

아미노실란과 이온성 액체로 표면 기능화된 실리카에 담지된 메탈로센 촉매 합성 및 에틸렌 중합

임진형* · 이정숙 · 고영수†

공주대학교 화학공학부, *공주대학교 신소재공학부

(2014년 8월 27일 접수, 2014년 9월 25일 수정, 2014년 10월 1일 채택)

Preparation of Metallocene Catalysts Supported on Aminosilane and Ionic Liquids Functionalized Silica and its Ethylene Polymerization

Jin-Heong Yim*, Jeong Suk Lee, and Young Soo Ko†

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Budae-dong, Cheonan-si, Chungnam 331-717, Korea

*Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Budae-dong, Cheonan-si, Chungnam 331-717, Korea

(Received August 27, 2014; Revised September 25, 2014; Accepted October 1, 2014)

초록: 3-Aminopropyltrimethoxysilane(1NS) 또는 *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine(2NS)으로 표면 기능화된 실리카에 1-butyl-4-methylpyridinium chloride(CI)와 tributylmethylammonium chloride(Amm), benzyldimethyltetradecylammonium chloride(Ben), 1-butyl-1-methylpyrrolidinium chloride(Pyr)와 같은 이온성 액체를 이용하여 표면처리한 후 메탈로센 촉매를 담지하여 에틸렌 중합을 실시하였다. $\text{SiO}_2/1\text{NS}/\text{IL}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매와 $\text{SiO}_2/2\text{NS}/\text{IL}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매의 Zr 함량은 아미노실란 화합물만 표면 처리된 촉매보다 감소하였다. $\text{SiO}_2/1\text{NS}/\text{IL}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매의 중합 활성은 $\text{SiO}_2/1\text{NS}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매보다 증가하였다. 반면, $\text{SiO}_2/2\text{NS}/\text{IL}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 은 Zr 함량의 감소로 중합 활성은 $\text{SiO}_2/2\text{NS}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매에 비해 감소하였다.

Abstract: Metallocene was supported on the silica, which was functionalized with aminosilanes such as aminopropyltrimethoxysilane (1NS) or *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (2NS), and ionic liquids such as 1-butyl-4-methylpyridinium chloride (CI), tributylmethylammonium chloride (Amm), benzyldimethyltetradecylammonium chloride (Ben), 1-butyl-1-methylpyrrolidinium chloride (Pyr), and then ethylene polymerizations were performed. The Zr contents of $\text{SiO}_2/1\text{NS}/\text{IL}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ and $\text{SiO}_2/2\text{NS}/\text{IL}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ were lower than those of only aminosilane-treated silicas. However, the polymerization activity of $\text{SiO}_2/1\text{NS}/\text{IL}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ was higher than that of $\text{SiO}_2/1\text{NS}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. The polymerization activity of $\text{SiO}_2/2\text{NS}/\text{IL}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ was lower than that of $\text{SiO}_2/2\text{NS}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ due to much lower Zr content.

Keywords: aminosilane, ionic liquids, surface functionalization, metallocene, polymerization.

서론

균일계 촉매인 메탈로센 촉매로 생성된 고분자는 좁은 분자량 분포와 일정한 화학조성분포를 가지기 때문에 폴리올레핀 산업에서 큰 주목을 받아왔다.¹ 실리카나 알루미늄과 같은 담체에 담지하는 균일계 메탈로센 촉매의 불균일화를 통해 입자 형상 및 향상된 물성을 갖는 폴리올레핀을 제조함으로써 촉매 불균일화하기 위한 다양한 방법이 제안되었다.^{2,3} 최근 실리카 표면의 히드록시기와 유기 화합물의 공유 결합을 통해 실리카 표면을 개질시키기 위한 연구들이 활발히 진

행되고 있다. 다양한 유기 화합물들을 표면에 도입함으로써 친수성, 소수성의 조절이 가능하고 다양한 금속 및 리간드와의 결합이 가능하게 되었다. 실리카의 표면 개질 방법 중 하나인 tethering은 유기 화합물을 spacer로 사용하여 실리카 표면에 결합시키고, tethering된 유기 화합물과 반응할 수 있는 금속이나 리간드를 결합시키는 방법이다.^{4,5}

