

Improving the properties of polyimide membrane using modified MOF for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separations

Reyhane Ahmadi, Abtin Ebadi Amooghin*, Hamidreza Sanaeepur

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak, Iran.

Original Article

Use your device to scan
and read the article online



Citation: Ahmadi R, Ebadi Amooghin A, Sanaeepur H. Improving the properties of polyimide membrane using modified MOF for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separations. *Mechanics of Advanced and Smart Materials*. 2024;4(4):669-683.

 <https://10.61882/masm.4.4.669>.

KEYWORDS

Mixed matrix membrane,
Polyimide,
Specific particle morphology,
Carbon dioxide.

ABSTRACT

Nowadays, the separation of carbon dioxide (CO₂) from other gases such as nitrogen (N₂) and methane (CH₄) is considered one of the main environmental challenges and has received much attention. Compared to different gas separation technologies, membrane technology has attracted much attention due to its many advantages such as modularity and low cost over other technologies. The correct selection and design of membrane materials is the most important and effective factor in its final performance. A recent approach is the use of nanoparticles with different morphologies to prepare high-performance mixed matrix membranes (MMMs). In this research, a new MMM based on polyimide (PI) and metal-organic frameworks (MOF) with specific morphology was prepared. MMMs were prepared using solution casting-solvent evaporation method and their performance in CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation was investigated. The results showed that the presence of particles with ellipsoidal morphology increased the rate of CO₂ diffusion and as a result increased membrane performance. The membrane containing 8 wt.% of filler showed the best performance in CO₂ permeability and CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ selectivities at 2 bar and 25°C, which were about 1079.12 barrer, 56.96 and 53.88, respectively. The performance of synthesized membranes in CO₂/CH₄ separation exceeds Robeson's upper limit and is placed on it for CO₂/N₂, which can be recognized as a suitable option for industrial CO₂ gas separation.

Extended Abstract

1. Introduction

Polymeric membranes have received much attention in gas separation membrane technologies, due to their many advantages, including easy processability and suitable mechanical resistance [1]. However, the trade-off relationship between permeability and selectivity is known as the main challenge of such membranes [2]. Preparation of mixed matrix membranes (MMMs) is one of the effective methods to solve this challenge [3, 4]. The type of filler and its structure have a significant effect on the final membrane performance. Therefore, the proper selection and design of filler materials as a dispersed phase is very important [5, 6]. In this work, fluorinated metal-organic framework (MOF) particle was synthesized in a hollow form with an elliptical morphology. This structure simultaneously has the advantages of organic-mineral materials, hollow and porous structures. These particles were used as the dispersed phase in the synthetic polyimide network to prepare MMM. The performance of synthesized membranes exceeds Robeson's upper bound, which can be recognized as a suitable option for industrial CO₂ gas separation.

* Corresponding author.

E-mail address: a-ebadi@araku.ac.ir

DOI: <https://10.61882/masm.4.4.669>

Received: November 11, 2024; Received in revised form: December 13, 2024; Accepted: December 20, 2024.

© Author



1. Materials and methods

2,3,5,6-tetramethyl-1,4-phenylene diamine and 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride were purchased from Sigma-Aldrich and used for polyimide synthesis. Purified diamine and dianhydride were dissolved in DMAc solvent. The solution stirred to produce polyamic acid and then, TEA and acetic anhydride added to imidize poly-amic acid and produce polyimide.

To produce nanostructure, the copper hexafluorosilicate and then pyrazine were dissolved in water solution. After 24 h the elliptical powder was filtered and washed.

The solution casting-solvent evaporation method was used to prepare membranes. The synthesized polyimide was added to a homogenous nanostructure-chloroform suspension. The final solution was cast and dried and the dried films were considered in gas separation experiments.

2. Result and discussion

The results showed that the presence of particles with elliptical morphology increased the rate of CO₂ diffusion and consequently increased membrane performance. The membrane containing 8 wt.% filler showed the best performance in CO₂ permeability and CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ selectivities at 2 bar and 25°C, which were about 1079.12 barrer, 56.96 and 53.88, respectively. The performance of the synthesized membranes in CO₂/CH₄ separation exceeds Robeson's upper limit and is placed on it for CO₂/N₂, which can be considered as a suitable candidate for industrial CO₂ gas separation.

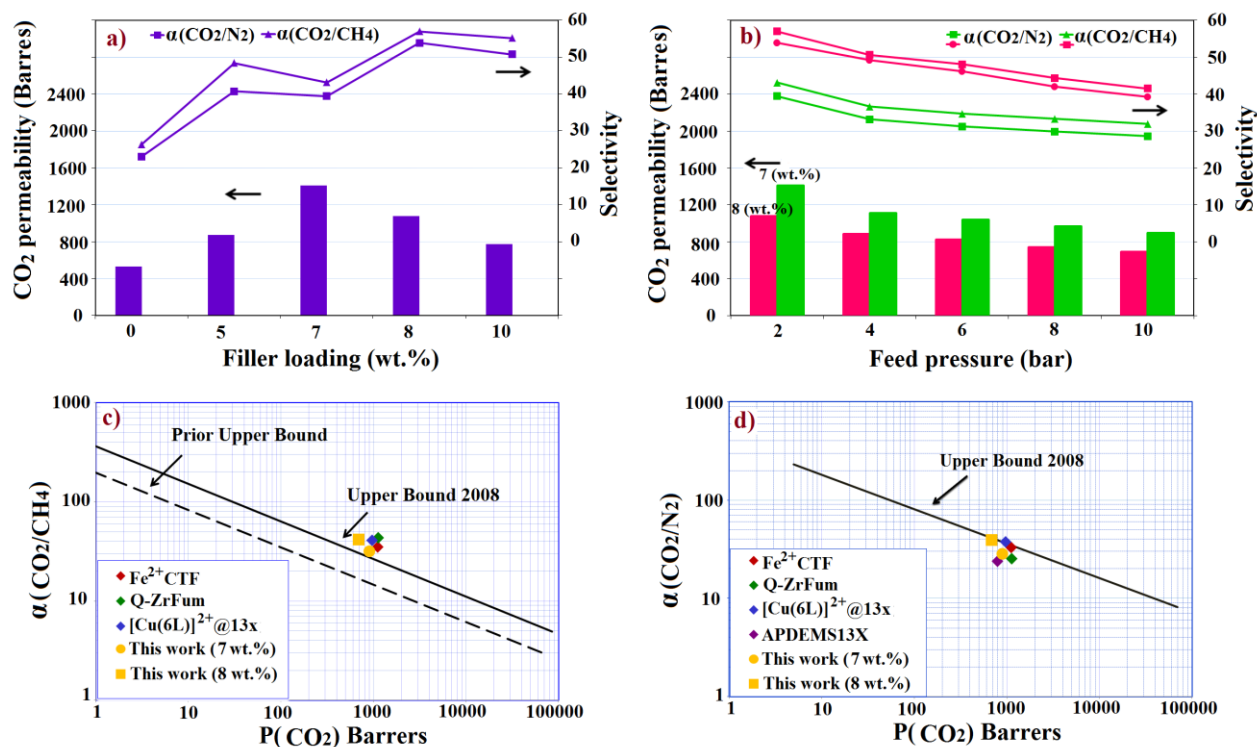


Figure 4. The effect of particle loading on permeability and selectivity (a), effect of feed pressure on permeability and selectivity of optimized MMMs (containing 7 and 8 wt.% loading) (b), Robeson upper bound for CO₂/CH₄ (c) and CO₂/N₂ (d) separation of the synthesized MMMs at 10 bar, and comparison with MMMs based on same polyimide and different fillers; Fe²⁺CTF [7], Q-ZrFum [8], [Cu(6L)]²⁺@13X [9], APDEMS13X [10].

