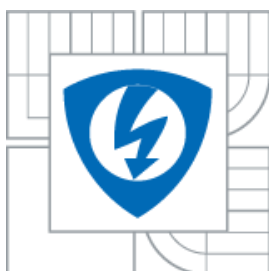




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



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

ZKRÁCENÁ VERZE DOKTORSKÉ PRÁCE
SHORT VERSION OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. MIROSLAV KUNOVJÁNEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. Ing. JIŘÍ VONDRÁK, DrSc.

BRNO 2015

KLÍČOVÁ SLOVA

Membrána, separátor, alkalický hydroxid, elektrolýza, vodivost

KEYWORDS

Membrane, separator, alkali hydroxide, electrolysis, conductivity

NÁZEV PRACOVISTĚ

Ústav Elektrotechnologie, FEKT, VUT v Brně

OBSAH

1	Úvod	4
2	Dosavadní vývoj	5
2.1	Membrány	5
2.2	Polymery	5
2.3	Přehled výrobců membrán a nabízených produktů	6
2.3.1	FuMA-Tech	6
2.3.2	MEGA	7
2.3.3	DuPont TM	7
2.4	Literární rešerše	8
2.5	Polyvinylalkohol (PVA)	9
2.5.1	Sítování PVA	9
3	cíledizertační práce	10
4	Experimentální část	11
4.1	Postupy výroby PVA membrán, dopovaných alkalickými hydroxidy ...	11
4.2	Metody měření vodivosti PVA membrán	13
4.2.1	Elektrochemická impedanční spektroskopie	13
4.2.2	Dvouelektrodová měřící cela El-Cell [®]	13
4.3	Měření vodivosti PVA membrán	14
4.4	Membrány v elektrolyzáru	18
4.4.1	Konstrukce elektrolyzáru	18
4.4.2	Měření účinnosti elektrolyzáru s PVA/KOH membránami	20
5	Závěr	23
6	Seznam použité literatury	24

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.

2 DOSAVADNÍ VÝVOJ

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.
- **Kompozitní membrány** – u kterých je ve struktuře kombinováno více materiálů, například armující textilie.

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]

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	[mS.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 textilií, 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. [4]

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. [4]

Tab. 2.2: Přehled vybraných produktů RALEX[®] firmy MEGA a.s. [4]

		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	[mS.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 DuPontTM

DuPontTM 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 elektrolýzu vody a pro palivové články firma DuPontTM 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. [5]

Tab. 2.3: Základní parametry membrán Nafion® PFSA. [6]

		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_2O^2	[hm %]	38	38	38

¹ Membrána kondicionována ve 100 °C H_2O po dobu 1 hodiny. Poté měřeno při teplotě 25 °C. Reálná impedance membrány byla odečtena při nulové imaginární impedanci

² H_2O 100 °C / 1 hodina

2.4 Literární rešerše

Bylo již učiněno hodně pokusů o zlepšení vlastností PVA membrán pomocí nejrozumnějších aditiv. Například v literatuře [7] 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 . [7]

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). [7]

V literatuře [8] 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. [8]

Literatura [9] popisuje síťování PVA pomocí boraxu. Tato metoda je pro naše účely obzvlášť 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. [9]

V literatuře [10] 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. [10]

Několik studií se rovněž zaměřovalo na přidavek uhlíkových nanotrubic do struktury PVA membrány za účelem zvýšení její vodivosti. Například literatura [11] 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 elektrospiningu, 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. [11]

2.5 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. [12]

2.5.1 Sítování PVA

Jednou z velmi rozšířených metod pro modifikaci vlastností polymerů je sítování. Pod pojmem sítování rozumíme vzájemné spojování řetězců makromolekul chemickými vazbami tak, že vytvářejí trojrozměrnou prostorovou síť. [13]

Vzhledem k tomu, že mají polymery velkou délku makromolekulárních řetězců, stačí přidavek malého množství síťovacího činidla a molekulová hmotnost polymeru vzroste nekonečně. Vlivem sítování vznikají mnohem odolnější polymery, které již nejsou rozpustné v organických rozpouštědlech, pouze v nich zvětšují svůj objem. [14]

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. [14]

3 CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE

Cílem dizertační práce je nalezení způsobu implementace alkalických hydroxidů KOH (hydroxid draselný), NaOH (hydroxid sodný) a LiOH (hydroxid lithný) do struktury PVA membrána a následně její zesíťování. 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.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Postupy výroby PVA membrán, dopovaných alkalickými hydroxidy

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.

