

PDMS-SiO₂ · B₂O₃ 복합막에 의한 수소-질소 기체 분리

이 석 호 · 강 태 범[†]

상명대학교 화학과

(2015년 2월 7일 접수, 2015년 3월 12일 수정, 2015년 3월 21일 채택)

Separation of Hydrogen-Nitrogen Gases by PDMS-SiO₂ · B₂O₃ Composite Membranes

Suk Ho Lee and Tae Beom Kang[†]

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

(Received February 7, 2015, Revised March 12, 2015, Accepted March 21, 2015)

요 약: 졸겔법에 의해서 trimethylborate (TMB)/tetraethylorthosilicate (TEOS) 몰비 0.01, 온도 800°C에서 SiO₂ · B₂O₃가 제조되었다. 그리고 제조된 SiO₂ · B₂O₃와 PDMS[poly(dimethylsiloxane)]로부터 PDMS-SiO₂ · B₂O₃ 복합막을 제조하고 막의 물리화학적 특성을 TG-DTA, FT-IR, BET, X-ray, SEM에 의해 조사하고 그리고 H₂와 N₂의 투과도와 선택도를 조사하였다. TG-DTA, BET, X-ray, FT-IR 측정에 의하면 SiO₂ · B₂O₃는 무정형의 다공성 SiO₂ · B₂O₃였으며, 기공의 평균직경은 37.7821 Å, 표면적은 247.6868 m²/g이었다. TGA 측정에 의하면 PDMS 내에 SiO₂ · B₂O₃가 첨가되었을 때 PDMS-SiO₂ · B₂O₃ 복합막의 열적 안정성은 향상되었다. SEM 관찰에 의하면 SiO₂ · B₂O₃는 약 1 μm 크기로 PDMS 내에 덩어리 상태로 분산되어 있었다. 기체투과실험에 의하면 PDMS 내에 SiO₂ · B₂O₃ 함량이 증가하면 H₂와 N₂의 투과도는 증가하였고, 질소보다 Lenard Jones 분자지름이 작은 H₂의 투과도는 N₂의 투과도보다 컸으며, 선택도(H₂/N₂)는 감소하였다.

Abstract: SiO₂ · B₂O₃ was prepared by trimethylborate (TMB)/tetraethylorthosilicate (TEOS) mole ratio 0.01 at 800°C. PDMS[poly(dimethylsiloxane)]-SiO₂ · B₂O₃ composite membranes were prepared by adding porous SiO₂ · B₂O₃ to PDMS. To investigate the characteristics of PDMS-SiO₂ · B₂O₃ composite membrane, we observed PDMS-SiO₂ · B₂O₃ composite membrane using TG-DTA, FT-IR, BET, X-ray, and SEM. PDMS-SiO₂ · B₂O₃ composite membrane was studied on the permeabilities of H₂ and N₂ and the selectivity (H₂/N₂). Following the results of TG-DTA, BET, X-ray, FT-IR, SiO₂ · B₂O₃ was the amorphous porous SiO₂ · B₂O₃ with 247.6868 m²/g surface area and 37.7821 Å the mean of pore diameter. According to the TGA measurements, the thermal stability of PDMS-SiO₂ · B₂O₃ composite membrane was enhanced by inserting SiO₂ · B₂O₃. SEM observation showed that the size of dispersed SiO₂ · B₂O₃ in the PDMS-SiO₂ · B₂O₃ composite membrane was about 1 μm. The increasing of SiO₂ · B₂O₃ content in PDMS led the following results in the gas permeation experiment: the permeability of both H₂ and N₂ was increased, and the permeability of H₂ was higher than N₂, but the selectivity (H₂/N₂) was decreased.

Keywords: PDMS, SiO₂ · B₂O₃, PDMS-SiO₂ · B₂O₃, composite membrane, permeability, selectivity, hydrogen, nitrogen

1. 서 론

PDMS[poly(dimethylsiloxane)]는 유리전이온도와 표면에너지가 낮고, UV 및 산화안정성, 열적 안정성, 윤활성, 탄성 거동 등의 성질을 가지고 있다[1,2]. PDMS는 PTMSP(poly[1-(trimethylsilyl)propyne])에 비해 기체

투과도와 기계적 강도가 낮은 반면 기체에 대한 선택성이 크다. General Electric사는 PDMS의 기계적 강도를 증가시키기 위하여 PDMS와 polycarbonate 공중합체를 합성하였고[3], Peter 등은 PDMS에 TEOS (tetraethylorthosilicate)를 주입하여 기계적 강도를 증가시켰다[4]. 고분자에 무기물을 첨가하면 단일막의 투과 특성을 어느 정도 개선시키는

