

## غشاهای نوظهور اکسید گرافن در تصفیه و شیرین سازی آب؛ انواع، چالش ها و چشم انداز توسعه

سولماز ولی زاده<sup>۱</sup> لیلا ناجی<sup>۱\*</sup>، محمد کریمی<sup>۲</sup>

۱- گروه شیمی کاربردی، گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

۲- گروه شیمی نساجی، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

### چکیده

در میان روش های متفاوت تصفیه و شیرین سازی آب، روش های غشایی به دلیل کارآمد بودن، کاهش مصرف انرژی و هزینه ها توجه تحقیقات و فناوری را به خود معطوف ساخته است. مواد گرافنی، نانورقه های دوبعدی کربنی هستند که در فرایندهای متفاوت از جمله غشاهای جداسازی کاربرد دارند و برای غشاهای پلی آمیدی رایج با دبی پایین جایگزین مناسبی هستند. اکسید گرافن با گروه های عاملی اکسیژن دار به عنوان مشتق آبدوست گرافن، دارای ویژگی منحصر به فرد ذاتی در عبور ملکول های آب است. حضور گروه های عاملی ضمن ایجاد نانوکناال هایی برای عبور مولکول آب بین ورقه های اکسید گرافن، امکان اتصال سایر مولکول ها و اصلاح ساختار به منظور بهبود پایداری مکانیکی و عملکرد جداسازی را فراهم می سازد. افزایش پایداری، تدوین روش ساخت و تجاری سازی از مهم ترین چالش های این غشاهاست. از طرفی سهولت تولید، دبی آب بسیار بالا نسبت به غشاهای رایج پلی آمیدی، گرفتگی کمتر و پایداری در برابر ترکیبات کلری موجب شده تا غشاهای اکسید گرافن آینده ی بسیار روشنی پیش رو داشته باشند.

**واژگان کلیدی:** جداسازی غشایی، اکسید گرافن، نانوکناال، تصفیه و شیرین سازی آب، غشای لایه نازک

ایمیل نویسنده مسئول: [leilanaji@aut.ac.ir](mailto:leilanaji@aut.ac.ir)

مقطع ویژه بسیار بالایی ( $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ) است و ویژگی مکانیکی، حرارتی و الکتریکی غیرعادی آن از پیوند  $\pi$  مزدوج طولانی داخل ساختار آن ناشی می شود. در حال حاضر، موارد کاربرد گرافن بسیار گسترش یافته است و قابلیت استفاده در مواردی مانند وسایل الکتریکی، کامپوزیت های بسپاری، کاتالیست ها، حسگرها و غشاهای جداسازی را دارد [۳].

گرافن ماهیت آبگریزی دارد و نسبت به بسیاری از مواد ناتراوا است ولی با ایجاد حفرات کنترل شده می تواند به عنوان نازک ترین غشا در فرایندهای جداسازی گازها و سیالات مورد استفاده قرار گیرد. ایده ی استفاده از ورقه های گرافن حاوی نانو حفره به عنوان غشای جداسازی با استفاده از اطلاعات حاصل از شبیه سازی های تئوری مطرح شوی. سنت<sup>۲</sup> و همکارانش [۴] نانوحفراتی را در داخل تک لایه های گرافن طراحی و با استفاده از شبیه سازی دینامیکی<sup>۳</sup> نشان دادند که این حفرات بر اساس گروه های عاملی خود، مسیرهای بسیار گزینش پذیری را برای عبور یون های هیدراته ایجاد می کنند. استفاده از نانورقه های گرافن برای شیرین سازی آب برای نخستین بار توسط گرو سمن<sup>۴</sup> و همکارانش [۵] مطرح شد. این پژوهشگران با استفاده از دینامیک مولکولی کلاسیک<sup>۵</sup> نشان دادند که غشاهای خود ایستای<sup>۶</sup> ورقه های تک لایه گرافن با

### ۱- مقدمه

غشاهای تهیه شده به منظور جداسازی در محیط آبی، همواره با مشکلاتی از قبیل دبی جریان پایین، مقدار برگشت دادن پایین گونه مورد جداسازی، پایداری مکانیکی و پایداری شیمیایی ضعیف (به ویژه در برابر حمله مواد کلری) و گرفتگی غشا روبه رو بوده است [۱]. غشاهای پلی آمیدی لایه ی نازک که با هدف بهبود مقدار برگشت دادن گونه مورد جداسازی گسترش یافتند به عنوان غشای اسمز معکوس پیشرفت قابل توجهی را در زمینه جداسازی گونه های یونی به ویژه شیرین سازی آب نشان دادند ولی مشکل عمده این غشاهای مقدار دبی پایین آنها است که استفاده گسترده از آنها را محدود می سازد [۱]. معرفی غشاهایی بر پایه گرافن طی چند سال گذشته، تلاشی برای رفع این مشکل بوده است، به طوری که این غشاهای مقدار دبی جریانی در حدود ۱۰-۴ برابر غشاهای رایج نیز نشان داده اند [۲].

گرافن ورقه ای به ضخامت یک لایه اتم با آرایش شش ضلعی و پیوندهای کربنی  $sp^2$  است. این ماده دو بعدی دارای سطح

<sup>۴</sup> -Grossman

<sup>۵</sup> -Classical Molecular Dynamics

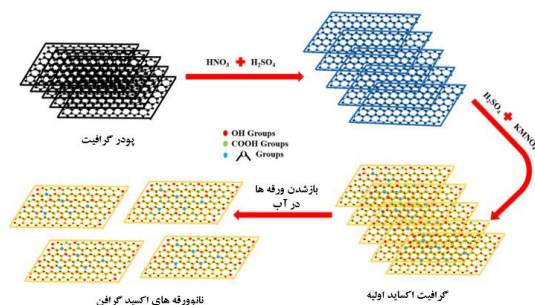
<sup>۶</sup> - Free Standing

<sup>۱</sup> -  $\pi$  conjugation

<sup>۲</sup> -Sint

<sup>۳</sup> - Dynamic Simulation

بود [۷]. به کارگیری اکسیدگرافن برای تهیه غشاهای جداسازی می‌تواند به چهار صورت انجام شود: اصلاح سطحی غشاهای بسپاری، قرار گرفتن در ماتریس غشاهای بسپاری، به عنوان افزودنی در غشاهای کامپوزیتی لایه نازک (TFC) و غشاهای خود ایستای اکسیدگرافن که در ادامه به بررسی هر یک از این غشاها پرداخته می‌شود.



شکل ۱. دیاگرام شماتیک تهیه نانورقه‌های اکسیدگرافن از پودر گرافیت [۶].

**۲-۱- اصلاح سطحی غشاهای بسپاری با اکسیدگرافن**  
اصلاح سطحی غشا با استفاده از اکسیدگرافن می‌تواند موجب بهبود بسیاری از مشخصات غشا مانند ویژگی ضدباکتریایی غشا شود به طوری که گرافن به طور مستقیم با سلول‌های باکتریایی برهم‌کنش می‌دهد و موجب تخریب آن‌ها می‌شود [۸]. همچنین، با اصلاح سطح با استفاده از اکسیدگرافن مقدار پایداری غشا در برابر حمله مواد کلری که موجب تخریب غشا می‌شود، افزایش می‌یابد. کیم<sup>۸</sup> و همکارانش [۹] برای نخستین بار اکسیدگرافن و اکسیدگرافن آمین‌دار شده را به صورت لایه به لایه<sup>۹</sup> بر غشای TFC که بستر پلی‌اتر سولفونی آن نیز آمین‌دار شده بود، نشاندهند. غشای اسمز معکوس تهیه شده عملکرد جداسازی خوبی را با مقدار برگشت دادن نمک ۹۸٪ و مقدار دبی جریان  $L/m^2h$  ۲۸ از خود نشان داد در حالی که، مقدار پایداری غشا در برابر مواد کلری نسبت به غشاهای پلی‌آمیدی رایج افزایش یافته بود. در کاری که توسط پریولت<sup>۱۰</sup> و همکارانش انجام شد، ویژگی ضدباکتریایی غشای اکسیدگرافن بیشتر مورد بررسی قرار گرفت [۱۰]. در این کار، برای نخستین بار ورقه‌های اکسیدگرافن با هدف فعالیت ضدباکتریایی با پیوند کوالانسی به سطح پلی‌آمیدی غشای پلی‌آمیدی متصل شد. این اتصال از طریق ایجاد پیوند آمیدی بین گروه‌های کربوکسیلیک اسید اکسیدگرافن و لایه پلی‌آمیدی غشا از طریق اتصال دهنده عرضی اتیلن دی‌آمین انجام شد. غشای تهیه شده عملکرد ضدباکتریایی بسیار مناسبی را از خود نشان داد به طوری که، ۶۵٪ از باکتری‌ها در مدت ۱ ساعت غیرفعال شدند. در حالی که، هیچ‌گونه افت

حفرات نانومتری قابلیت جداسازی سدیم کلرید از آب را دارد و همچنین، عملکرد این غشاها به اندازه حفرات، عاملدار شدن شیمیایی غشا و فشار اعمالی بستگی دارد.