Stěžejním bodem přípravy PVA membrán 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.

Dalším 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.

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 % ponecháním po dobu 24 hodin v laboratorní sušárně při teplotě 95 °C.
- 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 4.1.

Tab. 4.1: 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

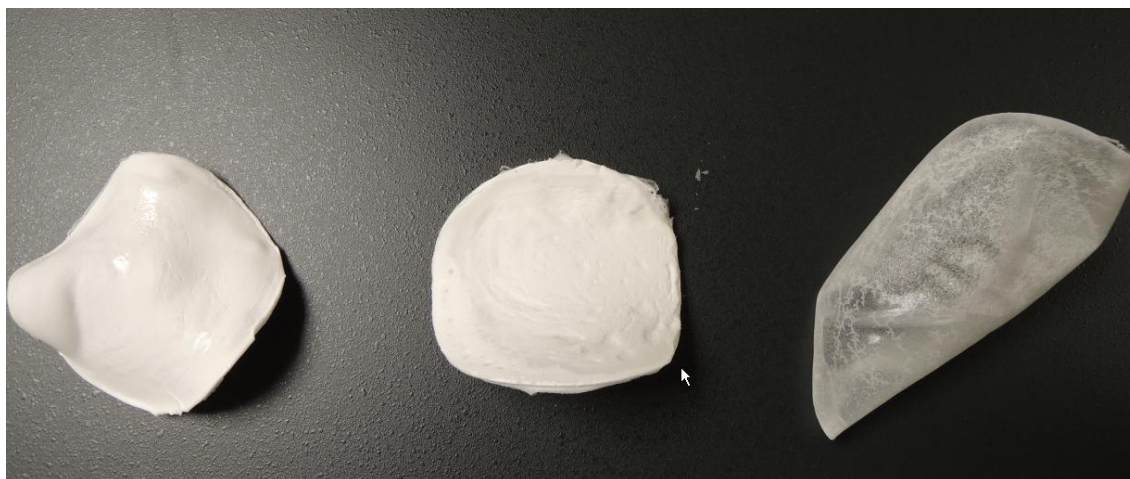
- 3) Byly namíchány směsi PVA a hydroxidů podle tabulky 4.2. Z důvodu lepších mechanických vlastností membrán bylo do každé směsi přidáno malé množství glycerinu dle tabulky 4.2. Množství glycerinu bylo stanoveno experimentálně; přidáním většího množství glycerinu docházelo ke ztrátě pevnosti membrán, struktura membrány byla podobná vosku. Při menším množství glycerinu byly membrány ve vysušeném stavu stále velmi křehké a náchylné na zlomení.

Tab. 4.2: 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 H_2O (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 zesítován 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 vystřikáván a rozmícháván do celé struktury směsi PVA a alkalického hydroxidu. Směs je tímto postupem zesítována 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 4.1.



Obr. 4.1: PVA membrány dopované alkalickými hydroxidy (zleva) KOH, NaOH a LiOH

4.2 Metody měření vodivosti PVA membrán

4.2.1 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 elektrodové, ale i pomalé difuzní děje. [15]

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. [15]

