

## 촉진수송: 기본 개념 및 기체분리막 응용

박철훈·이재훈·박민수·김종학<sup>†</sup>

연세대학교 화공생명공학과

(2017년 6월 20일 접수, 2017년 6월 21일 수정, 2017년 6월 22일 채택)

### Facilitated Transport: Basic Concepts and Applications to Gas Separation Membranes

Cheol Hun Park, Jae Hun Lee, Min Su Park, and Jong Hak Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Korea

(Received June 20, 2017, Revised June 21, 2017, Accepted June 22, 2017)

**요약:** 고분자 분리막은 가격이 저렴하고, 쉽게 제조가 가능하며, 투과도와 선택도가 우수하여 수처리 분야뿐만 아니라 기체분리에서도 중요한 역할을 한다. 하지만, 고분자 분리막은 일반적으로 투과도와 선택도의 역상관 관계를 나타내는 단점이 있다; 즉, 투과도가 높으면 선택도가 낮고, 선택도가 높으면 투과도가 낮다. 이러한 단점을 극복하기 위한 방안 중의 하나가 촉진수송이다. 지난 수십 년간 촉진수송 이론은 촉진수송 분리막 제조에 있어 매우 중요하고 다양한 모델을 제시하는 데에 핵심적인 역할을 하였다. 한편, 촉진수송에서 주된 역할을 하는 운반체의 특성, 매질의 유동성 및 고분자 복합체의 물리화학적 성질 등을 이해하는 것은 중요하다. 운반체의 유동성에 따라 촉진수송 분리막의 종류를 3가지로 나눌 수 있다; 즉, 이동성 운반체 분리막, 준이동성 운반체 분리막, 고정성 운반체 분리막. 또한 촉진 운반체가 특정물질과 상호작용하는 데에는 4가지 종류의 가역반응으로 나눌 수 있다; 즉, 수소원자 전달 반응, 친핵성 첨가반응, 파이-착체 반응, 그리고 전기화학 반응. 이러한 촉진수송 분리막은 이산화탄소, 산소, 올레핀(프로필렌, 에틸렌)의 투과도를 선택적으로 향상시키는 역할을 한다. 이와 같이 본 총설에서는 다양한 촉진수송 분리막에 관련된 주요 연구내용과 이러한 연구를 수행하는 대표적인 전략들을 소개하고자 한다.

**Abstract:** Polymer membranes are cheap and easy in fabrication, and show a high permeability and selectivity, thus play pivotal roles in gas separation as well as water purification. However, polymer membranes typically exhibit the trade-off relation between permeability and selectivity; i.e. when the permeability is high, the selectivity is low and vice versa. Facilitated transport has been considered one of the solutions to address this issue. Over the last decades, facilitated transport concept had played an important role in preparing the membranes and providing ideal and various models for the transport. Understanding the nature of carrier, the mobility of matrix and the physico-chemical properties of polymer composites are crucial for facilitated transport. Depending on the mobility of carrier, facilitated transport membrane is classified into three; mobile carrier membrane, semi-mobile carrier membrane, fixed-site carrier membrane. Also, there are four types of reversible reaction between the carrier and the specific target; proton transfer reaction, nucleophilic addition reaction, p-complexation reaction and electrochemical reaction. The facilitated transport membranes have been applied in the separation of CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and olefin (propylene or ethylene). In this review, major challenges surrounding facilitated transport membranes and the strategies to tackle these challenges are given in detail.

**Keywords:** facilitated transport membranes, carrier, permeability, selectivity

#### 1. 서론

촉진수송에서 가장 중요한 것은 운반체(carrier)이다. 운반체는 특정 기체와 가역적 상호작용을 통해 특정 기

체의 투과도를 향상시키는 역할을 한다. 이를 운반체 매개수송(carrier-mediated transport)라고 하며, 운반체가 없는 일반 고분자막에서의 전달 메커니즘인 용액-확산 전달(solution-diffusion transport)에 추가적으로 물질

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

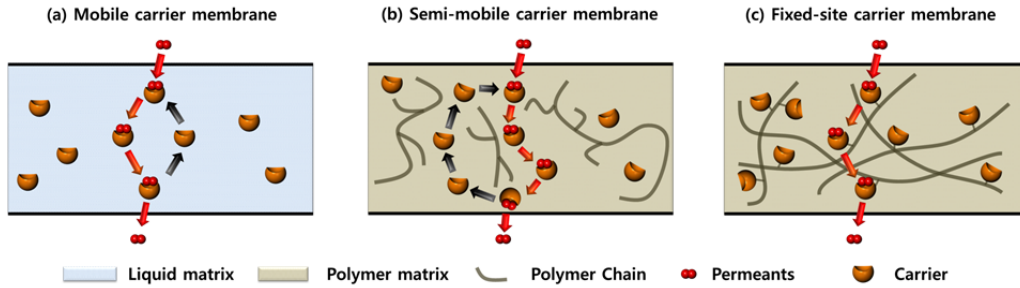


Fig. 1. Types of facilitated transport membranes.

이동에 도움을 주어 투과도가 향상되게 된다. 운반체의 유동성(또는 움직임 정도)에 따라 촉진수송 분리막의 종류는 세 가지로 나눌 수 있다[1]. (1) 운반체가 자유롭게 분산 및 확산할 수 있는 이동상 운반체 분리막 (mobile carrier membrane), (2) 높은 확산에 대한 활성화 에너지를 필요로 하는 곳을 제외하고 운반체가 이동할 수 있는 준이동상 운반체 분리막(semi-mobile carrier membrane), (3) 운반체가 다른 곳으로 이동하기 보다는 제한된 나노구조 또는 분자구조에서 진동만 할 수 있는 고정상 운반체 분리막(fixed-site carrier membrane)이 있다. 이러한 세 가지 종류의 촉진수송 분리막에 대해 Fig. 1에 개괄적으로 나타내었다.

세 가지 종류의 촉진수송 분리막은 상(phase)의 상태, 물질의 종류 그리고 수송 메커니즘에서 확연히 큰 차이를 나타낸다. 이동상 운반체 분리막은 일반적으로 액상 분리막이며 이를 주로 구성하는 물질은 운반체 용액이나 이온성 액체와 같은 운반체가 포함된 액상 화합물이다. 이동상 운반체 분리막을 통한 물질의 이동은 차량 메커니즘(vehicle mechanism)을 따르는데, 이는 운반체가 막 안에서 서로 연결해주는 보트(boat)와 같은 역할을 한다(Fig. 1a). 준이동상 운반체 분리막과 고정상 운반체 분리막에서는 고체상의 막으로 고분자 물질이 매질로써 쓰인다. 고정상 운반체 분리막에서는 투과시키고자 하는 분자, 이온 및 물질이 운반체에서 운반체로 뛰어 넘어 막을 통과한다(Fig. 1c). 일반적으로 이러한 전달 메커니즘을 도약 메커니즘(hopping mechanism)이라고 부르며 Cussler 그룹에서 처음으로 이 용어를 제안하였다[2]. 준이동상 운반체 분리막은 단분자인 가소제에 의해 가소화된 고분자 매질로 되어 있으며, 운반체는 이동상과 고정상 운반체의 중간쯤 되는 유동성을 가진다. 즉 준이동상 운반체 분리막에서는 vehicle 메커니즘과 hopping 메커니즘이 동시에 일어난다(Fig. 1b).

