

전해 니켈도금 처리에 따른 탄소섬유/에폭시 수지 복합재료의 섬유표면 및 기계적 계면전단 강도

박수진[†] · 장유신 · 이재락 · 김진석^{*}

한국화학연구소 화학소재연구부, *국방과학연구소 제1연구개발부

(2000년 6월 1일 접수)

Fiber Surfaces and Interlaminar Shear Strengths of Electrolytic Ni-plated Carbon Fiber/Epoxy Resin Composites

Soo-Jin Park[†], Yu-Sin Jang, Jae-Rock Lee, and Jin-Seuk Kim^{*}

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

[†]1st R&D Center, Agency for Defense Development, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

^{*}e-mail : psjin@pado.kRICT.re.kr

(Received June 1, 2000)

요약: 탄소섬유/에폭시 수지 복합재료의 기계적 계면 결합력을 증가시키기 위해 탄소섬유를 전해 니켈도금 표면처리하였다. 탄소섬유의 표면특성과 복합재료의 최종 기계적 물성은 각각 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)와 interlaminar shear strength (ILSS) 측정을 통하여 알아 보았다. 본 실험결과, 전해 니켈도금은 복합재료의 계면, 즉 강화재인 탄소섬유와 매트릭스간의 계면 결합력에 크게 영향을 미침을 알 수 있었으며, 특히 니켈도금 처리된 탄소섬유 표면에서 O_{1s}/C_{1s} 비의 증가와 NiO 그룹 및 금속 니켈의 형성은 기계적 특성인 ILSS 증가의 요인으로 작용함을 알 수 있었다. 또한, O_{1s}/C_{1s} 비는 복합재료의 ILSS와 밀접한 관계가 있음을 고찰하였다.

ABSTRACT: The electrolytic plating of a metallic nickel on carbon fiber surfaces was carried out to improve mechanical interfacial properties of carbon fiber/epoxy resin composites. The surface characteristics of carbon fibers and the mechanical interfacial properties of final composites were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and interlaminar shear strength (ILSS), respectively. It was found that the electrolytic Ni-plating conditions significantly affected the degree of adhesion at interfaces between carbon fibers and epoxy resin matrix in a composite system. Especially, the increase of O_{1s}/C_{1s} ratio, production of NiO groups, and formation of metallic nickel on the nickel-plated carbon fiber surfaces led to an increase of the ILSS of the composites. Also, the ILSS of the composites was greatly correlated with the O_{1s}/C_{1s} ratio of the carbon fibers treated in this work.

Keywords: carbon fibers, epoxy resin, electrolytic Ni-plating, XPS, ILSS.

서 론

첨단 소재분야에서 고분자 수지를 바탕으로 하는 탄소섬유 강화 복합재료의 응용은 고속 수송수단에 있어 필수 불가결한 요소인 경량, 고강도 및 고탄성

을 발현할 수 있는 재료의 개발로 인하여 비약적인 발전을 거듭해 왔다. 오늘날 산업현장에서 사용되고 있는 자동화 공정 및 산업용 수송기에 요구되는 재료의 일반적인 특징은 경량이면서 우수한 기계적 강도 뿐만 아니라 내피로성, 내열성 및 장기 사용시 안정

성 등이 보장되어야 한다. 이러한 요구 특성에 적합한 탄소섬유강화 플라스틱(carbon fiber-reinforced plastics, CFRP) 소재는 1950년대 이후 항공, 우주 산업의 발달과 더불어 급속히 개발되기 시작하여 첨단소재로서의 그 탁월한 특성 및 안정성이 인정되어져 왔으며, 오늘날 그 응용범위가 점차 확대되어 여러 산업 분야, 군사장비 분야 및 스포츠용품 분야 등에서 본격적으로 사용되고 있는 유망한 신소재이다.^{1,2}

