

Polyethylenimine으로 개질된 GO를 함유한 PEBAX 혼합막의 기체투과 특성

이 은 선* · 홍 세 령**,†

*상명대학교 화공신소재학과, **상명대학교 계당교양교육원
(2021년 11월 15일 접수, 2021년 11월 29일 수정, 2021년 11월 30일 채택)

Gas Permeation Characteristics of PEBAX Mixed Matrix Membranes Containing Polyethylenimine-modified 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 November 15, 2021, Revised November 29, 2021, Accepted November 30, 2021)

요약: 본 연구에서는 PEBAX2533에 합성된 GO와 PEI-GO의 함량을 달리 첨가하여 혼합막을 제조하고 N₂와 CO₂의 투과 특성을 연구하였다. PEBAX/GO 혼합막의 N₂와 CO₂ 투과도는 전체적으로 GO 함량이 증가할수록 감소하였고, GO 0.3 wt%에서 가장 높은 CO₂/N₂ 선택도 58.9를 보였다. 그리고 PEBAX/PEI-GO 혼합막에서 N₂ 투과도는 PEI-GO 함량이 증가함에 따라 감소하였고, CO₂ 투과도는 PEI-GO 함량에 따라 다른 경향을 보였으며 전체적으로 PEBAX/GO 혼합막보다 더 높은 CO₂/N₂ 선택도를 보였다. 특히 PEI-GO 0.3 wt%는 혼합막들 중 가장 높은 CO₂/N₂ 선택도인 73.5를 보이며 Robeson upper bound 위에 위치하는 긍정적인 결과를 얻었다. 이는 본연의 GO 구조에 의한 molecular sieving channel 효과와 CO₂에 친화성이 있는 GO의 구조 내에 존재하는 작용기 그리고 GO를 PEI로 개질함으로써 PEI에 결합되어 있는 amine에 의한 효과가 함께 작용했기 때문으로 생각된다.

Abstract: In this study, a mixed matrix membrane was prepared by varying the contents of GO and PEI-GO synthesized in PEBAX2533, and the permeation characteristics of N₂ and CO₂ were studied. The N₂ and CO₂ permeability of the PEBAX/GO mixed membrane decreased as the GO content increased, and showed the highest CO₂/N₂ selectivity of 58.9 at GO 0.3 wt%. For the PEBAX/PEI-GO mixed membrane, the N₂ permeability decreased as the PEI-GO content increased, and the CO₂ permeability showed a different trend according to the PEI-GO content. Overall, the CO₂/N₂ selectivity was higher than that of the PEBAX/GO mixed membrane. In particular, PEI-GO 0.3 wt% showed the highest CO₂/N₂ selectivity of 73.5 among the mixed membranes, and a positive result was obtained as it was located above the Robeson upper bound. This is believed to be due to the molecular sieving channel effect resulting from the original GO structure, the functional groups present in the structure of GO having affinity for CO₂, and the effect of amine bound to PEI by modifying GO into PEI.

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

1. 서론

온실가스 중 이산화탄소는 주로 화석 연료의 연소에 의해 배출되는 물질로, 한동안 화석 연료가 주요 에너지원으로 사용될 것이기에 이산화탄소 배출을 감소하

기 위한 방안 연구는 지속적으로 진행될 것이다[1].

분리막을 이용한 이산화탄소 분리 기술은 다른 기술에 비해 에너지 효율이 높고, 운전이 간편하다는 장점을 갖는다. 또한 높은 압력 등의 조건에서 장기간 사용될 경우에도 내구성이 우수하며, 가연성 연료 저장용

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

위한 기체 분리의 경우 더 작은 규모의 경제성, 효율적인 공간 활용 및 에너지 사용이 가능하다는 장점이 있다[2]. 고분자 분리막은 가장 널리 사용되는 기체 분리막으로 기체 투과도와 선택도가 반비례하는 양립 현상이 대표적인 단점으로 꼽힌다[3,4]. 무기막의 경우는 소규모에서 높은 투과 선택도를 보이지만, 비용적 측면과 취성(brittleness) 때문에 큰 규모의 사용은 어려운 것으로 보인다[5]. 따라서 이와 같은 특성 때문에 고분자와 무기물질 등 순수 물질로만 분리막을 제조하는 것이 아니라 고분자와 무기물질을 함께 사용하여 기체 분리막으로 이용한다면 순수 물질이 갖는 결점을 극복할 수 있는 하나의 방안이 될 수 있을 것으로 본다[3,6]. 이에 관련하여 현재 고분자에 무기 물질을 혼입한 막인 Mixed Matrix Membranes (MMMs)이 활발히 연구되고 있는데, 이때 MMMs에 사용되는 물질에 따라 막의 투과 성능이 결정된다. 대체로, 충전물인 무기 물질은 분자체 효과, 막과의 상호작용, 자유 부피, 고분자 사슬의 경직도 등에 관여하여 기체투과 성능을 향상시키는 것으로 알려져 있다. CO₂ 분리를 위해 사용되는 무기 물질에는 silica 계열 물질이나 carbon 계열 물질, Cu 기반 Metal Organic Frameworks (MOFs) 등이 있는데, silica 계열에서는 MCM-41와 SiO₂ 등이 대표적으로 사용되며 carbon 계열에서는 CNTs, graphene 등이, Cu 기반 MOFs에서는 UiO-66나 ZIF 등이 주로 연구되고 있다[7].

Poly(ether-block-amide) (PEBAX)는 polyether block과 polyamide block으로 이루어진 공중합체로, 고무상 고분자인 polyether block은 CO₂에 대한 친화력이 높고 자유 부피가 커 기체 투과도가 우수하며, 유리상 고분자인 polyamide block은 기계적 강도를 증가시키는 특성을 갖는다. 또한 두 block을 이루는 고분자의 종류와 비율에 따라 PEBAX 1657, 1041, 2533 등 다양하게 구분되며, 여러 분야에 널리 사용되고 있다[8,9]. 기체 분리막으로 가장 널리 사용되는 것은 PEBAX1657과 PEBAX2533으로, R. Ebadi 등[10]은 PEBAX1657에 Si-CHA zeolite를 첨가하여 CO₂/CH₄ 기체 분리에 관한 연구를 진행하였고, Si-CHA zeolite 함량 변화 및 유입되는 기체의 압력에 따른 각 기체의 투과도 및 선택도의 변화를 관찰하여 4 bar, 10 wt%의 함량에서 가장 최적의 CO₂ 투과도 116.11 Barrer의 결과를 얻었다. G. T. Offord 등[8]은 공중합체 고분자 내의 poly(tetramethylene oxide) (PTMO) 비율에 따른 N₂, O₂, CO₂에 대한 투과도를 분석하기 위해 PEBAX1041, PEBAX1205,

PEBAX2533를 사용하여 투과 성능을 시험하였다. 그 결과 80%의 PTMO를 갖는 PEBAX2533의 경우 다른 두 고분자에 비해 N₂와 CO₂ 투과도는 더 높았고, CO₂/N₂ 선택도는 약간 감소하는 경향을 보였다. V. Nafisi 등[5]은 PEBAX2533에 ZIF-8을 혼입하여 함량에 따른 막의 형성 상태 및 CO₂, CH₄, N₂, O₂에 대한 투과도 변화를 살펴보았다. 그 결과 ZIF-8을 35 wt% 혼입하였을 때 CO₂/N₂ 선택도는 유지되면서 CO₂ 투과도는 순수 PEBAX2533 막에 비해 3.7배 향상됨을 보였다.

