

## 비용매-열유도상분리법(N-TIPS)을 활용한 polymethylpentene (PMP) 분리막 제조기술

송 건 탁<sup>1</sup> · 김 승 환<sup>1</sup> · 바오 트랜 두이 응우엔 · 김 정<sup>†</sup>

인천대학교 에너지화학공학과

(2024년 8월 20일 접수, 2024년 8월 25일 수정, 2024년 8월 26일 채택)

### Fabrication of Polymethylpentene (PMP) Membranes Using Nonsolvent-Thermally-Induced Phase Separation (N-TIPS) Method

Guntak Song<sup>1</sup>, Seung Hwan Kim<sup>1</sup>, Bao Tran Duy Nguyen, and Jeong F. Kim<sup>†</sup>

Energy and Chemical Engineering Department, Incheon National University, Incheon, 22012, Republic of Korea

(Received August 20, 2024, Revised July August 25, 2024, Accepted August 26, 2024)

**요 약:** 높은 내화특성과 소수성 특성을 갖는 polymethylpentene (PMP) 소재는 polypropylene 소재 대비 결정성이 낮아 dense skin층을 갖는 비대칭 분리막을 제조하기 수월하지만 녹는점이 높아 가공이 용이하지 않다. 본 연구에서는 비용매 유도상분리법(NIPS)과 열유도 상분리법(TIPS)을 혼합한 N-TIPS 법을 활용하여 polymethylpentene (PMP) 고분자 분리막을 제조하고 성능과 특성을 평가하였다. Cyclohexane을 용매로 사용하여 PMP 도프용액을 제조하였으며, 상전이제로 물, EtOH, IPA를 사용하였다. Cyclohexane과 섞이지 않는 물을 비용매로 상전이한 분리막은 TIPS 영향으로 인해 큰 기공과 높은 기체 투과도를 보였으나, 표면이 거칠고 구조가 불안정한 특성을 보였다. 반면, cyclohexane과 혼합될 수 있는 알코올류(ethanol, isopropanol)를 상전이제로 사용한 경우 NIPS 효과로 인해 dense skin층이 형성됨을 확인하며, 높은 기계적 강도를 보였다. 추가적인 기공형성을 위해 polyethylene glycol (PEG)를 첨가한 경우 기체투과도가 높아지는 결과를 얻을 수 있었다.

**Abstract:** In comparison to commonly employed polypropylene (PP) material, polymethylpentene (PMP) exhibits low surface energy and reduced crystallinity, allowing fabrication of asymmetric membranes with a dense skin layer. However, its higher melting point poses significant challenges with respect to polymer processability. In this work, we utilized the N-TIPS method, which combines the advantages of non-solvent induced phase separation (NIPS) and thermally induced phase separation (TIPS), to fabricate PMP membranes. Cyclohexane was employed as the solvent for preparing the PMP dope solution, while water, ethanol (EtOH), and isopropanol (IPA) were used as nonsolvents. When cyclohexane-immiscible water was used as the nonsolvent, the resulting membrane exhibited TIPS morphology with uniform pore structure but lacked surface uniformity. In contrast, when cyclohexane-miscible alcohols (EtOH, IPA) were employed, the membranes displayed NIPS morphology with a dense skin layer with higher mechanical strength. Furthermore, the effect of polyethylene glycol (PEG) as a pore forming agent was investigated to better control the surface pore size.

**Keywords:** thermally induced phase separation, nonsolvent-induced phase separation, N-TIPS, polymethylpentene

#### 1. 서 론

분리 공정은 전체 화학공정 중 40~70%의 비중을 차지하며, 많은 에너지와 비용이 요구되는 핵심 공정이다 [1-3]. 분리막을 활용한 분리기술은 증류, 크로마토그래

피, 결정화 등의 기존 분리기술과 비교하여 적은 에너지를 요구하여, 공정 비용을 절감할 수 있다는 점에서 지속 가능한 친환경 기술로 주목받고 있다[4-6]. 최근 분리막 기술의 빠른 발전으로 다양한 분야에 적용되고 있으며, 사용 목적에 따라 다양한 소재들을 적용한 분리

<sup>1</sup> The authors equally contributed to this work.