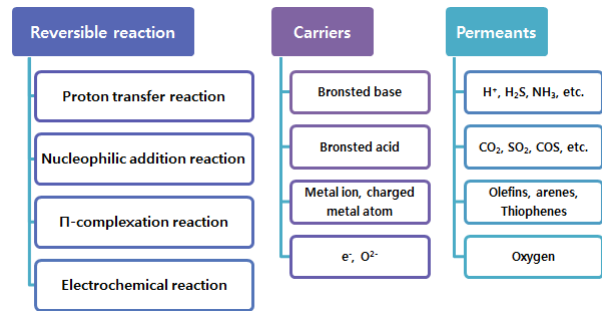


Fig. 2. Types of reversible reactions for facilitated transport membranes.

또한 이러한 준이동상 운반체 분리막에서는 다양한 종류의 운반체가 사용 가능하다.

촉진수송 분리막에 사용되는 운반체는 다양한 특정 투과물질(예를 들어, 산소, 이산화탄소, 올레핀, 당) 등의 투과도를 향상시키는 분야에 활용되었다. 기본적으로 촉진수송 운반체가 특정물질과 상호작용하는 데에는 4가지 종류의 가역반응이 있다(Fig. 2)[1]; 즉, 수소원자 전달 반응(proton transfer reaction), 친핵성 첨가 반응(nucleophilic addition reaction), 파이-착체 반응(p-complexation reaction), 그리고 전기화학 반응(electrochemical reaction)이 있다. 운반체와 이에 대응하는 분자들은 이러한 가역반응의 종류에 따라 투과 특성과 성능이 결정된다.

## 2. 촉진수송 분리막

### 2.1. 이동상 운반체를 가지는 촉진수송 분리막

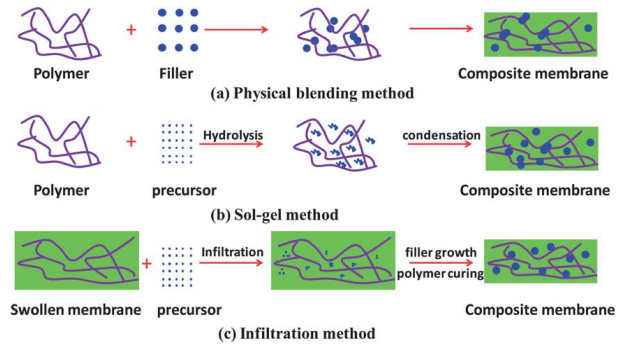
이동상 운반체 분리막은 촉진수송 분리막에서 가장 간단한 형태이다. 액상 매질 안에서 고르게 분산된 활성 운반체를 가지는 이동상 운반체 분리막은 세포막과 매우 유사한 구조 및 촉진수송의 특징을 가진다. 연속

상으로써의 액상 매질은 고상 고분자 매질에 비하여 높은 투과선택성을 나타내며 운반역할을 하는 운반체는 투과하고자 하는 물질을 보다 더 효율적으로 전달시킨다. 현재까지 개발된 이동상 운반체 분리막은 이산화탄소, 산소, 올레핀, 금속이온 및 생체분자의 물질전달을 향상시키는 데에 사용되었다.

이동상 운반체 분리막은 충분한 기계적 안정성을 유지하기 위하여 지지형 액상 분리막(supported liquid membrane)을 사용하여 제조된다. 하지만 지지형 액상 분리막의 경우 휘발성을 띠거나 낮은 점도를 가지는 액체는 고온 또는 고압 상태에서 누출되기 쉽기 때문에 액상과 운반체의 누수 및 손실과 같은 까다로운 문제를 내포하고 있어 실제 응용에 있어서 다소 제한적이다. 지지형 이온성 액체 분리막(supported ionic liquid membrane)은 이온성 액체의 매우 낮은 증기 압력 및 높은 점도 때문에 액체의 누수를 해결할 수 있는 유망한 대안 방법으로 생각된다. 게다가 이온성 액체의 높은 유연성 때문에 정교한 구성 및 다양한 목적에 적합한 지지형 이온성 액체 분리막의 제조가 가능하다. 또한 전하를 띠거나 띠지 않는 물질 모두 운반체로 사용될 수 있다. 운반체의 이동성 및 물질의 투과도는 높은 점도를 가지는 이온성 액체에 의해 일부 제한될 수 있다[3].

## 2.2. 준이동상 운반체를 가지는 촉진수송 분리막

준이동상 운반체 분리막은 다소 새로운 용어이지만 중요한 개념이다. 그 이유로는 대부분의 촉진수송 분리막을 단순히 이동상 분리막과 고정상 분리막으로 구분 짓기 어렵기 때문이다. 예를 들어 물 분자는 수화된 고분자 매질 안에서 이산화탄소 및 양성자 투과에 있어 아주 중요한 운반체이다. 고분자 매질이 물에 의해 완전히 팽윤될 경우, 물이 운반체로 작용하여 vehicle 메커니즘이 적용된다. 이러한 종류의 막은 엄밀히 말하면 고정상 분리막으로 간주하기 힘들다. 넓은 관점에서 보았을 때, 활성 운반체와 함께 작은 분자들이 고분자 막에 섞였을 때 고분자 매질이 가소화되거나 용매에 의해 팽윤되어 운반체가 이동할 수 있다. 초기에는 이러한 종류의 고분자 막을 고분자 내포 분리막(polymer inclusion membrane) 또는 가소화된 고분자 분리막(polymeric plasticized membrane)이라고 정의하였으며, 수상에서 중금속 이온 또는 작은 생체분자를 선택적으로 분리할 때 사용되었다[4]. 최근에는 이러한 준이동상 운반체 분리막은 이산화탄소 분리 및 포집에 많이 활용



**Fig. 3.** Three typical methods for fabricating composite membranes: (a) physical blending method; (b) sol-gel method; and (c) infiltration method. Reprinted with permission from ref. 8. Copyright 2013 RSC Publishing.

되었다[5-7].

만약 준이동상 운반체 분리막의 메조상 또는 매크로상 전역에 걸쳐 연속적인 액상이 존재한다면 hopping 메커니즘의 영향이 거의 사라져 이동상 운반체 분리막과 매우 유사하게 된다. 그러므로 준이동상 운반체 분리막 내에 존재하는 액상 또는 수상이 고분자 매질을 가소화시킴과 동시에 운반체로 작용될 수 있다는 것을 나타낸다. 준이동상 운반체 분리막은 액상과 고상의 고분자 매질을 동시에 이용함으로써 이동상 운반체 분리막 및 고정상 운반체 분리막 각각의 장점을 통합한다. 따라서 적절한 투과도 및 선택도를 나타낼 수 있다. 하지만 아직까지는 이에 대해 적절한 촉진수송 메커니즘을 설명할 수 있는 연구는 거의 진행되지 않았다. 분자 역학 시뮬레이션 연구를 통하여 양성자 전도성 고분자에서의 Grotthuss 및 vehicle 복합 전달 메커니즘이 제시되었는데, 이는 분자적 단계의 준이동상 운반체 분리막의 전달 메커니즘을 설명하는 데에 일조하였다.