3. Conclusion

In this research, a new type of nanostructures with elliptical morphology was prepared and used as a dispersed phase in synthetic polyimide. Prepared MMMs showed high performance in CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separation. In addition, FESEM images showed that the synthesized particles were distributed uniformly in the polymer matrix without aggregation, which is caused by strong surface interactions between the filler and polymer chains. TEM and FESEM results of the synthesized particles confirmed the formation of an elliptical morphology with nano-sized thickness. By adding nanostructure to the polymer network, the interchain spacing increased, indicating a decrease in chain density and consequently a decrease in crystallinity (XRD results). With higher crystallinity, the

strength and stiffness of the polymer increased, but brittleness also increased (mechanical analysis). The slight decrease in decomposition temperature was related to the reduction of interchain density through the addition of filler, which increases the mobility of the chains and their decomposition at lower thermal energy (thermal analysis).



بهبود خواص غشای پلی ایمیدی به کمک چارچوب‌های آلی-فلزی اصلاح شده برای جداسازی‌های CO_2/N_2 و CO_2/CH_4

ریحانه احمدی^{الف}، آبتین عبادی عموقین^{ب*}، حمیدرضا سنایی پور^ج

^{الف} دانشجوی دکتری، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران، rhe.ahmadii@gmail.com

^ب دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران، a-ebadi@araku.ac.ir

^ج دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران، h-sanaeepur@araku.ac.ir

واژگان کلیدی	چکیده
غشای شبکه آمیخته، پلی ایمید، ذره دارای مورفولوژی خاص، دی اکسید کربن.	امروزه جداسازی گاز دی‌اکسید کربن (CO_2) از گازهای دیگر از جمله نیتروژن (N_2) و متان (CH_4) از چالش‌های اصلی جداسازی محسوب شده و بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در مقایسه با فناوری‌های مختلف جداسازی گاز، فناوری غشایی به دلیل مزایای فراوان از جمله فرآیند پذیری آسان و هزینه کمتر نسبت به سایر فناوری‌ها توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. انتخاب و طراحی درست مواد سازنده غشا مهم‌ترین و مؤثرترین فاکتور در عملکرد نهایی آن است. یک رویکرد اخیر، استفاده از پرکننده‌هایی با مورفولوژی‌های مختلف برای تهیه غشاهای شبکه آمیخته (MMM) با کارایی بالا است. در این پژوهش غشاهای شبکه آمیخته جدیدی بر پایه پلی ایمید و چارچوب آلی-فلزی (MOF) فلونورینه با مورفولوژی خاص تهیه شد. غشاهای شبکه آمیخته با استفاده از روش ریخته‌گری محلول-تبخیر حلال ساخته شد و عملکرد آن‌ها در جداسازی CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که حضور ذرات با مورفولوژی بیضی موجب افزایش سرعت نفوذپذیری CO_2 و در نتیجه افزایش عملکرد غشا شده است. غشای حاوی ۸ درصد وزنی از این ذرات بهترین عملکرد را در تراوایی CO_2 و گزینش‌پذیری‌های CO_2/N_2 و CO_2/CH_4 در فشار خوراک ۲ بار و دمای 25°C نشان داد که به ترتیب مقادیر ۱۰۷۹/۱۲ بار، ۵۶/۹۶ و ۵۳/۸۸ برای غشای حاوی ۸ درصد به دست آمدند. عملکرد غشاهای شبکه آمیخته سنتز شده در این کار در جداسازی CO_2/CH_4 از حد بالایی نمودار رابسون فراتر رفته و برای CO_2/N_2 روی آن قرار گرفته است که می‌تواند به‌عنوان گزینه مناسب جهت جداسازی صنعتی گاز CO_2 شناخته شود.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۸/۲۱	
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۰۹/۲۳	
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۲۴	

۱- مقدمه

در فناوری غشایی جداسازی گاز، غشاهای پلیمری به دلیل مزایای فراوان از جمله فرآیندپذیری آسان و مقاومت مکانیکی مناسب مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند [۱]. باین‌حال رابطه معکوس^۱ بین تراوایی و گزینش‌پذیری به‌عنوان چالش اصلی این‌گونه غشاها شناخته شده است [۲]. روش‌های بسیاری از جمله آلیاژسازی^۲، اتصال عرضی^۳ و پیوند زدن^۴ جهت غلبه بر این

^۱ Trade-off

^۲ Blending

^۳ Cross-linking

^۴ Grafting

مشکل به کار گرفته شده است. یکی دیگر از راه‌حل‌های بسیار کارآمد در این زمینه استفاده از مواد پرکننده آلی، معدنی و یا آلی-معدنی جهت تهیه غشاهای شبکه آمیخته می‌باشد [۳، ۴]. نوع پرکننده، ساختار و مورفولوژی آن تأثیر قابل توجهی بر عملکرد غشای نهایی دارد. بنابراین انتخاب و طراحی مناسب مواد پرکننده به‌عنوان فاز پراکنده بسیار مهم است [۵-۷]. در این میان چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs^۱) به دلیل ترکیب مزایای هر دو ساختار آلی و فلزی توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. چارچوب‌های آلی-فلزی مواد کریستالی هستند که از پیوند یون‌های فلزی به لیگاندهای آلی حاصل می‌شوند [۸-۱۰]. تخلخل بالا و مساحت سطح ویژه مناسب این مواد موجب شده که در کاربردهای مختلف از جمله کاتالیست، جذب و جداسازی گاز مورد توجه قرار گیرند [۱۱-۱۵]. در میان این مواد، چارچوب‌های آلی-فلزی فلئورینه شده سیفسیکس توانایی بالایی در جذب و جداسازی گاز از خود نشان داده و به همین دلیل توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند [۱۶]. ساختار این نوع MOF بر اساس یک شبکه مشبک مکعبی (pcu^۲) ساده است که در آن چهار لیگاند مبتنی بر نیتروژن (شامل پیرازین^۳ و بی‌پیریدین^۴) توسط فلزات واسطه (مانند روی، مس و نیکل) هماهنگ شده و یک شبکه دوبعدی را تشکیل می‌دهند. این شبکه دوبعدی توسط ستون‌های^۵ حاوی فلئور به یک ساختار سه‌بعدی تبدیل می‌شود [۱۶]. در این میان مواد سیفسیکس بر پایه مس با اندازه منافذ ۳/۵ نانگستروم که بزرگ‌تر از قطر دینامیکی CO₂ (۳/۳ نانگستروم) و کوچک‌تر از قطر دینامیکی N₂ (۳/۶۴ نانگستروم) و CH₄ (۳/۸ نانگستروم) است، برای جداسازی CO₂/N₂ و CO₂/CH₄ بسیار مناسب می‌باشد [۱۷]. از طرف دیگر، ساختار و مورفولوژی پرکننده می‌تواند عملکرد غشا را به‌شدت تحت تأثیر قرار دهد. بنابراین طراحی مناسب مواد پرکننده می‌تواند به افزایش و یا کاهش مقاومت انتقال جرم برای اجزای مختلف خوراک و در نتیجه افزایش هم‌زمان تراوایی و گزینش‌پذیری کمک کند [۱۸]. این مواد می‌توانند ساختارهای مختلفی از جمله متخلخل، غیرمتخلخل، توخالی و هسته-پوسته داشته باشند [۱۹-۲۱]. در این میان ساختارهای توخالی شاخه‌ای بسیار مهم و ویژه از طراحی و مهندسی ریزساختار مواد آلی و معدنی هستند [۲۲]. این ساختار با بهبود مسیر انتشار گاز از طریق کسر حجم آزاد افزایش یافته (به دلیل فضای توخالی)، سرعت انتقال گاز و در نتیجه عملکرد غشا را افزایش می‌دهند. اکثر مطالعات صورت گرفته در زمینه‌ی غشا، پرکننده‌ها را تنها از یک بعد ترکیب شیمیایی، ساختار و یا مورفولوژی مقایسه کرده است. یکی از اهداف این پروژه، بررسی اثر مورفولوژی و ساختار به‌طور هم‌زمان است. در این کار ذره‌ی سیفسیکس بر پایه مس به‌صورت توخالی و با مورفولوژی بیضوی سنتز شد. این ساختار به‌طور هم‌زمان دارای مزایای مواد آلی-معدنی، ساختارهای توخالی و متخلخل است. این ذرات به‌عنوان فاز پراکنده در شبکه پلی‌ایمید^۶ سنتزی استفاده شد. گروه‌های ایمیدی پلی‌ایمیدها میل ترکیبی^۷ بالایی با مولکول‌های CO₂ دارند که سبب افزایش گزینش‌پذیری این گاز نسبت به گازهای دیگر از جمله N₂ و CH₄ می‌شود [۲۳].

