH-9/8-1.5 경우보다 세공 및 중세공 형성 면에서 더 좋은 결과를 나타내었다. 즉, KOH를 활성화 약제로 사용한 경우가 V_{DR} 및 V_{HK} 의 결과치가 Table 1에 나타난 것 같이 1.5670 cc/g 및 1.175 cc/g로 30~50% 정도 높게 나타나, KOH가 NaOH

보다 미세공 및 중세공 제조능력이 우수함을 알 수 있었다. 이것은 앞에서 설명한 것과 같이 NaOH와 달리 KOH에 의한 활성화는 탄소 표면 뿐만 아니라 내부로 침투된 KOH가 K_2O 로 변하고 이 K_2O 가 다시 금속 원자 K로 환원되어 탄소내부로 온도상승과 함께 깊이 침투하게 되어 고온에서 금속 칼륨증기로 되어 탄소 층간의 간격을 넓혀줌으로써 미세기공이 형성되는 매커니즘 때문이다.¹¹⁾

Fig. 2에 Dubinin-Astakhov(DA)식과 Horvath-Kawazoe(HK)식에 의한 미세공 분포를 나타내었다. Fig. 2(a)에 DA식에 의한 pore size distribution을 보면 KOH와 NaOH 모두 20 Å 정도에서 최대의 세공용적을 나타내었지만 NaOH의 활성화제로 활성화한 경우가 약간 높았다. 반면, Fig. 2(b)에 HK식에 의한 pore size distribution을 보면 KOH로 활성화 한 경우가 NaOH와 비슷한 15 Å 정도에서 최대의 세공용적을 나타내지만 세공용적면에서는 훨씬 우수하다. 이는 Table 1에서 언급했듯이 KOH가 탄소 섬유 표면 뿐만이 아니라 내부로도 쉽게 침투하여 미세공을 형성하기 때문이라 생각된다.

3.3. 등온흡착곡선

제조된 활성탄소 섬유들의 등온흡착곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 흡착 상태는 온도 및 압력의 변화에 의해 변화하는데, 등온흡착곡선은 어느 경우에도 원점을 지나는 정(positive)의 기울기를 갖는 곡선들로서, 기체 압력을 높여 주면 흡착량은 증가된다. 압력이 커지면 흡착은 단일층(monolayer) 흡착량을 지나 흡착층이 두터워지고(multilayer), 상대압력이 $P/P_0=1$ 이 되어 액화가 일어나기 전까지 흡착이 진행된다.

Fig. 3에 KOH에 의해 활성화 된 시료의 등온 흡착곡선

Table 1. Characteristics of Porous Structure of OXI-PAN Activated Carbon Fibers

Sample	S_{BET} (m^2/g)	D_{DR} (Å)	V_{DR} (cc/g)	D_{HK} (Å)	V_{HK} (cc/g)
OKOH-9/8-1.5	2216	129.7	1.5670	15.23	1.175
ONOH-9/8-1.5	1700	135.2	1.007	14.73	0.7269

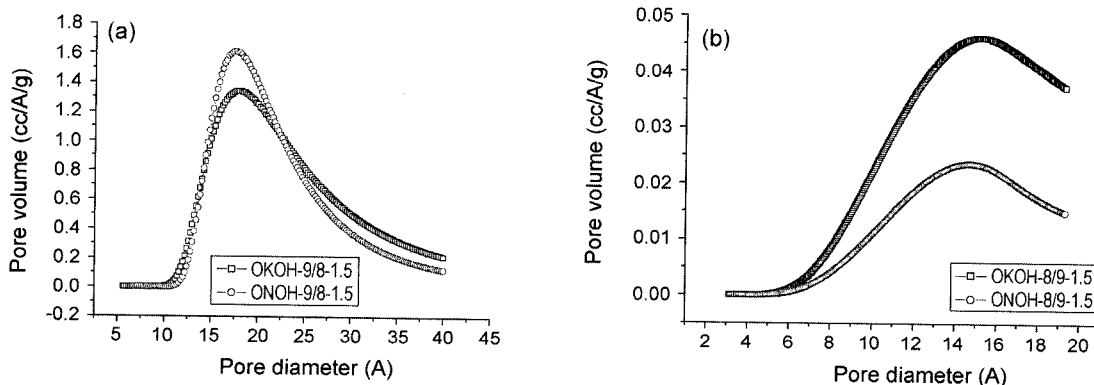


Fig. 2. Pore size distribution of activated carbon fibers; (a) DA method and (b) HK method.

