

بررسی انرژی سطحی غشاهای مبادله‌کننده‌ی کاتیون حاوی گرافن اکسید و ارزیابی ویژگی‌های عملکردی آن‌ها

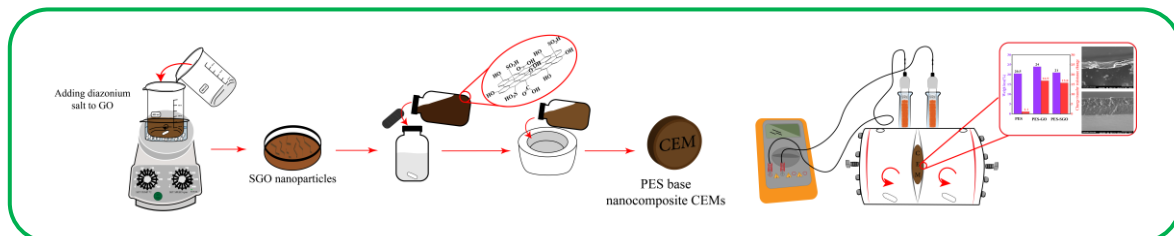
سیده مریم ضیاء فیروزآبادی، لیلا ناجی* و لیلا قدیری

گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۹ مرداد ۱۴۰۳ تاریخ پذیرش: ۳۰ دی ۱۴۰۳

چکیده: امروزه برای بهبود کارایی غشاهای جداسازی مبادله‌کننده‌ی یون، روش‌های مختلفی همچون تغییر گروه عاملی غشا، ترکیب پلیمرها، و استفاده از نانومواد افزودنی به کار گرفته می‌شود. با توجه به ویژگی‌های مطلوب گرافن اکسید (GO)، این نانو ماده، برای اصلاح و بهبود عملکرد غشاهای جداسازی مبادله‌کننده‌ی یون در نظر گرفته شده است. افزودن گرافن اکسید سولفونه (SGO) به غشاهای مبادله‌کننده یون، تأثیر چشمگیری در بهبود ویژگی‌های الکتروشیمیایی غشاها نشان داده است. در این پژوهش، انرژی سطحی غشاهای مبادله‌کننده‌ی کاتیون بر پایه‌ی پلی‌اتر سولفون (PES) حاوی گرافن اکسید و گرافن اکسید سولفونه با استفاده از بررسی زاویه تماس غشاها با حلال قطبی (آب مقطر) و غیر قطبی (دی‌یدومتان) بررسی شد. غشای PES-SGO بالاترین انرژی سطحی ($94/57 \text{ Jm}^2$) در محیط آبی را نشان داد که منجر به عملکرد بهتر این غشا در جداسازی یون سدیم از آب گردید. همچنین، غشای PES-SGO در مقایسه با غشای PES-GO آب‌دوستی بالاتر ($16/66$ درصد)، ظرفیت مبادله‌ی کاتیون بیشتر ($1/12 \text{ meqg}^{-1}$)، نفوذ گزینشی بالاتر یون سدیم ($95/9$ درصد)، میزان مقاومت سطحی کمتر ($1/2 \Omega.\text{cm}^2$) و پایداری شیمیایی مطلوبتری را در محلول اکسندۀ فنتون نشان داد.

کلید واژه: غشاهای مبادله‌کننده‌ی کاتیون، گرافن اکسید سولفونه، انرژی سطحی، پایداری شیمیایی



۱- مقدمه

پژوهش‌های صورت گرفته؛ با پراکنده‌شدن مواد معدنی در ماتریس پلیمری، سنج‌های مؤثر بر عملکرد غشا همچون پایداری مکانیکی و حرارتی، و ویژگی‌های الکتروشیمیایی آن؛ بهبود چشمگیری داشته است. این نوع غشاها با افزودن مواد معدنی به بخش پلیمری و تهیه‌ی غشای مبادله‌کننده یون ماتریس پلیمری، و یا از طریق پلیمرکردن مستقیم ماده‌ی اولیه و اتصال گروه‌های معدنی به پایه‌ی پلیمری تهیه می‌شوند، که روش اول مرسوم‌تر و کاربردی‌تر است [۱]. مواد افزودنی مورد استفاده جهت دستیابی به غشاهای ماتریس مخلوط می‌توانند از نوع افزودنی‌های متخلخل همچون زئولیت‌ها، سیلیس و کربن و یا اینکه افزودنی‌های غیرمتخلخل همچون گرافن اکسید باشند. گرافن اکسید از آن دسته افزودنی‌هایی است که در کنار بهبود ویژگی‌های پلیمری، با تغییر برهمکنش داخلی

امروزه تهیه غشاهای آمیزه‌ای روشی مطلوب و مناسب برای دستیابی به غشاهای مبادله‌کننده یون است. پلیمرهای آمیزه‌ای، روشی مناسب برای افزودن مواد پرکننده و نانومواد جهت بهبود ویژگی‌های الکتروشیمیایی و پایداری غشاها است. طراحی غشاهای ماتریس مخلوط به گونه‌ای است که اجزای معدنی در بین ساختار پلیمرهای آلی قرار گرفته‌اند و از آن جا که این نوع غشاها از ماهیت ترکیب‌های آلی و معدنی به طور هم‌زمان برخوردارند؛ کارایی و برتری‌های بیشتری نسبت به دیگر انواع غشاهای مبادله‌کننده یون دارند. در این غشاها کنترل نفوذپذیری و عبوردهی بر عهده بخش آلی و پایداری و استحکام بر عهده بخش معدنی است. تنوع مواد معدنی و پلیمرهای قابل استفاده در این روش بالا بوده و طبق

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده و مشخصه‌یابی غشاهای. پودر گرافیت، محلول سولفوریک اسید (به عنوان اکسنده)، نمک سدیم نیترات، محلول آب اکسیژنه ۳۵ درصد، پتاسیم پرمنگنات، حلال ۱-متیل-۲-پیرولیدین، آهن(II) کلرید چهار آبه، از شرکت مرک آلمان و پلیمر پلی‌اتر سولفون از شرکت باسف آلمان با نام تجاری Ultrason® E6020، تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند. جهت بررسی و ارزیابی نانومواد سنتز شده، از آنالیزهای طیف‌سنجی زیرقرمز، طیف‌سنجی رامان، پتانسیل زتا و میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. ساختار و ریخت غشاهای مبادله‌کننده ی کاتیون با میکروسکوپ الکترونی روبشی، و میکروسکوپ نیروی اتمی بررسی شد. ظرفیت جذب آب غشاهای ساخته شده به صورت درصد اختلاف وزن غشا، در حالت نمونه خیس (W_w) و خشک (W_d) آن طبق معادله (۱)، گزارش می‌گردد.

$$\text{Water Uptake (\%)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (1)$$

برای تعیین سنج ظرفیت مبادله یون، ابتدا غشای توزین شده به مدت ۲۴ ساعت داخل محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید قرار گرفت. در مرحله بعد، فرایند شستشوی غشا با آب مقطر به دقت انجام و غشا به مدت ۴۸ ساعت داخل محلول ۱ مولار سدیم کلرید غوطه‌ور گردید. طی این فرایند، یون‌های هیدروژن هیدروکلریک اسید که به صورت پروتون (H^+) در منافذ فعال غشا قرار گرفته بودند، با یون سدیم (Na^+) جایگزین شدند. در نهایت، غشا با سود ۰/۰۱ مولار در حضور معرف فنل فتالین تیترا شد [۵]. سنج ظرفیت تبادل یون طبق معادله (۲) محاسبه شد.

$$\text{IEC} \left(\frac{\text{meq}}{\text{g}} \right) = \frac{V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}}{W_{\text{dry}}} \quad (2)$$

که V_{NaOH} ، C_{NaOH} و W_{dry} به ترتیب؛ حجم سود مصرفی، غلظت سود مورد استفاده و جرم اولیه نمونه غشا هستند.

