



# PEBA Mixed Matrix Membranes Containing 2D Macroporous FeTiO<sub>2</sub> Sheets for the Separation of CO<sub>2</sub>

M. Elyasi Kojabad\*, E. Bekhradinassab

Assistant Professor of Chemical Engineering, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology

Email: m.elyasi@bkatu.ac.ir

## Abstract

*This study involved the synthesis of iron-doped macroporous TiO<sub>2</sub> sheets, which were subsequently incorporated into a polyether block amide (PEBA) matrix. The investigation focused on various properties of the resulting membranes, including morphology, chemical structure, thermal behavior, crystallinity, mechanical strength, and separation characteristics. The findings indicated that the incorporation of FeTiO<sub>2</sub> sheets enhanced the mechanical strength of the membranes by forming physical bonds with the polymer chains. Additionally, these sheets created facilitated transport mechanism through Lewis acid centers, resulting in an increase in CO<sub>2</sub> permeability. However, the formation of hydrogen bonds led to a stiffening of the polymer matrix, which limited the enhancement of CO<sub>2</sub> permeability to 12.4% in the optimal membrane compared to the pure membrane. Conversely, the increased stiffness of the polymer matrix reduced N<sub>2</sub> permeability while enhancing CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity by 136% in the optimal membrane relative to the pure membrane, thereby allowing it to surpass the upper Robson line.*

Received: 17 July 2024

Accepted: 3 October 2024

Page Number: 34-47

## Keywords:

Membrane,  
Polyether Block Amide,  
Fe-Doped TiO<sub>2</sub>,  
Facilitated Transport  
Mechanism

## Please Cite this Article Using:

Elyasi Kojabad, M., & Bekhradinassab, E. (2025). PEBA Mixed Matrix Membranes Containing 2D Macroporous FeTiO<sub>2</sub> Sheets for the Separation of CO<sub>2</sub>. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(141), 34-47, [In Persian].



## غشای زمینه‌مختلط PEBA حاوی صفحات دوبعدی ماکرومختلخل $\text{FeTiO}_2$ برای جداسازی $\text{CO}_2$

مهدی الیاسی کجاباد\*، انسیه بخردی نسب

استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی خاتم‌الأنبیاء بهبهان

پیام‌نگار: m.elyasi@bkatu.ac.ir

### چکیده

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۴/۲۷  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۷/۱۲  
شماره صفحات: ۳۴ تا ۴۷

### کلیدواژه‌ها:

غشا، پلی‌اتر بلاک‌آمید،  
 $\text{TiO}_2$  دوپه‌شده با آهن،  
سازوکار انتقال تسهیل‌یافته

در این تحقیق، صفحات ماکرومختلخل  $\text{TiO}_2$  دوپه‌شده با آهن، سنتز شد و به‌زمینه پلی‌اتر بلاک‌آمید (PEBA) اضافه شد. ریختن، ساختار شیمیایی، رفتار حرارتی، بلورینگی، استحکام مکانیکی و خواص جداسازی غشاهای تهیه‌شده، مطالعه شد. نتایج نشان داد که صفحات  $\text{FeTiO}_2$  با برقراری پیوندهای فیزیکی با زنجیر پلیمری باعث افزایش استحکام مکانیکی آن شد. این صفحات، به‌وسیله مراکز اسید لوئیس باعث ایجاد سازوکار انتقال تسهیل‌یافته شد و عبوردهی  $\text{CO}_2$  را افزایش داد، اگرچه به دلیل برقراری پیوندهای هیدروژنی زمینه پلیمری سفت‌شد و سازوکار انتقال تسهیل‌یافته در غشای بهینه تنها توانست عبوردهی  $\text{CO}_2$  را ۱۲/۴ درصد نسبت به غشای خالص افزایش دهد. از طرف دیگر، سفتی زمینه پلیمری باعث کاهش عبوردهی  $\text{N}_2$  شد و باعث افزایش ۱۳۶ درصدی انتخابگری  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  در غشای بهینه در مقایسه با غشای خالص شد، به طوری که توانست از خط بالایی رابسون به‌آسانی عبور کند.

\* بهبهان، دانشگاه صنعتی خاتم‌الأنبیاء (ع) بهبهان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

مهدی، الیاسی کجاباد، و بخردی نسب، انسیه. (۱۴۰۴). غشای زمینه‌مختلط PEBA حاوی صفحات دوبعدی ماکرومختلخل  $\text{FeTiO}_2$  برای جداسازی  $\text{CO}_2$ . نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴ (۱۴۱): ۳۴-۴۷.

## ۱. مقدمه

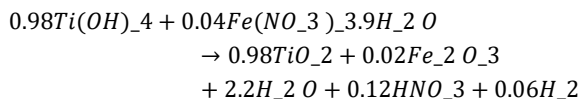
دی‌اکسید کربن ( $CO_2$ ) یکی از گازهای گلخانه‌ای است که با انتشار در هوا کره تأثیر منفی چشم‌گیری بر پدیده‌های تغییر اقلیم و گرمایش جهانی دارد [۱]. تشکیل این ماده در نتیجه احتراق سوخت‌های فسیلی شامل نفت، زغال سنگ و گاز طبیعی رخ می‌دهد. گاز خروجی از دودکش، حاوی مقدار زیادی گاز  $CO_2$  است [۲]. جداسازی این گاز از گازهای دودکش مقدار انتشار  $CO_2$  را در جو کاهش می‌دهد و از اهمیت زیادی برخوردار است [۳، ۴]. روش‌های مختلفی مانند جذب، جذب با مایع، جداسازی برودتی و جداسازی غشایی برای جداسازی  $CO_2$  از گازهای دودکش وجود دارد [۵]. در این میان جداسازی غشایی به دلیل مصرف انرژی کم، نیاز به فضای کمتر و نگهداری آسان و سازگاری با محیط زیست به عنوان یک راه حل امیدوارکننده برای جداسازی مؤثر  $CO_2$  از گازهای دودکش است [۶].

متداول‌ترین انواع غشاهای استفاده‌شونده برای جداسازی دی‌اکسید کربن، غشاهای پلیمری است. در سال‌های اخیر پلیمرهای مختلفی، نظیر: پلی‌سولفون، پلی‌یورتان، پلی‌ایمید و سلولز استات و پلی‌اتر بلاک‌آمید (PEBA) به منظور جداسازی  $CO_2$  استفاده شده است. در این میان، PEBA پلیمری است که به دلیل انتخابگری و عبوردهی مناسب برای  $CO_2$ ، ظرفیت خوبی در کاربردهای جداسازی  $CO_2$  از خود نشان می‌دهد [۷، ۸]. این پلیمر از دو بخش پلی‌اتری و پلی‌آمیدی تشکیل شده است که ترکیبی هماهنگ از عبوردهی و انتخابگری را ارائه می‌دهند [۹].

مشابه هر فناوری جداسازی، محدودیت‌های خاصی در ارتباط با غشاهای PEBA وجود دارد که برای افزایش عملکرد جداسازی نیاز به توجه دارد. محدودیتی که در غشاهای پلیمری ساخته شده از PEBA وجود دارد عدم ارتقای هم‌زمان عبوردهی و انتخابگری در این غشاها است که کاربرد گسترده آن‌ها را در صنعت جداسازی  $CO_2$  محدود می‌کند. از این رو، محققان روش‌های مختلفی را برای بهبود خواص جداسازی  $CO_2$  به وسیله غشاهای PEBA به دلیل محدودیت بین عبوردهی  $CO_2$  و انتخابگری  $CO_2/N_2$  بررسی کرده‌اند [۱۰]. از میان روش‌های مورد بررسی می‌توان به افزودن ذرات غیر آلی و آلی به زمینه پلیمری [۱۱-۱۵] و ترکیب با سایر پلیمرها [۱۶-۱۸] اشاره کرد.

