

ZIF-8@GO를 함유한 PEBAX-PEI 복합막의 기체투과 특성

이은선 · 홍세령^{*,†}

상명대학교 화공신소재학과, *상명대학교 계당교양교육원
(2021년 5월 24일 접수, 2021년 6월 18일 수정, 2021년 6월 21일 채택)

Gas Permeation Characteristics of PEBAX-PEI Composite Membranes Containing ZIF-8@GO

Eun Sun Yi and Se Ryeong Hong^{*,†}

Department of Chemical Engineering and Materials Science, Sangmyung University, Seoul 03016, Korea
*Kyedang College of General Educations, Sangmyung University, Seoul 03016, Korea
(Received May 24, 2021; Revised June 18, 2021; Accepted June 21, 2021)

초 록

본 연구에서는 PEBAX에 GO와 ZIF-8@GO의 함량을 달리하여 PEBAX/GO-PEI 복합막과 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막을 제조하고, N₂와 CO₂의 투과 특성을 연구하였다. 전체적으로 PEBAX/GO-PEI 복합막의 N₂와 CO₂ 투과도는 GO 함량이 증가할수록 감소하였고, CO₂/N₂ 선택도는 약간 증가하였다. PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막에서도 N₂의 투과도는 감소하였으나 CO₂는 ZIF-8@GO 1 wt%까지 증가하였고, 그 이후의 함량에서는 감소하였다. CO₂/N₂ 선택도는 ZIF-8@GO 1 wt%에서 92.3으로 가장 높은 선택도를 보였는데 이는 PEBAX와의 호환성을 향상시켜 고르게 분산되면서 다공성의 ZIF-8의 효과와 함께 CO₂에 친화성이 좋은 GO, ZIF-8의 효과를 가장 크게 받았기 때문으로 생각된다. 또한 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막은 ZIF-8@GO 5 wt%를 제외하고 PEBAX-PEI와 PEBAX/GO-PEI 복합막보다 CO₂ 투과도와 CO₂/N₂ 선택도가 모두 향상되면서 Robeson upper bound에 근접하는 결과를 얻었다.

Abstract

In this study, PEBAX/GO-PEI and PEBAX/ZIF-8@GO-PEI composite membranes were prepared by varying the contents of GO and ZIF-8@GO in PEBAX, and also the gas permeation characteristics of N₂ and CO₂ was studied. Overall, the N₂ and CO₂ permeability of the PEBAX/GO-PEI composite membrane decreased as the GO content increased, and the CO₂/N₂ selectivity slightly increased. In the case of PEBAX/ZIF-8@GO-PEI composite membrane, the permeability of N₂ decreased, but CO₂ increased to 1 wt% of ZIF-8@GO and then decreased in the content thereafter. The CO₂/N₂ selectivity at 1 wt% of ZIF-8@GO was 92.3, showing the highest selectivity. This is thought to be due to the greatest effect of GO and ZIF-8 with good affinity for CO₂ alongside the effect of porosity ZIF-8 while improving compatibility with PEBAX and dispersing evenly. In addition, PEBAX/ZIF-8@GO-PEI composite membrane improved both CO₂ permeability and CO₂/N₂ selectivity than those of the PEBAX-PEI and PEBAX/GO-PEI membranes, except for ZIF-8@GO 5 wt%. The result was close to the Robeson upper bound.

Keywords: PEBAX, ZIF-8, GO, Permeability, Selectivity

1. 서 론

현재 주요 온실가스인 CO₂의 배출량을 줄이기 위한 대안으로 고분자 기체 분리막은 고효율, 저비용, 우수한 가공 성능 등을 가지고 있어 전 세계적으로 큰 관심을 받고 있다. 그러나 기체 투과도와 선택도가 서로 반대의 경향을 보이는 trade-off 현상으로 인해 어려움을 겪고 있

다. Mixed matrix membrane (MMM)은 고분자 기체 분리막의 trade-off 현상 문제를 개선하기 위해서 사용되는 방식의 하나로 고분자막에 무기물질 또는 유기-무기 물질 등을 첨가하여 개질하는 방법이다[1,2]. 일반적으로 고분자에 silica, zeolite, clay 등과 같은 충전물이 사용되어 고분자막의 성능을 향상시키고[3-5], 이와 함께 카본을 기초로 한 CNT (carbon nanotube), graphene, GO (graphene oxide)가 기계적 강도, 내화학성 등의 성질을 가지고 있어 고분자의 충전물 소재로 이용되고 있다[6,7].

그래핀을 바탕으로 한 GO는 고분자와의 친화성을 향상시키기 위해서 개질한 것인데, 층 구조 형태로 구조 내에 -COOH, -O-, -OH 등의 관용기를 가지고 있으며 기체투과 시 gas barrier로서 작용될 수 있다.

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

Shen 등의 연구에서 고분자를 매질로 하는 GO 복합막은 여러 층으로 이루어진 GO와 고분자 간의 상호작용을 통해 층간 공간을 molecular sieving channels로 작용할 수 있음을 밝힌바 있다[8]. 그러나 분자 크기를 기준으로 투과 기체를 분리하는 능력은 고분자 내에 GO 함량이 증가함에 따라 감소할 수 있어 GO를 활용한 분리막은 제한적이다. Karunakaran 등[9]은 PEO [poly(ethylene oxide)]-PBT [poly(butylene terephthalate)]에 GO를 첨가하여 복합막을 제조하고, GO의 적은 함량 범위 0~0.1 wt%에서는 GO가 막내에서 barrier로 작용하면서 CO₂와 친화성이 높아 CO₂/N₂, CO₂/CH₄, CO₂/H₂가 증가하나 0.1 wt% 이후의 함량에서는 그 효과가 낮아져 선택성에 변화가 거의 없었다고 하였다. Morimune 등[10]은 PMMA [poly(methyl methacrylate)]/GO 복합막을 제조하고, GO가 O₂에 대해 gas barrier로 작용되어 투과도가 점차 낮아짐을 보고하였다. Shen 등[8]은 측면크기를 달리한 GO를 PEBAX에 함량별로 첨가하여 CO₂/N₂의 투과성질을 연구하였는데 GO 측면크기가 1~2 μm, 함량이 0.1 wt%에서 가장 높은 투과특성을 보였다. 이는 GO의 측면크기와 함량이 중요하되 GO의 측면크기 증가는 고분자 사슬의 이동성을 억제하고, 함량 증가는 응집물을 만들기 때문이라 하였다.

GO의 이러한 문제를 해결하기 위한 방법 중의 하나가 CO₂와 같은 극성 기체와 강한 친화성을 갖는 작용기를 접목하여 GO를 개질하는 것이다. 이 방법은 MMM의 용해도 선택성을 향상시킬 뿐만 아니라 MMM 내에서 GO의 분산성도 향상시킬 수 있다고 한다[11]. Casadei 등[12]은 PEBAX2533에 GO를 가하여 함량별로 CO₂의 투과특성을 연구하였는데 GO 함량에 따른 CO₂/N₂ 분리 특성 변화가 거의 없어 다공성의 GO와 polyetheramine으로 GO를 개질한 PEAGO를 사용하여 투과특성을 향상시켰다. 또한 Huang 등[13]은 amine으로 개질된 GO는 amine group이 CO₂와의 높은 친화성으로 CO₂ 포집에 유리하다고 보고하였고, 특히 polyethylenimine (PEI)가 붙은 GO는 높은 CO₂ 흡착 능력과 높은 안정성 때문에 CO₂ 포집 및 분리에 관련한 연구에 활용될 수 있다고 하였다[13,14].

최근에는 GO 구조에 존재하는 carboxylate와 금속 이온의 배위에 의해 형성된 MOF@GO 복합체가 MOF와 GO의 고유한 물리적 및 화학적 특성의 통합으로 인해 상당한 관심을 받고 있다. MOF@GO를 기반으로 한 MMM의 기체 분리 개선은 MOF와 GO의 시너지 효과에 의해 이루어질 수 있는데 MOF는 용해선택성을 증가시킬 수 있는 반면 GO는 확산선택성을 개선할 수 있다고 한다. 또한 MOF@GO는 MOF와 GO 표면 사이의 계면에서 새로운 기공이 형성되어 CO₂ 기체 투과 특성이 향상될 수 있다고 하였다[15]. 여기에서 MOF (metal-organic framework)는 기체 분리 특성을 향상시키기 위해 고분자에 첨가되어 최근 많이 연구되고 있는 소재로, 금속 이온이나 금속 클러스터 등이 유기 리간드와 결합하여 기공을 형성하는 다공성 물질이다[16]. MOF의 한 종류인 zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8)은 Zn(II) 금속 이온을 중심으로 2-methylimidazole이 가교되어 3.4 Å의 기공을 형성하는 소다라이트(sodalite, SOD) 구조로, 이 기공을 통해 ZIF-8은 보다 선택적으로 기체 분자를 투과시킬 수 있고, 열적 안정성과 함께 높은 CO₂ 흡착 능력을 보이고 있으며 기공 크기보다 큰 기체 분자도 ZIF-8 간의 상호작용을 통해 흡착할 수 있다[17,18]. Pokhrel 등[19]에 의하면 MOF@GO로 인해 고분자 내의 분산성이 향상되고, MOF는 다공성을 유지시키면서 유기 링커의 금속 부위 및 작용기와 분리막 내 투과기체와의 상호작용을 가능하게 한다고 하였다. MOF@GO에 관한 연구로는, Chen 등[20]은 MOF@GO 복합체 합성 과정에서의 반응시간이 막 성능 향상에 중요한 역할을 할 것으로 보고, MOF@GO

의 합성 반응시간이 막 분리 성능에 미치는 영향에 대해 연구하였는데 이는 합성 반응시간이 MOF@GO의 크기, 형태 및 MOF 분산에 크게 영향을 미치기 때문에 결과적으로 복합체의 가스 흡착 용량과 MMM의 가스 선택성에 영향을 준다고 설명하였다. Hu 등[21]은 지지체 위에 ZIF-8@GO를 얇은 선택층으로 하여 기체들의 투과특성을 연구하였고, CO₂/N₂ 선택도는 7이라고 보고하였다. Huang 등[15]은 polyimide (PI)에 ZIF-8@GO를 가하여 기체투과 특성을 연구하였는데 ZIF-8@GO 20 wt%에서 CO₂ 투과도 238 barrer, CO₂/N₂ 선택도 65를 얻어 Robeson upper bound에 가장 근접한 결과를 얻었다. 이처럼 MOF@GO를 사용하여 기체투과 특성에 관한 연구가 최근 진행되고 있지만 주로 흡착 성능에 관한 연구[22-25]가 대부분이고, 이에 비해 고분자에 활용한 MMM의 기체투과에 관한 연구는 아직 부족한 실정이다.