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

효과가 있으나, 고분자 내에 첨가된 무기물은 건조과정에서 고분자와 무기입자간 수축팽창계수차로 고분자와 무기입자 간 계면에 틈새가 생기는 문제가 있다[5]. 고분자-무기 복합막은 고분자에 zeolite나 silica 등의 입자를 직접 첨가시키는 방법 또는 졸-겔 방법에 의해 제조하는 방법 등이 있다[6-12]. C. Dotremont 등은 PDMS에 소수성 다공성 silicate를 첨가하면 PDMS의 선택성을 향상시킬 수 있다고 하였다[13]. S. B. Tantekim-Ersolmaz 등은 silicate-PDMS 복합막에 대한 O₂, N₂, CO₂의 투과 실험을 한 결과 고분자 내 silicate 입자 크기가 증가하면 투과도가 증가한다고 보고하였다[14]. M. Jia 등은 실리콘 고무에 silicate를 첨가하면 CO₂, O₂, H₂, He와 같은 작은 기체 분자의 투과도와 선택도가 증가한다고 하였으며[15], S. P. Nunes 등은 silica 나노입자와 silicone 복합막은 실리콘 막의 팽윤도의 감소로 인해 기체의 선택도가 증가한다고 보고하였다[16]. C. Joly 등은 졸-겔 방법에 의해서 polyimide-silica의 나노복합막의 기체투과도와 선택도에 대해 연구하였다[17,18].

Matsuyama 등은 PDMS막을 플라즈마 처리하여 CO₂ 기체의 투과선택도를 연구하였고[19], H. B. Kim 등은 PDMS에 PEBAX[poly(eter-block-amide)]를 도입하여 CO₂ 등의 기체투과특성을 연구하였으며[20], S. L. Hong과 H. K. Lee는 PTMSP-PDMS-silica/PEI(polyetherimide) 복합막의 제조 및 기체투과특성에 대해 연구하였다[21]. H₂와 N₂의 분리를 위해서 O. S. Kim 등은 PTMSP-NaY zeolite를 제조하였고[22], Y. J. Choi와 H. K. Lee는 PTMSP-silica-PEI 복합막을 제조하였다[23]. PTMSP와 PDMS에 첨가될 수 있는 SiO₂나 B₂O₃는 수소에 대한 선택성이 있는 것으로 알려져 있다[24].

본 연구에서는 암모니아 합성공정에서 폐기체로 버려지는 H₂와 N₂ 혼합기체 분리를 위하여 H₂에 대한 투과성과 선택성이 우수할 것으로 생각되는 다공성 SiO₂·B₂O₃를 TEOS, TMB (trimethylborate), H₂O, C₂H₅OH만을 사용하여 졸겔방법에 의해서 제조하고, 제조된 SiO₂·B₂O₃를 H₂에 대한 투과도는 낮지만 선택성이 우수한 PDMS에 함량을 달리 첨가하여 PDMS-SiO₂·B₂O₃ 복합막을 제조하였다.

그리고 복합막의 물리 화학적 특성을 TG-DTA, FT-IR, BET, X-ray, SEM 등을 사용하여 조사하고, 복합막에 대한 H₂와 N₂의 기체투과 특성을 조사 연구함으로써 차세대 에너지원으로 각광받고 있는 수소를 혼합 기체로부터 분리, 정제하기 위한 복합막을 개발, 연구하는 데 그 목적을 두었다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

막제조에 사용된 PDMS[poly(dimethylsiloxane)]는 Dow Corning사(U.S.A.) Sylgard 184를 사용하였다. 다공성 SiO₂·B₂O₃를 제조하기 위해 사용된 tetraethylorthosilicate[Si(OC₂H₅)₄, 이하 TEOS]와 trimethylborate [(CH₃O)₃B, 이하 TMB]는 Aldrich사(U.S.A.)의 순도 98%를 사용하였고, ethanol은 HAYMEN사(영국)의 순도 99.9%인 특급품을 사용하였으며, 물은 비전기저항이 17.5 M Ω cm 이상의 것들을 사용하였다.

2.2. PDMS-SiO₂·B₂O₃ 복합막 제조

PDMS-SiO₂·B₂O₃ 복합막 제조에 사용된 PDMS는 Dow Corning사의 Sylgard 184 제품이다. 이 제품은 비닐그룹을 말단기로 가지고 있는 siloxane oligomers와 활성수소기를 가지고 있는 siloxane crosslinkers에 Pt가 첨가된 경화제로 구성되어 있다.

다공성 SiO₂·B₂O₃는 TMB/TEOS 몰비 0.01인 TEOS-TMB-H₂O-C₂H₅OH계 용액을 겔화시켜 800°C에서 열처리하여 제조하였다[25].

PDMS-SiO₂·B₂O₃ 복합막은 PDMS에 SiO₂·B₂O₃ 함량이 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 wt% 되게 가하고, 각 시료에 n-hexane 10 mL를 넣은 후 1시간 동안 교반한 다음 경화제를 넣고 다시 1시간 동안 교반한 용액을 유리판 위에 붓고 film casting knife로 casting한 것을 40°C의 진공 건조기에서 24시간 동안 건조시켜 PDMS-SiO₂·B₂O₃ 복합막을 제조하였다.

2.3. 분석 및 측정

적외선 분광분석은 독일 Brucker사 Model IFS-28CS FT-IR을 사용하여 KBr pellet법에 의해 파수 4,000~400 cm⁻¹ 범위에서 측정하였다. X-선 회절분석은 일본 Rigaku사 Model D/max IIIA를 사용하였으며, X-선 회절분석시 사용된 target은 CuK α , filter Ni.이었으며, 측정은 2 θ 5~80° 범위에서 행하였다.

