

철-크롬 산화환원흐름전지에서 Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone)막의 활물질 Crossover

김영숙* · 오소형 · 김유정 · 김성지 · 추천호* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
57922 전라남도 순천시 중앙로 255
*ETIS
10122 경기도 김포시 고촌읍 황색로 45번길 97
(2018년 10월 30일 접수, 2018년 11월 20일 수정본 접수, 2018년 11월 26일 채택)

Active Material Crossover through Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) Membrane in Iron-Chrome Redox Flow Battery

Young-Sook Kim*, So-Hyeong Oh, You-Jeong Kim, Seong-ji Kim, Cheun-Ho Chu* and Kwopil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 255, Jungang-ro, Suncheon-si, Jeollanam-do, 57922, Korea
*ETIS Co, 97, Hwangsae-ro 45beon-gil, Gochon-eup, Gimpo-si, Gyeonggi-do, 10122, Korea
(Received 30 October 2018; Received in revised form 20 November 2018; accepted 26 November 2018)

요 약

산화환원흐름전지(Redox Flow Battery, RFB)는 대용량 에너지 저장장치로 바나듐 산화환원흐름전지가 대표적인 RFB인데, V-RFB는 고가인 점이 문제다. 철-크롬 RFB는 저가의 활물질(철, 크롬)을 사용해 경제적인 점이 장점인데, 성능이 낮은 점이 해결해야 할 과제다. 낮은 성능의 한 원인이 활물질의 크로스오버인데, 본 연구에서 불소계막 대신 탄화수소계막인 sulfonated Poly (ether ether ketone) (sPEEK)막을 사용해 활물질 투과를 감소시키는 연구를 하였다. sPEEK막의 크롬 이온 투과도는 $1.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$ 으로 Nafion막에 비해 약 1/33으로 작아서 불소계막 대신 sPEEK막을 사용하면 높은 활물질 투과문제를 해결할 수 있음을 보였다. 철 이온의 sPEEK막 확산의 활성화 에너지도 24.9 kJ/mol로 Nafion막의 약 66%로 작았다. 그리고 고분자막에 들어간 e-PTFE 지지체가 철-크롬 산화환원흐름전지(ICRFB)에서 활물질 투과도를 감소시킴을 보였다.

Abstract – The redox flow battery (RFB) is a large-capacity energy storage equipment, and the vanadium redox flow cell is a typical RFB, but VRFB is expensive. Iron-chrome RFBs are economical because they use low-cost active materials, but their low performance is an urgent problem. One of the reasons for the low performance is the crossover of the active materials. In this study, the sulfonated Poly (ether ether ketone) (sPEEK) membrane, which is a hydrocarbon membrane, was used instead of the fluorine membrane to reduce the crossover of the active materials. The chromium ion permeability of the sPEEK membrane was $1.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$, which was about 1/33 of that of the Nafion membrane. Thus, it was shown that the use of the sPEEK membrane instead of the fluorine membrane could solve the high active material crossover problem. The activation energy of iron diffusion through the sPEEK membrane was 24.9 kJ/mol, which was about 66% of Nafion membrane. And that the e-PTFE support in the polymer membrane reduces the active material crossover through Iron-Chrome Redox Flow Battery (ICRFB).

Key words: Redox flow battery, Iron, Chrome, Crossover, sPEEK, Membrane

1. 서 론

최근에 이산화탄소 감축 의무에 따라 태양광, 풍력발전 등 신재생 에너지의 보급이 확대되고 있다. 대규모 태양광 발전이나 풍력 발전

의 경우 환경의 변화에 따라 출력의 변동이 커 전력저장용 대용량 2차 전지가 필요하다. 대용량의 전력저장이 가능한 2차 전지로는 납축전지, NaS 전지 그리고 산화환원 흐름전지(Redox Flow Battery, RFB) 등이 있다. 납축전지는 낮은 에너지 밀도, 짧은 수명, 중금속인 납사용 문제 등이 있고 NaS 전지는 300 °C 이상의 고온에서 작동해야 하고 운전 단가가 높은 점 등이 단점이다. 이에 비해 RFB는 상온 작동 형이며 대형화가 편리하며 초기비용이 낮은 점 등이 장점이며 현재 연구개발이 활발히 진행되고 있다[1].