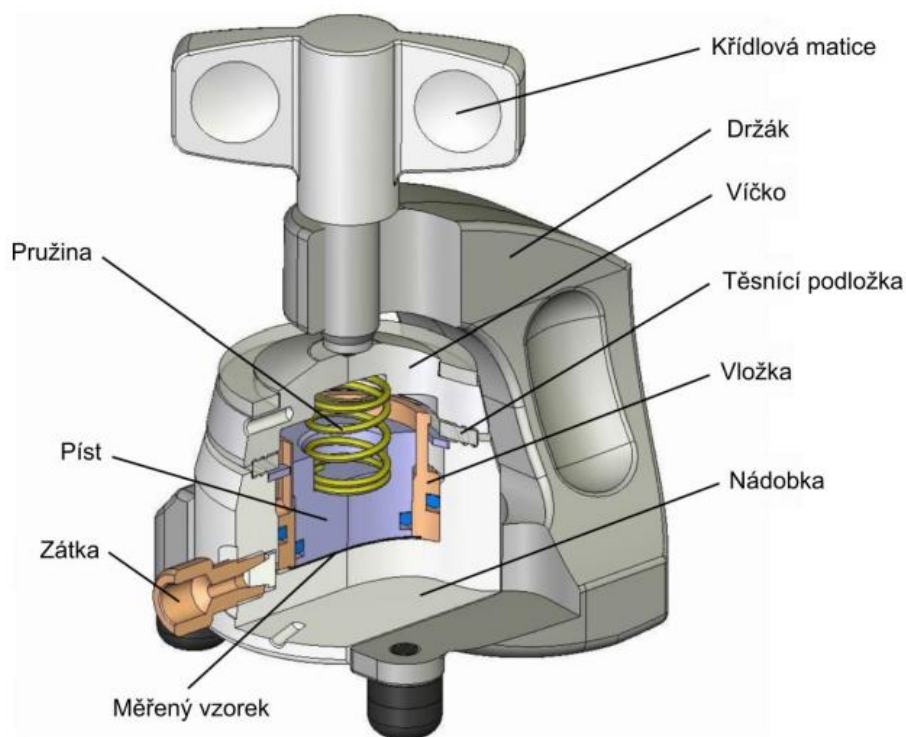
4.2.2 Dvouelektrodová měřící cela El-Cell[®]

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 nenásledujícího vzorce:

$$\gamma = \frac{l}{R \cdot S} \quad (1)$$

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



Obr. 4.2: Dvouelektrodová měřící cela ECC Std [15]

4.3 Měření vodivosti PVA membrán

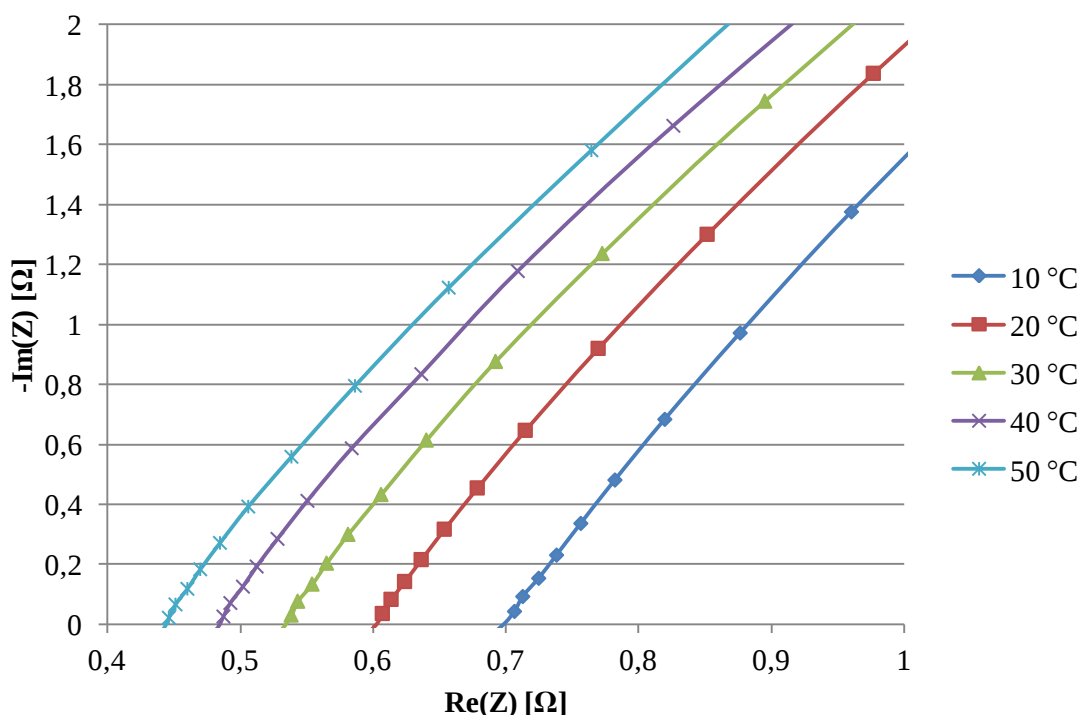
Tato kapitola se bude zabývat samotným měřením vodivosti membrán. Měření probíhalo ve výše popsané dvouelektrodové El-cele ECC Std. Všechny měřené membrány byly před měřením ponořeny na minimálně 24 hodin do 1 M roztoku KOH z důvodu jejich nabobtnání. Poté byly membrány vytaženy z roztoku KOH, lehce osušeny z vnější strany. Z membrán byl pomocí výsečnicku připraven kruhový vzorek o průměru 18 mm (průměr měřící 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.

