

## PTMSP-GO 복합막의 기체분리 특성

이 슬 기 · 홍 세 령<sup>\*,†</sup>

상명대학교 화학과, \*상명대학교 계당교양교육원  
(2018년 3월 21일 접수, 2018년 4월 27일 수정, 2018년 4월 29일 채택)

### Gas Separation Properties of PTMSP-GO Composite Membrane

Seul Ki Lee and Se Ryeong Hong<sup>\*,†</sup>

Department of Chemistry, Sangmyung University, 20 Hongjimun 2-gil, Jongno-gu, Seoul 03016, Korea

\*Kyedang College of General Education, Sangmyung University, 20 Hongjimun 2-gil, Jongno-gu, Seoul 03016, Korea

(Received March 21, 2018, Revised April 27, 2018, Accepted April 29, 2018)

**요 약:** 본 연구는 GO (graphene oxide)를 활용한 기체 분리막 연구를 위해 기체투과도가 우수한 PTMSP [poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)]에 GO를 첨가하여 PTMSP-GO 고분자 복합막을 제조하고, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>에 대한 투과특성을 연구하였다. PTMSP-GO 복합막의 기체투과는 N<sub>2</sub> < CH<sub>4</sub> < CO<sub>2</sub> 순으로 높은 기체투과도 값을 가졌다. N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>의 기체투과 경향은 GO 함량 0~10 wt% 범위에서 함량이 증감함에 따라 기체투과도가 감소하다가 10~30 wt% 범위에서 증가하는 현상을 보였다. 적은 GO 함량범위에서는 복합막 내에서 GO가 barrier로 작용하여 확산성 감소로 기체투과도가 감소하였고, 일정 함량범위 이상에서는 계면에 생기는 void로 인해 기체투과도가 증가하였다. 그리고 CO<sub>2</sub>는 GO의 -COOH에 친화성을 가지고 있어 선택도(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)와 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)는 GO 함량이 증가하면서 점차 증가하는데 선택도(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 PTMSP-GO 10 wt%에서 10.6로 가장 높은 선택도를 보였고, 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)는 PTMSP-GO 20 wt%에서 3.4로 가장 높은 선택도를 보였다. 그러나 일정 함량 이상에서 선택도(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)와 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) 모두 감소하였는데 GO 함량이 많아지면서 GO 층진물 간의 응집현상이 심해지고, GO 응집물로 인하여 CO<sub>2</sub>에 대한 용해도 효과가 낮아져 선택도가 감소되었다. PTMSP-GO 20 wt% 복합막은 PTMSP 단일막보다 증가된 CO<sub>2</sub> 투과도와 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)를 보이면서 기체투과 특성이 향상되었다.

**Abstract:** In this study, PTMSP-GO composite membranes were prepared by the addition of GO (graphene oxide) into PTMSP [poly (1-trimethylsilyl-1-propyne)] having high gas permeability, to study of gaseous membrane using GO. Gas permeation properties for N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> were investigated by increasing the amount of GO in the PTMSP. PTMSP-GO composite membranes had higher gas permeability in the order of N<sub>2</sub> < CH<sub>4</sub> < CO<sub>2</sub>. The gas permeation tendency of N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub> increased as the content of GO increased from 0 to 10 wt%, but the gas permeability decreased as increased from 10 to 30 wt%. In the range of low GO contents, the gas permeability decreased due to the decrease of diffusivity because GO acts as a barrier in the composite membrane, and the gas permeability increased due to the void at the interface above the content range. And CO<sub>2</sub> has an affinity with -COOH of GO, the selectivity (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) and the selectivity (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) gradually increase with increasing GO content. And the selectivity(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) showed the highest selectivity at 10.6 for PTMSP-GO 10 wt% and the selectivity (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) showed the highest selectivity at 3.4 for PTMSP-GO 20 wt%. However, above a certain amount of GO, selectivity (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) and selectivity (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) decreased because the coagulation phenomenon between GO was increased and the solubility effect of CO<sub>2</sub> decreased. The PTMSP-GO 20 wt% composite membrane exhibited enhanced gas permeation characteristics with increased CO<sub>2</sub> permeability and selectivity (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) over PTMSP membrane.

**Keywords:** PTMSP, GO, permeability, selectivity

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: selhong@smu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-1653-2170>)

## 1. 서 론

지난 수십 년 동안 기체 분리막을 이용하여 화석연료의 연소로 발생하는 배기가스에서 이산화탄소를 분리하거나 천연가스로부터 수소를 분리하는 등의 산업계와 환경문제를 해결하는 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-3]. 막을 통해 이루어지는 기체분리 공정은 에너지 사용이 적고, 제작이 간단하며 소자본으로도 운용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 고분자 기체 분리막은 일반적으로 trade-off 현상의 한계를 지니고 있어 이 문제를 개선하기 위해서 ‘mixed matrix membrane’ (MMM)가 사용되는데, 이것은 고분자막에 무기물질 또는 유기-무기 물질 등을 첨가하여 개질하는 방법이다 [4-6]. 일반적으로 고분자에 silica, zeolite, clay 등과 같은 무기물질이 충전물로 사용되어 물리적 개질하여 고분자막의 성능을 향상시키는 연구가 진행되고 있다 [7-9]. 최근에는 카본을 기초로 한 CNT (carbon nanotube), graphene, GO (graphene oxide)가 기계적 강도, 내화학적 등의 성질을 가지고 있어 고분자의 충전물 소재로 이용되고 있다[10,11].

