

PTMSP-ZIF 복합막의 기체투과 특성

이슬기 · 홍세령^{*,†}

상명대학교 화학과, *상명대학교 교양대학
(2015년 3월 20일 접수, 2015년 5월 29일 심사, 2015년 6월 30일 채택)

Gas Permeation Properties of PTMSP-ZIF Composite Membrane

Seul Ki Lee and Se Ryeong Hong^{*,†}

Department of Chemistry, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea
*College of General Studies, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea
(Received March 20, 2015; Revised May 29, 2015; Accepted June 30, 2015)

초 록

기체 투과도가 우수한 PTMSP [Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)] 고분자막의 양립현상(trade-off relationship)을 개선하기 위하여 ZIF-8 (zeolitic imidazolate framework)을 첨가하여 PTMSP-ZIF 복합막을 제조하였다. PTMSP-ZIF 복합막은 PTMSP에 ZIF-8의 함량을 0, 5, 10, 20, 30, 40 wt%로 하여 제조하였고, PTMSP-ZIF 복합막의 ZIF-8 함량 변화에 따른 H₂, N₂, CO₂, CH₄의 기체투과 특성을 알아보았다. 기체투과 실험에서 ZIF-8의 함량 5~30 wt%까지는 ZIF 함량이 증가함에 따라 기체투과도는 증가하였고, 그 이후에는 감소하였다. PTMSP-ZIF 30 wt% 복합막에서 CO₂의 기체투과도가 76080 barrer로 가장 큰 기체투과도를 보였고, PTMSP-ZIF 20 wt% 복합막에서 선택도(CO₂/N₂)는 8.2로 가장 높은 값을 보였다. 선택도(H₂/N₂)와 선택도(CO₂/CH₄)는 ZIF-8 함량 10~40 wt% 범위에서 PTMSP 단일막과 거의 비슷한 값을 보였다. 전체적으로 PTMSP-ZIF 복합막들은 PTMSP 단일막보다 선택도는 감소되지 않으면서 투과도는 향상된 결과를 보였다.

Abstract

PTMSP-ZIF composite membranes were prepared by the addition of zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) into poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) having high gas permeability to improve trade-off relationship of the polymer membrane. PTMSP-ZIF composite membranes were prepared with different amounts of ZIF-8; 0, 5, 10, 20, 30 and 40 wt%. Gas permeation properties for H₂, N₂, CO₂, and CH₄ were investigated by increasing the amount of ZIF-8 in the PTMSP. The gas permeability of PTMSP-ZIF composite membranes within 5~30 wt% of ZIF-8 contents increased as ZIF-8 contents went up and decreased thereafter. The gas permeability for CO₂ showed the maximum value of 76080 barrer at 30 wt% of ZIF-8 content and PTMSP-ZIF composite membrane containing 20 wt% of ZIF-8 content had the highest selectivity (CO₂/N₂) with the value of 8.2. The selectivity (H₂/N₂) and selectivity (CO₂/CH₄) were almost the same as PTMSP in the range 10~40 wt% of the ZIF-8. Overall, PTMSP-ZIF composite membranes resulted in maintained selectivity and increased permeability compared to those of PTMSP membranes.

Keywords: PTMSP, ZIF-8, permeability, selectivity

1. 서 론

고분자막의 trade-off 현상을 개선하기 위해서 'mixed matrix membrane' (MMM)이 사용되는데, 이것은 고분자막에 무기물질 또는 유기-무기 물질 등을 첨가하여 개질하는 방법이다[1-3]. 일반적으로 고분자에 첨가제로 사용되는 무기물질은 두 종류로 나뉘는데, zeolite, carbon molecular sieve, 배위화합물 등과 같은 다공성 물질과 silica nanoparticle 등과 같은 비다공성 물질이다[2]. 그러나 고분자에 무기 물질이 첨가되면 계면사이에 부착이 좋지 못하여 cavity가 생성되고,

분리막을 통한 투과성분에 대해 낮은 선택성을 갖는 문제점이 발생한다. 최근에 metal organic frameworks (MOFs)가 고분자에 사용되는 충전물로 사용되고 있는데 일반적으로 사용되는 zeolite와는 달리 MOF의 유기적 부분이 고분자와 친화적으로 작용하여 고분자에 zeolite가 첨가되었을 때 발생할 수 있는 계면사이의 문제점을 보완하여 준다고 한다[4-6]. 수많은 MOF 중에서 zeolitic imidazole frameworks (ZIFs)는 gas storage, chemical sensor, 분리공정 그리고 다양한 고분자에 첨가되어 투과증발과 기체분리를 위해 사용되며, 화학적·열적 안정성 때문에 많은 관심을 받고 있다[2,7-11]. 구조적으로 zeolite와 유사하며 다공성 물질이고, 사면체 배위 기하도형이며 이미다졸 리간드를 가진 금속으로 이루어져 있다. 또한 ZIF는 높은 기공률, 균일한 기공 크기 및 높은 열적 안정성을 갖으며[7], pore size는 anionic imidazolate linker를 화학적으로 변화시킴으로써 조절할 수 있다. ZIF는 anionic imidazolate linker로 가교되어진 Zn, Co와 같은 전이금속으로 이루어

† Corresponding Author: Sang Myung University,
College of General Studies, Seoul 110-743, Korea
Tel: +82-2-781-7579 e-mail: selhong@smu.ac.kr

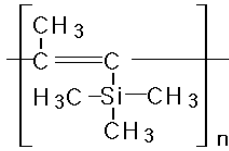


Figure 1. The chemical structure of PTMSP.

져 있는데 금속-imidazolate-금속 간의 결합각은 약 145°이다. ZIF framework에 존재하는 imidazolate linker는 aluminosilicate zeolite 보다 더 hydrophobic한 물질을 만들 수 있어 고분자와 충전물로 사용되는 무기물질 사이의 계면 성질을 향상시킬 수 있다고 한다[12].

ZIF 종류들 중에 ZIF-8은 소달라이트(SOD, sodalite) 구조를 가지고 있는데 2-methylimidazole에 의해 가교된 Zn(II)금속 중심을 통해서 얻어진다. 3.4 Å의 6-ring의 pore로부터 11.6 Å의 지름을 갖는 다공성 물질이고, 1300~1700 m²/g의 높은 표면적과 450 °C 이상의 열적 안정성을 갖고 있으며 다양한 흡착연구가 활발히 진행되고 있다 [7,13,14]. 그리고 강한 framework와 안정한 pore size들을 갖고 있는 zeolite와는 달리 ZIF의 pore size는 작아 선택적인 흡착제로 사용되는데 그중 ZIF-8의 framework는 3.4 Å보다도 큰 크기의 분자에 대한 흡착을 가능하게 할 수 있을 정도로 상당히 유연하다[4]. 또한 ZIF 종류들 중에 ZIF-7과 더불어 적은 비용으로도 쉽고 빠르게 합성되어질 수 있다고 한다[2].

