

## 염료감응 태양전지용 루테늄 금속착체 염료의 이산화티타늄 전극에 대한 동적 흡착 연구

안병관<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 가톨릭대학교 화학과

### Adsorption Kinetic Study of Ruthenium Complex Dyes onto TiO<sub>2</sub> Anodes for Dye-sensitized Solar Cells (DSSCs)

Byeong-Kwan An<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, The Catholic University of Korea, Bucheon 420-743, Korea

(Received September 6, 2011; Revised September 15, 2011; Accepted October 10, 2011)

**Abstract:** The adsorption kinetic study of ruthenium complex, N3, onto nanoporous titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) photoanodes has been carried out by measuring dye uptake in-situ. Three simplified kinetic models including a pseudo first-order equation, pseudo second-order equation and intraparticle diffusion equation were chosen to follow the adsorption process. Kinetic parameters, rate constant, equilibrium adsorption capacities and related coefficient coefficients for each kinetic model were calculated and discussed. It was shown that the adsorption kinetics of N3 dye molecules onto porous TiO<sub>2</sub> obeys pseudo second-order kinetics with chemisorption being the rate determining step. Additionally the heterogeneous surface and the pore size distribution of porous TiO<sub>2</sub> adsorbents were also discussed.

**Keywords:** Ruthenium complexes, Titanium dioxides (TiO<sub>2</sub>), Dye-sensitized solar cells (DSSCs), Adsorption kinetic models

#### 1. 서 론

1991년 Grätzel 그룹에 의해 본격적으로 연구가 시작된 염료감응 태양전지는 지속적인 기술 개발을 통해 현재는 10~11%의 최고 에너지 변환효율을 나타내고 있다 [1-3]. 하지만 염료감응 태양전지가 기존의 상업화된 실리콘 태양전지들과 앞으로 실질적으로 경쟁하기 위해서는 지난 십여 년간 정제된 에너지 변환효율을 15% 정도 이상으로 끌어올려야 하는 도전적 과제를 현재 안고 있다.

일반적으로 에너지 변환효율의 향상을 위해서는 우수한 이산화티타늄 전극 및 염료 그리고 전해질 개발

이 반드시 필요하다. 특히 이들 중 광수확효율 (light harvesting efficiency, LHE)이 높은 염료의 개발은 소자의 에너지 전환효율을 가장 효과적으로 증대시킬 수 있는 방법으로 인식되어, 지금까지 다양한 종류의 염료들이 개발되고 있다 [2,3].

광수확효율이 우수한 염료를 개발하기 위해서는 염료분자가 가시광선 및 적외선 전 영역에 대해 높은 흡광계수를 가질 수 있도록 분자 구조를 조절해야 한다 [2]. 또한 소자의 광수확효율을 실질적으로 증대시키기 위해서는 이들 염료 분자가 이산화티타늄 전극에 고농도로 흡착되어야 한다. 이는 아래에 기술된 소자의 광수확효율 (LHE) 식 (1)을 살펴보면 쉽게 이해할 수 있다 [4].

a. Corresponding author; [bk.an@catholic.ac.kr](mailto:bk.an@catholic.ac.kr)

$$LHE(\lambda) = 1 - 10^{-\epsilon(\lambda) \cdot I} \quad (1)$$

여기에서  $\epsilon$ 은 염료 분자의 몰흡광계수이고,  $I$ 는 이산화티타늄 전극에 대한 염료 분자의 흡착능이다. 즉, 소자의 광수확효율은 염료 분자의 몰흡광계수와 흡착능의 변수에 직접적으로 비례하는 것을 알 수 있다.

최근의 연구 결과에 따르면 염료 분자의 몰흡광계수가 우수하더라도 염료 분자의 크기나 부피가 일정 이상 커지게 되면, 이산화티타늄 표면에 흡착되는 염료의 농도가 낮아지게 되어 오히려 실질적인 광흡수 효율이 감소하였고, 이로 인해 소자의 에너지 변환 효율이 결과적으로 줄어드는 경향을 나타내었다 [5,6].

