

지르코늄 혼성 폴리카르보실란의 열분해에 의한 무기 복합막 제조 및 기체분리 특성 연구

강 필 현 · 이 규 호* · 양 현 수†

충남대학교 대학원 공업화학과, *한국 화학연구소 막분리연구센터
(1998년 12월 23일 접수, 1999년 11월 22일 채택)

Study on the Preparation of Inorganic Composite Membrane and Characteristics of Gas Separation of Zirconium Modified Polycarbosilane via Pyrolysis

Phil Hyun Kang, Kew Ho Lee*, and Hyun Soo Yang†

Department of Industrial Chemistry, Graduate School, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

*Membrane and Separation Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon, Korea

(Received December 23, 1998; accepted November 22, 1999)

요약: 침지코팅법에 의해 지르코늄이 혼성된 폴리카르보실란(PZC)을 알루미늄 지지체 위에 코팅한 후 573~823 K에서 열분해하여 무기 복합막을 제조하였으며 1 μm 의 두께를 갖는 균일한 막을 얻을 수 있었다. 무기 복합막의 기체 투과 시험은 투과기체를 He, N₂, CO₂, O₂로 하고 투과온도 범위를 303~423 K에서 수행하였다. 투과온도가 증가할수록 기체 투과계수와 분리계수는 증가하였다. 이러한 현상을 통해 PZC 복합막에 대해서 기체투과효율은 activated 확산 현상을 나타내고 있음을 확인하였으며 특히 CO₂의 경우에 N₂에 대한 분리계수는 4.9로 가장 큰 값을 보였다.

Abstract: The surface of an α -alumina tube was coated with zirconium modified polycarbosilane(PZC) by dip-coating method. Then the tube was pyrolyzed at 573~823 K. The prepared inorganic composite membrane was in 1 μm thickness and had no pinholes larger than several nm. For the pyrolyzed inorganic composite membrane, the permeation test of He, N₂, CO₂, and O₂ was performed at 303~423 K. The gas permeation and separation factor were increased with increasing permeation temperature. The permeation for gases was controlled by the activated diffusion mechanism. The separation factor of CO₂ to N₂ was 4.9 at 363 K on the composite membrane pyrolyzed at 823 K and its value was higher than that of He and O₂.

Keywords: zirconium modified polycarbosilane, inorganic composite membrane, gas separation

1. 서 론

실리카를 기본물질로 하는 미세공막은 고분자 전구체를 열분해시키거나[1-3] 졸-겔 방법[4,5], 기상증착[6-10] 또는 상-분리 유리의 leaching법에 의해 제조할 수 있다[11,12]. 열분해를 하는 경우에 polysiloxane[1,2]과 polysilane 같은 유기금속전구체들은 유기/무기 복합막으로 열분해되어진다. 573~773 K에서 열분해되어진 복합막은 기체분자와 상호반응하는 유기그룹들이 주를 이룬다. 서로 다른 투과메카니즘 즉, Knudsen 확산, 표면확산과 activated 확산등이 열분해정도의 변화에 따라 달라질 수 있다. Li와 Hwang [1,2]은 다공성 벽에 chlorosilane을 침투시켜 고분자화하고 열분해하여 복합막을 제조하였으며, 298~998 K의 온도범위에서 결정된 기체투과 속도는 activated 확산 메카니즘을 따른다는 보고를 하였다. 이와 비슷한 막을 743 K에서 polysilastylene을 열분해시켜 생성시켰으며 이 막은 분자체 투과현상을 나타내었다. 그러나 기공구조에 대한 열분해 온도의 영향에 대한 보고는 많지 않다. Kusakabe와 Morooka 등은 SiC 전구체로 이용되는 polycarbosilane을 열분해 하여 알루미늄과의 복합막을 제조하고 기체 투과 현상을 보았

다. 이들은 623~823 K에서 열분해한 복합막에서는 N₂와 H₂의 기체투과는 activated 확산 메카니즘을 따르고 CO₂는 표면 확산을 한다는 보고를 하였다[13]. 본 연구에서는 polycarbosilane에 비해서 열적으로 안정하며 미세구조가 다를 것으로 기대되는 지르코늄을 혼입한 새로운 polycarbosilane을 합성하였다. 그리고 다공성 알루미늄 지지체를 지르코늄을 혼입한 새로운 polycarbosilane 용액에 침지하여 지지체 위에 막막을 형성시키고 열분해를 통해 다공성 알루미늄 튜브위에 막을 생성시켜 기체투과특성을 고찰하였다.

