

해수용 기준전극 개발을 위한 겔 타입 내부전해질 제조 및 잔류염소 측정장치에의 적용

김유진 · 이해돈 · 김대원[†]

(주)테크로스 중앙연구소
(2016년 9월 1일 접수, 2016년 11월 17일 심사, 2017년 1월 24일 채택)

Fabrication of Gel-type Electrolyte for the Development of Reference Electrode for Sea Water and Application to Measuring Equipment for Total Residual Oxidants

Yu-Jin Kim, Hae-Don Lee, and Dae-Won Kim[†]

Central research center, Techcross, 433 Noksansaneopbuk-ro, Gangseo-gu, Busan 46758, Korea
(Received September 1, 2016; Revised November 17, 2016; Accepted January 24, 2017)

초 록

Hydroxyethyl-cellulose (HEC) 함량별로 겔 타입 내부전해질을 제작하여 이온전도도와 내구성 측정 실험을 수행하였다. 이온전도도 측정결과 HEC 함량이 증가할수록 이온전도도가 감소하여 12% 함량의 겔 타입 내부전해질은 기준전극에 적용이 어려울 것으로 판단하였다. HEC 함량별 내구성 실험결과, HEC의 함량이 감소할수록 carrier density가 증가하여 다공성 막을 통해 유출되는 전해질(KCl)의 양이 증가하였다. 따라서 선박평형수 처리장치와 같이 장시간 사용하기 위해 겔 타입 내부전해질을 HEC 10%로 선정하였다. HEC 10%의 겔 타입 내부전해질을 이용하여 기준전극과 TRO (total residual oxidants) 센서를 제작하여 TRO 분리능 실험을 수행하였다. TRO 센서에 50 mV의 전위를 30 s 동안 동일하게 인가하여 전류변화를 비교한 결과 0.2~30 PSU 조건에서 0~15 mg/L의 TRO 농도가 분리됨을 확인하였다. 따라서 HEC를 이용한 겔 타입 내부전해질을 TRO 센서에 적용할 수 있으며, 이를 이용하여 담수뿐만 아니라 해수 조건에서 TRO를 측정할 수 있음을 확인하였다.

Abstract

Gel type internal electrolytes were synthesized by varying hydroxyethyl-cellulose (HEC) amounts and their durability and conductivity were measured. The ionic conductivity decreased as the content of HEC increased thus the internal electrolyte containing more than 12% of HEC could not be used as a reference electrode. Based on durability test results, as the HEC amount decreased carrier density resulting in increasing of the amount of KCl coming out of the porous membrane. Therefore in order to use long time at ballast water treatment systems, we selected 10% HEC for gel type internal electrolyte. The resolution test for total residual oxidants (TRO) was carried out using the TRO sensor and the gel type reference electrode made of 10% HEC. A 50 mV potential was applied to the TRO sensor for 30 sec and changes in the current were measured. It was confirmed that the TRO concentrations ranging from 0 to 15 mg/L could be separated at salinity conditions of 0.2~30 PSU. The results indicated that the TRO concentration at sea water and at fresh water was successfully measured by the TRO sensor constructed with the reference electrode using gel-type internal electrolyte of HEC.

Keywords: gel polymer electrolyte, reference electrode, electrochemical sensor, total residual oxidants, ballast water management system

1. 서 론

해외 교류가 활발해지면서 선박평형수 이동은 해양생태계 파괴와 교란을 초래할 수 있다. 이를 방지하기 위해 선박평형수 처리기술 연구가 활발히 이루어지고 있다[1-3]. 선박평형수 처리기술 중 chlorine,

ozone, ultraviolet radiation (UV), electrolysis와 같은 화학적 처리방법은 잔류산화제(total residual oxidants, TRO)를 이용하여 유해 생물 및 병원균을 살균하는 방식이다[4,5]. 이 방법은 물리적 또는 생물학적 처리방법에 비해 효과적인 것으로 알려져 있으나, 화학적 처리장치에서 발생된 TRO가 배출되었을 때 인체 및 해양 동물 등의 환경에 영향을 주어 문제가 될 수 있다. 따라서 선박평형수 처리기술에서의 TRO 농도 측정은 매우 중요하다고 할 수 있다[6-8].