برای تعیین میزان آبدوستی و یا آب‌گریزی غشا، از سنج‌های به نام زاویه تماس غشا در مجاورت حلال قطبی و غیرقطبی استفاده می‌شود. نتایج این آنالیز به صورت اندازه زاویه‌ی ایجاد شده از تماس مقدار مشخصی از مایع‌ها با سطح غشا گزارش می‌شود. که در نهایت با استفاده از معادله (۳)، انرژی سطحی سطح غشا مشخص خواهد شد که بر اساس آن، کارایی مطلوب غشاهای تهیه‌شده برای جداسازی یون سدیم از آب مورد بررسی

پایه‌ی پلیمری غشا، امکان تغییر ساختار زنجیره‌ی پلیمری را دارد [۲]. یکی دیگر از برتری‌های این نانوصفحه‌ها، تشکیل سوسپانسیون‌های پایدار در محیط‌های آبی و آلی همراه با داشتن گروه عاملی اکسیژنی و آبدوستی بالا است. یکی از دغدغه‌های مهم در اصلاح غشاهای به کمک گرافن اکسید، دستیابی به غشایی همگن با عملکردی پایدار و مناسب در فرایند مورد نظر است. به طور کلی غشاهای مبادله‌کننده یون مورد استفاده در فرایند تصفیه آب، باید دارای گزینش پذیری (PS)، ظرفیت مبادله‌کننده یون (IEC)، پایداری مکانیکی و حرارتی و هدایت یونی بالایی باشند. امروزه هدف پژوهشگران از توسعه‌ی غشاهای مبادله‌کننده یون در راستای بهبود و ارتقای ویژگی‌های گفته‌شده است [۳]. با توجه به این‌که غشاهای مبادله‌کننده یون یکی از مهم‌ترین اجزای مؤثر بر عملکرد فرایندهای غشایی هستند، بررسی و بهبود عملکرد آن‌ها و همچنین پیش‌بینی محیط به کارگیری آن‌ها برای داشتن بالاترین کارایی جداسازی مورد توجه پژوهشگران است. با افزودن نانومواد عامل‌دار به غشاهای مبادله‌کننده یون، با افزایش برهمکنش میان پایه پلیمری غشا و نانوماده‌ی اضافه‌شده، برخی ویژگی‌های مکانیکی و الکتروشیمیایی غشا، بهبود یافته و این موضوع منجر به افزایش کارایی و بازده جداسازی غشا می‌گردد. انرژی سطحی حلال‌های قطبی و غیرقطبی و چسبندگی آن‌ها به سطح غشاها در بسیاری از برهمکنش‌های فیزیکی و شیمیایی، اثر چشمگیر دارند. بررسی میزان زاویه تماس غشاهای تهیه‌شده و محاسبه‌ی انرژی سطحی آن‌ها، بیانگر اثر آبدوستی و انرژی سطحی بر عملکرد جداسازی غشا در محیط آبی بوده به طوری که انرژی سطحی بالاتر، منجر به بهبود نفوذپذیری و برتری غشا نسبت به دیگر غشاها در فرایند جداسازی می‌گردد [۴].

هدف از این پژوهش، بررسی و ارزیابی ویژگی‌های عملکردی فیزیکی شیمیایی و الکتروشیمیایی غشاهای مبادله‌کننده ی کاتیون حاوی گرافن اکسید سولفون‌ه بر پایه‌ی پلیمر پلی‌اتر سولفون برای جداسازی یون سدیم از آب می‌باشد. با بررسی انرژی سطحی غشاهای به کمک زاویه تماس قطبی و غیر قطبی، عملکرد مطلوب غشاهای مبادله‌کننده ی کاتیون جهت جداسازی یون سدیم از آب مشخص شد. باید توجه داشت که شرایط ارزیابی غشاها مانند محیط جداسازی، نوع آلاینده و نوع غشا از نقطه نظر آبدوست و یا آب‌گریز بودن بسیار تعیین کننده می‌باشد، در این پژوهش، داشتن بالاترین انرژی سطحی در محیط آبی، بیانگر بالاترین عملکرد غشاها، در جداسازی یونی (یون سدیم) می‌باشد.

نانوآمیزه‌های تبادل کاتیونی سنتز شده، هر غشا به ۳ نمونه‌ی کوچک با ابعاد یکسان (۵/۵×۵/۵ سانتی‌متر) بریده شد. مقاومت الکتریکی به ازای سطح هر یک از نمونه‌ها به صورت جداگانه توسط نگهدارنده متصل به دو الکترود پلاتین و با اعمال جریان ثابت ۵ میلی‌ولت و محدوده بسامد مشخص ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰۰ میلی‌هرتز به الکترودها، و وزن اولیه هر یک از نمونه‌ها با ترازو تعیین و ثبت شد. در مرحله‌ی بعد، هر قطعه از نمونه غشاهای بریده‌شده در دمای محیط و به صورت جداگانه به مدت ۹ ساعت، در ظروف حاوی محلول فنتون (محلول آبی ۳ درصد وزنی آب اکسیژنه حاوی آهن (II) کلرید چهارآبه) قرار گرفت و پس از گذشت زمان مدنظر، مقاومت به ازای سطح هر نمونه دوباره تعیین شد. وزن هر قطعه به عنوان وزن نهایی آن‌ها تعیین شد. در نهایت، منحنی‌های ناپذیریست غشاها با همان ولتاژ و محدوده بسامد مشخص گفته‌شده در بخش اول، بررسی و اثر محیط اکسیدی بر درصد اختلاف مقاومت غشاها بررسی شد. در نهایت، طبق اختلاف وزن اولیه و ثانویه هر قطعه غشا، بر اساس معادله ۶، میزان پایداری شیمیایی غشاها بر اساس درصد اختلاف وزن تعیین شد [۶].

$$\text{Mass loss\%} = \frac{W_{\text{dry}} - W_{\text{wet}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (۶)$$

که در این معادله W_{dry} بیانگر وزن نمونه قبل از قرار گرفتن غشا در محلول فنتون و W_{wet} وزن نمونه بعد از قرارگیری غشا در محلول فنتون است.

۲-۲- روش سنتز گرافن اکسید و گرافن اکسید سولفون

در این پژوهش از روش اصلاح‌شده هامر برای سنتز نانورقه‌های گرافن اکسید استفاده شد. ابتدا، ۲ گرم گرافیت به همراه ۱ گرم نمک سدیم نیترات و ۴۶ میلی‌لیتر سولفوریک اسید (۹۸ درصد) در دما صفر درجه‌ی سانتی‌گراد با همزن مغناطیسی به هم زده شد. سپس، ۶ گرم پتاسیم پرمنگنات به ظرف واکنش افزوده شد و پس از گذشت ۱ ساعت و اختلاط کامل ترکیب‌ها، ظرف واکنش از حمام آب یخ خارج و دمای ظرف واکنش به ۳۵ درجه سانتی‌گراد افزایش و به مدت ۱۲ ساعت با همزن مغناطیسی به هم زده شد. سپس، دمای مخلوط واکنش به ۶۵ درجه‌ی سانتی‌گراد افزایش یافت. پس از آن، ۴۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر و بعد از آن ۶۸ میلی‌لیتر آب اکسیژنه به آرامی به ظرف واکنش اضافه شد. در نهایت، چندین مرحله با اسید هیدروکلریک و

آب مقطر شستشو داده شد. pH محلول حاوی نانوصفحه‌ها به pH پس از رسیدن خنثی، رسوبها در دمای

خواهد شد.

