

SiO₂-B₂O₃ 막에 의한 수소/질소 혼합기체 분리

박진호·강태범[†]

상명대학교 화학과

(2004년 11월 25일 접수, 2004년 12월 16일 채택)

Separation of H₂/N₂ Gas Mixture by SiO₂-B₂O₃ Membrane

Jin-Ho Park and Tae-Bum Kang[†]

Department of Chemistry, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea

(Received November 25, 2004, Accepted December 16, 2004)

요약: 졸겔법에 의해 Si(OC₂H₅)₄-(CH₃O)₃B-C₂H₅OH-H₂O계로부터 다공성의 SiO₂-B₂O₃ 막을 제조하였다. SiO₂-B₂O₃ 막의 특성을 BET, IR spectrophotometer, X-ray diffractometer, SEM 과 TEM을 사용하여 조사하였다. 700°C에서 얻어진 SiO₂-B₂O₃ 막의 평균 기공직경은 0.0048 μm이고, 표면적은 354.398 m²/g이었으며, 입자의 크기는 7 nm인 무정형의 다공체이었다. SiO₂-B₂O₃ 막의 수소/질소 혼합 기체 분리 특성은 기체분리 압력을 달리하여 조사하였다. 25°C, ΔP 155.15 cmHg에서 수소/질소 혼합 기체를 분리하여 본 결과 SiO₂-B₂O₃ 막의 수소에 대한 real separation factor(α)는 4.68이었다. 그리고 투과셀의 압력차(ΔP)값이 증가할수록 real separation factor(α), head separation factor(β), tail separation factor($\bar{\beta}$) 값이 증가하였다.

Abstract: The porous SiO₂-B₂O₃ membrane was prepared from Si(OC₂H₅)₄-(CH₃O)₃B-C₂H₅OH-H₂O system by sol-gel method. In order to investigate the characteristics of this membrane, we examined that using BET, IR spectrophotometer, X-ray diffractometer, SEM and TEM. At 700°C, the surface area of SiO₂-B₂O₃ membrane was 354.398 m², the median pore diameter was 0.0048 μm, and the particle size of SiO₂-B₂O₃ membrane was 7 nm. The separation properties of the gas mixture (H₂/N₂) through the SiO₂-B₂O₃ membrane was studied as a function of pressure. The real separation factor(α) of SiO₂-B₂O₃ membrane for H₂/N₂ gas mixture was 4.68 at 155.15 cmHg and 25°C. The real separation factor(α), head separation factor(β) and tail separation factor($\bar{\beta}$) were increased as the pressure of permeation cell increased.

Keywords: SiO₂-B₂O₃, function of pressure, gas mixture, separation factor

1. 서론

기체 분리를 위한 무기막은 그 구조에 따라 다공성 막과 비다공성 막으로 구분된다.

비다공성막은 특정 기체에 대해 선택도는 높으나 투과도가 매우 낮은 특성을 가지고 있다. 따라서 투과도를 높이기 위하여 매우 얇은 막을 만들어야 하는데 이 경우 막의 강도가 저하되는 단점이 있으며 비다공성막 제조에 사용되는 팔라듐이나 란탄늄 금속은 수소에 대한 선택성이 있어 팔라듐막[1-4], Pd-Ag 합금막[5], LaNi₅ 막[6]에 대한 연구가 진행되고 있으나 실용화에

어려움이 있다.

다공성막은 유리, 알루미나, 지르코니아 등이 있으나 기공이 커서 투과도는 크지만 Knudsen 확산에 의해 분리가 이루어지므로 선택도는 낮은 단점이 있다 [7-12]. 그러나 SiO₂ 등은 격자 구조에 극미세의 빈 공간이 존재하기 때문에 수소와 헬륨과 같은 작은 분자의 기체에 대해 높은 투과도를 갖는다고 알려져 있다 [13-21].

혼합기체 중 수소분리를 위한 다공성 유리막을 직접 제조하는 방법에는 용융법과 졸겔법이 있는데 용융법은 저 알칼리 붕규산 유리를 전이 온도와 액상 온도 사이 영역에서 열처리하면 알칼리와 B₂O₃는 용출되고 SiO₂가 96% 이상인 다공성 유리를 제조할 수 있으나

[†]주저자(e-mail : kangtb@smu.ac.kr)

