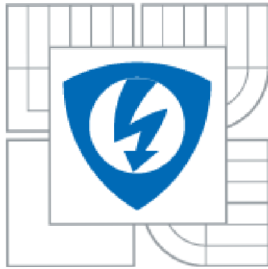




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE**

**FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC
TECHNOLOGY**

**STUDIUM VODIVOSTI PVA MEMBRÁN,
OBSAHUJÍCÍCH ALKALICKÉ HYDROXIDY**
CONDUCTIVITY OF PVA MEMBRANES CONTAINING ALKALI HYDROXIDES

DOKTORSKÁ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. MIROSLAV KUNOVJÁNEK

VEDOUČÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. Ing. JIŘÍ VONDRÁK, DrSc.

BRNO 2015

ABSTRAKT

Práce se zabývá studiem separátorů a membrán, vhodných pro použití v alkalických elektrochemických aplikacích, jako palivové články nebo elektrolýza. Jako základní materiál pro výrobu membrán je použit polymer polyvinylalkohol (PVA). V práci jsou představeny různé způsoby výroby a síťování PVA membrán a jejich dopování nejrůznějšími aditivami za účelem zlepšení jejich vlastností jako vodivost nebo mechanická pevnost. Cílem práce je ověření vlastností membrán, dopovaných alkalickými hydroxidy KOH, NaOH a LiOH, při různých teplotách. Tyto hydroxidy jsou do membrán přidávány zejména za účelem zvýšení měrné vodivosti.

KLÍČOVÁ SLOVA

Membrána, separátor, alkalický hydroxid, elektrolýza, vodivost

ABSTRACT

Thesis deals with study of separators and membranes, suitable for using in alkali electrochemical applications like fuel cells or electrolysis. As basic material for membranes production is used polyvinylalcohol (PVA). Various methods of PVA cross linking are introduced in the thesis. PVA membranes are also doped by various types of additives to improve the attributes of the membranes like mechanical stability and or conductivity. The aim of the work is verification of parameters of membranes, doped by alkali hydroxides KOH, NaOH and LiOH at various temperatures. These hydroxides are added to the membrane especially for increasing of membrane conductivity.

KEYWORDS

Membrane, separator, alkali hydroxide, electrolysis, conductivity

KUNOVJÁNEK, M. *Studium vodivosti PVA membrán, obsahujících alkalické hydroxidy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2015. 71 s. Doktorská práce. Vedoucí práce: prof. ing. Jiří Vondrák, DrSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou doktorskou práci na téma Studium vodivosti PVA membrán, obsahujících alkalické hydroxidy jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího doktorské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené doktorské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této doktorské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu doktorské práce prof. ing. Jiřímu Vondrákovi, DrSc. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé doktorské práce. Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing. Marii Sedlaříkové za pomoc při zpracování mé doktorské práce. Velké poděkování patří rovněž paní doc. RNDr. Libuši Trnkové, CSc. za pomoc při vyhodnocení výsledků měření. Dále děkuji Ing. Martinu Frkovi PhD. Za dlouhodobé zapůjčení klimatizované komory CLIMACELL pro závěrečné měření.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

OBSAH

Seznam obrázků	7
Seznam tabulek	9
1 Úvod	10
2 Teoretický základ práce	11
2.1 Membrány	11
2.2 Polymery	12
2.3 Přehled výrobců membrán a nabízených produktů	14
2.3.1 FuMA-Tech	14
2.3.2 MEGA	14
2.3.3 DuPont™	15
2.4 Literární rešerše	16
2.5 Membrána versus separátor	17
2.6 Polyvinylalkohol (PVA)	18
2.6.1 Obecné vlastnosti PVA jako chemické sloučeniny	18
2.6.2 Síťování PVA	26
3 Experimentální část	28
3.1 Postupy výroby PVA membrán	28
3.1.1 PVA membrány síťované glutaraldehydem (GA)	28
3.1.2 PVA membrány síťované K ₂ Cr ₂ O ₇ pomocí UV záření	34
3.1.3 PVA membrány z PVAm síťované pomocí Irgacure 2959	37
3.1.4 PVA membrány dopované KOH, NaOH a LiOH síťované boraxem	40
3.2 Metody měření vodivosti PVA membrán	43
3.2.1 Elektrochemická impedanční spektroskopie	43
3.2.2 Čtyřelektrodová měřící cela s elektrolytem	43
3.2.3 Čtyřelektrodová měřící cela bez elektrolytu	44
3.2.4 Dvouelektrodová měřící cela El-Cell®	46
3.3 Měření vodivosti PVA membrán	47
3.4 Membrány v elektrolyzáru	55

3.4.1	Faradayovy zákony elektrolýzy	55
3.4.2	Teoretické základy elektrolýzy	56
3.4.3	Spotřeba elektrické energie elektrolyzéro	57
3.4.4	Konstrukce elektrolyzéro	58
3.4.5	Měření účinnosti elektrolyzéro s PVA/KOH membránami	64
4	Závěr	68
5	Seznam použité literatury	69

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 2.1:	Makromolekula částečně hydrolyzovaného PVA [15]	19
Obr. 2.2:	Makromolekula plně hydrolyzovaného PVA [15]	19
Obr. 2.3:	Závislost rozpustnosti Mowiolu 10-98 na čase [15].....	22
Obr. 2.4:	Závislost viskozity PVA na koncentraci ve vodném roztoku. [15]	24
Obr. 2.5:	Vztah mezi rostoucí teplotou a klesající viskozitou u PVA roztoku – příklad pro Mowiol 10-98 [15].....	25
Obr. 2.6:	Vliv stupně hydrolyzy a molekulové hmotnosti na vlastnosti PVA roztoku [9].....	26
Obr. 3.1:	Čistý box pro síťování membrán	28
Obr. 3.2:	3D model molekuly glutaraldehydu [21]	29
Obr. 3.3:	PVA membrány síťované pomocí glutaraldehydu	33
Obr. 3.4:	Membrány síťované dichromanem draselným pomocí UV záření	36
Obr. 3.5:	Strukturní vzorec Irgacure 2959 [4]	37
Obr. 3.6:	Strukturní vzorec glycidylmethacrylátu [25]	38
Obr. 3.7:	3D model molekuly boraxu [27].....	40
Obr. 3.8:	PVA membrány dopované alkalickými hydroxidy (zleva) KOH, NaOH a LiOH.....	43
Obr. 3.9:	Čtyřelektrodová měřící cela s elektrolytem	44
Obr. 3.10:	Schéma zapojení čtyřelektrodového měření	45
Obr. 3.11:	Čtyřelektrodová měřící cela bez elektrolytu	45
Obr. 3.12:	Dvouelektrodová měřící cela ECC Std [28]	46
Obr. 3.13:	Klimatizovaná komora CLIMACELL, převzato z [29]	47
Obr. 3.14:	Impedanční spektroskopie – membrána PVA + KOH	49
Obr. 3.15:	Impedanční spektroskopie – membrána PVA + NaOH	49
Obr. 3.16:	Impedanční spektroskopie – membrána PVA + LiOH	50
Obr. 3.17:	Impedanční spektroskopie – membrána PVA + KOH + borax	50
Obr. 3.18:	Impedanční spektroskopie – membrána PVA + NaOH + borax	51
Obr. 3.19:	Impedanční spektroskopie – membrána PVA + LiOH + borax	51
Obr. 3.20:	Náhrada změřeného impedančního spektra vhodným náhradním obvodem	52
Obr. 3.21:	Srovnání průběhu měrné vodivosti nesíťovaných membrán v závislosti na teplotě okolí	54

Obr. 3.22: Srovnání průběhu měrné vodivosti membrán síťovaných boraxem v závislosti na teplotě okolí.....	54
Obr. 3.23: Model velkého laboratorního elektrolyzéro.....	59
Obr. 3.24: Model malého laboratorního elektrolyzéro.....	59
Obr. 3.25: Malý laboratorní elektrolyzér	60
Obr. 3.26: Velký laboratorní elektrolyzér	60
Obr. 3.27: Vzorek membrány pro malý laboratorní elektrolyzér	64
Obr. 3.28: Monopolární zapojení elektrod v elektrolyzéro.....	65
Obr. 3.29: Bipolární zapojení elektrod v elektrolyzéro.....	65
Obr. 3.30: Průběh energetické účinnosti elektrolyzéro v závislosti na elektrickém proudu, tekoucím elektrolyzéro.....	67

SEZNAM TABULEK

Tab. 2.1:	Přehled produktů FuMA-Tech Fumapem [®] FAA.....	14
Tab. 2.2:	Přehled vybraných produktů RALEX [®] firmy MEGA a.s. [5].....	15
Tab. 2.3:	Základní parametry membrán Nafion [®] PFSA. [7]	15
Tab. 2.4:	Parametry komerčního PVA Mowiol [15].....	20
Tab. 2.5:	Molekulová hmotnost a stupeň polymerace Mowiolu a jejich vliv na viskozitu roztoku [15]	21
Tab. 3.1:	Hmotnosti jednotlivých komponent pro membránu ze 4 hm % PVA	31
Tab. 3.2:	Hmotnosti jednotlivých komponent pro membránu z 10 hm % PVA	31
Tab. 3.3:	Hmotnosti jednotlivých komponent pro membránu z 20 hm % PVA	31
Tab. 3.4:	Úbytek hmotnosti membrán po vyprání ve vodě	32
Tab. 3.5:	Hmotnosti jednotlivých komponent pro membránu z 10 hm % PVA síťovaného UV zářením pomocí dichromanu draselného.....	35
Tab. 3.6:	Hmotnosti jednotlivých komponent pro membránu z 10 hm % modifikovaného PVAm síťovaného UV zářením pomocí Irgacure 2959 ...	39
Tab. 3.7:	Příprava roztoků jednotlivých alkalických hydroxidů a H ₂ O pro implementaci do struktury PVA membrány	41
Tab. 3.8:	Příprava směsí PVA a alkalických hydroxidů pro výrobu membrán	41
Tab. 3.9:	Výsledky měření vodivosti membrán dopovaných alkalickými hydroxidy	53
Tab. 3.10:	Hodnoty vodivosti KOH elektrolytu v S/cm pro různé molární koncentrace (M) a teploty (°C). Převzato z [32].....	61
Tab. 3.11:	Textilie od českých a zahraničních výrobců, testované na vhodnost použití jako nosič PVA membrány pro použití v elektrolyzáru	63
Tab. 3.12:	Výsledky měření účinnosti velkého laboratorního elektrolyzáru	66

1 ÚVOD

Disertační práce se zabývá zkoumáním, výrobou, měřením vlastností a implementací iontově vodivých polymerních membrán, určených pro elektrochemické aplikace jako elektrolýza (kde je potřeba oddělit reakci na kladné a záporné elektrodě, avšak zachovat iontovou vodivost mezi elektrodami) nebo palivový článek, což je reverzní děj k elektrolýze, kde je membrána využívána ke stejným účelům. V neposlední řadě je třeba zmínit nejrůznější druhy alkalických a jiných baterií, kde je hlavní funkcí membrán zabránit zkratu mezi kladnou a zápornou elektrodou, a zároveň umožnit přesun iontových nosičů náboje, obsažených v elektrolytu, které jsou potřebné k uzavření obvodu při průchodu proudu v elektrochemické cele

Základní požadavky na membrány pro tyto aplikace jsou zejména jejich výborná iontová vodivost, vysoká odolnost použitému chemickému prostředí, pro specifické aplikace rovněž vysoká teplotní odolnost a v neposlední řadě také stálost těchto parametrů při dlouhodobém použití ve zmíněných aplikacích. Z mechanického pohledu vyžadujeme vysokou mechanickou pevnost a co možná nejmenší tloušťku membrány.

Tato práce se bude věnovat membránám z polyvinylalkoholu (PVA), které budou pro zlepšení svých mechanických nebo elektrických vlastností dopovány vybranými alkalickými hydroxidy a následně síťovány vhodným síťovacím činidlem. U těchto membrán bude sledována jejich mechanická pevnost a rozměry. Následně pro porovnání bude měřena jejich vodivost v alkalickém prostředí. Dizertabilní částí práce je nalezení způsobu implementace alkalických hydroxidů KOH (hydroxid draselný), NaOH (hydroxid sodný) a LiOH (hydroxid lithný) do struktury PVA membrána a následně její zasíťování. Výsledná membrána musí mít vhodné mechanické vlastnosti a musí být použitelná ve výše zmíněných aplikacích. V závěru této práce budou membrány porovnány z hlediska jejich měrné vodivosti, která bude změřena pro různé rozsahy teplot, odpovídající reálnému použití membrány v praxi.

2 TEORETICKÝ ZÁKLAD PRÁCE

2.1 Membrány

Ke značnému vývoji na poli membránových procesů dochází v průběhu posledních několika desetiletí. Membránovými procesy rozumíme vysoce účinné separační metody, které jsou založené na molekulárních vlastnostech oddělovaných látek. Cílem membránových procesů je dokonalé oddělení produktů od příměsí při co nejvyšší účinnosti procesu (nejnižší spotřebě energie). [1]

Základním prvkem každého membránového procesu je iontově vodivá membrána. Membrána v membránovém procesu slouží k oddělení dvou odlišných elektrochemických prostředí a zároveň umožňuje transport vybraných částic mezi těmito prostředími. [1]

Podle druhu přenášených částic rozdělujeme membrány na katexové, anexové a na membrány bipolárního typu. [2]

- **Katexové membrány** – umožňují přenos pouze kladně nabitých částic
- **Anexové membrány** – umožňují přenos pouze záporně nabitých částic
- **Bipolární membrány** – obvykle složené z katexové i anexové vrstvy

Iontově vodivé membrány se podle způsobu přípravy dále dělí na homogenní, heterogenní a kompozitní. [2]

- **Homogenní membrány** – u nichž při výrobě dochází k zavedení funkčních skupin do polymerního filmu. Tyto membrány neobsahují nosič z inertního polymeru. Jsou vyrobeny pouze z iontově vodivého materiálu. [2]
- **Heterogenní membrány** – jsou tvořeny inertním polymerním nosičem, do kterého jsou v procesu výroby implementovány části iontově vodivého materiálu. Inertní polymerní nosič je zde použit z důvodu lepších mechanických vlastností membrán. Zvyšováním obsahu iontově vodivého materiálu v inertním polymeru dochází ke zlepšení vodivosti membrány, ale naopak ke zhoršení mechanických vlastností membrány. [2]
- **Kompozitní membrány** – u kterých je ve struktuře kombinováno více materiálů, například armující textilie.

Důležitou vlastností iontově vodivých membrán je jejich bobtnavost, což je schopnost membrány přijímat elektrolyt do svého objemu. Při bobtnání dochází zejména ke změně mechanických rozměrů membrán. Pokud je bobtnavost membrány příliš vysoká, může dojít k poškození struktury membrány nebo dokonce k jejímu celkovému rozpadu. U mnoha komerčních membrán je bobtnání základní podmínkou pro uvedení membrán do tzv. pracovního stavu. [2]

Zásadním parametrem membrány, ovlivňujícím její použitelnost v konkrétní aplikaci, je její tloušťka. Tloušťka membrány je přímo úměrná odporu membrány a nepřímo úměrná její vodivosti.

Mezi další parametry membrány patří rovněž převodové číslo, které udává poměr náboje přeneseného daným iontem k celkově přenesenému náboji. Prostupnost membrány v bezproudém stavu udává tzv. difúzní koeficient. Dále u membrán udáváme

jejich tepelnou stabilitu, což je teplotní rozsah, ve kterém může být membrána použita. Životnost membrány je významně ovlivněna její chemickou stabilitou – schopností membrány odolávat použitému elektrolytu. [2]

Další vlastností iontově vodivých membrán je jejich vodivost, která má významný vliv na výslednou účinnost celého membránového procesu. Stanovuje se obvykle při proudovém zatížení. Její velikost je ovlivněna předchozími parametry, zejména okolní teplotou, tlakem použitým elektrolytem nebo stupněm zbobtnání. [2]

2.2 Polymery

Polymer je látka, sestávající se z molekul jednoho nebo více druhů atomů nebo skupin navzájem spojených v tak velkém počtu, že řada fyzikálních a chemických vlastností této látky se nezmění přidáním nebo odebráním jedné nebo několika konstitučních jednotek. Typickým příkladem jednoduchého polymeru může být polyetylen. [3]

Výchozí látka, používaná k výrobě makromolekulárních polymerů, se nazývá monomer. Jsou to například ethen a propen. Aby mohlo dojít k vytvoření makromolekuly, musí výchozí monomer (nízkomolekulární látka) obsahovat reaktivní skupiny a musí mít schopnost vytvořit se sousedními skupinami alespoň dvě chemické vazby. [3]

Makromolekulární látky vznikají vhodným spojováním malých molekul ve větší. Podmínkou pro vznik makromolekulárních látek je, aby navzájem reagovaly sloučeniny alespoň jednofunkční v případě polyadice a polykondenzace, nebo sloučeniny s alespoň jednou dvojnou vazbou, jak je tomu v případě radikálové polymerace. Reakce jednofunkční sloučeniny s vícefunkční nevede ke vzniku polymeru. Z dvojfunkčních molekul monomerů vznikají makromolekuly s lineárními řetězci, když se na syntéze polymeru podílí také trojfunkční nebo vícefunkční monomer dochází k větvení a ke vzniku zesíťovaných makromolekul. [3]

Reakce, kterými vznikají makromolekulární látky, lze rozdělit podle různých hledisek. Nejdůležitější je dělení podle mechanismu na stupňové a řetězové polyreakce. V praxi se polyreakce často dělí fenomenologicky na tři skupiny a to na polymerace, polyadice a polykondenzace. [3]

Polymerace

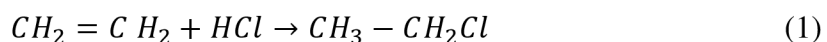
Polymerace je řetězová polyreakce, při které z malých molekul (monomerů) vznikají vysokomolekulární látky (polymery). Chemické složení polymeru je stejné jako chemické složení monomeru. Produktem polymerace je makromolekulární řetězec. Polymerace vzniká tak, že dvě části molekul mající dvojnou vazbu se rozpojí a jejich konce se spojí se sousedními molekulami bez přítomnosti dalších látek. Rychlost polymerace a velikost vznikajících makromolekul je dána rychlostmi jednotlivých dílčích dějů, ze kterých se proces polymerace skládá a to iniciací, propagací a terminací. Pro zahájení polymeračního procesu je nutné přivést do systému určité množství energie, tzv. aktivační energie, která převádí částice reagující látky do aktivní formy, v níž jsou schopny příslušné chemické reakce. Molekuly monomeru lze aktivovat účinkem tepla, záření nebo iniciátorem. [3]

Podle druhu aktivovaných částic rozlišujeme polymeraci radikálovou, iontovou a koordinační. Podle způsobu provedení se dělí např. na blokovou, roztokovou, suspenzní a emulzní. Stereospecifickou se nazývá polymerace, při níž vznikají prostorově pravidelně uspořádané makromolekuly. Radiační polymerizace je iniciována ozářením monomerů. [3]

Polyadice

Pod pojmem polyadice rozumíme stupňovitou reakci, při které probíhá tvorba makromolekul adicí dvoj-funkčních nebo více-funkčních reakčních partnerů, aniž by docházelo k odštěpování nízkomolekulárních produktů. Při této polyreakci se nemění sumární složení produktu, ale mění se složení základní stavební jednotky. Oligomerní nebo polymerní produkty vznikající v jednotlivých stupních mají stejné funkční skupiny a stejnou reaktivitu jako výchozí monomery. [4]

Polyadice probíhá ze dvou látek. Jedna obsahuje dvojnou vazbu, která je náchylná k roztržení za vzniku dvou reaktivních center na sousedních atomech uhlíku. Na ty se pak připojí molekula druhé složky. Například, na ethylen jakožto olefin se naváže molekula chlorovodíku a tím vznikne struktura:



Polykondenzace

Polykondenzací rozumíme stupňovitou reakci probíhající na funkčních charakteristických skupinách výchozích monomerů za vzniku nových vazeb. Růst jednotlivých molekul probíhá reakcí monomeru s dalším vhodným monomerem, s rostoucím řetězcem i vzájemnou reakcí rostoucích řetězců. [4]

Pro polykondenzaci je typické, že ji lze v libovolně zvoleném stádiu zastavit a později v ní opět pokračovat. Těto vlastnosti se v praxi často využívá při přípravě zesíťovaných polymerů. [4]

Polykondenzace: na aktivní skupinu jedné molekuly se chytí aktivní skupina druhé a při tom se uvolňují další látky. Nejjednodušším příkladem je tvorba esterů organických kyselin, kdy „kyselá“ skupina -COOH se spojí se skupinou alkoholu -OH za odštěpení molekuly vody a vzniká ester -COO-. Technikou radioizotopů lze určit, ze které ze složek vzniká voda.

Kyselina s molekulou končící skupinou -COOH se spojí s OH skupinou alkoholu, obecně ROH kde R je nějaká organická látka. Vznikne útvar -COOR zvaný esterová skupina a uvolňuje se voda.

2.3 Přehled výrobců membrán a nabízených produktů

2.3.1 FuMA-Tech

FuMA-Tech GmbH je německá společnost se sídlem v Bietigheim-Bissingen. Tato firma je s více než 10 lety zkušeností jedním ze světových lídrů na trhu s funkčními membránami. Kromě výzkumu, vývoje a výroby membrán pro elektrolýzu, palivové články a úpravu vody se firma rovněž zabývá výstavbou palivových stanic se základem ve výše zmíněných aplikacích.

Pro srovnání s PVA membránami nabízí firma FuMA-Tech širokou škálu produktů, lišících se dle požadavků na jejich použití. Tyto produkty firma vyrábí a prodává pod obchodním označením Fumapem[®]. Základní rozdělení těchto produktů je podle jejich odolnosti použitému KOH elektrolytu. Pro koncentrace KOH elektrolytu 4 M a vyšší firma nabízí produkt s obchodním názvem Fumapem[®] AMA. Pro nízké koncentrace KOH elektrolytu (přibližně 0,5 M až 1 M) firma nabízí membrány Fumapem[®] FAA. Tyto produkty jsou dále rozděleny na nezesílené, kdy membránu tvoří pouze polymerní film a zesílené, kdy je polymerní film nanesen na vhodnou armující textilii. Teplotní odolnost všech Fumapem produktů je do teplot 50 °C.

Pro naše aplikace se nejlépe hodí membrány Fumapem[®] FAA. Bližší přehled těchto membrán včetně základních parametrů je uveden v tabulce 2.1.

Tab. 2.1: Přehled produktů FuMA-Tech Fumapem[®] FAA

		Fumapem [®] FAA				
		3-30	3-50	3-PE-30	3-PK-75	3-PK-130
Armující textilie	[-]	ne	ne	ano	ano	ano
Tloušťka (suchá)	[μm]	35	50	30	51 - 55	130
Specifická vodivost ¹	[$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]	8,4 - 9,1	7,8	7,5	7,6	7,6
Nasákavost H ₂ O (25°C)	[hm %]	23	23	26	17,4	24,1
Deformace v H ₂ O (25°C)	[%]	0 - 1	2	0	0	0

¹ Cl- v 0,5 M roztoku NaCl při 25 °C

2.3.2 MEGA

MEGA a.s. je česká společnost se sídlem v Praze a výrobním závodem ve Stráži pod Ralskem. Jednou ze stěžejních aktivit firmy MEGA a.s. je výzkum, vývoj a výroba iontově vodivých membrán pro nejrůznější aplikace jako membránová elektrolýza, elektroforéza, elektrodeionizace nebo elektrodialýza. Tyto membrány firma vyrábí pod obchodním názvem RALEX[®].