2. 이 론

2.1. 기체분리 이론

기체분리에 이용되는 고분자 분리막은 막의 표면 치밀층의 기공 유무와 기공의 크기에 따라 투과기체의 흐름이 달라진다. 기공의 크기가 약 2 nm 이하인 미세공성막과 기공이 없거나 1 nm 이하의 기공크기를 갖는 비다공성 막으로 나눌 수 있다. 미세공성막의 기체투과 메카니즘은 크게 gas phase flow, surface flow, 그리고 capillary condensate flow로 나누어 생각할 수 있으며 gas phase flow는 다시 기공의 크기에 따라 viscous flow와 Knudsen diffusion으로 세분화할 수 있다. Viscous flow는 비교적 큰 기공에서 일어나는 기체투과 거동으로서 투과도는 기체의 점도에 반비례하고 압

† 주 저자 (e-mail: hsyang@hanbat.chungnam.ac.kr)

Table 1. Sample of Porous Alumina Support Tubes

α -Alumina porous support	
outer diameter(mm)	7.0
Inner diameter(mm)	5.0
Average pore size(μm) ^a	0.13
Porosity ^b	0.35

a, b: Measured by mercury porosimeter.

력에 비례하며 Knudsen 확산은 투과도는 압력에 무관하다. Knudsen 확산을 보이는 기공보다 더 작은 경우에는 미세공성막에서 투과온도가 증가할수록 기체투과도가 증가하는 경우가 있는데 이러한 현상을 activated되었다고 한다.

2.2. 기체 분리 성능

일반적으로 기체투과도는 Q로 나타내는데 flux와 막의 단면적 및 길이 등의 구조 계원과의 관계를 이용하여 구한다(식 1).

$$Q = (F \cdot \Delta x) / (A \cdot \Delta P) \tag{1}$$

여기서, Q : Permeability ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{sec}$)
 F : Flux (cm^3/sec)
 Δx : 막의 두께
 A : 유효막의 면적
 ΔP : 압력구배 (cmHg)

그리고 2가지 기체 혼합물을 분리할 때 분리계수(separation factor)는 $\alpha(A/B) = Q_A/Q_B$ 로 나타낼 수 있으며 이를 이상 분리계수(ideal separation factor)라고 한다.

3. 실험

3.1. 복합막의 제조

기체분리용 복합막을 제조하기 위해 다공성 지지체로 α -알루미나를 사용하였으며 그 특성을 Table 1에 나타내었다. 지지체로 이용하는 α -알루미나는 (주)동서에서 제조한 것으로 한쪽 끝이 막힌 관형을 사용하였으며 외경은 7 mm, 내경은 5 mm이고 길이는 150 mm였다. 평균 기공크기는 0.13 μm 이고 공극율은 35%였다.

다공성 지지체위에 코팅막으로 사용되는 고분자 전구체는 지르코늄이 혼입된 polycarbosilane을 사용하였다. 이 고분자를 합성하기 위해서 Yajima 공정[14]에 의해 polydimethylsilane(PDS)을 열분해하여 평균 분자량이 910이 되는 polycarbosilane(PCS)을 합성하였다. 합성한 PCS 20 g과 이에 대해 무게 wt %로 Zr/Si의 비가 0.25가 되도록 Zr n-butoxide를 넣고 xylene 용매로 질소 분위기에서 130 $^{\circ}\text{C}$, 1시간 동안 환류 반응시키고 다시 가열 온도를 250 $^{\circ}\text{C}$ 이상으로 하여 반응시킨 후 회전감압증발기를 사용하여 용매를 제거시키고 진공 건조오븐에서 220 $^{\circ}\text{C}$ 정도로 1시간 동안 건조시켜 polyzirconocarbosilane(PZC)를 합성하였다. 얻어진 PZC를 xylene에 용해시켜 PZC/xylene 용액을 제조하며 이때의 농도는 25, 35, 50 wt %로 하였다. 자체 개발한 침지 코팅기에서 하강속도를 5 mm/sec로 일정하게 유지하고 지지체인 알루미나관을 고분자 용액 속에 침지시켜 PZC 막을 형성하였다. 이러한 복합막을 473 K, 공기분위기에서 경화하였다. 경화 후 질소분위기에서 573, 823 K의 온도조건에서 283 K/min 로 승온하여 열분해한 후 복합막을 제조하였다. 이때 코팅, 건조, 열분해 등을 한 사이클로 세 번 반복하여 복합막의 두께를 일정하게 하고 막의 표면에 결함이 없도록 하였다.