تولید گرافن تک‌لایه در مقیاس انبوه و توزیع باریک حفرات نانومتری چالشی بزرگ در استفاده از گرافن در فرایندهای جداسازی است که نیاز به صرف هزینه بالایی دارد. از طرفی دبی آب این غشاها به دلیل ماهیت آبگریز گرافن پایین است. رویکردهای گوناگونی برای حل این مشکل مانند تهیه ورقه‌های گرافن چند لایه، نانوکامپوزیت‌های گرافن-بسپار و همچنین، استفاده از سایر مشتقات گرافن در غشاهای جداسازی گسترش یافته است. اکسید گرافن<sup>۱</sup> به عنوان مشتق آبدوست گرافن که از اکسایش گرافیت طبیعی به دست می‌آید، طی چند سال اخیر، پیشرفت چشمگیری در این حوزه داشته است.

در این مقاله، به معرفی اکسیدگرافن به عنوان غشا مورد استفاده در تصفیه و شیرین‌سازی آب پرداخته و انواع غشاها بر پایه اکسیدگرافن و روش‌های اصلاح ساختار اکسیدگرافن به منظور بهبود عملکرد جداسازی بیان می‌شود. در نهایت با بیان چالش‌های پیشرای غشاهای اکسیدگرافن به منظور تولید انبوه و تجاری‌شدن، چشم‌انداز توسعه این غشاها ترسیم می‌شود.

## ۲- اکسیدگرافن و کاربرد آن در جداسازی غشایی

در میان ترکیبات گرافنی، اکسیدگرافن نقش برجسته‌ای دارد. این ماده که می‌تواند به صورت مقرون به صرفه از اکسایش و بازشدن ورقه‌های گرافیت طبیعی تولید شود، تک لایه‌ای از گرافن است که با گروه‌های اکسیژن‌دار مانند کربوکسیل، هیدروکسیل، اتر و اپوکسی عاملدار شده است (شکل ۱). اکسیدگرافن می‌تواند با استفاده از روش‌های برودی<sup>۲</sup>، استودن-مایر<sup>۳</sup> و یا هامرز<sup>۴</sup> و همچنین، اشکال اصلاح شده این روش‌ها مانند هامرز اصلاح شده تهیه شود [۶]. حضور گروه‌های عاملی موجب افزایش آبدوستی ورقه‌های اکسیدگرافن می‌شود و استفاده از اکسیدگرافن را در فرایندهای جداسازی غشایی در محیط آبی بسیار مطلوب می‌سازد. همچنین، امکان اصلاح ساختار و افزایش فاصله بین لایه‌های اکسیدگرافن را با استفاده از اتصالات کوالانسی یا الکترواستاتیک میسر می‌سازد. غشاهای گرافن برای بکارگیری در فرایند فیلتراسیون نیاز به ایجاد حفرات مصنوعی دارند که موجب افزایش هزینه ساخت این غشاها می‌شود ولی در مقابل ساختار دوخصلتی<sup>۵</sup> اکسیدگرافن موجب ایجاد نانوکanal‌های انتقال آب طبیعی در غشاهای اکسیدگرافن می‌شود. در این غشاها ابتدا قطره آب جذب کناره‌های آبدوست اکسیدگرافن می‌شود و سپس، از بخش آبگریز مرکزی ورقه‌ها به سرعت انتشار می‌یابد [۶]. نخستین غشای جداسازی اکسیدگرافن توسط نیر<sup>۶</sup> و همکارانش گزارش شد که تراوایی نامحدودی نسبت به بخار آب داشت و نسبت به همه گازهای دیگر ناتراوا

<sup>6</sup> -Nair

<sup>7</sup> - Thin Film Composite

<sup>8</sup> - Kim

<sup>9</sup> - Layer by Layer

<sup>10</sup> -Perreault

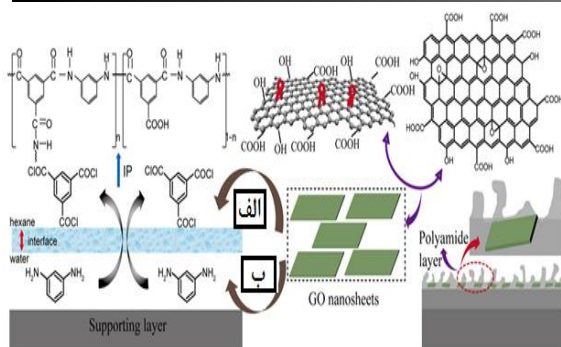
<sup>1</sup> - Graphene Oxide

<sup>2</sup> - Brodie

<sup>3</sup> - Stauden-Maier

<sup>4</sup> - Hummers

<sup>5</sup> - Amphiphilic



شکل ۲. مشارکت اکسیدگرافن (الف) در فاز آبی لایه پلی آمیدی (ب) در فاز آبی لایه پلی آمیدی غشای TFC [۲]

افزون بر اصلاح لایه پلی آمیدی وارد کردن اکسیدگرافن در ساختار لایه بستر TFC نیز راهبردی دیگر در بهبود عملکرد این غشاهای است. اکسیدگرافن به دلیل آبدوستی مناسب و مساحت سطحی بالا گزینه‌ای مناسب برای اصلاح لایه بستر نیز است. گزارش شده است که ایجاد لایه‌ای از اکسیدگرافن در سطح لایه بستر مقاومت غشا را در برابر کلر افزایش می‌دهد. در این ساختار گروه‌های عاملی اکسیدگرافن با گروه‌های آمیدی پیوند هیدروژنی ایجاد کرده و از کلرینه شدن نیترژن آن جلوگیری می‌کنند، در نتیجه مقاومت کلری افزایش می‌یابد [۱۷].

در فرایندهای جداسازی غشایی برای صرفه‌جویی در مصرف ماده برای تهیه غشا و انرژی مورد نیاز برای اعمال فشار ضخامت غشا را کاهش می‌دهند یا آن را به صورت متخلخل می‌سازند. این کار از طرف دیگر، باعث کاهش پایداری مکانیکی غشا می‌شود. مشارکت اکسیدگرافن در بافت لایه بستر موجب بهبود ویژگی مکانیکی و تخلخل غشا می‌شود. اندازه و مقدار ورقه‌های اکسیدگرافن وارد شده به ساختار غشا دو پارامتر اساسی در تعیین عملکرد این اصلاح هستند [۲].

