

## 세륨 도핑된 NiFe 층상 이중 수산화물을 이용한 Glucose의 전기화학적 산화

홍대현 · 메이삼 타예비 · 김현국<sup>†</sup>

한국화학연구원 정밀바이오화학연구본부 정밀화학연구센터  
44412 울산광역시 중구 중가로 45  
(2024년 5월 8일 접수, 2024년 8월 2일 수정본 접수, 2024년 10월 26일 채택)

### Cerium (Ce) Doped NiFe Layered Double Hydroxide (LDH) as a Highly Efficient Electrocatalyst for Glucose Oxidation

Daehyeon Hong, Meysam tayebi and Hyeon-Gook Kim<sup>†</sup>

Center for Specialty Chemical, Division of Specialty and Bio-Based Chemicals Technology,  
Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Jongguro 45, Ulsan, 44412, Korea  
(Received 8 May 2024; Received in revised form 2 August 2024; Accepted 26 October 2024)

#### 요 약

물을 환원하여 수소를 생산할 수 있는 전기화학적 공정인 물 분해 반응은 화석연료를 대체하는 녹색에너지 기술로서 큰 주목을 받고 있다. 하지만, 이러한 기술의 효율과 장기 안정성 관점에서 산소 발생 반응(Oxygen evolution reaction, OER)의 느린 반응 속도와 심각한 비활성화 문제로 인해 수소 생산을 위한 산업분야에서는 아직까지 제한되고 있어 이를 해결하기 위한 수많은 도전이 수행되고 있다. 본 연구에서는 알칼리 매질에서 산소 발생 반응에 필요한 과전압보다 낮은 과전압이 요구되는 Glucose 산화 반응(Glucose oxidation reaction, GOR)을 통해 부가가치가 높은 Glucose를 Glucaric acid으로의 전환뿐 아니라 H<sub>2</sub> 발생 반응을 개선할 수 있는 Ce doped 된 NiFe 층상 이중 수산화물 촉매를 개발하였다.

**Abstract** – The water electrolysis reaction, an electrochemical process that produces hydrogen through the reduction of water, is gaining significant attention as a green energy technology to replace fossil fuels. However, the efficiency and long-term stability of this technology remain limited in industrial hydrogen production due to the slow reaction rates and serious deactivation issues associated with the oxygen evolution reaction (OER). Consequently, there are numerous challenges to address. In this study, we developed a cerium-doped nickel-iron layered double hydroxide catalyst that enhances hydrogen generation and facilitates the conversion of high-value-added glucose to glucaric acid via the glucose oxidation reaction (GOR). This reaction requires an overpotential that is lower than that needed for the oxygen generation reaction in an alkaline medium.

Key words: Layered double hydroxide (LDH), NiFe electrocatalyst, Glucose oxidation reaction (GOR), Oxygen evolution reaction (OER), Glucaric acid (GRA)

#### 1. 서 론

생물량 기반 화합물에서 가장 중요하고 풍부한 당당류 중 하나인 Glucose는 독성이 없고 비용이 적게 들어 지속가능한 자원으로 인식되어 왔다. Glucose는 Sorbitol을 포함한 Glucaric acid (GRA), Gluconic acid (GNA), 그리고 HMF (5-hydroxymethylfurfural) 등 많은 일반적인 화학 물질로 변형될 수 있다[1-3]. 그 중, Glucaric

acid은 생분해성 고분자, 금속 착화제, 생분해성 세제 합성에 중요한 매개체이기 때문에 바이오매스 유래 ‘고부가가치 제품’으로 분류되고 있다[4-6].

현재 Glucaric acid은 미생물 발효 또는 화학적 산화에 의해 제조되고 있다[7-8]. 그중, 화학적 산화는 Glucose가 촉매 없이 HNO<sub>3</sub>로 화학양론적으로 산화되거나 45~120 °C에서 귀금속 기반 촉매(Ru, Pd, Pt 및 Au)가 있는 경우 O<sub>2</sub>로 산화된다[9-13]. 전통적인 촉매적 Glucose 산화의 경우 Glucaric acid의 생산에 기여하지만, 상당량의 독성 산화제 사용 및 다양한 부산물의 생성과 낮은 Glucaric acid 선택성 뿐 아니라 높은 온도 및 압력이 요구되기 때문에 많은 에너지가 필요하게 된다[14-18]. 하지만, 전기화학적 산화는 반응에 전자 전달을 포함하며 고압의 O<sub>2</sub> 또는 독성의 산화제를 사용하지 않

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: candoit@kRICT.re.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.

는다. 또한, 전기화학적 산화는 온화한 조건에서 작동할 수 있으며 전극 전위 조절을 통해 다른 부산물의 생성을 쉽게 억제하여 높은 Glucaric acid의 선택성을 얻을 수 있다. 또한, 분산된 지역에서도 소규모로 상업적으로 실행될 수 있다는 점과 전기가격이 하락함에 따라 더 저렴해질 수 있다는 장점이 있다[19].

$H_2$ 는 에너지 밀도가 높고 친환경적인 녹색 에너지원으로  $H_2$ 를 생산하기 위한 유망한 방법으로 양극에서는  $O_2$ 를 음극에서는  $H_2$ 를 생산할 수 있는 물 분해이다. 그러나, 대규모의 수소 생산을 위한 물 분해는 산소 발생 반응(Oxygen evolution reaction, OER)의 높은 산화환원 전위(1.23 V)가 요구되기 때문에 현재까지 많은 제약이 따르고 있다[20-29]. 이로 인해, 최근에는 양극에서 OER반응을 대체하기 위한 반응으로 Glucose 산화 반응(Glucose oxidation reaction, GOR)이 연구되고 있다. GOR은 OER 반응보다 낮은 산화환원 전위(0.05V)가 요구되기 때문에 수소 생산 효율을 높일 수 있으며, Glucaric acid, Gluconic acid, 그리고 Gluconolactone 등의 고부가 가치 제품을 생성할 수 있을 뿐 아니라[28-32],  $H_2$  발생 반응을 개선하는데 핵심적인 역할을 할 수 있으며 이를 위해 전기화학적 촉매로 LDH (layered double hydroxide)가 주목받고 있다[33-41].

LDH는 2차원 음이온 화합물로  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O$ 로 나타낼 수 있으며, 이는 호스트 층에 서로 다른 전하( $M^{2+}$  및  $M^{3+}$ )를 갖고 중간층에 전하 균형 음이온( $A^{n-}$ )을 갖는 두 개의 서로 다른 전이 금속 양이온을 포함할 수 있는 형태이다[42]. LDH의 이러한 특성으로 인해 최근에는 에너지 저장 및 변환 분야, 즉 리튬 배터리[43], 슈퍼커패시터[44] 및 전기촉매[45], 특히 물 분해에 널리 적용되어왔다[46]. 기존 LDH중에서 NiFe LDH는 알칼리 전해질에서 OER에 대한 가장 유망한 전기 촉매로 간주되어 왔다[47]. 하지만, 낮은 전기 전도도와 노출된 활성 site 수가 적다는 단점으로 인해 NiFe LDH기반 OER촉매는 알칼리 전해질에서 약 1.5V의 높은 전위에서 OER 공정에 대해 작은 전류밀도(10~100 mA cm<sup>-2</sup>)만 구동할 수가 있다[48]. 따라서, 이러한 NiFe LDH기반 OER 촉매의 성능을 향상시키기 위해 제3 원소를 도핑하는 연구가 상당히 진행되었다[49]. 가장 일반적으로 사용되는 도핑 방법은 전기 증착, 공침 및 수열 방법이다. 공침은 LDH 촉매를 합성하는 가장 간단한 방법이지만, 침전된 촉매는 일반적으로 형태 제어가 부족하고 비표면적이 낮아 OER 성능이 좋지 않다. 전기 증착은 합성 비용이 저렴하고 전극에 촉매를 안정적으로 고정할 수 있지만, 균일한 형태를 가진 촉매를 얻기가 어렵기 때문에 OER 성능을 제한할 수 있다[50]. 대조적으로, 수열 방법은 결정성이 높은 촉매와 우수한 형태

제어 및 높은 비표면적을 제공하기 때문에, 높은 전류 밀도에서도 우수하고 안정적인 OER 활동을 할 수 있다[51]. 그러므로 수열 방법으로 제3 원소를 도핑하여 합성된 NiFe LDH 전기 촉매가 우수하고 안정적인 OER 활동을 위한 탁월한 선택이 될 수 있다.

