شبیه‌سازی اتمی نمک‌زدایی آب با استفاده از غشای گرافاین

عادل نعمتی‌پور1، احسان هوشفر2، میرمسعود سیدفخرآبادی3\*

1- کارشناس ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران، تهران

2- استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران، تهران

3- استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران، تهران

\*تهران، صندوق پستی 11155-4563، mfakhrabadi@ut.ac.ir

چکیده

در این پژوهش با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی امکان به‌کارگیری غشاهای گرافاین در سیستم نمک‌زدایی آب بررسی شده است. برای این منظور، از غشاهای گرافاین-۲، گرافاین-۳ و گرافاین-۴ در فشارهای 10، 50 و MPa 100 جهت بررسی اثر فشار و همچنین اندازه قطر سوراخ غشا بر عملکرد نانو سیستم نمک‌زدایی استفاده شده است. در ضمن برای درک بهتر مکانیزم دفع یون، ساختار پوسته هیدراسیون یون‌ها نیز مورد تحلیل قرار گرفته است، زیرا این ساختار نقش کلیدی را در عملکرد نمک‌زدایی سیستم ایفا می‌کند. نتایج شبیه‌سازی‌ها نشان می‌دهند که غشای گرافاین-۲ در تمامی فشارها غیر قابل نفوذ و غشاهای گرافاین-۳ و گرافاین-۴ به ترتیب دارای نفوذپذیری 92/49 و L/cm2/day/MPa 95/50 هستند. همچنین دفع یون برای غشاهای گرافاین-۲ و گرافاین-۳ در تمامی فشارها 100 درصد بوده و برای غشای گرافاین-۴ دفع یون در فشارهای 10 و MPa 50 به میزان 55/95 درصد و در فشار MPa 100، برابر با 33/93 درصد می‌باشد. در نتیجه می‌توان گفت که با افزایش فشار و قطر سوراخ‌های غشا، درصد دفع یون کاهش می‌یابد ولی از طرفی نرخ جریان آب عبوری از غشا افزایش پیدا می‌کند. در پایان پژوهش نیز غشای گرافاین-۳ به خاطر دفع یون 100 درصدی و نرخ مناسب جریان آب در آن به عنوان یک غشای ایده‌آل برای نمک‌زدایی معرفی شده است.

**کلی**د‌واژگ**ان**

گرافاین، نمک‌زدایی، غشا، دینامیک مولکولی، آب

Atomistic simulation of water desalination using graphyne membrane

Adel Nematipour, Ehsan Houshfar, Mir Masoud Seyyed Fakhrabadi\*

School of Mechanical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

\* P.O.B. 11155-4563 Tehran, Iran, mfakhrabadi@ut.ac.ir

Abstract

In this paper, molecular dynamics simulation method was used to investigate the possibility of using graphyne membranes in water desalination systems. In the simulation, graphyne-2, graphyne-3, and graphyne-4 membranes at pressure levels of 10, 50, and 100 MPa were utilized to study the effects of pressure and the size of membrane pore diameters on the performance of the nanosystem. Furthermore, to better understand the mechanism of ion rejection, the hydration shell structure of ions is analyzed since this structure plays a pivotal role in the performance of the system. The results show that graphyne-2 membrane is impermeable at all the mentioned pressure values, while the permeability of graphyne-3 and graphyne-4 membranes are 49.92 and 50.95 L/cm2/day/MPa, respectively. Besides, the ion rejection for graphyne-2 and graphyne-3 membranes is 100% at all pressure values, while for graphyne-4 membrane the ion rejection at 10 and 50 MPa is 95.55%, and at pressure of 100 MPa is 93.33%. The results further indicated that the rate of ion rejection decreases with membrane pressure and its pore diameter, whereas the rate of water flow through the membrane enhances with membrane pressure and pore diameter. Moreover, the results demonstrated that the graphyne-3 membrane the ideal alternative for the desalination process thanks to its permeability and great ability in ion rejection.

Keywords

Graphyne, Desalination, Membrane, Molecular dynamic, Water

1. مقدمه

کمبود رو به رشد آب شیرین یکی از مهم‌ترین چالش‌های قرن بیست و یکم است، که ناشی از رشد شایع جمعیت جهان، صنعتی شدن سریع، تغییر اقلیم و آلودگی کلی محیط زیست می‌باشد [[1-3](#_ENREF_1)]. اگرچه زمین عمدتاً از آب پوشیده شده است، ولی ۹۸ درصد از منابع آب موجود در قالب آب شور است که حاوی مواد معدنی یا آلاینده‌های مختلفی است [[4](#_ENREF_4)]. یکی از استراتژی‌های مهم برای پرداختن به این چالش، شیرین‌سازی آب نمک فراوان موجود در اقیانوس به شیوه‌ای اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست است [[5](#_ENREF_5), [6](#_ENREF_6)].

