

## 수소/이산화탄소 분리를 위한 프리스탠딩 고분자 및 혼합매질 분리막에 대한 총설

강 미 소 · 이 소 연 · 강 두 루 · 김 중 학<sup>†</sup>

연세대학교 화공생명공학과

(2022년 8월 8일 접수, 2022년 8월 17일 수정, 2022년 8월 17일 채택)

### Review on Free-Standing Polymer and Mixed-Matrix Membranes for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Separation

Miso Kang, So Youn Lee, Du Ru Kang, and Jong Hak Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, South Korea

(Received August 8, 2022, Revised August 17, 2022, Accepted August 17, 2022)

**요 약:** 대용량 화학 및 청정에너지의 운반체인 수소는 석유화학 산업 및 연료전지 등에서 많이 활용되는 중요한 산업용 기체이다. 특히 수소는 주로 증기개질 및 가스화를 통해 화석 연료에서 생성되며 부산물로 이산화탄소가 발생한다. 따라서 고순도 수소를 얻기 위해서는 이산화탄소를 제거해야 한다. 본 총설에서는 배리 단위[1 Barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> (STP) × cm / (cm<sup>2</sup> × s × cmHg)]로 보고된 이산화탄소로부터 수소를 분리하는 프리스탠딩 고분자 분리막 및 혼합매질 분리막에 초점을 맞추었다. 최근 보고된 다양한 논문들을 분석하여 분리막의 구조, 형태, 상호 작용 및 제조 방법에 대해 논의하고 구조-물성 관계를 이해하여 향후 더 나은 분리막 소재를 찾는 데 도움이 되고자 한다. 다양한 분리막의 성능 및 특성 검토를 통해 수소/이산화탄소 분리에 대한 Robeson 성능 한계선을 제시하고, 가교, 혼합 및 열처리 등의 기술을 사용하여 분리 특성을 개선하는 다양한 혼합매질 분리막에 대해 논의하였다.

**Abstract:** Hydrogen, a carrier of large-capacity chemical and clean energy, is an important industrial gas widely used in the petrochemical industry and fuel cells. In particular, hydrogen is mainly produced from fossil fuels through steam reforming and gasification, and carbon dioxide is generated as a by-product. Therefore, in order to obtain high-purity hydrogen, carbon dioxide should be removed. This review focused on free-standing polymeric membranes and mixed-matrix membranes (MMMs) that separate hydrogen from carbon dioxide reported in units of Barrer [1 Barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> (STP) × cm / (cm<sup>2</sup> × s × cmHg)]. By analyzing various recently reported papers, the structure, morphology, interaction, and preparation method of the membranes are discussed, and the structure-property relationship is understood to help find better membrane materials in the future. Robeson's upper bound limits for hydrogen/carbon dioxide separation were presented through reviewing the performance and characteristics of various separation membranes, and various MMMs that improve separation properties using technologies such as crosslinking, blending and heat treatment were discussed.

**Keywords:** hydrogen, carbon dioxide, free-standing membrane, mixed-matrix membrane

#### 1. 서 론

기체 분리 공정은 화학제품 제조, 에너지 생산, 불활성 가스 농축 및 탄소 포집 및 저장 분야에서 큰 에너지 소비를 수반한다. 상변화가 없는 막분리 기술은 단순성, 조작 용이성 및 다양성 때문에 효율적인 기체 분리 기술로 간주된다. 수소 회수를 위한 폴리설폰 중공

사막(상표명 Prism)을 사용한 가스 분리 기술은 1979년 Permea Inc. (현재 Air Products의 자회사)에 의해 처음 도입되어 성공적으로 상용화되었다[1,2]. 이후 기체 분리막 시장은 빠르게 성장해 왔으며 기술의 발전에 따라 더욱 성장할 것으로 예상된다. 일반적으로 고분자 분리막은 가공성이 우수하여 무기소재에 비해 기체분리에 많이 사용된다. 또한 우수한 기계적 안정성과 대량 생산

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [jonghak@yonsei.ac.kr](mailto:jonghak@yonsei.ac.kr); <http://orcid.org/0000-0002-5858-1747>)

공정이 가능하여 나선형 및 중공사막과 같은 다양한 형태로 분리막을 제조할 수 있게 한다. 그러나 고분자 분리막은 Robeson이 제안한 그림에서 알 수 있듯이 투과성과 선택성 간의 역상관 관계(trade-off relationship) 특성을 보여주고 있다[3]. 기체투과 특성은 용액-확산 메커니즘(solution diffusion mechanism)에 의해 결정되기 때문에 고분자막에서 투과성과 선택성을 모두 향상시키는 것은 상당히 어렵다[4]. 치밀한(dense) 고분자 분리막과 혼합매질 분리막(mixed-matrix membrane, MMM)은 용액-확산 메커니즘을 기반으로 하며, 여기서 투과 기체는 공급 측에서 고분자막으로 용해되고 분리막을 가로질러 확산된 다음 투과액에서 탈착되어 통과하게 된다.