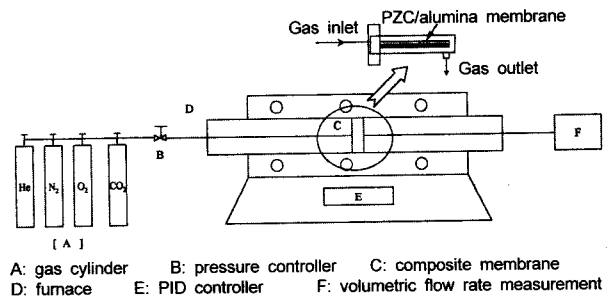


Figure 1. Schematic diagram of gas permeance apparatus.

3.2. 복합막의 구조

침지 코팅법에 의해 제조된 PZC/ α -알루미나 복합막의 활성층의 화학구조, 열적 특성 및 미세구조를 알아보기 위해 분석을 하였으며 합성한 PDS, PCS, PZC의 구조확인 및 열분해에 따른 구조변화를 확인하기 위하여 Perkin Elmer Co. FT-IR Model 1750 spectrometer를 사용하여 KBr의 배합비를 200대 1의 비율로 혼합하여 시편을 제조한 다음 파장범위 4000~400 cm^{-1} 범위에서 32 scan하고 resolution을 4로 하여 분석하였다. 또한 ^{29}Si -NMR 분석은 Bruker AM 360 기종을 사용하였으며 pulse width를 10 μsec , relaxation delay를 6 sec로 하고 용매는 CDCl_3 로 하여 분석하였다. PCS와 PZC의 열안정성을 알아보기 위하여 Dupont 9900 열중량 분석기를 이용하였다. 분석조건은 온도범위를 20~1000 $^{\circ}\text{C}$ 로 하고 승온속도를 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 하고 질소 및 공기 분위기하에서 시료 30 mg을 분석하였다.

3.3. 기체투과실험

제조된 복합막의 기체투과 특성을 측정하기 위한 실험장치를 Figure 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 열에 강한 sus 316을 가공한 원통형 투과 cell을 사용하였으며 투과 cell은 PID 조절기가 달린 고온로 내부에 장치하고 투과도 측정은 20 cc/min 등의 측정범위를 가지는 mass flow meter(Matheson Co.)를 사용하였다. 실린더로부터 공급되는 기체는 sus관을 통해 막을 통과하도록 연결하여 기체 투과도를 측정하였다. 기체 투과특성은 573, 823 K에서 열분해시킨 복합막에 대해 He, N₂, CO₂, O₂의 기체를 가지고 303~423 K 범위에서 투과 압력은 1 atm으로 하여 측정하였으며 각각의 기체에 대한 복합막의 투과 특성을 투과 온도의 변화에 따라 고찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. PZC 막의 구조 및 특성

침지 코팅법에 의해 제조된 PZC/ α -알루미나 복합막의 활성층인 PZC 및 PZC의 전구체 등의 구조를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 하였으며 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 PDS의 존재는 2950, 2900, 1400 cm^{-1} 부근에서 methyl기의 C-H 신축진동에 의한 흡수피크로 확인할 수 있었으며 PCS에서는 600~920, 1020, 1355, 2100 cm^{-1} 부근에서 각각 Si-CH₃기, Si-CH₂-Si와 Si-H기의 흡수피크를 확인할 수 있었으며, 2900, 2950 cm^{-1} 에서 methyl기의 C-H 신축진동에 의한 흡수피크가 나타나는 것으로 보아 PCS가 합성되었음을 확인할 수 있었다. PZC의 스펙트럼에서는 PCS에서 나타나는 특성 피크 즉, 2100, 1410, 1355, 1025, 830 cm^{-1} 부근에서 각각 Si-H, CH₃, CH₂, Si-CH₂-Si기에 의한 흡수피크가 나타나고 있으며 알록시 그룹의 CH₂와 CH₃의 신축진동과 변형피크가 2900과 1400 cm^{-1} 에서 보이

