

## ساخت غشای تبادل یونی ناهمگن به کمک ذرات ترکیبی نانو لوله کربن - نانو لایه نقره: خواص الکتروشیمیایی و ضد باکتریایی

اکبر زنده نام<sup>۱</sup>، مهرنام ربیعیان<sup>۱</sup>، سید محسن حسینی<sup>۲\*</sup>، سعیده مختاری<sup>۱</sup>  
<sup>۱</sup>گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، اراک، ایران  
<sup>۲</sup>گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران  
دریافت: ۹۴/۱/۱۹ پذیرش: ۹۴/۴/۱۷

### چکیده

در این تحقیق غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن بر پایه پلی وینیل کلراید با استفاده از تکنیک قالب گیری محلول پلیمری تهیه گردید. اثر وجود نانو لوله های کربن عامل دار و نیز نانو ذرات ترکیبی نانو لوله کربن- نانو لایه نقره در ساختار غشاهای، بر خواص الکتروشیمیایی و ضد باکتریایی آنها بررسی شد. نانو ذرات ترکیبی با استفاده از تکنولوژی کندوپاش مگنترون در محیط پلاسما تهیه گردید. تصاویر میکروسکوپ نوری، پراکندگی یکنواخت نانو ذرات را در بدنه غشاهای پلیمری نشان می دهد. همچنین پوشش سطح نانو لوله- های کربن به کمک نانو لایه های نقره سبب توزیع یکنواخت تر نانو ذرات در ساختار غشاهای گشته است. نتایج نشان می دهد که خواص الکتروشیمیایی غشاهای، با استفاده از نانو ذرات بهبود می یابد. همچنین غشای تهیه شده بوسیله نانو ذرات ترکیبی نانو لوله کربن- نانو لایه نقره، عملکرد الکتروشیمیایی و خاصیت ضد باکتریایی مناسب تری جهت حذف باکتری E-Coli در مقایسه با سایر غشاهای تهیه شده دارد.

**کلمات کلیدی:** غشای تبادل یون، نانو ذرات ترکیبی، کندوپاش مگنترون، پلاسما، ساخت/خواص الکتروشیمیایی، عملکرد ضد باکتریایی

### مقدمه

امروزه فرآیندهای غشایی، کاربردهای فراوانی را در صنایع جداسازی به خود اختصاص داده اند. از مهم ترین عوامل بهره برداری و استفاده از فناوری غشایی می توان به قابلیت این تکنولوژی در جداسازی انتخابی مواد، سادگی فرآیند، انتقال جرم/سرعت فرآیندی بالا و مصرف پایین انرژی در مقایسه با سایر روشها اشاره نمود. در سالیان اخیر غشاهای تبادل یونی، به صورت گسترده ای در فرآیندهایی چون الکترودیالیز برای جداسازی

