

## In-situ 성장법에 의한 ZIF-8 분리막 합성 및 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 분리 특성

이 정 희<sup>\*,\*\*</sup> · 유 성 중<sup>\*\*</sup> · 김 진 수<sup>\*,\*\*\*,†</sup>

\*경희대학교 KHU-KIST 융합과학기술학과, \*\*KIST 연료전지센터, \*\*\*경희대학교 화학공학과  
(2018년 4월 25일 접수, 2018년 4월 25일 수정, 2018년 4월 28일 채택)

## In-situ Growth Synthesis of ZIF-8 Membranes and their H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Separation Properties

Jeong Hee Lee<sup>\*,\*\*</sup>, Sung Jong Yoo<sup>\*\*</sup>, and Jinsoo Kim<sup>\*,\*\*\*,†</sup>

\*KHU-KIST Department of Converging Science and Technology, Kyung Hee University, Seoul 02447, Korea

\*\*Fuel Cell Research Center, KIST, Seoul 02792, Korea

\*\*\*Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, Gyeonggi-do 17104, Korea

(Received April 25, 2018, Revised April 25, 2018, Accepted April 28, 2018)

**요 약:** ZIFs (Zeolitic imidazolate frameworks)은 높은 화학적·열적 안정성, 높은 비표면적과 조절 가능한 기공구조로 최근 분리막 소재로 큰 관심을 받고 있다. 본 연구에서는 두 가지 종류의 다공성 지지체( $\alpha$ -alumina 및 YSZ)를 사용하여 in situ 성장법으로 ZIF-8 분리막을 합성하고, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 기체 투과 특성을 조사하였다. 결함 없는 ZIF-8층을 합성하는데 있어, 기공이 작은 YSZ 지지체는  $\alpha$ -alumina 지지체 보다 더 적은 시간이 요구되었다. 합성시간이 3 h인 경우,  $\alpha$ -alumina 및 YSZ 지지체 위에 형성된 ZIF-8 분리막은 약 10 정도의 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 선택도를 보였다.

**Abstract:** ZIFs (Zeolitic imidazolate frameworks) have attracted great attention as membrane materials in recent years due to their high chemical and thermal stability, high specific surface area and adjustable pore structure. In this study, ZIF-8 membranes were synthesized by in-situ growth method on two different support materials ( $\alpha$ -alumina and YSZ) and their H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> gas permeation characteristics were investigated. In order to synthesize defect-free ZIF-8 layer, YSZ support required less synthesis time than  $\alpha$ -alumina support due to smaller pore size. After in-situ growth for 3 h, ZIF-8 membranes prepared on both YSZ and  $\alpha$ -alumina supports showed H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> selectivity of about 10.

**Keywords:** zeolitic imidazolate frameworks, ZIF-8, in-situ growth, hydrogen separation

### 1. 서 론

전통적인 기체분리 공정인 증류나 흡착은 많은 에너지 소비가 요구된다. 반면에 분리막을 이용한 기체분리 기술은 상대적으로 적은 에너지 소비와 작은 탄소 footprint 덕분에 많은 연구가 진행되고 있다. 현재 기체 분리막은 수소 분리, 질소/산소 분리, 천연가스 정제 등에 적용되고 있다[1]. 분리막 공정기술은 꾸준히 실험실 규모에서 산업화 규모까지 발전해왔다. 그러나 현재까지 상용화된 분리막의 대부분은 고분자 분리막이다. 고분

자 분리막은 다른 소재의 분리막과 비교해서 상대적으로 적은 비용과 단순한 공정을 통해 대량 생산이 가능할 뿐만 아니라 뛰어난 고분자 개발로 인해서 연구의 범위가 성장했고, 그로 인해 고분자 분리막은 빠르게 발전되어 왔다[1]. 하지만 고분자 소재의 분리막은 여러 가지 단점이 있는데, 열적, 화학적, 기계적 안정성은 물론 재활용성이 좋지 않다. 분리공정 자체가 분리막 재료의 특성에 큰 영향을 받으므로 고분자 분리막을 이용한 분리공정에는 한계가 있음을 나타낸다.

