

## N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> 분리용 폴리설폰 중공사막 제조 연구

임 민 수<sup>\*,\*\*</sup> · 김 성 중<sup>\*,\*\*\*</sup> · 강 하 성<sup>\*</sup> · 박 호 범<sup>\*\*</sup> · 남 승 은<sup>\*</sup> · 박 호 식<sup>\*</sup> · 이 평 수<sup>\*,†</sup> · 박 유 인<sup>\*,\*\*\*</sup>

\*한국화학연구원 그린화학소재연구본부 분리막연구센터, \*\*한양대학교 에너지공학과, \*\*\*과학기술연합대학원대학교  
(2016년 2월 15일 접수, 2016년 2월 25일 수정, 2016년 2월 27일 채택)

### Fabrication of Polysulfone Hollow Fiber Membranes for N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> Separation

Min Su Lim<sup>\*,\*\*</sup>, Seong-Joong Kim<sup>\*,\*\*\*</sup>, Ha Sung Kang<sup>\*</sup>, Ho Bum Park<sup>\*\*</sup>, Ho Sik Park<sup>\*</sup>,  
Seung Eun Nam<sup>\*</sup>, Pyung Soo Lee<sup>\*,†</sup>, and You In Park<sup>\*,\*\*\*</sup>

\*Center for Membrane, Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon  
34114, Korea

\*\*Department of Energy Engineering Hanyang University, Seoul 04763, Korea

\*\*\*University of Science and Technology, Daejeon 34113, Korea

(Received February 15, 2016, Revised February 25, 2016, Accepted February 27, 2016)

**요 약:** 반도체 및 디스플레이 공정에서 배출되는 N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> 혼합 가스 분리를 위한 폴리설폰 중공사막 제조 연구를 수행하였다. 먼저 non-solvent induced phase separation (NIPS)와 vapor induced phase separation (VIPS) 혼합 공정을 이용하여 기체 투과성이 높은 고분자 중공사막을 제조하였다. 제조된 중공사막 표면에 PDMS(polydimethylsiloxane)와 Teflon AF1600® 고분자 소재를 이용하여 얇은 박막을 추가적으로 코팅하는 방법으로 기체 분리막을 완성하였다. 제조된 분리막은 코팅된 고분자 소재의 기체 분리 특성에 따라 상이한 N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> 분리 성능을 보여주었다. 특히 Teflon AF1600® 이 코팅된 중공사막의 경우 N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> 분리 성능(> 14)을 보여주었고, N<sub>2</sub> 투과도는 4.5 GPU를 나타내었다. 상용 폴리설폰 막과 비교해 볼 때, 투과도는 약간 감소하였지만 기체 선택도는 크게 증가하였다. 이런 특징은 N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub>를 분리하는 분리막 구조로서 큰 가능성을 지니는 것으로 판단된다.

**Abstract:** Fabrication of polysulfone (PSf) hollow fiber membranes was investigated for the separation of N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> gas mixtures, which are emitted from the display and the semiconductor industries. A combination of the non-solvent induced phase separation (NIPS) and the vapor-induced phase separation (VIPS) technique was applied to develop high flux hollow fiber membranes. Thin polymer layers were further coated onto the surface of the hollow fiber membranes by using polydimethylsiloxane (PDMS) or Teflon AF1600®, which contributes to improve the N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> selectivity. The N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> separation performances of our PSf hollow fiber membranes were determined by the intrinsic properties of coating materials. Especially, the PSf hollow fiber membrane coated with Teflon AF 1600® exhibited a higher N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> selectivity (> 14) with a slightly lower N<sub>2</sub> permeance (4.5 GPU), as compared to the commercial PSf counterparts. This feature provides a good potential as a membrane structure to separate N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub>.

**Keywords:** hollow fiber, gas separation, N<sub>2</sub>, NF<sub>3</sub>, polymeric membrane

†Corresponding author(e-mail: Pyung Soo Lee, [zeolite@kRICT.re.kr](mailto:zeolite@kRICT.re.kr), <http://orcid.org/0000-0003-3197-6922>)

## 1. 서 론

삼불화질소(NF<sub>3</sub>)는 반도체 및 LCD 공정에서 식각(etching), 세정(cleaning)용으로 사용되는 불소화 기체이다[1]. 기존 PFCs (Perfluorocarbons)의 우수한 대체 물질로써, 분해 부산물이 남지 않는다는 장점 때문에 관련 수요가 지속적으로 증가하고 있다. 그러나 NF<sub>3</sub>는 지구온난화지수(GWP)가 CO<sub>2</sub>에 비해 17,200배 이상 큰 온실가스이기 때문에, 포스트 교토 체제에서는 온실가스 감축(Emission reduction)대상 후보 물질로 포함하고 있다[2]. 최근 미국 EPA 및 세계 반도체/디스플레이 협회에서 녹색지수관리를 통해 NF<sub>3</sub>에 대한 규제관리를 시작하고 있으며, 규제내용도 점진적으로 강화되고 있는 추세이다[3]. 특히 국내기업이 세계 생산량의 70% 이상 점유하고 있어 NF<sub>3</sub> 관련 지구온난화 문제 대응 시, 세계 최대 생산국 입장에서 이에 대한 저감 방안 확보가 절실하게 요구된다[4].

NF<sub>3</sub>는 열 및 플라즈마 분해법을 이용하여 상당 부분 제거가 가능하지만 환경적, 경제적 관점에서 효율성이 떨어진다[5]. 분해법의 경우 불화수소(HF)와 같은 2차적인 환경 유해 물질이 생성되며, 기존 PFCs보다 3배 이상 높은 가격 역시 분해법을 통한 NF<sub>3</sub> 폐기보다는 분리공정을 통한 회수 및 재이용이 경제적이라고 판단된다. NF<sub>3</sub>를 회수할 수 있는 분리공정에는 심냉법(cryogenics), 증류법(distillation), 흡착법(adsorption) 및 막분리법(membrane) 등이 있다[6-11]. 이 중 막분리법은 다른 공정과 비교하여 장치 구성이 간단하며, 분리공정 적용 시 에너지 효율이 높기 때문에 연구가 활발히 진행 중이다[12].