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.

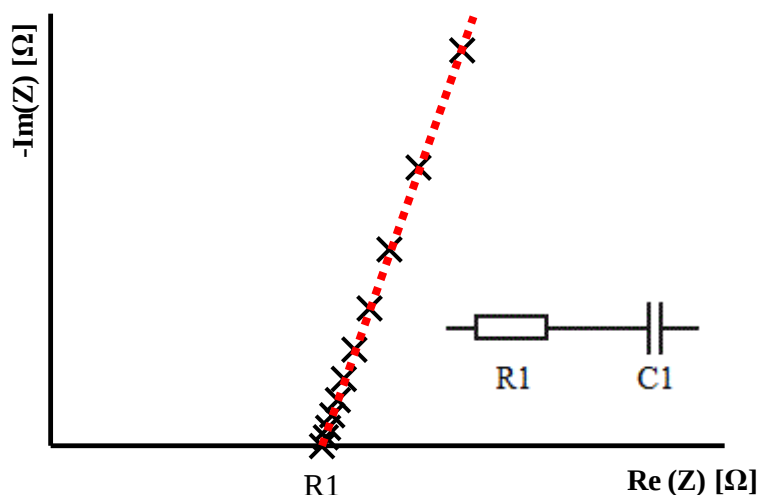
Pro každou nastavenou teplotu je nutné nechat cely s membránou dostatečně netemperovat. Po temperaci byla pro každou teplotu proměřena impedanční spektroskopie celkem 3x. Jako výsledek měření byla brána prostřední hodnota. Ve změřených hodnotách však nebyly žádné významné rozdíly. Na následujícím obrázku 4.3 je znázorněn průběh impedanční spektroskopie pro jednotlivé teploty – příklad pro membránu KOH, která nebyla během výroby síťována boraxem. Výsledky měření ostatních typů membrán jsou k dispozici v plné verzi dizertační práce.



Obr. 4.3: Impedanční spektroskopie – membrána PVA + KOH

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 4.4.



Obr. 4.4: 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 měřicí cely 2,545 cm². Vypočtené hodnoty vodivosti všech membrán jsou uvedeny v tabulce 4.3.