희토류 물질인 Ce은 전이금속 기반의 전기 촉매 특성에 영향을 미칠 수 있는 새롭고 효과적인 후보 물질로 각광받고 있다[52-57]. 이는 Ni 기반 호스트와 Ce 사이의 상호작용이 표면의 화학적 상태와 전자 및 결정질 구조를 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 산소 함유 중간체의 흡착 및 전환을 촉진하여 산소 생성을 가속화할 수 있다[52-53]. 구체적으로, Ni에 Ce를 도핑하면 다양한 Ni 부위에 대한 흡착 자유 에너지를 조절할 수 있으며[53], 촉매 활성을 높이기 위해 보다 낮은 조정 및 결합이 풍부한 Ni 부위를 생성할 수 있다는 장점이 있다[58]. 본 연구에서는 활성 표면적 향상을 위해 수열 방법을 이용하여 다공성 Nickel foam (NF)위에 침상 형태의 NiFe와 Ce을 원소를 도핑하여 전극을 제작하고, 전극 소재들의 물성 분석 및 전기화학 특성 평가를 진행하였다.

## 2. 실험

전기 전도도가 높고 비표면적이 넓은 다공성 Nickel foam (500 mm 길이 × 500 mm 높이, 1.6 mm 두께, 순도 99.5%, Zopin Group)을 활용하였으며, 수열 합성을 통해 NiFe LDH 촉매를 제작하였다. 먼저, Nickel foam (2 × 3 cm<sup>2</sup>) 표면의 산화막을 제거하기 위해 6 M HCl용액에 20분간 초음파 세척을 진행한 후 에탄올, 증류수로 불순물을 제거하였다. Di-water 63 mL에 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich) 0.708 g, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich) 0.27 g, Urea (Alfa Aesar) 1.5 g, NH<sub>4</sub>F (Sigma Aldrich) 0.37 g을 30분간 교반하였다. 이후, 80 mL Teflon-lined stainless-steel autoclave 반응기에 혼합 용액과 Nickel foam을 함께 넣어 120 °C에서 8시간 동안 수열 합성 공정을 진행하여 최종적으로 NiFe LDH 촉매를 제작하였다. Fig. 1에 공정 과정을 모식도로 나타냈다.

Ce-NiFe LDH 촉매 제작의 경우 NiFe LDH 촉매 제작 공정과 동일하며 Ce도핑 함량의 최적화를 위해 (Ce/(Ce + Ni + Fe), i.e., 5, 8, 10 그리고 20 at%) 비율로 5% Ce-NiFe LDH, 8% Ce-NiFe LDH, 10% Ce-NiFe LDH, 20% Ce-NiFe LDH촉매 전극을 제작하였으며 Fig. 2에 기관과 제작된 전극의 사진을 나타내었다. 전기화학 분석을 통해 우수한 촉매 활성을 보이는 전극을 선택하여 전극 분석 및 추가 전기화학 측정을 진행하였다.

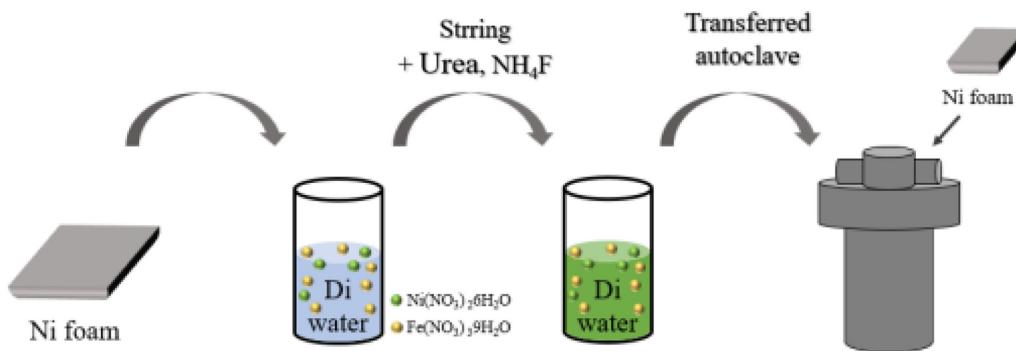


Fig. 1. Schematic illustration of fabrication process of hydrothermal synthesis NiFe LDH/NF electrode.

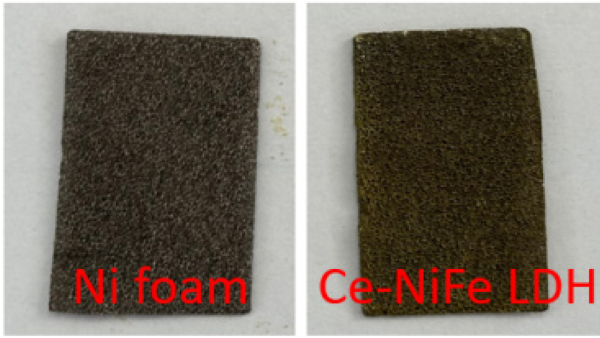


Fig. 2. Digital images of 3D Ce doped NiFe LDH Nanosheets.

촉매 전극의 상 분석은 X선 회절 분석기(X-ray Diffractometer, Rigaku Ultima 4)를 이용하여 진행하였으며, 형태 분석은 주사전자 현미경(Scanning Electron Microscope, Tescan MIRA 3 LMH)을 이용하였다.

OER, GOR 전기화학 특성평가는 Potentiostat (versaSTAT3, Princeton Applied Research) 장비와 H-type (Nafion® N-117 membrane) 전기화학 셀을 이용한 3전극 형태로 진행되었다. 기준전극과 상대전극으로 각각 Ag/AgCl 전극과 Pt 전극을 사용하였다.

OER 측정을 위해 양극과 음극 셀에 각 1 M KOH 전해질 30 mL를 사용하였으며, GOR 측정의 경우 양극 셀 1 M KOH 전해질에 Glucose (100 mM)를 첨가하여 측정을 진행하였고 이를 Fig. 4에 나타내었다. 측정된 전압을 Reversible hydrogen electrode (RHE)로 변환하여 iR 보정 없이 사용하였으며, 변환식은 다음과 같다.

$$V_{RHE} = V_{Ag/AgCl} + 0.197 + 0.059 \text{ pH} \quad (1)$$



Fig. 3. The glucose electrolysis experiments were conducted in an H-type electrochemical cell, in which the anode electrolyte was 1 M of KOH solution dissolved with glucose (100 mM), and the cathode electrolyte was 1 M KOH, and an anion-exchange membrane.

OER 및 GOR 반응을 평가하기 위해 1.2~2.0 V (V vs RHE) 범위에서 2 mV s<sup>-1</sup>의 scan rate로 Linear sweep voltammetry (LSV) 측정을 진행했으며, 이를 바탕으로 Tafel slope를 계산하였고 계산식은 다음과 같다.

$$\eta = a + b \log j \quad (2)$$

위 식에서  $\eta$ 는 과전압,  $a$ 는 상수,  $b$ 는 Tafel slope,  $j$ 는 전류 밀도를 나타낸다.