시차열분석(DTA)과 열중량 분석(TGA)은 프랑스 Setram사 TG-DTA 92를 사용하여 온도범위 25~1000°C, scanning rate 10 °C/min로 하여 측정하였다. SiO₂·B₂O₃의 표면적과 세공분포는 미국 Micrometrics사 Model ASAP2000 Porosimeter를 이용하여 BET식과 Kelvin식으로부터 구하였다.

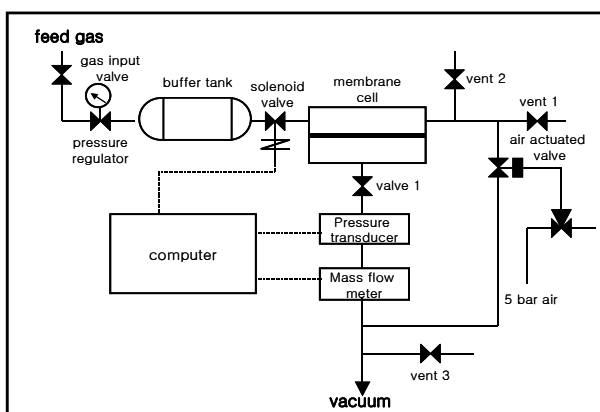


Fig. 1. Schematic diagram of gas permeation apparatus.

막의 단면구조는 일본 Hitachi사 Model S-4200 SEM을 사용하여 관찰하였다. 막의 단면을 SEM 관찰하기 위해 시료들을 액체질소에서 fracturing시켜 단면을 얻은 후 시료를 carbon tape으로 붙인 스텝 위에 고정시켜 magnetron sputter coater를 통해 1.2 kV와 8~10 mA에서 3분 동안 금 코팅하여 8~12 kV에서 4.0 × 10³ 배율로 관찰하였다.

실험에 사용된 PDMS와 PDMS-SiO₂ · B₂O₃ 복합막의 두께는 SEM을 이용하여 측정하였다.

2.4. 기체투과 실험

기체투과실험에 사용된 기체투과 분석기는 국산 비.에스.캠(주) Model VPA-2001를 사용하였고, 기체투과 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 이 장치는 기체흐름 장치, 멤브레인 셀, 기체투과 측정장치 등으로 이루어져 있으며 기체투과도는 연속흐름법에 의해서 측정된다. 사용된 MFM (mass flow meter)은 1000 SCCM (standard cubic centimeter per minute)의 용량을 가지고 있으며, 투과도는 이 장치와 연결된 computer에 의해 투과곡선과 압력곡선으로부터 자동적으로 계산되어 얻어진다.

유입된 기체가 투과하는 막의 두께는 520 μm이고 막의 유효면적은 12.6 cm², 막의 지름은 6 cm이다. 기체투과압력은 3 kgf/cm², 투과온도 25°C 조건에서 행하였다. 투과기체인 H₂와 N₂는 순도 99.9999%인 국산 (주) 동진가스의 것을 사용하였다.

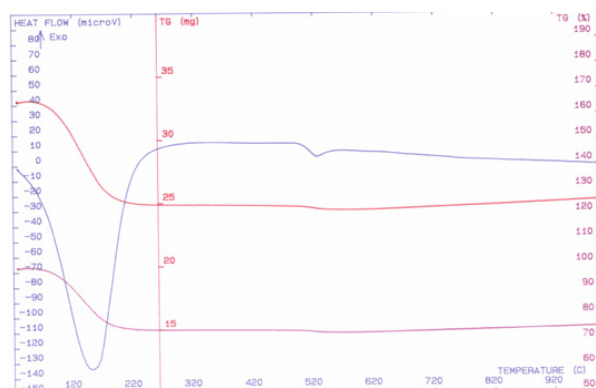


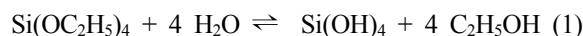
Fig. 2. TG-DTA curves of gel (TEOS-TMB-H₂O system).

3. 결과 및 고찰

3.1. SiO₂ · B₂O₃의 제조 및 물리화학적 특성

Fig. 2는 TEOS : H₂O : C₂H₅OH의 몰비 1 : 5 : 7인 용액과 TMB : H₂O : C₂H₅OH의 몰비 1 : 4 : 6인 용액을 TMB/TEOS 몰비 0.01이 되게 혼합하고 실온에서 겔화시킨 것을 열중량 및 시차열분석한 것이다.

Fig. 2의 TG-DTA곡선을 보면 물과 알콜증발에 기인한 1차 감량과 흡열곡선이 31~259°C 범위에서 나타나고, 2차 감량과 흡열곡선이 502~548°C 범위에서 일어나고 있다. 1차 감량과 흡열곡선이 나타나는 31~259°C 범위에서 (1)과 (2) 반응식에 의해서 Si(OH)₄와 B(OH)₃가 생성되는 것으로 생각된다.



그리고 2차 감량과 흡열곡선이 나타나는 502~548°C 범위에서는 (3) 반응식에 의해서 SiO₂ · B₂O₃가 생성되는 것으로 생각된다.

