

CaCO₃을 이용한 혼합매질분리막의 이산화탄소 투과도 향상

박철훈·정정표·이재훈·김중학[†]

연세대학교 화공생명공학과

(2018년 1월 31일 접수, 2018년 2월 17일 수정, 2018년 2월 17일 채택)

Enhancement of CO₂ permeance by incorporating CaCO₃ in Mixed Matrix Membranes

Cheol Hun Park, Jung Pyo Jung, Jae Hun Lee, and Jong Hak Kim[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University,
50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(Received January 31, 2018, Revised February 17, 2018, Accepted February 17, 2018)

요약: 급진적인 산업발전에 따른 무분별한 이산화탄소 배출로 인하여 지구온난화, 이상 기후 등의 문제가 불거지고 있으며 이는 한 나라에만 국한되지 않은 국제적인 문제가 되었다. 위와 같은 문제를 해결하고자 본 연구에서는 이산화탄소에 대해 높은 친화도를 가지고 있는 PEGBEM-g-POEM 가지형 공중합체를 합성하였으며 CaCO₃을 첨가하여 염의 중량에 따른 혼합매질분리막의 이산화탄소/질소 투과 성능을 관찰하였다. CaCO₃염이 고분자 중량 대비 50% 첨가되었을 때 최적의 이산화탄소/질소 분리 투과성능을 보였으며, 선택도는 염을 추가하기 전 44.7에서 45.42로 크게 변하지 않은 반면 이산화탄소 투과도는 염을 첨가하기 전 22.5 GPU에서 28.16 GPU로 약 25% 향상되었다. 이는 첨가한 염과 이산화탄소간의 상호작용으로 인하여 향상된 고분자 복합막의 이산화탄소에 대한 용해도에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 염을 과량으로 첨가한 경우에는 고분자가 복합막의 표면을 충분히 메우지 못하여 계면결합이 생성되었으며 이로 인해 이산화탄소 기체 분리성능이 감소하였다. 기체분리성능 향상을 위해서는 적정량의 염 첨가가 필수적인 것으로 분석되었다.

Abstract: With vigorous development of petroleum and chemical industry, emission of carbon dioxide has attracted tremendous attention globally due to global warming problem and abnormal climate change. To address these problems, in this study, a PEGBEM-g-POEM graft copolymer with high CO₂ affinity was synthesized and CaCO₃ was incorporated to form mixed matrix membranes (MMMs) for enhancement of CO₂ permeance. By varying the addition weight of CaCO₃ in MMMs, high separation performance of CO₂ over N₂ was obtained. At 50 wt% loading of CaCO₃, the greatest separation performance was obtained with an enhanced CO₂ permeance from 22.5 to 28.16 GPU and slightly increased CO₂/N₂ selectivity from 44.7 to 45.42. It resulted from the increased CO₂ solubility of MMMs due to specific interaction between CaCO₃ and CO₂ molecules. Upon excess loading of CaCO₃, MMMs exhibited loss of CO₂ separation performance due to the formation of interfacial defects. Based on this result, it is considered that the proper addition of CaCO₃ is crucial for improvement of CO₂ separation performance.

Keywords: graft copolymer, mixed matrix membranes, carbon dioxide, calcium carbonate, gas separation

1. 서론

현대사회가 발전함에 따라 석탄-석유 사업 및 화학산업의 성장이 급진적으로 이루어졌다. 이에 부산물로 발생하는 여러 오염 물질 중 이산화탄소, 아산화질소, 불화탄화수소, 육불화황 등이 있는데 이러한 기체들은 온

실효과 및 이상기후를 초래하는 문제점을 보였다. 그 중 이산화탄소는 다른 기체들에 비해 상당히 높은 55%의 온난화 기여도를 보이고 있다. 이러한 무분별한 이산화탄소 배출은 국내뿐만 아니라 국제적으로 심각한 문제를 야기하고 있어 이를 분리, 저장하고자 하는 연구가 국내외로 활발히 이루어지고 있다[1-5]. 또한 이러

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

한 이산화탄소의 기후변화에 끼치는 영향을 줄이고자 국제적인 협약 및 규제들이 논의, 체결되고 있으며 2015년에 열린 파리협정에서는 구체적인 온실가스 배출 감축 목표가 제시되기도 하였다[6-8].

