

## 자유 라디칼 중합법을 활용한 CO<sub>2</sub> 기체분리용 PVA 기반 가지형 공중합체 복합막

박민수\* · 김종학\* · 라즈쿠마 파텔\*\*†

\*연세대학교 화공생명공학과, \*\*연세대학교 언더우드학부 융합과학공학부 에너지환경융합과  
(2021년 8월 17일 접수, 2021년 8월 23일 수정, 2021년 8월 24일 채택)

### PVA-based Graft Copolymer Composite Membrane Synthesized by Free-Radical Polymerization for CO<sub>2</sub> Gas Separation

Min Su Park\*, Jong Hak Kim\*, and Rajkumar Patel\*\*†

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

\*\*Energy and Environmental Science and Engineering (EESE), Integrated Science and Engineering Division (ISED), Underwood International College, Yonsei University, 85 Songdogwahak-ro, Yeonsu-gu, Incheon 21983, South Korea

(Received August 17, 2021, Revised August 23, 2021, Accepted August 24, 2021)

**요약:** 지구 온난화 이슈에서 가장 고질적인 문제 중 하나는 온실가스의 배출이다. 다양한 온실 가스 중 가장 높은 비중을 차지하는 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)는 이를 분리하기 위해 연구자들이 지속적으로 연구를 진행해오고 있다. 이러한 관점에서 본 연구에서는 이산화탄소 기체를 분리하기 위해 poly(vinyl alcohol) (PVA) 기반 공중합체를 제조하여 기체 분리막에 활용했다. 공중합체는 자유 라디칼 중합법을 활용했으며, 결사슬을 위한 단량체로 아크릴산(acrylic acid)를 사용하여 PVA-g-PAA (VAA) 그래프트 공중합체를 제조했다. 본 공중합체를 이산화탄소 기체분리막에 적용한 사례는 최초이며, 폴리설폰 지지체에 복합막 형태로 제조했다. 공중합체 합성 결과는 FT-IR을 통해, 합성한 공중합체 의 거동은 TEM과 DSC, TGA를 통해 분석하였다. AA 그래프팅을 통해 공중합체는 나노 구조를 형성하며, PVA의 결정화도를 급격하게 감소시켜 이산화탄소의 용해도를 증가시켰고, 이는 이산화탄소 기체 분리 성능을 향상시켰다. 이를 통해 이산화탄소 분리막 분야에 용액-확산 및 그래프팅 방법이라는 새로운 접근법을 제시하였다.

**Abstract:** One of the chronic problems in the issue of global warming is the emission of greenhouse gases. Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), which accounts for the highest proportion of various greenhouse gases, has been continuously researched by humans to separate it. From this point of view, a poly(vinyl alcohol) (PVA)-based copolymer with acrylic acid monomer was utilized in a gas separation membrane in this study. We employed a free radical polymerization to fabricate PVA-g-PAA (VAA) graft copolymer. It was utilized in the form of a composite membrane on a polysulfone substrate. The proper amount of acrylic acid reduced the crystallinity of PVA and increased CO<sub>2</sub> solubility in separation membranes. In this perspective, we suggest the novel approach in CO<sub>2</sub> separation membrane area by grafting and solution-diffusion.

**Keywords:** free-radical polymerization; solution-diffusion; gas separation membrane; carbon dioxide

#### 1. 서론

화석연료는 수 세기 동안 인류의 에너지원으로 활용되어 왔다[1-3]. 그러나 화석 연료를 활용할 때 발생하는

온실 기체, 특히 이산화탄소의 발생은 필연적이다[4-6]. 하지만 이산화탄소의 배출은 전 세계적으로 꾸준히 제기되어온 문제며 배출량을 줄이는 문제는 인류에게 당면한 가장 큰 과제 중 하나이다[7-9]. 이산화탄소의 배

†Corresponding author(e-mail: rajkumar@yonsei.ac.kr; http://orcid.org/0000-0002-3820-141X)

출을 줄이기 위해서는 이산화탄소를 별도의 공간에 저장하거나[10] 이산화탄소를 활용해야 하는데[11] 이를 위해서는 연소 기체 혼합물에 있는 이산화탄소를 분리해 내야한다는 문제가 여전히 남아있다. 기체 분리는 원유의 분별 증류 및 흡착 등 산업에서 다양한 방법으로 수행되어 왔는데[12-15], 완전 연소 기체 혼합물로부터 이산화탄소 기체를 분리하는 가장 효율적인 방법 중 하나는 에너지 소모가 거의 없는 기체 분리막을 활용하는 방법이다[16-18].

