

تهیه غشاهای رسانا با استفاده از پلی پیرول

Preparation of Conductive Membranes Using Polypyrrole

سید سیاوش مدائنی*، بنفشه خاوران

کرمانشاه، دانشگاه رازی، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۱۶۶

دریافت: ۸۰/۲/۵، پذیرش: ۸۱/۹/۱۰

چکیده

غشاهای رسانا مزایای فراوانی دارند که از جمله آنها کاهش مشکل گرفتگی غشا برای خوراکیهای دارای اجزای یونی است. این نوع غشاها را می توان با استفاده از پلیمرهای رسانا یا پوشش دهی سطح غشاهای نارسانا با پلیمرهای رسانا تهیه کرد. در این کار پژوهشی، سطح غشای تجارتي ریزصافی GVHP که از پلی وینیلیدن فلوئورید تهیه شده است به دو روش مختلف با پلی پیرول پوشش داده شد و سپس رسانندگی الکتریکی غشا اندازه گیری شد. همچنین، اثر عوامل مختلف از جمله غلظت محلولهای مصرف شده، عوامل اکسایش، زمان نگهداری غشای پایه در محلولها، نوع غشای پایه، گذشت زمان و دما بر رسانندگی غشای تهیه شده بررسی شده است.

(مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال پانزدهم، شماره ۶، صفحه ۳۶۶-۳۵۵، ۱۳۸۱)

واژه های کلیدی

غشای رسانا، پلیمر رسانا،
تهیه، پلی پیرول،
گرفتگی

مقدمه

اصولاً رسانندگی الکتریکی پلیمرهای رسانا از حرکت حاملهای مختلف بار نتیجه می شود که این حاملهای بار به واسطه تقویت و دوپه کردن در سیستم الکتریکی π ایجاد می شوند. حاملهای بار (الکترونها) در پلیمرهای

پلیمرهای رسانا به پلیمرهایی گفته می شود که در صورت اعمال اختلاف پتانسیل روی آنها، قابلیت عبور جریان الکتریسیته را (مانند یک جسم رسانا) نشان می دهند. البته، این قابلیت در پلیمرهای مختلف، متفاوت است.

* مسئول مکاتبات، پیام نگار: Smadaeni@yahoo.com

Key Words

conductive membrane,
conductive polymer,
preparation,
polypyrrole, fouling

بسیاری از اصلاحات به عمل آمده در پلیمرهای مزدوج مثل پلی استیلن، شامل تغییراتی در استخلافها و طول پیوندهای دوگانه است. وجود پیوند دوگانه در ساختار پلیمر شرط لازم برای تشکیل کمپلکس انتقال بار پس از دوپه شدن است.

معمولاً تصور می شود که وجود پیوندهای دوگانه مزدوج برای اینکه یک پلیمر بتواند رسانای جریان الکتریسته باشد، یک شرط ضروری است. اما، می توان نشان داد که در صورت وجود استخلافهای لازم، یک سیستم پلیمری غیر مزدوج نیز می تواند رسانای جریان الکتریسته باشد. پلی ایزوپرن از بهترین نمونه ها برای این دسته از مواد است [۳]. نمونه هایی از این نوع قابلیت لازم برای جابه جا کردن بار الکتریکی در مشارکت با یک گروه الکترون ده یا الکترون پذیر را دارند. در واقع اثر استخلاف یا استخلافهای موجود روی زنجیر پلیمر در فرایند انتقال و جابه جایی بارهای الکتریکی بسیار قابل توجه است. مشخصه های اساسی مولکولی هر استخلاف مانند الکترون گاتیوی و اثر القایی تأثیر زیادی روی الکترون دهی و الکترون پذیری هر یک از پیوندهای سیر نشده مجاور خود دارد.

اصولاً با وجود استخلافهای لازم و دوپه کردن پلیمر می توان انتقال بار قابل توجهی را حتی برای پیوندهای دوگانه مجزا و غیر مزدوج انتظار داشت. بنابراین، قابلیت انتقال بار نباید تنها به سیستمهای پلیمری مزدوج محدود شود. مسئله ای که تشخیص یک سیستم مزدوج از یک سیستم غیر مزدوج را ممکن می کند، سهولت و مکانیسم انتقال بار است. در یک سیستم غیر مزدوج، که مکانیسم درون زنجیری انتقال بار روی زنجیر پلیمر ناممکن و شرایط آن نامساعد باشد، انتقال در جهت انجام فرایند رسانایی الکتریکی ممکن است از مکانیسم بین زنجیری (انتقال الکترون بین زنجیرهای پلیمر) پیروی کند. بنابراین، در شرایط لازم سیستمهای پلیمری غیر مزدوج خاص ممکن است رسانندگی الکتریکی مشابه با رسانندگی الکتریکی پلیمرهای مزدوج سطح π داشته باشند [۳]. مثلاً پلی بوتادی ان که یک پلیمر غیر مزدوج است رسانا نیست، ولی ۱، ۴-سیس پلی ایزوپرن که آن هم یک پلیمر غیر مزدوج است، رسانای جریان الکتریسته است. دی متیل پلی بوتادی ان هم یک پلیمر غیر مزدوج رساناست و رسانایی آن از رسانایی ۱، ۴-سیس پلی ایزوپرن هم بیشتر است. دی متیل پلی بوتادی ان دارای استخلاف متیل است و در نتیجه میزان انتقال بار و در نهایت رسانایی آن بیشتر است (ساختارهای ۱-۳).

اندازه گیریهای مربوط به وابستگی مقاومت الکتریکی به دما در مورد چند پلیمر غیر مزدوج، نشان می دهد که مقاومت با $1/T^4$ وابستگی خطی دارد [۳]. این موضوع دلالت بر این دارد که مکانیسم رسانایی در سیستمهای یاد شده، همان طور که انتظار می رود، شامل فرایندهای

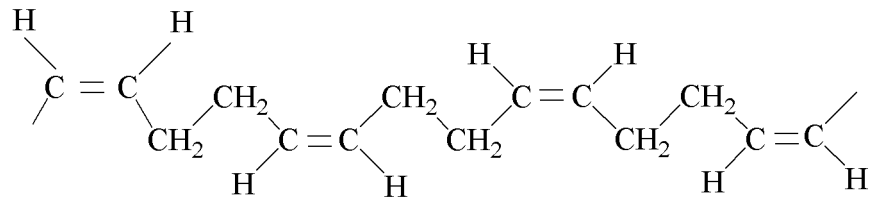
مزدوج عمدتاً در طول زنجیرهای پلیمری جابه جا می شوند، ولی در پلیمرهای غیر مزدوج الکترونها عمدتاً بین زنجیرهای پلیمری جهش پیدا می کنند، بنابراین پس از اعمال اختلاف پتانسیل روی پلیمرهای رسانا، مجموعه ای از انتقال و جهش الکترونها، باعث رسانایی پلیمر می شود. البته، در پلیمرهای رسانا، همانند همه فلزات و نیمه رساناها، به واسطه پخش الکترون - فوتون ذاتی یا نقص شبکه نمونه، انتقال بار و رسانایی محدود می شود.

