

PEBAX/ZIF-8과 PEBAX/amineZIF-8 복합막을 통한 CO₂와 N₂의 기체투과 특성

홍 세 령* · 오 소 영 · 이 현 경[†]

상명대학교 화공신소재학과, *상명대학교 계당교양교육원
(2020년 10월 7일 접수, 2020년 11월 23일 수정, 2020년 11월 24일 채택)

Gas Permeation Characteristics of CO₂ and N₂ through PEBAX/ZIF-8 and PEBAX/amineZIF-8 Composite Membranes

Se Ryeong Hong*, So Young O, and Hyun Kyung Lee[†]

Department of Chemical Engineering and Materials Science, Sangmyung University, 20 Hongjimun 2-gil, Jongno-gu, Seoul 03016, Korea

*Kyedang College of General Educations, Sangmyung University, 20 Hongjimun 2-gil, Jongno-gu, Seoul 03016, Korea

(Received October 7, 2020, Revised November 23, 2020, Accepted November 24, 2020)

요약: 본 연구에서는 ZIF-8와 amine으로 개질된 ZIF-8 (amineZIF-8) 함량에 따른 PEBAX/ZIF-8, PEBAX/amineZIF-8 복합막을 제조하고, 각 복합막에 대해 N₂와 CO₂의 기체투과 성질을 조사하였다. N₂와 CO₂ 투과도는 PEBAX/ZIF-8 복합막의 경우 ZIF-8 함량이 많아질수록 증가하였고, PEBAX/amineZIF-8 복합막의 경우 amineZIF-8 20 wt%까지 증가하다가 그 이상의 함량에서는 감소하였다. CO₂/N₂ 이상 선택도는 PEBAX/ZIF-8과 PEBAX/amineZIF-8 복합막 모두 ZIF-8과 amineZIF-8의 함량 20 wt%까지는 증가하다가 그 이후 감소하였고, PEBAX/amineZIF-8 복합막의 경우는 감소폭이 적었다. AmineZIF-8 20 wt%에서 CO₂/N₂ 이상 선택도가 가장 높았던 이유는 amine 개질로 PEBAX와 amineZIF-8 사이에서의 호환성을 높이고, amineZIF-8이 PEBAX 내에 고르게 분산되면서 3.4 Å 기공 크기를 갖고 있는 ZIF-8 효과와 CO₂에 친화성이 있는 amine의 효과를 가장 크게 받았기 때문으로 보인다.

Abstract: In this study, PEBAX/ZIF-8 and PEBAX/amineZIF-8 composite membranes were prepared according to the content of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8), amine-modified ZIF-8 (amineZIF-8), the gas permeability properties of N₂ and CO₂ were investigated for each composite membrane. In the case of the PEBAX/ZIF-8 composite membrane, the permeability of N₂ and CO₂ increased as the ZIF-8 content increased, and in the case of the PEBAX/amineZIF-8 composite membrane, the permeability of N₂ and CO₂ increased up to 20 wt% of amineZIF-8, but decreased at the higher content. CO₂/N₂ ideal selectivity increased up to 20 wt% of ZIF-8 and amineZIF-8 contents in both PEBAX/ZIF-8 and PEBAX/amineZIF-8 composite membranes, and then decreased thereafter, in the case of PEBAX/amineZIF-8 composite membrane was less decreased. The reason for the highest CO₂/N₂ ideal selectivity at 20 wt% of amineZIF-8 is that amine modification improved the compatibility between PEBAX and amineZIF-8, and thus amineZIF-8 was evenly dispersed in PEBAX, resulting in the greatest effect of the porous ZIF-8 with a 3.4 Å pore size and the amine with affinity for CO₂.

Keywords: PEBAX, ZIF-8, CO₂/N₂, permeability, selectivity

1. 서론

고분자 기체 분리막은 높은 효율, 안정성, 낮은 에너지, 조작의 용이성 등의 장점을 갖고 있어 사용이 꾸준

히 증가하고 있으나 이러한 고분자 분리막의 여러 장점에도 불구하고 기체투과도와 선택도 사이의 양립관계(trade-off)라는 한계점을 갖고 있다. 이에 고분자 내에 충전물을 도입하여 기체투과 성질을 개선시키기 위한

[†]Corresponding author(e-mail: hkleec@smu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-1653-2170>)

연구가 활발히 진행되고 있는데 보통 고분자 내에 사용되는 충전물로는 zeolite, silica, 층상 silicate, carbon nanotube (CNT) 등이 있다[1-5]. 그리고 또 다른 충전물로 metal-organic framework (MOF)는 기체 분리에 대한 새로운 소재로서 주목받고 있는데 MOF는 금속 이온이나 금속 클러스터 등이 유기 리간드와 결합하여 나노 기공을 형성하는 결정성을 갖는 다공성 물질이다[6]. MOF의 한 종류인 zeolitic imidazolate framework (ZIF)는 Zn 또는 Co와 같은 금속 이온이 imidazolate와 가교되어 금속 - imidazoleate - 금속의 결합각이 145° 로 이루어져 있는데 다른 MOF보다 많고 균일한 기공을 갖고 있고, 열적, 화학적 안정성이 뛰어나며 일반적으로 5 Å 이하의 작은 기공을 갖기 때문에 기체 분리막의 소재로 적합하다[7]. ZIF 종류들 중에 대표적인 것으로 zeolitic imidazole framework-8 (ZIF-8)은 zeolite와 유사한 구조를 갖는 다공성 물질로 이미다졸 리간드를 갖고 있으며 열적 화학적으로 안정하고, 비교적 적은 비용으로 쉽고 빠르게 합성되어질 수 있다. 그리고 ZIF-8은 Zn(II) 금속이온을 중심으로 2-methylimidazole이 가교되어 sodalite (SOD) 구조를 이루는데 3.4 Å 기공 6개가 고리로 연결되어 11.1 Å의 지름을 갖고 있고, 기공 크기가 매우 작아 선택적인 흡착제로 사용된다[8,9]. 또한 ZIF-8은 상당히 유연하기 때문에 ZIF-8 기공 크기보다 큰 기체 분자도 흡착이 가능하다고 한다[10]. ZIF-8은 kinetic diameter가 3.3 Å인 CO₂에 대해 sieving mechanism 효과와 더불어 높은 용량과 친화적인 성질을 갖고 있어 CO₂ 기체투과 특성 연구에 사용되는데 Xu 등[11]은 PEBAX1657에 ZIF-8을 첨가하여 CO₂/CH₄를 분리하였고, 일정 함량까지는 CO₂에 대한 용해성과 확산성의 증가로 인해 향상된 CO₂/CH₄의 투과특성을 발표하였다. Jomekian 등[12]은 polyethersulfone (PES) 지지체 위에 ZIF-8을 함유한 PEBAX1657을 선택층으로 하여 제조한 복합막을 통해 CO₂ 기체투과 특성을 연구한 결과, 얇은 선택층에 의해 막의 투과 성능이 크게 향상되었고, CO₂ 흡착 증가로 인해 압력이 높을수록 높은 투과도와 일정한 선택도를 나타낸다고 보고하였다. 또한 Ordóñez 등[13]은 ZIF-8/Matrimid 막에서 H₂/CO₂, CO₂/N₂ 분리특성을 조사하였는데 ZIF-8 함량이 증가함에 따라 각 기체들의 투과도는 증가하다가 감소하였고, H₂와 CO₂에 더 선택적인 운송 능력을 보여 H₂/CO₂ 선택도와 CO₂/N₂ 선택도는 지속적으로 증가함을 보고하였다. 그리고 좀 더 향상된 기체 투과 성능

을 연구하기 위하여 개질된 ZIF-8가 기체 분리막의 충전 소재로도 활용되는데 Zhang 등[14]은 linker로서 ethylenediamine (ED)을 사용하여 ZIF-8의 표면을 개질하였고, ED-ZIF-8을 통해 CO₂의 흡착성과 선택도(CO₂/N₂)를 향상시켰다고 하였다. 그리고 Cho 등[15]은 표면 개질한 ZIF-8의 CO₂ 흡착성은 N-H group으로 인해 순수 ZIF-8보다 더 증가한다고 하였으며 또한 Amedi 등[16]은 3-(triethoxysilyl)-propylamine (APTES)를 사용하여 ZIF-8을 개질하였는데 순수 ZIF-8보다 PEBAX1657과의 호환성을 개선시켜 CO₂/CH₄의 분리성능을 향상시켰다고 보고하였다.