이러한 고분자 분리막의 한계를 극복하기 위해, 많은 연구자들이 산업에 적용 가능한 분리막 재료를 연구해

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

왔다. 그중 유무기 하이브리드 분리막이 상대적으로 높은 열적, 화학적 안정성 덕분에 많은 연구가 진행되고 있다[2-4]. 그 대표적인 물질인 metal-organic frameworks (MOFs)는 1999년 처음 발표된 이후, 매우 빠른 속도로 성장을 보이며 새로운 분리막 소재로 주목받고 있다[5]. 이러한 MOFs는 금속 이온(Zn, Cu, Co, Ni, Ag, Cd 등) 또는 금속 클러스터들이 유기 리간드와 결합하며 균일한 기공 구조를 형성하는 유무기 하이브리드 다공성 물질이다[5]. MOFs는 큰 비표면적과 상대적으로 온화한 합성 조건(보통 낮은 온도와 압력) 때문에 촉매반응[6], 기체 흡착[7,8], 기체 분리[9-12] 등의 응용 분야에서 기존의 메조기공의 실리카나 제올라이트를 대체할 수 있을 것으로 여겨진다.

MOFs의 한 종류인 zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs)는 Zn 또는 Co의 금속 이온이 imidazolate의 유기 리간드와 결합하여 만든 다공체이며, 금속-유기리간드-금속의 결합각은 제올라이트의 Si-O-Si와 비슷한  $145^\circ$ 이다[13-15]. ZIFs는 다른 MOFs보다 열적, 화학적 안정성이 뛰어나며,  $5 \text{ \AA}$  이하의 작은 기공을 가져 기체 분리에 적합하여 많은 연구가 진행되고 있다[14]. 특히 ZIF-8은 sodalite 토폴로지를 가지며 기공 입구가  $3.4 \text{ \AA}$ 으로, 이 기공 입구 보다 큰 분자들로부터( $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  등)  $2.9 \text{ \AA}$ 의 크기를 가지는  $\text{H}_2$  분자를 분리해 내기에 적합하다[11,16-18]. 본 연구에서는 기공 크기가 다른  $\alpha$ -alumina 지지체와 YSZ 지지체 위에 in situ 성장법으로 ZIF-8 분리막을 합성하였다. 합성 시간에 따른 ZIF-8 분리막의 성장과 기체 투과 특성에 대해 살펴 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 다공성 지지체의 제조

본 연구에서 합성한 모든 분리막은 압축-소결법 (press-sinter method)을 통해 제조한 디스크 모양의  $\alpha$ -alumina 지지체(두께 : 2 mm, 지름 : 20 mm)를 사용하였다[19,20]. 우선 10 g의  $\alpha$ -alumina 분말(CR6, Baikowski, USA)을 1.5 mL의 PVA 바인더 용액과 고르게 혼합했다. PVA 바인더 용액은 3 g의 PVA 분말(PVA 500, Duksan, Korea)을 증류수(95 mL)와 1 M 질산(5 mL)의 혼합 용매에  $85^\circ\text{C}$ 에서 용해시켜 준비하였다. PVA 용액과 혼합한 알루미늄 분말 1.7 g을 몰드에 넣어주고 7 톤의 힘으로 1분 동안 압축하고,  $1100^\circ\text{C}$ 에서 2 h 동안

소결하였다. 제조된  $\alpha$ -alumina 지지체의 한쪽 면을 #1200의 사포로 연마하고  $100^\circ\text{C}$ 에서 3 h 동안 건조 시킨 후 사용하였다.

다공성 YSZ 지지체는 상용 YSZ 분말(TZ-8Y, Tosoh, Japan)을 증류수에 5 wt%로 섞어 24 h 동안 볼 밀링(ball-milling)하여 슬러리를 제조한 후 PVA 용액과 혼합하여 코팅 용액을 만들고  $\alpha$ -alumina 지지체 위에 딥코팅(dip-coating)하여 제조하였다[21]. 코팅 용액 합성시 세라믹 슬러리 : PVA 용액의 혼합 비율은 7 : 3이었다. 딥코팅법으로 코팅된 다공성 YSZ층은 상온에서 12 h 동안 건조시킨 후,  $450^\circ\text{C}$ 에서 2 h 동안 열처리를 통해 다공성 YSZ 지지체로 사용하였다.

