

분쇄된 Kenyate를 이용한 Kenyate/epoxy 나노복합체 제조

주을래 · 정순용[†] · 오성근* · 권오윤**

한국화학연구원 신화학연구원, *한양대학교 화학공학과,

**전남대학교 화학시스템공학과

(2006년 10월 16일 접수, 2006년 12월 14일 채택)

Preparation of Kenyate/epoxy Nanocomposite from Pulverization of Kenyate

Eul-Rea Joo, Soon-Yong Jeong[†], Seong-Geun Oh*, and Oh-Yun Kwon**

New Chemistry Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

**Department of Chemical System Engineering, Chonnam National University, Yosu 550-749, Korea

(Received October 16, 2006; accepted December 14, 2006)

진동 밀을 이용한 kenyaite의 분쇄특성과 에폭시에 대한 분산특성을 SEM, XRD, TEM, 입도분석을 통하여 조사하였다. 분쇄는 0.5~5 h 동안 진행되었으며, SEM 분석 결과 1 h 분쇄할 경우 다발을 이루던 판상입자가 거의 깨어져 흩어짐을 알 수 있었으며, 그 이상 분쇄하게 되면 판상형태가 거의 사라졌다. 또한, XRD 분석결과, 1 h 이하로 분쇄한 입자의 경우 H-kenyaite 고유의 피크가 유지되었고, 3 h 이상 분쇄된 입자의 경우 H-kenyaite 고유의 피크가 사라지면서 결정구조가 파괴되어 거의 무정형으로 변환되었다. 에폭시 수지와 나노복합체를 만들 경우, 분쇄를 하지 않은 시료는 단지 3~5 nm의 층간거리 확장을 나타내지만, 1 h 분쇄한 경우엔 5~10 nm로 층간거리가 크게 확장됨을 TEM 분석을 통하여 확인할 수 있었다. 상기의 결과는 넓은 판들이 다발을 이루는 kenyaite 입자의 적절한 분쇄가 박리형 kenyaite-polymer 나노복합체 제조에 큰 영향을 줄 수 있음을 확인할 수 있다.

Pulverization characteristics of H-kenyaite in vibration mill and exfoliation property in epoxy of pulverized H-kenyaite was investigated by using XRD, SEM, TEM, and particle size analyzer. Pulverization was conducted for 0.5~5 h. The particle morphology of sample pulverized for 1 h preserved plate-shape. However, this plate-shape disappeared in the sample pulverized for 3 h. The XRD pattern of sample pulverized for 1 h showed the characteristic peak of H-kenyaite. However, the peak disappeared in samples pulverized above 3 h, indicating severe destruction of H-kenyaite structure. TEM analysis for the kenyaite/epoxy nanocomposites exhibited only gallery expansion of 3~5 nm in non-pulverized sample, but dramatical large expansion of 5~10 nm in the samples pulverized during 1 h. This results confirm that the pulverization of wide plates composed of H-kenyaite particle have largely affect on the formation of an exfoliated kenyaite-polymer nanocomposite.

Keywords: vibration mill, layered silicate, kenyaite, pulverization, epoxy, nanocomposite

1. 서 론

최근 고분자 충전제, 촉매담체, 층상카본 제조를 위한 주형으로서 층상 실리케이트의 다양한 응용이 시도되고 있다[1-4]. 특히 magadiite와 kenyaite는 순수한 SiO₂로 이루어진 결정성 층상화합물로서, 1960년 중반 케냐의 마가디 호수 침전 층에서 최초로 발견된 후 여러 지역에서 발견되었다[5-7]. 또한 이들 광물은 SiO₂ 혹은 물유리를 이용한 알칼리 분위기에서 수열 반응으로 쉽게 합성된다[8-14]. 이들은 130~180 meq/100 g의 양이온교환 능력과 열 안정성과 내약품성이 뛰어나다. 입자모양은 정교하게 잘 분리된 판상구조를 이루고 있어서 기존의 천연 혹은 합성 점토와 뚜렷이 구별된다.