$$W = \gamma + (1 + \cos\theta) \quad (۳)$$

θ زاویه تماس و γ انرژی سطحی حلال (مقدار $۷۲/۸ \text{ mJ m}^{-2}$ و $۵۰/۸ \text{ mJ m}^{-2}$) است. پایداری شیمیایی و اکسایشی غشاهای مبادله‌کننده کاتیون با آزمایش فنتون انجام شد. بدین ترتیب، که هر غشا به ابعاد یکسان (۵/۵×۵/۵ سانتی‌متر) برش داده شد. مقاومت سطح غشا با استفاده از طیف‌سنجی امپدانس الکترودشیمیایی و وزن اولیه هر یک از نمونه‌ها به صورت جداگانه تعیین و ثبت شد. در مرحله‌ی بعد، هر قطعه از غشا به مدت ۹ ساعت در محلول فنتون (محلول آبی ۳ درصد وزنی آب اکسیژنه حاوی آهن (II) کلرید چهارآبه) قرار گرفته و وزن و مقاومت سطح هر غشا دوباره اندازه‌گیری شد. میزان تغییرهای مقاومت سطحی غشاهای مبادله‌کننده کاتیون و کاهش وزن آن‌ها مورد بررسی شد [۶]. مقاومت الکتریکی غشاهای مبادله‌کننده کاتیون با طیف‌سنجی امپدانس الکترودشیمیایی اندازه‌گیری شد. غشاها به مدت ۲ روز در محلول آب و نمک ۱ مولار قرار گرفتند. تحلیل عدد انتقال و نفوذ گزینشی غشاها در حین تماس غشا با دو محفظه‌ی حاوی ۰/۰۱ مولار و ۰/۱ مولار از محلول الکترولیت سدیم کلرید مورد ارزیابی قرار گرفت. اختلاف پتانسیل ایجادشده در طول غشا با استفاده از اتصال بین دو الکترود نقره/نقره کلرید از طریق مولتی‌متر دیجیتالی تعیین می‌گردد [۵]. به کمک اختلاف پتانسیل اندازه‌گیری شده (E)، عدد انتقال غشا (t^+) از معادله‌ی نرنست (معادله ۴) محاسبه می‌گردد:

$$E = (2t^+ - 1) \frac{RT}{fn} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (۴)$$

سنجه‌های (E (mV)، t^+ ، R (J.mol⁻¹.K⁻¹)، F (C.mol⁻¹)، n ، C_1 و C_2 به ترتیب پتانسیل غشا، عدد انتقال یون‌های با بار مخالف در بدنه‌ی غشا، دما، ثابت گازها، ثابت فارادی، ظرفیت یون و غلظت محلول‌های دو محفظه‌ی دستگاه می‌باشند.

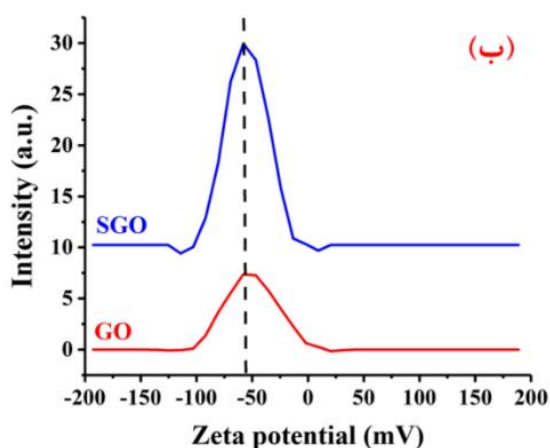
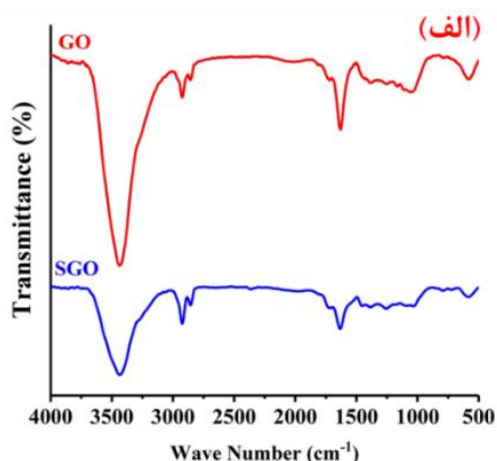
بعد از تعیین عدد انتقال غشا، نفوذ گزینشی بر اساس معادله (۵) محاسبه شد:

$$P_s = \frac{t^+ - t_0}{1 - t_0} \quad (۵)$$

که در این معادله P_s گزینش‌پذیری غشا، t_0 عدد انتقالی یون‌های با بار مخالف در محلول و t^+ عدد انتقال غشا می‌باشد. برای بررسی پایداری اکسایشی غشاهای

عاملی O-H، C-O، C=O و C-O-C در نمونه گرافن اکسید سولفونه به طور قابل توجهی نسبت به گرافن اکسید کاهش یافته، که نشان دهنده جایگزینی گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار با مولکول‌های سولفانایلیک است. علاوه بر این، سولفونه‌کردن گرافن اکسید را می‌توان با مقایسه شدت نوار کششی C-H هیبرید شده در محدوده ۲۸۰۰ تا ۳۰۰۰ cm^{-1} ، تأیید کرد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این نوار در طیف زیرقرمز نمونه گرافن اکسید سولفونه به دلیل وجود گروه‌های سولفانایلیک اسید تشدید شده است [۸ و ۱۲].

در شکل ۱(ب)، منحنی پتانسیل زتای نمونه‌های گرافن اکسید و گرافن اکسید سولفونه قابل مشاهده است. برای ارزیابی میزان سولفونه‌شدن، پراکنندگی نمونه گرافن اکسید سولفونه در محیط آبی و برهم‌کنش بار سطحی آن مورد ارزیابی قرار گرفت. مقادیر عددی پتانسیل زتا برای گرافن اکسید و گرافن اکسید سولفونه، به ترتیب اعداد ۵۱- و ۵۸- میلی‌ولت است که وجود گروه سولفونه (بار منفی‌تر) در ساختار گرافن اکسید سولفونه را تأیید می‌کند [۸].



شکل ۱. (الف) طیف زیرقرمز و (ب) پتانسیل زتا گرافن اکسید و گرافن اکسید سولفونه.

۵۰ درجه سانتی‌گراد در آن خشک شدند [۷]. برای سنتز نانوماده گرافن اکسید سولفونه، ابتدا محلولی شامل ۰/۱۲۵ گرم سولفانایلیک اسید در محلول سود ۲ درصد در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد تهیه و به آن ۰/۱ گرم سدیم نیتریت اضافه شد. ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر خنک به همراه ۵ میلی‌لیتر هیدروکلریدریک اسید در حمام آب یخ به ظرف واکنش افزوده شد. سپس، نمک دی‌آزونیوم تولید شده و به ۰/۲۵ گرم گرافن اکسید که از قبل در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر پراکنده شده، اضافه و ظرف واکنش به مدت ۴ ساعت در حمام آب یخ با سرعت بالا هم زده شد. در نهایت رسوب گرافن اکسید سولفونه با آب مقطر شستشو و سانتریفیوژ شد (سرعت ۸۰۰۰ دور بر دقیقه) و در آن در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید [۸]. با توجه به احتمال کاهش حرارتی ترکیب‌های گرافن اکسید و گرافن اکسید سولفونه، به گرافن اکسید کاهیده و گرافن اکسید سولفونه کاهیده در دمای بالاتر از حدود ۷۰ درجه سانتی‌گراد [۹-۱۱]، دمای واکنش‌ها در طی سنتز نانومواد و دمای خشک شدن آن‌ها، حدود ۵۰ درجه سانتی‌گراد تعیین شد تا از عدم کاهش این ترکیب‌ها اطمینان حاصل شود.

