



Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

Fabrication of highly permselective mixed matrix graphene oxide/sodium tripolyphosphate-based cation exchange membranes for monovalent and divalent ion desalination

Leila Ghadiri, Leila Naji*

Analytical Chemistry Group, Chemistry Department, AmirKabir University of Technology (Polytechnic), Tehran, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 11/Jun/2024

Revised: 01/Sep/2024

Accepted: 10/Oct/2024

Keywords:

Cation-exchange membranes, functionalized graphene oxide, sodium tripolyphosphate, membrane desalination.

ABSTRACT

In this study, graphene oxide (GO) was functionalized by sodium triphosphate (NaTPP) through a physical grafting method and used as a nanofiller to fabricate cation exchange membranes based on polyvinylidene fluoride (PVDF). The influences of the loading percentage of NaTPP in functionalized GO (GON) samples on the hydrophilicity, surface and cross-sectional morphology, permselectivity, and ion transport number of the sodium ion on the fabricated CEMs were explored using different techniques. Adding NaTPP to GO resulted in a more even surface structure, enhanced surface wettability, and decrement of membrane area resistance for the GON-based CEMs compared to GO-containing membranes. The MGON (0.5) membrane showed a high water uptake of $46.2 \pm 2.3\%$ and an ion exchange capacity of $3.8 \pm 0.1 \text{ meq g}^{-1}$, which facilitated the easier transport of monovalent and divalent ions within the membrane. The results showed that the MGON (0.5) membranes possessed higher permselectivity for monovalent and divalent ions including Na^+ (98.3%), K^+ (96.4%), Ca^{2+} (80.2%), and Mg^{2+} (76.3%). Additionally, the membrane area resistance of this optimized membrane was $1.3 \pm 0.2 \Omega \text{ cm}^2$, which was about 87.48% lower than the membrane containing unmodified GO.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.34352.2277>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate professor of Analytical Chemistry. E-mail address: leilanaji@aut.ac.ir

How to cite this article: Ghadiri, L., & Naji, L. (2024). Fabrication of highly permselective mixed matrix graphene oxide/sodium tripolyphosphate-based cation exchange membranes for monovalent and divalent ion desalination. Applied Chemistry Today, 19(72), 319-338. (in Persian)

ساخت غشاهای مبادله کننده ی کاتیون ماتریس مخلوط بر پایه ی گرافن اکسید / سدیم تری پلی فسفات با نفوذ گزینشی بالا برای نمک زدایی یون های یک ظرفیتی و دو ظرفیتی

لیلا قدیری، لیلا ناجی*

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

چکیده	اطلاعات مقاله
در این تحقیق گرافن اکسید (GO) تو سطر سدیم تری پلی فسفات (NaTPP) از طریق پیوند فیزیکی عاملدار شد و به عنوان یک نانوپرکننده برای ساخت غشاهای مبادله کننده ی کاتیون مبتنی بر پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) مورد استفاده قرار گرفت.	دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۳/۲۲ بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۰۶/۱۱ پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۰۷/۱۹
تأثیرات میزان بارگذاری NaTPP در ساختار GO در نمونه های GON بر آبدوستی، مورفولوژی سطح و مقطع، نفوذگزینشی و عدد انتقال یون سدیم در غشاهای مبادله کننده ی کاتیون ساخته شده با استفاده از تکنیک های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. افزودن NaTPP به GO منجر به ساختار سطحی یکنواخت تر، افزایش آبدوستی و ترشوندگی سطح، و کاهش مقاومت سطحی غشاهای مبادله کننده کاتیون بر پایه ی GON در مقایسه با غشاهای حاوی GO شد. غشای (۰/۵) MGON جذب آب بالای $1/3 \pm 46/2$ در صد و ظرفیت تبادل یونی $1/1 \pm 2/8$ را نشان داد که منجر به انتشار آسان تر یون های یک ظرفیتی و دو ظرفیتی در داخل غشا شد. نتایج نشان داد غشای (۰/۵) MGON بالاترین نفوذگزینشی را برای یون های یک ظرفیتی و دو ظرفیتی شامل Na^+ (۹۸/۳٪): K^+ (۸۰/۲٪): Ca^{2+} (۷۶/۳٪): Mg^{2+} نشان داد. همچنین مقاومت سطح این غشای مطلوب $1/3 \pm 32 \Omega cm^2$ بود که حدود ۸۷/۴۸ درصد کمتر از غشای حاوی GO بود.	کلمات کلیدی: غشاهای مبادله کننده ی کاتیون، گرافن اکسید عاملدار شده، سدیم تری پلی فسفات، نمک زدایی غشایی.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.34352.2277>This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license(<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

امروزه فرآیندهای غشایی، کاربردهای فراوانی را در صنایع جداسازی به خود اختصاص داده اند. از مهمترین عوامل بهره برداری و استفاده از فناوری غشایی می توان به قابلیت این تکنولوژی در جداسازی انتخابی مواد، سادگی و سرعت فرآیند بالا و مصرف پایین انرژی در مقایسه با سایر روش ها اشاره نمود [۱]. در سال های اخیر غشاهای مبادله کننده ی کاتیون، به طور گسترده ای

در فرآیندهایی چون الکترودیالیز جهت جداسازی و تغلیظ نمک‌های یک ظرفیتی و چند ظرفیتی، تصفیه آب و پساب [۲]، بازیابی فلزات گرانبها از فاضلاب‌های صنعتی، تولید محصولات شیمیایی و بیوشیمیایی به کار گرفته شده‌اند [۳]. چگونگی عملکرد یک غشا، توسط خواص فیزیکوشیمیایی آن مشخص می‌شود. تا کنون تلاش‌های گسترده‌ای در رابطه با ساخت، بهبود و اصلاح خواص غشاهای مبادله کننده‌ی یون صورت پذیرفته است [۴]. از جمله این فعالیت‌ها می‌توان به استفاده از گروه‌های عاملی مختلف، انتخاب پلیمرهای گوناگون، استفاده از مواد افزودنی/پرکننده مانند نانو ذرات اشاره کرد [۵]. در میان مواد افزودنی، گرافن اکسید (GO) به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود مانند استحکام مکانیکی و حرارتی بالا، وجود گروه‌های عاملی آبدوست، و پخش‌پذیری مناسب در حلال‌های آبی و آلی، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. GO دارای کاربردهای بسیار متنوعی در صنایع گوناگون مانند پزشکی و داروسازی، کاتالیست، حسگرها، غشاهای جداسازی، انرژی‌های نوین و سلول‌های خورشیدی و باتری‌ها [۶]، کامپوزیت‌های پلیمری سبک و مستحکم و ... است [۵]. استفاده از گروه‌های عاملی در ساختار GO سبب پایداری ورقه‌های GO، افزایش عملکرد و افزایش استحکام در حضور آب و سایر حلال‌ها می‌گردد [۷،۸]. حضور GO در غشاهای پلیمری به دلیل داشتن گروه‌های عاملی و ایجاد پایانه‌های یونی، سبب تشکیل غشاهای مبادله کننده‌ی کاتیون می‌شود و در نتیجه سبب افزایش و ارتقا عملکرد و بازده جداسازی غشاها خواهد شد [۹]. از جمله چالش‌های اصلی غشاهای مبادله کننده‌ی یون مورد استفاده در فرآیندهای جداسازی، پایین بودن هدایت یونی و نفوذگزیشتی، بالا بودن میزان مقاومت الکتریکی و در نتیجه مصرف انرژی الکتریکی بالا می‌باشد [۱۰]. یکی از موثرین روش‌ها جهت حل مشکل پایین بودن نفوذگزیشتی غشاهای مبادله کننده‌ی کاتیون، به کاربردن GO عاملدار شده در ساختار غشا جهت افزایش آبدوستی و افزایش نفوذگزیشتی یون‌ها می‌باشد. در این پژوهش عاملدار شدن GO، با استفاده از گروه‌های نمک سدیم تری پلی فسفات انجام شد. نمک سدیم تری پلی فسفات ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) (NaTPP) به عنوان یک نمک معدنی پلی آنیون، و یک فسفات متراکم معدنی است که در آن سه گروه فسفات به صورت خطی توسط پل‌های اکسیژن به هم متصل می‌شوند و در هر مول پنج گروه یونی ایجاد می‌کنند [۱۱]. تاکنون از NaTPP (به طور جداگانه یا مخلوط با نانوصفحات GO) در زمینه‌های مختلف از جمله حذف رنگ‌های کاتیونی متیل بلو، متیل ویولت و فوشین بازی [۱۱]، جداسازی رنگ [۱۲]، پوشش ضد خوردگی [۱۳]، سیستم تحویل دارو [۱۴]، به عنوان کراس لینکر در غشای NF [۱۵]، و به عنوان جاذب در غشا [۱۶]، صنایع شیمیایی [۱۷]، و صنایع غذایی [۱۸] استفاده شده است. تا کنون هیچ گزارشی مبنی بر استفاده از NaTPP در غشاهای مبادله کننده‌ی کاتیون برای فرآیند الکترودیالیز مشاهده نشده است. در این پژوهش برای نخستین بار از ماده‌ی NaTPP در ساختار GO به عنوان گروه‌های مبادله کننده‌ی کاتیون در پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) استفاده شد. بررسی میزان بارگذاری گروه‌های مبادله کننده‌ی کاتیون در ساختار غشای پلیمری PVDF، مکانیزم اتصال گروه‌های عاملی آبدوست و مبادله کننده‌ی کاتیون،

و تاثیر اصلاحات انجام شده بر ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی، الکترو شیمیایی و عملکرد جدا سازی در غشا جهت نمک زدایی و حذف یون‌های یک ظرفیتی و دو ظرفیتی ($\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+$) مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. نام، فرمول و شرکت سازنده‌ی مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش.

