



Application of Ionic Liquid-Functionalized Zeolite to Prepare a Polyimide-based Composite Membrane for CO₂ Separation, Part I: Experimental

Mohammad Mehdi Moftakhari Sharifzadeh ^a, Farshid Pajoum Shariati ^{a*},
Abtin Ebadi Amooghin ^{b*}, Hamidreza Sanaeepur ^b, Mehdi Ardjmand ^c

^a Department of Chemical Engineering, SR.C., Islamic Azad University, P.O. Box 1477893855, Tehran, Iran.

^b Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak 38156-8-8349, Iran.

^c Department of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, P.O. Box 11365-4435, Tehran, Iran

Original Article

Use your device to scan
and read the article online



Citation: Moftakhari Sharifzadeh M M, Pajoum Shariati F, Ebadi Amooghin A, Sanaeepur H, Ardjmand M . Application of Ionic Liquid-Functionalized Zeolite to Prepare a Polyimide-based Composite Membrane for CO₂ Separation, Part I: Experimental. *Industrial Innovations*. 2024; 2(4):338-378.

doi <https://doi.org/10.61882/jii.2.4.338>

KEYWORDS

Mixed matrix membrane;
Gas separation;
polyimide;
Zeolite-Y;
Ionic liquid.

ABSTRACT

The development of mixed matrix membranes (MMMs) by incorporating functionalized inorganic fillers into polymer matrices is a promising strategy to enhance gas separation performance. In this study, MMMs composed of a polyimide (PI) matrix and sodium-Y zeolite (Na-Y) modified with the ionic liquid [OMIM][PF₆] were fabricated for CO₂ separation. The membranes were evaluated for CO₂, CH₄, and N₂ permeability at 25 °C and pressures ranging from 2 to 10 bar. The optimum membrane containing 5 wt.% Na-Y/IL exhibited a CO₂ permeability of 1259.3 Barrer and CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ selectivities of 20.01 and 19.05, respectively, indicating up to 98% enhancement in permeability compared to the neat PI. The results demonstrate the significant potential of IL-functionalized zeolite fillers to improve both permeability and selectivity in MMMs for industrial CO₂ separation applications.

Extended Abstract

1.Introduction

The growing global energy demand and rapid industrial growth have increased carbon dioxide (CO₂) emissions, a major contributor to climate change. Reducing CO₂ emissions from sources like power plants has become urgent. Membrane-based gas separation has emerged as a promising solution due to its low energy consumption, compact design, and ease of use compared to traditional methods. Polymeric membranes are popular because they are affordable and easy to produce. However, they struggle to balance permeability and selectivity, limiting their large-scale use. Membranes that are very permeable often have low selectivity, and vice versa.

Mixed matrix membranes (MMMs) combine polymers with inorganic fillers to tackle this issue. Zeolites are particularly useful fillers due to their unique structures and stability. However, challenges arise from compatibility issues between hydrophilic (water-attracting) zeolites and hydrophobic (water-repelling) polymers, which can lead to defects that decrease separation efficiency.

Recent studies suggest that modifying zeolite surfaces with ionic liquids (ILs) can improve compatibility and performance. ILs are stable and have customizable properties. Specifically, the IL 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([OMIM][PF₆]) effectively enhances zeolite compatibility with polymers and promotes CO₂ transport.

* Corresponding author.

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

DOI: <https://doi.org/10.61882/jii.2.4.338>

Received: June 6, 2025; Received in revised form: July 17, 2025; Accepted: July 28, 2025.

Article type: Research Paper



2. Experimental

This study investigates MMMs composed of PI and Na-Y zeolite that has been modified with [OMIM][PF₆]. The 6FDA-Durene PI is chosen for its high performance, thermal stability, and excellent film-forming properties. The study aims to explore how different amounts of IL-modified zeolite affect the characteristics of the membranes, particularly focusing on finding a composition that optimizes both CO₂ permeability and selectivity.

The polymer is synthesized through a two-step process, first creating polyamic acid, which is then converted into the desired PI. The Na-Y zeolite is modified using a wet impregnation method with [OMIM][PF₆], ensuring uniform distribution of the IL on the zeolite. Subsequently, the MMMs are fabricated through a solution casting process, incorporating various amounts of Na-Y/IL into the PI.

Different characterization techniques are used to analyze the membranes, including X-ray diffraction to check crystalline structure, Fourier-transform infrared spectroscopy for chemical interaction confirmation, and electron microscopy to observe filler dispersion. Other methods assess particle sizes and thermal stability.

3. Results and Discussion

Results show that the crystalline structure of Na-Y remains stable after IL modification, and successful functionalization is confirmed through IR spectra. The FESEM images indicate that IL modification leads to better filler distribution and fewer defects compared to unmodified zeolite. Characterization results suggest that IL modification enhances the stability and dispersion within the polymer matrix.

Thermal analysis reveals that both the neat PI and the MMMs maintain high thermal stability. The glass transition temperature slightly increases with the addition of the IL-modified zeolite, suggesting better interactions between the polymer and filler.

Gas permeation tests show that incorporating Na-Y/IL significantly increases CO₂ transport properties. Without modification, the PI membrane has a CO₂ permeability of 648 Barrer and selectivities of 17.50 for CO₂/CH₄ and 18.52 for CO₂/N₂. With 5 wt% Na-Y/IL added, CO₂ permeability rises to 1253 Barrer, and selectivities improve to 20.01 for CO₂/CH₄ and 19.05 for CO₂/N₂. This represents a substantial increase in CO₂ permeability and selectivity, demonstrating the effectiveness of the modified zeolite in enhancing the performance of the MMMs.

The improvement in performance is linked to the interaction between the microporous zeolite structure and the IL-modified surface, which increased CO₂ sorption and reduced non-selective voids. However, using too much filler at 10.0 wt% caused particle aggregation and nonselective channels, lowering selectivity despite higher permeability. The best performance was achieved with a 5.0 wt% filler loading.

Compared to existing literature, the performance surpasses limits for neat PIs and competes well with other MMMs. This study shows that IL-modified Na-Y zeolite is an effective filler for enhancing gas separation in PI matrices, significantly improving CO₂ permeability and selectivity for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄.

4. Conclusion

This research shows that using Na-Y zeolite modified with ionic liquid improves the gas separation capabilities of PI membranes. The addition of [OMIM][PF₆]-modified Na-Y filler particles significantly boosts CO₂ permeability and enhances the selectivities of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄, with the best results at a 5.0 wt% loading. The study confirms that this modification improves compatibility with PI matrices and creates pathways for better CO₂ transport. Future research should focus on long-term stability, mixed-gas separation performance, and scaling up for industrial use.



کاربرد زئولیت عامل‌دار شده با مایع یونی برای ساخت غشای کامپوزیتی بر پایه پلی‌ایمید برای جداسازی CO₂، بخش ۱: تجربی

محمد مهدی مفتخری شریف زاده^{الف}، فرشید پژوم شریعتی^{الف*}، آبتین عبادی عموقین^{ب*}، حمیدرضا سنایی پور^ب، مهدی ارجمند^ج

^{الف} گروه مهندسی شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
^ب گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران.
^ج گروه مهندسی شیمی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

چکیده	واژگان کلیدی
توسعه غشاهای شبکه آمیخته (MMMs) با افزودن پرکننده‌های معدنی عملکردی به ماتریس‌های پلیمری، راهکاری مؤثر برای ارتقای عملکرد جداسازی گازها است. در این پژوهش، غشاهایی بر پایه و زئولیت Na-Y اصلاح‌شده با مایع یونی [OMIM][PF ₆] به منظور جداسازی CO ₂ سنتز شدند. عملکرد غشاها برای گازهای CO ₂ ، CH ₄ و N ₂ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲ تا ۱۰ بار ارزیابی شد. بهترین غشا (با ۵ درصد وزنی Na-Y/IL) تراوایی CO ₂ معادل ۱۲۵۹/۳ بارر و گزینش‌پذیری CO ₂ /CH ₄ و CO ₂ /N ₂ به ترتیب برابر با ۲۰/۰۱ و ۱۹/۰۵ را نشان داد که معادل افزایش ۹۸ درصدی نسبت به غشای خالص است. این نتایج، پتانسیل بالای پرکننده‌های زئولیتی اصلاح‌شده با مایع یونی را در بهبود همزمان تراوایی و گزینش‌پذیری برای کاربردهای صنعتی جداسازی CO ₂ تأیید می‌کند.	غشای شبکه آمیخته؛ جداسازی گاز؛ پلی‌ایمید؛ زئولیت-Y؛ مایع یونی.
	تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۳/۱۶
	تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۴/۲۶
	تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۵/۰۶

۱- مقدمه

با افزایش روزافزون جمعیت جهان و توسعه صنایع مختلف، نیاز به انرژی و مواد اولیه به شدت افزایش یافته است. سوخت‌های فسیلی، به عنوان اصلی‌ترین منبع انرژی، نقش حیاتی در تأمین این نیاز ایفا می‌کنند. با این حال، مصرف بی‌رویه این سوخت‌ها منجر به انتشار گازهای گلخانه‌ای، به ویژه دی‌اکسیدکربن (CO₂)، شده است که اثرات زیان‌باری بر محیط زیست و تغییرات اقلیمی دارد. افزایش غلظت CO₂ در اتمسفر، پدیده گرمایش جهانی را تشدید کرده و تهدیدی جدی برای کره زمین به شمار می‌رود. از این رو، توسعه فناوری‌های نوین برای کاهش انتشار CO₂ و جداسازی آن از منابع مختلف، از جمله گازهای خروجی صنایع و گاز طبیعی، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱-۳].

در میان روش‌های مختلف جداسازی گازها، استفاده از غشاهای پلیمری به دلیل مزایایی همچون هزینه پایین، مصرف انرژی کم، سهولت در عملیات و مقیاس‌پذیری بالا، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [۱، ۳]. غشاهای پلیمری، به ویژه پلی‌ایمیدها، به دلیل خواص مکانیکی و حرارتی مناسب، مقاومت شیمیایی بالا و قابلیت شکل‌دهی آسان، به طور گسترده در فرآیندهای جداسازی گازها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴-۶]. با این حال، غشاهای پلیمری خالص دارای محدودیت‌هایی از قبیل تراوایی پایین و گزینش‌پذیری محدود هستند که مانع از کاربرد گسترده آن‌ها در صنایع مختلف می‌شود [۷-۹].

* نویسنده مسئول؛

برای غلبه بر این محدودیت‌ها، محققان به توسعه غشاهای شبکه آمیخته (MMMs) روی آورده‌اند. MMMها ترکیبی از یک پلیمر (شبکه) و ذرات (پرکننده) معدنی یا آلی هستند که هدف از آن، بهبود عملکرد غشا در فرآیندهای جداسازی گازها است [۱۰]. ذرات پرکننده، با ایجاد مسیرهای ترجیحی برای عبور گازها و افزایش سطح تماس، می‌توانند تراوایی غشا را افزایش دهند. همچنین، انتخاب نوع مناسب پرکننده می‌تواند گزینش پذیری غشا را نیز بهبود بخشد [۱۱، ۱۲]. پلی‌ایمیدها، به ویژه پلی‌ایمیدهای مشتق شده از ۴،۴'-(هگزاfluوروایزوپروپیلیدین) دی فتالیک انیدرید (6FDA)، به دلیل ساختار خمیده و حجم آزاد بالا، به عنوان شبکه مناسب برای ساخت MMMها در نظر گرفته می‌شود [۴]. 6FDA-Durene یکی از پلی‌ایمیدهای پرکاربرد، به دلیل خواص مکانیکی و حرارتی خوب، مقاومت شیمیایی بالا و قابلیت فرآیندی مناسب است که به طور گسترده در ساخت غشاهای جداسازی گاز مورد استفاده می‌باشد [۶، ۱۰، ۱۳]. با این حال، پراکندگی نامناسب ذرات پرکننده در ماتریس پلیمری و عدم سازگاری بین فاز آلی و معدنی، می‌تواند منجر به تشکیل حفرات غیرانتخابی در فصل مشترک پلیمر و پرکننده شود و عملکرد غشا را کاهش دهد [۱۴].

زئولیت‌ها، به عنوان مواد متخلخل با ساختار منظم و اندازه منافذ یکنواخت، به طور گسترده به عنوان پرکننده در ساخت MMMها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۵]. زئولیت-Y، با ساختار بلورین سه بعدی و اندازه منافذ نسبتاً بزرگ، می‌تواند تراوایی غشا را برای گازهای مختلف افزایش دهد. با این حال، زئولیت‌های اصلاح نشده اغلب دارای سطح آب-دوست هستند که منجر به عدم سازگاری با پلیمرهای آبریز می‌شود و عملکرد غشا را تحت تأثیر قرار می‌دهد. برای بهبود سازگاری زئولیت‌ها با ماتریس پلیمری، اصلاح سطح آنها با استفاده از روش‌های مختلفی از جمله عامل‌دار کردن با گروه‌های آلی و استفاده از مایع‌های یونی (Ionic Liquids) مورد توجه قرار گرفته است [۱۳]. مایع‌های یونی نمک‌های مذابی هستند که در دمای اتاق مایع‌اند و دارای خواص منحصر به فردی از قبیل فشار بخار پایین، پایداری حرارتی بالا، قابلیت حل‌کنندگی بالا و گزینش‌پذیری قابل تنظیم می‌باشند [۱۶، ۱۷]. استفاده از مایع‌های یونی برای اصلاح سطح زئولیت‌ها می‌تواند سازگاری آنها با پلیمرهای آبریز را بهبود بخشد و عملکرد غشا را در فرآیندهای جداسازی گازها افزایش دهد [۱۳]. مایع یونی [OMIM][PF₆], یکی از مایع‌های یونی پرکاربرد، به دلیل خواص مناسب و دسترسی آسان، به طور گسترده در اصلاح سطح مواد مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. این پژوهش، با هدف سنتز MMMهای با عملکرد بالا برای جداسازی گازهای CO₂/N₂ و CO₂/CH₄، اثر استفاده از ذرات پرکننده زئولیت سدیم-Y (Na-Y) اصلاح شده با مایع یونی [OMIM][PF₆] (Na-Y/IL) در ماتریس پلی‌ایمید 6FDA-Durene بررسی شد. در این راستا، MMMها با درصدهای متفاوت از ذرات پرکننده (۰-۱۰ درصد وزنی) سنتز شده و تراوایی گاز خالص آنها در دمای ثابت ۲۵ °C و بازه فشار عملکردی ۲ تا ۱۰ بار مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین، آزمون‌های گسترده مشخصه‌یابی از جمله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)، پراکندگی نور دینامیکی (DLS)، گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)، آنالیز گرماسنجی حرارتی (TGA)، پراش اشعه ایکس (XRD) و پتانسیل زتا برای ارزیابی ذرات پرکننده و غشاهای سنتز شده مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۲- تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

۴،۴' هگزا فلئوروایزوپروپیلیدین دی آلیفاتیک انیدرید^۱ با خلوص بالا (≥ ۹۹٪) و تری‌متیل‌آمین^۲ (TEA) (≤ ۹۹٪) از شرکت سیگما آلدریج^۳ (سنت لوئیس، میزوری، ایالات متحده)^۴ تهیه شدند. ۲ و ۳ و ۵ و ۶ تری‌متیل - ۱ و ۴ فنیل دی‌آمین^۵ با

¹ 4,4-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride

² Trimethylamine

³ Sigma-Aldrich®

⁴ (Saint Louis, MO, USA).

⁵ 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-phenyldiamine (durene)

خلوص $\leq 99/5\%$ از Tokyo Chemical Industry (TCI) Co., Ltd تأمین شد. پودر نمک سدیم ژئولیت-^۱ Y با نسبت Si:Al برابر با ۲/۵۳ از شرکت Zeolyst International (شهر کنشپهکن، پنسیلوانیا، ایالات متحده) تهیه شد (مطابق با مشخصات سازنده، اندازه ذرات ژئولیت توسط آزمون پراکندگی دینامیکی نور^۲ با مشخصات دستگاه از Scatteroscope-I (Malvern Panalytical HV Zeta ZN Series) ارزیابی شده، قطر متوسط ذرات ۱,۲۲ میکرومتر می‌باشد؛ همچنین ۹۰٪ از ذرات دارای قطر کمتر از ۱/۹۵ میکرومتر هستند و هیچ ذره‌ای دارای قطر بیش از ۴/۸۱ میکرومتر نمی‌باشد). مایع یونی ۱-متیل-۳-کتیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات با نام تجاری [OMIM][PF₆] با خلوص $\leq 99\%$ ، با وزن مولکولی ۳۴۹/۲۹ دالتون از مرکز تحقیقات مهندسی شیمی ایران تهیه شد. خالص‌سازی مونومرهای دی‌آمین Durene و دی‌انیدرید 6FDA از طریق تبلور مجدد^۳ با استفاده از انیدرید استیک^۴ و متانول^۵ به ترتیب انجام شد. حلال‌های متانول، اتانول^۶، کلروفرم^۷ و N,N-دی‌متیل‌استامید^۸ با درجه خلوص کروماتوگرافی مایع^{۱۰} از شرکت Daejung Chemicals and Metals Co. (کره جنوبی) تهیه شدند و تمام حلال‌ها از طریق تقطیر تحت خلأ^{۱۱} خالص‌سازی شدند. سایر مواد به صورت دریافت شده استفاده شدند. گازهای CO₂، N₂ و CH₄ با خلوص $\leq 99/99\%$ از شرکت Technical Gas Services (امارات) تهیه شدند.

۲-۲- سنتز پلی‌ایمید

سنتز پلی‌ایمید 6FDA-Durene از طریق یک واکنش پلیمری شدن (بسپارش) تراکمی^{۱۲} دو مرحله‌ای با استفاده از پیش‌ساز^{۱۳} پلی‌(آمیک-اسید)^{۱۴} انجام شد [۱۸-۲۰]. این رویکرد به ویژه برای تهیه پلی‌ایمیدهای آروماتیکی به دلیل کارایی بالا مؤثر است [۲۱]. در مرحله اول، پلی‌(آمیک-اسید) با افزودن دی‌انیدرید 6FDA به محلول بی‌آب^{۱۵} دی‌آمین Durene حل شده در حلال DMAc تولید می‌شود. غلظت کلی جامد، که شامل مقادیر معادل مولی از هر دو دی‌آمین و دی‌انیدرید است، حدود ۲۰ درصد وزنی می‌باشد. این مخلوط سپس به مدت ۲۴ ساعت در حمام یخ و تحت اتمسفر نیتروژن هم زده شده که منجر به تشکیل یک محلول ویسکوز پلی‌(آمیک-اسید) می‌شود. در مرحله بعدی، انیدرید استیک به عنوان عامل آب‌زدایی^{۱۶} و TEA به عنوان کاتالیزور اصلی به محلول پلی‌(آمیک-اسید) با نسبت مولی ۴:۱ اضافه شد. این مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری شده تا واکنش تکمیل شود [۲۲]. از طریق این فرآیند، پلی‌(آمیک-اسید) تحت آب‌زدایی قرار گرفته و پلی‌ایمید از طریق ایمیدیزاسیون شیمیایی^{۱۷} تشکیل می‌شود که در نهایت منجر به رسوب پلی‌ایمید 6FDA-Durene در متانول می‌شود. پلی‌ایمید حاصل از طریق فیلتراسیون^{۱۸} جمع‌آوری و به طور کامل (چندین مرتبه) با متانول شسته شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ °C در یک خشک‌کن با گردش هوای گرم خشک می‌شود. بازده پلیمریزاسیون^{۱۹} حدود ۹۳٪ می‌باشد. مکانیسم واکنش برای پلی‌ایمید سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است.

¹ Sodium Y zeolite (NaY)

² Conshohocken, PA, USA

³ Dynamic light scattering (DLS)

⁴ Recrystallization

⁵ Acetic anhydride

⁶ Methanol

⁷ Ethanol

⁸ Chloroform,

⁹ N,N-dimethylacetamid (DMAc)

¹⁰ High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

¹¹ Vacuum distillation

¹² Polycondensation

¹³ Precursor

¹⁴ Poly(amic-acid)

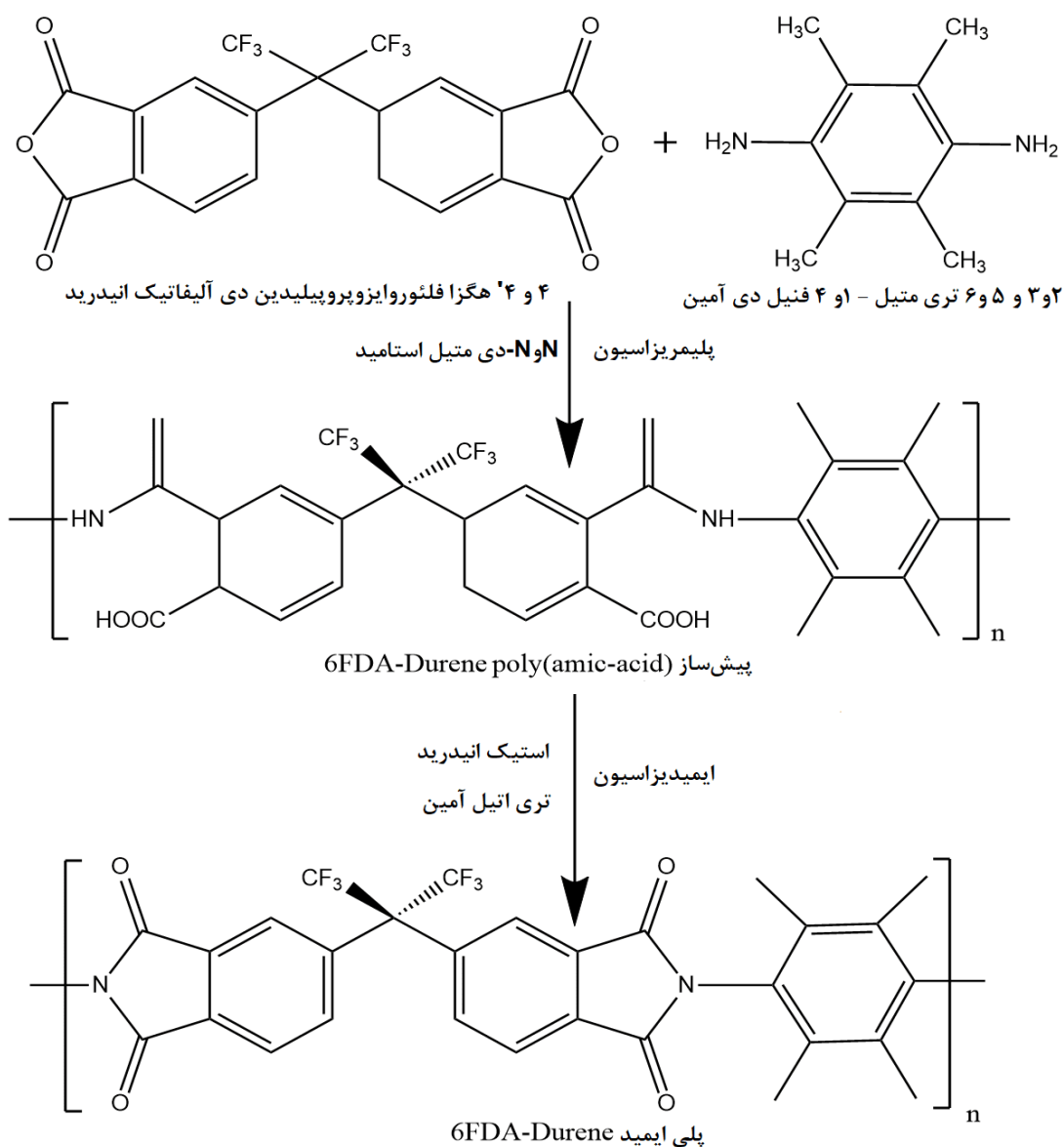
¹⁵ Anhydrous

¹⁶ Dehydrating Agent

¹⁷ Chemical imidization

¹⁸ Filtration

¹⁹ Polymerization yield



شکل ۱ مکانیسم واکنش سنتز پلی‌ایمید 6FDA-Durene

۲-۳- اصلاح زئولیت Na-Y با مایع یونی

ذرات Na-Y/IL با استفاده از روش آغشته‌سازی مرطوب^۱ در شرایط محیط آزمایشگاه و به دنبال آن یک عملیات حرارتی^۲ در دمای ۱۰۵ °C در خشک‌کن تهیه شدند. برای تهیه نمونه Na-Y/[OMIM][PF₆] که به اختصار Na-Y/IL نامیده می‌شود، ۰/۱۰۵ گرم [OMIM][PF₆] به ۲۰ میلی‌لیتر استون در یک بشر شیشه‌ای اضافه شده و به مدت ۱ ساعت هم زده می‌شود. بشر با پارافیلیم^۳ درزبندی^۴ می‌شود تا از تبخیر استون در طول فرآیند هم‌زدن جلوگیری شود. سپس ۰/۲ گرم پودر Na-Y به محلول مایع یونی اضافه می‌شود و در ادامه برای اطمینان از پراکندگی کامل Na-Y، مخلوط فراصوت‌دهی می‌شود. سپس مخلوط در

