멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 30 No. 5 October, 2020, 319-325

Print ISSN: 1226-0088
Online ISSN: 2288-7253
DOI: https://doi.org/10.14579/MEMBRANE_JOURNAL.2020.30.5.319

CO_2/N_2 분리를 위한 SBS/UiO-66 기반의 고투과성 혼합 매질 분리막

김 영 준·문 승 재·김 종 학†

연세대학교 화공생명공학과
(2020년 9월 29일 접수, 2020년 10월 18일 수정, 2020년 10월 19일 채택)

Highly-permeable SBS/UiO-66 Mixed Matrix Membranes for CO_2/N_2 Separation

Young Jun Kim, Seung Jae Moon, and Jong Hak Kim†

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, South Korea
(Received September 29, 2020, Revised October 18, 2020, Accepted October 19, 2020)

요 약: 본 논문에서는 UiO-66 입자를 합성하고, 이를 열가소성 탄성중합체인 polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene (SBS) 블록공중합체 매질에 삽입하는 방식으로 CO_2/N_2 기체를 분리하기 위한 혼합 매질 분리막을 제조하였다. UiO-66가 고분자 매질에서 미치는 영향을 확인하기 위해 SBS와 UiO-66의 질량 비율을 변화시켜가며 혼합 매질 분리막을 제조하였다. 또한 UiO-66 입자의 균일한 분산을 위해서 두 차례에 걸친 초음파 처리 및 자성 막대를 이용한 물리적 혼합을 활용하였다. 제조된 시료들은 푸리에 변환 적외분광법(FT-IR), 주사전자현미경(SEM)을 통해 확인하였다. 또한 기체 투과 성능은 time-lag method를 통해 확인하였다. 이때, UiO-66의 함유량이 증가함에 따라 혼합 매질 분리막의 투과도는 크게 증가하였지만, CO_2/N_2 선택도는 크게 감소하지 않았다. 가장 좋은 성능을 보인 20%의 UiO-66 입자를 함유한 분리막의 경우 663.8 barrer의 CO_2 투과도와 13.3의 CO_2/N_2 선택도를 보여주었다. 이러한 결과는 Robeson plot에서 순수 고분자 막에 비해 upper bound에 더 가까운 성능을 나타냈는데, 첨가된 UiO-66가 선택도를 크게 희생시키지 않고 기체 투과도는 두 배 이상 향상시켰기 때문이다.

Abstract: In this study, we developed mixed matrix membranes by blending thermoplastic elastomer, i.e. polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene (SBS) block copolymer with the synthesized UiO-66 particles for CO_2/N_2 gas separation. To investigate the effect of UiO-66 particles in the SBS matrix, we prepared different mixed matrix membranes (MMMs) by varying the mass ratio of SBS and UiO-66 in the blend. To fabricate well-dispersed UiO-66, the SBS/UiO-66 mixture was sonicated and stirred thoroughly. The physico-chemical properties of prepared membranes were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscope (SEM). The gas separation performance was measured by time-lag method. The permeability of the MMMs increased significantly as the content of UiO-66 increased, but the CO_2/N_2 selectivity did not decrease significantly. The membranes containing 20% of UiO-66 particles showed the best performance with the CO_2 permeability and CO_2/N_2 selectivity of 663.8 barrer and 13.3, respectively. This result showed performance closer to upper bound than pure SBS membrane in the Robeson plot, as the added UiO-66 particles did not significantly sacrifice selectivity and more than doubled gas permeability.

Keywords: *UiO-66, SBS block copolymer, mixed matrix membranes, CO_2*

1. 서 론

대기 중에 미량의 농도로 존재하는 이산화탄소는 우리의 삶을 유지하는데 반드시 필요한 기체 중 하나이다. 그러나 이산화탄소는 에너지를 얻기 위해 석탄이나 천연가스와 같은 화석 연료를 연소시키는 과정에서 필연적으로 발생하는 기체이기도 한데, 이렇게 발생한 이산화탄소는 지구온난화와 기후 변화를 야기하는 대표적인

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

온실 가스로서 역할을 하기도 한다[1,2]. 산업화가 가속화되면서 이산화탄소의 배출량이 점차 증가하게 되었고, 이로 인해 이산화탄소의 온실 효과에서 비롯된 지구온난화에 대한 대중의 근심과 우려가 지속되어 왔다[3].

