

Amine으로 개질된 ZIF-8을 함유한 PEBAX-PEI 복합막의 기체투과 특성

이은선 · 홍세령^{*,†}

상명대학교 화공신소재학과, *상명대학교 계당교양교육원
(2020년 9월 24일 접수, 2020년 11월 23일 수정, 2020년 11월 23일 채택)

Gas Permeation Characteristics of PEBAX-PEI Composite Membranes Containing ZIF-8 Modified with Amine

Eun Sun Yi and Se Ryeong Hong^{*,†}

Department of Chemical Engineering and Materials Science, Sangmyung University, Seoul 03016, Korea
*Kyedang College of General Educations, Sangmyung University, Seoul 03016, Korea
(Received September 24, 2020; Revised November 23, 2020; Accepted November 23, 2020)

초 록

본 연구에서는 ZIF-8과 amine으로 개질된 ZIF-8 (amineZIF-8) 함량에 따른 PEBAX/ZIF-8-PEI, PEBAX/amineZIF-8-PEI 복합막을 제조하고, 각 복합막에 대해 N₂와 CO₂의 기체투과 성질을 조사하였다. PEBAX/ZIF-8-PEI 복합막의 N₂와 CO₂ 투과도는 ZIF-8 함량이 증가할수록 증가하였고, CO₂/N₂ 선택도는 점차 감소하였다. PEBAX/amineZIF-8-PEI 복합막의 경우 N₂의 투과도는 소폭 감소하였고, CO₂는 amineZIF-8 0.5 wt%까지 증가하다가 그 이후의 함량에서는 감소하였으며 CO₂/N₂ 선택도는 amineZIF-8 0.5 wt%에서 78.3으로 가장 높은 선택도를 보였다. AmineZIF-8 0.5 wt%에서 CO₂/N₂ 선택도가 가장 높은 이유는 amine 개질로 인해 PEBAX와 amineZIF-8 사이에서 서로 간의 호환성을 향상시켰고, amineZIF-8이 PEBAX 내에 고르게 분산되면서 다공성의 ZIF-8 효과와 CO₂에 친화성이 있는 amine의 효과를 가장 크게 받았기 때문으로 보인다.

Abstract

In this study, poly(ether-block-amide) (PEBAX)/zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8)-polyetherimide (PEI), and PEBAX/amine-modified ZIF-8 (amineZIF-8)-PEI composite membranes were prepared by varying the contents of ZIF-8 and amineZIF-8. Also the gas permeability properties of N₂ and CO₂ were investigated for each composite membrane. The N₂ and CO₂ permeability of the PEBAX/ZIF-8-PEI composite membrane increased as the ZIF-8 content increased, while the CO₂/N₂ selectivity gradually decreased. In the case of the PEBAX/amineZIF-8-PEI composite membrane, the permeability of N₂ decreased slightly, and CO₂ increased till amineZIF-8 amount was 0.5 wt% and then decreased when the content increased further. The CO₂/N₂ selectivity was the highest with a value of 78.3 at 0.5 wt% of amineZIF-8. because the amine modification in the amineZIF-8 improves the compatibility between PEBAX and amineZIF-8, It seems that amineZIF-8 was evenly dispersed in PEBAX, which could be greatly influenced by the porosity of ZIF-8 and also the affinity of amine toward CO₂.

Keywords: PEBAX, ZIF-8, Permeability, Selectivity

1. 서 론

이산화탄소는 온실 효과를 일으키는 주된 요인 중 한 가지로, 산업 혁명 이후 화학 연료 사용량의 급증에 따라 그 배출량이 꾸준히 증가하고 있다. 선진국을 필두로 한 세계 각국은 이산화탄소 배출량을 규제하고 대체 에너지를 효율적으로 사용할 방법을 모색하고 있지만 신

재생 에너지를 비롯한 대체 에너지에 의존하기에는 아직 미흡한 상황 이므로 현시점에서는 화석 연료의 사용에 크게 의존할 수밖에 없는 실정이다. 화석 연료에서 발생하는 이산화탄소를 얻기 위한 방법 중 분리막을 통한 기체 분리공정은 에너지 소비가 크지 않고 공정비용을 절감할 수 있으므로 대량 생산이 가능하다는 이점이 있다. 주로 사용되는 기체 분리막 소재로서 고분자 분리막은 종류가 다양하며 분리 효율이 우수하다는 장점이 있으나 열적, 화학적, 기계적 안정성이 떨어지며 투과도와 선택도가 서로 반대의 경향을 보이는 trade-off 현상이 일어난다는 단점이 있다[1,2]. 분리막 공정의 경우 분리막의 소재에 따라 공정의 효율이 좌우되므로, 고분자 분리막을 개선하기 위해 새로운 고분자를 중합하거나 화학적으로 개질하는 연구가 진행 중이

† Corresponding Author: Sangmyung University,
Kyedang College of General Educations, Seoul 03016, Korea
Tel: +82-2-781-7579 e-mail: selhong@smu.ac.kr

며, 그 외에도 고분자에 유기, 무기 물질을 혼입하여 특성을 변화시키는 연구가 활발히 진행되고 있다[3-6]. 또한 고분자 분리막의 경우 고분자의 특성에 따라 기체의 용해도 및 확산도가 다른 것을 이용하여 선택적으로 기체를 분리하며, 같은 소재라 할지라도 막 제조 기술에 따라 단위 부피당 투과 면적이 변할 수 있으므로 이에 관한 연구 또한 중요하게 여겨지고 있다.

기체 분리막 소재로 많이 사용되고 있는 poly(ether-block-amide) (PEBAX)는 polyether block과 polyamide block으로 구성되어 두 영역 모두의 성질을 갖는 공중합체이다[7]. PEBAX의 polyether block은 자유부피가 크며 고무질의 특성상 유동성을 갖고 있고, CO₂ 친화력이 커 기체투과도가 우수한 반면 polyamide block은 유리질 특성에 의해 기체에 대한 비 투과적인 성질과 우수한 기계적 성질을 갖는다. PEBAX는 전기, 스포츠, 자동차 등 여러 분야에서 사용되고 있으며, 기체 분리막 분야에서도 고무질 고분자 분리막과 유리질 고분자 분리막의 각 장단점을 보완할 수 있어 주목받는 소재이다[7-16]. PEBAX는 성질에 따라 종류가 다양한데, 그중에서도 주로 기체 분리막의 연구대상으로 사용되는 것이 polyether block 60 wt%와 polyamide block 40 wt%로 구성된 PEBAX1657이고, 이에 비해 많은 연구가 보고되지는 않았지만 polyether block 80 wt%와 polyamide block 20 wt%로 구성된 PEBAX2533이 고분자 분리막의 소재로서 활용되고 있다. 또한 고분자 분리막의 투과 성능을 향상시키기 위해 다른 종류의 고분자를 혼입한 혼성막이나 유·무기 하이브리드 분리막도 활발하게 연구되고 있는데 고분자에 혼입되는 무기 입자들의 응집 및 고분자와 무기 입자 간 계면의 공극은 기체투과도와 선택도에 영향을 미칠 수 있다. 고분자에 첨가되는 무기물 중 최근 많이 연구되고 있는 metal-organic framework (MOF)는 금속 이온이나 금속 클러스터 등이 유기 리간드와 결합하여 기공을 형성하는 다공성 물질이다[17]. MOF의 한 종류인 zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8)은 Zn(II) 금속 이온을 중심으로 2-methylimidazole이 가교되어 3.4의 기공을 형성하는 소달라이트(sodalite, SOD) 구조로, 이 기공을 통해 ZIF-8은 보다 선택적으로 기체 분자를 투과시킬 수 있으며, 기공 크기보다 큰 기체 분자도 ZIF-8 간의 상호작용을 통해 흡착할 수 있다[18-20]. ZIF-8을 활용한 연구로 Sutrisna 등[21]은 ZIF-8을 함유한 PEBAX1657 평막과 중공사막의 기체투과 거동 연구에서 ZIF-8이 혼입되어 CO₂/N₂ 선택도가 약간 감소하였으나 모든 막에 대해 기체투과도가 향상된 것을 확인하였다. Jomekian 등[22]은 ZIF-8을 함유한 PEBAX1657을 polyethersulfone (PES) 지지체 위에 casting하여 복합막을 제조한 결과 얇은 선택층에 의해 CO₂의 투과 성능이 크게 향상되었고, CO₂ 흡착 증가로 인해서 압력이 증가할수록 높은 투과도와 일정한 선택도를 나타낸다고 보고하였다.

