

## Pebax/ZIF-9 혼합막에 의한 기체투과 특성

윤 승 석\* · 홍 세 령\*\*,†

\*상명대학교 화공신소재학과, \*\*상명대학교 계당교양교육원  
(2022년 8월 29일 접수, 2022년 9월 13일 수정, 2022년 9월 14일 채택)

### Gas Permeation Characteristics by Pebax/ZIF-9 Mixed Matrix Membrane

Soong Seok Yoon\* 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 August 29, 2022, Revised September 13, 2022, Accepted September 14, 2022)

**요 약:** 본 연구에서는 zeolitic imidazolate framework-9 (ZIF-9)을 합성하고 poly(ether-b-amide)-1657 (Pebax-1657) 내에 함량을 달리하여 Pebax/ZIF-9 혼합막을 제조한 다음 단일기체 (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>)를 투과하여 혼합막에 대한 기체 투과 특성을 조사하였다. 순수 Pebax 막 내에 혼입되는 ZIF-9 함량이 증가함에 따라 N<sub>2</sub> 투과도는 점차 감소하고, CO<sub>2</sub> 투과도는 Pebax/ZIF-9 3 wt% 혼합막까지 증가하다가 그 이후의 함량에서는 감소하였다. 그리고 혼합막들 중 Pebax/ZIF-9 3 wt% 혼합막은 극성 기체인 CO<sub>2</sub>에 대해 gate-opening 현상이 일어나면서 선택적으로 CO<sub>2</sub>를 받아들여 가장 높은 선택도 69.3을 보였다. 또한 CO<sub>2</sub> 투과도와 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도가 모두 증가하여 Robeson upper-bound에 가장 근접하는 결과를 얻었다.

**Abstract:** In this study, zeolitic imidazolate framework-9 (ZIF-9) was synthesized and Pebax/ZIF-9 mixed membranes were prepared by varying the content in poly(ether-b-amide)-1657 (Pebax-1657), and then a single gas (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) was permeated to investigate the gas permeation characteristics of the mixed membrane. As the ZIF-9 content incorporated into the pure Pebax membrane increased, the N<sub>2</sub> permeability gradually decreased, and the CO<sub>2</sub> permeability increased up to the Pebax/ZIF-9 3 wt% mixed membrane, and then decreased at the content thereafter. And among the mixed membranes, the Pebax/ZIF-9 3 wt% mixed membrane showed the highest selectivity of 69.3 by selectively accepting CO<sub>2</sub> as the gate-opening phenomenon occurred for the polar gas, CO<sub>2</sub>. In addition, both the CO<sub>2</sub> permeability and the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity increased, resulting in the closest Robeson upper-bound.

**Keywords:** Pebax-1657, ZIF-9, permeability, selectivity

#### 1. 서 론

현재 급격한 화석연료의 사용으로 온실 기체 중 주요 원인으로 꼽히는 CO<sub>2</sub>의 방출량이 매우 높아졌고, 그 결과 지구 온난화와 다양한 환경 문제가 심각하게 진행되고 있다[1-4]. 이에 배출된 CO<sub>2</sub>를 줄이기 위한 방법으로 고분자 분리막은 비교적 간단한 공정 및 낮은 단가 등의 장점을 가지고 있지만, 투과도와 선택도가 반비례하는 양립관계(trade-off)의 문제점을 가지고 있어

순수 고분자 막 대신 고분자 내에 무기물을 첨가한 혼합막(mixed matrix membrane)을 사용하여 이를 극복하고 있다[1,3,5,6].

Metal organic frameworks (MOFs)는 혼합막에 많이 사용되는 무기물 중 하나로, 금속 이온과 유기 리간드가 결합된 형태로 구성되어 있고, 결합의 세기가 비교적 약해 구조적 유연성을 가지고 있으며, 대체로 넓은 표면적(1,000~10,000 m<sup>2</sup>/g)과 기공 부피(최대 90%)로 인해 기체 분리나 약물 전달에 많이 응용되고 있다

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

[7-9]. Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs)는 MOFs의 하위 분류로  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  등을 구조 내 이온으로 사용하고, 여러 리간드와 배위결합을 통해 생성되는 물질이며 높은 열적, 화학적 안정성을 지니고 있다[1,8,10]. ZIFs 종류들 중에서 zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8)과 zeolitic imidazolate framework-7 (ZIF-7)은 현재까지 활발히 연구되고 있는 물질로, 구조 내에 모두  $Zn^{2+}$ 를 사용하고 있으나, ZIF-8은 2-methylimidazole을, ZIF-7은 benzimidazole을 각각의 리간드로 구성하고, 기공 크기가 각각 3.4 Å, 3.0 Å으로 형성되며, 기체에 따라 흡착되는 양상에도 차이를 보인다[1,11,12]. ZIF-8과 ZIF-7를 사용한 기체 투과 특성에 관한 문헌으로, S. Mosleh 등[13]은 Pebax-1657에 ZIF-8을 최대 50 wt%까지 혼입하여 투과실험을 진행하였고 그 결과 ZIF-8 30 wt% 함량에서  $CO_2$  투과도가 125.6 barrer,  $CO_2/N_2$  선택도 20.9로 최적의 결과를 보였다. J. Gao 등[14]은 Pebax-2533에 ZIF-7과 다양한 작용기(-OH, -NH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>OH)를 이용하여 개질한 ZIF-7을 사용하여  $CO_2/N_2$  기체 분리를 진행한 결과, 동일 함량에서는 ZIF-7-NH<sub>2</sub>와 ZIF-7-OH이 투과선택도가 증가하였고, 특히 ZIF-7-OH의 경우 15 wt% 함량에서 Robeson upper-bound에 가장 근접하는 결과를 보인 바 있다. 그리고 ZIFs 종류들 중 zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67)과 zeolitic imidazolate framework-9 (ZIF-9)는 앞서 언급한 ZIF-8, ZIF-7과 각각 동일한 리간드를 가지고 있으나,  $Zn^{2+}$  대신  $Co^{2+}$  이온으로 결합되어 있으며, 보통 촉매나 약물 전달 분야에 연구가 진행되고 있다[15-17]. 그리고 A. Ebrahimi 등[18]은 ZIF-9 입자의 높은 화학적 안정성으로 다양한 분야로의 활용 가능성을 언급한 바 있으며, 최근 Y. Liu 등[19]은 ZIF-9, ZIF-8, ZIF-67 입자를 이용하여 uranium (U(VI))를 제거하는 연구를 진행하였다. 또한 J. Liu 등[20]과 Y. Huang 등[21]은 ZIF-9를 사용하여 무기막 형태로 기체 분리 연구를 발표하였고, 특히 A. N. Díaz 등[10]과 Y. Huang 등[21]에 의해 보고된 기체 별 ZIF-9의 BET 결과 등을 통해 ZIF-9는  $CO_2$  분리를 위한 물질로서 좋은 소재로 생각된다.