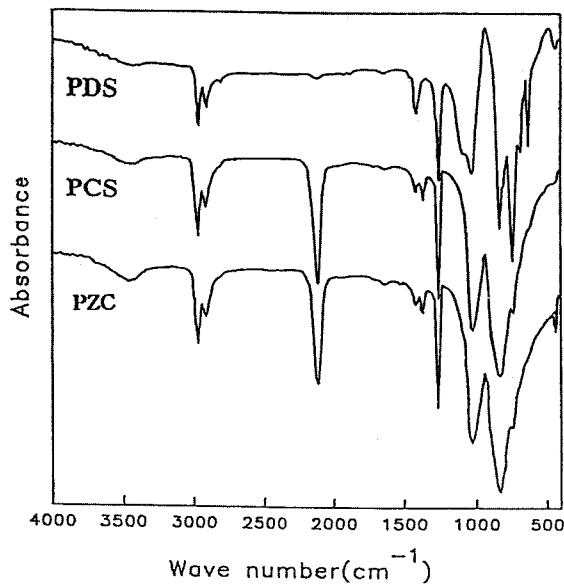


Figure 2. FT-IR spectra of PDS, PCS, and PZC.

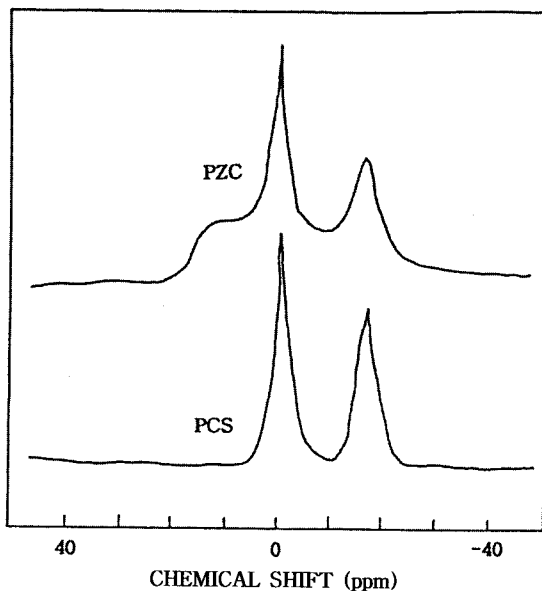


Figure 3. ²⁹Si-NMR spectra of PCS and PZC.

고 1100 cm⁻¹ 주위의 밴드에서 알콕시 그룹의 C-O 신축진동에 의한 피크가 나타남으로써 PZC가 합성되었음을 알 수 있었다. Figure 3에 PCS와 PZC의 ²⁹Si-NMR 분석 결과를 나타내었다. PCS와 PZC를 비교하여 보면 PZC 스펙트럼에서는 세 개의 피크를 확인할 수 있었다. 순수한 PCS의 두 개의 특성 피크가 0 ppm (Si₄ unit)과 -17 ppm (Si₃H unit)에서 나타났고 10 ppm에서 Si₂O unit를 나타내는 새로운 피크를 확인하였다. PCS와 PZC의 스펙트럼에서 확연히 알 수 있는 것은 PCS의 Si-H 피크의 세기가 줄어들면서 Si-O 결합이 새롭게 형성됨을 알 수 있으며 이로 인해 PCS와 Zr 알콕사이드의 반응에서 -Zr-O-는 Si-H 결합을 끊고 형성됨을 알 수 있었다.

합성한 PCS와 PZC의 열적 특성을 알아보기 위해 TGA 분석을 수행하였으며 그 결과를 Figures 4, 5에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 PZC 전구체는 750 °C 까지 무게감량이 일어나지 않는 것으로 보아 750 °C 이하에서만 축적의 분해가 일어나

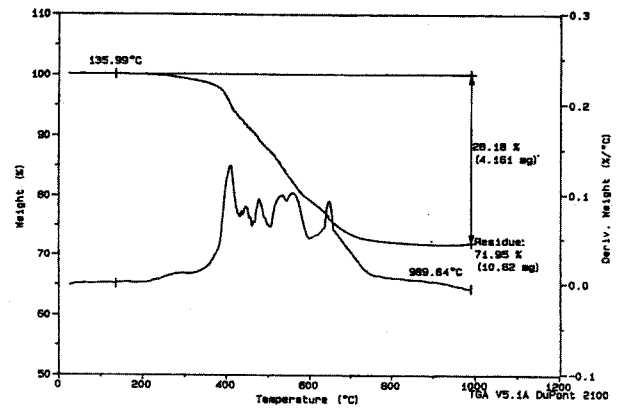


Figure 4. TGA diagram of PCS.