نام ماده	فرمول شیمیایی	درصد خلوص/وزن مولکولی*	شرکت تولید کننده
پودر گرافیت	C گرافیتی	٪۹۹/۹	شرکت مرک آلمان (مرک)
سولفوریک اسید	H_2SO_4	٪۹۸	شرکت سیگما-آلدریج
سدیم نیترات	NaNO_3	٪۹۹	مرک
پتاسیم پرمنگنات	KMnO_4	٪۱۰۰	مرک
هیدروژن پراکسید	H_2O_2	٪۳۰	مرک
هیدروکلریدریک اسید	HCl	٪۳۷	مرک
پودر پلیمر PVDF	$-(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n-$	* $400000 \text{ g mol}^{-1}$	ارکما (فرانسه)
حلال DMAc	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	٪۹۹	مرک
سدیم تری پلی فسفات	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	٪۱۰۰	مرک

۲-۲- روش سنتز GO و GON

برای سنتز نمونه‌های GO از روش اصلاح‌شده هامرز استفاده شده است [۱۹]. بدین منظور ابتدا مخلوط ۲/۰۰ گرم پودر گرافیت به همراه ۱/۰۰ گرم پودر NaNO_3 و ۴۵/۷ میلی‌لیتر H_2SO_4 غلیظ (۹۸ درصد) در یک بشر ۶۰۰ میلی‌لیتری درون حمام آب یخ به مدت دو ساعت با سرعت هم زده شد. سپس به مخلوط واکنش در حال هم خوردن بر روی همزن مغناطیسی در دمای صفر درجه‌ی سانتی‌گراد مقدار ۶/۰۰ گرم KMnO_4 طی مدت‌زمان ۱ ساعت به آرامی افزوده شد. پس از اتمام افزودن KMnO_4 ، مخلوط واکنش به مدت ۱ ساعت در همان شرایط قبلی (دمای صفر درجه‌ی سانتی‌گراد) هم زده شد. سپس با افزایش دما به ۳۵ درجه‌ی سانتی‌گراد، هم زدن به مدت ۱۲ ساعت در حمام روغن ادامه یافت. با افزایش ۴۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر، دمای واکنش به ۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد افزایش یافت و بعد از ۱۵ دقیقه، با افزایش ۶۸/۶۴ میلی‌لیتر H_2O_2 واکنش خاتمه یافت و باعث حذف باقی مانده‌ی یون‌های KMnO_4 واکنش نداده نیز گردید. مخلوط حاصل شده ابتدا به جهت حذف آلودگی‌ها، با HCl ۵ درصد و سپس برای رسیدن به pH خنثی، با آب مقطر توسط سانتریفیوژ با دور 8000 rpm شست و شو گردید. در نهایت نمونه‌ی به دست آمده در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت درون آون خشک گردید. عامل‌دار کردن GO با گروه‌های فسفره به کمک نمک سدیم تری پلی فسفات طی ایجاد پیوند فیزیکی (هیدروژنی) و قرارگیری

گروه‌های فسفره در ساختار GO انجام گرفت [۱۱]. بدین منظور، هم زمان جهت تهیه ی غشاهای مبادله کننده ی کاتیون، نمک سدیم تری پلی فسفات با مقادیر ۱:۴، ۱:۲ و ۱:۱ نسبت به GO (درون ظرف محلول غشا) افزوده می‌گردد. نمونه‌های نهایی مطابق جدول ۲ با نام‌های GON (۱)، GON (۰/۵)، GON (۰/۲۵) و GON مشخص شدند.

جدول ۲. نسبت مقادیر GO و نمک سدیم تری پلی فسفات در تهیه نمونه‌های پودری (۱، ۰/۵، ۰/۲۵) GON

نام نمونه پودری	نسبت GO	نسبت نمک سدیم تری پلی فسفات
GON (۰/۲۵)	۴	۱
GON (۰/۵)	۲	۱
GON (۱)	۱	۱

۲-۳- روش ساخت غشاهای مبادله کننده ی کاتیون

جهت تهیه ی غشاهای مبادله کننده ی کاتیون بر پایه ی پلیمر PVDF با GO فسفر دار شده با نمک سدیم تری پلی فسفات ابتدا محلول ۳٪ پلیمر PVDF درون نصف حلال دی متیل استامید (۲/۴ میلی‌لیتر) در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس GO به مقدار ۶۰ درصد وزنی پودر پلیمر با نمک سدیم تری پلی فسفات با سه نسبت ۱:۴، ۱:۲ و ۱:۱ (نسبت به GO)، جداگانه درون نصف حلال دی متیل استامید (۲/۴ میلی‌لیتر) جهت عاملدار کردن GO پراکنده شد. در نهایت مخلوط حاوی محلول پلیمر و GO عاملدار شده به مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی هم زده شدند. سپس محلول‌های تهیه شده درون قالب پلی تترا فلئورواتیلین^۱ (PTFE) در آون به مدت ۲۱ ساعت با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد جهت تهیه ی غشاهای مبادله کننده ی کاتیون قرار داده شدند. در نهایت غشاهای مبادله کننده ی کاتیون به صورت (۱، ۰/۵، ۰/۲۵) MGON و MGO نامگذاری شدند (جدول ۳).

جدول ۳. معرفی نمونه‌های غشایی تهیه شده با نسبت مشخص GO و نمک سدیم تری پلی فسفات.

نام نمونه غشایی	نسبت نمک سدیم تری پلی فسفات به GO	درصد محلول پلیمری (/)
MGO	۰	۳
MGON(۰/۲۵)	۰/۲۵	۳
MGON(۰/۵)	۰/۵	۳
MGON(۱)	۱	۳

۲-۴- مشخصه یابی مواد پودری سنتز شده

به منظور بررسی و تعیین نوع گروه‌های عاملی نمونه‌های سنتز شده، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۲ (FTIR) با استفاده از دستگاه Alpha Bruker در محدوده ی اعداد موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ انجام پذیرفت. سنتز موفقیت آمیز GO/GO

^۱ Polytetrafluoroethylene

^۲ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

عاملدار شده با استفاده از محل و شدت پیک‌های ظاهر شده در طیف FTIR مورد بررسی و آنالیز قرار گرفت. آنالیز پراش پرتو ایکس^۱ (XRD) با استفاده از دستگاه Equinox 3000 با طول موج ۱/۵۴ انگستروم به جهت بررسی پیک مشخصه GO / GO عاملدار شده انجام شد. به جهت بررسی فاصله بین صفحات^۲ GO / GO عاملدار شده از معادله براگ^۳ (معادله ۱) استفاده شد [۲۰]. در این معادله، λ طول موج اشعه ایکس، Θ زاویه پراش و d فاصله بین دو سطح پراش است. فاصله بین صفحات GO / GO عاملدار را با استفاده از پارامتر d می‌توان محاسبه کرد.

$$\lambda = 2d\sin\Theta \quad \text{معادله ۱.}$$

پتانسیل زتا جهت تعیین مشخصات بار سطحی نمونه‌های GO / GO عاملدار شده با استفاده از دستگاه Wallis در pH 7 اندازه‌گیری شد. با استفاده از روش طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۴ (EDS) می‌توان به آنالیز کمی و درصد عناصر بکار رفته در ترکیبات شیمیایی مواد سنتز شده دست یافت. با استفاده از دستگاه Tescan -MIRA ترکیب درصد عناصر بکار رفته در نمونه‌های GO/GO عاملدار شده (کربن، اکسیژن، فسفر) اندازه‌گیری شد.