본 그룹에서는 다양한 담체의 물리적 특성이 담지촉매 특성에 미치는 영향과 다양한 아민 구조를 갖는 실란계 화합물을 담체 표면에 그래프팅시킨 후 메탈로센 담지촉매를 합성하였을 때 중합 특성에 미치는 연구를 진행하였다. SBA-15 등과 같은 메조포러스 물질을 담체로 이용하여 담체의 표면적이 클수록 메탈로센의 담지량이 증가한다는 것과 나노기공이 활성화와 생성되는 고분자 화학조성에도 영향을 미치는 것

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ysko@kongju.ac.kr

을 발표하였다.^{6,7} 또한 담체를 아민기로 기능화시킨 후 메탈로센 촉매를 담지할 때 담지량이 아민기 내 질소 함량에 비례하며 아민 기능기의 분자구조가 서로 다른 전자적 환경을 조성하기 때문에 생성되는 고분자의 화학조성에 영향을 미친다는 것을 확인하였다.^{8,9} 이를 이용하여 두 개의 서로 다른 아민기로 표면을 기능화한 후 담지촉매를 합성할 때 아민의 구조와 조성비를 이용하여 폴리에틸렌의 분자량과 화학조성 분포를 조절할 수 있었다.¹⁰

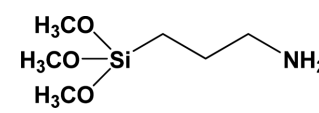
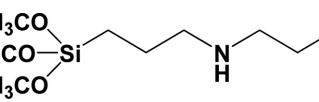
본 연구에서는 아민기를 포함하는 유기 실란 화합물을 **tethering agent**로 사용하였으며 이온성 액체를 결합시킨 후 메탈로센 촉매와 조촉매 methylaluminoxane(MAO)를 담지하여 중합 촉매를 합성하였다. 이온성 액체(ionic liquids, ILs)는 질소를 포함하는 거대 양이온과 보다 작은 음이온의 이온 결합으로 이루어진 물질이다. 이온성 액체는 100 °C 이하에서 액체 상태로 존재하며 고온에서도 안정적인 물질로 알려져 있다. 일반적으로 이온결합 물질은 매우 강한 인력에 의해 고체 상태로 존재하나 특정 양이온과 음이온에 따라 상온에서 액상으로 존재할 수 있다. 이온성 액체는 청정 용매, 촉매, 분리 공정 등 광범위한 분야에서 응용에 대한 연구가 진행되어 왔다.¹¹

본 연구에서는 아민기를 가지는 2 종류의 실란 화합물과 4 종류의 이온성 액체를 이용하여 실리카의 표면을 기능화시킨 후 메탈로센 촉매를 담지하여 에틸렌 중합을 실시하였다. 실란 화합물과 이온성 액체가 실리카 표면에 함께 **tethering** 하였을 때 담지 메탈로센 촉매의 에틸렌 중합 특성 및 생성된 고분자의 입자 형상에 대해 연구하였다.

실 험

물질. 무정형 실리카(XPO-2412)는 Grace Davison Company 제품을 사용하였다. 아미노실란 화합물인 3-aminopropyltrimethoxysilane(1NS, Aldrich), *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine(2NS, Aldrich)은 정제 없이 사용하였고 Table 1에 나타내었다. 이온성 액체인 1-butyl-4-methylpyridinium chloride(Cl, Aldrich), tributylmethylammonium chloride(Amm, Aldrich), benzyldimethyltetradecylammonium chloride

Table 1. Aminosilanes Employed for Surface Functionalization of SiO₂ in This Study

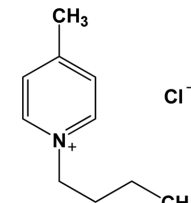
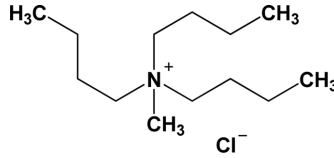
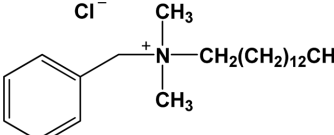
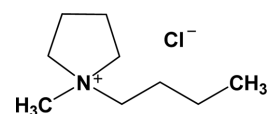
Name	Structure
3-Aminopropyltrimethoxysilane (1NS)	
<i>N</i> -[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (2NS)	

