

다공성 활성탄의 표면 개질 및 이산화티탄 고정

주 창 식 · 박 흥 재 · 정 갑 섭*
부경대학교 응용화학공학부 · *인제대학교 환경시스템학부 · **동명대학 화공정보과
(2003년 5월 29일 접수; 2003년 9월 22일 채택)

Surface Modification and Anchoring Titanium Dioxide on Mesoporous Activated Carbons

Chang-Sik Ju, Heung-Jai Park* and Kap-Seop Jeong**

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea
*School of Environmental Science & Engineering, Inje University, Gimhae 621-749, Korea
**Dept. of Chem. Eng. Information, Tongmyong College, Busan 608-740, Korea
(Manuscript received 29 May, 2003; accepted 22 September, 2003)

For the purpose of surveying any possibility of anchoring titanium dioxide on activated carbons to promote their activities as catalysts and/or adsorbents, two activated carbons were oxidized with ammonium peroxydisulfate and followed by anchoring titanium dioxide. The anchoring of titanium dioxide on the oxidized activated carbons were performed via the adsorption of tetrabutyltitanate, hydrolysis with deionized water, and calcination. The effect of oxidizing and anchoring treatment on the surface element composition, surface area, and pore texture were analyzed by XPS, BET and TPD. The oxidation of activated carbons with ammonium peroxydisulfate introduced carboxyl groups on the surface of activated carbons and these carboxyl groups promoted the anchoring of titanium oxide on the activated carbons. However, the treatments affected the surface area and the porosity of activated carbons.

Key word : Activated carbon, Surface modification, Anchoring titanium dioxide, Mesoporous

1. 서 론

다공성 흡착제들의 표면 개질에 관한 연구는 그 산업적 중요성으로 인하여 오래 전부터 많은 관심을 받아왔다. 특히 표면 산화의 경우, 다공성 매체의 표면에 산소 복합체를 도입하는 자체도 산업적으로 유용하지만, 이산화티탄의 고정 등 다른 처리를 위한 중간 단계로도 매우 중요하기 때문에 많은 연구가 행해져 왔다.

다공성 매체의 표면을 산화시켜 산소 복합체를 도입하는 공정에는 질산¹⁾, 오존²⁾, ammonium peroxydisulfate^{1,3)}, phosphorous pentoxide⁴⁾, potassium dichromate⁴⁾, 플라즈마⁵⁾ 등 다양한 산화제가 사용되어 왔다. 산업적으로 매우 다양하게 사용되고 있

는 활성탄의 경우, 기상이나 액상에서 산화제 처리를 하면 표면에 산성, 염기성, 중성 등의 산소복합체가 생성된다.^{6,7)} 이 중에서 주로 산성 표면 산소복합체를 도입하는 방법은 각종 산화제 수용액으로 활성탄을 처리하는 것이다. 활성탄 표면에 산성 산소 복합체가 도입되면 활성탄은 더욱 친수성이 되고, 영하전점의 pH가 감소하며, 표면 음 전하 밀도가 증가하게 된다.⁸⁾ 무기물이 수용액으로부터 활성탄에 흡착될 경우에는 이러한 흡착제 표면의 화학적 성질이 표면적이나 세공 구조보다 더 중요하다. 산화제 처리는 활성탄의 화학적 성질뿐만 아니라 표면적과 세공구조 등에도 변화를 가져와 촉매나 흡착제 등으로 사용될 때 큰 영향을 미치게 된다.

Sutherland 등²⁾은 카본 블랙의 표면을 유동층 반응기 내에서 오존으로 산화 처리하여, 표면의 산소 복합체 증가량은 카본 블랙 단위 표면적 당 사용된 오존의 양에 비례하며, 이 때 증가된 표면 산소 복

Corresponding Author : Chang-Sik Ju, Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea
Phone : +82-51-620-1463
E-mail : csju@pknu.ac.kr

합체는 주로 카르복실 산이었다고 하였다. Castilla 등¹¹⁾은 활성탄 표면을 산화제인 질산, 과산화수소 및 ammonium peroxydisulfate 등으로 처리하는 실험을 행하여, 활성탄 표면의 산소 복합체 증가량은 질산으로 처리한 경우가 가장 크지만, ammonium peroxydisulfate로 처리한 경우에는 질산보다 더 강한 산성 산소 복합체를 형성시킨다고 보고하였다.