그리고 Pebax-1657는  $CO_2$  분리를 위해 활발히 연구되고 있는 고분자 소재이며 유연성을 가지고 높은 투과도 특성을 나타내는 polyether (PE)와 기계적 강도를 주는 polyamide (PA)가 각각 60 wt%, 40 wt% 비율로 이루어진 공중합체이다[22-25]. 최근 S. Meshkat 등[6]은

Pebax-1657에 ZIF-67과 ZIF-8을 첨가하여 혼합막을 제조하여 기체 투과 특성을 연구하였는데, ZIF-8 5 wt%의 경우  $CO_2$  투과도는 130 barrer,  $CO_2/N_2$  선택도는 46.4를 보였고, ZIF-67 5 wt%에서는  $CO_2$  투과도와  $CO_2/N_2$  선택도가 각각 162 barrer, 81.0을 보여 Robeson upper-bound에 근접하거나 넘는 결과를 얻었다. C. Jiao 등[24]은 polyethylenimine으로 개질한 ZIF-8 (PEI-ZIF-8)과 Pebax-1657을 혼합하여 분리막을 제조하였고, 혼합 기체( $CO_2 : N_2 = 50 : 50$  vol%) 투과 시  $CO_2$  투과도는 순수 Pebax-1657 막에서 약 7 GPU, PEI-ZIF-8 5 wt%에서 13 GPU로,  $CO_2/N_2$  선택도는 약 23에서 49로 혼합막에서  $CO_2$  투과도와  $CO_2/N_2$  선택도가 모두 증가하는 결과를 얻었다.

본 연구에서는 Pebax-1657을 혼합막에서의 기본 고분자로 하고,  $CO_2$  분리를 위한 소재로서의 가능성은 충분하지만 아직 활발히 연구가 진행되지 않은 ZIF-9를 고분자 내에 충전물로 사용하였다. 그리고 Pebax-1657 내에 ZIF-9 함량을 각각 1, 3, 5, 10 wt%로 달리하여 혼합막들을 제조하고, 이 혼합막들을 통해 ZIF-9 함량에 따른 기체 투과도 및  $CO_2/N_2$  선택도를 측정하였다. 또한 Robeson upper-bound 상에서 보고된 혼합막들과의 투과 성질을 함께 살펴보면 Pebax/ZIF-9 혼합막의  $CO_2/N_2$  분리 성능 및 ZIF 종류에 따른 투과 특성을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

Pebax-1657은 Arkema(프랑스) 사의 것을 사용하였고, ethanol은 (주)대정화학(국산) 사의 순도 94.5%인 시약을 사용하였다. ZIF-9의 합성을 위한 cobalt nitrate hexahydrate ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )는 Sigma Aldrich(미국) 사의 98% 순도의 것을 사용하였고, benzimidazole은 Sigma Aldrich(미국) 사의 98% 시약을 사용하였다. 합성 및 세척에 사용되는 용매로서 N, N-dimethylformamide (DMF)는 삼전순약(국산) 사의 99.5% 시약을 사용하였다.

### 2.2. ZIF-9의 합성

ZIF-9는 Park 등[26]과 Bendt 등[27]의 문헌을 참고하여 합성하였다. 우선 round bottom flask 안에 cobalt nitrate hexahydrate ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) 2.144 g, benzi-

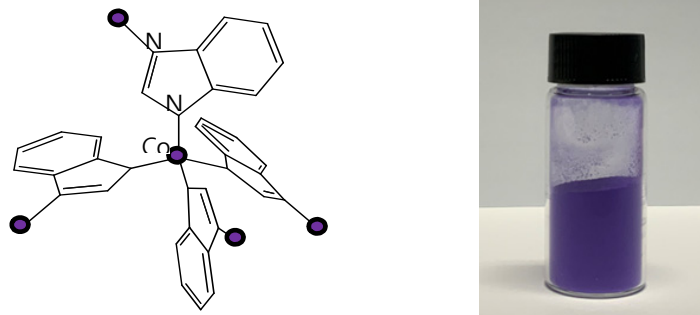


Fig. 1. The unit structure and product of the synthesized ZIF-9.

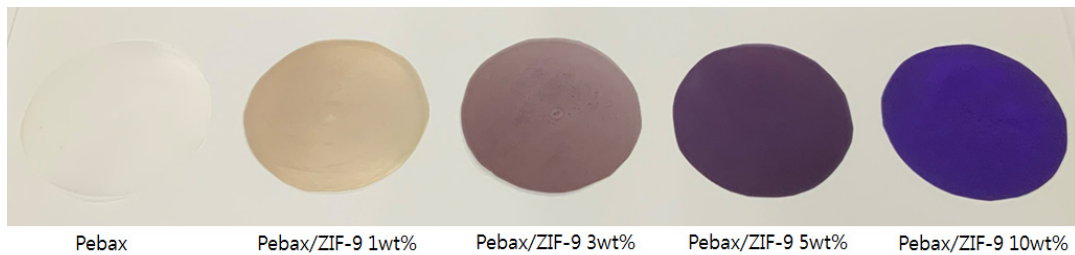


Fig. 2. Mixed matrix membrane photograph.

midazole 0.964 g, N,N-dimethylformamide (DMF) 180 ml를 가한다. 이를 30분간 상온에서 교반하여 용액 내에 입자들을 골고루 분산시킨 후 환류 조건 하에서 130°C로 48시간 가열 교반하여 합성을 진행한다. 이후 환류는 유지하면서 상온에서 하루 방치한 다음 용액을 4200 rpm, 30분 조건으로 원심분리한다. 그리고 DMF를 이용하여 세척을 3회 진행하고, 얻어진 최종 물질을 glass dish에 담아 80°C로 24시간 건조한다. 아래 Fig. 1에 ZIF-9 unit 구조[28]와 합성된 ZIF-9을 나타내었으며, 얻어진 ZIF-9의 색은 진한 보라색을 띠었다.

### 2.3. 혼합막 제조

먼저 ethanol과 H<sub>2</sub>O를 7 : 3 (wt%) 비율로 하여 혼합 용매를 제조하고, 이를 Pebax-1657에 가한 후 환류 조건 하에서 80°C로 3시간 동안 가열하여 Pebax-1657 고분자 용액을 준비한다. 이때 Pebax-1657 용액의 농도는 2.5 wt%로 한다. 그리고 따로 혼합용매에 ZIF-9을 혼입하여 1시간 초음파처리기로 분산시킨 후, 23시간 교반하여 용매 내에 ZIF-9을 균일하게 분산시킨다. 이후 Pebax-1657 용액과 ZIF-9 용액을 혼합하고, 전체 Pebax-1657 내에서 ZIF-9 입자의 균일한 분산을 만든다. 완성된 Pebax/ZIF-9 용액을 teflon dish에 일정 양만큼 붓고, 90°C에서 24시간 건조하여 혼합막을 완성한

다. 각 혼합막에 혼입된 ZIF-9의 함량은 아래 식 (1)에 따라 고분자 무게 대비 ZIF-9 무게 (0, 1, 3, 5, 10 wt%) 만큼 사용하였다. 그리고 Fig. 2는 ZIF-9 함량에 따라 제조된 Pebax/ZIF-9 혼합막들이다.