۲-۳- روش ساخت غشاهای مبادله کننده کاتیون

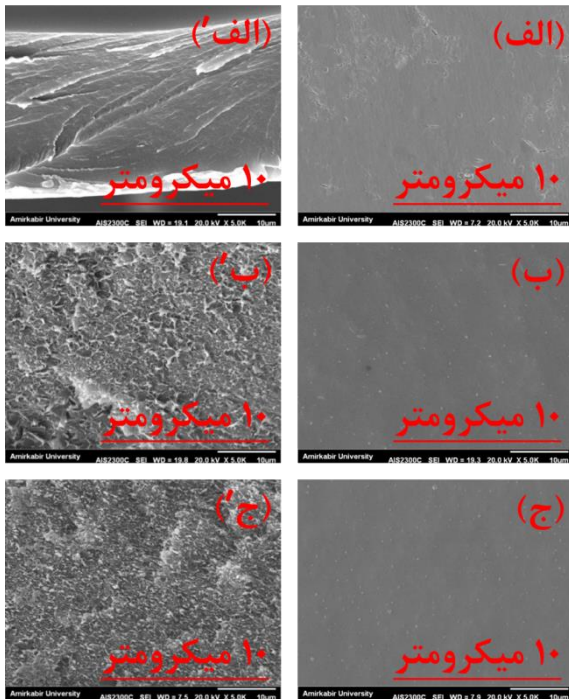
در این پژوهش برای تهیه غشاهای مبادله کننده کاتیون نانوامیزه‌ای، از ترکیب ۳/۶ درصد وزنی پلی‌اتر-سولفون در حلال N-متیل‌پیرولیدون و ۱۰ درصد وزنی گرافن اکسید و گرافن اکسید سولفونه نسبت به پلیمر پایه استفاده شد. بهترین عملکرد در غشاها با ۱۰ درصد وزنی گرافن اکسید و گرافن اکسید سولفونه مشاهده شد. این درصد بهینه انتخاب و تأثیر گروه‌های سولفونه بر عملکرد آن نسبت به غشای پایه پلی‌اتر سولفون بررسی شد.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- مشخصه‌یابی نمونه‌های گرافن اکسید و گرافن اکسید سولفونه

شکل ۱(الف)، طیف زیرقرمز گرافن اکسید و گرافن اکسید سولفونه را نشان می‌دهد. در ساختار گرافن اکسید، نوارهای موجود در ۱۰۴۸، ۱۱۲۵، ۱۴۱۵، ۱۷۳۹، ۲۹۲۰ و ۳۴۶۲ cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای O-H، C-H، C=O، C-OH، C-O-C و C-O می‌باشد. در عدد موج ۱۶۲۰ cm^{-1} نوار نیز مربوط به ارتعاش پیوند C=C قابل مشاهده است که نشان می‌دهد بخشی از پیوندهای دوگانه کربنی در فرایند سنتز گرافن اکسید، اکسید نشده‌اند [۸]. نوارهای موجود در ناحیه‌های ۱۱۲۵ و ۱۱۷۲، ۱۳۱۸ و ۱۰۷۹ cm^{-1} به ترتیب وجود پیوندهای سولفونه‌ی S=O، S-O و آروماتیک-S را نشان می‌دهند. شدت نوارها برای ارتعاش‌های کششی گروه‌های

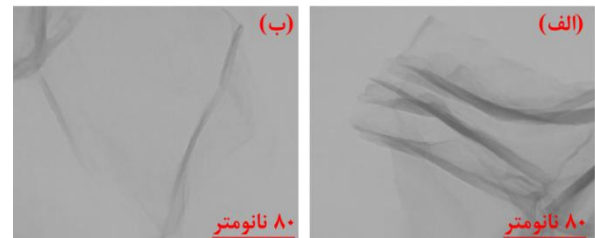
نوار $2D'$, $D+G$, $2D$, G^* شکافته و تفکیک شدند [۱۶]. با استفاده از روش طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس می‌توان به آنالیز کمی و درصد عناصر به‌کار رفته در ترکیب‌های شیمیایی مواد سنتز شده دست یافت [۱۷].



شکل ۳. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به سطح غشاهای (الف) پلی‌اترسولفون، (ب) پلی-اترسولفون-گرافن اکسید و (ج) پلی‌اترسولفون-گرافن اکسید سولفونه و (الف، ب و ج) تصویر سطح مقطع غشاها.

طیف‌سنجی رامان که بر اساس پدیده‌ی پراکندگی تابش الکترومغناطیس بنا شده، بهترین روش برای تشخیص نقص ساختار در شبکه‌ی گرافن اکسید است. طیف رامان گرافن اکسید از دو بخش مرتبه اول و مرتبه دوم تشکیل شده است. نوارهای D و G دو نوار مهم مرتبه اول در ساختار گرافن اکسید می‌باشند. نوار D نشان دهنده‌ی کربن sp^3 می‌باشد و در اثر بی‌نظمی و نقص ساختار کربن در ساختار گرافن اکسید ظاهر می‌گردد، و نوار G در اثر ارتعاش داخل صفحه کربن sp^2 ظاهر می‌گردد و نشان‌دهنده‌ی آرایش دو بعدی و نظم ساختاری گرافن اکسید است، به همین دلیل نسبت شدت این دو نوار (I_D/I_G) معیاری از نظم ساختار دو بعدی گرافن اکسید می‌باشد [۱۷]. طیف رامان مواد بر پایه‌ی گرافن، دارای نوارهای G و D است که نوار G در 1580 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی کربن‌های sp^2 و

با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری آرایش ورقه‌های گرافن اکسید/گرافن اکسید سولفونه، تراکم ورقه‌ها و بهم پیوستن و اجتماع آن‌ها مشخص می‌گردد [۱۳]. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه‌های گرافن اکسید/گرافن اکسید سولفونه، به صورت پخش در آب مقطر با استفاده از میکروسکوپ آرا-۸۰ در ولتاژ تشدید شده ۸۰ کیلوولت ثبت گردید. در این تصویرها، وجود مناطق تیرمتر نشان دهنده‌ی همپوشانی نانوصفحه‌ها در آن نقاط است. همچنین، نشانگر این است که با سولفونه‌کردن نانوماده گرافن اکسید، این صفحه‌ها همچنان ساختار لایه‌ای خود را حفظ کرده‌اند و عمده واکنش در لبه‌ی صفحه‌ها صورت گرفته است [۷ و ۱۴].



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (الف) گرافن اکسید و (ب) گرافن اکسید سولفونه.

۳-۲- مشخصه‌یابی غشا

با بررسی تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی غشاها در شکل ۳، توزیع یکنواخت گرافن اکسید سولفونه در ماتریس پلیمری مشاهده شد. با افزودن نانوماده گرافن اکسید سولفونه، ساختار غیرمتخلخل غشای پلی-اترسولفون دچار تغییر نشده و همه غشاهای تهیه‌شده، ساختاری بدون انباشتگی و تجمع ذرات داشتند. با بررسی برش عرضی غشاها، پخش‌شدگی مواد افزودنی در ماتریس پلیمری و ساختار ناهمگن غشاها قابل مشاهده بود و از طرفی، غشای تهیه‌شده با نانوماده افزودنی گرافن اکسید سولفونه، ساختار ورقه ورقه با سطح تماس یکنواختی را از خود نشان داد. در میان غشاهای مورد بررسی، پلی-اترسولفون-گرافن اکسید سولفونه در مقایسه با پلی-اترسولفون-گرافن اکسید، سطح یکنواخت‌تری از غشا را نشان داد [۱۵].

با استفاده از دستگاه تسکن-تکرار، طیف رامان نمونه‌های گرافن اکسید و گرافن اکسید سولفونه با تابش لیزر با طول موج ۵۳۲ نانومتر انجام گرفت. برای بررسی دقیق‌تر، تفکیک نوارها با استفاده از نرم افزار اورجین و معادله گوسین انجام پذیرفت. نوارهای مرتبه‌ی اول به پنج نوار D^* , D , D'' , G , D' و نوارهای مرتبه دوم به چهار