۲-۵- مشخصه‌یابی فیزیکی و شیمیایی غشاهای مبادله‌کننده کاتیون

میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵ (SEM) برای بررسی مورفولوژی سطحی غشاهای مبادله‌کننده کاتیون به کار گرفته شد. برای تصویربرداری از سطح و برش عرضی غشاها از دستگاه SERON technology, AIS2100 استفاده شد. نمونه‌ها جهت انجام SEM با روکش طلا پوشش داده شدند. جهت برش عرضی، نمونه‌های غشایی درون نیتروژن مایع شکسته شدند. میزان آب دوستی و ویژگی‌های ترشوندگی سطح غشاها شامل زاویه تماس، جذب آب مشخص شد. محتوای آب جذب شده توسط غشاهای مبادله‌کننده کاتیون، با استفاده از تفاوت وزنی بین غشای خیس (W_{wet}) و غشای خشک (W_{dry}) محاسبه می‌گردد [۲۱]. جهت خشک کردن نمونه‌های مرطوب، غشاها در آون حرارت داده می‌شوند تا نمونه‌ها به وزن ثابتی برسند. معادله ۲ جهت محاسبه محتوای آب غشاها مورد استفاده قرار گرفت:

$$\text{Water uptake\%} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \quad \text{معادله ۲.}$$

میلی اکی والان گرم گروه‌های مبادله‌کننده یون (در این مطالعه، کاتیون) در یک گرم از غشای خشک، ظرفیت مبادله‌ی یون^۶ (IEC) تعریف می‌گردد [۲۲]. اندازه‌گیری IEC به شیوه تیترا سیون انجام گرفت. به منظور اندازه‌گیری ظرفیت مبادله‌ی یون غشاهای حاوی گروه‌های مبادله‌کننده کاتیون، ابتدا غشاها با وزن مشخص در محلول ۱ مولار هیدروکلرید اسید قرار

¹ X Ray Diffraction

² d-spacing

³ Brag's Equation

⁴ Energy dispersive X-ray spectroscopy

⁵ Scanning Electron Microscopy

⁶ Ion-exchange capacity

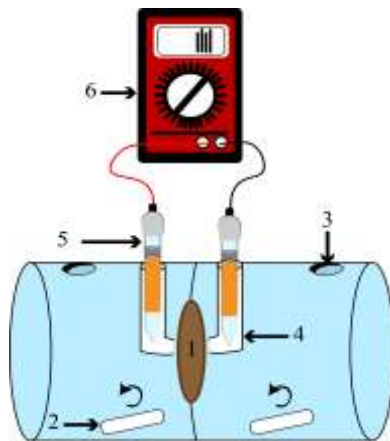
داده شدند (غشاهای در این مرحله پروتونه شدند)، سپس غشاهای با آب مقطر شست و شو شدند و در ادامه، غشاهای به مدت ۲۴ ساعت در محلول ۱ مولار سدیم کلرید قرار گرفتند. در این مرحله H^+ با Na^+ تعویض شد و H^+ وارد محلول شد. در نهایت غشاهای درون محلول ۱ مولار سدیم کلرید، با محلول ۰/۰۱ مولار سود در حضور معرف فنل فتالین (۰/۱٪) تیتر شدند. ظرفیت مبادله ی یون از طریق معادله ۳ قابل محاسبه است [۲۳]. V_{NaOH} حجم سود مصرف شده، C_{NaOH} غلظت سود مورد استفاده جهت تیتراسیون، و m_{dry} وزن غشای خشک می باشد.

$$IEC \left(\frac{meq}{g} \right) = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH}}{m_{dry}} \quad \text{معادله ۳}$$

۲-۶- مشخصه یابی الکتروشیمیایی غشاهای مبادله کننده ی کاتیون

عملکرد الکتروشیمیایی غشاهای مبادله کننده ی کاتیون با بررسی پارامترهای مقاومت سطحی غشا، پتانسیل غشا، عدد انتقال کاتیون های عبور یافته از بدنه غشا و نفوذگزی نشی غشا نسبت به کاتیون انجام شد [۲۴]. از روش طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای بررسی میزان مقاومت سطحی غشاهای استفاده شد. قبل از اندازه گیری EIS، غشاهای در محلول ۰/۱ مولار سدیم کلرید به مدت ۲ روز غوطه ور شدند. اندازه گیری مقاومت های سطحی غشاهای مبادله کننده ی کاتیون، در دمای اتاق با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانوستات، Zive SPI (WonATech)، انجام شد. تجهیز مورد استفاده جهت اندازه گیری مقاومت سطحی غشاهای مبادله کننده ی کاتیون، شامل یک سلول دو الکترودی حاوی یک جفت الکترودهای صفحه ای پلاتین با ابعاد ۰/۵×۰/۵ سانتی متر مربع، که در یک چارچوب پلکسی گلاس تعبیه شده است، بود. جهت اندازه گیری مقاومت، غشاهای در ابعاد ۰/۵×۰/۵ سانتی متر مربع بریده شدند و در تجهیز مورد نظر برای تست مقاومت غشا قرار گرفتند. اندازه گیری EIS با استفاده از جریان متناوب ۵ میلی ولت در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰۰ مگاهرتز در دمای اتاق انجام شد. داده های به دست آمده با استفاده از نرم افزار ZMAN 2.3.2 مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. حاصل ضرب میزان عدد مقاومت غشا در سطح موثر غشا (۰/۵×۰/۵ سانتی متر مربع) مقاومت سطحی را حاصل نمود. اندازه گیری ویژگی های الکتروشیمیایی غشاهای مبادله کننده ی کاتیون تهیه شده توسط دستگاه نمایش داده در شکل ۱ انجام شد. همانطور که در این شکل دیده می شود، دستگاه از دو محفظه (حجم هر محفظه ۲۵۰ سی سی) از جنس پلی اتیلن ساخته شده است. دو محفظه توسط غشای مبادله کننده ی کاتیون به مساحت ۴/۹ سانتی متر مربع که بین دو حلقه لاستیکی محکم شده اند، جدا شده است. قسمت بالای هر استوانه شامل دو منفذ می باشد که برای پر کردن محفظه و قرار دادن الکترودهای مرجع استفاده می شود. به منظور حداقل سازی تاثیرات لایه مرزی در طول آزمایش و برای جلوگیری از پلاریزاسیون غلظتی در نزدیکی سطح غشا، محلول هر دو قسمت به وسیله همزن مغناطیسی به خوبی هم زده می شود. همچنین محفظه ها به شکل استوانه و بدون گوشه جهت جلوگیری از پلاریزاسیون غلظت ساخته شدند. پتانسیل غشا با استفاده از الکترودهای مرجع Ag/AgCl که به ولت متر متصل بودند و درون

دو لوله شیشه‌ای^۱، و بر روی دستگاه مورد استفاده قرار گرفتند، اندازه گیری شد. محلول در هر دو محفظه در طول آزمایش به شدت هم زده شد تا از قطبش غلظت در مجاورت غشا، که به دلیل پلاریزاسیون غلظت رخ می دهد، جلوگیری شود. غشاهای مبادله کننده‌ی کاتیون قبل از هر اندازه‌گیری در محلول ۰/۱ مولار سدیم کلرید به مدت حداقل ۴۸ ساعت قرار داده می‌شدند. پس از قرار گرفتن غشا در دستگاه مورد نظر محفظه‌ها با محلول‌های ۰/۱ مولار و ۰/۰۰۵۵ مولار سدیم کلرید پر شد و روی یک همزن مغناطیسی قرار گرفت. پتانسیل غشاها در حالت پایدار اندازه‌گیری شد و برای محاسبه عدد انتقال با استفاده از معادله‌ی نرنست و نفوذگزینشی استفاده شد [۲۵].



شکل ۱. شماتیک دستگاه مورد استفاده جهت اندازه‌گیری پارامترهای الکتروشیمیایی غشا: (۱) غشای مبادله کننده‌ی کاتیون، (۲) مغنت، (۳) منفذ، (۴) لوله شیشه‌ای luggin capillary، (۵) الکتروود مرجع Ag/AgCl، (۶) ولت متر.

