



Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

Investigation of the effect of metal-organic framework containing additional carboxyl group on CO₂ separation in PEBAX-based membrane

Elahe Ahmadi Feijani* 

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry and Petroleum Sciences, Bu-Ali Sina University, Hamedan 6517838695, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 21/Jan/2025

Revised: 04/Jun/2025

Accepted: 07/Jun/2025

Keywords:

Membrane,
CO₂ separation,
Metal-organic framework,
PEBAX.

ABSTRACT

Membrane-based processes have attracted significant attention as economical methods for separation. In this study, mixed matrix membranes were fabricated by incorporating UiO-66-(COOH)₂ into a poly(ether-block-amide) matrix at various loading percentages using the solution casting and solvent evaporation method. FT-IR, XRD, TGA, DSC, and FESEM analyses were employed to evaluate the properties of the mixed matrix membrane. Pure CO₂ and N₂ gas permeability through the membranes was measured at 25°C and 2 bar. Results showed that incorporating 15 wt% of UiO-66-(COOH)₂ into the poly(ether-block-amide) matrix led to a 135% and 127% increase in CO₂ permeability and CO₂/N₂ selectivity, respectively, compared to the pure membrane. The effect of increasing temperature and pressure on the gas transport behaviour of this membrane was also investigated. Increasing temperature resulted in an increase in CO₂ permeability and a decrease in CO₂/N₂ selectivity, while increasing pressure led to an increase in both. At 6 bar and 25°C, a 174% and 145% increase in CO₂ permeability and CO₂/N₂ selectivity, respectively, was registered compared to the pure membrane.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2025.36657.2335>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Assistant Professor of Applied Chemistry. E-mail address: ahmadifeijani@basu.ac.ir

How to cite this article: Ahmadi Feijani, E. (2025). Investigation of the effect of metal-organic framework containing additional carboxyl group on CO₂ separation in PEBAX-based membrane. *Applied Chemistry Today*, 20(74), 217-234. (in Persian)

بررسی اثر چارچوب فلز-آلی حاوی عامل کربوکسیل اضافی روی جداسازی CO₂ در

غشاء بر پایه PEBAX

الهه احمدی فیجانی*

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی و علوم نفت، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۱۱/۰۲ بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۰۳/۱۴ پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۳/۱۷	فراایندهای غشائی به عنوان روش‌های اقتصادی برای جداسازی توجه بسیاری را به خود جلب نموده‌اند. در این مطالعه غشاهای ماتریس مختلط از وارد نمودن $UiO-66-(COOH)_2$ در ماتریس پلی(اتر-بلاک-آمید) (PEBAX) با درصدهای وزنی متفاوت با روش ریخته‌گری محلول و تیخیر حلال ساخته شدند. از آنالیزهای $FT-IR$ ، TGA ، DSC و $FESEM$ برای ارزیابی خواص غشاء ماتریس مختلط استفاده گردید. عبور دو گاز خالص CO_2 و N_2 از غشاها در دمای $25^\circ C$ و فشار ۲ بار اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که وارد نمودن $15 wt\%$ از $UiO-66-(COOH)_2$ در ماتریس PEBAX منجر به ۱۳۵٪ و ۱۲۷٪ افزایش به ترتیب در عبور CO_2 و انتخاب‌پذیری CO_2/N_2 نسبت به غشاء خالص گردید. همچنین اثر افزایش دما و فشار بر روی رفتار گازی این غشاء مورد بررسی قرار گرفت. افزایش دما منجر به افزایش عبور CO_2 و کاهش انتخاب‌پذیری CO_2/N_2 گردید و افزایش فشار افزایش در هر دو را به دنبال داشت. در فشار ۶ bar و دمای $25^\circ C$ ، به ترتیب ۱۷۴٪ و ۱۴۵٪ افزایش در عبور CO_2 و انتخاب‌پذیری CO_2/N_2 نسبت به غشاء خالص ثبت گردید.
کلمات کلیدی: غشاء، جداسازی CO_2 ، چارچوب فلز-آلی، PEBAX.	
DOI: https://doi.org/10.22075/CHEM.2025.36657.2335	
This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)	

۱- مقدمه

نگرانی‌های فزاینده‌ای در مورد تکنیک‌های جداسازی مؤثر گاز، به ویژه جداسازی و ذخیره‌سازی CO_2 به عنوان آلاینده محیط زیست و یکی از عوامل مهم در تغییرات آب و هوایی جهانی وجود دارد [۱]. در میان تکنیک‌های جداسازی، جداسازی گاز با استفاده از غشاء به عنوان یکی از فناوری‌های امیدوارکننده در نظر گرفته می‌شود زیرا استفاده بهینه از انرژی، سهولت در بهره‌برداری و تأثیر اندک یا عدم تأثیر بر محیط زیست را تضمین می‌کند [۲]. تمام غشاهای پلیمری سنتی یک مشکل ذاتی در رابطه با عبورپذیری و انتخاب‌پذیری دارند به طوری که غشاء پلیمری دارای عبور بالا، انتخاب‌پذیری پایین است و غشاء پلیمری دارای انتخاب‌پذیری بالا، عبور پایینی از خود نشان می‌دهد. این رابطه متقابل به عنوان حد فوقانی روبسون^۱ شناخته می‌شود [۳]. با وجود این واقعیت، غشاهای پلیمری کاربرد گسترده‌ای در صنعت دارند. توسعه غشاهای ماتریس مختلط یک راه حل عملی برای غلبه بر این محدودیت غشاهای پلیمری می‌باشد به این صورت که با ترکیب قابلیت فرآیندپذیری و مقرون به صرفه

¹ Robeson

بودن مواد پلیمری با خواص جداسازی گازی مؤثر پرکننده‌های معدنی می‌توان مقادیر بالایی از هر دو پارامتر عبورپذیری و انتخاب‌پذیری را همزمان گزارش نمود [۴]. مکانیسم اصلی انتقال گاز در غشاهای پلیمری، نفوذ-حلالیت می‌باشد که بواسطه حضور پرکننده‌ها در غشاهای ماتریس مختلط، می‌تواند به آمیزه‌ای از مکانیسم‌های شامل نفوذ-حلالیت، جریان ویسکوز، نفوذ نادسن^۱، نفوذ مولکولی و سطحی بسته به ساختار پرکننده‌ها و وضعیت ناحیه میان فازی تغییر کند. در میان پرکننده‌های مورد استفاده در غشاهای ماتریس مختلط، تعداد زیادی از مطالعات به چارچوب‌های فلز-آلی با ویژگی‌های برتر مانند سطح ویژه و تخلخل بالا، میل ترکیبی بالا نسبت به جذب گاز، اندازه و ساختار منافذ مشخص، شیمی قابل تنظیم منافذ، مقاومت مناسب در برابر تنش مکانیکی و حرارتی و غیره اختصاص یافته است [۵].

چارچوب‌های فلز-آلی با گروه‌های عاملی آزاد اضافی در ساختار خود می‌توانند گزینه‌های مناسبی برای جذب یا جداسازی CO₂ از جریان‌های گازی باشند. UiO-66-(COOH)₂ برای اولین بار توسط یانگ^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۳ به روش ساده‌ای با استفاده از آب به عنوان حلال تهیه شد. در ساختار سه بعدی این چارچوب فلز-آلی، واحدهای هشت وجهی اکسید زیرکونیوم از طریق اسید پیروملیتیک^۳ به عنوان لیگاند با چهار عامل کربوکسیلیک اسید به هم متصل می‌شوند. ساختار UiO-66-(COOH)₂ حاوی قفس‌های هشت وجهی و چهار وجهی است و به دلیل وجود گروه‌های عامل اسیدی اضافی، مقادیر اندازه و حجم منافذ آن نسبت به گونه بدون عامل اضافی اسید یعنی UiO-66 کمتر گزارش شده است. اندازه منافذ ۶/۸ Å برای UiO-66-(COOH)₂ گزارش شده که بزرگ‌تر از قطر سینتیکی گازهایی مثل CO₂ (۳/۳ Å) و N₂ (۳/۶ Å) است. بنابراین با اضافه کردن آن به یک ماتریس پلیمری می‌تواند مسیرهای مناسبی را برای عبور گازها در غشاء ایجاد نماید. این چارچوب فلز-آلی کاندیدای امیدوارکننده‌ای برای جذب یا عبور CO₂ می‌باشد و دلیل آن برهم‌کنش گروه‌های کربوکسیلیک اسید آزاد در منافذ آن با مولکول‌های CO₂ است، برهم‌کنشی که با مولکول‌هایی نظیر N₂ ایجاد نمی‌گردد [۶،۷].