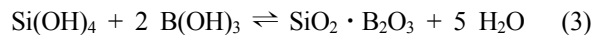


Fig. 3은 TG-DTA의 분석결과에 의해서 TEOS와 TMB로부터 얻어진 겔체를 800°C에서 열처리하여 얻은 것을 적외선 분광분석한 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 3의 적외선 흡수 스펙트럼을 보면 B-O 신축진동이 1387 cm⁻¹, Si-O-Si 신축진동은 1099, 801, 467 cm⁻¹에서 나타나고 Si-O-B 굽힘진동이 915 cm⁻¹과 670

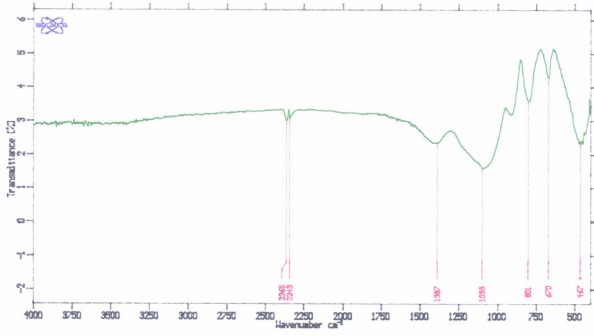


Fig. 3. FT-IR spectrum of heat treated gel (TEOS-TMB-H₂O system) at 800°C.

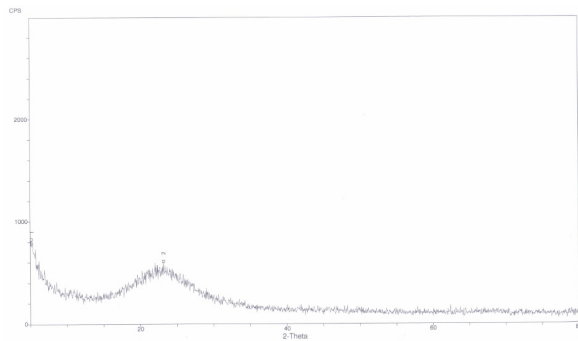


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of heat treated gel (TEOS-TMB-H₂O system) at 800°C.

cm⁻¹에서 나타내고 있어 800°C에서 겔체를 열처리하여 얻은 것은 (3) 반응식에 의해서 생성된 SiO₂ · B₂O₃ 인 것으로 생각된다.

Fig. 4는 TEOS와 TMB로부터 얻어진 겔체를 800°C에서 열처리하여 얻은 것을 X-선 회절분석한 결과를 나타낸 것이다.

X-선 회절패턴을 보면 2θ 15~30° 범위에서 저각산란에 의한 넓은 회절 피크를 나타내고 있어서 800°C에서 얻어진 물질이 무정형의 SiO₂ · B₂O₃임을 알 수 있다.

Fig. 5는 TEOS와 TMB로부터 얻어진 겔체를 800°C로 열처리하여 얻은 SiO₂ · B₂O₃의 기공부피에 대해 기공지름을 도사한 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 SiO₂ · B₂O₃ 내의 기공지름은 20~100 Å 범위이고, 평균기공지름은 37.7821 Å 정도이다.

SiO₂ · B₂O₃의 표면적은 247.6868 m²/g이었다.

3.2. PDMS-SiO₂ · B₂O₃ 복합막의 물리화학적특성

Fig. 6은 PDMS에 SiO₂ · B₂O₃를 0~50 wt% 첨가하여

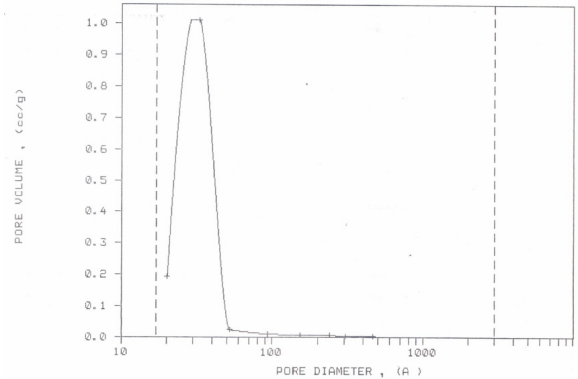


Fig. 5. Pore diameter distribution curve of heat treated gel (TEOS-TMB-H₂O system) at 800°C.

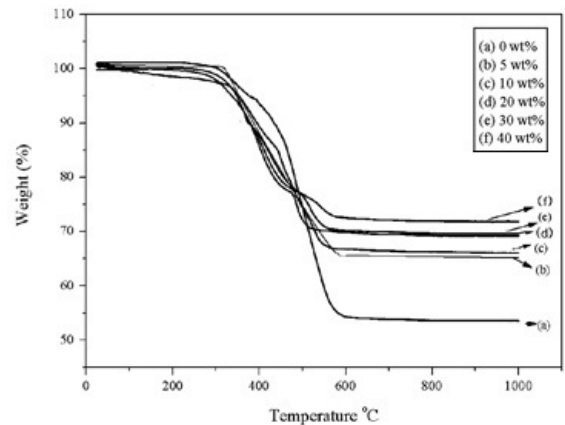


Fig. 6. TGA curves of PDMS-SiO₂ · B₂O₃ composite membranes as a function of SiO₂ · B₂O₃ contents.

제조된 PDMS-SiO₂ · B₂O₃복합막의 SiO₂ · B₂O₃의 함량에 따른 TGA 곡선을 나타낸 것이다.