عدد انتقال کاتیون‌ها (یون سدیم) از بدنه‌ی غشاهای مبادله کننده‌ی کاتیون به کمک معادله‌ی ۴ محاسبه شد [۲۶].

$$E = (2t^+ - 1) \frac{RT}{fn} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad \text{معادله ۴.}$$

در این رابطه پارامترهای E (mV)، t^+ ، T (K)، R ($J \text{ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)، F ($C \text{ mol}^{-1}$)، n ، a_1 ، a_2 به ترتیب، پتانسیل غشا، عدد انتقال یون‌های با بار مخالف در بدنه‌ی غشا، دما، ثابت گازها، ثابت فارادی، ظرفیت یون (گونه آنیونی و یا کاتیونی که از غشا عبور کرده است)، ضریب فعالیت کاتیون در دو سمت غشا می‌باشد. نفوذ گزینشی غشا بیانگر اختلاف گزینش پذیری یون‌های مخالف و هم‌یون‌ها با یون‌های بدنه غشا است و بر اساس مهاجرت یون‌های مخالف از داخل غشاهای مبادله کننده‌ی کاتیون بیان می‌شود.

$$P_s = \frac{t^+ - t_0}{1 - t_0} \quad \text{معادله ۵.}$$

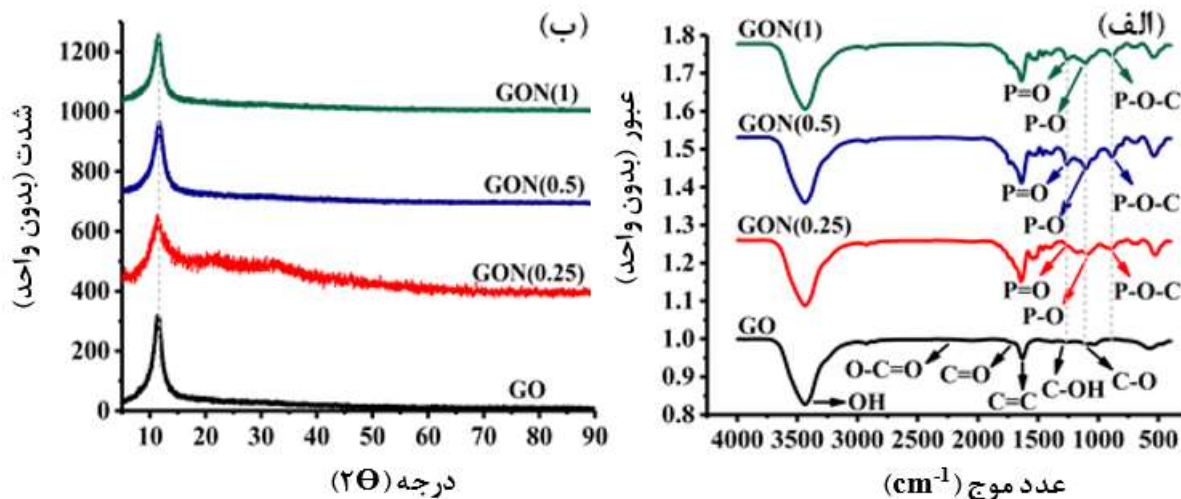
بر اساس معادله‌ی ۵، (P_s) نفوذ گزینشی غشا، t_0 عدد انتقالی یون‌های با بار مخالف در محلول می باشد [۲۶].

¹ luggin capillary

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱ نتایج مشخصه‌یابی مواد پودری سنتز شده

طیف FTIR مربوط به GO و GON (۰/۲۵، ۰/۵، ۱) در شکل ۲ قسمت (الف)، نشان داده شده است. در ساختار GO باند C=C مربوط به ارتعاشات نواحی گرافیتی در 1632 cm^{-1} ظاهر شد و گروه‌های عاملی اکسیژن دار متصل به نانوصفات GO به عنوان باند کششی C-O-C در 1092 cm^{-1} ، C-OH در 1391 cm^{-1} ، C=O مربوط به گروه‌های کربونیل و کربوکسیل در 1726 cm^{-1} و باند کششی O-H در 3436 cm^{-1} ظاهر شدند [۲۷]. اصلاح GO با NaTPP منجر به افزایش قابل توجهی در شدت باندهای ذکر شده در طیف FT-IR مربوط به GON (۰/۲۵، ۰/۵، ۱) شد که نشان دهنده محتوای اکسیژن بالاتر این نمونه‌ها است. برای نمونه‌های GON (۰/۲۵، ۰/۵، ۱)، دو نوار جذبی جدید در 1064 cm^{-1} و 1242 cm^{-1} مشاهده شد که به ترتیب با ارتعاش کششی گروه‌های عاملی P=O و P-O مطابقت داشت [۱۳].



شکل ۲. (الف) طیف FT-IR و (ب) الگوی XRD، نمونه‌های (پودری) GO و GON (۰/۲۵، ۰/۵، ۱).

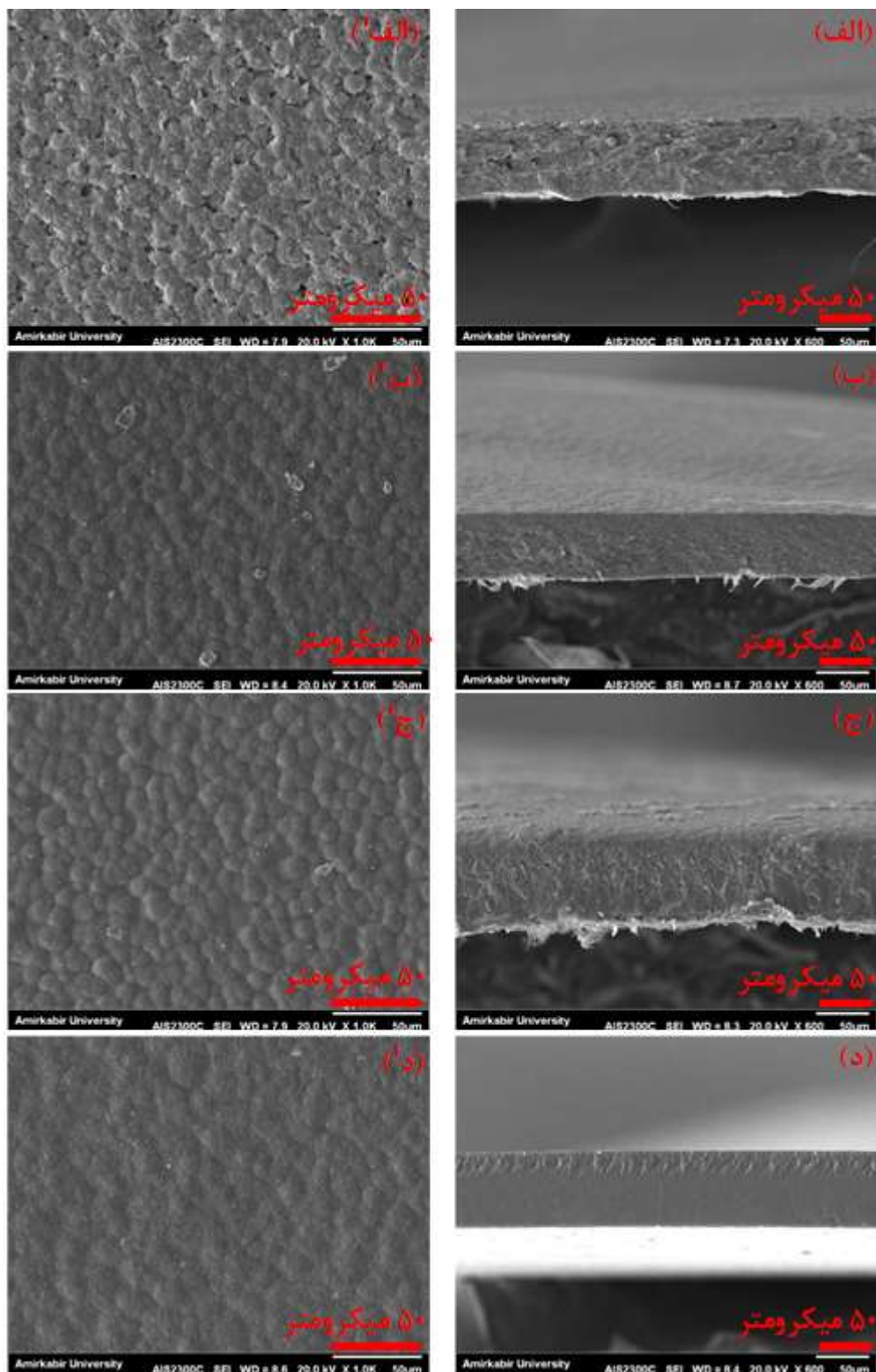
الگوهای XRD نمونه‌های GO و GON (۰/۲۵، ۰/۵، ۱) در شکل ۲ قسمت (ب) نشان داده شده است. پیک پراش نمونه‌ی GO در ناحیه‌ی $11/35^\circ$ درجه ظاهر شد، در حالی که این پیک با افزایش محتوای NaTPP در نمونه‌های GON افزایش یافت، و به ترتیب به $11/41^\circ$ ، $11/54^\circ$ و $11/57^\circ$ برای نمونه‌های GON (۰/۲۵)، GON (۰/۵) و GON (۱) رسید. بر این اساس، فاصله‌ی بین لایه‌ی d نمونه‌های GON (۰/۲۵، ۰/۵، ۱) کمتر از نمونه‌ی GO (777 nm) بود و کمترین مقدار d برای نمونه‌ی GON (۱) با مقدار 776 nm به دست آمد (جدول ۴). کاهش جزئی مشاهده شده در فاصله‌ی d در نمونه‌های (۰/۵، ۱)، GON (۰/۲۵) به حذف جزئی گروه‌های عاملی اکسیژن دار از طریق فرآیند فسفردارشدن و تشکیل گروه‌های P_3O_{10} در لبه‌های GON نسبت داده شد [۲۸]. همانطور که در جدول ۴ مشخص شده است، پتانسیل زتا برای نمونه‌های (۰/۲۵) GON، GON (۰/۵) و GON (۱) به ترتیب حدود $-40/1$ ، $-46/5$ و $-48/07$ میلی ولت بود، در حالی که پتانسیل زتا برای