علاوه بر تأکید بر انتخاب مناسب پرکننده برای ساخت غشاء ماتریس مختلط، ماتریس پلیمری نیز از اهمیت بالایی برخوردار است. به طور کلی، پلیمرهایی با هترواتم که حاوی گروه‌های عاملی نظیر آمید، آمین، هیدروکسیل، کربونیل و... در ساختار خود هستند، می‌توانند نقش ماتریس را در جداسازی CO₂ به خوبی ایفا کنند. یکی از پلیمرهای پرکاربرد در زمینه جداسازی گاز، پلی(اتر-بلاک-آمید)^۴ است که دارای گروه‌های عاملی اتر و آمید قطبی در زنجیره‌های خود می‌باشد [۸]. در این مطالعه UiO-66-(COOH)₂ به عنوان پرکننده سنتز شده و سپس به ماتریس PEBAX با درصدهای وزنی متفاوت اضافه می‌شود. سپس رفتار گازی و برخی ویژگی‌های حرارتی، مکانیکی و مورفولوژیکی غشاها مورد بررسی قرار می‌گیرند.

¹ Knudsen² Yang et al.³ Pyromellitic⁴ Poly(ether-block-amide) (PEBAX)

۲-بخش تجربی

۲-۱-تهیه UiO-66-(COOH)_2

در سنتز UiO-66-(COOH)_2 ، ۱۰۰ میلی لیتر از مخلوط آب بدون یون (۶۰ میلی لیتر) و استیک اسید (۴۰ میلی لیتر) درون بالن مجهز به سیستم رفلکس ریخته شده و ۲/۴۵ گرم از ۱، ۲، ۴، ۵-بنزن تتراکربوکسیلیک اسید و ۲/۳۳ گرم از ZrCl_4 به مخلوط حلال، اضافه می گردد. سپس مخلوط حاصل تحت شرایط رفلکس در دمای 100°C به مدت ۲۴ ساعت قرار می گیرد. در این مدت، مخلوط باید در حال هم خوردن باشد. بعد از گذشت زمان مورد نظر، سوسپانسیون یا محصول سفید رنگ به دست آمده سانتریفیوژ شده و ماده جامد که اکنون ترکیب فلز-آلی UiO-66-(COOH)_2 می باشد، به مدت سه روز در متانول نگه داشته می شود. متانول این مخلوط هر روز با متانول تازه تعویض می شود. محصول نهایی نباشد بوی استیک اسید بدهد و در دمای 80°C به مدت ۱۲ ساعت خشک می گردد [۷].

۲-۲-تهیه غشاء

روش ساده ریخته گری و تبخیر حلال برای تهیه غشاء مورد استفاده قرار می گیرد. مقدار ۰/۴ گرم PEBAX در بالنی حاوی مخلوط شامل ۷ میلی لیتر اتانول و ۳ میلی لیتر آب ریخته شده و مخلوط در شرایط رفلکس در دمای $85-80^\circ\text{C}$ به مدت ۲ الی ۳ ساعت قرار می گیرد تا کوپلیمر کاملاً حل شود. سپس محلول حاصل درون پتری دیش از قبل گرم شده روی سطح تراز درون آون ریخته شده و اجازه داده می شود تا برای ۶ ساعت در دمای 80°C خشک شود. بعد از خنک شدن پتری دیش از مقداری نرمال هگزان برای جدا کردن غشاء از پتری دیش استفاده می شود. برای تهیه غشاهای ماتریس مختلط از تکنیک آسترکاری و نیز حمام اولتراسونیک برای ایجاد پراکندگی یکنواخت پرکننده در غشاء استفاده می شود. مقدار از پیش تعیین شده پرکننده UiO-66-(COOH)_2 در مخلوط شامل ۷ میلی لیتر اتانول و ۳ میلی لیتر آب ریخته شده و اجازه داده می شود تا اختلاط به مدت ۵ الی ۶ ساعت انجام شود. سپس حدود ۱۰٪ از کوپلیمر به مخلوط اضافه شده و مخلوط در شرایط رفلکس در دمای 80°C به مدت یک ساعت قرار داده می شود. بعد از یک ساعت، مقدار کوپلیمر باقیمانده به مخلوط اضافه شده و شرایط رفلکس به مدت ۳ ساعت دیگر در همان دما ادامه می یابد. ادامه مراحل مانند ساخت غشاء ساده ادامه می یابد، با این تفاوت که بعد از حل شدن کامل کوپلیمر مخلوط به مدت نیم ساعت در حمام التراسونیک نیز قرار می گیرد. غشاهای ماتریس مختلط (PEBAX/UiO) با درصد وزنی های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ساخته می شوند.

۲-۳-اندازه گیری عبور گاز غشاء

اندازه گیری عبور گازهای خالص CO_2 و N_2 با روش حجم متغیر/فشار ثابت انجام می گیرد. از نمونه های غشائی تهیه شده دایره هایی به قطر ۹ سانتی متر بریده شده، در سل اندازه گیری قرار داده شده و با استفاده از حلقه های لاستیکی سل بسته

می‌شود. سپس خط لوله بالادست غشاء توسط گاز مورد نظر شستشو داده شده و با بستن شیرها فشار مورد نظر روی غشاء اعمال می‌گردد. محفظه دمایی نیز در دمای اندازه‌گیری تنظیم می‌گردد. یک فلومتر حبابی برای اندازه‌گیری نرخ جریان گاز خط لوله پایین دست بعد از غشاء قرار داده می‌شود. نرخ جریان استاندارد (V_{std}) در دما و فشار استاندارد با تبدیل نرخ جریان اندازه‌گیری شده ($flow$) از طریق رابطه ساده زیر محاسبه می‌شود:

$$V_{std} = flow \times \frac{273.15}{T} \quad \text{رابطه (۱)}$$

عبور گازی با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$P = \frac{V_{std} l}{A \Delta p} \quad \text{رابطه (۲)}$$

در این رابطه، l و A به ترتیب ضخامت غشاء (۶۰-۷۰ میکرومتر) و مساحت سطح غشاء (۳۰ cm²) می‌باشند. Δp اختلاف فشار در دو طرف غشاء است. واحد اندازه‌گیری عبور گازی (P) بر حسب Barrer می‌باشد که ۱ Barrer معادل با ۱۰^{-۱۰} cm³ (STP).cm/cm².s.cmHg می‌باشد. پارامتر انتخاب‌پذیری نیز از تقسیم میزان عبور دو گاز محاسبه می‌شود:

$$\alpha_{CO_2/N_2} = \frac{P_{CO_2}}{P_{N_2}} \quad \text{رابطه (۳)}$$

۲-۴- روش‌های شناسایی

طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) برای شناسایی گروه‌های عاملی مواد، مورد استفاده قرار گرفت. نمونه پودری به صورت قرص KBr تهیه شده و در محدوده عددهای موجی ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ آنالیز انجام شد. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) برای بررسی ساختار بلوری استفاده گردید. نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش سنج اشعه ایکس Philips PW1730 مجهز به فلز هدف مس ($K_{\alpha 1} \lambda = 1.54 \text{ \AA}$) در محدوده زاویه‌ای ۵-۴۰° تحت تابش اشعه ایکس قرار گرفتند. نمودارهای آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) و وزن‌سنجی مشتق شده (DTG) در اتمسفر هوا در محدوده دمایی ۲۵-۶۰۰°C با نرخ گرمایش ۵°C/min با استفاده از دستگاه TGA STA6000 بدست آمد. گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC STA6000) برای مطالعه رفتار مواد در گرما در محدوده دمایی ۰-۲۵۰°C مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای مطالعه مورفولوژی پرکننده و غشاء انجام شد. نمونه پودر و سطح مقطع نمونه غشائی بعد شکسته شدن در نیتروژن مایع قبل از قرار گرفتن در دستگاه SEM با لایه‌ای نازک از طلا پوشانیده شدند. آنالیز تنش-کرنش غشاها با استفاده از دستگاه Zwick/Roell با نرخ کرنش ۱ mm/min انجام پذیرفت. حجم آزاد کسری^۱ غشاها با استفاده از روابط زیر به دست آمد [۹]:

$$FFV = \frac{V - V_0}{V} = 1 - \rho V_0 \quad \text{رابطه (۴)}$$

^۱ Fractional Free Volume (FFV)

$$V_0 = V_{vdw} \times 1.3$$

رابطه (۵)

در این روابط، V حجم ویژه (cm^3/g) غشاء است که برابر با عکس چگالی غشاء می‌باشد. حجم زنجیر کوپلیمر در واحد جرم (V_0) در دمای -273°C با استفاده از حجم وان‌دروالسی (V_{vdw}) قابل محاسبه است. V_{vdw} با استفاده از روش مشارکت گروه باندی^۱ محاسبه می‌گردد. چگالی غشاها نیز با استفاده از روش بویانسی اندازه‌گیری گردید [۱۰]. باید توجه شود که نمونه‌های مورد استفاده برای آنالیزهای مربوط به غشاء ماتریس مختلط از غشاء با درصد وزنی ۱۵ تهیه شده‌اند.

