구리 함유 활성 탄소 섬유의 항균 특성

박수진† ·김병주·이종문*
한국화학연구원 화학소재연구부, *전북대학교 고분자공학과
(2003년 2월 8일 접수, 2003년 4월 24일 채택)

Antibacterial Activity of Activated Carbon Fibers Containing Copper Metal

Soo-Jin Park†, Byung-Joo Kim, and John M. Rhee*
Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O.Box 107, Yusong, Daejon 305-600, Korea
**Department of Polymer Science and Technology, Chonbuk National University, Jeonju, Chonbuk 561-756, Korea*
†*e-mail : psjin@krict.re.kr*
(Received February 8, 2003;accepted April 24, 2003)

초록 : 항균 활성이 없는 폴리아크릴로나이트릴계 활성 탄소 섬유에 항균 활성을 부여하기 위해 반응성이 큰 전이금속인 구리를 전해도금 방식으로 도입시켜, 활성 탄소 섬유의 항균 활성 및 기공 특성에 미치는 영향을 고찰해 보았다. 항균 활성 시험은 병원성 세균으로서 그람 양성균인 황색 포도상 구균 (*Staphylococcus aureus*)과 비병원성의 그람 음성균인 대장균 (*Klebsiella pnemoniae*)을 대상으로 그 효과를 측정하였으며, 활성 탄소 섬유의 기공 특성은 BET식, Boer의 *t*-plot, 그리고 H-K식을 이용하여 확인하였다. 도입되는 구리의 양이 많아질수록 활성 탄소 섬유의 비표면적, 총 기공 부피, 미세기공 부피 등이 감소되는 것이 관찰되었으며, 반면 항균 활성은 *S. aureus* 및 *K. pnemoniae*에서 증가되었다.

ABSTRACT : The polyacrylonitrile (PAN)-based activated carbon fibers (ACFs) containing copper metal were electrolytically prepared in introducing the antibacterial activity into ACFs. The antibacterial activity was investigated by dilution test against *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*; gram positive and virulence) and *Klebsiella pnemoniae* (*K. pnumoniae*; gram negative and avirulence). The micropore and textural properties of the ACFs containing copper metal were characterized by BET, *t*-plot, and H-K methods. The ACFs showed slight decreases in BET's specific surface area, micropore volume, and total pore volume as copper metal increased. However, the antibacterial activities of the ACFs were strongly increased against *S. aureus* as well as *K. pnumoniae*, which could be attributed to the presence of copper metal in Cu/ACFs systems.

Keywords : *copper, activated carbon fiber, antibacterial activity, electrolytical plating.*

1. 서론

산업이 고도로 발달함에 따라 사회는 대기오염, 수질오염, 그리고 토양오염 등 갖가지 환경오염에 직면하게 되었다. 이로 말미암아 지구 온난화, 산성비, 그리고 엘리뇨현상 등 다양한 환경이변의 발생이 잦아지고 있다. 이런 시대적 상황에서 각국의 환경규제 및 환경회복의 움직임은 가속화되고 있다.[1,2]

활성 탄소 (activated carbon; AC) 또는 활성 탄소 섬유 (activated carbon fibers; ACF)는 폭넓게 발달된 미세기공과 큰 비표면적을 가진 흡착제로서 수상 및 기상의 오염 물질을 흡착하는 특성때문에 큰 관심을 받고 있는 소재이다. 특히 활성 탄소 섬유는 입상 활성탄에 비해 부직포, 직포, 그리고 시트 형태로 가공이 용이하고, 흡착능력이 뛰어나기 때문에 용매 회수, 공업제품의 정제, 오·폐수의 정수 처리시설, 소각시설의 유해 배기가스

의 흡착 및 제거 장치 등에 널리 사용되고 있다.[3] 하지만 이렇게 활성 탄소 섬유에 흡착된 유해물질 중에 포함된 세균이나 미생물은 활성 탄소를 담체로 기생하는 2차 오염 발생의 원인이 된다. 때문에 최근들어 이러한 활성 탄소 및 활성 탄소 섬유에 항균 활성을 부여해 주는 연구가 다양하게 진행되고 있다.[4,5]