중공사막(hollow fiber membrane)은 모듈의 소형화가 가능하며, 처리 용량이 높아 연구가 활발히 진행되고 있는 분리막 구조이다. 중공사막을 제조하는 방법으로 고온에서의 고분자 용융액을 냉각시켜 상전이를 유도하는 TIPS (Thermally induced phase separation)와 용매와 비용매의 치환으로 상전이를 유도하는 NIPS (Non-solvent induced phase separation)가 사용된다[13-15]. 또한 고분자 용액을 가습하여 용매와 수증기의 치환으로 상전이를 유도하는 VIPS (Vapor induced phase separation)가 있다[16,17]. 이 중에서 NIPS 및 NIPS/VIPS 혼합공정은 미세기공 형성에 유리하기 때문에 중공사형 기체 분리막 제조 공정에 많이 사용된다. 중공사형 기체 분리

막은 일반적으로 표면과 내부의 기공 형태가 다른 비대칭형으로 만들어지며, 얇은 고분자 층이 추가적으로 표면에 코팅된 구조를 가진다. 중공사 표면은 기체 선택성 및 투과성을 확보하기 위해서 얇은 박막으로 제어하는 것이 유리하며, 내부구조는 기체 투과성을 향상시키기 위해서 기공도를 높이는 것이 필요하다. 그리고 중공사 표면을 얇은 박막으로 제어할 경우 발생하는 핀홀(Pin hole)과 같은 결점(defect)은 고분자 코팅을 통하여 보완된다. 이와 같은 용도로 활용되어지는 고분자 코팅소재로는 PDMS (Polydimethylsiloxane), PTMSP (Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)), PEBA (Poly(ether-block-amide)), 폴리이미드 (Polyimide) 등이 있다[18,19]. 이 중 PDMS 고분자는 기체투과도가 높고 경제적인 측면에서 이점이 있어 널리 사용되고 있다.

폴리이미드(Polyimide), 폴리설포(Polysulfone), 폴리이쉴폰(Poly(ether)sulfone) 등의 유리상 고분자가 기체 분리막 소재로 사용되며, 특히 폴리설포 소재의 경우 높은 기체 투과 특성, 제막성, 경제성 등의 장점이 있어서 집중적으로 연구가 진행되고 있다[20-22]. Ismail et al.은 폴리설포를 사용하여 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 기체분리용 중공사막 제조하였고, 높은 기체 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 40)를 보여주었다[23]. Hwang et al.의 연구에 따르면 폴리설포 소재는 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리에 120 GPU의 CO<sub>2</sub> 투과도 및 26.4의 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도의 성능을 보여주는 것으로 나타났다[24]. 또한, Lee et al.은 불소화 기체인 SF<sub>6</sub>가 폴리설포 중공사막을 통하여 N<sub>2</sub>로부터 효율적으로 분리되는 것을 보고하였다[25]. 이와 같이 폴리설포 중공사막 제조 조건 및 공정 조건을 조절하여 특정 기체 혼합물에 대한 분리 성능을 향상시키는 연구가 진행되어 왔다. 일반적으로, 중공사막 제조 시 발생하는 결점을 메워주기 위한 고분자 코팅 소재로는 범용적으로 PDMS가 널리 사용되고 있다. 고분자 코팅 소재 역시 중공사막의 기체 분리 성능에 직접적인 상관관계가 있기 때문에, 기체 혼합물의 종류에 따른 체계적인 소재 선정이 필요하다고 판단된다.

따라서 본 연구에서는 N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> 분리에 적합한 고분자 코팅 물질을 선정하여 N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> 기체 분리용 폴리설포 중공사막 제조 연구를 진행하였다. 먼저 NIPS단독 공정 및 NIPS/VIPS 혼합 공정을 사용하여 폴리설포 중공사막을 제조하였다[17]. 그리고 Time-lag 방법을 이용하여 PDMS 및 Teflon AF1600® 고분자 소재 치밀막의 N<sub>2</sub> 및 NF<sub>3</sub> 기체의 투과 거동을 분석하였다. 최종적

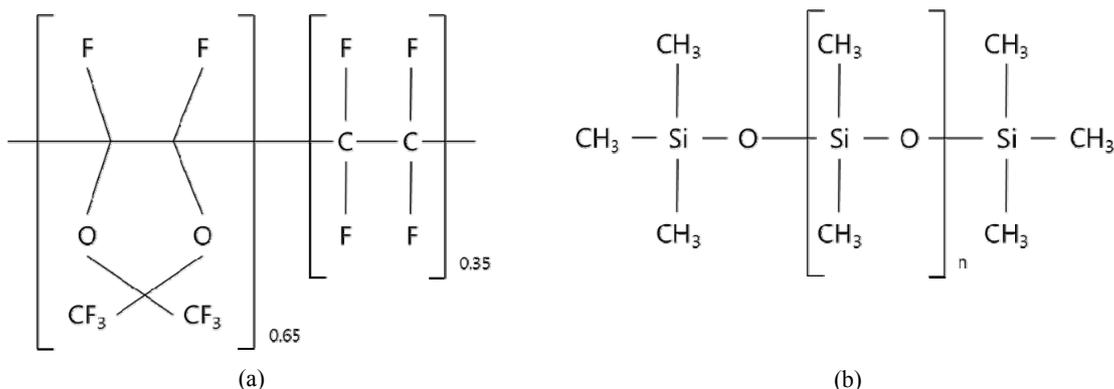


Fig. 1. Chemical structures of (a) Teflon AF1600® and (b) Polydimethylsiloxane.