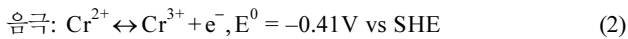
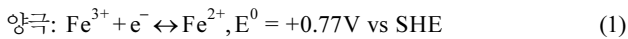
† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

RFB는 두 활물질(Electroactive material)의 산화-환원을 통해 충·방전되면서 에너지를 저장하는 시스템이다. RFB 구성요소는 2개의 전해질(활물질) 저장탱크와 전해질을 순환시키는 펌프 그리고 이온 교환막과 anode, cathode로 되어 있다. 활물질은 V, Br, Fe, Cr, Zn, Ti 등을 강산수용액에 용해하여 제조한 전해질을 사용한다[1]. 전해질막은 두 활물질의 혼합을 막고 이온 전도의 역할을 한다. 그래서 전해질막은 높은 이온 전도도, 낮은 수분 흡수(water uptake), 높은 화학적, 열적 안정성이 요구된다[2]. 전해질막은 RFB의 성능과 경제성을 좌우하는 중요한 요소다.

대표적인 RFB는 바나듐 RFB (VRFB)인데 전해질이 차지하는 비용이 53%로 경제성에 문제가 있어[3], 지구상에 많이 존재해 저가인 철과 크롬을 전극 활물질로 사용[4,5]하는 철-크롬 RFB (Iron-Chrome Redox Flow Battery, ICRFB)는 전해질이 차지하는 비용이 9%로 낮아 관심을 끌고 있다[3,6-10]. ICRFB의 양극 전극에서 반응식은 아래 식과 같다[6].



ICRFB를 VRFB와 비교하면 ICRFB는 VRFB와 높은 전류 밀도에서 비슷한 에너지 효율을 갖지만[6] VRFB에 비해 용량감소 속도가 높다는 단점이 있다[11]. 이와 같은 성능 감소는 촉매의 수소 발생에 의한 전류효율 감소 등 전극에 기인하는 바가 크지만 고분자막에서 활물질인 철/크롬 이온의 투과도가 높은 것도 한 원인이다[12]. 활물질 투과도가 큰 이유는 양극 극에서 활물질 소모 속도가 커서 막을 경계로 큰 농도구배가 발생하기 때문이다[6]. 일반적으로 불소계 막의 기체 투과도가 탄화수소계막보다 높다[13,14]. 그래서 본 연구에서는 ICRFB에서 불소계막 대신 아직까지 적용해보지 않은 탄화수소계막을 사용해 활물질 투과도를 감소시키려는 연구를 하고자 하였고, 탄화수소계막으로 sPEEK막을 선택해 ICRFB의 문제점을 개선하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 고분자막 제조

sPEEK는 직접 술폰화방법을 이용하여 제조하였다[15]. Poly(ether ether ketone)(PEEK, 450 PF, Victrex Co.)와 진한 황산(95%, Samchun Chemical Co.)을 1 g : 25 mL의 비율로 반응기에 넣고 25 °C 항온조에서 교반하였다. 이 때 교반 시간을 다르게 하여 sPEEK 고분자의 술폰화도(DS)를 조절하였다. 얼음물에 sPEEK 용액을 천천히 부어 고체화된 sPEEK 고분자를 얻고, pH가 5~6이 될 때까지 증류수 세척을 한 뒤, 80 °C 오븐에서 24시간 건조시켰다.

sPEEK 단일막은 앞서 제조된 sPEEK 고분자와 Dimethylacetamide (DMAc, 99.5%, Samchun chemical co.)를 질량 기준 1 : 9 비로 혼합하고 40~50 °C에서 2~3시간 교반하여 모두 용해시킨 후 상온에서 유리판에 200 μm의 두께로 캐스팅하고 50 °C 오븐에서 4~6시간 건조 후 유리판에서 분리함으로써 두께가 20 μm인 sPEEK 단일막을 제조하였다[13]. 불소계 강화막은 이오노머(3M, EW:725) 20%와 용매 80% (H₂O:Propanol=5:5)를 혼합해 균일하게 분산된 용액을 제조한 다음, 단일막은 sPEEK막과 같이 제조하였다. 불소계 강화막은 e-PTFE (Donaldson) 지지체를 사용했는데, 유리판 위에 이오노머

