

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2017

Karolína Feráková

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Iontovýměnné homogenní membrány

Karolína Feráková

Bakalářská práce

2017

Faculty of Chemical Technology

Ion exchange homogeneous membranes

Karolína Feráková

Bachelor's thesis

2017

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Karolína Feráková**
Osobní číslo: **C13311**
Studijní program: **B3912 Speciální chemicko-biologické obory**
Studijní obor: **Zdravotní laborant**
Název tématu: **Intovýměnné homogenní membrány.**
Zadávající katedra: **Katedra biologických a biochemických věd**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Z dostupných literárních pramenů vypracujte literární rešerši na téma iontovýměnné membrány, jejich vlastnosti a použití.
2. Popište a charakterizujte základní typy iontovýměnných membrán, jejich složení a způsob výroby.
3. V literární rešerši se zaměřte zejména na iontovýměnné homogenní membrány.
4. Získané informace přehledně zpracujte do jednotlivých kapitol.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího bakalářské práce.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Jana Machotová, Ph.D.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Konzultant bakalářské práce:

Ing. Eliška Stránská

MemBrain s.r.o.

Datum zadání bakalářské práce:

18. prosince 2015

Termín odevzdání bakalářské práce:

3. července 2016



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Alexander Čegan, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 15. února 2016

Prohlášení:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 25. 6. 2017.

Karolína Feráková

PODĚKOVÁNÍ

Moc ráda bych poděkovala své vedoucí bakalářské práce paní Ing. Janě Machotové Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu psaní této práce věnovala.

Také bych chtěla určitě poděkovat své konzultantce paní Ing. Elišce Stránské za cenné rady, vstřícnost a poskytnuté materiály ke zpracování práce.

V neposlední řadě také děkuji svému příteli Bc. Janu Kosinovi za psychickou podporu a to nejen při psaní závěrečné práce, ale také při celém studiu na vysoké škole.

ANOTACE

Tématem bakalářské práce jsou iontovýměnné membrány, primárně pak membrány homogenní. Nejprve jsou představeny základní typy iontovýměnných membrán z hlediska selektivity vůči iontům – membrány anion výměnné, kation výměnné a bipolární. Dále se práce zaměří na klíčové parametry membrán, jako jsou IEC, odpor, permselectivita a metody jejich měření, přičemž je popsán i vztah těchto parametrů k reálné využitelnosti membrán v průmyslu. Navazující kapitola poté shrnuje nejdůležitější syntézní, separační i konverzní elektromembránové procesy a v závěrečné kapitole práce jsou popsány nejdůležitější metody výroby homogenních iontovýměnných membrán. Tato práce je rešerší, která dává do souvislosti konkrétní charakteristiky membrán, jejich výrobu a také využití v průmyslové praxi.

KLÍČOVÁ SLOVA

Homogenní membrána, iontovýměnná membrána, výroba membrán, elektromembránové procesy

TITLE

Ion exchange homogeneous membranes

ANNOTATION

This bachelor thesis is dedicated to ion-exchange membranes, the homogeneous in particular. The basic types of ion-exchange membranes are shown to the reader– anion-exchange, cation-exchange and bipolar membranes. Then the most important characteristics of the membranes such as IEC, resistance, permselectivity and the means to measure them are explained. Special emphasis is given to the relationship of said characteristics to the real-world applicability of membranes. The next chapter summarizes the most important synthesis, separation and conversion electromembrane processes and in the last chapter the most important methods of homogeneous ion-exchange membrane production are shown. This thesis is a literature survey which aims to connect and summarize the basic characteristics, production methods and real-world applications of homogeneous ion-exchange membranes.

KEYWORDS

Homogeneous membrane, ion-exchange membrane, membrane manufacture, electromembrane processes

OBSAH

1	ÚVOD	13
2	MEMBRÁNY A MEMBRÁNOVÉ PROCESY	15
2.1	Separační procesy.....	15
2.2	Obecná charakteristika membrán.....	16
2.3	Základní typy membránových procesů	17
2.3.1	Tlakové procesy	17
2.3.2	Procesy pro separaci plynů a par	18
2.3.3	Pervaporace.....	18
2.3.4	Membránové reaktory	18
2.3.5	Elektromembránové procesy	19
3	IONTOVÝMĚNNÉ MEMBRÁNY	21
3.1	Rozdělení iontovýměnných membrán.....	23
3.1.1	Kationvýměnné membrány.....	23
3.1.2	Anionvýměnné membrány	25
3.1.3	Bipolární membrány.....	26
4	NEJDŮLEŽITĚJŠÍ VLASTNOSTI IONTOVÝMĚNNÝCH MEMBRÁN	28
4.1	Iontovýměnná kapacita.....	29
4.2	Elektrický odpor.....	30
4.3	Permsektivita.....	31
4.4	Mechanická stabilita a botnavost	32
5	VYUŽITÍ IONTOVÝMĚNNÝCH MEMBRÁN	34
5.1	Elektromembránové separační procesy	34
5.1.1	Elektrodialýza	34
5.1.2	Elektrodeionizace.....	35
5.2	Membránové syntézní procesy	36

5.2.1	Membránová elektrolyza	36
5.2.2	Membránová elektroforéza.....	37
5.3	Membránové systémy pro konverzi energie	38
5.3.1	Palivové články	38
5.3.2	Elektrolyza vody	40
6	VÝROBA	41
6.1	Heterogenní membrány	41
6.2	Homogenní membrány	42
6.2.1	Membrány připravené polymerací, nebo polykondenzací monomerů	43
6.2.2	Membrány připravené zavedením iontových skupin do předpřipraveného pevného filmu.....	46
6.2.3	Membrány připravené zavedením iontových skupin do polymeru s následným rozpouštěním polymeru a odléváním do filmu	48
6.2.4	Membrány založené na blokovém kopolymeru styren/ethylen-butadien/styren	51
6.2.5	Membrány připravované sol-gel metodou.....	52
7	ZÁVĚR	53
8	POUŽITÁ LITERATURA	54
	ÚDAJE PRO DATABÁZI KNIHOVNY	59

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1 - Schematický membránový separační proces [2].....	15
Obrázek 2 - Srovnání tlakových procesů [3]	18
Obrázek 3 - Katexová pryskyřice.....	21
Obrázek 4 - Katexová membrána [1]	22
Obrázek 5- Schéma funkce ionexových membrán [1]	22
Obrázek 6 - Nejběžnější katexové funkční skupiny [9]	24
Obrázek 7 - Obecné reakční schéma Kabachnik-Fieldsovy reakce [9].....	25
Obrázek 8 - Nejběžnější anexové funkční skupiny [9]	26
Obrázek 9 - Bipolární membrána – schéma štěpení vody [1].....	27
Tabulka 10 - Plošný odpor katexových membrán v závislosti na proti-iontech v $\Omega \cdot \text{cm}^2$. [7]..	31
Obrázek 11 - Deformační křivka membrány	33
Obrázek 12 - Schéma elektrodialyzéru [1]	34
Obrázek 13 – Schéma elektrodeionizéru [12].....	36
Obrázek 14 – Schéma membránového elektrolyzéru [1]	37
Obrázek 15 - Kataforetická lázeň [8]	38
Obrázek 16 – Alkalický palivový článek [24]	39
Obrázek 17 - Elektrolýza vody s využitím anionvýměnné membrány [26].....	40
Obrázek 18 - Vzorec katexové membrány, která vznikla kondenzací fenolu s formaldehydem [15]	43
Obrázek 19 - Katexová membrána Nafion® vyráběná firmou DuPont. [15].....	45
Obrázek 20 - Katexová membrána Dow. [12]	45
Obrázek 21 - Schéma přípravy kation-výměnné membrány zesítním polymerní matrice s následnou sulfonací pro vytvoření kyselých funkčních skupin. [15]	47
Obrázek 22 – Schéma přípravy anion-výměnné membrány se zavedením chlormethylové skupiny a vytvořením kvarterních amoniových skupin. [15]	47
Obrázek 23 - Membrány založené na poly(trifluorstyrenu) [12].....	48

Obrázek 24 - Schéma výroby katexové membrány s polysulfonovou maticí [12].....	50
Obrázek 25 - Schéma výroby sulfonovaného polyfosfázu [12].....	51
Obrázek 26 - Membrána založená na polysiloxanu benzulsulfonové kyseliny [11]	52

1 ÚVOD

Membrány a membránové procesy nejsou v našem světě žádnou novinkou a ve skutečnosti jsou staré jako život sám. Komplexní biologické membrány najdeme totiž už u těch nejjednodušších buněk jednobuněčných organismů a s rostoucí složitostí organismů se zvyšuje komplexita a diferenciací membrán. V říši rostlin a živočichů tak nacházíme nepřehledné množství membrán, které například chrání buňky, transportují látky, udržují teplotu a zastávají řadu dalších funkcí. S rozvojem vědy a lidského poznání bylo jen otázkou času, kdy odhalíme existenci membrán a jejich užitečné vlastnosti a první selektivní membrána tak byla popsána již v roce 1748 francouzským fyzikem a knězem Abbé Nolletem, který popsal souvislost mezi touto membránou a osmotickým tlakem. Skleněnou nádobu plnou vody a uzavřenou prasečím měchýřem ponořil do ethanolu a nádoba po několika hodinách obsahovala více vody než na začátku pokusu. Naopak při naplnění nádoby vodou a ponoření do ethanolu se objem vody v nádobě po stejném čase snížil, čímž dokázal lepší propustnost měchýře pro vodu než pro ethanol a zaznamenal tak historicky první popsany membránový proces. Další pokusy s membránami se nesly v podobném duchu a zabývaly se propustností přírodních materiálů, jako jsou různé zvířecí měchýře a elastické gumy, jako v případě skotského chemika Thomase Grahama, který objevil závislost permeability gumy na procházejícím plynu v roce 1866.

Německý chemik Moritz Taube, sestrojil jako první v historii syntetickou semipermeabilní membránu a použil ji pro své studium rostlinných buněk. Tato membrána vyrobená vysrážením ferrokyanidu měďnatého na porézní porcelánový podklad pak posloužila v dalších studiích osmózy a difúze, které vedly k dalším objevům. Tato počáteční fáze studia syntetických membrán pak skončila v roce 1911, kdy irský chemik Frederick George Donnan popsal teorii membránového ekvilibria, membránových potenciálů v elektrolytu, a základní vlastnosti membrán tak byly uspokojivě popsány fyzikálně-chemickou teorií. Donnanova teorie pomohla pochopit transport iontů mezi živými buňkami a jejich okolím a měla praktický význam pro zpracovatele kůže a želatiny. V současné době Donnanovy zákony vysvětlují chování iontově výměnných a nanofiltračních membrán [1].

V průběhu 20. století nový obor membránových materiálů rychle rostl. Byly objeveny nitrocelulózoové membrány německým chemikem Heinrichem Jakobem Bechholdem, které našly využití v procesu ultrafiltrace a staly se jedněmi z prvních komerčně vyráběných membrán. Nedlouho na to holandský chemik Willem Johan Kolff s pomocí membrán sestrojil

první funkční hemodialyzér, který okamžitě slavil úspěch v oblasti léčby selhání ledvin a membrány tak našly uplatnění v biomedicínské sféře. V druhé polovině 20. století poté rychlý rozvoj v oblasti polymerů umožnil výrobu nových membrán s polymerním základem, které oproti dříve dostupným vynikly excelentní mechanickou i termální stabilitou – což jsou 2 parametry, které jsou dodnes klíčovými kvalitativními vlastnostmi membrán. V roce 1958 byly popsány první iontovýměnné membrány a jejich praktické využití. V roce 1959 pak první membrána pro reverzní osmózu a dále se objevovaly další a další membrány v nepřeberných formách a tvarech, které dnes slouží v mnoha oblastech od odsolování mořské a brakické vody, přes umělé orgány a kontrolovanou distribuci léčiv v organismu až po vojenské využití při tvorbě ultračisté vody potřebné v počítači naváděných raketách.