Membrány RALEX[®] jsou heterogenní iontovýměnné membrány patentově vyráběné firmou MEGA a.s. na základě vlastního know-how již od roku 1985. Heterogenní membrána je vysoce plněný polymerní kompozit složený z velmi jemně mletých polymerních částic s iontovýměnnými funkčními skupinami, zakotvenými v inertní polymerní matici a armující textilii, která zlepšuje mechanické vlastnosti membrány. Membrány umožňují selektivní transport iontů nebo molekul nesoucí určitý náboj, kterého se dosáhne vytvořením prostorového elektrostatického náboje v samotné

membráně. [5]

Membrány RALEX[®] lze rozdělit do několika skupin dle vlastností a aplikačního prostředí. Mezi důležité vlastnosti patří kyselost prostředí, typ procesu, teplotní limity procesu, požadavek na hygienickou certifikaci apod. Přehled vybraných membrán RALEX[®] je uveden v tabulce 2.2. [5]

Tab. 2.2: Přehled vybraných produktů RALEX[®] firmy MEGA a.s. [5]

		RALEX [®]			
		AM(H) PES	AM(H) PP	CM(H) PES	CM(H) PP
Typ membrány	[-]	Anexová	Anexová	Katexová	Katexová
Armující textilie	[-]	Polyester	Polypropylen	Polyester	Polypropylen
Tloušťka (suchá)	[μm]	<450	<450	<450	<450
Tloušťka (zbotnalá)	[μm]	<750	<750	<700	<700
Specifická vodivost ¹	[$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]	>8,33	>8,33	>8,33	>8,33
Nasákavost H ₂ O	[hm %]	65	65	65	70
Teplotní odolnost	[°C]	40 - 45	40 - 45	40 - 45	40 - 45
pH odolnost	[-]	0 - 10	0 - 14	0 - 10	0 - 14

¹ Cl- v 0,5 M roztoku NaCl

2.3.3 DuPont[™]

DuPont[™] s více než dvoustetletou historií patří mezi největší světové koncerny v oblasti chemické výroby, zejména výroby a zpracování polymerů. Sídlo společnosti je v USA. Společnost se stala celosvětově známou například díky materiálům kevlar, teflon, lycra nebo nylon.

Membrány pro elektrolyzu vody a pro palivové články firma DuPont[™] vyrábí pod obchodním označením Nafion[®] PFSA, konkrétně se jedná o typy N115, N117 a N1110. Nafion[®] PFSA membrány jsou nevyztužené polymerní filmy s vynikající chemickou odolností. Membrány se liší svou tloušťkou a pevností. Pevnější membrány se hodí pro aplikace, kde se předpokládá vyšší tlak na membránu. Tenčí membrány oproti tomu vykazují nižší odpor. Přehled vlastností těchto membrán je uveden v tabulce 2.3. [6]

Tab. 2.3: Základní parametry membrán Nafion[®] PFSA. [7]

		Nafion [®] PFSA		
		N115	N117	N1110
Typ membrány	[-]	PEM	PEM	PEM
Tloušťka	[μm]	127	183	254
Hmotnost	[g/m^2]	250	360	500
Specifická vodivost ¹	[$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]	>100	>100	>100
Nasákavost H ₂ O ²	[hm %]	38	38	38

¹ Membrána kondicionována ve 100 °C H₂O po dobu 1 hodiny. Poté měřeno při teplotě 25 °C. Reálná impedance membrány byla odečtena při nulové imaginární impedanci

² H₂O 100 °C / 1 hodina

2.4 Literární rešerše

Bylo již učiněno hodně pokusů o zlepšení vlastností PVA membrán pomocí nejrůznějších aditiv. Například v literatuře [8] autoři vytvářejí kompozitní PVA membránu, obsahující 2,5 – 10 hm% PVC polymeru. Směsi o různém poměru PVA a PVC byly míchány při teplotě 90 °C po dobu 120 minut. Výsledná směs je následně síťována pomocí 5 hm% roztokem glutaraldehydu s malým množstvím kyseliny chlorovodíkové. Po rozmíchání byla směs nalita na skleněnou podložku a vysušena při teplotě 50 °C a vlhkosti vzduchu 30 %. Po vysušení vzniká PVA film o tloušťce 150 – 200 μm . [8]

Vodivost membrán byla měřena pomocí impedanční spektroskopie v rozmezí teplot 30 °C až 70 °C. Vzorky byly před měřením kondicionovány v 8 M roztoku KOH po dobu 24 hodin. Nejvyšší vodivosti dosáhla PVA membrána s největší příměsí PVC polymeru (37,1 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ při 30 °C až 52,0 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ při 70 °C). [8]

V literatuře [9] autorka přidává do roztoku PVA malé množství oxidu titaničitého (TiO_2). Výchozím polymerem je PVA 8-88 od firmy Fluka, rozpuštěný ve vodě na koncentraci 20 hm%. Do 10 g PVA roztoku autorka přidává 1 g oxidu titaničitého. Tato směs je následně homogenizována pomocí ultrazvuku a následně síťována pomocí roztoku glutaraldehydu s příměsí kyseliny sírové H_2SO_4 . Výsledná směs je vysušena na Petriho misce a poté promývána 1 hodinu ve vlažné vodě z důvodu odstranění nezesíťovaných zbytků PVA, zbytků síťovacího činidla a kyseliny sírové. [9]

Literatura [10] popisuje síťování PVA pomocí boraxu. Tato metoda je pro naše účely obzvláště zajímavá, protože PVA míchané s alkalickými hydroxidy nelze síťovat pomocí glutaraldehydu. Tato reakce probíhá pouze v kyselém prostředí. PVA je v tomto případě rozmíchán na 4 hm% koncentraci. Do 20 ml tohoto roztoku PVA je rozmícháno 5 ml 4 hm% roztoku boraxu ve vodě. Směs je následně rozmíchána. Koncentraci nebo množstvím boraxu lze ovlivnit rychlost reakce – k zesíťování může dojít i v několika vteřinách. [10]

V literatuře [11] autoři měří vlastnosti membrán PVA, do jejichž objemu bylo implementováno malé množství KOH. Nevýhodou této metody je dlouhá doba přípravy – PVA se musí s KOH míchat dlouhou dobu, jinak po vysušení dochází k uvolňování KOH z objemu PVA membrány. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při koncentraci PVA:KOH 60:40; membrána z této směsi vykazovala nejlepší vlastnosti. [11]

Několik studií se rovněž zaměřovalo na přidavek uhlíkových nanotrubic do struktury PVA membrány za účelem zvýšení její vodivosti. Například literatura [12] popisuje výrobu kompozitní membrány z nanovláken. Výchozím polymerem je PVA Sigma Aldrich. Uhlíkové nanotrubice jsou míchány 4 hodiny v $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (hexahydrát dusičnanu manganatého) v poměru 30:70. Poté jsou nanotrubice vytaženy z roztoku, vysušeny a přidávány v různých poměrech do roztoku PVA. Tato směs je dále míchána při teplotě 80 °C, dokud není homogenní. Následná výroba kompozitní polymerní membrány probíhá pomocí elektrospinningu, což je metoda výroby polymerních nanovláken pomocí vysokého napětí. V této metodě je polymer umístěn na jednu z elektrod, mezi které je přiloženo vysoké napětí. Vlivem tohoto napětí dochází k uvolňování nanovláken z tohoto polymeru a k jejich pohybu směrem ke druhé elektrodě. Při cestě k druhé elektrodě mohou být nanovlákná zachycována a tvarována do požadovaného tvaru. [12]

V literatuře [13] autoři vytváří vysoce vodivou kompozitní membránu z PVA, poly(vinylpyrrolidon) (PVP) a 2-akrylamido-2-methyl-1-propan sulfonová kyselina (PAMPS) Nejprve jsou rozpouštěním ve vodě připraveny roztoky PVA a PVP. Různé poměry těchto vstupních látek jsou poté smíchány s 15 % roztokem PAMPS. Po důkladném rozmíchání je směs nalita na Petriho misku a vysušena. Síťování probíhá tentokrát až po vysušení membrány jejím opětovným ponořením do 15 % roztoku glutaraldehydu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo poměrem PVA:PAMPS:PVP 1:1:0,5. Při tomto poměru vstupních látek výsledná membrána vykazuje vodivost 88 mS.cm⁻¹. [13]

2.5 Membrána versus separátor

Pozastavme se nyní nad vysvětlením pojmů separátor a membrána. Pravdou je, že ani autoři nejrůznějších prací na toto téma nejsou v popisu těchto pojmů jednotní. Obecně můžeme říct, že separátor je – jak už sám název napovídá – materiál, který má v konkrétní aplikaci oddělovat prostory s různými elektrochemickými vlastnostmi, přičemž od něho neočekáváme značné ovlivnění elektrochemické reakce mezi oddělenými prostory. Oproti tomu membrána má do tohoto procesu vnášet ještě další své vlastnosti (například selektivní iontová vodivost), které se účastní elektrochemické reakce mezi oddělovanými prostory. Obecně tedy můžeme říct, že každá membrána je svým způsobem separátor, ale ne každý separátor je membrána.

Separátor je látka bránící jakýmkoli způsobem nežádoucímu styku dvou kapalin. Může to být i čistě mechanické působením difuze nebo elektrolytické mobility a vodivosti.

Membrány se obecně vyznačují tím, že složení roztoku uvnitř membrány se liší od složení venku, a to na jedné nebo druhé straně, případně na obou.

Tento stav je rovnovážný a rozdílné koncentrace iontů se v membráně udržují *membránovým potenciálem*. Proces se nazývá Donnanova membránová rovnováha. Tak je například možné, že složení tekutiny v buňkách se liší od složení tekutiny vnější a řada dalších jevů. Proto je vodivost elektrolytu uvnitř membrány jiná než vodivost okolního prostředí. Z tohoto hlediska jsou naše separátory do jisté míry i membránami a umožní klidový stav rozdílné koncentrace látek u anody a katody.

Pro bližší vysvětlení opusťme na chvíli elektrochemickou rovinu a nahlédněme do roviny obecně známé. Při chůzi v dešti se můžeme chránit nejrůznějšími prostředky. Základním je pláštěnka (materiál například 100% PVC), kterou v této souvislosti můžeme brát jako separátor. Má za úkol pouze oddělit dva různé prostory – mokrý venkovní a suchý vnitřní. Žádné další vlastnosti od pláštěnky neočekáváme. Oproti tomu firma Gore přišla se známou membránou Gore-Tex[®]. Tato pórovitá membrána obsahuje více než 1,4 miliardy mikroskopických pórů na cm čtvereční. Tyto póry jsou 20 000krát menší než kapička vody, ale 700krát větší než molekula vodní páry. Zjednodušeně lze tedy říct, že se jedná o membránu, protože kromě oddělení suchého a mokrého prostoru vnáší do procesu ještě další vlastnost, kterou je propustnost pro vodní páry.

2.6 Polyvinylalkohol (PVA)

Polyvinylalkohol je bílá práškovitá látka, která má krystalický charakter. Tento materiál je vynikající díky své vysoké pevnosti v tahu, flexibilitě, vysoké termální a chemické stabilitě, rozpustnosti ve vodě a schopnosti tvořit film. Celkové vlastnosti PVA jsou dány nejen délkou polymerního řetězce, ale také uspořádáním syndiotaktických a isotaktických řetězcových sekvencí. [14]

2.6.1 Obecné vlastnosti PVA jako chemické sloučeniny

Přehled vlastností polyvinylalkoholu (PVA)

Celkové vlastnosti PVA jsou dány nejen délkou polymerního řetězce, ale také uspořádáním syndiotaktických a isotaktických řetězcových sekvencí. [15]

Náhodně propletené polymerní řetězce mají oblasti, kde se do sebe vzájemně proplétají. Tyto oblasti indikují krystalickou povahu materiálu. Pravidelnost řetězce naopak zvyšuje tendenci sousedících řetězců orientovat se paralelně vedle sebe. Stupeň krystalinity v PVA má významný vliv na rozpustnost a míru bobtnání polymeru. Působení zvýšenou teplotou se u plně hydrolyzovaného polymeru projevuje zvýšením míry krystalinity, která zhoršuje rozpustnost ve vodě. U PVA, které nejsou plně hydrolyzovány (obsahují acetylové skupiny), je tento jev méně patrný. [15]

Částečně hydrolyzovaný PVA

Teoreticky můžeme tento materiál považovat za směs polymerů vinyl alkoholu a vinyl acetátu. Díky převaze molekul vinyl alkoholu je směs rozpustná ve vodě. V některých případech dosahuje hmotnostní podíl acetylových zbytků až 11 hm. %, což odpovídá přibližně 88 mol. % hydrolyzy v základním polyvinyl acetátu. [15]

Při hodnocení vlastností a struktury částečně hydrolyzovaných PVA musí být brány v potaz ještě další kritéria, konkrétně se jedná o:

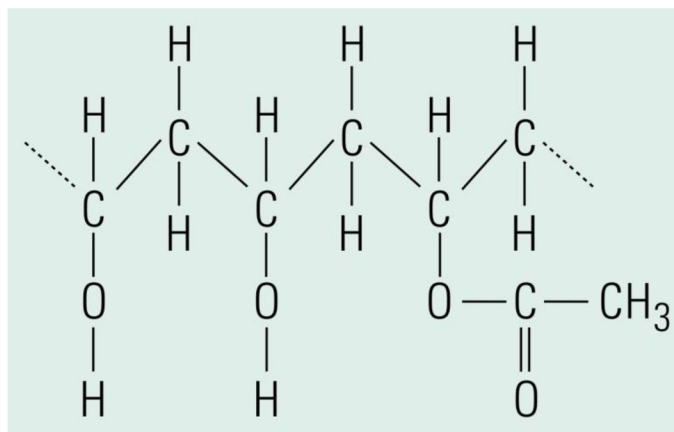
- Distribuci acetylových reziduí v řetězci polyvinylalkoholu (pravidelné, nepravidelné, shluky apod.)
- Distribuci acetylových skupin v PVA, která se bude lišit se stupněm hydrolyzy.

Způsob rozložení ovlivňuje především teplotu tavení, povrchové napětí ve vodních roztocích a schopnost emulgovat. [15]

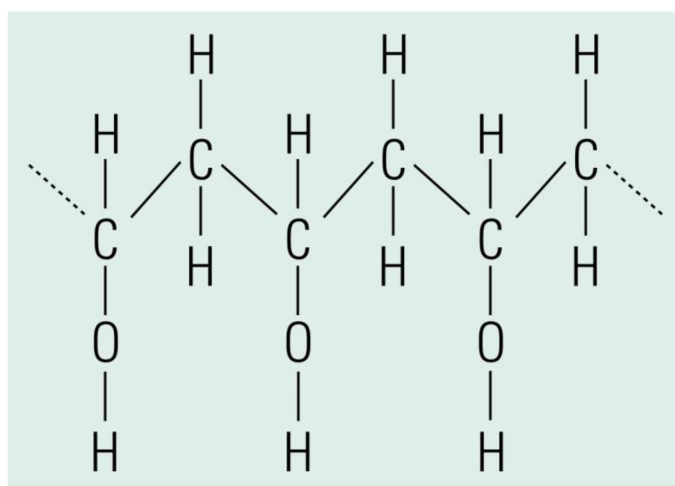
Plně hydrolyzovaný PVA

Jedná se o PVA se stupněm hydrolyzy 97 – 100 mol. %. Tento stupeň, jinak označovaný také jako míra zmýdelnění, má výrazný vliv na výsledné vlastnosti makromolekuly. Se stupněm hydrolyzy velmi výrazně roste tendence krystalizovat a také krystalinita. Hlavním projevem těchto změn je vysoká míra nerozpustnosti ve studené vodě. [15]

Srovnání makromolekuly částečně a plně hydrolyzovaného PVA je na následujících obrázcích 2.1 a 2.2. [15]



Obr. 2.1: Makromolekula částečně hydrolyzovaného PVA [15]



Obr. 2.2: Makromolekula plně hydrolyzovaného PVA [15]

Mowiol

Nejrozšířenějším obchodním názvem pro plně i částečně hydrolyzovaný PVA je Mowiol (dále se užívá např. Slowiol). Mowiol se vyrábí hydrolyzou z polyvinylacetátu. Důvodem je fakt, že molekula polyvinylalkoholu je jako monomer nestabilní. [15]

Přehled běžně vyráběných typů polyvinylalkoholu je uveden v následující tabulce 2.4. [15]

Nejdůležitějším parametrem u Mowiolu je viskozita a stupeň hydrolyzy. Značení produktů je provedeno v jednotném formátu Mowiol X-YY, kde X značí viskozitu [mPa.s] a YY stupeň hydrolyzy [mol. %]. [15]

Tab. 2.4: Parametry komerčního PVA Mowiol [15]

	Označení (Mowiol)	Viskozita ¹ [mPa · s]	Stupeň hydrolyzy [mol %]	Zbytkový acetát [hm %]
Částečně hydrolyzované PVA	15-79	15 ±2,0	81,5 ±2,2	15,4 ±1,6
	3-83	3 ±0,5	82,6 ±2,2	14,6 ±1,5
	4-88	4 ±0,5	87,7 ±1,0	10,8 ±0,8
	5-88	5,5 ±0,5	87,7 ±1,0	10,8 ±0,8
	8-88	8 ±1,0	87,7 ±1,0	10,8 ±0,8
	18-88	18 ±1,5	87,7 ±1,0	10,8 ±0,8
	23-88	23 ±1,5	87,7 ±1,0	10,8 ±0,8
	26-88	26 ±1,5	87,7 ±1,0	10,8 ±0,8
	40-88	40 ±2,0	87,7 ±1,0	10,8 ±0,8
	47-88	47 ±2,0	87,7 ±1,0	10,8 ±0,8
	30-92	30 ±2,0	92,4 ±0,9	6,9 ±0,8
Plně hydrolyzované PVA	3-96	3,3 ±0,5	97,2 ±0,4	2,7 ±0,4
	3-98	3,5 ±0,5	98,4 ±0,4	1,5 ±0,4
	4-98	4,5 ±0,5	98,4 ±0,4	1,5 ±0,4
	6-98	6 ±1,0	98,4 ±0,4	1,5 ±0,4
	10-98	10 ±1,0	98,4 ±0,4	1,5 ±0,4
	20-98	20 ±1,5	98,4 ±0,4	1,5 ±0,4
	56-98	56 ±4,0	98,4 ±0,4	1,5 ±0,4
	28-99	28 ±2,0	99,4 ±0,4	0,6 ±0,4

¹ Viskozita 4 hm % roztoku Mowiolu v H₂O při teplotě 20 °C (dle DIN 53 015)

Mowiol není hygroskopický, dokonce ani při vysokých hodnotách relativní vlhkosti. Jednotlivá zrna připraveného Mowiolu se neslepují a zůstávají v celém objemu sypká. Ke slepování do větších celků dochází jedině při současně zvýšené teplotě i tlaku. [15]

Co se týče vývinu plynů, je Mowiol velmi bezpečný. Plynné produkty odcházejí z materiálu až po dlouhodobém působení teplot na 110 °C, k výrazné produkci plynů dochází po překročení teploty 180 °C. [15]

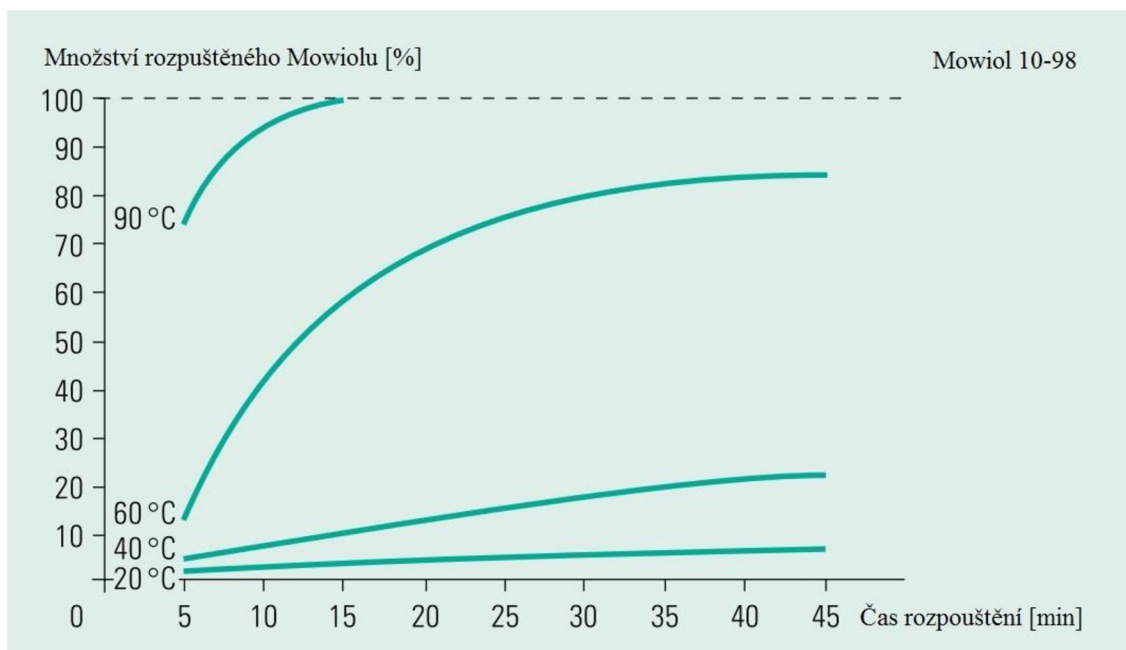
Dalším důležitým znakem určujícím výsledné vlastnosti produktů na bázi Mowiolu jsou molekulová hmotnost Mw a stupeň polymerizace Pw. Jak je patrné z následující tabulky 2.5, tyto dva parametry jsou přímo úměrné a ovlivňují viskozitu Mowiolu. Stupeň zmýdelnění s molekulovou hmotností Mw a stupněm polymerizace Pw nesouvisí. [15]

Tab. 2.5: Molekulová hmotnost a stupeň polymerace Mowiolu a jejich vliv na viskozitu roztoku [15]

	Označení (Mowiol)	Mw [g/mol]	Pw [-]
Částečně hydrolyzované PVA	15-79	100 000	1900
	3-83	14 000	270
	4-88	31 000	630
	5-88	37 000	750
	8-88	67 000	1400
	18-88	130 000	2700
	23-88	150 000	3100
	26-88	160 000	3300
	40-88	205 000	4200
	47-88		
	30-92	175 000	3700
Plně hydrolyzované PVA	3-98	16 000	360
	4-98	27 000	600
	6-98	47 000	1000
	10-98	61 000	1400
	20-98	125 000	2800
	56-98	195 000	4300
	28-99	145 000	3300