#### Particle loading

$$= \frac{\text{Weight of Particles}}{(\text{Weight of particles} + \text{Weight of Polymer})} \times 100 (\text{wt}\%) \quad (1)$$

### 2.4. 분석기기

FT-IR 분석은 Brucker사(독일) Vertex 70을 이용하여 450~4,000 cm<sup>-1</sup> 범위에서 측정하였다. X선 회절분석기(XRD)는 Rigaku사(일본) SmartLab을 CuK-alpha, 40 kW, 2θ = 3°~80°, 3°/min 속도 조건 하에 측정하였다. 열중량분석(TGA)은 TA Instruments사(미국) Q50을 사용하여 N<sub>2</sub> 환경, 30~800°C 범위에서 10°C/min 속도로 무게 손실을 측정하였다. FE-SEM은 JEOL사(일본)의 FE-SEM 7800F Prime을 가속 전압 5 kV로 하여 관찰하였다. 기체 투과 측정은 SeptraTek사(국산) GPA-2001로 측정하였다.

### 2.5. 기체 투과

Pebax/ZIF-9 혼합막에 대한 기체 투과 실험은 99.999%

순도의 N<sub>2</sub>와 99% 순도의 CO<sub>2</sub>를 이용하여 25°C, 3 bar 조건에서 진행되었다. 그리고 연속흐름 방식[29]으로 측정하였으며, 사용된 혼합막의 두께는 약 80 μm이었다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 합성된 ZIF-9와 사용된 원료 물질의 FT-IR을 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보면 우선 원료 물질인 cobalt nitrate hexahydrate와 benzimidazole이 보인 피크들은 보고된 문헌들과 일치하였다[15,16,20]. 그리고 합성된 ZIF-9에서는 benzimidazole에서 보여지는 피크들 중 2500~3250 cm<sup>-1</sup> 영역의 broad한 N-H stretch band 피크가 사라졌는데 이는 benzimidazole 링커가 합성과정 동안 탈양성자화 되었음을 의미하며[20,21], 또한 3050 cm<sup>-1</sup>에서 Co-N 피크가 약하게 확인되었는데 이것은 Co<sup>2+</sup> 이온이 탈양성자화된 부분과 결합되었음을 의미한다[20,21]. 따라서 ZIF-9의 합성이 잘 되었음을 알 수 있다.

Fig. 4는 ZIF-9의 XRD 패턴을 나타낸 것으로, 2-theta 7.7°, 9.1°, 16.4°, 18.7°, 21.5°, 23°에서 sharp한 주요 피크들이 나타나고 있으며 보고된 문헌과 비슷한 패턴을 보였다[30,31].

Fig. 5는 순수 Pebax 막과 대표적인 Pebax/ZIF-9 혼합막의 FT-IR을 도시한 것이다. 순수 Pebax 막은 3305 cm<sup>-1</sup>에서 amide group의 -N-H bond, 1731 cm<sup>-1</sup>에서 saturated ester의 C=O bond, 1639 cm<sup>-1</sup>에서 amide group의 C=O stretching bond, 1095 cm<sup>-1</sup>에서 C-O-C bond에 의한 피크가 나타났고 이는 보고된 문헌[32]과 일치함을 보였다. 그리고 순수 Pebax 내에 혼합되는 ZIF-9 함량이 증가함에 따라 740 cm<sup>-1</sup>에서 ZIF-9의 유기 리간드 중 C-H aromatic sp<sup>2</sup> bending bond에 해당하는 피크와 1454 cm<sup>-1</sup>에서 C=C stretch aromatic bond에 해당하는 피크가 점차 증가하였다.

Fig. 6은 ZIF-9와 순수 Pebax 그리고 대표적 Pebax/ZIF-9 혼합막의 TGA 곡선을 나타낸 것이다. 우선 ZIF-9의 TGA 곡선을 보면, 초기 온도에서부터 약 210°C 부근까지 약 7%의 무게 감소가 일어났는데, 이는 입자 내에 남아 있던 용매(물, DMF) 증발로 인한 현상이며, 약 500°C 이후부터 급격한 무게 감소가 일어나는데 이것은 benzimidazole 링커가 파괴되어 ZIF-9를 형성하는 골격이 무너지면서 발생하는 현상이다[15].

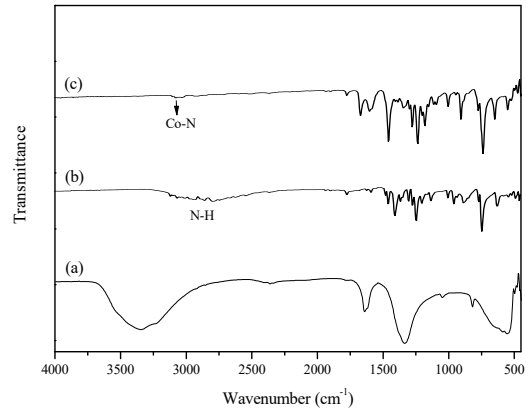


Fig. 3. FT-IR spectra of (a) cobalt nitrate hexahydrate (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O), (b) benzimidazole, and (c) ZIF-9.

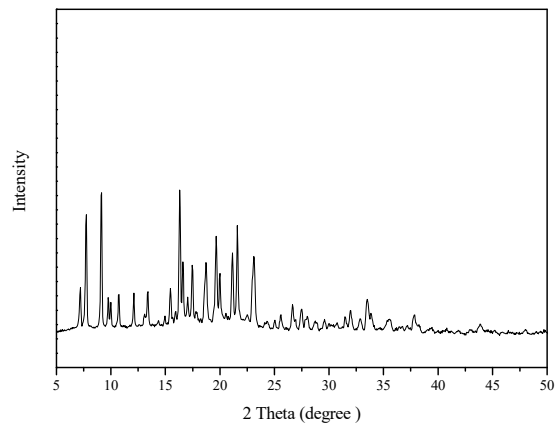


Fig. 4. XRD pattern of synthesized ZIF-9.

