

ممبران‌های کامپوزیتی سرامیکی

انواع، خواص و کاربرد

سپیده پورهاشم، وحیده تاجر کجینه‌باف، حسین سرپولکی

دانشگاه علم و صنعت ایران

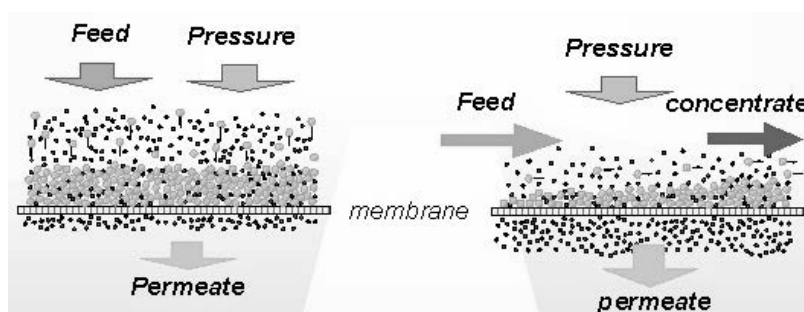
hsarpoolaky@iust.ac.ir

چکیده: ممبران‌ها به عنوان یک سد انتخاب‌گر نقش مهمی در فرآیند جداسازی و بازیافت مواد بازی می‌کنند. سیستم ممبرانی که شامل یک زیرپایه جهت تامین استحکام و یک یا چند لایه رویی جهت تامین شیب تخلخلی است، بر اساس کاربرد در انواع مختلف طراحی می‌شود. در این میان سیستم‌های ممبرانی سرامیکی به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر بفرد از جمله بالا بودن استحکام مکانیکی، مقاومت به سایش، پایداری حرارتی، مقاومت شیمیایی و خنثی بودن در برابر عوامل زیستی توجه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده‌اند. از آنجا که بسیاری از خصوصیات ممبران‌های سرامیکی در گرو جنس آن‌هاست، می‌توان انتظار داشت یک ممبران کامپوزیتی سرامیکی، ویژگی‌های متنوعی را به صورت همزمان برای مصرف‌کننده فراهم آورد. روش‌های متنوعی برای تولید این ممبران‌ها وجود دارد که یکی از مهمترین آن‌ها به لحاظ کنترل دقیق ترکیب، فرایند سل ژل است. به دلیل اهمیت ممبران‌های کامپوزیتی سرامیکی در صنایع مختلف در این مقاله تلاش می‌شود پس از معرفی و طبقه‌بندی این دسته از ممبران‌ها به بیان خصوصیات و معرفی مهمترین روش تولید آن‌ها اشاره شود.

کلمات کلیدی: ممبران کامپوزیتی، ممبران کامپوزیتی سرامیکی، سل-ژل.

۱- مقدمه

سیستم ممبرانی را می‌توان مجموعه‌ای شامل یک زیرپایه و یک یا چند لایه رویی تعریف کرد؛ بطوری‌که زیرپایه، عامل تامین کننده استحکام و لایه رویی به عنوان سدی نیمه تراوا یا الک ریز بوده که با جلوگیری از ارتباط نزدیک دو فاز، تنها به فازهای خاص اجازه عبور می‌دهد. به عبارتی ممبران به صورت سدی انتخاب‌گر بین دو فاز مختلف عمل کرده و توانایی خاصی جهت تفکیک ذرات یا فازهای موجود در ماده‌ی تحت جداسازی فراهم می‌کند [۱]. امروزه ممبران‌ها جایگاه مهمی را در تکنولوژی جداسازی شیمیایی بدست آورده‌اند [۲]. شکل ۱ به صورت شماتیک تصویری از فرآیند جداسازی ممبران را نمایش می‌دهد [۳].



شکل ۱- تصویری از فرآیند جداسازی توسط ممبران [۳]

هدف از فرایند فیلتراسیون که توسط ممبران‌ها صورت می‌گیرد، عبور و نفوذ آزادانه یک جزء از مخلوط و ممانعت از نفوذ سایر اجزاء است. عبور تمامی ذرات بزرگ‌تر از تخلخل‌های ممبران، به طور کامل توسط لایه بالایی متوقف می‌شود. ذرات کوچک‌تر از بزرگ‌ترین تخلخل‌ها نیز وابسته به توزیع اندازه حفره‌های ممبران،

به طور جزئی پس زده می‌شود. در نهایت ذراتی که کوچک‌تر از کوچک‌ترین حفره‌های ممبران هستند، از آن عبور خواهند کرد [۴].

۲- ممبران‌های سرامیکی

ممبران‌های سرامیکی گروهی از ممبران‌های غیرآلی هستند که با داشتن استحکام مکانیکی و مقاومت به سایش بالا جایگاه ویژه‌ای را در صنایع مختلف به خود اختصاص داده‌اند. این ممبران‌ها در مقابل حرارت، عوامل شیمیایی و تشعشع به طور قابل ملاحظه‌ای مقاوم و در مقابل عوامل زیستی خنثی هستند؛ به طوری که در بسیاری از کاربردهای شیمیایی، دارویی، تصفیه آب و پساب‌ها به عنوان انتخاب اول مطرح می‌شوند. آسیب‌پذیری کمتر و در نتیجه اطمینان بیشتر از محصول تولیدی در کنار هزینه کمتر عملیات، از دیگر مزایای استفاده از ممبران‌های سرامیکی است. از معایب عمده و اساسی این ممبران‌ها می‌توان به وزن زیاد و هزینه بالای ساخت آن‌ها اشاره نمود [۵]. به طور کلی برخی مشخصات ممبران‌های سرامیکی عبارت است از [۵]:

- عدم شکست ممبران به دلیل مقاومت مکانیکی زیاد
 - عدم تجزیه و سهولت در پاک‌سازی شیمیایی به دلیل مقاومت شیمیایی زیاد
 - کاهش مشکلات زیست محیطی نسبت به سایر فرایندها
 - افزایش عمر ممبران ناشی از پایداری در برابر فشار و دما.
- با توجه به قابلیت‌های بسیار زیاد ممبران‌های سرامیکی و برتری آن‌ها نسبت به انواع پلیمری، استفاده از آن‌ها در بسیاری صنایع کاربرد دارد. برخی از کاربردهای ممبران‌های سرامیکی در جدول ۱ فهرست شده است [۵و۶].

جدول ۱- برخی از کاربردهای ممبران‌های سرامیکی

صنایع شیمیایی	صنایع فلزی و سطح	صنعت مواد غذایی	بازیافت و محیط زیست	سایر کاربردها
جداسازی محصول	تصفیه امولسیون آب-روغن	شفاف‌سازی آب میوه‌ها	جداسازی آب-روغن	صنایع نساجی و کاغذ
تغلیظ سوسپانسیون پلیمری	بازیافت فلزات سنگین	آبگیری و تغلیظ آب میوه‌ها	بازیابی مواد دارویی و ضد آفت	جداسازی مخمرها
جداسازی کاتالیست‌ها	تصفیه پساب‌های سایشی	استرلیزه نمودن شیر و پنیر	حذف میکروارگانیسم‌ها	نمک‌زدایی
بازیافت رنگ‌ها و رنگدانه‌ها	تصفیه پساب شیشه و الیاف آن	جداسازی و تفکیک اجزاء پنیر	حذف فلز سنگین و رادیواکتیو	جداسازی جرم‌های زیستی
نمک‌زدایی محصولات		نمک‌زدایی آب پنیر	استفاده مجدد از آب استخر	تغلیظ آنتی‌بیوتیک‌ها
استفاده مجدد حلال‌های آلی		تصفیه آب آشامیدنی		جداسازی گازها

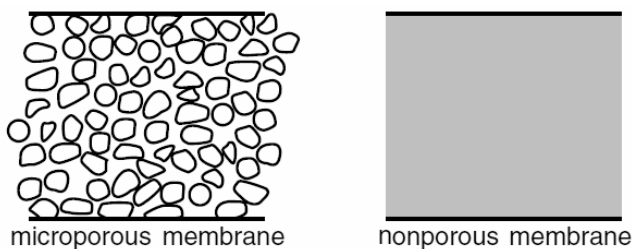
۳- ممبران‌های کامپوزیتی

به طور کلی به ممبران‌هایی که فرآیند جداسازی در آن‌ها توسط بیش از یک جزء انجام گیرد یا به عبارتی ممبران از بیش از یک ماده ساخته شده باشد، ممبران کامپوزیتی گفته می‌شود. ممبران کامپوزیتی می‌تواند بصورت تک لایه و یا چند لایه شامل دو ماده یا بیش‌تر ساخته شود [۱۵-۶]. در برخی منابع عنوان کامپوزیت تنها برای ممبران‌هایی استفاده می‌شود که لایه رویی با ماده‌ای متفاوت از زیرپایه ساخته شده باشد [۱۹-۱۶]؛ برخی از مطالعات نشان می‌دهد مواد مرکب در بسیاری از پارامترهای جداسازی به ویژه عبورپذیری مناسب،

انتخاب‌پذیری بالا، سازگاری شیمیایی و مکانیکی با محیط، عدم رسوب‌گیری و مقاومت در برابر فشارهای زیاد در مقایسه با ممبران‌های تک‌جزئی بسیار بهتر عمل می‌کنند [۶].

۴- ممبران‌های کامپوزیتی سرامیکی

ممبران‌های سرامیکی عمدتاً سیستم‌های کامپوزیتی شامل یک یا چند لایه متشکل از ترکیبات مختلف هستند که بر زیرپایه‌ای سرامیکی لایه‌نشانی شده‌اند [۲۰] که به این طریق می‌توانند ویژگی‌های متنوعی را به صورت همزمان برای مصرف‌کننده فراهم آورند. زیرپایه ممبران‌های سرامیکی که می‌تواند از مواد مختلف مانند شیشه متخلخل، فلز زینتر شده، کربن گرانوله و یا ترکیباتی همانند آلومینا ساخته شود [۲۱ و ۲۲]، وظیفه تامین استحکام زیرپایه ممبرانی را بر عهده دارد. ممبران‌های کامپوزیتی سرامیکی را از دو دیدگاه می‌توان بررسی کرد: دیدگاه ترکیبی (شیمیایی) و دیدگاه ساختاری (فیزیکی). از دیدگاه ترکیبی، لایه ممبران متشکل از دو یا چند ماده شیمیایی مختلف است؛ در حالی که از دیدگاه ساختاری معمولاً هر لایه از ماده‌ای با ساختار کریستالی و یا ترکیب شیمیایی متفاوت از لایه دیگر ساخته می‌شود [۱۵]. لازم به ذکر است ممبران‌های کامپوزیتی سرامیکی را می‌توان به دو صورت متخلخل و متراکم طبقه‌بندی نمود که قابلیت انتخاب‌پذیری متفاوتی را ارائه می‌دهند. در حالی که ممبران‌های متراکم دارای تخلخل تقریباً صفر هستند، ممبران‌های متخلخل، نفوذپذیری بالایی را نشان می‌دهند؛ البته قابلیت انتخاب‌پذیری آن‌ها کمتر از نوع متراکم است [۲]. شکل ۲ به صورت شماتیک ساختار دو ممبران متخلخل و متراکم را با یکدیگر مقایسه می‌کند [۲۳].