<sup>†</sup> Corresponding author(e-mail: JeongKim@inu.ac.kr; <http://orcid.org/0000-0002-5575-4374>)

막 기술이 개발되는 등 활발한 연구가 진행되고 있다 [7-9]. 특히, 기체 분리 기술에 도입된 막 기술은 적은 에너지와 간단한 공정만으로 순도 높은 기체를 생산할 수 있어 각광받고 있으며, 빠르게 성장하고 있다[10,11]. 기체 분리 기술은 수소 회수, 공기 분리, 이산화탄소 분리 등 다양한 기체 혼합물에 적용되어 에너지원 추출, 이산화탄소 제거, 인공 폐 제작 등 오늘날 중요한 문제 해결에 기여하고 있다[12,13].

분리막의 제조 메커니즘으로 주로 비용매유도 상분리법(non-solvent induced phase separation, NIPS)과 열유도 상분리법(thermally induced phase separation, TIPS)이 주로 사용된다[14,15]. NIPS는 용매와 비용매의 상호작용에 의한 제막방식으로, 고분자를 적정 용매에 용해한 도프 솔루션(dope solution)을 비용매에 침전시켜 분리막을 제조한다[16]. 이 과정에서 용매와 비용매는 확산에 의한 상호교환되며, 도프용액의 상분리를 통해 다공성 구조가 형성된다[17]. 상전이조건을 제어하기 위해 주로 용해도 파라미터(solubility parameter)를 활용하며, 고분자, 용매, 비용매 사이의 열역학적 특성을 제어하여 분리막의 성능을 최적화 할 수 있다[18, 19].

TIPS는 고온 열을 통해 높은 온도에서 고분자 용액을 제조한 후 냉각을 통해 상분리를 유도, 분리막을 제조하는 방식이다[20]. 이 공정은 크게 액-액 상분리(liquid-liquid phase separation)와 고-액 상분리(solid-liquid phase separation)로 나뉘며, 각각의 메커니즘에 따라 다양한 분리막 구조를 유도할 수 있다[21]. 주로 사용되는 고분자 소재로는 녹는점이 있어 열가공이 가능한 semi-crystalline PP (polypropylene), PMP (polymethyl-pentene), PVDF (polyvinylidene fluoride) 등이 있다[22].

최근 NIPS와 TIPS의 장점을 모두 결합한 NIPS-TIPS (N-TIPS) 방법에 관한 연구가 주목받고 있다[15,22]. N-TIPS 방법은 상분리 과정에서 용매와 비용매 간의 상호작용, 용질의 결정화 등 다양한 변수를 조절하여 최적의 제막 조건을 찾는 연구로 수행된다. TIPS로 적절한 용매를 선택하고, 낮은 고분자 농도로 NIPS의 효과를 제어하여 다공성과 투과성을 최적화하는 연구가 보고된 바 있다[23,24]. 그러나 NIPS의 영향으로 인해 표면이 밀집되고 기계적 강도가 낮아지는 문제와, 상전이 환경에서 발생하는 복합적인 영향으로 인해 고분자의 결정화 속도를 조절하는 데 어려움이 있다[25]. 따라서, 높은 기계적 강도와 균일한 작은 기공을 얻기 위해

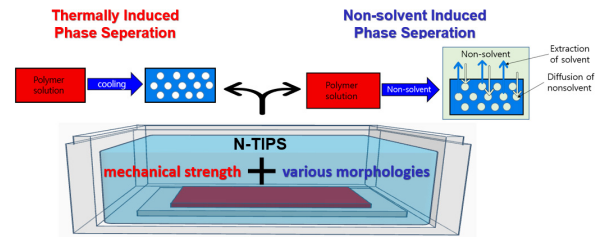


Fig. 1. Schematic diagram for membrane fabrication via N-TIPS method.

적절한 용매 선택과 다양한 방식의 N-TIPS 시도가 필요한 상황이다.

Polymethylpentene (PMP)은 탄화수소 기반의 고분자로 열안정성과 내화학성이 뛰어난 고분자이다. PMP 중합체는 탄소골격에 결합된 긴 곁사슬로 인해 다른 탄화수소 기반 고분자에 비해 낮은 결정성을 가져 높은 기체투과성을 보인다. 이러한 특성을 바탕으로 PMP는 기체분리막의 소재로 주로 이용되었으며 특히 높은 안정성과 혈액적합성을 바탕으로 21세기에 들어 인공폐(ECMO)와 같은 의료용 기체교환막의 소재로 널리 사용되고 있다. 다만 240°C의 높은 녹는점으로 인해 고분자가공 시 높은 공정 운전 비용으로 인해 경제성이 떨어져 이를 극복하기 위한 새로운 제막 공정이 요구된다.

