

충진물로 PEI-GO@ZIF-8를 사용한 PEBAX 혼합막의 CO₂ 분리 성능

이 은 선* · 홍 세 령** · 이 현 경*,†

*상명대학교 화공신소재학과, **상명대학교 계당교양교육원
(2022년 12월 19일 접수, 2023년 1월 11일 수정, 2023년 1월 12일 채택)

CO₂ Separation Performance of PEBAX Mixed Matrix Membrane Using PEI-GO@ZIF-8 as Filler

Eun Sun Yi*, Se Ryeong Hong**, and Hyun Kyung Lee*,†

*Department of Chemical Engineering and Materials Science, Sangmyung University, Seoul 03016, Korea

**Kyedang College of General Educations, Sangmyung University, Seoul 03016, Korea

(Received December 19, 2022, Revised January 11, 2023, Accepted January 12, 2023)

요약: 본 연구에서는 PEBAX 2533에 합성된 PEI-GO@ZIF-8의 함량을 달리 첨가하여 혼합막을 제조하고 N₂와 CO₂의 투과 특성을 연구하였다. PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 혼합막의 N₂ 투과도는 PEI-GO@ZIF-8 함량이 증가함에 따라 감소하였고, CO₂ 투과도는 PEI-GO@ZIF-8 함량에 따라 다른 경향을 보였는데 순수 PEBAX 막에서 PEI-GO@ZIF-8 0.1 wt%까지 CO₂ 투과도는 증가하다가 그 이후의 함량에서는 감소하였다. PEI-GO@ZIF-8 0.1 wt% 혼합막은 CO₂ 투과도 221.9 Barrer, CO₂/N₂ 선택도는 60.0으로, 제조된 혼합막들 중 CO₂ 투과도와 CO₂/N₂ 선택도가 향상되어 가장 높은 투과 특성을 보였고 Robeson upper-bound에 도달하는 결과를 얻었다. 이는 충진물이 PEBAX 내에 고루 분산되면서 CO₂와 친화적인 상호작용을 하는 GO의 -COOH, -O-, -OH 작용기와 PEI에 결합된 아민기 그리고 CO₂에 대해 gate-opening 현상이 일어나는 ZIF-8의 영향 때문이다.

Abstract: In this study, a mixed matrix membrane was prepared by varying the contents of PEI-GO@ZIF-8 synthesized in PEBAX 2533, and the permeation characteristics of N₂ and CO₂ were studied. The N₂ permeability of the PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 mixed matrix membrane decreased as the PEI-GO@ZIF-8 content increased, and the CO₂ permeability showed different trends depending on the PEI-GO@ZIF-8 content. The CO₂ permeability increased in pure PEBAX membrane up to PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 0.1 wt%, but decreased at the subsequent content. The PEI-GO@ZIF-8 0.1 wt% mixed matrix membrane had a CO₂ permeability of 221.9 Barrer and a CO₂/N₂ selectivity of 60.0, showing the highest permeation properties with improved CO₂ permeability and CO₂/N₂ selectivity among the prepared mixed matrix membrane and we obtained a result that reached the Robeson upper-bound. This is due to the -COOH, -O-, and -OH functional groups of GO and the amine group bonded to PEI, which interact friendly with CO₂, and the effect of ZIF-8, which causes gate-opening for CO₂ while the fillers are evenly dispersed in PEBAX.

Keywords: PEBAX, PEI-GO, ZIF-8, permeability, selectivity

1. 서론

현재 온실가스 농도의 증가로 지구 온난화가 심각해지고 있으며, 이로 인한 다양한 환경 문제가 발생하고 있어 전 세계적으로 주요 온실가스인 이산화탄소의 배

출을 감축하려는 노력이 진행되고 있다. 효율적인 이산화탄소의 분리를 위해 제시된 방법 중 고분자 막을 이용한 분리법은 공정 에너지가 비교적 적게 들고, 기계적 단순성, 작은 설치 공간 등으로 주목받고 있으나 기체의 투과도와 선택도가 서로 반비례하는 문제점을 지

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

니고 있다[1-4]. Mixed matrix membrane (MMM)은 고분자에 유기나 무기, 혹은 유기-무기 물질 등이 충전물로 사용되어 제조된 막으로, 이를 통해 기체 투과도와 선택도가 반비례하는 trade-off 현상을 극복할 수 있다 [5,6]. 이때 고분자 막에 충전물로 사용되는 물질로 carbon nanotube (CNT), silica, zeolite, metal-organic framework (MOF) 등이 많이 사용된다. 관련 문헌으로 Tseng 등[7]은 polyimide에 CNT를 첨가하여 기체 투과 성능을 분석하였는데 CNT 15 wt%를 첨가한 혼합막은 CO₂ 투과도가 866.6 Barrer, CO₂/N₂ 선택도는 4.1로 나타나 순수 polyimide 고분자막에 비해 향상된 투과 성능을 보였다. Ehsani 등[8]은 PEBAX 2533에 zeolite imidazolate frameworks-11 (ZIF-11)을 충전물로 하여 혼합막을 제조하고, CH₄, CO₂에 대한 기체 투과도 및 선택도를 구하였으며, ZIF-11 70 wt%에서 CO₂ 투과도는 402.89 Barrer, CO₂/CH₄ 선택도는 12.49로 순수 PEBAX 막보다 향상된 결과를 얻었다. Murali 등[9]은 PEBAX 1657에 4A zeolite을 첨가한 뒤 CO₂, N₂, CH₄, O₂의 기체 투과 성능을 분석하였고, 4A zeolite의 함량이 증가함에 따라 각 기체의 투과도는 증가하였으며, 4A zeolite 30 wt%일 때 CO₂ 투과도는 PEBAX 1657 단일막에 비해 2.79배 증가한 155.8 Barrer였으며, CO₂/CH₄ 선택도는 7.9, CO₂/N₂ 선택도는 12.9였다. 이외에도 고분자 내에 사용되는 충전물로 graphene oxide (GO)는 graphite를 산화시켜 얻을 수 있는데 탄소 원자의 안정한 sp² hybrid 판상 구조이고, 구조 표면에 고분자와의 친화성이 좋은 작용기를 가지고 있으며, 고분자에 GO를 혼입하여 막을 제조할 경우 기체 분자의 투과 경로를 증가시키는 barrier로써 작용한다. 이때 투과되는 기체 분자의 크기에 따라 분리가 가능한 특성을 보이거나 함량 증가에 따라 투과도가 감소하거나 응집되는 현상을 나타내기 때문에 적은 양이 제한적으로 사용된다[10-13]. Casadei 등이 발표한 문헌[12]에서도 PEBAX 2533에 GO를 0.02~1.0 wt% 범위로 첨가했을 때 순수 PEBAX 막에서 PEBAX/GO 0.02 wt%까지는 CO₂ 투과도가 증가하다가 그 이상의 함량에서는 barrier의 작용이 커지면서 감소한다고 하였다. 그러나 GO 표면에 존재하는 작용기(-O-, -COOH, -OH)는 우수한 반응성을 보이며 개질이 용이하다는 특징을 가지고 있기 때문에 기체 투과도가 감소하는 문제를 해결할 수 있다. 즉, GO 표면에 CO₂와 친화성이 높은 유·무기 물질을 접목할 경우 기체에 대한 용해도를 증가시킬 수

