

Pitch 코팅된 TiO₂에 대한 광촉매 효과

진명량¹ · 배장순² · 오원춘^{1*}

¹한서대학교, 신소재공학과, ²단국대학교, 공업화학과
(2006. 6. 17. 접수; 2006. 8. 1. 승인)

Photocatalytic effect for the pitch-coated TiO₂

Ming-Liang Chen¹, Jang-Soon Bae² and Won-Chun Oh^{1*}

¹Department of Advanced Materials & Science Engineering, Hanseo University, Chungnam 356-706, Korea

²Department of Industrial Chemistry, Dankook University, Chungnam 330-714, Korea

(Received June 17, 2006; Accepted August 1, 2006)

요 약 : 본 연구에서 CCl₄용해 방법을 이용하여 피치 코팅한 TiO₂(anatase형)시료를 제조하였으며, 피치와 TiO₂의 비율이 피치 처리한 TiO₂시료의 광활성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. BET 비표면적은 피치의 함량에 의존하였으며 피치의 함량이 증가함에 따라 증가하는 특성을 보였다. 시료의 표면상태 및 원소분석은 SEM와 EDX를 통하여 분석하였으며, 미세구조는 XRD를 통해서 연구하였다. 또한 제조한 광촉매의 광활성으로 UV/VIS를 조사한 것을 특성분석을 하였다. SEM사진으로 보면 피치의 첨가량이 많기 때문에 피치의 분포상태를 분명하게 관찰할 수 있으며, EDX원소 분석결과는 피치 코팅한 TiO₂ 광촉매에서 C, O, S와 Ti 같은 네 가지 원소가 존재하였다. 코팅과정 후에도 TiO₂ 상은 anatase형을 나타내고 있었다. 피치 코팅한 TiO₂은 처리하지 않는 TiO₂보다 MB의 UV광분해 효력이 더 우수하였다. 그리고 시료에 TiO₂양이 감소함에 따라 MB의 UV광분해 효력이 감소하였다.

Abstract : Pitch-coated anatase TiO₂ typed was prepared by CCl₄ solvent mixing method with different mixing ratios. Since the carbon layers derived from pitch on the TiO₂ particles were porous, the pitch-coated TiO₂ sample series showed a good adsorptivity and photo decomposition activity. The BET surface area depends on the pitch contents, which was made by changing the mixing ratios of the pitch with the raw TiO₂. The SEM results present to the characterization of porous texture on the pitch-coated TiO₂ sample and pitch distributions on the surfaces for all the materials used. From XRD data, a weak and broad carbon peak of graphene with pristine anatase peaks were observed in the X-ray diffraction patterns for the pitch-coated TiO₂. The EDX spectra show the presence of C, O and S with strong Ti peaks. Most of these samples are richer in carbon and major Ti metal than any other elements. Finally, the excellent photocatalytic activity of pitch-coated TiO₂ with Uv/Vis spectra between absorbance and time could be attributed to the homogeneous coated pitch on the external surface by CCl₄ solvent method.

Key words : porous carbon, BET surface area, SEM, XRD, EDX, photocatalytic activity

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)41-660-1337 Fax : +82-(0)41-688-3352

E-mail: wc_oh@hanseo.ac.kr

1. 서 론

광촉매는 자신의 밴드 갭 에너지이상의 빛에너지를 흡수하면 전자와 정공(hole)을 형성하고, 이 중 정공이 물속의 수산화 이온과 반응하여 물속의 유기물을 분해시키는 물질이다.¹ 이를 이용한 환경 정화기술은 여타의 정화반응과는 달리 상온에서 이루어질 수 있고, 빛 에너지 이외에 별도의 에너지원이 필요치 않은 것으로 알려져 있다.^{2,3} 광 촉매반응에 대한 연구의 시작은 1970년대 초 Fujishima와 Honda⁴에 의하여 물 분해에 의한 수소 제조를 위하여 처음 시도된 예에서 찾을 수 있다.

광촉매를 이용한 공정의 특징은 태양에너지를 이용할 수 있고, 오염물질을 완전 산화시켜서 최종적으로 인체에 무해한 CO₂, H₂O로 분해시키기 때문에 trichloroethylene(TCE), tetrachloroethylene(PCE) 등의 VOC 물질과 NO_x, SO_x 등의 유해가스나 각종 유기 탄소화합물 등을 제거하는데 이용되고 있다.⁵⁻⁹ 다른 공정에 비해 2차적 환경오염을 방지할 수 있으며, 액상 및 기상 오염물질처리가 가능하고, 상온과 상압 및 저온에서도 처리가 가능하다. 또한 초기 투자비 및 운전비가 저렴하며 처리수량에 비해 설치면적이 작아도 되는 등 여러 가지 장점을 가지고 있다.¹⁰

현재 사용되고 있는 광촉매는 밴드 갭 에너지가 비교적 작은 ZnO, CdS, K₄Nb₆O₁₇, TiO₂, SrTiO₃ 등과 같은 광촉매에 자외선(UV)을 조사하여 광화학 반응을 유도하는 공정이 산업적으로 활용화 단계에 와 있다. 이러한 촉매 중에서도 산화물 반도체의 하나인 환경정화용 광촉매로서 주목받는 이유는 밴드 갭 에너지가 약 3.2 eV로 390 nm 이하의 파장을 갖는 광 에너지는 이들의 전자를 여기 시키는데 충분한 것으로 알려져 있기 때문이다.

