

## 기체/액체 분리막을 위한 3차원 Macropore 채널을 갖는 Superflux 니켈 모세관 지지체의 제조

송 주 섭 · 조 철 희<sup>†</sup>

충남대학교 에너지과학기술대학원 에너지과학기술학과  
(2018년 4월 30일 접수, 2018년 6월 30일 수정, 2018년 6월 30일 채택)

### Preparation of Superflux Nickel Capillary Support with 3D Macropore Channel Network For Gas Separation and Liquid Filtration Membranes

Ju-Seob Song and Churl-Hee Cho<sup>†</sup>

Department of Energy Science and Technology, Graduate School of Energy Science and Technology (GEST),  
Chungnam National University, 99 Daehakro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received April 30, 2018, Revised June 30, 2018, Accepted June 30, 2018)

**요 약:** 본 연구에서는 비용매 유도 상분리와 소결 공정을 혼용하여 기체 및 액체에 대하여 슈퍼플럭스 거동을 보이는 니켈 모세관 지지체를 성공적으로 제조하였다. 니켈 모세관 전구체는 니켈, 폴리술폰, DMAC, PEG를 이용하여 도프용액을 제조한 후 NIPS 공정에 의하여 제조된 후에, 다양한 소결온도에서 수소 분위기 조건에서 소결하여 니켈 모세관 지지체를 제조하였다. 최적의 니켈 모세관 지지체는 950°C 소결온도에서 얻어졌는데 외경 722  $\mu\text{m}$ , 내경 550  $\mu\text{m}$ , 두께 94  $\mu\text{m}$ 이었다. 니켈 모세관 지지체 기공율은 26%, 평균 기공경은 4  $\mu\text{m}$ 이었으며 3차원으로 서로 연결된 기공구조를 갖고 있었다. 그리고 파괴하중은 2.84 kgf, 파괴 연신율은 13%이었다. 니켈 모세관 지지체의 He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>에 대한 단일 기체 투과도는 상온에서 각각 432,327, 281,119, 264,259, 193,143 GPU로 슈퍼플럭스 거동을 보였다. 이는 3차원적으로 서로 연결된 4  $\mu\text{m}$  크기 마이크로기공을 통하여 viscous flow가 일어났기 때문에 나타나는 현상으로 설명되었다.

**Abstract:** In the present study, superflux nickel capillary supports for gas and vapor separation membranes were prepared by a combined process of NIPS and sintering. Nickel capillary precursors were prepared by NIPS process from PSf-Ni-DMAC-PEG400 dope solution and was sintered at various temperatures in H<sub>2</sub> atmosphere to reliably produce Ni capillary support. The optimized Ni capillary support has an outer and inner diameters of 722 and 550  $\mu\text{m}$ , and its thickness was 94  $\mu\text{m}$ . It has 3-dimensional pore channel network and its porosity and mean pore diameter was 26% and 4  $\mu\text{m}$ , respectively. Also, its mechanical strength was tested in tensile mode: its fracture load was 2.84 kgf and the fracture elongation was 13%. Finally, its single gas permeance was measured: He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> permeance was 432,327, 281,119, 264,259, and 193,143 GPU, respectively. The superflux behavior could be explained from viscous flow through the macropores having a diameter of 4  $\mu\text{m}$  and narrow thickness. It could be concluded that the superflux behavior of the Ni capillary support was from the 3-D pore channel network and the small thickness.

**Keywords:** nickel, capillary, support, superflux, membrane

#### 1. 서 론

최근 들어 화력발전소 연소 배가스로부터 온실가스인 이산화탄소를 포집하는 공정, 반도체 산업에서 발생

되는 불화가스를 회수하는 공정 등 분리막을 이용한 대용량 기체분리 공정이 주목받고 있다[1-6]. 기존 기체분리 분야에서 상업화된 폴리이미드, 폴리술폰 등의 유리질 고분자 분리막은 기체 선택도가 우수한 반면 투과

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: choch@cnu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-5827-3659>)

도가 상대적으로 적은 특징이 있고, 투과도가 증가하면 선택도가 감소하고 선택도가 증가하면 투과도가 감소하는 선택도와 투과도의 trade-off 특성을 보인다[7-9]. 따라서 기존의 고분자 분리막이 위에서 언급한 대용량 기체분리 공정에 적용되기 위해서는 하이플렉스 분리막 개발이 필요하다. 한계가 있다. 따라서 기체 투과도가 우수한 분리막을 개발하기 위하여 분리층이 지지체 표면에 박막으로 코팅된 지지형 분리막(supported membrane)에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[10-12].