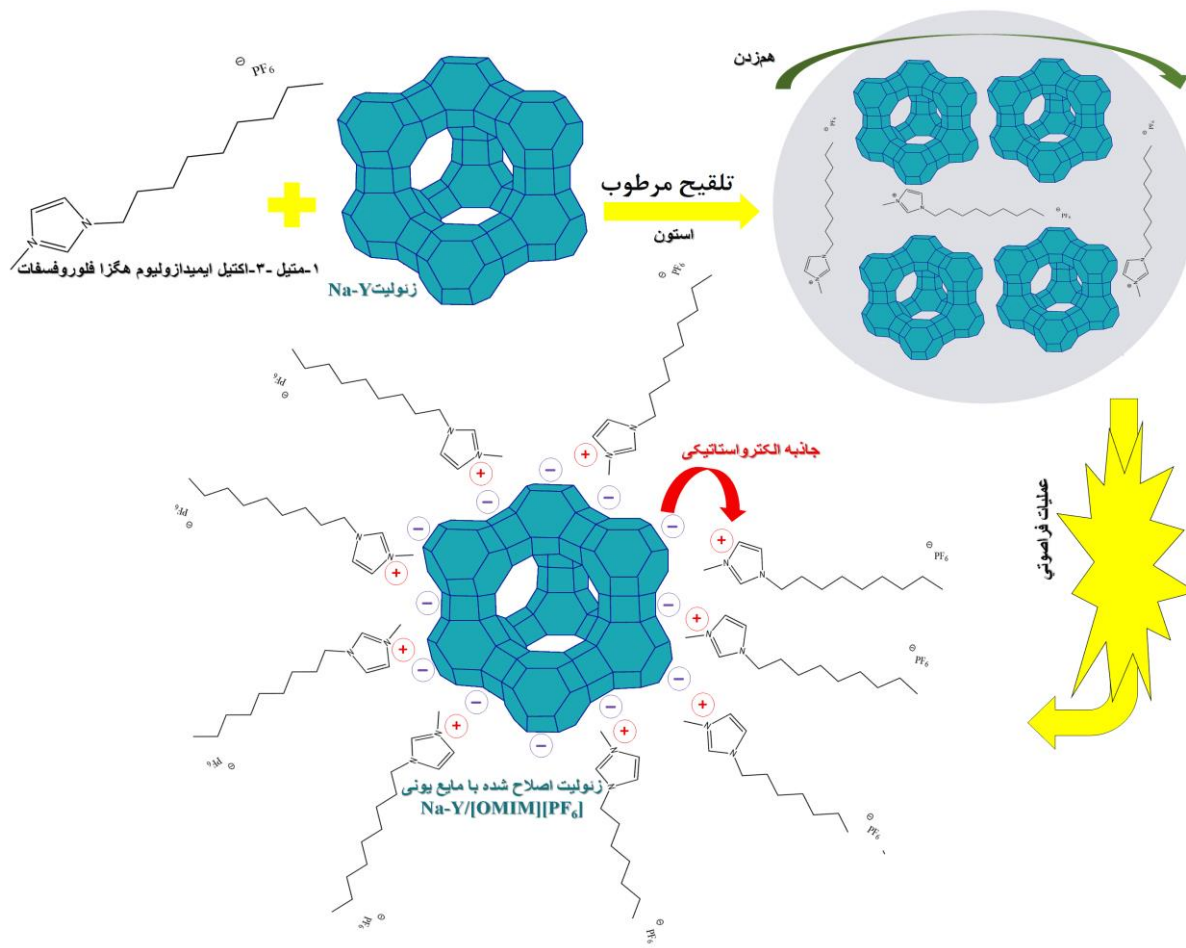
^۱Wet Impregnation

^۲Post-heat treatment

^۳Parafilm[®]

^۴Seal

شرایط محیط آزمایشگاه هم‌زده شده تا تبخیر تدریجی استون تسهیل شود. پس از حذف کامل استون، نمونه حاصل به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۵ °C در خشک‌کن با گردش هوای گرم قرار داده می‌شود. کامپوزیت Na-Y/IL حاصل شده چندین مرتبه با حلال متانول شست و شو داده شده تا مایع یونی اضافی از سطح خارجی ژئولیت‌های Na-Y تا حد امکان به طور کامل حذف شود (شکل ۲) [۲۳].



شکل ۲ طرح ساختاری ژئولیت Na-Y اصلاح شده با مایع یونی (Na-Y/IL)

۲-۴- ساخت غشای شبکه آمیخته

MMMها با استفاده از فرآیند ریخته‌گری محلولی^۱ و تبخیر حلال تهیه شدند. ابتدا یک محلول ۵ درصد وزنی از پلی‌ایمید 6FDA-Durene با حل کردن آن در کلروفرم و هم‌زدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط آزمایشگاه تهیه می‌شود. پس از حل کامل پلی‌ایمید، محلول تحت گاززدایی^۲ قرار گرفت و سپس در یک ظرف پتری دایره‌ای^۳ ریخته می‌شود تا یک غشای پلیمری خالص تشکیل شود. با استفاده از روش آسترکاری^۴، MMMها با بارگذاری‌های مختلف از ذرات Na-Y/IL در محدوده ۰ تا ۱۰ درصد وزنی (بسته به وزن پلیمر) ایجاد می‌شوند. مقدار مورد نظر از ذرات پرکننده در کلروفرم معلق شده و به مدت شش ساعت در شرایط محیط آزمایشگاه، هم‌زده می‌شوند. این سوسپانسیون با افزودن ۱۰٪ وزنی از کل پلی‌ایمید 6FDA-Durene و هم‌زدن به مدت ۱۲ ساعت دیگر در شرایط محیط آزمایشگاه ادامه می‌یابد (Priming). سپس محلول اولیه با ۹۰٪ باقی‌مانده پلی‌ایمید

¹ Solution casting

² Degassing

³ Circular Petri dish

⁴ Priming procedure

ترکیب شده و متعاقباً ۱۲ ساعت دیگر همزده می‌شود. غلظت Na-Y/IL پلی‌ایمید در کلروفورم در تمام نمونه‌ها از ۰ تا ۱۰ درصد وزنی متغیر می‌باشد. پس از گاززدایی، محلول‌های آماده شده در ظرف پتری دایره‌ای ریخته شده و غشاهای حاصل در دمای محیط آزمایشگاه خشک می‌شوند. سپس غشاها در خشک‌کن با گردش هوای گرم در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۲۴ ساعت قرار داده می‌شوند تا هرگونه حلال باقی‌مانده به صورت کامل حذف شود. مشخصات MMMهای سنتز شده در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱ مشخصات غشاهای شبکه آمیخته سنتز شده

دوره پرکننده Na-Y/IL	شبکه پلی‌ایمید 6FDA-Durene
۰ گرم، ۰ درصد وزنی	۰/۵۰۰ گرم، ۱۰۰ درصد وزنی
۰/۰۰۵ گرم، ۱ درصد وزنی	۰/۴۹۵ گرم، ۹۹ درصد وزنی
۰/۰۱۵ گرم، ۳ درصد وزنی	۰/۴۸۵ گرم، ۹۷ درصد وزنی
۰/۰۲۴ گرم، ۵ درصد وزنی	۰/۴۷۶ گرم، ۹۵ درصد وزنی
۰/۰۴۵ گرم، ۱۰ درصد وزنی	۰/۴۵۵ گرم، ۹۰ درصد وزنی

۲-۵- ارزیابی ذرات و غشاهای سنتز شده با آنالیزهای دستگاهی

ویژگی‌های بلوری Na-Y/IL و غشاها با استفاده از پراش اشعه ایکس^۱ (XRD) به کمک دستگاه PANalytical (XPert Pro) در ۴۰ کیلوولت، ۴۰ میلی‌آمپر و طول موج (λ) برابر با $1/5418 \text{ \AA}$ از منبع تابش CuK α تحلیل شد. الگوهای پراش در محدوده ۵ تا ۹۰° با نرخ اسکن ۲۰° در دقیقه ثبت شدند. طیف‌سنجی مادون قرمز با استفاده از طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه^۲ (FTIR) به کمک دستگاه Thermo Nicolet Avatar 380، در محدوده عدد موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ، با استفاده از لوازم جانبی انتقال تضعیف افقی انجام شد. اندازه بلور Na-Y/IL و مورفولوژی غشاها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۳ (FESEM) به کمک دستگاه TESCAN EssenceTM (MIRA 3 LMU) و FEI/SEM QUANTA 200_EDAX و SILICON DRIFT 2017 به ترتیب مشاهده شدند. آماده‌سازی نمونه شامل شکستن مواد در نیتروژن مایع و سپس پوشش‌دهی با طلا می‌باشد. نقشه‌برداری عنصری با استفاده از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۴ (EDX) یکپارچه با FESEM انجام شد. تحلیل توزین حرارتی^۵ (TGA)، توزین حرارتی مشتقی^۶ (DTG) و توزین حرارتی روبشی تفاضلی^۷ (DSC) بر روی غشاها با استفاده از دستگاه تحلیل حرارتی METTLER TOLEDO انجام شد. حدود ۶/۰ میلی‌گرم از هر نمونه در ظرف آلومینیومی^۸ قرار داده شده و به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ °C تحت اتمسفر نیتروژن گرم شد تا هرگونه رطوبت جذب‌شده حذف شود، سپس تا ۲۵ °C خنک شد و قبل از گرم شدن تا ۸۰۰ °C با نرخ حرارتی ۱۰ K/min و پاک‌سازی^۹ با جریان نیتروژن با شدت جریان ۵۰ میلی‌لیتر در دقیقه انجام شد. دمای انتقال شیشه‌ای^{۱۰} (T_g) برای هر غشا با استفاده از DSC با استفاده از یک پروتکل استاندارد گرمایش-سرمایش-گرمایش از ۲۵ °C تا ۸۰۰ °C ارزیابی شد. خواص مکانیکی غشاهای ساخته شده با استفاده از دستگاه آزمایش چندکاره یا یونیورسال هیوا ۲۰۰ (HIWA 200) ساخت شرکت مهندسی هیوا و بر اساس روش ATM D412-16 ارزیابی شد. همدماهای جذب-واجذب نیتروژن Na-Y و Na-Y/IL در دمای ۷۷ K با استفاده از دستگاه BELSORP MINI II، Microtrac

¹ X-ray diffraction

² Fourier transform infrared spectrometer

³ Field Emission Scanning Electron Microscope

⁴ Field Emission Scanning Electron Microscope

⁵ Thermogravimetric

⁶ Derivative thermogravimetry

⁷ Differential scanning calorimeter

⁸ Alumina pan

⁹ Purging

¹⁰ Glass transition temperature

Bel Corp به دست آمد. سطح ویژه نمونه‌ها با استفاده از روش چند نقطه‌ای BET بر اساس همدماهای جذب-واجذب نیتروژن جمع‌آوری شده در دمای ۷۷ K و با استفاده از جریان نیتروژن با خلوص زیاد ($\leq 99.99\%$) محاسبه شد. همچنین توزیع اندازه تخلخل ذرات با استفاده از روش Horvath-Kawazoe (HK) ارزیابی شد. قبل از تحلیل، نمونه‌ها به مدت حداقل ۱۲ ساعت در دمای ۱۲۰ °C تحت شرایط خلأ خشک شدند. حجم کل تخلخل با اندازه‌گیری حداکثر مقدار گاز نیتروژن جذب‌شده در فشار نسبی (P/P_0) برابر با ۰/۹۹۹ تعیین شد. اندازه ذرات Na-Y/IL و Na-Y با استفاده از پراکندگی نور دینامیکی^۱ (DLS) با دستگاه SZ-100z: Horiba Jobin Yvon، در حالت تشخیص پراکندگی برگشتی^۲، که زاویه بین لیزر و آشکارساز در ۱۷۳° تنظیم شده بود، ارزیابی شد. از غلظت نمونه ۶ ppm برای به حداقل رساندن وقوع پراکندگی چندگانه نور استفاده شد. علاوه بر این، پتانسیل زتا ذرات Na-Y/IL و Na-Y در pH برابر با ۷ (در محیط حاوی آب بدون یون^۳) در یک سلول گیره نامتقارن ارزیابی شد. بارگذاری پرکننده‌های Na-Y/IL در MMMهای ساخته شده بر اساس رابطه (۱) محاسبه می‌شود [۲۴]:

$$\text{Loading}_{Na-Y/IL} = \frac{W_{Na-Y/IL}}{W_{Na-Y/IL} + W_{6FDA-Durene}} \times 100 \quad (1)$$

در رابطه (۱)، $W_{Na-Y/IL}$ و $W_{6FDA-Durene}$ به ترتیب وزن ذرات Na-Y/IL و پلی‌ایمید 6FDA-Durene می‌باشند.

۲-۶- آزمون تراوایی گاز

آزمون تراوایی گاز غشای خالص و غشاهای شبکه آمیخته برای گازهای CO₂ (۳/۳ Å)، N₂ (۳/۶ Å) و CH₄ (۳/۸ Å) با استفاده از دستگاه طراحی شده برای اندازه‌گیری در حجم ثابت و فشار متغیر، به کمک روش تأخیر زمانی^۴ ارزیابی شد [۲۵]. طرح دستگاه آزمایش تراوایی گاز خالص در شکل ۳ نشان داده شده است. ابتدا دستگاه آزمایش تراوایی گاز تحت فرآیند تمیز کردن خلأ قرار گرفته، سپس جریان گاز خوراک مورد استفاده قرار می‌گیرد. نمونه غشا در یک سلول نگهدارنده فولاد ضد زنگ قرار داده می‌شود که با اورینگ از جنس تفلون درزبندی می‌شود. سطح مؤثر نمونه غشایی ۱۵/۹۰ سانتی‌متر مربع می‌باشد. آزمایش‌های تراوایی در دمای محیط آزمایشگاه ۲۵ °C و با فشار متغییر ۲ تا ۱۰ bar (در حالتی که فشار بخش تراویده^۵ به طور قابل توجهی کمتر از فشار خوراک می‌باشد) انجام می‌شود. تراوایی گازها در شرایط پایدار با استفاده از رابطه (۲) تعیین می‌شود [۲۵].

$$P = \frac{273 \times 10^{10}}{760} \times \frac{V \times l}{T \times A (P_0 \times \frac{76}{14.7})} \times \left(\frac{dp}{dt}\right) \quad (2)$$

در رابطه (۲)، P نشان‌دهنده تراوایی گاز (برحسب بارر)، V حجم محفظه پایین‌دست (برحسب سانتیمتر مکعب)، l ضخامت غشا (برحسب سانتیمتر)، A مساحت مؤثر غشا (برحسب سانتیمتر مربع)، T دمای مطلق عملیات (برحسب کلوین)، P_0 فشار در سمت بالادست (برحسب psia) و dp/dt نرخ افزایش فشار مشاهده شده در محفظه پایین‌دست (برحسب psia بر ثانیه) می‌باشد [۲۶]. گزینه‌پذیری ایده‌آل برای هر جفت گاز بر اساس رابطه (۳) تعیین می‌شود.

$$\alpha = \frac{P_i}{P_j} = \frac{D_i \times S_i}{D_j \times S_j} \quad (3)$$

در رابطه (۳)، α نشان‌دهنده گزینه‌پذیری گاز ایده‌آل (بدون بعد)، P تراوایی (بارر)، D ضریب نفوذپذیری (سانتی‌متر مربع بر ثانیه) و S ضریب حلالیت (سانتی‌متر مکعب STP بر سانتی‌متر مکعب × اتمسفر) گازهای نفوذکننده i و j در غشا می‌باشند [۲۷]. ضریب نفوذپذیری مولکولی بر اساس روش تأخیر زمانی بر اساس رابطه (۴) تعیین می‌شود [۲۸]:

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (4)$$

در رابطه (۴)، θ نشان‌دهنده تأخیر زمانی (ثانیه) است و با برون‌یابی بخش خطی منحنی تجربی فشار تراویده بر حسب زمان

¹ Dynamic light scattering

² Backscattering detection mode

³ Deionized water

⁴ Time-lag method

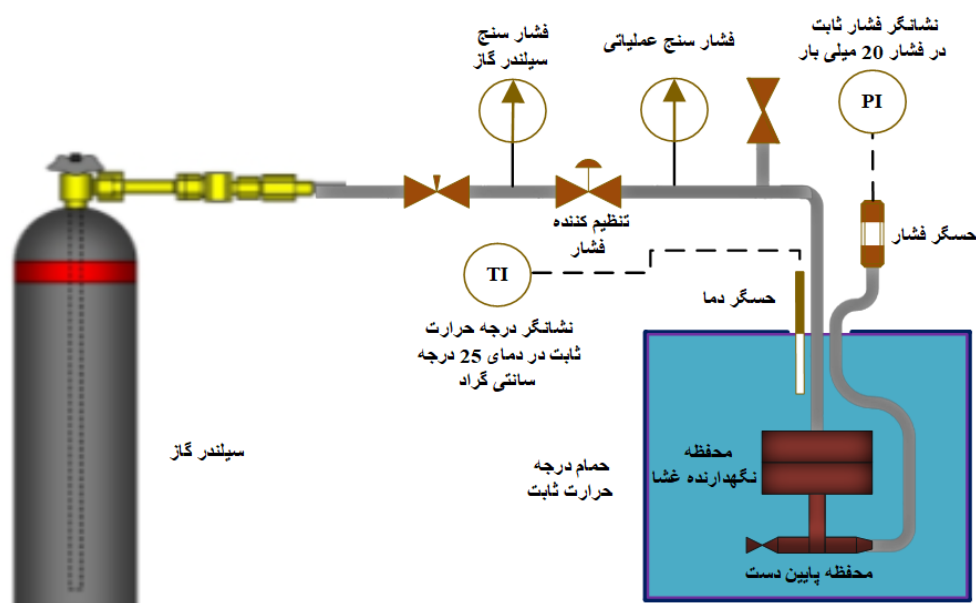
⁵ Permeate Pressure

تعیین می‌شود.

بر اساس مدل انحلال-نفوذ^۱ [۲۹]، حلالیت از نسبت تراوایی در حالت پایدار به مقدار نفوذپذیری بر اساس رابطه (۵) بدست می‌آید [۳۰]:

$$S_i = \frac{P_i}{D_i} \quad (5)$$

برای هر نمونه غشا، آزمایش تراوایی گاز حداقل سه بار انجام شد تا از قابلیت صحت نتایج تجربی اطمینان حاصل شود. مقادیر متوسط به همراه خطای استاندارد، محدوده ۳-۵ ± درصد، گزارش شدند. میانگین ضخامت غشاها با استفاده از میکرومتر دیجیتال (۵۲ میکرومتر) به دست آمد.



شکل ۳ طرح دستگاه آزمایش تراوایی گاز خالص

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ارزیابی نتایج غشاهای شبکه آمیخته 6FDA-Durene/Na-Y/IL

غشاهای شبکه آمیخته 6FDA-Durene/Na-Y/IL با افزودن ۰ تا ۱۰٪ وزنی ذرات Na-Y/IL در شبکه پلی‌ایمیدی 6FDA-Durene تهیه شدند. مشخصه‌یابی ساختار نانوساختارهای Na-Y و Na-Y/IL در غشای شبکه آمیخته 6FDA-Durene/Na-Y/IL با استفاده از روش‌های مختلفی از جمله پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، پراکندگی نور دینامیکی (DLS)، اندازه‌گیری پتانسیل زتا، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی با طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (FESEM-EDX) و هم‌دماهای جذب-واجذب نیتروژن انجام شد.

۳-۲- طیف XRD ذرات پرکننده Na-Y و Na-Y/IL

شکل ۴ (الف) الگوهای XRD هر دو ذره Na-Y و Na-Y/IL را نشان می‌دهد. پیک‌های پراش در این الگوها با پیک‌های گزارش شده در مطالعات قبلی برای Na-Y مطابقت دارند [۳۱، ۳۲]، بنابراین حضور ساختارهای بلوری مورد نظر تأیید می‌شود. بررسی XRD زئولیت Na-Y اطلاعات ضروری در مورد بلورینگی و یکپارچگی ساختاری آن ارائه می‌دهد. زئولیت Na-Y دارای

¹ Solution-diffusion model

پیک‌های شدید و تیز زیادی در 15° ، $23/6^\circ$ ، 28° ، 30° و 37° است. این پیک‌ها شامل تمام پیک‌های مشخصه نشان دهنده نمونه فاز FAU (یک جزء ساختاری حیاتی ژئولیت Na-Y) می‌باشند [۳۳، ۳۴]. شدت پیک (۵۳۳) می‌تواند برای تعیین درصد بلورینگی با مقایسه آن با یک مرجع استاندارد استفاده شود، که معمولاً مقادیر حدود ۹۰٪ (مطابق با داده‌های منتشر شده قبلی) برای ژئولیت Na-Y خالص را به دست می‌دهد [۳۱]. تحلیل مقادیر پیک از داده‌های XRD بینش‌های حیاتی در مورد چگونگی اصلاح ژئولیت Na-Y توسط مایع یونی ارائه می‌دهد. به عنوان مثال، کاهش شدت پیک می‌تواند نشان‌دهنده کاهش بلورینگی یا افزایش ویژگی‌های بی‌شکل باشد، در حالی که پیک‌های تیزتر اغلب نشان‌دهنده اندازه بلورهای بزرگ‌تر و ساختارهای بهتر تعریف شده هستند [۳۸]. این تغییرات منجر به جابجایی جزئی موقعیت پیک‌ها در الگوهای XRD ژئولیت Na-Y می‌شود که نشان‌دهنده تغییرات در فاصله بین صفحه‌ای^۱ و بلورینگی است. به طور خاص، حضور [OMIM][PF₆] می‌تواند منجر به ظهور پیک‌های جدید یا تغییر پیک‌های موجود شود، که نشان می‌دهد مایع یونی با چارچوب ژئولیت برهم‌کنش دارد و ممکن است بر خواص شبکه^۲ و ساختار کلی آن تأثیر بگذارد. این برهم‌کنش ممکن است منجر به تغییرات در شدت پیک‌ها شود که نشان‌دهنده تغییرات در اندازه بلورک^۳ یا ترکیب فازی ناشی از ادغام مایع یونی در ساختار ژئولیت است [۳۹]. مقادیر محاسبه‌شده بلورینگی برای Na-Y و Na-Y/IL به ترتیب ۹۸/۲۷٪ و ۹۶/۶۷٪ است. نتایج XRD نشان‌دهنده حفظ ساختار بلوری ژئولیت Na-Y پس از اصلاح با مایع یونی است که بیانگر پایداری ساختاری و قابلیت استفاده در شبکه آمیخته می‌باشد.