## 2.3. 고정상 운반체를 가지는 촉진수송 분리막

고정상 운반체 분리막은 액체 이동상 운반체 분리막의 불안정성을 보완하고자 개발되었다. 초기에 개발된 고정상 운반체 분리막은 고분자로 이루어져 있어 운반체가 고분자 사슬에 공유 결합으로 고정되어 있다. 최근에는 혼합 매질 분리막(mixed matrix membrane) 또는 고분자 복합 분리막(polymer composite membrane)의 개발로 다양한 고정상 운반체 분리막 제조가 가능하게 되었다[8,9]. Fig. 3에 이러한 복합막 제조에 대한 3가지 방법이 나타나 있다. 기존 고정상 운반체 분리막과는 달리 이러한 종류의 발전된 분리막에서는 운반체가

고분자 매질 뿐만 아니라 첨가제에 고정될 수 있다. 따라서 운반체가 반드시 고분자 사슬에 고정될 필요가 없으며, 이를 통해 매질로 사용될 수 있는 고분자의 종류가 크게 확대되었다.

지난 5년간 이산화탄소 분리에 있어 고정상 운반체 분리막의 영역은 매우 급격하게 확장되었다. 운반체의 이동성은 매질 내 운반체가 존재하는 방식뿐만 아니라 고분자 매질의 가소화 또는 팽윤 상태에 의존한다. 고정상 운반체 분리막은 공유결합으로 고정된 운반체와 물리적으로 도핑된 운반체로 구분될 수 있다. 물리적으로 운반체가 도핑된 고정상 운반체 분리막에서 고분자 매질의 팽윤도를 증가시킴으로써 준이동상 운반체 분리막 또는 심지어 이동상 운반체 분리막으로 바뀔 수 있다.

고정상 운반체 분리막에 있어 hopping 메커니즘은 주요한 촉진수송 메커니즘이다. 하지만 운반체에서 운반체로 옮겨진다는 현재의 hopping 메커니즘의 가정은 이론적으로 견고하지 못한 점이 있다. 예를 들어, 두 운반체 간의 거리가 확산 활성화 에너지로부터 얻어지는 확산 점프 거리(diffusional jump distance)보다 짧을 때에만 촉진 수송이 일어나야 한다. 하지만 운반체의 농도가 극도로 낮은 경우에서도 산소에 대한 촉진 수송이 실험적으로 관측되었으며[9], 이는 운반체가 매개체가 되어 산소의 화학 포텐셜(Chemical potential)이 증가하였기 때문이었다. 산소의 약한 극성을 고려하면 운반체 주위의 산소농도는 매질에서의 농도보다 높을 수밖에 없으며 이는 낮은 농도에서 hopping 모델이 수정되어 함을 보여주었다. 또 다른 중요한 이슈는 운반체 간의 hopping 과정에서 확산 저항의 영향이다. 이론적으로 운반체가 투과시키고자 하는 물질에 접근하지 못한다면 운반체는 높은 활성도를 보일 수 없다. 큰 팽윤 또는 기공도를 가져 자유 부피(free volume)가 큰 매질에서는 hopping이 원활히 일어나는 반면 밀도가 높아 자유부피가 작은 매질에서는 hopping 과정을 방해하여 운반체가 적절히 작용하지 못할 수도 있다. Li 그룹은 분리막의 높은 확산 저항 때문에 운반체의 활성도가 낮아진다는 부적절한 분리막 구조(undesired membrane structure) 개념을 제시하였으며, 이러한 문제는 견고한 지방족 그룹에 극성 운반체 그룹을 분리시키거나 또는 고분자 사슬을 무작위로 적층시킴으로써 해결할 수 있을 수 있다고 설명하였다[11]. 이와 같이 고정상 운반체 분리막에서 일어나는 hopping 메커니즘에 대한 심층적인 연구를

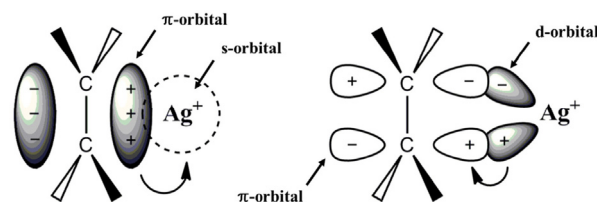


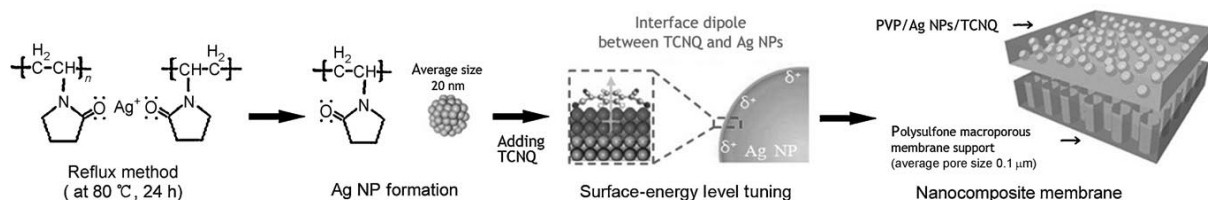
Fig. 4. Complexation mechanism of olefin with transition metal ions.

통하여 운반체 특징 및 운반체 주변의 매질에 대한 영향을 이해할 수 있다.

### 3. $\pi$ -착체를 통한 촉진 수송

$\pi$ -착체를 근간으로 하는 촉진수송은 올레핀, 지방족 화합물, 티오펜(thiophenes), 산소 그리고 이산화탄소와 같은 불포화 상태의 작은 분자들의 물질전달에 주로 국한되어 사용되었다.  $\pi$ -착체를 이루는 대부분의 운반체는 전이금속 이온이며 양전하로 대전된 전이금속 원자 또한 올레핀 운반체로 이용되기도 한다.  $\pi$ -착체의 근본적인 상호작용은 양이온(빈자리 s 오비탈)- $p\pi$ 과  $p\pi$ - $d\pi$  역공여(back-donation) 상호작용으로 이루어져 있다. 산-염기 반응의 관점으로 볼 때  $\pi$ -착체는 루이스 산-염기 이론과 hard-soft-acid-base (HSAB)이론의 근거에 따라 또 다른 종류의 산-염기 반응으로 볼 수 있다. 전자를 줄 수 있는 불포화 결합을 가지고 있는 원자에 기인하는 분극도에 따르면 올레핀, 지방족 화합물, 티오펜들은 약염기(C 또는 S 원소가 전자를 제공)로 분류되고, 산소와 이산화탄소 같은 물질은 강염기(O 원자가 전자를 제공)로 분류된다.