수중에 존재하는 TRO를 측정하는 방식에는 iodometric method, 전기화학적 분석법, colorimetric method 등이 있다[9,10]. 그중 DPD (N, N-diethyl-p-phenylene diamine)를 이용한 colorimetric method가 현재

[†] Corresponding Author: Central research center, Techcross, 433 Noksansaneopbuk-ro, Gangseo-gu, Busan 46758, Korea
Tel: +82-51-601-4785 e-mail: kdw@techcross.com

Table 1. Composition with Internal Electrolyte Content

Electrolyte content	Composition		
	3.5 M KCl (mL)	Glycerol (g)	HEC (g)
3.5 M KCl	10	1	0
HEC 5	10	1	0.5
HEC 8	10	1	0.8
HEC 10	10	1	1
HEC 12	10	1	1.2
HEC 15	10	1	1.5

선박평형수 처리기술에서 가장 상용화되어 있는 방식이다. 그러나 DPD colorimetric method는 고농도 TRO 측정에 한계가 있고, monochloramine과 dichloramine이 존재하면 DPD가 tri-iodide와 반응하여 분석에 오차가 있을 수 있다. 또한 시약을 사용하므로 관리가 필요하고 측정 시 탁도에 영향을 받으며, 분석시간이 비교적 길다는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 삼 전극(three-electrode) 셀을 사용하여 전기화학적 분석법으로 TRO를 측정하는 연구가 진행되고 있다[11,12].

전기화학적 분석법은 작동법이 단순하고, 시약을 사용하지 않아 유지관리 비용이 적으며 비교적 초기 안정화 및 감응 시간이 빠르다는 장점으로 선박평형수 처리장치에의 적용이 더 적합하다[13-15]. 이 분석법은 전기화학 셀의 전극/용액 계면에서 화학반응이 일어나는 전압의 크기가 물질마다 다르다는 사실을 이용하여 TRO의 정성 및 정량 분석을 할 수 있다[16]. 하지만 기존의 전기화학적 TRO 센서는 대부분 담수 조건에 적용되었으며[17,18], 선박평형수 처리기술에 적용하기 위해서는 담수뿐만 아니라 해수에서도 TRO 측정이 가능해야 한다. 그러나 해수 조건에서는 전극에 스케일이 발생하기 쉽고, 기준전극 내부전해질의 유지관리가 어려워 장시간 사용이 어렵다는 문제가 있다.

센서를 구성하는 삼 전극 중 기준전극(reference electrode)은 전극 전위의 측정기준이 되는 전극으로 재연성이 있어야 한다. 또한 TRO 측정을 위해 정확한 전압을 인가하기 위해서는 다양한 측정환경 조건에서 내구성이 보장되어야 한다. 그러나 상용되는 기준전극은 대부분 내부전해질이 용액 타입이므로 다양한 압력, 염분도 조건에서 용액 소모가 클 수 있어 주기적인 교체 및 유지보수가 필요하다[19].

겔 타입 내부전해질은 고온(up to 121 °C), 압력 변화에도 측정이 가능하고 내부전해질에서 용액으로의 유출이 느린 장점이 있다. 겔 타입 내부전해질로 사용할 수 있는 물질은 수용성 고분자로 poly(vinyl alcohol), methylcellulose, hydroxyethyl-cellulose (HEC) 등이 있다[20]. 그중 HEC는 대부분의 무기 염류에 흔히 쓰이고, 내염성이 뛰어나다. 또한 수용액은 pH 2~12의 범위에서 안정하고, pH 4~11의 범위에서는 장기 보존안정성이 뛰어난 장점이 있다. 뿐만 아니라 온도 안정성, 내약품성이 우수하며, 독성과 자극성도 없어 해수 조건의 내부전해질에 적용이 적합할 것으로 판단된다[21].

본 연구에서는 수용성 고분자 중 HEC를 이용하여 겔 타입 내부전해질을 제조하고, 내구성 실험을 수행하여 최적의 HEC 함량을 선정하고자 한다. 또한 이를 이용하여 기준전극 및 TRO 센서를 제작하고, TRO 측정장치에 적용하여 해수 조건에서 TRO가 농도에 따라 분리가 되는지 확인하고자 한다.

