

ساخت وارزیابی غشاهای تبادل آنیونی ناهمگن بر پایه مخلوط پلی (متیل متاکریلات) و پلی (وینیل کلراید) و نانولوله کربن عامل دار شده

علیرضا خدابخش^{۱*}، سعید عسگری^۱، سید محسن حسینی^۳

^۱ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، اراک، ایران

^۲ پژوهشکده علوم و فناوریهای نانو، دانشگاه اراک، ایران

^۳ گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۰/۰۴

تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۰/۰۱

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۵/۲۱

چکیده

غشاهای نانوکامپوزیت تبادل آنیونی با استفاده از مخلوط پلیمرهای پلی (وینیل کلراید) و پلی (متیل متاکریلات) همراه با نانولوله کربن عامل دار شده به روش قالب گیری محلول ساخته و خواص آنها مورد بررسی قرار گرفت. اصلاح نانولوله کربن با استفاده از مخلوط اسیدی و اتیلن دی آمین انجام شد و ساختار و مورفولوژی نانولوله کربن عامل دار شده با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) بررسی گردید. بررسی خواص فیزیکوشیمیایی و الکتروشیمیایی غشاهای تهیه شده نشان داد که مقدار آب، ظرفیت تبادل یونی، پتاسیل غشا، عدد انتقالی، دانسیته بار سطحی و انتخاب گری غشاها با افزودن ذرات نانولوله کربن عامل دار شده تا ۲٪ وزنی بهبود یافته است. همچنین نفوذپذیری، شار یونی، مقاومت الکتریکی و پایداری شیمیایی غشاهای تهیه شده با ذرات نانولوله کربن نسبت به غشاهای فاقد نانولوله افزایش یافت. در واقع سطح فعال بالا و تاثیر نانولوله کربن عامل دار شده در افزایش آبدوستی و خواص انتقالی غشاها، سبب ایجاد کانال های یونی مناسب گردیده و عبور و مرور یون ها را تسهیل نموده است. افزایش بیشتر نانوذرات کربن تا حد ۴٪ وزنی موجب کاهش تسلط غشا بر انتقالات یونی شد و خواص الکتروشیمیایی غشاها به طور جزئی کاهش یافت، که این امر می تواند ناشی از تمایل به تجمع نانولوله های کربن در اطراف یکدیگر باشد و علاوه بر این به تجمع این ذرات در اطراف گروه های عاملی غشا نیز نسبت داده شود.

کلمات کلیدی: غشاهای تبادل آنیونی، نانولوله کربن عامل دار شده، ظرفیت تبادل یونی، عدد انتقالی، نانوکامپوزیت.

۱- مقدمه

در میان فرایندهای غشایی مختلفی، فرایندهای الکتروغشایی به دلیل رقابت با فرایندهای جداسازی گران قیمت، ناسازگار با محیط زیست و پر مصرف از لحاظ انرژی، گسترش نسبتا بیشتری داشته است. این فرایندها با به کارگیری غشاهای تبادل آنیونی، کاتیونی و یا هردونوع آنها با استفاده از نیرو محرکه الکتریکی انجام می گیرد و در صنایع مختلف برای انجام عملیات تصفیه آب، تغلیظ الکترودیالیزی، نمک زدایی از محلول ها، جداسازی یون ها از مواد غیر یونی، تولید کلر-قلیا، بازیابی اسید و قلیا از پسابهای صنعتی، جداسازی گاز های اسیدی و... کاربرد دارند [۱-۴]. البته قابل ذکر است که امروزه یکی از کاربردهای عمده برای

فناوری‌های بر پایه غشاهای تبادل یون، با توجه به کاهش منابع آبی و افزایش تقاضا برای آبهای صنعتی و آبهای آشامیدنی مناسب، کاربرد این فرایندها برای حل چالشهای در رابطه با موضوع آب است [۱].

از لحاظ ساختاری غشاهای تبادل یونی به دو گروه کلی همگن و ناهمگن طبقه بندی می‌شوند. تفاوت اصلی بین غشاهای همگن و ناهمگن، در این است که در غشاهای همگن، گروه‌های عاملی تبادل کننده یون به صورت شیمیایی با زنجیر پلیمر پایه غشاء پیوند یافته اند، در حالی که در غشاهای ناهمگن کار تبادل یون به کمک گروههای عاملی ذرات دارای قابلیت تبادل یون (همچون رزینها) که در مجاورت پلیمر اصلی غشا قرار گرفته اند، انجام می‌شود [۵]. غشاهای همگن از نظر خواص الکتروشیمیایی مناسبتر، اما از نظر مقاومت مکانیکی ضعیفتر و از لحاظ اقتصادی گران قیمت تر هستند. غشاهای ناهمگن نسبت به غشاهای همگن مقاومت مکانیکی بالاتری دارند و از نظر اقتصادی در شرایط فعلی ارزانتر تمام می‌شوند، خواص الکتروشیمیایی آنها نیز متغیر و متناسب با ذرات تبادل یونی استفاده شده در ساختار آنها، می‌باشد. در هر صورت محققان توانسته اند با استفاده اصلاح سطحی غشاهای ناهمگن توسط مواد شیمیایی و واکنش‌های مرسوم و نیز استفاده از گروه‌های عاملی متفاوت و بافت پلیمری مناسب، مخلوط کردن پلیمرها، استفاده از نانوذرات مختلف و ... خواص فیزیکی و شیمیایی این نوع غشاها را تحت تاثیر قرار دهند [۷، ۶].

در میان پلیمرهای مختلف که برای ساخت غشاها استفاده شده است، از پلی(متیل متاکریلات) به عنوان یک پلیمر ترموپلاستیک، مستحکم با پایداری گرمایی خوب و مقاوم در برابر خراش نام برده شده است، همچنین پلی(وینیل کلراید) به عنوان یک پلیمر پایدار و منعطف، با مقاومت شیمیایی و بیولوژیکی مناسب معرفی شده است. استفاده از هریک از این پلیمرها و یا مخلوط آنها در ساخت غشا می‌تواند خواص ویژه ای را در ساختار غشا ایجاد نماید [۸-۱۰].

با توجه به تاثیر ذرات نانو بر روی خواص پلیمرها، این ذرات به شکل گسترده در ساخت غشاهای جدید مورد توجه قرار گرفته اند. به طور مثال ذرات نانولوله کربن به علت خواص مکانیکی، الکتریکی، مغناطیسی، نوری و گرمایی منحصر به فرد، در پلاستیک‌های هادی الکتریسته، هدایت کننده گرمایی، ذخیره کننده انرژی و نیز مواد بیولوژیکی، چسب‌های رسانا، مواد واسط حرارتی، فیبرها، کاتالیزورها، سرامیک‌ها و ... مورد استفاده واقع شده اند. عامل دار کردن نانولوله‌ها به کمک شرایط شیمیایی مختلف می‌تواند ماهیت آگریزی این نانولوله‌ها را تغییر دهد و با ایجاد خواص آبدوستی کاربرد آنها را در فرایندهای مختلف مضاعف نماید. این ذرات چه به صورت بدون گروه عاملی و چه به صورت عامل دار شده از ذراتی هستند که در بسیاری از غشاها به عنوان ماده افزودنی مورد استفاده قرار گرفته اند [۱۱، ۷، ۱۲].