\* S-Hosseini@araku.ac.ir

و تغلیظ نمک، تصفیه ی آب و پساب، بازیابی فلزات گران بها از فاضلاب های صنعتی، تولید محصولات شیمیایی و بیوشیمیایی و ... به کار گرفته شده اند. چگونگی عملکرد یک غشا، توسط خواص شیمی/فیزیکی آن مشخص می شود. تاکنون تلاش های گسترده ای در رابطه با ساخت، بهبود و اصلاح خواص غشاهای تبادل یون صورت پذیرفته است. از جمله این فعالیت ها می توان به استفاده از گروه های عاملی مختلف، انتخاب پلیمرهای پایه گوناگون، مواد افزودنی/پر کننده مانند نانو ذرات، اصلاح خواص سطحی غشا با استفاده از روش هایی چون پلاسما/ لایه نشانی و نیز توزیع یکنواخت گروه های عاملی در ساختار غشاها اشاره نمود [۱-۸]. هدف اصلی این پژوهش ساخت غشاهای تبادل یونی ناهمگن با خواص الکتروشیمیایی و ضد باکتریایی مناسب جهت استفاده در فرآیند الکترودیالیز و به منظور تصفیه آب و پساب می باشد. در این مطالعه برای بهبود ویژگی های الکتروشیمیایی غشای تبادل کاتیونی ناهمگن، از نانو لوله های کربن و نیز نانو ذرات ترکیبی نانو لوله کربن- نانو لایه نقره استفاده شد. نانو ذرات ترکیبی با استفاده از تکنولوژی کندوپاش مگنترون در محیط پلاسما که یک روش لایه نشانی بخار فیزیکی می باشد، تهیه گردید. در این روش نانو لایه های نقره بر روی جداره نانو لوله های کربنی چند دیواره لایه نشانی شد. از مزیت های روش کندوپاش مگنترون در محیط پلاسما می توان به آهنگ لایه نشانی بالا، یکنواختی عالی، چسبندگی خوب و ... اشاره نمود. نانو لوله کربنی به علت داشتن خواصی چون رسانایی الکتریکی، مقاومت مکانیکی/ حرارتی بالا و جذب سطحی مناسب به عنوان یک پرکننده معدنی در ساختار غشاهای پلیمری به صورت گسترده ای مورد استفاده قرار گرفته اند. همچنین نانو ذرات نقره دارای رسانایی الکتریکی بسیار خوبی بوده و کاربردهای کاتالیستی/باکتری زدایی نیز دارند. استفاده از این نانو ذرات فلزی در ساختار غشاهای پلیمری تبادل یون می تواند سبب بهبود ویژگی های شیمی/فیزیکی و جداسازی آن ها گردد [۱ و ۹]. انتظار می رود استفاده از نانو ذرات ترکیبی با داشتن خواصی چندگانه، عملکرد به مراتب مناسب تری، در فرآیند نمک زدایی و تصفیه پساب از خود نشان دهند. بررسی و مطالعه تحقیقات انجام شده نشان می دهد که تا به حال تحقیقی مشابه، به روش فوق، صورت نگرفته است.

بدین منظور در این پژوهش غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن پلی وینیل کلراید/نانو لوله کربن- نانو لایه نقره، به کمک روش قالب گیری محلول پلیمری و با استفاده از حلال تتراهیدروفوران و پودر ذرات رزین تبادل کاتیونی تهیه گردید و اثر وجود نانو لوله های کربن و نیز نانو ذرات سنتزی ترکیبی نانو لوله کربن- نانو لایه نقره بر خواص شیمی/فیزیکی و ضد باکتریایی غشاهای ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت. در طول آزمایشات جهت بررسی خواص الکتروشیمیایی غشاها از محلول یونی کلرید سدیم استفاده گردید. نتایج به دست آمده در فرآیندهای الکتروشیمیایی بویژه الکترودیالیز مفید خواهد بود.

### تولید نانو ذرات ترکیبی

در این پژوهش به منظور تولید نانو ذرات ترکیبی نانو لوله کربن- نانو لایه نقره از دستگاه کندوپاش مگنترون در محیط پلاسما با هدف تخت، با فشار پایه ۶-۱۰ میلی بار استفاده شد. برای لایه نشانی نقره از گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹٪ تحت فشار ۲-۱۰ میلی بار و کاتد هدف از جنس نقره با خلوص ۹۹/۹۹٪ بهره گرفته

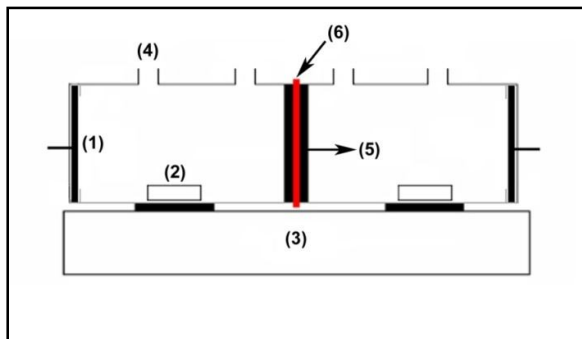
شد. دمای انباشت ۳۰۰ درجه کلون و نانو ذرات نقره با آهنگ ۰/۱ nm/s روی نانو لوله‌های کربنی پوشش داده شدند. همچنین ضخامت نانو لایه نقره ۱۰ نانومتر انتخاب گردید.