지지형 분리막에서의 기체투과는 지지체 층을 통한 기체투과와 분리층을 통한 기체 투과의 함수로 나타내어질 수 있다. Pinnau 등에 따르면 지지형 분리막에서 지지체 투과저항과 분리층 두께가 분리막 성능에 미치는 영향을 투과저항 모델 식 (1)로 제안될 수 있다.

$$J_{(A)} = \Delta P \left( \frac{l_1}{P_{1(A)}} + \frac{l_2}{P_{2(A)}} \right)^{-1} \quad (1)$$

여기서  $J_{(A)}$ 는 지지형 분리막을 통한 기체 A의 투과 유속이며  $l_1$ 과  $P_{1(A)}$ 는 다공성 지지체의 두께와 투과기체 A가 지지체를 통과하는 투과도,  $l_2$ 와  $P_{2(A)}$ 는 분리층의 두께와 투과도를 나타낸다. 기체 A와 B에 대한 분리막의 선택도는 식 (2)로 표현될 수 있다.

$$\alpha_{A/B} = \frac{J_{(A)}}{J_{(B)}} \quad (2)$$

또한, 분리막의 선택도는 식 (1)과 (2)로부터 지지체와 분리층의 투과도 그리고 두께로 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

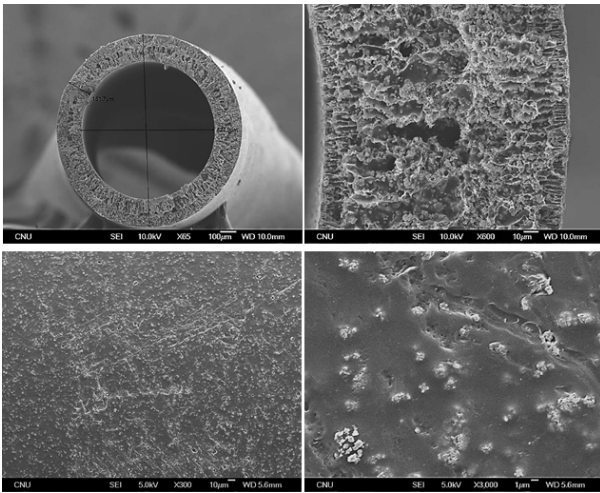
$$\alpha_{A/B} = \frac{l_1/P_{1(B)} + l_2/P_{2(B)}}{l_1/P_{1(A)} + l_2/P_{2(A)}} \quad (3)$$

즉, 분리층과 지지체를 통한 기체이동은 분리층과 지지체층에서의 복합적인 기체 이동 메커니즘에 이루어지기 때문에, 지지형 분리막을 통한 기체투과는 지지체와 분리층의 미세구조적 특성에 의해서 좌우된다[13]. 따라서 분리층의 두께를 최소화하고 분리층의 조성과 구조를 제어함으로써 투과도를 증진시킬 수 있을 뿐만 아니라, 기체 투과도가 매우 우수한 슈퍼플렉스 지지체 개발이 가능하게 된다.

