

مروری بر تازه‌ترین پژوهش‌ها در کاربرد غشاهای بافت آمیخته بسپار / چارچوب فلز - آلی برای جداسازی گازها

احمد میرزائی^۱، امیرحسین نوارچیان^{۲*}، شهرام تنگستانی نژاد^۳

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه اصفهان

۲- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه اصفهان

۳- استاد شیمی معدنی، دانشگاه اصفهان

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۳/۰۵ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۹/۰۴

پیام‌نگار: navarchian@eng.ui.ac.ir

چکیده

جداسازی گازها با بهره‌گیری از غشاهای بسپاری در زمینه‌های مختلف، به ویژه پالایش گاز، صنایع پتروشیمی و حفاظت از محیط زیست کاربردهای فراوانی دارد. با روند رو به رشد این فناوری، به منظور بهبود عملکرد غشاهای بسپاری، رده جدیدی از غشاهای با نام غشاهای بافت آمیخته، برای به کارگیری خواص دلخواه هر دو رده از مواد بسپاری و معدنی ساخته شده است، که در این میان، بهره‌گیری از پرکن‌های چارچوب فلز-آلی در زمینه بسپاری، عملکرد مطلوبی بروز داده‌اند. در این مقاله، ابتدا به بررسی ساختار چارچوب‌های فلز-آلی، نقش آنها در ساختار غشای بسپاری و سازوکار انتقال گاز در آنها پرداخته شده و سپس پژوهش‌های انجام گرفته در زمینه غشاهای بافت آمیخته بسپار-چارچوب‌های فلز-آلی و عوامل تأثیرگذار بر عملکرد آنها، مرور شده است.

کلیدواژه‌ها: غشای بافت آمیخته، غشای بسپاری، چارچوب فلز - آلی، جداسازی گاز.

۱. مقدمه

غشا به‌عنوان یکی از ابزارهای جداسازی، بین دو فاز مختلف قرار می‌گیرد و به‌طور فیزیکی یا شیمیایی به‌واسطه نیروی محرکه موجود بین فازهای دو طرف آن، انتقال جرم بین آنها را به‌طور انتخابی بر اساس اندازه، شکل و خواص شیمیایی-فیزیکی خوراک، کنترل می‌کند [۱]. یکی از مهم‌ترین کاربردهای غشا، در جداسازی گازها از یکدیگر است.

برخلاف روش‌های جداسازی سنتی، مانند تقطیر و تبرید، غشاهای جداسازی گاز به خاطر برخورداری از مزایای پایین بودن هزینه

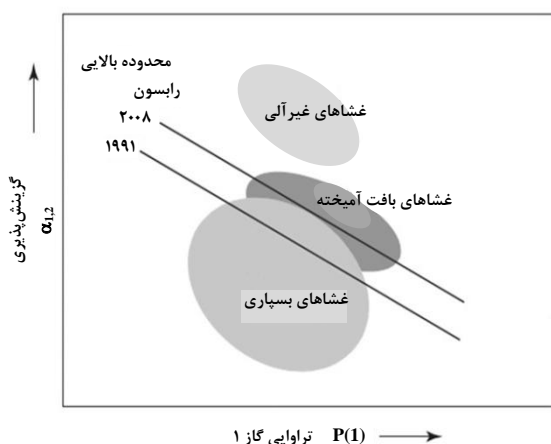
عملیاتی، پایین بودن انرژی مورد نیاز، سادگی فرایند، سازگاری با محیط زیست و پتانسیل همخوانی با فناوری‌های جدید بسپار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲ و ۳]. از جمله کاربردهای جداسازی گاز به کمک فناوری غشایی، می‌توان به پالایش گاز طبیعی، جداسازی کربن‌دی‌اکسید از گاز دودکش، بازیافت هیدروژن، و غنی‌سازی اکسیژن یا ازت از هوا اشاره کرد [۴].

کارایی یک غشا در عمل جداسازی، با میزان تراوش‌پذیری^۱ و گزینش‌پذیری^۲ آن سنجیده می‌شود. این دو ویژگی در عملکرد غشا

1. Permeability
2. Selectivity

* اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی

به خواص فیزیکی، شیمیایی و اندازه حفره‌های متفاوتی در آن‌ها دست یافت [۱۱]. این ترکیبات به علت دارا بودن لیگندهای آلی در ساختار خود، سازگاری مطلوبی با بسپارها از جمله ماتریمید^{۱۱} که یک غشای پلی ایمیدی با خواص مطلوب برای جداسازی گاز است، بروز می‌دهند. به این ترتیب، احتمال ایجاد فاز میانی بین بسپار و ذرات پرکن کمتر می‌شود و عملکرد جداسازی گاز در این نوع غشاها افزایش می‌یابد. این نوع غشاها به‌طور گسترده‌ای در فرایندهای جداسازی گاز، از جمله مخلوط نیتروژن و اکسیژن و نیز شیرین سازی گاز طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۳ و ۱۲ و ۸]. در شکل (۱)، عملکرد غشاها مختلف در نمودار رابسون را برای مقایسه مشاهده می‌کنید.



شکل ۱. مقایسه عملکرد غشاهای بسپاری، بافت آمیخته و غیرآلی در جداسازی گاز ۱ از ۲ در منحنی رابسون برای دو سال ۱۹۹۱ و ۲۰۰۸ [۱۵ و ۱۴].

مشکل دیگر؛ پدیده نرم‌شوندگی^{۱۲} است که بیشتر به خاطر انحلال گازهای میعان پذیر (ناشی از تغییر در شرایط عملیاتی؛ افزایش فشار) مانند CO_2 ، H_2O در شبکه بسپاری رخ می‌دهد. نرم‌شوندگی به معنای افزایش حرکات قطعه‌های^{۱۳} زنجیره‌های بسپاری به خاطر حضور یک یا چند ماده جذب شده است، که به افزایش تراوایی و کاهش گزینه‌پذیری غشا منجر می‌شود [۱۵]. یافته‌های پژوهشگران بیانگر آن است که محدود کردن حرکت زنجیره‌های بسپار با اضافه کردن ذرات غیرآلی به آن، اثر نرم‌شوندگی را به‌طور محسوسی کاهش خواهد داد [۱۶ و ۹].

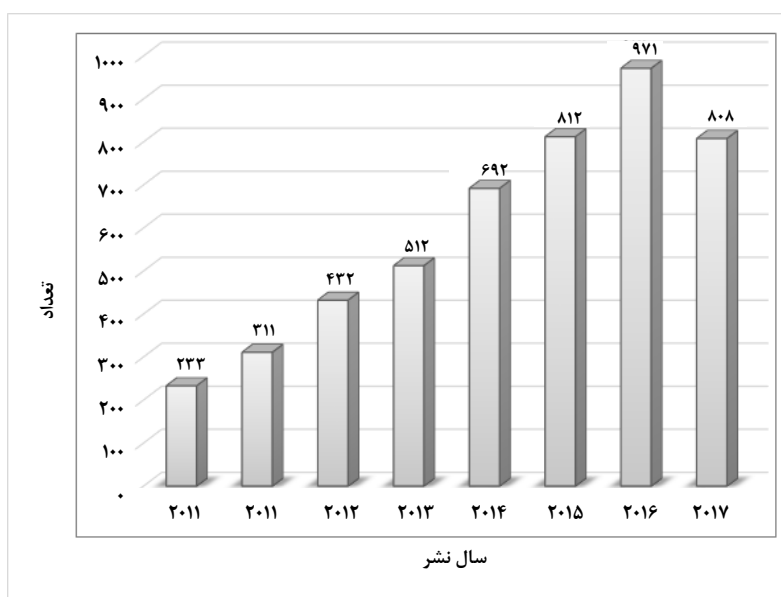
معمولاً با یکدیگر در تقابل‌اند. چنین محدودیتی را نخستین بار رابسون^۱ در قالب یک نمودار برحسب این دو پارامتر مطرح کرد و هم‌اکنون به آن نمودار محدودیت بالایی رابسون^۲ می‌گویند [۵]. غشاهای بسپاری پلی‌سولفون‌ها^۳، پلی‌کربنات‌ها^۴، سلولز استات^۵، اتیل سلولز^۶، پلی‌یورتان‌ها^۷، پلی‌ایمیدها^۸ به دلیل خواص ویژه خود، از جمله انعطاف‌پذیری و استحکام مکانیکی پر دامنه و هزینه کم ساخت، به گستردگی در فرایندهای جداسازی گاز به‌کار می‌رود [۷]. از مهم‌ترین کاستی‌های موجود در غشاهای بسپاری در کنار مزیت ارزان بودن و فرایندپذیری آن‌ها، پیچیدگی دستیابی هم‌زمان به تراوش‌پذیری و گزینه‌پذیری بالا در این غشاهاست، به‌طوری‌که بیشتر مواد بسپاری در محدوده پایینی خط رابسون قرار دارند. در مقابل، از مزایای غشاهای غیرآلی، بالاتر بودن نسبی میزان تراوش‌پذیری گاز و گزینه‌پذیری آن است. اما این نوع غشاها شکننده و انعطاف‌ناپذیرند و ساختن آن‌ها دشوار و پرهزینه است. بر این اساس، نسل جدیدی از غشاها، به نام غشاهای بافت آمیخته (MMM)^۹، با پایه بسپاری به امید به‌کارگیری خواص مطلوب هر دو دسته از مواد (بسپاری و غیرآلی) ساخته شد. در این غشاها، پرکن‌های غیرآلی به‌عنوان فاز پراکنده در یک بافت بسپاری (فاز پیوسته) پخش می‌شوند و به این ترتیب می‌توان در یک غشای بافت آمیخته به‌طور هم‌زمان از خواص تراوش‌پذیری و گزینه‌پذیری پر دامنه هر دو فاز پیوسته و پراکنده بهره جست [۱۰-۸]. با انجام این کار، عملکرد غشا به‌گونه‌ای تغییر می‌یابد که بتواند محدودیت بالایی رابسون را پشت‌سر گذارد. در چند سال اخیر، پژوهش‌هایی در زمینه کاربرد چارچوب‌های فلز-آلی^{۱۰} (MOF) به‌عنوان پرکننده‌های نانومتخلخل که سازگاری مولکولی قابل قبولی با بافت بسپاری در غشا دارند، انجام شده است. ترکیبات MOF، مواد حاصل از لیگندهای چند دندانه با انواع فلزات واسطه و حتی فلزات اصلی در مرکز به‌شمار می‌روند. این چارچوب‌ها قابلیت طراحی دارند و به‌راحتی می‌توان با تغییر لیگاند یا فلز مرکزی

