

مروری بر کاربردهای نانوساختار گرافن اکسید در غشاهای مبادله کننده ی کاتیون جهت نمکزدایی

لیلا قدیری^۱، لیلا ناجی^{۱*}

^۱گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

چکیده

در این پژوهش، مروری بر عملکرد غشاهای مبادله کننده ی کاتیون بر پایه ی نانو ماده ی افزودنی گرافن اکسید (GO)، مورد استفاده در فرآیندهای نمکزدایی، انجام گرفت. شناخت خصوصیات فیزیکوشیمیایی GO، تاثیر بسزایی در شناخت ویژگی های فیزیکوشیمیایی و الکتروشیمیایی غشاهای تهیه شده و همچنین مکانیزم حاکم بر فرآیند نمکزدایی از طریق گروه های مبادله کننده ی کاتیون دارد. GO به دلیل داشتن تعداد زیادی از گروه های عاملی اکسیژن دار در لبه و صفحات خود سبب شده که عاملدار شدن آن توسط گروه های مبادله کننده کاتیون مانند (SO_3H ، COOH ، PO_3H_2 -) به سهولت انجام پذیرد. GO دارای کاربردهای فراوانی در حوزه های مختلفی مانند جداسازی گاز، تصفیه آب، دیالیز یونی، فرآوری مواد غذایی، دارو سازی، ذخیره سازی انرژی، و فرآیندهای شیرین سازی آب است. گرچه GO سولفونه به طور گسترده، سنتز و برای کاربردهای مبادله ی کاتیون در غشاهای استفاده شده است، اما تعداد محدودی از مطالعات در مورد استفاده از گروه های مبادله کننده ی کاتیون حاوی فسفر در ساختار GO، گزارش شده است. مطالعات به تازگی نشان دادند که غشاهای مبادله کننده ی یون بر پایه ی GO حاوی PO_3H_2 - به دلیل تعداد بیشتر گروه های عاملی اکسیژن دار نسبت به گروه های سولفونه، می توانند آبدوستی بالاتر، ضریب نفوذ و عبور یون بیشتر، نفوذ گزینشی بالاتر، و پایداری شیمیایی و مکانیکی بالاتر، را فراهم کنند. همچنین مطالعات نشان دادند که عاملدار کردن GO با گروه های حاوی فسفر باعث پایداری غشاهای در محدوده pH گسترده تر در مقایسه با گروه های SO_3H - و COOH - می شود. در این مقاله، به اهمیت، نقش و عملکرد ساختارهای GO عاملدار شده با گروه های سولفونه و گروه های فسفر به منظور کاربرد در غشاهای مبادله کننده ی کاتیون جهت نمکزدایی پرداخته شده است.

واژه های کلیدی: گرافن اکسید، گرافن اکسید عاملدار شده، غشاهای مبادله کننده ی کاتیون، نمکزدایی غشایی.

ایمیل نویسنده مسئول: leilanaji@aut.ac.ir

۱- مقدمه

امروزه در بسیاری از مناطق به ویژه کشور های در حال توسعه، کمبود آب بسیار نگران کننده است و در این میان نمکزدایی از آب های سطحی به منظور تولید آب آشامیدنی یک چالش بزرگ در بسیاری از مناطق کره زمین است. برای رفع این چالش، روش های گوناگونی جهت نمکزدایی از آب بیان شده است [۱]. فرآیندهای غشایی به عنوان روش های نوینی در جداسازی و نمکزدایی مطرح هستند. فرآیندهای غشایی با داشتن مزایایی مانند کاهش مصرف انرژی به علت عدم تغییر فاز، اشغال فضای کم، تکنولوژی پاک با عملکرد آسان، بازده بالا نسبت به سایر روش ها، سهولت کاربرد آن ها در مقیاس صنعتی، افت فشار کم، انتقال جرم زیاد و همچنین استفاده همزمان فرآیندهای غشایی با سایر روش های جداسازی، از سایر روش ها متمایز گشته اند [۲].

بر اساس اطلاعات به دست آمده، مکانیزم عبور یون ها از میان غشاها به سه شکل مختلف بیان شده است: (۱) مکانیزم عبور بر اساس اختلاف سایز ذرات (غربال مولکولی)، در این مکانیزم ذرات از میان غشاهای متخلخل با سایز مشخص عبور می نمایند [۳]. (۲) مکانیزم عبور بر اساس مدل انتشار محلول، این مکانیزم درباره عبور یون ها از میان غشاهای متراکم و بدون تخلخل تعریف می گردد و گونه یونی با حل شدن و نفوذ در غشا از آن عبور می کند [۳]. (۳) عبور تحت میدان، و به واسطه بار الکتریکی (جداسازی دونان)، در این مکانیزم عبور یون ها از میان غشاهای دارای پایانه های مثبت و منفی انجام می گیرد [۴]. مشکل

اصلی فرآیندهای شیرین سازی و نمکزدایی، نیاز شدید آن ها به انرژی است؛ لذا اصلاح و بهینه سازی این روش ها جهت دست یابی به بالاترین بازده و کمترین مصرف انرژی از اهمیت بسزایی برخوردار می باشد.

غشاهای مبادله کننده یون، نوعی از غشاهای جداسازی هستند که در فرآیندهایی تحت میدان الکتریکی به کار برده می شوند. در غشاهای مبادله کننده یون، پایانه های یونی به بدنه ی غشا که از جنس پلیمری هستند، اتصال دارند. این نوع از غشاها به دلیل داشتن بار الکتریکی نسبت به عبور یون ها گزینش پذیر عمل می کنند و منجر به جداسازی

یون های مختلف از یکدیگر می شوند. ساختار غشاهای مبادله کننده یون، متراکم و مکانیزم عبور از آن ها بر اساس پدیده ی دونان و مدل انتشار محلول می باشد [۵]. غشاهای مبادله کننده یون باید دارای گروه های عاملی مناسبی برای مبادله یونی و یا کاتیون باشند. این غشاها یا در ساختار خود گروه های عاملی مبادله کننده یون را دارند (مانند نفیون که دارای گروه عاملی آنیونی می باشد) و یا گروه های عاملی مبادله کننده یون به غشاها افزوده می گردد [۳]. گزینش پذیری بالا، مقاومت الکتریکی پایین، مقاومت مکانیکی و شیمیایی مناسب و شکل پایدار از مطلوب ترین خواص برای غشاهای مبادله کننده یون هستند.

