

이산화탄소 분리용 혼합 매트릭스 분리막 최신 연구 동향

지 원 석 · 이 재 훈 · 박 민 수 · 김 중 학[†]

연세대학교 화공생명공학과

(2015년 10월 3일 접수, 2015년 10월 19일 수정, 2015년 10월 19일 채택)

Recent Research Trends of Mixed Matrix Membranes for CO₂ Separation

Won Seok Chi, Jae Hun Lee, Min Su Park, and Jong Hak Kim[†]

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

(Received October 3, 2015, Revised October 19, 2015, Accepted October 19, 2015)

요 약: 지난 수십 년 동안, 고분자막은 기체 분리 분야에서 큰 역할을 해왔다. 온실가스의 주범인 이산화탄소를 분리하기 위해서는 더 높은 투과선택도와 장수명 및 대면적 등을 요구한다. 하지만 기존 고분자 분리막들은 투과도와 선택도의 역상관계 특징을 지니고 있으며, 무기물질은 투과성능이 우수하지만 가격이 비싸다는 단점이 있다. 최근 많은 연구가 진행되어온 혼합 매트릭스 분리막은 고분자와 무기물질의 이점들을 혼합하여 기체 분리막의 차세대로서 큰 이목을 이끌고 있다. 혼합 매트릭스 분리막은 대칭적인 구조 또는 비대칭적인 구조를 가지고 있으며, 투과량을 증가시키기 위해서는 비대칭적인 구조가 바람직하다. 혼합 매트릭스 분리막에서 가장 중요한 변수로는 무기입자의 균일한 분산과 무기물과 고분자 사이의 좋은 계면을 형성하는 것이다. 최근에 새로운 분류의 다공성 결정성 물질인 금속 유기 구조체(MOF)는 이산화탄소 분리용 소재로써 많은 관심을 끌고 있다. MOF의 한 종류 중, zeolitic imidazolate frameworks (ZIF)는 가장 흔하게 사용되는 무기입자이며 이는 입자의 크기를 작게 만들 수 있으며, CO₂를 분리하기에 적절한 기공의 크기를 가지고 있기 때문이다. 이 밖에 혼합 매트릭스 분리막에 사용되는 특정 물질들을 적용하기 위해서는 선택도와 크기, 호환성, 안정성 등을 동시에 최적화시켜야 한다. 이와 같이 본 총설에서는, 혼합 매트릭스 분리막에 관련된 주요 연구내용과 이러한 연구를 수행하는 대표적인 전략들을 소개하였다.

Abstract: In the past few decades, polymeric membrane has played an important role in gas separation applications. For the separation of CO₂, one of greenhouse gases, high permselectivity, long-term stability and scale-up are needed. However, conventional polymeric membranes have shown a trade-off relation between permeability and selectivity while inorganic materials are highly permeable but expensive. Mixed matrix membranes (MMMs) combining the advantages of both polymeric and inorganic materials have become a possible breakthrough for the next-generation gas separation membranes. The MMMs could be either symmetric or asymmetric but the latter is more preferred to improve the permeance. Important factors influencing the MMM fabrication include homogeneous distribution of inorganic particles and good interfacial contact between inorganic filler and organic matrix. Recently, metal organic frameworks (MOFs) have received much attention as a new class of porous crystalline materials and a potential candidate for CO₂ separation. Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs), a sub-branch of MOFs, are the most widely used in MMMs due to small particle size and appropriate pore size for CO₂ separation. One of the major issues associated with the incorporation of porous particles in a polymeric membrane is to control the microstructure of the porous particle materials such as particle size, orientation, and boundary conditions etc. In this review, major challenges surrounding MMMs and the strategies to tackle these challenges are given in detail.

Keywords: mixed matrix membrane, carbon dioxide, metal organic frameworks, permeability, selectivity

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

1. 서 론

지난 수십 년 동안, 고분자막은 기체 분리 분야에서 큰 역할을 해왔다[1-4]. 선택된 고분자 물질의 고유한 특성에 의해서 고분자 막의 기체 분리 성능이 결정된다[5,6]. 분리막 연구자들은 기체 분리 성능을 향상시킬 수 있도록 새로운 고분자 물질을 개발하려고 노력해왔다. 이러한 노력에도 불구하고, Robeson plot으로 알려진 바와 같이, 투과도와 선택도의 역상관관계(trade-off) 특징으로 고분자막의 기체분리 성능에서 이를 넘어서는 큰 향상을 가져올 수 없었다[7]. 그러나 특정 무기막 물질에 대해서는 예외적인 분리 성능들이 보고되었다[7-13]. 그들의 뛰어난 분리 특징뿐만 아니라(예를 들어 SiO_2 기반 분리막의 경우 10^5 GPU 이상, $1 \text{ GPU} = 10^6 \text{ cm}^3 (\text{STP})/(\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg})$ [14], 이러한 무기물질들은 또한 고분자 물질에 비하여 뛰어난 화학적 특성과 열안정성을 가진다[6]. 그러나 무기물의 높은 제조 비용과 낮은 접근 가능성들은 대규모 생산에 주요한 문제가 되고 있다. 게다가 무기막을 높은 밀도 기반으로 막 모듈을 제작하는 것은 흐르는 가스에서 탄소를 흡착하는 것과 같이 큰 부피 및 낮은 압력을 필요로 한다[15-17]. 이러한 문제들을 해결하기 위해서 연구자들은 고분자와 무기물질의 이점들을 결합하여 1980년대 중반에 혼합 매트릭스 분리막(mixed matrix membrane, MMM)을 개발하여, 이상을 실현시킬 수 있는 새로운 종류의 막을 개발하도록 시도하였다[18,19]. 전형적인 혼합 매트릭스 분리막은 대규모로 연속적인 고분자 상과 분산된 형태의 무기 입자 상을 가지고 있다. 무기 입자들을 고분자 매트릭스에 도입함으로써 혼합 매트릭스 분리막은 무기 입자의 특징(특히 분리 성능에 우수함)의 일부를 가지게 된다. 반면에 낮은 접근가능성과 깨지기 쉬움 등의 단점들은 고분자 물질의 유연성으로 의해 보완된다.

2. 혼합 매트릭스 분리막의 구조

혼합 매트릭스 분리막 제작의 주요한 목적은 무기 입자들의 뛰어난 기체 투과 특징을 이용하는 것이다. 따라서, 이상적인 혼합 매트릭스 분리막은 기체가 고분자 상보다 무기 상을 통해서 투과할 수 있도록 만들어진 구조를 가져야 한다. 그러므로 막의 구조를 제어하는 전략은 고려되어야 할 가장 중요한 문제 중에 하나이다.

혼합 매트릭스 분리막은 대칭적인 구조 또는 비대칭적인

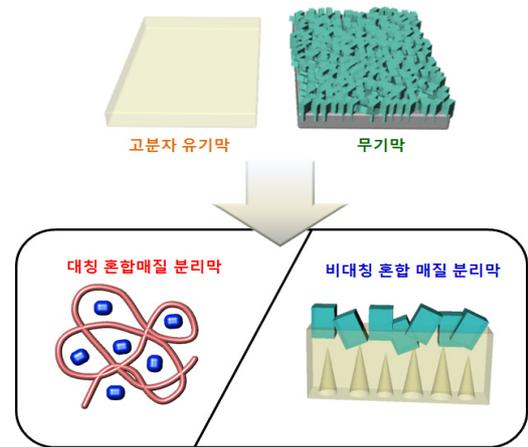


Fig. 1. Types of MMMs.