기체분리막의 소재로 금속 산화물이나 유기물 등 다양한 연구가 진행되어 왔다[19-22]. 특히 고분자는 편리한 가공성과 경제성 등의 장점을 바탕으로 계속 연구되어 왔다[23]. 예를 들어 Wang 팀은 이산화탄소와의 친화성이 있는 polyvinylamine을 활용하여 이산화탄소/질소 기체 분리막을 연구했다[24]. 아민(amine) 작용기는 염기성을 가지므로 이산화탄소 기체와의 상호작용이 있다. 따라서 이산화탄소/질소 기체와의 선택도가 있는 ZIF-8 첨가제를 활용하여 이산화탄소 기체 분리 성능을 증가시키는 연구였다. 다른 연구로는 또 다른 Wang 그룹에서 탄소 물질을 활용하여 올레핀/파라핀 기체 분리막 연구를 진행했다[25]. 이 연구에서는 폴리이미드를 가교하여 탄화(carbonization)을 진행했고, 이 때 생성된 기공을 활용하여 기체 분리 성능을 증가시키는 연구였다.

고분자를 활용한 기체 분리막 분야에서는 주로 분자체(molecular sieve), 용액-확산(solution-diffusion), 촉진 수송(facilitated transport) 등 세 가지 메커니즘이 활용된다. 분자체는 막의 기공 크기에 따라 기체를 분리하는 메커니즘이며[26-28]. 용액-확산 메커니즘은 기체의 고분자 매질에 대한 용해도와 확산도, 두 가지의 변수를 활용한다[16, 29-31]. 용해도는 고분자 매질과 기체 분자의 상호작용에 의해 주로 결정되며, 확산도는 매질 내의 자유부피 또는 다공성 보충재(filler)에 따라 변화한다. 촉진 수송은 목표 기체를 운반하는 기체 운반체를 활용한다[32-34]. 즉, 목표 기체가 고정 운반체를 따라 뛰어서 이동하며, 이는 운반체와 기체가 상호작용이 있기에 가능하다.

본 연구에서는 고분자 기체 분리막의 한 형태로서 다공성 폴리설폰 지지체 위에 선택층을 얇게 코팅하여 복합막을 제조했다. 지지체를 활용한 복합막은 비용이 저렴한 지지체를 활용한다는 경제적인 측면과 높은 기체 투과도를 얻을 수 있다는 성능적 측면을 동시에 얻을 수 있다는 장점이 있다. 선택층으로서 우리는 자유 라

디칼 중합법을 활용하여 PVA-g-PAA (poly(vinyl alcohol)-graft-poly(acrylic acid)) 그래프트 공중합체를 합성했으며 이를 CO<sub>2</sub> 기체분리막으로 응용했다. PVA-g-POEM 공중합체 합성은 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR), 시차 주사 열량 측정법(DSC), 그리고 열 중량 분석법(TGA) 등을 통해 확인했다. 고배율 투과 전자 현미경(HR-TEM) 및 DSC, TGA로 합성한 공중합체 사슬의 거동을 확인했다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 재료 및 시약

PVA 주사슬( $M_w$  85,000-124,000, 99+% hydrolyzed), 아크릴산 단량체(anhydrous, contains 200 ppm MEHQ as inhibitor, 99%), 질산 세륨 암모늄(CAN, ACS reagent,  $\geq 98.5\%$ ) 촉매는 모두 시그마-알드리치 회사에서 구매하였다. 다이메틸 설펝사이드(DMSO), 아세트산 에틸(EtOAc)과 헥세인(n-hexane)은 덕산 회사(한국)에서 구매하였다. 다공성 폴리설폰 지지체는 도레이 회사(한국)에서 공급받아서 사용하였다.