1. Robeson
2. Robeson's Upper Bond Limit
3. Polysolphon
4. Polycarbonate
5. Celluloseacetate
6. Ethyl cellulose
7. Polyurethane
8. Polyimides
9. Mixed matrix Membrane (MMM)
10. Metal-Organic Framework

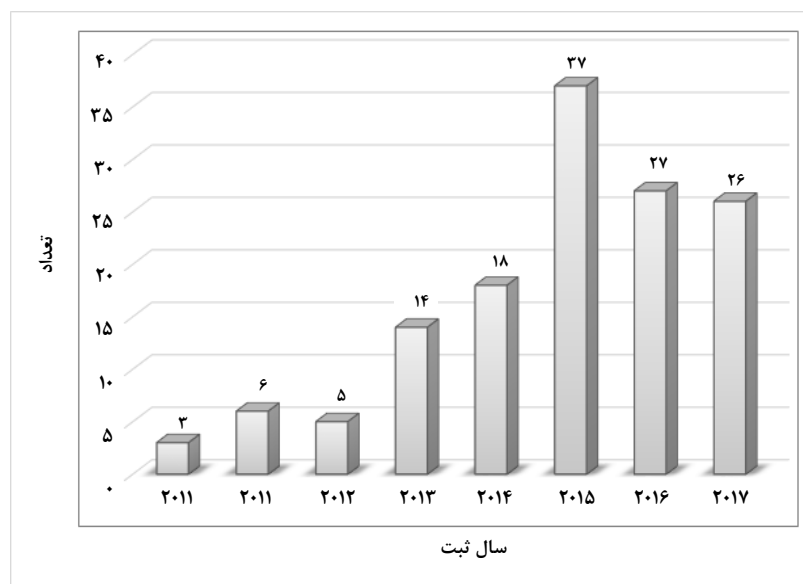
11. Matrimid
12. Plasticization
13. Segmental

کارآمد و استفاده از آن در یک سامانه مناسب گامی مهم برای رفع نیازهای ملی در فرایندهای متعدد جداسازی گاز خواهد بود. بنابراین، مطالعه و بررسی موشکافانه پژوهش‌های پیشین، برای پژوهشگران جدید که به تحقیق در این حوزه گرایش دارند، از اهمیت فراوانی برخوردار است. هدف این مقاله، مرور مقالات چاپ‌شده اخیر در زمینه کاربرد غشاهای بسیار-MOF برای جداسازی گاز است.

با توجه به مزایای یادشده، در سال‌های اخیر، ساخت و بررسی خواص غشاهای بافت آمیخته با چارچوب فلز-آلی، مورد توجه بسیاری از پژوهشگرها بوده است. در شکل‌های (۲) و (۳)، به ترتیب، تعداد مقالات و اختراعات ثبت شده رو به رشد در این حوزه از سال ۲۰۱۰ تاکنون مشاهده می‌شود. بخشی از این مقالات و اختراعات متعلق به پژوهشگران ایرانی است که با توجه به اهمیت فرایندهای گازی در این سرزمین، این گرایش روبه رشد است. ساخت غشایی



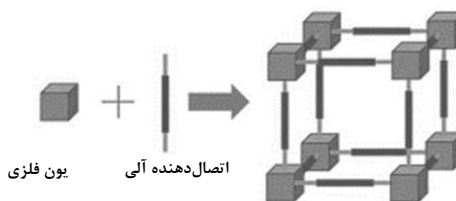
شکل ۲. آمار تعداد مقالات ثبت شده در زمینه بسیار/ چارچوب فلز-آلی از سال ۲۰۱۰ تا اکتبر ۲۰۱۷ (با استناد به web of science).



شکل ۳. آمار تعداد اختراعات ثبت شده خارجی در زمینه بسیار/ چارچوب فلز-آلی از سال ۲۰۱۰ تا اکتبر ۲۰۱۷ (با استناد به web of science).

۲. ویژگی‌های ساختاری چارچوب‌های فلز-آلی برای کاربرد در غشا

عموماً ترکیبات فلز-آلی از طریق ترکیب کردن نمک‌های فلزی و لیگاندهای آلی در واکنش‌های حلال‌گرمایی^۱ در دماهای نسبتاً پایین (زیر ۳۰۰ درجه سلسیوس) سنتز می‌شوند [۱۷]. این ترکیبات از یک اتم فلزی واقع در مرکز ترکیب و چند یون کوچک‌تر متصل در اطراف اتم مرکزی تشکیل شده‌اند که لیگاند نامیده می‌شوند. ساختار نانوبلوری ترکیبات فلز-آلی چنان است که سطح ویژه و تخلخل زیادی دارند و شکل و اندازه نانوحفره‌های آن‌ها تنظیم‌پذیر است؛ به همین علت می‌توانند تراوش‌پذیری و گزینش‌پذیری غشا را به‌طور هم‌زمان افزایش دهند. از مزایای دیگر این چارچوب‌ها، نانوحفره‌های کاملاً منظم و یکنواخت آن‌هاست، زیرا از تکرار واحدهای یکسانی به وجود آمده‌اند. این امر باعث تمایز این دسته از مواد با مواد کربنی و ژئولیت‌ها شده است و عامل مهمی در افزایش گزینش‌پذیری به‌شمار می‌آید. تنوع بسیار زیاد این ترکیب‌ها از تنوع در نوع لیگاند و فلزات ناشی می‌شود [۱۸]. برای ایجاد ساختارهایی نامتناهی از چارچوب‌ها، از پیوندهای کئوردیناسیونی فلز-لیگاند و پیوندهایی میان مولکول‌های دهنده^۲ و پذیرنده^۳ و پیوند هیدروژنی سودجسته می‌شود. دسته بزرگی از لیگاندهای چنددندانه به‌طور گسترده‌ای برای سنتز به کار می‌روند و از این میان، مولکول‌های آلی (آروماتیک) برای ایجاد شبکه‌های گسترده، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. انعطاف‌پذیری این ساختارها را می‌توان به پیوندهای کوئوردیناسیونی، هیدروژنی و سایر برهم‌کنش‌های ضعیف ناپیوندی مربوط است [۱۹]. شمای کلی ساختارهای فلز-آلی را در شکل (۴) مشاهده می‌کنید.