Graphene oxide (GO)는 graphene을 산화시켜 만든 물질로, sp² 혼성화되어 있으며 2차원의 구조를 갖고, 산소가 포함된 다양한 작용기를 포함한다. GO 표면에 존재하는 이러한 작용기는 작은 분자나 고분자, 무기물질 등 다른 물질들과 반응할 수 있게 한다[11]. GO와 관련된 문헌으로, J. P. Kim 등[12]은 hot-pressing 방법을 통해 H₂/CO₂ 분리에 우수한 층간 간격과 나노 다공성을 갖는 GO 막을 제조하여 투과 성능을 개선시켰고, upper bound를 넘는 결과를 나타냈다고 보고하였다. Y. Choi 등[13]은 Graphene Oxide Nanoribbon (GONR)을 합성한 다음 이를 지지체 위에 코팅하여 막을 제조하고, GO 막과 비교하여 GONR 막의 다양한 염료에 대한 여과 성능을 설명하였다. 그리고 GO를 첨가하여 제조된 막의 경우 그 함량의 증가에 따라 기체 확산 경로가 증가하고, 고분자 사슬의 유동성을 감소시키는 것으로 알려져 있으며 이는 큰 분자의 확산을 막고 작은 분자가 더 잘 통과하는 요인이 되어 기체 확산 선택도를 증가시키는 요인이 된다. 또한 GO의 ethylene oxide기는 CO₂와 같은 극성 기체에 대해 높은 친화성을 갖고 있고 이것은 용해 선택도의 증가를 가져와 높은 CO₂ 선택도를 보여주는 경향이 있다[11]. 그러나 고분자 내에 GO 함량이 증가함에 따라 투과 성질은 감소할 수 있어 GO를 활용한 분리막은 제한적이라 할 수 있다. X. Li 등[14]은 PEBAX1657에 GO와 polyethylene glycol (PEG)-GO, branched polyethylenimine (PEI)-GO와 같은 물질을 혼입하여 막을 제조하였는데 GO를 혼입한 막은 순수한 PEBAX1657 막에 비해 낮은 N₂와 CO₂ 투과도를 보였고, CO₂/N₂ 선택도는 증가하는 것으로 나타났다. F. Pazani 등[15]은 PEBAX1657에 graphene과 GO를 혼입하여 막을 제조하였고, 같은 함량일 때 graphene을 함유한 혼합막보다 GO를 함유한 혼합막에서 더 높은 CO₂ 투과도와 N₂ 투과도를 나타냈으며 CO₂/N₂ 선택도는 순수한 PEBAX1657 막에 비해 크게 증가

하는 현상을 보였다. 그리고 표면에 다양한 작용기 (-COOH, -O-, -OH)를 갖는 GO는 특성상 다른 물질과 반응하여 개질하기가 용이한데 이러한 특성을 이용해 기체 분리막 분야에서는 특정 기체에 친화적인 유기 혹은 무기 물질을 이용해 개질한 뒤 고분자에 혼입하여 투과 특성을 분석하기도 한다. 분리막 내로 투과하는 기체들 중 CO₂의 경우 극성인 물질과 상호작용하는데 특히 분리막 내에 아민기를 함유하고 있는 경우 CO₂와 친화성이 강한 것으로 알려져 있다[3,16,17]. 이에 CO₂ 분리를 위해 고분자 내에 가해지는 물질을 아민기를 포함하도록 개질하는 연구가 진행되고 있는데 개질 방법에는 여러 가지가 존재하나 가지 형태의 polyethylenimine (PEI)의 경우 1차, 2차, 3차 아민을 모두 갖는 형태로 반응기가 풍부하며, 산소 기를 포함하는 GO의 작용기와 쉽게 반응할 수 있다고 한다[18,19]. 또한 가지 형태로 인하여 유동성이 적고, 이로 인해 다량의 CO₂를 흡착할 수 있다[20]. L. Keller 등[21]은 carbon nanotube (CNT)를 PEI로 개질하여 함량에 따른 CO₂ 흡착 정도를 알아보았는데, PEI의 함량 증가에 따라 CO₂ uptake가 증가하는 경향을 보였으며, 20 wt%의 PEI를 포함하는 경우 CO₂ : N₂ = 15 : 85 (vol/vol%) 혼합 기체의 흡착 선택도는 196으로 보고하였다. Q. Xin 등[22]은 sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK)에 dopamine (DA)와 PEI로 개질한 TiO₂를 첨가하여 MMMs를 제조하고, 막의 투과 성능을 알아보았다. 그 결과 TiO₂-DA-PEI를 15 wt% 첨가하였을 때 TiO₂만을 첨가한 막에 비해 약 2.9배 높은 1,629 Barrer의 CO₂를 보였으며, TiO₂-DA를 15 wt% 첨가한 막보다 약 300 Barrer 높은 값을 보였다. TiO₂-DA-PEI를 첨가한 막의 경우 충전물의 함량 증가에 따라 CO₂/N₂ 선택도 또한 증가하여 순수한 SPEEK 막에 비해 약 1.7배 증가하였고, 동일한 함량의 TiO₂-DA를 첨가한 막에 비해 약 1.2배 높은 CO₂/N₂ 선택도를 보였다. 그리고 PEI를 이용하여 GO 표면을 개질한 연구로는, G. J. Sin 등[23]은 PEI의 함량을 달리하여 PEI-GO를 합성하고, PEI 함량별로 PEI-GO의 CO₂ 흡착 능력을 확인하였다. 그 결과 모든 함량의 PEI-GO가 GO보다 높은 CO₂ 흡착도를 보였으며, PEI 함량이 증가함에 따라 CO₂ 흡착량이 증가하는 경향을 보였다. T. Hou 등[16]은 cellulose에 PEI-GO를 혼입한 막을 제조하고 CO₂, N₂, CH₄에 대한 기체 투과 실험을 진행하였다. 그 결과 CO₂ 투과도는 순수한 cellulose 막에 비해 약 10.3배, GO를 혼입한 막

에 비해 약 2.1배 증가하는 것으로 나타났다. 또한, CO₂/N₂ 선택도는 cellulose 막에 비해 약 7.5배, GO를 혼입한 막에 비해 약 2.2배 증가하는 결과를 보였다. 그러나 앞선 연구에서와 같이 PEI는 CO₂ 흡착 및 분리 분야에 널리 사용되는 물질이지만, PEI를 이용하여 GO 표면을 개질한 연구는 아직까지 적게 연구된 실정이다.

따라서 본 연구에서는 온실 기체들 중 가장 비중이 높은 CO₂ 분리를 위해 PEBAX 종류들 중 polyether block 80 wt%와 polyamide block 20 wt%로 구성되어 있으며 polyether block의 비율이 높아 비교적 높은 기체 투과도와 선택도를 가지고 있는 PEBAX2533을 분리막의 기본 소재로 하고, 기체투과 특성을 향상시키기 위해 합성된 GO, PEI-GO의 함량을 각각 달리하여 제조된 혼합막들을 통해 N₂와 CO₂의 투과 성능을 조사하고자 하였다.

2. 실 험

2.1. 재료 및 시약

고분자에 해당하는 poly(ether-block-amide) 2533은 Arkema (프랑스) 사의 것을 사용하였다. PEBAX2533의 용매에 해당하는 isopropanol과 n-butanol은 각각 (주)대정화금(국산) 사의 순도 99.5%와 99.0%인 시약을 사용하였다. Graphene oxide 합성에 필요한 graphite flake는 Alfa Aesar (미국) 사의 순도 99.8%, 325 mesh 크기의 것을 사용하였으며, 용매인 sulfuric acid, phosphoric acid는 각각 (주)삼전화학(국산) 사의 순도 95%, 85%의 것을 사용하였다. 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 사용하였다. 불순물 제거를 위한 체는 Cole Parmer (미국) 사의 300 μm 크기의 것을 사용하였으며, 세척을 위해 사용한 hydrochloric acid와 ethyl alcohol은 (주)삼전화학(국산) 사와 (주)대정화금(국산) 사의 것으로 순도는 각각 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 ~600에 해당하는 것이다.

