

金属有机框架膜在H₂/CO₂分离上的研究进展

杨茂春, 周 丹, 李 丹, 冯 悦

浙江师范大学含氟新材料研究所, 先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华

收稿日期: 2026年1月9日; 录用日期: 2026年2月1日; 发布日期: 2026年2月12日

摘 要

H₂/CO₂分离是生产清洁能源和减少温室气体排放、实现可持续发展和应对气候变化挑战的关键步骤。传统分离技术能耗高,而膜分离技术因其节能、操作简单、规模灵活等优势备受关注。金属-有机框架(MOF)膜,凭借其高度有序的孔道结构、可调的孔径与化学环境,为突破传统聚合物膜面临的“渗透性-选择性”权衡上限提供了革命性平台。综述了不同类型MOFs膜(多晶连续膜、混合基质膜(MMMs)及二维MOF(2D-MOF)膜,介绍了它们的特点和优势,并阐明了最佳使用条件。总结了膜设计的关键问题,如多相设计、微结构控制、分离机理。最后提出了MOF膜分离H₂、CO₂面临的主要挑战和未来的研究前景。

关键词

H₂/CO₂分离, 膜分离, 金属有机框架膜

Research Progress on Metal-Organic Framework Membranes for H₂/CO₂ Separation

Maochun Yang, Dan Zhou, Dan Li, Yue Feng

Institute of Fluorine-Containing New Materials, Zhejiang Normal University, Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials, Ministry of Education, Jinhua Zhejiang

Received: January 9, 2026; accepted: February 1, 2026; published: February 12, 2026

Abstract

H₂/CO₂ separation is a critical step in producing clean energy and reducing greenhouse gas emissions, which is essential for achieving sustainable development and addressing climate change challenges. Conventional separation technologies are often energy-intensive, whereas membrane separation technology has attracted significant attention due to its energy efficiency, operational

simplicity, and scalability. Metal-organic framework (MOF) membranes, with their highly ordered pore structures, tunable pore sizes, and adjustable chemical environments, offer a revolutionary platform to overcome the upper bound of the “permeability-selectivity” trade-off faced by traditional polymer membranes. This review summarizes different types of MOF membranes, including polycrystalline continuous membranes, mixed-matrix membranes (MMMs), and two-dimensional MOF (2D-MOF) membranes, highlighting their characteristics and advantages while clarifying their optimal operating conditions. Key issues in membrane design are discussed, such as multi-phase design, microstructure control, and separation mechanisms. Finally, the main challenges and future research prospects for MOF membranes in H_2 and CO_2 separation are outlined.

Keywords

H_2/CO_2 Separation, Membrane Separation, Metal-Organic Framework Membranes

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氢气被认为是一种优良的清洁能源，具有广阔的应用前景。煤气化在制氢中起着关键作用。目前，世界上 96% 的氢气来自化石燃料的转化。煤气化过程的主要产物是 H_2 和 CO ，然后通过水 - 气变换反应生成 H_2 和 CO_2 [1]。此外，通过醇类化学品和烷烃重整生成氢气还需要将 CO 转化为二氧化碳，由此产生的氢气流动将包含大量二氧化碳，应从气体混合物中去除[2]。因此，有必要通过气体分离技术从富氢气体中获得高纯度的氢气。

今天，全球能源消耗和工业过程每年产生约 360 亿吨二氧化碳，导致温室效应，将严重威胁人类的生存。碳捕获、利用和封存技术已引起人们的广泛关注。包括国际能源署(IEA)在内的一次能源研究机构和主要的碳减排倡导组织一致认为，碳捕获、利用和封存(CCUS)是未来减少碳排放的主要技术。CCUS 技术从工业或能源生产过程中分离和捕获二氧化碳，并将二氧化碳传输到合适的存储地点[3]。综上所述， H_2/CO_2 分离技术可以提高炼油、煤气化、化工等许多工业过程的效率和产品质量，降低能耗和生产成本，是推动先进能源化工技术的关键之一。传统的气体分离技术，如变压吸附、低温蒸馏和化学吸收，往往造成巨大的能源消耗，需要复杂的操作，需要昂贵的处理和去除成本[4]。相比之下，膜分离技术具有能耗低、分离性能好、操作过程简单连续等优点[5]，在氢气净化和二氧化碳捕获方面显示出巨大的潜力。膜技术在科学和工业领域的发展和应用已达到高潮。

理想的分离膜应同时具备高气体渗透率、高选择性和优异的机械与化学稳定性。传统聚合物膜受限于自身材料特性，普遍面临 Robeson 上限的制约，即渗透性与选择性之间存在此消彼长的权衡关系[6]。金属 - 有机框架(MOFs)是由金属离子/簇与有机配体自组装形成的结晶性多孔材料，其孔隙率、孔径(从微孔到介孔范围)和孔道化学环境可通过改变金属节点和有机连接体进行精确设计与调控[7]。这种“可定制性”使得 MOF 材料在气体吸附与分离领域展现出巨大潜力。将 MOF 制成分离膜，旨在将其优异的本征选择性与快速的传质路径相结合，实现高效分离。

