

Ethylcellulose와 금속염을 이용한 고분자-금속 착체막의 제조 및 기체투과특성

서 성 호 · 변 홍 식[†] · 박 병 규 · 홍 병 표 · 백 승 욱 · 박 영 규*

계명대학교 공과대학 화학시스템공학과, *대진대학교 공과대학 화학공학과
(2003년 9월 1일 접수, 2003년 9월 17일 채택)

Preparation of Polymer-Metal Complexed Membranes using Ethylcellulose and Metal salts, and Their Characteristics of Gas Separation.

Sung-Ho Su, Hong-Sik Byun[†], Byung-Gyu Park, Byung-Pyo Hong, Seung-Uk Paik, and Young-Gu Park*

Department Chemical System Eng., Keimyung University

*Department Chemical Engineering., Daejin University

(Received September 1, 2003, Accepted September 17, 2003)

요 약: Ethyl cellulose(EC)와 platinum(II)acetylacetonate(Pt), rhodium(III)acetylacetonate(Rh)를 이용하여 용매증발법으로 고분자-금속 착체막을 제조하였다. 이때 최종 분리막의 제작조건을 최적화하기 위하여 금속염의 조성을 변화시켰다(0.3-4.0 wt%). FTIR을 이용하여 EC-금속착체막을 분석하였으며 SEM을 이용하여 막의 구조를 관찰하였다. 그리고 산소, 질소, 이산화탄소, 메탄 가스들의 투과성능을 조사하였다. 금속염들은 모든 가스들의 선택도의 감소없이 투과도를 향상시킨다는 것을 알 수 있었다. 그러나 Pt의 경우 산소와 질소가스의 투과성능에 더 영향이 있었으며, Rh은 이산화탄소와 메탄가스의 투과도에 더 영향이 있음을 알 수 있었다. EC-Pt 착체막의 경우에는, Pt의 산소와의 친화력특성에 기인하여 산소/질소의 선택도가 증가(37%)하는 것을 보여주었다.

Abstract: Polymer-metal complexed membranes were prepared by solvent evaporation method using ethylcellulose, platinum(II)acetylacetonate, and rhodium(III)acetylacetonate. The various composition of metal salt(0.3-4.0 wt%) were employed to obtain the optimum performance of final membrane. EC-metal complexed membranes were characterized by FTIR and scanning electron microscopy(SEM) to observe the morphology and the performance of oxygen, nitrogen, carbon dioxide, and methane gases was tested. It was shown that the metal salts enhanced the permeability of all gases without decrease of selectivity. However, it was found that Pt had more effects on the permeability of oxygen and nitrogen gases while Rh had more effects on the permeability of carbon dioxide and methane gases. EC-Pt complexed membrane(Pt 1.0 wt%) even showed the enhanced selectivity of oxygen/nitrogen(37%) due to the affinity characteristic of Pt to oxygen.

Keywords: metal-complexed membrane, gas separation, Platinum, Rhodium

1. 서 론

분리막 기술은 산업체, 특히 분리기술이 필요한 곳에 널리 활용되고 있는 기술이며 수처리 분야에서 활발히 이용되고 있으나 의료부분에서 시작된 산소분리막의 활용은 근래에 이르러 다른 기체의 분리에 응용되기 시작하였으며, 많은 연구가 집중되고 있다[1-3].

기체분리막은 최근에 상업적으로 활용되기 시작한 막으로서 다양한 기체의 분리에 응용되고 있다. 그러나 기체분리막의 성능을 판단하는 선택도와 투과도가 서로 상반된 작용을 하므로 기체분리막의 상업적활용에 많은 제약이 따르게 된다. 특히 비다공성막에서의 일반적인 투과메커니즘(용해확산모델)은 선택도와 투과도의 동시향상을 더욱 어렵게 하고 있다. 이러한 제약을 극복하기 위하여 여러 가지 방법이 제시되었으며, 특히 목함막과 막의 표면처리(플라즈마, 또는 화학적

[†]주저자(e-mail : hsbyun@kmu.ac.kr)

가교결합)에 관한 연구가 활발히 진행되었다(4-9). 복합막의 경우 silicone rubber/polysulphone, silicone rubber/polyamide 등과 같이 고무상고분자/유리상고분자의 복합막을 이용하여 선택도와 투과도의 향상을 시도하였다. 그 결과 O₂/N₂의 경우에는 투과도와 선택도의 증가가 있었으나, CO₂/CH₄의 경우에는 선택도만 증가하는 결과를 보여 주었다[5, 6]. 특히 CO₂/CH₄의 실험에서 CO₂는 고분자막에 침투하여 막의 가소화를 진행시키는 단점이 노출되었다[7]. 이것을 방지하기 위하여 막의 화학적 가교결합을 시도한 결과 가소화의 감소는 있었으나, 가교도의 증가에 의한 투과도의 감소가 유발되었으며, 선택도의 증가는 별로 관찰되지 않았다[8]. 또한 polyurethane 막의 표면에 ethylenediamine 플라즈마를 처리한 경우에는 O₂/N₂의 선택도는 증가하였으나 산소투과도는 오히려 감소하였다[9]. 이러한 만족스럽지 못한 결과를 극복하기 위하여 특정기체에 친화력이 있는 금속염과 고분자막을 이용한 금속 착체막이 제조되었다[10-12].

금속 착체막은 고분자와 금속 이온간의 강한 공유 결합 형태의 리간드(ligand)를 제공하여 고분자 재료의 새로운 장점을 나타낼 수 있다. 또한, 금속 착체물과 기체 분자의 결합은 고분자 내에서 물리적 흡착과 용해보다 더 강하기 때문에 기체 분리에서 높은 선택성을 갖게되어 막과 흡착제로 사용되어질 수 있다. 기체 분리와 완벽한 잔여 미세 기체의 제거에 유용하게 사용되고 있으며, 특히 전이금속과 같은 종류는 특정 기체 분자를 'catch'하는 특성을 가지고 있다[13,14]. 이러한 특성을 활용하여 고분자와 전이금속이온으로 이루어진 고분자-금속 착체막을 제조하면 기체의 촉진수송으로 인하여 선택도의 감소 없이 투과도를 증가시킬 수 있다. 현재 산소의 촉진 수송용 운반체(carrier)로 많이 이용되고 있는 것으로는 metalloporphyrin과 schiff base 등의 거대고리 화합물이며, 촉진 수송의 대표적인 예로는 생체 내의 hemoglobin과 myoglobin에 의한 산소의 운반과 저장을 들 수 있다. Hemoglobin과 myoglobin은 iron porphyrin을 포함하는 conjugated protein으로 중심의 iron(II)화합물이 산소 분자를 선택적, 가역적으로 운반한다[15]. Tsuchida 등은 [α,α',α''-tertakis(pivalamidophenyl)-porphyrato]cobalt(II)를 비롯한 여러 가지 picket-fence porphyrin을 산소 촉진 수송용 운반체로 선정하여 최초로 고체막에서의 촉진 수송에 성