یکی از بهترین پلیمرهای رسانا، پلی استیلن است. اگر چه رسانندگی نسبتاً بالایی برای پلی استیلن (که تا حد زیادی دوپه شده) گزارش شده است (10^{10}Scm^{-1}) اما وابستگی این میزان رسانندگی به دما دلالت بر این دارد که پدیده مشاهده شده ذاتی نیست، زیرا در مورد اغلب فلزات، که در آنها رسانایی ذاتی است، رسانندگی بستگی به دما ندارد یا وابستگی بسیار جزئی به دما دارد که قابل چشمپوشی است [۱].

در پلی استیلن دوپه شده، انتقال جریان الکتریسته، هم به دلیل نقصهای میکروسکوپی در زنجیرها، که منجر به پراکندگی یا تمرکز بار می شود و هم به وسیله ترکیب و آرایش ساختار الیاف پیچیده ماکروسکوپی و اتصال بین الیاف موجود، محدود می شود و گاهی کاهش می یابد. بنابراین، با اصلاح و بهبود کیفیت ماده می توان بهبود رسانندگی الکتریکی را انتظار داشت. رسانندگی در پلیمرهای رسانای مزدوج به طول زنجیرهای سیر نشده، که تشکیل دهنده یک سیستم متناوب از پیوندهای دوگانه است، بستگی دارد. این سیستم را غیر مستقر π نامند، زیرا الکترونها مانند لایه ای شناور و غیرمستقر روی زنجیر پلیمری قرار گرفته اند. این لایه الکترونی عامل رسانایی الکتریکی پلی استیلن است. اگر مانعی بر سر راه این حرکت باشد، مانند نقص در زنجیر کربنی، رسانندگی کاهش خواهد یافت.

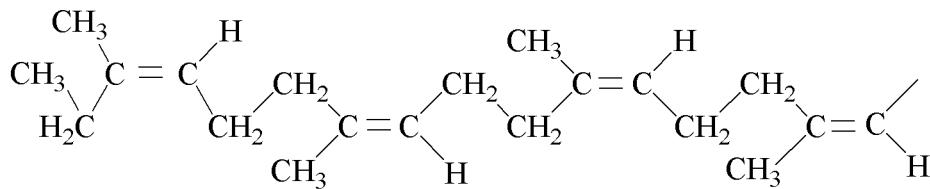
رسانندگی الکتریکی پلیمرهایی با این قابلیت را می توان از طریق دوپه کردن افزایش داد. فرایند دوپه کردن در یک پلیمر رسانا بسیار ساده تر و ارزاتر از دوپه کردن نیمه رساناهایی مثل سیلیسیم و ژرمانیم است. به عنوان نمونه اگر پلی استیلن به مدت یک ساعت در محلول سیر شده ای از ید در کربن تتراکلرید فروبرده شود، این مسئله باعث اکسید شدن پلیمر و حرکت (انتقال) الکترونهای سیستم π خواهد شد [۲] که در این صورت پلیمر مانند فلز رسانا می شود. رفتار سیستم π همانند نوار رسانشی در شبکه بلوری فلزات است.

در اثر دوپه کردن با ید، ممکن است برخی از پیوندهای دوگانه شکسته شوند. این موضوع باعث از بین رفتن نوار رسانشی پلیمر در یک نقطه شده و تا حدودی موجب کاهش رسانندگی می شود. این کاهش رسانندگی را می توان با انجام اصلاحاتی روی پلیمر تا حدی از بین برد.



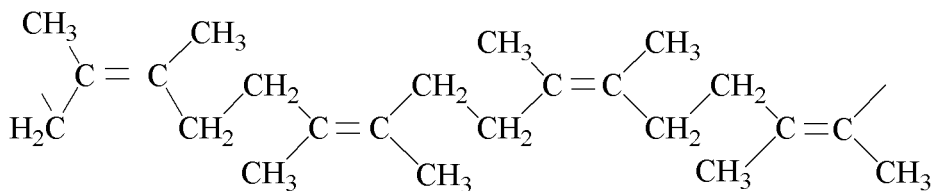
پلی بوتادی ان

۱



۴،۱ - سیس پلی ایزوپرن

۲



دی متیل پلی بوتادی ان

۳

برخی از پلیمرها که مونومر آنها به صورت حلقوی است نیز می‌توانند بخوبی رسانای جریان الکتریسیته باشند. در میان این دسته از مواد دو پلیمر بسیار معروف پلی پیرول و پلی آنیلین وجود دارد [۴،۵]. پلی پیرول یکی از پلیمرهای رساناست که به عنوان پلیمری با کاربردهای فراوان مورد مطالعه قرار گرفته است. از بین پلیمرهای رسانای مختلف، پیرول به آسانی از طریق اکسایش الکتروشیمیایی یا شیمیایی به پلی پیرول پلیمر می‌شود. پلی پیرول دارای ساختار محکم و انعطاف پذیر و گروههای با قابلیت تبادل یونی سست است. معلوم شده است که فیلم پلی پیرول نه تنها دارای رسانایی الکتریکی است بلکه

عمده جهشی، مخصوصاً جهش الکترون بین زنجیرهای پلیمری است. زیرا، الکترونها برای جهش از یک زنجیر به زنجیر دیگر مقدار نسبتاً زیادی انرژی لازم دارند و هر چه انرژی اعمال شده بیشتر باشد، جهشها نیز بیشتر و مؤثرتر خواهند بود و در نهایت رسانندگی بهتر خواهد شد. بنابراین، وجود پیوندهای مزدوج شرط لازم برای رسانا بودن پلیمر نیست. البته، باید توجه داشت که در صورت غیرمزدوج بودن پیوند دوگانه، برای اینکه پلیمر بتواند رسانا باشد، تا حدی حالت سیرنشده و همچنین وجود استخلافهای لازم در مجاورت محلهای سیرنشده ضروری است [۳].

خاصیت رسانش یونی نیز دارد [۴،۵].

با توجه به اینکه پلی پیرول میل ترکیبی و سازگاری خوبی با غشای تبادل یونی دارد می توان یک دسته غشاهای کامپوزیتی را از ترکیب غشاهای تبادل یونی با پیرول تهیه کرد. اگر چه غشای تبادل یونی نفوذ گزینشی مطلوب برای یونهای متقابل دارد، اما جداسازی یونهای با بار یکسان و ظرفیتهای برابر مشکل است. بنابراین لازم است، روشهای تعدیل و اصلاح برای ساخت غشاهایی که برای جداسازی یونها بکار می روند، به منظور کنترل نفوذ انتخابی بین یونهای هم بار، طراحی شود. در این زمینه چند روش پیشنهاد و طراحی شده و بطور صنعتی و عملی مورد استفاده قرار گرفته اند.