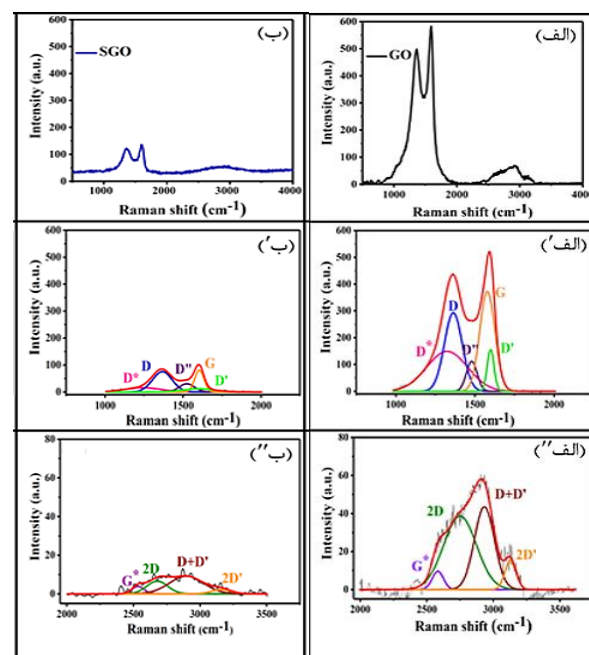
sp^3 بود. با توجه به داده‌های جدول ۱، نسبت I_D/I_G در نمونه گرافن اکسید سولفونه نسبت به گرافن اکسید افزایش یافته است. افزایش I_D/I_G نشان دهنده کاهش بلورینگی نمونه است [۸]. همچنین، نوارهای مرتبه دوم، پهنای نوار در نصف ارتفاع (FWHM) نوار ۲D را نشان می‌دهد که به عنوان تعداد لایه‌های روی هم انباشته شده در نمونه گرافن اکسید سولفونه در نظر گرفته می‌شود. کاهش پهنای نوار در نصف ارتفاع نوار ۲D برای گرافن اکسید سولفونه ($183/38 \text{ cm}^{-1}$) نسبت به گرافن اکسید اولیه ($290/10 \text{ cm}^{-1}$) به بار منفی سطحی بالاتر گرافن اکسید سولفونه نسبت داده شد.

جدول ۱. داده‌های حاصل از تجزیه و تحلیل مربوط به طیف رامان و آنالیز عنصری نمونه‌های گرافن اکسید و گرافن اکسید سولفونه

(ب) درصد عناصر			(الف) نتایج حاصل از طیف رامان				نمونه
S	O	C	I_D/I_G	$I_{D'}/I_G$	FWHM of 2D (cm^{-1})		
-	45/5	54/5	0/85	0/3	290/10	GO	
8/4	36/6	55/0	0/99	0/44	183/38	SGO	

برای بررسی ساختار و ریخت غشاهای تبادل یونی تهیه‌شده، تصویر آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی مورد ارزیابی قرار گرفت. تصویربرداری عارضه‌نگاری (توپوگرافی) دو بعدی و سه بعدی، با دستگاه آرا-پژوهش ساخت کشور ایران انجام شد و نتایج نهایی از جمله تصویرهای دیجیتالی و میزان نرمی و زبری سطح غشا، توسط نرم افزار ایمیجر تعیین شدند. با بررسی تصویرهای دوبعدی غشا و تعیین سایه روشن‌های سطحی آن، می‌توان به حضور گروه‌های آب‌دوست و آب‌گریز در ساختار غشای تبادل یونی پی برد. ناحیه‌های تاریک شکل، نشان‌دهنده حضور گروه‌های عاملی آب‌دوست و نواحی تیره نشان‌دهنده ساختار پلیمری بدون حضور گروه عاملی در کنار زنجیره پلیمری، می‌باشد. از طرفی بررسی تصویرهای سه‌بعدی نشان‌دهنده میزان زبری و نرمی سطح غشا است که اثر مستقیمی بر عملکرد غشا دارد. با توجه به تصویرهای عارضه‌نگاری دوبعدی و سه‌بعدی غشاهای تبادل کاتیون که در شکل ۵ ترسیم شده است، بر اثر افزودن نانوصفحه‌ها به غشاهای تبادل کاتیونی، فرورفتگی و برآمدگی‌هایی ناشی از ایجاد گروه‌های عاملی جدید در ساختار غشا قابل مشاهده است. همان‌طور که در شکل ۵ (الف) دیده می‌شود در غشای پایه پلیمری پلی‌اتر سولفون، اثری از این فرورفتگی‌ها و برآمدگی‌ها نیست. اما در شکل‌های ب و ج مشاهده می‌شود

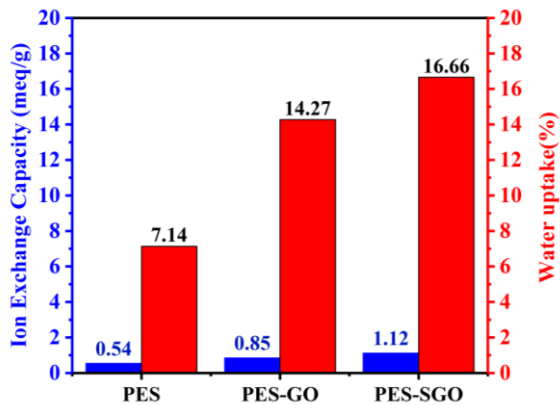
نوار D در 1340 cm^{-1} مربوط به نقص کربن های sp^3 می‌باشد [۱۸ و ۱۹]، که می‌تواند نتیجه ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در صفحه گرافن باشد [۲۰]، و بسته به محیط شیمیایی اطراف گرافن تغییر و گسترش می‌یابد [۱۹ و ۲۱]. شکل ۴ (ب)، طیف رامان گرافن اکسید سولفونه با دو نوار مشخص، 1357 cm^{-1} D و 1604 cm^{-1} G را نشان می‌دهد. برای بررسی بیشتر و تجزیه و تحلیل پیوندهای شیمیایی، طیف رامان گرافن اکسید سولفونه به نوارهای مرتبه اول در محدوده $1000-2000 \text{ cm}^{-1}$ (نوارهای G, D, D', D'') و نوارهای مرتبه دوم در محدوده $2000-3500 \text{ cm}^{-1}$ (نوارهای $G^*, 2D, D+D', 2D'$) (شکل ۴) با استفاده از روش تابع گوسی و نرم افزار اریجین نسخه ۹/۱ شکافته شدند.



شکل ۴. طیف رامان گرافن اکسید و گرافن اکسید سولفونه (الف و ب)، (الف' و ب') طیف مرتبه اول و (الف'' و ب'') تفکیک طیف مرتبه دوم نمونه‌های گرافن اکسید و گرافن اکسید سولفونه.

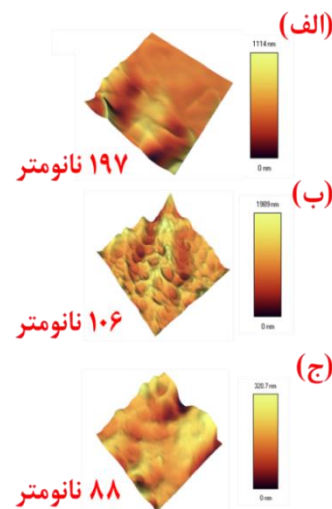
عامل‌دار شدن گرافن اکسید را می‌توان با تعیین نسبت شدت نوار D به G (I_D/I_G) که نشان دهنده تبدیل اتم‌های کربن sp^2 به sp^3 است، بررسی کرد [۲۲]. با توجه به جدول ۱ و شکل ۴، نسبت I_D/I_G برای گرافن اکسید سولفونه مقدار ۰/۹۹ را نشان داد؛ که شدت بالای I_D/I_G در نمونه‌ی گرافن اکسید سولفونه به دلیل عامل‌دار شدن و افزایش کربن

آورده شده است. به طور کلی، سطوح غشایی که زاویه تماسی بیشتر از ۹۰ درجه را در تماس با آب نشان دهند، آبگریز و غشاهایی که زاویه کمتر از ۹۰ درجه را نشان دهند؛ آب دوست هستند [۶]. با توجه به حضور گروه عاملی سولفور دی اکسید در ساختار پایه پلیمری پلی اتر سولفون، توقع داریم که همه غشاهای پایه پلیمری پلی اتر سولفون آب دوست باشند.



شکل ۶. میزان جذب آب و ظرفیت مبادله یون در غشاهای پلی اتر سولفون، پلی اتر سولفون/گرافن اکسید و پلی اتر سولفون/گرافن اکسید سولفونه.