افزودن اکسیدهای فلزی به زمینه PEBA روشی مناسب برای افزایش کارایی جداسازی  $CO_2$  غشاها است [۱۹]. اکسیدهای فلزی، با افزودن مسیرهای انتقال اضافی در ساختار غشا، انتخابگری و عبوردهی را بهبود می‌بخشند. در سال‌های اخیر، تأثیر اکسیدهای فلزی مانند [۲۰-۲۲]  $SiO_2$ ، [۲۳-۲۶]  $TiO_2$ ، [۲۷-۳۰]  $ZnO$  و  $Al_2O_3$  [۳۱، ۳۲] بر روی عملکرد جداسازی PEBA به دست محققان مختلف انجام شده است که در این میان،  $TiO_2$  به دلیل ترکیب متمایز از پایداری شیمیایی، خواص فوتوکاتالیستی، مساحت سطح بالا، قیمت مناسب و سازگاری با محیط زیست به عنوان یک گزینه مناسب در زمینه جداسازی گاز است. ذرات  $TiO_2$  دارای مراکز اسید لوئیس هستند که قادر به انجام یک واکنش برگشت‌پذیر با  $CO_2$  هستند و قابلیت برقراری سازوکار انتقال تسهیل‌یافته دارند [۲۵]. دوپه کردن  $TiO_2$  با فلزاتی مانند کبالت، منگنز، آهن و قلع می‌تواند سازوکار انتقال تسهیل‌یافته را تقویت کند و منجر به بهبود قابل توجه عملکرد جداسازی  $CO_2$  شود [۳۳]. این فلزات - که به دلیل خواص اسیدی خود شناخته می‌شوند - می‌توانند به طور مؤثری تعداد محل‌های اسید لوئیس را افزایش دهند [۳۴]. فلز آهن در صورتی که به ساختار  $TiO_2$  دوپه شود می‌تواند از یک طرف، مراکز اسید لوئیس را افزایش دهد و سازوکار انتقال تسهیل‌یافته را تقویت کند و از طرف دیگر، آهن به دلیل الکترون‌گاتیوی بالایی که دارد می‌تواند برهم‌کنش زمینه پلیمری با  $CO_2$  را تقویت کند که باعث افزایش عملکرد جداسازی  $CO_2$  می‌شود. ریخت‌شناسی  $TiO_2$  به روش سنتز، شرایط سنتز و مواد مورد استفاده ارتباط دارد. اگر از ماده‌ای برای سنتز استفاده شود که هنگام آهکینگی، گازهای بیشتری از ماده خارج شود، می‌تواند منجر به تشکیل  $TiO_2$  با ساختار نانوصفحه‌ای شود. سنتز ذرات  $TiO_2$  در صورتی که با فلز آهن، دوپه شده باشد، می‌تواند روش مناسبی برای افزایش برهم‌کنش با  $CO_2$  برای غلبه بر محدودیت ارتقای هم‌زمان عبوردهی و انتخابگری باشد. تأثیر دوپه کردن اکسیدهای فلزی با فلزات دیگر بر روی عملکرد جداسازی  $CO_2$  در غشاهای پلیمری تا به حال بررسی نشده و نیازمند بررسی است. با توجه به آنچه گذشت، در مورد قابلیت  $TiO_2$  در ارتقای عملکرد جداسازی PEBA و نیز توانایی فلز آهن در افزایش عملکرد این اکسید فلزی، نیاز است تا تأثیر دوپه شدن  $TiO_2$  با آهن بر روی بهبود عملکرد جداسازی  $CO_2$  بررسی شود تا در صورت مناسب بودن نتایج کاربرد PEBA در حضور

این ذرات گسترده‌تر شود. در این کار، ابتدا صفحات دوبعدی متخلخل  $TiO_2$  دپه‌شده با آهن سنتز شد و در ادامه، صفحات دپه‌شده در درصدهای مختلف به‌زمینه پلیمری PEBA اضافه شد تا با افزودن این صفحات سازوکار انتقال تسهیل یافته نیز به سازوکار عبور  $CO_2$  اضافه شود. با این رفتار عبور مولکول‌های  $CO_2$  نسبت به گازهایی مانند  $N_2$  - که قابلیت عبور از راه سازوکار انتقال تسهیل یافته را ندارند - غلبه می‌کند و عبوردهی و انتخابگری به‌صورت هم‌زمان ارتقामी باید. غشاهای ساخته‌شده با استفاده از آنالیزهای مختلف، مشخصه‌یابی و عملکرد جداسازی آن‌ها ارزیابی شد تا کاربرد استفاده از صفحات دوبعدی متخلخل  $TiO_2$  دپه‌شده با آهن در زمینه پلیمری PEBA برای غلبه بر محدودیت افزایش هم‌زمان عبوردهی و انتخابگری بررسی شود.



روش سنتز  $TiO_2$  نیز به روش هیبریدی سل ژل است. ابتدا مقداری ایزوپروپوکساید تیتانیوم ( $TiO_4H_{28}C_{12}$ ) معروف به TTIP در یک بشر ریخته و روی یک همزن مغناطیسی قرار داده شد. ۵۰ میلی‌لیتر محلول با مخلوط کردن ۱۰٪ حجمی آب دیونیزه و ۹۰٪ حجمی اتانول به وسیله همزن مغناطیسی ساخته شد. محلول تهیه‌شده به‌صورت قطره‌قطره به بشر اضافه شد تا سل تشکیل شود. محلول به مدت ۲۴ ساعت دیگر به هم‌زده شد تا سل تشکیل شود. مواد ژل مانند باقی‌مانده در آون در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. در مرحله بعد، مواد در کوره در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت آهکینه شد.

### ۲-۳ ساخت غشای خالص و غشاهای زمینه‌مختلط

برای تهیه غشای خالص، مقدار ۳ درصد وزنی PEBA به مخلوط آب و اتانول (بانبست وزنی ۳۰ به ۷۰) اضافه شده و به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۸۵ درجه سلسیوس در زیر رفلاکس به هم‌زده شد. با حل شدن گرانول‌های پلیمری و رسیدن به محلولی یک‌نواخت دمای محلول به دمای محیط رسانده شد و محلول به دست آمده، در ظرف قالب‌ریزی ریخته شد. محلول قالب‌ریزی شده به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس و در یک محفظه بسته با ابعاد  $25 \times 25 \times 20$  سانتی‌متر قرار داده شد و پس از خشک شدن اولیه، به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. برای تهیه غشاهای حاوی ذرات دپه‌شده، ابتدا ذرات سنتز شده در درصدهای وزنی مختلف (۱، ۲، ۴ و ۶) با محلول پلیمری ترکیب شد و مقدار محاسبه شده از این ذرات در داخل بشر ریخته و محلول پلیمری به آن افزوده شد. محلول پلیمری حاوی ذرات دپه‌شده به مدت ۲ ساعت به هم‌زده شد و در

این ذرات گسترده‌تر شود. در این کار، ابتدا صفحات دوبعدی متخلخل  $TiO_2$  دپه‌شده با آهن سنتز شد و در ادامه، صفحات دپه‌شده در درصدهای مختلف به‌زمینه پلیمری PEBA اضافه شد تا با افزودن این صفحات سازوکار انتقال تسهیل یافته نیز به سازوکار عبور  $CO_2$  اضافه شود. با این رفتار عبور مولکول‌های  $CO_2$  نسبت به گازهایی مانند  $N_2$  - که قابلیت عبور از راه سازوکار انتقال تسهیل یافته را ندارند - غلبه می‌کند و عبوردهی و انتخابگری به‌صورت هم‌زمان ارتقामी باید. غشاهای ساخته‌شده با استفاده از آنالیزهای مختلف، مشخصه‌یابی و عملکرد جداسازی آن‌ها ارزیابی شد تا کاربرد استفاده از صفحات دوبعدی متخلخل  $TiO_2$  دپه‌شده با آهن در زمینه پلیمری PEBA برای غلبه بر محدودیت افزایش هم‌زمان عبوردهی و انتخابگری بررسی شود.

### ۲. مواد و روش‌ها

#### ۱-۲ مواد

اتانول ( $C_2H_5OH$ ) با وزن مولکولی  $46/07 \text{ g/mol}$ ، چگالی  $0/79 \text{ g/cm}^3$  و خلوص ۹۹/۹ درصد، نیترات آهن ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) با دمای ذوب  $47^\circ C$ ، وزن مولکولی  $404/00 \text{ g/cm}^3$  و خلوص ۹۸ درصد و ایزوپروپوکساید تیتانیوم ( $TiO_4H_{28}C_{12}$ ) با وزن مولکولی  $284/22 \text{ g/cm}^3$  و خلوص ۹۷ درصد از سیگما آلدریج تهیه شد و PEBA1657 با دمای ذوب  $204^\circ C$  و وزن مولکولی  $1440 \text{ g/mol}$  از شرکت آرکما تهیه شد. گازهای  $CO_2$  و  $N_2$  از شرکت آراز اکسیژن تهیه شد.

#### ۲-۲ سنتز $TiO_2$ دپه‌شده

صفحات  $FeTiO_2$  به روش هیبریدی سل ژل - الفاح سنتز شد. ابتدا مقداری ایزوپروپوکساید تیتانیوم معروف به TTIP در یک بشر ریخته شد و روی یک همزن مغناطیسی قرار داده شد. ۵۰ میلی‌لیتر محلول با مخلوط کردن ۱۰ درصد حجمی آب دیونیزه و ۹۰ درصد حجمی اتانول به وسیله همزن مغناطیسی ساخته شد. این محلول به‌صورت قطره‌قطره به بشر اضافه شد تا سل تشکیل شود. محلول به مدت ۲۴ ساعت دیگر به هم‌زده شد تا سل تشکیل شود. در ادامه، مقدار معینی نیترات آهن در ۲۵ میلی‌لیتر اتانول حل شد. این

فاصله زمانی مذکور، محلول‌های مورد نظر دو بار به مدت ۱۵ دقیقه در حمام فراصوت رفت تا از تجمع ذرات جلوگیری شود. محلول نهایی، همانند غشای خالص قالب‌ریزی شد، به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس در محفظه بسته و به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. غشاهای تهیه شده پس از خشک شدن برش داده و ارزیابی شد.