올레핀은 약염기로서 가장 대표적인 촉진수송 투과 분자이다. 이론적으로는 약산으로 분류된 금속 이온(은, 납, 수은, 카드뮴, 구리, 금)은 올레핀 운반체로 사용될 수 있다. 은 이온(silver ion)은 높은 활성도, 낮은 독성 그리고 적절한 화학적 안정성을 가지기 때문에 올레핀 운반체로 많이 연구되었다. 은 이온의 높은 반응성은 다음과 같이 설명된다: 공궤도상태(unoccupied)의 5s 오비탈과 활동성을 가지는 4d 오비탈의 전자들에 의해 은 이온은 매우 쉽게 분극화 될 수 있으며 변형 가능한 전이금속 이온이 된다. 은 이온의 5s 오비탈은 올레핀 분자의 2p 오비탈에 존재하는  $\pi$ -전자를 받아  $\sigma$ -결합을 하며 은 이온의 피점 궤도(occupied orbital)인 4d 오비탈과 올레핀 분자에 있는  $\pi^*$ -2p 반결합 궤도 오비탈



**Fig. 5.** Preparation of PVP/Ag metal/TCNQ nanocomposite membranes. Reprinted with permission from ref. 14. Copyright 2011 Wiley-VCH.

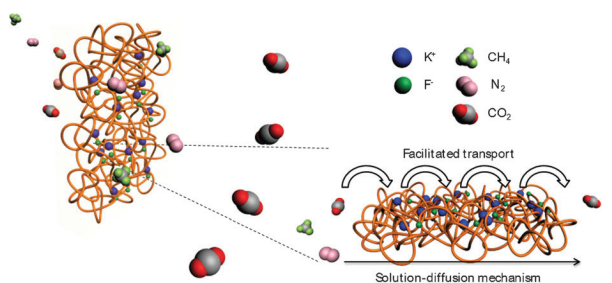
(antibonding orbital) 간의 역공여를 통해  $\pi$ -결합을 형성한다. 따라서 이온-올레핀 복합체는  $\sigma$ -결합 및  $\pi$ -결합의 시너지 효과에 의해 보다 더 견고하게 되는 특성을 보인다. 하나의 은 이온은 가역적으로 하나 또는 두 개의 올레핀 분자와 결합할 수 있으며, 후자의 경우 새로운 올레핀 분자와의 결합을 위해 교환되는 중간 매개 상태가 된다. 즉, 은 이온은 보통 올레핀 분자와 1대1로 반응하여 착체를 형성한다.

은 이온을 가지는 화합물 중, 용해 가능한 은 염들이 주로 은 이온 해리에 이용된다. 이러한 은 염들은 주로 극성을 가지는 고분자 매질에 첨가되어 고체상 고분자 전해질(solid-state polymer electrolyte) 분리막을 형성한다. 이러한 고체상 고분자 전해질 분리막에서의 은 이온의 활성화는 일반적으로 상대 이온(counter ion) 및 상호작용 세기에 의해 결정된다.  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  그리고  $\text{SbF}_6^-$ 와 같이 크기가 큰 음이온들은 낮은 격자 에너지를 가지고 은 이온과 상대적으로 약한 상호작용을 가지기 때문에 사용 가능하다. 특히,  $\text{AgBF}_4$ 와  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ 는 상대적으로 높은 활성도를 보이지만 낮은 안정성을 나타낸다. 반면 은 이온은 고분자의 극성 리간드와 배위결합을 형성하며 이온의 임계 농도(critical concentration)를 나타낸다. 올레핀과의 반응 활성을 높이기 위해서는 고분자의 리간드에 의한 배위결합 비율을 3 이하로 해줘야 한다[10].

또한 은 염은 이온성 액체에 첨가되어 지지형 이온성 액체 분리막을 제조하는 데에 사용되기도 한다. 여기서 은 이온은 정전기적 인력에 의해 분리막 내에 고정되며 은 이온의 활성화는 주변의 배위결합 영향을 받지 않는다. 이는 지지형 이온성 액체 분리막에서는 상대 음이온의 영향이 적다는 것을 의미한다. 더욱이 상온에서 이온성 액체로부터 은 이온만을 포함할 수 있는 새로운 은 염이 보고되기도 하였다. 이러한 이온성 액체는 지지형 이온성 액체 분리막 내에서 은 이온의 농도를 최대로 높일 수 있다[2].

최근 몇 년간 표면에 부분적으로 양전하를 띤 금속 원자들이 새로운 올레핀 운반체로서 큰 관심을 받아왔다 [12-14]. 유기 전자 받개(electron-acceptor) 분자로 인해 표면에 양전하를 띤 은 나노입자(silver nanoparticles)는 은 양이온( $\text{Ag}^+$ )을 효과적으로 대체할 수 있었으며, 은 나노입자의 표면에 있는 은 원자들은 올레핀을 촉진수송할 수 있는 효율적인 올레핀 운반체 역할을 하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이, 강한 전자 받개인 7,7,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ)는 은 나노입자의 표면을 양전하를 띠게 하기 위하여 이용되었다. TCNQ가 은 나노입자와 접촉할 때 계면에서 쌍극자가 유발되며, 이로 인해 강한 양전하가 은 나노입자의 표면에 나타나게 된다. 이러한 전하를 띤 은 원자들은 은 양이온보다 더 효율적인 올레핀 운반체로서의 특성을 보여주었다 [14]. 더욱이, 이러한 연구는 운반체의 안정성 증대에 대한 큰 가능성을 열어주었다. 또한 표면에 전하를 띤 다른 금속 나노입자들(예를 들어, 금(Au), 구리(Cu)) 또한 올레핀 촉진수송에 적용이 가능하다.

산소분자에 사용되는 촉진수송 운반체는 약염기(soft bases)에 사용되는 운반체와는 다르다. 산소 원자의 높은 전기음성도와 산소 분자의 비공유 전자쌍들 때문에 산소는 강염기로 작용하며 코발트이온( $\text{Co}^{2+}$ ), 철 이온( $\text{Fe}^{2+}$ ), 망간이온( $\text{Mn}^{2+}$ ) 등과 같은 약산들과의 친밀도가 좋다. 반면에 산소의 전자를 당기는 성질 때문에 중심 금속 이온은 금속-산소 착체의 에너지를 낮추기 위하여 더 높은 전자 밀도를 필요로 하게 된다. 결과적으로, 산소 운반체의 활성도를 높이기 위해서는 전자 주개 리간드(electron-donating ligands)와 같은 다른 루이스 염기가 필요하게 된다. 생물학적 기관들에서는 헤모글로빈이 다섯 번째 리간드인 측-방향의 히스티딜 잔여물(histidyl residue)과 함께 ferrous porphyrin ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{P}$ )를 이용하여 산소와 가역적으로 결합한다[10]. 평면의 porphyrin은 금속 착체에 안정성을 부여하며 다섯 번째 리간드는 외부 전자를 주는데 중요한 역할을 하게 되고



**Fig. 6.** PVP/KF electrolyte membranes for facilitated  $\text{CO}_2$  transport. Reprinted with permission from ref. 16. Copyright 2013 RSC Publishing.

또한 비가역적인 peroxido-bridged dimers의 생성을 막아준다.  $\text{Fe}^{\text{II}}$ P의 흥미로운 구조 때문에 많은 연구자들은 다른 금속 착체들을 이용하여 인공적인 운반체 시스템을 설계하려는 시도를 해왔다. 산소가 있는 상태에서 Fe 착체의 불안정성 때문에,  $\text{Co}^{\text{II}}$  착체를 개발하려는 노력이 많이 있었다. 다양한 Co 착체들 중에서 cobalt porphyrin (CoP) 유도체와 cobalt-Shiff 염기 착체들은 산소의 선택적 막투과에 있어서 높은 활성도가 있으며 안정적인 운반체 시스템으로 여겨졌다. 대부분의 관련된 연구에서는 착체를 직접적으로 액체 혹은 고분자 분리막에 추가하는 방법으로 분리막을 제조하였다. 이러한 착체와 고분자의 공유 결합으로 제조된 촉진수송 분리막은 아직 보고되지 않았다.

