

GO를 함유한 PEBAX 복합막의 성질과 기체투과도

이 슬 기·홍 세 령*·이 현 경**,†

상명대학교 화학과, *상명대학교 계당교양교육원, **상명대학교 화공신소재학과
(2018년 7월 10일 접수, 2018년 8월 10일 수정, 2018년 8월 13일 채택)

Properties and Gas Permeability of PEBAX Composite Membrane Containing GO

Seul Ki Lee, Se Ryeong Hong*, Hyun Kyung Lee**,†

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

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

**Department of Chemistry Engineering and Materials Science, Sangmyung University, 20 Hongjimun 2-gil, Jongno-gu, Seoul 03016, Korea

(Received July 10, 2018, Revised August 10, 2018, Accepted August 13, 2018)

요 약: 본 연구는 GO (graphene oxide)를 활용한 기체 분리막 연구를 위해 PEBAX [poly(ether-block-amide)]에 GO를 첨가하여 PEBAX-GO 고분자 복합막을 제조하고, 이 복합막을 통해 H₂, N₂, CH₄, CO₂에 대한 기체투과 특성을 연구하였다. 기체투과 실험결과 PEBAX-GO 복합막에 대해 N₂, CH₄, CO₂의 기체투과도는 GO 함량이 증가함에 따라 점차 감소하였다. 반면 H₂의 기체투과도는 GO 함량이 증가함에 따라 증가하였고, GO 함량 30 wt%에서는 21.43 barrer로 단일막에 비하여 약 5배가 증가하였는데 GO는 H₂에 대해 다른 기체들에 비해 빠르고 선택적인 기체운송 channel로 더 용이하게 작용하였기 때문이다. 증가된 선택도(H₂/N₂)와 선택도(H₂/CH₄)는 투과기체 크기에 의한 확산선택도가, 증가된 선택도(CO₂/N₂)와 선택도(CO₂/CH₄)는 CO₂와 GO의 -COOH와의 친화성으로 용해선택성이 더 크게 영향을 미친 것으로 나타났다.

Abstract: To study gas membrane using GO (graphene oxide), the PEBAX [poly(ether-block-amide)]-GO polymer composite membrane was prepared by adding GO to PEBAX. Through this composite membrane, gas permeation characteristics for H₂, N₂, CH₄, and CO₂ were studied. As a result of the gas permeation test, the permeability of N₂, CH₄, and CO₂ to PEBAX-GO composite membranes gradually decreased as the GO content increased. On the other hand, the gas permeability of H₂ increased with the increase of GO content, and it was 21.43 barrer at the GO content of 30 wt%, which was about 5 times higher than that of PEBAX membrane. This is because the GO was easier to operate with a fast and selective gas transport channel for H₂ than other gases. The increased selectivity (H₂/N₂) and selectivity (H₂/CH₄) were influenced by the diffusion selectivity by the permeate gas size. The increased selectivity (CO₂/N₂) and selectivity (CO₂/CH₄) were more influenced by the solubility selectivity due to the affinity of CO₂ and GO for -COOH.

Keywords: PEBAX, GO, graphene oxide, permeability, selectivity

1. 서 론

막을 통해 이루어지는 기체분리공정은 빠르게 발전하고 있는 연구 분야 중 하나로 특히 에너지 사용이 적고 제작이 간단하며 소자본으로도 운용할 수 있는 장점을 가진다. 이뿐 아니라 석유나 석탄 같은 화석연료의

연소로 발생하는 배기가스에서 이산화탄소를 분리하거나 암모니아 합성 공정이나 석유화학 공장의 여러 공정 단계에서 대체에너지원인 수소가 폐기체로 대기 중에 방출되어 버려지는 것을 회수, 정제하여 재사용할 수 있어 산업계와 환경문제를 해결하는데 매우 중요한 기술로 인식되고 있다[1-3]. 특히 고분자를 이용한 기체

†Corresponding author(e-mail: hklee@smu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0003-4882-8432>)

분리막은 혼합기체를 분리함에 있어 분리효율이 우수하고, 분리 과정도 간단하여 주목받고 있는 분리기술 중 하나이다. 이러한 장점에도 불구하고 투과도와 선택도 관계에서 일반적으로 trade-off 현상을 보여 이를 보완하기 위해 고분자 물질을 중합(grafting) 또는 cross-linking하여 물질 구조와 성질을 변화시켜 화학적으로 개질시키거나 실리카, 제올라이트, 티타늄옥사이드(TiO₂), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 그래핀, 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO) 등이 고분자와 블렌딩되어 물리적으로 개질하는 등 고분자막의 성능을 향상시키는 연구가 진행되고 있다[4,5]. 고분자에 충전물로 사용되는 물질 중 그래핀은 sp² 혼성 탄소원자가 육면체 격자 형태로 결합된 단층구조의 물질로 다양한 분야에서 연구되고 있는데 전계 효과형 트랜지스터, 고분자 나노복합체, 커패시터 또는 배터리, 기체 분리막 및 수처리막 등의 연구소재로 이용되고 있다[6,7]. 특히 Potts 등은 고분자 나노필러로서 활용되는 그래핀에 대해 조사하여 기체 분리막 분야에서의 그래핀에 대한 관심을 증대시켰고[8], 그래핀을 이용한 기체분리 연구도 현재 활발히 진행 중이다. 그래핀을 기체 투과용 분리막으로 활용될 때는 일반적으로 고분자에 충전물로 사용하여 그래핀을 단일막으로 하였을 때 두께가 얇아 잘 찢어지는 단점을 보완하는데[9] 이때 고분자와의 친화성을 향상시키기 위해서 그래핀을 개질한 GO를 사용한다. 복합막 내에서 GO는 층 구조 형태로 구조 내에 -COOH, -O-, -OH 등의 관용기를 가지고 있으며 기체투과 시 gas barrier로서 작용될 수 있다. Shen 등의 연구에 의하면 고분자를 매질로 하는 GO 복합막은 여러 층으로 이루어진 GO와 고분자 간의 상호작용을 통해 층간 공간을 molecular sieving channels로 작용할 수 있음을 밝혔다[10]. Akhtar 등은 수증기 분리를 위해 PEBAX [poly(ether-block-amide)]/GO 복합막을 제조하였고, GO 함량이 증가함에 따라 극성 성질의 수증기 H₂O와 -OH, -COOH와의 친화성으로 인해 H₂O/N₂ 선택도가 증가함을 보고하였다[5]. Karunakaran 등은 PEO [poly(ethylene oxide)]-PBT [poly(butylene terephthalate)]에 GO를 첨가하여 복합막을 제조하고, GO의 적은 함량범위 0~0.1 wt%에서는 GO가 막 내에서 barrier로 작용하면서 CO₂와 친화성이 높아 CO₂/N₂, CO₂/CH₄, CO₂/H₂는 증가하나 0.1 wt% 이후의 함량에서는 그 효과가 낮아져 선택성에 변화가 거의 없었다고 하였다[11]. Morimune 등[12]과 Huang 등[13]은 각각 PMMA [poly(methyl