구조를 가진다(Fig. 1). 대칭적인 형태의 막은 쉬운 공정과정으로 인하여 혼합 매트릭스 분리막의 구조를 위해서 많이 연구되었다. 대칭적인 형태의 혼합 매트릭스 분리막의 제작은 막의 구조 안에서 무기 입자가 골고루 퍼질 수 있는 특징을 가지는 것을 필요로 한다. 그러나 대칭적인 혼합 매트릭스 분리막에 관련된 중요한 문제는 입자끼리 서로 뭉치는 현상으로 특정 정량 이상(주로 50% 미만)으로 무기 입자를 넣을 수 없다는 것이다[20]. 소위 “투과 임계치(percolation threshold)”를 넘어서는 데 어려우므로[21], 막을 통하여 기체가 투과되는 것은 고분자 상에 의해 주로 결정이 된다. 그러므로 입자의 향상된 기체 투과 성능을 완벽하게 사용할 수 없다. 대칭의 혼합 매트릭스 분리막의 또 다른 단점은 기계적인 강도를 필요로 하는 막의 두께(예를 들어 $50 \mu\text{m}$ 이상)가 필요하여, 불필요한 저항이 생기며 이로 인해 막의 투과도가 낮아진다는 것이다.

비대칭의 막은 매우 얇고, 밀집된 형태로 분리역할을 하는 상층과 하부의 다공성 지지체층으로 이루어진 형태로 제작되어 산업적인 측면에서 널리 사용되고 있다[22]. 이와 같은 구조적인 측면에서는, 대칭의 막(밀집된 형태의 막의 두께 $> 50 \mu\text{m}$)에 비해서 전체적인 막의 저항(분리층의 두께 $< 1 \mu\text{m}$)이 크게 줄어들 수 있다. 이러한 구조를 제어하여 만든 혼합 매트릭스 분리막이 최근에 많이 보고되고 있다. 이러한 종류의 막에도 여전히 입자를 넣어주기 때문에 “투과 임계치”가 존재한다. 입자들이 막을 만들 때 상부로 이동되는 것이 관찰되고 있지만, 이에 대한 명확한 근거는 아직 제시되고 있지 않다[23].

비대칭 막의 상부에 많은 입자를 넣어주기 위해서는,

비대칭 복합막을 만들면 가능할 수 있다. 일반적으로 나노 복합 형태로 제조된 비대칭 막은 얇은 고분자막 상부층의 두께와 비슷한 크기를 가지는 나노 입자를 넣은 형태와 아래층에서 물리적인 특성을 향상시키기 위한 다공성의 지지체로 이루어진다(Fig. 1). 이러한 디자인을 통해서 더 많은 양의 입자를 넣을 수 있으며, 각각의 입자를 통해서 기체가 투과하도록 만들어 결과적으로 기체 투과 성능이 증가하도록 한다[24].

혼합 매질 분리막 구조의 선택에 따라 기체가 투과하는 경로를 줄여줄 뿐만 아니라 무기 입자들에 대한 접근성을 높여 물질 이동을 극대화 시킬 수 있다. 그러나 막 구조의 선택이 좋다고 하여 혼합 매질 분리막의 높은 성능을 보장하는 것은 아니다. 그러한 문제점을 해결하기 위해 막의 제조에 관한 몇 가지 연구들이 진행되었으며, 이는 막의 구조와 분리 성능을 향상시키는데 큰 영향을 미쳤다.

3. 혼합 매질 분리막에 영향을 미치는 요소

혼합 매질 분리막의 제조에 있어서, 바람직한 구조, 높은 기체 분리 특성, 우수한 물리적/화학적 안정성을 얻기 위해서 극복해야 할 점들이 있다. 첫째, 고분자 매질에 입자들이 뭉치게 되어 선택도가 감소되는 것을 방지하기 위해서 입자를 균일하게 분산시키는 것이다. 둘째, 분리 성능뿐만 아니라 막의 통합성을 높이기 위해서 고분자/무기 입자 사이 간격에 결합이 없도록 하는 것이다. 셋째, 높은 분리 성능 및 유기/무기 계면의 혼화성에 기반하여 고분자와 무기 물질을 적절하게 선택하는 것이다[25,26]. 이러한 점들을 해결하기 위해서 만들어진 몇 가지 전략들에 대해서 설명하고자 한다.

3.1. 입자의 분산

앞에서 언급한대로, 적절한 양의 무기 입자들을 고분자 매질에 넣어서 소위 말하는 “투과 임계치”를 얻는 것이 혼합 매질 분리막 개발에 중요하다. 불행하게도, 무기 물질의 양을 증가시키는 것은 입자가 뭉치는 현상으로 한계가 되어 왔다. 무기 물질의 뭉침은 고분자 사슬의 부분이 도달할 수 없는 빈 공간을 형성할 수 있다. 결과적으로 이러한 빈 공간은 기체가 통과할 수 있는 여분의 통로의 역할을 하게 되어 전체 막의 선택도를 감소시킨다.

뭉치는 현상을 막기 위한 가장 일반적인 접근 방식은

“프라임 (prime)” 방식이다. 이 “프라임” 과정에서는, 무기 입자에 얇은 고분자 막을 형성하기 위해서 균일한 고분자 용액의 일정 부분을 입자 분산 용액에 먼저 넣어준다. 그리고 남은 대용량의 고분자 용액을 “프라임” 용액에 넣어준다[23,27]. 균일한 입자 분산을 얻기 위한 다른 간단한 방법으로는 각각의 용액을 서로 섞기 전에 고분자 용액보다는 무기 입자를 용매에 먼저 넣어주는 것이 있다. 이 결과로 만들어진 희석된 분산 용액은 낮은 점성을 가져서 강하게 용액을 섞어줄 수 있으며, 무기 입자들이 뭉치는 것을 줄일 수 있다[28,29]. 최근에 Das 등은 희박한 농도의 입자-고분자 용액을 준비한 후, 계속적으로 초음파 처리를 하여 용액이 필요로 하는 점성을 가지도록 용매를 날려주는 기술을 제시하였다[30]. 용액의 높은 점성은 입자의 유동성을 충분히 방해할 수 있기 때문에 입자의 뭉침은 억제되어야 한다. 입자의 분산을 줄이는 다른 요소는 입자가 가라 앉는 것이다. 이 문제는 입자가 가라 앉는 속도를 줄이고[31] 알맞은 점성을 형성하여[23,27], 매우 작은 결정 입자를 선택함으로써 침전을 늦추어 해결할 수 있다. 또 고분자와 무기물질이 같은 극성을 가지고 있는 것을 선택하여 해결할 수도 있다[32].