광촉매 반응과 흡착 등에 널리 사용되고 있는 TiO₂를 다공성 매체의 표면에 고정시키는 연구도 최근 들어 매우 활발하게 진행되고 있다. TiO₂를 고정시킨 다공성 매체들은 순수한 TiO₂ 입자보다 훨씬 큰 표면적(> 200 m²g⁻¹)을 갖기 때문에 더 효과적인 것으로 알려져 있다.⁹⁾

Zheng 등¹¹⁾은 다공성 silicate에 TiO₂를 고정시키는 실험을 행하여, silicate 표면의 OH 기에 tetra-butyltitanate(TBOT)가 먼저 부착되고 수화반응과 소성과정을 거치면 Si-O-Ti 결합을 이루어 TiO₂가 고정된다고 보고하였다.

M. Anpo 등¹¹⁾은 PVG(porous vycor glass)에 TiCl₄를 사용하여 TiO₂를 고정시키는 실험결과를 보고한 바 있으며, Shufu 등¹²⁾은 유리섬유 포에 TiO₂를 고정시켜 광촉매로 사용하는 연구 결과를 보고하였다.

다공성 매체에 TiO₂를 고정시키는 방법들은 대부분이 다공성 매체의 표면에 존재하는 OH 기를 이용하여 티탄 화합물을 흡착시킨 후 수화반응과 소성을 거치기 때문에, 다공성 표면에 TiO₂를 고정시키기 위해서는 표면에 많은 산소 복합체를 형성시키는 것이 필수적이다.

본 연구에서는 각종 다공성 매체에 TiO₂를 고정시키는 공정을 개발할 목적으로, 2종의 활성탄을 ammonium peroxydisulfate로 표면 산화시킨 후 TiO₂를 고정하는 실험적 조사를 행하였다. BET와 XPS 그리고 TPD를 사용하여 표면 산화 및 TiO₂ 고정 전후의 활성탄 표면적과 세공 구조의 변화, 그리고 표면 조성 변화를 조사하였다. 활성탄에 고정된 TiO₂를 끓는 황산으로 용해시키고 원자흡광분광도계(AA)를 이용하여 그 농도를 측정하여 표면 산화된 활성탄 표면에 TBOT가 흡착되는 속도를 검토하였다.

2. 실험

본 연구에서는 2종의 활성탄(Netherlands Amersfoort사의 Sorbonorit 4와 Norit GF 40)을 사용하여 표면 산화 실험과 TiO₂ 고정화 실험을 행하였다. 산화제로는 활성탄에 산성 산소 복합체를 강하게 결합시키는 것으로 알려진 ammonium peroxy-

disulfate¹¹⁾를 사용하였으며, Ti 원(原)으로는 TBOT를 사용하였다.

먼저 활성탄 표면을 산화시켜 산성 산소 복합체를 생성시키기 위해서, 활성탄 1g을 밀폐된 시험관 속에 포화 ammonium peroxydisulfate 수용액 10 ml와 함께 넣고 25℃의 진탕 항온조 속에서 48시간 동안 산화시켰다. 산화 반응이 완료된 활성탄을 탈이온수로 SO₄²⁻ 이온이 완전히 제거될 때까지 충분히 세척한 후 130℃의 건조기 속에서 24시간 동안 건조시켰다. 활성탄 세척 시 SO₄²⁻ 이온의 잔류 여부는 BaCl₂ 수용액을 첨가하여 BaSO₄ 침전 생성 여부로 확인하였다.