기체 및 증기 분리용 무기질 분리막의 지지체로써 튜브 형태의  $\alpha$ -알루미나, 플라이트, 코디어라이트, 지르코니아 등이 사용되어져 왔다. 그러나 이러한 지지체의 단일기체 투과도는 CO<sub>2</sub> 기체의 경우 수천 GPU로 알려져 있으며 따라서 이러한 지지체를 이용하여 제조된 지지형 분리막의 CO<sub>2</sub> 투과도는 지지체 투과도 이하의 값으로 한정될 수밖에 없다. 따라서 하이플렉스 거동을 보이는 기체 및 증기 분리용 고분자 및 무기 분리막 개발을 위해서는 슈퍼플렉스 거동을 보이는 지지체 개발이 필요하다. 특히, 무기질 지지체는 열적, 화학적 안정성은 우수하나 기계적 인성(toughness)이 낮기 때문에 기계적으로 질진 지지체 개발이 필요하다. 몇 연구자는 니켈 중공사를 수처리 및 수소 분리에 적용하려는 연구를 진행한 바 있다[14-16]. 특히, S. Lee 등은 비용매 상전이 공정과 소결공정을 혼용하여 니켈 모세관 분리막을 제조한 바 있으며 B. Meng 등은 압출법과 소결법을 혼용하여 니켈 모세관 분리막을 제조한 바 있다.

본 연구에서는 열적, 기계적으로 안정하며, 두께가 100  $\mu\text{m}$  이하이고 3차원적으로 서로 연결된 매크로기공(macro pore) 구조를 갖고 있어 슈퍼플렉스 거동을 보이는 니켈 모세관 지지체를 제조하고자 하였다. 이때에 소결온도가 지지체의 기공구조, 기계적 강도, 단일기체투과도에 미치는 영향을 조사하였다.

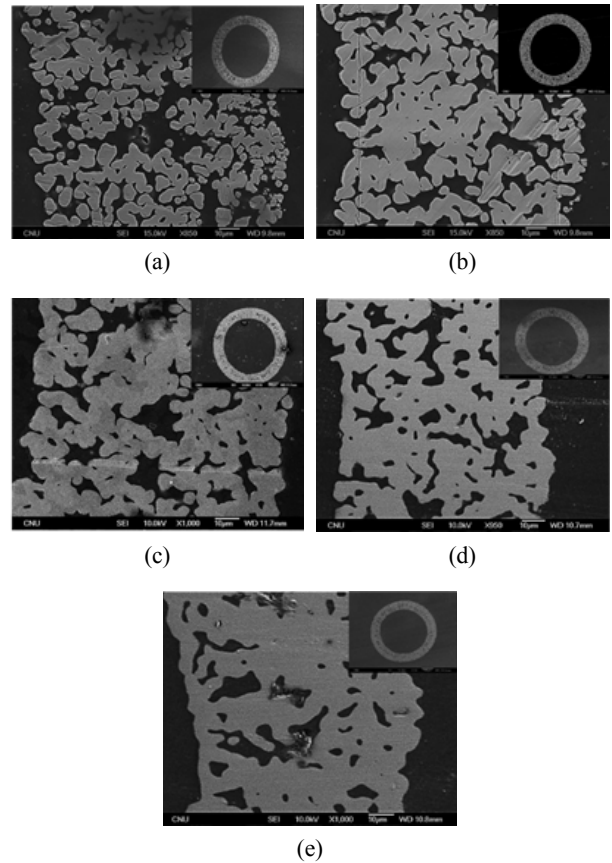
본 연구에서는 니켈 모세관 전구체를 제조하기 위해서 평균 입자크기가 2.5~2.8  $\mu\text{m}$  Nickel 분체(Type 255, INCO Limited), Dimethylacetamide (DMAC, BASF, Germany), Polysulfone (Psf, BASF, Germany), Polyethylene glycol (PEG400, Aldrich, USA)를 사용하였다. 이를 이용한 도프 용액은 잘 교반하여 니켈 분체를 고분자 용액에 잘 분산시켰다. 니켈 분체가 잘 분산된 도프용액을 탈기시킨 후에 Syringe pump를 이용하여 비용매 유도 상분리(Non-solvent Induced Phase Separation, NIPS) 공정으로 니켈 모세관 전구체를 제조하였다. 전구체 제조에 사용된 비용매 유도 상분리 공정에 있어서 노즐의 규격은 지지체의 치수에 절대적인 영향을 미친다. 본 연구에서는 1.4-0.8-0.55 mm 규격의 스피너렛(Kasen nozzle, Japan)이 사용되었다. NIPS 장치를 이용하여 방사된 니켈 모세관 전구체는 물이 흐르는 세척조에 24시간 이상 담가 전구체에 남아있는 용매를 제거하였다. 이후 끓는 물에 2시간 이상 담가 잔존용매를 제거하였고 상온에서 자연 건조하여 니켈 모세관 전구체를 제조하였다.