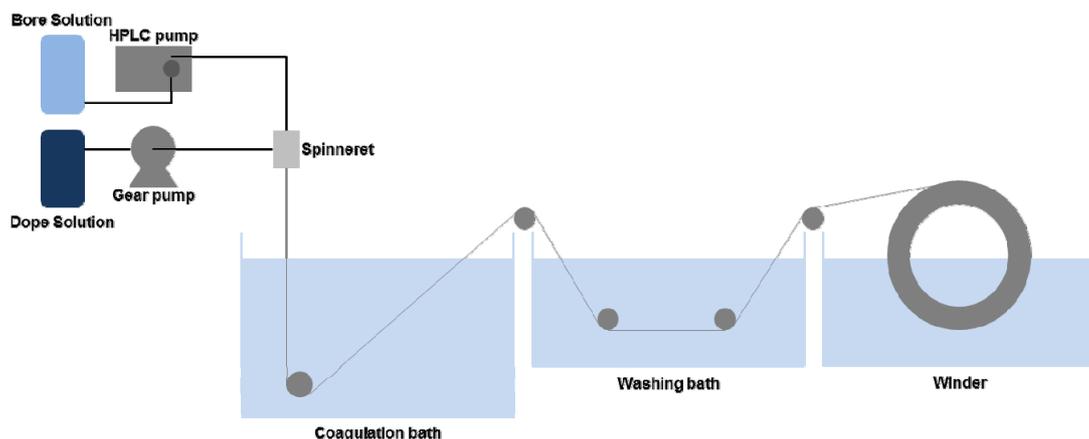


Fig. 2. Schematic representation of the spinning apparatus for polymeric hollow fiber membranes.

으로 제조된 폴리설폰 중공사막에 고분자 코팅 및 소형 중공사막 모듈을 제조를 통하여 N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> 분리성능을 측정하였고, 상업화된 폴리설폰 고분자 분리막과의 성능 비교를 통하여 N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> 분리 가능성을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

폴리설폰(Polysulfone, Udel PSU, Solvay)을 고분자 소재로 사용하였으며, 용매는 1-Methyl-2-pyrrolidone (NMP, 99.0% SAMCHUN)을 사용하여 중공사막을 제조하였다. 방사용액의 첨가제로는 글리세롤(Glycerol, 99.9% SAMCHUN)을 사용하였고, 코팅 고분자 소재로는 Teflon AF1600® (DuPont, Wilmington, DE)과 PDMS (Polydimethylsiloxane, SYLGARD® 184, Dow chemical)를 사용하였다. Fig. 1(a)는 코팅물질로 사용된 무정형의 랜덤 공중합체인 Teflon AF1600®의 화학구조

이며 Fluorinert™ FC-72 (3M, Belgium)를 용매로 사용하였다. Fig. 1(b)는 코팅물질로 사용된 PDMS의 화학 구조이며, 용매는 ISOL C (100% SK Chemical)를 사용하였다.

### 2.2. 분리막 제조

#### 2.2.1. 중공사막 제조

방사용액은 폴리설폰 고분자를 NMP에 용해시킨 후 글리세롤을 첨가하여 80°C에서 24시간 이상 균일하게 교반하여 준비하였다. Fig. 2에서 보듯이, 비용매가 담긴 응고조에서 상전이를 유도하는 NIPS (Non-solvent induced phase separation) 공정을 사용하여 중공사막을 제조하였다. 일부 중공사막의 경우 VIPS (Vapor induced phase separation) 공정과 NIPS (Non-solvent induced phase separation) 공정을 혼성하여 제조하였다. 제조된 중공사막은 80°C 물에서 24시간 동안 열수 처리를 2회에 걸쳐 진행한 후 상온에서 48시간 이상 건조

하였다. 건조된 중공사막을 Teflon AF1600® 또는 PDMS 용액에 침지하는 방법으로 고분자를 코팅(dip coating)하였다. 코팅된 막은 상온에서 건조 후, 다시 60°C 오븐에서 24시간 동안 추가적으로 건조하였다.

### 2.2.2. 코팅층 고분자의 평판형 치밀막 제조

폴리설피론 중공사막의 코팅층으로 사용될 Teflon AF1600®과 PDMS의 N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> 기체 투과성능을 알아보기 위해 평판형 치밀막을 제조하였다. 먼저, PTFE (Polytetrafluoroethylene) 페트리 접시에 Fluorinert™ FC-72로 용해된 5 ml의 Teflon AF1600® 고분자 용액 (5 wt%)을 부어주었다. Teflon AF1600® 용액을 50°C 오븐에서 24시간 건조한 후 상온에서 24시간 건조시키는 방법으로 치밀막을 제조하였다. PDMS의 경우, 주제와 경화제를 10 : 1 비율로 혼합한 후 ISOL C로 용해하였다. 10 g의 PDMS 용액(10 wt%)을 PTFE 페트리 접시에 부어주고 50°C 드라이오븐에서 24시간 건조한 후, 상온에서 24시간 이상 추가적으로 건조하여 PDMS 치밀막을 제조하였다.

## 2.3. 기체 분리막 특성평가

### 2.3.1. 기체 분리막 구조

제조된 중공사막의 구조를 관찰하기 위해 전자주사현미경(SEM, HITACHI TM3000, Japan)을 사용하였으며 150~2,000배의 배율에서 단면을 분석하였다.

### 2.3.2. 기체 투과 테스트

평판형 치밀막의 기체투과도 측정은 time-lag 방법으로 진행하였다. 투과도는 시간에 따른 압력 변화를 모니터링 하여 아래 식으로 계산된다.

$$P = \frac{dp}{dt} \left( \frac{VT_0L}{p_0T\Delta pA} \right) \quad (1)$$

위의 식에서  $dp/dt$ 는 정상상태에서 압력증가비율,  $V$  (cm<sup>3</sup>)은 하부부피,  $L$  (cm)은 막의 두께,  $\Delta P$  (cmHg)는 막 상하부의 압력차,  $T$  (K)는 측정온도,  $A$  (cm<sup>2</sup>)은 막 면적 그리고  $p_0$ 와  $T_0$ 는 각각 기준압력과 온도이다.

중공사막의 기체투과도 측정을 위해 10 cm 길이의 중공사막 5가닥을 이용하여 소형 모듈로 제작하였다. 제조된 중공사막, 평막과 상용 폴리설피론막의 순수기체 (N<sub>2</sub>, NF<sub>3</sub>) 투과도 측정은 bubble flow meter를 사용하

였으며, 이때 공급 기체 압력은 상온에서 1 bar로 유지하였다. 중공사막 기체 투과도는 아래 식으로 계산된다.

$$\frac{P}{l} = \frac{Q_i}{A \times \Delta P} \quad (2)$$

위의 식에서  $Q_i$ 는 표준 온도와 압력에서 기체  $i$ 에 대한 투과량을 나타내며,  $\Delta P$ 는 막 상하부의 압력차이,  $A$ 는 유효 막면적이다. 투과도는 Gas Permeation Unit (GPU) 단위로 나타냈으며, 1 GPU는  $1 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup> (STP)/(cm<sup>2</sup> · s · cmHg)이다.