이산화탄소 배출 문제를 해결하는 데에는 여러 방법이 있는데 우선적으로 발생량 자체를 줄이는 것이 있다. 기존의 석탄-화력 발전을 대체할 수 있는 신재생 에너지 개발이 있으며 구체적으로는 수력, 풍력, 태양력, 조력, 수소에너지, 바이오, 폐기물 에너지 등이 있다. 하지만 이러한 신재생 에너지들은 현재 전반적으로 산업 기반을 구축하고 있는 공정을 대체하기에는 역부족이며 석탄 및 석유 발전에 비하여 높은 비용을 필요로 하여 현실적으로 적용이 어려우며 매우 장기적인 투자와 연구를 필요로 한다. 원천적인 이산화탄소 배출량 감소 외에도 현재 배출되고 있는 배기가스에 포함된 이산화탄소를 분리 및 포집하여 배출량을 줄이는 방법이 있으며 이산화탄소를 분리하는 기술에는 흡수법, 흡착법, 막 분리법 등이 있다.

그중 분리막을 이용하여 이산화탄소를 분리하는 방법은 흡수법 및 흡착법에 비해 온도 및 압력 변화가 적어 공정 운용 비용이 매우 낮고 반영구적으로 사용할 수 있으며 공정 스케일을 자유롭게 변경시킬 수 있는 장점이 있다[9-15]. 하지만 이러한 막분리 기법은 상대적으로 낮은 투과도를 보이며 투과도-선택도 사이에 반비례 하는 Trade-off 관계를 가지는 문제점을 수반한다[16,17]. 이러한 막분리 기술의 단점을 보완하고자 많은 연구들이 시행되었다. 이산화탄소에 친화적인 고분자 작용기를 붙이기도 하였으며 MOF (Metal Organic Framework), Zeolite, Graphene oxide 등 이산화탄소와 상호작용을 가지는 무기물을 첨가하여 복합막을 제조하기도 하였다[18-26].

본 연구에서는 이산화탄소에 친화적인 poly(ethylene glycol) behenyl ether methacrylate (PEGBEM)와 poly(oxyethylene methacrylate)(POEM)로 구성된 PEGBEM-g-POEM 가지형 공중합체를 자유라디칼 중합법으로 합성하였다. 합성한 고분자를 다공성 지지체 위에 매우 얇게 코팅하여 복합막을 제조하였으며 이는 기존의 고분자 분리막 제조에 필요한 양에 비하여 적은 고분자 양으로 제조할 수 있는 장점을 보였다. 또한 제조한 복합막에 CaCO₃염을 첨가하여 이산화탄소 투과도 및 이산화탄소/질소 선택도에 끼치는 영향을 살펴보았으며 최적의 성능을 가질 수 있는 염의 중량비를 구하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 재료 및 시약

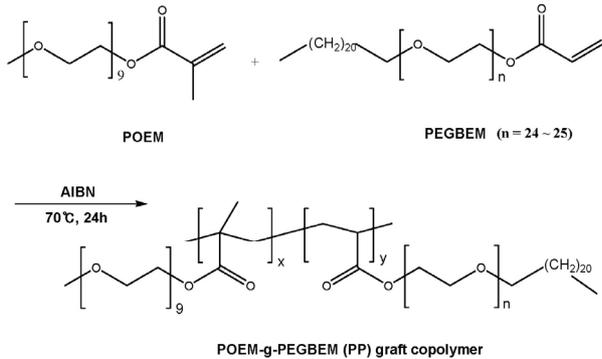
실험에 사용된 고분자는 poly(ethylene glycol) behenyl ether methacrylate solution (PEGBEM, M_n~1500 g/mol, containing 50 wt% in methacrylic acid/water) and poly(oxyethylene methacrylate) (POEM, M_n = 500 g/mol)이고 첨가한 염은 calcium carbonate (BioXtra, ≥ 99.0%)이며 모두 Sigma-Aldrich사에서 구입하였다. 자유라디칼 공중합 개시제로 쓰인 물질은 2,20-Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN, 98%)이며 Acros Organics사에서 구입하였다. 고분자 합성은 ethyl acetate (HPLC grade) 용매를 이용하였으며 DUKSAN (Korea)에서 구입하였다. 고분자 복합막 지지체로 사용된 polysulfone은 Toray Chemical Korea Inc.에서 제공받았으며 사용한 시약들은 모두 별도의 정제 과정 없이 사용되었다.