Fig. 6을 보면 PDMS는 300~600°C 온도 범위에서 급격한 감량이 일어나고, 약 600°C 부근에서 감량이 완결되는 것으로 생각된다. 그리고 PDMS에 SiO₂ · B₂O₃ 함량이 증가함에 따라 중량감소(wt%)가 45 wt%에서 27 wt%로 점차 감소하고, 중량 감소가 완결되는 온도도 600°C에서 570°C로 점차 낮아지고, 570°C 이상의 온도에서 감량이 일어나지 않고 있다.

연구보고에 의하면 ethylene propylene diene terpolymer (EPDM) 고분자에 무기물인 Mg-Al layered double hydroxide (LDH) 3 wt% 첨가한 경우가 순수한 EPDM 보다 열적 안정성이 40°C 더 높았다고 보고하였다[26].

이와 같은 내용을 미루어 볼 때 PDMS에 SiO₂ ·

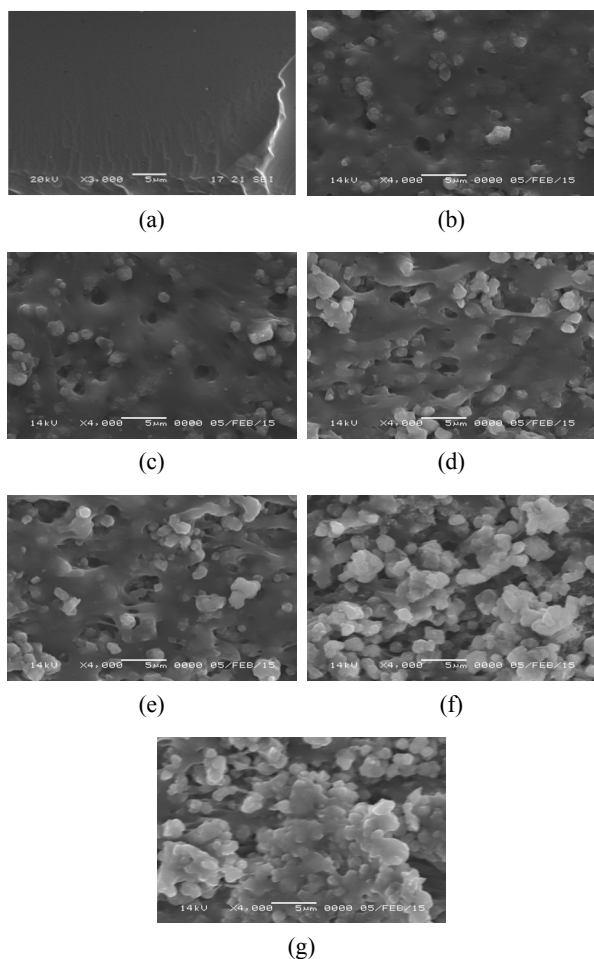


Fig. 7. SEM micrographs of cross sections of PDMS-SiO₂ · B₂O₃ membranes.

B₂O₃ 함량이 증가하면 PDMS-SiO₂ · B₂O₃ 복합막의 내열성이 향상되는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 PDMS와 PDMS-SiO₂ · B₂O₃ 복합막의 단면을 배율 4,000배로 하여 SEM 관찰한 것이다.

Fig. 7(a)는 PDMS 단일막을 SEM 촬영한 것인데 SEM 사진을 보면 파단면이 거칠긴 하나 비다공성 균질 치밀막임을 알 수 있다. Fig. 7의 (b)에서 (f)까지의 SEM 사진을 보면 SiO₂ · B₂O₃ 입자들이 뭉쳐서 PDMS 내에 약 1 μm 크기로 분산되어 있고, SiO₂ · B₂O₃ 함량이 증가하면서 SiO₂ · B₂O₃ 뭉친입자들의 밀도가 증가하는 현상을 나타내고 있다.

3.3. PDMS-SiO₂ · B₂O₃ 복합막의 SiO₂ · B₂O₃ 함량에 따른 기체투과도

Fig. 8은 PDMS에 SiO₂ · B₂O₃를 0~50 wt% 가하여

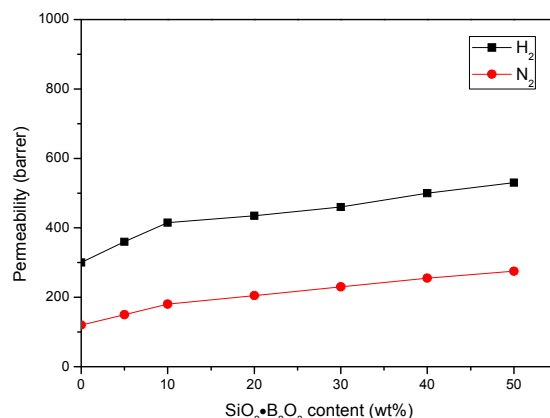


Fig. 8. Permeability of PDMS-SiO₂ · B₂O₃ composite membranes as a function of SiO₂ · B₂O₃ contents.