## ۲-۴ مشخصه‌یابی غشاها

طیف‌سنجی فروسرخ<sup>۱</sup> (FTIR) با دستگاه BRUKER با مدل alpha-p برای توصیف ساختار شیمیایی غشاها استفاده شد و استحکام کششی غشاها با استفاده از دستگاه کشش Zwick/Roell مدل Z010 ارزیابی شد. رفتار حرارتی غشاها نیز با استفاده از دستگاه کالریسنجی روبشی تفاضلی<sup>۲</sup> (DSC) ساخت شرکت NETZSCH مدل DSC-200 F3 با نرخ حرارتی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه بررسی شد. ریخت‌شناسی غشاها با آنالیز میکروسکوپ الکترونی میدانی<sup>۳</sup> (FESEM) با مدل TESCAN BRNO-Mira3 LMU بررسی شد و برای ارزیابی ساختار بلوری صفحات TiO<sub>2</sub> و TiO<sub>2</sub> دوپه‌شده با آهن و نیز غشاهای ساخته شده از آنالیز پراش پرتو ایکس<sup>۴</sup> (XRD) مدل Bruker D8 ADVANCE X'Pert استفاده شد. با توجه به این که غشای حاوی ۴ درصد وزنی TiO<sub>2</sub> دوپه‌شده با آهن عملکرد جداسازی بهتری نسبت به بقیه غشاها دارد، آنالیزهای مشخصه‌یابی بر روی این غشا انجام گرفته و نتایج حاصل از آن، با نتایج مربوط به غشای خالص مقایسه شد. در نتایج حاصل از آنالیزهای مشخصه‌یابی برای استفاده از کلمات اختصار، غشای PEBA حاوی ۴ درصد وزنی FeTiO<sub>2</sub> به صورت PFT و غشای خالص با P نام‌گذاری شد.

## ۲-۵ اندازه‌گیری عبوردهی غشاها

عبوردهی گازهای CO<sub>2</sub> و نیتروژن برای غشاهای ساخته شده با استفاده از مدول صفحه تخت در یک سامانه فشار ثابت اندازه‌گیری شد. غشاهای آماده شده در یک دیسک دایره‌ای به قطر ۶ سانتی‌متر بریده شد و سپس، در مدول آزمون قرار گرفت.

1. Fourier Transforms Infrared Spectroscopy
2. Differential scanning calorimeter
3. Field Emission Scanning Electron Microscopy
4. X-Ray Diffraction

اندازه‌گیری گاز در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و فشار خوراک ۷ بار انجام شد. برای محاسبه ضرایب عبوردهی هر گاز (Permeability) از رابطه (۱) استفاده شد [۳۵].

$$Permeability = \frac{Q.L}{A.\Delta p} \quad (1)$$

در رابطه بالا A سطح مؤثر غشا (cm<sup>2</sup>)، Q شدت جریان حجمی گازهای عبوری از غشا (cm<sup>3</sup>/s)، Δp اختلاف فشار طرفین غشا (cmHg) و L ضخامت غشا (cm) است و واحد ضریب عبوردهی به‌طور معمول برحسب Barrer بیان می‌شود که عبارت است از: (1 Barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> (STP) cm/(cm<sup>2</sup>cmHg.s))

علاوه بر این، انتخاب‌گری ایده‌آل گاز CO<sub>2</sub> به گاز N<sub>2</sub> (α CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)، با استفاده از معادله (۲) حساب شد [۳۶].

$$\alpha_{CO_2/N_2} = CO_2 Permeability / N_2 Permeability \quad (2)$$

## ۳. نتایج و بحث

### ۳-۱ مشخصه‌یابی

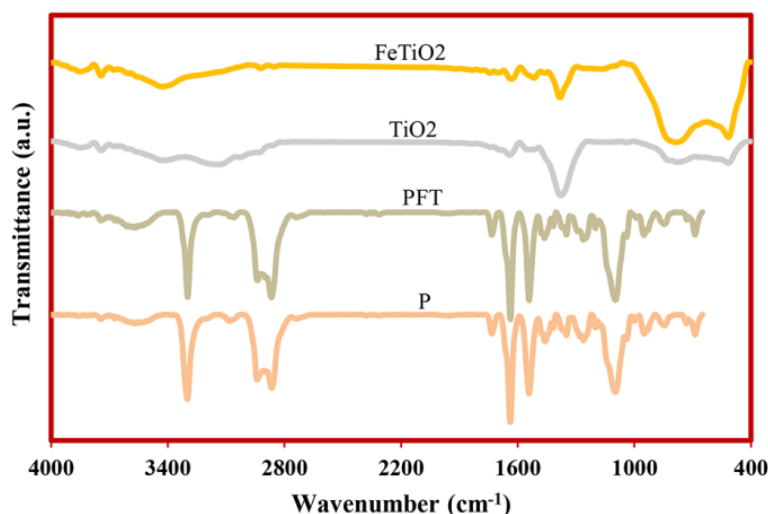
شکل (۱) طیف FTIR مربوط به TiO<sub>2</sub>، TiO<sub>2</sub> دوپه‌شده با آهن، غشای خالص و غشای حاوی TiO<sub>2</sub> دوپه‌شده با آهن را نشان می‌دهد. با دقت در پیک‌های FTIR مربوط به TiO<sub>2</sub>، TiO<sub>2</sub> دوپه‌شده با آهن، مشخص است که پیک ظاهر شده بین ۳۰۵۰-۳۴۵۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به نوار کششی O-H مولکول‌های آب است. پیک‌های ظاهر شده بین ۱۱۰۰-۱۴۰۰ cm<sup>-1</sup> به پیوند Ti-OH نسبت داده می‌شود. علاوه بر این، پیک‌های بین ۴۰۰-۱۰۰۰ cm<sup>-1</sup> به اکسیدهای فلزی، مانند باندهای Ti-O-Ti و Ti-O-Ti مربوط می‌شوند. با مقایسه پیک‌های FTIR مربوط به TiO<sub>2</sub> و TiO<sub>2</sub> دوپه‌شده با آهن می‌توان گفت که ورود اتم‌های آهن به ساختار TiO<sub>2</sub> منجر به تغییر در شدت پیک در محدوده ۱۰۰۰-۴۰۰ cm<sup>-1</sup> شده است که نشان‌دهنده وجود پیوندهای Fe-O و Fe-O-Fe است و در نتیجه، محدوده پیک را در این منطقه گسترش می‌دهد. علاوه بر این، برای صفحات FeTiO<sub>2</sub>، کاهش شدت پیک در محدوده ۱۴۰۰ cm<sup>-1</sup> مشاهده می‌شود که می‌تواند نشان از جایگزینی برخی پیوندهای Ti-OH با پیوندهای Fe-OH باشد [۳۴].

طیف FTIR غشای خالص شامل پیک‌هایی در محدوده ۲۷۰۰- cm<sup>-1</sup>

تشکیل بیشتر فاز روتایل کم‌کم می‌کند. به دلیل حضور یون‌های آهن ۳ بار مثبت ( $Fe^{3+}$ ) در ساختار بلوری دی‌اکسید تیتانیوم، جابه‌جایی پیک رخ داده‌است که دلیل جایگزینی یون‌های تیتانیوم با اندازه ۶۱ آنگستروم با یون‌های آهن با اندازه ۵۵ آنگستروم در ساختار بلوری دی‌اکسید تیتانیوم بوده که باعث انقباض واحدهای سلولی<sup>۱</sup> شده و جابه‌جایی پیک‌ها به سمت زوایای بالاتر<sup>۲</sup> رخ داده‌است. علاوه بر این، الگوهای XRD غشای خالص و غشای حاوی صفحات  $FeTiO_2$  نیز در شکل (۲) آورده شده‌است. در الگوی XRD غشای خالص، پیک ضعیفی در حدود ۱۴ درجه مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده وجود بخش آریخت (آمورف) است. در مقابل، پیکی قوی در ۲۳ درجه وجود دارد که مربوط به ناحیه بلوری در ساختار پلیمر است [۳۹]. ناحیه آریخت به بخش پلی‌اتری PEBA مرتبط است؛ در حالی که ناحیه بلوری به بخش پلی‌امیدی آن. افزودن نانوصفات  $FeTiO_2$  در زمینه پلیمری، منجر به افزایش شدت پیک‌های مشاهده شده در هر دو ناحیه آریخت و کریستالی شده‌است. این رفتار، نشان می‌دهد که صفحات  $FeTiO_2$  به‌عنوان عاملی برای تشدید بلورینگی عمل کرده و زنجیرهای پلیمری در حضور این صفحات ساختار بلوری تری به خود گرفته‌اند.