현재까지 연도 가스(flue gas)로부터 이산화탄소를 분리하기 위한 많은 기술들이 연구되어 왔는데 대표적으로 흡수(absorption)[4], 흡착(adsorption)[5], 극저온 증류(cryogenics distillation)[6], 분리막(membrane) 기술 등이 있다[7,8]. 이 중에서 고분자 분리막을 이용한 기술의 경우 다른 기술들과 비교하여 환경 친화적이고, 에너지 효율이 좋으며, 비용이 적게 든다는 탁월한 이점을 갖고 있다. 뿐만 아니라 추가적인 공정이나 물질 없이 반영구적으로 사용할 수 있으며 부식의 위험성도 낮고 공정 스케일에 맞게 그 수준을 자유롭게 조절할 수 있다는 장점이 있다[9,10].

그러나 고분자 막의 경우 가장 오랫동안 연구되어 온 기술임에도 불구하고 널리 알려져 있는 'Robeson plot'에서 구체화된 것처럼 기체 투과도와 선택도 사이에 명백한 trade off가 존재한다는 한계가 있다[11]. 위에 대한 한계를 극복하기 위해서 유기 고분자 매질에 silica, zeolites, carbon materials, metal-organic frameworks (MOFs) 등과 같은 무기 필러를 삽입한 혼합 매질 분리막이 개발되어 왔고, MIL-125(Ti)[12], ZIF-8[13] 등의 MOFs가 선택도의 희생 없이 기체 투과도를 크게 증가시킬 수 있다는 연구가 진행되었다[14]. 이처럼 MOFs는 대표적인 무기 필러 중 하나로서 다공성 구조와 적절한 기공 크기, 높은 열적 안정성을 가졌다는 이점을 갖고 있을 뿐 아니라 organic linkers를 갖고 있어 고분자 사슬과 강한 상호 작용을 하여 혼합 매질 분리막을 만드는 데 매우 용이하다[15,16]. 특히 UiO-66의 경우 Zr 이온과 ligand 사이의 강한 공유 결합으로 습기가 있는 조건에서도 매우 안정적이라는 특징이 있을 뿐 아니라 쉽고 확장 가능한 방법으로 합성될 수 있다는 특징이 있다[17-19].

본 연구에서는 비교적 저렴하며 플라스틱과 고무의 성질을 동시에 갖고 있는 열가소성 탄성중합체인 SBS를 고분자 매질로 UiO-66를 필러로 삽입하여 혼합 매질 분리막을 제작하였다. 제조된 시료들은 FT-IR, SEM을 사용하여 특성을 분석하였고, 기체 투과 성능은 time-lag method를 통해 측정하였다.

2. 실험방법

2.1. 재료 및 시약

혼합 매질 분리막 제조에 사용된 고분자인 polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene (SBS, styrene 30 wt%, Mw ~140,000)과 UiO-66 나노 입자 합성에 사용된 zirconium(IV) chloride ($ZrCl_4$, ≥ 99.9%), terephthalic acid (98%)는 Sigma-Aldrich사에서 구입하였다. 또한 UiO-66 나노 입자 합성에 사용된 *N*,*N*-dimethyl formamide (DMF, HPLC grade) 및 hydrochloric acid (HCl, extra pure grade), 그리고 입자 세척에 사용한 Ethanol (HPLC grade)은 모두 Duksan (Korea)에서 구입하였다. 분리 막 제조에 사용된 용매인 tetrahydrofuran (THF, HPLC grade)은 Daejung사에서 구입하였다.

2.2. UiO-66 나노 입자 합성

UiO-66는 기존에 보고되어 있는 다음의 방법을 참고하여 합성되었다[20]. 먼저 0.54 mmol (125 mg)의 $ZrCl_4$를 5 mL의 DMF에 넣고 자성 막대를 이용해 충분히 녹여주었다. 이후 혼합된 용액에 HCl을 1 mL 넣고, 완전히 녹을 수 있도록 20분 동안 초음파 처리를 해주었다. 또한 0.75 mmol (123 mg)의 terephthalic acid를 10 mL의 DMF에 녹이고, 20분 동안 초음파 처리를 해줌으로써 완전히 용해시켰다. 다음으로 두 용액을 섞은 후, 다시 한번 20분간의 초음파 처리를 통해 완전히 균일한 용액이 될 수 있도록 하였다. 이 균일한 용액이 담긴 유리 공병을 기름 수조로 옮긴 다음 80°C의 온도로 24시간 가열해주었다. 가열 과정을 통해 발생한 고체 물질을 원심 분리기를 통해 잘 여과시킨 후 30 mL의 DMF와 ethanol에 각각 2회씩 세척해주었다. UiO-66 입자 사이에 남아있는 잔여 용매 및 비용매를 제거하기 위해 24시간 동안 상온에서 건조시켰다. 마지막으로 UiO-66 입자의 활성화 과정을 위해 진공 상태에서 150°C로 3시간 가열해주었다.