**Table 1.** 본 연구에서 사용한 PVA-g-PAA 그래프트 공중합체 합성에 사용한 물질들의 양

Sample	PVA [g]	Acrylic acid [mL]	Inhibitor Removing	Initiator [g]
VAA(L)		8	X	
VAA(M)	6	18	X	0.25 g CAN
VAA(H)		18	O	

### 2.2. PVA-g-PAA 그래프트 공중합체의 합성

PVA-g-PAA 그래프트 공중합체는 자유 라디칼 합성법을 활용하여 합성했다. 먼저, 3 g의 PVA를 둥근 플라스크에 넣은 뒤 60°C에서 95 mL DMSO에 용해시켰다. 이와 동시에 0.25 g의 CAN을 5 mL DMSO에 용해시키면서 아크릴산에 함유되어 있는 MEHQ를 저해제 제거 컬럼을 통과시켰다. PVA의 균일한 용해를 확인한 후, 표 1에 표현한 만큼의 아크릴산을 PVA 용액에 넣었다. 그 후, PVA/아크릴산 용액을 고무 마개로 막은 후 질소로 퍼징을 진행했다. 질소 퍼징과 동시에 CAN 용액을 주사기로 투입했다. 그리고 그 용액을 60°C에서 20시간동안 반응을 진행했다. 반응 후 용액을 아세트산 에틸/헥세인 1:1 부피 혼합 비용매로 침전 및 세척 과정

을 거쳤다. 결과 고분자를 50°C에서 밤새 건조시켰다. 합성한 공중합체를 아크릴산 함유량에 따라 VAA(L), VAA(M), VAA(H)로 나타냈다.

### 2.3. CO<sub>2</sub> 기체 분리 복합막의 제조

다공성 폴리실론 지지체는 먼저 에탄올로 세척하며 산소-플라즈마 처리를 진행한다. 그 후 PTMSP (poly(1-(trimethylsilyl)-1-propyne)) 거터층을 1.5 wt.% 사이클로헥세인 용액으로 용해시킨다. 0.15 g의 VAA 공중합체를 60°C에서 6 mL의 에탄올/물 1:1 혼합 용매에 용해시킨다. 균일한 용해를 위해 부유물이 없는 상태를 확인한 후, 세척 및 플라즈마 처리를 한 지지체 위에 코팅을 진행한다. 거터층 및 공중합체 용액 모두 RK coater의 green bar (목표 용매 두께 24 μm)를 통해 코팅을 진행하며, 밤새 건조한다.

### 2.4. 분석

합성한 PVA-g-VAA 그래프트 공중합체의 작용기는 FT-IR 스펙트럼(Spectrum 100, PerkinElmer, USA) 4000-500 cm<sup>-1</sup> 파수 범위를 통해 확인했다. 공중합체의 열적 특성은 DSC 및 TGA 그래프를 통해 확인했으며, 고분자 사슬의 거동은 TEM (JEM-F200, JEOL, Japan) 사진을 통해 분석했다. 합성한 고분자를 다공성 폴리실론 지지체 위에 코팅할 때 RK coater (Model 101, Control RK Print-Coat Instruments Ltd., UK)를 사용했다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. PVA-g-PAA 그래프트 공중합체의 합성 및 거동

PVA-g-PAA 그래프트 공중합체(VAA)의 합성 과정을 Fig. 1에 나타냈다. 본 연구에서 PVA를 기체분리막 주사슬로 선정했다. PVA는 하이드록실 작용기(-OH)를 가지고 있는데, 이는 친환경 용매인 물에 대한 높은 용해도를 보이는 이유이며 이와 동시에 이산화탄소에 대한 높은 용해도를 가진다. 따라서 용액-확산 모델에서 친환경 CO<sub>2</sub> 기체분리막 매질로 적절하다고 판단되었다. 본 연구에서 결사슬로 이용하는 아크릴산 역시 친수성 결사슬로 물에 대한 용해도가 높다. 따라서 적절한 비율의 단량체를 이용하여 그래프트 공중합체로 합성했을 때 PVA가 가진 특유의 결정화도를 낮추는 동시에 친수성을 유지하여 분리막 내 이산화탄소의 용해도를 증가시킬 것으로 기대했다.