Graphene은  $sp^2$  혼성 탄소원자가 육면체 격자 형태로 결합된 단층구조의 물질로 최근 field-effect transistors, 고분자 나노복합체, 커패시터 또는 배터리, 기체 분리막 및 수 처리막 등 다양한 분야에서 활발하게 연구되고 있다[12,13]. 그런데 graphene을 기체 투과용 단일막으로 사용하였을 때 두께가 얇아 잘 찢어져 graphene을 고분자매질에 분산시켜 복합막으로 제조하고 이를 분리막으로 사용한다[14]. 이때 대부분의 고분자 매질에서는 잘 분산되지 않아 균질한 분리막 제조가 어려워 순수 그래핀보다는 개질한 GO (graphene oxide)를 이용하여 고분자와의 호환성을 높이고 고분자 내 분산성을 좋게 한다. 그리고 GO 개질하는 과정에서 구조 내에 -COOH, -O-, -OH 등의 다양한 관용기를 가질 수 있어 graphene 층간의 거리가 결정되고 이 특성을 통해 다양한 기체분리 연구가 이루어지고 있다. Achari 등은 GO 막을 제조하여  $H_2/CO_2$  분리 특성에 관한 연구를 하였고[15], Kim 등은 GO 막과 고분자 위에 graphene 층을 코팅한 복합막을 만들어  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ 에 대한 투과 실험을 진행하였다[16]. Morimune 등은 PMMA [poly(methyl methacrylate)]에 GO를 첨가하여  $O_2$ 에 대한 gas barrier로서의 성능 실험을 하였다[17]. Srinivas 등은 GO에 boronic acid를 처리했을 때, GO 층의 산소

를 가진 관용기와 boronic acid 사이에 B-O 결합이 생성되어 GO의 층간거리를 조절함으로써 특정 기체의 투과 경로로 사용할 수 있을 것으로 보고하였다[18]. Huang 등은 PVA [poly(vinyl alcohol)]-GO 나노 복합막을 제조하여  $O_2$  투과실험을 진행하였다[19]. 이와 같이 최근 GO를 활용한 기체투과 실험이 이루어지고 있으며 앞으로 계속적으로 다양한 연구 결과들이 보고되어야 할 것으로 생각된다. 이에 본 연구에서는 GO를 도입한 고분자 복합막에 대한 기체투과 성질을 연구하고자 하였다. 고분자 중 구조적으로 trimethylsilyl group을 가지고 있어 큰 자유부피로 인해 높은 기체투과성을 보이는 PTMSP [poly(1-trimethyl-1-propyne)]를 고분자 기본 소재로 하였고, 여기에 GO를 첨가하여 PTMSP-GO 복합막을 제조하여  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ 의 투과성질을 연구하였다. 충전물인 GO는 층 구조이며 가장자리에 -COOH 기를 가지고 있다.

## 2. 실 험

### 2.1. 시료 및 시약

막 제조에 사용되는 PTMSP는 Gelest사(독일)에서 사용하였고, 구조는 Fig. 1(a)와 같다. 용매로 사용된 toluene은 Sigma Aldrich사(미국)의 특급품을 사용하였다. GO는 Sigma Aldrich사(미국)에서 구입하였고, 파우더 제형으로 가장자리에 4~10%의 -COOH가 존재하는 것으로 Aldrich사에서 제공한 구조는 Fig. 1(b)와 같다. 기체투과 실험에 사용된 기체들은 (주)동진가스(국산)에서 구입한 99.99%의  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ 를 사용하였다.

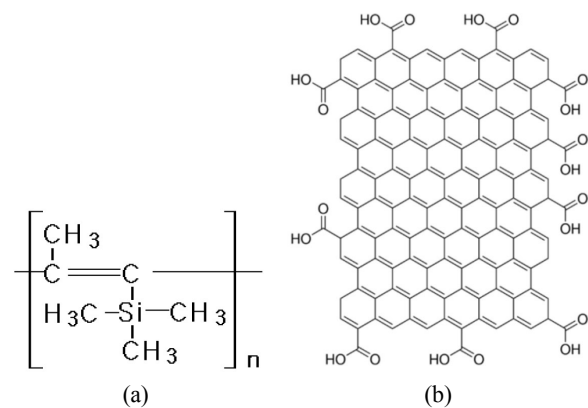


Fig. 1. Structure of (a) PTMSP and (b) GO.