本文主要综述了不同类型的 MOF 膜在 H_2/CO_2 分离上的研究进展，确定了使用这些膜的最佳条件。此外，还对膜的机理分析、多相设计、膜的制备工艺进行了综述，它们代表了未来氢/二氧化碳分离膜的设计和发展方向。

2. H₂/CO₂ 膜分离机理

H₂/CO₂ 分离膜中的传递通常遵循分子筛分、吸附扩散和溶解扩散三种不同的机理[8]。通常情况下,膜分离主要以上述三种机理中的一种为主,其他机理为辅。例如,吸附和通道大小也有助于通过分子筛分和溶解扩散机制实现气体的选择性渗透。

分子筛分机制是基于气体分子大小的差异,如图 1(a)所示,氢气和二氧化碳的动力学直径分别为 2.89 Å、3.30 Å。如果膜的孔径足够小,只允许小分子通过并阻碍大分子的渗透,就可以实现不同分子大小的气体的分离。据报道,这种机制主要见于具有多孔结构的膜,如 MXene、SiO₂、MOFs 等。吸附扩散是指进料侧的可渗透气体将被吸附在膜表面,然后扩散到膜[9]。可渗透气体最终在排出侧被解吸和浓缩。吸附-扩散机理示意图如图 1(b)所示。这种机制通常见于具有可与 H₂ 或 CO₂ 分子相互作用的官能团的膜上。H₂/CO₂ 在金属膜和聚合物膜中的分离通常遵循溶解扩散机理。H₂ 分子首先溶解在膜中,在进气侧解离成 H 原子,然后这些 H 原子沿着浓度梯度扩散到含有聚合物或金属组分的致密膜中,最后重新结合成 H₂ 分子,从而实现 H₂/CO₂ 的分离[10],如图 1(c)所示。H₂/CO₂ 的选择性通常由扩散选择性和溶解选择性共同决定[11]。扩散系数通常受膜结构和气体分子动力学直径的影响。对于相同的膜材料,氢气通常具有较高的扩散系数,这是因为与二氧化碳相比,氢气的分子动力学直径较小。溶解度系数通常受膜结构和气体冷凝性的影响。由此可见,聚合物膜通常具有良好的 H₂/CO₂ 扩散选择性,但溶解选择性较差[12]。

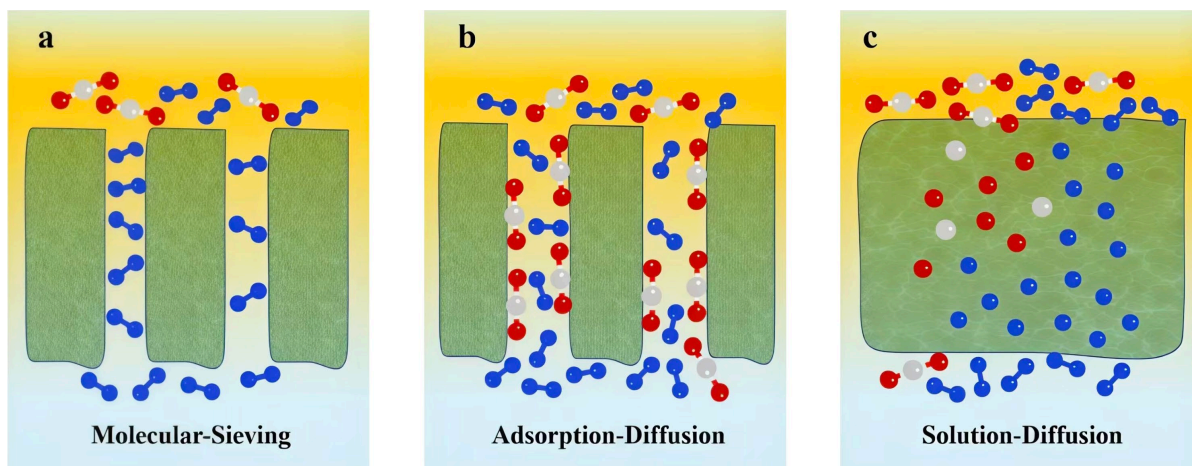


Figure 1. Schematic of the major mechanisms of H₂/CO₂ separation

图 1. H₂/CO₂ 分离的主要机理示意图

3. MOF 膜在 H₂/CO₂ 分离上的研究进展

金属有机框架(MOF)由金属阳离子和有机配体组成,通常在气体分离中起主要作用,由于其结构多样、孔径均匀可控、高孔隙率和丰富的表面化学性质而具有巨大的应用潜力,有望成为新一代理想的分离膜材料[13]。然而,MOFs 膜的分离性能仍然受到渗透性和选择性权衡的影响。为了解决这一问题,研究人员对 MOF 膜进行了广泛的研究。

3.1. 多晶连续 MOF 膜

多晶连续 MOF 膜是指在多孔载体上生长形成的致密、连续的 MOF 晶体层。其制备方法主要包括原位水热/溶剂热合成、二次生长(晶种法)以及近年来发展的气相沉积、电流沉积等。分子筛咪唑骨架(ZIF)是一类由二价过渡金属离子(如锌、钴)与咪唑配体结合而成的有机金属骨架。2021 年, Yang 等人在氧化铝