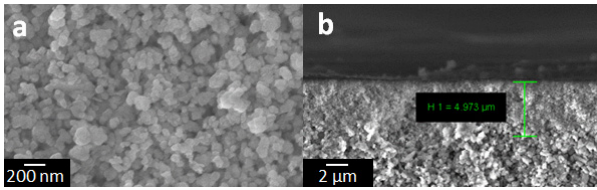
### 2.2. In-situ 성장법을 이용한 ZIF-8 분리막 합성

0.55 g의 zinc nitrate hexahydrate ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ , 98%, Sigma-Aldrich)와 1.43 g의 sodium formate ( $\text{HCOONa}$ , 99%, Sigma-Aldrich)를 20 mL의 메탄올에 넣은 용액(용액A)과 2.6 g의 2-methyl imidazole ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2$ , 99%, Sigma-Aldrich)을 20 mL의 메탄올에 넣은 용액(용액B)을 각각 10 min 동안 교반시켜 용해시킨다. 용액A를 용액B에 첨가한 후, 상온( $22^\circ\text{C}$ )에서 20 min 동안 교반하며 반응시켜 ZIF-8 성장 용액을 준비한다. 테프론 재질의 비이커에 성장 용액을 넣고 다공성 지지체( $\alpha$ -alumina 및 YSZ 지지체)를 수직으로 고정된 후, 오토클레이브(autoclave)에 넣고 밀봉하여  $120^\circ\text{C}$ 에서 1, 2, 3 h 동안 용매열 합성시켜 ZIF-8 분리막을 제조한다. 합성된 ZIF-8 분리막은 메탄올로 수회 세척한 후 12 h 동안 상온에서 건조 시켰다.

### 2.3. 특성 분석 및 기체투과실험

합성된 분리막의 결정상과 결정도를 확인하기 위해 X-ray diffractometer (Model D8 Advance, Bruker, Germany)를 이용하였다. 40 kV, 300 mA에서  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) target과 Ni filter를 이용해  $2\theta = 5\text{-}45^\circ$ 의 범위에서  $6^\circ/\text{min}$ 의 스캔 속도로 측정하였다. 또한, 제조된 분리막의 표면 및 단면을 살펴보기 위해 FE-SEM (Model MERLIN, Carl Zeiss STM, Germany)을 이용하였다.

다양한 지지체 위에 합성된 ZIF-8 분리막의 기체 투과 특성을 평가하기 위해  $\text{H}_2$ 와  $\text{CO}_2$ 의 혼합기체를 이용하여 Wicke-Kallenbach법으로 투과 실험을 진행하였다[9]. 투과셀의 양단은 대기압으로 유지하며, 피드부로



**Fig. 1.** SEM images of YSZ layers prepared by dip-coating : (a) Surface view, (b) cross-sectional view.

동일한 부피유량의 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 혼합기체를 총 50 mL/min의 유량으로 흘려주고, 반대쪽으로는 쓸개 기체 (sweeping gas)인 Ar을 같은 유량인 50 mL/min 흘려주었다. 이성분계 투과장치를 통하여 투과된 혼합기체는 Gas Chromatography (YL-6500, Korea)에 의해 농도를 분석하고 투과도( $P_i$ )를 식 (1)을 통해 계산했다.