2.2. 고분자 제조

각각 5 g의 POEM 및 PEGBEM 단량체를 50 mL의 Ethyl acetate에 녹였다. 준비된 고분자 용액을 라운드 플라스크에 넣고 0.01 g의 AIBN 개시제를 첨가한 뒤 플라스크 내부 기체를 N₂으로 바꾸기 위해 퍼징과정을 1시간 동안 진행하였다. N₂ 퍼징 과정이 끝나면 고분자 용액이 들어있는 플라스크를 70°C로 가열하여 하루 동안 자유라디칼 공중합 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 고분자 용액을 n-Hexane 비용매를 이용하여 침전하여 회수하였으며 침전 과정을 여러 번 반복하여 미반응된 단량체 및 고분자 정제과정을 진행하였다. 얻어진 고분자를 하루 동안 50°C 오븐에 넣어 고분자 내 잔존하는 용매를 제거하였다. 이후 합성된 고분자(POEM-g-PEGBEM)은 PP로 표기하였다.

2.3. 분리막 제조

제조된 고분자를 20% 중량비로 에탄올에 녹였다. CaCO₃의 영향을 살펴기 위하여 고분자 중량 대비 25, 50, 75%의 CaCO₃를 첨가하였으며 표기 방법을 각각 PP/CaCO₃-1, PP/CaCO₃-2, PP/CaCO₃-3으로 하였다. CaCO₃의 원활한 분산을 위하여 하루 정도 상온 조건에서 교반시켰다. 얻어진 고분자/CaCO₃ 복합체를 RK Control coater (Model 101, Control RK Print-Coat Instruments Ltd., UK)를 이용하여 다공성 지지체인 polysulfone 위에 코팅하여 고분자 복합막을 제조하였



Scheme 1. Synthesis of POEM-g-PEGBEM (PP) graft copolymer via free radical polymerization.

다. 다공성 polysulfone 지지체는 phase inversion method로 제조되었으며 sponge-like 구조를 가졌다. 또한 이러한 다공성 구조는 100~200 μm 가량의 두께를 보였으며 기공들의 크기는 약 200~300 nm 정도의 지름을 보였다. 코팅 과정은 모두 상온에서 이루어졌으며 제조된 복합막은 24시간 동안 진공오븐에서 실온으로 건조되었다.

2.4. 기체 투과 실험

순수한 이산화탄소 및 질소 가스를 제조된 고분자 복합막에 투과시켰다. 사용된 기체 분리장치는 Airrane Co. Ltd. (Korea)에서 구비하였으며 기체투과 측정에 필요한 분리막의 면적은 약 10.2 cm^2 이었다. 투과되는 기체가 있는 지점과 투과된 기체가 없는 지점의 압력차와 함께 투과되는 기체의 유량을 이용하여 투과도를 측정하였으며 투과되는 유량은 bubble flow meter를 이용하여 측정하였다. 또한 각 기체의 투과도 비를 이용하여 선택도를 계산하였다. 투과도를 표기하는 단위는 gas permeation units (GPU)로써 1 GPU = $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP)/(s cm}^2 \text{ cmHg)}$ 이다. 측정된 투과도는 약 5%의 오차를 보였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy) 분석

Scheme 1에 POEM 및 PEGBEM 단량체를 이용하여 자유 라디칼 중합을 통해 합성된 PEGBEM-g-POEM 가지형 공중합체의 화학 반응식을 나타내었다. Fig. 1에 나타나듯이 합성된 고분자(PP) 및 염으로 쓰인 CaCO₃

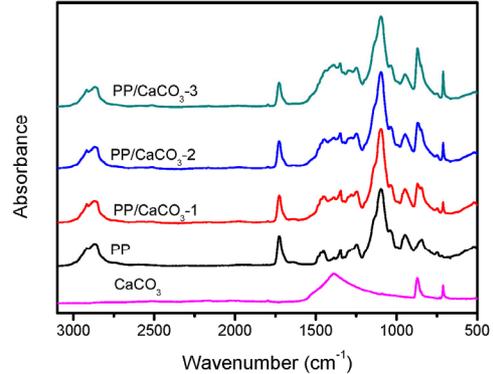


Fig. 1. FT-IR spectra of CaCO₃, polymerized graft copolymer (POEM-g-PEGBEM; PP) and graft copolymer/CaCO₃ hybrid.

