

MOF 분리막의 연구 동향: 합성 방법 및 기체 분리 응용

이 정 희 · 김 진 수[†]

경희대학교 화학공학과

(2015년 12월 14일 접수, 2015년 12월 15일 수정, 2015년 12월 16일 채택)

Research Trends of Metal-Organic Framework Membranes: Fabrication Methods and Gas Separation Applications

Jeong Hee Lee and Jinsoo Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, 1732 Deogyong-daero, Giheung-gu, Yongin, Gyeonggi-do 17104, Korea

(Received December 14, 2015, Revised December 15, 2015, Accepted December 16, 2015)

요 약: 최근 에너지 효율이 높은 분리 공정기술의 수요가 증가하면서 분리막을 이용한 기체 분리가 큰 관심을 모으고 있다. 현재 분리막에 의한 기체 분리 시장은 고분자막이 독점하고 있으며, 고분자 재료 물성의 한계로 탄화수소와 같은 응축 기체분리 보다는 비응축 기체 분리에 제한되고 있다. MOF 재료는 금속 이온과 유기 리간드가 결합하여 형성하는 결정성 나노 기공 구조로, 높은 비표면적과 기공 구조 제어, 기능성 부여가 가능해 분리막 재료로 큰 관심을 끌고 있다. 본 총설에서는 다양한 MOF 분리막의 합성 방법과 MOF 분리막을 통한 기체 분리 응용에 대해 살펴보고자 한다.

Abstract: Recently membrane-based gas separation has attracted a lot of attention due to the growing demands on energy efficient separation processes. Current membrane-based gas separation is dominant by polymer membranes and limited mostly to non-condensable gases rather than condensable gases such as hydrocarbon isomers due to the limitations of polymer materials. Metal-organic framework (MOF) materials, consisting of metal ions and organic ligands, have received a tremendous attention as membrane materials due to high surface area, controllable pore structure, and functionality. In this review, we provide a recent development of MOF membrane preparation methods and their gas separation applications.

Keywords: MOF, ZIF, gas separation, hydrogen, carbon dioxide

1. 서 론

최근 새로운 분리소재로 주목받는 MOF (metal-organic framework)는 1999년 Yaghi 박사에 의해 Nature에 처음 발표된 이후, 급속한 성장을 보이고 있다[1]. MOF는 금속 이온이나 금속 클러스터가 유기 리간드에 의해 연결되어 결합되는 나노 기공을 갖는 결정성 재료로, 사용하는 금속 이온과 유기 리간드의 종류에 따라서 기공크기 및 기공형태, 구조 등을 조절할 수 있다. 이러한 특성으로 MOF는 흡착제, 촉매, 센서 등 다양한

분야에서 응용이 되고 있다[2].

MOF를 필름이나 분리막의 형태로 제조하면 분리공정의 분야에서 다양한 용도로 응용이 가능하다. 그러나 결합 없고 재현성 있게 MOF 필름 및 분리막을 형성하는 것이 쉽지 않아 현재까지도 연구 단계이다. 2005년 Fischer 등은 Au(111) 기재(substrate) 위에 MOF-5 필름을 처음으로 합성하였다[3]. 2007년 Caro 등은 다양한 다공성 지지체에 $Mn(HCO_2)_2$ 결정을 *in situ* 방법으로 합성하였으며, 지지체 특성에 따른 결정층 영향을 보고하였다[4]. Gascon 등[5]과 Zhou 등[6]은 2차 성장

[†]Corresponding author(e-mail: jkim21@khu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-1376-9498>)

법을 통해 다공성 알루미늄 지지체 위에 매우 촘촘하게 성장된 HKUST-1 분리막을 합성하였으나, 기체 투과 실험은 보고되지 않았다. 이와 같은 MOF 필름에 대한 초기 연구는 기체 투과를 위한 MOF 분리막 합성이 쉽지 않았음을 알려준다. 또한, MOF 분리막이 기체 분리에 사용할 수 있을 정도가 되려면, 연속적이고 결합이 없이 합성되어야 하며 결정들이 빈 공간이 없이 잘 상호 성장(well-intergrown)되어야 한다.

기체 분리를 위한 MOF 분리막은 2009년 Jeong 그룹과 Lai 그룹에 의해 처음으로 발표되었다[7]. 그들이 발표한 IRMOF-1 분리막은 Knudsen 확산을 따랐으며, 기체 투과 실험을 통해 결합이 없는 MOF 분리막이 합성된 것을 보였다. Guo 등은 수소에 대한 높은 투과도와 선택도를 갖는 HKUST-1 분리막을 구리 넷(copper net)를 기체로 하여 *in situ* 성장법(*in situ* growth method)으로 합성하였다[8]. Ranjan과 Tsapatsis는 2차 성장법(secondary growth method)을 이용하여 구리염과 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-bis(benzoic acid)로 구성된 마이크로 기공 MOF 분리막을 합성하였다[9]. Bux 등은 마이크로포를 이용한 용매열 합성법으로 ZIF-8 분리막을 합성하였다[10]. 위에 소개된 연구들은 MOF 분리막에 대한 기체 분리 응용에 대한 가능성을 보여주었다.

현재 MOF 재료에 대한 연구는 새로운 구조의 MOF 재료를 발견하고 분석하는 것에 초점이 맞춰져 있다. 1999년 MOF 재료가 소개된 이후 매우 빠른 속도로 새로운 MOF 재료가 보고되고 있다. MOF 분리막도 2005년 처음 발표된 이후 MOF 분리막 관련 논문이 급속하게 증가하고 있는 추세이다. MOF 분리막이 현재까지는 연구단계이지만, 최근의 MOF 분리막 관련 연구의 발전 속도를 보면 상용화에 대한 전망이 밝다고 하겠다. 본 논문에서는 현재까지 발표된 MOF 분리막의 주요 합성 방법과 MOF 분리막의 기체 분리 응용에 대해 살펴보고자 한다.

2. MOF 분리막의 합성 방법

MOF 분리막의 합성법은 제올라이트 분리막의 합성법과 유사하다. 일반적으로 제올라이트 분리막은 *in situ* 성장법(*in situ* growth method)과 2차 성장법(secondary growth method)에 의해 제조된다[11]. *In situ* 성장법은

다공성 지지체를 오토클레이브 안에서 알칼리성 전구체 용액과 직접 접촉시킨 후, 수열합성법에 의해 직접 제올라이트 층을 성장시키는 방법이다. 반면, 2차 성장법은 우선 다공성 지지체 위에 작은 결정 입자를 코팅하여 씨앗 층(seed layer)을 형성한 후, 씨앗 층이 코팅된 다공성 지지체를 전구체 용액이 담긴 오토클레이브에 넣고 수열합성을 실시한다. 이 경우 씨앗 층의 작은 결정 입자로부터 결정이 성장하여 제올라이트 층을 합성하게 된다. 제올라이트 분리막 합성에는 구조 유도 템플릿(structure-directing template)을 사용하기 때문에, 이를 제거하기 위한 열처리 공정이 필요하다.

MOF 필름 및 분리막 합성도 제올라이트 분리막 합성과 유사하게 주로 *in situ* 성장법과 2차 성장법에 의해 합성된다. 다만 용매로 물 보다는 유기용매를 주로 사용하고, 기공 형성을 위한 유기 템플릿 등은 사용하지 않는다. 본 절에서는 MOF 분리막의 합성법을 *in situ* 성장법과 2차 성장법으로 나누어 설명하고자 한다. 또한, 최근에 보고된 급속 열증착법(rapid thermal deposition; RTD), 상호 확산(counter diffusion) 방법, 정전 분무(electrospray) 방법 등의 MOF 분리막 합성법도 살펴본다.