Stanovování rozpustnosti mowiolu

Relativní rozpustnost Mowiolu se měří v laboratorních podmínkách. Míra rozpustnosti Mowiolu je naznačena na následujícím obrázku 2.3, kde jsou uvedeny rozpouštěcí charakteristiky. Hlavní pravidlo, které se zde uplatňuje, je následující: Pokud poklesne stupeň polymerace a hydrolýzy, vzroste míra rozpustnosti ve vodě. Dále rozpustnost roste s teplotou temperované směsi. To pravidlo je více patrné u plně hydrolyzovaných molekul PVA, u částečně hydrolyzovaných se projevuje méně. Zvláštností je, že polymery, u kterých je stupeň hydrolýzy pod 88 mol. %, vykazují lepší rozpustnost při nižších teplotách. [15]



Obr. 2.3: Závislost rozpustnosti Mowiolu 10-98 na čase [15]

Další rozpouštědla a ředidla pro PVA

Kromě převážně používané vody je možné rozpouštět Mowiol řadou dalších rozpouštědel, případně jejich směsmi. Reaktivita rozpouštědel je určována na základě afinity mezi rozpouštědlem a rozpouštěnou látkou. V polyvinylalkoholu je tato metoda ztížena tím, že v některých případech se tvoří vodíkové můstky mezi jednotlivými řetězy polymeru a také uvnitř samotného řetězce. [15]

Reaktivita rozpouštědla je určena Hugginsovou konstantou K_H . Hugginsova konstanta je bezrozměrná veličina, popisující interakci mezi polymerními kluby a molekulami rozpouštědla. Čím je nižší hodnota K_H , tím lépe rozpouštědlo danou látku rozpouští. Pro vodu je velikost Hugginsovy konstanty rovna přibližně $K_H = 0,75$. [15] U dobrých rozpouštědel dosahuje hodnoty přibližně $K_H = 0,2 - 0,4$ [16] Obzvláště pro částečně hydrolyzovaný Mowiol se jako rozpouštědla používají kombinace vody a alkoholů. Další využívaná rozpouštědla jsou diethylen triamin, dimethyl sulfoxid, amid kyseliny mravenčí a další. Při teplotách nad 100 st. C je možné Mowiol rozpouštět v glycerinu, glykolu a jednodušších polyglykolech, dále pak 2ethanolamin. [15], [16]

Vztah mezi koncentrací PVA, viskozitou a teplotou

Viskozita vodného roztoku Mowiolu závisí na stupni polymerace a hydrolyzy polymeru, stejně tak na hmotnostní koncentraci Mowiolu ve vodě a dále pak na teplotě. Bez ohledu na stupeň polymerace jsou roztoky připravené z plně hydrolyzovaného PVA více viskózní, než roztoky částečně hydrolyzovaných PVA. [15]

Polarita PVA zapříčiňuje shlukování molekul do bloků. Tento jev se objevuje obzvláště při vyšších koncentracích roztoků (u plně i částečně hydrolyzovaných materiálů). Vzhledem k výše uvedenému jevu časově závislé orientace molekulových řetězců, je nutné pro měření viskozit vždy připravit čerstvý roztok Mowiolu temperovaný na 20 st. C. [15]

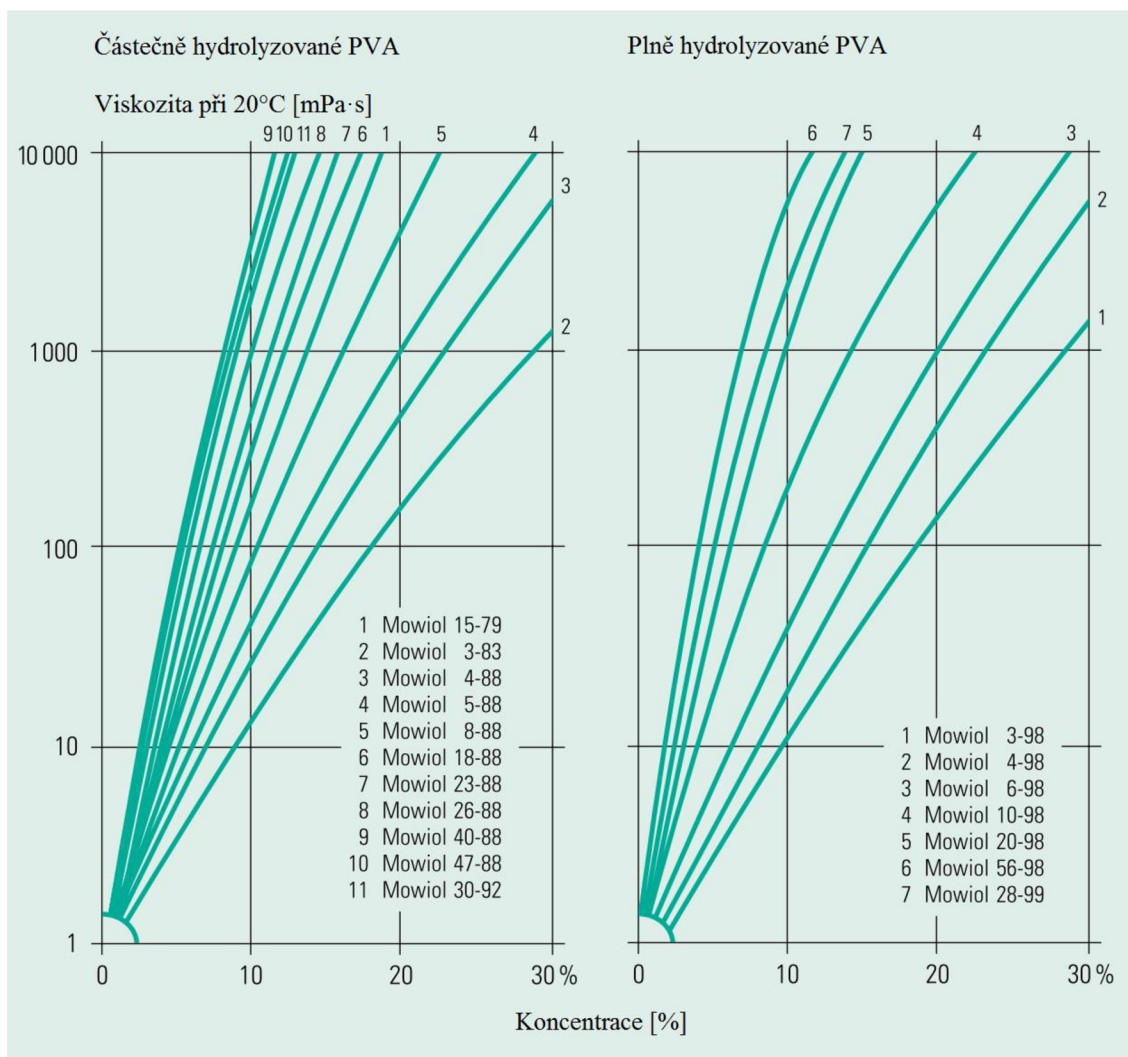
Mowiol může být namíchán v širokém spektru koncentrací, není možné ovšem překročit určitou maximální hranici podílu pevné složky v roztoku z důvodu jeho zpracovatelnosti. Jako horní limit viskozity, kdy je roztok ještě považován za zpracovatelný, byl stanoven na 10 000 mPA.s. Přibližné maximální koncentrace pevné fáze v roztoku částečně hydrolyzovaného PVA jsou uvedeny níže. [15]

Mowiol 15 – 79	18%
Mowiol 3 – 83	40%
Mowiol 4 – 88	30%
Mowiol 5 – 88	28%
Mowiol 8 – 88	25%
Mowiol 18 – 88	16%
Mowiol 23 – 88	15%
Mowiol 26 – 88	15%
Mowiol 40 – 88	12%
Mowiol 47 – 88	12%
Mowiol 30 – 92	13%

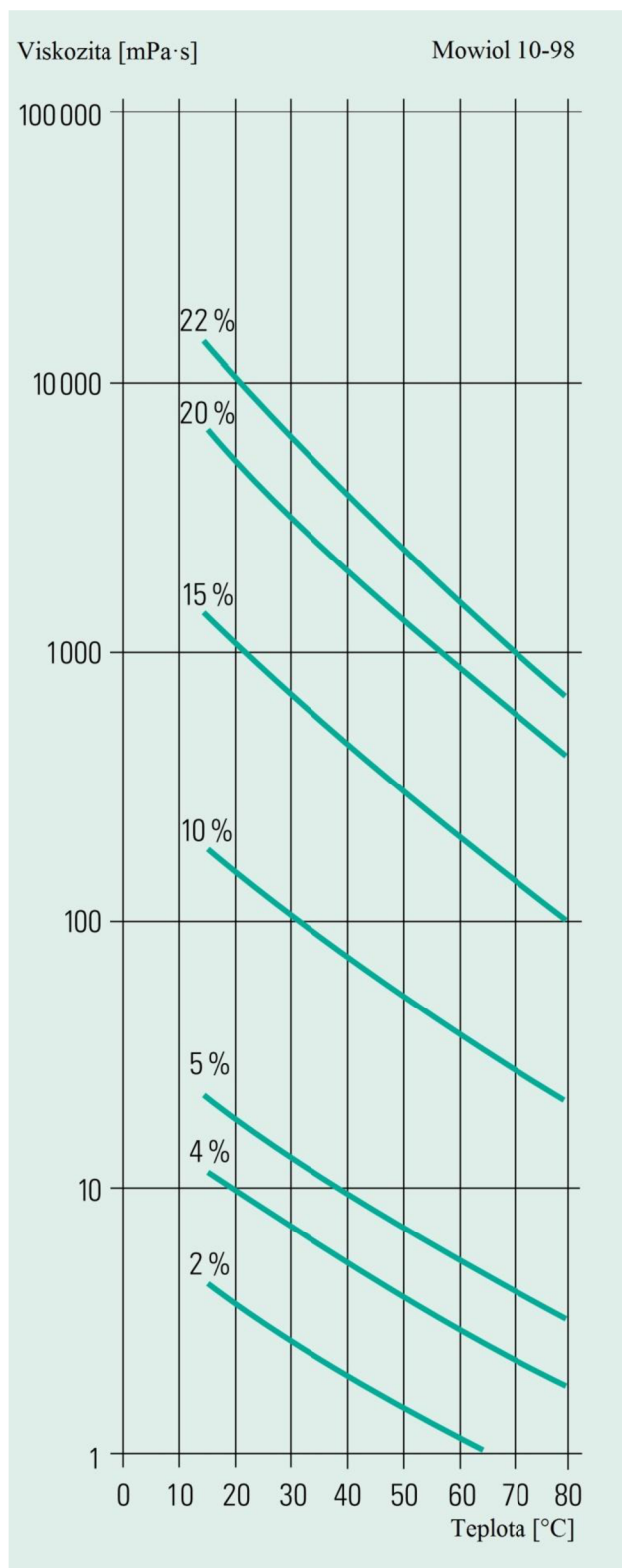
Pokud se roztok skladuje za pokojové, nebo nižší teploty, viskozita bude narůstat a může se také objevit gelovatění. [15]

Roztoky plně hydrolyzovaného PVA o vysokých koncentracích mají také během skladování tendenci gelovatět. V praxi by tedy měly být připravené směsi obratem dále bez prodlevy zpracovány. Maximálně přípustné koncentrace plně hydrolyzovaného PVA jsou uvedeny dále. [15]

Mowiol 3 – 98	30%
Mowiol 4 – 98	25%
Mowiol 6 – 98	25%
Mowiol 10 – 98	20%
Mowiol 20 – 98	15%
Mowiol 56 – 98	12%
Mowiol 28 – 99	12%

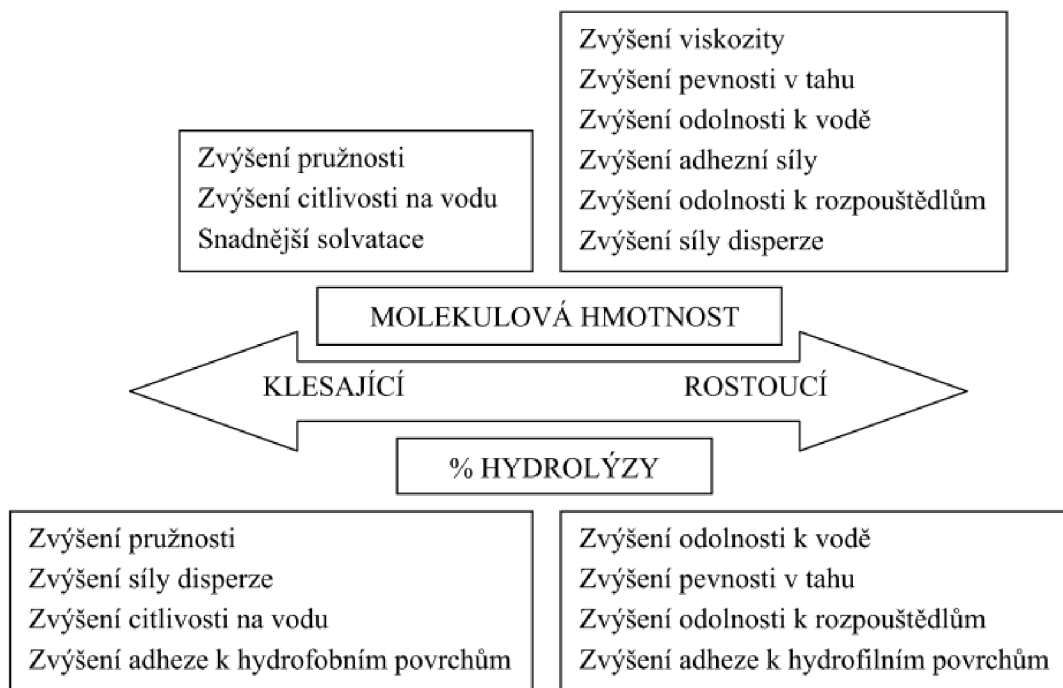


Obr. 2.4: Závislost viskozity PVA na koncentraci ve vodném roztoku. [15]



Obr. 2.5: Vztah mezi rostoucí teplotou a klesající viskozitou u PVA roztoku – příklad pro Mowiol 10-98 [15]

Na následujícím obrázku 2.6 je přehledně znázorněn vliv % hydrolyzy a molekulové hmotnosti PVA na výsledné vlastnosti roztoku tohoto polymeru.



Obr. 2.6: Vliv stupně hydrolyzy a molekulové hmotnosti na vlastnosti PVA roztoku [9]

2.6.2 Síťování PVA

Jednou z velmi rozšířených metod pro modifikaci vlastností polymerů je síťování. Pod pojmem síťování rozumíme vzájemné spojování řetězců makromolekul chemickými vazbami tak, že vytvářejí trojrozměrnou prostorovou síť. [17]

Vzhledem k tomu, že mají polymery velkou délku makromolekulárních řetězců, stačí přídavek malého množství síťovacího činidla a molekulová hmotnost polymeru vzroste nekonečně. Vlivem síťování vznikají mnohem odolnější polymery, které již nejsou rozpustné v organických rozpouštědlech, pouze v nich zvětšují svůj objem. [18]

Příčné vazby vznikají tak, že lineární polymer, který obsahuje v řetězci reaktivní místa, reaguje se síťovacím činidlem. Pod pojmem příčná vazba rozumíme spojení dvou strukturních jednotek, které může vzniknout bez ohledu na chemickou povahu vzniklého uzlu. V některých případech se molekuly síťovacího činidla stávají součástí příčné vazby, v jiných případech naopak síťovací činidlo pouze přinutí reaktivní místa k vzájemnému spojení. [18]

V prvním stádiu síťovacího procesu, tj. při zavedení malého počtu příčných vazeb do lineárního polymeru o konečné molekulové hmotnosti, vzrůstá nejprve molekulová hmotnost polymeru, aniž by vznikla trojrozměrná polymerní síť. Při určité koncentraci příčných vazeb se objeví první stopy trojrozměrné struktury – gelu. Systém se nachází ve svém bodě gelovatění. Při jakékoliv vyšší koncentraci příčných vazeb se pak polymer skládá ze dvou složek: gelu, který je nerozpustný ve všech rozpouštědlech (která nenapadají chemické příčné vazby nebo vazby v řetězci) a solu, který je rozpustný a dá se vyextrahovat. [17]

Ideální trojrozměrná prostorová síť je charakterizována tím, že každý řetězec je stejně dlouhý a na obou koncích každého řetězce je uzel. V praxi je však ideální trojrozměrná síť nereálná. Reálná trojrozměrná síť je charakteristická tím, že jsou mezi makromolekuly zavedeny příčné vazby konečné délky, tím vzniká neideální neboli reálná síť. V reálné síti vznikají tzv. defekty, jejichž vznik může mít mnoho příčin. Jednou z příčin vzniku defektů je ten, že příčné vazby vznikají v řetězci nahodile a krajní příčná vazba je tak v průměru stejně vzdálena od konce řetězce jako od sousední příčné vazby. Druhým typem defektu může být tzv. fyzikální uzel, což znamená, že je vyšší koncentrace uzlů, které nepřenášejí vnější napětí. [18]

Pro úspěšné síťování polymeru je nutné přidání optimálního množství síťovacího činidla do síťovaného polymeru. V některých případech je nutné použít katalyzátoru reakce, který má za úkol ovlivnit rychlost nebo kvalitu síťování polymeru. V této práci budeme jako síťovací činidlo pro chemické síťování používat glutaraldehyd s přídavkem katalyzátoru H_2SO_4 a dále tetraboritan sodný. Dále bude odzkoušeno síťování pomocí UV záření se síťovacím činidlem (UV iniciátorem) dichromanem draselným a Irgacure 2959.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Postupy výroby PVA membrán

V této kapitole bude ukázáno několik způsobů výroby PVA membrán a několik různých způsobů jejich síťování. Tyto experimenty jsou dělány z důvodu osvojení práce s PVA, stanovení jeho optimální koncentrace pro další práci a experimentálního určení nejvhodnějšího množství síťovacího činidla.

Z důvodu dobré reprodukovatelnosti experimentů je důležité, aby byly membrány síťovány za stejných podmínek a nebyly vystaveny kontaminaci cizorodými látkami. Z tohoto důvodu byl navržen a sestaven čistý box, ve kterém jsou membrány vždy ponechány během síťování. Box je sestaven z transparentní plastové krabice, ve které je zajištěna cirkulace čistého vzduchu pomocí větráku v jejím víku. Vzduch je nasáván z okolního prostředí dnem krabice přes textilní filtr.



Obr. 3.1: Čistý box pro síťování membrán

3.1.1 PVA membrány síťované glutaraldehydem (GA)

Prvním z pokusů o vytvoření membrán ze síťovaného PVA, vhodných pro elektrochemické aplikace, byly membrány z PVA síťované glutaraldehydem (GA). Jedná se o jeden z nejběžnějších a v literatuře hojně využívaný princip síťování. [8], [9]

Síťováním PVA je myšlen proces, kdy dojde přidávkem vhodného síťovacího činidla k propojení molekul polymerního řetězce výchozího polymeru a tím ke změně jeho parametrů, například rozpustnosti ve vodě. K takové změně může dojít už při zesíťování velmi malého množství molekul polymerního řetězce.

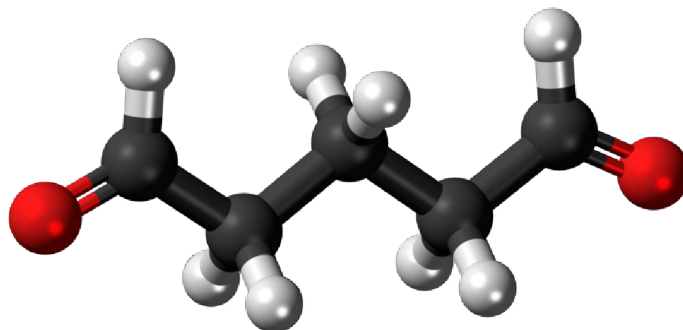
Po přidání síťovacího činidla do výchozího polymeru mohou nastat dvě různé situace. První z nich je intermolekulární síťování, kde dochází k propojení různých polymerních molekul. Toto síťování vede ke zvýšení viskozity polymeru a k jeho gelovatění. Druhou situací je intramolekulární síťování jednotlivých polymerních molekul, což má za následek snižování viskozity polymeru z důvodu objemové koncentrace polymerních řetězců. V našem případě se bude jednat o intermolekulární síťování, kde dochází ke zvýšení viskozity a tvorbě gelového polymeru, ze kterého se po vysušení stává polymerní membrána nerozpustná ve vodě. [19]

Síťování PVA glutaraldehydem musí probíhat v lehce okyseleném prostředí, proto se do polymerní směsi přidává malé množství kyseliny sírové H_2SO_4 .

3.1.1.1 Glutaraldehyd

Glutaraldehyd (sumární vzorec $C_5H_8O_2$) je bezbarvá kapalina štiplavého zápachu používaná k dezinfekci předmětů a povrchů. Používá se také při průmyslové úpravě vody a jako konzervant. Je však toxický a způsobuje vážné podráždění očí, nosu, krku a plic, bolesti hlavy, ospalost a závratě. [20]

Glutaraldehyd je při pokojové teplotě olejovitá kapalina s hustotou $1,06 \text{ g/cm}^3$. Je mísitelný s vodou, etanolem a benzenem. Používá se jako fixativ pro tkáně při elektronové mikroskopii, k balzamování, jako složka roztoků pro činění kůží a také jako meziprodukt při výrobě některých průmyslových chemikálií. Glutaraldehyd se často používá v biochemických aplikacích jako aminoreaktivní homobifunkční síťovadlo. Takto lze zkoumat oligomerní stav bílkovin. [20]



Obr. 3.2: 3D model molekuly glutaraldehydu [21]

3.1.1.2 Postup přípravy membrán síťovaných glutaraldehydem

Výchozím polymerem pro přípravu membrán byl PVA od SIGMA-ALDRICH (M_w 89.000-98.000, 99 +% hydrolyzed).

PVA prášek byl navážen do laboratorních lahví a zalit příslušným množstvím demineralizované vody o teplotě $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Poté byla lahev uzavřena a vložena do pece na 24 hodin při teplotě $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Během této doby PVA zbobtná. Poté je v peci zvýšena teplota $95 \text{ }^\circ\text{C}$ a roztok ponechán dalších 24 hodin. Výsledkem jsou průhledné gely o různé viskozitě, dané koncentrací PVA ve vodě. Tyto gely jsou následně vytaženy z pece a ponechány na zchlazení na pokojovou teplotu. Pro náš experiment byly připraveny celkem 3 vzorky PVA gelu o koncentraci 4 hm %, 10 hm % a 20 hm %.

Dále bylo namícháno síťovací činidlo z 85 g demineralizované vody, 10 g glutaraldehydu o koncentraci 50 % (tedy výsledný 5 % roztok glutaraldehydu) a 5 g kyseliny sírové H_2SO_4 . Toto síťovací činidlo je následně rozmícháno a umístěno do lednice, neboť přidání zchlazeného síťovacího činidla do PVA zpomalí průběh síťování.

Bylo vytvořeno celkem 21 vzorků membrán, 7 pro každou koncentraci PVA. Vzorky se lišily množstvím síťovacího činidla. Každý vzorek byl připraven podle následujícího postupu a dle hmotností uvedených v tabulkách 3.1, 3.2 a 3.3.