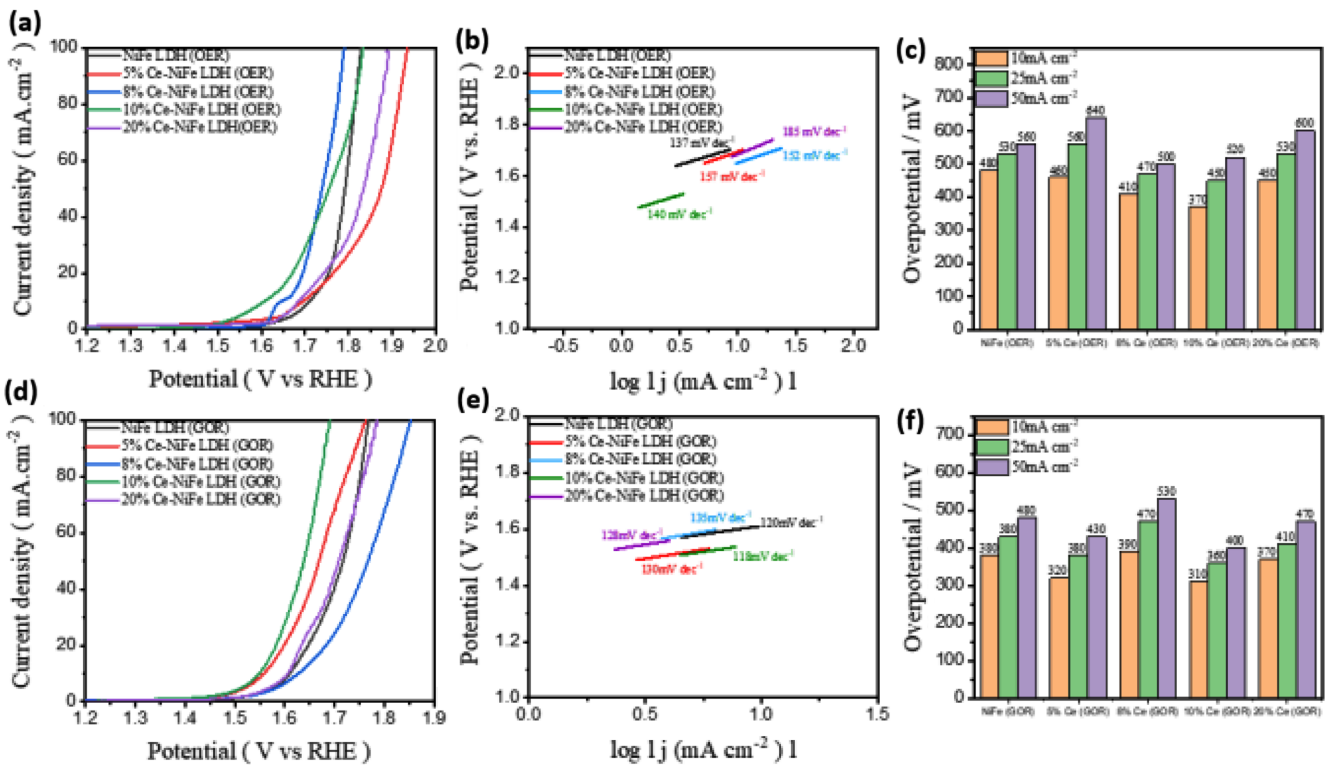


Fig. 4. Electrochemical analysis of OER and GOR in 1.0 M KOH electrolyte. (a) and (d) OER and GOR LSV curve, (b) and (e) OER and GOR Tafel plots, (c) and (f) Overpotential comparison of the electrodes at different current density.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) 분석은 100kHz ~ 10 mHz의 주파수 범위에서 0.55 V의 전압을 인가하여 진행하였으며, GOR을 진행하기 위해 0.55V (V vs Ag/AgCl)의 전압을 6 시간 동안 인가한 Chronopotentiometry (CP) 측정을 진행하였다. CP 측정이 끝난 후 Glucaric acid의 형성을 확인하기 위해 high-performance liquid chromatography (HPLC, Agilent 1260 Infinity II) 분석을 진행하였다. HPLC 분석은 0.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 이용하여 pH를 7 이하로 낮춘 후 BioRad Aminex 87H column을 이용하여 60 °C의 온도에서 진행되었다. 또한, Glucose가 산화 반응 후 Gluconic acid, Glucaric acid로 전환된 것을 확인하기 위해 H NMR (Bruker Avance II 300 MHz NMR Spectrometer) 분석을 진행하였다. 또한, H NMR 분석은 DMSO-d<sub>6</sub> 용액에 반응이 끝난 전해질을 용해시킨 후 진행하였다.

### 3-1. 결과 및 고찰

제조된 NiFe LDH/NF, 5%, 8%, 10%, 20% Ce-NiFe LDH/NF 전극을 3전극 셀로 조립하고 1M의 KOH를 전해질로 사용하여 상온에서 전기화학적 특성 평가를 진행하였고 이에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4a는 전극의 산소 발생 능력을 평가하기 위해 양의 전압을 인가함에 따라 측정되는 전류 밀도를 나타낸 LSV (linear sweep voltammetry) 곡선 그래프이다. 50 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 기준으로 하여 전극들의 과전압을 비교해 보았을 때, 10% Ce-NiFe LDH/NF 전극은 450 mV로 NiFe LDH/NF (530 mV), 5% Ce-NiFe LDH/NF (560 mV), 8% Ce-NiFe LDH/NF (470 mV), 20% Ce-NiFe LDH/NF (530 mV) 전극에 비해 낮은 과전압이 얻어졌다.

Fig. 4b의 LSV 측정 결과를 통해 도식한 전극들의 Tafel plot 결과에서도 10% Ce-NiFe LDH/NF 전극의 낮은 Tafel slope 값으로 반응 속도가 빠른 것을 알 수 있다. Fig. 4d는 전극의 Glucose 산화 반응을 평가한 것으로 1M KOH 전해질에 100 mM의 Glucose를 포함하여 측정을 진행하였다. 50 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 기준으로 전극들의 과전압을 비교하였으며, 10% Ce-NiFe LDH/NF 전극은 360 mV로 NiFe LDH/NF (380 mV), 5% Ce-NiFe LDH/NF (380 mV), 8% Ce-NiFe LDH/NF (470 mV), 20% Ce-NiFe LDH/NF (410 mV) 전극에 비해 낮은 과전압을 나타냈다. 또한, 모든 전극의 과전압이 산소 발생 반응에 필요한 과전압 보다 낮은 과전압을 나타내었다.

이러한 현상은 산소 발생 반응에서 높은 산화환원 전위(1.23 V)가 요구되지만, Glucose 발생 반응의 경우 낮은 산화환원 전위(0.05 V)가 요구되기 때문에 이러한 값이 얻어진 것으로 확인된다. Fig. 4e는 Glucose 산화 반응 LSV 측정 결과를 바탕으로 도식한 전극들의 Tafel plot 값으로, 10% Ce-NiFe LDH/NF 전극이 가장 낮은 Tafel slope 값이 얻어졌다. 결과적으로, LSV 및 Tafel plot 측정을 통해 10% Ce이 도핑된 전극이 전기화학 특성에서 가장 최적화된 성능을 보여주는 것을 확인하였다.