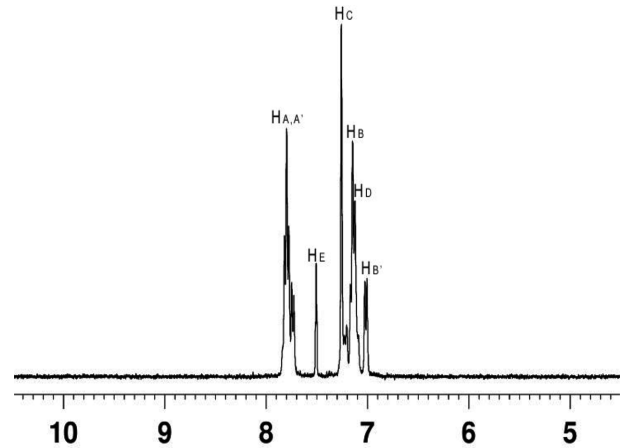


Fig. 1. ¹H NMR Graph of sPEEK Polymer in Dimethyl Sulfoxide-d₆.

용액을 캐스팅한 후 그 위에 지지체를 얹어 이오노머가 지지체에 스며들게 한 다음, 이오노머 용액을 지지체 위에 다시 캐스팅하는 방법으로 제조하였다. 막의 술폰화도(DS)는 제조된 sPEEK에서 10~20 mg을 취하여 DMSO-d₆ 1 mL에 용해시킨 뒤, ¹H NMR (AVANCE 400 FT-NMR)을 Fig. 1과 같이 측정하여 계산하였다[15]. 본 연구에서 사용한 sPEEK막의 DS는 0.46이었다. 고분자막의 두께는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi S-4800, KBSI Suncheon center)을 이용 분석하였으며 Beam 전위는 10 kV였다.

2-2. 활물질 크로스오버 측정

ICRB 단위전지는 전극으로 카본펠트, 이온교환막, graphite plate, 집전판, 알루미늄 end plate로 구성하였다. 이온교환막은 불소계막으로 Nafion 211 막을 체결해 전해질 용액을 순환시키며 전기를 가하지 않은 상태에서 활물질의 크로스오버만 측정하였다. 이온교환막은 두께 25 μm, 유효면적 25 cm²인 막을 사용했다. 활물질 FeCl₂·4H₂O (Aldrich, 99%) 0.5~2.0 M, CrCl₃·6H₂O (Aldrich, 99%) 0.5~2.0 M을 HC l (Aldrich, 35%) 1.0~4.0 M에 용해시킨 100 mL 용액을 탱크에 저장시킨 후 20~80 mL/min 유속으로 cell에 순환시키면서 크로스오버 된 활물질의 농도를 측정하였다.

철, 크롬 이온의 농도는 UV 분광광도계(Simadzu UV-1650PC)를 이용해 Fe²⁺와 Cr³⁺ 각각 332 nm, 617 nm의 흡광도를 측정해 검량 곡선으로 환산하였다. 그리고 용액을 순환시키면서 철, 크롬 이온의 농도를 시간에 따라 측정해 투과도를 식 (3)에 의해 계산하였다.

$$V \frac{dC_t}{dt} = A \frac{P}{L} (C_0 - C_t) \quad (3)$$

여기서 V는 용액 체적, C₀는 초기 농도, C_t는 t 시간에 염산 탱크의 활물질 농도, A는 용액에 접한 막의 면적, P는 활물질 이온 투과도, L은 막의 두께다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 크롬 농도의 영향

크롬 이온 농도를 변화시키면서 전해질막 투과도를 비교하였다. 염산 3 M에서 실험한 결과를 Fig. 2에 나타냈는데, 농도가 높을수록 투과가 잘 됨을 보이고 있다. 전체적으로 불소계 막인 Nafion막보다

