

수소 분리 응용을 위한 폴리벤즈이미다졸 기반 분리막의 연구 동향

김지현 · 김기현 · 남상용[†]

경상대학교 나노신소재융합공학과
(2020년 7월 17일 접수, 2020년 8월 25일 수정, 2020년 8월 25일 채택)

Research Trends of Polybenzimidazole-based Membranes for Hydrogen Purification Applications

Ji Hyeon Kim, Kihyun Kim, and Sang Yong Nam[†]

Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute,
Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea
(Received July 17, 2020; Revised August 25, 2020; Accepted August 25, 2020)

초 록

에너지 부족 및 환경 오염위기를 극복하기 위해 친환경 에너지에 대한 수요가 증가함에 따라 잠재적인 해결책으로 수소 경제가 제안되고 있다. 이에 따라 경제적이고 효율적인 수소 생산은 필수적인 산업공정으로 여겨지고 있으며, 연소 전 석탄의 가스화 또는 천연가스 개질반응에 의해 생성된 합성가스에서 H₂를 정제하는 동시에 CO₂를 포집하는 H₂/CO₂ 분리에 수소 분리막을 적용하는 연구가 지속되고 있다. 고온 환경에서 H₂에 선택적인 유리질 고분자 막은 CO₂ 포집 성능의 잠재력을 갖추고 있으며, 에너지 및 비용 면에서 효율적인 시스템이다. 폴리벤즈이미다졸(PBI) 기반 수소 분리막은 고온의 구동 조건에서도 탁월한 화학적·기계적 안정성을 보여주고 있어 고 성능의 PBI 수소 분리막 개발이 최근 급속도로 진행되고 있다. 본 총설에서는 산업적으로 적용 가능성이 있는 수소 분리막 개발을 위해 PBI를 기반으로 한 구조 변형 막, 가교 막, 혼합 막, 탄화 막의 최근 발전에 대하여 중점적으로 다루고 있다.

Abstract

As the demand for eco-friendly energy increases to overcome the energy shortage and environmental pollution crisis, hydrogen economy has been proposed as a potential solution. Accordingly, an economical and efficient hydrogen production is considered to be an essential industrial process. Research on applying hydrogen separation membranes for H₂/CO₂ separation to the production of highly concentrated hydrogen by purifying H₂ and capturing CO₂ simultaneously from synthetic gas produced by gasification is in progress nowadays. In high temperature environments, the membrane separation process using glassy polymeric membrane with H₂ selectivity has the potential for CO₂ capture performance, and is an energy and cost effective system since polybenzimidazole (PBI)-based separators show excellent chemical and mechanical stability under high-temperature operation conditions. Thus, the development of high-performance PBI hydrogen separators has been rapidly progressing in recent years. This overview focuses on the recent developments of PBI-based membranes including structure modified, cross-linked, blended and carbonized membranes for applications to the industrial hydrogen separation process.

Keywords: Cross-linked PBI, Hydrogen separation membrane, High temperature gas separation, Polybenzimidazole, PBI membrane

1. 서 론

수소는 암모니아 생산 및 정유산업과 같은 전통적인 분야에서 중요할 뿐만 아니라 화석 연료 사용으로 인한 환경문제의 대체방안인 연

료 전지와 같은 재생 에너지 장치를 위한 청정에너지 운반체로서의 잠재력을 가지고 있으며 수소 기반 경제는 지속 가능한 친환경적인 미래를 위한 잠재적인 해결책으로 널리 인식되고 있다[1-4]. “수소 경제”에서는 수소가 연료로 저장되어 연료 전지, 내연기관 또는 터빈을 사용하는 고정식 및 이동식 발전 시스템에 사용이 되며, 물이 유일한 부산물이라고 알려져 있다[5,6]. 수소는 물 전기 분해로 생산될 수 있지만, 전 세계적으로 생산되는 대부분의 수소는 천연가스의 증기 개질에서 비롯된 것이다. 하지만 이 방법으로 생산된 수소가스혼합물은 순도가 떨어지기 때문에 재생에너지 장치에 사용되기 위해서는 초고 순도 수준(99.97%)까지 정제과정이 필요하며, 그 중 수소 분리막 기술

[†] Corresponding Author: Gyeongsang National University,
Department of Materials Engineering and Convergence Technology,
Engineering Research Institute, Jinju 52828, Republic of Korea
Tel: +82-55-772-1657 e-mail: walden@gnu.ac.kr

Table 1. Summary of Hydrogen Separation Behavior of Commercial Polymeric Membranes[23]

Hydrogen purification	Application	Polymer composition	Supplier
H ₂ /CO ₂	Syngas ratio adjustment	polyimide, polyaramide	Air Liquid
H ₂ /N ₂	Ammonia purge gas	polyimide, polyaramide	Ube, Praxair
H ₂ /Hydrocarbon	Refinery H ₂ recovery	polysulfone	Air Products

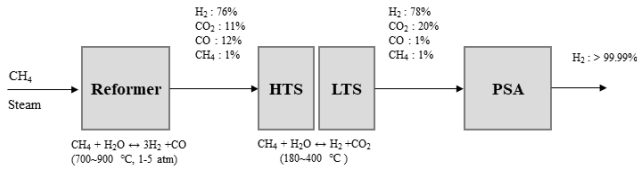


Figure 1. Schematic diagram of the reaction process of the conventional reformer[145].

은 초순수 수소를 생산하기 위한 효율적인 대안으로 보인다[7-10]. 현재 수소 정제에 일반적으로 사용되는 기술은 PSA (pressure swing adsorption), 극저온 증류(cryogenic distillation) 그리고 아민계 흡수법(amine-based absorption)이 있다[11-17]. PSA는 99.999% 이상의 고순도의 수소를 생산할 수 있지만 80%대의 낮은 수소회수율을 가지기 때문에 일부 기업(HyGear, Amnis Pura)에서 회수율을 높이기 위하여 수증기 메탄 추출방식(SMR: Steam Methane Reformer)과 결합하는 방법을 사용하고 있다. 극저온 증류는 장비 비용이 비싸고 에너지 소비가 높아 일부 대규모 산업에서만 적용되고 있다. 현재까지 가장 보편적으로는 PSA가 결합된 SMR이 활용되고 있지만, CO₂를 생산한다는 점에서 과도기적 방식일 수밖에 없다. 이 방식은 메탄과 물을 연료로 700 °C 이상의 고온에서 촉매 반응시켜 수소를 추출하는 방식의 흡열 반응으로 외부에서 열 공급이 필요하며, 정제 장치와 연계하여 고순도 수소를 제조한다. 기존 천연가스 수증기 개질 반응을 통한 수소생산 공정을 Figure 1에 나타내었다. 하지만 이러한 방식에 수소 분리막을 활용하면 500~550 °C의 낮은 온도에서도 운전이 가능하고(통상적인 수소 분리막의 작동 온도는 300~600 °C이다.), 메탄 개질반응과 동시에 분리막을 통한 수소 정제가 이루어져, 고온전환반응(HTS: high temperature shift reaction)공정과 저온전환반응(LTS: low temperature shift reaction)공정 등의 별도의 정제공정의 생략이 가능하다. 이 공정의 경우 팔라듐계 수소 분리막을 많이 사용하고 있으며 10000 이상의 수소 선택도를 가져야 하지만, PSA 장치가 연결된 분리막 반응기의 경우, 보다 낮은 압력으로 운전이 가능하고 수소선택도(H₂/N₂ 기준) 10~50이 적당하며 상대적으로 수소 투과도가 높아야한다[145]. 산업 통상자원부에서 발표한 수소공급 로드맵을 참고하면 2018년부터 현재까지 부생수소 1%와 추출수소 99%의 공급방식으로 수소가 공급되고 있으며, 향후 2022년에는 수전해를 통한 수소 공급방식이 확대될 것이라 예상하고 있다. 또한 전 세계 수소 생산량의 48~50%는 천연가스 수증기 개질, 30%는 정유 및 화학 부문의 부생수소, 18%는 석탄가스화 등 화석연료에서 생산되며, 나머지 2~4%정도는 수전해 방법이 차지하고 있다[146]. 이와 관련하여 여전히 저렴한 단가의 수소 정제 기술 개발을 필요로 하고 있으며 막 분리 기술은 높은 적응성, 소형화, 경량화, 간단한 스케일 조절, 낮은 운영 자본 및 유지 보수비용 등 많은 유망한 이점을 가지고 있어 전통적인 분리 기술의 대체 가능한 산업공정으로 보인다[18]. 하지만 수소 정제를 위한 막 기술은 여전히 유니쿼터스(ubiquitous) 산업 응용에 필요한 성숙도 수준에 도달하지 못하고 있어, 막 기반 수소 정제 기술의 개선 및 비용절감과 효율성

Table 2. Hydrogen Production Processes[25,26]

Feed source	H ₂ in feed (%)
Steam reforming	64~96
Ethylene off-gas	35~98
Catalytic reformer off-gas	75~90
Chlorine off-gas	98
Dissociated ammonia	75
H ₂ CO cold box	94~99.5
EB-styrene off-gas	80~85
Methanol loop purge	68~84
Butadiene off-gas	79
Ammonia loop purge	60
Toluene HDA H ₂ purge	57
Cyclohexane H ₂ purge	42
LPG dehydrogenation	58
Coal gasification	35

향상을 위한 연구가 지속되고 있다. 정제 기술에 사용되는 수소 분리막은 우수한 내화학성과 열안정성 그리고 분리성능을 필요로 하며, 저가형 수소 분리막 성능의 전형적인 목표값은 투과도(permeability) H₂ ≥ 1000 barrer, 선택도(selectivity) (H₂/X) ≥ 100이다[19]. 막 기반 기체 분리는 현재 중요한 산업 기술 중 하나로, 2015년 기체 분리 시장의 77.46%는 고분자 막을 기반으로 하고 있으며, 2016년에서 2024년까지 8.4%의 가장 빠른 성장률을 보일 것으로 예상된다. 현재 수소 정제 산업 기술에 널리 사용되고 있는 고분자는 폴리스설폰(polysulfone, PS), 폴리이미드(polyimide, PI), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate, CA)가 있다[20-22]. 상용화된 고분자 막의 수소 분리에 따른 응용 분야를 Table 1에 나타내었다[23].

2. 분리막을 이용한 수소 분리 분야

수소 분리 및 회수는 기체 분리막에서 가장 먼저 상업화된 분야로 전체 기체 분리막 시장의 약 25%를 차지하고 있다[24]. Table 2에 나타낸 바와 같이 수소는 다양한 산업공정 부생가스에서 탄화수소 연료 개질 및 석탄, biomass, RDF 가스화 공정을 통하여 제조된다. 일반적인 산업공정 혹은 수소제조공정에서 발생하는 수소 중에는 일산화탄소, 이산화탄소, 산소, 질소, 수분 그리고 메탄 등 다양한 가스들이 혼합되어 있는데 수소화 반응공정, 반도체 제조공정, 야금 공정, 그리고 연료전지 등 산업구조에 수소를 공급하기 위해서는 혼합물을 제거하고 고농도 수소로 분리/농축하여야 한다[25]. 산업공정에 사용되기 위해서는 99.8~99.9%의 고농도 수소를 필요로 하며, 회수율의 경우 일반적으로 사용 중인 PSA와 극저온 증류법은 95%의 수소 회수율을 나타내고, 팔라듐계 분리막의 수소회수율 또한 95% 정도로 비슷한 성능

을 나타낸다[26]. 산업적으로 고농도 수소 분리/농축 기술이 적용되는 분야는 1) 암모니아 펄지 가스에서 수소 회수(H_2/N_2), 2) 메탄올 펄지 가스에서 수소 회수(H_2/CO , H_2/CH_2 , H_2/CO_2), 3) CO_2/H_2 합성가스 비율 조절, 4) 스팀 메탄 개질 장치(H_2/CH_2), 5) 일산화탄소 정제(CO_2/H_2 , CO/H_2), 6) 정유소 펄지 가스에서 수소 회수가 있다[116-118].