기체분리에 적당한 기공크기를 갖는 막을 제조하는 데는 기술적인 어려움이 있다. 이에 비해 졸겔법은 장치가 간단하고 낮은 온도에서 소결이 가능하며 다양한 조성을 갖는 막 제조가 용이하고 입자 크기가 균일한 장점을 가지고 있다. 금속 화합물을 전구체로 졸을 제조하면 졸 입자들의 겔화 현상으로 고체상의 막이 형성되는데 제조된 막의 미세 구조는 졸의 미세구조에 의해 결정된다. 따라서 입자가 작고 균일할수록 작은 기공분포를 갖는 막 제조가 가능하다. 그러나 금속 알콕사이드의 가격이 비싸고 건조과정에서 균열을 일으키기가 쉽고 제조기간이 길다는 단점을 가지고 있다. 졸겔법에 의해서 SiO₂-B₂O₃ 계의 유리제조에 대한 연구보고[22-24]가 있기는 하나 지금까지 보고된 거의 대부분의 연구들은 괴상의 무공유리를 제조하는데 그 목적을 두고 있으며, 혼합기체 중 수소를 분리하기 위한 다공성 고순도 borosilicate 막제조에 대한 연구는 거의 없다.

본 연구에서는 졸겔법에 의해 TEOS (Tetraethylorthosilicate)-TMB(Trimethylborate)-C₂H₅OH-H₂O계로부터 borosilicate 막을 제조하고, H₂/N₂ 혼합 기체 분리를 통하여 막의 기체 분리 특성을 규명하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

2.1. Borosilicate 막의 제조

2.1.1. 시약

Borosilicate막을 제조하기 위해 사용한 출발 물질인 Tetraethylorthosilicate[Si(OC₂H₅)₄] (TEOS)와 Trimethylborate[(CH₃O)₃B] (TMB)는 미국 Aldrich사의 순도 98%인 시약을 사용하였다. 그리고 에탄올은 순도 99.9%인 영국 Haymen사제 특급품을 사용하였으며 가수 분해에 사용한 물은 2차 증류 후 초 순수 장치를 통과시켜 물의 전기 저항이 17.5 MΩcm 이상의 것들을 사용하였다.

2.1.2. 졸 용액의 제조

다공성 Borosilicate를 다음 식 (1)~(4)에 의해서 제조하기 위해

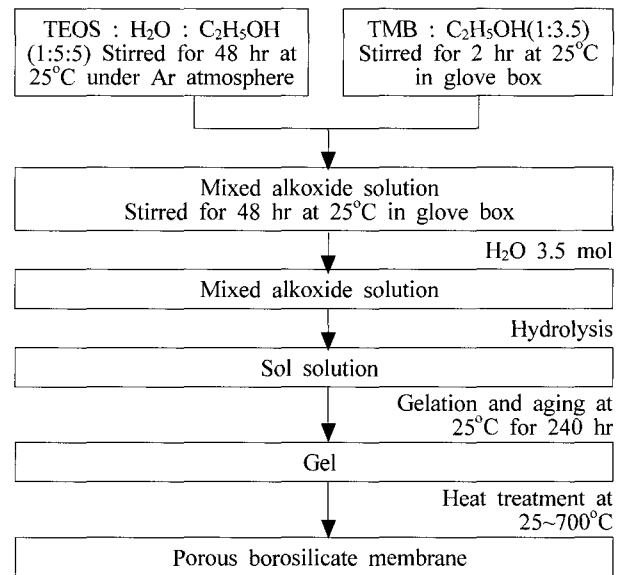
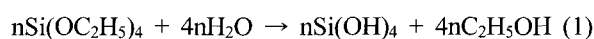
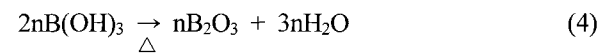
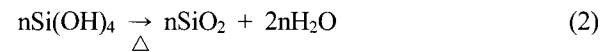


Fig. 1. Flow chart for preparation of borosilicate membrane.



TEOS : H₂O : C₂H₅OH의 1 : 5 : 5인 용액에 TMB : H₂O : C₂H₅OH의 몰비가 1 : 3.5 : 3.5인 용액을 가하여 TEOS : TMB의 몰비가 0.22가 되게 졸 용액을 제조하였다.

졸 용액을 제조하는 과정에서 금속 알콕사이드인 TEOS와 TMB는 공기 중의 수분이나 CO₂와 반응하기 때문에 이를 방지하기 위해 모든 실험을 아르곤 분위기 하에서 행하였다. 특히 TMB는 공기와 접촉하면 급격히 가수 분해하여 흰색의 고체가 생성되기 때문에 용액을 혼합하는 모든 과정은 아르곤 기체가 채워진 글로브 상자내에서 행하였다. TEOS는 TMB보다 가수 분해 속도가 상대적으로 느리기 때문에 TEOS를 먼저 가수 분해시킨 다음 여기에 TMB와 C₂H₅OH 혼합 용액과 물을 가하여 졸 용액을 제조하였다. 졸 용액을 제조하는 절차는 Fig. 1과 같다.