이러한 고분자 복합재료의 최종 기계적 물성은 섬유나 매트릭스 각각의 고유 물성에 좌우되지만, 그들 상호간의 계면 특성에 의해서도 크게 결정된다고 보고되고 있다.³⁻⁵ 따라서 일반적으로 탄소섬유와 매트릭스간 계면의 결합력을 향상시키기 위해 매트릭스의 개질과 더불어 탄소섬유에 대한 표면 처리가 많이 행해지고 있다.⁶ 탄소섬유의 표면처리 방법에는 기상산화, 액상산화, 양극산화, 플라즈마 처리 등이 있으며,⁷ 이러한 표면처리는 탄소섬유 표면에 젖음을 방해하는 불순물들을 제거하고 계면에서의 결합을 유도하여 고분자 수지가 결합할 수 있는 활성화 자리를 만들어 주기 위한 것으로 알려져 있다. 이러한 산화 표면처리에 의해 생성되는 활성화 자리들은 주로 carboxyl (-COOH), carbonyl (-CO), 그리고 hydroxyl (-OH)기와 같은 산성 관능기들이며, 특히 이들 관능기 중에서 강산의 carboxyl기는 탄소섬유 표면에 있는 다른 관능기들보다 염기성 에폭시 수지와 강한 상호작용을 하는 것으로 알려져 있다.^{1,8,9}

최근에는 앞서 언급된 탄소섬유에 대한 여러가지 표면처리 이외에도, 탄소섬유 표면에 금속 피막을 형성시키는 금속 도금처리에 대해 연구되어지고 있다.^{10,11} 금속 도금의 방법에는 전해 도금, 치환 도금, 그리고 화학환원 도금 등이 있으며, 그 중 전해 도금은 외부 전원으로부터 운반되는 전자가 음극(cathode)면 위에서 금속이온으로 전이하여 소위 음극반응에 의해 음극표면에 금속피막이 형성되는 것으로 알려져 있다.¹² 탄소섬유 표면의 금속도금 처리는 금속 매트릭스를 이용한 시스템에서¹³ 뿐만 아니라 고분자 매트릭스를 기본으로 하는 탄소섬유 복합재료에서도¹¹ 적용되고 있는데, 이는 탄소섬유의 고분자 매트릭스에 대한 젖음성을 높여 최종 복합재료에서의 기계적 물성을 향상시키는데 중요한 역할을 하기 때문이다. 최근에 Hage와 그의 공동연구자는¹¹ 탄소섬유의 구리

코팅에 의한 에폭시 매트릭스와의 젖음성 향상 및 기계적 물성의 개선에 대해 보고한 바 있으나, 아직까지 금속도금을 통한 탄소섬유 표면의 변화가 에폭시 수지와와의 복합재료에서 기계적 물성에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 연구는 체계적으로 이루어지지 못한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 다양한 전류밀도로 탄소섬유를 전해 도금처리한 후, 탄소섬유 표면에서의 물성 변화를 관찰하였으며, 이를 이용하여 에폭시 수지를 매트릭스로 하는 일축방향 복합재료의 제조시 기계적 표면 물성의 변화를 조사하였다. 또한, 전해 니켈도금된 탄소섬유의 표면특성과 복합재료의 기계적 특성간의 상호관계도 고찰하였다.

실 험

재 료. 본 연구에서 강화재로 사용한 탄소섬유는 태광산업(주)의 표면처리 및 sizing처리를 하지 않은 12 K 장섬유로 구성된 고강도 PAN계 탄소섬유 TZ-307를 사용하였다.

매트릭스로 사용한 에폭시 수지는 국도화학(주)의 이관능성 에폭시 올리고머인 diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA)계 YD-128 (e.e.w.: 184~190 g.eq⁻¹, 점도: 11500~13500 cps)을 사용하였다. 경화제는 상기 사의 제품인 diaminodiphenylmethane (DDM)을 사용하였으며, YD-128의 고점도를 낮추기 위해 methylethylketone (MEK)을 희석제로 사용하였다. 본 연구에 사용된 에폭시 수지 및 경화제의 화학적 구조는 Figure 1에 나타내었다.