공하였으며, 이 결과는 운반체를 함유한 고분자 막에서의 촉진 수송의 가능성을 보여주었다[16-20]. 하지만 중심 금속에서 산소분자의 가역적 결합과 해리 기능을 유지하기 위해 고안된 picket-fence 때문에 산소의 가역적 운반 기능의 저하를 유발시키는 결과를 가져왔다. 따라서 전이금속을 이용하여 기체분리막의 성능을 향상시키는 연구는 최적의 전이금속 함량과 이에 따른 기체의 투과특성이 동시에 연구되어야 할 뿐만 아니라 기체의 종류에 따른 전이금속의 영향도 분석되어야만 금속 착체막의 다양한 활용을 기대할 수 있다.

본 논문에서는 값이 저렴하고, 제막성능이 우수한 cellulose계 분리막과 전이금속(Pt, Rh)과의 착체막을 제조하였으며, 이때 제조조건의 변화와 성능의 최적화를 시도하였다. 또한 기체의 종류에 따른 투과특성을 연구하여 제조된 금속 착체막의 상업적 활용가능성을 제시하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서는 고분자로 ethyl cellulose(EC) (Junsei Chem. Co. Ltd.)를 사용하였으며, 금속염으로는 platinum(II)acetylacetonate[CH₃COCH=C(O-)CH₃]₂Pt (Aldrich Chem, Co.)와 rhodium(III)acetylacetonate[CH₃COCH=C(O-)CH₃]₃Rh (Aldrich Chem. Co.)을 사용하였다. 고분자 내에 금속염을 착체시키기 위하여 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP) (Aldrich Chem. Co.)를 용매로 사용하였으며 모든 시약은 정제 과정을 거치지 않고 사용하였다.

2.2. EC-금속 착체막의 제조 방법

EC의 wt%에 따라 platinum(II)acetylacetonate와 rhodium(III)acetylacetonate의 조성을 달리하여 극성 용매인 NMP에 용해시킨다. 이를 상온에서 48시간 이상 교반하여 완전히 용해시킨 뒤 막 제조 방법 중 하나인 용매증발법(solvent evaporation)법을 이용하여 EC-금속 착체막을 제조하였다. EC-금속 착체막의 제막 순서는 다음과 같다. Casting 용액을 유리 막대를 이용하여 유리판에 도포 시킨 후 대기 중에서 30분 가량 안정화를 시킨다. 그 후 안정화된 casting 용액은 25°C에서 24시간 이상 진공 오븐에 넣어 용매가 증발되면 최종 분리

막이 형성된다. 금속염의 조성은 EC에 대하여 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 4 wt%로 조절하였다.

2. 3. EC-금속 착체막의 성분 분석

제조된 착체막에서 착체물 형성 존재 유무를 확인하기 위하여 FT-IR(ATI Mattson, Research Series 1TM)을 이용하였다. FT-IR은 Transmittance mode로 측정하였다. Transmittance mode의 조건으로 scanning 128회, resolution 4.0으로 650~4000cm⁻¹ 범위의 파장에 걸쳐 spectrum을 관찰하였다. 착체막의 전 처리는 vacuum oven에서 30°C에서 24시간 이상 감압하는 방법으로 건조 시킨 후 측정하였다. 그리고 Infrared ray 파장 영역에서 확인하기가 곤란한(800cm⁻¹ 이하 영역에서 나타남) 금속염의 Pt와 Rh은 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy, Jeol, JSM5410)로 존재 유무를 확인하였다.

2. 4. EC-금속 착체막의 구조 분석

EC에 대하여 platinum(II)acetylacetonate와 rhodium(III)acetylacetonate 조성비에 따른 EC-금속 착체막의 표면 및 단면 구조를 관찰하기 위하여 SEM(scanning electron microscope, Jeol, JSM5410)을 이용하였다. 모든 sample은 ion coater로 gold coating 한 후 구조를 관찰을 하였다.

2. 5. EC-금속 착체막의 기체투과 측정

산소와 질소, 이산화탄소, 그리고 메탄의 투과 특성을 측정하기 위하여 Yanaco Gas Permeability Analyzer (Model GTR-30, Yanaco. Co.)를 이용하였다. 이 기기는 가압 방식이며, 측정 시 조건은 다음과 같이하였다. 측정 시 cell의 온도는 25°C, column의 온도는 80°C, first carrier gas의 압력은 150kpa, second carrier gas의 압력은 90kpa, test gas의 압력은 50kpa로 설정하여 측정하였다. 산소 투과도 측정 후 sample은 진공에서 잔류산소를 제거한 후 다시 질소 및 이산화탄소, 메탄의 투과도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. EC-금속 착체막의 성분 분석

FT-IR을 이용하여 EC-금속 착체막내에서 platinum(II)acetylacetonate와rhodium(III)acetylacetonate의 착체

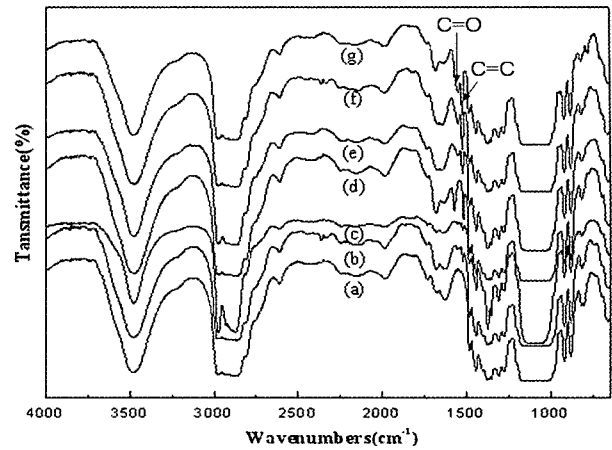


Fig. 1. FT-IR spectra of EC and EC-Pt complexed membranes. (a) EC membrane, (b) EC-Pt(0.3 wt%), (c) EC-Pt(0.5 wt%), (d) EC-Pt(1.0 wt%), (e) EC-Pt(2.0 wt%), (f) EC-Pt(3.0 wt%), (g) EC-Pt(4.0 wt%)