2.1.3. 겔의 건조 및 열처리

제조된 졸 용액을 진공 그리스로 코팅된 유리 용기

에 넣은 후 파라 필름으로 밀봉한 다음 25°C에서 겔화하였다.

습윤 겔은 건조 속도가 빠르면 겔체에 균열이 발생하게 되므로 습윤 겔이 들어있는 유리 용기를 파라 필름으로 밀봉한 다음 바늘로 구멍을 뚫어 건조 속도를 조절하였다.

건조된 겔체의 열처리는 실온에서 300°C까지는 0.1°C/min로 승온하고, 100°C와 200°C에서 각각 2시간 유지하였으며 300~700°C 온도범위에서는 0.5°C/min로 승온하고 100°C 승온될 때 마다 10시간씩 유지하였다. 그리고 졸 용액의 제조에서부터 SiO₂-B₂O₃막 제조의 전 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 분석 및 측정

겔체를 열처리하여 얻은 막의 기공면적, 기공직경, 밀도, 기공율은 Micrometrics사 model Autopore II 9220 (U.S.A) Porosimeter를 사용하여 측정하였으며, 표면적은 Micrometrics사 model ASAP 2010 (U.S.A) BET를 사용하여 측정하였다.

막의 적외선 분광분석은 Brucker사 model IFS-28CS (Germany) 적외선 분광분석기를 사용하여 KBr pellet 법에 의해서 파수 400~4000 cm⁻¹ 범위에서 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

소결하여 얻은 막의 결정구조를 확인하기 위해 사용된 X-선 회절 분석기는 Rigaku사 model D/max IIIA(Japan)로 측정 시 사용된 Target는 CuK α, filter는 Ni로, 측정각도(2θ)는 5°~80° 범위였다.

막의 입자의 크기는 Hitachi사 model S-4200 주사전자현미경(SEM) (Japan)을 이용하여 가속 전압 15 kV, 배율 1.5×10⁵배 조건하에서 촬영하였다.

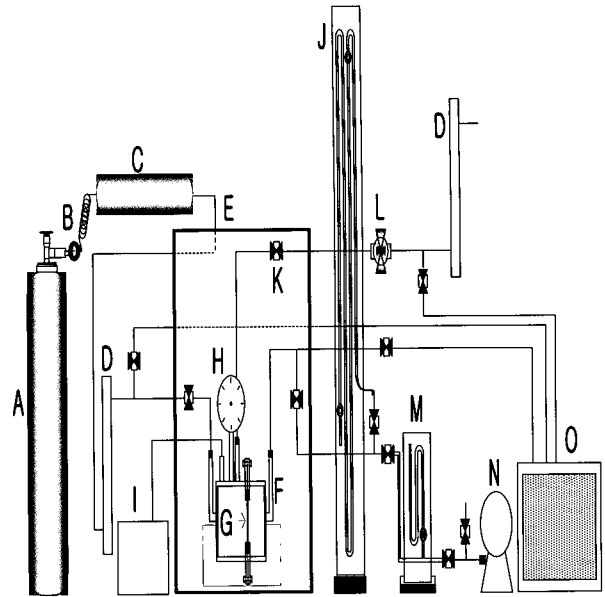
막의 삼차원상의 구조는 Philip사 model CM-30 투과전자현미경(TEM) (Netherland)을 사용하여 가속 전압 200 kV, 배율 4700배 조건으로 관찰하였다.

2.3. 수소/질소 혼합기체 분리

2.3.1 혼합기체분리

검량선 작성과 혼합 기체 제조를 위해 사용된 수소와 질소의 순도는 99.999%였으며, 혼합기체 분리에 사용된 혼합기체중 수소의 몰 %는 38.5%이었다.

수소-질소 혼합기체 분리 장치는 Fig. 2와 같이 자체 제작하여 사용하였다.



A : H₂/N₂ gas mixture bomb I : Temperature controller
 B : Pressure regulator J : Manometer
 C : Ballast K : Valve
 D : Flow meter L : Microneedle valve
 E : Dry oven M : Vacuum manometer
 F : Permeation cell N : Vacuum pump
 G : Membrane O : Gas chromatography
 H : Pressure gauge

Fig. 2. Experimental apparatus for the gas separation.