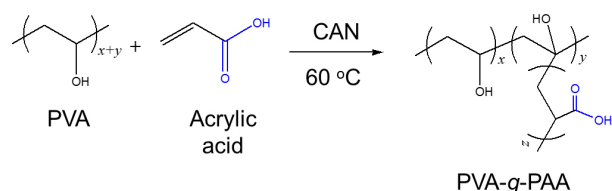


Fig. 1. 자유 라디칼 중합법을 활용한 PVA-g-PAA 그래프트 공중합체의 합성 경로를 나타낸 그림.

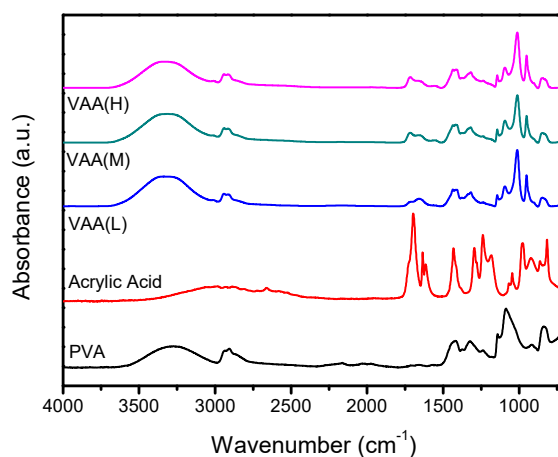
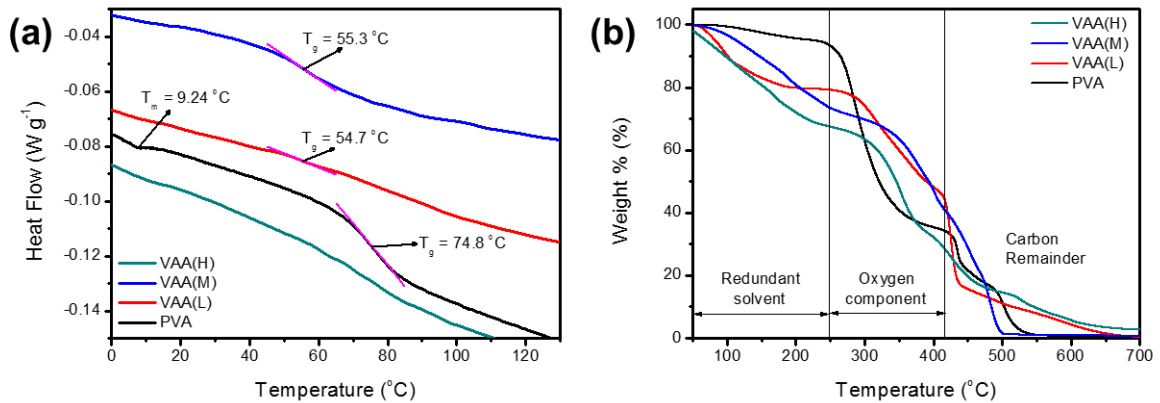


Fig. 2. PVA, 아크릴산 및 PVA-g-PAA 그래프트 공중합체의 FT-IR 스펙트럼.

먼저, VAA 공중합체의 중합을 PVA 주사슬, 아크릴산 단량체와 VAA 공중합체의 FT-IR 스펙트럼으로 확인했다. PVA의 주요 특징 밴드인 하이드록실 작용기가 3273 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었다. 아크릴산 결사슬이 PVA 주사슬에 결합한 후 이 밴드는 3340 cm<sup>-1</sup>로 +7 cm<sup>-1</sup>만큼 변화했다. 이러한 밴드 변화는 결사슬이 주사슬에 결합하여 생기는 입체 효과에 의해 주사슬의 움직임이 제한되어 발생하였다. VAA 공중합체 밴드 내에서 아크릴산의 특징적인 작용기인 C=O 이중결합 밴드 역시 1697 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었다. 추가적으로 C=C 이중결합 밴드인 1625 cm<sup>-1</sup>가 VAA 공중합체에서 사라졌음을 확인했는데, 이는 공중합체 합성 후 세척 과정에서 단량체를 완전히 제거했음을 의미한다. 따라서 자유 라디칼 합성을 통한 PVA-g-PAA 그래프트 공중합체의 중합이 성공적이었음을 알 수 있었다.