Tab. 4.3: 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

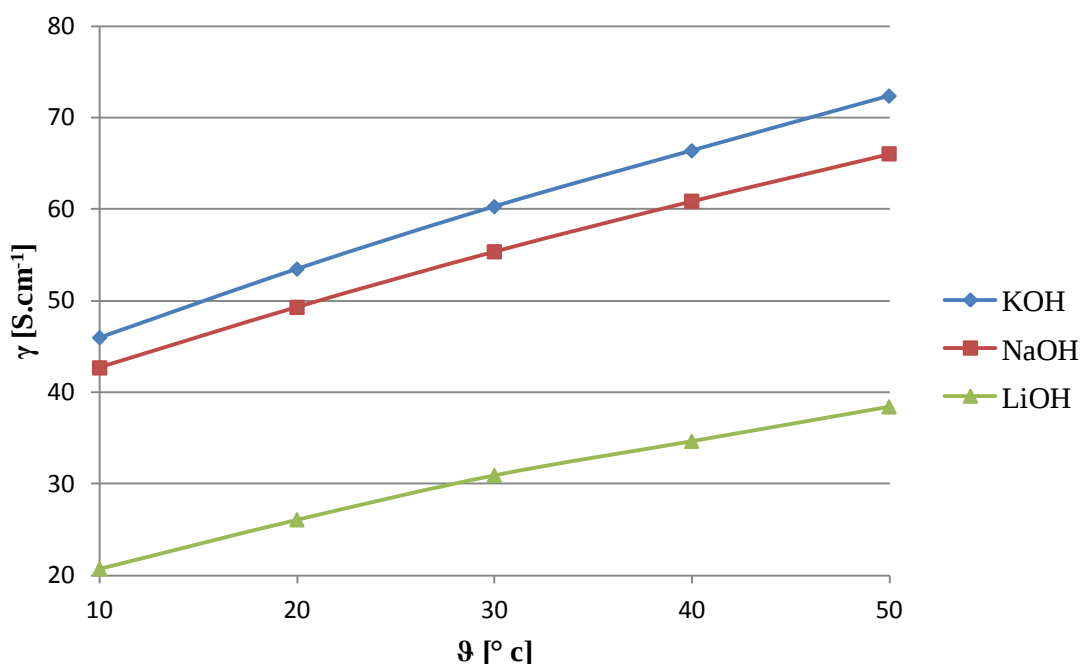
Jak je z tabulky 4.3 patrné, membrány dopované KOH a NaOH, které nebyly síťované boraxem, vykazují vyšší měrnou vodivost, než membrány síťované. Tyto membrány jsou si rovněž vizuálně velmi podobné. Měrné vodivosti jsou u membrány dopované KOH o něco vyšší, než u membrány dopované NaOH.

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 4.1. Na obrázku 4.5 je znázorněn příklad průběhu vodivosti jednotlivých membrán v závislosti na teplotě – příklad pro nezesíťované membrány.

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. 4.5: Srovnání průběhu měrné vodivosti nesítovaných membrán v závislosti na teplotě okolí

4.4 Membrány v elektrolyzáru

4.4.1 Konstrukce elektrolyzáru

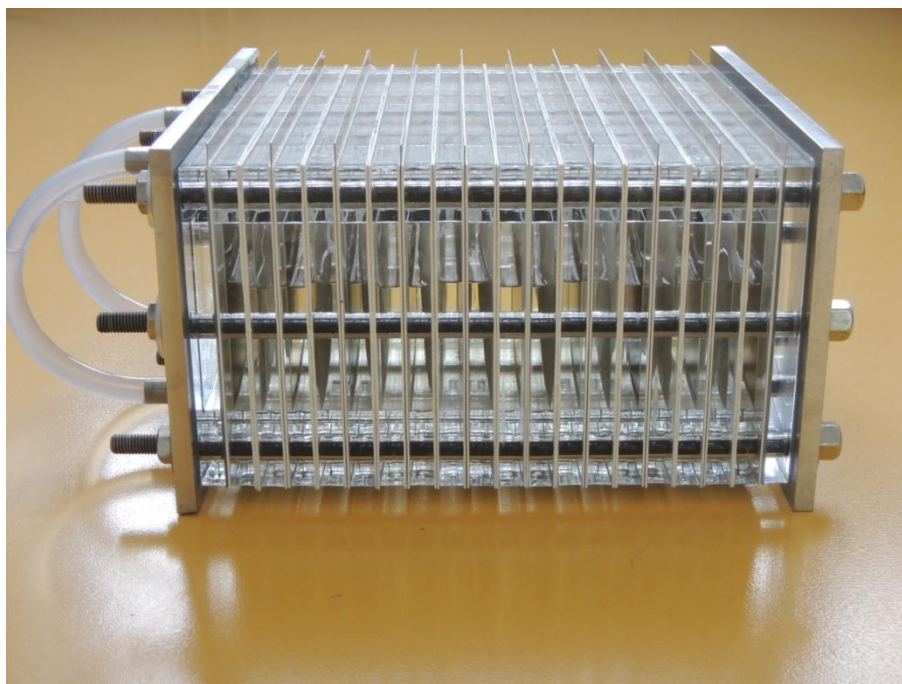
Elektrolyzáru je zařízení, které za pomoci elektrické energie, kterou dodáváme z vnějšího zdroje, mění výchozí látky na námi požadované produkty. Obsahuje elektrody a elektrolyt, který může být oddělen membránou propouštějící ionty a vytvářející tak dvě oddělení, z nichž každé obsahuje jednu elektrodu.