본 연구에서는 열안정성과 내화학성이 뛰어나며, 우수한 기체 투과성(permeability)을 갖는 고분자인 PMP 소재를 N-TIPS 방법에 적용하였다. PMP에 대해 높은 용해도를 갖는 cyclohexane을 용매로 사용하여, 비교적 낮은 온도에서 고농도의 dope solution을 제조하였고, 기공형성제로는 polyethylene glycol (PEG)을 사용하여 기공크기를 제어하였다. 고분자의 농도는 9~15 wt%로 선택하였으며, 침지 용액으로 물, IPA, EtOH를 선택하여 기공 구조 변화, 투과도, 접착각 등을 분석하여 성능을 평가하였다. 이를 통해 N-TIPS 방식으로 1000 MPa의 영률(Young's modulus)을 가지며, 최대 270,000 GPU의 PMP 분리막을 제작하였다. 또한 기공형성제인 PEG의 농도가 증가할수록 기체투과도가 최대 2.5배까지 증가함을 확인하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 시약 및 재료

본 연구에서는 기체분리막의 소재로 주로 활용되는 고분자인 poly(4-methyl-1-pentene) (PMP, Sigma-Aldrich,

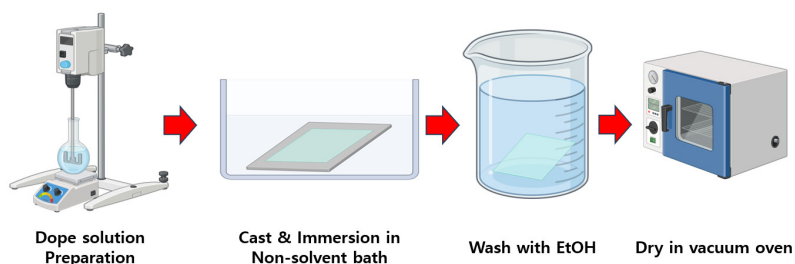


Fig. 2. Fabrication method of PMP membrane.

South Korea)를 사용하였다. 용매는 cyclohexane(99.0%, SAMCHUN, South Korea)을 사용하였으며, 응고조 용액으로는 isopropyl alcohol (IPA, 99.5%, SAMCHUN, South Korea), ethanol (EtOH, 99.5%, SAMCHUN, South Korea)을 증류수와 함께 사용하였다. 기공형성제로 Polyethylene Glycol 11000 (PEG 11000, TCI, Japan)을 사용하였다. 또한, 분리막의 세척을 위해 ethanol을 사용하였고, 접촉각 분석을 위해 증류수를, 기체투과도 측정을 위해 일반 공기(purity 99.99%, Yusoung Specialty Gas, South Korea)를 사용하였다.

## 2.2. 분리막 제조

PMP와 cyclohexane을 사용하여 dope solution을 제조하였으며 PMP 고분자의 농도를 9, 12, 15 wt%로 설정하였다. 기공형성제를 첨가한 경우, 추가로 기공형성제를 1, 3, 5 wt%로 첨가하였다. 기계적 교반기를 사용하여 60 rpm 속도로 4시간 이상 균일하게 혼합하였고, 오일 중탕을 통해 간접적으로 가열하여 용액의 온도는 70°C를 유지하며 제조하였다. 80°C의 가열판 위에 내열성 슬라이드 글라스를 올리고 제조된 용액을 200  $\mu\text{m}$ 의 두께로 캐스팅하였다. 캐스팅된 분리막을 10°C의 응고조 용액에 30분간 침지시켜 상전이를 유도하였다. 이후 ethanol에 8시간 동안 2회 세척하여 남은 용매를 추출한 뒤, 50°C의 진공 오븐에서 24시간 건조하였다.

## 2.3. 분리막 특성평가

제조된 분리막의 형태는 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy, JSM-7800F, Japan)을 이용하여 분석하였다. 화학적 성질은 ATR-FTIR (attenuated total urityreflectance-fourier transform infra-red spectroscopy, Shimadzu IR Tracer-100, Japan)을 이용하여 분석하였다.

분리막의 친수화도는 물의 접촉각을 contact angle

meter (theta flex Auto, Biolin Scientific, Sweden)를 사용하여 평가하였으며, 분리막 표면에 5 mL의 DI water를 떨어뜨려 분석하였다.

기계적 강도는 universal testing machine (UTM ST-1002, SALT, Korea)를 사용하여 기계적 인장실험을 수행하였으며, 막의 응력과 변형률을 평가하였다. 이때, 분리막을 직사각형 모형의 시편으로 제작하였으며, 인장실험의 하중은 10 mm/min의 속도로 진행하였다.