특히 Ag, Co, Cu 등의 반응성이 큰 전이금속을 활성 탄소에 도입하는 연구가 많이 보고되고 있는데, 이중 구리는 인체에 무해하며, 가격면에서 종래에 사용하던 은이나 다른 금속에 비해 경쟁력을 갖춘 금속으로 NO_x, SO_x 제거, 중금속 흡착 (금속 도입에 따른 활성 탄소 표면의 극성관능기 증가로 인한 중금속 흡착능의 발달) 및 대기 중의 유해성분의 제거에 많이 응용되는 금속으로 알려져 있다.[6-9]

이러한 금속을 활성 탄소에 도입하는 방법은 전통적으로 두가지로 나누어 진다. 첫째는 활성 탄소 제조 전에 전구체에 미리 금속을 도입한 후, 이를 이용하여 활성 탄소 및 활성 탄소 섬유를 제조하는 방법이다.[10] 또 다른 방법은 제조된 활성 탄소 및 활성 탄소 섬유를 금속이 포함된 화합물 용액 ($AgNO_3$ 및 $CuSO_4$)에 침적 및 첨착처리를 하는 것이다. 하지만 전자의 경우는 이미 제조된 활성 탄소에는 이용할 수 없는 단점이 있으며, 후자의 경우는 이미 제조된 활성 탄소에 적용은 가능하나 첨착된 금속화합물이 잘 떨어져 나가는 단점이 있다.[11]

Park 등은[12,13] 활성 탄소 및 활성 탄소 섬유에 전해도금을 실시하여 직접 구리를 전해 및 무전해의 방법으로 도입하여 대기중의 유해 가스 및 수중의 유해 물질 제거에 관하여 보고하였으며, 이때 도입된 금속은 쉽게 떨어지지 않는 것으로 관찰되었다.

이에 본 연구에서는 구균 친화력이 있는 활성 탄소에 항균 활성을 부여하기 위해 Park의 방법으로 전해 동도금을 실시하여 전이금속을 도입하였으며, 이때 도입된 구리의 양에 따라 변화하는 구리/활성 탄소의 항균 활성 및 구리의 도입 시에 활성 탄소의 비표면적 변화 및 기공특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험

재료. 본 실험에서 사용한 활성 탄소 섬유 (ACF)는 타이완카본㈜의 polyacrylonitrile계 AW2001를 사용하였으며, 그 계략적인 물성 및 특성은 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용한 ACF는 전처리로서 3차 증류수에서 2-3번 세척한 후 80 °C의 건조 오븐에서 48시간 이상 완전 건조시켰다. 한편, 구리의 도금은 70 $A.m^{-2}$의 전류밀도로 0, 2, 10, 그리고 40초로 도금 처리하였고, 이를 각각 as-received, Cu-2, Cu-10, 그리고 Cu-40으로 명명하였으며, 이때 사용한 도금 욕조의 구성 및 도금 조건은 Table 2에 나타내었다. 이때 ACF에 도입된 구리의 양은 원자 흡수 분광 광도법 (AAS)을 사용하여 확인하였다.

표면미세 구조. 구리가 도입된 ACF의 변화된 표면의 미세구조 및 특성을 관찰하기 위해 X-ray diffraction (XRD) 분석을 하였으며, 발생원으로 CuKá를 장착한 Rigaku Model D/MAX-III B를 사용하였다. 한편 구리 도입으로 변화된 ACF 표면의 형태학 관찰을 위해 scanning electron microscope (SEM)을 이용하여 고찰해 보았다.

기공 특성. 각 시료들은 300 °C에서 잔류 압력을 10^{-3} torr 이하로 유지한 상태로 약 5-6시간 동안 탈기시킨 후, ASAP 2010 (Micromeritics Co.)을 이용하여 77 K에서 상대압력(P/P_0)에 따른 N_2 기체의 흡착량을 측정하였다. 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller식을 이용하여 등온 흡착으로부터 계산하였고,[14] 총 기공 부피는 Boer의 *t*-plot을 이용하여 확인하였으며,[15] 미세기공의 세부적인 관찰은 H-K식을 이용하였다.[16]

항균활성 시험. 평판 한천 배지에 배양된 비병원성 세균인 그람 음성균의 대장균 (*K. pnemoniae*) 및 병원균인 그람 양성균의 황색 포도상 구균 (*S. aureus*)을 초기 균수를 각각 1.4×10^5와 1.6×10^5으로 하여 주입한 다음 37 °C에서 18시간 방치한 후, 미처리 시편을 대조군으로 하여 Cu-2, Cu-10, 그리고 Cu-40의 세균 수 및 정균 감소율을 측정하였으며, 이때 실험방법에 대한 체계적인 설명은 Figure 1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of the Activated Carbon Fibers Used

characteristics	
specific surface area ($m^2.g^{-1}$)	2121
total pore volume ($m^3.g^{-1}$)	1.216
micropore volume ($m^3.g^{-1}$)	1.145
average pore diameter (Å)	12.7
weight ($g.m^{-2}$)	45±5
thickness (mm)	0.3

