

표면 개질된 지지체를 이용한 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 튜브형 분리막의 용매열 합성 및 특성분석

노승준 · 김진수[†]

경희대학교 화학공학과
446-701 경기도 용인시 기흥구 서천동 1
(2013년 10월 28일 접수, 2014년 1월 11일 수정본 접수, 2014년 1월 16일 채택)

Solvothermal Synthesis and Characterization of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ Tubular Membranes Using Surface Modified Supports

Seung-Jun Noh and Jinsoo Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, 1 Seocheon-dong, Giheung-gu, Yongin, Gyeonggi 446-701, Korea
(Received 28 October 2013; Received in revised form 11 January 2014; accepted 16 January 2014)

요 약

본 연구에서는 용매열합성법(solvothermal method)을 이용하여 매크로 기공의 알루미나 튜브 지지체 위에 나노기공 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 분리막을 제조하였다. *In-situ* 용매열합성법을 이용하는 경우, 매크로 기공의 알루미나 지지체 위에 균일한 핵생성과 성장을 통해 연속적이고 균열이 없는 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 층을 형성하기 어렵다. 본 연구에서는 용매열합성 전에 알루미나 지지체 표면을 200 °C로 가열한 상태에서 Cu 전구체 용액을 분무하여 지지체 표면을 개질한 후, 용매열합성법을 수행하여 연속적이고 균열이 없는 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 튜브형 분리막을 제조할 수 있었다. 합성된 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 분리막은 XRD, FE-SEM 및 기체투과 실험 등을 통해 분석하였다. 5 μm 의 두께를 가진 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 튜브형 분리막을 통한 단일기체 투과실험 결과, 80 °C에서 H_2 가 가지는 투과도는 $7.8 \times 10^{-7} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}$ 이고, H_2/N_2 , H_2/CO_2 의 이상선택도는 각각 11.94, 12.82로 계산되었다.

Abstract – In this study, nanoporous $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ membranes were synthesized on macroporous alumina tube supports by solvothermal method. It is very difficult to prepare uniform and crack-free $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ layer on macroporous alumina support by *in situ* solvothermal method. In this study, continuous and crack-free $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ tubular membranes could be obtained by *in situ* solvothermal process after surface modification of alumina support. The surface modification was conducted by spraying Cu precursor solution on the alumina support heated at 200 °C. The prepared $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ tubular membranes were characterized by XRD, FE-SEM and gas permeation experiments. H_2 permeance through 5 μm thick $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ tubular membrane was calculated to be $7.8 \times 10^{-7} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}$ by single gas permeation test, with the ideal selectivities of $\text{H}_2/\text{N}_2=11.94$, and $\text{H}_2/\text{CO}_2=12.82$.

Key words: $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, HKUST-1, Solvothermal, Metal-organic Frameworks

1. 서 론

분리막 기반의 분리기술은 에너지 소비와 carbon footprint가 다른 분리 공정보다 낮기 때문에 에너지 절약과 환경보존을 주목적으로 팔목할 만한 발전이 이루어졌으며, 고성능의 분리막을 개발하는데 많은 연구가 진행되고 있다. 분리막은 재료에 따라 크게 유기막, 무기막, 유무기 복합막으로 나눌 수 있으며, 현재 분리 공정분야에서

주로 사용되는 고분자 막은 유기막의 일종으로서 내화특성과 내열성, 기계적 강도 등이 낮기 때문에 고온 및 고압의 조건에서 사용이 제한되고 있다. 이러한 고분자 막의 한계를 극복하기 위해 유무기 복합막에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-4].

최근 유무기 복합막의 소재로 MOFs(metal-organic frameworks)가 큰 주목을 받고 있다. 금속 이온 또는 금속 cluster와 이를 연결하는 유기 리간드로 구성되는 MOFs 재료는 Li 등에 의해 1999년 Nature 지에 처음 발표되었으며, 기존 제올라이트나 활성탄 등과 비교하여 월등히 큰 비표면적(>3,000 m^2/g)을 특징으로 한다[5]. 특히, 사용된 금속 이온 및 유기 리간드의 종류에 따라서 기공의 크기 및 형태를 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 기능성 구조를 가지는 기공을 형성할 수 있기 때문에 특정 가스를 분리하는 공정에서 매우 큰 효과를 보이는 것으로 주목받고 있다. 또한, MOFs는 금속 이온으로 인한 촉