연소 전 탈탄소화 기술(pre-combustion decarbonization)은 석탄의 가스화(gasification) 또는 천연가스의 개질반응(reforming)에 의해 생성된 합성가스(주로, CO , CO_2 , H_2)에서 CO 를 수성가스전이반응(water gas shift reaction, $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$)을 통하여 H_2 와 CO_2 로 전환한 후 CO_2 를 포집하는 동시에 H_2 를 생산하는 것으로 정의된다. 이는 석탄가스복합발전(IGCC: integrated gasification combined cycle)에 적용 가능한 연소 전 CO_2 포집 기술로써, CO_2/H_2 조성을 갖는 합성가스에서 고농도의 CO_2 를 포집하여 연소용 가스 터빈에 적용하는 기술이다. 상용 CO_2 포집 기술 개발은 대표적으로 2가지 방향이 있다. Case 1 (CO_2/H_2)은 저온 영역에서 기존 흡수공정보다 개선된 물리·화학 흡수제, 하이드레이트 기술이 있으며, 물리적 흡수의 경우 CO_2 순도 $\leq 90\%$, 화학적 흡수는 CO_2 순도 $\leq 99\%$ 를 나타낸다. Case 2 (H_2/CO_2)는 고온 영역($200\sim 450^\circ C$)에서 수성가스 전이반응과 CO_2 분리를 동시에 할 수 있는 반응분리 동시공정으로 분리막과 흡착제를 이용한 기술을 들 수 있다. H_2/CO_2 분리용 분리막 연구로 금속막 및 세라믹 복합막을 중점으로 미국과 일본에서 분리막 반응기 연구가 진행되고 있으며, 그 중 미국 Lehigh 대학은 NETL 2007년 연차보고서에 99.5%의 전환율로 CO_2 분리 동시반응이 이루어질 경우 99.4%의 고농도 H_2 를 얻을 수 있음을 보고한 바 있다[27,28]. 이와 같이 연소 전 기술에 H_2 와 CO_2 분리 기술이 필수적이기 때문에 대부분의 H_2 수소 분리막 연구는 H_2/CO_2 분리에 중점을 맞추고 있다[29-32].

수소 분리막 분야에는 다양한 형태의 막이 존재하며 분리 메커니즘에 따라 크게 분자투과막, 원자투과막, 전자 혹은 proton 투과막으로 나뉜다. 고분자막 혹은 다공성 세라믹 막은 분자투과막에 해당되며, 투과 메커니즘은 기공 크기에 따라 달라진다. Figure 2(a)은 이러한 막에서 일어나는 기체 투과의 다른 메커니즘을 보여준다[33]. 기공 크기가 0.1 내지 $10\ \mu m$ 로 비교적 큰 경우 기체의 대류 운동에 의해 막을 통과하며 분리는 일어나지 않는다. $0.1\ \mu m$ 미만의 기공의 경우 기체 분자의 동역학적 지름(kinetic diameter, Å)과 유사하여 Knudsen 확산 메커니즘에 지배되며 이들은 분자량의 제곱근에 반비례하는 기체 운반속도 차이로 분리가 일어난다. 기공 직경이 $5\sim 10\ \text{Å}$ 의 경우 기체 분자가 표면의 기공에 근접할 때, 분자 직경에 따라 분자체 효과(molecular size sieving)로 분리되며 이러한 종류의 투과 메커니즘은 제올라이트, 미세 다공성 실리카 또는 활성탄과 같은 무기 물질에서 더 일반적이다. 현재 상업적인 기체 분리 시스템에 주로 사용되는 고밀도 고분자기반 분리 막에서 가장 일반적인 메커니즘은 용해-확산(solution-diffusion) 메커니즘이다. 이 경우, 공급가스 중의 각각의 기체 분자는 막의 상부 표면에서 용해된 다음 화학적 전위 구배를 따라 반대편 하부 표면상으로 확산된다. 기체 분자 A가 막을 통과하여 투과되는 계수(permeability coefficient) P_A 는 확산 계수(diffusivity coefficient) D 와 용해 계수(solubility coefficient)의 곱으로 표현될 수 있으며, 기체 분자 A와 B를 분리하기 위한 선택도(selectivity)는 기체 투과 계수의 비($\alpha A/B = P_A/P_B$)로 계산될 수 있다. 용해도(solubility)는 막의 재질과 투과 기체와의 친화력에 의해 지배되며, 확산도(diffusivity)는 막을 구성하는 고분자 소재의 구조 즉, 결정화도, 강직성, 유리전이온도 등에 영향을 받기 때문에 외부 환경으로 인한 구조의 변형 및 성능저하를 막기 위해 구동 조건에 따라 소재의 선택이 다양해진

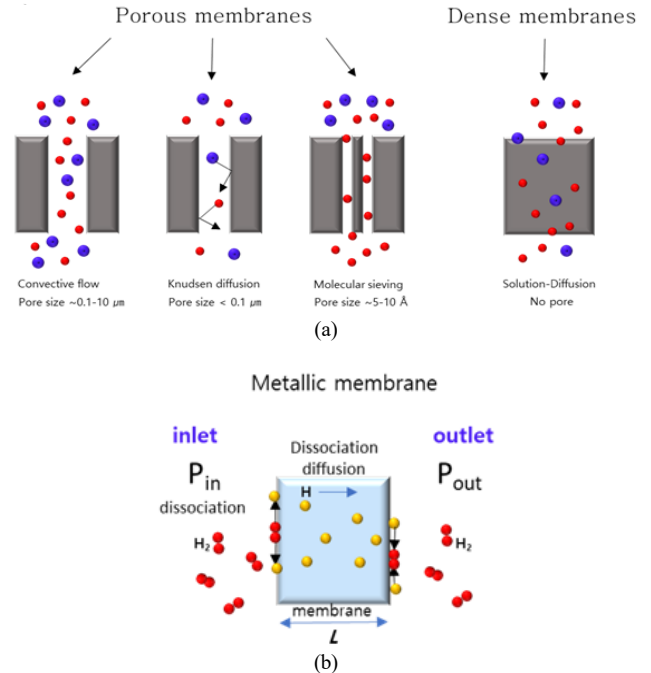


Figure 2. Schematic diagram of (a) separation mechanisms in porous membranes with the difference pore size and dense membrane (b) hydrogen permeation through a metallic membrane[33,37].

다[34-36]. 현실적으로 산업에서 기체 분리 시스템 구동 조건은 고온($> 150^\circ C$), 고압의 열악한 환경이기 때문에 이에 적합한 막 소재를 사용하여 처리 전에 냉각 절차를 필요로 하지 않기 때문에 경제적이다. 원자투과막은 치밀금속막으로 수소 투과 메커니즘은 5단계로 일어난다[Figure 2(b)]. 1) 표면에 수소 분자의 흡착, 2) 수소원자로 해리, 3) 해리된 수소 원자의 이동, 4) 분리막 반대편에서 수소분자로 재결합, 5) 표면에서 수소 분자의 탈착(분리막의 예로는 Pd, Pd-Ag, Pd-Cu, Nb, Ta 등이 있다)[37]. Proton 투과막은 원자투과막과 유사한 과정으로 수소를 투과시키는데 해리된 proton과 전자가 각각 금속 격자와 electric bend를 통하여 각각 이동하고 재결합하는 과정을 포함한다(분리막의 예로는 치밀세라믹, cermet이 있다)[38,39]. 이 중에서 시스템의 용이성, 높은 수소투과도 및 선택도, 화학적 안정성 등을 고려할 때 치밀금속막, 특히 팔라듐계 치밀금속막은 가장 효과적인 수소 정제 분리막으로 평가되어 몇몇 기업들(Johnson Matthey, ATI Properties, Parker, Japan Pionics)에서 팔라듐계 치밀막을 이용한 다양한 용량의 수소정제장치를 공급하고 있다. 하지만 이러한 치밀막의 경우, 지지체 안정성 문제, defect 생성 문제, 분리막 재현성 문제 등 상용화를 위해 해결해야 할 문제점들이 여전히 남아있다[25]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 연구되고 있는 유기계 수소 분리막 소재 중 하나인 폴리이미드(polyimide, PI)는 우수한 열적, 화학적 그리고 기계적 특성을 가지고 있으며 유리전이온도가 $300\sim 400^\circ C$ 로 높을 뿐만 아니라, 우수한 가공성으로 중공사막으로 제조하여 가스 분리에 많이 응용되고 있다. PI막을 기반으로 한 기체 분리 기술은 O_2/N_2 , H_2/CH_4 , H_2/CO_2 (합성가스에서 수소 분리), H_2/N_2 (암모니아 공정) 그리고 CO_2/CH_2 (바이오가스 메탄 정제) 분리에 적용될 수 있다[40]. 대표적으로 상용화된 PI 제품인 P84의 분리성능은 H_2 투과도 5.29 barrer, H_2/CO_2 5.34, H_2/N_2 106 ($25^\circ C$, 4 bar)이고, Matrimid®의 경우, H_2 투과도 32.7 barrer, H_2/CO_2 4.05, H_2/N_2 90.8 ($22^\circ C$, 4 bar)의 성능을 나타낸다[41,42].

또한 PEBAX® (poly-ether block amide)는 연질 세그먼트인 폴리에테르 그룹과 하드세그먼트인 폴리아미드 그룹의 공중합체로 극성/비극성 가스 쌍에 대한 높은 투과성과 선택성을 나타낸다고 알려져 있다 [43,44]. 그 중 타 기체보다도 CO₂에 대해서 특히나 높은 투과도를 가지기 때문에 CO₂/N₂, CO₂/H₂ 등 CO₂ 포집을 위한 분리에 적용될 수 있다[45]. PEBAX®의 다양한 등급 중 폴리아미드 30 wt%의 함량을 가진 3533의 분리성능은 H₂ 투과도 20 barrer, CO₂ 투과도 132 barrer, CO₂/H₂ 6.1, H₂/N₂ 10 (25 °C, 4 atm)으로 나타난다[46].

3. 폴리벤즈이미다졸의 특성

폴리벤즈이미다졸(polybenzimidazole, PBI)은 벤즈이미다졸(benzimidazole) 그룹을 반복단위체로 가지는 이환방향족고분자(heterocyclic aromatic polymer)로서 우수한 내화학성 및 내습성뿐만 아니라 상업용 고분자들 중에서 가장 높은 내열성을 가진 슈퍼 엔지니어링 플라스틱이다[47-49]. 1949년에 최초로 Brinker와 Robinson에 의해 지방족 PBI가 합성되었지만, 우리가 알고 있는 일반적인 PBI는 1950년대 Carl Shipp Marvel에 의하여 발명되었다[50]. 그 후 1961년, H. Vogel와 C. S. Marvel에 의해 합성법이 널리 알려졌으며 일반적으로 3,3'-diaminobenzidine과 같은 4개의 amine기를 가지는 단량체와 isophthalic acid와 같은 2개의 carboxyl acid를 가지는 단량체의 축합 반응으로 합성된다[51,52]. 대표적인 합성법은 polyphosphoric acid (PPA)법으로 비교적 간단하게 고 분자량 PBI를 제조함과 동시에 우수한 기계적 강도와 장기 안정성을 나타내기 때문에 널리 사용되고 있다[53]. 하지만 이들 용매는 산성이 매우 강하고 대량 생산이 어려우며 또한 고분자 중합 이후에 alkalization과 같은 복잡한 후처리 단계가 필요하기 때문에 최근 *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) 또는 *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)와 같은 극성유기용매를 이용하여 기존보다 온화한 조건으로 합성하는 연구가 많이 진행되고 있다[54-56]. 하지만 이러한 방법은 기존 PPA를 이용한 축합 중합 조건보다 친환경적이고 비용절감 효과가 크나 상대적으로 물성이 떨어지고 공정 면에서 1단계가 추가되기 때문에 아직까지 산업적으로 적용되고 있지는 않다. 1980년대 이전의 PBI의 가장 큰 응용분야는 방열섬유였다. 우수한 내열성을 토대로 고온용 섬유장비로 직조되었으며, PBI 섬유로 제조된 제품들은 내열성뿐만 아니라 구조상 발생하는 수분과 수소결합으로 함습력이 높아 착용감이 우수하여 착용감이 낮은 다른 기능성 섬유들에 혼방하여 제품을 생산하기도 한다[57]. 1990년대 이후부터 PBI의 성형기술이 크게 발달하기 시작하였으며, 압축성형으로 제조된 PBI는 인장, 굴곡 및 압축강도, 내마모성 등 기계적 물성 또한 뛰어나 여러 가혹한 환경에 적용되는 소재로도 사용되고 있다[58,59]. 그 중 항공우주 분야에 적용이 가능하여 항공기 내 외부 부품으로도 많이 사용되고 있다. 기존의 응용분야 이외로는 PBI 분리막 분야, 그 중에서도 우수한 기계적 물성과 내열성 그리고 이온전도도를 필요로 하는 고온형 고분자 전해질 연료전지와 가교된 PBI의 우수한 용매 저항성을 토대로 제약 산업 또는 산업용 폐수 등에서 중금속 염 등을 거르는 OSN (organic solvent nanofiltration) 분야에서 잠재적으로 유망한 소재로써 각광받고 있다[60-62]. 특히, PBI 특유의 고 강성 구조와 높은 사슬 패키징으로 인해 수소 선택성이 매우 우수하여, 수소 분리막 분야를 차지하고 있던 기존 팔라듐계 분리막의 가장 큰 단점인 취성과 기공구조의 제어를 쉽게 해결할 수 있으면서도 표면 기능성을 부여해 다양한 응용 역시 가능하기 때문에 유기 고분자의 장점을 살릴 수 있는 대안