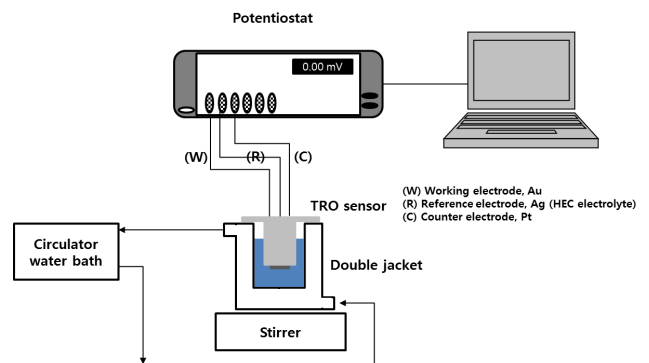


Figure 1. Schematic diagram of total residual oxidants separation experiment setup.

2. 실험

2.1. 겔 타입 내부전해질 제조 및 내구성 실험

전해질(KCl)과 분산제를 혼합한 후 전해질(KCl)에 수용성 고분자를 용해시켜 겔 타입 내부전해질을 제조하였다. 3.5 M potassium chloride (KCl, JUNSEI, M.W. = 74.55) 용액에 분산제로 glycerol (99%, SAMCHUN)을 첨가한 후, hydroxyethyl-cellulose (HEC, 200-400 mPa.s, Daejung)를 혼합하여 70 °C에서 3 h 동안 용해시켜 겔 타입 내부전해질을 제조하였다. 분산제는 고분자와 전해질(KCl) 혼합 시 고분자가 고밀도의 겔이 되는 것을 방지하기 위해 첨가하였다. 최적의 겔 타입 내부전해질 함량을 결정하기 위해 Table 1과 같이 HEC 함량별로 제조하였다. 함량 비는 0, 5, 8, 10, 12, 15 wt%로 하였다.

겔 타입 내부전해질의 전도성을 확인하기 위해 전기전도도 미터 (ORION STAR A222, Thermo Scientific)를 이용하여 함량별로 이온 전도도를 측정하였다. 또한 제조된 겔 타입 내부전해질이 사용된 기준전극을 대상으로 전해질(KCl)이 기준전극의 다공성 막(vycor glass frit, 4 mm diameter)을 통해 유출되는지 확인하기 위해 내구성 실험을 수행하였다. 5, 10, 15%의 HEC를 증류수에 60일 동안 보관하여 시간에 따라 증류수의 전도도 변화를 측정하여 비교하였다.

2.2. TRO 센서의 구성 및 분리능 확인 실험

HEC를 이용하여 제조한 겔 타입 내부전해질의 성능을 확인하기 위해 TRO 센서의 구성 전극 중 기준전극을 제조하였다. 기준전극은 Ag (99.99%)를 사용하였으며, 기포가 발생되지 않도록 겔 타입 내부전해질을 유리관에 주입하였다. 직경이 3 mm인 작업전극(Au, 99.99%)과, 상대전극(Pt, 99.99%)을 사용하여 삼 전극 셀에 연결하였고, 이를 Figure 1과 같이 구성하여 분리능 확인 실험을 수행하였다. Potentiostat

Table 2. The Comparison of Ionic Conductivity with Internal Electrolyte Content

Electrolyte content	Polymer content (%)	Ionic conductivity (mS/cm)
3.5 M KCl	0	294.8
HEC 5	5	201.4
HEC 8	8	203.7
HEC 10	10	192.4
HEC 12	12	161.5
HEC 15	15	152.5

을 이용하여 제작된 TRO 센서의 amperometry 분석을 실시하였다.