(Ben, Fluka), 1-butyl-1-methylpyrrolidinium chloride(Pyr, Fluka)는 별도의 처리과정 없이 사용하였고 이들의 구조는 Table 2에 나타내었다. 메탈로센 촉매인 (*n*-butylcyclopentadienyl) zirconium dichloride(*n*-BuCp)₂ZrCl₂, Aldrich)는 별도의 정제 없이 사용하였다. 조촉매로 사용된 methylaluminoxane(MAO, Albemarle)와 triethylaluminum(TEAL, Aldrich)은 정제 없이 사용하였다. 에틸렌(SK energy, Korea, 99.999%)과 질소(AIR PRODUCT, Korea, 99.999%)는 REDOX 산소 제거관(Fisher)과 5A/13X 분자체관을 통과시켜 수분과 산소를 제거한 후 사용하였다. 톨루엔(J.T Baker)과 헥산(J.T Baker)은 나트륨 금속과 벤조페논을 넣어 질소 중 환류 증류시킨 후 사용하였다.

실리카의 표면 기능화 및 메탈로센 촉매 담지. Tethering Agent로 활용을 위한 실리카 Tethering 방법: 1 g의 실리카를 30 mL의 toluene에 부유시켰고 3 mmol의 실란 화합물을 넣어주었다. 혼합물은 70 °C에서 3시간 동안 반응시켰고 반응 후에 충분한 양의 toluene으로 5번 이상 세척하여 25 °C에서 진공 건조하였다. Tethering된 실리카에 0.1 mmol의 이온성 액체를 넣은 후 각각의 melting point 이상의 온도에서 3시간 동안 강하게 교반하였고 반응 후에는 세척과 건조과정을 거치지 않았다.

표면 기능화된 실리카에 메탈로센 담지: 1 g의 표면 기능화된 실리카를 toluene 30 mL에 부유시켰다. 0.35 mmol의 메

Table 2. Ionic Liquids Employed for Surface Functionalization of SiO₂ in This Study

Name	Structure
1-Butyl-4-methylpyridinium chloride (Cl)	
Tributylmethylammonium chloride (Amm)	
Benzyldimethyltetradecylammonium chloride (Ben)	
1-Butyl-1-methylpyrrolidinium chloride (Pyr)	

탈로센 촉매 ($n\text{-BuCp}$)₂ZrCl₂ 8 mmol의 MAO 혼합물을 넣어 준 뒤 70 °C에서 3시간 동안 교반하였다. 반응 후 충분한 양의 용매를 이용하여 7회 이상 세척한 후 25 °C에서 진공 건조하였다. 모든 처리는 질소 분위기에서 수행되었다.

에틸렌 중합. 자기 구동형의 교반기가 달린 500 mL 고압 반응기를 이용하여 에틸렌 중합을 수행하였다. 용매인 hexane 300 mL와 조촉매 TEAL 2 mmol를 고압 반응기에 주입하고 중합 온도(70 °C)가 될 때까지 교반하였다. 중합 온도에 이르면 hexane 용매 하에 합성된 촉매 160 mg을 슬러리 상태로 만들어 반응기에 투입하였다. 중합은 반응기에 에틸렌이 포화된 후 교반과 함께 시작하였고 중합 압력과 시간은 각각 7 bar, 1시간으로 고정하였다.

특성 분석. 담지된 촉매의 금속 함량은 inductively coupled plasma spectroscopy(Perkin Elmer, Optima 200DV)에 의해 측정되었다. 실란 화합물과 이온성 액체로 기능화된 실리카에 담지된 메탈로센 촉매로 중합된 고분자는 광학현미경(Sam Won Scientific Ind. Co)을 이용하여 150 배율에서 관찰하였다.

