

تهیه و بررسی عملکرد نمکزدایی غشاهای نانوکامپوزیتی فیلم نازک اصلاح شده با استفاده از نانوصفحه‌های WS_2 و نانوکامپوزیت $WS_2/CuAl LDH$ به روش اسمز مستقیم

مجتبی باقرزاده^{۱*}، محمد نیکخو^۲، محمدمهدی احدیان^۲ و مجتبی امینی^۳

^۱دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف

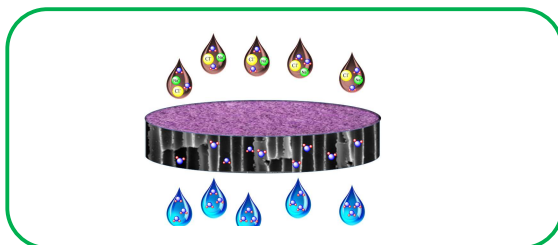
^۲پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف

^۳دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

تاریخ دریافت: ۲۹ آذر، ۱۴۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۸ بهمن، ۱۴۰۱

چکیده: طراحی غشاهای کارآمد برای نمکزدایی به منظور کمک به کاهش بحران کمبود آب موضوع بررسی‌های مختلف بوده است. در این پژوهش، ابتدا نانوصفحه‌های WS_2 تهیه و سطح غشاهای کامپوزیتی لایه نازک با آن‌ها اصلاح شد. پس از آن، نانوکامپوزیت جدید متشکل از نانوصفحه‌های WS_2 و $CuAl LDH$ به روش آب‌گرمایی سنتز و نوع جدیدی از غشاهای نانوکامپوزیتی لایه نازک با استفاده از آنها ساخته شد. سپس عملکرد تمام غشاهای تهیه‌شده در فرآیند اسمز مستقیم (FO) بررسی شد. اثر ترکیب‌های تهیه‌شده بر ریخت، ساختار شیمیایی، آب‌دوستی و ناهم‌واری‌های سطح لایه فعال پلی‌امید با استفاده از روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه، انرژی پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ نیروی اتمی، پراش پرتو ایکس و زاویه تماس آب بررسی شد. در پایان با مقایسه نتایج برای هر دو نوع غشا اصلاح‌شده، غشای حاوی 0.25% درصد وزنی اصلاح‌کننده نانوکامپوزیت بیشترین شار آب ($LMH = 29/30$) و گزینش‌پذیری ($0.38 g/L$) را نشان داد که به عنوان غشای بهینه انتخاب شد.

کلید واژه: اسمز مستقیم، دی‌کالکونید فلزهای واسطه، هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای، غشای نانوکامپوزیتی فیلم نازک، نمکزدایی



۱- مقدمه

از روش‌های نوظهور است که در سال‌های اخیر به دلیل قابلیت‌هایش مورد توجه قرار گرفته است [۴ و ۵]. در این فرآیند، یک غشای نیمه تراوا وجود دارد که محلول با فشار اسمزی کم (محلول خوراک) را از محلول با فشار اسمزی بالا (محلول کشنده) جدا می‌کند. اختلاف غلظت محلول‌ها بین دو طرف غشا باعث بروز اختلاف فشار اسمزی می‌شود که در اثر آن مولکول‌های آب به طور خودبه‌خود در خلاف جهت شیب فشار اسمزی وارد محلول کشنده می‌شوند [۶ و ۷]. به دلیل نقش اساسی که غشا در سامانه اسمز مستقیم ایفا می‌کند، ساخت غشاهایی با نفوذپذیری و گزینش‌پذیری بالا یکی از مهم‌ترین اهدافی است که

بر اساس گزارش‌های مختلف، به دلیل افزایش جمعیت جهان و هم‌چنین گرم‌شدن زمین، بیش از نیمی از جمعیت جهان با نوعی کمبود آب مواجه هستند. در سال‌های پیش رو کمبود آب می‌تواند بر افراد و مناطق بیشتری در سراسر جهان تأثیر منفی بگذارد [۱ و ۲]. اگرچه بیشتر سطح سیاره ما را آب پوشانده است، اما مقدار قابل توجهی از این آب برای انسان قابل استفاده نیست و تنها ۳ درصد از منابع آب شیرین برای نیازهای انسان مناسب است [۳]. با توجه به این شرایط و افزایش تقاضای آب، اتخاذ روش‌های مناسب برای تأمین تقاضای آب ضروری است. اسمز مستقیم یکی

لایه‌ها، میان‌لایه‌ها ظرفیت بالایی برای تبادل آنیون از خود نشان می‌دهند که منجر به استفاده از هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای در زمینه‌های مختلف مانند کاتالیزورها، جاذب‌ها، پرکننده‌های معدنی، ابرخازن‌ها، اکسایش آب و دارورسانی شده است [۲۵-۳۰]. ویژگی‌هایی مانند آبدوستی، استحکام مکانیکی و پایداری حرارتی نانوصفحه‌های هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای را به گزینه‌ای مناسب برای استفاده در ساختار غشاهای فرآیند FO تبدیل می‌کند [۳۱]. علاوه بر این، روش‌های سنتز آسان و هزینه تولید پایین آنها باعث شده است که محققان تمایل زیادی به استفاده از این ترکیبات داشته باشند [۲۹].

در این پژوهش، نانوصفحه‌های WS_2 با استفاده از روش آب‌گرمایی سنتز شدند. پس از آن، نانوکامپوزیت $WS_2/CuAl LDH$ نیز توسط روش آب‌گرمایی تهیه شد. در ادامه، غشاهای کامپوزیت لایه نازک، (TFC)، به طور جداگانه با غلظت‌های مختلف ترکیب‌های سنتز شده اصلاح شدند. با هدف بررسی اثر حضور ترکیب‌های تهیه شده در لایه فعال بر آبدوستی، تخلخل سطح، ریخت، نفوذ آب و دفع نمک غشاهای فرآیند اسمز مستقیم در مقیاس آزمایشگاهی مورد ارزیابی قرار گرفتند.

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد و تجهیزات استفاده شده

مس (II) نیترات، آلومینیوم نیترات، تنگستن هگزاکلرید، تیواستامید، C_2H_5NS ، سدیم هیدروکسید و سدیم آلزینات (SA) از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شدند. پلی اتیلن گلیکول (PEG-300)، متانفیلین‌دی‌آمین (MPD)، تیواوره، سدیم تنگستات، تری‌مزویل کلرید (TMC)، دی‌متیل فرمامید، دی‌متیل سولفوکسید، آمونیوم کلرید، سدیم بی‌کربنات، منیزیم سولفات، مونوپتاسیم فسفات و کلسیم کلرید از شرکت مرک خریداری شدند. پلی‌اتر سولفون (PES, MW=58,000) از شرکت باسف تهیه شد. سدیم کلرید از شرکت نمک ایرانی تهیه شد.

