

PVDF-HFP/이온성 액체 겔 분리막 제조 및 기체 투과도 측정

고영덕 · 박두환* · 백일현* · 홍성욱[†]

한밭대학교 화학생명공학과, *한국에너지기술연구원 온실가스연구실
(2014년 5월 12일 접수, 2014년 8월 7일 심사, 2014년 9월 15일 채택)

Preparation and Gas Permeability Measurements of PVDF-HFP/Ionic Liquid Gel Membranes

Youngdeok Ko, Doohwan Park*, Ilhyun Baek*, and Seong Uk Hong[†]

Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

*Green House Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received May 12, 2014; Revised August 7, 2014; Accepted September 15, 2014)

초 록

상온에서 액체 상태인 이미다졸리움 계열의 이온성 액체에 이산화탄소가 잘 흡수된다는 사실은 잘 알려져 있다. 이러한 이산화탄소의 고용해도 때문에 이온성 액체를 포함하는 분리막은 이산화탄소/질소, 이산화탄소/메탄과 같은 기체 혼합물을 잘 분리할 수 있다. 본 연구에서는 다양한 종류의 이온성 액체를 포함하는 poly(vinylidene fluoride)-hexafluoropropyl copolymer (PVDF-HFP) 겔 분리막을 제조하고 여러 기체의 투과도를 측정하였다. 음이온이 tetrafluoroborate (BF₄⁻)인 경우, 양이온의 탄소수가 증가할수록 이산화탄소의 투과도와 선택도가 모두 감소하였다. 양이온이 1-ethyl-3-methylimidazolium[emim]인 경우, 음이온이 tetrafluoroborate (BF₄⁻)일 때에 비해서 bis(trifluoromethane)sulfoneimide (Tf₂N⁻)일 때 이산화탄소의 투과도가 2배 정도 증가하였으나, 이산화탄소/질소 및 이산화탄소/메탄의 선택도는 감소하였다. 하지만 이산화탄소/수소 선택도는 두 경우에 거의 비슷하였다.

Abstract

It is well known that CO₂ can be dissolved easily in imidazolium-based room temperature ionic liquids (RTILs). Because of the high CO₂ solubility in RTILs, membranes containing RTILs can separate easily gas mixtures such as CO₂/N₂ and CO₂/CH₄. In this study, we prepared poly(vinylidene fluoride)-hexafluoropropyl copolymer (PVDF-HFP) gel membranes with several RTILs and measured permeabilities of several gases. When the anion of ionic liquids was tetrafluoroborate(BF₄⁻), both CO₂ permeability and selectivities decreased as the carbon number of the cation increased. When the cation of ionic liquids was 1-ethyl-3-methylimidazolium[emim], CO₂ permeability of gel membranes containing bis(trifluoromethane)sulfoneimide(Tf₂N⁻) anion was double compared to those containing tetrafluoroborate(BF₄⁻) anion. However, CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ selectivities of the Tf₂N⁻ case were decreased, whereas the H₂ selectivity was almost the same for two cases.

Keywords: Gas permeability, PVDF-HFP, ionic liquid, carbon dioxide

1. 서 론

고분자 분리막은 산소/질소, 이산화탄소/질소, 올레핀/파라핀, 이산화탄소/메탄, 그리고 이산화탄소/수소 등과 같은 다양한 기체 혼합물을 분리하기 위해서 널리 사용되고 있다[1-3]. 주어진 기체 쌍에 대해서 분리막의 분리 성능을 결정짓는 기본 인자는 투과도와 투과 선택도이다. 투과도는 확산 계수와 용해 계수의 곱이고, 투과 선택도는 두 기체의 투과계수의 비이다. 또한 투과 선택도는 확산도 선택도와 용해도 선택도의 곱이다. 기체 혼합물을 성공적으로 분리하기 위해서는

투과도와 투과 선택도가 모두 높아야 한다. 높은 투과도는 일정한 양의 기체를 처리하는데 필요한 분리막의 면적을 감소시키므로 분리막 장치의 가격을 떨어뜨린다. 반면에 높은 선택도는 고순도의 기체를 생산할 수 있는 장점이 있다. 그러나, 일반적으로 투과도가 높은 분리막은 선택도가 낮으며 선택도가 높은 분리막은 투과도가 낮아지는 역 상관관계가 존재하는 것으로 알려져 있다[4].