2.1. *In situ* 성장법

In situ 성장법은 표면에 씨앗 결정(seed crystals)을 포함하지 않은 다공성 지지체를 오토클레이브 내의 전구체 용액에 담근 후 용매열 합성법을 통해 MOF 분리막을 합성하는 방법이다(Fig. 1). 이 방법에서는 용매열 합성 조건에서 핵생성(nucleation), 결정 성장(crystal growth) 및 결정의 상호 성장(crystal intergrowth) 등이 한 용기 내에서 한 번에 진행된다. 따라서, 형성된 분리막은 지지체 종류 및 특성에 많은 영향을 받게 되고, 일반적으로 두꺼운 MOF 분리막이 얻어진다.

다공성 지지체 위에 *in situ* 성장법으로 MOF 분리막을 형성하는 것은 지지체 위에 핵생성과 결정 성장된 MOF 층과 지지체와의 약한 결합 때문에 쉽지 않다. 이러한 문제를 해결하기 위한 한 방법으로 지지체 위에 핵생성을 촉진시키고 합성 시간을 단축하기 위해 마이크로포를 이용한 방법이 시도되었다[10,12,13]. 특히, 마이크로포를 이용한 용매열 합성법은 합성 시간을 크게 단축할 수 있다고 보고되었다[10].

In situ 합성법의 문제점인 다공성 지지체와 MOF 층과의 약한 결합을 해결하기 위한 방법으로 화학적으로

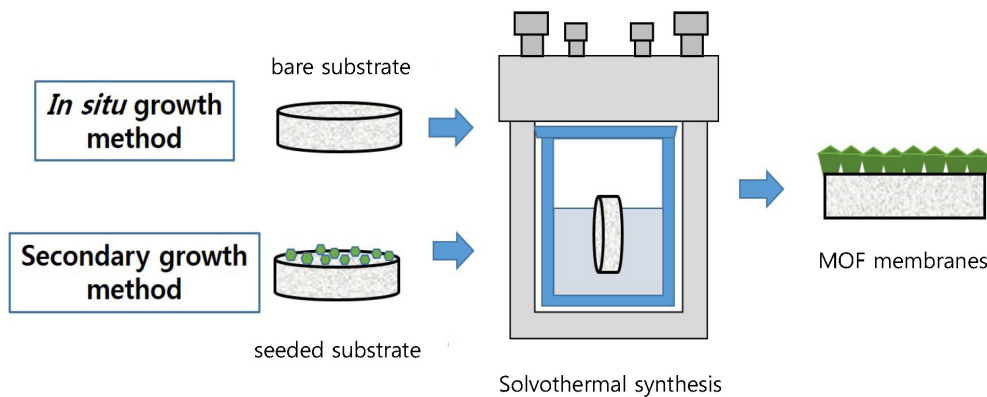


Fig. 1. Schematic of *in situ* growth method and secondary growth method.

처리된 다공성 지지체를 사용하는 방법도 보고되었다. 특히, MOF 구조에 사용되는 유기 리간드 또는 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES)와 같은 고분자 물질로 다공성 지지체를 표면 개질한 후 *in situ* 방법으로 용매 열 합성을 하는 경우 핵생성을 향상시켰다[14-17]. 지지체를 화학적으로 표면처리한 경우 균일한 핵생성을 유도하여 최종 MOF 분리막 층이 더욱 치밀하게 형성된다고 보고되었다.

2.2. 2차 성장법

2차 성장법은 다공성 지지체 위에 씨앗 결정(seed crystals)을 포함한 씨앗 층을 형성한 후에 용매 열 합성을 통해 씨앗 결정으로부터 결정 성장을 유도하여 상호 성장한 MOF 분리막을 형성하는 방법이다(Fig. 1). 이 방법은 핵생성 단계와 결정 성장 단계를 분리하여 분리막을 합성하기 때문에, 지지체 특성 및 종류에 따른 영향을 거의 받지 않으며 비교적 얇은 MOF 분리막을 합성할 수 있다. 2차 성장법을 통해 고품질의 MOF 분리막을 형성하기 위해서는 다공성 지지체 위에 씨앗 층을 형성하는 단계가 핵심 사항이다.

씨앗 층 형성에는 물리적 러빙(rubbing), 딥코팅(dip-coating), 스핀코팅(spin coating) 등의 전통적인 방법이 널리 사용되어왔다. 최근에는 반응성 씨딩(reactive seeding) [18, 19], 열적 씨딩(thermal seeding)[20,21], 마이크로파 이용 씨딩(microwave-assisted seeding)[22,23] 등의 방법 또한 활용되고 있다.

Dong 등은 ZnO 지지체로 사용하여 반응성 씨딩을 통해 씨앗 층을 2차 성장법을 통해 ZIF-78 분리막을 합성하였다. 여기서 ZnO 지지체는 ZIF-78 씨앗 층을 형성하는데 금속 전구체를 제공하는 역할을 하였다[18]. Guerrero 등

과 Noh 등은 지지체를 가열한 상태에서 유기 리간드가 포함된 씨앗 결정을 씨딩하여, 씨앗 층과 지지체와의 결합력을 향상시켰다[20,21]. Kwon과 Jeong은 마이크로파를 이용하여 ZIF-8 나노 결정을 씨딩하였다[22]. 이 방법은 빠른 시간 내에 나노 크기의 씨드 결정을 지지체에 균일하게 코팅할 수 있어, 2차 성장 시 보다 결합 없는 분리막을 제작할 수 있다고 보고하였다.

2.3. 금속 열증착법(rapid thermal deposition; RTD)

RTD 방법은 제올라이트 합성에 이용되는 결합이 공유 결합(covalent bond)인 반면 MOF 결정 합성에는 배위 결합(coordination bond)이 이용된다는 사실에 근거하여 개발되었다. 이 방법은 기존 제올라이트 합성에 이용되어 왔던 방법과는 완전히 다르며, MOF 분리막 합성에만 적용될 수 있다. RTD 방법은 증발 유도 결정화(evaporation-induced crystallization) 개념에 근거한다. RTD 공정은 다음과 같은 단계로 구성되며, 각각 과정에 대한 것을 Fig. 2에 나타내었다[24].

- (1) 전구체 용액과 다공성 지지체의 접촉을 통한 슬립 코팅
- (2) 가열된 오븐(180~200°C) 내에서 다공성 지지체 위 코팅층의 용매 증발
- (3) 전구체 용액의 증발에 따른 지지체 표면에 MOF 분리막 결정화

RTD 방법을 통해 기체 분리 성능이 향상된 결정이 상호 성장된 결합 없는 MOF 분리막을 합성하기 위해서는 증발 속도와 결정화 속도가 최적화되어야만 한다. 최적화 공정은 합성온도, deprotonator의 사용유무 및 농도, 용매 증기압뿐 아니라 전구체 용액의 농도 등을 고려해야 한다. 최적 조건에서 합성된 MOF 분리막의

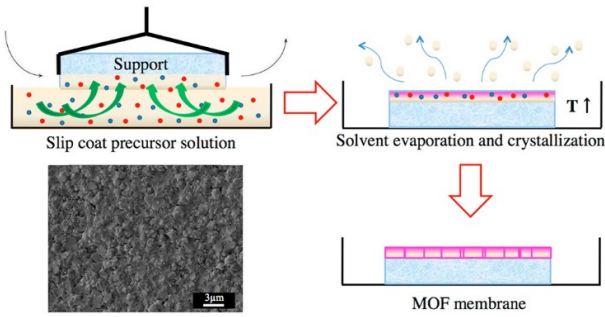


Fig. 2. Schematic of rapid thermal deposition process for the synthesis of MOF membrane. Reprinted with permission from Ref.[24].