니켈도금. 탄소섬유는 전해 니켈도금 전 10 wt% HNO₃으로 30분 동안 전처리하고 Soxhlet 장치를 이용하여 아세톤으로 2시간 동안 세척함으로써 불순물을 제거하였다. 탄소섬유의 니켈도금은 연속공정이 가능한 전해도금 방법을 사용하였으며, 양극과 음극에는 니켈판과 니켈봉을 각각 사용하여 탄소섬유를 일정한 속도(0.72 m·min⁻¹)로 전해도금시켰다. 도금액은 Table 1에 나타난 Watts bath를¹⁴ 이용하였다. 전류밀도는 0, 5, 10, 30, 그리고 60 A·m⁻²로 변화시켜 처리하였으며, 이렇게 전해도금 처리된 탄소섬유는 건조기에서 완전히 건조시킨 후, 분석 및 탄소섬유/에폭시 수지 복합재료의 제조에 사용하였

전해 니켈도금 처리에 따른 탄소섬유/에폭시 수지 복합재료의 섬유표면 및 기계적 계면전단 강도

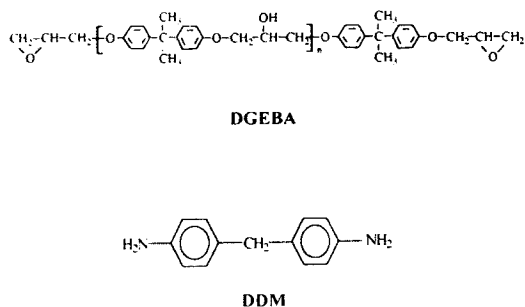


Figure 1. Chemical structures of DGEBA and DDM.

Table 1. Composition and Operating Conditions of Watts Bath

composition	NiSO ₄ · 6H ₂ O	280 g/L
	NiCl ₂ · 6H ₂ O	40 g/L
	H ₃ BO ₃	30 g/L
conditions	pH	4.5-5.0
	temperature (°C)	40-50
	current density (A · m ⁻²)	0-60

다. 각 전류밀도에 따른 니켈도금 양은 atomic absorption spectrophotometry (AAS)를 사용하여 확인하였다.

시편 제조. 일축방향 복합재료는 에폭시 수지와 경화제 DDM을 당량비 1:1로 혼합하여 70 °C에서 녹이고, MEK를 에폭시 수지와 무게비 1:1로 첨가하여 희석시켰다. 이를 상온으로 냉각시켜, 탄소섬유와 함께 filament winding를 통하여 탄소섬유의 일축방향 프리프레그 (prepreg)를 제조하였다. 이렇게 제작된 프리프레그는 22 plies로 균일하게 적층하고 vacuum bag molding 방법을¹³ 이용하여 150 °C에서 7.4 MPa의 압력으로 150분 동안 경화시켜 복합재료를 제조하였다. 이 때 제조한 복합재료의 섬유 체적비는 약 50% (±2%)이었다.

표면특성. 니켈도금된 탄소섬유 표면은 XPS (LAB MK-II; VG Scientific Co.)를 이용하여 분석하였다. XPS 측정에 사용된 X-ray source는 Mg K α 를 사용하였으며, chamber 내의 압력은 10⁻¹ ~ 10⁻⁹ torr로 조절하였다.

기계적 계면특성 시험. 제조된 복합재료의 기계적 계면특성은 삼점 굴곡시험 (three-point bending

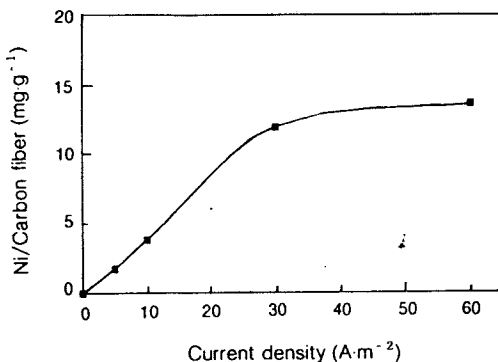


Figure 2. Ni quantification of the electrolytic Ni-plated carbon fibers measured by AAS.

test)으로부터 얻을 수 있는 층간 전단강도 (ILSS) 측정을 통하여 고찰하였다. Instron #1125 시험기를 사용하였으며 ASTM D2344에 준해 span-to-depth ratio 4:1, cross-head speed 2 mm · min⁻¹의 속도로 측정하였다.