مواد نانومتخلخل سازگاری زیادی برای ارائه فناوری‌های موجود برای نمک‌زدایی دارند. در مقایسه با غشاهای کلاسیک اسمز معکوس[[1]](#footnote-1)، که در آن آب به آرامی از طریق فرآیند محلول-انتشار منتقل می‌شود، مواد نانومتخلخل می‌توانند اجازه‌ی جابه­جایی سریع جریان آب از طریق کانال‌های شناخته شده را بدهند. به لطف ابعاد کوچک سوراخ‌های این مواد نانومتخلخل، می‌توان از آن‌ها به عنوان فیلتری متناسب با اندازه‌ی مولکول‌ها استفاده کرد زیرا در این صورت مولکول‌های کوچک‌تر از اندازه سوراخ‌ها می‌توانند از غشا عبور کنند درحالی که مولکول‌های بزرگ‌تر نمی‌توانند عبور کنند. بنابراین انتخاب یک قطر مناسب که تنها منجر به انتقال مولکول‌های آب شود، بسیار مهم می‌باشد [[7](#_ENREF_7)]. از جمله این مواد نانومتخلخل غشایی که نقش کلیدی را در عملکرد نمک‌زدایی ایفا می‌کنند، ساختارهای کربن با ابعاد مختلف مانند نانولوله‌ی کربنی[[2]](#footnote-2) (CNT)، گرافن و چارچوب‌های آلی فلزی[[3]](#footnote-3) پیش از این به عنوان غشاهای امیدوارکننده مورد بررسی قرار گرفته‌اند و به تازگی گرافاین نیز برای کاربردهای نمک‌زدایی مورد توجه قرار گرفته است [[8](#_ENREF_8)]. نتایج نشان می‌دهد که غشاهای CNT با قطر مناسب، نرخ انتقال آب و دفع املاح بالایی دارد [[9](#_ENREF_9)]. این در حالی است که تا به امروز هیچگونه غشایی با آرایه‌های CNT منظم با چگالی بالا و قطر یکسان با موفقیت تولید نشده است و این یک مانع بزرگ در برابر به کارگیری اینگونه غشاها محسوب می‌شود [[10](#_ENREF_10), [11](#_ENREF_11)]. کوهن[[4]](#footnote-4) و گراسمن[[5]](#footnote-5) از نانو ورق گرافن برای نمک‌زدایی آب استفاده کردند. در این مطالعه تأثیرات اندازه سوراخ، عوامل شیمیایی به کار برده شده در لبه‌ی سوراخ و فشار اعمالی بر نفوذپذیری آب و دفع نمک مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی آن‌ها نشان داد که نانو ورق گرافن به عنوان یک غشای جدا کننده، ظرفیت بالایی نسبت به غشاهای اسمز معکوس سنتی در نمک‌زدایی آب دارد [[12](#_ENREF_12)]. لازم به ذکر است که یک غشای پلیمری اسمز معکوس که از طریق فرآيند محلول-انتشار کار می‌کند، آب تازه را با نرخی در حدود L/cm2/day/MPa 05/0 و دفع یون 99 درصد تولید می‌کند و همچنین یک نیروگاه اسمز معکوس معمولی برای تولید 1 تن آب تازه باید حداقل kWh 5/1 برق مصرف کند [[13](#_ENREF_13" \o "Elimelech, 2011 #13), [14](#_ENREF_14)].

از طرفی هم طبق تحقیقات ساک[[6]](#footnote-6) و همکارانش، انتقال آب برای سوراخ‌های بزرگ از طریق غشای گرافنی بسیار بالاتر از نانولوله‌های کربنی است، اما از طرفی هم برای سوراخ‌های کوچک شار آب از طریق نانولوله‌های کربنی بالاتر از غشای گرافنی می‌باشد [[15](#_ENREF_15)]. به طور کلی به واسطه‌ی موفقیت گرافن در نمک‌زدایی آب، محققان بر روی غشاهای تک‌لایه با ضخامت یک اتم برای نمک‌زدایی متمرکز شدند. در میان این غشاهای تک‌لایه، به نظر می‌رسد که گرافاین، دیگر خانواده‌ی آلوتروپ‌های کربن به دلیل سوراخ‌های طبیعی که دارد می‌تواند کارایی بیشتری نسبت به گرافن داشته باشد [[16](#_ENREF_16), [17](#_ENREF_17)].

گرافاین بر خلاف گرافن و CNT‌ که کاملا توسط یک شبکه هیبریدی sp2 تشکیل شده‌اند، از آلوتروپ‌های صفحه‌ای کربن که از ترکیب شبکه‌های sp و sp2 ساخته شده است، تشکیل گردیده است [[15](#_ENREF_15)]. گرافاین آلوتروپ‌های بسیاری دارد که تنها در نحوه قرار گرفتن پیوندهای کربن-کربن تفاوت دارند، مثل گرافاین-α، گرافاین-β، گرافاین-γ و مشتقات آن [[18](#_ENREF_18)]، که در این مقاله برخی از مشتقات گرافاین-γ مورد بررسی قرار خواهد گرفت. گرافاین-γ را می‌توان متشکل از اتصال حلقه‌های بنزن توسط رشته‌های ساخته شده از n پیوند استیلن در نظر گرفت. از لحاظ تئوری، طول رشته‌ی متشکل از پیوندهای استیلن می‌تواند متفاوت باشد )... ،6 ،5 ،4 ،3 ،2 ،1(n=، که منجر به تولید خانواده‌ای بسیار غنی و متنوع از گرافاین می‌شود [[19](#_ENREF_19)].

به لطف پیشرفت‌های اخیر در علم شیمی، برخی غشاهای خانواده گرافاین با موفقیت در قالب نانو ساختارهایی با ابعاد کوچک و به شکل فیلم‌های چند لایه با مساحت بزرگ بر روی بسترهایی ساخته شده است [[20-24](#_ENREF_20)] و همچنین انواع گرافاین-n می‌تواند به وسیله‌ی کنترل روش سنتز ساخته شود. در خانواده‌ی گرافاین با تغییر مقدار n گرافاین-n قطر سوراخ‌های مختلفی به وجود می‌آید. همچنین از دیگر مزایای غشای گرافاین این است که بر خلاف غشای گرافن که در دو مرحله (اول، ساخت کامل غشا و بعد تولید نانو سوراخ در غشا) ساخته می‌شود [[25-28](#_ENREF_25)]، ساخت غشای گرافاین در یک مرحله انجام می‌شود و نیاز به ایجاد سوراخ بر روی غشا نیست.

در این مقاله، به بررسی و مقایسه عملکرد نمک‌زدایی چند نمونه از غشاهای گرافاین-γ )4 ،3 ،2(n= پرداخته شده است، و همچنین با استفاده از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی، تأثیر تغییر نوع غشای گرافاین (در نتیجه تغییر قطر سوراخ‌های غشا) و تغییر فشار هیدروستاتیک اعمالی به سیستم، بر روی عملکرد نمک‌زدایی سیستم نشان داده شده است.