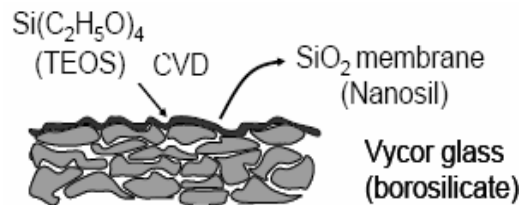
شکل ۲- مقایسه شماتیک ساختار ممبران‌های متخلخل و متراکم [۲۳]

۴-۱- ممبران‌های کامپوزیتی سرامیکی با لایه متخلخل

ممبران‌های متخلخل بر اساس درصد تخلخل در یکی از سه گروه ماکروپور (بزرگتر از ۵۰ نانومتر)، مزوپور (بین ۲ تا ۵۰ نانومتر) و میکروپور (کمتر از ۲ نانومتر) قرار می‌گیرند. از مواد معمول مورد استفاده برای ممبران‌های سرامیکی متخلخل می‌توان به کربن، زئولیت، سیلیکا، زیرکونیا، آلومینا، تیتانیا و... اشاره کرد. برای مثال، ممبران‌های کربنی یک گزینه مناسب برای جداسازی گازها بوده که دارای قابلیت جداسازی و پایداری مطلوب هستند. پیچیدگی ساختار کربن از تولید ممبران‌هایی با اندازه حفرات کوچک و همگن جلوگیری می‌کند. اغلب ممبران‌های کربنی آب‌گریز بوده و توزیع اندازه حفرات در آن‌ها وسیع است؛ در نتیجه جهت جداسازی اجزاء آب‌دوست از ترکیبات و تفکیک برخی از مخلوط‌های گازی مانند ایزومرها مناسب نیستند. بنابراین، ممبران‌های کربنی نیازمند کنترل دقیق اندازه حفرات هستند تا توزیع یکنواختی از حفرات نانومتری توسط آن‌ها بدست‌آید [۲۴]. در این میان ممبران‌های زئولیتی که دارای ساختار نانومتخلخل آلومینوسیلیکاتی و اندازه حفرات همگن هستند به دلیل داشتن خواصی چون توزیع همگن اندازه حفرات، امکان الک مولکولی، خنثی بودن از نظر شیمیایی، مقاومت حرارتی و استحکام مکانیکی بالا به طور گسترده به عنوان جاذب سطحی برای گازها و جداسازی مایعات مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین، ممبران‌های زئولیتی به دلیل دارا بودن حفرات کوچک، در جداسازی آب از حلال‌های آلی مانند اتانول نیز کاربرد دارند. جهت ایجاد نفوذپذیری و انتخاب‌پذیری بالا لازم است زئولیت‌ها به صورت لایه ممبرانی نازک بر زیرپایه‌ای

مناسب قرار گیرند [۲۵-۲۸]. از این رو با تولید ممبران کامپوزیتی از طریق اعمال لایه زئولیتی بر زیرپایه کربنی می‌توان از ویژگی هر دو ماده به صورت همزمان بهره گرفت. در این شرایط مواد کربنی متخلخل با داشتن حجم تخلخل زیاد، خواص آب‌گریزی و قابلیت جذب بالا برای گازها می‌توانند ظرفیت جداسازی گاز را افزایش دهند. این خصوصیات همراه با ضریب انبساط حرارتی و هزینه کم زیرپایه‌های کربنی شرایط مناسبی را جهت رشد زئولیت بر زیرپایه‌های کربنی فراهم می‌کند تا لایه‌ای از زئولیت با اندازه حفرات کنترل شده بر سطح زیرپایه کربنی ایجاد شود. ممبران‌های زئولیت- کربن می‌توانند پتانسیل کاربردی زیادی را در زمینه‌های مختلف داشته باشند [۲۴].

بر اساس موارد استفاده و خصوصیات ساختاری مورد نیاز مانند اندازه حفره، مقدار تخلخل و ضخامت می‌توان علاوه بر ممبران‌های زئولیتی از انواع دیگر ممبران‌های سرامیکی متخلخل که به روش‌هایی مانند پوشش‌دهی غوطه‌وری، سل- ژل، رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD) یا EVD تهیه می‌شوند، استفاده کرد. شکل ۳ تصویر شماتیک از نوعی ممبران سیلیسی ایجاد شده به روش CVD بر شیشه متخلخل (وایکور) را در نشان می‌دهد [۲۹].