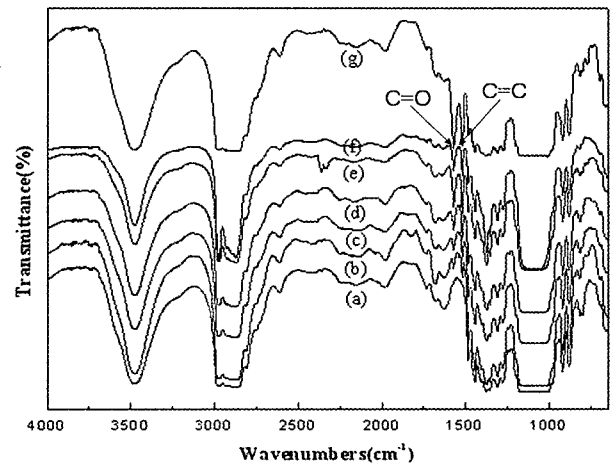


Fig. 2. FT-IR spectra of EC and EC-Rh complexed membranes. (a) EC membrane, (b) EC-Rh(0.3 wt%), (c) EC-Rh(0.5 wt%), (d) EC-Rh(1.0 wt%), (e) EC-Rh(2.0 wt%), (f) EC-Rh(3.0 wt%), (g) EC-Rh(4.0 wt%)

형성 유무를 확인하였다. Fig. 1과 Fig. 2는 순수 EC막과 금속염 조성비별 EC-금속 착체막의 FT-IR 측정결과이다. Fig. 1에서 순수 EC막(Fig.1 a)과 비교하여 EC-금속 착체막에서 두 개의 단일 Peak(1517~1550cm⁻¹)가 관찰되었다. 한편, Fig. 2에서도 같은 현상을 보여주었다. 이는 금속염에 존재하는 C=O와 C=C bond로 acetylacetonate에 의한 것으로 생각되어진다. Pt, Rh 금속염 모두가 금속염 조성이 증가하면서 흡수 peak가 증가하였음을 볼 수 있었다. FT-IR로 확인 불가능한 금속의 경우 EDS측정으로 분석하였다. 측정결

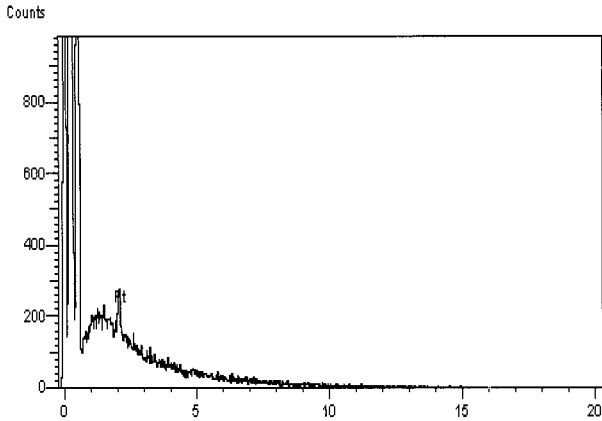


Fig. 3. EDS spectrum of EC-Pt(2 wt%) complexed membrane.

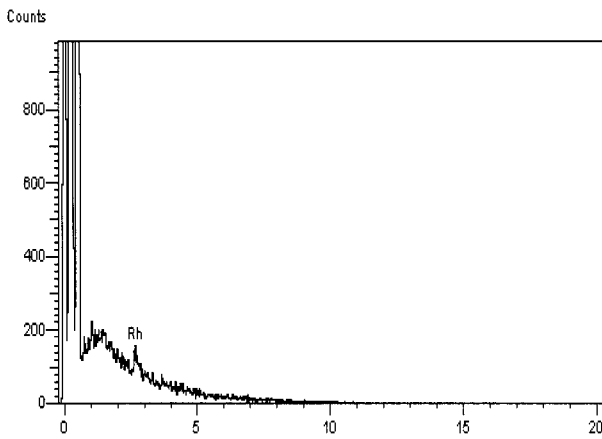


Fig. 4. EDS spectrum of EC-Rh(2 wt%) complexed membrane.

과를 나타낸 Fig. 3~4에서 보면 EC-Pt 착체막은 Pt Peak가 2.0875 keV에서 관찰되었으며, EC-Rh 착체막에서의 Rh peak가 2.7275 keV에서 관찰할 수 있었다. 이 결과로 EC-금속 착체막이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. EC-금속 착체막의 구조 분석

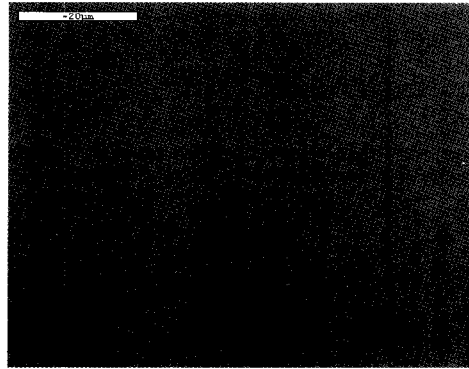
EC막과 EC-금속 착체막의 금속염 조성비별 sample의 표면 구조와 단면구조를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 표면구조의 경우 EC-Pt 착체막의 경우 순수 EC막의 비해 조성비가 증가할수록 표면이 거칠어지며, 응집(agglomeration)현상이 나타나는 것을 볼 수 있었다. 이것은 Pt 금속염의 함량이 증가할수록 EC-금속 착체막 내에서 더 이상 결합하지 못하고 금속 착체막

내에 응집되어 있는 상태라고 생각된다. 이러한 현상은 EC-Rh 착체막에서도 확인 할 수 있었다. 즉, 다량의 금속염 자체가 EC-금속 착체막 내에서 응집이 되어 있는 것을 볼 수 있다. 단면구조에서는 순수 EC막에 비해 금속염 조성이 증가하면서 단면구조가 조밀해짐을 보였지만, 큰 변화는 관찰되지 않았다.