대부분의 천연 혹은 합성 점토광물들은 층들이 서로 엉겨 붙어 덩어리 형태를 이루기 때문에 나노차원의 분산을 위해서는 반드시 개개의 층들을 박리시켜야 하며, 이 과정에서 고분자의 급격한 점도상승을 유발하여 작업성에 부정적인 영향을 줄 수 있다. Kenyaite는 SiO₄ 사면체를 기본단위로 평면상으로 결합되며, 이러한 평면상 쉬트(sheet)가 4개로 겹쳐 약 1.8 nm 두께의 하나의 층을 이루고, 이들이 적층으로 쌓여 약 30 nm 두께를 갖는 넓이가 10 μm 정도의 독립된 개개의 옆(plate)으로 이루어져 있다[15,16]. 이러한 개개로 분리된 옆 구조는 점토-고분자 나노복합체 제조 시 옆들을 개개의 층으로 뿔뿔히 박리시키지 않고, 옆 그 자체로 분산하여도 나노차원의 분산이 될 수 있기 때문에 공업적으로 매우 중요한 특성이라 할 수 있다. 그러나 kenyaite를 박리형 고분자-나노복합체에

[†] 주 저자 (e-mail: syjeong@kriect.re.kr)

가깝도록 분산시키기 위해서는 여러 개의 판들이 장미꽃 다발 모양으로 붙어있는 입자를 분쇄하여 하나하나의 판들로 분리할 필요가 있다. 더 나아가 분리된 옆들이 보다 더 작은 입자로 분쇄될 수 있다면 고분자에 효과적으로 분산될 수 있을 것이다.

이러한 취지에 입각하여 본 연구에서는 진동 밀을 이용한 kenyaite 입자의 분쇄에 따른 입자모양과 결정구조의 변화특성을 SEM, XRD, 입도 분석기를 통하여 관찰하였다. 또한 분쇄한 kenyaite를 epoxy에 분산하여 epoxy-kenyaite 나노복합체를 제조한 후, TEM 분석을 통하여 epoxy 수지에서 kenyaite의 층간 거리증가 혹은 박리정도를 조사하였다.

2. 실험

2.1. 원료물질

실리카 원료는 규산 나트륨(Na_2SiO_3 , Shinheung Silicate, 38%) 과 인산비료 공정의 부산물로 생성되는 플루오르화 규소산(H_2SiF_6 , Namhae Chemical, 25 wt%)을 이용하였다. 산 처리로 층 내 알칼리 금속 양이온을 H^+ 로 치환하기 위해서는 0.1 N HCl (Samchun pure chemical)를 사용하였다. H-type으로 치환된 층상 실리케이트에 아민기능기를 결합시키기 위해서 시약급인 γ -Aminopropyltriethoxysilane (APS, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Aldrich, 99%)와 dodecylamine (DDA, Junsei chemical, 98%) 그리고, 용매로는 에탄올(Jin chemical, 95%)을 사용하였다. 나노복합체 제조실험에서는 에폭시 수지 (YD-128, 국도화학)와 경화제(D-230, 국도화학)를 사용하였다.

2.2. Na-kenyaite의 합성

플루오르화 규소산 용액(13 wt%) 230 g을 70 °C에서 잘 저어주면서 규산 나트륨(38 wt%)을 pH가 6~7이 되도록 천천히 적가 하였다. 초기에는 점도가 상승하면서 투명한 겔이 형성되고 시간이 지나면서 점도가 줄어들면서 백색의 침전으로 변했다. 침전된 슬러리에 NaOH와 증류수를 추가로 첨가하여 $\text{SiO}_2/\text{Na}=5$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}=100$ 의 조성이 되도록 하였다. 이것을 stainless steel autoclave (600 mL)에 옮기고 150 °C 온도에서 96 h 동안 수열반응 하였다. 반응이 끝난 후 여과하고, 증류수로 3회 세척하여 과량의 알칼리와 염을 제거하고, 40 °C에서 건조시켰다[17].

2.3. Na-kenyaite의 분쇄와 H-kenyaite의 제조

합성된 Na-kenyaite는 직경 5 mm의 알루미늄이 붙어 내장된 진동 밀(Vibration Mixer Mill MM200, Retsch GmbH & Co. KG)을 이용하여 각각 0.5, 1, 3, 5 h 동안 분쇄하였다. 분쇄 시 진폭(amplitude)은 30 mm로 하였으며, Grinding jars의 부피는 10.0 mL 이므로 분쇄 시 시료의 2~4 mL 정도 넣고 실험을 하였다. H-kenyaite는 분쇄된 Na-kenyaite를 산 처리하여 Na^+ 를 H^+ 로 이온 교환하여 제조하였다. 분쇄된 Na-kenyaite 4 g을 500 mL 증류수에 분산시키고, 0.1 N HCl용액을 12 h에 걸쳐 서서히 적가하여 pH를 1.9로 맞춘 후, 12 h 동안 더 이상의 pH 변화가 없으면 여과하고, 증류수로 Cl^- 이온을 완전히 씻어내고 40 °C에서 건조하여 제조하였다[18].