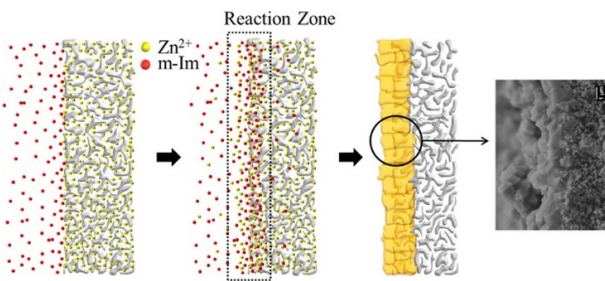


Fig. 3. Schematic of counter diffusion-based process for the synthesis of MOF membrane. Reprinted with permission from Ref.[26].

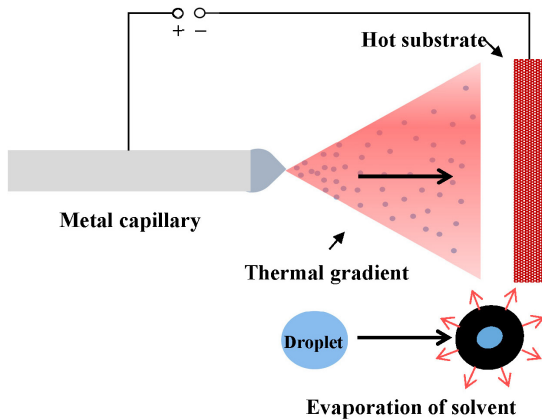


Fig. 4. Schematic of electro spray deposition process for the synthesis of MOF membrane. Reprinted with permission from Ref.[27].

기체 분리 성능은 향상된 값을 보여준다. 특히, RTD 방법에 의해 합성된 ZIF-8 분리막은 프로필렌/프로판 분리에 적용되었으며 29의 선택도를 보였다[24]. 또한, 일반적인 합성법들과 비교하여 이 방법을 통해 합성된 분리막의 결정 경계(grain boundary) 구조가 향상되었다고 보고되었다. RTD 방법을 이용하여 MOF-5, HKUST-1,

ZIF-8 등의 분리막이 최소한의 전구체 용액을 사용하며 빠른 시간 내에 합성될 수 있었다. RTD 방법은 대면적 합성이 가능하고, 재현성이 뛰어나며, 최소한의 전구체를 사용하기 때문에 상업화를 고려할 때 경제적이고 환경 친화적인 공정이라고 할 수 있다.

2.4. 상호 확산법(counter diffusion)

상호 확산법은 물리적으로 다공성 지지체를 통해 금속 이온과 유기 리간드를 분리한 상태에서 *in situ* 성장법으로 MOF 분리막을 형성하는 방법이다. 상호 확산법의 개념은 합성된 분리막에 결합이 있는 경우 결합 부분에서 서로 반대편에 있는 금속 이온과 유기 리간드가 만나 결정화되며 결합부분을 제거할 수 있다는 장점이 있다. 또한, 비싼 전구체 용액도 *in situ* 성장법을 위해 여러 번 재사용할 수 있다.

Yao 그룹은 상호 확산법을 통해 ZIF-8 분리막을 합성하였다[25]. 그들은 금속염과 유기 리간드 용액을 나일론 필름으로 분리한 후 나일론 필름 표면에 ZIF-8 필름을 형성하였다(Fig. 3). Jeong 그룹은 금속이온 용액으로 포화된 다공성 지지체를 유기 리간드 용액에 넣고 용매열 합성을 통해 ZIF-8 분리막을 제조하였다[26]. 이 방법을 통해 제조된 분리막은 두께가 1.5 µm로 기존에 *in situ* 성장법을 통해 합성된 분리막에 비해 훨씬 얇으며, 프로필렌/프로판의 선택도가 55 정도이다.

2.5. 정전 분무법

정전 분무법은 고전압을 이용하여 전구체 용액을 전하를 띤 미세 액적으로 분무하고 이를 가열된 다공성 지지체 위로 분무하여 MOF 분리막을 합성하는 방법이다. 이 방법은 가열된 지지체 위로 전구체 미세 액적을 분무하기 때문에 대부분의 용매가 증발된 상태에서 MOF 분리막이 합성되어 MOF 기공 안에 남아 있는 용매가 적을 뿐 아니라, 합성 시간이 단축되고 전구체 소모량이 적으며 분리막의 두께 조절이 용이하다. 정전 분무법은 다음과 같은 단계로 구성되며, Fig. 4에 개념도를 나타내었다[27].

- (1) 고전압에 의한 전하를 띤 미세 액적 생성
- (2) 전기장에 의한 전하 띤 미세 액적의 가열된 다공성 지지체로의 이동
- (3) 온도 구배 영역에서 미세 액적 내의 용매 증발
- (4) 적절하게 증발된 액적의 다공성 지지체 도달 및 MOF 층 형성

(5) 연속적인 증발 유도 핵생성 및 결정화에 의한 MOF 분리막 형성

연속적이고 상호 성장된 결정성 MOF 분리막을 형성하기 위해 핵심이 되는 것은 전구체 미세 액적의 증발 속도를 조절하는 것인데, 이것은 가열된 다공성 지지체 온도 조절을 통해 가능하다. 지지체 온도는 용매의 끓는점(b.p.)을 고려하여 최적화 되어야 한다. 지지체의 온도가 용매의 끓는점 보다 너무 높은 경우, 미세 액적의 용매가 지지체에 도달하기 전에 거의 증발하여 고상의 입자들의 형태로 도달하여 연속적인 MOF 층을 형성하기 보다는 입자들이 팩킹된 다공성 층을 형성하게 된다. 반면, 지지체 온도가 너무 낮으면 액체 상태로 지지체에 도달하여 대부분의 전구체 용액이 다공성 지지체 기공으로 스며들어 적절한 MOF 층 형성이 불가능하다[27-29].

RTD 방법과 정전 분무법은 두 방법 모두 증발 유도 결정화라는 공통점이 있다. 그러나, RTD 방법은 슬립 코팅과 결정화를 위한 열처리의 두 단계 공정인 반면, 정전 분무법은 미세 액적을 형성해 직접 가열된 지지체에 분무함으로써 한 단계로 MOF 분리막을 합성할 수 있다는 장점이 있다.

3. MOF 분리막을 이용한 기체 분리 응용

대부분의 산업 현장에서 기체분리를 위한 분리막 재료로는 가격 경쟁력과 가공성 등을 고려하여 고분자 분리막이 주로 사용되어 왔다. 분리막 공정에서 경제성은 선택도와 투과도 등으로 결정된다. 낮은 선택도를 가진 분리막을 사용하는 경우 원하는 결과를 얻기 위해 복잡한 공정과 많은 설치비가 요구되는 다단계 분리 공정을 필요로 한다. 반면 낮은 투과도를 가진 분리막을 사용하면 낮은 수율로 인해 더 많은 분리막 모듈이 요구된다. 따라서, 분리막의 효율적인 응용을 위해서는 높은 선택도와 투과도를 제공할 수 있는 적합한 기공 크기를 가진 분리막 소재가 요구된다. 최근 일정한 기공 크기를 갖는 제올라이트 분리막이 상대적으로 고정된 채널로 인해 기체 분리에서 높은 성능을 보여주었다 [11,30,31]. 그러나, 제올라이트 분리막의 경우 세밀한 기공 크기 조절 및 기공의 관능기(functionality) 부여 등이 쉽지 않아 폭넓은 기체 분리 응용에는 한계가 있다. 반면, MOF 분리막은 기공 구조 조절이 용이하고

다양한 기능성을 추가할 수 있다는 장점이 있다. 본 절에서는 MOF 분리막 응용이 가능한 수소 분리, 이산화탄소 분리, 올레핀/파라핀 분리 등에 관해 살펴보고자 한다.