Table 2. Composition and Operating Conditions of Cu Electroplating Bath

composition	$CuSO_4$	10 $g.L^{-1}$
	H_2SO_4	20 $mL.L^{-1}$
conditions	pH	3.0
	temperature	25±1 °C
	current density	70 $A.m^{-2}$

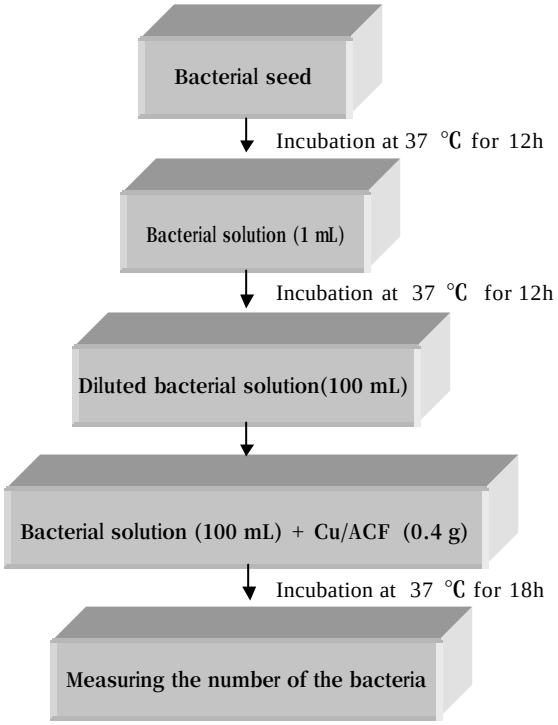

Figure 1. Schematic diagram of the dilution antibacterial test.

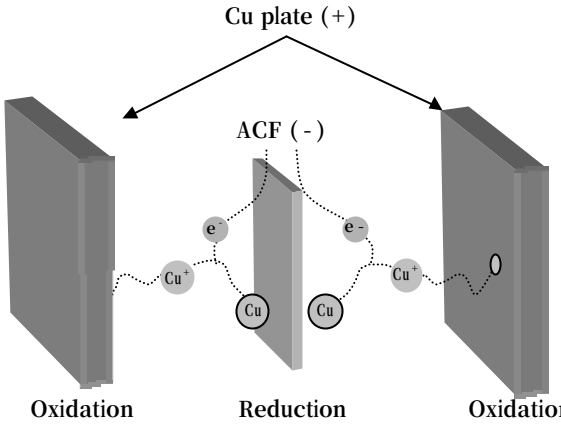

Figure 2. Schematic principle of Cu electroplating method on activated carbon fibers.

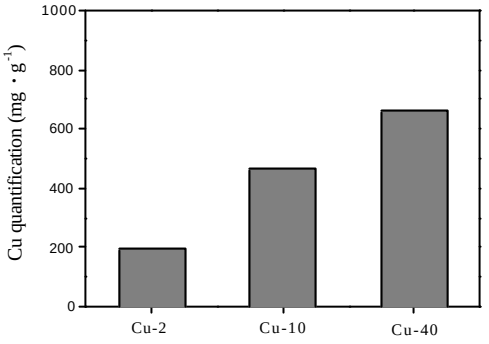

Figure 3. Cu quantification of the Cu-plated activated carbon fibers measured by AAS.

3. 결과 및 토론

전해 구리 도금. 전해 도금법을 이용한 구리의 도입은 양 (+)극의 구리 판에서 떨어져 나온 구리 이온이 전해질 안에 존재하다가 음극을 띠고 있는 ACF 표면에서 환원되어 구리 피막을 형성하는 방법으로 그 대략적인 개념을 Figure 2에 나타내었다.

