

Fabrication of Multilayer Ion Exchange Membrane Using Rubbery Nanocomposite Layer Containing Graphite Nanoparticles on a Cationic Substrate

Sajjad Mahdavi, Mohadese Bayat, Sayed Mohsen Hosseini*, and Ashraf Ahmadi

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University,
Arak, 38156-8-8349, Iran

Received: 19 August 2025, accepted: 20 January 2026

ABSTRACT

Hypothesis: A heterogeneous multilayer cation-exchange membrane was fabricated by applying a rubbery nanocomposite layer containing graphite nanoparticles onto a commercial polyethylene membrane and evaluated for use in the electrodialysis process.

Methods: The commercial membranes were surface-modified using a dip-coating method. The membranes were characterized by SEM, EDS, XRD and FTIR analyses. Additionally, water contact angle, water content, ionic flux, electrical resistance, and hardness removal efficiency were assessed.

Findings: The incorporation of graphite nanoparticles into the rubbery layer led to the formation of ionic transport channels and improved surface homogeneity. The reduction in crystalline domain size from 8.4 to 3.0 nm indicated diminished crystallinity and an increase in amorphous regions, which are crucial for ion transport. Initially, the water contact angle decreased after surface modification, but increased at higher nanoparticle concentrations due to the inherent hydrophobicity of graphite. The water content of the membranes decreased by maximum 57% with the addition of 0.1% (by wt) graphite nanoparticles, then increased to 63% at 1% (by wt), and decreased again at 10% (by wt). The permeability and ionic flux of the modified membrane containing 0.1% (by wt) graphite nearly doubled compared to the unmodified one. The electrical resistance decreased from 38 to 8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ with increasing nanoparticle content, indicating the conductive role of graphite. In terms of hardness removal, the membrane with 0.1% (by wt) nanoparticles showed a 46% increase in magnesium flux and 18% increase in calcium flux compared to the base membrane. Overall, the simultaneous use of a rubbery layer and graphite nanoparticles enhanced membrane properties and performance in electrodialysis. These findings support the development of conductive and cost-effective membranes for industrial water treatment.

Keywords:

multilayer cation-exchange
membrane,
surface modification,
rubbery nanocomposite layer,
graphite nanoparticles,
electrodialysis

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: S-Hosseini@Araku.ac.ir

Please cite this article using:

Mahdavi S., Bayat M., Hosseini S.M., and Ahmadi A., Fabrication of Multilayer Ion Exchange Membrane by Using Rubbery Nanocomposite Layer Containing of Graphite Nanoparticles on a Cationic Substrate, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 205-216, 2025.

ساخت غشای چندلایه تبادل یون با استفاده از لایه نانوکامپوزیتی لاستیکی دارای نانوذرات گرافیت روی زیرآیند کاتیونی

سجاد مهدوی، محدثه بیات، سید محسن حسینی^{*}، اشرف احمدی

اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۸۳۴۹-۸-۳۸۱۵۶

دریافت: ۱۴۰۴/۵/۲۸، پذیرش: ۱۴۰۴/۱۰/۳۰

چکیده

فرضیه: در این پژوهش، غشای چندلایه تبادل کاتیونی ناهمگن با استفاده از لایه نانوکامپوزیتی لاستیکی دارای نانوذرات گرافیت، روی غشای تجاری پلی اتیلن تهیه و برای کاربرد در فرایند الکترودیالیز ارزیابی شد.

روش‌ها: غشاهای تجاری با روش پوشش‌دهی-غوطه‌وری اصلاح سطح شدند. مشخصات غشاهای با آزمون‌های XRD، EDS، SEM و FTIR ارزیابی شد. همچنین زاویه تماس، محتوای آب، شار یونی، مقاومت الکتریکی و کارایی حذف سختی غشاهای بررسی شد.

یافته‌ها: افزودن نانوذرات گرافیت به لایه لاستیکی سبب تشکیل کانال‌های انتقال یونی و افزایش همگنی سطح غشا شد. کاهش اندازه حوزة‌های بلوری از ۸/۴ nm به ۳ nm نیز حاکی از کاهش نظم بلوری و افزایش نواحی بی‌شکل با نقش کلیدی در انتقال یون بود. زاویه تماس آب ابتدا با اصلاح سطح کاهش و سپس در غلظت‌های بیشتر نانوذرات، به دلیل آب‌گریزی گرافیت، افزایش یافت. محتوای آب غشاهای با افزودن ۰/۱٪ وزنی نانوذرات گرافیت تا ۵۷٪ کاهش یافت و سپس با افزایش غلظت نانوذرات تا ۱٪ وزنی، به ۶۳٪ رسید، اما با افزایش بیشتر نانوذرات تا ۱۰٪ وزنی، دوباره کاهش نشان داد. تراوایی و شار یونی غشای اصلاح‌شده با افزودن ۰/۱٪ وزنی گرافیت تقریباً دو برابر نمونه پایه شد. مقاومت الکتریکی غشاهای با افزایش غلظت نانوذرات روند کاهشی نشان داد و از ۳۸ Ω.cm² در نمونه پایه به ۸ Ω.cm² در غشای اصلاح‌شده رسید که بیانگر نقش مؤثر رسانایی گرافیت بود. در حذف سختی نیز، غشای دارای ۰/۱٪ وزنی نانوذرات، افزایش ۴۶٪ شار منیزیم و ۱۸٪ شار کلسیم نسبت به نمونه پایه را نشان داد. در مجموع، استفاده هم‌زمان از لایه لاستیکی و نانوذرات گرافیت موجب بهبود خواص غشا و افزایش کارایی آن در فرایند الکترودیالیز شد. این نتایج امکان توسعه غشاهای رسانی و مقرون به صرفه را در تصفیه آب صنعتی فراهم می‌سازد.

واژه‌های کلیدی

غشای چندلایه تبادل کاتیون،
اصلاح سطح،
لایه نانوکامپوزیتی لاستیکی،
نانوذرات گرافیت،
الکترودیالیز