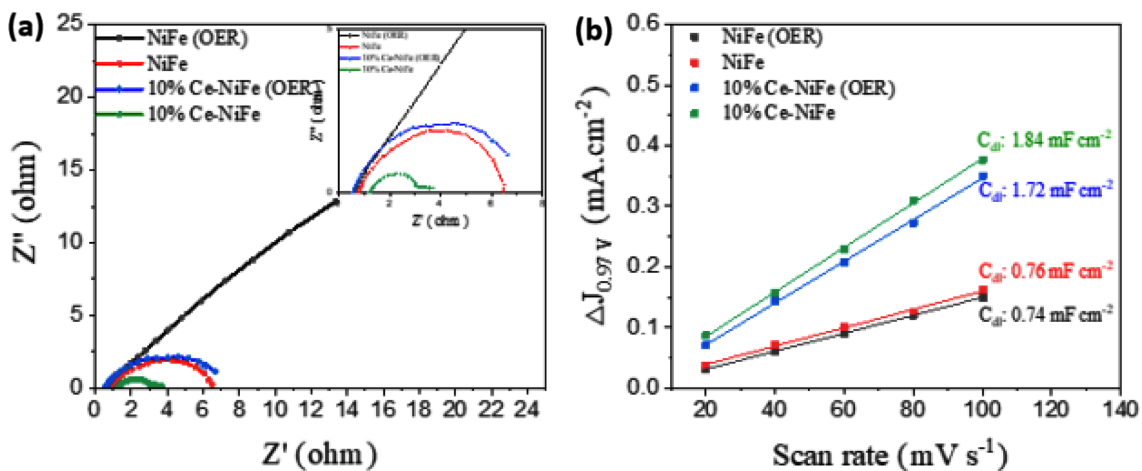
따라서, 이후의 추가적인 전기화학 및 전극 분석은 NiFe LDH/NF와 10% Ce-NiFe LDH/NF 두 전극만을 이용하여 진행하였다.

표면과 산화환원 물질 사이의 계면에서 전하 이동 저항(Charge transfer resistance,  $R_{ct}$ )을 측정하기 위해 0.01~100 kHz 범위 내에서 EIS 측정을 진행하였다. Fig. 5a는 산소 발생 반응 및 Glucose 산화 반응에서 EIS 측정을 통해 얻어진 전극들의 Nyquist plot 그래프이다. 전극 계면에서 전자 및 전하가 이동할 때 발생하는 전하 전달 저항값은 일반적으로 고주파 영역에서 반원 직경이 작을수록  $R_{ct}$  값이 더 낮게 나타난다. 따라서, 10%의 Ce이 도핑된 전극이 산소 발생 반응과 Glucose 산화 반응에서 작은 반원 지름으로 낮은  $R_{ct}$  값을 가지는 것을 확인하였다. Fig. 5b는 전기화학 표면적(ECSA)을 계산하기 위해  $C_{dl}$  값을 구한 것으로,  $C_{dl}$  값을 계산하기 위해 non-Faradaic 전위 내에서 CV 측정을 이용하였다. NiFe LDH/NF OER 및 GOR에 대한  $C_{dl}$ 은 각각 0.74 mF, 0.76 mF로 얻어졌으며, 10% Ce-NiFe LDH/NF OER 및 GOR은 1.72 mF, 1.84 mF로 얻어졌다. NiFe 기반의 물질의 특정 정전 용량이 0.06 mF cm<sup>-2</sup>의 값을 갖는다고 했을 때 ECSA 값을 Table 1에 나타냈다[59-61].

해당 Table을 통해 Ce이 도핑되었을 경우 ECSA값이 두배이상

**Table 1. Electrocatalyst parameters of electrochemical double-layer capacitance ( $C_{dl}$ ), relative electrochemical active surface areas (ECSA)**

Electrode	$C_{dl}$ (mF.cm <sup>-2</sup> )	ECSA (cm <sup>2</sup> )
NiFe LDH (OER)	0.74	12.3
NiFe LDH (GOR)	0.76	12.7
10% Ce-NiFe LDH (OER)	1.72	28.7
10% Ce-NiFe LDH (GOR)	1.84	30.7



**Fig. 5. Electrochemical analysis of OER and GOR in 1.0 M KOH electrolyte. (a) EIS plots, (b)  $C_{dl}$  of electrodes for OER and GOR.**

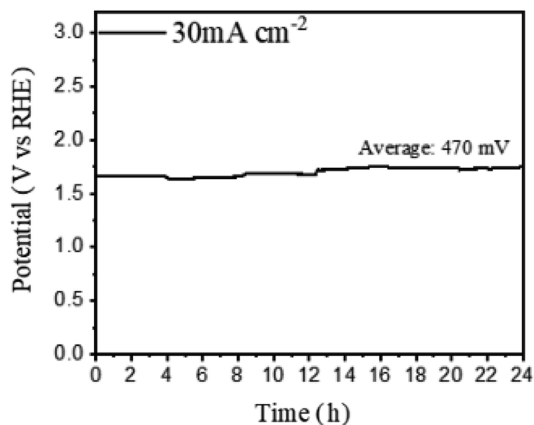


Fig. 6. Chronopotentiometry measurement of GOR by 10% Ce-NiFe LDH/NF for 24 h.

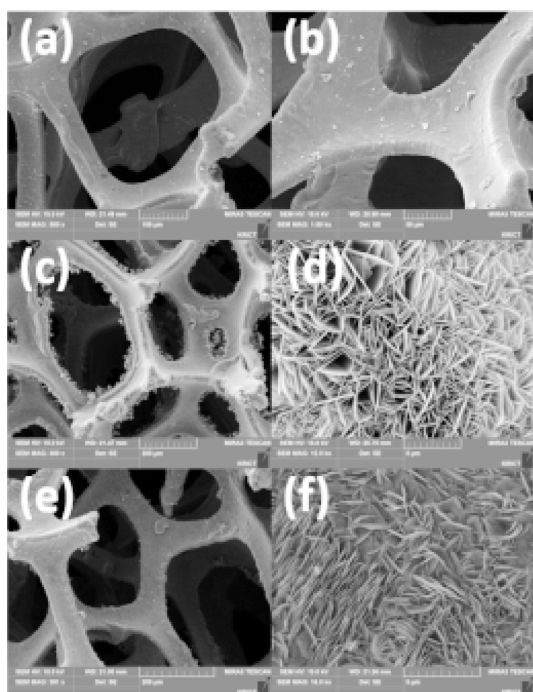


Fig. 7. FE-SEM image of Nickel foam (a-b), NiFe LDH (c-d) and 10% Ce-NiFe LDH (e-f).

증가한 것을 확인할 수 있는데, 이는 Ce 도핑으로 인해 oxygen vacancy가 형성되면서 surface active site가 증가한 것으로 확인된다. 이로 인해 수소 흡착 자유 에너지 최적화 및 H<sub>2</sub>O 분자의 손쉬운 흡착 및 탈착을 유도하여 Ce 도핑 전, 후에서 전기화학적 성능 차이가 난 것을 확인하였다[62].

Fig. 6는 10% Ce-NiFe LDH/NF전극의 Glucose 산화 반응에서 장기 안정성 테스트를 진행한 결과를 나타내는 그래프로, 30 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 24시간 동안 CP를 측정하였다. 초기 과전압은 420 mV, 최종 과전압은 520 mV, 평균 과전압은 470 mV로 안정성에서도 우수하다는 것을 확인하였다.