۲- آزمایشگاهی

۲-۱- مواد

دی‌آمین^۸ Durene، انیدرید^۹ 6FDA، استیک انیدرید (≤۹۹٪)، تری اتیل آمین (TEA^{۱۰}) (≤۹۹٪) و پیرازین از شرکت سیگماآلدريج^{۱۱} خریداری شد. نمک CuSiF₆ و سدیم دودسیل سولفات (SDS^{۱۲}) به ترتیب از شرکت‌های Oakwood chemical

^۱ Metal-organic frameworks

^۲ Primitive cubic lattice net

^۳ Pyrazine

^۴ Biperiden

^۵ Pillars

^۶ Polyimide (PI)

^۷ Affinity

^۸ 2,3,5,6-Tetramethyl-p-phenylenediamine

^۹ 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride

^{۱۰} Triethylamine

^{۱۱} Sigma-Aldrich

^{۱۲} Sodium dodecyl sulfate

و مرکب^۱ تهیه شد. کلروفورم، متانول و DMAc^2 از شرکت مواد شیمیایی و فلزات دایجونگ^۳ (کره جنوبی) تأمین شد. گازهای CO_2 ، N_2 و CH_4 با خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت اکسیژن سامان (اراک، ایران) تهیه شده و در اندازه‌گیری تراوایی مورد استفاده قرار گرفت. مونومرهای دی‌آمین و دی‌انیدرید قبل از مصرف با استفاده از روش تبلور مجدد خالص‌سازی شد.

۲-۲- سنتز پلیمر

برای سنتز پلیمر از روش پلیمریزاسیون تراکمی دومرحله‌ای استفاده شد [۲۴]. ابتدا مقدار ۲ میلی‌مول از دی‌آمین خالص شده در ۹/۷۴ گرم حلال DMAc حل شد. سپس ۲ میلی‌مول از دی‌انیدرید خالص‌شده به محلول اضافه شد. محلول در یک حمام آب و یخ و تحت نیتروژن به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد تا محلول پلی‌آمیک اسید تولید شود. در نهایت تری‌اتیل‌آمین و استیک‌انیدرید هرکدام به نسبت ۴:۱ نسبت به مونومر دی‌آمین به محلول اضافه شد و ۲۴ ساعت تحت همزن مغناطیسی در دمای محیط و جو نیتروژن قرار گرفت تا پلی‌آمیک اسید به پلی‌ایمید تبدیل شود. در انتها محلول پلی‌ایمید در متانول رسوب‌گیری شد و پس از شست‌وشو با متانول تازه در دمای 85°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

۲-۳- سنتز ذره با مورفولوژی بیضوی

در این پژوهش از روش قالب نرم^۴ برای تهیه ذرات توخالی بیضوی استفاده شد. ابتدا 0.063 گرم سدیم دودسیل سولفات به‌عنوان قالب نرم در ۹/۳۹ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس 0.065 گرم نمک CuSiF_6 به محلول اضافه و پس از ۳ ساعت هم زدن، 0.06 گرم پیرازین نیز اضافه شد. محلول به مدت ۲۴ ساعت بدون هم‌زدن در دمای محیط نگاه‌داشته شد. در نهایت رسوب به‌دست‌آمده فیلتر شده و پس از ۳ بار شست‌وشو با آب مقطر در آن خلأ خشک شد. لازم به ذکر است که با تغییر غلظت سورفکتانت مورفولوژی میسل‌های تشکیل شده به‌عنوان بستر تشکیل ذرات، تغییر یافته که در نهایت می‌تواند ذراتی با مورفولوژی خاص (بیضوی) ایجاد کند.

۲-۴- تهیه غشا

از روش ریخته‌گری محلول-تبخیر حلال برای تهیه غشاهای خالص و شبکه آمیخته استفاده شد. ابتدا محلول ۵ درصد وزنی از پلی‌ایمید در کلرفورم تهیه شد. محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس محلول پلی‌ایمید درون یک پتری دیش تمیز قالب‌گیری شده و پس از تبخیر کامل حلال، فیلم پلیمری به‌دست‌آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای 85°C خشک شد. جهت تهیه غشاهای شبکه آمیخته نیز ابتدا کلرفورم به مقدار معینی از ذرات اضافه شده و تحت همزن مغناطیسی و سپس التراسونیک قرار گرفت تا سوسپانسیون همگنی به دست آمد. سپس پلیمر در دو مرحله^۵ به سوسپانسیون اضافه شد و تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت تا محلول یکنواختی به دست آید. همانند غشای خام، محلول در یک پتری دیش تمیز ریخته‌گری شده و پس از تبخیر کامل حلال در دمای محیط، فیلم غشایی به‌دست‌آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای 85°C خشک شد.

۲-۵- مشخصه‌یابی ذره و غشاها

مشخصه‌یابی ذرات و غشاهای سنتز شده به‌منظور ارزیابی خواص ساختاری و مورفولوژی آن‌ها و تأثیر این دو بر عملکرد نهایی غشا انجام شد. در این تحقیق مقادیر میانگین وزن مولکولی (M_w)، میانگین عددی وزن مولکولی (M_n) و شاخص پلی‌پراکندگی (PDI^6) پلیمر سنتز شده توسط آنالیز کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC^7) (Germany, KNAUER) تعیین شد. تصاویر

¹ Merck

² Dimethylacetamide

³ Daejung

⁴ Soft-template method

⁵ Priming method

⁶ Polydispersity index

⁷ Gel permeation chromatography

میکروسکوپ الکترون پویشی گسیل میدانی (FESEM¹) و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX²) به ترتیب با استفاده از میکروسکوپ TESCAN و دستگاه EDX (TESCAN, MIRA 3 LMU) تهیه شد و جهت بررسی مورفولوژی ذرات و سطح مقطع غشاهای سنتز شده مورد استفاده قرار گرفت. غشاها قبل از عکس‌برداری در نیتروژن مایع شکسته شده و سپس سطح مقطع با یک لایه نازک طلائی پوشانده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM³) (LEO, 906 E) ذرات سنتز شده نیز جهت بررسی مورفولوژی آن‌ها تهیه شد. آنالیز پراکندگی نور پویا (DLS⁴) (Nan optic 90 Plus) جهت تعیین توزیع اندازه ذرات و اندازه متوسط آن‌ها استفاده شد. از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR⁵ و FTIR-ATR) با استفاده از دستگاه طیف‌سنج (BRUKER, ALPHA) در محدوده اسکن به ترتیب ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ و ۴۰۰-۶۰۰ cm⁻¹ جهت بررسی ساختار شیمیایی ذرات و پلیمر سنتز شده و تغییرات آن در غشاهای شبکه آمیخته استفاده شد. آزمون پراش پرتو ایکس (XRD⁶) ذرات و غشاها توسط یک پراش سنج (PHILIPS-PW1730, Netherland, Cu K α ($\lambda=0.15406$ nm)) و به منظور بررسی خواص ریزساختاری انجام شد. پایداری حرارتی غشاهای خالص و شبکه آمیخته با استفاده از آزمون توزین حرارتی (TGA⁷) (TGA) (STA 6000) تحت جریان گاز نیتروژن، ارزیابی شد. خواص مکانیکی نیز با استفاده از دستگاه تست کشش (Hiwa 200, ASTMD638) در دمای ۲۵ °C و نرخ کرنش ۱۰ mm/min مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۶- اندازه‌گیری تراوایی