^{*} مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

S-Hosseini@Araku.ac.ir

مقدمه

فرایندهای جداسازی در تولید محصولات با کیفیت در صنایع غذایی و دارویی، تأمین آب پاک برای جوامع و حذف یا بازیابی ترکیبات سمی یا ارزشمند از پساب‌های صنعتی ضروری هستند. امروزه استفاده از فناوری‌های جداسازی غشایی به‌عنوان بخش ثابتی از اکثر فرایندهای صنعتی به‌شمار می‌رود. این فرایندها به‌عنوان روش‌هایی ساده، تمیز، کم‌هزینه و سازگار با محیط‌زیست شناخته می‌شوند [۱-۵]. از میان سامانه‌های متعدد غشایی، غشاهای تبادل یونی به‌عنوان یکی از پیشرفته‌ترین غشاهای جداسازی مطرح هستند که در فرایندهایی با نیروی محرکه الکتریکی استفاده می‌شوند [۶]. غشاهای تبادل یونی امروزه در مقیاس گسترده صنعتی در فرایندهایی نظیر الکترودیالیز، الکترودیونش و الکترولیز غشایی برای تولید آب آشامیدنی، نمک‌زدایی آب شور و بسیاری از فرایندهای دیگر انتقال یون استفاده می‌شوند. افزون بر این، فرایندهای مبتنی بر غشاهای تبادل یونی کاربردهای زیادی در زمینه‌هایی مانند تصفیه آب و پساب، سنتز شیمیایی و تبدیل انرژی پیدا کرده‌اند. با وجود این، مشکلاتی مانند تراوایی/گزینش‌پذیری کم، مقاومت سطحی زیاد و تشکیل رسوب بر سطح غشا همچنان چالش‌های اصلی این فناوری به‌شمار می‌آید [۷-۹]. برای رفع این محدودیت‌ها، تاکنون راهکارهای متنوعی مانند انتخاب ماتریس‌های مختلف پلیمری، ترکیب پلیمرها، اصلاح گروه‌های عملکردی، استفاده از مواد افزودنی، تغییر چگالی پیوند عرضی و اعمال پوشش‌های پلیمری بر سطح غشا پیشنهاد شده است [۱۰-۱۴]. در این میان، به‌کارگیری نانوذرات در ماتریس یا بر سطح غشا با هدف بهبود چگالی بار سطحی، کنترل آب‌دوستی، افزایش ظرفیت تبادل یونی و بهبود استحکام مکانیکی مورد توجه قرار گرفته است [۱۷۸]. در سال‌های اخیر پژوهش‌های متعددی در زمینه اصلاح غشاهای تبادل یونی با استفاده از نانوذرات کربنی انجام شده است. در پژوهشی غشای تبادل کاتیونی ناهمگن مبتنی بر پلی(وینیل کلرید) با استفاده از نانوذرات رسانای گرافیت اصلاح شد و اثر غلظت نانوذرات گرافیت در بدنه غشا بر خواص الکتروشیمیایی غشاها بررسی شد. عدد انتقال، گزینش‌پذیری و شار یونی غشاها در ابتدا با افزایش غلظت نانوذرات گرافیت افزایش یافت و سپس با افزایش بیشتر نانوذرات روند کاهشی نشان داد. مقاومت الکتریکی غشاها نیز با استفاده از نانوذرات گرافیت کاهش یافت [۱۵]. در ۲۰۲۳ میلادی ساخت غشاهای تبادل یونی مبتنی بر گرافن با گزینش‌پذیری تنظیم‌پذیر انجام شد که به کاهش مقاومت الکتریکی و بهبود شار یونی منجر شد [۱۶]. همچنین، افزودن نانوذرات گرافن اکسید فسفردار به غشاهای بر پایه پلی(وینیلیدن فلوئورید)، به افزایش پایداری و کاهش

افت شار در فرایند الکترودیالیز منجر شد [۱۷]. در سال ۲۰۲۴ میلادی نیز از گرافن اکسید اصلاح‌شده با تری‌پلی‌فسفات سدیم به‌عنوان نانوپرکننده در ساخت غشاهای تبادل یونی کاتیونی استفاده شد که به بهبود شکل‌شناسی سطح، افزایش ترشوندگی و محتوای یونی و آب و کاهش مقاومت سطحی غشا منجر شد. این غشاها همچنین جذب آب و ظرفیت تبادل یونی زیادی نشان دادند که نفوذ یون‌های سدیم را آسان کرده و عملکرد انتقال یونی را بهبود بخشید [۱۸]. این نتایج، اهمیت استفاده از مواد نانوکربنی را در ارتقای عملکرد غشاهای تبادل یونی و فرایندهای الکترودیالیز تأیید می‌کند. در کنار این مواد، پلیمرهای لاستیکی نیز به‌دلیل نفوذپذیری زیاد، پایداری مناسب و زنجیرهای انعطاف‌پذیر خود، گزینه‌های جذابی برای اصلاح غشاهای تبادل یون هستند [۱۹-۲۱]. در پژوهشی که سطح غشای تبادل یونی با استفاده از لایه نانوکامپوزیتی لاستیکی دارای نانولوله‌های کربن اصلاح شد، گزینش‌پذیری و شار یونی غشاها به مقدار قابل توجهی بهبود یافت [۲۰]. در پژوهش دیگری غشاهای نانوکامپوزیت تبادل کاتیونی بر پایه پلی(وینیل کلرید)/لاستیک استیرن بوتادی‌ان با استفاده از نانوذرات آهن اکسید و لایه نانونقره تهیه شدند. اثر ضخامت لایه نقره بر خواص فیزیکی و شیمیایی و ضدباکتریایی غشا بررسی شد. نتایج نشان داد، ضخامت مناسب لایه نقره می‌تواند زبری سطح را کاهش داده و جریان یونی و گزینش‌پذیری غشا را تحت تأثیر قرار دهد [۲۲]. همچنین در مطالعه دیگری، غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن از ترکیب پلی(وینیل کلرید) و استیرن بوتادی‌ان لاستیکی تهیه شدند و پلی(متیل متاکریلات) به‌عنوان اصلاح‌کننده سطح برای بهبود گزینش‌پذیری و ویژگی‌های ضدآلودگی استفاده شد. نتایج نشان داد، اصلاح سطح باعث کاهش محتوای آب، ظرفیت تبادل یونی و تراوایی یونی شد [۲۳].

نتایج نشان داد، استفاده از پلیمرهای لاستیکی همچون استیرن بوتادی‌ان لاستیکی می‌تواند ویژگی‌های مطلوبی نظیر ترمیم عیوب سطحی و افزایش گزینش‌پذیری را در غشاها فراهم آورد [۲۰، ۲۴، ۲۵]. از سوی دیگر، نانوذرات گرافیت به‌دلیل پایداری شیمیایی و مکانیکی زیاد، رسانایی الکتریکی مناسب، سطح ویژه زیاد و قیمت اقتصادی، گزینه مؤثری برای بهبود عملکرد غشاهای تبادل یونی به‌شمار می‌روند [۱۵، ۲۶]. به‌نظر می‌رسد، ترکیب این دو ماده در قالب یک لایه نانوکامپوزیتی رسانا می‌تواند ضمن ادغام مزایای هر دو ماده، مسیرهای انتقال یونی منظم‌تر و کارآمدتری ایجاد کند. با وجود این، براساس مرور مطالعات پیشین، تاکنون پژوهشی در زمینه ساخت غشای تبادل یونی چندلایه ویژه فرایند الکترودیالیز با استفاده از لایه نانوکامپوزیتی لاستیکی دارای نانوذرات گرافیت گزارش نشده

نانوذرات گرافیت (۱/۰، ۱ و ۱۰٪ وزنی) در محلول‌ها استفاده شد. برای توزیع بهتر نانوذرات گرافیت و جلوگیری از کلوخه شدن آن‌ها، ابتدا به مدت ۳۰ min فرایند مخلوط کردن با همزن مغناطیسی VELP SCIENTIFICA ساخت ایتالیا انجام شد و سپس به مدت ۳۰ min تحت امواج صوتی با دستگاه فراصوت PARSONIC ساخت ایران قرار گرفت. پس از آن فرایند اختلاط دوباره با همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ min بار دیگر تکرار شد. سپس، غشای تجاری با روش غوطه‌وری در محلول، به مدت ۱۰ min در محلول نهایی غوطه‌ور شد. پس از غوطه‌ورسازی، غشاها از محلول خارج شده و در ۲۵ °C به مدت ۱ h خشک شدند. در نهایت، غشاها در آب یون‌زدوده غوطه‌ور شدند.

دستگاه سلول غشایی

به منظور ارزیابی ویژگی‌های الکتروشیمیایی غشاها، از دستگاه سلول غشایی الکترودیالیز استفاده شد. این سلول از جنس شیشه پیرکس و دارای دو محفظه مجزا برای الکترودهای آندی و کاتدی است که به وسیله غشای تبادل یونی از یکدیگر جدا شده‌اند. الکترودهای پلاتین به صورت صفحه‌ای در دو انتهای سلول قرار گرفته و به منبع جریان مستقیم متصل شدند. برای جلوگیری از تجمع یون‌ها و کاهش اثر لایه مرزی، هر دو محفظه با همزن مغناطیسی به صورت یکنواخت هم‌زده شدند. در این سامانه، یون‌های مثبت به سمت کاتد و یون‌های منفی به سمت آند حرکت کرده و در نتیجه، اختلاف پتانسیل الکتریکی موجب انتقال یون‌ها از میان غشا می‌شود [۱۵]. طرح این دستگاه در شکل ۱ نشان داده شده است که شامل (۱) الکترودهای (۲) همزن مغناطیسی، (۳) محفظه خوراک و نمونه‌برداری، (۴) حلقه آب‌بندی لاستیکی و (۵) غشای تبادل یونی است.