그리고 MOF의 고유한 성질을 이용하는 경우와 달리, 필요에 따라 기존의 MOF에 별도의 작용기를 덧붙임으로써 MOF를 개질하기도 하는데 이러한 개질 과정을 거치면 특정 기체와의 친화도를 증가시킬 수 있어 막의 투과 특성에 긍정적인 영향을 미치게 된다. 그 중 활발히 연구되고 있는 것은 MOF의 amine 개질로, amine으로 개질한 ZIF-8은 CO₂의 친화도를 증가시켜 기공 크기로 인한 분자체의 부정적 영향을 감소시킬 수 있다고 한다[23-26]. Martínez 등[27]은 HKUST-1, MIL-53(Al), ZIF-8을 tetraethylenepentamine (TEPA)으로 개질하여 각 MOF의 개질 상태 및 개질 후의 수득률, CO₂의 흡착량을 살펴보았다. 그 결과 다른 두 MOF에 비해 ZIF-8에서 TEPA의 비율이 높게 나타나 개질이 잘 이루어졌음을 확인하였고, 또한 개질된 ZIF-8은 CO₂ 흡착 능력이 향상되었음을 보고하였다. Nordin 등[28]은 ZIF-8을 ammonia로 개질

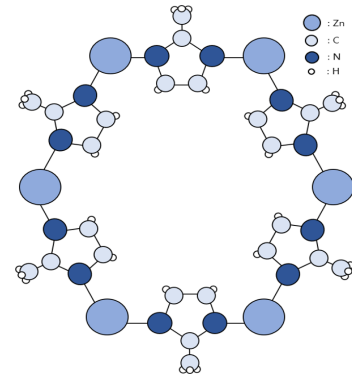


Figure 1. Chemical structure of ZIF-8[19].

하여 polysulfone (PSf)에 혼입한 뒤 CO₂와 CH₄에서의 기체투과 거동을 조사하였는데, 기존의 PSf 막에 비해 열적 안정성은 갖지 못했으나 CO₂/CH₄의 선택도 증가를 확인하였다.

그리고 본 연구에서는 polyetherimide (PEI) 지지체를 사용한 복합막 형태로 기체투과 연구를 하였는데 지지체 위에 선택층을 코팅할 때 dip coating이나 casting bar를 이용하여 선택층을 코팅하는 방식이 아니라 수면 위에서 적은 양의 고분자 용액을 떨어뜨려 선택층을 생성시키는 방식으로 진행하였다. Ward 등[29]은 물 표면 위에 silicone/polycarbonate 용액을 casting하여 얇은 두께를 지닌 막을 제조하였고, Liu 등[30]은 PEBAX2533 용액을 물 표면에서 떨어뜨려 막을 형성한 다음 polysulfone 지지체를 사용하여 복합막을 제조하고, 이를 통해 기체투과 특성을 보고하였다. 이때 수면 위 막 형성은 용매 증발과 지지층으로 사용된 물과의 용매 교환에 의해서 일어나고, 막 형성과정에서는 고분자 용액의 적절한 solvent, 농도, 온도 요건이 필요하다고 하였다[30]. 따라서 본 연구는 기체투과 특성 연구를 위해 polyether block의 비율이 높아 비교적 높은 기체투과도와 선택도를 갖고 있다고 알려져 있는 PEBAX2533을 분리막의 기본 소재로 하였다. 그리고 얇은 선택층의 두께를 위해 PEI를 지지체로 한 복합막의 형태로 하였고, 이때 선택층 형성을 적은 양의 고분자 용액을 필요로 하는 수면에서의 선택층 막 생성 방식을 이용하였다. 또한 PEBAX2533의 투과 성능을 개선시키고자 고분자 내에 가해지는 충전물로서 순수 ZIF-8과 amine으로 개질된 ZIF-8을 함량별로 첨가하였고, 제조된 복합막들을 통해 N₂와 CO₂의 투과성능을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

Polyetherimide (PEI)는 막의 안정성 유지를 위한 지지체로 사용되었으며, PEI의 용매인 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)은 Sigma Aldrich (미국)사의 것을 사용하였다. Poly(ether-block-amide) (PEBAX) 2533은 PolyAd Chem (국산)사의 것을 사용하였고, 용매인 isopropanol과 n-butanol은 각각 (주)대정화학(국산)사의 순도 99.5와 99.0%인 시약을 사용하였다. ZIF-8의 합성을 위한 zinc nitrate hexahydrate [Zn(NO₃)₂·6H₂O]는 Sigma Aldrich (미국)사의 99%+ 순도의 것을 사용하였고, 2-methylimidazole은 Sigma Aldrich (미국)사의 99% 순도의 시약을 사용하였다. ZIF-8의 amine 개질을 위해 사용된 ammonium hydroxide (NH₄OH)는 Junsei (일본)사의 28.0-30.0% 순도의 시약을 사용하였다.

2.2. ZIF-8의 합성

ZIF-8의 합성은 Nordin 등[31]의 문헌을 참고하여 $Zn(NO_3)_2 : 2\text{-methylimidazole} : H_2O$ 의 몰비를 1 : 6 : 500이 되게 하였다. 우선 zinc nitrate hexahydrate [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] 2.0 g을 12.1 g의 증류수에, 2-methylimidazole 3.3 g을 48.5 g의 증류수에 각각 넣어 분산시키고, 2-methylimidazole 용액이 충분히 분산되면 triethylamine (TEA) 3.0 mL을 첨가하여 잘 섞이도록 교반한다. 그리고 교반 중인 2-methylimidazole 용액에 준비된 zinc nitrate hexahydrate 용액을 가하여 두 용액을 혼합한 뒤 30 min간 격렬하게 교반한다. 그 후 용액을 원심분리 (2755 rcf, 30 min)하고, 증류수로 3회 세척한 뒤 60 °C 오븐에서 24 h 건조한다.

2.3. amine-modified ZIF-8 (amineZIF-8)의 합성[24]

2.2에서 합성한 ZIF-8을 개질 전 기공에 남은 불순물의 제거를 위해 100 °C 오븐에서 최소 24 h 이상 건조한다. 1 g의 ZIF-8을 정량하여 10 mL의 증류수와 25 mL의 암모니아수 혼합 용액에 첨가하고, 60 min간 sonication을 진행한다. 그 후 상온에서 24 h 동안 교반하고, 이를 원심분리한 뒤 증류수로 수 회 세척하여 얻은 생성물(amineZIF-8)을 100 °C 오븐에서 24 h 건조한다.

2.4. 복합막 제조

우선 PEI와 용매인 NMP의 비율을 25 : 75 (wt/wt)로 하여 24 h 동안 가열 교반한 다음 하루 이상 상온에서 방치한 뒤 casting knife를 이용하여 유리판에 casting한다. 그리고 20 s간 공기 중에 노출시킨 뒤 상온의 증류수(용고액)에 침지시키고, 1 h이 지나면 증류수를 교환하여 24 h 동안 방치한다. 그리고 60 °C에서 건조하여 PEI 지지체막을 준비한다.