با توجه به اینکه تاکنون در ساخت غشاهای تبادل آنیونی از مخلوط دو پلیمر پلی(متیل متاکریلات) و پلی(وینیل کلراید) استفاده نشده است، در این تحقیق برای ساخت غشای ناهمگن تبادل آنیونی، از مخلوط این دو پلیمر به روش قالب‌گیری محلول

استفاده شد. در مرحله بعد با توجه به تاثیر ذرات نانولوله کربن عامل دار آمینی در خواص غشاهای مختلف، ضمن انجام فرایند عامل دار کردن ذرات نانولوله کربن خالص، غشاهای تبادل آنیونی ناهمگن با به کار گیری ذرات نانولوله کربن عامل دار تهیه شده و مخلوط پلیمر های فوق ساخته شد و در هر مرحله کلیه خواص الکتروشیمیایی و فیزیکوشیمیایی غشاهای تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

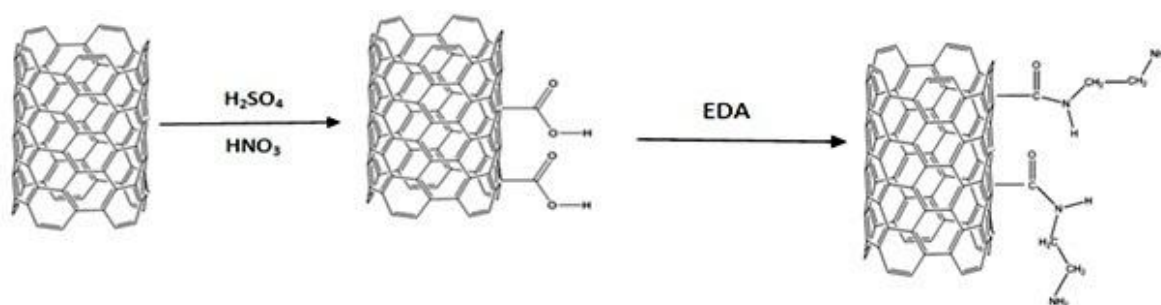
۲-۱- مواد مصرفی و دستگاهها

پلی(وینیل کلراید) با گرید S-۷۰۵۴ خریداری شده از پتروشیمی بندر امام و پلی(متیل متاکریلات) با گرید CM-۲۰۵ از شرکت CHI MEI به عنوان پلیمر پایه در ساخت غشاها استفاده شده است. رزین تبادل آنیونی (Amberlite® IRA-402) به فرم کلرید از شرکت مرک تهیه گردید. نانولوله کربن چند دیواره (MWCNT)، با متوسط قطر ۳۰-۱۰ نانومتر، طول > 10 میکرومتر و درصد خلوص ۹۵٪ از شرکت نانوساوا ایران تهیه شد. اتیلن دی آمین (EDA)، تتراهیدروفوران (THF)، تیونیل کلراید (SOCl_2)، نیتریک اسید (HNO_3)، سولفوریک اسید (H_2SO_4)، سدیم سولفات (Na_2SO_4) و نیز نقره نیترات (AgNO_3) همه از شرکت مرک تهیه شدند. همچنین کلیه آزمایشهای الکترو شیمی در محلول سدیم کلراید تهیه شده از شرکت مرک انجام شده است. طیف مادون قرمز نمونه ها توسط دستگاه FT-IR شرکت Brucker (Tensor27) با محدوده طول موج تابشی 4000 cm^{-1} -۴۰۰ و قدرت تفکیک 4 cm^{-1} با استفاده از ماده مرجع قرص KBr به صورت عبوری تهیه شد. برای بررسی مورفولوژی نانولوله ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی ساخت شرکت TE-SCAN مدل MIRA۳، با قدرت تفکیک یک نانومتر و قدرت بزرگنمایی یک میلیون بار با ولتاژ اعمالی ۳۰ kv استفاده شده است. از میکروسکوپ نوری ساخت شرکت Olympus مدل IX۷۰ برای تهیه تصاویر نانوکامپوزیتها استفاده شده است. برای اندازه گیری pH در تستهای مختلف از دستگاه pH متر ۷۸۱ شرکت Metrohm، با دقت ۰/۰۰۱ استفاده شده است. برای اعمال ولتاژ در آزمایشهای مختلف از دستگاه DC Power RXN-۳۰۲ Supply ساخت شرکت الکترونیک افزار آزما استفاده شده است. همچنین همگن سازی نمونهها با استفاده از دستگاه اولتراسونیک پروبی شرکت hielscher مدل UP۲۰۰s با قدرت ۴۰۰ وات انجام شد.

۲-۲- آمین دار کردن ذرات نانولوله کربن

آمین دار کردن نانو لوله های کربن بر اساس کارهای پژوهشگرانی که قبلا این فرآیند را گزارش کرده بودند، انجام شد [۲۰-۱۳]. برای انجام واکنش آمین دار کردن، در ابتدا ذرات نانولوله کربن خالص برای حذف ناخالصیهای اضافی و ایجاد نقص در جداره نانوتیوب کربن با مخلوط اسیدی تحت اکسیداسیون قرار گرفت. سپس از مخلوط سولفوریک اسید و نیتریک اسید ۵ مولار به نسبت (۳:۱) برای نشان دادن گروه کربوکسیلی بر سطح نانولوله کربن استفاده گردید و واکنش به مدت ۲۴ ساعت تحت رفلاکس

قرار گرفت [۱]. نانولوله کربن مورد واکنش پس از فیلتر کردن با آب مقطر برای دستیابی به pH خنثی شست و شو شده و نمونه مورد نظر به مدت ۲۴ ساعت در دمای 100°C خشک گردید. در مرحله بعد نمونه مورد نظر با تیونیل کلراید تحت واکنش آسیل دار شدن قرار گرفت و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 70°C واکنش ادامه یافت. محصول حاصل برای حذف تیونیل کلراید اضافی با THF شست و شو داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 100°C خشک شد. در مرحله پایانی نمونه نانولوله کربن آسیل کلراید شده، توسط اتیلن دی آمین (EDA) به عنوان عامل آمینی به مدت ۹۶ ساعت در دمای 90°C تحت رفلکس قرار گرفت. سپس محصول مورد نظر جمع آوری و شست و شو داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 100°C خشک گردید. [۱۹-۱۶].