**Fig. 1.** SEM images for cross-section and surface of nickel capillary precursor prepared in the present study.

건조된 니켈 모세관 전구체는 튜브가열로(튜브내경 100 mm, 아전가열) 내에서 1 L/min의 유량으로 수소를 흘리면서 600°C까지 20 °C/min의 속도로 승온시키고 2 시간 유지하는 전처리과정을 거쳤다. 전처리가 끝난 후 800~1,100°C까지 30 °C/min의 속도로 승온시키고 5 시간 유지하여 소결한 후 이를 자연 하강시켜 최종적으로 니켈 모세관 지지체를 제조하였다.

제조된 니켈 모세관 지지체의 미세구조, 기계적 강도, 기공률, 단일기체투과거동을 평가하였다. 미세구조는 장방출주사전자현미경(JSM-7000F, JEOL, Japan)을, 기계적 강도는 Universal testing machine (UTM, Testone)을 이용하여 측정하였으며 기계적 강도 측정 시에 인장 속도는 10 mm/min으로 고정하였다. 또한 니켈 모세관 지지체의 기공률은 미세구조 사진을 이용하여 영상분석프로그램(Isolution DT-L, Isolution)으로 계산되었다. 단일기체투과거동은 니켈 모세관 지지체를 에폭시(J-B INDUSTRO WELD, USA)를 이용해 1/4 inch SUS 튜브에 접착시켜 시험모듈을 제조한 후에 단일기체평가 장치에서 진행하였다. 이때의 사용된 기체는 He, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>이었으며 상온에서 평가되었고 기체주입속도는 유량조절기(5850E, BROOKS, Japan)를 이용하여 250 mL/min로 조절하였다. 기체 투과량은 투과부에 장착된 비눗방울 전자유량계(Gilibrator 2, Gilian, USA)를 이용하여 측정하였다. 각 기체의 투과도는 측정된 막면적(A), 주입부와 투과부 압력차( $\Delta P$ ), 투과량(Q)을 이용해 계산되었으며 이를 기체투과단위(GPU)로 표현하였다.

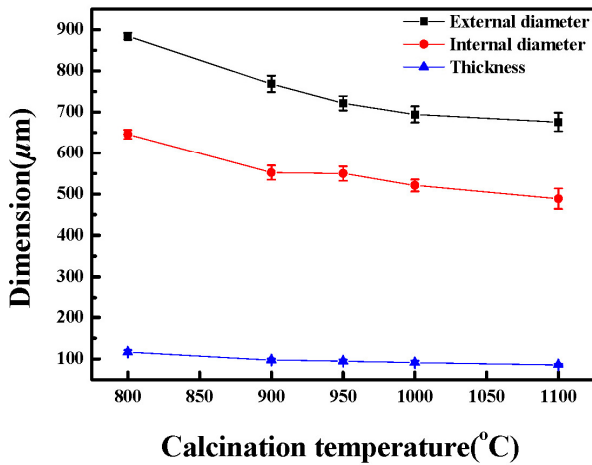


**Fig. 2.** SEM images of cross-sectionally polished nickel capillary supports prepared at sintering temperatures of (a) 800 (b) 900 (c) 950 (d) 1,000 (e) 1,100°C.

### 3. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 제조된 니켈 모세관 전구체의 파면 및 표면에 대한 주사전자현미경 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 모세관 지지체의 파면 사진으로부터 외경은 828  $\mu\text{m}$ , 내경은 676  $\mu\text{m}$ , 두께는 152  $\mu\text{m}$ 인 것을 확인할 수 있으며, 표면부위는 sponge-like한 미세구조를 중앙부는 finger-like한 미세구조를 가짐을 확인할 수 있었다. 이는 NIPS 공정 중에 지지체층의 두께가 두꺼워 용매치환 공정이 균일하게 일어나지 못하기 때문으로 판단되었다. 또한, 표면은 비록 기계적 scratch 등이 보이는 하나 전체적으로 평탄도가 우수한 매끈하였다. 따라서 만일 소결되어 니켈 지지체가 얻어진다면 표면 평탄도가 매우 우수한 지지체를 만들 수 있다고 기대되었다.