#### ۴-۲- غشای خود ایستای<sup>۵</sup> اکسیدگرافن

غشای خودایستای اکسیدگرافن به دلیل ویژگی مطلوب خود یکی از بهترین گزینه‌ها برای جداسازی‌های غشایی در محیط آبی است. میکروکریستال‌های اکسیدگرافن ساختار ورقه‌ای دارند که به صورت بهم‌فشرده بر هم قرار می‌گیرند و فضاهای خالی از فاصله بین لایه‌های موجود بین ورقه‌های آن بدست می‌آید [۶، ۱۸ و ۱۹]. غشاهای میکرومتری اکسیدگرافن پایداری مکانیکی و انعطاف‌پذیری بسیار مناسبی دارند. مطابق گزارش‌های انجام شده، غشای میکرومتری اکسیدگرافن نسبت به بخار مایعات و گازها ناتراوا است. درحالی که، مولکول‌های آب بدون هیچ‌گونه ممانعتی از این غشا عبور می‌کنند. گروه‌های عاملی اکسیدگرافن دار اکسیدگرافن مانند کربوکسیل و هیدروکسیل، موجب بوجود آمدن فاصله بین لایه‌های مناسب، بین ورقه‌های اکسیدگرافن با خاصیت آبدوستی شده‌اند که امکان عبور آزادانه مولکول‌های آب

محسوسی در مقدار دبی جریان و برگشت دادن نمک نسبت به غشای مرجع، مشاهده نگردید.

#### ۲-۲- قرارگرفتن اکسیدگرافن در ماتریس غشای بسیاری

در طی چند سال اخیر پژوهشگران در تلاش برای وارد کردن اکسیدگرافن به محلول بسیاری و قالب‌گیری<sup>۱</sup> همزمان آن‌ها به منظور بهبود انتشار آب، ویژگی ضدباکتریایی و پایداری مکانیکی بوده‌اند [۳، ۱۱ و ۱۲].

در کاری که توسط یو<sup>۲</sup> و همکارانش انجام شد، ورقه‌های اکسیدگرافن با استفاده از پلی اتیلن‌ایمین چندشاخه<sup>۳</sup> اصلاح و سپس، همراه محلول بسیاری پلی اترسولفون با روش تبدیل فاز<sup>۴</sup> قالب‌گیری شد [۱۳]. بررسی‌های انجام‌گرفته بر غشا نشان داد که پایداری مکانیکی آن بهبود یافته‌است. در ارزیابی عملکرد غشای اصلاح شده مقدار دبی جریان نسبت به غشای اولیه به مقدار اندک کاهش یافته بود ولی ویژگی ضدباکتریایی آن به شدت بهبود یافته بود.

#### ۳-۲- اکسیدگرافن به عنوان افزودنی در غشاهای TFC

مواد گرافنی می‌توانند به دو صورت در ساختار لایه‌ی پلی آمیدی TFC مشارکت کنند. این مشارکت می‌تواند با پراکنده شدن این مواد در فاز آبی و یا فاز آبی مورد نیاز برای فرایند بسپارش بین سطحی انجام شود (شکل ۲). در کاری که توسط یو<sup>۲</sup> و همکارانش انجام شد، ورقه‌های اکسیدگرافن در فاز آبی هگزان قرار گرفت [۱۴]. به منظور پخش بهتر این نانو ورقه‌ها در فاز آبی، حلال اتانول نیز به این فاز افزوده شد. بررسی‌های انجام‌گرفته نشان داد که حضور اکسیدگرافن در فاز آبی موجب تغییر ریخت‌شناسی سطحی غشا و افزایش آبدوستی آن می‌شود. افزایش مقدار اکسیدگرافن در این غشاهای تا مقدار بهینه موجب افزایش مقدار دبی جریان به دلیل افزایش آبدوستی سطح غشا و ایجاد کانال‌های آبی و پس از این مقدار موجب کاهش دبی جریان به دلیل کلوخه شدن<sup>۶</sup> ذرات شد.

مشارکت اکسیدگرافن در فاز آبی لایه پلی آمیدی موجب بهبود آبدوستی، بار سطحی، ناهموازی سطحی و کاهش ضخامت می‌شود [۱۵ و ۱۶]. افزایش آبدوستی به دلیل افزایش نسبت مقدار اکسیژن در لایه پلی آمیدی و افزایش بار منفی سطحی نیز به دلیل حضور گروه‌های عاملی اکسیدگرافن است. کاهش ناهموازی سطحی و ضخامت لایه پلی آمیدی نیز به دلیل کاهش سرعت انتشار گونه‌ها ضمن فرایند بسپارش بین سطحی است. مشارکت اکسیدگرافن در لایه پلی آمیدی موجب بهبود بارز انتشار آب از غشا، کاهش گرفتگی زیستی و افزایش مقاومت در برابر کلر بدون افت بارزی در مقدار برگشت‌دادن گونه مورد جداسازی می‌شود [۱۵].

<sup>۱</sup> - Casting

<sup>۲</sup> - Yu

<sup>۳</sup> - Hyper-branched polyethylenimine

<sup>۴</sup> - Phase inversion

<sup>۵</sup> - Yin

<sup>۶</sup> - Aggregation

<sup>۷</sup> - Free Standing

اکسیدگرافن موجب تغییر در ساختار این ماده می‌شوند. دسته‌ی دوم ساختارهای کامپوزیتی اکسیدگرافن هستند که افزودن یک ترکیب دیگر موجب اصلاح ساختار آن می‌شود که در ادامه به بررسی هر یک از آنها پرداخته می‌شود:

#### ۴-۱- اصلاح ساختار با تغییر پارامترهای موثر در حین سنتز اکسید گرافن

عملکرد جداسازی غشاهای اکسیدگرافن می‌تواند با تغییر اندازه ورقه‌های آن ضمن فرایند تهیه اصلاح گردد. سان<sup>۵</sup> و همکارانش ورقه‌های اکسیدگرافن در اندازه نانو از گرافیت کرمی شکل<sup>۶</sup> و در اندازه میکرو با استفاده از گرافیت طبیعی تهیه و با استفاده از آن‌ها دو غشای جداسازی متفاوت از اکسیدگرافن تهیه کردند [۲۲]. سرعت انتشار گونه‌ها از غشای تهیه‌شده از نانورقه‌های اکسیدگرافن بیشتر از غشای تهیه‌شده از میکرو ورقه‌های اکسیدگرافن بود. زمانی که اندازه ورقه‌های اکسیدگرافن کوچک‌تر باشد (استفاده از نانو ورقه‌های اکسیدگرافن) تعداد فضاهای خالی در لبه‌های ورقه‌های اکسیدگرافن که با هم همپوشانی نداشته باشند، بیشتر است. تعداد فضای خالی بیشتر مسیرهای مستقیم بیشتری را برای انتشار گونه از غشای اکسیدگرافن فراهم می‌سازد و در نتیجه سرعت انتشار افزایش می‌یابد. بنابراین، در تهیه غشای جداسازی اکسیدگرافن، نوع و اندازه گرافیت مورد استفاده باید متناسب با هدف و اندازه مولکول یا یون نفوذی انتخاب گردد [۲۲ و ۲۳].

عملکرد غشاهای اکسیدگرافن می‌تواند با تغییر ضخامت غشا نیز کنترل شود. کلن<sup>۸</sup> و همکارانش عبور گونه‌های یونی با بار یکسان ولی اندازه متفاوت را از غشای اکسیدگرافن با ضخامت‌های مختلف مورد بررسی قرار دادند [۲۴]. برای این کار عبور  $Ru(phen)_3^{2+}$  و  $Ru(bipy)_3^{2+}$  با هم مقایسه شد. دو مولکول دارای بار یکسانی هستند ولی  $Ru(bipy)_3^{2+}$  به دلیل داشتن ۶ اتم کربن کمتر از گونه  $Ru(phen)_3^{2+}$  در حد چند آنگستروم از آن کوچکتر است که این امر موجب بوجود آمدن اختلاف سرعت انتشار بین این دو گونه می‌شود. زمانیکه ضخامت غشا کمتر از ۳ میکرومتر باشد نسبت سرعت جریان برای  $Ru(phen)_3^{2+}$  نسبت به  $Ru(bipy)_3^{2+}$  ۰/۴۵ می‌شود ولی زمانیکه ضخامت غشا بیشتر از ۳/۵ میکرومتر باشد این نسبت به ۰/۴۱ کاهش می‌یابد. در غشاهای به نسبت باریک انتشار گونه‌ها از طریق حفرات خالی، لبه‌ها و شکاف‌های موجود در ورقه‌های اکسیدگرافن تسهیل می‌شود. درحالی که، در غشاهای ضخیم تنها راه انتشار گونه‌ها فاصله بین صفحات بهم فشرده اکسیدگرافن است.