یک نمونه از این روشهای اصلاحی توسط ساتا و همکارانش پیشنهاد شده و عملاً مورد استفاده قرار گرفته است [۶].

در این کار پژوهشی، غشاهای کامپوزیتی رسانا با استفاده از پلی پیرول با روشی تا حدی مشابه روش ساتا و همکارانش تهیه شده است. تفاوت عمده این روش با روش ساتا در نوع غشای پایه (نگهدارنده) و برخی از مراحل تهیه است. ساتا از غشای تبادل یونی به عنوان پایه استفاده کرده در حالی که در این پژوهش از یک غشای نارسانا به عنوان پایه استفاده شده است.

در سالهای اخیر از غشاهای رسانا برای جداسازی گازها نیز استفاده شده است [۷]. این امر کاربرد گسترده این نوع غشاها را نشان می دهد. از پلی پیرول استفاده های گسترده ای بعمل می آید. غشاهای تهیه شده از پلی پیرول برای انتقال کاتیونها [۸] یا الکترودهای انتخابگر [۹] بکار گرفته می شود.

غشاهای رسانای سرامیکی نیز اخیراً مطرح شده اند [۱۰]. بطور کلی می توان گفت که غشاهای باردار بحث نسبتاً جدیدی در صاف کردن است که بر مبنای آن امکان انجام کارهای عملی وجود دارد [۱۱].

هدف از این پژوهش، آماده سازی غشایی است که رسانا بوده و در نتیجه بتواند مانع نزدیک شدن یونها یا ذرات با بار موافق به سطح غشا و در نتیجه عدم چسبیدن آنها به غشا شده و منجر به کاهش مسئله گرفتگی (fouling) آن گردد.

غشاهای رسانا در موارد گوناگونی بکار گرفته می شوند. از کاربردها و مزایای غشاهای رسانا می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- کاهش گرفتگی غشا از طریق پس زدن یونهای هم بار با بار الکتریکی غشا،

- جداسازی مطلوب مواد و محلولهای یونی از طریق تنظیم بار الکتریکی غشا با اعمال پتانسیل مناسب به آن،

- استفاده مطلوب از غشاهای رسانا در فرایندهای غشایی قطع و وصل (on/off)،

- جداسازی مطلوب محلولهای کلوییدی و

- استفاده همزمان از این غشاها هم به عنوان الکتروود و هم غشا.

تجربی

مواد

مواد مصرف شده در این پژوهش به قرار زیر است:

غشای تجاری GVHP از جنس پلی وینیلیدن فلئورید (PVDF) با ساختار شبکه ای پیچ در پیچ و حفره های متصل به هم، کاملاً عایق با سطحی تا اندازه ای ناصاف و آبریز ساخت شرکت Millipore که سایر مشخصات آن در جدول ۱ ارائه شده است، پیرول مایع با جرم مولکولی 67.09 kg/kmol و چگالی 0.97 kg/L که در زیر دمای 6°C نگهداری می شود، آب مقطر و آهن (III) کلرید با فرمول مولکولی $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، جرم مولکولی 270.3 g/mol به شکل جامد بلوری، کلریدریک اسید با چگالی 1.19 kg/L و خلوص ۳۶ درصد وزنی، اسکوربیک اسید با جرم مولکولی 176 g/mol به حالت پودر و دمای ذوب 192°C - 190°C که همگی محصول شرکت مرک اند.

روشها

روشهای تهیه غشا

برای تهیه غشای کامپوزیتی (غشای مرکب از PVDF و پلی پیرول) از دو روش می توان استفاده کرد. در هر دو روش یونهای آهن به عنوان عامل پلیمر شدن و اسکوربیک اسید به عنوان عامل اکسایش مورد استفاده قرار

جدول ۱ - مشخصات غشای GVHP استفاده شده.

مقدار	خواص
۰/۲۲	اندازه اسمی حفره ها (μm)
۰/۸۰ - ۰/۱۹	محدوده اندازه حفره ها (μm)
۱۲۰	ضخامت (μm)
۶۰	تخلخل (%)
۱/۷۵	وزن مخصوص (g/cm^3)
۴۲۹	سطح مخصوص (m^2/m^2)
-۲۰	پتانسیل زتا (mV)
۷۰۰۰ - ۷۱۰۰	شار آب در فشار 1.0 kP ($\text{L/m}^2\text{h}$)
2×10^{-8}	نفوذ پذیری
$5/1 \times 10^{11}$	مقاومت غشا (m^{-1})

خشک کن نیست. غشای تهیه شده به این روش، غشای Py-Fe نامیده می شود.

اندازه گیری رسانندگی الکتریکی غشا

برای اندازه گیری رسانندگی سطوح رسانا از روشهای مختلف و دستگاههای نسبتاً پیچیده ای استفاده می شود. در این طرح برای انجام آزمایشها از روش نسبتاً ساده ای که نیاز به استفاده از دستگاههای اندازه گیری پیچیده ندارد استفاده شده است. در این روش مقاومت به عنوان معیاری از رسانندگی سنجیده می شود. ابتدا چند المان فلزی از جنس آهن گالوانیزه با استفاده از چند روش برش و صیقل کاری در ابعاد $2/5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ و با ضخامت تقریبی 3 mm تهیه شد. لازم است برای انجام آزمایشها اندازه گیری رسانندگی، مقاومت تماسی این المانها تا حد امکان کاهش یابد تا اندازه گیریها دقیق و روند آزمایش بهتر انجام شود. بنابراین، این المانها با استفاده از چند سمباده ثابت و چند سمباده متحرک گردشی صاف شدند. برای صیقل کاری بهتر سطوح المانها از خمیر الماسه نیز روی سمباده گردشی صیقل کاری استفاده گردید.

برای اندازه گیری رسانندگی، غشاهای تهیه شده روی یک سطح کاملاً عایق قرار داده شدند. اندازه غشای تهیه شده تقریباً $3 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ است. سپس دو المان در دو سر غشا قرار داده شد، بطوری که فاصله دو لبه المانهای فلزی از یکدیگر 1 cm باشد. بعد با استفاده از یک اهم سنج رقمی دقیق، مقاومت سطحی غشا اندازه گیری شد. برای این کار هر سر اهم سنج به المان فلزی وصل گردید.

