

سامانه‌های غشایی تصفیه آب نوین پایه گرافنی، راهکار حل بحران آب در آینده ای نزدیک

محمدعلی عبدل، صادق صادق زاده^{*}، میثم جلالی

گروه مهندسی فناوری نانو، دانشکده فناوری های نوین، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

چکیده

با پیدایش گرافن در قرن اخیر، همه‌روزه شاهد نمایان گشتن وجوه جدیدی از خواص فوق‌العاده‌ی این ماده بوده‌ایم. ضخامت اتمی، استحکام بالا و نفوذناپذیری ساختار گرافن، همگی پتانسیل‌های بالایی را برای کاربرد این ماده در زمینه‌های گوناگون فراهم آورده‌اند. در سال‌های اخیر اثربخشی این ماده در بحث پالایش آب نیز موردبررسی محققین قرار گرفته و نتایج حیرت‌انگیزی به‌دست آمده است. بر طبق آزمایش‌ها، قرارگیری گرافن تک لایه و چندلایه‌ی متخلخل در مسیر جریان آب، می‌تواند آب را با بازده بالایی تصفیه کند، این در حالی است که سطح جریان آب عبوری بسیار بالاست. دانشمندان در کنار آزمایش‌های عملی توسط شبیه‌سازی‌های محاسباتی بر روی بهبود ساختار و هندسه‌ی نسل جدید سامانه‌های غشایی متمرکز گشته‌اند و امیدوارند که بتوانند بسیاری از مشکلات زیست‌محیطی قرن اخیر، از جمله بحران آب را با استفاده از قابلیت‌های این ماده برطرف سازند.

واژه‌های کلیدی: گرافن، غشا گرافنی، تصفیه آب، نمک‌زدایی آب

ایمیل نویسنده مسئول: sadeghzadeh@iust.ac.ir

۱-مقدمه

یکی از مشکلات فراگیر قرن حاضر، عدم دسترسی به آب پاکیزه است. این موضوع خطیر، مردم سرتاسر جهان را درگیر خود ساخته و نگرانی عمومی را در پی داشته است. به‌طوری‌که ۱/۲ میلیارد نفر دسترسی به آب پاکیزه ندارند و میلیون‌ها نفر سالانه در اثر بیماری‌های منتقل گشته از آب آلوده فوت می‌کنند. طبق پیش‌بینی‌ها مشکلات مرتبط با آب در دهه‌های آینده حتی وخیم‌تر نیز خواهند شد. مرتفع ساختن این مشکلات، تحقیقات فراوانی را برای شناسایی روش‌های جدید و قدرتمند برای تصفیه آب با هزینه و انرژی کمتر مطالبه می‌کنند [۱].

یکی از راه‌های تأمین آب شیرین، نمک‌زدایی آب است. در حال حاضر یکی از روش‌های سازگار با محیط‌زیست تکنیک اسمز معکوس بوده که چندین مرتبه نسبت به روش نمک‌زدایی حرارتی انرژی کمتری مصرف می‌کند. ولی غشاهای مرسوم اسمز معکوس تصفیه آب هم‌اکنون گران‌قیمت بوده و به علت انتقال آهسته‌ی آب ناکارآمد محسوب می‌شوند. یک غشای ایدئال باید به‌منظور حداکثر شدن میزان نفوذپذیری آب تا حد امکان نازک باشد، برای جلوگیری از پارگی استحکام مکانیکی بالایی داشته باشد، از نظر شیمیایی نیز خنثی بوده و نرخ دفع نمک بالایی از خود نشان دهد. همچنین نیاز است که توزیع مناسبی از منافذ با قطر یکنواخت بر رو سطح آن وجود داشته باشد [۲].

توسعه‌های اخیر در فناوری نانو اثربخشی نانومواد را در حل مسائل مختلف زیست‌محیطی از جمله آلودگی و مصرف انرژی به‌خوبی نشان داده است. خواص منحصر به فرد این مواد موجب ساخت فناوری‌های نوین و کارا در زمینه‌های مختلف زیست‌محیطی و بالأخص تصفیه آب‌وهوا گشته است. تا به امروز،

عمده‌ی تحقیقات بر روی قابلیت نانولوله‌های کربنی و ژئولیت‌ها به‌عنوان غشاهای نانوساختار جهت جداسازی یون‌ها متمرکز شده بودند. در ادامه، نیاز به غشاهای فوق نازک با قیمت پایین و افزایش تقاضا برای راه‌حل‌های زیست‌محیطی و نیاز فوری به مقابله با بحران آب، همگی منجر به تحقیقات بر روی کلاس‌های جدیدی از نانومواد یعنی نانومواد دوبعدی شدند [۳].

پیش از پیدایش گرافن تصور بر این بود که مواد دوبعدی به علت ناپایداری ترمودینامیکی نمی‌توانند خارج از حوزه‌ی تئوری در حالت آزاد وجود داشته باشند [۴]. ولی برخلاف انتظار در سال‌های اخیر دانشمندان موفق به تولید پایدار این‌گونه از مواد گشتند [۵]. کشف گرافن با خواص شگفت‌انگیزش، موجب متمرکز شدن تحقیقات بعدی برای یافتن پتانسیل‌های بالقوه‌ی این ماده در زمینه‌های گوناگون شده است.

یکی از کاربردهای گرافن در بحث تصفیه آب است، که اخیراً چه به‌صورت شبیه‌سازی و چه عملی، مطالعات فراوانی بر روی آن صورت گرفته است. گرافن در حالت طبیعی و دست‌نخورده در مقابل تمام انواع گازها و مایعات نفوذناپذیر می‌باشد [۳]، پیش‌بینی‌شده است که میلیاردها سال زمان لازم است تا اتمی به‌اندازه‌ی اتم هیدروژن بتواند از درون ابر الکترونی چگال گرافن نفوذ کند [۶]. علیرغم ماهیت نفوذناپذیری، ساختار فوق نازک این ماده توجه دانشمندان را به خود معطوف داشته تا امکان ایجاد نانوحفرات بر روی ساختار گرافن را به‌منظور ساخت غشایی برتر موردبررسی قرار دهند [۳]. با وجود اثربخشی مناسبی که غشا-های تک لایه‌ی گرافنی در بحث تصفیه‌ی آب از خود نشان داده‌اند، تحقیقات فراوانی پیرامون نوع چندلایه این ماده نیز در

متعاقباً تغییر اندازه‌ی حفرات، می‌توان غشا را در مقابل عبور گونه‌های مختلف گزینش پذیر ساخت [۱۱]. محققین به‌جز گالیوم از پرتوی الکترونی و سونش توسط پلاسمای اکسیژن نیز برای ایجاد تخلخل در صفحات گرافنی استفاده کرده‌اند. دیده‌شده است که حفرات ایجادشده توسط بمباران یونی و الکترونی ابعاد مناسبی نداشته و مقدار آب ناچیزی از آن‌ها عبور می‌کند. در مقابل گرافنی که به مدت ۰٫۵ ثانیه در معرض پلاسمای قرار گرفته، توانسته است در فشار ۱۷ KPa، جریان آبی برابر با $10^6 \text{ gr m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ یا $1 \text{ L cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ از خود عبور دهد، این در حالی است که تقریباً هیچ یونی از داخل گرافن عبور نکرده است. همچنین جریان آب عبوری ناشی از فشار اسمزی نیز برابر با $\text{gr m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ یا $10^6 \text{ L cm}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ Mpa}^{-1}$ به عبارتی در حدود $6 \text{ L cm}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ Mpa}^{-1}$ محاسبه گشته است. نتایج به‌دست‌آمده از این آزمایش مطابقت خوبی با مقادیر تخمینی در شبیه‌سازی‌ها داشته و کارایی غشا را اثبات می‌کنند [۱۲]. مشکل عمده در ارتباط با غشای تک لایه‌ی گرافنی بحث تولید در ابعاد بزرگ، مقیاس‌پذیری و صنعتی سازی روش تولید می‌باشد. مقیاس‌پذیری یک غشای گرافنی به مقیاس‌پذیری روش سنتز گرافن و روش ایجاد حفره بر روی سطح گرافن وابسته است. تکنیک CVD رول به رول (R2RCVD) روشی برای سنتز گرافن در ابعاد بزرگ و مقیاس صنعتی می‌باشد [۱۳]. شرکت سامسونگ در سال ۲۰۱۰ توسط این شیوه موفق به تولید یک گرافن ۳۰ اینچی شده است. و شرکت سونی با توسعه‌ی این تکنیک در سال ۲۰۱۳ گرافنی با ابعاد ۱۰۰ m تولید کرده است [۱۴]. Kidambi و همکاران با ترکیب تکنیک R2R و سونش پلاسمای اکسیژن، روشی مقیاس‌پذیر، سریع و پیوسته برای تولید غشای گرافنی با ابعاد بزرگ و کیفیت بالا معرفی کرده‌اند. سرعت سنتز گرافن در این سیستم به بیش از ۵ cm/min می‌رسد. کار ایشان، امکان‌پذیری ساخت غشای تک لایه‌ی نانومتخلخل در مقیاس انبوه را تصدیق می‌کند [۱۵].