그리고 기체 분리막 연구에 많이 활용되고 있는 poly(ether-block-amide) (PEBAX)는 자유부피가 크고 고분자 사슬의 유동성으로 인해 큰 투과성을 갖고 있는 polyether block과 기계적 강도를 갖고 있는 amide block의 두 영역으로 구성되어 있다. 이에 PEBAX를 소재로 한 기체 분리막은 고무질 고분자 분리막과 유리질 고분자 분리막이 갖고 있는 장단점을 보완할 수 있다고 알려져 있으며[17-19] CO₂/N₂, SO₂/N₂, CO₂/H₂와 같은 극성/비극성 기체 쌍에서 극성기체에 더 투과성과 선택성을 나타내고 있어 이전부터 PEBAX를 활용한 많은 연구가 이루어지고 있다. PEBAX는 polyether block과 polyamide block의 비율에 따라 종류가 다양하며 그 중 polyether block 80 wt%와 polyamide block 20 wt%로 구성된 PEBAX2533은 polyether block의 비율이 높아 비교적 높은 기체 투과도를 갖고 있다. 관련된 연구로는 Bonder 등[20]은 다양한 PEBAX (2533, 4011, 1074, 4033)의 기체분리 성질을 조사하였는데 PEBAX 내의 soft한 영역인 polyether block과 CO₂와의 강한 상호작용으로 높은 흡착성과 투과도를 갖는다고 하였고, Barbi 등[21]은 서로 다른 종류의 PEBAX (PEBAX-2533, 3533, 4533) 막들의 nanostructure를 연구했는데 soft한 영역의 크기가 증가하면 기체투과 개선의 효과를 보인다고 하였다. Lee 등[22]은 PEBAX2533 판형 분리막의 기체 투과거동을 조사하여 CO₂ 투과도는 130~288 barrer, CO₂/N₂ 선택도는 5~8로 CO₂의 투과선택성을 확인하였다.

본 연구에서는 온실효과를 일으키는 주된 성분인 이산화탄소의 배출을 줄이기 위해 고분자 분리막을 통한 기체투과 특성 연구를 하였다. 따라서 polyether block의 비율이 높아 CO₂에 높은 흡착성을 갖는 PEBAX2533을 기체 분리막의 기본 소재로 하였고, 이를 바탕으로 투과 선택성을 향상시키기 위하여 ZIF-8와 CO₂에 친화성을

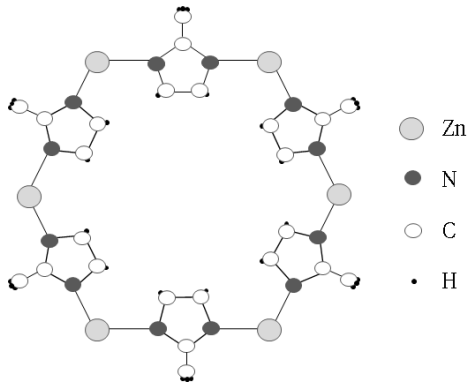


Fig. 1. Chemical structure of ZIF-8.

보이는 amine으로 개질된 ZIF-8 (amineZIF-8)을 합성하여 PEBAX2533 내에 충전물로 사용하였다. 그리고 PEBAX2533에 가해지는 충전물 각각의 함량을 0, 10, 20, 30 wt%로 달리하여 PEBAX/ZIF-8과 PEBAX/amine-ZIF-8 복합막들을 제조하였고, 각 복합막들에 대해 N₂와 CO₂의 기체투과 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

막 제조 시 용매로 사용된 isopropyl alcohol과 n-butanol은 각각 (주)대정화금(국산)사의 순도 99.5와 99%인 시약을 사용하였다. Poly(ether-block-amide) (PEBAX)2533은 PolyAd Chem (국산)사의 것을 사용하였고, ZIF-8 제조 시 사용된 2-methylimidazole과 zinc nitrate hexahydrate [Zn(NO₃)₂ · 6H₂O]는 Aldrich (미국)사의 순도 99.0+%를 사용하였다. ZIF-8의 amine 개질을 위해 사용된 ammonium hydroxide (NH₄OH)는 Junsei (일본)사의 28.0~30.0% 순도의 시약을 사용하였다. Distilled water는 대한사이언티픽(국산)사의 증류장치를 통한 증류수를 사용하였다. 기체 투과 측정에 사용된 N₂와 CO₂는 순도 99.995%의 (주)대성산업가스(국산)사의 것을 사용하였다. 그리고 Fig. 1에 ZIF-8의 구조[23]를 나타내었다.

2.2. 복합막 제조

2.2.1. ZIF-8의 합성

ZIF-8의 합성은 Khan 등[23]의 문헌을 참고하여 Zn(NO₃)₂ : 2-methylimidazole의 몰비를 1 : 8이 되게 하였는데 zinc nitrate hexahydrate [Zn(NO₃)₂ · 6H₂O] 2.95 g을 증류수 200 mL에 용해시키고, 2-methylimidazole 6.5

g을 또 다른 증류수 200 mL에 용해시킨다. 그리고 triethylamine (TEA) 15 mL를 2-methylimidazole 용액에 첨가하고 잘 섞이도록 교반한 후에 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 수용액을 교반하면서 혼합시킨다. 혼합한 용액은 바로 유백색으로 변한다. 40 min동안 실온에서 교반한 후 생성물을 원심분리(2755 rcf, 30 min)에 의해 수집하고, 이를 증류수로 3회 세척한 다음 60°C의 진공오븐에서 12 h 건조시켜 용매를 완전히 휘발시킨다.

2.2.2. ZIF-8의 amine 개질(amineZIF-8)

2.2.1에서 합성한 ZIF-8을 100°C의 진공오븐에서 24 h 건조시킨다. 증류수 10 mL와 암모니아수 25 mL를 혼합한 용액에 건조된 1 g의 ZIF-8을 넣고, 60 min 동안 sonication을 통해 분산시킨다. 이후 상온에서 24 h 동안 교반한 후 생성물을 원심분리(2755 rcf, 30 min)에 의해 수집하고, 이를 증류수로 3회 세척한 다음 100°C 오븐에서 24 h 건조한다[23].