### ساخت غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن

غشاهای تبادل یونی به شیوه قالب گیری محلول پلیمری و به روش تغییر فاز تهیه شدند [۱]. جهت تهیه غشاها، ابتدا پلیمر پایه غشا (پلی وینیل کلراید، گرید ۷۰۵۴) در حلال تتراهیدروفوران 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) و نیز نانو لوله های کربنی عامل دار (۴ درصد وزنی، قطر خارجی ۱۰ تا ۲۰ نانومتر، قطر داخلی ۵ تا ۱۰ نانومتر، طول ۰/۵ تا ۲ میکرومتر) و نیز نانو ذرات ترکیبی نانو لوله کربن- نانو لایه نقره (۴ درصد وزنی) به این محلول 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 شیشه ای تمیز و خشک و با ضخامت ۴۰۰ میکرون قالب گیری گردید. غشاهای تهیه شده در دمای محیط به مدت ۱ ساعت خشک گردید و بعد از آن برای مدت یک روز در محلول کلرید سدیم قرار داده شد. بدین ترتیب سه سری غشا به دست آمد که ویژگی‌های الکتروشیمیایی هر گروه به طور جداگانه محاسبه 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 عددانتقال، انتخاب‌پذیری و شارعبوری یون‌ها از سل آزمون غشایی نشان داده شده در شکل ۱ استفاده گردید [۱ و ۳]. این سلول شامل دو بخش است که توسط غشا از یکدیگر جدا می‌شوند. به منظور کمینه کردن اثرات لایه مرزی و قطبش غلظتی در مجاورت سطح غشا، در سرتاسر زمان اندازه‌گیری هر دو بخش توسط همزن هم زده می‌شوند.



شکل ۱. شمایی از سل مورد استفاده در اندازه‌گیری خواص الکتروشیمیایی غشای تبادل یون: (۱) الکتروود پلاتین، (۲) مگنت، (۳) همزن، (۴) روزنه خوراک، (۵) واشر لاستیکی، (۶) غشا

### محاسبه پتانسیل، عدد انتقال و انتخابگری غشای تبادل کاتیونی

زمانی که سطوح یک غشای تبادل یونی در تماس با محلول یونی با غلظت های متفاوتی قرار می گیرد یک پتانسیل الکتریکی در سراسر غشا ایجاد می گردد. اندازه این پارامتر به ویژگی الکتریکی غشا و نوع و غلظت محلول به کار گرفته شده بستگی دارد. پتانسیل غشا برای یک غشای متعادل با کمک محلول کلرید سدیم و با استفاده از غلظت های ۰/۱ و ۰/۰۱ مولار در طرفین غشا و در شرایط محیطی اندازه گیری می شود. اختلاف پتانسیل بوجود آمده در سراسر غشا به کمک اتصال هر دو بخش حاوی محلول الکترولیت به همراه الکترودهای کالومل اشباع (پل های نمکی) به یک مولتی متر دیجیتال اندازه گیری می گردد. اندازه گیری هر دقیقه یک بار تکرار می شود تا در نهایت یک مقدار ثابت حاصل گردد. همچنین پتانسیل غشا (E) به کمک رابطه نرنست محاسبه می گردد [۱-۴ و ۱۰-۱۲]:

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

که در رابطه فوق t عدد انتقالی یون ها در غشا، R ثابت جهانی گازها، T دما، n ظرفیت الکتریکی یون ها و a فعالیت الکترولیت های در تماس با سطح غشا می باشد. انتخاب پذیری یونی غشاها نیز بر اساس میزان اختلاف مهاجرت یون ها از طریق غشا به صورت زیر محاسبه می گردد:

$$\text{Permselectivity}(P_s) = \frac{t-t_0}{1-t_0} \quad (2)$$

که در این رابطه  $t_0$  عدد انتقالی یون ها در محلول می باشد. چگالی بار سطحی غشاها نیز به صورت کمی با استفاده از رابطه (۳) به دست می آید:

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

که در این رابطه C متوسط غلظت محلول های یونی در طرفین غشا می باشد.

### اندازه گیری تراوش پذیری/فلاکس یونی غشاها

جهت اندازه گیری تراوش پذیری/فلاکس یونی غشاها از محلول کلرید سدیم استفاده می شود. پتانسیل الکتریکی مستقیم به همراه ولتاژ بهینه به کمک الکترودهای پلاتین در سراسر سل برقرار می گردد. در طی فرآیند، به علت واقع شدن واکنش های آندی و کاتدی، یون های مخالف با عبور از غشا از بخش رقیق به غلیظ مهاجرت می کنند.