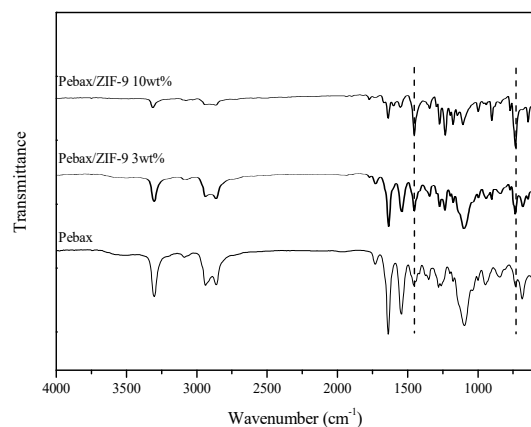


Fig. 5. FT-IR spectra of Pebax/ZIF-9 mixed matrix membranes.

그리고 순수 Pebax의 TGA 곡선에서는 약 300°C 부근에서 분해가 시작되었으며, 전체적인 무게 감소 곡선은 보고된 문헌과 거의 비슷하였다[13]. 또한 순수 Pebax

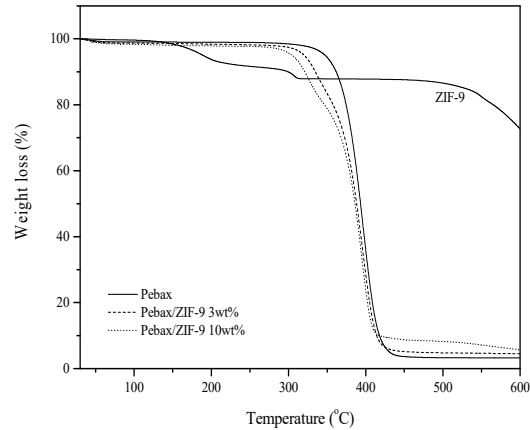
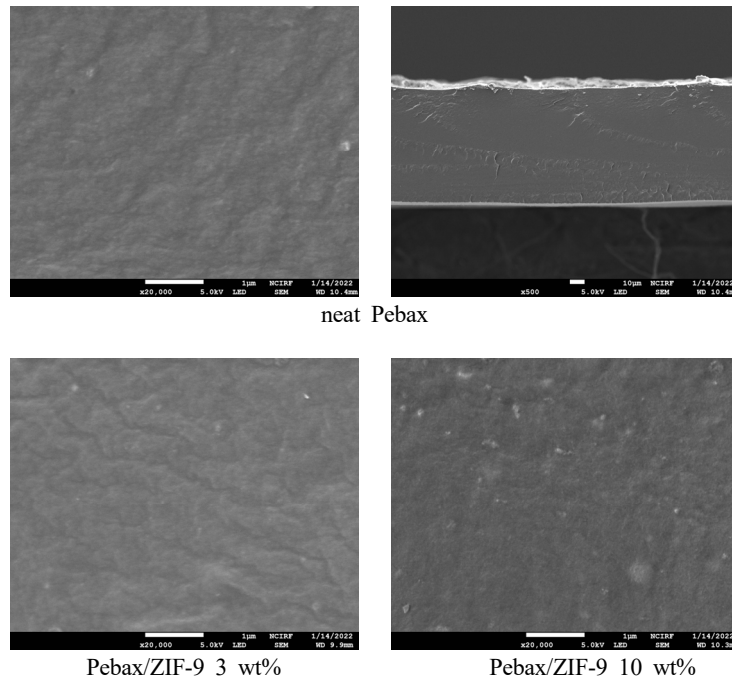


Fig. 6. TGA thermograms of ZIF-9 and Pebax/ZIF-9 mixed matrix membranes.



neat Pebax

Pebax/ZIF-9 3 wt%

Pebax/ZIF-9 10 wt%

Fig. 7. SEM images of cross section of Pebax and Pebax/ZIF-9 mixed matrix membranes.

내에 ZIF-9을 혼입함에 따라 분해가 시작되는 온도와 급격한 무게 감량이 일어나는 온도가 낮아졌는데, 이는 ZIF-9이 Pebax와 서로 상호작용함으로써 Pebax 사슬의 결합력을 약화시켜 순수 Pebax보다 낮은 온도에서 무게 감소가 일어났고, ZIF-9의 함량이 10 wt%로 증가할수록 이러한 현상은 조금 더 심해졌다. S. Jeong 등의 문헌[33]에서도 Pebax-1657에  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 을 혼입하였을 때 열적 안정성이 감소하는 이유를 충전물 첨가로 인해 고분자 내 분자간 힘이 감소한 것으로 보았고,

S. Meshkat 등[6]의 문헌에서도 순수 Pebax에 ZIF-67을 첨가했을 때 ZIF-67이 고분자 사슬 배열에 영향을 주어 Pebax/ZIF-67 혼합막이 순수 Pebax보다 낮은 열안정성을 보인다고 하였다.

Fig. 7은 순수 Pebax 막과 대표적인 Pebax/ZIF-9 혼합막의 SEM 관찰 결과를 나타낸 것이다. Fig. 7에서 보면 순수 Pebax 내에 ZIF-9 함량이 많아지면서 막 조직이 점차 거칠어지고, Pebax/ZIF-9 10 wt% 혼합막은 상대적으로 ZIF-9의 응집물들의 크기가 커지고 양도 증

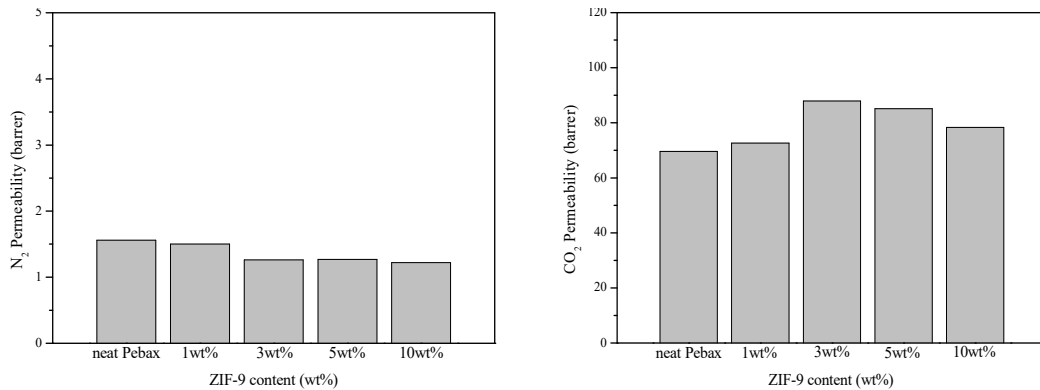


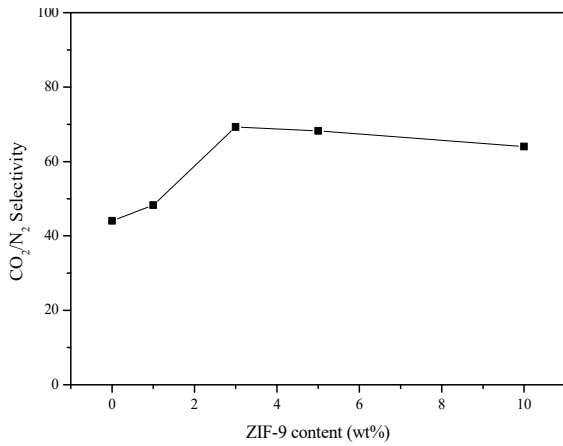
Fig. 8. Gas permeability of Pebax/ZIF-9 mixed matrix membranes according to the particle content.