PEBAX2533 고분자에 isopropanol : n-butanol = 3 : 1 (wt/wt) 혼합 용액을 가하여 농도가 15 wt%가 되도록 한 뒤 80 °C oil bath에서 5 h 동안 교반한다. 따로 PEBAX2533에 대한 ZIF-8 또는 amineZIF-8의 무게 함량이 각각 0.5, 1, 3, 5 wt%가 되도록 취하고 여기에 isopropanol : n-butanol = 3 : 1 (wt/wt) 용액을 가한 다음 이를 50 °C에서 30 min간 sonication 한다. 그 후 PEBAX2533 용액과 각각의 함량별 충전물 용액을 합한 다음 50 °C에서 5 h 교반한 뒤 다시 50 °C에서 30 min 동안 sonication을 진행한다. 그리고 생성된 용액을 피펫으로 일정량 (0.5 mL) 취한 뒤 상온의 증류수에 떨어뜨린다. Figure 2(a)와 같이 막이 생성되면 생성된 막이 PEI 지지체막 위에 얹어지도록 천천히 들어 올려 55 °C 오븐에서 24 h 동안 건조하여 복합막을 얻는다. Figure 2(b)와 2(c)는 각각 수면 위에서의 막 제조 과정[30]과 PEI 지지체 위에 선택층이 얹어진 모습을 SEM으로 나타낸 것이다.

2.5. 분석기기

FT-IR 분석은 Bruker (독일) 사 Vertex 70을 이용하여 film 상태로 500~4000 cm^{-1} 범위에서 측정하였다. X선 회절분석기(XRD)는 Bruker 사(독일) D8 Advance를 사용(1.2 kW, $2\theta = 0^\circ\sim 40^\circ$)하여 측정하였다. 열중량분석(TGA)의 경우는 TA Instruments (미국) 사 DSC 2010을 사용하여 50~700 °C 범위에서 scanning rate를 10 °C/min로 하여 무게손실을 측정하였다. PEBAX-ZIF 복합막의 형태는 JEOL (일본) 사 JSM-5600LV SEM을 이용하여 가속전압 30 kV, 배율 1.2×10^3 배로 관찰하였다. 기체투과 측정은 SeptraTek (국산) 사 VPA-601로 측정하였다.

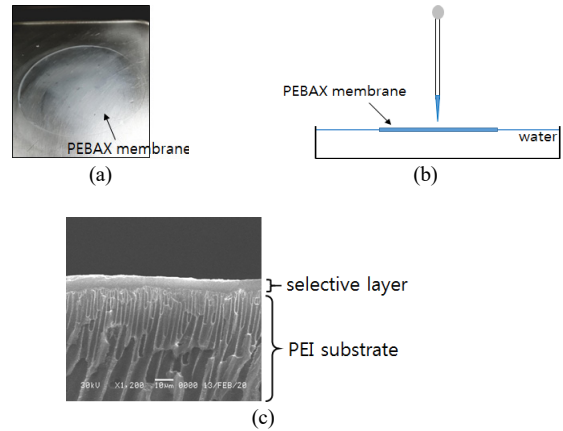


Figure 2. (a), (b): Schematic diagram of polymer solution spreading on water surface; (c): SEM image of cross section of PEBAX-PEI.

2.6. 기체투과

PEBAX/ZIF-8-PEI과 PEBAX/amineZIF-8-PEI 복합막의 기체투과 실험은 3 kgf/cm^2 , 25 °C에서 진행되었고, 사용된 기체는 99.999% 순도의 N_2 와 CO_2 이다. 기체투과 실험에 사용된 장치는 크게 기체흐름 장치, 멤브레인 셀, 기체투과 측정장치 등으로 이루어져 있으며 사용된 mass flow meter (MFM)은 1000 SCCM의 용량을 갖고 있다. 기체투과 측정은 연속흐름법을 사용하였고, 항온 시스템을 갖고 있어 실험 과정이 일정한 온도가 유지하도록 하였다. 데이터는 이 장치와 연결된 컴퓨터에 의해 두 개의 투과 transient 곡선, 즉 투과곡선, 압력곡선을 얻어 자동적으로 계산되어 얻어지는데 결과에 사용되어지는 데이터 값은 거의 일정하게 나오는 5개의 값을 평균하여 취하였다. 유입된 기체가 투과하는 막의 유효면적은 14.7 cm^2 이고, 지름은 4.9 cm이며 기체투과에 사용된 복합막들의 두께는 약 100 μm 이었다.

각 투과기체들의 기체투과도(P)는 아래의 (1)식에 의해서 계산되어진다.

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

여기에서 i 는 투과기체이고, V_i 는 분리막을 통해 투과된 기체의 부피(cm^3 , STP), l 는 분리막 두께(cm), A 는 분리막의 유효면적(cm^2), t 는 투과 시간(s), Δp 는 분리막 상부와 하부간의 압력차($cmHg$)이다.

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 확산계수이다. 그리고 실험에서는 D_{slope} 을 확산도 D 로 하였다.

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

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

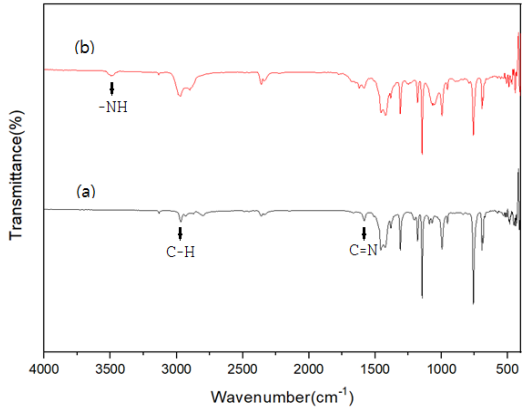


Figure 3. FT-IR spectra of (a) ZIF-8 and (b) amineZIF-8.

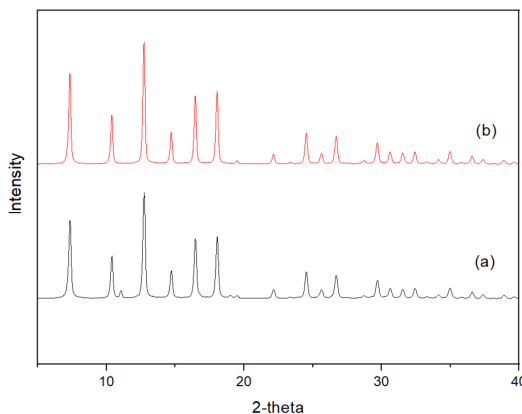


Figure 4. XRD spectra of (a) ZIF-8 and (b) amineZIF-8.

선택도(α)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

Figure 3은 ZIF-8과 amineZIF-8의 FT-IR 분석결과를 나타낸 것이다. 우선 ZIF-8의 IR을 보면 imidazole의 aromatic과 aliphatic C-H stretching에 의한 흡수 band가 각각 3135과 2930 cm^{-1} 에서 나타났고, C=N stretching에 기인한 특징적인 피크가 1584 cm^{-1} 에서 나타났다[31]. 그리고 Figure 3(b)의 amineZIF-8에서는 3500 cm^{-1} 부근에서 개질에 의해 amine group에 의한 피크가 나타났음을 확인하였다[24,26].

Figure 4는 합성한 ZIF-8과 amineZIF-8의 XRD spectrum을 나타낸 것이다. Figure 4에서 보면 ZIF-8은 $2\theta = 7.24, 10.29, 12.64, 14.61, 17.95, 24.43, 26.60, 28.61, 32.32^\circ$ 의 위치에서 ZIF-8의 특징적인 피크들을 보였고, 이는 보고된 문헌의 XRD 자료와 비교하였을 때 비슷하였다[24]. 그리고 ZIF-8과 amineZIF-8의 XRD peak를 서로 비교하였을 때 거의 차이가 없어 amine의 개질은 ZIF-8의 구조에 크게 영향을 미치지 않은 것으로 보인다. 보통 충전물을 개질하는 경우 입자크기

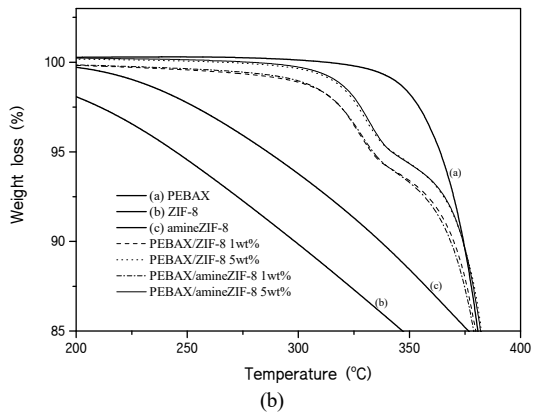
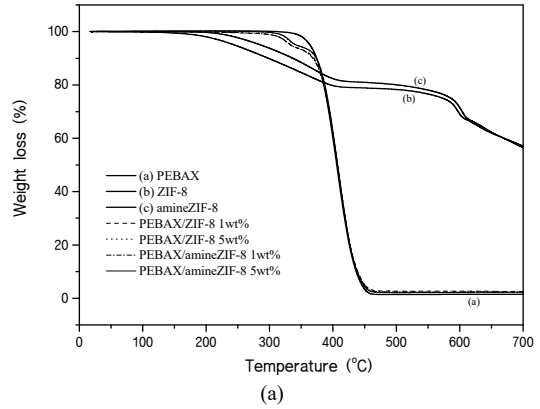


Figure 5. TGA curves of PEBAX/ZIF-8 and PEBAX/amineZIF-8.