다양한 광촉매 중 TiO₂는 광산화 반응에서 활성이 높기 때문에 이에 대한 연구가 상당히 진행되어지고 있다.¹¹ 이러한 연구 중, 미세한 분말인 TiO₂을 유무기 담지체에 담지하는 기술은 광촉매의 활성, 회수 및 응용에 관련된 필수적인 요소로 연구되고 있다.¹² 하지만 Ahuja 등은¹³ 광촉매를 담지체에 고정화시키면 광활성이 감소됨을 보고하였으며, 이를 보완하기 위해서는 빛에너지로 형성된 전자와 정공의 재결합 방지, 산화 환원의 퍼텐셜 크기, 그리고 비표면적의 증가 등이 중요한 인자임을 보고하였다. 이에 따라 광촉매의 활성 증대를 위해 유리, 구리, 실리카, 제올라이트, 활성탄 등 다양한 담지체를 이용하여 TiO₂을 고정하는 연

구가 진행되고 있으며, 이러한 기존의 연구들은 담지체에 따른 광촉매의 활성에 대해 보고한 바 있다.¹⁴⁻¹⁸

본 실험에서는 출발물질로서 TiO₂와 피치를 사용하여 피치가 코팅된 시료를 제조하였으며, 광촉매 특성 측정을 위하여 Methylene blue(C₁₆H₁₈N₃S, MB) 용액을 측정액으로 사용하였다. 피치와 TiO₂의 비율의 변화에 따른 BET 비표면적, SEM, EDX 및 XRD 분석을 통하여 피치 코팅된 의 표면상태, 원소성분 및 결정성 변화를 측정하였다. MB용액의 용도에 따른 변화를 통하여 피치 코팅된 TiO₂의 MB용액에 대한 UV/VIS 분광기를 사용하여 흡착성을 측정하였으며 광촉매 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 원료물질

실험에서는 피치(Granular pitch, Jungwoo Chemical Co. Korea)와 anatase형 TiO₂(Duksan Pure Chemical Co., LTD)를 사용하였다. 먼저 비이커에 피치를 첨가해 완성 용해한 용액에 TiO₂(이산화티탄)을 혼합하여 교반기(DMS Co. DS-201HS, Korea)를 이용해 온도는 343-353 K를 유지하면서 교반-용해시키며 균일화 시켰다. 용액이 모두 증발할 때 까지 TiO₂와 피치 혼합물을 얻을 수 있었다. 그 다음 1023 K에서 1 시간 열처리 공정을 통해서 피치 코팅된 분말을 얻었다. 얻은 피치 코팅된 TiO₂ 분말 0.05 g를 농도가 5.0×10⁻⁵ mol/L인 MB용액 70~80 mL에 혼합하였다. 혼합한 용액을 UV 램프 파장은 365 nm에서 조사하고 일정시간 10 분, 30분, 40 분, 50 분 간격으로 얻은 용액을 원심분리기를 이용하여 용액 속의 고체입자를 분리하였다. 고체입자를 분리한 용액을 분광광도계(UV/VIS Spectrophotometer)로 250-750 nm 파장 영역에서 광분해 효력을 측정하였다. 본 실험에서 피치와 TiO₂의 혼합비율을 6:4, 5:5, 4:6, 3:7 네 가지로 하였고 이들에 대한 명칭을 뒤에서는 PT64, PT55, PT46, PT37로 명명하였다. 이들에 관한 내용을 정리하여 Table 1에서 나타내었다.

2.2. 측정

시료의 비표면적을 측정하기 위해 각 시료들을 573 K에서 압력을 10⁻³ torr 이하로 유지하며 약 5-6 h 동안 탈기 시킨 후, ASAP 2010(Micromeritics, USA)을 이용하여 77 K에서 N₂ 기체의 흡착량을 측정하였다. 전자주사 현미경(SEM) (JSM5200, JOEL, JAPAN)은

Table 1. Nomenclatures of samples prepared with different mixing ratios of anatase to pitch

Sample	Mixing Ratio	Nomenclatures
Pitch +TiO ₂	3 : 7	PT37
	4 : 6	PT46
	5 : 5	PT55
	6 : 4	PT64