$$P_i = \frac{N_i}{\Delta p_i A} \quad (1)$$

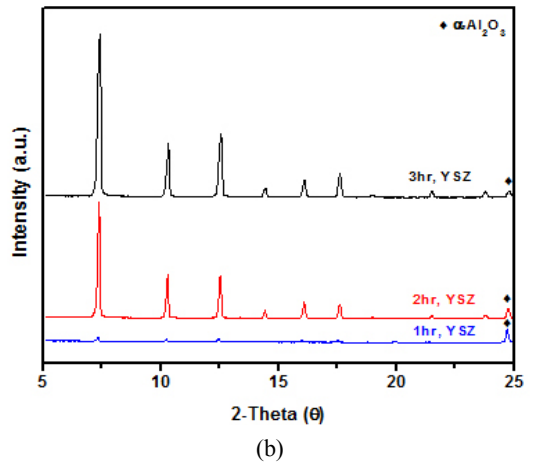
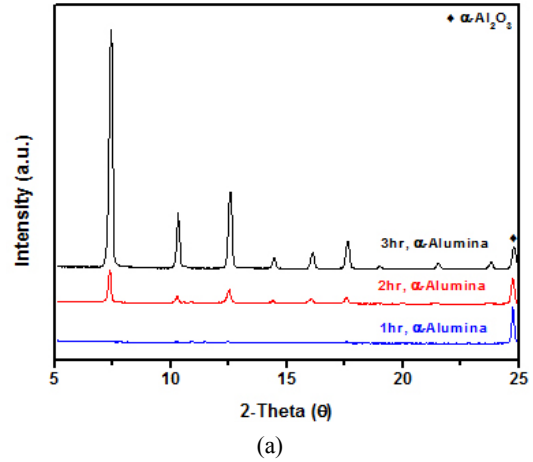
여기서,  $N_i$ 는 성분  $i$ 의 투과된 기체 몰유량(mol/s)이고  $\Delta p_i$ 는 성분  $i$ 의 분리막 양단의 압력차(Pa)이며,  $A$ 는 가스가 투과되는 막의 면적(m<sup>2</sup>)이다. 선택도는 식 (2)와 같이 이산화탄소 투과도에 대한 수소 투과도의 비로 계산했다.

$$Selectivity = \frac{P_{H_2}}{P_{CO_2}} \quad (2)$$

### 3. 결과 및 고찰

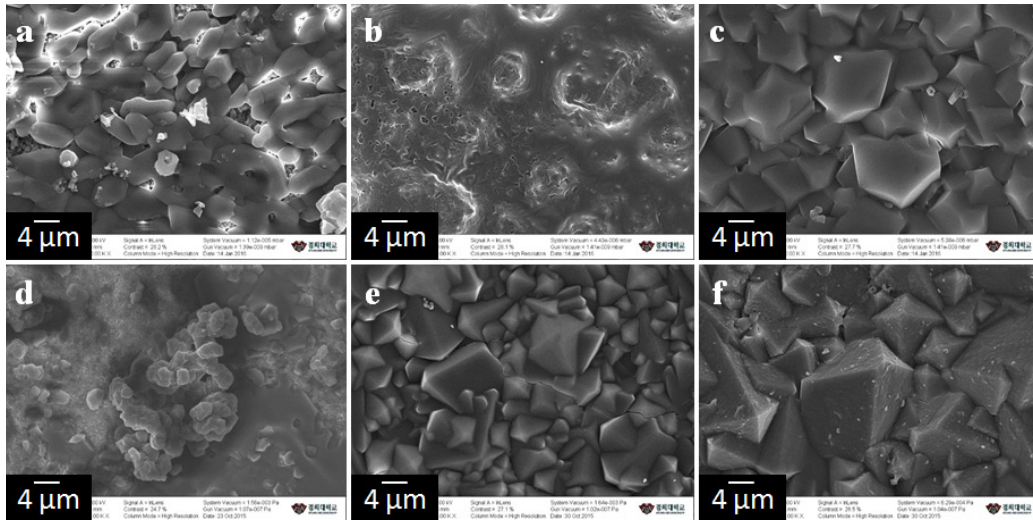
Fig. 1은 딥코팅에 의해  $\alpha$ -alumina 지지체 위에 형성된 다공성 YSZ 지지체의 표면 및 단면 SEM 사진이다. Fig. 1(a)의 YSZ 지지체의 표면을 보면, 입자들이 팩킹(packing)되어 고르게 분포되어 있으며 다공성 층을 형성하고 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 1(b)의 YSZ 지지체 단면을 보면, 두께가 약 5  $\mu$ m인 다공성 YSZ층이  $\alpha$ -alumina 지지체 위에 균일하게 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 수은 압입법(mercury intrusion porosimeter)을 통해 측정된 결과  $\alpha$ -alumina 지지체는 평균 150 nm의 기공 크기를 가진 반면, YSZ 지지체는 70 nm의 기공 크기를 보였다.