شکل ۱: طرح کلی واکنش عامل دار کردن نانولوله های کربنی چند دیواره

۱-۲-۲- ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی

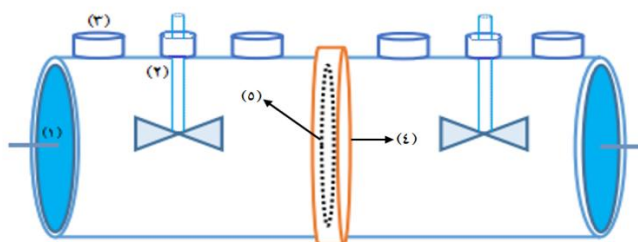
ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی با استفاده از مخلوط پلیمری پلی(وینیل کلراید) و پلی(متیل متاکریلات) و مقادیر معینی از نانولوله کربن آمین دار شده به صورت یک محلول ۱۰٪ وزنی- وزنی پلیمر نسبت به حلال انجام گرفت. برای ساخت غشاء در ابتدا نانولوله کربن عامل دار شده در حلال THF با استفاده از یک دستگاه اولتراسونیک پروبی به مدت ۱۰ دقیقه، به خوبی پخش شد و سپس رزین و پلیمرهای مورد نظر با نسبت های معین بر اساس جدول ۱ به حلال THF اضافه گردید. انتخاب نسبت پلیمری ۷۰/۳۰ برای مخلوط پلیمری پلی(وینیل کلراید) و پلی(متیل متاکریلات) با توجه به کارهای قبلی انجام شده در این زمینه برای تهیه غشاهای کاتیونی و نیز غشاهای نانوفیلتراسیون و اولترا فیلتراسیون صورت گرفت [۲۱، ۲۰]. برای همگن شدن کامل مخلوط پلیمری و نانولوله کربن عامل دار شده، مخلوط به مدت ۲ ساعت با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه بر روی یک همزن مغناطیسی، همزده شد. در مرحله بعد رزین آنیونی با اندازه ۴۰ میکرون به صورت آهسته به مخلوط افزوده شد و به مدت یک ساعت دیگر به شدت همزده شد و برای اطمینان از عدم تجمع نانولوله ها به مدت ۵ دقیقه با استفاده از دستگاه اولتراسونیک، همگن گردید. در مرحله پایانی مخلوط پلیمری با استفاده از یک فیلم کش دستی با ضخامت معین بر روی یک سطح صاف شیشه ای قالب گیری و فیلم نازک غشایی با تبخیر حلال تشکیل گردید و سپس فیلم با آب مقطر شسته و در محلول سدیم کلرید برای ایجاد تعادل و انجام تست های مختلف قرار داده شد [۲۳، ۲۲، ۸].

جدول ۱- ترکیب غشاهای تبادل یون تهیه شده (% W/W)

Sample	PVC/PMMA	Resin/ Solid phase	MWCNT-NH ₂ / Solid phase
۱	۷۰:۳۰	۵۰:۵۰	۰:۱۰۰
۲	۷۰:۳۰	۵۰:۵۰	۰/۵:۱۰۰
۳	۷۰:۳۰	۵۰:۵۰	۱:۱۰۰
۴	۷۰:۳۰	۵۰:۵۰	۲:۱۰۰
۵	۷۰:۳۰	۵۰:۵۰	۳:۱۰۰
۶	۷۰:۳۰	۵۰:۵۰	۴:۱۰۰

۲-۲-۲- سل آزمون

برای بررسی خواص الکتروشیمیایی غشاهای ساخته شده از سل آزمون نشان داده شده در شکل ۲ استفاده شد. سل از دو بخش استوانه‌ای شکل شیشه‌ای تشکیل شده است و حجم هر بخش ۱۵۰ میلی لیتر می‌باشد که توسط غشاء از یکدیگر جدا شده‌اند. در انتهای هر بخش یک الکتروود قرار گرفته است و بر روی هر استوانه دو دریچه ورودی و خروجی برای پر کردن محلول‌ها و نصب هر گونه دستگاه تعبیه شده است. به منظور کاهش اثرات لایه مرزی و جلوگیری کردن از ایجاد پلاریزاسیون غلظتی بر روی سطح غشاء، هر دو بخش با استفاده از یک همزن مکانیکی و یا همزن مغناطیسی به شدت همزده می‌شود.



شکل ۲- طرح سل آزمون: (۱) الکتروود پلاتین، (۲) همزن مکانیکی، (۳) اریفیس، (۴) واشر لاستیکی، (۵) غشاء

۲-۳- اندازه‌گیری خواص غشاهای تهیه شده

۲-۳-۱- محتوی آب^۱

اندازه‌گیری محتوی آب با بدست آوردن تفاوت وزن غشاء مرطوب و خشک انجام شد. برای این منظور، هرکدام از نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت و در دمای اتاق در آب مقطر غوطه‌ور شدند. سپس آب اضافی غشاها با استفاده از دستمال خشک‌کن گرفته شد و به مدت ۵ ساعت در دمای ۶۰°C تا رسیدن به یک وزن ثابت خشک گردید. با استفاده از معادله (۱) محتوی آب غشاها محاسبه شد [۲۲، ۲۳]. در این رابطه W_{wet} ، وزن غشاء مرطوب و W_{dry} ، وزن غشاء خشک می‌باشد.

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

¹Water content

۲-۳-۲- ظرفیت تبادل یونی^۲ (IEC)

اندازه‌گیری ظرفیت تبادل یونی غشاها با استفاده از روش مور انجام گرفت. برای اندازه‌گیری ظرفیت تبادل یونی، ابتدا نمونه‌های غشایی به مدت دو روز در محلول سدیم کلرید ۱ مولار غوطه‌ور شدند تا گروه‌های تبدالی به فرم Cl^- تبدیل شوند. سپس غشاهای مورد نظر شسته و به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر قرار داده شدند تا سدیم کلرید اضافی از غشاها خارج گردد. در مرحله بعد غشاها به مدت دو روز در محلول Na_2SO_4 ۰/۵ مولار غوطه‌ور گردید. در پایان غشاها با آب مقطر شسته شد و محلول غوطه‌ورسازی و آب شستشوی حاوی یون‌های کلرید با محلول $AgNO_3$ ۰/۰۵ مولار با استفاده از شناساگر K_2CrO_4 تیترا شد. ظرفیت تبادل یونی با استفاده از معادله (۲) بر حسب (میلی‌اکی‌والان / گرم) تعیین گردید [۲۴]. در این رابطه C_{AgNO_3} غلظت نقره نیترات بر حسب مول بر لیتر، V_{AgNO_3} حجم نقره نیترات مصرفی در تیتراسیون بر حسب میلی‌لیتر و W_m وزن غشاء خشک بر حسب گرم می‌باشد.

$$IEC = \frac{V_{AgNO_3} \times C_{AgNO_3}}{W_m} \quad (2)$$

۲-۳-۳- پتانسیل^۳، عدد انتقالی^۴، انتخاب‌گری^۵ و دانسیته بار سطحی^۶ در غشاها

برای اندازه‌گیری پتانسیل غشاء از سل آزمون نشان داده شده در شکل (۲) استفاده گردید. برای انجام این آزمایش دو طرف سل مورد استفاده از محلول سدیم کلرید با غلظت‌های (۰/۱M و ۰/۰۱M) پر شد و هر بخش در دمای محیط با استفاده از الکتروود کالومل اشباع‌شده با پتانسیم‌کلرید به یک مولتی‌متر دیجیتالی متصل گردید و پتانسیل غشاء مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. اندازه‌گیری تا رسیدن پتانسیل به یک مقدار ثابت تکرار شد. پتانسیل غشاء به کمک رابطه نرنست (۳) برای تخمین عدد انتقالی یون‌ها به کار برده می‌شود [۲۲، ۲۳]. در رابطه فوق t_i^m عدد انتقالی ناهم‌یون‌ها در فاز غشاء، F ثابت فارادی، R ثابت عمومی گازها، T دمای مطلق، n ظرفیت الکتریکی ناهم‌یون‌ها و a_1 و a_2 فعالیت الکترولیت‌های در تماس با سطح غشاء و E_m پتانسیل غشاء می‌باشد.

$$E_m = (2t_i^m - 1) \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right) \quad (3)$$

انتخاب‌گری یونی غشاها بر اساس میزان اختلاف مهاجرت یون‌ها ی همنام و ناهمنام (ناهم‌یون‌ها) از کانالهای غشاء تبادل یونی، به صورت کمی با استفاده از رابطه (۴) محاسبه گردید [۲۲، ۲۳]. در این رابطه t_0 عدد انتقالی ناهم‌یون‌ها در فاز محلول و P_s انتخاب‌گری غشاء می‌باشد.