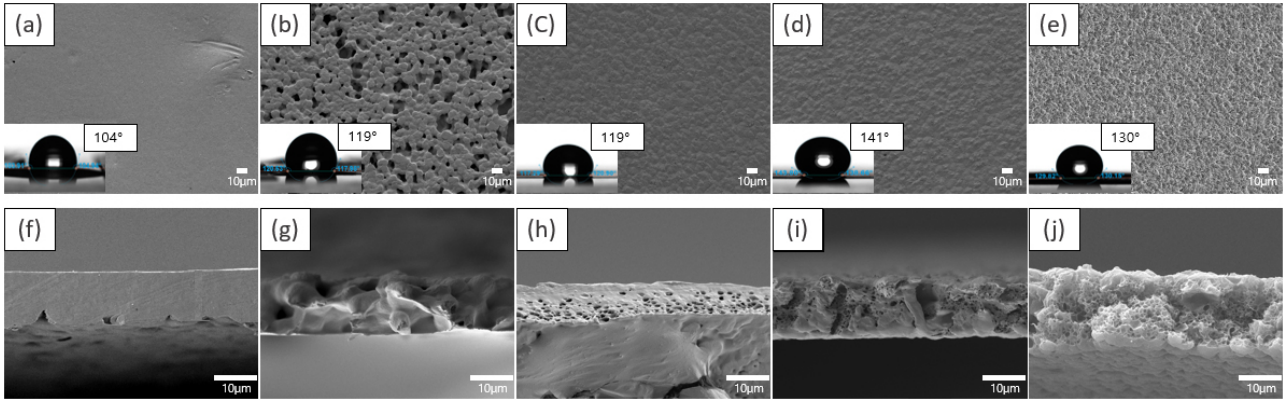
기체 투과 성능 평가를 위해 dead-end system으로 공기의 투과도(permeance)를 측정하였다. 비 투과성 비닐막을 사용하여, 건조 막을 마스크한 뒤 사용하였다. bubble flow meter를 사용하여 투과되는 기체의 부피 측정하고, 100 mL의 기체가 투과되는 시간을 측정하여 기체 투과도를 측정하였다. 실험은 0.1 bar<sub>gauge</sub>로 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

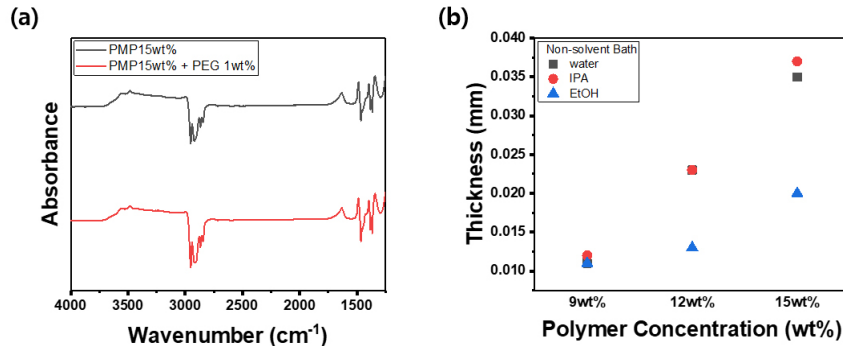
### 3.1. 분리막 특성 분석

15 wt%의 고분자 농도 조건에서 제작한 분리막의 특성은 SEM (Fig. 3), FTIR 피크(Fig. 4(a)), 분리막의 두께(Fig. 4(b))를 통해 분석하였다. Fig. 3(a)~(e) 표면 이미지와 접촉각을 분석하였으며, Fig. 3(f)~(j)는 단면 이미지를 분석하였다. 상온의 공기 중에서 상전이된 분리막은 매끄럽고 매우 조밀한 top layer를 가진 비대칭막임을 확인하였다. 이는 TIPS 방식으로 온도를 천천히 낮추면서 발생한 결과로, 캐스팅 후 일정 시간이 경과하여 용액이 이성분계 상평형에 도달하고, 용매와 비용매 사이의 교환 속도가 느려지는(delayed demixing) 현상으로 인한 것으로 판단된다.

분리막의 물에 대한 접촉각은 약 104°로 PMP가 소수성을 띠고 있음을 확인하였다. 물에서 상전이된 분리막의 표면 분석 결과, 기공이 형성되었으며, 육안으로



**Fig. 3.** Surface SEM images of 9 wt% PMP membrane phase transitioned in (a) Air, (b) Water, (c) EtOH, (d) IPA, (e) IPA added 5 wt% PEG 11000; and cross-sectional images of 9 wt% PMP membrane phase transitioned in (f) Air, (g) Water, (h) EtOH, (i) IPA, (j) IPA added 5 wt% PEG 11000.