یون های سدیم (کاتیون ها) با عبور از غشا و وارد شدن به بخش غلیظ سبب افزایش میزان pH در این بخش می گردند. در حقیقت با توجه به واکنش های آندی و کاتدی اتفاق افتاده، مقدار کاتیون های عبوری از غشای تبادل کاتیونی برابر با هیدروکسید تولیدی در بخش کاتدی می باشد که سبب افزایش pH این

منطقه می گردد. میزان تغییرات pH نیز با استفاده از یک pH متر دیجیتالی اندازه گیری گردید [۱۳ و ۱۴]. با استفاده از این تغییرات، میزان تراوش یون‌ها/فلاکس یونی قابل محاسبه خواهد بود:

$$N = \frac{n}{A \times t} \quad (۶)$$

که در این رابطه N فلاکس یونی، n مول‌های عبوری از غشا (کاتیون‌های سدیم)، A سطح غشا و t زمان فرآیند می باشد.

### بررسی خاصیت ضد باکتریایی غشاهای تهیه شده

از آنجایی که نانو ذرات نقره خاصیت ضد باکتریایی خوبی دارند در صنایع تصفیه پساب بکار گرفته می شوند. بدین منظور خاصیت ضد باکتریایی غشاها در حذف باکتری E-Coli مورد ارزیابی قرار می گیرد. جهت بررسی عملکرد از روش دانسیته نوری در طول موج ۶۲۰ نانومتر استفاده گردید.

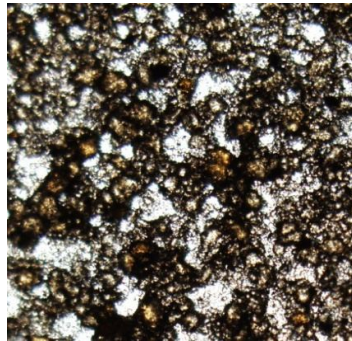
### نتایج و بحث

جهت بررسی نحوه ی توزیع نانو ذرات در ساختار غشاها از آنالیز میکروسکوپ نوری استفاده شد. همان‌طور که در تصاویر میکروسکوپ نوری (شکل ۲) مشاهده می‌شود، غشاهای تهیه شده دارای توزیع نسبتاً یکنواختی از ذرات رزین و ماده پر کننده افزودنی در ساختار پلیمری می باشند. این امر سبب تقویت نواحی فعال در غشاها گشته و خواص الکتروشیمیایی آن‌ها را بهبود خواهد بخشید. همچنین وجود نواحی فعال در سطح غشا با ایجاد میدان الکتریکی یکنواخت سبب کاهش پدیده پلاریزاسیون خواهد شد. همان‌طور که از این تصاویر مشاهده می شود، پوشش سطح نانو لوله‌های کربن به کمک نانو لایه های نقره سبب توزیع یکنواخت تر نانو ذرات در ساختار غشاها گشته است که این مسئله ناشی از قوی‌تر شدن پیوند نانو ذرات ترکیبی با ذرات رزین می باشد و در نتیجه باعث سبب توزیع یکنواخت تر آن‌ها در بدنه غشا می‌گردد.

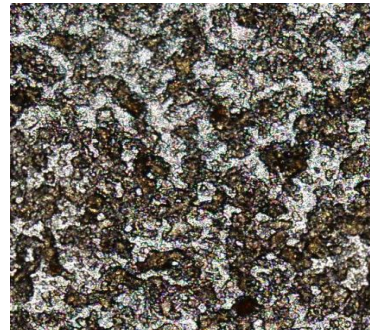
نتایج به‌دست آمده نشان می دهد که پتانسیل غشاها (شکل ۳) با استفاده از نانو لوله های کربن و نیز نانو ذرات ترکیبی سنتزی نانو لوله کربن- نانو لایه نقره در ساختار غشاهای تبادل کاتیونی، افزایش یافته است. این مساله به علت خواص الکتریکی و جذبی نانو ذرات می باشد که باعث افزایش چگالی بار سطحی غشا (شکل ۳) گشته و در نتیجه سبب بهبود پدیده دفع دونان در سراسر غشا و افزایش پتانسیل غشا می گردد. همچنین توزیع یکنواخت تر ذرات در سطح و بدنه غشاهای پلیمری اصلاح شده سبب افزایش پتانسیل دونان می گردد.