2.3. 혼합 매질 분리막 제조

균일한 혼합물 제조를 위하여 UiO-66 나노 입자를 4 mL의 THF에 녹인 후 하루 동안 자성 막대를 이용해 충분히 혼합시킨 후, 30분 동안 초음파 처리를 해주었다. 그 후, SBS와 UiO-66의 총량이 0.3 g이 되도록 적절한 양의 SBS를 균일 혼합물에 넣어준 후, 다시 하루 동안 자

Table 1. Composition of Mixture to Prepare SBSU-X Membranes

Membrane	SBS	UiO-66	THF
SBSU-5	0.285 g	0.015 g	4 mL
SBSU-10	0.270 g	0.030 g	4 mL
SBSU-15	0.255 g	0.045 g	4 mL
SBSU-20	0.240 g	0.060 g	4 mL

성 막대를 이용해 충분히 혼합시킨 후, 1시간 동안 초음파 처리를 해주었다. 이렇게 완성된 혼합 용액을 직경 6 cm의 Teflon 접시에 평평하게 도포한 후 상온에서 이틀 동안 건조시킨다. 완성된 막은 SBSU-X로 칭하기로 하며, X는 SBS와 UiO-66의 총량 대비 UiO-66 입자의 질량 비율을 의미하며 해당 조성은 Table 1에 나타나있다.

2.4. 특성 분석

합성된 UiO-66와 제조된 혼합 매질 분리막의 화학적인 구조는 Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy (Spectrum 100, PerkinElmer, USA)를 통해 4,000 ~500 cm^{-1}의 범위에서 스캔하여 확인하였다. 또한 나노입자와 막의 형태는 field-emission scanning electron microscopy (SEM, IT-500HR, JEOL Ltd., Japan)을 통한 단면 분석을 하여 확인하였다.

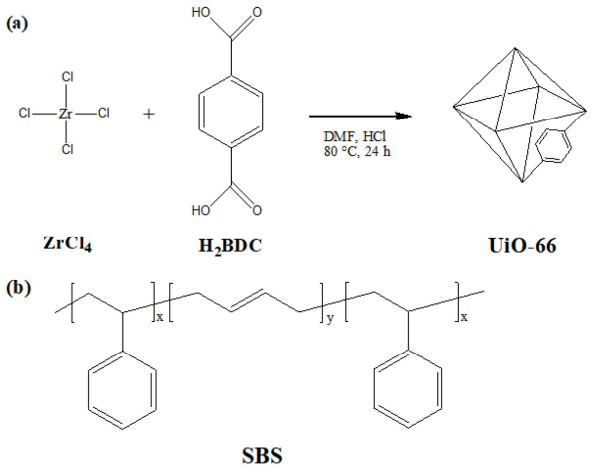
2.5. 기체 투과도 측정

제조된 혼합 매질 분리막의 기체 투과도 및 선택도는 기존에 보고되어 있는 방식을 참고하여 정적/변압 시스템이 있는 time-lag 장치(AirraneCo., Ltd., South Korea)를 이용하여 35°C에서 측정되었다[21]. 이때 막의 상부는 760 torr로 하부는 2 torr 이하로 고정한 후 실험을 진행하였으며, 투과되는 기체의 유량을 계산하여 투과도를 측정하였다. 혼합 매질 분리막의 기체 투과도는 barrer (1 barrer = 10^{-10} cm^3 (STP) cm cm^{-2} s^{-1} $cmHg^{-1}$) 단위로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. UiO-66 나노 입자 합성 결과 분석

UiO-66를 합성하는 반응식과 UiO-66의 구조식은 Scheme 1을 통해 나타내었다. 이를 통해 UiO-66의 합



Scheme 1. (a) Synthesis of UiO-66 and (b) the structure of SBS.

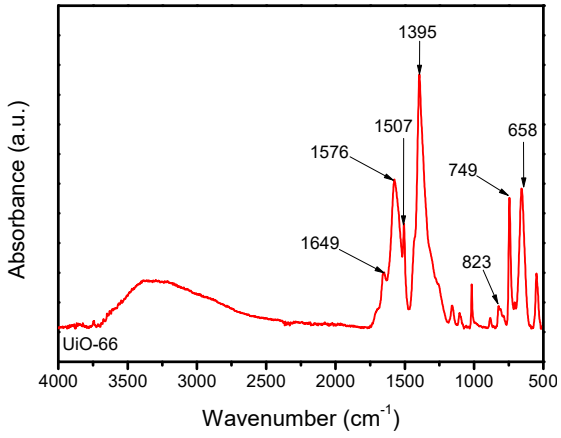


Fig. 1. FT-IR spectrum of UiO-66 nanoparticles.