² Ion-Exchange Capacity

³ Potential

⁴ Transport Number

⁵ Permselectivity

⁶ Surface charge density

$$P_s = \frac{t_i^m - t_0}{1 - t_0} \quad (4)$$

دانسیتته بار سطحی غشاها (Y) می‌تواند به صورت کمی و با استفاده از انتخاب گری غشاها، از رابطه (۵) محاسبه شود:

$$Y = \frac{2C_{\text{Mean}}P_s}{\sqrt{1 - P_s^2}} \quad (5)$$

P_s انتخاب گری و C_{Mean} غلظت میانگین الکترولیتها در دو بخش سل می‌باشد [۲۳، ۲۴].

۲-۳-۴- نفوذپذیری یونی^۷ و شار^۸

اندازه‌گیری نفوذپذیری یونی و شار با استفاده از سل آزمون نشان داده شده در شکل (۲) انجام گرفت. برای این منظور، یک طرف سل از محلول سدیم کلرید ۰/۱ مولار و طرف دیگر از محلول ۰/۰۱ مولار پر شد. با استفاده از الکترودهای ثابت پلاتینی متصل به هر بخش از سل، یک پتانسیل الکتریکی مستقیم با ولتاژ ثابت بهینه توسط منبع تغذیه در سراسر سل برقرار شد. با اعمال پتانسیل الکتریکی در طول آزمایش، آنیون‌ها (Cl^-) با عبور از غشاء به طرف بخش کاتدی حرکت می‌کنند. بر اساس تغییرات pH در ناحیه کاتدی به دلیل تولید یون‌های هیدروکسید، میزان یون‌های عبوری نسبت به زمان با استفاده از یک pH متر دیجیتالی اندازه‌گیری شد [۲۵]. بر اساس قانون فیک شار یون‌ها از طریق غشاء (N)، می‌تواند با استفاده از رابطه زیر محاسبه شود:

$$N = -\frac{V}{A} \times \frac{dC}{dt} = P \frac{C_1 - C_2}{d} \quad (6)$$

در این رابطه N شار عبور یون، A مساحت سطح غشاء، V حجم هر بخش، P ضریب نفوذ یون، d ضخامت غشاء، t زمان و C_1 و C_2 غلظت محلول الکترولیت در دو طرف غشاء می‌باشد. شرایط مرزی به صورت زیر است:

$$C_1^0 = 0.1, C_2^0 = 0.01, C_1 + C_2 = C_1^0 + C_2^0 = 0.11 \quad \text{محلول سدیم کلرید:}$$

با انتگرال گیری از معادله (۶) داریم:

$$\ln \frac{(C_1 - C_2^0)}{(C_1^0 - C_2)} = -\frac{PA t}{Vd} \quad (7)$$

نفوذپذیری یون‌ها در فاز غشاء با استفاده از معادله (۷) و با استفاده از تغییرات pH اندازه‌گیری شد [۲۴، ۲۵].

⁷Ionic permeability

⁸ Flux

۲-۳-۵- مقاومت الکتریکی^۹

مقاومت الکتریکی یک غشاء تبادل یونی یک ویژگی مهمی است که معمولاً به صورت مقاومت الکتریکی سطحی غشاء ($\Omega \text{ cm}^2$) بیان می‌شود. اندازه‌گیری مقاومت غشاء (R_1) با استفاده از یک دستگاه جریان متناوب با فرکانس ۱۵۰۰ هرتز و در دمای اتاق انجام گرفت. اختلاف بین مقاومت الکتریکی سل با غشاء و سل بدون غشاء، مقاومت الکتریکی غشاء ($R_m = R_1 - R_2$) را تعیین می‌کند و مقاومت سطحی (r) با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد [۷] (A ، مساحت سطح غشاء می‌باشد):

$$r = (R_m A) \quad (۸)$$

۲-۳-۶- پایداری شیمیایی

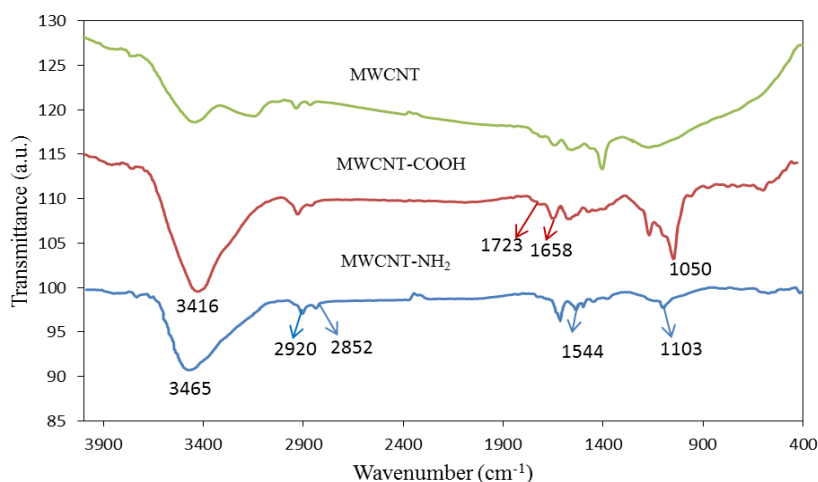
غشاهای تبادل یونی هیدروکربنی معمولاً با قرار گرفتن در معرض عوامل اکسیدکننده قوی ناپایدار هستند و ماتریس غشاء می‌تواند تجزیه شود. برای اندازه‌گیری پایداری اکسیداسیون از معرف فنتون (محلول آب اکسیژنه ۳٪ + 4 ppm Fe^{+2}) در دمای محیط استفاده شد. نمونه‌های غشایی به مدت ۶۰ ساعت در معرف فنتون قرار داده شدند، سپس غشاها از محلول خارج شده و درصد کاهش وزن غشاء با استفاده از رابطه ۹ محاسبه گردید. در این رابطه، W_0 و W_1 وزن غشاء خشک به ترتیب قبل و بعد از قرار دادن در معرف فنتون می‌باشد [۲۶].

$$\text{Weight loss} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \quad (۹)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی طیف‌های مادون قرمز (IR)

شکل (۳) طیف‌های IR نانولوله کربن خالص و اصلاح شده با اسید و اتیلن دی‌آمین را نشان می‌دهد.