که گروه های عاملی های موجود در سطح غشا در حال افزایش هستند. از طرفی با افزودن نانومواد زبری سطح غشاها نسبت به حالت پایه کاهش یافته و در غشای پلی اتر سولفون/گرافن اکسید سولفونه، کمترین میزان زبری به دست آمد که بیان کننده ی پخش شدگی مناسب نانوصفحه ها در میان زنجیره پلیمری پایه و اثر مثبت گروه عاملی سولفونه در توزیع نانوذرات میان زنجیره پلیمری، در این غشای نانوکامپوزیتی پایه پلیمری است [۲۳].



شکل ۵. تصویرهای میکروسکوپ نیروی اتمی غشاهای (الف) اولیه، (ب) پلی اتر سولفون/گرافن اکسید و (ج) پلی اتر سولفون/گرافن اکسید سولفونه.

نام غشا	زاویه تماس آب (°) (الف)	زاویه تماس دی یدومتان (°) (الف')
PES	(الف)	(الف')
PES-GO	(ب)	(ب')
PES-SGO	(ج)	(ج')

شکل ۷. زاویه تماس حلال قطبی آب و حلال غیر قطبی دی یدومتان برای غشاهای پلی اتر سولفون، پلی اتر سولفون/گرافن اکسید و پلی اتر سولفون/گرافن اکسید سولفونه.

شکل ۶ میزان جذب آب و ظرفیت تبادل یون غشاها را نشان می دهد. غشای حاوی نانوماده گرافن اکسید سولفونه نسبت به غشاهای گرافن اکسید با توجه به وجود گروه عاملی اکسیژنی بیشتر در ساختار گرافن اکسید سولفونه، جذب آب بیشتری را نشان داد. مشخص شد که میزان جذب آب غشای پلی اتر سولفون/گرافن اکسید ۱۴/۲۷ درصد و برای غشای پلی اتر سولفون/گرافن اکسید سولفونه ۱۶/۶۶ درصد بود. غشای پلی اتر سولفون/گرافن اکسید سولفونه بالاترین میزان ظرفیت مبادله یون را به دلیل افزایش پایانه های یونی غشا نشان داد، که نسبت به غشای پلی اتر سولفون/گرافن اکسید سولفونه و غشای پلی اتر سولفون به ترتیب به میزان ۱/۳ و ۲ برابر افزایش داشته است (شکل ۶).

زاویه تماس ایستای متوسط و انرژی سطحی موجود در غشاهای پلی اتر سولفون/گرافن اکسید و پلی اتر سولفون/گرافن اکسید سولفونه در مقایسه با غشای اولیه پلی اتر سولفون در شکل ۷ مقایسه شده و داده ها در جدول ۲

جدول ۲. زاویه تماس حلال قطبی و غیر قطبی و انرژی سطحی آب برای غشاهای پلی اترسولفون، پلی اترسولفون/گرافن اکسید و پلی اترسولفون/گرافن اکسید سولفونه

نام غشا	زاویه تماس آب (°)	انرژی سطحی آب (J.m ⁻²)	زاویه تماس دی‌دومتان (°)	انرژی سطحی دی‌دومتان (J.m ⁻²)
PES	۸۴/۹	۷۹/۲۷	۴۶/۳	۹۱/۷۴
PES-GO	۸۱/۲	۸۳/۹۴	۴۳	۸۷/۹۵
PES-SGO	۷۲/۶	۹۴/۵۷	۵۰/۳	۸۳/۲۵

جدول ۲ نشان می‌دهد که غشای پلی اترسولفون/گرافن اکسید سولفونه بیشترین انرژی سطحی بین سطحی برای مولکول آب را دارد. نتایج تأییدکننده آبدوستی بالاتر گرافن اکسید سولفونه و تأثیر مثبت عامل‌دار کردن گرافن اکسید بر ویژگی‌های ترشوندگی سطح غشا می‌باشد. نتایج نشان داد که غشای پلی اترسولفون/گرافن اکسید سولفونه زاویه تماس بیشتری با حلال غیرقطبی دی‌دومتان و انرژی سطحی کمتری با این حلال نسبت به دو غشای دیگر داشت. این موضوع نشان می‌دهد که غشای پلی اترسولفون/گرافن اکسید سولفونه دارای ویژگی آبدوستی بیشتر و کارایی بالاتری برای جداسازی در محیط‌های آبی می‌باشد.

هر چه غشا انرژی سطحی بالاتر و مطلوب‌تری در محیط آبی داشته باشد، این مفهوم را بیان می‌کند که غشا ویژگی ترشوندگی و آبدوستی بالاتری دارد و در محیط‌های آبی بیشینه کارایی خود را برای جداسازی نشان خواهد داد. طبق نتایج حاصل از آنالیزهای فیزیکی شیمیایی، غشاهای پلی اترسولفون/گرافن اکسید و پلی-اترسولفون/گرافن اکسید سولفونه دارای پیوندهای اکسیژن-هیدروژن بیشتری نسبت به غشای پایه پلی اترسولفون هستند، بنابراین در محیط آبی، ویژگی‌های سطحی بهتری را نسبت به غشای پایه نشان خواهند داد.

با بررسی زاویه تماس و انرژی سطحی آب و دی-دومتان مشاهده شد که بر اثر افزودن نانوماده گرافن اکسید سولفونه به غشای پایه پلیمری پلی اترسولفون، میزان آبدوستی غشا افزایش یافته و غشای پلی اترسولفون/گرافن اکسید سولفونه که بالاترین مقدار انرژی سطحی را داشت، بهترین عملکرد را برای جداسازی یون سدیم نشان داد.

پایداری اکسیدی غشاهای سنج‌های مؤثر بر عملکرد غشاهای در سل الکترودیالیز و تعیین طول عمر آن‌ها است. آهن یکی از فلزات تخریبی مهم و اساسی است که آلوده‌شدن محلول‌های خوراک حاوی این رادیکال فلزی خورنده هستند. از این رو آزمون فنتون که بیانگر پایداری غشا در محیط خورنده است، میزان مقاومت غشاهای تبادل یونی نسبت به فرایند نمک‌زدایی با جریان خوراک اکسیدی را بیان می‌کند. بررسی تغییرات مقاومت غشا و درصد کاهش وزن آن‌ها بعد از قرار گرفتن در محیط اکسیدی فنتون در مدت زمان ۹ ساعت، انجام شد. نمودار مقایسه‌ای درصد کاهش وزن و نسبت تغییرات مقاومت این غشاهای بعد از قرار گرفتن هر یک از غشاهای

محل فنتون، در شکل ۸ نشان داده است. با بررسی درصد کاهش وزن غشاهای مشخص شد که غشاهای پلی اترسولفون و پلی اترسولفون/گرافن اکسید بعد از گذشت ۹ ساعت حضور در محیط اکسیدی، به ترتیب کاهش وزن ۲۰/۵ و ۲۴ درصدی را نشان دادند. غشای پلی اترسولفون/گرافن اکسید سولفونه نسبت به غشای پلی اترسولفون/گرافن اکسید درصد کاهش وزن کمتر (۲۱ درصد) و پایداری ساختار غشایی بالاتری از خود نشان داد. تغییرات مقاومت سطحی غشاهای نشان داد که به علت آبدوستی بالاتر غشاهای پلی اترسولفون/گرافن اکسید و پلی اترسولفون/گرافن اکسید سولفونه، تغییرات مقاومت بالاتری را نسبت به غشای پلی اترسولفون (۱/۰۸ درصد) داشتند.