피치 처리한 TiO₂의 코팅형태와 TiO₂의 표면상태 및 동공구조를 관찰하기 위하여 사용 되었다. TiO₂에 포함된 피치를 포함한 탄소의 양을 분석하기 위하여 SEM과 같은 제조사 제품의 EDX를 사용 하였다. XRD(Shimatz XD-D1, Japan)의 분석은 TiO₂ 광촉매가 어떠한 결정상을 형성하고 있는가를 분석하는 것으로, 광촉매에 있어서 결정상이 광활성을 좌우하는 인자라는 것을 앞에서도 설명하였다. 피치 코팅된 TiO₂ 분말은 MB용액에 대한 제거능력을 간단한 분광분석법(Beer-Lambert's Law)에 의하여 분석할 수 있다. 이들을 분석하기 위하여 UV/VIS 분광기(Genspec III (Hitachi), Japan)를 사용하여 가시광선 250-750 nm 영역에서 광분해 효력을 측정하였다.

2.3. 광촉매 특성

본 실험에서는 TiO₂은 지지체로 사용하였으며, TiO₂에 피치를 코팅시킨 시료를 제조하였다. 광촉매 특성은 피치 코팅한 TiO₂ 시료 UV 램프에서 조사하고 MB용액에 대하여 색도 제거능력을 통해서 광촉매 효과를 측정하였다. 피치 코팅된 TiO₂ 분말 0.05 g를 농도가 5.0×10^{-5} mol/L인 MB용액 70~80 mL에 혼합하고 용액을 UV 램프 파장은 365 nm에서 일정시간 10 분, 30 분, 40 분, 50 분 간격으로 조사하였다. 마지막으로 UV/VIS 분광기를 사용하여 가시광선 250-750 nm영역에서 광분해 효력을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면특성 및 성상 분석

피치를 처리한 비표면적을 측정하기 위해 77 K에서 N₂ 기체의 흡착량을 측정하여 흡착 등온선을 구하였으며, Fig. 1에 시료의 비표면적 값을 나타내었다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이, 시료 PT37, PT46, PT55, PT73의 비표면적은 각각 250 m²/g, 310 m²/g, 350 m²/g 및 360 m²/g 볼 수 있었다. 이를 통해 시료의 비표면적은 시료에 있는 피치의 함량 증가함에 따라 증가

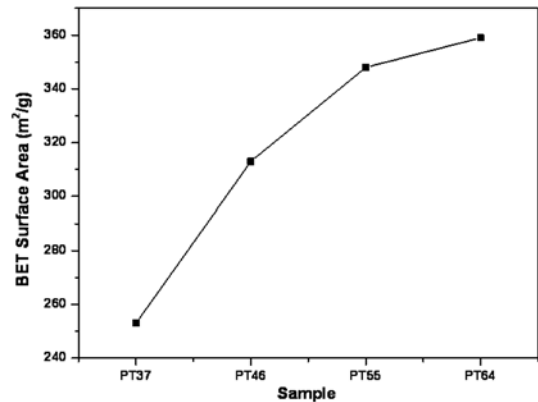


Fig. 1. BET surface area of pitch-coated titanium dioxide samples prepared with different mixing ratios.

한 것을 알 수 있었다. 시료에 있는 피치는 다공성이 있기 때문에 비표면적이 증가된다고 여겨진다. 또한 피치를 처리한 TiO₂ 시료는 후에 논의될 광촉매 특성 실험에서 MB 용액의 색도 제거 효율에 영향을 줄 것으로 여겨진다.

TiO₂ 표면에 피치의 분포상태와 구조를 전자주사현미경 (SEM)에 의하여 관찰되었다. Fig. 2는 피치 처리한 TiO₂의 표면성상을 나타내고 있다. 피치 처리한 TiO₂의 SEM 사진으로부터 표면에서 미세하게 형성된 피치의 상태에 대한 정보를 제공하여 주고 있다. 피치의 첨가량은 많이 있기 때문에 Fig. 2에 (a), (b)와 (c), (d)에서 TiO₂위에 코팅한 피치의 분포는 분명하게 볼 수 있었다. (e), (f)와 (g), (h)에서 피치의 첨가량은 적기 때문에 분포는 현저하게 눈에 띄지는 않았다. TiO₂ 위에 피치 코팅하였으며, 피치는 다공성 있기 때문에 시료의 비표면적은 증가할 것으로 예상된다. 따라서 제조된 시료는 좋은 흡착성 및 광촉매 특성을 나타낼 것으로 예상된다. 이 특성은 뒤에 UV광분해 특성을 측정하여 나타낼 것이다. 그리고 본 실험에서는 CCl₄ 용해 방법을 이용하여 피치 코팅한 TiO₂시료를 제조하였다. SEM 사진 결과를 보면 실험 중에서 불순물과 중간물이 거의 없다는 것을 알 수 있었다.