표면 산화 반응을 거친 활성탄에 TiO₂를 고정시키는 실험은 TBOT를 먼저 활성탄 표면에 흡착시키고, 흡착된 TBOT를 수화시킨 후 전기로에서 소성하는 순서로 진행되었다.

활성탄에 TBOT를 흡착시키기 위해서, 활성탄 4g을 200 ml의 hexane과 20 ml의 TBOT와 함께 환류용 응축기가 설치된 flask 속에 넣고 질소 분위기에서 교반하면서 70℃에서 2 - 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 활성탄은 TBOT가 잔류하지 않을 때까지 에탄올로 충분히 세척한 후 여과하였다.

TBOT가 결합된 활성탄은 25℃에서 600 ml의 탈이온수에 의해 2시간 동안 수화반응을 거치게 된다. 수화반응이 완료되면 활성탄을 세척, 건조시킨 후 400℃의 전기로 속에서 3 시간 동안 소성시켰다.

활성탄이 표면 산화와 TiO₂ 고정화 과정을 거치는 동안 발생한 표면적, 세공 구조, 표면 조성 등의 변화를 질소 흡착 BET(Brunauer-Emmett-Tellet, Quantachrome Autosorb-1)와 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, Hitachi XPS-507)를 사용하여 조사하였다. TPD(temperature programmed desorption, Shimadzu GC-17A)를 사용하여 활성탄 표면에 생성된 산소 복합체의 성질을 조사하였다. TPD 실험에서는 He 가스를 흘리면서 시료의 온도를 20℃/min의 속도로 900℃까지 증가시켜 온도에 따라 탈착되는 CO₂, CO, H₂O의 양을 측정하였다.

산화된 활성탄의 표면에 TBOT가 흡착되는 과정을 관찰하기 위해서 활성탄 표면에 고정된 TiO₂를 용해 추출하여 그 농도를 측정하였다. 활성탄 표면에 고정된 TiO₂는 끓는 진한 황산에 의해 완전히 용해되므로¹¹⁾, TBOT 흡착시간을 달리하여 제조한 활성탄을 분쇄한 후 환류 장치가 부착된 플라스크에 넣고 1시간 동안 끓는 황산으로 티타늄을 용해시켜 잔류액 중의 티탄(Ti) 이온 농도를 ICP(Induction Coupled Plasma, Perkin-Elmer, Optima

3300XL)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 활성탄들의 물성은 Table 1에 나타내었다. Table 1의 자료 중 비 표면적은 본 연구에서 측정된 것이고, 나머지 값들은 제조사에서 제공한 값들이다. 이 두 종류의 활성탄에 대하여 표면 산화 실험을 행하고, 연이어 이산화티탄을 고정하는 실험을 행하였다. 표면산화와 이산화티탄 고정을 거친 활성탄들의 표면 원소 조성을 XPS로 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2를 보면, 먼저 두 종류의 활성탄 모두 표면 산화 실험 후에는 표면 산소의 조성, 이산화티탄 고정 실험 후에는 표면의 티탄 조성이 각각 크게 증가된 것을 알 수 있다. 그러나 산화반응 후의 표면 산소 조성은 두 활성탄이 모두 20% 전후이지만, 표면 산화반응 전의 산소 조성이 4.5%에 불과했던 Sorbonorit 4의 경우가 표면 산화반응 전의 산소 조성이 12.2%이었던 Norit GF 40의 경우보다 표면 산화 단계에서 표면 산소의 증가량이 훨씬 컸고 뒤이은 티탄의 고정도 많았음을 알 수 있다. 이러한 현상은 ammonium peroxydisulfate에 의한 산화반응을 통하여 활성탄 표면에 생성되는 산소 복합체가 이산화티탄의 고정에 유리하기 때문인 것으로 추정된다. 이러한 추정은 표면산화를 거치지 않은 활성탄들을 사용하여 이산화티탄을 고정시키는 실험을 행한 결과 이산화티탄이 거의 고정되지 않았다는 사실로 뒷받침할 수 있었다.