1. جزئیات شبیه‌سازی

به منظور بررسی عملکرد نمک‌زدایی، سه غشای گرافاین-n )4 ،3 ،2(n= مورد استفاده قرار گرفته است. ابعاد هر کدام از این غشاها برای گرافاین-۲، گرافاین-۳ و گرافاین-۴ به ترتیب برابر است با Å2 41/31×34/36، Å2 35/40×79/46 و Å2 28/49×97/56. این غشاها با استفاده از پارامترهای هندسی به دست آمده از مقاله‌ی آقای ژو**[[7]](#footnote-7)** و یانگ**[[8]](#footnote-8)** ‌ساخته شده‌اند[[29](#_ENREF_29)]. تعداد سوراخ‌های هر کدام از غشاهای به کار رفته یکسان و برابر 34 می‌باشد. قطر مؤثر هر کدام از این سوراخ‌های مثلثی برای غشاهای ذکر شده متفاوت می‌باشد و برای غشای گرافاین-۲،‌ گرافاین-۳ و گرافاین-۴ به ترتیب برابر است با Å 42/5، Å 69/6 و Å 45/8 [[30](#_ENREF_30), [31](#_ENREF_31)]. این مقادیر با استفاده از قطر دایره‌ی محاط شده در هر کدام از این سوراخ‌های مثلثی به دست آمده است.

جعبه شبیه‌سازی شامل یک غشای گرافاینی در Å40z= و دو پیستون گرافنی در Å0z= و Å70z= می‌باشد که در سمت چپ غشا آب نمک با غلظت g/L 72 قرار دارد و همچنین در سمت راست غشا، آب تازه وجود دارد. دلیل انتخاب این مقدار غلظت که حدود دو برابر غلظت آب دریا g/L) 35(~ می‌باشد این است که دقت نتایج افزایش یابد. در این شبیه‌سازی جهت جلوگیری از حرکت غشا در سه راستای x و y و z، تمامی اتم‌های حاشیه‌ی غشای گرافاینی ثابت نگه داشته شده است.

این شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با استفاده از بسته نرم‌افزاری لمپس**[[9]](#footnote-9)** (LAMMPS) انجام شده و همچنین برای تحلیل نتایج شبیه‌سازی، نرم‌افزار VMD 1.9.3 مورد استفاده قرار گرفته است. در این شبیه‌سازی نیروی محرکه‌ی مولکول‌های آب به منظور عبور از غشا از طریق اعمال یک فشار خارجی به سیستم به دست آمده است. این فشار خارجی از طریق اعمال نیروی F=(P×A)/N به هر یک از پیستون‌ها تأمین می‌شود، که در آن A مساحت سطح پیستون‌ها و N تعداد اتم‌های پیستون گرافنی می‌باشد و همچنین مقدار فشار که همان P است، برای پیستون سمت چپ و پیستون سمت راست، به ترتیب برابر است با MPa100 ،50، ،10P= ، و MPa 1/0P=.

البته قبل از اعمال فشار به پیستون‌ها، ابتدا انرژی کل سیستم به حداقل رسیده و سپس سیستم برای مدت زمان ps 225 و با اعمال یک فشار خارجی MPa 30 به هر دو پیستون به تعادل رسیده است. دمای کل سیستم با استفاده از ترموستات Nose-Hoover بر روی K 300 تنظیم شده و گام زمانی شبیه‌سازی برابر با fs 5/0 انتخاب شده است. زمان کل شبیه‌سازی نیز بر روی ns 5 تنظیم شده است. از طرفی برای همه‌ی شبیه‌سازی‌ها از هنگرد حجم ثابت و دما ثابت NVT‌ استفاده شده است و همین‌طور در همه‌ی جهت‌ها شرایط مرزی تناوبی برقرار گردیده است.

از آن جا که شبیه‌سازی‌ها برای بررسی نفوذپذیری مولکول‌های آب از طریق غشای نانومتخلخل طراحی شده است و همچنین چون ویژگی‌های الکترواستاتیک مولکول H2O نقش مهمی را در این فرآیند ایفا می‌کنند، از مدل ۴ موقعیتی TIP4P‌ برای نشان دادن برهم‌کنش‌های آب استفاده شده است. این مدل یک بار جزئی بدون جرم را در امتداد نیمساز زاویه‌ی H – O – H برای نشان دادن زوج الکترون ناپیوندی پشت اتم اکسیژن، اضافه می‌کند. مدل TIP4P‌، رفتار آنتروپی و پیوندهای هیدروژنی آب مایع را به دقت نشان می‌دهد و همچنین هزینه محاسباتی کمی دارد. برهم‌کنش دیگر گونه‌های اتمی با استفاده از عبارات لنارد-جونز[[10]](#footnote-10) با شعاع قطع nm 3/1 و کولمبیک[[11]](#footnote-11) مدل شده است. انرژی برهم‌کنش E بین اتم‌های i و j که فاصله‌ی آن‌ها از شعاع قطع داده شده کم‌تر است،‌ از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

|  |  |
| --- | --- |
| (1) |  |

که در آن ε و σ به ترتیب پارامترهای انرژی و فاصله‌ی لنارد-جونز هستند، r فاصله‌ی بین اتم‌های i و j ، qi و qj به ترتیب بار اتم‌های i و j هستند و εd نیز ثابت دی‌الکتریک می‌باشد. همچنین برهم‌کنش بین اتم‌های کربن نیز با استفاده از پتانسیل ایربو[[12]](#footnote-12) (AIREBO) مدل شده است.