용액은 0.2, 1, 15, 30 PSU 해염(sea salt, Instant ocean)을 사용하여 제조하였으며 항온조를 이용하여 25 °C를 유지한 상태에서 실험을 수행하였다. PSU는 실용염분단위(practical salinity unit)로 해수 1 kg에 들어있는 총 염분의 g을 전도도로 측정하여 나타내는 값이다. 각 염분도별 용액 100 mL에 sodium hypochlorite solution (NaOCl, JUNSEI, M.W. = 74.45)을 주입하여 TRO 농도를 0, 0.2, 1, 3, 5, 10, 15 mg/L로 하였고, 700 rpm으로 교반시키면서 50 mV의 전위를 30 s 동안 일정하게 인가하면서 TRO 농도에 따른 전류 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 겔 타입 내부전해질 함량에 따른 이온전도도 변화

HEC 함량에 따른 겔 타입 내부전해질의 이온전도도를 Table 2에 비교하여 나타내었다. 용액 타입(3.5 M KCl, HEC 0%) 내부전해질의 이온전도도는 294.8 mS/cm이었으며, HEC 함량이 증가할수록 이온전도도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 제조한 겔 타입 내부전해질은 수용성 고분자 HEC와 전해질(KCl)을 포함하고 있는 고분자 전해질(polyelectrolyte)로, 고분자와 전해질의 성질을 모두 가지고 있어 HEC 함량이 증가할수록 이온전도도가 감소한다. 이는 HEC 함량이 높을수록 전도성이 떨어지므로 기준전극의 내부전해질로 사용이 어렵다고 할 수 있다. Table 2에서 볼 수 있듯이 HEC 함량이 10% 이하인 겔 타입 내부전해질에서는 이온전도도 차이가 192.4~203.4 mS/cm로 약 10 mS/cm 차이가 있었으나, HEC 함량이 12%인 겔 타입 내부전해질은 10%와 비교하여 30 mS/cm의 차이가 있었다. 따라서 HEC 12% 이상의 겔 타입 내부전해질은 기준전극에 사용하기 어렵다고 판단된다.

3.2. 겔 타입 내부전해질을 이용한 기준전극의 내구성 실험결과

HEC 5, 10, 15% 함량의 내부전해질을 사용하여 제작한 기준전극을 증류수에 침지시킨 후, 60일 동안 증류수의 이온전도도 변화를 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 증류수의 이온전도도는 HEC 함량에 따라 차이가 있었다. HEC 함량이 적을수록 시간에 따른 이온전도도의 변화와 증가량이 커지고, 전도도가 일정해지는데 시간이 비교적 오래 걸리는 것을 확인할 수 있었다. 이는 HEC의 함량에 따라 HEC 내에서 이동하는 전해질(KCl)에 영향을 주기 때문인 것으로 판단된다. 겔 타입 내부전해질에서 HEC는 지지체 역할을 하고, glycerol은 전해질(KCl)을 해리시키고 이온을 전달하는 역할을 한다. 전해질(KCl)과 glycerol의 양은 일정하게 하였으므로 이온전도도의 차이는 HEC 함량에 따른 것으로 보인다. HEC의 함량이 적을수록 carrier density가 증가하여 이온전도도가 증가하는 것으로 사료된다. 이와 반

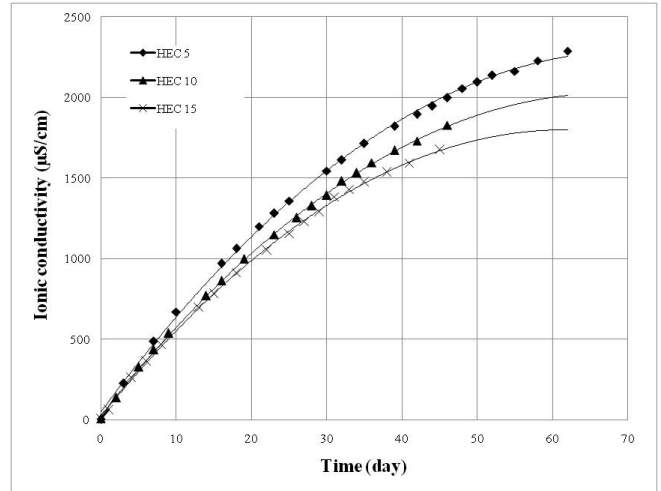


Figure 2. The changes in ionic conductivity of deionized water with different internal electrolyte concentrations.