Ammonium peroxydisulfate에 의한 활성탄의 표면 산화반응에서 생성되는 산소 복합체에 관한 정보를 얻기 위해서, XPS를 사용하여 표면 산화 반응

을 전후한 활성탄 표면의 화학구조 변화를 조사하였다. 표면 산화 반응을 거치는 동안 산소 복합체의 농도가 크게 증가한 Sorbonorit 4의 표면 구조변화를 나타내고 있는 Fig. 1을 보면, 표면 산화 반응을 거친 Sorbonorit 4는 -C(=O)-O- 그룹(즉 카르복실산, 에스테르)에 해당하는 289.0 eV에서 peak가 관찰된다. 이 peak는 표면 산화를 거치지 않은 활성탄에서는 나타나지 않고 있다. 따라서 Sorbonorit 4의 경우 표면 산화 과정에서 카르복실 산기가 효과적으로 도입되고, 이 OH 기가 이산화티탄의 고정에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 사료된다.

탄소를 함유하는 물질의 온도를 올리면 산소복합체가 주로 CO₂, CO로 탈착되고, CO₂는 carboxyl, anhydride 및 lactonic 그룹의 분해에서 기인되며 CO는 phenolic, carbonyl, quinone, pyrone 및 anhydride 그룹의 분해에서 기인된다는 것은 잘 알려져 있는 사실이다.¹⁵⁾ 표면산화를 거치는 동안 활성탄에 표면에 생성된 산소 복합체의 특성을 조사하기 위해서 시료에 대한 TPD 실험을 행하여 900 °C까지의 CO₂와 CO 그리고 H₂O의 탈착곡선을 Fig. 2에 나타내었다.

CO₂의 탈착곡선을 나타내고 있는 Fig. 2 (a)를 보면, 탈착속도가 310 °C 부근에서 최대치를 나타내

Table 1. The specifications of activated carbons used

Product name	BET specific surface area	Pellet diameter	Apparent density	Ball-Pan hardness
Norit GF 40	1628 m ² /g	2 mm	335 Kg/m ³	85
Sorbonorit 4	1163 m ² /g	>3.35 mm	400 kg/m ³	99

Table 2. Surface elemental compositions of activated carbons from XPS

A. C. Element	Norit GF 40			Sorbonorit 4		
	Untreated	Oxidized	Ti anchored	Untreated	Oxidized	Ti anchored
C	85.7%	77.5%	50.8%	95.5%	76.0%	63.4%
O	12.2%	20.3%	37.7%	4.5%	19.3%	26.9%
Ti	-	-	2.7%	-	-	4.5%
Trace	-	2.2%	8.8%	-	4.7%	5.2%

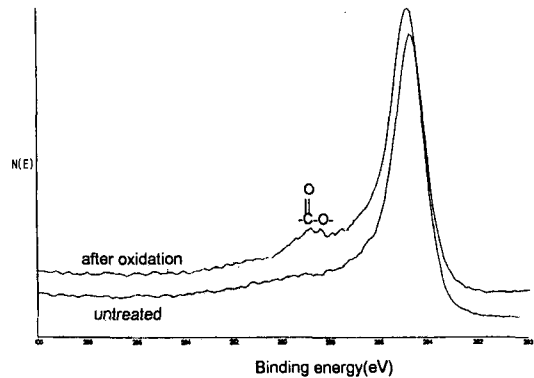


Fig. 1. XSP diagrams for untreated and oxidized Sorbonorit 4.