نمونه‌ی GO مقدار ۲۸/۶۳- میلی ولت بود. بار سطحی منفی بالاتر برای نمونه‌های GON به تعداد بیشتر گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار از جمله -OH، -COOH، $-P_3O_{10}$ نسبت داده شد. بار منفی بیشتر، منجر به افزایش نیروهای دافعه نانو صفحات GON می‌شود، تعداد لایه‌های روی هم انباشته شده را کاهش می‌دهد و پراکندگی آن‌ها را در حلال قطبی تسهیل می‌کند.

جدول ۴. نتایج حاصل از الگوی XRD، مقادیر پتانسیل زتا و آنالیز عنصری نمونه‌های (پودر) GO و GON (۱، ۰/۵، ۰/۲۵).

نام نمونه پودری	فاصله صفحات (nm)	بار سطحی (mV)	آنالیز عنصری (%)		
			کربن	اکسیژن	فسفر
GO	۰/۷۷۷	-۲۸/۶۳	۵۳/۹	۴۶/۱	-
GON (0.25)	۰/۷۷۴	-۴۰/۱	۳۵/۳	۵۴/۸	۹/۹
GON (0.5)	۰/۷۶۶	-۴۶/۵	۲۲/۳	۵۸/۰	۱۹/۷
GON (1)	۰/۷۶۴	-۴۸/۰۷	۲۱/۳	۵۸/۷	۲۰/۰

نتایج آنالیز عنصری مربوط به نمونه‌ی GO در جدول ۴ نشان می‌دهد که نمونه GO سنتز شده حاوی ۵۳/۹٪ کربن و ۴۶/۱٪ اکسیژن است. GON (۱، ۰/۵، ۰/۲۵)، فسفردار شدن موفق نانو صفحات GO و افزایش محتوای فسفر نمونه‌ها از ۹/۹٪ برای GON (۰/۲۵) به ۱۹/۷٪ برای GON (۰/۵) و ۲۰٪ برای نمونه‌ی GON (۱) را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد با افزایش نسبت NaTPP: GO، درصد وزنی کربن کاهش و نسبت اکسیژن به کربن افزایش داشت. با این حال، دو برابر شدن مقدار NaTPP نسبت به GO در GON (۰/۵) در مقایسه با GON (۱) احتمالاً به دلیل ایجاد ممانعت فضایی، منجر به تغییرات قابل توجهی در محتوای اکسیژن و فسفر در GON (۱) نمی‌شود [۲۹].



شکل ۳. تصاویر SEM مربوط به مقطع عرضی و سطح (۱) غشاهای (الف) MGO، (ب) MGON(۰/۲۵)، (ج) MGON(۰/۵)، (د) MGON(۱).

۲-۳ نتایج مشخصه‌یابی فیزیکی و شیمیایی غشاهای مبادله‌کننده‌ی کاتیون

تصاویر SEM از سطح و مقطع عرضی غشاهای MGO و MGON (۰/۲۵، ۰/۵، ۱) با استفاده از SEM مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳). به طور کلی غشاهای MGON (۰/۲۵، ۰/۵، ۱) مورفولوژی سطح صافتر و یکنواخت‌تری نسبت به MGO دارند، همانطور که در شکل ۳ قسمت (الف-د) نشان داده شده است. روند مشابهی نیز در تصاویر SEM مقطع عرضی غشاها مشاهده شد. همانطور که در جدول ۵ نشان داده شده است، غشاهای MGON (۰/۲۵، ۰/۵، ۱) به طور کلی زاویه تماس آب کمتری در مقایسه با غشاهای PVDF (۱۱۸/۲°) و MGO (۸۶/۳°) نشان دادند، که نشان دهنده تأثیر مثبت NaTPP بر روی آب دوستی غشاها بود. با افزایش نسبت NaTPP: GO از MGON (۰/۲۵) به MGON (۰/۵) زاویه تماس آب از ۷۶/۱° به ۶۵/۴° کاهش یافت. غشای MGON (۰/۵)، کمترین زاویه تماس (۶۵/۴°) را نشان داد، که به دلیل داشتن بیشترین گروه‌های عاملی آبدوست بود و با تجزیه و تحلیل FT-IR و EDS تأیید شد. زاویه تماس آب برای غشای (۱) MGON در مقایسه با غشای (۰/۵) MGON کمی افزایش پیدا کرد و به (۶۶/۲°) رسید. این افزایش زاویه تماس احتمالاً به دلیل بارگذاری بیش از حد و تجمع (۱) GON بود که باعث کاهش آب دوستی غشای (۱) MGON شد [۳۰]. غشای (۰/۵) MGON بالاترین جذب آب را (۴۶/۲٪) نشان داد، در حالی که PVDF کمترین مقدار جذب آب (۳/۱٪) را داشت.

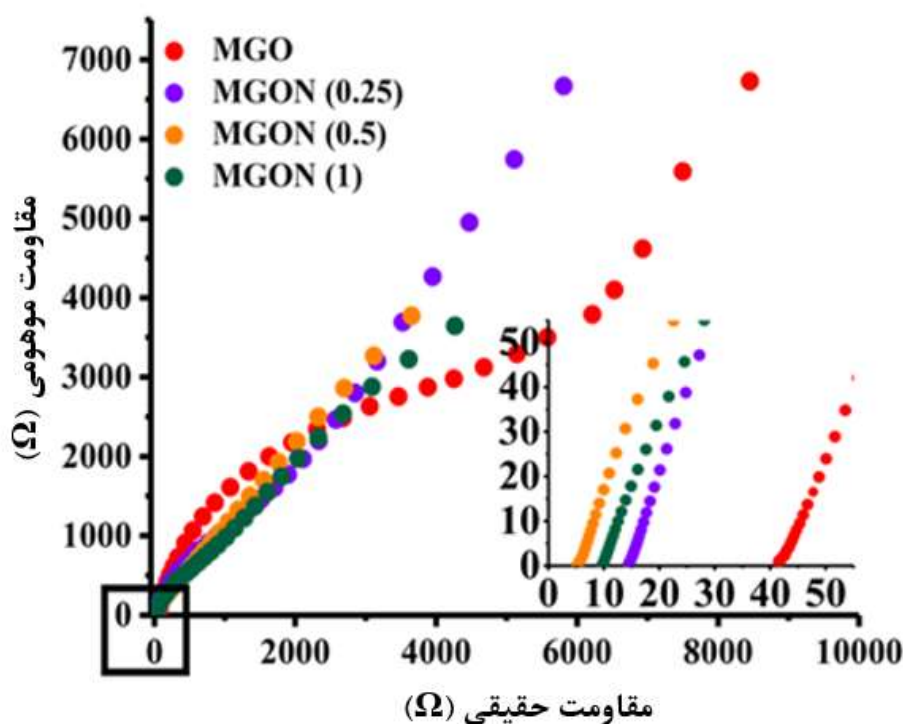
جدول ۵. پارامترهای آبدوستی و میزان ظرفیت مبادله یون غشاهای بر پایه‌ی PVDF