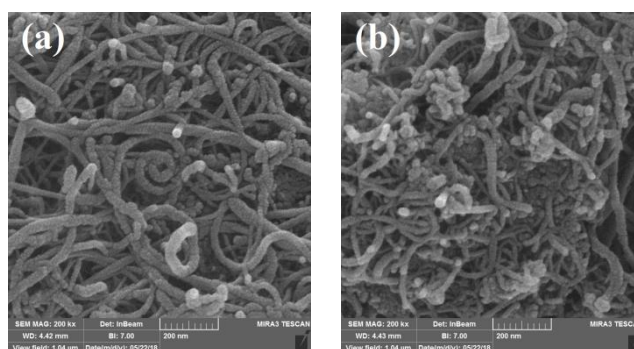
شکل ۳- طیف مادون قرمز نانولوله کربن خالص، اکسید شده و آمین دار شده

^۹Electrical resistance

در نمونه کربوکسیله شده، پیک در ناحیه 1050 cm^{-1} مربوط به پیوند C-O و در ناحیه 1658 cm^{-1} و 1723 cm^{-1} به ترتیب مربوطه به پیوندهای C=C و C=O می باشد. همچنین پیک پهن در ناحیه 3416 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل بر سطح نانولوله کربن می باشد و این پیک اصلاح نانولوله کربن با عوامل اکسنده را تایید می کند. پیک در نانولوله عامل دار شده با گروه آمینی با شیفت نسبت به عامل کربوکسیلی، در ناحیه 1103 cm^{-1} و 1544 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی گروه C-N و N-H می باشد و پیک پهن در محدوده 3465 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه N-H می باشد که با پیک گروه O-H دچار همپوشانی شده است. همچنین پیک در نواحی 2852 cm^{-1} و 2920 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه CH_2 می باشد [۲۷، ۱۸].

۳-۲- بررسی مورفولوژی نانولوله کربن و غشاهای تهیه شده

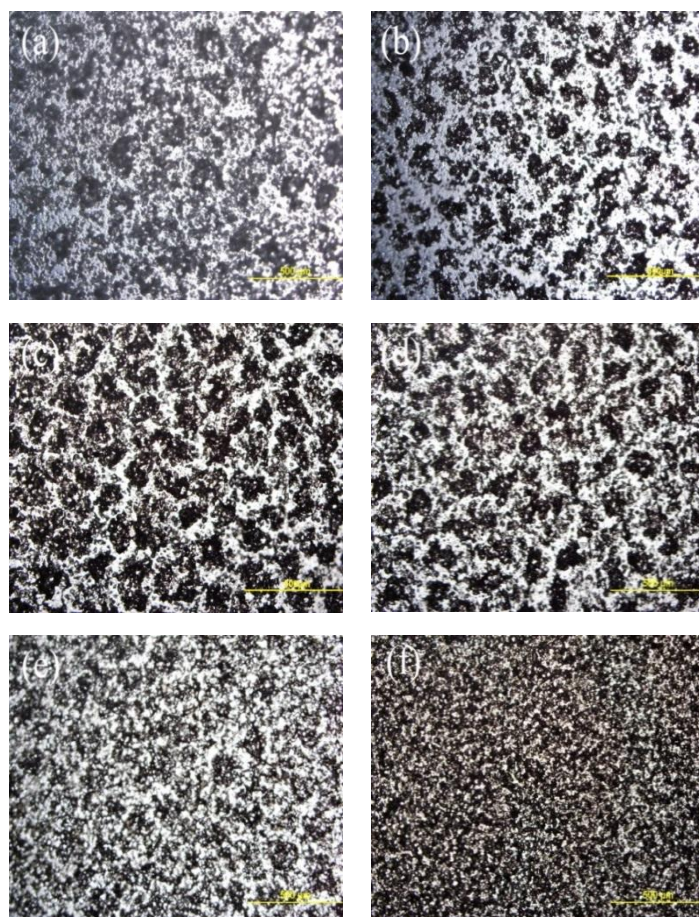
از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی برای بررسی مورفولوژی نانولوله کربن خالص و عامل دار شده استفاده گردید. باتوجه به شکل (۴)، تصویر (a) نانولوله کربن خالص را نشان می دهد. نانولوله کربن خالص قبل از اصلاح طول بلندتر و ساختار در هم ریخته تری نسبت به تصویر بعد از اصلاح دارد. تصویر (b) نانولوله کربن اصلاح شده با گروه آمینی را نمایش می دهد. با انجام فرایند اکسیداسیون توسط عوامل اکسید کننده قوی، طول نانولوله های کربن کوتاه تر و در نتیجه در هم ریخته گی کمتر می شود. در این تصویر فضاهای خالی بین نانولوله های کربن نسبت به نوع خالص نیز کمتر شده است که هم به دلیل کوتاه شدن ذرات و هم به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی بین گروههای آمینی ایجاد شده در سطح ذرات می باشد. درواقع میزان دافعه الکترواستاتیکی بین نانولوله ها کمتر شده و جذب بین ذرات بهتر شده است [۱۸].



شکل ۴- تصاویر FE-SEM از نانولوله کربن: (a) خالص و (b) عامل دار شده

شکل (۵) مورفولوژی غشاهای نانوکامپوزیتی را نشان می دهد. بررسی مورفولوژی غشاها با استفاده از میکروسکوپ نوری برای ارزیابی میزان پراکندگی گروه های رزینی و نانولوله های کربن در ماتریس غشاها انجام گرفت. با توجه به تصاویر، نقاط، تیره رنگ درواقع نحوه توزیع رزین ها را نمایش می دهد. با افزایش مقادیر متفاوتی از نانولوله های کربن این نقاط سیاه رنگ می شوند و حضور نانولوله های کربن را در ماتریس غشاها مشخص ترمی کنند. در حقیقت استفاده از قدرت اولتراسونیک و مدت زمان

مناسب برای این کار می‌تواند سبب پراکندگی بهتر این ذرات و توزیع یکنواخت رزین‌ها و نانولوله‌های کربن در ماتریس غشاها گردد و مناطق هادی به صورت یکنواخت در غشاها ایجاد کند. توزیع یکنواخت گروه‌های عاملی در ساختار غشا تبادل یون سبب بهبود انتقالات یونی و افزایش خواص الکتروشیمیایی این غشاها می‌گردد [۷].



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ نوری (بزرگنمایی $\times 4$) از غشاهای تهیه شده با غلظت‌های متفاوتی از نانولوله‌های کربن: (a) 0% ، (b) 0.5% ، (c) 1% (d) ، 2% (e) ، 3% (f) ، 4% (وزنی)

۳-۳- مشاهده پراکندگی نانولوله کربن عامل‌دار شده

ذرات نانو لوله کربن خام، طبیعت پایدار و بسیار آبگریز دارند. بنابراین، اصلاح سطح ذرات نانو لوله کربن می‌تواند به ایجاد خاصیت آبدوستی و پراکندگی بهتر آنها در حلال‌های قطبی کمک کند. ایجاد گروه‌های عاملی در سطح نانولوله‌های کربنی یک راه موثر برای بهبود حلالیت و پراکندگی نانولوله‌ها در محلول‌های آبی است. حضور گروه‌های عاملی در سطح نانولوله‌های کربنی به روش‌های مختلف می‌تواند شناسایی شود. از جمله آنها، مشاهده پراکندگی نانولوله‌های کربنی در محیط آب، یک تکنیک مناسب، راحت و ارزان است. برای انجام آزمایش، ۱ میلی‌گرم از نانولوله کربن خالص و عامل‌دار شده در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط و سپس به کمک دستگاه اولتراسونیک در کل فاز مایع پخش شد. این مخلوط به مدت یک هفته نگهداری شد.