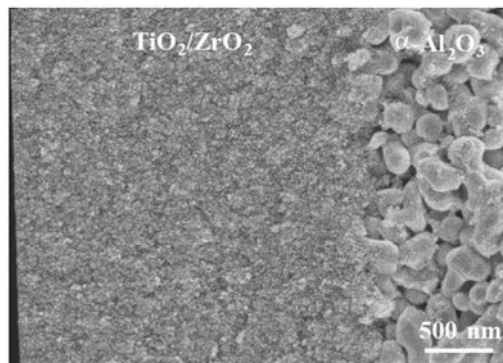


شکل ۳- تصویر ممبران سیلیسی ایجاد شده به روش CVD بر شیشه متخلخل [۲۹]

در بین تکنیک‌های مختلف، فرایند سل- ژل به دلیل داشتن بسیاری از ویژگی‌های منحصر بفرد به عنوان یکی از بهترین روش‌ها برای ساخت ممبران‌های سرامیکی شناخته شده است. با این روش سرامیک‌هایی با اندازه دانه فوق‌العاده ریز، دانسیته بالا، حفرات کوچک با توزیع بسیار باریک بدست می‌آید. مهمترین مزیت این روش کنترل اندازه حفرات به طور دلخواه است. برای ساخت ممبران‌های سرامیکی کامپوزیتی (لایه نازک متخلخل) با تکنیک سل- ژل می‌توان از پیش‌ماده‌های آلوکسیدی و هیدرولیز آن‌ها استفاده کرد [۲۳ و ۳۳-۳۰].

۴-۱-۱- ممبران‌های سرامیکی کامپوزیتی ذره‌ای

در این روش، لایه کامپوزیتی شامل دو یا چند ترکیب است که می‌تواند به روش سل- ژل آماده شده و بر زیرپایه‌ای سرامیکی پوشش داده شود. در این حالت فرایند سل- ژل می‌تواند به یکی از دو صورت هیدرولیز همزمان یا جداگانه انجام گیرد. شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع یک ممبران سرامیکی کامپوزیتی ذره‌ای را بر زیرپایه آلومینایی نشان می‌دهد [۲۰].



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع ممبران سرامیکی کامپوزیتی ذره‌ای

۸۰٪ مولی تیتانیا-۲۰٪ مولی زیرکونیا بر زیرپایه آلومینایی [۲۰]

۴-۱-۱-۱ - سنتز به روش هیدرولیز همزمان^۱

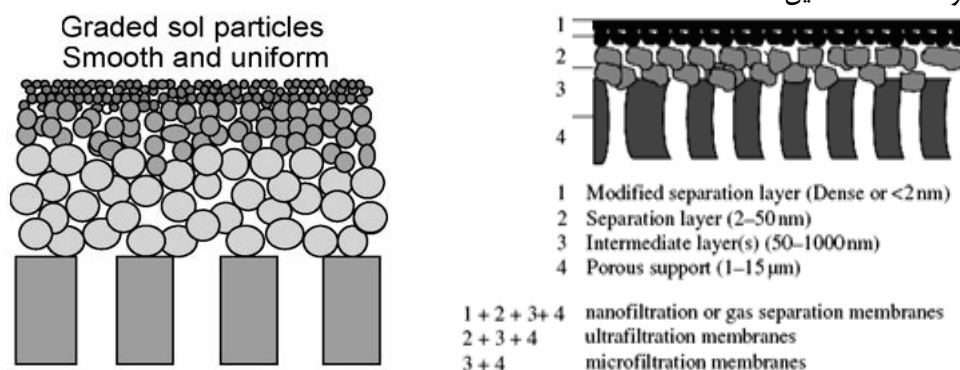
در این فرایند لایه کامپوزیتی از مخلوط کردن دو پیش ماده به مقدار مشخص و هیدرولیز همزمان آن‌ها طی فرایند سل-ژل ساخته می‌شود. ممبران‌های تیتانیایی که از خواص منحصر به فردی چون شار بالای آب، مقاومت شیمیایی زیاد، فوتوکاتالیست بودن برخوردارند [۱۹، ۳۴ و ۳۵]، به دلیل داشتن سطح ویژه و پایداری حرارتی کم در فاز آناز معمولاً به صورت کامپوزیت با ترکیباتی چون آلومینا، زیرکونیا و سیلیکا سنتز می‌شوند. به طور مثال سنتز ممبران تیتانیا-آلومینا کامپوزیتی می‌تواند از طریق هیدرولیز همزمان محلول‌های هموزن حاوی آلکوکسید آلومینیوم و تیتانیوم صورت گیرد [۳۶].

۴-۱-۱-۲ - روش هیدرولیز جداگانه

در این فرایند لایه کامپوزیتی از هیدرولیز جداگانه سل‌ها، مخلوط کردن آن‌ها با نسبت معین و سپس پوشش‌دهی بر زیرپایه مناسب ایجاد می‌شود. برای مثال، ممبران‌های زیرکونیایی نسبت به آلومینایی و تیتانیایی پایداری شیمیایی بیش‌تری دارند. ممبرانی با ساختار γ -آلومینا از جمله ممبران‌های معمول است که از معایب آن استحاله فازی γ -آلومینا به فازهای δ ، θ و α در دماهای بالاتر از 900°C بوده که باعث محدودیت کاربرد آن در رآکتور ممبران‌ها در دمای بالا می‌گردد. ممبران‌های زیرکونیایی که با روش سل-ژل بدست می‌آیند، معمولاً در فاز نیمه‌پایدار تتراگونال هستند و در دمای بالاتر از 600°C به فاز پایدار مونوکلینیک تبدیل می‌شوند که بر اثر استحاله، ترک‌هایی در سطح لایه به دلیل تنش ناشی از تغییر ابعاد شبکه حاصل می‌شود. از این‌رو برای کاربردهای دما بالا لازم است ساختار فازی ممبران پایدار شود. بدین ترتیب ممبران‌های کامپوزیتی $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ که دارای پایداری حرارتی بیش‌تری در مقایسه با ممبران‌های خالص Al_2O_3 و ZrO_2 است، سنتز می‌شود. بدین منظور سل آلومینا و زیرکونیا به صورت جداگانه تهیه شده و پس از مخلوط شدن با نسبت مولی مشخص بر زیرپایه آلومینایی پوشش داده می‌شود تا در نهایت مراحل خشک کردن و زینتر شدن بر آن‌ها صورت گیرد [۳۷].