2.2.3. PEBAX/ZIF-8과 PEBAX/amineZIF-8 막 제조

PEBAX2533의 용매로 isopropyl alcohol과 n-butanol의 혼합 용액(isopropyl alcohol : n-butanol = 3 : 1)을 사용하였다. PEBAX2533을 알코올 혼합 용액에 넣고, 5 h 동안 80°C에서 교반하여 3 wt% PEBAX2533 용액을 준비한다. 따로 합성된 ZIF-8과 amineZIF-8을 고분자 대비 0, 10, 20, 30 wt%로 하여 각각의 혼합 용액에 첨가하고, 30 min 동안 sonication한다. 그리고 24 h 동안 35°C에서 교반시킨 후 teflon dish에 PEBAX/ZIF-8과 PEBAX/amineZIF-8 혼합 용액을 각각 casting한 다음 80°C의 진공오븐에서 24 h 건조한다.

2.3. 분석기기

FT-IR 분석은 Bruker (독일)사 Vertex 70을 이용하여 film 상태로 500~4,000 cm⁻¹ 범위에서 측정하였다. X선 회절분석기(XRD)는 Bruker (독일)사 D8 Advance를 사용(1.2 kW, 2θ = 0~40°)하여 측정하였다. 열중량 분석(TGA)의 경우는 TA Instruments (미국)사 DSC 2010을 사용하여 50~800°C 범위에서 scanning rate를 10 °C/min로 하여 무게손실을 측정하였다. PEBAX/ZIF-8과 PEBAX/amineZIF-8 복합막의 구조는 JEOL (일본)사 JSM-5600LV SEM을 이용하여 가속전압 30 kV, 배율 7.0 × 10²~3.0 × 10³배로 관찰하였다. 기체투과 측정은 SeptraTek (국산)사 VPA-601로 측정하였다.

2.4. 기체 투과

PEBAX/ZIF-8과 PEBAX/amineZIF-8 복합막의 기체 투과 실험은 3 kgf/cm^2 , 25°C 에서 진행되었고, 사용된 기체는 99.995% 순도의 N_2 와 CO_2 이다. 기체투과 장치는 연속흐름방식을 채택하고, 투과 transient 곡선을 on-line으로 구하여 이로부터 투과기체들의 특성치가 자동적으로 계산되어지도록 하고 있다. 투과계수는 질량흐름 측정기(MFM) (Brooks사, Japan)에 의해서 발생한 투과 곡선으로부터 얻게 되는데, 이때 기체 종류의 보정계수를 고려하여 측정하도록 되어 있으며 표준상태의 공기를 기준 기체로 하고, 각 기체들의 몰비열(molar heat capacity)에 대한 기준 기체의 몰비열 비를 보정계수로 하고 있다. 기체투과 결과에 쓰이는 데이터 값은 거의 일정하게 나오는 5개의 값을 평균하여 취하였다. 유입된 기체가 투과하는 막의 유효면적은 14.7 cm^2 이고, 지름은 4.9 cm 이며 기체투과에 사용된 막들의 두께는 약 $65\sim 75 \mu\text{m}$ 이었다.

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

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

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

두 가지 확산계수 식들은 다음과 같다.

$$D_{1/2} = \frac{l^2}{7.2t_{1/2}} \quad (2)$$

$$D_{slope} = \frac{l^2}{5.91t_{slope}} \quad (3)$$

$D_{1/2}$ 와 D_{slope} 는 각각 응답시간 $t_{1/2}$, t_{slope} 에서의 확산계수이다. 그리고 실험에서는 D_{slope} 을 확산도 D 로 하였다.

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

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

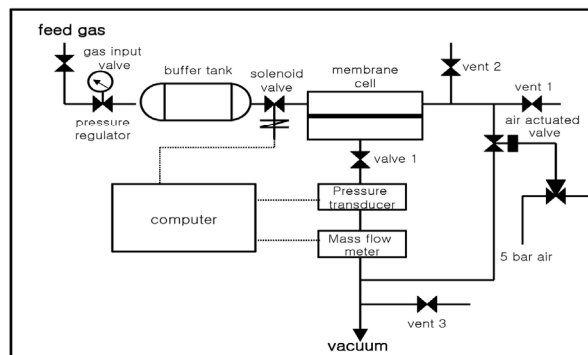


Fig. 2. A schematic diagram of gas permeation apparatus.

이상 선택도(α)는 다음 식에 의해 얻어진다.

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} = \left(\frac{S_i}{S_j} \right) \left(\frac{D_i}{D_j} \right) \quad (5)$$

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 복합막의 구조와 특성

Fig. 3은 ZIF-8과 amineZIF-8의 FT-IR 분석결과를 나타낸 것이다. 우선 Fig. 3(a)는 ZIF-8의 것으로 imidazole의 aromatic과 aliphatic C-H stretching에 의한 흡수 band가 각각 3135 와 2929 cm^{-1} 에서 나타났고, C=N stretching에 기인한 특징적인 피크가 1584 cm^{-1} 에서 나타났다 [24]. 그리고 Fig. 3(b)의 amineZIF-8에서는 amine 개질에 의해 3500 cm^{-1} 부근에서 -NH group에 의한 피크가 나타났다[23,25].

Fig. 4(a)와 (b)는 합성한 ZIF-8과 amineZIF-8의 XRD spectrum을 나타낸 것으로 ZIF-8은 보고된 문헌의 XRD 자료와 비교하였을 때 $2\theta = 7.24, 10.29, 12.64, 14.61, 16.37, 17.95, 24.43, 26.60, 28.61^\circ$ 의 위치에서 ZIF-8의 특징적인 피크들을 보여 ZIF-8의 합성이 잘 이루어졌음을 확인하였다[23]. 그리고 amineZIF-8은 ZIF-8의 XRD와 같은 위치에서 비슷한 형태를 가져 구조적 변화는 보이지 않은 것으로 생각되는데 Wang 등[26]의 문헌에 의하면 개질된 NH_2 -ZIF-8의 XRD 피크는 순수 ZIF-8와 비교했을 때 비슷한 피크 형태를 보여 개질로 인해 ZIF-8의 구조가 크게 변화되지 않았음을 보고하였고, 이

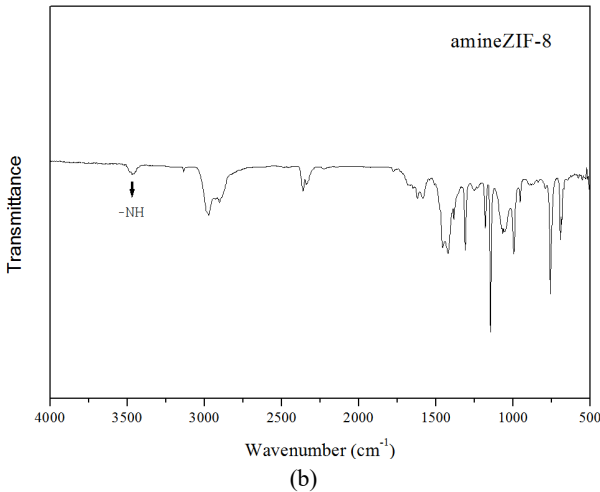
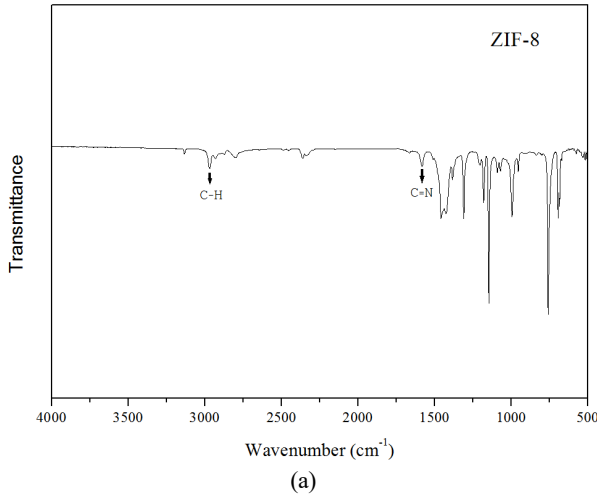


Fig. 3. FT-IR spectra of (a) ZIF-8 and (b) amineZIF-8.