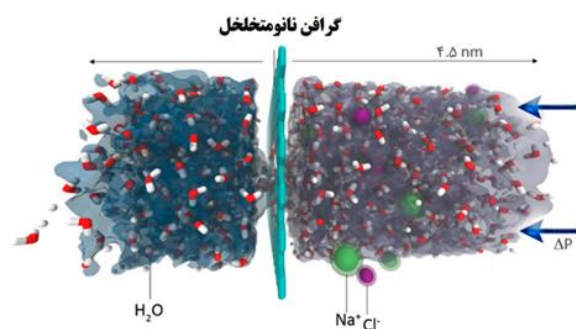
هرچند که امروزه کارایی غشای تک لایه گرافنی اثبات گشته و روش‌های تولید مقیاس‌پذیر آن در حال توسعه هستند، باین‌حال همچنان تولید این محصول هزینه‌بر بوده و به اصلاحاتی در روش تولید نیاز دارد. هم‌زمان با ارتقای غشاهای تک لایه، مطالعاتی بر روی نوع چندلایه‌ی آن صورت گرفته است. فرآیند ساخت این نوع از غشاهای عمدتاً بر پایه‌ی محلول بوده و از تجمع و انباشت صفحات میکرومتری گرافن بر روی یکدیگر تشکیل می‌شود، که به‌مراتب آسان‌تر، کم‌هزینه‌تر و مقیاس‌پذیرتر نسبت به نوع تک لایه می‌باشد.

صفحات تک لایه و کم لایه‌ی میکرومتری گرافن نیز به‌آسانی توسط روش شناخته‌شده‌ی هامر [۱۶] و یا روش‌های مکانیکی لایه‌لایه سازی گرافیت [۱۷] قابل حصول هستند. تاکنون تکنیک‌های مختلفی نظیر فیلتراسیون تحت خلأ [۱۸]، فیلتراسیون تحت فشار [۱۹]، دراپ کستینگ [۲۰]، پوشش دهی افشانه‌ای [۲۱]، پوشش دهی چرخشی [۲۲-۲۴] و ... به‌منظور انباشت این صفحات و تشکیل فیلم نازک گرافنی توسعه داده‌شده و مطالعات تئوری و عملی بسیاری برای اثبات کارایی این محصول انجام گرفته است.

حال انجام است. زیرا تولید این نوع از غشاهای می‌تواند نسبت به نوع تک لایه مقرون‌به‌صرفه تر باشد [۷].

۲- غشاهای نوین پایه گرافنی

در سال ۲۰۱۰ برای اولین بار توسط Suk و همکاران، ایده‌ی استفاده از غشای گرافنی مطرح گشت، ایشان طی مقاله‌ای توسط روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به بررسی نرخ آب خروجی از چنین غشایی پرداخته و با نرخ آب خروجی از داخل یک نانولوله‌ی کربنی مقایسه کرده‌اند [۸]، Tanugi و همکاران، به‌صورت دقیق‌تر و متمرکزتر به بررسی عملکرد یک گرافن تک لایه متخلخل در بحث نمک‌زدایی از آب پرداخته‌اند، نشان داده‌شده است که حفراتی با ابعاد نانومتری در سطح گرافن می‌توانند به‌صورت فیلتری در مسیر جریان آب عمل کرده و به‌طور مؤثری یون‌ها را از آب جداسازی کنند (شکل ۱). بازدهی چنین غشایی، تابعی از اندازه‌ی حفره، نحوه‌ی عامل دار کردن لبه‌ی حفرات و فشار استفاده‌شده می‌باشد. جریان آب عبوری از این غشا در محدوده‌ی ۱۰ تا $10^6 \text{ L cm}^{-2} \text{ day Mpa}^{-1}$ گزارش شده است، درحالی‌که بازدهی دفع یون توسط این ماده ۱۰۰ الی ۱۰۰۰ برابر غشاهای مرسوم اسمز معکوس تخمین زده می‌شود [۹].



شکل ۱ تصویر شماتیک از شبیه‌سازی غشای گرافنی تک لایه [۹]

O'herm و همکاران، نخستین افرادی بودند که به‌صورت عملی تأثیر حفرات و نقوص ذاتی ساختار گرافن سنتز شده به‌وسیله‌ی تکنیک رسوب‌شیمیایی از فاز بخار را در جداسازی مولکول‌ها و یون‌ها موردبررسی قرار دادند. ایشان متوجه شدند که عیوب ذاتی موجود در ساختار گرافن با ابعاد ۱ الی ۱۵ nm که حین فرآیند ساخت به وجود می‌آیند، قابلیت جداسازی ذرات از آب را بر اساس اندازه دارا می‌باشند [۱۰]. باین‌حال به‌منظور ساخت یک غشای مطلوب نیاز است تا توسط فرآیندی، حفراتی کوچک‌تر و قابل‌کنترل‌تر بر روی ساختار گرافن ایجاد گردد تا غشا بتواند با بازدهی بالاتر انواع یون‌ها و ذرات را از آب جداسازی کند. در سال ۲۰۱۴، O'herm و همکاران، در تلاشی دیگر، روشی را برای ایجاد حفرات کنترل‌شده‌ی زیرنانومتری توسط بمباران یونی و سونش شیمیایی توسعه دادند، تا در این ساختار امکان جداسازی یون‌ها فراهم آید. مشاهده می‌شود که با افزایش زمان سونش حفراتی با اندازه‌ی بزرگ‌تر تشکیل می‌شوند که در مقابل یون‌ها نفوذپذیر بوده، درحالی‌که از انتقال مولکول‌های بزرگ‌تر جلوگیری می‌کنند. درواقع ایشان نشان دادند که با تغییر زمان سونش و

می‌دهد. این فیلم کامپوزیتی می‌تواند برای جداسازی ترکیبات رنگی نظیر متیل اورانژ و رودامین بی، مورد استفاده قرار بگیرد. دیده شده است که هنگام عبور آب حاوی متیل اورانژ با رنگ اشباع از درون فیلم، آب شفاف می‌شود که این ناشی از حذف مؤثر مولکول‌های متیل اورانژ می‌باشد. نرخ جریان عبوری از این غشا برابر با $7 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ می‌باشد، این فیلم تا مقدار بحرانی ۸ ml از محلول متیل اورانژ، بازدهی ۱۰۰ درصدی از خود نشان می‌دهد. گزارش شده است که با افزایش مقدار محلول متیل اورانژ، مولکول‌های متیل اورانژ شروع به نفوذ از درون غشا می‌کنند. در بررسی‌های ثانویه انجام گرفته مشخص شده است که این غشا علاوه بر ظرفیت جذب خود، می‌تواند مقادیر اضافی از مولکول‌های رنگی را نیز در میان خود نگاه دارد [۲۹]. Han و همکاران، از نانولوله‌های چند جداره‌ی کربنی به‌عنوان فاصله‌انداز در میان صفحات گرافنی استفاده کرده و به این صورت یک غشای نانوفیلتراسیونی کامپوزیتی گرافن-نانولوله را سنتز کرده‌اند (شکل ۲). حضور نانولوله‌های کربنی در بین صفحات گرافنی مانع از انقباض نانوکانال‌های میانی در مقابل فشار و استحکام یونی بالا می‌شود. این غشا جریان آبی برابر با $11/3 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ را از خود عبور می‌دهد، این مقدار بیش از دو برابر یک غشای نانوفیلتراسیونی گرافنی معمولی گزارش شده است، این در حالی است که بازدهی جداسازی دفع این غشای کامپوزیتی در مقابل متیل اورانژ بیش از ۹۶ درصد بوده و برای دایرکت یلو به بیش از ۹۹ درصد می‌رسد. میزان دفع یون‌های نمک سدیم سولفات و سدیم کلراید نیز در این غشا به ترتیب برابر با ۸۳/۵ درصد و ۵۱/۴ درصد می‌باشد. در ادامه خواص ضد رسوبی این ساختار کامپوزیتی نیز مورد بررسی قرار گرفته است. این غشا و غشای گرافنی هر دو خواص ضد رسوبی بسیار مناسبی را در مقابل آلزینات سدیم و اسید هیومیک نشان می‌دهند، ولی برای سرم آلبومین گاوی نامطلوب هستند، علت آن برهمکنش قوی میان پروتئین و صفحات گرافنی است. کامپوزیت گرافن-نانولوله به علت ناهموازی کمتر و آب‌دوستی بیشتر، از خواص ضد رسوبی بهتری نسبت به غشای گرافنی معمولی برخوردار است [۳۰].