۳- بحث و نتیجه گیری

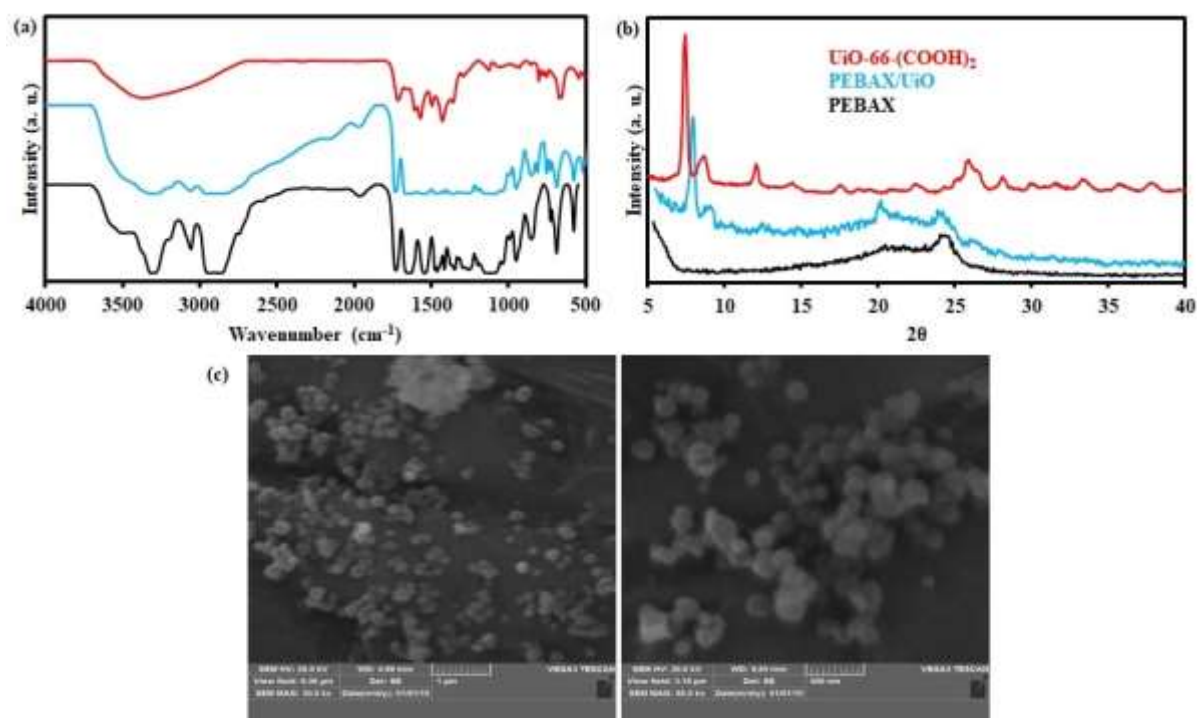
۳-۱- نتایج آنالیزهای شناسایی

طیف‌های حاصل از آنالیز FT-IR در شکل ۱ نشان داده شده است. در طیف FT-IR مربوط به UiO-66-(COOH)_2 ، پیک‌های مشاهده شده در عددهای موجی 1727 و 1633 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه عامل C=O در COOH و COO^- می‌باشند. ارتعاشات مربوط به C-H آروماتیک، C=C آروماتیک، C-O و Zr-(OC) به ترتیب در عددهای موجی 3100 ، 2900 ، 1500 ، 1570 ، 923 و 560 cm^{-1} ظاهر شده‌اند [۱۱]. در طیف FT-IR مربوط به غشاء PEBAX خالص، پیک‌های مشخصه مرتبط با گروه‌های عامل موجود در ساختار آن مشاهده می‌شود. پیک ظاهر شده در 1113 cm^{-1} ، متعلق به ارتعاش کششی گروه‌های C-O-C موجود در بخش منعطف پلی اتیلن اکسید می‌باشد. ارتعاش کششی گروه‌های عامل مرتبط با بخش سخت پلی آمیدی در PEBAX، شامل N-H ، O=C=O و H-N-C=O به ترتیب در عددهای موجی 3300 ، 1745 و 1664 cm^{-1} قرار گرفته‌اند. ارتعاش خمشی مربوط به گروه عامل N-H در 1540 cm^{-1} نمایان شده است [۱۲]. در غشاء ماتریس مختلط PEBAX/UiO، علاوه بر پیک‌های مربوط به PEBAX، برخی جابجایی‌ها و پیک‌های جدید مشاهده می‌شود. به عنوان مثال، پیک در 1745 cm^{-1} برای غشاء PEBAX خالص به 1750 cm^{-1} برای غشاء ماتریس مختلط جابجا شده است. وجود گروه‌های COOH در ساختار UiO-66-(COOH)_2 منجر به گستردگی و افزایش شدت پیک در ناحیه بالای 3000 cm^{-1} برای غشاء ماتریس مختلط شده است. در واقع گروه‌های عامل قطبی در ساختار زنجیرهای PEBAX و نیز در UiO-66-(COOH)_2 با یکدیگر برهم‌کنش‌هایی دارند که بر فرکانس ارتعاشات پیوندها در IR تأثیر می‌گذارند و در نتیجه جابه‌جایی‌هایی را در پیک‌های مشاهده شده برای غشاء ماتریس مختلط در مقایسه با غشاء خالص ایجاد می‌نمایند.

در قسمت (b) شکل ۱ الگوی XRD مربوط به غشاء خالص، غشاء ماتریس مختلط و UiO-66-(COOH)_2 ارائه شده است. دو پیک اصلی مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱) و (۲۰۰) در زوایای 2θ برابر با $7/4^\circ$ و $8/4^\circ$ در الگوی پراش چارچوب فلز-آلی به وضوح دیده می‌شود که نشان می‌دهد ساختار کریستالی این ماده به خوبی تشکیل شده است و سنتز حرارتی آن با موفقیت

¹ Bondi's group contribution

انجام شده است [۶]. PEBAX یک کوپلیمر نیمه بلوری است که در آن بخش‌های پلی آمیدی در مناطق بلوری سازماندهی می‌شوند و بخش‌های پلی اتیلن اکسیدی فازهای آمورف را تشکیل می‌دهند. آنچه که منجر به شرکت کردن بخش‌های پلی آمیدی در تشکیل بلورهای PEBAX می‌شود، وجود پیوند هیدروژنی میان این بخش‌ها می‌باشد. غشاء خالص یک پیک گسترده در محدوده زاویه‌ای از ۱۰ تا ۱۵ درجه نشان می‌دهد که به حضور ساختار منظم در این کوپلیمر مربوط می‌شود. اگرچه بخش‌های پلی اتیلن اکسیدی در دمای اتاق ذوب می‌شوند (نقطه ذوب تقریباً ۱۴-۱۳ °C)، تحقیقات نشان می‌دهد که این بخش‌ها نیز در وجود این پیک مشارکت دارند [۹]. در الگوی مربوط به غشاء ماتریس مختلط علاوه بر پیک پهن مربوط به PEBAX، پیک‌های دیگری که مربوط به ساختار UiO-66-(COOH)₂ می‌باشند نیز مشاهده می‌شود. بنابراین می‌توان گفت که ساختار بلوری این چارچوب فلز-آلی در غشاء تهیه شده حفظ شده است. مقداری جابجایی در پیک‌ها می‌تواند به دلیل برهم‌کنش ایجاد شده میان دو فاز PEBAX و UiO-66-(COOH)₂ باشد.