이처럼 소자의 실질적인 광수확효율 증대를 위해서는 염료 분자의 높은 몰흡광계수뿐만 아니라, 염료 분자의 이산화티타늄 전극 표면에 대한 흡착 부분도 반드시 함께 고려해야 한다. 하지만 다양한 미세 기공구조를 가지는 이산화티타늄 나노 입자의 복잡성과 염료 분자의 높은 몰흡광계수에 비해 상대적으로 낮게 인식되는 염료분자 흡착능의 중요성 때문에, 아직까지 이산화티타늄 전극에 대한 염료 분자의 체계적인 흡착 연구는 심도있게 진행되고 있지 않다.

염료 분자가 다공성 이산화티타늄 나노입자에 흡착되는 과정은 흡착 물질이 다공성 흡착체에 흡착되는 다음과 같은 세 단계 과정으로 나누어서 이해할 수 있다 (그림 1); (i) 물질 이동 (mass transfer (external diffusion)) (ii) 기공 내부 확산 (internal diffusion (pore diffusion)) (iii) 화학 반응 결합 (chemical reaction (chemisorption)) [7].

이러한 단계적인 흡착과정을 해석하기 위해서는 정적 흡착 모델 보다는 동적 흡착 모델을 사용하면 잘 이해될 수 있다. 최근 단순화된 동적 흡착 모델들이 많이 소개되어 체계적인 흡착 과정 연구에 효율적으로 활용되고 있다 [8-10].

본 논문에서는 염료감응형 태양전지용 염료 분자 중 최고의 효율을 가지는 루테늄 금속 계열의 Ru(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> (N3) 염료분자를 이용하여 N3 염료 분자의 이산화티타늄 전극에 대한 동적 흡착에 대한 연구를 다양한 동적 흡착 모델들을 사용하여 살펴보고, 얻어진 동적 흡착 결과를 바탕으로 염료 분자의 흡착능 (또는 흡착 농도), 흡착 과정, 최고 흡착 농도, 최적 흡착 시간 예측, 그리고 사용된 이산화티타늄 표면 반응성의 균일도 등에 대한 연구를 함께 진행하였다.

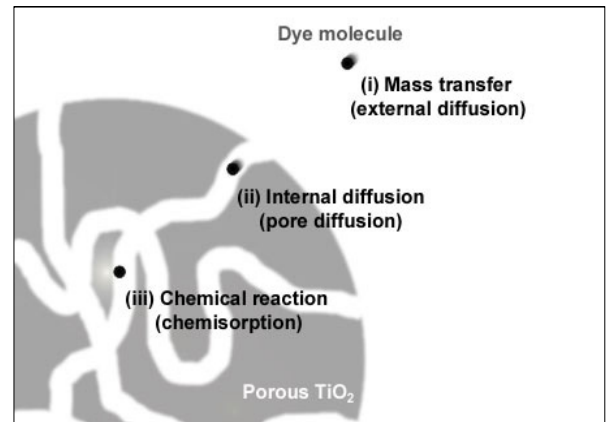


Fig. 1. Conceptual step for the adsorption process of dye molecules onto nanoporous TiO<sub>2</sub> particles.

## 2. 실험 방법

### 2.1 재료 및 측정 장비

사용된 상용 이산화티타늄 전극 (Dyesol Pty. Ltd.) 은 <20 nm와 250-400 nm의 서로 다른 나노 입자 크기로 이루어져 있으며 도포된 이산화티타늄 층의 두께는 13 mm이고, 전극에 사용된 이산화티타늄 나노 입자의 공극률 (porosity)은 50-60%이며, 총 표면적은 70-80 m<sup>2</sup>/g이다. 이산화티타늄 전극은 동적 흡착 실험 전에 450°C에서 30분 가열하고, 다시 80°C까지 온도를 낮춘 후, N3 용액 (t-butanol:acetonitrile (1:1)) 큐벳트 (cuvette)에 넣어 자외선/가시광선 흡광 스펙트럼 변화를 측정하였다. 사용한 자외선/가시광선 흡광도계는 Cary 5000 UV-VIS-NIR spectrophotometer 이고, 이산화티타늄 표면에 흡착된 N3 염료의 적외선 스펙트럼은 ATR-FT-IR spectrometer (Spectrum 100, Perkin Elmer)을 이용하여 측정하였다.