고 430 °C 부근에서 약간 증가했다가 800 °C 부근까지 이어진다. 이는 화학적으로 다른 종의 산소 복합체나 다른 에너지를 갖는 위치에 존재하는 동일한 산소 복합체가 존재한다는 것을 의미한다.¹⁴⁾ Castilla 등¹⁾의 연구 보고에 의하면, 이러한 유형의 탈착곡선은 TPD가 진행되는 동안 인접한 두 carboxyl acid 그룹이 310 °C 부근에서 먼저 CO₂를 탈착시키면서 anhydride 그룹을 생성시키고, anhydride 그룹은 carboxyl acid 그룹보다 안정하여 430 °C 부근에서 CO와 CO₂를 탈착시키기 때문인 것으로 알려져 있다.

Anhydride 그룹이 생성된 다른 증거는 Fig. 2 (c)의 H₂O 탈착곡선이다. Fig. 2 (c)를 보면, 100 °C 부근에서 활성탄에 물리적으로 결합된 물이 먼저 탈착되고 270 °C 부근에서 anhydride가 생성되면서 물이 탈착되는 것을 볼 수 있다.

따라서, XPS에 의한 활성탄 표면 조성 분석 결과와 TPD에 의한 탈착 실험 결과로부터 ammonium peroxydisulfate에 의한 표면산화에 의해서 카르복실기들이 활성탄 표면에 도입된다는 것을 알 수 있다. 이는 활성탄에 ammonium peroxydisulfate 처리를 하면 질산 처리를 한 경우에 비하여 도입되는

산소 복합체의 수는 적지만 강한 산성기(카르복실기)가 도입된다고 한 Castilla 등¹⁾의 연구와도 잘 일치하고 있다.

표면 산화반응을 거치면서 카르복실 산기가 도입된 활성탄의 표면에 이산화티탄이 고정화되는 과정은 Zheng 등¹⁰⁾이 제시한 모델로 설명할 수 있다. Fig. 3에 나타난 이 모델에서 표면 산화된 MCM-41과 TBOT 사이의 반응은 3 단계로 진행된다. 반응의 첫 단계는 다공성 표면에 존재하는 2개의 OH기와 TBOT의 결합이다. 둘째 단계에서는 활성탄 표면에 형성된 =Ti-(OBU)₂ 기가 수화 반응에 의해 =Ti-OH로 바뀐다. 마지막 소성 단계에서 =Ti-OH기가 산소 가교결합(oxygen bridging bond)으로 바뀌면서 다공성 표면에 TiO₂가 고정되고, 표면 산소의 함량은 증가하게 된다. 본 연구에서 사용한 두 종류의 활성탄은 Zheng 등이 사용한 MCM 41과는 다르지만, 표면 산화 과정에서 OH기가 도입된 활성탄 표면에 이산화티탄이 고정되는 기구도 Fig. 3와 유사한 과정을 거칠 것으로 추정할 수 있다. 이러한 이산화티탄 고정화 과정을 거치기 때문에 활성탄의 표면 산소 조성은 고정화 단계에서도 증가한 것(Table 2)으로 해석된다.