3- نتایج و بحث

در این بخش ابتدا به مقایسه نفوذپذیری و دفع یون غشاهای گرافاین-۲،‌ گرافاین-۳ و گرافاین-۴ پرداخته شده است، سپس تأثیر فشار بر روی پارامترهای نفوذپذیری و دفع یون بررسی شده و در پایان نیز به منظور درک بهتر چگونگی مکانیزم نفوذ و دفع یون، نمودار چگالی مولکول‌های آب در طول جعبه شبیه‌سازی و نمودار تابع توزیع شعاعی[[13]](#footnote-13) (RDF)‌ یون‌ها تجزیه و تحلیل شده است.

به طور کلی دو پارامتر نفوذپذیری و دفع یون برای بررسی کارکرد یک سیستم نمک‌زدایی بسیار مورد توجه قرار می‌گیرد. در جدول ۱ عملکرد نفوذپذیری و دفع یون غشاهای گرافاین در فشار MPa 50 نشان داده شده است.

**جدول 1** نفوذپذیری و دفع نمک غشاهای گرافاین در فشار MPa 50

**Table 1** Permeability and ion rejection of graphyne membranes at 50 MPa

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| سیستم | قطر منافذ غشا (Å) | نفوذپذیری (L/cm2/day/MPa) | دفع یون (%) |
| گرافاین-2 | 42/5 | 0 | 100 |
| گرافاین-3 | 69/6 | 92/49 | 100 |
| گرافاین-4 | 45/8 | 95/50 | 55/95 |

نفوذپذیری عبارت است از مقدار مولکول‌های آب نفوذ کرده در طی یک شبانه روز بر حسب لیتر از طریق غشای نانومتخلخلی با مساحت cm2 1 و به‌وسیله‌ی اعمال فشار MPa 1. مطابق انتظار نفوذپذیری با افزایش قطر سوراخ‌های غشا افزایش می‌یابد، به گونه­ای که غشای گرافاین-۴ با بزرگ‌ترین قطر سوراخ، بیشترین میزان نفوذپذیری را دارد ولی در عین حال دفع یون کمتری نسبت به بقیه غشاها دارد. میزان دفع یون داده شده در جدول 1 از طریق محاسبه مقدار درصد یون‌های باقی مانده در زمان t = t1/2 (مدت زمانی که در آن نیمی از مولکول‌های آب از غشا عبور می‌کنند) به دست آمده است (رابطه 2).

|  |  |
| --- | --- |
| (2) |  |

در رابطه‌ی ۲، N1/2 بیانگر تعداد یون‌های باقی مانده پس از نفوذ نیمی از مولکول‌های آب می‌باشد و همچنین N0 نیز تعداد یون‌های اولیه در آب نمک را نشان می‌دهد.

مطابق جدول 1 غشای گرافاین-۲ غیر قابل نفوذ می‌باشد، زیرا قطر سوراخ‌های آن به قدری کوچک است که مولکول‌های آب توانایی عبور از آن را ندارند و همچنین میزان نفوذپذیری گرافاین-۴ بیش از نفوذپذیری گرافاین-۳ می‌باشد ولی از طرفی بر خلاف غشای گرافاین-۴، غشای گرافاین-3 یون‌ها را به طور کامل دفع می‌کند.

در شکل 1، جریان آب عبوری از غشاهای گرافاین-۳ و گرافاین-۴ بر حسب زمان نشان داده شده است که می‌تواند دید بهتری از عملکرد غشاها به ما بدهد. با توجه به غیر قابل نفوذ بودن غشای گرافاین-2، نمودار مربوط به این غشا در شکل 1 نشان داده نشده است. با توجه به شکل 1، تعداد مولکول‌های آب عبوری از غشا با افزایش فشار و همچنین افزایش قطر سوراخ (ناشی از تغییر نوع غشا)، افزایش می‌یابد. از نتایج شکل 1 می‌توان به این نکته پی برد که مقدار مولکول‌های آب نفوذ کرده از غشا در اغلب نمودارها به ویژه در فشارهای بالا، از یک مدت زمان خاص به بعد ثابت باقی می‌ماند. علت این پدیده می‌تواند افزایش غلظت محلول آب نمک در سمت چپ غشا با توجه به نفوذ مولکول‌های آب باشد زیرا با استناد به نتایج پژوهش‌های قبلی، می‌توان گفت که با افزایش غلظت محلول، نفوذپذیری سیستم کاهش می‌یابد[[30](#_ENREF_30)].

|  |
| --- |
| ­ |
| **Fig. 1** Effect of piston pressure on number of water molecules passing through graphyne-3 and graphyne-4 membrane |
| **شكل 1** اثر تغییرات فشار اعمالی به پیستون بر جریان آب عبوری از غشاهای گرافاین-۳ و گرافاین-۴ بر حسب زمان |

به طورکلی در حضور یون‌ها رفتار مولکول‌های آب هنگام عبور از غشا تغییر می‌کند. با توجه به قطبی بودن مولکول‌های آب، این مولکول‌ها جذب یون‌ها شده و باعث هیدراته شدن یون‌ها می‌شوند و در نتیجه شعاع هیدراسیون یون‌ها به طرز چشم‌گیری افزایش می‌یابد. این شعاع از شعاع یون بزرگ‌تر می‌باشد و بزرگی آن به چگالی بار یون بستگی دارد. پس از مدت زمان خاصی غلظت محلول بسیار بالا می‌رود و این یون‌های هیدراته شده در جلوی غشا تجمع می‌کنند و با توجه به اندازه بزرگ آن‌ها از قطر مؤثر منافذ غشا می‌کاهند و در نتیجه موجب کاهش نفوذ مولکول‌های آب می‌شوند. البته در برخی موارد نیز مثل نمودار غشای گرافاین-۴ در فشار MPa 100، نرخ جریان آب به قدری سریع است که قبل از اتمام زمان شبیه‌سازی تمامی مولکول‌های آب از غشا عبور خواهند کرد، در نتیجه مولکول‌های آب در قسمت آب نمک به اتمام خواهند رسید و جریان آب متوقف خواهد شد.

