

기체 분리용 탄소 분자체 분리막의 제조 및 응용

이 영 무[†] · 박 호 범 · 서 인 영

한양대학교 응용화학공학부
(2001년 3월 16일 접수, 2001년 3월 25일 채택)

Preparation and Applications of Carbon Molecular Sieve Membranes for Gas Separation

Young Moo Lee[†], Ho Bum Park, and In Young Suh

School of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received March 16, 2001, Accepted March 25, 2001)

1. 서 론

지난 20년 동안, 분리막 기술은 기체 분리산업에 있어서 중요한 역할을 담당하며 꾸준히 성장해 오고 있다. 1977년에 기체 분리공정의 처리용량이 5000,000 scfd (standard cubic feet per day)에서 현재는 3,500,000,000 scfd로 약 700배의 성장을 가져왔다[1]. 또한 기체 분리공정의 다양한 응용성은 Fig. 1에 보듯이 분리막 기술이 기체분리산업에 있어 상업적인 수요의 충족 범위에 있음을 나타낸다. 현재 대부분의 기체분리시장에서 적용 및 연구되고 있는 막분리 기술은 다음과 같다.

(1) 저분자량의 탄화수소나 질소에서 수소 및 헬륨

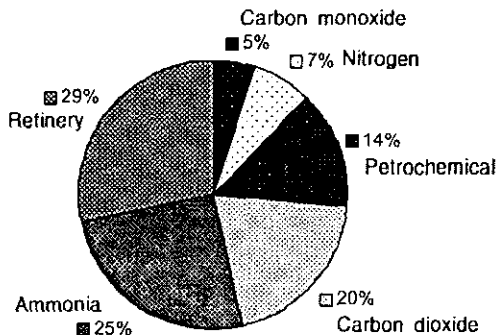


Fig. 1. 분리막을 사용한 기체분리공정의 현황.

의 회수 및 정제

- (2) 천연가스나 일산화탄소에서 산성기체 (이산화탄소 및 황화수소) 분리
- (3) 공기 혹은 천연가스에서 수분제거
- (4) 산소부화막 혹은 질소부화막 제조

기체분리용 막소재는 전형적으로 두 가지의 파라미터, 투과도(permeability)와 투과선택도(permselectivity)에 의해 그 성능을 결정할 수 있다. 기체 투과도란 막을 통과하는 기체의 유량과 막 두께의 곱을 막 상부와 하부의 압력차이로 나눈 값이며, 일반적으로 Barrer의 단위를 사용한다. 1 Barrer는 $1 \times 10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$ 로 정의된다. 투과선택도(permselectivity 혹은 separation factor)는 혼합물을 분리할 수 있는 막 성능의 척도이며 일반적으로 두 혼합물의 각 투과도의 비로서 나타낼 수 있다.

기체분리에 대한 막소재의 발전과정은 소위 "Robeson plot"이라고 불리는 Fig. 2에 잘 나타나 있다[2]. 1991년에 Air Products사의 Robeson은 기체분리에 대한 고분자막 재료의 성능을 요약해 나타내었다. Fig. 2에서는 지금까지 연구된 고분자막의 산소투과도에 대한 산소/질소 분리성능의 실험적인 값들의 상한선(upper limit)이 잘 나타나 있으며, 이 상한선은 고분자막 재료에 대한 투과도와 선택도사이의 trade-off를 잘 나타내고 있다. Fig. 2에서 보듯이 산소/질소분리에 대해 상업적으로 이용가능한 막성능을 가지는 고분자막 재료는 상당히 소수에 국한되어 있

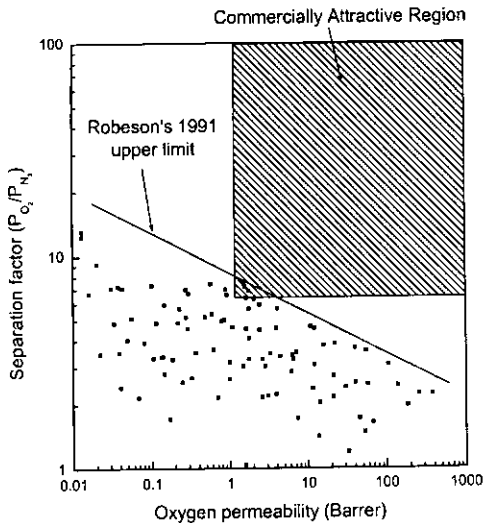


Fig. 2. 고분자막의 산소 투과도에 대한 산소/질소 선택도의 trade-off (2).

는 것을 알 수 있다. 산소투과도의 경우, 산소투과도는 최소 1 Barrer 이상, 산소/질소 선택도는 6.0 이상이 되어야 상업적인 가치가 있다.

현재까지 기체 분리용 막의 소재로 폭 넓게 이용되어 왔던 것은 고분자로서 특히 기체 분리용 막으로 많이 이용되는 고분자는 폴리스ulfon, 폴리카보네이트, 폴리피롤론, 셀룰로오즈 및 폴리이미드 등이 있다 [3-10]. 이러한 고분자막들은 일반적인 고분자막의 소재 중 높은 기체 분리성능을 가지며, 주로 다공성 지지체 위에 얇은 선택층을 가진 비대칭성 구조의 형태로 제조된다. 하지만 이러한 고분자막들은 고압 및 고온 공정이나 탄화수소, 방향족, 그리고 극성용매가 포함된 공정에 있어 장기간 노출되면 막의 성능이 현저히 감소하는 단점을 가진다. 그리고 현재 알려진 고분자막들은 일반적으로 투과도가 높으면 선택도가 낮고, 선택도가 낮으면 투과도가 높은 상관관계의 상한선을 넘지 못하는 단점을 가지고 있다.

이에 반해 최근 뛰어난 열적 안정성 및 내화학성을 가지고 있는 무기막들이 기체 및 증기 분리에 있어 많은 주목과 관심을 받고 있다. 특히 이 중에서 탄소분자체막은 열적 안정성이 우수한 고분자들을 열분해하여 얻어지는데, 이 탄소분자체막들은 기존의 고분자막에 비해 높은 투과선택성을 보인다. 고분자들의 탄화과정(carbonization)은 고분자막의 안정성을 증가시키며 투과 및 분리 특성을 향상시키는 전도유명한 방법으로 1983년 Koresh와 Soffer에 의해 처음으로 유기 전구체를 열분해하여 탄소분자체막이 제조되었다

[11]. 현재 탄소분자체막의 전구체로 사용해 연구되어온 고분자들로는 polyfurfuryl alcohol, polyvinylidene chloride, phenol formaldehyde 그리고 polyimide 등이 있으며 이러한 고분자전구체를 사용해 제조한 탄소분자체막에 대한 선행된 연구사례를 Table 1에 요약해 놓았다[12-40]. 이러한 유기 전구체를 사용해 제조된 탄소막은 특정한 기체 혼합물들의 분리에 이용될 수 있는데, 현재까지 탄소막의 분리 성능에 대한 주 연구대상이 되었던 기체 혼합물들은 O_2/N_2 , He/N_2 , H_2/N_2 , H_2/CO , CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 , CH_4/C_2H_6 , C_2H_4/C_2H_6 그리고 C_3H_6/C_3H_8 등이 있다 [17-18,23,26,36,37]. 탄소분자체막은 분자체 효과(molecular sieving effect)에 의한 기체 혼합물의 분리 이외에 다른 공정에서도 응용될 수 있는데, 예를 들어 Air Products사의 Selective Surface FlowTM의 상업용 분리막의 경우는 C1-C4 탄화수소 혼합물에서 수소분리에 있어 선택적 흡착 메커니즘을 이용한다[33]. 또한 일산화탄소 기체의 수소화에 있어 촉매활성 코팅층을 가진 중공사 탄소막을 이용하기도 하고, 바이러스, 단백질, 박테리아 분리와 같은 의료분야 및 주류, 탄산음료, 초산의 분리와 같은 식품산업에 대해서도 탄소막을 이용하기도 한다[31,40].