나노 복합막 제조 과정에서 입자 분산과 관련된 문제들은 다른 제조 공정을 참조하면 해결이 될 수 있다. 계면중합(Interfacial polymerization)은 나노 복합막을 제조하는 가장 일반적인 접근법 중에 하나이다. 계면중합 과정 중에, 유기성 트리메틸클로라이드(trimesoyl chloride) 용액보다 극성용매(예를 들어 m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine))에 무기 입자를 첨가하면 입자와 용매의 같은 극성으로 뭉치는 현상을 억제시킬 수 있다[33]. 나노 복합막은 막의 표면에 바로 성장함으로써 제조될 수 있다. 입자들의 낮은 분산도 문제를 해결하기 위해서 Kong 등은 먼저 씨(seeding)를 만드는 기술을 개발하였다. 얇은 나노 복합막에서, 이러한 기술을 활용하면 잘 분산되고 결점이 없는 제올라이트 층이 제조될 수 있다.

3.2. 계면 구조

고분자-입자 사이의 계면 구조는 전체 기체의 투과 특성을 결정하는 중요한 요소이다. 특히 고분자와 입자 사이의 약한 상호작용은 막의 분리 성능의 감소를 초래한다. 3가지 요소들이 일반적으로 나쁜 계면 구조를 만드는데 기여한다 : (1) 고분자와 입자 사이의 낮은 접착

력, (2) 고분자 사슬이 입자 기공을 일부 막는 것, (3) 고분자 사슬의 견고화이다.

물질 사이의 낮은 접착력은 계면에서 선택도를 떨어뜨리는 넓은 빈 공간을 만들게 된다[34,35]. 일부 학자들은 고분자 사슬이 입자의 외부 표면에 붙지 않는 현상 때문이라고 한다[36]. 이 문제를 해결하기 위한 여러 가지 전략들 중에서, 메조기공 물질[37-39]과 실레인(silane) 연결 매개체[40]의 사용이 대표적이다. 그러나 입자를 변형시키기 위해서 연결 매개체를 도입하는 것은 다른 추가적인 매개체가 사용됨으로써 기공을 막을 수도 있다. 이런 문제를 해결하기 위해서, Frycova 등은 실리카라이트-1 (silicalite-1)을 포함하는 혼합 매질 분리막을 제조하기 위해서 폴리이미드(polyimide) 전구체를 3-아미노-프로필트리에톡실레인(3-amino-propyltriethoxysilane)으로 감싸는 접근 방식으로 해결하였다[41]. 더 좋은 계면 구조는 기체 분리 성능의 향상을 가져오는 것을 확인하였다. 게다가 장력을 제거하기 위해서 열처리를 하고[30] 고분자와 입자 사이를 간격을 줄이기 위해서 액체를 넣어주는 것[42,43]은 물질들 사이의 접착력을 증가시키는 방법으로 제시되어 왔다.

입자를 고분자 물질과 혼합하였을 때, 고분자 사슬이 입자 기공을 일부 막아서 계면 구조에 영향을 줄 수도 있다. 어떤 경우에는, 기공을 일부 막아서 줄어든 기공의 크기가 기체 분자를 걸러내는데 적절하게 됨으로써, 분리 성능을 향상시킨다[23,40,44-47]. 하지만 대부분의 경우 기공을 막는 것은 입자의 투과도를 감소시킨다. 고분자와 입자 사이가 바로 연결되는 것을 막아주고 이 사이에 나노 규모의 공간을 만들기 위해서 연결 매개체(예를 들어 아미노프로필디에톡시메틸 실레인(aminopropyl-diethoxymethyl silane)를 도입하는 것이 제시되어 왔다. 어떤 경우에는 계면에서 고분자 사슬의 움직임이 제한되고 견고화되어 입자 주변에서의 기체 투과 성능을 변화시킬 수 있다. 이 현상은 고분자 사슬의 움직임을 증가시키기 위해서 이용되는 고분자 매질의 가소화에 의해서 완화될 수 있다[47].

4. 금속 유기 구조체(Metal organic frameworks, MOFs) 기반의 혼합 매질 분리막

최근에 새로운 분류의 다공성 결정성 물질인 금속 유기 구조체 (MOFs)는 혼합 매질 분리막으로서의 유력한 후보로 많은 관심을 끌고 있다. 금속 유기 구조체는 큰

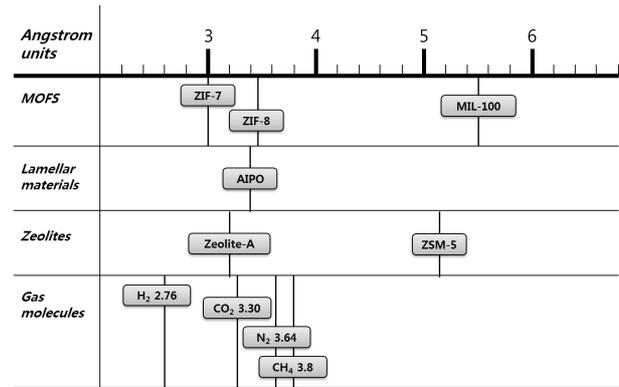


Fig. 2. Types of inorganic particles and pore sizes used in MMMs.

표면적(BET 표면적 : $> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)을 가지며 제어된 기공도와 특정 기체에 대한 친화성을 띠고 있다. 게다가 유연성을 가지는 금속 유기 구조체의 구조로 인해 기공의 크기를 조절하거나 화학적 성질을 조절할 수 있는 작용기를 도입할 수 있다[48]. 최근 금속 유기 구조체에 대한 연구에 따르면, 금속 유기 구조체가 크기때 따른 분리(size exclusion)를 토대로 특정가스에 대한 흡착성능이 뛰어나다[49-51].

비록 금속 유기 구조체를 포함하는 혼합 매질 분리막이 기체 분리성능을 향상시킬 수 있는 방안이 될 수는 있지만, 아직까지 충분한 연구가 이루어지지 않고 있으며 투과도 성능 또한 매우 적은 양만이 보고되었다[34,44,45,48,52]. 혼합 매질 분리막에 사용되는 가장 일반적인 금속 유기 구조체는 다음과 같다: Cu를 포함하는 벤젠-1,3,5-트리-카복실레이트(benzene-1,3,5-tri-carboxylate), Cu₃(BTC)₂[34,44], MOF-5[48], ZIF-7[53], 그리고 ZIF-8[20] 등이 있다(Fig. 2).

Fig. 3에 금속 유기 구조체를 포함하는 혼합 매질 분리막의 최근의 기체 분리 성능 자료를 수집하여 나타내었다. 몇몇 금속 유기 구조체에서는 분리성능에서 상당한 향상을 나타내기도 하였지만 나머지 일부는 미미한 성능향상을 나타내었다. 이러한 기체 분리 성능의 큰 편차에 대한 쟁점들이 있다. 예를 들어, 분화구와 같은 구조가 일반적으로 혼합 매질 분리막의 단면에서 관찰이 된다. 이는 나노 입자와 고분자 매질 사이의 강한 상호작용으로 인해 계면 응력을 생겨나며 결과적으로 공동(cavity)이 생기기 때문이다. 이러한 거동은 소성 변형(plastic deformation)이라고 불리며 성능 감소를 야기한다[45,48,54,55]. 고분자 매질 안에서 금속 유기 구조체가 분산이 잘 안되거나 뭉치는 현상은 좋지 못한

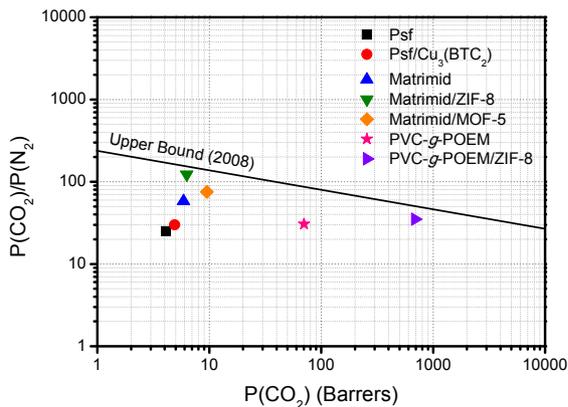


Fig. 3. CO₂ permeability and CO₂/N₂ selectivity for various polymer membranes and MMMs[7,20,34,45,48,52,64].