지난 수십 년간 고분자 분리막의 투과도와 투과 선택도의 역 상관 관계를 극복하여 ‘상한선(upper bound)’을 벗어나는 분리막을 개발하기 위한 노력이 계속되어 왔다[5-13]. 투과성능을 개선하기 위하여 고분자 소재 개발에 가장 보편적으로 사용되는 방법이 고분자 소재의 구조와 투과특성의 상관관계를 연구하여 새로운 소재의 화학적 구조를 설계하고 이를 합성하는 것이다. Freeman에 의하면 투과도와 선택도를 동시에 증가시키기 위해서는 1) 기체의 용해도 선택도를 향상시키거나 2) 사슬 간의 거리를 증가(투과도 증가)시키면서 동시에 사슬의 경직도를 증가(선택도 증가)시켜야 한다[14].

[†] Corresponding Author: Hanbat National University,
Department of Chemical and Biological Engineering, 125 Dongseodaero,
Yuseong-gu, Daejeon 305-719, Korea
Tel: +82-42-821-1536 e-mail: suhong@hanbat.ac.kr

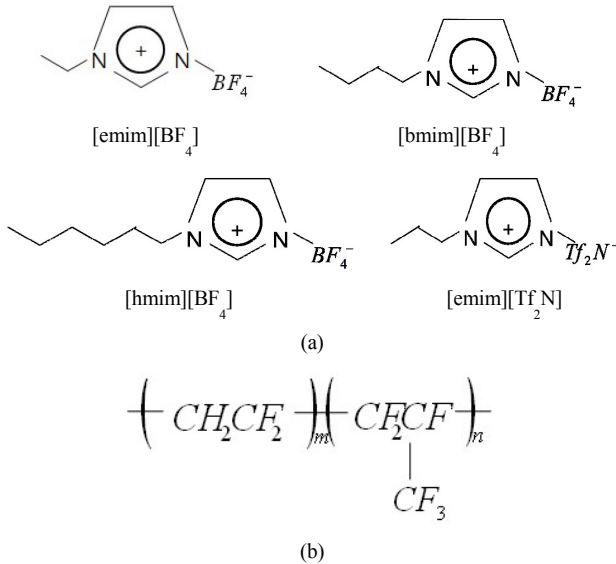


Figure 1. Structures of (a) ionic liquids and (b) PVDF-HFP.

한편, 상온 이온성 액체(Room temperature ionic liquids, RTILs)는 일반적으로 유기 양이온과 무기 음이온으로 구성된 염(salt)으로서 화학적, 열적 안정성이 크며, 100 °C 이하의 온도에서 액체 상태이다. 이온성 액체는 이산화탄소를 잘 흡수하는 것으로 알려져 있다[15,16]. 이러한 이온성 액체의 용해도 특성 때문에 다공성 고분자막에 이온성 액체를 함침시킨 지지 액막을 사용해서 이산화탄소를 포함한 기체 혼합물을 분리하려는 시도가 있어 왔다[17-19]. 하지만 이러한 형태의 지지 액막(supported ionic liquid membranes)은 2×10^4 Pa 이상의 압력에서 이온성 액체가 빠져 나오기 때문에 실제 공정에서 사용하기가 어렵다.