본고에서는 기존의 고분자막의 투과도 및 투과선택성의 상한선을 뛰어넘는 탄소분자체막에 대한 기초적인 이해로부터 제조, 특성, 분리 메커니즘 및 응용에 대해 알아보려고 한다.

2. 본론

2.1. 탄소구조

탄소 원자는 세 가지의 혼성 오비탈, sp^3 , sp^2 그리고 sp 오비탈을 형성할 수 있으므로 다양한 화학결합을 할 수 있다. 이러한 화학결합에 있어서의 다양성은 많은 종류의 탄화수소계열 화합물의 생성을 가능케 한다. 예를 들어, sp^3 와 sp^2 혼성 오비탈을 사용한 탄소-탄소 결합은 각각 다이아몬드(diamond)와 흑연(graphite)의 주된 화학결합이 되는 것으로 알려져 있다. 이와 반면에 C_{60} (buckminsterfullerene)과 carbync에 대한 결합은 주로 sp 결합으로 이루어져 있다는 것이 최근에 밝혀졌다[41]. 이렇듯 탄소원자의 결합특성은 유기분자뿐만 아니라 무기탄소재료에서도 많은 다양성을 주고 있다.

일반적으로 무기탄소재료에는 크게 다이아몬드, 흑연, fullerene 그리고 carbync 등으로 나눌 수 있으며 각 탄소족(carbon family)의 구조적 특징 및 다양성

Table 1. 탄소막에 대한 선행연구

연구자	전구체 소재	막제조형태	참고문헌
Sircar et al.	Polyvinylidene chloride-acrylate terpolymer latex	Coated macroporous alumina tubes	12
Ash et al.	Compacted carbon powder	Porous plug	13
Bird et al.	Polyfurfuryl alcohol	Supported and unsupported films	14
Chen et al.	Polyfurfuryl alcohol	Film on a macroporous graphite support	15
Cooper et al.	Polyfurfuryl alcohol with platinum oxide	Supported films	16
Damle et al.	Polyacrylonitrile, polyfuryl acid, furfuryl alcohol-phenolic resin blend, cellulose	Coated 8 mm (outer diameter) tubes	17
Koros et al.	6F-polyimide copolymer	Asymmetric hollow fibers	18
Haraya et al.	Kapton-like polyimide (cured polyamic acid)	Asymmetric hollow fibers (spun from polyamic acid)	19
Hatori et al.	Kapton-like polyimide (cured polyamic acid)	Films and macroporous flat sheets	20,21
Hatori et al.	Cellulose	Macroporous flat sheets	21
Hayashi et al.	BPDA-pp'ODA polyimide	Multilayer coated support	22,23
Hayashi et al.	BPDA-pp'ODA polyimide	Multilayer coated support	24,25
Jones et al.	6F-polyimide copolymer	Asymmetric hollow fibers	26
Kita et al.	Phenolic resin	Coated porous alumina cylinders	27
Koresh et al.	Cellulose	Flat sheets, hollow tubes	28
Linkov et al.	PAN/PMMA copolymer	Asymmetric hollow fibers	29,30
Linkov et al.	PAN/PMMA copolymer	Asymmetric hollow fibers	31
Rao et al.	Polyvinylidene chloride-acrylate terpolymer latex	Multilayer film on support	32,33,34
Rao et al.	Polyvinylidene chloride-acrylate terpolymer latex	Multilayer film on support	35
Shusen et al.	Phenol formaldehyde resin	Thin film	36
Suda et al.	Kapton polyimide	Films	37
Suda et al.	Kapton polyimide	Thin films	38,39
Yoneyama et al.	Polyacrylonitrile mixed with other polymers	Hollow fibers	40

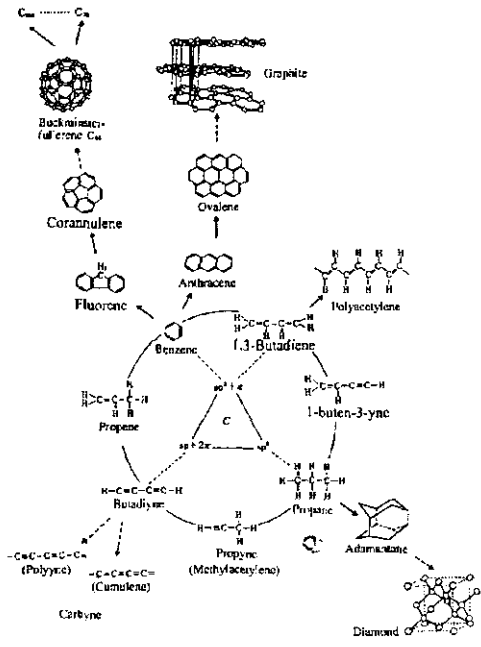


Fig. 3. sp^3 , sp^2 및 sp 혼성 오비탈로 이루어진 탄소-탄소결합에 기초한 유기화합물 및 무기 재료 (41).

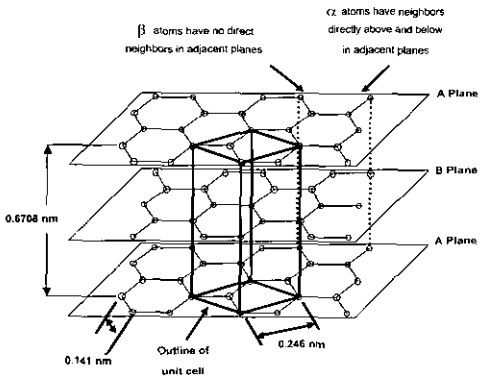


Fig. 4. 흑연(graphite)의 결정구조.

을 Fig. 3에 나타내었다. 이 중에서 흑연(graphite)구조는 sp^2 결합으로 이루어져 있으며, Fig. 4에서 보듯이 sp^2 오비탈로 이루어진 육각구조로 되어 있는 탄소 원자들의 층이 주로 ABAB의 규칙성을 가지고 전자구름을 이루며 평행하게 쌓여 있다. 1300°C 정도의 비교적 낮은 온도에서 열처리된 탄소재료에서는 대개 평행하게 쌓여 있는 층들이 서로 무질서하게 배치되어 있다. 이 경우 육각구조의 층들은 대개 작으며 몇몇의 층들만이 평행하게 쌓여 있다. 이렇게 무질서한 적층구조를 turbostratic 구조라고 부른다. 규칙적인 적층구조

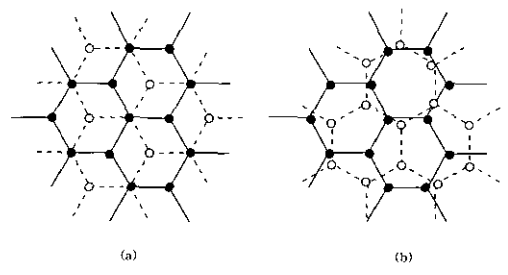


Fig. 5. 탄소 층의 (a) graphitic 적층구조와 (b) turbostratic 적층구조.