본 연구에서는 기체투과 특성 연구를 위해 polyether block의 비율이 높아 비교적 높은 기체 투과도와 선택도를 가지고 있다고 알려져 있는 PEBAX2533을 분리막의 기본 소재로 하였다. PEBAX [poly(ether-block-amide)]는 polyether block과 polyamide block으로 구성되어 두 영역 모두의 성질을 갖는 공중합체이다[26]. PEBAX의 polyether block은 자유부피가 크며 고무질의 특성상 유동성을 가지고 있고, CO₂ 친화력이 커 기체 투과도가 우수한 반면 polyamide block은 유리질 특성에 의해 기체에 대한 비 투과적인 성질과 우수한 기계적 성질을 갖는다. 그리고 얇은 선택층의 두께를 위해 PEI (polyetherimide)를 지지체로 한 복합막 형태로 하였고, 이때 선택층의 형성은 dip coating이나 casting bar를 이용하여 코팅하는 방식이 아니라 적은 양의 고분자 용액을 수면 위에 떨어뜨려 선택층을 생성시키는 방식[27]을 이용하였으며 본 연구에 앞서 수면 위 선택층 생성 방식을 이용하여 PEBAX/amineZIF-8 복합막의 기체투과 특성을 보고한 바 있다[28]. 수면 위 막 형성은 용매 증발과 지지층으로 사용된 물과의 용매 교환에 의해서 일어나고, 막 형성과정에서는 고분자 용액의 적절한 solvent, 농도, 온도 요건이 필요하다고 한다[27]. 또한 PEBAX2533의 투과 성능을 개선시키고자 고분자 내에 가해지는 충전물로서 순수 GO와 ZIF-8@GO를 합성하고, 고분자내에 함량별로 첨가하여 제조된 복합막들을 통해 N₂와 CO₂의 투과 성능을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

막의 안정성 유지를 위해 PEI (polyetherimide)를 지지체로 사용하였고, PEI와 용매인 NMP (n-methyl-2-pyrrolidone)는 Sigma Aldrich (미국) 사의 것을 사용하였다. 고분자인 poly(ether-block-amide) (PEBAX) 2533은 Arkema (프랑스)사의 시약을 사용하였으며, 용매인 isopropanol과 n-butanol은 각각 (주)대정화학(국산) 사의 순도 99.5%와 99.0%인 시약을 사용하였다. GO (Graphene oxide)의 합성을 위한 graphite flake는 Alfa Aesar (미국) 사의 순도 99.8%, 325 mesh 크기의 것을 사용하였고, 촉매인 potassium permanganate는 (주)대정화학(국산) 사의 순도 99.5% 이상의 시약을 사용하였다. 용매인 sulfuric acid, phosphoric acid는 각각 (주)삼전화학(국산) 사의 순도 95, 85%의 시약을 사용하였다. Hydrogen peroxide는 Alfa Aesar (미국) 사의 29~32 wt/wt%인 시약을 사용하였다. 불순물 제거를 위한 체는 Cole Parmer (미국) 사의 300 μm 크기의 것을 사용하였다. 세척을 위해 사용한 hydrochloric acid와 ethyl alcohol은 각각 (주)삼전화학(국산) 사와 (주)대정화학(국산) 사의 것이며 순도는 각각 35~37, 94.5%이다. ZIF-8@GO 합성을 위한 zinc ni-

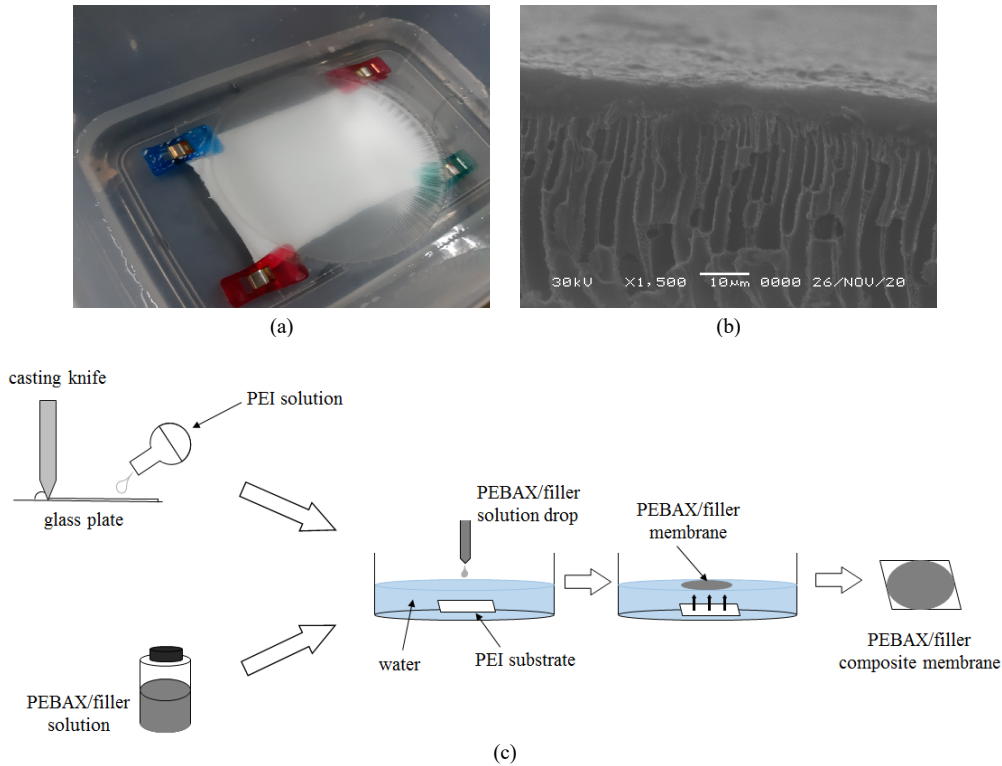


Figure 1. (a) Photograph of a composite membrane created on the water surface, (b) SEM image of cross section of PEBAX/ZIF-8@GO-PEI, and (c) the schematic diagram of the manufacturing procedure of composite membrane.

trate hexahydrate는 Sigma Aldrich (미국) 사의 99%+의 순도를 갖는 시약을 사용하였고, 2-methylimidazole은 Sigma Aldrich (미국) 사의 99% 순도의 시약을 사용하였다. 용매로 사용한 methyl alcohol은 Carlo Erba (프랑스) 사의 99.9% 순도의 시약을 사용했다.

2.2. GO (graphene oxide)의 합성

GO의 합성은 Marcano의 문헌[29]을 참고하였다. 우선 graphite flake 1.5 g과 potassium permanganate 9.0 g을 sulfuric acid : phosphoric acid = 9 : 1 (vol/vol%) 용액 200 mL에 혼합하여 50 °C에서 12 h 이상 교반한다. 이를 상온으로 식힌 뒤 차가운 증류수 120 mL와 hydrogen peroxide 1.5 mL를 섞은 용액에 붓고 10 min간 물중탕하며 교반한다. 반응물을 300 μm의 체에 걸러 불순물을 제거한 뒤 원심분리(3000 rpm, 30 min)한다. 상층액을 버린 뒤 침전물을 증류수, 1 M hydrochloric acid와 ethyl alcohol 순서로 세척한다. 생성물은 40 °C에서 24 h 건조한다.

2.3. ZIF-8@Graphene oxide의 합성

Graphene oxide 40 mg와 zinc nitrate hexahydrate 297 mg을 methyl alcohol 70 mL에 넣고 30 min간 sonication한 뒤 6 h 교반한다. 여기에 2-methylimidazole 328 mg을 넣고 상온에서 30 min간 sonication한 뒤 24 h 교반한다. 용액을 원심분리(3000 rpm, 30 min)한 뒤 methyl alcohol로 2회 세척한다. 생성물을 120 °C에서 6 h 동안 건조한다[11].

2.4. 복합막 제조

우선 PEI와 용매인 NMP의 비율을 25 : 75 (wt/wt)로 하여 24 h 동안 가열 교반한 다음 하루 이상 상온에서 방치한 뒤 casting knife를

이용하여 유리판에 casting한다. 그리고 20 s간 공기 중에 노출시킨 뒤 상온의 증류수(응고액)에 침지시키고, 1 h이 지나면 증류수를 교환하여 24 h 동안 방치한다. 그리고 60 °C에서 건조하여 PEI 지지체막을 준비한다.

PEBAX2533 고분자에 isopropanol : n-butanol = 3 : 1 (wt/wt) 혼합 용액을 가하여 농도가 15 wt%가 되도록 한 뒤 80 °C oil bath에서 5 h 동안 교반한다. 따로 PEBAX2533에 대한 GO 또는 ZIF-8@GO의 무게 함량이 각각 0.5, 1, 3, 5 wt%가 되도록 취하고 여기에 isopropanol : n-butanol = 3 : 1 (wt/wt) 용액을 가한 다음 이를 50 °C에서 30 min간 sonication한다. 그 후 PEBAX2533 용액과 각각의 함량별 충전물 용액을 합한 다음 50 °C에서 5 h 교반한 뒤 다시 50 °C에서 30 min 동안 sonication을 진행한다. 그리고 생성된 용액을 피펫으로 일정량 (0.5 mL) 취한 뒤 상온의 증류수에 떨어뜨린다. Figure 1(a)와 같이 수면 위에 막이 생성되면 생성된 막이 PEI 지지체 위에 얹어지도록 천천히 들어올리고, 이를 55 °C 오븐에서 24 h 동안 건조하여 복합막을 얻는다. Figure 1(b)는 PEI 지지체 위에 선택층이 얹어진 모습을 SEM으로 나타낸 것이다. 그리고 Figure 2(a)~3(c)는 대표적인 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막의 사진들로 육안으로 보았을 때 ZIF-8@GO의 함량이 높을수록 약간 색이 진해지고 어두워지는 것을 알 수 있다.