۳-۳- طیف FTIR ذرات پرکننده Na-Y و Na-Y/IL

نتایج آنالیز طیف‌سنجی FTIR برای بررسی ساختار شیمیایی Na-Y و اصلاح شده آن با مایع یونی در شکل ۴ (ب) نشان داده شده است. نوارهای مشخصه ژئولیت Na-Y در 464 ، 660 و 1036 cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات خمشی^۴ و کششی^۵ چارچوب ساختاری ژئولیت (Si-Al-O) هستند. نوار تیز و کم‌شدت در 464 cm⁻¹ به حالت خمشی Si-Al-O نسبت داده می‌شود. نوار در 660 cm⁻¹ به ارتعاش کششی متقارن Si-Al-O نسبت داده می‌شود که شدت کمتری نسبت به ارتعاش کششی نامتقارن در 1036 cm⁻¹ نشان می‌دهد. نوار پهن در $3456/8$ cm⁻¹ در طیف ژئولیت Na-Y نشان‌دهنده کشش Si-OH گروه‌های هیدروکسیل متصل به یون‌های اکسیژن چارچوب است. علاوه بر این، یک نوار شدید در 1670 cm⁻¹ مربوط به حالت‌های ارتعاشی کششی و خمشی بین لایه‌های مولکول‌های آب است [۴۴]. ویژگی‌های طیفی [OMIM][PF₆] شامل ارتعاشات کربن آروماتیک در 3125 ، 3170 و 1574 cm⁻¹ است که به حلقه ایمیدازولیوم نسبت داده می‌شود. علاوه بر این، حالت‌های کششی CH₂ در 1468 cm⁻¹ و 2858 cm⁻¹ مشاهده می‌شوند، همراه با حالت‌های کششی C-CH₃ در 2956 و 1468 cm⁻¹ که به زنجیرهای جانبی اکتیل مرتبط هستند. علاوه بر این، جزء آنیونی [OMIM][PF₆] نوارهای کششی نامتقارن (840 و 850 cm⁻¹) و متقارن (740 و 750 cm⁻¹) را نشان می‌دهد [۴۵، ۴۶]. تحلیل FTIR ویژگی‌های طیفی خاصی را نشان می‌دهد که با برهم‌کنش بین ژئولیت Na-Y و مایع یونی [OMIM][PF₆] مطابقت دارند. اصلاح ژئولیت Na-Y با مایع یونی به طور قابل توجهی شیمی سطح و ویژگی‌های ساختاری آن را تغییر می‌دهد، که در تغییرات جزئی مشاهده شده در طیف‌های FTIR آن منعکس می‌شود. اصلاح Na-Y با [OMIM][PF₆] در هر دو حلال استون و کلروفرم نتایج FTIR یکسانی را به دست می‌دهد. بنابراین، واضح است که حلال اثر شیمیایی ندارد و تغییرات در نوارهای جذب نشان‌دهنده برهم‌کنش موفق بین Na-Y و مایع یونی است که ممکن است پایداری آن را افزایش دهد [۴۷]. ادغام مایع یونی در ژئولیت Na-Y شامل فرآیندهای تبادل یونی است که ممکن است منجر به تغییراتی در حالت‌های ارتعاشی چارچوب ژئولیت شود. تبادل یونی به طور کلی بر ارتعاشات پیوندهای Si-O و Al-O تأثیر می‌گذارد که برای یکپارچگی ساختاری و عملکرد ژئولیت‌ها ضروری هستند [۴۳]. تغییرات معمولاً منجر به جابجایی نوارهای ارتعاشی مشخصه در طیف‌های FTIR می‌شود. نوارهای مربوط به کشش Si-O معمولاً در محدوده $1000-1200$ cm⁻¹ ظاهر می‌شوند و ممکن است به دلیل تغییرات در محیط محلی ناشی از مایع یونی جابجا شوند. این جابجایی ممکن است نشان‌دهنده تغییرات در ویژگی‌های

¹ Interplanar spacing

² Lattice

³ Crystallite

⁴ Bending

⁵ Stretching

پیوند یا هماهنگی سیلیکون و آلومینیوم در چارچوب باشد. نوارها در حدود $600-700 \text{ cm}^{-1}$ ممکن است نشان دهنده حضور آنیون‌های هگزافلوروفسفات (PF_6) باشند. شدت نوارهای خاص ممکن است بسته به میزان اصلاح افزایش یا کاهش یابد. تغییراتی که برهم‌کنش بین مایع یونی و چارچوب زئولیت را بهبود می‌بخشد ممکن است منجر به افزایش شدت در حالت‌های ارتعاشی خاص شود که نشان دهنده برهم‌کنش پیوندی قوی‌تر یا افزایش تحرک یونی درون زئولیت است [۴۸]. حضور $[\text{OMIM}][\text{PF}_6]$ ممکن است بر ویژگی‌های جذب آب تأثیر بگذارد، همان‌طور که توسط طیف‌های FTIR نشان داده شده است. تغییرات در نوارهای مربوط به آب، مانند ارتعاشات خمشی O-H، ممکن است نشان دهنده تغییرات در آب‌دوستی^۱ یا آبگریزی^۲ زئولیت اصلاح‌شده باشد [۴۹]. مایع یونی می‌تواند معرفی گروه‌های عاملی جدید یا اصلاح گروه‌های موجود در ساختار زئولیت را تسهیل کند. تشخیص پیک‌های جدید یا تغییرات در پیک‌های موجود در طیف FTIR نشان‌دهنده عامل‌دار کردن موفق زئولیت Na-Y با $[\text{OMIM}][\text{PF}_6]$ است [۵۰]. علاوه بر این، نوارهای جذب جدید ممکن است ظاهر شوند که نشان‌دهنده تشکیل جفت‌های یونی یا کمپلکس‌های دیگری بین مایع یونی و چارچوب زئولیت است [۵۱]. نتایج FTIR تأیید می‌کند که عامل‌دار کردن سطح زئولیت با مایع یونی با موفقیت انجام شده است که منجر به بهبود تعامل بین پرکننده و ماتریس پلی‌ایمید شده است.

۳-۴- طیف DLS ذرات پرکننده Na-Y و Na-Y/IL

نتایج آنالیز DLS هر دو ذره Na-Y و Na-Y/IL در شکل ۴ (ج) نشان داده شده است. هر دو ذره Na-Y و Na-Y/IL توزیع تک‌پیک در حدود 1500 نانومتر (1.5 میکرومتر) نشان می‌دهند. ذره Na-Y توزیعی در محدوده تقریبی 700 تا 2500 نانومتر با شدت پیک در 1500 نانومتر را نشان می‌دهد. ذره Na-Y/IL توزیع باریک‌تری در محدوده تقریبی 1000 تا 2000 نانومتر با شدت پیک مشابه در 1500 نانومتر نمایش می‌دهد. ذره Na-Y توزیع نامتقارن با افزایش تدریجی در سمت چپ و کاهش سریع‌تر در سمت راست نشان می‌دهد. ذره Na-Y/IL منحنی زنگوله‌ای متقارن‌تر با شدت حداکثری بالاتر (حدود 35% در مقایسه با 25% برای Na-Y) نمایش می‌دهد [۵۲]. اندازه‌های مشخص شده ($1/5$ میکرومتر) نشان می‌دهد که هر دو ذره Na-Y و Na-Y/IL حاوی تجمع‌هایی از ذرات زئولیت و نه بلورهای منفرد هستند. این یافته با گزارش‌های علمی که اندازه بلور متوسط زئولیت Na-Y را معمولاً حدود $3-4$ میکرومتر ذکر می‌کنند، سازگاری دارد [۵۳]. روش DLS اندازه متوسط هیدرودینامیکی ذرات را معین می‌کند که شامل ساختارهای سطحی و لایه حلال‌پوشی نیز می‌شود [۵۲]. اندازه متوسط هیدرودینامیکی ذرات Na-Y و Na-Y/IL به ترتیب برابر با 1224 و 1541 نانومتر می‌باشد. توزیع باریک‌تر برای ذره Na-Y/IL نشان می‌دهد که مایع یونی $[\text{OMIM}][\text{PF}_6]$ بر رفتار جمعی ذرات زئولیت تأثیر گذاشته است. این امر می‌تواند از تغییر در ویژگی‌های سطحی که بر تعاملات ذره-ذره تأثیر می‌گذارد [۵۲]، ادغام مایع یونی در حفره‌های زئولیت که می‌تواند حجم حفره را بدون آسیب به ساختار صلب چارچوب زئولیت تغییر دهد [۵۳] و در نهایت تغییرات احتمالی در بار سطحی که منجر به رفتار جمعی یکنواخت‌تر می‌شود، نتیجه شود [۵۲]. وجود تجمع در هر دو ذره Na-Y و Na-Y/IL مورد انتظار است، زیرا نانوذرات زئولیت تمایل به تجمع خودبه‌خودی و تشکیل توده‌های بزرگ‌تر در غیاب عوامل تثبیت‌کننده مناسب دارند [۵]. این تجمع از نظر ترمودینامیکی ناشی از کاهش انرژی آزاد است [۵۴]. این نتایج با مطالعات قبلی که نشان می‌دهند مایعات یونی محصورشده تأثیر قابل توجهی بر چارچوب صلب زئولیت ندارند، اما بر ویژگی‌هایی مانند حجم حفره و تعاملات سطحی تأثیر می‌گذارند، سازگار است [۵۵]. توزیع باریک‌تر Na-Y/IL نشان‌دهنده یکنواختی بهتر و پایداری پراکندگی بهبودیافته در مقایسه با Na-Y است [۵۴].

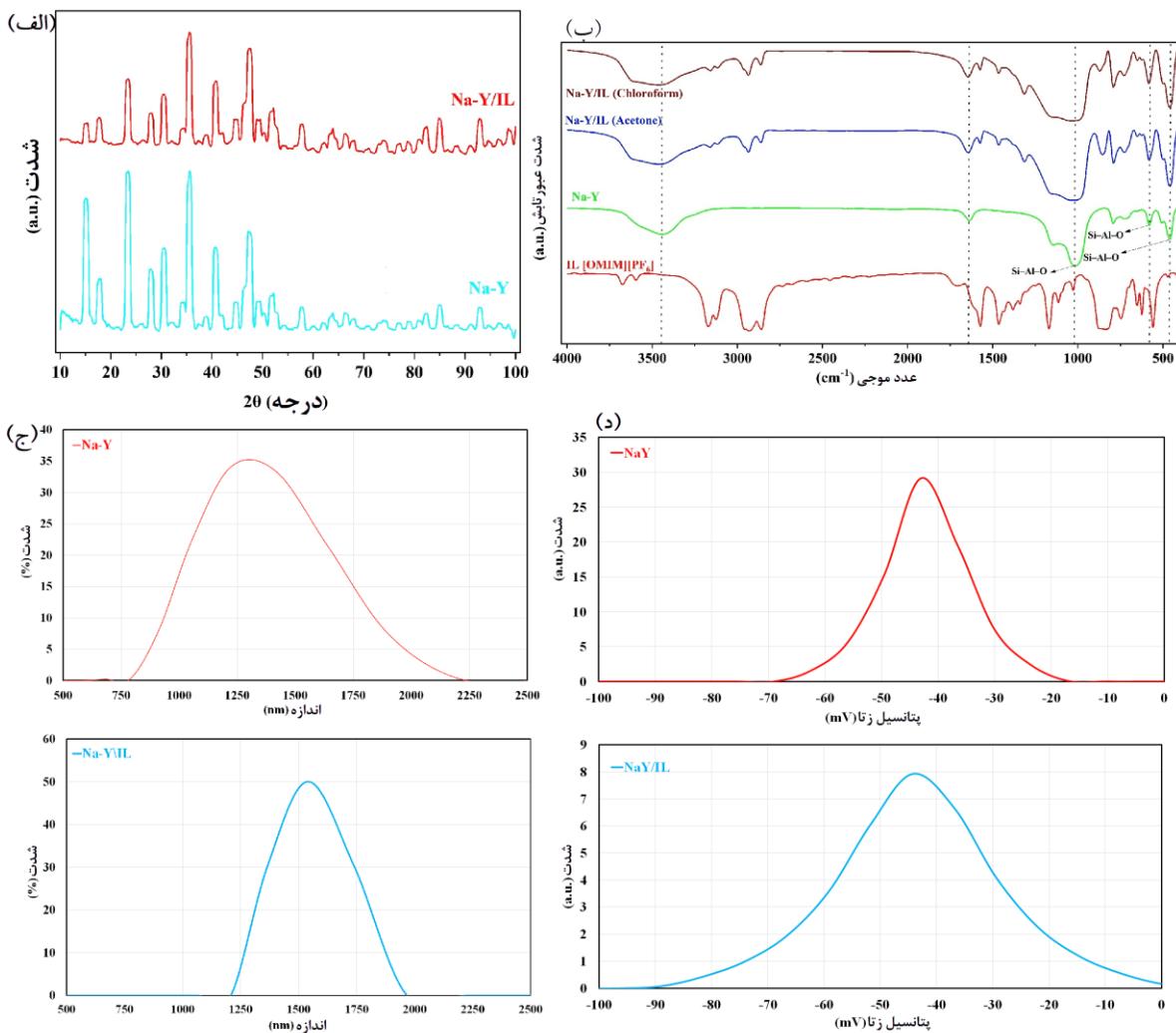
۳-۵- نتایج آنالیز پتانسیل زتا ذرات پرکننده Na-Y و Na-Y/IL

شکل ۴ (د) نتایج آنالیز پتانسیل زتا که نشان دهنده بارهای ذرات Na-Y و Na-Y/IL می‌باشد را نمایش می‌دهد. اندازه‌گیری‌های پتانسیل زتا اثرات اصلاح مایع یونی بر ویژگی‌های سطحی Na-Y را روشن می‌کند. پتانسیل زتای Na-Y تحت تأثیر عوامل مختلفی مانند pH، قدرت یونی و حضور جذب‌شوندگان قرار دارد. زئولیت‌ها به طور کلی پتانسیل زتای منفی نشان

¹ Hydrophilicity

² Hydrophobicity

می‌دهند که به گروه‌های سیلیکات ۱ و آلومینات ۲ با بار منفی موجود روی سطح آن‌ها نسبت داده می‌شود [۵۷]. بار منفی می‌تواند میل ژئولیت به کاتیون‌ها و گونه‌های با بار مثبت در محلول را افزایش دهد. با افزایش pH، پتانسیل زتا به دلیل پروتون‌زدایی ۳ گروه‌های هیدروکسیل سطحی منفی‌تر می‌شود [۵۸]. پتانسیل زتای ژئولیت Na-Y از حدود ۲۰ mV تا -۵۰ mV بسته به شرایط خاص از جمله pH و ترکیب یونی محلول گزارش شده است [۶۰]. ورود مایع یونی [OMIM][PF₆] ویژگی‌های بار سطحی Na-Y را تغییر می‌دهد. این اصلاح به طور کلی منجر به کاهش مقادیر پتانسیل زتای منفی به دلیل حضور کاتیون‌های ایمیدازولیوم با بار مثبت می‌شود. پتانسیل زتا ممکن است به سمت خنثی یا مثبت (بسته به غلظت و برهم‌کنش بین مایع یونی و سطح ژئولیت)، تغییر کند. تحقیقات نشان می‌دهد که اصلاح ژئولیت با مایع یونی به طور قابل توجهی پتانسیل زتا را کاهش می‌دهد، که نشان‌دهنده تغییرات در آبریزی سطح و توزیع بار است [۶۱]. این اصلاح برهم‌کنش ماده با آلاینده‌های آلی و گونه‌های یونی دیگر در محلول را بهبود می‌بخشد. کاهش مقدار پتانسیل زتا پس از اصلاح سطح ژئولیت، بیانگر کاهش بار سطحی و بهبود پایداری پراکندگی ذرات در ماتریس پلی‌ایمید است.



شکل ۴ الف) الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) ذرات Na-Y و Na-Y/IL، (ب) طیف‌های FTIR مربوط به Na-Y، Na-Y/IL و [OMIM][PF₆]، (ج) تصاویر DLS ذرات Na-Y و Na-Y/IL با حلال استون و حلال کلروفرم، (د) مقادیر پتانسیل زتای ذرات Na-Y و Na-Y/IL

1 Silicate
 2 Aluminate
 3 Deprotonation

۳-۶- نتایج آزمون BET ذرات پرکننده Na-Y و Na-Y/IL

نتایج آزمون BET (جدول ۲) نشان می‌دهد که Na-Y از مساحت و حجم میکروحفره‌های به طور قابل توجهی بزرگتری نسبت به Na-Y/IL برخوردار است، در حالی که سطح مقطع و حجم مزوحفره‌های این دو ذره تغییر محسوسی نمی‌کند. این سطح مقطع بالای زئولیت Na-Y برای کاربردهای جذب و فرآیندهای جداسازی گاز مفید است [۶۲]. اصلاح زئولیت با مایع یونی عموماً ظرفیت جذب و انتخاب‌پذیری آن را بهبود می‌بخشد. توانایی مایع یونی برای برهم‌کنش با چارچوب زئولیت ممکن است قطر حفره‌های آن را تغییر دهد (جدول ۲). این افزایش قطر متوسط حفره‌ها، همراه با کاهش سطح مقطع و حجم میکروحفره‌ها، می‌تواند نشان دهنده موفقیت در تزریق مایع یونی به فضای این حفره‌ها و باز شدن آنها باشد که موجب افزایش برهم‌کنش گاز با مایع یونی و بهبود انتخاب‌پذیری می‌شود. تحلیل BET نشان می‌دهد که اصلاح زئولیت با مایع یونی باعث افزایش اندازه حفرات و کاهش سطح ویژه شده که این تغییرات می‌تواند جذب گاز و نفوذپذیری را در غشاء افزایش دهد.

جدول ۲ نتایج آزمون BET برای ذرات پرکننده Na-Y و Na-Y/IL

ذره	S_{BET}^f (m ² g ⁻¹)	S_{meso}^c (m ² g ⁻¹)	S_{Ex}^d (m ² g ⁻¹)	V_{pore}^e (cm ³ g ⁻¹)	V_{micro}^g (cm ³ g ⁻¹)	V_{meso}^h (cm ³ g ⁻¹)	قطر متوسط حفرات ^۱ (نانومتر)
Na-Y	۷۰۱/۴۵۲۱	۳/۳۲۴۵	۴/۷۳۲۹	۰/۰۲۴۲۷۹	۰/۰۰۴۴۷۲۲	۰/۰۱۹۸۰۶۸	۱۰/۷۳۹
Na-Y/IL	۶۷۴/۶۶۷۳	۰/۱۸۶۱	۲/۵۱۶	۰/۰۱۳۴۰۳	۰/۰۰۱۲۶۰۷	۰/۰۱۲۱۴۲۳	۱۴/۶۱۹

^fمساحت سطح از روش BET (در P/P_0 بین ۰/۰۵ تا ۰/۳۰)، ^cمساحت سطح حفرات میکرو از روش نمودار^t، ^eمساحت سطح حفرات مزو از S_{BET} ، ^g S_{micro} ، ^hمساحت سطح خارجی از روش نمودار^t، ^dحجم حفرات از روش حجم نیروژن جذب شده در P/P_0 برابر ۰/۹۹، ^eحجم حفرات میکرو از روش نمودار^t، ^gحجم حفرات مزو از $V_{pore} - V_{micro}$ ، ^h میانگین عرض حفره در مرحله واجذب ($4V_{pore}/S_{BET}$ در روش BET)

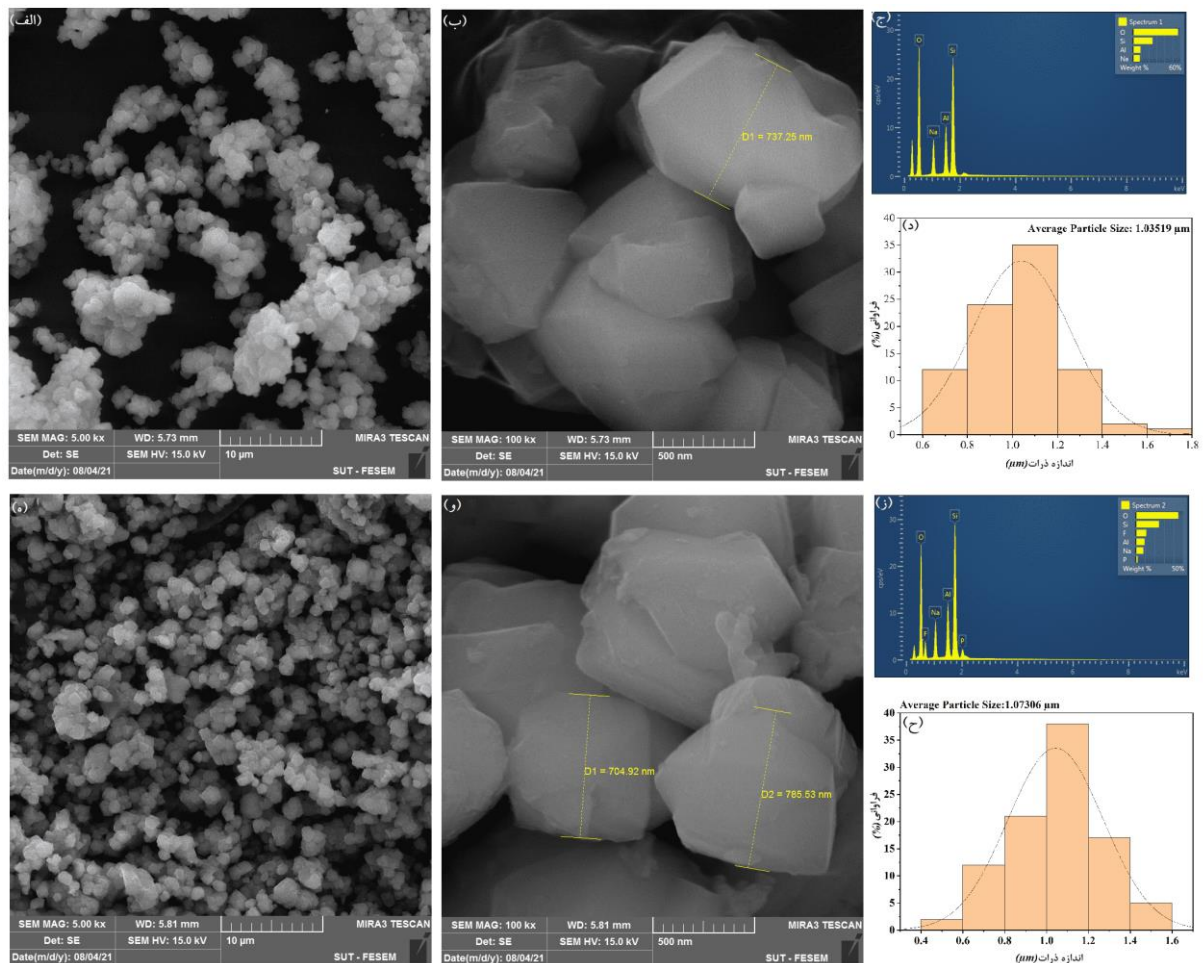
۳-۷- تصاویر FESEM ذرات پرکننده Na-Y و Na-Y/IL

از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) برای تحلیل ریخت‌شناسی و ویژگی‌های سطحی زئولیت‌های Na-Y و Na-Y/IL استفاده شد (شکل ۵). هر دو نمونه Na-Y و Na-Y/IL ریخت‌شناسی دوازده وجهی لوزی را نشان می‌دهند؛ با این حال، Na-Y دارای لبه‌های کاملاً مشخص است، در حالی که Na-Y/IL لبه‌های کمی پخ‌خورده دارد. تحلیل اندازه ذرات از طریق تصاویر FESEM نشان می‌دهد که Na-Y و Na-Y/IL تحت شرایط سنتز مشخص، به ترتیب میانگین اندازه تقریبی ۱/۰۴ و ۱/۰۷ میکرومتر دارند (شکل ۵ (د) و (ح)). این یافته‌ها با نتایج به دست آمده از آزمون DLS همخوانی نسبتاً نزدیکی دارد (شکل ۵ (ج)). اختلاف مشاهده شده ممکن است ناشی از تفاوت محیط‌های خشک و مرطوب مورد استفاده در مطالعات FESEM و DLS باشد، که در آن تجمع جزئی ذرات به دلیل برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی در محیط آبی DLS قابل توجه است. اندازه بلورهای زئولیت Na-Y در محدوده‌های خاص قرار دارد. تصاویر FESEM عموماً بلورهای پایدار و کاملاً تعریف شده Na-Y را با محدوده اندازه ذرات باریک (اغلب زیر ۷۵۰ نانومتر) نشان می‌دهد. این بلورهای کوچک دارای شکل منظمی هستند که به دلیل سطح مقطع بالا و دسترس‌پذیری، برای کاربردهای جداسازی گاز مناسب می‌باشند [۶۵]. تحلیل FESEM ماهیت بلوری و ساختار چارچوبی زئولیت Na-Y را تأیید می‌کند. تصاویر معمولاً ریخت‌شناسی مکعبی مشخصه ساختار FAU در زئولیت Y را نمایش می‌دهند [۶۶]. اصلاح زئولیت Na-Y با مایع یونی شامل تزریق این مایع یونی به چارچوب زئولیت است. این فرآیند می‌تواند ویژگی‌های سطحی و ریخت‌شناسی زئولیت را به طور چشم‌گیری تغییر دهد. نتایج FESEM عموماً تغییراتی در ریخت‌شناسی بلورها را آشکار می‌کند. تصاویر FESEM نشان می‌دهند که سطح زئولیت Na-Y/IL در مقایسه با نمونه اصلاح نشده، صاف‌تر است. این اثر صافی به توانایی مایع یونی در پرکردن ناهمواری‌های سطحی و احتمالاً اصلاح ساختار حفره‌ها نسبت داده می‌شود.

¹ micropore/Micropore

^۲ Mesopore

[۳۸]. ژئولیت اصلاح شده ممکن است به دلیل اثرات تجمع در طول فرآیند ادغام مایع یونی، افزایش جزئی در اندازه ذرات را نشان دهد.