Figure 3은 구리가 도입된 ACF의 AAS 결과 값으로 70 A.m^{-2}의 전류밀도에서 반응이 진행됨에 따라 구리의 도입량이 비례적으로 증가되는 것이 관찰되었다. 일반적으로 활성 탄소와 같은 다공성 물질의 도금 메카니즘은 금속판으로부터 이탈된 금속 이온이 활성 탄소의 표면의 기공을 무질서하게 채우면서 점차적으로 하나의 막을 형성하면서 진행되는 것이다. 따라서 초기의 금속 도금량은 반응 시간에 비해 급격하게 많으나 점차적으로 도금 속도가 완만하게 된다.[17]

표면 미세 구조. Figure 3은 구리의 도입량에 따른 wide angle XRD 결과 그림이다. Figure 3으로부터 2q= 43°와 50°에서 구리 (111)와 구리 (200)가 각각 나타나는 것이 관찰되었으며, 그 피크의 세기가 반응 시간이 증가됨에 따라 점차적으로 증가되는 것이 관찰되었다. 이러한 피크의 증가는 그 성분의 양적 증가 및 적층된 구조의 균일함 등으로 기인된다. 같은 맥락에서 볼 때 Figure 3에서 관찰된 구리 피이크의 증가는 AAS 결과에서 확인한 바와 같이 활성 탄소 섬유 위의 구리 성분의 증가와 도금이 진행됨에 따라 균일하게 적층된 구리의 구조때문으로 판단된다. 한편 XRD 결과값을 이용하여 아래의 식 (1)인 Scherrer식에[18] 대입하여 활성 탄소 섬유 위에 도입된 구리 결정의 크기 (L_c)를 구하였다.

$$L_C = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (1)$$

여기에서, L_c는 결정자 크기 (nm), K는 Scherrer 상수 (0.9), l는 X-선 파장 (CuKα=0.154 nm), q는 Bragg angle을 의미하며 b는 002 회절선에서 폭을 나타낸다.

계산결과 도입된 구리 결정의 크기는 150-200 nm를 나타내었다. Figure 5는 제작된 시료의 SEM 사진이며, 구리 입자의 크기 역시 200 nm 정도로 관찰되었다. 하

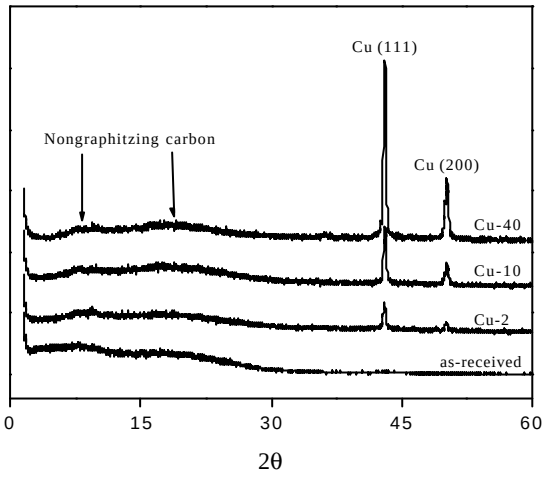

Figure 4. X-ray diffraction patterns of the Cu-plated activated carbon fibers.

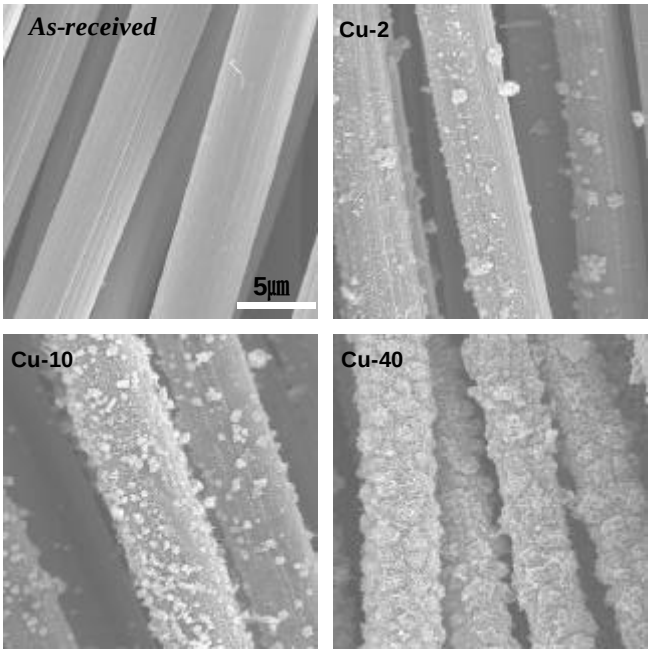

Figure 5. SEM images of the Cu-plated activated carbon fiber surfaces.