의 변화로 피크가 broad해지거나 개질기에 의해 격자 거리 증가로 XRD의 피크가 left side (low-angle area)으로 이동될 수 있는데[32,33], 본 연구에서의 amine으로 ZIF-8을 개질한 경우는 unit cell의 크기 변화가 거의 없어 순수 ZIF-8과 amineZIF-8과의 XRD 차이가 나타나지 않은 것으로 생각된다[34]. Wang 등[35]의 문헌에서도 개질된 NH_2 -ZIF-8의 XRD 피크는 순수 ZIF-8와 비교했을 때 비슷한 피크 형태를 보였는데 이는 개질을 하더라도 ZIF-8의 구조가 크게 변하지 않았음을 의미한다고 보고하였다.

Figure 5는 ZIF-8, amineZIF-8과 대표적인 PEBAX/ZIF-8과 PEBAX/amineZIF-8 복합물의 TGA 분석 결과를 나타낸 것이다. 우선 ZIF-8의 TGA 곡선을 보면 첫 번째 단계로 약 200 $^\circ\text{C}$ 부근에서 ZIF-8에 갇혀 있던 수분이 증발되면서 5% 무게 손실이 일어나고, 이후 남아있는 용매와 organic ligand의 분해가 일어나면서 600 $^\circ\text{C}$ 이후부터는 많은 무게 감량이 발생하는데 이는 ZIF-8 골격 분해에 따른 원인으로 보인다[26,35]. 그리고 600 $^\circ\text{C}$ 까지는 amineZIF-8이 ZIF-8보다 더 높은 온도에서 무게 감량이 일어나는데 이는 amine group으로 인해 ZIF-8의 결합력을 강화시켰기 때문으로 보인다[35]. 그리고 Figure 5(b)는 각 복합물에서 온도에 따른 무게 감량 변화가 있는 구간을 좀 더 확대한 것으로 PEBAX/ZIF-8과 PEBAX/amineZIF-8의 경우가 비슷한 온도로 PEBAX보다 좀 더 낮은 온도에서 감량이 일어났다. 이는 PEBAX보다 더 낮은 온도에서 무게 감량이 일어나는 ZIF-8과 amineZIF-8에 의한 영향으로 생각된다. 그러나 PEBAX 내에 ZIF-8과 amineZIF-8의 함량이 1 wt%에서 5 wt%로 증가되면서 무게 감량이 일어나는 온도가 높아졌는데 이는 PEBAX와 충전물 사이의 상호작용이 강화된 것으로 보이며 PEBAX 내에 5 wt% 이상의 함량이 첨가되었을 때는 PEBAX

Table 1. Summary of Gas Permeation Properties of PEBAX2533 Composite Membrane

Membrane		Permeance (GPU)		Selectivity	Thickness of selective layer (μm)
		CO ₂		CO ₂ /N ₂	
PEBAX-PEI	In this study	20.48		42.7	5
PEBAX-Psf	Liu <i>et al.</i> [30]	21.8		40	2
PEBAX-PVDF	Scofield <i>et al.</i> [40]	492		25	0.54

보다도 더 높은 온도에서 무게 감량이 일어나면서 열적 안정성이 향상될 것으로 생각된다. Ismail 등[36]이 발표한 보고에서는 ethylene propylene diene monomer (EPDM)에 충전물인 halloysite nanotube (HNT)를 첨가할 때 상대적으로 적은 함량 5 wt% HNT에서는 EPDM 보다 5%의 무게 감량이 이루어진 온도는 낮았으나 15 wt% HNT 이상의 많은 함량에서는 EPDM 고분자가 HNT와 상호작용하면서 HNT 충전물 구조 내로 EPDM 고분자가 포획되어 점차 높은 온도에서 무게 감량이 일어나 열적 안정성이 향상되었음을 보고하였다.

3.2. 복합막의 기체투과 특성

본 연구에서는 PEI 지지체 위에 PEBAX 내에 ZIF-8과 amineZIF-8을 함유한 PEBAX/ZIF-8, PEBAX/amineZIF-8을 선택층으로 하여 복합막을 제조하고, 각각의 복합막에 대한 기체투과 특성을 연구하였다.

우선 지지체로 사용된 PEI는 모든 복합막들의 기체투과 성질에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 미리 확인하였다. 보통 지지체를 사용한 복합막의 경우 선택층 용액이 지지체 기공 사이로 흡수되어 얇은 두께로 인한 선택층의 결합이 발생하면서 본연의 고분자막이 갖고 있는 투과 성질을 나타내지 못하고 높은 투과성에 따른 낮은 선택도를 갖는 결과를 초래할 수 있다. 본 연구에서 제조된 PEBAX-PEI 복합막은 N₂와 CO₂가 각각 0.48과 20.5 GPU, CO₂/N₂ 선택도는 42.7로, PEBAX2533 단일막으로 보고된 문헌[37-39]들과 비교하였을 때(CO₂/N₂ 선택도 = 25~41) 선택층의 결합 없이 CO₂/N₂ 선택도가 유지되었음을 확인하였다. 이것은 선택층이 고분자 용액상태로 지지체 위에 coating되는 것이 아니라 수면 위에서 선택층 막을 형성한 후 PEI 지지체막 위에 얹혀 졌기 때문에 선택층의 결합이 낮았던 것으로 보인다. 그리고 본 연구에서 제조된 PEBAX-PEI 복합막의 기체투과 성질을 지지체를 사용한 다른 연구들과 비교하였는데 이 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보면 Liu 등[30]은 polysulfone (Psf) 지지체 위에 PEBAX2533 6~8 wt%를 선택층으로 하여 제조한 PEBAX-Psf 복합막의 경우 CO₂의 투과도는 21.8 GPU, CO₂/N₂ 선택도는 약 40을 얻었고, Scofield 등[40]은 PEBAX2533 2 wt%를 선택층으로 하여 제조한 PEBAX-PVDF 복합막의 경우 CO₂의 투과도는 492 GPU, CO₂/N₂ 선택도는 25를 얻었다. 본 연구에서는 PEBAX2533 용액을 수면 위에서 떨어뜨려 막을 형성할 때 용액의 적당한 농도를 알아보기 위하여 저농도에서 고농도로 농도 범위를 달리하면서 수면 위에서 막을 생성시켜 보았다. 그 결과 적당한 막의 크기와 결합이 없는 막 생성을 위해 PEBAX2533 용액의 농도를 15 wt%로 정하였으며 수면 위 막 생성 모습을 앞서 Figure 2(a)에 나타내었다. 이 과정에서 PEI 지지체 위에 coating되는 선택층 용액의 농도와 온도, 수면 위에 떨어뜨리는 선택층 용액의 양은 생성되는 막의 크기에 영향을 미칠 수 있음을 알았다.