|  |
| --- |
|  |
| **Fig. 2** Effect of piston pressure on ion rejection |
| **شكل 2** اثر تغییرات فشار اعمالی به پیستون بر عملکرد دفع یون غشاها |

شکل 2 تأثیر فشار بر عملکرد دفع یون غشاها را نشان می‌دهد. با کنار هم قرار دادن نمودارهای شکل 1 و شکل 2، می‌توان به یک جمع‌بندی نسبی در خصوص انتخاب یک غشای مناسب برای نمک‌زدایی رسید. همان‌طور که در شکل 2 نشان داده شده است، غشاهای گرافاین-۲ و گرافاین-۳ در فشارهای 10، 50 و MPa 100، دفع یون 100 درصدی دارند. این در حالی است که غشای گرافاین-۴، در این فشارها دفع یون پایین‌تری دارد. غشای گرافاین-۴ در فشارهای 10 و MPa50، 55/95 درصد از یون‌ها و در فشار MPa100، 33/93 درصد از یون‌ها را دفع می‌کند. دفع پایین یون در غشای گرافاین-۴ نسبت به دیگر غشاها ناشی از قطر بزرگ‌تر این غشا می‌باشد، که تا حدودی اجازه‌ی نفوذ به یون‌های هیدراته شده را نیز می‌دهد.

با مشاهده‌ی نتایج مربوط به نفوذپذیری و دفع یون، می‌توان به این نتیجه رسید که غشای گرافاین-۳ بهترین عملکرد را در میان غشاها دارد و در میان غشاهای خانواده‌ی گرافاین یک غشای کلیدی برای نمک‌زدایی آب محسوب می‌شود.

در شکل‌های 3 و 4، نمودار تابع توزیع شعاعی Na+ - H و Cl- - O در سیستم مربوط به غشای گرافاین-4 در فشار MPa50 به عنوان نمونه نشان داده شده است. برای رسم این نمودارها، زمان شبیه‌سازی ns) 5( به سه قسمت تقسیم شده و نمودار برای هر سه زمان رسم شده است. با تحلیل زمانی نمودار تابع توزیع شعاعی یون‌ها، می‌توان رفتار یون‌ها در طول مدت زمان شبیه‌سازی را بررسی کرد.

|  |
| --- |
|  |
| **Fig. 3** Radial distribution function of Na+ and Cl- in salt-water solution |
| **شكل 3** نمودار تابع توزیع شعاعی Na+ - H در محلول آب نمک |

قطر مولکول آب، یون Na+ و یون Cl- به ترتیب برابر nm 470/0، nm 234/0 و nm 328/0 می‌باشد و همچنین قطر مؤثر نانوسوراخ‌ها در غشاهای گرافاین-۲، گرافاین-۳ و گرافاین-۴ همان‌طور که پیش از این نیز ذکر شد، به ترتیب برابر است با nm 542/0، nm 669/0 و nm 845/0. اما همان‌طور که نتایج شبیه‌سازی‌ها نشان دادند، در غشاهای گرافاین-۳ و گرافاین-۴، مولکول‌های آب که قطری بزرگ‌تر از یون‌های Na+ و Cl- دارند، به راحتی از غشا عبور می‌کنند در حالی که یون‌های Na+ و Cl- نمی‌توانند عبور کنند. این پدیده را می‌توان به‌وسیله‌ی نمودار تابع توزیع شعاعی توجیه نمود. نمودار تابع توزیع شعاعی یک سیستم حاوی اتم یا مولکول، عبارت است از احتمال پیدایش یک ذره در فاصله‌ی r از ذره‌ی دیگر. به طور کلی در محلول آب نمک مولکول‌های آب در اطراف هر کدام از یون‌ها تجمع خواهند کرد و یک پوسته هیدراته را برای آن یون تشکیل می‌دهند، در نتیجه شعاع هیدراته آن یون بسیار بزرگ می‌شود، به گونه‌ای که حتی از شعاع مولکول آب نیز بزرگ‌تر می‌شود. بنابراین این شعاع هیدراسیون بزرگ مانع از نفوذ یون‌ها از طریق غشا می‌شوند.

|  |
| --- |
|  |
| **Fig. 4** Radial distribution function of Cl--O in salt-water solution |
| **شكل 4** نمودار تابع توزیع شعاعی Cl- - O در محلول آب نمک |

به تعداد مولکول‌های آب اطراف یک یون، تعداد هیدراسیون یون[[14]](#footnote-14) می­گویند. همچنین به فاصله‌ی بین مرکز یون تا آخرین مولکول آب در اولین لایه‌ی مولکول‌های آب اطراف یون (موقعیت اتم H مولکول آب برای یون Na+ و موقعیت اتم O مولکول آب برای یون Cl-)، شعاع هیدراسیون یون[[15]](#footnote-15) می­گویند.

تعداد هیدراسیون یون و همچنین شعاع اولین پوسته‌ی هیدراته‌ی یون، به وسیله‌ی نمودار تابع توزیع شعاعی به راحتی قابل محاسبه می‌باشد. مقدار r در اولین نقطه‌ی مینیمم نمودار تابع توزیع شعاعی همان شعاع اولین پوسته‌ی هیدراته یون می‌باشد که برای یون‌های Na+ و Cl- در این شبیه‌سازی به ترتیب برابر است با Å 75/3 و Å 75/4. همچنین تعداد اولین هیدراسیون یون نیز از طریق انتگرال تابع توزیع شعاعی از صفر تا اولین شعاع هیدراسیون یون به دست می­آید.

|  |  |
| --- | --- |
| (3) |  |

در رابطه‌ی (3)، r فاصله از نقطه‌ی مرجع، g(r) تابع توزیع شعاعی و ⍴ چگالی می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی، تعداد اولین هیدراسیون یون‌های Na+ و Cl- به ترتیب برابر است با 144/4 و 199/5.