가하였다.

Fig. 8은 Pebax/ZIF-9 혼합막에서 ZIF-9 함량에 따른 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>의 투과도와 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도를 도시한 것이다. 전체적으로 보면 N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>가 다른 경향을 보이는데 N<sub>2</sub>의 경우 순수 Pebax 막 내에 ZIF-9 함량이 증가할수록 투과도는 점차 감소함을 보였고, CO<sub>2</sub>의 경우는 ZIF-9 3 wt%까지 투과도가 증가하다가 그 이후의 함량에서는 감소하는 경향을 보였다. 각 기체들의 투과도 경향을 좀 더 살펴보면, 우선 N<sub>2</sub>는 순수 Pebax 막에서 ZIF-9 10 wt%까지 1.56 barrer에서 1.22 barrer로 투과도가 약 21.8% 감소하였는데, 이러한 현상은 Pebax 내에 충전물인 ZIF-9가 채워지면서 막 내에 존재하는 free volume이 감소되어 N<sub>2</sub> 투과도가 낮아진 것으로 보인다. 그러나 CO<sub>2</sub>의 경우는 순수 Pebax-1657 막에서 ZIF-9 3 wt%까지 전체적인 막 내의 free volume이 감소함에도 불구하고 N<sub>2</sub>와는 반대로 CO<sub>2</sub> 투과도가 68.0 barrer에서 87.9 barrer로 약 29.3% 증가하였다. 이는 CO<sub>2</sub>에 대한 gate-opening 때문으로 생각되는데 이 현상은 CO<sub>2</sub>에 대해 ZIF-9이 가지는 골격이 변하면서 기공 크기가 확장되는 것으로 CO<sub>2</sub>를 선택적으로 받아들임으로써 CO<sub>2</sub> 투과도가 증가하는 것이다. 현재 고분자를 기본 바탕으로 한 혼합막 내에서의 ZIF-9에 관한 기체 투과 연구는 많이 진행되지 않았기 때문에 구조가 비슷하고 benzimidazole 리간드를 가지고 있으며 CO<sub>2</sub>에 대해 gate-opening 현상이 일어나 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리 연구에 많이 사용되고 있는 ZIF-7를 통해 ZIF-9의 기체 투과 거동을 어느 정도 예측해볼 수 있다. 보고된 문헌에서 살펴보면, A. N. Díaz 등[10,34]은 ZIF-9은 ZIF-7과 금속 이온의 종류만 다르고 동일한 유기 리간드를 가지고 있어 상전이를 통해 기공의 크기가 커지는 ZIF-7의 gate-

opening 특성이 ZIF-9에서도 나타나고 있음을 보고하였다. S. Aguado 등[35]은 ZIF-7과 ZIF-9는 모두 CO<sub>2</sub> 흡착 과정에서 S자형 모양의 곡선을 나타내며 유연한 다공성 MOF임을 설명하였고, S. Bendt 등[27]도 실험 및 시뮬레이션을 통해 ZIF-9의 gate-opening 현상을 설명한 바 있다. 따라서 본 연구에서도 순수 Pebax 막 내에 ZIF-9이 혼입되면서 CO<sub>2</sub>에 대한 gate-opening 특성이 반영되었기 때문에 Pebax/ZIF-9 3 wt% 혼합막까지는 CO<sub>2</sub> 투과도가 증가하였고, 이에 반해 N<sub>2</sub>에 대해서는 gate-opening 없이 기공의 크기가 거의 그대로 유지되어 전체적인 막 내의 free volume 감소 영향으로 낮아진 투과도 현상이 나타난 것으로 보인다. 그러나 ZIF-9 3 wt% 이후의 함량에서는 CO<sub>2</sub> 투과도도 감소하는데 이는 상대적으로 ZIF-9의 함량이 많아지면서 서로 응집하고 이러한 응집물들이 점차 많아지면서 막 내의 free volume 감소뿐만 아니라 CO<sub>2</sub>에 대한 ZIF-9의 특성이 낮아졌기 때문으로 생각된다.

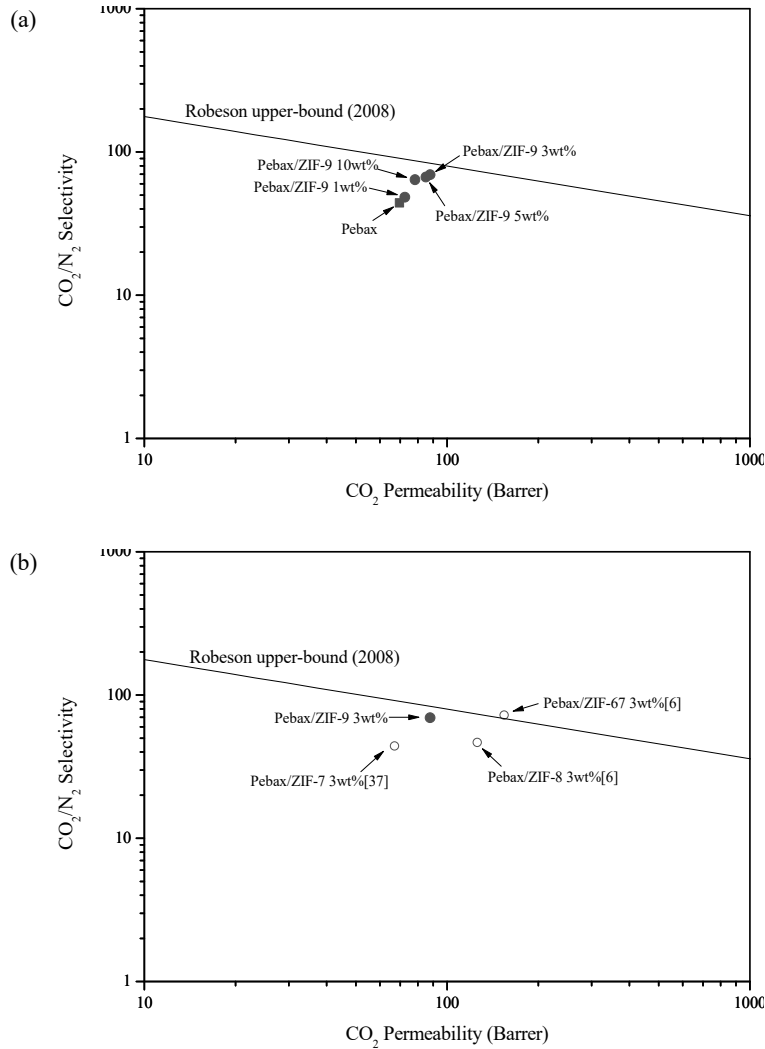
Fig. 9는 Pebax/ZIF-9 혼합막에서 ZIF-9 함량에 따른 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도를 도시한 것으로, 전체적으로 보면 CO<sub>2</sub> 투과도와 비슷한 경향을 보였다. 순수 Pebax 내에 ZIF-9의 함량이 많아지면서 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도는 증가하여 Pebax/ZIF-9 3 wt% 혼합막은 가장 높은 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도 69.3을 보였는데 Fig. 8에서 설명하였듯이 ZIF-9가 극성 기체인 CO<sub>2</sub>에 대해 gate-opening 현상이 일어나고 선택적으로 CO<sub>2</sub>를 받아들임으로써 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도가 증가한 것으로 보인다. 그러나 ZIF-9 3 wt% 함량 이후에는 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도가 감소하였는데 이는 ZIF-9의 gate-opening으로 얻을 수 있는 최적의 함량 조건을 넘게 된 것으로 ZIF-9 입자의 응집 현상으로 인해 CO<sub>2</sub>에 대한 선택적인 ZIF-9의 특성이 제대로 발현되지 못했