طیف زیرقرمز ترکیب‌های سنتز شده در ناحیه $4000-400\text{ cm}^{-1}$ با طیف‌سنج یونیکام منسون ۱۰۰۰، با استفاده از قرص KBr و در دمای محیط به دست آمد. طیف زیرقرمز غشاهای با استفاده از دستگاه پیکین-المر مدل اسپکتروم تولی-تا ثبت شد. طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه با بازتاب کل ضعیف شده (ATR-FTIR) در محدوده $4000-500\text{ cm}^{-1}$ تهیه شد. الگوهای پراش اشعه ایکس با استفاده از دستگاه اکسپرت-پرو ساخت شرکت ام‌پی‌دی پانالیتیکال کمپانی با منبع تابش $Cu K\alpha$ با طول موج 1.54 \AA آنگستروم و زاویه تابش 2θ در دامنه $5-80^\circ$ درجه به دست آمد. ریخت ترکیب‌های سنتز شده و غشاهای تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی تسکن میرا ۳۱

پژوهش‌گران دنبال می‌کنند. علاوه بر این، تعدادی از ویژگی‌ها مانند انسداد کم، هزینه کم، تمیز کردن راحت، پایداری شیمیایی بالا و استحکام مکانیکی می‌توانند باعث کارآمدی بیشتر غشا شوند [۸ و ۹].

نانومواد در صورتی که دارای ویژگی‌هایی مانند مساحت سطح بالا، تخلخل و آبدوستی باشند، گزینه خوبی برای اصلاح سطح غشاهای کامپوزیتی فیلم نازک هستند. در این غشاهای معمولاً از پلی‌اتر سولفون (PES) به عنوان لایه پشتیبان استفاده می‌شود و سطح آن در فرآیند بسپارش سطحی (IP) با پلی‌آمید پوشانده می‌شود [۱۰]. یکی از روش‌های متداول برای اصلاح سطح این غشاهای افزودن نانومواد در مرحله بسپارش سطحی است که در این صورت می‌توان نانومواد را روی سطح و نزدیکی آن قرار داد [۱۱ و ۱۲]. حضور نانومواد در لایه پلی‌آمید (لایه‌ی فعال)، می‌تواند عملکرد غشا را تحت تاثیر قرار دهد و بسته به ویژگی‌های ساختاری آن ممکن است ویژگی‌های جدیدی به غشا اضافه کند و عملکرد قبلی آن را در خصوص نمک‌زدایی بهبود بخشد.

به دلیل عملکرد عالی نانومواد دویعدی در زمینه‌ی جداسازی و صاف‌کردن، این مواد در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده اند [۱۳ و ۱۴]. با توجه به آبدوستی مناسب، مساحت سطح بالا و فاصله‌ی لایه‌های قابل تنظیم، ترکیب‌هایی از این گروه مانند گرافن اکسید و گرافن برای نمک‌زدایی، تصفیه آب، جداسازی روغن از آب و پوشش‌های ضد انسداد استفاده شده‌اند [۱۵-۱۸]. دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه (TMDs) دسته دیگری از مواد دویعدی هستند که به دلیل قابلیت جداسازی عالی، آب دوستی و خواص ضد انسدادی توانایی بهبود عملکرد نمک‌زدایی در فرآیند اسمز مستقیم را دارند [۱۹]. بر اساس شبیه‌سازی‌ها و بررسی‌های تجربی، غشاهای دارای MoS_2 به دلیل استحکام بالا، نقص‌های کم و مقاومت هیدرولیکی پایین نتایج امیدوارکننده‌ای را در این زمینه نشان داده‌اند [۲۰]. در ساختار دی‌کالکوژنیدهای فلزهای واسطه، هر لایه از فلز واسطه از دو طرف توسط اتم‌های کالکوژن احاطه شده و ساختاری سه اتمی را تشکیل می‌دهد که منجر به استحکام و آب دوستی یکنواخت نانوصفحه‌ها می‌شود. علاوه بر این، نفوذ آب از طریق غشاهای بر پایه این ترکیب‌ها نسبت به غشاهای اصلاح شده با گرافن اکسید بیشتر است. نفوذ آب از طریق غشاهای دی‌کالکوژنیدهای فلزهای واسطه ۲ تا ۵ برابر بیشتر از گرافن اکسید گزارش شده است که این نتایج می‌تواند به دلیل سطح بسیار صاف و بدون هر گونه گروه عاملی اکسیژن‌دار در آنها باشد [۲۱ و ۲۲].

هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای، گروهی از رس‌ها با فرمول کلی $(M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2) (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ هستند که در آنها M^{2+} و M^{3+} کاتیون‌های فلزی و A^{n-} آنیون میان‌لایه‌ای می‌باشند [۲۳ و ۲۴]. به دلیل بار مثبت

تهیه‌ی غشای متخلخل پلی‌اترسولفون با حل کردن ۲ گرم پلی‌اترسولفون در مخلوطی از ۵/۶ گرم پلی‌اتیلن‌گلیکول و ۱۱/۲ گرم دی‌متیل فرمامید در دمای اتاق به دست آمد. محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت در حالت سکون قرار داده شد تا حباب‌های موجود در محلول از آن خارج شود. سپس به وسیله دستگاه فیلم‌کش دستی و با ضخامت ۱۲۰ میکرومتر روی یک سطح شیشه‌ای کاملاً صاف و تمیز قالب‌گیری شد. در مرحله بعد، محلول قالب‌گیری شده، وارد حمام انعقاد حاوی ضد حلال پلیمر (آب مقطر) شد تا از سطح شیشه جدا شود. غشاهای حاصل از این مرحله برای تثبیت ساختار به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر نگهداری شدند [۳۴].

برای تهیه غشاهای کامپوزیتی فیلم نازک، غشای پلی‌اترسولفون ساخته شده در مرحله قبل، وارد مرحله بسپارش بین سطحی با مونومرهای متا-فنیل‌دی‌آمین و تری‌مزویل کلرید شد. سطح بالایی غشای تهیه‌شده در مرحله قبل با محلول آبی ۲٪ وزنی متا-فنیل‌دی‌آمین برای ۲ دقیقه واکنش داده شد و پس از جدا کردن مقدارهای اضافی متا-فنیل‌دی‌آمین از سطح، بلافاصله برای تشکیل لایه پلی‌آمید به مدت ۱ دقیقه با محلول آبی ۱۵٪ وزنی تری‌مزویل کلرید (که قبلاً با پخش کردن تری‌مزویل کلرید در هگزان به مدت ۲۰ دقیقه تهیه شده بود) واکنش داده شد. برای تکمیل فرایند بسپارش و تشکیل لایه پلی‌آمید متراکم و نازک، غشاهای حاصل به مدت ۵ دقیقه وارد آون با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد شدند و غشای کامپوزیتی به دست آمد [۳۵].

برای ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی فیلم نازک با درصد‌های وزنی مختلف از ذرات WS_2 و $WS_2/CuAl$ LDH مختلف، ابتدا بسته به غلظت مورد نیاز، مقدارهای متفاوتی از ذرات سنتز شده به طور جداگانه و به صورت کامل با امواج فراصوت در آب پراکنده و محلول آبی ۲٪ وزنی متا-فنیل‌دی‌آمین با این محلول‌ها تهیه شد. بسپارش بین سطحی برای ایجاد لایه پلی‌آمید روی پلی‌اترسولفون با همان شیوه به کار رفته برای تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی فیلم نازک صورت پذیرفت. همه غشاهای نهایی قبل از استفاده در آزمون اسمز مستقیم در آب بدون-یون غوطه‌ور شدند (جدول ۱).