S návrhem a konstrukcí elektrolyzáru 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 elektrolyzáru pro výrobu vodíku. Větší elektrolyzáru s 10 elektrodami o rozměrech 10x20 cm, který slouží k výuce studentů bakalářských a magisterských studijních programů, a menší 4 elektrodový s rozměry elektrod 5x5 cm, který slouží k propagačním a výzkumným účelům.

Větší laboratorní elektrolyzáru je na obrázku 4.6. Elektrolyzáru je sestaven ze základních konstrukčních desek, které jsou vyrobeny z průhledného plastu, aby bylo možné sledovat reakci uvnitř elektrolyzáru. Konstrukční desky rovněž obsahují otvory v horní části, které slouží k odvodu vzniklých plynů z elektrolyzáru.

Materiál elektrod je volen zejména vzhledem k odolnosti elektrodového materiálu použitému prostředí v elektrolyzáru. V našem elektrolyzáru jsou použity elektrody z niklu, který se vzhledem ke svým vlastnostem a stálosti v zásaditém prostředí jeví jako velmi vhodný.

Elektrolyt je v našem případě tvořen destilovanou vodou s příměsí hydroxidu draselného (KOH). Ve své podstatě by bylo možné jako elektrolyt použít čistou destilovanou vodu. Ta má však velmi vysoký odpor, který snižujeme právě přidáním příměsí KOH. Tímto způsobem je možné několikanásobně snížit odpor elektrolytu. Elektrolyt 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.



Obr. 4.6: Velký laboratorní elektrolyzér

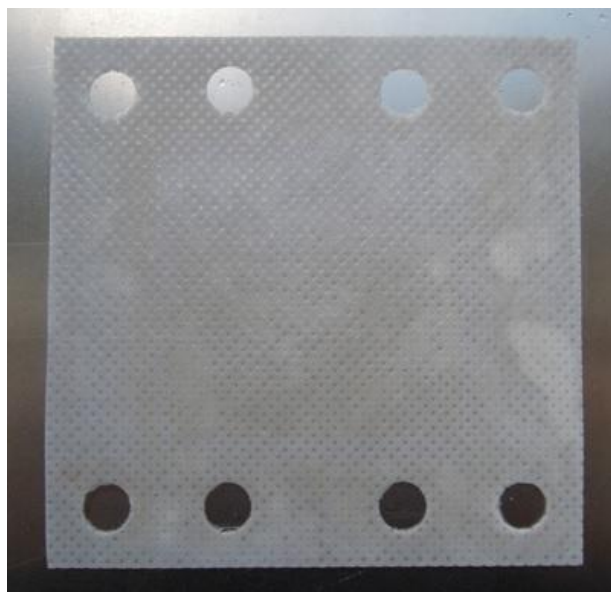
4.4.1.1 Membrány

Úlohou membrány, kterou představují porézní stěny oddělující anolyt a katolyt, je zamezit míchání produktů elektrolýzy a bránit tak nežádoucím reakcím mezi nimi.