Fig. 2는  $\alpha$ -alumina와 YSZ 지지체 위에서 합성 시간을 1 h에서 3 h까지 증가시켜 가며 형성한 ZIF-8 분리막들의 XRD 패턴을 나타낸다. 두 지지체 모두 합성

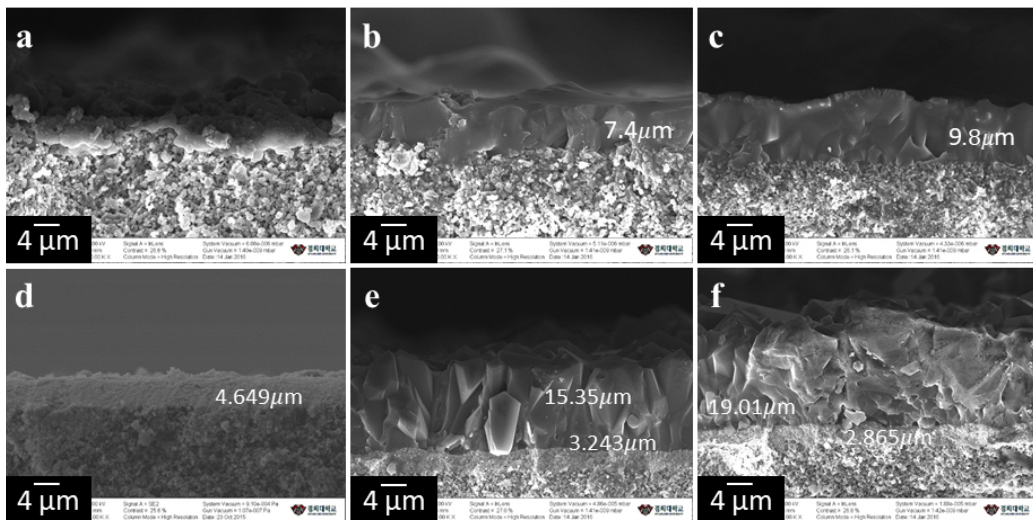


**Fig. 2.** XRD patterns of ZIF-8 membranes grown on  $\alpha$ -alumina support (a) and YSZ support (b).

시간이 1 h인 경우는 ZIF-8 결정이 거의 형성되지 못했지만, YSZ 지지체에서는 매우 작은 ZIF-8 결정 피크를 확인할 수 있다. 합성 시간이 2 h으로 증가한 경우, 모두 ZIF-8 결정 피크를 보여주지만 YSZ 지지체의 경우 성장한 ZIF-8층의 결정 피크의 강도가 훨씬 큰 것을 볼 수 있다.  $\alpha$ -alumina 지지체와 YSZ 지지체는 모두 다공체이지만,  $\alpha$ -alumina 지지체의 기공 크기(150 nm)가 YSZ 지지체의 기공 크기(70 nm)보다 훨씬 크다. 따라서,  $\alpha$ -alumina 지지체의 경우 합성과정에서 더 큰 기공을 메운 후 ZIF-8층이 형성되기 때문에 상대적으로 같은 합성 시간(2 h) 동안 ZIF-8층의 형성이 느린 것으로 생각된다. 합성 시간이 3 h인 경우, ZIF-8층 형성에 충분한 시간이므로 두 지지체 모두에서 높은 강도의 ZIF-8 결정 피크를 나타낸다. 이 피크들은 이전에 보고된 ZIF-8 분리막의 데이터와 잘 일치한다[11].



**Fig. 3.** Surface view of ZIF-8 membranes on  $\alpha$ -alumina support (a, b, c) and YSZ support (d, e, f) with different growth time: (a, d) 1 h, (b, e) 2 h, and (c, f) 3 h.



**Fig. 4.** Cross section view of ZIF-8 membranes on  $\alpha$ -alumina support (a, b, c) and YSZ support (d, e, f) with different growth time: (a, d) 1 h, (b, e) 2 h, and (c, f) 3 h.

Fig. 3은  $\alpha$ -alumina 지지체와 YSZ 지지체 위에서 합성 시간에 따른 ZIF-8 분리막의 표면 사진을 나타낸다. Fig. 3(a-c)는  $\alpha$ -alumina 지지체 위에 합성된 ZIF-8 분리막의 표면이다. 합성 시간이 1 h인 경우는 지지체의 표면을 ZIF-8 표면이 완전히 덮지 못했으며,  $\alpha$ -alumina 지지체의 형상도 확인할 수 있다. 합성 시간이 2 h일 때 표면은 완전히 덮였으나, 각진 결정으로 성장되지는 못했다. 3 h이 되면 ZIF-8 결정들이 잘 성장되었고, 빈 공간없이 결정들이 상호 성장된 것을 확인할 수 있다. Fig. 3(d-f)는 다공성 YSZ 지지체 위에 형성된

ZIF-8 분리막 표면을 보여준다. 합성 시간이 1 h인 경우 ZIF-8층이 완벽하게 지지층을 덮지 못했지만, 합성 시간이 2 h 이상이 되면 결정들이 상호 성장해 결함없는 ZIF-8층을 형성한 것을 확인할 수 있다. 합성시간이 3 h이 되면 2 h일 때와 유사하지만 결정이 더욱 성장된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 합성 시간에 따른 ZIF-8 분리막의 단면 사진을 나타낸다. *In-situ* 성장법에 의해 합성된 ZIF-8층의 두께는 지지체 따라 영향을 받았다. 합성시간이 1 h인 경우  $\alpha$ -alumina 지지체와 YSZ 지지체 모두 균일한

ZIF-8층이 형성되지 못하였으며, 형성된 두께도 2  $\mu\text{m}$  이하이다. 반면, 합성 시간이 2 h인 경우  $\alpha$ -alumina 지지체 위에는 약 7  $\mu\text{m}$  두께의 ZIF-8층이 형성되었고, YSZ 지지체 위에는 약 15  $\mu\text{m}$  두께의 ZIF-8층이 형성되었다. 앞에서 설명했듯이  $\alpha$ -alumina 지지체는 더 큰 기공 크기를 가지고 있어 같은 시간 동안 성장을 시켜도 ZIF-8층의 두께가 얇다. 합성 시간을 3 h으로 증가시키면  $\alpha$ -alumina 지지체 위의 ZIF-8층은 약 10  $\mu\text{m}$  두께가 되었고, YSZ 지지체는 약 19  $\mu\text{m}$  두께로 성장하는 것을 확인할 수 있다.

$\alpha$ -alumina 지지체와 YSZ 지지체 위에 *in-situ* 성장 방법으로 합성한 ZIF-8 분리막의 H<sub>2</sub> 투과도(permeance)와 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 선택도를 Fig. 5에 나타내었다. 합성 시간이 1 h인 경우, 합성된 ZIF-8 분리막들은 이차성장법(secondary growth method) 등 다른 방법으로 합성된 ZIF-8 분리막보다 비교적 더 높은 H<sub>2</sub> 투과도와 더 낮은 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 선택도(< 6)를 보여준다[22-24]. 이것은 *in-situ* 성장법의 경우 1 h의 합성 시간이 충분하지 못하기 때문인 것으로 생각된다. 특히,  $\alpha$ -alumina 지지체 위에 형성된 ZIF-8 분리막은 지지체 표면을 완전히 덮지 못해  $\alpha$ -alumina 지지체와 유사한 H<sub>2</sub> 투과도와 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 선택도 값을 보였다. 반면, YSZ 지지체 위에 성장한 ZIF-8 분리막은 5  $\mu\text{m}$  두께의 다공성 YSZ층으로 인해 더 낮은 H<sub>2</sub> 투과도와 더 높은 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 선택도를 보였다.