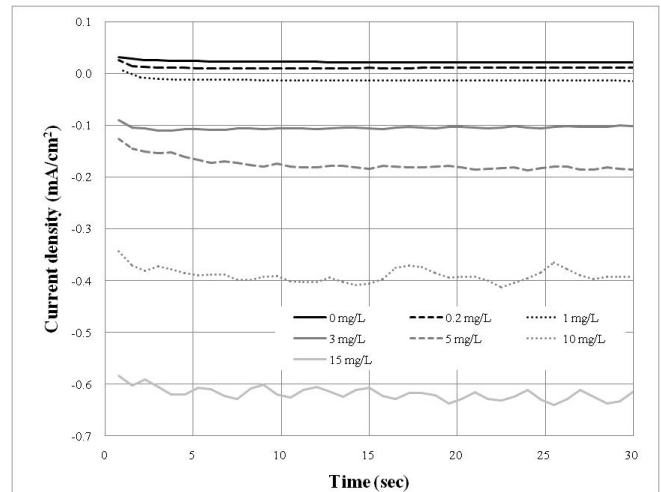


Figure 3. The changes in current density with different total residual oxidants concentration at a sensor potential of 50 mV and a salinity of 30 PSU.

대로 HEC 함량이 많을수록 carrier density가 감소하여 다공성 막을 통한 전해질(KCl)의 이동도를 늦춰 이온전도도가 상대적으로 낮은 것을 알 수 있었다[22].

따라서 겔 타입의 내부전해질은 HEC 함량이 높을수록 전해질(KCl)의 이동도를 늦출 수 있어 선풍형수 장치와 같이 장시간 사용하는 센서에 유리할 것으로 판단된다.

3.3. 염분도 및 TRO 농도에 따른 전류 변화

겔 타입 내부전해질의 전도도와 내구성 실험 결과를 고려하여 함량을 HEC 10%로 선정하였고, 이를 이용하여 기준전극을 제작하였다. 제작된 기준전극과 Au (작업전극), Pt (상대전극)를 삼 전극 셀에 연결하여 TRO 센서를 제작하였고, amperometry를 이용한 TRO 분리능 실험을 수행하였다.

해수 조건과 동일한 30 PSU 용액에서 50 mV의 전위를 30 s 동안 인가하였을 때 TRO 농도에 따른 전류변화를 Figure 3에 도시하였다. 0.2 mg/L의 저농도뿐만 아니라 15 mg/L의 고농도까지 분리가 가능한

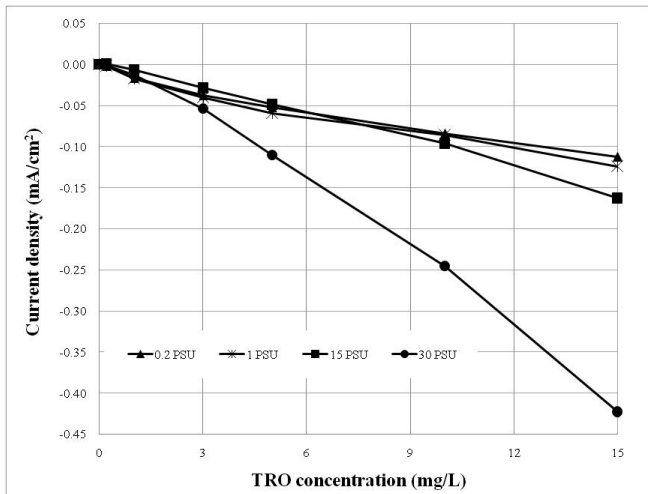


Figure 4. The changes in current density with various salinity conditions and total residual oxidants concentrations.

것을 확인할 수 있었다. 그림에서 볼 수 있듯이 TRO 농도가 증가할수록 센서를 통해 흐르는 전류가 증가하였다. 이는 센서에 인가되는 동일한 전압 조건에서 TRO 농도가 증가할수록 이온이 증가하여 용액 저항이 낮아지기 때문인 것으로 보인다. 또한 해수와 같이 다양한 이온이 포함된 고농도 조건에서도 TRO가 농도에 따라 분리되므로 HEC 10%의 겔 타입 내부전해질이 적용된 기준전극과 이를 적용한 TRO 센서가 해수용으로 적합하다는 것을 확인하였다.

한편 0~15 mg/L TRO 농도 전체 조건에서 5 s 이내의 초기 전류가 증가하였다가 일정해지는 것을 볼 수 있다. 이는 충전전류로 센서/용액 계면에서 산화 또는 환원반응이 없어도 전기이중층이 형성되면서 센서를 통해 전류가 흐르기 때문이다. 따라서 5 s 이후의 전류를 측정한다면 다른 기술과 비교하여 상대적으로 짧은 시간에 측정이 가능할 것으로 사료된다.