그리고 고분자/CaCO₃ hybrid를 FT-IR을 통하여 분석하였다. CaCO₃의 경우 712, 871, 1400 cm^{-1} 부근에서 흡수 밴드가 관측되었는데 이는 O-C-O의 in, out 그리고 비대칭 stretching 진동운동에 기인한다. PP의 경우 1630 cm^{-1} 부근에서 관측되는 C=C가 보이지 않아 고분자 중합이 원활히 이루어졌음을 확인할 수 있다. 또한 고분자 및 고분자/CaCO₃ hybrid에서 1726 cm^{-1} 부근에서 C=O carbonyl 그룹이 관측되었으며 1096 cm^{-1} 에서도 PP고분자의 고유의 특징인 C-O 피크가 관측되었다. 이러한 ether, ester 및 carbonyl group 등은 Lewis base 성질을 띄어 Lewis acid 특징을 가지는 이산화탄소와 상호작용을 보여 질소에 비하여 높은 용해도를 가질 수 있도록 도와준다[27-29]. PP/CaCO₃의 경우에는 PP에 대한 CaCO₃의 첨가량이 점차 증가함에 따라 O-C-O 밴드 등 CaCO₃의 특유 밴드들의 흡수 정도가 점진적으로 증가하였다. 이로써 PP와 CaCO₃ 간의 hybridization이 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

3.2. TGA (Thermogravimetric analysis) 분석

TGA 분석을 통하여 PP/CaCO₃ hybrid의 열적 안정성을 분석하였다(Fig. 2). PP의 경우에는 200°C까지 열적으로 충분히 안정한 상태를 보였으며 약간의 용매 또는 수분이 고분자 내에 있어 2~4% 정도의 무게 손실을 보였다. PP/CaCO₃ 또한 PP와 비슷한 거동을 보였으며 약 1~2% 정도의 무게손실을 보였다. 모든 샘플들은 250°C부터 가시적인 무게 손실을 보였으며 300°C 이후부터는 급격히 열분해되기 시작하여 450°C에서는 CaCO₃ 무게 미만 남을 정도로 고분자는 완전 분해되었

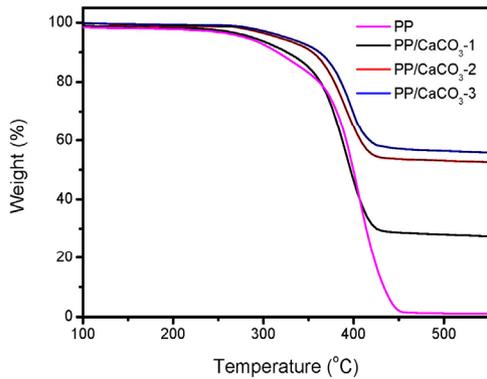


Fig. 2. TGA curves of PP and PP/CaCO₃ hybrids with various CaCO₃ loadings.

다. CaCO₃염의 추가는 측정된 샘플들의 열적 거동에 영향을 주었는데 PP/CaCO₃-1의 경우 고분자의 분해 속도는 기존 PP에 비하여 크게 다르지 않았으나 CaCO₃의 완전연소가 이루어지지 않아 450°C에서 약 30%의 무게 비가 남아있었다. 또한 이보다 높은 CaCO₃ 함량을 가진 hybrid에서는 고분자의 열적 분해 속도가 점차 더디게 진행되는 것이 관측되었는데 이는 고분자의 친수성 작용기와 CaCO₃의 계면에서의 상호작용에 기인하는 것으로 생각되었다. TGA 분석을 위하여 PP/CaCO₃ 용액을 건조시켰으며 균일한 상태를 보였던 용액과는 달리 건조시킨 PP/CaCO₃ 혼합체는 CaCO₃의 중량이 증가함에 따라 불균일한 상태를 보였다. 이에 실제 분리막을 이루고 있는 PP/CaCO₃ 비와 TGA 결과로 나타난 비율에 약간의 차이가 확인되었지만 CaCO₃ 중량 변화에 따른 경향성에는 영향이 없는 것으로 확인되었다.