ZIF-8을 사용하여 보고된 논문으로는 Y. Pan 등이 ZIF-8 무기막을 제조하여 C₃H₆/C₃H₈ 혼합물의 분리에 관한 연구를 하였고[15], M. Askari 등[12]과 C. Zhang 등[4]은 고분자에 ZIF-8을 도입시켜 복합막으로부터 C₃H₆/C₃H₈의 투과특성을 보고하였다. 그리고 X. L. Liu 등은 bio-alcohol을 회수하기 위한 투과증발막 제조에 ZIF-8을 사용하였다 [11]. A. F. Bushell 등은 PIM-1/ZIF-8 복합막으로부터 He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄의 기체투과 특성을 알아보았다[16].

한편 PTMSP [Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)]는 기체 및 증기 투과성이 매우 우수한 유리상 고분자로 알려져 있다[17,18]. PTMSP는 구조적으로 trimethylsilyl group을 가지고 있어 큰 자유부피 때문에 높은 기체투과성을 보이지만 낮은 선택도와 투과 실험 시 시간이 경과함에 따라 투과특성이 감소하는 단점을 갖고 있다[19]. 이러한 PTMSP의 분리 성질들과 안정성을 개선하기 위하여 crosslinking, functionalization, co- and graft- polymerization 시키는 화학적 방법과 무기물질(silica, metal oxide, zeolite 등)과 유기물질(oil, surfactant, fullerene, rubbery polymer 등)을 첨가하는 물리적 방법들이 이용될 수 있다[20-24]. 그러나 T. C. Merkel 등은 PTMSP에 silica를 첨가하여 복합막을 제조한 후 이 복합막에 대한 기체분리 특성을 보고하였는데 silica의 함량이 증가하면 n-C₄H₁₀의 기체투과도는 증가하나 Knudsen 확산의 영향을 받아 선택도(C₄H₁₀/CH₄)는 감소한다고 보고하였다[25]. K. D. Sitter 등도 PTMSP에 silica를 사용하여 H₂, N₂, C₃H₈의 기체투과에 대해 연구하였고 silica 함량 증가에 따라 기체투과도는 증가하지만 선택도는 감소한다고 보고하였다[26].

본 연구에서는 기체투과도가 우수한 PTMSP에 투과실험 시 고분자막의 양립현상(trade-off)을 개선하고자 고분자와 친화적으로 작용하여 계면사이를 보완시키면서 열적·화학적으로 안정한 zeolite 종류인 ZIF-8을 첨가하여 PTMSP-ZIF 복합막을 제조하였다. 제조된 막의 물리·화학적 특성을 FT-IR, GPC, XRD, TGA, SEM을 사용하여 분석하였고, H₂, N₂, CO₂, CH₄에 대한 복합막의 기체투과 특성을 조사 연구하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

PTMSP는 Gelest사(독일)에서 구입하여 사용하였고, 분자구조는 Figure 1과 같다. 용매로 사용된 톨루엔은 Aldrich사(미국) 특급품을 사용하였다. PTMSP 내에 가해지는 ZIF-8[C₈H₁₂N₄Zn, Basolite Z1200]은 Sigma-Aldrich사(미국)에서 구입하였고, 표면적은 1300~1800 m²/g, 밀도는 0.35 g/cm³, 입자 크기는 4.9 μm이다. 기체투과 실험에 사용된 H₂, N₂, CO₂, CH₄는 국산 (주)동진가스의 것을 사용하였다.

2.2. PTMSP-ZIF 복합막 제조

PTMSP-ZIF 복합막은 다음 절차에 따라 제조하였다. 먼저 PTMSP 고분자의 무게에 대한 ZIF-8의 함량이 각각 5, 10, 20, 30, 40 wt%가 되도록 무게를 측정된 다음 톨루엔을 가하고 10 min간 초음파 처리 후 교반한다. 따로 PTMSP에 톨루엔을 가하여 3 wt% PTMSP 용액이 되도록 한다. 이 PTMSP 고분자 용액에 5개의 함량으로 준비된 ZIF-8의 용액을 각각 가한 다음 실온에서 48 h 동안 교반한 후에 유리판 위에 있는 직경 6 cm인 유리관에 혼합 용액을 넣고, 40 °C 진공 오븐에 24 h 동안 건조시킨다. 건조된 복합막을 증류수에 담궈 유리판으로부터 떼어내고 40 °C 진공 오븐에서 24 h 동안 건조시켜 PTMSP-ZIF 복합막을 제조하였다.

2.3. 분석기기

PTMSP-ZIF 복합막들의 IR spectrum은 Bruker사(독일) Vertex 70을 이용하여 film 상태로 500~4,500 cm⁻¹ 범위에서 측정하였고, XRD 분석은 Philips사(네덜란드) xpert system (1.2 kW, 2θ = 5°~40°)을 이용하였다. 열중량 분석은 Setram사(프랑스) Model TGA 92를 사용하였으며, 단면구조는 JEOL사(일본) JSM-5600LV SEM을 이용하여 관찰하였다. PTMSP-ZIF 복합막들의 기체투과도는 SeptraTek사(국산) VPA-601로 측정하였다.

2.4. 기체투과 실험

PTMSP-ZIF 복합막의 기체투과는 25 °C, 3 kgf/cm² 압력으로 고정하여 실험하였다. 실험에 사용된 기체는 H₂, N₂, CO₂, CH₄이다.

기체투과 특성은 time-lag법을 이용한 투과장치로 얻어졌는데 기체 흐름 장치, 멤브레인 셀, 기체투과 측정장치 등으로 구성되어 있고, 항온 시스템을 설치하여 기체와 분리막이 실험 조건으로 일정하게 유지되도록 하였다. 데이터는 이 장치와 연결된 컴퓨터에 의해 투과곡선과 압력곡선을 얻어 자동적으로 계산되어 얻어진다. 막을 통과하는 기체에 대한 투과도(P)가 계산되어지고, time-lag의 계산으로 확산도(D)를 얻을 수 있다[27]. 그리고 유입된 기체가 투과하는 막의 유효면적은 14.7 cm²이고, 지름은 4.9 cm이다.