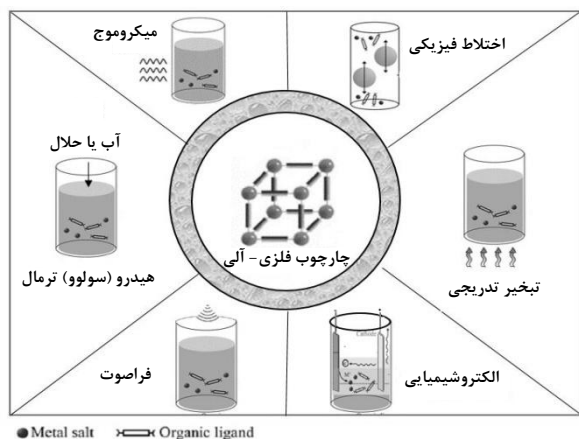
یون فلزی + اتصال‌دهنده آلی

واحدهای سازنده این مواد را می‌توان به دو گروه معدنی و آلی تقسیم‌بندی کرد. واحدهای سازنده معدنی شامل یون‌های فلزات واسطه و یا خوشه‌های کربوکسیلاتی فلزی‌اند. واحدهای سازنده آلی نیز شامل لیگاندهایی شامل کربوکسیلات‌ها، آزول‌ها و نیتریل‌هاست [۲۰ و ۲۱].

در مطالعات پژوهشگران، متداول‌ترین MOF ها که در غشاهای بافت آمیخته به‌کار رفته شامل: ZIF-7, MOF-5, $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ و ZIF-8 هستند [۲۴-۲۲ و ۹].

۲-۱ انواع روش‌های سنتز چارچوب‌های فلز-آلی

قدیمی‌ترین و رایج‌ترین روش به‌کار رفته برای رشد بلور، تبخیر حلال یا سرد کردن محلول اشباع شده است. طیف گسترده‌ای از روش‌های دیگر برای تهیه MOF ها به کار گرفته شده که به صورت نموداری در شکل (۵) مشاهده می‌شوند [۲۵]. اساس همه این روش‌ها بر این پایه استوار است که در حضور یک حلال مناسب، یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی بخوبی واکنش می‌دهند و بلورهایی یکنواخت با کوچک‌ترین اندازه ممکن در کوتاه‌ترین زمان، تولید می‌شوند. غیر از این دو روش، تبخیر تدریجی و حلال‌گرمایی، سایر روش‌ها از ویژگی‌های برشمرده برخوردارند.



شکل ۵. روش‌های مختلف سنتز چارچوب‌های فلز-آلی [۲۵].

به تازگی، علاوه بر روش‌های یاد شده، از مایعات یونی^۴ به جای آب یا حلال نیز در سنتز MOF ها استفاده می‌شود. پایداری حرارتی بالا، فشار بخار صفر، بازیافت آسان از ویژگی‌های این روش

1. Solvothermal
2. Donor
3. Acceptor

4. Ionic liquids

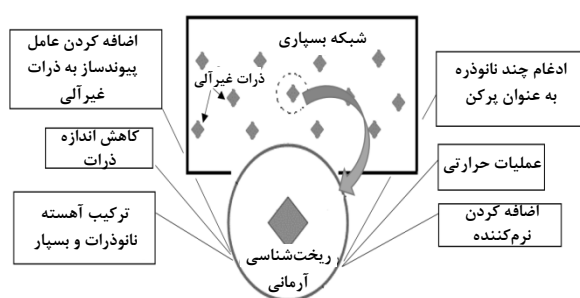
۲-۲ راهکارهای بهبود فصل مشترک بین زمینه بسپاری و ذرات MOF تشکیل یک فاز میانی در فصل مشترک فاز بسپار (فاز پیوسته) و فاز پراکنده به علت برهم‌کنش و چسبندگی ضعیف بین دو فاز اجتناب ناپذیر است. ماهیت و ساختار فاز میانی ایجادشده در فصل مشترک فاز پیوسته و پراکنده، می‌تواند به طور چشم‌گیری بر خواص کلی غشا تأثیر گذارد. انواع فازهای میانی به وجود آمده در فصل مشترک پرکن و بسپار به سه رده اصلی زیر تقسیم‌بندی می‌شوند [۳۶].

• ایجاد یک فضای خالی در فصل مشترک^۵

• سخت شدن لایه‌ها و زنجیره‌های بسپار اطراف ذرات^۶

• انسداد حفره‌های ذرات^۷

بسیاری از پژوهشگران برای رفع این عیب‌ها و ساخت غشاهای بافت آمیخته که به حالت آرمانی نزدیک باشند، اصلاحاتی را که در شکل (۶) مشاهده می‌کنید را پیشنهاد می‌کنند [۴۰-۳۷].



شکل ۶. روش‌های مختلف برای بهبود فصل مشترک بین ذرات و زمینه در غشاهای بافت آمیخته [۴۰-۳۷].

۳. مدل‌های انتقال گاز در غشاهای بافت آمیخته حاوی MOF

تاکنون تلاش‌هایی زیادی برای تهیه و تدوین مدل در جهت پیشگویی رابطه میان خواص فیزیکی غشاهای بافت آمیخته و رفتار عبوری گاز از میان این غشاها صورت گرفته است، که همگی با هدف کمک به انتخاب ذرات با ریخت‌شناسی و بارگذاری بهینه آنهاست. بیشتر این مدل‌ها بر فرض ریخت‌شناسی آرمانی (با فرض فقدان هرگونه نقص و اشکال در ساختار غشا) استوارند. این مدل‌ها

محسوب می‌شود. ریزسیالی^۱ و تبدیل ژل-خشک^۲ نیز از دیگر روش‌های نامتداول به حساب می‌آیند [۲۸-۲۶].

ضعف اصلی این ساختارها (برای برخی انواع MOF) ممکن است در پایداری شیمیایی، و گرمایی آن‌ها در مقایسه با زئولیت‌ها به‌شمار آید. پایداری حرارتی چارچوب‌های فلز-آلی دارای لیگاندهای کربوکسیلاتی و ایمیدازولی محدود به ۳۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس در هواست. از سوی دیگر، پایداری شیمیایی اساساً به کوئوردیناسیون کاتیون بستگی دارد. اکنون به‌خوبی ثابت شده است که چارچوب‌های فلز-آلی هم‌شبکه^۳ مبنی بر خوشه‌های اکسید روی^۴ به رطوبت بسیار حساس‌اند و شتابان به نوعی چارچوب دیگر به نام MOF-69 تبدیل می‌شوند، که با کاهش شدید مساحت همراهی می‌شود [۲۹].

چارچوب‌های فلز-آلی به علت برخورداری از ساختار متخلخل، توانایی بالای جذب گاز و گزینش‌پذیری زیاد، همچنین برخورداری از قابلیت تنظیم خواص حفره در آن‌ها (مانند اندازه حفره، حجم حفره و گروه‌های عاملی شیمیایی دیواره‌های حفره) قابلیت استفاده در زمینه جداسازی مولکولی را دارند. MOFها به منظور جداسازی می‌توانند به‌عنوان یک جاذب بر اساس جذب سطحی گزینشی، یا به صورت غشا به‌کار گرفته شوند [۳۱ و ۳۰].

از مزایای غشاهای بافت آمیخته حاوی ترکیبات MOF نسبت به سایر غشاهای بافت آمیخته، این است که چارچوب‌های فلز-آلی (MOFها) به دلیل برخورداری از سطح بالا، و حجم حفره‌های زیاد که باعث افزایش ظرفیت جذب می‌شود، و نیز به دلیل برقراری برهم‌کنش مناسب با بافت بسپاری، به علت حضور پیونددهنده‌های بسپاری و تنوع ساختاری آن‌ها که باعث تغییر در اندازه حفره‌ها می‌شود، باعث بهبود عملکرد جداسازی گازها می‌شوند. همچنین، ماهیت شیمیایی MOFها چنان است که می‌توانند با انتخاب واحد سازنده (فلز یا لیگاندها) تنظیم و یا به‌آسانی پس از سنتز اصلاح شوند. از همه مهم‌تر، تخلخل زیاد و چگالی کم‌تر MOFها نسبت به زئولیت‌ها باعث شده که غشاهای بافت آمیخته حاوی ترکیبات فلز-آلی نسبت به سایر غشاهای بافت آمیخته عملکرد بهتری داشته باشند [۳۵-۳۲].

1. Microfluidic
2. Dry-Gel Conversion
3. IRMOFs
4. Zn4O

5. Void
6. Rigidified
7. Blockage

اندازه حفره‌های آن‌ها بر رفتار تراوایی MMMها بسیار موثر خواهد بود، به طوری که با افزایش اندازه حفره‌های ذرات، تراوایی افزایش می‌یابد. با کاهش اندازه آن‌ها سطح خارجی کلی برای نانوذرات نیز افزایش و در نتیجه مقاومت انتقال جرم در فصل مشترک کاهش می‌یابد، بنابراین تراوایی افزایش می‌یابد [۳۷].