载体的空隙内开发了 ZIF-L 膜的界面组装工艺,从而形成了将膜与载体互锁的复合结构,如图 2 所示[14]。ZIF-L 展示了两种截然不同的传质途径。第一种类型类似于每层尺寸约为 0.34 nm 的六角形窗口。第二种类型为位于各层之间的长廊(~0.397 nm)。这些途径促进了分子的运动,促进了传质性能。值得注意的是,ZIF-L 的层间走廊对提高 H₂/CO₂ 的选择性起到了重要作用。这是因为相邻层之间大量客体分子或官能团的存在可能会通过与二氧化碳相互作用来阻碍二氧化碳的扩散,导致更适合二氧化碳分子的层间距受到更多限制。制得的膜表现出优异的氢产率超过 4000 GPU, H₂/CO₂ 选择性超过 200。

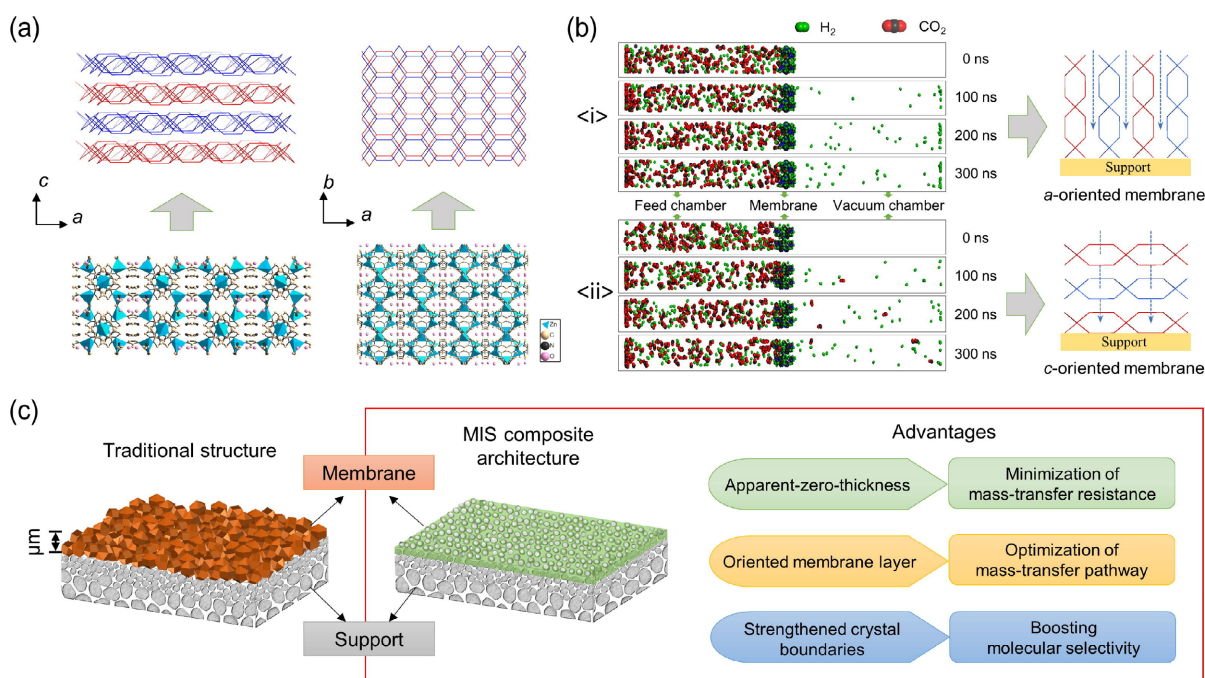


Figure 2. The structure of ZIF-L membrane along two crystalline orientations and models for the transport of H₂/CO₂ through the interlayer channels (part i) or intralayer pores (part ii)

图 2. 两种晶向的 ZIF-L 膜的结构和 H₂/CO₂ 通过层间通道或层内孔的传输模型

膜的取向、厚度以及晶界结构等微结构对其分离性能也有很大影响[15]。2023 年, Liu 等人采用可控溶剂热合成法制备了由霍夫曼型 MOF ZJU-74a 组成的蜂窝状薄膜[16]。由于分子筛分效应, H₂/CO₂ 的分离选择性可达 100 以上。膜中的转运通道沿 c 轴为 0.27 nm × 0.27 nm, 沿 a 轴为 0.36 nm × 0.17 nm。值得注意的是, 配体的旋转和骨架的灵活性可以扩大这些通道的维度, 在有效阻止二氧化碳分子的同时, 使 H₂ 分子能够运输。2020 年, Ji 等人通过简单的原位水热生长技术制备了具有改性微结构的层状苯基膦酸锆(ZrPP) MOF 膜[17], 如图 3 所示。该膜对 H₂/CO₂ 的选择性高达 100 以上, 这可以归因于两个因素。首先, 3.2 Å 的通道高度允许 H₂ 分子的优先传输, 同时阻碍了 CO₂ 的通过。其次, CO₂ 与高极化的 ZrPP 材料之间的强亲和力提高了 CO₂ 的捕获率, 从而获得了优异的 H₂/CO₂ 选择性。此外, ZrPP 膜一般具有优异的稳定性, 因此适合在恶劣条件下长期使用。

