

이산화탄소 분리를 위한 이온성 액체 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate/ Al_2O_3 복합체 분리막

윤기완·강상욱[†]

상명대학교 자연과학대학 화학과
(2017년 5월 19일 접수, 2017년 6월 19일 수정, 2017년 6월 20일 채택)

1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate/ Al_2O_3 Composite Membrane for CO_2 Separation

Ki Wan Yoon and Sang Wook Kang[†]

Department of Chemistry, Sangmyung University, Seoul 03016, Republic of Korea
(Received May 19, 2017, Revised June 19, 2017, Accepted June 20, 2017)

요약: 이산화탄소 분리를 위해 이온성 액체/금속 산화물 복합막이 제조되었으며, 이온성 액체로서 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$)와 금속산화물로서 Al_2O_3 가 사용되었다. 13 nm의 Al_2O_3 가 이온성 액체 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ 에 도입되었을 때, 복합체 분리막의 성능은 CO_2/N_2 선택도 30.5과 CO_2 투과도 45.7 GPU로 관찰되었다. neat $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ 분리막의 성능(CO_2/N_2 선택도 5와 CO_2 투과도 17 GPU)에 비해서 성능이 증가한 이유는 Al_2O_3 의 옥사이드 층과 이온성 액체 내 자유로운 이온농도의 상승으로 인해 CO_2 용해도가 상승한 것으로 확인되었다. 특히 Al_2O_3 나노입자는 질소 기체에 대해서 장애물로서 작용함으로써 질소기체의 투과도가 감소하여 결과적으로 이산화탄소 분리 성능은 급격히 증가하였다.

Abstract: 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$) and Al_2O_3 as metal oxide for preparation of composite membrane were utilized for the CO_2 separation. When 13 nm Al_2O_3 nanoparticles were incorporated into ionic liquid $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$, the separation performance for composite membrane showed the selectivity (CO_2/N_2) of 30.5 and CO_2 permeance of 45.7 GPU. The enhanced separation performance was attributable to the increased CO_2 solubility by both oxide layer of Al_2O_3 and abundant free ions of ionic liquid. In particular, Al_2O_3 nanoparticles acted as obstacles to nitrogen gas, resulting in the decrease of permeability of nitrogen gas. As a result, the carbon dioxide separation performance could be enhanced.

Keywords: CO_2 , membrane, ionic liquid, solubility, Al_2O_3

1. 서론

현재 전 세계의 온난화를 일으키는 온실 효과는 연소 엔진이나 공장 등의 화석 연소 사용으로 인해 발생하는 이산화탄소 배출과 큰 연관이 있는 것으로 알려져 있다 [1]. 1960년부터 2010년까지 대기 중 이산화탄소 농도는 꾸준히 증가해 310에서 390 ppm 수준까지 증가하였다 [2]. 이렇듯 증가한 대기 중 이산화탄소 수치는 홍수, 허리케인, 가뭄과 대량의 빙하가 녹는 등 자연 재해의 강도와 발생회수를 증가시키는 결과를 초래하였다

[3]. 대기 중 이산화탄소를 포집하는 방법은 대기의 탄소 순환을 완성시키는 새로운 방법이다. 하지만 배출 가스에서 이산화탄소를 포집하는 방법과 비교해 대기 중에서 이산화탄소를 포집하는 방법은 높은 thermodynamic barrier 때문에 효과적인 방법이 아닌 것으로 알려져 있다 [4]. 일반적으로 이산화탄소 포집을 위해 흡착, 흡수, 극저온 냉각법, 분리막을 통한 분리 등이 사용되고 있다 [5-11]. 최근에는 이온성 액체(ILs)를 사용한 분리막이 기존의 이산화탄소 흡착 및 저장을 대체할 새로운 방법으로 대두되었다. 이온성 액체는 화학의

[†]Corresponding author(e-mail: swkang@smu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-7211-4064>)