مقاومت الکتریکی

مقاومت الکتریکی غشا، به دلیل ارتباط مستقیم آن با مصرف انرژی در فرایند الکترودیالیز، به عنوان پارامتر کلیدی مورد توجه قرار می‌گیرد [۲۷]. این پارامتر با استفاده از محلول سدیم کلرید ۰/۵ مولار و دستگاه سلول غشایی اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری مقاومت با بهره‌گیری از جریان متناوب با بسامد ۱۵۰۰ Hz انجام شد.

محتوای آب

تفاوت وزن بین غشای مرطوب و غشای خشک را به عنوان محتوای آب اندازه‌گیری می‌کنند. بدین منظور غشای مرطوب درون آون MEMMERT ساخت آلمان قرار داده شده و پس از خشک شدن و تثبیت وزن، به کمک ترازوی دیجیتال Pioneer TM, OHAUS ساخت

است. در این پژوهش، برای نخستین بار از نانوذرات رسانای گرافیت در ماتریس انعطاف‌پذیر لاستیک استیرن-بوتادیان به عنوان لایه اصلاح‌گر سطح غشای پایه استفاده شده است. این لایه با ایجاد سطحی یکنواخت و چسبنده، مسیرهای پیوسته و کم‌مقاومت‌تری برای انتقال یون‌ها فراهم می‌کند. بهره‌گیری از هم‌افزایی میان رسانایی زیاد گرافیت و انعطاف‌پذیری لاستیکی، به کاهش مقاومت الکتریکی، افزایش شار یونی و بهبود کارایی انرژی در فرایند الکترودیالیز منجر می‌شود. افزون بر این، انتظار می‌رود، این لایه نانوکامپوزیتی به بهبود پایداری مکانیکی غشا نیز کمک کند.

تجربی

مواد

از غشای تجاری تبادل کاتیونی ناهمگن بر پایه پلی‌اتیلن تقویت شده با الیاف پلی‌استر و دارای گروه‌های عاملی سولفونیک، تهیه شده از شرکت مگا جمهوری چک، به عنوان غشای پایه کاتیونی استفاده شد. این غشا دارای ضخامت تقریبی $450 \pm 50 \mu\text{m}$ ، چگالی حدود $1/2 \text{ g/cm}^3$ و محدوده pH کاری تا ۹ بوده که مطابق با داده‌های فنی شرکت سازنده است. همچنین از حلال تتراهیدروفوران (خلوص $\leq 99\%$ ، چگالی $72/11 \text{ g/cm}^3$ و وزن مولکولی $0/89 \text{ g/cm}^3$) تهیه شده از شرکت Merck آلمان، پلیمر لاستیک استیرن بوتادیان (نوع ۱۵۰۲) تولیدی شرکت پتروشیمی بندر امام در ایران و نانوذرات گرافیت با اندازه ذرات بزرگ‌تر از ۴۰۰ nm محصول شرکت US Research Nanomaterial آمریکا استفاده شد. از آب یون‌زدوده نیز در تمام آزمایش‌ها استفاده شد. تمام آزمون‌ها حداقل سه مرتبه تکرار شدند و میانگین مقادیر به همراه انحراف استاندارد گزارش شد تا اطمینان از تکرارپذیری و صحت داده‌های تجربی حاصل شود.

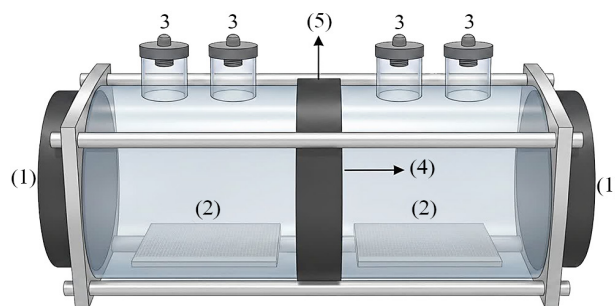
دستگاه‌ها و روش‌ها

اصلاح سطح غشای تبادل کاتیونی ناهمگن

در این پژوهش از غشاهای تجاری تبادل کاتیونی ناهمگن به عنوان پایه اولیه استفاده شد. فرایند اصلاح سطح غشا با حل کردن پلیمر استیرن بوتادیان لاستیکی در حلال تتراهیدروفوران درون ظرف شیشه‌ای به همراه استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۵ h آغاز شد. در این آزمایش نسبت پلیمر به حلال ۳٪ وزنی به حجمی انتخاب شد. پس از آنکه پلیمر به صورت کامل در حلال حل شد، نانوذرات گرافیت به محلول پلیمری اضافه شد. درصدهای وزنی مختلف

آزمون‌های فیزیکی/شیمیایی

میکروسکوپ الکترونی پوششی MIRA III, TESCAN ساخت جمهوری چک برای بررسی ساختار غشاها به کار گرفته شد. از پراش سنچ پرتو X، Philips، PW1730، ساخت هلند برای تعیین ساختار بلوری غشاها استفاده شد. همچنین برای شناسایی ساختار شیمیایی نمونه‌ها نیز از طیف‌سنج زیرقرمز Alpha, BRUKER ساخت آلمان استفاده شد [۲۹].



شکل ۱- تصویر دستگاه غشایی الکترو دیالیز.

Fig.1. Image of the electro dialysis membrane system.

نتایج و بحث

بررسی ساختار غشاها با تصاویر میکروسکوپ الکترونی (FE-SEM)

به منظور بررسی ساختار غشاها، تصاویر FE-SEM از نمونه‌ها تهیه شد که در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، سطح غشای پایه دارای ساختار ناهمگن و منافذ نامنظم است. در غشای اصلاح‌شده با لایه لاستیکی بخشی از این منافذ با لایه پلیمری پوشش‌یافته و سطحی نسبتاً یکنواخت‌تر ایجاد شده است. در نمونه‌های اصلاح‌شده با لایه نانوکامپوزیتی دارای نانوذرات گرافیت، با افزایش مقدار کم نانوذرات، سطح غشا متخلخل‌تر و کانال‌های انتقال یونی مشخص‌تر می‌شوند که بیانگر پراکندگی مناسب ذرات در لایه لاستیکی است و می‌تواند در بهبود نسبی نفوذپذیری یونی نقش مؤثری داشته باشد. در نمونه دارای درصد بیشتر گرافیت، تجمع نسبی ذرات و افزایش زبری سطح مشاهده می‌شود. به‌طور کلی، افزودن مقدار بهینه از نانوذرات گرافیت موجب بهبود نسبی همگنی و افزایش کانال‌های انتقال یونی در سطح غشا می‌شود.