شکل ۵ ذره Na-Y: (الف و ب) تصاویر FESEM با وضوح بالا از ذره Na-Y (۱۰ میکرومتر و ۵۰۰ نانومتر با ابعاد مشخص شده)، (ج) طیف EDX متناظر، و (د) توزیع اندازه ذرات و برازش گاوسی. ذره Na-Y/IL: (ه و و) تصاویر FESEM با وضوح بالا از ذره Na-Y/IL (۱۰ میکرومتر و ۵۰۰ نانومتر با ابعاد مشخص شده)، (ز) طیف EDX متناظر، و (ح) توزیع اندازه ذرات و برازش گاوسی

۳-۸- طیف XRD غشاهای 6FDA-Durene و 6FDA-Durene/Na-Y/IL

ریزساختار^۱ و ویژگی‌های بلوری غشای خالص پلی‌ایمیدی 6FDA-Durene و غشای شبکه آمیخته 6FDA-Durene/Na-Y/IL از طریق پراش اشعه ایکس بررسی شد ((شکل ۶ (الف)). تحلیل XRD ماهیت بی‌شکل با ویژگی‌های کمی بلوری پلی‌ایمید 6FDA-Durene را نشان می‌دهد. پیک‌های متمایز در الگوی XRD نشان‌دهنده فشردگی مولکولی^۲ سازمان‌یافته درون شبکه پلی‌ایمید است [۶]. پلی‌ایمیدها، از جمله 6FDA-Durene، معمولاً مناطق بی‌شکل و بلوری را نشان می‌دهند، آن چنانکه توسط پیک‌های پهن و بازتاب‌های تیز در الگوی پراش نشان داده شده است [۶]. الگوی XRD پلی‌ایمید 6FDA-Durene پیک‌های متمایزی در زوایای ۲θ خاص نشان می‌دهد که نشان‌دهنده فواصل بین صفحه‌ای^۳ (d-spacings) حوزه‌های بلوری آن است [۶۷].

¹ Microstructure
² Molecular Packing
³ Interplanar

پیک‌های مشاهده شده در حدود 10° تا 30° مربوط به آرایش تکرارشونده زنجیرهای پلیمری است [۸].

زئولیت Na-Y/IL در غشای شبکه آمیخته پیک‌های متمایز و به خوبی تعریف‌شده‌ای در مقادیر ۲۰ تا 60° از 10° نشان می‌دهد. این پیک‌ها نشان‌دهنده ماهیت بلوری بوده و اطلاعاتی در مورد پارامترهای شبکه آن ارائه می‌دهد [۶۸]. مشاهده این پیک‌های تیز نشان می‌دهد که زئولیت یکپارچگی ساختاری خود را پس از ادغام در شبکه پلی‌ایمید حفظ می‌کند [۶۹]. بررسی طیف XRD برای این غشاها نشان می‌دهد که پیک‌های پراش Na-Y/IL در غشای شبکه آمیخته به طور کامل توسعه یافته‌اند. این یافته ثابت شکل‌شناسی و توپولوژی بلوری Na-Y/IL درون غشای شبکه آمیخته را تأیید می‌کند [۷۰]. نسبت مساحت پیک‌های بلوری (از زئولیت Na-Y/IL) به پس‌زمینه بی‌شکل (از 6FDA-Durene) امکان محاسبه شاخص بلورینگی^۱ را فراهم می‌کند [۷۱]. شاخص بلورینگی بالاتر، به دلیل افزایش پایداری ساختاری، معمولاً با استحکام مکانیکی و عملکرد جداسازی گاز بهبود یافته همراه است [۷۲]. شاخص‌های بلورینگی برای غشاهای 6FDA-Durene/Na-Y/IL و 6FDA-Durene به ترتیب $24\%/73$ و $8\%/73$ هستند. برای زئولیت Na-Y اصلاح‌شده با [OMIM][PF₆] انتظار می‌رود که شاخص بلورینگی کاهش یابد، که ناشی از اختلالات ساختاری ناشی از ادغام مایع یونی است. برهم‌کنش بین مایع یونی و چارچوب زئولیت پتانسیل بهبود عملکرد را دارد، اگرچه ممکن است منجر به کاهش بلورینگی نیز شود. اثر اصلاح بر بلورینگی توسط برهم‌کنش و شرایط سنتز تعیین می‌شود [۷۳]. موقعیت پیک‌های زئولیت Na-Y/IL ممکن است به دلیل برهم‌کنش با شبکه پلی‌ایمید کمی جابجا شود. به عنوان مثال، یک برهم‌کنش قوی بین زئولیت و پلی‌ایمید ممکن است منجر به جابجایی موقعیت پیک به دلیل تغییرات در پارامترهای شبکه شود. شدت این پیک‌ها بینش‌هایی در مورد بلورینگی و پراکندگی زئولیت درون غشا ارائه می‌دهد [۷۴]. پیک‌های با شدت بالاتر نشان‌دهنده بلورینگی بهتر و توزیع یکنواخت است، در حالی که شدت کاهش یافته ممکن است نشان‌دهنده تجمع یا پراکندگی ضعیف باشد [۷۵].

۳-۹- طیف FTIR غشاهای 6FDA-Durene و 6FDA-Durene/Na-Y/IL

تحلیل FTIR برای مشخصه‌یابی غشای شبکه آمیخته ضروری است، زیرا بینش‌هایی در مورد گروه‌های عاملی، برهم‌کنش بین‌فازی و تغییرات شیمیایی ارائه می‌دهد که به طور قابل‌توجهی در عملکرد جداسازی گازی غشا مؤثر می‌باشند. شکل ۶ (ب) نتایج FTIR ادغام Na-Y/IL در شبکه پلی‌ایمید 6FDA-Durene را نشان می‌دهد. نوارهای جذب مرتبط با هر دو جزء بینش‌های قابل‌توجهی در مورد برهم‌کنش آن‌ها و پتانسیل بهبود ویژگی‌های غشا ارائه می‌دهند [۷۶]. طیف FTIR غشای پلی‌ایمید خالص 6FDA-Durene نوارهای جذب در حدود 1713 و 1788 cm^{-1} را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده ارتعاشات کششی کربونیل (C=O) مرتبط به گروه‌های ایمید است [۶۷]. نوار در 1354 cm^{-1} نشان‌دهنده کشش C-N است که به حضور گروه ایمید مرتبط است [۷۷]. نوارهای واقع شده در 1101 و 1190 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای C-C آروماتیکی هستند [۷۸]. نوار مشاهده شده در حدود 723 cm^{-1} نشان‌دهنده تغییر شکل حلقه ایمید است، بنابراین حضور ساختار پلیمری را تأیید می‌کند [۷۹]. همچنین، نوارهای در محدوده 2800 – 3000 cm^{-1} به کشش C-H نسبت داده می‌شوند [۷۸]. نوارهای جذب به دلیل حضور زئولیت Na-Y/IL ظاهر می‌شوند که نشان‌دهنده ادغام موفق در غشای شبکه آمیخته است [۸۰]. مشاهده‌ها نشان می‌دهد که جابجایی در موقعیت پیک‌ها ناشی از برهم‌کنش بین زئولیت و شبکه پلی‌ایمیدی است. افزودن زئولیت Na-Y در شبکه پلی‌ایمیدی ممکن است منجر به ظهور چندین پیک جدید منجر شود که به برهم‌کنش بین زئولیت و پلیمر نسبت داده می‌شود [۸۱]. نوارهای در محدوده 1000 – 1100 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی Si-O به عنوان مشخصه مواد سیلیکاتی^۲ مانند زئولیت‌ها هستند [۸۲]. همچنین، نوارهای مشاهده شده در محدوده 800 – 900 cm^{-1} ممکن است نشان‌دهنده ارتعاشات پیوند Al-O باشند که مشخصه آلومینوسیلیکات^۳ها است [۸۳]. جذب آب روی زئولیت ممکن است منجر به نوارهایی در حدود 1640 cm^{-1} شود که به ارتعاشات خمشی مولکول‌های آب نسبت داده می‌شود [۸۴]. اصلاح زئولیت Na-Y با استفاده از مایع یونی

¹ Crystallinity index

² Silicate

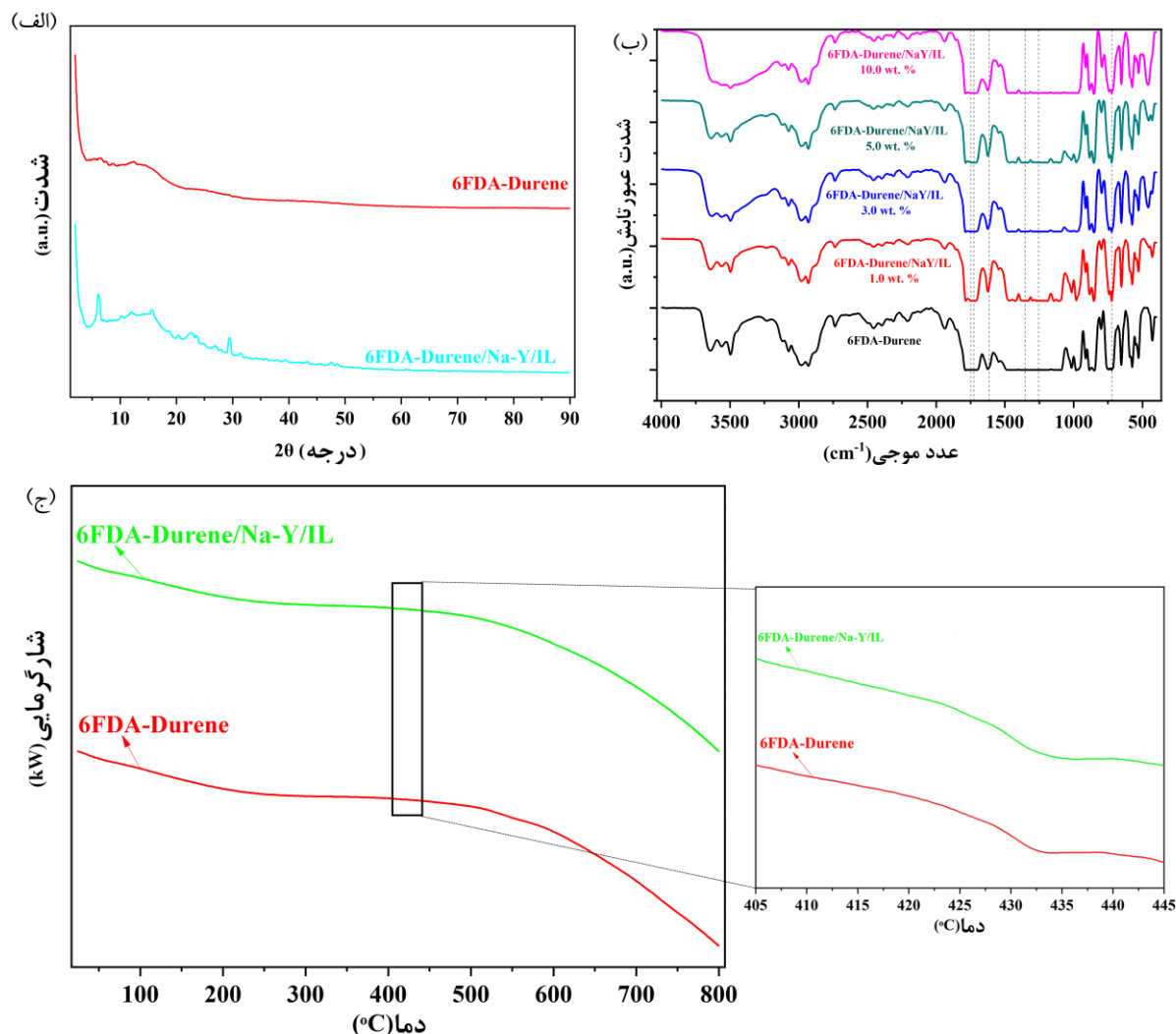
³ Aluminosilicate

مانند [OMIM][PF₆] ممکن است منجر به تغییراتی در طیف FTIR شود. نوارهای جدید مرتبط با گروه‌های عاملی [OMIM][PF₆] ممکن است ظاهر شوند. نوارها در محدوده ۲۹۰۰-۳۰۰۰ cm⁻¹ به کشش C-H نسبت داده می‌شوند که نشان‌دهنده حضور زنجیرهای آلکیل^۱ است [۸۵]. نوار در محدوده ۸۰۰-۹۰۰ cm⁻¹ به کشش P-F نسبت داده می‌شود که مشخصه آنیون‌های PF₆ است [۶۲]. نوار در حدود ۱۶۰۰-۱۶۵۰ cm⁻¹ مربوط به کشش C=N است که نشان‌دهنده ارتعاشات حلقه ایمیدازولیوم است [۸۶]. تغییرات در شدت یا جابجایی موقعیت نوارها ممکن است نشان‌دهنده افزایش برهم‌کنش بین ژئولیت اصلاح‌شده و پلی‌ایمید باشد.

۳-۱۰- نتایج آنالیز DSC غشاهای 6FDA-Durene و 6FDA-Durene/Na-Y/IL

آنالیز DSC ویژگی‌های حرارتی و عملکرد غشاهای 6FDA-Durene و 6FDA-Durene/Na-Y/IL را مشخص می‌کند (شکل ۶ ج)). غشای پلی‌ایمیدی خالص 6FDA-Durene دارای T_g برابر با ۴۱۶/۶۲ °C می‌باشد که نشان‌دهنده پایداری حرارتی استثنایی آن است. این ویژگی آن را برای کاربردهایی که نیاز به مقاومت در برابر تخریب دما دارند مناسب می‌کند. تخریب حرارتی در حدود ۴۲۳/۸۷ °C آغاز می‌شود و کاهش وزن قابل توجهی در دماهای بالا نشان می‌دهد [۶]. داده‌های DSC برای غشای 6FDA-Durene/Na-Y/IL افزایش T_g به ۴۲۳/۱۷ °C را نشان می‌دهند که نشان‌دهنده بهبود قابل توجهی نسبت به غشای پلی‌ایمیدی خالص است. به دلیل حضور ژئولیت اصلاح‌شده با مایع یونی، برهم‌کنش بین زنجیرهای شبکه پلی‌ایمیدی افزایش یافته و پایداری حرارتی غشای شبکه آمیخته افزایش می‌یابد [۸۷]. گزارش‌ها نشان می‌دهند که دمای تخریب (T_d) برای غشای شبکه آمیخته حاوی پرکننده ژئولیت Na-Y بین ۴۲۰ تا ۴۸۰ °C متغیر می‌باشد [۸۸]، که تحت تأثیر عواملی مانند بارگذاری ژئولیت و برهم‌کنش بین پلی‌ایمید و ذرات پرکننده قرار دارد [۸۹]. افزایش T_g و دمای تخریب نشان می‌دهد که غشای شبکه آمیخته عملکرد بهتری در شرایط سخت‌تر نسبت به غشای پلی‌ایمیدی خالص دارد. افزایش دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) در غشاهای حاوی Na-Y/IL بیانگر تعامل قوی بین فاز پرکننده و شبکه پلی‌ایمیدی است که ساختار غشا را پایدارتر می‌سازد.

¹ Alkyl



شکل ۶ (الف) الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) مربوط به غشاهای پلی‌ایمیدی خالص 6FDA-Durene و غشای شبکه آمیخته 6FDA-Durene/Na-Y/IL (ب) طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای غشای پلی‌ایمیدی خالص 6FDA-Durene و غشای شبکه آمیخته 6FDA-Durene/Na-Y/IL (ج) نیم‌رخ گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) مربوط به غشای پلی‌ایمیدی خالص 6FDA-Durene و غشای شبکه آمیخته 6FDA-Durene/Na-Y/IL

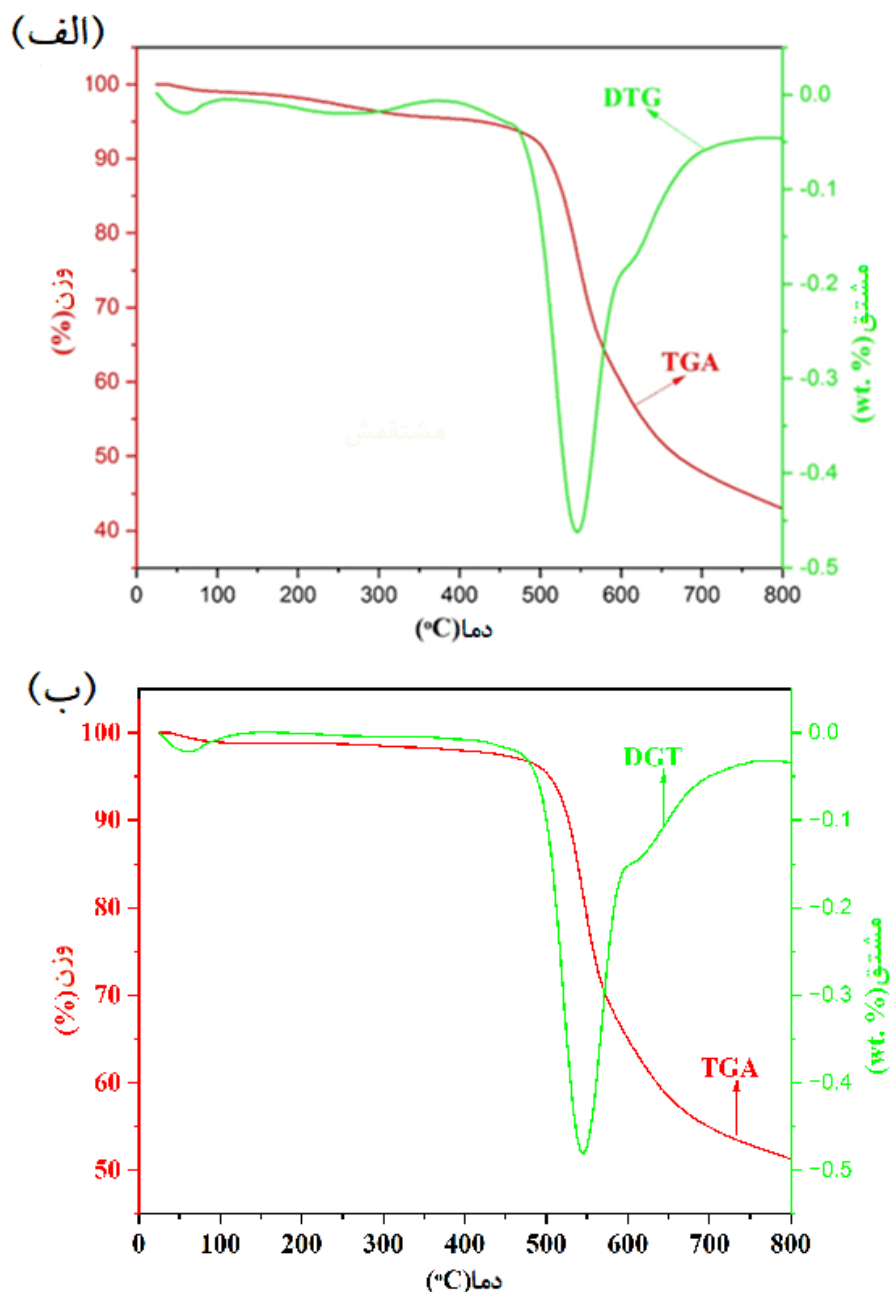
۳-۱۱- نتایج آنالیزهای TGA و DTG غشاهای 6FDA-Durene/Na-Y/IL و 6FDA-Durene

آنالیزهای TGA و DTG روش‌های ضروری برای ارزیابی پایداری حرارتی و ویژگی‌های تخریب 6FDA-Durene هستند (شکل ۷ (الف) و (ب)). این ویژگی‌ها برای کاربرد در فناوری‌های غشایی برای جداسازی گاز ضروری هستند، زیرا نیاز به حفظ یکپارچگی تحت تنش حرارتی دارند. غشاها باید در دماهای بالا بدون تخریب قابل توجهی مقاومت کنند. منحنی‌های TGA الگوهای کاهش وزن را نشان می‌دهند که نشان‌دهنده پایداری حرارتی ماده است. منحنی TGA مراحل مختلف تخریب را نشان می‌دهد، از جمله کاهش وزن اولیه ناشی از تبخیر رطوبت، به دنبال کاهش جرم قابل توجه مرتبط با تخریب پلیمر. غشاها باید یکپارچگی مکانیکی و ساختاری خود را در طول عملیات حفظ کنند. پروفایل TGA پلی‌ایمید 6FDA-Durene پایداری حرارتی قابل توجهی را نشان می‌دهد (دمای تخریب در حدود $416/62^{\circ}\text{C}$ آغاز می‌شود). این دما با یافته‌های موجود مطابقت دارد و تطبیق پذیری آن تحت تنش حرارتی را تأیید می‌کند [۱۳، ۹۰]. منحنی TGA کاهش وزن تک مرحله‌ای را نشان می‌دهد که

نشان‌دهنده ساختار همگن پلیمر با ناخالصی‌های کم است [۶۷]. منحنی DTG رابطه بین کاهش جرم و دما را نشان می‌دهد. پروفایل DTG پلی‌ایمید 6FDA-Durene پیک‌های متمایزی را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده مراحل مختلف تخریب است. پیک اولیه مشاهده شده در منحنی DTG ناشی از تبخیر و دفع آب جذب‌شده و سطحی موجود در ماده است. دمای تخریب اولیه پلی‌ایمید 6FDA-Durene حدود ۴۲۳/۸۷ °C است [۱۳]. منحنی DTG معمولاً کاهش وزن ثابتی را نشان می‌دهد که با مراحل تخریب سریع مرتبط است و می‌تواند از طریق نیم‌رخ DTG برای شناسایی دماهای خاصی که کاهش جرم قابل‌توجهی رخ می‌دهد (۴۹۶ °C) تحلیل شود [۹۱]. دمای تخریب بالای پلی‌ایمید 6FDA-Durene نشان‌دهنده توانایی آن برای مقاومت در برابر دماهای بالا بدون تخریب قابل‌توجه است که آن را برای کاربردهایی مانند جداسازی گاز مناسب می‌کند. ژئولیت Na-Y اصلاح‌شده با مایع یونی معمولاً دمای تخریب حرارتی افزایش یافته‌ای را نشان می‌دهد (شکل ۷ ب). پایداری ذاتی ژئولیت و توانایی آن برای عملکرد به عنوان یک مانع حرارتی، شبکه پلی‌ایمید را از تخریب حرارتی در دماهای بالا محافظت می‌کند [۹۲، ۹۳]. اصلاح ژئولیت Na-Y با استفاده از مایع یونی سازگاری آن با شبکه پلی‌ایمیدی را افزایش می‌دهد. بهبود برهم‌کنش باعث پراکندگی بهتر پراکننده در پلیمر می‌شود، که ممکن است تحرک زنجیرهای پلیمری را کاهش دهد و پایداری حرارتی کلی غشا را افزایش دهد [۹۴، ۹۵]. ادغام ساختارهای ژئولیتی سخت^۱ باعث افزایش استحکام مکانیکی و سفتی غشا می‌شود، بنابراین ویژگی‌های حرارتی آن را بهبود می‌بخشد. این سفتی، تحرک زنجیر را محدود می‌کند، که برای حفظ یکپارچگی ساختاری تحت تنش حرارتی مفید است [۹۶]. در نتیجه، ادغام ژئولیت Na-Y اصلاح‌شده با مایع یونی در شبکه پلی‌ایمید 6FDA-Durene، پایداری حرارتی، ویژگی‌های مکانیکی و عملکرد جداسازی گاز را افزایش می‌دهد. اصلاح مایع یونی و ساختار ژئولیت اثر هم‌افزایی^۲ دارند که برای دستیابی به این بهبودها ضروری هستند، که این مواد را به نامزدهای امیدوارکننده‌ای برای کاربردهای پیشرفته فرآیندهای غشایی در جداسازی گاز در مقیاس صنعتی تبدیل می‌کند. اگرچه در این مطالعه آنالیز TGA مستقلی برای بررسی پایداری حرارتی ذرات Na-Y و Na-Y/IL انجام نشده است، اما مطالعات پیشین نشان داده‌اند که اصلاح ژئولیت‌ها با مایعات یونی می‌تواند موجب افزایش پایداری حرارتی آن‌ها شود [۵۳، ۹۷]. این افزایش پایداری عمدتاً به دلیل تشکیل شبکه‌های یونی پایدار و پرشدن جزئی حفرات ژئولیت توسط مایع یونی است [۹۸]. بنابراین می‌توان انتظار داشت که Na-Y/IL نسبت به Na-Y خالص مقاومت حرارتی بهتری از خود نشان دهد که آن‌ها را برای کاربردهای جداسازی در دماهای بالا مناسب‌تر می‌سازد.