대용량 화학 및 청정에너지의 운반체인 수소(H<sub>2</sub>)는 석유화학 산업에서 많이 활용되는 중요한 산업용 기체이다. 예를 들어, 수소는 석유 정제 공정을 위해 천연 가스에서 황을 제거하는 수소화 탈황(hydrodesulfurization) 공정에 사용된다. 또한 수소는 암모니아, 메탄올 및 철강 생산의 주요 반응물로도 사용된다. 게다가 최근 몇 년 동안 수소는 단위 질량당 가장 높은 에너지 밀도(120~142 MJ/kg)를 갖는 청정에너지 자원으로 많은 주목을 받고 있다[5,6]. 이는 온실가스인 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)를 배출하는 기존 화석연료와 달리 수소를 사용하면 부산물로 물만 발생하기 때문이다. 이로 인해 수소에 대한 수요가 급격히 증가하고 있고 국내에서도 연료전지 자동차를 위해 많은 수소 충전소가 전국적으로 골고루(주로 서울경기, 부산, 울산, 대전, 광주 근처) 설치되고 있다(2022년 4월 기준 약 100곳).

수소는 주로 증기개질(steam reforming) 또는 가스화(gasification)를 통해 화석 연료에서 생성되며 부산물로 이산화탄소가 발생한다. 따라서 고순도 수소를 사용하려면 이산화탄소를 제거해야 한다. 저렴하고 에너지 효율적인 수소/이산화탄소 분리 기술은 고순도 수소 생산과 더불어 이산화탄소를 분리하여 탄소포집, 활용 및 저장(carbon capture, utilization and storage, CCUS)에 기여할 수 있다. 수소/이산화탄소 분리를 위한 현재 사용되는 기술은 이산화탄소를 흡수하는 물리적 용매를 이용하는 Selexol 공정이다. 또한 압력흡착방식(pressure-swing adsorption, PSA) 및 극저온 증류(cryogenic distillation)를 사용하여 기체 혼합물에서 수소를 분리할 수 있다[7-9]. 그러나 이러한 공정은 일반적으로 큰 에너지를 필요로 하여 높은 생산 비용과 복잡한 공정을 요구한다. 요구되는 수소의 순도 및 이에 따른 분리막

재료는 응용 분야에 따라 다르다. 예를 들어 고분자 전해질 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 응용 분야에는 고순도 수소가 필요하지만, 정유 분야에는 더 낮은 순도의 수소의 사용이 가능하다. 팔라듐(palladium) 기반 무기 분리막은 고유한 투과 메커니즘으로 인해 수소에 대한 높은 투과성 및 선택성을 나타내며 고순도 수소가 필요한 경우 사용될 수 있다[10,11]. 그러나 높은 가격, 낮은 기계적 저항 및 가공성 등의 문제로 인해 큰 규모의 실제 공정에서는 사용에 제한이 있었다. 한편, 고분자 분리막은 우수한 가공성, 높은 기계적 강도, 높은 에너지 효율, 단순성 및 작은 설치 면적 등의 장점으로 인해 산업에서 대규모 기체 분리에 사용되어 왔다.

본 총설에서는 Barrer 단위[1 Barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> (STP) × cm / (cm<sup>2</sup> × s × cmHg)]로 보고된 이산화탄소로부터 수소를 분리하는 프리스탠딩(free-standing) 고분자 분리막 및 혼합매질 분리막(MMM)에 초점을 맞추었다. Barrer는 분리막의 두께가 보정되어 조밀한(dense) 프리스탠딩 분리막의 투과도 단위에 사용된다. 투과도(permeability, Barrer 단위)는 재료의 특성이므로 투과성(permeance, GPU 단위)은 분리막의 특성이라는 점에 유의해야 한다. 프리스탠딩 고분자막 및 혼합매질 분리막의 구조, 형태, 상호 작용 및 제조 방법에 대해 논의하고 구조-물성 관계를 이해하여 향후 더 나은 분리막 소재를 찾는 데 도움이 되고자 한다. 다양한 분리막의 성능 및 특성 검토를 통해 수소/이산화탄소 분리에 대한 Robeson 성능 한계선(Robeson's upper bound)을 제시하고, 가교, 혼합 및 열처리 등의 기술을 사용하여 분리 특성을 개선하는 다양한 혼합매질 분리막에 대해 논의하였다.

## 2. 고분자 분리막

지난 수십 년 동안 고분자 소재에 대한 연구는 분리막 기술의 상당한 발전을 가능하게 하였고 분리막의 시장성을 확장시켰다. 기체 분리막에 적용되는 특성 및 성능은 구성 요소의 구조적 및 물리적 특성과 분리막의 형태 및 처리 방법에 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다. 투과도 및 선택도는 분리막의 기체 분리 성능을 정량화하기 위한 두 가지 기본 기준이다. 열전환(thermally rearranged, TR) 폴리머, 고유 미세다공성(polymers of intrinsic microporosity, PIM) 폴리머, 폴리벤즈이미다졸(polybenzimidazole, PBI), 폴리이미드(polyimides) 및