지만 큰 결정과 동시에 5-20 nm 정도의 미세한 결정도 관찰되었다. 이는 도금초기에 도입되는 구리 입자는 5-20 nm로 작지만 활성 탄소 섬유의 기공을 채우며 어느 정도 도입되다가 그 이후 이 입자들의 서로 뭉쳐져서 150-200 nm의 큰 입자를 형성하는 것으로 판단된다.

기공 특성. Figure 6은 미처리 시편 및 구리가 도입된 ACF의 N_2 등온흡착곡선을 나타낸 것이다. 미처리 시편과 나머지 구리를 도입한 시편들 모두 초기 낮은 상대압에서 흡착량이 급속하게 상승하다가 그 이후에는

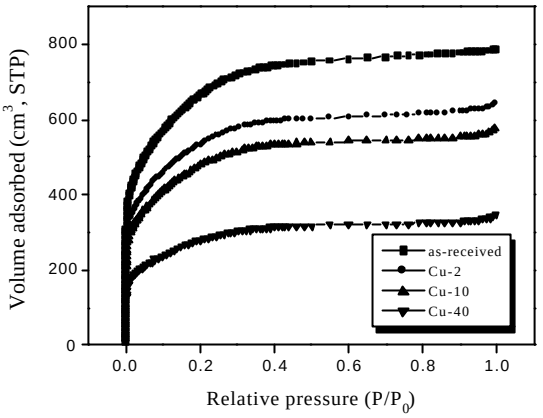

Figure 6. Adsorption isotherms of N_2 at 77 K on the Cu-plated activated carbon fibers.

상대압을 계속 올려도 더 이상 증가하지 않고 평형상태에 도달함이 관찰되었으며, 이는 BET 분류 중 미세기공이 잘 발달되어 있는 Type 1임을 확인할 수 있었다.[19] 이와 같이 미세기공으로 이루어진 탄소재료의 미세기공에서는 흡착장의 중첩에 의해 흡착열은 강화되며, 특히 원주형 모델에서 기공의 폭에 대한 분자의 충돌반경의 비가 3이하 일 때, 상호작용 포텐셜 (interaction potential)이 강화되어 흡착 엔탈피가 커지므로 매우 낮은 압력에서 미세기공이 채워지게 되며, 이에 따라 등온 흡착선은 원점에서 급격하게 상승하는 Type 1의 등온 흡착곡선을 나타내게 된다.[14] 한편, 상대압 1.0 부근에서 미처리 시편을 제외한 구리가 도입된 곡선 모두에서 등온 흡착곡선이 약간 상승하는 것이 관찰되었다. 이는 도입된 구리의 적층구조가 약간의 중기공 및 대기공을 형성했기 때문으로 예측된다. 또한 등온 흡착곡선에서 구리의 도입량이 많아짐에 따라 round knee의 영역이 좁아지는 것이 관찰되었다. Round knee가 작은 등온 흡착곡선은 일반적으로 흡착포텐셜이 강화되는 매우 좁은 크기의 미세기공으로 구성된 탄소재료에서 관찰된다. 이런 맥락에서 볼 때 구리의 도입량이 증가됨에 따라 round knee가 감소되는 것은 도입된 구리 입자가 미처리 시편의 광미세기공 (wide mircopore)의 막힘에 상대적으로 유효한 영향을 미쳤기 때문으로 판단된다.[20]

저압부에서의 등온 흡착특성을 관찰하기 위해 Figure 6에서 상대압을 로그스케일로 바꾸었으며, 이를 Figure 7에 나타내었다. 관찰 결과 $P/P_0 = 1\times10^{-5}$와 1×10^{-1} 부근에서 흡착곡선이 빠르게 상승하는 것이 관찰되었으며, 이를 중심으로 전체 영역이 micropore filling, monolayer formation, 그리고 capillary condensation의 3개의 영역으로 나누어짐을 알 수 있었다. 일반적으로 상대압 약 0.42

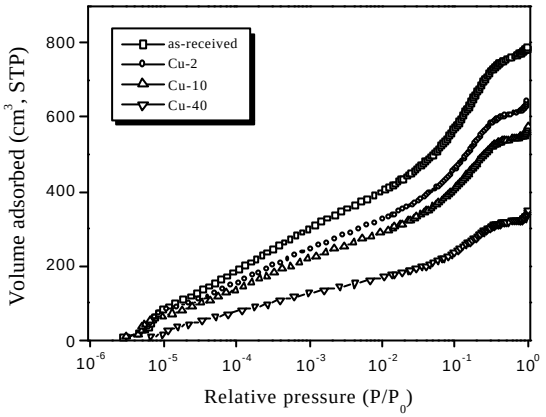

Figure 7. Adsorption isotherms of N_2 at 77 K on the Cu-plated activated carbon fibers in the logarithmic pressure scale.