2023 年, Sun 等人开发了一种高度(111)取向的 180 nm 厚的 NH₂-UIO-66 薄膜[18]。该膜对 H₂ 的透过率为 1230 GPU, H₂/CO₂ 选择性为 41.3。观察到 NH₂-UIO-66 骨架对 H₂ 的扩散系数显著高于 CO₂, 达到 10⁻⁶ cm²·S⁻¹, 表明 H₂ 的扩散比 CO₂ 快得多, 从而导致了所需的 H₂ 渗透率。相反, NH₂-UIO-66 的吸氢量为 0.79 cm³·g⁻¹, 而二氧化碳为 59.6 cm³·g⁻¹, 证实了 NH₂-UIO-66 框架与 H₂ 之间的弱相互作用。此外, CO₂ 分子与-NH₂ 官能团之间有较强的亲和力, 抑制了 CO₂ 的解吸和运动, 导致 CO₂ 扩散系数较低。因此,

合成的 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 膜具有 43.4 的 H_2/CO_2 选择性, 超过了所有其他 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 膜的选择性。利用有机配体与金属离子之间的相互作用来调节膜的微观结构或气体与膜之间的相互作用, 可以开发出更多系列的 MOF 用于膜的制备。

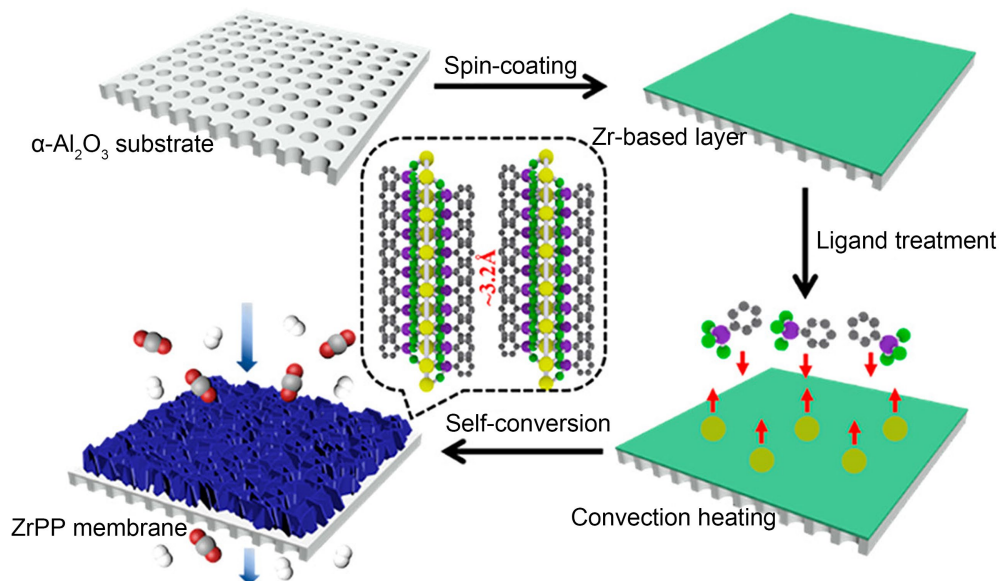


Figure 3. The *in situ* synthesis process of the ZrPP membrane
图 3. ZrPP 膜的原位合成工艺

3.2. MOFs 混合基质膜(MMMs)

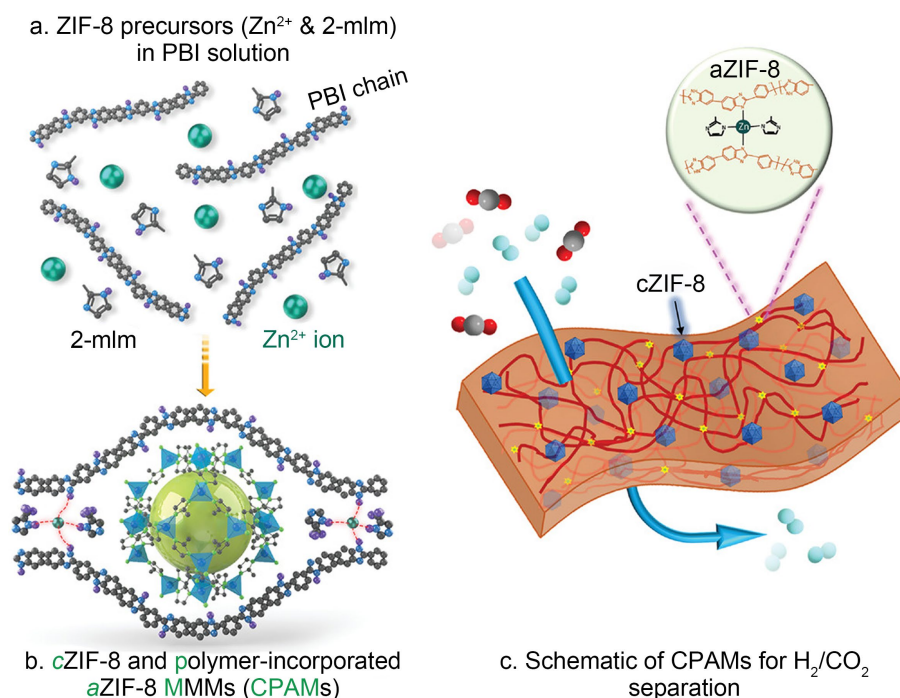


Figure 4. Schematic of the crystalline ZIFs and polymer-incorporated amorphous ZIFs MMMs
图 4. 晶态 ZIFs 和聚合物掺杂的非晶态 ZIFs MMMs 的原理图