3.2. 원소 및 구조 분석

피치를 코팅한 TiO₂에 대한 시료에 존재하는 원소량의 분석을 위하여 EDX에 의하여 각각의 시료들을 분석하였다. 피치를 처리한 TiO₂에 대한 EDX 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, 각각의 그림에서 C, O와 Ti원소의 피크를 볼 수 있었으며, 특히 피치에서 S원소가 있기 때문에 S원소의 피크도 볼 수 있었다. 그리고 C,

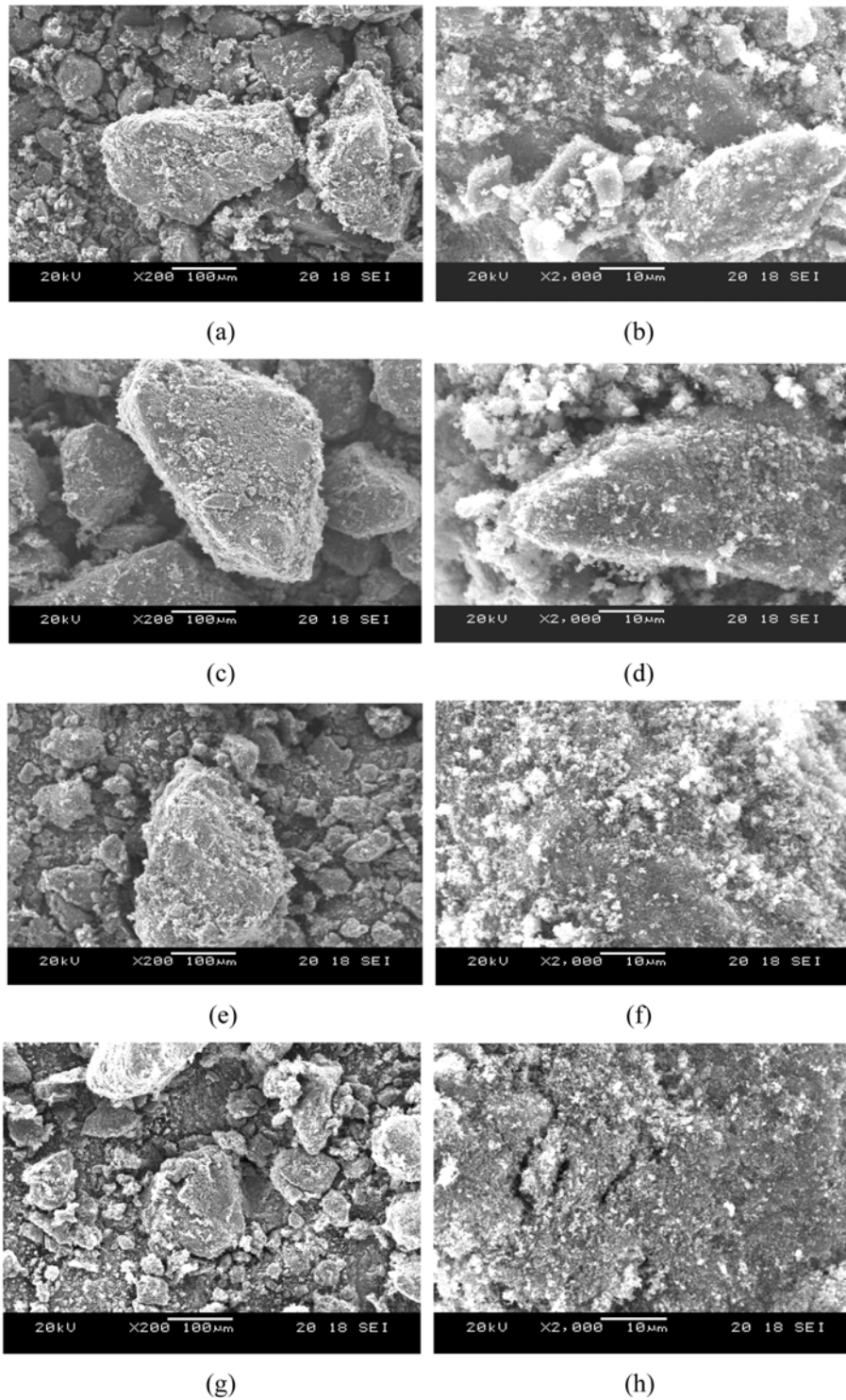
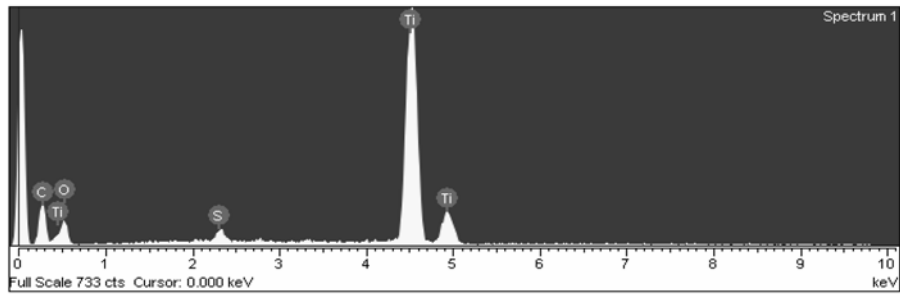
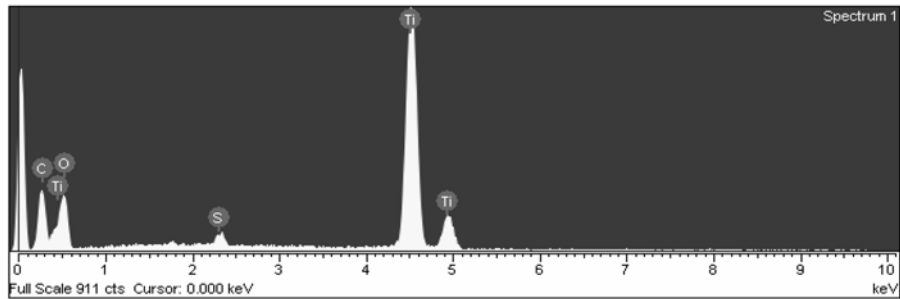