- 1) Navážení příslušného množství PVA roztoku do kádinky.
- 2) Přidání příslušného množství H_2O .
- 3) Přidání příslušného množství síťovacího činidla. Voda a síťovací činidlo musí být do směsi přidávány opatrně, aby prudkým vmícháním nedošlo ke vzniku bublinek v roztoku. Zejména u směsí s vyšším množstvím síťovacího činidla dochází k velmi rychlé reakci síťování, kdy již není možné ze vzniklého gelu bublinky odstranit.
- 4) Míchání vorku na magnetické míchačce za účelem rovnoměrné disperze síťovacího činidla do roztoku. Míchání musí být opět velmi opatrné, aby ve směsi nevznikly bublinky.
- 5) Naliti přesného množství vzniklého roztoku na Petriho misky. Je to 28 g směsi pro 4 hm % PVA, 13 g směsi pro 10 hm % PVA a 8 g směsi pro 20 hm % PVA.
- 6) Petriho misky ponechány 24 hodin v čistém boxu při pokojové teplotě na zesíťování. Poté byly vzorky umístěny na dalších 24 hodin do sušárny na vysušení.
- 7) Vzorky byly vyloupnuty z Petriho misek a promyty v demineralizované vodě za účelem odstranění zbytků síťovacího činidla a kyseliny sírové a nezesíťovaných zbytků PVA.

Tab. 3.1: Hmotnosti jednotlivých komponent pro membránu ze 4 hm % PVA

Číslo vzorku	PVA směs 4 hm %	Sít'ovací činidlo	Voda H ₂ O
-	[g]	[g]	[g]
1.1.1	30	3,6	0,0
1.1.2	30	3,0	0,6
1.1.3	30	2,4	1,2
1.1.4	30	1,8	1,8
1.1.5	30	1,2	2,4
1.1.6	30	0,6	3,0
1.1.7	30	0,3	3,3

Tab. 3.2: Hmotnosti jednotlivých komponent pro membránu z 10 hm % PVA

Číslo vzorku	PVA směs 10 hm %	Sít'ovací činidlo	Voda H ₂ O
-	[g]	[g]	[g]
1.1.8	12	3,6	0,0
1.1.9	12	3,0	0,6
1.1.10	12	2,4	1,2
1.1.11	12	1,8	1,8
1.1.12	12	1,2	2,4
1.1.13	12	0,6	3,0
1.1.14	12	0,3	3,3

Tab. 3.3: Hmotnosti jednotlivých komponent pro membránu z 20 hm % PVA

Číslo vzorku	PVA směs 20 hm %	Sít'ovací činidlo	Voda H ₂ O
-	[g]	[g]	[g]
1.1.15	6	3,6	0,0
1.1.16	6	3,0	0,6
1.1.17	6	2,4	1,2
1.1.18	6	1,8	1,8
1.1.19	6	1,2	2,4
1.1.20	6	0,6	3,0
1.1.21	6	0,3	3,3

U 4 hm % PVA byly vzorky 1.1.1, 1.1.2 a 1.1.3 zničeny už v průběhu síťování, pravděpodobně vlivem velkého množství síťovacího činidla, což vlivem velkého pnutí v membráně způsobilo její zničení. Vzorek 1.1.4 byl zničen až po vytažení ze sušárny. Ostatní vzorky byly v pořádku a po vyloupenutí z Petriho misky vytvořily pevnou transparentní membránu.

U 10 hm % byly v pořádku pouze vzorky 1.1.13 a 1.1.14. Ostatní byly zničené již při síťování pravděpodobně opět vlivem velké koncentrace síťovacího činidla.

PVA 20 hm % je obtížně zpracovatelné (medovitá konzistence) a pro další výrobu membrán tedy není natolik vhodné. Vzhledem k této konzistenci nedochází k řádné disperzi síťovacího činidla do celého objemu polymeru a tím k nedokonalému síťování. U vzorků s vyšší koncentrací síťovacího činidla docházelo k velmi rychlému síťování ještě při míchání, PVA tvořilo gel ještě v kádince a nebylo tedy možné nalít směs na Petriho misku.

Kvalita zesíťování membrány byla ověřena jejich rozpustností ve vodě. Pokud je membrána kvalitně zesíťována, měla by být ve vodě nerozpustná. Vzorky 1.1.5, 1.1.6, 1.1.13 a 1.1.14 byly zváženy ihned po vysušení. Následně ponechány 24 hodin ve vodě, poté znova vysušeny a zváženy. Jak ukazuje tabula 3.4, vzorky vykazují jen nepatrný úbytek hmotnosti, který může být dán vymytím zbytků síťovacího činidla a kyseliny sírové.

Tab. 3.4: Úbytek hmotnosti membrán po vyprání ve vodě.

Číslo vzorku	m_1	m_2	Úbytek hmotnosti
-	[g]	[g]	[%]
1.1.5	0,6330	0,6226	1,643
1.1.6	0,5628	0,5562	1,173
1.1.13	0,7201	0,7098	1,430
1.1.14	0,7260	0,7140	1,653



Obr. 3.3: PVA membrány síťované pomocí glutaraldehydu

3.1.2 PVA membrány síťované $K_2Cr_2O_7$ pomocí UV záření.

Z důvodů velké časové náročnosti na síťování membrán pomocí glutaraldehydu byla vyzkoušena metoda síťování PVA membrán pomocí UV záření. Jako síťovací činidlo byl v tomto případě použit UV iniciátor dichroman draselný.

K síťování membrán pomocí dichromanu draselného je potřeba světelný zdroj s vlnovou délkou světla cca 300 nm. Pro tyto účely byla navržena a zkonstruována uzavíratelná nerezová komora se zdrojem UV záření. Zdroj záření v komoře je výškově nastavitelný, aby bylo možné regulovat intenzitu UV záření na vzorku. K UV komoře je rovněž časovač, na kterém je možné nastavit dobu síťování membrán. Doba síťování membrán pomocí UV záření je cca 15 minut, což je velká úspora času ve srovnání se síťováním pomocí glutaraldehydu, kde síťování probíhalo 24 hodin.

3.1.2.1 Dichroman draselný

Dichroman draselný $K_2Cr_2O_7$ se používá v analytické chemii jako primární oxidimetrický standard pro titrace, protože jej lze připravit ve velmi vysoké čistotě a je prakticky neomezeně stálý. Dichroman draselný se často používá jako oxidační činidlo v reakcích. Roztok dichromanu draselného ve zředěné kyselině sírové se používá rovněž jako testovací kyselina na stříbro, protože při reakci se stříbrem vzniká červená sraženina. [22]

Dichroman draselný je jednou z nejčastějších příčin chromové dermatitidy; chrom s vysokou četností vyvolává senzibilizaci vedoucí k dermatitidě, zejména na rukách a předloktích. Tato dermatitida je chronická a obtížně se léčí. Dichroman draselný je též toxický (zejména při vdechování), pro hlodavce je průměrná smrtelná dávka 100 mg/kg. [22]

Podobně jako jiné sloučeniny s šestimocným chromem, je dichroman draselný karcinogenní a mělo by se s ním pracovat jen s použitím náležitých ochranných pomůcek. Je také žíravý a při zasažení oka může způsobit těžké poškození nebo i slepotu. V galvanovnách občas způsobuje proděravění nosní přepážky. [22]

3.1.2.2 Postup přípravy membrán síťovaných dichromanem draselným

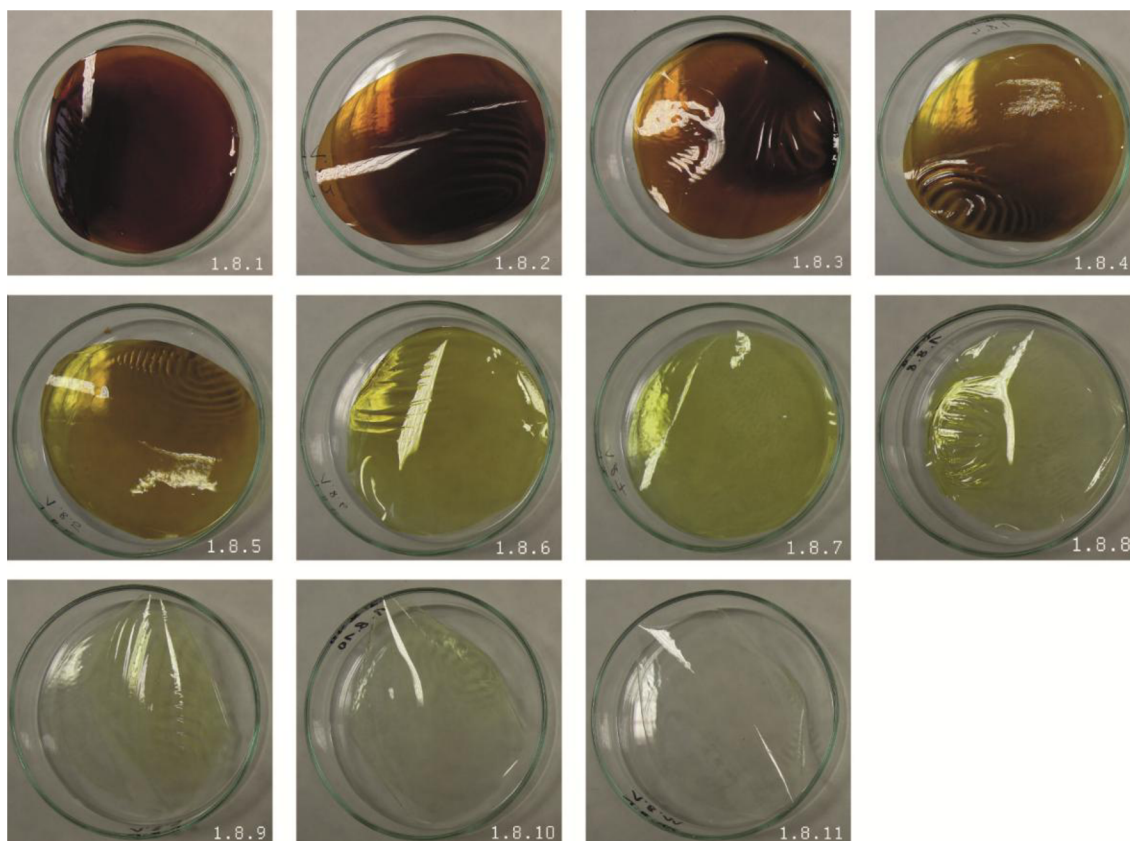
Výchozím polymerem pro přípravu membrán byl PVA od firmy Kuraray Moviol 15-99. Dle předchozích zkušeností byl použit roztok PVA o koncentraci 10 hm %. Síťovací činidlo dichroman draselný byl rozmíchán ve vodě na koncentraci 10 hm % (5 g dichromanu draselného, 45 g H_2O). Bylo připraveno celkem 11 vzorků membrán, lišících se množstvím síťovacího činidla. Poměry roztoku PVA a síťovacího činidla jsou uvedeny v tabulce 3.5. Vzorky byly připraveny podle následujícího postupu:

- 1) Příslušné množství PVA bylo naváženo do kádinky.
- 2) Do PVA roztoku byla opatrně přidána voda a síťovací činidlo dle tabulky 3.5 tak, aby nedošlo ke vzniku bublinek v roztoku.
- 3) Směs byla rozmíchána na magnetické míchačce.

- 4) Do Petriho misky o průměru 90 cm bylo nalito vždy 12 g výsledné směsi.
- 5) Vzorby byly vysušeny 24 hodin v laboratorní sušárně při teplotě 50 °C.
- 6) Poté byly vzorky exponovány 15 minut pod UV zářením v UV komoře.
- 7) Vzorby byly poté vyloupnuty z Petriho misky, promyty a následně ponechány ve vodě za účelem zjištění kvality zesíťování jednotlivých vzorků.

Tab. 3.5: Hmotnosti jednotlivých komponent pro membránu z 10 hm % PVA síťovaného UV zářením pomocí dichromanu draselného

Číslo vzorku	PVA směs 4 hm % [g]	Síťovací činidlo [g]	Voda H ₂ O [g]
1.8.1	12	1,8	0,0
1.8.2	12	1,5	0,3
1.8.3	12	1,2	0,6
1.8.4	12	0,9	0,9
1.8.5	12	0,6	1,2
1.8.6	12	0,3	1,5
1.8.7	12	0,2	1,7
1.8.8	12	0,075	1,725
1.8.9	12	0,037	1,763
1.8.10	12	0,019	1,781
1.8.11	12	0,009	1,791



Obr. 3.4: Membrány síťované dichromanem draselným pomocí UV záření

Jak je z Obrázku 3.4 patrné, membrány s větším množstvím dichromanu draselného mají výrazně černé zbarvení, které se u membrán zmenšuje úměrně s množstvím použitého dichromanu draselného.

U všech membrán, síťovaných pomocí dichromanu draselného, byla testována rozpustnost ve vodě, což udává kvalitu zesíťování membrány. Všechny tyto membrány vykázaly výborné vlastnosti z hlediska nerozpustnosti, což potvrzuje hypotézu, že i velmi malé množství síťovacího činidla stačí k dokonalému zesíťování membrány a dosažení nerozpustnosti ve vodě. Polymerní řetězec u tohoto PVA je velmi dlouhý už u výchozího polymeru, stačí tedy zesíťovat velmi malé množství molekul pro dosažení nerozpustnosti ve vodě.

Z mechanického hlediska jsou membrány s největším množstvím dichromanu draselného (1.8.1 a 1.8.2) v suchém stavu příliš tvrdé a lámavé. Po nabobtnání v 1 M roztoku KOH jsou tyto membrány rovněž velmi tuhé a nepoddajné. Můžeme tedy prohlásit, že množství síťovacího činidla u těchto membrán je velmi vysoké a negativně ovlivňuje výsledné mechanické vlastnosti membrán.

Všechny tyto membrány byly vyrobeny rovněž opačným způsobem síťování za mokra, kdy membrány byly síťovány před vysušením v laboratorní sušárně. U těchto membrán došlo k vynikajícímu zesíťování (roztok po 15 minutách v UV komoře vytvořil gel), avšak při následném sušení membrán byly tyto téměř všechny zničeny, pravděpodobně velkým pnutím v membráně během sušení. Tento způsob síťování membrán je tedy považován za nevhodný pro další práci.

3.1.3 PVA membrány z PVAm síťované pomocí Irgacure 2959

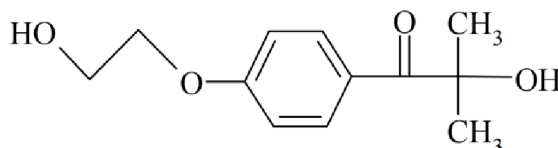
V předchozí kapitole bylo dosaženo výborných výsledků z hlediska síťování PVA membrán UV zářením pomocí dichromanu draselného. Jediným problémem zůstávají ekologické aspekty síťování pomocí dichromanu draselného, který je, jak již bylo výše uvedeno, karcinogenní.

Jako řešení tohoto problému se nabízí síťování modifikovaného PVA pomocí zdravotně nezávadného UV iniciátoru Irgacure 2959. Modifikace PVA spočívá v navázání vhodného modifikátoru na molekulu PVA, čímž docílíme jednoduššího síťování pomocí méně agresivních UV iniciátorů. V našem případě bude modifikátorem glycidylmethacrylát (GMA).

3.1.3.1 Irgacure 2959

Irgacure 2959 (*4-(2-hydroxyethoxy) fenyl-(2-hydroxy-2-propyl) keton*) je vysoce efektivní radikálový fotoiniciátor sestávající z nenasycených monomerů a prepolymerů. Komerční forma má podobu bílého prášku. V našem případě byl použit Irgacure 2959 od firmy Ciba ze Švýcarska. [4]

K jeho hlavním výhodám patří rozpustnost ve vodě a v řadě dalších polárních rozpouštědel (acetonu, ethanolu, methanolu, toluenu, butylacetátu...). Ve srovnání s jinými komerčními fotoiniciátory se Irgacure 2959 vyznačuje velmi nízkou těkavostí a zápachem. Nevýhodou tohoto fotoiniciátoru je jeho absorpce v daleké ultrafialové oblasti (UVC = 200 nm - 290 nm). Má poměrně nízký bod tání (86,5 °C – 89,5 °C). [4] Strukturální vzorec Irgacure 2959 je uveden na obrázku 3.5.

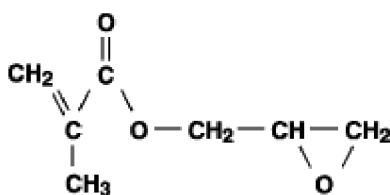


Obr. 3.5: Strukturální vzorec Irgacure 2959 [4]

3.1.3.2 Glycidylmethacrylát

Glycidylmethacrylát (GMA) je ester kyseliny methacrylové a je to běžný monomer, používaný při tvorbě epoxidových pryskyřic. Sumární vzorec je $C_7H_{10}O_3$. Strukturální vzorec je na obrázku 3.6. [23] [24]

Tento monomer obsahuje jak methacrylové tak epoxidové skupiny. Obě tyto skupiny snadno reagují s celou řadou monomerů a molekul a tím poskytují uživateli maximální volnost při návrhu a práci s polymery. [24]



Obr. 3.6: Strukturální vzorec glycidylmethacrylátu [25]

3.1.3.3 Postup modifikace PVA pomocí glycidylmethacrylátu

Tento postup ukazuje modifikaci pouze malého množství PVA. Pro přípravu membrány bylo modifikováno několikanásobně vyšší množství vstupní suroviny.

- 1) Výchozím polymerem pro přípravu membrán byl PVA od Sigma-Aldrich, Německo (Mw 89.000-98.000, 99 +% hydrolyzed).
- 2) 18 g PVA bylo rozmícháno ve 150 ml dimethyl sulfoxidu (Sigma-Aldrich, Německo) při teplotě 70 – 80 °C.
- 3) Do této směsi bylo pomalu přikapáváno 2,12 ml GMA. Toto množství by mělo teoreticky vytvořit vazbu se zhruba 4 % molekul PVA. V praxi je to však obvykle méně.
- 4) Jako katalyzátor bylo do směsi přidáno 4 ml roztoku KOH v etylalkoholu (5 g KOH p.a., Merci, Česká Republika bylo rozpuštěno ve 100 ml etylalkoholu p.a., Merci, Česká Republika).
- 5) Reakce modifikace probíhala za stálého míchání na laboratorní míchačce po dobu 70 minut při teplotě 70 °C.
- 6) Do směsi bylo přidáno přibližně stejné množství demineralizované vody, jako bylo odpařeno během modifikace (cca 50 ml).
- 7) Hotová zchlazená směs se pomalu lije do etylalkoholu (p.a., Merci, Česká Republika), ve kterém dojde k vysrážení modifikovaného PVAm. Etylalkohol je během srážení potřeba několikrát vyměnit.
- 8) Výsledný PVAm je znovu rozmixován ponorným mixerem v etylalkoholu. Poté je směs přelita přes síto a výsledný PVAm vysušen.
- 9) Pro lepší výsledek (odstranění všech zbytků KOH a DMS z PVAm) je možné směs ještě jednou rozmíchat v acetonu a následně vysušit. Pro naše PVAm však aceton nebyl použit. Rovněž je možné výsledný PVAm vyprat v hexanu, čímž by bylo dosaženo lepší zpracovatelnosti výsledného PVAm.
- 10) Výtěžnost reakce je cca 80 % oproti hmotnosti vstupního PVA. PVAm má oproti původnímu PVA jemně nažloutlou barvu.

3.1.3.4 Postup přípravy membrán z PVAm, síťovaných pomocí Irgacure 2959

Bylo vyrobeno celkem 10 vzorků membrán z PVAm, lišících se množstvím použitého síťovacího činidla. 5 vzorků bylo síťováno v mokřém stavu a následně vysušeno, 5 vzorků bylo nejprve vysušeno a následně síťováno. Postup přípravy membrán byl následující:

- 1) Byl připraven roztok PVAm o koncentraci 10 hm%. 20 g PVAm bylo nasypáno do uzavřené nádoby a zalito 180 g vlažné vody. Rozpouštění probíhalo v laboratorní sušárně při teplotě 95 °C po dobu 24 hodin. Výsledkem byl průhledný roztok PVAm.
- 2) Bylo připraveno síťovací činidlo 5 % roztok Irgacure 2959. 1 g Irgacure 2959 byl rozpuštěn v 19 g etylalkoholu.
- 3) Jednotlivé vzorky byly míchány podle tabulky 3.6. Ideálním množstvím Irgacure 2959 ve vzorku je cca 4 hm % oproti množství PVAm. S tímto množstvím síťovacího činidla byl připraven vzorek číslo 3. Ostatní vzorky byly připraveny s vyšším nebo nižším množstvím síťovacího činidla.
- 4) Výchozí roztok PVAm byl navážen do kádinky. Dále bylo opatrně přidáno příslušné množství síťovacího činidla a vody a vzorek byl 5 minut míchán na laboratorní míchačce tak, aby ve vzorku nevznikly bublinky vzduchu.
- 5) Na Petriho misku o průměru 90 cm bylo nalito vždy 13 g této směsi. Vzorky A byly síťovány ihned v mokřém stavu a následně byly vysušeny v laboratorní sušárně při teplotě 30 °C po dobu 24 hodin. Vzorky B byly vysušeny ihned po navážení a síťovány až ve vysušeném stavu.
- 6) Síťování probíhalo u vzorků A i B v UV komoře po dobu 20 minut.

Tab. 3.6: Hmotnosti jednotlivých komponent pro membránu z 10 hm % modifikovaného PVAm síťovaného UV zářením pomocí Irgacure 2959

Číslo vzorku	PVAm směs 10 hm % [g]	Síťovací činidlo 5 % Irgacure 2959 [g]	Podíl Irgacure 2959 / PVAm [%]	Voda H ₂ O [g]
-				
1A, 1B	12	0,24	1,0	1,44
2A, 2B	12	0,60	2,5	1,08
3A, 3B	12	0,96	4,0	0,72
4A, 4B	12	1,32	5,5	0,36
5A, 5B	12	1,68	7,0	0,00

3.1.4 PVA membrány dopované KOH, NaOH a LiOH síťované boraxem.

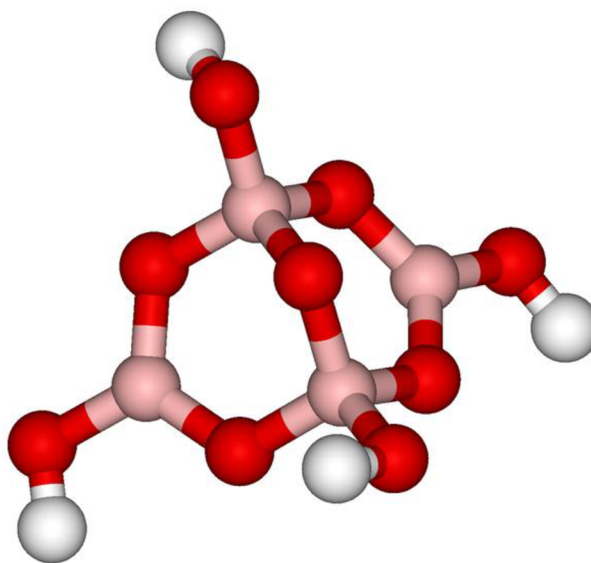
Hlavním cílem disertační práce je výroba a měření vlastností PVA membrán dopovaných alkalickými hydroxidy, za účelem zlepšení vodivosti membrán. Hydroxidy, které byly vybrány pro implementaci do struktury PVA membrány hydroxid draselný (KOH), hydroxid sodný (NaOH) a hydroxid lithný (LiOH). Teoretickým předpokladem je, že implementace hydroxidů do struktury PVA membrány zvýší její vodivost. Cílem práce je tedy změřit vodivosti takto vyrobených PVA membrán a porovnat je s vodivostmi komerčních membrán.