2.4. 유기 층상 Kenyaite의 제조

분쇄된 H-kenyaite의 층 사이에 DDA와 APS를 동시 삽입하고 층 표면의 실란올 그룹과 APS간 실릴 결합을 유도하였다. APS는

실리카와 알루미늄 표면의 화학적 변형에 많이 사용되며 산 처리된 층상 실리케이트의 층간에 쉽게 삽입되어 Si-OH기와 실릴 결합이 형성된다[19-21]. 분쇄한 H-kenyaite를 DDA와 APS가 혼합된 95% 에탄올 용액에 분산하고 서서히 증발시킴으로써 층 밖과 층 내부의 엔트로피 차를 유발하여 층간삽입을 유도하였다. 건조된 H-kenyaite 5 g을 0.118 mL의 APS와 5.219 mL의 DDA를 Ethanol에 분산하여 제조된 50 mL의 혼합용액에 분산시키고, Ultrasonicator (Elma)을 이용하여 20 min 동안 상온에서 분산시켰다. 완전히 분산시킨 후 50 °C oven에서 증발 건조하면 DDA와 APS가 함께 층간 삽입된 kenyaite 분말이 만들어진다. 이러한 증발건조과정에서 APS는 층 표면의 실란올 그룹과 실릴 결합이 일어난다.

2.5. 에폭시-층상 실리케이트 나노복합체의 제조

상기 제조한 APS가 층간 삽입되고 실릴 결합된 유기 kenyaite의 고분자 내에서 분산 박리거동을 조사하기 위해 에폭시 수지에 분산하여 경화시켰다. 유기 층상 kenyaite 5 wt%를 10 g의 epoxy resin에 가하고 60 °C의 Ultrasonicator (Elma)에서 2 h 동안 분산시켰다. Homogenizer (Nissei)를 이용하여 30 min 동안 한 번 더 분산시킨다. 침전이 생기지 않고 완전히 분산되었으면 3.2 g의 curing agent를 첨가하여 잘 혼합한 후, 실리온 고무판 형틀에 붓고 vacuum oven에서 40 min 동안 기포를 제거한 후 80 °C에서 2 h, 125 °C에서 3 h 동안 경화시켰다.

2.6. 시료의 분석

Kenyaite의 결정구조는 X-ray powder diffractometer (Rigaku, D/MAX-IIIIB)를 이용하여 분석하였으며, Cu K α 40 kV, 30 mA, Ni-filter 조건의 광원을 사용하였다. Kenyaite 시료의 XRD피크는 $2\theta = 1.5\sim 60^\circ$ 범위에서 0.02° 간격으로 얻어졌으며 주사속도는 4 °/min이었다. 또한 유기층상 kenyaite는 2θ 가 1.5~20° 범위에서 0.01° 간격으로 얻어졌으며 주사속도는 2°/min이었다. Kenyaite와 분쇄된 시료의 결정모양은 SEM (scanning electron microscope, Philips, XL 30S FEG, XL V.5.50)을 통하여 관찰하였다. 합성된 kenyaite의 화학 조성은 thermogravimetric analysis (TGA 2950, 10 °C/min to 900 °C, 100 cc/min N_2 purge)와 Energy dispersive X-ray spectrometer (Phoenix, EDAX, V.3.0) 분석 자료를 이용하여 계산하였다. 분쇄한 층상화합물의 입자크기분포를 측정하기 위하여 입도 분석기(MICROTRAC - S3000)를 이용하여 분석하였다. 입도분석 시 층상화합물은 물에 분산하여 분석하였으며, 입도분포분석 범위는 0.02~1400 μm 이다. Kenyaite/epoxy 나노복합체에서 kenyaite의 박리유무를 확인하기 위하여 TEM (Transmission electron micrographs, FEI Tecnai G2 20 Val.= 200 kV)를 사용하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 플루오르화 규소산 용액과 규산나트륨 용액으로부터 침전된 실리카 슬러리에 NaOH를 첨가하고 150 °C에서 96 h 동안 수열 반응하여 얻은 Na-kenyaite와 산 처리하여 얻은 H-kenyaite를 보여준다. D-spacing값이 Na-kenyaite와 H-kenyaite에 대해 각각 2.0 nm와 1.8 nm를 나타내어 문헌 값과 일치함을 보여 주었다[8-14]. 특히 H-kenyaite에서 d-spacing 값이 0.2 nm 정도 감소되는 것은 Na^+ 이온이 H^+ 로 교환됨으로 인하여 Na^+ 이온주위에 수화되어 있던 물분자가 Na^+ 이온과 함께 층 밖으로 이탈되었기 때문이다. 이와 같