۴-۱-۱-۳ - ممبران سرامیکی کامپوزیتی لایه‌ای^۲

ممبران سرامیکی کامپوزیتی لایه‌ای نوع دیگری از ممبران‌های کامپوزیتی است که از لایه‌هایی با خواص و مواد مختلف تشکیل شده است.



شکل ۵- تصویر شماتیک از ممبران کامپوزیتی لایه‌ای

[۳۸]

شکل ۶- تصویر شماتیک از گرادیان حفرات ایجاد شده

توسط لایه‌های مختلف یک ممبران کامپوزیتی لایه‌ای

[۳۹]

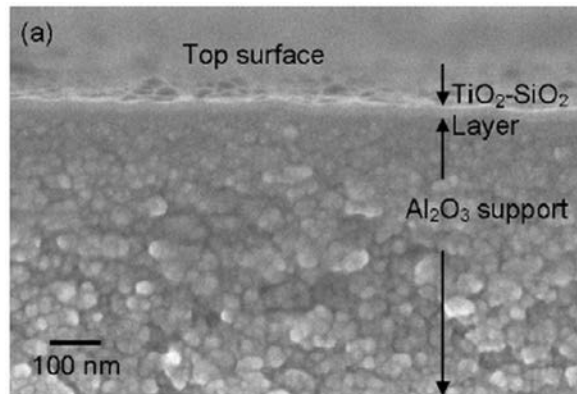
تصاویر ۵ و ۶ شماتیکی از ساختار این ممبران را نمایش می‌دهد. عملکرد ممبران‌ها به طور عمده تحت تاثیر ساختار حفرات آن‌هاست؛ ولی از خواص سطحی ممبران‌ها نیز نمی‌توان چشم‌پوشی کرد. تهیه ممبران‌هایی با سطح فعال و یا ممبران‌هایی که پتانسیل اصلاح سطح را دارند، حائز اهمیت است. سنتز ممبران‌های

¹ Co-hydrolysis
² multilayer



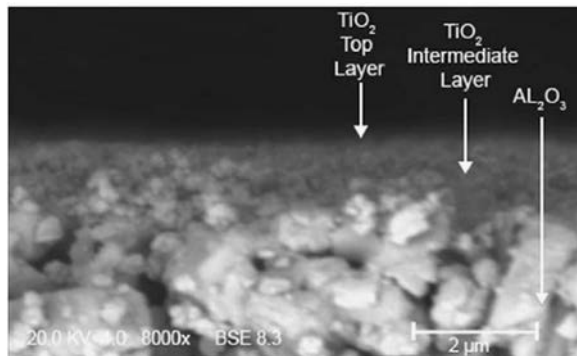
کامپوزیتی راهی عملی و ممکن برای مقاصد مذکور است. معمولاً این ممبران‌ها از یک زیرپایه ماکروپور، یک یا دو لایه میانی مزوپور و یک لایه میکروپور یا متراکم به عنوان لایه رویی تشکیل شده‌اند. زیرپایه استحکام مکانیکی را فراهم کرده و لایه میانی پلی جهت کنترل اختلاف اندازه حفره زیرپایه و لایه رویی است که در آن جداسازی اصلی رخ می‌دهد [۳۸ و ۳۹].

برای مثال، نفوذپذیری گاز برای ممبران‌های $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ و $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ در مقایسه با ممبران‌هایی که از آلومینای خالص ساخته می‌شوند، بیشتر است. بر خلاف ممبران‌های کامپوزیتی سه‌تایی توجه زیادی به نوع دوتایی این ممبران‌ها شده است؛ زیرا کنترل شرایط لازم برای تشکیل ممبران‌های سه‌تایی به دلیل تاثیر ترکیبات شیمیایی مختلف بر یکدیگر بسیار دشوار است. ممبران‌های کامپوزیتی سه‌تایی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ می‌تواند شامل پوشش‌دهی سه سل جداگانه بر زیرپایه باشد [۴۰] که شکل ۷ تصویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع نمونه‌ای از این ممبران‌ها را نشان می‌دهد [۴۱].