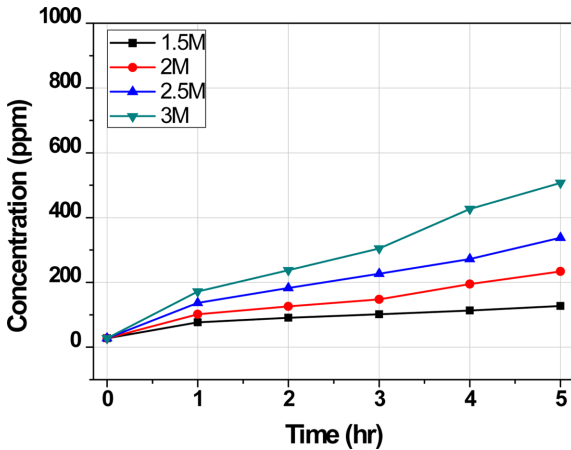


Fig. 2. Cr ion concentration permeated through sPEEK membrane function of Cr ion concentration in 3 M HCl solution.

크롬 이온의 크로스오버가 매우 작음을 알 수 있다[12]. 식 (3)에 의한 sPEEK막의 크롬 이온 투과도는 $1.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$ 으로 Nafion 막의 $6.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{min}$ 에 비해 약 1/33이다. Nafion막을 통한 바나듐 이온의 투과도 $2.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$ 보다 낮다[14]. Nafion을 사용할 때 바나듐 RFB보다 ICRFB가 활물질 크로스오버가 커서 문제가 되었는데, 탄화수소계 sPEEK막을 사용함으로써 ICRFB의 문제를 해결할 수 있음을 보였다.

크로스오버에 대한 모델은 확산 모델이 대표적인데 이 모델은 막을 통한 물질의 플럭스는 농도차가 구동력이고, 비례상수인 투과계수는 확산계수와 용해도의 곱이라고 하였다[16]. 크롬의 Nafion막에서 확산계수와 용해도를 곱한 투과계수가 sPEEK막보다 크다고 할 수 있다.

3-2. 순환속도 및 온도의 영향

용액의 순환속도 변화를 주면서 투과된 철 이온 농도를 측정된 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 용액순환속도가 20 mL/min에서 80 mL/min으로 증가하면서 철 이온 투과도가 10배 이상 증가하였다. 순환속도의 증가는 강제 대류에 의한 막 표면의 이온 농도를 향상시키고 이에 따라 양쪽 막의 이온 농도차가 커져 막을 통한 확산속도가 증가한 것이라고 해석할 수 있다. 이온 투과에 따른 철-크롬 RFB의 효율 감

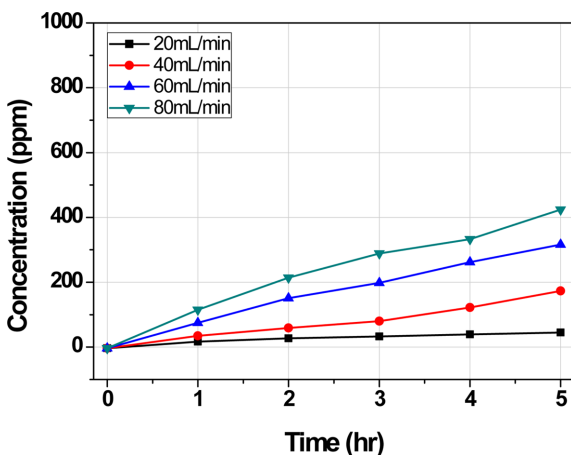


Fig. 3. Iron crossover through sPEEK membrane as a function of circulation rate of solution.

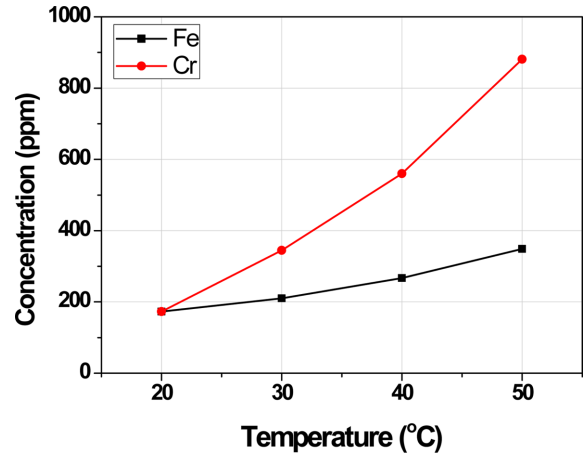


Fig. 4. Variation of active material crossover through sPEEK membrane according to temperature.