성능을 초래하는 또 다른 원인이다. 입자들의 뭉침을 방지하기 위하여 Yang 등은 새로운 기법을 개발하였다 [53]. ZIF-7/poly-benzimidazole (PBI) 혼합 매질 분리막을 만들고자 우선 과량의 benzimidazole로 ZIF-7을 합성한 뒤 입자의 뭉침을 방지하기 위해 일반적인 건조과정을 거치지 않고 고분자 사슬에 반응성이 있는 수소원자를 포함하고 있는 PBI과 섞어주었다. 최근, Matrimid 용액에 합성된 ZIF-8을 섞어주어 고분자와 입자간의 분산과 접촉을 향상시키는 접근법이 Song 등에 의해 발표되었다[56]. 그들은 또한 혼합 매질 분리막의 열처리를 통해 남아있는 용매를 제거하고 ZIF-8 나노입자를 활성화시켜 기체 분리 성능을 향상시킬 수 있다는 것을 밝혀냈다.

이전에도 언급했듯이 금속 유기 구조체의 장점 중 하나는 유연한 구조이다. 이러한 특성은 금속 유기 구조체의 주 골격에 특정기체에 큰 친화력을 가지는 작용기의 도입을 가능하게 하였다. 예를 들어 이산화탄소와 큰 친화력이 있는 아민계열의 작용기는 Cu₃(BTC)₂에 도입되어 이산화탄소의 용해도를 높여준다[57,58].

나노 단위의 금속 유기 구조체의 개발은 나노 복합막에 대한 가능성을 열어주었다. 나노 단위의 금속 유기 구조체를 사용함으로써, 복합막 중 상층의 두께를 획기적으로 줄일 수 있었으며 따라서 기체 전달 저항을 최소화할 수 있었다. 나노 단위의 금속 유기 구조체의 합성을 위해서는 자기 조립된 금속 유기 구조체의 침전을 정밀하게 조절해야 한다[59]. 입자[60] 또는 계면활성제[61]와의 용해도가 좋지 않은 용매를 사용하면 금속 구조 유기체의 성장과 침전을 조절할 수 있으며 이로 인해 입자의 크기와 모양을 제어할 수 있다. 이러한 노력

들로 인해 ZIF-8의 입자크기를 마이크로 사이즈에서 50 nm 이하로까지 줄일 수 있었다[61,62].

최근 Chi 등은 저가의 양친성 가지형 공중합체를 합성하고, 이를 ZIF-8를 분산시키기 위한 매질로 활용하였다. 이러한 양친성 가지형 공중합체는 poly(vinyl chloride)-g-poly(oxyethylene methacrylate) (PVC-g-POEM)로 되어있으며, 소수성 유리상 고분자 사슬과 친수성 고무상 고분자 사슬로 미세 상분리가 되어 있다. 이로 인해 무기물과의 계면 특성이 좋을 뿐만 아니라 고분자 분리막의 기계적 강도가 매우 우수할 수 있었다. Fig. 3에 보는 바와 같이 투과도와 선택도가 동시에 매우 크게 향상되어 upper bound limit (2008)에 근접하는 성능을 보여주었다[63].

금속 유기 구조체가 포함된 혼합 매질 분리막에 고려해야 하는 중요한 또다른 인자는 금속 유기 구조체 내에서 기체 분자의 탈착과 확산에 대한 것이다. 모든 흡착제에서 흡착과 탈착은 주로 압력과 온도변화에 의해서 이루어진다(압력순환흡착/온도순환흡착). 반면에 혼합 매질 분리막의 분리 과정은 완전히 다르다. 압력순환흡착/온도순환흡착에서 금속 유기 구조체를 흡착제로 사용한 경우 우수한 분리성능이 관찰되었지만[64], 반면에 예외적인 성능을 가지는 경우도 있었는데 이는 아직 밝혀지지 않은 또 다른 기체 이동 메커니즘의 결과라고 해석될 수 있다. 이것은 혼합 매질 분리막에 사용되는 금속 유기 구조체의 문제뿐 아니라 일반적으로 혼합 매질 분리막에 사용되는 모든 종류의 흡착제에도 마찬가지로 적용된다. 그럼에도 불구하고 혼합 매질 분리막에 쓰이는 대부분의 금속 유기 구조체와 다공성 흡착제들은 분자체(molecular sieve) 거동을 보이는 기공 구조를 가진다. 따라서 여전히 입자를 통과하는 기체의 투과는 크누센 확산 모델(Knudsen diffusion model)을 따른다고 예상된다.

비대칭 막의 경우, 투과량(Permeance, 투과량은 기체의 투과도와 막 두께 사이의 비율로 결정된다)은 투과도(permeability)에 비해 더 중요하다. 이에 따라 투과량은 막의 유효 두께에 따라 크게 증가할 수 있다. 이러한 관점에서 나노 복합체 비대칭 막의 제조를 할 때, 먼저 기존의 입자에 비해 더 작은 입자 크기(마이크로미터 단위 이하)를 가진 무기 물질들을 고르고, 또한 상층의 두께를 크게 줄여서 물질전달 저항을 줄이며 이를 통해 기체 투과량을 증가시키는 것이 중요하다. Fig. 4에 일반적으로 사용되는 입자의 크기가 나와있다. 이에

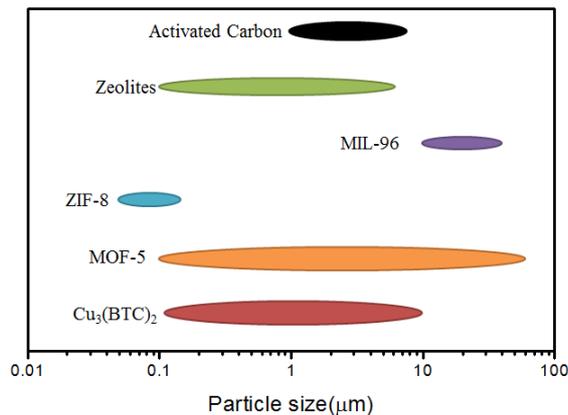


Fig. 4. Sizes of particles used in MMMs[20,36,44,48, 60,61,65-70].