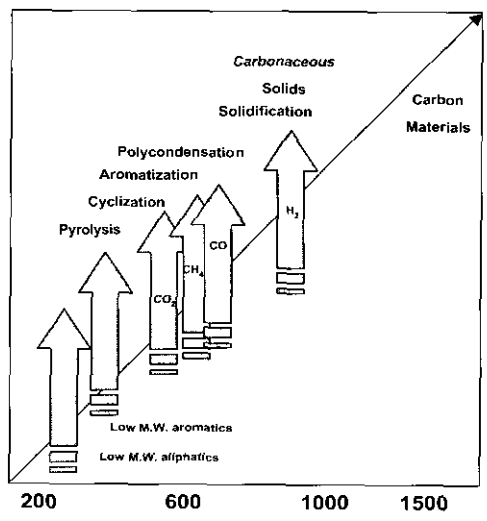


Fig. 6. 고분자의 열분해시 일반적으로 발생하는 기체와 잔여물의 변화과정.

(graphitic)와 무질서한 적층구조(turbostratic)를 Fig. 5에 나타내었다. Turbostratic 구조는 3000°C까지의 고온처리를 통해 적층의 크기 및 수가 증가하며, 적층구조의 규칙성이 점점 향상된다. 즉 열처리 온도의 증가에 따라 turbostratic 적층구조는 차 ABAB 적층구조로 변화해 가는 것이며 이 두 구조의 비율은 탄소 전구체의 종류와 열처리 방법에 따라 조절하는 것이 가능하다.

2.2. 다공성 탄소의 제조 및 특성

2.2.1. 탄소 재료에서 기공(pore)의 형성

거의 모든 탄소재료는 여러 가지 고분자 수지 및 피치(pitch) 등의 유기 전구체의 열분해로부터 제조되므로 대부분 다른 기공의 형태를 포함하고 있다. 유기 전구체의 열분해를 통한 탄화과정 동안 많은 종류의 기체가 열분해 온도 범위에서 고분자 분해시 발생되고, 발생온도 및 기체의 종류는 각 전구체의 종류에 크게 달라지게 된다. Fig. 6에서는 유기 전구체로부터

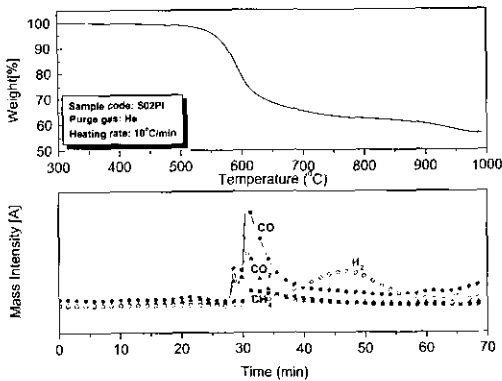


Fig. 7. 폴리이미드의 TG-MS분석 결과.

탄소재료를 열처리하여 얻을 때 일반적으로 발생하는 기체의 성분 및 잔여물의 변화과정을 나타내었다. 유기전구체의 열분해로부터 발생하는 기체의 발생 거동은 승온 속도 및 압력과 같은 열처리 조건에 크게 의존하며, 보통 200°C와 400°C 사이의 저온에서는 지방족 및 방향족의 탄화수소계열의 기체가, 600°C 근처에서는 일산화탄소 및 이산화탄소가, 그리고 고온에서는 대부분 수소기체가 발생한다. Fig. 7에서는 He 분위기 하에서 폴리이미드의 열분해 과정동안 발생하는 기체를 TG-MS를 사용해 실시간으로 측정된 결과를 나타내었다.

급한 열처리 공정 혹은 탄소 함유 제조공정에서 안정화 단계로 이용되는 부분적인 산화과정에 의해 다공성 탄소가 제조되어지며, 얻어지는 기공의 크기 분포는 대개 그 폭이 넓다. 매우 높은 다공성과 높은 비면적을 가지고 있는 활성 탄소의 경우 $ZnCl_2$ 나 KOH와 같은 첨가제와 같이 열처리되거나 혹은 이산화탄소나 증기와 같은 산화분위기에서 열처리함에 의해 제조된다.

폐놀 수지의 경우를 예로 들면 열분해 초기단계에서 고분자의 가소성(plasticity)이 없어지면서 많은 기공이 탄화과정 후에 형성되게 된다. 대부분의 경우에 기공들이 서로 연결되어 있는 열린 기공(open pore)의 구조로 형성된다. 그 이유는 열분해시 발생하는 기체들이 고분자 매트릭스를 빠져나가는 과정에서 기공이 형성되기 때문이다. 만약 열분해시 승온 속도가 탄화되고 있는 고분자 전구체가 수축되기에 충분히 천천히 이루어진다면 대부분의 기공들은 연결되어 있지 않은 닫힌 기공(closed pore)의 구조를 갖게 된다. 매우 느린 승온 속도를 가지고 제조된 탄소재료를 “glass like carbon”이라고 일컫는다. 대부분의 기공이 닫혀 있기 때문에, 비교적 낮은 밀도를 가지지만 닫힌 기공과 규칙적인 결정구조로 인해 헬륨과 같은 동력학적

반경이 작은 분자도 확산되어 투과되기 어렵다. 이 경우에 전구체의 종류와 제조 조건이 결정적인 인자로 작용하게 된다. 직경 10 μm 정도인 구형모양의 “glass like carbon”은 1000°C까지의 비활성 기체 흐름 하에서 폐놀수지를 열처리함에 의해 얻어진다. 이러한 유리질 탄소구들은 매우 낮은 비표면적을 가지고 있다. 반면에 같은 폐놀수지를 이산화탄소와 같은 산화제가 있는 분위기 하에서 탄화시키면 매우 큰 표면적을 가지는 탄소체를 형성시킨다.

2.2.2. 기공의 특성

탄소재료에서 기공들은 그 크기와 모양에 있어 매우 다양하다. 일반적으로 기공들은 크기에 따라서 세 가지로 분류한다. IUPAC의 정의에 따라[42], 직경이 50 nm 이상인 기공을 “macropores”, 2-50 nm 범위의 기공을 “mesopores”, 마지막으로 2 nm 이하인 기공을 “micropores”라고 부른다. 여기서, “micropores”는 0.7-2 nm 이의 직경을 가진 “supermicropores”와 0.7 nm 보다 작은 “ultramicro pores”로 다시 분류할 수 있다. 다공성 입자에서 기공의 크기분포는 수는 침투압법과 기체 흡착 등온선법 등으로 측정할 수 있다. 기체흡착등온선에 의한 분석법은 단일층 흡착에 기초를 둔 Langmuir에 의해 처음 주장되고 다층 흡착에 기초를 둔 Brunauer 그룹에 의해 수정되었다.

기공의 크기분포를 측정하는 방법 중 다른 크기의 동력학적 반경을 가지고 있는 기체들의 상온에서 흡착 등온선(sorption isotherm)에 대한 분석으로부터 결정짓는 분자탐침법(molecular probe method)이 보편적으로 사용되고 있는데 이 방법은 Dubinin-Astakhov식을 사용해 기공크기의 분포를 측정한다[43].

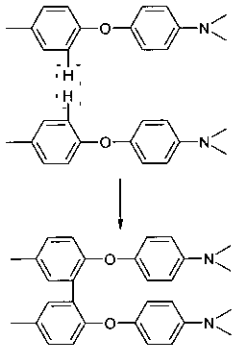
$$W = W_0 \exp \{ -(A/E)^n \} \quad (1)$$

여기서, W 는 기공의 부피이며, E 는 흡착에너지, 그리고 W_0 는 기공의 크기가 각 흡착분자의 동력학적 반경보다 크다고 가정했을 때의 한계 기공 부피이다. 또한 $A(=RT \ln(p_s/p))$ 는 흡착에너지(sorption potential)이고, 포화증기압 p_s , 평형증기압 p , 기체상수 R , 그리고 측정온도 T 로부터 구해질 수 있다. 얻어진 흡착데이터는 대부분의 미세 다공성 탄소에서 얻어지는 $n = 2$ 값을 가지고 분석된다[22]. W_0 은 A^2 에 대한 $\ln W$ 의 좌표에서 y축 절편값으로부터 구할 수 있다.