있어 CO₂의 선택적 분리 및 개선된 투과 성능을 얻을 수 있다. 일반적으로 충전물 개질에 사용되는 가지형 polyethylenimine (PEI)는 1, 2, 3차 아민이 포함된 벌크한 고분자로 그 중합도에 따라 고분자 사슬 길이가 달라진다는 특징이 있고, 이를 통해 GO와 결합하는 고분자의 비율을 조절할 수 있다. 또한 구조 내 존재하는 풍부한 아민기는 CO₂에 높은 친화도를 보이며, GO와 쉽게 반응하여 결합할 수 있고 가지 형태를 지니고 있어 유동성이 적기 때문에 효과적인 CO₂ 흡착이 가능하다[14-16]. Li 등[17]은 GO 표면에 PEI를 접목하여 충전물을 합성된 뒤 PEBAX 1657에 혼입하여 기체 투과 성능을 연구하였고, PEBAX/GO 막에 비해 PEBAX/PEI-GO 막의 CO₂ 투과도 및 CO₂/N₂ 선택도가 향상됨을 보고하였다. 또한 zeolite imidazole framework-8 (ZIF-8)은 금속 이온 또는 금속 클러스터와 유기 리간드가 결합한 다공성 물질인 MOF 종류의 하나로, Zn(II) 이온과 2-methylimidazole이 결합하여 이루어진 구조는 CO₂를 투과시키기에 적절한 기공 크기를 가지고 있으며, 기공 크기보다 큰 기체도 서로 간의 상호작용을 통해 흡착할 수 있는 것으로 알려져 있다[18,19]. Nafisi 등[20]은 PEBAX 2533에 ZIF-8을 혼입하여 혼합막을 제조한 뒤 N₂, O₂, CH₄, CO₂의 기체 투과 성능을 분석하였고, 25°C, 6 bar에서 PEBAX/ZIF-8 35 wt% 혼합막은 순수 PEBAX 막에 비해 특히 CO₂ 투과도가 4.32배 증가하여 CO₂ 투과도 1293 Barrer, CO₂/N₂ 선택도 32.3을 나타냈다. 그리고 위에서 언급한 CO₂에 대해 친화적인 성질을 갖는 ZIF-8과 GO의 시너지 효과를 얻기 위해 두 물질을 결합한 ZIF-8@GO를 고분자에 혼입하여 고분자 분리막의 투과 성능을 개선하기도 한다. 이때 ZIF-8@GO는 GO 표면에 존재하는 산소를 포함한 작용기에 ZIF-8의 Zinc 이온이 킬레이트 결합을 하고 이후 ZIF-8의 골격이 되는 2-methylimidazole이 도입되어 GO 표면에 ZIF-8이 성장하면서 형성된다고 한다[21,22]. 이에 관련한 문헌으로 Chen 등[21]은 P(PEGMA-co-DEAEMA-co-MMA) (PEDM)에 ZIF-8@GO를 합성하여 혼입한 다음 기체 투과 성능을 분석하였는데 PEDM/ZIF-8@GO 혼합막은 CO₂ 투과도 475 Barrer, CO₂/N₂ 선택도 58.2까지 증가하여 순수 PEDM 막보다 향상된 결과를 보였다.

기체 투과 분리막으로 사용되는 PEBAX는 polyether와 polyimide의 공중합체로, polyether와 polyimide의 종류 및 그 비율에 따라 다양한 물성 및 기체 투과 특

성을 갖는다. 본 연구에서는 polyether 비율이 80 wt%, polyimide 비율이 20 wt%로 비교적 높은 기체 투과도를 보이는 PEBAX 2533을 분리막의 기본 고분자 소재로 하였다. 그리고 GO를 PEI로 개질한 PEI-GO에 ZIF-8을 접목한 PEI-GO@ZIF-8을 합성한 다음 PEBAX 2533 내에 함량을 달리하여 PEBAX/PEI-GO @ZIF-8 혼합막을 제조하고, 이 혼합막을 통해 CO₂와 N₂의 투과 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

Poly(ether-block-amide) (PEBAX) 2533은 Arkema (프랑스) 사의 것을 사용하였으며, 용매인 isopropanol과 n-butanol은 (주) 대정화금 (국산) 사의 순도 99.5%, 99.0% 시약을 사용하였다. Graphene oxide (GO) 합성에 필요한 graphite flake는 Alfa Aesar (미국) 사의 순도 99.7%, 크기 325 mesh의 것을 사용하였고, 촉매인 potassium permanganate는 (주) 대정화금(국산) 사의 순도 99.5% 이상의 시약을 사용하였다. Hydrogen peroxide는 Alfa Aesar (미국) 사의 29~32 wt/wt%인 시약을 사용하였고, 용매인 sulfuric acid, phosphoric acid는 (주) 삼전화학(국산) 사의 순도 95%, 85%를 사용하였다. 세척 시 사용한 hydrochloric acid와 ethyl alcohol은 각각 (주) 삼전화학(국산) 사와 (주) 대정화금(국산) 사의 것을 사용하였고, 순도는 35~37%, 94.5%이다. PEI-GO 합성을 위해 사용된 PEI (polyethylenimine, branched)는 Sigma-Aldrich (독일) 사의 것으로, average M_w는 ~800, average M_n은 ~600이다. ZIF-8 형성을 위한 zinc nitrate hexahydrate와 2-methylimidazole은 Sigma Aldrich (미국) 사의 순도 99%+, 99%인 시약을 사용하였으며, 용매로 사용한 methyl alcohol은 Carlo Erba (프랑스) 사의 99.9% 시약을 사용하였다.

2.2. PEI-GO@ZIF-8의 합성

우선 graphite flake로 GO를 합성하고, 여기에 polyethylenimine을 사용하여 PEI-GO를 합성하였으며 이 과정은 이전 문헌[23]에 보고하였다. 그리고 합성된 PEI-GO 20 mg을 methanol 50 mL에 가하고 1시간 초음파 처리한 뒤 3시간 동안 교반한다. 그 후 zinc nitrate hexahydrate 148.75 mg을 용액에 넣고 30분간 초음파 처리한 뒤 4시간 교반하고, 2-methylimidazole

82.1 mg을 넣어 24시간 교반한다. 이후 3000 rpm, 30분간 원심분리하여 상층액을 버리고, methanol로 3회 세척한다. 생성물은 40°C에서 24시간 건조한다[14].