methacrylate)]/GO 복합막과 PVA [poly(vinyl alcohol)]/GO 복합막을 제조하고, GO가 O₂에 대해 gas barrier로 작용되어 투과도가 점차 낮아짐을 보고하였다. Shen 등은 측면크기를 달리한 GO를 PEBAX에 함량별로 첨가하여 CO₂/N₂의 투과성질을 연구하였는데 GO 측면크기가 1~2 μm, 함량이 0.1 wt%에서 가장 높은 투과특성을 보였다. 이는 GO의 측면크기와 함량이 중요한데 GO의 측면크기 증가는 고분자 사슬의 이동성을 억제하고, 함량 증가는 응집물을 만들기 때문이라 하였다[10]. 여기에서 앞서 보고된 연구[5,10,12,13]에 사용된 GO는 Hummers' method[14]에 의해 제조된 것으로 구조 내 격자 사이에 -O-, -OH를 가지고 있는데 본 연구에서는 GO의 성질을 이용한 다양한 기체투과 연구를 위해 구조 내 격자 사이에는 관용기 없이 가장자리에만 -COOH기를 가지고 있는 GO를 사용하였다. 또한 기본 고분자 소재로 PEBAX를 사용하였는데 PEBAX는 polyamide와 polyether의 공중합체로 polyamide와 polyether의 성질을 가지고 있어 amide 부분이 기계적 강도를 높여주고, 자유부피가 크고 유동성이 있는 ether 사슬은 투과 성능을 향상시킨다[15-18]. 본 연구에서는 PEBAX 고분자 물질에 0, 10, 20, 30 wt%로 GO를 첨가하여 H₂, N₂, CH₄, CO₂의 기체투과 특성에 대해 연구하였다.

2. 실 험

2.1. 시료 및 시약

복합막 제조에 사용된 PEBAX는 Arkema사(프랑스)의 것으로 ether block 60% amide block 40%로 이루어진 PEBAX-1657을 사용하였고, 막 제조에 사용되는 용매인 ethanol은 (주)덕산케미칼(국산)의 순도 99.9%를 사용하였다. GO는 Sigma Aldrich사(미국)에서 구입하였고, 파우더 제형으로 가장자리에 4~10%의 -COOH가 존재하는 것으로 Aldrich사에서 제공한 분자구조는 Fig. 1(a)와 같다. 기체투과 실험에 사용된 기체들은 (주)동진가스(국산)에서 구입한 99.99%의 N₂, H₂, CH₄, CO₂를 사용하였다. 아래의 Fig. 1(a)와 (b)는 GO와 PEBAX의 구조를 나타낸 것이다.

2.2. PEBAX-GO 복합막 제조

우선 PEBAX에 용매 H₂O/ethanol (30 : 70)를 가하여 3 wt%인 PEBAX 용액이 되도록 한다. 80°C의 oil bath

에서 PEBA 용액을 24시간 교반하며 N₂ 분위기하에서 환류시킨다. 그리고 위의 PEBA 용액을 교반용기에 옮기고, PEBA에 대한 GO 함량이 각각 0, 10, 20, 30 wt%가 되도록 GO를 준비하여 각각 PEBA 용액에 첨가한다. 그 후 15분간 sonication한 뒤 실온에서 교반하고, 테플론 판에 용액을 캐스팅한 후 40°C의 오븐에서 24시간 건조하여 분리막으로 사용한다.

2.3. 특성분석

복합막의 화학구조를 알아보기 위하여 Bruker (독일)사의 Vertex 70 FT-IR를 이용하여 600~4,000 cm⁻¹까지 확인하였다. 열중량분석(TGA)은 TA Instruments사(미국) DSC 2010을 사용하여 50~800°C 범위에서 scanning rate를 10 °C/min로 하여 무게손실을 측정하였다. 막의 단면을 얻기 위해 JEOL사(일본) JSM-5600LV SEM을 이용하였고, 1.5 kV, 8~10 mA에서 3분간 백금을 코팅하여 4 × 10³ 배율에서 분석하였다. XRD 분석은 Philips사(네덜란드) xpert system을 사용하여 2θ 5°~80°에서 분석되었다. 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 측정장치와 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 14.7 cm²이고, 지름은 4.9 cm이며 기체투과에 사용된 복합막들의 두께는 약 100 μm이었다. 기체투과실험은 25°C, 3 bar의 조건에서 진행되었다.

각 기체들의 투과도(P)는 아래의 계산식에 의해서 얻어진다.

$$P_i = \frac{l}{A\Delta p} \frac{dV_i}{dt} \tag{1}$$

i는 투과기체, V_i는 막을 투과한 기체의 부피(cm³, STP), l은 막 두께(cm), A는 막의 유효면적(cm²), t는 투과 시간(s), Δp는 막 상부와 하부 사이의 압력차(cmHg)이다.

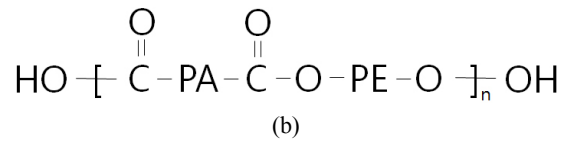
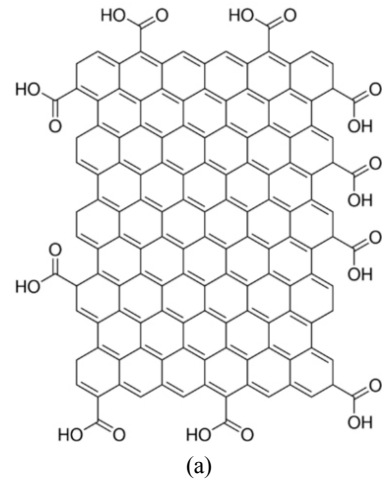


Fig. 1. Structure of (a) GO and (b) PEBA [poly(ether-block-amide)], PA is a polyamide block and PE is a polyether block.