2.3.2. 분리인자 계산

투과셀의 전반적인 특성을 나타내는 real separation factor(α)는 (5)식에 의해서 구하였다.

$$\alpha = \frac{y_o^A}{1 - y_o^A} / \frac{x_o^A}{1 - x_o^A} \tag{5}$$

y_o^A는 투과한 혼합 기체 중 수소의 몰분율이고, x_o^A는 투과하지 못하고 방출된 혼합 기체 중 수소의 몰분율이다. 또한 투과셀의 분리특성을 조사하는데 중요한 인자로 사용되는 head separation factor(β)와 tail separation factor(β̄)는 (6)식과 (7)식에 의해서 구하였다.

$$\beta = \frac{y_o^A}{1 - y_o^A} / \frac{x_i^A}{1 - x_i^A} \tag{6}$$

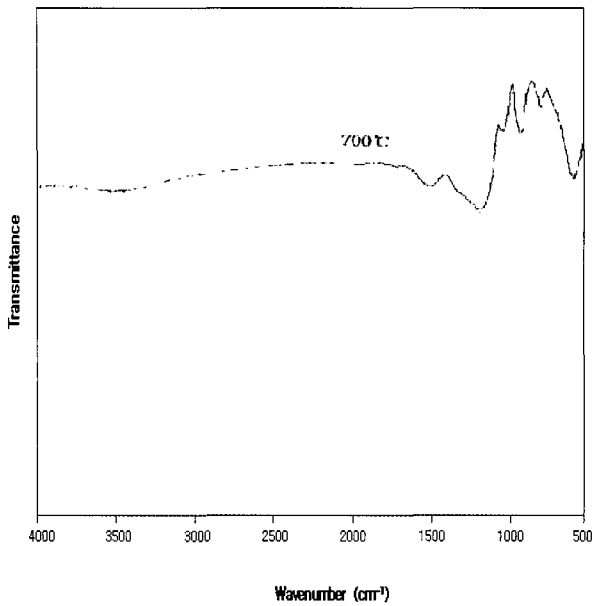


Fig. 3. Infrared spectra of heat treated gel at 700°C.

$$\bar{\beta} = \frac{x_i^A}{1 - x_i^A} / \frac{x_o^A}{1 - x_o^A} \quad (7)$$

x_i^A 는 공급되는 혼합 기체 중 수소 기체의 몰분율이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Borosilicate 막의 특성

TEOS : H₂O : C₂H₅OH의 몰비가 1 : 5 : 5인 용액에 TMB : H₂O : C₂H₅OH의 몰비가 1 : 3.5 : 3.5인 용액을 가하여 TEOS : TMB의 몰비가 0.22인 졸 용액을 제조하고 이 용액을 겔화시켜 가열 프로그램에 의해서 700°C까지 열처리한 것을 적외선 분광 분석, X-선 회절 분석, SEM 그리고 TEM 관찰 결과를 Fig. 3~6에 나타내었다.

3.1.1. 물리적 특성

Porosimeter의 측정에 의하면 제조된 borosilicate 막의 전체 기공 면적은 5.639 m²/g이고, 평균 기공 직경은 0.0048 μm이며, 겔보기 밀도는 1.4120 g/mL이었으며 다공성은 1.36%이었으며, BET 측정에 의하면 표면적은 354.398 m²/g이었다. Porosimeter와 BET 측정결과 얻어진 값들로 미루어 볼 때 700°C에서 제조된 boro-

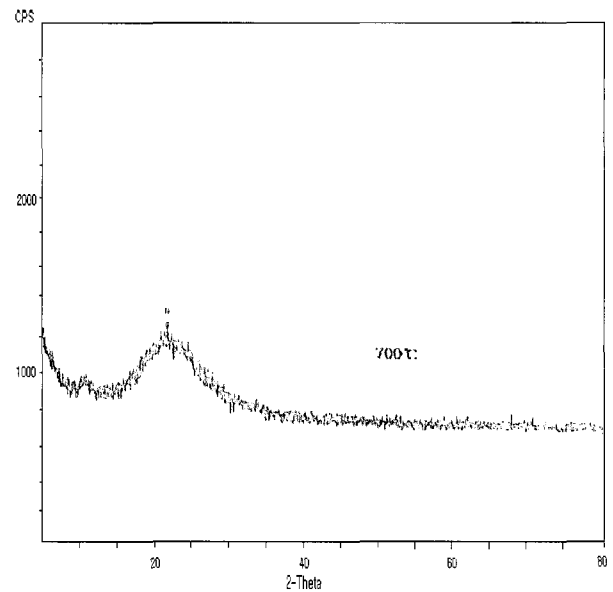


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of heat treated gel at 700°C.

silicate 막은 표면적이 크고 평균기공이 작은 다공성 물질인 것으로 판단된다. 이와 같이 TEOS-TMB-C₂H₅OH-H₂O 계로부터 표면적이 큰 다공성 물질이 얻어지는 이유는 반응식 (1)~(4)에 의해서 생성된 SiO₂와 B₂O₃가 막의 기본 골격을 이루고 건조과정에서 C₂H₅OH, CH₃OH, H₂O가 증발하면서 3차원상의 잉크 병 형태의 기공이 형성되기 때문인 것으로 판단된다.