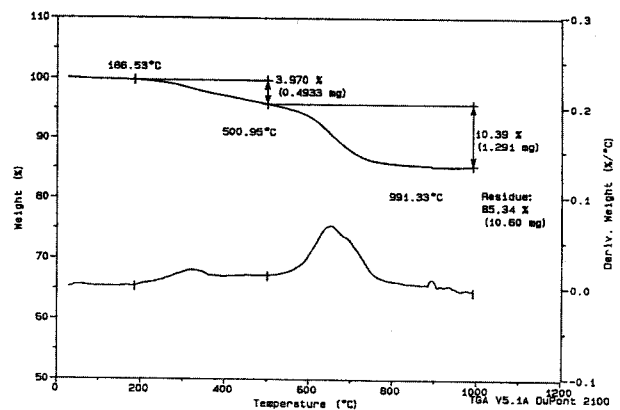


Figure 5. TGA diagram of PZC.

는 것으로 사료되며, 1000 °C에서의 최종무게잔류량은 PCS, PZC가 각각 72, 85 wt %였다.

4.2. 침지 코팅 농도에 따른 복합막의 구조

지지체인 알루미나 판에 침지시킬 PZC/xylene 용액은 농도를 50, 35, 25 wt %로 변화시켜 제조하였으며 침지 속도는 5 mm/sec, 침지 횟수는 10회로 일정하게 유지시켜 코팅을 행하였다. Figure 6(A)에 50 wt % 코팅한 막을 건조하고 573 K에서 열분해한 복합막의 파단면 및 표면을 전자주사현미경으로 관찰한 것을 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이 파단면의 두께는 약 40 μm였으며 표면에 crack이 있음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 PZC 용액이 건조중에 용매의 건조 속도 및 고분자 전구체와 지지체인 알루미나판과의 팽창계수의 차이로 인한 것으로 사료되며 PZC 용액의 농도가 50 wt %로 농도가 진한 경우 막의 파단면을 본 결과 기체투과에는 적합하지 않음을 알 수 있었다. (B)에는 35 wt %의 농도로 코팅한 복합막의 파단면을 비교한 사진을 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이 농도가 작아질수록 막의 두께는 40 μm에서 5 μm까지 줄어들고 있음을 확인하였으며 코팅용액의 농도에 따라 막의 두께가 증가하고 있음을 알 수 있었다. 한편 본 실험에서 가장 작은 농도인 25 wt %인 경우에는 (C), (D)에서 보는 바와 같이 막의 두께가 현저히 얇아져서 최소 1 μm까지 줄일 수 있었으며, 막의 표면도 흠집이 없이 매끈한 막을 얻을 수 있었다. 이 결과 기체투과실험용 PZC/alumina 복합막은 코팅농도를 25 wt %로 하여 제조한 복합막을 사용하였다. Figure 7에는 질소흡착법을 이용하여 막막내의 기공크기와 분포를 측정된 결과를 나타내었다. 573, 823 K에서 열분해하여 얻은 막막내의 기공크기는 2~10 nm

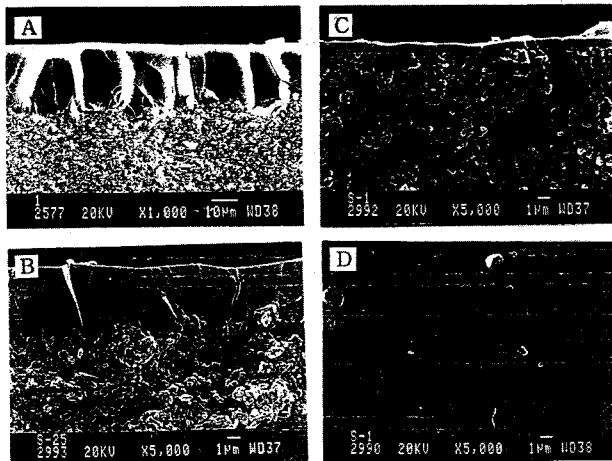


Figure 6. SEM micrographs of cross sections (A) PZC/xylene = 50 wt %, (B) PZC/xylene = 35 wt %, (C) PZC/xylene = 25 wt % and surface section, (D) PZC/xylene = 25 wt % of PZC/Al₂O₃ composite membrane.