확산계수에 대한 두 가지 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$D_{1/2} = \frac{l^2}{7.2t_{1/2}} \tag{2}$$

$$D_{slope} = \frac{l^2}{5.91t_{slope}} \tag{3}$$

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

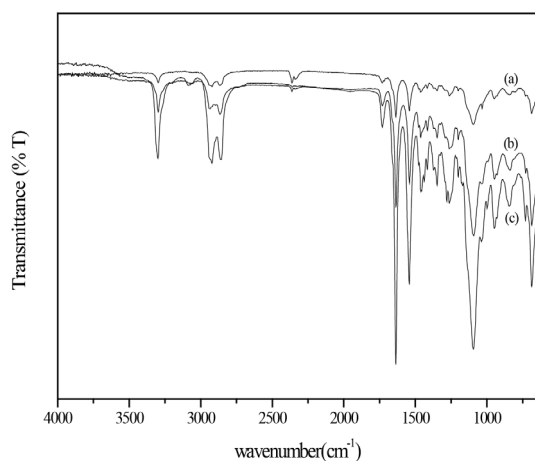
다음에 나타내는 식은 투과도(P)와 확산도(D) 그리고 용해도(S) 사이의 관계에서 성립하는 관계식이다.

$$P = D \times S \tag{4}$$

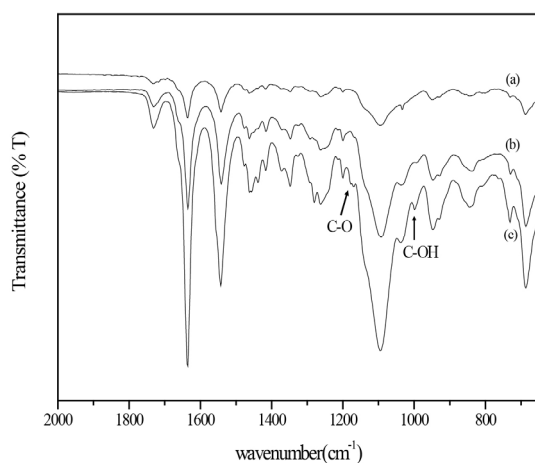
선택도(selectivity)는 아래 식을 통하여 얻을 수 있다.

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

여기에서 α_{i/j}는 기체 j에 대한 기체 i의 기체투과도 값의 비이다.



(1)



(2)

Fig. 2. FT-IR spectra of (a) PEBAX, (b) PEBAX-GO 20 wt%, (c) PEBAX-GO 30 wt%.

3. 결과 및 고찰

3.1. 복합막의 물리적 특성

PEBAX 단일막과 PEBAX-GO 복합막의 FT-IR spectrum을 Fig. 2에 나타내었다. 우선 Fig. 2(1)에서 (a)는 PEBAX의 IR로 H-N-C=O에서 -C=O 결합피크가 1650 cm^{-1} 에, 에스터기의 -C=O 결합피크가 $1,740\text{ cm}^{-1}$ 에, -C-O-C 결합피크가 $1,090\text{ cm}^{-1}$ 에, -N-H에 결합에 대한 피크가 $3,300\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다[18]. 그리고 (b)와 (c)는 대표적인 PEBAX-GO 복합막으로 좀 더 자세히 표현된 Fig. 2(2)에서 보면 GO의 -COOH에 의한 C-OH와 C-O stretching vibration이 $1,000\text{ cm}^{-1}$ 과 $1,190\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 좀 더 뚜렷이 나타났다[5].

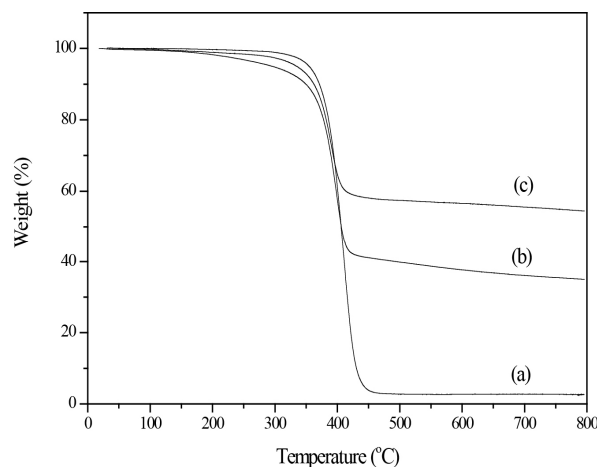


Fig. 3. TGA thermogram of (a) PEBAX, (b) PEBAX-GO 20 wt%, (c) PEBAX-GO 30 wt%.

Fig. 3은 PEBAX 단일막과 대표적인 PEBAX-GO 복합막의 TGA 분석 결과를 나타낸 것이다. TGA 곡선의 PEBAX 단일막, PEBAX-GO 20 wt%, PEBAX-GO 30 wt% 복합막에서 5%의 무게 감량이 이루어진 온도는 각각 $355, 296, 340^{\circ}\text{C}$ 이고, 무게 감량 10% 지점의 온도는 각각 $371, 350, 362^{\circ}\text{C}$ 로 PEBAX-GO 복합막들은 PEBAX 단일막보다 좀 더 낮은 온도에서 무게 감량이 일어나지만 PEBAX 내의 GO 함량이 증가되면서 무게 감량이 일어나는 온도가 높아졌다. Ismail 등이 발표한 보고에서도 EPDM (ethylene propylene diene monomer)에 hydroxyl기가 결합된 HNT (halloysite nanotube)를 첨가할 때 적은 함량 5 wt% HNT에서는 EPDM보다 5%의 무게 감량이 이루어진 온도는 낮으나 15 wt% HNT 이상의 많은 함량에서는 EPDM 고분자가 HNT와 상호작용하면서 HNT 충전물 구조 내로 EPDM 고분자가 포획되어 점차 높은 온도에서 무게 감량이 일어난다고 하였다[19].