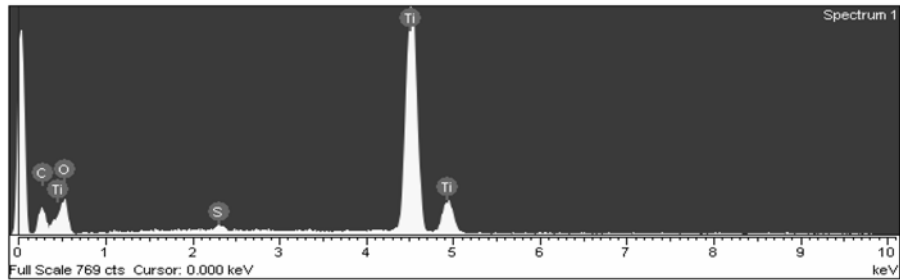
Fig. 2. SEM images obtained from treated with pitch; (a) PT64($\times 200$), (b) PT64($\times 2000$), (c) PT55($\times 200$), (d) PT55($\times 2000$), (e) PT46($\times 200$), (f) PT46($\times 2000$), (g) PT37($\times 200$), (h) PT37($\times 2000$).



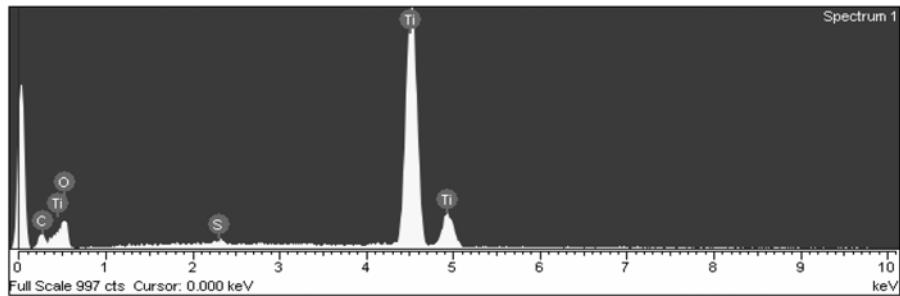
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3. EDX microanalysis for TiO₂ treated with pitch; (a) PT64, (b) PT55, (c) PT46 and (d) PT37.

Ti원소의 양은 다른 원소의 양 보다 더 많았다. 이들에 대하여 Table 2에 정량적인 결과를 나타내었다. 이들 결과로부터, 피치와 TiO₂의 비율이 감소함에 따라 티타늄의 양이 증가하고 탄소의 양이 감소하는 것을

볼 수 있었다. Negishi¹²와 그의 공동연구자들은 담지된 광촉매의 경우 담지체의 표면에 담지된 촉매의 양이 증대될수록 직접적인 광산화 반응이 일어나는 광촉매의 표면적이 상대적으로 증가하기 때문에 그 광

Table 2. EDX elemental micro-analysis of sample prepared with different mixing ratios

Sample	Elements (%)			
	C	O	S	Ti
PT64	21.08	28.18	1.23	49.51
PT55	21.70	40.43	0.92	36.94
PT46	13.74	37.36	0.53	48.64
PT37	8.00	36.43	0.39	55.18

촉매의 광활성이 증대된다고 보고하였다. 그래서 EDX 결과 나타난 피치 코팅된 TiO₂에서의 TiO₂ 함량의 증가이며, 이는 광촉매의 광활성 증대를 돕는 인자로 작용할 것으로 사료된다.

