

MEMBRÁNY SE SMÍŠENOU MATRICÍ PRO ZÁCHYT OXIDU UHLIČITÉHO

KATEŘINA HAMALOVÁ a ZDEŇKA KOLSKÁ

Centrum nanomateriálů a biotechnologií, Přírodovědecká fakulta, Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, Pasteurova 15, 400 96 Ústí nad Labem, Česká republika
katherine.pribylova@gmail.com

Došlo 10.6.22, přijato 16.8.22.

Klíčová slova: membrány se smíšenou matricí, iontové kapaliny, organokovové sítě, záchyt a separace oxidu uhličitého, polymery

• <https://doi.org/10.54779/chl20220672>

Obsah

1. Úvod
2. Membránové separace plynů
3. Membrány se smíšenou matricí (MMM)
4. Polymery jako první složka MMM
5. Iontové kapaliny jako další složka MMM
6. MOF jako nová složka MMM
7. Závěr

1. Úvod

V posledních několika letech ve světě vzrůstají obavy z globálního oteplování, stoupá touha po čisté energii, častěji se používají méně toxická rozpouštědla, přistupuje se k redukci výdeje energie, ke snižování emisí a dalším krokům vedoucím ke zlepšení životního prostředí. Obecně lze říct, že se lidstvo mnohem více zajímá o životní prostředí a jeho budoucnost než před několika lety. Intenzivněji dnes vědci řeší i problematiku spojenou se zvyšující se koncentrací oxidu uhličitého v ovzduší a následného skleníkového efektu. Proto je v poslední době kladen větší důraz na záchyt CO₂. Technologie, které se v současnosti používají, např. adsorpce při kolísavém tlaku (PSA), kryogenní separace a chemické čištění, se stále potýkají s velmi vysokými provozními náklady, s vysokou spotřebou energie a s negativním dopadem na životní prostředí. Naproti tomu separace plynů selektivním transportem přes polymerní membrány si postupně získává uznání a jeví se jako slibný kandidát na ekonomický a ekologicky šetrný záchyt a separaci CO₂. Separace plynů membránami je dynamická a rychle rostoucí oblast výzkumu a zároveň velmi nadějným odvětvím membránové technologie. V procesu sepa-

race plynů na bázi membrán jsou složky oddělovány od jejich směsí na základě rozdílné propustnosti přes membrány¹. Membránové separace nabízejí řadu výhod, včetně nízkých investičních a provozních nákladů, nižších energetických nároků a obecně snadného provozu². Současné aplikace membránového dělení plynů zahrnují např. obohacování kyslíkem a dusíkem, regeneraci vodíku, separaci zemního plynu a odstraňování těžkých organických sloučenin z odpadních proudů. Během technologického vývoje membránové separace byly navrženy různé strategie pro řešení vztahu mezi propustností a selektivitou běžně dostupných polymerních membrán, přičemž se tzv. membrány se smíšenou matricí jeví jako velmi slibné³.

2. Membránové separace plynů

Membránová separace plynů je tlakově řízený proces s různými průmyslovými aplikacemi, které představují pouze drobný zlomek potencionálních aplikací v rafinériích a chemickém průmyslu. Od roku 1980, kdy byla uskutečněna sériová výroba komerční polymerní membrány, se tyto materiály staly konkurenceschopnou separační technologií. Oproti běžným separačním technikám (např. kryogenní destilace a adsorpční procesy) nevyžadují změnu fáze⁴. Dnes jsou již membránové technologie (MT) uznávány jako silné nástroje pro řešení některých důležitých globálních problémů a hojně využívány pro vývoj nových průmyslových procesů. Například při odsolování mořské vody jsou MT nebo jejich kombinace ve složitějších integrovaných systémech již úspěšným přístupem k řešení nelehké situace s potřebou sladké vody v mnoha rozvojových regionech světa. Použití membrán je až desetkrát účinnější než jiné možnosti odsolování vody⁵. Membrány je možné využít i pro separaci plynů. Mohou být aplikovány na řadu dílčích kroků během zpracování zemního plynu, dále se mohou využívat při odstraňování kyselých plynů, při separaci dusíku a helia a také pro získávání uhlovodíků (např. butanu)⁶. Současný výzkum se zaměřuje zejména na testování současných, komerčně dostupných membránových materiálů pro odstraňování CO₂ (např. acetát celulosy, polyimidy a perfluoropolymery) a jejich zavedení do MT. Ve všech těchto případech jsou polymerní membrány středem zájmu komercializace díky jejich snadné výrobě. Jiné materiály, např. anorganické membrány, vykazují ve výzkumných podmínkách vyšší výkon, ale jejich výroba je stále příliš nákladná na to, aby mohly polymerům konkurovat. Je však nutné říct, že pouze malý počet polymerů, z mnoha stovek současně dostupných ve výzkumných laboratořích, dosáhl svého komerčního potenciálu. Například v roce 2002 tvořilo 90 % celkového trhu s membránami pro separaci plynů pouze devět polymerních materiálů³. Polymerní membrány jsou obecně

neporézní a propustnost plynů je popsána difúzním mechanismem, založeným na rozpustnosti specifických plynů v membráně a jejich difúzi přes homogenní membránovou matici. Separace pak tedy nezávisí pouze na velikosti molekul, ale také na interakcích mezi plyny a polymerem. Polymerní membrány mohou mít různou strukturu a mechanické vlastnosti v závislosti na teplotě skelného přechodu, T_g , a lze je rozdělit na ty ve stavu kaučukovitém (viskoelastickém) a skelném (sklovitém). Selektivita kaučukovitých membrán je založena na rozpustnosti, zatímco selektivita skelných membrán na difúzi^{7,8}.

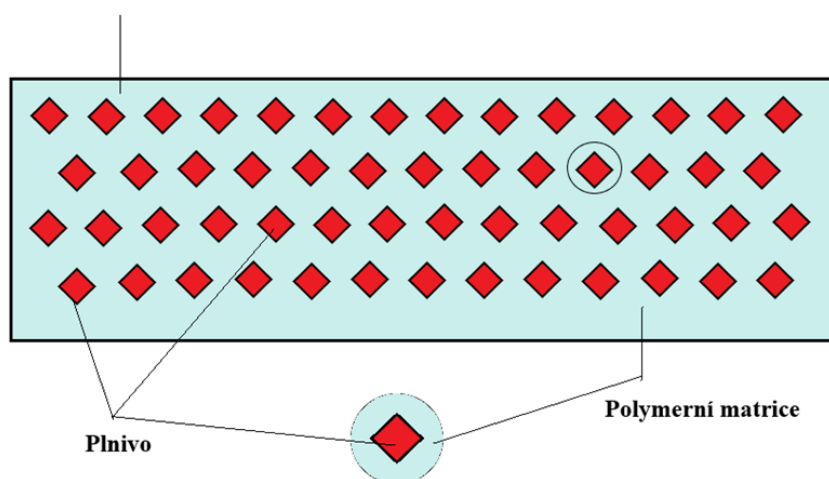
3. Membrány se smíšenou maticí (MMM)