شکل ۱. (a) طیف‌های FT-IR، (b) الگوهای XRD و (c) تصاویر SEM مربوط به UiO-66-(COOH)₂

در شکل ۲، نمودارهای TGA و DTG مربوط به غشاء خالص، غشاء ماتریس مختلط و UiO-66-(COOH)₂ ترسیم شده است. در این نمودارها کاهش وزن در دماهای زیر ۳۰۰ °C مربوط به حذف مولکول‌های آب می‌باشد. در نمودار مربوط به UiO-66-(COOH)₂، کاهش وزن مربوط به تخریب اصلی در محدوده دمایی ۵۰۰-۳۵۰ °C رخ می‌دهد و در DTG مربوط به این ماده پیک قوی در دمای ۴۲۵ °C می‌باشد [۱۳]. بنابراین این چارچوب فلز-آلی ماده‌ای با مقاومت حرارتی بالا محسوب می‌شود. غشاء خالص PEBAX در محدوده دمایی ۵۲۵-۳۲۵ °C تخریب می‌گردد و پیک اصلی کاهش وزن آن در DTG در دمای

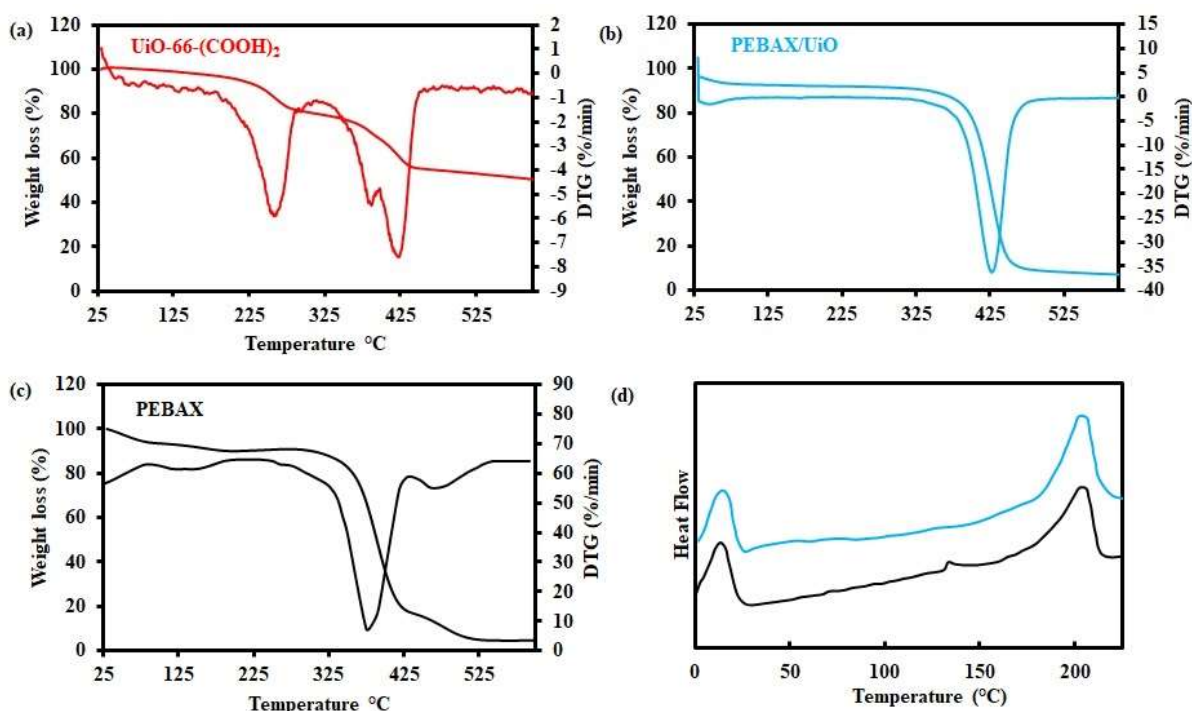
۳۷۵°C رخ داده است [۱۴]. محدوده دمایی تخریب غشاء ماتریس مختلط ۳۵۰-۵۰۰°C است و پیک DTG آن در دمای ۴۲۵°C می‌باشد. بنابراین می‌توان گفت که مقاومت حرارتی غشاء ماتریس مختلط نسبت به غشاء خالص افزایش یافته است. این افزایش مقاومت حرارتی به دو دلیل می‌تواند رخ دهد. اولین دلیل مربوط به بالاتر بودن مقاومت حرارتی UiO-66-(COOH)_2 نسبت به PEBAX است و دلیل دوم به برهم‌کنش میان دو فاز پرکننده یعنی UiO-66-(COOH)_2 و ماتریس PEBAX ارتباط دارد. وجود ذرات UiO-66-(COOH)_2 در ماتریس PEBAX می‌تواند منجر به محدود شدن حرکات زنجیرهای پلیمری شده و در نتیجه شروع حرکات زنجیرها با افزایش دما به تأخیر بیفتد. هرچه برهم‌کنش میان ذرات UiO-66-(COOH)_2 و زنجیرهای PEBAX بهتر باشد این تأخیر زمانی در حرکات زنجیرهای پلیمری بیشتر است و بنابراین دمای تخریب غشاء افزایش می‌یابد.

نمودارهای حاصل از انجام آنالیز DSC بر روی غشاء PEBAX و PEBAX/UiO در شکل ۲ ارائه شده‌اند و اطلاعات حاصل شده از این نمودارها در جدول ۱ آورده شده‌اند. دمای ذوب مربوط به نواحی پلی اتیلن اکسید ($T_{m,PEO}$) و پلی آمیدی ($T_{m,PA}$) به ترتیب ۱۳/۲ و ۲۰۴/۱°C می‌باشد که مطابق با تحقیقات انجام شده در گذشته است [۱۵]. درجه بلورینگی ($\chi_{PEO/PA}$) دو بخش PEBAX با استفاده از معادله زیر قابل محاسبه است [۱۶]:

$$\chi_{PEO/PA} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad \text{رابطه (۶)}$$

در این رابطه ΔH_m و ΔH_m^0 به ترتیب آنتالپی‌های ذوب حالت نیمه بلوری و تمام بلوری بخش‌های PEBAX می‌باشند. بر اساس تحقیقات، مقادیر ۱۶۶/۴ و ۲۳۰/۰ J/g برای ΔH_m^0 مربوط به پلی اتیلن اکسید و پلی آمید گزارش شده است [۱۶]. در مورد غشاء ماتریس مختلط PEBAX/UiO، مقادیر نقاط ذوب و میزان بلورینگی هر دو بخش پلی اتیلن اکسید و پلی آمید نسبت به غشاء خالص افزایش یافته‌اند، هرچند این افزایش‌ها چشم‌گیر نمی‌باشند. این افزایش‌ها می‌توانند از سازگاری خوب میان لیگاندهای آلی در ساختار UiO-66-(COOH)_2 و زنجیرهای PEBAX نشأت گرفته باشند [۱۷]. ذرات چارچوب فلز-آلی می‌توانند به عنوان مکان‌هایی برای شروع شکل‌گیری نواحی بلوری PEBAX در حین ساخت غشاء عمل کنند و بنابراین میزان تبلور را تا حدی افزایش دهند. محدود شدن حرکات زنجیری PEBAX با وجود این نواحی بلوری منجر به افزایش دمای ذوب هر دو بخش PEBAX می‌گردد [۱۸]. با افزایش میزان بلورینگی در PEBAX/UiO انتظار می‌رود که FFV این غشاء نسبت به غشاء خالص کاهش یابد و چگالی آن افزایش یابد. اما آنچه از اندازه‌گیری چگالی و به دست آوردن FFV این غشاها حاصل می‌شود عکس این انتظار است. چگالی غشاء ماتریس مختلط با مقدار ۱/۱۱۷ g/cm³ از چگالی غشاء خالص با مقدار ۱/۱۳۴ g/cm³ کمتر بوده و مقدار FFV آن با مقدار ۰/۲۰۷۱ از FFV مربوط به غشاء خالص با مقدار ۰/۱۹۵۰ بیشتر است. روند مشاهده

شده احتمالا به ساختار متخلخل UiO-66-(COOH)₂ ارتباط دارد که با وارد شدن به PEBAX میزان فضای خالی آن را کمی افزایش داده و چگالی غشاء را کاهش می‌دهد.



شکل ۲. نمودارهای TGA و DTG و DSC (d) و (a,b,c) نمودارهای

جدول ۱. اطلاعات حاصل شده از نمودارهای DSC (شکل ۲ d)

غشاء	ΔH_{PEO} (J/g)	ΔH_{PA} (J/g)	$T_{m,PEO}$ (°C)	$T_{m,PA}$ (°C)	$\chi_{PEO}\%$	$\chi_{PA}\%$
PEBAX	۲۹/۶	۶۸/۳	۱۳/۲	۲۰۴/۱	۱۷/۸	۲۹/۷
PEBAX/UiO	۶۳/۳	۶۹/۶	۱۴/۸	۲۰۴/۹	۱۸/۴	۳۰/۲

خواص مکانیکی غشاهای تهیه شده در جدول ۲ گردآوری شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود مدول یانگ و مقاومت کششی غشاهای ماتریس مختلط با افزایش میزان پرکننده از ۵ تا ۱۵ wt% روند افزایشی دارند. بنابراین می‌توان گفت که نواحی میان فازی در این غشاها از استحکام خوبی برخوردار هستند و برهم‌کنش خوب میان دو فاز UiO-66-(COOH)₂ و زنجیرهای PEBAX منجر به حفظ یکپارچگی غشاها می‌شود. طبیعت آلی لیگندهای چارچوب فلز-آلی مسئول وجود چنین سازگاری و تطابق در ناحیه میان فازی است [۱۹]. با افزایش میزان پرکننده تا ۲۰ wt%، مدول یانگ و مقاومت کششی کاهش می‌یابند که این کاهش مربوط به تجمع ذرات در این درصد وزنی می‌باشد. ایجاد تجمعات زیاد از ذرات پرکننده در درصدهای وزنی زیاد در ماتریس پلیمری منجر به ایجاد فواصلی میان دو فاز پرکننده و ماتریس پلیمری می‌شود و بنابراین خواص مکانیکی غشاء افت می‌کند. کشش در نقطه شکست غشاها از مقادیر ۵ تا ۱۰ wt% پرکننده افزایش می‌یابد و سپس در مقادیر ۱۵ و ۲۰ wt% کاهش

می‌یابد. در واقع وقتی غلظت پرکننده در غشاء از حدی بالاتر می‌رود انعطاف‌پذیری غشاء کاهش می‌یابد که پدیده‌ای معقول است.