퍼플루오로폴리머(perfluoropolymers)와 같이 분리 특성이 우수한 고성능 폴리머 분리막이 개발되었다[12-14]. 이들 분리막 소재는 유리전이온도(glass transition temperature,  $T_g$ ) 값이 높은 유리질 고분자(glassy polymer)를 기반으로 하고 있으며, 기존 고분자 소재의 성능을 뛰어넘고 새로운 접근 방식을 통해 차세대 멤브레인 소재로 각광받고 있다. 그럼에도 불구하고 순수 고분자 분리막의 경우 투과도와 선택도 간의 역상관계가 존재하는 성능 상한선이 존재한다. 즉, 선택도가 높은 고분자막은 투과도가 낮고 그 반대의 경우도 마찬가지이다. 또한, 새로운 고분자 분리막 소재의 우수한 분리 특성에도 불구하고, 가소화 및 물리적 노화와 같은 단점이 여전히 관찰되어 산업적 응용에 제한을 받고 있다. 현재 고분자 분리막 소재의 주요 과제는 높은 투과도와 선택도, 가소화 및 물리적 노화에 대한 높은 내성을 가진 첨단 재료를 개발하는 것이다. 따라서 구조-물성 관계 및 투과/분리 메커니즘을 이해하고 설명하는 것이 중요하다.

서로 다른 온도에서 다양한 고분자 분리막에 대한 수소/이산화탄소 분리의 성능 상한선과 상용 멤브레인 고분자의 분리 특성이 Fig. 1에 나타나 있다[15]. 수소(2.89 Å)는 이산화탄소(3.3 Å)보다 직경이 더 작고 확산 계수가 더 높다. 반면에 수소는 Lennard-Jones 온도가 낮으므로 이산화탄소보다 분리막에 대한 용해도가 낮다. 따라서 수소/이산화탄소에 대한 높은 확산 선택도는 낮은 용해도 선택도로 인해 전체적인 기체 선택도는 낮아지게 된다. 이로 인해 셀룰로오스 아세테이트, 폴리실폰 및 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 옥사이드)와 같은 많은 고분자는 낮은 선택도를 보인다. 용액-확산 기반의 고분자 분리막은 고분자 사슬의 제한된 움직임과 패킹 밀도로 인해 고분자 사슬이 차지할 수 없는 자유 부피 사이트를 가지고 있다. 따라서 수소/이산화탄소 분리막을 설계하는 전략은 열적으로 안정하고, 2.89-3.3 Å 사이의 자유부피(free volume)를 갖는 유리질 고분자 막을 개발하고, 이를 이용하여 분자크기에 기반으로 하는 체거름 특성(size-sieving ability)을 극대화시키는 것이다.

Omidvar 등의 연구자들은 P84 폴리이미드와 1,4-부탄디아민(BuDA) 가교제를 이용하여 수소/이산화탄소 분리특성 및 열적으로 안정한 가교 폴리이미드 분리막을 개발했다[16]. 특히 100°C 이상에서 높은 체거름 분리 특성과 탁월한 선택도를 가진 폴리머를 개발하여 연소 전 이산화탄소 포집에 큰 관심을 가져다주었다. 특히 다양한 온도에서 물리적 특성과 분리 특성에 대한

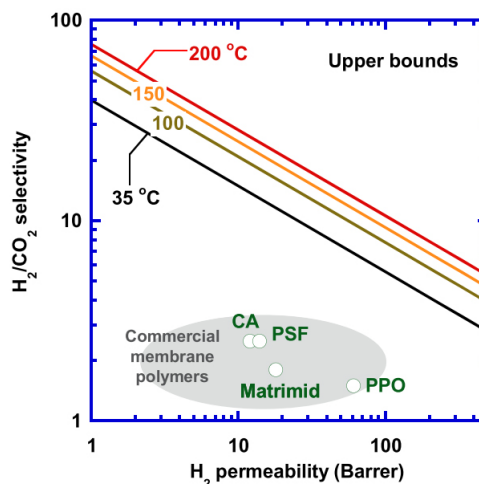
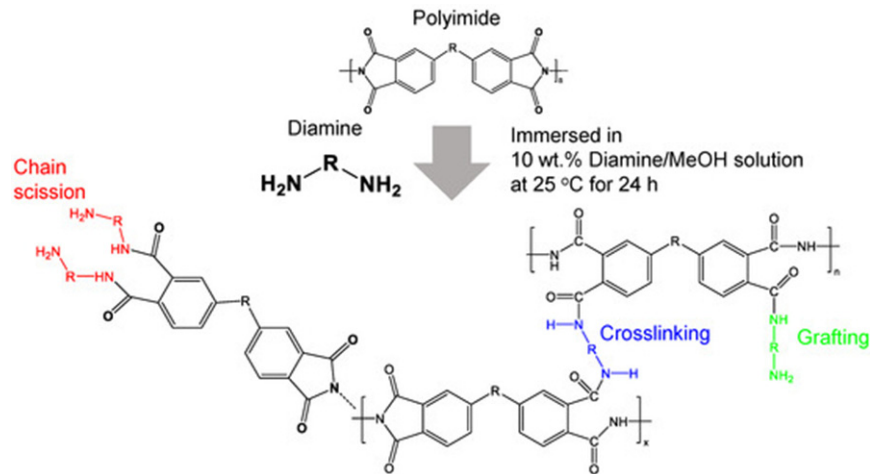


Fig. 1. Upper bounds of  $H_2/CO_2$  separation at different temperatures and the separation properties of various commercial polymeric membranes at 35°C[15]. Figure is reproduced with permission, Wiley Publication, 2020.