Hong 등[20]은 poly(vinylidene fluoride)-hexafluoropropyl copolymer (PVDF-HFP)와 1-ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate ([emim][BF₄])을 사용하여 고분자 겔 분리막을 만들고 이를 사용하여 이산화탄소/질소 기체 혼합물을 성공적으로 분리하였다. PVDF-HFP와 [emim][BF₄]의 질량비가 1:2인 고분자 겔 분리막의 경우 25 °C에서 이산화탄소의 투과도가 400 barrer였고, 이산화탄소/질소 선택도는 60이었다. FTIR 측정 결과 고분자와 이온성 액체 사이의 특정한 화학적 결합은 관측되지 않았으며, SEM 측정 결과 고분자 매트릭스 내에 이온성 액체가 물리적으로 고르게 분산되어 있는 것으로 나타났다. 또한 첨가된 이온성 액체의 양이 증가하면서 고분자의 녹는점과 결정화도가 감소하였다. 하지만 이온성 액체의 양이온과 음이온의 종류가 겔 분리막의 다양한 기체 투과 특성에 미치는 영향에 대해서는 조사하지 않았다.

따라서, 본 연구에서는 이온성 액체의 양이온과 음이온이 다른 다양한 종류의 이온성 액체와 PVDF-HFP를 사용해서 고분자 겔 분리막을 제조하고 이들의 기체 투과 특성을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

고분자인 poly(vinylidene fluoride)-hexafluoropropyl copolymer (PVDF-HFP, vinylidene fluoride 분율 = 85%, Mn = 110 kg/mol,

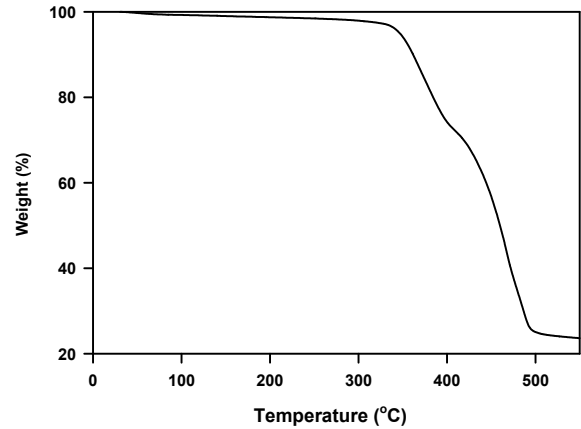


Figure 2. TGA graph of [emim][BF₄]:PVDF-HFP = 2:1 sample (heating rate: 10 °C/min, purge gas: N₂, purge flow rate: 40 cm³ (STP)/min).

T_m=160 °C)와 용매인 propylene carbonate (PC, HPLC grade)는 Aldrich에서 구입하였고, 이온성 액체인 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([emim][BF₄]), 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄]), 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([hmim][BF₄]), 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane)sulfoneimide ([emim][Tf₂N])는 C-tri에서 구입하였다. Figure 1에 본 실험에 사용한 이온성 액체와 PVDF-HFP의 구조를 나타내었다.

2.2. 고분자 겔 분리막 제조

PVDF-HFP 0.0015 kg과 적절한 양(0.00075, 0.0015 또는 0.003 kg)의 이온성 액체를 PC 1.5×10^{-5} m³에 넣고 섞는다. 혼합액을 지름 0.06 m 크기의 알루미늄 블록에 붓는다. 100 °C 오븐에서 2일간 건조시킨 후에 80 °C 진공오븐에서 2일간 더 건조시킨다. 제조된 고분자 겔 분리막은 투명한 고무상 물질이며 두께는 $1 \sim 2 \times 10^{-4}$ m이었다.

2.3. 투과도 측정

기체 크로마토그래피(GC)가 연결된 GTR-W30 기체 투과장치(Yanaco, Japan)를 사용해서 이산화탄소/질소(50/50), 이산화탄소/수소(50/50), 그리고 이산화탄소/메탄(50/50) 혼합 기체의 분리 특성을 측정하였다. 피드 혼합 기체의 조성비가 1:1이므로 투과된 기체의 조성비로부터 선택도를 계산하였다. 각 기체의 피드 기체의 전체 압력은 2×10^5 Pa이었으며 실험 온도는 35-45 °C이었다. 투과셀 내의 유효막 면적은 2.8×10^{-3} m²이었고 기체의 투과량은 GC에 장착된 TCD (thermal conductivity detector)를 사용해서 측정하였다. GC의 캐리어 기체로는 헬륨을 사용하였다.