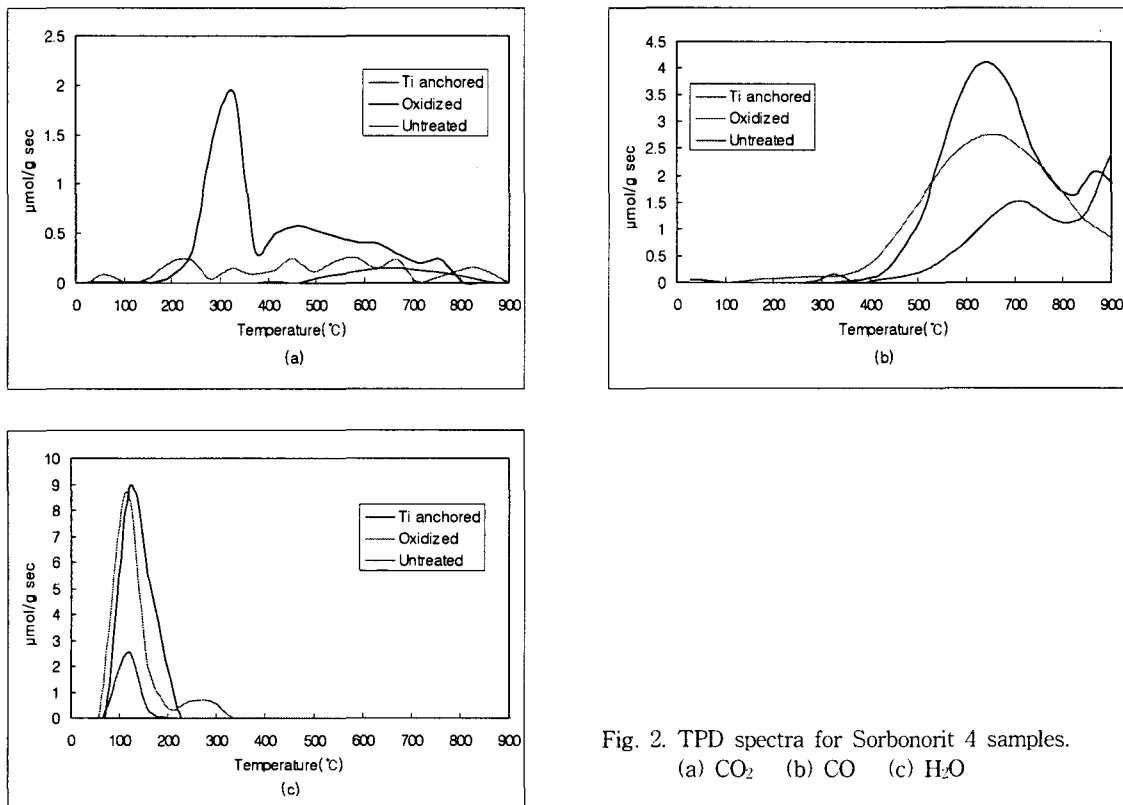


Fig. 2. TPD spectra for Sorbonorit 4 samples. (a) CO₂ (b) CO (c) H₂O

활성탄이 표면 산화 과정과 이산화티탄 고정화 과정을 거치는 동안에 발생하는 비 표면적의 변화를 질소 흡착 BET법으로 조사하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4를 보면, 두 종류의 활성탄이 모두 표면 산화와 이산화티탄 고정화 과정을 거치면서 비 표면적이 크게 감소하는 것으로 나타나고 있다. 표면 산화 과정에서의 비 표면적 감소 현상은 산화제로 사용된 ammonium peroxydisulfate 수용액이 산화 과정에서 서서히 분해하여 오존을 포함한 산소와 NH_4HSO_4 를 발생시키고¹⁴⁾, 이 때 발생한 오존과 산소가 활성탄 표면에 작용하여 산성 산소 복합체를 생성시키는 과정에서 미세한 세공 구조를 손상시키기 때문인 것으로 알려져 있다. 이산화티탄 고정화 과정에서는 세공 내부에 고정화되는 이산화티탄이 세공의 입구를 막기 때문에 비 표면적이 감소한 것으로 추정된다.

본 연구에 사용한 두 활성탄의 미세 세공분포를 질소 흡착 BET법으로 조사하여 Fig. 5에 나타내었

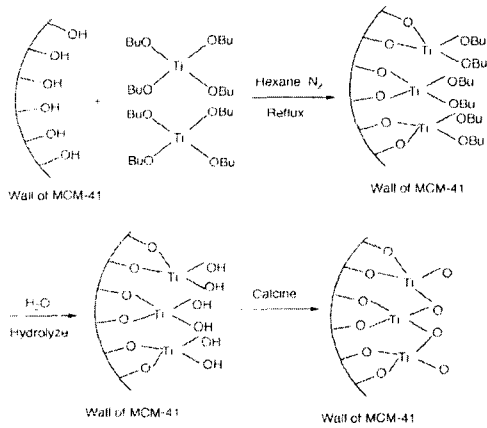


Fig. 3. Schematic of reactions between mesoporous silicate MCM-41 and tetrabutyltitanate.