가교 시간의 영향을 자유 부피 모델을 사용하여 해석하였다. 6시간 동안 BuDA에 의해 가교된 P84를 기반으로 하는 분리막은 100°C에서 47 Barrers의 수소 투과도와 14의 수소/이산화탄소 선택도를 나타내었다.

Lee 등의 연구자들은 대표적 상용 폴리이미드인 Matrimid® 5218을 이용하여 불소계의 디아민을 처리하여 Fig. 2와 같이 개질된 가교 폴리이미드 분리막을 제조하였다[17]. 디아민의 반응성은 분자 크기에 따라 달라지므로 디아민 분자의 제한된 확산도로 인해 분리막 표면에서 디아민과 폴리이미드 주사슬 사이의 반응이 제한될 수 있다. 개질된 Matrimid 분리막의 기체투과 특성은 개질 전 분리막과 비교하여 기체 분자의 운동 직경에 더 많이 의존하며, 가교구조로 인해 더 증가된 확산 선택도를 보여주었다. 또한 부피가 큰 불소 그룹이 고분자의 자유부피를 증가시키고 사슬 재배열을 일으켜 기체투과도를 향상시켰다.

폴리이미드외에 최근 폴리벤즈이미다졸(PBI) 기반의 분리막이 파이-파이 적층 및 수소 결합에서 파생되는 강력한 체거름 분리 특성으로 인해 많은 관심을 받았다[15,18,19]. 고분자의 구조와 제조 공정 조건에 따라 폴리벤즈이미다졸 분리막 구조 및 형태가 달라져서 연구 그룹에 따라 서로 다른 수소/이산화탄소 분리 특성을 나타내었다. 예를 Hu 등의 연구자들은 35도에서 수소 투과도 2.0 Barrer 및 수소/이산화탄소 선택도 12를 보고하였으며[15], Li 등의 연구자들은 수소투과도 3.4



**Fig. 2.** Possible reaction mechanisms of diamine modification of polyimide membranes[17]. Figure is reproduced with permission, MDPI, 2022.

Barrer 및 수소/이산화탄소 선택도 16를 발표하였다[18]. 또한 Stevens 등의 연구자들은 수소투과도 2.4 Barrer 및 수소/이산화탄소 선택도 24를 보고하였다[19]. 또한, PBI 기반의 소재는 일반적인 유기 용매에 잘 용해되지 않으며 기존의 용액주조(solution casting) 방법으로는 쉽게 제작할 수 없다. 따라서, 설포닐 함유 테트라아민 단량체인 테트라아미노디페닐설폰 등을 사용하여 일반적인 용매에 용해될 수 있는 유연한 사슬을 가지는 PBI를 합성하고 이용하기도 하였다.

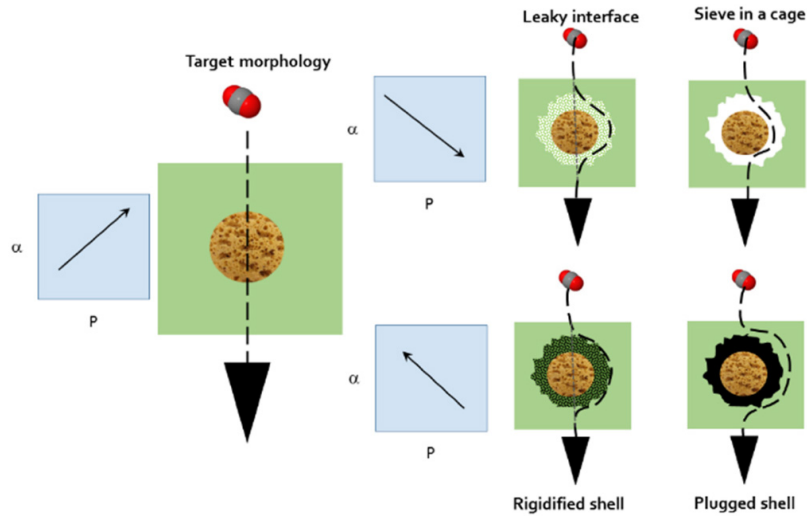
### 3. 혼합매질 분리막

지난 수십년간 많은 종류의 고분자가 개발되었고 우수한 성능을 보인 분리막도 보고되었다. 하지만 순수 고분자로만 이루어진 분리막은 투과도와 선택도가 역상관관계를 보이는 현상을 보여주어 Robeson의 상한선이 존재하였다. 고분자 매질 내 다공성 필러를 분산시켜 제조하는 혼합매질 분리막(MMM)은 순수 고분자의 역상관 관계 문제를 어느 정도 해결할 수 있다. 제올라이트, 그래핀, 산화그래핀, 나노카본, 금속유기구조체(metal organic frameworks, MOF), 공유결합성 유기골격구조체(covalent organic framework, COF)와 같은 다양한 종류의 다공성 나노물질이 혼합매질 분리막의 충전제로 사용되었다[20-22]. 이 중 금속유기구조체는 높은 다공성, 넓은 표면적, 균일한 기공 크기 및 특정 기체에 대한 친화성으로 인해 상당한 주목을 받아왔다. 또한 금속유기구조체의 골격 구조와 기공 모양은 다양