¹ Rigid

² Synergistic effect

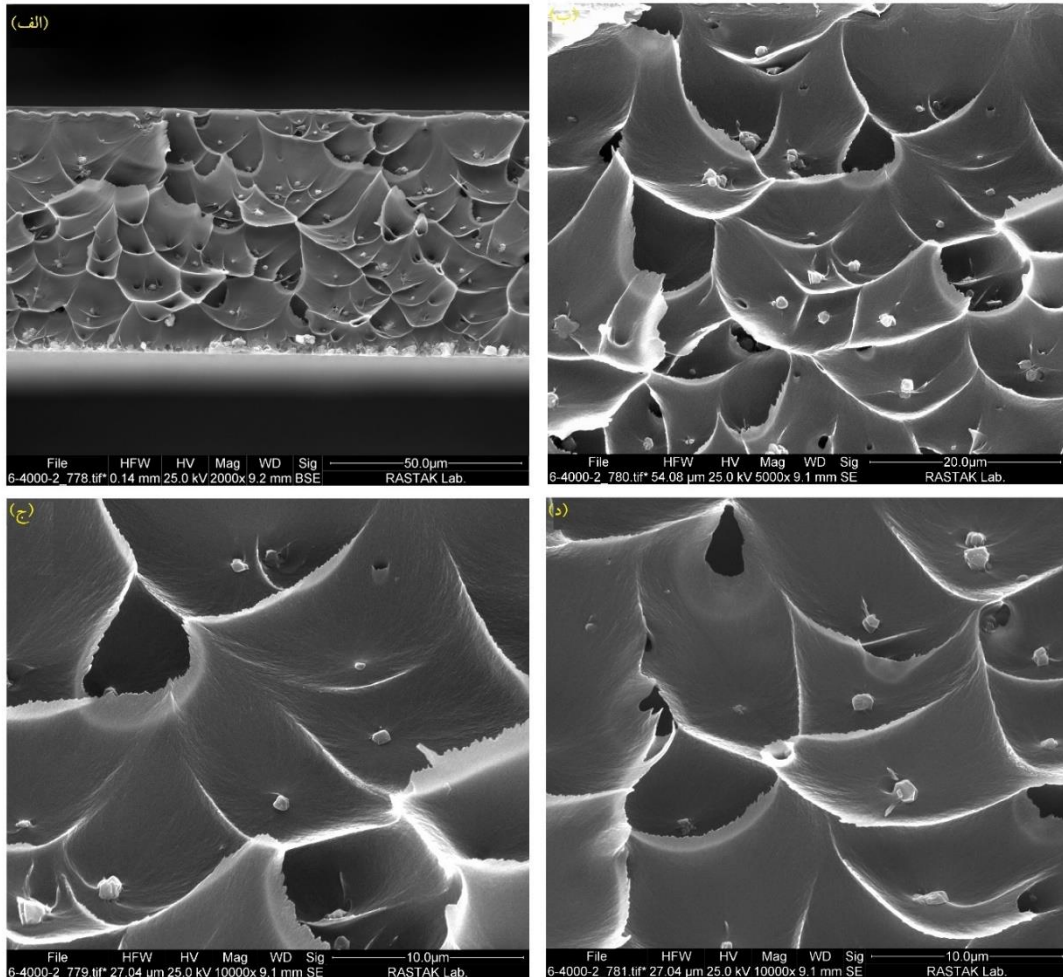


شکل ۷ نمودار TGA/DTG (الف) غشای پلی ایمید 6FDA-Durene، (ب) غشای شبکه آمیخته 6FDA-Durene/Na-Y/IL

۳-۱۲- تصاویر FESEM غشا 6FDA-Durene/Na-Y/IL

تصاویر FESEM سطح مقطع غشای شبکه آمیخته با بارگذاری ۵ درصد وزنی از ذرات Na-Y/IL در شکل شده در شکل ۸ (الف) تا (د) نشان داده شده است. همان طور که می توان استنباط کرد، ذرات به طور یکنواخت در شبکه پلی ایمیدی پراکنده شده اند. تصاویر با بزرگ نمایی بالا هیچ گونه تجمع قابل توجه، نقص های بین فازی، خوشه ها یا تجمع ذرات را نشان نمی دهند. ذرات Na-Y/IL به طور یکنواخت در سراسر شبکه پلی ایمیدی توزیع شده اند که برای دستیابی به ویژگی های یکنواخت در سراسر غشا ضروری است. پراکندگی یکنواخت به طور کلی استحکام مکانیکی، پایداری حرارتی و کارایی جداسازی را با اطمینان از اینکه تمام بخش های غشا به طور مساوی به عملکرد آن کمک می کنند، بهبود می بخشد [۹۹، ۱۰۰]. پیکربندی ذرات Na-Y/IL با ساختار دهانه آتش فشانی شکل که از ویژگی های پلی ایمیدها می باشد، مطابقت دارد [۳۰]. پلی ایمیدها، مانند 6FDA-Durene به

دلیل پایداری حرارتی و استحکام مکانیکی برتر شناخته می‌شوند، که آن‌ها را برای غشاهای با عملکرد بالا مورد استفاده در کاربردهای جداسازی گاز مناسب می‌کند [۷۹، ۸۰]. ادغام ذرات ژئولیت اصلاح شده با مایع یونی در شبکه پلی‌ایمیدی می‌تواند ویژگی‌هایی مانند آب‌دوستی و گزینش‌پذیری گاز را بهبود بخشد که به دلیل شیمی سطح و معماری منحصر به فرد آن‌ها است [۱۰۱، ۱۰۲]. پراکندگی یکنواخت و ویژگی‌های ساختاری متمایز می‌توانند کارایی جداسازی یا تراوایی در کاربردهای استفاده از این غشاها را افزایش دهند. توزیع یکنواخت به حفظ یکپارچگی مکانیکی تحت شرایط عملیاتی مختلف کمک می‌کند [۱۰۳-۱۰۵].

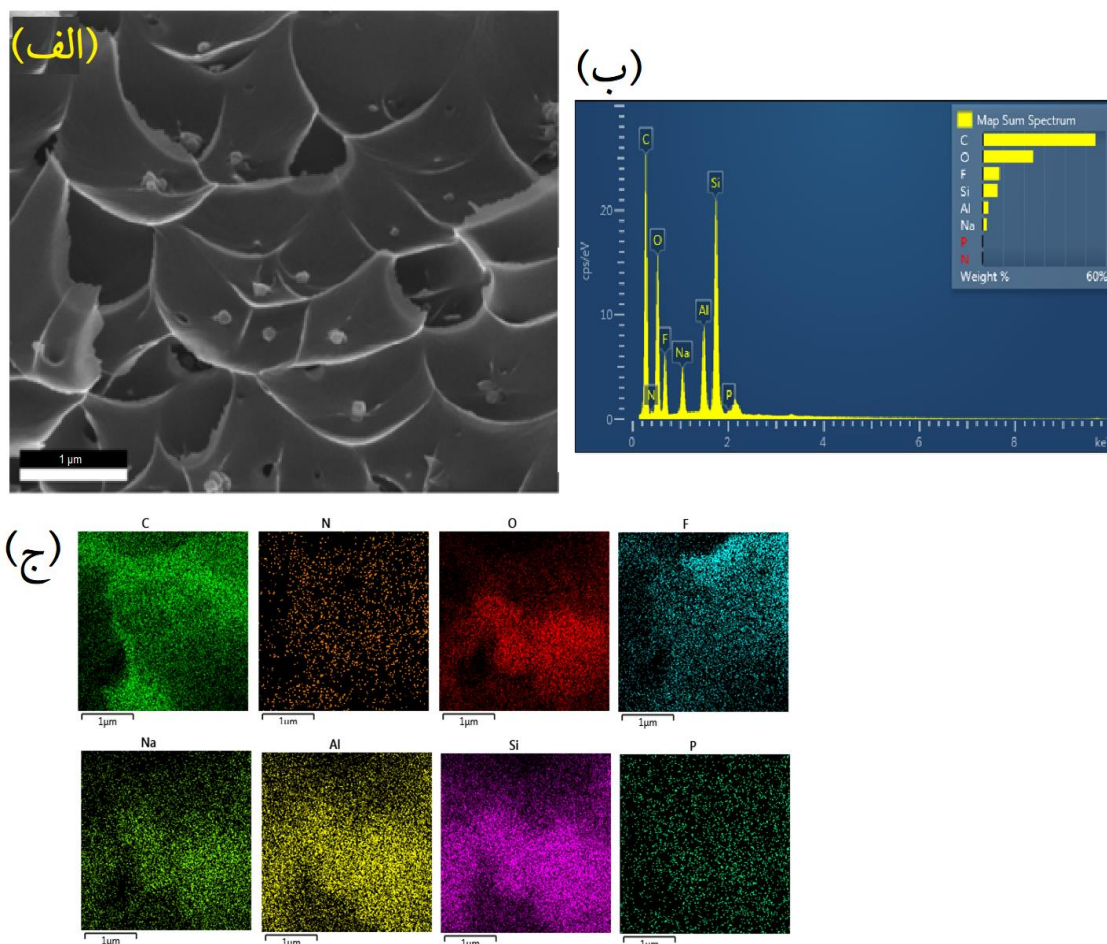


شکل ۸ تصاویر FESEM با وضوح بالا از سطح مقطع غشای شبکه آمیخته 6FDA-Durene با بارگذاری ۵ درصد وزنی ذرات Na-Y/IL با بزرگنمایی (الف) ۲۰۰۰ برابر، (ب) ۵۰۰۰ برابر، (ج و د) ۱۰۰۰۰ برابر

۳-۱۳- نتایج آنالیز EDX غشای 6FDA-Durene/Na-Y/IL

نتایج آنالیز EDX غشای شبکه آمیخته 6FDA-Durene/Na-Y/IL در شکل ۹ ارائه شده است. ریزتصاویر EDX توزیع یکنواخت اتم‌های سیلیکون و آلومینیوم در سراسر غشای شبکه آمیخته را نشان می‌دهند. ذرات Na-Y/IL سازگاری بالایی با شبکه پلیمری نشان می‌دهند، بنابراین هم قابلیت تشکیل غشا و هم پایداری آن را بهبود می‌بخشند [۱۰۶]. نقشه‌برداری EDX توزیع یکنواخت ذرات Na-Y/IL در سراسر غشا را تأیید می‌کند که عامل ضروری برای اطمینان از مسیرهای مؤثر انتقال گاز است [۱۰۷]. همچنین، نقشه‌برداری EDX نشان می‌دهد که با ادغام ژئولیت Na-Y نقص‌های قابل توجهی در ساختار غشای شبکه آمیخته ایجاد نمی‌شود (این نقص‌ها سبب عدم حفظ یکپارچگی مکانیکی ساختار غشا و تضعیف کارایی جداسازی آنها می‌شود) [۱۰۸].

تصاویر FESEM نشان‌دهنده پراکندگی یکنواخت ذرات Na-Y/IL در ماتریس پلی‌ایمید و عدم مشاهده حفرات یا تجمعات مرزی است. این امر احتمال تشکیل حفرات غیراختصاصی^۱ را، که معمولاً در غشاهای شبکه آمیخته مشاهده می‌شود، بسیار کاهش می‌دهد [۱۰۹، ۱۱۰]. به‌علاوه، نقشه‌برداری عنصری EDX نیز توزیع همگن عناصر پرکننده را در سطح مقطع غشا تأیید می‌کند که نشانگر چسبندگی مؤثر بین فاز پلیمری و ذرات پرکننده اصلاح‌شده است.



شکل ۹ تصویر FESEM با وضوح بالا (الف) غشای شبکه آمیخته 6FDA-Durene با بارگذاری ۵ درصد وزنی از ذرات Na-Y/IL با نوار مقیاس ۱ میکرومتر، (ب) نقشه‌برداری عنصری EDX مرتبط از عناصر موجود و (ج) نمودار طیف عنصری مرتبط با آنالیز EDX

۳-۱۴- خواص مکانیکی غشاهای 6FDA-Durene و 6FDA-Durene/Na-Y/IL

مقایسه خواص مکانیکی غشاهای پلی‌ایمیدی خالص و MMM حاوی ۵ درصد وزنی از ذرات پرکننده (Na-Y/IL) برای بررسی چسبندگی^۲ ذرات پرکننده-پلیمر ارزیابی شدند (جدول ۳). ادغام پرکننده‌های زئولیت Na-Y اصلاح‌شده با مایع یونی (Na-Y/IL) در شبکه پلی‌ایمید 6FDA-Durene موجب بهبود خواص مکانیکی می‌شود، به طوری که مدول یانگ از ۱/۷۱ به ۱/۸۳ گیگاپاسکال افزایش یافته، میزان ازدیاد طول در نقطه شکست از ۱۱/۲۲٪ به ۳۳/۸۵٪ ارتقا یافته و استحکام کششی از ۶۳/۰۵ به ۷۷/۰۳ مگاپاسکال بهبود یافته است. این بهبودها ناشی از اثرات هم‌افزاینده^۳ بین چارچوب سخت زئولیتی، اصلاحات پلاستیکی حاصل از

¹ non-selective voids

² adhesion

³ synergistic

مایع یونی، و شبکه ریزمتخلخل پلی‌ایمید است که نشان‌دهنده سازگاری بین‌سطحی بسیار مطلوب بین این اجزا است. ادغام پرکننده‌های Na-Y/IL در شبکه پلی‌ایمید یک سامانه سه‌فازی شامل چارچوب ژئولیتی، اصلاح‌کننده مایع یونی و شبکه پلی‌ایمیدی ایجاد می‌کند. بهبودهای خواص مکانیکی مشاهده شده نشان‌دهنده سازگاری بین‌سطحی بسیار مطلوب بین این فازها است. اصلاح سطح ژئولیت با مایع یونی احتمالاً باعث افزایش چسبندگی به شبکه پلی‌ایمید شده و پیوندهای بین‌فازی قوی‌ای را برای انتقال مؤثر تنش ایجاد می‌کند. چارچوب سخت ژئولیتی Na-Y/IL به‌عنوان فاز تقویت‌کننده عمل کرده و بار مکانیکی را در صورت ادغام مؤثر با شبکه پلی‌ایمید تحمل می‌کند. افزایش ۷٪ مدول یانگ از ۱/۷۱ به ۱/۸۳ گیگاپاسکال، نشان‌دهنده تقویت مؤثر ساختار غشای شبکه آمیخته توسط ذرات پرکننده Na-Y/IL می‌باشد. این بهبود ناشی از چندین مکانیسم هم‌زمان درون ساختار است. چارچوب سخت و بلوری ژئولیت به دلیل ساختار آلومینوسیلیکاتی خود دارای سختی ذاتی بالایی است و در صورت ادغام مؤثر با شبکه پلی‌ایمیدی، سهم مستقیمی در افزایش مدول کشسانی ساختار غشا دارد [۱۱۱]. اصلاح سطح ژئولیت با مایع یونی، این ادغام را تسهیل کرده و با بهبود چسبندگی بین‌سطحی و انتقال تنش بین فازهای آلی و معدنی، کارایی MMM را افزایش می‌دهد [۱۱۲]. تعاملات در مقیاس مولکولی بین مایع یونی و زنجیرهای پلی‌ایمید نیز می‌تواند به افزایش سختی زنجیرها در نواحی بین‌سطحی کمک کند [۱۱۳]. این تعاملات ممکن است موجب محدود شدن حرکت زنجیرهای پلیمری در نزدیکی سطوح ذرات پرکننده شود. توزیع یکنواخت پرکننده‌ها در سراسر غشا نیز تضمین می‌کند که این اثرات تقویت‌کننده به صورت همگن در سراسر ساختار گسترش یابند و در نتیجه، مدول کشسانی کلی سامانه افزایش یابد. بیشترین بهبود مشاهده شده در خواص مکانیکی، افزایش سه برابری ازدیاد طول تا شکست از ۱۱/۲۲٪ به ۳۳/۸۵٪ است که معادل با افزایش ۲۰۲٪ در انعطاف‌پذیری است. این بهبود چشمگیر نشان می‌دهد که پرکننده‌های Na-Y/IL نه تنها انعطاف‌پذیری MMM را حفظ کرده‌اند، بلکه آن را به طور قابل توجهی ارتقا داده‌اند. بخش مایع یونی در این ترکیب نقش اساسی دارد و با عملکردی شبیه به نرم‌کنندگی [۱۱۴]، موجب افزایش تحرک زنجیرهای پلیمری و کاهش نیروهای بین‌مولکولی می‌شود [۱۱۵]. اثر نرم‌کنندگی مایع یونی باعث ایجاد نواحی با حجم آزاد بیشتر در اطراف ذرات ژئولیت می‌شود که در نتیجه، تحرک زنجیری و قابلیت تغییر شکل در برابر تنش افزایش می‌یابد [۱۱۶]. این مکانیسم اثر قابل توجهی دارد چرا که مایع یونی به صورت شیمیایی یا از طریق برهم‌کنش‌های قوی به سطح ژئولیت متصل است [۱۱۷]، و بنابراین، اثر نرم‌کنندگی آن به طور یکنواخت در سراسر غشا توزیع می‌شود، نه اینکه در نواحی محدود و مجزا باقی بماند. نتیجه آن، ایجاد یک ساختار شبکه آمیخته انعطاف‌پذیرتر است که می‌تواند پیش از رسیدن به نقطه شکست، تغییر شکل‌های بسیار بزرگ‌تری را تحمل کند. افزایش استحکام کششی از ۶۳/۰۵ به ۷۷/۰۳ مگاپاسکال (معادل ۲۲٪ نشان‌دهنده ارتقای توانایی غشا در تحمل بیشینه تنش پیش از شکست است. این بهبود از مشارکت مؤثر باربری ذرات سخت ژئولیت و همچنین از سازوکارهای بهبودیافته انتقال تنش ناشی می‌شود. اصلاح سطح ژئولیت با مایع یونی، استحکام پیوند بین پرکننده و شبکه پلی‌ایمید را افزایش داده و اطمینان حاصل می‌کند که تنش اعمال شده به طور مؤثر به فاز ژئولیتی با استحکام بالا منتقل می‌شود [۱۱۸]. توزیع یکنواخت پرکننده‌های Na-Y/IL در ساختار غشا، یک شبکه تقویتی از عناصر باربر ایجاد می‌کند [۱۱۹]. هنگامی که تنش اعمال می‌شود، بار بین چندین ذره پرکننده تقسیم شده و صرفاً بر شبکه پلی‌ایمید متمرکز نمی‌شود. این مکانیزم توزیع تنش از تمرکز تنش در نقاط خاص جلوگیری کرده و از شکست زود هنگام جلوگیری می‌کند، در نتیجه، استحکام کششی کلی MMM افزایش می‌یابد [۱۲۰]. توزیع یکنواخت ذرات پرکننده Na-Y/IL در شبکه پلی‌ایمیدی یک ساختار تقویت شده ایجاد می‌کند که تنش وارد شده را میان ذرات پرکننده متعدد تقسیم می‌کند و از تمرکز تنش جلوگیری می‌کند [۱۲۱]. بهبود هم‌زمان هر سه خواص مکانیکی نشان می‌دهد این مقدار بارگذاری، تعادل مناسبی بین تقویت مکانیکی و تداوم شبکه پلی‌ایمیدی ایجاد می‌کند [۱۲۲]. اصلاح سطح با مایع یونی از یکپارچگی فازها حمایت کرده و از ایجاد نواحی ضعیف جلوگیری می‌کند.

جدول ۳ ویژگی‌های مکانیکی غشای شبکه آمیخته حاوی ۵ درصد وزنی ذره Na-Y/IL در مقایسه با غشای خالص پلی‌ایمیدی

مدول یانگ (گیگاپاسکال)	ازدیاد طول در نقطه شکست ^۲ (%)	استحکام کششی ^۱ (مگاپاسکال)	غشا
۱/۷۱	۱۱/۲۲	۶۳/۰۵	6FDA-Durene [۲۵, ۲۲]
۱/۸۳	۳۳/۸۵	۷۷/۰۳	6FDA-Durene/5 wt.% Na-Y/IL

۳-۱۵- نتایج تراوایی گاز

۳-۱۵-۱- اثر محتوای ذرات پرکننده

نتایج تراوایی گاز غشای پلی‌ایمیدی خالص 6FDA-Durene و غشاهای شبکه آمیخته 6FDA-Durene/Na-Y/IL در بارگذاری‌های مختلف ذرات پرکننده برای گازهای CO₂، N₂ و CH₄ در شکل ۱۰ (الف) و (ب) نشان داده شده است. ارزیابی‌ها تحت شرایط تنظیم شده (فشار ۲ bar و دمای ۲۵ °C) انجام می‌شوند تا ثبات نتایج تضمین شود. تحت این شرایط، نتایج عملکرد مانند تراوایی (بارر) و گزینش‌پذیری (-) به دقت ارزیابی می‌شوند. پلی‌ایمید 6FDA-Durene پلیمری با عملکرد بالا است که دارای پایداری حرارتی عالی، استحکام مکانیکی و قابلیت جداسازی گاز است. ساختار سفت و سخت و کسر حجم آزاد بالای آن، این پلیمر را برای جداسازی گاز مفید می‌کند. غشای پلی‌ایمیدی خالص 6FDA-Durene بالاترین تراوایی را نسبت به گاز CO₂ در میان گازهای مورد بررسی نشان می‌دهد، در حالی که تراوایی آن برای گازهای N₂ و CH₄ به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر است. این رفتار منجر به گزینش‌پذیری مطلوب برای CO₂ نسبت به گازهای یادشده می‌گردد. بر اساس نتایج گزارش شده، تراوایی CO₂ می‌تواند به حدود ۵۰۰ بارر برسد و گزینش‌پذیری آن برای CO₂/N₂ در محدوده‌ای بین ۱۰ تا بیش از ۱۹ [۱۲۳]، و برای CO₂/CH₄ در بازه‌ای بین ۱۵ تا بیش از ۳۰ [۱۲۴, ۷۸]، قرار دارد که نشان‌دهنده عملکرد جداسازی مؤثر این غشا در شرایط مختلف عملیاتی است. نفوذ گاز در غشاهای پلیمری خالص عمدتاً از طریق مکانیسم حل‌شدن-نفوذ رخ می‌دهد. نفوذ ترجیحی CO₂ در مقایسه با N₂ و CH₄ را می‌توان به اندازه مولکولی کوچک‌تر و حلالیت بیشتر CO₂ درون شبکه پلیمری نسبت به N₂ و CH₄ نسبت داد [۱۲۵]. تراوایی و گزینش‌پذیری برای جفت گازها، به ویژه CO₂/N₂ و CO₂/CH₄، کارایی غشا را تعیین می‌کند. تراوایی 6FDA-Durene برای CO₂ به طور قابل توجهی بیشتر از N₂ و CH₄ می‌باشد که آن را به گزینه‌ای عالی برای کاربردهای جمع‌آوری CO₂ تبدیل می‌کند. این مقادیر نشان‌دهنده تمایل قوی برای جذب CO₂ است که برای فرآیندهای تصفیه گاز طبیعی و جذب کربن ضروری است [۱۲۶]. این پلیمر با اجازه دادن به نفوذپذیری ترجیحی CO₂ نسبت به N₂ و CH₄، گزینش‌پذیری بالایی را نشان می‌دهد [۶]. غشاهای شامل شبکه پلی‌ایمیدی 6FDA-Durene همراه با پرکننده‌های ژئولیت Na-Y اصلاح شده با مایع یونی [OMIM][PF₆]، برای بهبود کارایی جداسازی گاز طراحی شده‌اند. ادغام پرکننده‌های ژئولیتی با هدف افزایش تراوایی در حالی که گزینش‌پذیری حفظ می‌شود، انجام می‌شود، که به دلیل سطح گسترده و ابعاد قابل تنظیم حفره‌های آنها است. معمولاً غشای شبکه آمیخته با استفاده از روش ریخته‌گری محلول ساخته می‌شوند که امکان توزیع یکنواخت پرکننده درون شبکه پلیمری را فراهم می‌کند [۱۲۷]. ادغام ژئولیت Na-Y در شبکه 6FDA-Durene به طور قابل توجهی تراوایی CO₂ را افزایش می‌دهد در حالی که گزینش‌پذیری را نسبت به غشاهای خالص حفظ یا حتی بهبود می‌بخشد. بارگذاری بهینه پرکننده Na-Y/IL (۵ درصد وزنی) سبب می‌شود تراوایی و گزینش‌پذیری به حداکثر مقدار خود برسند. ژئولیت Na-Y نوعی از FAU است که دارای سطح گسترده و معماری حفره‌ای متمایز است [۱۲۸]، در نتیجه برای کاربردهای جداسازی گاز مناسب است. ادغام ژئولیت Na-Y در شبکه پلیمری، تراوایی و گزینش‌پذیری را به دلیل خواص غربال مولکولی آن بهبود می‌بخشد [۱۲۹]. ذرات ژئولیتی کانال‌های اضافی برای انتقال گاز ایجاد می‌کنند، بنابراین کارایی کلی غشا را بهبود می‌بخشد [۱۳۰]. ترکیب ژئولیت و پلیمر می‌تواند پایداری مکانیکی را افزایش داده و از دست دادن تراوایی را کاهش دهد [۱۳۱]. اصلاح ژئولیت Na-Y با استفاده از مایع یونی یا عوامل شیمیایی دیگر می‌تواند سازگاری آن با شبکه پلی‌ایمیدی را بهبود بخشد. استفاده از مایع یونی [OMIM][PF₆]