混合基质膜(MMMs)是通过将无机或有机-无机杂化填料(如陶瓷、碳基、金属材料和 MOFs)分散到均质聚合物基质中而形成的新型膜, 由于其显著的加工性、制造的简单性、高度的可调性和良好的稳定性, 已成为膜分离的传统多孔材料的优越替代品[19]。MMMs 的性能不仅取决于填料颗粒的性质, 还取决于填料与有机基质之间的相容性[20]。2022 年, Hu 等人[21]如图 4 所示, 通过原位同步生长法制备了晶态 ZIF 和聚合态非晶态 ZIFs MMMs (CPAM)。CPAM-15 (15 wt% ZIF-8 在 PBI 中)在 473 K 时表现出最佳的 H_2 透过率为 53 Barrer 和 H_2/CO_2 选择性为 27 的最佳组合, 这是由于无定形 ZIF-8 与 PBI 链之间的交联减少了自由体积, 提高了分子筛分能力。

2017 年, Chen 等人[22]通过如图 5 所示的固体-溶剂处理策略, 制备了超薄、高负载和无缺陷的 $\text{Cu}(\text{SiF}_6)(\text{PYZ})_3@ \text{PEG}$ MMM。在 MMM 中加入 MOF 填料后, 其孔径为 $2.5 \times 2.2 \text{ \AA}$ 这一特定的尺寸导致了 H_2 和 CO_2 之间的透过率截止, 从而实现了选择性气体分离。此外, 本研究使用的固体溶剂促进了填料的分散, 确保了填料与聚合物之间理想的表面相容性。这种合成的 MMM 具有 3640 GPU 的 H_2 渗透率和 76.1 的 H_2/CO_2 选择性, 比最先进的膜高出一到两个数量级。

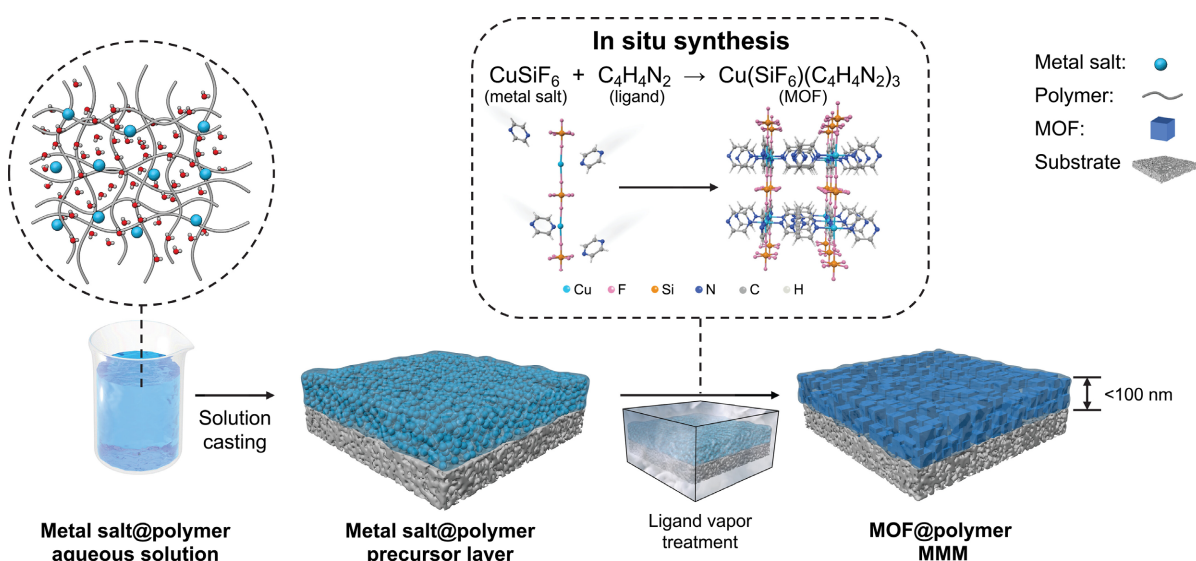


Figure 5. Schematic of the MMM prepared by a solid-solvent processing method

图 5. 固溶剂法制备 MMM 的原理图

3.3. 二维 MOF 膜(2D-MOF)

2D-MOF 是指具有层状晶体结构、且层间通过弱作用力堆叠的 MOF。将其剥离成单层或少层纳米片后, 可构筑厚度极薄(纳米级)、传质路径极短的分选膜, 有望实现超高的气体渗透通量。二维金属有机骨架(2D-MOF)纳米片凭借其多样化的结构、可行的平面内分子筛孔、可定制的功能和分子尺度的厚度显著超越 Robeson 上限而具有高选择性和高气体渗透性[23]。自从超薄分子筛膜[24]即平行堆叠的 MOF 纳米片膜问世以来, MOF 分子筛片一直被视为 H_2/CO_2 分离体系的基准。关于这些膜, 已经出现了一种共识。一般来说, 膜内存在两种类型的气体通道, 一种是穿过面内孔洞的快速通道, 另一种是沿着缝隙状的层间走廊的曲折通道。对于 H_2/CO_2 体系, 小的 H_2 分子穿透 MOF 的面内孔道, 实现快速穿透, 而大的 CO_2 分子被阻挡, 只能作为杂质泄漏穿过层间走廊, 产生明显的分子筛分作用[25]。如果减缓 CO_2 的渗透, 则 MOF 纳米片膜的分离能力将大大提高。这明显有利于高纯氢气的生产和分离工艺的简化, 降低了二氧化碳碳排放成本。为了提高气体分离用纳米薄片膜的分离效率, 人们从概念上提出了一些改进措施, 如表面

涂层、功能填料的引入、缺陷工程等。

2018 年, Yang 等人[25]开发了一种可行的 GO 诱导组装方法来制备连续的二维 MOF 复合膜, 其中 1,4-苯甲酸铜纳米片呈堆积结构, 如图 6 所示。柔性 GO 的引入有效地修复了硬质 MOF 纳米片之间的连接缺陷, 增强了层间的相互作用, 使这种连续的纳米片膜具有很强的机械强度。由于显著的粒度筛选效应, 合成的膜表现出显著的 H_2/CO_2 分离性能, 表现出优异的 H_2 渗透率(2866 GPU)和 H_2/CO_2 选择性(95.1)。

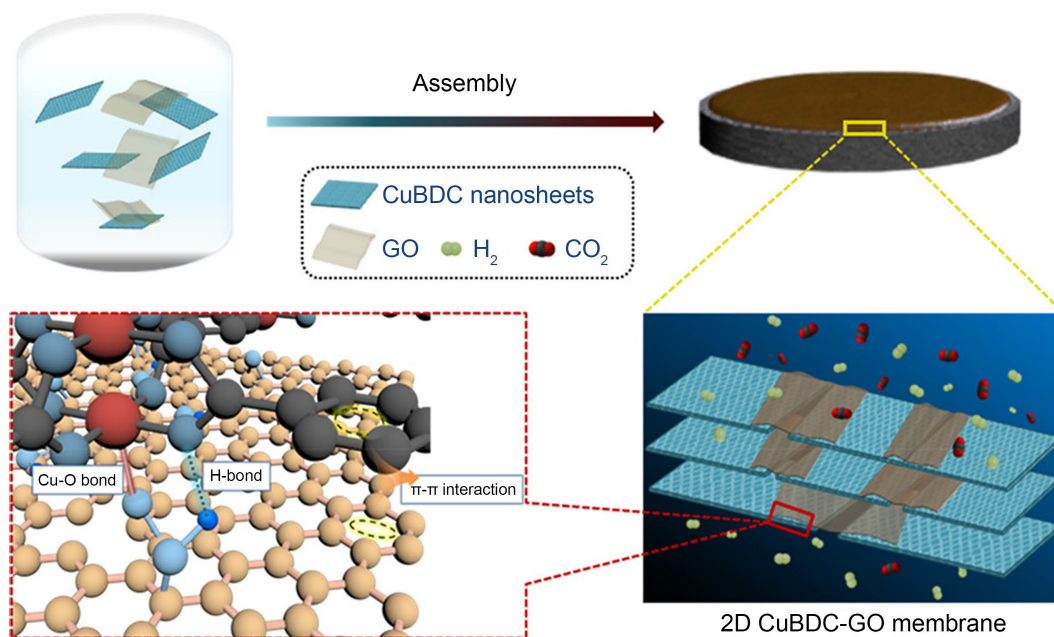


Figure 6. A schematic diagram illustrating the fabrication process of CuBDC-GO composite membrane based on an assembly strategy

图 6. 基于组装策略制备 CuBDC-GO 复合膜的过程示意图

2023 年, Song 等人开发了一种简便的分子尺度化学修饰策略, 将碱性氨基侧基锚定在 $\text{Zn}_2(\text{Bim})_4$ 纳米片骨架上[26], 如图 7 所示。引入少量氨基后, CO_2 分子能够被选择性吸附, 并作为“可移动连接体”稳定纳米片膜结构。借助分子筛分效应、少量 CO_2 连接体的存在以及空间位阻的协同作用, 这一稳固的修饰方式使最终制备的膜实现了高精度的 H_2/CO_2 分离性能和高 H_2 渗透性, 经过优化后的氨基功能化膜在 H_2/CO_2 分离中表现出前所未有的性能: 混合气体分离性能高达 1158, H_2 渗透率达到 1417 GPU, 刷新了超薄 MOF 纳米片膜在该体系中的分离纪录。这一策略为定制具有理想分子筛分性能的超薄纳米片膜提供了一种高效可行的新思路, 为膜分离技术在氢能提纯与碳减排中的应用奠定了坚实基础。

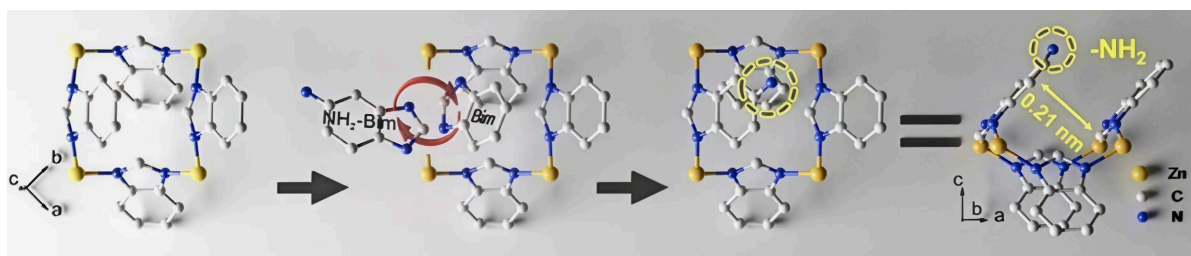


Figure 7. Schematic illustration of the partial functional substitution in $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ via a 5-ambim ligand

图 7. 利用 5-ambim 配体部分取代 $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 功能的示意图

4. 总结与展望

H₂/CO₂ 分离膜技术在未来清洁发电和化石燃料制氢方面具有重要的应用前景。它的利用可以提高能源发电效率,减轻对环境的不利影响。本文综述了三种不同类型的 MOF 膜:多晶连续 MOF 膜、MOFs 混合基质膜、2D-MOF 膜,它们在 H₂/CO₂ 分离中均表现出优异的性能。然而,开发这些膜用于实际应用仍然存在一些限制。需要在优化膜材料、成分、化学稳定性和制造技术方面做出更多努力。

在工业应用中,膜材料需要具有良好的稳定性,以抵抗复杂环境的影响。稳定的膜材料可以保持良好的分离性能和使用寿命,同时降低维护成本和操作风险。因此,在探索和设计气体分离膜时,稳定性是一个重要的考虑因素。在 H₂/CO₂ 分离中,选择性和渗透率是两个相互竞争的指标,往往对膜的开发构成巨大挑战。未来的方向应主要集中在探索具有高选择性和渗透性的新型膜,以实现更高效的分离过程。H₂/CO₂ 分离 MOF 膜的商业应用需要考虑成本效益。目前,一些高性能膜材料的高制备成本限制了其大规模应用。因此,降低制备过程的能耗、提高膜材料的使用寿命、优化结构的微观设计是关键的发展方向。同时新型膜材料和结构设计的探索是促进 H₂/CO₂ 分离 MOF 膜研究的垫脚石。利用先进的材料合成和加工技术,如纳米技术和多层结构,也可以提高膜的性能。此外,要提高膜技术的可行性,关键是要优化 H₂/CO₂ 分离驱动力的设计,可以深化研究超薄膜(<100 nm)的大面积制备技术、MOF 材料在含有杂质(如水蒸气、H₂S)的真实合成气环境下的竞争吸附机制、以及利用机器学习辅助 MOF 膜材料筛选的可能性等具体技术路径。这对降低膜系统的能耗和总体成本具有重要作用。

参考文献

- [1] Hu, L., Pal, S., Nguyen, H., Bui, V. and Lin, H. (2020) Molecularly Engineering Polymeric Membranes for H₂/CO₂ Separation at 100-300 °C. *Journal of Polymer Science*, **58**, 2467-2481. <https://doi.org/10.1002/pol.20200220>
- [2] Cardoso, S.P., Azenha, I.S., Lin, Z., Portugal, I., Rodrigues, A.E. and Silva, C.M. (2017) Inorganic Membranes for Hydrogen Separation. *Separation & Purification Reviews*, **47**, 229-266. <https://doi.org/10.1080/15422119.2017.1383917>
- [3] Ma, J., Li, L., Wang, H., Du, Y., Ma, J., Zhang, X., et al. (2022) Carbon Capture and Storage: History and the Road Ahead. *Engineering*, **14**, 33-43. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.11.024>
- [4] Chuah, C., Lee, J. and Bae, T. (2020) Graphene-Based Membranes for H₂ Separation: Recent Progress and Future Perspective. *Membranes*, **10**, Article 336. <https://doi.org/10.3390/membranes10110336>
- [5] Xu, R., He, L., Li, L., Hou, M., Wang, Y., Zhang, B., et al. (2020) Ultrasensitive Carbon Molecular Sieve Membrane for Hydrogen Purification. *Journal of Energy Chemistry*, **50**, 16-24. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.03.008>
- [6] Robeson, L.M. (2008) The Upper Bound Revisited. *Journal of Membrane Science*, **320**, 390-400. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030>
- [7] Furukawa, H., Cordova, K.E., O'Keeffe, M. and Yaghi, O.M. (2013) The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science*, **341**, Article 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
- [8] Sun, S., Li, S., Wang, S. and Chen, Y. (2024) Design and Development of Highly Selective and Permeable Membranes for H₂/CO₂ Separation—A Review. *Chemical Engineering Journal*, **494**, Article 152972. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152972>
- [9] Lombardo, S.J. and Bell, A.T. (1991) A Review of Theoretical Models of Adsorption, Diffusion, Desorption, and Reaction of Gases on Metal Surfaces. *Surface Science Reports*, **13**, 3-72. [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(91\)90004-h](https://doi.org/10.1016/0167-5729(91)90004-h)
- [10] Yang, M., He, F., Zhou, C., Dong, F., Yang, G., Zhou, W., et al. (2021) New Perovskite Membrane with Improved Sintering and Self-Reconstructed Surface for Efficient Hydrogen Permeation. *Journal of Membrane Science*, **620**, Article 118980. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118980>
- [11] Wijmans, J.G. and Baker, R.W. (1995) The Solution-Diffusion Model: A Review. *Journal of Membrane Science*, **107**, 1-21. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00102-i](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00102-i)
- [12] Park, G.S. (1986) Transport Principles—Solution, Diffusion and Permeation in Polymer Membranes. In: Bungay, P.M., Lonsdale, H.K. and de Pinho, M.N., Eds., *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*, Springer Netherlands, 57-107. https://doi.org/10.1007/978-94-009-4712-2_3
- [13] Bayati, B., Ghorbani, A., Ghasemzadeh, K., Iulianelli, A. and Basile, A. (2019) Study on the Separation of H₂ from CO₂ Using a ZIF-8 Membrane by Molecular Simulation and Maxwell-Stefan Model. *Molecules*, **24**, Article 4350.

- <https://doi.org/10.3390/molecules24234350>
- [14] Yang, K., Hu, S., Ban, Y., Zhou, Y., Cao, N., Zhao, M., *et al.* (2021) ZIF-L Membrane with a Membrane-Interlocked-Support Composite Architecture for H₂/CO₂ Separation. *Science Bulletin*, **66**, 1869-1876. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2021.05.006>
 - [15] Abdul Hamid, M.R., Qian, Y., Wei, R., Li, Z., Pan, Y., Lai, Z., *et al.* (2021) Polycrystalline Metal-Organic Framework (MOF) Membranes for Molecular Separations: Engineering Prospects and Challenges. *Journal of Membrane Science*, **640**, Article 119802. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119802>
 - [16] Liu, H., Cong, S., Yan, X., Wang, X., Gao, A., Wang, Z., *et al.* (2023) Honeycomb-Like Hofmann-Type Metal-Organic Framework Membranes for C₂H₂/CO₂ and H₂/CO₂ Separation. *Journal of Membrane Science*, **669**, Article 121282. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.121282>
 - [17] Ji, T., Sun, Y., Liu, Y., Li, M., Wang, F., Liu, L., *et al.* (2020) Facile in Situ Hydrothermal Synthesis of Layered Zirconium Phenylphosphonate Molecular Sieve Membranes with Optimized Microstructure and Superb H₂/CO₂ Selectivity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 15320-15327. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c02789>
 - [18] Sun, Y., Yan, J., Gao, Y., Ji, T., Chen, S., Wang, C., *et al.* (2023) Fabrication of Highly Oriented Ultrathin Zirconium Metal-Organic Framework Membrane from Nanosheets Towards Unprecedented Gas Separation. *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, e202216697. <https://doi.org/10.1002/anie.202216697>
 - [19] Dechnik, J., Gascon, J., Doonan, C.J., Janiak, C. and Sumby, C.J. (2017) Mixed-Matrix Membranes. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 9292-9310. <https://doi.org/10.1002/anie.201701109>
 - [20] Kamble, A.R., Patel, C.M. and Murthy, Z.V.P. (2021) A Review on the Recent Advances in Mixed Matrix Membranes for Gas Separation Processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **145**, Article 111062. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111062>
 - [21] Hu, L., Bui, V.T., Pal, S., Guo, W., Subramanian, A., Kisslinger, K., *et al.* (2022) *In Situ* Growth of Crystalline and Polymer-Incorporated Amorphous ZIFs in Polybenzimidazole Achieving Hierarchical Nanostructures for Carbon Capture. *Small*, **18**, Article 2201982. <https://doi.org/10.1002/sml.202201982>
 - [22] Wu, X., Tian, Z., Wang, S., Peng, D., Yang, L., Wu, Y., *et al.* (2017) Mixed Matrix Membranes Comprising Polymers of Intrinsic Microporosity and Covalent Organic Framework for Gas Separation. *Journal of Membrane Science*, **528**, 273-283. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.01.042>
 - [23] Zhao, M., Huang, Y., Peng, Y., Huang, Z., Ma, Q. and Zhang, H. (2018) Two-Dimensional Metal-Organic Framework Nanosheets: Synthesis and Applications. *Chemical Society Reviews*, **47**, 6267-6295. <https://doi.org/10.1039/c8cs00268a>
 - [24] Peng, Y., Li, Y., Ban, Y., Jin, H., Jiao, W., Liu, X., *et al.* (2014) Metal-Organic Framework Nanosheets as Building Blocks for Molecular Sieving Membranes. *Science*, **346**, 1356-1359. <https://doi.org/10.1126/science.1254227>
 - [25] Yang, F., Wu, M., Wang, Y., Ashtiani, S. and Jiang, H. (2018) A Go-Induced Assembly Strategy to Repair MOF Nanosheet-Based Membrane for Efficient H₂/CO₂ Separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 990-997. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19480>
 - [26] Song, H., Peng, Y., Wang, C., Shu, L., Zhu, C., Wang, Y., *et al.* (2023) Structure Regulation of MOF Nanosheet Membrane for Accurate H₂/CO₂ Separation. *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, e202218472. <https://doi.org/10.1002/anie.202218472>