성 과정에 사용된 금속 이온과 유기 분자의 공유 결합을 통해 팔면체의 프레임으로 이루어진 구조를 형성함을 확인할 수 있다. Fig. 1에서 UiO-66의 화학구조를 FT-IR을 통하여 확인하였다. 먼저 1,660 cm^{-1} 부근에서 C=O 결합의 신축 진동(stretching vibration)에 의한 흡수 밴드가 확인되었다. 이는 H_2BDC에 존재하는 carboxylic acid에 포함된 것으로서 terephthalic acid의 유기 구조와 금속의 배위 결합을 의미한다. 또한 1,585 cm^{-1} 부근에서 나타난 밴드는 H_2BDC에 포함된 O-C-O 결합의 대칭적인 진동을 나타내는 전형적인 밴드이다. 1,506과 1,400 cm^{-1} 부근에서 나타난 밴드는 벤젠 고리의 전형적인 프레임 진동을 나타내는 밴드이며 825, 746 그리고 668 cm^{-1}에서의 밴드는 H_2BDC에 있는 -OH와 C-H

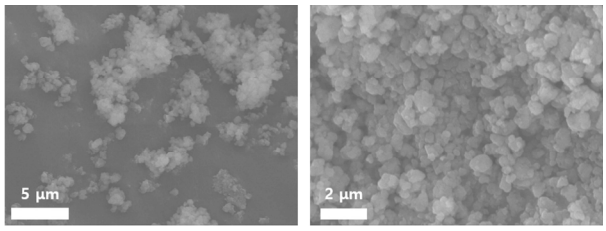


Fig. 2. SEM images of UiO-66 nanoparticles.

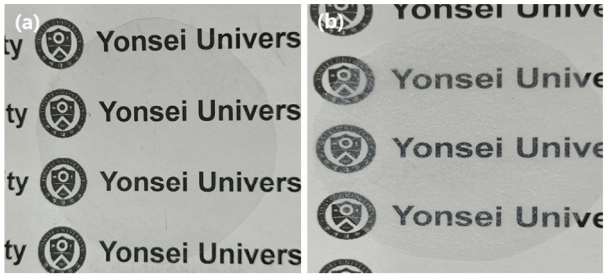


Fig. 3. Photographs of prepared (a) neat SBS and (b) SBSU-15 membranes.

결합의 진동에 의해 생기는 밴드를 의미한다. 이는 기존에 보고되어 있는 UiO-66의 FT-IR 분석과 일치한다[22]. 또한 UiO-66의 형태는 Fig. 2에 있는 SEM 이미지를 통해서 확인할 수 있는데, 이는 기존에 보고되어 있는 것과 같이 직경 100~200 nm의 둥근 결정 형태를 가진 입자가 균일하게 분포하고 있음을 보여준다[23]. 위의 두 가지 분석 결과를 통해 UiO-66의 합성이 잘 이루어졌음을 확인하였으며, 본 실험 방법을 이용한 Ui-66의 합성 수율은 약 75%이었다.

3.2. 혼합 매질 분리막 제조 특성 분석

혼합 매질 분리막은 THF에 UiO-66를 균일하게 분산시킨 후 고분자인 SBS를 넣고 추가적인 열처리 없이 상온 건조 과정만으로 쉽게 제조할 수 있었다. 기존에 상용화 되어있는 고분자인 SBS는 styrene과 butadiene의 블록 공중합체로서 그 구조를 Scheme 1을 통해 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 단일 SBS를 이용해 만든 막은 투명한 형태를 보였지만 혼합 매질 분리막의 경우 하얀색 UiO-66 입자들이 막에 고루 분포되어 있는 모습을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 각각의 분리막을 FT-IR로 측정한 결과, 위에서 언급한 것과 같이 UiO-66에서 나타났던 1,660, 1,585, 1,400, 746, 668 cm^{-1}에서의 흡수 밴드가 각각 1,656, 1,579, 1,394, 748, 671 cm^{-1}로 이동(shift)하여 나타났다.