Fig. 7은 제조된 전극의 형태를 확인하기 위해 측정된 SEM 이미지이다. NiFe LDH 전극은 LDH의 전형적인 형태인 뚜렷한 2차원 (2D) Nano sheet 구조를 나타낸 것을 확인하였다. 각 Nano sheet는

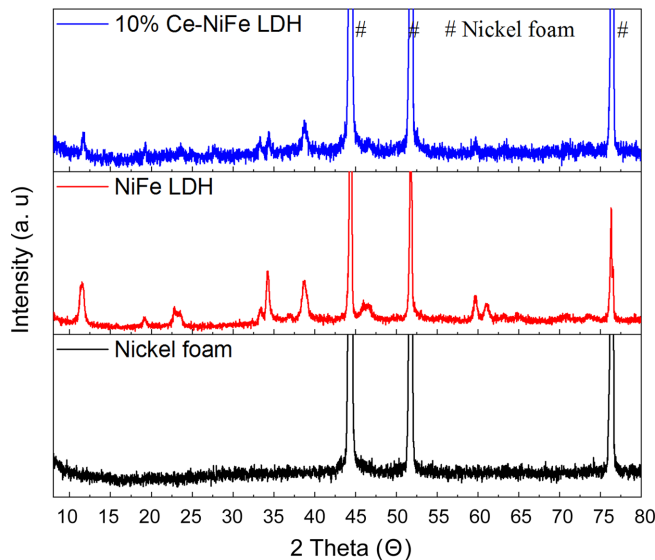


Fig. 8. XRD patterns of Nickel foam, NiFe LDH and 10% Ce-NiFe LDH.

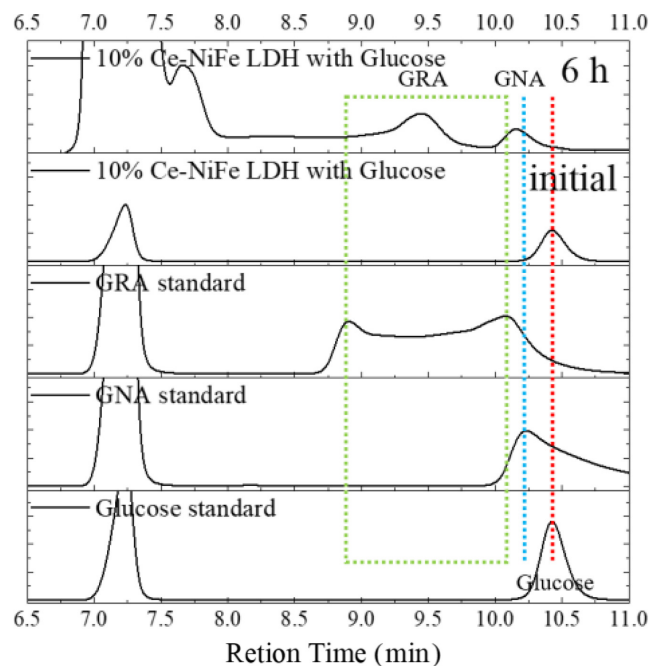


Fig. 9. HPLC for the Glucose oxidation at 6 h reaction times (initial glucose concentration: 10 mM).

서로 겹쳐져 Nickel foam 기판 표면에 수직으로 오버레이 되어있다. 10% Ce이 도핑된 전극 또한 형태에 거의 영향을 미치지 않는 Nano sheet의 형태를 잘 유지하고 있는 것을 확인하였다.

Fig. 8은 제조된 전극의 결정상을 확인하기 위해 측정된 XRD 패턴 결과이다. 제조된 모든 전극에서 44.6°, 52.2° 그리고 76.3°의 2θ 값에서 회절 피크가 관찰되는데, 이는 Nickel foam (PDF no. 04-0850)의 (111), (200) 그리고 (220)면에 해당한다. NiFe LDH전극과 10% Ce-NiFe LDH전극 모두 11.67, 23.05, 33.50, 34.43, 39.00, 46.00, 59.80 그리고 61.25°의 2θ 값에서 8개의 회절 피크가 관찰되며, 이는 Ni(OH)<sub>2</sub> (PDF no. 38-0715)의 (003), (006), (101), (012),

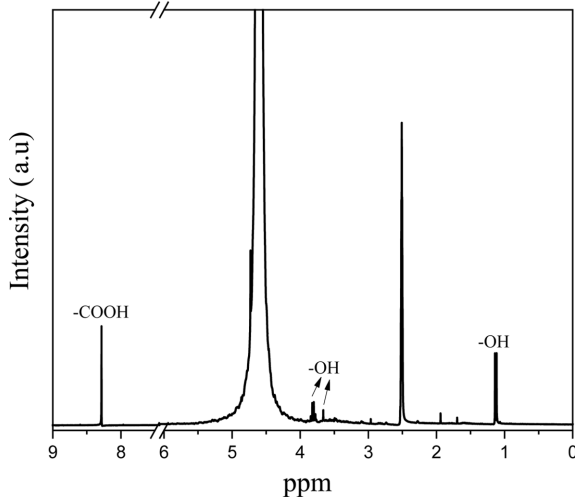


Fig. 10. H NMR for the Glucose oxidation at 6 h reaction times (initial glucose concentration: 100 mM).

(015), (018), (110) 그리고 (113)면에 해당하며 이를 통해 NiFe LDH가 성공적으로 합성된 것을 확인하였다. NiFe LDH전극의 경우 19.95°의 2θ 값에서도 회절 피크가 관찰되는데 작은 양의 FeOOH (PDF no. 26-0792) (010) 면이 형성된 것으로 확인된다. 10% Ce를 도핑한 전극의 경우 27.9°의 2θ 값에서 Ce(OH)<sub>3</sub>의 회절 피크가 관찰되며 이를 통해, Ce원소가 성공적으로 도핑된 것을 확인하였다. 또한, NiFe LDH전극과의 비교를 통해 회절 피크의 이동은 관찰되지 않았기 때문에 Ce원소의 도핑이 결정 구조에 영향을 미치지 않은 것으로 확인되었다.

Fig. 9는 Glucaric acid이 형성된 것을 확인하기 위해 0.55V (V vs. Ag/AgCl) 전압에서 6시간 동안의 Glucose 산화 반응 후 전해질을 분석한 HPLC 결과이다. 분석 결과, 반응 전의 전해질에서는 Glucose에 해당하는 피크만 얻어졌지만, 6시간 반응이 끝난 후에는 Gluconic acid과 Glucaric acid에 해당하는 피크가 얻어지면서 성공적으로 Glucose 산화 반응이 진행된 것을 확인하였다. 또한, 각 물질의 피크 면적을 이용하여 Yield를 계산한 결과 Gluconic acid 30.09%, Glucaric acid 69.41%가 형성되었다.

Fig. 10은 6h 동안 CP 전기화학 측정이 끝난 전해질을 확보한 후 분석한 H NMR 결과이다. 분석 결과 약 8.4 ppm의 피크에서 -COOH기가 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한, 3.8, 3.6, 1.1 ppm에서도 생성물(글루콘산, 글루쿠론산, 글루카르산)이 형성되었음을 확인할 수 있는 -OH기를 볼 수 있다. 따라서, HPLC와 H NMR 분

석을 통해 Fig. 11의 반응[63]에 따라 Glucose의 전기화학적 산화에 의해 Gluconic acid는 30.09%, Glucaric acid는 69.41%가 형성되면서 해당 전극의 Glucose 선택성과 반응성이 우수한 것으로 확인되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Ce도핑의 효과를 비교하기 위해 수열 합성법을 통해 Nickel foam위에 LDH 형태의 NiFe LDH와 10% Ce-NiFe LDH 전극을 제조하여 전기화학적 특성평가를 통해 Glucose 산화 반응을 평가하였다. 최적의 조건으로 제조된 10% Ce-NiFe/LDH 전극의 산소 발생 반응의 경우 50 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도에서 450 mV의 과전압과 140 mV dec<sup>-1</sup> Tafel 기울기 값이 얻어졌으며, Glucose 산화 반응의 경우 50 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도에서 360 mV의 과전압과 118 mV dec<sup>-1</sup> Tafel기울기 값이 얻어지면서 Glucose 산화 반응에서 과전압 및 반응 속도가 향상된 것을 확인할 수 있다. 또한, 24시간의 CP 분석을 통해 균일한 전류밀도 값이 얻어지면서 안정성 측면에서도 우수함을 확인하였다. 마지막으로 Glucose 산화 반응을 통해 Glucaric acid가 형성되었는지 확인하기 위해 HPLC, H NMR 분석을 진행하였다. 그 결과 HPLC 분석에서는 Glucaric acid에 해당하는 피크의 형성과 피크 면적을 이용한 Yield 계산을 통해 100% Glucose에서 산화 반응을 통해 69.41%의 Glucaric acid가 형성된 것을 확인할 수 있었다. H NMR 분석에서는 약 8.4 ppm의 -COOH기의 형성, 그리고 3.8, 3.6, 1.1 ppm에서 생성물(글루콘산, 글루쿠론산, 글루카르산)이 형성되었음을 확인할 수 있는 -OH기를 볼 수 있다.