여러 분야에 적용가능한 용매로 사용되고 있는데, 낮은 용융점과 휘발성, 열적 안정성, 비발화성, 높은 이온 전도도 등 독특한 복합적 특성을 가지고 있다[12-15]. 이러한 특성들 외에도 이온성 액체는 뛰어난 CO_2 용해성, 메테인, 질소 등과 연관된 선택성 때문에, 이온성 액체는 CO_2 분리를 위한 대안으로 높은 가능성이 제시되었다[16]. 특히 Brennecke와 연구팀들은 다양한 방면에서 사용되는 이온성 액체를 사용하여 CO_2 용해도를 연구하고, 음이온이 CO_2 용해도에 결정적인 역할을 한다고 보고하였다[17-19]. Ether, hydroxyl, amine, nitrile 등의 다양한 작용기를 가지는 이온성 액체의 기체 용해도 특성이 여러 저자들에 의해 광범위하게 조사되었는데, 가장 최근에는 acetate, amino acid, imidazolium, pyrrolide 등의 염기성 음이온을 가지는 특정 이온성 액체의 연구에 초점이 맞춰져 있다[20-21]. 예를 들어, 원종옥 교수 연구팀은 이온성 액체를 이용하여 훌륭한 CO_2/CH_4 분리 성능을 보이는 Nafion 복합막을 개발하였다. 이때 [hmim][BF_4]와 [hmim][PF_6]를 첨가한 Nafion 복합막은 CO_2/CH_4 에 대해 26의 이상선택도를 보였다[22]. 이러한 결과는 이온성 액체의 존재 하에 Nafion의 microdomain의 변화로 인해 이온성 액체가 CO_2 분리를 위한 촉진작용을 한 결과로 보고되었다. 또한 Kuan 연구팀은 carboxylate 기반 이온성 액체를 첨가한 supported ionic liquid membranes (SILMs)를 제작해 CO_2 와 SO_2 기체의 촉진에 대해 보고하였다[23]. Dicarboxylate 기반 이온성 액체의 음이온이 완전히 deproton 되었을 때, 이것은 선택적인 CO_2 분리를 위한 효과적인 운반체로 작용하는 것으로 밝혀졌다. 그 결과 triethylbutylammonium malonate ($[\text{N}_{2224}]_2[\text{malonate}]$)와 triethylbutylammonium maleate ($[\text{N}_{2224}]_2[\text{maleate}]$) 속에서 CO_2 투과도는 2147-2480 barrers 사이로 나타났으며, CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 투과선택도는 각각 178-265와 98-221의 결과가 보고되었다[23]. 그리고 최근의 연구결과에 의하면 나노금속 산화물이 이온성 액체에 도입되었을 때, 나노 금속 산화물이 분산된 이온성 액체를 기반으로 한 이산화탄소 분리막은 급격히 증가한 CO_2 투과도와 CO_2/N_2 선택성을 보였다. 우리 연구팀은 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-/\text{AgO}$ 복합막이 CO_2/N_2 선택도 28.2와 CO_2 투과도 14.1의 분리 성능을 보이는 것을 발표했는데, 이것은 순수 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ 막이 CO_2/N_2 선택도 8.8와 CO_2 투과도 5.3의 수치를 보이는 것에 비교해 크게 증가한 수치였다[24]. AgO 입자 표면과 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ 사이의 강한 상호

작용이 발생할 때, AgO 입자는 나노입자로 분산되었다. 결과적으로 분산된 AgO 의 옥사이드 층과 이온성 액체의 자유로운 이온들은 CO_2 용해도를 높이는 것으로 확인되었다. 이러한 관점에서, 우리 연구팀은 CO_2 용해도를 높일 수 있는 다른 나노 산화물을 연구하였다. 이번 논문에서는 CO_2 용해도를 높이기 위한 나노 금속 산화물로서 Al_2O_3 입자를 선택하였고, 이온성 액체에 첨가된 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합막을 제조하여 연구하였다. 분리막 내에서 잘 분산된 Al_2O_3 나노입자는 Al_2O_3 로부터 생성된 옥사이드 층 때문에 CO_2 분자와 강한 친화성을 가지기 때문에 분산된 Al_2O_3 표면이 CO_2 용해도를 높이는데 중요한 역할을 할 것으로 기대하였다. 또한 이온성 액체인 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ 에 Al_2O_3 이 첨가되었을 때, 자유로운 이온도 CO_2 분자의 용해도를 증가시켜 결과적으로는 CO_2 의 분리막 내 수송을 증가시킬 것이라고 기대되었다.