2.5. 분석기기

FT-IR 분석은 Bruker사(독일) Vertex 70을 이용하여 film 상태로 500~4,000 cm^{-1} 범위에서 측정하였다. X선 회절분석기(XRD)는 Bruker 사 (독일) D8 Advance를 사용하여 [1.2 kW, $2\theta = 0^\circ\sim 60^\circ$, Cu-K α radiation ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)] 측정하였다. 열중량분석(TGA)의 경우는 TA Instruments 사(미국) DSC 2010을 사용하여 50~800 °C 범위에서

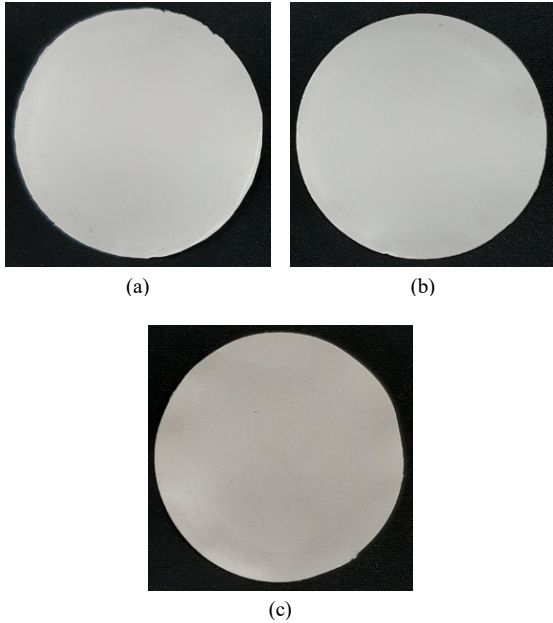


Figure 2. Composite membrane photograph: (a) PEBAX-PEI, (b) PEBAX/ZIF-8@GO 1 wt%-PEI, and (c) PEBAX/ZIF-8@GO 5 wt%-PEI.

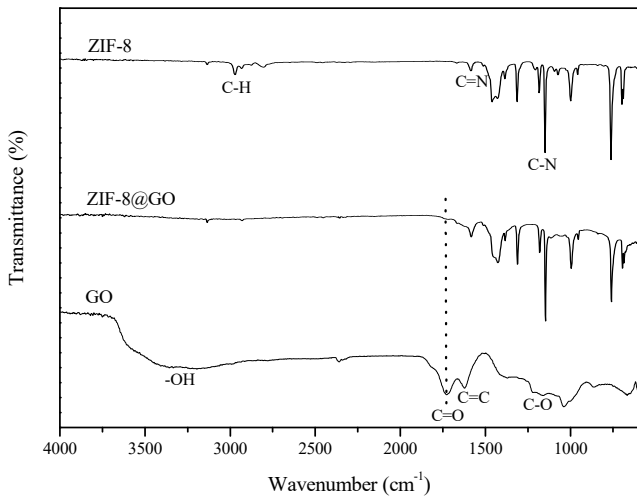


Figure 3. FT-IR spectra of ZIF-8, GO, and ZIF-8@GO.

scanning rate를 10 °C/min로 하여 무게손실을 측정하였다. 복합막의 형태는 JEOL사(일본) JSM-5600LV SEM을 이용하여 가속전압 30 kV, 배율 1.5 × 10³배로 관찰하였다. 기체투과 측정은 SepraTek사(국산) VPA-601로 측정하였다.

2.6. 기체투과

PEBAX/GO-PEI과 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막의 기체투과 실험은 3 kgf/cm², 25 °C에서 진행되었고, 사용된 기체는 99.999 % 순도의 N₂와 CO₂이다. 기체투과 결과에 사용되어지는 데이터 값은 거의 일정하게 나오는 5개의 값을 평균하여 취하였고, 기체투과에 사용된 복합막들의 두께는 약 100 μm이었다.

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

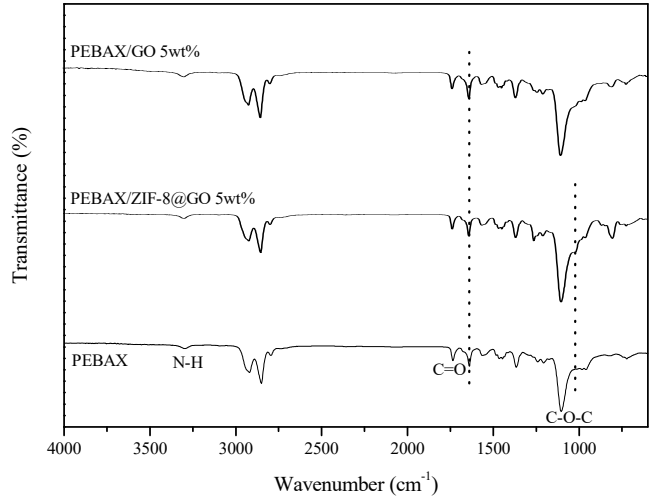


Figure 4. FT-IR spectra of PEBAX/GO and PEBAX/ZIF-8@GO.

$$P = D \times S \tag{1}$$

선택도(α)는 다음 식에 의해 얻어진다.

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

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 복합막의 구조와 특성

Figure 3은 ZIF-8, GO 그리고 ZIF-8@GO의 FT-IR 분석결과를 나타낸 것이다. 우선 ZIF-8의 IR을 보면 C-H stretching vibration에 피크가 2930 cm⁻¹에서, C=N stretching vibration과 C-N stretching vibration에 기인한 피크가 각각 1590과 1152 cm⁻¹에서 나타났다[30]. GO의 경우는 -OH stretching 피크가 3430 cm⁻¹에서, carbonyl group의 C=O stretching 피크가 1724 cm⁻¹에서, C=C 결합에 의한 피크가 1620 cm⁻¹에서, C-O vibration에 의한 피크가 1243 cm⁻¹에서 나타났다[29]. ZIF-8@GO의 경우는 대체로 결정구조를 가진 ZIF-8의 피크들이 주로 나타났고, GO에서 보이는 1724 cm⁻¹의 C=O 피크는 거의 나타나지 않았는데 이는 Zn²⁺와 GO의 carbonyl group이 서로 상호작용하면서 피크의 세기가 감소된 것으로 보인다[15].

Figure 4는 대표적인 PEBAX/GO 복합막과 PEBAX/ZIF-8@GO 복합막의 FT-IR 분석결과를 나타낸 것이다. Figure 5(a)에서 보면 PEBAX의 IR은 에스터기의 -C=O 결합피크가 1740 cm⁻¹에, -C-O-C 결합피크가 1100 cm⁻¹에, -N-H 결합피크가 3302 cm⁻¹에서 나타났다[31]. 그리고 PEBAX/GO 복합막에서 보면 거의 PEBAX와 비슷한 패턴을 보였는데 GO의 C=C 결합 피크가 1620 cm⁻¹에서 좀 더 뚜렷이 나타났고, PEBAX/ZIF-8@GO 복합막도 거의 PEBAX와 비슷한 패턴을 보이면서 ZIF-8@GO의 존재로 인해 1020 cm⁻¹ 부근에서 새로운 피크를 보였다.

Figure 5는 ZIF-8, GO 그리고 ZIF-8@GO의 XRD spectrum을 5°~60° 범위에서 나타낸 것이다. 먼저 ZIF-8은 2θ = 7.24°, 10.29°, 12.64°, 14.61°, 17.95°, 24.43°, 26.60°, 28.61°, 32.32°의 위치에서 특징적인 피

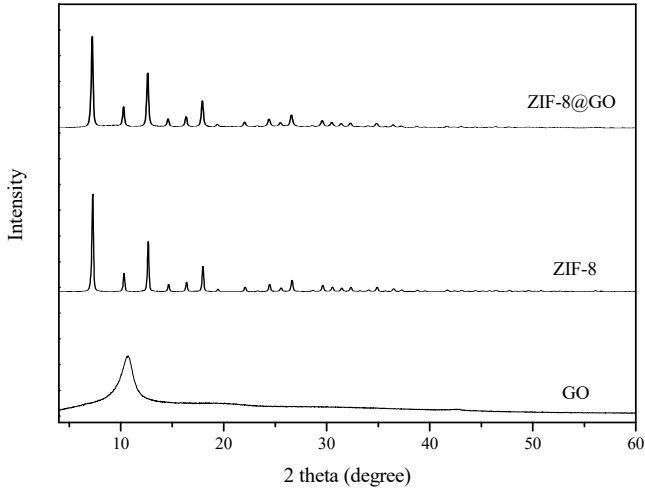


Figure 5. XRD spectra of GO, ZIF-8, and ZIF-8@GO.