Membrány se smíšenou maticí (MMM, z angl. mixed matrix membranes) jsou kompozitní membrány, připravené kombinací anorganického nebo anorganicko-organického hybridního materiálu ve formě mikro- nebo nanočástic, které jsou součástí polymerní matrice (obr. 1). Koncepce smíchání dvou materiálů (polymeru a plniva schopného polymer zesíťovat) se objevila již v mnoha odborných publikacích, např. cit.^{9,10}. V 70. letech 20. století byl proveden výzkum zaměřený na výrobu MMM pro separaci plynů zanesením zeolitů do kaučukovitého polymeru polydimethylsiloxanu (PDMS)¹¹, kdy byly připraveny různé MMM a studován vliv difúzní prodlevy na separaci CO_2/CH_4 . Výsledky ukázaly zvýšení difúzní prodlevy v závislosti na rychlosti separace CO_2/CH_4 , ale rychlost propustnosti v ustáleném stavu se změnila minimálně. Je velmi důležité, aby oba (či více) materiály, které se mají smíchat a tvořit MMM, byly vhodně zvoleny. Dominantními mechanismy, které probíhají při separaci plynů membránami se smíšenou maticí a na které je třeba brát ohled, jsou difúzní tok a Knudsenova difúze¹². Pokud při výrobě MMM použijeme materiály, které mají různé transportní vlastnosti, dosáhneme tak velmi slibných vlastností vý-

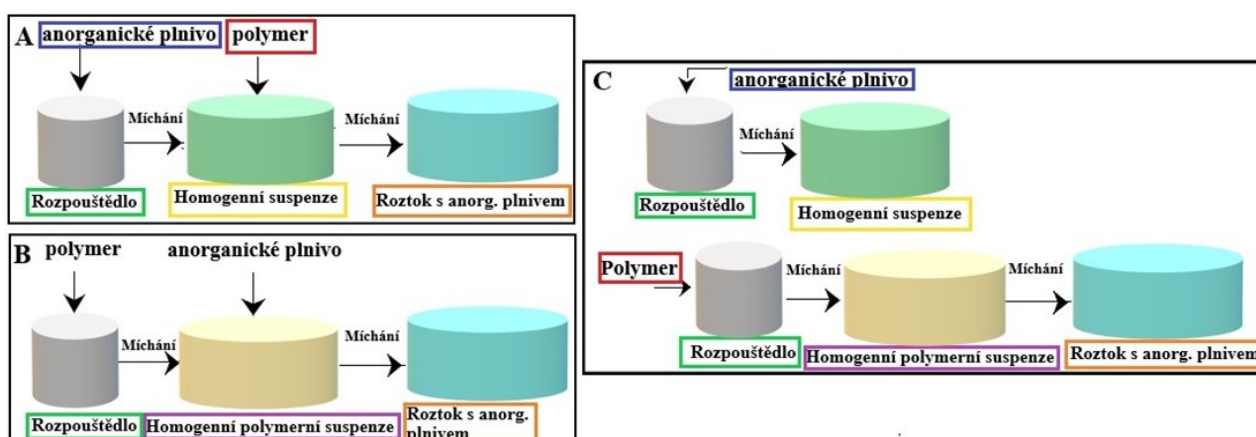
sledné membrány. Ty pak mohou poskytovat separační vlastnosti nad tzv. Robesonův limit¹³ (hranice mezi propustností a selektivitou, přičemž propustnost je snížena na úkor selektivitu a naopak), který je typický pro čistě polymerní membrány. Jako plniva do MMM se používají různé typy anorganických, propustných i nepropustných materiálů. V posledních letech jsou využívány i nanostrukturované, vysoce porézní materiály, jako např. zeolity nebo MOF (z angl. metal organic frameworks). Tento typ membrán se vyrábí homogenním dispergováním částic plniva do polymerní matrice. Vlastnosti jak polymeru, tak i plniva pak ovlivňují výsledný separační výkon¹⁴. Prvním krokem výroby MMM je příprava homogenní suspenze polymeru a částic (plniva). K tomuto účelu lze použít následující postupy (viz obr. 2): (a) částice se rozptýlí v rozpouštědle, míchají se po předem stanovenou dobu a poté se přidá polymer¹⁵ (obr. 2A); (b) polymer se rozpustí v rozpouštědle a míchá se, poté se do roztoku polymeru přidá předem stanovené množství anorganických částic¹⁶ (obr. 2B); (c) částice se rozptýlí do rozpouštědla a míchají se po předem stanovenou dobu, polymer se rozpouští v rozpouštědle samostatně. Suspenze částic se poté přidá do roztoku polymeru¹⁷ (obr. 2C). Z těchto metod se pro lepší distribuci anorganických částic používá první a třetí postup, ve zředěné suspenzi je částicím zabráněno v aglomeraci vysokou smykovou rychlostí během míchání. Druhá metoda se běžně používá pro rovnoměrnou distribuci nanočástic v polymerní matici¹⁶.

V posledních letech již bylo popsáno několik MMM pro separaci např. CO_2 , ale pouze některé z nich vykazovaly současně lepší propustnost i selektivitu (separační faktor) v porovnání s čistými polymerními membránami¹⁸. Např. příměs mezopórního oxidu křemičitého se špatnou adsorpční selektivitou pro CO_2 obvykle vede k očekávanému nárůstu propustnosti pro CO_2 , přičemž se selektivita pro CO_2 zachová nebo dokonce snižuje v porovnání s původní polymerní membránou. Dalším problémem mů-

Membrána se smíšenou maticí



Obr. 1. Schématické znázornění membrány se smíšenou maticí. Přepřacováno dle cit.³



Obr. 2. Různé metody příprav membrán se smíšenou maticí. Přepřacováno dle cit.¹⁰

že být nepravidelná morfologická struktura MMM, která brání zvýšení selektivity a propustnosti. Nepravidelné struktury jsou způsobeny např. agregací částic plniva, mezerami na rozhraní mezi plnivem a polymerní fází, ztuhnutím polymerního řetězce kolem částic plniva a zhoršením transportních vlastností na povrchu částic plniva. Těmito ději mohou být způsobeny makroskopické defekty uvnitř membrány a ovlivněny tak její vlastnosti, přičemž může dojít ke snížení propustnosti či selektivity dané membrány¹⁹. Výše zmíněná negativa se týkají především anorganických plniv, jako jsou např. zeolity, protože mají obvykle špatnou kompatibilitu s organickými polymery²⁰. V některých případech může ztuhnutí polymeru nebo částečné ucpání pórů v polymerní matici vést k požadovanému zvýšení selektivity pro plyny²¹. K vyřešení problémů s morfologií byly postupně navrženy různé strategie, např. zavedení třetí složky do binárních směsí MMM. Ta může být umístěna na rozhraní plniva a polymeru, může být také zapouzdřena v kanálcích pórů plniva a v poslední řadě může být distribuována v polymerní matici spolu s částicemi zvoleného plniva³.