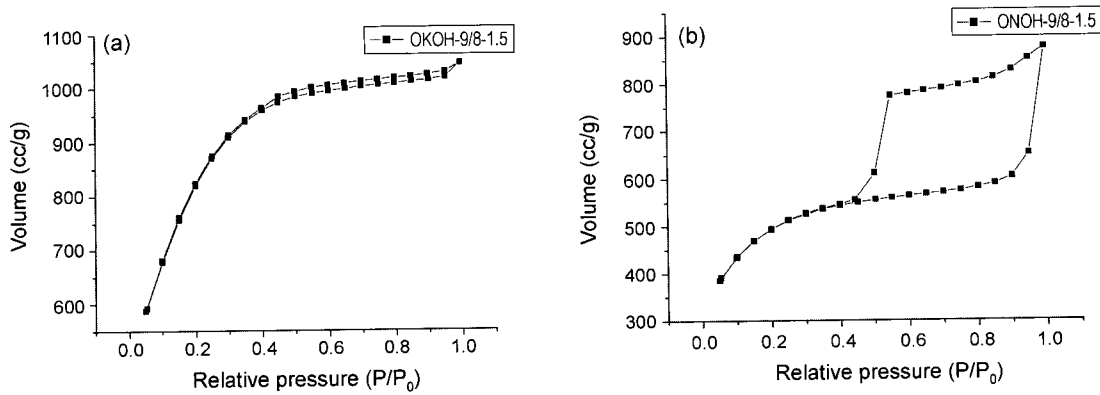


Fig. 3. Nitrogen adsorption Isotherm of activated carbon fibers at 77 K.

을 보면 제I형 등온선의 흡착곡선을 보이고 있는데, 제I형 등온선은 Langmuir형이라고 불리우는 것으로 흡착이 단분자층으로 끝나는 경우에 이루어지며, 곡선이 평평해진 때의 흡착량이 단분자층 흡착량이 된다. 이 형태의 흡착 등온선은 물리 흡착에서는 단분자층 흡착량이라기보다는 세공을 채우는데 필요한 흡착량이다.

NaOH의 경우 제IV형 흡착등온선의 형태를 보이는데 이는 시료에 세공이 있어 세공내 응축이 일어나는 경우에 관찰되는 등온선이다. 압력을 증가시켜가며 얻은 등온선과 압력을 감소시켜 가며 얻은 등온선이 일치되지 않는 경우를 히스테리시스(hysteresis)라고 부르는데, 세공내 응축으로 생성된 메니스커스의 반지름과 모양이 흡착시와 탈착시에 서로 다르기 때문이다. 히스테리시스의 형태는 세공의 모양에 따라 다르기 때문에 히스테리시스의 형태로 세공의 모양을 유추할 수 있는데, NaOH의 경우 B자형태 히스테리시스 곡선을 보이는데 이는 세공이 평행한 판들에 의해 형성된 세공에서 세공내 응축이 포화압력에 달할 때 까지도 일어나지 않는 흡착제에서 관찰된다.

3.4. 요오드 흡착력

Table 2에 요오드 흡착량을 나타내었다. 비표면적과 비교해 볼 때 비표면적의 증가와 함께 요오드 흡착량도 비례하여 증가함을 알 수 있었다. 이는 요오드 분자(0.44 nm)

가 매우 작아서 평균 1-2 nm의 내부 미세공에 충분히 침투하여 흡착하였기 때문이다. 수증기에 의한 물리적 활성화 방법에 의해 활성화된 활성탄소섬유에 의한 요오드 흡착의 경우 비표면적과 요오드 흡착량은 거의 같은 값을 갖는 것으로 널리 알려져 있다. 그러나 본 연구결과 KOH의 경우 2 M에서 2244 m²/g의 비표면적을 가진 시료가 1022 mg/g의 요오드 흡착량을 나타내었고, NaOH의 경우 2 M에서 1786 m²/g의 비표면적을 가진 시료가 972 mg/g의 요오드 흡착량을 나타내었다. 이는 요오드 흡착에 적절한 미세공보다는 중세공들이 많이 발달되어 있기 때문으로 사료된다.^{13,14)} 이는 앞의 Table 1에서 설명한 것 같이 KOH 또는 NaOH에 의해 활성화 할 경우 중세공의 양을 나타내는 V_{DR}이 미세공의 양을 나타내는 V_{HK} 보다 높음을 통해서도 확인할 수 있다. 또한 KOH 활성화의 경우 요오드 흡착량이 NaOH 보다 높은 것으로 나타내지고 있는데, 이는 고온에서 NaOH와 KOH의 열적 거동에 의한 비표면적의 차이에 의한 것으로 사료된다.