크들을 나타냈고, 이는 보고된 문헌의 XRD 자료와 비슷하였다[32]. 그리고 GO의 XRD 패턴을 보면 $2\theta = 10.6^\circ$ 부근에서 GO의 카본층 사이의 거리에 해당하는 broad하면서 강한 피크가 나타났다. GO의 층간 간격을 확인하기 위하여 GO의 특징 피크인 10.6° 에서 Bragg's equation ($2d\sin\theta = n\lambda$)을 적용한 결과, GO는 약 0.83 nm의 층간거리 값을 얻었다. Hummers' method 등에서 일반적으로 보고된 합성 GO는 구조 내에 만들어진 에폭시기, 카르보닐기, 히드록실기, 카르복실기 등에 의해 0.59~0.93 nm 등의 층간 거리 값을 얻을 수 있다고 한다[33]. ZIF-8@GO의 경우에서는 GO의 특징적인 피크가 나타나지 않았으며 ZIF-8의 XRD 피크 패턴과 비슷한 결정성 구조를 보여 GO의 존재는 ZIF-8 결정 구조의 형성을 파괴하지 않는 것으로 보인다. ZIF-8@GO에서 순수 GO의 특징적인 피크가 나타나지 않은 것은 ZIF-8@GO가 합성되는 동안 ZIF-8과 GO이 서로 간의 상호작용으로 인해 균일한 복합물이 형성되기 때문인 것으로 생각되는데, Chen 등이 발표한 문헌 [20,34]에 의하면 XRD에서 ZIF-8과 GO를 단순 혼합한 경우는 ZIF-8 피크 외에 GO의 특징적인 피크가 나타나는 반면 ZIF-8@GO에서는 본 연구에서처럼 GO의 특징적인 피크나 새로운 피크는 나타나지 않았고 ZIF-8의 피크들만 나타났다. 이는 GO는 구조 내에 hydroxy, carboxy, epoxy group을 함유하고 있고, ZIF-8의 imidazolate unit은 N-H group이 풍부하여 ZIF-8@GO가 만들어지는 과정에서 GO와 ZIF-8의 사이에서 수소결합이 형성되면서 두 물질이 균일한 복합물 상태로 되기 때문이라고 하였다.

Figure 6(a)~6(c)는 PEBAX/GO와 PEBAX/ZIF-8@GO의 TGA 분석 결과를 나타낸 것이다. 우선 Figure 6(a)에서 GO의 경우 초기 100 °C 부근까지는 잔류하는 수분 손실에 의해 무게 감량이 일어나다가 150~200 °C에서 GO 구조 내 산소를 포함하는 functional group의 열적 분해가 일어나 급격한 무게 감량이 나타났다[19]. 그리고 Figure 6(b)의 ZIF@GO의 경우에서는 첫 번째 단계로 약 100~150 °C 부근에서 GO와 ZIF-8에 있던 수분이 증발되면서 무게 손실이 일어나고, 남아있던 용매와 GO sheet의 functional group, ZIF-8의 organic ligand의 분해에 의해서 200~350 °C 부근에서 무게 감량이 일어났다. 이후 400 °C 이상에서 ZIF-8의 골격 분해가 일어나면서 많은 무게 감량이 나타났다. 그리고 Figure 6(c)은 대표적인 복합막들의 TGA 곡선들을 확대한 것으로, 같은 온도(350 °C)와 함량에서 복합막의 무게 손실을 서로 비교해 볼 때, PEBAX/GO 5 wt%는 약 20%의 무게 손실이 일어나는데

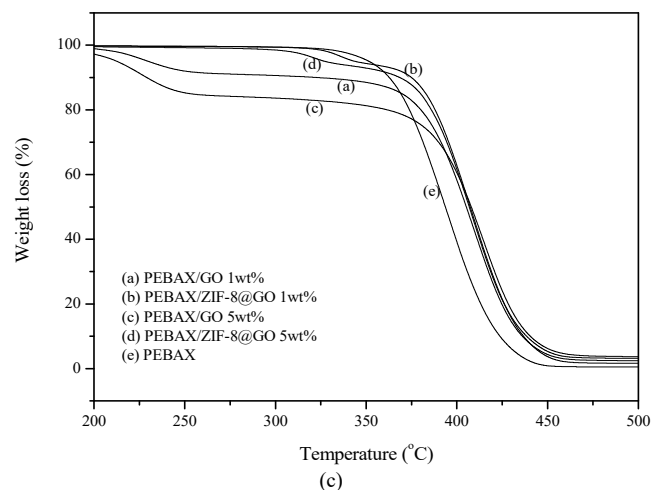
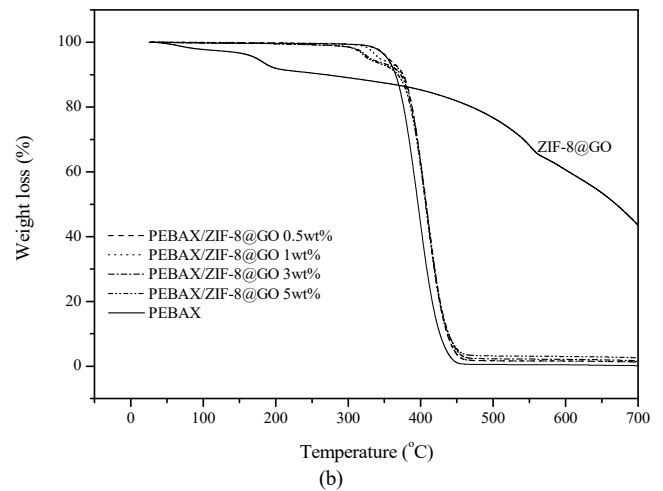
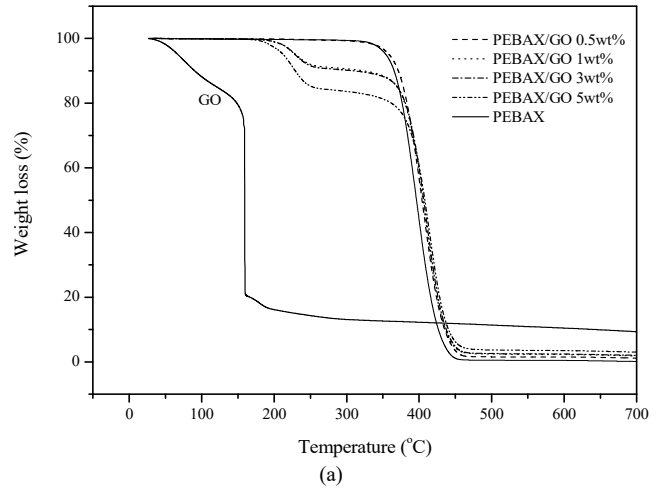


Figure 6. TGA curves of PEBAX/GO and PEBAX/ZIF-8@GO.

반하여 PEBAX/ZIF-8@GO 5 wt%는 약 5%의 무게 손실이 일어났다. 그리고 PEBAX/GO 복합막과 PEBAX/ZIF-8@GO 복합막 모두 PEBAX보다 무게 손실이 일어나는 시작 온도는 낮았으나 급격히 무게 감량이 일어나는 온도는 순수 PEBAX는 약 392 °C, PEBAX/GO와 PEBAX/ZIF-8@GO는 약 403~407 °C로, 충전물인 GO와 ZIF@GO를 가했을 때

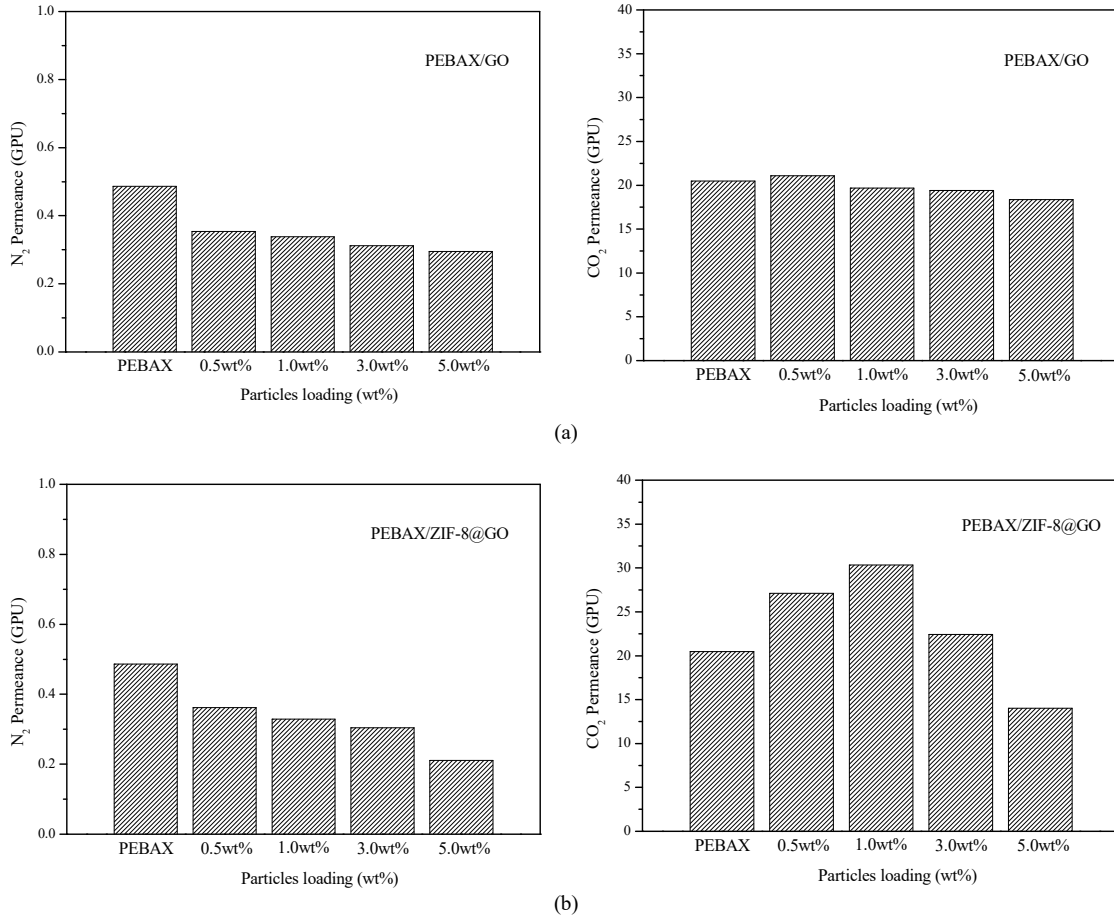


Figure 7. Permeance of (a) PEBAX/GO-PEI and (b) PEBAX/ZIF-8@GO-PEI composite membranes according to the particle content.