2.3. 혼합막 제조

PEBAX 2533을 isopropanol : n-butanol = 3 : 1 (wt/wt%) 혼합 용매에 넣어 3 wt%로 하고, 80°C에서 3시간 동안 가열하며 교반한다. 그리고 따로 고분자에 혼입할 PEI-GO@ZIF-8를 isopropanol : n-butanol = 3 : 1 (wt/wt%) 혼합 용매에 넣어 1시간 초음파 처리한 다음 상온에서 23시간 동안 교반한다. 이후 PEI-GO@ZIF-8를 분산시킨 용액에 PEBAX 2533 용액을 붓고 1시간 동안 초음파 처리한 뒤 상온에서 24시간 동안 교반한 다음 teflon dish에 붓고 80°C에서 24시간 건조한다.

2.4. 분석기기

X선 회절분석기(XRD)는 Bruker사(독일) D8 Advance를 사용하여 (1.2 kW, 2 θ = 0~50°, Cu-K α radiation (λ = 0.15406 nm)) 측정하였다. FE-SEM은 Hitachi사(일본) SU-8010과 JEOL사(일본) JSM-5600LV를 사용하여 합성된 입자와 막 단면을 관찰하였다. FT-IR 분석은 Bruker사(독일) Vertex 70을 이용하여 film 상태로 500~4,000 cm⁻¹ 범위에서 측정하였다. 열중량분석(TGA)의 경우는 TA Instruments 사(미국) DSC 2010을 사용하여 50~800°C 범위에서 scanning rate를 10 °C/min로 하여 무게 손실을 측정하였다. 기체 투과 측정은 SeptraTek사(국산) VPA-601로 측정하였다.

2.5. 기체 투과 측정

PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 혼합막의 기체 투과 실험은 3 kgf/cm², 25°C에서 진행되었고, 사용된 기체는 99.999% 순도의 N₂와 CO₂이다. 기체 투과 결과에 사용된 데이터 값은 거의 일정하게 나오는 5개의 값을 평균하여 취하였고, 혼합막들의 두께는 약 35~40 μ m이었다.

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

$$P = D \times S \quad (1)$$

선택도(α)는 다음 식에 의해 얻어진다.

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} = \left(\frac{S_i}{S_j} \right) \left(\frac{D_i}{D_j} \right) \quad (2)$$

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼합막의 구조와 특성

Fig. 1은 PEI-GO, ZIF-8, 그리고 PEI-GO@ZIF-8의 XRD spectrum을 4~50° 범위에서 나타낸 것이다. 우선 PEI-GO의 XRD 패턴에서 보면 PEI로 개질되기 전 기본이 되는 GO로 인해 5~9°에서 broad하면서 강한 피크를 나타냈다[23]. 그리고 PEI-GO@ZIF-8의 경우는 전체적으로 PEI-GO와 비슷한 XRD 패턴을 보이면서 $2\theta = 7.24^\circ, 10.29^\circ, 12.64^\circ, 14.61^\circ, 17.95^\circ$ 위치에서 작고 날카롭게 ZIF-8의 특징적인 피크[24]가 나타났으며 PEI-GO에 ZIF-8의 접목은 PEI-GO 결정질에는 큰 영향은 미치지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 PEI-GO, ZIF-8, PEI-GO@ZIF-8 그리고 PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 혼합막의 FT-IR 분석 결과이다. 우선 Fig. 2(a)를 보면 PEI-GO의 경우 amide bond (N-C=O)에 의한 피크가 1638 cm^{-1} 에서, amine기에 의한 피크가 1561 cm^{-1} 에서 나타났으며[14,25] PEI-GO가 잘 합성되었음을 이전 문헌[23]에 보고하였다. ZIF-8에서는 imidazole의 aromatic과 aliphatic C-H stretching에 의한 피크가 각각 3135 와 2929 cm^{-1} 에서, C=N stretching과 C-N stretching에 의한 피크가 각각 1584 cm^{-1} 과 1179 cm^{-1} 에서 나타났으며, Zn-O와 Zn-N에 의한 피크가 각각 754 cm^{-1} 와 699 cm^{-1} 에 나타났다[22,26]. PEI-GO@ZIF-8의 경우 PEI-GO 내의 amide bond(N-C=O)에 의한 피크가 1638 cm^{-1} 에서 나타났고, ZIF-8에서 보인 C-N, Zn-O, Zn-N에 의한 피크들이 나타나 합성된 PEI-GO@ZIF-8는 PEI-GO의 구조를 유지하면서 내부에 ZIF-8을 포함하고 있을 것으로 생각된다. Fig. 2(b)는 순수 PEBAX 막과 PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 혼합막의 FT-IR 분석 결과로, 순수 PEBAX 막의 경우 에스터기의 -C=O 피크가 1737 cm^{-1} 에서, -C-O-C 피크가 1112 cm^{-1} 에서, -N-H 피크가 3303 cm^{-1} 에서 나타났다[27]. 그리고 PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 혼합막의 경우는 거의 순수 PEBAX 막과 비슷한 패턴을 보이면서 PEI-GO@ZIF-8의 존재로 754 cm^{-1} 와 1003 cm^{-1} 에서 새로운 피크가 나타났다. 그 외의 다른 PEI-GO@ZIF-8의 특징적인 피크는 뚜렷하게 나타나지 않았는데 이는 피크의 세기가 너무 약해 PEBAX의 강한 피크들과 겹쳐졌기 때문

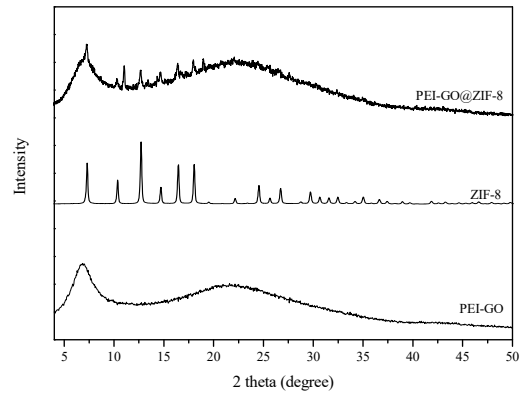


Fig. 1. XRD spectra of PEI-GO, ZIF-8, and PEI-GO@ZIF-8.

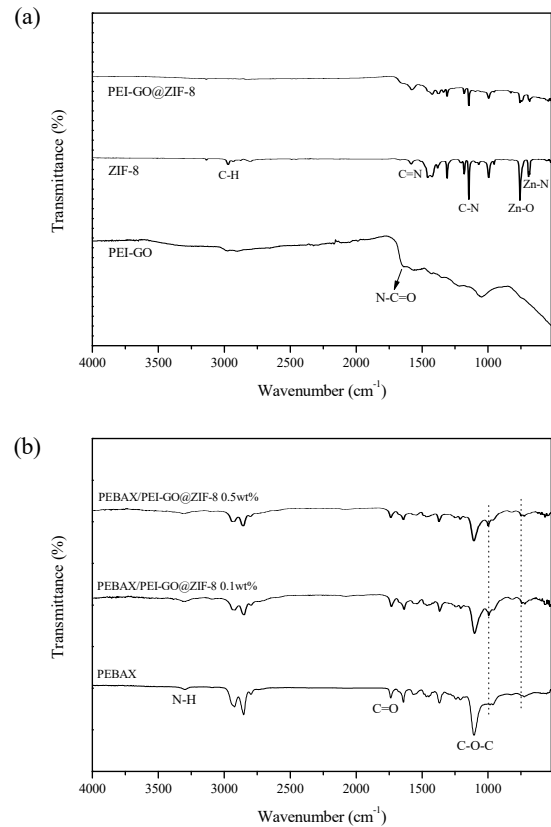


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) PEI-GO, ZIF-8, PEI-GO and (b) PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 mixed matrix membranes.