نتایج به‌دست آمده نشان می دهد که غشاهای اصلاح شده حاوی نانو ذرات پر کننده، عدد انتقال و انتخاب- پذیری بالاتری در مقایسه با نمونه اصلاح نشده دارند (شکل ۴).

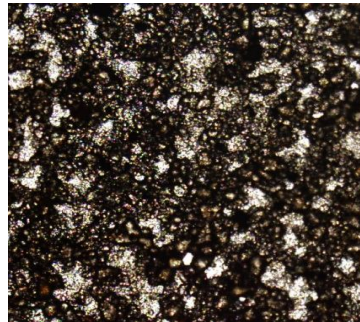
این مسئله را می‌توان با توجه به تغییرات ابعادی کانال‌های عبور یون در غشا توصیف نمود که سبب تقویت تسلط گروه‌های عامل یونی بر عبور و مرور یون‌ها گشته و در نتیجه افزایش انتخاب‌پذیری و عدد انتقالی را به دنبال خواهد داشت.



(ب)

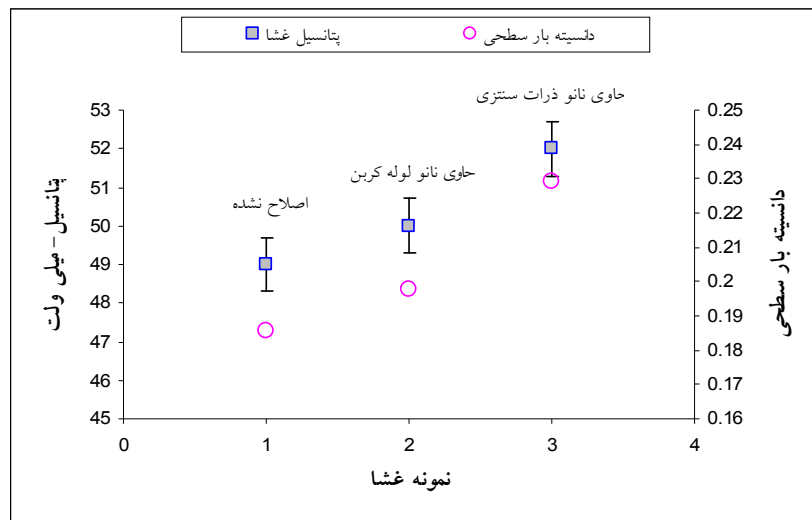


(الف)



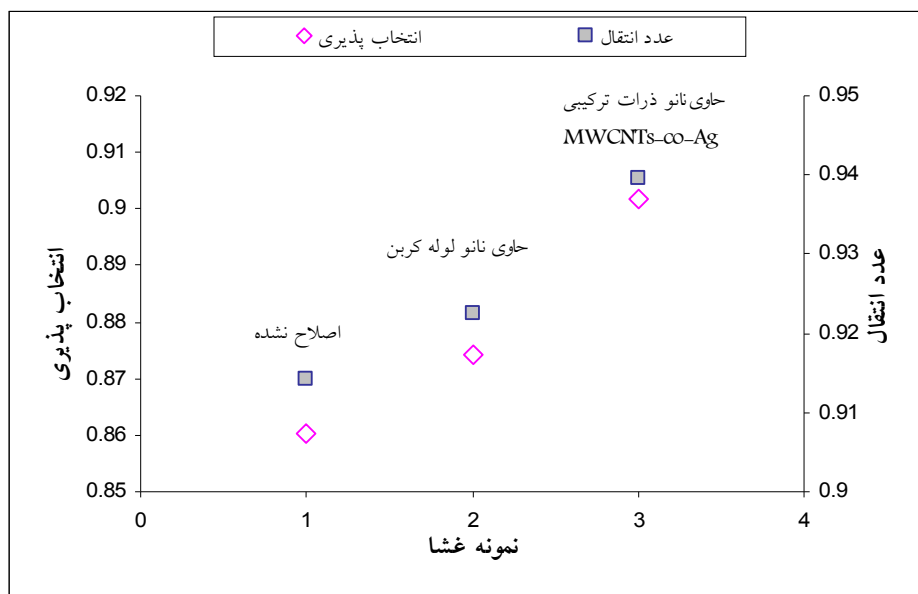
(ج)

شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ نوری عبوری غشاهای تهیه شده: (الف) غشای اولیه/اصلاح نشده، (ب) غشای حاوی نانولوله های کربن، (ج) غشای حاوی نانوذرات ترکیبی نانولوله کربن- نانولایه نقره



شکل ۳. اثر نانولوله های کربن و نانوذرات ترکیبی سنتزی نانولوله کربن- نانولایه نقره بر پتانسیل و دانشیته بار سطحی غشاهای تهیه شده تبادل کاتیونی

در حقیقت وجود نانو ذرات در بدنه غشاها سبب باریک شدن کانال‌های یونی گشته و در نتیجه احاطه گروه-های عاملی غشا را بر عبور و مرور یون‌ها تقویت می نماید. همچنین غشاهای حاوی نانو ذرات ترکیبی نانو لوله کربن- نانو لایه نقره، عدد انتقال و انتخاب پذیری بهتری را در مقایسه با نمونه حاوی نانو لوله های کربن از خود نشان دادند. همان‌طور که قبلاً بیان شد و در تصاویر میکروسکوپ نوری نیز مشخص است، اصلاح سطح نانو لوله‌های کربنی با نانو لایه های نقره، باعث تقویت پیوند نانو ذرات با ذرات رزین گشته و در نتیجه باعث توزیع یکنواخت آن‌ها در ماتریس غشا و بهبود خواص انتقالی خواهد شد. همچنین مقایسه نتایج انتخاب پذیری غشاهای تهیه شده با نمونه های تجاری (جدول ۱) نشان می دهد که غشاهای تهیه شده عملکرد مناسبی در مقایسه با نمونه های تجاری دارند.

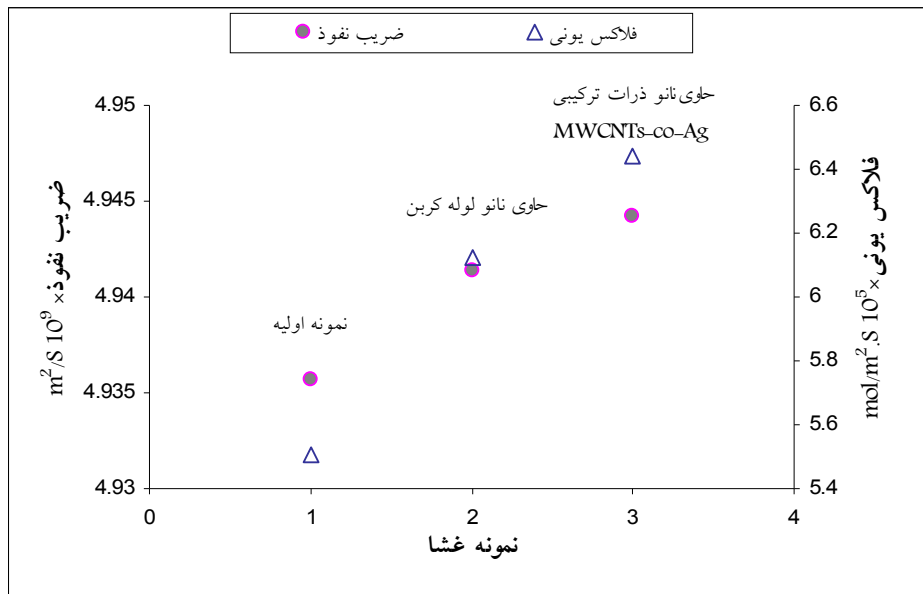


شکل ۴. انتخاب پذیری و عدد انتقالی غشاهای تهیه شده تبادل کاتیونی اصلاح نشده، غشای حاوی نانو لوله های کربن و غشای حاوی نانو ذرات ترکیبی نانو لوله کربن- نانو لایه نقره

همچنین نتایج به دست آمده نشان می دهد که غشاهای اصلاح شده حاوی نانو لوله های کربن و نیز نانو ذرات ترکیبی سنتزی نانو لوله کربن- نانو لایه نقره، فلاکس یونی بالاتری در مقایسه با نمونه اصلاح نشده دارند (شکل ۵). این افزایش را می توان به تقویت خاصیت الکتریکی و نیز خاصیت جذبی غشاهای شبکه آمیخته نسبت داد که سبب بهبود شدت میدان الکتریکی در اطراف غشا شده و انتقال یون بین محلول و غشا را تسهیل می نماید.