중공사막의 순수기체에 대한 이상 선택도( $\alpha$ )는 아래 식으로 계산된다.

$$\alpha = \frac{(P/l)_i}{(P/l)_j} \quad (3)$$

## 3. 결과 및 토의

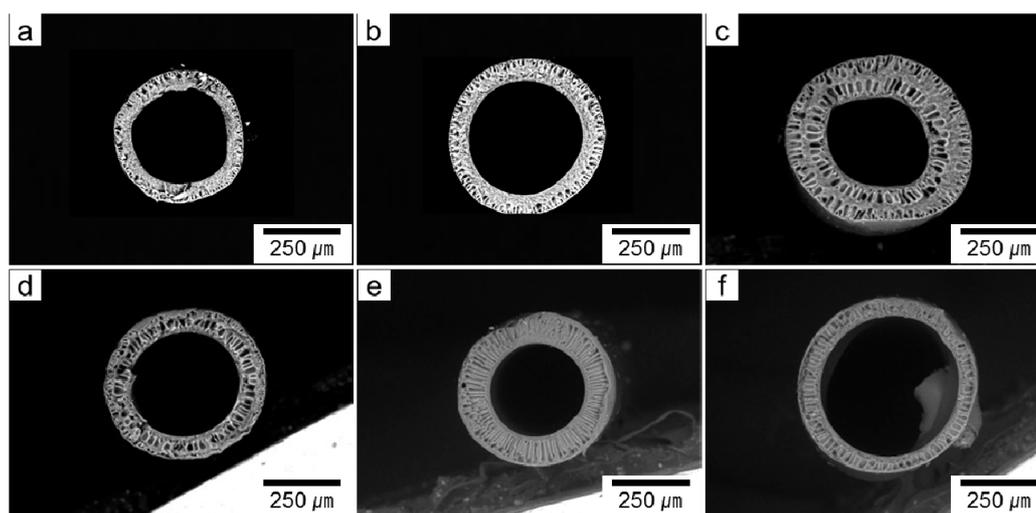
### 3.1. 폴리설피론 중공사막 제조 및 구조 분석

유리상 고분자 중에서 제막성이 우수하고 기체 투과도가 높은 폴리설피론을 고분자 소재로 사용하여 중공사막을 제조하였다. Table 1은 폴리설피론 중공사막의 제조 조건이다. 고분자 용액 NMP와 첨가제 글리세롤의 비율은 약 6 : 1로 고정하였고, 고분자함량, Air gap, 내부 응고제의 조성변화에 따른 중공사막의 구조 변화를 관찰하였다. Fig. 3은 방사조건에 따른 중공사막의 SEM 이미지이다. Fig. 3(a), (b)는 Air gap이 각각 50 cm와 20 cm인 중공사막의 단면사진이다. Air gap을 50 cm로 하여 제조된 PSf\_29\_1의 외경, 내경과 두께는 각각 399, 295 μm와 52 μm로 측정되었고, Air gap을 20 cm로 하여 제조된 PSf\_29\_2의 외경, 내경과 두께는 각각 507, 365 μm와 71 μm로 측정되었다. Air gap 차이로 인해 두 중공사막의 내외경과 두께의 차이가 생겼으며, Air gap이 클 경우 내외경이 작아지는 것을 확인하였다. 이는 Air gap이 클 경우 방사되는 고분자용액의 외부 응고액에 의한 상전이 지연되어 자중에 의한 연신의 영향으로 판단된다[26-29]. 두 중공사막의 내부층은 모두 망상 구조(sponge type)를 형성하였으며 막의 외부층은 지상 구조(finger type) 형태를 나타내었다.

Fig. 3(c), (d)는 25 wt% 고분자함량의 방사용액을 이용하여 제조된 중공사막의 SEM 이미지이다. Table 1의

**Table 1.** Spinning Conditions of the Polysulfone Hollow Fiber Membranes

Name	Dope solution (PSf/NMP/Glycerol) (wt%)	Composition of bore solution (NMP/Water) (wt%)	Bore solution flow rates (mL/L)	Air gap (cm)	Winder (rpm)	Relative humidity (%)
PSf_29_1	29/61/10	50/50	3	50	-	38
PSf_29_2	29/61/10	50/50	3	20	-	38
PSf_25_1	25/64.3/10.7	50/50	2	50	7.34	72
PSf_25_2	25/64.3/10.7	50/50	3.5	50	11.34	84
PSf_20_1	20/68.6/11.4	0/100	3.5	50	-	70
PSf_20_2	20/68.6/11.4	75/25	3.5	50	-	76

**Fig. 3.** The cross-section SEM images of the polysulfone hollow fiber membranes; (a) PSf\_29\_1, (b) PSf\_29\_2, (c) PSf\_25\_1, (d) PSf\_25\_2 (e) PSf\_20\_1, (f) PSf\_20\_2.