2.2.3. 기공의 크기 조절

탄소재료에서 기공크기의 조절은 여러 가지 응용에 있어서 매우 중요하다. 그러므로 탄소재료에서 기공의

Table 2. 고분자의 열분해 메커니즘의 종류 및 예

종 류	생 성 물	예
Chain scission	· 99% volatile monomer · Species 2000 M _n	~CF ₂ CF ₂ ~ → CF ₂ CF ₂ ~CH ₂ CH ₂ ~ → CH ₂ CH ₂ ~CH ₂ CH ₂ ~ → alkanes + alkenes
Stripping	· Volatiles and char	~CH ₂ CHX~ → HX + aromatics +char (X = F, Cl, Br, OH, OCOCH ₃ , etc)
Crosslinking	· Few volatiles · Much char	

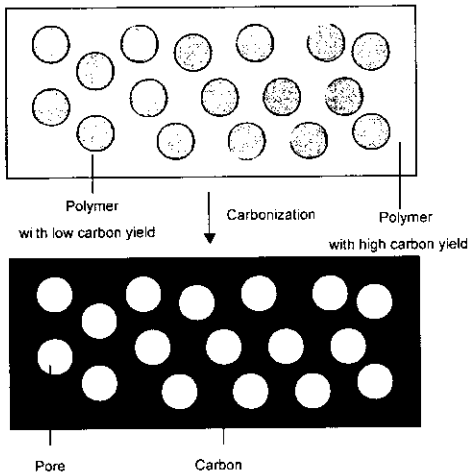


Fig. 8. 고분자-블렌딩 방법에 의한 탄소재료에서의 기공구조 조절.

크기분포는 제조과정 동안에 적절히 조절되어야 한다. 탄소막에서 얻어지는 넓은 기공분포는 좁은 기공분포를 가지고 있는 매우 일정한 기공크기를 가지고 있는 지올라이트나 MCM-41과 같은 무기 다공성 재료와는 대조적이다. 이러한 일정한 기공크기를 가지고 있는 다공성 무기재료와 경쟁하기 위하여, 높은 내화특성과 내열성과 같은 탄소 재료들의 장점을 살리는 한편 기공 크기의 조절이 필수적이다. 탄소재료에서 기

공 크기의 분포를 조절하기 위하여 전구체의 선택과 제조 조건에 대한 연구가 광범위하게 수행되어 왔다. 기공크기가 조절된 다공성 탄소막은 기체분리의 응용에 대해 다른 무기막과 비교할 만하며 높은 탄소 수율과 낮은 탄소 수율을 가지는 두 종류 이상의 고분자를 블렌딩하는 고분자-블렌딩 방법은 최근에 기공을 조절하는 새로운 방법으로 개발되었다[44]. Fig. 8에서는 이 고분자-블렌딩 방법의 개념을 보이고 있다. 또한 기공을 조절하는 방법으로써 다공성 탄소의 전구체인 polyamic acid를 상전이법으로 비대칭성 형태의 기공을 제조한 후 열처리하여 탄소재료의 기공의 크기 및 분포도를 조절하는 방법도 이용되고 있다 [20].

2.3. 전구체 고분자의 열분해과정

고분자는 산소, 물, 또는 이산화탄소와 같은 산화제가 없으면 열분해시 다음의 세가지 메커니즘에 의해 분해될 수 있다[45].

- 고분자 주쇄 절단과정
- 고분자 주쇄의 stripping과정
- 휘발성 부산물의 생성에 의한 고분자 주쇄의 가교반응

Table 2에서는 고분자의 열분해에 대한 메커니즘의 종류와 예를 나타내었다. 폴리이미드의 경우 열분해시 고분자 주쇄의 연결이 끊어지며 결과적으로 열분해에

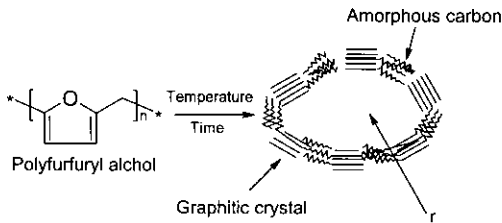


Fig. 9. PFA로부터 유도된 기공 구조형성과정.

의한 부산물은 크기와 그 복잡성에 있어 매우 다양하게 생성된다. 이러한 부산물들은 H₂, H₂O, CO 그리고 CO₂와 같이 작은 기체부터 benzene, phthalimide 혹은 pyromellitimide의 유도체들과 같이 큰 분자들로 구성되어 있다. 동시에, 탄소 중 남아 있는 원자들은 비탄소원자들이 열분해를 통해 분해되는 동안에 graphite의 탄소구조와 유사하게 sp² 결합구조를 형성하면서 결합하게 된다. 이러한 과정을 cyclization 또는 aromatization이라고 부른다.

열분해동안에 탄소 기공 형성에 대한 메커니즘은 아직까지 정확히 규명되지는 않았다. 고분자 전구체가 200에서 500도의 낮은 온도범위에서 열분해 될 때, 무정형 탄소와 작은 미세영역으로 구성된 매우 부실 서한 구조가 형성된다. Fig. 9에서 보듯이 저온 열처리공정으로 얻어지는 탄소구조는 무정형과 결정성 영역으로 둘러싸인 임계 평균거리(r)를 가진 기공을 가진다. Turbostratic 탄소구조는 열역학적으로 비평형 상태에 있기 때문에, 재료에 대한 고온 열처리는 이 임계 평균거리를 더욱 작게 할 것이다. 탄소 분자체 재료에 대한 기공 형성에 대한 또 다른 모델은 탄소 격자에서의 흠(defect)에 의해 기공이 형성된다는 것이다. 기체분자는 이 탄소 격자의 흠을 통하여 확산될 수 있으며 분자크기를 구별할 수 있는 Å 크기의 기공의 형성을 가져올 수 있다.

2.4. 탄소분자체막의 분리 메커니즘

탄소분자체막에서 선택적인 분리 메커니즘은 보통 4가지의 경우로 생각할 수 있다.

- (1) Knudsen 확산
- (2) 선택적인 응축
- (3) 선택적인 흡착
- (4) 분자체 효과

Knudsen 확산에서는, 투과되는 분자들은 막 내의 작은 기공을 통하여 이동한다. 투과분자들의 평균자유경로에 대한 상대적인 기공의 크기가 이러한 Knudsen 확산을 결정하게 된다. 만약 기공이 충분히 크고, 기체밀도가 충분히 높다면 이 기체 분자들은 대개의 경

우, 기공의 벽보다는 분자들끼리의 충돌이 훨씬 더 잦게 된다. 투과물의 충돌거리(평균자유경로)가 기공의 직경보다 클 때, 그 기체분자는 기공의 벽과 더 자주 충돌하게 된다. 이 때에 Knudsen 확산이 이루어지게 된다. 한 개의 기체분자에 대한 평균자유경로는 기체 분자 속도론에서 유도된 다음의 식을 써서 나타낼 수 있다.