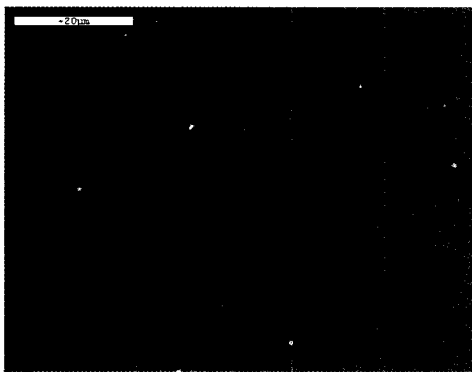
3.3. EC-금속 착체막의 기체투과 측정

EC막과 금속염의 조성비에 따른 Pt 및 Rh 착체막의 산소, 질소, 이산화탄소, 메탄의 투과도와 선택도를 Fig. 7~Fig. 12에 나타내었다. Fig. 7에서 EC-Pt 착체막과 EC-Rh 착체막의 산소투과도를 비교하면 Pt 0.5 wt%일 때와 Rh 0.3 wt%일 때 최대이며, 각각 순수 EC막에 비해 40%, 29% 정도 향상되었음을 알 수 있다. 이 결과 Pt 금속염이 Rh 금속염에 비해 산소투과도에 더 많은 영향을 줄 수 있다는 것을 알 수 있으며, 이것은 Pt이 Rh에 비하여 산소와의 친화력이 더 우수한 결과라고 생각된다. 질소투과 측정결과(Fig. 8) 착체막내의 Pt과 Rh의 함량이 각각 0.5 wt%, 1 wt%일 때 최대투과도를 보였으며, 각각 39%, 17% 향상되었음을 알 수 있다. 이산화탄소투과 측정(Fig. 9)의 경우에는 Pt과 Rh의 함량이 1 wt%일 때 동일하게 최대투과도를 나타내었으며, 각각 순수 EC막보다 15%, 45% 향상된 결과를 가져왔다. 이 결과로 Pt 금속염에 비해 Rh 금속염이 이산화탄소투과도에 더 많은 영향을 줄 수 있다는 것을 알 수 있다. 메탄의 투과도실험의 경우(Fig. 10)도 이산화탄소의 측정결과와 동일하게 Pt과 Rh의 함량이 1 wt%일 때 모두 최대투과도를 나타내고 있으며, 순수 EC막에 비해 각각 46%, 51% 향상되었음을 알 수 있다. 그러나 산소투과도에서 보듯이 금속염의 조성이 1wt%이상으로 갈수록 오히려 투과도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 SEM에서 보듯이 과도한 금속염의 첨가가 오히려 금속 착체막내에 응집을 발생시키고 따라서 기체투과를 도리어 방해한 결과라고 할 수 있다. 이산화탄소와 메탄의 경우에도 비슷한 경향을 볼 수 있다. 각각 금속염 조성이 2 wt%일 때 이산화탄소와 메탄의 투과도가 서서히 감소하다 각각 4 wt%일 때 순수 EC막보다 더 감소하였다.

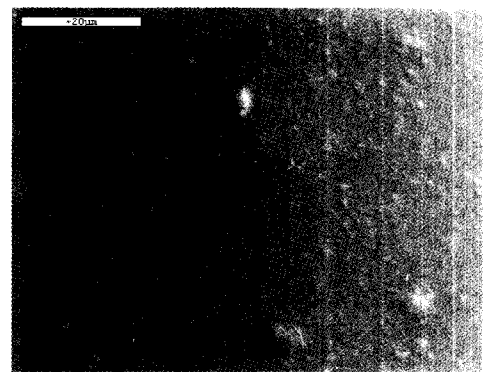
Fig. 11은 산소/질소 선택도를 보여준다. Pt함량이 1 wt%, Rh함량은 0.3 wt%일 때 산소/질소 선택도의 최대를 보여주었으며, 각각 37%, 29% 향상된 결과를



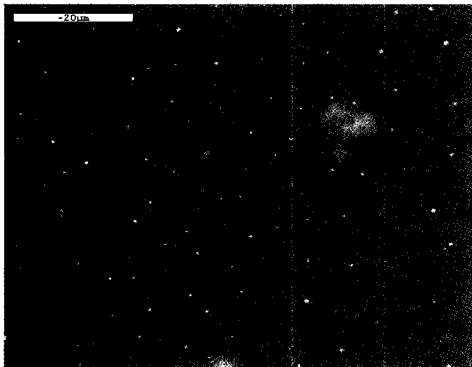
(a) EC Pure



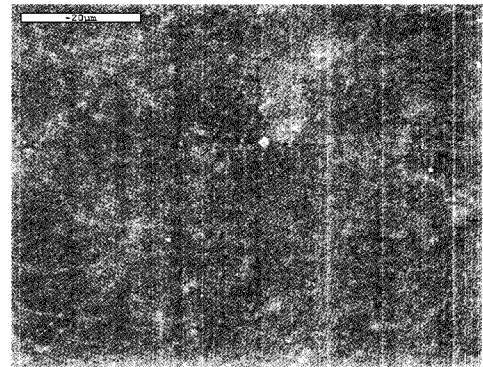
(b) EC-Pt(0.3 wt%)



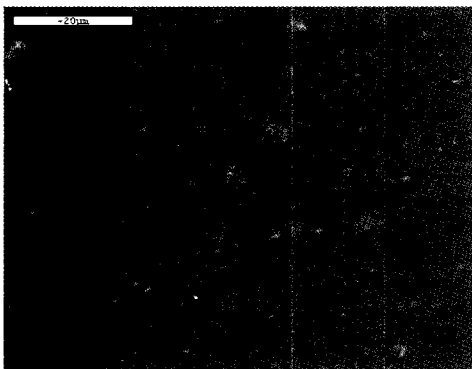
(c) EC-Pt(0.5 wt%)



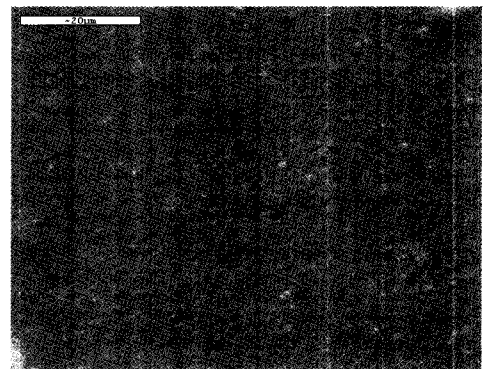
(d) EC-Pt (1.0wt%)



(e) EC-Pt (2.0wt%)