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jkim21@khu.ac.kr

‡이 논문은 동국대학교 화학생명공학과 김병식 교수님(초당대학교 총장님)의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

매 역할이 가능하기 때문에 반응과 동시에 가스를 분리할 수 있는 막 반응기로서의 활용도 가능할 것으로 기대된다. MOFs 재료를 필름이나 분리막의 형태로 제조하면 분리막에 기초한 분리공정, 센서 등과 같은 한 차원 업그레이드된 다양한 용도로의 응용 가능성이 충분하지만 결합없는 MOFs 박막의 형성이 쉽지 않기 때문에 현재까지는 실험실 규모의 연구에 그치고 있다. MOFs를 이용한 막으로는 대표적으로 MIL, ZIFs, IRMOFs, $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, SIM 등이 있다[6-10].

특히, $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 는 $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 이합체가 benzene-1,3,5-tri carboxylate 그룹과 결합되어 3차원 개방 골격구조를 형성하며, 골격구조 내에는 3.5, 5, 9 Å 등 세 종류의 기공을 포함하고 있어, 다양한 기체 혼합물들의 분리가 가능하다[11]. Gaston 등은 다공성 지지체 위에 스핀코팅된 종입자(seed crystal)를 용매열합성법을 이용해 이차성장시켜 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 박막을 형성하였다[12]. 그러나, 투과 실험 등에 관한 자료는 논문에서 빠진 것을 보면 결합없는 박막 형성은 하지 못한 것으로 생각된다. Guo 등[13]은 최근 구리망(copper net) 위에 “dual copper source”를 이용하여 *in situ* 법으로 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 분리막을 제조하였다. H_2/N_2 선택도가 7 이상이 되는 좋은 결과를 나타내고 있으나, 지지체가 없이 제조된 수 마이크론의 필름 형태이기 때문에 장기적인 관점에서 안정성은 취약할 것으로 예상된다. Guerrero 등은 합성된 종입자를 열적 시딩법(thermal seeding)을 사용하여 지지체에 분산시켰는데, 종입자와 지지체 사이의 결합력이 월등히 향상되었다[14]. Noh 등은 이 방법을 개선하여 열적 분무 시딩법(thermal spray seeding)을 발표하였으며, 향상된 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 분리막 합성 결과를 보여주었다[15].

기존의 이차성장법을 통한 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 분리막 제조 과정의 경우, 용매열합성법을 통해 종입자를 합성한 후 시딩과정을 거치고 다시 용매열합성법을 이용하여 분리막을 생성하기 때문에 공정 과정이 길고 복잡해진다. 또한, 분리막의 실제적인 응용을 위해서는 평판형 보다는 튜브형이 요구된다. 본 연구에서는 종입자 형성의 과정을 거치지 않고, 금속 이온을 포함하는 전구체 용액만을 이용하여 튜브형태의 알루미늄 지지체 표면에 고온에서 코팅한 후 용매열합성법을 통해 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 튜브형 분리막을 제조하고자 한다.

2. 실험

2-1. $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 튜브형 분리막의 제조

용매열 합성을 통한 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 층의 균일한 합성을 위해, 우선 알루미늄 지지체 외부 표면에 Cu 전구체 용액을 코팅한다. 0.183 g의 copper(II) nitrate trihydrate($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma-Aldrich)를 5 mL의 증류수에 녹여 전구체 용액을 제조한다. 튜브형태의 알루미늄 지지체(length: 10 cm, O.D.: 7 mm, I.D.: 5 mm, 기공크기: 0.2 μm , 공극률: 40%)를 200 °C의 오븐에서 충분히 가열한 상태에서 Cu 전구체 용액을 문헌과 같이 스프레이건을 사용하여 3 mL/min의 유량으로 30초 동안 분무한다[14,15]. 이후 에탄올 상에서 1분간 초음파 세척을 통해 알루미늄 지지체 위에 결합되지 않은 Cu 전구체 입자들을 제거한다. 전구체 용액의 열적 분무와 초음파 세척은 총 3회에 걸쳐 반복 실시하여 알루미늄 지지체의 표면을 표면개질한 후, 50 °C의 오븐에서 24시간 동안 건조시킨다.