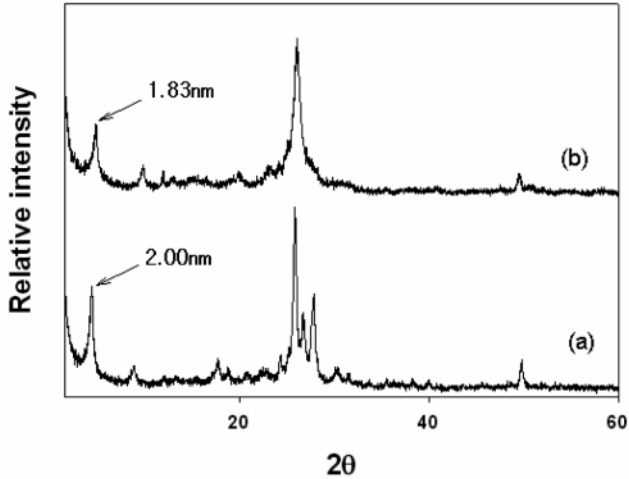


Figure 1. XRD patterns of synthetic (a) Na-kenyaite and (b) H-kenyaite.

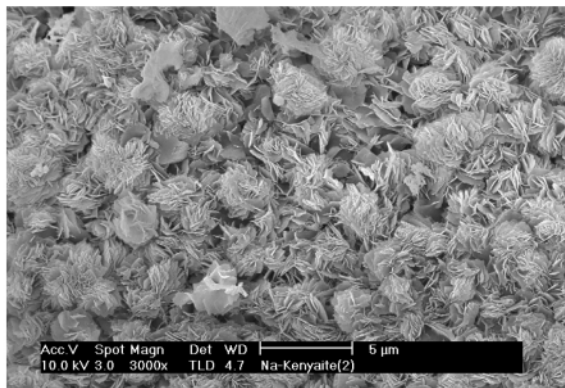
Table 1. Compositions of Synthetic Na-Kenyaite

Sample	Weight percent			Atomic ratios		
	O	Na	Si	O	Na	Si
Na-kenyaite	47.11	3.36	49.53	60.66	3.01	36.33

이 H⁺로 치환된 kenyaite는 수소결합이 가능한 Si-OH기 때문에 층상 내부는 친유기적 성질을 가진다.

Figure 2와 Table 1은 합성된 Na-kenyaite에 대한 TGA와 EDS 데이터를 나타낸 것이다. 300 °C 이하의 무게 감량은 탈수에 기인하며 300 °C 이상에서의 무게 감량은 실란올기가 실옥산 결합을 형성하면서 물 분자가 이탈되는데 따른 결과로 확인된다. 분석 데이터로부터 Na-kenyaite의 화학조성은 Na_{1.82}Si₂₂O_{36.73} · 7H₂O임을 확인할 수 있었으며, 이미 보고된 결과들과 유사함을 알 수 있었다 [8,10,13].

Figure 3은 전형적인 Na-kenyaite와 H-kenyaite의 SEM 사진을 보여준다. 여러 개의 판들이 장미꽃 다발처럼 서로 붙어서 하나의 입자를 이루는 특이한 형태를 나타낸다. 각각의 판들은 두께가 대략 1.8 nm인 SiO₂ sheet가 층층으로 중첩되어 있으며, sheet사이에는



(a)



(b)

Figure 3. SEM of synthetic (a) Na-kenyaite and (b) H-kenyaite.

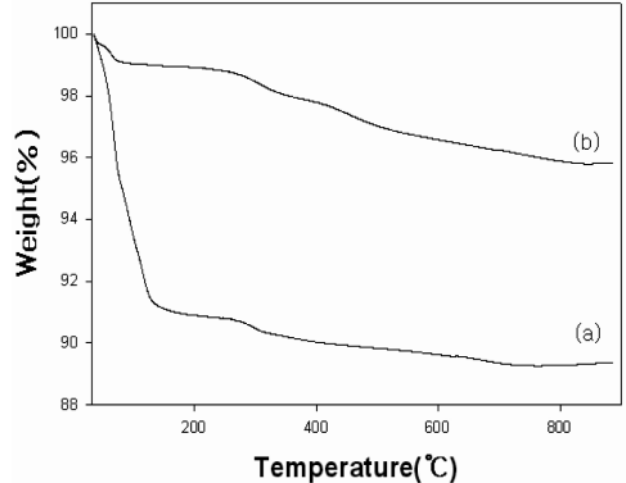


Figure 2. Thermogravimetric analyse of synthetic: (a) Na-kenyaite and (b) H-kenyaite.