Fig. 4(a)~(d)는 PEBAX 단일막과 PEBAX-GO 복합막에 대한 단면의 SEM 관찰 결과를 나타낸 것이다. 우선 Fig. 4(a)는 PEBAX 단일막으로 치밀한 고분자로 이루어져 있음을 알 수 있었다. Fig. 4(b)~(d)는 PEBAX-GO 복합막으로 GO의 함량이 증가함에 따라 입자의 양도 증가하면서 입자의 뭉침 현상과 PEBAX 내에 매립되어 있던 응집된 GO 충전물들이 돌출되어 나오기도 하였고, 모폴로지는 점차 거칠어지는 현상을 보였다. 일반적으로 고분자와 충전물을 블렌딩하여 분리막을 제조하는 polymer/nanoparticle mixed-matrix membranes (MMM)

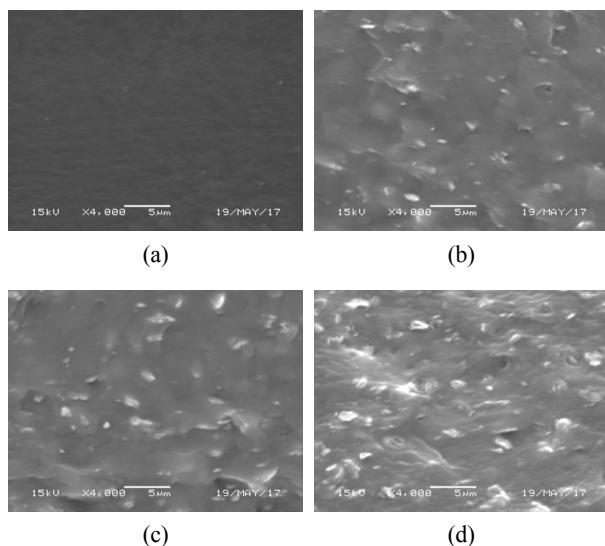


Fig. 4. Cross-sectional SEM images of PEBA and PEBA-GO membranes. (a) PEBA, (b) PEBA-GO 10 wt%, (c) PEBA-GO 20 wt%, (d) PEBA-GO 30 wt%.

은 제조방법이 비교적 용이하나 충전물을 고르게 분산 시키는데 어려움이 있고, 고분자와 충전물 사이의 친화력이 좋지 못한 경우는 점차 충전물 양이 많아지면서 고분자와 충전물 간의 계면사이 void가 생기며 크기가 점차 커지는 현상이 나타날 수 있다. 이 경우 기체투과도는 증가하나 선택도가 감소하는 경향을 보일 수 있다. 그러나 본 연구에서 제조되어진 PEBA-GO 복합막의 PEBA와 GO 계면사이를 보면 고분자와 충전물 입자가 거의 분리되지 않아 눈에 띄는 void는 나타나지 않았고 어느 정도 잘 밀착되어 있음을 관찰할 수 있었다. 이것은 PEBA에 첨가된 GO의 가장자리에 존재하는 -COOH가 고분자인 PEBA와 친화적으로 작용하기 때문인 것으로 생각되는데 Akhtar 등이 발표한 보고서도 수증기 분리를 위하여 PEBA에 GO를 첨가하였을 때 PEBA의 -NH, C=O, -OH 그룹과 GO의 -OH, -COOH 그룹과의 수소결합으로 인해 친화력이 존재하여 GO가 PEBA 내에 고르게 분산되었고, void도 거의 보이지 않는다고 하였다[5].

Fig. 5는 GO의 XRD 패턴을 5° ~ 80° 범위에서 나타낸 것으로 $2\theta = 26.58^{\circ}$ 에서 강한 피크가 관찰되었다. GO의 층간 간격을 확인하기 위하여 GO의 특징 피크인 26.58° 에서 Bragg's equation ($2d\sin\theta = n\lambda$)을 적용한 결과, GO는 약 0.335 nm의 층간거리 값을 얻었다. Hummers' method[14] 등 일반적으로 보고된 합성 GO

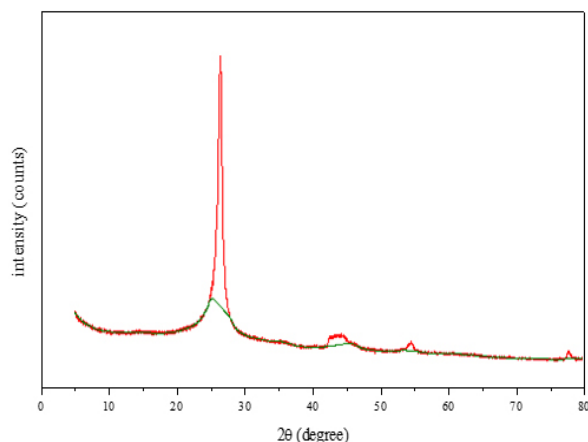


Fig. 5. XRD pattern of GO.

는 구조 내에 만들어진 에폭시기, 카르보닐기, 히드록실기, 카르복실기 등에 의해 0.59~0.93 nm 등의 층간 거리 값을 얻을 수 있다고 한다[20]. 본 연구에서 사용되어진 GO는 구조 내 격자 사이에 -O-, -OH와 같은 관용기를 가지지 않고, GO 층의 가장자리에만 -COOH가 결합된 것으로 보고된 문헌[14,20]의 GO의 층간 거리보다 작았다.

3.2. 복합막의 기체투과 특성

PEBA-GO 복합막에서 GO 함량에 따른 N_2 , H_2 , CH_4 , CO_2 의 기체투과 특성을 알아보기 위해 $25^{\circ}C$, 3 bar의 조건에서 실험을 수행하였다.

Fig. 6은 PEBA-GO 복합막에서의 GO 함량 증가에 따른 N_2 , H_2 , CH_4 , CO_2 의 기체투과도를 나타낸 것으로 N_2 , CH_4 , CO_2 의 경우 복합막에서의 기체투과도는 GO 함량이 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 보였고, 반면 H_2 는 GO 함량이 증가함에 따라 기체투과도가 점차 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 그래핀과 같이 층상구조를 가진 필러가 고분자에 삽입되면 기체투과 경로가 구불구불하게 길어져 나노 복합막의 배리어 특성이 강화되면서 기체분자의 확산경로를 방해하는 반면 다른 무기 충전제에 비해 특정 기체의 선택성을 높이는데 활용되는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서도 PEBA 고분자 내에 가해지는 GO 함량이 증가하면서 N_2 , CH_4 , CO_2 의 기체투과도는 감소하는데 앞서 언급한 바와 같이 이것은 GO 함량이 증가하면서 기체 배리어 특성이 강화되고, 더불어 Fig. 4의 sem 사진에서와 같이 GO의 응집현상으로 고분자 내의 free volume이 점

차 낮아지면서 기체차단성이 높아져 결과적으로 기체 투과도가 낮아진 것으로 생각된다.