شکل ۲ تصویر شماتیک از ساختار و مسیر انتقال آب برای (الف) غشای نانوفیلتراسیون گرافنی و (ب) غشای نانوفیلتراسیون گرافن-نانولوله. صفحات زرد در اینجا نشان‌دهنده‌ی اکسید گرافن کاهیده می‌باشد [۳۰]

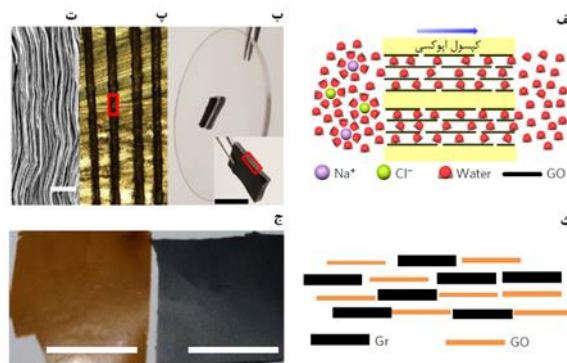
پیوستگی یک فیلم اکسید گرافنی منحصراً توسط برهم‌کنش‌های میان پیوندهای هیدروژنی گروه‌های اکسیژن‌دار سطح اکسید گرافن حفظ شده است، از این رو این غشا فاقد استحکام ساختاری و فیزیکی-شیمیایی می‌باشد [۳۱]. همچنین این ماده به علت حضور فراوان عامل‌های اکسیژن‌دار بر روی سطح خود بسیار آب‌دوست بوده و تمایل بالایی به جذب آب دارد و در محیط‌های مرطوب یا آبی دچار تورم شده و عملکرد موردنظر ماده را تضعیف می‌کند [۳۲]. از این سو محققین در

در سال ۲۰۱۲ تیمی به سرپرستی آقای Geim کاشف گرافن، برای اولین بار موفق به ساخت یک غشای زیرمیکرومتری اکسید گرافنی شدند. ایشان مشاهده کردند که بخار آب به‌صورت غیرعادی و بدون مانع از درون ظرف چفت شده با غشای گرافنی عبور می‌کند، این در حالی است که هلیوم امکان نفوذ از درون این ساختار را نداشته و سرعت نفوذ آن 10^{11} مرتبه کمتر از مولکول‌های آب است. علت این پدیده، که پیش‌ازین در نانولوله‌های کربنی نیز مشاهده شده [۲۵]، جریان بدون اصطکاک تک لایه‌ی مولکول‌های آب از درون موئینگی‌های دوبعدی شکل‌گرفته توسط لایه‌های نزدیک به هم گرافن گزارش شده است [۲۶]. Sun و همکاران یک غشای اکسید گرافنی مستقل ایجاد کرده، و امکان جداسازی نمک‌ها و آلاینده‌ها توسط این غشا را مورد ارزیابی قرار دادند. گزارش شده است که، نمک سدیم به‌سرعت از درون غشا عبور می‌کند، درحالی‌که نفوذ فلزات سنگین بسیار آهسته‌تر صورت می‌گیرد، همچنین دیده می‌شود که غشا کاملاً از عبور نمک‌های مس و آلاینده‌های آلی به علت برهم‌کنش قوی با اکسید گرافن جلوگیری می‌کند. نتایج حاصله، پتانسیل بالای این غشا را در زمینه‌های تصفیه‌ی فاضلاب و جداسازی نشان می‌دهند. مسئله‌ی مطرح‌شده در ارتباط با این غشا، ضخامت بالای میکرومتری آن است، گزارش شده که فیلم نازک‌تر به علت استحکام مکانیکی پایین و شکنندگی مناسب استفاده به‌عنوان غشای مستقل نیست [۲۰]. بنابراین می‌بایست توسط روش‌هایی، طراحی غشاهای اکسید گرافنی بهبود داده شود تا پایداری آن در شرایط مختلف حفظ گردد. استحکام مکانیکی و پایداری پایین، چالش بزرگی بر سر راه کاربرد عملی چندلایه گرافنی می‌باشد. در این رابطه، استفاده از سطح حامی به‌عنوان راه‌حلی مؤثر پیشنهاد گشته است [۲۷]. Han و همکاران یک فیلم نازک گرافنی به ضخامت ۲۲ الی ۵۳ nm را بر روی یک غشای میکروفیلتراسیونی پلیمری پوشش داده و به این صورت یک نوع غشای نانوفیلتراسیونی گرافنی فوق نازک را طراحی کرده‌اند، ضخامت اندک فیلم گرافنی برای دستیابی به نرخ عبور بالا الزامی می‌باشد. غشای میکروفیلتراسیونی نیز با توجه به فشار نسبی بالای اعمالی بر غشای نانوفیلتراسیون گرافنی (۱ الی ۲۰ bar) به‌عنوان سطح حامی مورد استفاده قرار گرفته است. غشای نانوفیلتراسیونی مذکور آب خالص را با نرخ $21/8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ از خود عبور داده و قادر است بیش از ۹۹ درصد آلاینده‌های رنگی آلی و ۲۰ الی ۶۰ درصد نمک‌های یونی را جداسازی کند [۲۸].

بخشی از مطالعات مربوط به غشاهای اکسید گرافنی بر نوع کامپوزیتی این ماده متمرکز گشته، و به افزایش استحکام و یا تنظیم انتخاب پذیری غشا می‌پردازند. به‌عنوان نمونه: Xu و همکاران، در فرآیندی دومرحله‌ای شامل ۱- سنتز صفحات کامپوزیتی اکسید گرافن-TiO₂ ۲- انباشت صفحات به‌منظور ایجاد فیلم اکسید گرافن-TiO₂، اقدام به ساخت یک غشای کامپوزیتی اکسید گرافنی کرده‌اند. استفاده از نانوذرات TiO₂، صفحات اکسید گرافن را جدا از هم نگاه داشته و مانع از چسبیدن و فشرده شدن آن‌ها بر روی یکدیگر می‌شود، همچنین کانال‌های میانی را وسیع‌تر ساخته و در نتیجه نفوذ سیال را بهبود

سطوح در دسترس آن‌ها به شدت به نوع و طول عامل اتصال‌دهنده‌ی عرضی و دمای سنتز وابسته است [۳۶]. مولکول‌های پلیمری دیگری نظیر مونومرهای دی آمین [۳۷]، آلدئیدها [۳۸]، درخت پاره‌های پلی (پروپیلنیمین) [۳۹]، یدوبنزن [۴۰] و دی‌ایزوسیانات‌ها [۴۱] نیز برای اتصال صفحات اکسید گرافن پیشنهاد شده‌اند. این چارچوب‌ها با توجه به ساختار منحصربه‌فردشان می‌توانند در زمینه‌های گوناگونی نظیر جذب و ذخیره‌سازی هیدروژن [۳۶، ۴۲، ۴۳]، جذب دی‌اکسید کربن [۴۴]، فرایندهای کاتالیزوری [۴۵]، جاذب‌ها [۴۶] و بخصوص در زمینه‌ی تصفیه آب [۴۷] مورد استفاده قرار بگیرند. این ساختارها به علت پیوندهای کووالانسی میان لایه‌های اکسید گرافن، از استحکام و پایداری مناسبی حتی در ضخامت‌های کم برخوردار بوده و بنابراین انتخابی مناسب به عنوان غشای تصفیه آب محسوب می‌شوند [۳۶، ۴۱]. دو عامل آب‌گریزی گرافن و امکان تغییر چگالی پیوند دهنده‌ها در میان صفحات، تصفیه و نفوذپذیری عالی آب را در این ساختار موجب می‌شوند. مطالعات عددی انجام‌شده، نمک‌زدایی بی‌عیب و نقص و نفوذپذیری ۱۰۰ برابری این ماده را نسبت به غشاهای مرسوم اسمز معکوس گزارش کرده‌اند. شبیه‌سازی‌های انجام‌گرفته بر روی این ماده حاکی از آن هستند که با تغییر چگالی پیوند دهنده‌های میانی و ضخامت غشا، می‌توان نرخ جریان عبوری آب را از ۵ الی $400 \text{ L cm}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ Mpa}^{-1}$ تغییر داد، درحالی‌که این غشا قادر هست تا از عبور ۱۰۰ درصد نمک‌های آب جلوگیری به عمل آورد [۴۷]. Zhang و همکارانشان، در اقدامی توسط GOF یک غشای نانوفیلتراسیون تصفیه آب ساخته‌اند. ایشان برای اتصال صفحات اکسید گرافن از اتیلن دی‌امین EDA بهره برده و در ادامه برای بهبود عملکرد این غشا، سطح GOF را توسط پلی‌اتیلن ایمین هایپررنج به عنوان یک عامل باردار سطحی بهبود داده‌اند. تشکیل اتصالات عرضی EDA میان صفحات GO، استحکام ساختاری و همچنین افزایش فاصله‌ی میان صفحات اکسید گرافن و در نتیجه نفوذپذیری بیشتر آب از ساختار GOF را موجب می‌شوند. این غشای نوین توسعه‌یافته، جریان آبی برابر با $5/01 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ از خود عبور داده و به خوبی یون‌های Mg^{2+} ، Pb^{2+} ، Ni^{2+} و Zn^{2+} دفع می‌کند [۳۱]. Feng و همکاران نیز، عملکرد چارچوب GOF را در روش تراوش تبخیری مورد بررسی قرار داده‌اند. روش تراوش تبخیری به علت مصرف انرژی پایین و سهولت عملکرد، به‌طورگسترده در جداسازی انواع مخلوط‌های آب و مواد آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. به‌تازگی نیز، این تکنیک به عنوان روشی امیدوارکننده در نمک‌زدایی از آب مطرح گشته است. غشای GOF، با توجه به دارا بودن ساختار سه‌بعدی، ممانعت کمتری نسبت به انتقال جرم از خود نشان می‌دهد. جریان آب عبوری از غشای GOF با ضخامت $18 \mu\text{m}$ ، برابر با $11/4 \text{ Kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ و بازدهی دفع نمک آن در غلظت ۳٫۵ درصد وزنی آب دریا، برابر با ۹۹/۹ درصد گزارش شده است. علاوه بر این، غشای GOF پایداری بالایی را در نمک‌زدایی آب دریا از خود نشان داده است. عملکرد جداسازی عالی همراه با ثبات بالا و فرآیند ساخت آسان، بر ایده آل بودن GOF در فرآیند نمک‌زدایی از آب دریا و آب‌های شور دلالت دارند [۴۱].