معمولاً برای افزایش عملکرد غشاهای مبادله کننده یون از مواد پرکننده و یا افزودنی های آبدوست مانند، سیلیسیم دی اکسید (SiO_2)، زیرکونیوم دی اکسید (ZrO_2)، تیتانیوم دی اکسید (TiO_2)، زیرکونیوم فسفات و... استفاده می شود. حضور این پرکننده ها سبب افزایش آبدوستی غشا، قابلیت کارکرد در دمای بالا و افزایش هدایت پروتون می گردد؛ اما این مواد پرکننده افزایش مقاومت و افزایش مصرف انرژی می شوند. طراحی و ساخت غشاهای مبادله کننده یون با استفاده از مواد پلیمری مقرون به صرفه، اضافه کردن مواد افزودنی و به کارگیری گروه های عاملی مطلوب در ساختار غشا می تواند جایگزین مناسبی برای نوع تجاری غشاهای مبادله کننده یون باشند. پلیمرها، مواد افزودنی و گروه های عاملی نقش بسیار موثری را در عملکرد و پایداری غشاهای مبادله کننده یون دارند [۶].

در بین نانومواد پرکننده، گرافن اکسید (GO) به عنوان یک ماده مطلوب شناخته می شود. این به دلیل پراکندگی و واکنش پذیری خوب GO در محیط های آبی و آلی، امکان عامل دار شدن آسان با گروه های مبادله کننده یون است. GO به عنوان ماده ی پرکننده سبب پایداری ابعادی غشا می شود. همچنین GO به دلیل قیمت پایین در مقایسه با سایر پرکننده ها و افزودنی ها و نداشتن مشکلات زیست محیطی و تنوع در نوع گروه های عاملی، بسیار مورد استفاده قرار می گیرد [۷].

GO، یک نانو ماده‌ی دو بعدی می‌باشد که دارای گروه‌های عاملی اکسیژن دار است. فراوانی گروه‌های عاملی اکسیژن دار در لبه‌های نانوصفحات GO، پراکنش آسان آن‌ها را در آب و حلال‌های آلی قطبی تسهیل می‌کند. GO را می‌توان به راحتی سنتز و عامل‌دار کرد، و در نتیجه کاربردهای متعددی در زمینه‌های مختلف از جمله فناوری جداسازی و تصفیه آب، دیالیز یونی، فرآیندهای شیرین سازی الکترو-غشایی، کاربردهای پزشکی و دارویی، جذب، برداشت انرژی و ذخیره سازی انرژی دارد [۸].

با بررسی مطالعات انجام شده مشخص شد که پایداری ابعادی و مکانیکی غشاهای مبادله کننده کاتیون عامل‌دار شده به دلیل جذب آب و ایجاد تورم بین زنجیرهای پلیمری کاهش می‌یابد. یک راه حل برای غلبه بر این مشکل، استفاده از نانوصفحات GO عامل‌دار شده در داخل غشاهای مبادله کننده کاتیون می‌باشد. تا کنون GO با استفاده از روش‌های متعددی عامل‌دار شده است. عمده روش‌های عامل‌دار کردن GO، سولفونه شدن آن می‌باشد. غشاهای مبادله کننده کاتیون حاوی GO سولفونه پاسخ‌های مطلوبی را جهت جداسازی یون و نمکزدایی نشان داده‌اند [۸].

اخیراً GO فسفردار شده (PGO) به عنوان یک نانوپرکننده مطلوب برای تهیه غشاهای مبادله کننده کاتیون به کار گرفته شده است. به دلیل ویژگی‌های برجسته PGO از جمله پایداری حرارتی و مکانیکی بالا، آبدوستی بالا و پایداری شیمیایی مطلوب و جداسازی بار در محدوده pH گسترده تر در مقایسه با مشتقات دیگر GO مانند GO سولفونه مطلوب استفاده در فرایندهای جداسازی و نمکزدایی غشایی می‌باشد [۹، ۱۰].

در این مطالعه‌ی مروری، به ساختار، نقش و اهمیت نانو ماده‌ی GO در غشاهای مبادله کننده کاتیون جهت نمکزدایی در جدیدترین مطالعات انجام شده پرداخته خواهد شد. مقایسه عملکرد غشاهای مبادله کننده کاتیون بر پایه‌ی GO عامل‌دار شده با گروه‌های سولفونه و فسفره انجام خواهد گرفت.

۲- نقش نانو مواد در غشاهای مبادله کننده کاتیون

نوع تجاری غشاهای مبادله کننده کاتیون، به دلیل قیمت بالا مقرون به صرفه نیستند. غشاهای تجاری مبادله کننده کاتیون معمولاً از نوع پلی آریلن سولفونه شده، و یا پلیمرهای پرفلوئورینه شده مانند نفیون می‌باشند و دارای گروه‌های عاملی با قابلیت مبادله‌ی یون هستند. وجود ساختار آروماتیک پلیمر پلی آریلن و گروه‌های پرفلوئورینه‌ی نفیون موجب

مقاومت در دماهای بالا و افزایش پایداری می‌باشد. غشاهای تجاری مبادله کننده کاتیون به دلیل داشتن گروه‌های یونی در ساختار پلیمر، در محیط آبی، باعث جذب مقدار زیادی آب توسط پلیمر شده و سبب کاهش پایداری مکانیکی و کاهش بازده مطلوب غشا می‌شود [۱۱]. غشاهای مبادله کننده کاتیون، قابل

استفاده در فرآیندهای الکترودیالیز، الکترولیز، باتری، و سل سوختی هستند و کاربردهایی مانند نمکزدایی، تصفیه، بازیابی اسید، تولید انرژی و... را دارند [۱۰]. غشای حاوی یونومر (پلیمر حاوی

یون) سولفونیک اسید پرفلوئورینه (با زنجیره جانبی بلند) ابتدا توسط شرکت دوپونت با نام تجاری نفیون ساخته شد که دارای گروه عاملی سولفونه جهت مبادله‌ی کاتیون می‌باشد و معمولاً به عنوان ماده مرجع و معیار جهت مقایسه با سایر غشاها در فرآیند مبادله‌ی کاتیون مورد استفاده قرار می‌گیرد.