همان‌طور که مشاهده می‌شود شعاع هیدراسیون یون‌های Na+ و Cl-، از شعاع سوراخ بعضی از غشاهای خانواده گرافاین بزرگ‌تر می‌باشد و این موجب دفع یون‌های Na+ و Cl- از غشا می‌شود. بنابراین یک غشا با شعاع سوراخ بین شعاع مولکول آب و شعاع هیدراسیون یون می‌تواند به خوبی محلول حاوی یون را نمک‌زدایی کند. به طور کلی اگر یک یون بخواهد از سوراخ غشا عبور کند، با توجه به قطر محدود سوراخ‌های غشا، باید بعضی از مولکول‌های آب در اطراف آن از ساختار هیدراسیون یون خارج شوند و این مستلزم داشتن انرژی زیادی از سوی یون می‌باشد. هر چه تعداد مولکول‌های آب در ساختار هیدراسیون بیش‌تر باشد، یون انرژی بیشتری برای عبور از غشا لازم دارد و از طرفی هر چه قطر سوراخ‌های غشا بزرگ‌تر باشند، یون انرژی کمتری برای عبور از غشا نیاز دارد، بنابراین می‌توان گفت که در بین غشاهای خانواده گرافاین با افزایش n درگرافاین-n، انرژی لازم برای عبور یون از غشا کاهش می‌یابد. به همین دلیل یون‌ها از غشای گرافاین-۴ راحت‌تر از غشاهای گرافاین-۲ و گرافاین-۳ عبور می‌کنند. ضمن اینکه یکی از راه­های افزایش انرژی یون برای عبور از غشا، افزایش فشار اعمالی به سیستم می‌باشد. این کار انرژی لازم یون‌ها برای عبور از غشا را تامین می‌کند و خارج کردن مولکول‌های آب از ساختار هیدراسیون را تسهیل می‌بخشد. بنابراین اعمال فشار بیش‌تر از سوی پیستون علاوه بر افزایش نرخ جریان آب، دفع یون سیستم را نیز کاهش می‌دهد.

با مقایسه‌ی شعاع هیدراسیون و تعداد هیدراسیون یون در یون‌های Na+ و Cl- می‌توان به بررسی میزان دفع هر کدام از این یون‌ها پی برد. از آن‌جا که شعاع هیدراسیون و تعداد هیدراسیون یون در یون Cl- بیش‌تر از یون Na+ می‌باشد، می‌توان گفت که میزان دفع یون Cl- بیش از یون Na+ می‌باشد. به عبارتی دیگر یون Cl- برای عبور از سوراخ غشا می‌بایست تعداد مولکول آب بیشتری را از ساختار هیدراسیون خود خارج کند که این میزان انرژی بیشتری را از سوی یون Cl-‌ می‌طلبد.

همان‌طور که در شکل‌های 3 و 4 نشان داده شده است، سطح زیر نمودار تابع توزیع شعاعی تغییرات بسیار کمی دارد و از آن‌جا که سطح زیر نمودار بیانگر تعداد هیدراسیون یون می‌باشد، در نتیجه تعداد هیدراسیون یون تغییرات کمی دارد. این تغییرات کم نیز می‌تواند ناشی از افزایش غلظت محلول و یا به عبارتی کاهش تعداد مولکول‌های در دسترس محلول باشد، زیرا با توجه به محدود بودن ابعاد جعبه شبیه‌سازی تناوبی و نفوذ مولکول‌های آب در طی زمان، غلظت محلول آب نمک نسبتا افزایش می‌یابد. ولی از طرفی با وجود کاهش اندک تعداد هیدراسیون یون‌ها، شعاع هیدراسیون یون‌ها در تمام مدت شبیه‌سازی ثابت باقی می­ماند.

جهت درک بیش‌تر چگونگی حرکت مولکول‌های آب هنگام عبور از غشا، نمودار توزیع چگالی آب در راستای جهت z در شکل‌های 5، 6 و 7 نشان داده شده است. مشخص است که تراکم مولکول‌های آب در راستای z یکسان نیست و یک سیر نوسانی دارد.

|  |
| --- |
|  |
| **Fig. 5** Effect of pressure on water density for graphyne-2 |
| **شكل 5** تأثیر فشار بر توزیع چگالی آب در راستای z در سیستم گرافاین-۲ |

|  |
| --- |
|  |
| **Fig. 6** Effect of pressure on water density for graphyne-3 |
| **شكل 6** تأثیر فشار بر توزیع چگالی آب در راستای z در سیستم گرافاین-3 |

|  |
| --- |
|  |
| **Fig. 7** Effect of pressure on water density for graphyne-4 |
| **شكل 7** تأثیر فشار بر توزیع چگالی آب در راستای z در سیستم گرافاین-4 |

تغییرات چگالی آب تحت تأثیر فشار اعمالی از پیستون سمت چپ و همچنین برهم‌کنش مولکول‌های آب با اتم‌های غشا قرار دارد. مقدار مینیمم نمودارها در محل قرارگیری غشا Å)40(z= اتفاق می‌افتد، زیرا غشا حرکت مولکول‌های آب را محدود می‌کند بنابراین مولکول‌ها با کمترین چگالی از غشا عبور می‌کنند.

از طرفی نقاط پیک نمودارها در سمت چپ غشا اتفاق می‌افتد، که این به دلیل فشار اعمالی بیش‌تر پیستون سمت چپ نسبت به پیستون سمت راست می‌باشد و موجب تراکم مولکول‌های آب در پشت غشا می‌شود. در سیستم‌های مربوط به غشاهای گرافاین-۲ و گرافاین-۳، با افزایش فشار پیستون سمت چپ مقدار پیک نمودار نیز افزایش می‌یابد. این قاعده در سیستم مربوط به گرافاین-۴ تا حدودی برقرار نیست، زیرا با توجه منافذ بزرگ غشای گرافاین-۴، نفوذ مولکول‌های آب در فشارهای بالا بسیار سریع و راحت اتفاق می‌افتد و در نتیجه در فشارهای بالا و در پشت غشا تجمع مولکولی کمتری را شاهد هستیم. دقت شود که در شکل 7، محدوده‌ی کم محور z نمودارها، به دلیل موقعیت پیستون‌ها می‌باشد، در واقع محدوده‌ی محور افقی هر نمودار از موقعیت پیستون سمت چپ تا موقعیت پیستون سمت راست است.