으로 생각된다.

Fig. 3은 PEI-GO, PEI-GO@ZIF-8과 PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 혼합막의 TGA 분석 결과를 나타낸 것이다. 우선 PEI-GO와 PEI-GO@ZIF-8의 TGA 곡선을 함께 보면, 150°C 부근까지 잔류하는 수분이 손실되면서 무게가 감소하고, $270\sim 450^\circ\text{C}$ 범위에서는 산소를 포함한

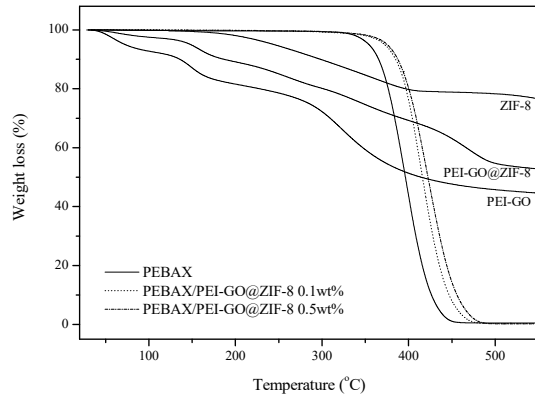


Fig. 3. TGA curves of PEI-GO, ZIF-8, PEI-GO@ZIF-8, and PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 mixed matrix membranes.

작용기 및 PEI 내의 아민기의 분해로 인해 계속적으로 무게 손실이 발생했으며[14,28], PEI-GO의 경우 450°C 이상의 온도에서는 대부분의 PEI가 분해되어 점차 무게 감소율이 줄어드는 현상을 보였으며, PEI-GO@ZIF-8의 경우는 450~570°C에서 급격한 무게 감소가 발생하였는데 이는 ZIF-8 내의 유기 리간드의 붕괴로 인한 것이다[29,30]. 그리고 전체적으로 PEI-GO@ZIF-8는 PEI-GO에 비해 더 높은 온도에서 비교적 완만한 무

게 감소를 보이면서 온도 증가에 따른 무게 감소율이 낮았는데 이는 PEI-GO에 ZIF-8을 접목함으로써 열적 안정성이 높아진 것으로 생각된다.

그리고 순수 PEBAX 막과 PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 혼합막의 TGA 곡선을 보면, 순수 PEBAX 막과 PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 0.1 wt%, PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 0.5 wt% 혼합막에서 급격히 무게 감소가 시작되는 온도는 각각 324°C, 338°C, 342°C이고, 무게 감소가 50% 진행된 지점에서의 온도는 각각 396°C, 415°C, 423°C로 혼합막들은 모두 순수 PEBAX 막보다 더 높은 온도에서 무게 감소가 일어났으며, 충전물인 PEI-GO@ZIF-8의 함량이 증가하면서 좀 더 높은 온도에서 무게 감소가 일어나 열적 안정성이 향상됨을 보였다. Chen 등[21]에 의해 보고된 문헌에서도 PEDM 내에 ZIF-8@GO를 혼입할 경우 고분자와 충전물 사이의 상호작용과 충전물의 높은 열 안정성 때문에 순수 PEDM보다 열적 안정성이 향상된다고 하였다.

Fig. 4(a)~(d)는 PEI-GO와 PEI-GO@ZIF-8 그리고 PEBAX/PEI-GO와 PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 혼합막들 중 대표적인 혼합막의 단면을 SEM 관찰한 것이다. Fig. 4(a)의 PEI-GO는 GO가 PEI에 의해 개질되어 다소

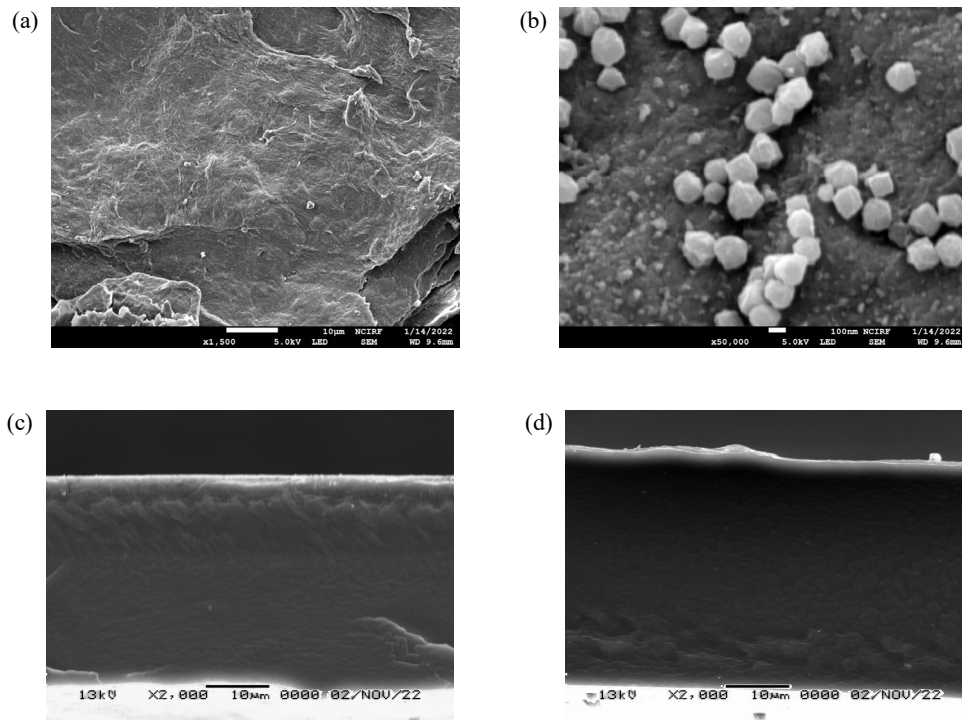


Fig. 4. SEM images of (a) PEI-GO and (b) PEI-GO@ZIF-8. SEM images of cross section of (c) PEBAX/PEI-GO 0.5 wt% and (d) PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 0.5 wt%.

거친 조직을 보이고 있으며, Fig. 4(b)의 PEI-GO@ZIF-8 은 PEI-GO 위에 ZIF-8 입자가 대략 100~250 nm 크기로 비교적 균일하게 성장하여 분포된 모습을 보이고 있다. Fig. 4(c)는 PEBAX/PEI-GO 0.5 wt% 혼합막으로 GO를 개질하기 위해 사용된 PEI와 PEBAX와의 호환성으로 균일하고 부드러운 막 조직을 보였고, Fig. 4(d)의 PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 0.5 wt% 혼합막은 ZIF-8의 영향으로 PEBAX/PEI-GO 혼합막보다 좀 더 치밀하고 거친 막 조직을 보였다.