기체투과도는 식(4)의 $P = D \times S$ 에 의해 확산도(Diffusivity, D)와 용해도(Solubility, S)에 영향을 받므로 기체투과도에 미치는 영향을 좀 더 알아보려고 하였다. 이에 기체투과도에 미치는 확산도와 용해도를 구하여 Fig. 7과 Fig. 8에 PEBAX-GO 복합막 내에서의 GO 함량에 따른 투과기체들의 확산도와 용해도를 나타내었다. 우선 N_2 의 경우 Fig. 7과 Fig. 8을 함께 보면 용해도는 GO 함량 증가에 따라 거의 영향을 받지 않았지만 확산도는 GO의 함량이 증가하면서 점차 감소하는 경향을 보여 전체적으로 봤을 때 N_2 의 기체투과도 감소는 용해도 보다 확산도의 영향을 많이 받은 것으로 생각된다. 그리고 CH_4 와 CO_2 는 N_2 보다 응축성 성질을 갖는데 PEBAX-GO 복합막에 대해 CO_2 의 경우는 GO 함량 0~30 wt% 범위에서 PEBAX 단일막에 비해 용해도가 증가함에도 불구하고 확산도 감소의 영향을 크게 받아 결과적으로 CO_2 투과도가 감소되는 것으로 보인다. 특히 GO 함량 0~20 wt% 범위에서 CO_2 에 대한 용해도가 크게 증가하는 것은 GO에 존재하는 -COOH 때문에 CO_2 와의 affinity가 증가한 것으로 보이나 GO 함량 20 wt% 이상의 과량에서는 GO 충전물 간의 응집현상이 심해 오히려 이 효과는 낮아져 용해도가 다소 감소된 것으로 생각된다. Ge 등이 발표한 보고에서도 PES (polyethersulfone)에 carboxyl기로 개질된 MWCNT (multi-walled carbon nanotube)을 함량별로 가하여 복합막을 제조하고, CNT 함량에 따른 기체투과도를 연구하였는데 응집물이 많아지는 함량에서는 carboxyl기와 상호작용이 낮아져 흡착성과 용해도를 감소시켜 결과적으로 투과성질이 감소하였다[4]. 그리고 CH_4 는 CO_2 보다 용해도 값은 작았지만 경향은 비슷한데 GO 함량 0~20 wt% 범위에서 용해도가 약간 증가하고 그 이후의 함량에서는 다시 감소하는 경향을 보인다. 이러한 경향은 CH_4 가 N_2 보다는 응축성 기체이나 CO_2 보다는 응축성 성질이 낮고, GO의 -COOH와 affinity가 적어 CO_2 보다 용해도가 낮은 것으로 생각된다. CH_4 의 확산도는 GO 함량이 증가함에 따라 약간 감소하면서 CO_2 보다는 적은 감소율을 보이는데 CH_4 는 다른 투과기체들 중 가장 크기가 크고, 적은 GO 함량에서나 많은 함량에서나 관계없이 낮은 투과성을 보여 GO 함량 증가에 거의 영향을 받지 않아 결과적으로 다른 기체들에 비해 큰 감소현상을 갖지 않은 것으로 생각된다. GO가

첨가된 복합막은 투과 기체들의 크기와 투과 통로에 의해 기체투과 성질이 영향을 받을 수 있는데 Zhao 등의 보고에서도 GO의 함량이 증가할수록 기체투과도가 감소하는 것은 GO가 고분자에 첨가되면서 막 내의 free volume이 감소되고, 구불구불한 기체투과 통로가 점차 많아져 크기가 큰 기체는 결국 확산성이 감소로 기체투과도가 감소한다고 설명하였다[21]. 그리고 Fig. 6에서 H_2 는 다른 기체들과는 달리 GO 함량이 증가함에 따라 기체 투과도가 4.51 barrer에서 21.43 barrer로 증가하여 PEBAX-GO 30 wt% 복합막은 PEBAX 단일막에 비하여 H_2 투과도가 약 5배 증가하였다. Fig. 7과 Fig. 8을 함께 보면 GO 함량 증가에 따라 H_2 의 용해도는 거의 일정한 반면에 확산도는 점차 증가하여 복합막 내로의 확산도 영향 때문에 H_2 의 기체투과도가 향상된 것으로 보인다. H_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 기체들의 분자지름은 각각 0.29, 0.36, 0.38, 0.33 nm로 가장 크기가 작은 H_2 의 경우 GO 함량 증가에 따른 GO의 응집현상이 H_2 가 투과 확산하는데 있어 크게 방해요인이 되지 않았고, 구불구불한 기체 통로도 오히려 다른 기체들에 비해 빠르고 선택적인 기체 운송 channel로 더 용이하게 작용되어 결과적으로 GO의 함량이 증가하면서 기체투과도가 향상된 것으로 생각된다. Fig. 5의 XRD에서 언급한 바와 같이 본 연구에 사용된 GO는 구조 내 격자 사이에 -O-, -OH와 같은 관용기 없이 GO 층의 가장자리에만 -COOH가 결합되어 GO의 층간 거리 약 0.335 nm를 가졌으며 막 내로의 기체투과 시 다른 기체들에 비해 크기가 작은 H_2 의 경우는 GO 층 사이를 선택적인 투과경로로 사용된 것으로 보인다.

그리고 Fig. 6의 PEBAX-GO 복합막들에서 보면 각 복합막에서 실험에 사용된 기체들 중 가장 높은 기체투과도를 나타낸 것은 CO_2 이었다. Bonder 등은 PEBAX에 대해 CO_2 , N_2 , H_2 의 기체투과 연구를 진행한 결과 투과기체들 중 CO_2 의 투과도가 가장 높게 나타난다고 하였는데, 이는 CO_2 가 PEBAX의 polyether 사슬의 극성을 띄는 산소와 친화성을 가져 CO_2 용해성이 높아졌고 결국 N_2 , H_2 에 비하여 높은 기체투과도를 보인 것으로 보고하였다[22]. 본 연구에서도 PEBAX 막의 경우 CO_2 가 가장 높은 기체투과도를 보였고, 전체적인 PEBAX-GO 복합막들에서도 PEBAX의 기본 성질을 가지고 있어 CO_2 가 가장 높은 기체투과도를 나타낸 것으로 생각된다.

Fig. 9는 PEBAX-GO 복합막에 대한 선택도를 나타낸 것이다. 선택도(H_2/N_2)와 (H_2/CH_4)를 보면 GO의 함

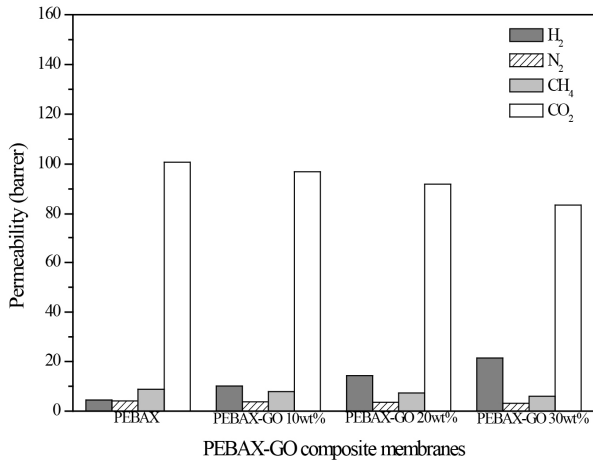


Fig. 6. Permeability of PEBAX and PEBAX-GO composite membranes.