결과 및 고찰

니켈도금. Figure 2는 전류밀도에 따른 니켈도금량을 나타낸 것이다. Figure 2에 나타낸 바와 같이, 니켈도금은 전류밀도가 높아질수록 도금량이 점점 증가하는 현상을 보였으며, 30 A · m⁻² 이상의 전류밀도에서는 도금량에 있어 큰 변화를 나타내지 않았다. 30 A · m⁻² 이상의 전류밀도에서 코팅 속도가 약간 둔화되는 현상을 보이는 것은 Abraham 등이¹⁵ 보고한 바와 같이, 에너지적인 관점에서 볼 때 탄소섬유 표면에 존재하는 pit과 같은 활성 자리로부터 시작하여 이들 자리들을 연결시키는 순서로 탄소섬유 표면의 coating이 이루어졌기 때문인 것으로 사료된다.

표면특성. 탄소섬유 표면과 계면의 구성 원소, 결합상태 및 에너지 준위를 알아보기 위해 XPS를 이용하여 니켈도금된 탄소섬유의 표면을 분석하였으며, 이를 Figure 3과 Table 2에 나타내었다.

Figure 3은 전류밀도에 따라 니켈도금된 탄소섬유 표면의 XPS survey scan spectra로써, 결합에너지 284.6과 532.5 eV 부근에서 각각 C_{1s}와 O_{1s}의 피크를 관찰할 수 있었다. 또한 니켈도금되지 않은 탄소섬유 표면의 경우 (a) Ni_{2p} 피크 (binding energy,

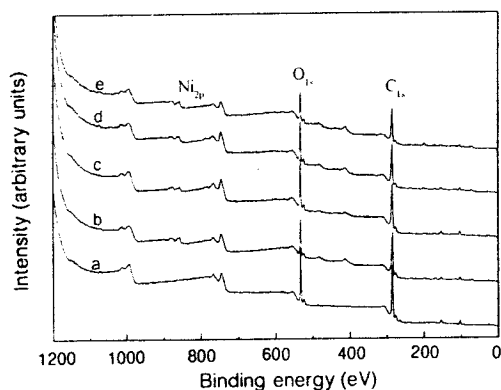


Figure 3. XPS spectra of the Ni-plated carbon fibers with current density. (a) $0 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; (b) $5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; (c) $10 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; (d) $30 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; (e) $60 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$.

Table 2. Chemical Composition of Electrolytic Ni-plated Carbon Fibers

current density ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)	O_{1s} (%)	C_{1s} (%)	N_{1s} (%)	$\text{O}_{1s}/\text{C}_{1s}$
0	25.8	68.8	0.8	0.375
5	25.4	64.4	0.8	0.394
10	28.0	62.8	0.8	0.446
30	26.8	63.3	0.8	0.423
60	23.9	63.0	0.8	0.379

BE=857 eV)가 나타나지 않았으나, 니켈도금된 탄소섬유 표면의 경우 (b, c, d, e)는 Ni_{2p} 피크를 확인할 수 있었다.

Table 2는 니켈도금 처리하지 않은 탄소섬유와 니켈도금된 탄소섬유들의 표면 조성을 XPS 결과로부터 분석하여 O_{1s} , C_{1s} , N_{1s} , 그리고 $\text{O}_{1s}/\text{C}_{1s}$ 비의 변화를 나타낸 것이다. 표에서 보는 바와 같이, 전류밀도에 따라 처리한 탄소섬유 표면의 O_{1s} 비는 증가하다가 전류밀도 $30 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 이상에서 감소하는 경향을 보였으나, N_{1s} 비는 전류밀도와 무관함을 확인하였다. 한편, $\text{O}_{1s}/\text{C}_{1s}$ 의 비는 니켈도금하지 않은 탄소섬유에서 0.375로 가장 낮은 값을 보인 후 점차 증가하여 $10 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 의 전류밀도로 니켈도금한 탄소섬유에서 가장 높은 값을 보였다.