다른 양이온과 쉽게 이온 교환될 수 있는 Na⁺이온들이 존재한다. 이러한 특성 때문에 kenyaite는 다른 점토화합물과 마찬가지로 쉽게 층간 화합물을 형성할 수 있으며, 점토화합물이 이용될 수 있는 모든 분야에 폭넓게 응용될 수 있다. 그러나 kenyaite는 montmorillonite와 같은 천연점토 화합물과 달리 입자의 외형적 형태에서 큰 차이가 있다. Montmorillonite는 kenyaite처럼 개개의 판들이 분리된 구조가 아닌 판들이 시루떡처럼 서로 엉겨붙어있어서 겉모습으로는 판상구조임을 알 수가 없다. 천연점토광물의 이러한 특성은 특히 나노복합체 제조 시 여러 가지 문제점을 나타내게 된다. 점토 광물을 고분자에 분산시키는 무기 충전제로 이용하기 위해서는 서로 엉겨 붙어 있는 층들을 분리하여야 하며, 층간에 유기물을 층간 삽입하여 층간 결합을 약화시킴으로서 가능해 진다. 그러나 개개의 층들이 박리되면 급격한 점도상승이 일어나는 문제가 발생된다. 특히 폴리에틸렌에 유기점토를 첨가하여 용융 컴파운딩(melt compounding)에 의한 나노복합체 제조 시 낮은 전단 응력(shear)에서 갑작스런 점도상승이 가장 큰 문제점으로 알려져 있으며, 이것은 서로 뒤엉켜 뭉쳐있는 개개의 점토층들이 폴리에틸렌 매트릭스에서 팽윤(swelling), 박리(exfoliate) 됨으로 인한 현상으로서, 나노차원으로 분산이 오히려 작업성에 치명적인 장애를 유발할 수 있음을 지적한다.

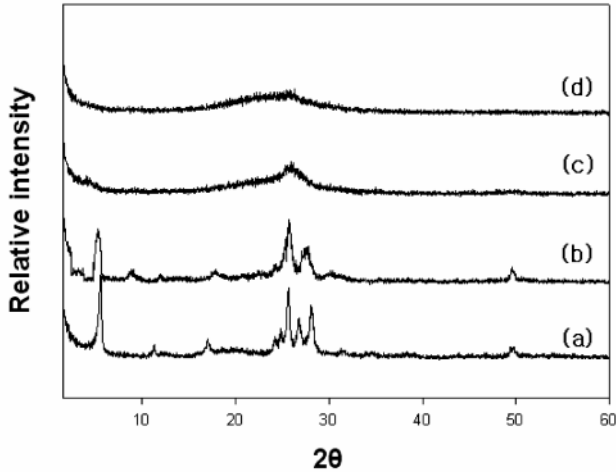


Figure 4. XRD patterns of H-kenyaite pulverized by vibration mill during (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 3 h, (d) 5 h.

반면, kenyaite가 갖는 분리된 엽(plate)의 구조는 엽들을 개개의 층으로 팽윤, 박리시키지 않고, 엽 그 자체로 고분자 매트릭스에 하나하나 분리하여 분산시키기만 하여도 나노차원의 복합체를 형성시킬 수 있는 조건이 갖추어져 있다. 또한, 상기와 같은 엽들이 개개의 층으로 팽윤, 박리되지 않고, 엽 자체로 단순히 분산되는 과정에서는 점도상승이 거의 일어나지 않는다. 또한 점도광물 중에서 층 넓이가 가장 넓기 때문에 고분자에 분산 시 거시적 차원에서 층들이 특정한 방향의 배향을 갖는 비등방성(anisotropic) 구조를 가질 수 있다. 이러한 구조의 고분자 나노 복합체는 가스가 쉽게