**Fig. 9.** Gas selectivity of Pebax/ZIF-9 mixed matrix membranes according to the particle content.

고, 또한 ZIF-9의 함량이 증가할수록 구조 내 유기 리간드와 CO<sub>2</sub>와의 상호작용에 따른 흡착 성질이 더욱 강해져 막 내에서의 CO<sub>2</sub>의 확산성은 낮아지고 결국 감소된 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도를 보인 것으로 생각된다.

그리고 Fig. 10(a)와 10(b)는 본 연구의 기체 투과 결과와 보고된 문헌들에서의 최적의 성능을 보인 기체 투과 결과를 Robeson upper-bound (2008)[36]에 도시한 것이다. 우선 Fig. 10(a)는 본 연구에서의 혼합막들로, 순수 Pebax 막에서 ZIF-9 3 wt%까지 ZIF-9 함량이 증가하면서 CO<sub>2</sub> 투과도와 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도는 점차 Robeson upper-bound에 근접하여 순수 Pebax 막보다 기체 분리 성능이 향상됨을 보였다. 순수 Pebax 막의 CO<sub>2</sub> 투과도와 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도는 각각 68.0 barrer, 43.3



**Fig. 10.** Gas permeation of (a) Pebax/ZIF-9 and (b) reported mixed matrix membranes with Robeson upper-bound[36].

이고, Pebax/ZIF-9 3 wt% 혼합막의 경우는 각각 87.9 barrer, 69.3으로 순수 Pebax 막에 비해 CO<sub>2</sub> 투과도는 약 29.3%, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도는 약 60% 증가하여 Pebax/ZIF-9 혼합막들 중 가장 좋은 투과 특성을 나타내었다. 그러나 그 이후의 함량에서는 ZIF-9의 응집물들로 인해 CO<sub>2</sub> 투과도와 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도 모두 감소하였다. 결과적으로 Pebax/ZIF-9 3 wt% 혼합막은 막 내에 ZIF-9가 잘 분산되면서 ZIF-9의 특성이 잘 반영되어 고분자막의 양립관계(trade-off) 현상을 극복하면서 제조된 혼합막들 중 가장 좋은 결과를 보였다. 그리고 Fig. 10(b)는 Pebax-1657을 기반으로 한 혼합막들에서 ZIF 종류에 따른 기체 투과 특성을 좀 더 살펴보고자 본 연구에서 가장 좋은 투과 특성을 보인 Pebax/ZIF-9 3 wt% 혼합막과 이전에 보고한 연구[37]에서의 Pebax/ZIF-7 3 wt% 혼합막 그리고 이들 혼합막의 투과 성질을 이해하기 위해서 Pebax/ZIF-67 3 wt% 혼합막과 Pebax/ZIF-8 3 wt% 혼합막의 투과 특성 결과[6]를 Robeson upper-bound에 함께 도시한 것이다. 우선 본 연구의 Pebax/ZIF-9 3 wt% 혼합막과 Pebax/ZIF-7 3 wt% 혼합막의 투과 특성 결과를 서로 비교해 보면 Pebax/ZIF-9 혼합막은 Pebax/ZIF-7 혼합막에 비해 Robeson upper-bound에 좀 더 근접하여 향상된 결과를 나타내었는데 이는 ZIF-7이 ZIF-9보다 CO<sub>2</sub>에 대해 상대적으로 높은 흡착 성질을 가져 막 내에서의 확산성이 낮아졌고, 이 영향이 크게 작용해 CO<sub>2</sub> 투과도와 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도에 영향을 미친 것으로 생각된다. Fig. 10(b)에 함께 도시된 문헌들을 살펴보면, S. Meshkat 등[6]은 Pebax-1657 내에 ZIF-67과 ZIF-8를 혼입하여 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과 성질을 연구하였는데, 고분자 내에 충전물로 사용된 ZIF-8은 ZIF-7와 함께 기체 분리막 분야에서 많이 연구되고 있는 ZIF 중에 하나로 소달라이트 구조를 형성하면서 imidazole 리간드와 Zn(II) 금속이 결합된 골격으로 이루어져 있다. 그리고 ZIF-67은 ZIF-8과 동일한 리간드와 골격 구조를 가지고 있으나 ZIF-67은 Co로, ZIF-8는 Zn으로 서로 다른 종류의 금속으로 결합되어 있다는 차이점을 갖고 있다. 이 문헌[6]에 의하면 ZIF-67에서 Co-N의 배위 결합이 ZIF-8의 Zn-N 보다 더 단단하여 수축 현상이 발생하고 이로 인해 링커 운동성에 제한이 생기며, 이러한 현상은 ZIF-67이 ZIF-8보다 더 좁은 유효 기공 크기를 가지게 하여 보다 효과적인 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리 특성을 나타낸다고 보고하였다. 그리고 H. S. Koh 등[38], J. Park 등[39]은 다양한 중