Široké spektrum využití membrán si přirozeně klade i různé nároky na materiálové vlastnosti, jako je mechanická a teplotní stabilita, permeabilita a permselectivita, odpor a další. Nelze tedy najít ideální membránu, jelikož nároky na jednotlivé kvalitativní parametry si často odporují, a tak je dnes komerčně dostupné značné množství membrán, které se liší svými vlastnostmi, způsobem transportu permeátu i prostorovým uspořádáním podle účelu, kterému slouží. Vzhledem k obrovským rozdílům mezi membránami tak nelze snadno podat ucelenou teorii o membránách a pro tuto práci si tedy zvolíme konkrétní a zásadní skupinu membrán - membrány iontovýměnné. Ty dnes komerčně slouží v procesech jako je elektrodialýza, elektrodeionizace, elektroforéza a další, kde úspěšně předhání jiné tradiční metody. Jedním příkladem může být odsolování brakické vody z ekonomického hlediska. S rozvojem nových materiálů a nanotechnologií a s tím spojeným vznikem nových membrán, které jsou efektivnější a ekonomicky výhodnější, možná jednou iontovýměnné membrány přinesou například pitnou vodu do oblastí, kde to dříve v takové míře nebylo zdaleka myslitelné.

2 MEMBRÁNY A MEMBRÁNOVÉ PROCESY

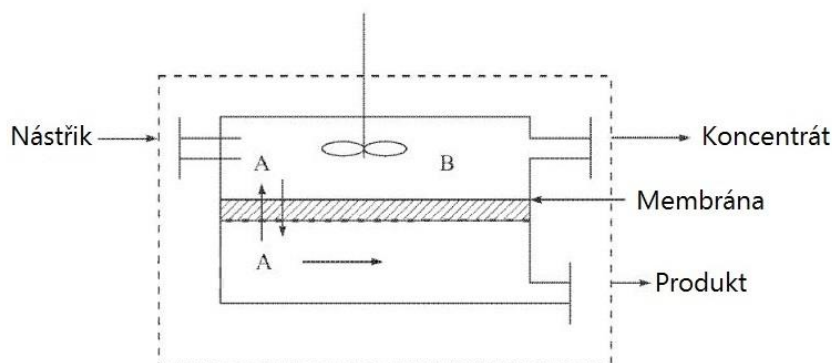
V této úvodní kapitole si vydefinujeme, co je to membrána a jaké má obecné charakteristiky. Dále představíme nejdůležitější vlastnosti membrán, které sledujeme a podle kterých se hodnotí jejich kvalita i možnosti praktického využití. Na využití navážeme v části popisující základní membránové procesy a konečně v poslední části si ukážeme hlavní typy membrán pro tyto základní procesy.

2.1 Separační procesy

Separace je nedílnou součástí procesů mnoha odvětvích, např. v chemii, petrochemii, biochemii, ale i potravinářství a dalších. Ať už se jedná o zušlechťování, koncentraci, čištění, nebo rafinaci a izolaci požadovaného produktu ze směsi, vždy budeme nějaký separační mechanismus potřebovat. Separační procesy tekutin, tj. kapalin a plynů lze obecně rozdělit do dvou kategorií: separace na základě fázového ekvilibria, např. destilace, absorpce, pervaporace a naproti tomu separace řízeným tokem jako jsou reverzní osmóza nebo elektrodialýza.

Separační procesy na základě fázového ekvilibria nejsou součástí této práce, a tak jejich mechanismus nebudeme podrobně popisovat. Nicméně pro srovnání tyto procesy jsou obvykle starší, v průmyslu běžně zavedené a jejich výhodou často bývá ekonomické hledisko.

Oproti tomu separační procesy řízeným tokem jsou založeny na rozdílné rychlosti transportu látky skrze nějaké médium pod vlivem hnací síly např. tlaku, koncentrace, teploty, nebo elektrického pole. Jedno z možných separačních médií v těchto procesech jsou právě membrány, které rozdělují jeden stav látky od druhého, a na obrázku 1 si ukažme, jak může schematicky separační proces využívající membránu vypadat.



Obrázek 1 - Schematický membránový separační proces [2]

Směs, kterou chceme separovat, se skládá z látek A a B a nazývá se nástrík. Je aplikována v horní komoře systému. Membrána, selektivní pro komponentu A pak umožní její průchod do dolní komory systému, zatímco komponenta B zůstává v části horní. Znázorněné míchadlo pak slouží k urychlení transportního procesu. Membrána postupně směs odděluje na části A a B, přičemž libovolná z jejích složek může být požadovaným produktem. Obecně se komponenta A, procházející membránou, nazývá permeát či diluát a komponenta B, membránou neprůchozí, se nazývá koncentrát či retentát. Tento typ procesů je typicky modernější alternativou klasických procesů založených na ekvilibriu. Například tlakové membránové procesy jsou alternativní metodou k některým destilačním procesům. Jako alternativa jsou tyto procesy většinou energeticky méně náročné, ovšem ekonomicky to tak být nemusí z důvodu ceny samotných membrán. Nové objevy v materiálovém inženýrství však umožňují vytvářet membrány stále lepší a levnější a tento typ procesů tak v posledních desetiletích prudce roste. Pojďme se nyní podívat, jak si membrány můžeme představit.

2.2 Obecná charakteristika membrán

Jelikož je dnes membrán nepřeberné množství druhů, nelze je ani tak charakterizovat tím, čím jsou, jako jejich funkcí. Slovo membrána pochází z latinského *membrana* – kůže – a tak si je můžeme i laicky představit. Membrána je tedy tenký film, jehož nejmenším rozměrem je vždy tloušťka, která může být v řádu od desítek mikronů po několik milimetrů. Její šířka a délka může oproti tomu nabývat i několik metrů. Formálně membrány definujeme jako bariéru, která odděluje dvě fáze systému a umožňuje selektivní transport různých chemikálií z jedné strany membrány na druhou pod vlivem nějaké hnací síly, přičemž mechanismus transportu se u jednotlivých typů membrán výrazně liší. Základní rozdělení transportního mechanismu je na tři následující typy: [1,2]

- Sítový mechanismus – transport podle rozdílné velikosti částic obsažených v nástríku
- Mechanismus rozpouštění-difuze - transport podle rozdílné afinity složek nástríku k materiálnímu složení membrány a s tím související různá rychlost difuze membránou
- Iontově výměnný mechanismus - transport podle elektrochemických interakcí v rámci materiálu membrány a separovaných složek nástríku

S různým transportním mechanismem souvisí i různorodá struktura membrán – membrány mohou být homogenní a heterogenní, symetrické a asymetrické, pevné i kapalné a mohou nést elektrický náboj. [2] Popišme si nyní základní typy procesů, ve kterých se membrány využívají.

2.3 Základní typy membránových procesů

Membránové procesy jsou nejčastěji rozdělovány podle typu hnací síly, která daný transport membránou realizuje a toho se budeme držet i v našem popisu. V této kapitole si popíšeme nejdůležitější membránové procesy, které podle výše zmíněného dělení kategorizujeme do následujících skupin:

2.3.1 Tlakové procesy

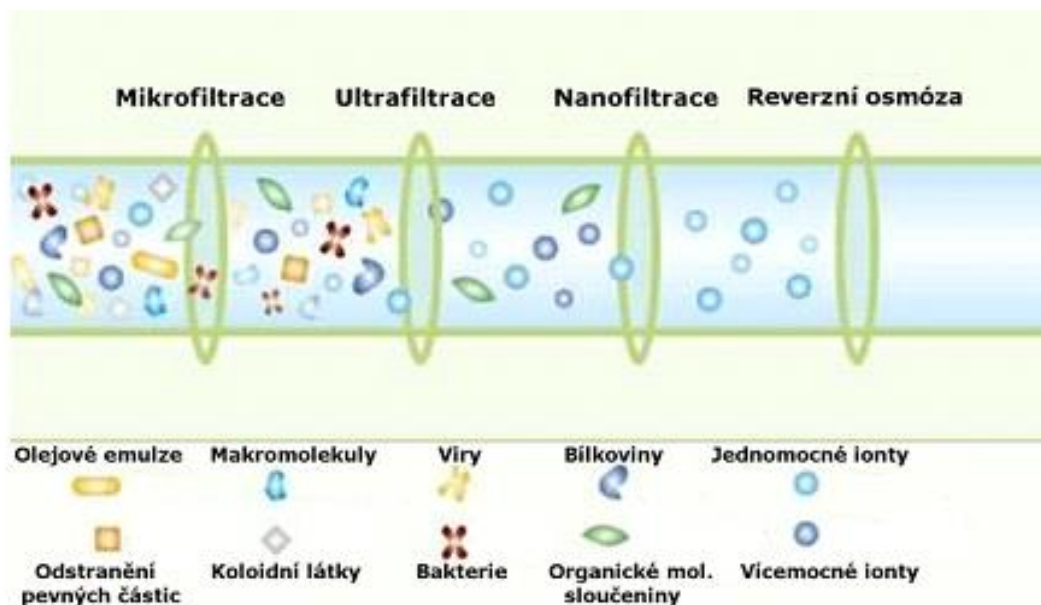
Jak název napovídá, jedná se o procesy, kde je transport látky určen tlakovým rozdílem po obou stranách membrány, jinými slovy probíhá ve směru gradientu tlaku. Tlak je typicky dodáván vnější silou, např. pístem, nebo gravitací. Mezi tyto tlakové procesy se typicky zařazují:

- Mikrofiltrace
- Ultrafiltrace
- Nanofiltrace
- Reverzní osmóza

Tyto procesy jsou na první pohled velmi podobné, mezi sebou se liší v závislosti na velikosti použitého tlaku, vlastnostech použité membrány a transportním mechanismu, který při separaci převažuje (např. pro reverzní osmózu hraje difúze výrazně větší roli než pro mikrofiltraci). Tlakové membránové procesy se typicky využívají ke koncentrování, nebo čištění zředěných roztoků a disperzí. [1] (jak jsme již zmínili, jak permeát, tak koncentrát mohou být požadovaným produktem).

Konkrétním příkladem je například zpracování surové vody, ze které lze pomocí tlakových separačních procesů získat vodu pitnou. Ve zpracování vody jsou tak alternativou klasických separačních procesů, mezi které patří destilace, písková filtrace, koagulace, anebo standardní metody změkčení jako jsou iontovýměnné pryskyřice. Mezi další využití patří čištění a sterilizace ovocných šťáv, zahušťování oleje a olejových emulzí, hemodialýza a výroba ultračisté vody. [2]

Na obrázku 2 je vidět rozdíl mezi jednotlivými tlakovými separačními procesy. V závislosti na velikosti pórů v tlakové membráně a velikosti aplikovaného tlaku jsou z roztoku odstraňovány částice různých velikostí. Například mikrofiltrační membrána odstraní olejové emulze či koloidní látky. Ultrafiltrační membrána odseparuje pevné částice, makromolekuly, viry a bakterie. V závislosti na typu částic v roztoku potom využijeme příslušný proces.



Obrázek 2 - Srovnání tlakových procesů [3]

2.3.2 Procesy pro separaci plynů a par

Separace plynů a par je další technologický proces, ve kterém se využívají selektivní membrány. Membrány bývají zhotoveny buď z porézního, nebo neporézního materiálu a hnací silou transportu je mechanismus rozpouštění-difúze společně s tlakovým rozdílem. Své uplatnění nacházejí především při separaci vodíku, separaci helia, separaci oxidu uhličitého, dělení vzduchu aj.

2.3.3 Pervaporace

U procesu pervaporace je hnací síla dána obecně gradientem chemického potenciálu, který závisí na teplotě, tlaku a koncentraci jednotlivých složek v systému. Pervaporace se od všech membránových procesů navíc liší tím, že při nástřiku látky na membránu dochází k její fázové přeměně. Pervaporace se využívá v chemickém průmyslu při dehydrataci etanolu a dalších organických látek. Své uplatnění také nachází v potravinářském průmyslu, kde se používá například při odstraňování alkoholu z nápojů.

2.3.4 Membránové reaktory

Membránové bioreaktory vytvářejí velkou skupinu, která nachází uplatnění zejména v udržování kvality životního prostředí. Membránové reaktory se uplatňují při čištění odpadních vod a využívají k tomu aktivovaný kal, kde jsou hlavní součástí mikroorganismy.