2. 실험방법

2.1. 재료 및 시약

실험에 사용한 시약은 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$)이고, Merck KGaA (Darmstadt, Germany)에서 구입하였고, Aluminum oxide (Al_2O_3 , 13 nm particle size, 99.8%)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 복합 분리막을 만들기 위한 지지체로는 polysulfone (Toray Chemical Korea Inc., 두께 = 약 42 μm) 지지체를 사용하였고, 구입한 시약들은 모두 별도의 정제 과정 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 분리막 제조

Al_2O_3 나노입자의 분산을 위하여 Al_2O_3 분말이 에탄올에 첨가되었고, sonicator (SONIFIER 450, BRANSON)을 통해 10분 이상 분산작업을 진행하였다. 다음 과정으로 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ 에 혼합되었다. 이 혼합 용액을 하루 동안 열을 가해 남아있는 에탄올을 제거했으며, 에탄올이 제거된 혼합 용액은 RK Control Coater (Model K202, Control Coater RK Print-Coat Instrument Ltd, UK)를 통해 polysulfone 지지체 위에 코팅하여 제조되었고, 완성된 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합막은 즉시 기체 투과 실험에 사용되었다.

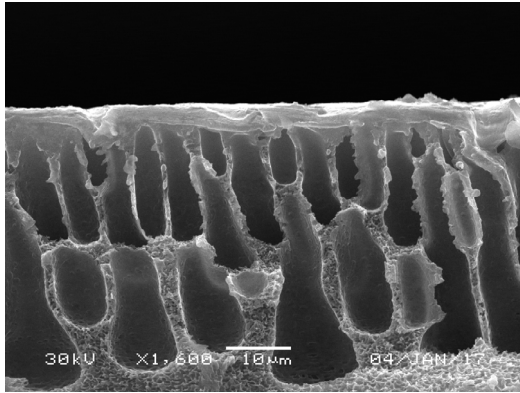


Fig. 1. SEM image of $\text{BMIM}^+\text{BF}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite membrane coated on polysulfone support.

2.3. 기체 투과 실험

CO_2 와 N_2 기체의 투과도는 bubble flow meter를 이용하여 측정하였고, 혼합 가스의 유량은 mass flow controller (MFC)를 통해 조절하였다. 가스 투과도는 GPU 단위를 통해 나타내었고, 1 GPU는 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$ 이다. 기체투과실험은 예전 연구에서 측정했던 방식으로 측정되었다[25].

2.4. 특성 분석

$\text{BMIM}^+\text{BF}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합막의 특성을 확인하기 위해 다양한 분석이 진행되었다. 선택층의 두께는 scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-5600LV)로 측정되었다. BMIM^+BF_4 내의 Al_2O_3 의 분산도와 크기는 가속전압 200 kV로 운용되는 transmission electron microscopy (TEM, JEOL JEM-2010)으로 측정되었다. Raman 측정은 LabRam ARAMIS spectrometer (785 nm line of diode laser)로 진행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Scanning electron microscopy (SEM) 분석

$\text{BMIM}^+\text{BF}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분리막을 통한 기체 투과 성능을 알아보기 위해 혼합 용액을 polysulfone 지지체 위에 코팅하는 방식으로 분리막을 제작하였다. Fig. 1은 scanning electron microscopy (SEM)으로 측정된 복합막의 단면과 두께를 보여준다. polysulfone 지지체는 손가락 모양의 구조를 가지며, 코팅막의 두께는 약 $6 \mu\text{m}$ 로 관찰되었으며 polysulfone 지지체 위에 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 층이 잘 코팅되어 있는 것으로 확인되었다.

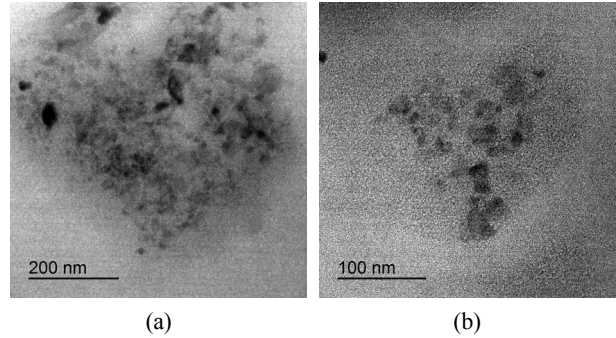


Fig. 2. TEM images of Al_2O_3 nanoparticles in BMIM^+BF_4 .