각 기체들의 투과도(P)는 다음 계산식에 의해서 계산되어진다.

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

여기에서 i 는 투과기체이고, V_i 는 막을 통해 투과된 기체의 부피(cm³, STP), l 은 막 두께(cm), A 는 막의 유효면적(cm²), t 는 투과 시간(s), Δp 는 막 상부와 하부간의 압력차(cmHg)이다.

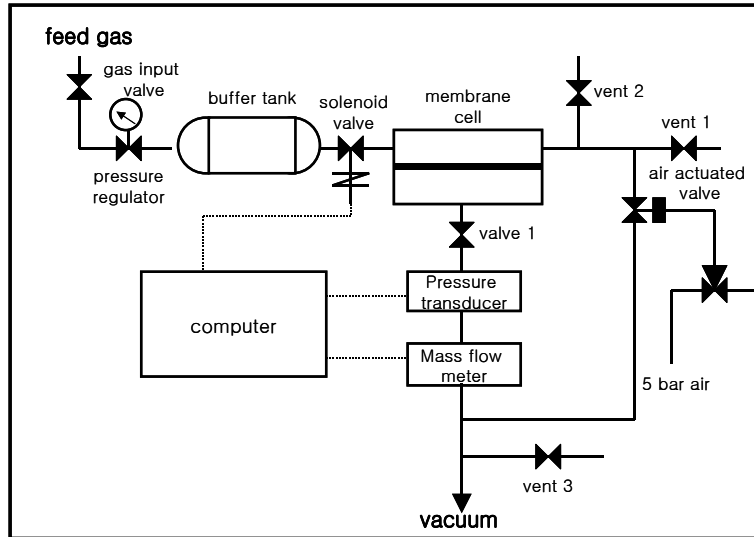


Figure 2. A schematic diagram of gas permeation apparatus.

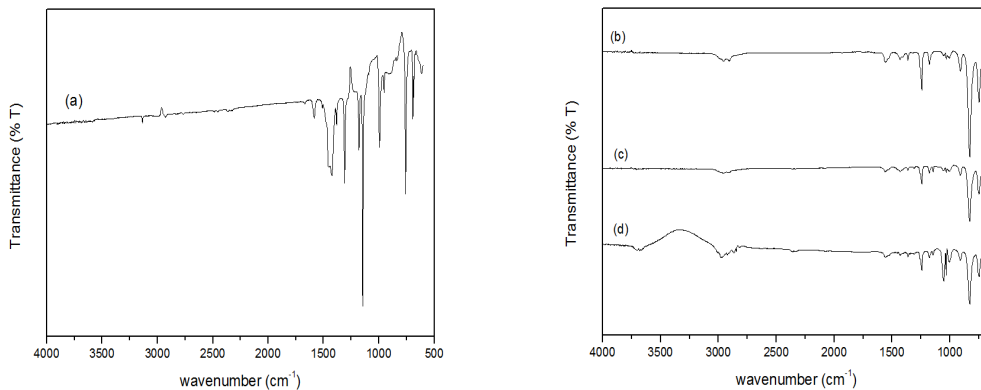


Figure 3. FT-IR spectra of PTMSP-ZIF composite membranes. (a) ZIF-8, (b) PTMSP, (c) PTMSP-ZIF 5 wt%, (d) PTMSP-ZIF 30 wt%

두 가지 확산계수 식들은 다음과 같다.

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

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

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

투과도(P)와 확산도(D) 그리고 용해도(S) 사이에는 다음과 같은 관계식이 성립한다.

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

선택도(selectivity)는 다음 식에 의해 얻어진다.

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

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 복합막의 구조와 특성

PTMSP의 수평균분자량(\bar{M}_n)과 중량평균분자량(\bar{M}_w)을 알아보기 위하여 GPC를 사용하였다. \bar{M}_n 과 \bar{M}_w 은 각각 420 kg/mol과 870 kg/mol이었으며 poly-dispersity (\bar{M}_w/\bar{M}_n)는 2.07이었다.

Figure 3(a)~3(d)는 ZIF-8과 PTMSP 그리고 PTMSP-ZIF 복합막 중에 대표적인 것의 FT-IR 분석결과를 나타낸 것이다. Figure 3(a)는 ZIF-8의 것으로 ZIF-8의 imidazole의 aromatic과 aliphatic C-H stretching band가 3135 cm^{-1} 와 2920 cm^{-1} 에서 나타나고 있고, C=N stretching band가 1585 cm^{-1} 에 나타나고 있다. ring의 in-plane bending에 대한 peak들은 900~1350 cm^{-1} 범위에서, out-of-plane bending의 peak들은 800 cm^{-1} 아래의 위치에서 확인되었다[28].

Figure 3(b)는 PTMSP의 것으로 C=C stretching peak가 1553 cm^{-1} 에서, SiC-H deformation에 해당하는 peak가 1250 cm^{-1} 에서, C-Si stretching peak들이 828 cm^{-1} 와 750 cm^{-1} 에서 나타나고 있다.

Figure 3(c)와 3(d)는 PTMSP-ZIF 복합막들로 전체적으로 PTMSP의 peak들이 나타나고 있고, ZIF-8의 특징적인 peak들이 나타나고 있어 PTMSP-ZIF 복합막들에서의 ZIF-8의 존재를 확인할 수 있었다.

Figure 4(a)와 4(b)는 PTMSP와 ZIF-8 그리고 PTMSP-ZIF 복합막들

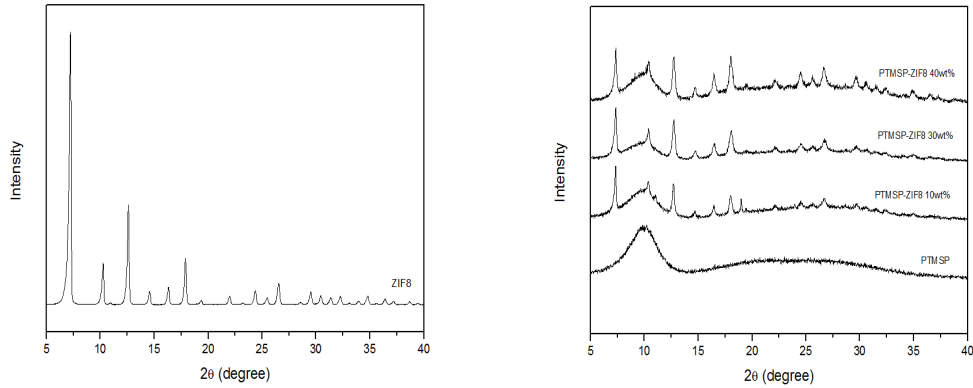


Figure 4. XRD patterns of ZIF-8, PTMSP, and PTMSP-ZIF composite membranes.