따라서, Ce를 도핑하여 제조된 전극은 산소 발생 반응을 대체하여 Glucose 산화 반응에 적용하여 낮은 전압에서 수소 생산 능력을 향상시킬 수 있다는 점과 고부가 가치의 Glucaric acid를 동시에 얻을 수 있다는 점을 확인하였다. 따라서 이를 통해 제조된 전극이 알칼라인 Glucose 산화 반응을 위한 저비용 고효율 전극으로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감 사

본 연구는 울산광역시와 한국화학연구원에서 지원하는 「울산광역시-한국화학연구원 기술협력사업(1 kw급 Glucose 산화반응용 전극/스택 개발 및 이를 이용한 99% Glucaric acid 제조 연구 개발)」의 연구로 수행되었습니다.

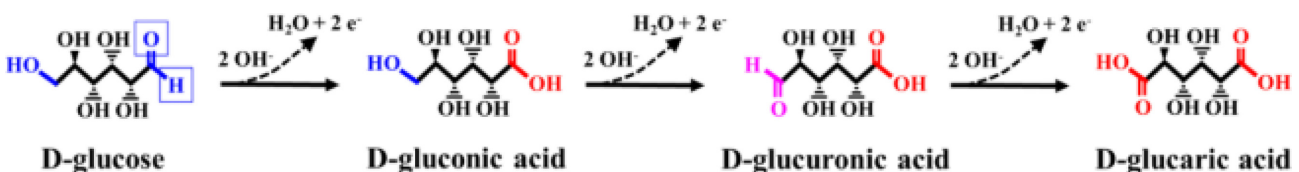


Fig. 11. Glucaric acid synthesis from Glucose [63].

Table 2. Electrochemical oxidation of Glucose in 1M KOH with glucose.

J (mA cm <sup>-2</sup> )	Potential applied (V)	Reaction time (h)	Glucose conversion (%)	Y <sub>(GNA+GRA)</sub> (%)
30	0.55V	6	>99.0	99.0

## References

- Rasrendra, C. B., Makertihartha, I. G. B. N., Adisasmito, S. and Heeres, H. J., "Green Chemicals from d-glucose: Systematic Studies on Catalytic Effects of Inorganic Salts on the Chemo-selectivity and Yield in Aqueous Solutions," *Topics in Catalysis*, **53**, 1241-1247(2010).
- Mika, L. T., Cséfalvay, E. and Németh, Á., "Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals: Chemistry and Sustainability," *Chemical Reviews*, **118**(2), 505-613(2018).
- Zhang, Z. and Huber, G. W., "Catalytic Oxidation of Carbohydrates into Organic Acids and Furan Chemicals," *Chemical Society Reviews*, **47**(4), 1351-1390(2018).
- Ragauskas, A. J., Williams, C. K., Davison, B. H., Britovsek, G., Cairney, J., Eckert, C. A., Fredrick Jr, W. J., Hallett, J. P., Leak, D. J., Liotta, C. L., Mielenz, J. R., Murphy, R., Templer, R. and Tschaplinski, T., "The Path Forward for Biofuels and Biomaterials," *Science*, **311**(5760), 484-489(2006).
- González, J. C., García, S., Bellú, S., Peregrín, J. M. S., Atria, A. M., Sala, L. F. and Signorella, S., "Redox and Complexation Chemistry of the CrVI/CrV/CrIV-D-glucuronic Acid System," *Dalton Transactions*, **39**(9), 2204-2217(2010).
- Mehtö, T., Toivari, M., Wiebe, M. G., Harlin, A., Penttilä, M. and Koivula, A., "Production and Applications of Carbohydrate-derived Sugar Acids as Generic Biobased Chemicals," *Critical Reviews in Biotechnology*, **36**(5), 904-916(2016).
- Derrien, E., Marion, P., Pinel, C. and Besson, M., "Influence of Residues Contained in Softwood Hemicellulose Hydrolysates on the Catalytic Oxidation of Glucose to Glucarate in Alkaline Aqueous Solution," *Organic Process Research & Development*, **20**(7), 1265-1275(2016).
- Liu, Y., Gong, X., Wang, C., Du, G., Chen, J. and Kang, Z., "Production of Glucaric Acid from Myo-inositol in Engineered *Pichia Pastoris*," *Enzyme and Microbial Technology*, **91**, 8-16(2016).
- Lee, J., Saha, B. and Vlachos, D. G., "Pt Catalysts for Efficient Aerobic Oxidation of Glucose to Glucaric Acid in Water," *Green Chemistry*, **18**(13), 3815-3822(2016).
- Solmi, S., Morreale, C., Ospitali, F., Agnoli, S. and Cavani, F., "Oxidation of d-Glucose to Glucaric Acid Using Au/C Catalysts," *ChemCatChem*, **9**(14), 2797-2806(2017).
- Jin, X., Zhao, M., Vora, M., Shen, J., Zeng, C., Yan, W., Thapa, P. S., Subramaniam, B. and Chaudhari, R. V., "Synergistic Effects of Bimetallic PtPd/TiO<sub>2</sub> Nanocatalysts in Oxidation of Glucose to Glucaric Acid: Structure Dependent Activity and Selectivity," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **55**(11), 2932-2945(2016).
- Chen, L. Z., Huang, S. L., Hou, J., Guo, X. P., Wang, F. S. and Sheng, J. Z., "Cell-based and Cell-free Biocatalysis for the Production of d-glucaric Acid," *Biotechnology for Biofuels*, **13**, 1-11 (2020).
- Kornecki, J. F., Carballares, D., Tardioli, P. W., Rodrigues, R. C., Berenguer-Murcia, Á., Alcántara, A. R. and Fernandez-Lafuente, R., "Enzyme Production of D-gluconic Acid and Glucose Oxidase: Successful Tales of Cascade Reactions," *Catalysis Science & Technology*, **10**(17), 5740-5771(2020).
- Jiang, Y., Liu, K., Zhang, H., Wang, Y., Yuan, Q., Su, N., Bao, J. and Fang, X., "Gluconic Acid Production from Potato Waste by *Gluconobacter Oxidans* Using Sequential Hydrolysis and Fermentation," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**(7), 6116-6123(2017).
- Pasta, M., La Mantia, F. and Cui, Y., "Mechanism of Glucose Electrochemical Oxidation on Gold Surface," *Electrochimica Acta*, **55**(20), 5561-5568(2010).
- Cui, H. F., Ye, J. S., Liu, X., Zhang, W. D. and Sheu, F. S., "Pt-Pb Alloy Nanoparticle/carbon Nanotube Nanocomposite: a Strong Electrocatalyst for Glucose Oxidation," *Nanotechnology*, **17**(9), 2334(2006).
- Barelli, L., Bidini, G., Gallorini, F. and Servili, S., "Hydrogen Production Through Sorption-enhanced Steam Methane Reforming and Membrane Technology: a Review," *Energy*, **33**(4), 554-570 (2008).
- Kojima, Y., Suzuki, K. I., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y. and Hayashi, H., "Hydrogen Generation Using Sodium Borohydride Solution and Metal Catalyst Coated on Metal Oxide," *International Journal of Hydrogen Energy*, **27**(10), 1029-1034 (2002).
- Weber, R. S., "Effective Use of Renewable Electricity for Making Renewable Fuels and Chemicals," *ACS Catalysis*, **9**(2), 946-950 (2018).
- Li, Z., Han, Y., Huang, B., Xie, Z. and Wei, Q. H., "Electrochemical Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural Over a Molybdenum Sulfide Modified Nickel-based Catalyst," *Materials Advances*, **4**(11), 2449-2456(2023).
- Lu, Y., Liu, T., Dong, C. L., Huang, Y. C., Li, Y., Chen, J., Zou, Y. and Wang, S., "Tuning the Selective Adsorption Site of Biomass on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by Ir Single Atoms for Electrosynthesis," *Advanced Materials*, **33**(8), 2007056(2021).
- Masoumi, Z., Tayebi, M., Tayebi, M., Masoumi Lari, S. A., Sewwandi, N., Seo, B., Lim, C. S., Kim, H. G. and Kyung, D., "Electrocatalytic Reactions for Converting CO<sub>2</sub> to Value-added Products: Recent Progress and Emerging Trends," *International Journal of Molecular Sciences*, **24**(12), 9952(2023).
- Tayebi, M., Masoumi, Z., Tayyebi, A., Kim, J. H., Lee, H., Seo, B., Lim, C. S. and Kim, H. G., "Photoelectrochemical Epoxidation of Cyclohexene on an  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Photoanode Using Water as the Oxygen Source," *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**(16), 20053-20063(2023).
- Liu, X., Han, Y., Guo, Y., Zhao, X., Pan, D., Li, K. and Wen, Z., "Electrochemical Hydrogen Generation by Oxygen Evolution Reaction-alternative Anodic Oxidation Reactions," *Advanced Energy and Sustainability Research*, **3**(7), 2200005(2022).
- Li, L., Bu, L., Huang, B., Wang, P., Shen, C., Bai, S., Chan, T. S., Shao, Q., Hu, Z. and Huang, X., "Compensating Electronic Effect Enables Fast Site-to-site Electron Transfer Over Ultrathin RuMn Nanosheet Branches Toward Highly Electroactive and Stable Water Splitting," *Advanced Materials*, **33**(51), 2105308(2021).
- Zhao, L., Zhang, Y., Zhao, Z., Zhang, Q. H., Huang, L. B., Gu, L., Hu, J. S. and Wan, L. J., "Steering Elementary Steps Towards Efficient Alkaline Hydrogen Evolution via Size-dependent Ni/NiO Nanoscale Heterosurfaces," *National Science Review*, **7**(1), 27-36(2020).
- Liu, W. J., Dang, L., Xu, Z., Yu, H. Q., Jin, S. and Huber, G. W., "Electrochemical Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural With NiFe Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheet Catalysts,"