더 높은 온도에서 급격한 무게 감량을 보였다. 따라서 전체적으로 보았을 때 초기 온도 조건에서는 PEBAX/GO보다는 PEBAX/ZIF-8@GO 이 더 높은 온도에서 무게 손실이 일어나 PEBAX 내에 ZIF-8@GO를 가했을 때 조금 더 천천히 열에 의한 분해가 진행된 것으로 보이며, 두 복합막 모두 급격히 무게 감량이 일어나는 온도는 비슷하였지만 순수 PEBAX 막보다는 약 13 °C 더 높은 온도에서 급격한 무게 감량이 일어나 순수 PEBAX 막보다 열적 안정성이 향상된 것으로 보인다. Chen 등의 보고에서도 PEDM 내에 ZIF@GO를 가하면 고분자와 충전물 간의 상호작용이 강화되어 열적 안정성이 향상된다고 하였다[20].

3.2. 복합막의 기체투과 특성

본 연구에서는 PEBAX 내에 GO와 ZIF-8@GO를 함량별로 첨가하여 PEBAX/GO, PEBAX/ZIF-8@GO를 만든 후 이를 PEI 지지체 위에 선택층으로 하여 복합막을 제조하였고, 각각의 복합막에 대한 기체투과 특성을 연구하였다.

본 연구에서 사용된 지지체인 PEI는 기체투과 성질에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 본 기체투과 실험에 앞서 확인하였고, PEBAX 내에 GO와 ZIF-8@GO 충전물을 가하기 전의 PEBAX-PEI 복합막에 대한 기체투과 성질을 다른 문헌들과 비교하여 지지체를 사용한 복합막에서 일어날 수 있는 선택층의 결함 없이 PEBAX의 기체투과 성질을 그대로 유지함을 미리 실험하였다.

Figure 7은 GO와 ZIF-8@GO 함량 0, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 wt%에 따른 PEBAX/GO-PEI와 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막의 기체 투과도 결

과를 나타낸 것이다. PEBAX에 가해지는 충전물의 함량 범위는 고분자 내에서의 분산성과 제막성을 고려하여 정하였다. 먼저 Figure 7(a)는 PEBAX/GO-PEI의 경우로 PEBAX 내에 첨가되는 GO의 함량이 증가할수록 N₂의 경우 0.49 GPU에서 0.29 GPU로 낮아져 39.4% 감소하였다. CO₂의 경우는 20.49 GPU에서 0.5 wt%까지 21.09 barrer로 소폭 상승하다가 그 이후의 함량에서는 점차 감소하여 GO 함량 5 wt%에서는 18.38 GPU를 보였고, 이는 PEBAX-PEI 대비 10.3% 감소된 값이다. 우선 0.5 wt% 이상에서 GO 함량이 증가함에 따라 복합막의 N₂와 CO₂ 투과도가 감소한 이유는 함량이 증가하면서 GO의 층상구조에 의한 barrier 특성 때문으로 보여진다. 일반적으로 그래핀과 같이 층상구조를 가진 충전물이 고분자에 첨가되면 분리막 내에서의 기체투과 경로가 구불구불하게 길어져서 barrier 특성이 강화되어 기체 분자의 확산경로를 방해하는 성질을 가지게 된다. 그러나 이러한 특징은 동시에 특정 기체의 선택성을 높이는 이점으로 작용될 수 있다. Zhao 등의 문헌에서도 고분자에 가해지는 GO의 함량이 증가할수록 기체 투과도는 감소하는데 이것은 GO가 고분자에 첨가되면서 전체 free volume가 감소되고, 복합막 내에서 GO가 barrier로 작용하여 구불구불한 기체투과 통로가 점차 많아지면서 확산성의 감소로 기체투과도가 감소한다고 하였다[35]. 그러나 본 연구에서의 CO₂에 대해 GO 함량 0.5 wt%까지 투과도가 소폭 상승한 것은 CO₂에 대한 용해성의 증가로 보여진다. Pazani 등의 문헌[36]에서도 PEBAX1657에 GO를 0~1 wt% 첨가하여 함량에 따른 투과특성을 연구하였는데 GO 함량 0.5 wt%까지 CO₂ 투과도가 증가하다가 그 이상의 함량에서는 감소하였다. 여기에서 CO₂

투과도가 증가한 것은 GO 표면에 존재하는 carboxy, hydroxyl기와 같은 산소를 포함하는 작용기가 CO₂와 강한 상호작용을 하여 기체의 용해성을 증가시켰기 때문이라 하였고, GO 함량 0.5 wt% 이상에서는 GO의 층 구조가 겹쳐 쌓이면서 응집 현상이 발생하고, 결국 기체가 투과하는데 장애물로 작용해 기체 투과도가 감소한다고 보고하였다.

그리고 Figure 7(b)는 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막으로 N₂의 경우는 앞서 PEBAX/GO-PEI와 비슷한 경향을 보이는데 ZIF-8@GO 함량 5 wt%에서 0.21 GPU까지 낮아져 PEBAX-PEI에 비해 56.6% 감소하였다. 반면 CO₂는 ZIF-8@GO 함량 1 wt%에서 30.33 GPU까지 증가하다가 그 이후의 함량에서는 14.03 GPU까지 낮아져 PEBAX-PEI에 비해 31.5% 감소하였다. 여기에서 ZIF-8@GO 함량 1 wt%까지 CO₂ 투과도가 증가한 것은 GO의 barrier 효과에도 불구하고 PEBAX/GO의 경우처럼 GO의 극성 작용기에 의한 상호작용과 함께 PEBAX 시슬과 좋은 호환성을 가져 PEBAX 내에 고르게 분산된 ZIF-8의 다공성 성질과 CO₂에 대한 친화성의 영향 때문인 것으로 보여진다. 앞서 언급했듯이 CO₂ (0.33 nm)의 크기는 N₂ (0.36 nm)보다 작으며, ZIF-8은 Zn(II) 금속 이온을 중심으로 2-methylimidazole이 가교되어 0.34 nm의 기공을 형성하는 구조를 갖는다. 따라서 이 기공을 통하여 보다 선택적으로 CO₂ 기체를 투과시킬 수 있고, 또한 ZIF-8은 CO₂와의 친화적인 상호작용 효과를 갖게 되는데 문헌[37]에 의하면 ZIF-8은 3개의 methyl ring과 imidazole ring 외에도 6개의 amidogen ring이 존재하고 이들은 CO₂가 amino group 사이에 위치해 안정적으로 상호작용할 수 있게 한다. 또한 amino group의 N에 존재하는 비공유 전자쌍은 산성의 성질을 띠는 CO₂와 높은 친화성을 가지며, CO₂와 imidazole ring 구조 간의 상호작용을 강화하는 결과를 가져온다고 한다[37]. 그러나 그 이상의 함량에서는 CO₂의 투과성을 향상시키는 효과는 지속적으로 일어나지 않고 투과도가 감소되는 반대의 현상이 일어나는데 함량이 많아지면 오히려 충전물 간의 응집력이 강해져 뭉쳐지는 현상이 일어나면서 ZIF-8의 효과는 낮아지고 분리막내의 free volume이 감소되면서 결과적으로 기체 투과도가 감소된 것으로 보인다.

그리고 본 연구에서 사용된 투과기체들의 kinetic diameter (nm)의 크기는 N₂ (0.36 nm) > CO₂ (0.33 nm)로, 상대적으로 N₂보다는 CO₂의 크기가 작아 막 내로 CO₂가 투과하는데 더 용이했고, 이와 함께 앞서 언급했듯이 GO는 구조 내 -OH, -COOH의 극성 작용기가 있어 상호작용하여 CO₂의 투과 거동을 촉진할 수 있었으며, 이러한 이유로 두 복합막 모두 CO₂의 감소폭이 N₂의 감소폭보다 더 작았다. 또한 같은 충전물 함량에서 비교해 볼 때 충전물 함량 3 wt%까지는 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막이 PEBAX/GO-PEI 복합막보다 기체 투과도가 더 높았다. 이것은 ZIF-8@GO가 GO보다 PEBAX와의 호환성이 좋아 분리막 내에 더 고르게 분산되면서 CO₂에 대한 선택적인 ZIF-8과 GO의 효과를 더 갖는 것으로 생각된다. Huang 등의 문헌[15]에서는 polyimide (PI) 내에 ZIF-8@GO를 첨가하여 PI/ZIF-8@GO 복합막을 제조하고 이 복합막과 PI/GO 복합막을 같은 충전물 함량에서 비교하였다. 그 결과 PI/ZIF-8@GO 복합막의 경우가 더 높은 CO₂ 투과도를 보였는데 이는 0.34 nm의 기공 크기를 가진 ZIF-8이 CO₂에 대한 투과 경로를 제공했기 때문으로 설명하였다. 그러나 본 연구의 충전물 함량 5 wt%에서 PEBAX/GO-PEI와 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막의 N₂와 CO₂의 투과도 감소율에 있어서는 PEBAX-PEI 대비 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막의 경우가 N₂의 투과도 감소율 56.6%, CO₂의 투과도 감소율 CO₂ 31.5%로 PEBAX/GO-PEI의 N₂와 CO₂ 감소율 39.4와 10.3%에 비해 더 높은 감소율을 보였다. 이는 PEBAX 내에 GO만을 첨가한 것보다 ZIF-8을 접목한 ZIF-8@GO를 첨가한 것이 일

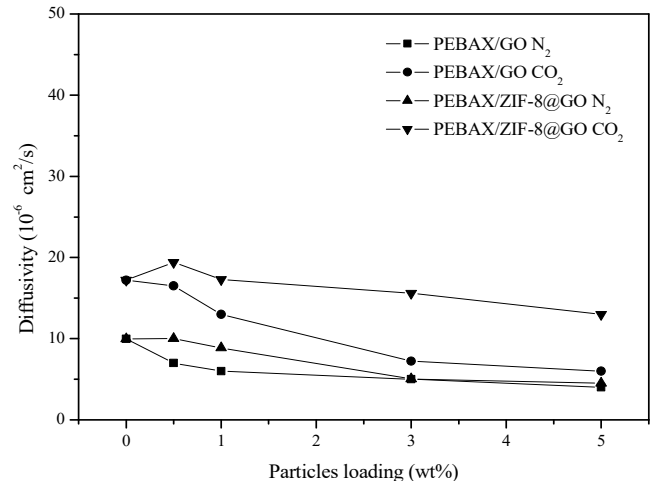


Figure 8. Diffusivity of permeation gases in PEBAX/GO-PEI and PEBAX/ZIF-8@GO-PEI composite membranes.