Problémem v tomto případě bude síťování membrán, neboť tradiční způsob síťování PVA glutaraldehydem nejde v tomto případě použít z důvodu silně alkalického prostředí. Síťování pomocí glutaraldehydu může probíhat pouze v mírně kyselém prostředí. Pro síťování membrán dopovaných alkalickými hydroxidy tedy budeme používat jako iniciátor tetraboritan sodný, triviálním názvem borax.

3.1.4.1 Borax

Tetraboritan sodný neboli borax je anorganická sloučenina. V přírodě se vyskytuje jako minerál. Boraxový prášek je snadno rozpustný ve vodě. Bezvodý tetraboritan sodný se velmi často uplatňuje v metalurgii, kde tavenina tetraboritanu sodného překrývá roztavený kov a funguje jako ochranný prvek proti oxidaci zpracovávané slitiny. V analytické chemii je směs tetraboritanu sodného s uhlíčanem sodným univerzálním tavidlem, používaným pro rozklady geologických a dalších obtížně rozpustných vzorků. Ve fotografické chemii se používá jako slabá zásada do jemnozrných vývojek a speciálních přerušovacích lázní. V potravinářství se používá jako konzervant pod označením E 285. [26]

Z hlediska toxicity tetraboritanu sodného pro něho platí stejné charakteristiky jako pro kyselinu boritou (E285), může vykazovat toxické účinky jak při požití, tak při kontaktu s pokožkou. [26]



Obr. 3.7: 3D model molekuly boraxu [27]

3.1.4.2 Postup přípravy PVA membrán dopovaných alkalickými hydroxidy síťovanými boraxem.

Stěžejním bodem přípravy PVA membrán, dopovaných alkalickými hydroxidy, bylo nalezení způsobu implementace těchto hydroxidů do struktury membrány. Pro tuto činnost neexistuje daný postup, proto musel být stanoven experimentálně. Bylo učiněno mnoho nezdárných pokusů; Směs PVA a alkalického hydroxidu se buďto rychlým mícháním vyšlehala do stavu pěny, pomalým mícháním nebo rychlým sušením zase došlo v průběhu sušení k vysrážení alkalického hydroxidu na povrchu membrány.

Takto připravené membrány byly bohužel po vysušení velmi křehké a lámavé. Tento problém byl opět experimentálně vyřešen přidáním malého množství glycerinu do směsi. Glycerin způsobí, že je membrána po vysušení měkká a poddajná.

Membrány dopované alkalickými hydroxidy byly vyráběny následujícím, experimentálně ověřeným nejvhodnějším způsobem:

- 1) PVA Moviol 15-99 od firmy Kuraray byl rozpuštěn na koncentraci 10 hm % dle stejného způsobu jako u předchozích pokusů.
- 2) Podstatou práce je implementace stejného molárního množství daného hydroxidu do membrány. Z tohoto důvodu byly připraveny roztoky hydroxidů o koncentraci 1,782 M dle následující tabulky 3.7.

Tab. 3.7: Příprava roztoků jednotlivých alkalických hydroxidů a H₂O pro implementaci do struktury PVA membrány

Směs	Hydroxid	H ₂ O	Výsledné množství
-	[g]	[g]	[g]
KOH	100	900	1000
NaOH	42,6	957,4	1000
LiOH	71,3	928,7	1000

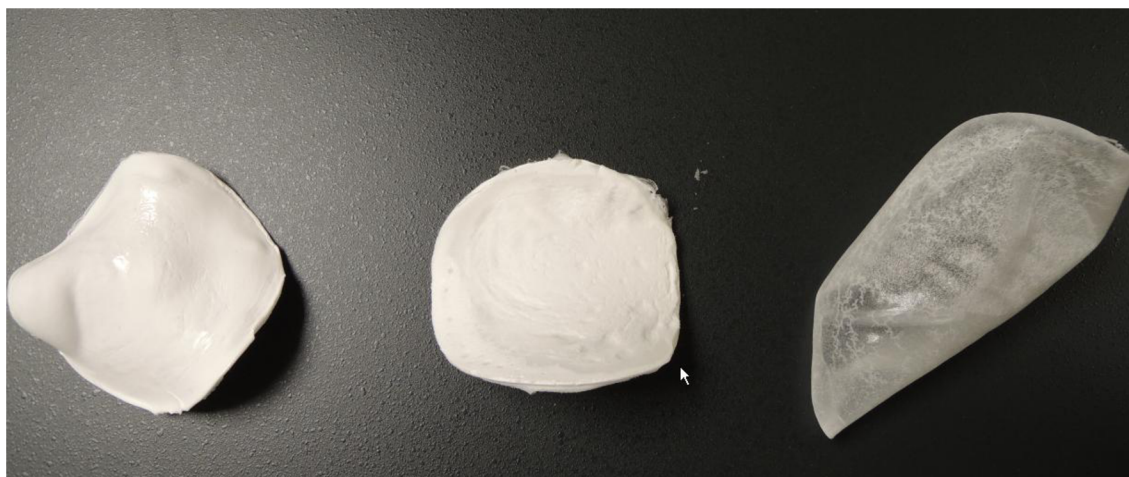
- 3) Byly namíchány směsi PVA a hydroxidů podle tabulky 3.8. Z důvodu lepších mechanických vlastností membrán bylo do každé směsi přidáno malé množství glycerinu dle tabulky 3.8. Množství glycerinu bylo stanoveno experimentálně; přidáním většího množství glycerinu docházelo ke ztrátě pevnosti membrán, struktura membrány byla podobná vosku. Při menším množství glycerinu byly membrány ve vysušeném stavu stále velmi křehké a náchylné na zlomení.

Tab. 3.8: Příprava směsi PVA a alkalických hydroxidů pro výrobu membrán

Vzorek	PVA	Roztok hydroxidu	Glycerin
-	[g]	[g]	[g]
KOH	120	80	5
NaOH	120	80	5
LiOH	120	80	5

- 4) Všechny směsi byly míchány na magnetické míchačce po dobu 24 hodin při otáčkách 500/min. Příliš rychlé míchání směsi způsobovalo zpěnění roztoku, který následně nebylo možné použít. Při pomalém míchání docházelo ke špatnému rozmíchání roztoku alkalického hydroxidu do struktury membrány a tento se následně při sušení vysrážel na povrchu PVA membrány.
- 5) Byla namíchána 1 hm % směs boraxu v H₂O (1 g boraxového prášku byl rozmíchán v 99 g vody).
- 6) Po míchání byly směsi jednotlivých PVA nality na Petriho misku o průměru 90 mm v množství 40 g směsi na vzorek.
- 7) Pro porovnání vlivu boraxu na vodivost membrány byly vytvořeny dva vzorky membrán. Jeden vzorek byl zesíťován boraxem dle následujícího postupu, druhý vzorek byl vysušen bez síťování.
- 8) Reakce síťování PVA pomocí boraxu je velmi rychlá. Podle množství přidaného boraxu dochází ke zgelovatění PVA směsi již za několik málo sekund. Nelze tedy míchat roztok boraxu se směsí PVA a hydroxidu, protože tato směs by byla během několika sekund nezpracovatelná. Řešením je tedy rozmíchání roztoku boraxu do PVA přímo v Petriho misce. K tomu byla použita injekční stříkačka, do které bylo na laboratorních vahách naváženo 4 g roztoku boraxu a tento roztok byl jehlou injekční stříkačky rovnoměrně vystříkáván a rozmícháván do celé struktury směsi PVA a alkalického hydroxidu. Směs je tímto postupem zesíťována přibližně během jedné minuty.
- 9) Petriho misky byly umístěny do čistého boxu. PVA membrány dopované alkalickými hydroxidy jsou velmi náchylné na prudké sušení (vysrážení hydroxidu na povrchu membrány), takže sušení těchto membrán probíhalo pouze při pokojové teplotě cirkulací vzduchu v čistém boxu. K úplnému vysušení membrán dochází zhruba za týden. Poté byly všechny membrány vyloupnuty z Petriho misek a vloženy na dosušení na 24 hodin do laboratorní sušárny při teplotě 50 °C.
- 10) Po úplném vysušení byly membrány umístěny do 1 M KOH roztoku pro nabobtnání. Tímto jsou membrány připraveny pro další použití.

Ve výsledku jsou membrány dopované KOH a NaOH velmi podobné. Jedná se o sytě bílé neprůhledné membrány gelové konzistence, které mají ve zbobtnalém stavu velmi nízkou mechanickou pevnost. V suchém stavu jsou tyto membrány velmi pevné a tvrdé. Oproti tomu membrána dopovaná LiOH je ve zbobtnalém stavu průhledná a pevná. V suchém stavu je tato membrána velmi tenká a poddajná. Výsledné membrány v suchém stavu (před namočením v 1 M KOH elektrolytu) jsou na obrázku 3.8.



Obr. 3.8: PVA membrány dopované alkalickými hydroxidy (zleva) KOH, NaOH a LiOH

3.2 Metody měření vodivosti PVA membrán

3.2.1 Elektrochemická impedanční spektroskopie

V této práci budou elektrochemické vlastnosti membrán jako vodivost měřeny metodou elektrochemické impedanční spektroskopie. Tato metoda spočívá ve vybuzení systému napěťovým nebo proudovým signálem sinusového tvaru a malé amplitudě a následném měření komplexní impedance Z v závislosti na frekvenci budícího signálu. Rozsah frekvencí budícího signálu obvykle velký, což nám dovoluje sledovat nejen rychlé elektroodové, ale i pomalé difuzní děje. [28]

Změřený průběh impedance lze následně popsat elektrickými součástkami jako rezistor, cívka nebo kondenzátor a pomocí vhodného náhradního obvodu z kombinace těchto prvků vytvořit matematický model měřeného procesu. [28]

3.2.2 Čtyřelektroková měřící cela s elektrolytem

Čtyřelektroková měřící cela byla navržena a zkonstruována na UETE FEKT VUT v Brně. Měřená membrána se v této cele umísťuje doprostřed mezi dva silikonové těsnící kroužky. Cela dále obsahuje dvě platinové elektrody, které slouží k vybuzení systému proudovým nebo napěťovým signálem. Napěťová odezva systému je snímána dvěma Hg/HgO referenčními elektrodami, které jsou umístěny v nádobkách na koncích měřící cely. Z důvodu ovlivnění měření vývinem plynu, který může vznikat v okolí budících elektrod, je od referenčních elektrod vedena tenká kapilára až k měřené membráně. Kapilára rovněž eliminuje odpor elektrolytu. Pro účely měření je cela naplněna vhodným elektrolytem, obvykle 1 M KOH.

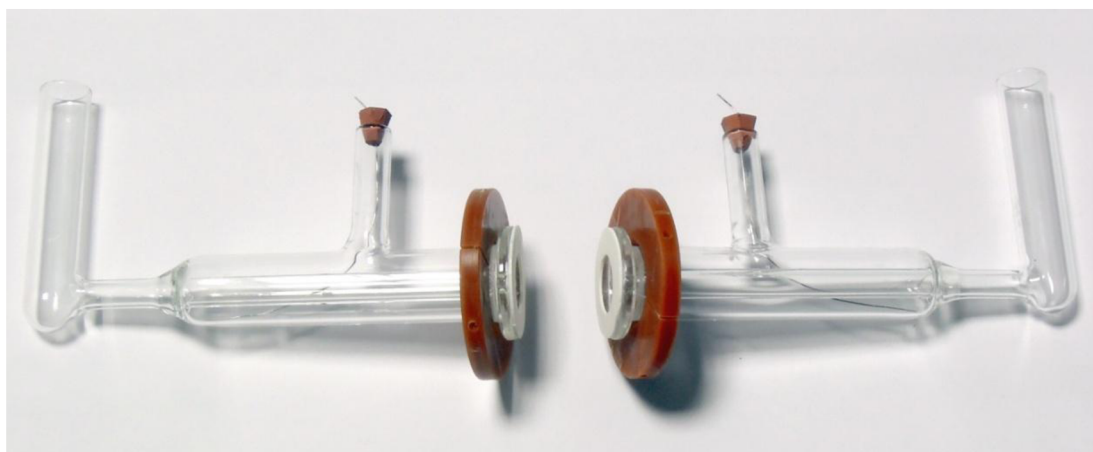
Měření vodivosti vždy probíhá v uzavřené klimatizované komoře CLIMACELL, která zajišťuje stálost podmínek měření, zejména okolní teploty, která může výsledek měření vodivosti membrány významně ovlivnit.

Měření probíhalo na zařízení Bio-Logic Science Instruments[®] typu VMP[®], ovládaném softwarem Ec-Lab. Bylo měřeno ve čtyřelektrokovém zapojení.

Při měření vodivosti membrán bylo u této cely nejprve nutné změřit odpor prázdné cely bez membrány. Následně byl za stejných podmínek změřen odpor cely s membránou. Odpor samotné membrány byl dán rozdílem změřeného odporu cely s membránou a cely bez membrány. Vodivost membrány byla následně vypočtena dle následující rovnice:

$$\gamma = \frac{l}{R \cdot S} \quad (2)$$

kde	γ	- je konduktivita (vodivost) membrány [$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$]
	l	- je tloušťka membrány [m]
	R	- je odpor membrány, změřený ve čtyřelektrodové cele [Ω]
	S	- je aktivní plocha membrány [m^2]



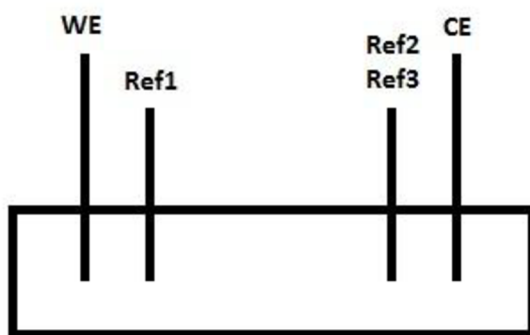
Obr. 3.9: Čtyřelektrodová měřící cely s elektrolytem

3.2.3 Čtyřelektrodová měřící cely bez elektrolytu

Druhou pokusnou měřící celou, navrženou na UETE, je čtyřelektrodová cely bez elektrolytu. Tato cely je tvořena dvěma deskami z PMMA, mezi kterými je umístěno silikonové těsnění, které vymezuje obdélníkové místo pro membránu. Elektrody jsou v tomto případě z niklu a jsou umístěny v přesně definovaných vzdálenostech (3 cm mezi Ref1 a Ref2 + Ref3; 5 cm mezi WE a CE).

Na rozdíl od předchozí cely není membrána trvale ponořena do elektrolytu, musí tedy být nasáknutá elektrolytem již při vložení do cely. V průběhu měření by však mohlo, obzvláště při vysokých teplotách, dojít k jejímu vysušení. Z tohoto důvodu je pro membránu v cele vyhrazen uzavřený prostor, kde není možnost úniku elektrolytu z membrány.

Měření opět probíhalo ve čtyřelektrodovém zapojení v uzavřené klimatizované komoře CLIMACELL, která poskytovala stejné klimatické podmínky během celého měření. Schéma zapojení měření je znázorněno na obrázku 3.10.

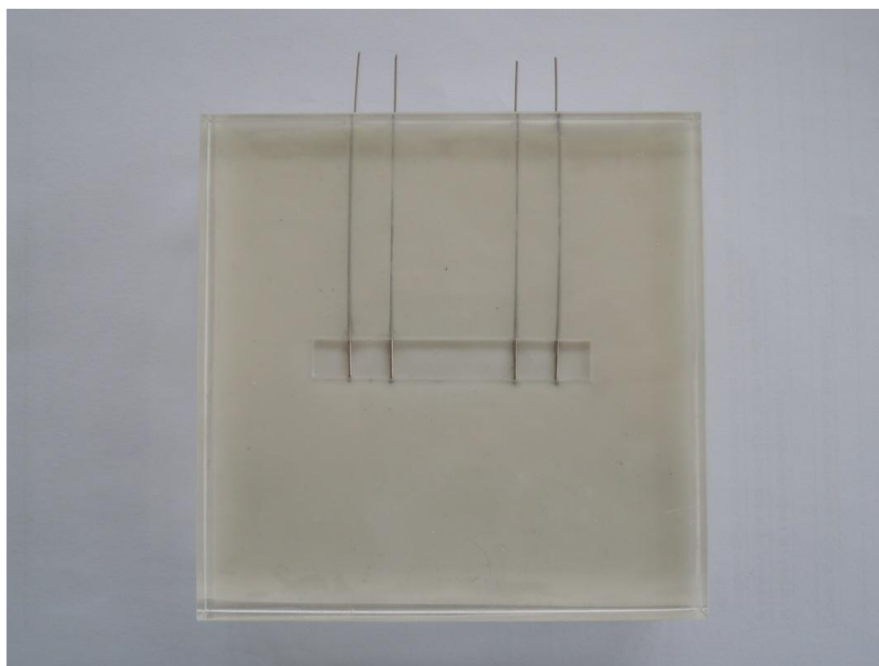


Obr. 3.10: Schéma zapojení čtyřelektrodeového měření

Pomocí impedanční spektroskopie je opět změřena komplexní impedance systému, ze které se nahrazením průběhu impedance vhodným matematickým modelem vypočte odpor membrány. Vodivost membrány je opět vypočtena ze vztahu:

$$\gamma = \frac{l}{R \cdot d \cdot h} \quad (3)$$

- kde
- γ - je konduktivita (vodivost) membrány [$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$]
 - l - je vzdálenost mezi elektrodami Ref1 a Ref2 + Ref3 [m]
 - R - je odpor membrány, změřený ve čtyřelektrodeové cele [Ω]
 - d - je šířka vzorku [m]
 - h - je tloušťka vzorku [m]

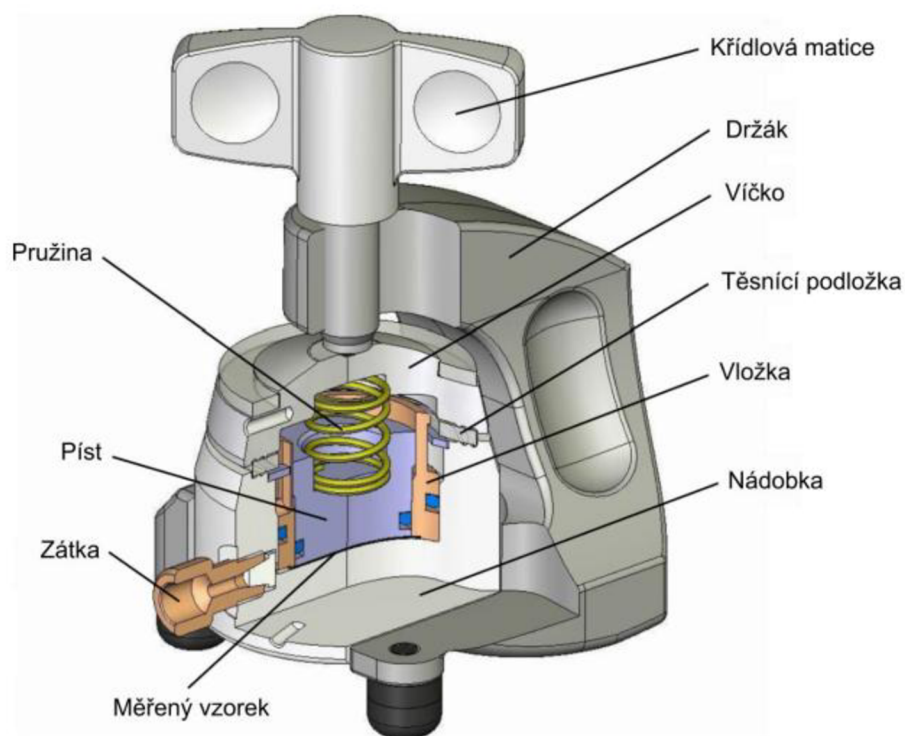


Obr. 3.11: Čtyřelektrodeová měřící cela bez elektrolytu

3.2.4 Dvouelektrodová měřící cela El-Cell[®]

ECC Std je měřící cela od firmy El-Cell[®], která je navržena zejména pro měření materiálů pro lithiové baterie a superkondenzátory ve dvouelektrodovém zapojení. Výborně se hodí pro měření pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie a cyklické voltametrie.

V našem případě budeme celu využívat k měření vodivosti PVA membrán, kdy se kruhová membrána o průměru 18 mm uzavírá v cele mezi 2 měřící elektrody. Pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie je následně stanoven odpor membrány, ze kterého je vypočtena vodivost membrány stejným způsobem, jako u čtyřelektrodové cely s elektrolytem (vzorec 2).



Obr. 3.12: Dvouelektrodová měřící cela ECC Std [28]

3.3 Měření vodivosti PVA membrán

Tato kapitola se bude zabývat samotným měřením vodivosti membrán. Měření probíhalo ve výše popsané dvouelektrodové EI-cele ECC Std. Všechny měřené membrány byly před měřením ponořeny na minimálně 24 hodin do 1 M roztoku KOH z důvodu jejich nabobtnání. Poté byly membrány vytaženy z roztoku KOH, lehce osušeny z vnější strany. Z membrán byl pomocí výsečnicku připraven kruhový vzorek o průměru 18 mm (průměr měřicí cely). Membrány byla ihned umístěna do cely, aby se zabránilo jejímu zbytečnému vysychání. Tímto způsobem byl připraven vzorek pro měření ze všech 3 typů připravených membrán dopovaných alkalickými hydroxidy KOH, NaOH a LiOH.

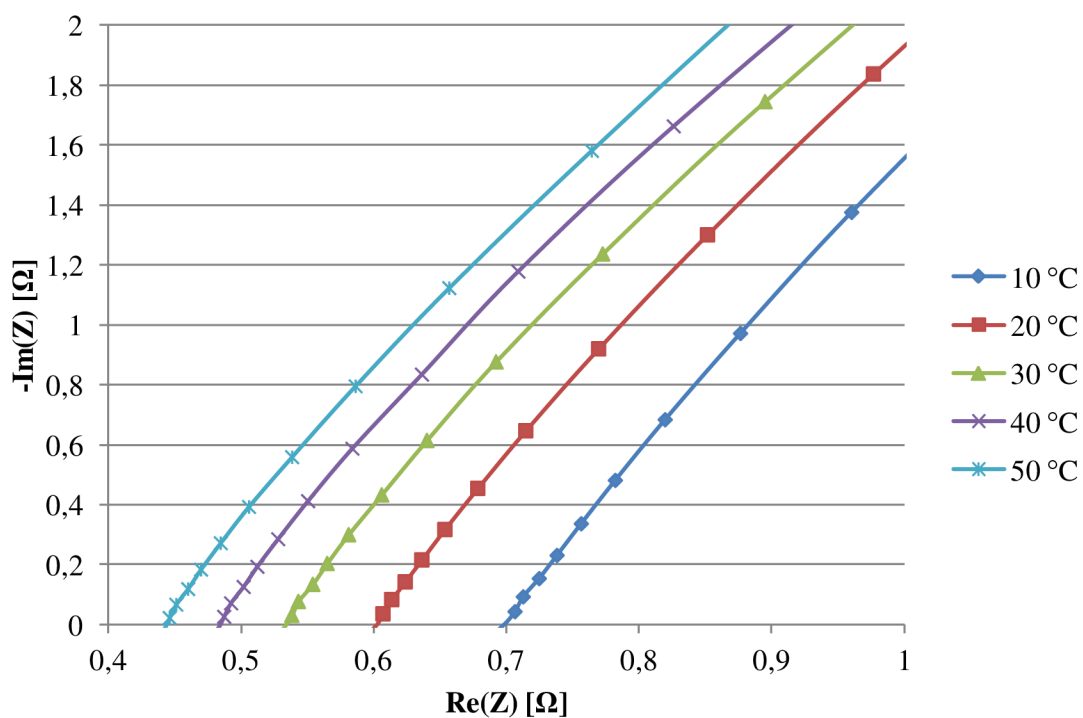
Jelikož je vodivost PVA membrán značně závislá na okolní teplotě, bylo třeba zajistit stálé teplotní podmínky v průběhu měření. K tomuto účelu byla použita klimatizovaná komora CLIMACELL od firmy BMT. Tato klimatizovaná komora dovoluje nastavit teploty v rozmezí 0 °C až 100 °C a vlhkosti vzduchu v rozmezí 10 % až 95 % RH. K obsluze klimatizované komory je k dispozici celkem 6 programů, které dovolují uživateli naprogramovat průběh teploty a vlhkosti v klimatizované komoře v závislosti na čase. Naše měření probíhalo při teplotách od 10 °C do 50 °C s krokem 10 °C, což nám umožnilo sledovat změny vodivosti membrán v závislosti na teplotě okolí. Pro všechny měřené teploty byla držena konstantní vlhkost vzduchu v klimatizované komoře 70 % RH.