몇 년 전까지 이산화탄소의 운반체로써 금속 이온들이나 전하를 띤 금속 원자들은 거의 보고되지 않았다. 이산화탄소는 공궤도(unoccupied orbitals)의 부족으로 인해 루이스 산이 아니라 루이스 염기로 작용한다. 산소와 유사하게 이산화탄소 또한 강한 염기이지만 비편재된  $\pi$ -결합(delocalized  $\pi$ -bond)로 인해 산소에 비해 약한 염기를 띤다. HSAB이론에 따르면 강한 산과 결합 산(junction acid)는 좋은 선택이 될 수 있다. 하지만, 최근에 보고된 결과에 따르면 그 과정이 쉽지 않음을 알 수 있다. Chung 그룹은  $\text{Zn}^{2+}$  이온 착체를 유리상 고분자 분리막에 적용하여 최초로 촉진효과를 입증하였다[15]. 산소/질소와 이산화탄소/메탄의 선택도 모두 괄목할만한 증가를 보여주었다.  $\text{K}^+$  이온 또한 polyvinyl pyrrolidone (PVP) 분리막에서 이산화탄소 운반체로 작용된 것이 보고되었는데(Fig. 6), 이는 염이 도핑된 고체상 분리막이 건조한 상태에서 대조군보다 훨씬 높은 이산화탄소 투과도를 나타낸 첫 연구였다[16]. 금속 이온들은 일반적으로 고분자 사슬을 더 강직하게 만들며

자유 부피를 감소시키기 때문에 일반적으로 투과도를 감소시킨다. 하지만,  $\text{K}^+$  이온과 이산화탄소간의 가역적 상호작용으로 인한 촉진수송 효과로 이산화탄소 투과도 향상을 얻을 수가 있었다. 또 다른 연구로는 이온성 액체에 분산되어진 양전하로 분극화된 구리 나노입자가 이산화탄소의 투과도와 선택도를 동시에 향상시킬 수 있다는 보고가 있었다. 이온성 액체는 마이크로 크기의 구리 조각들을 나노입자로 해리시킬 뿐만 아니라 TCNQ와 같이 표면에 양전하를 유도한다. 하지만 촉진 효과는 올레핀의 경우에 비해 상대적으로 약하였다[17]. 저자는 편중된 전하 분포와 이산화탄소의 선형 분자구조 때문에 구리와 이산화탄소의 전자 구름의 겹침을 감소시켜 결합강도를 낮추었다고 설명하였다.

#### 4. 기체 분리 성능

촉진수송 분리막은 기체 분자와 분리막 물질 사이의 약하고 가역적 상호작용에 기반하여 다양한 종류의 기체분리에 적용되었다. 이산화탄소 포집, 공기 분리, 올레핀/파라핀 분리 등이 대표적인 촉진수송 분리막의 응용이다.

##### 4.1. 이산화탄소 촉진수송 분리막

이산화탄소의 촉진수송 분리막은 분리막 매질의 팽창과 이로 인한 높은 이산화탄소 투과도에 영향을 미치는 수분에 크게 의존한다. Kasahara 그룹은 수분의 도움 없이 이산화탄소 분리를 향상시키는 아미노산 이온성 액체를 기반으로 한 촉진수송 분리막을 보고하였다. 이러한 분리막은  $100^\circ\text{C}$ 의 건조한 조건에서 8300 Barrer 이상의 높은 이산화탄소 투과도를 나타내었으며,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  선택도 또한 146으로 매우 높았다[18]. 압력이 높아짐에 따라 운반체의 포화현상이 관찰되었으며 이는 촉진수송 현상을 설명해준다. 다른 연구자들은 또한 높은 이산화탄소의 투과도를 유지하면서 분리막의 안정성을 향상시킬 수 있는 고분자 이온-젤 분리막을 개발하였다[19].

또 다른 괄목할만한 성과는 Izak 그룹에 의해 발표되었다[20]. 그들은 응축-액상 분리막(condensing-liquid membrane)이라는 방법을 통해 이산화탄소, 황화수소( $\text{H}_2\text{S}$ ) 그리고 불순물들을 바이오 가스에서 분리하는 것을 연구하였다. 이러한 방법은 소수성의 다공성 지지체로 지탱되는 아주 얇은 연속적인 수막(refreshed water layer)에서의 구성물 간의 용해도 차이를 기반으로 한

다. 사실상 얇은 수막은 이산화탄소의 촉진 수송 운반체로서의 역할을 하기도 하지만, 양성자 받개(proton acceptor)가 부족하여 탄산( $H_2CO_3$ )의 해리를 막아준다. 기관의 표면을 염기성 작용기나 더욱 긴 사슬로 개질한다면 분리 성능이 더 증가할 것으로 생각된다.

$\pi$ -착체를 기반으로 하는 이산화탄소 촉진 수송은 최근 급성장한 연구 분야이다. 금속 이온은 고분자 매질과 강한 착체를 이룰 수 있어 고분자 사슬의 경직을 유발하기 때문에 투과도를 감소시킬 수 있다[15]. 또한 친핵성 요소로 물을 고려할 때, 촉진 효과를 친핵성 첨가 반응에 의한 것인지,  $\pi$ -착체 때문인지 구별하는 것은 쉽지 않다. 결과적으로 금속 이온을 매개체로 한 이산화탄소 촉진 수송에 대한 기존 연구들은 무수조건(anhydrous)에서 진행되며 상대적으로 낮은 이산화탄소 투과도를 나타내고 있다[15-17]. 수분으로 인해 유도되는 고분자 매질의 팽윤 현상으로 인해 효과적인 운반체의 양이 늘어나게 된다. 따라서 미래에 연구될 이산화탄소 분리를 위한 촉진수송 고분자 분리막은 건조상태와 수분이 있는 상태를 각각 다른 운반체의 종류와 양에 따라 비교를 해야 되며, 이러한 연구는 분리막의 구조와 투과 메커니즘 이해에 큰 도움을 줄 수 있을 것으로 예상된다.