또한, 탄소섬유 표면에서 C_{1s} 및 O_{1s} 변화를 살펴보기 위해 각각의 피크를 확장한 결과를 Figure 4와 5에 나타내었는데, 주 피크에 딸린 여러 개의 sub-peak들은 계산적으로 분리하여 나타내었다.^{28,29}

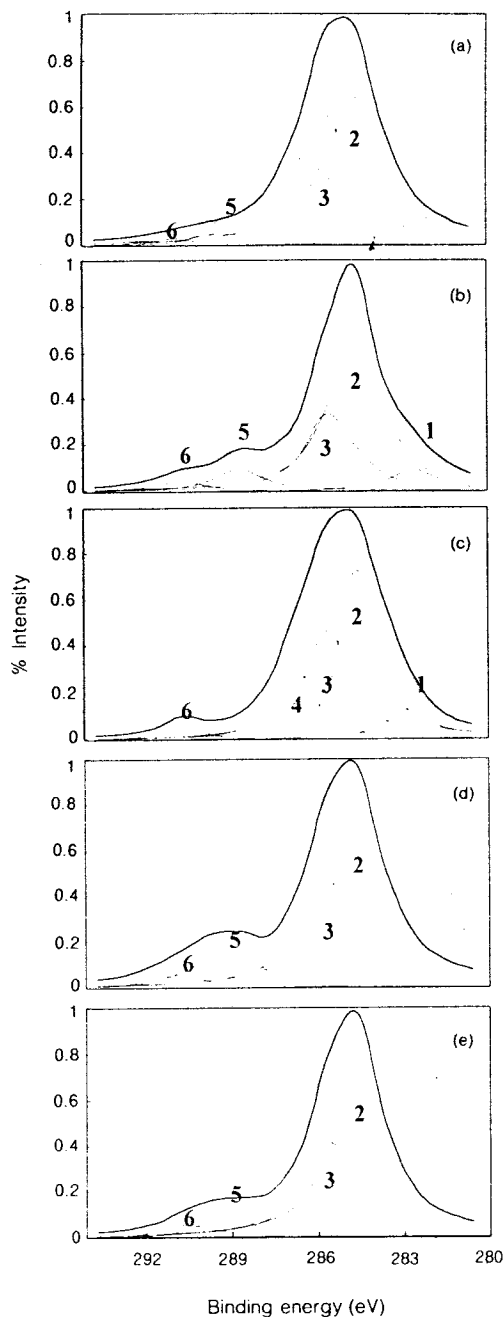


Figure 4. High resolution C_{1s} XPS spectra of the Ni-plated carbon fibers with current density. (a) $0 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; (b) $5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; (c) $10 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; (d) $30 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; (e) $60 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. (1) carbidic carbon; (2) C-C; (3) C-H; (4) C-O; (5) COOH; (6) CO_3^{2-} .

Figure 4에서 나타난 C_{1s} sub-peak 결과로부터, 각 피크들은 carbidic carbon (1, BE=282.6 eV), C-C group (2, BE=284.6 eV), C-H group (3, BE=285.7 eV), C-O group (4, BE=286.5 eV), COOH group (5, BE=288.6 eV), CO_3^{2-} group (6, BE=290.2 eV)을 나타내며,^{16-22,30} 니켈도금 처리한 탄소섬유 (b, c, d, e)의 경우는 니켈도금 처리를 하지 않은 탄소섬유 (a)와 비교해 볼 때 C-O, COOH, 그리고 CO_3^{2-} 그룹들의 intensity가 비교적 높은 것을 확인할 수 있었다.