비용매 유도 상분리법을 이용하여 제조된 니켈 모세관 전구체를 800, 900, 950, 1,000, 1,100°C로 소결온도를

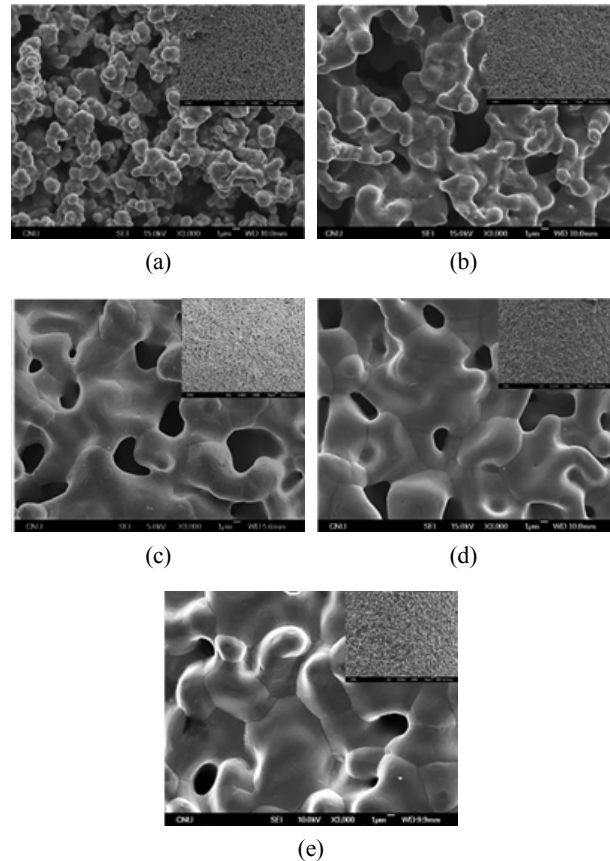


**Fig. 3.** Outer and inner diameters and thickness of nickel capillary supports prepared at various sintering temperatures.

달리하여 소결온도가 미세구조에 미치는 영향을 고찰하였다. Fig. 2은 소결온도를 달리하여 얻어진 니켈 모세관 지지체를 경면화(polishing) 작업을 거쳐 얻어진 단면에 대한 주사현미경 사진을 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라서 소결체의 결정입(grain)의 크기가 증가하고 기공률이 감소하여 소결됨을 확인할 수 있었다. 또한 소결온도가 1,000°C 이상인 경우 기공체널이 점진적으로 닫혀가는 현상이 나타나고 있으며 1,100°C에서는 표면 기공이 모두 닫혀지고 있는 미세구조가 얻어졌다.

소결온도를 800, 900, 950, 1,000, 1,100°C로 달리 하였을 때에, 니켈 모세관 지지체의 외경, 내경, 두께를 주사전자현미경 사진을 이용하여 측정하였고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라서 내경, 외경, 두께는 점진적으로 감소하였으며 외경, 내경, 두께에 대한 여러 범위가 매우 좁아서 안정된 치수의 니켈 모세관 지지체가 얻어짐을 확인할 수 있었다.