X-선 회절은 물질 내부의 미세구조를 밝히는 수단으로 회절점의 적도 또는 자외선으로부터 기울어진 정도에 따라 분자배향에 관한 정보와 회절점 중심에서부터 거리로 분자의 배치에 관한 사항 중 분자 또

는 분자간 평균 거리를 알 수가 있다. 또한 회절점 방향의 분포 정도로부터 분자들이 얼마나 규칙적으로 배치가 되어있는지 분석할 수 있다. 특히 하나 이상의 회절점들의 상관 관계로부터 분자 결정구조에 관한 정보를 얻을 수 있다. Fig. 4에 처리하지 않은 TiO₂의 XRD 회절패턴 (a) 및 1023K에서 1 시간 열처리한 피치 코팅한 TiO₂ (b)의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 일반적으로 anatase형이 rutile형에 비해 비교적 높은 결정성을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 광활성을 있는 것은 anatase형으로 알려졌으며, anatase와 rutile의 비가 3:1로 섞여 있을 때 광활성이 가장 크게 나타나는 것으로 보고되고 있다.¹¹ 본 연구에서는 XRD 결과 값으로부터 모두 anatase 결정상을 나타내고 있다. 즉, 광활성이 우수한 TiO₂ 결정상을 형성하고 있음을 알 수 있다. 그리고 두 그림은 비교해 보면, (b)에서 새로운 피크를 나타내었다. Fig. 4의 결과로부터 약하고 넓은 피크로서 탄소의 회절패턴을 알 수 있었다. 또한, 이들 결과로부터 시료에서 탄소 존재를 알 수 있었다. Warren¹⁹ 등은 XRD에서 탄소의 난층 구조에서의 피크의 세기가 증가할수록 흑연의 안정구조로 변한다고 보고하였다. 이와 마찬가지로 carbon/TiO₂의 무정형성의 피크 세기의 증가는 탄소의 구조가 어느 정도 안정한 흑연의 구조로 변하기 때문이다.²⁰

3.3. 광촉매 특성의 결과

피치를 처리한 TiO₂를 사용하여 MB용액의 농도에 따른 색도 제거 효율에 관한 연구를 실행하였으며, 이들 결과들을 Fig. 5에 나타내었다. 피치를 처리한 TiO₂를 UV 램프에서 10 분(a), 30 분(b), 40 분(c), 50 분(d) 조사한 후, UV/VIS 분광기를 사용하여 가시광선 250-750 nm영역에서 흡수대가 형성되는 특성이 나타났다. 대부분의 광촉매의 활성이 660 nm부근에서 나타남을 보였다. Fig. 5(a)에서 PT37는 조사시간 10 분, 30 분, 40 분에서 흡착성은 거의 비슷하고 50 분에서 제일 낮게 나타났다. (b)에서 PT46는 흡착성은 조사시간 10 분에서 제일 높고 30 분, 40 분에서 거의 비슷하고 50 분에서 제일 낮은 스펙트럼을 보였다. (c)에서 PT55은 조사시간 10 분, 30 분에서 비슷하고 40 분, 50 분에서 비슷하였다. (d)에서 PT64은 흡광성은 조사시간 10 분에서 제일 높고 30 분, 40 분에서 비슷하고 50 분에서 제일 낮게 나타내었다. Fig. 6에서 UV방사선 조사하여 용액에서 MB농도 5.0×10^{-5} mol/L안에 변화를 보였다. MB의 UV광분해 효력을

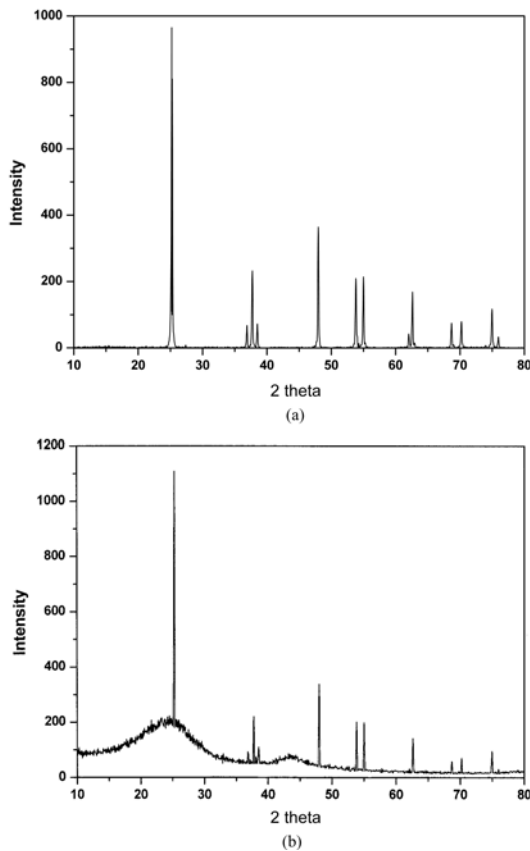


Fig. 4. XRD patterns of (a) raw TiO₂ and (b) pitch-coated TiO₂ treated at 1023 K.