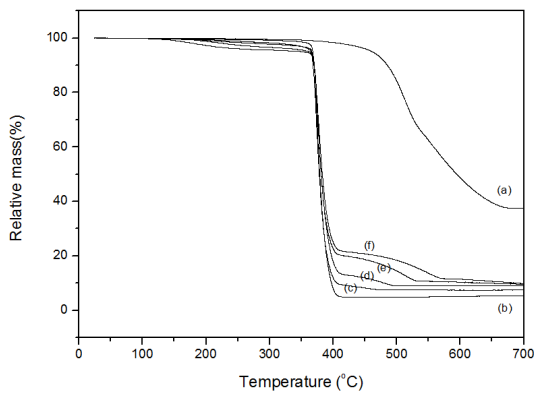


Figure 5. TGA curves of PTMSP-ZIF composite membranes as a function of ZIF-8 contents. (a) ZIF-8, (b) PTMSP, (c) PTMSP-ZIF 5 wt%, (d) PTMSP-ZIF 10 wt%, (e) PTMSP-ZIF 20 wt%, (f) PTMSP-ZIF 30 wt%

의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 먼저 Figure 4(a)를 보면 ZIF-8는 5°~40° 범위에서 여러 결정성 피크들이 나타나고 있고, 2θ = 7°에서 매우 좁고 날카로운 피크가 관찰되어 결정성이 높은 물질임을 알 수 있었다. 그리고 Figure 4(b)에서 보면 PTMSP-ZIF 복합막 내에서 ZIF-8의 결정성 피크들이 나타났고, PTMSP 고분자에 ZIF-8의 함량이 증가할수록 결정성 피크의 세기도 증가하였다.

Figure 5는 PTMSP와 PTMSP-ZIF 복합막들에 대한 열중량분석(TGA) 분석결과를 나타낸 것이다.

Figure 5(a)는 ZIF-8의 TGA 곡선으로 그림에서 보면 200 °C ~ 400 °C 범위에서 거의 무게손실이 일어나지 않아 400 °C까지는 열적으로 안정함을 확인할 수 있었다. PTMSP 단일막은 365 °C ~ 400 °C 온도 범위에서 급격한 감량이 일어나고, 그 이후 완결되는 현상을 보였다. PTMSP-ZIF 복합막들은 서서히 감량이 일어나기 시작하여 PTMSP 보다 다소 증가된 365 °C ~ 410 °C 온도범위에서 급격한 감량 현상을 보였고, 그 이후 다시 서서히 감량하는 현상을 보였는데 ZIF-8 함량이 5, 10, 20, 30 wt%으로 증가함에 따라 무게 감량이 완결되는 온도가 465, 495, 530, 565 °C로 온도가 높아지는 현상을 보였다.

Figure 6은 PTMSP-ZIF 복합막들 중 대표적인 것의 단면을 SEM 촬영한 것이다. Figure 6(a)는 PTMSP 단일막으로 균질한 형태를 나타내고 있고, Figure 6(c)와 6(e)는 PTMSP-ZIF 복합막들로 전체적으로 PTMSP 내에 ZIF-8의 함량이 높아지면서 ZIF-8의 입자들이 서로 응집되고, 그 응집물의 양도 많아지는 것을 관찰할 수 있었다. Figure

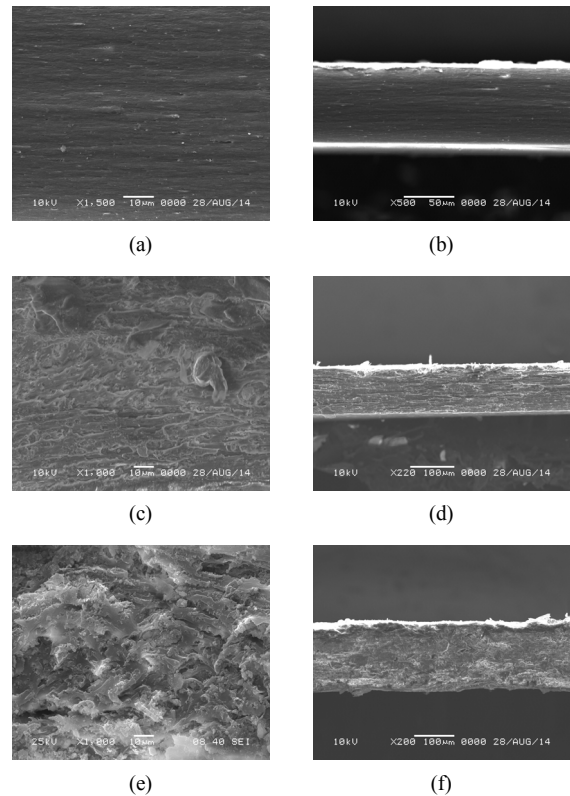


Figure 6. SEM micrographs of cross-section of PTMSP and PTMSP-ZIF membranes. (a) and (b) PTMSP, (c) and (d) PTMSP-ZIF 20 wt%, (e) and (f) PTMSP-ZIF 30 wt%

6(b), 6(d), 6(f)는 전체적인 막의 사진으로 PTMSP 단일막의 두께는 약 79 μm이고, PTMSP-ZIF 복합막들의 두께는 약 88~150 μm로 복합막 단면의 두께는 ZIF-8의 함량으로 PTMSP 단일막보다 더 두꺼워지고 단면은 점차 거칠어지는 현상을 나타내었다.

Figure 7은 PTMSP 내에서 ZIF-8의 분산된 정도를 확인하기 위하여 SEM의 배율을 좀 더 높여 관측한 것으로 PTMSP-ZIF 복합막들 중 대표적인 것을 나타내었다. Figure 7(a)는 PTMSP의 것이고, 7(b)는 ZIF-8 40 wt%에 해당하는 사진이다. Figure 7(b)에서 보면 PTMSP에 ZIF-8의 함량이 40 wt%으로 가해졌을 때 PTMSP 내에 존재하는 ZIF-8는 고분자 내에서 무작위로 균일하게 분산되어 있다는 것을 관찰할 수 있었다.