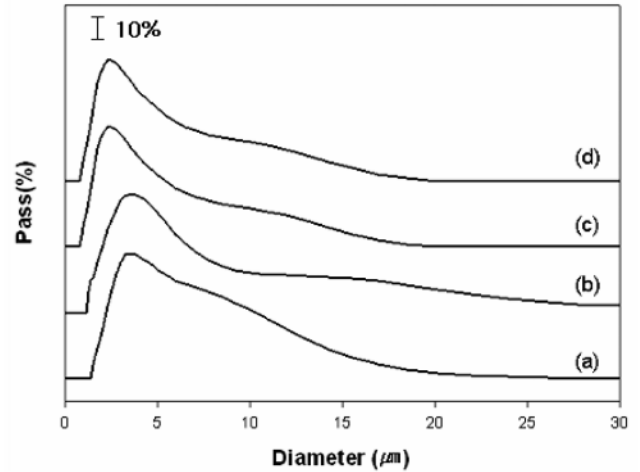


Figure 6. Particle size distributions of pulverized H-kenyaite: (a) no pulverization, (b) 0.5 h, (c) 1 h, (d) 3 h.

통과할 수 없으므로 연료탱크, 맥주병과 같은 재료로 이용할 수 있다. 그러나 판들의 다발로 이루어진 kenyaite의 입자형태로 볼 때, 그 자체로서 나노복합체용 무기 충전제로 곧바로 이용하기는 어렵다. 무기 충전제를 이용하기 위해서는 판들의 다발을 하나하나의 판들로 분리 내지 분쇄하여야 한다.

Figure 4는 분쇄시간에 따른 H-kenyaite의 XRD 분석결과를 나타내고 있다. 1 h 분쇄한 시료에서 H-kenyaite의 고유 특성 피크를 볼 수 있었지만, 3 h 이상 분쇄한 시료에는 H-kenyaite의 고유 특성 피크가 사라짐을 알 수 있었다. 이러한 결과는 진동 밀에 의한

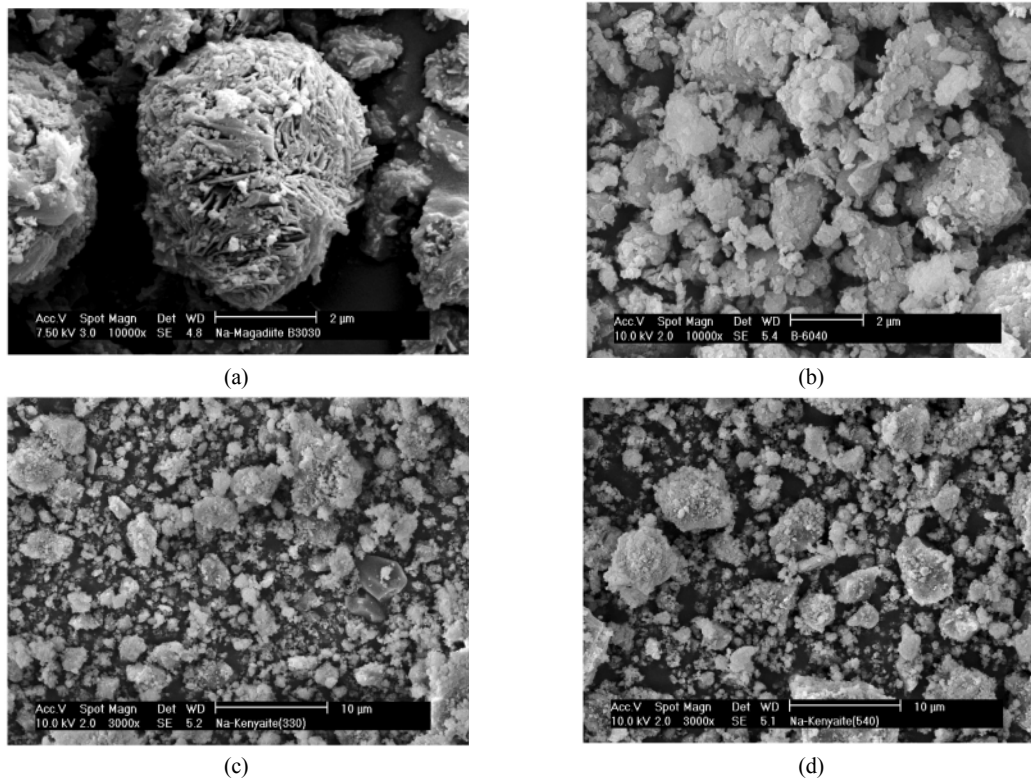


Figure 5. SEM of H-kenyaite pulverized by vibration mill during (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 3 h, (d) 5 h.