۵-۲- سامانه اسمز مستقیم

عملکرد غشاهای آماده‌شده در دو حالت FO (لایه فعال رو به محلول خوراک) و PRO (لایه فعال رو به محلول کشنده)، با استفاده از یک سامانه اسمز مستقیم در مقیاس آزمایشگاهی در دمای اتاق ارزیابی شد. آب بدون-یون و محلول نمک ۱ مولار به ترتیب به عنوان محلول‌های خوراک و کشنده استفاده شدند. عملکرد غشا برای عبور نمک با استفاده از یک هدایت‌سنج کالیبره‌شده در محلول

بررسی شد. برای بررسی ناهمواری‌های سطح غشاهای تهیه شده از میکروسکوپ نیروی اتمی پارک سیستم ایکس‌ای ۱۰۰ ساخت آمریکا استفاده شد. برای تعیین زاویه تماس آب با سطح غشاها از زاویه‌سنج دیتافیزیکس مدل ۱۵ پلاس استفاده گردید.

۲-۲- تهیه نانوصفحه های WS_2

برای سنتز WS_2 ، ابتدا ۳ میلی‌مول از ترکیب WCl_6 به همراه ۱۵ میلی‌مول تیواستامید در ۴۰ میلی‌لیتر آب بدون یون حل و محلول حاصل به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق همزده شد. سپس محلول تهیه شده به اتوکلاو منتقل و در دمای ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. پس از آن اتوکلاو به مدت ۲۴ ساعت در حالت سکون در دمای اتاق قرار گرفت. در پایان، پس از سانتریفیوژ و شست‌وشو با آب و اتانول و خشک کردن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، محصول نهایی به دست آمد [۳۲].

۳-۲- تهیه نانوکامپوزیت $WS_2/CuAl$ LDH

۲ میلی‌مول مس(II) نیترات سه‌آبه و ۱ میلی‌مول آلومینیوم نیترات نه‌آبه در ۱۰ میلی‌لیتر آب بدون یون حل شد و به مدت ۳۰ دقیقه در معرض امواج فراصوت قرار گرفت و محلول شفاف حاصل شد. سپس با استفاده از محلول سود، pH محلول در ۹ تنظیم شد و هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای به شکل ژله‌ای تشکیل گردید. در ادامه محصول به دست آمده به محلول ۳:۱ آب و اتانول افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. در ظرف دیگری، ۱ میلی‌مول سدیم تنگستات و ۵ میلی‌مول تیواوره در محلول ۱:۳ آب و اتانول حل شد و به مدت ۳۰ دقیقه در معرض امواج فراصوت قرار گرفت و پس از آن به مدت ۳۰ دقیقه نیز در دمای اتاق همزده شد. در مرحله آخر، پیش‌ماده‌ی آماده شده‌ی WS_2 در مرحله دوم به صورت قطره قطره به مخلوط هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای در حال همزدن افزوده و سوسپانسیون حاصل به مدت ۱ ساعت دیگر همزده شد. مخلوط حاصل در داخل اتوکلاو در دمای ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از خنک شدن اتوکلاو، محصول به دست آمده سانتریفیوژ و با استفاده از آب و اتانول شست‌وشو داده شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید [۳۲].

۴-۲- تهیه غشاهای کامپوزیتی (TFC) و نانوکامپوزیتی فیلم نازک (TFN)

غشای متخلخل پلی‌اترسولفون (PES) به عنوان بستر برای غشای لایه نازک ترکیبی با استفاده از روش رسوب‌گیری در اثر غوطه‌وری محلول پلیمری و طی فرایند وارونگی فاز تهیه شد. برای ساخت محلول لازم برای

جدول ۱. غشاهای نانوکامپوزیتی فیلم نازک تهیه شده با درصدهای وزنی مختلف از ذرات WS_2 و $WS_2/CuAl LDH$.

غشا	درصد وزنی MPD در فاز آبی	درصد وزنی TMC در -n هگزان	درصد وزنی WS_2 در فاز آبی	درصد وزنی $WS_2/CuAl LDH$ در فاز آبی
TFC	۲	۰/۱۵	۰/۰۰	۰/۰۰
TFN-W ₁	۲	۰/۱۵	۰/۰۱	۰/۰۰
TFN-W ₂	۲	۰/۱۵	۰/۰۲۵	۰/۰۰
TFN-W ₃	۲	۰/۱۵	۰/۰۵	۰/۰۰
TFN-WL ₁	۲	۰/۱۵	۰/۰۰	۰/۰۱
TFN-WL ₂	۲	۰/۱۵	۰/۰۰	۰/۰۲۵
TFN-WL ₃	۲	۰/۱۵	۰/۰۰	۰/۰۵

زاویه‌های پایین‌تر در مقایسه با نمونه خالص نشان می‌دهد که فاصله بین لایه‌های بلوری افزایش یافته است. همچنین، به دلیل شدت بسیار کم قله (۰۰۲)، به نظر می‌رسد که ساختار چند لایه‌ای با تعداد لایه کم WS_2 تشکیل شده است [۳۸]. پیک‌ها در ۲۹/۲، ۳۲/۷، ۵۹/۳ و ۶۰/۸ درجه نشان‌دهنده وجود نانوصفحه‌های $CuAl LDH$ در محصول نهایی (اعداد قرمز) است. این قله‌ها به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (۰۰۹)، (۰۱۵)، (۱۱۰) و (۱۱۳) است [۳۹]. این نتایج بیانگر تشکیل $CuAl LDH$ با ساختار بلوری خوب در نانوکامپوزیت سنتز شده است.

خوراک کنترل شد. حداقل سه آزمایش تکرارپذیری برای هر غشا انجام و میانگین نتایج به‌دست‌آمده گزارش شد.

شار آب (J_w)، $Lm^{-2} h^{-1}$ ، به اختصار (LMH) با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد که در آن ΔV (L)، Δt (h) و A_m (m^2) به ترتیب حجم آب نفوذکرده، زمان نفوذ و مساحت موثر غشا هستند.

$$J_w = \frac{\Delta V}{A_m \times \Delta t} \quad (1)$$

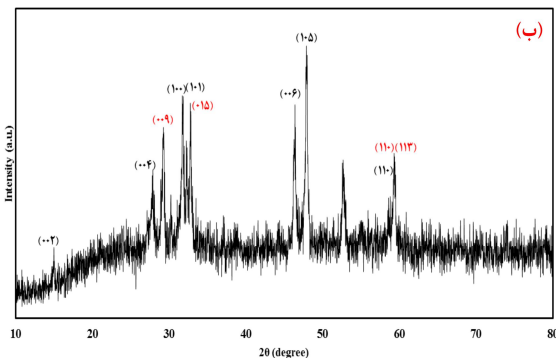
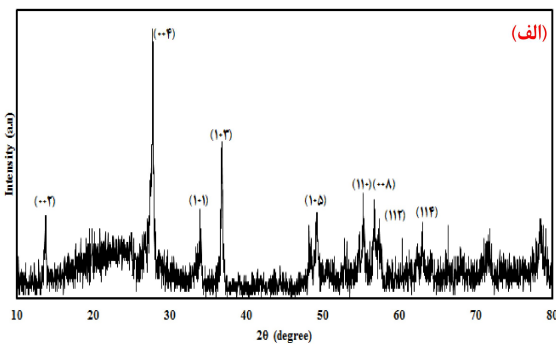
از معادله ۲ برای محاسبه شار معکوس نمک استفاده شد (J_s)، $g m^{-2} h^{-1}$ ، به اختصار (gMH)، که در آن C_f و C_i نشان‌دهنده غلظت نهایی و اولیه نمک در محلول خوراک و V_i و V_f حجم محلول خوراک نهایی و اولیه هستند.