تراوایی گازهای خالص CO₂، N₂ و CH₄ با استفاده از روش فشار متغیر-حجم ثابت (روش تأخیر زمانی^۸) در محدوده فشار ۱۰-۲ بار و دمای ۲۵ °C اندازه‌گیری شد. مقدار تراوایی با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد [۲۵]:

$$P = \frac{273.15 \times 10^{10} V l}{AT(p_0 \times 76)} \left(\frac{dp}{dt} \right) \quad (1)$$

در این رابطه P (Barrer)⁹، V (cm³)، l (cm)، A (cm²)، T (K)، p_0 (atm) و dp/dt (atm/s) به ترتیب تراوایی گاز، حجم ثابت محفظه پایین دست غشا، ضخامت غشا، مساحت سطح مؤثر، دمای مطلق، فشار خوراک و نرخ افزایش فشار در سمت پایین‌دست غشا در حالت پایدار می‌باشد.

برای محاسبه گزینش‌پذیری ایده‌آل از رابطه زیر استفاده شد [۲۵]:

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

که در P_A و P_B آن و به ترتیب تراوایی گازهای خالص A و B می‌باشند که در شرایط یکسانی اندازه‌گیری شده است. ضرایب نفوذ و حلالیت نیز به ترتیب با استفاده از روابط ۳ و ۴ محاسبه شد [۲۶]:

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (3)$$

$$P = S \times D \quad (4)$$

که در آن D ، θ و S به ترتیب تأخیر زمانی (s)، ضریب نفوذ (cm²/s) و ضریب انحلال (cm³ (STP)/cm³.cmHg) می‌باشد. θ از تقاطع قسمت خطی (منطقه حالت پایدار) منحنی فشار-زمان با محور زمان قابل محاسبه است.

¹ Field emission scanning electron microscopy

² Energy-dispersive X-ray spectroscopy

³ Transmission Electron Microscopy

⁴ Dynamic Light Scattering

⁵ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

⁶ X-ray diffraction

⁷ Thermal gravimetric analysis

⁸ Time-lag method

⁹ 1 Barrer = 1 × 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/(cm² s cmHg)

۳- بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- ویژگی‌های ساختاری ذرات و غشا

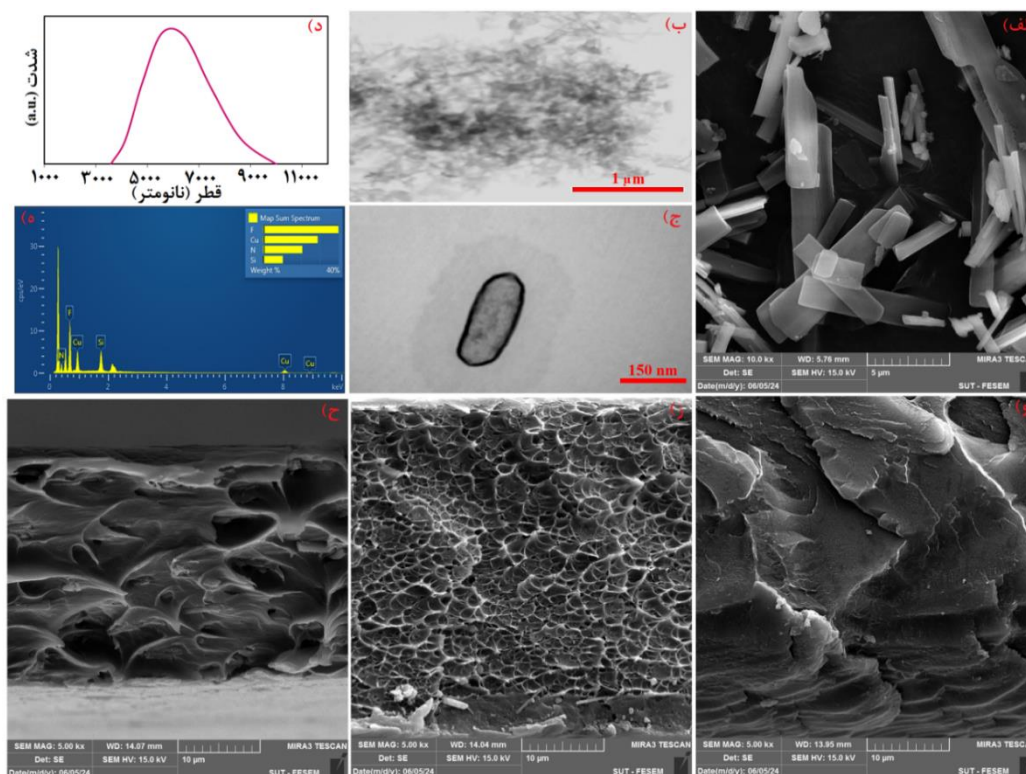
۳-۱-۱- GPC

نتایج آزمون GPC پلی‌ایمید سنتز شده مقادیر میانگین وزن مولکولی (M_w)، میانگین عددی وزن مولکولی (M_n) و شاخص پلی‌پراکندگی (PDI) را به ترتیب ۶۱۱۳۸، ۳۷۶۰۶ و ۱/۶۳ نشان داد.

۳-۱-۲- DLS و TEM, FESEM

لازم به ذکر است که مطابق با نتایج اندازه‌گیری تراوایی بهینه‌ترین غشاهای سنتز شده در این کار غشاهای حاوی ۷ و ۸ درصد وزنی از نانوساختار است و به همین دلیل تمام آنالیزهای مربوط به غشاها بر روی این دو غشا صورت گرفته است.

تصاویر TEM ذرات و همچنین FESEM ذرات و غشاهای سنتز شده در شکل ۱ (a-c) قابل مشاهده است. همانطور که مشاهده می‌شود مورفولوژی بیضوی با ضخامت نانویی برای ذرات به دست آمده است. توزیع اندازه ذرات نانوساختارهای سنتز شده و اندازه متوسط آن‌ها با استفاده از آنالیز DLS تعیین شد (شکل ۱ (d)). توزیع اندازه باریکی با میانگین اندازه ذرات ۵۴۶۸ nm برای نانوساختارهای سنتز شده مشاهده شد. همچنین تصویر EDX توزیع یکنواختی از اتم‌های Cu, F, Si را در ذرات سنتز شده تأیید می‌کند. تصاویر FESEM سطح مقطع غشاهای سنتز شده ساختارهایی یکنواخت و بدون ترک یا شکاف را نشان می‌دهند. در غشاهای شبکه آمیخته سنتز شده، برهمکنش بین ذرات و زنجیره‌های پلیمری سبب ایجاد رگه‌های پلیمری در اطراف ذرات می‌شود که مورفولوژی دهانه ماندی را برای این غشاها ایجاد می‌کند [۲۷]. بین حلقه آروماتیکی پلی‌ایمید و حلقه پیرازین ذرات MOF پیوند پای (π - π) تشکیل می‌شود. همچنین بین اکسیژن گروه ایمیدی و اتم‌های هیدروژن حلقه پیرازین پیوند هیدروژنی تشکیل می‌شود. این گونه واکنش‌ها سازگاری سطحی پلیمر-پرکننده را فراهم کرده، از ایجاد حفره‌ها و ترک‌های سطحی جلوگیری می‌کند و همچنین توزیع پرکننده را در شبکه پلیمری بهبود می‌بخشد.