3.2. Al_2O_3 나노입자의 Transmission electron microscopy (TEM) 이미지

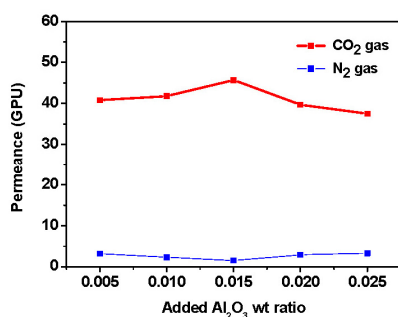
BMIM^+BF_4 내의 Al_2O_3 나노입자의 분산도와 크기가 TEM을 통해 관찰되었다. Fig. 2 (a)와 (b)는 대부분의 Al_2O_3 나노입자가 BMIM^+BF_4 내에서 충분히 분산되어 있는 것을 보여준다. 분산된 입자의 크기는 약 10-20 nm인 것으로 관찰되었으며, $\text{BMIM}^+\text{BF}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합막에서 Al_2O_3 나노입자가 CO_2 기체의 용해도를 증가시켜 주는 역할을 할 것으로 예상하였다.

3.3. CO_2 와 N_2 기체에 대한 분리막의 성능

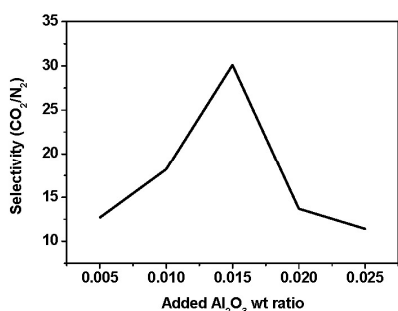
기체 분리 성능을 측정하기 위해, Al_2O_3 나노입자가 BMIM^+BF_4 내에 분산된 복합막이 CO_2 기체와 N_2 기체 투과 실험에 사용되었다. 이번 실험은 Al_2O_3 의 무게 비율을 높여가며 실온에서 실험되었다. 측정은 3번 이상 반복했으며, CO_2 와 N_2 기체 투과도는 Fig. 3(a)에 나타났다. Al_2O_3 의 비율을 점차적으로 높였을 때, CO_2 투과도는 0.015 무게 비율까지 급격히 증가한 반면에 0.02 무게 비율 이상일 때, CO_2 투과도는 점차 낮아지는 경향을 보였다. 이러한 결과는 분산된 Al_2O_3 의 옥사이드 층과 CO_2 분자와의 상호작용에 기인한 것으로 판단되었다. 0.015 무게 비율까지는 분산된 Al_2O_3 의 옥사이드 층이 CO_2 의 용해도를 증가시켰으며 BMIM^+BF_4 의 자유로운 이온이 CO_2 용해도를 동반 상승시켜, 결과적으로는 CO_2 분자의 수송을 높여주었다. 상당한 양의 Al_2O_3 이 BMIM^+BF_4 에 첨가되었을 때, 분산되었던 Al_2O_3 입자는 서로 결합하여 큰 덩어리를 이뤄 CO_2 의 용해도가 낮아진 것으로 생각되었으며, 비슷한 경향이 기존 연구에서도 확인되었다[24-25]. 하지만, N_2 기체에 대한 투과도는 Al_2O_3 입자가 N_2 분자의 수송에 장애물

Table 1. Single Gas Permeance and Selectivity of Neat $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ and 1/0.015 Weight Ratio of $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ Composite Membranes

	CO_2 permeance (GPU)	N_2 permeance (GPU)	CO_2/N_2 selectivity
Neat $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$	17	3.4	5.0
$\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-/\text{Al}_2\text{O}_3$	45.7	1.5	30.5



(a)

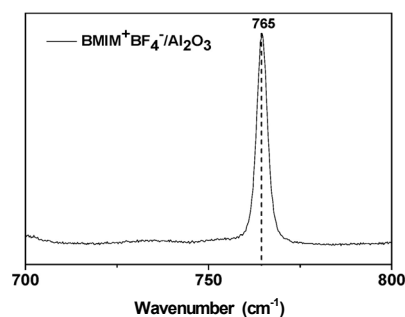


(b)

Fig. 3. Separation performance of $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite membrane : (a) gas permeance and (b) ideal selectivity (CO_2/N_2).