Figure 5는 O_{1s} sub-peak 결과로, 니켈도금하지 않은 탄소섬유 표면과 도금된 탄소섬유 표면 모두에서 C=O 그리고/또는 -OH groups (2, BE=531.6 eV), C-OH 그리고/또는 C=O 그리고/또는 O-C-O groups 또는 C-O group (3, BE=532.6 eV)의 sub-peak를 확인할 수 있었다.²³⁻²⁵ 또한, Figure 5의 니켈도금 처리된 탄소섬유 (b~e)에서는 NiO (1, BE=529.6)의 sub-peak가 존재하는 것을 확인할 수 있었다.^{26,27}

Figure 3~5를 통하여 니켈도금 처리한 탄소섬유에서 -OH 또는 COOH 또는 C-O 그리고 NiO group들이 증가하는 반면 C-H group은 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 니켈도금 처리에 의한 active group의 형성은 탄소섬유와 에폭시 수지간의 결합력을 증진시킬 것으로 사료되어진다.^{11,31}

기계적 계면특성. 전해 니켈도금된 탄소섬유/에폭시 복합재료의 기계적 특성을 알아보기 위하여 복합재료의 양단을 단순 지지하고 중앙에 하중을 가하여 시편의 중앙면에 최대 전단응력을 발생시켜 전단파괴 시킴으로써 ILSS를 측정하였으며, 다음의 식 (1)에 의해서 ILSS를 구하였다.

$$ILSS = \frac{3}{4} \cdot \frac{P}{b \cdot d} \quad (1)$$

여기서 $P(N)$ 는 하중, $b(m)$ 와 $d(m)$ 는 각각 시편의 너비와 두께를 나타낸다.

Figure 6은 식 (1)에 의해서 구해진 전류밀도에 따른 복합재료의 ILSS 변화를 나타낸 것이다. 이 결과 역시 앞에서 논의하였던 XPS의 결과와 유사한 경향을 보였으며, 전류밀도가 $10 A \cdot m^{-2}$ 일 때 가장

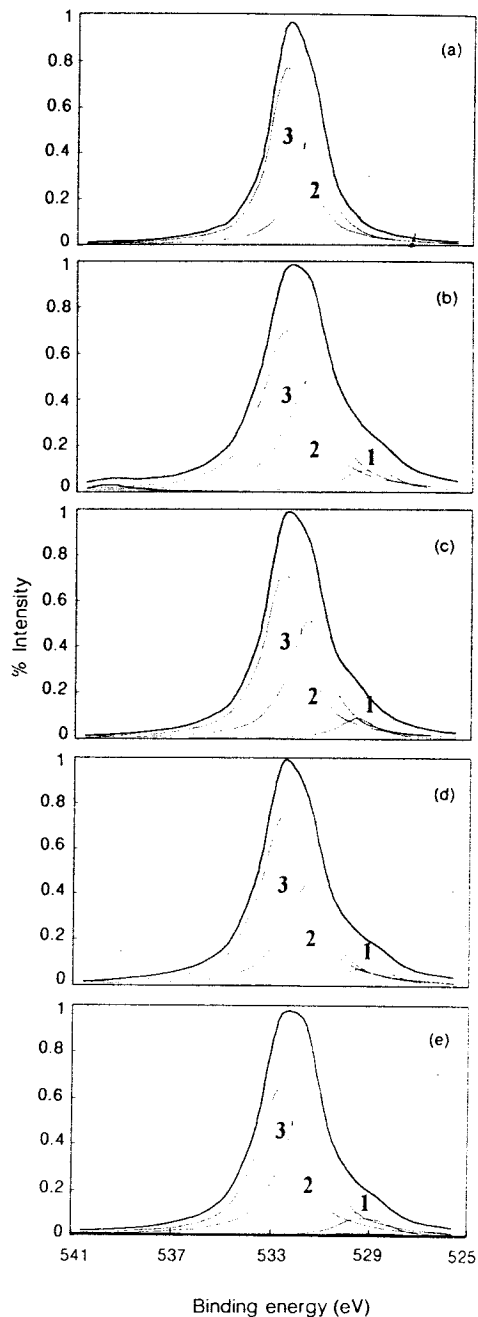


Figure 5. High resolution O_{1s} XPS spectra of the Ni-plated carbon fibers with current density. (a) $0 A \cdot m^{-2}$; (b) $5 A \cdot m^{-2}$; (c) $10 A \cdot m^{-2}$; (d) $30 A \cdot m^{-2}$; (e) $60 A \cdot m^{-2}$. (1) NiO; (2) C=O and/or -OH; (3) C-OH, C=O, O-C-O, C-O.