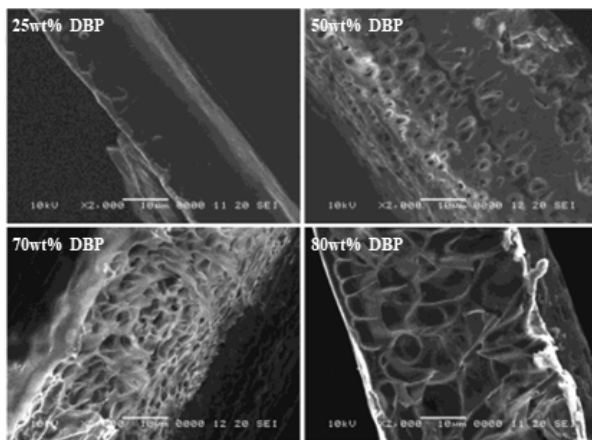
으로 PBI 수소 분리막이 적용되고 있다. 그 예로, Berchtold 그룹과 Kumbharkar 그룹에서 100~400 °C 온도범위에서도 유지되는 PBI 소재의 우수한 H₂/CO₂ 선택성 및 열안정성을 보고한 바 있다[63,64]. 기체 중에서도 동역학적 지름이 가장 작은 수소의 경우, 다른 기체들에 비해 상대적으로 투과가 용이하기 때문에 높은 수소 선택성을 나타내지만 반대로 현저히 낮은 투과성을 가지고 있어 초 박형 선택성을 가지는 복합막의 응용이나 주쇄 구조의 변형으로 사슬간의 자유 부피 (free volume)을 조절하여 높은 수소 선택성을 유지하면서 동시에 수소 투과성을 향상시키는 전략이 필요하다. 산업적으로 매력적인 소재의 개발을 위해 PBI에 가교, 블렌딩, 공중합, 무기 물질과의 혼성화 같은 몇 가지의 접근법으로 연구가 진행되고 있으며 본 총설에서는 다양한 접근법으로 보고된 PBI 기반 수소 분리막의 최근 연구 동향에 대하여 살펴보고자 한다.

3.1. 막의 제조

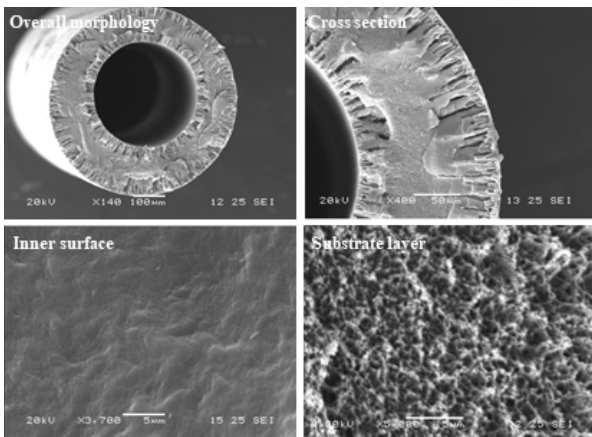
폴리벤즈이미다졸은 고 강성 방향족 주쇄 구조와 높은 사슬 패키징 밀도로 인해 높은 유리전이온도($T_g = 420$ °C)와 200~270 °C에서 약 20의 높은 H₂/CO₂ 선택성을 나타낸다[65]. 하지만 이러한 구조로 인해 용해도가 낮아 가공성이 떨어지는 문제가 있으며, 일반적으로 황산, 메탄술폰산과 같은 강산에 잘 용해되지만, 다루기가 힘들고 휘발되지 않기 때문에 아마이드 계열 유기용매인 *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) 또는 *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)와 같은 극성유기용매를 이용한다[66-69]. 비다공성 PBI 분리막의 경우 용해도 문제로 인해 일반적으로 낮은 농도(3~5 wt%)의 용액을 사용하여 용액 캐스팅 및 열처리 과정을 통해 제조가 가능하다. 다공성 PBI 분리막 제조의 보편적인 방법은 PBI 용액을 유리판에 캐스팅한 뒤 비 용매에 침전시켜 제막을 하는데 용매의 선택, 고분자의 농도, 용매의 휘발속도, 포로젠 (porogen)의 종류, 캐스팅 시 속도와 retention time과 같은 상전이 조건들을 조절하여 기공의 크기 및 기공도가 조절된 다공성 막의 제조가 가능하다. 다공성 PBI 분리막 제조에 주로 사용되는 포로젠은 dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP), diphenyl phthalate (DPP)와 같은 phthalate 계열을 사용한다 [70]. PBI 다공성 분리막 제조 시 첨가되는 DBP 함량의 변화에 따른 단면 모폴로지와 DMAc와 H₂O 혼합용액을 사용한 도프용액으로 제조한 PBI 중공사막의 모폴로지에 대한 주사전자현미경 사진을 Figure 3에 나타내었다[71,72]. Figure 3(a)와 같이 포로젠의 함량이 증가할수록 기공도와 기공의 크기가 커지는 것을 확인할 수 있다. 중공사막은 일반 섬유보다 비중이 낮고 표면적이 넓기 때문에 상대적으로 작은 크기로 높은 분리성능을 나타낼 수 있다. PBI 중공사막은 고분자 자체의 낮은 가공성 때문에 중공사 제조용 도프용액(dope-solution) 제조 시 점도를 맞추기 힘들다는 문제점이 있다. 실제로 높은 분자량으로 합성된 PBI는 DMAc와 같은 유기 용매에도 녹지 않기 때문에 가공할 수 있을 정도의 분자량을 조절하는 것이 중요하다. 또한 용액화 과정에서 고온, 고압을 통해 고분자를 완전히 균일하게 녹이지 않으면 상전이 과정에서 물성이 현저히 떨어진 막을 얻을 가능성이 크다[73]. 또한 방사 후 수분 제거 과정에서 과도한 수축으로 인한 결함이 생기기 때문에 무결함(defect-free) PBI 중공사막을 제조하기 위해 에탄올과 같은 수산화성 용매로 먼저 수분을 대체하고, 핵산과 같은 제2회발성 용매가 제1용매를 대체하여 최종적으로 제2용매를 증발시켜 건조된 막을 얻는 연구가 보고된 바 있다[71,74,75]. PBI 중공사막 제조 조건은 논문마다 차이가 있지만, 일반적으로 PBI/DMAc/LiCl의 무게 비를 20~25/70~78/1~2 wt%로 조합한 용액으로 방사를 진행하

Table 3. Summary of Perm-selectivity of PBI Derivatives (250 °C, 50 psi)[82]

Polymers	Pure gas permeability (barrer)			Pure gas selectivity	
	H ₂	CO ₂	N ₂	H ₂ /CO ₂	H ₂ /N ₂
m-PBI	76.81	3.335	0.7812	23.03	98.32
6F-PBI	997.2	192.7	53.26	5.174	18.72
PFCB-PBI	323.1	48.92	13.79	6.604	23.45
BTBP-PBI	710.4	99.91	30.33	7.111	23.43
Phenylindane-PBI	480.6	73.69	18.26	6.522	26.32



(a)



(b)

Figure 3. SEM images of (a) porous PBI membranes prepared from PBI/dibutyl phthalate with difference ratio (b) PBI hollow fiber membranes using DMAc : H₂O (20/80) mixture as the bore liquid[70,71]. Reprinted with permission from [70,71]. Copyright 2020 American Chemical Society.

며, 용액의 고유 점도는 0.75 dl/g가 적당하다고 알려져 있다[70,76]. 도프용액 조성 외에도 bore의 조성 및 방사온도, 방사높이, 권취 속도 등을 조절하여 중공사 모양을 결정할 수 있다. 최근 보고된 연구에 따르면 용매 치환법을 사용하여 제조한 고성능 PBI 중공사막을 고온에서 H₂/CO₂ 분리 측정 시 상온보다 H₂ 투과도가 8배 증가(2.6 GPU) 하였으며, CO₂ 투과도는 2배 증가(0.096 GPU)하였고, 이로 인한 H₂/CO₂ 선택도는 약 3.5배 증가한 27.3의 높은 수치를 나타내었다[71].

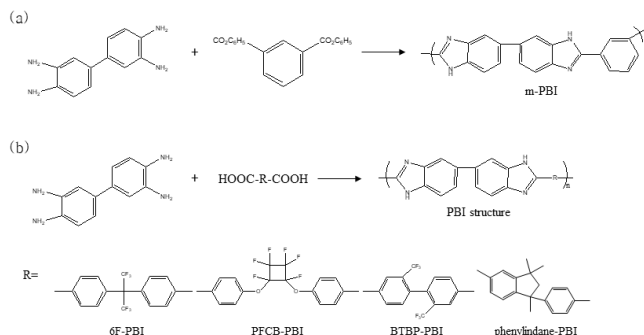


Figure 4. Synthetic schemes of PBI derivatives (a. m-PBI; b. 6F-PBI, PFCB-PBI, BTBP-PBI, and phenylindane-PBI) [82].

4. 폴리벤즈이미다졸 기반 수소 분리막

4.1. 구조를 변형한 PBI 수소 분리막

고온에서 PBI는 높은 H₂/CO₂ 선택성을 나타내지만, π-π 적층 결합 및 강한 수소 결합으로 이루어져 있어 낮은 자유 부피로 인해 낮은 H₂ 투과도를 가진다. 따라서 산업적으로 유용하기 위해 높은 H₂ 선택성을 유지하면서 동시에 H₂ 투과성을 향상시키는 전략이 필요하며, 분자 구조 변형은 사슬 패키징의 효율 및 자유 부피 등을 조절하는 효과적인 방법이다[77]. 지난 수십 년 동안 기체 투과성과 선택성 사이의 트레이드 오프(trade off) 관계를 개선하기 위해 폴리이미드와 같은 알려진 고분자 구조를 변형하는 연구가 크게 진행되었다[78]. 하지만 PBI와 같이 고분자 반복단위에 벤즈이미다졸 고리를 갖는 소재의 구조-기체 분리 거동 특성 관계와 이중에서도 고온에서의 기체 분리 특성에 대한 상세한 연구가 거의 이루어지지 않았다[79,80]. 이전에 Berchtold 그룹에서 m-PBI [Figure 4(a)]에 대해 H₂ 투과도 58 barrer, H₂/CO₂ 선택도 43의 분리성능이 보고된 바 있다[81]. 이후 Benicewicz 그룹에서는 Figure 4(b)에서와 같이 4개의 상이한 디카르복실산(dicarboxylic acid) 단량체를 사용하여 m-PBI와는 다른 골격구조를 갖는 4가지 종류의 PBI 변이체를 합성하였다. 이러한 구조적 변화는 부피가 큰 측 그룹 또는 구부러진 강성을 부여함으로써 밀착된 사슬 패키징을 감소시켜 고온(250 °C)에서 높은 국소이동성(localized mobility)을 나타냈으며, 모든 변형된 PBI는 m-PBI보다 상당히 높은 H₂ 투과도 (6F-PBI = 997.2 barrer)을 가졌다. 하지만 H₂/CO₂ 선택도의 경우 크게 낮아지는 것이 관찰되었다(Table 3)[82]. 2017년, Berchtold 그룹은 헥사플루오로이소프로필렌-디페닐렌(hexafluoroisopropylidene diphenyl)기를 함유하는 6F-PBI와 m-PBI의 다양한 비율의 6F/m-PBI 공중합체를 합성하였다. 제조된 공중합체에서 6F-PBI의 함량이 높아질수록 H₂ 투과도는 크게 증가하고 H₂ 선택도는 감소하는 경향이 앞선 연구와 동일하게 나타났다(Figure 5). 하지만 흥미로운 점은 H₂/N₂ 선택도는

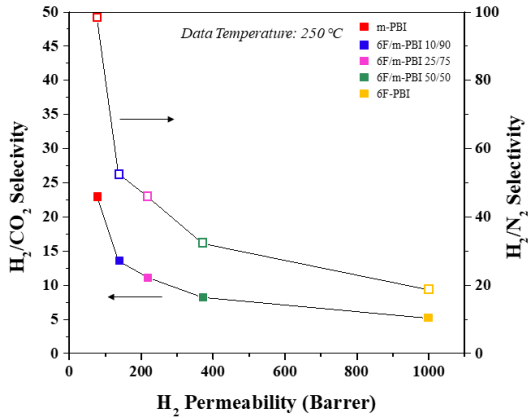


Figure 5. H₂/CO₂ and H₂/N₂ selectivity as a function of feed pressure for m-PBI, 6F-PBI and 6F/m-PBI copolymer membranes at 250 °C [83].