برای اندازه گیری مقاومت عمقی غشا (مقاومت در طول سطح مقطع غشا) دو المان در طرفین غشا (یعنی سطح زیرین و سطح بالایی) قرار داده شد و اهم سنج به این دو المان متصل گردید. عدد نمایش داده شده نشان دهنده مقاومت عمقی غشاست. همان طور که گفته شد، مقاومت سطحی به ازای یک سانتی متر از غشا اندازه گیری شد، این عمل برای بدست آوردن معیاری صحیح برای مقایسه بین رسانندگی غشاها انجام می شود، زیرا مقاومت الکتریکی غشا با طول آن مناسب است (فاصله لبه به لبه دو المان 1 cm در نظر گرفته شد).

همان طور که اشاره شد، در این طرح پژوهشی برای بدست آوردن معیاری از میزان رسانندگی غشا، مقاومت الکتریکی غشا با اهم سنج اندازه گیری شد. این روش کار با امکانات موجود ساده ترین و مطمئن ترین روش است. اگر از روشهای دیگر مانند اعمال اختلاف پتانسیل به دو سر غشا و اندازه گیری جریان عبوری از آن میزان رسانندگی غشا برآورد شود، نتایج حاصل چندان دقیق و قابل اعتماد نخواهد بود و جریان عبوری از غشا تابع ضخامت آن و شرایط محیط مثل درصد رطوبت، دما و فشار است که با متغیر بودن این شرایط جریان

می گیرد و در نهایت غشای رسانا از طریق پوشش دهی پیرو روی غشای پایه که یک غشای ریزصافی تجارتهی است تهیه می شود.

روش اول: با این روش غشایی تهیه می شود که در آن پلی پیرو به صورت همگن و یکنواخت در سرتاسر سطح مقطع غشا تشکیل می شود. در این روش مقدار زیادی پلی پیرو در فاز غشا، مقدار مشخصی یون آهن و یک عامل اکسایش باید جذب غشای پایه شوند. بنابراین، ابتدا غشای پایه برای مدت حداقل 24 ساعت در داخل محلول آهن (III) کلرید قرار داده می شود. بعد از سپری شدن زمان لازم غشا را از محلول خارج کرده با محلول کلریدریک اسید 1 N شستشو می دهند تا مقادیری از آهن (III) کلرید که جذب غشا نشده و همچنین یونهای کلر از غشا جدا شوند و فقط یونهای آهن جذب شده، در غشای پایه باقی بمانند. پس از این کار باید غشا را با کاغذ خشک کن، خشک کرد تا محلول باقیمانده روی سطح غشا که جذب نشده است نیز از آن جدا گردد. سپس، این غشا در داخل محلول آبی پیرو برای مدت حداقل 12 ساعت قرار داده می شود. پس از آن غشا را خارج کرده و با کاغذ خشک کن خشک می کنند و یا فرصت می دهند تا غشا به مرور زمان در معرض جریان هوا خشک شود (استفاده یا عدم استفاده از کاغذ خشک کن در این مرحله تاثیری بر روند کار و نتایج ندارد).

همان طور که در ابتدا گفته شد، یک عامل اکسایش نیز باید جذب غشا شود (عامل اکسایش نقشی کلیدی و مهمی در رسانا بودن غشا دارد). در این آزمایش از اسکوربیک اسید (ویتامین ث)، که به عنوان یک عامل اکسایش بسیار خوب شناخته شده است، استفاده شد. بدین ترتیب که ابتدا با توجه به غلظت (مولاریته) محلول آبی پیرو مورد استفاده، مقداری مشخص از اسکوربیک اسید به محلول پیرو اضافه می شود و بعد غشا درون محلول قرار داده می شود. غشای تهیه شده با این روش غشای Fe-Py نامیده می شود.

روش دوم: در این روش غشای کامپوزیتی با لایه ای نازک از پلی پیرو روی سطح غشای پایه تهیه می شود. در این حالت غشای پایه برای مدت حداقل 40 ساعت در داخل محلول پیرو غوطه ور می شود. در این روش نیز قبل از فرو بردن غشا در داخل محلول پیرو ابتدا باید به مقدار لازم اسکوربیک اسید به محلول پیرو اضافه شود (مقدار اسکوربیک اسید لازم با توجه به غلظت محلول پیرو مورد استفاده معین می شود). پس از طی شدن مدت زمان لازم غشا از محلول پیرو خارج شده و بدون خشک کردن با کاغذ خشک کن در داخل محلول آهن (III) کلرید فرو برده می شود. در این حالت پس از خارج کردن غشا از محلول پیرو فقط کافی است فرصت داده شود تا محلول اضافی موجود روی سطح غشا چکیده و از آن جدا شود و نیازی به خشک کردن غشا با کاغذ

پیرول) غشای پایه تقریباً بدون تغییر رنگ و شکل ظاهری باقی می ماند. آزمایشهای اندازه گیری رسانندگی نیز نشان داد که این غشا همچنان مانند قبل عایق و نارسا است.

نتایج آزمایشها نشان داد که با محلولهای پیرول ۰/۷ و ۱M نتایج مشابه و بسیار بهتری بدست می آید. با این محلولها شکل ظاهری نمونه ها تغییر کرد و رنگ غشای پایه از سفید به خاکستری تیره تغییر رنگ داد. از آنجا که محلول ۰/۷M نتیجه خوبی داد و نتیجه محلول ۱M هم تقریباً به آن نزدیک بود، در نتیجه از غلظتی بین این دو استفاده شد تا هم نتیجه کار کمی بهتر شود و هم مصرف پیرول که ماده ای نسبتاً گران قیمت است کاهش یابد (در ظرف واکنش دارای محلول پیرول ۱M مقداری از پیرول به صورت واکنش نداده باقی می ماند. این مقدار پیرول موجود در ظرف در واقع جزء ضایعات آزمایش است). برای محلول پیرول غلظت ۰/۷۴۵M به عنوان حالت بهینه انتخاب شد. از آزمایشهای رسانندگی الکتریکی معلوم شد که استفاده از این غلظت برای محلول پیرول تقریباً بهترین نتیجه را می دهد.

پس از این مجموعه آزمایشها و بهینه کردن غلظت محلول پیرول غلظت این محلول ثابت در نظر گرفته شد و غلظت محلول آهن (III) کلرید تغییر داده شد (۱، ۲ و ۳M) در این مورد غلظتهای ۲ و ۳M بهترین نتیجه را دادند. نتایج برای غلظتهای ۲ و ۳M تقریباً مشابه بودند، بنابراین برای بهینه سازی آزمایش تهیه غشا هم از نظر رسانندگی و هم از نظر اقتصادی، غلظت ۲M برای محلول آهن (III) کلرید به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. نتایج حاصل از این آزمایشها در جدولهای ۲ و ۳ ارائه شده اند.

نیز تغییر خواهد کرد و نمی توان معیار صحیحی از رسانندگی غشا بدست آورد.