۳۱۰۰ و  $1100\text{ cm}^{-1}$  است که به ترتیب مرتبط با گروه‌های  $CH_2$  و  $C-O-C$  هستند. علاوه بر این، پیوندهای  $N-H$ ،  $H-N-C=O$  و  $C=O$  به ترتیب در  $3350\text{ cm}^{-1}$ ،  $1745\text{ cm}^{-1}$  و  $1650\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند. [۳۷]. با مقایسه طیف FTIR غشای خالص و غشای حاوی  $TiO_2$  دوپه شده با آهن می‌توان گفت که به دلیل همپوشانی پیک‌های FTIR مربوط به غشای خالص و صفحات  $FeTiO_2$  در محدوده  $1400\text{ cm}^{-1}$  و نیز پایین بودن درصد بارگیری صفحات، تنها تغییر ناچیزی در این ناحیه با افزودن صفحات  $FeTiO_2$  رخ داده و پیک ظاهر شده در محدوده  $3500\text{ cm}^{-1}$  نیز تا حدودی تقویت شده‌است.

الگوی XRD صفحات  $TiO_2$  و  $FeTiO_2$  سنتز شد و نیز الگوی استاندارد فازهای  $TiO_2$  به همراه XRD غشاهای ساخته شده در شکل (۲) نشان داده شده‌است. با توجه به الگوی XRD صفحات، در هر دو نمونه فاز آاناتاز در  $25/3$ ،  $37/6$ ،  $38/4$ ،  $48$ ،  $54/1$ ،  $62/7$ ،  $68/9$  و  $74/8$  درجه و فاز روتایل در  $27/4$ ،  $36$ ،  $41/2$ ،  $44/2$ ،  $54/3$ ،  $56/6$ ،  $62/7$ ،  $63/1$  و  $68/9$  تشکیل شده‌است [۳۸]. مقایسه بین دو نمونه، نشان می‌دهد که حضور دوپانت آهن فاز آاناتاز را کاهش می‌دهد؛ زیرا آهن در هنگام سنتز مانند یک عامل کاتالیزوری عمل می‌کند و به

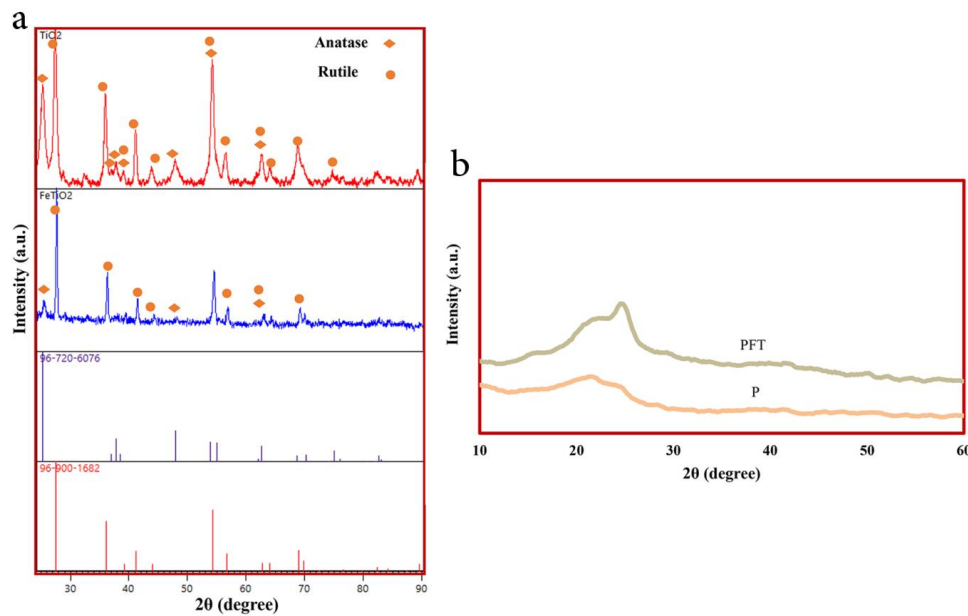


شکل ۱. آنالیز FTIR مربوط به  $TiO_2$ ،  $FeTiO_2$ ، غشای خالص و غشای حاوی ۴ درصد وزنی  $FeTiO_2$ .

Figure 1. FTIR analysis of  $TiO_2$ ,  $FeTiO_2$ , pure, and 4 wt%  $FeTiO_2$  contained membranes.

1. Unit Cell

2. Red Shift



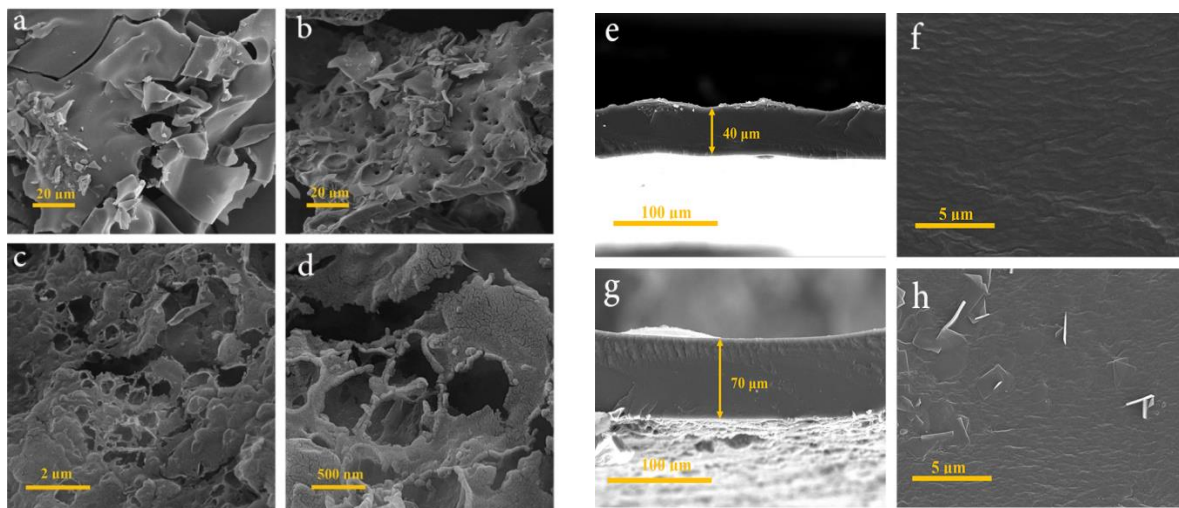
شکل ۲. (a) الگوی XRD مربوط به صفحات سنتز شده و الگوی استاندارد مربوط به فازهای  $TiO_2$  و (b) الگوی XRD مربوط به غشای خالص و غشای حاوی ۴ درصد وزنی  $FeTiO_2$ .

Figure 2. (a) The XRD spectra of synthesized sheets along with  $TiO_2$  standard peaks and (b) The XRD spectra of pure and 4 wt%  $FeTiO_2$  contained membranes.

در مقایسه با غشای خالص کمتر است که نشان می‌دهد غشا با افزودن صفحات  $FeTiO_2$  رابری تر شده است. علاوه بر این، دمای ذوب بخش پلی‌آمیدی ( $T_m, PA$ ) در غشای حاوی صفحات  $FeTiO_2$  کمتر از غشای خالص است؛ بدین معنی که تبلور بخش پلی‌آمیدی در دمای پایین‌تری رخ می‌دهد. برعکس، دمای ذوب بخش پلی‌اتری ( $T_m, PE$ ) بیشتر از غشای خالص است که نشان می‌دهد این بخش در دمای بالاتری ذوب می‌شود. به عبارتی، دمای ذوب بخش پلی‌اتری و پلی‌آمیدی در غشای حاوی صفحات  $FeTiO_2$  به هم نزدیک‌تر شده است که می‌تواند به دلیل پیوندهای هیدروژنی برقرار شده بین این دو بخش به واسطه حضور صفحات  $FeTiO_2$  باشد. از جدول پیدا است که بلورینگی بخش‌های پلی‌آمیدی ( $X_c, PA$ ) و پلی‌اتری ( $X_c, PE$ ) در غشاهای حاوی صفحات  $FeTiO_2$  نسبت به غشای خالص بیشتر شده است که نشان می‌دهد ذرات دوپه شده به عنوان عامل هسته‌زا عمل کرده و بلورینگی بخش‌های پلی‌اتری و پلی‌آمیدی را افزایش داده‌اند. افزایش بلورینگی هر یک از بخش‌های پلی‌آمیدی و پلی‌اتری زمانی می‌تواند با رابری شدن غشا همراه باشد که جدایش فازی رخ داده و افزایش خلوص فازها باعث افزایش تحرک زنجیرهای پلیمری و رابری تر شدن غشا شود.