3.1.2. 적외선 분광분석

Fig. 3은 제조된 borosilicate막의 적외선 분광분석 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 3을 보면 1417 cm⁻¹의 B-O 신축진동, 1083 cm⁻¹과 800 cm⁻¹의 Si-O-Si 신축진동, 676 cm⁻¹의 Si-O-B 굽힘진동, 460 cm⁻¹의 Si-O-Si 굽힘진동에 기인한 흡수띠가 나타나고 있다. 이와 같은 연구결과는 M. A. Villegas 등의 SiO₂-B₂O₃ 계 유리제조 결과와도 잘 일치하고 있다[23]. 이와 같은 내용으로 미루어 볼 때 TEOS-TMB-C₂H₅OH-H₂O 계로부터 얻어진 졸용액을 겔화하고 700°C까지 열처리하면 (1), (3) 반응식에 의해서 생성된 Si(OH)₄와 B(OH)₃가 열분해하여 SiO₂와 B₂O₃로 되고, =B-O-Si≡의 구조를 갖는 다공성 borosilicate가 생성되는 것으로 생각된다.

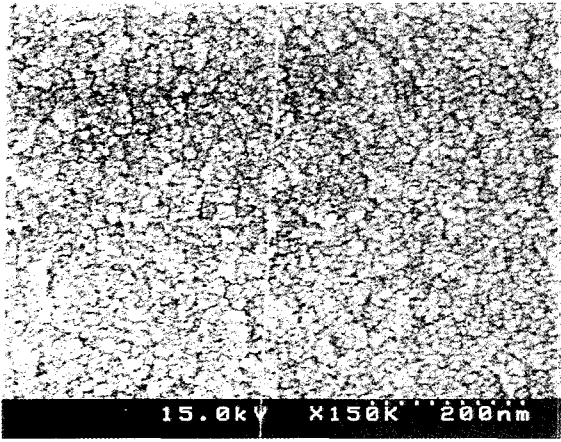


Fig. 5. SEM photomicrograph of heat treated gel at 700°C.

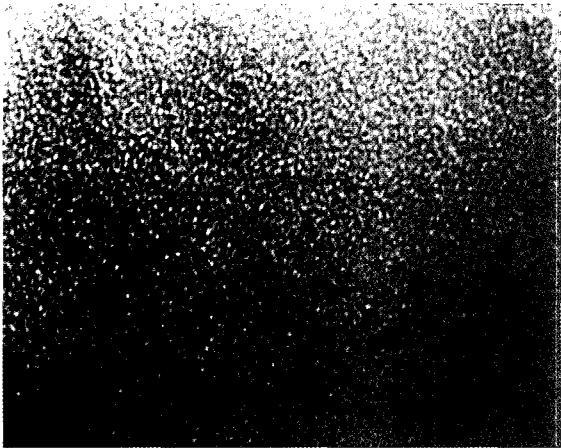


Fig. 6. TEM photomicrograph of heat treated gel at 700°C.

3.1.3. X-선 회절 분석

Fig. 4는 제조된 borosilicate 막의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. Fig. 4을 보면 2θ 값 $10\sim 40^\circ$ 범위에서 저각 산란 현상에 의한 넓은 X-선 회절 peak를 나타내고 있다. 이와 같은 내용으로 미루어 볼 때 700°C에서 열처리하여 얻은 borosilicate는 무정형으로서 다공성 유리라는 것을 암시하고 있다.