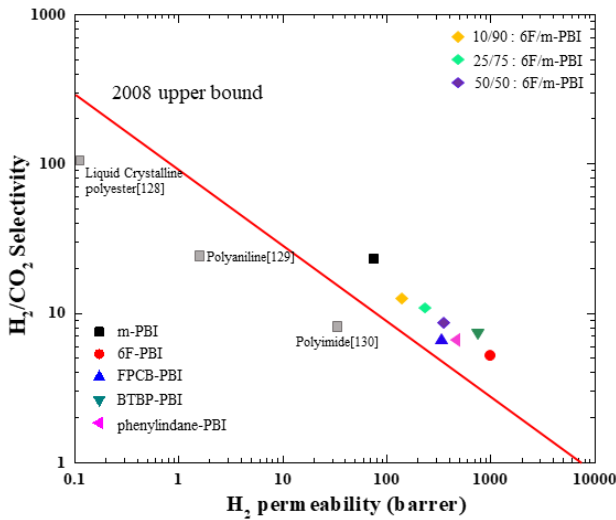


Figure 6. Robeson plot comparing the PBI derivative membranes with other polymeric membranes tested for H₂/CO₂ separation [82-84, 128-130].

온도가 증가함에 따라 감소하는 반면 H₂/CO₂ 선택도는 증가하는 경향을 나타낸 것인데, 일반적으로 유리질 고분자(glassy polymer)의 경우 온도가 증가함에 따라 N₂와 같이 낮은 투과도를 가지는 기체는 더 높은 활성화 에너지를 갖기 때문에 비교적 큰 투과도의 증가로 나타난다. 대조적으로 H₂/CO₂ 선택도의 경우 CO₂에 비해 H₂의 투과도가 온도에 따라 더 크게 증가하였고, 이는 H₂의 작은 크기(kinetic diameter = 2.89 Å)가 PBI의 분자체(size sieving)특성과 거의 일치하기 때문일 수 있다. 또한 고분자 내의 CO₂ 용해도가 H₂보다 높다고 예상되며, 일반적으로 온도가 증가함에 따라 용해도가 감소하기 때문에 선택도 증가에 더욱 기여한 것으로 생각된다[83]. 선택도와 투과도의 트레이드 오프 곡선은 고분자 막의 성능을 비교하는 일반적인 방법으로, 대부분의 상용화된 고분자가 상한선(upper bound)의 아래에 위치하며 상한선을 넘어서는 특성을 가진 소재는 획기적인 발견이라 할 수 있다. Figure 6에 앞서 보고된 연구에서 측정된 변형된 PBI 기반 고분자의 H₂ 투과도와 선택도 데이터에 대한 상한선 그래프를 나타내었다. 결과적으로 H₂의 투과도를 향상시키기 위해 구조적으로 변형된 모든 PBI 기반 고분자 재료는 상온과 고온에서 동일하게 H₂/CO₂ 선택도는

감소하고 H₂ 투과도는 증가하는 경향을 보였으며, 공중합체의 경우 넓어진 사슬 패킹을 가진 변형된 PBI의 함량이 높아짐에 따라 이러한 경향이 더욱 크게 두드러졌다. 이외의 많은 연구에서 다양하게 개질된 PBI의 구조를 Table 4에 추가적으로 나타내었다[133-144]. 이는 Robeson 2008 상한선에 의해 제시된 고분자막에서 전형적으로 관찰되는 경향과 일치한다[84]. 수소 분리막 외의 변형된 PBI의 적용분야로는 고온형 고분자 전해질 연료전지막이 있다. J. C. Lee 그룹에서 PA가 도핑된 PBI가 고온 연료전지 공정에서 PEM으로서 가장 유망한 후보 중 하나로 주목을 받고 있다는 것을 착안하여, 기존 PA가 도핑된 PBI막에서 PA에 대한 막의 안정성을 개선시킨 벤족사진(mono-functional benzoxazine)-PBI 가교 공중합 막을 제조하였다. 제조된 막은 기존에 PA가 도핑된 PBI막보다 고온에서도 매우 향상된 장기안정성을 나타내었으며, 우수한 연료 전지 성능(0.68 V, 0.2 Ac m²)과 양성자 전도도(< 0.05 Sc m⁻¹, 150 °C)를 나타낸 것을 보고하였다[61]. 이후, 그룹의 연구진은 양성자 전도성 및 연료 전지 성능을 더욱 향상시키기 위해 치수안정성이 확보된 벤족사진-PBI 기반 기공 충전막(pore-filling membrane)을 개발하였다. 제조 방법은 DBP와 혼합한 고분자 용액을 단계적 열처리 및 증류수에 침지하여 막을 제조한 후 DBP를 제거하여 다공성 벤족사진-PBI막을 준비하였다. 이후 높은 양성자 전도성을 갖는 SPAES (설폰화도 70 mol%)에 침지하여 막의 기공 사이에 충전시킴으로써 SPAES가 충전된 PBI 가교막을 제조하였다. 제조된 충전막은 기존 SPAES막에 비해서 습도에 의한 치수변화가 크게 감소함에 따라 치수안정성이 개선되었고, 막의 기계적 특성 또한 크게 향상되었으며 양성자 전도도는 유사하거나 향상된 값을 나타내었다[85]. 이와 같이 PBI의 구조를 변형하거나 공중합하여 고유 특성을 극대화하는 연구가 다양한 분야에서 진행되고 있다.

4.2. PBI 기반 가교 막

PBI 가교 반응 메커니즘은 이미다졸 고리의 =N-에서 시작되며 할로젠 원소와 함께 친전자성 alkylation 반응을 일으킨다. 대표적인 PBI 가교 메커니즘과 가교제의 구조를 Figure 7과 Table 5에 차례로 나타내었다[86]. 셀룰로오스 아세테이트, 폴리설폰, Matrimid®와 같은 종래 고분자의 H₂/CO₂ 선택도는 2-3 정도로 낮은 값을 나타낸다(35 °C) [87,88]. 그 이유는 H₂ (2.89 Å)가 CO₂ (3.3 Å)보다 운동 직경이 작아 확산 선택성(diffusivity selectivity)은 H₂를 선호하지만, CO₂의 높은 응축성(condensability)으로 인해 용해 선택성(solubility selectivity)은 CO₂를 선호하기 때문이다[89,90]. 일반적으로 높은 H₂/CO₂ 선택성을 달성하기 위해서는 고온에서 분리하는 방법이 있는데, 고온에서 분리 시 CO₂의 응축성 감소로 CO₂의 용해도가 낮아져 상온보다 상대적으로 H₂/CO₂의 용해선택도가 높아지게 되기 때문이다. 하지만 더 높은 H₂/CO₂ 선택도를 달성하기 위해서 확산선택성을 증가시키는 방법이 있으며, 그 중 화학적 가교는 자유부피를 감소시켜 고분자 사슬간의 분자체 효과를 향상시킬 수 있는 효과적인 방법이다[91-93]. 그 예로, 폴리이미드를 1,3-디아미노프로판 등의 가교제를 사용하여 가교하면 H₂/CO₂의 선택성을 향상시켜 35 °C에서 23정도의 높은 선택도를 보이나 이러한 가교 폴리이미드는 가역성으로 인해 150 °C 이상에서 안정적이지 않다는 문제점이 있다[94]. 그에 반해 PBI는 높은 열안정성 및 고온에서 높은 수소분리 특성을 가졌기 때문에 합성 가스 정화에 대한 파일럿 규모에 적용하기 위해 PBI 공중합막 개발에 지속적인 노력이 집중되고 있으며, 가교결합은 고분자 성능향상을 위해 나노 구조를 조작하는 방법으로 사용될 수 있다[95]. 이전의 Naderi 그룹에서 H₂/CO₂ 분리를 위해 디브로모-*p*-크실렌을 이용한 설폰화된 폴리페닐

Table 4. Various Structures of Modified Polybenzimidazole

Full-name	Abbreviation	Monomer 1	Monomer 2	Others	Structure	Ref.
<i>para</i> -polybenzimidazole	p-PBI			PPA		[133]
Poly(2,5-benzimidazole)	ab-PBI		-	PPA		[134]
Poly[2,2'-(4,4'-oxybis(1,4-phenylene))-5,5'-bibenzimidazole]	o-PBI			-		[135,136]
Sulfonated-polybenzimidazole	s-PBI			H ₂ SO ₄		[137]
Fluorine-containing polybenzimidazole	f-PBI			-		[138,139]
Pyridine based polybenzimidazole	PPBI			-		[140]
Dihydroxy polybenzimidazole	2OH-PBI			-		[141,142]
Phenylindane-polybenzimidazole	PIPBI			-		[143]
<i>meta</i> -polybenzimidazole	m-PBI			DMAxc		[14]

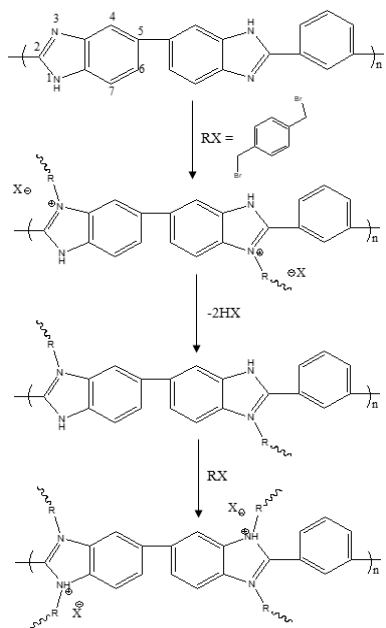
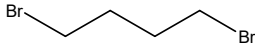
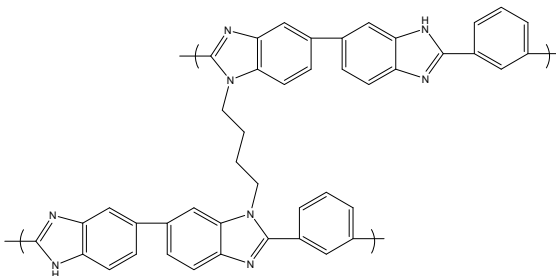
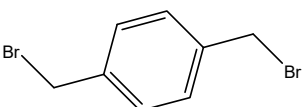
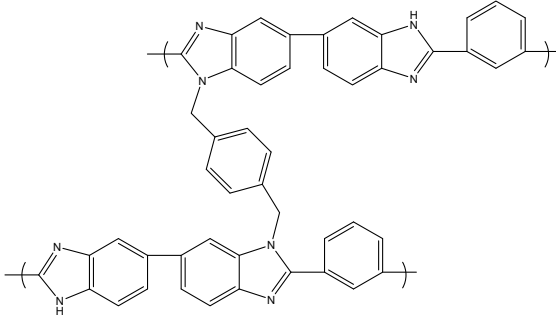
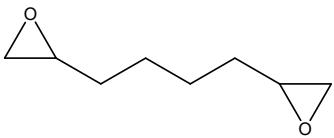
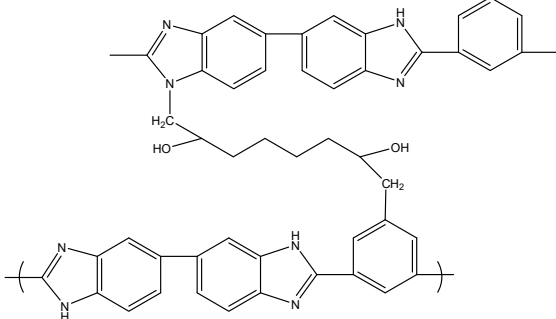
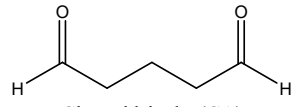
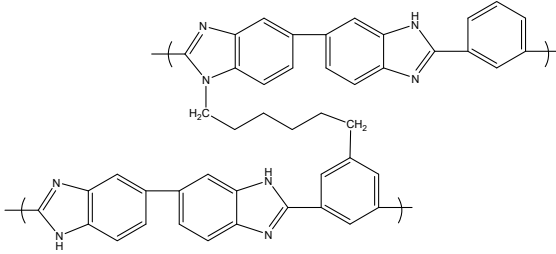


Figure 7. Crosslink reaction mechanism between PBI and dibromoxylene (DBX)[86].