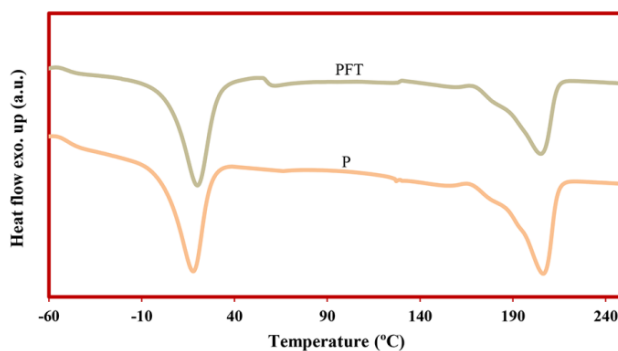
شکل (۳) تصویر FESEM از  $TiO_2$ ،  $TiO_2$  دوپه شده با آهن و غشاهای تهیه شده را نشان می‌دهد. ورود اتم‌های آهن در ساختار  $TiO_2$  منجر به تشکیل حفره‌هایی در ساختار نانورق شده است. در آنالیز FESEM مربوط به صفحات  $FeTiO_2$  که با بزرگ‌نمایی‌های مختلف گرفته شده، می‌توان حفره‌های متخلخل ماکرو را به خوبی مشاهده کرد. وجود تخلخل در ساختار این صفحات، برهم‌کنش بین آن‌ها و زنجیره‌های پلیمری را افزایش می‌دهد و وجود نقص را در سطح مشترک بین این صفحات و پلیمر به حداقل می‌رساند که می‌تواند عملکرد جداسازی را بهبود بخشد. تصویر FESEM از مقطع عرضی غشاهای تهیه شده، حضور صفحات  $FeTiO_2$  را در غشای حاوی این صفحات به خوبی مشخص می‌کند و علاوه بر این، نشان می‌دهد که هم در غشای خالص و هم در غشای حاوی صفحات  $FeTiO_2$  نقصی وجود نداشته است.

شکل (۴) نتایج حاصل از آنالیز DSC را برای بررسی ویژگی‌های فیزیکی و حرارتی غشاها نشان می‌دهد. هر یک از غشاهای تهیه شده دو قله ذوب را نشان می‌دهد. اولین پیک ذوب، مربوط به بخش پلی‌اتری و دومین پیک، مربوط به بخش پلی‌آمیدی است [۴۰]. نتایج حاصل از این آنالیز در جدول (۲) ارائه شده است. با توجه به این جدول، دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) غشای حاوی صفحات  $FeTiO_2$



شکل ۳. آنالیز FESEM مربوطه صفحات سنتز شده و غشاهای تهیه شده: (a)  $TiO_2$ , (b, c, d)  $FeTiO_2$ , (e, f) غشای خالص و (g, h) غشای حاوی ۴ درصد وزنی  $FeTiO_2$ .

Figure 3. FESEM images of synthesized nanosheets and cross-section of the prepared membranes: (a)  $TiO_2$ ; (b, c, d)  $FeTiO_2$ ; (e, f) pure membrane; (g, h) 4 wt%  $FeTiO_2$  contained membrane.



شکل ۴. آنالیز DSC مربوطه غشای خالص و غشای حاوی ۴ درصد وزنی  $FeTiO_2$ .

Figure 4. DSC analysis of the pure and 4 wt%  $FeTiO_2$  contained membranes.

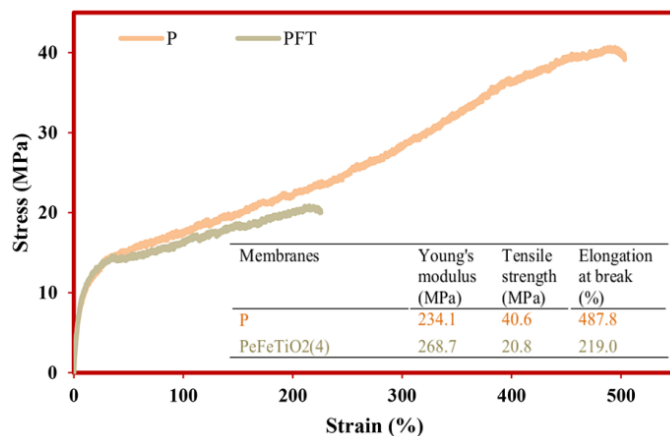
جدول ۲. خواص حرارتی و فیزیکی مربوطه غشاهای P و PFT.

Table 2. Thermal and physical properties of the pure and 4 wt%  $FeTiO_2$  contained membranes.

Membranes	$T_g$ (°C)	$T_{m,PE}$ (°C)	$T_{m,PA}$ (°C)	$\Delta H_{m,PE}$ (J/g)	$\Delta H_{m,PA}$ (J/g)	$X_{c,PE}$ (%)	$X_{c,PA}$ (%)
P	-53.6	17.7	206.4	20.0	21.2	20.0	23.1
PFT	-55.0	20.4	199.6	35.9	29.8	36.0	32.3

نرخ کرنش، نشان‌دهنده سفت شدن زمینه پلیمری به دلیل پیوندهای هیدروژنی موجود در آن به واسطه حضور صفحات  $FeTiO_2$  است [۴۱].

خواص مکانیکی غشاهای ساخته شده با آنالیز استحکام کششی بررسی شد که نتایج حاصل از آن در شکل (۵) آورده شده است. همان‌طور که پیدا است، افزودن صفحات  $FeTiO_2$  به زمینه پلیمری منجر به افزایش مدول یانگ و کاهش نرخ کرنش شده است. کاهش



شکل ۵. آنالیز استحکام کششی مربوط به غشای خالص و غشای حاوی ۴ درصد وزنی  $\text{FeTiO}_2$ .

Figure 5. Tensile strength analysis of the pure and 4 wt%  $\text{FeTiO}_2$  contained membranes.

### ۲-۳ عملکرد جداسازی غشاها

عبوردهی گازهای  $\text{CO}_2$  و  $\text{N}_2$  برای غشاهای تهیه‌شده در شکل (۶-ا) نشان داده شده است. طبق این شکل، با افزودن صفحات  $\text{FeTiO}_2$  به زمینه PEBA، عبوردهی  $\text{CO}_2$  تا حدودی افزایش یافته است، به طوری که در حضور ۴ درصد وزنی  $\text{FeTiO}_2$  عبوردهی  $\text{CO}_2$  نسبت به غشای خالص ۱۲/۴ درصد افزایش داشته است. در غشای خالص، تنها سازوکار حاکم بر عبور گاز  $\text{CO}_2$ ، حلالیت- نفوذ است [۴۲]. در این غشا  $\text{CO}_2$  با برهم‌کنش‌های دوقطبی- چهارقطبی لحظه‌ای با زمینه پلیمری از آن عبور می‌کند. افزایش عبوردهی مشاهده شده در غشاهای حاوی  $\text{FeTiO}_2$  به سازوکار انتقال تسهیل‌یافته مربوط می‌شود. اتم‌های  $\text{Fe}$  و  $\text{Ti}$  در صفحات  $\text{FeTiO}_2$  به دلیل قابلیت پذیرش جفت‌الکترون می‌توانند به عنوان مراکز اسیدیتة لوئیس عمل کنند. این مراکز می‌توانند از راه واکنش کمپلکس ساز  $\pi$  با  $\text{CO}_2$  واکنش برگشت‌پذیر دهند و منجر به سازوکار انتقال تسهیل‌یافته شوند. نحوه واکنش  $\text{CO}_2$  با ترکیباتی که قادر به ارائه اوربیتال خالی هستند، چنین است که ابتدا پیوند  $\pi$  مربوط به  $\text{C}=\text{O}$  شکسته می‌شود و جفت‌الکترون آزاد شده با قرارگیری در اوربیتال خالی فلز مورد نظر پیوند  $\delta$  ایجاد می‌کند. در ادامه، فلز مورد نظر الکترون‌های خود را در اوربیتال‌های پر شده با اوربیتال‌های ضد پیوندی به اشتراک می‌گذارد و پیوند  $\pi$  تشکیل می‌شود. این نوع سازوکار می‌تواند باعث افزایش قابل توجه عبوردهی  $\text{CO}_2$  شود، در حالی که در غشاهای تهیه‌شده این افزایش چشم‌گیر نیست و سازوکار مذکور تا حدودی توانسته عبوردهی  $\text{CO}_2$  را افزایش دهد.