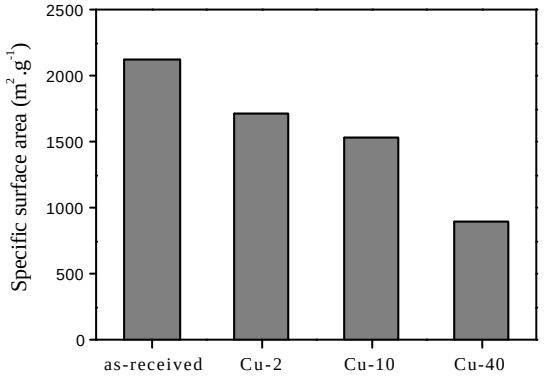

Figure 8. BET's specific surface areas of the Cu-plated activated carbon fibers.

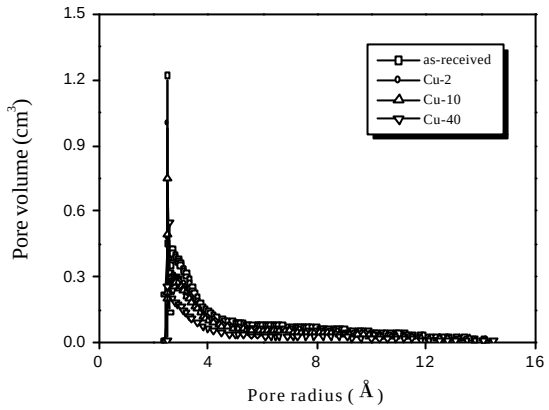

Figure 9. Differential pore volumes of the Cu-plated activated carbon fibers.

Table 3. Textural Properties of the Electrolytically Cu-plated Activated Carbon Fibers

	as-received	Cu-2	Cu-10	Cu-40
total pore volume (cm^3.g^{-1}).	1.22	1.00	0.89	0.54
micropore volume (cm^3.g^{-1}).	1.16	0.91	0.81	0.47
fraction of micropore (%)	94	91	91	87
average pore diameter (Å)	12.7	11.7	11.6	12.0
BET's constant: *C*	342	349	352	356
neat heat of adsorption (kj.mol^{-1}	3.74	3.76	3.77	3.78

$$Y(2d) = \ln(\frac{P}{P_0}) - \frac{62.38}{2d - 0.64}$$

$$[\frac{1.895\times10^{-3}}{(2d-0.32)^3} - \frac{2.7087\times10^{-7}}{(2d-0.32)^9} - 0.05014] = 0 \quad (2)$$

를 중심으로 이전이 micropore filling, 이후에 capillary condensation의 메카니즘이 발생되는 것으로 알려져 있다.[21] 이런 면에서 볼 때 미처리 시편 및 구리가 도입된 시편들은 모두 대부분이 micropore filling 메카니즘으로 흡착이 이루어진다고 판단된다.

Figure 8은 미처리 시편 및 구리가 도입된 활성 탄소 섬유의 비표면적 값이다. 본 그림으로서 구리의 도입량이 증가됨에 따라 비표면적은 점차적으로 감소되는 것을 알 수 있다. 특히 Cu-40의 경우 비표면적이 미처리의 30% 정도로 감소되었다. 이는 앞서 언급하였듯이 도입된 구리 입자가 활성 탄소 섬유의 표면기공을 차지하면서 일부 기공이 폐쇄되었기 때문으로 판단된다.

구리 도입으로 변화된 미세기공의 분포 및 변화양상을 자세히 관찰하기 위해 아래의 식 (2)인 Horvath-Kawazoe 식을 이용하여 기공 분포도를 구하였고 이를 Figure 9에 나타내었다.