تلاش‌اند تا توسط تکنیک‌هایی علاوه بر افزایش استحکام، از تورم غشاهای اکسید گرافنی در حضور آب جلوگیری کنند. در سال ۲۰۱۷ Abraham و همکارانشان، با استفاده از اپوکسی نوارهای مجزای غشای گرافنی را بر روی هم انباشته و کیسوله کردند، حضور اپوکسی به صورت مکانیکی مانع از تورم غشا در محیط‌های مرطوب و آبی می‌شود (شکل ۳، الف-ت). از این رو با گذشت زمان، افزایشی در غلظت یون‌ها در ناحیه‌ی تصفیه‌شده مشاهده نشده است. این غشا در عمل توانسته است تا ۹۷ درصد نمک‌ها را از آب جداسازی کند. البته این روش ساخت برای تولید انبوه مناسب نبوده و بنابراین ایشان تکنیکی دیگر را با قابلیت مقیاس‌پذیری بالاتر مطرح ساخته‌اند که همچنان می‌تواند از تورم غشا جلوگیری کند. در این روش از ترکیب اکسید گرافن و گرافن در ساخت غشا استفاده می‌شود (شکل ۳، ث-ج). گرافن به علت ماهیت آب‌گریزی خود با قرارگیری در بین صفحات اکسید گرافنی مانع از جذب آب شده و در نتیجه از تورم غشا در محیط آبی ممانعت می‌کند [۳۳].



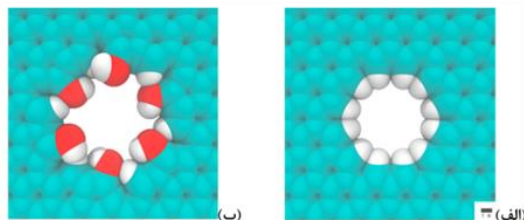
شکل ۳ (الف) تصویر شماتیک نشان‌دهنده‌ی جهت نفوذ آب/یون در امتداد صفحات گرافن. (ب) تصویر یک غشای اکسید گرافنی محدودشده به صورت فیزیکی (PCGO) که در میان یک ظرف پلاستیکی دیسکی شکل با قطر ۵ سانتیمتر در داخل یک شکاف مستطیلی شکل چسبانده شده است. (تصویر الحاقی) غشای PCGO پیش از قرار گرفتن در شکاف. (پ) تصویر میکروسکوپ نوری از ناحیه‌ی مشخص‌شده در تصویر الحاقی (ب) که صفحات اکسید گرافن (با ضخامت $100 \mu\text{m}$) تعبیه‌شده در اپوکسی را نشان می‌دهد. (ت) تصویر میکروسکوپ الکترونی از ناحیه‌ی مشخص‌شده در شکل (پ). (ث) تصویر شماتیک از ساختار کامپوزیت اکسید گرافن-گرافن. (ج) تصویر غشای اکسید گرافنی (سمت راست) و اکسید گرافن-گرافن (سمت چپ) [۳۳]

یکی دیگر از ساختارهای نوینی که اخیراً نظر محققین را به خود معطوف داشته است، چارچوب‌های اکسید گرافنی (GOF) است. بسیاری از چارچوب‌های اکسید گرافنی نوعی از مواد متخلخل هستند که توسط اتصال لایه‌های اکسید گرافنی با واحدهای خطی اسید بورونیک تشکیل‌شده‌اند (شکل ۴) [۳۴]. این واحدهای پلیمری خطی می‌توانند در بین لایه‌های اکسید گرافن قرار گرفته و با گروه‌های هیدروکسیل روی سطح اکسید گرافن واکنش دهند و بدین شکل چارچوب‌های اکسید گرافنی را با حفراتی سه‌بعدی به وجود آورند [۳۵]. این ساختارها وابسته به تراکم و ساختمان مولکول انتخابی، می‌توانند حفرات و سطوح در دسترس تنظیم‌پذیری داشته باشند [۳۴]. پایداری این چارچوب‌ها و

فرآیند تصفیه‌ی مؤثر، در میان این دو محدوده واقع شده باشد. گراسمن و همکاران مقدار نهایی را برابر با $5/5 \text{ \AA}$ تعیین کرده‌اند [۹].

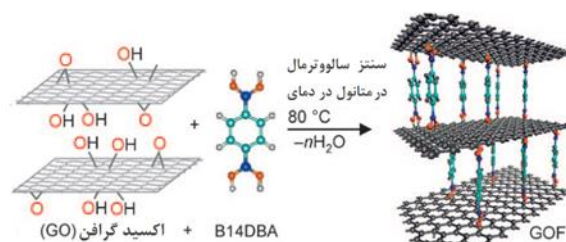
علاوه بر مکانیسم جداسازی و انتقال جرم بر اساس اندازه، دیگر مکانیسم تأثیرگذار بر دفع و جداسازی یون‌ها و عبور آب، شیمی حفره یا گروه‌های عاملی متصل بر لبه‌ی حفرات است. مشاهده‌شده که برای یک حفره معین با اندازه و فشار اعمالی ثابت، حفره‌ی عامل دار شده با گروه‌های هیدروکسی، دفع نمک پایین‌تری را از خود بروز می‌دهند. علت این پدیده تشکیل پیوند هیدروژنی با یون‌های نمک گزارش شده، که منجر به سد انرژی پایین‌تر گذرده‌ی یونی می‌شود. اما در مقابل حفره عامل دار شده با هیدروژن می‌تواند در مقابل عبور یون‌ها به‌طور مؤثرتری عمل کرده و یون‌ها را دفع کند [۹].

در بررسی عملکرد و تأثیر گروه‌های عاملی حفره بر روی گذرده‌ی آب مشخص شده است که، حفره عامل دار شده توسط هیدروژن از نفوذپذیری به‌مراتب پایین‌تری نسبت به حفره‌ی هیدروکسیله برخوردار است. علت این موضوع به تأثیرات فاکتور آنتروپی مرتبط گشته است. تصویر تهیه‌شده از تابع توزیع زاویه‌ای مولکول‌های آب نشان‌دهنده‌ی آن است که مولکول‌های آب در مجاورت حفره عامل دار شده با هیدروژن حالت منظم‌تری را به خود می‌گیرند، زیرا عامل‌های هیدروژنی باعث آب‌گریز شدن حفرات شده و در نتیجه تعداد پیکربندی‌های پیوند هیدروژنی در دسترس برای مولکول‌های در حال گذر از غشا محدود می‌شود. در مقابل عامل‌های هیدروکسی می‌توانند با مولکول‌های آب پیوند هیدروژنی برقرار کرده و جریان آب سریع‌تری را منجر شوند [۹].



شکل ۵ تصویر شبیه‌سازی حفرات گرافنی (الف) هیدروژنه و (ب) هیدروکسیله [۹]

در مطالعه‌ای دیگر مکانیسم عبور و یا عدم عبور یون‌ها از درون حفرات، با محاسبه‌ی عدد هیدراتاسیون برحسب فاصله از شکاف موردبررسی قرار گرفته است. عدد هیدراتاسیون برای یک یون از شمارش تعداد مولکول‌های آب در اولین پوسته‌ی آبپوشی آن یون محاسبه می‌شود. این عدد برای سدیم و کلر از میانگین‌گیری داده‌های حاصله به مدت ۴ نانوثانیه به ترتیب برابر ۶ و ۷ به‌دست آمده است. مشاهده‌شده که با عبور یون سدیم از درون حفراتی به ابعاد $10/5 \text{ \AA}$ و $14/5 \text{ \AA}$ ، مقدار ۶ ثابت مانده، ولی این مقدار در مرکز یک شکاف $7/5$ نانومتری به مقدار ۴ رسیده است. برای کلر نیز به ترتیب برای حفرات $14/5$ ، $10/5$ و $7/5$ آنگسترومی مقادیر $6/8$ ، $6/3$ و $5/4$ از مرکز حفره استخراج گشته است. مشاهده می‌شود که هر دو یون به‌منظور عبور از حفره‌ی $7/5$ آنگسترومی، باید بخشی از پوسته‌ی هیدراتاسیون خود را از دست



شکل ۴ تصویر شماتیک از یک ساختار چارچوب اکسید گرافنی شکل‌گرفته توسط اتصال کووالانسی لایه‌های اکسید گرافن و واحدهای خطی دی-اسید برونیک [۴۸]