로 작용하여 약 1.5-3 GPU로 일정하게 유지되었으나, 0.015 이후에 약간의 N_2 투과도 증가는 응집된 입자들과 이온성 액체 사이에서 발생한 defect로 인해 나타난 결과로 생각되었다. 결과적으로, 1/0.015 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합막의 CO_2 와 N_2 기체에 대한 이상 선택도는 Fig. 3(b)에서 나타낸 것과 같이 30.5이었다.

Table 1은 순수 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ 와 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 대한 CO_2 , N_2 투과도 그리고 CO_2/N_2 선택도를 보여준다. 이전의 연구는 순수 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ 에 대한 CO_2/N_2 선택도 5와 CO_2 투과도 17 GPU를 보여주었다. $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ 에 Al_2O_3 이 첨가되었을 때, CO_2 투과도는 17에서 45.7로 증가하였고 CO_2/N_2 선택도는 5.0에서 30.5로 각각 증가하였다. 이러한 결과는 옥사이드 층 때문에 Al_2O_3 입자가 N_2 분자보다 CO_2 분자의 용해도를 증가시키는데 도

**Fig. 4.** FT-Raman spectra of $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite.

움을 준다는 것을 보여주었다.

3.4. FT-Raman 분석

$\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합체 내에서의 상호작용을 확인하기 위해 FT-Raman을 이용해 BF_4^- 의 거동을 확인하였다. BF_4^- 의 free ions, ion pairs, ion aggregates에 해당하는 stretching band는 각각 765, 770, 774 cm^{-1} 에서 확인되는 것으로 알려져 있다[24]. Fig. 4는 1/0.015 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 BF_4^- stretching band를 보여준다. 이전의 연구는 순수 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ 의 raman spectra가 ionic aggregates와 ion pairs 사이 영역에서 확인되는 반면에[24], Al_2O_3 이 첨가되었을 때는 BF_4^- peak가 free ions 영역의 낮은 파수로 상당히 이동하는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 BMIM^+ 와 짝이온인 BF_4^- 의 약해진 상호작용에 의한 것으로 설명된다. 잘 분산된 Al_2O_3 나노입자와 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ 의 상호작용 때문에, BF_4^- 이온과 BMIM^+ 이온은 서로 자유로운 상태가 되었고, 자유로운 상태의 이온이 CO_2 용해도를 상승시켜, CO_2 분자의 투과도를 높여준 것으로 생각되었다.

4. 결론

$\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ 층이 코팅된 복합막이 CO_2 분리 성능을 실험하기 위해 간단한 방법으로 제조되었다. 이전의 연구에서 neat $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ 는 단일 가스 투과도 측정 실험에서, CO_2/N_2 선택도 5와 CO_2 투과도는 17

GPU를 각각 보여주었다. 반면에 이번 연구에서 제조된 1/0.015 BMIM⁺BF₄⁻/Al₂O₃ 복합막은 CO₂/N₂ 선택도 30.5와 CO₂ 투과도 45.7 GPU를 각각 보여주었다. 이러한 분리 성능의 향상은 분리막 내에 분산된 Al₂O₃ 나노 입자의 영향에 기인한 것으로 보인다. 이번 연구에서 Al₂O₃의 옥사이드 층과 이온성 액체 내 자유로운 이온 농도의 상승은 CO₂ 용해도를 향상시킬 수 있었고, 결과적으로 CO₂의 분리성능이 증가하였다.

감 사

본 연구는 2016년도 상명대학교 교내연구비를 지원 받아 수행하였음.