غشاهای حاوی سولفونیک اسید پرفلوئورینه از پایداری حرارتی و شیمیایی بسیاری برخوردارند [۱۲]. در ساختار نفیون خوشه‌های یونی آبدوست

توسط کانال‌های باریک و کوتاه در داخل ماتریس آبریز به هم متصل شده‌اند. انتقال پروتون در نفیون بر اساس سه ساز و کار نفوذ سطحی، دست به دست شدن و نفوذ محیطی انجام می‌شود. در رطوبت کم مکانیزم دست به دست شدن و در رطوبت زیاد مکانیزم دست به دست شدن و نفوذ محیطی برقرار می‌باشد [۹]. پایداری شیمیایی بالا و هدایت مطلوب

کاتیون، از جمله مزایا و ویژگی‌های غشای نفیون می‌باشد. غشای نفیون معایبی نیز دارد؛ به طور کلی ضعف غشاهای نفیون که در اغلب مطالعات به آن پرداخته شده عبارت است از: فرآیند سنتز پیچیده و واسطه‌های سمی به همراه واکنش‌های خطرناک و تحت فشار و دمای بالا، قیمت بالا و عدم قابلیت کارکرد در دمای بالا. در این راستا راهکارهای پیشنهادی توسط محققان جهت بهبود خواص و رفع معایب نفیون ارائه شده است. این راهکارها در دو

یک فرم اکسید شده از گرافن می‌باشد که از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی (لانه زنبوری) ساخته شده است. به علت شرایط اکسیداسیون قوی در سنتز GO، به عنوان مثال توسط روش هامرز [۱۶] یا استودنمایر [۱۷] مقدار زیادی از گروه‌های حاوی اکسیژن، از جمله اپوکسی، هیدروکسیل و گروه‌های کربوکسیلیک اسید در GO به وجود می‌آید. این گروه‌های عاملی منجر به خاصیت آبدوستی می‌شود و باعث می‌شود که ورقه‌های GO به خوبی در آب پراکنده شوند [۱۸]. GO آب دوست می‌باشد، و در آب و سایر حلال‌های قطبی از قبیل استون، متانول و اتانول به راحتی پراکنده می‌شود [۱۹].

۳-۱- غشاهای بر پایه‌ی GO

GO بخاطر داشتن خاصیت‌های مطلوب فیزیکی و شیمیایی در غشاهای پلیمری جهت استفاده در نمکزدایی و تصفیه‌ی آب نقش موثری را ایفا می‌کند. استفاده از GO در غشاهای پلیمری مخصوصاً از نوع مبادله کننده‌ی کاتیون سبب افزایش عملکرد غشاهای، افزایش نفوذپذیری، افزایش پایداری مکانیکی و شیمیایی، کاهش مصرف انرژی، افزایش طول عمر غشاهای و کاهش هزینه‌ی نگهداری آن‌ها شده است. GO به دلیل پایداری مکانیکی مناسب، ضخامت نازک اتمی، پراکندگی عالی در آب و سهولت ایجاد به شکل‌های متفاوتی مانند: خود ایستا، افزودن به ماتریس پلیمری و یا جهت اصلاح سطح غشا مورد استفاده قرار گرفته است [۲۰]. در شکل ۱ به حالت‌های حضور GO در انواع مختلف ساختارهای غشا اشاره شده است و به ترتیب، ساختار (I) GO به شکل خود ایستا، ساختار (II) GO در غشاهای ماتریس مخلوط و ساختار (III) GO به عنوان اصلاح کننده‌ی سطح کامپوزیت‌ها می‌باشد. در شکل ۱ در ساختار I، نانو کانال‌هایی بین ورقه‌های GO به شکل موازی برای نفوذ مولکولی وجود دارند، تحقیقات اخیر بر روی اصلاح خواص GO، کنترل کردن جایگاه ورقه‌های GO برای ایجاد ساختارهای یکنواخت و تنظیم اندازه‌ی نانو کانال‌ها متمرکز شده است. در ساختار (II) GO به عنوان عامل افزودنی برای اصلاح خواص غشاهای ماتریس مخلوط مانند خواص آبدوستی به کار می‌رود؛ همچنین برای ایجاد

بخش اصلاح غشاهای نفیونی و یا تهیه‌ی غشاهای جدید جایگزین شرح داده شده است. برای اصلاح غشای نفیون از مواد پرکننده و یا افزودنی‌های آبدوست مانند سیلیسیم دی اکسید (SiO_2)، زیرکونیوم دی اکسید (ZrO_2)، تیتانیوم دی اکسید (TiO_2)، زینک اکسید (ZnO)، آلومینیوم اکسید (Al_2O_3)، آهن اکسید (Fe_3O_4)، زئولیت و... استفاده می‌شود [۱۱]. حضور این پرکننده‌ها سبب افزایش آبدوستی غشا، قابلیت کارکرد در دمای بالا و افزایش هدایت پروتون می‌گردد؛ اما این مواد پرکننده در ساختار غشا سبب افزایش ولتاژ، افزایش مقاومت و افزایش مصرف انرژی می‌شود. مواد افزودنی و گروه‌های عاملی نقش بسیار موثری را در عملکرد و پایداری غشاهای مبادله کننده‌ی کاتیون دارند [۶]. برای اصلاح و عاملدار نمودن غشا می‌توان از نانومواد افزودنی همچون GO، استفاده کرد. این نانو مواد پرکننده سبب افزایش آبدوستی و افزایش هدایت یون و در نتیجه موجب بهبود خواص غشاهای مبادله کننده‌ی کاتیون خواهند شد. پراکندگی و واکنش پذیری خوب GO در محیط‌های آبی و آلی، عاملدار شدن آسان با گروه‌های مبادله کننده‌ی یون این ماده را به یک ماده‌ی مطلوب تبدیل کرده است. GO به عنوان نانو ماده‌ی پرکننده سبب پایداری ابعادی غشا می‌شود. GO به جهت قیمت پایین در مقایسه با سایر پرکننده‌ها و افزودنی‌ها، عدم ایجاد مشکلات زیست محیطی و تنوع در نوع گروه‌های عاملی بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۳].

۳-۲ ساختار و ویژگی‌های GO

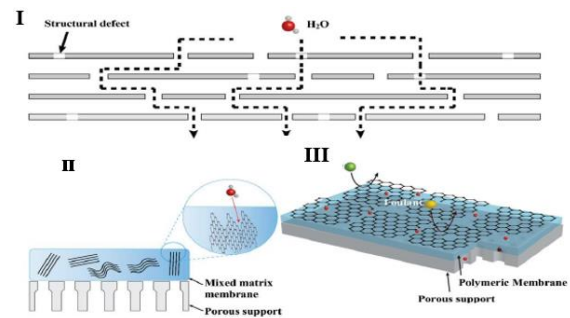
در میان مشتقات مختلف گرافن، فرم اکسید شده‌ی آن یعنی GO به دلیل دارا بودن تعداد زیادی ویژگی منحصر به فرد در میان محققین از اهمیت والایی برخوردار است. لایه برداری شیمیایی اکسید گرافیت روش کلاسیک تولید GO می‌باشد [۱۴]. GO به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد دارای کاربردهای فراوانی در زمینه‌ها و صنایع گوناگون می‌باشد.