Na základě různých strategií při jejich výrobě můžeme MMM dělit na tři základní typy²²: MMM na bázi (a) pevná látka/polymer, (b) kapalina/polymer a (c) pevná látka/kapalina-polymer, kde dispergovaná plniva jsou buď pevná, kapalná nebo pevná a kapalná. U MMM na bázi pevná látka/polymer se pevná plniva, která se zabudují do polymerní matrice, skládají z běžných plniv (zeolity, uhlíková molekulová síta, oxidy kovů)^{21,23} nebo alternativních plniv (uhlíkové nanotrubičky, MOF, grafeny, sférické materiály, vrstevnaté a delaminované materiály)^{24,25}. Všechny výše uvedené studie uvádějí průlom v přípravě MMM v důsledku kombinace anorganických plniv a polymerů.

V MMM na bázi kapalina/polymer jsou plniva v kapalném stavu, např. polyethylenglykol (PEG) a/nebo některé aminy²². Je třeba poznamenat, že kritickým problémem u těchto typů membrán je nedostatečně dlouhá stabilita v důsledku vymývání, degradace a odpařování rozpouštědla. Z toho důvodu byl zaveden nový typ MMM na

bázi pevná látka/kapalina-polymer, který zde stabilizuje kapalinu v polymerní fázi²². Pevná plniva jsou impregnována kapalným polymerem, jako jsou právě již výše zmíněné aminy a PEG, a to předtím, než jsou zabudována do porézních polymerních matic¹⁴.

4. Polymery jako první složka MMM

Jak již bylo zmíněno výše, při výrobě MMM má správný výběr materiálu pro matici i anorganickou fázi zásadní důležitost. Podstatné je vybrat polymer, který si během přípravy MMM zachová své původní vlastnosti a interaguje dobře se zvoleným plnivem. Pro přípravu MMM pro separaci plynů se používají dva typy polymerů: kaučukovité, které obvykle obsahují elastickou strukturu polymerního řetězce, a skelné, které mají tuhé řetězce s omezeným pohybem strukturálních segmentů²⁶. Přestože již byly úspěšně připraveny MMM s elastickými polymery, např. polyvinylacetátem (PVA)²⁷, nejsou tyto polymery běžně využívány pro komerční aplikace separace plynů, a to zejména proto, že tento typ polymeru obvykle postrádá mechanickou stabilitu při vysokém tlaku a dokonce i při nevyšších teplotách. Kromě toho PVA a jemu podobné polymerní materiály postrádají dostatečně atraktivní inherentní transportní vlastnosti¹³, které by se přibližovaly k tzv. „horní hranici“ výkonnosti, kterou je možno dosáhnout u neelastických polymerů s vysokou teplotou T_g . Hodnota T_g a polarita jsou hlavními faktory, podle kterých lze polymery pro tento účel volit. Jak již bylo popsáno, vlastnosti polymeru i anorganické fáze mohou ovlivnit morfologii MMM a jejich separační výkon²⁸.

Adheze mezi polymerní fází a vnějším povrchem částic je při použití skelných polymerů při přípravě MMM velkým problémem. V tomto případě slabá organicko-anorganická interakce způsobuje vznik dutin na rozhraní polymer-plnivo, které fungují jako alternativní průchody pro molekuly plynu a zhoršují separační vlastnosti membrány²⁹.

Nejčastěji používanými kaučukovitými polymery (propustnost $> 100 \text{ mol/m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$) jsou PDMS (polydimethylsiloxan)³⁰, PMPS (polymethylfenylsiloxan)³¹, 6FDA-DAM [2,2-bis(3,4-karboxyfenyl)hexafluorpropan-dianhydrid a diaminomesitylen]³². Kaučukovité polymery vykazují velmi vysoký tok a nízkou selektivitu. Nejčastěji používané skelné polymery (propustnost $< 50 \text{ mol/m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$) jsou PSF (polysulfon)³³, acétát celulosy (CA)³⁴, polyimid (PI)³⁵, polyamid (PA)³⁵, polyethersulfon (PES)³⁵, polypropylen (PP)³⁵, polyvinylidenfluorid (PVDF)³⁵, PPEES [poly(1,4-fenylen ether-ether-sulfon)]³⁶, PVAc (polyvinylacetát)³⁷, Ultem® (polyetherimid)⁹, Matrimid® (maleimid)³⁸ a PBI (polybenzimidazol)³⁹. MMM připravené z těchto skelných polymerů vykazují špatnou adhezi mezi anorganickými plnivými a polymery.

Dalším typem polymerů používaných pro přípravu membrán s definovanou nanostrukturou pro separaci plynů jsou blokové kopolymery, které obsahují jak tuhé, tak elastické polymerní segmenty, čímž potenciálně zlepšují adhezi. Nejčastěji používané jsou poly(styren-butadien-styren) (SBS), poly(etheruretan-urea), poly(etheruretan) a poly(ether-blok-amid) (Pebax). Správný výběr polymerů také určuje mezifázovou morfologii MMM. Použití externích síťovacích činidel je běžnou strategií pro řešení problému špatné adheze, avšak zavedení dalších činidel do systému obvykle má negativní efekt na transportní vlastnosti. Vzhledem k těmto obavám by výběr polymerních materiálů s vhodnými chemickými vazbami, které jsou inherentní součástí polymerního řetězce, mohl potenciálně zlepšit adhezi mezi polymery a částicemi a zároveň zamezit negativnímu efektu na transportní vlastnosti. Aplikaci této strategie studovali Mahajan a spol.⁴⁰ V jejich studii byl použit fluorovaný polyimid tvořený 6FDA-6FpDA/4MPD/DABA s karboxylovými skupinami na polymerním řetězci. Ty mohou poskytovat vodíkové interakce nebo dokonce kovalentně vazebné interakce s povrchem částic. S pomocí těchto chemických ligandů se polymer nemůže zcela oddělit od povrchu částic, což zajistí lepší adhezi s výhodnější mezifázovou morfologií. Tato práce naznačuje novou cestu k řešení problému adheze pomocí polymerů s integrovanými chemickými síťovacími činidly, které reagují s funkčními skupinami přítomnými na povrchu částic.