류의 MOF들에서 Zn는 Co에 비해 더 높은 유효 전하(effective charge)를 띠어 CO<sub>2</sub>와 더 강한 결합을 한다고 보고하였으며, D. Yu 등[40]은 구조 내 금속 원자의 유효 전하는 CO<sub>2</sub>와의 친화성에 영향을 미치는데, ZIF-8은 ZIF-67에 비해 더 높은 유효 전하를 띠며 ZIF-8의 Zn 금속과 CO<sub>2</sub> 분자와의 정전기적인 상호작용으로 CO<sub>2</sub>와 강하게 결합하게 된다고 하였다. 또한 N. Liu 등[41]도 ZIF-8 내의 Zn-N 결합과 ZIF-67 내의 Co-N 결합이 CO<sub>2</sub>와의 친화성에 어떤 영향을 미치는지를 설명하였다. 결과적으로 ZIF-8 내의 Zn 금속은 투과 기체인 CO<sub>2</sub>와 더 강한 상호작용을 하게 되어 막 내의 CO<sub>2</sub> 수송을 느리게 하지만 Co 금속으로 이루어진 ZIF-67은 막 내에서의 적절한 기공 크기와 CO<sub>2</sub>와의 상호작용으로 좀 더 향상된 CO<sub>2</sub> 분리 특성을 나타낸다는 것이다. 따라서 위 문헌들을 종합해 볼 때, 본 연구에서도 ZIF-9과 ZIF-7는 서로 같은 종류의 유기 리간드를 포함하며 동일한 골격 구조를 가지고 있고, ZIF-9은 Co 금속을, ZIF-7은 Zn 금속을 가지고 있어 이들 충전물을 함유한 혼합막에서의 투과 성질은 ZIF-67과 ZIF-8 사이에서 얻어진 결과와 어느 정도 비슷할 것으로 예측된다. 이를 통해 Pebax/ZIF-9 3 wt% 혼합막이 Pebax/ZIF-7 3 wt% 혼합막보다 상대적으로 자유로운 확산성과 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리하는데 적절한 기공 크기를 갖게 하여 Robeson upper-bound에 좀 더 접근하는 긍정적인 결과를 얻은 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 Pebax-1657에 ZIF-9를 각각 0, 1, 3, 5, 10 wt%로 달리 첨가하고, Pebax/ZIF-9 혼합막을 제조하여 25°C, 3 bar 조건에서 N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub> 기체에 대한 투과도와 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도를 연구하였다. 그 결과 순수 Pebax 막에서 ZIF-9 10 wt%까지 Pebax 내에 충전물인 ZIF-9가 혼입되면서 막 내에 존재하는 free volume이 감소되어 N<sub>2</sub> 투과도가 점차 낮아졌다. CO<sub>2</sub>의 경우는 전체적인 막 내의 free volume이 감소함에도 불구하고 ZIF-9이 가지는 CO<sub>2</sub>에 대한 gate-opening으로 인해 ZIF-9 3 wt%까지는 CO<sub>2</sub> 투과도가 증가하였으나 그 이상의 함량에서는 ZIF-9의 응집현상으로 막 내의 free volume이 감소되어 N<sub>2</sub>와 마찬가지로 CO<sub>2</sub> 투과도가 감소하는 경향을 나타냈다. 그리고 혼합막들 중 Pebax/ZIF-9 3 wt% 혼합막은 가장 높은 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도 69.3을 보였



는데 극성 기체인 CO<sub>2</sub>에 대해 gate-opening 현상이 일어나고 선택적으로 CO<sub>2</sub>를 받아들이면서 가장 높은 선택도를 보였으며, Robeson upper-bound에 가장 근접하여 최적의 투과성능을 나타냈다. 그리고 Pebax-1657 내에서의 ZIF 종류에 따른 혼합막들의 투과 성질을 좀 더 살펴보기 위해 동일한 리간드를 사용하지만 결합되어 있는 금속 종류가 다른 ZIF-9와 ZIF-7 그리고 ZIF-67과 ZIF-8 사이에서의 투과 특성을 함께 비교하였다. 결과적으로 Pebax-1657 내에 혼입된 ZIF-67과 ZIF-8 사이에서 얻어진 결과처럼 Co-N 결합을 가진 Pebax/ZIF-9 3 wt% 혼합막이 Zn-N 결합을 갖는 Pebax/ZIF-7 3 wt% 혼합막보다 상대적으로 CO<sub>2</sub>에 대한 낮은 흡착성질로 인해 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리하는데 자유로운 확산성과 적절한 기공 크기를 갖게 되어 좀 더 높은 투과 특성을 보였다.

## Reference

1. W. Guan, Y. Dai, C. Dong, X. Yang, and Y. Xi, "Zeolite imidazolate framework (ZIF)-based mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation: A review", *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, 48968 (2020).
2. M. Vinoba, M. Bhagiyalakshmi, Y. Alqaheem, A. A. Alomair, A. Pérez, and M. S. Rana, "Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation: A review", *Sep. Purif. Technol.*, **188**, 431 (2017).
3. J. Ahmad, W. U. Rehman, K. Deshmukh, S. K. Basha, B. Ahamed, and K. Chidambaram, "Recent advances in poly (amide-b-ethylene) based membranes for carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture: A Review", *Polym. Plast. Techno. Eng.*, **58**, 366 (2019).
4. Y. Xu, V. Ramanathan, and D. G. Victor, "Global warming will happen faster than we think", *Nature*, **564**, 30 (2018).
5. M. Kárászová, B. Zach, Z. Petrusová, V. Červenka, M. Bobák, M. Šyc, and P. Izák, "Post-combustion carbon capture by membrane separation, Review", *Sep. and Purif. Technol.*, **238**, 116448 (2020).
6. S. Meshkat, S. Kaliaguine, and D. Rodrigue, "Comparison between ZIF-67 and ZIF-8 in Pebax® MH-1657 mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation", *Sep. Purif. Technol.*, **235**, 116150 (2020).
7. J. W. Osterrieth and D. Fairen-Jimenez, "Metal-organic framework composites for theragnostics and drug delivery applications", *Biotechnol. J.*, **16**, 2000005 (2021).
8. M. R. A. Hamid, T. C. S. Yaw, M. Z. M. Tohir, Ghani, W. A. W. A. K. Ghani, P. D. Sutrisna, and H. K. Jeong, "Zeolitic imidazolate framework membranes for gas separations: Current state-of-the-art, challenges, and opportunities", *J. Ind. Eng. Chem.*, **98**, 17 (2021).
9. J. Winarta, A. Meshram, F. Zhu, R. Li, H. Jafar, K. Parmar, J. Liu, and B. Mu, "Metal-organic framework-based mixed-matrix membranes for gas separation: An overview", *J. Polym. Sci.*, **58**, 2518 (2020).
10. A. N. Díaz, J. V. Rocha, V. P. Ting, N. Bimbo, K. Sapag, and T. J. Mays, "Flexible ZIFs: probing guest-induced flexibility with CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and Ar adsorption", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **94**, 3787 (2019).
11. F. Şahin, B. Topuz, and H. Kalıpçılar, "Synthesis of ZIF-7, ZIF-8, ZIF-67 and ZIF-L from recycled mother liquors", *Microporous Mesoporous Mater.*, **261**, 259 (2018).
12. J. Xie, N. Yan, F. Liu, Z. Qu, S. Yang, and P. Liu, "CO<sub>2</sub> adsorption performance of ZIF-7 and its endurance in flue gas components", *Front. Environ. Sci. Eng.*, **8**, 162 (2014).
13. S. Mosleh, G. Khanbabaei, M. Mozdianfard, and M. Hemmati, "Application of poly (amide-b-ethylene oxide)/zeolitic imidazolate framework nanocomposite membrane in gas separation", *Iran. Polym. J.*, **25**, 977 (2016).
14. J. Gao, H. Mao, H. Jin, C. Chen, A. Feldhoff, and Y. Li, "Functionalized ZIF-7/Pebax® 2533 mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation", *Microporous Mesoporous Mater.*, **297**, 110030 (2020).
15. Q. Li and H. Kim, "Hydrogen production from