3.5. 은(Ag) 흡착

Fig. 4는 제조된 활성탄소섬유에 흡착된 은(Ag)입자 형상이다. 각각의 활성탄소 섬유 표면의 은 입자 크기가 다른 것을 확인할 수 있다. 결정학적 관점으로 볼 때, 활성탄소섬유 표면에 은의 흡착은 Ag와 활성탄소 표면의 함

Table 2. Iodine Adsorption of Activated Carbon Fibers

Sample	Activation temperature(°C)	Activation agent	S _{BET} (m ² /g)	Iodine adsorption(mg/g)
OKOH-9/8-0.5	800	KOH	57	134.14
OKOH-9/8-1.0			852	663.84
OKOH-9/8-1.5			2216	1152.90
OKOH-9/8-2.0			2244	1202.44
ONOH-9/8-0.5	800	NaOH	2.6	172.19
ONOH-9/8-1.0			787	535.48
ONOH-9/8-1.5			1700	919.10
ONOH-9/8-2.0			1786	972.45

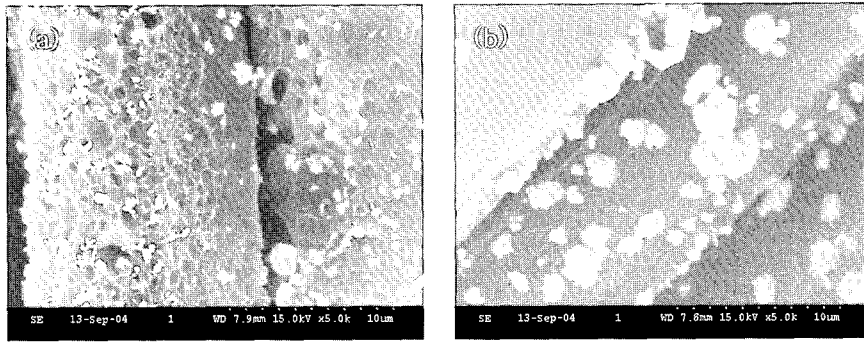


Fig. 4. SEM microscope image of Ag on activated carbon fiber with; (a) OKOH-8/9-1.5 and (b) ONOH-8/9-1.5.

산소 관능기 사이의 정전기력에 의해 Ag 이온이 흡착된 후 활성탄소에 의해 용액내의 Ag^+ 이온이 감소되면서 은 입자가 성장하는 것이다. 즉, 핵생성은 표면의 관능기와 밀접한 관계가 있으므로, 만약 더 많은 함산소 관능기가 있다면 더 많은 Ag 이온들이 흡착될 것이고, 따라서 더 많은 결정 핵들이 생성될 것이다. 활성화 조제인 NaOH는 KOH와 달리 탄소 표면의 몇몇 함 산소 관능기와 반응하지 않기 때문에 표면에 활성화제를 KOH로 쓴 활성탄소보다 더 많은 함산소 관능기가 존재할 것이다. 따라서 Fig. 4에 보이는 것처럼 NaOH 활성화 조제를 쓴 경우가 입자가 더 큰 것을 확인할 수 있었다.

3.6. 활성탄소 섬유의 세공특성

활성화제에 따른 표면의 변화를 SEM을 통하여 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(b)에서 알 수 있듯, KOH에 의한 활성화의 경우 온도가 상승함으로 인해 탄소섬유의 표면이 많이 박리되고, 직경이 증가한 것을 알 수 있다. 이는 OXI-PAN 섬유내부로 침투한 KOH가 고온에서 금속칼륨증기로 변해 활성화와 intercalation이 동시에 일어난 것을 알 수 있다. NaOH에 의한 활성화의 경우(Fig. 5(c)), KOH와 달리 섬유의 표면 부식이 상대적으로 적게 일어났음을 알 수 있어, 두 가지 활성화 약제의

활성화 메커니즘이 다를 수 있음을 간접적으로 알 수 있었다.

4. 결 론

OXI-PAN계 섬유를 탄화과정을 거치지 않고 KOH와 NaOH를 이용한 화학적 활성화 방법에 의해 여러 등급의 활성탄소섬유를 제조하였다. KOH 활성화와 NaOH 활성화를 비교해보면 KOH 활성도가 $2244 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 더욱 높은 비표면적을 나타내었는데 이는 K원자에 의해 탄소표면뿐만 아니라 내부로의 활성화가 활발히 일어나게 되어 탄소와 탄소가 결합되어 있는 층간의 간격을 넓혀줌으로써 미세기공이 형성되어 탄소의 비표면적이 증가되었기 때문이다. 그러나 고농도의 활성화제의 사용은 고온에서 활성화제의 활발한 작용으로 탄소섬유에 미세공의 벽들을 파괴하면서 중세공을 형성시키고 수율 또한 감소시키는 원인이 된다.