합성한 VAA 공중합체의 열적 성질을 DSC 곡선을 통해 확인했다[Fig. 3(a)]. 단일 PVA는 확실한 유리 전이온도( $T_g = 74.8^\circ\text{C}$ ) 및 녹는점( $T_m = 9.2^\circ\text{C}$ )이 존재했다. 이는 아크릴산과 함께 합성되었을 때 변화되었다.

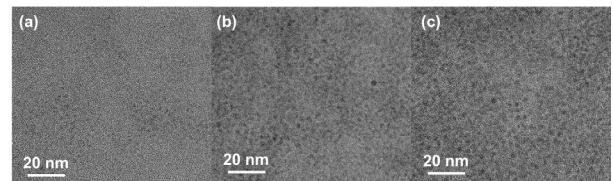


**Fig. 3.** PVA와 합성한 PVA-g-PAA 그래프트 공중합체의 (a) DSC 및 (b) TGA 곡선.

$T_m$ 은 완전히 사라졌으며,  $T_g$ 는 더 낮은 온도인 54.7와 55.3°C로 각각 변화하였다. 이것은 PVA의 감소된 결정화도를 통해 나타나는 VAA 공중합체의 중합의 확실한 증거이다. 추가적인 열적 성질을 TGA 곡선을 통해 확인했다. 250°C 이하의 첫 번째 영역은 합성 후 남은 비용매의 탈착을 보여주며, 250°C와 410°C 사이의 두 번째 영역은 대부분의 산소 성분이 소멸되는 영역이다. 최종적으로 나머지 탄소가 410°C 이후의 마지막 영역에서 연소된다. 그래프트 공중합체로 중합이 된 경우, TGA 곡선의 기울기가 두 번째 영역에서 감소하게 되며, 두 번째/세 번째 영역의 경계선이 희미해진다. 이것은 PVA 주사슬이 자유 라디칼 합성을 통해 공중합체로 중합되며 이에 따라 생기는 특성이다. 따라서 우리는 VAA의 중합이 성공적이라고 유추할 수 있었다.

공중합체 사슬의 거동 및 나노 구조를 TEM 사진을 통해 확인했다(Fig. 4). 사진에서 확인할 수 있듯이 VAA 공중합체는 상 분리 현상을 보이며, 이 현상은 아크릴산 함유량이 높을수록 더욱 강화된다(Fig. 4). 수 nm 크기의 검은 점들은 아크릴산 영역을 나타내며, 밝은 영역은 PVA 영역을 나타낸다. 이는 아크릴산의 함유량이 높으면 아크릴산 사슬이 구조를 형성함을 알려주며, 기체분리막으로 제조 시 구조를 형성한 부분은 기체의 투과를 방해하는 장애물로 작용한다. 따라서 아크릴산 함유량이 높을수록 기체의 투과도가 떨어질 것임을 예상할 수 있었다.

공중합체 내 아크릴산 단량체의 함유량에 따른 기체 분리막 성능을 Fig. 5 및 Table 2에 나타냈다. 질소 기체는 용해도가 거의 없는 기체이기 때문에 기체 분리막 성능으로서 확산도를 나타낸다. 따라서 우리는 이산화