### 2.2 자외선-가시광선 흡광계를 통한 염료흡착 농도 측정

보통 이산화티타늄 전극에 흡착된 염료 분자의 농도 측정은 염기 수용액의 탈착에 의한 간접 측정 방법 (간접 탈착법)이 사용된다 [11]. 즉, 염기성 수용액을 사용하여 염료 분자를 이산화티타늄 나노 입자로부터 탈착시켜 탈착된 염료의 양을 계산하여 흡착된 염료의 양을 간접적으로 추정하는 방법이다. 하지만

이 방법은 이산화티타늄 나노 입자 전극이 아주 복잡한 기공으로 이뤄져 있는 까닭에 기공 속에 흡착되어 있는 모든 염료 분자들이 탈착되지 못하거나 [11], 강한 염기성 수용액에 따른 용해도 및 화학적 분해와 같은 문제가 생길 수 있다. 결국 이로 인해 염료의 흡착 농도 계산에 오차가 발생할 수 있는 가능성이 있다.

이러한 문제점을 극복하기 위해 본 연구에서는 용액속의 염료 분자가 이산화티타늄 전극에 흡착될 때 염료 분자의 흡광도 감소를 자외선-가시광선 흡광계를 통하여 직접 관찰 (in-situ)하는 방법 (직접 흡착법)을 사용하여 간접 탈착법에서 발생하는 오차 가능성을 줄였다. 흡착되는 염료의 양은 Beer 법칙을 통한 N3 분자의 농도-흡광도 관계식을 이용하여 계산하였다. 또한 이러한 직접 흡착 측정법은 전체의 흡착과정을 자세하게 들여다 볼 수 있는 동적 흡착 연구를 가능하게 하는 장점도 함께 가지고 있다.

N3 염료 흡착에 사용한 용액은 t-butanol과 acetonitrile의 1:1 혼합 용매를 사용하였고, 실제 소자 제작 시 이산화티타늄 전극에 흡착되는 과정과 최대한 유사한 환경에서의 흡착 과정을 살펴보기 위해  $1 \times 10^{-4}$  M의 농도를 선정하였다. 그리고 이 농도에서는 분자 간 상호작용에 의한 영향이 적다는 것을 다양한 농도의 N3 염료 용액을 이용하여 얻은 흡광도/농도 관계의 선형 회귀 직선 그래프 (상관 관계값: 0.9991)를 통해 확인하였다. 이를 통해 흡착 과정에서의 분자 간 상호작용에 의한 영향력을 배제할 수 있다.

측정에 사용된 이산화티타늄 나노입자 전극은  $0.88 \text{ cm}^2$ 의 충분한 면적 크기를 가져 작은 흡착 면적에 따른 오차를 줄였으며, N3 염료 분자의 흡착 과정을 자외선/가시광선 흡광기를 이용하여 직접 관찰 (in-situ) 하기 위해 이산화티타늄 기판을 큐벳트에 직접 넣고 투과 방법으로 용액의 흡광 스펙트럼 변화를 관찰하였다. 이 때 이산화티타늄 기판은 측정 광선의 진행 경로에 방해가 되지 않는 높이에 놓이도록 조정하였다. 매시간 흡광 스펙트럼을 측정하기 전에는 큐벳트 속의 전체 용액이 평형 상태에 도달하기 위해 큐벳트를 흔들어 주는 과정을 수행하였다. 또한 측정이 진행되는 동안 용매 증발에 따른 농도 변화를 막기 위해 큐벳트의 입구는 밀폐시켰고, 광화학적 반응에 대한 흡광 스펙트럼의 변화도 방지하기 위해 큐벳트는 암실에 보관하였다.