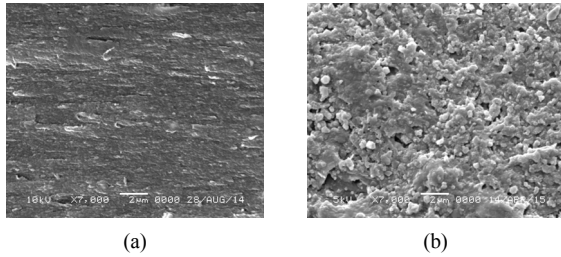


Figure 7. SEM micrographs of cross-section of PTMSP and PTMSP-ZIF membrane. (a) PTMSP and (b) PTMSP-ZIF 40 wt%

3.2. 복합막의 기체투과 특성

Figure 8은 PTMSP-ZIF 복합막에 대해 ZIF-8 함량에 따른 H₂, N₂, CO₂, CH₄들의 기체투과도를 나타냈다.

Figure 8에서 보면 전체적으로 ZIF-8의 함량이 증가함에 따라 ZIF-8의 함량 0~5 wt% 범위에서는 기체 투과도가 감소하였고, 5 wt%~30 wt% 범위에서는 반대로 증가하는 경향을 보이다가 30 wt%~40 wt% 범위에서는 다시 감소하는 경향을 보였다. 일반적으로 PTMSP는 큰 자유부피(free volume)를 가지고 있어 높은 투과도를 나타내는데 PTMSP 내에 ZIF-8의 함량을 5 wt% 이내로 가하면 PTMSP에 존재하는 자유부피가 줄어들어 PTMSP 단일막보다 기체투과도가 감소하나 ZIF-8의 함량이 5 wt%~30 wt%로 가해지면 ZIF-8 사이에 응집이 시작되고 PTMSP와 ZIF-8 간의 계면 사이의 공극이 증가되어 기체투과도가 증가하였다고 생각된다. 본 연구에서는 PTMSP에 일반적으로 사용되는 zeolite가 아닌 고분자와 무기물질 사이의 계면성질을 향상시킬 수 있는 ZIF 물질을 넣으므로 고분자와의 친화력을 기대하였으나 ZIF-8의 함량이 일정 이상 가해지면 오히려 ZIF-8 사이의 응집이 강해져 응집물들이 만들어지고 결국 PTMSP와 ZIF-8 사이의 공극의 크기를 증가시킨다는 결과를 얻었고, 이것은 복합막들의 SEM 사진에서도 확인할 수 있었다.

이러한 현상은 Maxwell model에서 설명되어지는 기체투과 성질과는 반대의 결과이다. 즉, Maxwell model에 의한 기체의 투과도는 다음과 같다[29].

$$P = P_p \times \frac{1 - \phi_f}{1 + \frac{\phi_f}{2}} \quad (6)$$

여기에서 P_p 는 고분자의 투과도이고, ϕ_f 는 충전제의 volume fraction이다. 식 (6)은 일반적으로 무기물 입자가 도입된 고분자의 기체투과도는 순수한 고분자의 투과도보다 낮고, 무기물 입자의 함량이 증가할수록 기체의 투과도는 감소함을 나타낸다. 이것은 고분자 내에 나노크기의 입자가 채워질 경우 고분자의 구조를 변화시켜 기체의 투과도를 감소시킨다는 것이다[30]. 그러나 K. D. Sitter 등은 PTMSP와 같이 자유부피가 큰 고분자 내에 silica와 같은 무기물질이 도입되면 Knudsen transport 메커니즘이 일어나기에 충분한 자유부피가 만들어지고, silica의 함량이 증가할수록 무기물질 입자들이 서로 응집되어 PTMSP와 silica 입자간의 cavity 크기가 증가하기 때문에 H₂, N₂, C₃H₈ 등의 기체 투과도가 증가한다고 보고하였다[26]. 그리고 H. Sun 등의 보고에 따르면 무기물질인 zeolite를 고분자에 첨가시키면 기체 투과도가 증가하다가 일정량 이상에서 감소한다고 보고하였고[31], T. Li 등은 고분자에 zeolite 무기물질이 가해졌을 때 기체투과도가 증가

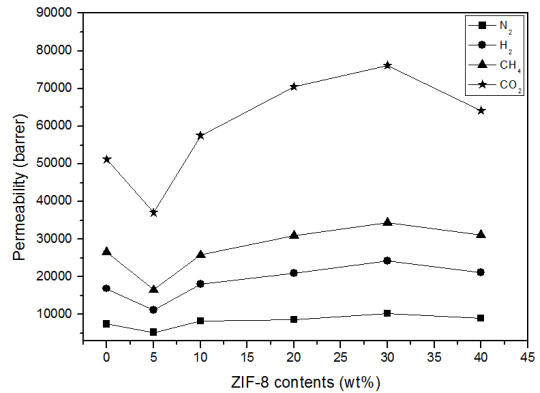


Figure 8. Permeability of PTMSP-ZIF composite membranes as a function of ZIF-8 contents.

하다가 일정량 이상 가해지면 기체투과도가 낮아지는 현상을 무기입자의 응집과 경직된 고분자 사슬때문인 것으로 보고하였다[32]. 본 실험에서도 ZIF-8의 함량이 30 wt% 이상으로 많아지면서 기체투과도가 감소하였다. 일반적으로 고분자 내에 무기질이 충전제로 도입되었을 때 서로 친화성이 약한 경우에는 계면에 생긴 공동 형성으로 기체투과도가 증가하나 서로간의 상호작용이 강한 경우에는 고분자 사슬의 분절 운동을 제한시켜 기체투과도를 감소시킨다고 한다[33].

일반적으로 유리상 고분자는 H₂, N₂와 같은 permanent gas에 대해서는 낮은 흡착성을 가지고 있고, CO₂와 같은 응축성 기체에 대해서는 강한 흡착성을 가지고 있다고 한다[18]. Figure 8에서 보면 유리상 고분자인 PTMSP 단일막에서 응축성 기체인 CO₂는 H₂와 N₂에 비해 더 높은 기체투과 성질을 보였다. 그리고 PTMSP를 기본으로 제조되어진 PTMSP-ZIF 복합막들도 PTMSP의 기본적인 투과성질을 가지고 있어 비응축성 기체들(H₂, N₂) 보다 응축성 성질이 강한 CO₂의 기체투과도가 더 높은 값을 나타내었다. 또한 보고에 의하면 ZIF-8은 N₂, CH₄ 등에 비해 CO₂에 대하여 상대적으로 강한 흡착성을 보인다고 한다[10,16,34-36]. 특히 A. F. Bushell 등은 CO₂의 압력을 증가시키면서 PIM-1에 가해지는 ZIF-8의 함량에 따른 CO₂의 흡착을 조사하였는데 압력이 증가함에 따라 ZIF-8의 함량이 적은 양일 때보다는 많은 양이 가해질 때 CO₂의 흡착성질이 높아진다고 보고하였다[16]. 따라서 PTMSP가 가지고 있는 기체 성질과 함께 ZIF-8의 CO₂ 흡착성질에 따른 영향으로 PTMSP-ZIF 복합막에서 ZIF-8의 함량이 증가함에 따라 용해성이 더욱 증가하여 상대적으로 큰 폭으로 CO₂의 투과도 값이 증가하였으리라 생각된다.