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \tag{2}$$

여기서, k는 볼츠만 상수, T는 온도, d는 분자의 직경, 그리고 p는 압력이다. 그러므로 평균 자유 경로는 기체분자의 크기, 압력 그리고 온도의 함수이다. 따라서, Knudsen 확산 메커니즘의 선택도는 투과물의 분자량 제곱근의 역수로 표현할 수 있다.

$$\alpha_{A/B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \tag{3}$$

이러한 Knudsen 확산 메커니즘으로 얻어지는 선택도는 매우 낮아서, 이러한 현상을 보이는 막들은 대개 응용가치가 적다.

선택적 응축과정은 기체 혼합물중의 한 성분이 막의 기공에 응축되면서 발생한다. 기공들이 이러한 응축기체로 채워졌을 때, 이 응축기체는 막을 통하여 확산된다. 선택적인 응축에 필요한 기공의 크기는 일반적으로 직경 30Å보다 클 때 발생한다. 높은 선택도가 얻어졌다 할지라도, 이 선택적인 응축현상은 실제 공정에서의 작동온도에서 Kelvin식에 의해 결정되는 응축기체의 증기압에 의해 제한된다.

선택적인 흡착은 선택적 응축현상과 다소 유사하다. 기체 혼합물 중 더 강하게 흡착하는 기체가 기공의 표면에 유리하게 흡착되고 이 기공의 표면을 통해 확산한다. 기공의 크기와 기공표면과 투과물 사이의 물리화학적 상호작용력이 이러한 막들의 선택도와 유량을 결정짓는 데 중요한 역할을 하게 된다.

마지막으로 분자체 효과는 투과 분자들이 막소재의 기공구조에서 그들의 분자크기에 의해 선택적으로 분리될 때 발생하게 된다. Fig. 10에서는 분자크기와 연관시켜 각기 다른 기공 크기의 영역에 대해 나타내었다. 기공 통로의 구조적인 제한 요소들이 기공보다 크기가 큰 분자들의 확산을 부분적 혹은 완전히 배제하는 동시에 기공보다 작은 크기의 분자들만을 선택적으로 투과시키게 된다. 이러한 기공들은 탄소의 벌크한 부분내에 상당히 비틀림도가 큰 통로로 형성되어

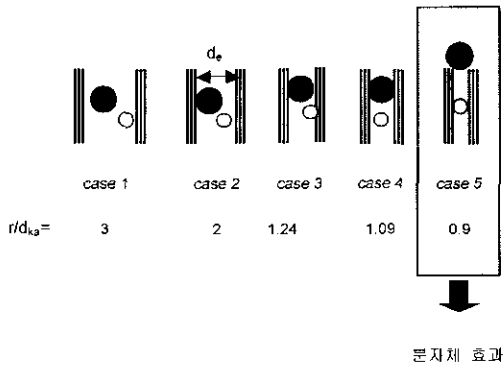


Fig. 10. 기공 크기에 따른 분자확산 배커니즘.

(r : 기공반경, d_{ka} : A 기체의 동력학적 반경, d_m : 유효기공지경)

있다는 것이 일반적인 견해이다. 평면적이고 부피가 큰 투과물에 대한 흡착데이터에 기초하여, 각 투과통로는 좁은 병목같이 구조적인 제한요소를 가지고 있는 얇은 슬릿구조를 가지고 있다고 가정한다. 분자체 효과에 의한 기체분리에 대해, 이 기공의 반경은 보통 2.5에서 5.5Å의 범위에 있다고 알려져 있다. 투과 분자들의 크기에 있어 대해 0.2Å 정도의 임계크기의 차이는 100:1의 입체 선택성을 낳을 수 있다. 따라서 평균 기공의 크기와 기공크기의 분포는 분자체막의 선택도에 대한 효율성과 생산성을 조절할 수 있는 주요한 인자가 된다.

2.5. 탄소분자체막의 제조

탄소분자체막의 개발은 탄소에 대한 특성 및 탄화과정의 선행적인 이해를 기본으로 한다. 이 장에서는 탄소분자체막 제조에 있어 중요한 영향을 끼치는 변수들에 대해 살펴보기로 하겠다. 위에서 언급한 탄소의 구조 및 탄소재료의 기공크기의 분포 조절이 기체분리용 막소재로서의 응용에 대한 직접적인 요인이 된다. 또한 탄소막의 전구체가 되는 고분자의 선정과 탄화과정에서의 열처리공정이 탄소분자체막 설계에 있어 중요한 인자로 작용한다. 탄소분자체막은 크기 및 모양에 기초하여 흡착 및 투과되는 분자들을 선택적으로 분리할 수 있는 나노(nano) 단위의 기공을 가진 재료로서 정의할 수 있다. 이러한 탄소막의 제조에 있어 영향을 미치는 중요한 변수로는 첫째 고분자 전구체의 선택, 둘째 막제조 방법, 마지막으로 열분해 조건 등이다. 고분자 전구체의 선택은 각 전구체를 열분해한 후 다른 성능을 가지는 탄소분자체막이 형성되기 때문에 가장 중요한 인자라고 할 수 있다. Poly-

furfuryl alcohol (PFA)을 전구체로한 탄소막이 Bird와 Trimm[14]에 의해 제조되었고 이는 연속적인 막의 제조가 불가능하다고 알려져 있다. Koresh와 Soffer[11]는 열경화성 고분자로부터 중공사형태의 탄소분자체막의 기체 분리 특성에 대해 연구했다. Rao와 Sircar[35]는 흑연지지체 위에 polyvinylidene chloride(PVDC)를 코팅한 후 열분해하여 나노단위 크기의 기공을 가진 탄소막을 제조하였다. Jones와 Koros[26]는 6F를 포함하고 있는 폴리이미드를 열분해하여 중공사 형태의 비대칭성 탄소분자체막을 제조하여 그에 대한 기체분리특성을 연구하였다. Suda와 Haraya[37]는 상업적 폴리이미드인 Kapton을 여러 가지 열분해조건을 사용하여 탄소분자체막을 제조하고 그 분리특성에 대해 연구하였다.

또한 탄소분자체막의 성능에 영향을 미치는 두 번째 변수로는 열분해 전에 전구체의 막제조방법이다. 탄소분자체막의 제조에 있어 대부분 두 가지의 방법이 사용되는데 상전이법을 이용해 비대칭성막을 만드는 것과 다공성 지지체위에 고분자전구체를 박막화하여 코팅하는 방법이다. 하지만 상전이법을 사용해 만든 고분자전구체의 경우는 탄화과정 후 미세구조 및 기체투과특성을 조절하기가 어렵고 결과 단계에서의 제조조건에 그 최종성능이 민감하게 변한다는 단점이 있다. 또한 핀홀(pinhole)이 제거될 때까지 수차례 코팅 후 탄화시키는 경우는 많은 시간과 특별한 주의가 필요하다. 대신에 상업적으로 이용가능한 Kapton과 같은 필름형태 고분자전구체의 열분해가 기체투과실험의 결과에 있어 좋은 재현성을 나타낸다. 이러한 밀집막은 산업적인 측면에서 보면 실용성이 없지만 기본적인 특성을 결정하는 여러 변수들을 연구하는 데는 비대칭성막이나 지지체에 코팅한 막보다는 훨씬 유리한 장점을 가진다.