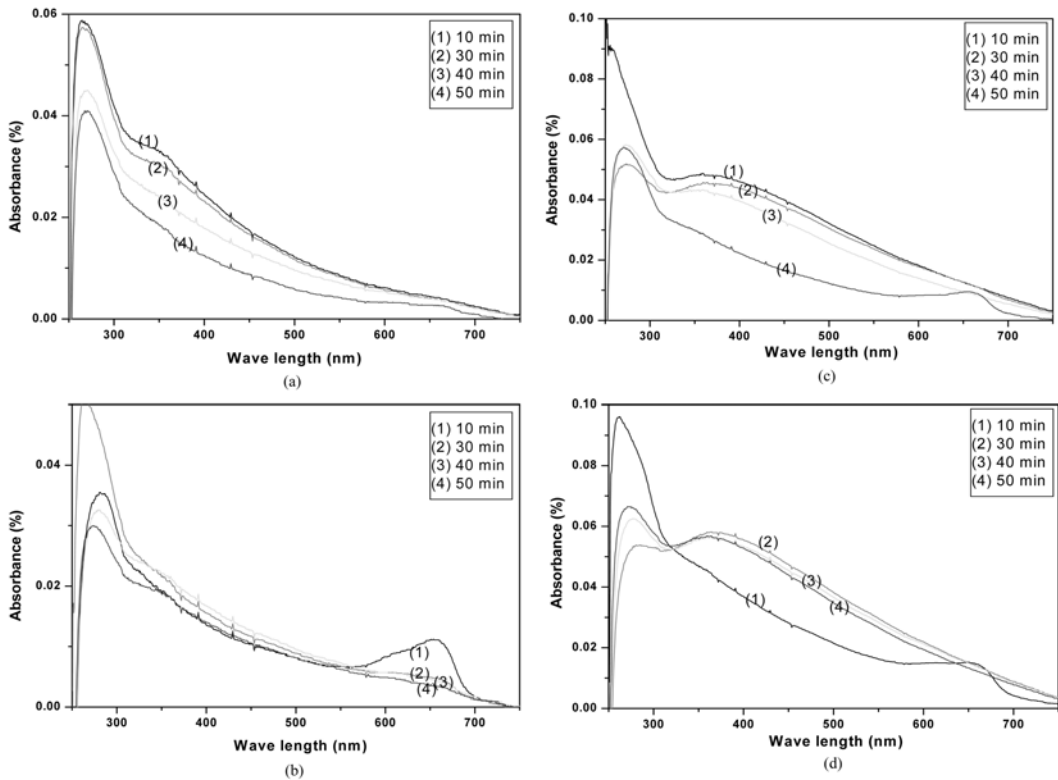


Fig. 5. UV/vis spectra of pitch-coated TiO₂ on methylene blue (MB) solution concentration of 5.0×10^{-5} mol/L; (a) PT37, (b) PT46, (c) PT55 and (d) PT64.

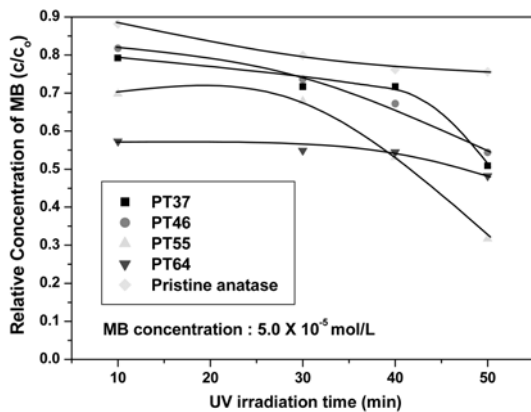


Fig. 6. Dependence of relative concentration of MB in the aqueous solution c/c_0 on time of UV irradiation for the pitch-coated TiO₂ prepared from the different mixing ratios; MB concentration : 5.0×10^{-5} mol/L.

관측하기 위하여 처리하지 않는 TiO₂와 피치 코팅한 TiO₂ 분산시켜 MB 제거를 실행하였다. 선행 연구자들의 연구 결과에 의하면, MB 용액은 광촉매가 없을

경우에 UV 램프 조사하에서 상당히 안정성을 나타냄을 알 수 있었다. 따라서 활성탄만 사용한다면 MB 용액의 제거는 거의 효율성이 없는 것으로 나타나고 있다.^{21,22} Fig. 6에서 피치 코팅한 TiO₂은 처리하지 않는 TiO₂보다 MB의 UV광분해 효율을 측정된 결과 상대농도변이에서 더 우수한 결과를 나타내었다. 피치 코팅한 TiO₂안에 탄소의 흡착성 있기 때문에 여겨진다. 피치 코팅한 TiO₂은 피치와 TiO₂의 비율에 따른 MB의 UV광분해 효력이 현저하게 다르게 나타났다. PT37, PT46 시료에서 TiO₂양이 많기 때문에 좋은 MB의 UV광분해 효력을 나타내었다. PT55시료는 탄소의 흡착성도 좋고 TiO₂의 광분해성도 좋기 때문에 MB의 UV광분해 효력을 제일 우수하게 나타낸 것으로 여겨진다. PT64시료에서 TiO₂양이 적기 때문에 MB의 UV광분해 효과가 그다지 변화를 나타내지 않은 것으로 사료된다.