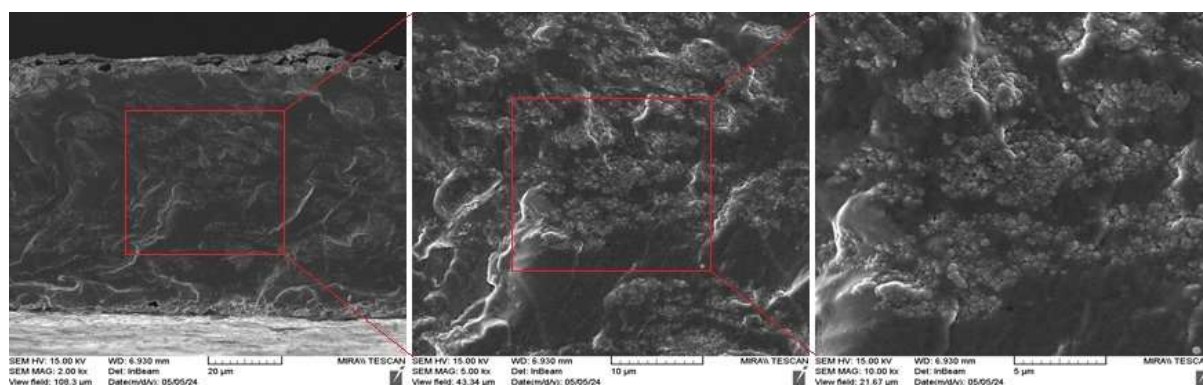
مقاومت کششی (MPa)	کشش در نقطه شکست (/.)	مدول یانگ (MPa)	درصد وزنی	غشاء
۴/۳	۶۵/۲	۶۱/۹	۰	PEBAX
۸/۹	۷۹/۶	۷۳/۵	۵	PEBAX/UiO
۱۱/۷	۸۲/۴	۹۱/۹	۱۰	
۱۳/۱	۷۶/۷	۱۱۸/۷	۱۵	
۱۰/۶	۶۸/۵	۸۶/۵	۲۰	

۳-۲- رفتار گازی غشاهای تهیه شده

۳-۲-۱- اثر مقادیر پرکننده

UiO-66-(COOH)₂ به عنوان یک چارچوب فلز-آلی با پایداری شیمیایی بالا و دوستدار CO₂ شناخته شده است که با استفاده از یک روش سنتزی ساده در محیط آب قابل تهیه است. مهمترین ویژگی این چارچوب فلز-آلی وجود منافذی است که در آنها گروه‌های اضافی کربوکسیلیک اسید حضور دارند. این گروه‌های اسیدی می‌توانند مکان‌های مناسبی برای برهم‌کنش با مولکول‌های گاز CO₂ باشند. بنابراین منافذ بزرگ این چارچوب فلز-آلی (۶/۸ Å) می‌توانند مسیرهای زیادی را در غشاء ماتریس مختلط برای عبور مولکول‌های گازی فراهم نمایند، به طوری که وجود گروه‌های اسیدی عبور گازها به صورت انتخاب‌پذیر نسبت به CO₂ در برابر N₂ انجام می‌گیرد [۷]. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های عبور گاز خالص CO₂ و N₂ برای غشاهای تهیه شده در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزودن ذرات UiO-66-(COOH)₂ از ۵ تا ۱۵ درصد وزنی به ماتریس PEBAX، عبور هر دو گاز CO₂ و N₂ نسبت به غشاء خالص افزایش می‌یابد اما میزان این افزایش برای CO₂ نسبت به N₂ بسیار بیشتر است. مکانیسم عبور گاز از غشاهای چگال پلیمری مکانیسم نفوذ-حلالیت است. نفوذ مولکول‌های گازی به اندازه قطر سینتیکی آنها و اندازه منافذی که در غشاء برای عبور در اختیار آنها قرار می‌گیرد بستگی دارد. بنابراین با توجه به قطر سینتیکی کوچکتر CO₂ (۳/۳ Å) نسبت به N₂ (۳/۶ Å) احتمال نفوذ آن در غشاء برای عبور بیشتر است. بخش حلالیت مکانیسم به برهم‌کنش اجزاء غشاء با مولکول‌های گازی مرتبط است. گاز CO₂ دارای مومنوم چهار قطبی ($4.3 \times 10^{-26} \text{ cm}^5/2 \times \text{erg}^{1/2}$) بیشتری نسبت به گاز N₂ ($3.3 \times 10^{-26} \text{ cm}^5/2 \times \text{erg}^{1/2}$) می‌باشد. بنابراین وجود هر گونه گروه عامل قطبی در ماتریس پلیمری و یا پرکننده می‌تواند به عبور بیشتر CO₂ کمک نماید [۲۰]. با توجه به وجود گروه‌های برهم‌کنش کننده آمیدی و اتیلن اکسیدی در PEBAX، این کopolymer می‌تواند گزینه بسیار مناسبی برای جداسازی CO₂ باشد [۲۱-۲۳]. بنابراین با افزودن یک ماده متخلخل (UiO-66-(COOH)₂) که خود دارای مکان‌های برهم‌کنش کننده نیز می‌باشد، می‌تواند ویژگی جداسازی CO₂ را در PEBAX بسیار تقویت نماید. اما در زمینه غشاء ماتریس مختلط نمی‌توان اثر دو فاز پلیمر و پرکننده را در جداسازی گاز مجزا از یکدیگر بررسی نمود. ناحیه میان