3. 결과 및 토론

양이온과 음이온이 다른 다양한 종류의 이온성 액체를 사용해서 PVDF-HFP 겔 분리막을 제조하였다. [emim][BF₄]의 조성이 67 wt%인 PVDF-HFP/[emim][BF₄] 겔 분리막에 대한 열중량분석(TGA 851, Mettler) 결과에 의하면 겔 분리막은 300 °C까지도 열적으로 안정함을 알 수 있다(Figure 2).

Table 1에 35 °C에서 다양한 종류의 이온성 액체를 포함하고 있는 PVDF-HFP 겔 분리막을 사용해서 이산화탄소/질소(50/50) 혼합 기체

Table 1. CO₂ Permeability, N₂ Permeability, and Permeation Selectivity of Gel Films (RTIL 33 wt%) with Various RTILs at 35 °C. 1 Barrer = 1 × 10⁻¹⁰ cm³ (STP) · cm · cm⁻² · s⁻¹ · cmHg⁻¹

RTIL	P (CO ₂) (Barrer)	P (N ₂) (Barrer)	Selectivity (CO ₂ /N ₂)
[emim][BF ₄]	114	2.7	43
[bmim][BF ₄]	102	3.0	34
[hmim][BF ₄]	97	3.4	28
[emim][Tf ₂ N]	205	7.9	26

Table 2. CO₂ Permeability, CH₄ Permeability, and Permeation Selectivity of Gel Films (RTIL 33 wt%) with Various RTILs at 35 °C. 1 Barrer = 1 × 10⁻¹⁰ cm³ (STP) · cm · cm⁻² · s⁻¹ · cmHg⁻¹

RTIL	P (CO ₂) (Barrer)	P (CH ₄) (Barrer)	Selectivity (CO ₂ /CH ₄)
[emim][BF ₄]	111	5.4	21
[bmim][BF ₄]	102	5.9	17
[hmim][BF ₄]	97	6.8	14
[emim][Tf ₂ N]	201	13.8	15

Table 3. CO₂ Permeability, H₂ Permeability, and Permeation Selectivity of Gel Films (RTIL 33 wt%) with Various RTILs at 35 °C. 1 Barrer = 1 × 10⁻¹⁰ cm³ (STP) · cm · cm⁻² · s⁻¹ · cmHg⁻¹

RTIL	P (CO ₂) (Barrer)	P (H ₂) (Barrer)	Selectivity (CO ₂ /H ₂)
[emim][BF ₄]	116	14.4	8.0
[bmim][BF ₄]	103	17.3	6.0
[hmim][BF ₄]	98	22.0	4.5
[emim][Tf ₂ N]	206	26.6	7.7

의 투과 실험을 실시한 결과를 나타내었다. 사용한 PVDF-HFP 겔 분리막에는 이온성 액체가 33 wt% 포함되어 있었다. 먼저 음이온은 tetrafluoroborate (BF₄)로 고정하고 양이온을 변화시킨 경우, 이산화탄소 투과도는 1-ethyl-3-methylimidazolium[emim] > 1-butyl-3-methylimidazolium[bmim] > 1-hexyl-3-methylimidazolium[hmim]인 반면에, 질소 투과도는 1-ethyl-3-methylimidazolium[emim] < 1-butyl-3-methylimidazolium[bmim] < 1-hexyl-3-methylimidazolium[hmim]로 나타났다. 따라서 이산화탄소/질소 선택도는 1-ethyl-3-methylimidazolium[emim] > 1-butyl-3-methylimidazolium[bmim] > 1-hexyl-3-methylimidazolium[hmim]의 순서를 보였다. 결과적으로 양이온 사슬의 탄소수가 증가(따라서, 몰부피가 증가)하는 것이 기체 분리 특성에 부정적인 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 음이온이 동일할 때 이온성 액체의 몰부피가 증가할수록 이산화탄소를 포함하고 있는 기체 혼합물의 용해도 선택도가 감소한다는 예측 결과와도 일치한다[17].