합성 시간을 2 h과 3 h으로 증가시키면 서로 다른 지지체 위에서 성장된 ZIF-8 분리막들의 H<sub>2</sub> 투과도는 크게 감소하였고, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 선택도는 증가하였다. 이것은 합성 시간에 따라 ZIF-8 결정들이 서로 상호성장하여 결합이 줄어들기 때문이다.  $\alpha$ -alumina 지지체의 경우 합성 시간이 1 h에서 3 h으로 증가함에 따라, H<sub>2</sub> 투과도가 급격히 감소하여  $6.9 \times 10^{-9} \text{ mol/s} \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^2$ 의 값이 되었고, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 선택도는 계속 증가하여 9.68이 되었다. YSZ 지지체 위에 합성된 ZIF-8 분리막의 경우 합성 시간이 2 h과 3 h으로 증가함에 따라 H<sub>2</sub> 투과도는 급격히 줄어들었지만 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 선택도는 서서히 증가하여  $\alpha$ -alumina 지지체를 사용한 경우보다 약간 증가한 10.05를 나타내었다. 또한, H<sub>2</sub> 투과도가  $7.9 \times 10^{-9} \text{ mol/s} \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^2$ 이 되었다. 이 값은 이전에 보고된 같은 YSZ 지지체 위에 합성된 ZIF-8 분리막보다 큰 선택도를 가지지만 상대적으로 작은 H<sub>2</sub> 투과도를 가진다[22]. 이것은 YSZ 지지체에서 합성 시간이 길어지면 ZIF-8 결정의 크기가 매우 커져서 분리막으로 형성되었을 때

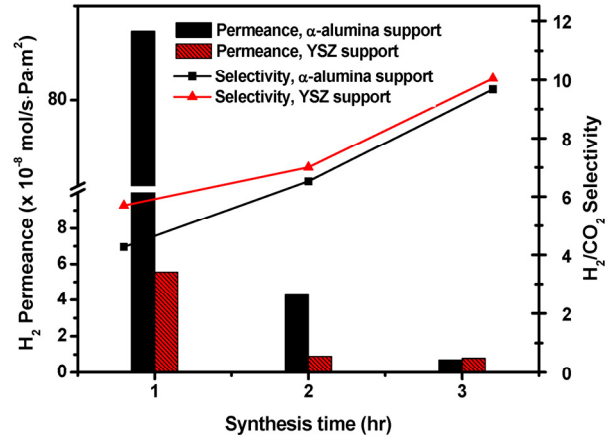


Fig. 5. H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> gas separation performance of ZIF-8 membranes with various synthesis time.

상호성장에 불리하게 작용하기 때문이라고 생각된다. 향후 합성 조건을 최적화하여 ZIF-8층의 두께를 줄인다면, 더 높은 H<sub>2</sub> 투과도를 가진 ZIF-8 분리막이 합성될 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 다공성  $\alpha$ -alumina 및 YSZ 지지체를 제조하여, *in-situ* 용매열 합성법에 의해 ZIF-8 분리막 합성 시 지지체 영향에 대해 조사하였다. 다공성 YSZ 지지체는 상용 YSZ 분말을 불밀링하여 YSZ 슬러리를 만들고 이를 다공성  $\alpha$ -alumina 지지체에 코팅하여 제조하였다. 용매열 합성 온도를 120°C로 고정한 상태에서 합성 시간을 1 h에서 2, 3 h으로 증가시키에 따라 ZIF-8층의 두께는 모두 증가하였다. *In-situ* 성장법을 통해 결합없는 ZIF-8 분리막을 합성하는데 걸리는 시간은 지지체 기공 크기에 영향을 받았으며, 기공 크기가 큰  $\alpha$ -alumina 지지체는 더 많은 합성 시간이 요구되었다. YSZ 지지체 위에서 3 h 동안 형성된 ZIF-8 분리막은  $7.9 \times 10^{-9} \text{ mol/s} \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^2$ 의 H<sub>2</sub> 투과도와 10.05의 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 선택도를 보였다.