۴. بررسی خواص جداسازی غشای بسیار-MOF

همان‌طور که در مقدمه اشاره شد، تراوایی (تراوش‌پذیری) و گزینش‌پذیری دو خاصیت مهم برای غشاهای MMMs محسوب می‌شوند، بنابراین در ادامه مطالعاتی که از جانب پژوهشگران در جهت تعیین عوامل تأثیرگذار بر این خواص صورت گرفته، بررسی شده‌اند. اولین گزارش از ساخت غشاهای بافت آمیخته در سال ۲۰۰۴ توسط یحاً و همکارانش ارائه شد. آنان با ترکیب مس (II) در شبکه بسیاری PEAT^y گزینش‌پذیری گاز CH₄ را در مقایسه با بسیار خالص بهبود بخشیدند [۴۹].

عبارتند از مدل ماکسول^۱، براگمن^۲، لوئیس- نیلسون^۳ و کاسلر^۴ که به طور خلاصه در جدول (۱) درج شده‌اند [۴۱]. در تمامی این مدل‌ها P_{eff} بیانگر تراوایی مؤثر، P_c تراوایی فاز پیوسته، P_d تراوایی فاز پراکنده، n ضریب شکل، ϕ_d جزء حجمی فاز پراکنده، ϕ_m بیشینه جزء حجمی ذرات غیرآلی، δ نسبت ضرایب نفوذ و α نسبت ابعادی ذرات غیرآلی‌اند.

همان‌طور که در بخش قبل اشاره شد، در ریخت‌شناسی آرمانی، لایه‌های سطحی (بین زمینه و نانوذره) هیچ‌گونه نقص و شکستگی ندارند و ضخامت آن‌ها صفر در نظر گرفته می‌شود. بنابراین، با افزایش بارگذاری نانوذرات، نتایج به دست آمده با مدل‌های اشاره شده، تنها درحالتی با داده‌های آزمایشگاهی مطابقت دارند که کسر حجمی (ϕ) کوچک باشد. در غیر این صورت، باید مدل‌هایی را به کار برد که فضاهای خالی در فصل مشترک را در نظر می‌گیرند. از این میان می‌توان به مدل‌های ماکسول و لوئیس- نیلسون اصلاح شده اشاره کرد، که بیشتر به کار گرفته شده‌اند [۴۸ و ۴۷ و ۴۲]. در صورتی که کسر حجمی ثابت در نظر گرفته شود، اندازه ذرات و

جدول ۱. مدل‌های انتقال گاز در غشاهای بافت آمیخته آرمانی.

نام مدل	معادله	توضیحات
ماکسول [۴۲]	$P_{eff} = P_c \left[\frac{n P_d + (1-n) P_c + (1-n)(P_d - P_c) + \phi_d}{n P_d + (1-n) P_c - n(P_d - P_c) + \phi_d} \right]$	مناسب برای بارگذاری کم (کمتر از ۲۰ درصد) ذرات، شکل ذرات در نظر گرفته شده است.
براگمن [۴۳]	$P_{eff} = \frac{P_c}{(1-\phi_d)^3} \left[\frac{P_{eff}/P_c - P_d/P_c}{1 - P_d/P_c} \right]^3$	مناسب برای بارگذاری متوسط (کمتر از ۳۰ درصد) ذرات، شکل و اندازه ذرات در نظر گرفته نشده است.
لوئیس- نیلسون [۴۴ و ۴۵]	$P_{eff} = P_c \frac{1 + 2\phi_d \frac{(P_d/P_c) - 1}{(P_d/P_c) + 2}}{1 - 2\phi_d \psi \frac{(P_d/P_c) - 1}{(P_d/P_c) + 2}}$ $\psi = 1 + ((1-\phi_m) / \phi_m^2) \phi_d$	مناسب برای بارگذاری ذرات تا حداکثر ممکن. شکل و اندازه ذرات و تجمع در نظر گرفته شده است.
کاسلر [۴۶]	$P_{eff} = P_c (1 - \phi_d + (1/\delta \phi_d + (1-\phi_d) / \alpha^2 \phi_d)^{-1})^{-1}$	مناسب برای غشاهای چند لایه
پال ^۵ [۴۴]	$P_{eff} = P_c \left(\frac{(P_d/P_c) - (P_{eff}/P_c)}{(P_d/P_c) - 1} \right)^3 \left(1 - \frac{\phi_d}{\phi_m} \right)^{-3\phi_m}$	شکل و اندازه ذرات در نظر گرفته شده است.

1. Maxwell
6. Yehia

2. Bruggeman
7. Poly (3-acetoxyethylthiophene)

3. Lewis- Nielsen

4. Cussler

5. Pal

افزایش یافته و به دلیل اندازه حفره‌های بزرگ MOF در میزان ۴۰٪ وزنی از پرکن افزایش چشمگیری در تراوش پذیری مشاهده شد که حاکی از تجمع ذرات و وجود ترک در این میزان بارگذاری است. اما گزینش پذیری آرمانی تغییر چندانی نمی‌کند که نشان از تماس ضعیف بین فاز بسیار و پرکن است [۵۱].

لی^{۱۰} و همکاران در سال ۲۰۱۴ با سنتز یک غشای سه لایه کامپوزیتی شامل بسیار پلی‌سولفون و مخلوط $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ -PDMS و یک لایه $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ توانستند به عملکرد جداسازی مطلوبی برای جفت گازهای H_2/CO_2 ، N_2/CO_2 دست یابند. نتایج کار آنها حاکی از این است که ترکیب MMMs و MOF می‌تواند مسیری جدید برای تحقق ساخت غشاهای MOF با عملکرد بالا باشد [۵۲].

خاصیت تراوایی Matrimid/ZIF-8 برای گازهای H_2 ، CO_2 ، N_2 ، CH_4 ، O_2 ، C_3H_8 و مخلوط‌های گازی H_2/CO_2 ، CO_2/CH_4 را اوردونز^{۱۱} و همکارانش بررسی کردند. با افزایش بارگذاری MOF تا ۴۰ درصد وزنی، تراوایی برای تمام گازها نسبت به بسیار خالص به علت افزایش فضای آزاد^{۱۲}، بیشتر شد، درحالی‌که در بارگذاری‌های بالاتر، به خاطر افزایش طول نفوذ و پیچ‌وخم^{۱۳} این خاصیت کاهش یافته است. برای جفت گازهای H_2/CH_4 ، H_2/CO_2 ، H_2/N_2 ، H_2/O_2 با افزایش بارگذاری تا ۴۰ درصد، تغییر محسوسی در گزینش پذیری آنها مشاهده نشد، که علت آن می‌تواند افزایش فضای آزاد باشد، هرچند با افزایش بارگذاری تا ۵۰ درصد به خاطر غالب شدن خاصیت غربال‌گری ZIF-8، گزینش‌گری افزایش یافت [۲۴].

همچنین، یانگ^{۱۴} از ZIF-8 برای بهبود تراوایی غشای بسیار PBI استفاده کرده است. نتایج عملکرد MMMs بیانگر افزایش تراوایی هیدروژن تا ۱۰۵/۴ بارر بدون تغییر زیاد در گزینش‌پذیری (۱۲/۳) H_2/CO_2 در مقایسه با بسیار خالص بوده است [۵۳]. این پژوهشگر در ۲۰۱۳ برای خالص‌سازی هیدروژن از غشای بافت آمیخته ZIF-90/PBI استفاده کرد. در بارگذاری ۴۵ درصد از پرکن ZIF-90 بهترین عملکرد غشا حاصل شد؛ به این ترتیب که در این میزان بارگذاری تراوایی H_2 و نسبت جداسازی H_2/CO_2 ، به ترتیب، ۲۲۶/۹ بارر و ۱۳/۳ گزارش شدند که در بخش بالایی منحنی رابسون در ۲۰۰۸ قرار گرفتند [۵۴].

یک رشته از غشاهای بافت آمیخته با استفاده از PBI^۱ به عنوان فاز پیوسته بسیاری و چارچوب فلز-آلی $\text{UiO-66}(\text{Hf})-(\text{OH})_2$ به عنوان فاز پراکنده توسط هو^۲ و همکارانش ساخته شد. به خاطر جذب قوی CO_2 بر روی سایت‌های خالی MOF، تراوایی غشا برای H_2 و گزینش‌پذیری آن برای H_2/CO_2 در قیاس با غشای بسیار خالص در بارگذاری ۱۰ درصدی MOF افزایش داشته است [۵۰].