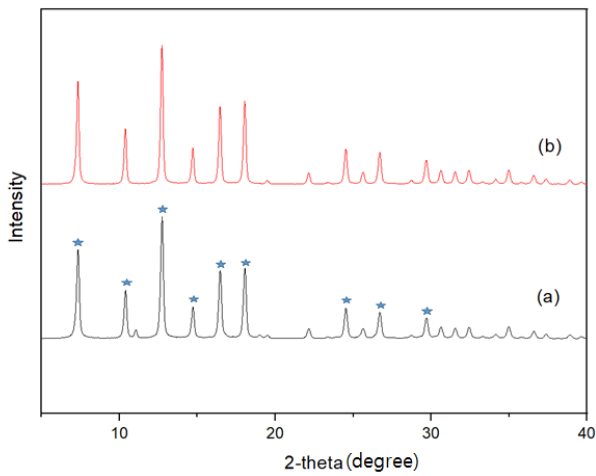


Fig. 4. XRD spectra of (a) ZIF-8 and (b) amineZIF-8.

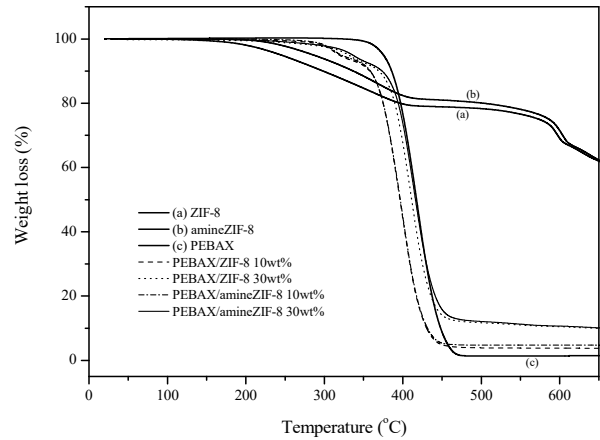


Fig. 5. TGA curves of PEBAX/ZIF-8 and PEBAX/amineZIF-8.

와 다르게 Zang 등[14]의 문헌에서는 개질로 인해서 약간의 피크 이동 현상이 발생했고, 이것은 격자 거리가 증가했음을 설명하였다.

Fig. 5는 ZIF-8, amineZIF-8과 대표적인 PEBAX/ZIF-8과 PEBAX/amineZIF-8 복합물의 TGA 분석 결과를 나타낸 것이다. 우선 ZIF-8의 TGA 곡선을 보면 첫 번째 단계로 약 200°C 부근에서 ZIF-8에 갇혀있던 수분이 증발되면서 5% 무게 손실이 일어나고, 이후 남아있는 용매와 organic ligand의 분해가 일어나면서 600°C 이후부터는 많은 무게 감량이 발생하는데 이는 ZIF-8 골격 분해에 따른 원인으로 보인다[25,26]. 그리고 600°C까지는 amineZIF-8이 ZIF-8보다 더 높은 온도에서 무게 감량이 일어나는데 이는 amine group으로 인해 ZIF-8의 결합력을 강화시켰기 때문으로 생각된다. Wang 등의 문헌[26]에서 보면 -NH₂ group으로 인해서 zinc ion과 2-methylimidazole과의 결합 효율을 증가시켜 순수 ZIF-8보다 더 열적 안정성을 보였다고 하였다. 그리고 Meshkat 등의 문헌[27]에 의하면 고분자 내에 포함된 충전물 입자는 입자 고유의 열 안정성에 의해 mixed-matrix membranes (MMM)에 영향을 준다고 하는데 고분자와 충전물 사이의 상호작용으로 고분자 사슬의 움직임이 제한되어 열적 안정성이 향상된다고 한다. PEBAX/ZIF-8과 PEBAX/amineZIF-8 복합물의 경우도 PEBAX 내에 ZIF-8과 amineZIF-8을 첨가했을 때 PEBAX보다 낮은 온도에서 감량이 일어났지만 ZIF-8과 amineZIF-8의 함량이 10 wt%에서 30 wt%로 증가되면서 무게 감량이 일어나는 온도가 높아졌다. 또한 Ehsani 등의 문헌

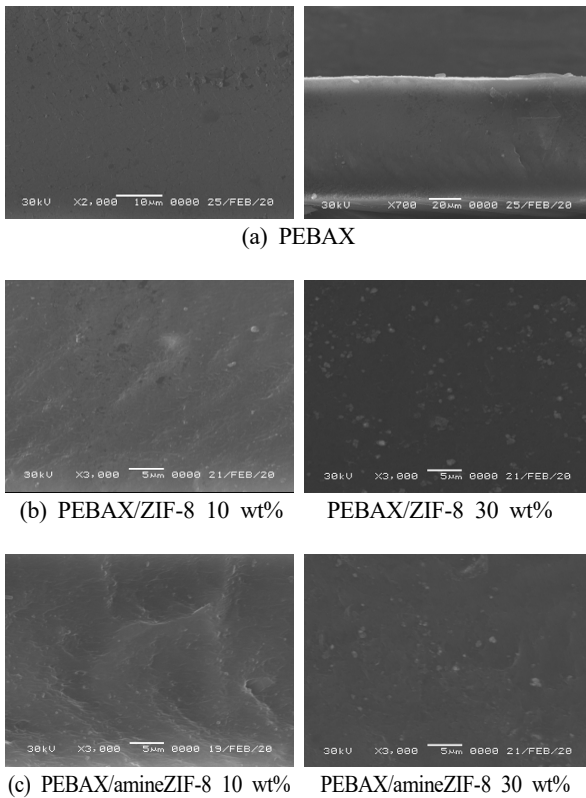


Fig. 6. SEM images of cross section of (a) PEBAX, (b) PEBAX/ZIF-8, and (c) PEBAX/amineZIF-8.

[28]에서도 PEBAX2533에 충전물로 ZIF-11을 가했을 때 30 wt%까지 함량이 증가함에 따라 ZIF-11과 고분자와의 상호작용으로 열적 안정성이 높아진다고 하였다.

Fig. 6(a)~(c)는 PEBAX와 PEBAX에 ZIF-8과 amineZIF-8을 첨가하여 제조한 PEBAX/ZIF-8과 PEBAX/amineZIF-8 복합막들 중 대표적인 단면의 SEM 관찰 결과를 나타낸 것이다. 우선 Fig. 6(a)는 PEBAX 단일막으로 치밀한 고분자로 이루어져 있음을 알 수 있었고, 막의 두께는 대략 70 μm 이었다. 그리고 Fig. 6(b)와 (c)는 각각 PEBAX/ZIF-8과 PEBAX/amineZIF-8 복합막으로 충전물의 함량이 10 wt%에서 30 wt%로 증가함에 따라 입자의 양도 증가하고, 입자의 뭉침 현상이 나타났다. 일반적으로 고분자와 충전물을 블렌딩하여 분리막을 제조하는 polymer/nanoparticle mixed-matrix membranes (MMM)은 제조방법이 비교적 용이하나 충전물을 고르게 분산시키는데 어려움이 있고, 점차 충전물의 양이 많아지면서 뭉침현상과 고분자와 충전물 사이의 친화력이 좋지 못한 경우는 고분자와 충전물 간의 계면사이 void가 생기며 크기가 점차 커지는 현상이 나타날 수 있다.

