

## روش‌های ساخت، تعیین مشخصات و عملکرد غشاهای هادی

سید سیاوش مدائنی\* و سولماز مولائی پور

کرمانشاه، دانشگاه رازی، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پست الکترونیکی: smadaeni@yahoo.com

### چکیده

به طور کلی غشاهای فیلم‌های نازکی از مایع یا جامد نظیر یک پلیمر، سرامیک یا فلز می‌باشند که در جداسازی مواد مختلف کاربرد دارند. در سال‌های اخیر خانواده جدیدی از غشاهای نام غشاهای هادی در زمینه‌های گوناگون مورد توجه قرار گرفته‌اند. برای تهیه غشاهای هادی دو روش اصلی پیشنهاد شده است. روش اول؛ عبارت است از به کار بردن پلیمرهای ذاتاً هادی و روش دوم؛ اصلاح غشاهای غیرهادی با پوشاندن سطحشان توسط مواد هادی مثل فلز و یا پلیمرهای هادی است. با تعیین ویژگی‌هایی نظیر میزان هدایت، تخلخل، خواص مکانیکی، نحوه انتقال گونه‌های مختلف از غشا و... میزان کارایی آن برای استفاده در فرایندی معین تعیین می‌گردد.

کلمات کلیدی: غشای هادی، روش‌های تهیه، تعیین ویژگی‌ها، پلیمرهای هادی

### مقدمه

در بسیاری از علوم و صنایع، فرایندهای جداسازی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. روش‌های کلاسیک جداسازی مانند تبخیر، تقطیر، جذب و... مستلزم صرف انرژی زیادند. با توجه به مسأله افزایش مداوم قیمت انرژی در سال‌های اخیر و توسعه بحران انرژی، استفاده از فرایندهای غشایی که از لحاظ قیمت و انرژی مقرون به صرفه‌اند توسعه یافتند. غشاهای در چهار گروه پلیمری، سرامیکی، فلزی و مایع تقسیم‌بندی می‌شوند. غشاهای در زمینه‌های بسیاری از جمله در تصفیه آب، تغلیظ محلول‌های آبی و بازیافت پروتئین کاربرد دارند [۱].

در سال‌های اخیر، خانواده جدیدی از غشاهای نام غشاهای هادی مورد توجه قرار گرفته‌اند. از زمان کشف پلیمرهای هادی و کارهای

دیزا<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۱۹۷۹ روی الکتروپلیمریزاسیون پلی پیرول در شرایط کنترل شده، تحقیقات نسبتاً وسیعی در این زمینه انجام شده است [۲]. برای تهیه غشاهای هادی دو روش اصلی معرفی شده‌اند. فرایند اول؛ شامل به کار بردن پلیمرهای ذاتاً هادی با پیوندهای دوگانه مزدوج (مانند پلی پیرول یا پلی آنیلین)، به عنوان بافت غشا است که به آنها غشاهای هادی بدون نگهدارنده<sup>۲</sup> می‌گویند. الکترون‌گاتیوی برگشت‌پذیر پلیمرهای هادی، غشاهای دینامیک را نتیجه می‌دهد. این مواد قادرند از یک حالت اکسیدی (هادی) به یک حالت احیا شده (کمترهادی) تغییر یابند که این امر کاربردهایی را در زمینه تکنولوژی جداسازی برای آنها پیش‌بینی می‌کند. فرایند دوم؛

1. Diaz  
2. Unsupported

## ب- اصلاح غشاهای غیر هادی توسط روکش کردن<sup>۱</sup>

### - پلیمریزاسیون شیمیایی

در این روش، اکسیداسیون منومر، توسط اکسیدکننده بر روی یک نگهدارنده متخلخل انجام می‌شود. پلیمریزاسیون شیمیایی به راحتی در ترکیب با پلیمرهای سنتزی به عنوان نگهدارنده، برای تشکیل کامپوزیت‌های هادی با خواص متنوع و دلخواه به کار می‌رود. تولید ارزان قیمت و در مقیاس بزرگ، منجر به ساخت کامپوزیت‌های هادی بسیاری از این طریق شده است. در روش آسانی که بدین منظور استفاده می‌شود، ابتدا غشا به مدت معینی در محلول حاوی منومر، قرار می‌گیرد و سپس در محلول حاوی آغازگر برای انجام پلیمریزاسیون فرو می‌رود، می‌توان عکس این عمل را هم انجام داد. ضخامت لایه تشکیل شده بر سطح غشا به زمان پلیمریزاسیون بستگی دارد. پلیمریزاسیون شیمیایی روش بسیار آسان و مفیدی برای تهیه غشاهای هادی مرکب با یک لایه فوقانی متراکم و بسیار نازک است [۳]. پلیمریزاسیون در فصل مشترک روشی دیگر از این نوع، برای ترسیب یک لایه نازک روی یک نگهدارنده متخلخل است. در این روش، واکنش پلیمریزاسیون میان دو ماده بسیار فعال در سطح تماس دو حلال غیر قابل امتزاج رخ می‌دهد. لایه نگهدارنده که معمولاً یک غشای ترافیلتراسیون یا میکروفیلتراسیون است، در حلال آبی که اکسیدکننده در آن است فرو می‌رود، سپس لایه نگهدارنده در یک حلال غیر قابل امتزاج با آب که حاوی منومر مورد نظر است غوطه‌ور می‌شود. از جمله مزیت‌های پلیمریزاسیون در فصل مشترک این است که به علت عبور مقدار محدودی از واکنشگرها از میان لایه تقریباً تشکیل شده، واکنش خودبه‌خود متوقف می‌شود و همین باعث می‌شود که یک لایه بی‌نهایت نازک با ضخامت تقریباً ۵۰ نانومتر بر سطح لایه نگهدارنده تشکیل شود (شکل ۱). مارتین<sup>۲</sup> و همکارانش از این روش برای سنتز لایه‌های نازک از پلیمر هادی مناسب (پلی پیرول، پلی (N - متیل پیرول) و پلی آنیلین) بر سطح غشاهای نگهدارنده با حفره‌های کوچک<sup>۳</sup>، استفاده کرده‌اند [۶].

### - روش دیافراگمی<sup>۴</sup>

در این روش که در اصل همان روش پلیمریزاسیون شیمیایی است، از

اصلاح غشاهای غیر هادی تهیه شده با پوشاندن سطحشان توسط مواد هادی است. دو نوع پوشش هادی که به این منظور استفاده می‌شود فلز و پلیمرهای هادی است [۳]. لازم به ذکر است که غشاهای هادی در زمینه‌های مختلف از جمله در پیل‌های سوختی، به عنوان حسگر در سیستم‌های گازی، جداسازی مواد زیستی، جداسازی یون‌های مختلف، سیستم‌های بازیافت هیدروژن، کنترل آلودگی و بسیاری جاهای دیگر کاربرد دارند [۴].

هدف اصلی در این مطالعه، جمع‌آوری روش‌های ساخت و تعیین مشخصات و عملکرد غشاهای هادی است. در ادامه چکیده‌ای از مطالعات انجام گرفته در این زمینه ذکر شده است.

## روش‌های ساخت غشاهای هادی

### الف- ساخت غشاهای هادی بدون نگهدارنده

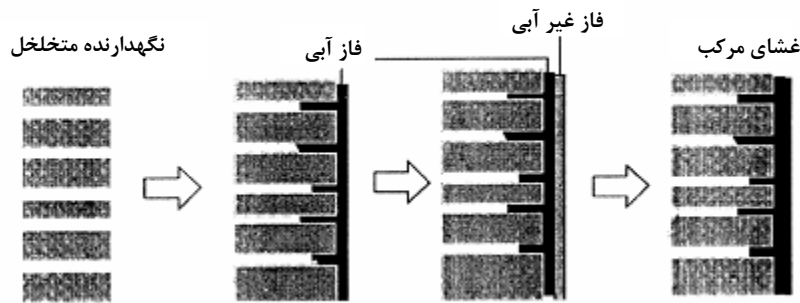
#### - پلیمریزاسیون شیمیایی

در اینجا از اکسیداسیون مستقیم منومر توسط یک اکسیدکننده مناسب استفاده می‌شود. تلاش محققین نشان داده است که مشخصات پلیمر هادی به روش ساخت آن بستگی دارد. در روش تهیه شیمیایی از اکسیدکننده‌های مختلفی نظیر پراکسید هیدروژن ( $H_2O_2$ )، یدات پتاسیم ( $KIO_3$ )، پرسولفات آمونیوم ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) و دی کرومات پتاسیم ( $K_2Cr_2O_7$ ) استفاده می‌شود. راندمان واکنش، میزان هدایت پلیمر و پتانسیل اکسیداسیون آن به نوع عامل اکسیدکننده بستگی دارد. در یکی از روش‌های متداول از این نوع، ابتدا منومر توسط اکسیدکننده مناسب پلیمریزه شده سپس پلیمر حاصل از این مرحله در حلال مناسب حل شده و برای تهیه غشا قالب‌گیری می‌شود [۵].

#### - پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی

در این روش منومر در آند به روش اکسیداسیون پلیمریزه می‌گردد و در نهایت غشا از سطح الکتروود جدا می‌شود. از راه‌های مختلفی می‌توان برای انجام این روش استفاده کرد. مثلاً از روش ولتامتری چرخه‌ای می‌توان فیلم‌هایی با چسبندگی، نرمی و یکنواختی بیشتر تولید کرد. روش‌های دیگری از جمله اعمال پتانسیل ثابت یا جریان ثابت نیز به کار گرفته شده‌اند. به جز نوع روش الکتروشیمیایی به کار رفته، عوامل دیگری نظیر غلظت آنیون، pH و نوع الکترولیت مورد استفاده هنگام سنتز، خواص الکتروشیمیایی و ساختمان فیلم‌های پلیمر را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۵].

1. Coating
2. Martin
3. Micro porous
4. Diaphragmatic method



شکل ۱- طرح شماتیک تشکیل یک غشای مرکب از طریق پلیمریزاسیون در فصل مشترک [۱]

بسیار نازک، بر روی زیر لایه متخلخل است. این لایه‌ها معمولاً متراکمند و چون پلاسما تعداد زیادی گونه‌های فعال تولید می‌کند که قادر به آغاز کردن رشد زنجیر و شاخه‌دار کردن آن هستند، تعداد زیادی پیوندهای عرضی<sup>۲</sup> در لایه پلیمری ایجاد می‌شود. به دلیل شمار بالای پیوندهای عرضی، پلیمرهای پلاسما اغلب در برابر خوردگی شیمیایی بسیار مقاومند. پلاسما به وسیله یونیزاسیون یک گاز بوسیله تخلیه الکتریکی در فرکانس‌های حداکثر تا ۱۰ مگا هرتز تولید می‌شود. در واقع، یک پلاسما شامل یون‌ها، رادیکال‌ها، الکترون‌ها و ملکول‌های مختلف است. وقتی یک غشا در پلاسما قرار می‌گیرد سطح غشا بر حسب ویژگی پلاسما در معرض تغییرات گوناگونی قرار می‌گیرد. یکی از راکتورهای مورد استفاده برای پلاسمای فشار پایین در شکل (۲) نشان داده شده است. در اینجا دو منبع یون استوانه‌ای مشابه بر اتافک راکتور نصب شده‌اند. گاز آرگون در منطقه پرتاب یون شماره (۱) وارد شده و در پلاسمای با فرکانس بالا (۲ مگا هرتز) و در فشارهای اتافک، متغیر از ۱-۰/۱ میلی بار یونیزه می‌شود. یون‌های مثبت آرگون با اعمال ولتاژ بالا (۵-۰/۵ کیلو ولت) شتاب گرفته و به سمت پلی تترا فلورواتیلن (PTFE) هدایت می‌شوند، وقتی انرژی یون‌ها به اندازه کافی بالا باشد، سطح پلی تترا فلورواتیلن فرسوده شده و اجزای کربن فلورین رها می‌شوند. این اجزا می‌توانند دوباره ترکیب شوند و در نهایت به شکل یک لایه جامد با ضخامت بسیار کم بر سطح غشای مورد نظر پلیمریزه گردند. اضافه کردن گازهای سولفور مختلف مانند دی‌اکسید گوگرد (SO<sub>2</sub>) با تشکیل گروه‌های سولفونیک اسید، هدایت پروتون را باعث می‌شوند. در این صورت، اجزای کربن فلورین با اجزای سولفور ترکیب شده و یک فیلم نازک بر سطح غشا تشکیل می‌دهند.

یک سل دو اتاقه استفاده می‌شود. دو اتافک سل توسط یک غشای ساخته شده به روش حک اثر<sup>۱</sup> از هم جدا شده‌اند. یک اتافک حاوی منومر مورد نظر و دیگری حاوی یک عامل اکسیدکننده است. با نفوذ منومر و اکسیدکننده از حفرات استوانه‌ای غشا، پلیمریزاسیون بر سطح و درون حفرات غشای جداکننده اتفاق می‌افتد. غشای نگهدارنده قبل و بعد از انجام آزمایش برای تعیین وزن پلیمر هادی تشکیل یافته بر آن توزین می‌گردد [۷].

#### – پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی

در اینجا غشای نگهدارنده به عنوان الکتروود کار استفاده شده و پلیمریزاسیون منومر به طریقه الکتروشیمیایی بر سطح آن صورت می‌گیرد. در اکثر مواقع ابتدا پلیمریزاسیون غشای نگهدارنده بر روی الکتروود کار انجام شده و در مرحله بعد منومر بر روی آن پلیمریزه می‌گردد.

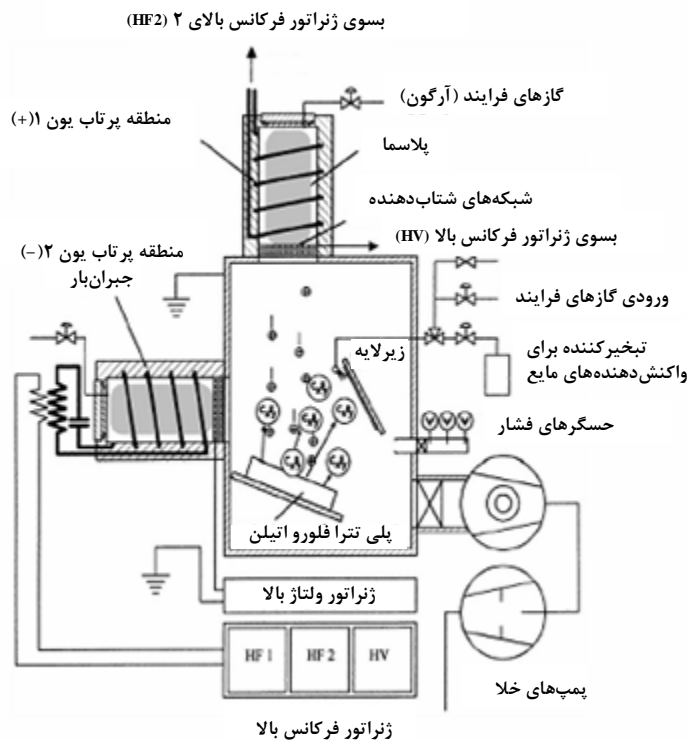
از مزایای پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی ایجاد روکش‌های هادی بر سطوحی با اشکال نسبتاً پیچیده است اگر چه پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی معایبی هم دارد. مثلاً چون پلیمریزاسیون منومر بر سطح یک الکتروود انجام می‌شود و سطح الکتروود هم محدود است تهیه مقادیر زیاد از پلیمر مورد نظر در یک زمان امکان ندارد. از طرفی، تهیه کامپوزیت‌های با زیر لایه پلیمری هم مشکل است؛ چون اکثر پلیمرهای سنتزی عایقند و نمی‌توانند به عنوان الکتروود به کار روند [۸].

#### – پلیمریزاسیون پلاسما

پلیمریزاسیون پلاسما روشی برای ترسیب لایه پلیمری یکنواخت و

2. Cross-link

1. Track-etched



شکل ۲- راکتور پلیمریزاسیون پلاسما [۹]

در غشا با فرایند مبادله یون جذب می‌شود. سپس کمپلکس با یک احیاکننده مثل سولفیت سدیم احیا می‌شود و لایه طلا بر سطوح غشا تشکیل می‌شود. در مورد غشای مبادله‌کننده آنیون، ابتدا غشا در کمپلکس آنیونی طلا مانند محلول آبی اسید کلروئیک ( $\text{HAuCl}_4$ ) غوطه‌ور می‌شود. کمپلکس آنیونی طلا با فرایند مبادله یون در غشا جذب شده، سپس کمپلکس آنیونی با محلول آبی سدیم آسکوربیک احیا شده و لایه فلزی طلا بر سطوح غشا تشکیل می‌شود [۱۰].

#### ج- اصلاح غشاهای غیر هادی به سایر روش‌ها

##### - استفاده از یک واکنش شیمیایی

سولفوناسیون پلیمرها روشی آسان برای تهیه غشاهای هادی پروتون است. سولفوناسیون پلیمرهای تجاری می‌تواند با واکنش آنها با اسید سولفوریک، تری‌اکسید گوگرد، کمپلکس‌های تری‌اکسید گوگرد/تری‌اتیل فسفات، اسید کلرو سولفونیک، اسید کلرو سولفونیک/تری متیل سیلیل استریا با بوتیل لیتیم انجام شود. انتخاب عامل

منطقه پرتاب یون شماره (۲) هم با اعمال ولتاژ منفی، الکترون تولید می‌کند و از این طریق کمبود بار را جبران کرده و جرقه‌های ناشی از تخلیه را کاهش داده و فرایند را پایدارتر می‌سازد [۹].

#### - استفاده از روش فلزی

دو روش برای ایجاد روش فلزی<sup>۱</sup>، معروف به کاهش تلقیحی<sup>۲</sup> و نفوذ کاهنده<sup>۳</sup> برای ساخت کامپوزیت‌های غشای مبادله یون/فلز توسعه یافته‌اند. این کامپوزیت‌ها به سیگنال‌های الکتریکی کوچک پاسخ می‌دهند. روش کاهش تلقیحی بر دیگری ارجحیت دارد؛ زیرا به آسانی روش فلزی بادوام می‌سازد. در کاری که توسط آساکا<sup>۴</sup> و همکارانش گزارش شده است، کامپوزیت غشاهای مبادله آنیون و کاتیون با طلا از روش کاهش تلقیحی تهیه شده‌اند. در اینجا به هنگام استفاده از غشای مبادله‌کننده کاتیون، ابتدا کمپلکس کاتیونی طلا مانند فنانترویلین طلا

1. Plating
2. Impregnation reduction (IR)
3. Reductant permeation (RP)
4. Asaka

### – استفاده از میدان الکتریکی

استفاده از میدان الکتریکی روش جدیدی برای تهیه غشاهای مبادله یون ناهمگن است. غشاهای مبادله یون ناهمگن در الکترو دیالیز به عنوان غشاهای انتخابگر یون استفاده می‌شوند. این غشاها از یک بافت پلیمری خنثی، مثل پلی اتیلن ساخته شده‌اند که به صورت راندوم با ذرات مبادله یون در حد میکرون پر شده است. یک غشای ناهمگن زمانی قدرت انتخابگری بالا پیدا می‌کند که غلظت ذرات مبادله یون در بافت پلیمری تا حد معینی افزایش یابد. مثلاً غلظت ذرات مبادله یون در بافت پلیمری برای انتقال قابل قبول از میان غشا ۷۰-۵۰ درصد وزنی باید باشد. به دست آوردن هدایت بالاتر، به وسیله افزایش غلظت ذرات مبادله کننده یون بیش از حد گفته شده منجر به تورم غشا شده و استقامت غشا را کم می‌کند. این معایب منجر به یافتن یک روش جدید برای تهیه غشاهای مبادله یون با مقادیر اندک ذرات مبادله یون در بافت پلیمری اما با هدایت‌های یونی بالا گردید. این روش با استفاده از یک میدان الکتریکی متناوب در طول فرایند ساخت غشا انجام می‌شود. این کار برای منظم کردن ذرات مبادله یون در زنجیره‌های بسیار هادی در میان غشا به کار رفته است. قرار دادن ذرات مبادله یون به صورت زنجیره‌های خطی بلند در غشا منجر به کاهش آستانه نفوذ برای هدایت یون به میزان ۳ تا ۴ برابر نسبت به غشاهایی که ذرات مبادله یون در آنها به صورت راندوم توزیع شده‌اند می‌شود. فاز مبادله یون حاوی دانه‌های رزین کروی مبادله کاتیون با قطر ۳۷ میکرون یا یک پودر مبادله کاتیون با ذراتی به قطر ۷۸-۶۳ میکرون است. لازم به ذکر است که میدان الکتریکی باید تا جایی که ممکن است یکنواخت باشد در غیر این صورت تنها جزئی از ذرات در زنجیر قرار خواهند گرفت.

در کاری که توسط اورن<sup>۴</sup> و همکارانش گزارش شده ابتدا مقادیر معینی از بافت پلیمری لاستیکی و رزین مورد نظر کاملاً مخلوط شده، مقدار مورد نیاز آغازگر اضافه شده و در نهایت مخلوط برای قرار گرفتن در معرض میدان الکتریکی متناوب به داخل قسمت دایره‌ای در نیمه پایینی سل منتقل شد. همانطور که در شکل (۳) ملاحظه می‌کنید سل از دو قسمت پلیمری (پلی وینیل کلراید) تشکیل شده که هر کدام یک الکترو استیل زنگ زن دارند. اتافک پایینی با یک صفحه تفلون به ضخامت ۱ میلی‌متر که در آن حفره‌ای به قطر ۱۰ میلی‌متر

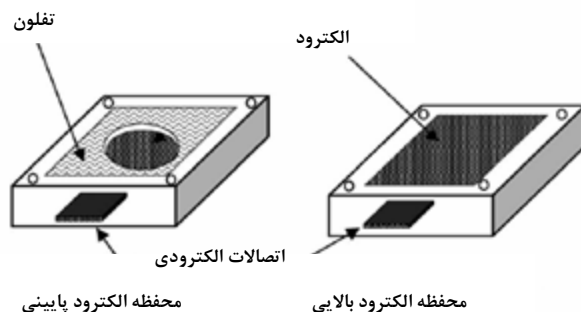
سولفوناسیون به فعالیت و قیمت آن بستگی دارد. تاکنون سولفوناسیون گونه‌های مختلف پلی‌اترکتون‌ها بویژه پلی‌اترکتون (SPEK)، پلی‌اترکتون کتون (SPEEK) و پلی‌اترکتون کتون (SPEEKK) گزارش شده است. روش کلی کار بدین صورت است که ابتدا مقدار معینی از پلیمر کاملاً خشک شده تحت هم زدن شدید در یک عامل سولفون کننده (عموماً اسید سولفوریک غلیظ) حل می‌شود. پس از گذشت زمان معینی (متغیر از چند ساعت تا چند روز) واکنش سولفوناسیون با دکانته کردن محلول پلیمر در آب پایان می‌یابد. برای تهیه غشا، پلیمر فیلتر شده و در حلال مناسب مانند N-متیل پیرولیدون (NMP) حل شده و قالب‌گیری می‌شود [۱۱].

### – مخلوط کردن پلیمرها

مخلوط کردن دو پلیمر به طوری که یکی از آنها پایداری شیمیایی و حرارتی کافی و دیگری هادی باشد یا یکی خاصیت هدایت یونی و دیگری هدایت الکترونی داشته باشد در ساخت غشاهای هادی بسیار مفید است. با توجه به لزوم محلول بودن پلیمرها در یکدیگر انتخاب جفت پلیمر مناسب محدود می‌باشد. مخلوط‌های پلیمری با روش تغییر فاز قابل تبدیل شدن به غشا می‌باشند. بدین طریق که ابتدا دو پلیمر را جداگانه در حلال مناسب حل می‌کنیم، سپس مقادیر معین از دو محلول را بهم می‌افزاییم و مخلوط را بر سطح یک شیشه قالب‌گیری کرده و نهایتاً آن را در محلول آبی برای جدا شدن غشای تشکیل شده از سطح شیشه غوطه‌ور می‌سازیم [۱۲]. می‌توان با ایجاد پیوندهای عرضی<sup>۱</sup> میان مخلوط‌های پلیمری، خواص غشای ساخته شده را بهبود بخشید. پیوندهای عرضی در اصل به پل‌های فعال از نظر ترمودینامیکی میان زنجیره‌های پلیمری با الکل‌های چند اتمی<sup>۲</sup> (مانند پلی وینیل الکل) گفته می‌شود که پلیمر را از لحاظ مکانیکی قوی‌تر می‌سازد. علاوه بر این، در مقایسه با مخلوط پلیمرها، شبکه‌های عرضی پایداری شیمیایی بیشتری نشان می‌دهند از طرفی چون شبکه‌های ساخته شده به علت وجود پیوندهای عرضی شیمیایی نامحلولند، تورم<sup>۳</sup> غشا هم کم می‌شود. هدایت غشا هم با تنظیم دانسیته پیوندهای عرضی به وجود آمده قابل کنترل است [۱۳].

1. Chemical cross linking
2. Poly atomic alcohols
3. Swelling

4. Oren



شکل ۳- تصویر شماتیک سل مورد استفاده در تهیه غشاهای مبادله یون ناهمگن [۱۴]

بر مشاهده سطح غشا، تخلخل و توزیع اندازه منفذ را از روی تصاویر می‌توان تخمین زد. در اینجا ابتدا نمونه‌ها در نیتروژن مایع فرو می‌روند و سپس به قطعات کوچکتر بریده می‌شوند. برای افزایش هدایت الکترونی نمونه‌ها می‌توان آنها را با لایه نازکی از طلا پوشاند. در این روش، یک پرتو نازک از الکترون‌ها با انرژی سینتیکی ۱-۲۵ کیلوولت به نمونه غشا ضربه می‌زند. الکترون‌های برخوردی، الکترون‌های اولیه (با انرژی بالا) و الکترون‌های انعکاس یافته از سطح غشا «الکترون‌های ثانویه» نامیده می‌شوند. الکترون‌های ثانویه (با انرژی پایین) عمدتاً تصویر یعنی آنچه بر صفحه میکروگراف دیده می‌شود را تعیین می‌کنند [۱۵]. نمونه‌ای از تصویر SEM فیلم پلی‌آنیلین در شکل (۴) آورده شده است.

بریده شده پوشیده شده است. دو قسمت سل به وسیله پیچ بهم وصل می‌شوند که الکترودها را در تماس مستقیم با مخلوط غشا در می‌آورد. ولتاژ به مدت ۴-۵ ساعت ادامه می‌یابد تا همه ذرات مبادله یون فرصت یابند که در طول زنجیرهایی منظم شوند. همگی غشاهای در دمای اتاق تهیه شدند. در انتهای آزمایش سل باز شده و غشاهای برای رسیدن به تعادل به محلول الکترولیت منتقل می‌شوند [۱۴].

#### تعیین ویژگی‌های غشاهای هادی

مهم‌ترین روش‌هایی که برای تعیین ویژگی‌های غشاهای هادی پس از ساخت استفاده می‌شود در زیر آورده شده است.

#### روش‌های مشاهده سطح

##### SEM -

معمول‌ترین تکنیک برای مشاهده مورفولوژی اکثر غشاهای است. علاوه



شکل ۴- تصویر SEM فیلم پلی‌آنیلین، منافذ با پیکان نشان داده شده است [۱۶]

### AFM

AFM یک روش نسبتاً جدید برای شناسایی سطح یک غشا است. یک نوک تیز با قطر کوچکتر از ۱۰۰ انگستروم با نیروی ثابت سطح غشا را می‌پیماید (شکل ۵). برهمکنش‌های واندروالس میان اتم‌ها در نوک و سطح نمونه اتفاق می‌افتد، این نیروها شناسایی شده و پروفیل سطح به دست می‌آید. استفاده از یک ستون سر آزاد بسیار ریز، استفاده از نیروهای بسیار کوچک (کمتر از یک نانو نیوتن) را ممکن می‌سازد و همین باعث می‌شود که بتوان این تکنیک را برای سطوح نرم مثلاً غشاهای پلیمری به کار برد. در این روش، سطح غشا نیاز به هیچگونه پیش تیماری ندارد. نتایج به دست آمده از سطح غشای پوشش شده علاوه بر موقعیت و اندازه یک منفذ، اطلاعاتی از زبری سطح یا چین و چروک هم به ما می‌دهد [۱۵].

زبری میانگین  $Ra$  و  $Rms$  از معادله‌های زیر به دست می‌آیند:

$$Ra = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - \bar{Z}| \quad (1)$$

$$Rms = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - \bar{Z}|^2} \quad \bar{Z} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i \quad (2)$$

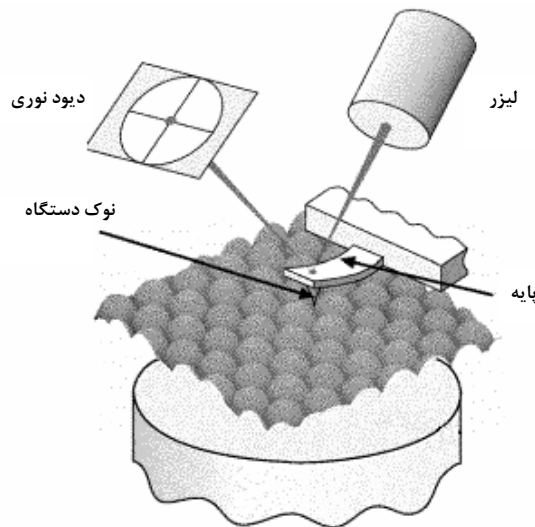
که در آن  $Z_i$  ارتفاع هر نقطه در تصویر (nm) و  $\bar{Z}$  ارتفاع میانگین (nm) است [۱۷].

### اندازه‌گیری هدایت یونی

چون بیشترین مطالعات انجام شده در مورد غشاهای هادی یون، بر روی غشاهای هادی پروتون انجام شده است یکی از راه‌های اندازه‌گیری هدایت این یون در غشاهای هادی پروتون به اختصار بیان می‌شود. در کاری که توسط چانگ<sup>۴</sup> و همکارانش انجام شده، هدایت پروتون با استفاده از اسپکتروسکوپی آمپدانس AC در فرکانس‌های ۵-۱۰ MHz با ولتاژ ۱۰ mv و با استفاده از یک سیستم بر پایه آنالیزور Solartron1255 اندازه‌گیری شده است. در این روش، نمونه غشا در یک سل، میان دو الکتروپلاتین قرار می‌گیرد. هدایت نمونه ( $\sigma$ ) توسط دستگاه از روی مقاومت غشا و با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود که در آن  $d$  ضخامت نمونه،  $S$  مساحت سطح و  $R$  مقاومت غشا است [۱۹].

$$\sigma = \frac{d}{RS}$$

(۳)



شکل ۵- نمایشی شماتیک از طرز کار دستگاه AFM [۱۸]

1. Atomic Force Microscopy
2. Average roughness
3. Root - mean - square
4. Chang

## ولتامتری چرخه‌ای

$$Rv = \frac{X.Y}{Z} * \frac{\delta E}{i} \quad (4)$$

که در آن  $X$  ضخامت فیلم پلیمر هادی  $Y$ ، (cm) عرض فیلم پلیمر هادی  $Z$ ، (cm) مسافت میان الکترودهای داخلی  $i$  جریان عبوری از میان الکترودهای خارجی (mA) و  $\delta E$  اختلاف پتانسیل دو سر الکترودهای داخلی (mV) است. سپس هدایت فیلم  $\sigma$  از فرمول زیر محاسبه می‌شود.

$$\sigma = \frac{1}{Rv} \quad (Scm^{-1}) \text{ or } (\Omega^{-1} cm^{-1}) \quad (5)$$

## اندازه‌گیری خواص مکانیکی

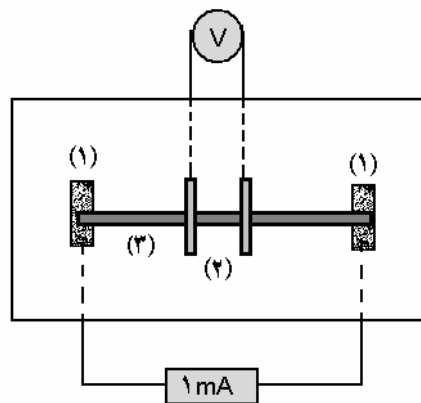
- استحکام کششی<sup>۲</sup>

استحکام کششی یکی از بیشترین آزمایشات انجام شده برای اندازه‌گیری خواص مکانیکی مواد پلیمری، از جمله غشاهای پلیمری هادی است. این خواص معمولاً با استفاده از یک روش استاندارد ASTM اندازه‌گیری می‌شوند [۵]. نمونه در میان دو دهانه ماشین آزمایش کشش قرار می‌گیرد. سپس در سرعت ثابت معینی کشیده می‌شود و نیروی پخش شده در نمونه در دستگاه ثبت می‌شود. آزمایش معمولاً تا جایی ادامه می‌یابد که نمونه بشکند، اگر ابعاد مقطع عرضی نمونه مشخص باشد نیرو را می‌توان به کشش تبدیل کرد.

ولتامتری چرخه‌ای در اطلاعات به دست آمده در مورد واکنش‌های الکترودی بسیار مفید است. در این روش، یک سل سه الکترودی شامل الکترود کمکی، الکترود مرجع و غشای هادی به عنوان الکترود کار، بکار می‌رود. اعمال پتانسیل با شکل مثلثی میان دو مقدار معین به الکترود کار در پاسخ، جریانی را نتیجه می‌دهد که بیانگر فرایندهای مبادله یون، طی اکسید و احیا کردن غشا است [۵].

## اندازه‌گیری هدایت الکتریکی

برای اندازه‌گیری هدایت الکتریکی، یک روش آزمایش استاندارد طراحی شده در ASTM(D4496-87) وجود دارد [۵]. سل مورد استفاده برای اندازه‌گیری هدایت از چهار الکترود<sup>۱</sup> تشکیل شده که در یک بافت اپوکسی عایق قرار دارند. الکترودها مسطح‌اند و میان دو الکترود خارجی یک جریان ثابت  $1 \pm 0.001$  میلی آمپر بکار برده می‌شود و سپس اختلاف پتانسیل میان دو الکترود داخلی اندازه‌گیری می‌شود. دو الکترود داخلی در مسافت  $0.987 \pm 0.002$  سانتیمتر ثابت شده‌اند. الکترودها از برنج و سیم‌های رابط از لحیم آنتیموان / سرب با مقاومت  $0.07$  اهم ساخته شده‌اند (شکل ۶).  $Rv$  مقاومت حجمی غشا ( $\Omega cm$ ) است و به این صورت اندازه‌گیری می‌شود:



شکل ۶- شماتیک سل مورد استفاده برای اندازه‌گیری هدایت [۵]

(۱) الکترودهای خارجی، (۲) الکترودهای داخلی، (۳) لایه پلیمری.

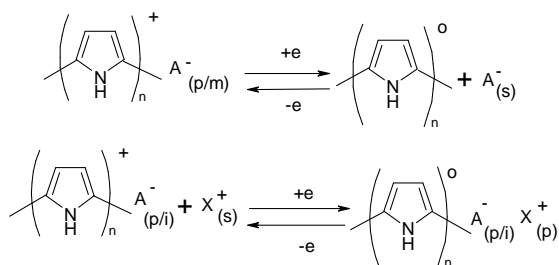
1. Four- point probe  
2. Tensile strength



در اندازه‌گیری عملی، غشاهای هادی به ابعاد بسیار کوچک بریده می‌شوند. نمونه در دهانه دستگاه با استفاده از نوار چسبنده نگه داشته می‌شود. سپس نیروی اندازه‌گیری شده به استحکام کششی و مدول یانگ تبدیل می‌شود [۵].

### اندازه‌گیری‌های انتقال در غشاهای هادی هوشمند

غشاهای هادی هوشمند مانند غشاهای ساخته شده از پلی آنیلین و یا پلی پیروول، در برابر اعمال پتانسیل واکنش نشان می‌دهند. استفاده از روش الکتروپنایمیک برای این منظور بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. سل مورد استفاده در این روش، از دو نیم سل تشکیل شده است. نیم سل منبع<sup>۴</sup> و نیم سل دریافت‌کننده<sup>۵</sup> که به وسیله غشای مورد آزمایش از هم جدا شده‌اند. نیم سل منبع از محلول خوراکی و نیم سل دریافت‌کننده از آب دو بار تقطیر شده پر می‌شوند. یک نمک مانند پرکلرات سدیم به عنوان الکترولیت حامل در هر دو نیم سل استفاده می‌شود. برای به دست آوردن نمونه‌های همگن، محلول در هر دو نیم سل با استفاده از هم زن‌های کوچک هم زده می‌شود. همانگونه که در شکل (۷) نشان داده شده، در این روش، از یک سیستم سه الکترودی (الکترود کار، کمکی و مرجع) به منظور اعمال پتانسیل‌های معین به الکتروود کار (غشای هادی) استفاده می‌شود. معمولاً الکتروود Ag/AgCl به عنوان مرجع و الکترودهای توری پلاتین به عنوان کمکی بکار می‌روند. منبع ولتاژ قابل تنظیم و مولتی متر به ترتیب برای اعمال پتانسیل و تنظیم آن بکار می‌روند که غشای هادی را در فواصل زمانی معین به طور متناوب، اکسید و احیا می‌کنند. انتقال کنترل شده الکتروشیمیایی آنیون‌ها و کاتیون‌ها از غشا به نحوه عملکرد غشا در حین اکسایش و کاهش بستگی دارد. مثلاً در مورد پلی‌پیروول مکانیزم انتقال شامل الحاق و دفع آنیون‌ها و کاتیون‌ها از غشا در طی فرایند اکسایش و کاهش مطابق زیر است:



4. Source  
5. Receiver

استحکام کششی، ماکزیمم کشش به ازای واحد سطح است که با واحدهای پاسکال یا مگا پاسکال بیان می‌شود و از معادله (۶) قابل محاسبه است:

$$S = \frac{P}{T \times B} \quad (6)$$

که در آن S استحکام کششی (MPa)، P ماکزیمم نیروی وارده (Newton)، T ضخامت (mm) و B عرض نمونه (mm) هستند.

### – مدول یانگ<sup>۱</sup>

مدول یانگ پارامتر مفید دیگری است که برای توصیف قدرت مکانیکی پلیمرها، از جمله غشاهای پلیمری هادی بکار می‌رود. مدول یانگ را به صورت نسبت تنش به کرنش تعریف می‌کنند و از خط مستقیم ابتدای منحنی تنش – کرنش به دست می‌آید:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (7)$$

که در آن E مدول یانگ (MPa)،  $\sigma$  تنش (MPa) و  $\varepsilon$  کرنش است. تنش<sup>۲</sup> نیروی وارده بر مساحت معین (بر واحد سطح) است که توسط معادله (۸) به دست می‌آید:

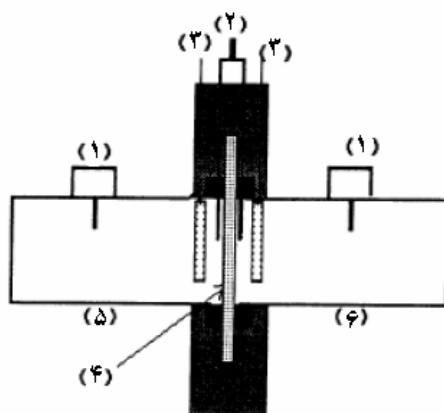
$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (8)$$

نیروی کشیدگی است و  $A_0$  سطح مقطع نمونه  $(T_0 B)$  است. تغییر شکلی که در مقابل تنش وارد شده به پلیمر در آن ایجاد می‌شود کرنش<sup>۳</sup> نامیده می‌شود و از معادله (۹) قابل محاسبه است:

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (9)$$

$L_0$  طول اولیه و  $L$  طول پس از کشیدگی است. عبارت  $L - L_0$  معمولاً مستقیماً با ماشین آزمایش اندازه‌گیری می‌شود.

1. Young's modulus  
2. Stress  
3. Strain



شکل ۷- سل مورد استفاده در مطالعات انتقال. طرح سل: (۱) موتورهای چرخان، (۲) الکتروود مرجع، (۳) الکترودهای کمکی (توری پلاتین).

(۴) غشا، (۵) محلول خوراک، (۶) محلول دریافت‌کننده [۲۰]

دینامیک خواص فیزیکی و شیمیایی آنها، مورد توجه قرار گرفته‌اند و بُعد جدیدی را در تکنولوژی جداسازی مطرح می‌کنند که برای جداسازی یون‌ها و اسیدهای معدنی در زمینه پساب‌های صنعتی می‌تواند بسیار سودمند باشد. با توجه به افزایش تحقیقات در این زمینه در آینده شاهد گسترش کاربرد این غشاها در زمینه‌های مختلف صنعتی خواهیم بود.

#### مراجع

- [1] Madaeni, S. S., Membranes and Membrane Processes (in Persian), Razi University Publications, Kermanshah, Iran, (2003).
- [2] Diaz, A. F. and Logan, J. A., "Electroactive polyaniline films", Journal of Electroanalytical Chemistry, 111, 111-114, (1980).
- [3] Madaeni, S. S., "Preparation and properties of composite membranes composed of non-conductive membranes and poly pyrrole", Indian Journal of Chemical Technology, 13, 65-70, (2006).
- [4] Houg Loh, Ih. and Moody, R. A., "Electrically conductive membranes: Synthesis and applications", Journal of Membrane Science, 50, 31-49, (1990).
- [5] Mirmohseni, A., Electro-separation using conducting polymer membranes, PhD in Industrial chemistry, Wollongong University, Australia, (1994).
- [6] Martin, C. R., Liang, W., Menon, V., Parthasarthy, R. and Parthasarthy, A., "Electronically conductive polymers as chemically-selective layers for membrane-based separations", Synthetic Metals, 57, 3766-3773, (1993).

$A^-$  یون مخالف است که در هنگام سنتز غشا در ساختار آن بوجود می‌آید و  $X^+$  کاتیون الکترولیتی است که به عنوان خوراک در نیم سل منبع استفاده می‌شود. اگر  $A^-$  قادر به جدا شدن از ساختمان غشا باشد در هنگام احیا برای خنثی ماندن بار غشا، از ساختار غشا بیرون می‌رود و در طی اکسیداسیون نیم سل منبع، آنیون الکترولیت خوراک جایگزین آن شده که در هنگام احیای نیم سل دریافت‌کننده، آنیون خوراک چنانچه متحرک باشد ساختمان غشا را ترک کرده و وارد قسمت دریافت‌کننده می‌شود. اما اگر  $A^-$  که در حین سنتز در ساختمان غشا بوجود می‌آید یا  $A^-$  که در طی فرایند اکسیداسیون از محلول خوراک وارد ساختار غشا شده است) غیر متحرک باشد در طی فرایند احیا، برای خنثی ماندن بار غشا، کاتیون از نیم سل خوراک وارد ساختمان غشا شده و در مرحله اکسیداسیون ساختمان غشا را ترک کرده و وارد قسمت دریافت‌کننده می‌شوند. نمونه‌های ورودی به نیم سل دریافت‌کننده، برای انجام مطالعات انتقال بر حسب زمان آنالیز می‌شوند [۲۰].

#### نتیجه‌گیری

مزیت‌های تکنولوژیکی و صنعتی فرایند جداسازی غشایی بر سایر روش‌ها امکان استفاده از غشاها را در بخش‌های مختلف گسترش داده است. سیستم‌های غشایی هوشمند نیز با در نظر گرفتن قابلیت کنترل

- [7] Ermolaev, S. V., Jitariouk, N. and Lemoel, A., "Polymerization of pyrrole on to track-etch membranes", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 185, 184-191, (2001).
- [8] Shi, G., Rouabhia, M., Wang, Z., Dao, L. H. and Zhang, Z., "A novel electrically conductive and biodegradable composite made of polypyrrole nanoparticles and polylactide", *Biomaterials*, 25, 2477-2488, (2004).
- [9] Finsterwalder, F. and Hambitzer, G., "Proton conductive thin films prepared by plasma polymerization", *Journal of Membrane Science*, 185, 105-124, (2001).
- [10] Asaka, K. and Fujiwara, N., "Electric deformation response of anion-exchange membrane/gold composites", *Electrochimica Acta*, 48, 3465-3471, (2003).
- [11] Vetter, S., Ruffmann, B., Buder, I. and Nunes, S. P., "Proton conductive membranes of sulfonated poly (ether ketone ketone)", *Journal of Membrane Science*, 260, 181-186, (2005).
- [12] Wang, P., Tan, K. L., Kang, E. T. and Neoh, K. G., "Preparation and characterization of semi-conductive poly (vinylidene fluoride)/polyaniline blends and membranes", *Applied Surface Science*, 193, 36-45, (2002).
- [13] Qiao, J., Hamaya, T. and Okada, T., "New highly proton-conducting membrane poly(vinylpyrrolidone) (PVP) modified poly (vinyl alcohol)/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid(PVA-PAMPS) for low temperature direct methanol fuel cells (DMFC<sub>S</sub>)", *Polymer*, 46, 10809-10816, (2005).
- [14] Oren, Y., Freger, V. and Linder, C., "Highly conductive ordered heterogeneous ion-exchange membranes", *Journal of Membrane Science*, 239, 17-26, (2004).
- [15] Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Enschede, The Netherlands, (1997).
- [16] Illing, G., Hellgardt, K., Wakeman, R. J. and Jungbauer, A., "preparation and characterization of polyaniline based membranes for gas separation", *Journal of membrane Science*, 184, 69-78, (2001).
- [17] Gevers, L. E. M., Aldea, S., Vankelecom, I. F. J. and Jacobs, P. A., "Optimisation of a lab- scale method for preparation of composite membranes with a filled dense top-layer", *Journal of Membrane Science*, 281, 741-746, (2006).
- [18] [www.farmfak.uu.se](http://www.farmfak.uu.se)
- [19] Chang, J. H., Park, J. H., Park, G. G., Kim, C. S. and Park, O. O., "Proton-conducting composite membranes derived from sulfonated hydrocarbon and inorganic materials", *Journal of Power Sources*, 124, 18-25, (2003).
- [20] Mirmohseni, A., Price, W. E. and Wallace, G. G., "Electrochemically controlled transport of small charged organic molecules across conducting polymer membranes", *Journal of Membrane Science*, 100, 239-248, (1995).