5. Iontové kapaliny jako další složka MMM

Iontové kapaliny (z angl. ionic liquids, IL), označované také jako „tekuté soli“, mají teplotu tání pod určitou stanovenou hodnotou, např. pod $100 \text{ }^\circ\text{C}$. IL jsou látky složené z organických a anorganických iontů, jednoduchých i složitých, chirálních i achirálních, a mohou obsahovat více než jeden kationt nebo aniont. Mohou obsahovat také plně nebo částečně ionizované kyseliny či zásady, nabitě ligandy, organokovové koordinační polymery, organické ionty a mnohé další látky⁴¹. Mezi organické sloučeniny obsažené v IL patří zejména azolové (např. imidazolové, triazolové), fosfoniové, pyridiniové, pyrrolidiniové a alkylamoniiové kationty. Další složku tvoří buď anorga-

nické anionty (např. halogenidy, dusičnany, chlornany, sírany, dusitany, hexafluorofosforečnany, tetrafluoroboritan, azidy) nebo některé ze stále rostoucího počtu organických aniontů (např. trifluormethansulfonát, benzoát, sulfacetamid, alkylsulfáty, alkylkarbonáty, organické karboxyláty)⁴¹. Takovou vnitřní složitost IL a rozmanitost iontů je velmi obtížné charakterizovat a přiřadit tak všem IL jedinou společnou charakteristiku (výjimku tvoří pouze teplota tání, T_i)⁴¹. Neexistuje žádný model, který by byl dostatečně univerzální pro popis celé rodiny IL. Vyskytují se v rozsahu od netěkavých, nehořlavých a na vzduchu stabilních až po ty, které jsou zřetelně těkavé, hořlavé a nestabilní. Tyto výrazné rozdíly ve vlastnostech mohou být způsobeny špatně zvolenou kombinací kationtu a aniontu v dané IL. Bez ohledu na to zůstávají IL žádanější než konvenční těkavá rozpouštědla a katalyzátory v mnoha fyzikálních a chemických procesech a často jsou tak označovány jako zelená rozpouštědla⁴¹.

IL se dělí na několik typů: IL stabilní při pokojové teplotě (z angl. room-temperature ionic liquids, RTIL); dále tzv. úkolově specifické IL (z angl. task-specific ionic liquids, TSIL); polyiontové kapaliny (z angl. polyionic liquid, PIL), polymerizované iontové kapaliny (z angl. polymerized room temperature ionic liquids, poly(RTIL)); a konečně to mohou být iontové kapaliny zakotvené na membráně (z angl. supported ionic liquids, SILM). Posledně zmíněné zahrnují např. kompozity s IL zakotvené na MOF (z angl. metal-organic frameworks)⁴¹. Pro jejich potenciální budoucí aplikace v chemických procesech je velice důležitý popis interakcí mezi strukturami dílčích částí, jako jsou samotné IL, v nich rozpuštěné látky, různé nosiče a složky ve směsích⁴².

Za vůbec první IL byl v roce 1914 označen ethylamonium nitrát. Svůj věhlas si IL získaly až v posledních dvou desetiletích a staly se významnou součástí vědeckého výzkumu. Počet vědeckých prací s tematikou IL se exponenciálně zvýšil z několika málo prací v roce 1996 na cca 5000 vědeckých článků v roce 2016, čímž překonal roční tempo růstu jiných vědeckých oblastí⁴¹. Kolegové z ÚMCH AV ČR se např. zabývali potenciálními aplikacemi membrán a IL pro průmyslové využití⁴². IL se užívají napříč téměř všemi přírodovědnými obory, objevují se multidisciplinární studie z oblasti obecné chemie, materiálové chemie, chemického inženýrství a v neposlední řadě také v oblasti životního prostředí⁴³.

IL lze syntetizovat z různých kationtových či aniontových prekurzorů, které poskytují rozmanité interakce, struktury a různorodé vlastnosti. IL se primárně syntetizují tzv. kvaternizační reakcí fosfinu, aminu, pyridinu nebo azolu za použití např. alkylhalogenidů (nejčastěji jodidů), síranů nebo trifluormethansulfonátů, čímž pak vznikají odpovídající alkylamoniiové halogenidy, sírany nebo triflátové IL (cit.⁴³). Za zmínku stojí, že syntéza IL není omezena pouze na kombinaci jednoho páru aniont/kationt. IL s jedinečnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi lze syntetizovat také kombinací tří a více iontů v jejich míselném rozsahu a vytvořit tak tzv. dvojné soli iontových kapalin (DSIL, z angl. double salt ionic liquids)⁴⁴.

V poslední době se IL hojně využívají v membránách pro separaci plynů, přičemž zde nehrají hlavní roli při transportu plynu, nýbrž jsou využívány jako kompatibilizátor (látka, která zmenšuje mezifázové napětí a zlepšuje tak vzájemnou adhezi jednotlivých složek ve směsi) v MMM (cit.⁴⁵). V tomto ohledu vědci zkoumali vliv RTIL na separační výkon MMM na bázi zeolitů, jako je např. SAPO-34 v polyethersulfonu nebo poly(RTIL) (syntetizovaný přímou radikálovou polymerací monomerů IL), na SSZ-13 v poly(RTIL)⁴⁶, na ZSM-5 v polyimidu⁴⁷ nebo na zeolitu-4A v polysulfonu⁴⁸. V posledním případě byl na zeolit kovalentně navázán 3-(trimethoxysilyl)-propan-1-aminoacetát ([APTMS][Ac]), který zvýšil selektivitu CO₂/CH₄ a CO₂/N₂ přibližně o 45 %, s okrajovým vlivem na propustnost pro CO₂. V polymerizovaných RTIL zeolit SAPO-34 synergicky zlepšuje propustnost pro CO₂ i selektivitu CO₂/CH₄ a CO₂/N₂. U MMM na bázi MOF závisí účinek IL na povaze polymerní matrice a díky tomu se může lišit jejich struktura, a to od mezifázového zpevnění u MMM s kombinací ZIF-8/Pebax⁴⁹ až po homogenní nebo naopak zcela heterogenní rozložení IL u MMM s kombinací ZIF-8/poly(RTIL)⁵⁰. Velmi zajímavá je např. studie, která ukazuje, že silný synergický efekt IL a plniva, tj. oxidu grafenu (grafen oxid, GO) v MMM na bázi Pebax® 1657 vede až k 90% zvýšení selektivity CO₂/N₂ a současněmu zvýšení propustnosti pro CO₂ až o 50 %, pokud je GO na povrchu roubován iontovou kapalinou⁵¹. Dalším příkladem vhodné aplikace IL bylo použití 1-ethyl-3-methylimidazolium-acetátu v membránách z chitosanu s mikroporézním titanosilikátem ETS-10, kde měla zmíněná IL duplicitní funkci: dodávala polymerní matici pružnost a zároveň redukovala defekty v okolí nanočástic pro zvýšení kompatibility⁵². To vedlo v této membráně k synergickému zlepšení propustnosti pro CO₂ a také selektivity CO₂/N₂. Téměř ve všech případech, které byly popsány v tomto odstavci, je nejdůležitější úlohou IL snížit neselektivní defekty na rozhraní polymer/plnivo⁵³.