**Fig. 4.** (a) VAA(L), (b) VAA(M), (c) VAA(H) 공중합체의 TEM 사진.

탄소 및 일산화탄소 기체의 투과도와 질소의 투과도 차이를 통해 분리막 선택층에 대한 이산화탄소 및 일산화탄소 기체의 용해도를 유추할 수 있었다. 기체 차단막으로 알려진 PVA 분리막은 어떤 기체 투과 성능도 나타나지 않았다. 반면 VAA(L) 분리막의 경우, CO<sub>2</sub> 기체 투과도 122 GPU에 13.0의 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 기체 분리 선택도 및 12.2의 CO<sub>2</sub>/CO 기체 분리 성능을 나타냈다. 소량의 아크릴산 단량체가 결합했을 때 DSC 곡선에서도 볼 수 있듯 PVA의 결정화도가 급격하게 감소되었다. 따라서 이산화탄소와 상호작용할 수 있는 하이드록실기가 급격하게 증가하게 되었고, 결과적으로 이산화탄소 기체의 용해도가 급격하게 증가하는 요인이 되었다. 하지만 결과적으로 아크릴산은 산성 단량체이며, 이산화탄소의 용해도를 감소시키게 된다. 이에 따라 더 많은 아크릴산이 결합한 VAA(M)과 VAA(H) 분리막의 경우 이산화탄소 기체의 투과도가 다른 기체의 감소량에 비해 더욱 급격하게 감소했다. 이와 동시에 질소 기체와 일산화탄소 기체 투과도 역시 감소했는데, 이는 TEM 사진에서도 확인할 수 있듯이 아크릴산 나노구조가 결정 영역을 형성하여 기체의 투과 경로를 방해하기 때문이다.

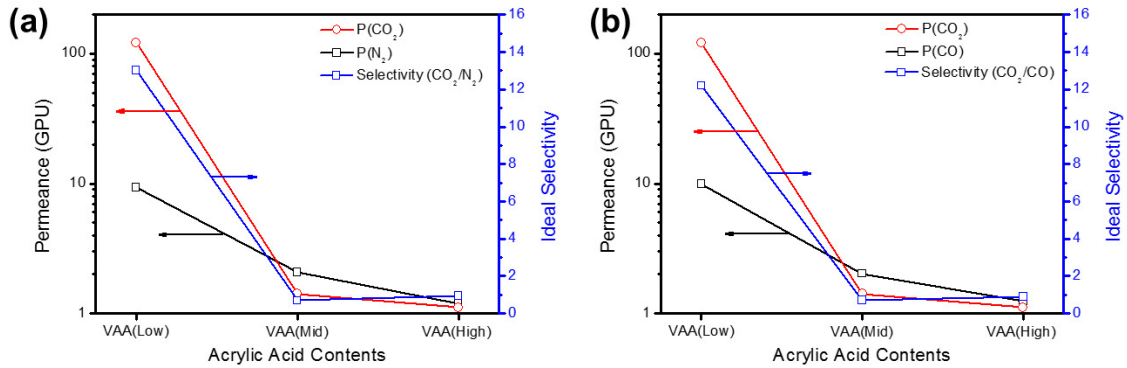


Fig. 5. 제조한 고분자 기체 분리 복합막의 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>/CO 기체 분리 성능을 나타낸 그래프.

Table 2. 제조한 복합막의 CO<sub>2</sub>, CO 그리고 N<sub>2</sub> 기체의 투과도 및 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CO 기체 선택도를 나타낸 기체 분리 성능

	P(N <sub>2</sub> ) [GPU]	P(CO <sub>2</sub> ) [GPU]	P(CO) [GPU]	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /CO)
PVA	Not detected				
VAA(Low)	9.39	122	10.0	13.0	12.2
VAA(Mid)	2.07	1.41	2.02	0.681	0.698
VAA(High)	1.18	1.11	1.24	0.941	0.895

4. 결론

본 연구에서는 자유 라디칼 합성법을 활용하여 PVA-g-PAA 그래프트 공중합체를 제조했고, 이를 통해 이산화탄소 기체 분리 복합막을 제조하였다. 주사슬인 PVA는 하이드록실 작용기를 가지므로 물을 용매로 사용하는 친수성 물질이며, 결사슬 단량체인 아크릴산 역시도 카르복실기를 가진 친수성 물질이라 선택하게 되었다. PVA는 좋은 이산화탄소 용해도를 가지고 있으나 수소결합을 통해 높은 결정화도를 가지고 있다. 이를 소량의 아크릴산 결사슬을 활용하여 결정화도를 대폭 저하시켰고, 하이드록실 작용기가 이산화탄소와 작용할 수 있는 공간을 제공했다. 이에 따라 용액-확산 모델에 따라 이산화탄소의 투과도가 122 GPU로 대폭 상승하며 동시에 이산화탄소/질소 및 이산화탄소/일산화탄소 선택도 역시 각각 13.0, 12.2로 높은 선택도를 가지게 되었다. 하지만 아크릴산 결사슬은 물에서 이온화하여 산성이 되므로 과량으로 결합하게 되면 이산화탄소의 용해도를 떨어뜨리게 된다. 따라서 낮은 비율의 아크릴

산으로 높은 효율을 가지는 친환경 이산화탄소 기체 분리막을 제조할 수 있었다.