با مقایسه‌ی نقطه‌ی پیک در سیستم‌ها نیز می‌توان به چگونگی نفوذپذیری غشاها پی برد. هر مقدار که عبور مولکول آب از غشا مشکل‌تر باشد و یا به عبارتی دیگر هر مقدار که قطر سوراخ‌های غشا کوچک‌تر باشد، آن‌گاه تجمع مولکول‌های آب در پشت غشا بیش‌تر خواهد بود و مقدار پیک نمودار بیش‌تر می‌شود. همان‌طور که در شکل‌های 5، 6 و 7 مشخص شده است پیک نمودار سیستم مربوط به گرافاین-۲ به دلیل نفوذ ناپذیری‌اش از بقیه بیش‌تر است و گرافاین-۳ و گرافاین-۴ نیز به ترتیب در رده‌های بعدی قرار دارند که نشان از نفوذپذیری بیش‌تر گرافاین-۴ نسبت به گرافاین-۳ دارد.

4- جمع‌بندی

در این پژوهش با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، عملکرد نمک‌زدایی سه غشای گرافاین-۲، گرافاین-۳ و گرافاین-۴ در فشارهای 10، 50 و MPa 100 مورد بررسی قرار گرفت. شبیه‌سازی‌ها نشان داد که برخی از غشاهای خانواده‌ی گرافاین مستعد کاربرد در زمینه نمک‌زدایی می‌باشند، زیرا میزان دفع یون قابل قبولی دارند و نفوذپذیری آن‌ها نیز چندین برابر غشاهای اسمز معکوس فعلی می‌باشد. نتایج نشان دادند که نرخ جریان آب عبوری از غشاها با افزایش فشار اعمالی و همچنین افزایش قطر سوراخ غشا افزایش می‌یابد ولی از طرفی دفع یون با افزایش فشار اعمالی و قطر سوراخ، کاهش می‌یابد. در این شبیه‌سازی‌ها، غشای گرافاین-۴ بیش‌ترین نفوذپذیری را از خود نشان داد ولی یون‌ها را نتوانست کاملاً دفع کند. از سوی دیگر غشای گرافاین-۳ توانست تمامی یون‌ها را دفع کند و نفوذپذیری قابل قبولی را ارائه دهد. این در حالی است که غشای گرافاین-۲ کاملاً غیر قابل نفوذ بود. به طور کلی بهترین عملکرد در بین این سه غشا متعلق به غشای گرافاین-۳ می‌باشد و می‌تواند غشای امیدوارکننده‌ای برای نمک‌زدایی باشد و همچنین به نظر می‌رسد که در صورت ارائه راهکاری جهت افزایش دفع یون در غشای گرافاین-۴، این غشا نیز به دلیل نفوذپذیری بسیار بالای آن برای نمک‌زدایی مناسب باشد.

4- فهرست علایم

|  |  |
| --- | --- |
| *A* | مساحت،Å2 |
| *E* | انرژی برهمکنش بین دو اتم، kcal/mol |
| *F* | نیرو، kcal/mol/Å |
| *g(r)* | تابع توزیع شعاعی |
| *IR* | دفع یون |
| *N* | تعداد اتم‌ها |
| *N1/2* | تعداد یون‌های باقی مانده در آب نمک بعد از عبور نیمی از مولکول‌های آب |
| *N0* | تعداد یون‌های آب نمک در ابتدای شبیه‌سازی |
| *n1* | تعداد اولین پوسته‌ی هیدراته‌ی یون |
| *P* | فشار، kcal/Å3 |
| *qi* | باراتم i، C |
| *qj* | باراتم j، C |
| *r* | فاصله‌ی بین دو اتم، Å |
| **علایم یونانی** | |
| *ρ* | چگالي، kg/m3 |
| *ε* | عمق چاه پتانسیل لنارد-جونز، J |
| *σ* | مقیاس مسافت بین مولکولی، Å |
| *εd* | ثابت دی الکتریک |

5- مراجع

[1] M. Alamaro, Water politics must adapt to a warming world, *Nature*, Vol. 514, pp. 7-7, 2014.

[2] J. Eliasson, The rising pressure of global water shortages, *Nature*, Vol. 517, pp. 6-6, 2015.

[3] Y. Wei, Y. Zhang, X. Gao, Z. Ma, X. Wang, C. Gao, Multilayered graphene oxide membranes for water treatment: A review, *Carbon*, Vol. 139, pp. 964-981, 2018.

[4] J.E. Miller, Review of water resources and desalination technologies, *Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM*, Vol. 49, pp. 2003-0800, 2003.

[5] N. Ghaffour, T.M. Missimer, G.L. Amy, Technical review and evaluation of the economics of water desalination: current and future challenges for better water supply sustainability, *Desalination*, Vol. 309, pp. 197-207, 2013.

[6] B. Peñate, L. García-Rodríguez, Current trends and future prospects in the design of seawater reverse osmosis desalination technology, *Desalination*, Vol. 284, pp. 1-8, 2012.

[7] A. Alexiadis, S. Kassinos, Molecular simulation of water in carbon nanotubes, *Chemical reviews*, Vol. 108, pp. 5014-5034, 2008.

[8] Y. Wang, Z. He, K.M. Gupta, Q. Shi, R. Lu, Molecular dynamics study on water desalination through functionalized nanoporous graphene, *Carbon*, Vol. 116, pp. 120-127, 2017.