Přirozená laditelnost struktury IL a vlastností dílčích polymerů nabízejí nové možnosti pro přípravu MMM pro účinnější separaci CO₂. Důležitým krokem při přípravě MMM s obsahem IL pro zlepšení separace CO₂ je zajištění mechanické stability zvolené polymerní membrány⁵⁴. Membrány na bázi IL lze navíc považovat za komplexní systémy obsahující IL, polymery nebo/i anorganické částice, proto je mechanismus separace CO₂ velmi složitý, zahrnuje mnoho faktorů a je dosud nejasný⁵⁵.

Ve výrobních procesech MMM může zavedení IL (a) optimalizovat mezifázovou interakci a strukturu mezi částicemi plniva a polymerní maticí; (b) regulovat strukturu pórů plniva a (c) zvýšit afinitu membrán pro sorpci CO₂, čímž se IL stávají jedním z druhů univerzálních a účinných přísad pro ternární MMM. IL mohou být do MMM zavedeny uzavřením v pórech plniv před samotnou výrobou membrán, což jim propůjčuje zvláštní funkce při úpravě struktury pórů a chemických vlastností plniv. Tímto způsobem výroby se zabývali např. Ban a spol.⁵⁶, kteří zapouzdřili IL na bázi imidazolu [bmim][Tf₂N] (viz seznam zkratk) do struktury ZIF-8 pomocí iontermické syntézy *in situ* předtím, než byl kompozit použit jako plni-

vo v MMM. Bylo zjištěno, že IL obsazovala dutiny v mřížkách, což vedlo ke snížení velikosti mřížky ZIF-8 (z 1,12 na 0,9 nm). Obdobný efekt měla i další, již dříve zmíněná příprava kompozitu MMM a IL/ZIF-8 namáčením ZIF-8 v roztoku [bmim][Tf₂N], kdy se opět zmenšila mřížka ZIF-8 díky vyplnění dutin iontovou kapalinou⁴⁹. Navíc se zjistilo, že integrované molekuly IL mohou být během odstraňování rozpouštědla „přetaženy“ na vnější povrch nanočástic ZIF-8. Další metodou včlenění IL do MMM byla modifikace povrchu plniva vhodnou IL. Například Lin a spol.⁵⁷ dopovali povrch částic HKUST-1 iontovou kapalinou [emim][Tf₂N]. Na vnějším povrchu částic plniva se vytvořila vrstva IL, která zároveň působila jako mezifázové pojivo mezi HKUST-1 a 6FDA-durenovým polymerem zvoleným jako matrice. Tvorbu neselektivních mezifázových dutin se podařilo omezit na minimum, což vedlo ke zvýšení selektivity CO₂ ve srovnání s MMM, ve které byl použit nedopovaný HKUST-1 jako plnivo. V jiné práci Ahmad a spol.⁵⁸ modifikovali zeolit SAPO-34 pomocí iontové kapaliny [emim][Tf₂N] jednoduchou imerzní metodou. Záporně nabitý povrch zeolitu může vytvářet elektrostatické interakce s kationtem iontové kapaliny, čímž dochází k adsorpci molekul IL na povrch SAPO-34. Adsorbované molekuly IL mohou eliminovat mezifázové dutiny díky lepší mezifázové adhezi mezi anorganickým SAPO-34 a organickou maticí PSF (polysulfon). V tomto případě se také zvýšila rozpustnost CO₂, což vedlo k současnému zlepšení jeho propustnosti a selektivity. Poslední metodou modifikace výrobního procesu MMM je dopování polymerní matrice iontovou kapalinou před samotnou výrobou MMM. Takto „ošetřené“ polymerní matrice pak dosahují vyšší kompatibility na rozhraní plniva a polymeru. Např. Jomekian a spol.⁵⁹ dopovali polymer Pebax 1657 pomocí [DnBM][Cl]. Tato konkrétní modifikace zlepšila interakce polymeru Pebax 1657 s plnivem ZIF-8, což vedlo k vyšším selektivitám CO₂/CH₄, CO₂/N₂ a CO₂/H₂, než tomu bylo u jejich nedomodifikovaných vzorků.

6. MOF jako nová složka MMM

V posledním desetiletí byla věnována značná pozornost nové třídě porézních pevných materiálů, tzv. organo-kovovým sítím (z angl. metal organic frameworks, MOF), které spojují výhody organických i anorganických porézních materiálů. MOF se skládají ze stavebních bloků na bázi kovů spojených organickými můstkovými ligandy (především donory elektronů). Velký výběr těchto organických síťovacích činidel, jako jsou např. karboxyláty, fosfonáty, sulfonáty, kyanidy, pyridin, imidazoly, umožňuje vznik různých typů funkcionalizace a roubování, přičemž uhlíková kostra může být také sama funkcionalizována halogenovými nebo aminovými skupinami⁶⁰. Obvykle se syntetizují pomocí reakcí ligandy a solemi kovů v roztocích (tj. solvotermální nebo hydrotermální syntézou). Topologie syntetizovaných MOF závisí na geometrii ligandů a jejich stabilita je dána typem kombinace kovu a ligandů. Mají geometricky a krystalograficky dobře