마지막으로 탄소분자체막의 제조에 있어 결정적인 영향을 미치는 인자는 열분해조건이다. 이러한 열분해 조건에는 열분해온도, 승온속도, 열분해 분위기 등이 있다. 비록 열분해 온도가 전구체 고분자에 따라 각기 다르지만 대개의 경우 500도에서 1000도 사이의 범위에서 연구가 되고 있다. 승온속도는 대개 1-10°C/min 정도이며 이 승온속도의 차이는 막 성능에 매우 큰 영향을 끼친다. 열분해 분위기의 선택도 매우 중요한 인자 중 하나로서 이는 열분해의 분위기가 공경의 크기 및 구조, 심지어 소결이나 활성화효과에 의한 표면의 성질에 큰 영향을 미치기 때문이다. 보통 He, Ar 또는 N₂의 비활성 분위기가 사용되며, 진공상태의 열분해분위기도 사용되고 있다. Geiszler나 Koros에 의

Table 3. 지지체 위에 PVDC를 코팅해 탄화시킨 SSFTM막의 탄화수소/수소 분리특성

기체	투과도(Barrer)	수소에 대한 선택도
H ₂	1.2	-
CH ₄	1.3	1.1
C ₂ H ₆	7.7	6.5
C ₃ H ₈	25.4	21.8
C ₄ H ₁₀	112.3	94.4

하면 진공분위기에서 열분해한 탄소분자체막의 성능은 비활성기체의 퍼지하에서 열분해시킨 탄소분자체막보다 더욱 선택적이지만 투과도에 있어서는 낮은 경향을 보이는 것으로 보고하고 있다[18]. 다음절에서는 이와 같이 제조된 탄소막의 종류에 따른 기체투과특성에 대해 알아 보겠다.

2.6. 탄소분자체막의 기체분리성능

2.6.1. Selective Surface Flow (SSFTM) 탄소막

Air Product사의 Rao와 Sircar 등에 의해 발표된 SSFTM 분리막은 2.4절에서 설명한 메커니즘 중에서 선택적인 흡착을 통해 두 기체 혼합물 중 막의 기공에 더욱 강하게 흡착된 성분의 표면확산(surface diffusion)에 의해 기체혼합물을 효율적으로 분리한다. [33]. 특히, 이 분리막은 저압공정에서 탄화수소와 수소를 매우 효율적으로 분리할 수 있는 장점을 지닌다. 이들은 0.7 μm 의 직경을 가지는 다공성 흑연을 지지체로 사용하여 그 위에 poly(vinylidene chloride)-acrylate terpolymer latex를 코팅한 후 비활성 분위기에서 열분해하여 탄소막을 제조하였다. 탄화시킨 코팅층의 핀홀의 형성을 막기 위해 5번 이상 코팅 후 탄화시킨 막에 대한 성능을 Table 3에 나타내었다. 이 표에서 보듯이 분자량이 큰 탄화수소의 선택적인 흡착이 기공의 확산영역에서 수소의 확산을 효과적으로 배제하는 것을 알 수 있다. 이 현상은 표면 확산에 의존하는 나노 크기의 다공성 막의 주요한 장점이 되는 "hindrance effect"로 잘 설명되어 진다. 이러한 표면흐름(surface flow)메커니즘을 따르는 분리막이 가져야 할 특성을 살펴보면 크게 세가지 정도로 분류할 수 있는데, 첫째, 막내의 기공의 직경은 흡착분자의 직경보다 커야 하며, 분리하려는 기체혼합물 중에서 가장 큰 직경을 가지고 있는 기체분자의 3내지 4배 이상을 초과해서는 안된다. 만약, 이 이상보다 크다면 막내에서 기공을 통과하는 약한 흡착능을 보이는 기체의 확산이 증가하여 막의 선택도를 감소시킨

다. 표면흐름 메커니즘을 따르는 막들의 전형적인 기공크기의 범위는 대개 4~15Å 정도이다. 둘째, 기공은 막 전체를 통해 연속적으로 연결되어 있어야 하며, 기공들의 표면밀도가 0.2보다 커야 한다. 셋째, 막을 통과하는 흡착 기체들의 유량이 크다 할지라도, 막의 두께는 5 μm 를 초과하지 말아야 한다.

2.6.2. Poly furfuryl alcohol (PFA)을 전구체로 사용한 탄소막

미국 델라웨어 대학의 Foley그룹은 지난 10여 년간 탄소막에 대한 연구를 계속 수행하여 왔으며, 특히 PFA를 전구체로한 나노 단위의 기공크기를 가지는 탄소막에 대한 많은 연구를 해오고 있다. 그들은 탄소막과 같은 무기막의 주요한 단점이 되고 있는 제조상의 어려움을 해결하기 위해 주로 지지체 위에 전구체를 코팅하여 열처리하는 제조상의 문제에 많은 초점을 맞추고 있다. 특히 1999년에 새로운 코팅 방법으로 지지체 위에 제조된 나노 크기의 기공을 가지는 탄소막(supported nanoporous carbon membrane, SNPCM)에 대한 연구를 보고한바 있다[46]. 이 SNPCM는 기존에 그들이 이용하던 스프레이나 솔을 이용한 코팅 방법이 가지는 제조상의 문제점을 해결한 것으로 초음파 증착(ultrasonic deposition)을 이용하여 지지체 위에 PFA를 코팅한 후 열처리과정을 통해 탄소막을 제조한 것이다. 이렇게 제조된 막의 성능은 산소/질소, 헬륨/질소, 그리고 수소/질소 선택도가 각각 30, 178, 및 331로서 상당히 우수한 분리 성능을 보였다.

2.6.3. 6FDA계 폴리이미드를 전구체로 사용한 탄소막

미국 텍사스대학의 Koros그룹에서는 6FDA계열 폴리이미드 공중합체를 전구체로 사용한 탄소막에 기체 분리특성에 대한 연구를 수행하고 있다[18, 26, 47]. 그들은 산소/질소 선택도가 4인 6FDA계열 폴리이미드를 비대칭성 중공사막의 형태로 제조 후 550~800°C의 범위에서 열분해하여 산소/질소 선택도가 11~14로 크게 증가한 탄소막을 제조하였다. 그들은 이러한 탄소막이 기존의 고분자막에 비해 향상된 산소/질소 선택도를 가지는 원인으로 확산에 의한 선택도의 기여도 중 엔트로피 선택도에 의한 기여가 이러한 분리특성을 가진다고 주장하였다. 두 성분의 확산 선택도는 식(4)에서처럼 엔트로피 선택도(entropic selectivity)와 에너지 선택도(energetic selectivity)로 나눌 수 있다.

Table 4. 선행 연구된 탄소막들의 산소 투과도 및 산소/질소 선택도 데이터

	막 종류	열분해조건	산소 투과도	산소/질소 선택도
SNPCM	SNPCM11	He, 723K	1.78	30.4
	SNPCM17	He, 573K	0.36	13.5
	SNPCM76	He, 800K	4.14	28.3
	SNPCM83	He, 723K	3.23	20.4
Kapton (KP-)	KP873	진공, 873K	383	4.7
	KP1073	진공, 1073K	34.8	11.5
	KP1223	Ar, 1223, 13.3K/min	0.92	21.6
	KP1223	Ar, 1223, 4.5K/min	0.66	23.0
	KP1223	Ar, 1223, 1.33K/min	0.15	36.0
6FDA(PM-)	PM535	진공, 535K	952	4.6
	PM550	진공, 550K	239	9.9
	PM800	진공, 800K	23	12.3

$$\frac{D_A}{D_B} = \exp\left[\frac{S_{D_A} - S_{D_B}}{R}\right] \exp\left[\frac{-(E_{D_A} - E_{D_B})}{RT}\right] \quad (4)$$

식(4)에서 앞의 지수항이 엔트로피 선택도의 기여를 나타내며, 뒤의 지수항이 에너지 선택도의 기여를 나타낸다. 또한 막을 통과하는 기체혼합물의 선택도는 수착(sorption)에 의한 선택도와 확산에 의한 선택도의 곱으로 나타낼 수 있는데, 거의 모든 유리상 고분자의 경우 산소/질소에 대한 sorption 선택도가 1~2의 범위에 있는 반면에 지올라이트나 탄소막의 경우는 0.7~2사이로 sorption에 대한 선택도는 별 차이가 나지 않는다. 결국, 확산에 의한 선택도가 일반적인 고분자막과 비교했을 때, 탄소막에서 분리메커니즘을 지배하게 된다. 또한 이러한 확산에 대한 선택도의 기여부분 중, 일반적인 고분자막은 엔트로피에 대한 기여도가 거의 없는 반면에 탄소막의 경우 이 엔트로피 선택도에 대한 기여도가 상당히 증가한다.