### 2.3 동적 흡착 모델

N3 염료의 흡광 스펙트럼 변화를 통한 동적 흡착 연구는 다음의 세 가지 동적 모델을 사용하였다 [8-10]. 이 모델들은 폐수 오염물 처리가 중요한 환경 정화 및 염료 산업 분야에서 널리 활용되는 방법들이다.

특히 본 연구에서 사용한 동적 흡착 모델들은 염료 분자가 이산화티타늄 다공 표면에 흡착되는 정량적인 정보를 제공해줄 뿐만 아니라, 어떤 흡착 과정이 반응의 전체 속도를 결정하는 단계인지에 대한 부분도 함께 살펴볼 수 있는 장점을 가진다.

가. 준 1차 (pseudo-1st-order) 모델

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

여기서,  $q_e$ 와  $q_t$ 는 각각 평형상태와 시간  $t$ 에서의 흡착 물질의 양을 나타내고,  $k_1$ 은 준 1차 흡착 모델의 평형반응 상수이다.

나. 준 2차 (pseudo-2nd-order) 모델

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

여기서,  $q_e$ 와  $q_t$ 는 각각 평형상태와 시간  $t$ 에서의 흡착 물질의 양을 나타내고,  $k_2$ 는 준 2차 흡착 모델의 평형반응 상수이다.

다. 입자 내 확산 (intraparticle diffusion) 모델

$$q_t = k_p t^{1/2} \quad (4)$$

여기서,  $q_t$ 는 시간  $t$ 에서의 흡착 물질의 양을 나타내고,  $k_p$ 는 입자 내 확산반응 상수이다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2에 이산화티타늄 전극 기판 ( $0.88 \text{ cm}^2$ )이 담겨있는 N3 용액의 시간에 따른 자외선-가시광선 흡광 스펙트럼 변화를 나타냈다. 시간이 지남에 따라 N3 흡수 스펙트럼이 모양의 왜곡 없이 흡광도 반응 (absorbance) 만 점진적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 용액속의 N3 염료 분자가 다른 화학적 분해 없이 다공의 이산화티타늄 전극 표면에 흡착되어 용액에서의 N3 염료 분자의 농도가 줄어들기 때문이다.

이를 바탕으로 N3 염료 분자가 시간에 따라 이산화

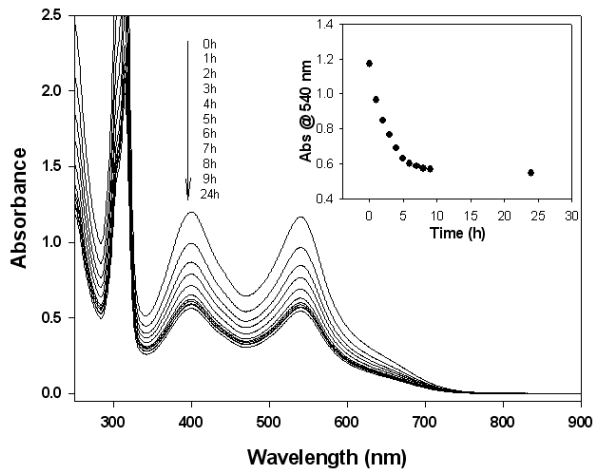


Fig. 2. Absorption spectra changes of N3 in the acetone:tert-butanol (1:1) ( $1 \times 10^{-4}$  mol/L) as a function of  $\text{TiO}_2$  substrate ( $0.88 \text{ cm}^2$ ) immersion time. Inset shows the absorption changes at 540 nm.