## 2.2. PTMSP-GO 복합막 제조

먼저 3 wt% PTMSP 용액이 되도록 PTMSP의 무게를 재고, toluene을 가하여 24시간 동안 교반한다. 그리고 PTMSP에 대한 GO 함량이 각각 0, 10, 20, 30 wt%가 되도록 GO를 준비하여 PTMSP 용액에 각각 첨가한다. 그 후 15분간 sonication한 다음 실온에서 48시간 동안 교반한 후에 유리판 위에 있는 직경 6 cm인 유리틀에 혼합 용액을 넣고, 40°C 진공 오븐에 24시간 동안 건조시킨다. 건조된 복합막을 증류수에 담귀 유리판으로부터 떼어내고 40°C 오븐에서 건조시켜 기체투과에 사용되어지는 PTMSP-GO 복합막을 제조하였다.

## 2.3. 분석기기

FT-IR 분석은 Bruker사(독일) Vertex 70을 이용하여 film 상태로 400~4,000  $\text{cm}^{-1}$  범위에서 실험하였고, 열중량분석(TGA)의 경우는 TA Instruments사(미국) DSC 2010을 사용하여 50~700°C 범위에서 scanning rate를 10 °C/min로 하여 무게손실을 측정하였다. 막의 단면을 얻기 위해 액체 질소에서 급속 냉각시켜 절단시키고, 카본테이프에 시료를 고정하여 1.5 kV, 8~10 mA에서 3분간 백금을 코팅하여  $4 \times 10^3$  배율에서 분석하였다. 기체투과 측정은 SepraTek사(국산) VPA-601로 측정하였다.

## 2.4. 기체투과 실험

기체투과 측정 장치는 기체흐름장치, membrane cell 등으로 구성되어 있는데 1000 SCCM의 Mass Flow Meter (MFM) 용량을 가지며, 투과도 데이터는 기체투과 측정 장치와 연결된 컴퓨터를 통하여 투과 및 압력 transient 곡선 2가지를 얻어낸 뒤, 자동 계산 과정을 거쳐 막을 투과하는 기체에 대한 투과도(Permeability, P)와 time-lag를 반영한 확산도(Diffusivity, D)를 얻게 된다. Membrane cell 부위에 장착된 막의 유효면적은 12.6  $\text{cm}^2$ 이고, 지름은 6 cm이다. 본 연구에서의 기체투과 실험은 25°C, 3 bar의 조건에서 진행되었고, 막 두께는 약 100  $\mu\text{m}$ 이었다.

각 기체들의 투과도(P)는 아래의 계산식에 의해서 도출된다.

$$P_i = \frac{l}{A\Delta p} \frac{dV_i}{dt} \quad (1)$$

$i$ 는 투과기체,  $V_i$ 는 막을 투과한 기체의 부피( $\text{cm}^3$ , STP),  $l$ 은 막 두께( $\text{cm}$ ),  $A$ 는 막의 유효면적( $\text{cm}^2$ ),  $t$ 는 투과 시간(s),  $\Delta p$ 는 막 상부와 하부 사이의 압력차( $\text{cmHg}$ )이다.

확산계수에 대한 두 가지 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$D_{1/2} = \frac{l^2}{7.2t_{1/2}} \quad (2)$$

$$D_{slope} = \frac{l^2}{5.91t_{slope}} \quad (3)$$

$D_{1/2}$ 와  $D_{slope}$ 는 응답시간  $t_{1/2}$ ,  $t_{slope}$ 에서의 확산계수이고, 실험에서는  $D_{1/2}$ 를 확산도  $D$ 로 하였다.

다음에 나타내는 식은 투과도(P)와 확산도(D) 그리고 용해도(S) 사이의 관계에서 성립하는 관계식이다.

$$S = P/D \quad (4)$$

선택도(selectivity)는 아래 식을 통하여 얻을 수 있다.

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} = \left( \frac{S_i}{S_j} \right) \left( \frac{D_i}{D_j} \right) \quad (5)$$

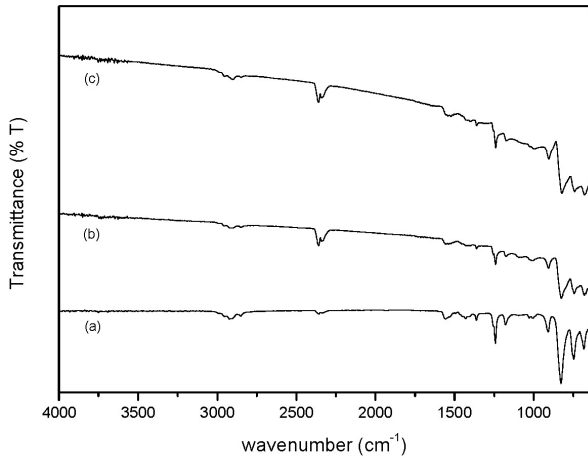
여기에서  $\alpha_{i/j}$ 는 기체  $j$ 에 대한 기체  $i$ 의 기체투과도 값의 비이다.