설폰(SPPUs)/PBI 블렌드 막의 화학적 가교가 제한되었으며, 열처리 (300 °C)를 통해 이온성 가교반응이 효과적으로 일어나 fractional free volume (FFV)이 증가함에 따라 H₂ 선택성이 증가하였으나 그 이상의 처리온도에서는 다시 감소하는 경향이 나타났다[96]. 하지만, 투과성을 향상시키기 위해 첨가된 SPPUs가 거대분자로 작용하여 결과적으로 선택도 10을 넘어설 수 없었다. 최근 Tai-Shung Chung 그룹에서 폴리 설폰의 내부 지지층과 PBI/SPPUs 블렌드로 구성되는 외부 선택층을 가지는 고성능 이중층 중공사막을 제조하였고, 이는 90 °C에서 H₂ 투과도 16.7 GPU, H₂/CO₂ 선택도 9.7의 성능을 나타내었다[97]. 또 다른 연구에서는 1,3,5-tris(bromomethyl)benzene (TBB)를 이용한 PBI의 가교로 분자체 효과 및 d-spacing을 강화하여 선택도를 더욱 향상시킨 바 있다(150 °C, H₂ 투과도 = 9.6 barrer, H₂/CO₂ 선택도 = 24)[91]. 이와 더불어 Haiqing 그룹에서 terephthaloyl chloride 용액에 PBI막을 침지함으로써 화학적 가교를 진행하였고 가교 시간을 늘림에 따라 FFV 및 d-spacing의 감소를 야기시켜 이는 결과적으로 CO₂의 흡착을 감소시키는 효과를 나타내었다. 하지만 H₂의 경우 작은 크기로 흡착(용해 계수)에 대한 영향이 낮기 때문에 높은 투과성을 유지할 수 있었다. 이를 200 °C에서 기체 투과 실험한 결과 H₂/CO₂ 선택성은 15에서 23으로 증가하였으며, H₂ 투과도는 다소 감소하여 39 barrer로 나타났다 (Figure 8)[98]. 이 연구의 흥미로운 점은 용액상태에서 가교 결합된

Table 5. Types of Cross-linked PBI Structures Using Various Cross-linking Sgents

Cross-linking agent	Cross-linked PBI	Ref
 1,4-dibromobutane (DBB)		[131]
 <i>a,a'</i> -dibromo- <i>m</i> -xylene (DBX)		[131]
 1,2,7,8-diepoxyoctane (DEO)		[132]
 Glutaraldehyde (GA)		[132]

PBI가 H_2/CO_2 선택도를 감소시켰다는 일반적인 문헌과 대조적으로 고체 상태에서 화학적 가교 진행 시 선택도가 크게 향상될 수 있음을 입증하는 것이다. 이와 같이 가교 고분자의 구조와 기체 수송 특성 사이의 관계를 밝히는 연구가 최근 많이 진행되고 있으며, 다양한 온도에서 겔 함량, 가교 밀도, FFV, d-spacing 및 가스 흡착과 같은 물리적 특성과 기체 수송 특성 사이의 인과관계를 정립할 수 있는 연구가 필요할 것이라 판단된다.

4.3. PBI 기반 mixed matrix membranes

고분자 블렌딩을 통한 mixed matrix membranes (MMM) 제조는 단일 고분자를 활용하여 선형 고분자 막을 제조하는 것에 비해 많은 장점을 지니고 있다[99-107]. 여러 고분자의 장점을 결합하여 우수한 특

성을 가진 새로운 재료를 얻을 수 있으며 기체 분리능이 향상된 내구성이 있는 막을 얻을 수 있는 시간과 비용을 효과적으로 줄일 수 있다. 하지만 이러한 고분자 블렌딩을 통해 제조된 MMM은 투과도와 선택도의 트레이드 오프 관계로 인해 2008 H_2/CO_2 상한선을 크게 뛰어넘기 힘들다는 점이 있다. PBI 기반 MMM을 제조하기 위해 일반적으로 폴리이미드(PI), 설폰화된 폴리페닐렌설폰 또는 플루오린화(fluorinated) PBI와 같은 보다 투과성을 가진 고분자가 주로 사용된다. 최근 Donald R. Paul 그룹에서 상용화된 PBI (Celazole[®])와 PI의 블렌딩 막을 제조하여 열처리 과정을 통한 고분자 사슬의 재배열을 유도하여 수소 분리에 적용한 연구를 보고했다. PBI와 PI는 상분리된 블렌드를 형성하기 때문에 1-메틸이미다졸 상용화제를 사용하여 균일한 블렌드 상의 분산을 시켰으며, 400 °C의 열처리를 통해 블렌드 상의 폴리

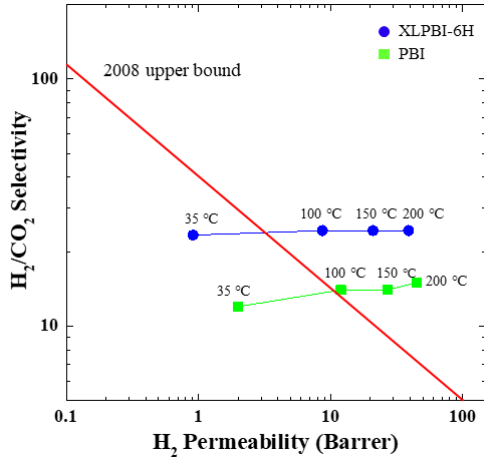


Figure 8. Pure-gas H₂/CO₂ separation performance of PBI and cross-linked PBI (XLBPBI-6H) in Robeson plot[98].

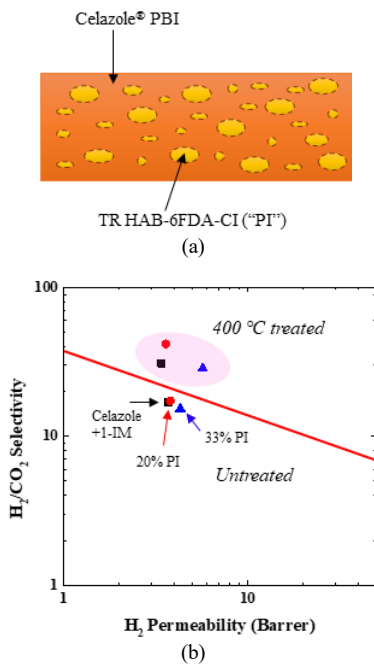


Figure 9. Schematic diagram of (a) composite with the continuous matrix of PBI (orange) and dispersed domains of polyimide (yellow) and (b) H₂/CO₂ upper bound plot for 20/80 and 33/67 wt% HAB-6FDA-CI/PBI blends compatibilized with 1-IM with and without heat treatment at 400 °C [108].

미드 상을 열적으로 재배열하여 투과성을 증가시켰다[108]. 이러한 열 처리는 PBI상의 과라 결정성을 생성하여 H₂ 선택도를 높인다는 것을 나타내었다(Figure 9). 또한 폴리이미드의 함량이 증가함에 따라 전반적인 투과도가 증가하고 선택도는 감소하는 경향이 나타났으며, 이는 블렌딩 고분자 함량에 따라 기체의 투과선택성 조절이 용이하다는 것을 입증하였다(P1 20%/PBI 80%, H₂ 투과도 3.7 barrer, H₂/CO₂ 선택도 42, 35 °C). Verena Giel 그룹에서는 이전의 연구에서 PI/PANI 블렌딩 시 단일 PI보다 더 높은 선택도 및 투과도를 가지는 결과를 보여 준 것에 착안하여 PBI와 유사한 분자 구조를 가지는 폴리아닐린과 블렌딩한 연구를 진행했다[109]. 결과적으로 PANI의 함량이 증가할수

록 기계적 특성 및 H₂ 투과도와 H₂/CO₂ 선택도가 감소하였지만, H₂/N₂ 선택도의 경우 202 (단일 PBI)에서 306 (PANI 20%/ PBI 80%)으로 크게 증가한 결과가 나타났다(30 °C, 1.5 bar). 최근 Joaquin Coronas 그룹에서 고성능 수소분리막을 제조하기 위해 미세다공성 고분자(polymers of intrinsic microporosity, PIM)을 PBI와 블렌딩한 PIM-PBI MMM을 개발하였으며, 제조된 막은 단일 유리전이온도를 나타냄으로써 용액 상에서 상분리가 일어나지 않고 균일한 상을 이루는 것을 확인하였다. 또한 PIM-PBI 비대칭막을 제조한 후 기체투과특성평가 결과, 10/90 wt% PIM/PBI막에서 H₂ 투기도(permeances) 57.9 GPU, H₂/CO₂ 선택도 23.8의 성능을 나타냈으며, 20/80 wt% PIM/PBI막의 경우 H₂ 투기도 83.5 GPU, H₂/CO₂ 선택도 19.4로 나타났다. 이는 PIM 함유량을 증가시킴에 따라 고분자 내의 사슬 사이의 공간이 넓어지면서 증가한 d-spacing으로 인해 H₂ 투과도가 증가하고 선택도가 다소 감소한 것으로 예측된다[110]. PBI 기반 MMM 제조의 또 다른 방법으로는 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크(zeolitic imidazolate frameworks, ZIFs)와 같은 다공성 충전제를 사용하여 혼합매트릭스 또는 나노복합체 막을 제조하는 방법이 있다[111-113]. 이들 물질 중 일부는 상한선을 능가하지만 ZIF 응집 및 고가의 나노 입자의 대규모 합성을 포함하기 때문에 나노 복합체 막을 생성하는데 필요한 추가 요인으로 인해 복잡하다는 문제가 있다. 현재까지도 H₂ 분리를 위한 여러 유형의 나노복합체막이 보고되고 있으며, 그 예로 ZIF-11을 이용한 PBI 기반 나노 복합막이 있다. ZIF-11은 H₂의 동역학적 크기와 유사한 0.3 nm의 기공을 가지고 있어 매우 높은 H₂ 투과도 및 선택도를 가지고 있다고 알려져 있다(H₂ 4498 barrer, H₂/CO₂ 64). 하지만 특정 실험조건에 노출될 때 화학적 안정성이 부족하기 때문에 PBI 고분자를 매트릭스로 하는 나노복합막의 연구가 꾸준히 진행되고 있다. Beatriz zornoza 그룹에서는 마이크로 크기의 ZIF-11을 포함하는 PBI MMM를 제조하였고 고온에서 수소 투과 테스트를 진행하였다(2 bar). 그 결과, PBI상에 ZIF-11 입자가 균일하게 분포되었을 때(32 wt% 미만의 낮은 로딩 조건), 나노 사이즈의 MOF막과 유사한 성능을 나타내었으며, 이는 PBI상에 분포된 ZIF-11 입자가 MMM상의 결정성 및 미세다공성을 부여해 H₂ 투과도를 향상시켰기 때문이다. 제조된 MMM의 최고성능으로는 180 °C에서 H₂ 투과도 495 barrer, H₂/CO₂ 선택도 7로 측정되었다[114]. 최근 고성능 수소 분리를 위한 초박형 Pd/PBI-HFA [polybenzimidazole-4,4'-(hexafluoro isopropylidene) bis (benzoic acid)]막이 개발되었다. 이 연구에서는 일반적인 스테인레스스틸 또는 다공성 세라믹기판을 사용하지 않고 PBI막 위에 nm의 초박형 Pd를 증착시켜 막을 제조하였으며, 이는 향상된 H₂ 분리성능을 나타내었다. 제조된 Pd/PBI-HFA막은 CO와 CO₂에 대해 우수한 차단성을 나타내어 기존 PBI-HFA막보다 H₂ 선택도가 48% 향상되었으며, H₂/N₂ 선택도 41.4와 H₂/CO₂ 선택도 22.3의 높은 값을 나타내었다(150 °C, 8 bar)[115].