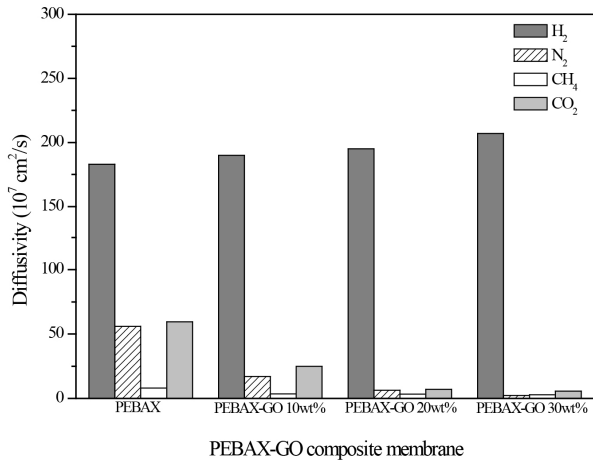


Fig. 7. Diffusivity of gases in PEBAX-GO composite membranes as a function of GO contents.

량이 증가함에 따라 점차 증가하는 경향을 보이는데 먼저 선택도(H_2/N_2)를 보면 PEBAX-GO 30 wt% 복합막의 선택도(H_2/N_2)는 6.65로 PEBAX 단일막에 대하여 약 6배 증가하였다. 선택도의 증가에 미치는 영향을 좀 더 알기위하여 식 (5)에 의해 확산선택도와 용해선택도를 구하여 Fig. 10과 Fig. 11에 GO 함량 증가에 따른 확산선택도와 용해선택도를 나타내었다. 먼저 Fig. 11의 용해선택도(S_{H_2}/S_{N_2})를 보면 GO 함량 증가에 따라 거의 일정한 값을 보였으나 Fig. 10의 확산선택도(D_{H_2}/D_{N_2})는 GO 함량 증가에 따라 점차 증가하는 현상을 보여 선택도(H_2/N_2) 증가는 확산선택도(D_{H_2}/D_{N_2})의 영향을 더 받은 것으로 보인다. 그리고 선택도(H_2/CH_4)는 3.57로 PEBAX 단일막보다 약 7배 증가하였는데 이 또한 Fig.

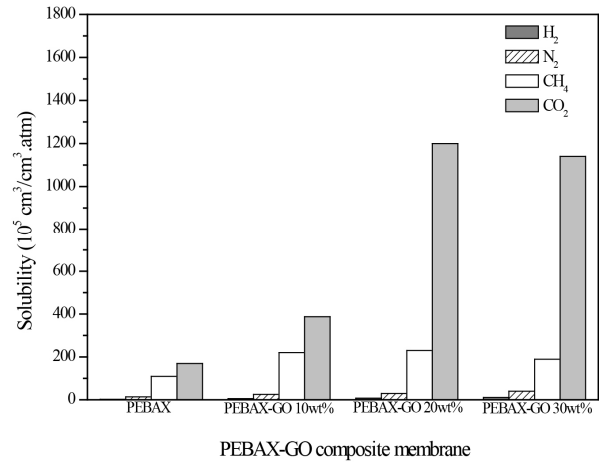


Fig. 8. Solubility of gases in PEBAX-GO composite membranes as a function of GO contents.

10과 Fig. 11을 함께 보면 용해선택도(S_{H_2}/S_{CH_4})보다는 확산선택도(D_{H_2}/D_{CH_4})의 증가로 인하여 향상된 선택도(H_2/CH_4)를 나타낸 것으로 보인다. 따라서 선택도(H_2/N_2)와 선택도(H_2/CH_4)의 증가는 용해선택도보다는 확산선택도의 영향을 좀 더 크게 받아 GO 함량이 증가하면서 PEBAX 단일막보다 더 높은 선택도(H_2/N_2)와 선택도(H_2/CH_4)를 가지며 점차 증가하는 것으로 보인다. 이것은 N_2 와 H_2 가 비응축 기체들로 GO의 극성 성질인 -COOH 그룹의 영향을 적게 받아 용해선택성보다는 H_2 와 N_2 에서의 확산성 차이로 인한 확산선택성에 의해 선택성이 결정되고, CH_4 는 어느 정도 응축성질을 갖고 있지만 막 내로의 용해 효과보다는 CH_4 크기에 의한 기체투과 차단성이 더 크게 작용하여 확산선택성에 의한 영향으로 결과적으로 선택도(H_2/N_2)와 선택도(H_2/CH_4)가 증가한 것으로 생각된다.

그리고 PEBAX-GO 복합막에 대한 선택도(CO_2/N_2)와 선택도(CO_2/CH_4)는 전체적으로 GO 함량이 증가함에 따라 약간 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 CO가 극성 성질인 -COOH를 가지고 있어 N_2 와 CH_4 보다 CO_2 가 복합막 내에 더 많이 용해되어 선택도(CO_2/N_2)와 선택도(CO_2/CH_4)의 증가를 나타냈으리라 생각되는데 Fig. 10과 Fig. 11에서 보면 PEBAX 단일막에 비해 확산선택도는 거의 일정하거나 감소하는 반면에 용해선택도는 증가하여 선택도의 증가는 확산선택도보다는 용해선택도의 영향이 더 크게 작용한 것으로 보인다. Karunakaran 등은 PEO-PBT [poly(ethylene oxide)-poly(butylene terephthalate)]에 GO를 혼합하여 제조된

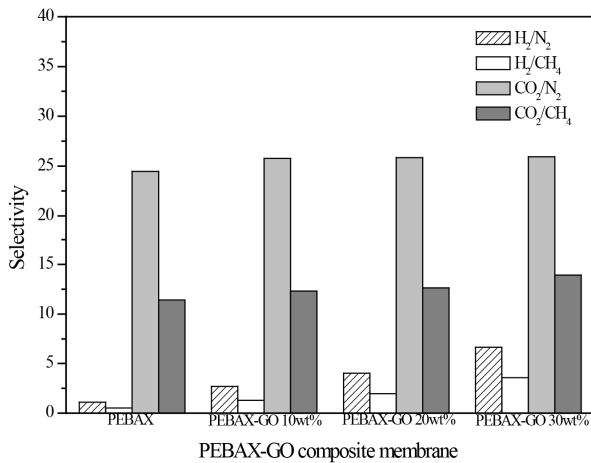


Fig. 9. Selectivity of PEBAX membrane and PEBAX-GO composite membranes.