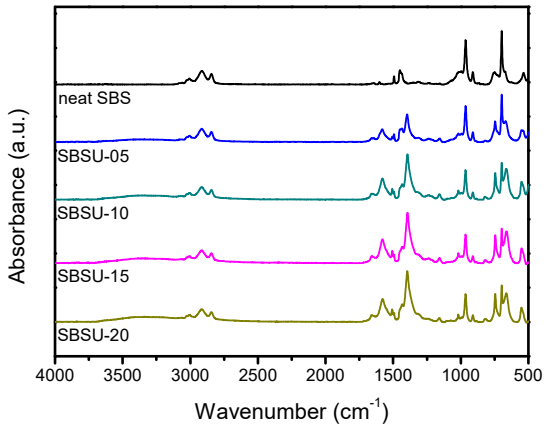


Fig. 4. FT-IR spectra of neat SBS and SBSU-X membranes with various compositions.

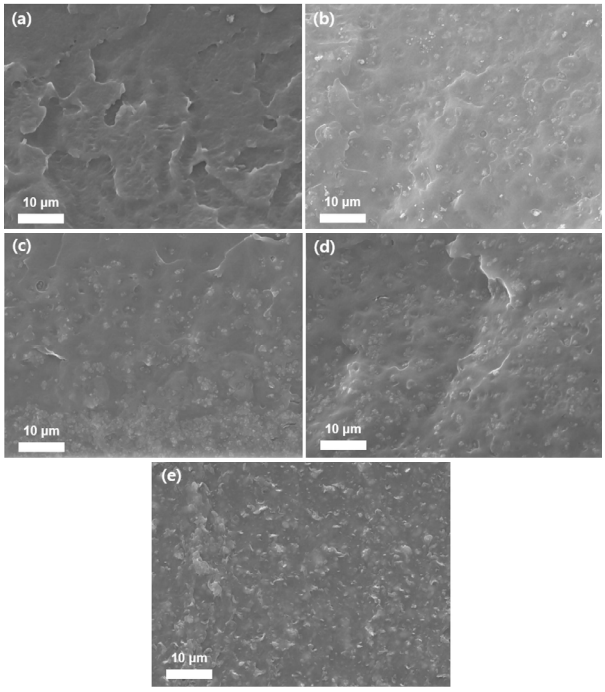


Fig. 5. Cross-sectional SEM images of (a) membranes based on neat SBS, (b) SBSU-05, (c) SBSU-10, (d) SBSU-15, and (e) SBSU-20.

이는 UiO-66를 이루는 결합들이 SBS의 매트릭스 내에서 방해를 받아서 발생한 현상이라고 생각된다. 더불어 FT-IR의 결과를 통해 UiO-66의 비율이 증가함에 따라 UiO-66에 해당하는 흡수 밴드의 크기가 증가하고 있음을 확인하였다. Fig. 5는 혼합 매질 분리막의 단면을 SEM 이미지를 통해서 보여주고 있는데 UiO-66 입자가 대체로 잘 분산되어 있고, UiO-66 입자가 크게 뭉쳐있

Table 2. Gas Permeability and Selectivity of Neat SBS and SBSU-X Membranes

Membrane	Permeability [Barrer]			Selectivity	
	N_2	CO_2	CH_4	CO_2/N_2	CO_2/CH_4
Neat SBS	20.3	324.1	84.2	16.0	3.8
SBSU-05	33.7	487.2	116.9	14.5	4.2
SBSU-10	41.6	543.0	92.0	13.1	5.9
SBSU-15	41.4	564.1	128.5	13.6	4.4
SBSU-20	49.9	663.8	161.9	13.3	4.1

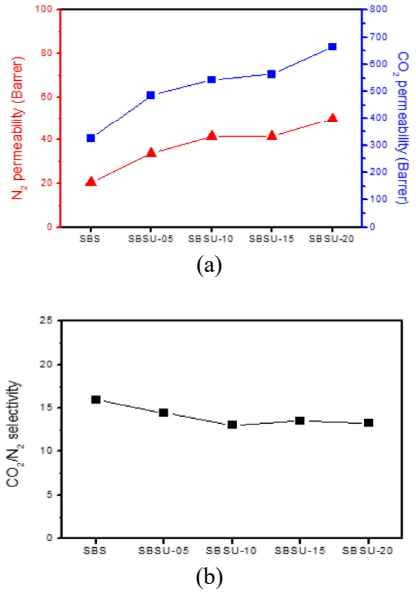


Fig. 6. (a) N_2 and CO_2 gas permeabilities and (b) CO_2/N_2 selectivity of neat SBS and SBSU-X membranes.