شکل (۶) نانولوله کربن خالص (A) و عامل دار شده (B) را در این آزمایش نشان می‌دهد. پس از یک هفته نانولوله کربن خالص دچار ته‌نشینی شده و نانولوله کربن عامل‌دار شده همچنان ماهیت سوسپانسیونی را حفظ کرده است. یکی از علل ته‌نشینی می‌تواند عدم حضور گروه‌های آبدوست بر سطح نانولوله کربن خالص و انرژی سطحی بالای آن‌ها نسبت به نوع عامل‌دار شده باشد. با عامل‌دار شدن پایداری الکترواستاتیکی بالا رفته و با ایجاد پیوند هیدروژنی بین این ذرات و مولکولهای حلال، این ذرات می‌توانند به راحتی در حلال‌های قطبی پخش شده و در ساخت نانوکامپوزیت‌های مختلف استفاده شوند [۲۸، ۱۸].



شکل ۶- پخش شدن نانولوله کربن خالص (A) و عامل دار شده (B) در آب مقطر

۳-۴- بررسی خواص غشاهای تبادل یون

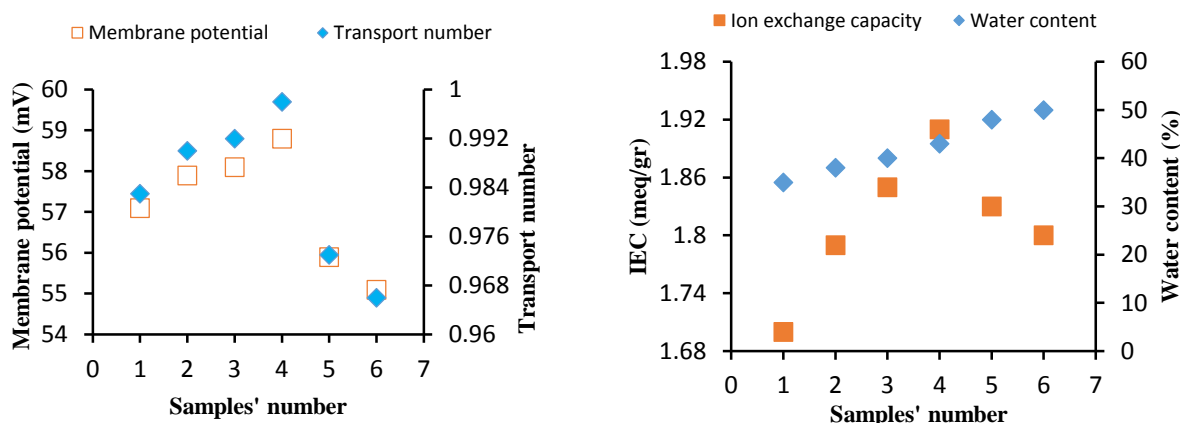
۳-۴-۱- محتوی آب

با توجه به شکل (۷)، محتوی آب غشاهای تهیه شده با افزودن مقادیر مختلفی از ذرات نانولوله کربن عامل‌دار شده در محلول ریخته‌گری افزایش یافته است. در حقیقت عامل‌دار کردن ذرات نانولوله کربن با گروه‌های کربوکسیلیکی و آمینی سبب ایجاد خاصیت آبدوستی در سطح این نانوذرات گردیده است و با توجه به مساحت سطح بالای این نانوذرات، آبدوستی غشاها بهبود یافته است. علت دیگر می‌تواند افزایش ناهمگنی ساختار با توجه به افزایش نانولوله کربن در ماتریس پلیمری باشد، که با ایجاد حفرات و فضاهای خالی بین پلیمر و ذرات، فضای بیشتری برای حضور مولکول‌های آب در ماتریس غشاها فراهم می‌شود و با ایجاد کانال‌های یونی مناسب انتقال یون‌ها تسهیل می‌گردد [۲۹].

۳-۴-۲- ظرفیت تبادل یونی

شکل (۷)، ظرفیت تبادل یونی غشاهای تهیه شده را نشان می‌دهد. با افزایش میزان نانولوله کربن عامل‌دار شده تا ۲٪ وزنی در محلول ریخته‌گری، ظرفیت تبادل یونی بهبود یافته است این بهبود می‌تواند ناشی از برهم‌کنش‌های الکتروشیمیایی یون‌ها با سطح غشاء باشد. در واقع افزایش گروه‌های عاملی نیتروژن‌دار در سطح غشاها، تبادل آنیون‌ها و در نتیجه انتقال یونها بین فاز غشاء و محلول را بهبود می‌دهد و مساحت سطح بالای این ذرات نیز در این سرعت انتقال بی‌تاثیر نیست. البته به دلیل وجود گروه‌های عاملی حاوی نیتروژن و اکسیژن متعدد در سطح ذرات، با افزایش میزان نانولوله کربن، امکان ایجاد پیوند‌های هیدروژنی و در نتیجه تجمع نانولوله‌های کربن در اطراف گروه‌های تبدالی در ساختار غشا و کاهش دسترسی یون‌ها به گروه‌های تبدالی

وجود دارد و چنانکه دیده می شود با افزایش بیشتر ذرات تا ۴٪ وزنی در محلول ریخته گری ، ظرفیت تبادل یونی کاهش یافته است [۳۰،۶].

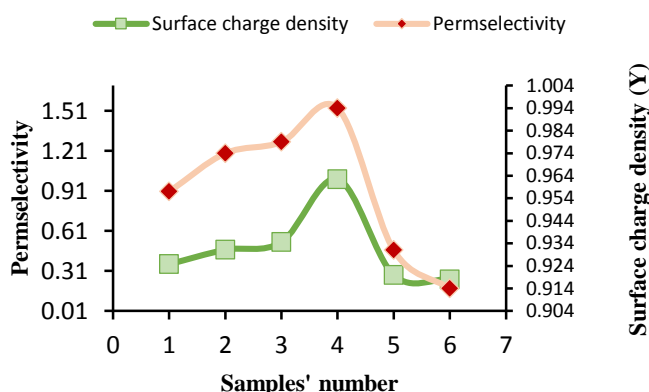


شکل ۷- بررسی محتوی آب و ظرفیت تبادل یونی غشاهای ساخته شده
شکل ۸- اثر غلظت متفاوت نانوذرات بر روی پتانسیل و عدد انتقالی غشاهای ساخته شده

۳-۴-۳- پتانسیل، عدد انتقالی، انتخاب گری و دانسیته بار سطحی

شکل (۸) پتانسیل و عدد انتقالی غشاهای تهیه شده را نمایش می دهد. عدد انتقالی، کسری از جریان کل عبوری توسط عبور ناهم یون ها از غشاء می باشد. مهمترین عوامل موثر بر عدد انتقالی غشاء، ظرفیت تبادل یونی، محتوی آب، مورفولوژی، ضخامت، نوع پلیمر اولیه برای ساخت غشا می باشند. چنانکه دیده می شود با افزایش میزان نانوذرات عامل دار شده تا ۲٪ وزنی پتانسیل و عدد انتقالی بهبود یافته است. که با توجه به تاثیر این نانوذرات در ایجاد خاصیت جذبی و الکتریکی در غشاهای و در نتیجه بهبود دانسیته بار سطحی در غشاهای (شکل ۹) در تسهیل عبور یون ها از کانال های یونی قابل توجه است. با افزایش مقدار نانوذرات تا ۲ تا ۴٪ وزنی به محلول ریخته گری پتانسیل غشا و همچنین عدد انتقالی از آن کاهش یافته است که با توجه به تجمع نانولوله کربن عامل دار شده در اطراف گروه های عاملی و کاهش دانسیته بار سطحی غشاهای، قابل انتظار می باشد [۸].