양이온을 [emim]으로 고정하고 음이온을 bis (trifluoromethane)sulfonamide (Tf₂N)로 변화시킨 경우에는 BF₄에 비해서 이산화탄소의 투과도가 증가하였다(이것은 25 °C에서 [emim][BF₄]의 용해도는 1.83 × 10⁻⁵ (m³(STP) m⁻³Pa⁻¹)인 반면에 [emim][Tf₂N]의 용해도는 2.4 × 10⁻⁵ (m³(STP) m⁻³Pa⁻¹)인 실험 결과와 잘 일치한다[17]). 하지만 질소의 투과도 증가가 더 큰 관계로 이산화탄소/질소 선택도는 감소하였다. 이온성 액체에서 이산화탄소와 질소의 확산계수는 비슷한 것으로

Table 4. CO₂ Permeability, N₂ Permeability, and Permeation Selectivity of Gel Films Containing [emim][BF₄] at 35 °C. 1 Barrer = 1 × 10⁻¹⁰ cm³ (STP) · cm · cm⁻² · s⁻¹ · cmHg⁻¹

[emim][BF ₄] : polymer	P (CO ₂) (Barrer)	P (N ₂) (Barrer)	Selectivity (CO ₂ /N ₂)
33	114	2.7	43
50	226	5.1	44
67	447	9.3	48

Table 5. CO₂ Permeability, CH₄ Permeability, and Permeation Selectivity of Gel Films Containing [emim][BF₄] at 35 °C. 1 Barrer = 1 × 10⁻¹⁰ cm³ (STP) · cm · cm⁻² · s⁻¹ · cmHg⁻¹

[emim][BF ₄] wt%	P (CO ₂) (Barrer)	P (CH ₄) (Barrer)	Selectivity (CO ₂ /CH ₄)
33	111	5.4	21
50	222	10.3	22
67	442	19.5	23

알려져 있다[17]. 따라서 이온성 액체를 포함한 겔 분리막의 투과도 선택도는 용해도 선택도에 의한 것이라고 할 수 있다. 문헌에 의하면 25 °C에서 [emim][BF₄]의 이산화탄소/질소 용해도 선택도는 89인 반면에 [emim][Tf₂N]의 이산화탄소/질소 용해도 선택도는 36이다[17].

Table 2에 이온성 액체가 33 wt% 포함된 겔 분리막을 사용해서 이산화탄소/메탄(50/50) 혼합 기체의 투과 실험을 실시한 결과를 나타내었다. 먼저 이산화탄소 투과도의 경우 이산화탄소/질소 투과 실험의 경우와 차이가 별로 없음을 알 수 있다. 이로부터 본 연구가 진행된 실험조건에서는 상대 기체의 종류가 이산화탄소 투과도에 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 메탄 투과도는 모든 분리막에서 질소 투과도의 두배 정도 되었으며, 질소의 경우와 유사하게 [emim][BF₄] < [bmim][BF₄] < [hmim][BF₄] < [emim][Tf₂N]의 순서로 증가하였다. 따라서, 이산화탄소/메탄 선택도는 모든 겔 분리막의 경우에 이산화탄소/질소 선택도의 절반 정도에 머물렀다. 이러한 결과는 25 °C에서 [emim][BF₄]의 이산화탄소/질소 기체 혼합물에 대한 용해도 선택도는 89인 반면에 이산화탄소/메탄 기체 혼합물에 대한 용해도 선택도는 36이라는 실험 결과와도 잘 일치한다[17]. [emim][Tf₂N]의 경우에도 25 °C에서 이산화탄소/질소 기체 혼합물에 대한 용해도 선택도는 36인 반면에 이산화탄소/메탄 기체 혼합물에 대한 용해도 선택도는 15이다[17]. 이는 응축성 기체인 메탄의 이온성 액체에 대한 용해도가 응축성이 적은 질소의 용해도보다 크기 때문이다. 이러한 실험 결과로부터 본 실험에서 사용한 고분자 겔 분리막의 경우 이산화탄소/메탄 기체 혼합물 보다는 이산화탄소/질소 기체 혼합물의 분리에 더 효과적임을 알 수 있다.