2.2. GO (Graphene oxide)의 합성

합성법은 2010년 보고된 문헌 improved Graphene oxide 방법을 기초로 한다[24]. 1.5 g의 graphite flake와

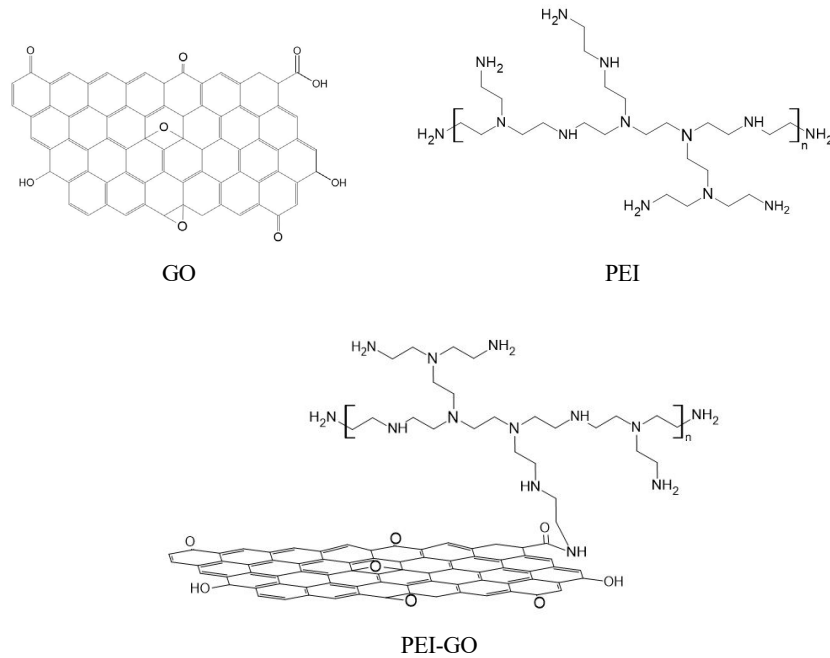


Fig. 1. Chemical structures of GO, PEI, and PEI-GO[23].

9.0 g의 KMnO_4 를 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4 = 9 : 1$ (vol/vol%) 200 ml 용액에 넣고, 50°C 에서 16시간 환류하며 교반한다. 이를 상온까지 식힌 뒤, 물증탕하며 차가운 증류수 120 ml와 H_2O_2 1.5 ml를 붓고 10분 동안 교반한다. 이후 용액을 $300\ \mu\text{m}$ 체에 걸러 불순물을 제거한 후 원심분리 (3,000 rpm, 30분)한 뒤 상층액을 버린다. 하층에 생성된 물질을 증류수, 1 M HCl, ethanol 순서로 총 3회 세척한다. 세척 시에는 생성물을 액체에 고르게 분산시킨 뒤 원심분리(3,000 rpm, 15분)한다. 세척 후에는 pH paper를 이용해 pH가 4~5임을 확인한다. 그 후 생성물을 40°C 에서 24시간 동안 건조한다.

2.3. PEI-GO 합성

합성법은 2018년 보고된 문헌을 기초로 한다[18]. 앞서 합성한 20 mg의 GO와 60 mg의 PEI를 각각 증류수 20 ml, 60 ml에 넣어 1시간 동안 초음파 처리한다. 그 후 GO 용액을 PEI 용액에 천천히 가하고 80°C 에서 2시간 동안 교반한다. 가열이 끝나면 이를 상온까지 식히고 원심분리(3,000 rpm, 30분)한다. 그리고 상층액을 버린 뒤 증류수를 사용해 총 3회 세척한다. 세척 시 생성물을 증류수에 고르게 분산시킨 후 원심분리(3,000 rpm, 15분)하며, 생성물은 40°C 에서 24시간 동안 건조한다.

2.4. 혼합막 제조

고분자에 혼입할 GO와 PEI-GO를 isopropanol : n-butanol = 3 : 1 (wt/wt%) 혼합 용매에 넣어 1시간 초음파 처리하고, 상온에서 23시간 동안 교반한다. 이와 별개로 PEBAX2533 용액을 isopropanol : n-butanol = 3 : 1 (wt/wt%) 혼합 용매에 넣어 3 wt%로 하고, 80°C 에서 3시간 동안 가열하며 교반한다. 그 후 GO와 PEI-GO를 분산시킨 용액에 PEBAX 용액을 붓고 1시간 동안 초음파 처리한 뒤 상온에서 24시간 동안 교반한다. 이 용액을 teflon dish에 붓고 80°C 오븐에서 24시간 건조한다. Fig. 1은 GO, PEI 그리고 개질된 GO(PEI-GO)의 개략적인 그림이다.

2.5. 분석기기

FT-IR 분석은 Brucker사(독일) Vertex 70을 이용하여 film 상태로 $500\sim 4,000\ \text{cm}^{-1}$ 범위에서 측정하였다. X선 회절분석기(XRD)는 Bruker사(독일) D8 Advance를 사용하여 ($1.2\ \text{kW}$, $2\theta = 0^\circ\sim 60^\circ$, Cu-K α radiation ($\lambda = .15406\ \text{nm}$)) 측정하였다. 열중량분석(TGA)의 경우는 TA Instruments 사(미국) DSC 2010을 사용하여 $50\sim 800^\circ\text{C}$ 범위에서 scanning rate를 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 무게손실을 측정하였다. 기체투과 측정은 SeptraTek 사(국산) VPA-601로 측정하였다.

2.6. 기체투과 측정

PEBAX/GO, PEBAX/PEI-GO 혼합막의 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 혼합막들의 두께는 대략 40~55 μm이었다.

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 기체투과도 값의 비이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼합막의 구조와 특성

Fig. 2는 합성된 GO와 PEI-GO의 FT-IR 분석결과를 나타낸 것으로, 우선 GO의 경우 3,300~3,600 cm⁻¹에서 broad한 -OH stretching 피크가 관찰되었고, 1,730 cm⁻¹에서 carboxyl group의 C=O stretching vibration 피크, 1,627 cm⁻¹에서 C=C vibration 피크, 그리고 1,058 cm⁻¹에서는 epoxy group의 stretching vibration 피크가 나타났으며 이는 보고된 문헌에서의 GO 피크들과 일치한다[25].

그리고 PEI-GO에서는 GO와 달리 1,730 cm⁻¹에서 C=O기가 관찰되지 않았고, 1,638 cm⁻¹과 1,561 cm⁻¹에서 각각 amide bond(N-C=O)와 amine group에 의한 피크가 나타났는데 이는 PEI-GO 내부의 결합으로 인해 나타나는 피크들로 보이며, GO가 PEI에 의해 개질되었음을 의미한다[18,25].

Fig. 3은 PEBAX와 PEBAX/GO, PEBAX/PEI-GO 혼합막들의 대표적인 FT-IR 분석결과를 나타낸 것이다. 먼저 Fig. 3에서 순수 PEBAX 막의 IR을 보면 에스터기의 -C=O 피크가 1,739 cm⁻¹에, -C-O-C에 의한 피크가 1,101 cm⁻¹에, -N-H에 의한 피크가 3,301 cm⁻¹에서

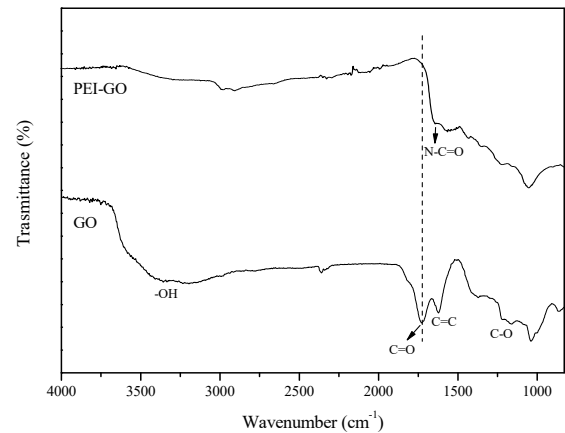


Fig. 2. FT-IR spectra of GO, PEI, and PEI-GO.