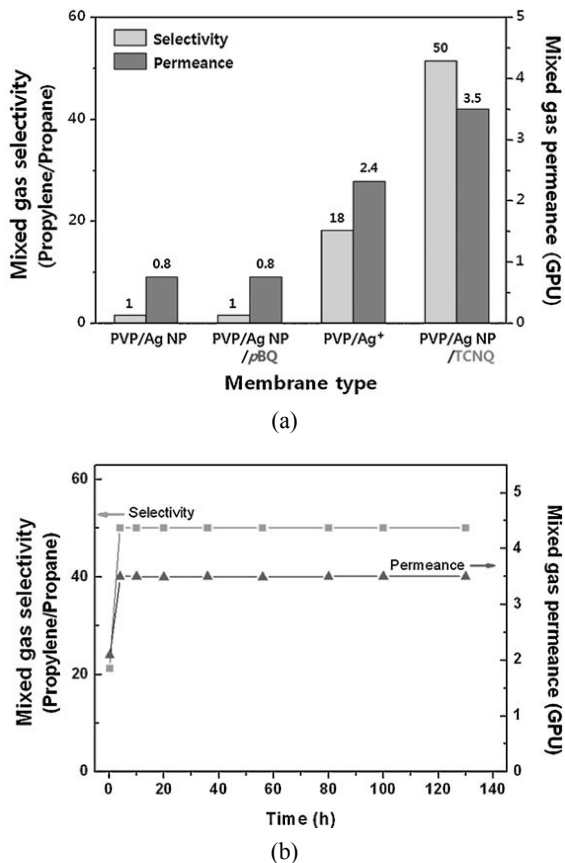
전기화학적 반응을 기반으로 하는 이산화탄소 촉진수송은 보통 무기 세라믹 분리막인 혼합 전도체 분리막을 이용한다. 혼합 전도체 분리막을 통과하는 이산화탄소는 카보네이트(carbonate)와 세라믹(ceramic)상의 카보네이트와 산소 이온의 전도도뿐만 아니라 세라믹 지지체의 기공과 마이크로 구조에 따라서도 결정된다. Zhang 그룹은 이온성 경로들이 3차원적으로 연결된 고투과도 카보네이트 이온과 산화물 이온 전도체 분리막을 발표하였다[21]. 이 그룹에서는 공침전(co-precipitation)과 템플릿(sacrificial template)법을 함께 사용하여 높은 연결성과 균일하게 분포되어 있는 기공을 갖는 금속 산화물을 합성하였다. 카보네이트 상은 이러한 기공들을 채워주어 조밀한 분리막을 형성하였다. 이러한 종류의 분리막은 기존의 방식으로 제작된 세라믹-카보네이트 시스템에 비해 이산화탄소의 투과도가 100배 이상 향상되었다. 따라서 이러한 종류의 분리막은 고온의 연소가스나 시프트가스(shift gas)에서 이산화탄소를 분리 및 포집하는 곳에 활용될 수 있다.

#### 4.2. 올레핀 촉진수송 분리막

올레핀/파라핀 분리는 촉진수송 분리막에 의해 에너지 효율을 크게 높일 수 있는 분야이다. 석유화학 산업에서 파라핀에서 올레핀을 분리할 때 큰 냉각 용량과 액화 증류법에 필요한 높은 이론 단수로 인해 고비용 및 고에너지를 필요로 한다. 분리막을 이용한 올레핀/파라핀 분리의 경우 액화증류법에 비해 에너지와 투자비용적 측면에서 장점이 있으나 용해-확산 메커니즘을 기반으로 한 전형적인 분리막의 경우 고순도의 올레핀을 생산하기에는 부족하다.  $\pi$ -착체를 이용한 촉진수송 분리막은 고순도의 분리 성능 때문에 유망한 후보로 물색되고 있다. 분리막에 금속이온 운반체를 적용함에 따라 올레핀 촉진 수송 분리막은 크게 4가지로 나눌 수 있다. 지지형 이온성 액체 분리막(supported ionic liquid membrane), 이온교환 분리막(ion exchange membrane), 고분자 전해질 분리막(polymer electrolyte membrane), 나노복합체 분리막(nanocomposite membrane)이다.

지지형 이온성 액체 분리막은 은 이온의 정전기적 인력으로 인한 강한 결합 때문에 이온교환 분리막과 차별된다. 이온교환 분리막에서는 수분을 필요로 하며 은 이온의 해리와 고분자 매질의 팽윤에 크게 의존한다. 하지만 올레핀 중합에 있어서 수분이 엄격히 제한되기 때문에 수분을 이용하는 것은 그다지 좋지 못한 방법이다. 이온성 액체와 같은 지지형 이온성 액체 분리막은 수분을 필요로 하지 않아 최근 몇 년간 큰 성장을 나타내고 있다. Pitsch 그룹에서는 이온성 염인  $[Ag]^+[TF_2N]^-$ 를 포함하는 다층구조의 지지체로 이루어진 이온성 액체 나노복합 분리막을 개발하였다[2]. 이온성 염은 프로필렌과 착체를 형성하여 액체와 같은 형태를 띠게 되어 프로판에 비해 프로필렌을 촉진 수송하여 일정수준 이상의 선택도와 투과도를 나타내었다. 특히 이러한 분리막은 또한 아세틸렌 오염에 대해 높은 저항을 나타내었다.

고분자 전해질 분리막의 은 이온은 상대적으로 약한 상호작용을 통해 고정되어 있어서 수분 없이도 은 이온이 해리될 수 있다. 복합적인 결합이 가능한 부분이 많기 때문에 많은 양의 은 이온이 분리막에 포함될 수 있다. 많은 양의 은 이온이 포함될 경우, 올레핀 분자의 강한 가소화 작용으로 인해 자유 부피가 늘어나게 되어 확산 저항이 줄어들게 된다. 이는 운반체의 한계농도 효과와 관련이 있으며 올레핀을 위한 hopping site가 늘어나게 되어 올레핀의 투과도 증대에 큰 영향을 미칠 수 있다. 그러므로 고분자 전해질 분리막의 높은 올레



**Fig. 7.** (a) Separation performances of various membrane types for 50 : 50 (v/v) propylene/propane mixture. (b) Mixed-gas selectivity and permeance of the PVP/AgNPs/TCNQ (1 : 05 : 0.01) membrane A as a function of time. Reprinted with permission from ref. 14. Copyright 2014 Wiley-VCH.

핀/파라핀 분리 성능을 가져올 수 있다. 그럼에도 불구하고 다양한 성분의 기체가 투입되는 환경에서 은 이온의 안정성을 유지하는 것은 여전히 해결해야 될 과제로 남아있다.

강한 산화제를 안정화제로 넣어주어 은 이온이 환원되는 것을 막아주는 것도 하나의 가능한 해결책이다. 하지만 이러한 방법의 경우 안정화제가 고갈될 경우 지속적인 순환 과정이 필요하다는 한계가 있다. Merkel 그룹은 운반체의 불안정성에 대한 기초적인 연구 결과를 발표하였다[22]. 이 그룹은 peroxide/acid 액체 또는 증기 처리를 이용하여 그 자리에서 고분자 전해질 분리막 안의 환원된 은 이온 운반체를 재생하는 방법을 개발하였다. 하지만 H<sub>2</sub>S에 의해 오염된 은 이온은 산화과정 중에서 올레핀 촉진수송을 방해하는 Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 생성