- NaBH<sub>4</sub> hydrolysis via Co-ZIF-9 catalyst”, *Fuel Process Technol.*, **100**, 43 (2012).
16. L. T. Nguyen, K. K. Le, H. X. Truong, and N. T. Phan, “Metal-organic frameworks for catalysis: the Knoevenagel reaction using zeolite imidazolate framework ZIF-9 as an efficient heterogeneous catalyst”, *Catal. Sci. Technol.*, **2**, 521 (2012).
  17. M. Gomar and S. Yeganegi, “Adsorption of 5-fluorouracil, hydroxyurea and mercaptopurine drugs on zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-7, ZIF-8 and ZIF-9)”, *Microporous Mesoporous Mater.*, **252**, 167 (2017).
  18. A. Ebrahimi and M. Mansournia, “Cost-effective fabrication of thermal-and chemical-stable ZIF-9 nanocrystals at ammonia atmosphere”, *J. Phys. Chem. Solids*, **111**, 12 (2017).
  19. Y. Liu, Y. Huo, X. Wang, S. Yu, Y. Ai, Z. Chen, P. Zhang, L. Chen, G. Song, and N. S. Alharbi, “Impact of metal ions and organic ligands on uranium removal properties by zeolitic imidazolate framework materials”, *J. Clean. Prod.*, **278**, 123216 (2021).
  20. J. Liu, C. Liu and A. Huang, “Co-based zeolitic imidazolate framework ZIF-9 membranes prepared on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tubes through covalent modification for hydrogen separation”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 703 (2020).
  21. Y. Huang, D. Liu, Z. Liu, and C. Zhong, “Synthesis of zeolitic imidazolate framework membrane using temperature-switching synthesis strategy for gas separation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 7164 (2016).
  22. R. S. Murali, A. Ismail, M. Rahman, and S. Sridhar, “Mixed matrix membranes of Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations”, *Sep. Purif. Technol.*, **129**, 1 (2014).
  23. J. Kim, T. Park, and E. Chung, “Effect of 2-MeIM/Zn molar ratio on CO<sub>2</sub> permeability of Pebax/ZIF-8 mixed matrix membranes”, *J. Membr. Sci. Res.*, **7**, 74 (2021).
  24. C. Jiao, Z. Li, X. Li, M. Wu, and H. Jiang, “Improved CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance of Pebax composite membrane containing polyethyleneimine functionalized ZIF-8”, *Sep. Purif. Technol.*, **259**, 118190 (2021).
  25. S. A. Mohammed, A. Nasir, F. Aziz, G. Kumar, W. Sallehudin, J. Jaafar, W. Lau, N. Yusof, W. Salleh, and A. Ismail, “CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity enhancement of PEBAX MH 1657/Aminated partially reduced graphene oxide mixed matrix composite membrane”, *Sep. Purif. Technol.*, **223**, 142 (2019).
  26. K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, “Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks”, *PNAS*, **103**, 10186 (2006).
  27. S. Bendt, M. Hovestadt, U. Böhme, C. Paula, M. Döpken, M. Hartmann, and F. J. Keil, “Olefin/paraffin separation potential of ZIF-9 and ZIF-71: A combined experimental and theoretical study”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 4440 (2016).
  28. J. Zakzeski, A. Debczak, P. C. A. Bruijninx, and B. M. Weckhuysen, “Catalytic oxidation of aromatic oxygenates by the heterogeneous catalyst Co-ZIF-9”, *Appl. Catal. A, Gen.*, **394**, 79 (2011).
  29. C. K. Yeom, J. M. Lee, Y. T. Hong, and S. C. Kim, “Evaluation of gas transport parameters through dense polymeric membranes by continuous-flow technique”, *Membr. J.*, **9**, 141 (1999).
  30. S. Yan, S. Ouyang, H. Xu, M. Zhao, X. Zhang, and J. Ye, “Co-ZIF-9/TiO<sub>2</sub> nanostructure for superior CO<sub>2</sub> photoreduction activity”, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 15126 (2016).
  31. Z. Öztürk, J. P. Hofmann, M. Lutz, M. Mazaj, N. Z. Logar, and B. M. Weckhuys, “Controlled synthesis of phase-pure zeolitic imidazolate framework Co-ZIF”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 1625 (2015).
  32. 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).
  33. S. Jeong, H. Sohn, and S. W. Kang, “Highly permeable PEBAX-1657 membranes to have long-term stability for facilitated olefin transport”, *Chem.*

- Eng. J.*, **333**, 276-279 (2018).
34. A. N. Díaz, N. Bimbo, L. T. Holyfield, I. Y. Ahmet, V. P. Ting, and T. J. Mays, "Structure-property relationships in metal-organic frameworks for hydrogen storage", *Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Asp.*, **496**, 77 (2016).
  35. S. Aguado, G. Bergeret, M. P. Titus, V. Moizan, C. N. Draghi, N. Bats, and D. Farrusseng, "Guest-induced gate-opening of a zeolite imidazolate framework", *New J. Chem.*, **35**, 546 (2011).
  36. L. M. Robeson, "The upper bound revisited", *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008).
  37. S. S. Yoon and S. R. Hong, "Effect of zeolitic imidazolate framework-7 in Pebax mixed membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation", *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 393 (2021).
  38. H. S. Koh, M. K. Rana, J. Hwang, and D. J. Siegel, "Thermodynamic screening of metal-substituted MOFs for carbon capture", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 4573 (2013).
  39. J. Park, H. Kim, S. S. Han, and Y. Jung, "Tuning metal-organic frameworks with open-metal sites and its origin for enhancing CO<sub>2</sub> affinity by metal substitution", *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 826 (2012).
  40. D. Yu, A. O. Yazaydin, J. R. Lane, P. D. C. Dietzel, and R. Q. Snurr, "A combined experimental and quantum chemical study of CO<sub>2</sub> adsorption in the metal-organic framework CPO-27 with different metals", *Chem. Sci.*, **4**, 3544 (2013).
  41. N. Liu, J. Cheng, W. Hou, X. Yang, and J. Zhou, "Pebax-based mixed matrix membranes loaded with graphene oxide/core shell ZIF-8@ZIF-67 nanocomposites improved CO<sub>2</sub> permeability and selectivity", *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 1 (2021).