Reference

1. C. Mitchell, "THE ENGLAND AND WALES NON-FOSSIL FUEL OBLIGATION: History and Lessons", *Annu. Rev. Energ. Environ.* **25**, 285 (2000).
2. M. Wik and I. Renberg, "Environmental records of carbonaceous fly-ash particles from fossil-fuel combustion", *J. Paleolimn.* **15**, 193 (1996).
3. K.-H. Erb, S. Gingrich, F. Krausmann and H. Haberl, "Industrialization, Fossil Fuels, and the Transformation of Land Use", *J. Ind. Ecol.* **12**, 686 (2008).
4. R. J. Andres, D. J. Fielding, G. Marland, T. A. Boden, N. Kumar and A. T. Kearney, "Carbon dioxide emissions from fossil-fuel use, 1751-1950", *Tellus B*, **51**, 759 (1999).
5. R. Heede, "Tracing anthropogenic carbon dioxide and methane emissions to fossil fuel and cement producers, 1854-2010", *Clim. Change*, **122**, 229 (2014).
6. N. Apergis and J. E. Payne, "Renewable energy, output, CO2 emissions, and fossil fuel prices in Central America: Evidence from a nonlinear panel smooth transition vector error correction model", *Energy Econ.* **42**, 226 (2014).
7. S. C. Moser, "Communicating climate change: his-

- tory, challenges, process and future directions”, *WIREs Clim. Change*, **1**, 31 (2010).
- W. P. Nel and C. J. Cooper, “Implications of fossil fuel constraints on economic growth and global warming”, *Energy Policy*, **37**, 166 (2009).
  - M. Lazarus and H. van Asselt, “Fossil fuel supply and climate policy: exploring the road less taken”, *Clim. Change*, **150**, 1 (2018).
  - K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae and J. R. Long, “Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks”, *Chem. Rev.* **112**, 724 (2012).
  - M. D. Burkart, N. Hazari, C. L. Tway and E. L. Zeitler, “Opportunities and Challenges for Catalysis in Carbon Dioxide Utilization”, *ACS Catal.* **9**, 7937 (2019).
  - P. Pullumbi, F. Brandani and S. Brandani, “Gas separation by adsorption: technological drivers and opportunities for improvement”, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **24**, 131 (2019).
  - P. Li and F. Handan Tezel, “Adsorption separation of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases by  $\beta$ -zeolite”, *Micropor. Mesopor. Mat.* **98**, 94 (2007).
  - M. C. García-Payo, C. A. Rivier, I. W. Marison and U. von Stockar, “Separation of binary mixtures by thermostatic sweeping gas membrane distillation: II. Experimental results with aqueous formic acid solutions”, *J. Membr. Sci.* **198**, 197 (2002).
  - C. A. Rivier, M. C. García-Payo, I. W. Marison and U. von Stockar, “Separation of binary mixtures by thermostatic sweeping gas membrane distillation: I. Theory and simulations”, *J. Membr. Sci.* **201**, 1 (2002).
  - D. F. Sanders, Z. P. Smith, R. Guo, L. M. Robeson, J. E. McGrath, D. R. Paul and B. D. Freeman, “Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review”, *Polymer*, **54**, 4729 (2013).
  - H. A. Mannan, H. Mukhtar, T. Murugesan, R. Nasir, D. F. Mohshim and A. Mushtaq, “Recent Applications of Polymer Blends in Gas Separation Membranes”, *Chem. Eng. Technol.* **36**, 1838 (2013).
  - T.-H. Bae, J. S. Lee, W. Qiu, W. J. Koros, C. W. Jones and S. Nair, “A High-Performance Gas-Separation Membrane Containing Submicrometer-Sized Metal–Organic Framework Crystals”, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **49**, 9863 (2010).
  - D. De Meis, M. Richetta and E. Serra, “Microporous Inorganic Membranes for Gas Separation and Purification”, *Interceram-Int. Ceram. Rev.* **67**, 16 (2018).
  - H. Cong, M. Radosz, B. F. Towler and Y. Shen, “Polymer–inorganic nanocomposite membranes for gas separation”, *Sep. Purif. Techn.* **55**, 281 (2007).
  - A. B. Shelekhin, E. J. Grosogeat and S.-T. Hwang, “Gas separation properties of a new polymer/inorganic composite membrane”, *J. Membr. Sci.* **66**, 129 (1992).
  - P. S. Goh, A. F. Ismail, S. M. Sanip, B. C. Ng and M. Aziz, “Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation”, *Sep. Purif. Techn.* **81**, 243 (2011).
  - S. Tul Muntha, A. Kausar and M. Siddiq, “Progress in Applications of Polymer-Based Membranes in Gas Separation Technology”, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **55**, 1282 (2016).
  - Y. Wang, J. Wang, X. Zhang, J. Li and L. Li, “Polyvinylamine/ZIF-8-decorated metakaolin composite membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation”, *Sep. Purif. Techn.* **270**, 118800 (2021).
  - Q. Wang, F. Huang, C. J. Cornelius and Y. Fan, “Carbon molecular sieve membranes derived from crosslinkable polyimides for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> separations”, *J. Membr. Sci.* **621**, 118785 (2021).
  - W. Jiao, Y. Ban, Z. Shi, X. Jiang, Y. Li and W. Yang, “Gas separation performance of supported carbon molecular sieve membranes based on soluble polybenzimidazole”, *J. Membr. Sci.* **533**, 1 (2017).
  - X. Li, K. Li, S. Tao, H. Ma, R. Xu, B. Wang, P. Wang and Z. Tian, “Ionothermal synthesis of LTA-type aluminophosphate molecular sieve membranes with gas separation performance”, *Micropor. Mesopor. Mat.* **228**, 45 (2016).