Výhodou je vznik kvalitně vyčištěné odpadní vody, která může být nadále uplatněna jako provozní, oplachová nebo voda určena k zavlažovacím účelům.

2.3.5 Elektromembránové procesy

Posledním typem membránových procesů, které si popíšeme, jsou elektromembránové procesy, u nichž je hnací silou transportu gradient elektrického potenciálu. Ten je aplikován na elektricky nabitě syntetické membrány s vysokou vodivostí, které umožňují selektivní průchod nabitých částic dané polaritě, což je dáno jejich strukturou. Takové membrány, které nacházejí uplatnění v procesech, kde je aplikováno elektrické pole se nazývají iontovýmenné membrány. [4]

Pokrok v elektromembránových procesech je úzce spojen s vývojem iontovýmenných membrán na počátku roku 1950. Membrány splňovaly čím dál více požadavků, které jsou v elektromembránových procesech důležité, a mezi které patří zejména vysoká permselectivita, fyzikální pevnost a nízký elektrický odpor. Mezi důležité vlastnosti těchto procesů lze zařadit jejich ekologickou bezpečnost a také nízkou spotřebu energie při daném procesu. [4,5]

Elektromembránové procesy můžeme podle jejich charakteru rozdělit obecně na [1]:

1. Separační – sem patří například elektrodialýza nebo elektrodeionizace,
2. Syntézní – například elektroforéza, nebo membránová elektrolyza,
3. Systémy pro konverzi energie – primárně palivové články.

Ad 1) Separační procesy, jak už z názvu vyplývá, jsou schopné oddělovat látky elektricky nabitě (kationty, anionty) od elektricky neutrálních za pomoci iontově selektivní membrány a také elektrod, které jsou v příslušném procesu umístěny. Cílem separačních procesů je vznik dvou roztoků, kdy jeden je koncentrovaný (koncentrát) a druhý naopak odsolený (diluát). [1]

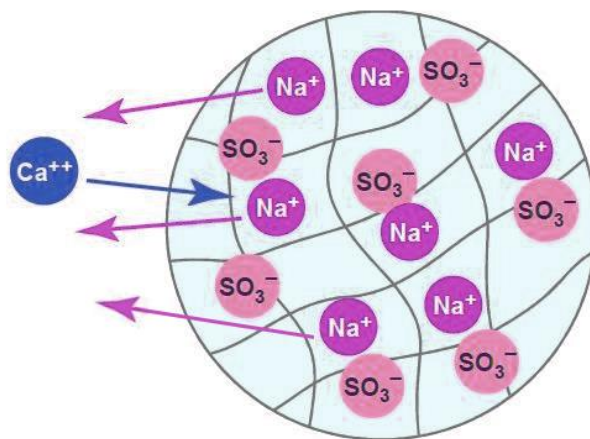
Ad 2) Syntézní procesy se uplatňují například při výrobě chemikálií, a to konkrétně membránovou elektrolyzou, kde jsou nutné vysoce odolné membrány, které snášejí přítomnost vznikajících agresivních látek a tudíž je zapotřebí použít i dražší polymerní materiály. [1]

Ad 3) Posledním typem jsou systémy, které umožňují přeměnit chemickou energii na energii elektrickou a mohou se stát v budoucnosti nástrojem, který bude výhodný jak z ekonomického, tak ekologického hlediska. [1]

Klíčovou složkou každého z těchto procesů je pak volba vhodné iontovýměnné membrány – její struktura a vlastnosti, aby byla účinnost procesů co největší. Popis těchto vlastností iontovýměnných membrán, dále jejich výroby a využití je hlavní náplní této práce a v dalších kapitolách se budeme věnovat již výhradně iontovýměnným membránám a jejich využití v elektromembránových procesech.

3 IONTOVÝMĚNNÉ MEMBRÁNY

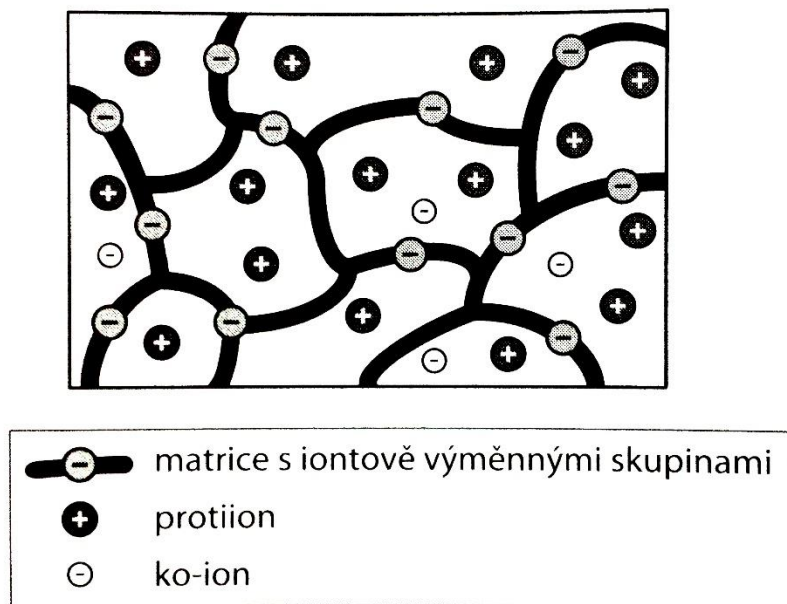
Iontovými membrány, nebo možná správněji iontově selektivní membrány nejsou typicky využívány jako iontoměniče v pravém slova smyslu. Klasické iontoměniče, jako jsou například ionexové pryskyřice využívané ke změkčování vody, fungují na základě rozdílné vazebné afinity různých iontů a ionty si s okolním prostředím fyzicky vyměňují, jak je naznačeno na obrázku 3 se schématem změkčení vody:



Obrázek 3 - Katexová pryskyřice

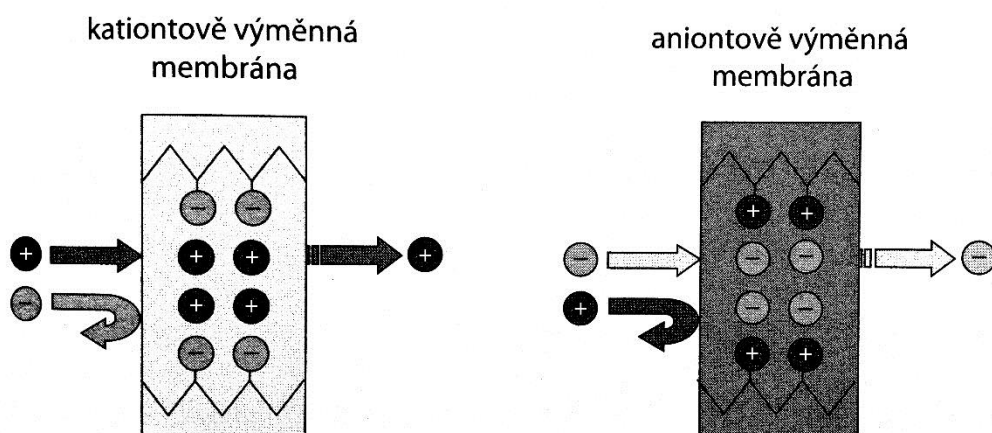
Klasické ionexy se skládají z polymerní matrice (naznačeno černými čarami), vázaných funkčních skupin ve struktuře (zde SO₃⁻) a z volně pohyblivých iontů s opačným znaménkem, tzv. protiontů (zde Na⁺). Takový ionex je elektricky neutrální, neboť vázané skupiny jsou vykompenzovány opačně nabitými protiionty. Při kontaktu s vhodným prostředím (například při ponoření do vody) si pak ionex vyměňuje s okolním prostředím ionty na základě rozdílu vazebné afinity – zde na příkladu vidíme, že ion Ca⁺⁺ z prostředí se vymění za 2 ionty Na⁺ z katexové pryskyřice. Toto je jeden z klasických způsobů změkčování vody. Nicméně nevýhodou tohoto postupu je omezená kapacita ionexu, který je třeba vyměnit po vyčerpání původních volných iontů, které byly odevzdány do prostředí. Ionexové membrány se tomuto problému s vyčerpáním vyhýbají, neboť jejich využití je typicky odlišné. Je faktem, že iontově výměnnou schopnost si zachovávají a využívá se jí například při elektrodeionizačním membránovém separačním procesu. Typickým cílem využití ionexových membrán ve většině procesů však není fyzická výměna volných iontů mezi materiálem membrány a prostředím, nýbrž selektivní propouštění iontů obsažených v prostředí z jedné strany membrány na druhou.

Iontovýměnné membrány jsou neporézní membrány, které fungují jako bariéra v prostředí umožňující selektivní transport iontů anebo jiných elektricky nabitých částic pod vlivem působení elektrického pole. Podobně jako klasické ionexy je jejich základem typicky polymerní matrice, ve které jsou vázány funkční skupiny, jak je vidět na schématu 4.



Obrázek 4 - Katexová membrána [1]

Na schématu je vyobrazena katexová membrána, která obsahuje ve své polymerní matrici pevně fixované anionty, jejichž negativní náboj je v elektrické rovnováze s mobilními kationty obsahujícími kladné náboje. Schéma selektivního transportu iontovýměnnou membránou je pak na obrázku 5.



Obrázek 5- Schéma funkce ionexových membrán [1]

Selektivita iontovýměnných membrán je dána odpuzováním iontů, které mají stejnou polaritu, jako je náboj složek fixovaný v membráně, a propuštěním iontů s opačným nábojem. Míra této selektivity membrány, tzv. permeselektivita je jedním z klíčových parametrů ionexových membrán. Podle těchto parametrů určujeme kvalitu membrány a její vhodnost pro různé elektromembránové procesy. Než se podíváme na tyto klíčové vlastnosti, popíšeme v následující kapitole, jak se ionexové membrány kategorizují.

3.1 Rozdělení iontovýměnných membrán

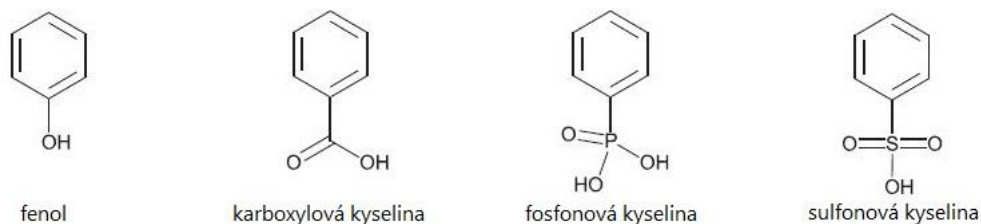
Ionexové membrány mohou být klasifikovány dle různých kritérií, jako jsou funkce, materiál, struktura a mikrostruktura, pH funkčních skupin a tak dále. Nicméně klasifikace podle funkce nám nejlépe pomůže pochopit fungování iontovýměnných membrán. Je založena na druhu a polaritě vázaných funkčních skupin a na jejich rozložení v membráně. Iontovýměnné membrány tedy můžeme rozdělit následujícím způsobem na: [6,7]

- Kationvýměnné membrány – katexy – které obsahují vázané aniontové funkční skupiny a umožňují kationtům selektivní průchod skrze membránu,
- Anionvýměnné membrány – anexy – které obsahují kationtové funkční skupiny a umožňují aniontům selektivní průchod skrze membránu,
- Amfoterní membrány – které obsahují kationtové i aniontové funkční skupiny statisticky náhodně rozmístěné v membráně,
- Bipolární membrány – které jsou vyrobeny z vrstvy katexové a z vrstvy anexové membrány,
- Mozaikové membrány – které jsou podobné amfoterním v tom, že obsahují jak kationtové, tak aniontové funkční skupiny, ale ne náhodně nýbrž v koncentrovaných doménách, které od sebe mohou být vzájemně odděleny izolantem.