uspořádané sítě díky pevnosti koordinačních vazeb mezi klastry kovů a organickými ligandy⁶¹. MOF se těší značnému zájmu díky svým zajímavým strukturním a fyzikálním vlastnostem, jako je velký objem pórů, nízká hustota, velký povrch a přijatelná tepelná a mechanická stabilita. Byly studovány pro širokou škálu aplikací, včetně skladování⁶³ či separace⁶⁴ plynů, katalýzy⁶⁴, přípravy sensorů⁶⁵ či jako nosiče léčiv⁶⁶. Strukturní laditelnost a funkčnost činí z MOF vynikající alternativu v porovnání s tradičními porézními materiály, jako jsou zeolity. Použití MOF jako plniv v oblasti MMM je však stále v počátcích. Doposud bylo pro výrobu MMM použito nejvýše deset typů MOF. První přehledy o syntéze, charakterizaci a průmyslovém využití těchto nových membrán na bázi MOF byly publikovány v polovině roku 2011 (cit.⁶²) a následně v roce 2013 (cit.⁶⁷). MMM s obsahem MOF, jako například CuTPA/Poly(vinylacetát)³⁷, Cu-4,4'-bipyridin-hexafluorosilikát (Cu-BPY-HFS)/polyimid⁶⁸, MOF-5/polyimid⁶⁹, Cu₃(BTC)₂/polyimid³⁰, ZIF-8/1,4-fenylene ether-ether-sulfon⁷⁰, ZIF-8/polyimid⁷¹ a ZIF-90/polyimid⁴³ byly již úspěšně připraveny. Tyto membrány vykazují dobré separační vlastnosti pro směsi CO₂/CH₄, H₂/CO₂ a CH₄/N₂. U některých studovaných směsí plynů jsou tyto MMM schopny dosáhnout synergického zlepšení, pokud jde o selektivní transport plynů v porovnání buď s čistým polymerem nebo s MMM pouze s jedním typem plniva⁷². Hlavními nevýhodami MOF při jejich použití jako disperzních plniv jsou často jejich nižší tepelná a chemická stabilita a především vyšší výrobní náklady ve srovnání s tradičními plnivy, jako jsou např. zeolity⁶¹. Při výrobě MMM s přídavkem MOF se krystaly MOF smíchají s polymery a vytvoří dané membrány. Mezi krystaly MOF a polymerní maticí se však mohou vyskytnout prázdné prostory, molekuly plynů mohou částice plniva obcházet, což vede ke ztrátě selektivity⁷³. Navíc jsou směsné krystaly obvykle příliš malé na to, aby poskytovaly nepřerušovaný kanál pro průchod plynu. Separační výkon membrán, jak již bylo zmíněno, je řízen roztokově-difúzním modelem, který je nevhodný pro separaci některých směsí plynů, jako jsou například směsi H₂/CO₂. Vzhledem k tomu, že většina polymerních membrán vykazuje nežádoucí protichůdné vlastnosti pro selektivní difuzivitu vodíku a selektivní rozpustnost pro oxid uhličitý, je účinná separace směsí H₂ a CO₂ stále problémem⁷⁴. Existuje již několik publikací^{62,75–80}, které studují přehledně účinnost MOF při zachytu CO₂, poskytují informace v oblasti skladování a separace plynu pomocí membrán s obsahem MOF⁷⁹, či selektivní zachyt CO₂ ze spalín po spalování a skladování CH₄ (cit.⁸⁰).

7. Závěr

Od začátku výroby prvních membrán bylo vynaloženo mnoho úsilí na zlepšení jejich vlastností, ať už tepelných, mechanických, nebo zvýšení odolnosti proti znečištění. Membrány se smíšenou maticí, MMM, mají velice slibnou budoucnost v oblasti zachytu či separace plynů díky svým vynikajícím fyzikálním a chemickým vlastnostem. Stále se však potýkají s některými problémy týkající-

mi se především mezifázových defektů nebo adheze mezi organickou a anorganickou fází, což je podnětem k mnoha modifikacím, které je třeba provést k překonání zmíněných problémů. Již byly úspěšně navrženy povrchové modifikace anorganické fáze a změnil se také způsob přípravy MMM. MMM na bázi MOF vykazují slibné výsledky a mají potenciál překonat tradiční překážky dané nutným kompromisem mezi propustností a selektivitou. Jak ukazují uvedené výzkumy, ve vývoji MMM došlo k významnému zlepšení vlastností, ale stále je třeba studovat a vyvíjet nové technologie pro zvýšení účinnosti separace či zachytu plynů, zejména CO₂. Jednou z možností dalšího vývoje je výzkum porézních nanomateriálů pro anorganická plniva. Adheze a rovnoměrné rozložení částic v MMM není uspokojivé kvůli mikrorozměrům anorganických plniv. Tyto materiály jsou však již postupně nahrazovány nanočásticemi, což přináší nové možnosti pro zlepšení požadovaných vlastností MMM. Další možností je studium nových kombinací polymerů, jako např. skelné/skelné nebo kaučukovité/skelné. Tímto přístupem by bylo možné zlepšit účinnost MMM, protože skelné polymery vykazují vysokou selektivitu a kaučukovité polymery naopak vysokou propustnost. V dnešní době také vzrostl zájem o nová rozpouštědla, která jsou schopna rozpouštět polymer a zároveň sorbovat CO₂, a proto je nutné najít vhodné funkční skupiny těchto rozpouštědel (např. iontových kapalin nebo aminů) pro rovnoměrné rozložení částic v polymerní maticí. Pozoruhodné vlastnosti iontových kapalin, IL, kterými disponují oproti běžným těkavým rozpouštědlům, činí z IL vhodná rozpouštědla pro zachyt a fixaci CO₂. I přes to, že se IL dnes intenzivně studují a jejich vývoj jde neustále dopředu, stále se výzkumníci potýkají s problémy, jako je například nedostatek levných a různorodých IL, které by mohly být komerčně využívány v separačních procesech. Díky tomu se IL zatím využívají pouze v laboratorním měřítku. Je také velmi důležité zabývat se vlivem IL na životní prostředí, jejich toxicitou, dlouhodobou stabilitou, a především jejich degradací. Současnost ukazuje, že novými, velmi atraktivními plnivými se stávají MOF, které nabízejí jedinečné vlastnosti výsledných MMM. Obecně lze říci, že MOF jsou vhodnými plnivými do MMM, nicméně stále existuje velký prostor pro výzkum, zejména v oblasti funkcionalizace a hybridizace těchto struktur tak, aby dosahovaly cílů vysoké propustnosti a selektivity, dobré mechanické, chemické a tepelné stability a nízkých výrobních nákladů. Díky těmto vlastnostem mohou být MMM na bázi MOF tou správnou cestou pro využití v průmyslových separačních procesech.

Práce byla finančně podpořena projektem Grantové agentury České republiky, GAČR, č. 20-01639S.

Seznam zkratk

MT	membránové technologie
MMM	(mixed matrix membranes), membrány se smíšenou maticí
PDMS	polydimethylsiloxan
MOF	(metal organic frameworks), organokovo-

	vé rámce
PEG	polyethylenglykol
PVA	polyvinylacetát
PMPS	polymethylfenylsiloxan
6FDA-DAM	2,2-bis(3,4-karboxyfenyl) hexafluorpropan dianhydrid a diaminmesitylen
PSF	polysulfon
CA	acetát celulosy
PI	polyimid
PA	polyamid
PES	polyethersulfon
PP	polypropylen
PVDF	polyvinylidenfluorid
PPEES	poly(1,4-fenylen ether-ether-sulfon)
Ultem®	polyetherimid
Matrimid®	maleimid
PBI	polybenzimidazol
SBS	poly(styren- <i>co</i> -butadien- <i>co</i> -styren)
PEBAX	poly(ether- <i>blok</i> -amid)
IL	(ionic liquid), iontová kapalina
RTIL	(room-temperature ionic liquids), iontové kapaliny stabilní při pokojové teplotě
TSIL	(task-specific ionic liquids), úkolově specifické iontové kapaliny
PIL	(polyionic liquid), polyiontové kapaliny
SILM	(supported ionic liquids), iontové kapaliny zakotvené na membráně
DSIL	(double salt ionic liquids), dvojně soli iontových kapalin
DNA	deoxyribonukleová kyselina
[bmim][Tf ₂ N]	1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
[emim][Tf ₂ N]	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
[DnBM][Cl]	3-di- <i>n</i> -butyl-2-methylimidazolium chlorid