그리고 PTMSP 단일막에서 가장 큰 기체투과도 값을 보인 ZIF-8 30 wt%까지 ZIF-8 함량의 증가에 따른 기체투과도 증가폭을 비교하였을 때 가장 기체투과도 값이 낮은 N₂는 7488~9056 barrer로 1568 barrer 증가하였고, 기체투과도 값이 가장 큰 CO₂는 51203~76080 barrer로 24877 barrer 증가하였다. CO₂의 기체투과도 증가 폭은 다른 기체들에 비해 상대적으로 크게 증가하여 함량에 따른 영향을 많이 받은 것으로 생각된다.

일반적으로 고분자막에 대한 투과기체의 용해도는 기체의 임계온도와 끓는점의 영향을 받고, 투과기체의 확산도는 기체의 임계분자량과 분자 크기에 영향을 받는다고 한다[37]. Table 1은 실험에 사용된 투과기체들의 물리적 성질을 나타낸 것이다. Table 1에서 보면 투과기체들의 kinetic diameter (nm)의 크기는 CH₄ (0.38 nm) > N₂ (0.36 nm) > CO₂ (0.33 nm) > H₂ (0.29 nm) 순서로, CO₂의 크기는 H₂ 보다도

Table 1. Physical Properties of Permeation Gases

	σ /nm	V_c /cm ³ mol ⁻¹	T_b /K	T_c /K
H ₂	0.29	65.1	20.3	33.24
N ₂	0.36	89.8	77.4	126.20
CO ₂	0.33	93.9	216.6	304.21
CH ₄	0.38	99.2	111.2	191.05

σ (nm) : Kinetic diameter (nm), V_c (cm³mol⁻¹) : Critical volume, T_b (K) : Boiling point, T_c (K) : Critical temperature

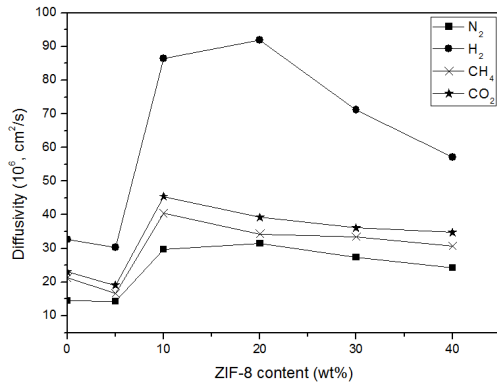


Figure 9. Diffusivity of permeation gases in PTMSP-ZIF composite membranes as a function of ZIF-8 contents.

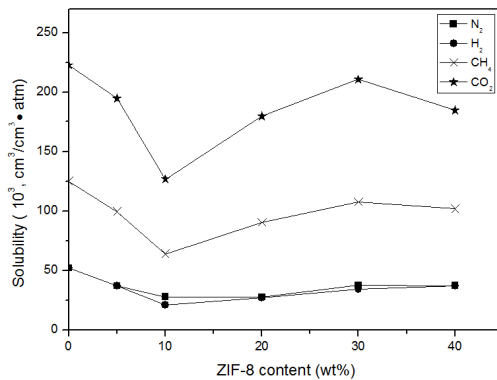


Figure 10. Solubility of permeation gases in PTMSP-ZIF composite membranes as a function of ZIF-8 contents.

크다. 그런데 ZIF-8의 함량 증가에 따라 CO₂의 기체투과도 증가폭은 H₂ 보다 더 큰 값을 보이는데 이는 복합막 내에서 투과기체 크기에 의한 확산 성질보다는 용해 성질에 더 영향을 받은 것으로 생각된다.

그리고 기체투과도는 $P = D \times S$ 로 복합막의 기체투과도에 미치는 확산도(Diffusivity, D)와 용해도(Solubility, S)의 영향을 알아보기 위하여 ZIF-8의 함량에 따른 기체들의 확산도(D)를 Figure 9에, 용해도를 Figure 10에 도시하였다. Figures 8~10을 종합적으로 볼 때 모든 기체들의 기체투과도(P)가 증가하는 범위인 ZIF-8의 함량 5 wt%~30 wt%에서는 확산도와 용해도 모두 기체투과도에 영향을 준 것으로 보이는데 특히 ZIF-8의 10 wt%~30 wt% 범위에서 함량이 증가함에 따라 CO₂의 확산도는 감소하는 경향을 보이는데 용해도는 급격히 증가하는 경향을 보여 이 범위에서의 ZIF-8의 함량 증가에 따른 CO₂의 기체투과도 증가요인은 확산에 의한 영향보다는 용해도에 의한 영향이 큰 것으로 생각된다.

Table 2. Diffusivity Selectivity and Solubility Selectivity of PTMSP-ZIF Composite Membrane for Gases

	Diffusivity Selectivity (CO ₂ /N ₂)	Solubility Selectivity (CO ₂ /N ₂)
PTMSP	1.59	4.30
PTMSP-ZIF 5 wt%	1.33	5.25
PTMSP-ZIF 10 wt%	1.53	4.56
PTMSP-ZIF 20 wt%	1.25	6.55
PTMSP-ZIF 30 wt%	1.32	5.58
PTMSP-ZIF 40 wt%	1.43	4.95

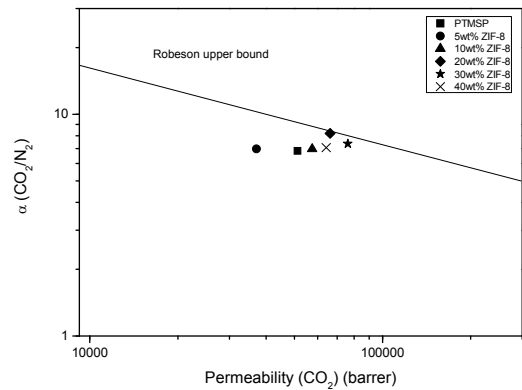


Figure 11. Ideal selectivity vs CO₂ permeability in PTMSP-ZIF composite membranes as a function of ZIF-8 contents. The upper bound lines come from Robeson's paper[38].