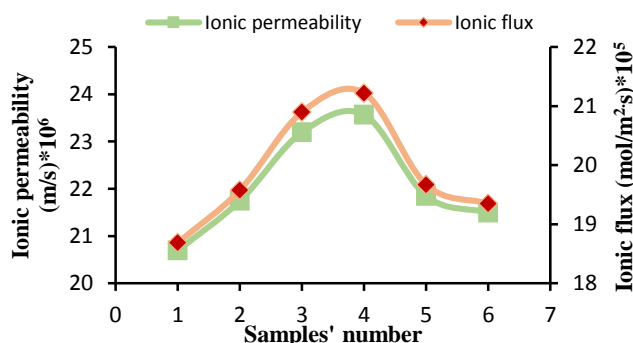
انتخاب گری غشاهای با افزودن ذرات نانولوله کربن تا ۲٪ وزنی افزایش یافته است (شکل ۹). این بهبود می تواند تحت تاثیر مقدار آب مناسب غشاهای و افزایش ظرفیت تبادل یونی آنها توجیه پذیر باشد. در حقیقت با ایجاد کانال های یونی مناسب از نظر مقدار آب و تعداد گروه های عاملی، عبور و مرور یون ها بهتر کنترل می گردد. با افزایش ذرات نانولوله کربن تا ۴٪ وزنی، افزایش ناهمگنی در ساختار غشا و در نتیجه بزرگتر شدن کانال های عبوری، منجر به کاهش تسلط گروه های عاملی بر کانال ها و عبور و مرور همزمان یون های همنام و غیرهمنام و در نتیجه کاهش انتخاب گری غشا می گردد [۷].



شکل ۹- انتخاب گری و دانسیته بار سطحی غشاهای تهیه شده با مقادیر متفاوتی از نانولوله کربن عامل دار شده

۳-۴-۴- نفوذپذیری یونی و شار

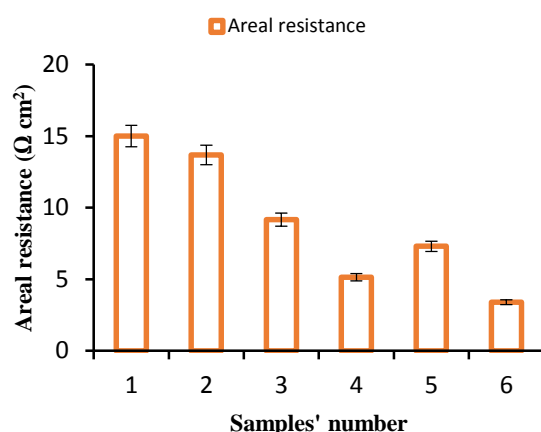
نفوذپذیری یونی و شار یون‌ها، با استفاده از تغییر pH با گذشت زمان در ناحیه کاتدی محاسبه شده است (شکل ۱۰). چنانکه دیده می‌شود با افزایش میزان نانولوله کربن عامل دار شده تا ۲٪ وزنی، شار عبوری و نفوذپذیری یونی به دلیل ایجاد کانال‌های یونی مناسب ناشی از بهبود مقدار آب و بالارفتن ظرفیت تبادل یونی در غشا افزایش یافته است. در این خصوص می‌توان این نکته را نیز اضافه کرد که با توجه به وجود گروه‌های یونی در سطح نانوذرات عامل دار شده، این ذرات در تشدید میدان الکتریکی در اطراف غشاء نیز موثر بوده و از این منظر نیز می‌توانند در تسهیل انتقالات یونی تاثیرگذار باشند. با بالاتر رفتن غلظت نانولوله کربن عامل دار شده تا ۴٪ وزنی به محلول ریخته گری غشاء، شار و نفوذپذیری یونی به صورت جزئی کاهش پیدا می‌کند که این امر می‌تواند در نتیجه کاهش ظرفیت تبادل یونی با توجه به تجمع نانولوله های کربنی و حتی مسدود شدن کانال‌های یونی اتفاق بیفتد [۳۰].



شکل ۱۰- اثر غلظت‌های مختلف نانولوله کربن عامل دار شده بر نفوذپذیری یونی و شار

۳-۴-۵- مقاومت سطحی غشاهای تهیه شده

در بررسی مصرف انرژی در فرایندهای الکتروغشایی، مقاومت الکتریکی یک پارامتر مهم و کلیدی می‌باشد. چنانکه در شکل ۱۱ دیده می‌شود با افزایش ذرات نانولوله کربن، مقاومت سطحی غشاها به طور چشمگیری کاهش پیدا کرده است.



شکل ۱۱- مقاومت الکتریکی سطحی غشاهای تهیه شده با غلظت‌های مختلف از نانولوله کربن عامل دار شده

این بهبود مقاومت می‌تواند ناشی از خواص جذبی بالای نانولوله های کربن عامل دار شده و نیز مساحت بالای این نانوذرات علی‌رغم مقدار کم آنها در ساختار غشا باشد. همچنین تغییر ماهیت این ذرات بصورت ذرات آبدوست که در نتیجه عامل دار شدن آنها صورت گرفته است می‌تواند منجر به افزایش آبدوستی غشاهای تهیه شده و در نتیجه تسهیل عبور و مرور یون‌ها گردد. این تسهیل عبور یونها کاهش مقاومت الکتریکی و نیز مقاومت سطحی غشا را به دنبال خواهد داشت. افزایش بیشتر نانو ذرات نانولوله کربن به دلیل تجمع این ذرات در اطراف گروه عاملی و کاهش سطح فعال غشا، منجر به کاهش عبور و مرور یونها و افزایش مقاومت سطحی غشاء شده است [۳۱].

۳-۴-۶- پایداری شیمیایی

جدول ۲ درصد کاهش وزن غشاهای تهیه با قرار گرفتن در معرض معرف فنتون را نمایش می‌دهد. این جدول نشان می‌دهد با افزایش مقدار نانوذرات، پایداری غشاها به طور محسوسی کاهش می‌یابد. این پدیده می‌تواند ناشی از افزایش مقدار تخلخل و محتوای آب غشاهای تهیه شده و در نتیجه افزایش نفوذ ترکیبات اکسید کننده در ماتریس غشاء باشد. در حقیقت با گذشت زمان حمله رادیکال‌های آزاد H^+ و OH^- به ماتریس پلیمری و به ویژه گروه‌های آبدوست منجر به اثرات تخریبی و کاهش وزن در غشاها می‌شود [۲۵].