#### 감 사

본 연구는 한국연구재단 기초연구지원사업 지원을 받아 수행된 것입니다(NRF-2016R1A2B4014805, NRF-2014R1A5A1009799).



## Reference

1. P. Bernardo, E. Drioli, and G. Golemme, "Membrane gas separation: A review/State of the art", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 4638 (2009).
2. M. Shah, M. C. McCarthy, S. Sachdeva, A. K. Lee, and H.-K. Jeong, "Current status of metal-organic framework membranes for gas separations: promises and challenges", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 2179 (2012).
3. J. H. Lee and J. Kim, "Research trends of metal-organic framework membranes: fabrication methods and gas separation applications", *Membr. J.*, **25**, 465 (2015).
4. V. M. A. Melgar, J. Kim, and M. R. Othman, "Zeolitic imidazolate framework membranes for gas separation: A review of synthesis methods and gas separation performance", *J. Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1, (2015).
5. 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).
6. J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, and J. T. Hupp, "Metal-organic framework materials as catalysts", *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1450 (2009).
7. S. K. Henninger, H. A. Habib, and C. Janiak, "MOFs as adsorbents for low temperature heating and cooling applications", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 2776 (2009).
8. H. S. Choi, S. J. Lee, Y. S. Bae, S. J. Choung, S. H. Im, and J. Kim, "Scalable continuous solvo-jet process for ZIF-8 nanoparticles," *Chem. Eng. J.*, **266**, 56 (2015).
9. V. M. A. 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).
10. S. J. Noh and J. Kim, "Solvothermal synthesis and gas permeation properties of nanoporous HKUST-1 membranes", *Membr. J.*, **22**, 435 (2012).
11. V. M. A. 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).
12. S. J. Noh and J. Kim, "Solvothermal synthesis and characterization of Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> tubular membranes using surface modified supports", *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**, 214 (2014).
13. K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, 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", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **103**, 10186 (2006).
14. Y. S. Li, H. Bux, A. Feldhoff, G. L. Li, W. S. Yang, and J. Caro, "Controllable synthesis of metal-organic frameworks: from MOF nanorods to oriented MOF membranes", *Adv. Mater.*, **22**, 3322 (2010).
15. H. Hayashi, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "Zeolite A imidazolate frameworks", *Nat. Mater.*, **6**, 501 (2007).
16. H. T. Kwon and H. K. Jeong, "Improving propylene/propane separation performance of zeolitic-imidazolate framework ZIF-8 membranes", *Chem. Eng. Sci.*, **124**, 20 (2015).
17. M. J. Lee, H. T. Kwon, and H. K. Jeong, "Defect-dependent stability of highly propylene-selective zeolitic-imidazolate framework ZIF-8 membranes", *J. Membr. Sci.*, **529**, 105 (2017).
18. Y. Pan, W. Liu, Y. Zhao, C. Wang, and Z. Lai, "Improved ZIF-8 membrane: effect of activation procedure and determination of diffusivities of light hydrocarbons," *J. Membr. Sci.*, **493**, 88 (2015).
19. H. T. Kwon and J. Kim, "Synthesis and characterization of sol-gel derived mesoporous titania/alumina membranes", *Membr. J.*, **21**, 229 (2011).
20. V. M. A. Melgar and J. Kim, "Preparation of crack-free ZIF-7 thin films by electrospray deposition", *Membr. J.*, **23**, 278 (2013).

21. H. Ahn, D. Kim, V. M. A. Melgar, J. Kim, M. R. Othman, H. V. P. Nguyen, J. Han, and S. P. Yoon, "YSZ-carbonate dual-phase membranes for high temperature carbon dioxide separation", *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 3703 (2014).
22. 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).
23. M. Shah, H. T. Kwon, V. Tran, S. Sachdeva, and H. K. Jeong, "One step in situ synthesis of supported zeolitic imidazolate framework ZIF-8 membranes: role of sodium formate", *Microporous Mesoporous Mat.*, **165**, 63 (2013).
24. 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  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles for high performance ZIF-8 membrane on a macroporous tube", *Chem. Comm.*, **48**, 5977 (2012).