3.1.1 Kationvýměnné membrány

Jak jsme již popsali, katexy vznikají zavedením aniontových funkčních skupin do membránové matrice. Zatímco materiálů pro výrobu základní membránové matrice je celá řada včetně anorganických materiálů, jako jsou kovy, keramika, nebo zeolit, pro průmyslové využití jsou nejčastější membrány polymerní. V případě katexů se do polymerního skeletu zavádějí nejčastěji sulfonové skupiny ($-\text{SO}_3\text{H}$), protože po ponoření membrány do příslušného roztoku jsou schopné disociace, a tedy tvorby iontů v širokém rozmezí pH. Dále se také mohou používat karboxylové skupiny ($-\text{COOH}$), které však na rozdíl od sulfonových skupin

nedisociují v rozmezí pod $\text{pH}=3$. Součástí membrán mohou být také fosforité (fosfonové) skupiny ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) a fenolové hydroxidové skupiny. [8,9]



Obrázek 6 - Nejběžnější katexové funkční skupiny [9]

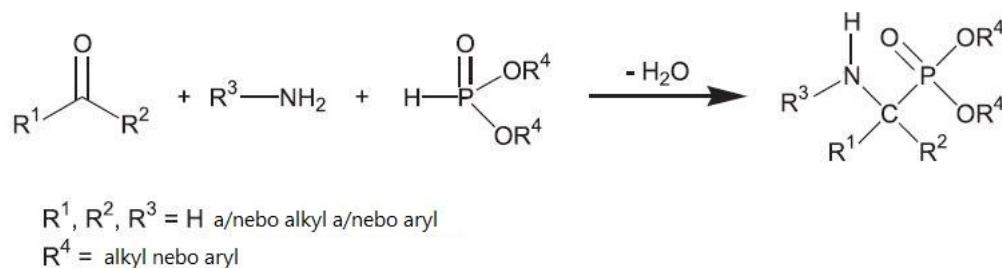
3.1.1.1 Katexy obsahující sulfonovou kyselinu

Jedná se o nejběžnější skupinu katexů. Díky silné kyselosti sulfonové kyseliny se vyznačují vysokou protonovou vodivostí. Hlavními zástupci této skupiny jsou polystyren sulfonová kyselina a perfluoralkyl sulfonová kyselina. Zesíťovaný polystyren se sulfonovou skupinou je dnes primárně používán ve formě kuliček v iontově výměnných kolonách. Jako membrána byl využíván v ranných dnech aplikace ionexů v palivových člancích. Výhodou je vysoká protonová vodivost, ale polystyren se zavedenou skupinou trpí chemickou nestabilitou, což možnosti jeho využití snižuje. S úmyslem zachovat vysokou vodivost, ale snížit chemickou nestabilitu vznikly příbuzné moderní materiály, jako například (α , β , β -trifluorostyren sulfonová kyselina), který je znám jako BAM-3 (Ballardovův moderní materiál třetí generace), který je dnes hojně využíván jako iontově selektivní membrána pro palivové články.

Membrány na základě perfluoralkyl sulfonových kyselin (PFSA) byly původně vyvinuty pro membránovou chlor-alkalickou elektrolýzu. Komerčně dostupné jsou například jako Nafion od firmy DuPont, který je k dispozici od 60. let 20. století a dnes jsou hojně rozšířené jako membrány pro palivové články díky vysoké chemické stabilitě a vysoké protonové vodivosti za hydratovaných podmínek. Hlavní rozdíl mezi membránami na základě PFSA souvisí s délkou a počtem postranních řetězců, které nesou iontovýměnné skupiny, a tedy s jejich iontovýměnnou kapacitou. Starší z těchto membrán navíc trpí poměrně nízkou teplotní stabilitou – pod $100\text{ }^\circ\text{C}$ za hydratovaných podmínek. Vzhledem k rostoucí poptávce po využití v palivových člancích pro automobilový průmysl, kde operační teploty přesahují $100\text{ }^\circ\text{C}$, vznikají nové membrány se zvýšenou teplotní stabilitou, jako například Aquivion. [9]

3.1.1.2 Katexy obsahující fosfonovou (fosforitou) kyselinu

Membrány, u kterých je jako funkční skupina zavedena fosfonová kyselina, se nejčastěji používají k odstranění iontů těžkých kovů z vodních zdrojů. V posledním desetiletí však získávají pozornost jako materiál pro palivové články díky vyšší teplotní stabilitě oproti membránám s funkční sulfonovou skupinou. Membrány s funkční fosfonovou skupinou vykazují protonovou vodivost za vysokých teplot a nízké vlhkosti, což je pro některé typy palivových článků nezbytná vlastnost. Zároveň jsou tyto membrány více selektivní než materiály se sulfonovou kyselinou, obzvláště v silně kyselém prostředí. Katexy s fosfonovou funkční skupinou jsou vyráběny primárně navázáním fosfonové skupiny skrze aminovou skupinu na hlavní řetězec. Mechanismus je znám jako Kabachnik-Fieldsova reakce.



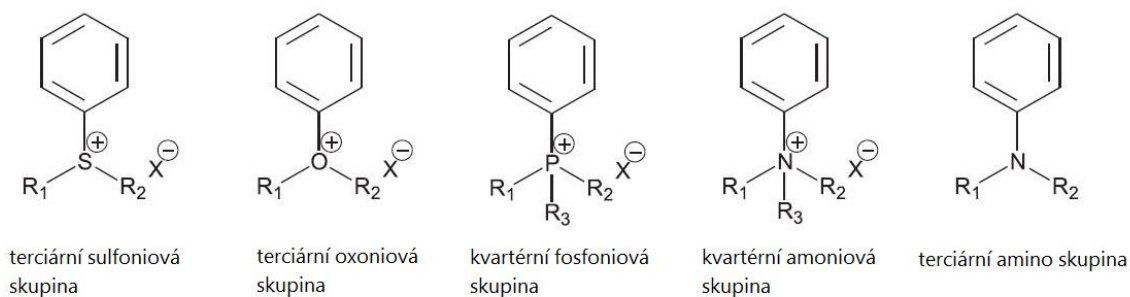
Obrázek 7 - Obecné reakční schéma Kabachnik-Fieldsovy reakce [9]

3.1.2 Anionvýměnné membrány

U anionvýměnných membrán platí podobná poznámka jako u katexů – jejich nosná matrice může být různého původu, nejčastěji se však jedná o polymerní sloučeninu, konkrétně polystyren zesíťovaný divinylbenzenem pro zvýšení stability. Výhodou tohoto materiálu je i jeho snadná syntéza a nízké výrobní náklady. [9]

Nejběžnější funkční skupiny, které se pak do polymerního řetězce zavádějí jsou kvartérní amoniové soli ($-\text{NR}_3^+$, kde $\text{R} =$ alkyl, aryl nebo vodík; jedná se o tzv. silné anionvýměnné skupiny, jelikož disociují v širokém rozmezí pH) a terciární aminoskupiny ($-\text{NR}_2\text{H}^+$, kde $\text{R} =$ alkyl, aryl nebo vodík; jedná se o tzv. slabé anionvýměnné skupiny.). Dále pak mohou být zaváděny fosfoniové skupiny ($-\text{PR}_3^+$, kde $\text{R} =$ alkyl, aryl nebo vodík), sekundární aminoskupiny ($-\text{NRH}_2^+$, kde $\text{R} =$ alkyl, aryl nebo vodík), oxoniové a sulfoniové skupiny.

První dvě zmíněné skupiny jsou však ve srovnání s nimi výrazně chemicky stabilnější [9], a proto v praxi i více rozšířené. [8,9]

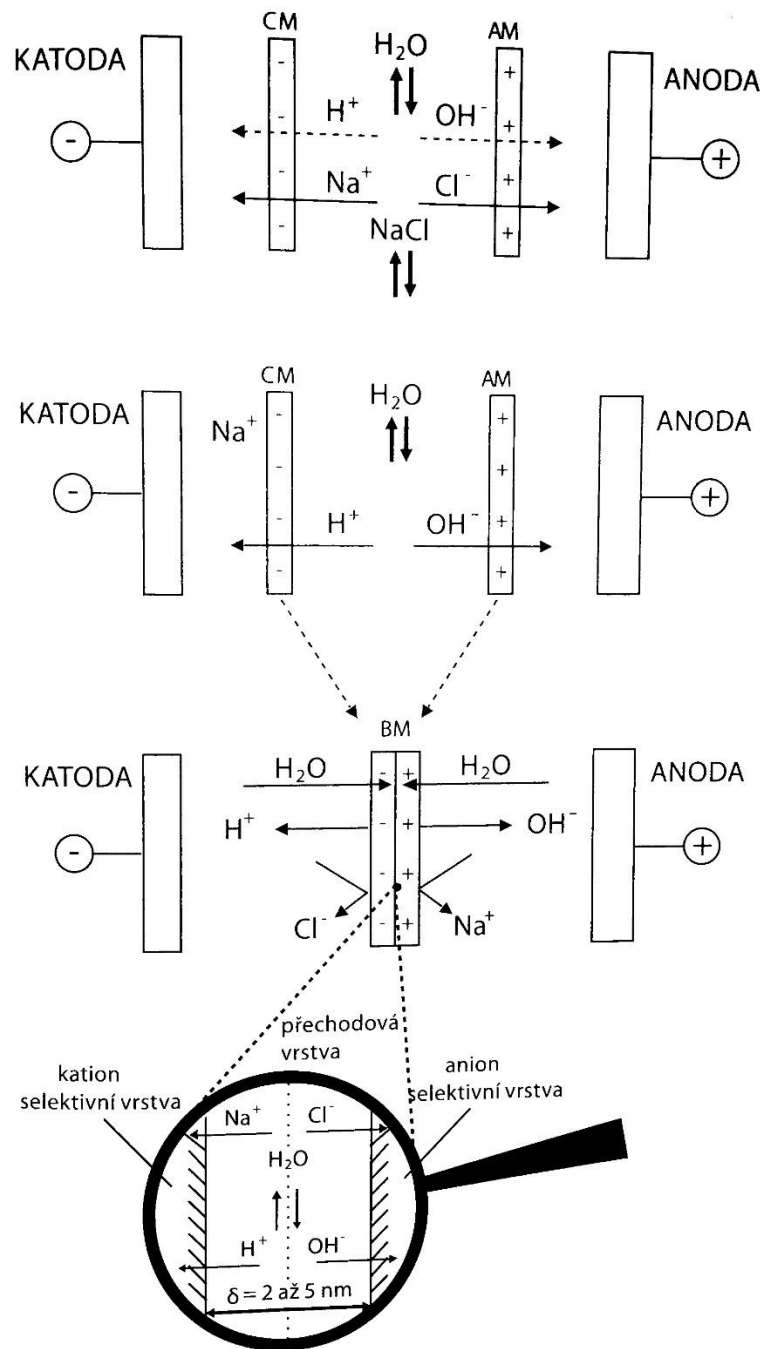


Obrázek 8 - Nejběžnější anexové funkční skupiny [9]

3.1.3 Bipolární membrány

Bipolární membrány jsou v podstatě kombinací předchozích typů membrán. Jedná se o vstvenou iontovýměnnou strukturu, která obsahuje kationvýměnnou vrstvu a anionvýměnnou vrstvu, které jsou spolu v kontaktu. Tyto membrány umožňují například separaci jedno a dvouvalentních iontů, anti-fouling a využívají se primárně pro disociaci vody pro získání vodíkových a hydroxidových iontů pro další využití v jiných membránových procesech. Poprvé byly syntetizovány v padesátých letech minulého století a nejjednodušší metodou přípravy je slisování kationvýměnné a anionvýměnné membrány dohromady. Na obrázku číslo 9, který je zobrazen na následující stránce si ukažme příklad využití v disociaci vody. Kationvýměnná a anionvýměnná vrstva jsou za pomoci lisovací techniky, lepením pomocí vodivého polymeru apod. spojeny a vzniklá „přechodová zóna“ o tloušťce 2-5 nm je zdrojem rozkladu vody, ze které jsou získávány příslušné ionty. V této mezimembránové fázi také dochází k rozkladu soli například NaCl a díky aplikaci elektrického pole jsou ionty transportovány k příslušným elektrodám prostřednictvím selektivních membrán a v roztocích vznikají z iontů kyseliny nebo zásady. [8,10,11]

Aby bylo získání kyselin a zásad z jejich příslušných solí, respektive iontů ještě efektivnější, lze přidat do mezimembránové vrstvy různé druhy katalyzátorů. Tyto katalyzátory snižují aktivační energii štěpení vody, která je poměrně vysoká - 493,4 kJ/mol. Katalyzátory tedy napomáhají ekonomické efektivitě této reakce. [8]



Obrázek 9 - Bipolární membrána – schéma štěpení vody [1]

4 NEJDŮLEŽITĚJŠÍ VLASTNOSTI IONTOVÝMĚNNÝCH MEMBRÁN

Pro iontově selektivní membrány je sledována řada vlastností, které jsou z hlediska výroby důležité, tak aby byla zachována vysoká účinnost elektromembránových procesů, ve kterých jsou používány. Tyto vlastnosti určují kvalitu a preferované využití membrán v různých procesech.