**Fig. 4.** (a) FTIR spectra of 15 wt% PMP membrane, (b) Thickness of PMP membrane.

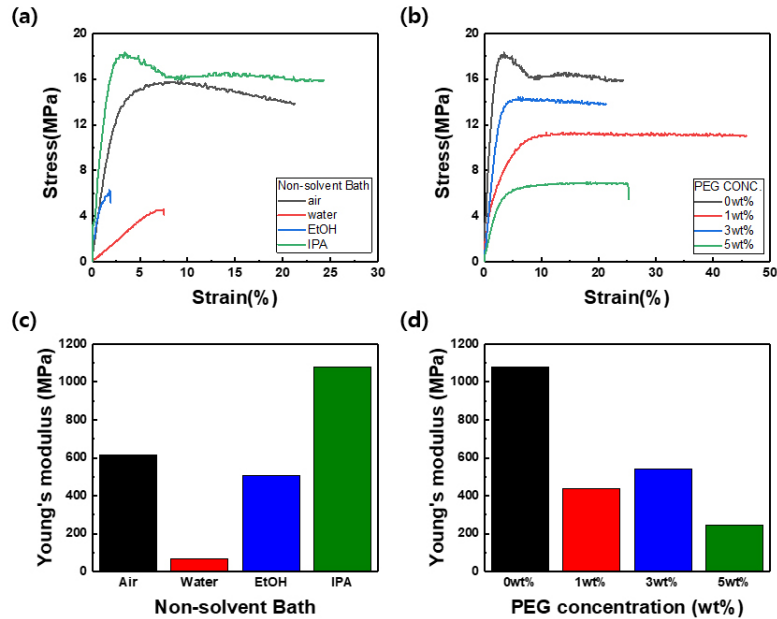
보았을 때 분리막의 일부분이 수축되어 매끄럽지 못한 표면을 가지고 있었다. 이는 물(비용매)과 용매 간의 빠른 교환(instantaneous demixing)을 유도하여 다공성 구조가 형성된 것으로 판단된다.

IPA와 EtOH에서 상전이 된 분리막의 표면 및 단면 분석 결과, IPA와 EtOH에 침지시킨 분리막은 조밀(dense)한 top layer를 가지는 비대칭막임을 확인하였다. 이는 알코올류 비용매로 인해 용매 사이의 교환속도 느려지면서(delayed demixing) 표면이 비다공성 구조로 형성된 것이다. 또한, IPA에서 상전이 된 분리막의 접촉각은 141°로 가장 높은 접촉각을 가졌으며, 이후 실험에서 상전이 용액으로 IPA를 선택하였다.

15 wt%의 PMP dope solution을 사용하여 IPA 상전이 조건에서 기공형성제 첨가에 따른 분리막의 특성 변화를 파악하였다. 기공형성제를 첨가하지 않은 분리막과 비교하여, 표면이 더 거칠어졌으며, 단면 이미지를 통해 기공이 더 많이 형성된 것을 확인하였다. 이는 용

액 내 기공형성제가 상전이 시 제거되면서 기존 분리막보다 더 많은 기공이 형성되었을 것으로 판단된다. 물에 대한 접촉각은 약 130°로 기공형성제의 첨가로 인해 접촉각이 감소하였음을 확인하였다.

Fig. 4. (a)는 IPA에서 제작한 PMP 15 wt% 분리막과 PMP 15 wt% + PEG 1 wt%의 FTIR 분석 결과를 정리하였다. 두 분리막 모두 PMP의 C-H 결합을 나타내는 2900 cm<sup>-1</sup>의 피크를 확인할 수 있었으며, 두 분리막의 FTIR 피크가 일치함을 통해 기공형성제인 PEG가 제조된 분리막의 구성성분에는 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있었다. 이는 PEG가 상전이 과정과 세척 과정에서 모두 제거됨을 확인한 것이다. Fig. 4(b)에는 고분자 농도와 침지용액에 따른 분리막의 두께 차이 분석 결과를 정리하였다. 분리막의 두께는 PMP 고분자의 농도가 클수록 더 두꺼워지는 경향을 보였으며, 물과 IPA에 침지시킨 경우, EtOH에 침지시킨 분리막보다 더 두꺼웠다.



**Fig. 5.** The mechanical strength of the membrane depends on (a) immersion solution, (b) PEG concentration; Young's modulus of the membrane depends on (c) immersion solution, and (d) PEG concentration.