ارجمندی^۳ و همکارانش پس از سنتز C-MOF-5 و اضافه کردن آن به PEI^4 ، غشای بافت آمیخته‌ای را ساختند که در آن با افزایش بارگذاری C-MOF-5 تا ۴۰ درصد، افزایش تراوایی و گزینش‌پذیری جفت گازهای CO_2/CH_4 ، H_2/CO_2 ، H_2/CH_4 و CH_4/N_2 مشاهده شد [۷].

کار^۵ و همکارانش خواص دو نوع متفاوت از MOF ها، یعنی $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ و $\text{Mn}(\text{HCOO})_2$ را در PDMS^۶ و PSF^۷ به عنوان بافت بسیار بررسی کردند. $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ به جذب سطحی برای CO_2 و H_2 تمایل زیادی دارد ولی $\text{Mn}(\text{HCOO})_2$ به جذب سطحی بیشتری برای H_2 تمایل نشان می‌دهد. آزمایش‌های آنان نشان می‌دهد، تراوش‌پذیری PDMS برای همه گازها در مقایسه با بسیار خالص افزایش یافته و میزان MOF نیز بر حلالیت و نفوذ مؤثر است؛ به این ترتیب، که حلالیت برای CO_2 تا بارگذاری ۱۰٪ از MOF افزایش می‌یابد ولی در مقادیر بالاتر، به علت حفره‌های ایجاد شده در فصل مشترک بین ذرات و بسیار حلالیت کاهش می‌یابد و یا در بعضی مخلوط‌ها فقط بهبود ناچیزی دیده می‌شود [۲۳]. رفتار مشابه با این رفتار را ژانگ^۸ برای چارچوب Cu-BPY-HFS^9 مشاهده کرد. در این نمونه ماتریمید به عنوان بافت بسیار انتخاب شد و نتایج تماس مطلوبی در فصل مشترک بین بسیار و پرکن بروز داد. تراوایی گازهای اکسیژن، هیدروژن، نیتروژن، متان و کربن‌دی‌اکسید و جداسازی CO_2/CH_4 ، H_2/CO_2 و CH_4/N_2 بررسی شد. گزینش‌پذیری آرمانی برای CO_2/CH_4 و H_2/CO_2 نسبت به بسیار خالص کاهش یافته ولی برای CH_4/N_2 افزایش می‌یابد. در این بررسی نیز با افزایش بارگذاری میزان تراوش‌پذیری برای همه گازها

1. Polybenzimidazole
2. Hu
3. Arjmandi
4. Polyetherimide
5. Car
6. Polydimethylsiloxane
7. Polysulfone
8. Zhang
9. Cu-4,4-Bipyridine-Hexafluorosilicate

10. Li
11. Ordonez
12. Free-space
13. Tortuosity
14. Yung

میان غشا و پرکن در تهیه غشاهای بافت آمیخته تا حدودی می‌توان بر محدودیت‌های فعلی قابلیت تراوایی، انتخاب‌پذیری بسپارها فائق آمد. مثلاً، یکی از نمونه کارهای انجام شده در این زمینه که نسبت جداسازی H_2/CO_2 را بهبود بخشیده است، توسط ویجنایک^۸ و همکارانش صورت گرفته است. آن‌ها با قرار دادن $3/33$ درصد پرکن ZIF-8 در پلی‌ایمید 6FDA-durene در معرض اتیلن دی‌آمین به مدت ۴۰ دقیقه، تراوایی هیدروژن را تا ۴۰۰ درصد افزایش دادند. همچنین، گزینش‌پذیری جفت گازهای H_2/CO_2 ، H_2/N_2 و H_2/CH_4 در بافت آمیخته با اتصالات عرضی ایجاد شده بر روی آن، در نزدیکی و یا بالای محدوده بالایی رابسون (خط ترسیم شده در سال ۲۰۰۸) قرار گرفتند [۵۶]. در یکی از تحقیق‌های اخیر، روند مشابهی توسط دیستل^۹ و همکارانش به دست آمد. آنان با کمک اتیلن دی‌آمین باعث برقراری پیوندهای کووالانسی و پیوندهای عرضی بین پرکن ZIF-90 و ماتریمید ۵۲۱۸ شدند که به افزایش نسبت جداسازی H_2/CO_2 منجر شد [۵۷].

در گزارشی که توسط لی^{۱۰} و همکارانش انتشار یافت، پرکن‌های ZIF-8 و Cu-BTC بر روی سطح اصلاح‌شده PVDF قرار گرفتند تا غشای کامپوزیتی با پایداری حرارتی و مقاومت شیمیایی بالا ساخته شود. غشای MOF-PVDF ساخته شده با ساختار تارهای توخالی تراوایی و گزینش‌پذیری بالایی را برای هیدروژن در جفت گازهای H_2/N_2 ، H_2/CO_2 بروز داد [۵۸].

والرو^{۱۱} و همکارانش از روشی دیگر برای افزایش هم‌زمان تراوایی و گزینش‌پذیری سود جستند. به این ترتیب که با ترکیب سیلیکای MCM-41 و MOF (NH₂-MIL-53) در بسپار شیشه‌ای ماتریمید پی بردند که با افزایش بارگذاری پرکن تا ۱۶ درصد (سه‌م هرکدام ۸ درصد)، بیشترین تراوایی و گزینش‌پذیری برای H_2/CH_4 حاصل خواهد شد. آنان علت این امر را برهمکنش مکمل و هم‌زمان دو نوع پرکن در غشا می‌دانند. به‌نحوی که MOF به خاطر برخورداری از ساختار انعطاف‌پذیر و ریز متخلخل باعث افزایش گزینش‌پذیری شده درحالی که MCM-41 به بیشتر شدن تراوایی انجامیده است [۵۹].

در جدول (۲) خلاصه‌ای از سایر مطالعات صورت گرفته در زمینه عملکرد غشای بسپار-MOF در جداسازی گاز درج شده است.

زورنوزا^۱ در ۲۰۱۱ از خاصیت عالی (NH₂-MIL-53) در جذب انتخابی CO₂ با مخلوط کردن آن با PSF برای تهیه MMM استفاده کرد. با افزایش فشار عملیاتی از ۲ به ۱۳ بار، نسبت جداسازی CO₂/CH₄ در بارگذاری ۲۵ درصد پرکن از ۶۵ به ۱۱۰ افزایش یافت. نویسنده علت این پیشامد را انعطاف‌پذیری زیاد در ساختار (NH₂-MIL-53) می‌داند. البته ذرات بسپار PSF به خاطر ایجاد پیوند هیدروژنی سازگاری زیادی هم با MOF دارند [۵۵].

شهید^۲ در سال ۲۰۱۴ با بارگذاری ۰ تا ۳۰ درصد وزنی از MOF‌های MIL-53(Al)، ZIF-8 و CuBTC (به‌ترتیب دارای ساختار تنفسی^۳، انعطاف‌پذیر^۴ و سخت^۵ سه بعدی با اندازه حفره‌های ۸/۵، ۳/۴ و ۶ آنگستروم) در بسپار ماتریمید عملکرد غشاهای MMMs را با پارامترهای تراوایی CO₂ و گزینش‌پذیری CO₂/CH₄ در فشارهای پایین تا بالا بررسی کرد. در فشارهای پایین نسبت جداسازی نسبت به ماتریمید خالص تا حدودی بهبود یافت اما بهترین نتیجه در فشارهای بالا و در بارگذاری ۳۰ درصد حاصل شد، چراکه در این حالت ماتریمید خالص به دلیل پدیده نرم شونده‌گی عملکرد ضعیفی دارد. در میان این سه نوع MOF، CuBTC بالاترین گزینش‌پذیری و ZIF-8 بالاترین تراوایی را بروز دادند. این پژوهشگر مدعی است بهینه‌سازی روش تهیه MMMs و نیز دمای عملیات حرارتی^۶ دو عامل مهم در توزیع و سازگاری مطلوب MOFs در ماتریمید بوده است و همین امر با تأثیر بر دمای شیشه‌ای و رفتار تخریب غشاها، در کل به بهبود عملکرد و خواص جداسازی آنها منجر شده است [۱۶].

تراوایی و گزینش‌پذیری گازهای H₂، CO₂، N₂، CH₄، O₂ از غشای بافت آمیخته ماتریمید-MOF-5 با درصدهای وزنی مختلفی (۳۰-۰ درصد وزنی) به دست پرز^۷ و همکارانش بررسی شد. با وجود سطح بالای MOF-5، گزینش‌پذیری هیچ‌کدام از جفت گازها افزایش نیافت. البته تراوایی گازها در ۳۰ درصد وزنی از پرکن به میزان ۱۲۰ درصد افزایش نشان می‌دهد که ناشی از تخلخل نانوبلورهای MOF-5 است [۹].