따르면 ZIF-8은 다른 입자들의 크기와 비교했을 때 가장 작은 입자 크기를 가지고 있다. 대부분의 기존에 많이 쓰이는 합성 방법으로 만들어진 MOF들은 상대적으로 큰 입자를 형성시키는 용매열 과정을 통해 합성된다는 것에 주의해야 한다. 그러나 최근의 빠른 상온 또는 동결 건조 합성 방법 등의 새로운 합성 방법의 발전 덕분에 MOF들의 입자 크기는 마이크로미터 단위 이하로 계속 줄어들고 있다. 예를 들어, 나노 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 의 경우 기존 합성 방법[44]을 통한 경우 $10 \mu\text{m}$ 에 비교해서 새로운 방법을 통해 $0.1 \mu\text{m}$ [65], 나노 ZIF-8는 기존 용매열 합성법을 통한 크기인 $0.15 \mu\text{m}$ [20]에 비교해서 새로운 방법을 통해 $0.05 \mu\text{m}$ [61] 크기를 가진다. 이러한 새로운 합성법에 대한 접근은 이전에 연구된 적 없는 매우 얇은 상층을 가진 나노 복합체 막의 제조의 가능성을 보여주었다.

5. CO_2 분리

5.1. CO_2/CH_4 분리(천연가스 정제)

천연가스에서의 CO_2 제거 과정은 파이프라인의 사양을 맞추기 위해 필수적으로 진행되는 과정이다. 전통적으로 천연가스에서 CO_2 를 제거하는 방법으로 주로 아민을 통한 흡착을 사용하였다. 그리고 최근 몇 십 년간 기체 분리막을 통한 기체 분리 방법이 시장을 잠식하기 시작했다. Table 1에 향상된 기체 분리 성질을 가진 혼합매질 분리막이 정리되어 있다. CO_2/CH_4 분리에서 이산화탄소의 몇 가지 독특한 성질, 예를 들어 높은 응축성과 사극자 모멘트 등은 다른 분자들과는 다른 분자를 거

르는 분리 메커니즘(예를 들어, 선택적 표면 흐름 또는 선택적 흡착 등)을 적용할 수 있게 했다[36,66,71-73]. MOF는 특정 작용기들의 첨가를 통해 구조를 변화시키고, 이를 통해 CO_2 흡착을 촉진함과 동시에 CO_2 와 친화력을 높여서 결과적으로 CO_2 투과도를 향상시킬 수 있었다. 기공이 없는 건식 실리카 또는 메조기공 실리카 구와 같이 특정 나노 입자의 표면에 있는 하이드록시기는 CO_2 와 같은 극성 기체들과 상호작용을 할 수 있으므로 막 내에서 이러한 기체들의 용해도를 증가시킬 수 있고, 결과적으로 CO_2 의 투과도와 CO_2/CH_4 선택도를 향상시킬 수 있다[74,75]. 천연 가스의 높은 압력을 고려했을 때 막에 쓰이는 고분자는 CO_2 투과도를 조금 떨어뜨리더라도 단단한 주골격을 가진 유리상 고분자가 여전히 많이 쓰인다.

5.2. 연소 후 배출 가스에서의 CO_2 포집

화력발전소에서 석탄을 태우고 남은 배출 가스에서의 CO_2 분리는 (1) 이산화탄소가 배출 가스에서의 낮은 농도($< 15\%$)를 가지며, (2) 배출 가스 자체의 압력이 낮을 뿐만 아니라(대기압) (3) 상당한 많은 양의 기체(600 MW 발전소 기준 하루에 10,000 ton 이상)를 처리해야 하는 등 다양한 문제로 인해 기체 분리막 시스템에서 큰 도전 과제로 남아있다. 이런 문제들의 관점으로 봤을 때, 기체 분리막을 실제로 적용하기 위해서는 대면적이 필요할 뿐만 아니라, 뛰어난 투과도를 가지는 성질이 필요하다. 이러한 특성을 얻기 전까지는 배출 가스로부터 이산화탄소를 분리하는 기체 분리막은 현실적으로 쉽지 않다[76]. 혼합매질 분리막의 발전은 배출 가스에서의 이산화탄소 포집을 목적으로 하는 기체 분리막에서의 새로운 가능성을 열어주었다. Table 1에 일부 성공적인 분리막 등이 나와있다. 가장 좋은 분리 성능을 보인 막은 실리카와 천연 PEBAX[®] (블록 공중합체의 일종)를 혼합하여 제조된 막이었다. 앞에서 언급했듯이, CO_2 와 친화력을 가지는 부분을 포함한 블록공중합체는 CO_2 의 흡착을 크게 늘려줄 수 있었고, 이는 순수 PEBAX[®]의 높은 CO_2 투과도를 통해 확인할 수 있었다. 게다가, PEBAX[®]의 부드러우면서도 단단한 구조는 고분자와 입자 상태 사이의 인력을 충분히 향상시켰다. 결과적으로 만들어진 혼합매질 분리막은 CO_2/N_2 선택도의 감소가 없고 뛰어난 CO_2 투과도 성능을 보여주었다.

Table 1. CO₂ Permeability and CO₂/N₂ Selectivity for Various Membranes

Material	P _{CO₂} (Barrer)	P _{N₂} (Barrer)	α _{CO₂/N₂} (Barrer)	Ref.
Pure PEBAX	122	1.71	71.35	74
PEBAX + silica	377	3.52	78.69	74
Pure Matrimid	6.50	0.25	25.60	48
Matrimid + MOF-5	20.20	0.52	38.85	48
Matrimid + CMS	12.60	0.38	33.16	16
Pure PSf	6.30	0.24	26.25	37
PSf + MCM-41	20.50	0.75	27.22	37

6. 향후 연구 방향

기체 분리막에서 혼합 매질 분리막의 장시간 유지될 수 있는 성능은 매우 중요하다. 실제 공정에서의 특정 기체는 고분자상에서의 기체 분리 특성과 입자로의 흡착에 상당한 악영향을 끼칠 수 있다. CO₂ 또는 다른 가스제로부터 일어나는 가소화 현상은 분리 성능을 상당히 떨어뜨릴 수 있다[77-80]. 게다가, 기체 내에 포함된 소량 및 미량으로 존재하는 성분들 또한 긴 기간으로 보았을 때 막의 성능에 잠재적으로 위협이 될 수 있다[81,82]. 최근 개발된 혼합 매질 분리막은 고분자막만큼 공격적인 기체의 존재에 민감하며, 따라서 혼합 매질 분리막을 공격적인 기체에 영향을 최대한 받지 않는 방향으로 연구가 되어야 한다.

위에서 말했던 문제와 별개로, 향후의 혼합 매질 분리막은 새로운 무기 입자들과 고분자 물질들의 개발에 크게 달려있다. 무기 입자들의 경우 몇 가지 방향이 고려되어야 한다. 먼저, 20 nm 이하 크기를 가지며 공격적인 기체에 내성을 가진 나노미터 단위 입자 개발은 향후에 개발되는 높은 투과성을 가질 기체분리막에 필수적인 요소가 될 것이다[25,26]. 이 관점에서 탄소 나노 섬유[83] 또는 나노미터 단위의 금속 유기 구조체(나노미터 단위 ZIF-8, HKUST-1 등)[59,62,84] 같은 무기물들이 상당히 유망한 물질일 것이다.

또한, 구가 아닌 다양한 모양(판상 구조, 섬유 구조 등)의 무기물도 매력적인 소재가 될 것이다[85-89]. 최근 Noble 그룹은 촉매 효과와 분리 성능을 동시에 가진 입자를 제조하였는데, 혼합 매질 분리막에서 특정 분야에 대한 응용(예를 들어, 반응과 확산 시간을 늘리기 위해 큰 입자들과 두꺼운 막 두께 사용)에 대한 흥미로운 연구 방향을 제안하였다[90].