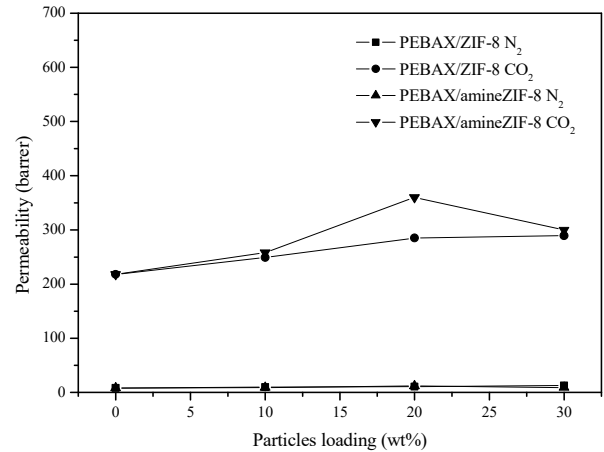


Fig. 7. Permeance of PEBAX/ZIF-8 and PEBAX/amineZIF-8 composite membranes according to the particle content.

3.2. 복합막의 기체투과 특성

본 연구에서는 PEBAX 내에 ZIF-8과 amineZIF-8을 가하여 PEBAX/ZIF-8과 PEBAX/amineZIF-8의 복합막을 제조하고, 각 복합막에 대한 N₂와 CO₂ 기체투과 특성을 연구하였다. Fig. 7은 PEBAX에 ZIF-8과 amineZIF-8을 각각 0, 10, 20, 30 wt% 가하고, ZIF-8과 amineZIF-8 함량에 따른 PEBAX/ZIF-8과 PEBAX/amineZIF-8 복합막의 기체투과도 결과를 나타낸 것이다. 먼저 PEBAX/ZIF-8 복합막의 경우를 보면 N₂와 CO₂는 PEBAX 내에 첨가되는 ZIF-8의 함량이 많아질수록 점차 증가하는 경향을 보였고, PEBAX/amineZIF-8 복합막에서는 20 wt%까지 증가하다가 그 이상의 함량에서는 감소하는 경향을 보였다. 문헌[27]에 의하면 기체 분리막을 통한 단일 기체의 투과성을 개선시키는데 있어 MOF 입자의 기여 (μ_i)는 다음과 같이 정의될 수 있다고 한다.

$$\mu_i = \left(\frac{P_i^{MMM} - P_i^N}{P_i^N} \right) \times 100 \quad (6)$$

여기에서 P_i^{MMM} 와 P_i^N 은 각각 복합막과 순수 단일막에서의 투과도를 의미한다. 식 (6)을 바탕으로 입자의 기여(μ_i)를 계산하면 Table 1과 같다. Table 1에서 보면 본 연구에서도 문헌[27]에서와 같이 각 복합막들은 모두 순수 PEBAX 단일막보다 기체투과도가 증가하여 ZIF-8과 amineZIF-8의 첨가는 기체투과도를 증가시키는데 도움을 주었고, 특히 PEBAX 내에 ZIF-8 30 wt% 첨가로 CO₂ 투과도가 32.6%, amineZIF-8 20 wt% 첨가로 65.1% 향

Table 1. Contribution of ZIF-8 and AmineZIF-8 in the Composite Membranes

Membrane	Loading (wt%)	μCO ₂ (%)
Neat PEBAX	0	-
	10	14.2
	20	30.7
PEBAX/ZIF-8	30	32.6
	10	18.3
PEBAX/amineZIF-8	20	65.1
	30	35.8

상되었다.

Fig. 7에서의 ZIF-8 함량 증가에 따른 CO₂ 경향을 좀 더 살펴보면 PEBAX/ZIF-8 복합막에서 ZIF-8 함량 20 wt%까지는 기체투과도가 일정하게 증가하지만 ZIF-8 함량 20~30 wt% 범위에서는 다소 증가율이 감소하였다. 먼저 ZIF-8 함량이 증가함에 따라 복합막의 CO₂ 투과도가 증가한 이유는 ZIF-8의 다공성 구조로 인한 기체 투과 용이성, PEBAX와 ZIF-8 계면사이의 cavity 그리고 CO₂에 대한 ZIF-8의 흡착성에 의해 투과도가 점차 증가한 것으로 보인다. 그러나 ZIF-8 20 wt% 이상의 함량에서 투과도 증가율이 상대적으로 적은 함량범위에서의 증가율보다 감소한 것은 과량의 ZIF-8 함량에서는 ZIF-8의 응집으로 인해서 입자 주위에 단단한 고분자 층이 형성되면서 투과기체인 CO₂ 분자가 고분자 매트릭스 내부 투과통로의 접근에 제한되어 투과도가 감소하면서 결과적으로 증가율이 감소된 것으로 생각된다. Ordonez 등[13]은 Matrimid/ZIF-8 복합막에서 ZIF-8 50 wt%과 같은 과량의 함량에서는 높아진 고분자의 tortuosity 현상과 밀도로 인해서 기체투과도가 감소한다고 하였고, Li 등[29]은 고분자에 zeolite가 가해졌을 때 기체투과도가 증가하다가 일정량 함량 이상에서는 낮아지는 현상을 응집과 경직된 고분자 사슬때문으로 보고 하였다.

그리고 PEBAX/amineZIF-8 복합막에서는 전체적으로 PEBAX/ZIF-8 복합막과는 조금 다른 기체투과 경향을 보이는데 N₂와 CO₂의 투과기체들은 PEBAX 내에서 첨가되는 amineZIF-8의 함량이 증가할수록 점차 증가하는 경향을 보이다가 amineZIF-8 20 wt% 이상에서는 반대로 감소하는 경향을 보였다. amineZIF-8 함량 증가에 따라 큰 변화를 보이는 CO₂의 경우 PEBAX는 218 barrer에서 PEBAX/amineZIF-8 20 wt%까지 360 barrer

로 65.1% 증가하다가 그 이후의 함량에서는 감소하였다. 이때 amineZIF-8의 함량 20 wt%까지는 PEBAX/ZIF-8 복합막의 경우와 비슷하게 ZIF-8의 다공성 구조로 인한 투과 용이성과 CO₂에 대한 ZIF-8의 흡착성에 의해 투과도가 증가한 것으로 보이는데 특히 개질된 ZIF-8에서는 amine기와 CO₂와의 상호작용이 증가하면서 응축성이 높아졌고, amineZIF-8 20 wt%에서는 그 효과가 더욱 크게 나타나 CO₂ 투과성이 향상된 것으로 생각된다. 그러나 amineZIF-8 20 wt% 이상으로 과량 첨가되면 오히려 투과도가 크게 감소하였는데 이것은 많은 함량에서는 amineZIF-8의 응집현상이 더욱 심해지고, 이와 함께 amine 개질기로 인하여 PEBAX와의 호환성이 고분자 사슬의 밀도를 높여 결국 막 내의 free volume 이 작아져 감소된 CO₂ 투과도를 보인 것으로 생각된다. Meshkat 등[27]도 PEBAX1657 내에 amine으로 개질된 NH₂-MIL-53를 첨가하였을 때 20 wt% 함량에서는 순수 MIL-53보다 응집현상이 더 심해져 감소된 CO₂ 투과도를 나타냈고, 16%의 가장 낮은 기여도(μ_i)를 보인다고 하였다. 그리고 Fig. 6을 전체적으로 보면 같은 충전물 함량에서 PEBAX/ZIF-8과 PEBAX/amineZIF-8 복합막들은 모두 N₂보다 CO₂의 투과도가 높게 나타났다. 이것은 복합막들이 CO₂에 더 흡착 성질을 갖고 있는 PEBAX 고유의 투과 성질을 유지하면서 여기에 PEBAX 내에 가해진 ZIF-8은 상대적으로 CO₂에 더 높은 흡착성과 3.4 Å의 기공 크기를 갖고 있어 큰 kinetic diameter를 갖는 N₂ (3.64 Å)보다 상대적으로 작은 크기를 갖고 있는 CO₂ (3.3 Å)를 더 용이하게 투과시켰기 때문으로 생각된다.