[9] B. Corry, Designing carbon nanotube membranes for efficient water desalination, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 112, pp. 1427-1434, 2008.

[10] F. Fornasiero, J.B. In, S. Kim, H.G. Park, Y. Wang, C.P. Grigoropoulos, A. Noy, O. Bakajin, pH-tunable ion selectivity in carbon nanotube pores, *Langmuir*, Vol. 26, pp. 14848-14853, 2010.

[11] F. Fornasiero, H.G. Park, J.K. Holt, M. Stadermann, C.P. Grigoropoulos, A. Noy, O. Bakajin, Ion exclusion by sub-2-nm carbon nanotube pores, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 105, pp. 17250-17255, 2008.

[12] D. Cohen-Tanugi, J.C. Grossman, Water desalination across nanoporous graphene, *Nano letters*, Vol. 12, pp. 3602-3608, 2012.

[13] M. Elimelech, W.A. Phillip, The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment, *science*, Vol. 333, pp. 712-717, 2011.

[14] M.A. Shannon, P.W. Bohn, M. Elimelech, J.G. Georgiadis, B.J. Marinas, A.M. Mayes, Science and technology for water purification in the coming decades, in: Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature Journals, World Scientific, 2010, pp. 337-346.

[15] M.E. Suk, N.R. Aluru, Water transport through ultrathin graphene, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 1, pp. 1590-1594, 2010.

[16] M. Xue, H. Qiu, W. Guo, Exceptionally fast water desalination at complete salt rejection by pristine graphyne monolayers, *Nanotechnology*, Vol. 24, pp. 505720, 2013.

[17] C. Zhu, H. Li, X.C. Zeng, E. Wang, S. Meng, Quantized water transport: ideal desalination through graphyne-4 membrane, *Scientific reports*, Vol. 3, pp. 3163, 2013.

[18] R. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, Structure‐property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp 2 and sp atoms, *The Journal of chemical physics*, Vol. 87, pp. 6687-6699, 1987.

[19] F. Diederich, Carbon scaffolding: building acetylenic all-carbon and carbon-rich compounds, *Nature*, Vol. 369, pp. 199-207, 1994.

[20] F. Diederich, M. Kivala, All‐carbon scaffolds by rational design, *Advanced materials*, Vol. 22, pp. 803-812, 2010.

[21] M.M. Haley, Synthesis and properties of annulenic subunits of graphyne and graphdiyne nanoarchitectures, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 80, pp. 519-532, 2008.

[22] J.M. Kehoe, J.H. Kiley, J.J. English, C.A. Johnson, R.C. Petersen, M.M. Haley, Carbon networks based on dehydrobenzoannulenes. 3. synthesis of graphyne substructures1, *Organic letters*, Vol. 2, pp. 969-972, 2000.

[23] G. Li, Y. Li, H. Liu, Y. Guo, Y. Li, D. Zhu, Architecture of graphdiyne nanoscale films, *Chemical Communications*, Vol. 46, pp. 3256-3258, 2010.

[24] K. Tahara, Y. Yamamoto, D.E. Gross, H. Kozuma, Y. Arikuma, K. Ohta, Y. Koizumi, Y. Gao, Y. Shimizu, S. Seki, Syntheses and properties of graphyne fragments: trigonally expanded dehydrobenzo [12] annulenes, *Chemistry–A European Journal*, Vol. 19, pp. 11251-11260, 2013.

[25] D.C. Bell, M.C. Lemme, L.A. Stern, J.R. Williams, C.M. Marcus, Precision cutting and patterning of graphene with helium ions, *Nanotechnology*, Vol. 20, pp. 455301, 2009.

[26] M. Bieri, M. Treier, J. Cai, K. Aït-Mansour, P. Ruffieux, O. Gröning, P. Gröning, M. Kastler, R. Rieger, X. Feng, Porous graphenes: two-dimensional polymer synthesis with atomic precision, *Chemical communications*, Vol. pp. 6919-6921, 2009.

[27] S. Garaj, W. Hubbard, A. Reina, J. Kong, D. Branton, J. Golovchenko, Graphene as a subnanometre trans-electrode membrane, *Nature*, Vol. 467, pp. 190-193, 2010.

[28] K. Sint, B. Wang, P. Král, Selective ion passage through functionalized graphene nanopores, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, pp. 16448-16449, 2008.

[29] Y. Yang, X. Xu, Mechanical properties of graphyne and its family–A molecular dynamics investigation, *Computational Materials Science*, Vol. 61, pp. 83-88, 2012.

[30] M. Mehrdad, A. Moosavi, An efficient graphyne membrane for water desalination, *Polymer*, Vol. 175, pp. 310-319, 2019.

[31] H. Zhang, X. He, M. Zhao, M. Zhang, L. Zhao, X. Feng, Y. Luo, Tunable hydrogen separation in sp–sp2 hybridized carbon membranes: a first-principles prediction, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, pp. 16634-16638, 2012.

1. Reverse Osmosis [↑](#footnote-ref-1)
2. Carbon Nanotube [↑](#footnote-ref-2)
3. Metal Organic Frameworks [↑](#footnote-ref-3)
4. Cohen [↑](#footnote-ref-4)
5. Grossman [↑](#footnote-ref-5)
6. Suk [↑](#footnote-ref-6)
7. Xu [↑](#footnote-ref-7)
8. Yang [↑](#footnote-ref-8)
9. Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator [↑](#footnote-ref-9)
10. Lennard-Jones [↑](#footnote-ref-10)
11. Coulombic [↑](#footnote-ref-11)
12. Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order [↑](#footnote-ref-12)
13. Radial Distribution Function [↑](#footnote-ref-13)
14. Ion Hydration Number [↑](#footnote-ref-14)
15. Ion Hydration Radius [↑](#footnote-ref-15)