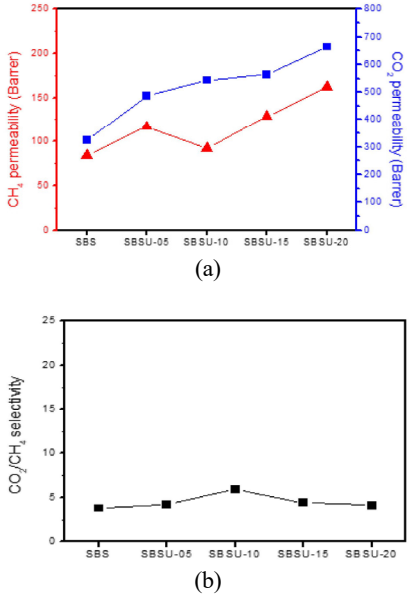


Fig. 7. (a) CH_4 and CO_2 gas permeabilities and (b) CO_2/CH_4 selectivity of neat SBS and SBSU-X membranes.

는 부분이 없음을 알 수 있다. 이는 두 차례에 걸친 초음파 처리 및 자성 막대를 이용한 물리적인 혼합 과정 때문인데, SBS 매질 안에서 UiO-66가 대체적으로 잘 분산될 수 있도록 하였다. 이를 통해 UiO-66 입자의 뭉침 현상으로 인해 발생할 수 있는 막의 결함을 방지하였다. 또한 같은 SEM 이미지를 통해 혼합 매질 분리막에 포함된 UiO-66의 조성이 증가할수록 단면에 나타나는 입자의 양이 점차 증가함을 확인할 수 있었다.

3.3. 기체 분리 성능 분석

위에서 언급한 것과 같이 정적/변압 시스템이 있는 time-lag 장치로 측정한 혼합 매질 분리막의 기체 투과도 및 선택도는 Figs. 6 및 7, 그리고 Table 2에 요약되어 있다. 대조군으로 활용된 순수 SBS 막의 경우 성능을 측정한 결과, 20.3 barrer의 N_2, 324.1 barrer의 CO_2, 84.2 barrer의 CH_4 투과도와 16.0의 CO_2/N_2 선택도 및 3.8의 CO_2/CH_4 선택도를 보여주었다. 다음으로 UiO-66가 첨가된 혼합 매질 분리막의 경우, UiO-66의 함유량이 높아질수록 모든 기체의 투과도가 점차 증가하는 모습을 보였다. 특히 SBSU-20의 경우 49.9 barrer의 N_2, 663.8 barrer의 CO_2, 161.9 barrer의 CH_4 투과도를 보이며 순수 SBS 막에 비해 모두 2배 이상의 투과 성능을 나타내었다. 이는 막에 분산되어 있는 미세 다공성 물질인 UiO-66의 영향으로 나타난 결과인데, UiO-66와 고분자 매질의 경계에서 발생한 간극으로 기체가 일부 투과했을 뿐 아니라 운동 직경(kinetic diameter)이 각각 3.6, 3.3, 3.8 Å에 불과한 N_2, CO_2, CH_4 기체들에 비해 UiO-66가 가진 기공의 평균 직경은 10 Å으로 그 크기가 훨씬 크기 때문이었다[24]. 그러나 UiO-66의 영향으로 나타난 혼합 매질 분리막이 가진 선택도의 변화는 $CO_2/$

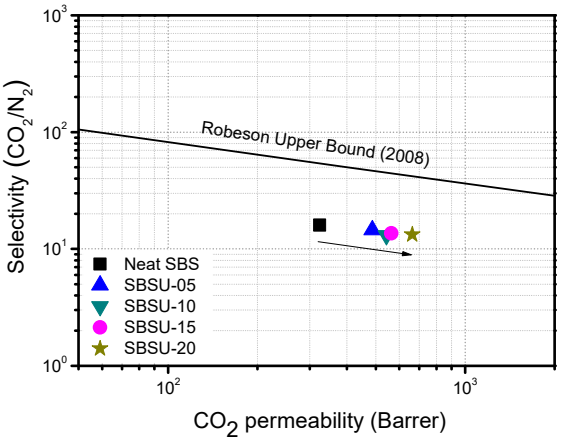


Fig. 8. Robeson Plot of CO_2 permeability vs. CO_2/N_2 selectivity of neat SBS and SBSU-X membranes.