از طرف دیگر، بدست آوردن میزان مقاومت الکتریکی غشا با این روش یعنی اعمال اختلاف پتانسیل به دو سر غشا و عبور جریان از آن کار چندان ساده ای نیست، زیرا مشخص نیست که آیا این غشا از قانون اهم پیروی می کند یا خیر. بنابراین، با توجه به این توضیحات اندازه گیری مقاومت غشا به عنوان معیاری از میزان رسانندگی الکتریکی غشا با استفاده از اهم سنج مطمئن ترین و ساده ترین روش است.

نتایج و بحث

اثر غلظت محلولهای پیرول و آهن (III) کلرید بر رسانندگی

برای بررسی اثر غلظت هر یک از محلولهای اصلی لازم برای تهیه غشا (محلولهای آبی پیرول و آهن (III) کلرید)، غلظتهای مختلفی از آنها تهیه شد و مورد آزمایش قرار گرفت.

محلول آبی پیرول با غلظتهای ۰/۵، ۰/۷ و ۱M بررسی شد. محلول ۰/۵M پیرول اصلاً نتیجه خوبی نداشت و پیرول به میزان خیلی ناچیزی جذب غشا شد (حتی قبل از آزمایشهای مربوط به اندازه گیری رسانندگی نمونه ها) با توجه به رنگ و شکل ظاهری نمونه ها تقریباً بخوبی می توان قضاوت کرد که پیرول جذب غشا شده یا خیر. بعداً آزمایشهای رسانندگی الکتریکی بروشنی درستی این حدسها در ارتباط با شکل ظاهری نمونه ها را نشان دادند. در چنین حالتی (محلول ۰/۵M

جدول ۲- اثر غلظت محلولهای آهن (III) کلرید و پیرول بر مقاومت الکتریکی غشاهای Fe-Py.

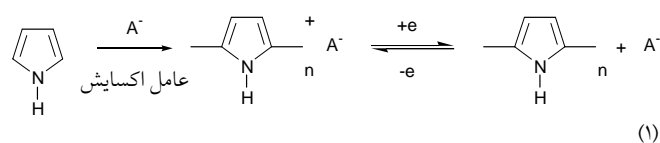
مقاومت الکتریکی سطح (kΩ.cm)	غلظت محلول (mol/L)		شماره نمونه
	آهن (III) کلرید	پیرول	
بی نهایت	۱	۰/۵	۱
بی نهایت	۲	۰/۵	۲
بی نهایت	۳	۰/۵	۳
۴۵۵۰۰	۱	۰/۷	۴
۴۹/۸	۲	۰/۷	۵
۴۸/۹	۳	۰/۷	۶
۳۶۰۰	۱	۱	۷
۴۱/۳	۲	۱	۸
۳۹/۱	۳	۱	۹
۴۲/۱	۲	۰/۷۴۵	۱۰
۴۱/۷	۳	۰/۷۴۵	۱۱

جدول ۳- اثر غلظت محلولهای آهن (III) کلرید و پیروول بر مقاومت الکتریکی غشاهای Py-Fe.

مقاومت الکتریکی سطح (kΩ .cm)	غلظت محلول (mol/L)		شماره نمونه
	آهن (III) کلرید	پیروول	
بی نهایت	۱	۰/۵	۱
بی نهایت	۲	۰/۵	۲
بی نهایت	۳	۰/۵	۳
۸۶۲۰	۱	۰/۷	۴
۶۷/۲	۲	۰/۷	۵
۸۰/۶	۳	۰/۷	۶
۵۲۳۰	۱	۱	۷
۶۱/۴	۲	۱	۸
۶۶/۱	۳	۱	۹
۶۵/۵	۲	۰/۷۴۵	۱۰
۶۵/۳	۳	۰/۷۴۵	۱۱

اثر عوامل اکسایش بر رسانندگی

همان طور که قبلاً گفته شد، اسکوربیک اسید به عنوان عامل اکسایش انتخاب شد. عامل اکسایش نقشی کلیدی و مهمی در رسانا بودن غشا دارد. این عوامل علاوه بر اینکه روی پلی پیروول و رسانندگی آن تاثیر می گذارد، همچنین باعث می شود یونهای آهن (III) به یونهای آهن (II) کاهش شوند. تبدیل از حالت اکسیده به حالت کاهش یافته و برعکس خود باعث جابه جا شدن بار (الکترون) و در نهایت رسانا شدن غشا می گردد. این توضیحات را می توان در مکانیسم زیر خلاصه کرد:



برای تهیه چند نمونه از اسکوربیک اسید استفاده نشد. این نمونه ها یا کاملاً عایق بودند یا مقاومت بسیار زیادی داشتند. این موضوع بخوبی اثر وجود عامل اکسایش را بر میزان رسانندگی نشان می دهد.

اثر تازه کردن محلولهای آزمایش

عوض کردن محلولهای موجود در ظرف واکنش و جایگزین کردن آنها با محلول تازه اثر مثبتی بر نتایج آزمایش دارد. این مسئله بدیهی است، زیرا طی آزمایش با گذشت زمان، به دلیل جذب مواد به وسیله غشای پایه، از غلظت محلولهای موجود در ظرف مرتباً کم شده و در نتیجه

غلظت محلولها از حالت بهینه کمتر خواهد شد. با تازه کردن محلولها بعد از هر چهار یا پنج ساعت نتیجه آزمایشها مطلوبتر می شود. رعایت کردن این نکته (یعنی تازه کردن محلولها) خصوصاً زمانی اهمیت دارد که لازم است نمونه ها برای مدت طولانی (مثلاً یک هفته) در محلول نگهداری شوند.

اثر تشکیل لخته در محلولهای آزمایش

همان طور که در روش تهیه غشای Fe-Py توضیح داده شد، پس از خارج کردن غشای پایه از محلول آهن (III) کلرید، باید غشا را با محلول کلریدریک اسید شستشو داد. اگر عمل شستشو با اسید انجام نشود، لخته هایی در محلول پیروول ایجاد خواهد شد. در مورد تهیه غشای Py-Fe نیز اگر پس از خروج غشای پایه از محلول پیروول فرصت داده نشود تا محلول پیروول از سطح غشا چکیده و جدا شود، زمانی که غشا وارد محلول آهن (III) کلرید می شود لخته هایی ایجاد خواهد شد. دلیل ایجاد این لخته ها، واکنش مستقیم پیروول و آهن (III) کلرید در ظرف واکنش (نه روی سطح یا درون غشای پایه) و تولید پلی پیروول در محلول موجود در ظرف واکنش است.