### 3.2. 기계적 강도 분석

제작한 분리막의 기계적 강도는 Fig. 5에 분석하였다. 15 wt%의 고분자 농도 조건에서 상전이 용액에 따른 기계적 강도차이를 Fig. 5(a), (c)에 정리하였다. IPA에서 상전이 된 분리막이 가장 높은 응력과 변형률, Young's modulus를 가지는 것을 확인하였다. 이를 통해 IPA에서 상전이 된 분리막이 가장 높은 기계적 강도를 가지는 것을 확인하였다. 상온에서 상전이 된 분리막은 물과 EtOH에서 상전이 된 분리막에 비해 상대적으로 약 3배의 높은 응력과 약 3~10배 높은 변형률을 가졌다. 이는 상온에서 상전이가 되면 온도가 천천히 낮아지면서, 분리막의 밀도와 결정성이 높아지기 때문으로 판단된다. 물에서 상전이 된 분리막은 가장 낮은 Young's modulus를 나타내며, 낮은 기계적 강도를 가졌다.

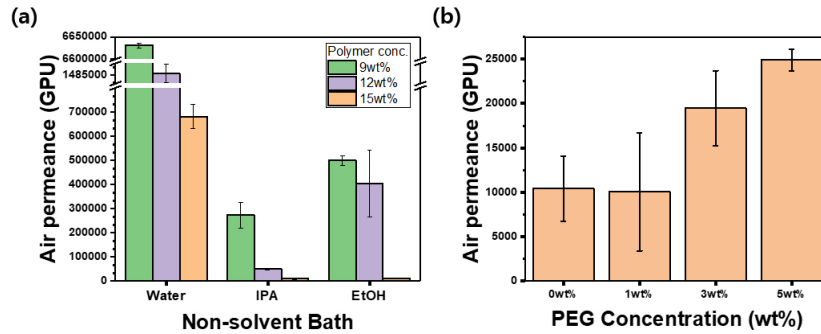
15 wt%의 PMP dope solution을 IPA 상전이 조건에서 PEG(기공형성제)의 농도에 따른 기계적 강도 차이는 Fig. 5(b), (d)에 정리하였다. PEG를 넣지 않았을 때의 young's modulus는 1080 MPa 이었으며 PEG의 농도가 증가할수록 응력이 점차 감소하는 경향을 확인하였으며, PEG를 5 wt% 첨가하였을 때 Young's modulus는 250 MPa로 약 1/4배까지 감소하였다. PEG의 농도가 증가할수록 Young's modulus도 감소하는 경향

을 확인하였다. 이는 기공형성제로 인해 기공이 증가하면서 분리막의 밀도가 낮아져 기계적 강도가 감소하는 것이다.

### 3.3. 분리막 성능 분석

제조한 분리막의 공기 투과도는 Fig. 6에 정리하였다. 상전이 용액 및 dope solution의 농도에 따른 기체투과도 차이는 Fig. 6(a)에 나타내었다. 대체로 dope solution 내 고분자 농도가 증가할수록, 투과도가 감소하는 경향을 보였다. 물에서 상전이 된 분리막은 다른 용액에서 상전이 된 분리막과 비교에 비해 매우 높은 기체 투과도를 나타냈다. IPA에서 상전이 된 분리막은 가장 낮은 기체투과도를 보였으며 특히 15 wt%의 고분자 농도의 분리막에서 기체투과도가 10,400 GPU로 확인되어 가장 낮은 투과도를 가졌다. 상온에서 상전이 된 분리막은 기체 투과가 발생하지 않았으며, 이는 상온에서 천천히 상전이 된 분리막이 기공을 형성하지 않고 조밀한(dense) 구조를 형성하여 기체가 투과하지 못한 것으로 판단된다.

IPA 상전이 조건에서 15 wt% PMP dope solution의 PEG 농도에 따른 기체 투과도 차이는 Fig. 6(b)에 정리하였다. PEG를 넣지 않은 경우 기체투과도는 10,400 GPU이며 PEG의 농도가 증가할수록 기체 투과도가 점



**Fig. 6.** The Air permeance of the membrane depends on (a) immersion solvent and polymer concentration, and (b) PEG concentration.