Jako základ pro membrány elektrolyzéro byla použita membrána PVA, dopovaná hydroxidem draselným (KOH), připravená dle postupu, uvedeném v kapitole 4.1. Tato membrána byla pro zlepšení mechanických vlastností nanесena na vhodnou armující textílii. Všechny testované textílie jsou uvedeny v plné verzi dizertační práce. Jako nejvhodnější textílie pro membrány v elektrolyzéro byla vybrána netkaná textílie NT-SB-50 od Brněnské továrny plstí (BTP).

K nanесení membrány na vybraný separátor bohužel nestačí pouze její namočení, protože polymer by se nedostal do všech pórů netkané textílie. Nanесení polymeru na textílii probíhalo dle následujícího postupu:

- 1) Byla připravena směs PVA + KOH + glycerin dle postupu, uvedeného v kapitole 4.1
- 2) Z důvodu pomalejšího síťování bylo přidáno poloviční množství roztoku boraxu, než v kapitole 4.1. 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. 4.7: Vzorek membrány pro malý laboratorní elektrolyzáru

4.4.2 Měření účinnosti elektrolyzáru s PVA/KOH membránami

Velký laboratorní elektrolyzáru obsahuje celkem 10 elektrod. Vnitřní (aktivní) plocha elektrody je 200 cm². Elektrody v elektrolyzáru byly při tomto měření zapojeny monopolární. Při monopolárním zapojení 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. [16]

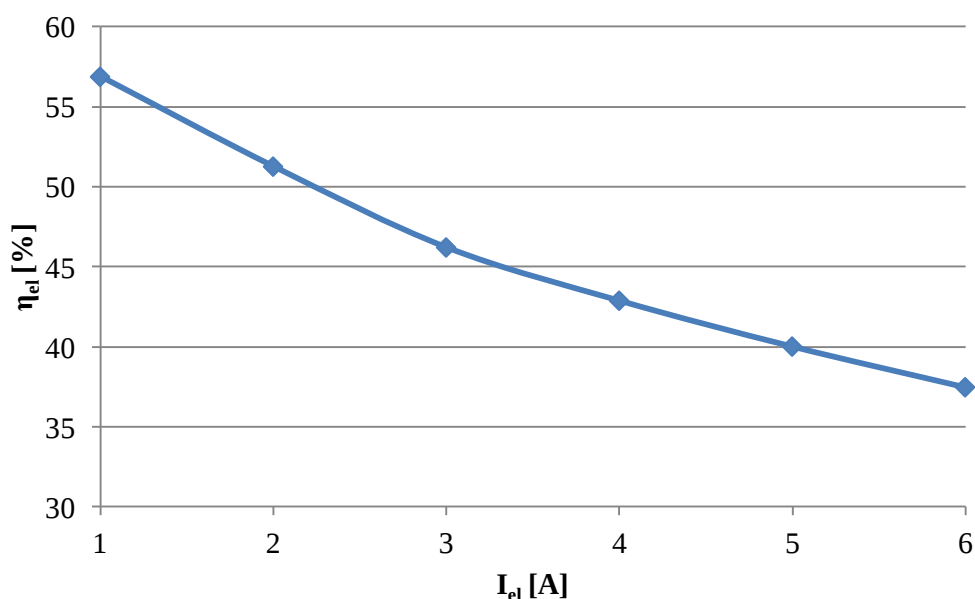
Měřicí pracoviště pro měření účinnosti velkého laboratorního elektrolyzáru bylo sestaveno z laboratorního zdroje napětí a proudu, ampérmetru pro nastavené proudu, tekoucího elektrolyzárem, voltmetru k odečtení napětí na elektrolyzáru a průtokoměru, kterým bylo měřeno množství vyrobeného vodíku. Teoretickým předpokladem je, že účinnost elektrolyzáru 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 elektrolyzáru měřena celkem pro 6 velikostí elektrického proudu, tekoucího elektrolyzárem. Výsledky měření účinnosti velkého laboratorního elektrolyzáru jsou uvedeny v tabulce 4.4.