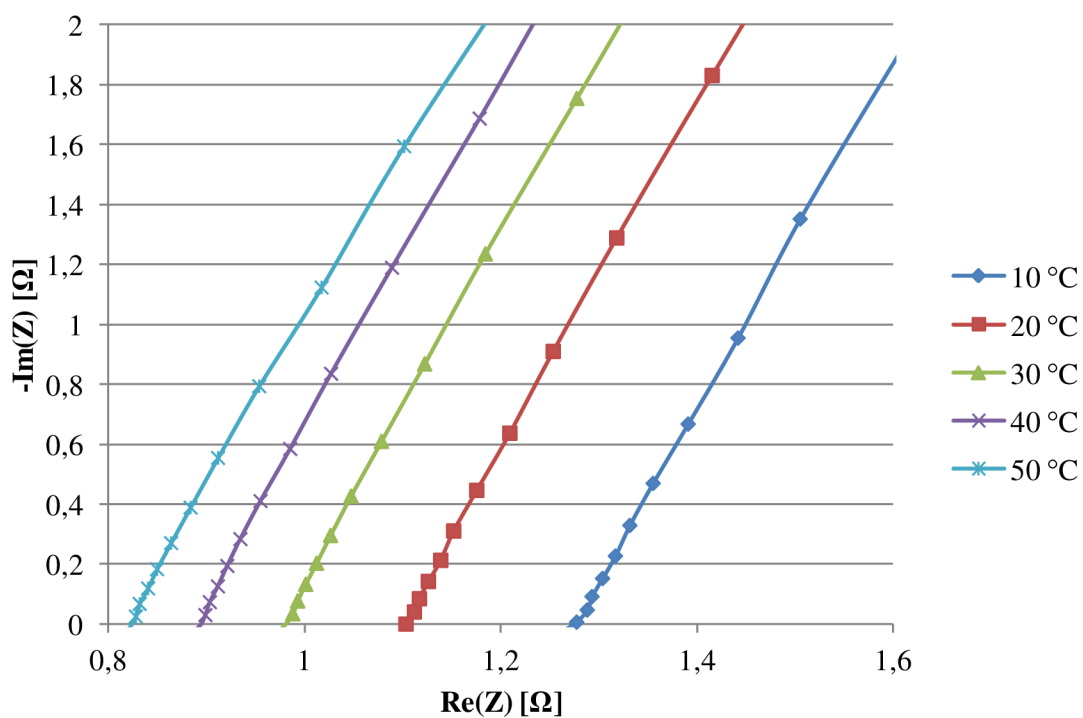
Obr. 3.13: Klimatizovaná komora CLIMACELL, převzato z [29]

Pro každou nastavenou teplotu probíhalo měření vodivosti membrán pomocí impedanční spektroskopie na zařízení Biologic VMP3 od firmy Bio-Logic Science Instruments SAS. Toto zařízení je ovládáno pomocí obslužného software Ec-Lab, nainstalovaného na ovládacím PC. Biologic VMP3 může obsahovat až 16 nezávislých měřicích kanálů. Impedanční spektroskopie všech membrán bylo tedy možné měřit současně.

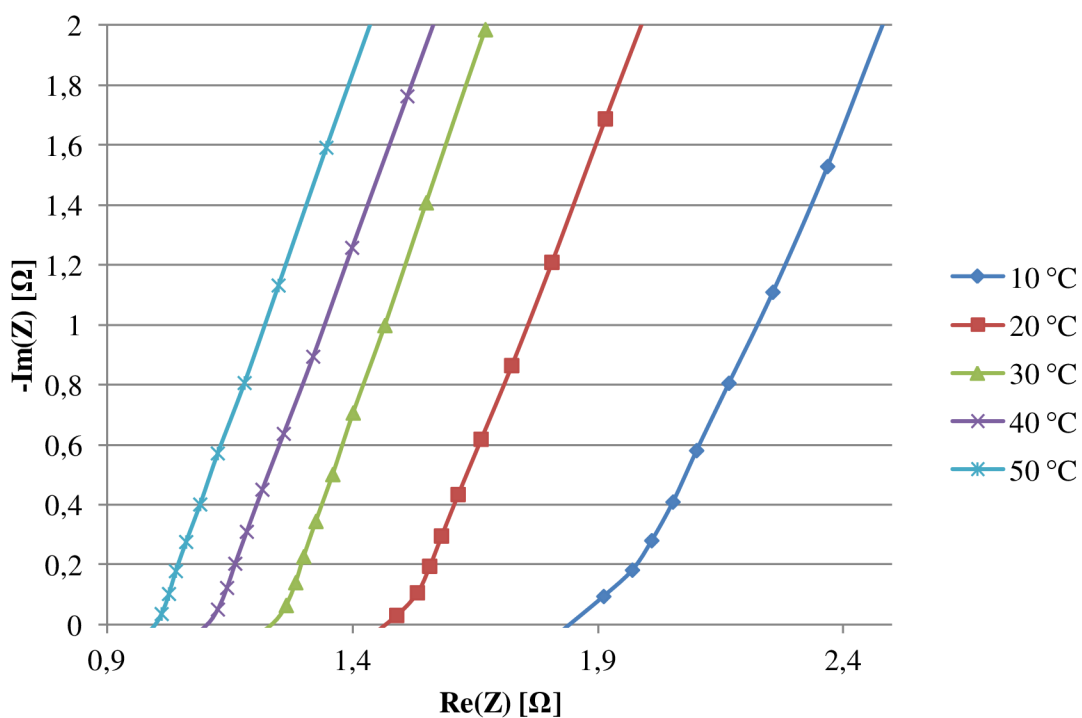
Pro každou nastavenou teplotu je nutné nechat cely s membránou dostatečně netemperovat. Po temperaci byla pro každou teplotu proměřena impedanční spektroskopie celkem 3x. Jako výsledek měření byla brána prostřední hodnota. Ve změřených hodnotách však nebyly žádné významné rozdíly. Na následujících obrázcích 3.14, 3.15 a 3.16 je znázorněn průběh impedanční spektroskopie pro jednotlivé teploty pro membrány, které nebyly během výroby síťovány boraxem. Na dalších obrázcích 3.17, 3.18 a 3.19 je možné vidět změřené průběhy impedanční spektroskopie pro membrány síťované boraxem.



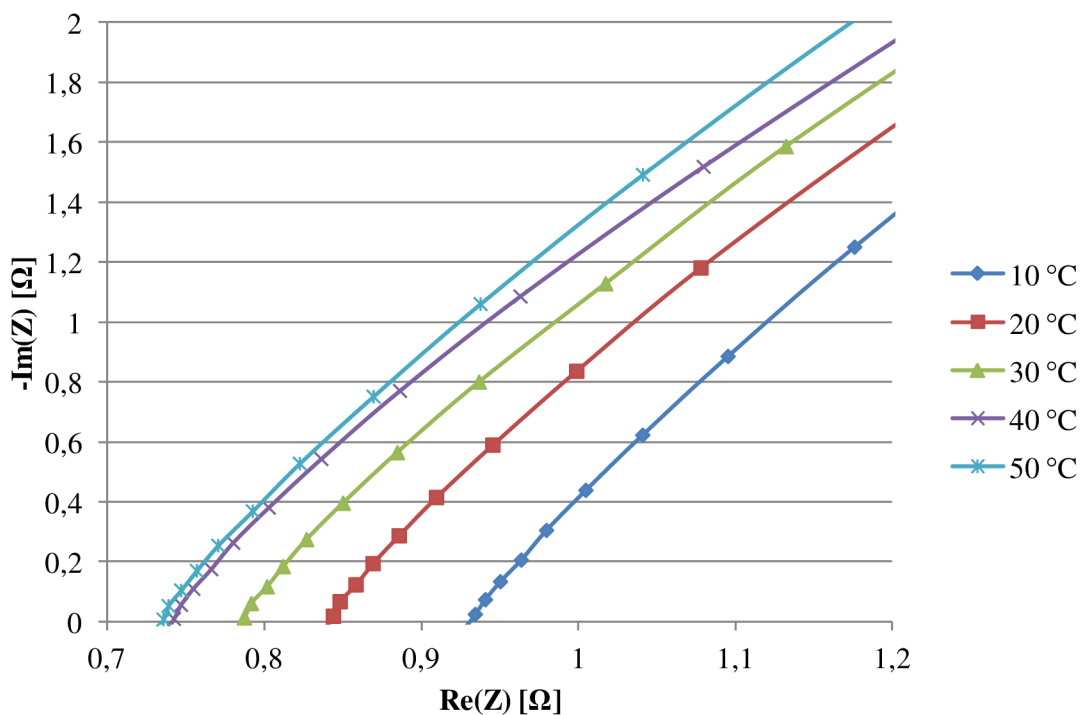
Obr. 3.14: Impedanční spektroskopie – membrána PVA + KOH



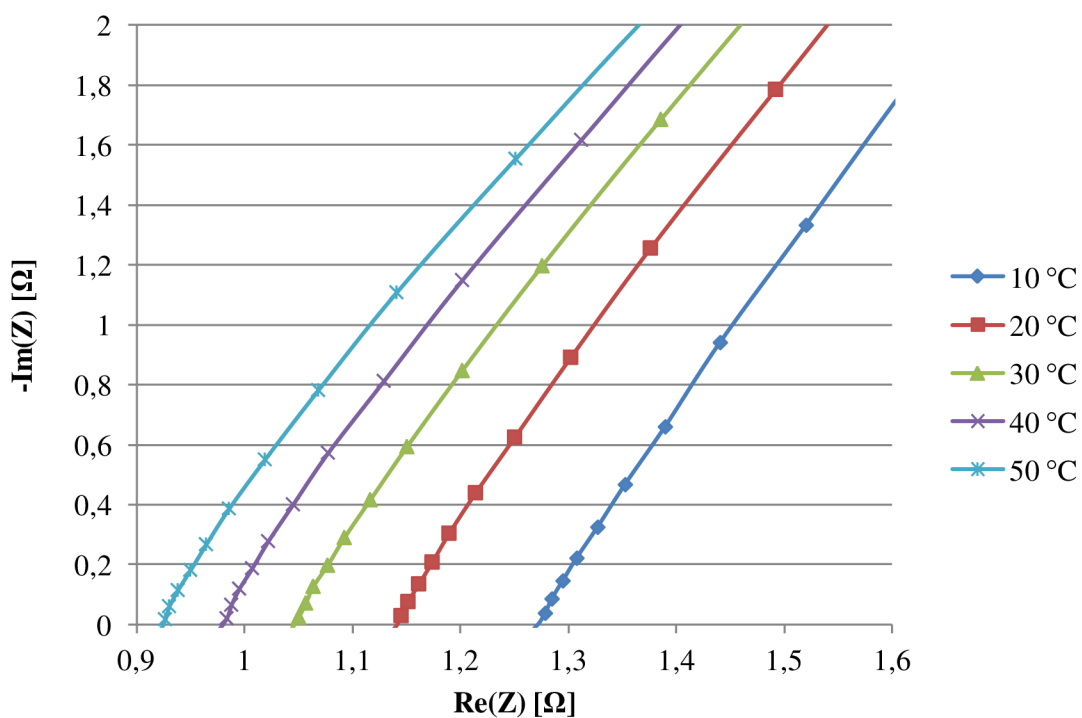
Obr. 3.15: Impedanční spektroskopie – membrána PVA + NaOH



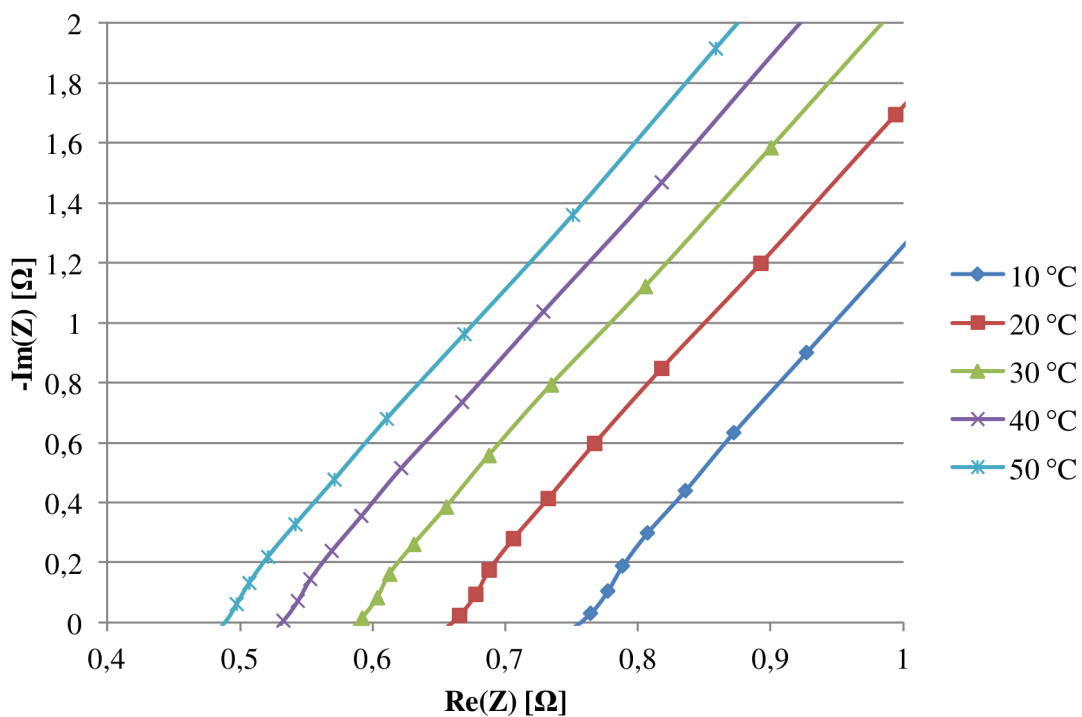
Obr. 3.16: Impedanční spektroskopie – membrána PVA + LiOH



Obr. 3.17: Impedanční spektroskopie – membrána PVA + KOH + borax



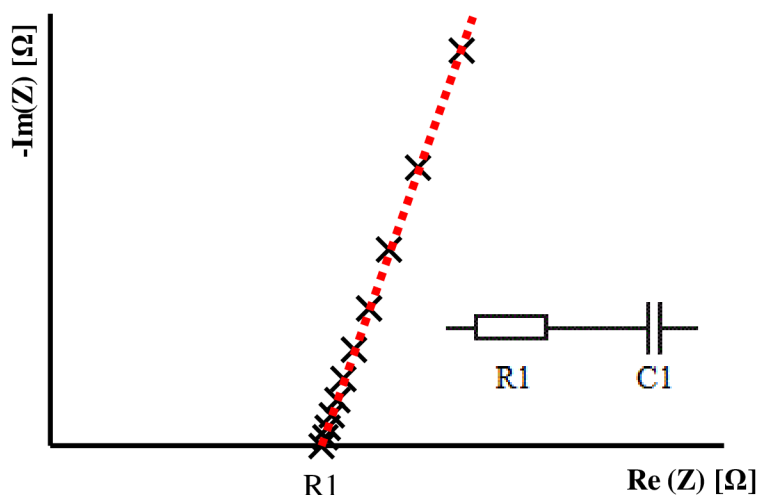
Obr. 3.18: Impedanční spektroskopie – membrána PVA + NaOH + borax



Obr. 3.19: Impedanční spektroskopie – membrána PVA + LiOH + borax

Z průběhů impedančních spektroskopii jednotlivých membrán je zřejmé, že změřený odpor se u všech typů membrán s rostoucí teplotou výrazně snižuje.

Vyhodnocení změřených impedančních spektroskopii probíhá v programu EC-Lab pomocí funkce ZFit, kde je změřený průběh impedanční spektroskopie nahrazen vhodným náhradním obvodem, v našem případě sériovým RC obvodem. Rezistor R1 v tomto obvodu představuje odpor membrány. Typický průběh impedančního spektra je znázorněn na obrázku 3.20.



Obr. 3.20: Náhrada změřeného impedančního spektra vhodným náhradním obvodem

Pro výpočet vodivosti membrány je použit vzorec 1. Kromě odporu membrány je třeba znát její tloušťku a měřenou plochu membrány. Tloušťka membrány byla po vytažení z ceny měřena digitálním mikrometrem. Aby se zabránilo nahodilé chybě, byla tloušťka membrány změřena vždy 3x a výsledná tloušťka byla dána jako aritmetický průměr těchto změřených hodnot. Měřená plocha membrány je dána velikostí měřící cely $2,545 \text{ cm}^2$. Vypočtené hodnoty vodivosti všech membrán jsou uvedeny v tabulce 3.9.

Tab. 3.9: Výsledky měření vodivosti membrán dopovaných alkalickými hydroxidy

Hydroxid	v [°C]	PVA 40g			PVA 40g + borax		
		R [Ω]	l [cm]	γ [mS.cm ⁻¹]	R [Ω]	l [cm]	γ [mS.cm ⁻¹]
KOH	10	0,699		45,98	0,931		28,61
	20	0,601		53,48	0,841		31,68
	30	0,533	0,0818	60,30	0,785	0,0678	33,94
	40	0,484		66,41	0,741		35,95
	50	0,444		72,39	0,735		36,25
NaOH	10	1,274		42,69	1,272		34,16
	20	1,103		49,30	1,140		38,12
	30	0,982	0,1384	55,38	1,046	0,1106	41,55
	40	0,893		60,90	0,979		44,39
	50	0,823		66,08	0,942		46,13
LiOH	10	1,845		20,72	0,754		31,94
	20	1,466		26,08	0,658		36,61
	30	1,236	0,0973	30,93	0,588	0,0613	40,96
	40	1,103		34,66	0,531		45,36
	50	0,995		38,42	0,489		49,26

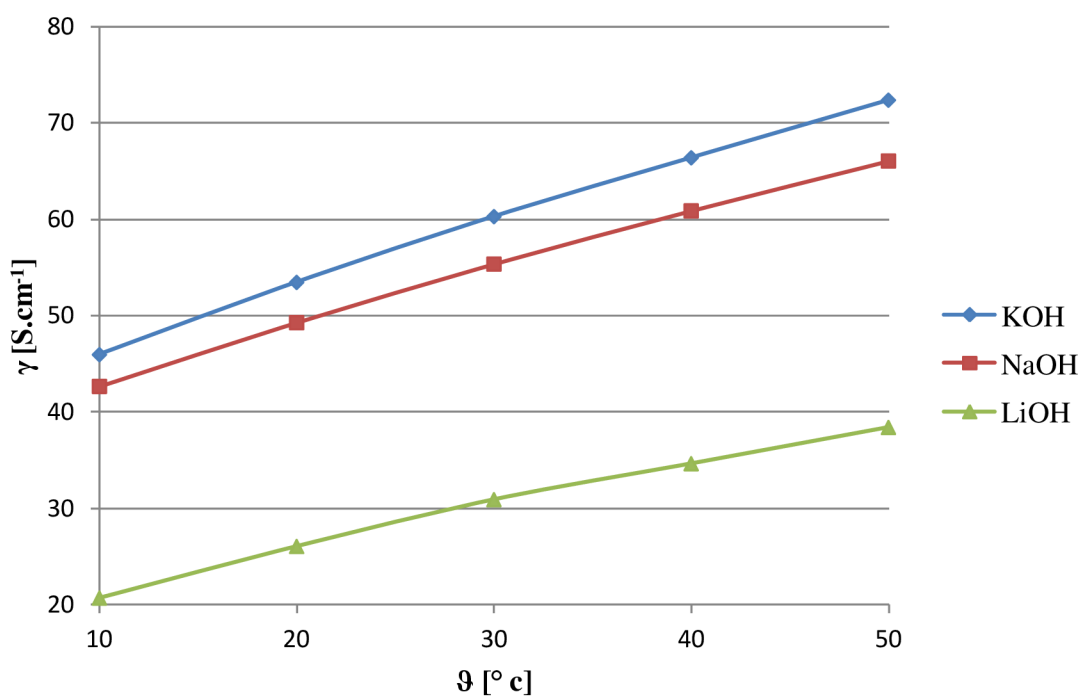
Jak je z tabulky 3.9 patrné, membrány dopované KOH a NaOH, které nebyly síťované boraxem, vykazují vyšší měrnou vodivost, než membrány síťované. Tyto membrány jsou si rovněž vizuálně velmi podobné. Měrné vodivosti jsou u membrány dopované KOH o něco vyšší, než u membrány dopované NaOH.

Membrána dopovaná LiOH hydroxidem oproti tomu vykazuje vyšší vodivost ve stavu, kdy byla síťována boraxem. Membrány dopované LiOH jsou vizuálně odlišné od membrán, dopovaných KOH a NaOH, jak již bylo popsáno v kapitole 3.1.4.2. Průběhy vodivosti jednotlivých membrán v závislosti na teplotě jsou znázorněny na obrázcích 3.21 a 3.22.