한 합성 방법을 사용하여 무기 및 유기 부분의 조합을 통해 조절할 수 있다. 그러나 고분자 매질과 다공성 필러 사이의 열악한 계면에서의 상용성은 무결합 분리막을 제조하는데 큰 걸림돌이 되며 서브마이크론 두께의 박막 복합막의 경우 더욱 심각해진다. 유리 전이 온도(T<sub>g</sub>) 이상의 열처리, 충전제의 표면 개질, 용융 가공, 프라이밍, 가스제 첨가와 같은 접근 방식으로 이 문제를 해결하기 위해 노력하였다.

Ercan 등의 연구자들은 용액 혼합 및 용융 처리 방법을 통해 고리형 올레핀 공중합체와 두 가지 다른 MOF인 HKUST-1 및 MIL-53 (Al)을 사용하여 열가소성 기반 혼합매질 분리막을 제조하고, 구조적 물리적 특성을 분석하였다[23]. 여러 가지 분석을 통해 두 가지 제조 방법 모두 MOF 입자와 고분자 매질 사이에 강력한 계면 접착력이 생성되었음을 확인했다. Maxwell, Maxwell-Wagner-Sillar, Bruggeman, Pal, Lewis-Nielson 및 Higuchi 방정식 등의 다양한 반경험적 기체 투과 모델을 사용하여 HKUST의 부피 분율의 함수로서 수소 기체 투과도 값을 예측하였다. 이 중 Higuchi 모델이 수소 투과도 증가에 대한 실험치를 가장 잘 예측하였다.

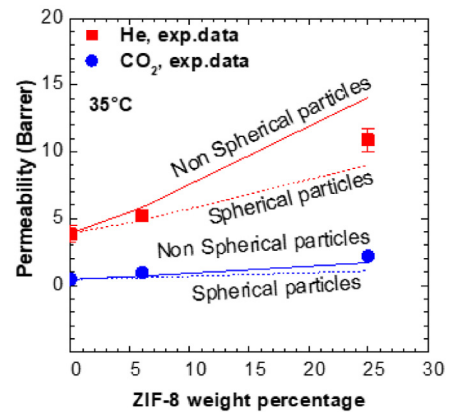
Soto 등의 연구자들은 triptycene 및 trifluoroacetophenone를 이용하여 제조한 다공성 고분자 네트워크(porous polymer network, PPN)과 히드록시 폴리아미드(ortho-hydroxy polyamide, HPA) 매트릭스를 기반으로 다양한 혼합매질 분리막을 제조하였다[24]. 또한 열처리 후 히드록시 폴리아미드가 폴리벤족사졸로 변형되도록 유도하였다. 전구체 분리막 및 열처리된 분리막의 경우



**Fig. 3.** Schematic representation of possible defects formed at the polymer-particle interface. The corresponding expectable selectivity versus permeability behaviors are shown by the arrows[24]. Figure is reproduced with permission, MDPI, 2022.

모두 운동 직경이 더 큰 기체에 대한 투과도가 감소하였다. 분리막 제조는 두 상의 특성 차이로 인해 약한 고분자-입자 접촉으로 인해 발생할 수 있는 고분자-입자 계면의 결함이 형성될 수 있다. 이에 따라 저자들은 이상적인 혼합매질 분리막의 구조를 제시하였다. 분산상과 연속상 사이의 계면에서 이러한 결함은 분리막 특성에 영향을 미칠 수 있으며, Fig. 3에 개략적으로 표시된 것처럼 분리막의 분리 성능에 크게 영향을 줄 수 있다.

De Pascale 등의 연구자들은 고내열성 폴리이미드미드(제품명 Torlon) 고분자 매트릭스와 최대 첨가량 25 wt%의 ZIF-8을 기반으로 하여 혼합매질 분리막을 제조하고 온도별 기체분리 특성을 분석하였다[25]. 얻어진 결과 ZIF-8이 Torlon에 첨가되었을 때 기체 투과도가 크게 향상되었고, 특히 65°C에서 25 wt% 첨가되었을 때 기체 투과도는 3배까지 증가하였다. Fig. 4와 같이 입자 구형( $n = 1/3$ , Maxwell 모델, 점선)을 고려하고 PPO/ZIF-8 기반 혼합매질 분리막 데이터에서 얻은 비구형 요소를 고려하여 데이터를 모델 예측과 비교하였다( $n = 1/6$ , MWS 모델, 실선). Fig. 4와 같이 Maxwell의 모델은 Torlon/6 ZIF-8의 투과도를 헬륨의 경우 7%, 이산화탄소의 경우 39% 작게 예측하였다. 동일한 샘플에 대한 MWS 모델은 헬륨 투과도를 11%, 이산화탄소 투과도를 27% 작게 예측하였다. MWS 모델은 실험값에 비해 평균 편차가 약간 낮기 때문에 ZIF-8의 입자는 약하게 비구형이라고 가정하는 것이 합리적이다. 두 모델 모두 20%보다 높은 충전재 함량에서 실험적 경향을



**Fig. 4.** Permeability data in Torlon®/ZIF-8 MMMs and predictions of the Maxwell model (spherical particle,  $n = 1/3$ , dashed line), and Maxwell-Wagner-Sillars model with  $n = 1/6$  (non spherical particles,  $n = 1/6$ , solid line) at 35°C [25]. Figure is reproduced with permission, MDPI, 2021.