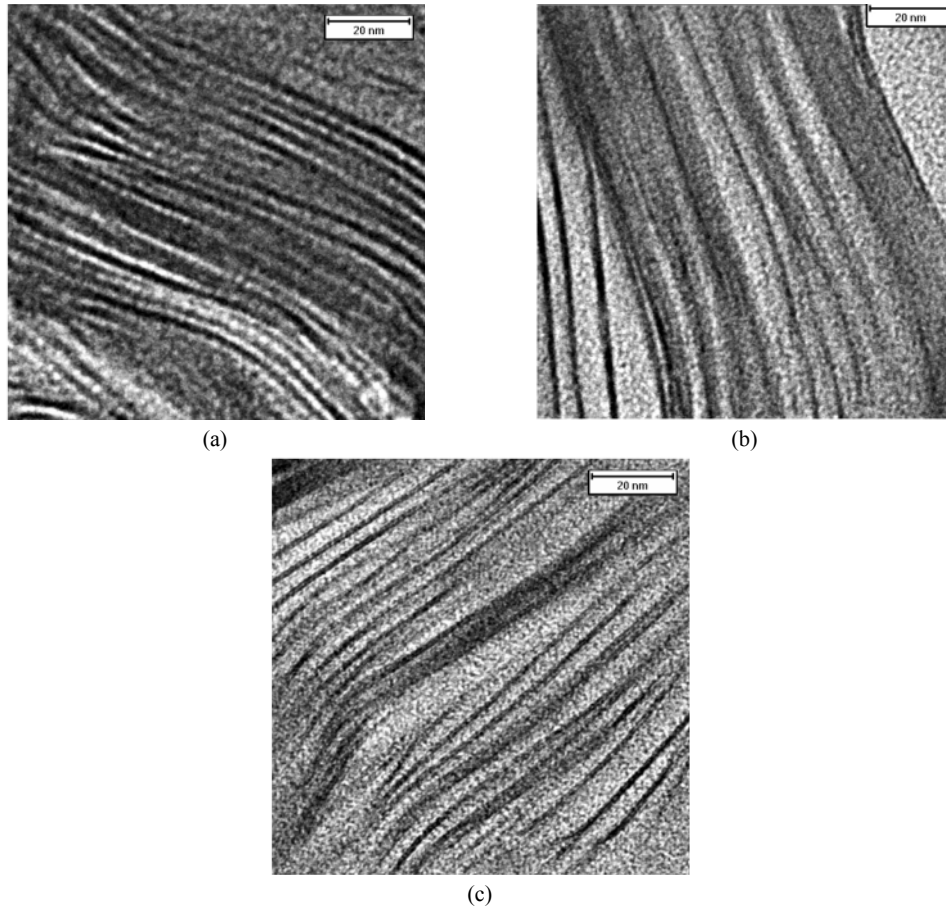


Figure 7. TEM of kenyaite-epoxy nanocomposites pulverized by vibration mill during (a) 0 h, (b) 0.5 h, (c) 1 h.

응력이 H-kenyaite 결정구조를 파괴하여 거의 무정형의 형태로 변화시킬 수 있음을 지적한다. Figure 5는 합성 H-kenyaite입자를 각각 0.5, 1, 3, 5 h 동안 분쇄한 후 촬영한 SEM 사진을 나타낸다. 1 h 분쇄하면 kenyaite 고유의 판상 입자모양이 유지되면서 개개의 판들이 떨어져 부서진 형태가 되며, 3 h 이상 분쇄하면 진동밀의 응력에 의해서 고유의 입자모양이 사라지게 됨을 볼 수 있다.

Figure 6은 분쇄한 H-kenyaite의 입도분포를 나타낸 그림이다. 분포도의 피크가 좌우로 퍼져있는 것으로 보아서 분쇄된 입자의 크기 분포가 일정하지 않으며, 분쇄시간에 관계없이 대략 평균적으로 5~10 μm 입자크기 분포를 보여준다.

상기의 결과를 고려할 때, H-kenyaite의 분쇄방법으로서 진동 밀 분쇄는 1 h 정도가 적합하다고 판단된다. 판상형태의 입자모양과 kenyaite의 구조를 유지하면서 분쇄할 수 있는 최적의 방법으로 사료되며, 진동 밀 이외에도 다양한 분쇄기기를 이용한 후속 연구가 요구된다고 본다.