Fig. 5는 PEI-GO@ZIF-8의 함량 증가에 따른 PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 혼합막의 CO₂와 N₂ 투과도를 나타낸 것이다. 우선 CO₂ 투과도의 경우를 살펴보면, 순수한 PEBAX 막에서 PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 0.1 wt% 혼합막까지 CO₂ 투과도가 증가하다가 그 이후의 함량에서는 감소하는 경향을 보였다. PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 0.1 wt% 혼합막의 CO₂ 투과도는 221.9 Barrer로 순수한 PEBAX 막 202.1 Barrer에 비해 CO₂ 투과도가 약 9.8% 증가하였는데 이는 고분자 PEBAX 내에 충전물이 고루 분산되면서 충전물이 가지고 있는 특성이 잘 발휘되어 그 효과를 볼 수 있었던 것으로 생각된다. 즉, 충전물을 구성하고 있는 PEI가 PEBAX와 상호작용하면서 고분자 내에 안정적으로 분산이 되었고, 특히 PEI-GO에 접목한 다공성의 ZIF-8이 CO₂에 대해 gate-opening 현상이 일어나면서 좀 더 향상된 투과 특성을 보인 것으로 생각된다. 여기에서 PEI-GO에 접목한 ZIF-8은 기본적으로 Zn(II) 금속 이온을 중심으로 2-methylimidazole이 가교되어 0.34 nm 기공을 형성하는 구조를 지니고 있는데 투과 기체의 kinetic diameter가 0.36 nm인 N₂보다 0.33 nm인 CO₂에 대해 sieving mechanism 효과가 일어나고, 또한 ZIF-8의 골격이 변하여 기공 크기가 확장되는 gate-opening 현상이 일어나 CO₂에 대해 선택적으로 작용하여 CO₂ 투과 특성 연구에 활발히 사용되고 있다[31-33]. 그러나 PEI-GO@ZIF-8 함량이 증가할수록 GO 층 구조에 의한 구불구불한 기체 투과 경로가 증가하고, 가지 형태를 지닌 PEI 사슬의 뭉침 현상도 일어나게 되어 충전물의 CO₂에 대한 친화적인 성질이 점차 발휘되지 못하게 된다. 또한 이러한 충전물이 고분자 내의 자유 부피를 막아 기체 확산성이 낮아지고, PEBAX 구조 내 극성의 성질을 띠는 ether기에 의한 CO₂의 용해성이 줄어들면서 결국 감소된 CO₂ 투과도를 보인 것으로 생각된다[25]. 이에 반면 N₂ 투과도는 PEI-GO@ZIF-8의 함량이 증가하면

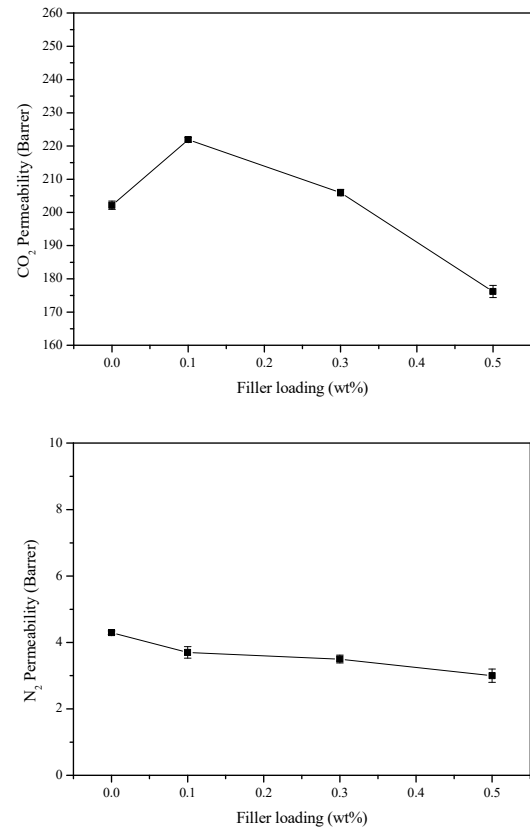


Fig. 5. Gas permeability of PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 mixed matrix membrane according to the filler loading.

서 전체적으로 감소하는 경향을 보였는데, PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 0.5 wt% 혼합막의 투과도는 3.01 Barrer로 순수한 PEBAX 막 4.29 Barrer의 비해 약 29.8%의 감소율을 나타냈다. 이는 CO₂와는 달리 N₂는 충전물인 PEI-GO@ZIF-8가 가지고 있는 소재 특성에는 크게 영향을 받지 않으면서 충전물의 함량 증가에 따른 전체적인 고분자 내 자유 부피 감소로 N₂ 투과도가 낮아진 것으로 생각된다.

그리고 Fig. 6은 PEI-GO@ZIF-8의 함량 증가에 따른 PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 혼합막의 CO₂/N₂ 선택도를 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보면 순수 PEBAX 막에서 PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 0.1 wt% 혼합막까지 CO₂/N₂ 선택도는 증가하다가 그 이후의 함량에서는 CO₂/N₂ 선택도가 소폭 감소하였다. PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 0.1 wt% 혼합막의 CO₂/N₂ 선택도는 약 60.0으로 순수 PEBAX 막의 CO₂/N₂ 선택도 47.1보다 약 27.4% 증가하였는데 이를 좀 더 살펴보면, PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 0.1 wt% 혼합막에서는 고분자 내에 충전물이 고루 분

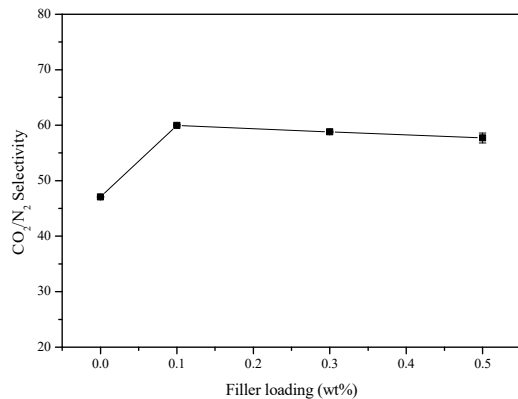


Fig. 6. Selectivity of PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 mixed matrix membrane according to the filler loading.