더 크게 벗어났다. 분리막의 투과 모델과 실제 데이터 사이의 상관관계가 좋은 것은 폴리머와 필러 상 사이에 호환성과 접착력이 우수하다는 것을 나타낸다.

Regmi 등의 연구자들은 천연 가스 정제를 위한 셀룰로오스 트리아세테이트(CTA) 기반 혼합매질 분리막에서 이산화티타늄 나노튜브(TNT)와 탄소 나노튜브(CNT) 하이브리드 필러 사이의 시너지 효과를 발표했다[26]. CNT@TNT 하이브리드 나노충전제를 CTA 폴리머와 혼합하고 간단한 캐스팅 기술로 박막으로 제조한 후 기체 분리에 응용하였다. 하이브리드 필러 기반 분리막은

단일 필러(CNT/TNT) 기반 분리막보다 더 높은 이산화탄소 흡수 친화도를 나타내었다. CTA-TNT@ CNT 분리막의 수소 투과도는 순수 CTA 멤브레인에 비해 5배 증가했다. 이러한 높은 수소 분리 성능과 열적 및 기계적 특성은 향후 바이오가스 업그레이드 및 천연가스 정제를 위해 활용될 것이다. 또한 상업적으로 이용 가능한 폴리머 매트릭스와 쉽게 합성 가능한 충전제를 사용

하였기 때문에 향후 기체 분리막 시장에 쉽게 적용될 것으로 생각된다.

수소/이산화탄소 분리용 고분자 분리막 및 혼합매질 분리막에 대한 최근 발표된 논문들을 분석하여 성능을 정리하였다(Fig. 5, Table 1). 연구자 및 논문에 따라 측정 온도, 측정 압력, 순수기체/혼합기체, 분리막의 두께 등이 다양하여 동일하게 비교하는 것이 쉽지는 않지만,

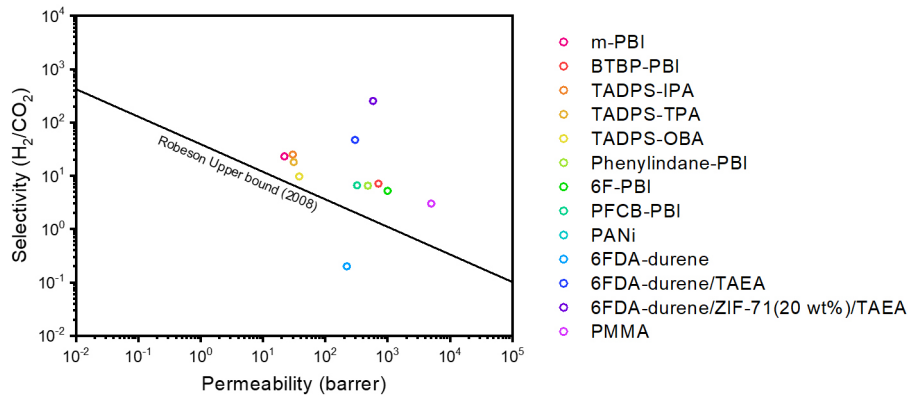


Fig. 5. Plot of H<sub>2</sub> permeability vs H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> selectivity for various free-standing polymer and MMMs.

Table 1. H<sub>2</sub> Permeability and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Selectivity for Various Free-standing Polymer and MMMs Reported in the Literature

Membrane	H <sub>2</sub> Permeability (barrer)	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> selectivity	Conditions (temperature, pressure, pure/mixture)	Ref
m-PBI	22	23	190°C, 3 atm, pure	[19]
BTBP-PBI	710	7.1	250°C, 50psia, pure	[18]
TADPS-IPA	30	25	190°C, 3 atm, pure	[19]
TADPS-TPA	31	18	190°C, 3 atm, pure	[19]
TADPS-OBA	38	9.7	190°C, 3 atm, pure	[19]
Phenylindane-PBI	481	6.5	250°C, 50psia, pure	[18]
6F-PBI	997	5.2	250°C, 50psia, pure	[18]
PFCB-PBI	323	6.6	250°C, 50psia, pure	[18]
PANi	~1.8	23.1	21°C, 1-1.5 bar, pure	[27]
6FDA-durene	220	0.2	35°C, 3.5 bar, mixture	[28]
6FDA-durene/TAEA	300	47	35°C, 3.5 atm, pure	[29]
6FDA-durene/ZIF-71 (20 wt%)/TAEA	581	252	35°C, 3.5 atm, pure	[29]
PMMA	5000	3	35°C, 3 bar, pure	[30]

m-PBI; meta-Polybenzimidazoles (Celazole<sup>®</sup>)

BTBP-PBI; poly(2,2'-(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenylene)-5,5'-bibenzimidazole)