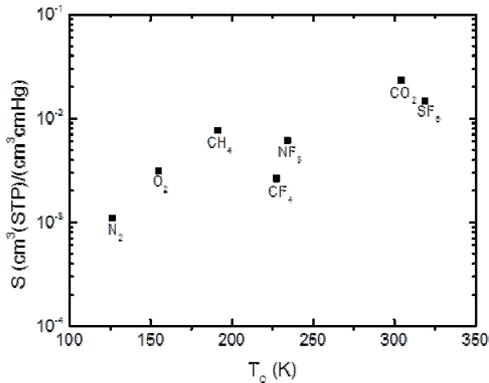
중공사막 제조 조건에서 기술한 바와 같이, 표면의 빠른 상전이를 위하여 포화 상대습도 분위기하에서 중공사막을 제조하였다. PSf\_25\_1의 외경, 내경과 두께는 각각 587, 328  $\mu\text{m}$ 와 129.5  $\mu\text{m}$ 로 측정되었다. 막의 구조는 이중 지상 구조(double finger type)를 나타냈으며 Fig. 3(a), (b)에 비해서 기공도가 향상된 중공사막이 제조되었다. 이는 고분자용액의 낮은 점도로 인해 고분자용액 내로 비용매의 침투가 용이해진 결과로 관찰된다. PSf\_25\_2의 외경, 내경과 두께가 각각 530, 351  $\mu\text{m}$ 와 89.5  $\mu\text{m}$ 로 측정되었다. PSf\_25\_2의 경우 내부 응고제의 유량이 증가되었음에도 불구하고 막의 외경이 감소하였다. PSf\_25\_2의 방사과정 동안 권취기(winder)의 권취 속도가 높아짐에 따라 중공사막이 인장력을 받아 연신 현상이 발생한 것으로 판단된다. 이로 인해 제조되는 중공사막의 외경이 감소하고 두께는 얇아진 것으로 보인다.

Fig. 3(e), (f)는 방사용액의 고분자 함량을 20 wt%로 제조한 후 내부 응고액의 조성변화에 따른 중공사막의 SEM 이미지이다. PSf\_20\_1의 외경, 내경과 두께는 각각 520, 314  $\mu\text{m}$ 와 103  $\mu\text{m}$ 로 측정되었고, PSf\_20\_2의 외경, 내경과 두께는 각각 611, 506  $\mu\text{m}$ 와 52.5  $\mu\text{m}$ 로 측정되었다. 내부 응고액의 NMP 함량이 증가함에 따라 중공사막의 두께가 감소하는 경향을 보였다. 또한 중공사막의 지상구조가 점차 감소하게 되고 망상구조가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 내부 응고액의 NMP로 인하여 고분자용액의 상전이 속도가 감소되는 것으로 판단된다.

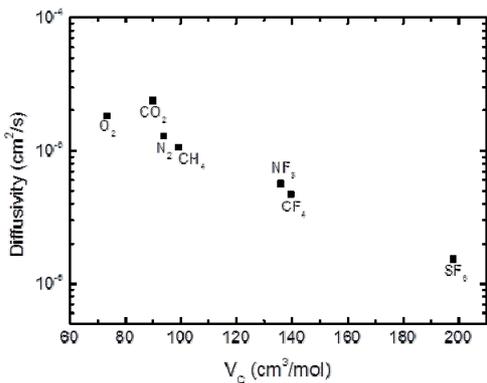
위의 연구결과에서 보듯이 다양한 변수에 의해 막의 구조를 제어할 수 있었고, 높은 상대습도 분위기에서 중공사막의 기공도를 향상시킬 수 있었다. PSf\_25\_1과 같이 높은 기공도를 가지는 중공사막을 안정적으로 제조할 수 있는 것으로 판단됨에 따라, 다음 단계로 중공사

**Table 2.** Critical Temperature (T<sub>c</sub>), Critical Volume (V<sub>c</sub>), Permeability (P), Time-lag ( $\theta$ ), Solubility (S), and Diffusivity (D) of N<sub>2</sub> and NF<sub>3</sub> in PDMS Membrane

Penetrant	T <sub>c</sub> (K)	V <sub>c</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	P (barrer)	S × 10 <sup>-3</sup> (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> cmHg)	D × 10 <sup>-6</sup> (cm <sup>2</sup> /s)
N <sub>2</sub>	126.20	89.80	258.82	1.10	20.36
NF <sub>3</sub>	233.95	135.97	346.46	6.13	5.65



(a)



(b)

**Fig. 4.** (a) gas solubility as a function of critical temperature, (b) gas diffusivity as a function of critical volume in PDMS membrane.

막의 결점을 막아주는 고분자층 코팅을 통해 N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> 분리용 기체 분리막을 제조하고자 하였다.

### 3.2. 평판형 치밀막의 N<sub>2</sub> 및 NF<sub>3</sub>의 기체투과 특성

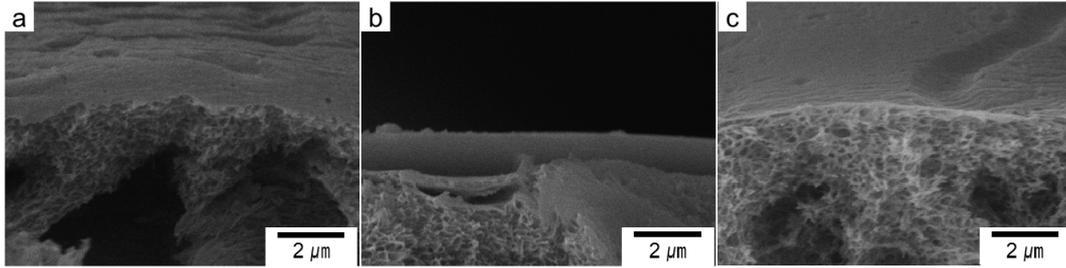
NIPS 및 VIPS 공정을 통하여 중공사막 제조 시, 중공사막 표면에는 기체분리 성능을 감소시키는 핀홀(pin hole)과 같은 결점이 발생하기 때문에 고분자 물질을 중공사막 표면에 코팅하여 결점을 매워주는 것이 필수적이다. 기체 분리막의 코팅물질로는 기체 투과도가

**Table 3.** N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> Permeability and Selectivity of the Teflon AF1600® Membrane

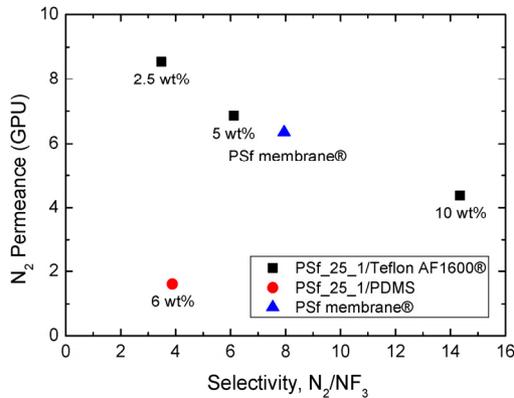
Name	PDMS (Permeability)	Teflon AF1600® (Permeability)
N <sub>2</sub> (barrer)	258.82	133.66
NF <sub>3</sub> (barrer)	346.46	35.06
Selectivity (N <sub>2</sub> /NF <sub>3</sub> )	0.75	3.81