3.1. 수소 분리

수소는 에너지 밀도가 높아 향후 에너지원으로 그 중요성이 증가하고 있다. 수소는 다양한 산업공정 부산가스로서 발생하며, 탄화수소 연료개질과 가스화 공정을 통해 제조된다. 일반적인 산업공정 또는 수소 제조공정에서 발생하는 수소 중에는 일산화탄소, 이산화탄소, 산소, 질소, 메탄 등 다양한 가스들이 혼합되어 있는데 산업공정에 수소를 공급하기 위해서는 혼합물을 제거하여 고농도 수소로 분리/농축하여야 한다. 수소 분리는 기존에 주로 사용되어 왔던 흡착법, 심냉법 등의 방법 뿐 아니라 분리막 공정이 적용 가능하다. 특히 수소에 대한 투과선택성이 있는 무기막은 높은 열적, 기계적 안정성 때문에 큰 관심을 받아왔다. 팔라듐 기반의 금속 무기막, 탄소 분자체 분리막, 마이크로 기공 실리카 분리막, 제올라이트 분리막 등이 수소 분리를 위해 개발되어 왔다[32]. 최근에는 분자 크기 정도의 기공 크기를 갖는 MOF 분리막을 이용하여 분자체 개념으로 수소를 분리하는 분리막 연구가 많이 진행되고 있다.

2009년 Liu 등은 다공성 알루미늄 지지체에 *in situ* 성장법을 통해 연속적이고 결함 없는 MOF-5 분리막을 합성하였다[7]. 합성된 분리막은 기체 투과 실험을 실시할 수 있을 정도로 지지체에 부착력이 좋았으며, 다양한 단일 기체들의 투과 실험 결과는 Knudsen 확산을 따랐다. Yoo 등은 다공성 지지체 위에 마이크로와 유도 급속 씨딩을 통해 MOF-5 결정을 올리고, 2차 성장법을 통해 MOF-5 분리막을 합성하여 유사한 결과를 얻었다[23].

Guo 등은 구리 넷(copper net)를 지지체로 사용하여 HKUST-1($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$) 분리막을 제조하였다[8]. $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 는 $9 \times 9 \text{ \AA}^2$ 의 기공(pore) 단면을 가진 3차원 넷워크 구조를 이루고 있는데, 이 기공은 일반적인 기체 분자 보다 훨씬 크다. 분리막의 선택도는 대략적으로 흡착 선택도(adsorption selectivity)와 확산 선택도(diffusion selectivity)에 의해 예측될 수 있다. HKUST-1 분리막을 통한 H_2 에 대한 높은 투과 선택도와 투과도는 구리 넷과 HKUST-1의 높은 기공도 때문이다.

ZIF-8은 수소와 메탄에 대해 높은 안정성과 함께 흡

Table 1. Summary of MOF Membranes for H₂ Separation

MOF	Type of support	Synthesis method (synthesis conditions)	Thickness (μm)	Separation factor	T ($^{\circ}\text{C}$)	H ₂ Permeance [$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$]	Ref.
MOF-5	α -Al ₂ O ₃ disks	In situ growth (105 $^{\circ}\text{C}$ for 24 h)	25	H ₂ , CH ₄ , N ₂ , CO ₂ , SF ₆ follow Knudsen diffusion	RT	3.00×10^{-6}	[3]
MOF-5	α -Al ₂ O ₃ disks	Microwave induced thermal deposition	40	H ₂ /CO ₂ (2.5) H ₂ /N ₂ (2.7) H ₂ /CH ₄ (2)	RT	8.00×10^{-7} (50% in CO ₂)	[7]
HKUST-1	Copper net	In situ growth (120 $^{\circ}\text{C}$ for 3 days)	60	H ₂ /CO ₂ (6.8) H ₂ /N ₂ (7) H ₂ /CH ₄ (6)	RT	1.50×10^{-6} (50% in CO ₂)	[12]
HKUST-1	PSF	In situ growth (RT for 24 h)	25	H ₂ /CO ₂ (72) H ₂ /C ₃ H ₆ (5.7)	RT/60	7.9×10^{-8} (50% in CO ₂)	[15]
HKUST-1	α -Al ₂ O ₃ hollow fiber	Dip-coating/ Solvothelmal growth (100 $^{\circ}\text{C}$ for 2 days)	13	H ₂ /CO ₂ (13.6) H ₂ /N ₂ (8.66) H ₂ /CH ₄ (6.19)	RT	4.00×10^{-8} (50% in CO ₂)	[20]
ZIF-7	α -Al ₂ O ₃ disks	Dip-coating/Microwave-assisted solvothelmal growth (100 $^{\circ}\text{C}$ for 3 h)	1.5	H ₂ /CO ₂ (13.6) H ₂ /N ₂ (18.0) H ₂ /CH ₄ (14.0)	220	4.55×10^{-8} 4.55×10^{-8} 4.42×10^{-8}	[25]
ZIF-7	α -Al ₂ O ₃ disks	Electrospray deposition (160 $^{\circ}\text{C}$ for 8 min)	4.5	H ₂ /CO ₂ (9.59) H ₂ /CO ₂ (10.74) H ₂ /CO ₂ (14.9) H ₂ /CO ₂ (18.30)	25 50 100 150	4.57×10^{-7} 4.06×10^{-7} 3.56×10^{-7} 3.05×10^{-7}	[27]
ZIF-8	YSZ hollow fiber	Dip-coating/ hydrothelmal growth (30 $^{\circ}\text{C}$ for 6 h)	2	H ₂ /CH ₄ (10) H ₂ /C ₂ H ₆ (10) H ₂ /C ₃ H ₈ (474)	R.T.	1.39×10^{-6} 1.21×10^{-6} 7.1×10^{-7}	[28]
ZIF-8	α -Al ₂ O ₃ disks	Slip-coating/ Hydrothelmal growth (30 $^{\circ}\text{C}$ for 6 h)	2.5	H ₂ /C ₃ H ₈ (545) H ₂ /C ₃ H ₆ (23)	R.T.	4.36×10^{-7} 3.84×10^{-7}	[11]
ZIF-8	SiO ₂ disks	Electro-spinning/ Solvothelmal growth (120 $^{\circ}\text{C}$ for 24 h)	100	H ₂ /CO ₂ (7.31) H ₂ /N ₂ (4.94) H ₂ /CH ₄ (4.84)	R.T.	3.23×10^{-7} 3.3×10^{-7} 3.28×10^{-7}	[50]
ZIF-8	APTES-modified α - Al ₂ O ₃ tubes	Contra-diffusion (150 $^{\circ}\text{C}$ for 5 h)	2	H ₂ /CO ₂ (17) H ₂ /N ₂ (15.4)	R.T.	5.73×10^{-5}	[51]
ZIF-22	APTES-modified TiO ₂ disks	In situ growth (150 $^{\circ}\text{C}$ for 72 h)	40	H ₂ /CO ₂ (7.2) H ₂ /N ₂ (6.4)	R.T.	1.6×10^{-7}	[36]
ZIF-78	ZnO disks	Reactive seeding/ Solvothelmal growth (120 $^{\circ}\text{C}$ for 12 h)	25	H ₂ /CO ₂ (9.5) H ₂ /N ₂ (5.7) H ₂ /CH ₄ (6.4)	25	9.7×10^{-8} (50% in CO ₂)	[40]
ZIF-90	APTES-modified α - Al ₂ O ₃ disks	In situ growth (100 $^{\circ}\text{C}$ for 18 h)	20	H ₂ /CO ₂ (7.3) H ₂ /N ₂ (11.7) H ₂ /CH ₄ (15.3) H ₂ /C ₂ H ₄ (62.8)	200	2.37×10^{-7} 2.48×10^{-7} 2.51×10^{-7} 2.32×10^{-7}	[52]
ZIF-95	APTES-modified α -Al ₂ O ₃ disks	In situ growth (120 $^{\circ}\text{C}$ for 72 h)	30	H ₂ /CO ₂ (25.7) H ₂ /N ₂ (10.1) H ₂ /CH ₄ (11.0) H ₂ /C ₃ H ₈ (59.7)	325	7.59×10^{-8} 2.16×10^{-7} 1.85×10^{-7} 3.23×10^{-8}	[55]

작 특성을 가졌다. 6개의 분자가 결합하여 만드는 3.4 Å의 작은 기공 크기는 크기가 큰 분자로부터 수소(운동 직경 : 2.9 Å)를 분리할 수 있도록 해준다. Caro 그룹이 보고한 ZIF-8 분리막은 $6.7 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2 \times \text{s} \times \text{Pa}$ 의 퍼미언스와 11.2의 수소/메탄 선택도를 보였다 [10]. Jeong 그룹은 1 μm 두께의 얇은 ZIF-8 분리막을 제조하여 수소/질소와 수소/메탄에 대한 이상 선택도가 각각 11.6과 13인 것으로 보고하였다[16].