여기에서 *2d*는 기공의 직경이며, P/P_0는 상대압이다. 분석 결과 대부분의 기공의 반지름이 2-14 Å 사이에 분포된 것을 알 수 있었으며, 특히 2-4 Å 사이에 집중적으로 분포되어 있는 것이 관찰되었다. 또한 구리의 도입량이 증가됨에 따라 대부분의 기공 부피가 점차적으로 감소되는 것이 관찰되었다. 이는 위에서 언급한 바와 같이 구리의 도입이 일부 기공의 폐쇄시켰기 때문으로 판단된다.

Table 3은 미처리 시편 및 구리가 도입된 활성 탄소 섬유의 흡착제로서의 특성을 나타낸 것이다. 관찰 결과 총 기공 부피 및 미세기공 부피는 전반적으로 감소하였으며, 반면 미세기공의 분율이 미세하게 감소하였다. 이러한 현상은 Figure 6에서 언급한 바와 같이 도입된 구리가 본래 미처리 시편의 기공은 막은 반면, 구리의 적층구조에서 발생한 약간의 중기공 및 미세기공의 형성

Table 4. Results of the Antibacterial Tests against *S. aureus and K. pnemoniae* (after 18 h)

	S. aureus (I_0 = 1.6×10^5)	decrease rate (%)	*K. pnemoniae* (I_0 = 1.4×10^5)	decrease rate (%)
as-received	4.9×10^6	-	4.8×10^6	-
Cu-2	1.5×10^4	99.73	1.4×10^4	99.71
Cu-10	<10	99.99	0.5×10^4	99.98
Cu-40	<10	99.99	<10	99.99

에서 기인된 것으로 판단된다. 한편, BET의 C 값 및 순흡착열 (neat heat of adsorption)은 미세하게 증가되는 것으로 관찰되었다. 이중 BET의 C 값은 흡착량의 상대적인 비교, 순흡착열 및 등온 흡착선의 모양 등과 같은 흡착 특성에 대한 정보를 제공해 주는 것으로 알려져 있으며, 값이 클수록 등온 흡착선의 저압부에서 변곡점이 round-knee가 작아지는 것으로 보고된 바 있다.[22] 이로 볼 때 Figure 9에서 round-knee 영역의 감소는 BET의 C 값이 미세하게 증가했기 때문으로 판단된다. 한편 BET의 C 값은 도입된 전이금속인 구리의 촉매적 활성력에 기인되어 증가된 것으로 예측된다.

항균 활성. Table 4는 미처리 시편 및 구리를 도입한 시편들에 대해서 병원성 세균이며 그람 양성균인 황색포도 상구균과 비병원성의 그람 음성균인 대장균을 대상으로 항균활성도 측정한 결과값이다. 분석결과 미처리 시편의 경우 초기 주입 균수 (1.6×10^5)에 비해 18시간 이후에는 4.9×10^{6}으로 약 30배 정도 균수가 증가되었으며, 이로 말미암아 항균활성이 거의 없으며 도리어 구균 친화력이 있는 것을 알 수 있었다. 반면 구리를 도입한 시편들의 경우 Cu-2, Cu-10, 그리고 Cu-40 모두의 시편에서 2종의 균류에 대해서 99% 이상의 정균 감소율, 즉 항균활성을 나타내었으며, 특히 Cu-40의 정균 감소율의 경우 2가지 균종에 대해서 99.99%로 거의 완벽한 항균활성을 보였다. 이로 볼 때 구리의 양이 증가됨에 따라 항균활성은 증가하는 것으로 판단된다. 한편 *Staphylococcus aureus*에 비해 *Klebsiella pnemoniae*의 제거율이 약간 낮은 것이 관찰되었다. 이로 말미암아 볼 때 도입된 구리의 항균활성은 음성균보다 양성균에 조금 더 활성력이 있다고 판단된다.