산되면서 충전물의 기반이 되는 GO의 영향으로 혼합막 내 기체 분자의 투과 경로가 증가하게 되는데 GO는 2차원 평면 구조로 높은 중횡비를 갖고 있으며 이러한 특성은 고분자 내에 GO가 분산될 경우 barrier로 작용하여 확산성의 감소로 기체 투과도가 낮아질 수 있다 [34]. 그러나 투과 기체인 CO₂와 N₂의 kinetic diameter 차이(CO₂ 0.33 nm, N₂ 0.36 nm)에 의해 CO₂는 N₂보다 분리막 내로의 투과가 좀 더 용이했고, CO₂에 친화적인 GO의 극성 작용기(-COOH, -OH)와 더불어 PEI로 GO를 개질하여 PEI에 결합된 아민기를 통해 더욱 CO₂와의 친화성이 높아졌으며 ZIF-8의 CO₂에 대한 gate-opening 현상으로 결국 PEI-GO@ZIF-8을 이루고 있는 충전물 각각의 CO₂에 대한 친화적인 특성이 잘 발휘되어 CO₂/N₂ 선택도가 증가한 것으로 보인다. 그러나 이후의 함량에서는 고분자와 충전물 간, 충전물 사이의 뭉침 현상으로 CO₂에 대한 친화적인 영향이 낮아지게 되고, PEBAX 내 CO₂가 흡착할 수 있는 자리가 줄어들면서 이러한 영향이 크게 작용하여 결국 감소된 CO₂/N₂ 선택도를 보인 것으로 생각된다. 본 연구에서 얻은 혼합막의 기체 투과 성질을 이해하기 위해 보고된 문헌을 살펴보고자 한다. Li 등[17]과 Hou 등[35] 그리고 Sin 등[36]의 문헌에서 보면, GO를 개질하기 위해 사용된 PEI 내 아민기는 CO₂와 상호작용하여 CO₂의 흡착 성질을 향상시켰다고 하였다. Jiao 등[37]의 문헌에서는 PEBAX 1657 내에 PEI-ZIF-8을 0~20 wt% 범위로 가하여 투과 특성을 살펴보았는데, 소량의 충전물에서는 CO₂에 친화적인 성질이 잘 나타나 순수 PEBAX 막보다 CO₂ 투과도 및 CO₂/N₂ 선택도가 증가하지만 그 이상의 함량에서는 PEI와 PEBAX 사이에서

좀 더 강한 수소결합이 작용하여 고분자 사슬이 단단해지고 PEI-ZIF-8 충전물의 표면적이 줄어들면서 기체 투과 성질이 감소하는 현상을 보인다고 하였다. 그리고 Huang 등[38]의 문헌에서도 PI에 ZIF-8@GO를 첨가했을 때 적은 함량에서는 CO₂/N₂ 선택도가 증가하다가 많은 함량에서는 응집 현상으로 용해선택도와 확산선택도가 낮아져 감소된 CO₂/N₂ 선택도를 보인다고 하였다. 따라서 보고된 문헌들을 종합적으로 볼 때, 고분자 분리막을 통한 CO₂/N₂ 분리 시 CO₂에 대해 친화적인 성질을 갖는 물질들로 충전물을 구성하여 혼합막을 제조하는 것은 순수 고분자 막의 CO₂에 대한 투과 성질을 향상시키기 위한 좋은 방법일 수 있다. 그러나 충전물 함량을 증가시킬수록 투과 성질이 계속적으로 시너지 효과를 보이면서 높아질 것이라는 기대와는 달리 본 연구에서처럼 일정 함량 이상에서는 오히려 투과 성질이 감소되는 것으로 보아 충전물이 CO₂에 친화적인 성질을 나타내는 물질이라 하더라도 층 구조를 이루면서 구불구불한 투과 경로를 제공하는 GO, 가지형 (branched) 고분자인 PEI, 다공성의 ZIF와 같이 충전물의 구조와 형태 등을 고려하여 고분자 내에 적절한 함량으로 첨가하는 것이 중요할 것으로 보인다.

Fig. 7은 본 연구에서 제조된 PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 혼합막들과 보고된 문헌들의 CO₂ 투과도 및 CO₂/N₂ 선택도를 Robeson upper-bound (2008)[39]에 함께 나타낸 것이다. 먼저 Fig. 7(a)에서 보면, PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 혼합막들은 모두 순수 PEBAX 막에 비해 향상된 CO₂/N₂ 선택도를 보였고, 혼합막들 중 PEI-GO@ZIF-8 0.5 wt%을 제외한 PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 0.1 wt% 혼합막과 PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 0.3 wt% 혼합막은 순수 PEBAX 막보다 CO₂ 투과도와 CO₂/N₂ 선택도 모두 향상되어 Robeson upper-bound에 도달하거나 근접하는 긍정적 결과를 나타냈다. 특히 PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 0.1 wt% 혼합막은 PEBAX 내에 충전물인 PEI-GO@ZIF-8이 고루 분산되면서 PEI-GO@ZIF-8을 이루고 있는 CO₂에 대한 친화적인 각각의 소재 특성이 잘 나타나 가장 향상된 결과를 보였다. Fig. 7(b)는 본 연구에서의 혼합막들 중 가장 좋은 투과 특성을 나타낸 PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 0.1 wt% 혼합막과 이전에 발표[23]한 PEBAX/GO, PEBAX/PEI-GO 혼합막들의 투과 성능 차이를 같은 함량(0.1 wt%)에서 비교하기 위해 도시한 것이다. Fig. 7(b)에서 보면 언급한 혼합막들 중 PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 0.1 wt% 혼합막의 투과 특성