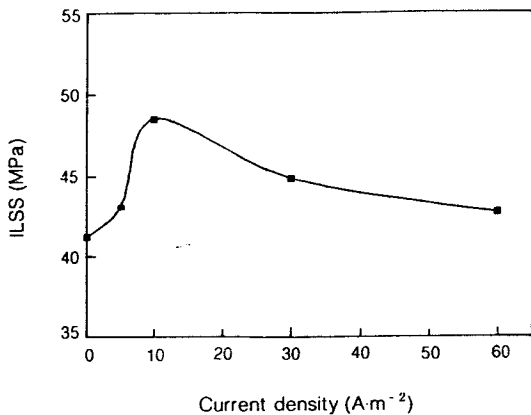


Figure 6. Evolution of the ILSS as a function of the electrolytic Ni-plating with current density.

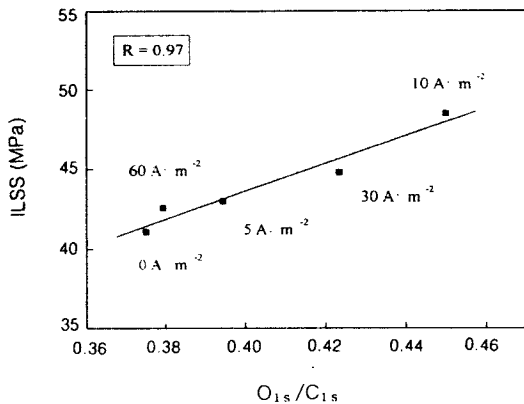


Figure 7. Dependence of the ILSS on the O_{1s}/C_{1s} ratio of Ni-plated carbon fibers.

높은 ILSS 값인 약 49 MPa를 나타내었다. 이는 도금처리를 함으로써 Dilsiz와³¹ Hage가¹¹ 보고한 것처럼 탄소섬유의 표면에 물리적 활성화자리와 관능기들(OH 또는 COOH 또는 C-O, NiO group), 그리고 금속니켈에 의한 결합력 향상 때문으로 사료된다. 또한, 전류밀도 $10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 이상에서는 표면에 과다하게 도입된 니켈의 aggregation으로 인해 외부에서 가해지는 응력 및 에너지를 매트릭스에서 섬유로 충분히 전달시키지 못했기 때문인 것으로 사료된다.^{11,32}

Figure 7은 O_{1s}/C_{1s} 의 변화에 따른 기계적 특성이 ILSS의 변화에 대한 상호관계를 나타낸 것이다. Figure 7에 나타난 바와 같이, O_{1s}/C_{1s} 와 ILSS가

직선적인 경향을 보임으로써 전해 니켈도금 처리 후의 O_{1s}/C_{1s} 변화가 기계적 계면물성에 크게 영향을 미치는 인자임을 확인할 수 있었다.

결론

본 연구에서는 복합재료의 주요 강화재로 사용되고 있는 탄소섬유의 기계적 특성을 향상시키기 위해 전해 니켈도금 표면처리를 하여 탄소섬유의 표면특성 변화에 따른 복합재료의 기계적 특성에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. XPS 결과를 통해 표면특성을 살펴본 결과, 니켈도금된 탄소섬유의 표면에 NiO group 및 금속니켈이 새롭게 형성되었으며, 산소 관능기들이 증가할 뿐만 아니라 O_{1s}/C_{1s} 가 증가함에 따라 층간 전단강도(ILSS)가 향상되는 것을 확인하였다. 또한 초기 전해 니켈도금된 탄소섬유의 경우 ILSS에 있어서 우수한 성능 향상을 보였다. 전해 니켈도금을 통한 탄소섬유의 산성 관능기들은 탄소섬유와 에폭시 수지 사이의 계면 결합력을 증가시키는 인자로 작용하여 복합재료의 기계적 물성을 향상시킴을 확인하였다.