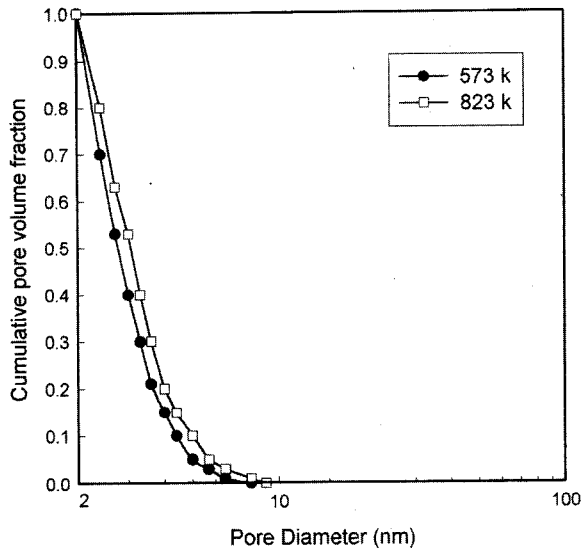


Figure 7. Cumulative pore size distribution of PZC polymer pyrolyzed at 573 K and 823 K in nitrogen atmosphere.

정도 범위에 분포되었으며 거대기공은 확인할 수 없었다.

4.3. 투과 온도에 따른 기체투과 특성

서로 다른 조건에서 열분해하여 제조한 복합막의 기체투과 계수를 Table 2에 요약하였다.

Table 2에서 보는 바와 같이 높은 열분해 온도에서 제조된 복합막일수록 기체투과계수는 증가하고 있음을 알 수 있으며 Figures 8~11에 573~823 K에서 열분해시킨 복합막에 대해서 기체 투과 온도변화에 따른 He, N₂, CO₂, O₂ 기체투과도의 영향을 나타내었다. 투과기체의 종류에 관계없이 823 K에서 열분해시킨 복합막에 대해서 기체투과계수는 투과온도가 증가할수록 증가하고 있음을 보였으며 573 K에서 열분해한 복합막도 투과온도가 증가할수록 기체투과 계수는 증가되고 있음을 알 수 있었다. Kusakabe와 Morooka 등이 SiC 전구체로 이용되는 polycarbosilane을 열분해 하여 알루미늄산화물 복합막을 제조하고 기체투과 현상을 본 연구결과에 따라

Table 2. Permeances of Heat-Treated Membranes

HTT ^a Per. 573 K 823 K 573 K 823 K 573 K 823 K 573 K 823 K	He (×10 ⁻⁶) (cm ³ /cm ² . sec.cmHg)		N ₂ (×10 ⁻⁶) (cm ³ /cm ² . sec.cmHg)		CO ₂ (×10 ⁻⁶) (cm ³ /cm ² . sec.cmHg)		O ₂ (×10 ⁻⁶) (cm ³ /cm ² . sec.cmHg)		
	Temp.	303 K	9.5	9.9	4.6	5.8	4.4	12.3	2.4
	333 K	10.6	12.3	4.7	7.0	5.0	33.0	3.9	5.1
	363 K	13.2	17.4	4.7	7.9	5.4	38.8	7.9	10.3
	393 K	14.3	21.6	4.8	9.4	5.6	40.8	11.8	15.8
	423 K	15.7	24.5	4.9	11.1	5.8	41.7	19.7	23.5

* 기체 투과 압력 = 1 atm a: Heat treatment temperature

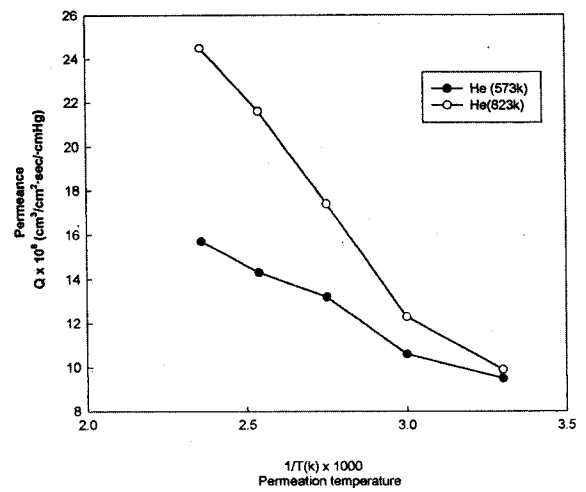


Figure 8. Effect of permeation temperature on He permeance of pyrolyzed PZC membrane.