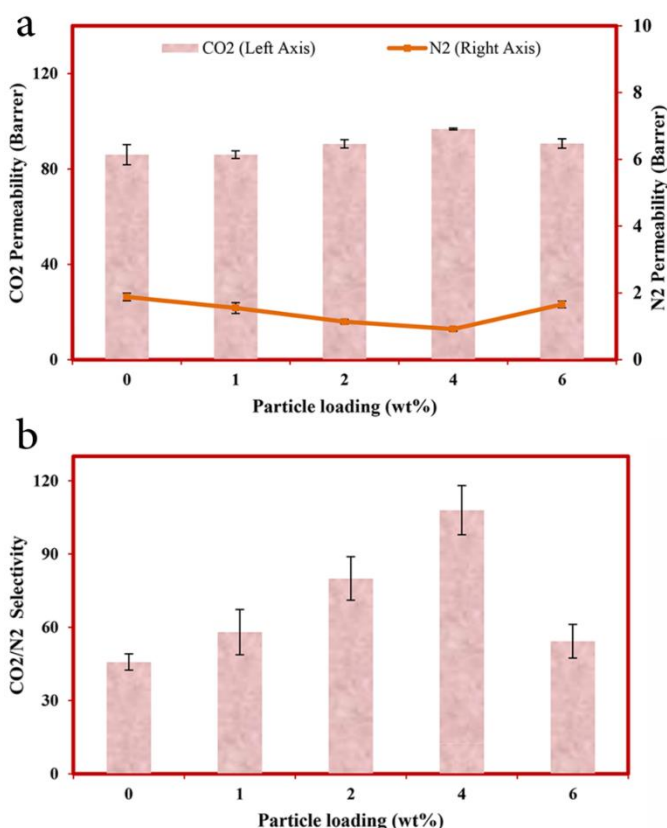
دلیل این رفتار، ممکن است سفتی زمینه پلیمری- در اثر پیوندهای هیدروژنی برقرار شده در آن در حضور صفحات  $\text{FeTiO}_2$  - باشد. به عبارتی دیگر، اگرچه سازوکار انتقال تسهیل‌یافته باعث افزایش  $\text{CO}_2$  شده؛ اما سفتی زمینه پلیمری با کاهش سرعت نفوذ مولکول‌های  $\text{CO}_2$  نرخ افزایش عبوردهی این گاز را کاهش داده است. تغییرات عبوردهی  $\text{N}_2$  در غشاهای تهیه‌شده در شکل (۶-ب) نشان می‌دهد که عبوردهی نیتروژن با افزودن صفحات  $\text{FeTiO}_2$  کاهش یافته است. کاهش عبوردهی  $\text{N}_2$  می‌تواند به دلیل سفتی زمینه پلیمری باشد. با توجه به این که گاز  $\text{N}_2$  قابلیت برقراری واکنش برگشت‌پذیر با صفحات  $\text{FeTiO}_2$  را ندارد، تنها سازوکار حاکم در عبور این گاز، زمینه پلیمری حلالیت- نفوذ است و سازوکار انتقال تسهیل‌یافته نقشی در عبور آن ندارد. از این رو، با سفت شدن زمینه پلیمری و کاهش نفوذ این گاز در زمینه پلیمری عبوردهی آن نیز کاهش یافته است. در غشای حاوی ۶ درصد وزنی، عبوردهی نیتروژن کاهش کمتری داشته که می‌تواند مربوط به زیاد بودن میزان بارگیری صفحات  $\text{FeTiO}_2$  و عدم توزیع مناسب آن‌ها باشد. با توجه به شکل (۶-ب) که انتخابگری  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  در غشاهای تهیه‌شده را نشان می‌دهد، می‌توان گفت که افزایش عبوردهی  $\text{CO}_2$  از یک طرف و کاهش عبوردهی  $\text{N}_2$  از طرف دیگر، باعث افزایش قابل توجه انتخابگری  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  در غشاهای حاوی صفحات  $\text{FeTiO}_2$  شده است. به عبارتی، صفحات  $\text{FeTiO}_2$  از یک طرف با ایجاد سازوکار انتقال تسهیل‌یافته باعث افزایش عبوردهی  $\text{CO}_2$  شده و از طرف دیگر، با برقراری پیوندهای هیدروژنی با زنجیر پلیمری باعث سفت شدن آن و

بیشتر شده‌است؛ به طوری که غشاها به سمت خط بالایی رابسون و رد شدن از آن حرکت کرده‌اند. غشای حاوی (۴) درصد وزنی صفحات  $FeTiO_2$  به خوبی توانسته بر محدودیت تردیاد<sup>۱</sup> غلبه کند و از خط بالایی رابسون<sup>۲</sup> به آسانی عبور کند. علاوه بر این، باتوجه به شکل می‌توان گفت که این غشا در مقایسه با اکثر غشاهای انتقال تسهیل یافته ساخته شده در این زمینه، عملکرد مناسبی از خود نشان داده‌است. علاوه بر این، مقایسه عملکرد غشاها نشان می‌دهد که غشای حاوی ۴ درصد وزنی  $FeTiO_2$  در مقایسه با غشاهای حاوی  $TiO_2$  [۴۵] و  $Fe_2O_3$  [۴۹] انتخابگری  $CO_2/N_2$  بهتری داشته‌است. این رفتار نشان می‌دهد که افزودن صفحات  $TiO_2$  دوپه شده با آهن می‌تواند به عنوان روشی قابل اعتماد برای غلبه بر محدودیت افزایش هم‌زمان عبوردهی و انتخابگری در کنار سایر روش‌های ارائه شده در سال‌های اخیر باشد.

کاهش شدید عبوردهی  $N_2$  شده‌اند. مجموع این تغییرات، باعث تأثیرات مثبت قابل توجهی بر روی انتخابگری  $CO_2/N_2$  شده؛ به طوری که در غشای حاوی ۴ درصد وزنی این صفحات انتخابگری  $CO_2/N_2$  تا ۱۳۶ درصد افزایش داشته‌است.

### ۳-۳ مقایسه عملکرد غشاهای ساخته شده با غشاهای دیگر

در شکل (۷) عملکرد غشای خالص، غشاهای حاوی صفحات  $FeTiO_2$  و غشاهای بازمینۀ PEBA - که در سال‌های اخیر به وسیله سایر محققان ساخته شده‌اند - نشان داده شده‌است [۵۱-۴۳ و ۲۵]. مطابق شکل، افزودن صفحات  $FeTiO_2$  به زمینۀ PEBA عملکرد غشایی را به خوبی ارتقا داده‌است. به دلیل حضور سازوکار انتقال تسهیل یافته در غشاهای حاوی صفحات  $FeTiO_2$  و نیز برقراری پیوندهای هیدروژنی این غشاها، از یک طرف با افزایش عبوردهی  $CO_2$  و از طرف دیگر، با کاهش عبوردهی  $N_2$  انتخابگری  $CO_2/N_2$

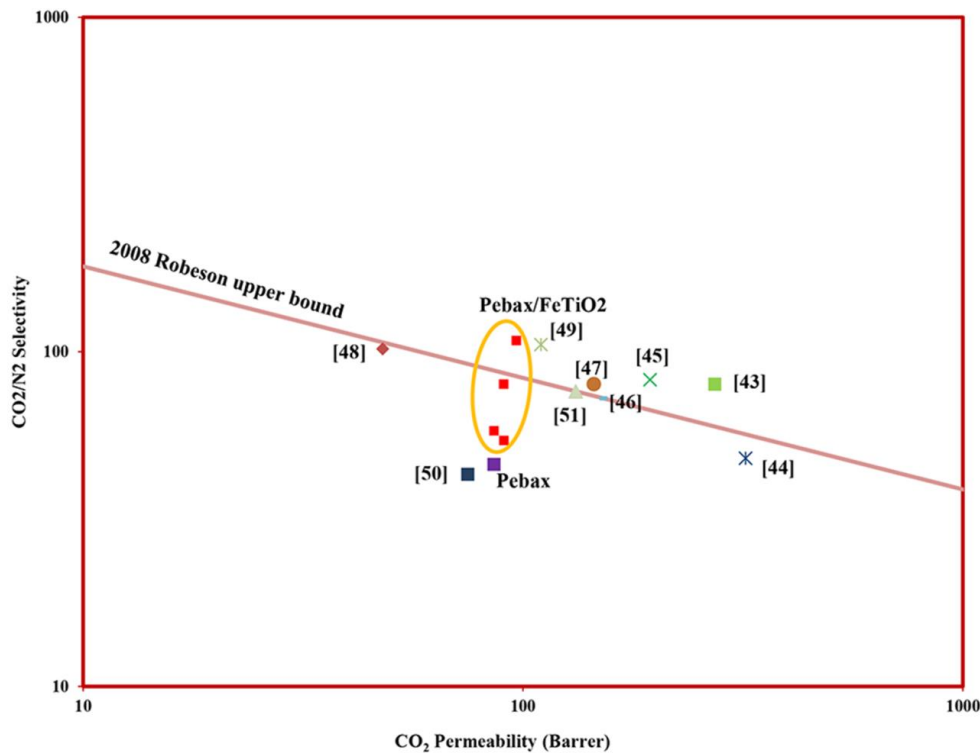


شکل ۶. (a) عبوردهی  $CO_2$  و  $N_2$  و (b) انتخابگری  $CO_2/N_2$  برای غشاهای ساخته شده.