MOF 분리막을 통한 분리는 선택적 흡착과 형상 선택도의 두 가지 개념에 기초하여 이루어진다. 분자 크기에서 차이가 나는 다른 기체 분자로부터 수소를 분리하기 위해서는 적절한 기공 구조가 이상적인 투과 선택도를 제공할 수 있다. MOF 재료의 한 종류인 ZIF 재료는 균일한 기공 크기와 높은 열적, 화학적 안정성 때문에 수소 분리 분리막 재료로 적합하다. Caro 그룹은 SOD 구조의 ZIF-7, ZIF-8, ZIF-90, LTA 구조의 ZIF-22 등의 재료로 ZIF 분리막을 제조하여 수소 투과 실험을 하여 연구 결과를 발표하였다, 특히, ZIF-7 분리막의 기공 크기는 3 Å으로 수소 분자의 운동 직경인 2.9 Å 보다 크기 때문에 분자체 메커니즘에 의해 수소를 분리할 수 있다.

현재까지 수소 분리에 응용된 MOF 분리막의 재료는 다양한 ZIF 재료뿐 아니라, MOF-5, HKUST-1, MIL 등이 있다. 문헌에 소개된 MOF 분리막을 통한 수소 투과 실험 결과의 일부를 발췌해 Table 1에 나타내었다.

3.2. 이산화탄소 분리

이산화탄소는 기후변화에 의한 지구 환경 및 생태계 문제를 유발할 수 있는 대표적인 온실가스로서, 세계 기후변화 협약 등에 의해 엄격한 배출 기준이 요구되고 있다. 이에 따라 이산화탄소의 포집 및 저장(carbon capture and sequestration; CCS) 기술의 중요성이 날로 커지고 있다. 현재 CCS 기술 중 연소 후 포집(post-combustion capture) 기술은 화석연료를 사용하는 현존하는 모든 연소 시스템을 고려하면 반드시 해결되어야 할 문제이다. 연소 후 포집기술에는 흡착법, 흡수법, 분리막법, 심냉법 등이 적용되고 있다. 그중에 분리막 기술의 최대 장점은 다른 분리기술에 비해 에너지 소비가 적고, 운전비용 및 투자비용 또한 저렴하여 경제적으로 유리하다는 점이다[33-35]. 또한 분리의 대상이 되는 기체 분자들 중 특정 기체 분자를 선택적으로 분리할 수 있다. 이러한 이유로 분리막을 이용한 이산화탄소의 분

리에 대한 관심은 지속적으로 증가하고 있다. 특히, 이산화탄소 분리는 석유화학 공정, 천연가스 정제, 연소가스 처리, 바이오 가스 생산 등 다양한 분야에서 수요가 증가하고 있다.

지난 수십 년간 다양한 고분자 재료를 이용한 분리막이 이산화탄소 분리에 활용되어 왔으며, 선택도나 투과도를 높이기 위해 다양한 화학구조를 가진 고분자를 개발하고 있지만 선택도와 투과도가 Robeson의 upper bound line을 벗어나지 못하고 있다. 이러한 고분자 분리막의 한계를 넘기 위해서는 새로운 재료가 개발되어야 한다. 제올라이트 재료는 고분자 재료와 비교하여 우수한 열적, 기계적, 화학적 안정성뿐 아니라 고압에서도 사용이 가능하다. FAU, DDR, ERI, CHA 및 MFI 등의 제올라이트 분리막이 CO₂/CH₄ 분리에 사용되어 왔다[11,30,31]. 이러한 제올라이트 분리막들은 높은 CO₂/CH₄ 선택도를 보이지만, 일부 분리막들은 높은 압력차 때문에 낮은 투과도를 보인다.

ZIF 재료는 높은 다공성 개방 골격 구조, 기체 분자의 운동 직경 범위와 유사한 기공 크기, 높은 이산화탄소 흡착 능력 등 때문에, 이산화탄소 분리막 재료로 큰 관심을 받아왔다. 특히, ZIF-8은 수분과 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 존재 하에서도 화학적으로 안정하여 천연가스로부터 이산화탄소 분리 등에 사용 가능성을 보인다[36].

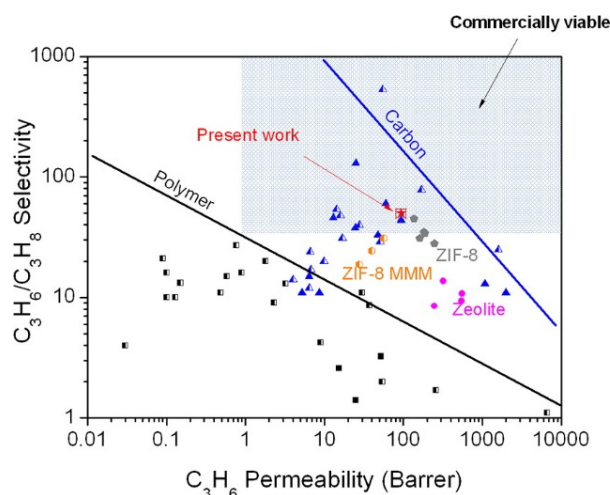
메탄과 이산화탄소의 분자 크기는 매우 유사하기 때문에, 분리막 공정에서 형상 선택성을 통해 분리를 얻기는 쉽지 않다. MOF 재료는 다양한 금속 이온과 유기 리간드 조성을 통해 이들 기체들에 대한 선택적 흡착 특성을 부여하여, 이를 통해 선택도를 향상시킬 수 있다. 이산화탄소 분리에 응용된 MOF 분리막은 주로 ZIF-8, ZIF-69, ZIF-90 등의 재료로 합성되었다. 문헌에 소개된 MOF 분리막을 통한 이산화탄소 투과실험 결과의 일부를 Table 2에 정리하였다.