به‌تازگی، توجه به بررسی‌های انجام‌شده در زمینه اصلاح برهمکنش

1. Zornoza
2. Shahid
3. Breathing
4. Flexible
5. Rigid
6. Annealing
7. Perez

8. Wijenayake
9. Diestel
10. Li
11. Valero

مثلاً، سانگ^۱ و یانگ^۲ در سال ۲۰۱۲ هر دو از چارچوب ZIF-8 استفاده کرده‌اند ولی به علت بهره‌گیری از شبکه بسپاری ماتریمید در مقابل PBI، تراوایی H_2 ۶ برابر و گزینش‌پذیری H_2/CO_2 تا ۳ برابر، گزارش شده است.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود در این میان بهترین نتایج گزینش‌پذیری و تراوایی برای گاز هیدروژن با بسپار 6FDA-durene و چارچوب ZIF-8 توسط ویجنایک در سال ۲۰۱۳ گزارش شده است. البته نتایج عملکرد غشای ماتریمید نیز درخور توجه است.

جدول ۲. مطالعات صورت گرفته در زمینه عملکرد غشای بسپار-MOF در جداسازی گاز.

گزینش‌پذیری				تراوایی (بار ^۲)				فشار (بار)	دما (°C)	درصد بهینه MOF (wt%)	چارچوب فلز-آلی	بسپار	نویسنده (سال)
H_2/CH_4	CO_2/N_2	H_2/CO_2	CO_2/CH_4	N_2	H_2	CH_4	CO_2						
۳۲/۸		۱/۰۶	۳۱/۰۲		۲۷۲	۸/۳	۲۵۷	۴	۳۰	۲۰	ZIF-11	6FDA-DAM	بروگلو ^۴ (۲۰۱۷) [۶۰]
		۷/۳۰		۱۴/۴۲	۸۴/۶		۱۱/۵۸	۱	۲۵	۱۶	Cu-BTC	PVDF	لی ^۵ (۲۰۱۵) [۵۸]
		۹/۵			۱۹		۲	۰/۲	۲۵		ZIF-90	Matrimid	دیستل ^۶ (۲۰۱۵) [۵۷]
	۷/۲۳	۸/۸۵		۷/۴	۱۸۸/۱		۲۱/۲	۱	۲۵		$Cu_3(BTC)_2$	PSF& PDMS	لی ^۷ (۲۰۱۴) [۵۲]
۶۶/۹ ٪(۸-۸)					۱۹/۶۴ ٪(۸-۸)			۳	۲۵	۱۶	MCM-41 and NH2-MIL-53(Al)	PSF & Matrimid	والرو ^۷ (۲۰۱۴) [۵۹]
۱۲۳	۲۶/۲	۵/۱	۲۳/۳۱	۰/۱۹	۲۸/۳۲	۰/۲۳	۵/۴۲	۶	۲۵	۲۰	C-MOF-5	PEI	ارجمندی ^۸ (۲۰۱۴) [۷]
			۵۳/۷۴			۰/۳۹	۲۰/۵۸	۵	۳۵	۳۰	MIL-53(Al)	Matrimid	شهید ^۹ (۲۰۱۴) [۱۶]
			۴۶/۹۴			۰/۴۶	۲۱/۶۵	۵	۳۵	۳۰	ZIF-8	Matrimid	شهید ^۹ (۲۰۱۴) [۱۶]
			۶۲/۳۹			۰/۲۶	۱۶/۸	۵	۳۵	۳۰	Cu_3BTC_2	Matrimid	شهید ^۹ (۲۰۱۴) [۱۶]
۲۷				۴/۲	۹۲	۴/۳	۷۸	۱/۳	۳۰	۱۰	Cu_3BTC_2	PPO	جی ^{۱۰} (۲۰۱۳) [۶۱]
		۱۳/۳			۲۲۶/۹			۳/۵	۱۸۰	۴۵	ZIF-90	PBI	یانگ (۲۰۱۳) [۵۴]

1. Song
5. Li
9. Shahid

2. Yang
6. Diestel
10. Ge

3. Barer
7. Valero

4. Boroglu
8. Arjmandi

جدول ۲. مطالعات صورت گرفته در زمینه عملکرد غشای بسیار-MOF در جداسازی گاز. (ادامه)

گزینه پذیر				تراوایی (بار ^۲)				فشار (بار)	دما (°C)	درصد بهینه MOF (wt%)	چارچوب فلز-آلی	بسیار	نویسنده (سال)
H ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄	N ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂						
			۴۱/۵				۱۴/۵	۱۲	۳۵	۲۵	NH ₂ -MIL-53(Al)	Matrimid	رودناس ^۱ (۲۰۱۳) [۶۲]
۲۰/۳	۱۲	۱۱/۲	۱۶/۹	۲	۲۸۳/۵	۱/۴	۲۳/۷	۳/۵	۳۵	۳۳/۳	ZIF-8	6FDA-durene	ویجنایک (۲۰۱۳) [۶۳]
۱۳۸	۱۸/۹	۳۳/۳	۳۶/۲	۰/۹	۶۳/۵	۰/۵	۱۶/۶	۴	۲۲	۳۰	ZIF-8	Matrimid	سانگ (۲۰۱۲) [۶۴]
		۱۲/۳			۱۰۵/۲			۳/۵	۳۵	۳۰	ZIF-8	PBI	یانگ ^۲ (۲۰۱۲) [۵۳]
۴۳/۶	۲۸/۳	۲	۲۴/۱	۰/۶	۳۲/۷	۰/۸	۱۸/۱	۱	۳۱۱-۲۸۳	۳۰	ZIF-8	PPEES	دیاز ^۲ (۲۰۱۱) [۶۵]
		۱۱/۸			۱۵/۴		۱/۳	۳/۵	۳۵	۲۵	ZIF-7	PBI	یانگ ^۲ (۲۰۱۱) [۶۶]
			۱۱۰					۱۳	-۱۰	۲۵	NH ₂ -MIL-53(Al)	PSF	زورنزا ^۳ (۲۰۱۱) [۵۵]
۲۴۰	۵/۸۷	۲۷/۷	۸/۶۴		۱۲۷۰		۳۷/۲	۱	۲۵	۶	Cu ₃ BTC ₂	Matrimid	هو ^۴ (۲۰۱۰) [۶۷]
			۲۷/۲			۲۹/۶	۸۰۴/۵	۲	۲۵	۱۵	ZIF-8	6FDA-DAM	بای ^۵ (۲۰۱۰) [۶۸]
۱۲۴	۲۴/۱	۳/۳۳	۳۷/۴	۰/۶	۴۷/۲	۰/۴	۱۴/۲	۲	۳۵	۴۰	ZIF-8	Matrimid	اوردونز ^۶ (۲۰۱۰) [۲۴]
	۳۵/۷		۴۰/۵	۰/۱		۰/۰۸	۳/۳	۴/۵	۳۵	۱۵	CuTPA	PVAc	ادامز ^۷ (۲۰۱۰) [۶۹]
۱۳۰		۹/۱	۴۴/۷	۰/۵۲	۵۳/۸	۰/۴۵	۲۰/۲	۲	۳۵	۳۰	MOF-5	Matrimid	پرز ^۸ (۲۰۰۹) [۹]
۴۵/۳	۳۰/۱	۱/۷۸	۲۵/۵۵	۰/۴۹	۲۶/۷۴	۰/۵۹	۱۵/۰۶	۳/۶	۳۵	۴۰	Cu-BPY-HFS	Matrimid	ژانگ ^۸ (۲۰۰۹) [۵۱]
۱۴	۸/۶	۱/۹	۷/۴	۱	۱۵	۱/۲	۸			۱۰	CuBTC	PSF&PDMS	کار ^۹ (۲۰۰۶) [۲۳]