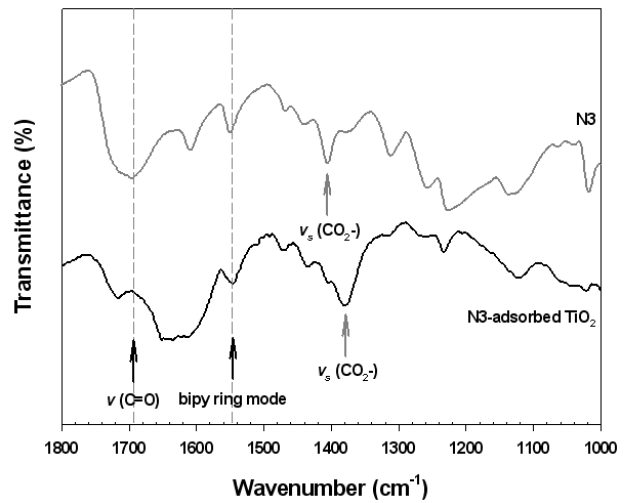


Fig. 4. Infrared fingerprint region of N3 and N3/ $\text{TiO}_2$  substrate.

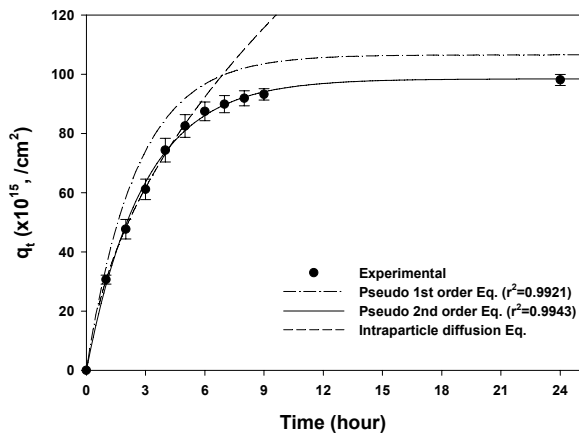


Fig. 3. Dye uptake amount for N3 onto  $\text{TiO}_2$  films measured over a period of 24 hours. Experimental data are plotted as points and a pseudo-1st, pseudo-2nd order, and intraparticle diffusion model by curves.

티타늄 전극 표면에 흡착되는 농도의 양을 관찰할 수 있다. 그림 3에는 N3 분자의 실제 흡착 농도를 Beer 법칙의 농도-흡광도 관계식을 이용하여 계산하고 이를 시간에 따라 표시하였다. 흡착 초기 6시간 동안에는 흡착되는 염료 분자가 급격한 증가를 보이지만, 9시간이 지난 이후에는 흡착 농도가 포화되는 것을 확인

할 수 있다. 이러한 흡착 경향은 유기 물질이 다공성 산화금속 화합물에서 흡착될 때 일반적으로 나타나는 전형적인 흡착 과정과 매우 유사하다는 것을 알 수 있다 [12,13].

또한 그림 3에는 앞에서 소개된 세 가지 동적 흡착 모델을 이용하여 이론적으로 계산한 흡착 곡선을 실제 시간에 따른 N3 염료 분자의 흡착량 (검은점)과 비교하여 함께 나타내었다. N3 염료 분자의 전체 흡착 곡선은 비교한 세 가지 모델 중 준 2차 모델을 이용한 흡착 곡선과 가장 유사하다는 것을 알 수 있고, 실제 N3 염료 분자의 흡착 곡선은 준 2차 모델 ( $r^2=0.9943$ )에서 가장 높은 상관관계 값을 (correlation coefficient,  $r^2$ )을 가지는 것을 확인하였다. 이는 N3 염료 분자가 이산화티타늄 표면에 흡착할 때, 흡착 3단계 중의 마지막 단계인 표면과의 화학 반응이 일어나는 단계가 흡착 반응 속도를 결정하는 단계 (rate-determining stage)임을 말해준다 [14,15]. 즉, 용액속의 N3 염료분자가 이산화티타늄 표면으로 이동 (mass transfer)하여 단순히 물리적인 흡착을 하기보다는 흡착체와 흡착물이 서로 전자를 주고받는 화학적 결합에 의한 흡착 반응 (chemisorption)이 흡착 과정의 가장 중요한 단계임을 알 수 있고, 이 과정이 전체의 흡착 과정을 지배하고 있음을 말해준다.