높고 코팅이 용이한 고무상 고분자 PDMS가 일반적으로 사용된다[30]. PDMS 코팅을 진행하기에 앞서, PDMS 고분자 소재 내에서 단일 기체들(N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>)의 투과거동을 Time-lag 방법을 이용하여 관찰하였다. Fig. 4(a)는 PDMS 고분자의 임계온도에 따른 기체 용해도를 계산한 결과이다. N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 기체의 경우 분자량이 큰 기체일수록 용해도가 높아지는 경향성을 보이지만, 불소화 기체인 NF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>는 분자량에 비하여 기체 용해도가 낮은 것을 확인할 수 있다. 이는 전기음성도가 큰 불소를 가진 불소화 기체는 화학적으로 안정하지만 분자 간의 인력이 낮아 물, 기름, 고분자 등에 대한 용해도가 낮은 특성을 가지고 있기 때문이다. 또한, NF<sub>3</sub>와 비교하여 CF<sub>4</sub>의 분자량이 크지만 용해도가 낮은 것을 알 수 있는데 이는 비공유전자 쌍을 갖는 NF<sub>3</sub>와 PDMS 고분자 간의 인력이 강해져 결과적으로 고분자 내에서 용해도가 증가한 것으로 판단된다. Fig. 4(b)는 임계 부피에 따른 기체의 확산도이다. 이를 통해 임계 부피가 큰 기체일수록 확산도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었으며, 불소화 기체의 경우에도 같은 경향성을 보여주었다[31,32].

Table 2는 PDMS 고분자에 대한 용해도, 확산도, 투과도 및 N<sub>2</sub>, NF<sub>3</sub> 기체에 대한 임계 온도 및 임계 부피 값이다. NF<sub>3</sub>와 같이 임계 온도가 233.95 K로 높은 기체의 경우, 응축성이 높아 고분자막에 대한 용해도가 증가한다. 반면에 N<sub>2</sub>와 같이 임계 부피가 89.80 (cm<sup>3</sup>/mol)으로 작은 기체의 경우, 크기 차이에 의해 상대적으로 높은 확산도를 가지게 된다. PDMS 소재의



**Fig. 5.** The cross-section SEM images of polysulfone hollow fiber membranes; (a) PSf\_25\_1, (b) PSf\_25\_1 coated with 6 wt.%PDMS, (c) PSf\_25\_1 coated with 10 wt.% Teflon AF1600®.



**Fig. 6.**  $N_2$  permeance and  $N_2/NF_3$  selectivity of PSf\_25\_1/ Teflon AF 1600®, PSf\_25\_1/PDMS composite membrane, and commercial polysulfone hollow fiber membrane.

경우 크기에 의한 체 거름 분리 능력이 낮아 확산도에 의한 영향이 미미하며, 투과도 및 선택도는 기체 용해도에 크게 의존한다. Table 3에서도 확인할 수 있듯이, 비록  $NF_3$ 의 분자 크기가  $N_2$ 보다 크지만,  $NF_3$ 의 기체 투과도가  $N_2$ 보다 높게 나타났다. 그러므로, PDMS를 폴리설폰 중공사막에 코팅할 경우  $NF_3$ 의 투과도 증가로 인한 전체 중공사막의  $N_2/NF_3$  기체 선택도가 감소할 것으로 판단된다.

이를 개선하기 위해서 자유부피가 크지만 체거름 능력이 있는 Teflon AF1600® 고분자를 코팅 소재로 연구하였다[33,34]. PDMS와 Teflon AF1600®의  $N_2/NF_3$  투과도와 선택도를 Table 3에서 비교하였다. Teflon AF1600® 고분자의  $N_2$  기체와  $NF_3$  기체의 투과도는 각각 133.66, 35.06 barrer로 측정되었고  $N_2/NF_3$  기체의 분리도는 3.81을 나타냈다. PDMS 고분자에서의  $N_2$  기체의 투과도는 258.82 barrer,  $NF_3$  기체의 투과도는 346.46 barrer를 나타냈으며  $N_2/NF_3$ 의 분리도는 0.75을 나타냈다. 위의 PDMS의 결과와 달리 Teflon AF1600®

은 확산도에 의한 영향이 지배적이어서  $N_2$ 의 투과도가 더 높게 나온 것으로 판단된다. 따라서 Teflon AF1600® 고분자가  $N_2/NF_3$  분리용 코팅층으로 적합하다고 판단하여 코팅실험을 수행하였다. 또한  $N_2/NF_3$  분리도가 낮은 PDMS 고분자를 사용하여 대조군으로 실험을 수행하였다.

### 3.3. $N_2/NF_3$ 기체투과도 측정

Fig. 5(a)는 PSf\_25\_1 단면의 SEM 이미지이며, Fig. 5(b), (c)는 PDMS 6 wt%와 Teflon AF1600® 10 wt%를 코팅한 PSf\_25\_1 단면의 SEM 이미지이다. 고분자를 코팅하지 않은 PSf\_25\_1의  $N_2$  투과도는 2,655 GPU로 측정되었으며  $N_2/NF_3$ 의 선택도는 1.56으로 누셴 선택도(Knudsen selectivity : 1.59)와 비슷한 값을 보였다. Fig. 5(b)에서 보듯이 PDMS 6 wt%로 코팅한 중공사막의 경우 코팅층의 두께는 1  $\mu m$  가량으로 측정되었다. Teflon AF1600® 10 wt%로 코팅한 Fig. 5(c)의 경우에는 코팅층이 SEM 이미지 상에서 관찰되지 않을 정도로 얇은 것을 확인되었다. 이는 Teflon AF1600® 코팅 용액의 표면 장력이 매우 낮기 때문에 표면에 박막을 형성하기 보다는 중공사막의 기공 내부로 스며들었기 때문으로 판단된다.