소만을 고려한다면 용액 순환속도를 낮추는 것이 유리하다는 것을 보이고 있다.

온도를 20 °C에서 50 °C로 변화시키며 철과 크롬이온 투과도를 측정하여 Fig. 4에 나타냈다. 온도가 상승하면서 투과한 이온의 농도가 증가하였음을 확인하였다. 물질 전달의 온도 의존성은 반응속도처럼 아레니우스 식 형태를 따르므로 아레니우스 플롯을 Fig. 5에 나타냈다. 기울기로부터 구한 활성화 에너지(Activation Energy)가 철 이온과 크롬 이온 각각 24.9, 47.9 kJ/mol으로 크롬 이온이 철 이

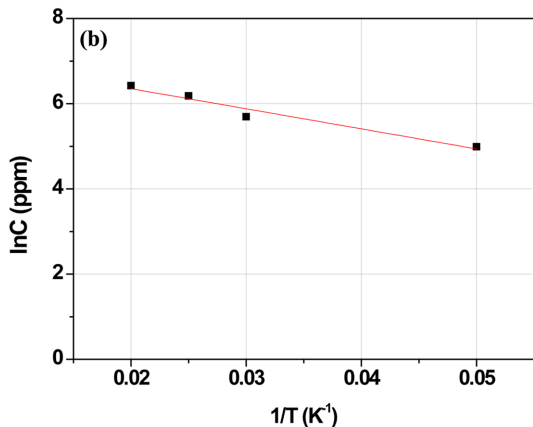
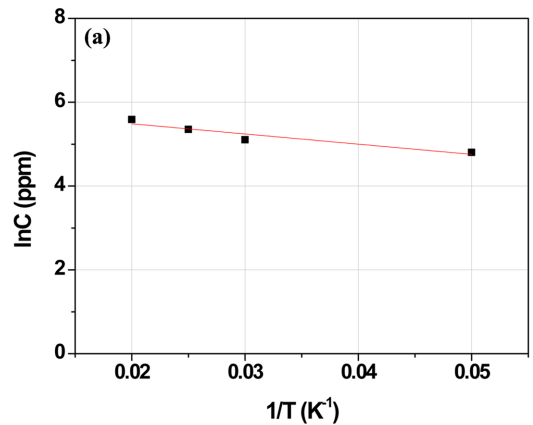


Fig. 5. Arrhenius plot of diffusion of active materials through sPEEK membrane (a) Fe ion (b) Cr ion.

온도보다 약 2배 크다. 크롬 이온이 온도의 영향을 많이 받음을 보인 것이다. sPEEK막과 Nafion막의 철 이온 활성화 에너지를 비교하면 Nafion, sPEEK 막 각각 38.8, 24.9 kJ/mol로 Nafion막이 더 높다[12]. 즉 철과 크롬 crossover를 낮추기 위해서는 온도를 낮추는 것이 유리하고 그 효과는 Nafion막이 sPEEK막보다 더 크다는 것을 말한다.

바나듐 RFB의 방전 용량 감소(Discharge capacitor decay)는 사이클 당 0.3%인데 ICRFB는 1.2%로[3] 4배 높은 이유 중 하나가 ICRFB의 활물질 crossover가 높은 것인데, 불소계막 대신 sPEEK막을 사용함으로써 ICRFB의 문제점을 개선할 수 있음을 알 수 있다.

3-3. 고분자 막 두께 및 지지체의 영향

sPEEK막의 두께가 25, 50, 100 μm인 고분자막을 제작하여 활물질 투과에 미치는 두께의 영향을 측정하였다(Fig. 6). 두께가 증가함에 따라 철 이온과 크롬 이온 crossover가 반비례하여 감소함을 확인할 수 있다. 철보다 크롬 이온의 crossover가 약 2배인데 Nafion 막에서 크롬이 20~30%높았던 것보다 차이가 많이 남을 알 수 있다 [12].