표면에서의 기공이 닫히는 현상, 기공직경, 그리고 표면 평탄도를 확인하기 위하여 니켈 모세관 지지체 외부 표면에 대한 주사전자현미경 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 모든 소결온도에서 제조된 니켈 모세관 지지체 표면은 매우 평탄도가 우수하였으며, 소결온도가 증가함에 따라서 결정입은 점점 커지고 서로 연결된 구조를 가졌다. 또한 소결온도가 증가함에 따라서 기공률은 점점 감소하였으며 표면 기공이 점진적으로 닫혀가고 있는 것이 관찰되었다. 950°C에서 소결된 시편의 경우 표면 기공의 직경은 약 4 μm이었고 표면에 매우 균일하게 위치함을 확인할 수 있었다. 또한 소결온도가 1,000°C



**Fig. 4.** SEM images for top surfaces of nickel capillary supports prepared at sintering temperatures of (a) 800 (b) 900 (c) 950 (d) 1,000 (e) 1,100°C.

이상인 경우 표면 기공이 점진적으로 막힘을 확인할 수 있다. 다양한 소결온도에서 제조된 니켈 모세관 지지체는 표면이 매우 균일하고 기공이 약 4 μm로 크므로 기체 및 액체에 대하여 매우 우수한 유속을 보일 것이 기대되었다. 950°C에서 제조된 니켈 모세관 지지체는 외경 722 μm, 내경 550 μm, 두께 94 μm이었다.

Fig. 5는 800, 900, 950, 1,000, 1,100°C 소결온도에서 제조된 니켈 모세관 지지체의 기공률을 나타내었다. 800, 900, 950, 1,000, 1,100°C의 소결 온도에서 제조된 니켈 모세관 지지체의 기공률은 각각 42, 30, 26, 21, 13%이었으며 소결 온도가 증가함에 따라서 기공률은 감소하였다. 무기질 분리막에 일반적으로 사용되는 α-알루미나 지지체는 기계적 강도와 투과도를 확보하기 위하여 기공률이 약 35%로 최적화되어 있다. 본 연구에서 제조된 니켈 모세관 지지체의 경우 투과도 관점에서 본다면 800°C에서 소결된 경우가 가장 우수할 수 있

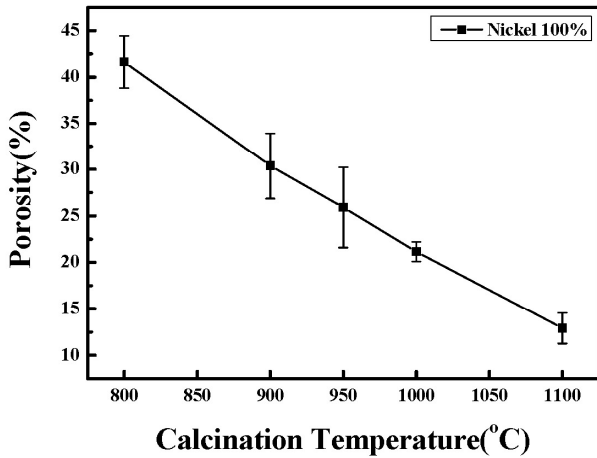


Fig. 5. Porosity of nickel capillary supports prepared at various sintering temperatures.

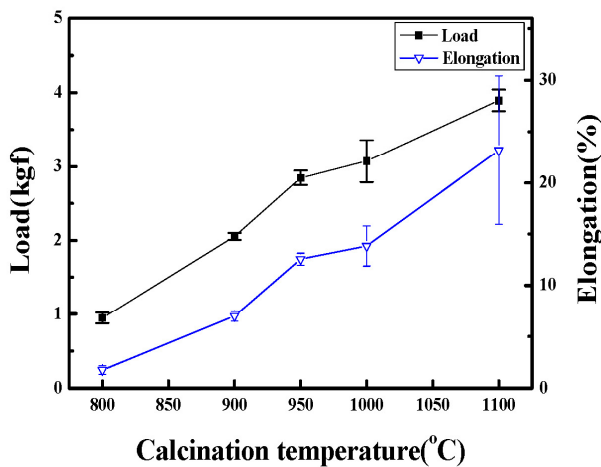


Fig. 6. Fracture loads and elongations of nickel capillary supports prepared at various sintering temperatures.

으나 낮은 기계적 강도가 예측된다. 주사전자현미경 분석에서 지지체로써 가장 우수할 것이 예상되는 950°C에서 소결된 니켈 모세관 지지체의 기공률은 26%로 일반적인  $\alpha$ -알루미나 지지체에 비하여 낮은 값을 가졌다.