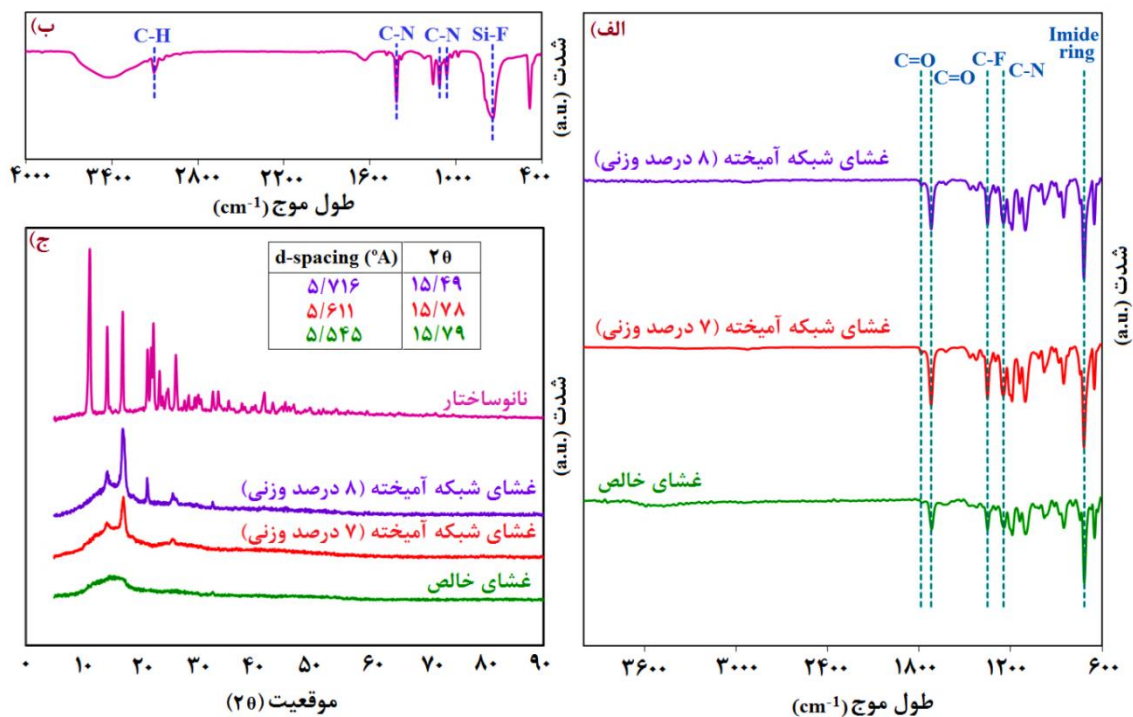


شکل ۱ تصاویر FESEM (الف) و TEM (ب)، آزمون DLS (د) و EDX (ه) نانوساختار و تصاویر FESEM مقطع عرضی غشای خالص (و) و غشاهای شبکه آمیخته حاوی ۷ درصد وزنی (ز) و ۸ درصد وزنی (ح) نانوساختار.

۳-۱-۳ FTIR و XRD

شکل ۲ طیف FTIR نانوساختار و FTIR-ATR غشاهای سنتز شده را نشان می‌دهد. در طیف ذره سنتزی پیک مشخصه در 3103 cm^{-1} به پیوند C-H در حلقه پیرازین مربوط می‌شود. پیوندهای C-N این بخش نیز در موقعیت‌های 1063 ، 1113 و 1414 cm^{-1} مشاهده می‌شود. همچنین پیک‌های موجود در موقعیت 744 cm^{-1} به بخش SiF₆ مربوط می‌شود [۱۷، ۲۸]. طیف FTIR-ATR غشای خالص پلی ایمیدی باند جذبی را در موقعیت 718 cm^{-1} نشان می‌دهد که تشکیل حلقه ایمید یا گروه کربونیل ایمید را تأیید می‌کند. باندهای جذبی که در موقعیت‌های 1247 ، 1721 و 1788 cm^{-1} مشاهده می‌شوند نیز به ترتیب مربوط به کشش متقارن و نامتقارن C-N و C=O در گروه ایمیدی می‌باشند. علاوه بر این، باند جذب مشخصه در موقعیت 1352 cm^{-1} کشش پیوند C-F در گروه CF₃ پلیمر را نشان می‌دهد. طیف FTIR غشای خالص با مطالعات دیگر مطابقت دارد [۱۰]. همانطور که در طیف‌های مربوط به غشاهای شبکه آمیخته مشاهده می‌شود، پس از افزودن ذرات سنتز شده به فاز پلیمری، هیچ باند جذب جدیدی و هیچ تغییری در موقعیت‌های پیک‌ها مشاهده نمی‌شود که نشان می‌دهد هیچ تغییری شیمیایی بین دوفاز رخ نداده است.

الگوهای XRD ذرات و غشاهای سنتز شده نیز در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوی XRD غشای خالص پلی ایمیدی ساختاری آمورف همراه با پیک پهنی در موقعیت $2\theta = 15/79^\circ$ را نشان می‌دهد. الگوهای XRD غشاهای شبکه آمیخته پیک‌های مشخصه پلی ایمید و نانوساختار سنتز شده را نشان می‌دهد. افزودن ذرات موجب کاهش شدت پیک‌ها در غشاهای شبکه آمیخته شده که نشان دهنده کاهش تراکم زنجیره‌ها در حضور ذرات می‌باشد. فاصله بین زنجیره‌ها^۱ با استفاده از معادله براگ ($n\lambda = 2d \sin\theta$) محاسبه شد [۲۵]، که در آن n ، d ، θ و d به ترتیب ضریب شکست، طول موج پرتو ورودی، زاویه پراش و فاصله بین زنجیره‌ها می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود، حضور ذرات موجب افزایش فاصله بین زنجیره‌های در غشاهای شبکه آمیخته شده است. افزایش این فاصله موجب کاهش تراکم زنجیره‌ها و در نتیجه کاهش بلورینگی شده که می‌تواند منجر به تسهیل انتقال گاز از غشا و در نتیجه افزایش نفوذپذیری آن گردد [۲۶، ۲۹].



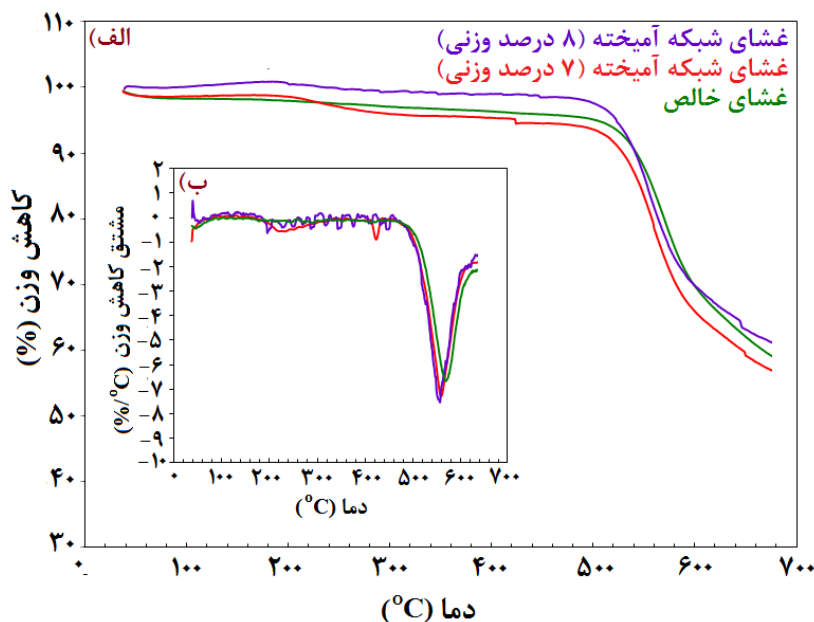
شکل ۲ طیف‌های FTIR-ATR غشاهای خالص و شبکه آمیخته (الف) و FTIR نانوساختار (ب) و الگوهای XRD آن‌ها (ج).