PDMS-SiO₂ · B₂O₃ 복합막을 제조하고 이 막에 대한 H₂와 N₂의 투과도를 조사한 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 8을 보면 PDMS에 SiO₂ · B₂O₃ 함량이 증가함에 따라 H₂와 N₂의 기체투과도가 증가하는 현상을 나타내고 있다. 연구보고[15]에 의하면 실리콘고무에 silicate를 첨가하면 O₂, H₂, He와 같은 작은 기체분자의 투과도는 증가한다고 하였는데 이러한 연구보고는 본 연구결과와도 일치하고 있다. 이와 같이 PDMS에 SiO₂ · B₂O₃ 첨가량이 증가하면 H₂와 N₂의 투과도가 증가하는 이유는 복합막이 건조, 수축하는 과정에서 PDMS와 SiO₂ · B₂O₃ 간의 수축팽창계수차이로 인해 계면에서 생성되는 공동이 증가하고, SiO₂ · B₂O₃가 다공성이므로 해서 PDMS 내에 SiO₂ · B₂O₃ 함량이 증가하면 막의 기공률이 증가하여 기체분자크기가 작은 H₂와 N₂의 투과도가 증가한 것으로 생각된다. H₂가 N₂보다 투과도가 큰 것은 H₂는 N₂에 비해 분자크기가 작고 PDMS와 SiO₂ · B₂O₃에 대한 용해도와 흡착력이 상대적으로 큰 것에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 9는 PDMS-SiO₂ · B₂O₃막의 SiO₂ · B₂O₃ 함량에 따른 H₂와 N₂의 투과도를 Lenard Jones 분자지름[26]에 대해 도시한 것이다.

Fig. 9에서 보면 Lenard Jones 분자지름이 N₂보다 작은 H₂의 투과도는 N₂의 투과도보다 더 크게 나타나고 있다. 그리고 H₂와 N₂의 투과도는 복합막 내의 SiO₂ · B₂O₃ 함량이 증가하면 증가하는 현상을 나타내고 있다. 이와 같은 현상을 미루어 볼 때, H₂의 투과도가 N₂보다 큰 것은 H₂분자의 크기가 N₂보다 작아 다공성 SiO₂ · B₂O₃ 내를 투과하기가 용이하기도 하지만 PDMS와

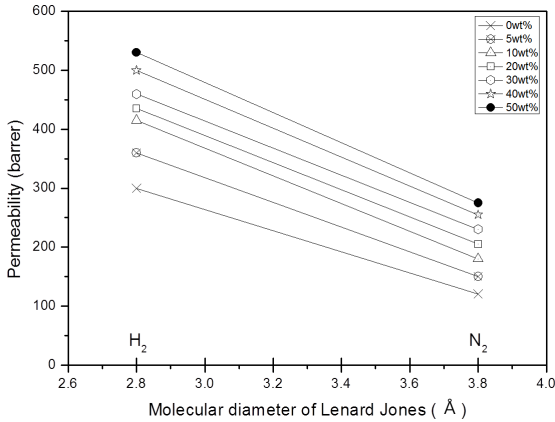


Fig. 9. Permeability (barrer) versus molecular diameter of Lenard Jones (Å).

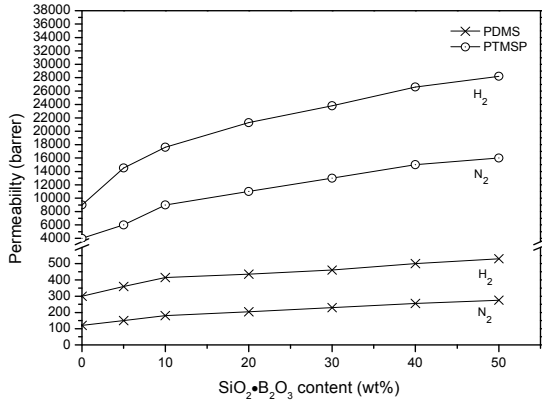


Fig. 10. Permeability of PTMSP-SiO₂·B₂O₃ and PDMS-SiO₂·B₂O₃ composite membranes as a function of SiO₂·B₂O₃ contents.

SiO₂·B₂O₃는 N₂보다는 H₂에 대한 선택성과 용해도가 더 크기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 10은 SiO₂·B₂O₃ 함량에 따른 PTMSP-SiO₂·B₂O₃, PDMS-SiO₂·B₂O₃ 복합막의 H₂와 N₂의 투과도를 비교하여 나타낸 것이다. PTMSP-SiO₂·B₂O₃ 복합막의 H₂와 N₂의 투과도 값은 Lee의 연구결과의 값을 사용하였다[25].

그림에서 보면 PDMS와 PTMSP 내에 SiO₂·B₂O₃ 함량이 증가하면 H₂와 N₂의 투과도는 전체적으로 증가하는 현상을 나타내고 있다. 복합막의 H₂와 N₂의 투과도는 PDMS-SiO₂·B₂O₃ 복합막보다는 PTMSP-SiO₂·B₂O₃ 복합막의 기체투과도가 더 크게 나타났는데 그 이유는 PTMSP의 기체투과도가 PDMS 기체투과도 보다 크기 때문인 것으로 판단된다.