Figure 6은 PEBAX에 ZIF-8과 amineZIF-8을 각각 0, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 wt% 가하고, ZIF-8과 amineZIF-8 함량에 따른 PEBAX/ZIF-8-PEI와 PEBAX/amineZIF-8-PEI 복합막의 기체투과도 결과를 나타낸 것이다. PEBAX에 가해지는 충전물의 함량 범위는 고분자 내에서의 분

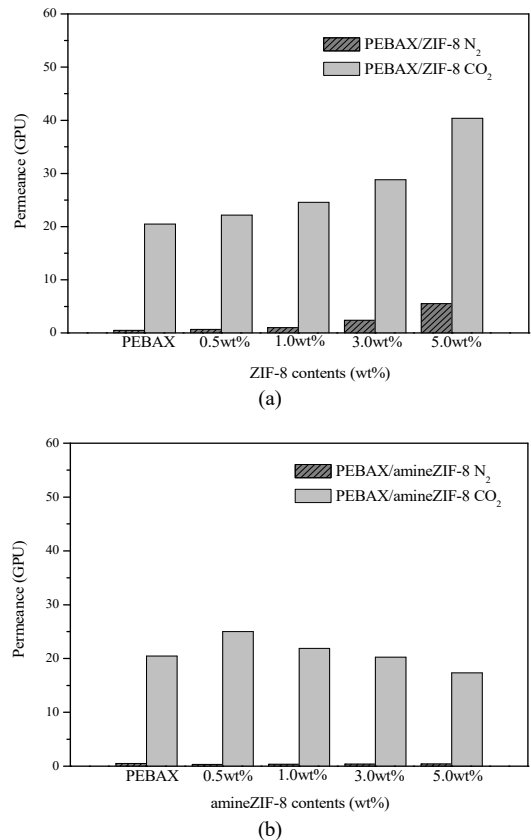


Figure 6. Permeance of (a) PEBAX/ZIF-8 and (b) PEBAX/amineZIF-8 composite membranes according to the particle content.

산성과 제막성을 고려하여 정하였다. 먼저 Figure 6(a)는 PEBAX/ZIF-8-PEI의 경우로 PEBAX 내에서 첨가되는 ZIF-8의 함량이 증가할수록 N₂와 CO₂ 모두 투과도가 증가하였는데 0~5 wt% 범위에서 N₂의 경우 0.48 GPU에서 5.5 GPU까지 증가하였고, CO₂의 경우 20.48 GPU에서 40.39 GPU까지 증가하였다. ZIF-8 함량이 증가함에 따라 복합막의 N₂와 CO₂ 투과도가 증가한 이유는 함량이 증가하면서 고분자와의 친화력보다는 오히려 충전물끼리의 응집력이 더 강하여 고분자와 응집물 계면사이의 cavity가 점차 커지고 이를 통해 기체투과가 이루어져 기체투과도가 높아지는 것으로 생각된다. Nafisi 등[41]과 Xu 등[42]의 연구에서도 단일막으로 제조된 PEBAX2533이나 PEBAX1657에 ZIF-8을 가하면 CO₂의 투과도는 증가하고 CO₂/N₂ 선택도는 감소하거나 거의 유지가 되는 경향을 보였는데 이는 다공성 ZIF-8에 의한 영향과 ZIF-8이 고분자 내에 분산되면서 고분자 계면 사이를 통한 기체투과의 영향으로 보고한 바 있다.

그리고 Figure 6(b)는 PEBAX/amineZIF-8-PEI 복합막으로 PEBAX/ZIF-8-PEI와는 다른 기체투과 경향을 보이는데 우선 N₂의 경우 0.48

GPU에서 0.41 GPU까지 소폭 감소하였고, CO₂의 경우는 PEBAX-PEI 20.48 GPU에서 증가하여 amineZIF-8 0.5 wt%에서는 24.98 GPU가 되었다가 그 이상으로 함량이 증가하면 CO₂ 투과도는 점차 감소하였다. 이는 amineZIF-8 첨가에 의한 결과로 보이는데 즉, PEBAX 내에 소량 첨가된 amineZIF-8 0.5 wt%은 개질로 인하여 PEBAX와의 좋은 호환성으로 순수 ZIF-8보다 PEBAX 내에 고르게 분산이 되었고, ZIF-8보다 CO₂와의 친화적인 상호작용 효과를 더 갖게 되어 높은 투과도를 나타낸 것으로 생각된다. 문헌에 의하면 ZIF-8은 3개의 methyl ring과 imidazole ring 외에도 6개의 amidogen ring이 존재하는데 이들은 CO₂가 amino group 사이에 위치해 안정적으로 상호작용할 수 있게 하고, 또한 amino group의 N에 존재하는 비공유 전자쌍은 산성의 성질을 띠는 CO₂와 높은 친화성을 가지며, CO₂와 imidazole ring 구조 간의 상호작용을 강화하는 결과를 가져온다고 한다[34]. 그러나 amineZIF-8 0.5 wt% 이상의 함량에서는 CO₂ 투과도가 감소하는 경향을 보이는데, 이는 PEBAX와 amineZIF-8 사이의 호환성이 더욱 좋아져 오히려 PEBAX 내의 free volume이 작아지는 결과로 보여진다. 일반적으로 고분자 내에 충전물이 첨가되었을 때 서로 간의 상호작용이 강한 경우에는 고분자 사슬의 운동을 제한시켜 기체투과도를 감소시킨다고 하는데 Amedi 등[43]이 발표한 연구에서도 PEBAX1657에 aminosilane으로 개질된 ZIF-8을 가하면 PEBAX와 개질기와의 상호작용으로 고분자 사슬의 밀도가 높아져 결과적으로 순수 ZIF-8을 가했을 때 보다 CO₂의 투과도는 감소한다고 하였다.

그리고 기체투과도는 앞서 식 (4)에서와 같이 $P = D \times S$ 로 표현되는데 각각 복합막의 기체투과도에 미치는 확산도(diffusivity, D)와 용해도(solubility, S)의 영향을 알아보기 위하여 ZIF-8과 amineZIF-8의 함량에 따른 기체들의 확산도(D)와 용해도(S)를 각각 Figures 7과 8에 도시하였다.

먼저 PEBAX/ZIF-8-PEI 복합막의 경우 Figures 7과 8을 종합적으로 볼 때 기체투과도가 증가하는 ZIF-8의 함량 0.5~5.0 wt% 범위에서 확산도는 감소하는 경향을 보이고 있는 반면 용해도는 점차 증가하는 현상을 보여 ZIF-8의 함량 증가에 따른 기체투과도가 증가한 요인은 확산에 의한 영향보다는 용해도에 의한 영향이 더 크게 작용한 것으로 생각된다. 즉, ZIF-8의 응집으로 인해 만들어진 응집물들은 기체가 투과하는데 장애물이 되어 확산성을 감소시키지만 CO₂에 친화력이 있는 ZIF-8과 더불어 PEBAX와 ZIF-8 사이의 cavity에서 고분자 내에 CO₂가 흡착할 수 있는 자리가 많아져 그만큼 용해성이 높아진 것으로 생각되며 이로 인해 ZIF-8의 함량 증가에 따라 기체투과도가 증가한 것으로 보인다. Xu 등[42]이 발표한 문헌에서도 PEBAX1657에 ZIF-8을 첨가하여 N₂, CO₂, CH₄의 투과 성질을 연구하였는데 ZIF-8을 함유한 경우 CO₂에 대해 더 높은 흡착성을 보이며 함량이 증가할수록 용해도는 증가했고, ZIF-8 18 wt%까지 CO₂ 투과도가 증가했다.