4. 결 론

CCl₄ 용매 방법을 이용해서 피치와 TiO₂를 다른 비

율로 피치 코팅한 TiO₂ 시료를 제조하였다. TiO₂ 입자 위에 코팅한 피치는 다공성이 있기 때문에 피치 코팅한 TiO₂ 시료는 좋은 흡착성과 광촉매 특성을 나타내었다. 피치를 처리한 TiO₂의 비표면적이 시료에 피치의 함량이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있었다. SEM사진으로부터 피치 코팅한 광촉매의 다공성 특성과 TiO₂ 입자 위에 코팅한 피치의 분포를 관찰할 수 있었다. XRD 데이터에서는 대표적인 TiO₂ anatase 결정상과 넓은 탄소 결정상을 볼 수 있었다. EDX분석에서 C, O, S와 Ti 네 가지 원소를 존재하였다. 피치와 TiO₂의 비율에 따라 티타늄의 양이 증가하고 탄소의 양이 감소하는 것을 볼 수 있었으며, 모든 시료에서 C와 Ti의 양이 다른 원소의 양보다 더 많게 나타났다. 피치 코팅한 TiO₂는 처리하지 않는 TiO₂보다 MB의 UV 광분해 효율을 측정된 결과 상대농도변이에서 더 우수한 결과를 나타내었다. 또한 시료에 TiO₂ 양이 감소함에 따라 MB에 대한 UV 광분해 효율이 감소함을 보였다.

참고문헌

1. D. F. Ollis, E. Pelizzetti, and N. Serpone, "Photocatalysis fundamentals and applications", ed. N. Serpone and E. Pelizzetti, Wiley, New York (1989).
2. F. B. Li and X. Z. Li, *Appl. Catal. A: Gen.*, **5910**, 1 (2001).
3. A. K. Datye, G. Riegel, J. R. Bolton, M. Huang, and M. R. Prairie, *J. Solid State Chem.*, **115**, 236 (1995).
4. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**(7), 37 (1972).
5. J. Matos, J. Laine, and J. M. Herrmann, *J. Catal.*, **200**, 10 (2000).
6. B. J. Park, S. J. Park, and S. K. Ryu, *J. Colloid Interface Sci.*, **217**, 142 (1999).
7. N. Takeda, N. Iwata, T. Torimoto, and H. Yoneyama, *J. Catal.*, **177**, 240 (1998).
8. M. Yoshikawa, A. Yasutaka, and I. Mochida, *Appl. Catal. A: Gen.*, **173**, 239 (1998).
9. S. J. Park and K. D. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 186 (1999).
10. Y. Zhang, J. C. Crittenden, D. W. Hand, D. L. Perram, *J. Solar Energy Eng.*, **118**, 123 (1996).
11. Z. Ding, X. Hu, P. L. Yue, G. Q. Lu, and P. F. Greenfield, *Catal. Today*, **68**, 173 (2001).
12. N. Negishi and K. Takewchi, *Mater. Lett.*, **38**, 150 (1999).
13. S. Ahuja and T. R. N. Kutty, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **97**, 99 (1996).
14. S. Nagaoka, Y. Hamasaki, S. Ishihara, M. Nafata, K. Iio, C. Nagasawa, and H. Ihara, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **177**, 255 (2002).
15. D. Beydiun, H. Tse, R. Amal, G. Low, and S. McEvoy, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **177**, 265 (2002).
16. Z. Ding, G. Lu, and P. Greenfield, *J. Colloid Interface Sci.*, **232**, 1 (2000).
17. T. Torimoto, S. Ito, S. Juwabata, and H. Yoneyama, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1275 (1996).
18. T. Torimoto, and Y. Okawa, N. Takeda, and H. Yoneyama, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **103**, 153 (1997).
19. K. Kinoshita, "Carbon-electrochemical and physicochemical properties", ed. B. Warren, John Wiley, New York, (1998).
20. S. L. Park and J. S. Kim, *Carbon*, **39**, 2011 (2001).
21. X. W. Zhang, M. H. Zhou and L. C. Lei, *Carbon*, **43**, 1700-1708 (2005).
22. X. W. Zhang, M. H. Zhou and L. C. Lei, *Carbon*, **44**, 325-333 (2006).