Figure 7은 kenyaite/epoxy 나노복합체의 TEM사진을 보여준다. 분쇄하지 않은 kenyaite의 경우 (a) 층간거리 확장이 3~5 nm 정도로 근소하게 일어남을 볼 수 있다. 그러나 0.5 h 이상 분쇄한 경우 (b,c) 층간 거리는 5~10 nm로 거의 박리수준의 상대적으로 큰 층간 거리확장이 일어남을 볼 수 있었다.

이는 진동 밀을 이용하여 분쇄한 kenyaite는 판상이 완전 분리되고 개개의 판들이 작은 조각으로 부서짐으로 인하여 에폭시의 층

간확산이 용이할 뿐만 아니라, 층 내 epoxy의 curing에 의한 박리가 효과적으로 일어날 수 있음을 보여준다.

4. 결 론

판들이 다발형태로 붙어있는 H-kenyaite입자를 개개의 판들로 분리, 분쇄하기 위하여 진동 밀을 이용하였다. 그 결과 1 h 동안 분쇄된 입자는 H-kenyaite 고유의 결정구조를 유지하면서 판들의 다발형태에서 분리된 모습을 보여주었다. 그러나 3 h 분쇄한 후에는 kenyaite의 결정구조가 파괴되어 판상 구조가 유지되지 않음을 알 수 있었다. Epoxy 고분자 중에서 분쇄에 따른 kenyaite의 층간 거리확장에 따른 분산거동을 TEM을 통하여 분석한 결과 분쇄하지 않은 경우엔 3~5 nm의 층간거리 확장을 나타내지만, 1 h 이상 분쇄한 경우는 5~10 nm로 거의 박리수준의 층간거리확장을 보여주었다. 상기의 결과는 kenyaite의 분쇄에 따른 입자크기조절이 박리형 고분자 나노복합체 제조에 큰 영향을 줌을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. P. C. LeBaron, Z. W. Wang, and T. J. Pinnavia, *Appl. Clay. Sci.*, **15**, 253 (1999).
2. Z. W. Wang and T. J. Pinanavaia, *Chem. Mater.*, **10**, 1820

- (1998).
3. T. J. Pinnavaia, Intercalated clay catalysts, *Science*, **220**, 365 (1983).
 4. M. Kato and A. Katahira, Edit by T. J. Pinnavaia, and G. W. Beall, **97**, Wiley Series in Polymer Science, Australia (2000).
 5. H. P. Eugster, *Science*, **157**, 1177 (1967).
 6. J. L. Mcatee and H. P. Eugster, *Amer. Mineral.*, **53**, 2061 (1968).
 7. T. P. Rooney, B. F. Jones, and J. T. Neat, *Amer. Mineral.*, **54**, 1034 (1969).
 8. G. Lagaly, K. Beneke, and A. Weiss, Proceedings International Clay Conference, Madrid 1972, 662 Division de Ciencias C.S.I.C., Madrid (1973).
 9. G. Lagaly and K. Beneke, *Amer. Miner.*, **60**, 642 (1975).
 10. K. Beneke, and G. Lagaly, *Amer. Mineral.*, **68**, 818 (1983).
 11. R. A. Fletcher and D. M. Bibby, *Clays and Clay Mineral.*, **35**, 318 (1987).
 12. H. Muraishi, *Chem. Mater.*, **4**, 855 (1992).
 13. O. Y. Kwon, S. Y. Jeong, J. K. Suh, and J. M. Lee, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **20**, 69 (1999).
 14. O. Y. Kwon, K. W. Park, and U. H. Paek, *J. Korean Association Crystal Growth*, **9**, 70 (1999).
 15. A. Brandt, W. Schwieger, and K. H. Bergk, *Rev. Chem. Miner.*, **24**, 564 (1987).
 16. R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, 2nd ed, **51**, McGraw-Hill Inc., New York (1968).
 17. O. Y. Kwon, S. Y. Jeong, M. W. Han, and E. I. Jeong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**, 927 (2003).
 18. O. Y. Kwon and S. W. Choi, *Bulletin Korean Chem. Soc.*, **20**, 69 (1999).
 19. G. S. Garavajal, D. E. Lyden, G. R. Quinting, and G. E. Maciel, *Anal. Chem.*, **60**, 1776 (1988).
 20. D. J. Kelly and D. E. Leyden, *J. Colloid Interface Sci.*, **147**, 213 (1991).
 21. N. R. E. N. Impens, P. van der Voort, and E. F. Vansant, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **28**, 217 (1999).