결과 및 토론

아미노실란 화합물인 1NS와 2NS로 tethering된 실리카에 이온성 액체 4종을 이용하여 tethering한 후 담지 메탈로센 촉매를 합성하였다. Figure 1에서 나타내었듯이 먼저 실리카 표면에 실란 화합물이 표면 기능화되고 질소 원자를 포함하는 거대 양이온과 염소 음이온으로 이루어진 이온성 액체의 양이온과 음이온의 전기적 상호작용을 통해 메탈로센과 MAO가 담지될 것으로 예상된다. Table 3에 담지된 촉매 내 Zr과 Al 함량을 나타내었다. SiO₂/1NS/($n\text{-BuCp}$)₂ZrCl₂와 SiO₂/2NS/($n\text{-BuCp}$)₂ZrCl₂ 촉매를 비교하였을 경우 아민기를 두 개 갖는 2NS가 tethering된 SiO₂/2NS/($n\text{-BuCp}$)₂ZrCl₂ 촉매의 Zr 함량은 116.2 $\mu\text{mol/g-cat}$ 로 아민기를 하나 갖는 1NS가 tethering된 SiO₂/1NS/($n\text{-BuCp}$)₂ZrCl₂ 촉매(47.6 $\mu\text{mol/g-cat}$)보다 약 2 배 가량 높았다. 이 결과는 이전의 연구 결과와^{7,8} 일치하며 아민기를 두 개 갖는 2NS의 Zr 담지 능력이 우수하기 때문이다. 1NS로만 tethering된 SiO₂/1NS/($n\text{-BuCp}$)₂ZrCl₂ 촉매에