ایجاد این لخته ها باعث می شود که غلظت محلول دوم (محلول پیروول در مورد غشاهای Fe-Py و محلول آهن (III) کلرید در مورد غشای Py-Fe) به مقدار قابل توجهی کاهش یابد، زیرا یونهای آهن مستقیماً در ظرف واکنش پیروول را پلیمر می کنند. پلی پیروول حاصل به سرعت لخته هایی در ظرف واکنش تشکیل می دهد. تشکیل لخته ها

تقریباً یک هفته هم در محلول پیرول نگهداری شدند، بهترین نتایج را نشان می دهند (جدول ۴ و ۵). لازم به توضیح است در چنین مواردی که مدت نگهداری نمونه در محلول طولانی است، باید محلولها چندین بار تازه شوند.

اثر نوع غشای پایه در رسانندگی غشا

علاوه بر اینکه از غشای GVHP به عنوان پایه استفاده شد، در چند آزمایش کاغذ خشک کن به عنوان پایه مورد استفاده قرار گرفت. بجز یک استثنا تمام نمونه هایی که با کاغذ خشک کن تهیه شدند نارسانا بودند. تنها موردی که در محلولهای آزمایش لخته ایجاد شد و این لخته ها توانستند جذب کاغذ خشک کن شوند، نمونه تا حد متوسطی رسانا شد.

رنگ و شکل ظاهری غشا

با توجه به رنگ و شکل ظاهری غشای می توان رسانا بودن آن را حدس زد. نمونه هایی که رنگ تیره تری (خاکستری) داشتند رسانندگی بهتری نشان دادند. پیرول تا حد خوبی در آنها پلیمر شده بود. نمونه هایی که تغییر رنگ ندادند و تقریباً سفید باقی مانده بودند و گاه پیرول تنها در چند نقطه محدود جذب غشا و پلیمر شده بود رسانندگی نشان ندادند و همچنان عایق بودند.

نمونه هایی که در مدت بیش از ۱۶۸ ساعت در محلول آهن (III) کلرید نگهداری شدند، تقریباً به رنگ زرد درآمدند. بنظر می رسد علت این پدیده جذب بیش از حد یون آهن به وسیله غشاست (محلول آهن (III) کلرید زرد یا نارنجی آجری است) که این خود باعث از بین رفتن

اصلاً مطلوب نیست، زیرا باعث می شود غلظت محلولها نسبت به غلظت حالت بهینه کاهش یابد. از طرف دیگر، مقداری از لخته های موجود در محلول بتدریج به سطح غشا می چسبند و از آنجا که لخته ها ضخامت و ابعاد مختلفی دارند باعث ایجاد سطحی ناهمگن برای غشای حاصل خواهند شد. ناهمگن بودن سطح نیز اصولاً مطلوب نیست، زیرا هم برای اندازه گیری رسانندگی غشا و هم در استفاده از آنها ایجاد مشکل خواهد کرد. تنها اثر مثبت این لخته ها رسانندگی زیاد آنهاست، زیرا این لخته ها از پلی پیرول خالص اند و پلی پیرول هم از پلیمرهای رسانای بسیار خوب است، بطوری که در آزمایشهای اندازه گیری رسانندگی الکتریکی، قسمتی از غشا که لخته به آن چسبیده بود رسانندگی بسیار زیادتری نسبت به قسمتهای عاری از لخته نشان داد. اما مشکل عمده این لخته ها در این است که به صورت پایدار و دائمی به سطح غشای پایه نمی چسبند، بلکه بعد از خشک شدن سطح غشا به مرور زمان یا در اثر وارد کردن ضربه هایی به سطح غشا این لخته ها از سطح کنده و جدا می شوند. با توجه به دلایل یاد شده ایجاد لخته ها در محلولها روی سطح غشا، با وجود اینکه ممکن است رسانندگی الکتریکی غشا را بطور موقت بالا ببرد، مطلوب نیست.

اثر مدت زمان نگهداری غشای پایه در هر یک از محلولها

این عامل یعنی مدت زمان تماس غشای پایه با محلولها یکی از مهمترین پارامترهای مؤثر در ساخت غشای کامپوزیتی پلی پیرول است. حداقل زمان نگهداری نمونه ها در محلولهای آزمایش در روشهای تهیه بیان شد. نمونه هایی که به مدت تقریباً یک هفته در محلول آهن (III) کلرید و

جدول ۴- اثر زمان نگهداری غشای پایه در محلولهای پیرول (۰/۷۴۵ M) و آهن (III) کلرید (۲ M) بر مقاومت الکتریکی غشای Fe-Py.

مقاومت الکتریکی سطح (kΩ.cm)	مدت زمان نگهداری غشا در محلول (h)		شماره نمونه
	آهن (III) کلرید	پیرول	
۶۷۰/۱	۲۴	۱۵	۱۲
۴۴۵/۱	۴۸	۱۵	۱۳
۱۰۰/۶	۹۶	۱۵	۴
۹۸/۱	۱۶۸	۱۵	۱۴
۸۷/۶	۹۶	۲۴	۱۵
۷۳/۸	۱۶۸	۲۴	۱۶
۶۱/۴	۹۶	۴۸	۱
۶۷/۲	۱۶۸	۴۸	۳
۶۶/۱	۹۶	۹۶	۲
۶۵/۷	۱۶۸	۹۶	۱۷
۱۰/۲	۱۶۸	۱۶۸	۱۱

جدول ۵- اثر زمان نگهداری غشای پایه در محلولهای پیروول (۰/۷۴۵ M) و آهن (III) کلرید (۲ M) بر مقاومت الکتریکی غشای Py-Fe.

مقاومت الکتریکی سطح (kΩ.cm)	مدت زمان نگهداری غشا در محلول (h)		شماره نمونه
	آهن (III) کلرید	پیروول	
۲۷۶/۸	۲۴	۱۵	۱۸
۸۴/۲	۴۸	۱۵	۱۹
۴۸/۰	۹۶	۱۵	۸
۴۹/۸	۴۸	۲۴	۹
۳۹/۸	۹۶	۲۴	۲۰
۳۹/۱	۱۶۸	۲۴	۷
۲۵/۳	۹۶	۴۸	۲۱
۴/۴۵	۱۶۸	۴۸	۲۲
۳/۳۴	۱۶۸	۹۶	۶
۲/۹۵	۱۶۸	۱۶۸	۱۰

چسبیده روی سطح آنها) رسانا بودند. البته، میزان رسانندگی آنها پس از برداشتن لخته‌ها از روی سطحشان کمتر از رسانندگی غشاهای Fe-Py و Py-Fe بود. نکته نامطلوب این روش نیز همان ایجاد لخته است. بنابراین، اصولاً این روش برای تهیه غشا مناسب نیست.