$$J_s = \frac{(C_f V_f - C_i V_i)}{A_m \times \Delta t} \quad (2)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی WS_2 و $WS_2/CuAl LDH$

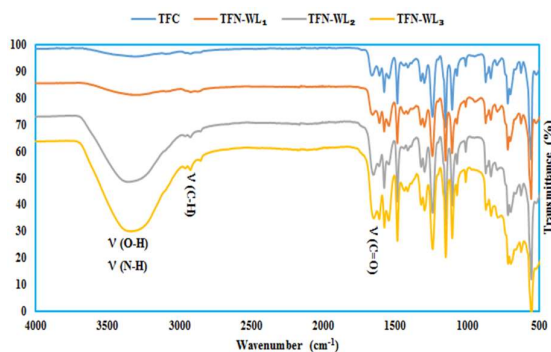
شکل ۱ الف الگوی پراش پرتو ایکس نانوصفحه‌های WS_2 را نشان می‌دهد که پیک‌های ناحیه ۱۳/۷، ۲۷/۷۹، ۳۳/۹، ۳۶/۸، ۴۹/۲، ۵۵/۳۱، ۵۶/۷، ۶۰/۴۳ و ۶۳/۰۳ درجه نمایانگر صفحه‌های بلوری (۰۰۲)، (۰۰۴)، (۱۰۱)، (۱۰۳)، (۱۰۵)، (۱۱۰)، (۱۱۰)، (۱۱۲) و (۱۱۴) ترکیب WS_2 می‌باشند که نشان‌دهنده سنتز صحیح و ساختار ورقه‌ای آن می‌باشد [۳۶]. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت $WS_2/CuAl LDH$ در شکل ۱ ب، پیک‌های پراش مشاهده شده در ۱۴/۹، ۲۷/۸، ۳۱/۸، ۳۲/۲، ۴۶/۳، ۴۷/۸ و ۵۸/۸ درجه را می‌توان به صفحه‌های بازتابی (۰۰۲)، (۰۰۴)، (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۶)، (۰۰۶) و (۱۰۵) (WS_2 اعداد مشکی) نسبت داد [۳۷]. جابجایی برخی از قله‌ها مانند (۱۰۱) و (۱۰۵) به



شکل ۱. الف الگوی پراش پرتو ایکس (الف) نانوصفحه‌های WS_2 و (ب) نانوکامپوزیت $WS_2/CuAl LDH$.

۳-۲- شناسایی غشا

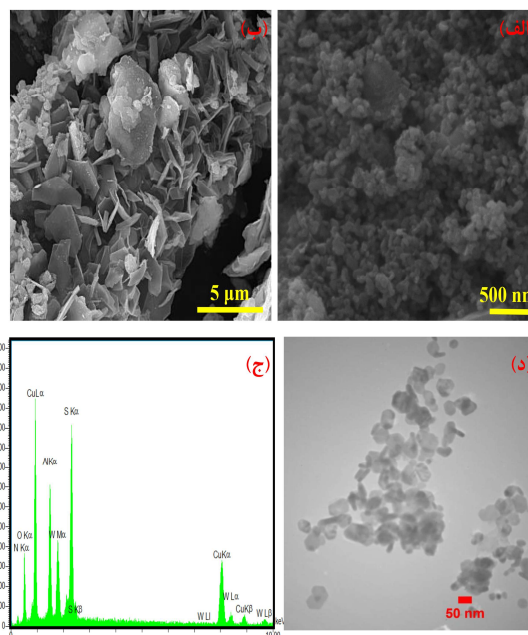
طیف زیر قرمز غشاهای TFC، TFN-WL₁، TFN-WL₂ و TFN-WL₃ در شکل ۳ نشان داده شده است. نوارهای اختصاصی پلی اترسولفون در کلیه طیف‌ها در ناحیه‌های 1577 ، 1485 ، 1317 ، 1242 و 1151 دیده شده است که به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی C=C حلقه آروماتیک، کشش نامتقارن C-C، کششی C-SO₂-C، ارتعاش کششی C-O و کششی متقارن C-SO₂-C می‌باشد [۴۰ و ۴۱]. همچنین حضور نوارها در ناحیه‌های 1650 و 1545 cm^{-1} در طیف همه غشاها که مربوط به ارتعاش کششی C=O و خمشی N-H می‌باشد، نشان‌دهنده تشکیل لایه پلی‌آمید بر روی بستر پلی اترسولفون است [۴۲]. نوارهای مربوط به ارتعاش‌های کششی N-H و O-H در ساختار پلی‌آمید و نانوکامپوزیت به صورت پهن و ضعیف در ناحیه $3300-3500$ cm^{-1} مشخص شده است. به دلیل همپوشانی نوارهای نانوکامپوزیت با بستر و لایه فعال و همچنین مقدار بارگذاری پایین، تفاوت روشنی بین طیف‌های زیرقرمز TFC و TFN-WL در اعداد موجی پایین مشاهده نمی‌شود، اما با مقایسه طیف‌ها در ناحیه $3300-3500$ cm^{-1} می‌توان ادعا کرد که شدت نوار با افزایش غلظت نانوکامپوزیت تناسب مستقیم دارد که نشان‌دهنده حضور ترکیب سنتز شده در سطح غشا می‌باشد.



شکل ۳. طیف زیرقرمز غشاهای TFC و TFN-WL.

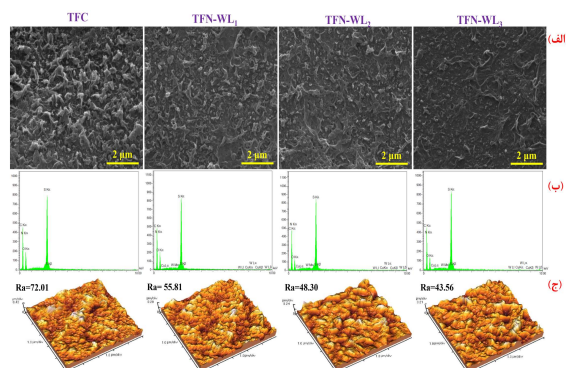
زاویه تماس آب با غشاهای TFN-W و TFN-WL اسمز مستقیم نیز برای درک اثر اصلاح سطح با نانوصفحه های WS₂ و نانوکامپوزیت WS₂/CuAl LDH برای تشکیل یک لایه سطحی آبدوست بر روی غشاها اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، ویژگی آبدوستی سطح غشای TFC پس از اصلاح سطح آن در هر دو حالت افزایش یافته است، به طوری که مقدار زاویه تماس از ۸۵/۴۸ درجه برای غشای TFC به ترتیب به ۴۰/۲۰ و ۵۵/۱۱ درجه برای غشاهای

شکل ۲. الف تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی ذرات WS₂ را نشان می‌دهد. با توجه به این تصویر مشاهده می‌شود که ترکیب WS₂ به صورت صفحه‌های شش‌ضلعی سنتز شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوکامپوزیت WS₂/CuAl LDH در شکل ۲. ب بیانگر سنتز نانو صفحه‌های مجزای شش‌ضلعی WS₂ بر روی صفحه‌های هیدروکسیدهای دوگانه لایه-ای است. نتایج نشان می‌دهد که هر دو ترکیب از تجمع یکدیگر جلوگیری می‌کنند و همچنین هر دو دارای قطرهای بین ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر هستند. پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به نانوکامپوزیت تهیه‌شده نشان‌دهنده حضور عنصرهای تنگستن، گوگرد، آلومینیوم، مس و اکسیژن می‌باشد و حضور هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای را تایید می‌کند (شکل ۲. ج). در تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز، نانوصفحه‌های هر دو ترکیب به صورت شش‌ضلعی مشاهده می‌شوند. این نانو صفحه‌ها به صورت نازک با ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر بوده و بدون تجمع هستند (شکل ۲. د).