4.4. PBI 기반 탄소분자체막

불활성 기체 하에서 고분자 막 전구체를 열분해하여 제조된 탄소분자체막(Carbon molecular sieve membranes, CMSMs; 이하 탄화막)은 고온 또는 부식 조건에서 구동하기에 적합한 높은 열적·화학적 안정성을 특징으로 한다. CMSM은 다양한 기체분리시스템에서 분자체메커니즘에 기반하여 트레이드 오프의 상한선을 뛰어 넘을 것으로 예상되었지만, 단일 CMSM의 고질적인 문제인 취성으로 인한 균열로 실제 응용 분야에서 다루기가 쉽지 않다. 이로 인해, 투과성을 손상시키지 않으면서 기계적 강도를 향상시킬 수 있는 방법에 대한 연구가 지속되고 있으며, PBI는 높은 유리전이온도 및 강성을 가져 CMSM 제

조를 위한 유망한 고분자 전구체인 것으로 확인되었다[119]. 트레이드 오프의 한계를 극복하는 효과적인 수단은 높은 기체 투과성을 촉진하는 microcavities와 높은 선택성을 제공하는 초미세 채널을 동시에 만족하는 모래시계(hourglass) 구조를 만드는 것이다[120,121]. Haiqing Lin 그룹에서 이러한 모래시계 구조를 가진 PBI 탄화막의 H₂ 분리특성에 대하여 연구한 바 있다. 연구진은 탄화하지 않은 PBI 막과 600~900 °C에서 탄화시킨 PBI막의 H₂ 투과도와 H₂/CO₂ 선택도를 비교하였으며, 결과적으로 탄화하지 않은 PBI막은 H₂ 투과도 27 barrer, H₂/CO₂ 선택도 14를 나타내었고, 900 °C에서 탄화시킨 PBI막의 경우 H₂ 투과도 36 barrer, H₂/CO₂ 선택도 53으로 투과도와 선택도가 동시에 향상되었음을 확인하였다(측정 온도 150 °C). 또한 탄화온도에 따른 기체 분리 거동은 흥미로운 결과를 나타내었는데, 탄화 온도 750 °C 부근에서는 미세다공성 채널의 생성으로 투과도가 급격히 증가하고 선택도가 낮아지는 경향이 나타났지만, 900 °C 부근에서는 치밀화로 인한 초미세다공성 채널이 생성되어 낮은 투과도와 높은 분자체효과로 인한 높은 선택도를 나타내었다. 이는 900 °C 이상의 높은 온도에서는 막의 공극크기와 d-spacing이 감소하기 때문이란 것을 입증하였다[122]. 또 다른 전략으로 다양한 상용화된 고분자와 PBI를 블렌딩한 탄화막의 수소분리 성능을 확인하는 연구가 보고되고 있다. 그 중, T. S. Chung 그룹에서 P84, Matrimid®, Torlon/PBI 블렌딩 탄화막을 제조한 바 있다. 결과적으로 Matrimid®가 PBI 혼합에 가장 적합하였으며, 단일 Matrimid® 막을 675 °C에서 탄화하였을 때, H₂/CO₂ 선택도 1.3이 측정되었지만, PBI와 Matrimid® 블렌딩한 막(50 : 50)을 800 °C에서 탄화하였을 때, H₂ 투과도 324 barrer, H₂/CO₂ 선택도 8.8로 향상된 값을 나타내었다(측정 온도 35 °C)[123,124]. 하지만 PBI 기반 탄화막의 기체 수송특성은 일반적으로 기체의 동역학적 지름크기가 상대적으로 큰 CO₂/CH₄ 또는 O₂/N₂에 대한 연구가 많이 진행되었으며, H₂/CO₂ 또는 H₂/N₂ 기체 쌍에 대한 연구보고는 상대적으로 적은 편이다[125-127]. 그러나 PBI와 같이 H₂에 대해 높은 선택성을 가진 소재의 탄화막은 upper bound 상한선을 크게 뛰어넘을 수 있는 잠재적 후보로 여겨지고 있어 지속적으로 연구가 진행될 것이라 예측된다.

5. 결 론

신재생 에너지원으로 수소에너지가 주목받고 있는 가운데 핵심기술로서 수소 분리막에 대한 관심이 증가하고 있다. 수소는 탄화수소 연료개질, 석탄, biomass, RDF 가스화 공정 등 다양한 산업공정 부생 가스로서 발생되며, 이러한 공정에서 수소분리막을 사용하여 반응·분리 동시공정을 적용하면 에너지 효율이 높은 공정 설계가 가능하다. PBI는 특유의 고 강성 구조와 높은 사슬 패키징으로 인해 수소 선택성이 매우 우수하여, 수소 분리막 분야를 차지하고 있던 기존 팔라듐계 분리막의 가장 큰 단점인 취성과 기공구조의 제어를 쉽게 해결할 수 있으면서도, 표면 기능성을 부여해 다양한 응용 역시 가능하기 때문에 유기 고분자의 장점을 살릴 수 있는 대안으로 PBI 수소 분리막이 적용되고 있다. 최근 몇 년 동안 PBI 기반 수소 분리막 연구는 상당한 진전을 이루었지만, 수소분리 성능을 향상시키기 위해 PBI 주쇄 구조를 변형한 막의 경우 사슬간의 자유부피를 조절하여 현저히 낮았던 H₂ 투과도를 향상시킬 수 있으나, 고분자 고유 특성인 트레이드 오프 관계로 인해 H₂/CO₂ 선택성을 저하시켰다. 많은 연구자들이 수소 투과도와 H₂/CO₂ 선택성을 동시에 향상시키기 위해 연구를 진행하였으며, 가교도를 조절하여 수소 선택성을 증가시키는 방법과 무기입자를 첨가한 나노복합체 또는 혼합막, 그리고 이를 탄화시킨 탄화막

의 제조 방법 등 다방면의 노력으로 고온에서 구동가능하고, 수소 분리 성능 또한 탁월한 분리막을 제조하고자 하였다. 본 총설은 지난 10년간 PBI 기반 수소 분리막에 대한 다양한 노력들의 최신 연구를 검토하였고, PBI 가교 막의 경우 기존에는 용액 상에서 가교하는 방법으로 많은 연구가 진행되었지만, 고체상의 PBI 막을 용액 침지시켜 후가교 시 H₂/CO₂ 선택성을 높이면서 H₂ 투과도 또한 유지하거나 향상시키는 새로운 접근법을 제시하였다. 또한 PBI 단일 소재로는 극복하기 힘든 한계를 개선하기 위해 블렌딩 및 무기입자를 혼합하여 MMM 막 제조 시 단일 고분자 막보다 수소 분리 성능 및 내구성에 큰 영향을 미친 것을 확인하였다. 본 총설은 향후 효율적인 수소 에너지 생산을 위해 필요한 수소 분리막으로서 PBI 소재의 가능성을 확인하였으며, 향후 수소 분리막 연구를 위해 PBI 소재가 어떤 영향을 미치는지에 대한 기본적인 이해를 위한 토대를 마련했다고 생각된다.

감 사

이 연구는 2020년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(10080703). 이 논문은 2019년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2019M3E6A1064797).

References

1. A. Midilli, M. Ay, I. Dincer, and M. A. Rosen, On hydrogen and hydrogen energy strategies I : Current status and needs, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **9**, 255-271 (2005).
2. S. K. Ngoh and D. Njomo, An overview of hydrogen gas production from solar energy, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **16**, 6782-6792 (2012).
3. R. Navarro, M. Pena, and J. Fierro, Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass, *Chem. Rev.*, **107**, 3952-3991 (2007).
4. X. Li, R. Singh, K. Dudeck, K. Berchtold, and B. Benicewicz, Influence of polybenzimidazole main chain structure on H₂/CO₂ separation at elevated temperatures, *J. Membr. Sci.*, **461**, 59-68 (2014).
5. N. Brandon and Z. Kurban, Clean energy and the hydrogen economy, *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, **375**, 1-17 (2017).
6. M. Ball and M. Weeda, The hydrogen economy - Vision or reality?, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 7903-7919 (2015).
7. A. H. Asanoglu, I. Demirci, and A. Secer, Hydrogen production by gasification of Kenaf under subcritical liquid-vapor phase conditions, *Int. J. Hydrogen Energy*, **4**, 14127-14136 (2019).
8. O. Ozcan and A. Akin, Thermodynamic analysis of methanol steam reforming to produce hydrogen for HT-PEMFC: An optimization study, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 14117-14126 (2019).
9. G. Solowski, M. Shalaby, H. Abdallah, A. Shaban, and A. Cenian, Production of hydrogen from biomass and its separation using membrane technology, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **82**, 3152-3167 (2018).
10. Y. Li and T. Chung, Highly selective sulfonated polyethersulfone (SPES)-based membranes with transition metal counterions for hydrogen recovery and natural gas separation, *J. Membr. Sci.*, **308**, 128-135 (2008).
11. S. Sircar and T. Golden, Separation science and technology puri-

- fication of hydrogen by pressure swing, *Sep. Sci. Technol.*, **35**, 667-687 (2000).
12. S. Sircar, Production of hydrogen and ammonia synthesis gas by pressure swing adsorption, *Sep. Sci. Technol.*, **25**, 1087-1099 (1990).
 13. S. Sircar and W. Kratz, Simultaneous production of hydrogen and carbon dioxide from steam reformer off-gas by pressure swing adsorption, *Sep. Sci. Technol.*, **23**, 2397-2415 (1988).
 14. B. Wang, R. Zhou, L. Yu, L. Qiu, X. Zhi, and X. Zhang, Evaluation of mass transfer correlations applying to cryogenic distillation process with non-equilibrium model, *Cryogenics*, **97**, 22-30 (2019).
 15. A. Yousef, W. El-Maghlany, Y. Eldrainy, and A. Attia, New approach for biogas purification using cryogenic separation and distillation process for CO₂ capture, *Energy*, **156**, 328-351 (2018).
 16. R. Bhattacharyya, K. Bhanja, and S. Mohan, Simulation studies of the characteristics of a cryogenic distillation column for hydrogen isotope separation, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 5003-5018 (2016).
 17. C. Tarun, E. Croiset, P. Douglas, M. Gupta, and M. Chowdhury, Techno-economic study of CO₂ capture from natural gas based hydrogen plants, *Int. J. Greenh. Gas Control*, **1**, 55-61 (2007).
 18. G. Ji and M. Zhao, Membrane separation technology in carbon capture, In: Y. Yun (ed), *Recent Advances in Carbon Capture and Storage*, 59-90, InTechOpen, London, UK (2017).
 19. G. Bernado, T. Araujo, T. Silva Lopes, J. Sousa, and A. Mendes, Recent advances in membrane technologies for hydrogen purification, *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 7313-7338 (2020).
 20. E. Lasseguette and M. Ferrari, Polymer membranes for sustainable gas separation, In: G. Szekeley and A. Livingston (eds), *Sustainable Nanoscale Engineering: From Materials Design to Chemical Processing*, 265-296, Elsevier, Amsterdam, the Netherlands (2019).
 21. P. S. Puri, *Membrane Engineering for the Treatment of Gases: Volume 1: Gas-Separation Problems With Membranes*, E. Drioli and G. Barbieri, 215-243, Royal Society of Chemistry (2011).
 22. Gas separation membrane market, by type, application and region-grow prospects and competitive analysis, 2016-2024, *Credence Research* (2017).
 23. X. Huang, H. Yao, Z. Cheng, and Y. Chen, Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion: Hydrogen Production, Storage, and Utilization, S. Bashir and J. L. Liu, 85-112, *Mater. Sci.* (2017).
 24. J. O. Wan, H. C. Park, and Y. S. Gang, Polymeric gas separation membranes, *Polymer Science and Technology*, **10**, 170-178 (1999).
 25. E. S. Ryi and J. S. Park, Research trend of Pd-based hydrogen membrane, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 46-53 (2011).
 26. S. K. Ryi, *The Study of Pd-Cu-Ni Ternary Alloyed Hydrogen Membranes Deposited on Porous Nickel Supports*, PhD Dissertation, Korea University, Korea (2007).
 27. E. H. Back, Pre-combustion CO₂ capture technology, *News & Information for Chemical Engineers*, **2**, 151-155 (2009).
 28. K. A. Berchtold, R. P. Singh, K. W. Dudeck, G. J. Dahe, C. F. Welch, and D. Yang, High-temperature polymer-based membrane systems for pre-combustion CO₂ capture, *Los Alamos National Laboratory, NETL CCT*, **10**, 1-37 (2012).
 29. K. Berchtold, R. Singh, J. Young, and K. Dudeck, Polybenzimidazole composite membranes for high temperature synthesis gas separations, *J. Membr. Sci.*, **415**, 265-270 (2012).
 30. T. Merkel, M. Zhou, and R. Baker, Carbon dioxide capture with membranes at an IGCC power plant, *J. Membr. Sci.*, **389**, 441-450 (2012).
 31. S. H. Han, J. E. Lee, K. H. Lee, H. B. Park, and Y. M. Lee, Highly gas permeable and microporous polybenzimidazole membrane by thermal rearrangement, *J. Membr. Sci.*, **357**, 143-151 (2010).
 32. X. Li, R. Singh, K. Dudeck, and K. Berchtold, Influence of polybenzimidazole main chain structure on H₂/CO₂ separation at elevated temperatures, *J. Membr. Sci.*, **461**, 59-68 (2014).
 33. H. Kita, *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, Y. Yampolskii, I. Pinnau and B. D. Freeman, 337-354, John Wiley & Sons (2006).
 34. J. Wijmans and R. Baker, The solution-diffusion model: A review, *J. Membr. Sci.*, **107**, 1-21 (1995).
 35. L. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *J. Membr. Sci.*, **62**, 165-185 (1991).
 36. S. Wang, X. Li, H. Wu, Z. Tian, Q. Xin, G. He, D. Peng, S. Chen, Y. Yin, Z. Jiang, and M. Guiver, Advances in high permeability polymer-based membrane materials for CO₂ separations, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 1863-1890 (2016).
 37. T. Ward and T. Dao, Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes, *J. Membr. Sci.*, **153**, 211-213 (1999).
 38. Z. Tao, L. Yan, J. Qiao, B. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, A review of advanced proton-conducting materials for hydrogen separation, *Prog. Mater. Sci.*, **74**, 1-50 (2015).
 39. U. Balachandran, T. Lee, L. Chan, S. Song, J. Picciolo, and S. Dorris, Hydrogen separation by dense cermet membranes, *Fuel*, **85**, 150-155 (2006).
 40. X. Chen, N. Tien-Binh, S. Kaliaguine, and D. Rodrigue, Polyimide membranes for gas separation: Synthesis, processing and properties, in C. Murphy (ed), *Polyimides Synthesis, Applications and Research*, 1-71, Nova Sciences Publishers, Hauppauge, New York, USA (2016).
 41. J. N. Barsema, G. C. Kapantaidakis, N. Vegt, G. Koops, and M. Wessling, Preparation and characterization of highly selective dense and hollow fiber asymmetric membranes based on BTDA-TDI/MDI co-polyimide, *J. Membr. Sci.*, **216**, 195-205 (2003).
 42. Q. Song, S. Nataraj, M. Roussanova, J. Tan, D. Hughes, W. Li, P. Bourgoin, M. Alam, A. Cheetham, S. Al-Muhtaseb, and E. Sivaniab, Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 8359-8369 (2012).
 43. M. Djebbaou, Q. Nguyen, R. Clement, and Y. Germain, Pervaporation of aqueous ester solutions through hydrophobic poly(ether-block-amide) copolymer membranes, *J. Membr. Sci.*, **146**, 125-133 (1998).
 44. M. Rezac and T. John, Correlation of penetrant transport with polymer free volume: Additional evidence from block copolymers, *Polymer*, **39**, 599-603 (1998).
 45. S. Reijerkerk, Polyether based block copolymer membranes for CO₂ separation, Ipskamp Drukkers B. V., Enschede, The Netherlands (2010).
 46. J. H. Kim, S. Y. Ha, and Y. M. Lee, Gas permeation of poly(amide-6-b-ethylene oxide) copolymer, *J. Membr. Sci.*, **190**, 179-193 (2001).
 47. H. Vogel and C. Marvel, Polybenzimidazoles, new thermally stable polymers, *J. Polym. Sci.*, **50**, 511-539 (1961).
 48. S. Qing, W. Huang, and D. Yan, Synthesis and characterization of thermally stable sulfonated polybenzimidazoles, *Eur. Polym. J.*,