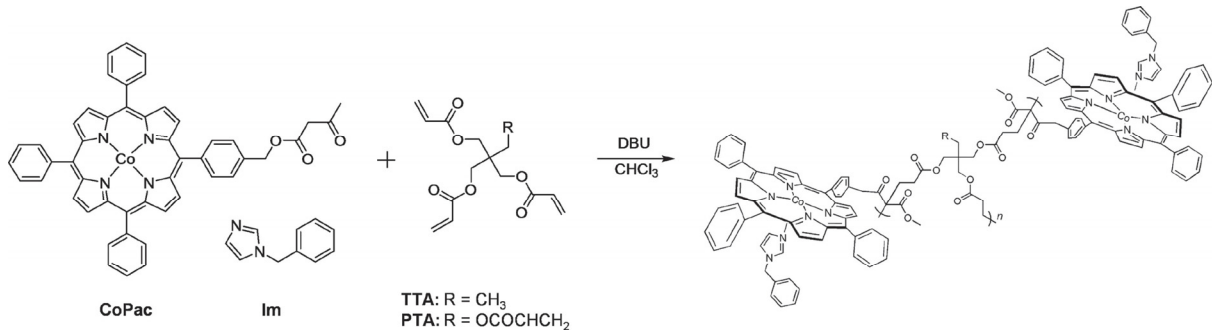
하게 되어 이러한 방법으로는 운반체가 재생될 수 없다. 질산염(nitrate)이 포함된 분리막은 은 이온의 환원을 효과적으로 막아준다고 밝혀져 왔다. 또한, 최근 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>가 포함된 poly(2-ethyl-2-oxazoline)/AgBF<sub>4</sub> 복합체는 은 이온의 안정성을 14일 이상 지속시킬 수 있음이 보고되었다[23]. 이러한 안정성은 AgBF<sub>4</sub>의 은 이온과 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온이 이온성 집합체(aggregation)를 형성함에 기인한다. 이러한 이온성 집합 현상은 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>와 Al<sup>3+</sup>의 특정 상호작용과 Al<sup>3+</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 약한 상호작용 때문이라고 해석되었다.

은 이온의 경우와 마찬가지로 은 나노입자 또한 가장 좋은 운반체 중 하나이다. 대표적인 예로 PVP/AgBF<sub>4</sub> 고분자 전해질에서 역류법(reflux method)을 이용하여 은 나노입자가 포함된 나노복합 분리막을 제조할 수 있다. 이러한 방법의 경우 은 나노입자는 20 나노미터의 평균 크기를 갖게 조절되며 분리막에 균일하게 분산되어 있다. 적절한 전자 받개를 선택함으로써 은 나노입자 표면에 양전하가 대전되며 이러한 촉진수송 분리막은 프로필렌/프로판 혼합기체 선택도 50 이상 및 프로필렌의 투과도 3.5 GPU를 나타내었다[14]. 비록 이러한 성능이 고분자 전해질 분리막의 최고 성능보다는 다소 낮지만 PVP/AgNP 나노복합 분리막은 대부분의 고분자 전해질 복합막에 비해 환원에 대한 장기 안정성이 훨씬 우수한 것으로 보고되었다.

#### 4.3. 산소 촉진수송 분리막

공기 분리는 산소와 질소가 비슷한 동적 직경(dynamic diameter)을 갖고 낮은 끓는점을 갖기 때문에 전통적인 분리막으로는 분리가 쉽지 않다. 화학산업에서 공기 분리막은 95% 이상의 질소와 60~80%의 산소를 포함하는 순수한 증기를 생산하는 분야에서는 이미 가격 경쟁력이 있는 공정으로 인식되고 있다. 촉진수송 분리막의 높은 분리 효율을 통하여 고순도의 산소와 질소를 생산할 수 있다. 사실상 촉진수송 현상의 최초의 이해와 원리는 자연적으로 발생한 산소 운반체에 의해서 시작되었다. 산소 운반체 개발에 대한 긴 역사에도 불구하고, 공기 분리에 있어서 촉진 수송의 적용성은 이산화탄소 포집이나 올레핀/파라핀 분리 분야에 비해 상대적으로 떨어진다. 가장 큰 이유는 산소 운반체가 배위 결합의 안정성이 부족하며 고분자 매질이 산소 흡착용량이 높지 않기 때문이다. 또한 산소 운반체로서 이중심 금속 이온을 위한 기본적인 여러자리 리간드(multidentate li-





**Fig. 8.** Preparation of the porphyrin network polymers. Reprinted with permission from ref. 24. Copyright 2014 Wiley-VCH.

gand)는 구조적으로 고유한 활성화 장소의 움직임을 방해하며 반응속도를 낮춘다.

대부분의 산소 운반체는 매우 낮은 압력에서만 효율적이며 1 bar 이하에서도 빠르게 포화된다. 산소의 투과도와 산소/질소 선택도는 일반적인 고분자 분리막에 비해 많이 높지 않다. 이러한 문제를 해결하기 위해 크게 두 가지 방법이 개발되었다: (1) 운반체의 활성을 높이는 방법(코발트(Co) 착체에 대한 많은 연구가 이미 시행되었지만 실제적인 응용은 다소 어려운 방법); (2) 운반체의 양을 늘리는 방법(상대적으로 쉬운 방법). CoP 유도체과 같은 가장 높은 활성도를 가지는 운반체들을 고려해 볼 때 많은 양의 운반체를 도입하는 것이 중요하다. 딱딱한 선형 구조를 갖는 리간드들은 종종 분리막 내에서 뭉치는 경향이 있어 분리막은 약한 취성(brittleness)을 갖게 된다. 따라서 적절한 물리적 강도를 유지하는 것이 주된 과제이다. Chikushi 그룹은 Michael addition-type click 반응을 통해 porphyrin 그물형 고분자(network polymer)를 합성하였다. 이 반응에서 Acetoacetate-substituted CoP (CoPac)와 tri/tetra-acrylate를 Michael addition 주개와 받개로 사용하였다. 합성된 고분자는 70 wt% 이상의 높은 CoPac 농도를 유지하였으며 높은 산소 투과도(10-100 barrer)와 산소/질소 선택도(30 이상)를 나타내었다[24].

전자 전도체와 산소 이온( $\text{O}^{2-}$ ) 전도체로 이루어진 혼합 전도 분리막은 촉진수송 분리막으로서 공기 분리에 큰 가능성을 보여주었다. 산소 이온이 산소의 빈자리들을 통해 투과되기 때문에 혼합 전도 분리막은 이론적으로 100% 순수한 산소를 생성할 수 있다. Sunarso 그룹은 높은 산소 투과의 barium-cobalt와 안정성과 전기적 전도성을 높여주는 scandium oxide의 장점을 융합하여, 고성능의 BaBiScCo 중공사막을 발표하였다[25]. 제작

된 분리막은 950°C 조건에서 목표치로 설정했던  $10 \text{ mL cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ 를 뛰어넘는  $11.4 \text{ mL cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$  이상의 높은 유량을 기록하였다. 고농도의 산소 빈자리를 생성하기 위해서 높은 온도가 필요로 되는 것은 에너지 효율적 측면에서 좋은 방법은 아니다. 혼합 전도 분리막을 고온의 산화/환원 반응을 위한 분리막 반응기로 사용한다면 더 적절하게 에너지를 사용할 수 있을 것으로 생각된다. 또한 혼합 전도 분리막의 안정성과 분리막의 구조 형태는 중요한 요소가 되며 미래에 대규모의 공기 분리에 사용될 것으로 기대한다.