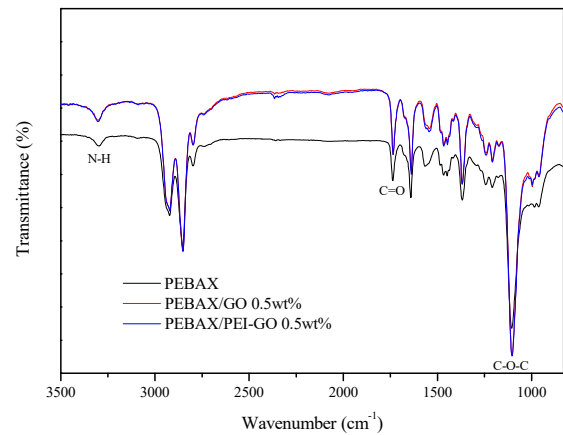


Fig. 3. FT-IR spectra of PEBAX/GO and PEBAX/PEI-GO.

나타났고[26], PEBAX/GO와 PEBAX/PEI-GO 혼합막은 전체적으로 PEBAX와 거의 비슷한 패턴을 보였으며 전체적으로 피크의 강도와 약간의 변화 외에는 새로운 특성 피크와 눈에 띄는 이동 현상은 관찰되지 않았다.

Fig. 4는 GO와 PEI-GO의 XRD 패턴을 3°~50° 범위에서 나타낸 것이다. XRD 분석 결과 GO의 피크는 $2\theta = 10.4^\circ$ 에서 비교적 날카로운 형태로 나타났다. Bragg's equation ($2d\sin\theta = n\lambda$)를 통해 GO의 층 간격은 대략 $d=8.54 \text{ \AA}$ 임을 알 수 있으며, 보고된 문헌[25]의 GO의 XRD 피크와 거의 일치하는 것을 알 수 있었다. 그리고 PEI-GO에서는 GO에서 나타난 $2\theta = 10.4^\circ$ 에서의 날카로운 피크는 약해지고, $2\theta = 6.8^\circ$ 와 22.2° 부근에서 약하고 부드러운 형태의 피크를 관찰할 수 있었는데 PEI가 GO에 결합되면서 결정 형태에 어느 정도 변화가 일어난 것으로 보여진다. Y. He 등이 발표한 문헌[25]에

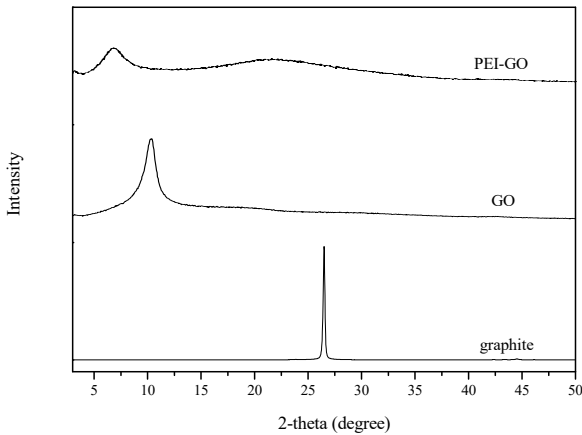


Fig. 4. XRD patterns of GO and PEI-GO.

의하면 GO 구조 내로 PEI 사슬이 결합되는데 GO 층 가장자리에서 카르복실기와 PEI 사슬의 아미드화 반응이 일어나고, PEI의 혼입으로 인해 GO의 결정구조는 약화될 것으로 보고하였다.

Fig. 5(a)와 5(b)는 GO와 PEI-GO 함량에 따른 PEBAX/GO와 PEBAX/PEI-GO의 TGA 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 5(b)에서 PEI-GO의 경우 150°C까지 점진적으로 무게가 감소하는 경향을 보이는데 이것은 잔류하는 수분 손실에 의한 것으로 보인다. 그리고 150°C 이상의 온도에서도 비교적 완만하게 무게 손실이 일어나는 것을 확인할 수 있으며 270~450°C에서는 남아있는 산소를 함유하는 작용기와 아민 그룹의 붕괴에 의해 무게 손실이 일어난다[18,27]. 그리고 450°C 이후부터는 PEI는 대부분 분해되어 휘발성 물질로 제거되고 무게 감소율이 감소한다.

Fig. 5(c)는 PEBAX/GO와 PEBAX/PEI-GO의 혼합막들 중 대표적 TGA 곡선을 나타낸 것이다. TGA 곡선에서 보면 가장 급격하게 무게 손실이 일어나는 온도는 PEBAX는 395.8°C, PEBAX/GO 0.5 wt%는 404.9°C, PEBAX/PEI-GO 0.5 wt%는 397.5°C로 순수 PEBAX에 비해 충전물인 GO와 PEI-GO를 가한 경우가 좀 더 높은 온도에서 급격한 무게 손실이 일어나 순수 PEBAX 보다는 향상된 열적 안정성을 보였다. 일반적으로 고분자 매트릭스에 충전물을 혼입하면 충전물과 고분자 사슬 사이의 상호작용에 의해 고분자 사슬의 움직임이 제한되고 순수 고분자에 비해 열적 안정성을 나타낸다고 한다[28]. 그리고 같은 함량인 PEBAX/GO 0.5 wt%와 PEBAX/PEI-GO 0.5 wt%를 서로 비교해 볼 때 PEBAX/PEI-GO이 PEBAX/GO 보다는 좀 더 낮은 온도

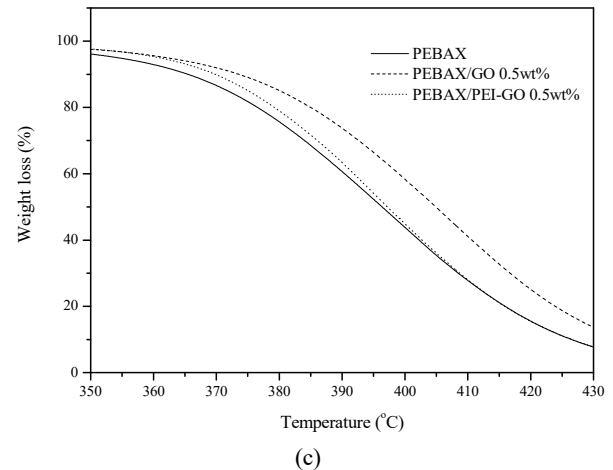
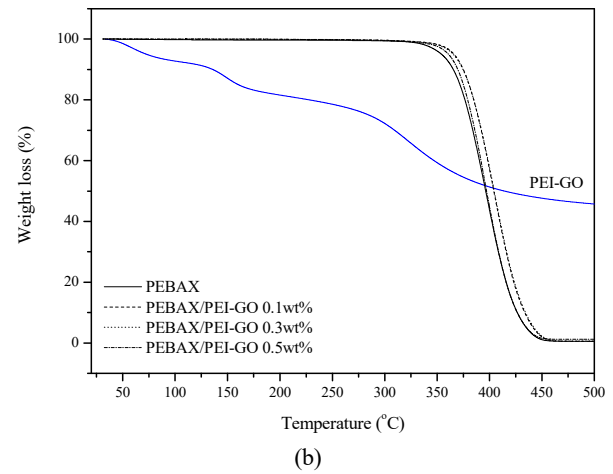
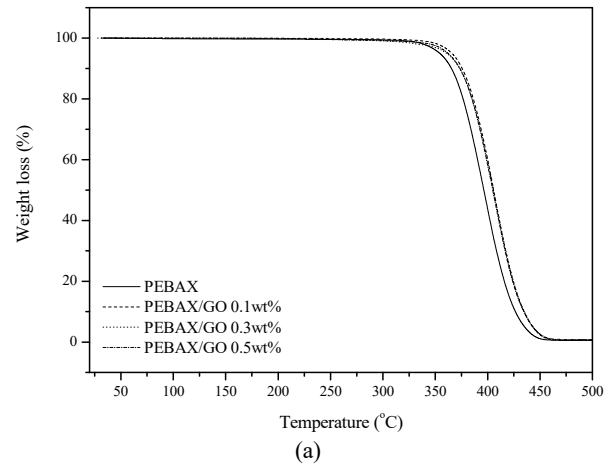


Fig. 5. TGA curves of (a) PEBAX/GO, (b) PEBAX/PEI-GO, and (c) representative mixed matrix membranes.