شکل ۲. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (الف) WS₂ و (ب) WS₂/CuAl LDH، (ج) طیف پراش انرژی پرتو ایکس WS₂/CuAl LDH و (د) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری WS₂/CuAl LDH.

وجود نانوصفحه‌ها سطح را هموارتر کرده به طوری که زبری متوسط (R_a) از $72/01$ نانومتر برای TFC تا $43/56$ نانومتر برای TFN-WL₃ کاهش یافته است. وجود گروه‌های عاملی هیدروکسیل و قطبی در ساختار WS₂/CuAl LDH و همچنین تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین نانوصفحه‌ها و مونومر متا-فنیلین دی‌آمین می‌تواند تشکیل لایه پلی‌آمید را مختل کند که باعث صافتر شدن سطح غشا می‌شود [۴۵ و ۴۶]. تخلخل لایه پشتیبان پلی‌اتر-سولفون با استفاده از آزمایش وزن سنجی معمولی بررسی شد. مقدار تخلخل برای لایه پشتیبانی $78/2 (\pm 0/5)$ درصد است. همچنین، میانگین اندازه منافذ $15/4 (\pm 0/4)$ نانومتر است. از آنجایی که در این پژوهش برای تمامی غشاها از یک نوع لایه پشتیبان ثابت استفاده شد و هیچ گونه اصلاحی روی آن انجام نشده است، عده‌های به دست آمده برای همه غشاها بدون تغییر و یکسان است.

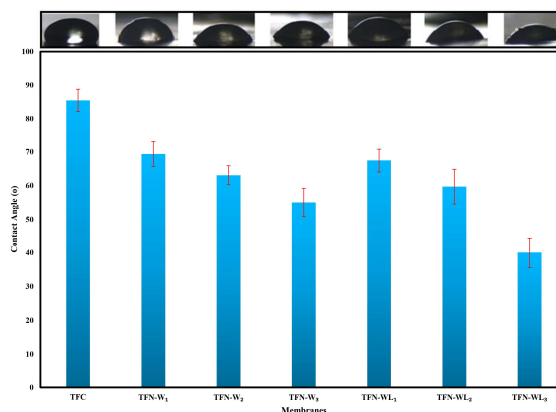


شکل ۵. (الف) تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، (ب) طیف پراش انرژی پرتو ایکس و (ج) تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی غشاها TFC و TFN-WL.

۳-۳- عملکرد غشا در فرآیند اسمز مستقیم

عملکرد غشاها TFC، TFN-W و TFN-WL در فرآیند FO در حالت‌های FO و PRO بررسی شد که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است. برای ارزیابی عملکرد غشاها در هر دو حالت، از محلول ۱ مولار NaCl به عنوان محلول کشنده و آب بدون یون به عنوان محلول خوراک استفاده شد. در همه غشاها به دلیل قطبش غلظت داخلی (ICP) کمتر، حالت PRO، J_w بیشتری از حالت FO دارد [۴۷]. همان‌طور که در شکل ۶ الف مشاهده می‌شود، وجود نانوصفحه‌های WS₂ در سطح غشاها باعث افزایش شار آب در مقایسه با غشای TFC شده است، به طوری که با افزایش بارگذاری WS₂ به میزان 250 ppm (TFN-W₂)، J_w از $14/45$ تا $23/06 \text{ LMH}$ در حالت FO رسیده است (شکل ۶ الف). این روند صعودی در

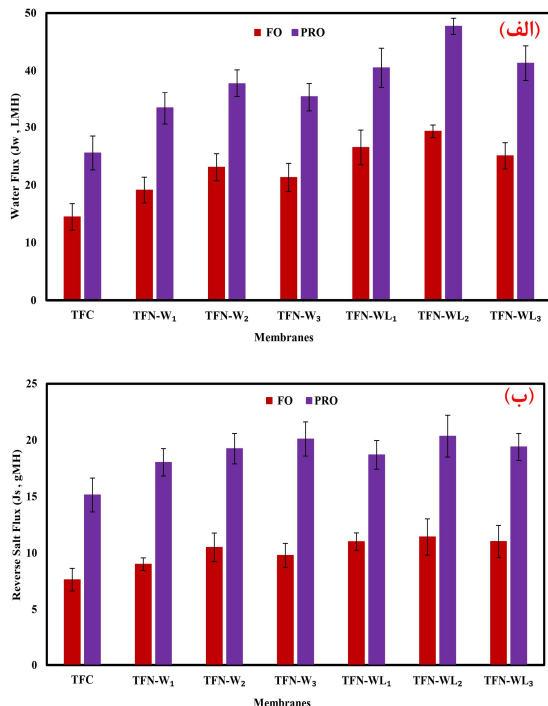
TFN-W₃ و TFN-WL₃ رسیده است. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که حضور نانوصفحه‌های WS₂ در سطح به دلیل دارا بودن لایه‌های همگن و آبدوست از جنس گوگرد در ساختار آن، باعث افزایش ویژگی‌های آبدوستی غشاها TFN-W شده است به طوری که با افزایش مقدار آن بر روی سطح، زاویه تماس نیز کمتر شده است. با افزوده شدن نانوصفحه‌های هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای به WS₂ در ساختار نانوکامپوزیت تهیه‌شده، ویژگی‌های آبدوستی بهبود پیدا کرده است که می‌توان آن را به حضور گروه‌های OH در ساختار هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای نسبت داد. با توجه به این ویژگی‌ها در نهایت بیشترین آبدوستی در غشای TFN-WL₃ مشاهده می‌شود.



شکل ۴. زاویه‌ی تماس آب برای غشاها TFC، TFN-W و TFN-WL.