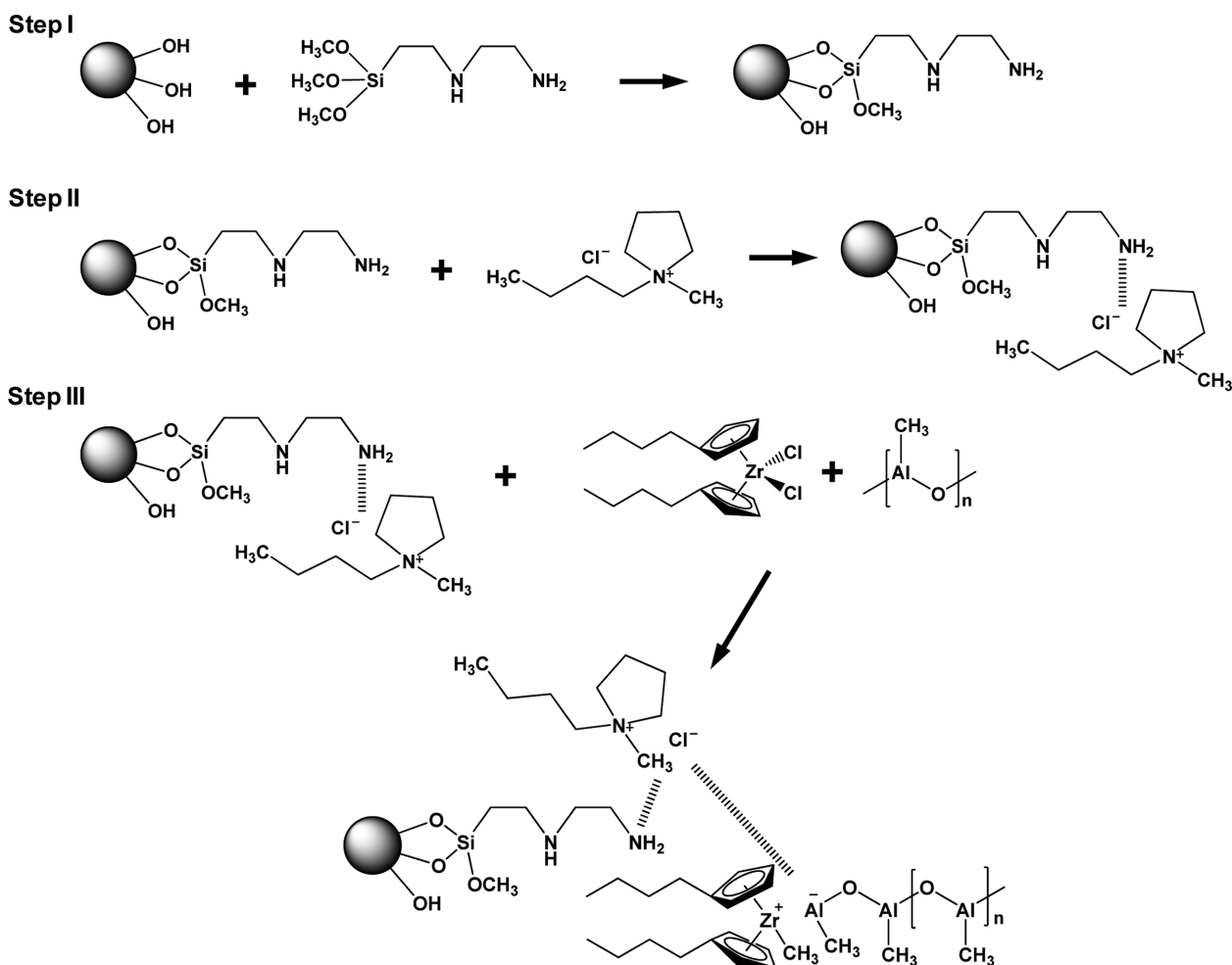


Figure 1. Schematic illustration for synthesis of the ($n\text{-BuCp}$)₂ZrCl₂ catalyst supported on silane/I.L.-functionalized silica.

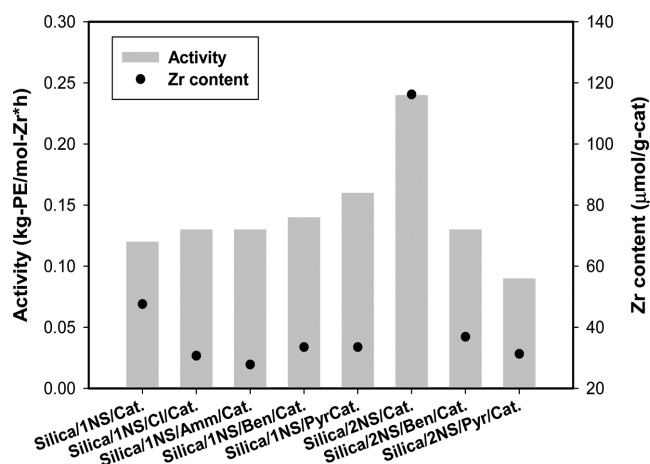
Table 3. Polymerization of Ethylene with $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ Catalysts Supported on Various Silane/I.L-Functionalized Silica^a

Catalyst	Surface treatment temperature of I.L (°C)	Zr content ($\mu\text{mol/g-cat}$)	Al content (mmol/g-cat)	Activity ($\text{kg-PE/mol-Zr}\cdot\text{h}$)
$\text{SiO}_2/\text{1NS}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	-	47.6	3.7	0.12
$\text{SiO}_2/\text{1NS}/\text{Cl}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	200	30.7	4.3	0.13
$\text{SiO}_2/\text{1NS}/\text{Amm}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	150	27.8	4.5	0.13
$\text{SiO}_2/\text{1NS}/\text{Ben}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	80	33.5	4.7	0.14
$\text{SiO}_2/\text{1NS}/\text{Pyr}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	50	33.5	5.4	0.16
$\text{SiO}_2/\text{2NS}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	-	116.2	5.4	0.24
$\text{SiO}_2/\text{2NS}/\text{Ben}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	80	36.9	4.6	0.13
$\text{SiO}_2/\text{2NS}/\text{Pyr}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	50	31.3	4.8	0.09

^aPolymerization conditions: cat. = 160 mg, hexane = 300 mL, TEAL = 2 mmol, temperature = 70 °C, time = 1 hr.

담지된 Zr 함량은 1NS와 이온성 액체를 함께 tethering하여 담지된 $\text{SiO}_2/\text{1NS}/\text{IL}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매보다 약간 높았다. 이는 실리카 세공 내에 1NS가 tethering된 다음 이온성 액체가 tethering 되기 때문에 실리카의 세공크기가 감소하여 이에 담지되는 메탈로센 촉매량이 감소하기 때문이다. 이러한 결과는 2NS가 tethering된 실리카에서 확연하게 관찰할 수 있다. $\text{SiO}_2/\text{2NS}/\text{IL}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매의 Zr 함량은 약 30% 정도 감소하였고 이는 1NS보다 2NS의 분자구조가 크기 때문에 실리카의 세공이 더 크게 감소하여 담지되는 메탈로센 촉매의 확산에 영향을 주기 때문이다. 또한 $\text{SiO}_2/\text{1NS}/\text{IL}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매의 경우 이온성 액체 중 Ben과 Pyr을 tethering 하였을 경우 Cl과 Amm보다 담지된 Zr 함량이 높았으며 이온성 액체의 종류에 따라 양이온과 음이온의 전기적 상호작용이 다르기 때문에 담지되는 Zr과 Al 함량에 차이가 있다. $\text{SiO}_2/\text{1NS}/\text{IL}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매에 담지된 Al 함량은 $\text{SiO}_2/\text{1NS}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매보다 높아 이온성 액체가 tethering 되었을 때 담지되는 MAO의 양이 증가하는 것을 확인하였다. 반면에, $\text{SiO}_2/\text{2NS}/\text{IL}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매의 경우 $\text{SiO}_2/\text{2NS}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매보다 담지된 Al 함량이 감소하는 것으로 보아 담체의 세공 크기가 분자 크기가 큰 MAO의 담지시 확산하는데 영향을 주는 것으로 생각된다.