3.3. XRD (X-ray diffraction) 분석

고분자 및 고분자/CaCO₃ hybrid의 결정성을 조사하기 위하여 XRD를 측정하였다(Fig. 3). CaCO₃를 제외한 나머지 고분자 및 고분자/CaCO₃ hybrid는 Silicon wafer 위에 캐스팅하여 XRD를 측정을 진행하였다. PP의 경우 염이 첨가되지 않아 다른 샘플에 비하여 Silicon wafer 위에 캐스팅된 정도가 매우 얇아 20° 부근에서 비결정성 밴드가 아주 약하게 관측되었다. 또한 PEGBEM 단량체에 존재하는 연속된 메틸렌(-CH₂-) 체인의 규칙적인 packing에 의해 생성되는 결정성 피크가 19.4° 및 24.5°에서 관측되었다. CaCO₃염이 첨가됨에 따라 혼합 용액의 점도가 증가하여 XRD 기기의 측정이 원활하였으며 보다 큰 강도를 보이는 비결정성 밴드가 20° 부근

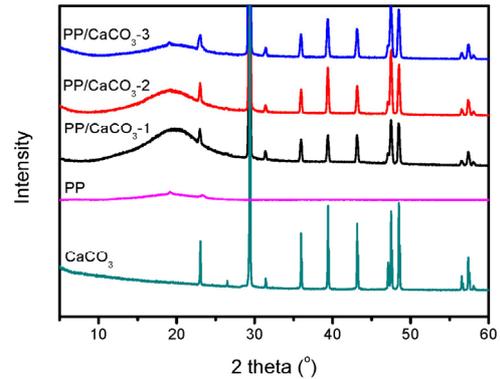


Fig. 3. XRD patterns of CaCO₃, PP and PP/CaCO₃ hybrids.

에서 관측되었다. 이러한 비결정성 밴드의 강도는 CaCO₃의 함량이 증가함에 따라 비교적 감소하였으며 반대로 CaCO₃의 결정성 피크는 점차 증가함을 확인할 수 있다. 또한 CaCO₃에서 관측된 특유의 결정 피크들이 그대로 고분자/CaCO₃ hybrid에 나타난 것으로 보아 두 물질 간의 혼화성(miscibility) 및 양립성(compatibility)이 좋은 것으로 생각되었다. 이러한 혼화성 및 양립성은 막제조에 있어 매우 필수적인데 이러한 성질이 좋지 않은 경우 구성물질이 각자 분리되어 막 표면 또는 내부에 defect를 생성하여 기체분리 성능을 잃을 수 있는 요인 중 하나로 작용한다[30-32].

3.4. SEM (Scanning electron microscopy) 분석

SEM 측정을 통하여 제조된 복합막의 표면(Fig. 4(a)~(c)) 및 단면(Fig. 4(d)~(f))을 분석하였다. 표면 SEM의 경우 CaCO₃의 첨가량이 증가함에 따라 표면에 관측되는 CaCO₃ 입자들의 수가 증가하였다. 또한 Fig. 4(a), (b)의 경우 복합막의 표면에 crack 또는 defect 없이 분리막 제조가 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있다. 하지만 Fig. 4(c)에 나타나듯이 PP/CaCO₃-3의 경우 CaCO₃염이 과량으로 첨가되어 혼합물의 양립성을 떨어트려 염의 aggregation 유발하였다. 이러한 문제들은 기체분리막 표면에 defect를 만들어 기체분리 성능의 소실을 일으킬 것으로 예상되었다. 이러한 결과를 통하여 기체분리막 제조에 있어 CaCO₃의 첨가 정도를 조절하는 것이 필수적임을 도출할 수 있다. 또한 단면 SEM 측정을 통하여 지지체로 쓰인 polysulfone의 다공성 특징 및 기공 구조를 살펴보았으며 polysulfone 지지체 위에 코팅된 PP/CaCO₃의 두께를 측정하였다. 대략적인