Figure 6. (a)  $CO_2$  and  $N_2$  permeability and (b)  $CO_2/N_2$  selectivity for prepared membranes.

1. Trade-Off

2. Robeson Upper Bound Line



شکل ۷. عملکرد غشاهای ساخته‌شده در مقایسه با سایر غشاهای در منحنی رابسون.

Figure 7. Performance of the prepared membrane compared to other membranes in Robeson curve.

#### ۴. نتیجه‌گیری

تسهیل‌شده ایجاد شده با این صفحات نسبت داد. اگرچه سفتی زنجیره‌های پلیمری - در اثر برقراری پیوندهای هیدروژنی تأثیرگذار - سازوکار انتقال تسهیل یافته را بر روی عبوردهی  $\text{CO}_2$  کاهش داد، اما با کاهش شدید عبوردهی  $\text{N}_2$ ، انتخابگری  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  را برای غشاهای به شدت افزایش داد؛ به طوری که برای غشای حاوی ۴ درصد وزنی  $\text{FeTiO}_2$  انتخابگری  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  ۱۳۶ درصد نسبت به غشای خالص افزایش داشت.

#### مراجع

- [1] Zhang, X., Xiong, W., Peng, L., Wu, Y. & Hu, X. (2020). Highly selective absorption separation of  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{CO}_2$  from  $\text{CH}_4$  by novel azole-based protic ionic liquids, *AIChE Journal*, 66(6), 16936. doi: 10.1002/AIC.16936.
- [2] Patil, T., Dharaskar, S., Pandya, J., Shinde, S., Sasi, S., Sillanpaa, M., Yoo, C. & Sekhara, T.C. (2023). Efficient  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  separation using [Bmim][Ac]/Pebax-1657 supported ionic liquid membranes and its prediction by density functional theory. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 124, 103856.

در این مطالعه، ابتدا صفحات دوبعدی ماکرومختلخل  $\text{TiO}_2$  دپه‌شده با آهن سنتز شد و در ادامه، غشاهای PEBA حاوی این صفحات ساخته شد. یافته‌ها نشان داد که تعامل بین صفحات  $\text{FeTiO}_2$  و زنجیره‌های پلیمری از نوع شیمیایی نیست و عمدتاً از نوع فیزیکی است. علاوه بر این، افزایش تخلخل صفحات در اثر دپه‌شدن، سطح تماس با زمینه پلیمری را افزایش داد و باعث تقویت پیوند آن‌ها با زنجیره‌های پلیمری شد. علاوه بر این، افزودن صفحات  $\text{FeTiO}_2$  به زمینه پلیمری منجر به کاهش دمای ذوب بخش پلی آمیدی و افزایش دمای ذوب بخش پلی اتری شد. نتایج حاصل از بررسی استحکام مکانیکی غشاهای نشان داد که با افزودن صفحات  $\text{FeTiO}_2$  اگرچه مدول یانگ غشاهای بیشتر شد، اما غشاهای سفت‌تر شد و نرخ کرنش آن‌ها کاهش یافت. بر اساس نتایج حاصل از عملکرد جداسازی گاز، غشاهای تهیه‌شده عملکرد بهتری نسبت به غشای خالص داشت و غشای حاوی ۴ درصد وزنی  $\text{FeTiO}_2$  به خوبی توانست از خط بالایی رابسون، عبور و بر محدودیت تریداف غلبه کند. می‌توان عبوردهی بالای  $\text{CO}_2$  را در غشای حاوی صفحات  $\text{FeTiO}_2$  به سازوکار انتقال

- [3] Ahmadi, R., Sanaeepur, H., Amooghin, A. E. & Heydari, A. (2018). Modification of Poly(ether-b-amide) Membrane Properties Using Glycerol for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gas Separation. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 31(5), 461-474.
- [4] Javadi, H., Vaezi, M. J. & Babaluo, A. A. (2024). A Review on Modification of Zeolite Membranes by Immersion Method in Polymer Solution: Improvement of Carbon Dioxide Separation Performance. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(130), 27-42, [In Persian]. <https://doi.org/10.22034/ijche.2023.352767.1225>.
- [5] Shabani, E., Rahbar Shahrouzi, J., Abbasi Sedaghat, S., Maghsoudi, H. & Ziaei, S. (2024). Molecular Simulation of Adsorption of H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Gas Mixtures Onto Si-CHA Zeolite Using the Monte Carlo Method. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(132), 85-99, [In Persian].
- [6] Du, X., Feng, S., Luo, J., Zhuang, Y., Song, W., Li, X. & Wan, Y. (2023). Pebax mixed matrix membrane with bimetallic CeZr-MOFs to enhance CO<sub>2</sub> separation. *Separation Purification Technology*, 322, 124251.
- [7] Elyasi Kojabad M. E., Momeni M., Babaluo A. A. & Vaezi M. J. (2020). PEBA/PSf Multilayer Composite Membranes for CO<sub>2</sub> Separation: Influence of Dip Coating Parameters. *Chemical Engineering Technology*, 43, 1451-1460.
- [8] Abedini, R.; Omidkhah, M. & Dorosti, F. (2014). CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation by a mixed matrix membrane of polymethylpentylene/MIL-53 particles. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 27, 351-337.
- [9] Momeni, M., Kojabad M. E., Khanmohammadi, S., Farhadi, Z., Ghalandarzadeh, R., Babaluo, A. A. & Zare, M. (2019). Impact of support on the fabrication of poly (ether-b-amide) composite membrane and economic evaluation for natural gas sweetening. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 62, 236-246. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.12.014>.
- [10] Sadrzadeh, M., Amirilargani, M., Shahidi, K. & Mohammadi, T. (2009). Gas permeation through a synthesized composite PDMS/PES membrane. *Journal of Membrane Science*, 342, 236-250.
- [11] Murali, S. R., Ismail, A. F., Rahman, M. A. & Sridhar, S. (2014). Mixed matrix membranes of Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations. *Separation Purification Technology*, 129, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.03.017>.
- [12] Bernardo, P. & Clarizia, G. (2020). Enhancing Gas Permeation Properties of Pebax® 1657 Membranes via Polysorbate Nonionic Surfactants Doping. *Polymer*, 12, 253. <https://doi.org/10.3390/POLYM12020253>.
- [13] Rahman, M. M., Filiz, V., Shishatskiy, S., Abetz, C., Neumann, S., Bolmer, S., Khan, M. M. & Abetz, V. (2013). PEBAX® with PEG functionalized POSS as nanocomposite membranes for CO<sub>2</sub> separation. *Journal of Membrane Science*, 437, 286-297. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.001>.
- [14] Meshkat, S., Kaliaguine, S. & Rodrigue, D. (2018). Mixed matrix membranes based on amine and non-amine MIL-53 (Al) in Pebax® MH-1657 for CO<sub>2</sub> separation. *Separation and Purification Technology*, 200, 177-190.
- [15] Zhang, N., Peng, D., Wu, H., Ren, Y., Yang, L. & Wu, X. (2018). Significantly enhanced CO<sub>2</sub> capture properties by synergy of zinc ion and sulfonate in Pebax-pitch hybrid membranes. *Journal of Membrane Science*, 549, 670-679.
- [16] Mozaffari, V., Sadeghi, M., Fakhar, A., Khanbabaei, G. & Ismail, A. F. (2017). Gas separation properties of polyurethane/poly(ether-block-amide) (PU/PEBA) blend membranes. *Separation Purification Technology*, 185, 202-214. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.05.028>.
- [17] Qiu, Y., Ren, J., Zhao, D., Li, H. & Deng, M. (2016). Poly (amide-6-b-ethylene oxide)/ [Bmim][Tf2N] blend membranes for carbon dioxide separation. *Journal of Energy Chemistry*, 25, 122-130.
- [18] Fam, W., Mansouri, J., Li, H. & Chen, V. (2017). Improving CO<sub>2</sub> separation performance of thin film composite hollow fiber with Pebax®1657/ionic liquid gel membranes. *Journal of Membrane Science*, 537, 54-68. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.011>.
- [19] Mahdavi, H. R., Azizi, N. & Mohammadi, T. (2017). Performance evaluation of a synthesized and characterized Pebax1657/PEG1000/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation using response surface methodology. *Journal of Polymer Research*, 24 (67). <https://doi.org/10.1007/s10965-017-1228-1>.
- [20] Shafiee, M., Akbari, A., Bahreini pour, I., Foroutan, R. & Ramavandi, B. (2020). The permeability and selectivity of nanocomposite membrane of PEBAX 1657/PEI/SiO<sub>2</sub> for separation of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> gases: A data set. *Data in Brief*, 28, 104800. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104800>.
- [21] Isanejad, M. & Mohammadi, T. (2018). Effect of amine modification on morphology and performance of poly (ether-block-amide)/fumed silica nanocomposite membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Material Chemistry Physics*, 205, 303-314. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.018>.
- [22] Lovineh, S. G., Asghari, M. & Khanbabaei, G. (2014). CO<sub>2</sub> permeation through poly(amide-6-b-ethylene oxide)-nanosilica membranes. *Applied Surface Science*, 318, 176-179. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.027>.