이 가장 높았는데, PEPAX/GO 0.1 wt% 혼합막보다는 CO₂ 투과도와 CO₂/N₂ 선택도 모두 향상된 결과를 보였고, PEPAX/PEI-GO 0.1 wt% 혼합막과는 비슷한 CO₂/N₂ 선택도를 보이면서 향상된 CO₂ 투과도를 나타냈다. 여기에서 순수 PEPAX 내에 PEI-GO 0.1 wt%를 첨가하는 경우는 GO 0.1 wt%를 첨가한 것보다 CO₂ 투과도가 낮아졌으나 PEI-GO에 ZIF-8을 접목한 PEI-GO@ZIF-8을 PEPAX 내에 첨가하여 기체 투과 성능을 향상시킬 수 있었다. 이때 PEPAX/PEI-GO@ZIF-8 0.1 wt% 혼합막이 PEPAX/PEI-GO 0.1 wt% 혼합막보다 CO₂ 투과도가 증가한 것은 ZIF-8의 효과로, CO₂에 대한 gate-opening 현상이 일어나면서 더 많은 투과가 일어나 CO₂/N₂ 선택도 감소없이 향상된 CO₂ 투과도를 나타낸 것으로 생각된다. 결과적으로 PEPAX/PEI-GO 0.1 wt% 혼합막은 GO를 PEI로 개질함으로써 PEPAX와의 호환성을 높여 분산성이 좋아지고 이로 인해 GO의 구불구불한 투과 경로 성질이 잘 나타나 PEPAX/GO 0.1 wt% 혼합막보다 감소된 CO₂ 투과도를 보였으나 PEI-GO에 접목한 ZIF-8의 영향으로 일반적으로 고분자 막에서 나타나는 trade-off 현상이 일어나지 않으면서 CO₂의 투과 성질이 향상되어 좀 더 Robeson upper-bound에 도달하는 결과를 얻었다. Jiao 등의 문헌[37]에서는 PEPAX 1657 내에 PEI와 PEI-ZIF-8을 첨가하여 혼합막의 기체 투과 성질을 연구하였는데, PEPAX/PEI 막은 순수 PEPAX 막에 비해 CO₂/N₂ 선택도는 증가하나 CO₂ 투과도가 약간 감소하였으며 이것은 PEI 내의 아민기(-NH₂)와 PEPAX 사슬 사이의 상호작용으로 호환성이 좋아져 CO₂와 반응할 수 있는 표면적이 감소하고, 고분자 사슬의 경직화가 일어났기 때문으로 설명하였다. 그리고 PEPAX/PEI-ZIF-8 막은 순수 PEPAX 막과 PEPAX/PEI 막보다 CO₂ 투과도와 CO₂/N₂ 선택도가 모두 향상되어 가장 좋은 투과성능을 보였는데 이는 PEI와 ZIF-8를 접목함으로써 다공성 ZIF-8이 CO₂의 투과를 용이하게 하고 PEI 사슬의 아민기는 CO₂와 반응하여 CO₂의 투과를 촉진해 향상된 결과를 보였다고 설명하였다. 그리고 Fig. 7(b)에는 본 연구에서와 같이 PEPAX 2533을 기본 고분자 소재로 한 문헌을 함께 나타냈는데 Dong 등[22]은 PEPAX 2533 내에 충전물로 GO, ZIF-8, ZIF-8@GO를 각각 첨가하여 혼합막을 제조하였고, PEPAX/ZIF-8@GO 혼합막이 CO₂ 투과도 249.3 Barrer, CO₂/N₂ 선택도 47.6을 보이면서 가장 좋은 투과 성질을 나타냈다고 보고하였다. 이 문헌[22]의

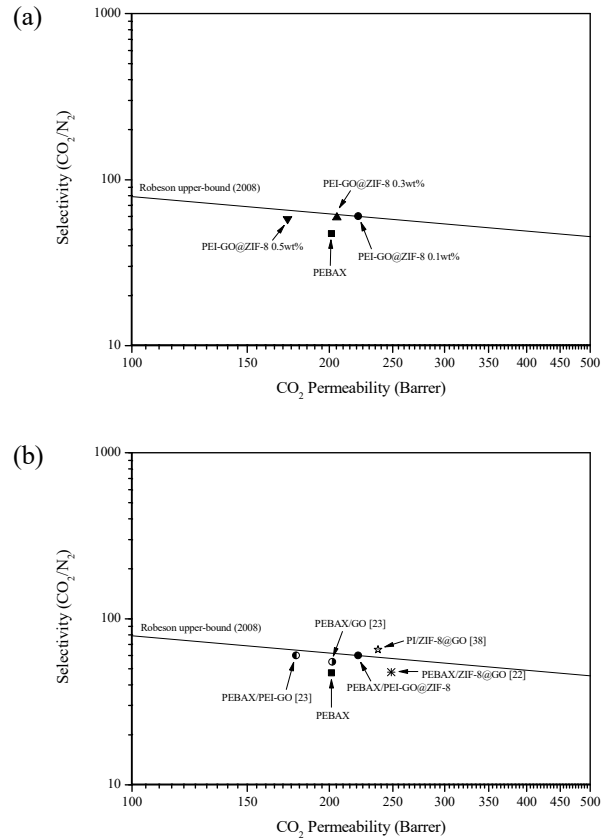


Fig. 7. Ideal selectivity vs CO₂ permeability in (a) PEPAX/PEI-GO@ZIF-8 (b) various mixed matrix membranes with Robeson upper-bound.

결과를 본 연구의 PEPAX/PEI-GO@ZIF-8 혼합막과 비교했을 경우, PEPAX/PEI-GO@ZIF-8 혼합막은 PEPAX/ZIF-8@GO 혼합막보다 PEI에 의해 고분자 내 GO의 분산성이 향상되면서 GO에 의한 투과 경로 증가로 CO₂ 투과도는 낮아졌지만 이러한 영향이 CO₂에 비해 kinetic diameter가 더 큰 N₂에 크게 작용하고, 또한 PEI에 결합되어 있는 CO₂에 친화적인 아민기의 도움으로 CO₂/N₂ 선택도가 향상되면서 Robeson upper-bound에 좀 더 접근하는 결과를 얻은 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 PEPAX 2533에 PEI-GO@ZIF-8의 함량을 0, 0.1, 0.3, 0.5 wt%로 하여 PEPAX/PEI-GO@ZIF-8 혼합막을 제조하고, 이 혼합막을 통해 N₂와 CO₂의 투과 성질을 연구하였다. PEPAX/PEI-GO@ZIF-8 혼합막의 N₂의 투과도는 PEI-GO@ZIF-8 함량이 증가

함에 따라 전체적으로 감소하였고, CO₂는 PEI-GO@ZIF-8 0.1 wt%까지 증가하다가 이후의 함량에서는 감소하였다. 그리고 PEBAX/PEI-GO@ZIF-8 혼합막의 CO₂/N₂ 선택도는 PEI-GO@ZIF-8 0.1 wt%까지 증가하다가 그 이후의 함량에서는 감소하였지만, 순수 PEBAX 막보다 높은 값을 보였다. 특히 PEI-GO@ZIF-8 0.1 wt% 함량에서는 PEBAX 내 충전물이 고루 분산되면서 충전물을 구성하고 있는 물질들의 CO₂에 대한 친화적인 효과가 잘 나타나 가장 높은 투과 성능을 보였다. 즉, CO₂와 친화적인 상호작용을 하는 GO의 -COOH, -O-, -OH 작용기와 PEI에 결합된 아민기 그리고 CO₂에 대해 gate-opening 현상이 일어나는 ZIF-8의 영향으로 제조된 혼합막들 중 CO₂ 투과도와 CO₂/N₂ 선택도가 모두 향상되어 Robeson upper-bound에 도달하는 긍정적인 결과를 얻었다.