Figures 11~13은 Robeson upper bound를 도시하고, PTMSP-ZIF 복합막들에 대한 기체들의 투과도와 각각의 선택도를 비교한 것이다.

Figure 11에서 보면 5 wt% ZIF-8의 복합막을 제외한 10 wt%~40 wt%의 PTMSP-ZIF 복합막들은 PTMSP 단일막에 비하여 CO₂ 기체투과도가 모두 증가하였다. ZIF-8의 함량 20 wt%에서는 선택도(CO₂/N₂)가 8.2로 PTMSP의 선택도(CO₂/N₂) 6.8에 비해 증가하였고, 다른 복합막들에 비해 가장 높은 선택도를 보였다. Table 2는 CO₂와 N₂에 대한 확산선택도(Diffusivity Selectivity, CO₂/N₂)와 용해선택도(Solubility Selectivity, CO₂/N₂)를 나타낸 것으로 Table 2에서 보면 ZIF-8의 함량 20 wt%에서 용해선택도 값이 6.55로 가장 높은 값을 나타낸다. 이것은 20 wt%에서 가장 높은 선택도(CO₂/N₂)를 보이는데 영향을 주었으리라 생각된다. 또한 이 범위에서는 upper bound에 더 근접한 결과를 보였다.

Figures 12, 13에서도 ZIF-8 함량 10 wt%~40 wt% 범위에서의 복합막들은 PTMSP 단일막보다 선택도는 감소되지 않으면서 투과도는 향상된 결과를 나타냈다. 따라서 Figures 11~13에서 전체적으로 볼 때 PTMSP에 ZIF-8의 함량이 10~40 wt%으로 하여 제조되었던 복합막들의 기체투과 특성은 일반적으로 고분자막에서 보여지는 양립관계(trade-off relationship), 즉 기체투과도와 증가하면 선택도가 감소하는 현상이 나타나지 않았고, PTMSP-ZIF 복합막에서 ZIF-8의 함량이 증가함에 따라 기체들의 투과도는 증가하면서 선택도는 유지시키는 긍정적인 결과를 얻었다.

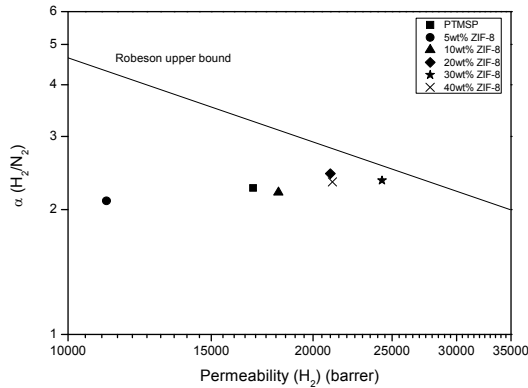


Figure 12. Ideal selectivity vs H_2 permeability in PTMSP-ZIF composite membranes as a function of ZIF-8 contents.

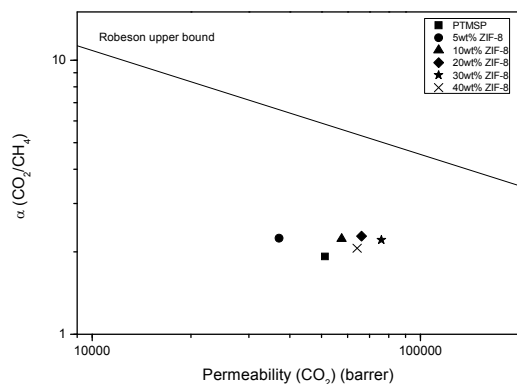


Figure 13. Ideal selectivity vs CO_2 permeability in PTMSP-ZIF composite membranes as a function of ZIF-8 contents.

4. 결 론

본 연구는 PTMSP 고분자에 ZIF-8의 함량을 0, 5, 10, 20, 30, 40 wt%로 달리하여 PTMSP-ZIF 복합막을 제조하고 FT-IR, TGA, SEM을 통하여 복합막의 구조적 특성을 알아보았다. 그리고 H_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 들의 기체투과 특성을 연구하였다. PTMSP-ZIF 복합막의 SEM의 결과 ZIF-8의 함량이 증가할수록 복합막 내에서 ZIF-8은 서로 응집되었고, 막의 표면은 거칠어졌다. 기체투과 실험에서는 PTMSP-ZIF 복합막에서 PTMSP에 첨가되는 ZIF-8의 함량이 30 wt%까지는 전체적으로 ZIF-8 함량이 증가함에 따라 H_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 들의 기체투과도는 증가하였고, 그 이후 감소하였다. ZIF-8의 함량이 30 wt%로 제조되어진 복합막에서 CO_2 의 기체투과도는 76080 barrer로 가장 높은 기체투과도를 보였다. PTMSP-ZIF 복합막에서의 선택도(CO_2/N_2)는 ZIF-8의 함량 20 wt%에서 PTMSP 단일막보다 다소 증가되었으며 복합막들 중 선택도(CO_2/N_2)가 8.2로 가장 높은 값을 보였다. 선택도(H_2/N_2)와 선택도(CO_2/CH_4)는 ZIF-8 함량 10 wt%~40 wt% 범위에서 PTMSP 단일막과 거의 비슷한 값을 보였다. 전체적으로 복합막들은 PTMSP 단일막보다 선택도는 감소되지 않으면서 투과도는 향상된 결과를 보였다.