## 5. 결 론

촉진수송 현상과 이론을 통하여 작은 분자와 이온들의 빠르고 선택적인 투과할 수 있는 촉진수송 분리막을 개발할 수 있었다. 운반체를 이용하는 투과 메커니즘과 촉진 투과에 대한 깊은 이해로 인해 지난 몇 십년간 촉진수송 분리막을 제작하고 구상하는 것에 있어서 많은 진보가 있었다. 본 총설에서 다룬 사용 가능한 운반체와 촉진수송에 관련 있는 가역반응을 분류를 고려하였을 때, 촉진수송 분리막은 다양한 물질들(고분자, 복합체, 무기물질 등)로 제작될 수 있으며, 특히 이산화탄소 포집 및 올레핀/파라핀 분리와 같은 에너지 집약적인 분야에서 많은 관심을 끌고 있다. 게다가 용액 공정이 가능한 고분자를 기반으로 한 분리막 물질들은 킬로그램-스케일의 합성이 가능하며 대면적의 고투과성 분리막을 제작할 수 있다. 이산화탄소 및 올레핀 운반체에 대한 장기안정성 문제는 일부 해결되고 있기에 조만간 촉진수송 분리막의 상용화를 기대해본다.

## 감 사

This work was supported by the National Research Foundation (NRF) grant funded by the Ministry of Science, ICT and Future Planning (NRF-2017 R1A4A1014569, NRF-2017R1D1A1B06028030).

## Reference

1. Y. Li, S. Wang, G. He, H. Wu, F. Pan, and Z. Jiang, "Facilitated transport of small molecules and ions for energy-efficient membranes". *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 103 (2015).
2. E. L. Cussler, R. Aris, and A. Bhowan, "On the limits of facilitated diffusion", *J. Membr. Sci.*, **43**, 149 (1989).
3. F. Pitsch, F. F. Krull, F. Agel, P. Schulz, P. Wasserscheid, T. Melin, and M. Wessling, "An adaptive self-healing ionic liquid nanocomposite membrane for olefin-paraffin separations", *Adv. Mater.*, **24**, 4306 (2012).
4. M. Almeida, R. W. Catrall, and S. D. Kolev, "Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs)", *J. Membr. Sci.*, **415**, 9 (2012).
5. K. Ramasubramanian, Y. Zhao, and W. S. Winston Ho, "CO<sub>2</sub> capture and H<sub>2</sub> purification: Prospects for CO<sub>2</sub>-selective membrane processes", *AIChE J.*, **59**, 1033 (2013).
6. J. H. Park, D. J. Kim, and S. Y. Nam, "Characterization and preparation of PEG-polyimide copolymer asymmetric flat sheet membranes for carbon dioxide separation", *Membr. J.*, **25**, 547 (2015).
7. 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).
8. Y. Li, G. He, S. Wang, S. Yu, F. Pan, H. Wu and Z. Jiang, "Recent advances in the fabrication of advanced composite membranes", *J. Mater. Chem. A*, **1**, 10058 (2013).
9. Y. I. Park, H. R. Song, S. E. Nam, Y. K. Hwang, J. S. Chang, U. H. Lee, and Y. I. Park, "Preparation and characterization of mixed-matrix membranes containing MIL-100(Fe) for gas separation", *Membr. J.*, **23**, 432 (2013).
10. Y. S. Kang, J. H. Kim, J. Won, and H. S. Kim, "Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation", Eds. Y. Yampolskii, I. Pinnau and B. Freeman, pp. 391-410, John Wiley & Sons, Chichester, CHICH (2006).
11. S. Li, Z. Wang, X. Yu, J. Wang, and S. Wang, "High performance membranes with multi-permeability for CO<sub>2</sub> separation", *Adv. Mater.*, **24**, 3196 (2012).
12. Y. S. Kang, S. W. Kang, H. Kim, J. H. Kim, J. Won, C. K. Kim, and K. Char, "Interaction with olefins of the partially polarized surface of silver nanoparticles activated by p-Benzoquinone and its implications for facilitated olefin transport", *Adv. Mater.*, **19**, 475 (2007).
13. S. W. Kang, K. Char, and Y. S. Kang, "Novel application of partially positively charged silver nanoparticles for facilitated transport in olefin/paraffin separation membranes", *Chem. Mater.*, **20**, 1308 (2008).
14. I. S. Chae, S. W. Kang, J. Y. Park, Y.-G. Lee, J. H. Lee, J. Won, and Y. S. Kang, "Surface energy-level tuning of silver nanoparticles for facilitated olefin transport", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 2982 (2011).
15. F. Y. Li, Y. Li, T. S. Chung, and S. Kawi, "Facilitated transport by hybrid POSS-Matrimid-Zn<sup>2+</sup> nanocomposite membranes for the separation of natural gas", *J. Membr. Sci.*, **356**, 14 (2010).
16. J. H. Oh, Y. S. Kang, and S. W. Kang, "Poly(vinylpyrrolidone)/KF electrolyte membranes for facilitated CO<sub>2</sub> transport", *Chem. Commun.*, **49**, 10181 (2013).
17. J. H. Lee, J. Hong, J. H. Kim, Y. S. Kang, and S. W. Kang, "Facilitated CO<sub>2</sub> transport membranes utilizing positively polarized copper nanoparticles",

- Chem. Commun.*, **48**, 5298 (2012).
18. S. Kasahara, E. Kamio, T. Ishigami, and H. Matsuyama, "Amino acid ionic liquid-based facilitated transport membranes for CO<sub>2</sub> separation", *Chem. Commun.*, **48**, 6903 (2012).
  19. S. Kasahara, E. Kamio, A. Yoshizumi, and H. Matsuyama, "Polymeric ion-gels containing an amino acid ionic liquid for facilitated CO<sub>2</sub> transport media", *Chem. Commun.*, **50**, 2996 (2014).
  20. M. Poloncarzova, J. Vejrazka, V. Vesely, and P. Izak, "Effective purification of biogas by a condensing-liquid membrane", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 669 (2011).
  21. L. Zhang, N. Xu, X. Li, S. Wang, K. Huang, W. H. Harris, and W. K. S. Chiu, "High CO<sub>2</sub> permeation flux enabled by highly interconnected three-dimensional ionic channels in selective CO<sub>2</sub> separation membranes", *Energy Environ. Sci.*, **5**, 8310 (2012).
  22. T. C. Merkel, R. Blanc, I. Ciobanu, B. Firat, A. Suwarlim, and J. Zeid, "Silver salt facilitated transport membranes for olefin/paraffin separations: Carrier instability and a novel regeneration method", *J. Membr. Sci.*, **447**, 177 (2013).
  23. S. W. Kang, J. H. Kim, J. Won, and Y. S. Kang, "Suppression of silver ion reduction by Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> complex and its application to highly stabilized olefin transport membranes", *J. Membr. Sci.*, **445**, 156 (2013).
  24. N. Chikushi, E. Ohara, A. Hisama, and H. Nishide, "Porphyrin network polymers prepared via a click reaction and facilitated oxygen permeation through their membranes", *Macromol. Rapid Commun.*, **35**, 976 (2014).
  25. J. Sunarso, S. Liu, Y. S. Lin, and J. C. D. da Costa, "High performance BaBiScCo hollow fibre membranes for oxygen transport", *Energy Environ. Sci.*, **4**, 2516 (2011).