یونش گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل بر ورقه‌های اکسیدگرافن موجب می‌شود تا این صفحات بار منفی پیدا کنند. مقدار یونش این گروه‌ها می‌تواند با تنظیم pH آب کنترل شود که در نتیجه بر فاصله بین صفحات و در نهایت عملکرد

را فراهم می‌سازد این مسیرها به کانال‌های انتقال آب شهرت یافته‌اند [۲۰].

تلاش‌های زیادی در جهت ساخت غشای خودایستای اکسیدگرافن و کنترل فاصله بین ورقه‌های آن با استفاده از روش فیلتراسیون خلأ<sup>۱</sup> انجام شده است. زو<sup>۲</sup> و همکارانش [۲۱] غشای نانوفیلتراسیون کامپوزیتی اکسیدگرافن- $TiO_2$  با میانگین اندازه حفرات ۳/۵ nm را با ورود نانوذرات  $TiO_2$  به فاصله بین ورقه‌های اکسیدگرافن و افزایش پهنای کانال‌های آن تهیه کردند. برای تهیه غشا تعلیق نانوذرات  $TiO_2$  و ورقه‌های اکسیدگرافن در محیط قلیایی با استفاده از روش فیلتراسیون خلأ بر غشای پلی‌کربناتی قرار گرفتند. غشای تهیه شده مقدار برگشت ۱۰۰٪ را برای دو گونه‌ی ردآمین بی<sup>۳</sup> و متیل اورانژ<sup>۴</sup> از آب نشان داد.

جیم<sup>۵</sup> و همکارانش الک مولکولی بسیار دقیق با سرعت بالا عبور آب تهیه کردند [۷]. در این کار غشایی با ضخامت میکرومتر با اسپری کردن تعلیق اکسیدگرافن بر ورقه مس تهیه و سپس، لایه مسی با فروردن غشا در محلول اسید نیتریک حذف و غشای خودایستای اکسیدگرافن با ساختار لایه‌ای تهیه شد. اکسیدگرافن به دلیل داشتن اندازه حفرات تعریف شده و جریان آب بدون اصطکاک در داخل این حفرات گزینه بسیار مناسبی برای فرایندهای فیلتراسیون و جداسازی است. در این کار، غشای اکسیدگرافن با ضخامت چند میکرون، با وجود نفوذ ناپذیر بودن نسبت به بسیاری از مایعات، بخارها و گازهایی مانند هلیوم نسبت به مولکول‌های آب بسیار تراوا بود. به طوری که، سرعت عبور آب حداقل ۱۰<sup>۱۰</sup> برابر سرعت عبور هلیوم بود. نویسندگان این اختلاف چشمگیر را به اصطکاک پایین جریان تک لایه‌ی آب در لوله‌های مویین ایجاد شده بین صفحات بهم فشرده اکسیدگرافن نسبت می‌دهد. برگشت دادن سایر گونه‌ها نیز به باریک شدن برگشت پذیر لوله‌های مویین در رطوبت پایین و یا مسدود شدن آن‌ها با آب ربط داده می‌شود. این لایه‌ها در حالت خشک به‌طور کامل بهم چسبیده‌اند ولی با وارد شدن در داخل آب تبدیل به الک مولکولی می‌شوند و تمامی مولکول‌های با شعاع هیدراته بزرگتر از ۴/۵ آنگستروم را برگشت می‌دهند. یون‌های کوچکتر نیز با سرعت چند هزار برابر آنچه که مورد انتظار است، از این غشاها عبور می‌کنند. نویسندگان این مقاله معتقد است که این سرعت بالای انتشار از شبکه نانو کانالی موجود در ساختار اکسیدگرافن ناشی می‌شود که نسبت به برخی از گونه‌های خاص بسیار تراوا است.

#### ۳- اصلاح ساختار اکسیدگرافن

اصلاح اکسیدگرافن معمولاً با هدف تغییر فاصله بین ورقه‌ها، اندازه‌ی صفحات و یا نوع و تراکم بار سطحی آن‌ها انجام می‌شود. روش‌های متفاوتی برای اصلاح ساختار مواد گرافنی وجود دارد که می‌توان آن‌ها را به دو دسته تقسیم کرد. دسته اول روش‌هایی هستند که با تغییر پارامترهای موثر در تهیه

<sup>۵</sup> - Geim

<sup>۶</sup> - Sun

<sup>۷</sup> - Wormlike

<sup>۸</sup> - Coleman

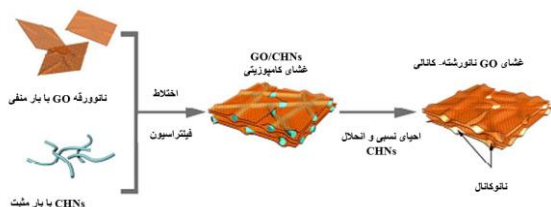
<sup>۱</sup> - Vacuum Filtration

<sup>۲</sup> - Xu

<sup>۳</sup> - Rhodamine B

<sup>۴</sup> - Methyl Orange

آب در این غشا به مقدار ۱۰ برابر غشای اصلاح نشده اکسیدگرافن اولیه افزایش یافت درحالی که مقدار برگشت دادن غشا برای دو گونه‌ی رودامین بی و متیل اورانژ تغییر چندانی پیدا نکرد.



شکل ۳. تهیه غشای اکسیدگرافن با نانوکانال‌های ثانویه با استفاده از نانورشته‌های  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

قرارگیری نانوذرات با اندازه‌های متفاوت در بین ورقه‌های اکسیدگرافن می‌تواند در اصلاح فاصله‌ی بین صفحات مورد استفاده قرار گیرد. در کاری که توسط وانگ<sup>۵</sup> و همکارانش انجام گرفت، نقاط کربنی<sup>۶</sup> با اندازه‌های متفاوت در بین ورقه‌های اکسیدگرافن قرار گرفت [۳۲]. یکسان بودن ساختار نقاط کربنی و اکسیدگرافن موجب سازگاری بهتر این کامپوزیت شد. مقدار دبی جریان برای نقاط کربنی با اندازه کمتر از ۱ kDa نسبت به غشای اولیه به بیش از دو برابر افزایش یافت و برای نقاط کربنی با اندازه بیشتر از ۳ kDa مقدار دبی جریان بیش از ۸ برابر غشای اولیه شد. مقدار برگشت دادن غشا برای سه گونه‌ی ماده رنگزای آلی<sup>۷</sup> مورد بررسی قرار گرفت که برای غشا با اندازه نقاط کربنی کمتر از ۱ kDa هیچ‌گونه افتی در مقدار برگشت مشاهده نشد و برای غشا با اندازه نقاط کربنی بیشتر از ۳ kDa مقدار برگشت تنها به مقدار ۳-۵ درصد نسبت به غشای اکسیدگرافن اولیه کاهش یافت.