Mezi hlavní sledované parametry patří:

- Iontovýmienná kapacita
- Elektrický odpor v různých elektrolytech
- Typ a hustota vázaných nábojů (závisí na funkčních skupinách) a jejich rozložení v membránové matici
- Selektivní permeabilita, tzv. permselektivita pro různé druhy co- i proti-iontů
- Chemická stabilita vzhledem k oxidačním činidlům a v širokém rozmezí pH
- Mechanická stabilita a botnavost
- Schopnost transportu neutrálních komponent, typicky vody

Tyto vlastnosti jsou často v protikladu a není možné vyrobit membránu, která splňuje veškeré vlastnosti. Například čím více bude membrána zesíťená, tím bude sice mechanicky pevnější, ale na druhou stranu dojde k nárůstu elektrického odporu, a tedy i ke zvýšené spotřebě vynaložené energie na daný proces. Ke snížení elektrického odporu lze dospět navýšením množství iontových nábojů v membránové matici, ale zároveň s narůstajícími funkčními skupinami dojde ke zvýšení botnavosti membrány, což není pochopitelně rovněž žádoucí, protože tím dochází ke snížení mechanické stability membrány. [12]

Membrána tedy nemůže být univerzální a při výrobě membrány je tak vždy třeba výše zmíněné parametry vzájemně vyvážit a vzít v úvahu její požadované využití. [7,8,9,13]

Při stanovování vlastností vyrobené membrány se využívá různých postupů. Například mikroskopické pozorování nám dodá informace o míře heterogenity membránové struktury a v případě vyztužení membrán o armovací textilií. Elektrický náboj iontovýmienné membrány se zjišťuje pomocí analytických acidobazických indikátorů. Kapka 0,05% roztoku methylové modři, resp. methylované na membránu zbarví její funkční skupiny – indikátory zbarví anion-výměnnou membránu žlutě a kation-výměnnou membránu tmavěmodře. Další klíčové parametry jsou komplexnější a nyní si nejdůležitější popíšeme podrobněji. [13]

4.1 Iontovýmienná kapacita

Iontovýmienná kapacita je klíčovou vlastností membrány, která ovlivňuje v podstatě všechny ostatní základní vlastnosti. Popisuje množství iontově výměnných funkčních skupin v hmotnostní, nebo objemové jednotce suché membrány. Typicky se měří v mmol/g nosiče.

Experimentální zjištění iontovýmienné kapacity je v podstatě jediná praktická aplikace, kde se u membrán využívá jejich iontovýmienný potenciál ve smyslu klasických iontoměníů. Měření si popíšeme na příkladu silně kyselá kation-výmienné membrány (tj. s vázanými funkčními skupinami $-\text{SO}_3\text{H}$). Membránu ponoříme do roztoku NaOH o známém objemu a koncentraci na 24 hodin. V tomto kroku proběhne v membráně výměna sodných iontů za vodíkové ionty – nejsou vyměněny veškeré ionty, naopak pouze část a míru tohoto úbytku později změříme. Následně vymyjeme membránu ponořením do demineralizované vody opět na 24 hodin. Připravený roztok částečně odebereme do jiné nádoby a zde titrujeme roztokem HCl o známém objemu a koncentraci. Touto titrací po dosažení bodu ekvivalence zjistíme úbytek hydroxidu v původním roztoku. Po vysušení membrány za předepsané teploty a tlaku do suchého stavu zjistíme její hmotnost a výpočtem stanovíme iontovýmiennou kapacitu na základě změřených parametrů dle následujícího vzorce:

$$IEC_{katexu} = \frac{\left[C_{NaOH} - \left(\frac{c_{HCl} * V_{HCl}}{V_{NaOH}^1} \right) \right] * V_{NaOH}}{m_{katexu}}$$

Platí, že:

C_{NaOH} - koncentrace roztoku NaOH

C_{HCl} - koncentrace titračního roztoku HCl

V_{NaOH} - původní množství roztoku NaOH, ve kterém byla membrána ponořena

V_{NaOH}^1 - odebrané množství roztoku k titraci

m_{katexu} - hmotnost vysušeného katexu

Komerčně běžně dostupné membrány mají iontovýmiennou kapacitu typicky v rozmezí 1-3 mmol/g. [7,8,13]

Funkční skupiny u anionvýmienných membrán se stanovují obdobně, s tím rozdílem, že místo roztoku NaOH je použitý roztok NaNO_3 a úbytek NaNO_3 je stanoven srážecí titrací za pomoci AgNO_3 jako titračního činidla.

4.2 Elektrický odpor

Elektrický odpor membrány je primárním faktorem určujícím energetickou náročnost elektromembránového procesu při využití dané membrány. Nicméně ve většině praktických aplikací je odpor membrány nižší než odpor okolního elektrolytu, jelikož koncentrace iontů v membráně je sama o sobě poměrně vysoká. V praxi se popisuje buďto specifický odpor ($\Omega \cdot \text{cm}$), nebo častěji odpor plošný ($\Omega \cdot \text{cm}^2$). Elektrický odpor membrány je závislý na iontovýměnné kapacitě a na pohyblivosti volných iontů v membránové matici. Tato pohyblivost poté silně závisí na typu iontů, tj. valenci a velikosti a dále na stupni hydratace membrány, teplotě a interakci mezi fixními a volnými ionty. K měření se využívá stejnosměrného i střídavého proudu. [8,13]

Pro plošný odpor měřený stejnosměrným proudem $R_{A(ss)}$ platí:

$$R_{A(ss)} = \left[\left(\frac{E_R - E_{as}}{I} \right)_{M+S} - \left(\frac{E_R - E_{as}}{I} \right)_S \right] A$$

Kde E_R je rozdíl potenciálů mezi elektrodami při měření odporu, E_{as} je asymetrický potenciál mezi elektrodami v bezproudém stavu, A je účinná plocha membrány a I standardně značí procházející proud. Člen s indexem $M + S$ odpovídá měření s membránou zapojenou v aparatuře a člen s příznakem S měření samostatného roztoku.

Jako alternativu lze měřit plošný odpor proudem střídavým. Pro takto měřený plošný odpor $R_{A(st)}$ pak platí:

$$R_{A(st)} = \left(\frac{R_K}{L_{M+S}} - \frac{R_K}{L_S} \right) A$$

Příčemž R_K je odporový etalon (1000Ω), L_{M+S} je vodivost membrány a roztoku a L_S je vodivost roztoku. Člen A vyjadřuje opět plochu membrány. [8]

Důležité je však zmínit, že udávaný odpor se měří za jasně daných podmínek, pro kation-výměnné membrány například typicky v roztoku chloridu sodného o koncentraci 0,5 M. Jak již bylo napsáno výše, odpor se v závislosti na proti-iontech v roztoku výrazně liší, a proto je tato standardizace pro komerční srovnání membrán nutná. Příklad tohoto jevu u některých komerčně dostupných membrán je vidět v následující tabulce:

<i>Solution</i>	<i>HCl</i>	<i>NaCl</i>	<i>KCl</i>	<i>MgCl₂</i>	<i>CaCl₂</i>	<i>SrCl₂</i>	<i>BaCl₂</i>	<i>NaCl- CaCl₂</i>
NEOSEPTA CL-25T	0,3	2,8	1,7	9,2	7,1	10,1	17,1	5,1
AMFion C-310	0,5	3,5	2,1	9,0	7,4	8,3	11,5	6,4
Ionac MC-3470	0,9	6,3	4,1	14,2	11,7	12,1	26,5	10,5

Tabulka 10 - Plošný odpor katexových membrán v závislosti na proti-iontech v $\Omega.cm^2$. [7]

Všechny měřené membrány jsou kation-výměnné, kdy první dvě patří mezi homogenní a membrána Ionac je tvořena heterogenní strukturou. Měření probíhalo při teplotě 25 °C za použití střídavého proudu o frekvenci 1000 Hz. Koncentrace roztoků byla obecně 0,5 M s výjimkou posledního měření, kdy šlo o koncentraci 0,25 M NaCl a 0,25 M CaCl₂.

4.3 Permselectivita

Tato veličina udává, nakolik je membrána propustná pro proti-ionty a naopak nepropustná pro co-ionty. Je definována jako poměr elektrického náboje přeneseného protiiontem k celkovému proudu procházejícímu membránou. Míra tohoto přenosu závisí mimo jiné na poměru koncentrace vázaných iontů v membráně a koncentrace okolního prostředí. Samotné stanovení permselectivity je pak možné dvěma způsoby:

- Elektrodialýzou testovacího roztoku a stanovením zvýšeného obsahu proti-iontu v koncentrátu a jeho poklesu v dilutátu (tzv. dynamická metoda).
- Měřením míry gradientu potenciálu na membráně, která odděluje testovací roztoky o rozdílných koncentracích (tzv. statická metoda). Tento způsob sice neodpovídá skutečnému převodu hmoty a náboje, ale je podstatně rychlejší, a tak v praxi více využívaný.

Pro výpočet permselectivity druhým způsobem počítáme nejprve převodové číslo iontu:

$$t_{\pm} = \frac{|E_c| + E_0}{2E_0}$$

Zde E_c je membránový potenciál a E_0 je stanovený membránový potenciál ideálně permselectivní membrány.

Pro permselectivitu v % následně platí vztah:

$$\psi_{KM} = \frac{t_{+,KM} - t_+}{t_-}, \quad \psi_{AM} = \frac{t_{-,AM} - t_-}{t_+}$$

Kde $t_{+,KM}$ (resp. $t_{-,AM}$) je transportní číslo preferovaného iontu v membráně a t je transportní číslo preferovaného iontu ve volném roztoku. Všechna transportní čísla a výše zmíněný membránový potenciál ideálně permselectivní membrány závisí na konkrétních typech a koncentracích iontů v testovacím prostředí. [7,8]

4.4 Mechanická stabilita a botnavost

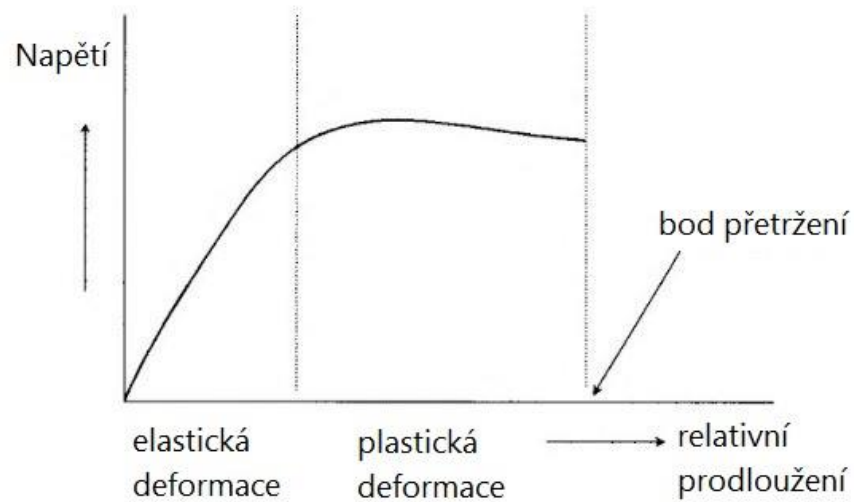
Další zásadní charakteristikou membrán určující jejich použitelnost je mechanická, resp. prostorová stabilita vzhledem k změnám membrány vznikajícím v důsledku pronikání rozpouštědla. Tento jev se nazývá bobtnání a míra schopnosti membrány pojmout ve svém objemu rozpouštědlo je botnavost. Tento jev neovlivňuje pouze mechanickou stabilitu membrány, ale i její permselectivitu, elektrický odpor a hydraulickou permeabilitu. Botnavost závisí na mnoha parametrech membrány i prostředí – na základní membránové matici a stupni jejího zesíťování, na iontovýmenné kapacitě membrány (a tedy na množství a koncentraci vázaných funkčních skupin), na (ne) přítomnosti armovací textilie, nebo na složení a koncentraci pronikajícího rozpouštědla. Zvláště z posledního důvodu je tedy vždy nutné stupeň botnavosti uvádět za jasných podmínek. Například pro kation-výmenné membrány se botnavost snižuje pro následující v rozpouštědle obsažené ionty: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$. A dále platí, že membrány silně kyselé (resp. silně zásadité) vykazují typicky botnavost výrazně vyšší než jejich slabé varianty. [8,13,14]