جدول ۱. مقایسه انتخاب پذیری غشاهای تهیه شده تبادل کاتیونی در این پژوهش با برخی غشاهای تجاری [۱۵و۱۴و۲]

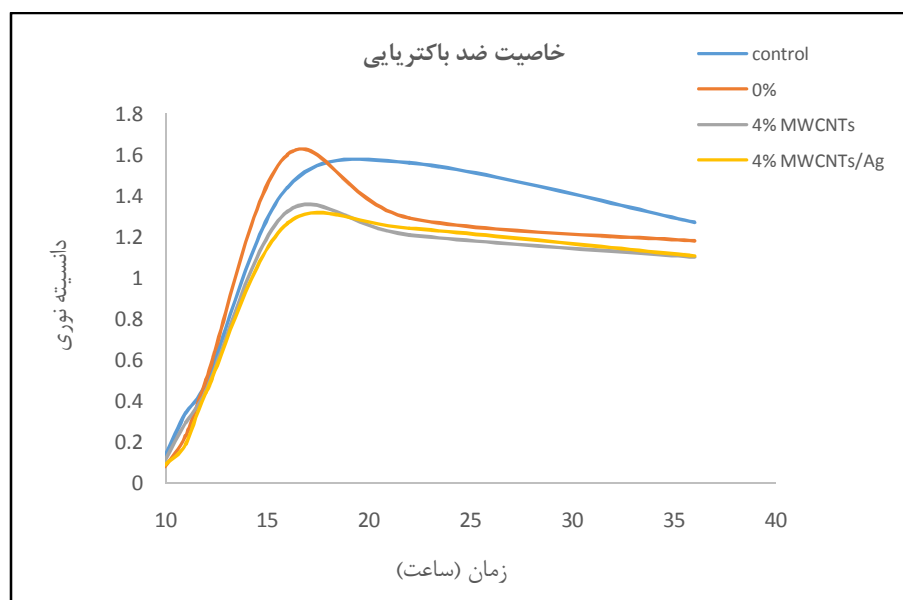
انتخاب پذیری	نمونه غشا
>۸۷	غشای حاوی نانو لوله های کربن
>۹۱	غشای حاوی نانو ذرات ترکیبی نانو لوله کربن- نانو لایه نقره
۸۷	CSMCRI, India (HGC)
۹۸	Fumasep® FKE
۹۵	Fumasep® FKD
۹۶	Neosepta® CMX
۹۵	RAI Research Corp., USA R-5010-H
۹۲	RAI Research Corp., USA R-5010-H



شکل ۵. تاثیر نانو لوله های کربن و نانو ذرات ترکیبی نانو لوله کربن- نانو لایه نقره شار یونی و ضریب نفوذ غشاهای شبکه آمیخته تبادل کاتیونی ناهمگن



همچنین خاصیت ضد باکتریایی غشاها در حذف باکتری E-Coli مورد ارزیابی قرار گرفت. جهت بررسی عملکرد غشاها از روش دانسیته نوری در طول موج ۶۲۰ نانومتر استفاده گردید. میزان رشد باکتری ها با زمان در حضور غشاهای مختلف بررسی گردید. نتایج به دست آمده در شکل ۶ نشان می دهد که غشاهای حاوی نانو ذرات عملکرد مناسبی در حذف باکتری E-Coli دارند.