그리고 PEBAX/amineZIF-8-PEI 복합막에서도 Figures 7과 8을 종합적으로 보면 기체투과도가 증가하는 범위인 amineZIF-8 0~0.5 wt%에서는 용해도는 감소하는 반면 확산도는 증가하는 현상을 보여 이 범위에서의 기체투과도 증가는 확산성에 의한 영향 때문인 것으로 보인다. 그리고 0.5 wt% 이후의 함량 범위에서는 용해도는 증가하는데 반해 확산도가 크게 감소하여 PEBAX/amineZIF-8-PEI 복합막의 경우 기체투과도 경향은 전체적으로 용해도보다 확산도의 영향을 더 받은 것으로 보인다. 특히 amineZIF-8 0.5 wt%으로 소량 첨가되었을 때는 amine 개질로 인해 PEBAX와의 친화력이 증가하면서 PEBAX 내에 ZIF-8이 고르게 분산되었고, 그 결과로 다공성의 ZIF-8의 효과를 많이 보아 확산성이 가장 좋았던 것으로 보인다. 그러나 그 이후 함량이 증

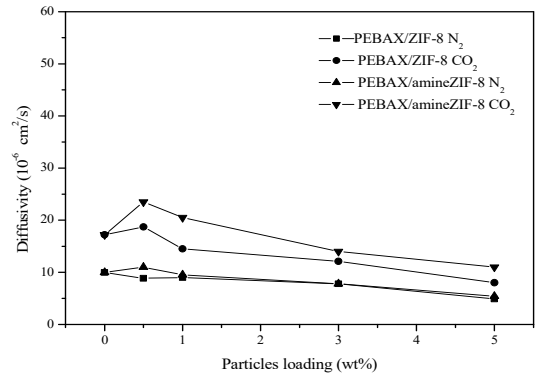


Figure 7. Diffusivity of permeation gases in PEBAX/ZIF-8 and PEBAX/amineZIF-8 composite membranes.

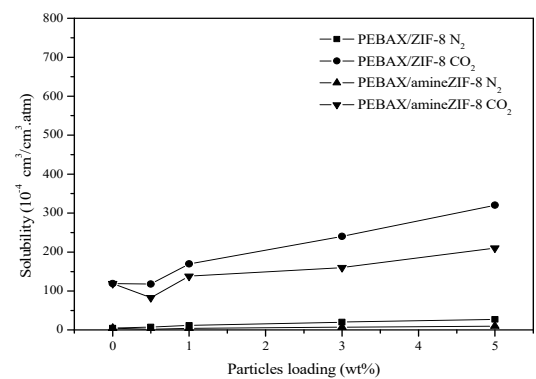


Figure 8. Solubility of permeation gases in PEBAX/ZIF-8 and PEBAX/amineZIF-8 composite membranes.

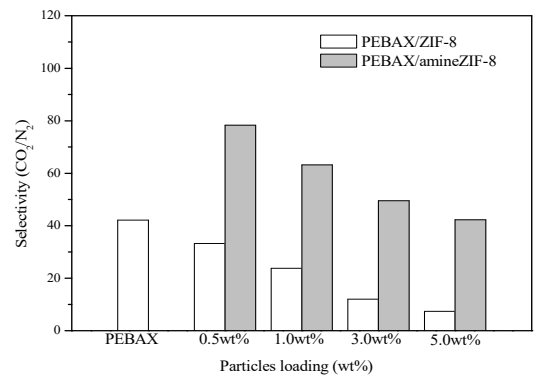


Figure 9. Selectivity of PEBAX/ZIF-8 and PEBAX/amineZIF-8 composite membranes according to the particle content.

가하면서 서로 응집하게 되어 다공성의 효과도 감소되고, 또한 PEBAX와의 강한 호환성이 오히려 전체적인 고분자의 free volume을 감소하게 하여 확산성은 낮아지는 것으로 생각된다. 일반적으로 충전물이 첨가된 고분자 내에서의 free volume은 충전물의 첨가로 인해 만들어진 microvoid, 고분자 사슬의 일그러짐 그리고 고분자와 충전물 사이의 계면에서 두 물질 사이의 친화력의 정도에 의해서 영향을 받는다고 한다.

Figure 9는 ZIF-8와 amineZIF-8 함량에 따른 PEBAX/ZIF-8-PEI, PEBAX/amineZIF-8-PEI 복합막의 CO₂/N₂ 선택도 결과를 나타낸 것이

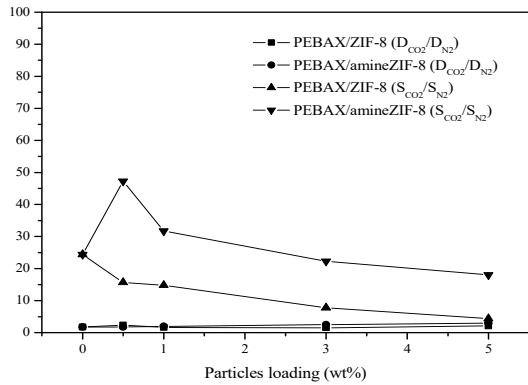


Figure 10. Diffusivity selectivity and solubility selectivity of PEBAX/ZIF-8 and PEBAX/amineZIF-8 composite membranes according to the particle content.

다. Figure 9에서 보면 우선 PEBAX-PEI의 경우 CO_2/N_2 선택도는 42.7으로 보고된 문헌[30]과 비슷한 결과를 보였다. 그리고 ZIF-8 함량 증가함에 따라 PEBAX/ZIF-8-PEI 복합막의 CO_2/N_2 선택도는 점차 감소하여 ZIF-8 5 wt%에서 선택도가 7.34가 되었다. 본 연구에서 사용된 투과기체들의 kinetic diameter (nm)의 크기는 N_2 (0.36 nm) > CO_2 (0.33 nm)로, 상대적으로 N_2 의 크기는 CO_2 보다 크다. 그리고 ZIF-8은 Zn(II) 금속 이온을 중심으로 2-methylimidazole이 가교되어 3.4의 기공을 형성하는 구조를 갖는다. 따라서 이 기공을 통하여 보다 선택적으로 기체 분자를 투과시킬 수 있어 ZIF-8의 첨가로 인해 CO_2/N_2 선택도가 PEBAX-PEI 막보다 향상될 것을 기대하였으나 ZIF-8의 함량이 증가할수록 고분자와의 계면사이에서 만들어진 cavity가 커지면서 선택적인 효과를 보지 못하였고, 오히려 PEBAX-PEI 막보다도 더 낮은 선택도를 보이며 선택도가 감소하는 경향을 보였다. 그리고 amineZIF-8 함량 증가에 따른 PEBAX/amineZIF-8-PEI 복합막의 CO_2/N_2 선택도는 amineZIF-8 0.5 wt%까지는 CO_2/N_2 선택도가 증가하다가 그 이후의 함량에서는 PEBAX/ZIF-8-PEI 복합막과 마찬가지로 점차 감소하는 경향을 보였다. 보통 유·무기 하이브리드 막은 그 특성상 고분자와 무기 물질 간의 상호작용에 따라 기체투과도 및 선택도가 크게 달라지며, 대부분의 경우 투과도의 증가에 따라 선택도의 감소가 수반된다고 한다[41]. 본 연구에서도 PEBAX/ZIF-8-PEI 복합막은 앞서 언급한 유·무기 하이브리드 막의 일반적인 기체투과 특성을 따랐으나 PEBAX/amineZIF-8-PEI 복합막은 다른 경향을 보였는데 즉, amineZIF-8 0.5 wt%까지는 PEBAX와의 호환성으로 선택적인 다공성 ZIF-8의 효과와 함께 amine 기와의 친화성으로 인해 CO_2 투과도와 CO_2/N_2 선택도가 모두 증가하는 경향을 보였고, 그 이후의 함량에서는 응집현상과 free volum의 감소로 그 효과가 낮아져 투과도와 선택도 모두 감소하는 경향을 나타낸 것으로 생각된다. 그러나 PEBAX/ZIF-8-PEI 복합막과는 달리 amine으로 개질한 amineZIF-8과 CO_2 와의 친화성이 높아져 PEBAX-PEI 막에 비해 CO_2/N_2 선택도가 낮아지지 않으면서 PEBAX/ZIF-8-PEI 복합막보다 더 높은 선택도를 나타냈다. Amedi 등 [43]이 발표한 연구에서도 PEBAX1657에 aminosilane으로 개질된 ZIF-8을 가하면 CO_2 의 투과도와 CO_2/CH_4 선택도는 점차 감소하지만 CO_2 에 대한 응축성과 고분자와의 호환성을 향상시켜 순수 ZIF-8을 가했을 때 보다 선택도 감소율이 적었다고 보고하였다.