GO ماده‌ای متشکل از نسبت‌های مختلف اتم‌های کربن، هیدروژن و اکسیژن است که از ترکیب با اکسید کننده‌های قوی به دست می‌آید و اولین فرم ساختاری آن در سال ۱۹۹۸ ارائه شد [۱۵]. GO

کننده‌ی کاتیون می‌شود. برای ساخت غشاهای کامپوزیت ماتریس مخلوط و مبادله‌کننده‌ی کاتیون، از روش قالب‌گیری محلول استفاده می‌گردد. امروزه بیشتر بررسی‌ها بر روی اصلاح خواص و افزایش عملکرد و ارتقای مواد پلیمری مقرون به صرفه و جایگزین با غشاهای تجاری می‌باشد.

استفاده از GO به عنوان ماده‌ی پرکننده در مقایسه با سایر ساختارهای کربنی، و اضافه کردن گروه‌های عاملی مناسب مانند سولفونه و فسفره و اصلاح پلیمر، سبب افزایش عملکرد غشاهای مبادله‌کننده‌ی کاتیون می‌شود و این غشاها را قابل رقابت با غشاهای مبادله‌کننده‌ی کاتیون تجاری می‌کند. در نهایت می‌توان امیدوار بود GO ماده‌ی اثر بخش و مقرون به صرفه با بازده بالا و خواص خوب مکانیکی، شیمیایی و الکتروشیمیایی، جهت بهبود ارتقا خواص غشاهای مبادله‌کننده‌ی کاتیون با کاربرد نمکزدایی، تصفیه و ... خواهد بود. بر اساس اطلاعات حاصل شده روش کامپوزیت ماتریس مخلوط (پلیمر و GO) یکی از روش‌های پرکاربرد جهت تهیه‌ی غشاهای مبادله‌کننده‌ی کاتیون می‌باشد. به کار بردن GO اصلاح شده با گروه‌های عاملی مطلوب و آبدوست که قابلیت مبادله یون را داشته باشند مانند گروه‌های سولفونه و فسفره و افزودن آن به ماتریس مخلوط پلیمرها، سبب افزایش عملکرد، افزایش پایداری مکانیکی و شیمیایی و افزایش بازده غشاهای مبادله‌کننده‌ی کاتیون خواهد شد. استفاده‌ی مستقیم از گروه‌های عاملی در ساختار پلیمر باعث ایجاد ناپایداری ابعادی در غشاهای مبادله‌کننده‌ی کاتیون می‌شود. بدین صورت که گروه‌های سولفونه سبب افزایش محتوای یونی در ساختار غشا شده و سپس جذب آب افزایش می‌یابد و سرانجام ناپایداری ابعادی و مکانیکی برای غشا حاصل می‌گردد [۲۵]. مشاهده شده که اضافه کردن مواد پرکننده‌ی عاملدار شده (مثلاً GO سولفونه شده) به غشا در مقایسه با افزودن مستقیم گروه‌های سولفونه به محتوای غشایی سبب بازده بالاتر در غشاهای مبادله‌کننده‌ی کاتیون می‌گردد. البته مقدار درصد بارگذاری مواد پرکننده در ساختار پلیمر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۲۶]. در صورت وارد شدن GO حاوی گروه‌های عاملی با قابلیت مبادله‌ی یون (کاتیون)، پلیمر می‌تواند ثبات در پایداری ابعادی و پایداری مکانیکی را حفظ کند [۲۵].

مسیرهای انتقال بیشتر جهت بهبود هدایت، افزایش پایداری مکانیکی، عملکرد ضد رسوب، تسهیل عبور گونه‌های یونی درون محلول‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد.



شکل ۱. شکل‌های مختلف GO و نحوه‌ی حضور آن‌ها در غشاهای پلیمری [۲۱].

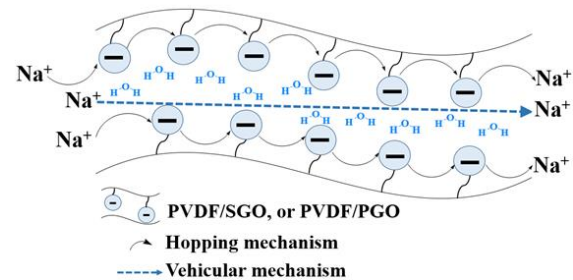
در ساختار (III) GO به عنوان یک اصلاح‌کننده‌ی سطح، در غشاهای کامپوزیت لایه نازک به جهت افزایش پایداری مکانیکی، افزایش خواص آبدوستی و همچنین تسهیل عبور گونه‌های یونی، به کار رفته است. قرار گرفتن GO در ماتریس مخلوط پلیمرها و یا به عنوان اصلاح‌کننده‌ی سطح غشاهای مبادله‌کننده‌ی یون (کاتیون)، سبب تسهیل عبور گونه‌های یونی به جهت وجود گروه‌های عاملی می‌شود [۲۲]. استفاده از گروه‌های عاملی در ساختار GO سبب پایداری ورقه‌های GO، افزایش عملکرد و افزایش استحکام در حضور آب و سایر حلال‌ها می‌گردد [۲۳، ۲۴]. حضور GO در غشاهای پلیمری به دلیل داشتن گروه‌های عاملی و ایجاد پایانه‌های یونی، سبب تشکیل غشاهای مبادله‌کننده‌ی کاتیون می‌شود و در نتیجه سبب افزایش و ارتقا عملکرد و بازده جداسازی غشاها خواهد شد. استفاده از GO جهت اصلاح و بهبود خواص غشاهای جداسازی در چند سال اخیر مورد توجه قرار گرفته است. مطالعه و بررسی غشاهای کامپوزیت مبادله‌کننده‌ی کاتیون حاوی GO قدمت چندانی ندارد و تقریباً در چند سال اخیر شکل گرفته است و پیشرفت مطلوبی را در فرآیندهای جداسازی غشایی داشته‌اند.

۳-۲- نقش GO در غشاهای مبادله‌کننده‌ی کاتیون

در غالب پژوهش‌های انجام گرفته، GO به صورت کامپوزیت ماتریس مخلوط درون پلیمرها قرار می‌گیرد و سبب ارتقا عملکرد غشاهای مبادله‌کننده‌ی یون می‌شود.

۳-۳ مکانیزم مبادله یون در غشاهای مبادله کننده کاتیون بر پایه ی GO

همانطور که در شکل ۲ مشخص شده است، انتقال یون‌ها در داخل غشاهای مبادله کننده یون بر پایه ی GO، بر اساس مکانیزم گروتوس و مکانیزم نفوذ محیطی توصیف شده است [۲۷،۲۸]. مکانیزم نفوذ محیطی فرآیند انتشار مولکولی را توصیف می‌کند که در آن یک یون هیدراته در محیط آبی به شکل واحد حرکت می‌کند، در حالی که مکانیزم گروتوس فرآیند انتشار در ساختار ماده را توصیف می‌کند که در آن یون‌ها به زنجیره‌ای از پیوندهای هیدروژنی منتقل می‌شوند و به دنبال آن جهت گیری مجدد دوقطبی های آب انجام می‌شود [۲۹]. مکانیزم انتقال "سطح" نیز برای توصیف انتقال یون در غشاهای مبادله کننده کاتیون پیشنهاد شده است، جایی که یون‌ها بین گروه‌های یونی ثابتی که دیواره منافذ را می‌پوشانند، "پرش" می‌کنند [۳۰].