TADPS-IPA; tetraaminodiphenylsulfone-isophthalic acid TADPS-TPA; tetraaminodiphenylsulfone- terephthalic acid

TADPS-OBA; tetraaminodiphenylsulfone- oxybis(benzoic acid) Phenylindane-PBI; phenylindane-containing polybenzimidazole

6F-PBI; hexafluoroisopropylidene-containing polybenzimidazole PFCB-PBI; perfluorocyclobutyl-containing polybenzimidazoles

PANi; Polyaniline 6FDA; 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride

Durene; 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-phenylenediamine TAEA; tris-(2-aminoethyl) amine

ZIF; zeolitic imidazolate framework PMMA; poly(methyl methacrylate)

많은 논문들의 투과도 및 선택도가 2008년 Robeson 성능 한계선을 뛰어넘는 우수한 특성을 보여주었다. 특히 첨가제 및 나노다공체가 도입된 폴리이미드 및 폴리벤즈이미다졸 기반의 혼합매질 분리막은 투과도와 선택도가 동시에 우수한 특성이 보여주었다. 투과도(permeability, Barrer unit)는 재료의 특성이고 투과성(permeance, GPU unit)은 분리막의 특성이라는 점에 유의해야 한다. 따라서 실제 응용을 위해서는 GPU로 표기된 투과성이 높은 분리막을 제조하는 것이 매우 중요할 것이다.

#### 4. 결 론

본 총설에서는 수소/이산화탄소 분리막에 대한 최근 보고된 다양한 논문들을 분석하여 분리막의 구조, 형태, 상호 작용 및 제조 방법에 대해 논의하고 구조-물성 관계를 분석하였다. 보고된 논문에 따라 측정 온도, 측정 압력, 순수기체/혼합기체, 분리막의 두께 등이 다양하여 동일하게 비교하는 것이 쉽지는 않지만, 많은 논문들의 수소투과도 및 수소/이산화탄소 선택도가 2008년 Robeson 성능 한계선을 뛰어넘는 우수한 특성을 보여주었다. 특히 유리전이온도가 높은 폴리이미드 및 폴리벤즈이미다졸 기반의 유리상 고분자 소재가 많은 관심을 받았으며, 가교화, 첨가제 및 나노다공체가 도입된 혼합매질 분리막의 경우 수소투과도와 수소/이산화탄소 선택도가 동시에 증가하는 성능을 보여주었다. 많은 논문에서 용액-확산 메커니즘 기반 시 용해도(solubility) 보다는 확산도(diffusivity) 특성을 향상시켜 체거름 특성을 증가시키는 것을 특징으로 하였다. 그럼에도 불구하고 투과도(permeability, Barrer 단위)는 소재의 특성이고 투과성(permeance, GPU 단위)은 분리막의 특성이라는 점을 고려할 때, 실제 산업적 적용을 위해서는 GPU로 표기된 투과성이 높은 분리막을 개발하는 것이 필요할 것이다.

#### 감 사

이 논문은 2021년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 20213030040170).

#### Reference

1. H. S. Lau, S. K. Lau, L. S. Soh, S. U. Hong, X. Y. Gok, S. Yi, and W. F. Yong, "State-of-the-art organic- and inorganic-based hollow fiber membranes in liquid and gas applications: Looking back and beyond", *Membranes*, **12**, 1-69 (2022).
2. L. M. Robeson, "The upper bound revisited", *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008).
3. S. J. Moon, H. J. Min, N. U. Kim, and J. H. Kim, "Fabrication of polymeric blend membranes using PBEM-POEM comb copolymer and poly(ethylene glycol) for CO<sub>2</sub> capture", *Membr. J.*, **29**, 223 (2019).
4. B. D. Freeman, "Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes", *Macromolecules*, **32**, 375 (1999).
5. P. J. Megía, A. J. Vizcaíno, J. A. Calles, and A. Carrero, "Hydrogen production technologies: From fossil fuels toward renewable sources. A mini review", *Energy Fuels*, **35**, 16403 (2021)
6. A. Züttel, A. Remhof, A. Borgschulte, and O. Friedrichs, "Hydrogen: The future energy carrier", *Phil. Trans. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.*, **368**, 3329 (2010).
7. H. W. Kwon, K. S. Im, J. H. Kim, S. H. Kim, D. H. Kim, and S. Y. Nam, "Preparation and gas permeation characteristics of polyetherimide hollow fiber membrane for the application of hydrogen separation", *Membr. J.*, **31**, 456 (2021).
8. S. Sircar and T. C. Golden, "Purification of hydrogen by pressure swing adsorption", *Sep. Sci. Technol.*, **35**, 667 (2000).
9. W. Liemberger, M. Groß, M. Miltner, and M. Harasek, "Experimental analysis of membrane and pressure swing adsorption (PSA) for the hydrogen separation from natural gas", *J. Clean. Prod.*, **167**, 896 (2017).
10. D. Alique, D. Martinez-Diaz, R. Sanz, and J. A. Calles, "Review of supported Pd-based membranes preparation by electroless plating for ultra-pure hydrogen production", *Membranes*, **8**, 1-39 (2018).