ریخت سطح بالایی غشاها TFC و TFN-WL با تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی در شکل ۵ الف نشان داده شده است. با توجه به این تصویرها، ساختار رایج دره-قله در سطح تمامی غشاها مشخص است که تشکیل لایه پلی‌آمید را تایید می‌کند [۴۳]. با افزایش غلظت WS₂/CuAl LDH در سطح غشاها اصلاح‌شده، چین‌های سطحی نیز کاهش یافته است که می‌توان آن را به وجود پرکننده‌ها در لایه فعال و پر شدن دره‌ها توسط آن‌ها نسبت داد [۴۴]. طیف‌های پراش انرژی پرتو ایکس غشاها TFN-WL وجود اتم‌های Cu، Al، W و S را در ساختار غشا نشان می‌دهند که شواهدی بر اصلاح موفقیت‌آمیز سطح غشاها با نانوکامپوزیت سنتز شده است (شکل ۵ ب). تصاویرهای سه‌بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی این غشاها با نتایج به دست آمده از تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی همخوانی کامل دارد. همان‌طور که در تصاویرهای میکروسکوپ نیروی اتمی نشان داده شده در شکل ۵ ج مشخص است،

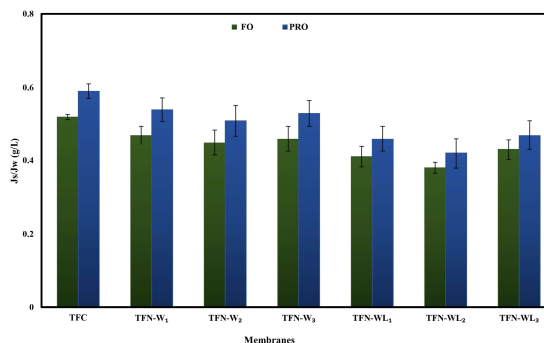
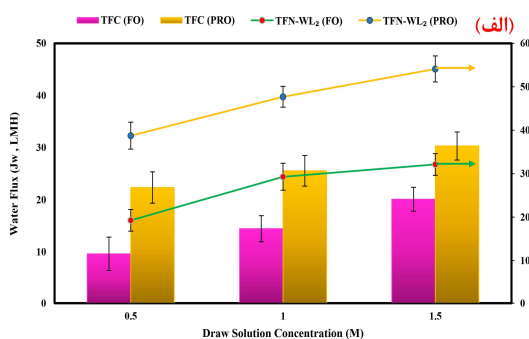
مسیرهای نفوذ آب به دلیل غلظت بالای پرکننده‌ها و تجمع آنها نسبت داد.



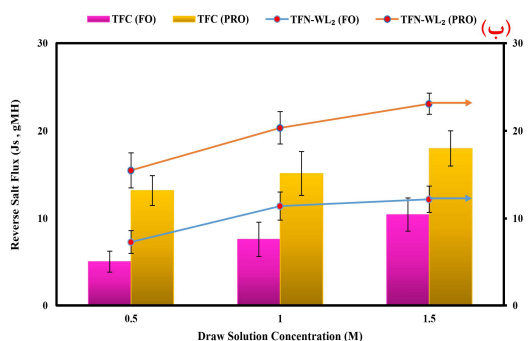
شکل ۶. (الف) شار آب و (ب) شار معکوس نمک غشاهای TFC و TFN در حالت‌های FO و PRO.

سنجه J_s/J_w برای انتخاب کارآمدترین غشا در فرآیند نمک‌زدایی استفاده می‌شود که نشان‌دهنده گزینش‌پذیری غشا است. به طور کلی، هر چه این نسبت کمتر باشد، کارایی غشا بالاتر است. این سنجه یکی از مهم‌ترین عوامل تعیین یک غشای مناسب است و هدف پژوهشگران کاهش مقدار آن در مقایسه با TFC و سایر غشاهای اصلاح شده است. J_s/J_w برای غشاهای TFC، TFN-W و TFN-WL محاسبه و در شکل ۷ نشان داده شده است. در مقایسه با TFC، این نسبت برای هر دو نوع غشا اصلاح شده با پرکننده‌های مختلف در حالت‌های FO و PRO کاهش یافته است. کمترین نسبت در بین غشاهای اصلاح‌شده با WS_2 و $WS_2/CuAl LDH$ در حالت FO متعلق به غشاهای TFN-W₂ و TFN-WL₂ با مقدارهایی ۰/۴۵ و ۰/۳۸ است که نسبت به غشای TFC (۰/۵۲ g/L) کاهش خوبی داشته است. بر اساس این نتایج، غشا TFN-WL₂ بهترین عملکرد را در حالت‌های FO و PRO نشان داد و گزینش‌پذیرترین غشا در بین تمام غشاهای تهیه شده است.

حالت PRO نیز صادق است. در مقدار بالاتر بارگذاری در غشای TFN-W₃ مقدار شار آب کمتر شده است که می‌تواند به دلیل تجمع ذرات و مسدود شدن برخی مسیرهای عبور آب در سطح غشا باشد. شار معکوس نمک نیز با افزایش J_w در غشاهای TFN-W در مقایسه با TFC افزایش یافته است (شکل ۶. ب). با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از اندازه‌گیری زاویه تماس آب، افزایش شار آب در این غشاها را می‌توان به بهبود آبدوستی غشاهای دارای نانوصفحه‌های WS_2 نسبت داد. طبق برخی گزارش‌ها، آرایش صفحه‌های WS_2 می‌تواند منافذی به شکل استخوان ماهی تشکیل دهند که بر اساس تایید شبیه‌سازی‌ها سرعت نفوذ آب را بیشتر می‌کنند [۴۸]. مجراهای اضافی ایجادشده برای عبور مولکول‌های آب در فصل مشترک این ذرات نیز می‌تواند بر عملکرد بهتر غشاها تأثیرگذار باشد [۱۴]. غشاهای اصلاح‌شده با $WS_2/CuAl LDH$ نفوذپذیری آب را در مقایسه با TFC و TFN-W₂ (بهینه‌ترین غشای اصلاح‌شده با WS_2) افزایش داده‌اند به طوری که با وجود این پرکننده‌ها، مقدار J_w از ۱۴/۴۵ و ۲۳/۰۶ LMH برای TFC و TFN-W₂ به ۲۹/۳۰ LMH رسیده است. این مقدار شار آب برای غشای TFN-WL₂ به دست آمد که کارآمدترین غشا در بین غشاهای TFN-WL است. افزودن نانوصفحه‌های هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای به ساختار WS_2 خالص به طور قابل توجهی عملکرد غشا را بهبود بخشیده است. آبدوستی بالاتر سطح، تمایل غشاها به مولکول‌های آب در حضور نانوصفحه‌های هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای را تشدید کرده که در نتیجه آن لایه‌ای از آب روی سطح غشا تشکیل می‌شود. این لایه مولکول‌های آب را به درون ماتریس غشا جذب می‌کند تا امکان انتقال سریع‌تر آب را فراهم کند [۴۹]. علاوه بر این، هم‌پوشانی قسمت‌هایی از نانوصفحه‌های WS_2 با یکدیگر و با نانوصفحه‌های هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای می‌تواند فضاهای خالی زیادی ایجاد کند. این فضاها به عنوان مجراهای نانویی برای انتقال و جداسازی مولکول‌ها عمل می‌کنند [۱۹ و ۲۲]. همه این عوامل باعث کاهش مقاومت عبوری مولکول‌های آب می‌شود. با توجه به نتایج به‌دست آمده، شار آب و شار معکوس نمک برای غشاها از روند مشابهی پیروی می‌کند که توسط پژوهشگران دیگر نیز گزارش شده است [۵۰ و ۵۱]. اگرچه افزایش میزان پرکننده‌ها از ۱۰۰ به ۲۵۰ ppm باعث افزایش روند J_w و J_s با شیب‌های متفاوت شده است، اما افزایش غلظت تا بالای ۲۵۰ ppm باعث کاهش روند شده است. بیشینه مقدار J_s در حالت‌های FO و PRO مربوط به غشای TFN-WL₂ با مقدارهایی ۱۱/۴۲ و ۲۰/۳۵ gMH است. افزایش شار معکوس نمک احتمالاً به دلیل افزایش مسیرها و مجراها در لایه فعال است که مقاومت نفوذ را کاهش داده است. کاهش عملکرد غشا TFN-WL₃ را می‌توان به استه شدن



شکل ۷. مقدارهای J_s/J_w غشاهای TFC و TFN در حالت های FO و PRO.