Figure 4는 TRO 농도에 따라 센서에 흐른 전류를 염분도별로 그래프에 나타낸 것이다. 전류변화는 5~10 s 구간의 전류를 평균하여 계산하였다. TRO 농도에 따른 전류변화 결과로부터 예상할 수 있었던 것처럼 30 PSU 해수 조건뿐만 아니라 0.2, 1, 15 PSU의 담수 조건을 포함하는 염분도에서도 TRO 농도가 분리되는 것을 확인할 수 있었다. 0.2, 1 PSU에서는 TRO 농도에 따른 전류변화가 거의 비슷한 것을 알 수 있다. 그러나 15, 30 PSU에서는 염분도에 따라 전류 차 그래프의 기울기가 다른 것을 볼 수 있다. 이는 염분도가 증가할수록 용액 전체 이온의 양이 많아져 용액의 전해질 저항이 작아지기 때문인 것으로 해석된다.

이상의 실험결과로부터 고농도의 이온을 함유하는 해수조건에서도 전기화학법을 이용한 센서를 적용할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 비록 전기화학법을 이용한 TRO 센서가 감응 시간이 빠르고, 시약을 사용하지 않는 환경친화적인 장점이 있는 기술로 인식되고 있지만, 실제 장치에 적용되기 위해서는 용액의 염분도에 따른 TRO 농도 보정이 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

HEC 함량별로 제조된 겔 타입 내부전해질을 대상으로 이온전도도 측정과 내구성 실험을 수행하면서 이온전도도 변화량으로부터 최적

의 함량을 선정하였다. 겔 타입 내부전해질의 이온전도도 측정결과, HEC 12%의 이온전도도가 HEC 5~10%의 이온전도도와 비교하여 급격하게 증가하였다. 또한 HEC 함량별 내구성 실험결과, HEC의 함량이 감소할수록 carrier density가 증가하여 다공성 막을 통해 유출되는 전해질(KCl)의 양이 증가하는 것을 확인하였다. 따라서 최적의 겔 타입 내부전해질로 HEC 10%를 선정하였으며, 이를 이용하여 기준전극 및 TRO 센서를 제작하였다. 제작된 TRO 센서를 이용하여 담수 및 해수 조건에서 TRO 분리능 실험을 수행하였다. 실험결과 0.2~30 PSU의 모든 조건에서 0~15 mg/L의 TRO 농도가 분리되었으며, 각 염분도별 TRO 농도에 따른 전류 차는 TRO 농도가 증가함에 따라 선형을 나타내었다. 이상의 실험결과로부터 담수뿐만 아니라 해수 조건에서 TRO 측정이 가능함을 확인하였으며, TRO 센서에 HEC를 이용한 겔 타입 내부전해질을 적용할 수 있다고 사료된다.

감 사

본 논문은 2016년 해양수산부의 USCG Phase II 기준 부합 선박평형수 설비개발 및 시험, 평가, 인증 시스템 구축(No. 20130015) 과제의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