Reference

1. M. R. Raupach, G. Marland, P. Ciais, C. Le Quere, J. G. Canadell, G. Klepper, and C. B. Field, "Global and regional drivers of accelerating CO₂ emissions", *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **104**, 10288 (2007).
2. J.-R. Li, Y. Ma, M. C. McCarthy, J. Sculley, J. Yu, H.-K. Jeong, P. B. Balbuena, and H.-C. Zhou, "Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks", *Coord. Chem. Rev.*, **255**, 1791 (2011).
3. M. L. Parry, "Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability: Working Group I Contribution to the Fourth Assessment Report of the IPCC", Cambridge University Press (2007).
4. D. Keith, "Why capture CO₂ from the atmosphere", *Science*, **325**, 1654 (2009).
5. M. S. A. Rahaman, L. H. Cheng, X. H. Xu, L. Zhang, and H. L. Chen, "A review of carbon dioxide capture and utilization by membrane integrated microalgal cultivation processes", *Renew. Sustain. Ener. Rev.*, **15**, 4002 (2011).
6. D. M. D'Alessandro, B. Smit, and J. R. Long, "Carbon dioxide capture: Prospects for new materials", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 6058 (2010).
7. Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, and A. Borgna, "CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends", *Energy Environ. Sci.*, **4**, 42 (2011).
8. E. S. Rubin, "CO₂ capture and transport", *Elements*, **4**, 311 (2008).
9. H. Chen, G. Obuskovic, S. Majumdar, and K. Sirkar, "Immobilized glycerol-based liquid membranes in hollow fibers for selective CO₂ separation from CO₂-N₂ mixtures", *J. Membr. Sci.*, **183**, 75 (2001).
10. O. Karvan, J. R. Johnson, P. Williams, and W. Koros, "A pilot scale system for carbon molecular sieve hollow fiber membrane manufacturing", *Chem. Eng. Technol.*, **36**, 53 (2013).
11. A. S. Kovvali and K. Sirkar, "Dendrimer liquid membranes: CO₂ separation from gas mixtures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 2502 (2001).
12. M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, and J. A. Widegren, "The distillation and volatility of ionic liquids", *Nature*, **439**, 831 (2006).
13. J. L. Anderson, R. Ding, A. Ellern, and D. W. Armstrong, "Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 593 (2005).
14. M. Smiglak, W. M. Reichert, J. D. Holbrey, J. S. Wilkes, L. Sun, J. S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A. R. Katritzky, and R. D. Rogers, "Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth", *Chem. Commun.*, **24**, 2554 (2006).
15. H. Ohno, M. Yoshizawa, and T. Mizumo, "in Electrochemical Aspects of Ionic Liquids, ed. H. Ohno, John Wiley & Sons, Inc", New Jersey (2005).
16. 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 (2004).
17. J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke, "Anion Effects on Gas Solubility

- in Ionic Liquids”, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6366 (2005).
18. J. L. Anderson, J. K. Dixon, and J. F. Brennecke, “Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂, and N₂ in 1-hexyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to other ionic liquids”, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1208 (2007).
 19. M. J. Muldoon, S. N. V. K. Aki, J. L. Anderson, J. K. Dixon, and J. F. Brennecke, “Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids”, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9001 (2007).
 20. C. Wang, X. Luo, H. Luo, D.-e. Jiang, H. Li, and S. Dai, “Tuning the Basicity of Ionic Liquids for Equimolar CO₂ Capture”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 4918 (2011).
 21. G. Wang, W. Hou, F. Xiao, J. Geng, Y. Wu, and Z. Zhang, “Lowviscosity triethylbutylammonium acetate as a task-specific ionic liquid for reversible CO₂ absorption”, *J. Chem. Eng. Data.*, **56**, 1125 (2011).
 22. S. D. Yoo, J. Won, S. W. Kang, Y. S. Kang, and S. Nagase, “CO₂ separation membranes using ionic liquids in a Nafion matrix”, *J. Membr. Sci.*, **363**, 72 (2010).
 23. K. Huang, X. M. Zhang, Y. X. Li, Y. T. Wu, and X. B. Hu, “Facilitated separation of CO₂ and SO₂ through supported liquid membranes using carboxylate-based ionic liquids”, *J. Membr. Sci.*, **471**, 227 (2014).
 24. D. H. Ji, Y. S. Kang, and S. W. Kang, “Accelerated CO₂ transport on surface of AgO nanoparticles in ionic liquid BMIMBF₄”, *Sci. Rep.*, **5**, 16362 (2015).
 25. K. W. Yoon, H. Kim, Y. S. Kang, and S. W. Kang, “1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate/zinc oxide composite membrane for high CO₂ separation performance”, *Chem. Eng. J.*, **320**, 50 (2017).