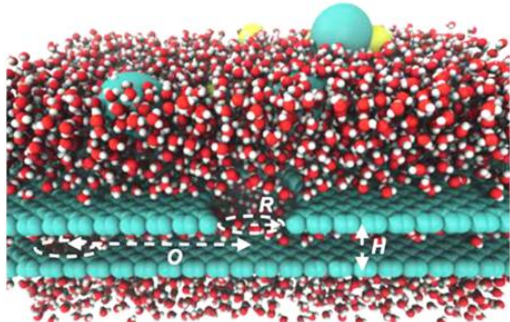
هرچند تا به حال مقالات زیادی در ارتباط با اهمیت، کاربرد و کارایی غشاهای اکسید گرافنی منتشر گشته است، با این حال نتایجی متناقض با این سیر تحقیقاتی نیز دیده می‌شود. Chong و همکاران پس از بررسی چندین غشای اکسید گرافنی، گزارش کرده‌اند که، به هنگام فرآیند تصفیه، نفوذپذیری این ساختارها در مقابل آب دچار کاهش شدیدی شده است. علت این امر فشرده شدن میکروساختار فراخ ابتدایی بیان شده است. در این حالت، مقدار جریان آب می‌تواند ظرف مدت ۱۰ ساعت، به‌صورت پیوسته از مقدار اولیه‌ی چند ده LMH bar^{-1} به کمتر از LMH bar^{-1} تقلیل یابد. جریان آب بالای گزارش‌شده در سایر مطالعات مربوط به غشاهای اکسید گرافنی و مشاهده‌شده در آغاز تست‌های انجام‌شده در این تحقیق، احتمالاً توسط یک میکروساختار سلسله مراتبی غیر فشرده و عدم نظم در صفحات اکسید گرافن، پدید می‌آید. این غشاها در فیلتراسیون فشاری به علت وجود پیچ‌وخم بسیار زیاد، جریان آبی با پایداری اندک را از خود نشان داده‌اند. در نهایت چنین نتیجه‌گیری شده است که، مکانیسم‌های انتقالی مبتنی بر فرض ساختار لایه‌ای کامل در غشاهای اکسید گرافنی، با توجه به ساختار سلسله مراتبی مشاهده‌شده، احتمالاً نمی‌توانند انتقال آب در غشای اکسید گرافنی را به‌طور کامل تشریح نمایند، و جریان کم اصطکاک مطرح‌شده در مطالعات اسبق، ممکن است نیاز به تأییدی مجدد داشته باشد [۴۹].

۳- مکانیسم‌ها و عوامل مؤثر بر دفع و جداسازی و انتقال جرم در غشاهای پایه گرافنی

۳-۱ مکانیسم‌ها و عوامل حاکم بر غشای تک لایه گرافنی

نتایج به‌دست‌آمده از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی نشان‌دهنده‌ی آن است که، در غشای تک لایه گرافنی متخلخل، جلوگیری از عبور نمک‌ها به‌شدت به قطر حفره بستگی دارد، حفراتی با اندازه‌ی مناسب، جریان آب را از خود عبور داده، درحالی‌که مانع انتقال نمک می‌شوند. در صورتی‌که حفرات بسیار کوچک باشند، مولکول‌های آب امکان عبور از درون حفره را پیدا نمی‌کنند، از طرفی دیگر در صورتی‌که ابعاد حفره بزرگ باشد، یون‌هایی که به نزدیکی حفره می‌رسند می‌توانند از درون آن عبور کنند. بنابراین یک مقدار بحرانی و یک مقدار نهایی برای قطر حفره متصور است، این مقدار می‌بایست به‌منظور یک

پارامتر O و H وابسته می‌شود. با ثابت نگاه‌داشتن پارامتر O، نرخ جریان آب به‌صورت غیرخطی با کم کردن H تغییر می‌کند. افزایش پارامتر O، موجب کاهش نرخ جریان آب می‌شود، واضح است که انحراف بیشتر در مقدار O، سد عبور بزرگ‌تری را در مسیر جریان آب ایجاد می‌کند. در ارتباط با بازدهی جداسازی نمک به‌طور خلاصه، ۱- در فشار ۱۰۰ MPa، در یک سیستم دولایه، حفرات ۳ آنگسترومی قادر به دفع ۱۰۰ درصدی نمک بوده‌اند، همچنین حفرات ۴/۵ آنگسترومی نیز توانسته‌اند ۸۵ الی ۱۰۰ درصد نمک‌ها را جداسازی کنند، ۲- هم‌راستا شدن حفرات، افزایش فاصله بین لایه‌ها و افزایش فشار، منجر به کاهش دفع نمک می‌شوند، ۳- بدون در نظر گرفتن هم‌راستایی حفرات و یا فاصله‌ی لایه‌ها، غشای دولایه با شعاع حفره ۴/۵ آنگسترومی بازدهی دفع نمک بالاتری را نسبت به تک لایه از خود نمایش می‌دهد [۷].



شکل ۶ تصویر شبیه‌سازی غشای دولایه با شعاع حفرات R، فاصله‌ی میان لایه‌های H، و میزان انحراف بین دو حفره ورودی و خروجی O [۷]

در مطالعه‌ای مشابه Chen و همکاران یک غشای دولایه اکسید گرافنی را مورد ارزیابی قرار داده و علاوه بر بررسی پارامترهای هندسی مشابه به مطالعات آقای Grossman، قسمتی از تحقیقات خود را بر روی مکانیسم‌های دفع یون در این غشا، متمرکز ساخته‌اند. ایشان برای این منظور از چهار نوع یون مختلف K^+ ، Na^+ ، Mg^{2+} و Ca^{2+} در شبیه‌سازی خود استفاده کرده‌اند. طبق نتایج به‌دست‌آمده، ترتیب نفوذ یون‌ها به درون این غشا به‌صورت $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > K^+$ بوده است. یون تک‌ظرفیتی پتاسیم بیشترین نفوذ و یون دو ظرفیتی کلسیم کمترین مقدار نفوذ را در بین بقیه داشته‌اند. این در حالی‌است که شعاع هیدراتاسیون پتاسیم بر اساس تابع توزیع شعاعی محاسبه‌شده برابر با ۳/۴۵ Å و شعاع هیدراتاسیون سدیم برابر با ۳/۱۵ Å می‌باشد. پتاسیم با وجود داشتن شعاع بیشتر نفوذپذیری بالاتری داشته است، این نشان‌دهنده‌ی آن است که اندازه ذرات تنها پارامتر کنترل‌کننده دفع یون‌ها نیست، بلکه باید دی‌الکتریک و سایش هیدرودینامیک را نیز حین عبور محلول از درون غشا مدنظر قرار داد. طبق محاسبات قانون استوکس و تئوری ژانزیگ، ضریب نفوذ پتاسیم بیش از سدیم بوده و بنابراین نفوذ پتاسیم بیش از سدیم است. بررسی RDF یون‌های دو ظرفیتی Mg^{2+} و Ca^{2+} نیز نشان می‌دهد که شعاع هیدراتاسیون اطراف این دو یون، دولایه می‌باشد. شعاع این یون‌ها با احتساب لایه‌ی دوم به ترتیب برای Mg^{2+} و Ca^{2+} برابر با ۴/۲۵ Å و ۴/۵۵ Å است.

دهند. این پدیده منجر به تشکیل یک سد انرژی در مقابل عبور یون‌ها می‌شود. و هرچه قطر شکاف باریک‌تر باشد، این سد انرژی بزرگ‌تر می‌شود [۵۰].

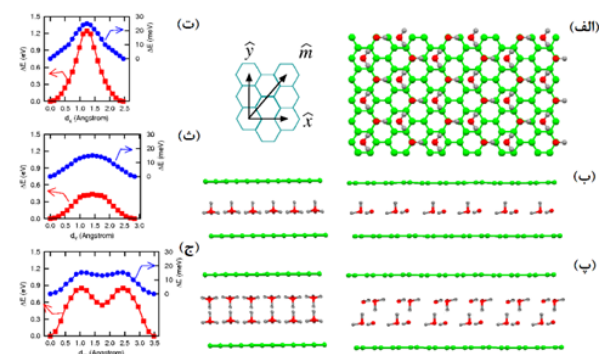
عامل دار کردن حفرات نیز می‌تواند روی عدد هیدراتاسیون تأثیرگذار باشد و سد انرژی را تغییر دهد. گزارش‌شده است که در مرکز حفره‌ی عامل دار شده با کربوکسیل، عدد کوئوردیناسیون برای سدیم به علت همپوشانی پوسته‌های هیدراتاسیون سدیم در مرکز و سدیم‌های انباشته‌شده در نزدیکی حفره به مقدار ۷ می‌رسد، همچنین برای کلر مقدار ۵ به‌دست‌آمده است. زمانی که حفره با NH^{3+} عامل دار می‌شود، عدد کوئوردیناسیون کلر تغییری نمی‌کند، زیرا باوجود آنکه یون‌های کلر در نزدیکی حفره تجمع می‌کنند ولی نسبت به مرکز حفره فاصله زیادی داشته، و بنابراین تأثیری بر عدد کوئوردیناسیون کلر در مرکز شکاف نمی‌گذارند. اما حفره‌ی عامل دار شده با هیدروکسی، کاهش محسوسی را در عدد کوئوردیناسیون یون کلر نشان می‌دهد و مقدار آن را برای یون کلر قرار گرفته در مرکز به عدد ۵ می‌رساند، بنابراین سد انرژی بزرگی برای عبور یون کلر از درون این نوع شکاف ایجاد می‌گردد، درنتیجه این نوع عامل می‌تواند به‌طور مؤثری یون‌های کلر را دفع کند [۵۰].