외부 표면이 개질된 튜브형 알루미늄 지지체에 용매열합성법으로 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 분리막을 합성한다. 우선 1.75 g의 copper(II) nitrate trihydrate($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma-Aldrich)를 48 mL의 증류수에 녹인 용액(용액A)과 0.84 g의 benzene-1,3,5-tricarboxylic acid(trimesic

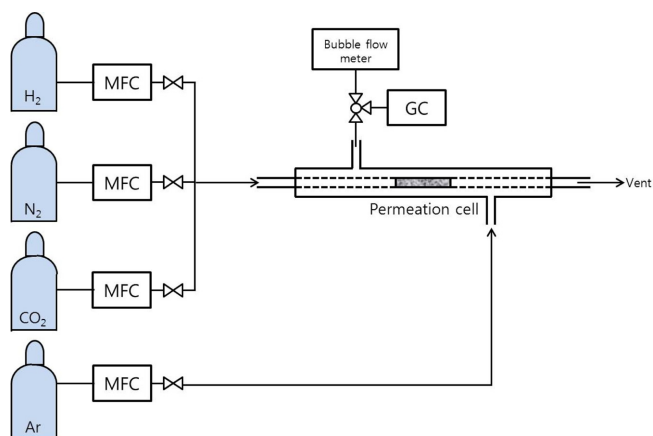


Fig. 1. Schematic diagram of single and binary gas permeation set-up.

acid, 95%, Sigma-Aldrich)를 48 mL의 에탄올에 녹인 용액(용액B)을 준비한다. 앞서 준비한 표면 개질된 튜브형태의 알루미늄 지지체는 테프론 홀더를 이용하여 테프론 라이너가 있는 오토클레이브 (autoclave) 안에 위치시킨다. 앞서 준비한 두 용액(용액A와 용액B)을 혼합하고 10분 동안 교반한 후, 오토클레이브에 넣어 지지체가 완전히 잠길 수 있도록 하고 밀폐시킨다. 밀폐된 상태의 오토클레이브는 115 °C의 오븐에서 6시간 동안 반응시키고, 반응 후 상온까지 천천히 식혀준다. 반응 후 합성된 막은 에탄올을 이용하여 표면을 세척한 후, 40 °C의 오븐에서 48시간 동안 습식 건조시켰다.

2-2. 특성 분석

제조된 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 튜브형 분리막의 결정상을 알아보기 위해 XRD(Model M18XHF-SRA, MAC Science)를 이용하였다. 40 kV, 300 mA에서 $\text{CuK}\alpha(\lambda=1.54056\text{\AA})$ target과 Ni filter를 사용해 $2\theta=5\text{--}25^\circ$ 범위를 1°/min의 스캔 속도로 X선의 회절 패턴을 측정하였다. 또한, 분리막의 표면 및 단면 구조는 FE-SEM(Model Leo Supra 55, Carl Zeiss STM, Germany)을 이용해 분석하였다. 마지막으로, 기체 투과 실험은 상온과 80 °C, 120 °C 등의 온도에서 H_2 , N_2 , CO_2 기체를 이용하여 단일기체 투과 실험 및 혼합기체 투과 실험을 진행하였다. 투과 실험에 사용한 장치의 모식도는 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 *in situ* 용매열합성을 통해 균일한 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 분리층을 형성하기 위해, 알루미늄 지지체를 Cu 전구체 용액으로 코팅하여 지지체 표면을 개질하였다. 코팅된 Cu 전구체가 용매열 합성조건에서 종입자의 역할을 하기 위해서는, Cu 전구체가 알루미늄 지지체에 강하게 결합되어 있어야 한다. 코팅된 Cu 전구체와 알루미늄 지지체 사이의 결합력을 측정하기 위해, Guerrero 등[14]이 사용한 방법을 응용하여 Cu 전구체로 표면 개질된 알루미늄 지지체를 에탄올 하에서 초음파와 분산시키며 일정 시간 간격으로 XRD를 측정하여 Cu 전구체의 주피크의 강도(intensity) 변화를 통해 결합력을 살펴 보았다. Fig. 2와 같이 초음파 분산 시간이 증가함에 따라 약간의 Cu 전구체 강도가 줄어드는 것은 확인할 수 있다. 그러나, 60분 후에도 Cu 전구체의 강도가 84.7%로 대부분의 Cu 전구체가 알루미늄 지지체에 강하게 결합되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