합성된 담지 메탈로센 촉매를 이용하여 에틸렌 중합한 결과를 Table 3과 Figure 2에 나타내었다. $\text{SiO}_2/\text{1NS}/\text{IL}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매의 중합 활성은 $\text{SiO}_2/\text{1NS}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매보다 약간 증가하였다. 반면, $\text{SiO}_2/\text{2NS}/\text{IL}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매의 활성은 $\text{SiO}_2/\text{2NS}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매에 비해 감소하였다. 이는 2NS와 이온성 액체를 함께 표면 기능화하였을 경우 담지된 Zr의 함량이 급격하게 감소하기 때문에 중합 활성 또한 감소하는 것으로 보인다. Tethering되는 실란 화합물과 이온성 액체의 종류와 상관없이 담지 메탈로센 촉매의 Zr 함

**Figure 2.** Activity in ethylene polymerization of $\text{SiO}_2/\text{silane/I.L}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ catalyst and change in Zr content.

량은 27.8~36.9 $\mu\text{mol/g-cat}$ 로 유사한 범위를 나타냈으며 중합 활성도 유사한 경향을 보였다.

아미노실란계 화합물과 이온성 액체로 tethering하여 담지된 촉매로 합성된 고분자의 입자 형상을 Figure 3에 나타내었다. $\text{SiO}_2/\text{1NS}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매와 $\text{SiO}_2/\text{2NS}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매를 비교하면 $\text{SiO}_2/\text{2NS}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매로 중합된 고분자는 입자 형상이 우수하고 상대적으로 큰 입자 크기를 보였다. 또한 입자 형상도 비교적 규칙적이고 입자의 흐름성도 우수하였다. 담체에 표면 기능화된 실란 화합물의 종류에 따라 생성된 고분자의 입자 형상에 영향을 미치는 것을 확인하였다.⁸ 실란 화합물과 이온성 액체를 함께 tethering한 경우는 생성된 고분자의 입자 형상과 크기에 크게 영향을 주지 않았으며 2NS로만 표면 기능화한 경우보다 덜 규칙적인 입자 형상의 고분자를 생성하였다.