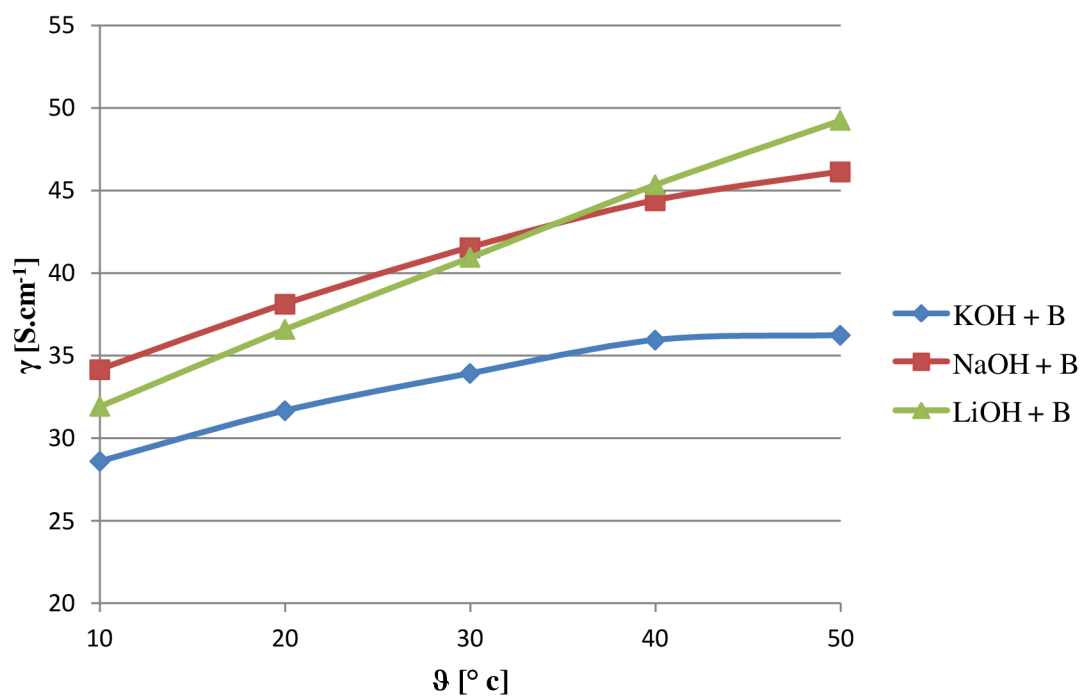
Z hlediska mechanických rozměrů jsou síťované membrány dopované KOH a NaOH přibližně o 20 % tenčí, než membrány nesíťované. U membrán dopovaných LiOH je tento rozdíl ještě vyšší, cca 30 %.

I když u membrán, dopovaných KOH a NaOH dosahujeme lepších výsledků vodivosti v případě nesíťovaných membrán, tyto membrány nelze v praxi použít, neboť jejich stálost v elektrolytu může být pro praktické použití velmi nízká.

Ve srovnání s komerčními membránami (dle teoretického úvodu práce) patří vodivost PVA membrán dopovaných alkalickými hydroxidy do nadprůměru. Membrány od firem Fumatech a Mega vykazují měrnou vodivost do 10 mS.cm⁻¹. Membrána Nafion[®] od firmy DuPont[™] patří z hlediska vodivosti k nejlepším na trhu ($\gamma > 100$ mS.cm⁻¹). Ve srovnání s PVA membránami je ale její cena mnohonásobně vyšší.



Obr. 3.21: Srovnání průběhu měrné vodivosti nesíťovaných membrán v závislosti na teplotě okolí



Obr. 3.22: Srovnání průběhu měrné vodivosti membrán síťovaných boraxem v závislosti na teplotě okolí

3.4 Membrány v elektrolyzáru

Elektrolýza je fyzikálně-chemický jev, způsobený průchodem stejnosměrného elektrického proudu kapalinou, při kterém dochází k chemickým změnám na elektrodách. Elektricky vodivá kapalina obsahuje směs kladných a záporných iontů, vzniklých v kapalině disociací. Průchodem elektrického proudu dochází k pohybu kladných iontů k záporné elektrodě a záporných iontů ke kladné elektrodě. Na elektrodách pak může docházet k chemickým reakcím - mezi ionty a elektrodou, mezi ionty samotnými nebo mezi ionty a kapalinou (díky vyšší koncentraci iontů u elektrody). [30]

3.4.1 Faradayovy zákony elektrolyzy

3.4.1.1 První Faradayův zákon

Hmotnost látky vyloučené na elektrodě závisí přímo úměrně na elektrickém proudu, procházejícím elektrolytem, a na čase, po který elektrický proud procházel. [30]

$$m = A \cdot I \cdot t \quad (4)$$

kde	m	- hmotnost vyloučené látky
	A	- elektrochemický ekvivalent látky
	I	- procházející elektrický proud
	t	- doba trvání elektrolyzy

Součin $I \times t$ je celkový elektrický náboj Q , který prošel elektrolytem. Můžeme proto říct, že hmotnost vyloučené látky je přímo úměrná elektrickému náboji, který prošel elektrolytem. [30]

3.4.1.2 Druhý Faradayův zákon

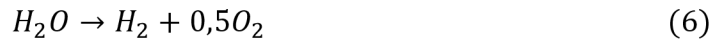
Látková množství vyloučená stejným nábojem jsou pro všechny látky chemicky ekvivalentní, neboli elektrochemický ekvivalent A závisí přímo úměrně na molární hmotnosti látky. [30]

$$A = \frac{M_m}{F \cdot z} \quad (5)$$

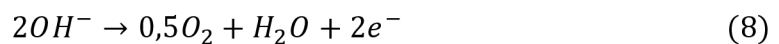
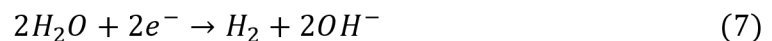
kde	M_m	- molární hmotnost látky
	F	- Faradayova konstanta $F = 96481 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
	z	- počet elektronů potřebných pro vyloučení jedné molekuly

3.4.2 Teoretické základy elektrolýzy

Elektrolýzou dochází k rozkladu vody na vodík a kyslík. Pro dosažení co největší elektrické vodivosti se do vody přidává přísada elektrolytu. K oddělování plynů se používá membrána. Elektrolýza se provádí za atmosférického, resp. málo zvýšeného tlaku, zřídka pod vysokým tlakem. Rozklad vody se uskutečňuje podle stechiometrické rovnice: [30]



Reakci na elektrodách můžeme vyjádřit rovnicemi: [30]



Ekonomičnost elektrolýzy posuzujeme srovnáním teoretické spotřeby energie, dané součinem rovnovážného napětí na elektrolyzátoru a množství ampérhodin, potřebných podle Faradayova zákona k výrobě objemové jednotky plynu, s její skutečnou spotřebou. Při elektrolýze vzniká dvojnásobné objemové množství vodíku než kyslíku. Podle Faradayova zákona platí pro množství získaného vodíku vztahy: [30]

$$m_{H_2} = \frac{I \cdot \tau \cdot M_{H_2}}{2 \cdot F} \quad (9)$$

$$m_{O_2} = \frac{I \cdot \tau \cdot M_{O_2}}{4 \cdot F} \quad (10)$$

kde	I	- je proud tekoucí elektrolyzátor
	τ	- je doba trvání elektrolýzy
	F	- Faradayova konstanta $F = 96481 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
	M_{H_2}	- molární hmotnost vodíku
	M_{O_2}	- molární hmotnost kyslíku

3.4.3 Spotřeba elektrické energie elektrolyzéro

Pro určení spotřeby elektrické energie v elektrolyzéro vyjdeme z hodnoty Gibbsovy volné energie při teplotě 25 °C. Pro vodu je tato hodnota: [31]

$$\Delta G_0 = 237,13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (11)$$

Hodnota ΔG_0 udává nejnížší možné množství energie, které je v ideálním stavu potřebné k rozložení 1 molu vody. Množství elektrické energie potřebné k rozkladu 1 molu vody je $2 \cdot F \cdot U$, kde U je napětí článku. Potom platí: [30]

$$\Delta G_0 = 2 \cdot F \cdot U_{rov} \quad (12)$$

kde U_{rov} je rovnovážné napětí článku, při kterém mají elektrodové reakce v obou směrech stejnou rychlost. Toto napětí představuje minimální množství energie, potřebné pro uskutečnění elektrolytické reakce. Při teplotě 25 °C je toto napětí rovno: [30]

$$U_{rov} = \frac{\Delta G_0}{2 \cdot F} = \frac{237130}{2 \cdot 96481} = 1,23 \text{ V} \quad (13)$$

Teoretická spotřeba energie elektrolyzéro je nejnížší možná energie, která je za standardních podmínek (teplotě 25 °C a 100 % proudových výtěžcích) potřebná k elektrolytickému rozkladu vody. Pro výrobu 1 m³ vodíku a 0,5 m³ kyslíku je tato energie dána součinem rovnovážného napětí U_{rov} a množství elektrického proudu Q_t v ampérhodinách. [30]

Při elektrolyze, prováděné za normálního tlaku, činí proudové výtěžky přes 99 %. Nepatrné ztráty jsou způsobeny rozpustností plynů v elektrolytu a jejich difúzí přes membránu k opačně nabitým elektrodám, na kterých podléhají zpětným reakcím. [30]

Jeden Coulomb (definovaný jako elektrický náboj přenesený proudem 1 ampéru za 1 sekundu, tj. 1 Coulomb = 1 ampérsekunda) obsahuje $1/1,602 \times 10^{-19}$ elektronů, což představuje počet $6,2422 \times 10^{18}$ elektronů. Podle rovnice potřebujeme pro výrobu jedné molekuly vodíku 2 elektrony. Z jednoho Coulombu tedy vyrobíme $3,1211 \times 10^{18}$ molekul vodíku. Dle Avogadrovy konstanty obsahuje jeden mol vodíku $6,022 \times 10^{23}$ molekul. Z toho vyplývá, že pro výrobu jednoho molu vodíku potřebujeme [30]

$$Q = \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{3,1211 \cdot 10^{18}} = 192944 \text{ C (As)} = 53,6 \text{ Ah} \quad (14)$$

Objem jednoho molu vodíku je $22,4 \text{ dm}^3$. Spotřeba elektrického náboje pro výrobu 1 m^3 vodíku a $0,5 \text{ m}^3$ kyslíku je tedy: [30]

$$Q_t = \frac{1000}{22,4} \cdot 53,6 = 2392,86 \text{ Ah} \quad (15)$$

Celková spotřebovaná energie pro výrobu 1 m^3 vodíku a $0,5 \text{ m}^3$ kyslíku je tedy:

$$W_t = U_{rov} \cdot Q_t = 1,23 \cdot 2392,86 = 2942,22 \text{ Wh} \quad (16)$$

Následně můžeme také stanovit účinnost elektrolyzéry jako poměr nejnižší teoreticky spotřebované energie W_t a skutečně spotřebované energie na výrobu 1 m^3 vodíku a $0,5 \text{ m}^3$ kyslíku W_s . [30]

$$\eta_{el} = \frac{W_t}{W_s} \quad (17)$$

Kde skutečně spotřebovanou energii W_s vypočítáme jako součin reálného napětí na elektrolyzéry, proudu tekoucího elektrolyzérem a času, potřebného pro výrobu 1 m^3 vodíku a $0,5 \text{ m}^3$ kyslíku. [30]

$$W_s = U_{el} \cdot I_{el} \cdot t_{1\text{m}^3} \quad (18)$$

3.4.4 Konstrukce elektrolyzéry

Elektrolyzér je zařízení, které za pomoci elektrické energie, kterou dodáváme z vnějšího zdroje, mění výchozí látky na námi požadované produkty. Obsahuje elektrody a elektrolyt, který může být oddělen membránou propouštějící ionty a vytvářející tak dvě oddělení, z nichž každé obsahuje jednu elektrodu.

S návrhem a konstrukcí elektrolyzéry pro výrobu vodíku se na Ústavu elektrotechnologie začalo již v roce 2006. Od té doby učinil laboratorní výzkum značný pokrok až do současného stavu, kdy se v laboratořích UETE nachází dva plně funkční vzorky elektrolyzéry pro výrobu vodíku. Větší elektrolyzér s 10 elektrodami o rozměrech $10 \times 20 \text{ cm}$, který slouží k výuce studentů bakalářských a magisterských studijních programů, a menší 4 elektrodový s rozměry elektrod $5 \times 5 \text{ cm}$, který slouží k propagačním a výzkumným účelům.

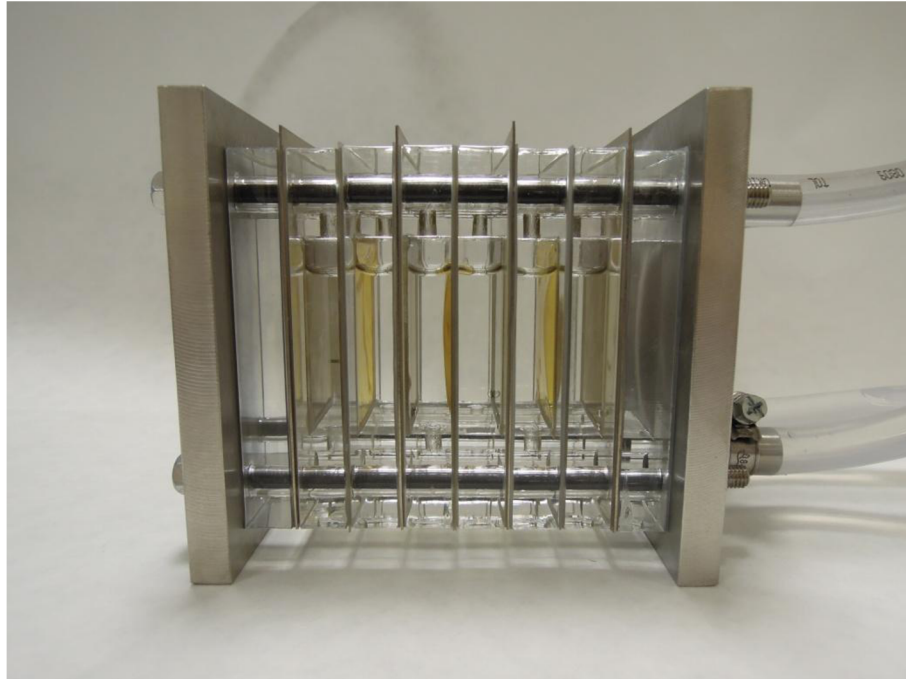


Obr. 3.23: Model velkého laboratorního elektrolyzéro

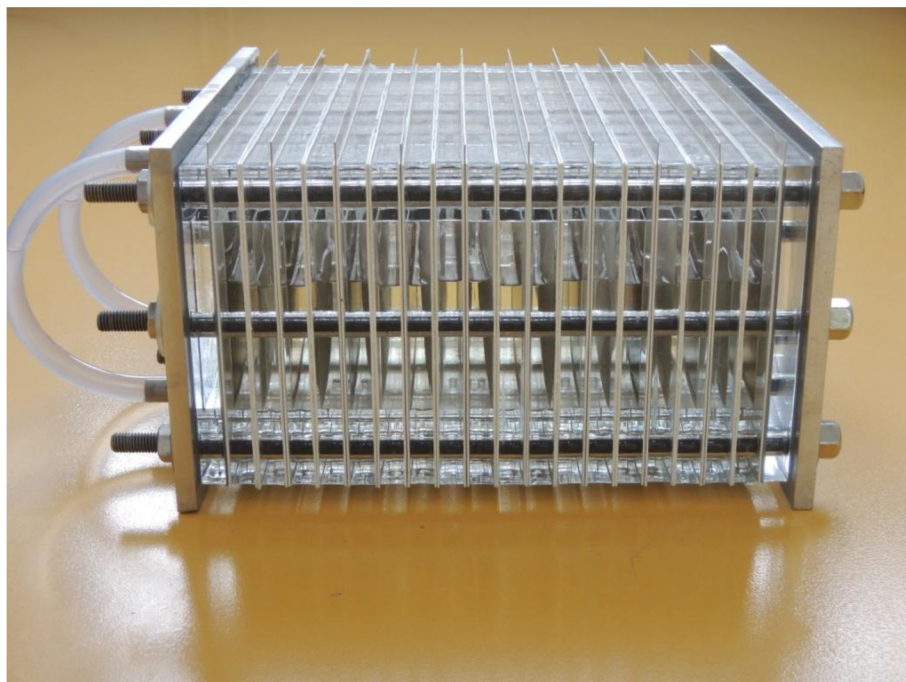


Obr. 3.24: Model malého laboratorního elektrolyzéro

- kde
- P - jsou okrajové desky
 - E - jsou elektrody
 - B - jsou konstrukční desky
 - M - jsou membrány



Obr. 3.25: Malý laboratorní elektrolyzér



Obr. 3.26: Velký laboratorní elektrolyzér

3.4.4.1 Elektrolýt

Elektrolýt je v našem pøípadě tvoøen destilovanou vodou s pøíměsí hydroxidu draselného (KOH). Ve své podstatě by bylo možné jako elektrolýt použít èistou destilovanou vodu. Ta má však velmi vysoký odpor, který snižujeme pøávě pøídáním pøíměsí KOH. Tímto způsobem je možné několikanásobně snížit odpor elektrolýtu. Elektrolýt nemusí být jenom zásaditý, ale i kyselý. Je však třeba mít na paměti, že některé membrány se hodí pouze do kyselého prostředí, jiné zase pouze do zásaditého prostředí.

Vodivost elektrolýtu je závislá jednak na okolní teplotě a jednak na koncentraci KOH v elektrolýtu jak ukazuje následující tabulka 3.10.

Tab. 3.10: Hodnoty vodivosti KOH elektrolýtu v S/cm pro různé molární koncentrace (M) a teploty (°C). Pøevzato z [32]

Koncentrace [M]	Teplota [°C]				
	0	10	20	25	30
0,01	0,00174	0,00200	0,00229	0,00243	0,00259
0,02	0,00347	0,00400	0,00457	0,00486	0,00517
0,03	0,00520	0,00599	0,00684	0,00728	0,00774
0,05	0,00864	0,01000	0,01140	0,01210	0,01290
0,1	0,0171	0,0198	0,0226	0,0241	0,0256
0,2	0,0338	0,0390	0,0446	0,0476	0,0506
0,3	0,0500	0,0578	0,0661	0,0705	0,0750
0,5	0,0808	0,0937	0,1074	0,1146	0,1220
1	0,1499	0,1747	0,2013	0,2153	0,2296
2	0,2556	0,3020	0,3518	0,3778	0,4046
3	0,3235	0,3881	0,4576	0,4940	0,5315
4	0,3598	0,4392	0,5250	0,5700	0,6164
5	0,3708	0,4617	0,5603	0,6121	0,6656
6	0,3627	0,4618	0,5697	0,6266	0,6853
7	0,0342	0,4457	0,5594	0,6196	0,6818
8	0,3142	0,4197	0,5359	0,5976	0,6614
9	0,2864	0,3900	0,5052	0,5666	0,6304
10	0,2646	0,3630	0,4737	0,5331	0,5949
11	0,2550	0,3449	0,4476	0,5032	0,5612
12	0,2638	0,3419	0,4332	0,4832	0,5357

Jak je z tabulky patrné, KOH elektrolýt vykazuje pøi 25 °C nejvyšší vodivost pøi koncentraci pøibližně 5-6 M. Pro účely našeho měøení a z hlediska bezpeènosti je však v našich elektrolýzèrech používán 1 M roztok KOH.

3.4.4.2 Konstrukční desky

Konstrukční desky jsou základním stavebním prvkem elektrolyzéro. Jsou vyrobeny z průhledného plastu, aby bylo možné sledovat reakce uvnitř elektrolyzéro. Konstrukční desky rovněž obsahují otvory v horní části, které slouží k odvodu vzniklých plynů z elektrolyzéro.

3.4.4.3 Elektrody

Materiál elektrod je volen zejména vzhledem k odolnosti elektrodového materiálu použitému prostředí v elektrolyzéro. V našem elektrolyzéro jsou použity elektrody z niklu, který se vzhledem ke svým vlastnostem a stálosti v zásaditém prostředí jeví jako velmi vhodný materiál. Jako levnější materiál elektrod lze v zásaditém prostředí rovněž použít nerezovou ocel.

3.4.4.4 Membrány

Úlohou membrány, kterou představují porézní stěny oddělující anolyt a katolyt, je zamezit míchání produktů elektrolyzy a bránit tak nežádoucím reakcím mezi nimi. Z hlediska povahy látek, které má diafragma oddělovat, rozeznáváme membrány pro oddělení plynů, uvolňujících se na anodě a na katodě, aby se zamezilo míchání těchto plynů a nevznikaly tak výbušné směsi, a dále membrány, které mají omezit difúzi a vzájemné míchání látek rozpuštěných u anody a katody.

Pokud má membrána zabránit průchodu plynů, musí mít póry membrány menší průměr než je průměr nejmenších bublinek plynu. Membránou by mohly procházet i větší bublinky plynu za předpokladu, že by rozdíl tlaků na obou jejích stranách překonal kapilární síly v pórech. Aby k takovému přechodu plynu nedošlo, musí být splněna podmínka, kterou vyjadřuje rovnice:

$$r_{pd} \leq \frac{2 \cdot \gamma}{\Delta p} \quad (19)$$

kde r_{pd} je poloměr kapiláry, resp. u membrány je to maximální poloměr jejích pórů, γ je povrchové napětí mezi kapalinou a plynem a Δp je rozdíl tlaků na obou dvou stranách membrány. Vzorec platí za předpokladu, že póry mají kruhový průřez a jejich stěny jsou kolmé k povrchu.

Jako základ pro membrány elektrolyzéro byla použita membrána PVA, dopovaná hydroxidem draselným (KOH), připravená dle postupu, uvedeném v kapitole 3.1.4.2. Tato membrána byla pro zlepšení mechanických vlastností nanášena na vhodnou armující textilii. Pro tyto účely bylo obstaráno celkem 31 typů netkaných textilií od českých i zahraničních výrobců. Tyto textilie byly následně posuzovány z hlediska jejich mechanických rozměrů a pevnosti.

Vhodné textilie byly rovněž testovány z hlediska jejich odolnosti v 6 M KOH elektrolytu. Tyto textilie byly vystaveny 3 měsíčnímu působení 6 M KOH elektrolytu v klimatizované komoře při teplotě 50 °C. Vzorky byly každý týden promíchány a kontrolovány. U některých textilií docházelo během několika týdnů k uvolňování vláken z jejich struktury. Tyto textilie byly nadále vyřazeny z testování jako nevhodné.

Z hlediska mechanické pevnosti, rozměrů a chemické odolnosti v KOH elektrolytu byla nakonec vybrána netkaná textilie NT-SB-50 od Brněnské továrny plstí (BTP).

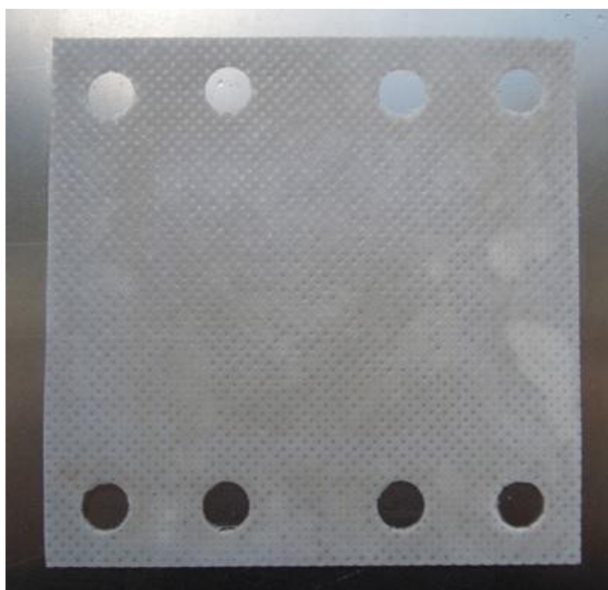
Tab. 3.11: Textilie od českých a zahraničních výrobců, testované na vhodnost použití jako nosič PVA membrány pro použití v elektrolyzáru

Výrobce	Typ tkaniny
Fibertex	F-30, F-35, F-40 Fitevig 335 M25; 340 M50; 350 M100; 550 M1 Vigonit 40 80WL
BTP	PDC-95 VPK PES/SOL FIT PES II FIT POP I; FIT POP II KAF 5 NG-300 POP NT-SB-50 FTV 150
Bochemie	GAZ
Du-Pont	Sontara
Papírna Pernštejn	Filtrační papír - skleněné vlákno
Elmarco	Nanospyder 130170/N 100% Nano Ag
CFA Hobby	Přírodní hedvábí, Umělé hedvábí
aLeda	Celulózový papír
Toray	PS0010; PS0020; PS0060; PS0100
Celgard	5550; 3401

K nanesení membrány na vybraný separátor bohužel nestačí pouze její namočení, protože polymer by se nedostal do všech pórů netkané textilie. Nanesení polymeru na textilii probíhalo dle následujícího postupu:

- 1) Byla připravena směs PVA + KOH + glycerin dle postupu, uvedeného v kapitole 3.1.4.2.
- 2) Z důvodu pomalejšího síťování bylo přidáno poloviční množství roztoku boraxu, než v kapitole 3.1.4.2. Celkem 1 g roztoku boraxu na 20 g směsi PVA + KOH + glycerin. Tato směs byla rozmíchána na laboratorní míchačce.
- 3) Textilie NT-SB-50 byla vložena do plastové vany a zalita směsí PVA + KOH + glycerin + borax. Pomocí gumového válečku byla směs naválcována do textilie až do okamžiku úplného vyplnění textilie polymerní směsí.