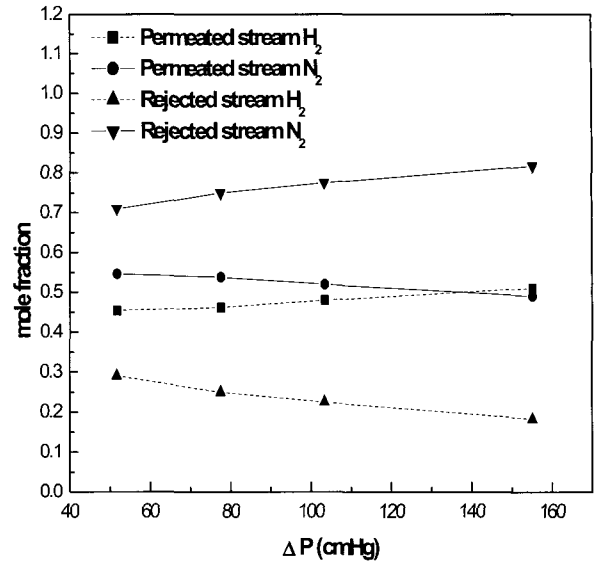


Fig. 7. Pressure effect on the mole fraction of hydrogen and nitrogen through borosilicate membrane.

3.1.4. SEM과 TEM 관찰

Fig. 5는 제조된 borosilicate 막의 SEM 관찰결과이고, Fig. 6은 TEM 관찰결과이다. Fig. 5의 SEM 관찰결과에 의하면 borosilicate 막을 구성하는 입자의 크기가 7 nm 정도로 비교적 작은 입자로 구성되어 있음을 알 수 있다. 그리고 Fig. 6의 TEM 관찰에 의하면 borosilicate 막내에 미세기공이 존재함을 알 수 있다.

3.2. 수소/질소 혼합 기체분리

H₂-N₂ 혼합 기체($X_{H_2}=0.385$)로부터 수소를 분리하기 위해서 제조된 borosilicate막을 투과셀 내에 부착하고 25°C에서 고압부와 저압부의 압력차(ΔP)를 51~155 cmHg 범위에서 변화시켜 가면서 혼합 기체분리 실험을 하여 얻은 결과를 Table 1과 Fig. 7~8에 나타내었다.

Fig. 7을 보면 ΔP 값이 증가하면 투과된 기체중의 수소의 몰 분율은 증가하고, 투과하지 못하고 방출된 기

Table 1. Pressure Effect on Separation of Gas Mixture through Borosilicate Membrane

ΔP (cmHg)	Feed stream		Permeated stream		Rejected stream		α	β	$\bar{\beta}$
	$x_i^{H_2}$	$x_i^{N_2}$	$y_o^{H_2}$	$y_o^{N_2}$	$x_o^{H_2}$	$x_o^{N_2}$			
155.15	0.385	0.615	0.510	0.490	0.182	0.818	4.68	1.66	2.81
103.43	0.385	0.615	0.480	0.520	0.225	0.775	3.18	1.47	2.16
77.57	0.385	0.615	0.462	0.538	0.250	0.750	2.58	1.37	1.88
51.72	0.385	0.615	0.454	0.546	0.290	0.710	2.04	1.33	1.53

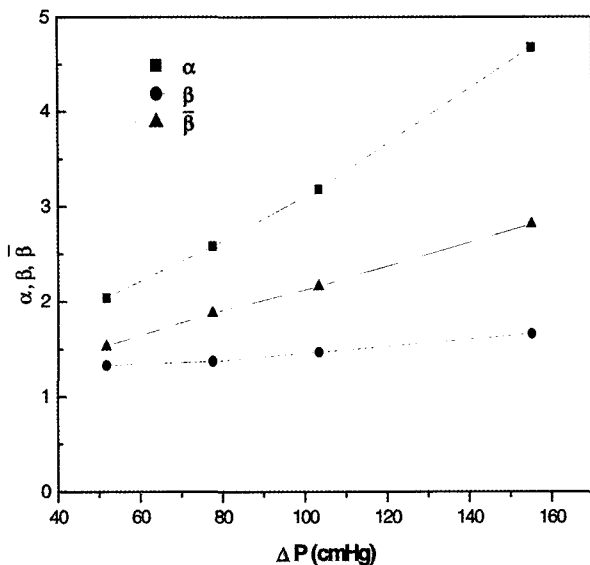


Fig. 8. Pressure effect with borosilicate membrane on separation factor(α), head separation factor(β), tail separation factor($\bar{\beta}$).

체중의 수소의 몰분율은 감소하는 현상을 나타내고 있다. 한편 ΔP 값이 증가하면 투과된 기체중의 질소의 몰분율은 감소하고, 투과하지 못하고 방출된 기체중의 질소의 몰분율은 증가하는 현상을 나타내고 있어 기체 분리 압력차(ΔP)값이 증가하면 혼합 기체 분리가 잘 되는 것으로 생각된다.