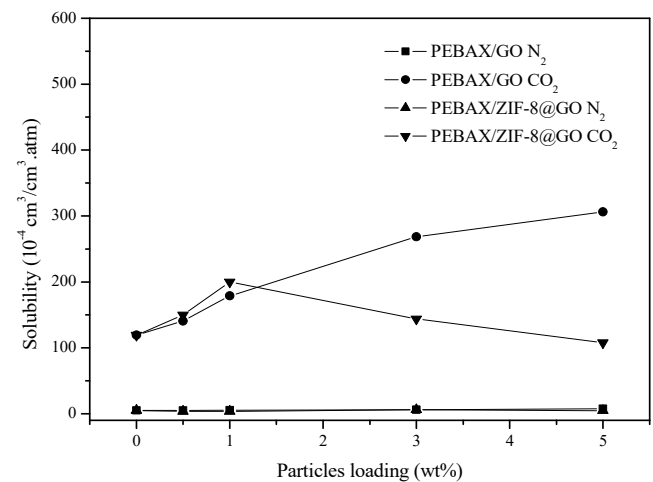


Figure 9. Solubility of permeation gases in PEBAX/GO-PEI and PEBAX/ZIF-8@GO-PEI composite membranes.

정 함량까지는 기체 투과성을 높이는 효과를 보이지만 상대적으로 많은 양이 첨가되면 ZIF-8@GO이 오히려 충전물의 응집성을 높이고 고분자 막의 free volume을 감소시키는 결과를 초래하며 결과적으로 GO에 비해 함량에 따른 기체투과 특성 변화에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

전체적으로 PEBAX/GO-PEI와 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막을 함께 보면 PEBAX/GO-PEI 복합막은 충전물인 GO의 함량 변화에 대해 약간의 투과도 감소 변화는 있지만 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막에 비해 충전물의 영향은 적었고, 이에 반해 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막은 투과도 경향이 크게 달라져 ZIF-8@GO의 함량 변화에 영향을 많이 받은 것으로 나타났다.

그리고 기체 투과도는 앞서 식 (1)에서와 같이 $P = D \times S$ 로 표현된다. 이를 바탕으로 복합막의 기체 투과도에 미치는 확산도(diffusivity, D)와 용해도(solubility, S)의 영향을 알아보기 위하여 GO와 ZIF-8@GO의 함량에 따른 기체들의 확산도(D)와 용해도(S)를 각각 Figures 8과 9에 도시하였다.

먼저 PEBAX/GO-PEI 복합막의 경우 Figures 8과 9를 종합적으로 볼

때 GO의 함량 0.5-5.0 wt% 범위에서 확산도는 감소하는 경향을 보이고 있는 반면 용해도는 점차 증가하는 현상을 보여 GO의 함량 증가에 따른 기체 투과도가 감소한 요인은 용해도에 의한 영향보다는 확산도에 의한 영향이 더 크게 작용한 것으로 보인다. 여기에서 CO₂에 대한 용해도의 증가는 GO에 존재하는 극성 작용기인 -OH, -COOH와 CO₂와의 affinity의 증가 때문이며, 그러나 극성 작용기에 의한 CO₂의 친화성에도 불구하고 구불구불한 기체투과 경로의 barrier로 인해 기체 투과의 확산성이 낮아져 결과적으로 감소된 기체 투과도 경향을 보인 것으로 생각된다.

PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막의 경우는 PEBAX/GO-PEI 복합막 처럼 충전물의 함량이 증가하면서 확산도가 감소하는 비슷한 경향을 보이지만 CO₂의 용해도는 ZIF-8@GO 함량 1 wt%까지 증가하고 그 이상의 함량에서는 감소되어 PEBAX/GO-PEI 복합막과는 다른 경향을 보였다. 우선 ZIF-8@GO 함량 1 wt%까지 용해도가 증가하는 것은 PEBAX/GO 복합막에서처럼 CO₂에 친화성을 보이는 GO와 ZIF-8의 영향 때문이며, GO와 ZIF-8이 함께 작용하면서 시너지가 일어나 PEBAX/GO의 용해도보다도 좀 더 높은 값으로 증가했다. 그러나 ZIF-8@GO 함량 1 wt% 이상에서는 용해도가 감소하였는데, 일정 함량 이상에서는 오히려 ZIF-8의 존재로 충전물 사이의 응집력이 강해지면서 응집물의 크기가 커지고, 이와 더불어 고분자 내의 free volume이 낮아지면서 결과적으로 CO₂가 흡착할 수 있는 자리가 상대적으로 적어 흡착성과 용해성은 감소되는 것으로 보인다. Ge 등이 발표한 보고에서도 PES (polyethersulfone)에 carboxyl기로 개질된 MWCNT (multi-walled carbon nanotube)을 함량별로 가하여 복합막을 제조하고, MWCNT 함량에 따른 기체투과도를 연구하였는데 응집물이 많아지는 함량에서는 carboxyl기와의 상호작용이 낮아져 흡착성과 용해도를 감소시켜 결과적으로 투과성질이 감소하였다[6]. 일반적으로 충전물이 첨가된 고분자 내에서의 free volume은 충전물의 첨가로 인해 만들어진 microvoid, 고분자 사슬의 일그러짐 그리고 고분자와 충전물 사이의 계면에서 두 물질 사이의 친화력의 정도에 의해서 영향을 받는다. 이때 고분자 내에 충전물이 첨가 되었을 때 고분자와 충전물 간의 친화성이 약한 경우에는 계면에 만들어진 cavity로 기체 투과가 이루어져 투과도가 증가하나 서로 간의 상호작용이 높은 경우에는 고분자 사슬의 분절 운동을 제한시켜 기체 투과도를 감소시킨다고 한다[38]. 그리고 충전물 함량 1 wt%까지의 저 함량 범위에서는 PEBAX 내에 GO를 첨가했을 때보다는 ZIF-8@GO를 첨가했을 때 확산도와 용해도 모두 더 높은 값을 나타냈는데 이는 앞서 언급했듯이 분리막 내에 GO만 존재했을 때보다는 ZIF-8@GO를 첨가하면 CO₂에 친화적인 성질과 다공성의 ZIF-8의 효과를 더 갖는 것으로 보인다[15]. 그리고 전체적으로 모든 복합막에서 CO₂의 용해도는 N₂의 용해도보다 큰 값을 보이고 있다. 일반적으로 응축성이 높을수록 고분자 내에서 기체의 용해도가 높아지는데 이는 투과 기체의 임계 온도 CO₂ (304.2 K) > N₂ (126.1 K)의 순서를 따른다[20].

Figure 10은 GO와 ZIF-8@GO 함량에 따른 PEBAX/GO-PEI, PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막의 CO₂/N₂ 선택도 결과를 나타낸 것이다. Figure 10에서 보면 우선 PEBAX-PEI의 경우 CO₂/N₂ 선택도는 42.1로 보고된 문헌[27]과 비슷한 결과를 보였다. 그리고 GO 함량이 증가함에 따라 PEBAX/GO-PEI 복합막의 CO₂/N₂ 선택도는 증가하여 GO 함량 0.5 wt%에서 59.63을 나타냈고, 5 wt% 함량에서는 62.33을 보여 0.5-5 wt% 함량 범위에서 CO₂/N₂ 선택도 변화는 크지 않았다. 우선 CO₂/N₂ 선택도가 증가한 것은 GO의 barrier 효과와 함께 GO가 극성 성질인 -OH, -COOH를 가지고 있어 N₂보다 CO₂가 복합막 내에 더 많이 용해

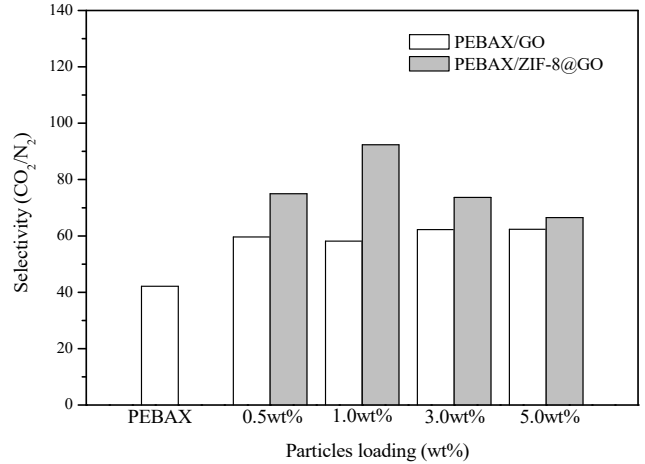


Figure 10. Selectivity of PEBAX/GO-PEI and PEBAX/ZIF-8@GO-PEI composite membranes according to the particle content.

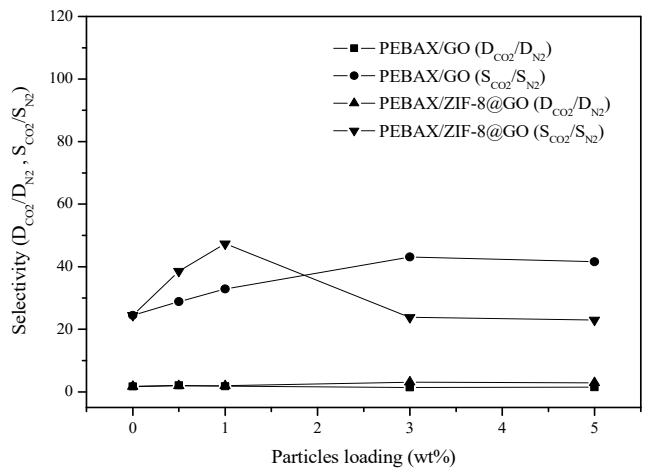


Figure 11. Diffusivity selectivity and solubility selectivity of PEBAX/GO-PEI and PEBAX/ZIF-8@GO-PEI composite membranes according to the particle content.