MOF 분야에서 최근 가장 흥미로운 발견 중 하나는

MOF가 어떤 특정 환경(온도, 압력 등)에서 구조 변화가 일어난다는 것이다[91,92]. 이런 “역동적”이면서 “자극에 잘 반응하는” MOF는 해결해야 하는 과제임과 동시에 이전 전달 현상 모델에 비해 더 높은 선택도를 얻을 수 있는 기회가 될 수도 있다.

고분자 물질이라는 관점에서, 최근 연구 동향은 단단함과 동시에 부드러운 부분을 동시에 지니는 블록 공중합체에 큰 관심이 집중되고 있다. 게다가 새로운 세대로 불리는 “PIM (Polymer of Intrinsic Micro-porosity)”에 무기 입자들이 첨가되었을 때 단일 고분자 막에 비해 기체가 통과하는 길을 더 많이 제공함으로써 더 높은 분리 성능을 가지기 때문에 큰 가능성을 가지고 있다[93,94].

7. 맺음말

현재까지 마이크로 또는 메조 기공 물질의 합성에 많은 연구가 진행되었음에도 불구하고, 실제로 혼합 매질 분리막에 사용되는 특정 물질들을 적용하기 위해서는 선택도와 크기, 호환성, 안정성 등을 동시에 최적화를 해야 한다. 따라서 향후 혼합 매질 분리막 분야에서는 무기-유기 혼합 물질의 장점을 적용하는 등, 아직 개선될 많은 기회를 가지고 있다. 고분자막에서 다공성 입자의 조직과 관련된 가장 주요한 주제 중 하나는 다공성 입자 물질의 마이크로 구조를 조절하는 방법으로, 입자 크기, 배열 및 경계 조건 등을 바꿀 수 있다. 다양한 조절 인자 중 입자로 이루어진 기공의 배열을 조절하는 것이 가장 중요하다. 기체가 통과하는 통로인 기공의 배열을 평행하게 조절하며 기체 분리 성능이 크게 향상될 수 있기에, 원하는 기공의 배열을 가지는 동시에 고분자 지지체 위에서의 입자를 성장할 수 있는 연구가 더 필요할 것이다.

감 사

This work was supported by the Human Resources Program in Energy Technology (20154010200810) and the Energy Efficiency & Resources (20122010100040) of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP).

Reference

1. R. W. Baker, "Future directions of membrane gas separation technology", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1393 (2002).
2. J. H. Kim, C. Y. Park, and Y. Lee, "Synthesis of soluble copolyimides using an alicyclic dianhydride and their CO₂/CH₄ separation properties", *Membr. J.*, **24**, 1 (2014).
3. K. S. Gi and K. T. Beom, "Separation of gases (H₂, N₂, CO₂, CH₄) by PEBAX-NaY zeolite composite membranes", *Membr. J.*, **25**, 27 (2015).
4. P. Bernardo, E. Drioli, and G. Golemme, "Membrane gas separation: A review/state of the art", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 4638 (2009).
5. H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland, and I. Wright, "Progress in carbon dioxide separation and capture: A review", *J. Environ. Sci.*, **20**, 14 (2008).
6. J. M. Lee, M. G. Lee, S. J. Kim, H. C. Koh, and S. Y. Nam, "Characterization of gas permeation properties of polyimide copolymer membranes", *Membr. J.*, **25**, 223 (2015).
7. L. M. Robeson, "The upper bound revisited", *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008).
8. A. Singh-Ghosal and W. J. Koros, "Air separation properties of flat sheet homogeneous pyrolytic carbon membranes", *J. Membr. Sci.*, **174**, 177 (2000).
9. A. B. Fuertes and T. A. Centeno, "Preparation of supported asymmetric carbon molecular sieve membranes", *J. Membr. Sci.*, **144**, 105 (1998).
10. A. B. Fuertes and T. A. Centeno, "Preparation of supported carbon molecular sieve membranes", *Carbon*, **37**, 679 (1999).
11. Y. K. Kim, J. M. Lee, H. B. Park, and Y. M. Lee, "The gas separation properties of carbon molecular sieve membranes derived from polyimides having carboxylic acid groups", *J. Membr. Sci.*, **235**, 139 (2004).
12. H. B. Park, Y. K. Kim, J. M. Lee, S. Y. Lee, and Y. M. Lee, "Relationship between chemical structure of aromatic polyimides and gas permeation properties of their carbon molecular sieve membranes", *J. Membr. Sci.*, **229**, 117 (2004).
13. P. S. Tin, T.-S. Chung, S. Kawi, and M. D. Guiver, "Novel approaches to fabricate carbon molecular sieve membranes based on chemical modified and solvent treated polyimides", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **73**, 151 (2004).
14. R. M. de Vos and H. Verweij, "High-selectivity, high-flux silica membranes for gas separation", *Science*, **279**, 1710 (1998).
15. J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, and R. Schäfer, "Zeolite membranes-state of their development and perspective", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **38**, 3 (2000).
16. D. Q. Vu, W. J. Koros, and S. J. Miller, "Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves: I. Preparation and experimental results", *J. Membr. Sci.*, **211**, 311 (2003).
17. D. Q. Vu, W. J. Koros, and S. J. Miller, "Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves: II. Modeling permeation behavior", *J. Membr. Sci.*, **211**, 335 (2003).
18. H. Vinh-Thang and S. Kaliaguine, "Predictive models for mixed-matrix membrane performance: A review", *Chem. Rev.*, **113**, 4980 (2013).
19. 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. Technol.*, **81**, 243 (2011).
20. M. J. C. Ordoñez, K. J. Balkus Jr, J. P. Ferraris, and I. H. Musselman, "Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid® mixed-matrix membranes", *J. Membr. Sci.*, **361**, 28 (2010).