Nafion 211 (25 μm)에서 실험한 것을 비교하면, Nafion 같은 두께의 sPEEK막은 crossover가 Nafion의 1/3이하이므로 크로스오버가 높은 크롬 이온이 농도가 높아지더라도 두께 100 μm의 sPEEK막을 사용하면 crossover 문제는 해결할 수 있을 것으로 판단된다.

문제는 현재 많이 사용되고 있는 불소계 막을 ICRFB에 적용했을 때 활물질 투과도가 높다는 것인데, e-PTFE를 지지체로 사용해 강

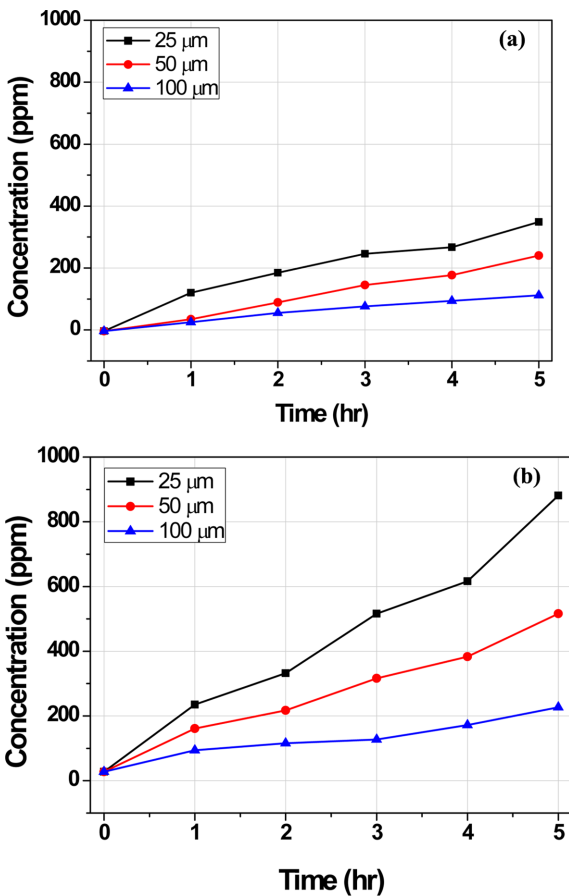


Fig. 6. Variation of active material crossover through SPEEK membrane according to membrane thickness (a) Fe ion (b) Cr ion.

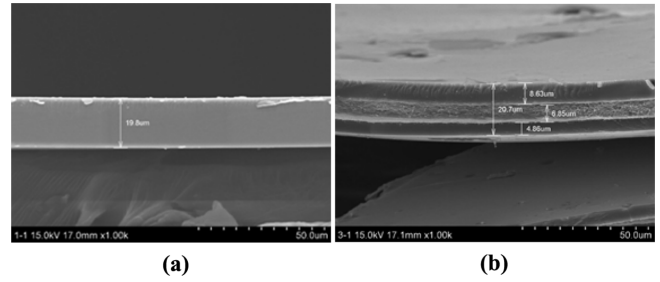


Fig. 7. SEM image of (a) single membrane (b) e-PTFE reinforced membrane.

화막을 만들었을 때 이 지지체가 활물질의 투과도를 감소시킬 수 있는지 확인하는 것이 필요하다. Fig. 7에 불소계 이오노머만으로 제조한 단일막(single membrane)과 e-PTFE를 불소계 이오노머 사이에 넣은 강화막(reinforced membrane)의 SEM 사진을 나타냈다. 전체 막 두께를 단일막 19.8 μm, 강화막 20.7 μm로 비슷하게 하고 지지체 두께는 6.8 μm인 강화막을 볼 수 있다. 지지체는 다공성으로 이오노머가 기공에 채워져 있다. 단일막과 강화막의 철 이온 투과도를 같은 조건에서 Fig. 8에 비교하였다. 단일막의 투과도가 강화막의 투과도보다 3~4배 높음을 확인할 수 있다. 지지체 e-PTFE는 PEMFC 구동과정 중 건조-가습과정에서 발생하는 수축-팽창에 의한 열화를 방지하여 물리적 내구성을 향상시키기 위해서 사용한 것인데 [17,18], 본 연구의 ICRFB에서는 철 이온의 투과도를 1/3~1/4로 감