۳-۲ مکانیسم‌ها و عوامل حاکم بر غشاهای چندلایه گرافنی

Grossman و همکارانشان، در ادامه‌ی مطالعات خود در زمینه‌ی شبیه‌سازی مولکولی غشای گرافنی، در سال ۲۰۱۶ کارایی گرافن دولایه را در زمینه‌ی یون‌زدایی از آب، مورد آزمایش قرار دادند (شکل ۶). ایشان به‌منظور بررسی این نوع غشا، سه پارامتر را مدنظر قرار داده‌اند. فشار اعمال‌شده (P)، فاصله‌ی میان دو لایه نسبت به هم (H) و میزان انحراف بین حفره‌ی لایه‌ی اول و دوم (O). در این بررسی مشاهده شده است که برای مقادیر ثابت H و O، با افزایش فشار، میزان نرخ جریان آب به‌صورت خطی افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده گشته است که در فشار تقریبی ۱۰۰ MPa، زمانی که دو لایه به‌اندازه‌ی بیش از ۸ Å نسبت به هم فاصله دارند، نرخ جریان آب مستقل از این فاصله می‌باشد. محاسبه‌ی پروفیل انرژی آزاد آب به‌عنوان تابعی از فاصله لایه‌ها در راستای عمود بر غشا نشان‌دهنده‌ی آن است که، در یک سیستم غشایی دولایه با فاصله زیاد، پروفیل انرژی آزاد آب، شامل دو سد عبور است، و هرکدام از این سدها همانند یک سد غشایی تک لایه مجزا عمل می‌کنند. از این‌رو زمانی که فاصله‌ی دولایه بیش از ۸ Å بوده است، تغییر مقدار پارامتر O، تأثیری بر نرخ جریان آب نداشته و نتایج یکسانی به‌دست‌آمده است. این مقدار برای حالتی که هر دو حفره شعاع ۳ Å دارند حدود ۱۲ water/ns/pore و برای حالتی که دو حفره شعاع ۴/۵ Å دارند حدود ۳۶ water/ns/pore به‌دست‌آمده است. در حالتی که اندازه‌ی حفرات دو لایه متفاوت می‌باشند، به‌عنوان نمونه زمانی که شعاع حفره‌ی لایه‌ی بالایی ۳ Å بوده و حفره‌ی لایه پایینی ۴/۵ Å می‌باشد، در این حالت نرخ جریان آب حدوداً برابر با ۱۷ water/ns/pore گزارش شده است. برای زمانی که دو لایه فاصله‌ای کمتر از ۸ Å دارند، نرخ جریان آب به‌شدت به

محاسبه گشته است. تبخیر بدون محدودیت آب از غشای مذکور از جهاتی مشابه به پدیده ابرنفوذ در لایه‌های نازک فلزات واسطه می‌باشد، با این تفاوت که در اینجا علت پدیده مشاهده شده توسط تشکیل کانال‌هایی از نانوموینگی‌ها بین صفحات اکسید گرافن و پر شدن آن‌ها با تک لایه ای از مولکول‌های آب تعریف می‌شود [۲۶].

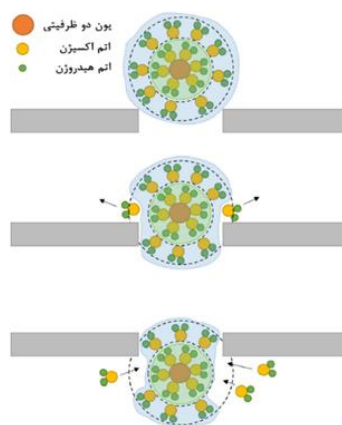
Boukhvalov و همکاران، به‌طور سیستماتیک توسط روش محاسبات آغازین، برهم‌کنش میان مولکول‌های آب و لایه‌های اکسید گرافن را مورد بررسی قرار داده اند. ایشان به‌منظور توضیح نفوذ غیرعادی آب، مدلی شامل یک ساختار یخ شش‌ضلعی دولایه در بین جفت لایه‌ی اکسید گرافنی ایجاد کردند (شکل ۸). انرژی وابستگی میان مولکول‌های آب و گرافن در مقایسه با انرژی بین دو مولکول آب بسیار ناچیز محاسبه شده است. از این رو، مولکول‌های آب ترجیح می‌دهند تا ساختار لایه یخ شش‌ضلعی را در بین صفحات گرافنی تشکیل دهند. پیشنهاد شده است که تشکیل ساختار دولایه‌ی آب در بین غشای اکسید گرافنی به علت تشکیل پیوندهای مضاعف هیدروژنی بین مولکول‌های آب می‌باشد، تشکیل این ساختار از لحاظ انرژی مطلوب است. حرکت مولکول‌های آب در بین لایه‌های اکسید گرافنی به‌صورت ناهمسانگرد بوده و در امتداد جهت زیگزاگ صفحات گرافنی، سد انرژی کمینه می‌باشد. گزارش شده که در ناحیه‌ی حفره‌ی غشای GO، برای ساختار یخ دولایه مطلوب‌تر است که از بین برود، به فضای خالی دیگر منتقل شده و یک ساختار دولایه‌ی دیگر را تشکیل دهد. این مدل به‌طور گسترده پذیرفته شده و برای توضیح اثر نفوذ سریع آب بکار رفته است [۵۲، ۵۳].



شکل ۸ (الف) نمای فوقانی از ساختار اتمی بهینه‌شده‌ی یخ تک لایه بین لایه‌های گرافیت. لایه یخ می‌تواند در جهات x ، y و z بلغزد. پیکان‌ها سیاه‌رنگ در تصویر جنبی، مسافت و جهات این لغزش را نشان می‌دهند. پیکان‌های در امتداد جهت x (جهت دسته‌صندلی) دارای مسافت dx ، در امتداد جهت y (جهت زیگزاگ) دارای مسافت dy ، و در امتداد جهت z دارای مسافت dz هستند. (ب، پ) نمای جنبی از یخ تک لایه و دولایه در امتداد جهات x (اشکال سمت راست) و در امتداد جهت y (اشکال سمت چپ). (ت-ج) نمودار سد انرژی مهاجرت برای لغزش یخ در امتداد جهات x ، y و z . دایره‌های آبی نشان‌دهنده انرژی هزینه شده برای لغزش یخ تک لایه و مربع‌های قرمز نشان‌دهنده انرژی هزینه شده برای لغزش یخ دولایه هستند [۵۲].

از دیگر مکانیسم‌های جداسازی یون در غشاهای چندلایه گرافنی، برهم‌کنش کاتیون-پای و کوئوردیناسیون می‌باشد. در

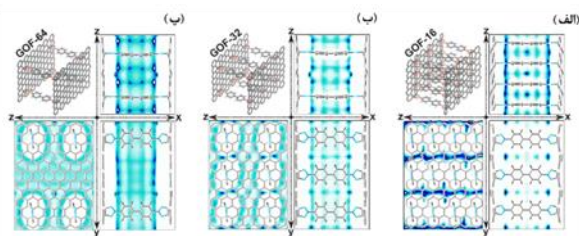
باینکه این مقادیر از نصف اندازه‌ی شکاف یعنی $3.375 \text{ \AA}$ بزرگ‌تر است، ولی مشاهده می‌شود که یون‌ها می‌توانند از درون شکاف عبور کنند. علت این امر ساختار ویژه‌ی دوگانه‌ی پوسته‌ی هیدراتاسیون حول این یون‌ها است، پوسته‌ی هیدراتاسیون اول خوشه‌ای چگال بوده و می‌توان آن را کره‌ای صلب فرض کرد، در صورتی‌که پوسته‌ی ثانویه به‌صورت ضعیفی با هسته‌ی یونی در ارتباط می‌باشد، بنابراین حین برخورد یون با شکاف این پوسته‌ی سست می‌تواند شکسته شده و یون از درون شکاف عبور کند (شکل ۷) [۵۱].



شکل ۷ تصویر شماتیک از نحوه‌ی عبور یون دو ظرفیتی با پوسته هیدراتاسیون دولایه از درون یک شکاف [۵۱]

در سال ۲۰۱۲ مشاهده شد که بخار آب می‌تواند با سرعت بسیار بالایی از درون یک غشای اکسید گرافنی با ضخامت زیرمیکرومتری نفوذ کند، این در حالی است که همان غشا می‌تواند در مقابل انواع گازها، بخارات و مایعات کاملاً نفوذناپذیر باشد، به‌طوری‌که سرعت نفوذ هلیوم از همین غشا، تا ۱۰ مرتبه بزرگی کمتر از آب تخمین زده می‌شود. به‌منظور تحلیل مکانیسم پدیده در کنار آزمایش‌های عملی، از شبیه‌سازی مولکولی کمک گرفته شده است. به نظر می‌رسد علت این جریان بالا، تشکیل شبکه‌ای از نانوموینگی‌ها در بین صفحات اکسید گرافن باشد. گزارش شده است که نواحی اکسیدی نقش فاصله دهنده بین لایه‌ها را ایفا کرده و نواحی بایر از عوامل اکسیدی، شبکه‌ای از نانوموینگی‌ها را در سرتاسر فضای میان لایه‌ای تشکیل می‌دهند. این نانوموینگی‌ها امکان عبور بدون اصطکاک و بدون محدودیت، مولکول‌های آب را فراهم می‌آورند [۲۶]. این پدیده ای است که پیش‌ازین در نانولوله‌های کربنی نیز مشاهده شده بود، و به نظر می‌رسد مکانیسم این دو پدیده یکسان باشد [۲۵]. طبق شبیه‌سازی انجام‌شده، در فواصل بین لایه‌ای کمتر از $6 \text{ \AA}$ ، آب امکان پر کردن این فضا را نداشته و جریان آب متوقف می‌شود. در صورتی‌که این فاصله بیش از $6 \text{ \AA}$ برسد، آب به‌شدت وارد فضای موینگی شده و یک شبکه‌ی منظم دوبعدی و تک لایه از مولکول‌های آب را تشکیل می‌دهد، انتظار می‌رود این تک لایه از مولکول‌های آب به‌شدت متحرک و سیار باشد. سرعت حرکت مولکول‌های آب در این نانوموینگی‌ها از مرتبه‌ی متر بر ثانیه