감 사

이 논문은 상명대학교 2015년도 교내연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. 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**, 311-334 (2003).
2. 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**, 235-242 (2013).
3. R. D. Noble, Perspectives on mixed matrix membranes, *J. Membr. Sci.*, **378**, 393-397 (2011).
4. C. Zhang, Y. Dai, J. R. Johnson, O. Karvan, and W. J. Koros, High performance ZIF-8/6FDA-DAM mixed matrix membrane for propylene/propane separations, *J. Membr. Sci.*, **389**, 34-42 (2012).
5. T. H. Bae, J. S. Lee, W. L. Qiu, W. J. Koros, C. W. Jones, and S. Nair, A high-performance gas-separation membrane containing submicrometer-sized metal-organic framework crystals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 9863-9866 (2010).
6. A. Car, C. Stropnik, and K. V. Peinemann, Hybrid membrane materials with different metal-organic frameworks (MOFs) for gas separation, *Desalination*, **200**, 424-426 (2006).
7. K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. D. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 10186-10191 (2006).
8. A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks, *Accounts Chem. Res.*, **43**, 58-67 (2010).
9. G. Lu and J. T. Hupp, Metal-organic frameworks as sensors: A ZIF-8 based Fabry-Perot device as a selective sensor for chemical vapors and gases, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 7832-7833 (2010).
10. Y. Dai, J. R. Johnson, O. Karvan, D. S. Sholl, and W. J. Koros, Ultem[®]/ZIF-8 mixed matrix hollow fiber membranes for CO_2/N_2 separations, *J. Membr. Sci.*, **401**, 76-82 (2012).
11. X. L. Liu, Y. S. Li, G. Q. Zhu, Y. J. Ban, L. Y. Xu, and W. S. Yang, An organophilic pervaporation membrane derived from metal-organic framework nanoparticles for efficient recovery of bio-alcohols, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 10636-10639 (2011).
12. M. Askari and T. S. Chung, Natural gas purification and olefin/paraffin separation using thermal cross-linkable co-polyimide/ZIF-8 mixed membranes, *J. Membr. Sci.*, **444**, 173-183 (2013).
13. V. Nafisi and M. B. Hagg, Development of dual layer of ZIF-8/PEBAX-2533 mixed matrix membrane for CO_2 capture, *J. Membr. Sci.*, **459**, 244-255 (2014).
14. N. Hara, M. Yoshimune, H. Negishi, K. Haraya, S. Hara, and T. Yamaguchi, Diffusive separation of propylene/propane with ZIF-8 membranes, *J. Membr. Sci.*, **450**, 215-223 (2014).
15. Y. Pan, T. Li, G. Lestari, and Z. Lai, Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes, *J. Membr. Sci.*, **390-391**, 93-98 (2012).
16. A. F. Bushell, M. P. Attfield, C. R. mason, P. M. Budd, Y. Yampolskii, L. Starannikova, A. Rebrov, F. Bazzarelli, P. Bernardo, J. C. Jansen, M. Lanc, K. Friess, V. Shantarovich, V. Gustov, and V. Isaeva, Gas permeation parameters of mixed matrix membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 and the zeolitic imidazolate framework ZIF-8, *J. Membr. Sci.*, **427**, 48-62 (2013).

17. K. Nagai, S. Kanehashi, S. Tabei, and T. Nakagawa, Nitrogen permeability and carbon dioxide solubility in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-based binary substituted polyacetylene blends, *J. Membr. Sci.*, **251**, 101-110 (2005).
18. 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**, 273-296 (2000).
19. I. Pinnau and L. G. Toy, Transport of organic vapors through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), *J. Membr. Sci.*, **116**, 199-209 (1996).
20. I. L. Borisov, A. O. Malakhov, V. S. Khotimsky, E. G. Litvinova, E. S. Finkelshtein, N. V. Ushakov, and V. V. Volkov, Novel PTMSP-based membranes containing elastomeric fillers: Enhanced 1-butanol/water pervaporation selectivity and permeability, *J. Membr. Sci.*, **466**, 322-330 (2014).
21. S. D. Kelmana, R. D. Raharjo, C. W. Bielawskib, and B. D. Freeman, The influence of crosslinking and fumed silica nanoparticles on mixed gas transport properties of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne], *Polymer*, **49**, 3029-3041 (2008).
22. G. Consolatia, M. Pegoraro, F. Quasso, and F. Severinib, Chlorinated PTMSP membranes: permeability, free volume and physical properties, *Polymer*, **42**(3), 1265-1269 (2001).
23. M. Ghisellinia, M. Quinzia, M. G. Baschettia, F. Doghiera, G. Costab, and G. C. Sarti, Sorption and diffusion of vapors in PTMSP and PTMSP/PTMSE copolymers, *Desalination*, **149**, 441-445 (2002).
24. S. Matteuccia, V. A. Kusumaa, D. Sandersa, S. Swinneab, and B. D. Freeman, Gas transport in TiO₂ nanoparticle-filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), *J. Membr. Sci.*, **307**, 196-217 (2008).
25. T. C. Merkel, Z. He, and I. Pinnau, Effect of nanoparticles on gas sorption and transport in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), *Macromolecules*, **36**, 6844-6855 (2003).
26. 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**, 83-91 (2006).
27. S. H. Lee, M. Z. Kim, C. H. Cho, and M. H. Han, CO₂ permeation behavior of Pebax-2533 plate membranes prepared from 1-propanol/n-butanol mixed solvents, *Membr. J.*, **23**(5), 367-374 (2013).
28. Y. Hu, H. Kazemian, S. Rohani, Y. Huang, and Y. Song, In situ high pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy, *Chem. Commun.*, **47**, 12694-12696 (2011).
29. R. H. B. Bouma, A. Checchetti, G. Chidichimo, and E. Drioli, Permeation through a heterogeneous membrane: the effect of the dispersed phase, *J. Membr. Sci.*, **128**, 141-149 (1997).
30. R. M. Barrer, J. A. Barrie, and M. G. Rogers, Heterogeneous membranes: diffusion in filled rubber, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **1**, 2565-2586 (1963).
31. H. Sun, L. Lu, X. Chen, and Z. Jiang, Surface-modified zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation dehydration ethanol, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 5367-5374 (2008).
32. 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**, 235-242 (2013).
33. S. W. Hwang, Y. C. Chung, B. C. Chun, and S. J. Lee, Gas permeability of polyethylene films containing zeolite powder, *Polymer(Korea)*, **28**(5), 374-381 (2004).
34. Q. Song, S. K. Nataraj, M. V. Roussenova, J. C. Tan, D. J. Hughes, W. Li, P. Bourgoin, M. A. Alam, A. K. Cheetham, S. A. Al-Muhtasebd, and E. Sivaniah, Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 8359-8369 (2012).
35. S. R. Venna and M. A. Carreon, Highly Permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 Membranes for CO₂/CH₄ Separation, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 76-78 (2010).
36. L. Hao, P. Li, T. Yang, and T. S. Chung, Room temperature ionic liquid/ZIF-8 mixed-matrix membranes for natural gas sweetening and post-combustion CO₂ capture, *J. Membr. Sci.*, **436**, 221-231 (2013).
37. M. Naghsh, M. Sadeghi, A. Moheb, M. P. Chenar, and M. Mohagheghian, Separation of ethylene/ethane and propylene/propane by cellulose acetate-silica nanocomposite membranes, *J. Membr. Sci.*, **423**, 97-106 (2012).
38. L. M. Robeson, The upper bound revisited, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390-400 (2008).