하지만 활성 탄소 섬유 같은 흡착제에 구리 같은 금속을 도입할 때 흡착제의 중요한 특성이 비표면적이 감소하는 단점이 따르며, 이 때문에 비표면적이 크게 줄지 않는 차원에서 금속입자를 도입하는 조절이 필요하다. Figure 10은 구리의 도입량에 따라 변하는 비표면적 및 항균 활성 값을 나타낸 것으로, 앞에서 언급했던 바와 같이 구리의 양이 증가함에 따라 향균력은 증가

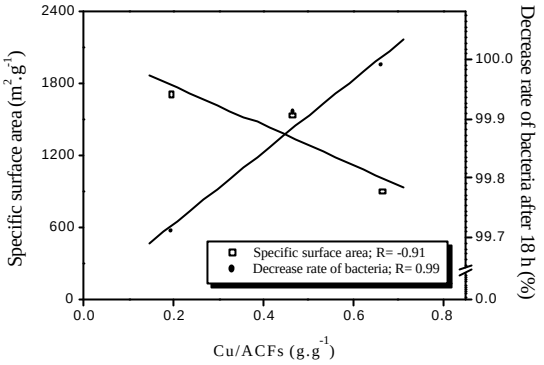

Figure 10. BET's specific surface areas and the decrease rate of bacteria vs. Cu/ACFs

하지만 비표면적은 크게 감소하는 것이 관찰되었다. 하지만 Cu-10의 경우 비표면적 1534 m^2.g^{-1} 그리고 항균활성은 2가지 균류에 대해서 모두 99.9% 이상으로 흡착제로서의 특성확보 및 항균 활성 확보 차원에서 유용한 시편으로 판단된다.

4. 결론

항균 활성이 없는 PAN계 활성 탄소 섬유에 임의적으로 항균력을 부여해주기 위해 전이금속인 구리를 전해도금방식으로 도입하였으며, 이때 변화되는 활성 탄소 섬유의 기공특성 및 항균 활성에 대해서 고찰해 보았다. 전이금속이 구리가 도입됨에 따라 활성 탄소 섬유의 흡착제로서의 특징인 비표면적, 총 기공 부피, 그리고 미세기공 부피 등이 전반적으로 감소되었으며, 반면 항균활성은 양성균인 황색 포도상 구균과 음성균인 대장균 모두에 대해서 증가되는 것이 관찰되었다. 따라서 전해동도금법을 통한 활성 탄소 섬유의 항균 활성 부여법은 활성 탄소 섬유의 흡착 성능을 크게 떨어뜨리지 않으면서, 동시에 강한 항균 활성을 부여하는 방법 중의 하나로 판단된다.

References

1. S. Calvert and H. M. Englund, *Handbook of Air Pollution Technology*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
2. K. E. Noll, V. Gounaris, and W. S. Hou, *Adsorption Technology for Air Water Pollution Control*, Lewis, Michigan, 1992.
3. R. C. Bansal, J. B. Donnet, and F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1998.
4. K. Kawahara, K. Tsurda, M. Morishita, and M. Uchida,

Dent. Mater., **16**, 452 (2000).
5. J. A. Spadaro and R. O. Becker, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **3**, 49 (1976).
6. A. Oya, T. Wakahara, and S. Yoshida, *Carbon*, **31**, 1243 (1993).
7. A. Oya, S. Yoshida, J. A. Monge, and A. L. Solano, *Carbon*, **34**, 53 (1996).
8. C. Y. Li, Y. Z. Wan, J. Wang, Y. L. Wang, X. Q. Jiang, and L. M. Han, *Carbon*, **36**, 61 (1998).
9. F. Blasco, L. Perelló, J. Latorre, J. Borrás, and S. Garciá-Granda, *J. Inorg. Biochem.*, **61**, 143 (1996).
10. A. Oya and S. Yoshida, *Carbon*, **31**, 71 (1993).
11. M. Yang, K. Chen, J. Tsai, C. Tseng, and S. Lin, *Mater. Sci. and Eng. C*, **20**, 167 (2002).
12. S. J. Park and Y. S. Jang, *J. Colloid Interface Sci.*, **237**, 91 (2001).
13. S. J. Park and W. Y. Jung, *J. Colloid Interface Sci.*, **243**, 316 (2001).
14. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
15. B. C. Lippens and J. H. de Boer, *J. Catal.*, **4**, 319 (1965).
16. G. Horvath and K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn*, **16**, 470 (1983).
17. S. Abraham, B. C. Pai, K. G. Satyanarayana, and V. K. Vaidyan, *J. Mater. Sci.*, **25**, 2839 (1990).
18. B. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Amsterdam, 1988.
19. D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Process*, John Wiley, New York, chap 8, 1984.
20. B. J. Park, S. J. Park, and S. K. Ryu, *J. Colloid Interface Sci.*, **217**, 142 (1999).
21. S. J. Park and K. D. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 186 (1999).
22. E. Gail and K. Kast, *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 403 (1990).