N_2의 경우 13.3으로 기존의 순수 SBS 막에 비해 17% 가량 감소했고, CO_2/CH_4의 경우 4.1로 7% 가량 증가하는 결과를 보이며 2배 이상 증가한 투과도를 고려했을 때 선택도 차이가 크게 나타나진 않았다. 이는 막에 큰 결함이 없고 고분자와 필러의 조합이 잘 선택되었기 때문이다[25]. 실제로 Fig. 8의 Robeson plot에서 혼합 매질 분리막의 성능을 비교해본 결과 순수 SBS로 만들어진 분리막에 비해 SBSU-20의 경우 그 성능이 상한 성능(upper bound)에 더 가깝다는 것을 확인하였다. 이를 통해 고분자에 적절한 양의 UiO-66를 혼합시킴으로써 투과 성능을 증가시켰음을 증명하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 금속과 유기 물질의 결합으로 이루어진 UiO-66 나노입자를 직접 합성하여 열가소성 탄성중합체인 SBS블록공중합체와 혼합하여 혼합 매질 분리막을 제조하고 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 분리 성능을 측정하였다. FT-IR 분석 및 SEM 이미지를 통해 UiO-66 입자의 성공적인 합성을 확인하였다. 혼합 매질 분리막을 제조 과정에서 UiO-66의 균일한 분산을 위해 초음파 처리 과정과 자성 막대를 이용한 물리적 혼합 과정을 통해 충분한 분산이 이루어지도록 하였고, 그 결과를 SEM 이미지를 통해서 확인할 수 있었다. 이를 통해 UiO-66의 뭉침 현상으로 인해 발생할 수 있는 막의 결함을 방지하였다. 분리막의 기체 투과도 측정에서 순수 SBS 분리막의 경우 N_2 투과도 20.3 barrer, CO_2 투과도 324.1 barrer, CH_4 투과도 84.2 barrer을 보여주었다. 선택도의 경우 CO_2/N_2 선택도 16.0, CO_2/CH_4 선택도 3.8의 결과를 나타냈다. UiO-66가 첨가된 혼합 매질 분리막의 경우 모든 기체의 투과도가 증가하였고, SBSU-20의 경우 N_2 투과도 49.9 barrer, CO_2 투과도 663.8 barrer, CH_4 투과도 161.9 barrer을 보이며 모두 2배 이상 증가하였다. 이에 반해 SBSU-20의 선택도는 CO_2/N_2의 경우 13.3, CO_2/CH_4의 경우 4.1로 큰 변화가 없었다. Robeson plot에서 역시 SBSU-20이 기존의 순수 SBS 막에 비해 상한선에 가까웠다. 결과적으로 UiO-66를 SBS 고분자에 혼합하여 만든 기체분리막이 선택도의 큰 희생 없이 높은 투과도를 얻을 수 있었기에 기체 분리막의 후속 연구에서 응용될 수 있을 것으로 보인다. 또한 고분자 용액의 농도를 낮추는 방식이나 다공성 지지체에 용액을 캐스팅하는 방법을 이용하여 박막 고분자 복합막을 만든다면 분리막의 두께를 줄여 더 높은 GPU 값을 얻을 수 있을 것이라 예상된다.

Acknowledgments

This work was supported by the National Research Foundation (NRF) of South Korea funded by the Ministry of Science and ICT, Republic of Korea (NRF-2017R1D1A1B06028030, NRF-2020K1A4A7A02095371).

Reference

1. K. Greer, D. Zeller, J. Woroniak, A. Coulter, M. Winchester, M. L. D. Palomares, and D. Pauly, “Global trends in carbon dioxide (CO_2) emissions from fuel combustion in marine fisheries from 1950 to 2016”, *Mar. Policy*, **107**, 103382 (2019).
2. M. Kumar, S. Sundaram, E. Gnansounou, C. Larroche, and I. S. Thakur, “Carbon dioxide capture, storage and production of biofuel and biomaterials by bacteria: A review”, *Bioresour. Technol.*, **247**, 1059 (2018).
3. D. M. D’Alessandro, B. Smit, and J. R. Long, “Carbon dioxide capture: Prospects for new materials”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **49**, 6058 (2010).
4. A. A. Olajire, “CO_2 capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review”, *Energy*, **35**, 2610 (2010).