- 41, 1589-1595 (2005).
49. Y. Tsur, H. H. Levine, and M. Levy, Effects of structure on properties of some new aromatic-aliphatic polybenzimidazoles, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **12**, 1515-1529 (1974).
 50. S. Sivaram, The history of polymers: The origins and the growth of a science, 1-55, National Laboratory, India (1937).
 51. H. Vogel and C. Marvel, Polybenzimidazoles, new thermally stable polymers, *J. Polym. Sci.*, **50**, 511-539 (1961).
 52. H. Vogel and C. Marvel Polybenzimidazoles. II, *J. Polym. Sci. Part. A*, **1**, 1531-1541 (1963).
 53. L. Xiao, H. Zhang, E. Scanlon, L. Ramanathan, E.-W. Choe, D. Rogers, T. Apple, and B. Benicewicz, High-temperature polybenzimidazole fuel cell membranes via a sol-gel process, *Chem. Mater.*, **17**, 5328-5333 (2005).
 54. E. K. Kim, S. Y. Lee, S. Y. Nam, S. J. Yoo, J. Y. Kim, J. H. Jang, D. Henkensmeier, H. J. Kim, and J. C. Lee, Synthesis of high molecular weight polybenzimidazole using a highly pure monomer under mild conditions, *Polym. Int.*, **66**, 1812-1818 (2017).
 55. J. Higgins and C. Marvel, Benzimidazole polymers from aldehydes and tetraamines, *J. Polym. Sci. A1*, **8**, 171-177 (1970).
 56. K. Fishel, A. Gullledge, A. Pingitore, J. Hoffman, W. Steckle, and B. Benicewicz, Solution polymerization of polybenzimidazole, *Polym. Sci. A1*, **54**, 1795-1802 (2016).
 57. D. Gopalakrishnan, R. Anbazhagan, and K. Aravindhan, Comfort properties of Polybenzimidazole fiber, *Text. Res. J.*, **48**, 31-35 (2006).
 58. K. Wang, Q. Yang, T. Chung, and R. Rajagopalan, Enhanced forward osmosis from chemically modified polybenzimidazole (PBI) nanofiltration hollow fiber membranes with a thin wall, *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 1577-1584 (2009).
 59. E. Strauss, Strength of polybenzimidazole and phenolic laminate-to-metal joints, *Polym. Eng. Sci.*, **6**, 24-29 (1966).
 60. J. Lobato, P. Canizares, M. Rodrigo, J. Linares, and J. Aguilar, Improved polybenzimidazole films for H₃PO₄-doped PBI-based high temperature PEMFC, *J. Membr. Sci.*, **306**, 47-55 (2007).
 61. S. K. Kim, K. H. Kim, J. O. Park, K. Kim, T. Ko, S. W. Choi, C. Pak, H. Chang, and J. C. Lee, Highly durable polymer electrolyte membranes at elevated temperature: Cross-linked copolymer structure consisting of poly(benzoxazine) and poly(benzimidazole), *J. Power Sources*, **226**, 346-353 (2013).
 62. I. Valtcheva, S. Kumbharkar, J. Kim, and Y. Bhole, Beyond polyimide: Crosslinked polybenzimidazole membranes for organic solvent nanofiltration (OSN) in harsh environments, *J. Membr. Sci.*, **457**, 62-72 (2014).
 63. K. Berchtold, R. Singh, J. Young, and K. Dudeck, Polybenzimidazole composite membranes for high temperature synthesis gas separations, *J. Membr. Sci.*, **415**, 265-270 (2012).
 64. S. Kumbharkar, Y. Liu, and K. Li, High performance polybenzimidazole based asymmetric hollow fibre membranes for H₂/CO₂ separation, *J. Membr. Sci.*, **375**, 231-240 (2011).
 65. D. Pesiri, B. Jorgensen, and R. Dye, Thermal optimization of polybenzimidazole meniscus membranes for the separation of hydrogen, methane, and carbon dioxide, *J. Membr. Sci.*, **218**, 11-18 (2003).
 66. A. L. Gullledge, *Advancements in the design, Synthesis, and Application of Polybenzimidazoles*, PhD Dissertation, University of South Carolina, Clumbia (2014).
 67. J. Higgins and C. Marvel, Benzimidazole polymers from aldehydes and tetraamines, *J. Polym. Sci. A1*, **8**, 171-177 (1970).
 68. E. K. Kim, S. Y. Lee, S. Y. Nam, S. J. Yoo, J. Y. Kim, J. H. Jang, D. Henkensmeier, H. J. Kim, and J. C. Lee, Synthesis of high molecular weight polybenzimidazole using a highly pure monomer under mild conditions, *Polym. Int.*, **66**, 1812-1818 (2017).
 69. K. Fishel, A. Gullledge, A. Pingitore, J. Hoffman, W. Steckle, and B. Benicewicz, Solution polymerization of polybenzimidazole, *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **54**, 1795-1802 (2016).
 70. M. K. Jeong and S. Y. Nam, Reviews on preparation and membrane applications of polybenzimidazole polymers, *Membr. J.*, **26**, 253-265 (2016).
 71. D. Mecerreyes, H. Grande, O. Miguel, and E. Ochoteco, Porous polybenzimidazole membranes doped with phosphoric acid: Highly proton-conducting solid electrolytes, *Chem. Mater.*, **16**, 604-607 (2004).
 72. S. Kumbharkar, Y. Liu, and K. Li, High performance polybenzimidazole based asymmetric hollow fibre membranes for H₂/CO₂ separation, *J. Membr. Sci.*, **375**, 231-240 (2011).
 73. K. Wang and T. Chung, Polybenzimidazole nanofiltration hollow fiber for cephalixin separation, *AIChE J.*, **59**, 215-228 (2012).
 74. G. Dong, H. Li, and V. Chen, Factors affect defect-free Matrimid[®] hollow fiber gas separation performance in natural gas purification, *J. Membr. Sci.*, **353**, 17-27 (2010).
 75. M. Donohum, B. Minhas, and S. Y. Lee, Permeation behavior of carbon dioxide-methane mixtures in cellulose acetate membranes, *J. Membr. Sci.*, **42**, 197-214 (1989).
 76. K. Wang, T. Chung, and J. Qin, Polybenzimidazole (PBI) nanofiltration hollow fiber membranes applied in forward osmosis process, *J. Membr. Sci.*, **300**, 6-12 (2007).
 77. Y. S. Lee, J. H. Shim, and J. Y. Suh, A finite outlet volume correction to the time lag method: The case of hydrogen permeation through V-alloy and Pd membranes, *J. Membr. Sci.*, **585**, 253-259 (2019).
 78. Y. Liu, R. Wang, and T. Chung, Chemical cross-linking modification of polyimide membranes for gas separation, *J. Membr. Sci.*, **189**, 231-239 (2001).
 79. S. Kumbharkar, P. Karadkar, and U. Kharul, Enhancement of gas permeation properties of polybenzimidazoles by systematic structure architecture, *J. Membr. Sci.*, **286**, 161-169 (2006).
 80. S. Kumbharkar and U. Kharul, Investigation of gas permeation properties of systematically modified polybenzimidazoles by N-substitution, *J. Membr. Sci.*, **357**, 134-142 (2010).
 81. K. Berchtold, R. Singh, J. Young, and K. Dudeck, Polybenzimidazole composite membranes for high temperature synthesis gas separations, *J. Membr. Sci.*, **415**, 265-270 (2012).
 82. X. Li, R. Singh, K. Dudeck, K. Berchtold, and B. Benicewicz, Influence of polybenzimidazole main chain structure on H₂/CO₂ separation at elevated temperatures, *J. Membr. Sci.*, **461**, 59-68 (2014).
 83. R. Singh, X. Li, K. Dudeck, and B. Benicewicz, Polybenzimidazole based random copolymers containing hexafluoroisopropylidene functional groups for gas separations at elevated temperatures, *Polymer*, **119**, 134-141 (2017).
 84. L. Robeson, The upper bound revisited, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390-400 (2008).
 85. K. H. Kim, S. W. Choi, J. O. Park, S. K. Kim, M. Y. Lim, K. H. Kim, T. Ko, and J. C. Lee, Proton conductive cross-linked benzoxazine-benzimidazole copolymers as novel porous substrates for reinforced pore-filling membranes in fuel cells operating at high temperatures, *J. Membr. Sci.*, **536**, 76-85 (2017).