Fig. 6에서는 본 연구를 통하여 제조된 중공사막 및 상용 폴리설폰 분리막(에어레인)의  $N_2/NF_3$  기체의 분리 특성을 나타내었다. Teflon AF1600® 2.5, 5 wt%와 10 wt%에서의  $N_2$  투과도는 각각 8.55, 6.86와 4.37 GPU로 측정되었고,  $N_2/NF_3$  기체의 분리도는 각각 3.48, 6.12, 14.35의 결과를 보였다. 농도가 증가함에 따라  $N_2$  투과도는 감소하는 경향을 보였고,  $N_2/NF_3$  분리도는 증가하는 경향을 보였다. 6 wt% PDMS 코팅된 중공사막의  $N_2$  투과도는 1.61 GPU로 측정되었고,  $N_2/NF_3$  분리도는 3.88의 결과를 보였다. PDMS로 코팅된 중공사막이 5 wt% Teflon AF1600®으로 코팅된 중공사막에 비

해 N<sub>2</sub> 투과도 및 선택도가 모두 낮은 결과를 보여주었다. 이는 N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> 분리도가 낮은 PDMS 코팅층이 중공사막의 분리도에 영향을 미친 것으로 판단되며, 코팅층의 두께 역시 투과도를 감소시키는 요인으로 작용한 것으로 보인다. 또한 PDMS로 코팅된 상용 고분자막과 비교해 볼 때, 성능이 떨어지는 것을 확인할 수 있는데, 중공사막의 기공구조 및 PDMS 코팅 기술의 차이에서 비롯된 것으로 보인다. PDMS 고분자로 코팅된 폴리설펜 상용막의 N<sub>2</sub> 투과도는 6.36 GPU로 측정되었고 N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> 분리도는 7.95의 결과를 보였다. 상용 폴리설펜 막과 10 wt% Teflon AF1600®으로 코팅한 PSf\_25\_1을 비교하면 상용 폴리설펜막의 N<sub>2</sub> 투과도는 높고 N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> 분리도는 낮은 것을 알 수 있다. 이는 Table 3에서 확인한 바와 같이 Teflon AF1600® 및 PDMS 고분자 소재의 상이한 N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> 기체 분리 성능과 함께 제조된 중공사막의 기공 구조의 차이에서 비롯된 것으로 보인다. 또한 Teflon AF1600® 고분자 층이 중공사막 기공 내부로 스며들어서 얇은 코팅층 두께에도 불구하고 낮은 기체 투과도를 나타낸 것으로 판단된다. 따라서 본 연구를 통하여 제안한 Teflon AF1600® 고분자 코팅의 경우 중공사막의 N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> 기체 선택성을 높이는데 효과적인 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 NIPS와 VIPS 공정을 이용하여 폴리설펜 중공사막을 제조하였으며, 중공사막 표면의 결점을 메우기 위해 Teflon AF1600®과 PDMS로 코팅연구를 수행하였다. 이중 지상구조를 가진 PSf\_25\_1의 경우 N<sub>2</sub> 기체 투과도는 2,655 GPU, N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> 분리도는 1.55을 나타내었고 누센 선택도(Knudsen selectivity)에 가까운 결과를 보였다. 일반적인 중공사막 표면 코팅 물질로 사용되는 PDMS 소재의 경우 기체 용해도에 의한 영향을 지배적으로 받는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 임계온도가 낮은 N<sub>2</sub>의 경우 작은 분자 크기에도 불구하고 기체 투과도가 258.82 barrer로 NF<sub>3</sub> 투과도(346.46)보다 낮게 나타났다. 반면, 불소계 고분자인 Teflon AF1600® 소재의 경우 N<sub>2</sub> 투과도(133.36 barrer)가 NF<sub>3</sub> 투과도(35.06 barrer)보다 높게 나왔으며, N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> 단일 기체 선택도는 3.81로 측정되었다. PDMS와 비교해 볼 때 기체 용해도보다는 확산도의 차이에 의해 기체 분리

가 되는 것으로 보이며, N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub>에 보다 더 적합하다고 판단된다. PSf\_25\_1에 Teflon AF1600®를 코팅한 결과 N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> 선택도가 14.35까지 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 기존 PDMS 고분자로 코팅된 상용 폴리설펜 고분자 막의 N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> 분리도(7.95)보다 높은 결과이다. 그러므로 본 연구를 통해서 Teflon AF1600®가 코팅된 폴리설펜 고분자 중공사막의 경우 N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> 분리에 큰 가능성을 지니는 것으로 판단된다.

#### 감 사

본 연구는 산업 통상자원부에서 시행한 산업기술혁신사업의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다(No. 20135010100750).

#### Reference

1. M. Delfino, B. C. Chung, W. Tsai, S. Salimian, D. P. Favreau, and S. M. Merchant, "X-ray photoemission analysis and electrical contact properties of NF<sub>3</sub> plasma cleaned Si surfaces", *Journal of Applied Physics*, **72**, 3718 (1992).
2. S.-E. Nam, A. Park, and Y.-I. Park, "Separation and recovery of f-gases", *Membr. J.*, **23**, 189 (2013).
3. <http://www.industrytoday.co.uk/market-research-in-industry-today/nitrogen-trifluoride-nf3-market-will-reflect-significant-growth-prospects-during-2014---2020/45304>.
4. <http://www.whatech.com/market-research/materials-chemicals/115729-learn-details-of-the-nitrogen-trifluoride-and-fluorine-gas-market-size-share-and-forecasts-to-2020>.
5. K. Kunihiro, F. Tatsuo, F. Shizuichi, and S. Manabu, "Study of CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, SF<sub>6</sub> and NF<sub>3</sub> decomposition characteristics and etching performance in plasma state", *Japanese Journal of Applied Physics*, **36**, 5724 (1997).
6. M. Carta, R. Malpass-Evans, M. Croad, Y. Rogan, J. C. Jansen, P. Bernardo, F. Bazzarelli, and N. B. McKeown, "An efficient polymer molecular sieve for membrane gas separations", *Science*, **339**, 303