## 3. 결과 및 고찰

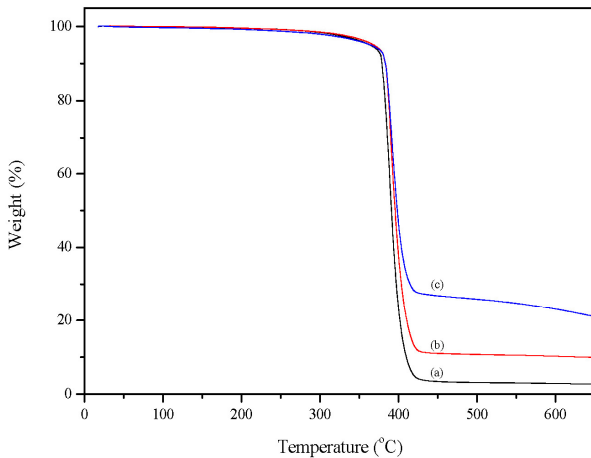
### 3.1. 복합막의 물리적 특성

Fig. 2(a)~(c)은 PTMSP 단일막과 GO의 함량을 달리 하여 제조한 복합막들의 FT-IR spectrum을 나타낸 것이다. 먼저 Fig. 2(a)는 PTMSP 막으로 PTMSP의  $\text{CH}_3$ 에서 -C-H와  $\text{CH}_3$ 의 신축피크가 각각 2930, 2821  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고, C=C 결합의 신축피크가 1535  $\text{cm}^{-1}$ , Si-C-H와 -C-Si의 신축피크가 각각 1245, 810  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다. Fig. 2(b)와 2(c)의 복합막에서는 PTMSP의 기본 피크들이 보이면서 전체적으로 피크의 intensity가 부드럽게 나타났다.

Fig. 3은 PTMSP 단일막과 대표적인 PTMSP-GO 복합막에 대한 TGA 곡선이다. Fig. 3을 보면 TGA 곡선에



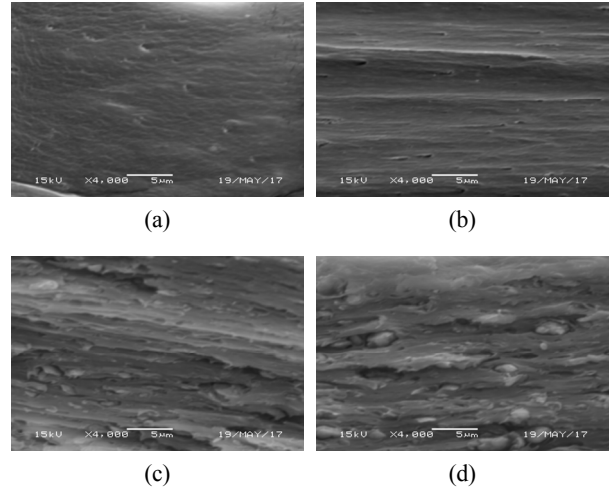
**Fig. 2.** FT-IR spectra of (a) PTMSP (b) PTMSP-GO 10 wt% (c) PTMSP-GO 20 wt%.



**Fig. 3.** TGA Thermogram of PTMSP and PTMSP-GO composite membrane. (a) PTMSP (b) PTMSP-GO 10 wt% (c) PTMSP-GO 30 wt%.

서 5% 감량이 일어난 지점의 온도까지 감량곡선의 경향은 PTMSP 단일막과 PTMSP-GO 10 wt%, PTMSP-GO 30 wt% 복합막이 거의 비슷하였고, 5% 감량 이후부터는 PTMSP-GO 복합막들이 PTMSP 보다 다소 높은 온도에서 감량이 일어나 PTMSP 고분자에 GO를 첨가한 복합막은 열적 안정성이 다소 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 4(a)~(d)는 PTMSP 단일막과 PTMSP-GO 복합막의 단면 SEM 관찰 결과를 나타낸 것이다. Fig. 4(a)는 PTMSP 단일막으로 균질한 단면을 보인다. Fig. 4(b)~(d)는 복합막으로 PTMSP에 첨가된 GO의 함량이 증가하면서 GO가 점차 응집되었고, 모폴로지는 거칠어지는 현상을 나타내었다. GO의 응집현상으로 큰 덩어



**Fig. 4.** Cross-sectional SEM images PTMSP and PTMSP-GO composite membrane. (a) PTMSP (b) PTMSP-GO 10 wt% (c) PTMSP-GO 20 wt% (d) PTMSP-GO 30 wt%.

리의 입자가 보였고, PTMSP와 GO 간의 친화성이 적어 서로 밀착되지 않고, PTMSP와 GO 사이에 void가 관찰되었다. 일반적으로 고분자 내에 무기물질이 첨가되면 계면사이에 부착이 서로 좋지 않아 void가 생성되는데 이때 분리막을 통한 기체투과 성분에 대해 낮은 선택성을 보일 수 있다.

### 3.2. 복합막의 기체투과 특성

PTMSP-GO 복합막에서 GO의 함량에 따른 N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>의 기체투과 특성을 연구하기 위해 25°C, 3 bar의 조건에서 실험을 수행하였다.