¹ Tensile strength

² Elongation at break

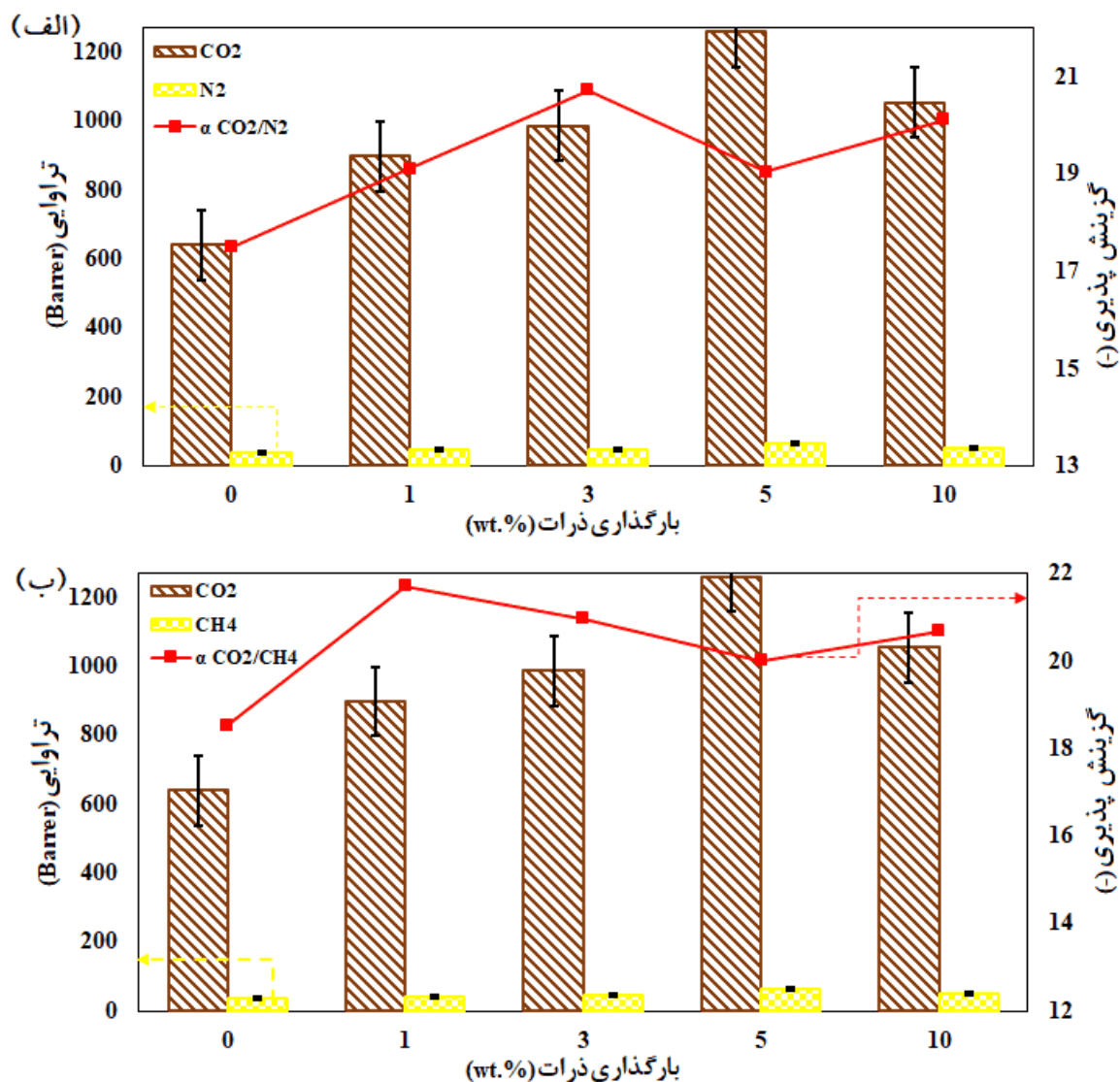
می‌تواند ویژگی‌های سطحی ژئولیت را تغییر دهد که پراکندگی آن درون شبکه پلیمری را بهبود می‌بخشد [۱۳۲]. نتایج آنالیزهای FESEM و EDX نشان دادند که Na-Y/IL بدون تجمع حتی در غلظت‌های بالا درون شبکه پلی‌ایمیدی 6FDA-Durene ادغام شده است. مایع یونی ممکن است پراکندگی Na-Y در پلیمرها را با افزایش سازگاری بین پرکننده معدنی و شبکه پلیمری بهبود بخشد [۱۳۳]. سازگاری و پراکندگی پرکننده برای حفظ یکپارچگی و عملکرد غشا در طول نفوذ گاز حیاتی است [۱۳۴]. افزودن مایع یونی تراوایی و گزینش‌پذیری را بهبود می‌بخشد. غشای شبکه آمیخته حاوی ذرات پرکننده اصلاح‌شده با مایع یونی ممکن است جذب CO₂ را به دلیل افزایش حجم آزاد و برهم‌کنش گاز-غشا افزایش دهد [۷۶].

گزینش‌پذیری غشای شبکه آمیخته می‌تواند فراتر از غشای پلی‌ایمیدی خالص باشد. گزینش‌پذیری برای CO₂/N₂ می‌تواند از ۳۰ فراتر رود، در حالی که برای CO₂/CH₄ می‌تواند از ۴۰ بیشتر شود، که بستگی به بارگذاری ذرات پرکننده ژئولیتی و حضور مایع یونی دارد [۱۳۵، ۱۳۶]. استفاده از مایع یونی [OMIM][PF₆] به طور قابل توجهی حلالیت CO₂ در غشا را افزایش می‌دهد، بنابراین تراوایی را بدون کاهش گزینش‌پذیری بهبود می‌بخشد. استفاده از پرکننده‌های ژئولیتی معمولاً نفوذپذیری غشا را برای CO₂ افزایش می‌دهد که به دلیل میل ترکیبی^۱ زیاد ژئولیت به CO₂ است. مقدار تراوایی CO₂ در غشا شبکه آمیخته می‌تواند از ۴۰۰ بارر فراتر رود، در حالی که تراوایی N₂ کم باقی می‌ماند، بنابراین گزینش‌پذیری کلی را افزایش می‌دهد [۱۳۵]. ادغام ذرات پرکننده در غشای شبکه آمیخته برای کارایی جداسازی گاز آنها مهم می‌باشد. معمولاً بارگذاری بالاتر ذرات پرکننده تراوایی CO₂ را با ارائه مسیرهای اضافی برای انتقال گاز بهبود می‌بخشد. با این حال، بارگذاری بیش از حد ممکن است منجر به تجمع یا جدایی فاز شود که بر یکپارچگی و عملکرد غشا تأثیر منفی می‌گذارد [۱۳۷]. کاهش گزینش‌پذیری با افزایش بارگذاری Na-Y/IL (فراتر از بارگذاری بهینه ۵ درصد وزنی) ممکن است به چندین عامل نسبت داده شود. با افزایش بارگذاری پرکننده، تمایل به تجمع پرکننده‌ها وجود دارد. تجمع‌ها ممکن است منجر به ایجاد حفره‌ها یا نقص‌های بزرگ‌تر در ساختار غشا شوند که کانال‌های دور زدن ایجاد می‌کنند و به مولکول‌های گاز اجازه می‌دهند با مقاومت کمتری نفوذ کنند. این امر توانایی جداسازی مؤثر غشا را کاهش می‌دهد و منجر به کاهش گزینش‌پذیری برای CO₂ نسبت به N₂ و CH₄ می‌شود [۱۳۸]. محتوای پرکننده اغلب منجر به افزایش تراوایی به دلیل افزایش مسیرهای انتقال گاز می‌شود. ادغام بارگذاری بسیار بالای پرکننده، به عنوان مثال ۱۰ درصد وزنی، ممکن است فشردگی زنجیرهای پلیمر درون شبکه غشا را مختل کند. این اختلال بر مسیرهای نفوذ تأثیر می‌گذارد و ممکن است منجر به ساختار کمتر منظمی شود که گزینش‌پذیری برای گازهای خاص را کاهش می‌دهد [۱۳۹]. از طرف دیگر، افزودن مایع‌های یونی مانند [OMIM][PF₆] ممکن است نحوه برهم‌کنش گازها با شبکه غشا را تغییر دهد که انتقال گاز را تسهیل می‌کند اما گزینش‌پذیری را کاهش می‌دهد. تعادل بین تراوایی و گزینش‌پذیری ضروری است؛ در حالی که مایع‌های یونی عموماً حلالیت گاز را افزایش می‌دهند، ممکن است نفوذ رقابتی را نیز تسهیل کنند، بنابراین گزینش‌پذیری را کاهش می‌دهند [۱۴۰]. در نتیجه، مشاهده می‌شود که اگرچه افزودن مقادیر اولیه پرکننده‌ها ممکن است تراوایی و گزینش‌پذیری را افزایش دهد، بارگذاری بیش از حد اغلب منجر به کاهش عملکرد به دلیل نقص‌های ساختاری و مسیرهای انتقال تغییر یافته می‌شود، همان‌طور که در چندین مطالعه ذکر شده است [۱۴۱].

درک ارتباط بین بارگذاری ذرات پرکننده، اندازه ذرات، برهم‌کنش پلیمر-پرکننده و شرایط عملیاتی برای بهبود عملکرد غشا ضروری است [۱۴۲]. بارگذاری‌های بالاتر پرکننده می‌توانند تراوایی گاز را با ایجاد مسیرهای نفوذ اضافی برای نفوذکننده‌ها بهبود بخشند [۱۴۳]. بارگذاری بیش از حد پرکننده ممکن است گزینش‌پذیری را به دلیل ایجاد نقص در سطح مشترک پلیمر-پرکننده کاهش دهد. پرکننده‌های نانومتری نسبت به پرکننده‌های میکرومتری معمولاً پراکندگی بهتری درون شبکه پلیمری ارائه می‌دهند. این پراکندگی بهبود یافته حفره‌های غیرانتخابی را به حداقل می‌رساند، بنابراین تراوایی و گزینش‌پذیری کلی غشا را بهبود می‌بخشد [۱۴۴]. ذرات بزرگ‌تر ممکن است تراوایی گاز را با محدود کردن سطح موجود برای برهم‌کنش گاز کاهش دهند، بنابراین انتقال گاز از طریق غشا را مختل کنند [۱۴۵]. از طرف دیگر، ذرات کوچک‌تر سطح تماس بیشتری با پلیمر دارند، بنابراین تماس و عملکرد را بهبود می‌بخشند [۱۴۵]. افزودن پرکننده‌ها می‌تواند شکل‌شناسی فاز پلیمری را تغییر دهد که بر تراوایی و گزینش‌پذیری آن تأثیر می‌گذارد. انواع مختلف پرکننده‌ها (صفر، یک، دو و سه بعدی) می‌توانند اثرات منحصر به فردی بر عملکرد

¹ Affinity

غشا داشته باشند که به ویژگی‌های ساختاری متمایز آنها بستگی دارد [۱۴۶].

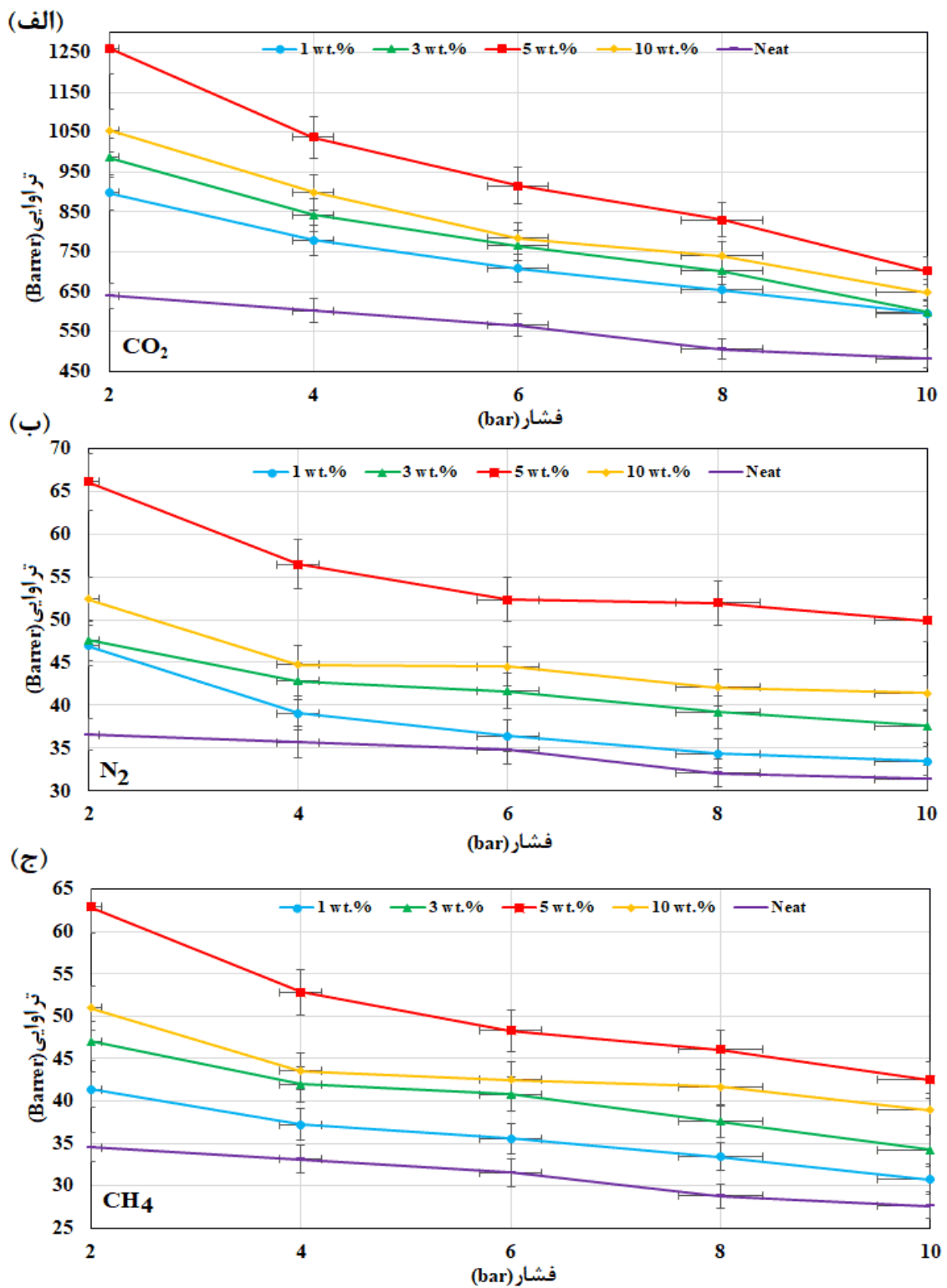


شکل ۱۰ عملکرد جداسازی گاز خالص برای غشای پلی‌ایمیدی خالص 6FDA-Durene به همراه غشاهای شبکه آمیخته 6FDA-durene/Na-Y/IL با بارگذاری‌های مختلف ذرات پرکننده برای (الف) CO₂/N₂ و (ب) CO₂/CH₄ در دمای ۲۵ °C و فشار ۲ bar

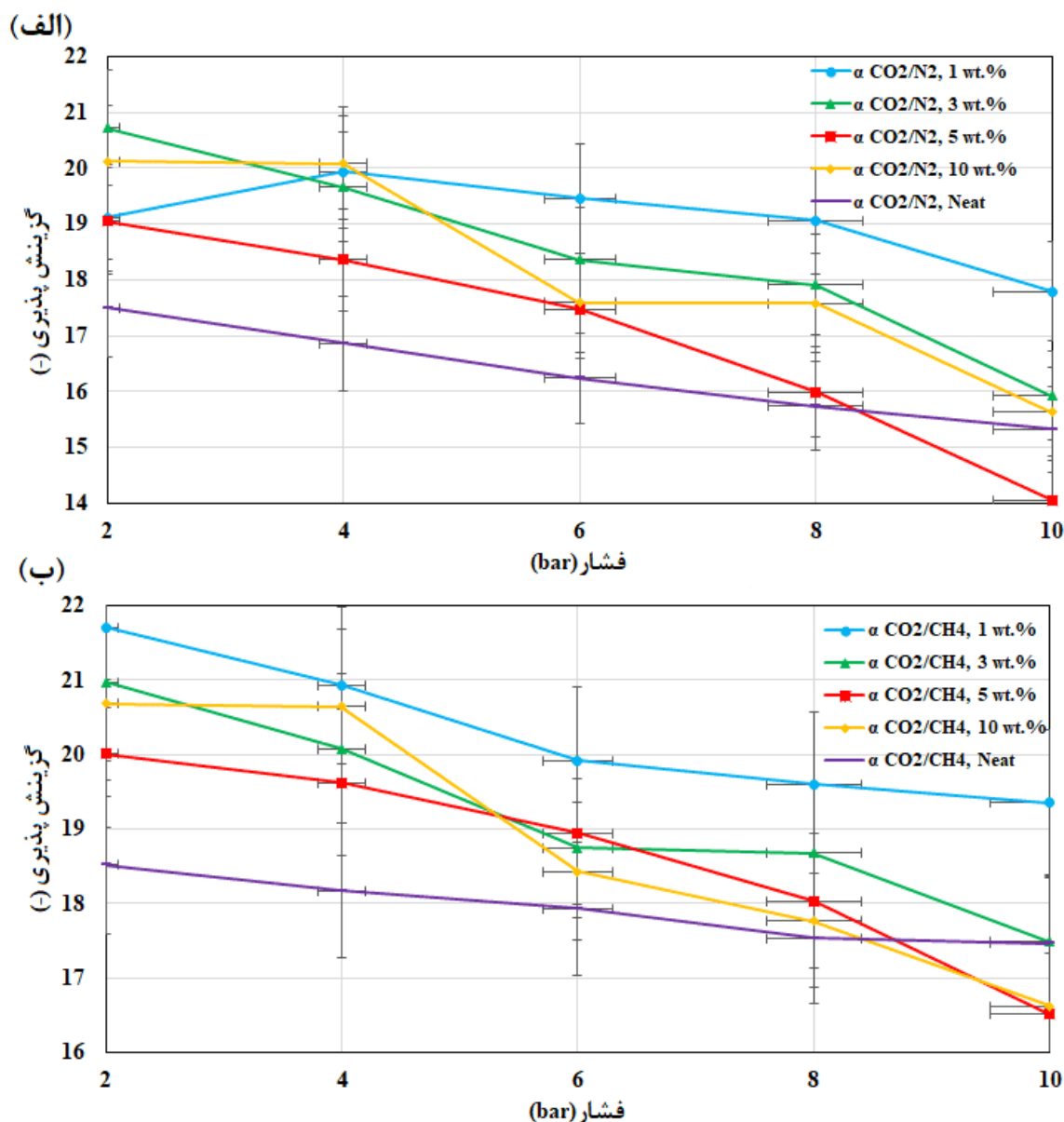
۳-۱۵-۲- اثر شرایط عملیاتی

شکل‌های ۱۱ و ۱۲ تأثیر تغییرات فشار خوراک بر تراوایی و گزینش‌پذیری گازهای خالص CO₂، N₂ و CH₄ را در بارگذاری‌های مختلف پرکننده Na-Y/IL نشان می‌دهند. تراوایی ممکن است تحت تأثیر چندین عامل از جمله نوع و میزان بارگذاری ذرات پرکننده استفاده‌شده، ویژگی‌های شبکه پلیمری و شرایط عملیاتی، مانند فشار، قرار گیرد [۱۴۷]. تراوایی و گزینش‌پذیری گازهای خالص (CO₂، N₂ و CH₄) با افزایش فشار هم در غشای پلی‌ایمیدی خالص 6FDA-Durene و هم در غشای شبکه آمیخته با بارگذاری‌های مختلف ذرات پرکننده Na-Y/IL کاهش می‌یابد. فشار خوراک به طور قابل توجهی بر عملکرد جداسازی گاز تأثیر می‌گذارد. فشارهای بالا معمولاً نیروی محرکه برای نفوذ را افزایش می‌دهند، که منجر به افزایش نرخ تراوایی می‌شود [۱۴۸]. با این حال، تأثیر فشار بر گزینش‌پذیری می‌تواند پیچیده باشد؛ در حالی که نفوذپذیری ممکن است افزایش یابد، گزینش‌پذیری

ممکن است کاهش یابد چرا که غشا می تواند با گاز اشباع شود [۱۴۹]. این امر همچنین می تواند منجر به اثرات پلاستیسیته شود، به ویژه در مورد خوراک غنی از CO₂، که ممکن است به مرور زمان گزینش پذیری را کاهش دهد، زیرا غشا به طور فزاینده ای برای مولکول های بزرگ تر مانند CH₄ نفوذپذیرتر می شود [۱۴۲].



شکل ۱۱ تغییرات تراوایی با فشار خوراک برای غشای پلی ایمیدی 6FDA-Durene و غشا شبکه آمیخته 6FDA-durene/Na-Y/IL برای گازهای CO₂، N₂ و CH₄ در بارگذاری های مختلف پرکننده در دمای ۲۵ °C



شکل ۱۲ تغییرات گزینش پذیری با فشار خوراک برای غشای پلی‌ایمیدی 6FDA-Durene و غشاهای شبکه آمیخته 6FDA-durene/Na- برای گازهای CO₂، N₂ و CH₄ در بارگذاری‌های مختلف پرکننده در دمای ۲۵ °C.

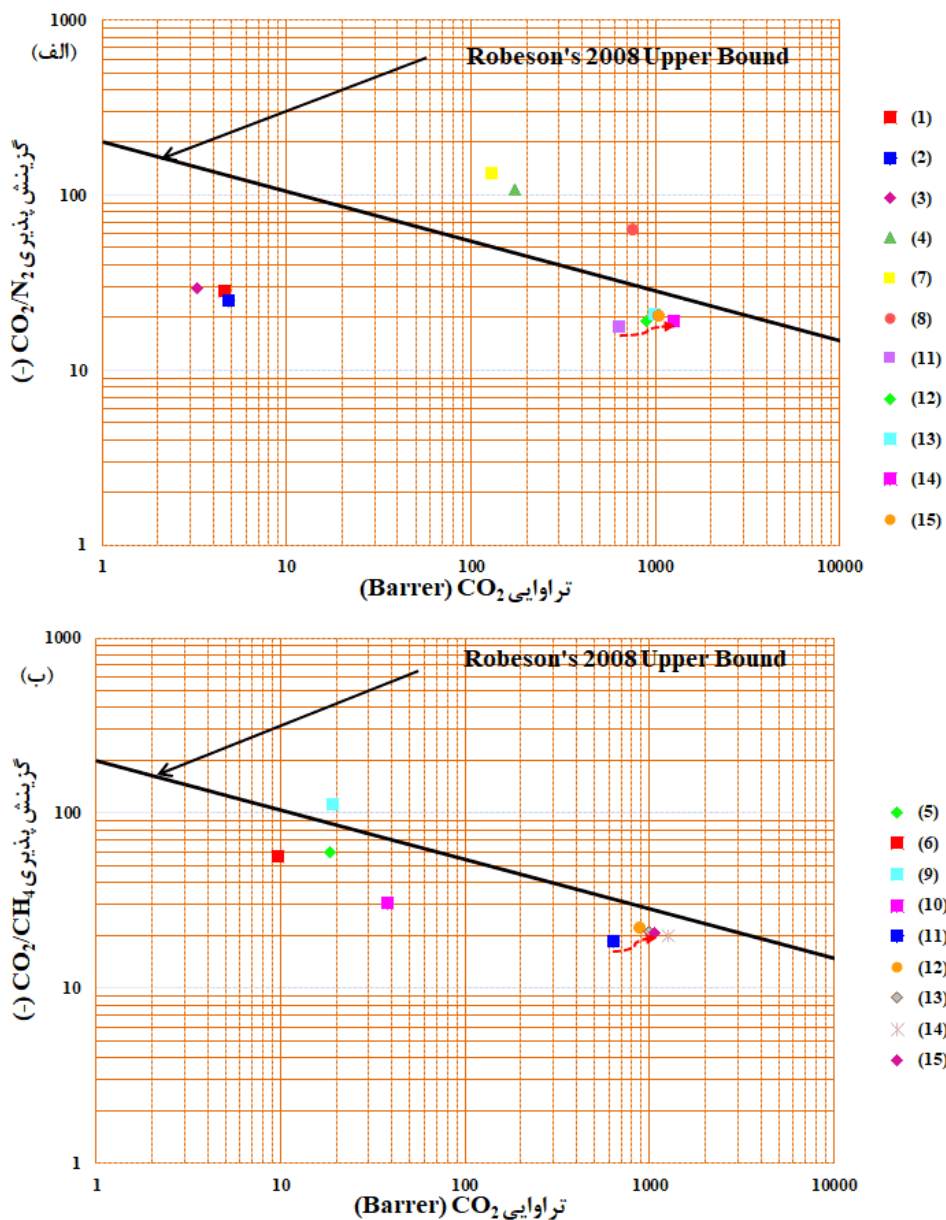
جدول ۴ به منظور تجمیع داده‌های عملکرد گازی مربوط به غشاهای شبکه آمیخته در یک نمای کلی ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش درصد وزنی پرکننده Na-Y/IL منجر به افزایش تراوایی گاز CO₂ شده است که در غشای دارای ۵ درصد وزنی، این مقدار به بیشینه خود یعنی ۱۲۵۹/۳۲ بارر می‌رسد. در عین حال، گزینش‌پذیری گاز CO₂ نسبت به گازهای CH₄ و N₂ نیز با افزایش درصد پرکننده افزایش یافته و در نمونه‌های دارای ۱ تا ۵ درصد وزنی، به ترتیب تا ۲۱/۷۱ و ۲۰/۷۲ افزایش یافته است. ضریب نفوذ (D) در همه نمونه‌ها در محدوده علمی مورد انتظار (حدود ۱۰^{-۸} cm²/s) و ضریب حلالیت (S) در محدوده (۱۰^{-۵} cm³(STP)/cm³.atm) قرار گرفته‌اند [۱۵۰]. این نتایج نشان‌دهنده عملکرد مناسب غشاهای ترکیبی در فرآیند جداسازی گازها هستند.