¹ d-spacing

۴-۱-۳- پایداری حرارتی

پایداری حرارتی غشاهای سنتز شده با استفاده از آنالیز TGA صورت گرفته و نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. اولین کاهش وزن غشاها در 100°C رخ داد که مربوط به حذف رطوبت یا حلال باقیمانده است [۳۰]. دمای تجزیه (T_d) غشای خالص در 450°C مشاهده شد که با مطالعات دیگر مطابقت دارد [۳۰، ۳۱]. برای غشای پلی ایمیدی کاهش وزن در دمای 494°C مربوط به تخریب پلیمر در مرحله اول است. برای همه غشاها کاهش وزن زیادی بین دمای 506°C - 620°C مشاهده شد که مربوط به تجزیه پلی ایمید است. کاهش جزئی در غشاهای شبکه آمیخته به کاهش تراکم بین زنجیره‌ای از طریق افزودن ذرات مربوط می‌شود که سبب افزایش تحرک زنجیره‌ها و تجزیه آن‌ها در انرژی حرارتی کمتر می‌شود. علاوه بر این، ذرات MOF دارای دمای تجزیه 170°C است [۲۸]، که سبب کاهش دمای تجزیه غشاهای آمیخته در مقایسه با غشای خام می‌شود. اولین مشتق TGA، یا همان DTG، اطلاعاتی در مورد سینتیک تخریب مواد ارائه می‌دهد [۳۲]. منحنی DTG غشاهای سنتز شده نشان می‌دهد که سریع‌ترین تجزیه حرارتی این غشاها بین 556°C تا 570°C رخ داده است.

در دمای 700°C مقدار قابل توجهی از جامد باقیمانده است. با توجه به اینکه در این کار، حرارت دهی در آنالیز TGA در حضور جریان گاز نیتروژن انجام شده است، باقی مانده جامد می‌تواند مربوط به کربن باشد، زیرا کربن در حضور گاز نیتروژن، در دماهای بالا پایدار است. اصولاً محتوای کربنی با ترکیب با اکسیژن به صورت گاز دی‌اکسید کربن یا مونو اکسید کربن دفع می‌شود و یا صرفاً اگر این سوختن ناقص باشد اندکی کربن در انتها باقی می‌ماند. ولی در جو خنثی (مانند نیتروژن) معمولاً باقیمانده کربنی زیاد است.



شکل ۳ منحنی‌های TGA (الف) و DTG (ب) غشاهای خالص و شبکه آمیخته.

۵-۱-۳- خواص مکانیکی

خواص مکانیکی غشاهای سنتز شده با استفاده از آنالیز کششی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مشخصه‌یابی این آنالیز در جدول ۱ خلاصه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن ذرات به شبکه پلیمری مدول یانگ کاهش یافته اما کشیدگی^۱ افزایش یافته که نشان‌دهنده افزایش چقرمگی غشا است. در واقع غشای خالص ساختاری قوی‌تر و سفت‌تر اما شکننده‌تر (کشیدگی کمتر) را در مقایسه با غشاهای شبکه آمیخته نشان می‌دهد. با افزودن نانوساختار به شبکه پلیمری فاصله بین زنجیره‌ای افزایش یافته که حاکی از کاهش تراکم زنجیره‌ها و در نتیجه کاهش بلورینگی است (نتایج XRD). در واقع غشای خالص

^۱Elongation

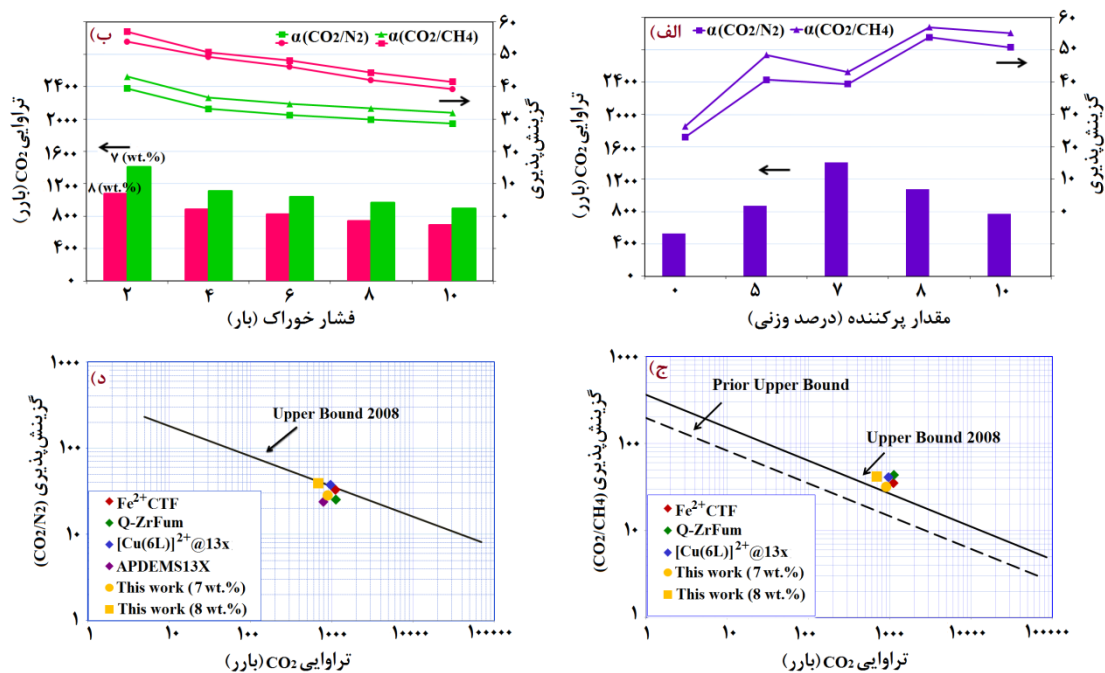
بلورینگی بیشتری نسبت به غشاهای شبکه آمیخته دارد. در بلورینگی بیشتر استحکام و سفتی پلیمر افزایش می‌یابد اما شکنندگی نیز بیشتر می‌شود.

جدول ۱ خواص مکانیکی غشاهای خالص و شبکه آمیخته.

غشا	مدول یانگ [GPa]	ازدیاد طول [%]	استحکام کششی [MPa]
غشای خالص	۰/۲۱	۶۰/۲۳	۷۷/۰۴
غشای شبکه آمیخته (۷ درصد وزنی)	۰/۰۳	۹۴/۷۴	۱۹/۱۵
غشای شبکه آمیخته (۸ درصد وزنی)	۰/۰۲	۱۰۰/۹۷	۱۸/۸۳