شکل ۷- تصویر SEM از سطح مقطع یک ممبران کامپوزیتی سه‌تایی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ [۴۱]

شکل ۸ نیز تصویر دیگر از یک ممبران کامپوزیتی لایه‌ای با زیرپایه‌ای از آلومینا، لایه میانی از تیتانیای کلوئیدی و لایه رویی از تیتانیای پلیمری را نشان می‌دهد. مرز بین لایه رویی و لایه میانی کاملاً مشخص نیست؛ زیرا هر دو لایه تیتانیایی، ضخامتی کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارند. ممبران چند لایه تهیه شده، نسبت به ممبران تک لایه سنتز شده از تیتانیای کلوئیدی، خواص فوتوکاتالیستی بهتری دارد و نفوذپذیری ممبران را نیز کاهش نمی‌دهد. ممبران ذکر شده از آنجا که فرایندهای فوتوکاتالیستی، ضد عفونی کردن و جداسازی را به طور همزمان انجام می‌دهد، کاربردهای گسترده‌ای را در زمینه محیط زیست داراست [۳۴ و ۳۵].



شکل ۸- تصویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع ممبران چند لایه تیتانیایی کلسینه شده در 450°C برای یک ساعت [۳۴]

۴-۱-۲- ممبران‌های سرامیکی کامپوزیتی با لایه متراکم

اساس کار این دسته از ممبران‌ها بر پایه هدایت یونی یا الکترونی است. ممبران‌های سرامیکی متراکم دارای هدایت مختلط یونی- الکترونی بوده و پتانسیل جداسازی اکسیژن با خلوص بالا از هوا و اکسیداسیون جزئی

هیدروکربن‌های سبک (معادله ۱) را دارند و در صنایع گاز و انرژی به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴۲ و ۴۳].



اخیرا بیش تر هادی‌های یونی-الکترونی، اکسیدهای تک فاز پروسکایت $[\text{La,A}](\text{Co,Fe,B})\text{O}_{3-\delta}$ هستند که A عناصر کلسیم، استرانسیم و یا باریم و B عنصر گالیم و یا عناصر فلزات انتقالی است. تجاری‌سازی چنین سیستمی نیازمند کنار هم قرار گرفتن اهداف ناسازگاری چون نفوذپذیری بالای اکسیژن، پایداری شیمیایی و انبساط حرارتی مناسب در شرایط اکسیدی و احیایی است که به ترتیب در سطح تغذیه ممبران و طرف اجزاء نفوذ کرده صورت می‌گیرد [۴۲].

یک راه حل برای افزایش نفوذپذیری هیدروژن و پایداری ترمودینامیکی ممبران‌های سرامیکی، ساخت ممبران‌های کامپوزیتی متشکل از یک لایه متراکم و نازک با نفوذپذیری زیاد بر یک زیرپایه متخلخل است. زیرپایه متخلخل باید دارای استحکام مکانیکی کافی، مقاومت کم در برابر جریان گاز، ریزساختار پایدار و توزیع اندازه حفرات باریک باشد. استفاده از زیرپایه و لایه متراکم با ترکیب مشابه باعث یکپارچگی مکانیکی و شیمیایی ممبران می‌گردد. لازم به ذکر است که برای تشکیل لایه متراکم بر زیرپایه متخلخل روش‌های مختلفی چون پاشش^۱، تزریق و غوطه‌وری وجود دارد. برای مثال، در یک پروژه تحقیقاتی [۴۲]، لایه متخلخل و متراکم ممبران هر دو از کامپوزیت $\text{SrFe}(\text{Al})\text{O}_3\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ ساخته شد. نتایج نشان داد که با کنار هم قرار گرفتن دو فاز مذکور با کنترل نفوذپذیری اکسیژن توسط جزء پروسکایتی، ضریب انبساط حرارتی کاهش و استحکام مکانیکی افزایش می‌یابد [۴۲].

از آنجا که اختلاف در سرعت انقباض و ضریب انبساط حرارتی بین زیرپایه متخلخل و لایه نازک متراکم باعث ایجاد ترک در ممبران می‌گردد، ترکیب یک فاز فلزی در زمینه ممبران‌های الکترولیتی سرامیکی می‌تواند روشی برای حل مشکل مذکور باشد. تحت این شرایط جزء فلزی، تنش حرارتی تولید شده در ممبران سرامیکی را کاهش خواهد داد؛ لازم است جزء فلزی، پایداری مکانیکی و شیمیایی خوبی در دماهای بالا و در برابر گازهای حاوی اکسیژن داشته باشد. در یک پژوهش، به منظور غلبه بر ترک‌های مکانیکی در ممبرانی با لایه متراکم $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$ بر زیرپایه‌ای متخلخل از MgO و ZrO_2 فاز آلیاژی $\text{Ag}_{0.8-0.7}\text{Pd}_{0.2-0.3}$ وارد شد. آلیاژ Pd/Ag با ساختار پروسکایتی وارد واکنش نمی‌شود و در دمای کار ممبران، اکسید نمی‌گردد؛ بنابراین، آلیاژ مورد نظر چقرمگی خود را حفظ کرده و تنش‌های تولید شده در سرامیک را کاهش می‌دهد. همچنین، Ag اساساً می‌تواند هدایت اکسیژنی در ریزساختار پروسکایتی را افزایش داده و در نتیجه، نفوذپذیری زیاد اکسیژن فراهم می‌شود [۴۳].