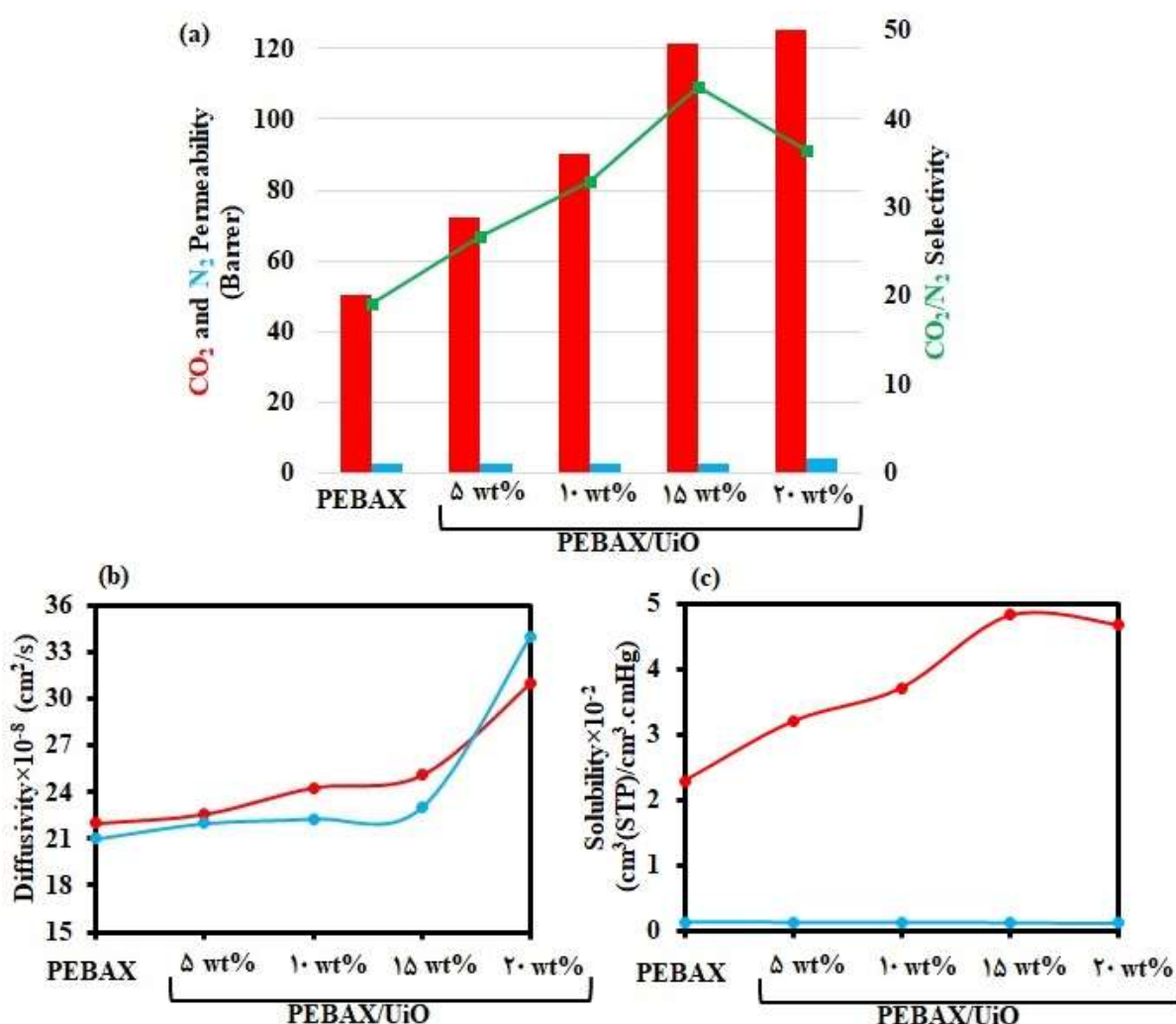
فازی که در واقع همان حد فاصل دو فاز پرکننده و پلیمر می‌باشد، می‌تواند مهمترین نقطه ضعف یا قوت غشاء ماتریس مختلط باشد. چنانچه سازگاری کافی میان دو فاز وجود داشته باشد و عدم تجمع فاز پرکننده در غشاء صورت نگیرد، ناحیه میان فازی نقطه قوت غشاء ماتریس مختلط حساب می‌شود. در این مطالعه همان‌طور که بیان شد با افزایش مقدار پرکننده از ۵ تا ۱۵ درصد وزنی در PEBAX، میزان عبور گاز CO₂ نسبت به N₂ بسیار افزایش می‌یابد و انتخاب‌پذیری غشاها روند صعودی دارند. این رفتار نشان می‌دهد که ناحیه میان فازی در غشاهای PEBAX/UiO با درصدهای وزنی ۵، ۱۰ و ۱۵ از شرایط خوبی برخوردار است. بدین معنا که پراکنش ذرات UiO-66-(COOH)₂ در ماتریس PEBAX به خوبی انجام شده است. این پراکنش مناسب می‌تواند نتیجه برهم‌کنش میان گروه‌های عامل موجود در لیگندهای UiO-66-(COOH)₂ و زنجیرهای PEBAX باشد. چنانچه تجمع ذرات پرکننده در غشاء رخ دهد احتمال شکل‌گیری کانال‌های انتخاب‌ناپذیر در ناحیه میان فازی غشاء ماتریس مختلط افزایش می‌یابد [۲۴]. در غشاء دارای ۲۰ درصد وزنی از UiO-66-(COOH)₂ چنین مورفولوژی رخ می‌دهد، به گونه‌ای که ایجاد کانال‌های انتخاب‌ناپذیر منجر به افزایش عبور گازها و کاهش انتخاب‌پذیری غشاء نسبت به غشاء دارای ۱۵ درصد وزنی پرکننده می‌گردد. در تصاویر SEM تهیه شده در شکل ۳ از سطح مقطع غشاء ماتریس مختلط با ۲۰ درصد وزنی پرکننده وجود تجمعات ذرات پرکننده در غشاء قابل رویت است. بنابراین ناحیه میان فازی در غشاء ماتریس مختلط با ۲۰ درصد وزنی پرکننده به یک نقطه ضعف تبدیل شده و علاوه بر افت رفتار گازی این غشاء، مقاومت مکانیکی آن نیز کاهش می‌یابد (جدول ۲). با اعمال تنش به این غشاء، کانال‌های موجود در ناحیه میان فازی مکان‌های مناسبی برای شکسته شدن غشاء و کاهش مقاومت مکانیکی آن می‌باشند.



شکل ۳. تصاویر SEM مربوط به غشاء ۲۰ wt% PEBAX/UiO

رفتار گازی مشاهده شده از غشاهای تهیه شده با استفاده از ضرایب نفوذ و حلالیت غشاها که در شکل ۴ ترسیم شده‌اند، قابل توضیح است. عبور گاز CO₂ از غشاها متأثر از هر دو ضریب نفوذ و حلالیت می‌باشد در حالی که عبور گاز N₂ بیشتر از طریق مکانیسم نفوذ صورت می‌گیرد. این تفاوت از همان اختلاف مومنتوم چهار قطبی این دو گاز نشأت می‌گیرد. در واقع وجود گروه‌های اسیدی اضافی در منافذ UiO-66-(COOH)₂ باعث بالاتر بودن ضریب حلالیت CO₂ نسبت به N₂ برای همه غشاهای

ماتریس مختلط می‌باشد [۲۵]. قطر سینتیکی کوچک‌تر CO_2 نسبت به N_2 نیز عامل بالاتر بودن ضریب نفوذ CO_2 در غشاهای ماتریس مختلط با درصد های وزنی ۵، ۱۰ و ۱۵ نسبت به N_2 می‌باشد. در غشاء ۲۰ wt% ضریب نفوذ گاز N_2 از CO_2 بیشتر می‌شود. دلیل آن وجود کانال‌های ایجاد شده در بخش میان فاز غشاء است که اجازه عبور گازها را با سرعت بیشتری می‌دهد و از آن‌جا که گاز N_2 بیشتر تحت تأثیر عبور نفوذی می‌باشد تا حلالیت، مقدار ضریب نفوذ آن نسبت به CO_2 افزایش می‌یابد. از طرف دیگر ضریب حلالیت CO_2 که در غشاهای با ۵ تا ۱۵ درصد وزنی پرکننده روند افزایشی دارد در غشاء ۲۰ wt% کاهش می‌یابد. این کاهش نشان می‌دهد که در این درصد وزنی نسبت به ۱۵ wt%، عبور CO_2 بیشتر با مکانیسم نفوذ و کمتر با حلالیت بانجام می‌شود.



شکل ۴. نتایج (a) عبور گازی و (b,c) ضرایب نفوذ و حلالیت مربوط به غشاهای تهیه شده

۳-۲-۳- اثر دما و فشار بر رفتار گازی غشاء ۱۵ wt% PEBAX/Uio

اثر دما بر رفتار گازی غشاء خالص و غشاء ۱۵ wt% PEBAX/Uio در دو دمای دیگر، ۳۵ و ۴۵°C در فشار ۲ بار مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل از اندازه‌گیری گازی آن در شکل ۵ آورده شده است. با افزایش دما، از آن‌جا که بخش پلی اتیلن