(f) EC-Pt(3.0 tw%)



(g) EC-Pt(4.0 wt%)

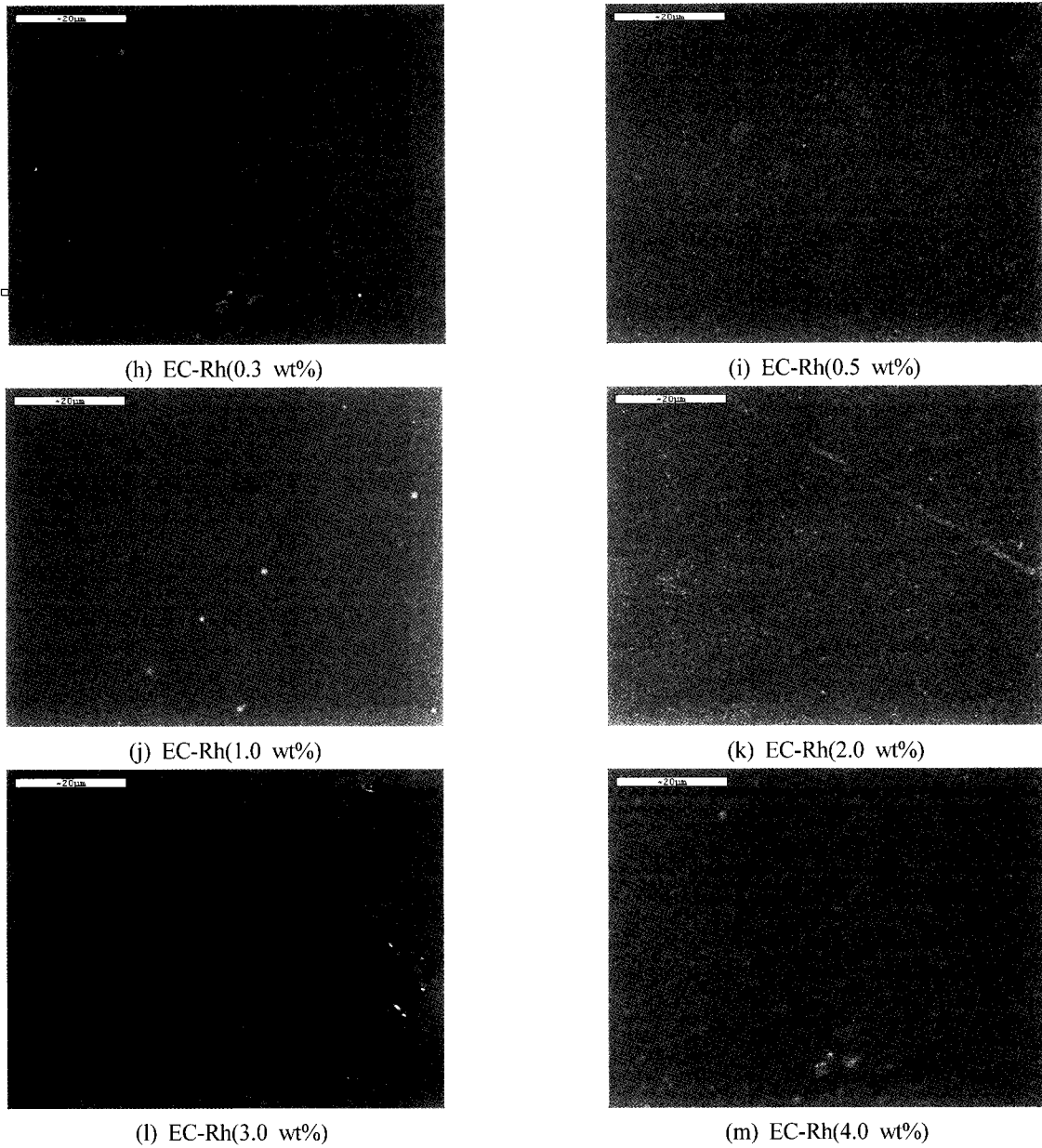
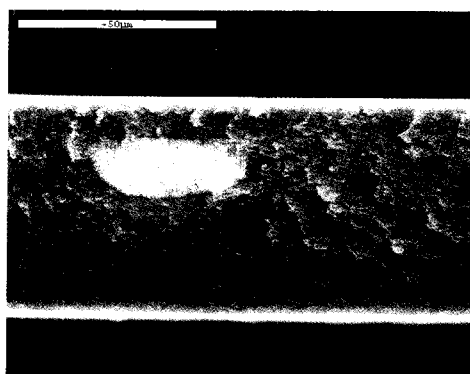


Fig. 5. SEM micrographs of the surface of EC, EC-Pt, and EC-Rh complexed membranes. ($\times 1500$, scale bar=20 μ)

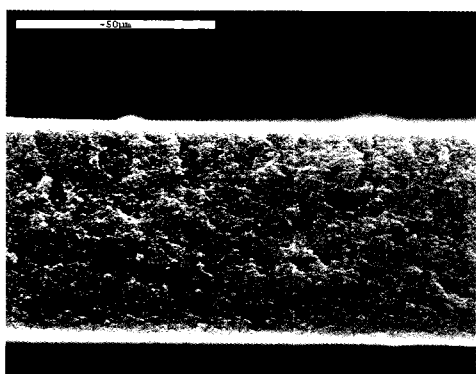
가져왔다. 그러나 이산화탄소/메탄의 선택도의 경우 (Fig. 12)에는 Pt과 Rh 금속염의 영향이 크지 않았음을 알 수 있다.