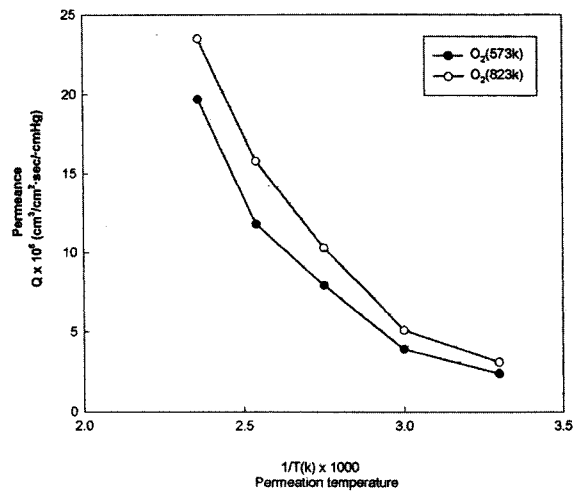


Figure 9. Effect of permeation temperature on O₂ permeance of pyrolyzed PZC membrane.

면 573 K와 823 K에서 각기 열분해한 PCS막의 경우 N₂와 CO₂에 대한 기체투과에 대해서 저온에서 열분해된 경우의 기체투과는 activation 확산 메카니즘을 따르지만 823 K에서 열분해한 경우는 Knudsen 현상을 보인다고 하였다[15]. 또한 Lee와 Khang 등은

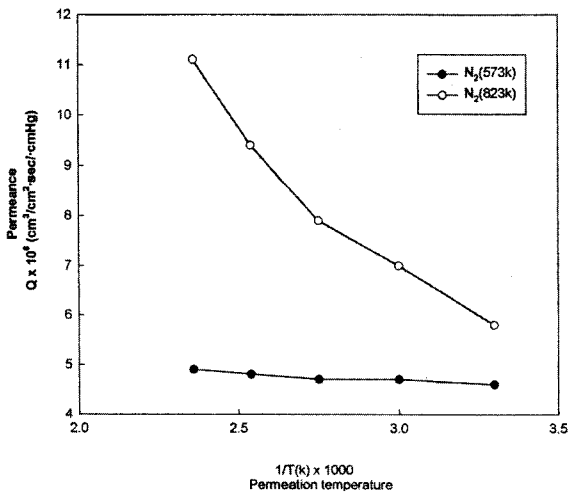


Figure 10. Effect of permeation temperature on N₂ permeance of pyrolyzed PZC membrane.

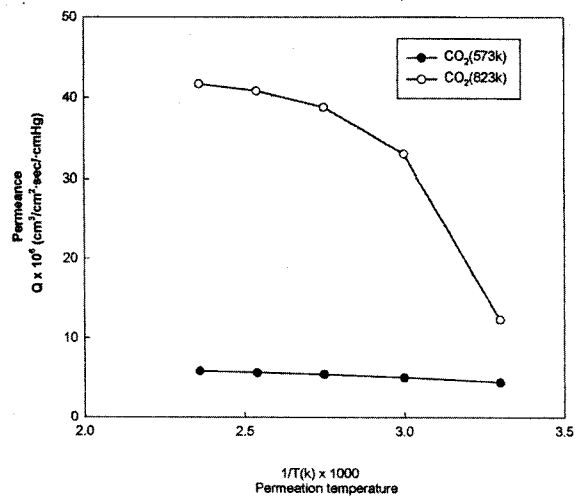


Figure 11. Effect of permeation temperature on CO₂ permeance of pyrolyzed PZC membrane.