그리고 기체투과도는 앞서 식 (4)에서와 같이 $P = D \times S$ 로 표현되는데 본 연구에서 제조된 각 복합막의 기체투과도에 미치는 확산도(diffusivity, D)와 용해도(solubility, S)의 영향을 알아보기 위하여 ZIF-8과 amineZIF-8의 함량에 따른 기체들의 확산도(D)와 용해도(S)를 각각 Figs. 8과 9에 도시하였다. Figs. 8과 9를 종합적으로 볼 때 PEBAX/ZIF-8과 PEBAX/amineZIF-8 복합막에서 기체투과도가 증가하는 충전물의 함량 범위에서는 확산도와 용해도 모두 증가하였다. 그러나 기체투과도 또는 기체투과도 증가율이 감소하는 20 wt% 이상의 함량 범위에서는 확산도는 감소하는데 반하여 용해도는 계속적으로 증가하였다. 우선 충전물 함량 증가에 따라 용해도가 증가하는 것은 CO₂에 친화적인 ZIF-8에 의한 영향으로 보이는데 문헌[30]에 의하면 ZIF-8은 구조 내에 존

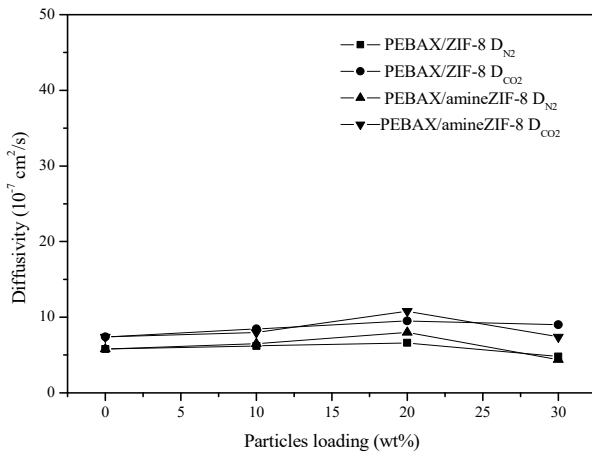


Fig. 8. Diffusivity of permeation gases in PEBAX/ZIF-8 and PEBAX/amineZIF-8 composite membranes.

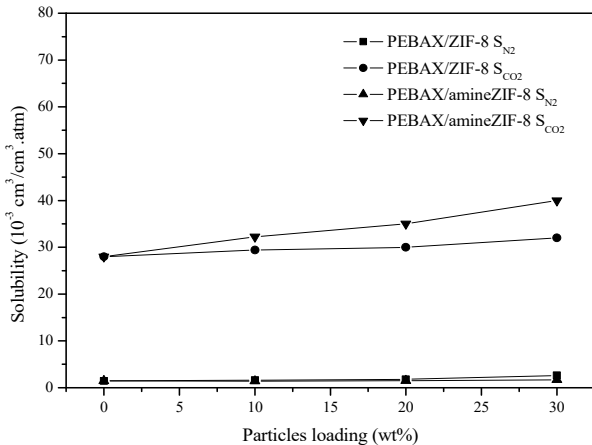


Fig. 9. Solubility of permeation gases in PEBAX/ZIF-8 and PEBAX/amineZIF-8 composite membranes.

재하는 3개의 methyl ring과 imidazole ring으로 이루어져 있는데 이것은 CO₂와 상호작용을 하여 CO₂에 대해 친화성이 우수하다고 한다. 그리고 개질된 amineZIF-8에서는 CO₂와 amine기와의 상호작용 효과까지 더하여 순수 ZIF-8보다 CO₂에 대한 용해도가 더욱 높아진 것으로 생각된다. 그리고 Fig. 8의 확산도를 보면 충전물 함량 20 wt% 이상의 많은 함량에서는 기체가 투과하는데 많은 응집물들이 장애물이 되어 기체의 확산성을 감소시킨 것으로 결과적으로 과량의 함량 범위에서는 용해도보다 확산도의 영향을 더 크게 받아 기체투과도가 감소된 것으로 생각된다. Xu 등[11]이 발표한 문헌에서도 PEBAX1657에 ZIF-8을 첨가하여 N₂, CO₂, CH₄의 투과성질을 연구하였을 때 ZIF-8이 상대적으로 적은 함량에

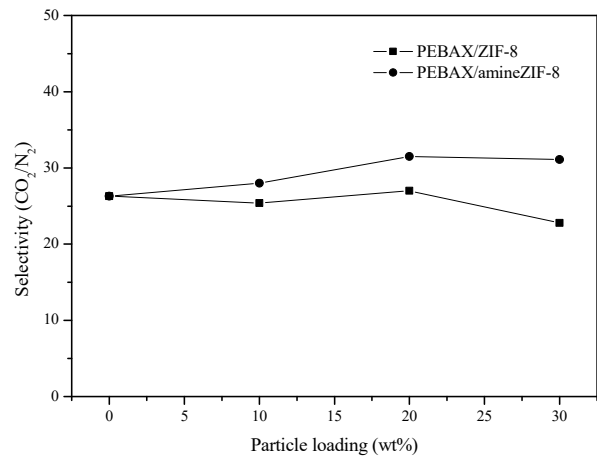


Fig. 10. Selectivity of PEBAX/ZIF-8 and PEBAX/amineZIF-8 composite membranes according to the particle content.

서는 확산도가 증가하다가 일정 함량 이상에서는 ZIF-8이 많아지면서 분리막이 강성해지고 ZIF-8의 응집으로 인하여 기체투과 통로의 막힘 현상으로 확산도가 감소한다고 하였다. 그리고 Fig. 8에서 보면 충전물의 함량 20 wt% 이상에서 확산도는 ZIF-8보다 amineZIF-8의 경우가 더 큰 폭으로 감소하였는데 amine으로 개질함으로써 CO₂와의 상호작용은 더욱 증가하였지만 많은 함량에서는 높아진 PEBAX와의 호환성과 더불어 amineZIF-8 사이의 응집현상이 더욱 강해져 오히려 ZIF-8보다 확산도 감소폭이 커진 것으로 생각된다.