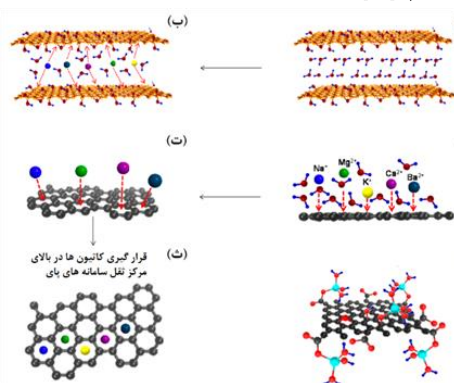
Nicoli و همکاران، به کمک دینامیک مولکولی مکانیسم عبور آب از درون یک چارچوب اکسید گرافنی ایجاد شده توسط لینکر-های اسید برونیک را مورد ارزیابی قرار دادند. ایشان برای مقایسه، سه نوع ساختمان مختلف از چارچوب‌های اکسید گرافنی را با چگالی لینکرهای مختلف در نظر گرفتند. اولین نوع از این چارچوب‌ها GOF-16 می‌باشد، این چارچوب بیشترین چگالی از لینکرها را هم در صفحه‌ی xy و هم در صفحه‌ی xz در خود جای داده است. فاصله‌ی لینکر نسبت به هم در صفحه‌ی xy نشان‌دهنده‌ی اندازه حفره و در صفحه‌ی xz نشان‌دهنده‌ی فاصله‌ی حفرات می‌باشد. بنابراین هرچه تعداد لینکر در صفحه xy بیشتر باشد اندازه حفره کوچک‌تر و هرچه تعداد لینکر در صفحه‌ی xz بیشتر باشد، فاصله‌ی حفرات از هم کمتر است. چارچوب نوع دوم GOF-32، اندازه حفره‌ای برابر با GOF-16 دارد ولی فاصله‌ی حفرات آن به علت چگالی کمتر لینکرها در صفحه‌ی xy بیشتر است. سومین چارچوب نیز GOF-64 می‌باشد که به علت تعداد کم لینکرها در صفحه‌ی xy و xz هم‌اندازه و هم فاصله‌ی حفراتش بزرگ‌تر از GOF-16 می‌باشد. در اولین چارچوب یعنی GOF-16 به علت خاصیت آب‌گریزی گرافن و به علت تأثیرات فضایی حلقه‌های بنزن واقع شده بر روی لینکرها، جریان آب در نزدیکی گروه‌های اسید برونیک متمرکز گشته است. در این چارچوب به علت فاصله‌ی کمی که میان حفرات وجود دارد، مشاهده می‌شود که آب از درون کانال‌های مجزایی نسبت به هم جریان می‌یابد، و زمانی که یک مولکول آب به داخل کانال نفوذ می‌کند، توسط این کانال‌های مجزا به‌طور مستقیم به سمت خروجی کانال هدایت می‌شود. اما در چارچوب نوع GOF-32 به علت فاصله داشتن حفرات، کانال‌های انتقال آب با یکدیگر در تماس هستند، در این حالت جریان آب می‌تواند از یک کانال به کانال دیگر نفوذ کند. این امر کاهش جریان آب خروجی از چارچوب GOF-32 را در پی دارد. در چارچوب نوع GOF-64 به علت حفرات با اندازه بزرگ در مقایسه با GOF-16 و GOF-32، محدودیت فضایی وجود نداشته و بیشترین مقدار آب از درون این نوع چارچوب با حفرات بزرگ عبور می‌کند [۴۷].



شکل ۱۰ سطح مقطع تابع توزیع احتمال حضور مولکول‌های آب درون چارچوب‌های اکسید گرافنی مختلف در صفحات xy ، xz و yz برای چارچوب نوع (الف) GOF-16، (ب) GOF-32 و (پ) GOF-64 [۴۷]

چارچوب‌های GOF-16 و GOF-32 کاملاً یک نوع فیلتراسیون فیزیکی را از خود ارائه می‌کنند، یون‌های نمک به‌اندازه‌ای بزرگ هستند که بدون اعمال فشار زیاد و یا نوسان حرارتی نمی‌توانند

ساختمان یک غشای اکسید گرافنی گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار تمایل به خوشه‌ای شدن دارند، این امر منجر به منزوی شدن نواحی sp^2 در میان ماتریسی از نواحی sp^3 اکسیدی می‌شود. فلزات واسطه می‌توانند توسط پیوند کوئوردیناسیون با خوشه‌های sp^3 در نواحی اکسیدی جذب صفحات GO شوند (شکل ۹، ج)، در حالی جذب کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی می‌تواند از طریق برهم‌کنش کاتیون-پای با خوشه‌های sp^2 در نواحی بایر از عوامل اکسیدی اتفاق بیافتد (شکل ۹، پ). از آنجایی که کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی فاقد الکترون d هستند، آن‌ها قادر نیستند همانند یون فلزات واسطه با صفحات تشکیل کمپلکس کوئوردیناسیون بدهند و تنها برهم‌کنش کاتیون-پای میان خوشه‌های sp^2 و کاتیون‌های مذکور برقرار است. توازن میان حلال پوشی یون‌ها و برهم‌کنش کاتیون-پای، علت انتقال گزینشی کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی از درون غشا می‌باشد. در محیط آبی، مولکول‌های آب مستقیماً کاتیون‌ها را کوئوردینه کرده و بار آن‌ها را خنثی می‌سازند و نتیجتاً مانع برهم‌کنش میان کاتیون‌ها و خوشه‌های پای شده و قدرت برهم‌کنش کاتیون-پای را کاهش می‌دهند. به علت انرژی بیشتر آب پوشی کاتیون‌های فلزات قلیایی خاکی، کاهش در انرژی برهم‌کنش کاتیون-پای در این کاتیون‌ها بسیار بیشتر از کاتیون‌های قلیایی است، به‌عنوان مثال انرژی برهم‌کنش K^+ آب پوشی شده ۳ تا ۴ مرتبه و انرژی برهم‌کنش Mg^{2+} آب پوشی شده ۱۴ مرتبه کمتر از حالت غیر آب پوشی شده‌ی این کاتیون‌ها است. بنابراین نفوذ کاتیون‌های قلیایی نسبتاً کمتر از کاتیون‌های قلیایی خاکی می‌باشد. همچنین ذکر شده است که حین حضور یون‌ها در میان غشاهای اکسید گرافنی به علت برهم‌کنش یون‌های مختلف با مولکول‌های آب، ممکن است ساختار یخ دولایه‌ی اشاره‌شده پیش‌ازین دچار اعوجاج گردد. این امر می‌تواند سد انرژی بزرگ‌تری را در مقابل نفوذ محلول از درون غشا در مقایسه با آب خالص ایجاد کند (شکل ۹، الف) [۵۴].



شکل ۹ (الف) شکل‌گیری یخ دولایه در فضای بین لایه‌های صفحات اکسید گرافن. (ب) ساختار یخ دولایه‌ی از حالت طبیعی خارج شده به علت برهم‌کنش میان کاتیون‌ها و مولکول‌های آب هنگام فرایند انتقال یون. (پ-ث) برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی کاتیون-پای میان کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی و خوشه‌های sp^2 صفحات اکسید گرافنی. (ج) پیوند کوئوردیناسیون بین یون‌های فلزات واسطه و ماتریس sp^3 صفحات اکسید گرافنی [۵۴]

- [7] D. Cohen-Tanugi, L. C. Lin, and J. C. Grossman, *Nano letters*, 2, 1027-1033, (2016).
- [8] M. E. Suk and N. Aluru, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10, 1590-1594, (2010).
- [9] D. Cohen-Tanugi and J. C. Grossman, 7, 3602-3608, (2012).
- [10] S. C. O'Hern, C. A. Stewart, M. S. Boutilier, J. C. Idrobo, S. Bhaviripudi, S. K. Das, J. Kong, T. Laoui, M. Atieh, R. Karnik, *ACS nano*, 11, 10130-10138, (2012).
- [11] S. C. O'Hern, M. S. Boutilier, J.-C. Idrobo, Y. Song, J. Kong, T. Laoui, M. Atieh, R. Karnik, *Nano letters*, 3 1234-1241, (2014).
- [12] S. P. Surwade, S. N. Smirnov, I. V. Vlassiuk, R. R. Unocic, G. M. Veith, S. Dai, S. M. Mahurin, *Nature nanotechnology*, 5, 459-464, (2015).
- [13] T. Hesjedal, *Applied Physics Letters*, 13, 133106, (2011).
- [14] L. Wang, C. M. Williams, M. S. Boutilier, P. R. Kidambi, and R. Karnik, *Nano letters*, 5, 3081-3088, (2017).
- [15] P. R. Kidambi, D. D. Mariappan, N. T. Dee, A. Vyatskikh, S. Zhang, R. Karnik, A. J. Hart, *ACS applied materials & interfaces*, 12, 10369-10378, (2018).
- [16] W. S. Hummers Jr and R. E. Offeman, vol. 6, 1339-1339, (1958).
- [17] M. Yi and Z. Shen, *Journal of Materials Chemistry A*, 22, 11700-11715, (2015).
- [18] B. Tang, L. Zhang, R. Li, J. Wu, M. N. Hedhili, and P. Wang, *Nanoscale*, 2, 1108-1116, (2016).
- [19] Y. P. Tang, D. R. Paul, and T. S. Chung, *Journal of Membrane Science*, 199-208, (2014).
- [20] P. Sun et al., *Acs Nano*, 1, 428-437, (2012).
- [21] V. H. Pham, T. V. Cuong, S. H. Hur, E. W. Shin, J. S. Kim, J. S. Chung, E. J. Kim, *Carbon*, 7, 1945-1951, (2010).
- [22] J. T. Robinson, M. Zalalutdinov, J. W. Baldwin, E. S. Snow, Z. Wei, P. Sheehan, B. H. Houston, *Nano letters*, 10, 3441-3445, (2008).
- [23] J. T. Robinson, F. K. Perkins, E. S. Snow, Z. Wei, and P. E. Sheehan, *Nano letters*, 10, 3137-3140, (2008).
- [24] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen, *ACS nano*, 3, 463-470, (2008).
- [25] M. Majumder, N. Chopra, R. Andrews, and B. J. Hinds, *Nature*, 7064, 44, (2005).
- [26] R. Nair, H. Wu, P. Jayaram, I. Grigorieva, and A. Geim, *Science*, 6067, 442-444, (2012).
- [27] S. Homaeigohar and M. Elbahri, *NPG Asia Materials*, 8, e427, (2017).
- [28] Y. Han, Z. Xu, and C. Gao, *Advanced Functional Materials*, 23, 29, 3693-3700, (2013).