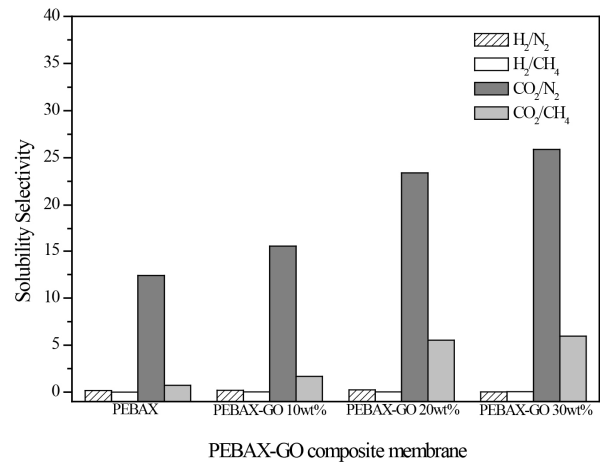


Fig. 11. Solubility selectivity of PEBAX membrane and PEBAX-GO composite membranes.

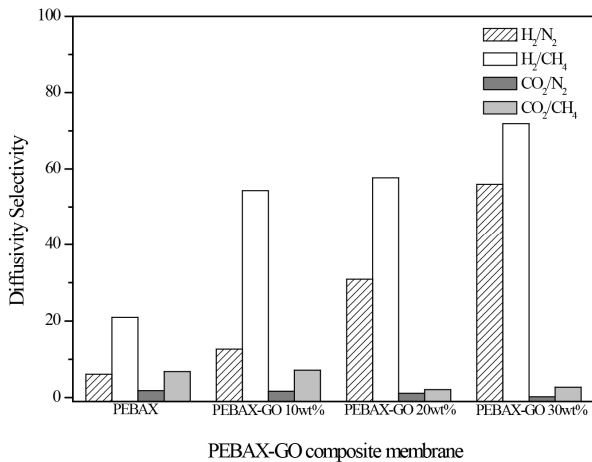


Fig. 10. Diffusivity selectivity of PEBAX membrane and PEBAX-GO composite membranes.

복합막으로부터 CO₂를 분리하였다. 그 결과 GO 함량이 증가하면서 확산성의 영향으로 기체들의 투과도는 점차 감소하였고, 단일막에 비해 선택도(CO₂/N₂)와 선택도(CO₂/CH₄)는 증가하였는데 이것은 GO와 CO₂ 사이에 강한 affinity가 작용했기 때문인 것으로 보고하였다 [11]. 따라서 선택도(H₂/N₂)와 선택도(H₂/CH₄) 증가는 확산선택성이, 선택도(CO₂/N₂)와 선택도(CO₂/CH₄) 증가는 용해선택성이 더 크게 영향을 미친 것으로 보인다.

Figs. 12~15는 각각 Robeson upper bound[23]를 도시하고, PEBAX-GO 복합막에 대해 기체투과도에 대한 선택도를 나타낸 것이다. 먼저 Fig. 12과 Fig. 13을 보면 PEBAX-GO 복합막은 PEBAX 단일막에 비하여 H₂ 투과도와 선택도(H₂/N₂), 선택도(H₂/CH₄)가 GO 함량이

증가함에 따라 모두 증가하면서 upper bound에 점차 근접하였고, 복합막들 중 PEBAX-GO 30 wt% 복합막이 가장 향상된 결과 값을 보였다. 그리고 Fig. 14와 Fig. 15를 보면 PEBAX-GO 복합막들은 PEBAX 단일막보다 낮은 CO₂ 기체투과도를 보이거나 선택도(CO₂/N₂)와 선택도(CO₂/CH₄)는 약간 증가한 값을 보였다. 전체적으로 볼 때 PEBAX-GO 복합막은 H₂에 대해 upper bound에 점차 근접하여 PEBAX 단일막에 비하여 기체 분리 성능이 향상됨을 알 수 있었고, 이것은 GO가 N₂, CH₄, CO₂에 대해서는 PEBAX 내 gas barrier로서 작용되었지만 투과 기체들 중 크기가 가장 작은 H₂에 대해서는 오히려 투과하는데 있어 용이함을 갖게 한 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 PEBAX에 GO를 0, 10, 20, 30 wt%로 가하여 PEBAX-GO 복합막을 제조한 뒤, N₂, H₂, CH₄, CO₂의 기체투과 특성에 관하여 연구하였다.

기체투과도 확인 결과, PEBAX-GO 복합막의 기체투과도는 N₂, CO₂, CH₄의 경우 GO 함량 증가에 따라 감소하였고, H₂는 PEBAX 단일막에서 4.51 barrer, PEBAX-GO 30 wt% 복합막에서 21.43 barrer로 함량 증가에 따라 점차 증가하였다. 선택도(H₂/N₂)는 PEBAX-GO 30 wt% 복합막에서 6.65로 단일막에 비하여 약 6배 증가하였고, 선택도(H₂/CH₄)는 3.57로 약 7배 증가하였으며 선택도(CO₂/N₂)와 선택도(CO₂/CH₄)는 PEBAX 단일막보다 약

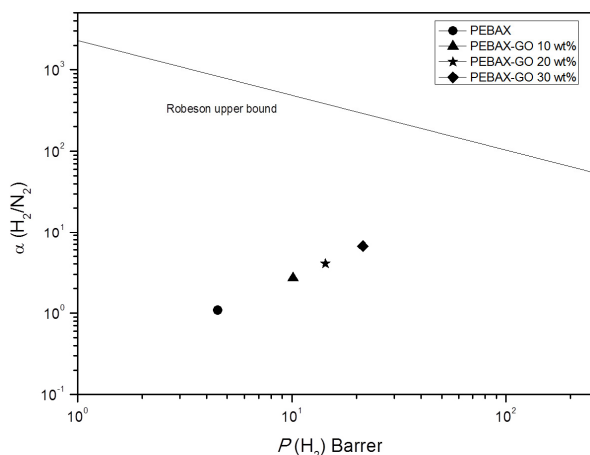


Fig. 12. Ideal selectivity vs H₂ permeability in PEBAX membrane and PEBAX-GO composite membranes as a function of GO contents.