نوع دیگر هادی‌های مختلط، کامپوزیت‌های دو فازی است که اجازه می‌دهند الکترون‌ها و یون‌های اکسیژن از درون فازهای مختلف عبور کنند. اخیراً، از اکسیدهای هادی الکترون مانند $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ، $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ و $\text{Ga}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ با اکسیدهای هادی یون‌های اکسیژن مانند $\text{Ce}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ و یا LaGaO_3 دوپ شده برای تشکیل ممبران‌های کامپوزیتی استفاده می‌شود. این کامپوزیت‌ها نفوذپذیری مورد نظر برای اکسیژن را دارند؛ ولی برای بیش تر آن‌ها پایداری طولانی مدت اکسیدهای هادی الکترون در محیط‌های شدیداً احیایی و پایداری شیمیایی اکسیدهای هادی یون دچار مشکل می‌شود [۴۴].

۵- نتیجه‌گیری

همان‌طور که اشاره شد، ممبران‌های کامپوزیتی که بیش از یک جزء در سنتز آن‌ها به کار رفته، در مقایسه با ممبران‌های تک جزئی به دلیل شرایط تهیه و ترکیب شیمیایی متفاوت، عملکرد بهتری را نشان می‌دهند و

¹ sputtering



می‌توانند ترکیبی از خواص هر جزء را در بر داشته باشند. در میان ممبران‌های کامپوزیتی، ممبران‌های کامپوزیتی سرامیکی به دلیل مزایایی چون پایداری حرارتی و شیمیایی طولانی مدت، طول عمر زیاد و داشتن خواص کاتالیستی به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند. روش‌های مختلفی برای ساخت این دسته از ممبران‌ها وجود دارد که در این میان تکنولوژی سل-ژل به عنوان یکی از بهترین روش‌های ساخت ممبران‌های کامپوزیتی سرامیکی شناخته شده است.

مراجع

1. Y. S. Lin, "Microporous and dense inorganic membranes: current states and prospective", separation and purification technology, 25 (2001) 39-55.
2. V. I. Zaspalis, W. Vanpraag, K. Keizer, J. R. H. Ross, "Synthesis and characterization of primary alumina, titania and binary membranes", J. Material science, 27 (1992) 1023.
3. M. Mulder, Basic principles of membrane technology, 1996.
4. علی عالم، حسین سرپولکی، حسین قصاعی، "نقش و اهمیت کاربرد ممبران‌ها در صنعت تصفیه آب"، فصلنامه سرامیک ایران، سال سوم، شماره ۸ و ۹، صفحه ۴۵-۳۵، زمستان ۸۵ و بهار ۸۶.
5. علی عالم، معرفی و طبقه‌بندی ممبران‌های سرامیکی مصرفی در صنعت آب، سمینار کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مواد و متالورژی، ۱۳۸۵.
6. علی‌اکبر حبیب‌پناه، ساخت و بررسی خواص ممبران‌های کامپوزیتی نانو ساختار تیتانیا-آلومینا، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، ۱۳۸۸.
7. Tim Van Gestel, Carlo Vandecasteele, Anita Buekenhoudt, Chris Dotremont, Jan Luyten, Roger Leysen, Bart Van der Bruggen, Guido Maes, "Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: preparation, characterization and chemical stability", Journal of Membrane Science 207 (2002) 73-89.
8. Dong-Sik Bae, Deock-Soo Cheong, Kyong-Sop Han, Sang-Hael ChoP, "Fabrication and Microstructure of A12O3-TiO2 Composite Membranes with Ultrafine Pores", Ceramics international 24 (1998) 25-30.
9. Md. Hasan Zahir, Koji Sato, Hiroshi Mori, Yuji Iwamoto, "Preparation and Properties of Hydrothermally Stable c-Alumina-Based Composite Mesoporous Membranes", J. Am. Ceram. Soc., 89 (9) 2874-2880 (2006).
10. Cavus Falamaki, Zahra Khakpour, Alireza Aghaie, "Zirconia-zircon composite microfiltration membranes based on porous alumina supports", Journal of Membrane Science 263 (2005) 103-112.
11. Yunfeng Gu, Pelin Hacırlıoğlu, S. Ted Oyama, "Hydrothermally stable silica-alumina composite membranes for hydrogen separation", Journal of Membrane Science 310 (2008) 28-37.
12. Yan Huang¹, Roland Dittmeyer, "Preparation and characterization of composite palladium membranes on sinter-metal supports with a ceramic barrier against intermetallic diffusion", Journal of Membrane Science 282 (2006) 296-310.
13. Ning Ma, Xinfei Fan, Xie Quan, Yaobin Zhang, "Ag-TiO₂/HAP/Al₂O₃ bioceramic composite membrane: Fabrication, characterization and bactericidal activity", Journal of Membrane Science 336 (2009) 109-117.
14. Zhi-qiang Zeng, Xiao-yue Xiao, Zhi-lun Gui, Long-tu Li, "Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ composite ceramic membranes from sol-gel Processing", Materials Letters 35_1998.67-71.
15. Jorgen Wagner, "Membrane Filtration Handbook Practical Tips and Hints", Second Edition, Revision 2, November 2001.
16. Shaomin Liu, K. Li, "Preparation TiO₂/Al₂O₃ composite hollow fibre membranes", Journal of Membrane Science 218 (2003) 269-277.
17. Hyeok Choi, Elias Stathatos, Dionysios D. Dionysiou, "Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for environmental applications", Applied Catalysis B: Environmental 63 (2006) 60-67.
18. Gordon C. C. Yang, Cyuan-Jia Li, "Preparation of tubular TiO₂/Al₂O₃ composite membranes and their performance in electrofiltration of oxide-CMP wastewater", Desalination 200 (2006) 74-76.
19. Haimin Zhang, Xie Quan, Shuo Chen, Huimin Zhao, Yazhi Zhao, Wenjing Li, "Zirconia and titania composite membranes for liquid phase separation: preparation and characterization", Desalination 190 (2006) 172-180.
20. Jelena Sekulić-Kuzmanović, "Mesoporous and Microporous Titania Membranes", Doctoral Dissertation, University of Twente, 2004.