감 사

이 논문은 상명대학교 2021년도 교내연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Reference

1. T. Ghanbari, F. Abnisa, and W. M. A. W. Daud, "A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO₂ adsorption", *Sci. Total Environ.*, **707**, 135090 (2020).
2. M. Spek, T. Fout, M. Garcia, V. N. Kuncheekanna, M. Matuszewski, S. McCoy, J. Morgan, S. M. Nazir, A. Ramirez, S. Roussanaly, and E. S. Rubin, "Uncertainty analysis in the techno-economic assessment of CO₂ capture and storage technologies. Critical review and guidelines for use", *Int. J. Greenh. Gas Control*, **100**, 103113 (2020).
3. N. Norahim, P. Yaisanga, K. Faungnawakij, T. Charinpanitkul, and C. Klaysom, "Recent membrane developments for CO₂ separation and capture", *Chem. Eng. Technol.*, **41**, 211 (2018).
4. A. W. Thornton, D. Dubbeldam, M. S. Liu, B. P. Ladewig, A. J. Hill, and M. R. Hill, "Feasibility of zeolitic imidazolate framework membranes for clean energy applications" *Energy Environ. Sci.*, **5**, 7637 (2012).
5. Z. X. Low, P. M. Budd, N. B. McKeown, and D. A. Patterson, "Gas permeation properties, physical aging, and its mitigation in high free volume glassy polymers", *Chem. Rev.*, **118**, 5871 (2018).
6. M. M. H. S. Buddin and A. L. Ahmad, "A review on metal-organic frameworks as filler in mixed matrix membrane: Recent strategies to surpass upper bound for CO₂ separation" *J. CO₂ Util.*, **51**, 101616 (2021).
7. H. H. Tseng, I. A. Kumar, T. H. Weng, C. Y. Lu, and M. Y. Wey, "Preparation and characterization of carbon molecular sieve membranes for gas separation—the effect of incorporated multi-wall carbon nanotubes", *Desalination*, **240**, 40 (2009).
8. 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 (2016).
9. R. S. Murali, A. F. Ismail, M. A. Rahman, and S. Sridhar, "Mixed matrix membranes of pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations", *Sep. Purif. Technol.*, **129**, 1 (2014).
10. M. D. Pravin and A. Gnanamani, "Preparation, characterization and reusability efficacy of amine functionalized graphene oxide-polyphenol oxidase complex for removal of phenol from aqueous phase", *RSC Adv.*, **8**, 38416 (2018).
11. N. Nidamanuri, Y. Li, Q. Li, and M. Dong, "Graphene and graphene oxide-based membranes for gas separation", *Eng. Sci.*, **9**, 3 (2020).
12. R. Casadei, M. G. Baschetti, M. J. Yoo, H. B. Park, and L. Giorgini, "Pebax® 2533/graphene oxide nanocomposite membranes for carbon capture", *Membranes*, **10**, 188 (2020).
13. S. Castarlenas, C. Téllez, and J. Coronas, "Gas separation with mixed matrix membranes obtained from MOF UiO-66-graphite oxide hybrids", *J. Membr. Sci.*, **526**, 205 (2017).
14. A. Huang and B. Feng, "Facile synthesis of

- PEI-GO@ ZIF-8 hybrid material for CO₂ capture”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 2224 (2018).
15. H. Tai, Y. Zhen, C. Liu, Z. Ye, G. Xie, X. Du, and Y. Jiang, “Facile development of high performance QCM humidity sensor based on protonated polyethylenimine-graphene oxide nanocomposite thin film”, *Sensors Actuators B: Chem.*, **230**, 501 (2016).
 16. X. Xu, C. Song, J. M. Andresen, B. G. Miller, and A. W. Scaroni, “Novel polyethylenimine- modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO₂ capture”, *Energy Fuels*, **16**, 1463 (2002).
 17. X. Li, Y. Cheng, H. Zhang, S. Wang, Z. Jiang, R. Guo, and H. Wu, “Efficient CO₂ capture by functionalized graphene oxide nanosheets as fillers to fabricate multi-permselective mixed matrix membranes”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 5528 (2015).
 18. X. Gong, Y. Wang, and T. Kuang, “ZIF-8-Based membranes for carbon dioxide capture and separation”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **5**, 11204 (2017).
 19. H. Hayashi, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, “Zeolite A imidazolate frameworks”, *Nat. Mater.*, **6**, 501 (2007).
 20. 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 (2014).
 21. B. Chen, C. Wan, X. Kang, M. Chen, C. Zhang, Y. Bai, and L. Dong, “Enhanced CO₂ separation of mixed matrix membranes with ZIF-8@GO composites as fillers: Effect of reaction time of ZIF-8@GO”, *Sep. Purif. Technol.*, **223**, 113 (2019).
 22. L. Dong, M. Chen, J. L. D. Shi, W. Dong, X. Li, and Y. Bai, “Metal-organic framework-graphene oxide composites: A facile method to highly improve the CO₂ separation performance of mixed matrix membranes”, *J. Membr. Sci.*, **520**, 801 (2016).
 23. E. S. Yi and S. R. Hong, “Gas permeation characteristics of PEBAX mixed membranes containing polyethylenimine-modified GO”, *Membr. J.*, **31**, 404 (2021).
 24. Y. Zhang, Y. Jia, and L. Hou, “Synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 on polyester fiber for PM_{2.5} removal”, *RSC Adv.*, **8**, 31417 (2018).
 25. Y. He, Y. Xia, J. Zhao, Y. Song, L. Yi, and L. Zhao, “One-step fabrication of PEI-modified GO particles for CO₂ capture”, *Appl. Phys. A*, **125**, 160 (2019).
 26. 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 (2014).
 27. 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).
 28. J. Pokhrel, N. Bhorla, S. Anastasiou, T. Tsoufis, D. Gournis, G. Romanos, and G. N. Karanikolos, “CO₂ adsorption behavior of amine-functionalized ZIF-8, graphene oxide, and ZIF-8/graphene oxide composites under dry and wet conditions”, *Microporous Mesoporous Mater.*, **267**, 53 (2018).
 29. 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**, 116209 (2020).
 30. 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**, 025304 (2020).
 31. L. Xu, L. Xiang, 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 (2017).
 32. 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).
33. M. J. C. Ordonez, K. J. Balkus, J. P. Ferraris, and I. H. Musselman, “Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid mixed-matrix membranes”, *J. Membr. Sci.*, **361**, 28 (2010).
 34. D. Zhao, J. Ren, Y. Qiu, H. Li, K. Hua, X. Li, and M. Deng, “Effect of graphene oxide on the behavior of poly(amide-6-b-ethylene oxide)/graphene oxide mixed-matrix membrane in the permeation process”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 42624 (2015).
 35. T. Hou, L. Shu, K. Guo, X. Zhang, S. Zhou, M. He, and J. Yao, “Cellulose membranes with polyethyleneimine-modified graphene oxide and zinc ions for promoted gas separation”, *Cellulose*, **27**, 3277 (2020).
 36. G. J. Shin, K. Y. Rhee, and S. J. Park, “Improvement of CO₂ capture by graphite oxide in presence of polyethylenimine”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 14351 (2016).
 37. C. Jiao, Z. Li, X. Li, M. Wu, and H. Jiang, “Improved CO₂/N₂ separation performance of Pebax composite membrane containing polyethyleneimine functionalized ZIF-8”, *Sep. Purif. Technol.*, **259**, 118190 (2021).
 38. D. Huang, Q. Xin, Y. Ni, Y. Shuai, S. Wang, Y. Li, H. Ye, L. Lin, X. Ding, and Y. Zhang, “Synergistic effects of zeolite imidazole framework@graphene oxide composites in humidified mixed matrix membranes on CO₂ separation”, *RSC Adv.*, **8**, 6099 (2018).
 39. L. M. Robeson, “The upper bound revisited”, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008).