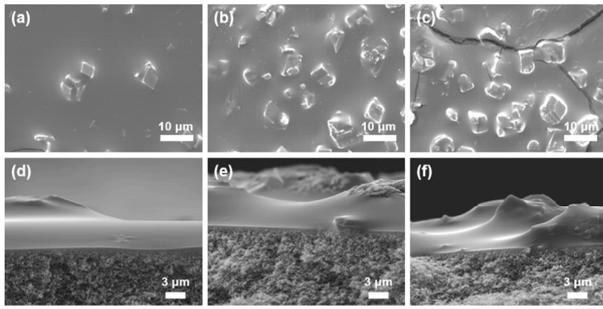


Fig. 4. Surface SEM images of (a) PP/CaCO₃-1, (b) PP/CaCO₃-2, (c) PP/CaCO₃-3 and cross sectional SEM images of (d) PP/CaCO₃-1, (e) PP/CaCO₃-2 and (f) PP/CaCO₃.

코팅된 막의 두께는 4~6 μm로 CaCO₃염의 양이 증가함에 따라 조금씩 증가하였다. 이는 첨가된 염의 양이 증가함에 따라 혼합물의 농도가 올라갔으며 이에 용액의 증가된 점도에 기인한다.

3.5. 이산화탄소/질소 기체에 대한 복합막의 성능

CaCO₃의 함량에 따른 PP/CaCO₃ 복합막의 이산화탄소/질소 분리 성능을 Fig. 5에 나타내었다. CaCO₃를 포함하지 않는 순수 PP의 복합막은 22.5 GPU의 이산화탄소 투과도를 보였으며 0.5 GPU의 질소 투과도를 보였다. 또한 두 기체 투과도 비인 선택도는 44.7로 측정되었다. CaCO₃가 PP 중량 대비 25% 첨가되었을 경우 질소의 투과도는 크게 변하지 않았으나 이산화탄소의 투과도는 25.44 GPU로 약 13% 향상되어 선택도 또한 45.11로 증가하여 Trade-off 경향을 벗어났다. CaCO₃의 함량이 50%로 증가한 경우에도 이산화탄소 투과도는 28.16 GPU로 약 25% 증가하였으며 선택도 또한 45.42로 선택도 손실 없이 향상된 투과도를 얻을 수 있었다. 하지만 이보다 과량으로 CaCO₃가 첨가된 PP/CaCO₃-3의 경우 질소의 투과도가 84.21 GPU로 매우 높게 측정되었으며 이산화탄소 또한 124.52 GPU로 다른 샘플들에 비하여 매우 높은 수치를 기록하였다. 급등한 질소의 투과도로 인하여 선택도 또한 1.47로 떨어져 이산화탄소/질소 기체 분리 성능을 잃었다. 이는 Fig. 4에 나타난 SEM 결과와 매우 부합하는데 이는 높아진 CaCO₃ 농도에 의해 막의 표면에 생성된 defect에 기인한다.

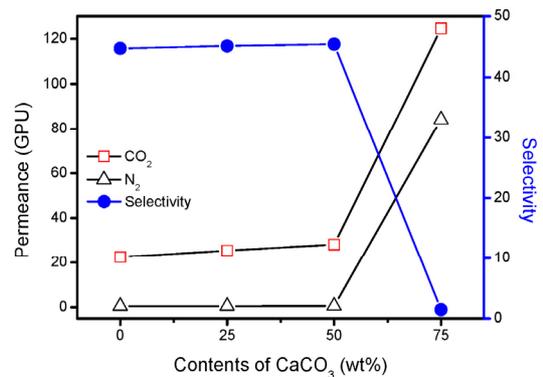


Fig. 5. Gas permeance and CO₂/N₂ selectivity of PP/CaCO₃ MMMs with various contents of CaCO₃.