Fig. 6은 800, 900, 950, 1,000, 1,100°C에서 소결하여 얻어진 니켈 모세관 지지체의 파괴 하중과 연신율을 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라서 파괴하중은 0.94, 2, 2.84, 3.07, 3.89 kgf로 증가하였으며, 파괴 연신율 또한 2, 7, 13, 14, 23%로 증가하였다. 소결온도에 따라서 파괴 최대하중과 연신율이 증가하는 현상은 소결밀도가 증가하기 때문이라고 설명되었다. 특히 소결 온도 950°C 전후로 하여 전체적인 파괴하중과 연신율

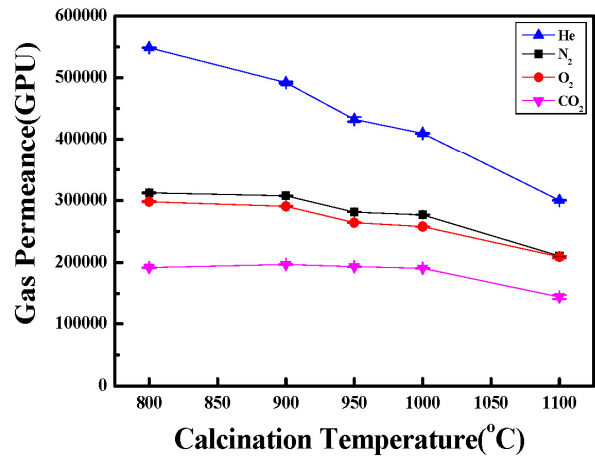


Fig. 7. Single gas permeances of nickel capillary supports prepared at various sintering temperatures.

의 증가 거동이 바뀌게 되는데 이는 Fig. 5에 나타내었듯이 소결밀도 증가 거동과 일치하였다. 950°C 소결온도에서 얻어진 니켈 모세관 지지체의 파괴 최대하중은 2.84 kgf이었고 파괴 연신율은 13%이었다.

Fig. 7은 다양한 소결온도에서 제조된 니켈 모세관 지지체의 단일기체 투과도를 나타내었다. 소결 온도 800, 900, 950, 1,000, 1,100°C에서 He의 기체투과도는 각각 548,645, 491,957, 432,327, 409,566, 300,156 GPU, N<sub>2</sub>의 기체투과도는 312,300, 307,333, 281,118, 276,991, 210,527 GPU를, O<sub>2</sub>의 기체투과도는 298,032, 290,529, 264,258, 257,762, 208,940 GPU를 보이며 CO<sub>2</sub>의 기체투과도는 191,732, 196,758, 193,143, 190,673, 144,423 GPU를 나타내고 있다. 위의 결과에서 확인할 수 있듯이 소결 온도가 증가함에 따라서 기체투과도가 비례적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 하지만 제조된 니켈 모세관 지지체는 He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>에서 약 200,000~400,000 GPU라는 매우 높은 슈퍼플럭스 기체투과거동을 보이고 있다. 이와 같이 제조된 니켈 모세관 지지체가 매우 우수한 기체투과도를 보이는 이유는 직경 약 4  $\mu\text{m}$  크기의 마크로기공(macropore)을 가지며, Fig. 2에서 볼 수 있듯이 두께가 얇고 tortuosity factor가 매우 작기 때문에 나타나는 현상으로 설명할 수 있다. 즉, 마크로기공 영역에서 기체 흐름은 viscous flow를 하게 되고 투과 유속은 기공경의 제곱에 비례하게 된다. 따라서, 제조된 니켈 지지체의 우수한 기체 투과 특성은 4  $\mu\text{m}$  크기의 큰 기공이 tortuosity factor가 작은 서로 연결된 구조를 갖고 두께가 100  $\mu\text{m}$  수준으로 매우 얇