에서 급격한 무게 손실을 보였다. 보통 두 물질 사이에서 서로 간의 친화적인 상호작용에 따라 분해되는 온도가

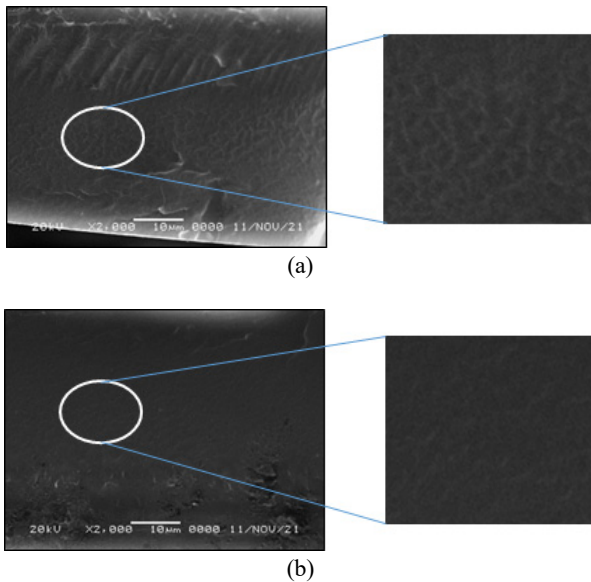


Fig. 6. SEM images of cross section of (a) PEBAX/GO 0.5 wt% and (b) PEBAX/PEI-GO 0.5 wt%.

달라질 수 있는데[25], 본 연구에서 사용된 고분자 소재인 PEBAX2533과 GO를 개질하기 위해서 사용된 PEI 사슬 사이에서의 친화성에 의해 PEI-GO는 PEBAX2533 내에 좀 더 균일하게 분산이 되면서 더욱 고분자 사슬이 열과 원활하게 접촉할 수 있게 되어 같은 함량의 GO보다는 더 낮은 온도에서 무게 손실을 보인 것으로 생각된다.

Fig. 6(a)와 6(b)는 PEBAX/GO와 PEBAX/PEI-GO 혼합막들 중 대표적인 단면의 SEM 관찰 결과를 나타낸 것이다. Fig. 6에서 PEBAX/GO와 PEBAX/PEI-GO 혼합막 내의 조직을 좀 더 확대한 사진을 보면 PEBAX/GO는 PEBAX/PEI-GO 혼합막에 비해 막 조직의 결이 좀 더 또렷하게 관찰되었고, 이에 비해 PEBAX/PEI-GO의 조직은 상대적으로 부드러운 상태로 보여 PEBAX는 GO보다는 PEI로 개질된 GO와 좀 더 친화적으로 작용한 것이라 생각된다.

3.2. 혼합막의 기체투과 특성

본 연구는 PEBAX2533 내에 GO와 PEI-GO를 각각 함량별로 첨가하여 PEBAX/GO, PEBAX/PEI-GO 혼합막을 제조하고, 이 혼합막에 대한 기체투과 특성을 연구하여 Fig. 7과 Fig. 8에 그 결과를 도시하였다. 우선 Fig. 7(a)는 PEBAX2533에 혼입한 GO의 함량에 따른 PEBAX/GO 혼합막의 N₂, CO₂에 대한 투과도 결과로,

GO 함량이 증가함에 따라 각 기체에 대한 혼합막의 투과도는 전체적으로 감소하는 경향을 보였다. 우선 N₂의 경우를 보면 GO를 혼입하지 않은 순수 PEBAX 막의 투과도는 4.31 Barrer이고, 여기에 GO를 첨가하면 GO의 함량 증가에 따라 N₂ 투과도는 점차 낮아지는 경향을 보였는데, PEBAX/GO 0.5 wt% 막에서의 N₂ 투과도는 2.98 Barrer로 순수 PEBAX 막에 비해 약 30.7% 감소하였다. 일반적으로 고분자막의 기체 성능은 충전물의 고유 특성, 충전물과 고분자 계면 사이의 상용성, 충전물에 의한 자유 부피와 결정도 등에 의해 영향을 받는다고 한다[28]. 본 연구에서 사용된 GO는 고분자 내에서 높은 종횡비(aspect ratio)를 가지고 있어 기체가 확산해 나가는데 구불구불한 경로의 길이를 증가시키는데, GO의 함량이 증가할수록 GO의 구조에 의한 구불구불한 투과경로가 많아지면서 기체 투과도는 감소하게 된다[15,29]. 이러한 투과경로에 의한 감소 현상은 CO₂에서도 동일하게 나타나는데 순수 PEBAX 막의 CO₂ 투과도는 202.14 Barrer이고, PEBAX/GO 0.1 wt%에서는 약간 증가하다가 GO 함량이 증가하면서 N₂의 투과도 경향과 마찬가지로 CO₂ 투과도는 점차 감소하였다. PEBAX/GO 0.3 wt% 이후의 함량에서는 CO₂ 투과도가 급격히 감소하여 PEBAX/GO 0.5 wt%에서는 164.90 Barrer로, CO₂의 경우도 순수 PEBAX 막에 비해 약 18.4% 정도 투과도가 감소하는 것을 알 수 있다. X. Li 등의 문헌[14]에 의하면 PEBAX1657에 단일 함량 GO 10 wt% 첨가했을 때 N₂와 CO₂ 투과도가 감소한다고 보고하였고, E. A. Feijani 등의 문헌[28]에서도 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)에 GO의 함량을 0.25~1.0 wt%로 달리하여 첨가했을 때 GO 함량이 증가하면서 H₂, N₂, CO₂, CH₄ 투과도는 감소했다. R. Casadei 등의 문헌[30]에서도 PEBAX2533에 GO를 0.02~1.0 wt% 첨가했을 때 PEBAX/GO 0.02 wt%에서는 CO₂ 투과도가 순수 PEBAX 막에 비해 약간 증가하다가 그 이후의 함량에서는 GO의 구조에 의한 구불구불한 기체투과 경로가 많아지면서 이 영향이 크게 작용해 CO₂ 투과도가 감소하는 현상을 나타낸다고 하였다. 그리고 본 연구에서 GO 함량 증가에 따른 CO₂ 투과도 감소율(18.4%)은 N₂의 투과도 감소율(30.7%)보다는 적은 값을 보였는데 이는 CO₂의 kinetic diameter (0.33 nm)가 N₂의 kinetic diameter (0.36 nm)에 비해 작아 분리막 내로 투과하는데 더 용이했던 것으로 보인다. 또한 충전물로 사용된 GO는 graphene 기본 구조에 고분