또한 이들은 탄소막의 성능을 결정짓는 중요한 요소인 열분해조건(진공상태의 열분해, 비활성 분위기에서의 열분해, 산화제의 영향 등)에 따른 막의 기체 분리성능에 대해 자세히 연구하였으나 탄소막 제조시 많은 변수를 고려해볼 때 최적인 열분해 조건에 대해서는 종합적인 결론은 아직 제시하지 못하고 있다.

2.6.4. 상업용 폴리이미드 (Kapton)를 전구체로 사용한 탄소막

일본의 Suda와 Haraya는 상업적으로 이용되는 폴리이미드 중 가장 범용적으로 사용되는 Kapton 필름을 이용하여 탄소막을 제조하였다[37-39]. 이들은 필름형태의 탄소막을 제조하여 열분해 조건에 따른 탄소막의 미세구조변화 및 투과특성에 대해 상세히 연구하였다. 열분해조건에서, 승온 속도는 기체의 투과

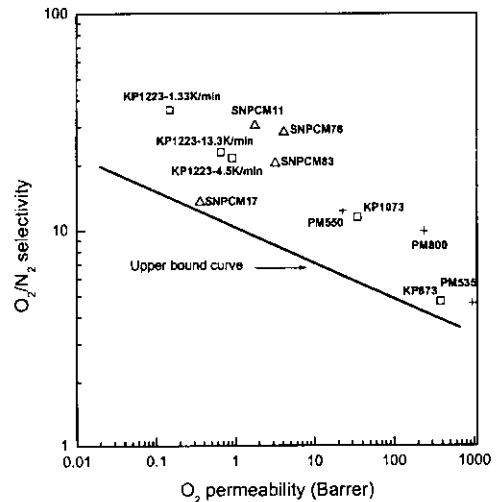


Fig. 11. 선행 연구된 탄소막들의 산소 투과도에 대한 산소/질소 선택도.

특성 및 탄소막의 미세구조에 큰 영향을 끼친다고 보고하였다. 일반적으로 승온 속도가 낮을수록 막의 선택도가 증가하는 경향을 보였다. Ar분위기하에서 열분해시킨 Kapton 필름 중에서 가장 우수한 분리성능을 가지는 막의 수소/질소 선택도, 산소/질소 선택도는 각각 4700 및 36이었다. 이러한 탄소분자체막의 우수한 선택도는 주로 미세기공의 크기에 대한 투과물의 확산도의 차이에 의존하며, 동력학적 반경이 가장 작은 헬륨보다 수소 및 이산화탄소의 투과도가 높은 것은 주로 이 두 기체의 헬륨보다 큰 흡착능에 기여한다고 보고하고 있다.

2.6.1절에서 언급한 선택적인 흡착에 의한 분리 메커니즘과 달리 위에 서술한 2.6.2~4의 예는 주로 탄소막의 분자체 효과에 의해 기체 혼합물의 분리가 일어나는 메커니즘을 따른다. Fig. 11와 Table 4에서는

위에서 언급한 탄소막들에 대한 기체투과분리성능에 대해 요약해 나타내었다. Fig. 11에서 보듯이 탄소막의 산소투과도에 대한 산소/질소의 분리성능은 분자체효과로 인해서 기존의 고분막의 상한선을 훨씬 뛰어넘는 것을 볼 수 있다.

2.6.5. 규소를 함유하고 있는 폴리이미드를 전구체로 사용한 탄소막

마지막으로 본 연구실에서 수행하고 있는 탄소막에 대한 연구를 간단히 소개하기로 하겠다. 기존의 탄소막에 대한 유기 전구체가 호모폴리머를 기반으로 열분해하여 탄소막을 제조하였던 미시적인 상분리현상을 나타내는 폴리이미드 공중합체를 사용하여 서로 다른 두 개의 영역에서의 다른 탄소화 과정을 유도하여 기공크기를 조절하고 투과도와 선택성을 모두 향상시킬 수 있는 탄소막의 제조 및 투과특성에 대해 연구가 본 연구실에서 수행되었다. 기공의 조절면에서 보면 앞서 언급한 고분자-블렌딩법과 일백 상통하는 면을 가지고 있다.

유기 전구체로는 PMDA-ODA를 기본 골격으로 하는 이미드 매트릭스에 실록산기가 도입된 블록 공중합체를 사용하였다. 열분해시 PMDA-ODA로 구성된 이미드 영역은 높은 탄소수율을 낳으며, 실록산기로 구성된 영역은 낮은 탄소수율을 지니는 부분으로 유기 전구체의 조성을 달리하였다. 본 연구실에서 이러한 목적으로 제조한 폴리이미드실록산, 폴리아마이드이미드실록산막에 대한 산소, 질소 및 이산화탄소에 대한 투과거동은 이전의 연구논문에서 잘 나타나있다 [49,50]. 여기서는, 낮은 투과도를 가지는 이미드영역과 높은 투과도를 가지는 실록산영역을 공중합시킨 막들에 대해 실록산의 부피분율에 따른 기체투과도 및 산소/질소 선택도를 측정해본 결과 투과도의 전이영역이 실록산의 부피분율 0.25-0.3 정도에서 나타났으며, 이러한 결과를 토대로 탄소막의 전구체로 사용한 공중합체의 조성을 크게 세가지 조성(전이영역의 앞, 뒤 조성 및 전이영역부분)으로 나누어 열분해하여 탄소막을 제조하였다.

탄소막의 열분해는 Ar기체의 비활성 분위기 하에서 튜브형 전기로에서 수행하였고, 평균 승온 속도는 3~10℃/min 사이에서 조절하였으며, 열분해 온도에 따른 막성능을 조사하기 위하여 590℃, 800℃ 그리고 1000℃의 세가지 온도에서 탄소막을 제조하여 He, O₂, N₂ 및 CO₂에 대한 투과도를 측정하였다. Fig. 12에서는 각 탄소막에 대한 산소투과도 및 산소/질소 선택도에 대한 결과를 앞에서 서술한 여러 가지 탄소막과 비교하여 나타내었다. 모든 탄소막은 산소 투과

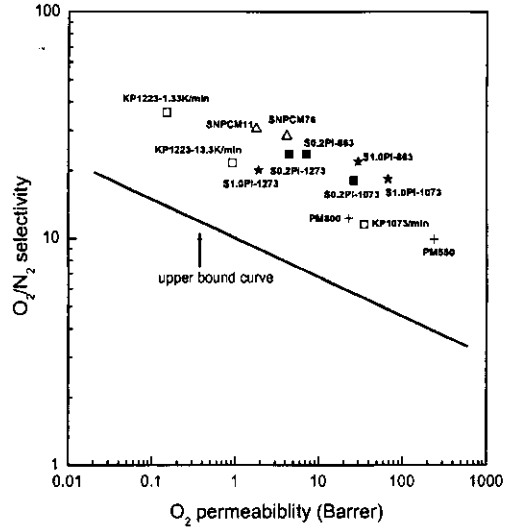


Fig. 12. 규소를 포함하는 폴리이미드를 전구체로 한 탄소막의 산소/질소 분리성능 (SxPI-열분해온도).