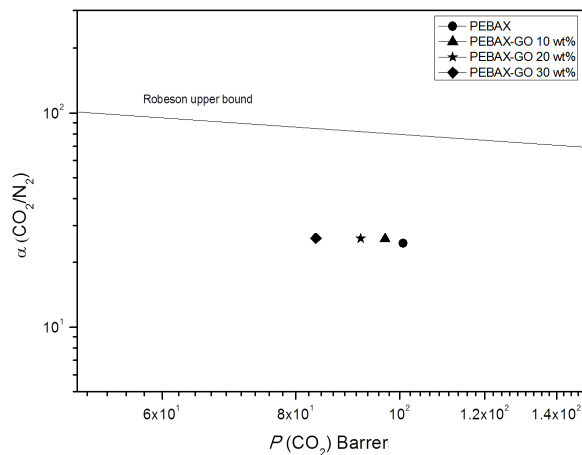


Fig. 14. Ideal selectivity vs CO₂ permeability in PEBAX membrane and PEBAX-GO composite membranes as a function of GO contents.

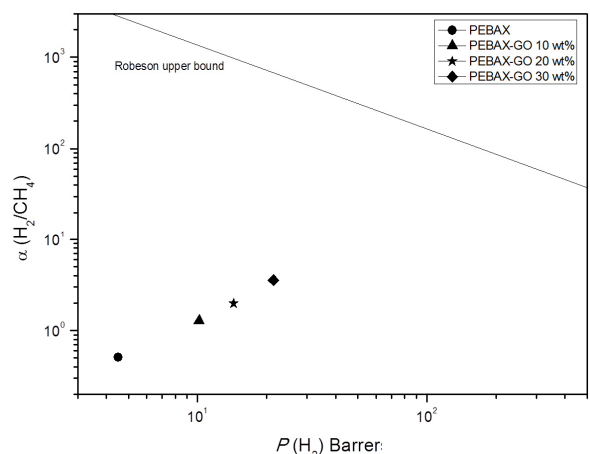


Fig. 13. Ideal selectivity vs H₂ permeability in PEBAX membrane and PEBAX-GO composite membranes as a function of GO contents.

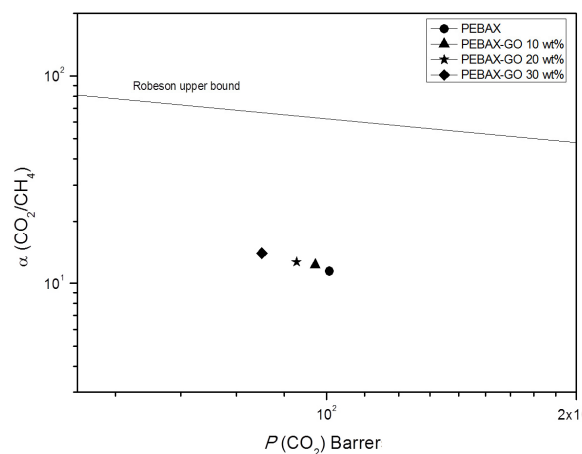


Fig. 15. Ideal selectivity vs CO₂ permeability in PEBAX membrane and PEBAX-GO composite membranes as a function of GO contents.

간 증가하였다. 선택도(H₂/N₂)와 선택도(H₂/CH₄)의 증가는 확산선택성이, 선택도(CO₂/N₂)와 선택도(CO₂/CH₄)의 증가는 용해선택성이 더 크게 영향을 미친 것으로 보인다.

감 사

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

Reference

1. P. Pandey and R. S. Chauhan, “Membranes for gas separation”, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 853 (2000).
2. S. R. Reijerkerk, R. Jordana, K. Nijmeijer, and M. Wessling, “Highly hydrophilic, rubbery membranes for CO₂ capture and dehydration of flue gas”, *Int. J. Greenh. Gas. Con.*, **5**, 26 (2011).
3. H. Sijbesma, K. Nijmeijer, R. Van Marwijk, R. Heijboer, J. Potreck, and M. Wessling, “Flue gas dehydration using polymer membranes”, *J. Membr.*

- Sci.*, **313**, 263 (2008).
4. 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).
 5. 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).
 6. Y. Cui, S. I. Kundalwal, and S. Kumar, "Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites", *Carbon*, **98**, 313 (2016).
 7. G. Shi, Q. Meng, Z. Zhao, H. C. Kuan, A. Michelmore, and J. Ma, "Facile fabrication of graphene membranes with readily tunable structures", *Appl. Mater. Inter.*, **7**, 13745 (2015).
 8. J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoffa, "Graphene based polymer nanocomposites", *Polymer*, **52**, 5 (2011).
 9. K. K. Sadasivuni, D. Ponnamma, S. Thomas, and Y. Grohens, "Evolution from graphite to graphene elastomer composites", *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 749 (2014).
 10. J. Shen, "Size effects of graphene oxide on mixed matrix membranes for CO₂ separation", *AIChE J.*, **62**, 2843 (2016).
 11. M. Karunakaran, R. Shevate, M. Kumar, and K. V. Peinemann, "CO₂-selective PEO-PBT (PolyActive™)/graphene oxide composite membranes", *Chem. Commun.*, **51**, 14187 (2015).
 12. S. Morimune, T. Nishino, and T. Goto, "Ecological approach to graphene oxide reinforced poly (methyl methacrylate) nanocomposites", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 35961 (2012).
 13. 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).
 14. W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of graphitic oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
 15. 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**, 367 (2013).
 16. M. Rahman, V. Filiz, S. Shishatskiy, C. Abetz, S. Neumann, S. Bolmer, M. M. Khan, and V. Abetz, "PEBAX® with PEG functionalized POSS as nanocomposite membranes for CO₂ separation", *J. Membr. Sci.*, **437**, 286 (2013).
 17. R. S. Murali, S. Sridhar, T. Sankarshana, and Y. V. L. Ravikumar, "Gas Permeation behavior of Pebax-1657 nanocomposite membrane incorporated with multiwalled carbon nanotubes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 6530 (2010).
 18. K. Zarshenas, A. Raisi, and A. Aroujalian, "Mixed matrix membranes of nano-zeolite NaX/poly(ether-block-amide) for gas separation applications", *J. Membr. Sci.*, **510**, 270 (2016).
 19. H. Ismail, P. Pasbakhsh, M. N. A. Fauzi, and A. A. Bakar, "Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites", *Polym. Test.*, **27**, 841 (2008).
 20. J. Ma, D. Ping, and X. Dong, "Recent developments of graphene oxide-based membranes: A review", *Membranes*, **7**, 52 (2017).
 21. 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).
 22. V. I. Bondar, B. D. Freeman, and I. Pinau, "Gas transport properties of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **38**, 2051 (2000).
 23. L. M. Robeson, "The upper bound revisited", *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008).