3.3. 올레핀/파라핀 분리

에틸렌, 프로필렌과 같은 알켄계 탄화수소(olefin)는 석유화학 산업의 기초를 이루는 중요한 원료이다. 이들은 원유의 정제과정에서 납사(naptha)의 고온 열분해를 통해 생성되는데 이 과정에서 에탄이나 프로판과 같은 알칸계 탄화수소(paraffin)도 같이 생성된다. 결과적으로 이렇게 비점 차이가 극히 작은 올레핀/파라핀 혼합물을 분리하기 위해서 대규모 설비투자과 높은 에너지 비용

Table 2. Summary of MOF Membranes for CO₂ Separation

MOF	Type of support	Synthesis method (synthesis conditions)	Thickness (μm)	Separation factor	T (°C)	CO ₂ Permeance [mol s ⁻¹ m ⁻² Pa ⁻¹]	Ref.
ZIF-8	α -Al ₂ O ₃ tubes	Rubbing seeding/hydrothermal growth (150°C for 5 h)	5-9	CO ₂ /CH ₄ (4-7)	R.T.	2.4 × 10 ⁻⁵ (50% in CH ₄)	[2]
ZIF-69	α -Al ₂ O ₃ disks	In situ growth (100°C for 72 h)	50	CO ₂ /CO (3.5)	R.T.	3.6 × 10 ⁻⁸ (50% in CO)	[6]
ZIF-69	α -Al ₂ O ₃ disks	Dip-coating seeding/Solvothermal growth (100°C for 72 h)	40	CO ₂ /N ₂ (6.3) CO ₂ /CO (5.0) CO ₂ /CH ₄ (4.6)	R.T.	1.034 × 10 ⁻⁷ 1.031 × 10 ⁻⁷ 1.023 × 10 ⁻⁷	[10]
SIM-1	α -Al ₂ O ₃ tubes	In situ solvothermal (85°C for 72 h)	25	CO ₂ /N ₂ (4.5)	R.T.	8.00 × 10 ⁻⁸ (50% in N ₂)	[16]
Bio-MOF-1	Stainless steel tube	Rubbing seeding/Hydrothermal growth (130°C for 24 h)	15	CO ₂ /CH ₄ (2.6)	R.T.	1.10 × 10 ⁻⁶ (50% in CH ₄)	[18]
Bio-MOF-13	α -Al ₂ O ₃ tubes	Secondary growth (130°C for 24 h)	7	CO ₂ /CH ₄ (3.8)	R.T.	3.10 × 10 ⁻⁶ (50% in CH ₄)	[22]
Co ₃ (HCOO) ₆	Porous SiO ₂	Secondary growth (100°C for 1 day)	11	CO ₂ /CH ₄ (10-15)	0-60	2.00 × 10 ⁻⁶ (50% in CH ₄)	[26]

**Fig. 5.** Comparison of the propylene/propane performance of ZIF-8 membrane with those of other membranes reported in the literature. Reprinted with permission from Ref.[26].

을 요구하는 극저온 증류공정이 이용되고 있고, 이를 대체할 수 있는 새로운 분리공정의 개발이 지속적으로 요구되고 있다. 분리막은 이를 대체할 수 있는 에너지 효율성이 우수한 분리 공정으로 큰 관심을 받고 있다. 올레핀/파라핀 분리에서 상업적으로 경쟁력이 있으려면 1 barrer의 프로필렌 투과도와 35 정도의 프로필렌/프로판 선택도가 요구된다. 현재까지, 고분자, 제올라이트,

탄소 분자체, 혼합매질 등의 재료를 이용한 분리막이 연구되어 왔으나, 아직까지 여러가지 한계점을 보이고 있다.

Kwon과 Jeong은 상호 확산(counter diffusion) 개념에 기초한 *in situ* 합성법을 이용하여 고성능 MOF 분리막을 제조하는 방법을 개발하였다[26]. 단순하면서도 다양한 재료에 적용 가능한 이 방법은 결합 없이 상호 성장된 ZIF-8 분리막을 빠르게 합성할 수 있었다. 합성한 분리막을 통한 투과실험에서 프로필렌/프로판의 선택도는 최고 55까지 얻을 수 있었다. 문헌에 발표된 다른 고분자 분리막 또는 제올라이트 분리막과 비교할 때, 프로필렌/프로판의 선택도와 투과도 면에서 Kwon과 Jeong이 합성한 ZIF-8 분리막이 월등히 향상된 분리 성능을 보인다(Fig. 5). 이 결과는 탄소 분자체 분리막의 값에 근접하는 것을 볼 수 있다.

Jeong 그룹에서는 다른 방법을 통해서도 프로필렌/프로판 분리를 위한 ZIF-8 분리막을 제조하고 보고하였다. 예를 들어, RTD (rapid thermal deposition) 방법을 통해 고품질의 ZIF-8 분리막을 빠르게 합성하였다[24]. 이렇게 제조된 분리막을 통한 프로필렌/프로판 선택도는 30 정도였다.

최근 Hara는 ZIF-8 분리막의 투과 특성으로부터 프로필렌/프로판 분리에서 확산에 대한 기여도를 연구하였다[37]. ZIF-8 분리막은 상호 확산(counter diffusion)

Table 3. Summary of MOF Membranes for Olefin/Paraffin Gases Separation

MOF	Type of support	Synthesis method (synthesis conditions)	Thickness (μm)	Separation factor	T ($^{\circ}\text{C}$)	C_3H_6 (C_2H_4) Permeance [$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$]	Ref.
ZIF-8	TiO ₂ layer on top of α -Al ₂ O ₃ disks	In situ microwave-assisted solvothermal growth (100 $^{\circ}\text{C}$ for 4 h)	25	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ (2.4)	R.T.	1.8×10^{-8} (50% in C ₂ H ₆)	[1]
ZIF-8	α -Al ₂ O ₃ disks	In situ <i>contra-diffusion</i> (120 $^{\circ}\text{C}$ for 4 h)	1.5	C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ (55)	R.T.	1.93×10^{-8} (50% in C ₃ H ₈)	[4]
ZIF-8	α -Al ₂ O ₃ disks	Microwave-assisted seeding/ Hydrothermal growth (8 $^{\circ}\text{C}$ for 6 h)	1.5	C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ (40)	R.T.	2.08×10^{-8} (50% in C ₃ H ₈)	[8]
ZIF-8	α -Al ₂ O ₃ disks	Slip-coating seeding/HT (30 $^{\circ}\text{C}$ for 6 h)	2.2	C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ (34.6)	R.T.	2.782×10^{-8} (50% in C ₃ H ₈)	[11]
ZIF-8	α -Al ₂ O ₃ disks	Rapid thermal deposition (200 $^{\circ}\text{C}$ for 15 min)	5-20	C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ (30)	R.T.	7.00×10^{-9} (50% in C ₃ H ₈)	[14]
ZIF-8	α -Al ₂ O ₃ disks	Heteroepitaxial growth of ZIF-67 on ZIF-8 seed layer	1.4	C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ (~200)	R.T.	3.4×10^{-8} (50% in C ₃ H ₈)	[19]
ZIF-8	α -Al ₂ O ₃ disks	Secondary growth (30 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min)	2	C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ (89)	R.T.	7.8×10^{-9} (50% in C ₃ H ₈)	[23]

방법을 통해 다공성 알루미늄나 모세관 지지체 위에 80 μm 의 두께로 형성되었다. 단일 기체 투과 실험을 통해 ZIF-8 분리막을 통한 수소와 프로필렌의 퍼미언스는 각각 $9.1 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2 \times \text{s} \times \text{Pa}$ 과 $2.5 \times 10^{-9} \text{ mol/m}^2 \times \text{s} \times \text{Pa}$ 이었다. 수소/프로판과 프로필렌/프로판의 이상 선택도는 각각 2000과 59이었다. 온도가 감소할수록 확산 분리 인자(diffusion separation factor)는 증가하여 23이 된 반면, 용해 분리 인자(solution separation factor)는 2.7로 유지되었다. 따라서, 프로필렌/프로판 분리는 주로 확산 분리에 의해 지배되는 것으로 판단되었다.