참고문헌

1. M. M. Schwartz, "Composite Materials Handbook", 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, 1992.
2. E. Fitzer, "Carbon Fibers and Their Composites", Springer-Verlag, New York, 1985.
3. S. J. Park, in "Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications", ed. by J. P. Hsu, chap. 9, Marcel Dekker, New York, 1999.
4. S. J. Park and J. B. Donnet, *J. Colloid Interface Sci.*, **206**, 29 (1998).
5. S. J. Park and J. R. Lee, *J. Mater. Sci.*, **33**, 647 (1998).
6. G. Krekel, K. J. Hütinger, W. P. Hoffmann, and D. S. Silver, *J. Mater. Sci.*, **29**, 2968 (1994).
7. J. B. Donnet and P. Ehrburger, *Carbon*, **15**, 143 (1973).
8. S. J. Park and M. H. Kim, *J. Mater. Sci.*, **35**, 1901 (2000).
9. J. B. Donnet and R. C. Bansal, "Carbon Fibers", 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, 1990.
10. R. Beydon, G. Bernhart, and Y. Segui, *Surf. Coat. Technol.*, **126**, 39 (2000).

11. E. Hage, Jr., S. F. Costa, and L. A. Pessan, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **11**, 1491 (1997).
12. E. T. Lynch and J. P. Kershaw, "Metal Matrix Composites", CRC, Cleveland, 1972.
13. J. M. Charrier, "Polymeric Materials and Processing", Hanser, New York, 1990.
14. P. R. Soni, T. V. Rajan, and P. Ramakrishnan, *Met. Mater. Proc.*, **8**, 187 (1996).
15. S. Abraham, B. C. Pai, K. G. Satyanarayana, and V. K. Vaidyan, *J. Mater. Sci.*, **25**, 2839 (1990).
16. S. Delpeux, F. Beguin, R. Benoit, R. Erre, N. Manolova, and I. Rashkov, *Eur. Polym. J.*, **34**, 905 (1998).
17. T. J. Moravec and T. W. Orent, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**, 226 (1981).
18. G. Fierro, G. M. Ingo, and F. Mancina, *Corrosion*, **45**, 814 (1989).
19. C. Jones and E. Sammann, *Carbon*, **28**, 509 (1990).
20. L. P. Bicelli, G. Razzini, C. Malitesta, and L. Sabbatini, *Intern. J. Hydrogen Energy*, **12**, 219 (1987).
21. D. Rats, L. Vandenbulcke, R. Herbin, R. Benoit, R. Erre, V. Serin, and J. Sevely, *Thin Solid Films*, **70**, 177 (1995).
22. A. Bismarck, R. Tahhan, J. Springer, A. Schulz, T. M. Klapotke, H. Zell, and W. Michaeli, *J. Fluorine Chem.*, **84**, 127 (1997).
23. S. D. Gardner, C. S. K. Singamsetty, G. L. Booth, G. R. He, and C. U. Pittman, Jr., *Carbon*, **33**, 587 (1995).
24. W. P. Yang, D. Costa, and P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2669 (1994).
25. N. M. D. Brown, J. A. Hewitt, and B. J. Meenan, *Surf. Interface Anal.*, **18**, 187 (1992).
26. N. S. McIntyre and M. G. Gook, *Anal. Chem.*, **47**, 2208 (1975).
27. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corp., Norwalk, 1979.
28. F. Lantelme and A. Seghioer, *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 907 (1998).
29. T. Kimura, A. Ishiguro, Y. Andou, and K. Fujita, *J. Power Sources*, **85**, 149 (2000).
30. S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski, and A. Swiatkowski, *Carbon*, **35**, 1799 (1997).
31. N. Dilsiz, E. Ebert, W. Weisweiler, and G. Akovali, *J. Colloid Interface Sci.*, **170**, 241 (1995).
32. C. T. Ho, *J. Mater. Res.*, **10**, 1730 (1995).