차 증가하는 것을 확인하였다. PEG 5 wt%를 첨가하였을 때 기체투과도는 25,000 GPU이며 PEG를 첨가하지 않은 분리막과 비교하여 약 2.5배의 기체투과도가 증가하였음을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 비용매유도 상분리법(non-solvent induced phase separation, NIPS)과 열유도 상분리법(thermally induced phase separation, TIPS)을 혼합한 N-TIPS 방법을 이용하여 PMP (polymethyl-pentene) 고분자 분리막을 제조하였으며, 다양한 조건에서 분리막의 특성을 분석하고 성능을 평가하며 최적의 제막 조건을 연구하였다. 이를 통해 비교적 낮은 공정 온도에서 균일한 기공 구조와 우수한 기계적 강도를 갖춘 PMP 소재 분리막을 제조할 수 있는 기술을 확보하였다. 물에서 상전이를 유도한 경우, 분리막이 평평하게 형성되지 않았고, 넓은 기공으로 인해 높은 기체투과도를 보였다. 이러한 결과는 물을 상전이 용매로 사용했을 때 분리막이 제대로 형성되지 않음을 확인할 수 있다. 이후 상전이 용매로 EtOH과 IPA를 사용하여 평평한 비대칭막을 제조하였으며, 그중 기계적 강도가 높고 실험의 재현성이 우수한 IPA를 상전이 용매로 선택하였다. 또한 dope solution 제조 시 고분자의 농도를 9 wt%에서 15 wt%로 증가할수록 기체 투과도는 274,000 GPU에서 10,400 GPU로 크게 감소하는 경향을 확인하였다. 마지막으로 기공형성제인 PEG를 첨가하여 분리막을 제막할 경우 PEG의 농도가 0 wt%에서 5 wt%로 증가함에 따라 Young's modulus가 1,080 MPa에서 250 MPa까지 감소하여 기계적 강도가 저하됨을 확인하였

고, 동시에 기체투과도는 PEG를 첨가하지 않을 때 10,400 GPU에서 PEG 5 wt% 첨가하였을 때 25,000 GPU로 약 2.5배 증가함을 확인하였다. 본 연구를 통해 녹는 점이 높은 PMP 고분자를 효율적으로 가공하여, 간단하고 경제적인 공정으로, 높은 기계적 강도를 가진 PMP 소재 분리막을 제조할 수 있는 공정을 개발할 수 있을 것이라 기대된다. 더 나아가 PMP와 유사한 탄화 수소 고분자를 이용한 제막 공정에서도 N-TIPS 방식을 적용한다면 더욱 높은 경제성의 공정과 우수한 성능의 분리막을 생산할 수 있을 것으로 판단된다.

#### Reference

1. J. H. Shin, S. H. Kim, C. H. Yoo, H. J. Lee, B. T. D. Nguyen, G. G. Lee, J. F. Kim, and J. S. Lee, "Valorization of battery manufacturing wastewater: Recovery of high-value metal ions through reaction-enhanced membrane cascade", *Chem. Eng. J.*, **493**, 152247 (2024).
2. S. H. Kim, J. Kang, and J. F. Kim, "Exploiting negative rejection to achieve reverse selectivity using membrane cascade", *Membr. J.*, **33**, 409-415 (2023).
3. M. Mulder, "Energy requirements in membrane separation processes", *Membrane Processes in Separation and Purification*, pp. 445-475, Springer, Dordrecht, The Netherlands (1994).
4. J. F. Kim, A. M. F. da Silva, I. B. Valtcheva, and A. G. Livingston, "When the membrane is not enough: A simplified membrane cascade using