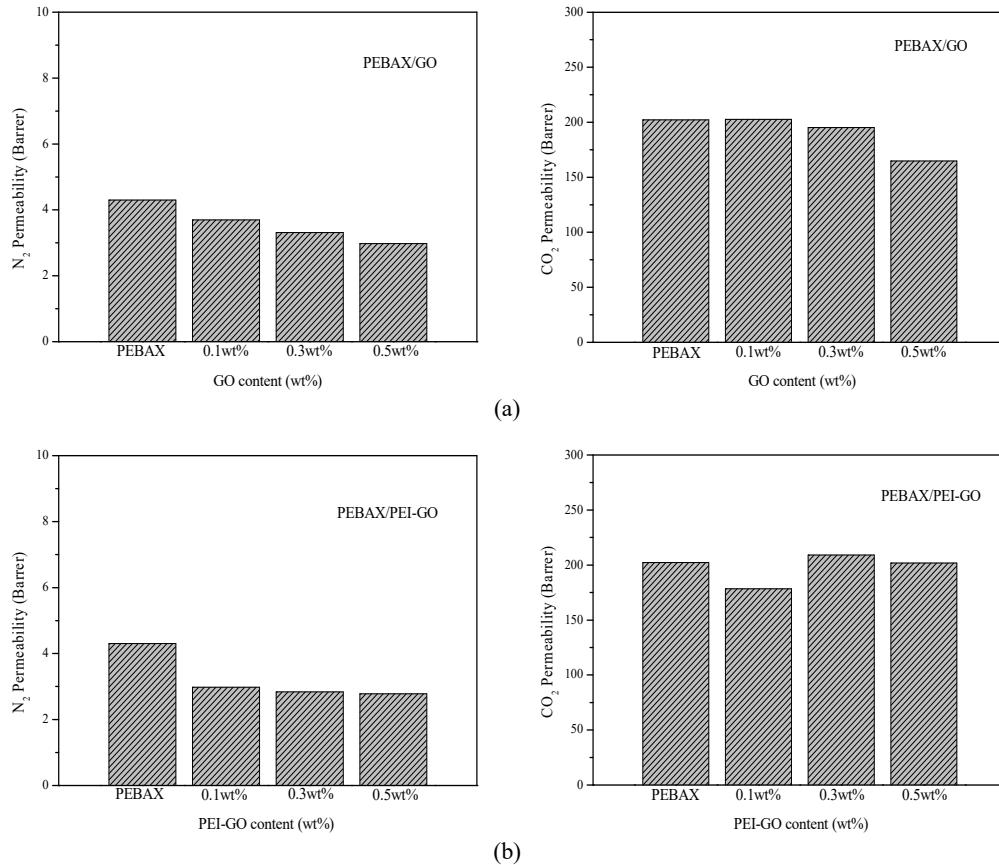


Fig. 7. Permeability of (a) PEBAX/GO and (b) PEBAX/PEI-GO membranes according to the particle content.

자와의 친화성을 향상시키기 위하여 개질된 것으로 GO의 층 구조 바탕에 -COOH, -O-, -OH의 작용기가 존재하는 형태이다. 따라서 이러한 작용기들이 혼합막 내로 투과되어 들어오는 CO_2 의 용해성을 높여 무극성 성질을 가지고 있는 N_2 보다는 투과도를 높였고 이로 인해 CO_2 투과도 감소율이 적었던 것으로 보인다.

Fig. 7(b)는 PEI-GO의 함량에 따른 PEBAX/PEI-GO 혼합막의 N_2 , CO_2 투과도 결과를 나타낸 것이다. 우선 N_2 에 대한 투과도는 PEBAX/GO 혼합막의 경우처럼 전체적으로 PEI-GO 함량 증가에 따라 감소하였는데 이는 앞서 언급하였듯이 GO의 혼입으로 인한 구불구불한 기체투과 경로 증가에 따른 것으로 보인다. 그러나 초기 함량인 PEI-GO 0.1 wt%에서의 N_2 투과도 감소율은 GO 0.1 wt%에서의 감소율보다 더 컸는데 이것은 GO에 결합되어 있는 PEI 사슬에 의한 영향때문으로 생각된다. 즉, 이러한 현상은 PEI 개질로 인해 고분자 내에서 GO의 분산성을 더욱 좋게 하고, 이로 인해 GO 구조로부터 생성되는 구불구불한 투과경로가 상대적으로

많아져 결국 투과도가 감소하게 되는 것이며 이와 함께 PEI 사슬들이 N_2 의 확산 경로를 방해하여 GO보다 더 큰 N_2 투과도 감소율을 보인 것으로 생각된다. 그리고 PEI-GO 함량이 증가하면서 그 영향은 감소되었지만, 전체적으로 PEBAX/GO 혼합막에 비해 더 낮은 N_2 투과도를 보였다. 문헌[25]에서도 사슬의 크기가 큰 개질기로 GO를 개질할 경우, 물질의 기공 부피가 감소하고 이는 확산에 영향을 주어 결국 기체 성능이 감소되는 결과를 나타낸다고 하였다. 그리고 PEBAX/PEI-GO 혼합막의 CO_2 에 대한 투과도는 N_2 와는 조금 다른 경향을 보이는데, 초기 함량인 PEI-GO 0.1 wt%에서는 CO_2 투과도가 감소하다가 PEI-GO 0.3 wt%까지는 증가하고 다시 그 이후의 함량에서는 약간 감소하여 순수 PEBAX 막과 비슷한 CO_2 투과도 값을 나타내었다. PEI-GO 함량에 따른 CO_2 투과도 경향을 좀 더 살펴보면, PEBAX/PEI-GO 0.1 wt% 혼합막의 CO_2 투과도는 178.38 Barrer로 순수 PEBAX 막에 비해 약 11.8% 정도 감소한 값을 가지면서 PEBAX/GO 0.1 wt% 혼합막

보다도 더 낮은 CO_2 투과도 값을 보였다. 여기에서 CO_2 투과도가 감소하는 이유는 앞서 N_2 에서 설명한 바와 같이 PEI에 의해 GO의 분산성이 향상되고, PEI 사슬들이 투과기체의 확산성을 낮추었기 때문으로 생각된다. 그러나 PEBAX/PEI-GO 혼합막 내에서의 N_2 투과도 경향과 비교해보면 N_2 의 투과도 감소율인 30.9% 보다는 적은 값으로, 이는 투과 기체인 N_2 와 CO_2 의 kinetic diameter 차이에 의한 분리막 내로의 투과 용이성과 CO_2 에 친화적인 GO의 작용기, 이와 함께 GO가 CO_2 에 친화성이 있는 polyethylenimine으로 개질되어 CO_2 의 용해성을 더 높였기 때문으로 생각된다. 그리고 PEI-GO 0.1 wt% 이상의 함량에서는 PEI 사슬이 기체가 투과하는 방해요인보다 CO_2 에 대한 친화적인 영향으로 더 크게 작용하여 CO_2 투과도가 증가하였고, 특히 PEBAX/PEI-GO 0.3 wt% 혼합막은 CO_2 의 친화적 성질을 가장 크게 받으며 PEBAX/GO 혼합막보다 더 큰 CO_2 투과도 값을 나타냈다. 문헌[14]에서도 PEI는 1차 아민, 2차 아민, 3차 아민 그룹을 포함하는 가지 (branched)형 고분자로, CO_2 분자와 아민 사이에서 특이적이고 가역적인 반응이 일어나 CO_2 에 대한 투과 성질이 증가한다고 하였다. T. Hou 등[16]과 G. J. Sin 등[23]의 문헌에서도 GO를 PEI로 개질함으로써 아민기와 친화적인 작용으로 CO_2 의 흡착량도 증가하고, CO_2 투과도와 CO_2/N_2 선택도도 향상되었다고 보고하였다. 그리고 PEI-GO 0.3 wt% 이상으로 함량이 많아지면 사슬들끼리의 뭉침으로 인해 PEI 효과가 낮아져 CO_2 투과도가 감소하는 현상을 보였지만, CO_2 에 대한 친화성으로 PEBAX/GO 0.5 wt% 혼합막의 감소율보다는 크지 않았다.

Fig. 8은 GO와 PEI-GO 함량에 따른 PEBAX/GO, PEBAX/PEI-GO 혼합막의 CO_2/N_2 선택도 결과를 나타낸 것이다. 먼저 PEBAX/GO 혼합막에서 보면 CO_2/N_2 선택도는 순수 PEBAX 막에서 GO 0.3 wt%까지 점차 증가하다가 그 이후 함량부터는 감소하는 경향을 보였으며, 전체적으로 혼합막들의 CO_2/N_2 선택도는 순수 PEBAX 막에 비하여 높은 값을 보였다. 좀 더 자세히 살펴보면, 먼저 순수 PEBAX 막의 CO_2/N_2 선택도는 47.10으로 이는 다른 보고된 문헌들[5,31] (CO_2/N_2 선택도 = 25.1~41.4)과 비슷한 값이다. 그리고 PEBAX2533에 GO 함량이 0~0.3 wt% 혼입되면서 CO_2/N_2 선택도는 증가하여 PEBAX/GO 0.3 wt% 막의 CO_2/N_2 선택도는 58.9를 보였고, 이는 GO의 층 구조에 의한 barrier

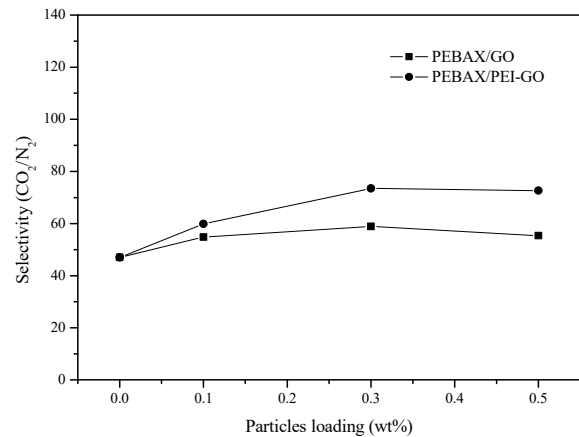


Fig. 8. Selectivity of PEBAX/GO and PEBAX/PEI-GO membranes according to the particle content.