Lin 등은 2차 성장법을 통해 수용액 상에서 알루미늄나 지지체 위에 고품질의 ZIF-8 분리막을 합성하고 프로필렌/프로판 분리에 대한 연구하였다[38]. 프로필렌과 프로판은 확산에 대한 활성화에너지가 각각 12.7 kJ/mol, 38.8 kJ/mol이며, 확산계수는 각각 $1.25 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 와 $3.99 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 인 것으로 조사되었다. 프로필렌/프로판을 동물로 흘려주며 투과실험한 결과 프로필렌/프로판의 선택도는 약 30이었으며, 프로필렌의 퍼미언스(permeance)는 $1.1 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2 \times \text{s} \times \text{Pa}$ 이었다. 피드 압력을 증가함에 따라 투과도와 선택도는 모두 감소한 반면, 온도를 증가시키면 프로필렌/프로판 선택도는 감소하였다. 한달 동안 실시된 장기 성능 테스트를 통해 ZIF-8 분리막을 통한 프로필렌/프로판 분리의 선택도와

투과도는 큰 변화없이 유지되었다고 보고되었다.

현재까지 올레핀/파라핀 분리에는 주로 ZIF-8 분리막이 응용되었다. 같은 ZIF-8 분리막이라도 합성 방법에 따라 ZIF-8 층의 치밀도와 두께, 결정 경계 등이 달라지게 되고, 결과적으로 이산화탄소 투과 성능도 영향을 받게 된다. 문헌에 발표된 올레핀/파라핀 분리에 응용된 ZIF-8 분리막의 투과 실험 결과의 일부를 Table 3에 나타내었다.

4. 결론 및 전망

1999년 MOF 재료가 처음 소개된 이후 현재까지 2만 종 이상의 MOF 재료가 연구되고 발표되었으며, 지금도 새로운 MOF 재료가 개발되고 있다. MOF 재료의 비표면적은 보통 1,000에서 10,000 m^2/g 이며, 이 값은 제올라이트나 활성탄과 같은 전통적인 다공성 재료의 비표면적 보다 훨씬 더 크다. 더욱이 MOF 재료는 유기 리간드를 활용하여 기공 크기 및 구조의 세밀한 조절과 다양한 기능성 부여가 가능하다. 이와 같은 장점들로 기체 분리 분야에서 MOF 분리막의 필요성이 강조되고 있다. MOF 분리막은 분자 크기 정도로 조절된 기공 크기, 특정 분자에 대한 흡착 특성 등으로 많은 기체 분리 분야에서 높은 투과도와 선택성을 보여줬다.

MOF 분리막이 실제 분리공정에 활용되기 위해서는 아직도 해결해야 할 문제들이 많다. 스케일업을 위한 튜브형 또는 중공사 형태의 MOF 분리막 개발, 단순하면서 재현성 있는 분리막 제조 기술 개발, MOF 분리막의 열적, 화학적 안정성 및 내구성 확보 등이 우선 해결되어야 할 것이다. 또한, 보다 향상된 기체분리 성능을 가진 MOF 분리막을 제조하기 위해서는 MOF 분리막의 미세구조 제어, 결정 경계 및 결합 제거 등에 대한 연구가 지속되어야 할 것이다.

감 사

이 논문은 2013년 한국연구재단의 중견연구자지원사업의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2013R1A2A2A01014540).

Reference

- H. Bux, C. Chmelik, R. Krishna, and J. Caro, "Ethene/ethane separation by the MOF membrane ZIF-8: Molecular correlation of permeation, adsorption, diffusion", *J. Membr. Sci.*, **369**, 284 (2011).
- S. R. Venna and M. A. Carreon, "Highly permeable zeolite imidazolate framework-8 membranes for CO₂/CH₄ separation", *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 76 (2009).
- Y. Liu, Z. Ng, E. A. Khan, H.-K. Jeong, C.B. Ching, and Z. Lai, "Synthesis of continuous MOF-5 membranes on porous α -alumina substrates", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **118**, 296 (2009).
- H. T. Kwon and H. K. Jeong, "In situ synthesis of thin zeolitic-imidazolate framework ZIF-8 membranes exhibiting exceptionally high propylene/propane separation", *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10763 (2013).
- H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework", *Nature*, **402**, 276 (1999).
- Y. Liu, E. Hu, E. A. Khan, and Z. Lai, "Synthesis and characterization of ZIF-69 membranes and separation for CO₂/CO mixture", *J. Membr. Sci.*, **353**, 36 (2010).
- Y. Yoo, Z. Lai, and H. K. Jeong, "Fabrication of MOF-5 membranes using microwave-induced rapid seeding and solvothermal secondary growth", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **123**, 100 (2009).
- H. T. Kwon and H. K. Jeong, "Highly propylene-selective supported zeolite-imidazolate framework (ZIF-8) membranes synthesized by rapid microwave-assisted seeding and secondary growth", *Chem. Commun.*, **49**, 3854 (2013).
- H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "The chemistry and applications of metal-organic frameworks", *Science*, **341**, 1230444 (2013).
- Y. Liu, G. Zeng, Y. Pan, and Z. Lai, "Synthesis of highly c-oriented ZIF-69 membranes by secondary growth and their gas permeation properties", *J. Membr. Sci.*, **379**, 46 (2011).
- Y. Pan and Z. Lai, "Sharp separation of C₂/C₃ hydrocarbon mixtures by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes synthesized in aqueous solutions", *Chem. Commun.*, **47**, 10275 (2011).
- H. Guo, G. Zhu, I. J. Hewitt, and S. Qiu, "Twin Copper Source" Growth of Metal-Organic Framework Membrane: Cu₃(BTC)₂ with High Permeability and Selectivity for Recycling H₂", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1646 (2009).
- S. Hermes, F. Schröder, R. Chelmoski, C. Wöll, and R. A. Fischer, "Selective nucleation and growth of metal-organic open framework thin films on patterned COOH/CF₃-terminated self-assembled monolayers on Au (111)", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13744 (2005).
- M. N. Shah, M. A. Gonzalez, M. C. McCarthy, and H. K. Jeong, "An unconventional rapid synthesis of high performance metal-organic framework membranes", *Langmuir*, **29**, 7896 (2013).
- D. Nagaraju, D. G. Bhagat, R. Banerjee, and U. K. Kharul, "In situ growth of metal-organic frameworks on a porous ultrafiltration membrane for gas separation", *J. Mater. Chem. A*, **1**, 8828 (2013).
- S. Aguado, C.-H. Nicolas, V. Moizan-Basle', C.