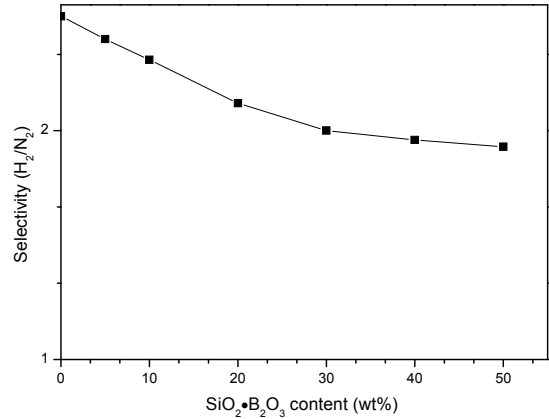


Fig. 11. Selectivity (H₂/N₂) of PDMS-SiO₂·B₂O₃ composite membranes as a function of SiO₂·B₂O₃ contents.

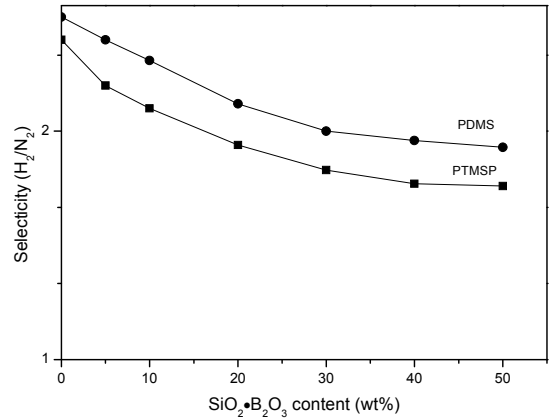


Fig. 12. Selectivity (H₂/N₂) of PTMSP-SiO₂·B₂O₃ and PDMS-SiO₂·B₂O₃ composite membranes as a function of SiO₂·B₂O₃ contents.

3.4. PDMS-SiO₂·B₂O₃ 복합막의 SiO₂·B₂O₃ 함량에 따른 N₂에 대한 H₂의 선택도

Fig. 11은 PDMS-SiO₂·B₂O₃ 복합막의 SiO₂·B₂O₃ 함량에 따른 N₂에 대한 H₂의 선택도를 나타낸 것이다.

Fig. 11에서 보면 PDMS 내에 SiO₂·B₂O₃ 함량이 증가하면 PDMS-SiO₂·B₂O₃ 복합막의 N₂에 대한 H₂의 선택도가 완만하게 감소하는 현상을 나타내고 있다. PDMS 내에 SiO₂·B₂O₃ 함량이 증가하면 H₂와 N₂의 투과도가 증가함에도 불구하고 선택도(H₂/N₂)가 감소하는 이유는 H₂가 N₂보다 SiO₂·B₂O₃와 PDMS에 대한 흡착 용해성이 커서 H₂의 투과도가 N₂의 투과도보다 크긴 하나, PDMS에 다공성 SiO₂·B₂O₃가 첨가되면 SiO₂·B₂O₃로 인해서 기공률이 증가하게 되는데, 이로 인하여 기체투과 메커니즘의 형태가 분자체거름이나 Knudsen

확산형태로 점차 증가하여 H₂와 N₂의 투과도 차이가 상대적으로 작아져서, 선택도(H₂/N₂)가 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 12는 SiO₂ · B₂O₃ 함량증가에 따른 PTMSP-SiO₂ · B₂O₃와 PDMS-SiO₂ · B₂O₃ 복합막들의 선택도(H₂/N₂)를 비교하여 나타낸 것이다.

PTMSP-SiO₂ · B₂O₃ 복합막의 선택도(H₂/N₂) 값[25]은 SiO₂ · B₂O₃ 함량이 증가함에 따라 감소하였고, PTMSP-SiO₂ · B₂O₃ 복합막보다 PDMS-SiO₂ · B₂O₃ 복합막의 선택도(H₂/N₂) 값이 더 크게 나타났는데 그 이유는 H₂의 용해도가 PTMSP 보다는 PDMS에 대한 용해도가 더 크기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

졸겔법에 의해서 TMB/TEOS 몰비 0.01, 온도 800°C에서 SiO₂ · B₂O₃를 제조하고, 제조된 다공성 SiO₂ · B₂O₃을 PDMS에 0~50 wt% 첨가하여 PDMS-SiO₂ · B₂O₃ 복합막을 제조하였다. 그리고 복합막의 물리화학적 특성을 TG-DTA, FT-IR, SEM, BET, X-ray에 의해서 조사하고, PDMS-SiO₂ · B₂O₃ 복합막에 대한 수소와 질소 투과 실험을 하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TG-DTA, FT-IR, BET, X-ray 측정에 의하면 TMB/TEOS 몰비 0.01, 온도 800°C에서 다공성 SiO₂ · B₂O₃가 얻어졌으며, SiO₂ · B₂O₃의 표면적은 247.6868 m²/g이었고, 평균기공지름은 37.7821 Å이었다.

2. TGA 측정에 의하면 PDMS는 300~600°C 온도범위에서 급격한 감량이 일어나고 감량이 완결되는 온도는 약 600°C였으며, PDMS에 SiO₂ · B₂O₃가 첨가량이 증가하면, 감량이 점차 작아지고 감량이 완결되는 온도도 점차 낮아져서 복합막의 내열성이 향상되었다.