Fig. 5는 PTMSP-GO 복합막에서의 GO 함량에 따른 N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>의 기체 투과도를 나타낸 것이다. PTMSP와 같은 유리상 고분자는 일반적으로 H<sub>2</sub>나 N<sub>2</sub>와 같은 비응축성 기체들에 대해서는 흡착성이 낮고 CO<sub>2</sub>와 같은 응축성 기체에 대하여 흡착성이 높아 상대적으로 높은 기체투과도를 보인다[20]. 본 연구에서도 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 투과실험에서 사용된 기체들 중 가장 응축성 성질이 강한 CO<sub>2</sub>가 다른 기체에 비하여 가장 높은 투과도를 보였고, 제조되어진 PTMSP-GO 복합막들도 PTMSP의 기본 성질을 가지고 있어 비슷한 결과를 보인 것 같다. 그리고 PTMSP에 가해지는 GO 함량이 증가함에 따라 N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>의 기체투과 경향은 거의 비슷하게 나타나는데 GO 함량 0~10 wt% 범위에서는 기체투과도가 감소하다가 10~30 wt% 범위에서는 점차

증가하는 현상을 보였다. GO 함량 0~10 wt% 범위에서 기체투과도가 감소하는 이유는 고분자 내에 GO가 도입되면서 filler로 작용하여 자유부피가 큰 고분자로 알려진 PTMSP의 자유부피가 줄어들고, 층 구조로 이루어진 GO가 복합막내에서 barrier로서 작용하여 결과적으로 기체투과도가 감소한 것으로 생각된다[21]. Zhao 등의 보고에서도 고분자에 GO의 함량이 증가할수록 기체투과도는 감소하는데 이것은 GO가 고분자에 첨가되면서 전체 자유부피가 감소되고, 복합막 내에서 GO가 barrier로 작용하여 구불구불한 기체투과 통로가 점차 많아져 확산성의 감소로 기체투과도가 감소한다고 하였다[22]. 그러나 GO 함량 20~30 wt% 범위에서는 GO 함량이 증가하면서 기체투과도가 증가하였고, PTMSP-GO 30 wt% 복합막에서 N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>의 투과도는 각각 5007.9, 15470.0, 33603.1 barrer로 PTMSP 단일막에 비해 2.1~3.0배 정도로 증가된 값을 보였다. 이는 PTMSP와 GO와의 친화성이 낮아 GO 함량이 증가하면서 계면에 생기는 void로 인해 상대적으로 적은 함량에서의 filler와 barrier 역할의 효과는 낮아지고 반대로 기체 투과도가 증가하는 것으로 생각된다. K. D. Sitter 등도 자유부피가 큰 고분자에 실리카와 같은 무기물질을 첨가하는 경우 무기물질의 함량이 증가함에 따라 응집현상이 일어나 고분자와 무기물질의 계면 사이 공간이 커진다고 보고하였다[23]. 그리고 기보[24]에 PTMSP 고분자에 무기물질인 ZIF-8을 첨가하여 기체투과 특성을 보고하였는데 소량 첨가 시에는 기체투과도가 감소하다가 상대적으로 과량의 10~30 wt% 함량범위에서 기체투과도가 증가하였고, 이는 충전물인 ZIF의 함량이 많아지면서 ZIF 간의 응집력이 커져 계면에 생기는 공극으로 인한 결과라고 보고한 바 있다.

Fig. 6은 PTMSP-GO 복합막에 대한 선택도(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)와 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)를 나타낸 것이다. Fig. 6을 보면 선택도(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 GO 함량 0~10 wt% 범위에서 증가하는 경향을 보이다가 그 이후 함량범위에서는 점차 감소하였다. 그리고 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)는 0~20 wt% 범위에서 약간 증가하는 경향을 보이고, 이후의 함량범위에서는 점차 감소하였다. 상대적으로 적은 GO 함량범위에서 선택도(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)와 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)가 증가한 이유는 PTMSP에 GO가 첨가되면서 투과기체 N<sub>2</sub> (0.36 nm), CH<sub>4</sub> (0.38 nm), CO<sub>2</sub> (0.33 nm)들 중 크기가 가장 작은 CO<sub>2</sub>의 용이한 확산성과 함께 CO<sub>2</sub>와 GO에 결합되어 있는 -COOH기에 의한 친화성으로 상대적으로 N<sub>2</sub>

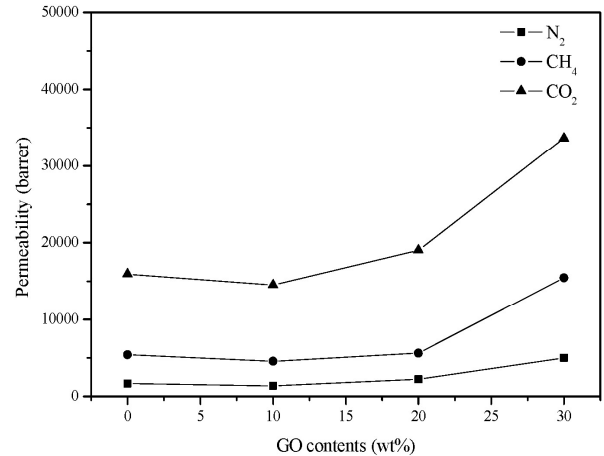


Fig. 5. Permeability of PTMSP membrane and PTMSP-GO composite membrane.