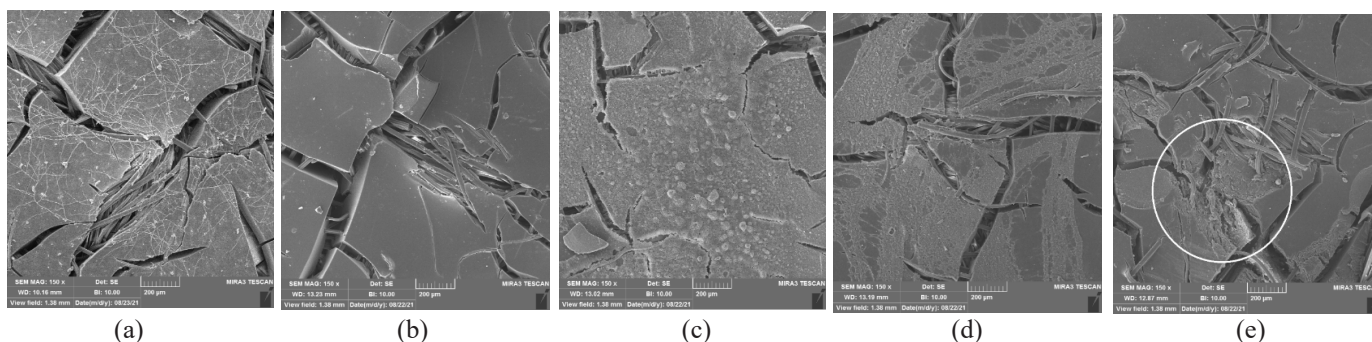
آمریکا با دقت زیاد وزن می‌شود. در نهایت، مقدار آب جذب‌شده به‌ازای جرم غشای خشک، به‌عنوان محتوای آب غشا گزارش می‌شود [۲۷]. برای هر غشا سه مرتبه این فرایند آزمایش، به‌منظور کاهش خطای آزمایش انجام شده و میانگین آن‌ها گزارش شد.

تراوایی و شار یونی

شار یونی و تراوایی غشاها تبادل یونی تهیه‌شده با سلول غشایی نشان داده شده در شکل ۱ ارزیابی شد. از پتانسیل الکتریکی مستقیم با ولتاژ ثابت بهینه در سلول و از الکترودهای پایدار پلاتین استفاده شد. در طول آزمایش به‌منظور به حداقل رساندن اثر لایه‌های مرزی، جریان‌ها به شدت هم‌زده شد [۲۸].

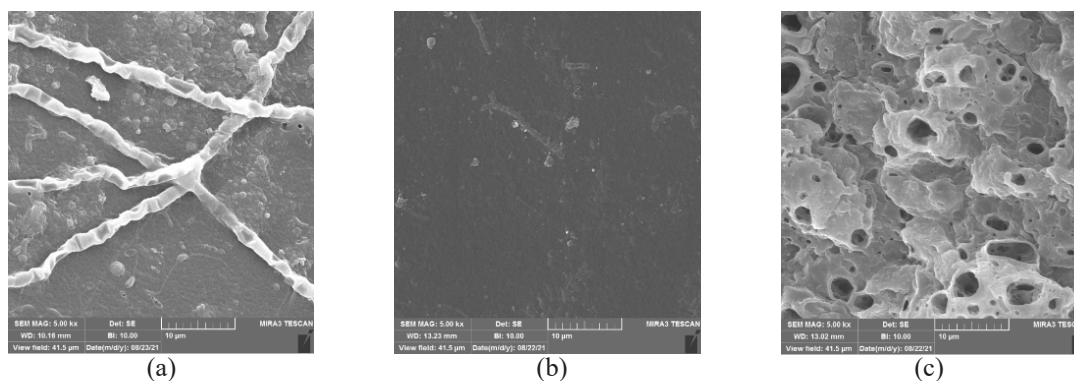
زاویه تماس

مقدار آب دوستی سطحی غشا را می‌توان با اندازه‌گیری زاویه تماس تعیین کرد. این آزمون در دمای اتاق و با آب یون‌زدوده انجام شد. به‌منظور کاهش خطای آزمایش، اندازه‌گیری‌ها سه مرتبه انجام شد [۲۹].



شکل ۲- تصاویر SEM از سطح غشاها: (a) غشای پایه، (b) غشای اصلاح‌شده با لایه لاستیکی و غشای اصلاح‌شده با لایه لاستیکی دارای نانوذرات گرافیت (c) ۰/۱٪ وزنی، (d) ۱٪ وزنی، (e) ۱۰٪ وزنی.

Fig. 2. The SEM surface image of membranes: (a) pristine membrane, (b) modified membrane with rubbery layer; and modified membrane with rubbery layer containing of graphite nanoparticles (c) 0.1 %, (d) 1 %, and (e) 10 % (by wt).

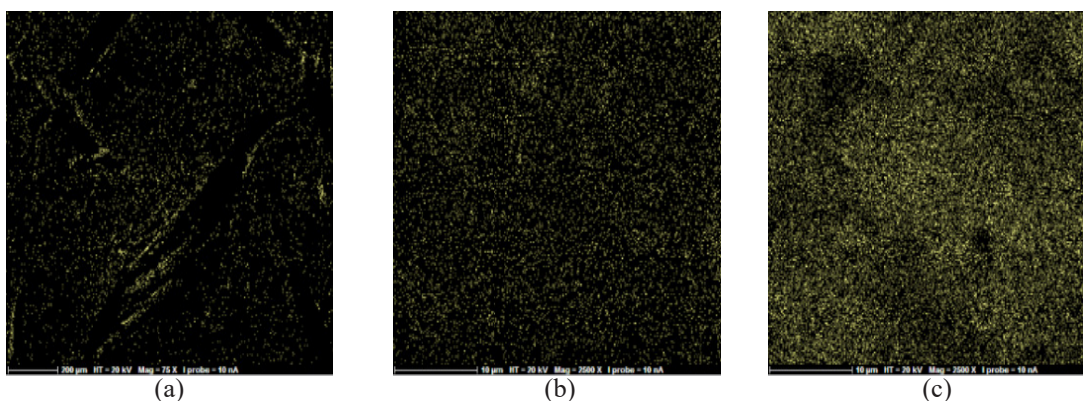


شکل ۳- تشکیل خلل و فرج و ایجاد کانال‌های سطحی لایه لاستیکی در اثر استفاده از نانوذرات گرافیت: (a) غشای پایه، (b) غشای اصلاح‌شده با لایه لاستیکی و (c) غشای اصلاح‌شده با لایه لاستیکی دارای نانوذرات گرافیت.

Fig. 3. Formation of voids and surface channels of rubbery layer by using of graphite nanoparticles: (a) pristine membrane, (b) modified membrane with rubbery layer, and (c) modified membrane with rubbery layer containing of graphite nanoparticles.

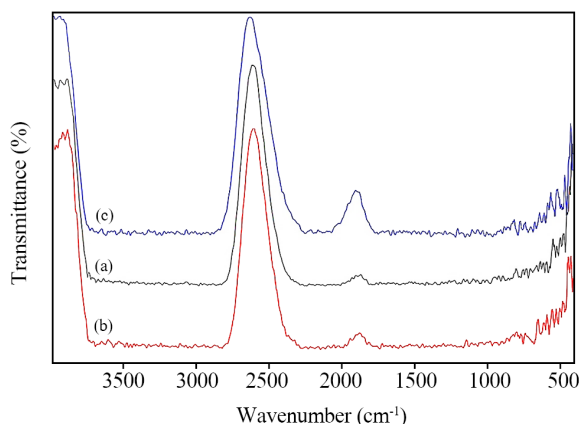
گزینش‌پذیری غشا را به همراه خواهد داشت. به منظور بررسی یکنواختی سطح غشاهای اصلاح‌شده و ارزیابی احتمال تجمع نانوذرات، تحلیل EDS انجام شد (شکل ۴). وجود عنصر کربن در تمام نمونه‌ها قابل انتظار است، زیرا هم غشای پایه و هم لایه لاستیکی دارای ترکیبات آلی کربن‌دار هستند. با وجود این، در غشاهای دارای نانوذرات گرافیت، افزایش شدت پیک کربن نسبت به نمونه پایه مشاهده شد که می‌تواند نشان‌دهنده وجود فاز کربنی اضافی ناشی از گرافیت باشد. افزون بر این، افزایش یکنواخت سیگنال‌های کربن و اکسیژن در سطح، همراه با تصاویر SEM، حاکی از توزیع نسبتاً همگن نانوذرات در لایه سطحی است. بنابراین، نتایج EDS در کنار شواهد شکل‌شناسی، تأییدکننده پراکندگی مناسب

در شکل ۳ که تصاویر با بزرگ‌نمایی بیشتر ارائه شده‌اند، سطح غشای پایه دارای حفره‌ها و ترک‌های ریز متعددی است که به دلیل ناهمگنی ذاتی ساختار پلیمر پایه ایجاد شده‌اند. پس از پوشش‌دهی با لایه لاستیکی، این نواحی تا حدی ترمیم و سطح غشا متراکم‌تر و یکنواخت‌تر شده است. در نمونه اصلاح‌شده با لایه نانوکامپوزیتی لاستیکی-گرافیت، تشکیل خلل و فرج ریز و کانال‌های متعدد مشاهده می‌شود. این کانال‌ها در اثر وجود نانوذرات گرافیت ایجاد شده‌اند و مسیرهای مناسبی برای عبور یون‌ها فراهم می‌کند. این تغییرات تأییدکننده نفوذ لایه نانوکامپوزیتی به درون حفره‌های غشا و بهبود اتصال بین فازها هستند که نفوذ بخشی از لایه لاستیکی به داخل ساختار غشای پایه و پرشدن شکاف‌ها و ترک‌های سطحی، بهبود



شکل ۴- نتایج EDS از اتم‌های کربن غشاهای تهیه‌شده: (a) غشای پایه، (b) غشای اصلاح‌شده با لایه لاستیکی، (c) غشای اصلاح‌شده با لایه لاستیکی دارای نانوذرات گرافیت.

Fig. 4. EDS results of the prepared membranes for carbon atoms: (a) pristine membrane, (b) modified membrane with rubbery layer, and (c) modified membrane with rubbery layer containing of graphite nanoparticles.



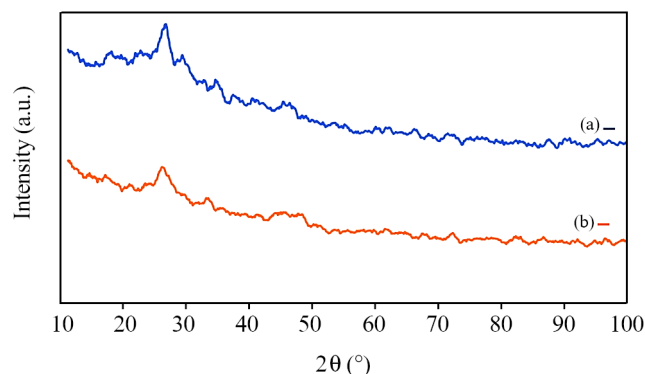
شکل ۶- نتایج FTIR برای غشاهای تهیه شده: (a) غشای پایه، (b) غشای اصلاح شده با لایه لاستیکی و (c) غشای اصلاح شده با لایه لاستیکی دارای نانوذرات گرافیت.

Fig. 6. FTIR results for the prepared membranes: (a) unmodified membrane, (b) modified membrane with rubbery layer, and (c) modified membrane with rubbery layer containing of graphite nanoparticles.

گروه O-H در گرافیت نسبت داده می شوند. همان طور که دیده می شود، هیچ پیک جدیدی حاکی از تشکیل پیوند شیمیایی جدید بین لایه لاستیکی و غشای پایه مشاهده نمی شود. این موضوع نشان می دهد، اگرچه پیوند کووالانسی مستقیمی بین دو لایه وجود ندارد، اما برهم کنش های فیزیکی قوی مانند برهم کنش های الکتروستاتیکی و نفوذ جزئی زنجیرهای پلیمری SBR به منافذ سطحی غشا، به چسبندگی پایدار بین لایه ها منجر شده اند. چنین چسبندگی فیزیکی، همراه با انعطاف پذیری ذاتی پلیمر لاستیکی، می تواند پایداری مکانیکی و عملکردی غشا را در طول آزمون های تکرار شونده تضمین کند. مطالعه مشابه روی ترکیب PC/SBR نیز نشان داده است که ساختارهای چندلایه ای از این نوع در فرایندهایی مانند الکترو دیالیز دارای پایداری مطلوب هستند [۲۱].

تعیین زاویه تماس

کاهش یا افزایش زاویه تماس به طور مستقیم بر فرایند جذب و انتقال یون ها در سطح غشا اثر دارد. نتایج اندازه گیری زاویه تماس آب برای غشاهای تهیه شده در شکل ۷ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود، زاویه تماس آب در غشای اصلاح شده با لایه پلیمری لاستیکی کاهش یافته است. این کاهش نشان دهنده افزایش آب دوستی سطح در اثر یکنواخت تر و هموارتر شدن ساختار



شکل ۵- آزمون پراش پرتو X از غشاهای تهیه شده: (a) غشای پایه و (b) غشای اصلاح شده با لایه لاستیکی دارای نانوذرات گرافیت.

Fig. 5. XRD analysis of prepared membranes: (a) virgin membrane, and (b) modified membrane with rubbery layer containing of graphite nanoparticles.

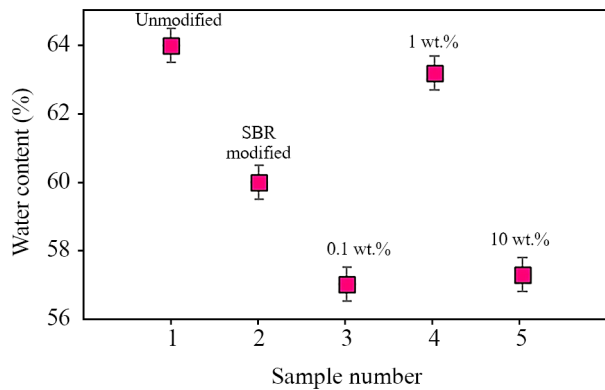
نانوذرات گرافیت در لایه لاستیکی هستند.

پراش پرتو X (XRD)

ساختار بلوری غشاهای تهیه شده با استفاده از آزمون پراش پرتو X بررسی شد. همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود، اندازه متوسط حوزه های بلوری ساختاری (محاسبه شده بر اساس معادله شرر) از ۸/۴۱۷۱ nm در نمونه پایه به ۳/۰۲۹۸ nm در نمونه اصلاح شده کاهش یافته است. این کاهش بیانگر تضعیف نظم بلوری و افزایش ناهمگنی ساختاری در اثر افزودن لایه نانوکامپوزیتی لاستیکی و نانوذرات گرافیت است. کاهش شدت و پهن شدگی نسبی پیک در نمونه اصلاح شده نیز مؤید کوچک تر شدن حوزه های بلوری و گسترش نواحی نامنظم در ساختار غشاست. این تغییرات سبب افزایش یکنواختی و همگنی سطح غشا شده و در نتیجه به بهبود شار یونی و افزایش گزینش پذیری آن منجر می شوند.

طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوری (FTIR)

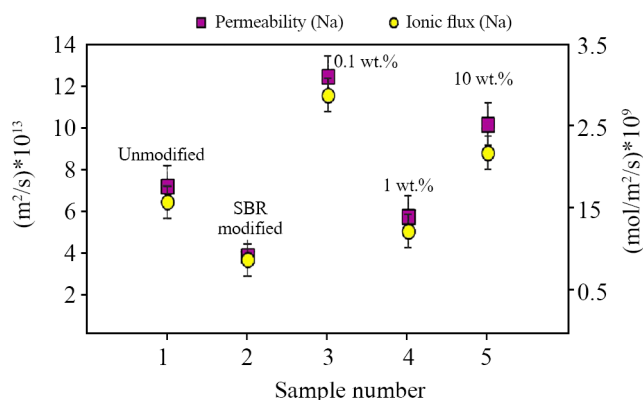
شکل ۶ نتایج طیف سنجی زیر قرمز غشاهای تهیه شده را نشان می دهد. در طیف نمونه های اصلاح شده، دو پیک در نواحی ۱۳۷۶/۲۹ و ۲۰۷۹/۸۹ cm⁻¹ دیده می شود که به ارتعاش های کششی پیوندهای C-H و C≡C در استیرین-بوتادی ان لاستیکی نسبت داده می شوند؛ این پیک ها در نمونه غشای بدون اصلاح دیده نمی شوند. همچنین، طیف مربوط به نمونه ای که دارای نانوذرات گرافیت است، نشان دهنده دو پیک در ۳۵۷۴/۱۳ و ۳۶۸۰/۸۷ cm⁻¹ است که به ارتعاش های کششی



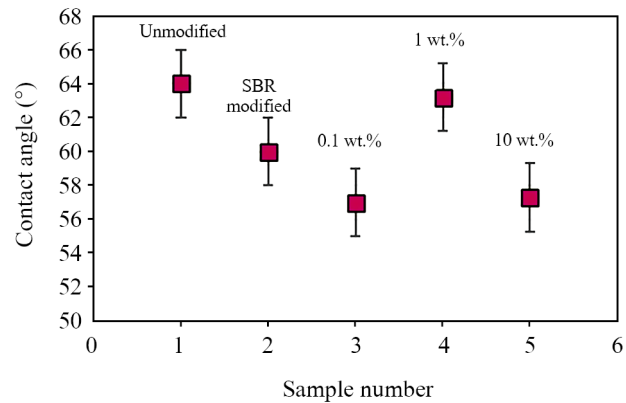
شکل ۸- اثر اصلاح سطحی بر مقدار محتوای آب غشاهای تهیه شده.
Fig. 8. The effect of surface modification on the water content of the prepared membranes.

تراوایی و شار یونی

نتایج در شکل ۹ نشان می‌دهد، تراوایی و شار یونی در ابتدا در نمونه ۱، با اصلاح سطح غشا با لاستیک کاهش پیدا می‌کند. این کاهش می‌تواند به دلیل پرشدن منافذهای غشای پایه با پلیمر لاستیکی و نیز کاهش مقدار محتوای آب باشد که در ادامه سبب کاهش تراوایی و شار یونی غشا شده است. در ادامه، با به کارگیری ۰/۱٪ و ۱٪ وزنی نانوذرات گرافیت در لایه سطحی، افزایش تقریباً دو برابری مقدار تراوایی و شار عبوری در این نمونه مشاهده می‌شود. این افزایش تراوایی و شار یونی به دلیل ایجاد کانال‌های گسترده یونی در سطح غشا و گروه‌های عاملی هیدروکسیل در سطح غشا و نیز ویژگی جذب زیاد نانوذرات گرافیت است که در ادامه افزایش برهم‌کنش یونی با سطح غشا را به همراه دارد و شدت میدان الکتریکی اطراف



شکل ۹- تراوایی و شار یونی غشاهای ساخته شده.
Fig. 9. Permeability and ionic flux for the prepared membranes.



شکل ۷- نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس برای غشاهای تهیه شده.
Fig. 7. The contact angel measurement for the prepared membranes.

غشاست. با افزودن نانوذرات گرافیت به لایه اصلاح گر سطح، زاویه تماس آب مجدداً افزایش می‌یابد که این پدیده به افزایش ناهمگنی سطحی و خاصیت آب‌گریزی ذاتی نانوذرات گرافیت نسبت داده می‌شود [۱۵].

محتوای آب

نتایج مقدار محتوای آب غشاها در شکل ۸ نشان داده شده است. در نمونه اصلاح شده با لایه لاستیکی، کاهش محتوای آب نسبت به نمونه پایه مشاهده می‌شود. این کاهش می‌تواند به دلیل پرشدن منفذ و فضای خالی موجود در غشای پایه به وسیله این پلیمر است. در ادامه با بررسی مقدار محتوای آب غشای نمونه ۳، مقدار محتوای آب روند کاهشی را نشان می‌دهد که این موضوع می‌تواند به دلیل خواص آب‌گریزی نانوذرات گرافیت باشد که به کاهش مقدار آب‌دوستی غشای نمونه ۳ در مقایسه با نمونه ۲ منجر شده است.

در ادامه بررسی با افزایش مقدار محتوای نانوذرات گرافیت دوباره محتوای آب در نمونه ۴ در مقایسه با نمونه ۳ افزایش یافته است. این مسئله می‌تواند به دلیل افزایش ناهمگنی ساختاری لایه سطحی در اثر افزایش تعداد نانوذرات گرافیت نسبت داده شود. در نمونه ۵ محتوای آب غشا دوباره روند کاهشی را نشان می‌دهد که این کاهش می‌تواند ناشی از خاصیت آب‌گریزی نانوذرات گرافیت در غلظت زیاد این نانوذرات باشد که بر عوامل دیگر غلبه یافته و به کاهش محتوای آب منجر شده است. به طور معمول کم بودن مقدار محتوای آب در غشا می‌تواند سبب تسلط بهتر موقعیت‌های یونی بر عبور یون‌ها شود و گرینش‌پذیری آن‌ها را افزایش دهد.

با کاهش روبه‌رو است. همچنین این کاهش مقدار مقاومت غشا با افزایش مقدار نانوذرات گرافیت بیشتر می‌شود به‌طوری‌که مقاومت الکتریکی غشاها از $38 \Omega \cdot \text{cm}^2$ در نمونه پایه به $8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ در غشای اصلاح‌شده رسید. این نتیجه می‌تواند به دلیل ویژگی رسانایی زیاد نانوذرات گرافیت باشد که باعث برهم‌کنش بهتر یون‌ها با سطح غشا شده و در پی آن یکنواختی شدت میدان الکتریکی اطراف غشا را تقویت می‌کند. این مسئله سبب تسهیل انتقال یون‌ها و کاهش مقدار مقاومت یونی غشا می‌شود. به‌طور کلی، غشاها با رسانایی بهتر گزینش‌پذیری کمتری را دارند؛ اما این همیشه درست نیست و به ساختار و خواص هر غشا بستگی دارد [۳۰].

حذف سختی آب

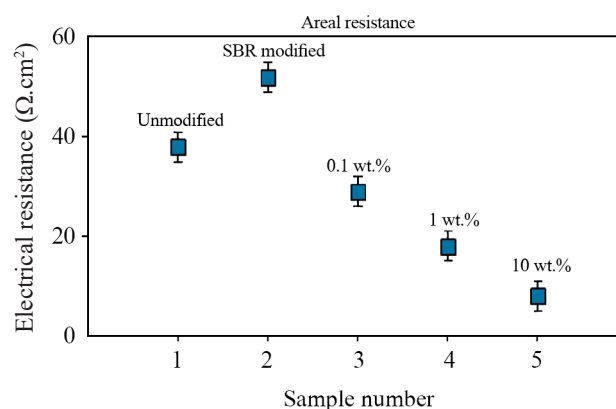
برای بررسی عملکرد غشاهای ساخته‌شده در حذف یون‌های Ca^{2+} و Mg^{2+} از آب، با توجه به نتایج حاصل از آزمایش مقاومت الکتریکی و تراوایی و شار یونی تک‌طرفیتی، نمونه‌های ۱، ۳ و ۵ که به ترتیب معرف غشای اصلاح‌نشده، غشای دارای ۰/۱٪ وزنی نانوذرات گرافیت در لایه اصلاح‌گر و غشای دارای ۱۰٪ وزنی نانوذرات گرافیت در لایه اصلاح‌گر هستند، به‌عنوان غشاهای بهینه انتخاب شدند. نتایج در هر یون بیانگر این است که شار عبوری نمونه ۳ بیشتر از نمونه ۱ است. مقایسه شار عبوری در نمونه ۳ (دارای ۰/۱ درصد وزنی نانوذرات) با غشای پایه نشان داد، شار یون‌های منیزیم و کلسیم به ترتیب حدود ۴۶٪ و ۱۸٪ افزایش یافته است. این نتیجه به دلیل جذب زیاد نانوذره گرافیت و همچنین (با توجه به مطالعات SEM) کانال‌های انتقال یونی ایجادشده در سطح غشای دارای ۰/۱٪ وزنی نانوذره گرافیت است. در بررسی نمونه ۵ مشاهده می‌شود، شار عبوری نسبت نمونه‌های ۱ و ۳ کاهش پیدا می‌کند. این کاهش می‌تواند به دلیل مقدار کم محتوای آب برای این نمونه باشد که انتقال این یون‌ها را از غشا دشوار کرده است.

در مقایسه کلی بین شار دو یون مشاهده می‌شود، شار عبوری کلسیم بیشتر از منیزیم بوده است که به دلیل مقدار شعاع آب‌پوشی دو یون Ca^{2+} و Mg^{2+} است. یون Ca^{2+} با مقدار شعاع آب‌پوشی ۰/۱۲۴ nm با سرعت بهتری از یون Mg^{2+} با مقدار شعاع آب‌پوشی ۰/۴۲۸ nm عبور می‌کند. در واقع اندازه شعاع آب‌پوشی کمتر باعث افزایش شار عبوری از سطح غشا می‌شود. همان‌طور که یون تک‌طرفیتی Na^+ با مقدار شعاع آب‌پوشی ۰/۳۵۸ nm سرعت بیشتری در عبور از غشا در مقایسه با دو یون دوطرفیتی Ca^{2+} و Mg^{2+} دارد. در شکل ۱۱ مقدار شار عبوری یون‌های کلسیم و منیزیم از غشاهای ساخته‌شده ارائه شده است. نتایج این پژوهش با برخی از مطالعات پیشین در جدول ۱ مقایسه شده است.

غشا را تقویت کرده است. اگر چه کاهش محتوای آب غشای مزبور بر کاهش شار نهایی مؤثر است؛ اما خواص جذب نانوذرات بر کاهش محتوای آب غلبه می‌کند. در غشای اصلاح‌شده با ۱٪ وزنی نانوذرات گرافیت، کاهش تراوایی و شار یونی مشاهده می‌شود. این کاهش را می‌توان به امکان تجمع نانوذرات نسبت داد که با کاهش سطح مؤثر نانوذرات، جذب و انتقال یونی را محدود می‌کند. در ادامه با بررسی مقدار تراوایی و شار یونی نمونه ۵، غشای اصلاح‌شده با ۱۰٪ وزنی نانوذرات گرافیت، افزایش تراوایی و شار یونی در غشای نام‌برده مشاهده شد که می‌تواند به کثرت تعداد نانوذرات در این غلظت وزنی نسبت داده شود که با افزایش مقدار همگنی سطح و قدرت جذب زیاد موجب بهبود شار یونی و تراوایی شده است. در واقع بهبود برهم‌کنش بین یون‌ها و سطح غشا با وجود نانوذرات گرافیت، موجب تقویت میدان الکتریکی موضعی و تسهیل انتقال یون‌ها شده است؛ به‌طوری‌که اثر این پدیده بر کاهش جزئی محتوای آب غشا غلبه کرده و نفوذ یونی افزایش یافته است.

مقاومت الکتریکی

شکل ۱۰ مقدار مقاومت یونی غشاهای ساخته‌شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، مقاومت الکتریکی اندازه‌گیری‌شده در نمونه ۲ نسبت به نمونه ۱ افزایش یافته است. این افزایش به دلیل پرشدن کانال‌های انتقال یونی غشای پایه و تشکیل کانال‌های باریک انتقال یونی در سطح این نمونه در اثر به‌کارگیری لایه لاستیکی بوده است که در نتیجه مقدار مقاومت الکتریکی را افزایش داده است. اما در نمونه‌های ۳، ۴ و ۵ به‌صورت کلی مقدار مقاومت الکتریکی



شکل ۱۰- اثر اصلاح سطح غشا بر مقدار مقاومت الکتریکی غشاهای ساخته‌شده.

Fig. 10. The effect of membrane surface modification on electrical resistance of prepared membranes.

جدول ۱- مقایسه عملکرد غشاهای ساخته شده با نتایج گزارش شده توسط سایر پژوهشگران.

Table 1. Comparison of the performance of the fabricated membranes with results reported by other researchers.

Membrane	Areal resistance (%)	Ionic flux (%)	Ion removal (%)		Ref.
			Mg ²⁺	Ca ²⁺	
PVC/graphite-SBR	-78	+100	+46	+18	This study
PVC/graphite	-50	+16	-	-	[15]
PVDF/(NaTPP)-GO	-77	-	+38	+45	[18]
PVC-SBR/Fe-Ni oxide nanoparticles-Ag nanolayer	-41	+180	-	-	[22]

نتیجه گیری

که به کارگیری لایه لاستیکی سبب کاهش آن‌ها شده است؛ اما افزودن نانوذرات گرافیت در این لایه موجب افزایش مجدد تراوایی و شار یونی شد. مقدار مقاومت الکتریکی غشاهای تهیه شده نیز با افزایش غلظت نانوذرات گرافیت در لایه سطحی به طور چشمگیری روند کاهشی نشان داد. در بررسی مقدار حذف سختی‌های کلسیمی و منیزیمی از آب، غشای اصلاح شده با لایه نانوکامپوزیتی لاستیکی دارای ۰/۱٪ وزنی نانوذرات گرافیت، عملکرد بهتری در مقایسه با سایر نمونه‌ها نشان داد. نوآوری اصلی این پژوهش در استفاده هم‌زمان از پلیمر لاستیکی و نانوذرات گرافیت برای ایجاد لایه‌ای نانوکامپوزیتی، انعطاف‌پذیر و رسانا روی غشای تبادل کاتیونی بود که به افزایش شار یونی، کاهش مقاومت الکتریکی و حذف سختی آب منجر شد. از دیدگاه صنعتی، این غشاها می‌توانند مصرف انرژی در واحدهای الکترودیالیز را کاهش دهند. این مزیت، همراه با سادگی روش ساخت و هزینه نسبتاً کم مواد، قابلیت زیاد اقتصادی این غشاها را برای تصفیه آب صنعتی و تولید آب شیرین نشان می‌دهد. پیشنهاد می‌شود، مطالعات آینده بر بررسی غشاهای مشابه با سایر نانوذرات رسانا و ارزیابی عملکرد در مقیاس نیمه‌صنعتی و شرایط عملی الکترودیالیز متمرکز شود.

در این پژوهش، غشای چندلایه تبادل کاتیونی با استفاده از لایه نانوکامپوزیتی لاستیک استیرن-بوتادیان (SBR) دارای نانوذرات گرافیت روی غشای تجاری پلی‌اتیلن با روش غوطه‌وری ساخته شد. به منظور بهبود یکنواختی ذرات و تعادل میان خواص مکانیکی و الکتروشیمیایی غشا، از امواج فراصوت بهره گرفته شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نشان داد، وجود نانوذرات گرافیت باعث ایجاد منافذ و کانال‌های سطحی شد و نتایج پراش پرتو X کاهش اندازه حوزه‌های بلوری و افزایش همگنی سطح را تأیید کرد. مقدار زاویه تماس آب با اصلاح سطح غشا در ابتدا کاهش و سپس با افزایش بیشتر مقدار غلظت نانوذرات گرافیت در لایه اصلاح‌گر مجدداً افزایش یافت. مقدار محتوای آب غشاهای تهیه شده با به کارگیری لایه لاستیکی و نانوذرات گرافیت تا ۰/۱٪ وزنی ابتدا کاهش یافت و سپس با افزایش بیشتر غلظت نانوذرات گرافیت تا ۱٪ وزنی روندی افزایشی نشان داد. در پایان، دوباره مقدار محتوای آب غشا با افزایش بیشتر غلظت نانوذرات گرافیت تا ۱۰٪ وزنی کاهش یافت. نتایج تراوایی و شار یونی غشاهای تهیه شده نشان داد

مراجع

- Nunes S.P. and Peinemann K.V. (Eds.), Membrane Technology, In *The Chemical Industry*, John Wiley and Sons, 2006.
- Baker R.W., *Membrane Technology and Applications*, John Wiley and Sons, 2023.
- Nath K., *Membrane Separation Processes*, PHI Learning Pvt. Ltd, 2017.
- Padaki M., Murali R.S., Abdullah M.S., Misdan N., Moslehiani A., Kassim M.A., and Ismail A.F., Membrane Technology Enhancement in Oil-Water Separation. A Review, *Desalination*, **357**, 197-207, 2015.
- Lonsdale H.K., The Growth of Membrane Technology, *J. Membr. Sci.*, **10**, 81-181, 1982.

6. Hosseini S.M., Nemati M., and Rafiei N., Surface Modification of Cation Exchange Membranes Using Chitosan-co-PANI/ Graphene Oxide Nanocomposite Layer, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 435-446, 2019.
7. Khoiruddin Ariono D., Subagjo S., and Wenten I.G., Surface Modification of Ion-Exchange Membranes: Methods, Characteristics, and Performance, *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 45540-4549, 2017.
8. Ariono D. and Khoiruddin K., Improving Ion-Exchange Membrane Properties by the Role of Nanoparticles, In *AIP Conference Proceedings*, AIP, **1788**, 2017.
9. Alabi A., AlHajaj A., Cseri L., Szekely G., Budd P., and Zou L., Review of Nanomaterials-Assisted Ion Exchange Membranes for Electromembrane Desalination, *NPJ Clean Water*, **1**, 10-21, 2018.
10. Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi V.K., and Rangarajan R., Preparation and Electrochemical Characterizations of Cation-Exchange Membranes with Different Functional Groups, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **251**, 133-140, 2004.
11. Kosmala B. and Schauer J., Ion-Exchange Membranes Prepared by Blending Sulfonated Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with Polybenzimidazole, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 1118-1127, 2002.
12. Cui W., Kerres J., and Eigenberger G., Development and Characterization of Ion-Exchange Polymer Blend Membranes, *Sep. Purif. Technol.*, **14**, 145-154, 1998.
13. Robertson N.J., Kostalik I.V., H.A., Clark T.J., Mutolo P.F., Abruña H.D., and Coates G.W., Tunable High Performance Cross-linked Alkaline Anion Exchange Membranes for Fuel Cell Applications, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 3400-3404, 2010.
14. Vyas P.V., Ray P., Adhikary S.K., Shah B.G., and Rangarajan R., Studies of the Effect of Variation of Blend Ratio on Permselectivity and Heterogeneity of Ion-Exchange Membranes, *J. Colloid Interface Sci.*, **257**, 127-134, 2003.
15. Hosseini S.M., Chehreh M., Jashni E., and Shen J.N., Electrochemical Characterization of Electrodialysis Cation Exchange Membrane Incorporated with Graphite Nanoparticle for Deionization, *Ionics*, **26**, 1525-1535, 2020.
16. Aixalà-Perelló A., Pedico A., Laurenti M., Fontananova E., Bocchini S., Ferrari I.V., and Lamberti A., Scalable and Highly Selective Graphene-Based Ion-Exchange Membranes with Tunable Permselectivity, *NPJ 2D Mater. Appl.*, **7**, 2023.
17. Ghadiri L., Naji L., and Javanbakht M., Highly Permselective Polyvinylidene Fluoride-Based Cation-Exchange Membranes Containing Phosphorated Graphene Oxide for Electrodialysis, *J. Environ. Chem. Eng.*, **11**, 110629, 2023.
18. Ghadiri L., Naji L., and Javanbakht M., Fabrication of High-Performance Cation-Exchange Membrane Based on Sodium Tripolyphosphate (NaTPP)-Grafted Graphene Oxide for Electrodialysis, *Sep. Purif. Technol.*, **330**, 125402, 2024.
19. Safronova E.Y. and Yaroslavl'tsev A.B., Transport Properties of Materials Based on MF-4SC Membranes and Silica Manufactured by a Casting Method, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **55**, 1499-1502, 2010.
20. Hosseini S.M., Madaeni S.S., Moghadassi A.R., Joudaki E., and Bakhshi A., Improving the Electrochemical Properties of Electro-Dialysis Heterogeneous Cation Exchange Membrane by Surface Modification, *Sep. Sci. Technol.*, **48**, 571-580, 2013.
21. Hosseini S.M., Madaeni S.S., and Khodabakhshi A.R., Preparation and Characterization of PC/SBR Heterogeneous Cation Exchange Membrane Filled with Carbon Nano-Tubes, *J. Membr. Sci.*, **362**, 550-559, 2010.
22. Zendehnam A., Arabzadegan M., Hosseini S.M., Robatmili N., and Madaeni S.S., Fabrication and Modification of Polyvinylchloride-Based Heterogeneous Cation Exchange Membranes by Simultaneously Using Fe-Ni Oxide Nanoparticles and Ag Nanolayer: Physico-Chemical and Antibacterial Characteristics, *Korean J. Chem. Eng.*, **30**, 1265-1271, 2013.
23. Hosseini S.M., Madaeni S.S., Asiani H., and Heidari A.R., Preparation and Electrochemical Characterization of Monovalent Ion Selective PVC-Blend-PSBR Heterogeneous Cation Exchange Membrane Coated with PMMA, *Sep. Sci. Technol.*, **47**, 1443-1454, 2012.
24. Sisanth K.S., Thomas M.G., Abraham J., and Thomas S., General Introduction to Rubber Compounding, In *Progress in Rubber Nanocomposites*, Woodhead, 1-39, 2017.
25. *Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties, and Applications*, Thomas S. and Stephen R. (Eds.), John Wiley and Sons, 2010.
26. Slepíčková Kasálková N., Slepíčka P., and Švorčík V., Carbon Nanostructures, Nanolayers, and Their Composites, *Nanomaterials*, **11**, 2368, 2021.
27. Hosseini S.M., Madaeni S.S., and Khodabakhshi A.R., Preparation and Characterization of ABS/HIPS Heterogeneous Cation Exchange Membranes with Various Blend Ratios of Polymer Binder, *J. Membr. Sci.*, **351**, 178-188, 2010.
28. Hosseini S.M., Rabiei Karahroudi N., Rafiei M., Ahmadi A.,

- and Sadra Solhi S., Fabrication of Thin Film Heterogeneous Cation Exchange Membrane in Chitosan Nanocomposite Layer with Copper Oxide Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 283-297, 2022.
29. Suwal S., Doyen A., and Bazinet L., Characterization of Protein, Peptide and Amino Acid Fouling on Ion-Exchange and Filtration Membranes: Review of Current and Recently Developed Methods, *J. Membr. Sci.*, **496**, 267-283, 2015.
30. Długołęcki P., Anet B., Metz S.J., Nijmeijer K., and Wessling M., Transport Limitations in Ion Exchange Membranes at Low Salt Concentrations, *J. Membr. Sci.*, **346**, 163-171, 2010.