نام غشا	میزان جذب آب (%)	زاویه تماس (°)	ظرفیت مبادله یون (meq g ⁻¹)
PVDF	۳/۱±۱/۱	۱۱۸/۲±۱/۲	-
MGO	۱۹/۷±۱/۸	۸۶/۳±۱/۷	۱/۵±۰/۴
MGON (0.25)	۲۵/۴±۱/۵	۷۶/۱±۱/۰	۲/۷±۰/۲
MGON (0.5)	۴۶/۲±۱/۳	۶۵/۴±۱/۱	۳/۸±۰/۱
MGON (1)	۳۲/۹±۱/۷	۶۶/۲±۱/۴	۲/۹±۰/۵

همانطور که جدول ۵ نشان می‌دهد، مقدار IEC برای غشاهای (۰/۲۵، ۰/۵، ۱) MGON حدود دو برابر بیشتر از غشای MGO بود و از ۲/۷ meq g⁻¹ در غشای (۰/۲۵) MGON به ۳/۸ meq g⁻¹ در غشای (۰/۵) MGON به دلیل افزایش تعداد گروه‌های عاملی حاوی فسفر افزایش یافت. مشاهده شد که افزودن GON با نسبت (۱:۱) به محلول پلیمری و تشکیل غشای (۱) MGON منجر به کاهش مقدار IEC شد که به تجمع احتمالی و بارگذاری بیش از حد GON در غشای (۱) MGON نسبت داده شد که دسترسی به سایت‌های تبادل یونی در غشا را محدود می‌کند. غشای (۰/۵) MGON بالاترین مقدار IEC را به علت جذب آب بالاتر و ترشوندگی سطحی بیشتر نشان داد. ترشوندگی و آب دوستی بیشتر برای غشاهای مبادله‌کننده‌ی یون سبب ایجاد مسیرهای انتقال یون مناسب‌تر در غشاها می‌شود و همچنین نفوذگزیبندی غشاها را بهبود می‌بخشد [۳۱].

۳-۳ نتایج مشخصه‌یابی الکتروشیمیایی غشاهای مبادله کننده کاتیون

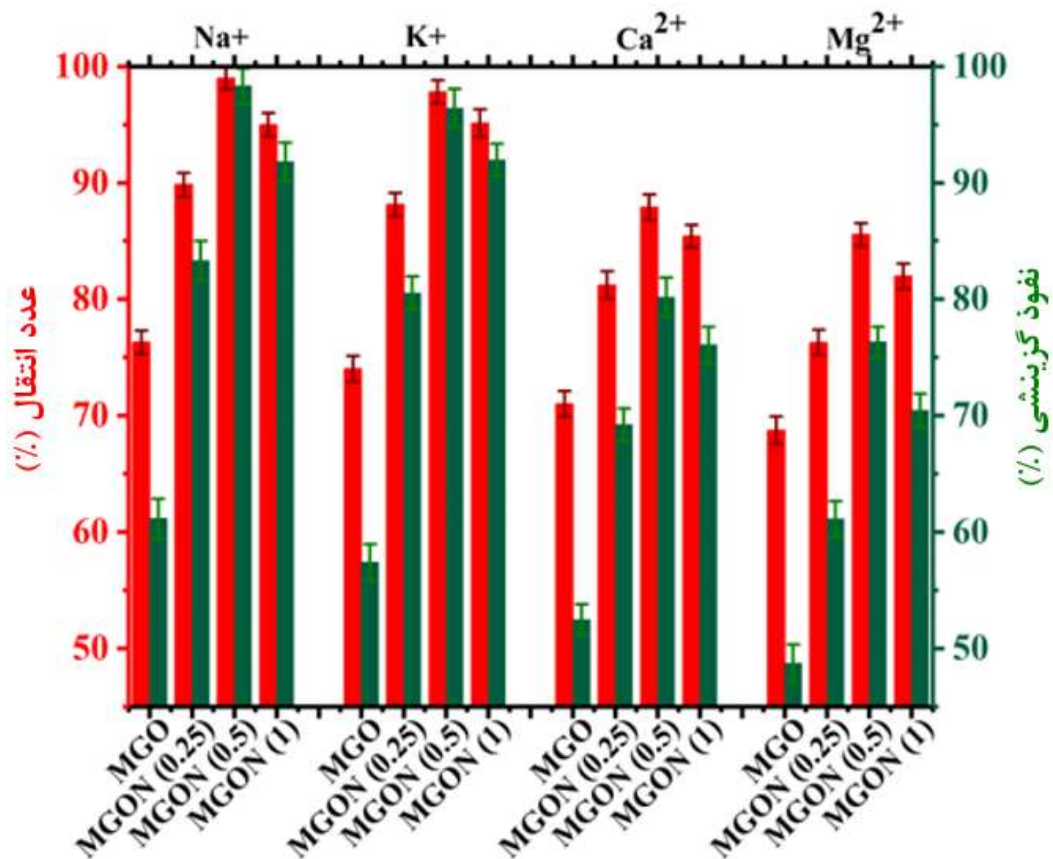
نمودار نایکوئیست مربوط به مقاومت الکتریکی غشاهای مبادله کننده کاتیون در شکل ۴ نشان داده شده است. نیم دایره ای که در فرکانس‌های بالا ظاهر می‌شود، فرآیندهای مربوط به انتقال الکترون را نشان می‌دهد، در حالی که خط مستقیم در فرکانس‌های پایین، فرآیندهای کنترل شده انتشار و نفوذ را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد غشاهای (۱، ۰/۵، ۰/۲۵) MGON در مقایسه با غشای MGO مقاومت‌های کمتری را نشان دادند، که دلالت بر تأثیر مطلوب GON بر کاهش مقاومت غشاها بود. همانطور که شکل ۴ و داده‌های فهرست شده در جدول ۶ نشان می‌دهد، غشای (۰/۵) MGON به دلیل محتوای آب بیشتر و IEC بالاتر، کمترین مقاومت سطحی ($3/1 \Omega \text{ cm}^2$) را نشان داد.



شکل ۴. نمودار نایکوئیست، جهت بررسی مقاومت سطحی مربوط به غشاهای MGO و (۱، ۰/۵، ۰/۲۵) MGON.

جدول ۶. مقادیر عدد انتقال و نفوذگزیبندی کاتیون‌های مختلف (Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+) از طریق غشاهای MGO و (۱، ۰/۵، ۰/۲۵) MGON.

نفوذ گزیبندی (%)				عدد انتقال (%)				مقاومت الکتریکی سطحی	نام غشا
Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	Na^+	($\Omega \text{ cm}^2$)	
۴۸/۷	۵۲/۵	۵۷/۴	۶۱/۲	۶۸/۷	۷۱/۰	۷۴/۰	۷۶/۳	۱۰/۴	MGO
۶۱/۳	۶۹/۲	۸۰/۵	۸۳/۳	۷۶/۳	۸۱/۲	۸۸/۱	۸۹/۸	۳/۶	MGON (0.25)
۷۶/۳	۸۰/۲	۹۶/۴	۹۸/۳	۸۵/۵	۸۷/۹	۹۷/۸	۹۸/۹	۱/۳	MGON (0.5)
۷۰/۵	۷۶/۱	۹۱/۹	۹۱/۸	۸۱/۹	۸۵/۴	۹۵/۱	۹۵/۰	۲/۴	MGON (1)



شکل ۵. مقایسه نفوذگزینشی و عدد انتقال غشاهای MGO و MGON (۰/۲۵، ۰/۵، ۱) برای کاتیون های یک ظرفیتی و دو ظرفیتی (Na⁺، K⁺، Ca²⁺، Mg²⁺).

مقدار بار الکتریکی که به صورت انتخابی توسط یون های مخالف با بار بدنه غشا حمل می شود، نفوذ گزینشی نام دارد، و تا حد زیادی به IEC و محتوای آب درون غشاها بستگی دارد [۳۲] زیرا هر دو پارامتر بر تشکیل مسیر انتقال یون در غشا تأثیر می گذارند. از سوی دیگر، عدد انتقال به عنوان کسری از کل جریان حمل شده توسط یون های مشخص بیان می شود [۳۳]، و مقدار محتوای بیشتر آب سبب تشکیل تعداد بیشتری از کانال های انتقال یون و عدد انتقال بیشتر می شود. عدد انتقال بیشتر نشان دهنده نفوذگزینشی بالاتر برای غشاهای مبادله کننده ی کاتیون است [۳۴]. مقدار عدد انتقال و نفوذگزینشی یک غشای مبادله کننده ی کاتیون ایده آل ۱۰۰٪ است، یعنی یون های مخالف با بدنه غشا تمام جریان را منتقل می کنند [۳۵]. ارزیابی عملکرد غشاها از نظر بررسی پارامتر عدد انتقال یون های یک ظرفیتی و دو ظرفیتی در فرآیندهای جداسازی می تواند از اهمیت زیادی برخوردار باشد. نفوذگزینشی و عدد انتقال یون غشاهای MGO و MGON (۰/۲۵، ۰/۵، ۱) برای کاتیون های Ca²⁺، k⁺ و Mg²⁺ و Na⁺ اندازه گیری شد که در شکل ۵ نشان داده شده اند و داده های مربوطه در جدول ۶ خلاصه شدند. با توجه به نتایج، همه غشاها نفوذگزینشی و عدد انتقال یون بیشتری را برای Na⁺ در مقایسه با کاتیون های Ca²⁺، k⁺ و Mg²⁺ نشان دادند که با داده های ارائه شده در مراجع تحقیق مطابقت داشت [۳۶]. از میان تمامی غشاهای مورد بررسی، غشای (۰/۵) MGON نفوذگزینشی بالاتر و عدد انتقال حدوداً بالای ۹۸٪ را برای یون های Na⁺ نشان داد، در عین حال برای (۰/۹۶/۴۳) K⁺.