- Nieto, H. Amrouche, N. Bats, N. Audebrand, and D. Farrusseng, "Facile synthesis of an ultramicroporous MOF tubular membrane with selectivity towards CO₂", *New J. Chem.*, **35**, 41 (2011).
17. M. Arnold, P. Kortunov, D. J. Jones, Y. Nedellec, J. Kärger, and J. Caro, "Oriented crystallisation on supports and anisotropic mass transport of the metal organic framework manganese formate", *Eur. J. Inorganic Chem.*, **2007**, 60 (2007).
18. J. A. Bohrman and M. A. Carreon, "Synthesis and CO₂/CH₄ separation performance of Bio-MOF-1 membranes" *Chem. Commun.*, **48**, 5130 (2012).
19. H. T. Kwon, H. K. Jeong, A. S. Lee, H. S. An, and J. S. Lee, "Heteroepitaxially grown zeolitic imidazolate framework membranes with unprecedented propylene/Propane separation performances", *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 12304 (2015).
20. S. Zhou, X. Zou, F. Sun, F. Zhang, S. Fan, H. Zhao, T. Schiestel, and G. Zhu, "Challenging fabrication of hollow ceramic fiber supported Cu₃(BTC)₂ membrane for hydrogen separation", *J. Mater. Chem.*, **22**, 10322 (2012).
21. J. Gascon, S. Aguado, and F. Kapteijn, "Manufacture of dense coatings of Cu₃(BTC)₂ (HKUST-1) on α -alumina", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **113**, 132 (2008).
22. Z. Xie, T. Li, N. L. Rosi, and M. A. Carreon, "Alumina-supported cobalt-adeninate MOF membranes for CO₂/CH₄ separation", *J. Mater. Chem. A*, **2**, 1239 (2014).
23. Y. C. Pan, W. Liu, Y. J. Zhao, C. Q. Wang, and Z. P. Lai, "Improved ZIF-8 membrane: effect of activation procedure and determination of diffusivities of light hydrocarbons", *J. Membr. Sci.*, **493**, 88 (2015).
24. X. Zou, G. Zhu, I. J. Hewitt, F. Sun, and S. Qiu, "Synthesis of a metal-organic framework film by direct conversion technique for VOCs sensing", *Dalton Transactions*, 3009 (2009).
25. Y. S. Li, F. Y. Liang, H. G. Bux, W. S. Yang, and J. Caro, "Zeolitic imidazolate framework ZIF-7 based molecular sieve membrane for hydrogen separation", *J. Membr. Sci.*, **354**, 48 (2010).
26. X. Zou, F. Zhang, S. Thomas, G. Zhu, V. Valtchev, and S. Mintova, "Co₃(HCOO)₆ microporous metal-organic framework membrane for separation of CO₂/CH₄ mixtures", *Chem.-A Eur. J.*, **17**, 12076 (2011).
27. V. M. Aceituno Melgar, H. T. Kwon, and J. Kim, "Direct spraying approach for synthesis of ZIF-7 membranes by electrospray deposition", *J. Membr. Sci.*, **459**, 190 (2014).
28. Y. Pan, B. Wang, and Z. Lai, "Synthesis of ceramic hollow fiber supported zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes with high hydrogen permeability", *J. Membr. Sci.*, **421-422**, 292 (2012).
29. R. Ranjan and M. Tsapatsis, "Microporous metal organic framework membrane on porous support using the seeded growth method", *Chem. Mater.*, **21**, 4920 (2009).
30. H. Bux, F. Y. Liang, Y. S. Li, J. Cravillon, M. Wiebecke, and J. Caro, "Zeolitic imidazolate framework membrane with molecular sieving properties by microwave-assisted solvothermal synthesis", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16000 (2009).
31. J. Caro and M. Noack, "Zeolite membranes-recent developments and progress", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **115**, 215 (2008).
32. H. Bux, C. Chmelik, J. M. van Baten, R. Krishna, and J. Caro, "Novel MOF-membrane for molecular sieving predicted by IR-diffusion studies and molecular modeling", *Adv. Mater.*, **22**, 4741 (2010).
33. 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).
34. S. H. Kwon and J. W. Rhim, "Facilitated transport separation of carbon dioxide using aminated polyetherimide membranes", *Membr. J.*, **25**, 248 (2015).
35. J. H. Lim, C. S. Lee, H. E. Kim, M. W. Bae, Y. G. Mo, and S. Y. Ha, "Separation and simulation for carbon dioxide from flaring gas using poly-

- sulfone hollow fiber membrane”, *Membr. J.*, **25**, 99 (2015).
36. A. Huang, H. Bux, F. Steinbach, and J. Caro, “Molecular-sieve membrane with hydrogen permselectivity: ZIF-22 in LTA topology prepared with 3-Aminopropyltriethoxysilane as covalent linker”, *Angew. Chem.*, **122**, 5078 (2010).
 37. A. Huang, F. Liang, F. Steinbach, and J. Caro, “Preparation and separation properties of LTA membranes by using 3-aminopropyltriethoxysilane as covalent linker”, *J. Membr. Sci.*, **350**, 5 (2010).
 38. M. C. McCarthy, V. Varela-Guerrero, G. V. Barnett, and H. K. Jeong, “Synthesis of zeolitic imidazolate framework films and membranes with controlled microstructures”, *Langmuir*, **26**, 14636 (2010).
 39. X. Zhang, Y. Liu, L. Kong, H. Liu, J. Qiu, W. Han, L. T. Weng, K.L. Yeung, and W. Zhu, “A simple and scalable method for preparing low-defect ZIF-8 tubular membranes”, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 10635 (2013).
 40. X. Dong, K. Huang, S. Liu, R. Ren, W. Jin, and Y. Lin, “Synthesis of zeolitic imidazolate framework-78 molecular-sieve membrane: defect formation and elimination” *J. Mater. Chem.*, **22**, 19222 (2012).
 41. Y. Hu, X. Dong, J. Nan, W. Jin, X. Ren, N. Xu and Y. M. Lee, “Metal-organic framework membranes fabricated via reactive seeding”, *Chem. Commun.*, **47**, 737 (2011).
 42. V. V. Guerrero, Y. Yoo, M. C. McCarthy, and H. K. Jeong, “HKUST-1 membranes on porous supports using secondary growth”, *J. Mater. Chem.*, **20**, 3938 (2010).
 43. S. J. Noh, H. T. Kwon, and J. Kim, “Synthesis and characterization of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ membranes by thermal spray seeding and secondary growth”, *J. Nanosci. Nanotech.*, **13**, 5671 (2013).
 44. J. Yao, D. Dong, D. Li, L. He, G. Xu, and H. Wang, “Contra-diffusion synthesis of ZIF-8 films on a polymer substrate”, *Chem. Commun.*, **47**, 2559 (2011).
 45. V. M. Aceituno Melgar, H. Ahn, J. Kim, and M. R. Othman, “Highly selective micro-porous ZIF-8 membranes prepared by rapid electrospray deposition”, *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, 575 (2015).
 46. V. M. A. Melgar and J. Kim, “Preparation of crack-free ZIF-7 thin films by electrospray deposition”, *Membr. J.*, **23**, 278 (2013).
 47. J. Gascon, F. Kapteijn, B. Zornoza, V. Sebastian, 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).
 48. M. Yu, R. D. Noble, and J. L. Falconer, “Zeolite membranes: microstructure characterization and permeation mechanisms”, *Accounts of Chemical Research*, **44**, 1196 (2011).
 49. G. Lu, J. D. da Costa, M. Duke, S. Giessler, R. Socolow, R. Williams, and T. Kreutz, “Inorganic membranes for hydrogen production and purification: a critical review and perspective”, *J. Colloid and Interface Sci.*, **314**, 589 (2007).
 50. L. Fan, M. Xue, Z. Kang, H. Li, and S. Qiu, “Electrospinning technology applied in zeolitic imidazolate framework membrane synthesis”, *J. Mater. Chem.*, **22**, 25272 (2012).
 51. Z. Xie, J. Yang, J. Wang, J. Bai, H. Yin, B. Yuan, J. Lu, Y. Zhang, L. Zhou, and C. Duan, “Deposition of chemically modified $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles for high performance ZIF-8 membrane on a macroporous tube”, *Chem. Commun.*, **48**, 5977 (2012).
 52. A. Huang, W. Dou, and J. R. Caro, “Steam-stable zeolitic imidazolate framework ZIF-90 membrane with hydrogen selectivity through covalent functionalization”, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15562 (2010).
 53. A. Huang, Y. Chen, N. Wang, Z. Hu, J. Jiang, and J. Caro, “A highly permeable and selective zeolitic imidazolate framework ZIF-95 membrane for H_2/CO_2 separation”, *Chem. Commun.*, **48**, 10981 (2012).
 54. K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, “Exceptional chemical

- and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks”, *Proceedings of the National Academy of Sci.*, **103**, 10186 (2006).
55. N. Hara, M. Yoshimune, H. Negishi, K. Haraya, S. Hara, and T. Yamaguchi, “Diffusive separation of propylene/propane with ZIF-8 membranes”, *J. Membr. Sci.*, **450**, 215 (2014).
56. D. Liu, X. Ma, H. Xi, and Y. S. Lin, “Gas transport properties and propylene/propane separation characteristics of ZIF-8 membranes”, *J. Membr. Sci.*, **451**, 85 (2014).