되어 CO₂/N₂ 선택도의 증가를 나타냈으리라 생각된다. 앞서 언급했듯이 GO는 고분자 내에서 투과 기체들 중 크기가 더 큰 분자에 대해 비틀린 확산 경로를 가져와 확산 선택성을 크게 증가시킬 것으로 기대하였으나 Figure 11에서 보면 확산선택도보다는 용해선택도가 CO₂/N₂ 선택도의 증가에 더 영향을 미친 것으로 보인다. Karunakaran 등의 문헌[9]에서도 PEO-PBT [poly(ethylene oxide)-poly(butylene terephthalate)]에 GO를 혼합하여 제조된 복합막으로부터 CO₂ 분리 연구를 진행하였다. 그 결과 GO의 함량이 증가하면서 확산성의 영향으로 기체들의 투과도는 점차 감소하였고, 단일막에 비해 CO₂/N₂ 선택도는 증가하였는데 이는 GO와 CO₂ 사이의 강한 affinity가 작용했기 때문이라고 보고하였다. 그리고 Figure 10의 GO 함량 0.5 wt% 이상에서 선택도 변화가 크지 않은 것은 GO 응집현상에 따른 것으로 보여진다. 이것은 GO가 가지는 barrier 현상과 응집에 따른 문제점으로, Shen 등의 연구에서도 PEBAX에 측면의 크기를 달리한 GO를 첨가하여 복합막을 제조하고, CO₂와 N₂의 기체투과 특성을 연구하였는데 CO₂가 N₂보다 용해성이 더 높고, 크기가 작아 높은 기체투과 특성을 보이나 일정 함량 이상에서는 응집물들에 의해 이러한 효과가 낮아져 CO₂ 투과 성

질이 감소된다고 하였다[8].

그리고 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막의 경우는 조금 다른 경향을 보였는데 ZIF-8@GO 함량이 많아지면서 CO_2/N_2 선택도는 증가하여 1 wt%에서 가장 높은 92.31을 보였고, 다시 CO_2/N_2 선택도는 낮아져 ZIF-8@GO 함량 5 wt%에서 66.53을 나타냈다. 그러나 가장 낮은 선택도를 보인 ZIF-8@GO 함량 5 wt%도 PEBAX-PEI보다 높은 CO_2/N_2 선택도를 보여 결과적으로 모든 함량 범위에서 PEBAX-PEI보다 CO_2/N_2 선택도는 향상되었다. ZIF-8@GO 함량이 1 wt%까지 가해지면서 GO와 CO_2 사이의 강한 친화성뿐만 아니라 0.34 nm의 기공을 형성하는 ZIF-8에서의 선택적인 투과 그리고 ZIF-8 내에 존재하는 amino group의 N에 존재하는 비공유 전자쌍과 CO_2 와의 친화성이 더하여 CO_2/N_2 선택도는 크게 증가한 것으로 보였다. 하지만 ZIF-8@GO 함량이 1 wt% 이상으로 가해지면 GO의 경우와 마찬가지로 응집현상과 free volume이 감소되면서 그 효과가 낮아져 결과적으로 CO_2/N_2 선택도는 감소된 것으로 보인다. 그러나 CO_2 에 대한 GO의 친화성과 함께 분자 크기가 큰 N_2 보다 작은 CO_2 에 더 선택적으로 투과시킬 수 있는 기공 크기를 가진 ZIF-8에 대한 영향이 더하여 같은 함량에서는 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막이 PEBAX/GO-PEI 복합막보다 더 높은 CO_2/N_2 선택도를 나타냈다. 또한 전체적으로 PEBAX/GO-PEI와 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막을 함께 보면 기체 투과도 결과와 마찬가지로 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막은 PEBAX/GO-PEI 복합막에 비해 CO_2/N_2 선택도 값이 크게 달라져 충전물인 ZIF-8@GO에 영향을 더 많이 받은 것으로 보인다.

그리고 Figure 11에서 보면 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막의 용해 선택도는 ZIF-8@GO 함량 1 wt%까지 증가하고, 그 이상의 함량 범위에서는 감소하는 현상을 보여 CO_2/N_2 선택도는 용해선택도의 영향을 크게 받은 것으로 보인다. Huang 등[15]의 문헌에서도 PI에 ZIF-8@GO를 첨가하면 적은 함량에서는 CO_2/N_2 선택도가 증가하다가 일정 함량 이상에서는 감소하는 현상을 보였다. 이때 상대적으로 적은 함량에서 CO_2/N_2 선택도가 증가하는 이유는 GO가 ether-oxygen group을 제공하면서 CO_2 에 대한 affinity가 향상되고 더불어 ZIF-8의 기공 크기로 CO_2 의 선택적 투과가 이뤄져 CO_2/N_2 선택도가 증가하였다고 설명하였다. 그러나 높은 함량에서는 오히려 응집현상으로 인해 GO와 ZIF-8의 선택적인 효과를 보지 못했고, 용해선택도와 확산선택도가 낮아지면서 CO_2/N_2 선택도가 감소한다고 하였다. 보통 유·무기 하이브리드막은 그 특성상 고분자와 충전물 간의 상호작용에 따라 기체 투과도 및 선택도가 크게 달라진다고 한다[39]. 본 연구에서도 특히 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막은 PEBAX 내에 GO와 ZIF-8의 성질을 함께 가지고 있어 ZIF-8@GO의 함량 변화에 따라 고분자와 서로 상호작용하면서 기체 투과 특성이 크게 변화한 것으로 보인다.

Figure 12는 PEBAX/GO-PEI와 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막들에 대한 CO_2 투과도와 CO_2/N_2 선택도를 Robeson upper bound[40]와 함께 도시한 것이다. 전체적으로 PEBAX/GO-PEI와 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막을 함께 보면 PEBAX/GO-PEI 복합막은 PEBAX-PEI 막에 비해 약간의 투과도 감소와 증가된 선택도를 보였고, GO의 함량 변화에 대한 영향은 크지 않았다. 그러나 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막의 투과도와 선택도는 충전물인 ZIF-8@GO 함량에 따라 크게 달라져 PEBAX/GO-PEI 복합막에 비해 함량 변화에 영향을 더 많이 받은 것으로 나타났다. 그리고 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막의 경우에는 ZIF-8@GO 함량 5 wt%를 제외하고는 모두 CO_2 투과도와 CO_2/N_2 선택도가 증가하여 Robeson upper bound에 근접하였고, 특히 ZIF-8@GO 함량 1 wt%는 CO_2/N_2 선택도가 92.3으로 다른 복합막들에 비해 가장

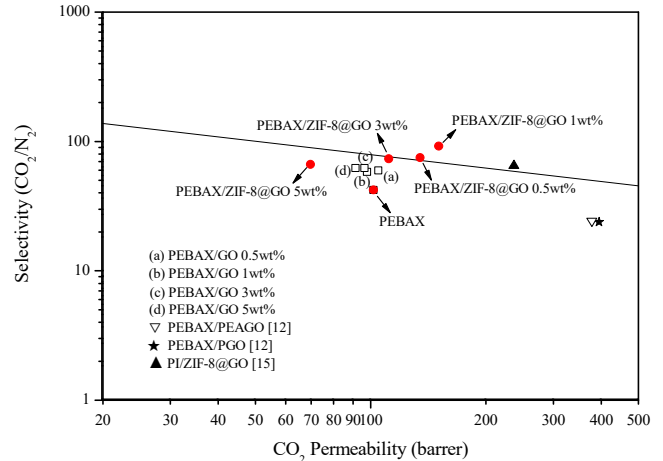


Figure 12. Ideal selectivity vs CO_2 permeability in PEBAX/GO-PEI and PEBAX/ZIF-8@GO-PEI composite membranes according to the particle content.

높은 선택도를 보이며 가장 좋은 투과 특성을 나타냈다. 이는 PEBAX 내에 ZIF-8@GO 함량 1 wt%를 첨가했을 때 PEBAX와의 호환성을 향상시켜 고르게 분산되면서 다공성 ZIF-8의 효과와 함께 CO_2 에 친화성이 좋은 GO, ZIF-8의 효과를 가장 크게 받은 것으로 보인다. 결과적으로 ZIF-8@GO 함량 5 wt%를 제외한 다른 함량에서의 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막들은 일반적으로 고분자막에서 나타나는 양립 관계(trade-off relationship) 현상을 보이지 않으면서 PEBAX-PEI 막보다 CO_2 의 투과도와 CO_2/N_2 선택도가 향상된 긍정적인 결과를 얻었다. GO 복합막은 구조적으로 만들어진 GO의 중간 공간을 molecular sieving channel로 활용할 수 있어 특정 기체를 분리하는데 활용할 수 있다는 기대가 있지만 GO sheet 사이에서 겹침으로 인해 멎쳐지는 현상이 강해 실제 GO를 활용한 분리막은 제한적이라고 할 수 있다[15]. 이에 GO를 개질하여 이러한 문제를 개선하고자 하는 연구가 진행되고 있는데 Casadei 등[12]은 GO를 porous graphene oxide (PGO)나 polyetheramine로 개질(PEAGO)하여 PEBAX2533 고분자에 0.02 wt% 가해 기체투과 특성을 개선시키고자 하였고, 그 결과 PEBAX2533/GO의 CO_2/N_2 선택도와 거의 비슷하게 23.8-24.2로 유지하면서 PEBAX2533/GO의 CO_2 투과도 371.4 barrer를 2.4-6.5% 높이는 결과를 얻었다. 본 연구에서는 CO_2 에 친화적이면서 0.34 nm의 기공 크기를 갖고 있는 ZIF-8을 GO에 접목하여 제조한 PEBAX/ZIF-8@GO 1wt%-PEI 복합막의 경우 CO_2 투과도 151.7 barrer와 CO_2/N_2 선택도 92.3을 얻어 앞서 보고된 GO를 개질한 문헌[12,15]보다 더 향상된 결과를 보였다.