شکل ۲. شماتیک مکانیزم انتقال کاتیون‌ها (Na^+) از طریق غشاهای PVDF/SGO و PVDF/PGO [۹].

۳-۴ جدیدترین مطالعات در حوزه ی غشاهای مبادله کننده کاتیون بر پایه ی GO جهت نمکزدایی

در سال ۲۰۱۴ پژوهشی درباره ی غشای مبادله کننده کاتیون GO با کاربرد نمکزدایی (سدیم کلراید) انجام شد. در این مطالعه GO با مقادیر (۵، ۱، ۲، ۵، ۱۰)٪ درون غشای SPES شده پخش و یک غشای مبادله کننده کاتیون نانو کامپوزیتی تشکیل شد. در نهایت پلیمر SPES با بارگذاری مناسب GO (۱۰٪) دارای خواص الکتروشیمیایی مطلوب و بهترین بازده جداسازی نمک (۹۷/۴٪) بود. استفاده از GO در ساختار پلیمر سولفون، باعث افزایش مقاومت مکانیکی و حرارتی در نانو کامپوزیت غشایی شد. این نانو

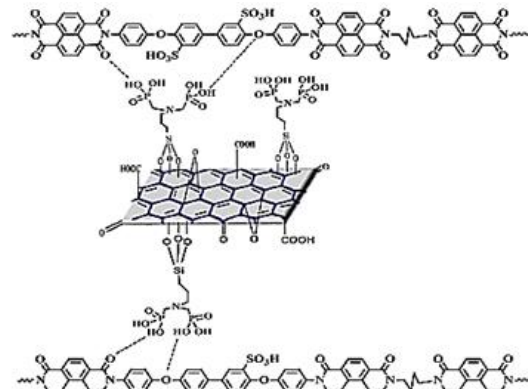
کامپوزیت عملکرد بهتر و پایداری را نسبت به غشاهای مشابه نشان داد [۳۱].

در سال ۲۰۱۵ میزان مصرف انرژی و بازده جریان غشاهای مبادله کننده کاتیون بر پایه ی پلی اتر سولفون سولفون و GO سولفون (SPES/SGO) مورد مطالعه قرار گرفت. در این مطالعه مشخص شد میزان ۵ درصد SGO بهترین و مطلوبترین میزان مصرف انرژی (۰/۹۸ کیلو وات ساعت بر کیلوگرم) و مطلوبترین بازده جریان (۹۳/۱٪) را در فرآیند الکترودیالیز برای جداسازی یون سدیم دارد [۳۲].

در سال ۲۰۱۶ مقاومت دمایی کامپوزیت GO فسفردار شده درون پلیمر SPI به عنوان غشای مبادله کننده کاتیون به جهت نمکزدایی مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه SPI ۲۰٪ با GO فسفردار شده با بارگذاری‌های مختلف (۰، ۴، ۶، ۸)٪ و به روش قالبگیری محلول تشکیل کامپوزیت مبادله کننده کاتیون را دادند. این غشاهای با غشای تجاری نفیون هم مورد مقایسه قرار گرفتند، در نهایت در درصد مطلوب GO (۸٪) بیشترین ظرفیت مبادله کاتیون و بیشترین هدایت یونی را مشاهده کردند و عملکرد غشای مبادله کننده کاتیون بهبود پیدا کرد (از لحاظ مصرف انرژی و بازده جریان). در این پژوهش گروه‌های سولفون‌های PI مسئول مبادله کاتیون بودند. بعد از تشکیل ساختار آمینو پروپیل سیلان در GO، گروه فسفره افزوده می‌گردد و به طور غیر مستقیم در ساختار GO قرار می‌گیرد. نقش گروه فسفره در این پژوهش اثر گذاری بر محتوای یونی و افزایش پایداری حرارتی در غشا می‌باشد. شکل ۳ نحوه ی قرار گیری گروه‌های فسفره در ساختار آمینو پروپیل سیلان GO را نشان می‌دهد. در نهایت، یک غشای پایدار و مطلوب برای جداسازی نمک (سدیم کلراید) در محیط‌های آبی در دمای بالا فراهم شد. استفاده از گروه‌های عاملی مقاوم به حرارت مانند فسفر باعث افزایش بازده فرآیند، افزایش پایداری در سیستم، افزایش عدد انتقال و نفوذ گزینشی کاتیون، مصرف کم انرژی به جهت کاهش مقاومت و افزایش هدایت یونی می‌شود [۳۳].

و بازده جریان بالا (۷۸/۱۶٪) از نتایج این آزمایش بود [۳۵].

در سال ۲۰۱۹ برای بهبود خاصیت ضد میکروبی و افزایش خواص مطلوب الکتروشیمیایی غشاهای مبادله کننده کاتیون بر پایه پلیمر پی وی سی (PVC) از نانو مواد GO و نقره استفاده شد. نتایج این بررسی نشان داد که مقدار ۰/۵٪ GO در غشای مبادله کننده کاتیون، بهترین عملکرد را از نقطه نظر آبدوستی (۳۵٪)، عدد انتقال (۹۲٪) و نفوذ گزینشی (۸۸٪) برای کاتیون سدیم نشان داد [۳۶].



شکل ۳. حضور غیر مستقیم گروه‌های فسفره در ساختار GO جهت افزایش مقاومت حرارتی غشا [۳۳].

در سال ۲۰۲۰ رفتار و عملکرد GO به عنوان ماده‌ی افزودنی و پرکننده درون غشاهای مبادله کننده کاتیون مورد مطالعه قرار گرفت. در این تحقیق با استفاده از پلیمر PVDF و تشکیل گروه‌های سولفونه در ساختار GO، غشاهای نانو کامپوزیت مبادله کننده کاتیون به روش قالب‌گیری مذاب و حرارت دهی تهیه شدند. در این تحقیق گروه‌های سولفونه توسط ماده‌ی پلی استایرن سولفونه شده در ساختار GO حاوی دوپامین قرار گرفتند. غشاهای تهیه شده ظرفیت مبادله‌ی یون بالا، نفوذ گزینشی مطلوب و مقاومت الکتریکی پایینی از خود نشان دادند. در نهایت، غشاهای نانو کامپوزیت مبادله کننده کاتیون تهیه شده دارای ویژگی‌های مطلوبی جهت استفاده در فرآیندهای مبادله کاتیون بودند [۲۶].