شکل ۸. شار آب و شار معکوس نمک غشاهای TFC و TFN-WL₂ در غلظت های مختلف محلول کشنده در حالت های FO و PRO.

شکل ۸ مقدارهای J_s و J_w غشاهای TFC و TFN-WL₂ را در غلظت های مختلف محلول کشنده (۰/۵ و ۱/۵ مولار) در هر دو حالت FO و PRO نشان می دهد. تغییر غلظت محلول کشنده باعث تغییر فشار اسمزی در دو طرف غشا می شود به طوری که تغییرات غلظت محلول و فشار اسمزی با یکدیگر همخوانی دارند. بنابراین، با توجه به نتایج، افزایش غلظت محلول از ۰/۵ به ۱/۵ مولار باعث افزایش شار آب از ۹/۶۳ به ۱۰/۱۰ LMH و شار معکوس نمک از ۵/۰۸ به ۱۰/۴۵ g MH در حالت FO می شود.

جدول ۲. مقایسه عملکرد غشای بهینه با برخی غشاهای گزارش شده.

منابع	جهت گیری غشا	J_s/J_w (g/L)	J_s (gMH)	J_w (LMH)	غشا
پژوهش حاضر	PRO	۰/۴۲	۲۰/۳۵	۴۷/۷۰	TFN-WL ₂
	FO	۰/۳۸	۱۱/۴۲	۲۹/۳۰	TFN-WL ₂
	PRO	۰/۵۹	۱۵/۱۴	۲۵/۵۵	TFC
[52]	FO	۰/۵۲	۱۴/۴۳	۱۴/۴۵	TFC
	PRO	۰/۲۹	۶/۹۰	۲۳/۶۰	TFN-2
	FO	۰/۴۶	۶/۲۰	۱۳/۴۰	TFC
	PRO	۰/۴۷	۷/۲۰	۱۵/۳۰	TFN-U2
	FO	۰/۷۹	۶/۸۰	۸/۶۰	TFC
	PRO	۰/۲۰	۷/۱۰	۳۶/۷۰	TFN-QMo-2
[53]	FO	۰/۲۱	۴/۳۰	۲۰/۷۰	TFC
	PRO	۰/۱۶	۴/۲۱	۲۶/۲۰	TFC
	FO	۰/۱۶	۲/۶۰	۱۶/۵۰	TFC
[54]	PRO	۰/۳۱	۱۷/۰۰	۵۵/۰۰	TFC
	FO	۰/۳۶	۱۴/۴۰	۴۰/۱۰	TFN-QMo-2
	PRO	۰/۴۵	۱۱/۱۰	۲۴/۷۰	TFC
[55]	FO	۰/۴۶	۷/۰۰	۱۵/۳۰	TFC
	PRO	۰/۳۹	۱۵/۰۰	۳۸/۷۰	TFN-0.1
	FO	۰/۴۳	۷/۵۰	۱۷/۵۰	TFC
	PRO	۰/۳۷	۹/۷۰	۲۵/۷۰	TFN-0.1
	FO	۰/۴۴	۵/۱۰	۱۱/۵۰	TFC
	PRO	۰/۴۶	۹/۹۰	۲۱/۴۰	LDH@TFC-LDH
[50]	FO	۰/۳۴	۴/۳۰	۱۲/۵۰	LDH@TFC-LDH
	PRO	۰/۴۳	۹/۲۰	۲۱/۵۰	TFC
	FO	۰/۴۵	۵/۶۰	۱۲/۶۰	TFC
[7]	PRO	۰/۴۲	۳۶/۸۰	۸۵/۳۰	TFN-0.25
	FO	۰/۳۲	۱۹/۱۰	۵۹/۳۰	TFN-0.25
	PRO	۰/۵۳	۲۷/۲۰	۵۷/۷۰	TFC
	FO	۰/۴۷	۱۴/۰۰	۲۹/۳۰	TFC

- Polyhedron **179**, 114362 (2020).
- [10] D. L. Zhao, S. Japip, Y. Zhang, M. Weber, C. Maletzko, T. -S. Chung, *Water Res.* **173**, 115557 (2020).
- [11] N. Y. Yip, A. Tiraferri, W. A. Phillip, J. D. Schiffman, M. Elimelech, *Environ. Sci. Technol.* **44**, 3812 (2010).
- [12] H. Choi, A. A. Shah, S. -E. Nam, Y. -I. Park, H. Park, *Desalination* **449**, 41 (2019).
- [13] S. Gravelle, L. Joly, F. Detcheverry, C. Ybert, C. Cottin-Bizonne, L. Bocquet, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **110**, 16367 (2013).
- [14] M. Heiranian, A. B. Farimani, N. R. Aluru, *Nat. Commun.* **6**, 1 (2015).
- [15] Z. Wang, B. Mi, *Environ. Sci. Technol.* **51**, 8229 (2017).
- [16] K. Huang, G. Liu, Y. Lou, Z. Dong, J. Shen, W. Jin, *Angew. Chem.* **126**, 7049 (2014).
- [17] A. K. Mishra, S. Ramaprabhu, *Desalination* **282**, 39 (2011).
- [18] S. Zheng, B. Mi, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2**, 717 (2016).
- [19] M. -N. Li, X. -F. Sun, L. Wang, S. -Y. Wang, M. Z. Afzal, C. Song, S. -G. Wang, *Desalination* **436**, 107 (2018).
- [20] M. -Q. Ma, C. Zhang, C. -Y. Zhu, S. Huang, J. Yang, Z. -K. Xu, *J. Memb. Sci.* **591**, 117316 (2019).
- [21] P. Cheng, Y. Chen, Y. -H. Gu, X. Yan, W. -Z. Lang, *J. Memb. Sci.* **591**, 117308 (2019).
- [22] L. Sun, H. Huang, X. Peng, *Chem. Commun.* **49**, 10718 (2013).
- [23] R. Pourfaraj, S. J. Fatemi, S. Y. Kazemi, P. Biparva, *J. Colloid Interface Sci.* **508**, 65 (2017).
- [24] M. Xu, B. Bi, B. Xu, Z. Sun, L. Xu, *Appl. Clay Sci.* **157**, 86 (2018).
- [25] P. Lu, S. Liang, L. Qiu, Y. Gao, Q. Wang, *J. Memb. Sci.* **504**, 196 (2016).
- [26] B. M. Choudary, S. Madhi, N. S. Chowdari, M. L. Kantam, B. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14127 (2002).
- [27] Q. Wang, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **112**, 4124 (2012).
- [28] M. Shao, F. Ning, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 580 (2014).
- [29] R. Botan, T. R. Nogueira, F. Wypych, L. M. F. Lona, *Polym. Eng. Sci.* **52**, 1754 (2012).
- [30] S. J. Kim, Y. Lee, D. K. Lee, J. W. Lee, J. K. Kang, *J. Mater. Chem. A* **2**, 4136 (2014).
- [31] Q. Zhao, D. L. Zhao, F. Feng, T. -S. Chung, S. B. Chen, *Desalination* **527**, 115583 (2022).
- [32] N. T. Shelke, B. R. Karche, *J. Alloys Compd.* **653**, 298 (2015).
- [33] S. Nayak, G. Swain, K. Parida, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 20923 (2019).
- [34] A. Bayrami, M. Bagherzadeh, H. Navi, M. Chegeni, M. Hosseinfard, M. Amini, *Desalination*