28. W. Guo, S. M. Mahurin, S. Wang, H. M. Meyer, H. Luo, X. Hu, D.-e. Jiang and S. Dai, "Ion-gated carbon molecular sieve gas separation membranes", *J. Membr. Sci.* **604**, 118013 (2020).
29. D. E. Gottschlich, D. L. Roberts and J. D. Way, "A theoretical comparison of facilitated transport and solution-diffusion membrane modules for gas separation", *Gas Sep. Purif.* **2**, 65 (1988).
30. A. I. Akhmetshina, N. R. Yanbikov, A. A. Atlaskin, M. M. Trubyanov, A. Mechergui, K. V. Otvagina, E. N. Razov, A. E. Mochalova and I. V. Vorotyntsev, "Acidic Gases Separation from Gas Mixtures on the Supported Ionic Liquid Membranes Providing the Facilitated and Solution-Diffusion Transport Mechanisms", *Membranes*, **9**, 9 (2019).
31. R. Bounaceur, E. Berger, M. Pfister, A. A. Ramirez Santos and E. Favre, "Rigorous variable permeability modelling and process simulation for the design of polymeric membrane gas separation units: MEMSIC simulation tool", *J. Membr. Sci.* **523**, 77 (2017).
32. M. Washim Uddin and M. -B. Hägg, "Effect of monoethylene glycol and triethylene glycol contamination on CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation of a facilitated transport membrane for natural gas sweetening", *J. Membr. Sci.* **423-424**, 150 (2012).
33. H. Zhou, J. Xie and S. Ban, "Insights into the ultrahigh gas separation efficiency of Lithium doped carbon nanotube membrane using carrier-facilitated transport mechanism", *J. Membr. Sci.* **493**, 599 (2015).
34. D. Wu, C. Sun, P. K. Dutta and W. S. Winston Ho, "SO<sub>2</sub> interference on separation performance of amine-containing facilitated transport membranes for CO<sub>2</sub> capture from flue gas", *J. Membr. Sci.* **534**, 33 (2017).