와 CH<sub>4</sub> 보다 CO<sub>2</sub>의 용해성이 높아졌기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 일정 함량 이상에서 선택도(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)와 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) 모두 감소하였는데 GO 함량이 많아지면서 GO 충전물 간의 응집현상이 심해지고, GO 응집물로 인하여 CO<sub>2</sub>에 대한 용해도 효과가 낮아져 선택도가 감소된 것으로 보인다. 즉, GO 함량이 증가되면서 생성된 GO의 응집물들은 선택도에 영향을 미친 것으로 보여 진다. Shen 등의 연구에서도 PEBAX에 측면의 크기를 달리한 GO를 첨가하여 복합막을 제조하고, CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 기체투과 특성을 연구하였는데 CO<sub>2</sub>가 N<sub>2</sub>보다 용해성이 더 높고, 크기가 작아 높은 기체투과 특성을 보이거나 과량에서는 응집물들에 의해 기체투과성질이 감소된다고 하였다[25]. 그리고 각 복합막에 대해 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)는 선택도(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) 보다 적은 값을 보이는데 이는 CH<sub>4</sub>가 N<sub>2</sub> 보다 기체크기는 더 크지만 상대적으로 용해성을 가지고 있어 용해도가 투과도에 크게 영향을 미쳐 더 높은 기체투과성을 보였고, 결과적으로 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)는 선택도(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) 보다 낮은 값을 나타낸 것으로 생각된다.

Fig. 7과 8은 식 (5)에서와 같이 선택도에 영향을 미치는 확산선택도와 용해선택도를 나타낸 것으로 Fig. 7과 8을 함께 보면 확산선택도(D<sub>CO<sub>2</sub>/D<sub>CH<sub>4</sub></sub>)와 확산선택도(D<sub>CO<sub>2</sub>/D<sub>N<sub>2</sub></sub>)는 거의 비슷한 값을 보이지만 용해선택도(S<sub>CO<sub>2</sub>/S<sub>CH<sub>4</sub></sub>)와 용해선택도(S<sub>CO<sub>2</sub>/S<sub>N<sub>2</sub></sub>)는 상대적으로 큰 차이를 보여 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)와 선택도(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) 차이에 더 용해선택도가 더 큰 영향을 미친 것으로 보인다.</sub></sub></sub></sub>

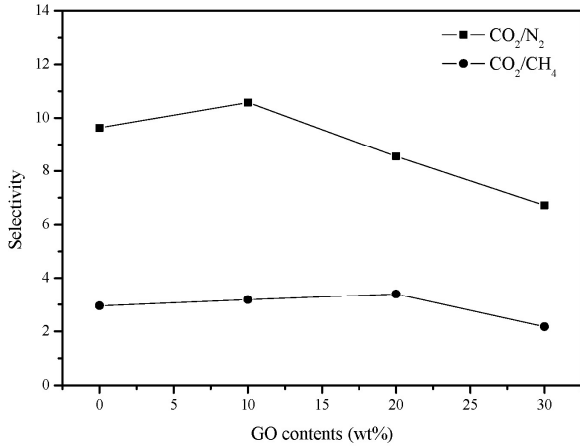


Fig. 6. Selectivity of PTMSP membrane and PTMSP-GO composite membrane.

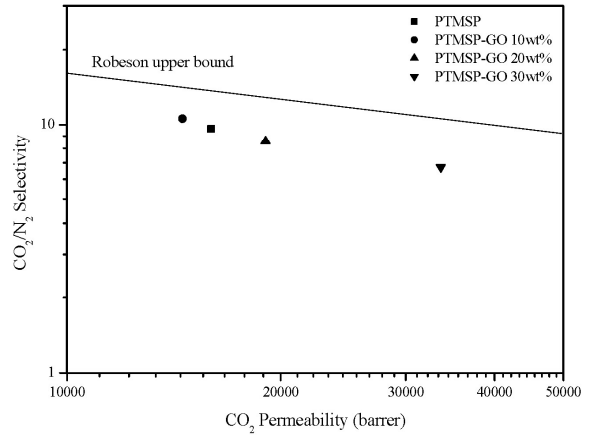


Fig. 9. Ideal selectivity vs CO<sub>2</sub> permeability in PTMSP and PTMSP-GO as a function of GO contents.

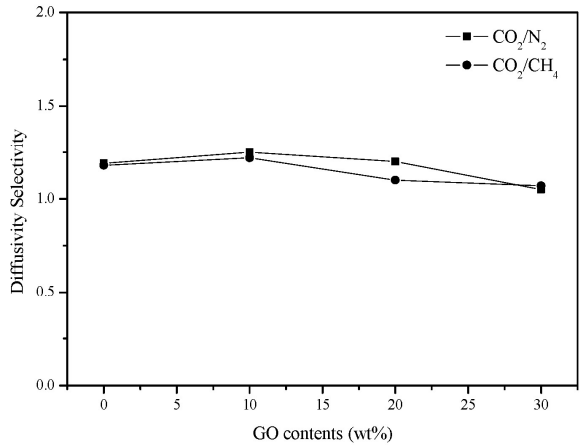


Fig. 7. Diffusivity selectivity of PTMSP membrane and PTMSP-GO composite membranes.