در پژوهشی در سال ۲۰۲۰ اثر GO در عدم گرفتگی و افزایش بازده جریان در غشاهای مبادله کننده کاتیون با استفاده از پلیمرهای رسانا مورد بررسی قرار گرفت. غشاهای مبادله کننده کاتیون تجاری (همگن) حاوی گروه‌های عاملی اسید سولفونیک با بار منفی بودند. گروه‌های عاملی اپوکسی با متاکریلات گلیسیدیل (glycidylmethacrylate) بر روی سطح غشای تجاری اضافه شد. غشای حاوی اپوکسی با PEI (۵۰، ۳۷/۵، ۲۵، ۱۵) میکروگرم بر میلی لیتر مخلوط شده و با نانو ذرات GO و TiO_2 (۳/۵، ۷/۵، ۱۰) پوشانده شده بودند که به گروه‌های آمین PEI اجازه می‌دهد تا با گروه‌های اپوکسی روی سطح غشا واکنش نشان دهند. در نهایت مقدار بهینه نانو ذرات TiO_2 ۷/۵٪ وزنی و ۷/۵٪ وزنی از مقدار GO، و ۳۷/۵ میکروگرم بر میلی

در سال ۲۰۱۷ مطالعه‌ای درباره‌ی ساخت غشای مبادله کننده کاتیون به وسیله نانو کامپوزیت عاملدار شده پلی آنیلین-GO انجام شد. در این پژوهش GO به همراه پلی آنیلین با نسبت‌های (۰، ۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۶)٪ درون مخلوط PVC-رزین با درصدهای مشخص قرار گرفت. افزایش بارگذاری نانو صفحات کامپوزیت پلی آنیلین-GO تا نسبت ۴٪ وزنی در ماتریس غشایی در ابتدا منجر به افزایش محتوای آب برای غشاها شد که به دلیل خواص آبدوستی نانو صفحات عاملدار شده بود. در ۴٪ وزنی کامپوزیت پلی آنیلین-GO بیشترین ظرفیت مبادله‌ی یون و نفوذ گزینشی را برای کاتیون نمک (سدیم کلراید و باریم کلراید) دارا بود. ترکیب پلی آنیلین/GO سبب افزایش آبدوستی سطح غشا، افزایش محتوای آب، افزایش ظرفیت مبادله‌ی یون و شار یونی شد [۳۴].

در سال ۲۰۱۸ پژوهشی درباره‌ی بررسی هدایت و پایداری نانو کامپوزیت‌های مبادله کننده کاتیون بر پایه‌ی GO انجام گرفت. در این بررسی کامپوزیت SPEK با GO اصلاح شده (با ایمیدازول) به عنوان غشای مبادله کننده کاتیون جهت بهبود هدایت و پایداری در نمکزدایی تهیه شد. در این بررسی مقدار پلیمر SPEK ۱۵٪، بارگذاری GO اصلاح شده (۰، ۴، ۶، ۸)٪ و خوراک حاوی ۵۰۰۰ ppm نمک سدیم کلراید بود. در مقدار ۸٪ GO در کامپوزیت مبادله کننده کاتیون (سدیم) پارامترهای شار، نفوذ گزینشی (۸۷٪)، ظرفیت مبادله‌ی یون و عدد انتقال مقادیر بالایی را نشان دادند. مصرف انرژی پایین (۶/۹۸ کیلو وات ساعت بر کیلوگرم)

لیتر PEI بهترین خواص ضد گرفتگی زیستی (anti-biofouling) را فراهم کردند. ۷/۵٪ مقدار بهینه‌ی GO بود که سبب افزایش بازده (۷۸٪) بازده در مقایسه با غشای اصلاح نشده (۲۳٪) و حذف نمک در غشای مبادله کننده‌ی کاتیون شد [۳۷].

در سال ۲۰۲۱ کاهش گرفتگی سطحی غشاهای مبادله کننده‌ی کاتیون تجاری با مواد افزودنی GO، تیتانیوم دی اکسید (TiO₂)، و پلیمر پلی اتیلن ایمین (PEI) بررسی شد. نتایج نشان داد که ساختار GO بهترین عملکرد را جهت اصلاح سطح، رفتار و عملکرد غشاهای مبادله کننده‌ی کاتیون در برابر گرفتگی (هیومیک اسید و سرم آلبومین گاوی) را داشت. بدین صورت که بعد از اصلاح غشای تجاری با GO و آزمایشات مربوط به گرفتگی، غشای تجاری عملکرد مطلوبی جهت نمزدایی را نشان داد [۳۸].

در سال ۲۰۲۲ پلیمر پی وی سی، پلی آکرلیک و کیتوسان (CS/PAA/PVC) و GO سیلانه شده (۲٪) بالاترین میزان جداسازی نمک‌های یک ظرفیتی (Na⁺) و دو ظرفیتی (Mg²⁺) را نشان داد. در این تحقیق نسبت نفوذ گزینشی یون سدیم به نفوذ گزینشی یون منیزیم از میزان ۱/۰۳ (برای حالتی که GO سیلانه نداشت) به میزان عدد ۶ (برای حالتی که GO سیلانه وجود داشت) رسید، که میزان اهمیت و کارایی ساختار GO سیلانه را نشان می‌دهد [۳۹].

در سال ۲۰۲۳ با استفاده از غشای مبادله کننده‌ی کاتیون پلی آنیلین بر پایه‌ی GO سولفونه (-PANI-SGO) به همراه پلیمر پلی (اتر اتر کتون) سولفونه (SPEEK) جداسازی و نمزدایی از محلول‌های دارای کاتیون‌های یک و دو ظرفیتی (Na⁺، Mg²⁺، Ca²⁺، Cd²⁺) انجام شد. نتایج این پژوهش نشان داد غشای مبادله کننده‌ی کاتیون -SPEEK@SGO-PANI کمترین میزان مصرف انرژی و بالاترین بازده جریان (۸۱/۱۸٪) را در ولتاژ ۶ ولت برای غلظت ۱ مولار نمک Na⁺ دارد [۴۰].

در سال ۲۰۲۴ غشاهای مبادله کننده کاتیون با استفاده از GO عامل‌دار شده با گروه‌های فسفر توسط اسید فسفریک با درصدهای وزنی (۲۰، ۴۰،

۶۰) تهیه شد. در این مطالعه بدست آمد که PGO دارای بار سطحی منفی بیشتر، آبدوستی بالاتر، ساختار منظم تر، و پایداری حرارتی بالاتری است. غشای حاوی ۶۰ درصد وزنی GO فسفردار شده هدایت یونی مطلوب ۲۴/۴۲ mS cm⁻¹، عدد انتقال ۹۷/۷۹ %، و نفوذگزینشی ۹۶/۳۸ % برای جداسازی یون سدیم و مقاومت سطحی ۲/۸ Ω cm² را نشان داد که با غشای تجاری نیون قابل مقایسه بود [۹].