효과와 함께 GO 구조 내에 존재하는 CO_2 에 대한 친화적인 $-\text{COOH}$, $-\text{O}-$, $-\text{OH}$ 작용기들 때문으로 생각된다. 그러나 그 이후의 함량에서는 GO 함량이 많아지면서 기체가 투과되는 확산 경로가 더욱 증가하게 되고, 이와 함께 GO가 가지고 있는 층 구조가 서로 겹치면서 CO_2 에 대한 친화적인 성질의 효과가 낮아져 결국 CO_2/N_2 선택도는 감소하는 것으로 보여진다. 보고된 문헌[15,32]에서도 GO 구조 내의 carboxy, hydroxy기는 CO_2 와 상호작용하면서 용해성을 높이고 CO_2 의 투과 성질을 증가시켰지만 일정 함량 이상에서는 그 효과가 낮아져 CO_2 투과 성질은 감소된다고 하였다.

그리고 PEBAX/PEI-GO 혼합막에서도 PEBAX/GO 혼합막과 비슷한 CO_2/N_2 선택도 경향을 보였는데 PEI-GO 0~0.3 wt% 범위에서는 함량 증가에 따라 CO_2/N_2 선택도가 증가하였다. 특히 PEBAX/PEI-GO 0.3 wt% 막의 CO_2/N_2 선택도는 73.5로 PEBAX/GO와 PEBAX/PEI-GO 혼합막들 중 가장 높은 CO_2/N_2 선택도 값을 나타냈다. 이러한 결과는 PEBAX/PEI-GO 0.3 wt% 혼합막에서는 PEBAX2533 내에 PEI로 개질된 GO가 혼입되면서 PEI와 PEBAX와의 친화적인 작용으로 GO가 좀 더 고루 분산되고, GO의 구조 내 존재하는 $-\text{COOH}$, $-\text{O}-$, $-\text{OH}$ 작용기들과 PEI에 존재하는 amine에 대한 CO_2 의 친화적인 상호작용까지 더하여 시너지 효과가 나타난 것으로 생각된다. 그리고 PEI-GO 0.3 wt% 이후부터는 PEI-GO 함량이 증가하면서 개질 사슬이 많아지고 서로 뭉쳐져 CO_2 와 상호작용할 수 있는 가능성이 낮아지게 되고 결과적으로 CO_2/N_2 선택도가 감소하는 것으로 보여진다. T. Hou 등의 문헌[16]에

서도 개질된 PEI-GO는 순수 GO에 비해 서로의 응집성도 약하고, 또한 cellulose 내에 첨가되었을 때 분산성도 높여준다고 하였다. 그리고 cellulose 내에 PEI-GO를 함량별로 첨가하였을 때, PEI-GO 17 wt%에서 가장 높은 CO₂/N₂ 선택도를 보였으며 그 이후의 함량에서는 충전물이 응집하면서 CO₂/N₂ 선택도가 감소하였다고 하였다. 결과적으로 볼 때 본 연구에서 PEBAX/PEI-GO 혼합막은 PEI-GO 0.3 wt% 이후에서는 CO₂/N₂ 선택도가 감소하였지만 GO를 개질하기 위해 사용된 PEI에 의해 PEBAX와의 호환성을 개선시켜 GO의 분산성을 좋게 하고 더불어 CO₂에 대한 친화성을 높여 전체적으로 PEBAX/GO 혼합막보다 더 높은 CO₂/N₂ 선택도 값을 얻었다.

Fig. 9는 PEBAX/GO와 PEBAX/PEI-GO 혼합막들에 대한 CO₂ 투과도와 CO₂/N₂ 선택도를 Robeson upper bound[33]와 함께 도시한 것이다. 우선 PEBAX/GO 혼합막에서 보면 GO 0.1 wt%에서는 순수 PEBAX 막보다 CO₂ 투과도와 CO₂/N₂ 선택도가 모두 높아져 upper bound에 좀 더 접근했다. 이는 상대적으로 가장 적은 함량인 GO 0.1 wt%에서 GO가 PEBAX2533 내에 비교적 고르게 분산되면서 투과 기체 크기에 의한 barrier 효과와 GO 구조 내에 존재하는 CO₂에 친화적인 작용기에 의한 영향이 잘 드러났기 때문으로 보여진다. 그리고 고분자의 충전물로 GO를 사용할 경우 GO 층들이 서로 겹쳐지고 뭉쳐져 GO의 층간 공간을 효과적으로 특정 기체를 분리하는 molecular sieving channel로 사용하는데 문제점이 발생할 수 있다[34]. 따라서 본 연구에서는 이러한 GO의 문제점을 해결하고 투과특성을 향상시키기 위해 GO를 PEI로 개질하여 분리막의 충전물 소재로 사용하였는데 PEBAX/PEI-GO 혼합막들 중 PEI-GO 0.3 wt%는 투과도와 선택도 사이의 양립 관계를 보이지 않고, Robeson upper bound를 넘는 결과를 보이면서 혼합막들 중 가장 우수한 투과특성을 나타냈다. 이것은 앞서 설명하였듯이 PEI와 PEBAX와의 친화적인 작용으로 인해 GO의 분산성을 높이고, GO 내에 존재하는 -COOH, -O-, -OH 작용기들과 PEI에 결합되어 있는 amine이 더욱 CO₂와 친화적인 상호작용을 하는 데 도움을 주어 향상된 투과 성질을 보인 것으로 생각된다. 그리고 본 연구에서처럼 PEBAX2533을 기본 고분자 소재로 하고, 여기에 개질된 GO를 충전물로 하여 기체투과 특성을 살펴본 막들과 본 연구의 결과를 비교해 보고자 하였다. 우선 R. Casadei 등[30]은

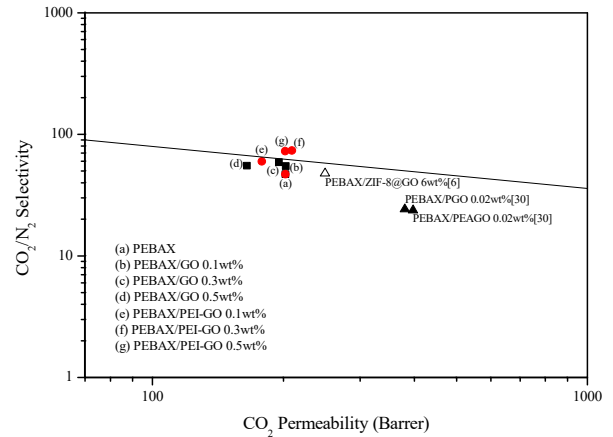


Fig. 9. Ideal selectivity vs CO₂ permeability in PEBAX/GO and PEBAX/PEI-GO membranes according to the particle content.