5. C.-H. Yu, C.-H. Huang, and C.-S. Tan, "A review of CO_2 capture by absorption and adsorption", *Aerosol Air Qual. Res.*, **12**, 745 (2012).
6. Z. Y. Yeo, T. L. Chew, P. W. Zhu, A. R. Mohamed, and S.-P. Chai, "Conventional processes and membrane technology for carbon dioxide removal from natural gas: A review", *J. Nat. Gas Chem.*, **21**, 282 (2012).
7. N. Kosinov, J. Gascon, F. Kapteijn, and E. J. M. Hensen, "Recent developments in zeolite membranes for gas separation", *J. Membr. Sci.*, **499**, 65 (2016).
8. M. Saeed, S. Rafiq, L. H. Bergersen, and L. Deng, "Tailoring of water swollen PVA membrane for hosting carriers in CO_2 facilitated transport membranes", *Sep. Purif. Technol.*, **179**, 550 (2017).
9. R. Khalilpour, K. Mumford, H. Zhai, A. Abbas, G. Stevens, and E. S. Rubin, "Membrane-based carbon capture from flue gas: A review", *J. Clean Prod.*, **103**, 286 (2015).
10. O. d. Q. F. Araújo and J. L. de Medeiros, "Carbon capture and storage technologies: Present scenario and drivers of innovation", *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **17**, 22 (2017).
11. L. M. Robeson, "The upper bound revisited", *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008).
12. M. Waqas Anjum, B. Bueken, D. De Vos, and I. F. J. Vankelecom, "MIL-125(Ti) based mixed matrix membranes for CO_2 separation from CH_4 and N_2", *J. Membr. Sci.*, **502**, 21 (2016).
13. V. Nafisi and M.-B. Hägg, "Development of dual layer of ZIF-8/PEBAX-2533 mixed matrix membrane for CO_2 capture", *J. Membr. Sci.*, **459**, 244 (2014).
14. M. Rezakazemi, A. Ebadi Amooghin, M. M. Montazer-Rahmati, A. F. Ismail, and T. Matsuura, "State-of-the-art membrane based CO_2 separation using mixed matrix membranes (MMMs): An overview on current status and future directions", *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 817 (2014).
15. S. R. Venna and M. A. Carreon, "Metal organic framework membranes for carbon dioxide separation", *Chem. Eng. Sci.*, **124**, 3 (2015).
16. T. Rodenas, I. Luz, G. Prieto, B. Seoane, H. Miro, A. Corma, F. Kapteijn, I. X. F. X. Llabres, and J. Gascon, "Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation", *Nat. Mater.*, **14**, 48 (2015).
17. Z. Hu and D. Zhao, "De facto methodologies toward the synthesis and scale-up production of UiO-66-type metal-organic frameworks and membrane materials", *Dalton Trans.*, **44**, 19018 (2015).
18. S. Edubilli and S. Gumma, "A systematic evaluation of UiO-66 metal organic framework for CO_2/N_2 separation", *Sep. Purif. Technol.*, **224**, 85 (2019).
19. C. Y. Chuah, J. Lee, J. Song, and T. H. Bae, "CO_2/N_2 separation properties of polyimide-based mixed-matrix membranes comprising UiO-66 with various functionalities", *Membranes*, **10**, 154 (2020).
20. M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colon, P. W. Siu, K. A. Scheidt, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, and O. K. Farha, "A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives", *Chem. Commun.*, **49**, 9449 (2013).
21. S. J. Kim, H. Jeon, D. J. Kim, and J. H. Kim, "High-performance polymer membranes with multi-functional amphiphilic micelles for CO_2 capture", *ChemSusChem*, **8**, 3783 (2015).
22. P. Yang, Q. Liu, J. Liu, H. Zhang, Z. Li, R. Li, L. Liu, and J. Wang, "Interfacial growth of a metal-organic framework (UiO-66) on functionalized graphene oxide (GO) as a suitable seawater adsorbent for extraction of uranium(vi)", *J. Mater. Chem. A*, **5**, 17933 (2017).
23. N. U. Kim, B. J. Park, J. H. Lee, and J. H. Kim, "High-performance ultrathin mixed-matrix membranes based on an adhesive PGMA-co-POEM comb-like copolymer for CO_2 capture", *J. Mater. Chem. A*, **7**, 14723 (2019).
24. Y. Cao, H. Zhang, F. Song, T. Huang, J. Ji, Q. Zhong, W. Chu, and Q. Xu, "UiO-66-NH_2/GO composite: Synthesis, characterization and CO_2 adsorption performance", *Materials*, **11**, 589 (2018).
25. M. W. Anjum, F. Vermoortele, A. L. Khan, B. Bueken, D. E. De Vos, and I. F. Vankelecom, "Modulated UiO-66-based mixed-matrix membranes for CO_2 separation", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 25193 (2015).