(/۸۰/۱۸) Ca^{2+} ، و (/۷۶/۳۳) Mg^{2+} نفوذگزينشی مطلوبی را نیز نشان داد. با توجه به قطبش کاتیونی قوی تر و انرژی هیدراتاسیون قابل ملاحظه‌ی یون‌های Ca^{2+} و Mg^{2+} در مقایسه با k^+ و Na^+ ، همه غشاهای مبادله کننده‌ی کاتیون، نفوذگزينشی و عدد انتقال کمتری را برای یون‌های Ca^{2+} و Mg^{2+} نشان دادند [۳۷]. سرعت حرکت بی شتر Na^+ در محلول آبی و چگالی بار کم سبب می‌شود که نیروی جاذبه بین یون‌های Na^+ و انتهای قطبی آب تاثیر کمتری داشته باشد و در نتیجه انتقال Na^+ از طریق غشا را افزایش می‌دهد [۳۷]. هدف اصلی این پژوهش، تهیه غشاهایی بود که آب دوستی، رسانایی یونی و نفوذگزينشی قابل مقایسه با غشاهای تجاری رایج در فرآیندهای جداسازی بر پایه‌ی بار الکتریکی را ارائه کنند. با بررسی نتایج به دست آمد که GON بار سطحی منفی بالاتر، را نسبت به GO نشان داد. تأثیرات (۱، ۰/۵، ۰/۲۵) GON بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی و الکتروشیمیایی غشاهای مبادله کننده‌ی کاتیون بر پایه‌ی PVDF با استفاده از تکنیک‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. مورفولوژی سطح، نفوذگزينشی، و عدد انتقال یون، برای یون‌های یک ظرفیتی و دو ظرفیتی در غشای MGON (۰/۵) قابل مقایسه یا در برخی موارد برتر از غشاهای مبادله کننده‌ی کاتیون تجاری رایج بود. IEC مربوط به غشای MGON (۰/۵) برابر با $3/8 \text{ meq g}^{-1}$ بود و بیشتر از مقادیر مشاهده شده برای غشاهای مبادله کننده‌ی کاتیون تجاری موجود بود [۳۸]. بر اساس جدول ۷، غشای MGON (۰/۵) عدد انتقال ۹۸/۹٪ درصد، نفوذگزينشی ۹۸/۳٪ و مقاومت سطحی حدود $1/3 \Omega \text{ cm}^2$ را برای یون Na^+ نشان داد که این نتایج مطلوب تر از نتایج غشاهای مبادله کننده‌ی کاتیون سنتزی مانند PVDF/Mxene و غشاهای تجاری مانند Ralex و Nafion-117 بود [۳۱]. همچنین مشخص شد غشای مطلوب (۰/۵) MGON دارای بالاتری عدد انتقال برای یون‌های یک ظرفیتی و دو ظرفیتی (Na^+ : (/۹۸/۹)، K^+ : (/۹۷/۸)، Ca^{2+} : (/۸۷/۹)، Mg^{2+} : (/۸۵/۵)) می‌باشد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که غشای MGON (۰/۵) دارای ویژگی‌های مطلوبی به عنوان یک غشای مبادله کننده‌ی کاتیون برای استفاده در فرآیند نمک زدایی برای حذف یون‌های یک ظرفیتی و دو ظرفیتی است [۳۹].

جدول ۷. مقایسه‌ای بر مطالعات انجام شده در حوزه‌ی غشاهای مبادله کننده‌ی کاتیون تجاری، غشاهای سنتزی بر پایه‌ی PVDF با غشای مطلوب طراحی شده در این پژوهش برای یون سدیم.

نوع غشا	نام غشا	نفوذ گزينشی (%)	عدد انتقال (%)	ظرفیت مبادله یون (meq g^{-1})	منبع
تجاری	Nafion-117	۹۷	۹۷	۰/۹	[۴۰، ۴۱]
تجاری	CMX	۹۷	۹۸	۱/۵	[۴۲، ۴۳]
تجاری	Ralex	۹۲	-	۲/۲	[۳۱، ۴۳]
سنتزی	PVDF/SGO	۹۵	۹۲	۰/۶۳	[۳۸]
سنتزی	PVDF/MXene	۹۳/۸	۹۶/۳	۲/۵	[۴۴]
سنتزی	PVDF/Polystyrene	-	۹۶/۲	۲/۱۸	[۴۵]
این پژوهش	MGON (۰/۵)	۹۸/۳	۹۸/۹	۳/۸	-

۴- تقدیر و تشکر

از دانشگاه صنعتی امیرکبیر کمال تشکر و قدردانی را داریم.

۵- مراجع

- [1] Ravichandran, S. R., Venkatachalam, C. D., Sengottian, M., Ramachandran, D., Saminathan, A., Raja, A., ... & Kandasamy, S. (2024). Modification of cellulose acetate membrane by integrating magnetite@ xanthan gum nanocomposite to enhance performance characteristics. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(3), 112435.
- [2] Nabavi, S. R. (2019). Preparation and Characterization of Polyaniline/Graphene Oxide Nanocomposite and its Assessment for Removal of Chromium (VI) from Aqueous Media (in persian).
- [3] Khazaei, H., & Amirinejad, M. (2019). Removal of Lead Ion by Sulfonated Polyethersulfone Membrane Using Diffusion Dialysis. *Applied Chemistry Today*, 14(52), 87-102 (in persian).
- [4] Khodabakhshi, A., Asgari, S., & Hosseini, S. M. (2019). Preparation and characterization of heterogeneous anion exchange membranes based on poly (methyl methacrylate), poly (vinyl chloride) and functionalized carbon nanotubes. *Applied Chemistry Today*, 14(52), 243-258 (in persian).
- [5] Alabi, A., AlHajaj, A., Cseri, L., Szekely, G., Budd, P., & Zou, L. (2018). Review of nanomaterials-assisted ion exchange membranes for electromembrane desalination. *npj Clean Water*, 1(1), 10.
- [6] Teymouri, Z., Naji, L., & Kazemifard, S. (2017). Synthesis and Characterization of Silver Nanowires as a transparent and flexible electrode for Application in Polymer Solar Cells. *Applied Chemistry Today*, 12(42), 223-242 (in persian).
- [7] Lee, J., Chae, H. R., Won, Y. J., Lee, K., Lee, C. H., Lee, H. H., ... & Lee, J. M. (2013). Graphene oxide nanoplatelets composite membrane with hydrophilic and antifouling properties for wastewater treatment. *Journal of membrane science*, 448, 223-230.
- [8] Tang, Y. P., Paul, D. R., & Chung, T. S. (2014). Free-standing graphene oxide thin films assembled by a pressurized ultrafiltration method for dehydration of ethanol. *Journal of Membrane Science*, 458, 199-208.
- [9] Gholami, N., & Mahdavi, H. (2023). Synthesis and application of graphene oxide and sulfonated graphene oxide nanoparticles for using in nanofiltration membranes polyether sulfone. *Applied Chemistry Today*, 18(66), 241-260 (in persian).
- [10] Jashni, E., Hosseini, S. M., Shabaniyan, M., & Sadrzadeh, M. (2021). Silane functionalized graphene oxide-bound polyelectrolyte layers for producing monovalent cation permselective membranes. *Separation and Purification Technology*, 278, 119583.
- [11] Diagboya, P. N., Olu-Owolabi, B. I., Zhou, D., & Han, B. H. (2014). Graphene oxide-tripolyphosphate hybrid used as a potent sorbent for cationic dyes. *Carbon*, 79, 174-182.
- [12] Mansourpanah, Y., & Amiri, Z. (2014). Preparation of modified polyethersulfone nanoporous membranes in the presence of sodium tripolyphosphate for color separation; characterization and

antifouling properties. *Desalination*, 335(1), 33-40.