Fig. 10은 ZIF-8과 amineZIF-8 함량에 따른 PEBAX/ZIF-8과 PEBAX/amineZIF-8 복합막의 CO₂/N₂ 이상 선택도 결과를 나타낸 것이다. Fig. 10에서 보면 우선 PEBAX 막의 경우 CO₂/N₂ 이상 선택도는 26.3으로 보고된 문헌들[28,31]과 비슷한 결과를 보였다. 그리고 ZIF-8 함량 증가에 따른 PEBAX/ZIF-8 복합막의 CO₂/N₂ 이상 선택도는 ZIF-8 함량이 증가하면서 PEBAX 막과 거의 비슷한 값을 보이다가 ZIF-8 함량 20 wt% 이상에서 감소하여 PEBAX 막보다 낮은 선택도 값을 보였다. 본 연구에서 사용된 투과기체들의 kinetic diameter (nm)는 N₂ (0.36 nm) > CO₂ (0.33 nm)로 상대적으로 N₂의 크기는 CO₂보다 크고, PEBAX 내에 충전물로 사용된 ZIF-8은 Zn(II) 금속 이온을 중심으로 2-methylimidazole이 가교되어 3.4 Å의 기공을 형성하는 구조로서 이 기공을 통하여 보다 선택적으로 CO₂ 분자를 투과시킬 수 있기 때문에 ZIF-8의 첨가로 인해 CO₂/N₂ 이상 선택도가 PEBAX 막보다 크게 향상될 것을 기대하였다. 그러나 ZIF-8 함

량이 증가하면서 PEBAX와 ZIF-8 계면에서의 cavity가 커지고 상대적으로 높은 함량에서는 응집현상이 발생하여 크기에 의한 선택적 투과와 CO₂에 대해 흡착성질을 갖고 있는 ZIF-8의 효과를 제대로 나타내지 못한 것으로 보인다. 반면 amineZIF-8 함량 증가에 따른 PEBAX/amineZIF-8 복합막의 CO₂/N₂ 이상 선택도는 PEBAX 막보다 선택도가 증가하였고, 같은 충전물의 함량에서 PEBAX/ZIF-8 복합막들보다 더 높은 CO₂/N₂ 이상 선택도를 나타냈는데 이는 amine으로 개질한 amineZIF-8과 CO₂와의 친화성이 크게 작용하여 PEBAX/ZIF-8 복합막에 비하여 높은 CO₂/N₂ 이상 선택도를 보인 것으로 생각된다. 그러나 PEBAX/amineZIF-8 복합막에서도 과량의 amineZIF-8 20 wt% 이상에서는 amineZIF-8 사이의 응집현상이 일어나 약간의 CO₂/N₂ 이상 선택도 감소 현상이 나타났다. Ding 등[25]은 PEBAX1657에 amine으로 개질된 ZIF-8를 첨가하여 복합막의 기체투과 성질을 연구하였는데 복합막을 통해 CO₂/N₂ 선택도가 증가하다가 일정 함량 이상에서는 감소하는 현상을 보였다. 이때 낮은 충전물 함량에서 CO₂/N₂ 선택도가 증가하는 이유는 ZIF-8 내에 존재하는 amine 그룹과 CO₂와의 친화력의 증가로 용해선택성이 높아져 CO₂/N₂ 선택도가 증가한 것으로 설명하였다. 그러나 높은 함량에서는 오히려 고분자와 충전물 사이의 결합이 발생하여 용해선택도와 확산선택도가 낮아지면서 CO₂/N₂ 선택도가 감소한다고 하였다. 그리고 ZIF-8과 amineZIF-8의 20~30 wt% 함량범위에서 PEBAX/ZIF-8 복합막은 18.4%, PEBAX/amineZIF-8 복합막은 1.3%로 각각 CO₂/N₂ 이상 선택도가 감소하여 PEBAX/amineZIF-8 복합막은 PEBAX/ZIF-8 복합막보다 CO₂/N₂ 이상 선택도 감소율이 낮았다. Amedi 등[16]이 발표한 연구에서도 PEBAX-1657에 aminosilane으로 개질된 ZIF-8을 가하면 PEBAX에 순수 ZIF-8을 가했을 때보다는 CO₂에 대한 응축성과 PEBAX1657와의 호환성을 향상시켜 선택도 감소율이 적었다고 보고하였다.

Fig. 11은 Robeson upper bound를 도시하고, PEBAX/ZIF-8와 PEBAX/amineZIF-8 복합막들에 대한 CO₂ 투과도와 CO₂/N₂ 이상 선택도를 비교한 것이다. Fig. 11에서 보면 PEBAX/ZIF-8 복합막들은 PEBAX 막보다 CO₂ 투과도는 향상되었으나 CO₂/N₂ 이상 선택도는 비슷하거나 감소하는 현상을 보였다. PEBAX/amineZIF-8 복합막들은 PEBAX 막에 비하여 CO₂ 투과도와 선택도(CO₂/N₂)가 모두 증가하면서 Robeson upper bound에 근접하

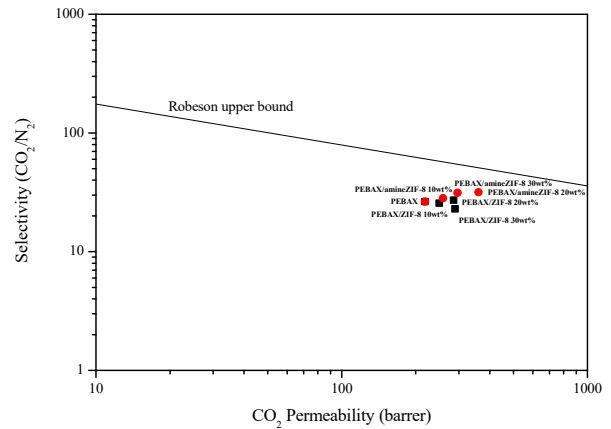


Fig. 11. Ideal selectivity vs CO₂ permeability in PEBAX/ZIF-8 and PEBAX/amineZIF-8 composite membranes according to the particle content.

는 결과를 보였다. 특히 PEBAX/amineZIF-8 20 wt% 복합막은 CO₂ 투과도 360 barrer, CO₂/N₂ 이상 선택도 31.5로, 다른 복합막들에 비해 가장 높은 CO₂ 투과도와 선택도(CO₂/N₂)를 보였다. 이것은 amineZIF-8 20 wt%이 PEBAX 내에 첨가되어 서로 간의 호환성을 향상시키면서 CO₂와 친화성이 있는 amine의 효과를 가장 크게 받은 것으로 생각된다. 결과적으로 PEBAX/amineZIF-8 복합막들의 기체투과 특성은 일반적으로 고분자막에서 보여지는 투과도 증가에 따른 선택도 감소 현상인 양립관계(trade-off relationship)를 보이지 않았고, PEBAX 막보다 향상된 CO₂ 투과도와 CO₂/N₂ 이상 선택도를 나타냈으며 특히 amineZIF-8 20 wt%에서는 다른 함량의 복합막들 보다 Robeson upper bound에 가장 근접한 긍정적인 결과를 얻었다. Ding 등[25]은 PEBAX1657 내에 amine으로 개질된 NH₂-ZIF-8을 가했을 때 amino group은 ZIF-8과의 CO₂ 친화성을 향상시킬 수 있어 CO₂ 분리 성능을 개선시켰고, Robeson upper bound에 점차 접근하여 CO₂ 투과도는 78.9~163.8 barrer, CO₂/N₂ 선택도는 48.8~62로 투과선택성이 향상됨을 보고하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 PEBAX 내에 ZIF-8과 amineZIF-8의 함량을 0, 10, 20, 30 wt%로 하여 각각 PEBAX/ZIF-8 복합막과 PEBAX/amineZIF-8 복합막을 제조하였고, 25°C 온도조건에서 N₂와 CO₂의 투과도와 CO₂/N₂ 이상 선택도를 연구하였다.