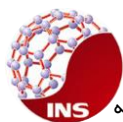
وارد حفره‌ی ورودی شوند. ولی در چارچوب GOF-64 با چگالی کمتر لینکرها، رفتار متفاوتی مشاهده می‌شود. این چارچوب به علت دفع نمک پایینی که دارد حداقل در ضخامت‌های پایین، کاندیدی مناسب برای تصفیه‌ی آب نیست. با این وجود مشاهده می‌شود که، کاهش دادن فشار موجب یک افزایش سد انرژی در مقابل عبور یون از حفره‌ی دوم شده و مانع فرار یون از غشا در نزدیکی خروجی می‌شود. درواقع علت این سد دور بودن یونها از ورودی می‌باشد، در این فاصله دیگر یونها تحت تأثیر فشار بکار رفته نیستند. این نتیجه توضیح می‌دهد که چگونه با افزایش ضخامت غشا و کاهش فشار اعمالی بر غشای GOF-64، دفع یون افزایش می‌یابد [۴۷].

۴- نتیجه گیری

در حال حاضر با توجه به رشد روزافزون جمعیت و تغییرات اقلیمی، منابع اندک آب شیرین موجود، پاسخگوی نیازهای روزافزون بشر نبوده و از طرفی روش‌های سنتی استحصال آب، با توجه به مصرف بالای انرژی و بازدهی پایین، از عهده‌ی این حجم از تقاضا برای آب سالم بر نمی‌آیند. بنابراین الزامی است تا روش‌ها و ابزار نوینی برای مقابله با بحران کم‌آبی، توسعه‌یافته و مورد استفاده قرار بگیرند. پیشرفت‌های اخیر در فناوری نانو ایده‌ی جایگزینی غشاهای پلیمری مرسوم را با غشاهای نوین پایه گرافنی نظیر تک لایه، چندلایه، هیبریدی و کامپوزیتی، مطرح ساخته‌اند. این سامانه‌ها با خواص منحصر به فرد خود قادر هستند تا آب را با جریانی بالا از خود عبور داده و انواع نمک‌ها و ترکیبات آلی را توسط مکانیسم‌های مختلف جداسازی کنند. در حال حاضر چالش اصلی موجود در ارتباط با غشاهای پایه گرافنی، مقیاس‌پذیری روش تولید این نوع از محصولات می‌باشد. محققین در تلاش‌اند تا با توسعه روش‌های موجود، علاوه بر حفظ کیفیت غشا، فرآیند ساخت را برای تولید انبوه و مقیاس صنعتی، بهبود دهند. به نظر می‌رسد در آینده‌ی نزدیک شاهد حضور و به کارگیری اولین نسل از غشاهای پایه گرافنی در صنعت تصفیه‌ی آب و فاضلاب خواهیم بود.

۵. منابع

- [1] M. Diallo, A. Street, R. Sustich, J. Duncan, and N. Savage, William Andrew, (2009).
- [2] H. Gao, Q. Shi, D. Rao, Y. Zheng, J. Su, Y. Liu, Y. Wang, K. Deng, and R. Lu, *The Journal of Physical Chemistry C*, 40, 22105-22113, (2017).
- [3] S. Dervin, D. D. Dionysiou, and S. C. Pillai, *Nanoscale*, 33, 15115-15131, (2016).
- [4] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *World Scientific*, 11-19, (2010).
- [5] R. Peierls, *Ann. IH Poincare*, 177-222, (1935).
- [6] S. Hu, M. Lozada-Hidalgo, F. Wang, A. Mishchenko, F. Schedin, R. Nair, E. Hill, D. Boukhvalov, M. Katsnelson, and R. Dryfe, *Nature*, 7530, 227-230, (2014).



- [49] J. Y. Chong, B. Wang, C. Mattevi, and K. Li, *Journal of Membrane Science*, 385-392, (2018).
- [50] D. Konatham, J. Yu, T. A. Ho, and A. Striolo, *Langmuir*, 38, 11884-11897, (2013).
- [51] B. Chen, H. Jiang, X. Liu, and X. Hu, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 27, 22826-22836, (2017).
- [52] D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, and Y. W. Son, *Nano letters*, 8, 3930-3935, (2013).
- [53] Y. Zhao, Y. Xie, Z. Liu, X. Wang, Y. Chai, and F. Yan, *Small*, 22, 4521-4542, (2014).
- [54] P. Sun, F. Zheng, M. Zhu, Z. Song, K. Wang, M. Zhong, D. Wu, R. B. Little, Z. Xu, H. Zhu, *Acs Nano*, 1, 850-859, (2014).
- [29] C. Xu, A. Cui, Y. Xu, and X. Fu, *Carbon*, 465-471, (2013).
- [30] Y. Han, Y. Jiang, and C. Gao, *ACS applied materials & interfaces*, 15, 8147-8155, (2015).
- [31] Y. Zhang, S. Zhang, and T.-S. Chung, *Environmental science & technology*, 16, 10235-10242, (2015).
- [32] S. Zheng, Q. Tu, J. J. Urban, S. Li, and B. Mi, *ACS nano*, (2017).
- [33] J. Abraham, K. S. Vasu, C. D. Williams, K. Gopinadhan, Y. Su, C. T. Cherian, J. Dix, E. Prestat, S. J. Haigh, I. V. Grigorieva, *Nature nanotechnology*, 6, 546, (2017).
- [34] P. Zhu, B. G. Sumpter, and V. Meunier, *The Journal of Physical Chemistry C*, 16, 8276-8281, (2013).
- [35] F. Li, X. Jiang, J. Zhao, and S. Zhang, *Nano Energy*, 488-515, (2015).
- [36] G. Srinivas, J. W. Burrell, J. Ford, and T. Yildirim, *Journal of Materials Chemistry*, 30, 11323-11329, (2011).
- [37] W. S. Hung, C. H. Tsou, M. De Guzman, Q. F. An, Y. L. Liu, Y. M. Zhang, C. C. Hu, K. R. Lee, J. Y. Lai, *Chemistry of Materials*, vol. 9, 2983-2990, (2014).
- [38] D. Hua, R. K. Rai, Y. Zhang, and T.-S. Chung, *Chemical Engineering Science*, 341-349, (2017).
- [39] T. Tsoufis, F. Katsaros, Z. Sideratou, G. Romanos, O. Ivashenko, P. Rudolf, B. Kooi, S. Papageorgiou, M. Karakassides, *Chemical Communications*, 75, 10967-10970, (2014).
- [40] R. Kumar, V. M. Suresh, T. K. Maji, and C. Rao, *Chemical Communications*, 16, 2015-2017, (2014).
- [41] B. Feng, K. Xu, and A. Huang, *Desalination*, 123-130, (2016).
- [42] G. Mercier, A. Klechikov, M. Hedenström, D. Johnels, I. A. Baburin, G. Seifert, R. Mysyk, A. V. Talyzin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 49, 27179-27191, (2015).
- [43] Y. Chan and J. M. Hill, *Nanotechnology*, 30, 305403, (2011).
- [44] E. Haque et al., *Chemistry-An Asian Journal*, 3, 283-288, (2017).
- [45] T. P. N. Tran, A. Thakur, D. X. Trinh, A. T. N. Dao, and T. Taniike, *Applied Catalysis A: General*, 60-67, (2018).
- [46] M. Li, J. Wang, C. Jiao, C. Wang, Q. Wu, and Z. Wang, *Journal of Chromatography A*, 17-24, (2016).
- [47] A. Nicolai, B. G. Sumpter, and V. Meunier, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 8646-8654, (2014).
- [48] J. W. Burrell, S. Gadipelli, J. Ford, J. M. Simmons, W. Zhou, and T. Yildirim, *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 8902-8904, (2010).