جدول ۴ پارامترهای انتقال گاز در غشاهای شبکه آمیخته با درصد وزنی متفاوت ذرات پرکننده Na-Y/IL

درصد وزنی Na-Y/IL	تراوایی CO ₂ (Barrer)	گزینش پذیری CO ₂ /CH ₄	گزینش پذیری CO ₂ /N ₂	ضریب نفوذ D (cm ² /s)	ضریب حلالیت S (cm ³ (STP)/cm ³ ·atm)
۰	۶۴۰/۰۷	۱۸/۵۲	۱۷/۵۰	۲/۳۰×۱۰ ^{-۸}	۲/۷۸×۱۰ ^{-۵}
۱	۸۹۷/۸۰	۲۱/۷۱	۱۹/۱۱	۲/۵۰×۱۰ ^{-۸}	۳/۵۹×۱۰ ^{-۵}
۳	۹۸۶/۵۷	۲۰/۹۷	۲۰/۷۲	۲/۴۸×۱۰ ^{-۸}	۳/۹۸×۱۰ ^{-۵}
۵	۱۲۵۹/۳۲	۲۰/۰۱	۱۹/۰۵	۲/۴۶×۱۰ ^{-۸}	۵/۱۲×۱۰ ^{-۵}
۱۰	۱۰۵۴/۱۸	۲۰/۶۹	۲۰/۱۲	۲/۴۴×۱۰ ^{-۸}	۴/۳۲×۱۰ ^{-۵}

۳-۱۶- مقایسه عملکرد غشاهای 6FDA-Durene/Na-Y/IL

حد بالای نمودار رابسون ۲۰۰۸ نشان دهنده تعادل بین تراوایی و گزینش پذیری است که غشاهای پلیمری با آن مواجه هستند [۱۲۶]. اگرچه برخی از غشاهای شبکه آمیخته عملکردی نزدیک به این مرزها نشان داده‌اند، هنوز پتانسیل برای کاربردهای عملی وجود دارد، که نیاز به تحقیقات بیشتر برای بهبود فرمولاسیون‌هایی دارد که بتوانند به طور قابل اعتماد به این حد بالای نمودار برسند یا از آن‌ها فراتر روند، بدون اینکه یکپارچگی مکانیکی یا پایداری عملیاتی را به خطر بیندازند [۱۵۱، ۱۵۲]. برای جداسازی‌های گازی CO₂/CH₄ و CO₂/N₂، نمودار رابسون می‌تواند برای ارزیابی عملکرد غشاها استفاده شود (شکل ۱۳ الف) و (ب)). تحقیقات قبلی در جدول ۵ خلاصه شده است. نفوذپذیری CO₂ به طور قابل توجهی با افزودن Na-Y اصلاح شده با مایع یونی به شبکه غشا 6FDA-Durene افزایش می‌یابد. در مقایسه با غشاهای خالص، غشای شبکه آمیخته اصلاح شده تراوایی و گزینش پذیری CO₂ را بهبود می‌بخشد. معیارهای گزینش پذیری این غشاهای شبکه آمیخته به حد بالای نمودار رابسون نزدیک می‌شوند که نشان دهنده قابلیت پیشرفته در جداسازی CO₂ از CH₄ است. در جداسازی‌های CO₂/N₂، غشای شبکه آمیخته تراوایی و گزینش پذیری را افزایش می‌دهند. ذرات Na-Y اصلاح شده با مایع یونی ساختار غشا را تغییر می‌دهد که در نهایت منجر به افزایش تراوایی و گزینش پذیری می‌شود.



شکل ۱۳ مقایسه رفتار تراوایی و گزینه پذیرنده غشاهای شبکه آمیخته تهیه شده در مطالعه حاضر در مقایسه با نمودار رابسون برای (الف) CO₂/N₂ و (ب) CO₂/CH₄. بردار نشان داده شده در شکل، انتقال از تراوایی و گزینه پذیرنده غشای پلی‌ایمیدی خالص به غشای شبکه آمیخته بهینه شناسایی شده در این تحقیق را نشان می‌دهد. اعداد راهنما در جدول ۵ به تفصیل آمده‌اند

جدول ۵ تحلیل مقایسه‌ای غشاهای شبکه آمیخته توسعه یافته در این تحقیق با غشاهای شبکه آمیخته دیگر مبتنی بر زئولیت Na-Y ارائه شده در کارهای مشابه قبلی

منبع	دما و فشار آزمایش تراوایی	گزینش پذیری CO ₂ /N ₂	گزینش پذیری CO ₂ /CH ₄	اندازه ذره پرکننده	بارگذاری بهینه ذره پرکننده (درصد وزنی)	تراوایی CO ₂ (بار)	ذره پرکننده	پلیمر	ردیف
[۳۱]	۲۵ درجه سانتی گراد، ۲ بار	۲۸/۱۲	-	۱/۷۴ میکرومتر	۲۰	۴/۶۳	زئولیت سدیم- Y پیوند دار شده با APDEMS ^۱	سلولز استات ^۱	۱
[۳۲]	۲۵ درجه سانتی گراد، ۴ بار	۲۵/۰	-	۱/۲۲ میکرومتر	۲۰	۴/۸۷	زئولیت سدیم- Y	سلولز استات	۲
[۱۵۳]	۲۵ درجه سانتی گراد، ۴ بار	۲۹/۲	-	۱/۲۲ میکرومتر	۱۵	۳/۲۸	زئولیت سدیم - Y تبادل یون شده با Co(II)	سلولز استات	۳
[۱۰۲]	۳۰ درجه سانتی گراد، ۰/۱۵ مگاپاسکال	-	۱۰۷۴/۹	-	۴۰	۱۷۲/۶	زئولیت سدیم- Y / پلی اتیلن گلیکول ^۲	پلی اتر بلاک آمید ^۲	۴
[۱۵۴]	۳۵ درجه سانتی گراد، ۲ بار	-	۶۰/۱	۱/۲۲ میکرومتر	۱۵	۱۸/۶۲	زئولیت سدیم - Y تبادل یون شده با Ag ⁺	ماتریمید ^۵ ۵۲۱۸	۵
[۱۵۵]	۳۵ درجه سانتی گراد، ۲ بار	-	۵۷/۱	۱/۷۴ میکرومتر	۱۵	۹/۷۰	زئولیت سدیم- Y پیوند دار شده با APDEMS	ماتریمید ^۵ ۵۲۱۸	۶
[۱۵۶]	۳۰ درجه سانتی گراد، ۰/۲ مگاپاسکال	۱۳۰/۸	-	۱/۷۲ میکرومتر	۱۵	۱۳۱/۸	زئولیت سدیم- Y	پلی اتر بلاک آمید	۷
[۱۵۷]	۲۵ درجه سانتی گراد، ۱ بار	۶۳/۰	-	۴۰۰ نانومتر	۲۰	۷۶۵	زئولیت سدیم- Y	sulfonated poly (ether ketone)	۸
[۱۵۸]	۳۵ درجه سانتی گراد، ۲ بار	-	۱۱۱/۷	۱ میکرومتر	۱۵	۱۸/۹۶	زئولیت سدیم- Y با لیگاند کبالت ^۶	ماتریمید ^۵ ۵۲۱۸	۹
[۱۵۹]	۳۰ درجه سانتی گراد، ۱ بار	-	۳۰/۷	۵۰۶ نانومتر	۵	۳۸/۲	زئولیت سدیم- Y پیوند دار شده با APDEMS	پلی اتر بلاک آمید	۱۰
		۱۷/۵۰	۱۸/۵۲	-	-	۶۴۰/۰۷	-		۱۱
		۲۱/۷۱	۱۹/۱۱		۱	۸۹۷/۸۰			۱۲
این مطالعه	۲۵ درجه سانتی گراد، ۲ بار	۲۰/۹۷	۲۰/۷۰	۱/۰۷ میکرومتر	۳	۹۸۶/۵۷	زئولیت سدیم- Y اصلاح شده با مایع یونی [OMIM][PF ₆]	6FDA-Durene	۱۳
		۲۰/۰۱	۱۹/۰۵		۵	۱۲۵۹/۳۲			۱۴
		۲۰/۶۹	۲۰/۱۲		۱۰	۱۰۵۴/۱۸			۱۵

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه عملکرد جداسازی گاز غشاهای شبکه آمیخته ساخته شده 6FDA-Durene/Na-Y/IL برای جداسازی گازهای خالص CO₂، CH₄ و N₂ بررسی شد. تراوایی گاز خالص غشاهای شبکه آمیخته با بارگذاری‌های مختلف از ذرات پرکننده (۰-۱۰ درصد وزنی) در دمای °C ۲۵ و فشار ۲-۱۰ bar بررسی شد و گزینش‌پذیری CO₂/CH₄ و CO₂/N₂ محاسبه شد. یافته‌ها نشان داد که استفاده از Na-Y اصلاح شده با مایع یونی [OMIM][PF₆] به عنوان پرکننده منجر به بهبود قابل توجهی در تراوایی CO₂ می‌شود. در غشای شبکه آمیخته حاوی ۵ درصد وزنی از ذره Na-Y/IL، تراوایی CO₂ به ۱۲۵۹/۳۲ بارر افزایش یافت که حدود

¹ Cellulose Acetate

² 3-aminopropyl(diethoxy)methylsilane

³ PEBAX

⁴ Poly(ethylene glycol)/

⁵ Matrimid[®]5218

⁶ Co-ligand

۹۸ درصد افزایش نسبت به تراوایی غشای پلی‌ایمیدی خالص 6FDA-Durene، یعنی ۶۴۰ بار، را نشان می‌دهد. همچنین مقادیر گزینش پذیری CO_2/CH_4 از ۱۸/۵۲ به ۲۰/۰۱ و گزینش‌پذیری CO_2/N_2 از ۱۷/۵۰ به ۱۹/۰۵ در این غشا نسبت به غشای پلی‌ایمیدی خالص 6FDA-Durene افزایش نشان داد. نتایج تراوایی گاز نشان دادند که تراوایی و گزینش‌پذیری گاز به طور قابل توجهی تحت تأثیر بارگذاری ذرات پرکننده و فشار خوراک قرار دارند. افزایش فشار خوراک تراوایی و گزینش‌پذیری CO_2 را بهبود بخشید. با این حال، به دلیل تشکیل نقص در سطح مشترک پلیمر-پرکننده یا تجمع ذرات پرکننده، گزینش‌پذیری را کاهش داد. بارگذاری بهینه ذرات پرکننده گزینش‌پذیری گاز را بهبود می‌بخشد؛ در حالی که، مقادیر بیش از حد ذرات پرکننده منجر به نقص‌های ساختاری می‌شود.

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که غشاهای شبکه آمیخته حاوی ژئولیت Na-Y اصلاح‌شده با مایع یونی پتانسیل بالایی برای کاربرد در فرایندهای صنعتی تصفیه گاز به‌ویژه جداسازی CO_2 دارند. در مطالعات آتی، بررسی مقیاس‌پذیری فرایند ساخت این غشاها و پایداری عملکرد آن‌ها در شرایط عملیاتی واقعی (شامل مخلوط گازها) توصیه می‌شود. همچنین، استفاده از ساختار با ذرات پرکننده دوگانه^۱ یا اختلاط با پلیمرهای پیشرفته دیگر می‌تواند به تنظیم دقیق‌تر تراوایی و گزینش‌پذیری برای جداسازی‌های خاص کمک کند.

۵- فهرست نمادها

عنوان	علامت اختصاری
۴'۴-(هگزافلئوروایزوپروپیلیدن) دیفتالیک انیدرید	6FDA
دی‌اکسید کربن	CO_2
متان	CH_4
بعد، ضریب نفوذ	D
پراکندگی نور دینامیکی	DLS
گرماسنجی روبشی تفاضلی	DSC
گرماوزن‌سنجی مشتق‌شده	DTG
۲'۳'۵'۶-تترامتیل-۱'۴-فنیل دی‌آمین	Durene
طیف‌سنجی پراکندگی انرژی اشعه ایکس	EDX
نظریه محیط مؤثر	EMT
میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی	FESEM
کسر حجم آزاد	FFV
طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه	FTIR
مایع یونی	IL
ضخامت	L
غشای شبکه آمیخته	MMM

¹ Dual fillers

N_2	نیتروژن
[OMIM][PF ₆]	۱-متیل-۳-کتیل ایمیدازولیوم هگزاfluوروفسفات
P	تراوایی، فشار
S	ضریب حلالیت
T	دما
TGA	آنالیز گرموزن سنجی
V	حجم
W	وزن
XRD	پراش اشعه ایکس
	زیر نویس
g	شیشه‌ای
i	رابط، اندیس
	حروف یونانی
α	نسبت تراوایی، گزینش پذیری
θ	تأخیر زمانی

۶- مراجع

- [1] Zainuddin MIF, Ahmad AL. Mixed matrix membrane development progress and prospect of using 2D nanosheet filler for CO₂ separation and capture. Journal of CO₂ Utilization. 2022;62:102094.
- [2] Deng L, Lindbråthen A, Janakiram S, Ansaloni L, Dai Z. Membranes and membrane processes for CO₂ separation: MEMFO's long-term effort in reducing carbon emissions. Carbon Capture Science & Technology. 2024;11:100193.
- [3] Jana A, Modi A. Recent progress on functional polymeric membranes for CO₂ separation from flue gases: A review. Carbon Capture Science & Technology. 2024;11:100204.
- [4] O'Harra KE, Kammakam I, Devriese EM, Noll DM, Bara JE, Jackson EM. Synthesis and Performance of 6FDA-Based Polyimide-Ionenes and Composites with Ionic Liquids as Gas Separation Membranes. Membranes 2019.
- [5] Liu Z, Liu Y, Qiu W, Koros WJ. Molecularly Engineered 6FDA-Based Polyimide Membranes for Sour Natural Gas Separation. Angewandte Chemie International Edition. 2020;59:14877-83.
- [6] Li M, Zheng Z, Zhang Z, Li N, Liu S, Chi Z, et al. "All Polyimide" Mixed Matrix Membranes for High Performance Gas Separation. Polymers 2021.
- [7] Bruggeman DAG. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. Annalen der Physik. 1935;416:636-64.

- [8] Hossain I, Al Munsur AZ, Kim T-H. A Facile Synthesis of (PIM-Polyimide)-(6FDA-Durene-Polyimide) Copolymer as Novel Polymer Membranes for CO₂ Separation. *Membranes* 2019.
- [9] Moftakhari Sharifzadeh MM, Pajoum Shariati F, Amooghin AE, Sanaeepur H, Ardjmand M. Experimental and modeling study of 6FDA-Durene polyimide/ionic liquid-modified ZIF-8 mixed matrix membranes for CO₂ separation. *Results in Engineering* 2025; Submitted for Publication.
- [10] Dennis GP, O'Harra KE, Kammakakam I, Jones TA, Mittenthal MS, Flowers BS, et al. 6FDA-containing polyimide-ionene + ionic liquid gas separation membranes. *Journal of Polymer Science*. 2020;58:2664-74.
- [11] Wang Z, Yuan J, Li R, Zhu H, Duan J, Guo Y, et al. ZIF-301 MOF/6FDA-DAM polyimide mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ separation. *Separation and Purification Technology*. 2021;264:118431.
- [12] Tran H, Gurnani R, Kim C, Pilania G, Kwon H-K, Lively RP, et al. Design of functional and sustainable polymers assisted by artificial intelligence. *Nature Reviews Materials*. 2024;9:866-86.
- [13] Jusoh N, Yeong YF, Lau KK, M. Shariff A. Enhanced gas separation performance using mixed matrix membranes containing zeolite T and 6FDA-durene polyimide. *Journal of Membrane Science*. 2017;525:175-86.
- [14] Liu G, Labreche Y, Chernikova V, Shekhah O, Zhang C, Belmabkhout Y, et al. Zeolite-like MOF nanocrystals incorporated 6FDA-polyimide mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*. 2018;565:186-93.
- [15] Ahmad MZ, Martin-Gil V, Perfilov V, Sysel P, Fila V. Investigation of a new co-polyimide, 6FDA-bisP and its ZIF-8 mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation. *Separation and Purification Technology*. 2018;207:523-34.
- [16] Feng X, Zhu J, Jin J, Wang Y, Zhang Y, Van der Bruggen B. Polymers of intrinsic microporosity for membrane-based precise separations. *Progress in Materials Science*. 2024;144:101285.
- [17] Hsu K-J, Li S, Micari M, Chi H-Y, Villalobos LF, Huang S, et al. Graphene membranes with pyridinic nitrogen at pore edges for high-performance CO₂ capture. *Nature Energy*. 2024;9:964-74.
- [18] Wang Z, Wang D, Jin J. Microporous Polyimides with Rationally Designed Chain Structure Achieving High Performance for Gas Separation. *Macromolecules*. 2014;47:7477-83.
- [19] Zhuang Y, Seong JG, Do YS, Jo HJ, Cui Z, Lee J, et al. Intrinsically Microporous Soluble Polyimides Incorporating Tröger's Base for Membrane Gas Separation. *Macromolecules*. 2014;47:3254-62.
- [20] Wu S, Liang J, Shi Y, Huang M, Bi X, Wang Z, et al. Design of interchain hydrogen bond in polyimide membrane for improved gas selectivity and membrane stability. *Journal of Membrane Science*. 2021;618:118659.
- [21] Sroog CE. Polyimides. *Progress in Polymer Science*. 1991;16:561-694.
- [22] 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.
- [23] Ahmad NNR, Leo CP, Mohammad AW, Ahmad AL. Modification of gas selective SAPO zeolites using imidazolium ionic liquid to develop polysulfone mixed matrix membrane for CO₂ gas separation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017;244:21-30.
- [24] Japip S, Xiao Y, Chung T-S. Particle-Size Effects on Gas Transport Properties of 6FDA-Durene/ZIF-71 Mixed Matrix Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016;55:9507-17.
- [25] 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*. 2020.
- [26] Zhang Y, Balkus KJ, Musselman IH, Ferraris JP. Mixed-matrix membranes composed of Matrimid® and mesoporous ZSM-5 nanoparticles. *Journal of Membrane Science*. 2008;325:28-39.
- [27] Fraga SC, Monteleone M, Lanč M, Esposito E, Fuoco A, Giorno L, et al. A novel time lag method for the analysis of mixed gas diffusion in polymeric membranes by on-line mass spectrometry: Method development and validation. *Journal of Membrane Science*. 2018;561:39-58.

- [28] Clarizia G, Algieri C, Drioli E. Filler-polymer combination: a route to modify gas transport properties of a polymeric membrane. *Polymer*. 2004;45:5671-81.
- [29] Ebadi Amooghin A, Moradi Shehni P, Ghadimi A, Sadrzadeh M, Mohammadi T. Mathematical modeling of mass transfer in multicomponent gas mixture across the synthesized composite polymeric membrane. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013;19:870-85.
- [30] van Essen M, Thür R, van den Akker L, Houben M, Vankelecom IFJ, Nijmeijer K, et al. Tailoring the separation performance of ZIF-based mixed matrix membranes by MOF-matrix interfacial compatibilization. *Journal of Membrane Science*. 2021;637:119642.
- [31] Sanaeepur H, Kargari A, Nasernejad B. Aminosilane-functionalization of a nanoporous Y-type zeolite for application in a cellulose acetate based mixed matrix membrane for CO₂ separation. *RSC Advances*. 2014;4:63966-76.
- [32] Sanaeepur H, Nasernejad B, Kargari A. Cellulose acetate/nano-porous zeolite mixed matrix membrane for CO₂ separation. *Greenhouse Gases: Science and Technology*. 2015;5:291-304.
- [33] Kariduraganavar MY, Kittur AA, Kulkarni SS, Ramesh K. Development of novel pervaporation membranes for the separation of water-isopropanol mixtures using sodium alginate and NaY zeolite. *Journal of Membrane Science*. 2004;238:165-75.
- [34] Ma N, Wei J, Liao R, Tang CY. Zeolite-polyamide thin film nanocomposite membranes: Towards enhanced performance for forward osmosis. *Journal of Membrane Science*. 2012;405-406:149-57.
- [35] Kim JH, Lee YM. Gas permeation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)-silica hybrid membranes. *Journal of Membrane Science*. 2001;193:209-25.
- [36] Bates S, Zografi G, Engers D, Morris K, Crowley K, Newman A. Analysis of Amorphous and Nanocrystalline Solids from Their X-Ray Diffraction Patterns. *Pharmaceutical Research*. 2006;23:2333-49.
- [37] Ahvenainen P, Kontro I, Svedström K. Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials. *Cellulose*. 2016;23:1073-86.
- [38] Bello MO, Shelake SP, Abdus-Salam N, Adekola FA, Vennapoosa CS, Sessa Sainath AV, et al. Na-Y zeolite supported TiO₂/Pd nanoparticles for enhanced photoredox catalytic properties and green hydrogen generation. *Catalysis Communications*. 2024;186:106817.
- [39] Liu C, Yang J, Guo B-B, Agarwal S, Greiner A, Xu Z-K. Interfacial Polymerization at the Alkane/Ionic Liquid Interface. *Angewandte Chemie International Edition*. 2021;60:14636-43.
- [40] Kang D-Y, Lee JS. Challenges in Developing MOF-Based Membranes for Gas Separation. *Langmuir*. 2023;39:2871-80.
- [41] Singh J, White RL. A variable temperature infrared spectroscopy study of NaY zeolite dehydration. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2020;231:118142.
- [42] Ma Y-K, Rigolet S, Michelin L, Paillaud J-L, Mintova S, Khoerunnisa F, et al. Facile and fast determination of Si/Al ratio of zeolites using FTIR spectroscopy technique. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021;311:110683.
- [43] Król M, Koleżyński A, Mozgawa W. Vibrational Spectra of Zeolite Y as a Function of Ion Exchange. *Molecules*. 2021; 26:342.
- [44] Rayalu SS, Udhoji JS, Meshram SU, Naidu RR, Devotta S. Estimation of crystallinity in flyash-based zeolite-A using XRD and IR spectroscopy. *Current Science*. 2005;89:2147-51.
- [45] Yang Y-I, Kou Y. Determination of the Lewis acidity of ionic liquids by means of an IR spectroscopic probe. *Chemical Communications*. 2004:226-7.
- [46] Khodadadi Dizaji A, Mortaheb HR, Mokhtarani B. Noncovalently functionalized graphene oxide/graphene with imidazolium-based ionic liquids for adsorptive removal of dibenzothiophene from model fuel. *Journal of Materials Science*. 2016;51:10092-103.
- [47] Sandomierski M, Jakubowski M, Ratajczak M, Voelkel A. Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) modified titanium alloy for controlled release of drugs for osteoporosis. *Scientific Reports*. 2022;12:9103.
- [48] White RL. A Temperature Perturbation Infrared Spectroscopy Comparison of HY and NaY Zeolite Dehydration/Rehydration. *Minerals*2024.