Table 3에 이온성 액체가 33 wt% 포함된 겔 분리막을 사용해서 이산화탄소/수소(50/50) 혼합 기체의 투과 실험을 실시한 결과를 나타내었다. 이산화탄소 투과도의 경우 이산화탄소/질소 및 이산화탄소/메탄 투과 실험의 경우와 크게 차이가 없었다. 수소 투과도는 음이온이 BF₄인 분리막의 경우에는 메탄 투과도의 3배 정도 되었으나, 음이온이 Tf₂N인 분리막의 경우에는 2배 증가하는데 그쳤다. 그 결과 [emim][Tf₂N] 분리막의 이산화탄소/수소 선택도는 [emim][BF₄] 분리막과 유사한 값을 유지하면서도 이산화탄소 투과도는 2배 정도 큰 결과를 얻었다. 따라서, [emim][Tf₂N] 분리막의 경우에는 이산화탄소/수소 기체 혼합물의 분리에 강점이 있음을 알 수 있다. 일반적으로 수소

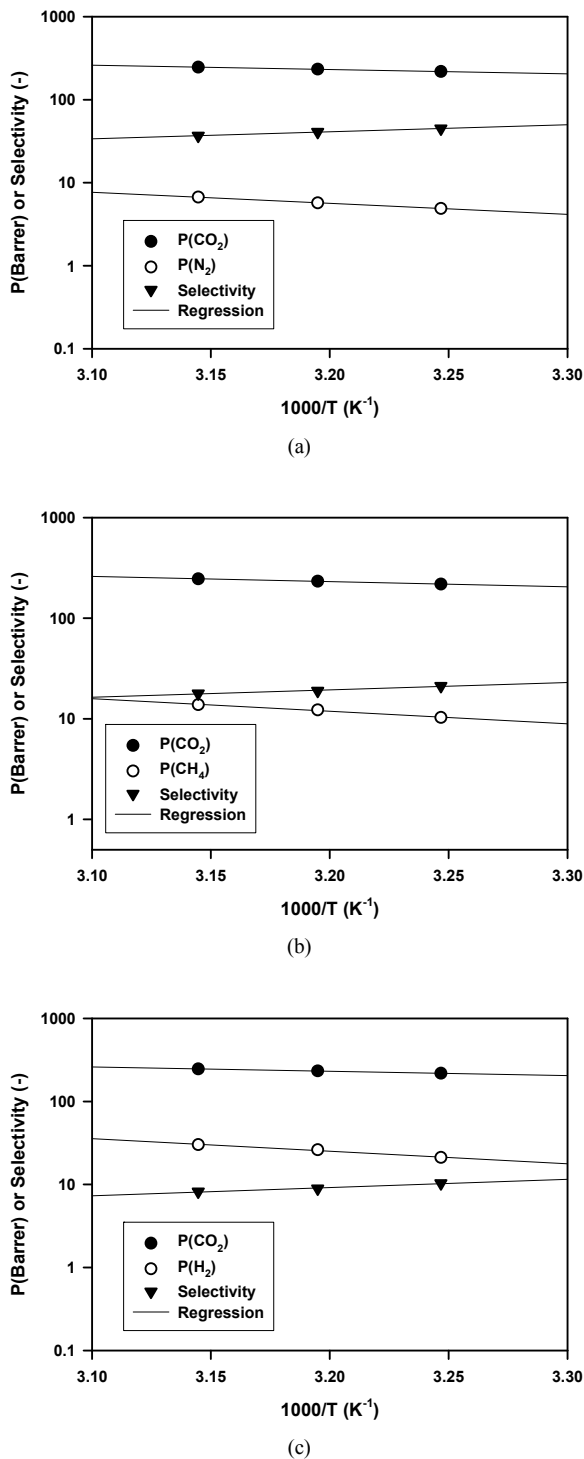


Figure 3. Temperature dependency of (a) CO₂/N₂, (b) CO₂/CH₄, (c) CO₂/H₂ permeation characteristics in PVDF-HFP : [emim][BF₄] polymer gel membrane ([emim][BF₄] = 50 wt%).