Nejjednodušší metodou stanovení botnavosti membrány je gravimetrie. Membrána je ekvilibrována v deionizované vodě, nebo jiném rozpouštědle, následně je odstraněna povrchová voda a poté se zváží m_b . Následně je vzorek membrány za zvýšené teploty a tlaku vysušen a znovu zvážen m_s . Botnavost v procentech se poté stanoví dle následujícího vzorce:

$$w = \frac{m_b - m_s}{m_s} * 100$$

Praktický význam botnavosti představují prostorové změny membrány mezi její suchou a zbotnalou fází. Pronikání rozpouštědla do membrány přináší nárůst jejich rozměrů a vysoušení naopak snížení. Toto je třeba brát v úvahu při návrhu membránového zařízení, kdy například vysoušení pevně fixované membrány by mohlo zapříčinit její roztržení. [1,8,13]

Pro stanovení mechanické odolnosti membrány i vzhledem k její botnavosti se tak pro membrány v suché i zbotnalé fázi provádějí deformační testy např. na trhacích strojích. Pro membránu pak získáváme křivku oblastí elastické a plastické deformace a bodu přetržení v závislosti na tahovém napětí. [13]



Obrázek 11 - Deformační křivka membrány

5 VYUŽITÍ IONTOVÝMĚNNÝCH MEMBRÁN

Nyní, když jsme si představili základní typy membrán a jejich klíčové vlastnosti, se zaměříme na jejich praktické využití. V této kapitole si tak představíme nejdůležitější elektromembránové procesy.

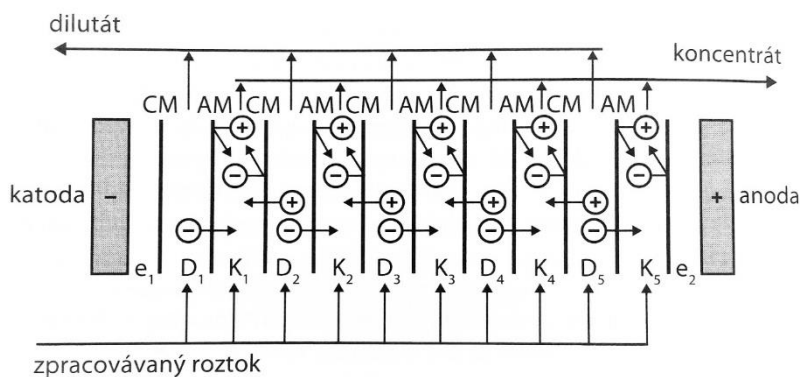
5.1 Elektromembránové separační procesy

První skupinou jsou procesy separační, které využívají selektivních vlastností membrán k oddělení elektrolytu od neelektrolytu. Hlavními zástupci jsou elektrodialýza a elektrodeionizace.

5.1.1 Elektrodialýza

Elektrodialýza byla prvním elektromembránovým procesem využitým průmyslově ve velkém rozsahu. Tento separační proces využívá iontovýměnné membrány k oddělení iontových částic od vodného roztoku a dalších nenabitých komponent, které jsou jeho součástí. [15]

Elektrodialyzační zařízení, ve kterém probíhá daný proces je znázorněno na následujícím obrázku.



Obrázek 12 - Schéma elektrodialyzéru [1]

Zařízení je zhotoveno z pracovních jednotek, které jsou tvořeny membránovým párem a pracovními komorami. Tyto komory jsou nazývány podle toho, zda v nich dochází ke zkoncentrování roztoku elektrolytu jako koncentrátové nebo naopak k jeho demineralizaci, dilutátové. Katexové a anexové membrány jsou umístěny střídavě mezi anodou a katodou a každá jednotka je tvořena párem membrán o opačné polaritě, kterými prochází solný roztok. Elektrický potenciál je udržován přítomnou katodou a anodou a způsobuje migraci kladně nabitých iontů ke katodě a záporně nabitých aniontů k anodě. Kladně nabití ionty pak

snadno procházejí přes negativně nabitou kationovou membránu a jsou zadržovány záporně nabitou membránou anionovou. Analogická situace nastává pro anionty a celkovým výsledkem procesu je vznik koncentrátových komor, které obsahují nahromaděné ionty a diluátových komor, které jsou naopak odsolené. [10] Principem elektrodialýzy a jeho výhodami, včetně omezení v různých aplikacích se autoři také zabývali v článku [16].

Důležitou charakteristikou elektrodialyzéru je množství membránových párů, které se pravidelně opakují, neboť jejich počtu je přímo úměrná procesní kapacita elektrodialyzéru. V dnešní době existují elektrodialyzační zařízení, která obsahují až 1000 těchto membránových párů. [8]

Nejběžnější praktickou aplikací elektrodialýzy a zároveň jejím nejstarším průmyslovým využitím je odsolování brakické vody k získávání vody pitné. V tomto odvětví byla elektrodialýza zavedena již v roce 1960, tedy 10 let před zavedením reverzní osmózy a dodnes zůstává pro odsolování brakických vod nejběžnějším procesem. Výhodou elektrodialýzy oproti reverzní osmóze je například delší životnost membrány, umožnění provozu při teplotě kolem 50 °C a menší míra znečištění membrány. [17] Nevýhoda elektrodialýzy oproti reverzní osmóze bývá spatřována v neschopnosti odstranit bakterie, případně viry z dodávaného materiálu a také vyšší ekonomické náklady, které jsou důsledkem vysoké pořizovací ceny elektrod a také ionexové membrány (zejména pak bipolární membrány). [17,18]

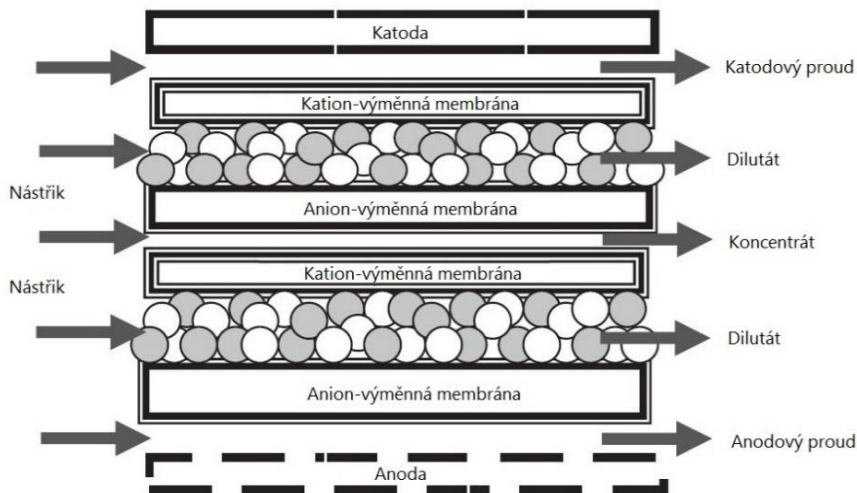
Mezi další běžné aplikace patří například odsolování vody mořské, kde však produktem není dilutát - pitná voda, ale koncentrát – mořská sůl. Tento proces je využíván pouze v Japonsku, kde je však primárním zdrojem jedlé soli.

Mezi průmyslově mladší aplikace patří využití elektrodialýzy pro ošetření průmyslových odpadních vod, demineralizaci syrovátky, nebo odkyselení ovocných šťáv. [12,15]

5.1.2 Elektrodeionizace

Elektrodeionizace (EDI) je hybridní separační proces pro přípravu ultračisté vody s odporem nad 10 MΩ. Proces elektrodeionizace byl objeven v roce 1950 [19] v laboratoři a první komerční zařízení pro produkci ultra čisté vody bylo dostupné v roce 1987. [20] Do té doby byly pro výrobu ultračisté vody využívány průmyslově pouze klasické ionexy ve smyslu iontovýměnných pryskyřic. Jejich nevýhoda, jak bylo popsáno výše, však spočívá v jejich omezené operační kapacitě, kdy po vyčerpání ionexových schopností pryskyřice je třeba proces přerušit a měnič zregenerovat. Naproti tomu klasická elektrodialýza pro výrobu

ultračisté vody se ukazuje jako silně neefektivní proces, jelikož nástřík je již značně deionizovaný, a jako takový vykazuje značný elektrický odpor vedoucí k vysokým energetickým nárokům a celkové neekonomičnosti procesu. Řešením se ukázala právě deionizace, která tyto dva procesy kombinuje v jeden, jak je vidět na následujícím schématu:



Obrázek 13 – Schéma elektrodeionizéru [12]

Do klasického elektrodialyzéru se do jeho dilutátových komor vloží kuličky ionexových pryskyřic, které zintenzivňují demineralizační proces v těchto komorách. Proces iontové výměny v ionexových pryskyřicích a proces elektrodialýzy mají synergický efekt – ionexové pryskyřice zvyšují vodivost elektrolytu, a tedy snižují energetickou náročnost elektrodialýzy, a naopak jsou průběžně regenerovány vodíkovými a hydroxylovými ionty, které vznikají disociací vody v elektrodialyzéru. [12]

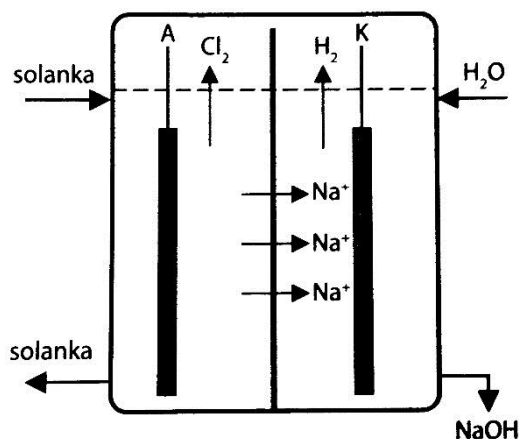
5.2 Membránové syntézní procesy

Nejdůležitějšími zástupci této skupiny jsou membránová elektrolyza pro výrobu např. chloru a membránová elektroforéza, která je zásadním procesem v automobilovém průmyslu. Obecně tyto procesy využívají selektivitu membrány pro transport iontů v kombinaci s elektrochemickou reakcí pro výrobu produktů. Popis nejdůležitějších membránových syntézních procesů následuje v dalším textu. [1]

5.2.1 Membránová elektrolyza

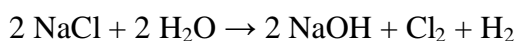
Tento proces se využívá pro výrobu různých chemikálií, v největší míře však pro výrobu chloru a NaOH (popř. KOH) elektrolytickým štěpením solanky (NaCl). Pro tento proces byly

dříve využívány amalgámové, nebo diafragmové metody, ale s objevem dostatečně chemicky stabilních membrán se membránová elektrolýza stala na tomto poli dominantním procesem a v posledních 20 letech v podstatě jedinou technologií používanou v nových výrobnách. Membránová elektrolýza se tak stala nejvýznamnější elektrochemickou technologií a její produkce dnes celosvětově přesahuje 48 milionů tun NaOH a 42 tun chloru za rok. Schéma membránového elektrolyzéry je na následujícím obrázku:



Obrázek 14 – Schéma membránového elektrolyzéry [1]

Reakci v elektrolyzéry můžeme popsat následující rovnicí:

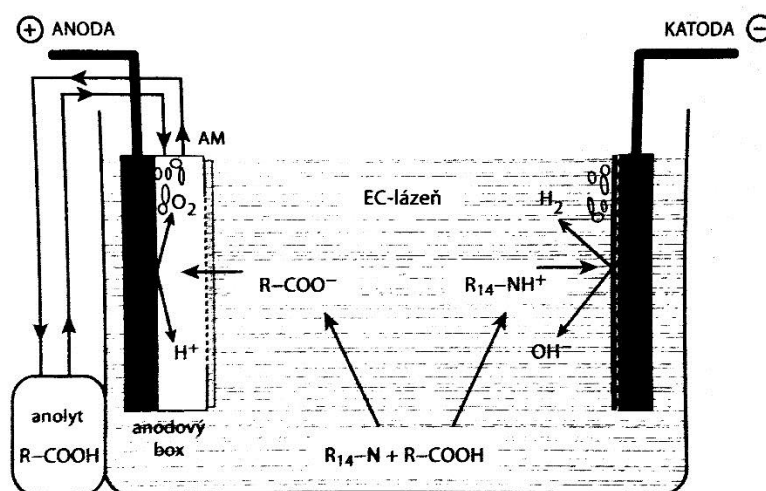


V praxi u tradičních metod pak největší problém představovala výbušná reakce chloru s vodíkem a dále reakce NaOH s chlorem za vzniku nežádoucích hypochloridů. Právě pro efektivní separaci produktů se ukázaly iontovýměnné membrány jako ideální řešení. Membránová elektrolýza klade na membránu velmi vysoké nároky z hlediska mechanické i chemické stability, neboť proces probíhá v extrémně agresivním prostředí. Na jedné straně je membrána vystavena silně oxidačnímu prostředí (Cl_2) a na straně druhé vysoké koncentraci NaOH. To vše za vysoké teploty (cca. 90 °C) a vysokého proudového zatížení. V praxi vykazují nejlepší výsledky membrány založené na pefluorovaném polymeru s funkčními sulfonovými skupinami jako například Nafion®. [12]

5.2.2 Membránová elektroforéza

Dalším významným syntézním procesem je membránová elektroforéza, která hraje klíčovou roli například v automobilovém průmyslu pro elektroforetické lakování karosérií a dalších dílů. Iontově selektivní membrána pak v tomto procesu umožňuje automatickou kontrolu pH,

a tedy zajištění dlouhodobé operační stability elektroforetické lázně. V současné době kataforézní (barvený předmět je v elektroforetické lázni zapojen ve formě katody) technologie představuje průmyslově nejlepší možnost antikorozi povrchové úpravy a schématické znázornění procesu poskytuje následující obrázek: [1,8]



Obrázek 15 - Kataforetická lázeň [8]

5.3 Membránové systémy pro konverzi energie

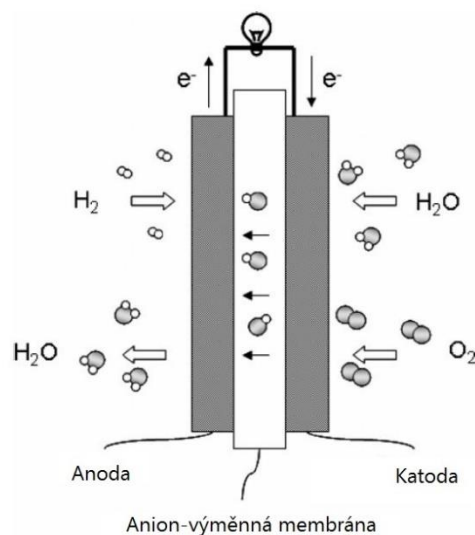
Tato skupina membránových procesů je v posledních desetiletích na výrazném vzestupu. Jedná se totiž o procesy, které oproti svým alternativám poskytují výrazně nižší energetické nároky, produkují minimální množství odpadních látek a jsou celkově velice šetrné k životnímu prostředí. S celosvětovým zhoršením životního prostředí a s přibývajícím energetickým problémem bylo vynaloženo obrovské úsilí v hledání nových obnovitelných a ekologicky čistých energetických zdrojů. Jednou z úspěšnějších cest se stala tzv. vodíková ekonomika, kdy se ke skladování a výrobě energie využívá vodík. Zde se pak uplatňují elektromembránové procesy – palivové články při výrobě energie a elektrolýza vody pro výrobu skladovatelného vodíku.

5.3.1 Palivové články

Jedním z kandidátů energetického zdroje, který má obrovský potenciál nahradit fosilní paliva, jsou palivové články. Jejich výhoda tkví jednak v šetrnosti k životnímu prostředí, neboť mají nízkou až nulovou emisi nežádoucích látek, ale také ve vysoké účinnosti.

Výroba elektrické energie v palivovém článku neprobíhá na bázi tepelného stroje, a tak není omezena Carnotovým cyklem na rozdíl od spalování fosilních paliv.

Princip palivového článku využívajícího anionvýměnnou membránu je naznačen níže.
[21,22,23,24]



Obrázek 16 – Alkalický palivový článek [24]

Reakce probíhající v tomto palivovém článku popisují následující rovnice:

- Anodová reakce: $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$
- Katodová reakce: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$
- Souhrnná reakce v palivovém článku: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{teplo} + \text{elektrická energie}$

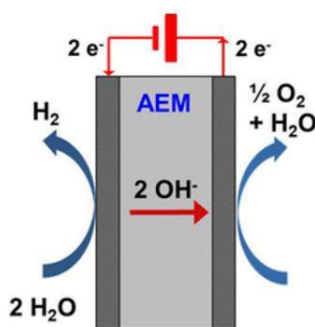
Iontově výměnná membrána pak hraje v palivovém článku jednak roli pevného elektrolytu, který umožňuje průchod iontů od katody k anodě, ale zároveň hraje roli separátoru, který odděluje produkty. Pokud by nebyla membrána v článku přítomná a ionty včetně produktů se mohly volně pohybovat, docházelo by k reakci vodíku s kyslíkem, a tedy nekontrolovanému hoření. Výsledkem by bylo, že veškerá energie O-H vazby, která je v palivovém článku měněna v energii elektrickou by byla ztracena jako vyzářené teplo a ke konverzi na energii elektrickou by nedošlo. Palivové články dnes využívají kationvýměnné i anionvýměnné membrány a dělí se do různých skupin, například podle operační teploty, která závisí i na použitých materiálech elektrod. Celkově je využití palivových článků s rozvojem nových membránových materiálů na vzestupu a v poslední době byly rozpoznány jako nadějný zdroj energie, které umožní například přepravu osob v automobilech díky vodíkovému pohonu.
[23,24,25]

Výhodou je, že jsou poměrně účinné při přeměně chemické energie na energii elektrickou a zároveň výfukové plyny z palivových článků neobsahují nežádoucí plyny, jako jsou oxidy dusíku, oxid uhelnatý aj. Z těchto důvodů jsou elektrické automobily velice atraktivní, a to nejen z ohleduplnosti k životnímu prostředí, ale také by řešily potenciální nedostatek ropy. [25]

Nevýhoda pro komerční využití elektromobilů bývá spatřována ve vysokých nákladech na pořízení vozidla, v nízkých výkonech při vysoké teplotě (nad 100 °C) a nízké vlhkosti vzduchu. [25]

5.3.2 Elektrolýza vody

Posledním procesem, který krátce popíšeme, je elektrolýza vody. Jedná se o speciální případ membránové elektrolýzy, která slouží k získání vodíku. Jak již bylo zmíněno, vodík se v poslední době ukazuje jako vhodné médium pro skladování elektrické energie v případě jejího přebytku v síti a zároveň jako vhodný zdroj energie například pro palivové články – spalováním vodíku s kyslíkem podle rovnice $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ získáme totiž až 237 kJ/mol využitelné energie. Hmotnostní hustota energie vodíku dosahuje více než 140 MJ/kg. Otázkou tedy je, jak takové vhodné palivo získávat. Vodík je sice nejvíce zastoupeným prvkem na Zemi, vzhledem k vysoké reaktivitě se však v molekulové formě nevyskytuje. Nejvhodnějším zdrojem vodíku se ukázala právě elektrolýza vody a její schéma při využití anion-výměnné membrány je naznačeno níže:



Obrázek 17 - Elektrolýza vody s využitím anionvýměnné membrány [26]

Pokud je do systému přivedeno dostatečné napětí, tj. při standardních podmínkách 25 °C a to napětí velikosti 1,48 V, pak je dosaženo energie požadované k rozkladu vody v katodovém prostoru. Hydroxidové ionty jsou odváděny přes anionvýměnnou membránu k anodě a vodíkové ionty obohacené o elektrony dodávané katodou tvoří molekulovou formu vodíku, která je ze systému odčerpávána. [8,26]

6 VÝROBA

Příprava iontovýměnných membrán

Většina ionexových membrán se vyrábějí jako folie (filmy) o tloušťce 50-200 μm . Membrána je často armována pomocí sítě nebo tkaniny (textilii) pro udržování tvaru a minimalizaci botnání membrány. Iontově výměnné membrány náleží do dvou skupin, a to homogenních a heterogenních, které se od sebe navzájem odlišují svojí homogenitou. Homogenní membrány jsou složeny z jediné fáze, kdežto heterogenní obsahují iontovýměnné částice mikronové velikosti v inertním pojivu. [27]

Heterogenní membrány jsou tvořeny ionexem (zesítěná iontovýměnná pryskyřice obsahující navázané funkční skupiny) a inertním pojivem (polyethylen, polypropylen, polyvinylchlorid a další). Funkční skupiny jsou rozmístěny v malých oblastech po inertní matici, která jim poskytuje oporu a mechanickou pevnost, nejsou však typicky k matici vázány. Tyto membrány mohou být vyrobeny například rozptýlením jemně mletých iontovýměnných částic v polymerní matici.

V homogenních membránách jsou nabitě skupiny rovnoměrně rozmístěny po celé membránové matici a na rozdíl od heterogenních membrán jsou funkční skupiny na matici přímo navázané. Struktura homogenních membrán tedy zajišťuje rovnoměrné chování membrány (např. botnání) v celé její ploše na rozdíl od heterogenních membrán, kdy jsou její vlastnosti poměrně proměnlivé – oblast s vysokou koncentrací ionexu bude mít diametrálně odlišné vlastnosti od oblastí, kde převažuje inertní pojivo. Nyní se na jednotlivé typy podíváme blíže.