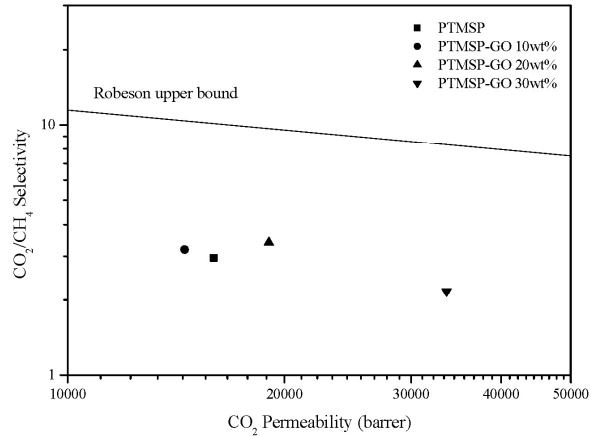


Fig. 10. Ideal selectivity vs CO<sub>2</sub> permeability in PTMSP and PTMSP-GO as a function of GO contents.

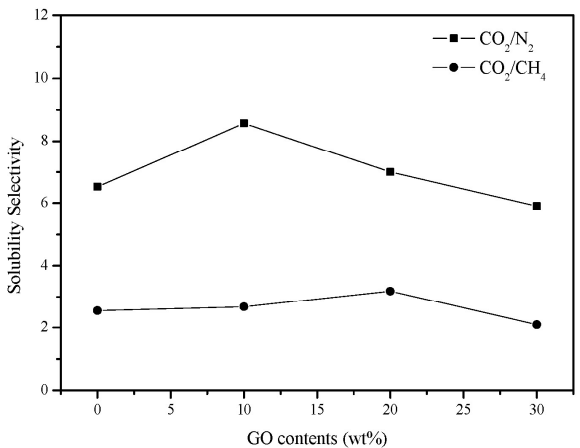


Fig. 8. Solubility selectivity of PTMSP membrane and PTMSP-GO composite membranes.

Fig. 9와 10은 Robeson upper bound[26]를 도시하고, PTMSP-GO 복합막에 대해 CO<sub>2</sub> 투과도에 대한 선택도 (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)와 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)를 나타낸 것으로 전체적으로 볼 때 PTMSP-GO 복합막들은 일반적인 고분자 분리막의 성질인 trade-off 현상을 나타냈다. 가장 높은 CO<sub>2</sub> 투과도를 보이는 것은 PTMSP-GO 30 wt% 복합막이며 가장 높은 선택도(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)와 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)를 보이는 것은 각각 PTMSP-GO 10 wt%과 PTMSP-GO 20 wt% 복합막이었다. 특히 Fig. 10의 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 경우는 PTMSP-GO 20 wt% 복합막이 PTMSP 단일막보다 Robeson upper bound에 좀 더 접근하면서 다소 향상된 결과를 보였다. 큰 자유부피로 높은 기체투과도를 갖는 PTMSP에 GO를 도입한 기체투과 분리막에서는 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 경우 GO

함량 20 wt%이 높은 CO<sub>2</sub> 투과도를 유지하면서 증가된 선택도를 보여 향상된 기체투과 성질을 나타냈다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 PTMSP에 GO를 0, 10, 20, 30 wt%로 가하여 PTMSP-GO 복합막을 제조한 뒤, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>의 기체투과 특성에 관하여 연구하였다.

PTMSP-GO 복합막의 기체투과 실험 결과, 기체투과도는 N<sub>2</sub> < CH<sub>4</sub> < CO<sub>2</sub> 순으로 CO<sub>2</sub>가 다른 기체들에 비하여 가장 높은 투과도를 보였다. N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>는 GO 함량 0~10 wt% 범위에서 기체투과도가 감소하다가 10~30 wt% 범위에서 점차 증가하여 PTMSP 단일막에 비해 2.1~3.0 배의 증가된 기체투과도 값을 얻었다. 선택도(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)와 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)에서는 각각 PTMSP-GO 10 wt% 복합막과 PTMSP-GO 20 wt% 복합막이 가장 높은 선택도를 나타냈고, PTMSP-GO 20 wt% 복합막은 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 분리의 경우 PTMSP 단일막보다 Robeson upper bound에 좀 더 접근하여 향상된 기체투과 성질을 보였다.