ایجاد اتصالات عرضی بین ورقه‌های گرافن روشی دیگر در کنترل فاصله‌ی بین لایه‌ای، ورقه‌های اکسیدگرافن است. در کاری که توسط جیا<sup>۸</sup> و همکارانش صورت گرفت، فاصله‌ی بین صفحه‌ای لایه‌های اکسیدگرافن با استفاده از اتصالات عرضی کوالانسی با دی‌کربوکسیلیک اسیدها، دیول‌ها و پلی‌ال‌ها اصلاح شد [۳۳]. برای دی‌کربوکسیلیک اسیدها با افزایش طول زنجیره‌ی مولکولی مقدار فاصله‌ی بین صفحه‌ای اکسیدگرافن، مدول الاستیک و دبی جریان افزایش یافت. به‌طوری که، برای هگزاندی‌اوئیک اسید<sup>۸</sup> مقدار مدول الاستیک ۱۵/۶ برابر غشای اکسیدگرافن اولیه و نسبت گزینش‌پذیری غشا برای  $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$  برابر ۶/۱ بود. برای غشا با اتصالات عرضی دی‌ال و پلی‌ال مقدار مدول الاستیک، دبی جریان و انتخاب‌پذیری غشا پایین‌تر از غشا با اتصالات عرضی دی‌کربوکسیلیک اسید بود. در غشاهای اصلاح‌شده با دی‌ال و پلی‌ال‌ها جانشینی گروه‌های آبگریز متیل در ساختار اتصال‌دهنده‌های عرضی موجب افزایش فاصله‌ی بین لایه‌ای

جداسازی تأثیر خواهد داشت. هووانگ<sup>۱</sup> و همکارانش pH آب را با استفاده از افزودن سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید برای جریان یافتن آب و برگشت دادن اوانز بلو<sup>۲</sup> از میان غشای اکسیدگرافن تنظیم کردند [۲۵]. زمانی که pH آب از ۲ به ۶ افزایش می‌یابد، پتانسیل زتای ورقه‌های اکسیدگرافن به دلیل افزایش درجه یونش گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل افزایش می‌یابد. افزایش نیروی دافعه الکترواستاتیک بین ورقه‌های اکسیدگرافن موجب افزایش فاصله‌های بین ورقه‌ها و این امر نیز موجب افزایش مقدار جریان آب و کاهش نسبت برگشت دادن می‌شود. زمانی که pH بین ۶-۸ باشد پتانسیل زتای ورقه‌های اکسیدگرافن تغییر چندانی نمی‌کند، در نتیجه مقدار جریان آب و نسبت برگشت دادن ثابت باقی می‌ماند. زمانی که pH از ۸ به ۱۲ افزایش می‌یابد، پتانسیل زتا باز تغییر محسوسی نشان نمی‌دهد ولی به دلیل تأثیر لایه دوگانه‌ی الکترونیکی ایجاد شده در اثر افزایش غلظت  $\text{Na}^+$  در اثر افزایش سدیم هیدروکسید، کاهش شدیدی در فاصله بین ورقه‌های اکسیدگرافن ایجاد می‌گردد در نتیجه مقدار دبی کاهش و نسبت برگشت دادن گونه مورد جداسازی افزایش می‌یابد.

احیای غشاهای اکسیدگرافن باعث حذف گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن و کاهش فاصله‌ی بین لایه‌ای ورقه‌های اکسیدگرافن می‌شود این امر موجب افزایش مقدار برگشت دادن غشا می‌گردد [۲۶]. احیایکننده‌های قوی مثل هیدرازین [۲۷]، ویتامین C [۲۸]، هیدروکسیل آمین [۲۹] و همچنین احیای هیدروترمال [۳۰] برای احیای اکسیدگرافن مورد استفاده قرار گرفته است. نیرو و همکارانش [۷] با حرارت دهی<sup>۳</sup> اکسیدگرافن در دمای  $250^\circ\text{C}$  فاصله‌ی بین لایه‌ای ورقه‌های اکسیدگرافن را از حدود ۱۰ آنگستروم به حوالی ۴-۳/۵ آنگستروم کاهش دادند. با این اصلاح مقدار برگشت دادن گونه‌ی مورد جداسازی افزایش یافت ولی احیای ورقه‌های اکسیدگرافن باعث کاهش شدید مقدار عبور بخار آب از غشای جداسازی گردید.

### ۲-۳- اصلاح ساختار از طریق اتصال سایر گونه‌ها

یک دیگر از روش‌های اصلاح غشاهای گرافنی، ایجاد کانال‌های ثانویه است. ساختارهای کامپوزیتی مختلفی از اکسیدگرافن با سایر مواد با اشکال مختلف می‌توان تهیه کرد که با خروج این مواد از ساختار با حلال‌های متفاوت، شکل ساختاری این ترکیبات در داخل غشا به صورت قالب باقی می‌ماند. هووانگ و همکارانش غشای کامپوزیتی را با استفاده از فیلتراسیون تعلیق ورقه‌ها با بار منفی اکسیدگرافن و نانو رشته‌های  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  با بار مثبت ایجاد کردند. در مرحله بعدی، نانورشته‌های  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  با استفاده از اسید حل و از ساختار خارج شدند و در نتیجه، کانال‌هایی ثانویه با ابعاد ۳-۵ نانومتر در داخل غشای اکسیدگرافن ایجاد شد که بزرگ‌تر از فاصله‌ی بین لایه‌ای ورقه‌های اکسیدگرافن بود (شکل ۳) [۳۱]. مقدار دبی جریان

<sup>۱</sup> -Huang

<sup>۲</sup> - Evans blue

<sup>۳</sup> - Anealing

<sup>۴</sup> -Wang

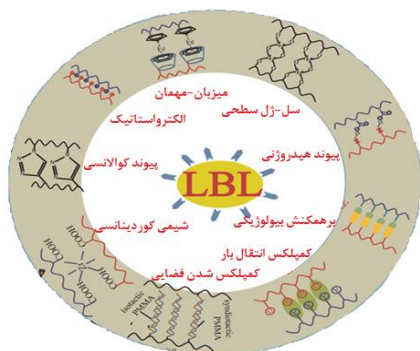
<sup>۵</sup> - Carbon dots

<sup>۶</sup> - Dye

<sup>۷</sup> - Jia

<sup>۸</sup> - Hexanedioic Acid

نازک در مقیاس نانو است برای نخستین بار توسط ایلر<sup>۶</sup> در سال ۱۹۶۶ معرفی شد [۳۶] ولی امروزه به یکی از پویاترین روش‌ها در تولید نانومواد به دلیل قابلیت انطباق پذیری، سادگی، تکرارپذیری خوب روش و همچنین، قابلیت ایجاد ساختارهای بسیار منظم با ضخامت قابل کنترل تبدیل شده است. در این روش، امکان نشان دادن نانوذرات متفاوت در ساختار و استفاده از برهم‌کنش‌های متفاوت بین مولکولی برای ایجاد اتصال بین لایه‌های متوالی وجود دارد. برهم‌کنش‌های بین مولکولی متفاوتی مانند برهم‌کنش الکترواستاتیک، پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش انتقال بار، برهم‌کنش میزبان-مهمان، برهم‌کنش‌های ویژه زیستی، برهم‌کنش کوردینانسی، پیوند کوآلانس و فرایند سل-ژل سطحی می‌توانند به عنوان نیرو محرکه چینش LBL عمل کنند (شکل ۴) [۳۷].



شکل ۴. برهم‌کنش‌های متفاوت در چینش LBL [۳۷].

این روش قابلیت بسیار بالایی را در زمینه‌ی جداسازی‌های غشاهایی نیز از خود نشان می‌دهد و می‌تواند با استفاده از سه سازوکار در تهیه این غشاها مورد استفاده قرار گیرد. دسته‌ی اول شامل تهیه‌ی مستقیم غشاهای نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس با استفاده از چینش لایه‌به‌لایه است. دسته دوم تنظیم فرایند بسپارش بین‌سطحی است که برای ساخت لایه‌ی پلی‌آمیدی غشاهای TFC مورد استفاده قرار می‌گیرد. دسته سوم، اصلاح سطحی غشا با استفاده از نانوساختارهای متفاوت مانند پلی‌الکتrolیت‌ها، نانوذرات معدنی و نانومواد کربنی است. شکل ۵ به صورت طرح‌واره خلاصه‌ای از روند تهیه چینش لایه‌به‌لایه را نمایش می‌دهد. برای تهیه نانوساختارهایی با چینش LBL حداقل دو ماده و یا بیشتر مورد نیاز است. ویژگی منحصر-به‌فرد این چینش از پیوند مولکولی بسیار قوی بین لایه‌های مجاور و در کل ساختار بوجود می‌آید به طوری که جذب هر لایه نتیجه غلبه نیروی پیوند بر نیروی پایدار سازی حالت محلول بوده است.