기 때문이라고 결론 내릴 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 비용대 유도 상분리와 소결 공정을 혼용하여 기체 투과도가 수십만 GPU인 슈퍼플럭스 니켈 모세관 지지체를 성공적으로 제조하였다. 니켈 모세관 전구체는 PSf-Ni-DMAC-PEG400 도프용액에서 제조되었고 최적소결온도인 950°C이었다. 950°C에서 얻어진 니켈 모세관 지지체는 외경 722  $\mu\text{m}$ , 내경 550  $\mu\text{m}$ , 두께 94  $\mu\text{m}$ 이었고, 기공률은 26%, 평균 기공경은 4  $\mu\text{m}$ 이었으며 3차원으로 서로 연결된 기공구조를 가졌다. 또한 파괴 최대하중은 2.84 kgf, 파괴 연신율은 13%이었다. 이렇게 최적화된 니켈 모세관 지지체의 He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>의 단일 기체 투과도는 각각 432,327, 281,119, 264,259, 193,143 GPU로 슈퍼플럭스 거동을 보였다. 이러한 슈퍼플럭스 거동은 두께가 얇고, 낮은 tortuosity factor 구조로 서로 연결된 4  $\mu\text{m}$  크기의 큰 기공을 통한 기체의 viscous flow 때문으로 설명되었다.

#### 감 사

이 연구는 2016년도 충남대학교 자체연구사업의 일환(CNU 학술연구비, 세라믹 멤브레인 지지체 개발 연구)으로 지원되었음에 감사드립니다.

#### Reference

1. Y. Yampolskii and B. Freeman, "Membrane Gas Separation," 1<sup>st</sup> edition, John Wiley & Son Ltd, UK (2010).
2. A. Brunetti, F. Scura, G. Barbieri, and E. Drioli., "Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation," *Journal of Membrane Science*, **359**, 115 (2010).
3. C. A. Scholes, K. H. Smith, S. E. Kentish, and G. W. Stevens, "CO<sub>2</sub> capture from pre-combustion processes - Strategies for membrane gas separation", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **4**, 739 (2010).
4. W. Chi, J. Lee, M. Park, and J. Kim, "Recent research trends of mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation", *Membr. J.*, **25**, 373 (2015).
5. S. Nam, A. Park, and Y. Park, "Separation and recovery of F-gases", *Membr. J.*, **23**, 189 (2013).
6. H. Koh, S. Ha, S. Woo, S. Nam, B. Lee, C. Lee, and W. Choi, "Separation and purification of bio gas by hollow fiber gas separation membrane module", *Membr. J.*, **21**, 177 (2011).
7. P. Bernardo and G. Clarizia, "30 years of membrane technology for gas separation", *Chemical engineering transactions*, **32**, 1999 (2013).
8. B. D. Freeman, "Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes", *Macromolecules*, **32**, 375 (1999).
9. L. M. Robeson, "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes", *J. Membr. Sci.*, **62**, 165 (1991).
10. I. Pinnau, J. G. Wikmans, I. Blume, T. Kuroda, and K. V. Peinemann, "Gas permeation through composite membranes", *J. Membr. Sci.*, **37**, 81 (1988).
11. J. M. S. Henis and M. K. Tripodi, "Multicomponent membranes for gas separations", *US Patent*, **4230463A** (1980).
12. J. M. S. Henis and M. K. Tripodi, "Composite hollow fiber membranes for gas separation: The resistance model approach", *J. Membr. Sci.*, **8**, 233 (1981).
13. I. Blume and I. Pinnau, "Composite membrane, method of preparation and use", *US Patent*, **4963165** (1990).
14. S. Lee, I. Choi, S. Myung, J. Park, I. Kim, W. Kim, and K. Lee, "Preparation and characterization of nickel hollow fiber membrane", *Desalination*, **233**, 32 (2008).
15. M. Wang, J. Song, X. Wu, X. Tan, B. Meng, and S. Liu, "Metallic nickel hollow fiber membranes for hydrogen separation at high temperatures", *J. Membr. Sci.*, **509**, 156 (2016).
16. B. Meng, X. Tan, X. Meng, S. Qiao, and S. Liu, "Porous and dense Ni hollow fiber membranes", *Journal of alloys and compounds*, **470**, 461 (2009).