Pt과 Rh 금속염의 최적조성을 분석하면, 산소/질소의 경우에는 Pt이 0.5 wt%일 때 최대의 산소투과도를 보여주지만, 선택도를 고려할 경우에는 Pt함량이 1 wt%일 때 최대의 조건이 된다. 이 경우 산소투과도에서 Pt의 함량이 1 wt%와 0.5 wt%일 때 별 차이가 없으므로 산소/질소가 관련된 기체투과에는 Pt의 함량이 1 wt%

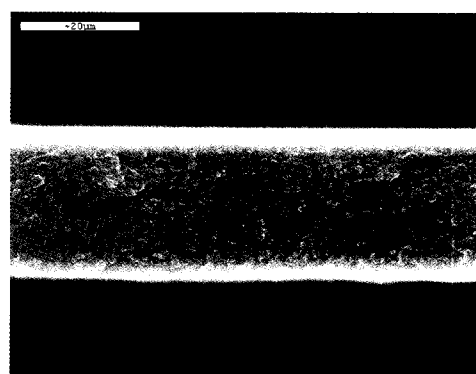
일 때가 EC-Pt 착체막의 최적제막조건이 된다. Rh의 경우에는 0.3 wt%일 때 최대의 산소투과와 최대의 산소/질소 선택도를 보이므로 EC-Rh 착체막의 최적제막 조건이 된다. 이산화탄소/메탄의 경우, Pt함량이 1 wt%일 때 최대의 이산화탄소투과를 얻을 수 있지만 선택도(이산화탄소/메탄)가 고려될 경우 0.5 wt%의 Pt일 때 최대의 투과도를 얻는 동시에 이산화탄소의 투과도는 최대의 투과도와 비교하여 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 따라서 이산화탄소/메탄의 기체분리특성을 위한