[13] Wang, N., Yin, X., Zhang, J., Gao, H., Diao, X., & Yao, H. (2020). Preparation and anti-corrosive properties of waterborne epoxy composite coating containing graphene oxide grafted with sodium tripolyphosphate. *Coatings*, 10(4), 307.

[14] Jafari, Z., Rad, A. S., Baharfar, R., Asghari, S., & Esfahani, M. R. (2020). Synthesis and application of chitosan/tripolyphosphate/graphene oxide hydrogel as a new drug delivery system for Sumatriptan Succinate. *Journal of molecular liquids*, 315, 113835.

[15] Afsarian, Z., & Mansourpanah, Y. (2018). Surface and pore modification of tripolyphosphate-crosslinked chitosan/polyethersulfone composite nanofiltration membrane; characterization and performance evaluation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 35, 1867-1877.

[16] Babakhani, A., & Sartaj, M. (2022). Competitive adsorption of nickel (II) and cadmium (II) ions by chitosan cross-linked with sodium tripolyphosphate. *Chemical Engineering Communications*, 209(10), 1348-1366.

[17] Kowalski, Z., Makara, A., Henclik, A., Kulczycka, J., & Cholewa, M. (2020). Comparative evaluation of sodium tripolyphosphate production technologies with the use of a complex quality method. *Polish Journal of Chemical Technology*, 22(4), 48-54.

[18] Lyn, F. H., Tan, C. P., Zawawi, R. M., & Hanani, Z. N. (2021). Physicochemical properties of chitosan/graphene oxide composite films and their effects on storage stability of palm-oil based margarine. *Food Hydrocolloids*, 117, 106707.

[19] Bozorgi, P., Naji, L., & Valizadeh, S. (2024). Effect of β -alanine modified graphene oxide on separation properties of thin film nanocomposite membrane in water desalination. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 687, 133562.

[20] Firouzabadi, S. M. Z., Naji, L., & Ghadiri, L. (2024). Comparative study on graphene oxide and sulfonated graphene oxide reinforced polyethersulfone-based cation-exchange membrane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 134392.

[21] Zehra, A., Arsalan, M., & Rafiuddin. (2023). PVC Incorporated ZATP Composite Membrane: Effect of Polymer to Filler Ratio for Confirming the Stability and Electrochemical Properties. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 45(2), 109-119.

[22] Abdel-Hamed, M. O., Draz, A. A., Khalaf, M., El-Hossary, F. M., Mohamed, H. F., & Abdel-Hady, E. E. (2024). Effect of Plasma pretreatment and Graphene oxide ratios on the transport properties of PVA/PVP membranes for fuel cells. *Scientific Reports*, 14(1), 1092.

[23] Nazif, A., Saljoughi, E., Mousavi, S. M., & Karkhanechi, H. (2023). Improved permselectivity and mechanical properties of sulfonated poly dimethyl phenylene oxide cation exchange membrane using MXene nanosheets. *Desalination*, 549, 116329.

[24] Zendehtnam, A., Azarnik, M., Zendehtnam, A., Ghazanfarpour, S., Shen, J., Van der Bruggen, B., & Hosseini, S. M. (2019). Enhancing the electrochemical and antibacterial characteristics of cation

- exchange membrane by using synthesized (GO-co-Ag) nanoplates. *Ionics*, 25, 6123-6133.
- [25] Hosseini, S. M., Alibakhshi, H., Jashni, E., Parvizian, F., Shen, J. N., Taheri, M., ... & Rafiei, N. (2020). A novel layer-by-layer heterogeneous cation exchange membrane for heavy metal ions removal from water. *Journal of hazardous materials*, 381, 120884.
- [26] Mohsen Hosseini, S., Golshanikia, P., Habibi, M., Jashni, E., Shen, J., & Ebrahimi, M. (2022). Intensifying antibacterial and electrochemical behaviors of CuO induced-ion exchange membrane for water treatment. *Journal of Polymer Research*, 29(6), 250.
- [27] Ghadiri, L., Naji, L., & Javanbakht, M. (2023). Highly permselective polyvinylidene fluoride-based cation-exchange membranes containing phosphorated graphene oxide for electrodialysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 110629.
- [28] Gahlot, S., Sharma, P. P., & Kulshrestha, V. (2015). Dramatic improvement in ionic conductivity and water desalination efficiency of SGO composite membranes. *Separation Science and Technology*, 50(3), 446-453.
- [29] Du, H., Li, Z., Li, H., Zhao, Y., Li, X., Liu, J., & Ji, Z. (2022). Preparation of polymer composite selective permeable membrane with graphene oxide and application for chemical protective clothing. *Processes*, 10(3), 471.
- [30] Ammar, A., Al-Enizi, A. M., AlMaadeed, M. A., & Karim, A. (2016). Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes. *Arabian journal of chemistry*, 9(2), 274-286.
- [31] Hosseini, S. M., Jashni, E., Habibi, M., Nemati, M., & Van der Bruggen, B. (2017). Evaluating the ion transport characteristics of novel graphene oxide nanoplates entrapped mixed matrix cation exchange membranes in water deionization. *Journal of Membrane Science*, 541, 641-652.
- [32] Zhang, B., Gao, H., Xiao, C., Tong, X., & Chen, Y. (2020). The trade-off between membrane permselectivity and conductivity: A percolation simulation of mass transport. *Journal of Membrane Science*, 597, 117751.
- [33] Liu, X., Gao, H., Chen, X., Hu, Y., Pei, S., Li, H., & Zhang, Y. (2016). Synthesis of perfluorinated ionomers and their anion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 515, 268-276.
- [34] Heidary, F., Kharat, A. N., & Khodabakhshi, A. R. (2016). Preparation, Characterization and Transport Properties of Novel Cation-Exchange Nanocomposite Membrane Containing BaFe 12 O 19 Nanoparticles. *Journal of Cluster Science*, 27, 193-211.
- [35] Tedesco, M., Hamelers, H. V. M., & Biesheuvel, P. M. (2016). Nernst-Planck transport theory for (reverse) electrodialysis: I. Effect of co-ion transport through the membranes. *Journal of Membrane Science*, 510, 370-381.
- [36] Huang, Y., Fan, H., & Yip, N. Y. (2023). Influence of electrolyte on concentration-induced conductivity-permselectivity tradeoff of ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 668, 121184.

- [37] Firdaous, L., Malériat, J. P., Schlumpf, J. P., & Quéméneur, F. J. S. S. (2007). Transfer of monovalent and divalent cations in salt solutions by electrodialysis. *Separation Science and Technology*, 42(5), 931-948.
- [38] Alabi, A., Cseri, L., Al Hajaj, A., Szekely, G., Budd, P., & Zou, L. (2020). Electrostatically-coupled graphene oxide nanocomposite cation exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, 594, 117457.
- [39] Zhang, X., Zhou, J., Zou, X., Wang, Z., Chu, Y., & Wang, S. (2018). Preparation of nano-SiO₂/Al₂O₃/ZnO-blended PVDF cation-exchange membranes with improved membrane permselectivity and oxidation stability. *Materials*, 11(12), 2465.
- [40] Nagarale, R. K., Gohil, G. S., & Shahi, V. K. (2006). Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Advances in colloid and interface science*, 119(2-3), 97-130.
- [41] Vallois, C., Sstat, P., Roualdes, S., & Pourcelly, G. (2003). Separation of H⁺/Cu²⁺ cations by electrodialysis using modified proton conducting membranes. *Journal of membrane science*, 216(1-2), 13-25.
- [42] Jashni, E., Hosseini, S. M., Shen, J. N., & Van der Bruggen, B. (2019). Electrochemical characterization of mixed matrix electrodialysis cation exchange membrane incorporated with carbon nanofibers for desalination. *Ionics*, 25, 5595-5610.
- [43] Xu, T. (2005). Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of membrane science*, 263(1-2), 1-29.
- [44] Zheng, Y., Jin, Y., Zhang, N., Wang, D., Yang, Y., Zhang, M., ... & Wu, Y. (2022). Preparation and characterization of Ti₃C₂TX MXene/PVDF cation exchange membrane for electrodialysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 650, 129556.
- [45] Lei, Y. L., Luo, Y. J., Chen, F., & Mei, L. H. (2014). Sulfonation process and desalination effect of polystyrene/PVDF semi-interpenetrating polymer network cation exchange membrane. *Polymers*, 6(7), 1914-1928.