Fig. 8은 혼합기체 분리 실험결과를 (5)~(7) 식에 의해서 계산한 α , β , $\bar{\beta}$ 값을 나타낸 것이다. Fig. 8에서 보면 α , β , $\bar{\beta}$ 값은 ΔP 값이 증가하면 거의 직선적으로 증가하고 있으며, α 값은 ΔP 51.72 cmHg에서 2.04를 나타내고, 155.15 cmHg에서는 4.68을 나타내고 있다. Knudsen diffusion의 식 $P^{H_2} / P^{N_2} = \sqrt{M_{N_2} / M_{H_2}}$ 에 의한 이론적 Knudsen ideal separation factor 값이 3.73이고 Vycor glass인 경우 ideal separation factor 값은 3.45인 것으로 보고[25] 되었는데 본 실험에서 얻어진 real separation factor 값은 ΔP 155.15 cmHg에서 4.68을 나타내고 있다. 본 실험에서 얻어진 real separation factor 값과 Vycor glass인 경우에 얻어진 ideal separation factor 값을 비교하기에는 식을 정의하는 것이 서로 다르기 때문에 어려움이 있다. 그러나 Vycor glass는 용융법에 의해서 SiO₂와 알카리상을 상분리하여 얻어진 것이기 때문에 기공의 크기가 60 Å 정도로 크고 균일하지 못한 반면 본 연구에서 제조된 borosilicate

막은 졸겔법에 의해서 저온에서 제조되었기 때문에 평균기공의 크기가 48 Å 정도로 비교적 작고 균일하여 수소에 대한 분리능이 우수한 것으로 판단된다. 그리고 head separation factor(β)값과 tail separation factor($\bar{\beta}$) 값은 ΔP 값이 증가함에 따라 증가하는 현상을 나타내고 있고, 분리인자 값의 크기는 $\alpha > \bar{\beta} > \beta$ 순으로 나타나고 있다. ΔP 값이 증가함에 따라 분리인자 값이 증가하는 이유는 borosilicate가 H₂에 대한 선택성이 N₂에 대한 것보다 더 크기 때문에 압력이 증가함에 따라 H₂가 borosilicate 표면에 쉽게 흡착되기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

졸겔법에 의해서 Si(OC₂H₅)₄-(CH₃O)₃B-C₂H₅OH-H₂O 계로부터 다공성의 SiO₂-B₂O₃ 막을 제조하고 25°C에서 ΔP 값을 변화시켜가면서 수소-질소 혼합기체를 분리하여본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 질소 흡탈착 실험에 의하면 700°C에서 얻어진 borosilicate 막의 기공면적은 5.639 m²/g이고, 평균 기공직경은 0.0048 μ m이며, 겉보기 밀도는 1.4120 g/mL, 다공성은 1.36%이었으며, 표면적은 354.398 m²/g이었다.

2) 적외선 분광분석에 의하면 700°C에서 제조된 막은 =B-O-Si≡ 구조를 갖는 borosilicate 이었으며, X-선 회절분석에 의하면 결정형은 무정형이었다.

3) SEM과 TEM 관찰에 의하면 700°C에서 얻어진 borosilicate 막은 입자크기가 7 nm인 다공성 막이었다.

4) Borosilicate막에 의한 수소-질소 혼합 기체 분리에 의하면 압력차(ΔP) 값이 증가하면서 α , β , $\bar{\beta}$ 값이 증가하였으며, 25°C, ΔP 155.15 cmHg에서 α , β , $\bar{\beta}$ 값은 각각 4.68, 1.66, 2.81이었다.

감사의 글

이 연구는 상명대학교 부설 자연과학연구소 연구비의 지원으로 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

NOMENCLATURE

α : real separation factor

- β : head separation factor
 $\bar{\beta}$: tail separation factor
 M : molecular weight (g/mol)
 P : pressure (cmHg)
 $x_i^{H_2}$: mole fraction of hydrogen gas in the feed stream
 $x_i^{N_2}$: mole fraction of nitrogen gas in the feed stream
 $x_o^{H_2}$: mole fraction of hydrogen gas in the rejected stream
 $x_o^{N_2}$: mole fraction of nitrogen gas in the rejected stream
 $y_o^{H_2}$: mole fraction of hydrogen gas in the permeated stream
 $y_o^{N_2}$: mole fraction of nitrogen gas in the permeated stream

참 고 문 헌

- R. Govid and D. Atnoor, "Development of a composite palladium membrane for selective hydrogen separation at high temperature", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 594 (1991).
- S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, Y. Kude, T. Matsuda, and E. Kikuchi, "Separation of hydrogen through palladium thin film supported on a porous glass tube", *J. Membrane Sci.*, **56**, 303 (1991).
- N. M. Peachey, R. C. Snow, and R. C. Dye, "Composite Pd/Ta metal membranes for hydrogen separation", *J. Membrane Sci.*, **111**, 123 (1996).
- P. P. Mardilovich, Y. She, Y. H. Ma, and M. -H. Rei, "Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support", *AIChE J.* **44**(2), 310 (1998).
- S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, Y. Kude, T. Matsuda, and E. Kikuchi, "Separation of hydrogen through palladium thin film supported on a porous glass tube", *J. Membrane Sci.*, **56**, 303 (1991).
- G. Adachi, H. Nagai, and J. Shiokawa, "LaNi₅ film hydrogen separation", *J. Less-Common Metals*, **97**, L9 (1984).
- S. T. Hwang and K. Kammermeyer, "Surface diffusion in microporous media", *Can. J. Chem. Eng.*, **44**(2), 82 (1996).
- H. P. Hsieh, Inorganic membrane, *AIChE Symp. Ser.*, **84**(261), 1 (1988).
- H. P. Hsieh, Inorganic membrane reactors, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **33**, 1 (1991).
- Y. Shindo, T. Hakuta, H. Yoshitome, and H. Inoue, "Gas diffusion in microporous media in knudsen's regime", *J. Chem. Eng. Japan*, **16**(2), 120 (1983).
- Y. Shindo, T. Hakuta, H. Yoshitome, and H. Inoue, "Separation of gases by means of a porous glass membrane at high temperatures", *J. Chem. Eng. Japan*, **17**(6), 650 (1984).
- H. Inoue, Y. Shindo, T. Hakuta, and H. Yoshitome, "Separation of three-component gas mixture by means of a microporous glass membrane with cocurrent flow", *J. Chem. Eng. Japan*, **18**(6), 485 (1985).
- J. E. Shelby, "Molecular solubility and diffusion", in *Treatise on Materials Science and Technology*; ed. M. Tomozawa, and R. H. Doremus **17**, Academic Press, New York (1979).
- M. Naito, K. Nakahira, Y. Fukuda, H. Mori, and J. Tsubaki, "Process conditions on the preparation of supported microporous SiO₂ membranes by sol-gel modification techniques", *J. Membrane Sci.*, **129**, 263 (1997).
- R. M. de Vos and H. Verweij, "Improved performance of silica membranes for gas separation", *J. Membrane Sci.*, **143**, 37 (1998).
- Z. Shun-He, L. Chuan-Feng, L. Qing, and X. Xiu-Fen, "Supported mesoporous SiO₂ membrane synthesized by sol-gel-template technology", *Separation and Purification Technology*, **32**, 17 (2003).
- S. Morooka, S. Yan, K. Kusakabe, and Y. Akiyama, "Formation of hydrogen-permselective SiO₂ membrane in macropores of α -alumina support tube by thermal decomposition of TEOS", *J. Membrane Sci.* **101**, 89 (1995).
- T. B. Kang, H. K. Lee, and Y. T. Lee, "Prepara-

- tion of microporous silica membrane from TEOS-H₂O system and separation of H₂-N₂ gas mixture”, *Membrane Journal*, **10**(2), 55 (2000).
19. G. R. Gavalas, C. E. Megiris, and S. W. Nam, “Deposition of H₂-permselective SiO₂ films”, *Chem. Eng. Sci.*, **44**(9), 1829 (1989).
 20. R. A. Levy, E. S. Ramos, L. N. Krasnoperov, A. Datta, and J. M. Grow, “Microporous SiO₂/Vycor membranes for gas separation”, *J. Mater. Res.* **11**, 3164 (1996).
 21. B. N. Nair, T. Yamaguchi, T. Okubo, H. Suematsu, K. Keizer, and S. -I. Nakao, “Sol-gel synthesis of molecular sieving silica membranes”, *J. Membrane. Sci.* **135**, 237 (1997).
 22. M. A. Villegas, M. Aparicio, and A. Duran, “Thick sol-gel coatings based on the B₂O₃-SiO₂ system”, *J. Non-Crystalline Solids*, **218**, 146 (1997).
 23. M. A. Villegas and J. M. Fernandez Navarro, “Characterization of B₂O₃-SiO₂ glasses prepared via sol-gel”, *J. Materials Science*, **23**, 2464 (1988).
 24. Noboru Tohge, Atsunori Matsuda, and Tsutomu Minami, “Coating films of 20B₂O₃ · 80SiO₂ by the sol-gel method”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C-13 (1987).
 25. S. T. Hwang and K. Kammermeyer, “Surface diffusion in microporous media”, *Can. J. Chem. Eng.*, **44**(2), 82 (1966).