PEBAX2533에 GO를 porous graphene oxide (PGO)와 polyetheramine (PEA)로 개질하고 이를 충전물로 사용하여 N₂, CO₂의 투과 특성을 연구하였다. 그 결과 CO₂/N₂ 선택도는 PEBAX/GO와 거의 비슷하게 유지하면서 PEBAX/GO의 CO₂ 투과도를 2.4-6.5% 높이는 결과를 얻었다. 그리고 L. Dong 등[6]은 GO 구조 내에 ZIF 종류들 중 많이 사용되고 있는 ZIF-8을 접목시켜 ZIF-8@GO를 합성하고 이를 충전물로 하여 기체투과 특성을 연구하였는데 PEBAX/ZIF-8@GO 6 wt%은 PEBAX/GO 6 wt%보다 CO₂ 투과도는 106.9%, CO₂/N₂ 선택도는 53.3% 향상된 값으로 가장 좋은 기체투과 특성을 나타내며 Robeson upper bound에 가장 근접하였다. 본 연구의 결과에서도 가장 좋은 투과 성능을 보인 PEBAX/PEI-GO 0.3 wt% 혼합막은 PEBAX/GO 0.3 wt% 혼합막에 비해 CO₂ 투과도는 7.1%, CO₂/N₂ 선택도는 24.8% 향상된 결과를 보였다. 그리고 앞서 언급한 문헌[6,30]들의 결과와 비교하였을 때 PGO와 PEAGO에 비해 조금 더 향상된 투과성능을 보이는 것으로 나타났으며, 또한 ZIF-8@GO이 기체 투과 성능을 높이는데 좋은 충전물로 보고되었기에 추후 PEI-GO와 ZIF-8을 접목한 ZIF-8@PEI-GO를 기체 분리를 위한 연구 소재로 사용할 가치가 있다고 생각한다. 결과적으로 본 연구에서의 PEBAX/PEI-GO 0.3 wt% 혼합막은 PEI로의 개질에 의해 GO의 gas barrier로서의 부정적 영향을 극복하면서 CO₂에 친화성을 가장 잘 나타내며 투과 특성이 향상된 결과를 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 PEBAX2533에 GO과 PEI-GO의 함량을 0, 0.1, 0.3, 0.5 wt%로 하여 PEBAX/GO 혼합막과 PEBAX/PEI-GO 혼합막을 제조하고, 이 혼합막을 통해 N₂와 CO₂의 투과성질을 연구하였다.

PEBAX/GO 혼합막의 N₂와 CO₂ 투과도는 전체적으로 볼 때 GO 함량이 증가할수록 감소하였고, PEBAX/PEI-GO 혼합막의 N₂의 투과도는 PEBAX/GO 혼합막의 경우처럼 감소하였으나 CO₂는 PEI-GO 0.1 wt%까지 감소하다가 PEI-GO 0.3 wt%에서는 증가하고 그 이후의 함량에서는 다시 감소하여 충전물 함량에 따라 다른 경향을 보였다. 그리고 PEBAX/GO과 PEBAX/PEI-GO 혼합막의 CO₂/N₂ 선택도는 비슷한 경향을 보였는데 각각 GO와 PEI-GO 0.3 wt%까지는 CO₂/N₂ 선택도가 증가하다가 그 이후의 함량에서는 감소하였다. 그리고 PEBAX/GO 혼합막보다는 PEBAX/PEI-GO 혼합막의 CO₂/N₂ 선택도가 더 높은 값을 보였는데 이는 GO의 구조 내 존재하는 -COOH, -O-, -OH 작용기들의 CO₂에 대한 친화적인 성질과 GO의 개질기로 사용된 PEI에 결합된 amine에 대한 CO₂의 친화적인 상호작용까지 함께 작용했기 때문으로 보여진다. 특히 PEBAX/PEI-GO 0.3 wt%는 혼합막들 중 가장 높은 CO₂/N₂ 선택도를 보이면서 Robeson upper bound 위에 위치해 가장 좋은 투과 성질을 보였다.

Reference

1. B. K. Seo, J. H. Kim, H. S. Ahn, B. J. Chang, and K. H. Lee, "The state of the art of membrane technology for separation of carbon dioxide from flue gas", *KIC News*, **14**(3), 1 (2011).
2. 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**, 18, 4729 (2013).
3. J. Gao, H. Mao, H. Jin, C. Chen, A. Feldhoff and Y. Li, "Functionalized ZIF-7/Pebax® 2533 mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **297**, 110030 (2020).
4. Y. Wu, D. Zhao, S. Chen, J. Ren, K. Hua, H. Li and M. Deng, "The effect of structure change from polymeric membrane to gel membrane on CO₂ separation performance", *Sep. Purif. Technol.*, **261**, 118243 (2021).
5. V. Nafisi and M. Hägg, "Development of dual layer of ZIF-8/PEBAX-2533 mixed matrix membrane for CO₂ capture", *J. Membr. Sci.*, **459**, 244 (2014).
6. 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.*, **520**, 801 (2016).
7. M. Vinoba, M. Bhagiyalakshmi, Y. Alqaheem, A. A. Alomair, A. Pérez and M. S. Rana, "Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO₂ separation: A review", *Sep. Purif. Technol.*, **188**, 431 (2017).
8. G. T. Offord, S. R. Armstrong, B. D. Freeman, E. Baer, A. Hiltner and D. R. Paul, "Gas transport in coextruded multilayered membranes with alternating dense and porous polymeric layers", *Polymer*, **55**, 5, 1259 (2014).
9. J. Sánchez-Láinez, M. Ballester-Catalán, E. Javierre-Ortín, C. Téllez and J. Coronas, "Pebax® 1041 supported membranes with carbon nanotubes prepared via phase inversion for CO₂/N₂ separation", *Dalton Trans.*, **49**, 9, 2905 (2020).
10. R. Ebadi, H. Maghsoudi and A. A. Babaluo, "Fabrication and characterization of Pebax-1657 mixed matrix membrane loaded with Si-CHA zeolite for CO₂ separation from CH₄", *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **90**, 103947 (2021).
11. 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**, 67, 38416 (2018).
12. J. P. Kim, E. Choi, J. Kang, S. E. Choi, Y. Choi, O. Kwon, and D. W. Kim, "Ultrafast H₂-selective nanoporous multilayer graphene membrane prepared by confined thermal annealing", *Chem. Commun.*, **57**, 8730 (2021).

13. Y. Choi, S. S. Kim, J. H. Kim, J. Kang, E. Choi, S. E. Choi, J. P. Kim, O. Kwon, and D. W. Kim, "Graphene oxide nanoribbon hydrogel: Viscoelastic behavior and use as a molecular separation membrane", *ACS Nano*, **14**, 12195 (2020).
14. 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**, 9, 5528 (2015).
15. 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 (2020).
16. T. Hou, L. Shu, K. Guo, X. Zhang, S. Zhou, M. He and J. Yao, "Cellulose membranes with polyethylenimine-modified graphene oxide and zinc ions for promoted gas separation", *Cellulose*, **27**, 6, 3277 (2020).
17. 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).
18. A. Huang and B. Feng, "Facile synthesis of PEI-GO@ ZIF-8 hybrid material for CO₂ capture", *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 4, 2224 (2018).
19. 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", *Sens. Actuators B: Chem.*, **230**, 501 (2016).
20. 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**, 6, 1463 (2002).
21. L. Keller, B. Ohs, J. Lenhart, L. Abduly, P. Blanke and M. Wessling, "High capacity polyethylenimine impregnated microtubes made of carbon nanotubes for CO₂ capture", *Carbon*, **126**, 338 (2018).
22. Q. Xin, H. Wu, Z. Jiang, Y. Li, S. Wang, Q. Li, X. Li, X. Lu, X. Cao and J. Yang, "SPEEK/amine-functionalized TiO₂ submicrospheres mixed matrix membranes for CO₂ separation", *J. Membr. Sci.*, **467**, 23 (2014).
23. 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**, 32, 14351 (2016).
24. 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**, 4806 (2010).
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. 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 (2016).
27. 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", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **267**, 53 (2018).
28. E. A. Feijani, A. Tavassoli, H. Mahdavi, and H. Molavi, "Effective gas separation through graphene oxide containing mixed matrix membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 46271 (2018).
29. 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).
30. 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).
31. A. Ehsani, M. Pakizeh, "Synthesis, characterization

- and gas permeation study of ZIF-11/Pebax2533 mixed matrix membrans”, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **66**, 414 (2016).
32. J. Shen, “Size effects of graphene oxide on mixed matrix membranes for CO₂ separation”, *AIChE J.*, **62**, 2843 (2016).
33. L. M. Robeson, “The upper bound revisited”, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008).
34. 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 composite in humidified mixed matrix membranes on CO₂ separation”, *RSC Adv.*, **8**, 6099 (2018).