기체는 확산도가 매우 크기 때문에 이산화탄소/수소 기체 혼합물의 분리가 이산화탄소/질소와 이산화탄소/메탄 기체 혼합물의 분리보다 매우 어려운 것으로 알려져 있다.

Table 4와 5에 고분자 겔 분리막의 [emim][BF₄] 용량 변화가 기체

투과 특성에 미치는 영향을 나타내었다. 이산화탄소/질소와 이산화탄소/메탄 기체 혼합물의 경우에 모두 [emim][BF₄]의 용량이 증가할수록 이산화탄소 투과도가 증가하면서도 선택도는 유지하는 긍정적인 결과를 얻었다. 예를 들면 [emim][BF₄]의 용량을 2배 증가시켰을 때 이산화탄소 투과도가 114 barrer에서 447 barrer로 4배 증가하면서 이산화탄소/질소 선택도도 43에서 48로 약간 증가하였다. 하지만 [emim][BF₄]가 66 wt% 포함된 겔 분리막의 경우에는 막의 기계적 강도가 다소 떨어지는 단점이 있었다.

Figure 3에 [emim][BF₄]의 용량이 50 wt%인 고분자 겔 분리막에서 온도의 변화가 기체 투과 특성에 미치는 영향을 보였다. LogP vs. 1/T 그래프가 선형 관계를 나타냄을 알 수 있다. 기울기로부터 투과 활성화 에너지를 계산한 결과, 이산화탄소의 활성화 에너지가 10 kJ/mol로 가장 낮았으며, 다른 기체의 경우에는 메탄(24 kJ/mol), 질소(26 kJ/mol), 수소(29 kJ/mol)로 거의 비슷하였다. 온도가 증가함에 따른 이산화탄소 투과도 증가보다 다른 기체의 투과도 증가가 큰 관계로 온도가 증가할수록 선택도가 감소하는 결과를 보였다. 예를 들면 35 °C에서 이산화탄소와 질소의 투과도가 각각 226과 5.1 barrer이고 이산화탄소/질소 선택도는 44이었지만, 50 °C에서는 이산화탄소 투과도가 280 barrer로 증가한 반면에 이산화탄소/질소 선택도는 35로 감소하였다.

4. 결 론

이온성 액체의 양이온과 음이온이 다른 다양한 종류의 이온성 액체와 PVDF-HFP를 사용해서 고분자 겔 분리막을 제조하고 이들의 기체 투과 특성을 살펴보았다. 이온성 액체를 33% 함유한 겔 분리막의 경우, 음이온이 tetrafluoroborate (BF₄)일 때 양이온 사슬의 탄소수가 2개에서 6개로 증가하면 이산화탄소의 투과도와 선택도가 모두 감소하였다. 예를 들면, CO₂/N₂ 혼합기체의 경우, 이산화탄소의 투과도는 114 barrer에서 97 barrer로 감소하였고, CO₂/N₂ 선택도는 43에서 28로 감소하였다. 양이온이 1-ethyl-3-methylimidazolium[emim]인 경우에는, 음이온이 tetrafluoroborate (BF₄)일 때에 비해서 bis(trifluoromethane) sulfoneimide (Tf₂N)일 때 이산화탄소의 투과도는 114 barrer에서 205 barrer로 2배 정도 증가하였으나, 이산화탄소/질소(43 → 26) 및 이산화탄소/메탄(21 → 15)의 선택도는 감소하였다. 하지만 이산화탄소/수소 선택도는 8.0과 7.7로 두 경우에 거의 비슷하였다.