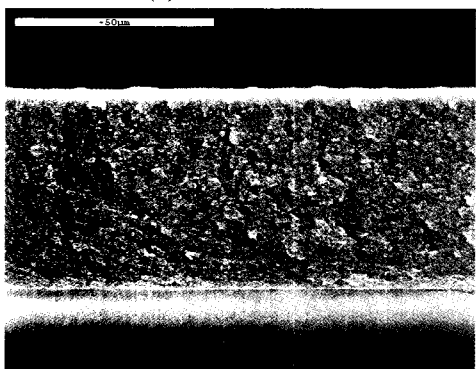
(a) EC Pure



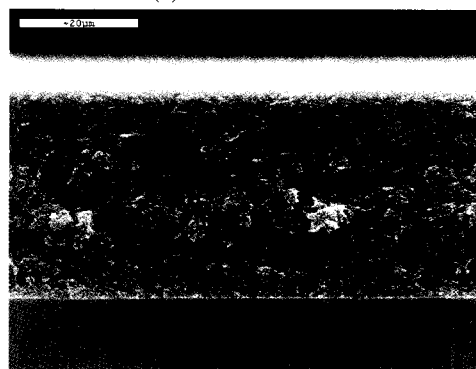
(b) EC-Pt 0.3wt%



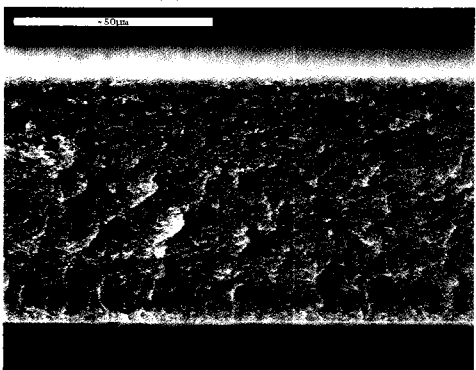
(c) EC-Pt 0.5wt%



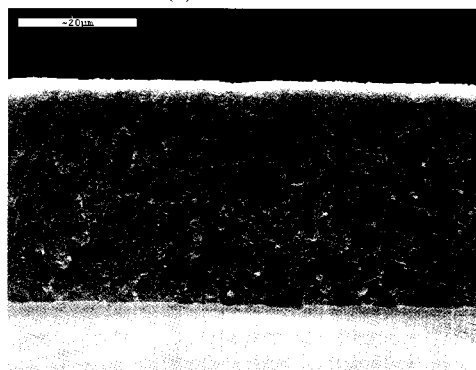
(d) EC-Pt 1wt%



(e) EC-Pt 2wt%



(f) EC-Pt 3wt%



(g) EC-Pt 4wt%

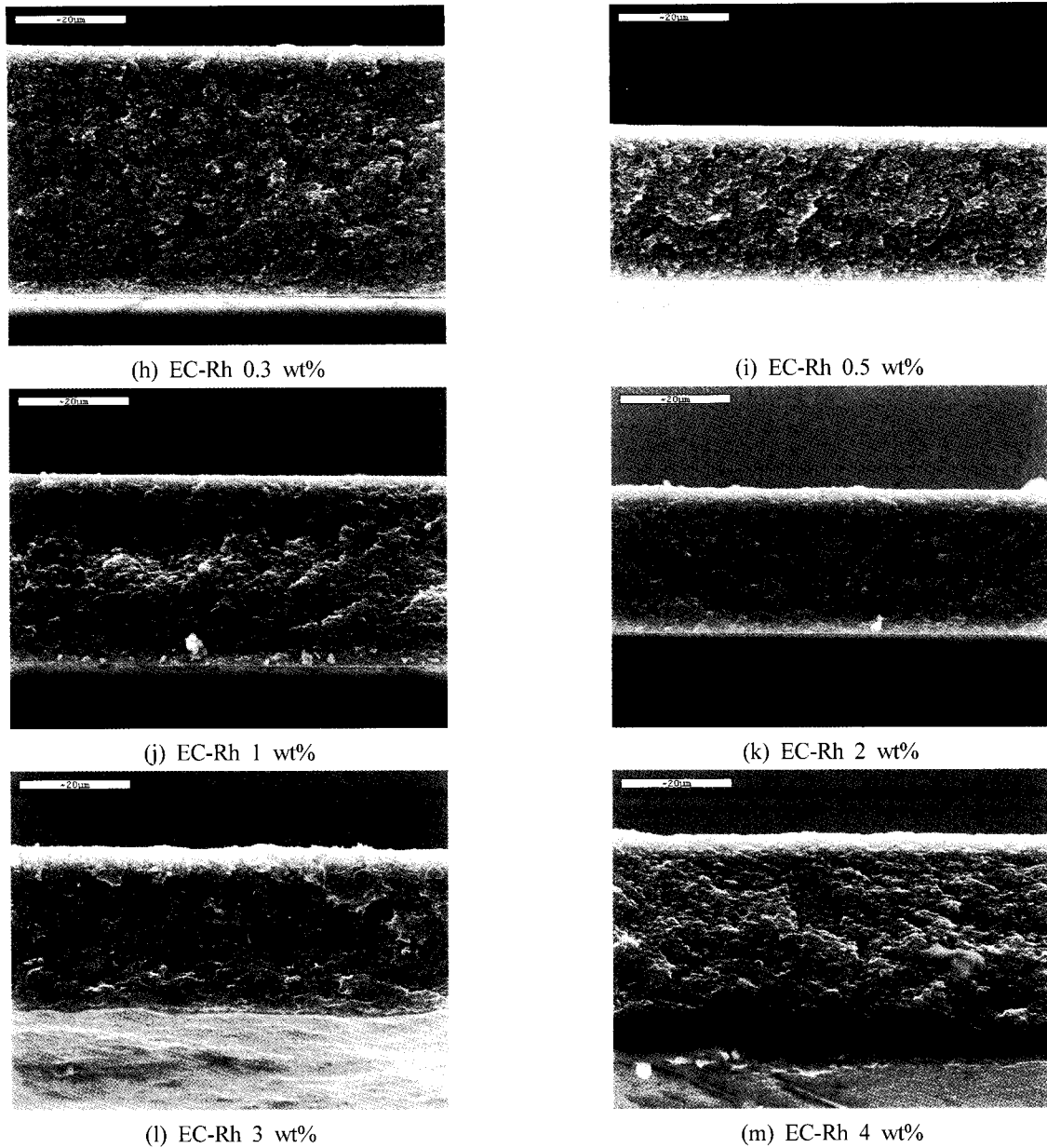


Fig. 6. SEM micrographs of the cross-section of EC, EC-Pt, and EC-Rh complexed membranes. ($\times 1500$, scale bar=20 μ)

EC-Pt 착체막의 제막조건은 Pt이 0.5 wt%일 때 최적의 조건임을 알 수 있다. EC-Rh 착체막의 경우에는 Rh의 함량이 1 wt%일 때 최적의 제막조건임을 알 수 있다. 결과적으로 Pt 금속염은 산소와 메탄의 투과도에, Rh 금속염은 이산화탄소와 메탄의 투과도에 큰 영향을 주었으며, EC-Pt 착체막, EC-Rh 착체막 모두 이산화탄소 및 메탄의 회수 분리에 활용 가능하다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 선택도가 우수한 고분자 물질에 특정 기체와의 친화력이 우수한 금속염을 혼합하여 선택도의 감소 없이 투과도를 향상시킬 수 있는 고분자-금속 착체막을 제조하는데 목적을 두고 실시하였으며, 결과 금속염의 조성에 대한 제한성을 가진다는 것을 알 수 있었다. 또한 제조된 고분자-금속 착체막의 활용범위를 더욱 넓히기 위하여 기체의 종류에 대한 투과 특성을

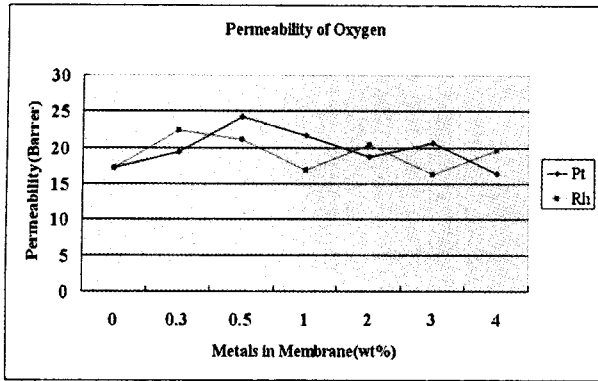


Fig. 7. Permeability of oxygen depending on the composition of metals in the EC-metal complexed membranes.

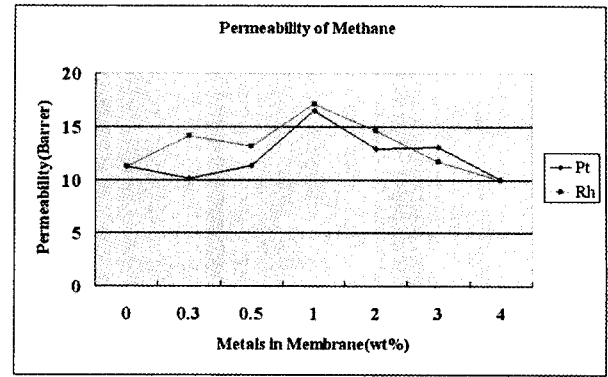


Fig. 10. Permeability of methane depending on the composition of metals in the EC-metal complexed membranes

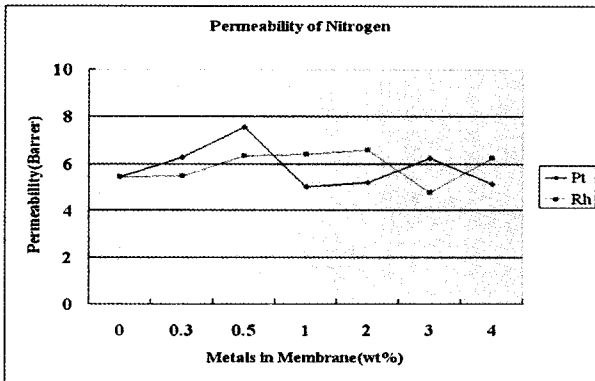


Fig. 8. Permeability of nitrogen depending on the composition of metals in the EC-metal complexed membranes.

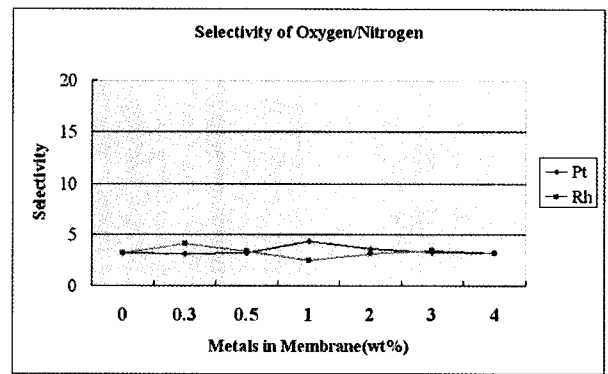


Fig. 11. Selectivity of oxygen/nitrogen with various composition of metals in the EC-metal complexed membranes.

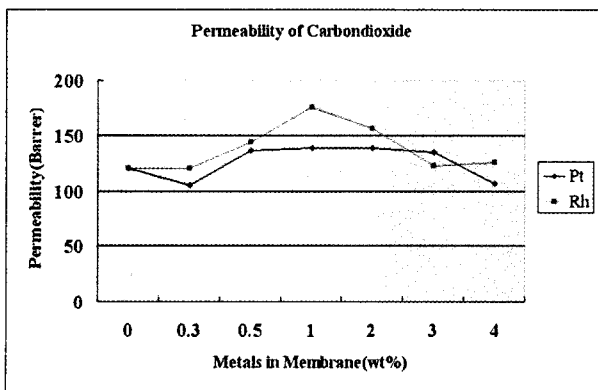


Fig. 9. Permeability of carbon dioxide depending on the composition of metals in the EC-metal complexed membranes.