4. 결론

본 연구에서는 기존의 이산화탄소에 친화적인 고분자를 이용하여 제조한 고분자 복합막에 CaCO₃염을 첨가하여 이산화탄소/질소 기체 분리 성능에 미치는 영향을 살펴보았다. 다른 고분자 중합 방법에 비하여 매우 간단하고 금속 카탈리스트를 쓰지 않아 친환경적으로 중합이 가능한 자유라디칼 합성으로 고분자를 합성하였고 이를 FT-IR로 확인하였다. 합성된 이산화탄소에 친화적인 고분자는 다량의 ester와 ether 작용기를 가지기 때문에 루이스산 성질을 가지는 이산화탄소와 상호작용할 수 있으며 22.5 GPU 이산화탄소 투과도 및 44.7의 이산화탄소/질소 선택도를 보였다. 또한 CaCO₃의 첨가량이 증가함에 따라 이산화탄소 투과도와 선택도가 함께 증가하여 Trade-off를 극복하였고 제조한 고분자/CaCO₃ hybrid를 FT-IR, TGA, XRD, SEM으로 분석하였다. CaCO₃가 합성한 고분자의 25% 중량인 경우에는 기존 고분자에 비하여 이산화탄소 투과도가 약 13% 향상되었으며 선택도 손실 또한 보이지 않았다. CaCO₃의 중량비가 50%인 경우에는 이산화탄소 투과도가 약 25% 증가한 28.16 GPU가 측정되었으며 이산화탄소/질소 선택도 또한 약간 향상된 45.42로 유지되었다. 하지만 과량의 CaCO₃가 첨가된 경우에는 혼합물의 양립성이 떨어져 막 표면에 CaCO₃의 aggregation이 생성되어 기체분리막의 defect을 유발하여 기체분리 성능이 크게 감소하였다. 즉 고분자 복합막에서 이산화탄소의 투과도를 증진시키기 위해서는 적정량의 CaCO₃ 첨가가 필요하며 과량인 경우에는 오히려 기체분리 성능을 저해하는 요인으로 작용할 수 있다는 결론을 본 연구를 통해 도출하였다.

감 사

본 연구는 과학기술정보통신부 기초연구실지원사업과 기후변화대응기술개발사업 및 이공학 개인기초연구지원사업으로부터 지원받아 수행되었음(과제번호 : NRF-2017R1A4A1014569, NRF-2017M1A2A2043448, NRF-2017R1D1A1B06028030).

Reference

- X. Li, M. Wang, S. Wang, Y. Li, Z. Jiang, R. Guo, H. Wu, X. Cao, J. Yang, and B. Wang, "Constructing CO₂ transport passageways in Matrimid[®] membranes using nanohydrogels for efficient carbon capture", *J. Membr. Sci.*, **474**, 156 (2015).
- C. Song, "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel", *Catal. today*, **86**, 211 (2003).
- X. Xu, C. Song, B. G. Miller, and A. W. Scaroni, "Influence of moisture on CO₂ separation from gas mixture by a nanoporous adsorbent based on polyethylenimine-modified molecular sieve MCM-41", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 8113 (2005).
- M. Yue, Y. Hoshino, Y. Ohshiro, K. Imamura, and Y. Miura, "Temperature-responsive microgel films as reversible carbon dioxide absorbents in wet environment", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 2654 (2014).
- M. Zhou, D. Korelskiy, P. Ye, M. Grahn, and J. Hedlund, "A uniformly oriented MFI membrane for improved CO₂ separation", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 3492 (2014).
- R. S. Dimitrov, "The Paris agreement on climate change: Behind closed doors", *Glob. Environ. Politics* (2016).
- M. Hulme, "1.5°C and climate research after the Paris Agreement", *Nat. Clim. Change*, **6**, 222 (2016).
- J. Rogelj, M. Den Elzen, N. Höhne, T. Fransen, H. Fekete, H. Winkler, R. Schaeffer, F. Sha, K. Riahi, and M. Meinshausen, "Paris agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2°C", *Nature*, **534**, 631 (2016).
- J. Fang, J. Tong, and K. Huang, "A superior mixed electron and carbonate-ion conducting metal-carbonate composite membrane for advanced flue-gas carbon capture", *J. Membr. Sci.*, **505**, 225 (2016).
- K. W. Ki and S. W. Kang, "1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate/Al₂O₃ composite membrane for CO₂ Separation", *Membr. J.*, **27**, 226 (2017).
- S. Patrício, E. Papaioannou, G. Zhang, I. Metcalfe, and F. Marques, "High performance composite CO₂ separation membranes", *J. Membr. Sci.*, **471**, 211 (2014).
- T. Rodenas, I. Luz, G. Prieto, B. Seoane, H. Miro, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés i Xamena, and J. Gascon, "Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation", *Nat. Mater.*, **14**, 48 (2015).
- W. S. Chi, J. H. Lee, M. S. Park, and J. H. Kim, "Recent research trends of mixed matrix membranes for CO₂ separation", *Membr. J.*, **25**, 373 (2015).
- Z. Xiang, R. Mercado, J. M. Huck, H. Wang, Z. Guo, W. Wang, D. Cao, M. Haranczyk, and B. Smit, "Systematic tuning and multifunctionalization of covalent organic polymers for enhanced carbon capture", *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 13301 (2015).
- L. Zhang, N. Xu, X. Li, S. Wang, K. Huang, W. H. Harris, and W. K. Chiu, "High CO₂ permeation flux enabled by highly interconnected three-dimensional ionic channels in selective CO₂ separation membranes", *Energy Environ. Sci.*, **5**, 8310 (2012).
- L. M. Robeson, "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes", *J. Membr. Sci.*, **62**, 165 (1991).
- L. M. Robeson, "The upper bound revisited", *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008).
- C. H. Cho, S. J. Jeong, J.-Gu Yeo, and H. H. Moon, "A study on permeation of CO₂-N₂-O₂