도에 대해 산소/질소 선택도가 비례하는 이상적인 방향으로 접근하는 성능을 나타내었고, 모두 상업적으로 이용가능한 범위에 있었다. 기존의 PMDA-ODA를 기본골격으로 하는 Kapton막을 전구체로 한 탄소막과 비교해볼 때 선택도가 크게 감소하지 않으면서 투과도가 증가하는 경향을 보여, 공중합체를 이용한 탄소막의 제조의 높은 가능성을 제시하고 있다.

3. 결론

탄소분자체는 막의 용도로 기체분리 뿐만 아니라 그 용도가 매우 다양하여 분리산업 및 촉매산업에도 큰 각광을 받을 것으로 기대한다. 하지만 기체분리산업에 탄소분자체막을 적용시키기 위해서는 연속적인 막제조 방법의 개발 및 모듈화 등 보다 효율적인 시스템화 기술이 절대적으로 필요하다. 또한 그 구조나 성능이 비교적 잘 알려진 지온라이트막과 비교해볼 때, 국내외적으로 탄소분자체막의 합성 및 명확한 구조적인 해석에 관한 연구가 아직 많이 부족한 상태이다. 그러나 현재 탄소분자체막에 대한 연구 및 기술발전의 진행속도는 매우 빨라지고 있으며 그 미래는 매우 낙관적이다. 탄소분자체막의 제조에 있어 최적의 조건도 그 전구체가 되는 새로운 고분자의 합성 및 개발 기술의 발전, 또한 분자 모델링에 대한 전산모사라는 새로운 방법에 힘입어 더욱 가속화될 전망이다.

감사의 글

이 논문은 “한국과학기술평가원(KISTEP)에서 주관하는 국가지정연구실사업”의 지원에 의하여 수행되었 으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. Puri, "Gas separation membranes-current status", *La Chimica e l'Industria* **78**, 815 (1996).
2. L. M. Robeson, *J. Membrane Sci.*, **62**, 165 (1991).
3. S. A. Stern, *J. Membrane Sci.*, **94**, 1 (1994).
4. M. A. Vega and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **31** 1599 (1993).
5. C. L. Aitken, W. J. Koros, and D.R. Paul, *Macromolecules* **25**(14), 3651 (1992).
6. S. A. Stern, Y. Mi, H. Yamamoto, and A.K. St. Clair, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **27**, (9) 1887(1989).
7. M. Langsam and W. F. Burgoyne, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **31**(4), 909 (1993).
8. L. A. Pessan, "Synthesis and gas transport properties of aromatic polyester membrane materials", Ph.D. Thesis, The University of Texas at Austin, 1993.
9. K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *Polymer*, **33**, 585 (1992).
10. R. Prasad, F. Notaro, and D. Thompson, *J. Membrane Sci.*, **94**, 225 (1994).
11. J. E. Korosh and A. Soffer, *Sep. Sci. & Tech.*, **18**(8), 723-734 (1983).
12. M. Anand, M. Langsam, M. B. Rao, and S. Sircar, *J. Membrane Sci.*, **123**, 17 (1997).
13. R. Ash, R. M. Barrer, and R. T. Lawson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **69**, 2166 (1973)
14. A. J. Bird and D. L. Trimm, *Carbon*, **21**(3), 177 (1983).
15. Y. D. Chen and R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 3146 (1994).
16. D. L. Trimm and B. J. Cooper, *Chem. Comm.*, 477 (1970)
17. A. S. Damle, S. K. Gangwal, and V. K. Venkataraman, *Gas. Separ. & Purif.*, **8**(3), 137 (1994).
18. V. Geiszler and W. J. Koros, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2999 (1996).
19. K. Haraya, H. Suda, H. Yanagishita, and S. Matsuda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1781 (1995).
20. H. Hatori, Y. Yamada, and M. Shiraishi, *Carbon*, **30**, 303 (1992).
21. H. Hatori, Y. Yamada, and M. Shiraishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 871 (1995).
22. J. Hayashi, M. Yamamoto, K. Kusakabe, and S. Morooka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 4364 (1995).
23. J. Hayashi, M. Yamamoto, K. Kusakabe, and S. Morooka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2134 (1997).
24. J. Hayashi, H. Mizuta, M. Yamamoto, K. Kusakabe, and S. Morooka, and S. Suh, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**(11), 4176 (1996).
25. J. Hayashi, H. Mizuta, M. Yamamoto, K. Kusakabe, and S. Morooka, *J. Membrane Sci.*, **124**(2), 243 (1997).
26. C. W. Jones and W. J. Koros, *Carbon*, **32**(8), 1419 (1994).
27. H. Kita, H. Macda, K. Tanaka, and K. Okamoto, *Chem. Lett.*, 179 (1997).
28. A. Soffer, J. E. Korosh, and S. Saggy, U.S. Patent 4,902,422 (1987).
29. V. Linkov, R. Sanderson, and E. Jacobs, *J. Membrane Sci.*, **95**, 93 (1994).
30. V. Linkov, R. Sanderson, and E. Jacobs, *Polym. International*, **35**, 239 (1994).
31. V. M. Linkov, R. D. Sanderson, A. L. Lapidus, and A. J. Krylova, *Catalysis Letters*, **27**, 97 (1994).
32. M. B. Rao and S. Sircar, *Gas Separ. & Purif.* **7**(4), 279 (1993).
33. M. B. Rao and S. Sircar, *J. Membrane Sci.*, **85**, 253 (1993).
34. M. B. Rao and S. Sircar, *J. Membrane Sci.*, **110**, 109 (1996).
35. M. B. Rao, S. Sircar, and M. Anand, *Inorganic Membranes ICIM3'94: Proceedings of the Third International Conference on Inorganic Membranes*, Y.H. Ma, ed., Worcester Polytechnic Institute, Worcester, MA, pp. 119 (1994).

36. W. Shusen, Z. Meiyun, and W. Zhizong, *J. Membrane Sci.*, **109**, 267 (1996).
37. H. Suda and K. Haraya, *J. Phys. Chem., B*, **101**, 3988 (1997).
38. H. Suda and K. Haraya, *Chem. Commun.*, 93 (1997).
39. H. Suda and K. Haraya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1179 (1995).
40. H. Yoneyama and Y. Nishihara, U.S. Patent 5,089,135 (1992).
41. M. Inagaki, "New carbons-control of structure and functions", Elsevier Science Ltd., New York (2000)
42. K. S. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
43. M. M. Dubinin, *Chem. Rev.*, **60**, 235 (1960).
44. J. Ozaki, N. Endo, W. Ohizumi, K. Igarashi, M. Nakahara, A. Oya, S. Yoshida, and T. Iizuka, *Carbon*, **35**, 1031 (1997).
45. L. A. Wall, *Pyrolysis of polymers, Fire and flammability series pyrolysis of polymers*, Vol. 13, C.J. Hilado, ed., Technomic Publishing Co., Inc., Westport, CT, pp. 67-68 (1976).
46. M. B. Shiflett and H. C. Foley, *Science*, **285**, 1902 (1999).
47. A. Singh and W. J. Koros, *J. Membrane Sci.*, **174**, 177 (2000).
48. H. Yoneyama and Y. Nishihara, U.S. Patent 5,089,135 (1992).
49. S. Y. Ha, H. B. Park, and Y. M. Lee, *Macromolecules*, **32**, 2394 (1999).
50. H. B. Park, S. Y. Ha, and Y. M. Lee, *J. Membrane Sci.*, **177**, 143 (2000).