#### 감 사

이 논문은 상명대학교 2017년도 교내연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### Reference

1. J. Ma, D. Ping, and X. Dong, "Recent developments of graphene oxide-based membranes: A review", *Membranes*, **7**, 52 (2017).
2. S. R. Reijerkerk, R. Jordana, K. Nijmeijer, and M. Wessling, "Highly hydrophilic, rubbery membranes for CO<sub>2</sub> capture and dehydration of flue gas", *Int. J. Greenh. Gas. Con.*, **5**, 26 (2011).
3. H. Sijbesma, K. Nijmeijer, R. V. Marwijk, R. Heijboer, J. Potreck, and M. Wessling, "Flue gas dehydration using polymer membranes", *J. Membr. Sci.*, **313**, 263 (2008).
4. D. Q. Vu, W. J. Koros, and S. J. Miller, "Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves. I. Preparation and experimental results", *J. Membr. Sci.*, **211**, 311 (2003).
5. T. Li, Y. Pan, K. V. Peinemann, and Z. Lai, "Carbon dioxide selective mixed matrix composite membrane containing ZIF-7 nano-fillers", *J. Membr. Sci.*, **425-426**, 235 (2013).
6. R. D. Noble, "Perspectives on mixed matrix membranes", *J. Membr. Sci.*, **378**, 393 (2011).
7. Y. Shen and A. C. Lua, "Preparation and characterization of mixed matrix membranes based on PVDF and three inorganic filler (fumed nonporous silica, zeolite 4A and mesoporous MCM-41) for gas separation", *Chem. Eng. J.*, **192**, 201 (2012).
8. R. S. Murali, A. F. Ismail, M. A. Rahman, and S. Sridhar, "Mixed matrix membranes of pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations", *Sep. Purif. Technol.*, **129**, 1 (2014).
9. J. S. Park, J. W. Rhim, B. G. Park, S. H. Kong, and S. Y. Nam, "Preparation and gas barrier properties of chitosan/clay nanocomposite film", *Membr. J.*, **15**, 247 (2005).
10. L. Ge, Z. Zhu, and V. Rudolph, "Enhanced gas permeability by fabricating functionalized multi-walled carbon nanotubes and polyethersulfone nanocomposite membrane", *Sep. Purif. Technol.*, **78**, 76 (2011).
11. F. H. Akhtar, M. Kumar, and K. V. Peinemann, "Pebax 1657/graphene oxide composite membranes for improved water vapor separation", *J. Membr. Sci.*, **525**, 187 (2017).
12. Y. Cui, S. I. Kundalwal, and S. Kumar, "Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites", *Carbon*, **98**, 313 (2016).
13. G. Shi, Q. Meng, Z. Zhao, H. C. Kuan, A. Michelmoro, and J. Ma, "Facile fabrication of graphene membranes with readily tunable structures", *Appl. Mater. Inter.*, **7**, 13745 (2015).
14. K. K. Sadasivuni, D. Ponnammam, S. Thomas, and Y. Grohens, "Evolution from graphite to graphene elastomer composites", *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 749 (2014).
15. A. Achari and M. Eswaramoorthy, "Casting molec-

- ular channels through domain formation: high performance graphene oxide membranes for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation”, *J. Mater. Chem. A.*, **4**, 7560 (2016).
16. H. W. Kim, H. W. Yoon, S. M. Yoon, B. M. Yoo, B. K. Ahn, Y. H. Cho, H. J. Shin, H. Yang, U. Paik, S. Kwon, J. Y. Choi, and H. B. Park, “Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes”, *Science*, **342**, 91 (2013).
  17. S. Morimune, T. Nishino, and T. Goto, “Ecological approach to graphene oxide reinforced poly(methyl methacrylate) nanocomposites”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 3596 (2012).
  18. G. Srinivas, J. W. Ford, and T. Yildirim, “Porous graphene oxide frameworks: synthesis and gas sorption properties”, *J. Mater. Chem.*, **21**, 11323 (2011).
  19. H. D. Huang, P. G. Ren, J. Chen, W. Q. Zhang, X. Ji, and Z. M. Li, “High barrier graphene oxide nanosheet/poly(vinyl alcohol) nanocomposite films”, *J. Membr. Sci.*, **409-410**, 156 (2012).
  20. T. C. Merkel, V. I. Bondar, K. Nagai, and B. D. Freeman, “Sorption and transport of hydrocarbon and perfluorocarbon gases in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)”, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **38**, 273 (2000).
  21. D. R. Paul, “Creating new types of carbon-based membranes”, *Science*, **335**, 413 (2012).
  22. D. Zhao, J. Ren, Y. Qiu, H. Li, K. Hua, X. Li, and M. Deng, “Effect of graphene oxide on the behavior of poly(amide-6-b-ethylene oxide)/graphene oxide mixed-matrix membrane in the permeation process”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 42624 (2015).
  23. K. D. Sitter, P. Winberg, J. D'Haen, C. Dotremont, R. Leysen, J. A. Martens, S. Mullens, F. H. J. Maurer, and I. F. J. Vankelecom, “Silica filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) nanocomposite membranes: Relation between the transport of gases and structural characteristics”, *J. Membr. Sci.*, **278**, 83 (2006).
  24. S. K. Lee and S. R. Hong, “Gas permeation properties of PTMSP-ZIF composite membrane”, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 413 (2015).
  25. J. Shen, “Size effects of graphene oxide on mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation”, *AIChE J.*, **62**, 2843 (2016).
  26. L. M. Robeson, “The upper bound revisited”, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008).