NaOH 활성화는 KOH와는 달리 활성화제가 섬유 내부속까지 침투되지 못하고 표면에서만 활성화가 이루어지기 때문에 상대적으로 낮은 활성화도를 나타내었다. 미세구조에서 관찰한 결과 섬유 굵기에 변화가 없는 NaOH와는 다르게 KOH에 의해 활성화된 섬유는 섬유 굵기에서도 차이를 보였는데, 이는 앞에서도 언급했듯이 탄소-탄

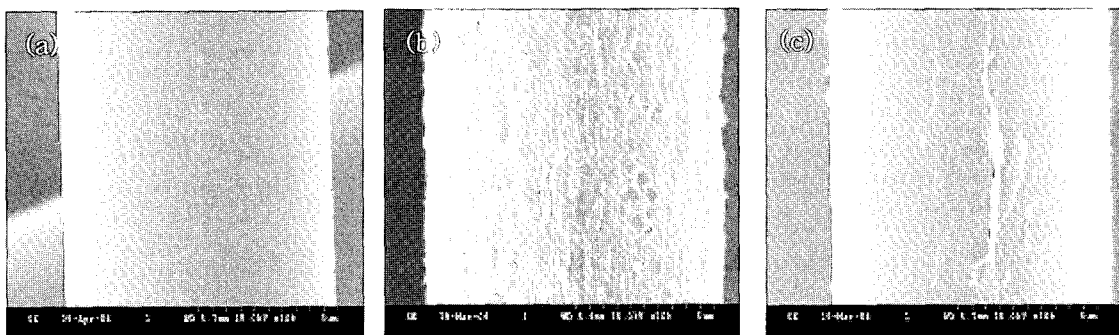


Fig. 5. SEM microscope image of activated carbon fibers; (a) non-activated carbon fiber, (b) KOH activation, and (c) NaOH activation.

소충간 간격을 넓혀줌으로써 미세공이 형성되기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 명지대학교 한국도자기연구센터의 지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. M. Valente-Nabais, P. J. M. Carrott, M. M. L. Ribeior-Carrott, and J. A. Menendez, "Preparation and Modification of Activated Carbon Fibers by Microwave Heating," *Carbon*, **42** [7] 1315-20 (2004).
2. Z. Yue, C. L. Mangun, and J. Economy, "Preparation of Fibrous Porous Materials by Chemical Activation 1. ZnCl₂ Activation of Polymer-Coated Fibers," *Carbon*, **40** [8] 1181-91 (2002).
3. M. A. Lozano-Rodenas, D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, and A. Linares-Solano, "Preparation of Activated Carbons from Spanish Anthracite : I. Activation by KOH," *Carbon*, **39** [5] 741-49 (2001).
4. Z. Ryu, J. Zheng, and M. Wang, "Porous Structure of PAN-Based Activated Carbon Fibers," *Carbon*, **36** [4] 427-32 (1998).
5. G. H. Oh and C. R. Park, "Preparation and Characteristics of Rice-Straw-Based Porous Carbons with Adsorption Capacity," *Fuel*, **81** [3] 327-36 (2002).
6. F. S. Baker, US patent 5416056 (1998).
7. M. A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, and A. Linares-Solano, "Understanding Chemical Reactions between Carbons and NaOH and KOH : An Insight into the Chemical Activation Mechanism," *Carbon*, **41** [2] 267-75 (2003).
8. A. Ahmadpour and D. D. Do, "The Preparation of Activated Carbon from Macadamia Nutshell by Physical Activation," *Carbon*, **34** [4] 471-79 (1996).
9. A. Ahmadpour and D. D. Do, "The Preparation of Activated Carbon from Mmacadamia Nutshell by Chemical Activation," *Carbon*, **35** [12] 1723-32 (1997).
10. F. Rodriguez-Reinso and M. Molina-Sabio, "Activated Carbons from Ligno-Cellulosic Materials by Chemical and/or Physical Activation : An Overview," *Carbon*, **30** [7] 1111-18 (1992).
11. K. W. Kim, S. H. Jung, Y. S. Lim, and Y. J. Chung, "The Preparation of PAN-Based Activated Carbon Fiber by KOH(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [6] 577-82 (1999).
12. T. Otowa, Y. Nojima, and T. Miyazaki, "Development of KOH Activated High Surface Area Carbon and Its Application to Drinking Water Purification," *Carbon*, **35** [9] 1315-19 (1997).
13. W. Mingbo, Z. Qingfang, Q. Jieshan, G. Yansheng, S. Hongyan, and Y. Aijun, "Preparation and Characterization of Porous Carbons from PAN-Based Preoxidized Cloth by KOH Activation," *Carbon*, **42** [2] 205-10 (2004).