3. SEM 측정에 의하면 PDMS-SiO₂ · B₂O₃ 복합막 내에 있는 SiO₂ · B₂O₃ 입자들은 뭉쳐서 1 μm 크기의 덩어리 상태로 분산되어 있었다.

4. 기체투과 실험에 의하면 PDMS에 SiO₂ · B₂O₃ 함량이 증가하면 H₂와 N₂의 투과도는 증가하였고, N₂보다 Lenard Jones 분자지름이 작은 H₂의 투과도가 더 컸으며, PDMS-SiO₂ · B₂O₃ 막의 선택도(H₂/N₂)는 감소하였다. PDMS-SiO₂ · B₂O₃ 복합막은 PTMSP-SiO₂ · B₂O₃ 복합막보다 N₂와 H₂의 투과도는 작았지만, 선택도

(H₂/N₂)는 더 컸다.

감 사

이 논문은 상명대학교 2014년도 교내 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Reference

1. D. P. Queiroz and M. N. D'Pinho, "Structural characteristics and gas permeation properties of polydimethylsiloxane/poly(propylene oxide) urethane/urea bi-soft segment membranes", *Polymer*, **46**, 2346 (2005).
2. B. D. Ratner, "Surface characterization of biomaterials by electron spectroscopy for chemical analysis", *Ann. Biomed. Eng.*, **11**, 313 (1983).
3. W. J. Ward III, W. R. Browall, and R. M. Salemme, "Ultrathin silicone/polycarbonate membranes for gas separation processes" *J. Membr. Sci.*, **1**, 99 (1976).
4. P. C. Lebaron and T. J. Pinnavaia, "Clay nanolayer reinforcement of a silicone elastomer", *Chem. Mater.*, **13**, 3760 (2001).
5. Q. Hu, E. Marand, S. Dhingra, D. Fritsch, J. Wen, and G. Wilkes, "Poly(amide-imide)/TiO₂ nano-composite gas separation membranes: fabrication and characterization", *J. Membr. Sci.*, **135**, 65 (1997).
6. 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).
7. 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).
8. J. H. Kim and Y. M. Lee, "Gas permeation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)-silica hybrid membranes", *J. Membr. Sci.*, **193**, 209 (2001).
9. 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).
10. S. Zhong, C. Li, Q. Li, and X. Xiao, "Supported mesoporous SiO₂ membrane synthesized by sol-gel template technology", *Sep. Purif. Technol.*, **32**, 17 (2003).
 11. 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).
 12. S. Ulutan and T. Nakagawa, "Separability of ethanol and water mixtures through PTMSP-silica membranes in pervaporation", *J. Membr. Sci.*, **143**, 275 (1998).
 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. S. B. Tankekim-Ersolmaz, and L. Atalay-Oral etc, "Effect of zeolite particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes", *J. Membr. Sci.*, **175**, 285 (2000).
 15. M. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Behling, "Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membrane in gas separation", *J. Membr. Sci.*, **57**, 289 (1991).
 16. S. P. Nunes, J. Schultz, and K. V. Peinemann, "Silicone membrane with silica nanoparticles", *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1139 (1996).
 17. C. Joly, S. Goizet, J. C. Schrotter, J. Sanchez, and M. Escoubes, "Sol-gel polyimide-silica composite membrane: gas transport properties", *J. Membr. Sci.*, **130**, 63 (1997).
 18. C. J. Cornelius and E. Marand, "Hybrid silica-polyimide composite membranes : gas transport properties", *J. Membr. Sci.*, **202**, 97 (2002).
 19. H. Matsuyama, M. Teramoto, and K. Hirai, "Effect of plasma treatment on CO₂ permeability and selectivity of poly(dimethylsiloxane) membrane", *J. Membr. Sci.*, **99**, 139 (1995).
 20. H. B. Kim, M. W. Lee, W. K. Lee, and S. H. Lee, "Permeation properties of single gases (N₂, O₂, SF₆, CH₄) through PDMS and PEBAX membranes", *Membr. J.*, **22**, 201 (2012).
 21. S. L. Hong and H. K. Lee, "Preparation and permeation characteristics of PTMSP-PDMS-silica/PEI composite membranes", *Membr. J.*, **18**, 146 (2008).
 22. O. S. Kim and S. R. Hong, "Separation of H₂ and N₂ gases by PTMSP-NaY zeolite composite membranes", *Membr. J.*, **24**, 285 (2014).
 23. T. J. Choi and H. K. Lee, "Separation of hydrogen-nitrogen gas mixture by PTMSP-silica-PEI composite membranes", *Membr. J.*, **14**, 304 (2004).
 24. T. B. Kang, H. K. Lee, and Y. T. Lee, "Preparation of microporous silica membrane from TEOS-H₂O system and separation of H₂-N₂ gas mixture", *Membr. J.*, **10**, 55 (2000).
 25. S. H. Lee and T. B. Kang, "Separation of hydrogen-nitrogen gases by PTMSP-borosilicate composite membranes", *Membr. J.*, **24**, 438 (2014).
 26. H. Acharya, S. K. Srivastava, and A. K. Bhowmick, "Synthesis of partially exfoliated EPDM/ LDH nanocomposites by solution intercalation : Structural characterization and properties", *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2807 (2007).
 27. D. Li, D. R. Seok, and S. T. Hwang, "Gas permeability of high-temperature-resistant silicone polymer-vycor glass membrane", *J. Membr. Sci.*, **37**, 267 (1987).