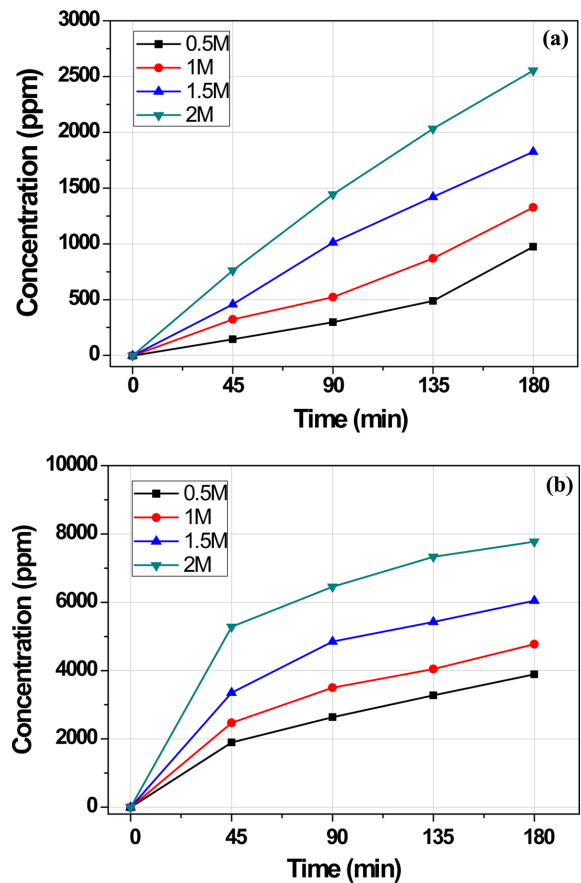


Fig. 8. Comparison of iron ion crossover through membrane according to support in membrane (a) e-PTFE reinforced membrane (b) single membrane.

과를 방해함으로써 수용액중의 활물질 이온의 크로스오버를 감소시킨 것으로, 그 효과가 큼을 보였다.

4. 결 론

철-크롬 산화환원흐름전지에서 활물질인 철과 크롬 이온의 sPEEK 고분자막 투과에 대해 실험한 결과를 정리하면 다음과 같다.

염산, 철과 크롬 이온의 농도가 증가할수록 이온 투과속도는 증가함을 확인하였다. 그리고 용액의 순환속도에 비례하여 철, 크롬 이온의 투과도가 증가하였다.

sPEEK막의 크롬 이온 투과도는 $1.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$ 으로 Nafion막의 $6.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{min}$ 에 비해 약 1/33으로 작아, ICRFB에서 문제 중의 하나였던 높은 활물질 투과를 볼소계막 대신 sPEEK막을 사용하면 해결할 수 있음을 보였다.

sPEEK막 확산의 활성화 에너지는 철 이온과 크롬 이온 각각 24.9, 47.9 kJ/mol으로 크롬 이온이 철 이온보다 약 2배 크다. Nafion막과 비교했을 때 Nafion막의 철 이온 확산 활성화 에너지가 sPEEK막보다 1.5배 높았다.

ICRFB에서 활물질 투과를 감소시키는 한 방법으로 PEMFC에서 물리적 내구성을 향상시키기 위해 사용되는 지지체를 ICRFB에 적용하는 것을 검토하였는데, 본 연구의 ICRFB에서는 지지체 e-PTFE가 철이온의 투과도를 1/3~1/4로 감소시켰다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(과제번호: 20162020107060).