۳-۲- تراوایی و گزینش پذیری

گاز CO₂ با گشتاور چهارقطبی خود، قطبش پذیری گسترده و رفتار اسیدی را در حضور بازهای لوئیس نشان می‌دهد. نیتروژن گروه‌های ایمیدی پلی ایمید می‌تواند یک برهمکنش اسید-باز لوئیس با CO₂ ایجاد کند. علاوه بر این، گروه‌های الکترون‌دهنده متیل متصل به حلقه آرومانیکی در ساختار پلی ایمید خواص بازی ساختار را بهبود بخشیده و منجر به افزایش جذب انتخابی CO₂ می‌شود. همچنین واکنش اسید-باز دیگری می‌تواند بین اکسیژن گروه ایمیدی و کربن موجود در CO₂ رخ دهد. شکل ۴ اثر درصد ذره و همچنین فشار خوراک را بر تراوایی CO₂ و گزینش پذیری CO₂/N₂ و CO₂/CH₄ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن ذرات تراوایی و گزینش پذیری هردو افزایش یافته است. با افزودن ۷ درصدوزنی از ذرات تراوایی CO₂ در فشار ۲ بار از ۵۲۹/۴۵ (برای غشای خام) به ۱۴۰۸/۴۹ افزایش یافته است. بخش معدنی (SiF₆²⁻) ذرات MOF می‌تواند یک میدان الکتروستاتیکی در منافذ ایجاد کند و منجر به قطبش مولکول‌های گاز شود. پلاریزاسیون مولکول‌های گاز در منافذ در جذب فیزیکی آن‌ها بسیار مؤثر است. بنابراین به دلیل قطبش بالای CO₂، جذب در این‌گونه ذرات بالا خواهد بود [۱۷]. همچنین بخشی از افزایش تراوایی در غشاهای شبکه آمیخته به دلیل وجود فضای توخالی ذرات و میل ترکیبی قوی MOF به CO₂ است. با افزایش درصد وزنی ذرات (بیش از ۷ درصد) تراوایی کاهش یافته اما گزینش پذیری افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل تجمع ذرات در درصدوزنی بالاتر باشد. درواقع با افزایش مقدار ذرات انحلال پذیری CO₂ افزایش می‌یابد اما به دلیل تجمع ذرات مسیر نفوذ گاز سخت‌تر شده که منجر به کاهش تراوایی می‌شود. همچنین نفوذناپذیری این ذرات در مقابل گازهای خنثی N₂ و CH₄ مسیر نفوذ آن‌ها را افزایش داده و درنتیجه گزینش پذیری نهایی را بهبود می‌بخشد. بالاترین مقادیر گزینش پذیری CO₂/N₂ و CO₂/CH₄ در غشای حاوی ۸ درصد وزنی به‌دست‌آمده است. این مقادیر در فشار ۲ بار برای غشای خام به ترتیب ۲۳/۰۸ و ۲۶/۳۳ و برای غشای حاوی ۸ درصد نانوساختار ۵۳/۸۸ و ۵۶/۹۶ محاسبه شده است. اثر فشار خوراک بر عملکرد غشاهای بهینه (حاوی ۷ و ۸ درصد وزنی از نانوساختار) نیز در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش فشار خوراک منجر به کاهش تراوایی و گزینش پذیری گاز می‌شود. به‌طور کلی، افزایش فشار خوراک می‌تواند زنجیره‌های پلیمری را فشرده کند و درنتیجه حجم آزاد غشا را کاهش دهد که منجر به کاهش تراوایی می‌شود. کاهش جزئی در گزینش پذیری CO₂/N₂ و CO₂/CH₄ می‌تواند مربوط به کاهش حلالیت CO₂ به دلیل اشباع تدریجی منافذ ریز در فشار بالا باشد. علاوه بر این، تا فشار ۱۰ بار هیچ‌گونه اثر نرم‌شوندگی برای غشاها مشاهده نشد که با مطالعات دیگر مطابقت دارد [۳۳، ۳۴]. شکل ۴ c و d نمودار رابسون را برای جداسازی CO₂/N₂ و CO₂/CH₄ در فشار ۱۰ بار نشان داده و مقایسه‌ای از نظر عملکرد جداسازی بین غشاهای سنتز شده و غشاهای کارهای قبلی ارائه می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود غشاهای بهینه (۷ و ۸ درصد وزنی) در جداسازی CO₂/CH₄ از حد بالایی نمودار رابسون فراتر رفته و برای CO₂/N₂ روی آن قرار گرفته است. غشای حاوی ۸ درصد وزنی با تراوایی ۶۸۸ و گزینش پذیری ۳۹/۲ و ۴۱/۵۱ به ترتیب برای CO₂/N₂ و CO₂/CH₄ بهترین عملکرد را بین غشاهای سنتز شده نشان می‌دهد.



شکل ۴- نمودار اثر مقدار ذره بر تراوایی و گزینش پذیری (الف)، اثر فشار بر تراوایی و گزینش پذیری غشاهای شبکه آمیخته بهینه (ب) غشای ۷ درصد وزنی (سبز) و ۸ درصد وزنی (قرمز) ((ب)، منحنی رابسون برای جداسازی CO₂/CH₄ (ج) و CO₂/N₂ (د) غشاهای سنتز شده در فشار ۱۰ بار و مقایسه‌ی آن‌ها با غشاهای شبکه آمیخته بر پایه پلی ایمید و پرکننده‌های مختلف: Fe²⁺CTF [۷]، Q-ZrFum [۸]، APDEMS13X [۹]، [Cu(6L)]²⁺@13X [۱۰].

۴- نتیجه‌گیری

بررسی تئوری و تجربی مواد پرکننده در ساخت غشاهای شبکه آمیخته جهت بهینه‌سازی آن‌ها و تأثیر بر عملکرد نهایی غشا مهم است. در این پژوهش، نوع جدیدی از نانو ساختارها با مورفولوژی بیضوی در چارچوب‌های آلی-فلزی فلورورینه شده بر پایه مس تهیه شد. استفاده از این ذرات به‌عنوان فاز پراکنده در پلی‌ایمید سنتزی پلی ایمید به ساخت غشاهای شبکه آمیخته‌ای با خواص عملکردی بالا منجر شد. تصاویر FESEM نشان داد که ذرات سنتز شده به‌طور یکنواخت و بدون تجمع توزیع شده‌اند که ناشی از برهمکنش‌های سطحی قوی بین پرکننده و زنجیره‌های پلیمری است. نتایج جداسازی گاز افزایش قابل توجهی را برای تراوایی CO₂ و گزینش‌پذیری CO₂/N₂ و CO₂/CH₄ نشان داد، به‌گونه‌ای که از محدودیت منحنی رابسون فراتر رفت. در واقع، پرکننده‌های بیضوی توخالی با بهبود مسیر انتشار گاز از طریق فضای توخالی خود، سرعت انتقال گاز و در نتیجه عملکرد غشا را افزایش دادند. توانایی کنترل خواص ساختاری چارچوب‌های آلی-فلزی یک عامل کلیدی برای گسترش کاربردهای بالقوه آن‌ها در زمینه‌های مختلف به‌ویژه در جذب و جداسازی گاز می‌باشد. کنترل این خواص منجر به مورفولوژی مطلوب‌تری می‌شود که عملکرد ماده نهایی را افزایش می‌دهد.

Authorship Contribution Statement

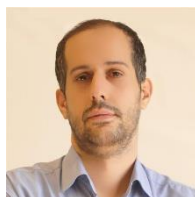
Reyhane Ahmadi



Biography: Ph.D. student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak, Iran.

Contribution Statement: Investigation, Validation, Formal analysis, Data curation, Visualization, Writing – original draft

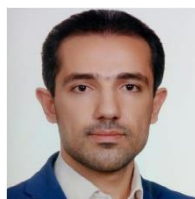
Dr. Abtin Ebadi Amooghin



Biography: Associate professor in chemical engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak, Iran.

Contribution Statement: Conceptualization, Methodology, Resources, Supervision, Project administration, Validation, Writing- review and editing.

Dr. Hamidreza Sanaeepur



Biography: Associate professor in chemical engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak, Iran.

Contribution Statement: Conceptualization, Methodology, Resources, Validation, Writing- review and editing.