silicon rubber(polydimethylsiloxane) 등을 열분해하여 고온에서도 기체분리막으로 응용할 수 있게 하기 위해서 고도로 세공을 조절하여 막을 제조하였다는 보고도 있다[16]. 이러한 연구결과에 비추어 볼 때 PCS의 세공크기는 열분해 온도가 증가함에 따라 증가하고 그 표면적도 증가하기 때문에 상기와 같은 기체투과 특성을 보이는 것으로 사료된다. 그러나 Figures 8~11에서 확인할 수 있는 바와 같이 Zr이 혼성된 PZC 막의 경우에는 573 K, 823 K에서 열분해한 경우 모두 투과 온도가 증가할수록 기체투과도는 증가하여 activation 확산 메커니즘을 따르는 것을 확인하였다. 이는 PCS의 열분해 경우와 비교할 때 PZC 고분자의 구조는 Si-O-Zr이 가교구조로 되어 열분해 할 때 고분자의 유기물질이 분해되어 생성되는 세공을 최소화하고 막의 구조를 안정적으로 유지시키는 구조적 차이에 기인한 것으로 사료된다. 이러한 이론적 근거는 Figures 4, 5에서 나타난 PCS와 PZC의 열분해에 따른 중량변화 곡선에서도 잘 나타난다. 여기서 PZC의 경우에는 열분해 온도가 873 K인 경우에도 중량감소가 거의 없는 것으로 보아 기공분포에 큰 변화가 없는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 Figure 7의 기공크기의 분포와도 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다. 기체투과계수의 변화를 보면 823 K에서 열분해한 막에서 CO₂ 기체가 He, O₂, N₂ 보다 더욱 큰 값을 보였다. 기체투과의 상대적인 비를 나타내는 분리계수는 823 K에서 열처리한 막에서 N₂ 기체에 대한 CO₂의 경우가 4.9로 가장 컸으며 투과온도에 따라서 분리계수는 증가하는 경향을 보였다. PZC 고분자를 알루미늄 위에 막을 형성시켜 열분해한 후 기체투과 특성을 고찰한 결과 PZC/Al₂O₃ 복합막은 activation 확산 메커니즘을 따른다는 결론을 얻을 수 있었다. 그 이유는 Zr이 혼성된 PCS의 경우가 Zr이 혼성되지 않은 PCS보다 기공 크기가 작기 때문인 것으로 사료되었다.

5. 결 론

본 연구에서는 침지코팅법에 의해 preceramic polymer인 지르코늄이 혼성된 폴리카르보실란(PZC)을 알루미늄 지지체 위에 코팅하여 복합막을 제조하였으며 1 μm의 두께를 갖는 균일한 막을 얻을 수 있었다. 복합막의 기체 투과 특성은 복합막 제조시 열분해 온도와 기체 투과 온도 의존성을 보였으며 열분해하여 얻은 PZC/Al₂O₃ 복합막에 대해서는 투과온도가 증가할수록 기체투과계수는 증가함을 보였으며 분리계수도 증가하였다. 이러한 현상을 통해 PZC 복

합막에 대해서 기체투과흐름은 activated 확산 현상을 나타내고 있음을 확인하였으며 특히 CO₂의 경우에 N₂에 대한 분리계수는 4.9였다.

감 사

본 논문은 1998년도 한국과학기술재단 핵심 전문 연구과제 연구비 지원(과제번호: 971-1104-024-2)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. Li and S.-T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **59**, 331 (1991).
2. D. Li and S.-T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **66**, 119 (1992).
3. A. B. Shelekhin, E. J. Grogogeat, and S.-T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **66**, 129 (1992).
4. S. H. Hyun et al., *J. Kor. Ceram. Soc.*, **2**, 107 (1992).
5. S. H. Hyun et al., *J. Kor. Ceram. Soc.*, **5**, 403 (1992).
6. T. Okubo and H. Inoue, *AIChE J.*, **35**, 845 (1989).
7. G. R. Gavalas, C. E. Megiris, and S. W. Nam, *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 1829 (1989).
8. M. Tsapatsis and G. Gavalas, *J. Membrane Sci.*, **87**, 281 (1994).
9. S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe, S. Morooka, and Y. Akiyama, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2096 (1994).
10. W. Douglas and D. L. Roberts, *Sep. Sci. Technol.*, **27**, 29 (1992).
11. A. B. Shelekhin, A. G. Dixon, and Y. H. Ma, *J. Membrane Sci.*, **75**, 233 (1992).
12. K. Kammermeyer, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1685 (1957).
13. S. Loeb and S. Sourirajan, UCLA Rept. 60 (1960).
14. S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, and M. Inuma, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2569 (1978).
15. K. Kusakabe, S. Yan, and S. Morooka, *J. Membrane Sci.*, **101**, 89 (1995).
16. K. Lee, *Chemical Eng. Commn.*, **44**, 121 (1986).