1. Rodenas
5. Bae
9. Car

2. Diaz
6. Ordenez

3. Zornoza
7. Adams

4. Hu
8. Zhang

- [7] Arjmandi, M., Pakizeh M., "Mixed matrix membranes incorporated with cubic-MOF-5 for improved polyetherimide gas separation membranes: Theory and experiment", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20,(5), pp. 3857-3868, (2014).
- [8] Anjum, M. W., Bueken, B., De Vos, D., Vankelecom, I. F., "MIL-125 (Ti) based mixed matrix membranes for CO₂ separation from CH₄ and N₂", *Journal of Membrane Science*, Vol. 502, pp. 21-28, (2016).
- [9] Perez, E. V., Balkus, K. J., Ferraris, J. P., Musselman, I. H., "Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations", *Journal of Membrane Science*, Vol. 328,(1), pp. 165-173, (2009).
- [10] Lin, R., Ge, L., Hou, L., Strounina و E., Rudolph, V., Zhu Z., "Mixed matrix membranes with strengthened MOFs/polymer interfacial interaction and improved membrane performance", *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 6,(8), pp. 5609-5618, (2014).
- [11] Hu, Y., Dong, X., Nan, J., Jin, W., Ren, X., Xu, N., Lee, Y. M., *Chem. Commun.*, Vol. 47,(2), pp. 737, (2011).
- [12] Dong, X., Liu Q., Huang, A., "Highly permselective MIL- 68 (Al)/matrimid mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 133,(22), (2016).
- [13] Jeazet, H. B. T., Staudt, C., Janiak, C., "Metal-organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation", *Dalton Transactions*, Vol. 41,(46), pp. 14003-14027, (2012).
- [14] David, O. C., Gorri, D., Urriaga, A., Ortiz, I., "Mixed gas separation study for the hydrogen recovery from H₂/CO/N₂/CO₂ post combustion mixtures using a Matrimid membrane", *Journal of Membrane Science*, Vol. 378,(1-2), pp. 359-368, (2011).
- [15] Lin, H., Van Wagner, E., Freeman, B. D., Toy, L. G., Gupta R. P., "Plasticization-enhanced hydrogen purification using polymeric membranes", *science*, Vol. 311,(5761), pp. 639-642, (2006).
- [16] Shahid, S., Nijmeijer, K., "Performance and plasticization behavior of polymer-MOF membranes for gas separation at elevated pressures", *Journal of membrane science*, Vol. 470, pp. 166-177, (2014).
- [17] Kuppler, R. J., Timmons, D. J., Fang, Q. -R., Li, J. -R., Makal, T. A., Young, M. D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W., Zhou, H. -C., "Potential applications of metal-organic frameworks", *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 253,(23), pp. 3042-3066, (2009).
- [18] Lee, Y. -R., Kim, J., Ahn, W. -S., "Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 30,(9), pp. 1667-1680, (2013).
- [19] Qiu, S., Zhu, G., "Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties", *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 253,(23), pp. 2891-2911, (2009).

۵. نتیجه‌گیری کلی

تعداد روزافزون پژوهش‌ها در حوزه غشاهای بافت آمیخته بیانگر دورنمایی امیدوارکننده از نسل جدید مواد هیبریدی در تولید غشاهایی است که به خاطر هزینه سرمایه‌گذاری کم، سازگاری با محیط زیست و بازدهی زیاد بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. اگرچه برای این منظور فائق آمدن بر مشکلاتی از قبیل توزیع یکنواخت ذرات در بافت بسیار، ایجاد چسبندگی مطلوب میان بسیار و ذرات MOF و سطح بدون نقص، همچنان از چالش‌های آن به حساب می‌آید. البته به‌کارگیری راهکارهایی مانند کاهش اندازه ذرات پرکن‌ها (کمتر از ۲۰ نانومتر) و بهبود عاملیت‌های سازگارکننده بین ذره و بسیار، می‌تواند بخشی از این مشکلات را در جهت تجاری‌سازی این غشاهای تسهیل کند. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد هر چند اغلب چارچوب‌های فلز-آلی با کاهش کلی عبورپذیری گازها، میزان گزینش‌پذیری را افزایش می‌دهند (غربال‌گری مولکولی)؛ اما قابلیت بالقوه این غشاهای در بهبود هم‌زمان عبورپذیری و گزینش‌پذیری اجتناب ناپذیر و جا برای پژوهش‌های بیشتر در این زمینه زیاد است.

مراجع

- [1] Ismail, A. F., Khulbe, K. C. and Matsuura, T., "Gas Separation Membranes". Springer, (2015).
- [2] Thompson, J. A., Vaughn, J. T., Brunelli, N. A., Koros, W. J., Jones, C. W., Nair, S., "Mixed-linker zeolitic imidazolate framework mixed-matrix membranes for aggressive CO₂ separation from natural gas", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 192, pp. 43-51, (2014).
- [3] Lin, L., Zhang, T., Zhang, X., Liu, H., Yeung, K. L., Qiu J., "New Pd/SiO₂@ ZIF-8 Core-Shell Catalyst with Selective, Antipoisoning, and Antileaching Properties for the Hydrogenation of Alkenes", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 53,(27), pp. 10906-10913, (2014).
- [4] Koros W., Fleming G., "Membrane-based gas separation", *Journal of Membrane Science*, Vol. 83,(1), pp. 1-80, (1993).
- [5] Moore, T. T., Koros, W. J., "Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes", *Journal of Molecular Structure*, Vol. 739,(1), pp. 87-98, (2005).
- [6] Robeson, L. M., "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes", *Journal of membrane science*, Vol. 62,(2), pp. 165-185, (1991).

- [20] Devic, T., Serre, C., "Porous metal organic frameworks: from synthesis to applications", *Ordered porous solids: recent advances and prospects*, pp. 77, (2009).
- [21] Zhou, H. -C., Long, J. R., Yaghi, O. M., "Introduction to Metal-Organic Frameworks", *Chemical Reviews*, Vol. 112,(2), pp. 673-674, (2012).
- [22] Basu, S., Khan, A. L., Cano-Odena, A., Liu, C., Vankelecom, I. F., "Membrane-based technologies for biogas separations", *Chemical Society Reviews*, Vol. 39,(2), pp. 750-768, (2010).
- [23] Car, A., Stropnik, C., Peinemann, K. -V., "Hybrid membrane materials with different metal-organic frameworks (MOFs) for gas separation", *Desalination*, Vol. 200,(1-3), pp. 424-426, (2006).
- [24] Ordonez, M. J. C., Balkus, K. J., Ferraris, J. P., Musselman, I. H., "Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid® mixed-matrix membranes", *Journal of Membrane Science*, Vol. 361,(1), pp. 28-37, (2010).
- [25] Qiu, S., Xue, M., Zhu, G., "Metal-organic framework membranes: from synthesis to separation application", *Chemical Society Reviews*, Vol. 43,(16), pp. 6116-6140, (2014).
- [26] Liu, L., Wei, H., Zhang, L., Li, J., Dong J., "Ionothermal synthesis of the Metal-Organic Framework compound Cu₃(BTC)₂", *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 174, pp. 459-462, (2008).
- [27] Schoenecker, P. M., Belancik, G. A., Grabicka, B. E., Walton, K. S., "Kinetics study and crystallization process design for scale-up of UiO-66-NH₂ synthesis", *AIChE Journal*, Vol. 59,(4), pp. 1255-1262, (2013).
- [28] Koekkoek, A., Degirmenci, V., Hensen, E., "Dry gel conversion of organosilane templated mesoporous silica: from amorphous to crystalline catalysts for benzene oxidation", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21,(25), pp. 9279-9289, (2011).
- [29] Fletcher, A. J., Thomas, K. M., Rosseinsky, M. J., "Flexibility in metal-organic framework materials: Impact on sorption properties", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 178,(8), pp. 2491-2510, (2005).
- [30] Li, W., Zhang, Y., Li, Q., Zhang, G., "Metal-organic framework composite membranes: Synthesis and separation applications", *Chemical Engineering Science*, Vol. 135, pp. 232-257, (2015).
- [31] Mao, Y., Cao, W., Li, J., Liu, Y., Ying, Y., Sun, L., Peng, X., "Enhanced gas separation through well-intergrown MOF membranes: seed morphology and crystal growth effects", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1,(38), pp. 11711-11716, (2013).
- [32] Liang, Z., Marshall, M., Chaffee, A. L., "CO₂ adsorption, selectivity and water tolerance of pillared-layer metal organic frameworks", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 132,(3), pp. 305-310, (2010).
- [33] Hill, A., Heater, K., Agrawal, C., "The effects of physical aging in polycarbonate", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 28,(3), pp. 387-405, (1990).
- [34] Ismail, A. F., Lorna, W., "Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane", *Separation and purification technology*, Vol. 27,(3), pp. 173-194, (2002).
- [35] Goh, P. S., Ismail, A. F., Sanip, S. M., Ng, B. C., Aziz, M., "Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation", *Separation and Purification Technology*, Vol. 81,(3), pp. 243-264, (2011).
- [36] Husain, S., Koros, W. J., "Mixed matrix hollow fiber membranes made with modified HSSZ-13 zeolite in polyetherimide polymer matrix for gas separation", *Journal of Membrane Science*, Vol. 288,(1), pp. 195-207, (2007).
- [37] Hillock, A. M., Miller, S. J., Koros, W. J., "Crosslinked mixed matrix membranes for the purification of natural gas: effects of sieve surface modification", *Journal of membrane science*, Vol. 314,(1), pp. 193-199, (2008).
- [38] Li, Y., Guan, H. -M., Chung, T. -S., Kulprathipanja, S., "Effects of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes", *Journal of Membrane Science*, Vol. 275,(1), pp. 17-28, (2006).
- [39] Nordin, N. A. H. M., Racha, S. M., Matsuura, T., Misdan, N., Sani, N. A. A., Ismail, A. F., Mustafa, A., "Facile modification of ZIF-8 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation: synthesis and preparation", *RSC Advances*, Vol. 5,(54), pp. 43110-43120, (2015).
- [40] Wang, H., Paul, D. R., Chung, T. -S., "Surface modification of polyimide membranes by diethylenetriamine (DETA) vapor for H₂ purification and moisture effect on gas permeation", *Journal of Membrane Science*, Vol. 430, pp. 223-233, (2013).
- [41] Bouma, R., Checchetti, A., Chidichimo, G., Drioli, E., "Permeation through a heterogeneous membrane: the effect of the dispersed phase", *Journal of Membrane Science*, Vol. 128,(2), pp. 141-149, (1997).
- [42] Vu, D. Q., Koros, W. J., Miller, S. J., "Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves: II. Modeling permeation behavior", *Journal of Membrane Science*, Vol. 211,(2), pp. 335-348, (2003).
- [43] Goncharenko, A. V., "Generalizations of the Bruggeman equation and a concept of shape-distributed particle composites", *Physical review E*, Vol. 68,(4), pp. 041108, (2003).
- [44] Pal, R., "Permeation models for mixed matrix membranes", *Journal of colloid and interface science*, Vol. 317,(1), pp. 191-198, (2008).