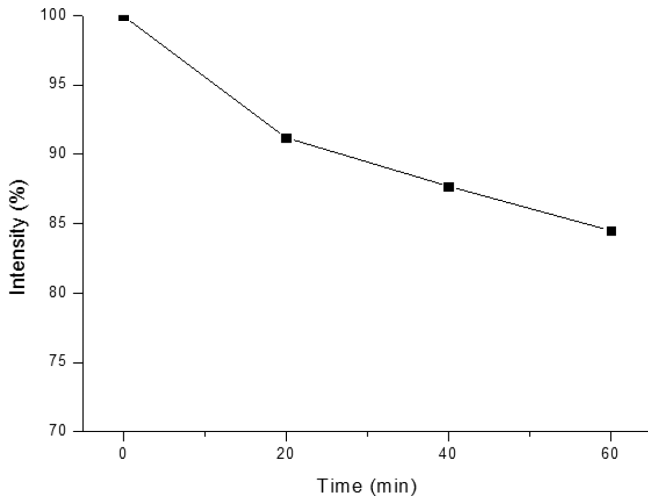


Fig. 2. Relative intensity of the Cu main peak on alumina support (XRD) as a function of sonication time.

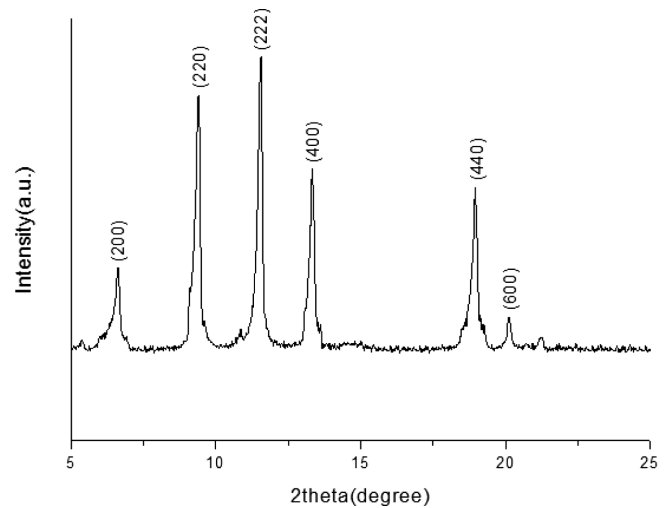
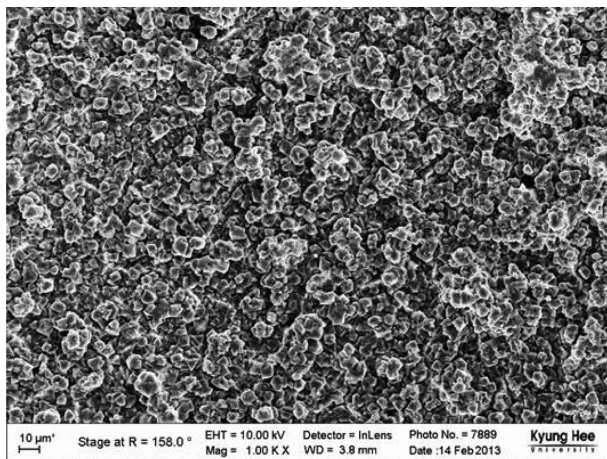
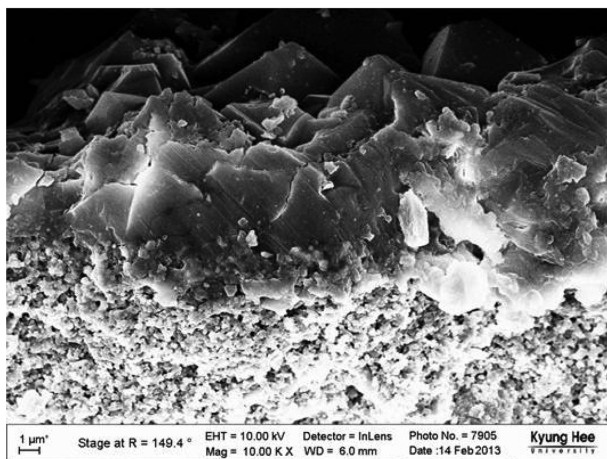


Fig. 4. XRD pattern of as-synthesized Cu₃(BTC)₂ membrane.