N3 분자가 이산화티타늄 표면에 화학적 흡착을 한다는 것은 적외선 분광 실험을 통해서도 확인할 수 있다. 그림 4에 N3 염료 분자와 N3 염료 분자가 흡

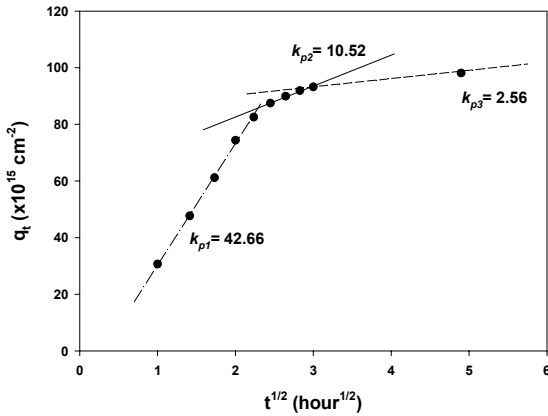


Fig. 5. Intraparticle diffusion kinetics of N3 onto TiO<sub>2</sub> substrates.

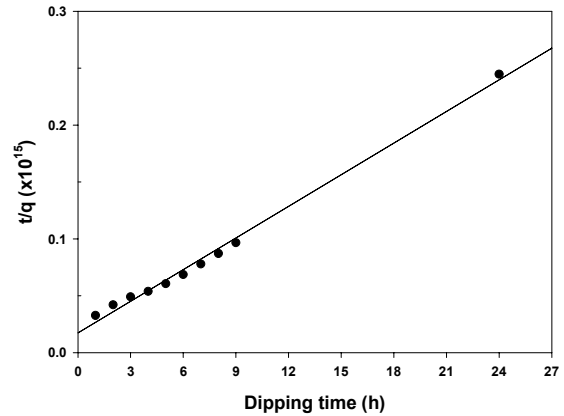


Fig. 6. Pseudo-second order adsorption kinetics of N3 onto TiO<sub>2</sub> film.

착되어 있는 이산화티타늄의 적외선 분광 스펙트럼을 함께 도시하여 비교하였다. N3 염료 분자의 1,700 cm<sup>-1</sup> 부근의 C=O 스트레칭 피크가 이산화티타늄에 흡착되게 되면 급격히 감소해진다는 것을 알 수 있다 [16]. 이는 N3 분자의 카르복실 (-COOH) 단위가 이산화티타늄 표면에 화학적으로 흡착되어 원래의 C=O 스트레칭 피크의 강도가 약해졌기 때문이다. 또한, 화학적 흡착으로 인한 1,400 cm<sup>-1</sup> 부근의 비대칭 O=C=O 스트레칭 피크도 화학적 흡착에 의해 보다 낮은 에너지 영역으로 옮겨가는 것을 알 수 있다 [16].

입자 내 확산 모델을 이용한 흡착 농도 변화 곡선은 실제 N3 염료 분자의 전체적인 흡착 곡선과는 낮은 상관관계를 가지는 것으로 나타났지만 (그림 3), 초기 5시간 이내의 흡착 과정에서는 실제 흡착 곡선과 매우 유사하고, 매우 높은 상관관계 값 (r<sup>2</sup>=0.9986)을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 초기 단계의 N3 염료 분자의 흡착 과정이 이산화티타늄에 존재하는 수많은 기공에 의해 영향을 받고 있다는 것을 의미한다. 즉, 염료 분자가 이산화티타늄의 다공 속으로 진입하게 될 때 발생하는 경계층 저항력 (boundary layer resistance)에 의해 흡착 속도가 영향을 받게 되기 때문이다 [10]. 이 단계에서는 염료 분자의 크기 및 부피가 큰 영향을 미치게 된다 [6].