عملکرد FO غشاهای TFC و TFN-WL₂ در این بررسی با برخی از غشاهای دارای پرکننده‌های مختلف از بررسی‌های گزارش شده قبلی در جدول ۲ خلاصه شده است. مقایسه عملکرد غشای تهیه شده در این پژوهش با دیگر بررسی‌ها بر مبنای غشای TFC هر کار، کارایی قابل توجه آن را نشان می‌دهد. TFN-WL₂ دارای شار آب بالاتری نسبت به TFN-0.1، TFN-U2، TFN-2 و LDH@TFC-LDH و کمتری نسبت به غشاهای TFN-QMo-2 و TFN-0.25 در حالت FO است. همچنین، گزینش‌پذیری این غشا ۲۷٪ نسبت به TFC بهبود یافته است که از اغلب مقدارهای گزارش شده در جدول بیشتر است.

۴- نتیجه‌گیری

نانوصفحه‌های WS₂ و نانوکامپوزیت WS₂/CuAl LDH با روش آب‌گرمایی تهیه و با استفاده از آنها دو نوع غشای اصلاح شده TFN-W و TFN-WL ساخته شدند. این نانوپرکننده‌ها ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی غشاها را تغییر دادند که منجر به بهبود نمک‌زدایی با فرآیند FO شد. به طور خلاصه، غشاهای دارای نانوکامپوزیت عملکرد بهتری نسبت به غشاهای اصلاح شده با WS₂ خالص داشتند که آب‌دوستی بالای غشاهای TFN-WL در حضور هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای و افزایش تمایل سطح آنها به جذب مولکول‌های آب می‌تواند مهمترین دلیل آن باشد. در بین تمام غشاهای اصلاح شده، TFN-WL₂ دارای بالاترین شار آب ۲۹/۳۰ و ۴۷/۷۰ LMH و بهترین گزینش‌پذیری ۰/۳۸ و ۰/۴۲ g/L برای هر دو حالت FO و PRO بود.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: ایران، تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده شیمی

مراجع

- [1] C. J. Vörösmarty, P. Green, J. Salisbury, R. B. Lammers, *Science* **289**, 284 (2000).
- [2] M. A. Montgomery, M. Elimelech, *Environ. Sci. Technol.* **41**, 17 (2007).
- [3] S. Thatai, R. Verma, P. Khurana, P. Goel, D. Kumar, *Springer Cham.* **21** (2019).
- [4] N. Akther, A. Sodiq, A. Giwa, S. Daer, H. A. Arfat, S. W. Hasan, *Chem. Eng. J.* **281**, 502 (2015).
- [5] S. Zhao, L. Zou, C. Y. Tang, D. Mulcahy, *J. Memb. Sci.* **396**, 1 (2012).
- [6] P. Lu, Y. Gao, A. Umar, T. Zhou, J. Wang, Z. Zhang, L. Huang, Q. Wang, *Sci. Adv. Mater.* **7**, 2182 (2015).
- [7] M. Bagherzadeh, A. Bayrami, M. Amini, *J. Water Process Eng.* **33**, 101107 (2020).
- [8] B. Mi, M. Elimelech, *J. Memb. Sci.* **348**, 337 (2010).
- [9] M. Amini, M. Seifi, A. Akbari, M. Hosseinfard,

- 521, 115386 (2022).
- [35] A. Bayrami, M. Bagherzadeh, H. Navi, M. Nikkhoo, M. Amini, *New J. Chem.* **46**, 15205 (2022).
- [36] X. Zhang, J. Wang, H. Xu, H. Tan, X. Ye, *Nanomater.* **9**, 840 (2019).
- [37] Z. Yuan, Q. Jiang, C. Feng, X. Chen, Z. Guo, *J. Electron. Mater.* **47**, 251 (2018).
- [38] H. Hwang, H. Kim, J. Cho, *Nano Lett.* **11**, 4826 (2011).
- [39] N. T. Thao, *Chem. Eng. J.* **279**, 840 (2015).
- [40] S. Hadadpour, I. Tavakol, Z. Shabani, T. Mohammadi, M. A. Tofighy, S. Sahebi, *J. Environ. Chem. Eng.* **9**, 104880 (2021).
- [41] S. Zhu, S. Zhao, Z. Wang, X. Tian, M. Shi, J. Wang, S. Wang, *J. Memb. Sci.* **493**, 263 (2015).
- [42] X. Song, Y. Zhang, H. M. Abdel-Ghafar, E. -S. A. Abdel-Aal, M. Huang, S. Gul, H. Jiang, *Chem. Eng. J.* **412**, 128607 (2021).
- [43] B. Khorshidi, T. Thundat, B. A. Fleck, M. Sadrzadeh, *RSC Adv.* **5**, 54985 (2015).
- [44] M. Wu, T. Ma, Y. Su, H. Wu, X. You, Z. Jiang, R. Kasher, *J. Memb. Sci.* **544**, 79 (2017).
- [45] A. Shakeri, R. Razavi, H. Salehi, M. Fallahi, T. Eghbalazar, *Appl. Surf. Sci.* **481**, 811 (2019).
- [46] H. Salehi, A. Shakeri, H. Naslhajian, M. Amini, *J. Polym. Res.* **26**, 48 (2019).
- [47] A. Shakeri, S. M. M. Babaheydari, H. Salehi, S. R. Razavi, *Langmuir* **37**, 7591 (2021).
- [48] H. C. Bidsorkhi, H. Riazi, D. Emadzadeh, M. Ghanbari, T. Matsuura, W. J. Lau, A. F. Ismail, *Nanotechnol.* **27**, 415706 (2016).
- [49] X. Wang, C. Wu, T. Zhu, P. Li, S. Xia, *Chemosphere* **256**, 127099 (2020).
- [50] P. Lu, W. Li, S. Yang, Y. Liu, Q. Wang, Y. Li, *Sep. Purif. Technol.* **220**, 231 (2019).
- [51] A. Shakeri, H. Salehi, F. Ghorbani, M. Amini, H. Naslhajian, *J. Colloid Interface Sci.* **536**, 328 (2019).
- [52] L. Peng, Sh. Liang, T. Zhou, X. Mei, Y. Zhang, Ch. Zhang, *RSC Adv.* **61**, 56599 (2016).
- [53] D. Ma, S. B. Peh, G. Han, S. B. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 7523 (2017).
- [54] M. Amini, H. Naslhajian, A. Akbari, S. M. F. Farnia, E. Jabbari, S. Gautam, K. H. Chae, *Polyhedron*, **168**, 138 (2019).
- [55] N. Ma, J. Wei, R. Liao, C. Y. Tang, *J. Memb. Sci.* **405**, 149 (2012).