86. I. Valtcheva, P. Marchetti, and A. Livingston, Crosslinked polybenzimidazole membranes for organic solvent nanofiltration (OSN): Analysis of crosslinking reaction mechanism and effects of reaction parameters, *J. Membr. Sci.*, **493**, 568-579 (2015).
87. J. Mchattie, W. Koros, and D. Paul, Gas transport properties of polysulphones: 2. Effect of bisphenol connector groups, *Polymer*, **32**, 2618-2625 (1991).
88. N. Jusoh, Y. Yeong, K. Lau, and A. Shzriff, Mixed matrix membranes comprising of ZIF-8 nanofillers for enhanced gas transport properties, *Procedia. Eng.*, **148**, 1259-1265 (2016).
89. H. Lin, E. Wagner, B. Freemane, L. Toy, and R. Gupta, Plasticization-enhanced hydrogen purification using polymeric membranes, *Science*, **311**, 639-642 (2006).
90. B. Freeman, Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes, *Macromolecules*, **32**, 375-380 (1999).
91. A. Naderi, A. Tashvigh, and T. Chung, H₂/CO₂ separation enhancement via chemical modification of polybenzimidazole nanostructure, *J. Membr. Sci.*, **572**, 343-349 (2019).
92. P. Li, Z. Wang, Z. Qiao, Y. Liu, X. Cao, W. Li, J. Wang, and S. Wang, Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification, *J. Membr. Sci.*, **495**, 130-168 (2015).
93. D. D'Alessandro, B. Smit, and J. Long, Carbon dioxide capture: Prospects for new materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 6058-6082 (2010).
94. B. Low, Y. Xizo, T. Chung, and Y. Liu, Simultaneous occurrence of chemical grafting, cross-linking, and etching on the surface of polyimide membranes and their impact on H₂/CO₂ separation, *Macromolecules*, **41**, 1297-1309 (2008).
95. H. Lin, Integrated membrane material and process development for gas separation, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **4**, 54-61 (2014).
96. A. Naderi, A. Tashvigh, T. Chung, M. Weber, and C. Maletzko, Molecular design of double crosslinked sulfonated polyphenylsulfone/polybenzimidazole blend membranes for an efficient hydrogen purification, *J. Membr. Sci.*, **563**, 726-733 (2018).
97. A. Naderi, T. Chung, M. Weber, and C. Maletzko, High performance dual-layer hollow fiber membrane of sulfonated polyphenylsulfone/polybenzimidazole for hydrogen purification, *J. Membr. Sci.*, **591**, 117292 (2019).
98. L. Zhu, M. Swihart, and H. Lin, Tightening polybenzimidazole (PBI) nanostructure via chemical cross-linking for membrane H₂/CO₂ separation, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 19914-19923 (2017).
99. Y. Wang, S. H. Goh, and T. Chung, Miscibility study of Torlon[®] polyamide-imide with Matrimid[®] 5218 polyimide and polybenzimidazole, *Polymer*, **48**, 2901-2909 (2007).
100. O. David, D. Gorri, A. Urriaga, and I. Ortiz, Mixed gas separation study for the hydrogen recovery from H₂/CO/N₂/CO₂ post combustion mixtures using a Matrimid membrane, *J. Membr. Sci.*, **378**, 359-368 (2011).
101. E. Foldes, E. Fekete, F. Karasz, and B. Pukanszky, Interaction, miscibility and phase inversion in PBI/PI blends, *Polymer*, **41**, 975-983 (2000).
102. P. Musto, F. Karasz, and W. Macknight, Hydrogen bonding in polybenzimidazole/poly (ether imide) blends: A spectroscopic study, *Macromolecules*, **24**, 4762-4769 (1991).
103. S. Hosseini, M. Teoh, and T. Chung, Hydrogen separation and purification in membranes of miscible polymer blends with interpenetration networks, *Polymer*, **49**, 1594-1603 (2008).
104. N. Panapitiya, S. Wijenayake, D. Nguyen, C. Karunaweera, Y. Huang, K. Balkus, I. Musselman, and J. Ferraris, Compatibilized immiscible polymer blends for gas separations, *Materials*, **9**, 1-23 (2016).
105. A. Naderi, A. Tashvigh, T. Chung, M. Weber, and C. Maletzko, Molecular design of double crosslinked sulfonated polyphenylsulfone/polybenzimidazole blend membranes for an efficient hydrogen purification, *J. Membr. Sci.*, **563**, 726-733 (2018).
106. H. Suhaimi, L. Peng, and A. Ahmad, Hydrogen purification using polybenzimidazole mixed matrix membrane with palladium nanoparticles stabilized by polyethylene glycol, *Chem. Eng. Technol.*, **40**, 631-638 (2017).
107. R. Singh, X. Li, K. Dudeck, B. Benicewicz, and K. Berchtold, Polybenzimidazole based random copolymers containing hexafluoroisopropylidene functional groups for gas separations at elevated temperatures, *Polymer*, **119**, 134-141 (2017).
108. J. Moon, A. Bridge, C. D'Ambra, B. Freeman, and D. Paul, Gas separation properties of polybenzimidazole/thermally-rearranged polymer blends, *J. Membr. Sci.*, **582**, 182-193 (2019).
109. T. Su, I. Ball, J. Conklin, S. Huang, R. Larson, S. Nguyen, B. Lew, and R. Kener, Polyaniline/polyimide blends for pervaporation and gas separation studies, *Synth. Met.*, **84**, 801-802 (1997).
110. J. Lainez, B. Zornoza, M. Carta, R. Evans, N. Mckeown, C. Tellez, and J. Coronas, Hydrogen separation at high temperature with dense and asymmetric membranes based on PIM-EA(H₂)-TB/PBI blends, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 16909-16916 (2018).
111. T. Yang, G. Shi, and T. Chung, Symmetric and asymmetric zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs)/polybenzimidazole (PBI) nanocomposite membranes for hydrogen purification at high temperatures, *Adv. Energy. Mater.*, **2**, 1358-1367 (2012).
112. T. Yang and T. Chung, Room-temperature synthesis of ZIF-90 nanocrystals and the derived nano-composite membranes for hydrogen separation, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 6081-6090 (2013).
113. G. Shi, H. Chen, Y. Jean, and T. Chung, Sorption, swelling, and free volume of polybenzimidazole (PBI) and PBI/zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) nano-composite membranes for pervaporation, *Polymer*, **54**, 774-783 (2013).
114. J. Lainez, B. Zornoza, C. Tellez, and J. Coronas, On the chemical filler-polymer interaction of nano- and micro-sized ZIF-11 in PBI mixed matrix membranes and their application for H₂/CO₂ separation, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 14334-14341 (2016).
115. S. Y. Kong, D. H. Kim, D. Henkensmeier, H. J. Kim, H. C. Ham, J. Han, S. P. Yoon, C. W. Yoon, and S. H. Choi, Ultrathin layered Pd/PBI-HFA composite membranes for hydrogen separation, *Sep. Purif. Technol.*, **179**, 486-493 (2017).
116. E. Favre, *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, E. Drioli, L. Giomo, E. Fontananova, 159-167, Elsevier (2017).
117. M. Maarefian, S. Bandehali, S. Azami, H. Sanaeepur, and A. Moghadassi, Hydrogen recovery from ammonia purge gas by a membrane separator: A simulation study, *Int. J. Energ. Res.*, **43**, 8217-8229 (2019).
118. H. Z. Chen and T. Chung, CO₂-selective membranes for hydrogen purification and the effect of carbon monoxide (CO) on its gas separation performance, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 6001-6011 (2012).
119. S. Hosseini, M. Omidkhan, A. Moghaddam, V. Pirouzfard, W. Krantz, and N. Tan, Enhancing the properties and gas separation performance of PBI-polyimides blend carbon molecular sieve membranes via optimization of the pyrolysis process, *Sep. Purif. Technol.*, **122**, 278-289 (2014).

120. B. Freeman, Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes, *Macromolecules*, **32**, 375-380 (1999).
121. H. B. Park, C. H. Jung, Y. M. Lee, A. Hill, S. Pas, S. Mudie, E. Wagner, B. Freeman, and D. Cookson, Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions, *Science*, **318**, 254-257 (2007).
122. M. Omidvar, H. Nguyen, L. Huang, C. Doherty, A. Hill, C. Stafford, X. Feng, M. Swihart, and H. Lin, Polybenzimidazole-derived carbon molecular sieve membranes with "Hourglass" nanostructures achieving H₂/CO₂ separation properties above upper bounds, *J. Chem. Inf. Model.*, **53**, 1-19 (2019).
123. M. Rungta, G. Wenz, C. Zhang, L. Xu, W. Qiu, and J. Adams, Carbon molecular sieve structure development and membrane performance relationships, *Carbon*, **115**, 237-248 (2017).
124. S. Hosseini and T. Chung, Carbon membranes from blends of PBI and polyimides for N₂/CH₄ and CO₂/CH₄ separation and hydrogen purification, *J. Membr. Sci.*, **328**, 174-185 (2009).
125. J. Francisco, J. Garcia, M. Bastarrachea, D. Paul, B. Freeman, and M. Vega, CMS membranes from PBI/PI blends: Temperature effect on gas transport and separation performance, *J. Membr. Sci.*, **597**, 117703 (2020).
126. V. Giel, Z. Moravkova, J. Peter, and M. Trchova, Thermally treated polyaniline/polybenzimidazole blend membranes: Structural changes and gas transport properties, *J. Membr. Sci.*, **537**, 315-322 (2017).
127. W. Jiao, Y. Ban, Z. Shi, X. Jiang, Y. Li, and W. Yang, Gas separation performance of supported carbon molecular sieve membranes based on soluble polybenzimidazole, *J. Membr. Sci.*, **533**, 1-10 (2017).
128. D. Weinkauff and D. Paul, Gas transport properties of thermotropic liquid-crystalline copolyesters. II. The effects of copolymer composition, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, **30**, 837-349 (1992).
129. G. Illing, K. Hellgardt, M. Schonert, R. Wakeman, and A. Jungbauer, Towards ultrathin polyaniline films for gas separation, *J. Membr. Sci.*, **253**, 199-208 (2005).
130. M. Rezac and B. Schöberl, Transport and thermal properties of poly(ether imide)/acetylene-terminated monomer blends, *J. Membr. Sci.*, **156**, 211-222 (1999).
131. A. Tashvigh, Y. Feng, M. Weber, C. Maletzko, and T. Chung, 110th anniversary: Selection of cross-linkers and cross-linking procedures for the fabrication of solvent-resistant nanofiltration membranes: A review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**, 10678-10691 (2019).
132. D. Xing, S. Chan, and T. Chung, The ionic liquid [EMIM]OAc as a solvent to fabricate stable polybenzimidazole membranes for organic solvent nanofiltration, *Green Chem.*, **16**, 1383-1392 (2014).
133. T. H. Kim, T. W. Lim, and J. C. Lee, High-temperature fuel cell membranes based on mechanically stable para-ordered polybenzimidazole prepared by direct casting, *J. Power Sources*, **172**, 172-179 (2007).
134. H. Sun, C. Xie, H. Chen, and S. Almheiri, A numerical study on the effects of temperature and mass transfer in high temperature PEM fuel cells with ab-PBI membrane, *Appl. Energy*, **160**, 937-944 (2015).
135. S. Angione, P. Righetti, E. Quartarone, E. Dilena, P. Mustarelli, and A. Magistris, Novel aryloxy-polybenzimidazoles as proton conducting membranes for high temperature PEMFCs, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 7174-7182 (2011).
136. A. Carollo, E. Quartarone, C. Tomasi, P. Mustarelli, F. Belotti, A. Magistris, F. Maestroni, M. Parachini, L. Garlaschelli, and P. Righetti, Developments of new proton conducting membranes based on different polybenzimidazole structures for fuel cells applications, *J. Power Sources*, **160**, 175-180 (2006).
137. D. Henkensmeier, H. Cho, M. Brela, A. Michalak, A. Dyck, W. Germer, N. Duong, J. H. Jang, H. J. Kim, N. S. Woo, and T. H. Lim, Anion conducting polymers based on ether linked polybenzimidazole (PBI-OO), *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 2842-2853 (2014).
138. S. Singha, T. Jana, J. Modestra, A. Kumar, and S. Mohan, Highly efficient sulfonated polybenzimidazole as a proton exchange membrane for microbial fuel cells, *J. Power Sources*, **317**, 143-152 (2016).
139. X. Glipa, M. Haddad, D. Jones, and J. Roziere, Synthesis and characterisation of sulfonated polybenzimidazole: A highly conducting proton exchange polymer, *Solid State Ionics*, **97**, 323-331 (1997).
140. S. W. Chuang and S. L. Hsu, Synthesis and properties of a new fluorine-containing polybenzimidazole for high-temperature fuel-cell applications, *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **44**, 4508-4513 (2005).
141. L. Xiao, H. Zahag, T. Jana, E. Scanlon, R. Chen, E. Choe, L. Ramanathan, S. Yu, and B. Benicewicz, Synthesis and characterization of pyridine-based polybenzimidazoles for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell applications, *Fuel Cells*, **5**, 287-295 (2005).
142. M. Geormezi, V. Deimede, N. Gourdoupi, N. Triantafyllopoulos, S. Neophytides, and J. K. Kallitsis, Novel pyridine-based poly(ether sulfones) and their study in high temperature PEM fuel cells, *Macromolecules*, **41**, 9051-9056 (2008).
143. Z. Yang and F. Luo, Pt nanoparticles deposited on dihydroxy-polybenzimidazole wrapped carbon nanotubes shows a remarkable durability in methanol electro-oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 507-514 (2017).
144. X. Li, X. Chen, and B. Benicewicz, Synthesis and properties of phenylindane-containing polybenzimidazole (PBI) for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs), *J. Power Sources*, **243**, 796-804 (2013).
145. S. G. Lee, C. Y. Han, Y. S. Seo, J. H. Lee, and B. S. Seo, Shell-and tube type reactor for reforming natural gas and method for producing syngas or hydrogen gas using the same, *KR Patent* 10-2016-0047386 (2016).
146. D. J. Kang, H. W. Park, M. S. Jang, and J. H. Sang, Hydrogen industry: the dawn of the hydrogen economy, *Research Color Series#9, Hyundai Motor Group*, 13-22 (2020).

Authors

Ji Hyeon Kim; M.Sc., Ph.D Student, Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea; rlgus5979@naver.com

Kihyun Kim, Ph.D., Professor, Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea; kihyun@gnu.ac.kr

Sang Yong Nam, Ph.D., Professor, Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea; walden@gnu.ac.kr