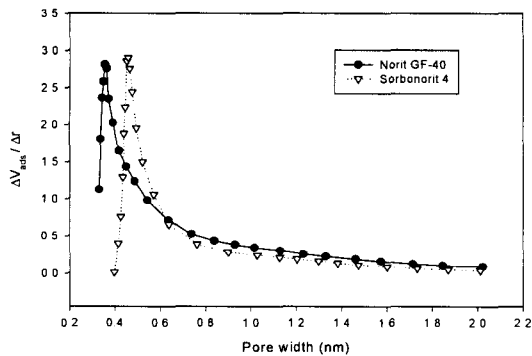


Fig. 5. The micropore size distribution of activated carbons.

다. Fig. 5를 보면, Norit GF-40의 경우가 Sorbonorit 4에 비하여 미세 세공이 더 잘 발달되어 있는 것을 알 수 있다. 미세 세공이 상대적으로 더 발달한 Norit GF-40은 ammonium peroxydisulfate 수용액에 의한 표면 산화 과정에서 산소의 공격을 받아 미세 세공이 쉽게 파괴되기 때문에 Fig. 4에 나타난 것과 같이 Sorbonorit 4에 비하여 상대적으로 비 표면적의 감소가 큰 것으로 추정된다.

표면 산화된 활성탄에 TBOT가 흡착되는 공정 고찰을 위해서 TBOT의 흡착시간을 달리하여 제조한 활성탄으로부터 끓는 황산을 사용하여 티탄을 추출한 후 티탄의 농도를 ICP로 분석한 자료를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6을 보면, XPS와 TPD 분석에서 OH 기가 많이 생성된 것으로 확인된 Sorbonorit 4가 Norit GF-40보다 TBOT 평형 흡착량이 많고, 흡착평형에 빨리 도달하는 것으로 나타나 있다. 이러한 결과는 Fig. 3에 나타난 것과 같이 TBOT의 흡착에는 활성탄 표면의 OH 기가 영향을

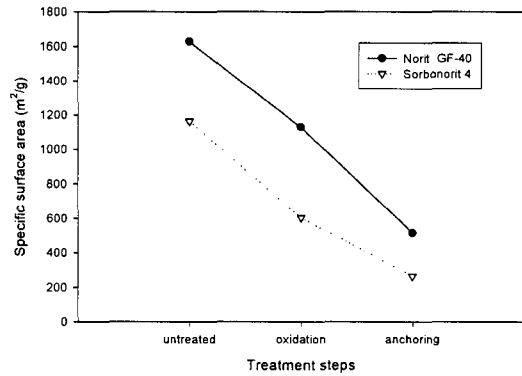


Fig. 4. The changes in the specific surface area of activated carbons.

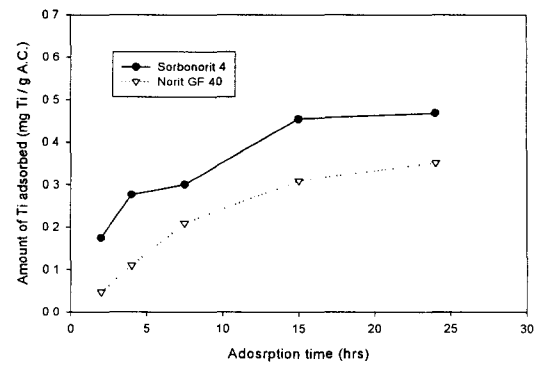


Fig. 6. Adsorption of TBOT on the oxidized activated carbons as a function of adsorption time.

미치기 때문인 것으로 해석된다.