기체투과 실험에서 PEBAX/ZIF-8 복합막의 N₂와 CO₂ 투과도는 ZIF-8 함량이 증가할수록 증가하였고, PEBAX/amineZIF-8 복합막의 경우 N₂와 CO₂의 투과도는 amineZIF-8 20 wt%까지 증가하다가 그 이후의 함량에서는 감소하였다. CO₂/N₂ 이상 선택도는 PEBAX/ZIF-8과 PEBAX/amineZIF-8 복합막 모두 ZIF-8과 amineZIF-8의 함량 20 wt%까지는 증가하다가 그 이후 감소하였는데 PEBAX/amineZIF-8 복합막의 경우는 감소폭이 적었다. AmineZIF-8 20 wt%에서 CO₂/N₂ 이상 선택도는 31.5로 가장 높았는데 그 이유는 amine 개질로 PEBAX와 amineZIF-8 사이에서의 호환성을 높이고, amineZIF-8이 PEBAX 내에 고르게 분산되면서 3.4 Å 기공 크기를 갖고 있는 ZIF-8 효과와 CO₂에 친화성이 있는 amine의 효과를 가장 크게 받았기 때문으로 보인다. 결과적으로 PEBAX/amineZIF-8 20 wt% 복합막은 다른 복합막들에 비해 가장 높은 CO₂/N₂ 이상 선택도를 보이면서 Robeson upper bound에 가장 근접한 결과를 나타내어 향상된 투과성질을 보였다.

감 사

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

Reference

1. 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 (2012).
2. 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).
3. H. W. Yoo, H. D. Lee, and H. B. Park, "Gas transport behavior of modified carbon nanotubes/hydrogel composite membranes", *Membr. J.*, **23**(5), 375 (2013).
4. A. F. Ismail, N. H. Rahim, A. Mustafa, T. Matsuura, B. C. Ng, S. Abdullah, and S. A. Hashemifard, "Gas separation performance of polyethersulfone/multi-walled carbon nanotubes mixed matrix membranes", *Sep. Purif. Technol.*, **80**, 20 (2011).
5. H. R. Song, S. E. Nam, Y. K. Hwang, J. S. Chang, U. H. Lee, and Y. I. Park, "Preparation and characterization of mixed-matrix membranes containing MIL-100(Fe) for gas separation", *Membr. J.*, **23**(6), 432 (2013).
6. J. H. Lee and J. S. Kim, "Research trends of metal-organic framework membranes: Fabrication methods and gas separation applications", *Membr. J.*, **25**(6), 465 (2015).
7. K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. D. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks", *P. Natl. Acad. Sci.*, **103**, 10186 (2006).
8. 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).
9. N. Hara, M. Yoshimune, H. Negishi, K. Haraya, S. Hara, and T. Yamaguchi, "Diffusive separation of propylene/propane with ZIF-8 membranes", *J. Membr. Sci.*, **450**, 215 (2014).
10. C. Zhang, Y. Dai, J. R. Johnson, O. Karvan, and W. J. Koros, "High performance ZIF-8/6FDA-DAM mixed matrix membrane for propylene/propane separations", *J. Membr. Sci.*, **389**, 34 (2012).
11. 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).
12. 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).
13. 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).

14. Z. Zhang, S. Xian, Q. Xia, H. Wang, Z. Li, and J. Li, "Enhancement of CO₂ adsorption and CO₂/N₂ selectivity on ZIF-8 via postsynthetic modification", *AIChE J.*, **59**(6), 2195 (2013).
15. K. Y. Cho, H. An, X. H. Do, K. Choi, H. G. Yoon, H. K. Jeong, J. S. Lee, and K. Y. Baek, "Synthesis of amine-functionalized ZIF-8 with 3-amino-1,2,4-triazole by postsynthetic modification for efficient CO₂-selective adsorbents ad beyond", *J. Mater. Chem. A.*, **6**, 18912 (2018).
16. H. R. Amedi and M. Aghajani, "Aminosilane-functionalized ZIF-8/PEBA mixed matrix membrane for gas separation application", *Microporous Mesoporous Mater.*, **247**, 124 (2017).
17. H. B. Kim, M. W. Lee, W. K. Park, S. J. Lee, H. K. Lee, and S. H. Lee, "Permeation properties of single gases (N₂, O₂, SF₆, CF₄) through PDMS and PEBAX membranes", *Membr. J.*, **22**, 201 (2012).
18. C. H. Hyung, C. D. Park, K. H. Kim, J. W. Rhim, T. S. Hwang, and H. K. Lee, "A study on the SO₂/CO₂/N₂ mixed gas separation using polyetherimide/PEBAX/PEG composite hollow fiber membrane", *Membr. J.*, **22**, 404 (2012).
19. H. J. Kim, "Gas permeation properties of carbon dioxide and methane for PEBAXTM/TEOS hybrid membranes", *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 460 (2011).
20. V. I. Bonder, B. D. Freeman, and I. Pinnau, "Gas transport properties of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **38**, 2051 (2000).
21. V. Barbi, S. S. Funari, R. Gehrke, N. Scharnagl, and N. Stribeck, "SAXS and the gas transport in polyether-block-polyamide copolymer membranes", *Macromolecules*, **36**, 749 (2003).
22. S. H. Lee, M. Z. Kim, C. H. Cho, and M. H. Han, "CO₂ permeation behavior of pebax-2533 plate membranes prepared from 1-propanol/n-butanol mixed solvents", *Membr. J.*, **23**, 367 (2013).
23. I. U. Khan, M. H. D. Othman, A. Jilani, A. F. Ismail, H. Hashim, J. Jaafar, M. A. Rahman, and G. U. Rehman, "Economical, environmental friendly synthesis, characterization for the production of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles with enhanced CO₂ adsorption", *Arab. J. Chem.*, **11**, 1072 (2018).
24. 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).
25. R. Ding, W. Zheng, K. Yang, Y. Dai, X. Ruan, X. Yan, and G. He, "Amino-functional ZIF-8 nanocrystals by microemulsion based mixed linker strategy and the enhanced CO₂/N₂ separation", *Sep. Purif. Technol.*, **236**, 1 (2020).
26. S. Wang, J. Cui, S. Zhang, X. Xie, and W. Xia, "Enhancement thermal stability and CO₂ adsorption property of ZIF-8 by pre-modification with polyaniline", *Mater. Res. Express*, **7**, 1 (2020).
27. S. Meshkat, S. Kaliaguine, and D. Rodrigue, "Mixed matrix membranes based on amine and non-amine MIL-53(Al) in Pebax MH-1657 for CO₂ separation", *Sep. Purif. Technol.*, **200**, 177 (2018).
28. A. Ehsani and M. Pakizeh, "Synthesis, characterization and gas permeation study of ZIF-11/Pebax-2533 mixed matrix membranes", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **66**, 414 (2016).
29. T. Li, Y. C. Pan, K. V. Peinemann, and Z. P. Lai, "Carbon dioxide selective mixed matrix composite membrane containing ZIF-7 nano-fillers", *J. Membr. Sci.*, **425**, 235 (2013).
30. D. Liu, Y. Wu, Q. Xia, Z. Li, and H. Xi, "Experimental and molecular simulation studies of CO₂ adsorption on zeolitic imidazolate frameworks: ZIF-8 and amine-modified ZIF-8", *Adsorption*, **19**, 25 (2013).
31. M. M. Rahman, V. Filiz, S. Shishatskiy, C. Abetz, S. Neumann, and S. Bolmer, "Pebax[®] with PEG functionalized POSS as nanocomposite membranes for CO₂ separation", *J. Membr. Sci.*, **437**, 286 (2013).