- [49] Barros TRB, Barbosa TSB, Rodrigues MGF. NaY Zeolite Synthesis from Vermiculite and Modification with Surfactant. *Catalysis Research*. 2023;03:031.
- [50] Hosseinpour E, Rahbar-Kelishami A, Nabavi MS. Evaluation of alkaline and acidic modification of NaY zeolite for enhancing adsorptive removal of diclofenac sodium from aqueous solution. *Surfaces and Interfaces*. 2023;39:102917.
- [51] Ntais S, Moschovi AM, Paloukis F, Neophytides S, Burganos VN, Dracopoulos V, et al. Preparation and ion transport properties of NaY zeolite–ionic liquid composites. *Journal of Power Sources*. 2011;196:2202-10.
- [52] Mastropietro TF, Drioli E, Poerio T. Low temperature synthesis of nanosized NaY zeolite crystals from organic-free gel by using supported seeds. *RSC Advances*. 2014;4:21951-7.
- [53] Yu Y, Mai J, Wang L, Li X, Jiang Z, Wang F. Ship-in-a-bottle synthesis of amine-functionalized ionic liquids in NaY zeolite for CO₂ capture. *Scientific Reports*. 2014;4:5997.
- [54] Yuan D, He D, Xu S, Song Z, Zhang M, Wei Y, et al. Imidazolium-based ionic liquids as novel organic SDA to synthesize high-silica Y zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015;204:1-7.
- [55] Yeap SP, Lim J, Ngang HP, Ooi BS, Ahmad AL. Role of Particle-Particle Interaction Towards Effective Interpretation of Z-Average and Particle Size Distributions from Dynamic Light Scattering (DLS) Analysis. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2018;18:6957-64.
- [56] Mohammadi-Jam S, Waters KE, Greenwood RW. A review of zeta potential measurements using electroacoustics. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2022;309:102778.
- [57] Li J, Gao ZR, Lin Q-F, Liu C, Gao F, Lin C, et al. A 3D extra-large-pore zeolite enabled by 1D-to-3D topotactic condensation of a chain silicate. *Science*. 2023;379:283-7.
- [58] Tang J, Fu M, Mao Y, Yang S, Lin W, Yu Y, et al. Decorating {0 0 1} TiO₂ nanosheets on hydrophobic NaY zeolite: An efficient deactivation-resistant photocatalyst for gaseous toluene removal. *Chemical Engineering Journal*. 2023;472:144883.
- [59] Oonkhanond B, Mullins ME. Electrical double-layer effects on the deposition of zeolite A on surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;284:210-5.
- [60] Sun K, Shi Y, Xu W, Potter N, Li Z, Zhu J. Modification of clays and zeolites by ionic liquids for the uptake of chloramphenicol from water. *Chemical Engineering Journal*. 2017;313:336-44.
- [61] Gollakota ARK, Munagapati VS, Liao S-W, Shu C-M, Shadangi KP, Sarangi PK, et al. Ionic liquid [bmim] [TFSI] templated Na-X zeolite for the adsorption of (Cd²⁺, Zn²⁺), and dyes (AR, R6). *Environmental Research*. 2023;216:114525.
- [62] Xiong P, He P, Qu Y, Wang L, Cao Y, Xu S, et al. The adsorption properties of NaY zeolite for separation of ethylene glycol and 1,2-butanediol: Experiment and molecular modelling. *Green Energy & Environment*. 2021;6:102-13.
- [63] Tobaramseekul P, Sangsuradet S, Worathanakul P. Comparative Study of Zn Loading on Advanced Functional Zeolite NaY from Bagasse Ash and Rice Husk Ash for Sustainable CO₂ Adsorption with ANOVA and Factorial Design. *Atmosphere*2022.
- [64] Walton KS, Snurr RQ. Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*. 2007;129:8552-6.
- [65] Boer DG, Langerak J, Pescarmona PP. Zeolites as Selective Adsorbents for CO₂ Separation. *ACS Applied Energy Materials*. 2023;6:2634-56.
- [66] Petcu G, Papa F, Atkinson I, Baran A, Apostol NG, Petrescu S, et al. Co- and Ni-Doped TiO₂ Nanoparticles Supported on Zeolite Y with Photocatalytic Properties. *Nanomaterials*2023.
- [67] Adot Veetil K, Husna A, Kabir MH, Jeong I, Choi O, Hossain I, et al. Developing Mixed Matrix Membranes with Good CO₂ Separation Performance Based on PEG-Modified UiO-66 MOF and 6FDA-Durene Polyimide. *Polymers*2023.
- [68] Warner TE, Galsgaard Klokke M, Nielsen UG. Synthesis and Characterization of Zeolite Na–Y and Its Conversion to the Solid Acid Zeolite H–Y. *Journal of Chemical Education*. 2017;94:781-5.

- [69] Chen X, Wang N, Chen G, Wang Z, Liu G, Zhou R, et al. Zeolite/polyimide mixed-matrix membranes with enhanced natural gas purification performance: Importance of filler structural integrity. *Journal of Membrane Science*. 2023;672:121462.
- [70] Cheng Y, Ying Y, Japip S, Jiang S-D, Chung T-S, Zhang S, et al. Advanced Porous Materials in Mixed Matrix Membranes. *Advanced Materials*. 2018;30:1802401.
- [71] Salem KS, Kasera NK, Rahman MA, Jameel H, Habibi Y, Eichhorn SJ, et al. Comparison and assessment of methods for cellulose crystallinity determination. *Chemical Society Reviews*. 2023;52:6417-46.
- [72] Emenike EC, Iwuzor KO, Saliu OD, Ramontja J, Adeniyi AG. Advances in the extraction, classification, modification, emerging and advanced applications of crystalline cellulose: A review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*. 2023;6:100337.
- [73] Purbayanto MAK, Rusydi A, Darma Y. The effect of crystallinity on the surface modification and optical properties of ZnO thin films. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020;22:2010-8.
- [74] Wong WC, Au LTY, Ariso CT, Yeung KL. Effects of synthesis parameters on the zeolite membrane growth. *Journal of Membrane Science*. 2001;191:143-63.
- [75] Ma P-C, Siddiqui NA, Marom G, Kim J-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010;41:1345-67.
- [76] Jain A, Ahmad MZ, Linkès A, Martin-Gil V, Castro-Muñoz R, Izak P, et al. 6FDA-DAM:DABA Co-Polyimide Mixed Matrix Membranes with GO and ZIF-8 Mixtures for Effective CO₂/CH₄ Separation. *Nanomaterials* 2021.
- [77] Li G, Si Z, Yang S, Zhuang Y, Pang S, Cui Y, et al. A defects-free ZIF-90/6FDA-Durene membrane based on the hydrogen bonding/covalent bonding interaction for gas separation. *Journal of Membrane Science*. 2022;661:120910.
- [78] Wu D, Zhang B, Yuan J, Yi C. Structural engineering on 6FDA-Durene based polyimide membranes for highly selective gas separation. *Separation and Purification Technology*. 2023;316:123786.
- [79] Mashhadikhan S, Amooghin AE, 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.
- [80] 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 CO₂ separation through mixed matrix membranes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024;12:113965.
- [81] Elwakeel KZ, El-Bindary AA, Kouta EY, Guibal E. Functionalization of polyacrylonitrile/Na-Y-zeolite composite with amidoxime groups for the sorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) metal ions. *Chemical Engineering Journal*. 2018;332:727-36.
- [82] Pieczka A, Ertl A, Gołębiewska B, Jeleń P, Kotowski J, Nejbort K, et al. Crystal structure and Raman spectroscopic studies of OH stretching vibrations in Zn-rich fluor-elbaite. 2020;105:1622-30.
- [83] Yusuf MO. Bond Characterization in Cementitious Material Binders Using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. *Applied Sciences* 2023.
- [84] Huang Y, Jiang Z. Vibrational spectra of completely siliceous zeolite A. *Microporous Materials*. 1997;12:341-5.
- [85] Venkataraman NV, Vasudevan S. Characterization of Alkyl Chain Conformation in an Intercalated Cationic Lipid Bilayer by IR Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002;106:7766-73.
- [86] Xuan X, Wang J, Wang H. Theoretical insights into PF₆⁻ and its alkali metal ion pairs: geometries and vibrational frequencies. *Electrochimica Acta*. 2005;50:4196-201.
- [87] Biçen M, Kayaman-Apohan N, Karataş S, Dumludağ F, Güngör A. The effect of surface modification of zeolite 4A on the physical and electrical properties of copolyimide hybrid films. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015;218:79-87.
- [88] Mahboobeh M, Amira A. Zeolite Mixed Matrix Membranes (Zeolite-MMMs) for Sustainable Engineering. In: Rashed MN, Palanisamy PN, editors. *Zeolites and Their Applications*. Rijeka: IntechOpen; 2018. p. Ch. 7.

- [89] Kachhadiya DD, Murthy ZVP. Preparation and characterization of ZIF-8 and ZIF-67 engineered PVDF mixed-matrix membranes: stability enhancement in pervaporation study. *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2023;9:1502-17.
- [90] Chen K, Ni L, Zhang H, Xie J, Yan X, Chen S, et al. Veiled metal organic frameworks nanofillers for mixed matrix membranes with enhanced CO₂/CH₄ separation performance. *Separation and Purification Technology*. 2021;279:119707.
- [91] 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.
- [92] Casado-Coterillo C, Fernández-Barquín A, Zornoza B, Téllez C, Coronas J, Irabien Á. Synthesis and characterisation of MOF/ionic liquid/chitosan mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation. *RSC Advances*. 2015;5:102350-61.
- [93] Aguilar-Lugo C, Lee WH, Miguel JA, de la Campa JG, Prádanos P, Bae JY, et al. Highly Permeable Mixed Matrix Membranes of Thermally Rearranged Polymers and Porous Polymer Networks for Gas Separations. *ACS Applied Polymer Materials*. 2021;3:5224-35.
- [94] Soto C, Comesaña-Gandara B, Marcos Á, Cuadrado P, Palacio L, Lozano ÁE, et al. Thermally Rearranged Mixed Matrix Membranes from Copoly(o-hydroxyamide)s and Copoly(o-hydroxyamide-amide)s with a Porous Polymer Network as a Filler—A Comparison of Their Gas Separation Performances. *Membranes*2022.
- [95] Al-Rowaili FN, Khaled M, Jamal A, Zahid U. Mixed matrix membranes for H₂/CO₂ gas separation- a critical review. *Fuel*. 2023;333:126285.
- [96] Kim JS, Moon SJ, Wang HH, Kim S, Lee YM. Mixed matrix membranes with a thermally rearranged polymer and ZIF-8 for hydrogen separation. *Journal of Membrane Science*. 2019;582:381-90.
- [97] Gogoi P, Dutta AK, Saikia S, Borah R. Heterogenized hybrid catalyst of 1-sulfonic acid-3-methyl imidazolium ferric chloride over NaY zeolite for one-pot synthesis of 2-amino-4-arylpyrimidine derivatives: A viable approach. *Applied Catalysis A: General*. 2016;523:321-31.
- [98] Yoshioka T, Iyoki K, Hotta Y, Kamimura Y, Yamada H, Han Q, et al. Dealumination of small-pore zeolites through pore-opening migration process with the aid of pore-filler stabilization. *Sci Adv*. 2022;8:eabo3093.
- [99] Wang C, Ren G, Wei K, Liu D, Wu T, Jiang J, et al. Improved dispersion performance and interfacial compatibility of covalent-grafted MOFs in mixed-matrix membranes for gas separation. *Green Chemical Engineering*. 2021;2:86-95.
- [100] Boaretto J, Cruz RC, Vannucchi de Camargo F, Cordeiro GL, Fragassa C, Bergmann CP. Using Thermomechanical Properties to Reassess Particles' Dispersion in Nanostructured Polymers: Size vs. Content. *Polymers*2023.
- [101] Hudiono YC, Carlisle TK, Bara JE, Zhang Y, Gin DL, Noble RD. A three-component mixed-matrix membrane with enhanced CO₂ separation properties based on zeolites and ionic liquid materials. *Journal of Membrane Science*. 2010;350:117-23.
- [102] Zhang B, Yang C, Zheng Y, Wu Y, Song C, Liu Q, et al. Modification of CO₂-selective mixed matrix membranes by a binary composition of poly(ethylene glycol)/NaY zeolite. *Journal of Membrane Science*. 2021;627:119239.
- [103] Bastani D, Esmaeili N, Asadollahi M. Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013;19:375-93.
- [104] Li W, Goh K, Chuah CY, Bae T-H. Mixed-matrix carbon molecular sieve membranes using hierarchical zeolite: A simple approach towards high CO₂ permeability enhancements. *Journal of Membrane Science*. 2019;588:117220.
- [105] Arundhathi B, Pabba M, Raj SS, Sahu N, Sridhar S. Advancements in Mixed-Matrix Membranes for Various Separation Applications: State of the Art and Future Prospects. *Membranes*2024.
- [106] Qin Z, Ma Y, Wei J, Guo H, Wang B, Deng J, et al. Recent progress in ternary mixed matrix membranes for CO₂ separation. *Green Energy & Environment*. 2024;9:831-58.

- [107] Ferrari HZ, Rodrigues DM, Bernard FL, dos Santos LM, Roux CL, Micoud P, et al. A new class of fillers in mixed matrix membranes: Use of synthetic silico-metallic mineral particles (SSMMP) as a highly selective component for CO₂/N₂ separation. *Chemical Engineering Journal Advances*. 2023;14:100488.
- [108] Zhao Q, Lian S, Li R, Yu Z, Liu Q, Zang G-L, et al. Architecting MOFs-based mixed matrix membrane for efficient CO₂ separation: Ameliorating strategies toward non-ideal interface. *Chemical Engineering Journal*. 2022;443:136290.
- [109] Chen R, Chai M, Hou J. Metal-organic framework-based mixed matrix membranes for gas separation: Recent advances and opportunities. *Carbon Capture Science & Technology*. 2023;8:100130.
- [110] Hirose F, Watanabe K, Miyagawa M, Takaba H. Direct evaluation of void effect on gas permeation in mixed matrix membrane by non-equilibrium molecular dynamics. *Journal of Membrane Science*. 2023;677:121594.
- [111] Bapari S, Chokshi AH. The role of the soft phase in rigidity enhancements in a particulate composite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019;123:114-22.
- [112] Lin R, Ge L, Diao H, Rudolph V, Zhu Z. Ionic Liquids as the MOFs/Polymer Interfacial Binder for Efficient Membrane Separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016;8:32041-9.
- [113] Yang S, Choi J, Cho M. Elastic Stiffness and Filler Size Effect of Covalently Grafted Nanosilica Polyimide Composites: Molecular Dynamics Study. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012;4:4792-9.
- [114] Jansen JC, Friess K, Clarizia G, Schauer J, Izák P. High Ionic Liquid Content Polymeric Gel Membranes: Preparation and Performance. *Macromolecules*. 2011;44:39-45.
- [115] Rynkowska E, Fatyeyeva K, Kujawa J, Dzieszowski K, Wolan A, Kujawski W. The Effect of Reactive Ionic Liquid or Plasticizer Incorporation on the Physicochemical and Transport Properties of Cellulose Acetate Propionate-Based Membranes. *Polymers* 2018.
- [116] Cardoso JS, Lin Z, Brito P, Gando-Ferreira LM. The Functionalization of PES/SAPO-34 Mixed Matrix Membrane with [emim][Tf₂N] Ionic Liquid to Improve CO₂/N₂ Separation Properties. *Inorganics* 2023.
- [117] Marimuthu T, Sidat Z, Kumar P, Choonara YE. An Imidazolium-Based Ionic Liquid as a Model to Study Plasticization Effects on Cationic Polymethacrylate Films. *Polymers* 2023.
- [118] Li D, Li P, Wang H, Du H, Liu L, Li B, et al. Ionic Liquid-Intercalated Montmorillonite Interfacial-Reinforced Polymer Composite Scaffold. *Journal of Nanomaterials*. 2023;2023:3062788.
- [119] Uddin M, Sun CT. Effect of Nanoparticle Dispersion on Mechanical Behavior of Polymer Nanocomposites. 50th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference: American Institute of Aeronautics and Astronautics; 2009.
- [120] Kozlov GV, Dolbin IV. Transfer of Mechanical Stress from Polymer Matrix to Nanofiller in Dispersion-Filled Nanocomposites. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2019;10:226-30.
- [121] Edwards DC. Polymer-filler interactions in rubber reinforcement. *Journal of Materials Science*. 1990;25:4175-85.
- [122] Bazhenov S. Mechanical Behavior of Filled Thermoplastic Polymers. In: Cuppoletti J, editor. *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*. Rijeka: IntechOpen; 2011.
- [123] He C, Zhang P, Ma S, Zhang Y, Hu T. Efficient separation of CO₂ from CH₄ and N₂ in an ultra-stable microporous metal-organic framework. *Dalton Transactions*. 2023;52:7975-81.
- [124] Qiu W, Xu L, Chen C-C, Paul DR, Koros WJ. Gas separation performance of 6FDA-based polyimides with different chemical structures. *Polymer*. 2013;54:6226-35.
- [125] Soleimani R, Saeedi Dehaghani AH. A theoretical probe into the separation of CO₂/CH₄/N₂ mixtures with polysulfone/polydimethylsiloxane-nano zinc oxide MMM. *Scientific Reports*. 2023;13:9543.
- [126] Robeson LM. The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*. 2008;320:390-400.
- [127] Chung T-S, Lin W-H, Vora RH. The effect of shear rates on gas separation performance of 6FDA-durene polyimide hollow fibers. *Journal of Membrane Science*. 2000;167:55-66.
- [128] Parra-Huertas RA, Calderón-Carvajal CO, Gómez-Cuaspué JA, Vera-López E. Synthesis and characterization of Faujasite-Na from fly ash by the fusion-hydrothermal method. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2023;62:527-42.

- [129] Hasegawa Y, Watanabe K, Kusakabe K, Morooka S. The separation of CO₂ using Y-type zeolite membranes ion-exchanged with alkali metal cations. *Separation and Purification Technology*. 2001;22-23:319-25.
- [130] Bahmanzadegan F, Ghaemi A. Modification and functionalization of zeolites to improve the efficiency of CO₂ adsorption: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. 2024;9:100564.
- [131] Premakshi HG, Ramesh K, Kariduraganavar MY. Modification of crosslinked chitosan membrane using NaY zeolite for pervaporation separation of water-isopropanol mixtures. *Chemical Engineering Research and Design*. 2015;94:32-43.
- [132] Ilyas A, Muhammad N, Gilani MA, Vankelecom IFJ, Khan AL. Effect of zeolite surface modification with ionic liquid [APTMS][Ac] on gas separation performance of mixed matrix membranes. *Separation and Purification Technology*. 2018;205:176-83.
- [133] Yang B, Jiang H, Bai L, Bai Y, Song T, Zhang X. Application of ionic liquids in the mixed matrix membranes for CO₂ separation: An overview. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2022;121:103796.
- [134] Zhang Y, Tong Y, Li X, Guo S, Zhang H, Chen X, et al. Pebax Mixed-Matrix Membrane with Highly Dispersed ZIF-8@CNTs to Enhance CO₂/N₂ Separation. *ACS Omega*. 2021;6:18566-75.
- [135] Niu Z, He N, Yao Y, Ma A, Zhang E, Cheng L, et al. Mixed matrix membranes for gas separations: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2024;494:152912.
- [136] Ahmad NNR, Leo CP, Mohammad AW. Enhancement on the CO₂ separation performance of mixed matrix membrane using ionic liquid. *Materials Letters*. 2021;304:130736.
- [137] Ding X, Zhang Z, Zhao H, Xin Q, Zhang Y. A review of mixed matrix membranes incorporated with hollow fillers for CO₂ separation. *Fuel*. 2024;367:131546.
- [138] Lestari WW, Al Adawiyah R, Khafidhin MA, Wijiyanti R, Widiastuti N, Handayani DS. CO₂ gas separation using mixed matrix membranes based on polyethersulfone/MIL-100(Al). 2021;19:307-21.
- [139] Salahuddin Z, Farrukh S, Hussain A, Noor T, Kwapinski W. Mixed and single gas permeation performance analysis of amino-modified ZIF based mixed matrix membrane. *Polymers and Polymer Composites*. 2021;29:S707-S18.
- [140] Fuoco A, Satilmis B, Uyar T, Monteleone M, Esposito E, Muzzi C, et al. Comparison of pure and mixed gas permeation of the highly fluorinated polymer of intrinsic microporosity PIM-2 under dry and humid conditions: Experiment and modelling. *Journal of Membrane Science*. 2020;594:117460.
- [141] Etxeberria-Benavides M, Johnson T, Cao S, Zornoza B, Coronas J, Sanchez-Lainez J, et al. PBI mixed matrix hollow fiber membrane: Influence of ZIF-8 filler over H₂/CO₂ separation performance at high temperature and pressure. *Separation and Purification Technology*. 2020;237:116347.
- [142] Kamble AR, Patel CM, Murthy ZVP. A review on the recent advances in mixed matrix membranes for gas separation processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021;145:111062.
- [143] Shafiq S, Al-Maythalony BA, Usman M, Ba-Shammakh MS, Al-Shammari AA. ZIF-95 as a filler for enhanced gas separation performance of polysulfone membrane. *RSC Advances*. 2021;11:34319-28.
- [144] Wang J, Wang G, Zhang Z, Ouyang G, Hao Z. Effects of mesoporous silica particle size and pore structure on the performance of polymer-mesoporous silica mixed matrix membranes. *RSC Advances*. 2021;11:36577-86.
- [145] Pal R. Permeation models for mixed matrix membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008;317:191-8.
- [146] Foo K, Lin W, Goh PS, Ahmad AL, Liang YY. Impact of spacer on membrane gas separation performance. *Chemical Engineering Research and Design*. 2023;200:812-22.
- [147] Wu H, Zamanian M, Kruczek B, Thibault J. Gas Permeation Model of Mixed-Matrix Membranes with Embedded Impermeable Cuboid Nanoparticles. *Membranes*2020.
- [148] Shahid S, Nijmeijer K. High pressure gas separation performance of mixed-matrix polymer membranes containing mesoporous Fe(BTC). *Journal of Membrane Science*. 2014;459:33-44.
- [149] Singh S, Varghese AM, Reddy KSK, Romanos GE, Karanikolos GN. Polysulfone Mixed-Matrix Membranes Comprising Poly(ethylene glycol)-Grafted Carbon Nanotubes: Mechanical Properties and CO₂ Separation Performance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021;60:11289-308.

- [150] Rezakazemi M, Ebadi Amooghin A, Montazer-Rahmati MM, Ismail AF, Matsuura T. State-of-the-art membrane based CO₂ separation using mixed matrix membranes (MMMs): An overview on current status and future directions. *Progress in Polymer Science*. 2014;39:817-61.
- [151] Baker RW. *Membrane technology and applications*. 2nd ed. West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd.; 2004.
- [152] Baker RW, Low BT. Gas Separation Membrane Materials: A Perspective. *Macromolecules*. 2014;47:6999-7013.
- [153] Sanaeepur H, Kargari A, Nasernejad B, Ebadi Amooghin A, Omidkhah M. A novel Co²⁺ exchanged zeolite Y/cellulose acetate mixed matrix membrane for CO₂/N₂ separation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016;60:403-13.
- [154] Ebadi Amooghin A, Omidkhah M, Sanaeepur H, Kargari A. Preparation and characterization of Ag⁺ ion-exchanged zeolite-Matrimid®5218 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Energy Chemistry*. 2016;25:450-62.
- [155] Ebadi Amooghin A, Omidkhah M, Kargari A. The effects of aminosilane grafting on NaY zeolite-Matrimid®5218 mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*. 2015;490:364-79.
- [156] Zheng Y, Wu Y, Zhang B, Wang Z. Preparation and characterization of CO₂-selective Pebax/NaY mixed matrix membranes. *Journal of Applied Polymer Science*. 2020;137:48398.
- [157] Wang Y, Zhou Y, Zhang X, Gao Y, Li J. SPEEK membranes by incorporation of NaY zeolite for CO₂/N₂ separation. *Separation and Purification Technology*. 2021;275:119189.
- [158] Ebadi Amooghin A, Sanaeepur H, Omidkhah M, Kargari A. “Ship-in-a-bottle”, a new synthesis strategy for preparing novel hybrid host-guest nanocomposites for highly selective membrane gas separation. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6:1751-71.
- [159] Lu S-C, Wichidit T, Narkkun T, Tung K-L, Faungnawakij K, Klaysom C. Aminosilane-Functionalized Zeolite Y in Pebax Mixed Matrix Hollow Fiber Membranes for CO₂/CH₄ Separation. *Polymers*2023.