4. 결 론

광분해 반응 등에 다양하게 사용되는 이산화티탄을 다공성 매체인 활성탄에 고정시켜 개선된 기능을 가진 흡착제 또는 촉매를 개발하기 위한 목적으로 행한 본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) ammonium peroxydisulfate 수용액에 의한 표면 산화와 TBOT를 사용한 이산화티탄 고정화 공정을 거친 활성탄은 표면의 산소 농도와 이산화티탄의 농도가 크게 증가하였다.
- 2) 표면산화 과정에서 활성탄의 표면에는 카르복실기가 생성되었고, 이 카르복실기가 TBOT의 흡착에 관여하여 이산화티탄의 고정을 촉진시켰다.
- 3) 활성탄이 표면산화를 거치는 동안 강한 산화제에 의해 미세 세공이 파괴되어 활성탄의 비표면적이 크게 감소하였다.
- 4) 표면 산화된 활성탄에 TBOT가 흡착되는 공정에서 카르복실기가 많이 생성된 Sorbonorit 4가 평형 흡착량이 높았다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 1학기 부경대학교 연구년교수지원사업에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- 1) Castilla, C. M., M. A. F. Garcia, J. P. Joly, I. B. Toledo, F. C. Marin and J. R. Utrilla, 1995, Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments, *Langmuir*, 11, 4386-4392.
- 2) Sutherland, I., E. Sheng, R. H. Bradley and P. K. Freakley, 1996, Effects of Ozone Oxidation on Carbon Black Surfaces, *J. of Mater. Sci.*, 31, 5651-5655.
- 3) Coughlin, R. W., F. S. Ezra and R. N. Tan, 1969, in *Hydrophobic Surfaces*, edited by F. M. Fowkes, Academic Press, New York, 44pp.
- 4) Papirer, E., J. B. Donnet, A. Vidal, S. Li and Z. Shi, 1987, in *ACS Rubber Division 131st Meeting*, Montreal, May, 256pp.
- 5) Wang, W., A. Vidal, J. B. Donnet and M. J. Wang, 1993, Study of Surface Activity of Car-

- bon Black by Inverse Gas Chromatography, Part III: Superficial Plasma Treatment of Carbon Black and its Surface Activity, *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 46, 933-940.
- 6) Mattson, J. S. and H. B. Mark, 1971, *Activated Carbon : Surface Chemistry and Adsorption from Solution*, Marcel Dekker, New York, 455pp.
- 7) Kinoshita, K., 1988, *Carbon : Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley, New York, 765pp.
- 8) Leon, Y., C. A. Leon and L. R. Radovic, 1994, *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker Inc., New York, 24, 213pp.
- 9) Maschmeyer, T., F. Rey, G. Sankar and J. M. Thomas, 1995, Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica, *Nature(London)*, 378, 159-161.
- 10) Zheng, S., L. Gao, Q. H. Zhang and J. K. Guo, 2000, Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of Titania-Modified Mesoporous Silicate MCM-41, *J. Mater. Chem.*, 10, 723-727.
- 11) Anpo, M., N. Aikawa, Y. Kubokawa, M. Che, C. Louis and E. Giamello, 1985, Photoluminescence and Photocatalytic Activity of Highly Dispersed Titanium Oxide Anchored onto Porous Vycor Glass, *J. Phys. Chem.*, 89, 5017-5021.
- 12) Shifu, C., C. Xueli, T. Yaowu and Z. Mengyue, 1998, Photocatalytic Degradation of Trace Gaseous Acetone and Acetaldehyde Using TiO₂ Supported on Fiberglass Cloth, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 73, 264-268.
- 13) Brien, S. O., J. M. Keates, S. Barlow, M. J. Drewitt, B. R. Payne and D. O'Hare, 1998, Synthesis and Characterization of Ferrocenyl-Modified Mesoporous Silicates, *Chem. Mater.*, 1998, 10, 4088-4099.
- 14) Otake, Y., R. G. Jenkins, 1993, Characterization of oxygen surface complexes formed on micropore carbons, *Carbon*, 31, 109-121.
- 15) Bansal, R. C., J. B. Donnet and H. F. Stoeckli, 1988, *Activated Carbon*, Marcel Dekker, New York, 564pp.