جدول ۲- اثر نانولوله کربن عامل دار شده بر پایداری اکسیداسیون غشاهای تهیه شده

Samples' number	Weith loss(%)
۱	۳۸
۲	۳۸/۴
۳	۳۹
۴	۳۹/۴
۵	۴۱
۶	۴۱/۹

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش غشاهای نانوکامپوزیت تبادل آنیونی ناهمگن با استفاده از غلظت‌های متفاوتی از نانولوله کربن عامل‌دار شده تهیه گردید. اثر نانولوله کربن عامل‌دار شده بر خواص فیزیکوشیمیایی و الکتروشیمیایی غشاهای تبادل آنیونی، شامل ظرفیت تبادل یونی، محتوی آب، پتانسیل غشا، نفوذپذیری یونی، شارعبوری، عدد انتقالی، انتخاب‌گری، مقاومت سطحی و پایداری شیمیایی غشاها مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد گروه‌های عاملی نشانده شده بر سطح نانولوله کربن می‌تواند با ایجاد ماهیت آبدوستی و جذب‌کنندگی در سطح غشاها تهیه شده، انتقالات یونی را بهبود بخشد و اغلب خواص فیزیکوشیمیایی و الکتروشیمیایی آنها را بهبود دهد. البته افزایش بیش از ۲ درصد ذرات نانولوله کربن عامل‌دار شده در محلول ریخته‌گری، خواص الکتروشیمیایی غشاها را به طور ناچیزی کاهش می‌دهد که تجمع ذرات نانولوله کربن در اطراف گروه‌های تبادل یون و در نتیجه تاثیر بر کانال‌های عبور یون می‌تواند دلیل این امر باشد. با توجه به نتایج بدست آمده از نظر خواص الکتروشیمیایی، غشا حاوی ۲ درصد از ذرات نانولوله کربن عامل‌دار شده، می‌تواند به عنوان بهترین ساختار معرفی گردد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه اراک صمیمانه تشکر می‌نمایند.

۶- مراجع

- [1] J. Kamcev, R. Sujanani, E. S. Jang, N. Yan, N. Moe, D. R. Paul and B. D. Freeman, *Journal of Membrane Science*, **547** (2018) 123.
- [2] H. J. Lee, M. K. Hong, S. D. Han and S. H. Moon, *Journal of Membrane Science*, **320** (2008) 549.
- [3] G. Hwang, S. Kim, D. In, D. Lee and C. Ryu, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **60** (2018) 360.
- [4] B. Tong, H. Md Masem, Z. Yang, C. Cheng, Y. Wang, Ch. Jiang and T. W. Xu, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **67** (2016) 435.
- [5] J. Ran, L. Wu, Y. He, Z. Yang, Y. Wang, Ch. Jiang, L. Ge, E. Bakangura and T. Xu, *Journal of Membrane Science*, **522** (2017) 267.
- [6] M. Nemati, S. M. Hosseini, E. Bagheripour and S. S. Madaeni, *Korean Journal of Chemical Engineering* **33** (2016) 1037.
- [7] S. M. Hosseini, S. S. Madaeni and A. R. Khodabakhshi, *Journal of Membrane Science*, **362** (2010) 555.
- [8] S. M. Hosseini, S. S. Madaeni and A. R. Heidari, A. R. Khodabakhshi, *Desalination*, **285** (2012) 254.
- [9] V. B. Achari and T. J. R. Reddy, A. K. Sharma, V. V. R. Narasimha Rao, *Ionics*, **13** (2007) 349.
- [10] U. Ali, Kh. J. B. Abd Karim and N. A. Buang, *Polymer Reviews*, **55** (2015) 678.
- [11] Y. C. Chiang, W. H. Lin and Y. C. Chang, *Applied Surface Science*, **257** (2011) 2401.

- [12] V. Mittal, *Wiley-VCH*, (2015) 211.
- [13] B. Enayatpour, M. Rajabi, M. Yari, S. M. Mirkhan, F. Najafi, O. Moradi, A. Kumar Bharti, S. Agarwal and V. Kumar Gupta, *Journal of Molecular Liquids*, **231** (2017) 566.
- [14] A. Maleki, U. Hamesadeghi, H. Daraei, B. Hayati, F. Najafi, G. McKay and R. Rezaee, *Chemical Engineering Journal*, **313** (2017) 826.
- [15] Z. Zhao, Z. Yang, Y. Hu, J. Li and X. Fan, *Applied Surface Science*, **276** (2013) 476.
- [16] A. Yaghoubi and A. Ramazani, *Current Organic Chemistry*, **22** (2018) 1505.
- [17] S. Mikhaylin and L. Bazinet, *Advances in colloid and interface science*, **229** (2016) 38.
- [18] Z. Zhao, Z. Yang, Y. Hu, J. Li and X. Fan, *Applied Surface Science*, **276** (2013) 476.
- [19] I. Pelech, R. Pelech, A. Kaczmarek, A. drzejewskaa and D. Moszynskia, *International Journal of Materials Research*, **107** (2016) 36.
- [20] M. S. Khan, R. A. Qazi and M. S. Wahid, *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, **2**(2008) 041.
- [21] A. M. Stephan, Y. Saito, N. Muniand, N.G. Renganathan, S. Kalyanasundaram and R. N. Elizabeth, *Solid State Ionics*, **148**(2002) 467.
- [22] T. Sata, *Royal Society of Chemistry*, (2004) 324.
- [23] S. M. Hosseini, S. S. Madaeni and A.R. Heidari, *Desalination*, **284** (2012) 193.
- [24] M. I. Khan, C. Zheng, A. N. Mondal, M. M. Hossain, B. Wu, K. Emmanuel, L. Wu and T. Xu, *Desalination*, **402** (2017) 11.
- [25] S. M. Hosseini, S. S. Madaeni and A. R. Khodabakhshi, *Journal of Membrane Science*, **351** (2010) 178.
- [26] Q. H. Zeng, Q. L. Liu, I. Broadwell, A. M. Zhu, Y. Xiong and X. P. Tu, *Journal of Membrane Science*, **349** (2010) 239.
- [27] T. Ramanathan, F. T. Fisher, R. S. Ruoff and L. C. Brinson, *Chemistry of Materials*, **17** (2005) 1292.
- [28] Z. Huang, L. Xi, Q. Subhani, W. Yan, W. Guo and Y. Zhu, *Carbon N. Y.*, **62** (2013) 131.
- [29] S. M. Hosseini, S. S. Madaeni and A. R. Khodabakhshi, *Separation Science and Technology*, **47** (2012) 455.
- [30] A. R. Khodabakhshi, S. S. Madaeni and S. M. Hosseini, *Polymer International*, **60** (2010) 466.
- [31] A. R. Khodabakhshi, S. S. Madaeni and S. M. Hosseini, *Journal of Applied Polymer Science*, **120** (2010) 648.