더 흥미로운 것은, 입자 내 확산 모델을 이용한 흡착 변화 곡선은 시간에 따라 서로 다른 3가지 직선 기울기로 이루어져 있다는 것을 확인할 수 있는데 (그림 5), 이것은 사용되어진 이산화티타늄의 기공이 같은

크기로 이루어진 것이 아니라, 미세 (micro-), 중간 (meso-), 거대 기공 (macropore) 등의 다양한 크기로 이루어져 있다는 것을 암시하고 있다. 초기의 급격한 첫 번째 직선 기울기 ( $k_{p1} = 42.66 \times 10^{15} / \text{cm}^2 / \text{hour}^{1/2}$ )는 N3 분자가 이산화티타늄의 표면이나 큰 기공 (macropores) 속으로 신속하게 이동하여 매우 빠르게 흡착되는 과정에 의한 것임을 알 수 있다. 그리고 두 번째의 덜 급격한 직선 기울기 ( $k_{p2} = 10.52 \times 10^{15} / \text{cm}^2 / \text{hour}^{1/2}$ )는 염료 입자들이 중간 크기의 기공 (mesopores)으로 확산되어 흡착되는 과정에 의한 것이며, 마지막의 완만한 직선 기울기 ( $k_{p3} = 2.56 \times 10^{15} / \text{cm}^2 / \text{hour}^{1/2}$ )는 아주 작은 크기의 기공 (micropores) 속으로 입자들이 매우 느리게 확산되어 흡착되는 과정을 보여주고 있다 [17].

입자 내 확산 모델을 이용한 흡착 변화 곡선이 흡착체 기공성의 분포에 대한 정보를 알려준 것과 같이, 준 2차 흡착 모델도 흡착체 표면의 반응 장소 균일성에 대한 정보를 제공해주는 것으로 알려져 있다 [18]. 본 연구에서도 N3 염료 분자의 준 2차 흡착 모델을 살펴봄으로써 사용된 이산화티타늄 표면의 균질성에 대해서도 살펴볼 수 있었다. 그림 6에 도시된 것처럼, 준 2차 흡착 모델을 이용한 회귀선 (regression curve)은 실제 흡착 경향 (검은점)과 높은 상관관계를 가진다. 특이한 것은, 이 회귀선이 시간이 0일 때 흡착 농도가 0인 점을 지나지 않는 것을 알 수 있는데, 이는 이산화티타늄의 표면이 하나의 반응성을 가진 반응 단위들로 이루어지지 않았거나 또는 표면에 결점 (defect)이 존재하고 있다는 것을 의미한다 [18].

실제 이산화티타늄의 표면에는 -OH, -OH<sub>2</sub>, -O- 등의 다양한 반응 사이트가 있고, 일차 연결 결원 (single bridging vacancy), 이차 연결 결원 (double bridging vacancy), 그리고 격자 결원 (lattice vacancy)들도 함께 존재한다는 것이 알려져 있다 [19]. 하지만 이러한 이산화티타늄의 균질성에 대해 실험적 방법으로 알아내는 것은 쉽지 않다. 이런 면에서 이와 같은 준 2차 흡착 모델을 이용한 동적 흡착 연구는 사용된 이산화티타늄 표면의 반응 균일성을 알아보는데 매우 유용하게 사용될 수 있고, 이를 통해 염료 분자의 흡착 농도를 증대시킬 수 있는 연구에 큰 도움을 줄 수 있다.