21. Anne Julbe, David farrusseng, Christian Guizard, "Porous ceramic membranes for catalytic reactors, overview and new ideas", *Journal of membrane science* 181 (2001) 3-20.
۲۲. منوچهر سبحانی، سنتز تیتانات آلومینیوم به روش سل-ژل در ابعاد ریز دانه و بررسی پایداری حرارتی آن، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مواد و متالورژی، ۱۳۸۶.
23. Richard W. Baker, "Membrane technology and applications", second edition, Membrane Technology and Research, Inc., California., 2004.
24. Xiongfuzhang, Haiou Liu, Tonghua Wang, Anjie Wang, King Lun Yeung, "Modification of carbon membranes and preparation of carbon-zeolite composite membranes with zeolite growth", *Carbon* 44 (2006) 501-507.
25. Toraj Mohammadi, Afshin Pak, "Effect of calcination temperature of kaolin as a support for zeolite membranes", *Separation and Purification Technology* 30 (2003) 241-249.
26. Mansoor Kazemimoghadam, Afshin Pak, Toraj Mohammadi, "Dehydration of water/1-1 dimethylhydrazine mixtures by zeolite membranes", *Microporous and Mesoporous Materials* 70(2004) 127-134.
27. Mansoor Kazemimoghadam, Toraj Mohammadi, "Synthesis of MFI zeolite membranes for water desalination", *Desalination* 206 (2007) 547-553.
28. Toraj Mohammadi, Afshin Pak, "Making zeolite a membrane from kaolin by electrophoresis", *Microporous and Mesoporous Materials* 56 (2002) 81-88.
29. D. Lee, "Synthesis and Characterization of a Silica Membrane Supported on Porous Vycor", chapter 2, 2003.
30. Toshinori T Suru, Tomoya Hino, Tomonisa Yoshioka, "permporometry characterization of microporous ceramic membranes", *J. Membrane science* 186 (2001) 257.
31. A. F. M. Leenaars, K. Keizer, A. J. Burggraaf, The preparation and characterization of alumina membranes with ultra -fine pores. *J. Material science* 19(1984) 1077.
32. V. I. Zaspalis, W. Vanpraag, K. Keizer, J. R. H. Ross, Synthesis and characterization of primary alumina, titania and binary membranes. *J. Material science* 27(1992) 1023.
33. Sumio Sakka, Hand book of sol- gel science and technology processing, characterization and application; Volume 1.
34. Ali Alem, Hossein Sarpoolaky, Mehrdad Keshmiri, Sol-gel preparation of titania multilayer membrane for photocatalytic applications, *Ceramics International* 35 (2009) 1837-1843.
35. Ali Alem, Hossein Sarpoolaky, The effect of silver doping on photocatalytic properties of titania multilayer membranes, *Solid State Sciences* 12 (2010) 1469-1472.
36. S. Sivakumar, C. P. Sibub, P. Mukundan, P. Krishna Pillai, K. G. K. Warriar, "Nonporous titania-alumina mixed oxides- an alkoxide free sol-gel synthesis", *Materials Letters* 58 (2004) 2664- 2669.
37. Yanxia Hao, Jiansheng Li, Xujie Yang, Xin Wang, Lude Lu, "Preparation of ZrO₂-Al₂O₃ composite membranes by sol-gel process and their characterization", *Materials Science and Engineering* 367 (2004) 243-247.
38. Kang Li, *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*, John Wiley & Sons, 2007.
39. Yunfeng Gu, S. Ted Oyama, "Ultrathin, hydrogen-selective silica membranes deposited on alumina-graded structures prepared from size-controlled boehmite sols", *Journal of Membrane Science* 306 (2007) 216-227.
40. Zhi-qiang Zeng, Xiao-yue Xiao, Zhi-lun Gui, Long-tu Li, "Al₂O₃ -SiO₂ -TiO₂ composite ceramic membranes from sol-gel processing", *Materials Letters* 35 (1998) 67-71.
41. Yunfeng Gu, S. Ted Oyama, "Permeation properties and hydrothermal stability of silica-titania membranes supported on porous alumina substrates", *Journal of Membrane Science* 345 (2009) 267-275.
42. A. V. Kovalevsky, V. V. Kharton, F. M. M. Sniijkers, J. F. C. Cooymans, J. J. Luyten, F. M. B. Marques, "Oxygen transport and stability of asymmetric SrFe(Al)O_{3-δ}-SrAl₂O₄ composite membranes", *Journal of Membrane Science* 301 (2007) 238-244.
43. Yuanyuan Liu, Liang Hong, "Fabrication and characterization of (Pd/Ag)-La_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-δ} composite membrane on porous asymmetric substrates", *Journal of Membrane Science* 224 (2003) 137-150.
44. Wei Li, Jian-Jun Liu, Chu-Sheng Chen, "Hollow fiber membrane of yttrium-stabilized zirconia and strontium-doped lanthanum manganite dual-phase composite for oxygen separation", *Journal of Membrane Science* 340 (2009) 266-271.