ورقه‌های اکسیدگرافن و جانشینی گروه‌های آبدوست هیدروکسیل در ساختار موجب افزایش انتشار یون‌های آب‌پوشیده از غشا شد. مقدار بهینه‌ای برای طول زنجیر اتصال‌دهنده‌ی عرضی وجود دارد به طوری که با افزایش طول زنجیر گروه دی‌کربوکسیلیک اسید، فاصله‌ی بین لایه‌ای افزایش و مقدار انتشار KCl و  $K_4Fe(CN)_6$  از غشا نیز افزایش یافت. در کاری دیگر که توسط جیا و همکارانش صورت گرفت ورقه‌های اکسیدگرافن با استفاده از ۶ دی‌آمین مختلف اتیلن دی‌آمین<sup>۱</sup> (EDA)، پروپیلن دی‌آمین<sup>۲</sup> (PDA)، بوتان دی‌آمین<sup>۳</sup> (BDA)، هگزا متیلن دی‌آمین<sup>۴</sup> (HMDA)، پارافنیلن دی‌آمین<sup>۵</sup> (PPDA) و ارتوفنیلن دی‌آمین<sup>۱</sup> (OPD) طی دو فرایند اصلاح شدند [۳۴]. روش نخست، فعال‌سازی کربوکسیلی/آمیدی بود که در آن گروه کربوکسیل اکسیدگرافن با استفاده از تیونیل کلرید فعال شده و سپس، با دی‌آمین‌ها واکنش داد. روش دوم، آمیدی شدن کاتالیستی بود که در آن محلول دی‌آمین‌ها و اکسیدگرافن در معرض امواج اولتراسون قرار گرفت و پس از صاف شدن با فیلتر غشایی با استفاده از غشای پلی‌پیرولیدین<sup>۷</sup> صاف و سپس، با هیدروکلریک اسید اصلاح شد. غشاهای حاصل از روش نخست، به دلیل شکننده بودن مورد بررسی بیشتر قرار نگرفتند ولی عملکرد غشاهای سری دوم در فرایند دیالیز مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌های انجام‌گرفته نشان داد که با افزایش طول زنجیر آلیفاتیک اسیدآمینه تا یک مقدار بهینه در BDA مقدار مدول الاستیک افزایش و سپس، با افزایش طول زنجیر کاهش می‌یابد. علت این کاهش می‌تواند به دلیل افزایش طول زنجیر، افزایش آبگریزی و کاهش درجه اتصالات عرضی باشد. مقدار تغییر فاصله‌ی بین لایه‌ای اکسیدگرافن به غلظت دی‌آمین، جهت اتصالات عرضی و یا اتصال حلقوی دی‌آمین‌ها بر روی ورقه‌های اکسیدگرافن بستگی دارد. غشاها با اتصالات عرضی دی‌آمینی مقدار آماس کمتری را نسبت به اکسیدگرافن اولیه نشان دادند که منجر به گزینش‌پذیری بهتر این غشاها شد. به طوری که، غشای اکسیدگرافن با اتصالات عرضی PPD با کمترین مقدار آماس در محیط آبی بیشترین گزینش‌پذیری را از خود نشان داد.

### ۳-۳- چینش لایه به لایه<sup>۸</sup> (LBL) ورقه‌های اکسیدگرافن

در میان ابعاد گسترده علوم نانو، چینش مولکولی در مقیاس نانو ابزاری قدرتمند برای تهیه مواد با گروه‌های عاملی مورد نظر است. این روش، طیف گسترده‌ای از فرایندهای شیمیایی و فیزیکی را دربر می‌گیرد که در این میان چینش لایه به لایه به دلیل قابلیت ایجاد ساختار دو بعدی مورد توجه قرار گرفته است [۳۵].

چینش لایه‌به‌لایه که شامل ترسیب متوالی نانوساختارهای کاتیونی و آنیونی بر روی بستر ثابت به منظور تهیه غشای لایه

<sup>۶</sup> - Orthophenylenediamine

<sup>۷</sup> - Polypyrrolidone

<sup>۸</sup> - Layer-by-layer (LBL)

<sup>۹</sup> - Iler

<sup>۱</sup> - Ethylenediamine

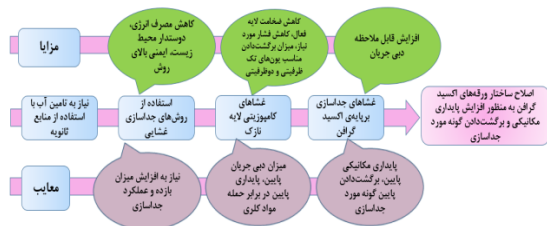
<sup>۲</sup> - Propylenediamine

<sup>۳</sup> - Butanediamine

<sup>۴</sup> - Hexamethylenediamine

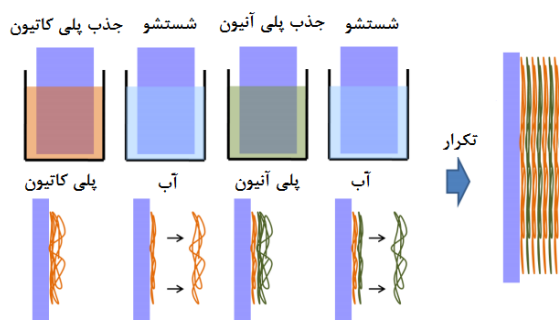
<sup>۵</sup> - Paraphenylenediamine

عملیاتی شدن ندارند و بنابر گزارشها افزودن اکسیدگرافن به غشاهای رایج بسیاری موجب بهبود و توسعه این غشاهای شده است [۶]. در حال حاضر تمرکز پژوهشی، برای توسعه غشاهای شیرین سازی بر پایه اکسیدگرافن از طریق روشهای ساخت است. تلاشهای بیشتری در جهت فهم دقیق تر سازوکار عملکرد اکسیدگرافن در جداسازی به ویژه در غشاهای خودایستای اکسیدگرافن است. نانورقه های اکسیدگرافن گزینه بسیار عالی به عنوان واحدهای سازنده غشاهای شیرین سازی است ولی تحقیقات بیشتری برای رفع کاستی این غشاهای مانند ناپایداری مکانیکی، چپش نامناسب لایه ها و نواقص سطحی باید انجام شود. همچنین، تولید انبوه و تجاری سازی غشای فوق نازک اکسیدگرافن با تراوایی بسیار بالا، یکی از بزرگترین چالشهای حال حاضر غشاهای اکسیدگرافن است. یافتن پاسخی مناسب برای این چالش می تواند منجر به کاهش قابل توجهی در انرژی مورد نیاز واحدهای شیرین سازی آب شود. راهکار مناسب، نیازمند ایجاد تعادل بین هزینه های ساخت و سادگی عملیات تولید است که می تواند غشاهای اکسیدگرافن را تبدیل به بهترین گزینه برای حل مشکل جهانی بحران آب کند [۶].