- [23] Shamsabadi, A. A., Seidi, F., Salehi, E., Nozari, M., Rahimpour, A. & Soroush, M. (2017). Efficient CO<sub>2</sub>-removal using novel mixed-matrix membranes with modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 5, 4011–4025. <https://doi.org/10.1039/C6TA09990D>.
- [24] Pazirofteh, M., Abdolmajidi, M., Samipoorgiri, M., Dehghani, M. & Mohammadi A. H. (2019). Separation and transport specification of a novel PEBA-1074/ PEG-400/ TiO<sub>2</sub> nanocomposite membrane for light gas separation: Molecular simulation study. *Journal of Molecular Liquids*, 291, 111268.
- [25] Zhu, H., Yuan, J., Zhao, J., Liu, G. & Jin, W. (2019). Enhanced CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance by using dopamine/polyethyleneimine-grafted TiO<sub>2</sub> nanoparticles filled PEBA mixed-matrix membranes. *Separation Purification Technology*, 214, 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.020>.
- [26] Azizi, N., Mohammadi, T. & Mosayebi Behbahani, R. (2017). Comparison of permeability performance of PEBAX-1074/TiO<sub>2</sub>, PEBAX-1074/SiO<sub>2</sub> and PEBAX1074/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Chemical Engineering Research and Design*, 117, 177–189. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.10.018>.
- [27] Azizi, N., Mohammadi, T. & Behbahani, R. M. (2017). Synthesis of a PEBAX-1074/ZnO nanocomposite membrane with improved CO<sub>2</sub> separation performance. *Journal of Energy Chemistry*, 26(3), 454–465. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.11.018>.
- [28] Asghari, M., Sheikh, M. & Dehghani, M. (2018). Comparison of ZnO nanofillers of different shapes on physical, thermal and gas transport properties of PEBA membrane: experimental testing and molecular simulation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(9), 2602-2616. <https://doi.org/10.1002/jctb.5614>.
- [29] Hossein, M. & Shirin, J. (2017). Investigation of Methane and Carbon Dioxide Gases Permeability Through PEBAX/PEG/ZnO Nanoparticle Mixed Matrix Membrane. *Silicon*, 9, 775–784. <https://doi.org/10.1007/s12633-016-9435-7>.
- [30] Amirkhani, F., Riasat, H. & Asghari, M. (2020). CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixed gas separation using poly (ether -b- amide) -ZnO nanocomposite membranes: Experimental and molecular dynamics study. *Polymer Testing*, 86, 106464.
- [31] Kojabad M. E., Babaluo A. A., Tavakoli A., Sofla R. L. M. & Kahnamouei H. G. (2021). Comparison of acidic and basic ionic liquids effects on dispersion of alumina particles in Pebax composite membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation: Experimental study and molecular simulation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 106116.
- [32] Kojabad, M. E., Babaluo, A. A., Tavakoli, A. & Kahnamouei, H. G. (2021). Novel high performance facilitated transport membrane by simultaneously using semi-mobile and fixed carriers for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. *Process Safety Environmental Protection*, 156, 304-314. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2021.10.017>.
- [33] Lin, Z., Yuan, Z., Wang, K. & He, X. (2023). Synergistic tuning mixed matrix membranes by Ag<sup>+</sup> doping in UiO-66-NH<sub>2</sub>/polymers of intrinsic microporosity for remarkable CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. *Journal of Membrane Science*, 681, 121775.
- [34] Bekhradinassab, E., Haghighi, M., Tavakoli, A. & Shabani, M. (2022). Mn-Fe catalyzed microwave combustion-plasma hybrid synthesis of 2D chips-like Mn-Fe boosted TiO<sub>2</sub> architecture self-assembled of nano-walled honeycomb-like super-macroporous: Green fuel generation. *Energy Conversion and Management*, 270, 116178.
- [35] He, Y., Wu, J., Li, S., Gong, X. & He, Y. (2024). Self-healing properties of GO nanofiltration membranes based on dialdehyde cellulose nanocrystals and ethylenediamine facilitate efficient separation of dyes, *Journal of Membrane Science*, 699, 122647. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.122647>.
- [36] Karamouz, F., Maghsoudi, H. & Yegani, R. (2018). Synthesis of High-Performance Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation. *Chemical Engineering Technology*, 41, 1767–1775. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.09.036>.
- [37] Jha, A., Gupta, N., Divekar, S. & Dasgupta, S. (2024). Fabrication of high-performance biochar incorporated Pebax® 1657 membranes for CO<sub>2</sub> separation. *Journal of Membrane Science*, 188, 204–216.
- [38] Bekhradinassab, E. Tavakoli, A., Haghighi, M. & Shabani, M. (2022). Catalytic biofuel production over 3D macro-structured cheese-like Mn-promoted TiO<sub>2</sub> isotype: Mn-catalyzed microwave-combustion design. *Energy Conversion and Management*, 251, 114916.
- [39] Lichaei, M. M., Pazani, F., Aroujalian, A. & Rodrigue, D. (2022). Two-step surface functionalization/alignment strategy to improve CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation from mixed matrix membranes based on PEBAX and graphene oxide. *Process Safety Environmental Protection*, 163, 36–47. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.05.024>.
- [40] Nobakht, D. & Abedini, R. (2023). A new ternary Pebax®1657/maltitol/ZIF-8 mixed matrix membrane for efficient CO<sub>2</sub> separation, *Process Safety*

- Environmental Protection*, 170, 709–719. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.12.058>.
- [41] Lotfi Mayan Sofla, R., Rezaei, M. & Babaie, A. (2019). Investigation of the effect of graphene oxide functionalization on the physical, mechanical and shape memory properties of polyurethane/reduced graphene oxide nanocomposites. *Diamond Relation Material*, 95, 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.04.012>.
- [42] Hassanzadeh, H., Abedini, R. & Ghorbani, M. (2022). CO<sub>2</sub> Separation over N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Light Gases in Sorbitol-Modified Poly (ether-block-amide) (Pebax 2533) Membrane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61 (36), 13669–13682.
- [43] Li, S., Zhang, K., Liu, C., Feng, X., Wang, P. & Wang, S. (2023). Nanohybrid Pebax/PEGDA-GPTMS membrane with semi-interpenetrating network structure for enhanced CO<sub>2</sub> separations. *Journal of Membrane Science*, 674, 121516. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121516>.
- [44] Zhang, X., Zhang, T., Wang, Y., Li, J., Liu, C. & Li, N. (2018). Mixed-matrix membranes based on Zn/Ni-ZIF-8-PEBA for high performance CO<sub>2</sub> separation. *Journal of Membrane Science*, 560, 38–46.
- [45] Shamsabadi, A. A., Seidi, F., Salehi, E., Nozari, M., Rahimpour, A. & Soroush, M. (2017). Efficient CO<sub>2</sub>-removal using novel mixed-matrix membranes with modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Material Chemistry*, 5, 4011–4025. <https://doi.org/10.1039/c6ta09990d>.
- [46] Zhou, T., Luo, L., Hu, S., Wang, S., Zhang, R. & Wu, H. (2015). Janus composite nanoparticle-incorporated mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. *Journal of Membrane Science*, 489, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.070>.
- [47] Huang, G., Pournaghshband, A., Muchtar, A. & Sakurai, K. (2018). Pebax/ionic liquid modified graphene oxide mixed matrix membranes for enhanced CO<sub>2</sub> capture. *Journal of Membrane Science*, 565, 370–379.
- [48] Habibiannjad, S.A., Aroujalian, A. & Raisi, A. (2016). surface modified multi-walled carbon nanotubes for gas separation. *RSC Advances*, 6, 79563–79577. <https://doi.org/10.1039/C6RA14141B>.
- [49] Riasat Harami, H., Asghari, M. & Mohammadi, A. H. (2019). Magnetic nanoFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-incorporated PEBA membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation: experimental study and grand canonical Monte Carlo and molecular dynamics. *Greenhouse Gas Sci Technol.*, 9, 306–330.
- [50] Song, C., Li, R., Fan, Z., Liu, Q., Zhang, B. & Kitamura, Y. (2020). CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance of Pebax/MIL-101 and Pebax/NH<sub>2</sub>-MIL-101 mixed matrix membranes and intensification via sub-ambient operation. *Separation and Purification Technology*, 238, 116500.
- [51] Li, H., Tuo, L., Yang, K., Jeong, H., Dai, Y., He, G. & Zhao, W. (2016). Simultaneous enhancement of mechanical properties and CO<sub>2</sub> selectivity of ZIF-8 mixed matrix membranes: Interfacial toughening effect of ionic liquid. *Journal of Membrane Science*, 511, 130–142.