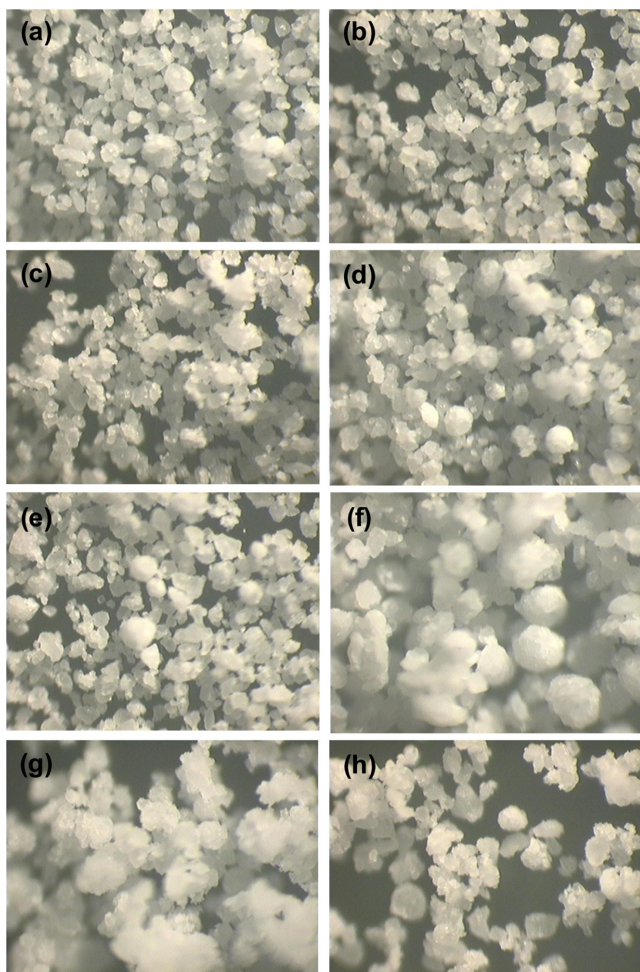


Figure 3. Optical microscopy images of polymer produced with $\text{SiO}_2/\text{silane}/\text{IL}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ catalysts ($\times 150$): (a) $\text{SiO}_2/\text{INS}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$; (b) $\text{SiO}_2/\text{INS}/\text{Cl}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$; (c) $\text{SiO}_2/\text{INS}/\text{Amm}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$; (d) $\text{SiO}_2/\text{INS}/\text{Ben}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$; (e) $\text{SiO}_2/\text{INS}/\text{Pyr}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$; (f) $\text{SiO}_2/2\text{NS}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$; (g) $\text{SiO}_2/2\text{NS}/\text{Ben}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$; (h) $\text{SiO}_2/2\text{NS}/\text{Pyr}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$.

결론

실란 화합물과 이온성 액체를 이용하여 실리카 표면을 tethering한 후 메탈로센 촉매를 담지하여 에틸렌 중합을 실시하였다. Zr 담지 능력이 우수한 2NS가 tethering된 $\text{SiO}_2/$

$2\text{NS}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매의 Zr 함량과 중합 활성은 INS가 tethering된 $\text{SiO}_2/\text{INS}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매보다 높았다. INS로만 tethering된 $\text{SiO}_2/\text{INS}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매에 담지된 Zr 함량은 INS와 이온성 액체를 함께 tethering하여 담지된 $\text{SiO}_2/\text{INS}/\text{IL}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매보다 약간 높았다. 이는 실리카 세공 내에 INS가 tethering된 다음 이온성 액체가 tethering되기 때문에 실리카의 세공 크기가 감소하여 이에 담지되는 메탈로센 촉매량이 감소하기 때문이다. 이러한 결과는 2NS가 tethering된 실리카에서 확연하게 관찰할 수 있다. 그러나 $\text{SiO}_2/\text{INS}/\text{IL}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매의 중합 활성은 $\text{SiO}_2/\text{INS}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매보다 약간 증가하는 특징을 보였다. 반면에, $\text{SiO}_2/2\text{NS}/\text{IL}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매의 경우 중합 활성은 감소하였다. Tethering 되는 아미노실란 화합물과 이온성 액체의 종류와 상관없이 담지된 Zr 함량은 유사한 범위를 나타냈으며 중합 활성은 Zr 함량과 유사한 경향을 보였다.

감사의 글: 이 논문은 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 (재)한국이산화탄소포집 및 처리연구개발센터의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2014M1A8A1049259).

References

1. A. Montagna, A. H. Dekmezian, and R. M. Burkhardt, *Chemtech*, **27**, 26 (1997).
2. G. G. Hlatky, *Chem. Rev.*, **100**, 1347 (2000).
3. J. M. Thomas, R. Raja, and D. W. Lewis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6456 (2005).
4. S. L. Westcott, S. J. Oldenburg, T. R. Lee, and N. J. Halas, *Langmuir*, **14**, 5396 (1998).
5. P. K. Jal, S. Patel, and B. K. Mishra, *Talanta*, **62**, 1005 (2004).
6. Y. S. Ko, J. S. Lee, J.-H. Yim, J.-K. Jeon, and K. Y. Jung, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**, 180 (2010).
7. S. Y. Lee and Y. S. Ko, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **13**, 4401 (2013).
8. J. S. Lee, J.-H. Yim, J.-K. Jeon, and Y. S. Ko, *Catal. Today*, **185**, 175 (2012).
9. J. S. Lee and Y. S. Ko, *Polymer(Korea)*, **36**, 111 (2012).
10. J. S. Lee and Y. S. Ko, *J. Mol. Catal. A- Chem.*, **386**, 120 (2014).
11. S. Fiorilli, B. Onida, C. Barolo, G. Viscardi, D. Brunel, and E. Garrone, *Langmuir*, **23**, 2261 (2007).