마지막으로 준 2차 동적 흡착 방정식 식 (3)과 그림 6의 준 2차 동적 흡착 그래프 기울기를 이용하면 N3 염료가 이산화티타늄에 흡착할 수 있는 이론적인 최대 흡착 농도를 구할 수 있다. 계산된 N3 염료의 최대 흡착 농도 ( $q_c$ ; 평형 상태에서의 흡착 농도)는 단위 면적 당  $107.9 \times 10^{15}$  (/cm<sup>2</sup>)가 된다는 것을 확인하였다. 이는 본 연구에서 N3 염료 분자가 24시간의 흡착 과정을 통해 이산화티타늄 표면에 흡착된 흡착 농도 ( $98.1 \pm 1.9 \times 10^{15}$ /cm<sup>2</sup>)가 최대 흡착 가능 농도의 약 91% 정도가 된다는 것을 나타낸다. 이러한 이론적 최대 흡착 농도에 대한 정보는 새로운 염료 물질의 최적화된 흡착 시간을 예측하는데 도움을 줄 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 염료감응형 태양전지에 사용되는 다공성 이산화티타늄 전극에 대한 N3 염료 분자의 실제 흡착 과정을 자외선/가시광선 흡광계를 통한 직접 흡착법과 여러 가지 동적 흡착 모델들을 함께 사용하여 살펴보았다.

동적 흡착 모델을 활용한 N3 염료 분자의 흡착 연구에서는 흡착 반응 초기에는 N3 염료 분자가 기공 속으로 침투하면서 발생하는 경계층 저항력 때문에 기공 내부 확산과정이 부분적으로 흡착 과정에 영향을 미치지만, 전체의 흡착 과정은 이산화티타늄 표면과 화학적 반응을 하는 마지막 흡착 단계에 결정된다는 것을 확인하였다. 또한 동적 흡착 모델에 대한 연구는 이산화티타늄의 기공 크기의 다양성과 반응 표면 장소의 비 균일성, 그리고 최고 흡착 가능 농도에 대한 정보도 함께 제공하였다. 이러한 동적 흡착 모델의 이해와 활용은 향후 새로운 염료의 흡착능을 향상시키는데 편리한 도구로 이용될 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 2010년도 가톨릭대학교 교비연구비의 지원으로 이루어졌음.

#### REFERENCES

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- [2] N. Robertson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2338 (2006).
- [3] P. Xie and F. Guo, *Curr. Org. Chem.*, **11**, 1272 (2007).
- [4] M. Grätzel, *Platinum Metals Rev.*, **38**, 151 (1994).
- [5] B. K. An, R. Mulherin, B. Langley, P. Burn, and P. Meredith, *Org. Electron.*, **10**, 1356 (2009).
- [6] B. K. An, P. L. Burn, and P. Meredith, *Chem. Mater.*, **21**, 3315 (2009).
- [7] F. Roncaroli and M. A. Blesa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 9938 (2010).
- [8] H. Qiu, L. Lv, B. C. Pan, Q. J. Zhang, W. M. Zhang, and Q. X. Zhang, *J. Zhejiang Univ. Sci.*, **A10**, 716 (2009).
- [9] M. Özacar, *Adsorption*, **9**, 125 (2003).
- [10] M. Yalçın, A. Gürses, Ç. Doğar, and M. Sözbibir, *Adsorption*, **10**, 339 (2004).
- [11] S. R. Jang, C. Lee, H. Choi, J. J. Ko, J. Lee, R. Vittal, and K. J. Kim, *Chem. Mater.*, **18**, 5604 (2006).
- [12] M. Özacar and İ. A. Şengil, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **242**, 105 (2004).
- [13] Z. Yaneva and B. Koumanova, *J. Colloid Interface Sci.*, **293**, 303 (2006).
- [14] Y. S. Ho and G. McKay, *Process Biochem.*, **34**, 451 (1999).
- [15] M. Özacar and İ. A. Sengil, *J. Environ. Manage.*, **80**, 372 (2006).
- [16] R. Argazzi, C. A. Bignozzi, T. A. Heimer, F. N. Castellano, and G. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **33**, 5741 (1994).
- [17] C. Long, A. Li, H. Wu, and Q. Zhang, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **333**, 150 (2009).
- [18] S. Azizian, *J. Colloid Interface Sci.* **302**, 76 (2006).
- [19] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, *Chem. Rev.*, **95**, 735 (1995).