Tab. 4.4: Výsledky měření účinnosti velkého laboratorního elektrolyzáru

I_{el}	U_{el}	$H_2O / \min$	H_2O / hod	$t / 1m^3$	W_s	η_{el}
[A]	[A]	[cm ³]	[m ³]	[hod]	[Wh]	[%]
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 elektrolyzáru s PVA/KOH membránami byla vypočtena jako poměr nejnižší teoreticky spotřebované energie W_t (2942,22 Wh; výpočet v plné verzi dizertační práce) a skutečně spotřebované energie na výrobu 1 m³ vodíku a 0,5 m³ kyslíku W_s . Skutečně spotřebovaná energie W_s je vypočtena jako součin napětí na elektrolyzáru, proudu tekoucího elektrolyzárem a času, potřebnému k výrobě 1 m³ vodíku.

Při proudu 1 A lze v elektrolyzáru pozorovat vývin bublinek plynu, který je však velmi malý. Při proudu elektrolyzárem 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 elektrolyzáru. Pro dosažení nejlepší účinnosti je tedy třeba elektrolyzáru provozovat při menších proudových hustotách. Průběh účinnosti elektrolyzáru v závislosti na proudu, tekoucím elektrolyzárem, je znázorněn na obrázku 4.8.



Obr. 4.8: Průběh energetické účinnosti elektrolyzérů v závislosti na elektrickém proudu, tekoucím elektrolyzérem

Srovnání změřené účinnosti laboratorního elektrolyzérů s komerčními produkty není jednoduché. Účinnost komerčních elektrolyzérů se v různých literaturách pohybuje v rozmezí 40 % až 80 %. [17], [18], [19], [20], [21] Účinnost elektrolyzérů 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 elektrolyzérů. PVA + KOH membrány, nanášené na vhodnou armující textilií, 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.

5 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 %.

6 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. Membrány RALEX. *Membránové procesy.* [Online] MEGA a.s. [Citace: 31. Srpen 2015.] www.ralex.eu/Membrany/Uvod.aspx?lang=cs-CZ.
5. **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.
6. DuPont Nafion PFSA Membranes N115, N117, N1110 - membranes datasheet. *DuPont Fuel Cells.* s.l. : DuPont, 2009.
7. **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.
8. **Potočková, Lucie.** Stabilita kompozitních filmů polyvinylalkoholu s oxidem titaničitým. *Bakalářská práce.* Brno : Vysoké Učení Technické v Brně, 2009.
9. **Katz, David A.** Polyvinyl alcohol slime. Tucson, AZ 85745, USA : David A. Katz, 2005.
10. **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.
11. **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.
12. **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.
13. **Ducháček, Vratislav.** *Polymery: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití.* Praha : Vysoká škola Chemicko-Technologická v Praze, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.
14. **Plzák, Pavel.** Přínosy síťování polymerních směsí pro kabelový průmysl. *Bakalářská práce.* Plzeň : Západočeská Univerzita v Plzni, Fakulta Elektrotechnická, 2013.
15. **Dvořák, Petr.** Materiály pro superkondenzátory. *Doktorská práce.* Brno : Vysoké Učení Technické v Brně, 2014.

16. **Kunovjánek, Miroslav.** Elektrolyzér pro výrobu vodíku. *Diplomová práce.* Brno : Vysoké Učení Technické v Brně, 2008.
17. **Štěpánek, Jakub.** Využití vodíku pro akumulaci energie z OZE. *Diplomová práce.* Plzeň : Západočeská Univerzita v Plzni, 2012.
18. **Mazloomi, Kaveh, Sulaiman, Nasri b. and Moayedi, Hossein.** Electrical Efficiency of Electrolytic Hydrogen Production. *International Journal of Electrochemical Science.* 2012, Vols. 3314-3326, 7.
19. **Zoulias, Emmanuel, et al.** A Review of Water Electrolysis. 2001.
20. **Bertuccioli, Luca, et al.** Development of Water Electrolysis in the European Union. *Final report.* 2014.
21. **Roy, Amitava, Watson, Simon and Infield, David.** Comparision of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2006.