- [45] Nielsen, L. E., "Thermal conductivity of particulate-filled polymers", *Journal of applied polymer science*, Vol. 17,(12), pp. 3819-3820, (1973).
- [46] Cussler, E., "Membranes containing selective flakes", *Journal of Membrane Science*, Vol. 52,(3), pp. 275-288, (1990).
- [47] Li, Y., Chung, T. -S., Cao, C., Kulprathipanja, S., "The effects of polymer chain rigidification, zeolite pore size and pore blockage on polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes", *Journal of Membrane Science*, Vol. 260,(1), pp. 45-55, (2005).
- [48] Lee, J. S., Madden, W., Koros, W. J., "Antiplasticization and plasticization of Matrimid® asymmetric hollow fiber membranes. Part B. Modeling", *Journal of Membrane Science*, Vol. 350,(1-2), pp. 242-251, (2010).
- [49] Yehia, H., Pisklak, T., Ferraris, J., Balkus, K., Musselman, I., "Methane facilitated transport using copper (II) biphenyl dicarboxylate-triethylenediamine/poly (3-acetoxyethylthiophene) mixed matrix membranes", AMER CHEMICAL SOC 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA, pp. U351-U351, (2004).
- [50] Hu, Z., Kang, Z., Qian, Y., Peng, Y., Wang, X., Chi, C., Zhao, D., "Mixed Matrix Membranes Containing UiO-66(Hf)-(OH)₂ Metal-Organic Framework Nanoparticles for Efficient H₂/CO₂ Separation", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (2016).
- [51] Zhang, Y., Balkus Jr, K. J., Musselman, I. H., Ferraris, J. P., "Mixed-matrix membranes composed of Matrimid® and mesoporous ZSM-5 nanoparticles", *Journal of Membrane Science*, Vol. 325,(1), pp. 28-39, (2008).
- [52] Li, W., Zhang, G., Zhang, C., Meng, Q., Fan, Z., Gao, C., "Synthesis of trinity metal-organic framework membranes for CO₂ capture", *Chemical Communications*, Vol. 50,(24), pp. 3214-3216, (2014).
- [53] Yang, T., Shi, G. M., Chung, T. S., "Symmetric and asymmetric zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs)/polybenzimidazole (PBI) nanocomposite membranes for hydrogen purification at high temperatures", *Advanced Energy Materials*, Vol. 2,(11), pp. 1358-1367, (2012).
- [54] Yang, T., Chung, T. -S., "Room-temperature synthesis of ZIF-90 nanocrystals and the derived nano-composite membranes for hydrogen separation", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1,(19), pp. 6081-6090, (2013).
- [55] Zornoza, B., Martinez-Joaristi, A., Serra-Crespo, P., Tellez, C., Coronas, J., Gascon, J., Kapteijn, F., "Functionalized flexible MOFs as fillers in mixed matrix membranes for highly selective separation of CO₂ from CH₄ at elevated pressures", *Chemical Communications*, Vol. 47,(33), pp. 9522-9524, (2011).
- [56] Robeson, L. M., "The upper bound revisited", *Journal of Membrane Science*, Vol. 320,(1), pp. 390-400, (2008).
- [57] Diestel, L., Wang, N., Schulz, A., Steinbach, F., Caro, J. R., "Matrimid-Based Mixed Matrix Membranes: Interpretation and Correlation of Experimental Findings for Zeolitic Imidazolate Frameworks as Fillers in H₂/CO₂ Separation", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 54,(3), pp. 1103-1112, (2015).
- [58] Li, W., Meng, Q., Zhang, C., Zhang, G., "Metal-Organic Framework/PVDF Composite Membranes with High H₂ Permselectivity Synthesized by Ammoniation", *Chemistry-A European Journal*, Vol. 21,(19), pp. 7224-7230, (2015).
- [59] Valero, M., Zornoza, B., Téllez, C., Coronas, J., "Mixed matrix membranes for gas separation by combination of silica MCM-41 and MOF NH₂-MIL-53(Al) in glassy polymers", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 192,(Complete), pp. 23-28, (2014).
- [60] Boroglu, M. S., Yumru, A. B., "Gas separation performance of 6FDA-DAM-ZIF-11 mixed-matrix membranes for H₂/CH₄ and CO₂/CH₄ separation", *Separation and Purification Technology*, Vol. 173, pp. 269-279, (2017).
- [61] Ge, L., Zhou, W., Rudolph, V., Zhu, Z., "Mixed matrix membranes incorporated with size-reduced Cu-BTC for improved gas separation", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1,(21), pp. 6350-6358, (2013).
- [62] Rodenas, T., Van Dalen, M., García-Pérez, E., Serra-Crespo, P., Zornoza, B., Kapteijn, F., Gascon, J., "Visualizing MOF Mixed Matrix Membranes at the Nanoscale: Towards Structure-Performance Relationships in CO₂/CH₄ Separation Over NH₂-MIL-53(Al)@PI", *Advanced Functional Materials*, Vol. 24,(2), pp. 249-256, (2014).
- [63] Wijenayake, S. N., Panapitiya, N. P., Versteeg, S. H., Nguyen, C. N., Goel, S., Balkus Jr, K. J., Musselman, I. H., Ferraris, J. P., "Surface cross-linking of ZIF-8/polyimide mixed matrix membranes (MMMs) for gas separation", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 52,(21), pp. 6991-7001, (2013).
- [64] Song, Q., Nataraj, S., Roussanova, M. V., Tan, J. C., Hughes, D. J., Li, W., Bourgojn, P., Alam, M. A., Cheetham, A. K., Al-Muhtaseb, S. A., "Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation", *Energy & Environmental Science*, Vol. 5,(8), pp. 8359-8369, (2012).
- [65] Díaz, K., López-González, M., del Castillo, L. F., Riande, E., "Effect of zeolitic imidazolate frameworks on the gas transport performance of ZIF8-poly (1, 4-phenylene ether-ether-sulfone) hybrid membranes",

- Journal of membrane science, Vol. 383,(1), pp. 206-213, (2011).
- [66] Yang, T., Xiao, Y., Chung, T. -S., "Poly-/metal-benzimidazole nano-composite membranes for hydrogen purification", Energy & Environmental Science, Vol. 4,(10), pp. 4171-4180, (2011).
- [67] Hu, J., Cai, H., Ren, H., Wei, Y., Xu, Z., Liu, H., Hu, Y., "Mixed-matrix membrane hollow fibers of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ MOF and polyimide for gas separation and adsorption", Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 49,(24), pp. 12605-12612, (2010).
- [68] Bae, T. H., Lee, J. S., Qiu, W., Koros, W. J., Jones, C. W., Nair, S., "A High-Performance Gas-Separation Membrane Containing Submicrometer-Sized Metal-Organic Framework Crystals", Angewandte Chemie International Edition, Vol. 49,(51), pp. 9863-9866, (2010).
- [69] Adams, R., Carson, C., Ward, J., Tannenbaum, R., Koros, W., "Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations", Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 131,(1), pp. 13-20, (2010).