LITERATURA

- Berry R. I.: Chem. Eng. J. 88, 63 (1981).
- Strathman H.: J. Membr. Sci. 9, 121 (1981).
- Guo X., Qiao Z., Liu D., Zhong C.: J. Mater. Chem. A 7, 24738 (2019).
- Brunetti A., Scura F., Barbieri G., Drioli E.: J. Membr. Sci. 359, 115 (2010).
- Klepič M., Jansen J. C., Fuoco A., Esposito E., Izák P., Petrusová Z., Vankelecom I. F. J., Randová A., Fíla V., Lanč M., Friess K.: Sep. Purif. Technol. 270, 118812 (2021).
- Scholes C. A., Stevens G. W., Kentisch S. E.: Fuel 96, 15 (2012).
- Válek R., Malý D., Peter J., Ullsperger J.: Chem. Listy 112, 237 (2018).
- Stanovský P., Benkocká M., Kolská Z., Šimčík M., Slepíčka P., Švorčík V., Friess K., Ruzicka M. C., Izák P.: J. Membr. Sci. 641, 119890 (2022).
- Dai Y., Johnson J. R., Karvan O., Sholl D. S., Koros W. J.: J. Membr. Sci. 401–402, 76 (2012).
- Aroon M. A., Ismail A. F., Matsuura T., Montazer-Rahmati M. M.: Sep. Purif. Technol. 75, 229 (2010).
- Paul D. R., Kemp D. R.: J. Polym. Sci., Polym. Symp. 41, 79 (1973).
- Rezakazemi M., Amooghini A. E., Montazer-Rahmati M. M., Ismail A. F., Matsuura T.: Prog. Polym. Sci. 39, 817 (2014).
- Robeson L. M.: J. Membr. Sci. 320, 390 (2008).
- Dechnik, J., Gascon, J., Doonan, C. J., Janiak, C., Sumbly, C. J.: Angew. Chem., Int. Ed. 56(32), 9292 (2017).
- Jiang L. Y., Chung T. S., Cao C., Huang Z., Kulprathipanja S.: J. Membr. Sci. 252, 89 (2005).
- Kim S., Chen L., Johnson, J. K., Marand E.: J. Membr. Sci. 294, 147 (2007).
- Rafizah W. A. W., Ismail A. F.: J. Membr. Sci. 307, 53 (2008).
- Shen Y., Lua A. C.: Chem. Eng. J. 188, 199 (2012).
- Lin R., Hernandez B. V., Ge L., Zhu Z.: J. Mater. Chem. A. 6, 293 (2018).
- Bastani D., Esmaeili N., Asadollahi M.: J. Ind. Eng. Chem. 19, 375 (2013).
- Li Y., Chung T. S., Cao C., Kulprathipanja S.: J. Membr. Sci. 260, 45 (2005).
- Liu C., Kulprathipanja S., Hillock A. M. W., Husain S., Koros W. J., v knize: *Recent Progress in Mixed-Matrix Membranes* (Li N. N., Fane A. G., Ho W. S. W., Matsuura T., ed.), kap. 6., str. 787. John Wiley & Sons, Hoboken 2008.
- Weng T. H., Tseng H. H., Wey M. Y.: Int. J. Hydrogen Energy 35, 6971 (2010).
- Rostamizadeh M., Rezakazemi M., Shahidi K., Mohammadi T.: Int. J. Hydrogen Energy 38, 1128 (2013).
- Nour M., Berean K., Balendhran S., Ou J. Z., Du Plessis J., McSweeney C., Bhaskaran M., Sriram S., Kallantar-zadeh K.: Int. J. Hydrogen Energy 38, 10494 (2013).
- Dong G., Li H., Chen V.: J. Mater. Chem. A1, 4610 (2013).
- Mahajan R.: *Formation, Characterization and Modeling of Mixed Matrix Membrane Materials. Ph.D. Dissertation.* The University of Texas at Austin, Texas, 2000.
- Chung T. S., Jiang Y. L., Li Y., Kulprathipanja S.: Prog. Polym. Sci. 32, 483 (2007).
- Anson M., Marchese J., Garis E., Ochoa N., Pagliero C.: J. Membr. Sci. 243, 19 (2004).
- Basu S., Cano-Odena A., Vankelecom I. F. J.: J. Membr. Sci. 362, 478 (2010).
- Liu X. L., Li Y. S., Zhu G. Q., Ban Y. J., Xu L. Y., Yang W. S.: Angew. Chem., Int. Ed. 50, 10636 (2011).
- Bae T. H., Lee J. S., Qiu W., Koros W. J., Jones C. W., Nair S.: Angew. Chem., Int. Ed. 49, 9863 (2010).
- Jomekian A., Pakizeh M., Shafiee A. R., Mansoori S. A. A.: Sep. Purif. Technol. 80, 556 (2011).
- Idris A., Ahmed I.: J. Appl. Polym. Sci. 108 (1), 302