21. M. L. Lind, A. K. Ghosh, A. Jawor, X. Huang, W. Hou, Y. Yang, and E. M. V. Hoek, "Influence of zeolite crystal size on zeolite-polyamide thin film nanocomposite membranes", *Langmuir*, **25**, 10139 (2009).
22. I. Pinnau and W. J. Koros, "Structures and gas separation properties of asymmetric polysulfone membranes made by dry, wet, and dry/wet phase inversion", *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1491 (1991).
23. R. Mahajan, R. Burns, M. Schaeffer, and W. J. Koros, "Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials", *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 881 (2002).
24. B.-H. Jeong, E. M. V. Hoek, Y. Yan, A. Subramani, X. Huang, G. Hurwitz, A. K. Ghosh, and A. Jawor, "Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials", *J. Membr. Sci.*, **294**, 1 (2007).
25. M. A. Aroon, A. F. Ismail, T. Matsuura, and M. M. Montazer-Rahmati, "Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review", *Sep. Purif. Technol.*, **75**, 229 (2010).
26. 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).
27. R. Mahajan and W. J. Koros, "Factors controlling successful formation of mixed-matrix gas separation materials", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 2692 (2000).
28. L. Y. Jiang, T. S. Chung, C. Cao, Z. Huang, and S. Kulprathipanja, "Fundamental understanding of nano-sized zeolite distribution in the formation of the mixed matrix single- and dual-layer asymmetric hollow fiber membranes", *J. Membr. Sci.*, **252**, 89 (2005).
29. T. D. Kusworo, A. F. Ismail, A. Mustafa, and T. Matsuura, "Dependence of membrane morphology and performance on preparation conditions: The shear rate effect in membrane casting", *Sep. Purif. Technol.*, **61**, 249 (2008).
30. M. Das, J. D. Perry, and W. J. Koros, "Gas-transport-property performance of hybrid carbon molecular sieve-polymer materials", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 9310 (2010).
31. M.-D. Jia, K.-V. Pleinemann, and R.-D. Behling, "Preparation and characterization of thin-film zeolite-PDMS composite membranes", *J. Membr. Sci.*, **73**, 119 (1992).
32. T. C. Merkel, B. D. Freeman, R. J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin, and A. J. Hill, "Ultrapermselective, reverse-selective nanocomposite membranes", *Science*, **296**, 519 (2002).
33. C. Kong, T. Shintani, and T. Tsuru, "Pre-seeding assisted synthesis of a high performance polyamide-zeolite nanocomposite membrane for water purification", *New J. Chem.*, **34**, 2101 (2010).
34. A. Car, C. Stropnik, and K.-V. Pleinemann, "Hybrid membrane materials with different metal-organic frameworks (MOFs) for gas separation", *Desalination*, **200**, 424 (2006).
35. 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).
36. J. M. Duval, B. Folkers, M. H. V. Mulder, G. Desgrandchamps, and C. A. Smolders, "Adsorbent filled membranes for gas separation. Part 1. Improvement of the gas separation properties of polymeric membranes by incorporation of microporous adsorbents", *J. Membr. Sci.*, **80**, 189 (1993).
37. B. D. Reid, F. A. Ruiz-Trevino, I. H. Musselman, K. J. Balkus, and J. P. Ferraris, "Gas permeability properties of polysulfone membranes containing the mesoporous molecular sieve MCM-41", *Chem. Mater.*, **13**, 2366 (2001).
38. B. Zornoza, C. Tellez, and J. Coronas, "Mixed matrix membranes comprising glassy polymers and dispersed mesoporous silica spheres for gas separation", *J. Membr. Sci.*, **368**, 100 (2011).
39. Y. Zhang, I. H. Musselman, J. P. Ferraris, and K. J. Balkus, "Gas permeability properties of mixed-matrix matrimid membranes containing a carbon

- aerogel: A material with both micropores and mesopores”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 2794 (2008).
40. Y. Li, H.-M. Guan, T.-S. Chung, and S. Kulprathipanja, “Effects of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes”, *J. Membr. Sci.*, **275**, 17 (2006).
 41. M. Fryčová, P. Sysel, M. Kočířík, L. Brabec, P. Hrabánek, O. Prokopová, B. Bernauer, and A. Zikánová, “Mixed matrix membranes based on 3-aminopropyltriethoxysilane endcapped polyimides and silicalite-1”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, E233 (2012).
 42. Y. Hudiono, S. Choi, S. Shu, W. J. Koros, M. Tsapatsis, and S. Nair, “Porous layered oxide/Nafion® nanocomposite membranes for direct methanol fuel cell applications”, *Microporous Mesoporous Mater.*, **118**, 427 (2009).
 43. Y. C. Hudiono, T. K. Carlisle, J. E. Bara, Y. Zhang, D. L. Gin, and R. D. Noble, “A three-component mixed-matrix membrane with enhanced CO₂ separation properties based on zeolites and ionic liquid materials”, *J. Membr. Sci.*, **350**, 117 (2010).
 44. S. Basu, A. Cano-Odena, and I. F. J. Vankelecom, “Asymmetric Matrimid®/[Cu₃(BTC)₂] mixed-matrix membranes for gas separations”, *J. Membr. Sci.*, **362**, 478 (2010).
 45. Y. Zhang, I. H. Musselman, J. P. Ferraris, and K. J. Balkus Jr, “Asymmetric Matrimid®/[Cu₃(BTC)₂] mixed-matrix membranes for gas separations”, *J. Membr. Sci.*, **313**, 170 (2008).
 46. Y. Zhang, K. J. Balkus Jr, I. H. Musselman, and J. P. Ferraris, “Asymmetric Matrimid®/[Cu₃(BTC)₂] mixed-matrix membranes for gas separations”, *J. Membr. Sci.*, **325**, 28 (2008).
 47. Y. Li, T.-S. Chung, C. Cao, and S. Kulprathipanja, “Asymmetric Matrimid®/[Cu₃(BTC)₂] mixed-matrix membranes for gas separations”, *J. Membr. Sci.*, **260**, 45 (2005).
 48. E. V. Perez, K. J. Balkus Jr, J. P. Ferraris, and I. H. Musselman, “Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations”, *J. Membr. Sci.*, **165**, 328 (2009).
 49. S. Ma, D. Sun, X.-S. Wang, and H.-C. Zhou, “A mesh-adjustable molecular sieve for general use in gas separation”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2458 (2007).
 50. L. Pan, K. M. Adams, H. E. Hernandez, X. Wang, C. Zheng, Y. Hattori, and K. Kaneko, “Porous lanthanide-organic frameworks: synthesis, characterization, and unprecedented gas adsorption properties”, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3062 (2003).
 51. D. N. Dybtsev, H. Chun, S. H. Yoon, D. Kim, and K. Kim, “Microporous manganese formate: A simple metal-organic porous material with high framework stability and highly selective gas sorption properties”, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 32 (2003).
 52. R. Adams, C. Carson, J. Ward, R. Tannenbaum, and W. Koros, “Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **131**, 13 (2010).
 53. T. Yang, Y. Xiao, and T.-S. Chung, “Poly-/metal-benzimidazole nano-composite membranes for hydrogen purification”, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 4171 (2011).
 54. M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. X. Zheng, H. M. Zeng, R. Walter, and K. Friedrich, “Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites”, *Polymer*, **42**, 167 (2001).
 55. M. Q. Zhang, M. Z. Rong, H. B. Zhang, and K. Friedrich, “Mechanical properties of low nano-silica filled high density polyethylene composites”, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 490 (2003).
 56. Q. Song, S. K. Nataraj, M. V. Roussanova, J. C. Tan, D. J. Hughes, W. Li, P. Bourgoin, M. A. Alam, A. K. Cheetham, S. A. Al-Muhtaseb, and E. Sivaniah, “Zeolite imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation”, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 8359 (2012).
 57. O. G. Nik, X. Y. Chen, and S. Kaliaguine, “Amine-functionalized zeolite FAU/EMT-polyimide

- mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation”, *J. Membr. Sci.*, **379**, 468 (2011).
58. O. G. Nik, X. Y. Chen, and S. Kaliaguine, “Functionalized metal organic framework-polyimide mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation”, *J. Membr. Sci.*, **413**, 45 (2012).
59. A. Carne, C. Carbonell, I. Imaz, and D. Maspoeh, “Nanoscale metal-organic materials”, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 291 (2011).
60. M. Oh and C. A. Mirkin, “Chemically tailorable colloidal particles from infinite coordination polymers”, *Nature*, **438**, 651 (2005).
61. J. Cravillon, S. Münzer, S.-J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, and M. Wiebcke, “Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework”, *Chem. Mater.*, **21**, 1410 (2009).
62. S. K. Nune, P. K. Thallapally, A. Dohnalkova, C. Wang, J. Liu, and G. J. Exarhos, “Synthesis and properties of nano zeolitic imidazolate frameworks”, *Chem. Commun.*, **46**, 4878 (2010).
63. W. S. Chi, S. J. Kim, S. J. Lee, Y. S. Bae, and J. H. Kim, “Enhanced performance of mixed-matrix membranes through a graft copolymer-directed interface and interaction tuning approach”, *Chem. Sus. Chem.*, **8**, 650 (2015).
64. P. D. C. Dietzel, V. Besikiotis, and R. Blom, “Application of metal-organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites in storage and separation of methane and carbon dioxide”, *J. Mater. Chem.*, **19**, 7362 (2009).
65. L. H. Wee, M. R. Lohe, N. Janssens, S. Kaskel, and J. A. Martens, “Fine tuning of the metal-organic framework Cu₃(BTC)₂ HKUST-1 crystal size in the 100 nm to 5 micron range”, *J. Mater. Chem.*, **22**, 13742 (2012).
66. M. Anson, J. Marchese, E. Garis, N. Ochoa, and C. Pagliero, “ABS copolymer-activated carbon mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation”, *J. Membr. Sci.*, **243**, 19 (2004).
67. R. Mahajan and W. J. Koros, “Mixed matrix membrane materials with glassy polymers. Part 1”, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1420 (2002).
68. S. Li, J. L. Falconer, and R. D. Noble, “SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation”, *J. Membr. Sci.*, **241**, 121 (2004).
69. Z. Zhao, Z. Li, and Y. S. Lin, “Adsorption and diffusion of carbon dioxide on metal-organic framework (MOF-5)”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 10015 (2009).
70. Z. Huang, Y. Li, R. Wen, M. May Teoh, and S. Kulprathipanja, “Enhanced gas separation properties by using nanostructured PES-Zeolite 4A mixed matrix membranes”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 3800 (2006).
71. Y. Li, T.-S. Chung, and S. Kulprathipanja, “Novel Ag⁺-zeolite/polymer mixed matrix membranes with a high CO₂/CH₄ selectivity”, *AIChE J.*, **53**, 610 (2007).
72. M. B. Rao and S. Sircar, “Nanoporous carbon membranes for separation of gas mixtures by selective surface flow”, *J. Membr. Sci.*, **85**, 253 (1993).
73. M. B. Rao and S. Sircar, “Performance and pore characterization of nanoporous carbon membranes for gas separation”, *J. Membr. Sci.*, **110**, 109 (1996).
74. J. H. Kim and Y. M. Lee, “Gas permeation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)-silica hybrid membranes”, *J. Membr. Sci.*, **193**, 209 (2001).
75. H. Cong, M. Radosz, B. F. Towler, and Y. Shen, “Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation”, *Sep. Purif. Technol.*, **55**, 281 (2007).
76. Z. Lai, G. Bonilla, I. Diaz, J. G. Nery, K. Sujaoti, M. A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R. W. Thompson, M. Tsapatsis, and D. G. Vlachos, “Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation”, *Science*, **300**, 456 (2003).
77. A. F. Ismail and W. Lorna, “Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane”, *Sep. Purif. Technol.*, **27**, 173 (2002).

78. G. Dong, H. Li, and V. Chen, "Plasticization mechanisms and effects of thermal annealing of Matrimid hollow fiber membranes for CO₂ removal", *J. Membr. Sci.*, **369**, 206 (2011).
79. A. Bos, I. G. M. Punt, and H. Strathmann, "Plasticization-resistant glassy polyimide membranes for CO₂/CO₄ separations", *Sep. Purif. Technol.*, **14**, 27 (1998).
80. M. Wessling, S. Schoeman, T. van den Boomgaard, and C. A. Smolders, "Plasticization of gas separation membranes", *Gas Sep. Purif.*, **5**, 222 (1991).
81. C. A. Scholes, S. Kentish, and G. Stevens, "Effects of minor components in carbon dioxide capture using polymeric gas separation membranes", *Sep. Purif. Rev.*, **38**, 1 (2009).
82. M. Al-Juaied and W. J. Koros, "Performance of natural gas membranes in the presence of heavy hydrocarbons", *J. Membr. Sci.*, **274**, 227 (2006).
83. C. C. Ahn, Y. Ye, B. V. Ratnakumar, C. Witham, J. R. C. Bowman, and B. Fultz, "Hydrogen desorption and adsorption measurements on graphite nanofibers", *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3378 (1998).
84. R. Ameloot, E. Gobechiya, H. Uji-i, J. A. Martens, J. Hofkens, L. Alaerts, B. F. Sels, and D. E. De Vos, "Direct patterning of oriented metal-organic framework crystals via control over crystallization kinetics in clear precursor solutions", *Adv. Mater.*, **22**, 2685 (2010).
85. J. R. Johnson and W. J. Koros, "Utilization of nanoplatelets in organic-inorganic hybrid separation materials: Separation advantages and formation challenges", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **40**, 268 (2009).
86. J. A. Sheffel and M. Tsapatsis, "A model for the performance of microporous mixed matrix membranes with oriented selective flakes", *J. Membr. Sci.*, **295**, 50 (2007).
87. J. Choi and M. Tsapatsis, "MCM-22/Silica selective flake nanocomposite membranes for hydrogen separations", *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 448 (2009).
88. S. Choi, J. Coronas, E. Jordan, W. Oh, S. Nair, F. Onorato, D. F. Shantz, and M. Tsapatsis, "Layered silicates by swelling of AMH-3 and nanocomposite membranes", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 552 (2008).
89. C. Yang, W. H. Smyrl, and E. L. Cussler, "Flake alignment in composite coatings", *J. Membr. Sci.*, **231**, 1 (2004).
90. R. D. Noble, "Perspectives on mixed matrix membranes", *J. Membr. Sci.*, **378**, 393 (2011).
91. S. Xiong, S. Wang, X. Tang, and Z. Wang, "Four new metal-organic frameworks constructed from H₂DBTDC-O₂ (H₂DBTDC-O₂ = dibenzothiophene-5, 5'-dioxide-3,7-dicarboxylic acid) ligand with guest-responsive photoluminescence", *Cryst. Eng. Comm.*, **13**, 1646 (2011).
92. R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, S. Horike, and M. Takata, "Guest shape-responsive fitting of porous coordination polymer with shrinkable framework", *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14063 (2004).
93. N. B. Mckeown, P. M. Budd, K. J. Msayib, B. S. Ghanem, H. J. Kingston, C. E. Tattershall, S. Makhseed, K. J. Reynolds, and D. Fritsch, "Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): Bridging the void between microporous and polymeric materials", *Chem. -Eur. J.*, **11**, 2610 (2005).
94. J. Ahn, W.-J. Chung, I. Pinnau, J. Song, N. Du, G. P. Robertson, and M. D. Guiver, "Gas transport behavior of mixed-matrix membranes composed of silica nanoparticles in a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1)", *J. Membr. Sci.*, **346**, 280 (2010).