- ACS Catalysis*, **8**(6), 5533-5541(2018).
28. Vogt, S., Schneider, M., Schäfer-Eberwein, H. and Nöll, G., "Determination of the pH Dependent Redox Potential of Glucose Oxidase by Spectroelectrochemistry," *Analytical Chemistry*, **86**(15), 7530-7535(2014).
  29. Komori, H., Niitsu, K., Tanaka, J., Ishige, Y., Kamahori, M. and Nakazato, K., "An Extended-gate CMOS Sensor Array with Enzyme-immobilized Microbeads for Redox-potential Glucose Detection," In 2014 IEEE Biomedical Circuits and Systems Conference (BioCAS) Proceedings 464-467(2014).
  30. Li, D., Huang, Y., Li, Z., Zhong, L., Liu, C. and Peng, X., "Deep Eutectic Solvents Derived Carbon-based Efficient Electrocatalyst for Boosting H<sub>2</sub> Production Coupled with Glucose Oxidation," *Chemical Engineering Journal*, **430**, 132783(2022).
  31. Lin, X., Zhong, H., Hu, W. and Du, J., "Nickel-Cobalt Selenide Electrocatalytic Electrode toward Glucose Oxidation Coupling with Alkaline Hydrogen Production," *Inorganic Chemistry*, **62**(26), 10513-10521(2023).
  32. Xu, J., Li, F., Wang, D., Nawaz, M. H., An, Q., Han, D. and Niu, L., "Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanostructures on Flexible Carbon Cloth for Crystal Plane Effect of Nonenzymatic Electrocatalysis for Glucose," *Biosensors and Bioelectronics*, **123**, 25-29(2019).
  33. Liu, Y., Wang, Q., Zhang, J., Ding, J., Cheng, Y., Wang, T., Li, J., Hu, F., Yang, H. B. and Liu, B., "Recent Advances in Carbon-supported Noble-metal Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction: Syntheses, Structures, and Properties," *Advanced Energy Materials*, **12**(28), 2200928(2022).
  34. Li, J., Li, J., Zhou, X., Xia, Z., Gao, W., Ma, Y. and Qu, Y., "Highly Efficient and Robust Nickel Phosphides as Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water-splitting," *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**(17), 10826-10834(2016).
  35. Wan, J., Ye, W., Gao, R., Fang, X., Guo, Z., Lu, Y. and Yan, D., "Synthesis From a Layered Double Hydroxide Precursor for a Highly Efficient Oxygen Evolution Reaction," *Inorganic Chemistry Frontiers*, **6**(7), 1793-1798(2019).
  36. Gao, R. and Yan, D., "Layered Host-guest Long-afterglow Ultrathin Nanosheets: High-efficiency Phosphorescence Energy Transfer at 2D Confined Interface," *Chemical Science*, **8**(1), 590-599(2017).
  37. Arif, M., Yasin, G., Shakeel, M., Fang, X., Gao, R., Ji, S. and Yan, D., "Coupling of Bifunctional CoMn-layered Double Hydroxide @graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanohybrids Towards Efficient Photoelectrochemical Overall Water Splitting," *Chemistry-An Asian Journal*, **13**(8), 1045-1052(2018).
  38. Arif, M., Yasin, G., Shakeel, M., Mushtaq, M. A., Ye, W., Fang, X., Ji, S. and Yan, D., "Hierarchical CoFe-layered Double Hydroxide and gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterostructures with Enhanced Bifunctional Photo/electrocatalytic Activity Towards Overall Water Splitting," *Materials Chemistry Frontiers*, **3**(3), 520-531(2019).
  39. Friebel, D., Louie, M. W., Bajdich, M., Sanwald, K. E., Cai, Y., Wise, A. M., Cheng, M. J., Sokaras, D., Weng, T. C., Alonso Mori, R., Davis, R. C., Bargar, J. R., Nørskov, J. K., Nilsson, A. and Bell, A. T., "Identification of Highly Active Fe Sites in (Ni, Fe) OOH for Electrocatalytic Water Splitting," *Journal of the American Chemical Society*, **137**(3), 1305-1313(2015).
  40. Xiao, M., Wu, C., Zhu, J., Zhang, C., Li, Y., Lyu, J., Zeng, W., Li, H., Chen, L. and Mu, S., "In situ Generated Layered NiFe-LDH/MOF Heterostructure Nanosheet Arrays with Abundant Defects for Efficient Alkaline and Seawater Oxidation," *Nano Research*, **16**(7), 8945-8952(2023).
  41. Yin, Q., Luo, J., Zhang, J., Zheng, L., Cui, G., Han, J. and O'Hare, D., "High-performance, Long Lifetime Chloride Ion Battery Using a NiFe-Cl Layered Double Hydroxide Cathode," *Journal of Materials Chemistry A*, **8**(25), 12548-12555(2020).
  42. Xu, M. and Wei, M., "Layered Double Hydroxide-based Catalysts: Recent Advances in Preparation, Structure, and Applications," *Advanced Functional Materials*, **28**(47), 1802943(2018).
  43. Zhang, R., Xue, Z., Qin, J., Sawangphruk, M., Zhang, X. and Liu, R., "NiCo-LDH/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene Hybrid Materials for Lithium Ion Battery with High-rate Capability and Long Cycle Life," *Journal of Energy Chemistry*, **50**, 143-153(2020).
  44. Li, X., Du, D., Zhang, Y., Xing, W., Xue, Q. and Yan, Z., "Layered Double Hydroxides Toward High-performance Supercapacitors," *Journal of Materials Chemistry A*, **5**(30), 15460-15485(2017).
  45. Zhou, L., Shao, M., Wei, M. and Duan, X., "Advances in Efficient Electrocatalysts Based on Layered Double Hydroxides and Their Derivatives," *Journal of Energy Chemistry*, **26**(6), 1094-1106(2017).
  46. Zhang, Y. C., Han, C., Gao, J., Pan, L., Wu, J., Zhu, X. D. and Zou, J. J., "NiCo-based Electrocatalysts for the Alkaline Oxygen Evolution Reaction: a Review," *Acs Catalysis*, **11**(20), 12485-12509(2021).
  47. Gong, M. and Dai, H., "A Mini Review of NiFe-based Materials as Highly Active Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts," *Nano Research*, **8**, 23-39(2015).
  48. Cai, Z., Bu, X., Wang, P., Ho, J. C., Yang, J. and Wang, X., "Recent Advances in Layered Double Hydroxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction," *Journal of Materials Chemistry A*, **7**(10), 5069-5089(2019).
  49. Chen, Y., Rui, K., Zhu, J., Dou, S. X. and Sun, W., "Recent Progress on Nickel-based Oxide/(Oxy) Hydroxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction," *Chemistry-A European Journal*, **25**(3), 703-713(2019).
  50. Ding, L., Li, K., Xie, Z., Yang, G., Yu, S., Wang, W., Yu, H., Baxter, J., Cullen, D. A. and Zhang, F. Y., "Constructing Ultrathin W-doped NiFe Nanosheets via Facile Electrosynthesis as Bifunctional Electrocatalysts for Efficient Water Splitting," *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**(17), 20070-20080(2021).
  51. Pintado, S., Goberna-Ferrón, S., Escudero-Adán, E. C. and Galán-Mascarós, J. R., "Fast and Persistent Electrocatalytic Water Oxidation by Co-Fe Prussian Blue Coordination Polymers," *Journal of the American Chemical Society*, **135**(36), 13270-13273(2013).
  52. Gao, W., Wen, D., Ho, J. C. and Qu, Y., "Incorporation of Rare Earth Elements with Transition Metal-based Materials for Electrocatalysis: a Review for Recent Progress," *Materials Today Chemistry*, **12**, 266-281(2019).
  53. Ng, J. W. D., García-Melchor, M., Bajdich, M., Chakthranont, P., Kirk, C., Vojvodic, A. and Jaramillo, T. F., "Gold-supported Cerium-doped NiOx Catalysts for Water Oxidation," *Nature Energy*, **1**(5), 1-8(2016).
  54. Zhang, G., Wang, B., Li, L. and Yang, S., "Phosphorus and Yttrium Codoped Co(OH)F Nanoarray as Highly Efficient and Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting," *Small*, **15**(42), 1904105(2019).