References

1. J. M. S. Henis and M. K. Tripodi, The Developing Technology of Gas Separating Membranes, *Science*, **220**, 11-17 (1983).
2. P. H. Abelson, Synthetic Membranes, *Science*, **244**, 1421 (1989).
3. C. Liu and C. R. Martin, Composite Membranes from Petrochemical Synthesis of Ultra Thin Polymer Membranes, *Nature*, **352**, 50-52 (1991).
4. L. M. Robeson, The Upper Bound Revisited, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390-400 (2008).
5. M. R. Anderson, B. R. Mattes, H. Reiss, and R. B. Kaner, Conjugated Polymer Films for Gas Separation, *Science*, **252**, 1412-1415 (1991).
6. S. U. Hong, J. H. Jin, J. Won, and Y. S. Kang, Polymer-Salt Complexes Containing Silver Ions and Their Application to Facilitated Olefin Transport Membrane, *Adv. Mater.*, **12**, 968-970 (2000).
7. Y. Seo, S. U. Hong, and B. S. Lee, Overcoming the Upper Bound

- in Polymeric Gas-Separation Membranes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1145-1149 (2003).
8. H. B. Park, C. H. Jung, Y. M. Lee, A. J. Hill, S. J. Pas, S. T. Mudie, E. V. Wagner, B. D. Freeman, and D. J. Cookson, Polymers with Cavities Tuned for Fast Selective Transport of Small Molecules and Ions, *Science*, **318**, 254-258 (2007).
 9. S. H. Ahn, J. A. Seo, J. H. Kim, Y. Ko, and S. U. Hong, Synthesis and Gas Permeation Properties of Amphiphilic Graft Copolymer Membranes, *J. Membr. Sci.*, **345**, 128-133 (2009).
 10. J. I. Choi, C. H. Jung, S. H. Han, H. B. Park, and Y. M. Lee, Thermally rearranged (TR) poly(benzoxazole-co-pyrrolone) membranes tuned for high gas permeability and selectivity, *J. Membr. Sci.*, **349**, 358-368 (2010).
 11. M. Carta, R. M. Evans, M. Croad, Y. Rogan, J. C. Jansen, P. Bernardo, F. Bazzarelli, and N. B. McKeown, An Efficient Polymer Molecular Sieve for Membrane Gas Separations, *Science*, **339**, 303-307 (2013).
 12. H. W. Kim, H. W. Yoon, S. Yoon, B. M. Yoo, B. K. Ahn, Y. H. Cho, H. J. Shin, H. Yang, U. Paik, S. Kwon, J. Choi, and H. B. Park, Selective Gas Transport Through Few-Layered Graphene and Graphene Oxide Membranes, *Science*, **342**, 91-95 (2013).
 13. W. S. Choi, S. U. Hong, B. Jung, S. W. Kang, Y. S. Kang, and J. H. Kim, Synthesis, Structure and Gas Permeation of Polymerized Ionic Liquid Graft Copolymer Membranes, *J. Membr. Sci.*, **443**, 54-61 (2013).
 14. B. D. Freeman, Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes, *Macromolecules*, **32**, 375-380 (1999).
 15. C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke, and E. J. Maginn, Why Is CO₂ So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids?, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5300-5308 (2004).
 16. Y. Hou and R. E. Baltus, Experimental Measurement of the Solubility and Diffusivity of CO₂ in Room-Temperature Ionic Liquids Using a Transient Thin-Liquid-Film Method, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 8166-8175 (2007).
 17. J. E. Bara, T. K. Carlisle, C. J. Gabriel, D. Camper, A. Finotello, D. L. Gin, and R. D. Noble, Guide to CO₂ Separation in Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 2739-2751 (2009).
 18. R. Fortunato, C. A. Afonso, M. A. Reis, and J. G. Crespo, Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms, *J. Membr. Sci.*, **242**, 197-209 (2004).
 19. J. Ilconich, C. Myers, H. Pennline, and D. Luebke, Experimental investigation of the permeability and selectivity of supported ionic liquid membranes for CO₂/He separation at temperatures up to 125 °C, *J. Membr. Sci.*, **298**, 41-47 (2007).
 20. S. U. Hong, D. Park, Y. Ko, and I. Baek, Polymer-Ionic Liquid Gels for Enhanced Gas Transport, *Chem. Commun.*, 7227-7229 (2009).