4. 결 론

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

기체투과 실험에서 PEBAX/GO-PEI 복합막의 N_2 와 CO_2 투과도는 전체적으로 GO 함량이 증가할수록 감소하였고, CO_2/N_2 선택도는 약간 증가하였다. PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막의 경우 N_2 의 투과도는 PEBAX/GO-PEI 복합막의 경우처럼 감소하였으나 CO_2 는 ZIF-8@GO 1 wt%까지 증가하다가 그 이후의 함량에서는 감소하였으며, CO_2/N_2

선택도는 ZIF-8@GO 1 wt%에서 92.3으로 가장 높은 선택도를 보였다. ZIF-8@GO 1 wt%에서 CO₂/N₂ 선택도가 가장 높은 이유는 PEBAX와의 호환성을 향상시켜 고르게 분산되면서 다공성의 ZIF-8의 효과와 함께 CO₂에 친화성이 좋은 GO, ZIF-8의 효과를 가장 크게 받은 것으로 생각된다.

PEBAX/GO-PEI 복합막과 PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막의 기체 투과 성질을 Robeson upper bound와 함께 비교해 볼 때 PEBAX/GO-PEI 복합막은 대체로 감소된 CO₂ 투과도와 향상된 CO₂/N₂ 선택도를 보여 양립관계(trade-off relationship) 현상을 보였지만, PEBAX/ZIF-8@GO-PEI 복합막은 ZIF-8@GO 5 wt%를 제외하고 PEBAX-PEI와 PEBAX/GO-PEI 복합막보다 CO₂ 투과도와 CO₂/N₂ 선택도가 모두 향상되어 양립관계 현상을 보이지 않았다. 특히 ZIF-8@GO 1 wt%는 가장 높은 CO₂/N₂ 선택도를 보이면서 Robeson upper bound 위에 위치해 좋은 투과성질을 보였다.

감 사

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

References

1. T. Li, Y. Pan, K. V. Peinemann, and Z. Lai, Carbon dioxide selective mixed matrix composite membrane containing ZIF-7 nano-fillers, *J. Membr. Sci.*, **425-426**, 235-242 (2013).
2. R. D. Noble, Perspectives on mixed matrix membranes, *J. Membr. Sci.*, **378**, 393-397 (2011).
3. Y. Shen and A. C. Lua, Preparation and characterization of mixed matrix membranes based on PVDF and three inorganic filler(fumed nonporous silica, zeolite 4A and mesoporous MCM-41) for gas separation, *Chem. Eng. J.*, **192**, 201-210 (2012).
4. 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**, 1-8 (2014).
5. J. S. Park, J. W. Rhim, B. G. Park, S. H. Kong, and S. Y. Nam, Preparation and gas barrier properties of chitosan/clay nanocomposite film, *Membr. J.*, **15**(3), 247 (2005).
6. L. Ge, Z. Zhu, and V. Rudolph, Enhanced gas permeability by fabricating functionalized multi-walled carbon nanotubes and polyethersulfone nanocomposite membrane, *Sep. Purif. Technol.*, **78**, 76-82 (2011).
7. F. H. Akhtar, M. Kumar, and K. V. Peinemann, Pebax 1657/graphene oxide composite membranes for improved water vapor separation, *J. Membr. Sci.*, **525**, 187-194 (2017).
8. J. Shen, Size effects of graphene oxide on mixed matrix membranes for CO₂ separation, *AIChE J.*, **62**(8), 2843-2852 (2016).
9. M. Karunakaran, R. Shevate, M. Kumar, and K. V. Peinemann, CO₂-selective PEO-PBT (PolyActivet)/graphene oxide composite membranes, *Chem. Commun.*, **51**, 14187-14190 (2015).
10. S. Morimune, T. Nishino, and T. Goto, Ecological approach to graphene oxide reinforced poly (methyl methacrylate) nanocomposites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**(7), 3596-3601 (2012).
11. L. Dong, M. Chen, J. Li, 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.*, **502**, 801-811 (2016).
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**, 188-208 (2020).
13. A. Huang and B. Feng, Facile synthesis of PEI-GO@ZIF-8 hybrid material for CO₂ capture, *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 2224-2231 (2018).
14. F. Q. Liu, W. Li, J. Zhao, W. H. Li, D. M. Chen, L. S. Sun, L. Wang, and R. X. Lia, Covalent grafting of polyethyleneimine on hydroxylated three-dimensional graphene for superior CO₂ capture, *J. Mater. Chem. A*, **3**(23), 12252-12258 (2015).
15. 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**, 6099-6109 (2018).
16. H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*, **402**, 276-279 (1999).
17. X. Gong, Y. Wang, and T. Kuang, ZIF-8-Based membranes for carbon dioxide capture and separation, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **5**, 11204-11214 (2017).
18. H. Hayashi, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, Zeolite a imidazolate frameworks, *Nat. Mater.*, **6**, 501-506 (2007).
19. 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**, 53-67 (2018).
20. 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**, 113-122 (2019).
21. Y. Hu, J. Wei, Y. Liang, H. Zhang, X. Zhang, W. Shen, and H. Wang, Zeolitic imidazolate framework/graphene oxide hybrid nanosheets as seeds for the growth of ultrathin molecular sieving membranes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 2048-2052 (2016).
22. R. Kumar, K. Jayaramulu, T. K. Maji, and C. N. R. Rao, Hybrid nanocomposites of ZIF-8 with graphene oxide exhibiting tunable morphology, significant CO₂ uptake and other novel properties, *Chem. Commun.*, **49**, 4947-4949 (2013).
23. R. Kumar, K. Jayaramulu, T. K. Maji, and C. N. R. Rao, Growth of 2D sheets of a MOF on graphene surfaces to yield composites with novel gas adsorption characteristics, *Dalton Trans.*, **43**, 7383-7386 (2014).
24. Z. J. Bian, J. Xu, S. P. Zhang, X. M. Zhu, H. L. Liu, and J. Hu, Interfacial growth of metal organic framework/graphite oxide composites through pickering emulsion and their CO₂ capture performance in the presence of humidity, *Langmuir*, **31**, 7410-7417 (2015).
25. X. Qiu, X. Wang, and Y. W. Li, Controlled growth of dense and ordered metal-organic framework nanoparticles on graphene oxide, *Chem. Commun.*, **51**, 3874-3877 (2015).
26. S. Sridhar, R. Suryamurali, B. Smitha, and T. M. Aminabhavi, Development of crosslinked poly(ether-block-amide) membrane for CO₂/CH₄ separation, *Colloids Surf. A*, **297**, 267-274 (2007).
27. L. Liu, A. Chakma, and X. Feng, A novel method of preparing ultrathin poly(ether block amide) membranes, *J. Membr. Sci.*, **235**, 43-52, (2004).

28. E. S. Yi and S. R. Hong, Gas permeation characteristics of PEBAX-PEI composite membranes containing ZIF-8 modified with amine, *Appl. Chem. Eng.*, **31**, 679-687 (2020).
29. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, and J. M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS nano*, **4**(8), 4806-4814 (2010).
30. N. A. H. M. Nordin, A. F. Ismail, A. Mustafa, P. S. Goh, D. Rana, and T. Matsuura, Aqueous room temperature synthesis of zeolitic imidazole framework 8 (ZIF-8) with various concentrations of triethylamine, *RSC Adv.*, **4**, 33292-33300 (2014).
31. 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).
32. I. U. Khan, M. H. D. Othman, A. Jilani, A. F. Ismail, H. Hashim, J. Jaafa, M. A. Rahman, and G. U. Rehman, Economical, environmental friendly synthesis, characterization for the production of zeolitic imidazole framework-8 (ZIF-8) nanoparticles with enhanced CO₂ adsorption, *Arab. J. Chem.*, **11**, 1072-1083 (2018).
33. W. S. Hummers and R. E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
34. B. Chen, Y. Zhu, and Y. Xia, Controlled *in situ* synthesis of graphene oxide/zeolitic imidazole framework composites with enhanced CO₂ uptake capacity, *RSC Adv.*, **5**, 30464-30471 (2015).
35. 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**(41), 42624-42633 (2015).
36. F. Pazani and A. Aroujalian, Enhanced CO₂-selective behavior of Pebax-1657: A comparative study between the influence of graphene-based fillers, *Polym. Test.*, **81**, 106264-106274 (2020).
37. D. Liu, Y. Wu, Q. Xia, Z. Li, and H. Xi, Experimental and molecular simulation studies of CO₂ adsorption on zeolitic imidazole frameworks: ZIF-8 and amine-modified ZIF-8, *Adsorption*, **19**, 25-37 (2013).
38. S. W. Hwang, Y. C. Chung, B. C. Chun, and S. J. Lee, Gas permeability of polyethylene films containing zeolite powder, *Polymer (Korea)*, **28**(5), 374-381 (2004).
39. V. Nafisi and M. B. Hagg, Development of dual layer of ZIF-8/PEBAX-2533 mixed matrix membrane for CO₂ capture, *J. Membr. Sci.*, **459**, 244-255 (2014).
40. L. M. Robeson, The upper bound revisited, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390-400 (2008).

Authors

Eun Sun Yi; B.Sc., Graduate student Department of Chemical Engineering and Materials Science, Sangmyung University, Seoul 03016, Korea; yes_im_sunny@naver.com

Se Ryeong Hong; Ph.D., Associate Professor, Kyedang College of General Educations, Sangmyung University, Seoul 03016, Korea; selhong @smu.ac.kr