그리고 Figure 10은 복합막들의 CO_2/N_2 선택도에 확산선택도(diffusivity selectivity)와 용해선택도(solubility selectivity)가 미치는 영향을 알아보기 위하여 도시한 것으로, 특히 향상된 CO_2/N_2 선택도를 보인

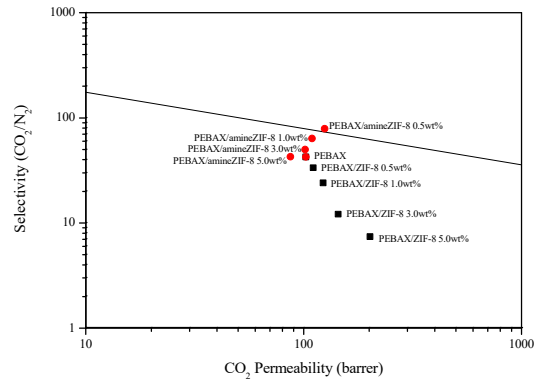


Figure 11. Ideal selectivity vs CO_2 permeability in PEBAX/ZIF-8 and PEBAX/amineZIF-8 composite membranes according to the particle content.

PEBAX/amineZIF-8-PEI 복합막에서의 CO_2/N_2 선택도 변화는 확산선택도보다는 용해선택도에 의한 영향을 더 지배적으로 받은 것으로 보인다. Ding 등[26]의 문헌에서도 PEBAX1657에 amine으로 개질된 ZIF-8를 첨가하였을 때 CO_2/N_2 선택도가 증가하다가 일정 함량 이상에서는 감소하는 현상을 보였는데 이때 상대적으로 낮은 충전물 함량에서 CO_2/N_2 선택도가 증가하는 이유는 ZIF-8 내에 존재하는 amine 그룹과 CO_2 와의 친화력의 증가로 설명하였고, 높은 함량에서는 오히려 고분자와 충전물 사이의 결합이 발생하여 용해선택도와 확산선택도가 낮아지면서 CO_2/N_2 선택도가 감소한다고 하였다.

Figure 11은 Robeson upper bound[44]를 도시하고, PEBAX/ZIF-8-PEI와 PEBAX/amineZIF-8-PEI 복합막들에 대한 CO_2 투과도와 CO_2/N_2 선택도를 비교한 것이다. Figure 11에서 보면 PEBAX/ZIF-8-PEI 복합막의 경우 모두 PEBAX-PEI 막보다 투과도는 향상되었으나 선택도가 감소하는 현상을 보였고, PEBAX/amineZIF-8 복합막의 경우 amineZIF-8 5 wt%를 제외한 다른 복합막들은 PEBAX-PEI 막에 비하여 CO_2 투과도와 CO_2/N_2 선택도가 모두 증가하면서 Robeson upper bound에 점차 근접하였다. 특히 amineZIF-8 0.5 wt%에서는 CO_2/N_2 선택도가 78.3으로 PEBAX-PEI 막보다 약 53.8% 증가하였고, 다른 복합막들에 비해 가장 높은 선택도를 나타냈다. Gong 등[19]의 문헌에서 보면 $-NH_2$ 로 개질된 ZIF-8은 CO_2 가 흡착할 수 있는 자리를 제공하여 보다 CO_2 흡착용량을 높인다고 하였는데 본 연구에서 PEBAX 내의 amineZIF-8 0.5 wt% 첨가는 PEBAX와의 호환성을 향상시켜 고르게 분산되면서 다공성의 ZIF-8의 효과와 CO_2 에 흡착성이 높은 amine의 효과를 가장 크게 받은 것으로 생각된다. 따라서 Figure 11에서 전체적으로 볼 때 PEBAX/ZIF-8-PEI 복합막들은 일반적으로 고분자막에서 나타나는 양립관계(trade-off relationship) 현상을 보였고, PEBAX/amineZIF-8-PEI 복합막들은 대체적으로 PEBAX-PEI 막보다 CO_2 의 투과도와 CO_2/N_2 선택도가 향상되었으며 특히 amineZIF-8 5 wt%에서는 다른 복합막들보다 Robeson upper bound에 가장 근접한 긍정적인 결과를 얻었다.

4. 결 론

본 연구에서는 PEBAX에 ZIF-8과 amineZIF-8의 함량을 0, 0.5, 1, 3, 5 wt%로 하여 각각 PEBAX/ZIF-8-PEI 복합막과 PEBAX/amineZIF-8-PEI 복합막을 제조하였고, 25 °C 온도조건에서 N_2 와 CO_2 의 투과도와 CO_2/N_2 선택도를 연구하였다.

기체투과 실험에서 PEBAX/ZIF-8-PEI 복합막의 N_2 와 CO_2 투과도는

ZIF-8 함량이 증가할수록 증가하였고, CO₂/N₂ 선택도는 점차 감소하였다. PEBAX/amineZIF-8-PEI 복합막의 경우 N₂의 투과도는 소폭 감소하였고, CO₂는 amineZIF-8 0.5 wt%까지 증가하다가 그 이후의 함량에서는 감소하였으며, CO₂/N₂ 선택도는 amineZIF-8 0.5 wt%에서 78.3으로 가장 높은 선택도를 보였다. AmineZIF-8 0.5 wt%에서 CO₂/N₂ 선택도가 가장 높은 이유는 amine 개질로 인해 PEBAX와 amineZIF-8 사이에서 서로 간의 호환성을 향상시켰고, amineZIF-8이 PEBAX 내에 고르게 분산되면서 다공성의 ZIF-8 효과와 CO₂에 친화성이 있는 amine의 효과를 가장 크게 받았기 때문으로 보인다.

PEBAX/ZIF-8-PEI 복합막과 PEBAX/amineZIF-8-PEI 복합막의 기체 투과 성질을 Robeson upper bound와 함께 비교해 볼 때 PEBAX/ZIF-8-PEI 복합막은 향상된 CO₂ 투과도와 감소된 CO₂/N₂ 선택도를 보여 양립관계(trade-off relationship) 현상을 보였지만, PEBAX/amineZIF-8 0.5 wt% 복합막은 다른 복합막들에 비해 가장 높은 CO₂/N₂ 선택도를 보이면서 Robeson upper bound에 가장 근접한 결과를 나타내어 좋은 투과성질을 보였다.

감 사

이 논문은 상명대학교 2019년도 교내연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Reference