شکل ۶. فرایند پیشرفت روشهای جداسازی غشایی به همراه معایب و مزایای هر مرحله

**۵- چشم انداز توسعه تحقیقاتی و عملیاتی اکسیدگرافن**  
از نقطه نظر عملی در میان تمام ترکیبات دوعدی مورد استفاده برای غشاهای شیرین سازی آب، اکسیدگرافن جایگاه بسیار ویژه ای دارد. سایر ترکیبات مانند گرافن با چالشهای اساسی برای ایجاد غشا با حفره مناسب برای فرایند فیلتراسیون مواجه هستند. طی سالیان گذشته پژوهشهای عملی بسیاری برای ساخت غشاهای اکسیدگرافن با فیلتراسیون خلا و یا پیوند کوالانسی گزارش شده است که ضمن استفاده برای پس زنی یونها، در جداسازی گونه های آلی و گازها نیز کاربرد داشته اند. قابلیت تنظیم اندازه حفرات اکسیدگرافن با استفاده از ورود سایر گونه ها و نانوذرات، امکان جداسازی یون کوچک  $Na^+$  را فراهم آورده است. غشاهای اکسیدگرافن برای استفاده در آبهای نیمه شور<sup>۳</sup> به دلیل فشار عملیاتی کمتر، نسبت به آبهای شور دریا مناسب تر هستند که با توجه به روند بهبود پایداری غشاهای اکسیدگرافن، استفاده از این غشاهای



شکل ۵. طرح شماتیک تهیه چینش LBL

بار سطحی غشا می تواند متناسب با اهداف مورد نظر با انتخاب بار سطحی گونه ی لایه آخر کنترل شود که مکانهای بیشتری را برای اتصال نانومواد عاملدار و ایجاد غشایی با سطح چندعاملی فراهم می سازد.

چینش LBL می تواند برای تهیه غشای اکسیدگرافن نیز به کار گرفته شود. در کاری که توسط هوا<sup>۱</sup> و همکارانش انجام شد، چینش LBL برای اکسیدگرافن با استفاده از برهم کنش الکترواستاتیک بین ورقه های بار منفی اکسیدگرافن و زنجیره ی بار مثبت پلی آلایل آمین هیدروکلرید<sup>۲</sup> بر لایه بستر آکریلونیتریل تهیه شد. [۳۸]. غشای تهیه شده در سیستم اسمز مستقیم<sup>۳</sup> مورد بررسی قرار گرفت. مقدار دبی جریان برای غشای تهیه شده، دوبرابر غشاهای رایج بود و مقدار دبی در محیطهایی با قدرت یونی بالا بیشتر بود. علت افزایش دبی مربوط به آماس بیشتر لایه های اکسیدگرافن در محیط با قدرت یونی بالاتر است. به طوری که، در محلول ساکاروز که قدرت یونی پایین تری نسبت به نمکها دارد. این لایه ها نسبت به هم متراکم تر بوده و مقدار برگشت دادن ۹۹ درصد برای ساکارز حاصل شد.

#### ۴- چالشهای حال حاضر غشاهای اکسیدگرافن

در حال حاضر کمبود آب سالم و نیاز به تصفیه و شیرین سازی آب یکی از مهم ترین چالشهای بیشتر جوامع بشری است که گسترش و سیع غشاهای فیلتراسیون را در چند دهه اخیر در بر داشته است. غشاهای TFC پلی آمیدی عملکرد بسیاری خوبی را در جداسازی و پس زنی از خود نشان می دهند ولی مشکل عمده این غشاهای دبی پایین و نیاز به فشار عملیاتی بالا است. استفاده از اکسیدگرافن در ساختار غشاهای متفاوت جداسازی به طرق متفاوت موجب بهبود پایداری مکانیکی، ویژگی ضد میکروبی، ضد گرفتگی، انتخاب پذیری، دبی آب و پایداری حرارتی این غشاهای شده است. در شکل ۶ روند پیشرفت غشاهای جداسازی مورد استفاده در تصفیه و شیرین سازی آب به همراه معایب و مزایای آنها نمایش داده شده است.

غشاهای اکسیدگرافن عملکردهای بسیار قابل قبولی را در حذف رنگ های آلی، نمک های دو ظرفیتی و تک ظرفیتی و همچنین، آب گیری از مخلوط های آب-حلال نشان داده اند. به طور کلی، غشاهای بر پایه اکسیدگرافن مشکل حادی را در زمینه

<sup>۳</sup> - Forward Osmosis

<sup>۴</sup> - Brackish water

<sup>۱</sup> - Hu

<sup>۲</sup> - Poly(allylamine hydrochloride)

#### ۷- نتیجه‌گیری

روش‌های غشایی به عنوان یکی از کارآمدترین روش‌های مورد استفاده برای تامین آب مورد نیاز جوامع بشری است. در این میان، گرافن به عنوان ماده‌ی دوبعدی پیشرفت چشمگیری را در حوزه‌های مختلف از جمله غشاهای جداسازی داشته‌است. ولی آبریز بودن و نیاز به ایجاد حفرات با اندازه دقیق، استفاده از گرافن را درغشاهای تصفیه آب محدود ساخته است. گرافن اکساید به عنوان مشتق آبدوست گرافن، به دلیل داشتن گروه‌های عاملی اکسیژن دار و ایجاد کانال‌های اختصاصی برای عبور آب، در فرایند تصفیه و شیرین‌سازی آب مورد توجه قرار گرفته‌است. از دیگر مزایای غشاهای اکسیدگرافن نسبت به گرافن و سایر مشتقات آن، هزینه‌ی پایین تولید، سهولت تولید و دبی بسیار بالا است. این غشاها گرفتگی کمتر و مقاومت بیشتری در برابر حمله مواد کلری نسبت به غشاهای رایج پلی‌آمیدی نشان می‌دهند. اکسیدگرافن می‌تواند در اصلاح سطح غشاها، ماتریکی غشاهای بسپاری و ساختار غشاهای TFC استفاده و یا به صورت غشای خودایستای اکسیدگرافن تهیه گردد. بهبود پایداری مکانیکی، تدوین تکنیک معین برای تولید انبوه و تجاری‌سازی از مهم‌ترین چالش‌های حال حاضر غشاهای اکسیدگرافن است. این غشاها سرفصل جدیدی را در علوم و تکنولوژی غشاهای شیرین‌سازی آب به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود باز کرده‌اند و پتانسیل بسیار بالایی برای کاهش انرژی و هزینه‌های لازم برای شیرین‌سازی آب دارند و با وجود برخی از نواقص که نیاز به تحقیق بیشتر دارند، با پیشرفت هرچه بیشتر علوم و تکنولوژی نانو آینده‌ی بسیار روشنی پیشرو دارند.

#### منابع

- [1] W.J. Lau, S. Gray, T. Matsuura, D. Emadzadeh, J. Paul Chen, A.F. Ismail, Water Research, 80, 306-324, (2015).
- [2] Q. Liu, G.-R. Xu, Desalination, 394, 162-175, (2016).
- [3] J. Lee, H.-R. Chae, Y.J. Won, K. Lee, C.-H. Lee, H.H. Lee, I.C. Kim, J.-m. Lee, Journal of Membrane Science, 448, 223-23, (2013).
- [4] K. Sint, B. Wang, P. Král, Journal of the American Chemical Society, 130, 16448-1644, (2008).
- [5] D. Cohen-Tanugi, J.C. Grossman, Nano Lett., 12, 3602-3612, (2012).
- [6] H.M. Hegab, L. Zou, Journal of Membrane Science, 484, 95-106, (2012).
- [7] R.R. Nair, H.A. Wu, P.N. Jayaram, I.V. Grigorieva, A.K. Geim, Science, 335, 442-444, (2012)

شیرین‌سازی آب‌های شور در آینده‌ای نزدیک قابل پیش‌بینی است [۳۹].

در مسیر توسعه‌ی عملی غشاهای اکسیدگرافن در شیرین‌سازی آب، سه چالش اساسی وجود دارد؛ ۱) نحوه‌ی چینش ورقه‌های اکسیدگرافن برهم تاثیر بسیار مهمی بر عملکرد غشای ورقه‌ای اکسیدگرافن دارد. به عنوان مثال، آرایش گروه‌های عاملی اکسیژن دار در کانال‌های انتقال آب با استفاده از تنظیم سرعت نشست لایه‌ها ضمن فرایند فیلتراسیون خلا قابل کنترل است که نقش بسیار مهمی در کنترل عملکرد غشاهای اکسیدگرافن دارد. ۲) بهبود پایداری مکانیکی غشای اکسیدگرافن تحت فشارهای عملیاتی بالا نیاز به بررسی بیشتر دارد. ۳) با توجه به کاهش فضای بین لایه‌های اکسیدگرافن، به عنوان کانال‌های انتقال آب در شیرین‌سازی، کاهش سرعت عبور آب ناشی از این کاهش فاصله نیز باید مورد بررسی قرار گیرد [۳۹].