شکل ۶. خاصیت ضد باکتریایی غشاها در حذف باکتری E-Coli با زمان

### نتیجه گیری

در این پژوهش تاثیر وجود نانو لوله های کربنی عامل دار و نیز نانو ذرات ترکیبی سنتز شده نانو لوله کربن- نانو لایه نقره بر خواص الکتروشیمیایی غشاهای تبادل کاتیونی بررسی شد. تصاویر میکروسکوپ نوری نشان داد که غشاهای تهیه شده دارای توزیع نسبتاً یکنواختی از ذرات رزین و نانو ماده افزودنی در ساختار پلیمری می باشند. همچنین پوشش سطح نانو لوله های کربن به کمک نانو لایه های نقره سبب توزیع یکنواخت تر نانو ذرات در ساختار غشاها گشته است. نتایج به دست آمده نشان داد که غشای تهیه شده بوسیله نانو ذرات ترکیبی نانو لوله کربن- نانو لایه نقره، دارای عدد انتقال، انتخاب پذیری و شار یونی بالاتری در مقایسه با غشای اصلاح نشده و نیز غشای نانوکامپوزیتی حاوی نانو لوله های کربنی هستند. همچنین خاصیت ضد باکتریایی غشاها در حذف باکتری E-Coli مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که غشاهای حاوی نانو ذرات عملکرد مناسبی در حذف باکتری E-Coli دارند.



## منابع

1. S. M. Hosseini, S. S. Madaeni, A. R. Khodabakhshi, Preparation and characterization of PC/SBR heterogeneous cation exchange membrane filled with carbon nano-tubes, *Journal of Membrane Science*, 362 (2010) 550-559.
2. R. K. Nagarale, G. S. Gohil, V. K. Shahi, Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes., *Advanced in Colloid and Interface Science*, 119 (2006) 97-130.
3. S. M. Hosseini, P. Koranian, A. Gholami, S. S. Madaeni, A. R. Moghadassi, P. Sakinejad, A. R. Khodabakhshi, Fabrication of mixed matrix heterogeneous ion exchange membrane by multiwalled carbon nanotubes: Electrochemical characterization and transport properties of mono and bivalent cations, *Desalination*, 329 (2013) 62-67.
4. A. Zendeenam, N. Robotmily, S. M. Hosseini, M. Arabzadegan, S. S. Madaeni, 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*, 573 (2013) 1-8.
5. T. S. Hung, L. Ying Jiang, Y. Lia, S. Kulprathipanja, Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Progress in Polymer Science*, 32 (2007) 483-507.
6. G. Srikanth, *Membrane Separation Processes Technology and Business Opportunities, Water Conditioning & Purification*, (2008) 1- 4.
7. T. Sata, W. K. Yang, Studies on cation exchange membrane having permselectivity between cations in electrodialysis, *Journal of Membrane Science*, 206 (2006) 31-60.
8. N. Tanaka, H. Nishikiori, S. Kubota, M. Endo, T. Fujii, Photochemical deposition of Ag nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes *Carbon*, 47 (2009) 2752-2760.
9. S. M. Hosseini, S. S. Madaeni, A. R. Khodabakhshi, A. Zendeenam, Preparation and surface modification of PVC/SBR heterogeneous cation exchange membrane with silver nanoparticles by plasma treatment, *Journal of Membrane Science*, 365 (2010) 438-446.
10. R. K. Nagarale, V. K. Shahi, S. K. Thampy, R. Rangarajan, Studies on electrochemical characterization of polycarbonate and polysulfone based heterogeneous cation exchange membranes, *Reactive and Functional Polymer*, 61 (2004) 131-138.
11. G. S. Gohil, V. V. Binsu, V. K. Shahi, Preparation and characterization of mono-valent ion selective polypyrrole composite ion-exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 280 (2006) 210-218.
12. R. K. Nagarale, V. K. Shahi, R. Rangarajan, Preparation of polyvinyl alcohol-silica hybrid heterogeneous anion-exchange membranes by sol-gel method and their characterization, *Journal of Membrane Science*, 248 (2005) 37-44.
13. J. Kerres, W. Cui, R. Disson, W. Neubrand, 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*, 139 (1998) 211-225.
14. T. Xu, Ion exchange membrane: State of their development and perspective, *J. Membr. Sci.* 263 (2005) 1-29.
15. P. Długolecki, K. Nymeijer, S. Metz, M. Wessling, Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients, *J. Membr. Sci.* 319 (2008) 214-222.