- Organic Solvent Nanofiltration (OSN)”, *Sep. Purif. Technol.*, **116**, 277-286 (2013).
5. J. F. Kim, G. Székely, I. B. Valtcheva, and A. G. Livingston, “Increasing the sustainability of membrane processes through cascade approach and solvent recovery—pharmaceutical purification case study”, *Green Chem.*, **16**, 133-145 (2014).
  6. S. Kim, H. N. Thi, J. Kang, J. Hwang, S. Kim, S. Park, J.-H. Lee, M. H. Abdellah, G. Szekely, and J. S. Lee, “Sustainable fabrication of solvent resistant biodegradable cellulose membranes using green solvents”, *Chem. Eng. J.*, **494**, 153201 (2024).
  7. S. Kim, J. Song, B. T. D. Nguyen, J. Lee, J. Seong, S. Nam, S. So, and J. F. Kim, “Acquiring reliable hydrogen crossover data of hydrated ion exchange membranes to elucidate the ion conducting channel morphology”, *Chem. Eng. J.*, **471**, 144696 (2023).
  8. S. Kim, B. T. D. Nguyen, H. Ko, M. Kim, K. Kim, S. Nam, and J. F. Kim, “Accurate evaluation of hydrogen crossover in water electrolysis systems for wetted membranes”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**, 15135-15144 (2021).
  9. S. H. Kim, J. Kang, B. T. D. Nguyen, and J. F. Kim, “Critical risks with the permeability dimension to describe the hydrogen crossover phenomenon”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **82**, 353-358 (2024).
  10. P. Bernardo, E. Drioli, and G. Golemme, “Membrane gas separation: A review/state of the art”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 4638-4663 (2009).
  11. D. F. Sanders, Z. P. Smith, R. Guo, L. M. Robeson, J. E. McGrath, D. R. Paul, and B. D. Freeman, “Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review”, *Polymer*, **54**, 4729-4761 (2013).
  12. B. P. N. Thi, B. T. D. Nguyen, I.-S. Jeong, and J. F. Kim, “Hemocompatibility challenge of membrane oxygenator for artificial lung technology”, *Acta Biomater.*, **152**, 19-46 (2022).
  13. T. Y. Kim, J. W. Choi, K. Park, S. Kim, J. F. Kim, T. E. Park, and J. Seo, “Lubricant-coated organ-on-a-chip for enhanced precision in preclinical drug testing”, *Small*, DOI:10.1002/sml.202402431.
  14. S. Kim, Y. Kim, D. Kim, S. Kim, and J. F. Kim, “Solvent filtration performance of thin film composite membranes based on polyethersulfone support”, *Membr. J.*, **29**, 348-354 (2019).
  15. J. F. Kim, J. H. Kim, Y. M. Lee, and E. Drioli, “Thermally induced phase separation and electrospinning methods for emerging membrane applications: A review”, *AIChE J.*, **62**, 461-490 (2016).
  16. M. Kim, S. Kim, S. Kim, H. Lee, and J. F. Kim, “Effect of nonwoven support during fabrication of flat sheet membranes via phase inversion method”, *Membr. J.*, **32**, 109-115 (2022).
  17. H. H. Wang, J. T. Jung, J. F. Kim, S. Kim, E. Drioli, and Y. M. Lee, “A novel green solvent alternative for polymeric membrane preparation via nonsolvent-induced phase separation (NIPS)”, *J. Membr. Sci.*, **574**, 44-54 (2019).
  18. J. Choi and J. F. Kim, “Effects of polymer material and solvent properties on the performance of organic solvent nanofiltration membranes”, *Membr. J.*, **32**, 50-56 (2022).
  19. S. Kim, G. Song, and J. F. Kim, “Comparison of commercial organic solvent nanofiltration (OSN) membrane performance”, *Membr. J.*, **31**, 282-292 (2021).
  20. J. F. Kim, J. T. Jung, H. H. Wang, S. Y. Lee, T. Moore, A. Sanguineti, E. Drioli, and Y. M. Lee, “Microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS) and stretching methods”, *J. Membr. Sci.*, **509**, 94-104 (2016).
  21. J. T. Jung, J. F. Kim, H. H. Wang, E. Di Nicolò, E. Drioli, and Y. M. Lee, “Understanding the non-solvent induced phase separation (NIPS) effect during the fabrication of microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS)”, *J. Membr. Sci.*, **514**, 250-263 (2016).
  22. J. T. Jung, H. H. Wang, J. F. Kim, J. Lee, J. S. Kim, E. Drioli, and Y. M. Lee, “Tailoring non-solvent-thermally induced phase separation (N-TIPS) effect using triple spinneret to fabricate high per-

- formance PVDF hollow fiber membranes”, *J. Membr. Sci.*, **559**, 117-126 (2018).
23. J. Zhao, J. Y. Chong, L. Shi, and R. Wang, “Explorations of combined nonsolvent and thermally induced phase separation (N-TIPS) method for fabricating novel PVDF hollow fiber membranes using mixed diluents”, *J. Membr. Sci.*, **572**, 210-222 (2019).
24. T. He, X. Li, Q. Wang, Y. Zhou, X. Wang, Z. Wang, N. Tavajohi, and Z. Cui, “Poly (vinylidene fluoride)(PVDF) membrane fabrication with an ionic liquid via non-solvent thermally induced phase separation (N-TIPS)”, *Appl. Water Sci.*, **12**, 42 (2022).
25. W. Wang, Z. Zhang, L. Ma, X. Xu, P. Zhang, and H. Yu, “Explorations of complex thermally induced phase separation (C-TIPS) method for manufacturing novel diphenyl ether polysulfate flat microporous membranes”, *J. Membr. Sci.*, **659**, 120739 (2022).