(a)



(b)

Fig. 3. FE-SEM images of Cu₃(BTC)₂ membranes: (a) top surface, and (b) cross-sectional view.

Fig. 3은 Cu 전구체로 표면 개질된 알루미늄 지지체에 용매열 합성법에 의해 합성된 Cu₃(BTC)₂ 튜브형 분리막의 표면 및 단면을 촬영한 SEM 사진이다. 먼저, Cu₃(BTC)₂ 분리막의 표면 사진을 살펴보면 형성된 막의 Cu₃(BTC)₂ 결정 크기가 다양하지만, 결함 없이 연

속적으로 성장한 것을 확인할 수 있다. 합성된 Cu₃(BTC)₂ 분리막을 상온/상압에서 건조하는 경우, 분리막으로 형성된 Cu₃(BTC)₂ 층 내에 남아있는 용매가 빠른 속도로 증발하게 되면서 많은 크랙(crack)이 발생하였다. 박막을 형성하는 과정에서 생성되는 크랙의 경우, 대부분 건조 과정에서 박막층에 걸친 압력 구배에 따른 인장력(tensile stress)에 의해 발생하게 된다. 본 실험에서는 크랙의 생성을 억제하기 위해, 밀폐된 오븐에서 포화증기압 상태 하에서 건조 과정을 진행하여 증발 속도를 최대한 감소시켰다. 합성을 통해 제조된 튜브형 Cu₃(BTC)₂ 막의 두께는 단면 SEM 사진을 통해 볼 수 있듯이 약 5 μm 정도로 기존의 디스크형태로 제작된 Cu₃(BTC)₂ 막의 두께와 거의 일치함을 알 수 있다[15]. Fig. 4는 합성된 Cu₃(BTC)₂ 튜브형 분리막의 XRD 패턴을 나타낸다. 이는 Chui 등[16]이 보고한 Cu₃(BTC)₂의 결정구조와 정확하게 일치하는 결과를 보여주고 있다.

합성된 Cu₃(BTC)₂ 튜브형 분리막은 상온 및 80 °C, 120 °C에서 H₂, N₂, CO₂ 기체로 단일기체 및 혼합기체 투과실험을 실시하였다. Fig. 5는 단일기체 투과실험의 투과도 결과를 보여준다. H₂ 기체의 경우, 온도에 상관없이 다른 기체들(N₂, CO₂)에 비해 월등히 높은 값

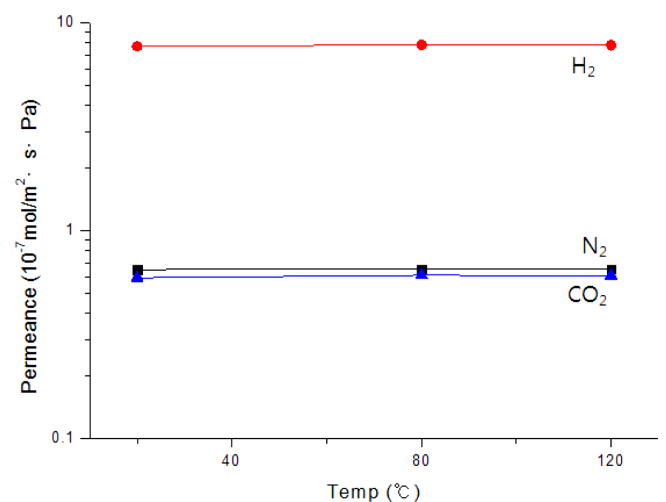


Fig. 5. Permeance data of various gases through single gas permeation tests as a function of temperature.

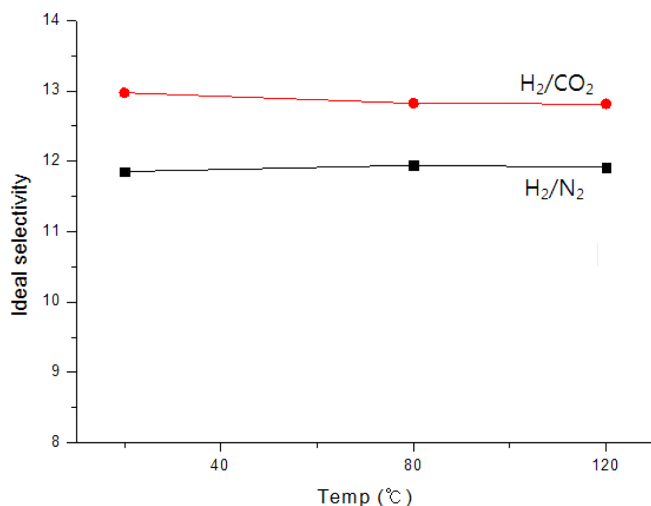


Fig. 6. Ideal selectivity data of H_2/N_2 and H_2/CO_2 as a function of temperature.

Table 1. Permeation data through binary gas permeation tests

Feed gas	Temperature	Permeance ($\times 10^{-7} \text{ mol/s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Pa}$)			Selectivity	
		H_2	N_2	CO_2	H_2/N_2	H_2/CO_2
H_2/N_2	20 °C	7.74	0.65		11.88	
	80 °C	7.87	0.66		11.97	
	120 °C	7.73	0.65		11.94	
H_2/CO_2	20 °C	7.73		0.61		12.72
	80 °C	7.87		0.61		13.0
	120 °C	7.72		0.59		12.99

의 투과도를 가진다. 80 °C에서 H_2 가 가지는 투과도는 $7.8 \times 10^{-7} \text{ mol/s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Pa}$ 로 CO_2 , N_2 등의 기체들의 투과도인 $6.1 \times 10^{-8} \text{ mol/s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Pa}$ 및 $6.5 \times 10^{-8} \text{ mol/s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Pa}$ 과 비교하여 높은 값을 보인다. 또한, 온도가 상온에서 80 °C, 120 °C로 증가함에 상관없이, 투과도는 거의 동일한 값을 가지는 것을 볼 수 있다.

Fig. 6은 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 튜브형 분리막을 통한 H_2 기체의 이상선택도 (ideal selectivity)를 보여주는 그래프이다. 대부분의 기체들이 상온에서 120 °C의 온도 범위에서 유사한 투과도를 보였듯이, 이상선택도도 온도에 상관없이 거의 유사한 값을 보여준다. 80 °C에서 H_2/N_2 , H_2/CO_2 의 이상선택도는 각각 11.94, 12.82로 계산되었는데, 이 값은 Knudsen diffusion을 이용해 계산된 이상선택도인 3.74, 4.69 보다 훨씬 큰 값이다. 이 결과는 Guo 등[13]이 발표한 논문에서 언급한 바와 같이, $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 재료가 가지는 N_2 , CO_2 에 대한 흡착능력이 H_2 에 대한 흡착능력에 비해 월등히 크기 때문에 H_2 의 이상선택도가 높다는 결과와 일치한다. 피드를 H_2/N_2 (50%/50%), H_2/CO_2 (50%/50%)의 혼합기체로 하여 투과 실험을 수행한 결과도 각 기체의 투과도 및 선택도 값은 Table 1과 같이 단일 투과 실험 결과와 매우 유사한 값을 보인 것을 확인할 수 있었다. 80 °C에서 혼합기체 투과실험을 한 경우도 H_2/N_2 및 H_2/CO_2 의 선택도가 11.97 및 13.00으로 거의 유사한 단일기체 투과 실험의 이상선택도와 유사하였다.

본 연구에서는 주로 디스크 형태로만 합성되어 왔던 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 분리막을 튜브형 분리막으로 제작하였으며, 디스크형과 유사한 분리막 특성 값을 보임을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 제시된 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 튜브형 분리막 합성 및 제조 방법은 MOF 분리막의 단위 부피당 표

면적을 향상시킬 뿐 아니라, 적응을 통한 스케일업 및 상용화에 기여할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Cu 전구체 용액으로 표면 개질된 튜브형태의 알루미늄 지지체를 이용하여 용매열합성법에 의해 결합없고 균일한 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 튜브형 분리막을 제조하였다. Cu 전구체 용액을 가열된 상태의 지지체 위에 분무하는 경우 상온에서 분무하는 경우와 비교하여, Cu 전구체와 알루미늄 지지체 간의 결합력이 크게 향상되었다. 115 °C에서 6시간 동안 용매열합성법을 통해 제조한 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 튜브형 분리막은 약 5 μm 의 두께를 보였다. 단일기체 투과실험 결과, 80 °C에서 H_2 가 가지는 투과도는 $7.8 \times 10^{-7} \text{ mol/s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Pa}$ 로 CO_2 , N_2 등의 기체들과 비교하여 높은 값을 보였으며, H_2/N_2 , H_2/CO_2 의 이상선택도는 각각 11.94, 12.82로 계산되었다. 본 연구에서 제안된 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 튜브형 분리막 합성 및 제조 방법은 MOF 분리막의 스케일업 및 상용화에 기여할 것으로 판단된다.

감 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것입니다(No. 2010-0023307).

References

- Lee, Y. T. and Jee, K. Y., "Preparation of Organic/inorganic Siloxane Composite Membranes and Concentration of n-butanol from ABE Solution by Pervaporation," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **51**, 580-586(2013).
- Chen, Y., Xiangli, Fi., Jin, W. and Xu, N., "Organic-inorganic Composite Pervaporation Membranes Prepared by Self-assembly of Polyelectrolyte Multilayers on Macroporous Ceramic Supports," *J. Memb. Sci.*, **302**, 78-86(2007).
- Lee, L., Park, S.-J. and Kim, S., "Study on Ionic Conductivity and Crystallinity of PEO/PMMA Polymer Composite Electrolyte Containing TiO_2 Filler," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **49**, 758-763(2011).
- Pakizeh, M., Moghadam, A. N., Omidkhah, M. R. and Namvar-Mahboub, M., "Preparation and Characterization of Dimethyldichlorosilane Modified SiO_2/PSf Nanocomposite Membrane," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**, 751-760(2013).
- Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., "Design and Synthesis of An Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-organic Framework," *Nature*, **402**, 276-279(1999).
- Rowell, J. L. C., Millward, A. R., Park, K. S. and Yaghi, O. M., "Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-organic Frameworks," *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5666-5667(2004).
- Li, J. R., Kuppler, R. J. and Zhou, H. C., "Selective Gas Adsorption and Separation in Metal-organic Frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1477-1504(2009).
- Zou, X. Q., Zhu, G. S., Hewitt, I. J., Sun, F. X. and Qiu, S. L., "Synthesis of a Metal-organic Framework Film by Direct Conversion Technique for VOCs Sensing," *Dalton Trans.*, 3009-3013(2009).

9. Cho, S. H., Ma, B. Q., Nguyen, S. T., Hupp, J. T. and Albrecht-Schmitt, T. E., "A Metal-organic Framework Material That Functions as an Enantioselective Catalyst for Olefin Epoxidation," *Chem. Commun.*, 2563-2565(2006).
10. Ma, L. Q., Abney, C. and Lin, W. B., "Enantioselective Catalysis with Homochiral Metal-organic Frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1248-1256(2009).
11. Shah, M., McCarthy, M. C., Sachdeva, S., Lee, A. K. and Jeong, H. K., "Current Status of Metal-Organic Framework Membranes for Gas Separations: Promises and Challenges," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 2179-2199(2012).
12. Gascon, J., Aguado, S. and Kepteijn, F., "Manufacture of Dense Coatings of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (HKUST-1) on α -alumina," *Microp. Mesop. Mater.*, **113**, 132-138(2008).
13. Guo, H., Zhu, G., Hewitt, I. J. and Qiu, S., "Twin Copper Source Growth of MetalOrganic Framework Membrane: $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ with High Permeability and Selectivity for Recycling H_2 ," *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1646-1647(2009).
14. Guerrero, V. V., Yoo, Y., McCarthy, M. C. and H. K. Jeong, "HKUST-1 Membranes on Porous Supports Using Secondary Growth," *J. Mater. Chem.*, **20**, 3938-3943(2010).
15. Noh, S. J., Kwon, H. T. and Kim, J., "Synthesis and Characterization of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ Membranes by Thermal Spray Seeding and Secondary Growth," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **13**, 5671-5674(2013).
16. S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, and I. D. Williams, "A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [$\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3$]," *Science*, **283**, 1148-1150(1999).