- (2013).
7. P. Chiesa, S. Campanari, and G. Manzolini, "CO<sub>2</sub> cryogenic separation from combined cycles integrated with molten carbonate fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 10355 (2011).
  8. R. B. Eldridge, "Olefin/paraffin separation technology: a review", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **32**, 2208 (1993).
  9. P. Kowalczyk, P. A. Gauden, and A. P. Terzyk, "Cryogenic separation of hydrogen isotopes in single-walled carbon and boron-nitride nanotubes: Insight into the mechanism of equilibrium quantum sieving in quasi-one-dimensional pores", *The Journal of Physical Chemistry B*, **112**, 8275 (2008).
  10. Q. Min Wang, D. Shen, M. Bülow, M. Ling Lau, S. Deng, F. R. Fitch, N. O. Lemcoff, and J. Semanscin, "Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification", *Microporous and Mesoporous Materials*, **55**, 217 (2002).
  11. S. Sircar, T. C. Golden, and M. B. Rao, "Activated carbon for gas separation and storage", *Carbon*, **34**, 1 (1996).
  12. J. H. Park, D. J. Kim, and S. Y. Nam, "Characterization and preparation of PEG-polyimide copolymer asymmetric flat sheet membranes for carbon dioxide separation", *Membr. J.*, **25**, 547 (2015).
  13. P. van de Witte, P. J. Dijkstra, J. W. A. van den Berg, and J. Feijen, "Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation", *J. Membr. Sci.*, **117**, 1 (1996).
  14. G. R. Guillen, Y. Pan, M. Li, and E. M. V. Hoek, "Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, 3798 (2011).
  15. M. Shang, H. Matsuyama, M. Teramoto, D. R. Lloyd, and N. Kubota, "Preparation and membrane performance of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) hollow fiber membrane via thermally induced phase separation", *Polymer*, **44**, 7441 (2003).
  16. H. C. Park, Y. P. Kim, H. Y. Kim, and Y. S. Kang, "Membrane formation by water vapor induced phase inversion", *J. Membr. Sci.*, **156**, 169 (1999).
  17. H. A. Tsai, C. Y. Kuo, J. H. Lin, D. M. Wang, A. Deratani, C. Pochat-Bohatier, K. R. Lee, and J. Y. Lai, "Morphology control of polysulfone hollow fiber membranes via water vapor induced phase separation", *J. Membr. Sci.*, **278**, 390 (2006).
  18. S.-H. Cho, H.-K. Lee, and T.-B. Kang, "Separation of H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas mixture by PTMSP-PEI and PDMS-PEI composite membranes", *Membr. J.*, **13**, 291 (2003).
  19. H. Kim, M. Lee, W. Park, S. Lee, H. Lee, and S. Lee, "Permeation properties of single gases (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>) through PDMS and PEBAX membranes", *Membr. J.*, **22**, 201 (2012).
  20. A. F. Ismail, I. R. Dunkin, S. L. Gallivan, and S. J. Shilton, "Production of super selective polysulfone hollow fiber membranes for gas separation", *Polymer*, **40**, 6499 (1999).
  21. D. Wang, K. Li, and W. K. Teo, "Polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared from NMP/alcohol solvent systems", *J. Membr. Sci.*, **115**, 85 (1996).
  22. L. S. White, T. A. Blinka, H. A. Kloczewski, and I. F. Wang, "Properties of a polyimide gas separation membrane in natural gas streams", *J. Membr. Sci.*, **103**, 73 (1995).
  23. A. F. Ismail and S. J. Shilton, "Polysulfone gas separation hollow fiber membranes with enhanced selectivity", *J. Membr. Sci.*, **139**, 285 (1998).
  24. H. Y. Hwang, S. Y. Nam, H. C. Koh, S. Y. Ha, G. Barbieri, and E. Drioli, "The effect of operating conditions on the performance of hollow fiber membrane modules for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **18**, 205 (2012).
  25. S. Lee, J. S. Lee, M. Lee, J.-W. Choi, S. Kim, and S. Lee, "Separation of sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>) from ternary gas mixtures using commercial polysulfone (PSf) hollow fiber membranes", *J.*

- Membr. Sci.*, **452**, 311 (2014).
26. C. Cao, T.-S. Chung, S. B. Chen, and Z. Dong, "The study of elongation and shear rates in spinning process and its effect on gas separation performance of Poly(ether sulfone) (PES) hollow fiber membranes", *Chemical Engineering Science*, **59**, 1053 (2004).
  27. T.-S. Chung, W.-H. Lin, and R. H. Vora, "The effect of shear rates on gas separation performance of 6FDA-durene polyimide hollow fibers", *J. Membr. Sci.*, **167**, 55 (2000).
  28. O. M. Ekiner and G. Vassilatos, "Polyaramide hollow fibers for H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: II. Spinning and properties", *J. Membr. Sci.*, **186**, 71 (2001).
  29. S. J. Shilton, A. F. Ismail, P. J. Gough, I. R. Dunkin, and S. L. Gallivan, "Molecular orientation and the performance of synthetic polymeric membranes for gas separation", *Polymer*, **38**, 2215 (1997).
  30. T. C. Merkel, V. I. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman, and I. Pinnau, "Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane)", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **38**, 415 (2000).
  31. D. Hofmann, L. Fritz, J. Ulbrich, C. Schepers, and M. Böhning, "Detailed-atomistic molecular modeling of small molecule diffusion and solution processes in polymeric membrane materials", *Macromolecular Theory and Simulations*, **9**, 293 (2000).
  32. J. G. Wijmans and R. W. Baker, "The solution-diffusion model: A review", *J. Membr. Sci.*, **107**, 1 (1995).
  33. D. J. Branken, H. M. Krieg, J. P. le Roux, and G. Lachmann, "Separation of NF<sub>3</sub> and CF<sub>4</sub> using amorphous glassy perfluoropolymer Teflon AF and Hyflon AD60 membranes", *J. Membr. Sci.*, **462**, 75 (2014).
  34. S. Park, W. R. Kang, H. T. Kwon, S. Kim, M. Seo, J. Bang, S. H. Lee, H. K. Jeong, and J. S. Lee, "The polymeric upper bound for N<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> separation and beyond; ZIF-8 containing mixed matrix membranes", *J. Membr. Sci.*, **486**, 29 (2015).