11. M. El-Shafie, "Hydrogen separation using palladium-based membranes: Assessment of H<sup>2</sup> separation in a catalytic plasma membrane reactor", *Int. J. Energy Res.*, **46**, 3572 (2022).
12. K. Y. Wang, M. Weber, and T.-S. Chung, "Polybenzimidazoles (PBIs) and state-of-the-art PBI hollow fiber membranes for water, organic solvent and gas separations: A review", *J. Mater. Chem. A*, **10**, 8687 (2022).
13. N. E. León, Z. Liu, M. Irani, and W. J. Koros, "How to get the best gas separation membranes from state-of-the-art glassy polymers", *Macromolecules*, **55**, 1457 (2022).
14. A. X. Wu, J. A. Drayton, and Z. P. Smith, "The perfluoropolymer upper bound", *AIChE J.*, **65**, e16700 (2019).
15. L. Hu, S. Pal, H. Nguyen, V. Bui, and H. Lin, "Molecularly engineering polymeric membranes for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation at 100–300 °C", *J. Polym. Sci.*, **58**, 2467 (2020).
16. M. Omidvar, C. M. Stafford, and H. Lin, "Thermally stable cross-linked P84 with superior membrane H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation properties at 100 °C", *J. Membr. Sci.*, **575**, 118 (2019).
17. T. H. Lee, B. K. Lee, J. S. Park, J. Park, J. H. Kang, S. Y. Yoo, I. Park, Y.-H. Kim, and H. B. Park, "Surface modification of Matrimid<sup>®</sup> 5218 polyimide membrane with fluorine-containing diamines for efficient gas separation", *Membranes*, **12**, 1-16 (2022).
18. X. Li, R. P. Singh, K. W. Dudeck, K. A. Berchtold, and B. C. Benicewicz, "Influence of polybenzimidazole main chain structure on H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation at elevated temperatures", *J. Membr. Sci.*, **461**, 59 (2014).
19. K. A. Stevens, J. D. Moon, H. Borjigin, R. Liu, R. M. Joseph, J. S. Riffle, and B. D. Freeman, "Influence of temperature on gas transport properties of tetraaminodiphenylsulfone (TADPS) based polybenzimidazoles", *J. Membr. Sci.*, **593**, 117427 (2020).
20. J. Dechnik, J. Gascon, C. J. Doonan, C. Janiak, and C. J. Sumby, "Mixed-matrix membranes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 9292 (2017).
21. M. Galizia, W. S. Chi, Z. P. Smith, T. C. Merkel, R. W. Baker, and B. D. Freeman, "50th anniversary perspective: Polymers and mixed matrix membranes for gas and vapor separation: A review and prospective opportunities", *Macromolecules*, **50**, 7809 (2017).
22. W. S. Chi, J. H. Lee, M. S. Park, and J. H. Kim, "Recent research trends of mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation", *Membr. J.*, **25**, 373 (2015).
23. N. Ercan, C. Kocyigit, A. Durmus, and A. Kasgoz, "Cyclic olefin copolymer (COC)-metal organic framework (MOF) mixed matrix membranes (MMMs) for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation", *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **95**, 104155 (2021).
24. C. Soto, E. S. Torres-Cuevas, L. Palacio, P. Prádanos, B. D. Freeman, Á. E. Lozano, A. Hernández, and B. Comesaña-Gándara, "Gas permeability, fractional free volume and molecular kinetic diameters: The effect of thermal rearrangement on ortho-hydroxy polyamide membranes loaded with a porous polymer network", *Membranes*, **12**, (2022).
25. M. De Pascale, F. M. Benedetti, E. Lasseguette, M.-C. Ferrari, K. Papchenko, M. Degli Esposti, P. Fabbri, and M. G. De Angelis, "Mixed matrix membranes based on Torlon<sup>®</sup> and ZIF-8 for High-temperature, size-selective gas separations", *Membranes*, **11**, 1-19 (2021).
26. C. Regmi, S. Ashtiani, Z. Hrdlička, and K. Friess, "CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas separation performance of CTA-TNT@CNT hybrid mixed matrix membranes", *Membranes*, **11**, 1-24 (2021).
27. G. Illing, K. Hellgardt, M. Schonert, R. J. Wakeman, and A. Jungbauer, "Towards ultrathin polyaniline films for gas separation", *J. Membr. Sci.*, **253**, 199 (2005).
28. S. Japip, K.-S. Liao, and T.-S. Chung, "Molecularly tuned free volume of vapor cross-linked 6FDA-Durene/ZIF-71 MMMs for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation at



- 150 °C”, *Adv. Mater.*, **29**, 1603833 (2017).
29. S. Japip, K.-S. Liao, Y. Xiao, and T.-S. Chung, “Enhancement of molecular-sieving properties by constructing surface nano-metric layer via vapor cross-linking”, *J. Membr. Sci.*, **497**, 248 (2016).
30. L. Cao, K. Tao, A. Huang, C. Kong, and L. Chen, “A highly permeable mixed matrix membrane containing CAU-1-NH<sub>2</sub> for H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> separation”, *Chem. Commun.*, **49**, 8513 (2013).