- 4) Vzniklá membrána byla otřena od zbytků polymerní směsi a umístěna na PMMA podložku. Následné síťování membrány probíhalo po dobu 24 hodin v čistém boxu.
- 5) Po 24 hodinách byla PMMA podložka s membránou vytažena z čistého boxu a vložena do laboratorní sušárny, kde při teplotě 50 °C proběhlo úplné dosušení membrány.
- 6) Membrána byla poté sloupnuta z PMMA podložky, zastřižena na požadované rozměry a umístěna k nabobtnání do 1 M KOH roztoku. Poté byla membrána připravena k použití v laboratorním elektrolyzáru.

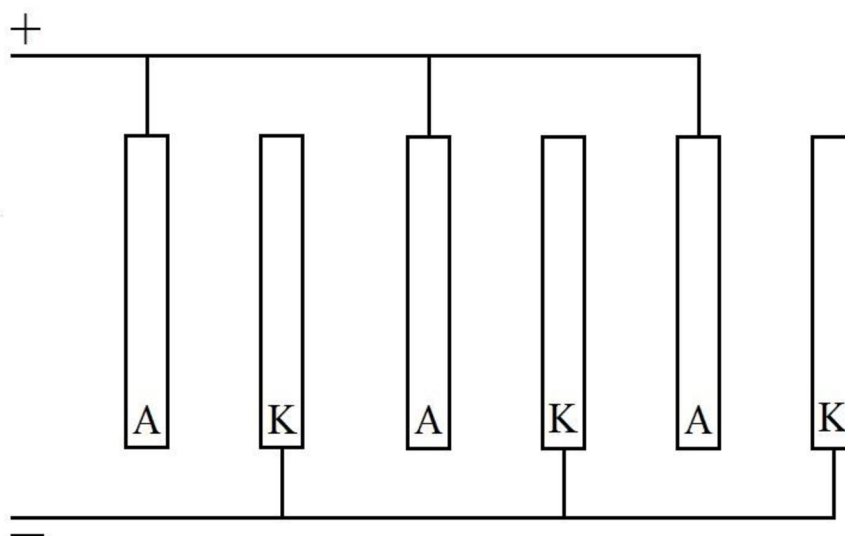


Obr. 3.27: Vzorek membrány pro malý laboratorní elektrolyzáru

3.4.5 Měření účinnosti elektrolyzáru s PVA/KOH membránami

Velký laboratorní elektrolyzáru byl zapojen dle obrázku 3.1 s celkem 10 elektrodami. Vnitřní (aktivní) plocha elektrody je 200 cm². V elektrolyzáru rozlišujeme celkem dva způsoby zapojení elektrod, bipolární a monopolární.

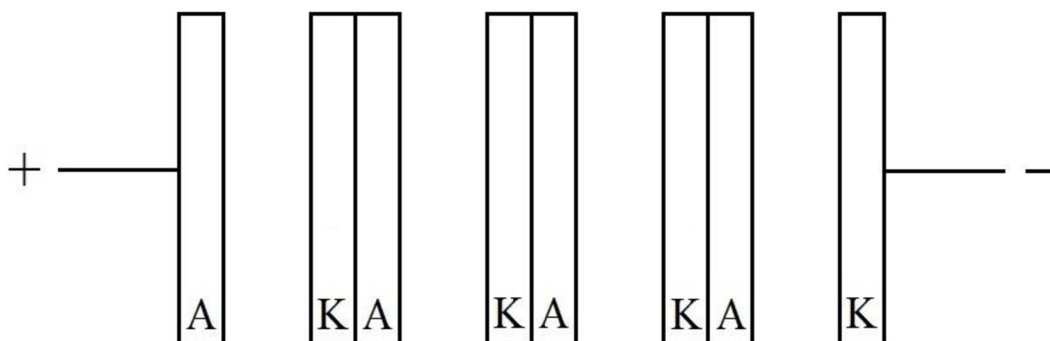
Při monopolárním zapojení (viz obrázek 3.28) má každá elektroda jen jednu polaritu, tedy je buď anodou, nebo katodou. Všechny elektrody stejné polarity jsou spojené paralelně. Celkové napětí na elektrolyzáru je potom rovno napětí mezi katodovou a anodovou dvojicí. Celkový proud tekoucí elektrolyzárem je potom dán součtem proudů, tekoucích mezi všemi katodovými a anodovými dvojicemi. [30]



Obr. 3.28: Monopolární zapojení elektrod v elektrolyzáru

Zapojení podle Obr. 3.28 je v praxi běžnější. Monopolární elektrolyzéry pracují s velkými proudy, řádově stovky až tisíce ampér. Oproti tomu napájecí napětí dosahuje hodnoty napětí na jednom páru elektrod. [30]

Bipolární elektroda se vyznačuje tím, že jedna její strana pracuje jako anoda a druhá jako katoda. Toho se dosáhne umístěním elektrodových desek v pravidelných vzdálenostech ve vaně elektrolyzáru. Jednotlivé elektrody nemusí být z vnějšku nijak napájeny, ke zdroji napětí je připojena jenom první a poslední elektroda. [30]



Obr. 3.29: Bipolární zapojení elektrod v elektrolyzáru

Celkové napětí na bipolárním elektrolyzáru je dáno vztahem:

$$U_c = (m - 1) \cdot U \quad (20)$$

kde m je počet elektrodových desek a U je napětí mezi dvěma nejbližšími elektrodami. [30]

Velikost proudu se u bipolárních elektrolyzérů řídí plochou jedné elektrody. Oproti monopolárním elektrolyzérům pracují s nižšími proudy, ale celkové napětí na elektrolyzéru je mnohem vyšší. Bipolární elektrolyzéry jsou oproti monopolárním výhodnější z hlediska úspory materiálu a velikosti. Jejich montáž a demontáž je však náročnější. [30]

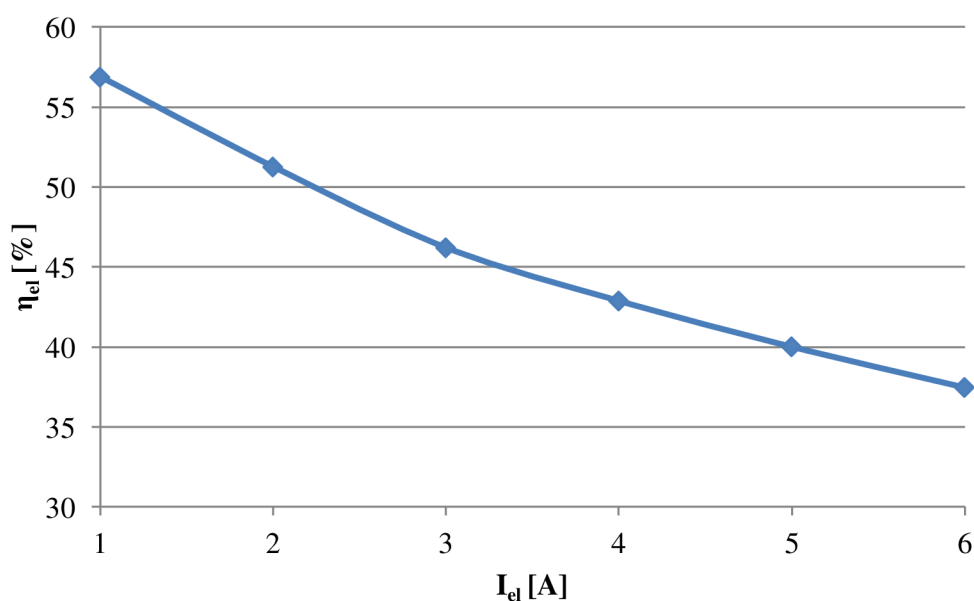
Pro účely našeho měření byly elektrody v laboratorním elektrolyzéru zapojeny jako monopolární podle obrázku 3.28. Měřicí pracoviště pro měření účinnosti velkého laboratorního elektrolyzérů bylo sestaveno z laboratorního zdroje napětí a proudu, ampérmetru pro nastavené proudy, tekoucího elektrolyzérem, voltmetru k odečtení napětí na elektrolyzéru a průtokoměru, kterým bylo měřeno množství vyrobeného vodíku. Teoretickým předpokladem je, že účinnost elektrolyzérů s rostoucí proudovou hustotou klesá. Je to způsobeno zejména bublinkami plynu, které vznikají v prostoru mezi elektrodami a významně ovlivňují vodivost elektrolytu. Z tohoto důvodu byla účinnost elektrolyzérů měřena celkem pro 6 velikostí elektrického proudu, tekoucího elektrolyzérem. Výsledky měření účinnosti velkého laboratorního elektrolyzérů jsou uvedeny v tabulce 3.12.

Tab. 3.12: Výsledky měření účinnosti velkého laboratorního elektrolyzérů

I_{el} [A]	U_{el} [A]	H_2O / min [cm ³]	H_2O / hod [m ³]	$t / 1\text{m}^3$ [hod]	W_s [Wh]	η_{el} [%]
1	2,204	7,1	4,26E-04	2347,42	5173,71	56,89
2	2,583	15,0	9,00E-04	1111,11	5740,00	51,28
3	2,827	22,2	1,33E-03	750,75	6367,12	46,23
4	3,108	30,2	1,81E-03	551,88	6860,93	42,90
5	3,423	38,8	2,33E-03	429,55	7351,80	40,03
6	3,682	46,9	2,81E-03	355,37	7850,75	37,49

Účinnost velkého laboratorního elektrolyzérů s PVA/KOH membránami vypočtena pomocí vzorce 17 jako poměr nejnižší teoreticky spotřebované energie W_t (2942,22 Wh; vzorec 16) a skutečně spotřebované energie na výrobu 1 m³ vodíku a 0,5 m³ kyslíku W_s . Skutečně spotřebovaná energie W_s je vypočtena dle vzorce 18 jako součin napětí na elektrolyzéru, proudu tekoucího elektrolyzérem a času, potřebnému k výrobě 1 m³ vodíku.

Při proudu 1 A lze v elektrolyzéru pozorovat vývin bublinek plynu, který je však velmi malý. Při proudu elektrolyzérem 6 A je již vývin bublinek velmi velký a bublinky plynů zaplňují celý prostor mezi elektrodami. Tím dochází dle předpokladu ke snížení vodivosti elektrolytu a následnému snížení účinnosti elektrolyzérů. Pro dosažení nejlepší účinnosti je tedy třeba elektrolyzér provozovat při menších proudových hustotách. Průběh účinnosti elektrolyzérů v závislosti na proudu, tekoucím elektrolyzérem, je znázorněn na obrázku 3.30.



Obr. 3.30: Průběh energetické účinnosti elektrolyzéro v závislosti na elektrickém proudu, tekoucím elektrolyzérem

Srovnání změřené účinnosti laboratorního elektrolyzéro s komerčními produkty není jednoduché. Účinnost komerčních elektrolyzéro se v různých literaturách pohybuje v rozmezí 40 % až 80 %. [33], [34], [35], [36], [37] Účinnost elektrolyzéro rovněž závisí například na aktivní ploše membrán, teplotě, tlaku atd. Z těchto důvodů většinou výrobci těchto zařízení účinnost neuvádějí. Pro srovnání je tedy velmi těžké najít na trhu odpovídající produkt. Obecně lze říct, že díky polymerním membránám PVA + KOH jsme dosáhli velmi dobré účinnosti elektrolyzéro. PVA + KOH membrány, nanesené na vhodnou armující textilii, jsou rovněž časově stálé a nedochází u nich k degradaci a změně parametrů během stárnutí. Velký laboratorní elektrolyzér s těmito membránami je na Ústavu Elektrotechnologie FEKT VUT v Brně provozován od roku 2012.

4 ZÁVĚR

Iontově vodivé membrány nacházejí v současnosti uplatnění v mnoha průmyslových elektrochemických aplikacích, jako třeba elektrolyzér nebo palivový článek. Problémem komerčních membrán je jejich vysoká cena, která ve většině případů způsobuje nárůst ceny zařízení a tím i ekonomickou návratnost jeho pořízení.

Cílem práce bylo nalézt takové membrány, které budou mít srovnatelné parametry jako komerční produkty, dobré mechanické vlastnosti i chemickou odolnost v použitém prostředí. Současně musí být jejich výroba ekonomicky nenákladná a jednoduchá.

Jako výchozí materiál pro výrobu membrán byl zvolen polyvinylalkohol, který vyniká svou schopností jednoduše tvořit polymerní film. Jeho cena je rovněž zanedbatelná; cena námi použitého polyvinylalkoholu Mowiol 15-99 od firmy Kuraray se pohybuje v rozmezí \$1700 až \$2100 za tunu. Samotný polymerní film z polyvinylalkoholu však nedosahuje měrné vodivosti, srovnatelné s komerčními produkty. Z tohoto důvodu bylo jádrem práce nalezení způsobu implementace vhodného alkalického hydroxidu do struktury membrány a tím zvýšení její měrné vodivosti. K tomuto účelu byly zvoleny hydroxid sodný, hydroxid draselný a hydroxid lithný.

Po úspěšné implementaci alkalických hydroxidů do struktury membrány byl řešen způsob zesíťování membrány. Zesíťování membrány je nutné, bez něj by membrána nevykazovala dostatečnou chemickou odolnost a velmi rychle by došlo k jejímu opětovnému rozpuštění v elektrolytu. Tradiční způsoby síťování (například pomocí glutaraldehydu) bohužel v tomto případě nebylo možné použít, neboť tento způsob síťování funguje pouze v lehce kyselém prostředí. Pro úspěšné zesíťování membrán, dopovaných alkalickými hydroxidy, byl navržen způsob síťování pomocí tetraboritanu sodného, který byl rovněž úspěšně implementován do postupu výroby těchto membrán.

U hotových membrán byla studována jejich měrná vodivost. V práci byly odzkoušeny celkem 3 způsoby měření měrné vodivosti membrán. Pro konečné měření byl vybrán způsob měření v komerční cele ECC Std od firmy El-cell[®]. Membrány byly měřeny v klimatizované komoře CLIMACELL, aby byla zajištěna teplotní stálost prostředí během měření a aby bylo možné porovnat měrnou vodivost membrán pro různé teploty. Měřením bylo zjištěno, že membrány vykazují při teplotě okolí 20 °C vodivost v rozmezí 26,08 mS.cm⁻¹ až 53,48 mS.cm⁻¹. Ve srovnání s komerčními produkty od firem Mega a.s. a FuMa-Tech jsou tyto hodnoty několikanásobně vyšší. Ve srovnání s membránou Nafion[®] od firmy DuPont[™] jsou však tyto hodnoty poloviční až čtvrtinové. Firma DuPont[™] však patří v membránové technice k lídrům na trhu a cena membrán Nafion[®] se pohybuje v řádech tisíců dolarů za 1 m².

V závěru práce byla membrána, dopovaná hydroxidem draselným, nanесena na vhodnou armující textilií a následně použita jako membrána v laboratorním elektrolyzéru. Tento elektrolyzér je na Ústavu Elektrotechnologie již několik let využíván k výuce studentů bakalářského a magisterského studia. Energetická účinnost tohoto elektrolyzéru se pohybuje v závislosti na zvolené proudové hustotě mezi 37,49 % až 56,89 %.

5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. **Bouzková, Darina a Bleha, Miroslav.** *Membrány a membránové procesy. Výzkum, vývoj, výroba a využití v ČR.* Česká Lípa : Česká membránová platforma o. s., 2009.
2. **Zlamal, Martin, Lhotka, Miloslav a Paidar, Martin.** Pracovní stránky předmětu Aplikované chemické procesy. *Elektromembránové procesy.* [Online] [Citace: 31. Srpen 2015.] web.vscht.cz/~paidarm/ACHP/prezentace/ACHP_e5.pdf.
3. **Hynštová, Karolína.** Příprava a charakterizace akrylových esterů PVAL. *Diplomová práce.* Brno : Vysoké Učení Technické v Brně, 2008.
4. **Černá, Marcela.** Studium fotochemického síťování methakrylovaného PVAL. *Diplomová práce.* Brno : Vysoké Učení Technické v Brně, 2008.
5. Membrány RALEX. *Membránové procesy.* [Online] MEGA a.s. [Citace: 31. Srpen 2015.] www.ralex.eu/Membrany/Uvod.aspx?lang=cs-CZ.
6. **Slade, S., et al.** Ionic conductivity of an Extruded Nafion 1110 EW Series of Membranes. *Journal of The Electrochemical Society.* 149 (12), 2002, Vols. A1556-A1564.
7. DuPont Nafion PFSA Membranes N115, N117, N1110 - membranes datasheet. *DuPont Fuel Cells.* s.l. : DuPont, 2009.
8. **Yang, Chun-Chen, Yang, Jen Ming a Wu, Cheng-Yeou.** Poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl chloride) composite polymer membranes for secondary zinc electrodes. *Journal of Power Sources.* 191, 2009, Sv. 669-677.
9. **Potočková, Lucie.** Stabilita kompozitních filmů polyvinylalkoholu s oxidem titaničitým. *Bakalářská práce.* Brno : Vysoké Učení Technické v Brně, 2009.
10. **Katz, David A.** Polyvinyl alcohol slime. Tucson, AZ 85745, USA : David A. Katz, 2005.
11. **Saleem, M., et al.** Fabrication and Investigation of the Charge/Discharge Characteristic of Zinc/PVA-KOH/Carbon Cell . *Acta Physica Polonica A.* 6, 2009, 116.
12. **Zamiri, Mohd Faiz Muaz Ahmad, et al.** Improved electrical conductivity of polyvinyl alcohol/multiwalled carbon nanotube nanofibre composite films with MnO₂ as filler synthesised using the electrospinning process. *International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS.* 06, 2011, 11.
13. **Qiao, Jinli, Hamaya, Takeo and Okada, Tatsuhiko.** New highly proton-conducting membrane poly(vinylpyrrolidone)(PVP) modified poly(vinyl alcohol)/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (PVA-PAMPS) for low temperature direct methanol fuel cells (DMFCs). *Science Direct.* 2005, Vols. 10809-10816, 46.
14. **Kunovjánek, Miroslav a Musil, Michal.** PVA membrány dopované alkalickými hydroxidy. 34. *Nekonvenční Zdroje Elektrické Energie.* Blansko : Společnosti CVVI a Energoklastr, Česká Elektrotechnická Společnost Praha, VUT v Brně, 2013. ISBN 978-80-02-02458-3.
15. **GmbH, Clariant.** Mowiol, Polyvinyl Alcohol. *Informace o PVA Mowiol.* Sulzbach : Clariant GmbH, Division CP, December 1999.

16. **Štěpánek, Miroslav.** Pokročilé praktikum z fyzikální chemie. [Online] [Citace: 09. 09 2015.] lynette.natur.cuni.cz/stepanek/vyuka/praktikum.pdf.
17. **Ducháček, Vratislav.** *Polymery: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití.* Praha : Vysoká škola Chemicko-Technologická v Praze, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.
18. **Plzák, Pavel.** Přínosy síťování polymerních směsí pro kabelový průmysl. *Bakalářská práce.* Plzeň : Západočeská Univerzita v Plzni, Fakulta Elektrotechnická, 2013.
19. **Gebben, Bert, et al.** Intramolecular crosslinking of poly(vinyl alcohol). *POLYMER.* 1985, Vols. 1730-1740, 26.
20. Glutaraldehyd. *Wikipedie.* [Online] [Citace: 7. září 2015.] <https://cs.wikipedia.org/wiki/Glutaraldehyd>.
21. Glutaraldehyde. *Wikipedia.* [Online] [Cited: září 7, 2015.] <https://en.wikipedia.org/wiki/Glutaraldehyde>.
22. Dichroman draselný. *Wikipedie.* [Online] [Citace: 7. Září 2015.] https://cs.wikipedia.org/wiki/Dichroman_draseln%C3%BD.
23. Glycidyl methacrylate. *Wikipedia.* [Online] [Cited: září 7, 2015.] https://en.wikipedia.org/wiki/Glycidyl_methacrylate.
24. Glycidyl Methacrylate (GMA). *Product information.* s.l. : Dow Chemical Company. Vols. 296-01330-1205X-IK.
25. Functional monomers. *GMA functionality.* [Online] Dow. [Cited: září 7, 2015.] <http://www.dow.com/functionalmonomers/prod/funct.htm>.
26. Tetraboritan sodný. *Wikipedie.* [Online] [Citace: 7. září 2015.] https://cs.wikipedia.org/wiki/Tetraboritan_sodn%C3%BD.
27. Borax. *Wikipedia.* [Online] [Cited: 09 2015, 07.] <https://en.wikipedia.org/wiki/Borax>.
28. **Dvořák, Petr.** Materiály pro superkondenzátory. *Doktorská práce.* Brno : Vysoké Učení Technické v Brně, 2014.
29. Climacell 111 - Comfort. *BMT MMM Group.* [Online] 2015. [Cited: 09 07, 2015.] <http://www.sterilizers-bmt.com/climacell-111---comfort1232?cat=288>.
30. **Kunovjánek, Miroslav.** Elektrolyzér pro výrobu vodíku. *Diplomová práce.* Brno : Vysoké Učení Technické v Brně, 2008.
31. **Sauro, Herbert M.** *Enzyme Kinetics for Systems Biology.* s.l. : Ambrosious Publishing and Future Skill Software, 2011. 978-0-9824773-0-4.
32. **Gilliam, R. J., et al.** A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures. *Internal Journal of Hydrogen Energy.* 2007, Vols. 359-364, 32.
33. **Štěpánek, Jakub.** Využití vodíku pro akumulaci energie z OZE. *Diplomová práce.* Plzeň : Západočeská Univerzita v Plzni, 2012.
34. **Mazloomi, Kaveh, Sulaiman, Nasri b. and Moayed, Hossein.** Electrical Efficiency of Electrolytic Hydrogen Production. *International Journal of*

Electrochemical Science. 2012, Vols. 3314-3326, 7.

35. **Zoulias, Emmanuel, et al.** A Review of Water Electrolysis. 2001.

36. **Bertuccioli, Luca, et al.** Development of Water Electrolysis in the European Union. *Final report*. 2014.

37. **Roy, Amitava, Watson, Simon and Infield, David.** Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2006.