در سال ۲۰۲۴، ادغام نمک سدیم تری پلی فسفات در ساختار GO و بارگذاری مختلف آن (۱، ۰/۵، ۰/۲۵) در پلیمر پلی وینیلین فلوراید انجام گرفت. مشخص شد در درصد وزنی ۰/۵، نفوذ گزینشی یون سدیم (۹۸/۹٪) در غشاهای مبادله کننده کاتیون افزایش یافت [۱۰]. افزایش آبدوستی، افزایش سایت‌های تبادل یون و افزایش کانال‌های عبور یون، سبب تسهیل عبور کاتیون‌ها می‌شود و در نهایت سبب افزایش نفوذ گزینشی غشا می‌گردد.

۴. نتیجه گیری

فرآیندهای نمزدایی امکان تهیه آب شیرین از آب‌های شور را فراهم می‌کنند، در این میان یکی از راه‌های شیرین سازی آب با استفاده از غشاهای مبادله کننده‌ی یون (کاتیون) می‌باشد. غشاهای مبادله کننده‌ی کاتیون دارای مشکلات و معایبی همچون: فرآیند سنتز پیچیده، تولید واسطه‌های سمی به همراه واکنش‌های خطرناک تحت فشار و دمای بالا، قیمت بالا و عدم قابلیت کارکرد در دمای بالا هستند. راهکارهای غلبه بر معایب غشاهای تجاری مبادله کننده‌ی کاتیون اصلاح غشاهای تجاری و یا تهیه‌ی غشاهای جدید جایگزین، شرح داده شده است. غشاهای مبادله کننده‌ی کاتیون بر پایه‌ی GO دارای پایداری شیمیایی، حرارتی و مکانیکی مطلوبی می‌باشد و با وارد شدن گروه‌های مبادله کننده‌ی کاتیون در ساختار خود، همچنان پایداری ابعادی و پایداری مکانیکی غشا را می‌تواند حفظ کند، بنابراین مطلوب فرآیندهای جداسازی غشایی می‌باشد. عمده مطالعات نشان داد که GO سولفونه به طور گسترده‌ای جهت ساخت غشاهای مبادله کاتیون مختلف استفاده شده است، اما تعداد کمتری از مطالعات در مورد استفاده از گروه‌های مبادله

- Preparation of ion-exchange materials and membranes, DES. (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.12.039>.
- [6] J.A. Kerres, Development of ionomer membranes for fuel cells, *J. Memb. Sci.* 185 (2001) 3–27. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00631-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00631-1).
- [7] C. Klaysom, S.H. Moon, B.P. Ladewig, G.Q.M. Lu, L. Wang, The influence of inorganic filler particle size on composite ion-exchange membranes for desalination, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 15124–15132. <https://doi.org/10.1021/jp112157z>.
- [8] S.M.Z. Firouzabadi, L. Naji, L. Ghadiri, Comparative study on graphene oxide and sulfonated graphene oxide reinforced polyethersulfone-based cation-exchange membrane, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 696 (2024) 134392. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134392>.
- [9] L. Ghadiri, L. Naji, M. Javanbakht, Highly permselective polyvinylidene fluoride-based cation-exchange membranes containing phosphorated graphene oxide for electrodialysis, *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (2023) 110629. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110629>.
- [10] L. Ghadiri, L. Naji, M. Javanbakht, Fabrication of high performance cation-exchange membrane based on sodium tripolyphosphate (NaTPP) -grafted graphene oxide for electrodialysis, *Sep. Purif. Technol.* 330 (2024) 125402. <https://doi.org/10.1016/j.seppur>
- کننده‌ی کاتیون حاوی فسفر به ویژه در فرآیندهای جداسازی تحت میدان الکتریکی گزارش شده است. به تازگی، با بررسی مطالعات انجام گرفته مشخص شد، که غشاهای مبادله کننده‌ی یون حاوی PO_3H_2^- می‌توانند آبدوستی بالاتر، نفوذ گزینشی بیشتر یون‌ها، پایداری بالاتر و ثابت دی الکتریک بالا را فراهم کنند و عاملدار کردن GO با گروه های حاوی فسفر باعث پایداری و عملکرد مطلوب غشا در محدوده pH گسترده تری در مقایسه با گروه های SO_3H^- یا COOH خواهد شد. نتایج مطالعات انجام شده نشان داد، میزان جداسازی و نمکزدایی در غشاهای مبادله کننده‌ی کاتیون بر پایه‌ی GO فسفردار شده بسیار بیشتر از سایر غشاهای مبادله کننده‌ی کاتیون بر پایه‌ی GO (مانند GO سولفونه) بود.

۵. منابع

- [1] A.J.N. Khalifa, Energy for Sustainable Development Evaluation of different hybrid power scenarios to Reverse Osmosis (RO) desalination units in isolated areas in Iraq, *Energy Sustain. Dev.* 15 (2011) 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2011.01.004>.
- [2] M. Ulbricht, Advanced functional polymer membranes, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 2217–2262. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.084>.
- [3] R.W. BAKER, Membrane Technology and Applications, John Wiley and Sons Ltd, 2012. https://doi.org/BOOK_chap.10,417-444,ISBN:9780470743720-Book.
- [4] P.M. Visakh, O. Nazarenko, Nanostructured Polymer Membranes, 2016. https://doi.org/BOOK_chap:10.1002/9781118831779-vlum2:Application.
- [5] C. Vogel, J. Meier-haack,

- Diazonium Functionalization of Surfactant-Wrapped Chemically Converted Graphene Sheets, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 16201-16206.
<https://doi.org/10.1021/ja806499w>.
- [18] H. Qiblawey, Development of Novel Composite Membranes in Water / Wastewater Treatment, *Membrane*. 12 (2022) 10-12.
<https://doi.org/10.3390/membranes12030260>.
- [19] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, 45 (2007) 1558-1565.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>.
- [20] H.M. Hegab, L. Zou, Graphene oxide-assisted membranes: Fabrication and potential applications in desalination and water purification, *J. Memb. Sci.* 484 (2015) 95-106.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.011>.
- [21] M. Fathizadeh, W.L. Xu, F. Zhou, Y. Yoon, M. Yu, Graphene Oxide: A Novel 2-Dimensional Material in Membrane Separation for Water Purification, *Adv. Mater.* 4 (2017) 1-16.
<https://doi.org/10.1002/admi.201600918>.
- [22] K.A. Mahmoud, B. Mansoor, A. Mansour, M. Khraisheh, Functional graphene nanosheets: The next generation membranes for water desalination, *DES.* (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.022>.
- [23] J. Lee, H. Chae, Y. June, K. Lee, C. Lee, H.H. Lee, I. Kim, J. Lee, 2023.125402.
- [11] A. Alabi, A. Alhajaj, L. Cseri, G. Szekely, P. Budd, L. Zou, Review of nanomaterials-assisted ion exchange membranes for electromembrane desalination, *Npj Clean Water* 1. 10 (2018).
<https://doi.org/10.1038/s41545-018-0009-7>.
- [12] H. Farrokhzad, T. Van Gerven, B. Van der Bruggen, Selective composite cation-exchange membrane based on S-PVDF, *Desalin. Water Treat.* 56 (2015) 3146-3152.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2014.981922>.
- [13] C. Klaysom, S. Moon, B.P. Ladewig, G.Q.M. Lu, L. Wang, The Influence of Inorganic Filler Particle Size on Composite Ion-Exchange Membranes for Desalination, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 15124-15132.
<https://doi.org/10.1021/jp112157z>.
- [14] H.M. Hegab, L. Zou, Graphene oxide-assisted membranes: Fabrication and potential applications in desalination and water purification, *J. Memb. Sci.* 484 (2015) 95-106.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.011>.
- [15] H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, A new structural model for graphite oxide, *Chem. Phys. Lett.* 287 (1998) 53-56.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00144-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00144-4).
- [16] William S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1957) 1339.
<https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- [17] J.R. Lomeda, C.D. Doyle, D. V Kosynkin, W. Hwang, J.M. Tour,



- GO for constructing long-range ionic nanochannels, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 11214–11222.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.227>.
- [29] A. Nazif, E. Saljoughi, S.M. Mousavi, H. Karkhanechi, Improved permselectivity and mechanical properties of sulfonated poly dimethyl phenylene oxide cation exchange membrane using MXene nanosheets, *Desalination*. 549 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116329>.
- [30] M. Rezayani, F. Sharif, H. Makki, Understanding ion diffusion in anion exchange membranes; effects of morphology and mobility of pendant cationic groups, *J. Mater. Chem. A*. 10 (2022) 18295–18307.
<https://doi.org/10.1039/d2ta04400e>.
- [31] S. Gahlot, P.P. Sharma, H. Gupta, V. Kulshrestha, P.K. Jha, Preparation of graphene oxide nano-composite ion-exchange membranes for desalination application, *RSC Adv*. 4 (2014) 24662–24670.
<https://doi.org/10.1039/c4ra02216e>.
- [32] S. Gahlot, P.P. Sharma, V. Kulshrestha, Dramatic Improvement in Ionic Conductivity and Water Desalination Efficiency of SGO Composite Membranes, *Sep. Sci. Technol*. 50 (2015) 446–453.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2014.973525>.
- [33] G. Shukla, R.P. Pandey, V.K. Shahi, Temperature resistant phosphorylated graphene oxide-sulphonated polyimide composite cation exchange membrane for Graphene oxide nanoplatelets composite membrane with hydrophilic and antifouling properties for wastewater treatment, *J. Memb. Sci*. 448 (2013) 223–230.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.08.017>.
- [24] Y. Pan, D.R. Paul, T. Shung, Free-standing graphene oxide thin films assembled by a pressurized ultra filtration method for dehydration of ethanol, *J. Memb. Sci*. 458 (2014) 199–208.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.062>.
- [25] H. Farrokhzad, T. Kikhavani, F. Monnaie, S.N. Ashra, G. Koeckelberghs, T. Van Gerven, B. Van Der Bruggen, Novel composite cation exchange films based on sulfonated PVDF for electromembrane separations, *J. Memb. Sci*. 474 (2015) 167–174.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.10.002>.
- [26] A. Alabi, L. Cseri, A. Al Hajaj, G. Szekely, P. Budd, L. Zou, Electrostatically-coupled graphene oxide nanocomposite cation exchange membrane, *J. Memb. Sci*. 594 (2020) 117457.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117457>.
- [27] Y. Zheng, Y. Jin, N. Zhang, D. Wang, Y. Yang, Preparation and characterization of Ti₃C₂TX MXene / PVDF cation exchange membrane for electro dialysis, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp*. 650 (2022) 129556.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129556>.
- [28] M. Feng, Y. Huang, M. Wei, X. Liu, Sulfonated poly (arylene ether nitrile) -based hybrid membranes containing amine-functionalized

- organic fouling, desalination performance, and toxicity testing, *Sep. Purif. Technol.* 275 (2021) 119217.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119217>.
- [39] E. Jashni, S.M. Hosseini, M. Shabanian, M. Sadrzadeh, Silane functionalized graphene oxide-bound polyelectrolyte layers for producing monovalent cation permselective membranes, *Sep. Purif. Technol.* 278 (2022) 119583.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119583>.
- [40] P. Kumar, S. Suhag, J.R. Mandal, V.K. Shahi, Polyaniline encapsulated sulphonated graphene oxide based cation exchange membrane for electro dialytic separation of mono- and bi-valent ions, *Sep. Purif. Technol.* 326 (2023) 124752.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124752>.
- water desalination with improved performance, *J. Memb. Sci.* 520 (2016) 972-982.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.050>.
- [34] S.M. Hosseini, E. Jashni, M. Habibi, B. Van Der Bruggen, Fabrication of novel electro dialysis heterogeneous ion exchange membranes by incorporating PANI / GO functionalized composite nanoplates, *Ionics (Kiel)*. 24 (2017) 1789-1801.
<https://doi.org/10.1007/s11581-017-2319-z>.
- [35] G. Shukla, V.K. Shahi, Sulfonated poly (ether ether ketone)/ imidized graphene oxide composite cation exchange membrane with improved conductivity and stability for electro dialytic water desalination, *Desalination.* (2018) 0-1.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.03.018>.
- [36] A. Zendeenam, M. Azarnik, A. Zendeenam, S. Ghazanfarpour, J. Shen, Enhancing the electrochemical and antibacterial characteristics of cation exchange membrane by using synthesized (GO-co-Ag) nanoplates, *Ionics (Kiel)*. (2019) 6123-6133.
<https://doi.org/doi.org/10.1007/s11581-019-03137-8>.
- [37] G. Ma, X. Xu, M. Tesfai, H. Wang, P. Xu, Developing anti-biofouling and energy-efficient cation-exchange membranes using conductive polymers and nanomaterials, *J. Memb. Sci.* 603 (2020) 118034.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118034>.
- [38] G. Ma, X. Xu, M. Tesfai, Y. Zhang, H. Wang, P. Xu, Nanocomposite cation-exchange membranes for wastewater electro dialysis: