

## PDMS-NaA zeolite 혼합기지분리막에 의한 수소-질소 분리

강 태 범<sup>†</sup> · 홍 세 령\*

상명대학교 화학과, \*상명대학교 교양대학  
(2015년 6월 4일 접수, 2015년 6월 25일 수정, 2015년 6월 26일 채택)

### Separation of Hydrogen-Nitrogen Gases by PDMS-NaA zeolite Mixed Matrix Membranes

Tae Beom Kang<sup>†</sup> and Se Ryeong Hong\*

Department of Chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, Korea  
\*College of General Studies, Sangmyung University, Seoul 110-743, Korea  
(Received June 4, 2015, Revised June 25, 2015, Accepted June 26, 2015)

**요 약:** PDMS에 NaA zeolite를 0~40 wt% 가하여 PDMS-NaA zeolite 막을 제조하였다. SEM 관찰에 의하면 PDMS-NaA zeolite 막 내에 분산되어있는 NaA zeolite 입자의 크기는 2~5  $\mu\text{m}$ 이었다. PDMS-NaA zeolite 막의  $\text{N}_2$ 와  $\text{H}_2$  투과도는 막 내의 NaA zeolite 함량이 증가하면 증가하였고,  $\text{N}_2$ 보다는  $\text{H}_2$ 의 투과도가 더 컸다. 그리고 PDMS-NaA zeolite 선택성( $\text{H}_2/\text{N}_2$ )은 NaA zeolite 함량이 증가하면 증가하였다.

**Abstract:** PDMS-NaA zeolite membranes were prepared by adding 0~40 wt% NaA zeolite. Based on SEM observation, NaA zeolite was dispersed in the PDMS-NaA zeolite membranes with 2~5  $\mu\text{m}$ . The permeabilities of  $\text{H}_2$  and  $\text{N}_2$  gases through PDMS-NaA zeolite membranes increased as NaA zeolite contents increased and  $\text{H}_2$  gas had better permeabilities than  $\text{N}_2$ . The selectivity ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) of PDMS-NaA zeolite membranes increased as NaA zeolite contents increased.

**Keywords:** PDMS, NaA zeolite, hydrogen, nitrogen, permeability, selectivity

#### 1. 서 론

화석연료의 고갈과 환경문제의 해결책으로 내놓은 대체에너지 중 수소는 연료로 사용할 경우 극소량의  $\text{NO}_x$  발생을 제외하고는 공해물질을 생성하지 않으며 연료로서 사용하기가 간편하다.

수소는 가스나 액체로서 쉽게 수송할 수 있으며 고압 가스, 액체질소, 금속수소화물 등의 다양한 형태로 저장 이 용이하며, 물을 전기분해하여 무한정 제조할 수 있고, 수소는 산업용, 기초 소재로부터 일반연료, 연료전지 등 현재의 에너지 시스템에서 사용되는 거의 모든 분야에 이용될 수 있다. 이와 같이 대체에너지로서 중요한 수소가 산업현장에서 특히 암모니아 합성 공정에서 폐기체로

대기 중에 방출되어 버려지는 것들을 회수, 정제하여 재 사용할 필요가 있다. 혼합기체 중 수소를 분리하는 방법은 심냉법, 흡착법, 막분리법 등이 있는데 막분리법은 경제성과 효율성 측면에서 유리하다. 기체분리에 이용되는 고분자 막들은 낮은 내화학성, 내열성, 기계적 강도의 결함 등으로 사용이 제한적이다. 최근 기체분리막 재료로 주목받고 있는 PDMS는 낮은 유리전이온도, 낮은 표면 에너지, 열적 안정성, UV 및 산화 안정성, 탄성 거동, 유효성 등의 성질을 가지고 있다[1]. PDMS는 고무상 고분자로서 증기 상태의 기체를 처리하는데 우수한 재료이고 이산화탄소/질소 뿐만 아니라 VOCs/질소와 염소가스 처리에 널리 연구되고 있다[2-3]. PDMS는 기체투과도와 기계적 강도가 낮은 반면 기체에 대한 선택성이 크다.

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: kangtb@smu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-5360-4794>)

PDMS의 기계적 강도를 증가시키기 위해서 PDMS에 TEOS (tetraethyl orthosilicate)를 첨가하거나[4], zeolite, silica 등을 첨가하여 막을 제조하기도 한다[5-11]. 그리고 PDMS의 선택성을 향상 시키기 위하여 PDMS를 플라즈마 처리하거나[12] PDMS에 silicate를 첨가하기도 한다[13]. 이와 같이 고분자 막의 선택도와 투과도를 향상시키기 위하여 고분자 자체를 개질하거나 무기물을 첨가하여 막을 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자-무기막 제조에 사용되는 zeolite는 열적, 화학적 안정성을 가질 뿐만 아니라 분자크기의 규칙적인 세공구조를 갖는 고체상이기 때문에 미세세공을 갖는 무기막 형태로 제조될 수 있다. zeolite는 3~10Å 정도 크기의 균일한 세공을 가진 알루미늄 실리케이트의 일종으로서 선택적 흡착 또는 그의 촉매적 특성에 의하여 이온교환제, 촉매, 흡착제 및 탈수제, 나노 반응기 등의 공정에 적용할 수 있는 유용한 물질이다. Z. Gao 등은 zeolite 첨가는 고분자막의 유량과 분리도를 좋게 하며, 또한 고분자막의 세기와 flexibility도 그대로 유지되었으나, zeolite 고유성질을 잃어버리는 단점을 가지는 것으로 보고하였다[14]. 유기-무기 복합막의 장점은 기체투과도가 증가하면 선택도가 감소하는 단일막의 투과 특성을 상당부분 개선시키는 효과가 있다. 반면 고분자 내에서 입자들의 응집이 일어나거나 고분자와 무기입자간의 계면에서 빈 공간이 생기는 문제가 있다[15]. zeolite나 silica를 첨가한 고분자 재료의 투과도에 대한 학문적 연구로는 PDMS[poly(dimethylsiloxane)]를 위시한 고분자 분리막의 개발이 주류를 이루고 있는데 zeolite의 종류, 함량에 따른 기체 및 액체 분리 특성에 대한 연구가 많이 진행되었다[16-24].

본 연구에서는 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 혼합기체로부터 H<sub>2</sub>를 분리정제하기 위하여 H<sub>2</sub>에 대한 선택성이 우수한 PDMS에 NaA zeolite를 함량을 달리하여 가하여 PDMS-NaA zeolite 막을 제조하고, 막의 물리화학적 특성을 SEM에 의해 조사하였다. 그리고 PDMS-NaA zeolite 막에 대한 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 기체투과특성을 조사 연구함으로써 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 혼합기체로부터 H<sub>2</sub>를 분리정제하기 위한 막을 개발하는데 그 목적을 두었다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

막제조에 사용된 PDMS[poly(dimethylsiloxane)]는 Dow Corning 사제(U.S.A.) Sylgard 184를 사용하였다. 이 제품은 비닐그룹을 말단기로 가지고 있는 siloxane oligom-

ers와 활성수소기를 가지고 있는 siloxane crosslinkers에 Pt가 첨가된 경화제로 구성되어 있다. 그리고 NaA zeolite (Molecular Sieve 0.5)는 미국 Sigma Aldrich Co. 제 특급품을 사용하였다.

### 2.2. PDMS-NaA zeolite 막 제조

PDMS 단일막과 PDMS-NaA zeolite 막의 제조는 다음과 같은 절차에 의해서 제조하였다.

PDMS 단일막은 PDMS 9 g과 경화제 1 g을 실온에서 n-Hexane 10 mL에 넣은 후 15분 동안 교반하고, 교반한 PDMS를 유리판에 부어 film casting Knife로 casting하였다. 그리고 이것을 60°C의 진공건조기에서 24시간 동안 건조하여 증류수에 담귀 유리판으로부터 떼어내고 40°C의 진공건조기에서 24시간 동안 향량이 될 때까지 건조시켜 막을 제조하였다.

PDMS-NaA zeolite 막은 PDMS에 NaA zeolite를 1, 2, 4, 6, 10, 14, 20, 30, 40 wt%가 되도록 가한 다음 각 시료에 n-hexane을 10 mL 가하였다. 그리고 실온에서 1시간 동안 교반한 다음 경화제를 넣고 1시간 동안 교반하였다. 교반한 용액을 유리판위에 부은 후 film casting knife로 casting하고, 60°C의 진공 건조기에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조된 막을 증류수에 담귀 유리판으로 떼어내고 40°C의 진공 건조기에서 24시간 동안 함량이 될 때까지 건조시켜 막으로 사용하였다.

### 2.3. 분석 및 측정

막의 두께는 micrometer와 SEM에 의해서 측정하였다. PDMS-NaA zeolite 막의 표면과 단면을 관찰하기 위해 사용된 SEM은 일본 Hitachi사 Model S-4200이었다. SEM 관찰을 위해서 막을 액체질소에 담귀 급냉시킨 후 절단시켜 단면을 얻은다음 시료를 carbon tape로 붙인 스텝위에 고정시킨 후 Magnetron sputter coater를 통해 10 mA/0.008 mbar에서 120초 동안 금 코팅하고 10~13 kV에서 배율을 3 × 10<sup>3</sup>배로 하여 관찰하였다.

### 2.4. 기체투과실험

기체투과실험에 사용된 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>는 순도 99.9999%인 국산 (주)동진가스의 것을 사용하였다. 기체투과 실험장치는 Fig. 1과 같다. 기체가 투과하는 막의 유효면적은 12.6 cm<sup>2</sup>이고 지름은 6 cm이다. 기체투과실험은 3 kg/cm<sup>2</sup>, 25°C에서 행하였고, PDMS-NaA zeolite 막의 두께는 40 μm이었다.

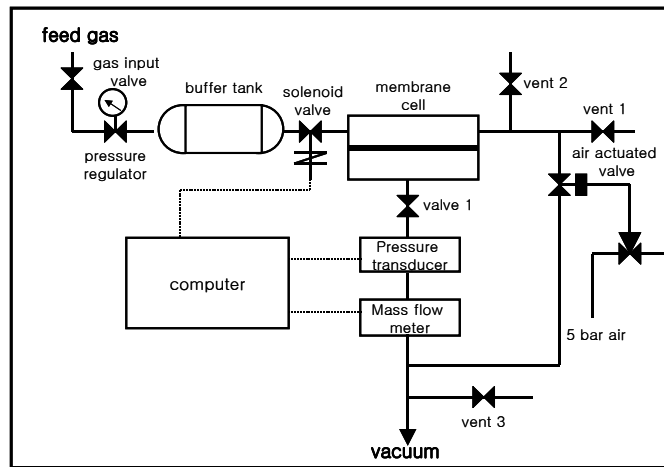


Fig. 1. Schematic diagram of gas permeation apparatus.

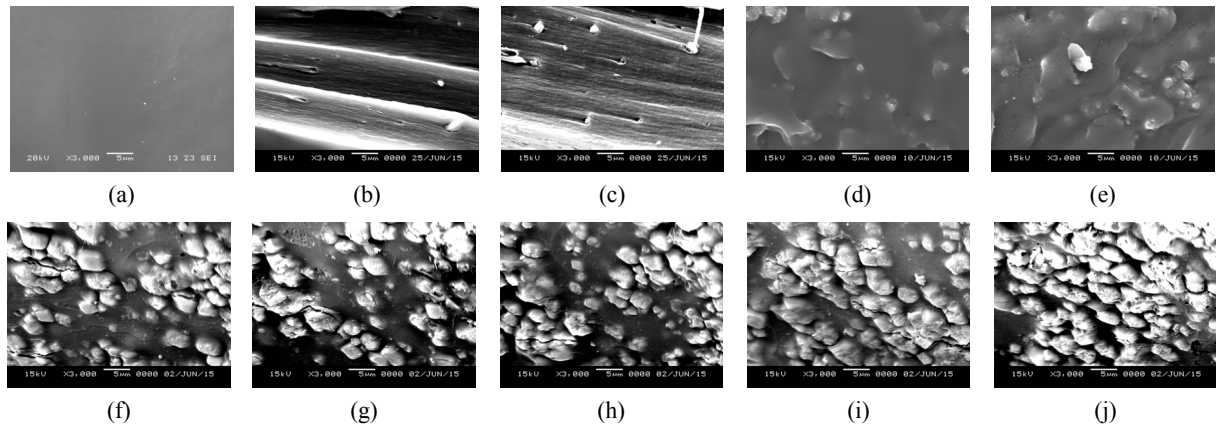


Fig. 2. SEM micrograph of cross sections of PDMS-NaA zeolite membranes : (a) 0 wt% (b) 1 wt% (c) 2 wt% (d) 4 wt% (e) 6 wt% (f) 10 wt% (g) 14 wt% (h) 20 wt% (i) 30 wt% (j) 40 wt%.

### 3. 결과 및 고찰

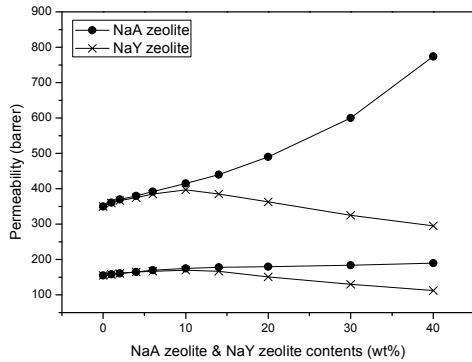
#### 3.1. PDMS-NaA zeolite 막의 물리화학적 특성

Fig. 2는 PDMS-NaA zeolite막의 단면을 배율 3000 배로 하여 SEM 관찰한 것이다. Fig. 2(a)는 PDMS 단일막을 SEM 촬영한 것인데 SEM 사진을 보면 비다공성 균질 치밀막임을 알 수 있다. Fig. 2의 (b)에서 (j)까지의 SEM 사진을 보면 NaA zeolite는 PDMS 내에 입자의 크기가 2~5 μm의 크기로 분산되어 있고 NaA zeolite 함량이 증가함에 따라 NaA zeolite가 입자의 밀도가 증가하는 현상을 나타내고 있다.

#### 3.2. PDMS-NaA zeolite 막의 NaA zeolite 함량에 따른 기체투과도

Fig. 3은 PDMS에 NaA zeolite와 NaY zeolite를 0~

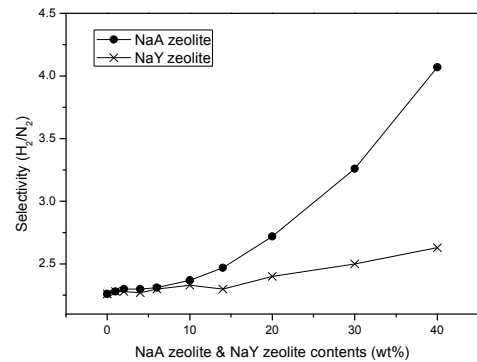
40 wt%를 가하여 얻어진 PDMS-NaA zeolite 막과 PDMS-NaY zeolite 막을 제조하고 이 막에 대한 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도를 비교하여 나타낸 것이다. 그리고 PDMS-NaY zeolite 막의 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도는 Ha의 것을 인용하였다[25]. Fig. 3을 보면 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도는 NaA zeolite 함량이 증가함에 따라 증가하는 현상을 나타내고 있고, N<sub>2</sub>의 기체투과도에 비해 H<sub>2</sub>의 투과도는 NaA zeolite 함량이 증가함에 따라 급격히 증가하는 현상을 나타내고 있다. 이와 같이 현상이 나타나는 이유는 PDMS에 가해진 NaA zeolite는 지름이 0.41 nm 크기의 기공을 가지고 있기 때문에 PDMS 내에서 NaA zeolite 함량이 증가하면 기공률이 증가하여 수소와 질소의 투과도가 증가한 것으로 생각된다. 그리고 N<sub>2</sub>보다 H<sub>2</sub>의 투과도가 큰 이유는 H<sub>2</sub>는 Lenard Jones 분자지름



**Fig. 3.** Comparing permeabilities of PDMS-NaA zeolite and PDMS-NaY zeolite membranes as a function of NaA zeolite and NaY zeolite contents.

이 0.28 nm이고 N<sub>2</sub>는 Lenard Jones 분자지름이 0.38 nm이기 때문에 H<sub>2</sub>는 기공의 크기가 0.41 nm인 NaA zeolite 기공을 쉽게 통과하지만, N<sub>2</sub>는 분자운동등을 고려하여 볼 때 N<sub>2</sub> 분자 한 개가 통과하기 힘들 정도로 NaA zeolite 기공이 작기 때문인 것으로 생각된다.

그리고 Fig. 3에서 보면 PDMS-NaA zeolite 막과 PDMS-NaY zeolite 막의 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 기체투과도는 서로 다른 경향을 나타내고 있다. 즉, PDMS에 가해지는 NaA zeolite와 NaY zeolite 함량이 10 wt%까지는 비슷한 경향을 나타내다가 10 wt% 이상에서는 NaA zeolite인 경우는 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도가 둘다 증가하는 현상을 나타내고, NaY zeolite인 경우는 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도가 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그리고 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 최대투과도는 PDMS-NaA zeolite 막의 경우는 NaA zeolite 40 wt%에서 각각 774 barrer와 190 barrer를 나타내었고, PDMS-NaY zeolite인 경우는 NaY zeolite 10 wt%에서 397 barrer와 170 barrer를 나타내었다[25]. 이와 같은 현상이 나타나는 이유는 NaA zeolite 기공크기는 0.41 nm이고 NaY zeolite 기공크기는 0.74 nm인데, NaA zeolite 기공크기는 NaY zeolite 기공크기보다 작지만 NaA zeolite는 PDMS 내에서 2~5 μm 크기로 분산되어 있고, NaY zeolite는 1 μm 크기로 분산되어 있기 때문에 입자크기가 큰 NaA zeolite 내로 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 기체의 투과가 용이한 것으로 생각된다. 그리고 NaY zeolite는 PDMS 내에 1 μm 크기의 작은 입자 상태로 분산되어있어 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과는 PDMS 내에 용해확산되는 경로가 길고 NaY zeolite입자 내 투과 경로는 짧아서 NaY zeolite 입자는 barrier 역할을 한 것으로 생각된다. 이러한 연구 결과는 Tantekin-Erslmaz 연구 결과와도 일치하고 있다[26]. 그리고 M. D. Jia 등



**Fig. 4.** Comparing Selectivities (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) of PDMS-NaA zeolite and PDMS-NaY zeolite membranes as a function of NaA zeolite and NaY zeolite contents.

의 연구보고에 의하면 PDMS에 silica를 33 wt% 첨가한 경우 H<sub>2</sub>의 투과도는 650barrer, N<sub>2</sub>는 280 barrer이었다고 하였다[19].

### 3.3. PDMS-NaA zeolite 막의 NaA zeolite 함량에 따른 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)

Fig. 4는 PDMS-NaA zeolite 막과 PDMS-NaY zeolite 막의 NaA zeolite와 NaY zeolite 함량 증가에 따른 N<sub>2</sub>에 대한 H<sub>2</sub>의 선택도를 비교하여 나타낸 것이다. 그리고 PDMS-NaY zeolite 막의 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) 값은 Ha의 것을 인용하였다[25]. Fig. 4를 보면 NaA zeolite 함량이 증가함에 따라 N<sub>2</sub>에 대한 H<sub>2</sub>의 선택도가 증가하는 현상을 나타내고 있다. 이와 같은 현상이 나타나는 이유는 PDMS에 NaA zeolite가 첨가되면 막의 기공률이 증가하게 되어 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도가 증가하게 되는데 이 경우 NaA zeolite 기공의 크기가 0.41 nm이기 때문에 Lenard Jones 분자지름이 0.28 nm인 H<sub>2</sub>는 NaA zeolite 함량이 증가하면 할수록 투과도가 더 크게 증가하지만, Lenard Jones 분자지름이 0.38 nm인 N<sub>2</sub>는 NaA zeolite 함량이 증가하더라도 N<sub>2</sub> 분자크기와 NaA zeolite 기공크기가 비슷하기 때문에 NaA zeolite 함량증가에 따른 N<sub>2</sub> 투과도의 증가가 H<sub>2</sub> 투과도 증가보다 더 작기 때문에 N<sub>2</sub>에 대한 H<sub>2</sub>의 선택도가 급격히 증가하는 것으로 생각된다.

그리고 Fig. 4에서 보면 PDMS-NaA zeolite 막과 PDMS-NaY zeolite 막의 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 NaA zeolite와 NaY zeolite 함량 10 wt%까지는 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)의 증가가 비슷한 경향을 나타내다가 10 wt% 이상에서는 PDMS-NaA zeolite 막의 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 급격히 증가

하는 현상을 나타내고, PDMS-NaY zeolite 막의 선택도 ( $H_2/N_2$ )는 서서히 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그리고 PDMS-NaA zeolite 막과 PDMS-NaY zeolite 막의  $N_2$ 에 대한  $H_2$ 의 최대 선택도는 NaA zeolite와 NaY zeolite 40 wt%에서 각각 4.07과 2.63을 나타내었다 [25]. 이와 같은 현상이 나타나는 이유는 PDMS에 첨가된 NaA zeolite의 기공크기는 0.41 nm이고, NaY zeolite 기공크기는 0.74 nm로서 NaY zeolite 기공의 크기가 더 크기는 하나, PDMS 내에 분산되어 있는 입자의 크기가 NaA zeolite는 2~5  $\mu m$ 이고, NaY zeolite는 1  $\mu m$ 이어서 NaA zeolite 입자크기가 더 크기 때문에  $H_2$ 와  $N_2$ 의 투과가 용이하고, 또  $N_2$ 보다는  $H_2$ 의 투과가 아주 용이하기 때문인 것으로 생각된다. 그런데 NaY zeolite인 경우는 기공의 크기는 0.74 nm이지만 입자들이 작아서  $H_2$ 와  $N_2$ 가 막을 통과하는데 NaY zeolite가 오히려 배리어 역할을 함으로써 NaY zeolite 함량 증가에 따른  $H_2$ 와  $N_2$ 의 투과도차가 크지 않아서 선택도( $H_2/N_2$ ) 증가가 작은 것으로 생각된다. 그리고 M. D. Jia 등의 연구보고에 의하면 PDMS에 silica를 33 wt% 첨가하였을 때  $N_2$ 에 대한  $H_2$ 의 선택도는 2.32이었다고 하였다 [19].

#### 4. 결 론

PDMS에 NaA zeolite를 함량을 달리하여 PDMS-NaA zeolite 막을 제조하고 막의 특성을 SEM에 의해서 조사하였다. 그리고  $H_2$ 와  $N_2$ 에 대한 투과실험을 하여 본 결과는 다음과 같다.

SEM 관찰에 의하면 PDMS 내에 분산되어 있는 NaA zeolite 입자의 크기는 2~5  $\mu m$  정도였다.

기체투과실험에 의하면 PDMS 내에 NaA zeolite 함량이 증가하면 기공률이 증가하여  $H_2$ 와  $N_2$ 의 투과도는 증가하였고,  $N_2$ 보다는  $H_2$ 투과도가 더 크게 증가하였다. 그리고  $H_2$ 와  $N_2$ 의 투과도는 PDMS-NaA zeolite 막이 PDMS-NaY zeolite 막보다 더 크게 나타났다.

PDMS-NaA zeolite 막의 선택도( $H_2/N_2$ )는 PDMS 내에 NaA zeolite 함량이 증가하면서 증가하였고, PDMS-NaY zeolite 막의 선택도( $H_2/N_2$ )보다 크게 나타났다.

#### 감 사

이 논문은 상명대학교 2015년도 교내 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### Reference

1. D. P. Queiroz and M. N. de Pinho, "Structural characteristics and gas permeation properties of poly(dimethylsiloxane/propylene oxide) urethane/urea bi-soft segment membranes", *Polymer*, **46**, 2346 (2005).
2. A. Kumar and X. Jiang, "Performance of silicone-coated polymeric membranes in separation of hydrocarbons and nitrogen mixtures", *J. Membr. Sci.*, **254**, 179 (2005).
3. C. K. Yeom, "Modeling and evaluation of boundary layer resistance at feed in the permeation of VOC/ $N_2$  mixtures through PDMS membrane", *J. Membr. Sci.*, **204**, 303 (2002).
4. P. C. Lebaron and T. J. Pinnavaia, "Clay nanolayer reinforcement of a silicone elastomer", *Chem. Mater.*, **13**, 3760 (2001).
5. P. Winberg, K. Desitter, C. Dotremont, S. Mullens, I. F. J. Vankelecom, and F. H. J. Maurer, "Free volume and interstitial mesopores in silica filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) nanocomposites", *Macromolecules*, **38**, 3776 (2005).
6. D. Gomes, S. P. Nunes, and K. Peinemann, "Membranes for gas separation based on poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-silica nanocomposites", *J. Membr. Sci.*, **246**, 13 (2005).
7. J. H. Kim and Y. M. Lee, "Gas permeation properties of poly(amide-6-ethylene oxide)-silica hybrid membranes", *J. Membr. Sci.*, **193**, 209 (2001).
8. H. B. Park, C. H. Jung, Y. K. Kim, S. Y. Nam, S. Y. Lee, and Y. M. Lee, "Pyrolytic carbon membranes containing silica derived from poly(imide siloxane): the effect of siloxane chain length on gas transport behavior and a study on the separation of mixed gases", *J. Membr. Sci.*, **235**, 87 (2004).
9. S. Zhong, C. Li, Q. Li, and X. Xiao, "Supported

- mesoporous SiO<sub>2</sub> membrane synthesized by sol-gel template technology”, *Sep. Purif. Technol.*, **32**, 17 (2003).
10. S. Zhong, C. Li, and X. Xiao, “Preparation and characterization of polyimide-silica hybrid membranes on kieselguhr-mullite supports”, *J. Membr. Sci.*, **199**, 53 (2002).
  11. S. Ulutan and T. Nakagawa, “Separability of ethanol and water mixtures through PTMSP-silica membranes in pervaporation”, *J. Membr. Sci.*, **143**, 275 (1998).
  12. H. Matsuyama, M. Teramoto, and K. Hirai, “Effect of plasma treatment on CO<sub>2</sub> permeability and selectivity of poly(dimethylsiloxane) membrane”, *J. Membr. Sci.*, **99**, 139 (1995).
  13. C. Dotremont, B. Brabants, K. Geeroms, J. Mewis, and C. Vandecasteele, “Sorption and diffusion of chlorinated hydrocarbons in silicate-filled PDMS membranes”, *J. Membr. Sci.*, **104**, 109 (1995).
  14. Z. Gao, Y. Yue, and W. Li, “Application of zeolite-filled pervaporation membrane”, *Zeolite*, **16**, 70 (1996).
  15. Q. Hu, E. Marand, S. Dhingra, D. Fritsch, J. Wen, and G. Wilkes, “Poly(amide-imide)/TiO<sub>2</sub> nano-composite gas separation membranes : fabrication and characterization”, *J. Membr. Sci.*, **135**, 65 (1997).
  16. J. P. Boom, I. G. M. Punt, H. Zwijnenberg, R. de Boer, D. Bargeman, C. A. Smolders, and H. Strathmann, “Transport through zeolite filled polymeric membranes”, *J. Membr. Sci.*, **138**, 237 (1987).
  17. H. J. C. te Hennepe, D. Baremann, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, “Zeolite-filled silicone rubber membranes: Part I. Membrane preparation and pervaporation results”, *J. Membr. Sci.*, **35**, 39 (1987).
  18. M. D. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Behling, “Preparation and characterization of thin-film zeolite-PDMS composite membranes”, *J. Membr. Sci.*, **7a**, 119 (1992).
  19. M. D. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Behling, “Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membranes in gas permeation”, *J. Membr. Sci.*, **57**, 289 (1991).
  20. M. G. Suer, N. Bac, and L. Yilmaz, “Gas permeation characteristics of polymer-zeolite mixed matrix membranes”, *J. Membr. Sci.*, **91**, 77 (1994).
  21. J. M. Duval, A. J. B. Kemperman, B. Folkers, M. H. V. Mulder, G. Desgrandchamps, and C. A. Smolders, “Preparation of zeolite filled glassy polymer membranes”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 409 (1994).
  22. O. S. Kim and S. R. Hong, “Separation of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> gases by PTMSP-NaY zeolite composite membranes”, *Membr. J.*, **24**, 285 (2014).
  23. O. S. Kim and S. I. Yun, “Separation of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> gases by PTMSP-NaA zeolite composite membranes”, *Membr. J.*, **25**, 107 (2015).
  24. S. R. Hong and H. Y. Lee, “Preparation and Permeation characteristics of PTMSP-PDMS-silica/PEI composite membranes”, *Membr. J.*, **18**, 146 (2008).
  25. J. I. Ha and T. B. Kang, “Separation of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> by PDMS-NaY zeolite composite membranes”, *Membr. J.*, **20**, 47 (2010).
  26. S. B. Tantekin-Erslmaz, C. Atalay-Oral, M. Tatlier, A. Erdem-Snatarlar, B. Schoeman, and J. Sterte, “Effect of zeolite particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes”, *J. Membr. Sci.*, **175**, 285 (2000).