55. Gao, W., Yan, M., Cheung, H. Y., Xia, Z., Zhou, X., Qin, Y., Wong, C. Y., Ho, J. C., Chang, C. R. and Qu, Y., "Modulating Electronic Structure of CoP Electrocatalysts Towards Enhanced Hydrogen Evolution by Ce Chemical Doping in Both Acidic and Basic Media," *Nano Energy*, **38**, 290-296(2017).
56. Wang, X., Yang, Y., Diao, L., Tang, Y., He, F., Liu, E., He, C., Shi, C., Li, J., Sha, J., Ji, S., Zhang, P., Ma, L. and Zhao, N., "CeOx-decorated NiFe-layered Double Hydroxide for Efficient Alkaline Hydrogen Evolution by Oxygen Vacancy Engineering," *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**(41), 35145-35153 (2018).
57. Gao, W., Gou, W., Ma, Y., Wei, R., Ho, J. C. and Qu, Y., "Cerium Phosphate as a Novel Cocatalyst Promoting NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanowire Arrays for Efficient and Robust Electrocatalytic Oxygen Evolution," *ACS Applied Energy Materials*, **2**(8), 5769-5776(2019).
58. Gao, W., Xia, Z., Cao, F., Ho, J. C., Jiang, Z. and Qu, Y., "Comprehensive Understanding of the Spatial Configurations of CeO<sub>2</sub> in NiO for the Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction: Embedded or Surface-loaded," *Advanced Functional Materials*, **28**(11), 1706056(2018).
59. McCrory, C. C., Jung, S., Peters, J. C. and Jaramillo, T. F., "Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction," *Journal of the American Chemical Society*, **135**(45), 16977-16987(2013).
60. Diaz-Morales, O., Ledezma-Yanez, I., Koper, M. T. and Calle-Vallejo, F., "Guidelines for the Rational Design of Ni-based Double Hydroxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction," *Acs Catalysis*, **5**(9), 5380-5387(2015).
61. Thangavel, P., Lee, H., Kong, T. H., Kwon, S., Tayyebi, A., Lee, J. H., Choi, S. M. and Kwon, Y., "Immobilizing Low-Cost Metal Nitrides in Electrochemically Reconstructed Platinum Group Metal (PGM) Free Oxy (Hydroxides) Surface for Exceptional OER Kinetics in Anion Exchange Membrane Water Electrolysis," *Advanced Energy Materials*, **13**(6), 2203401.
62. Wang, X., Yang, Y., Diao, L., Tang, Y., He, F., Liu, E., He, C., Shi, C., Li, J., Sha, J., Ji, S., Zhang, P., Ma, L. and Zhao, N., "CeOx-decorated NiFe-layered Double Hydroxide for Efficient Alkaline Hydrogen Evolution by Oxygen Vacancy Engineering," *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**(41), 35145-35153(2018).
63. Liu, W. J., Xu, Z., Zhao, D., Pan, X. Q., Li, H. C., Hu, X., Fan, Z. Y., Wang, W. K., Zhao, G. H., Jin, S., Huber, G. W. and Yu, H. Q., "Efficient Electrochemical Production of Glucaric Acid and H<sub>2</sub> via Glucose Electrolysis," *Nature Communications*, **11**(1), 265 (2020).

#### Authors

**Daehyeon Hong:** Researcher, Center for Specialty Chemical, Division of Specialty and Bio-Based Chemicals Technology, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Jongggaro 45, Ulsan 44412, Republic of Korea; dlfwl78@kRICT.re.kr

**Meysam Tayyebi:** Postdoctoral Researcher, Center for Specialty Chemical, Division of Specialty and Bio-Based Chemicals Technology, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Jongggaro 45, Ulsan 44412, Republic of Korea; mtayyebi@kRICT.re.kr

**Hyeon-Gook Kim:** Principal Researcher, Center for Specialty Chemical, Division of Specialty and Bio-Based Chemicals Technology, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Jongggaro 45, Ulsan 44412, Republic of Korea; candoit@kRICT.re.kr