خواص مطلوب برای غشای حاصل خواهد شد. آزمایشهای اندازه گیری رسانندگی نشان داد که مقاومت نمونه‌های زرد رنگ بسیار بالا (در حدود مگا اهم) است، بنابراین این نمونه‌ها نه کاملاً عایق و نه رسانای خوبی هستند.

مقایسه رسانندگی عمقی و سطحی غشاهای Fe-Py و Py-Fe

برای تهیه غشاهای Fe-Py، غشای پایه ابتدا در محلول آهن (III) کلرید فرو برده می‌شود و بعد وارد محلول پیروول می‌گردد. بنابراین و از آنجا که ابتدا یونهای آهن بطور عمقی جذب غشای پایه می‌شوند، پیروول نیز به اعماق غشا نفوذ کرده و علاوه بر سطح در عمق غشا نیز

اثر مخلوط کردن محلولهای آهن (III) کلرید و پیروول بر غشا

برای تهیه چند نمونه دو محلول پیروول و آهن (III) کلرید را بطور همزمان با هم مخلوط کرده و غشای پایه در داخل آن قرار داده شد. همان طور که انتظار می‌رفت، مقدار زیادی لخته در محلول ایجاد شد. نمونه‌های حاصل از این روش (حتی پس از جدا کردن لخته‌های

جدول ۶- مقاومت الکتریکی سطحی و عمقی غشاهای Fe-Py و Py-Fe.

مقاومت الکتریکی عمق (kΩ .cm)	مقاومت الکتریکی سطح (kΩ.cm)	نوع غشا	شماره نمونه
۳۷/۹۲	۳/۳۴	Fe-Py	۶
۳۲۵۰	۳۹/۱	Fe-Py	۷
۲۱۵/۸	۴۸	Fe-Py	۸
۲۷۸/۳	۴۹/۸	Fe-Py	۹
۱۸/۳	۲/۹۵	Fe-Py	۱
۷۵۰	۱۰/۲	Py-Fe	۱۱
۱۴۰۸/۳	۶۱/۴	Py-Fe	۱
۳۰۰۸/۳	۶۶/۱	Py-Fe	۲
۲۳۰۰	۶۷/۲	Py-Fe	۳
۵۸۱۶/۷	۱۰۰/۶	Py-Fe	۴

جدول ۷- تغییرات مقاومت الکتریکی سطحی غشاهای Py-Fe پس از دو هفته.

شماره نمونه	مقاومت سطحی اولیه (kΩ.cm)	مقاومت سطحی پس از دو هفته (kΩ.cm)	افزایش مقاومت پس از دو هفته (%)
۱	۶۷۴	۱۰۵	۴۱/۵۲
۲	۶۶۱	۱۹۶/۰	۶۶/۲۸
۳	۶۷/۲	۸۴/۷	۲۰/۶۶
۴	۱۰۰/۶	۱۵۵/۳	۳۵/۲۲

جدول ۸- تغییرات مقاومت الکتریکی عمقی غشاهای Py-Fe پس از دو هفته.

شماره نمونه	مقاومت سطحی اولیه (kΩ.cm)	مقاومت سطحی پس از دو هفته (kΩ.cm)	افزایش مقاومت پس از دو هفته (%)
۱	۱۴۰/۸۳	۱۹۸۳/۳	۲۹/۱۳
۲	۳۰۰/۸۳	۴۰۹۱/۷	۲۶/۴۸
۳	۲۳۰۰	۳۷۷۵	۳۹/۰۷
۴	۸۵۱۶/۷	۸۵۱۶/۷	۳۱/۷۲

جدول ۹- تغییرات مقاومت الکتریکی سطحی غشاهای Fe-Py بعد از دو هفته.

شماره نمونه	مقاومت سطحی اولیه (kΩ.cm)	مقاومت سطحی پس از دو هفته (kΩ.cm)	افزایش مقاومت پس از دو هفته (%)
۵	۲/۵۵	۵/۰۶	۴۱/۷۰
۶	۳/۳۴	۳/۶۴	۸/۲۴
۷	۳۹/۱	۴۹/۸	۲۱/۴۸
۸	۴۹/۸۵	۵۷/۲	۱۲/۸۰

جدول ۱۰- تغییرات مقاومت الکتریکی عمقی غشاهای Fe-Py بعد از دو هفته.

شماره نمونه	مقاومت سطحی اولیه (kΩ.cm)	مقاومت سطحی پس از دو هفته (kΩ.cm)	افزایش مقاومت پس از دو هفته (%)
۵	۱۸/۳	۲۸/۳	۳۵/۲۹
۶	۲۹/۳۷	۳۴/۴	۱۴/۶۰
۷	۳۲۵۰	۱۲۵۰۰	۷۴/۰
۸	۲۷۸/۳	۳۱۰	۱۰/۲۵

تهیه شدند، تقریباً عایق بودند و رسانندگی نشان ندادند. بنظر می رسید که دلیل اصلی این موضوع دمای لازم برای پلیمر شدن پیرول است. پیرول در دماهای حدود صفر درجه سانتی گراد اصلاً پلیمر نشده و در دمای کمتر از 20°C بسیار کم پلیمر می شود. در دمای بالاتر عمل پلیمر شدن پیرول و در نتیجه تهیه غشاها سریعتر و بهتر انجام می شود.

نتیجه گیری

بررسی رسانندگی غشاهای تهیه شده و مقایسه رسانندگی آنها با نمونه های تهیه شده توسط پژوهشگران دیگر نشان می دهد که نمونه های تهیه شده در این طرح نسبتاً مناسب اند. بطور کلی، با بررسی چند کار پژوهشی در مورد تهیه غشاهای رسانا، مشخص شد که مقاومت پلیمرهای رسانای بسیار خوب کمتر از $100\ \Omega\text{cm}$ به ازای یک سانتی متر از نمونه و مقاومت پلیمر رسانای نه چندان خوب بیشتر از $10^5\ \Omega\text{cm}$ به ازای یک سانتی متر از نمونه است [1]. از آنجا که نمونه های تهیه شده در این طرح غشاهای پلیمری کامپوزیتی اند که پایه آنها در واقع یک غشای عایق است. بنظر می رسد که مقاومت مطلوب برای این غشاهای رسانا از مقاومت مطلوب برای پلیمرها باید بیشتر باشد، زیرا غشاهای کامپوزیتی تهیه شده پایه که در حالت عادی کاملاً عایق است در میزان رسانندگی کل غشای کامپوزیتی اثر منفی و نامطلوبی خواهد گذاشت. مقاومت سطحی غشاهای ساخته شده در شرایط بهینه بطور متوسط تقریباً بین $3\ \text{k}\Omega$ تا $70\ \text{k}\Omega$ و مقاومت عمقی آنها بطور متوسط تقریباً بین 0.22 تا $50\ \text{k}\Omega$ اندازه گیری شدند.