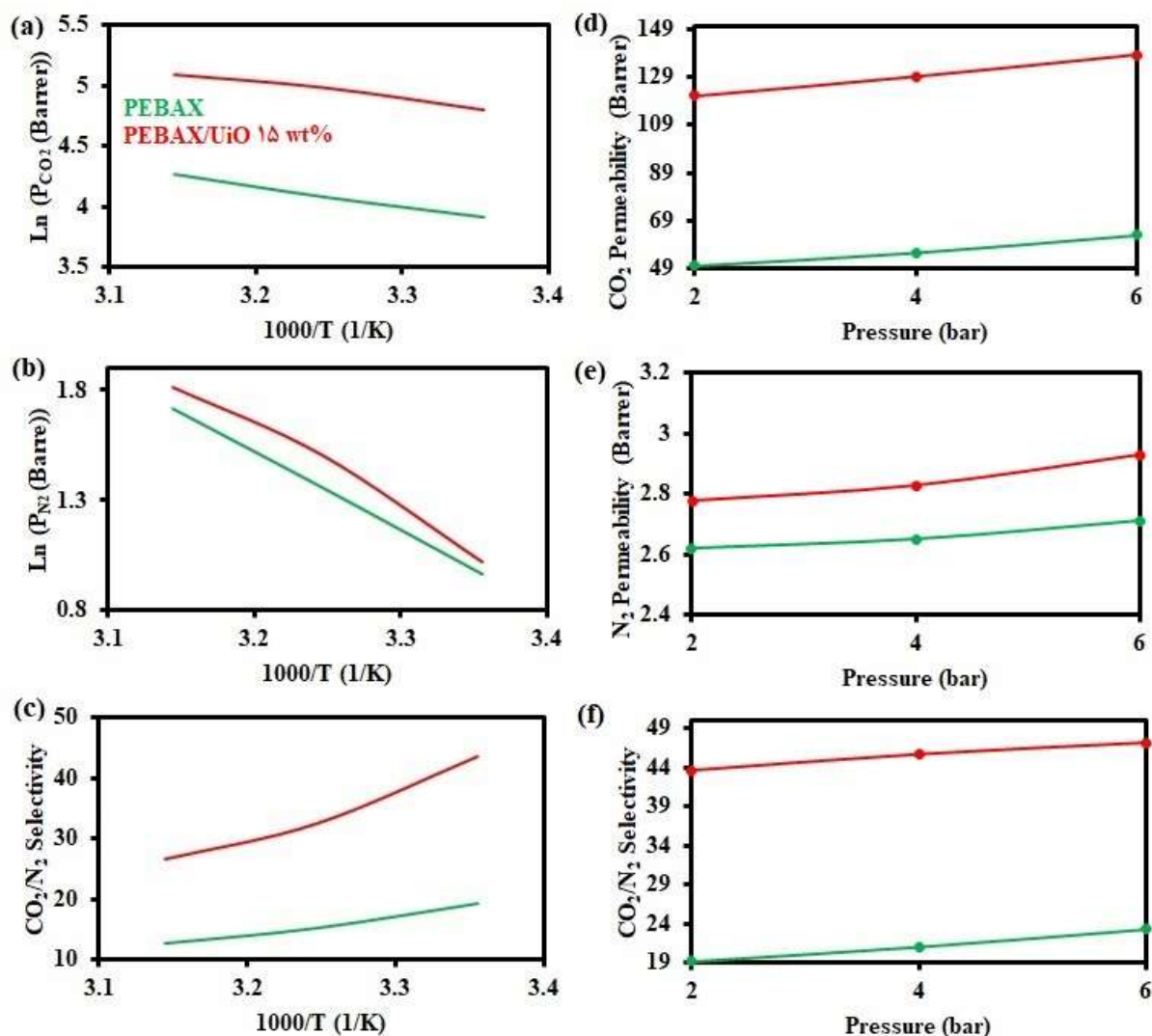
اکسیدی در حالت مذاب خود قرار دارد، تحرکت زنجیره‌های PEBAX افزایش یافته و بنابراین عبور مولکول‌های گازی با مقاومت کمتری روبرو خواهد بود. به همین دلیل است که با افزایش دما عبور گازها به خصوص N₂ از غشاء افزایش می‌یابد و انتخاب‌پذیری CO₂/N₂ کاهش می‌یابد [۲۶]. با استفاده از رابطه آرنیوس می‌توان انرژی فعال‌سازی عبور گازها از غشاء را محاسبه نمود:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \quad \text{رابطه (۷)}$$

در این رابطه P ، P_0 و R به ترتیب عبور گاز (Barrer)، ضریب پیش‌نمایی، ثابت گازها (J/mol.K) و دمای اندازه‌گیری (K) عبور گاز می‌باشند. E_p نیز انرژی فعال‌سازی است که برای هر دو گاز برای غشاهای خالص و PEBAX/UiO ۱۵ wt% محاسبه شده است. E_p مربوط به غشاهای خالص و PEBAX/UiO ۱۵ wt% برای گاز CO₂ به ترتیب ۱۳/۶ و ۱۱/۷ kJ/mol و برای گاز N₂ به ترتیب ۲۹/۵ و ۳۱/۱ kJ/mol می‌باشد. مقادیر کمتر E_p برای گاز CO₂ نسبت به N₂ نشان دهنده حساسیت بیشتر عبور گاز N₂ نسبت به تغییر دما و همچنین حلالیت کمتر این گاز نسبت به CO₂ است [۲۷]. در واقع افزایش دما می‌تواند فضای خالی غشاء را افزایش دهد و بنابراین مقاومت در برابر نفوذ گازها را کم نماید و از آن‌جا که گاز N₂ بیشتر از طریق نفوذ از غشاها عبور می‌کند، عبور آن با افزایش دما بیشتر تحت تأثیر قرار می‌گیرد. مقدار E_p گاز CO₂ برای غشاء ۱۵ wt% PEBAX/UiO نسبت به غشاء خالص کمتر است به این معنا که عبور این گاز در غشاء ماتریس مختلط نسبت به غشاء خالص با مقاومت کمتری روبرو است. قطعاً ساختار متخلخل و گروه‌های اسیدی اضافی در ساختار UiO-66-(COOH)₂ مسئول چنین مشاهده‌ای می‌باشند. در مقابل E_p گاز N₂ برای غشاء ۱۵ wt% PEBAX/UiO نسبت به غشاء خالص افزایش دارد و بنابراین غشاء ماتریس مختلط تمایلی برای عبور گاز N₂ نسبت به CO₂ از خود ندارد.

اثر فشار بر رفتار گازی غشاء خالص و غشاء ۱۵ wt% PEBAX/UiO در دو فشار دیگر ۴ و ۶ بار در دمای ۲۵°C مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل از اندازه‌گیری گازی در شکل ۵ آورده شده است. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، با افزایش فشار میزان عبور گازها از غشاء افزایش می‌یابد و این افزایش برای CO₂ نسبت به N₂ محسوس‌تر است. افزایش فشار در واقع هم‌چون نیروی محرکه‌ای برای تشویق عبور بیشتر مولکول‌های گاز عمل می‌کند و انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای عبور را تأمین می‌کند. بنابراین با توجه به انرژی فعال‌سازی کمتر مورد نیاز برای عبور CO₂، افزایش فشار تأثیر بیشتری بر روی عبور CO₂ دارد. البته کمتر بودن قطر سینتیکی CO₂ نسبت به N₂ در این افزایش فشار نیز به نفع عبور بیشتر CO₂ می‌باشد. با توجه به بیشتر شدن عبور CO₂ نسبت به N₂، افزایش در انتخاب‌پذیری CO₂/N₂ با افزایش فشار به دست می‌آید. البته باید یک نکته را مورد توجه قرار داد و آن هم توانایی گاز CO₂ در نرم کردن غشاء می‌باشد. گاز CO₂ با توجه به قابلیت تراکم پذیری بیشتری که نسبت به N₂ دارد، با افزایش فشار برهم‌کنش بیشتری با زنجیره‌های PEBAX خواهد داشت و بنابراین تحرک زنجیرها افزایش می‌یابد. افزایش تحرک زنجیرها منجر به ایجاد فضاهایی می‌شود که عبور CO₂ را تسریع می‌نمایند. هرچند در

فشارهای بسیار بالا که در این مطالعه بررسی نشده است، به علت فشرده شدن اجزاء غشاء ممکن است عکس این روند با افزایش فشار مشاهده شود [۲۸].



شکل ۵. اثر (a,b,c) دما و (d,e,f) فشار بر رفتار گازی غشاهای تهیه شده

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه چارچوب فلز-آلی $UiO-66-(COOH)_2$ با درصدهای وزنی متفاوت در ماتریس PEBAX وارد گردید و خواص عبور گاز آن مورد بررسی قرار گرفت. این چارچوب فلز-آلی با داشتن دو گروه کربوکسیلیک اسید اضافی آزاد در لیگاند خود، نقش مهمی را در بهبود رفتار گازی غشاء PEBAX به این صورت که در ادامه بیان می شود، ایفا می کند. اولین نقش به ساختار متخلخل این چارچوب ارتباط دارد. وارد نمودن این ساختار متخلخل در بافت PEBAX در واقع به منزله وارد نمودن بزرگراههایی جهت تسهیل عبور مولکولهای گازی می باشد. نقش دیگر، برهم کنشی است که گروههای اسیدی آزاد با گاز CO_2 دارند و منجر به افزایش عبور این گاز و انتخاب پذیری غشاء نسبت به این گاز در برابر گاز N_2 می شود. اثر دیگر این ماده سازگاری است که با

ماتریس PEBAX دارد و منجر به ایجاد فاز میان فازی متعادل می‌گردد که به دور از وقوع موفولوژی‌های غیرایده‌ال، در عبور گازها از غشاء نقش مؤثری دارد. سازگاری UiO-66-(COOH)₂ با ماتریس PEBAX در نتیجه عدم تجمع ذرات آن و پراکنش یکنواخت این ماده در ماتریس حاصل می‌شود. این پراکنش یکنواخت تا ۱۵ wt% وزنی به خوبی رخ می‌دهد اما در درصد وزنی ۲۰، افت رفتار گازی غشاء ماتریس مختلط مبنی بر کاهش انتخاب‌پذیری CO₂/N₂ دیده می‌شود که می‌تواند از تجمع ذرات ناشی شود. تجمع ذرات منجر به ایجاد کانال‌های انتخاب‌ناپذیر در ناحیه میان فازی می‌شود که روی خواص گازی و مکانیکی غشاء اثر منفی می‌گذارد. علاوه بر رفتار گازی قابل قبول، خواص حرارتی و مکانیکی غشاء ماتریس مختلط ۱۵ wt% PEBAX/UiO نسبت به غشاء خالص نیز شرایط بسیار خوبی دارند. رفتار گازی این غشاء ماتریس مختلط در دماها و فشارهای دیگر نیز از روند منطقی برخوردار است. بنابراین می‌توان گفت که استفاده از پرکننده‌های متخلل دارای گروه‌های عامل مؤثر بر رفتار گازی، امید برای وارد شدن غشاهای ماتریس مختلط به عرصه صنعتی را افزایش می‌دهد.