1. 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**, 76-82 (2011).
2. F. H. Akhtar, M. Kumar, and K. V. Peinemann, Pebax 1657/graphene oxide composite membranes for improved water vapor separation, *J. Membr. Sci.*, **525**, 187-194 (2017).
3. H. J. Kim, Gas permeation properties of carbon dioxide and methane for/TEOS hybrid membranes, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(4), 460-464 (2011).
4. 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**, 270-283 (2016).
5. R. S. Muralia, A. F. Ismailb, M. A. Rahmanb, and S. Sridhara, Mixed matrix membranes of Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations, *Sep. Purif. Technol.*, **129**, 1-8 (2014).
6. V. M. A. Melgar, J. Kim, and M. R. Othman, Zeolitic imidazolate framework membranes for gas separation: A review of synthesis methods and gas separation performance, *J. Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1-15 (2015).
7. S. Sridhar, R. Suryamurali, B. Smitha, and T. M. Aminabhavi, Development of crosslinked poly(ether-block-amide) membrane for CO₂/CH₄ separation, *Colloids Surf. A*, **297**, 267-274 (2007).
8. V. Bondar, B. D. Freeman, and I. Pinnau, Gas transport properties of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **38**, 2051-2062 (2000).
9. A. Car, C. Stropnik, W. Yave, and K. Peinemann, Pebax/polyethylene glycol blend thin film composite membranes for CO₂ separation: Performance with mixed gases, *Sep. Purif. Technol.*, **62**, 110-117 (2008).
10. H. Kim, C. Lim, and S. Hong, Gas permeation properties of organic-inorganic hybrid membranes prepared from hydroxyl terminated polyether and 3-isocyanatopropyltriethoxysilane, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **36**, 213-221 (2005).
11. H. B. Kim, M. W. Lee, W. K. Park, S. J. Lee, H. K. Lee, and S. H. Lee, Permeation properties of single gases (N₂, O₂, SF₆, CF₄) through PDMS and PEBAX membranes, *Membr. J.*, **22**, 201-207 (2012).
12. C. H. Hyung, C. D. Park, K. H. Kim, J. W. Rhim, T. S. Hwang, and H. K. Lee, A study on the SO₂/CO₂/N₂ mixed gas separation using Polyetherimide/PEBAX/PEG composite hollow fiber membrane, *Membr. J.*, **22**, 404-414 (2012).
13. K. Kim, S. Park, W. So, D. Ahn, and S. Moon, CO₂ separation performances of composite membranes of 6FDA-based polyimides with a polar group, *J. Membr. Sci.*, **211**, 41-49 (2003).
14. H. Cong, M. Radosz, B. F. Towler, and Y. Shen, Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation, *Sep. Purif. Technol.*, **55**, 281-291 (2007).
15. H. J. Kim, Gas permeation properties of carbon dioxide and methane for PEBAXTM/TEOS hybrid membranes, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 460-464 (2011).
16. Q. Hu, E. Marand, S. Dhingra, D. Fritsch, J. Wen, and G. Wilkes, Poly(amide-imide)/TiO₂ nano-composite gas separation membranes: Fabrication and characterization, *J. Membr. Sci.*, **135**, 65-79 (1997).
17. H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*, **402**, 276-279 (1999).
18. K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **103**, 10186-10191 (2006).
19. X. Gong, Y. Wang, and T. Kuang, ZIF-8-based membranes for carbon dioxide capture and separation, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **5**, 11204-11214 (2017).
20. H. Hayashi, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, Zeolite A imidazolate frameworks, *Nat. Mater.*, **6**, 501-506 (2007).
21. P. D. Sutrisna, J. Hou, H. Li, Y. Zhang, and V. Chen, Improved operational stability of Pebax-based gas separation membranes with ZIF-8: A comparative study of flat sheet and composite hollow fiber membranes, *J. Membr. Sci.*, **524**, 266-279 (2017).
22. A. Jomekian, R. M. Behbahani, T. Mohammadi, and A. Kargari, CO₂/CH₄ separation by high performance co-casted ZIF-8/Pebax 1657/PES mixed matrix membrane, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **31**, 562 (2016).
23. S. Couck, J. F. M. Denayer, G. V. Baron, T. Rémy, J. Gascon, and F. Kapteijn, An amine-functionalized MIL-53 metal-organic framework with large separation power for CO₂ and CH₄, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6326-6327 (2009).
24. I. U. Khan, M. H. D. Othman, A. Jilani, A. F. Ismail, H. Hashim, J. Jaafa, M. A. Rahman, and G. U. Rehman, Economical, environmental friendly synthesis, characterization for the production of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles with enhanced CO₂ adsorption, *Arab. J. Chem.*, **11**, 1072-1083 (2018).
25. K. Y. Cho, H. An, X. H. Do, K. Choi, H. G. Yoon, H. -K. Jeong, J. S. Lee, and K. -Y. Baek, Synthesis of amine-functionalized ZIF-8 with 3-amino-1,2,4-triazole by postsynthetic modification for efficient CO₂-selective adsorbents and beyond, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 18912-18919 (2018).

26. R. Ding, W. Zheng, K. Yang, Y. Dai, X. Ruan, X. Yan, and G. He, Amino-functional ZIF-8 nanocrystals by microemulsion based mixed linker strategy and the enhanced CO₂/N₂ separation, *Sep. Purif. Technol.*, **236**, 1-11 (2020).
27. F. Martínez, R. Sanz, G. Orcajo, D. Briones, and V. Yáñez, Amino-impregnated MOF materials for CO₂ capture at post-combustion conditions, *Chem. Eng. Sci.*, **142**, 55-61 (2016).
28. N. A. H. M. Nordin, S. M. Racha, T. Matsuura, N. Misdan, N. A. A. Sani, A. F. Ismail, and A. Mustafa, Facile modification of ZIF-8 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation: Synthesis and preparation, *RSC Adv.*, **5**, 43110-43120 (2015).
29. W. J. Ward III, W. R. Browall, and R. M. Salemme, Ultrathin silicone/polycarbonate membranes for gas separation processes, *J. Membr. Sci.*, **1**, 99-108 (1976).
30. L. Liu, A. Chakma, and X. Feng, A novel method of preparing ultrathin poly(ether block amide) membranes, *J. Membr. Sci.*, **235**, 43-52 (2004).
31. N. A. H. M. Nordin, A. F. Ismail, A. Mustafa, P. S. Goh, D. Rana, and T. Matsuura, Aqueous room temperature synthesis of zeolitic imidazole framework 8 (ZIF-8) with various concentrations of triethylamine, *RSC Adv.*, **4**, 33292-33300 (2014).
32. Z. Zhang, S. Xian, Q. Xia, H. Wang, Z. Li, and J. Li, Enhancement of CO₂ adsorption CO₂/N₂ selectivity on ZIF-8 via postsynthetic modification, *AIChE J.*, **59**(6), 2195-2204 (2013).
33. Y. Wang, Y. Ren, H. Wu, X. Wu, H. Yang, L. Yang, X. Wang, Y. Wu, Y. Liu, and Z. Jiang, Amino-functionalized ZIF-7 embedded polymers of intrinsic microporosity membrane with enhanced selectivity for biogas upgrading, *J. Membr. Sci.*, **602**, 117970-117982 (2020).
34. D. Liu, Y. Wu, Q. Xia, Z. Li, and H. Xi, Experimental and molecular simulation studies of CO₂ adsorption on zeolitic imidazolate frameworks: ZIF-8 and amine-modified ZIF-8, *Adsorption*, **19**, 25-37 (2013).
35. S. Wang, J. Cui, S. Zhang, X. Xie, and W. Xia, Enhancement thermal stability and CO₂ adsorption property of ZIF-8 by pre-modification with polyaniline, *Mater. Res. Express*, **7**, 1-8 (2020).
36. H. Ismail, P. Pasbakhsh, A. F. M. Noor, and A. A. Bakar, Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites, *Polymer Testing*, **27**, 841-850 (2008).
37. P. Bernardo, J. C. Jansen, F. Bazzarelli, F. Tasselli, A. Fuoco, and K. Friess, Gas transport properties of Pebax[®]/room temperature ionic liquid gel membranes, *Sep. Purif. Technol.*, **97**, 73-82 (2012).
38. M. M. Rahman, V. Filiz, S. Shishatskiy, C. Abetz, S. Neumann, and S. Bolmer, Pebax[®] with PEG functionalized POSS as nanocomposite membranes for CO₂ separation, *J. Membr. Sci.*, **437**, 286-297 (2013).
39. A. Ehsani and M. Pakizeh, Synthesis, characterization and gas permeation study of ZIF-11/Pebax2533 mixed matrix membranes, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **66**, 414-423 (2016).
40. J. M. P. Scofield, P. A. Gurr, J. Kim, Q. Fu, S. E. Kentish, G. G. Qiao, Development of novel fluorinated additives for high performance CO₂ separation thin-film composite membranes, *J. Membr. Sci.*, **499**, 119-200 (2016).
41. V. Nafisi and M. B. Hagg, Development of dual layer of ZIF-8/PEBAX-2533 mixed matrix membrane for CO₂ capture, *J. Membr. Sci.*, **459**, 244-255 (2014).
42. L. Xu, L. Xing, C. Wang, J. Yu, L. Zhang, and Y. Pan, Enhanced permeation performance of polyether-polyamide block copolymer membranes through incorporating ZIF-8 nanocrystals, *Chin. J. Chem. Eng.*, **25**, 882-891 (2017).
43. H. R. Amedi and M. Aghajani, Aminosilane-functionalized ZIF-8/PEBAX mixed matrix membrane for gas separation application, *Microporous Mesoporous Mater.*, **247**, 124-135 (2017).
44. L. M. Robeson, The upper bound revisited, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390-400 (2008).

Authors

Se Ryeong Hong; Associate Professor, Doctor, selhong@smu.ac.kr
Eun Sun Yi; M.S., Candidate, Bachelor, yes_im_sunny@naver.com