مقاومت گزارش شده توسط سایر پژوهشگران [1] برای پلیمرهای رسانا به شکل:

$10^5\ \Omega\text{cm} < \text{مقاومت پلیمر هادی} < 10^2$ است و مقاومت اندازه گیری شده برای غشاهای کامپوزیتی رسانای ساخته شده در این طرح به صورت زیر است:

$$3 \times 10^3 < \text{مقاومت غشای کامپوزیتی رسانا} < 7 \times 10^4\ \Omega\text{cm}$$

با توجه به اختلاف غشاهای کامپوزیتی با پلیمرهای رسانا، این نتیجه تقریباً خوب بنظر می رسد، زیرا همان طور که گفته شد پلیمر رسانا یک توده از جنس یک ماده رسانای جریان است، ولی غشاهای کامپوزیتی تهیه شده کاملاً از جنس مواد رسانا نبوده و غشای پایه عملاً بر سر راه عبور جریان مقاومتی افزون بر مقاومت پلیمر پوشش یافته ایجاد می کند. به عبارت دیگر، قسمتی از مقاومت گزارش شده برای غشاهای کامپوزیتی مربوط به غشای پایه نه مربوط به پلیمر پوشش

پلیمر می شود.

برای تهیه غشاهای Py-Fe، ابتدا غشای پایه در محلول پیرول فرو برده می شود و بعد وارد محلول آهن (III) کلرید می گردد. بنابراین، پیرول عمدتاً روی سطح غشا وجود خواهد داشت و نسبت به غشاهای Fe-Py کمتر به عمق غشا نفوذ می کند.

آزمایشهای اندازه گیری رسانندگی نشان می دهند که هر دو نوع غشای Fe-Py و Py-Fe، هم دارای رسانندگی سطحی (در جهت موازی با سطح غشا) و هم دارای رسانندگی عمقی اند، (در جهت سطح مقطع غشا) اما مقاومت عمقی غشاهای Fe-Py نسبت به مقاومت عمقی غشاهای Py-Fe بسیار کمتر است. به عبارت دیگر، رسانندگی عمقی در غشاهای Fe-Py مشهودتر است که این امر با توجه به توضیح بالا دور از انتظار نیست.

مقاومت غشا به ازای ضخامت غشا ($120\ \mu\text{m}$) اندازه گیری شد و از آنجا که مقاومت با طول نسبت مستقیم دارد مقاومت عمقی به ازای $1\ \text{cm}$ محاسبه شد. نتایج در جدول ۶ مشاهده می شود.

اثر گذشت زمان بر رسانندگی غشا

رسانندگی پلیمرهای رسانا با گذشت زمان کاهش می یابد. برای بررسی این موضوع، رسانندگی (مقاومت) غشاهای رسانای ساخته شده در چند فاصله زمانی یک هفته ای و دو هفته ای اندازه گیری شد. نمونه هایی نیز تهیه شد و بلافاصله مقاومت الکتریکی آنها اندازه گیری و با نمونه های قبلی مقایسه گردید.

نتیجه این مقایسه ها بروشنی نشان می دهد که رسانندگی غشاهای رسانا در اثر گذشت زمان کاهش می یابد یا به عبارت دیگر، مقاومت الکتریکی آنها افزایش پیدا می کند.

در طول دو هفته در مورد غشاهای Py-Fe مقاومت سطحی آنها بطور متوسط 40% درصد و مقاومت عمقی آنها بطور متوسط 31% درصد افزایش یافت. در مورد غشاهای Fe-Py در طول دو هفته مقاومت سطحی بطور متوسط 20% درصد و مقاومت عمقی بطور متوسط 35% درصد افزایش یافت.

نتایج ارائه شده در جدولهای ۷ تا ۱۰ افزایش مقاومت غشاها را در طول زمان بخوبی نشان می دهند.

اثر دما بر تهیه غشاهای Fe-Py و Py-Fe

نتایج آزمایشها نشان می دهد نمونه هایی که در محدوده دمایی بین 30°C تا 40°C تهیه شدند نسبت به نمونه های تهیه شده در دماهای کمتر رسانندگی بیشتری داشتند. نمونه هایی که در دماهای حدود 20°C تا 25°C

تشکر قدردانی

بدین وسیله از شورای پژوهشی دانشگاه رازی که تأمین هزینه های این طرح پژوهشی را به عهده گرفته تشکر و قدردانی می شود.

یافته روی آن (پلی پیرول) است، بنابراین در مقام مقایسه می توان گفت که رسانندگی غشاهای کامپوزیتی تهیه شده تقریباً خوب و قابل قبول است.

مراجع

1. Bassescu N., Liu Z.X., Mcses D., Heeger A.J., Naarmann H. and Theophilou N.; *High Electrical Conducting in Doped Polyacetylene*; Leterstonature, 1987.
2. Milgorn L., "Plastic Conductor Catch up with Copper", *New Scientist*, 34, June 11, 1987.
3. Thakur M., "A Class of Conducting Polymers Having Nonconjugated Backbones", *J. Am. Chem. Soci.*; **21**, 3, 448-452, 1987.
4. Zhou M., Persin M., Kujawski W. and Sarrazin J., "Electrochemical Preparation of Polypyrrole Membranes and their Application in Ethanol-Cyclohexane Separation by Pervaporation", *J. Membr. Sci.*; **108**, 89-96, 1995.
5. Partridge A.C., Milestone C.B., Too C.D. and Wallace G.G., "Ion Transport Membranes Based on Conducting Polymers", *J. Membr. Sci.*; **132**, 245-253, 1997.
6. Sata T., Yamagushi T. and Matsusak K., "Preparation and Properties of Composite Membranes Composed of Anion-Exchange Membranes and Polypyrrole", *Phys. Chem.*; **100**, 16633-16640, 1996.
7. Musselman I.H., Li L., Washman L., Varadarajan D., Riley S.J., Hmyene M., Ferraris J. P. and Balkus K.J., "Poly (3-dodecylthiophene) Membranes for Gas Separation", *J. Membr. Sci.*; **152**, 1-18, 1999.
8. Partridge A.C., Milestone C.B., Too C.D. and Wallace G.G., "Polypyrrole Based Cation Transport Membranes", *J. Membr. Sci.*; **152**, 61-70, 1999.
9. Quan D.P., Lewis T.W., Wallace G.G. and Viet P.H., "A Conductive Polypyrrole Modified Microelectrode for Selective Amperometric Detection of Nitrate in a Flow Injection System", *Anal. Sci.*; **17**, i745-i748, 2001.
10. Del Gallo P. and Gauriou G., "Oxide Ion Conductive Ceramic Membrane", *World Pat. 01/07149*; 2001.
11. Van Reis R.D., "Charged Filtration Membranes", *World Pat. 01/08792*; 2001.