- (2008).
35. Duval J. M., Folkers B., Mulder M. H. V., Desgrandchamps G., Smolders C. A.: *J. Membr. Sci.* **80**, 189 (1993).
 36. Díaz K., López-González M., del Castillo L. F., Rian-de E.: *J. Membr. Sci.* **383**, 206 (2011).
 37. Adams R., Carson C., Ward J., Tannenbaum R., Koros W.: *Microporous Mesoporous Mater.* **131**, 13 (2010).
 38. Yong W. F., Li F. Y., Xiao Y. C., Li P., Pramoda K. P., Tong Y. W., Chung T. S.: *J. Membr. Sci.* **407–408**, 47 (2012).
 39. Shi G. M., Yang T., Chung T. S.: *J. Membr. Sci.* **415–416**, 577 (2012).
 40. Mahajan R., Koros W. J., *Polym. Eng. Sci.* **42**, 1420 (2002).
 41. Shamshina L. J., Zavgorodnya O., Rogers D. R., v knize: *Ionic Liquids, Encyclopedia of Analytical Science* (3. vyd.) (Worsfold P., Townshend A., Poole C., Miro M., ed.), str. 218. Academic Press, Amsterdam 2019.
 42. Žitka J., Pientka Z.: *Chem. Listy* **111**, 192 (2017).
 43. Ferraz R., Prudêncio C., Vieira M., Fernandes R., Noronha J. P.: *Org. Chem.: Curr. Res.* **4**, 1 (2015).
 44. Larsen A. S., Holbrey J. D., Tham F. S., Reed C. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 7264 (2000).
 45. Mohshim D. F., Mukhtar H., Man Z.: *Sep. Purif. Technol.* **196**, 20 (2018).
 46. Singh Z. V., Cowan M. G., McDanel W. M., Luo Y., Zhou R., Gin D. L., Noble R. D.: *J. Membr. Sci.* **509**, 149 (2016).
 47. Shindo R., Kishida M., Sawa H., Kidesaki T., Sato S., Kanehashi S., Nagai K.: *J. Membr. Sci.* **454**, 330 (2014).
 48. Ilyas, A., Muhammad N., Gilani M. A., Vankelecom I. F. J., Khan A. L.: *Sep. Purif. Technol.* **205**, 176 (2018).
 49. Li H., Tuo L., Yang K., Jeong H. K., Dai Y., He G., Zhao W.: *J. Membr. Sci.* **511**, 130 (2016).
 50. Hao L., Li P., Yang T., Chung T. S.: *J. Membr. Sci.* **436**, 221 (2013).
 51. Huang G., Isfahani A. P., Muchtar A., Sakurai K., Shrestha B. B., Qin D., Yamaguchi D., Sivaniah E., Ghalei B.: *J. Membr. Sci.* **565**, 370 (2018).
 52. Casado-Coterillo C., Del Mar López-Guerrero M., Irabien A.: *Membranes* **4**, 287 (2014).
 53. Friess K., Izák P., Kárászová M., Pasichnyk M., Lanč M., Nikolaeva D., Luis P., Jansen, J. C.: *Membranes* **11**, 97 (2021).
 54. Tome L. C., Marrucho I. M.: *Chem. Soc. Rev.* **45** (10), 2785 (2016).
 55. Bai L., Zeng S., Han J., Yang B., Deng L., Gao H., Zhang X., v knize: *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes* (Basile A., Curcio E., Inamuddin D., ed.) str. 235. Elsevier, Amsterdam 2018.
 56. Ban Y., Li Z., Li Y., Peng Y., Jin H., Jiao W., Guo A., Wang P., Yang Q., Zhong C., Yang W.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**, 15483 (2015).
 57. Lin R., Ge L., Diao H., Rudolph V., Zhu Z.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 32041 (2016).
 58. Ahmad N. N. R., Leo C. P., Mohammad A. W., Ahmad A. L.: *Microporous Mesoporous Mater.* **244**, 21 (2017).
 59. Jomekian A., Bazooyar B., Behbahani R. M., Mohammadi T., Kargari A.: *J. Membr. Sci.* **524**, 652 (2017).
 60. Hoang V. T., Kaliaguine S.: *Chem. Rev.* **113**, 4980 (2013).
 61. Li J. R., Kuppler R. J., Zhou H. C.: *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1477 (2009).
 62. Sumida K., Rogow D. L., Mason J. A., McDonald T. M., Bloch E. D., Herm Z. R., Bae T. H., Long J. R.: *Chem. Rev.* **112**, 724 (2011).
 63. Chen B., Liang C., Yang J., Contreras D. S., Clancy Y. L., Lobkovsky E. B., Yaghi O. M., Dai S., *Angew. Chem., Int. Ed.* **118**, 1418 (2006).
 64. Yoon M., Srirambalaji R., Kim K.: *Chem. Rev.* **112**, 1196 (2011).
 65. Allendorf M. D., Houk R. J., Andruszkiewicz L., Talin A. A., Pikarsky J., Choudhury A., Gall K. A., Hesketh P. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14404 (2008).
 66. Adatoz E., Avci A. K., Keskin S.: *Sep. Purif. Technol.* **152**, 207 (2015).
 67. Zornoza B., Tellez C., Coronas J., Gascon J., Kapteijn F.: *Microporous Mesoporous Mater.* **166**, 67 (2013).
 68. Zhang Y. F., Musselman I. H., Ferraris J. P., Balkus K. J.: *J. Membr. Sci.* **313**, 170 (2008).
 69. Perez E. V., Balkus K. J., Ferraris J. P., Musselman I. H.: *J. Membr. Sci.* **328**, 165 (2009).
 70. Díaz K., Garrido L., Lopez-Gonzalez M., del Castillo L. F., Riande E.: *Macromolecules* **43**, 316 (2010).
 71. Ordoñez M. J. C., Balkus K. J., Ferraris J. P., Musselman I. H.: *J. Membr. Sci.* **361**, 28 (2010).
 72. Bae T. H., Lee J. S., Qiu W. L., Koros W. J., Jones C. W., Nair S.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **122**, 10059 (2010).
 73. Zornoza B., Seoane B., Zamaro M. J., Téllez C., Coronas J.: *ChemPhysChem* **12**, 2781 (2011).
 74. Cao L., Tao K., Huang A., Kong C., Chen L.: *Chem. Commun.* **49**, 8513 (2013).
 75. Li W., Zhang G., Zhang C., Meng Q., Fana Z., Gao C.: *Chem. Commun.* **50**, 3214 (2014).
 76. Seoane B., Coronas J., Gascon I., Benavides M. E., Karvan O., Caro J., Kapteijn F., Gascon J.: *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2421 (2015).
 77. Belmabkhout Y., Guillerm V., Eddaoudi M.: *Chem. Eng. J.* **296**, 386 (2016).
 78. Li H., Wang K., Sun Y., Lollar C. T., Li J., Zhou H. C.: *Mater. Today* **21**, 108 (2018).
 79. Lin Y., Kong C., Zhang Q., Chen L.: *Adv. Energy Mater.* **7**, 1601296 (2017).
 80. Hu Z., Wang Y., Shah B. B., Zhao D.: *Adv. Sustainable Syst.* **3** (1), 1800080 (2019).

K. Hamalová and Z. Kolská (*Centre for Nanomaterials and Biotechnology, Faculty of Science, J. E. Purkyně University in Ústí nad Labem, Ústí nad Labem, Czech Republic*): **Mixed Matrix Membranes for Carbon Dioxide Capture**

Mixed-matrix membranes, MMM, have been a very popular research topic for many scientists in many fields during the last few years. This work provides an overview of general properties, interesting structural components, potential applications, as well as pitfalls and drawbacks in the preparation of membranes of this type. MMM, especially when combined with ionic liquids, IL, and/or organometallic frames, MOF, represent one of the best and very promising options for industrial applications, specifically for the capturing and separation of CO₂. As a result, the properties of these two fillers (IL and/or MOF) can enable us to prepare membranes with a higher separation and permeability efficiency, chemical and mechanical resistance, and thermal stability. Unfortunately, the toxicity

and stability of the individual components of the membranes and the resulting mixed matrix membranes have not yet been investigated in detail and further research is needed. One of the main drawbacks is a very high cost of the production of the individual parts and the subsequent assembly of these composite membranes. This is the reason why we still do not see these MMM being used widely in industry.

Keywords: mixed matrix membranes, ionic liquids, metal organic frameworks, carbon dioxide capture and separation, polymers

- Hamalová K., Kolská Z.: Chem. Listy 116, 672–680 (2022).
- <https://doi.org/10.54779/chl20220672>

Acknowledgements

This work was supported by The Czech Science Foundation (GACR), grant no. 20-01639S.