در شکل ۹ (الف) مقایسه منحنی ناپیوستگی غشاهای تهیه‌شده، مقدار مقاومت غشاهای قابل مشاهده است. طبق این نتایج، مقاومت سطحی در غشاهای پلی اترسولفون/گرافن اکسید و پلی اترسولفون/گرافن اکسید سولفونه به ترتیب ۰/۹ و ۱/۲ اهم‌سانتی متر مربع بود. با توجه به این گفته‌ها، می‌توان اثر حضور گروه‌های اکسیژنی در افزایش توان عبور یون در غشای حاوی گرافن اکسید سولفونه با درصد وزنی بهینه نسبت به غشای حاوی گرافن اکسید با همان درصد وزنی را مشاهده کرد. غشای مبادله‌کننده کاتیون پلی اترسولفون/گرافن اکسید سولفونه نسبت به غشای پایه پلی اترسولفون غشای پلی اترسولفون/گرافن اکسید به ترتیب ۴۰/۹ و ۱۱/۷ درصد افزایش عدد انتقال، و ۳/۳۳ برابر و ۱/۲۵ برابر افزایش نفوذگزیبندی را نشان داد (شکل ۹ ب).

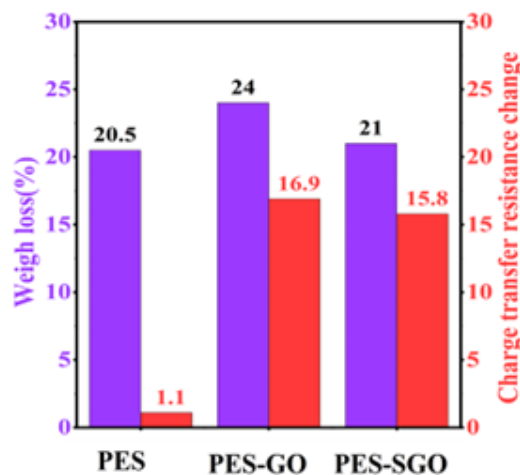
آبدوستی مطلوب و تعداد بالاتر گروه‌های مبادله‌کننده کاتیون در غشای پلی اترسولفون/گرافن اکسید سولفونه، سبب افزایش مسیرها و کانال‌های یونی جهت تسهیل در مبادله کاتیون شد. این امر میزان مبادله کاتیون و نفوذگزیبندی آن را افزایش داد. نتایج آزمایش‌های انرژی سطحی غشای پلی اترسولفون/گرافن اکسید سولفونه نیز با تأیید نتایج مقاومت غشا، نفوذگزیبندی و عدد انتقال یون سدیم، مشخص کرد که افزایش قطبی و غیر قطبی آن تعیین نمود و کارآمدترین محیط جهت کاربرد غشاهای تبادل یونی را مشخص کرد.

۳-۳- مقایسه پژوهش حاضر با پژوهش‌های پیشین

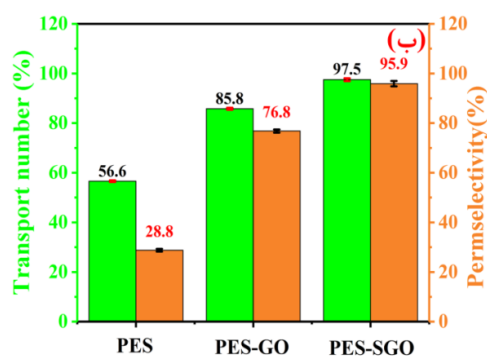
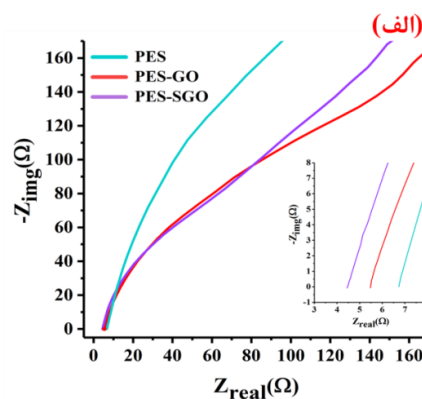
عملکرد غشاهای تهیه‌شده در این پژوهش با غشاهای تهیه‌شده در پژوهش‌های پیشین مقایسه شد (جدول ۳). با توجه به نتایج ارائه‌شده در این جدول، غشای بهینه‌ی پلی-اترسولفون/گرافن اکسید سولفونه، دارای درصد انتقال بالاتر و مقاومت‌به‌ازای سطح پایین‌تر نسبت به غشاهای تهیه‌شده در پژوهش‌های آزمایشگاهی دیگر و همچنین دارای درصد گزینش‌پذیری در محدوده غشای تجاری نافون-۱۱۷ است. یکی از برتری‌های غشاهای مبادله‌کننده یون (کاتیون) در سامانه‌های یون‌زدایی در میدان الکتریکی نسبت به دیگر روش‌ها، رسوب و گرفتگی کم غشاها می‌باشد [۱۰ و ۱۱]. یکی از راه‌های غلبه بر گرفتگی و بهبود عملکرد غشاهای تبادل یونی، افزایش گزینش‌پذیری و افزایش ظرفیت تبادل یونی غشاها با استفاده از نانومواد افزودنی است؛ به طوری‌که با افزایش میزان آبدوستی غشاها، میزان رسوب و گرفتگی غشاها در سامانه‌های یون‌زدایی به شدت کاهش می‌یابد. از این رو در این پژوهش با بهبود عملکرد غشاها و افزایش میزان آبدوستی و ظرفیت تبادل یون غشا، غشای بهینه‌ی دارای ویژگی ضد رسوب بود.

۴- نتیجه‌گیری

با افزودن گرافن اکسید به ساختار غشای مبادله‌کننده یون، با توجه به آبدوستی بالای این نانوصفحه‌ها، برهم‌کنش قوی از پایانه‌های مبادله‌کننده یون اکسیژنی صورت می‌گیرد. این برهم‌کنش قوی منجر به ایجاد کانال‌های باریک مبادله‌کننده یون در ساختار پلیمر شده که در واقع برهم‌کنش یون‌ها و غشا را هدفمند کرده است. به نوعی می‌توان گفت که با افزودن نانومواد باردار به غشاهای مبادله‌کننده یون، عبور یون‌های هم‌بار به کمترین حد و حذف یون‌ها بر اساس سازوکار دونان و بر پایه‌ی عبور یون‌های با بار ناهم نام، به بیشترین مقدار رسیده است. از طرفی، با عامل‌دار کردن نانوذرات گرافن اکسید و افزودن گروه سولفونه به ماتریس پلیمری، به علت حضور گروه‌های مبادله‌کننده سولفونیک اسید ($-SO_3H$) در ساختار پلیمر، نسبت بار به حجم نانوماده و سطح فعال ماتریس پلیمری افزایش، و منافذ غیرفعال غشا کاهش می‌یابد. با توجه به آبدوستی بیشتر گرافن اکسید سولفونه نسبت به گرافن اکسید، برهم‌کنش ماتریس پلیمری با گرافن اکسید سولفونه عملکرد الکتروشیمیایی غشاها را بهبود داد و غشای پلی‌اترسولفون/گرافن اکسید سولفونه نسبت به غشای پلی‌اترسولفون/گرافن اکسید به ترتیب ۱/۱۴ و ۱/۲۵ برابر، افزایش عدد انتقال و نفوذگزینشی را نشان داد. در این پژوهش، تأثیر نانوماده گرافن اکسید و گرافن اکسید سولفونه بر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و الکتروشیمیایی غشاهای مبادله‌کننده‌ی کاتیون بر پایه‌ی



شکل ۸. مقایسه‌ی تغییرات درصد کاهش وزن و میزان تغییرات مقاومت سطحی غشاهای پلی‌اترسولفون، پلی-اترسولفون/گرافن اکسید و پلی‌اترسولفون/گرافن اکسید سولفونه، طبق نتایج حاصل از آزمون پایداری شیمیایی و اکسایشی در محلول فنتون.



شکل ۹. (الف) نمودار نایکوئیست و (ب) نفوذ گزینشی و عدد انتقال مربوط به غشاهای پلی‌اترسولفون، پلی-اترسولفون/گرافن اکسید و پلی‌اترسولفون/گرافن اکسید سولفونه در جداسازی یون سدیم.