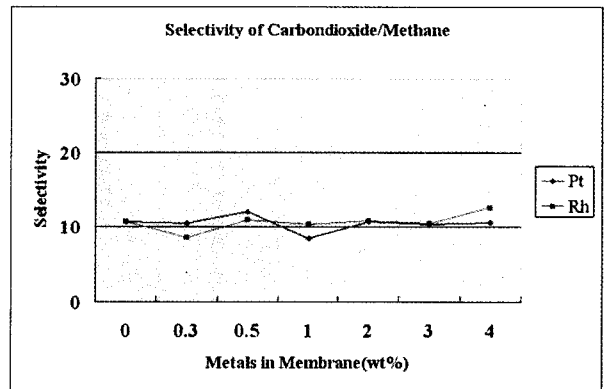


Fig. 12. Selectivity of carbon dioxide/methane with various composition of metals in the EC-metal complexed membranes.

을 분석하고, 특히 환경오염의 주원인이 되고 있는 이산화탄소의 회수와 쓰레기 매립장에서 발생하는 메탄 가스의 분리회수에도 활용될 수 있는 금속-착체막의

제작조건을 확립하고자 하였다. 본 연구로써 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. EC에 대하여 금속염의 조성을 변화시키면서 EC-

금속 착체막을 제조하였으며, FT-IR과 EDS를 통한 성분 분석 결과 FT-IR에서 용매 NMP에 의한 peak 변화를 관찰함으로써 반응이 용이하게 진행되었음을 알 수 있었고, EDS의 결과로 막 내에 금속염이 착체 되어있음을 확인하였다.

2. SEM을 통한 구조 분석으로 금속염의 조성비에 따른 변화를 관찰하였으며, 금속염이 EC에 고르게 분산이 이루어지지 못함으로 인하여 표면에서 응집 현상을 볼 수 있었다. 단면의 경우 큰 변화는 없었으나, 금속염으로 인한 조밀한 구조를 형성하였다.

3. 기체투과측정결과 산소 투과도는 EC-Pt(0.5 wt%), EC-Rh(0.3 wt%)일 때 최대이며, EC막보다 각각 40%와 29% 향상되었다. 이산화탄소의 경우 최대투과도는 EC-Pt(1.0 wt%)(40% 향상), EC-Rh(1.0 wt%)(45% 향상)이었으며, 메탄 투과도는 EC-Pt(1.0 wt%), EC-Rh(1.0 wt%)일 때 최대이며, EC막보다 각각 46%, 51% 향상되었다.

4. 선택도의 경우에는 Pt과 Rh 두 금속염 모두 큰 영향을 주지 못하였다.

5. 산소/질소 분리용 EC-금속 착체막의 최적제막조건은 Pt의 함량이 1 wt%, Rh의 함량이 0.3 wt%일 때이며, 이산화탄소/메탄 분리용 EC-금속 착체막은 Pt 함량이 0.5 wt%, Rh 함량이 1 wt%일 때 최적의 성능을 보여 주었다.

6. 기체투과특성 분석 결과 Pt 금속염의 경우 산소와 메탄의 투과도에 Rh 금속염의 경우 이산화탄소와 메탄 투과도에 영향이 있음을 알 수 있었다. 또한 일반적으로 투과도가 증가하면 선택도가 감소하는 경향을 보이거나 본 연구에서는 선택도의 감소는 관찰할 수 없었다. 이로써 금속염으로 인해 선택도의 감소 없이 기체 투과도를 증가시킨다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. Baker, *Membrane Technology*, **138**, 5, (2002).
2. E.R. Hensema, *Adv. Mater.* **6**, 269, (1994).
3. J.H. Kim, S.Y. Ha, and Y.M. Lee, *J. Membr. Sci.*, **190**, 179 (2001).
4. 전성우, 곽현, 배성렬, 멤브레인, **13**(2), 73 (2003).
5. A. Yamasaki, R. K. Tyagi, A. E. Fouda, T. Matsuura, and K. Jonasson, *J. Membr. Sci.* **123**, 89 (1997).
6. J. D. Le Roux and D. R. Paul, *J. Membr. Sci.*, **74**, 233 (1992).
7. E. F. Castro Vidaurrea, C. A. Achete, R. A. Simaob, and A. C. Habert, *Interactions with Materials and Atoms*, **175-177**, 732 (2001)
8. Chun Caoa, Tai-Shung Chung, Ye Liub, Rong Wangc, and K. P. Pramodab, *J. Membr. Sci.*, **216**(1-2), 257 (2003).
9. Shih-Hsiung Chena, Tung-Hsing Wub, Ruoh-Chyu Ruaanb, and Juin-Yih Laib, *J. Membr. Sci.*, **141**(2), 255 (1998).
10. 임지원, 전지현, 멤브레인, **11**(3), 133 (2001).
11. H. Nishide, M. Ohyanaagi, O. Okada, and E. Tsuchida, *Macromolecules*, **20**, 417 (1987).
12. J. M. Yang, G. H. Hsiue, *J. Membr. Sci.*, **87**, 233 (1994).
13. H.Hirai and N. Toshima, "Metal Catalysts", Y. Iwasawa, Ed., Reidel, Dordrecht, 87-140 (1986).
14. Hans-Dieter Lehmann, Wolfgang Eberhardt, and Michael Hanack, *J. Membr. Sci.*, **147**(1), 49 (1998).
15. K. M. Smith, "Porphyrin and Metalloporphyrins", Elsevier Scientific publishing co, New York, (1975).
16. E. Tsuchida, *J. Macromol. Sci. Chem*, **A13**(4), 545 (1979).
17. H. Nishida, M. Oyanagi, O. Okada, and E. Tsuchida, *Macromolecules*, **20**, 2312, (1987)
18. H. Nishida, M. Oyanagi, O. Okada, and E. Tsuchida, *Macromolecules*, **19**, 4494 (1986)
19. H. Nishida, M. Oyanagi, O. Okada, and E. Tsuchida, *J. Polym.*, **199**(7), 839 (1987).
20. H. Nishida, M. Oyanagi, O. Okada, and E. Tsuchida, *J. Phys. Chem*, **92**, 6461 (1988).