References

1. D. E. Verna and B. P. Harris, Review of ballast water management policy and associated implications for Alaska, *Mar. Policy*, **70**, 13-21 (2016).
2. D. R. Scriven, C. Dibacco, A. Locke, and T. W. Therriault, Ballast water management in Canada: A historical perspective and implications for the future, *Mar. Policy*, **59**, 121-133 (2015).
3. L. Maglic, D. Zec, and V. Francic, Ballast water sediment elemental analysis, *Mar. Pollut. Bull.*, **103**, 93-100 (2016).
4. J. Culin and B. Mustac, Environmental risks associated with ballast water management systems that create disinfection by-products (DBPs), *Ocean Coast Manag.*, **105**, 100-105 (2015).
5. B. Werschkun, S. Banerji, O. C. Basurko, M. David, F. Fuhr, S. Gollasch, T. Grummt, M. Harrich, A. N. Jha, S. Kacan, A. Kehrer, J. Linders, E. Mesbah, D. Pughiuc, S. D. Richardson, B. S. Schulz, A. Shah, N. Theoblad, U. V. Gunten, S. Wieck, and T. Hofer, Emerging risks from ballast water treatment: The run-up to the International Ballast Water Management Convention, *Chemosphere*, **112**, 256-266 (2014).
6. N. Zhang, Y. Wang, J. Xue, L. Yuan, Q. Wang, L. Liu, H. Wu, and K. Hu, Risk assessment of human health from exposure to the discharged ballast water after full-scale electrolysis treatment, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **77**, 192-199 (2016).
7. S. Delacroix, C. Vogelsang, A. Tobiesen, and H. Liltved, Disinfection by-products and ecotoxicity of ballast water after oxidative treatment - Results and experiences from seven years of full-scale testing of ballast water management systems, *Mar. Pollut. Bull.*, **73**, 24-36 (2013).
8. K. W. Park, S. T. Kim, H. D. Lee, Y. S. Park, D. W. Kim, K. S. Lee, J. H. Ku, and Y. J. Kim, Ballast water treatment system, *US Patent 14/779,153* (2014).
9. A. G. Zimmer-Faust, R. F. Ambrose, and M. N. Tamburri, Evaluation of approaches to quantify total residual oxidants in ballast water management system employing chlorine for disinfection,

- Water Sci. Technol.*, **70**, 1585-1593 (2014).
10. M. Jovic, F. Cortes-Salazar, A. Lesch, V. Amstutz, H. Bi, and H. H. Girault, Electrochemical detection of free chlorine at inkjet printed silver electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **756**, 171-178 (2015).
 11. B. Saad, W. T. Wai, Md. S. Jab, W. S. W. Ngah, M. I. Saleh, and J. M. Salter, Development of flow injection spectrophotometric methods for the determination of free available chlorine and total available chlorine: comparative study, *Anal. Chim. Acta*, **537**, 197-206 (2005).
 12. L. Moberg and B. Karlberg, An improved N,N'-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) method for the determination of free chlorine based on multiple wavelength detection, *Anal. Chim. Acta*, **407**, 127-133 (2000).
 13. X. H. Dai, J. Zhang, X. J. Pang, J. P. Zhou, G. Z. Liu, and S. Y. Zhang, Ferrocene-enhanced polyvinyl chloride-coated electrode for the potentiometric detection of total residual chlorine in simulated ballast water, *J. Electroanal. Chem.*, **760**, 158-164 (2016).
 14. F. Kodera, M. Umeda, and A. Yamada, Determination of free chlorine based on anodic voltammetry using platinum, gold, and glassy carbon electrodes, *Anal. Chim. Acta*, **537**, 293-298 (2005).
 15. D. K. Lee, T. Y. Kang, H. J. Woo, S. W. Kim, and J. K. Kim, Residual chlorine sensor on electrochemistry and measurement equipment use thereof, *Korean Patent 10-2002-0043267* (2002).
 16. H. Hwang, *Methods of Electrochemical Analysis*, 1-17, Free Academy, Gyeonggi-do, Korea (2011).
 17. F. Javier Del Campo, O. Ordeig, and F. Javier Munoz, Improved free chlorine amperometric sensor chip for drinking water application, *Anal. Chim. Acta*, **554**, 98-104 (2005).
 18. M. Murata, T. A. Ivandini, M. Shibata, S. Nomura, A. Fujishima, and Y. Einaga, Electrochemical detection of free chlorine at highly boron-doped diamond electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **612**, 29-36 (2008).
 19. W. Vonau, W. Oelβner, U. Guth, and J. Henze, An all-solid-state reference electrode, *Sens. Actuators B*, **144**, 368-373 (2010).
 20. G. Inzelt, A. Lewenstam, and F. Scholz, *Handbook of Reference Electrode*, 92-96, Springer, NY, USA (2013).
 21. B. J. An, J. T. Lee, and C. E. Lee, *Novel Cosmetic Materials*, 230-231, Kwang Moon Gak, Gyeonggi-do, Korea (2009).
 22. S. J. Oh, H. J. Shim, D. W. Kim, M. H. Lee, C. J. Lee, and Y. K. Kang, In-situ cross-linked gel polymer electrolyte using per-fluorinated acrylate as cross-linker, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **13**, 145-152 (2010).