#### ۶- چشم‌انداز مهندسی و تجاری‌سازی غشاهای اکسیدگرافن

رایج‌ترین روش برای تولید انبوه غشاهای گرافن، CVD<sup>۱</sup> است در حال حاضر هزینه‌ی مربوط به تولید غشا در مقیاس بزرگ با این روش بسیار بالا است. بنابراین روش‌ها هزینه‌ی تولید غشای تک لایه گرافن تک ورقه به اندازه‌ی ۵۰ x ۵۰ mm می‌تواند در حدود \$ ۲۵۰ باشد. با وجود امکان کاهش هزینه‌ی تولید این غشاها، ولی هزینه‌ی تولید آن‌ها در حال حاضر از هزینه‌ی تولید غشاهای اسمز معکوس رایج با متوسط هزینه‌ی تولید  $40-20 \text{ $/m}^2$  بیشتر است. غشاهای اکسیدگرافن به سادگی با استفاده از ورقه‌های اکسیدگرافن تولید شده از گرافیت (\$/kg) ۱/۵-۱/۱۰ با استفاده از روش هامرز، به عنوان روشی نه‌چندان گران قابل حصول است که اکسیدگرافن را تبدیل به کاندیدی بسیار مناسب برای تهیه‌ی غشاهای شیرین‌سازی از نقطه نظر اقتصادی می‌سازد [۳۹]. مقدار هزینه‌ی تولید این غشاها به روش ساخت و کیفیت ساخت غشا بستگی دارد. با این وجود غشاهای اکسیدگرافن به دلیل پایداری بیشتر در برابر حمله کلر، گرفتگی کمتر و قابلیت استفاده مجدد به دلیل برگشت پذیر بودن نوع گرفتگی نسبت به غشاهای پلی‌آمیدی رایج برتری دارند.

تکرارپذیری تولید غشای اکسیدگرافن یکی دیگر از موانعی است که ممکن است در راه تولید انبوه این غشا وجود داشته باشد که از آب دوستی بسیار بالای اکسیدگرافن و تمایل به افزایش فاصله‌ی بین ورقه‌های آن ناشی می‌گردد. از اینرو مهم‌ترین چالش در مسیر تجاری شدن غشاهای اکسیدگرافن، تدوین ساختار ایده‌آل از این غشاها همانند غشاهای TFC است که از سه لایه همراه با صفحات جداکننده و لایه فعال پلی‌آمیدی به ضخامت ۲۰۰ nm تشکیل شده است. با توجه به ضخامت بسیار پایین ورقه‌های اکسیدگرافن (۱ nm ~) تولید غشاهای چند لایه‌ای از آن‌ها بر روی بستر مناسب به طور کامل عملی است. همچنین، ماهیت ذاتی اکسیدگرافن به چندلایه‌ای شدن برای کمک به ساخت غشاهای چندلایه‌ای و تجاری شدن آن‌ها عمل خواهد کرد [۳۹].

<sup>۱</sup> - Chemical Vapor Deposition

- J.M.D. Tascón, The Journal of Physical Chemistry C, 114, 6426-643, (2010).
- [29] X. Zhou, J. Zhang, H. Wu, H. Yang, J. Zhang, S. Guo, The Journal of Physical Chemistry C, 115, 11957-11961, (2011).
- [30] X. Mei, X. Meng, F. Wu, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 68, 81-86, (2015).
- [31] H. Huang, Z. Song, N. Wei, L. Shi, Y. Mao, Y. Ying, L. Sun, Z. Xu, X. Peng, Nat Commun, 4, (2013).
- [32] W. Wang, E. Eftekhari, G. Zhu, X. Zhang, Z. Yan, Q. Li, Chemical Communications, 50, 13089-13092, (2014).
- [33] Z. Jia, Y. Wang, J. Mater. Chem. A, 3, 4405-4412, (2015).
- [34] Z. Jia, Y. Wang, W. Shi, J. Wang, Journal of Membrane Science, 520, 139-144, (2016).
- [35] G.R. Xu, S.H. Wang, H.L. Zhao, S.B. Wu, J.M. Xu, L. Li, X.Y. Liu, Journal of Membrane Science, 493, 428-443, (2015).
- [36] R.K. Iler, Journal of Colloid and Interface Science, 21, 569-594, (1966).
- [37] J. Borges, J.F. Mano, Chemical Reviews, 114, 8883-8942, (2014).
- [38] M. Hu, B. Mi, Journal of Membrane Science, 469, 80-87, (2014).
- [39] G.R. Xu, J.M. Xu, H.C. Su, X.Y. Liu, L. Lu, H.L. Zhao, H.J. Feng, R. Das, Desalination, 451, 18-34, (2019).
- [8] Y. Tu, M. Lv, P. Xiu, T. Huynh, M. Zhang, M. Castelli, Z. Liu, Q. Huang, C. Fan, H. Fang, R. Zhou, Nat Nano, 8, 594-601, (2013).
- [9] S.G. Kim, D.H. Hyeon, J.H. Chun, B.-H. Chun, S.H. Kim, Desalination and Water Treatment, 51, 6338-6345, (2013).
- [10] F. Perreault, M.E. Tousley, M. Elimelech, Environmental Science & Technology Letters, 1, 71-76, (2014).
- [11] Z. Wang, H. Yu, J. Xia, F. Zhang, F. Li, Y. Xia, Y. Li, Desalination, 299, 50-54, (2012).
- [12] J. Zhang, Z. Xu, M. Shan, B. Zhou, Y. Li, B. Li, J. Niu, X. Qian, Journal of Membrane Science, 448, 81-92, (2013).
- [13] L. Yu, Y. Zhang, B. Zhang, J. Liu, H. Zhang, C. Song, Journal of Membrane Science, 447, 452-462, (2013).
- [14] J. Yin, G. Zhu, B. Deng, Desalination, 379, 93-101, (2016).
- [15] L. He, L.F. Dumée, C. Feng, L. Velleman, R. Reis, F. She, W. Gao, L. Kong, Desalination, 365, 126-135, (2015).
- [16] S. Xia, L. Yao, Y. Zhao, N. Li, Y. Zheng, Chemical Engineering Journal, 280, 720-727, (2015).
- [17] S.G. Kim, D.H. Hyeon, J.H. Chun, B.H. Chun, S.H. Kim, Desalination and Water Treatment, 51, 6338-6345, (2013).
- [18] J.T. Robinson, M. Zhalutdinov, J.W. Baldwin, E.S. Snow, Z. Wei, P. Sheehan, B.H. Houston, Nano Lett., 8, 3441-3445, (2008).
- [19] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Nature, 448, 457-460, (2007).
- [20] S. Cervený, F. Barroso-Bujans, Á. Alegría, J. Colmenero, The Journal of Physical Chemistry C, 114, 2604-2612, (2010).
- [21] C. Xu, A. Cui, Y. Xu, X. Fu, Carbon, 62, 465-471, (2013).
- [22] P. Sun, F. Zheng, M. Zhu, Z. Song, K. Wang, M. Zhong, D. Wu, R.B. Little, Z. Xu, H. Zhu, ACS Nano, 8, 850-859, (2014).
- [23] P. Sun, K. Wang, J. Wei, M. Zhong, D. Wu, H. Zhu, J. Mater. Chem. A, 2, 7734-7737, (2014).
- [24] M. Coleman, X. Tang, Nano Research, 8, 1128-1138, (2015).
- [25] H. Huang, Y. Mao, Y. Ying, Y. Liu, L. Sun, X. Peng, Chemical Communications, 49, 5963-5965, (2013).
- [26] D. An, L. Yang, T.-J. Wang, B. Liu, Industrial & Engineering Chemistry Research, 55, 4803-4810, (2016).
- [27] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Carbon, 45, 1558-1565, (2007).
- [28] M.J. Fernández-Merino, L. Guardia, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso,