

ارزیابی ویژگی‌های شیمی / فیزیکی غشاهای کامپوزیتی تبادل کاتیونی حاوی نانو لوله‌های و نانو ذرات ترکیبی نانو لوله‌های کربن پوشش شده با نانو لایه‌های مس

اکبر زنده نام^۱، سعیده مختاری^۱، سید محسن حسینی^{۲*} و مهرام ربیعان^۱

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اراک، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۲/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۳/۴/۸

چکیده

در این پژوهش، غشاهای تبادل یونی شبکه آمیخته پلی وینیل کلراید با استفاده از حلال تتراهیدروفوران و پودر ذرات رزین تبادل کاتیونی، به روش قالب‌گیری محلول پلیمری تهیه گردید. اثر وجود نانو لوله‌های کربن و نیز نانو ذرات سنتزی ترکیبی نانو لوله کربن- نانو لایه مس بر خواص شیمی- فیزیکی غشاء های ساخته شده بررسی شد. نانو ذرات ترکیبی مورد استفاده در این تحقیق با استفاده از تکنولوژی کندوپاش مگنترون که یک روش لایه نشانی فیزیکی می‌باشد، تهیه گردید. در این روش نانو لایه‌های مس بر روی جداره نانو لوله‌های کربنی چند دیواره لایه نشانی شد. آنالیزهای عکس‌برداری الکترون روبشی و عکس‌برداری نوری جهت بررسی خواص ساختاری نمونه‌های تهیه شده مورد استفاده قرار گرفت. عدد انتقالی، انتخاب‌پذیری و تراوش‌پذیری / فلاکس یونی غشاءها بررسی گردید. نتایج نشان داد که غشای تهیه شده به‌وسیله نانو ذرات ترکیبی نانو لوله کربن- نانو لایه مس، انتخاب‌پذیری و فلاکس یونی بالاتری در مقایسه با غشای بدون نانو ذره و نیز غشای نانو کامپوزیتی حاوی نانو لوله‌های کربنی دارد.

کلمات کلیدی: غشای تبادل کاتیونی، نانو لوله‌های کربن، نانو ذرات ترکیبی نانولوله کربن / نانو لایه مس، تکنولوژی کندوپاش مگنترون، ساخت، خواص شیمی / فیزیکی

مقدمه

محیطی به خود اختصاص داده‌اند. از مهم‌ترین عوامل بهره‌برداری و استفاده از فناوری غشایی می‌توان به قابلیت این تکنولوژی در جداسازی انتخابی مواد، سادگی فرآیند، راندمان بالا و مصرف پایین انرژی در مقایسه با سایر روش‌ها اشاره نمود. در این میان غشاهای تبادل یون به‌صورت گسترده به‌عنوان

در سال‌های اخیر فرآیندهای جداسازی غشایی، کاربردهای فراوانی را در صنایع مختلف از جمله صنایع نفتی، شیمیایی، دارویی، غذایی و زیست

نشده است. از مزیت‌های روش کندوپاش مگنترون در محیط پلازما می‌توان به آهنگ لایه نشانی بالا، یکنواختی عالی، خلوص بسیار بالا (به‌علت انجام لایه نشانی در محیط خلا)، امکان لایه نشانی در فشار بسیار پایین و چسبندگی خوب اشاره نمود.

نانو ذرات مس دارای رسانایی الکتریکی بسیار بالایی بوده و خواص کاتالیستی مناسبی نیز دارند. استفاده از این نانو ذرات فلزی در ساختار غشاهای پلیمری تبادل یون، می‌تواند سبب بهبود ویژگی‌های الکتریکی، حرارتی و جداسازی آنها گردد. همچنین نانو ذرات مس، تاثیر زیادی بر روی اندرکنش بین مواد ترکیبی مانند نانو کامپوزیت‌ها دارد و موجب تغییر در خصوصیات شیمیایی، مکانیکی و الکتریکی این مواد می‌گردد [۶ و ۷]. نانو لوله‌های کربنی نیز به‌علت داشتن خواصی چون رسانایی الکتریکی، مقاومت مکانیکی - حرارتی بالا و جذب سطحی مناسب به‌عنوان یک پرکننده غیرارگانیک در ساختار غشاهای پلیمری به‌صورت گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲ و ۳].

تحقیقات صورت گرفته نشان داده است که ویژگی‌های نانو لوله‌های کربنی از طریق اصلاح سطح با مواد ارگانیک و غیر ارگانیک به‌طور چشم‌گیری بهبود می‌یابد [۸-۱۱]. به تازگی نیز توجه فراوانی به مواد کامپوزیتی بر پایه نانو لوله‌های کربنی که با موادی مانند نانو ذرات فلزی ترکیب شده‌اند، جلب شده است [۱۲].

در این پژوهش غشاهای تبادل کاتیونی شبکه آمیخته پلی وینیل کلراید/ نانو ذرات ترکیبی نانو لوله کربن - نانو لایه مس، به کمک روش قالب‌گیری محلول پلیمری و با استفاده از حلال تتراهیدروفوران و پودر ذرات رزین تبادل کاتیونی تهیه گردید و اثر وجود نانو لوله‌های کربن کربوکسیلیکی و نیز نانو ذرات ترکیبی نانو لوله کربن - نانو لایه مس بر خواص شیمی / فیزیکی غشاهای تبادل کاتیونی مورد بررسی قرار گرفت.

تفکیک کننده‌های فعال، در فرآیندهایی چون الکترودیالیز برای نمک‌زدایی و تولید نمک، تصفیه آب و پساب‌های صنعتی و بازیابی فلزات ارزشمند مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

تلاش‌هایی به منظور ساخت، بهبود و اصلاح خواص غشاهای تبادل یون در حال انجام است. از جمله فعالیت‌های صورت گرفته می‌توان به استفاده از گروه‌های عاملی مختلف، انتخاب پلیمرهای پایه گوناگون، بهره‌گیری از مواد افزودنی مانند نانو ذرات، اصلاح و بهبود خواص سطحی غشاء با استفاده از روش‌هایی چون پلازما و لایه نشانی و نیز توزیع یکنواخت گروه‌های عاملی اشاره نمود [۱-۵].

غشاهای تبادل یون را می‌توان به دو دسته غشاهای همگن و ناهمگن تقسیم‌بندی نمود. در غشاهای همگن گروه‌های باردار به ماتریس پلیمری غشاء اتصال یافته‌اند. در حالی که در غشاهای ناهمگن، گروه‌های باردار از اختلاط فیزیکی ذرات رزین یونی با بدنه پلیمری غشاء ایجاد شده‌اند [۱].

هدف اصلی این پژوهش ساخت غشاهای تبادل یونی ناهمگن با خواص الکتروشیمیایی مناسب جهت استفاده در فرآیند الکترودیالیز به منظور تصفیه آب و پساب می‌باشد. در این مطالعه برای بهبود ویژگی‌های الکتروشیمیایی غشای تبادل کاتیونی ناهمگن، از نانو لوله‌های کربنی عامل‌دار و نیز نانو ذرات سنتزی ترکیبی نانو لوله کربن - نانو لایه مس استفاده شد.

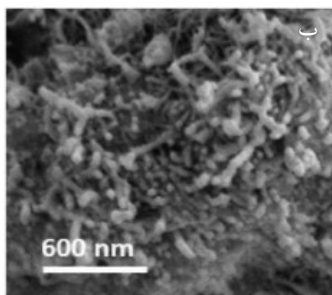
نانو ذرات ترکیبی با استفاده از تکنولوژی کندوپاش مگنترون در محیط پلازما که یک روش لایه نشانی فیزیکی می‌باشد، تهیه گردید. در این روش نانو لایه‌های مس بر روی جداره نانو لوله‌های کربنی چند دیواره لایه نشانی شد. بر اساس بررسی‌ها و مطالعات صورت گرفته، تاکنون هیچ‌گونه گزارشی در خصوص ساخت نانو ذره ترکیبی نانو لوله کربن - نانو لایه مس با استفاده از روش کندوپاش مگنترون و استفاده از آن در ساختار غشاهای تبادل یونی ارائه

پلیمری و به روش تغییر فاز تهیه شدند [۲ و ۳]. جهت تهیه غشاهای، ابتدا پلیمر پایه غشا (پلی وینیل کلراید، گرید ۷۰۵۴) در حلال تتراهدروپوران با نسبت ۱ به ۲۰ (وزنی/حجمی) حل گردید. این فرآیند با استفاده از یک همزن مکانیکی و به مدت ۲ ساعت صورت پذیرفت. سپس پودر ذرات رزین (۵۰ درصد وزنی، فرم هیدروژنی) به تدریج به محلول پلیمری اضافه گردید. سپس نانو لوله‌های کربنی عامل‌دار (۴٪ وزنی، قطر خارجی ۱۰ تا ۲۰ nm، قطر داخلی ۵ تا ۱۰ nm، طول ۰/۵ تا ۲ μm) و نانو ذرات ترکیبی سنتزی نانو لوله کربن-نانو لایه مس (۴٪ وزنی) اضافه گردید. برای پراکندگی بهتر ذرات و جلوگیری از تجمع آنها، محلول تهیه شده به مدت ۱ ساعت در دستگاه حمام التراسونیک قرار داده شد. سپس محلول پلیمری تهیه شده بر روی یک صفحه شیشه‌ای تمیز و خشک و با ضخامت ۴۰۰ μm قالب‌گیری گردید. غشاهای تهیه شده در دمای محیط به مدت ۱ hr خشک گردید و بعد از آن برای مدت یک روز در محلول کلرید سدیم قرار داده شد. ساختار غشاهای تهیه شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفت.

ارزیابی خواص الکتروشیمیایی غشاهای تبادل

یون

برای اندازه‌گیری خواص الکتروشیمیایی غشاهای تهیه شده مانند عدد انتقال، انتخاب‌پذیری و شار عبوری یون‌ها از سل آزمون غشایی نشان داده شده در شکل ۲ استفاده گردید [۲-۴].



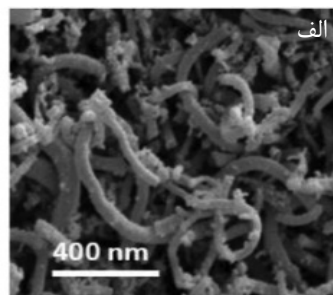
در طول آزمایشات به منظور بررسی خواص الکتروشیمیایی غشاهای از محلول یونی کلرید سدیم استفاده گردید. نتایج به دست آمده در فرآیندهای الکتروشیمیایی به ویژه الکترودیالیز مفید می‌باشد.

تولید نانو ذرات ترکیبی نانو لوله کربن- نانو لایه مس

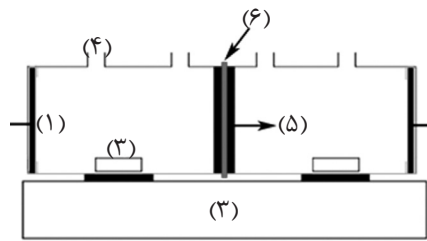
در این پژوهش به منظور تولید نانو ذرات ترکیبی نانو لوله کربن- نانو لایه مس از دستگاه کندوپاش مگنترون در محیط پلاسما با مدل "MSPT12" و تحت فشار پایه 10^{-6} mbar استفاده شد. برای لایه نشانی مس از گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹٪ تحت فشار 10^{-2} mbar و کاتد هدف از جنس مس با خلوص ۹۹/۹۹٪ بهره گرفته شد. دمای انباشت ۳۰۰ K تنظیم گردید و نانو ذرات مس با سرعت ۰/۱ nm/s بر روی نانو لوله‌های کربنی پوشش داده شدند. ساختار نانو ذرات ترکیبی تولید شده با استفاده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی (SEM) (KYKY, Model : EM3200) بررسی شد. تصاویر SEM (شکل ۱) توزیع همگن و فیبرگونه نانو ذرات مس را بر روی دیواره نانو لوله کربنی نشان می‌دهد که این همگنی و توزیع یکنواخت می‌تواند باعث بهبود مناطق رسانا و در نتیجه تقویت شدت میدان الکتریکی گردد. همچنین این تصاویر مشخص می‌کند که روش کندوپاش مگنترون در محیط پلاسما برای تولید نانو ذره ترکیبی نانو لوله کربن- نانو لایه مس موفقیت آمیز بوده است.

ساخت غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن

غشاهای تبادل یونی به شیوه قالب گیری محلول



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) نانو لوله کربنی کربوکسیلیکی اصلاح نشده و (ب) نانو ذرات ترکیبی نانو لوله کربن- نانو لایه مس



شکل ۲- شمایی از سل مورد استفاده در اندازه‌گیری خواص الکتروشیمیایی غشای تبادل یون (۱) الکتروود پلاتین، (۲) مغنت، (۳) همزن، (۴) روزنه خوراک، (۵) واشر لاستیکی و (۶) غشاء

در این رابطه t_0 عدد انتقالی یون‌ها در محلول می‌باشد. چگالی بار سطحی غشاها نیز به صورت کمی با استفاده از رابطه (۳) به دست می‌آید:

$$Y = \frac{2CP_s}{\sqrt{1-p_s}} \quad (3)$$

که در این رابطه C متوسط غلظت محلول‌های یونی در طرفین غشاء می‌باشد [۱۳-۱۵].

اندازه‌گیری تراوش پذیری / فلاکس یونی غشاها

جهت اندازه‌گیری تراوش پذیری / فلاکس یونی غشاها از محلول کلرید سدیم استفاده می‌شود. پتانسیل الکتریکی مستقیم به همراه ولتاژ بهینه به کمک الکترودهای پلاتین در سراسر سل برقرار می‌گردد. طی فرآیند، به علت واقع شدن واکنش‌های آندی و کاتدی، یون‌های مخالف با عبور از غشاء از بخش رقیق به غلیظ مهاجرت می‌کنند.



یون‌های سدیم (کاتیون‌ها) با عبور از غشاء وارد شدن به بخش غلیظ، سبب افزایش میزان pH در این بخش می‌گردند. در حقیقت با توجه به واکنش‌های آندی و کاتدی، مقدار کاتیون‌های عبوری از غشای تبادل کاتیونی برابر با هیدروکسید تولیدی در بخش کاتدی می‌باشد که سبب افزایش pH این منطقه می‌گردد. میزان تغییرات pH با استفاده از یک pH متر دیجیتالی اندازه‌گیری می‌شود [۲، ۳ و ۱۶]. با استفاده از این تغییرات، میزان تراوش یون‌ها / فلاکس یونی از رابطه زیر قابل محاسبه خواهد بود:

$$N = \frac{n}{A \times t} \quad (6)$$

در این رابطه N فلاکس یونی، n مول‌های عبوری از غشاء (کاتیون‌های سدیم)، A سطح غشاء و t زمان فرآیند می‌باشد.

این سلول شامل دو بخش است که توسط غشاء از یکدیگر جدا می‌شوند. به منظور کمینه کردن اثرات لایه مرزی و قطبش غلظتی در مجاورت سطح غشاء، در کل زمان اندازه‌گیری هر دو بخش توسط همزن هم زده می‌شود.

محاسبه پتانسیل، عدد انتقال و انتخاب‌گری غشای تبادل کاتیونی

زمانی که سطوح غشای تبادل یونی در تماس با محلول یونی با غلظت‌های متفاوتی قرار می‌گیرد، یک پتانسیل الکتریکی در سراسر غشاء ایجاد می‌گردد. اندازه این پارامتر به ویژگی الکتریکی غشاء، نوع و غلظت محلول الکترولیت به کار گرفته شده بستگی دارد. پتانسیل غشاء با کمک محلول کلرید سدیم و با غلظت‌های ۰/۱ و ۰/۰۱ مولار در طرفین غشاء و در شرایط محیطی اندازه‌گیری می‌شود. اختلاف پتانسیل به وجود آمده در سراسر غشاء از طریق اتصال دو بخش حاوی محلول الکترولیت با همراه الکترودهای کالومل اشباع (پل‌های نمکی) به یک مولتی متر دیجیتالی اندازه‌گیری می‌گردد. اندازه‌گیری هر دقیقه یک بار تکرار می‌شود تا در نهایت یک مقدار ثابت حاصل گردد. همچنین پتانسیل غشاء (E) به کمک رابطه نرنست محاسبه می‌شود [۱-۴ و ۱۳-۱۵]:

$$E = (2t - 1) \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right) \quad (1)$$

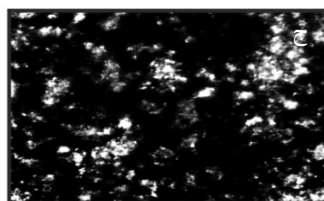
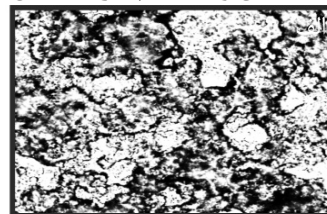
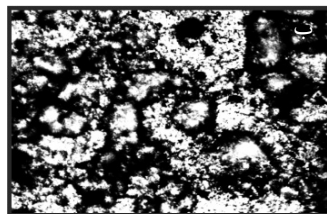
که در رابطه فوق t عدد انتقالی یون‌ها در غشاء، R ثابت جهانی گازها، T دما، n ظرفیت الکتریکی یون‌ها و a فعالیت الکترولیت‌های در تماس با سطح غشاء می‌باشد. انتخاب‌پذیری یونی غشاها نیز براساس میزان اختلاف مهاجرت یون‌ها از طریق غشاء به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$\text{Permselectivity}(P_s) = \frac{t-t_1}{1-t_1} \quad (2)$$

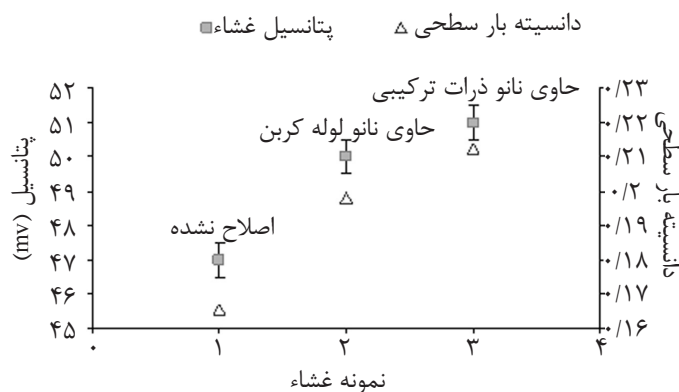
نتایج و بحث

همان‌گونه که در تصاویر میکروسکوپ نوری (شکل ۳) مشاهده می‌شود، غشاهای تهیه شده دارای توزیع نسبتاً یکنواختی از ذرات رزین و ماده پرکننده افزودنی در ساختار پلیمری می‌باشد. این امر سبب تقویت نواحی فعال در غشاها گشته و خواص الکتروشیمیایی آنها را بهبود می‌بخشد. وجود نواحی فعال در سطح غشاء با تقویت میدان الکتریکی، سبب کاهش پدیده پلاریزاسیون خواهد شد. همچنین همان‌طور که از این تصاویر مشاهده می‌شود، اصلاح سطح نانو لوله‌های کربنی به کمک نانو لایه‌های مس، سبب توزیع یکنواخت‌تر نانو ذرات در ساختار غشاها شده است. اصلاح سطح نانو لوله‌های کربنی با فلزات، باعث قوی‌تر شدن پیوند نانو لوله کربنی با ذرات رزین و توزیع یکنواخت‌تر آنها در بدنه غشاء می‌گردد. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که پتانسیل غشاها (شکل ۴) با استفاده از نانو لوله‌های کربنی و نیز نانو ذرات ترکیبی نانو لوله کربن-نانو لایه مس در ساختار غشاهای تبادل کاتیونی، افزایش یافته است. این مساله ناشی از خواص الکتریکی و جذبی نانو ذرات می‌باشد که باعث افزایش چگالی بار سطحی غشاء (شکل ۴)، بهبود پدیده دفع دونان در سراسر غشاء و افزایش پتانسیل غشاء می‌گردد. همچنین اصلاح سطح نانو لوله‌های کربنی با نانو ذرات مس، باعث توزیع یکنواخت‌تر ذرات در سطح و بدنه غشاهای پلیمری می‌شود که نتیجه آن افزایش پتانسیل دونان می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که غشاهای اصلاح شده، عدد انتقال و انتخاب‌پذیری (شکل ۵)

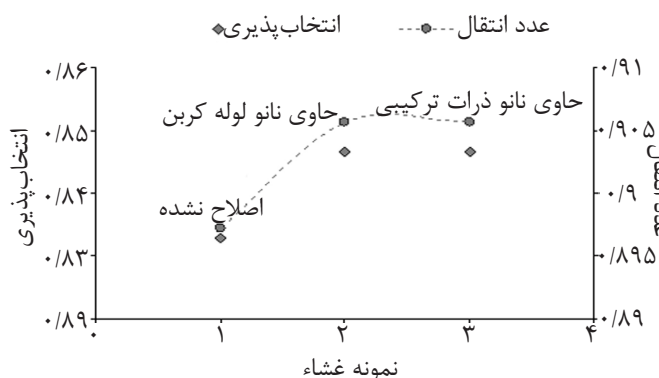
بالاتری در مقایسه با نمونه اصلاح نشده دارند. این رفتار را می‌توان با توجه به تغییرات ابعادی کانال‌های عبور یون در غشاء توصیف نمود که سبب تقویت تسلط گروه‌های عامل یونی بر عبور و مرور یون‌ها شده و افزایش انتخاب‌پذیری و عدد انتقالی را به دنبال خواهد داشت. در حقیقت وجود نانو ذرات در بدنه غشاها سبب باریک شدن کانال‌های یونی گشته و احاطه گروه‌های عاملی غشاء را بر عبور و مرور یون‌ها تقویت می‌نماید. همچنین غشاهای حاوی نانو ذرات ترکیبی، در مقایسه با نمونه حاوی نانو لوله‌های کربنی، عدد انتقال و انتخاب‌پذیری بهتری دارند. همان‌طور که پیشتر بیان شد، اصلاح سطح نانو لوله‌های کربنی با نانو لایه‌های مس، از طریق تقویت پیوند نانو ذرات با ذرات پودری رزین، باعث توزیع یکنواخت آنها در ماتریس غشاء و بهبود خواص انتقالی می‌گردد. مقایسه نتایج با نمونه‌های تجاری (جدول ۱) موید این مطلب است که غشاهای تهیه شده در این تحقیق انتخاب‌پذیری مناسبی دارند [۱۷]. نتایج ارائه شده در شکل ۶ نشان می‌دهد که غشاهای اصلاح شده حاوی نانو لوله‌های کربنی و نیز نانو ذرات ترکیبی نانو لوله کربن-نانو لایه مس، شار یونی بالاتری در مقایسه با نمونه اصلاح نشده دارند. این افزایش را می‌توان به تقویت خاصیت الکتریکی و جذبی غشاها توسط نانوذرات نسبت داد که سبب بهبود شدت میدان الکتریکی یکنواخت در اطراف غشاء شده و با تسهیل فرآیند انتقال یون بین محلول و غشاء، شار یونی را افزایش می‌دهد.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ نوری عبوری غشاهای تهیه شده با بزرگ‌نمایی ۲۰ برابر (الف) غشای اولیه/ اصلاح نشده، (ب) غشای حاوی نانو لوله‌های کربنی و (ج) غشای حاوی نانو ذرات ترکیبی نانو لوله کربن-نانو لایه مس



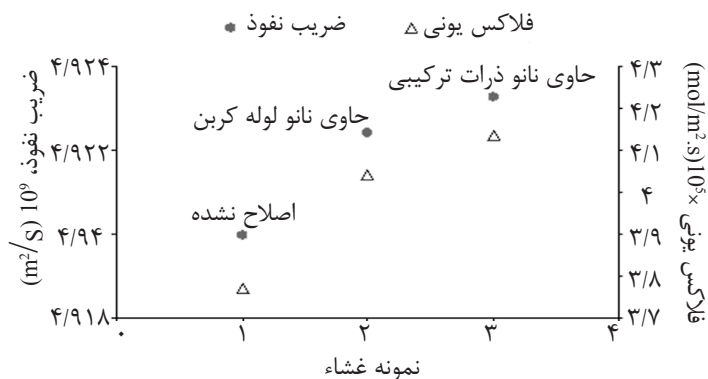
شکل ۴- اثر نانولوله‌های کربنی و نانوذرات ترکیبی نانولوله کربن- نانولایه مس بر پتانسیل و دانسیته بار سطحی غشاهای تهیه شده کامپوزیتی تبادل کاتیونی ناهمگن در محلول کلرید سدیم



شکل ۵- انتخاب پذیری و عدد انتقالی غشاهای تهیه شده تبادل کاتیونی

جدول ۱- مقایسه انتخاب پذیری غشاهای تهیه شده در این تحقیق با برخی نمونه‌های تجاری [۱۷]

انتخاب پذیری (%)	غشاء
>۸۵	غشای اصلاح شده حاوی نانوذره ترکیبی
>۸۵	غشای اصلاح شده حاوی نانولوله کربن
۹۲	Ralex CMH-PES
۸۶	RAI Research (R-1010)
۸۷	CSMCRI, India (HGC)



شکل ۶- تاثیر نانولوله‌های کربنی و نانوذرات ترکیبی نانولوله کربن- نانولایه مس بر شار یونی غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن بر پایه پلی وینیل کلراید

نتیجه‌گیری

در مقایسه با غشای بدون نانو ذره و نیز غشای نانوکامپوزیتی حاوی نانو لوله‌های کربنی دارد. نتایج به‌دست آمده در فرآیندهای الکتروشیمیایی به‌ویژه الکترودیالیز مفید می‌باشد.

علائم و نشانه‌ها

$E_{Measure}$: پتانسیل غشاء (mV)
 $t_i^m; t_0$: عدد انتقال در غشاء، محلول الکترولیت
 R : ثابت جهانی گازها (J/mol.K)
 T : دما (K)
 n : ظرفیت الکتریکی یون
 a : فعالیت محلول الکترولیت
 P_s : انتخاب‌پذیری غشاء
 d : ضخامت غشاء (m)
 N : فلاکس یون (mol/m².s)
 C : غلظت الکترولیت (مولار)
 A : سطح غشاء (m²)
 t : زمان (s)
 F : ثابت فارادی (C/mol)
 Y : دانسیته بار غشاء (mol/m³)

در این پژوهش تاثیر وجود نانو لوله‌های کربن و نیز نانو ذرات ترکیبی سنتز شده نانو لوله کربن- نانو لایه مس بر خواص شیمی/ فیزیکی غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن بررسی گردید. نانو ذرات ترکیبی مورد استفاده در این تحقیق با استفاده از تکنولوژی کندوپاش مگنترون که یک روش لایه نشانی فیزیکی می‌باشد، تهیه گردید. تصاویر میکروسکوپ نوری نشان داد که غشاهای تهیه شده دارای توزیع نسبتاً یکنواختی از ذرات رزین و ماده پرکننده افزودنی در ساختار پلیمری می‌باشد. این امر سبب تقویت نواحی فعال در غشاء گشته و خواص الکتروشیمیایی آنها را بهبود می‌بخشد. همچنین مطابق تصاویر، اصلاح سطح نانو لوله‌های کربنی به کمک نانو لایه‌های مس سبب توزیع یکنواخت‌تر نانو ذرات در ساختار غشاها می‌شود. عدد انتقالی، انتخاب‌پذیری و تراوش‌پذیری/ فلاکس یونی غشاها نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که غشای اصلاح شده به‌وسیله نانو ذرات ترکیبی سنتزی نانو لوله کربن- نانو لایه مس، انتخاب‌پذیری و فلاکس یونی بالاتری

مراجع

- [1]. Nagarale R. K., Gohil G. S., and Shahi V. K., "Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes", *Advanced in Colloid and Interface Science*. Vol. 119, pp. 97-130, 2006.
- [2]. 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", *Journal of Membrane Science*, Vol. 362, pp. 550-559, 2010.
- [3]. Hosseini S. M., Koranian P., Gholami A., Madaeni S. S., Moghadassi A. R., Sakinejad P., and Khodabakhshi A. R., "Fabrication of mixed matrix heterogeneous ion exchange membrane by multiwalled carbon nanotubes: Electrochemical characterization and transport properties of mono and bivalent cations", *Desalination*, Vol. 329, pp.62-67, 2013.
- [4]. Zendehtnam A., Robatmily N., Hosseini S. M., Arabzadegan M., and Madaeni S. S., "Fabrication of novel (acrylonitrile butadiene styrene/activated carbon/ silver nanoparticles) heterogeneous anion exchange membrane: physic-chemical and antibacterial characteristics", *Journal of Taiwan institute of Chemical Engineer*, Vol. 573, pp.1-8, 2013.

- [5]. Hung T. S., Ying Jiang L., Lia Y., and Kulprathipanja S., "Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation", *Progress in Polymer Science*, Vol. 32, pp. 483-507, 2007.
- [6]. Avakyan Z. A. and Rabotnova I. L., "Determination of the copper concentration toxic to micro-organisms", *Microbiology*, Vol. 35, pp.682-687, 1966.
- [7]. Sata T. and Yang W. K., "Studies on cation exchange membrane having permselectivity between cations in electro dialysis", *Journal of Membrane Science*, Vol. 206, pp.31-60, 2006.
- [8]. Tanaka N., Nishikiori H., Kubota S., Endo M., and Fujii T., "Photochemical deposition of Ag nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes", *Carbon*, Vol. 47, pp. 2752-2760, 2009.
- [9]. Wang X., Xia B., Zhu X., Chen J., Qiu S., and Li J., "Controlled modification of multiwalled carbon nanotubes with Zn nanostructures," *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 181, pp. 822-827, 2008.
- [10]. Georgakilas V., Gournis D., Tzitzios V., Pasquato L., Guldi D. M., and Prato M., "Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 17, pp. 2679-2694, 2007.
- [11]. Venkata Ramana D. K., Jae S. Y., and Seshaiiah K., "Silver nanoparticles deposited multiwalled carbon nanotubes for removal of Cu(II) and Cd(II) from water: Surface, kinetic, equilibrium, and thermal adsorption properties", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 223, pp. 806–815, 2013.
- [12]. Alimohammadi F., Parvinzadeh Gashti M., Shamei A., and Kiumarsi A., "Deposition of silver nanoparticles on carbon nanotube by chemical reduction method: evaluation of surface thermal and optical properties", *Super Lattices and Microstructures*, Vol. 52, pp. 50-62, 2012
- [13]. Nagarale RK., Shahi V. K., Thampy S. K., and Rangarajan R., "Studies on electrochemical characterization of polycarbonate and polysulfone based heterogeneous cation exchange membranes", *Reactive and Functional Polymer*, Vol. 61, pp. 131-138, 2004.
- [14]. Gohil G. S., Binsu V. V., and Shahi V. K., "Preparation and characterization of mono-valent ion selective polypyrrole composite ion-exchange membranes", *Journal of Membrane Science*, Vol. 280, pp. 210-218, 2006.
- [15]. Nagarale R. K., Shahi V. K., and Rangarajan R., "Preparation of polyvinyl alcohol-silica hybrid heterogeneous anion-exchange membranes by sol-gel method and their characterization", *Journal of Membrane Science*, Vol. 248, pp. 37-44, 2005.
- [16]. Kerres J., Cui W., Disson R., and Neubrand W., "Development and characterization of cross linked ionomer membranes based upon sulfinated and sulfonated PSU Cross linked PSU blend membranes by disproportionate of sulfinic acid groups", *Journal of Membrane Science*, Vol. 139, pp. 211-225, 1998.
- [17]. Nagarale R. K., Gohil G. S., and Shahi V. K., "Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes", *Advanced in Colloid and Interface Science*, Vol. 119, p. 119, 97-130, 2006.