۵-تقدیر و تشکر

بدینوسیله از حمایت‌های دانشگاه بوعلی سینا از این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود. مؤلف هیچ وابستگی یا مشارکت مالی دیگری با هر سازمان یا نهاد با منافع مالی یا درگیری مالی با موضوع یا مطالب مورد بحث در دست نوشته جدا از موارد فاش شده، ندارد.

۶-فهرست منابع و مآخذ

- [1] Pedersen, J.T.S., van Vuuren, D., Gupta, J., Santos, F.D., Edmonds, J., and Swart, R. (2022) IPCC emission scenarios: How did critiques affect their quality and relevance 1990–2022? *Glob. Environ. Chang.*, **75** (2022), 102538.
- [2] Dai, Z., and Deng, L. (2024) Membranes for CO₂ capture and separation: Progress in research and development for industrial applications. *Sep. Purif. Technol.*, **335** (2024), 126022.
- [3] Comesaña-Gándara, B., Chen, J., Bezzu, C.G., Carta, M., Rose, I., Ferrari, M.C., Esposito, E., Fuoco, A., Jansen, J.C., and McKeown, N.B. (2019) Redefining the Robeson upper bounds for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separations using a series of ultrapermeable benzotriptycene-based polymers of intrinsic microporosity. *Energy Environ. Sci.*, **12** (9), 2733–2740.
- [4] 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. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **145**, 111062.
- [5] Shah Buddin, M.M.H., and Ahmad, A.L. (2021) A review on metal-organic frameworks as filler in mixed matrix membrane: Recent strategies to surpass upper bound for CO₂ separation. *J. CO₂ Util.*, **51** (June), 101616.
- [6] He, S., Zhan, Y., Hu, J., Zhang, G., Zhao, S., Feng, Q., and Yang, W. (2020) Chemically stable two-dimensional MXene@UiO-66-(COOH)₂ composite lamellar membrane for multi-component pollutant-

oil-water emulsion separation. *Compos. Part B Eng.*, **197** (May), 108188.

- [7] Yang, Q., Vaesen, S., Ragon, F., Wiersum, A.D., Wu, D., Lago, A., Devic, T., Martineau, C., Taulelle, F., Llewellyn, P.L., Jobic, H., Zhong, C., Serre, C., De Weireld, G., and Maurin, G. (2013) A Water Stable Metal-Organic Framework with Optimal Features for CO₂ Capture. *Angew. Chemie*, **125** (39), 10506–10510.
- [8] Malankowska, M., Coronas, J., Embaye, A.S., Martínez-Izquierdo, L., and Téllez, C. (2021) Poly(ether-block-amide) copolymer membranes in CO₂ separation applications. *Energy and Fuels*, **35** (21), 17085–17102.
- [9] Surya Murali, R., Sridhar, S., Sankarshana, T., and Ravikumar, Y.V.L. (2010) Gas permeation behavior of pebax-1657 nanocomposite membrane incorporated with multiwalled carbon nanotubes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49** (14), 6530–6538.
- [10] Bondi, A. (1964) Van der waals volumes and radii. *J. Phys. Chem.*, **68** (3), 441–451.
- [11] Yang, Y., and Xia, Y. (2019) Polycarboxyl metal–organic framework UiO-66-(COOH)₂ as efficient desorption/ionization matrix of laser desorption/ionization mass spectrometry for selective enrichment and detection of phosphopeptides. *J. Nanoparticle Res.*, **21** (11).
- [12] Jiang, Y., Zhang, B., Zheng, Y., and Wu, Y. (2024) Highly permselective Pebax/MWCNTs mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation. *Polym. Bull.*, **81** (11), 9699–9719.
- [13] Gao, Y., Pan, Y., Zhou, Z., Tian, Q., and Jiang, R. (2022) The Carboxyl Functionalized UiO-66-(COOH)₂ for Selective Adsorption of Sr²⁺. *Molecules*, **27** (4).
- [14] Jiang, L., Chen, Y., and Hou, X. (2022) Preparation of a Poly (Ether-b-Amide) Mixed-Matrix Membrane and Its Application in Blast Furnace Gas. *Coatings*, **12** (12), 1851.
- [15] Ghadimi, A., Amirilargani, M., Mohammadi, T., Kasiri, N., and Sadatnia, B. (2014) Preparation of alloyed poly(ether block amide)/poly(ethylene glycol diacrylate) membranes for separation of CO₂/H₂ (syngas application). *J. Memb. Sci.*, **458**, 14–26.
- [16] Dong, L., Chen, M., Li, J., Shi, D., Dong, W., Li, X., and Bai, Y. (2016) Metal-organic framework-graphene oxide composites: A facile method to highly improve the CO₂ separation performance of mixed matrix membranes. *J. Memb. Sci.*, **520**, 801–811.
- [17] Sutrisna, P.D., Hou, J., Zulkifli, M.Y., Li, H., Zhang, Y., Liang, W., D'Alessandro, D.M., and Chen, V. (2018) Surface functionalized UiO-66/Pebax-based ultrathin composite hollow fiber gas separation membranes. *J. Mater. Chem. A*, **6** (3), 918–931.
- [18] Xu, L., Xiang, L., Wang, C., Yu, J., Zhang, L., and Pan, Y. (2017) Enhanced permeation performance of polyether-polyamide block copolymer membranes through incorporating ZIF-8 nanocrystals. *Chinese J. Chem. Eng.*, **25** (7), 882–891.
- [19] Shi, F., Sun, J., Wang, J., Liu, M., Yan, Z., Zhu, B., Li, Y., and Cao, X. (2021) MXene versus graphene oxide: Investigation on the effects of 2D nanosheets in mixed matrix membranes for CO₂ separation. *J. Memb. Sci.*, **620** (October), 118850.

- [20] Kim, J.H., Ha, S.Y., and Lee, Y.M. (2001) Gas permeation of poly(amide-6-b-ethylene oxide) copolymer. *J. Memb. Sci.*, **190** (2), 179–193.
- [21] Liu, G., Cheng, L., Chen, G., Liang, F., Liu, G., and Jin, W. (2020) Pebax-Based Membrane Filled with Two-Dimensional Mxene Nanosheets for Efficient CO₂ Capture. *Chem. – An Asian J.*, **15** (15), 2364–2370.
- [22] Zhu, W., Qin, Y., Wang, Z., Zhang, J., Guo, R., and Li, X. (2019) Incorporating the magnetic alignment of GO composites into Pebax matrix for gas separation. *J. Energy Chem.*, **31**, 1–10.
- [23] Duan, K., Wang, J., Zhang, Y., and Liu, J. (2019) Covalent organic frameworks (COFs) functionalized mixed matrix membrane for effective CO₂/N₂ separation. *J. Memb. Sci.*, **572**, 588–595.
- [24] Moghadam, F., Omidkhah, M.R., Vasheghani-Farahani, E., Pedram, M.Z., and Dorosti, F. (2011) The effect of TiO₂ nanoparticles on gas transport properties of Matrimid5218-based mixed matrix membranes. *Sep. Purif. Technol.*, **77** (1), 128–136.
- [25] Hou, W., Cheng, J., Liu, N., Yang, C., Chen, Y., Zhang, H., Ye, B., and Zhou, J. (2022) Selection-diffusion-selection mechanisms in ordered hierarchically-porous MOF-on-MOF: ZIF-8 @NH₂-MIL-125 for efficient CO₂ separation. *J. Environ. Chem. Eng.*, **10** (3), 108029.
- [26] Azizi, N., Isanejad, M., Mohammadi, T., and Behbahani, R.M. (2019) Effect of TiO₂ loading on the morphology and CO₂/CH₄ separation performance of PEBAX-based membranes. *Front. Chem. Sci. Eng.*, **13** (3), 517–530.
- [27] Wang, X., Zhang, Y., Chen, X., Wang, Y., He, M., Shan, Y., Li, Y., Zhang, F., Chen, X., and Kita, H. (2022) Preparation of Pebax 1657/MAF-7 Mixed Matrix Membranes with Enhanced CO₂/N₂ Separation by Active Site of Triazole Ligand. *Membranes (Basel)*, **12** (8).
- [28] Isanejad, M., and Mohammadi, T. (2018) Effect of amine modification on morphology and performance of poly (ether-block-amide)/fumed silica nanocomposite membranes for CO₂/CH₄ separation. *Mater. Chem. Phys.*, **205**, 303–314.