۵- مراجع

- [1] Ghasemi Estahbanati E, Omidkhah M, Ebadi Amooghin A. Preparation and characterization of novel Ionic liquid/Pebax membranes for efficient CO_2 /light gases separation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017;51:77-89.
- [2] Rowe BW, Robeson LM, Freeman BD, Paul DR. Influence of temperature on the upper bound: Theoretical considerations and comparison with experimental results. *Journal of Membrane Science*. 2010;360:58-69.
- [3] Ebadi Amooghin A, Omidkhah M, Kargari A. The effects of aminosilane grafting on NaY zeolite-Matrimid®5218 mixed matrix membranes for CO_2/CH_4 separation. *Journal of Membrane Science*. 2015;490:364-79.
- [4] Rezakazemi M, Ebadi Amooghin A, Montazer-Rahmati MM, Fauzi Ismail A, Matsuura T. State-of-the-art membrane based CO_2 separation using mixed matrix membranes (MMMs): An overview on current status and future directions. *Progress in Polymer Science*. 2014;39:817-61.
- [5] Chernikova V, Shekhah O, Belmabkhout Y, Eddaoudi M. Nanoporous fluorinated metal-organic framework-based membranes for CO_2 capture. *ACS Applied Nano Materials*. 2020;3:6432-9.
- [6] Heidary F, Khalaj R. Water softening by a polymeric membrane containing GO and FeOOH nanoparticles. *Mechanics of Advanced and Smart Materials Journal*. 2023;2:393– 400.
- [7] Mashhadikhan S, Sanaeepur H, Ebadi Amooghin A, Van der Bruggen B, Shirazian S. Synthesis of metal-doped covalent triazine frameworks: Incorporation into 6FDA-Durene polyimide for CO_2 separation through mixed matrix membranes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024;12:113965.

- [8] Mashhadikhan S, Ebadi Amooghin A, Masoomi MY, Sanaeepur H, Garcia H. Defect-engineered metal-organic framework/polyimide mixed matrix membrane for CO₂ separation. *Chemistry – A European Journal*. 2024;30:e202401181.
- [9] Mashhadikhan S, Moghadassi A, Ebadi Amooghin A, Sanaeepur H. Interlocking a synthesized polymer and bifunctional filler containing the same polymer's monomer for conformable hybrid membrane systems. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020;8:3942-55.
- [10] Mashhadikhan S, Ebadi Amooghin A, Moghadassi A, Sanaeepur H. Functionalized filler/synthesized 6FDA-Durene high performance mixed matrix membrane for CO₂ separation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021;93:482-94.
- [11] Murray LJ, Dinca M, Long JR. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2009;38:1294-314.
- [12] Ameloot R, Vermoortele F, Vanhove W, Roeffaers MJB, Sels BF, Vos DED. Interfacial synthesis of hollow metal-organic framework capsules demonstrating selective permeability. *Nature Chemistry*. 2011;3:382-7.
- [13] Shimomura S, Higuchi M, Matsuda R, Yoneda K, Hijikata Y, Kubota Y, et al. Selective sorption of oxygen and nitric oxide by an electron-donating flexible porous coordination polymer. *Nature Chemistry*. 2010;2:633-7.
- [14] Ebadi Amooghin A, Sanaeepur H, Luque R, Garcia H, Chen B. Fluorinated metal-organic frameworks for gas separation. *Chemical Society Reviews*. 2022;51:7427-508.
- [15] Ebadi Amooghin A, Sanaeepur H, Ghomi M, Luque R, Garcia H, Chen B. Flexible-robust MOFs/HOFs for challenging gas separations. *Coordination Chemistry Reviews*. 2024;505:215660.
- [16] Li J, Bhatt PM, Li J, Eddaoudi M, Liu Y. Recent progress on microfine design of metal-organic frameworks: Structure regulation and gas sorption and separation. *Advanced Materials*. 2020;32:2002563.
- [17] Shekhah O, Belmabkhout Y, Chen Z, Guillerm V, Cairns A, Adil K, et al. Made-to-order metal-organic frameworks for trace carbon dioxide removal and air capture. *Nature Communications*. 2014;5:1-7.
- [18] Wang X, Ding X, Zhao H, Fu J, Xin Q, Zhang Y. Pebax-based mixed matrix membranes containing hollow polypyrrole nanospheres with mesoporous shells for enhanced gas permeation performance. *Journal of Membrane Science*. 2020;620:117968.
- [19] Hwang S, Chi WS, Lee SJ, Im SH, Kim JH, Kim J. Hollow ZIF-8 nanoparticles improve the permeability of mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ gas separation. *Journal of Membrane Science*. 2015;480:11-9.
- [20] Yang L, Zhang S, Wu H, Ye C, Liang X, Wang S, et al. Porous organosilicon nanotubes in Pebax-based mixed-matrix membranes for biogas purification. *Journal of Membrane Science*. 2019;573:301-8.
- [21] Rodenas T, Luz I, Prieto G, Seoane B, Miro H, Corma A, et al. Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation. *Nature Materials*. 2015;14:48-55.
- [22] Xue Z, Wang P, Peng A, Wang T. Architectural design of self-assembled hollow superstructures. *Advanced Materials*. 2019;31:1801441.
- [23] Sanaeepur H, Ebadi Amooghin A, Samaneh B, Moghadassi A, Matsuda T, Van der Bruggen B. Polyimides in membrane gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering. *Progress in Polymer Science*. 2019;91:80-125.
- [24] Mashhadikhan S, Moghadassi A, Ebadi Amooghin A, Sanaeepur H. Interlocking the synthesized polymer and bifunctional filler containing the same polymer's monomer for conformable hybrid membrane system. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020;8:3942-55.

- [25] Sanaeepur H, Ahmadi R, Ebadi Amooghin A, Ghanbari D. A novel ternary mixed matrix membrane containing glycerol-modified poly (ether-block-amide) (Pebax 1657)/copper nanoparticles for CO_2 separation. *Journal of Membrane Science*. 2019;573:234–46.
- [26] Sanaeepur H, Ahmadi R, Sinaei M, Kargari A. Pebax-Modified cellulose acetate membrane for CO_2/N_2 separation. *Journal of Membrane Science and Research*. 2019;5:25-32.
- [27] Safak Boroglu M, Yumru AB. Gas separation performance of 6FDA-DAM-ZIF-11 mixed-matrix membranes for H_2/CH_4 and CO_2/CH_4 separation. *Separation and Purification Technology*. 2017;173:269-79.
- [28] Zhen H-G, Mao H, Haq IU, Li S-H, Ahmad A, Zhao Z-P. In-situ SIFSIX-3-Cu growth into melamine formaldehyde sponge monolith for CO_2 efficient capture. *Separation and Purification Technology*. 2020;233:116042.
- [29] Azizi N, Mohammadi T, Mosayebi Behbahani R. Synthesis of a new nanocomposite membrane (PEBAX-1074/PEG-400/ TiO_2) in order to separate CO_2 from CH_4 . *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2017;37:39-51.
- [30] Hartini Suhaimi N, Yeong YF, Ch'ng CWM, Jusoh N. Tailoring CO_2/CH_4 separation performance of mixed matrix membranes by using ZIF-8 particles functionalized with different amine groups. *Polymers*. 2019;11:2042.
- [31] Nafisi V, Hägg M-B. Development of nanocomposite membranes containing modified Si nanoparticles in PEBAX-2533 as a block copolymer and 6FDA-durene diamine as a glassy polymer. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014;6:15643–52.
- [32] Hayek A, Yahaya GO, Alsamah A, Panda SK. Fluorinated copolyimide membranes for sour mixed-gas upgrading. *J Appl Polym Sci*. 2020;137:48336.
- [33] Chen K, Xu K, Xiang L, Dong X, Han Y, Wang C, et al. Enhanced CO_2/CH_4 separation performance of mixed-matrix membranes through dispersion of sorption-selective MOF nanocrystals. *Journal of Membrane Science*. 2018;563:360-70.
- [34] Qian Q, Wu AX, Chi WS, Asinger PAA, Lin S, Hypsher A, et al. Mixed-Matrix Membranes formed from imide-functionalized UiO-66- NH_2 for improved interfacial compatibility. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019;11:31257-69.