References

- Ponce de León, C., Frías-Ferrer, A., González-García, J., Szánto, D. A. and Walsh, F.C., "Redox Flow Cells for Energy Conversion," *J. Power Sources*, **160**(1), 716-32(2006).
- Prifti, H., Parasuraman, A., Winardi, S., Lim, T. M. and Skyllas-Kazacos, M., "Membranes for Redox Flow Battery Applications," *Membranes*, **2**(2), 275-306(2012).
- Viswanathan, V., Crawford, A., Stephenson, D., Kim, S., Wang, W., Li, B., Coffey, G., Thomsen, E., Graff, G., Balducci, P., Kintner-Meyer, M. and Sprenkle, V., "Cost and Performance Model for Redox Flow Batteries," *J. Power Sources*, **247**(1), 1040-1051(2014).
- Wang, W., Luo, Q., Li, B., Wei, X., Li, L. and Yang, Z., "Recent progress in Redox Flow Battery Research and Development," *Adv. Funct. Mater.*, **23**(8), 970-986(2013).
- Thaller, L. H., "Electrically Rechargeable Redox Flow Cells," NASA Lewis Research Centre, TM X-71540(1974).
- Zeng, Y. K., Zhao, T. S., An, L., Zhou, X. L. and Wei, L., "A Comparative Study of All-vanadium and Iron-chromium Redox Flow Batteries for Large-scale Energy Storage," *J. Power Sources*, **300**(30), 438-443(2015).
- Cheng, D. S. and Hollax, E., "The Influence of Thallium on the Redox Reaction $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$," *J. Electrochem. Soc.*, **132**(2), 269-273(1985).
- Hollax, E. and Cheng, D. S., "The Influence of Oxidative Pre-treatment of Graphite Electrodes on the Catalysis of the $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ Redox Reactions," *Carbon*, **23**(6), 655-664(1985).
- Johnson, D. A. and Reid, M. A., "Chemical and Electrochemical Behavior of the Cr(III)/Cr(II) Half-cell in the Iron-chromium Redox Energy Storage System," *J. Electrochem. Soc.*, **132**(5), 1058-1062(1985).
- Wu, C. D., Scherson, D. A., Calvo, E. J., Yeager, E. B. and Reid, M., "A Bismuth-based Electrocatalyst for the Chromous-chromic Couple in Acid Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, **133**(10), 2109-2112(1986).
- Gahn, R. F., Hagedorn, N. H. and Ling J. S., "Single Cell Performance Studies on the Fe/Cr Redox Energy Storage System Using Mixed Reactant Solutions at Elevated Temperature," NASA, Lewis Research Centre, TM-83385(1983).
- Kim, Y. S., Oh, S. H., Kim, E. B., Kim, D. Y., Kim, S. G., Chu, C. H. and Park K. P., "Iron-Chrome Crossover Through Nafion Membrane in Iron-chrome Redox Flow Battery," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(1), 24-28(2018).
- Lee, H. R., Lee, S. H., Hwang, B. C., Na, I. C., Lee, J. H., Oh, S. J. and Park K. P., "Characteristic of Proton Exchange Membrane Fuel Cells(PEMFC) Membrane and Electrode Assembly(MEA) Using Sulfonated Poly(ether ether ketone) Membrane," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(2), 181-186(2016).
- Oh, S. J., Jeong, J. H., Shin, Y. C., Lee, M. S., Lee, D. H., Chu, C. H., Kim, Y. S. and Park, K. P., "Characteristics of Poly(arylene ether sulfone) Membrane for Vanadium Redox Flow Battery," *Korea Chem. Eng. Res.*, **51**(6), 671-676(2013).
- Paik, Y. K., Chae, S. A., Han, O. H., Hwang, S. Y. and Ha, H., "Influence of Water and Degree of Sulfonation on the Structure and Dynamics of SPEEK Studied by Solid-state ^{13}C and ^1H NMR," *Polymer*, **50**, 2664-2673(2009).
- Giner-Sanz, J. J., Ortega, E. M. and Pérez-Herranz, V., "Hydrogen Crossover and Internal Short-circuit Currents Experimental Characterization and Modelling in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, **89**(25), 13206-13216(2014).
- Kim, T. H., Lee, H., Sim, W. J., Lee, J. H., Kim, S. H., Lim, T. W. and Park, K. P., "Degradation of Proton Exchange Membrane by Pt Dissolved/deposited in Fuel Cells," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(5), 1265-1271(2009).
- Song, J. H., Kim, S. H., Ahn, B. K., Ko, J. J. and Park, K. P., "Effect of Electrode Degradation on the Membrane Degradation in PEMFC," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(1), 68-72(2013).