جدول ۳. جدول مقایسه‌ای با پژوهش‌های پیشین

مرج	مقاومت سطحی (Ωcm^2)	گزینش پذیری (%)	عدد انتقال یون (%)	میزان جذب آب (%)	ظرفیت تبادل یون (meq g^{-1})	نام غشا
[24-26]	۱/۵	۹۷	-	۱۶	۰/۹	Nafion-117
[27]	۳/۷	۸۵/۷۵	-	۲۲/۷	۰/۸۵	PES/GO
[28]	-	-	۹۶	۱۵/۱۹	۱/۲۷	SPES/GO
[29]	۱/۶	۹۴	۹۷	۳۸/۴	۰/۶۱	SPES
نتایج این پژوهش	۱/۲	۷۶/۸	۸۵/۸	۱۴/۲۷	۰/۸۵	PES/GO
نتایج این پژوهش	۰/۹	۹۵/۹	۹۷/۵	۱۶/۶۶	۱/۱۲	PES/SGO

مراجع

- [1] J. Ran, L. Wu, Y. He, Z. Yang, Y. Wang, C. Jiang, L. Ge, E. Bakangura, T. Xu, J. Memb. Sci. **522**, 267 (2017).
- [2] T. Siddique, N. K. Dutta, N. R. Choudhury, Membranes **11**, 557 (2021).
- [3] S. Chua, M. H. Isa, Y. Ho, Platform A J. Sci. Technol. **3**, 14 (2020).
- [4] L. F. Dumée, S. Gray, M. Duke, K. Sears, J. Schütz, N. Finn, Desalination **323**, 22 (2013).
- [5] K. Gerani, H.R. Mortaheb, B. Mokhtarani, Polym. Plast. Technol. Eng. **56**, 543 (2017).
- [6] J. Zhao, L. Guo, J. Wang, J. Memb. Sci. **563**, 957 (2018).
- [7] S. Valizadeh, L. Naji, M. Karimi, Korean J. Chem. Eng. **37**, 2232 (2020).
- [8] M. T. Rezaei, S. Valizadeh, L. Naji, Thin Solid Films **728**, 138688 (2021).
- [9] A. B. Peressut, M. Di Virgilio, A. Bombino, S. Latorrata, E. Muurinen, R. L. Keiski, G. Dotelli, Molecules **27**, 1507 (2022).
- [10] S. Setiadji, B. W. Nuryadin, H. Ramadhan, C. D. D. Sundari, T. Sudiarti, A. Supriadin, A. L. Ivansyah, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **434**, 012079 (2018).
- [11] T. E. Timofeeva, Z. I. Evseev, P. V. Vinokurov, G. N. Alexandrov, S. A. Smagulova, J. Struct. Chem. **59**, 799 (2018).
- [12] D. C. Seo, I. Jeon, E. S. Jeong, J. Y. Jho, Polymers **12**, 1375 (2020).
- [13] G. Shukla, V. K. Shahi, Desalination **451**, 200 (2018).
- [14] Y. N. Yusoff, K. S. Loh, W. Y. Wong, W. R. W. Daud, T. K. Lee, Int. J. Hydrogen Energy **45**, 27510 (2020).
- [15] J. Zhao, J. Wang, L. Sun, Q. Chen, H. Lu, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. **100**, 269 (2019).
- [16] S. Claramunt, A. Varea, D. Lo, M. M. Vela, A. Cornet, A. Cirera, J. Phys. Chem. C **119**, 10123 (2015).
- [17] S. Ahmed, Y. Cai, M. Ali, S. Khannal, Z. Ahmad, Y. Lu, S. Wang, S. Xu, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **30**, 13056 (2019).
- [18] S. Valizadeh, L. Naji, M. Karimi, S. Sarabadani Tafreshi, B. Heijman, N. H. de Leeuw, Chem. Eng. Res. Des. **188**, 590 (2022).

پلی‌اترسولفون با استفاده از روش‌های مختلفی نظیر میکروسکوپ نیروی اتمی، پایداری شیمیایی در محلول فنتون، میزان جذب آب، ظرفیت تبادل یون، عدد انتقال و نفوذ گزینشی؛ بررسی شد. نتایج حاصل از آنالیز نانو مواد نشان دادند که گرافن اکسید سولفون بار سطحی منفی بالاتری نسبت به گرافن اکسید دارد، در نتیجه میزان آب-دوستی سطح، نفوذگزینشی و عدد انتقال یون، برای جداسازی یون سدیم در غشای پلی‌اترسولفون/گرافن اکسید سولفون، قابل مقایسه یا در برخی موارد برتر از غشاهای مبادله کننده کاتیون تجاری رایج بود. ظرفیت تبادل یون مربوط به غشای پلی‌اترسولفون/گرافن اکسید سولفون برابر با ۱۲/۱ میلی‌اکی‌والان بر گرم بود که ۳۱/۷۶ درصد بیشتر از مقدار به دست آمده برای غشای پلی-اترسولفون/گرافن اکسید بود. در این پژوهش، آبدوستی و انرژی سطحی غشاها با اندازه‌گیری زاویه تماس با حلال‌های قطبی و غیرقطبی مشخص بررسی شد. نتایج نشان دادند که غشای پلی‌اترسولفون/گرافن اکسید سولفون در مقایسه با سایر غشاهای مورد بررسی، دارای بالاترین میزان آبدوستی و انرژی سطحی در حلال قطبی آب بود. این ویژگی‌های سطحی منجر به عملکرد بهتر این غشا در جداسازی یون سدیم از آب شد. بنابراین، این غشای پلیمری اصلاح شده با گرافن اکسید سولفون، به دلیل داشتن ویژگی‌های سطحی مطلوب، می‌تواند در کاربردهای مختلف از جمله نمک‌زدایی آب و تصفیه پساب‌ها در محیط‌های آبی با بیشینه عملکرد مورد استفاده قرار گیرد. بر این اساس، غشای پلی‌اترسولفون/گرافن اکسید سولفون با عددانتقال ۹۷/۵ درصد، نفوذگزینشی ۹۵/۹ درصد و مقاومت سطحی در حدود ۲/۱ اهم سانتی‌متر مربع، بهترین عملکرد را در میان غشاهای بررسی شده برای جداسازی یون سدیم از آب خوراک نشان داد. میزان جداسازی غشای پلی‌اترسولفون/گرافن اکسید سولفون در حدود ۲۴/۷۸ درصد بیشتر از غشای پلی‌اترسولفون/گرافن اکسید (۸/۷۶ درصد) برای یون سدیم در محیط آبی بود.

- [19] Y. Kang, M. Obaid, J. Jang, M. Ham, I. S. Kim, *Chemosphere* **207**, 581 (2018).
- [20] J. Ye, J. Liu, C. Zheng, T. Sun, S. Yu, H. Li, *Sustain. Mater. Technol.* **35**, e00550 (2023).
- [21] S. Some, I. Shackery, J. Kim, S. Chan, *Chem. Eur. J.* **21**, 15480 (2015).
- [22] Y. Zhang, K. Su, Z. Li, *J. Memb. Sci.* **563**, 718 (2018).
- [23] X. Wang, M. Feng, Y. Liu, H. Deng, J. Lu, *J. Memb. Sci.* **577**, 41 (2019).
- [24] G. Shukla, R. P. Pandey, V. K. Shahi, Temperature resistant phosphorylated graphene oxide-sulphonated polyimide composite cation exchange membrane for water desalination with improved performance, Elsevier (2016).
- [25] C. Vallois, P. Sizat, S. Roualdès, G. Pourcelly, *J. Memb. Sci.* **216**, 13 (2003).
- [26] R. K. Nagarale, G. S. Gohil, V. K. Shahi, *Adv. Colloid Interface Sci.* **119**, 97 (2006).
- [27] S. Kim, A. B. Alayande, T. Eisa, J. Jang, Y. Kang, E. Yang, M. H. Hwang, I. S. Kim, K. J. Chae, *Membranes* **13**, (2023).
- [28] S. Gahlot, P. P. Sharma, H. Gupta, V. Kulshrestha, P. K. Jha, *RSC Adv.* **4**, 24663 (2014).
- [29] J. Zhao, L. Ren, Q. bai Chen, P. Li, J. Wang, *J. Memb. Sci.* **615**, 118539 (2020).