- mixed gases through a NaY zeolite membrane under permeate evacuation mode”, *Membr. J.*, **23**, 352 (2013).
19. J. Gascon, F. Kapteijn, B. Zornoza, V. Sebastián, C. Casado, and J. Coronas, “Practical approach to zeolitic membranes and coatings: state of the art, opportunities, barriers, and future perspectives”, *Chem. Mater.*, **24**, 2829 (2012).
 20. H. Lee and N. Han, “Preparation of PEGDA/PETEDA dendrimer membranes for CO₂ separation”, *Membr. J.*, **23**, 54 (2013).
 21. Z. Kang, Y. Peng, Y. Qian, D. Yuan, M. A. Addicoat, T. Heine, Z. Hu, L. Tee, Z. Guo, and D. Zhao, “Mixed matrix membranes (MMMs) comprising exfoliated 2D covalent organic frameworks (COFs) for efficient CO₂ separation”, *Chem. Mater.*, **28**, 1277 (2016).
 22. Z. Kang, M. Xue, L. Fan, L. Huang, L. Guo, G. Wei, B. Chen, and S. Qiu, “Highly selective sieving of small gas molecules by using an ultra-microporous metal-organic framework membrane”, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 4053 (2014).
 23. K. Kusakabe, T. Kuroda, K. Uchino, Y. Hasegawa, and S. Morooka, “Gas permeation properties of ion-exchanged faujasite-type zeolite membranes”, *AIChE J.*, **45**, 1220 (1999).
 24. S. Li, J. L. Falconer, and R. D. Noble, “Improved SAPO-34 Membranes for CO₂/CH₄ Separations”, *Adv. Mater.*, **18**, 2601 (2006).
 25. S. Qiu, M. Xue, and G. Zhu, “Metal-organic framework membranes: From synthesis to separation application”, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 6116 (2014).
 26. X.-L. Zhang, L.-F. Qiu, M.-Z. Ding, N. Hu, F. Zhang, R.-F. Zhou, X.-S. Chen, H. Kita, “Preparation of zeolite T membranes by a two-step temperature process for CO₂ separation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 16364 (2013).
 27. A. Car, C. Stropnik, W. Yave, K.-V. Peinemann, “Pebax[®]/polyethylene glycol blend thin film composite membranes for CO₂ separation: performance with mixed gases”, *Sep. Purif. Technol.*, **62**, 110 (2008).
 28. J. P. Jung, C. H. Park, J. H. Lee, Y.-S. Bae, and J. H. Kim, “Room-temperature, one-pot process for CO₂ capture membranes based on PEMA-g-PPG graft copolymer”, *Chem. Eng. J.*, **313**, 1615 (2017).
 29. C. H. Park, J. H. Lee, J. P. Jung, B. Jung, and J. H. Kim, “A highly selective PEGBEM-g-POEM comb copolymer membrane for CO₂/N₂ separation”, *J. Membr. Sci.*, **492**, 452 (2015).
 30. W. S. Chi, 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 (2013).
 31. T.-S. Chung, L. Y. Jiang, Y. Li, and S. Kulprathipanja, “Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation”, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 483 (2007).
 32. S. Husain and W. J. Koros, “Mixed matrix hollow fiber membranes made with modified HSSZ-13 zeolite in polyetherimide polymer matrix for gas separation”, *J. Membr. Sci.*, **288**, 195 (2007).