6.1 Heterogenní membrány

Tyto membrány jsou tvořeny iontovýměnnou pryskyřicí a inertním pojivem. Iontově výměnná pryskyřice obsahuje buď kation- nebo anionvýměnné skupiny. Inertní pojivo vystupuje jako nosná matrice (typicky polymerní). Směs musí obsahovat alespoň 60 hmotnostních % iontově selektivního polymeru, aby měly membrány nízký elektrický odpor. [14] Takovéto kompozitní membrány mají nevyhovující mechanické vlastnosti a musí být proto často vyztuženy armujícími textílii. Při porovnání obsahu vody ve zbotnalé heterogenní membráně s homogenní o stejné iontovýměnné kapacitě prokazuje heterogenní často vyšší botnavost. Vytvoření mezifázového prostoru na styčných plochách pojiva a ionexových částic při

botnání pak negativně ovlivňuje nejen mechanickou stabilitu membrány, ale snižuje také její permsektivitu. [8]

Obecně nicméně platí, že heterogenní membrány nad homogenními vynikají mechanickou stabilitou a pevností, zatímco jejich elektrochemické vlastnosti jsou řádově horší. [12]

Příprava heterogenních membrán:

- a) Heterogenní membrány jsou nejčastěji připravovány smícháním iontovýměnných částic (pryskyřice) s polymerní matricí (inertním pojivem) a následným kalandrováním, extruzí (vytlačováním) nebo lisováním směsi vzniká membrána. [1,14,23,28] V první fázi je nejprve kation nebo anionvýměnná pryskyřice namleta na jemný prášek, který je poté smíchán s polymerní matricí tak, aby bylo dosaženo vzájemného rozptýlení obou složek – cílem je maximální homogenita směsi. Výsledného produktu je možné dosáhnout zahřátím polymerního materiálu spolu s iontovýměnnou pryskyřicí na teplotu vyšší než 100 °C, aby došlo k roztavení termoplastického polymeru, ale zároveň nesmí přesáhnout teplotu, při které by mohlo dojít k poškození funkčních skupin. [1,14,29] Následně je roztavená směs formována do výsledné podoby membrány za pomoci určitého tlaku, teploty, a to prostřednictvím lisování, kalandrování nebo vytlačování (extruzí) štěrbinou. [1,14] Také se v některých případech mohou používat aditiva ve formě nejrůznějších plastifikátorů, které způsobí zvýšení plasticity materiálu. Jako inertní pojivo je nejčastěji používán polyvinylchlorid, polyethylen, polypropylen, ale může být použit i jiný polymerní materiál.
- b) Další metodou může být příprava suspendovaného roztoku za pomoci rozpouštědla, ve kterém je smíchána ionexová pryskyřice společně s polymerní matricí (inertním polymerem). Poté je membrána odlita, případně natažena na skleněnou desku a zbylé rozpouštědlo je odpařeno. [14,29,30]
- c) Využívána je i metoda disperzního roztoku obsahujícího polymerní matrici a iontově výměnnou pryskyřici, který je následně vysrážen v lázni. [14,29]
- d) Poslední z běžně využívaných metod je příprava rozptýlením ionexu v kapalném monomeru a následnou polymerací ve formě. [14,29,31]

6.2 Homogenní membrány

Homogenní membrány vynikají nad heterogenními svými elektrochemickými vlastnostmi, což z nich dělá ideální volbu pro řadu aplikací i přes jejich slabší mechanické vlastnosti. Tyto membrány mají iontovýměnné funkční skupiny navázány přímo na nosnou matrici, což má za

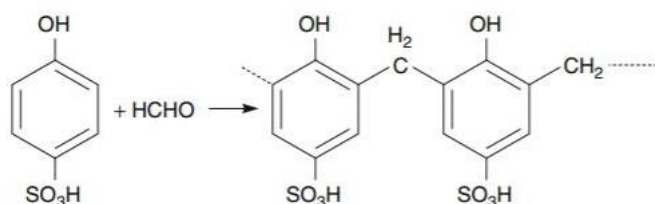
následek stejnoměrné chování v celém objemu membrány – odtud i název membrán homogenní. [12] Výroba iontovýměnných homogenních membrán může být rozdělena do různých kategorií, které si podrobněji popíšeme.

Zaměříme se na 5 nejzajímavějších typů:

1. Polymerace nebo polykondenzace monomerů
2. Zavedení aniontových nebo kationtových skupin do předpřipraveného pevného filmu
3. Zavedení aniontových nebo kationtových skupin do polymeru s následným rozpouštěním polymeru a odléváním do filmu
4. Membrány založené na blokových polymerech
5. Membrány připravované sol-gel metodou

6.2.1 Membrány připravené polymerací, nebo polykondenzací monomerů

Pro přípravu membrán touto metodou je nutné, aby některý z využitých monomerů obsahoval funkční skupinu, která je nebo může být snadno upravena na iontovýměnnou. Typickým příkladem a zároveň jedněmi z prvních homogenních membrán jsou membrány připravované pomocí fenol – formaldehydové kondenzační reakce. Základním monomerem je fenol, který v reakci s koncentrovanou kyselinou sírovou při teplotě 80 °C vytváří kyselinu *p*-fenolsulfonovou. Následně se využívá formaldehyd jako síťovací činidlo – po reakci s 38% roztokem formaldehydu zpočátku při teplotě 5 °C po dobu asi 30 minut a potom při teplotě 85 °C po dobu několika hodin vzniká ve vodě nerozpustná iontovýměnná membrána (Obrázek 18). [11] Jak je vidět, homogenní membrány jsou tvořeny polymerní maticí, na které jsou funkční skupiny navázané přímo. V tomto případě se jedná o sulfoskupinu se vzorcem SO₃H, která dává za vznik katexové membráně, viz obrázek 18.



Obrázek 18 - Vzorec katexové membrány, která vznikla kondenzací fenolu s formaldehydem [15]

Katexovou membránu lze také připravit polykondenzací anisolu (fenylmethylether), který obsahuje etherovou skupinu nebo sulfonací fenolu a to tím způsobem, že membrána je lita na skleněnou nebo rtuťovou desku a následně je vytvrzována při teplotě 90 °C. [32]

Anexovou homogenní membránu lze připravit polykondenzací *m*-fenyldiaminu nebo s pomocí alifatického diaminu, který není fixován na benzenové jádro. Alifatický diamin může poté vytvářet sloučeninu jakou je polyethylendiamin nebo dicynodiamin, a jako zesilovací činidlo lze opět použít formaldehyd jako u katexových membrán. [6,32]

Takto připravené membrány vykazují dobré elektrochemické vlastnosti, ale jsou mechanicky méně odolné. Nyní popíšeme skupiny membrán, které jsou připravovány touto metodou.

6.2.1.1 *Perfluorované polymerní membrány*

Tyto membrány jsou nejdůležitějšími a nejrozšířenějšími zástupci membrán vytvářených metodou polymerace/polykondenzace monomerů. Byly vyvinuty hlavně pro chlor-alkalický průmysl, ve kterém se získává chlor a hydroxid sodný elektrolýzou solanky (roztok NaCl v H₂O). [1]

Nicméně se ukázaly jako vhodné také pro využití v palivových člancích, jelikož většina ostatních běžných iontovýměnných membrán vyrobených z uhlovodíků je znehodnocena v přítomnosti oxidačních činidel, a to zejména při zvýšené teplotě. [12] Iontovyměnné membrány, které mají obohacený uhlovodíkový řetězec fluorem, vykazují vysokou teplotní a chemickou stabilitu. [6,32]

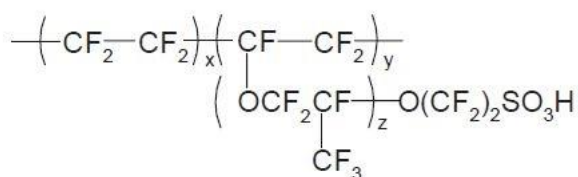
Z těchto membrán lze připravit kationvyměnné membrány, které obsahují jako iontovyměnný materiál sulfoskupiny nebo karboxylové skupiny navázané na výchozím polytetrafluorethylenu. [8] Prvním membránovým výrobkem tohoto typu byly membrány Nafion®, které byly vyvinuty firmou Du PontTM. [23,32]

Nafion membrány jsou již více než 50 let využívány pro chlor-alkalický průmysl, kde poskytují bezkonkurenční výkon a také dlouhou životnost. V dnešní době představují špičková řešení v oblasti skladování energie, přinášejí extrémní čistotu chemických výrobků a v palivových člancích patří membrány Nafion® k nejrozšířenějšímu protonovému vodiči vzhledem ke své vysoké iontové vodivosti a stabilitě. [33]

Syntéza membrán Nafion probíhá ve třech fázích:

1. Reakce tetrafluorethylenu s SO₃ → vznik sulfonového cyklu
2. Kondenzace za přítomnosti uhličitanu sodného a následná kopolymerace s tetrafluorethylenem → vznik ve vodě nerozpustné pryskyřice
3. Hydrolýza této pryskyřice → vznik perfluorsulfonovaného polymeru

Struktura výsledné membrány je zobrazena na obrázku 19. [12,15]

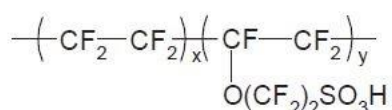


$$x = 6-10, y = z = 1.$$

Obrázek 19 - Katexová membrána Nafion® vyráběná firmou DuPont. [15]

Nafion membrány jsou komerčně dostupné s různou vodivostí. Vodivost, resp. odpor závisí na tloušťce membrány a běžně se definuje pomocí tzv. ekvivalentní váhy (EW). Pro výpočet platí, že $EW = 1/IEC$, kde IEC je iontovýmenná kapacita membrány. Například Nafion 117 značí materiál s 1100 g EW tlustý 0.007 palce – značení odpovídá imperiálním mírám.

Pro aplikace v palivových článcích jsou vhodnější membrány s nižší ekvivalentní vahou, jelikož jejich výroba je ekonomičtější. Membrány s vyšší ekvivalentní vahou zapříčiňují vyšší ztráty paliva. Příkladem membrány s nižší ekvivalentní vahou je membrána od firmy Dow Chemical Company. Je založená na kopolymeraci tetrafluorethylenu s vinyl etherovým monomerem. Její strukturu vidíme na obrázku 20. Tato membrána je založena na polymeru s krátkým postranním řetězcem, Nafion se oproti tomu řadí mezi membrány založené na polymeru s postranním řetězcem dlouhým. [12]



$$x = 3-10; y = 1$$

Obrázek 20 - Katexová membrána Dow. [12]

Obecně mají perfluorované membrány ekvivalentní váhu v rozmezí 800–,1500 a vodivost 0.2-0.05 S/cm². S nižší ekvivalentní vahou pak vodivost roste: 1100 EW ~ 0.1 S/cm² a 850 EW ~ 0.15 S/cm².

Mezi další perfluorované membrány, které nacházejí uplatnění v palivových článcích lze zařadit Flemion® (Asahi Glass, Japonsko) a Aciplex® (Asahi Kasei, Japonsko) a smíšené membrány vyrobené společnostmi, jako jsou W. L. GORE a Associates. [34]

6.2.2 Membrány připravené zavedením iontových skupin do předpřipraveného pevného filmu

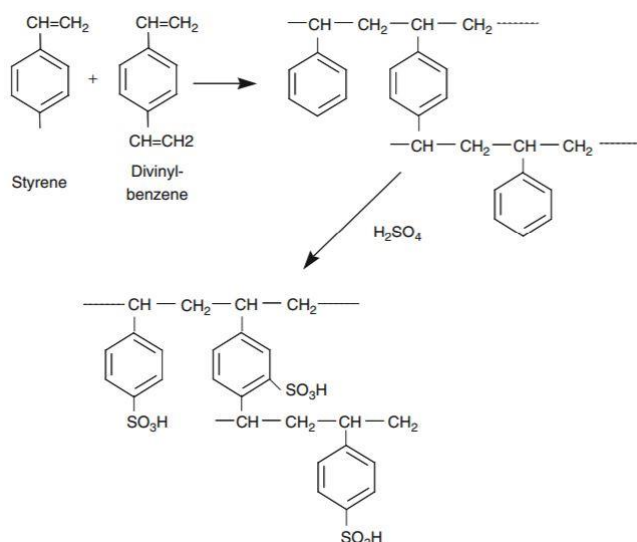
Přípravě membrán druhou metodou, tj. z předpřipravených polymerních filmů byla v posledních dekádách věnována velká pozornost. Základní polymerní filmy jsou typicky ve vodě nerozpustné polymery jako PS (polystyren), PE (polyethylen), PP (polypropylen) nebo polymery na fluoruhlíkovém základě, např. PTFE (polytetrafluorethylen – teflon), PFA (perfluoroalkoxyalkany). [11] Funkční skupiny do těchto filmů zaváděné jsou karboxylové, nebo sulfonové skupiny pro kationvýměnné membrány. Pro anionvýměnné membrány se opět využívá chlormethylace, nebo aminace. [11,12]

6.2.2.1 Styren-divinylbenzenové membrány

Tradiční nosnou maticí pro uhlovodíkové membrány je polystyren, který je zesíťován divinylbenzenem. Následuje úprava chlormethylací nebo kvartérní aminací pro výrobu anionvýměnných membrán. Pro výrobu kationvýměnných se využívá většinou sulfonace. [11]

V klasickém postupu přípravy kationvýměnných membrán je vytvořena směs styrenu a divinylbenzenu v poměru 60:40 a poté je takto zhotovená směs nalita na armující textilií. Následně po reakci styrenu s divinylbenzenem vzniká kopolymer styren-divinylbenzen, který je vložen mezi dvě desky a zahříván v peci, aby došlo k vytvoření zesíťované membránové matrice. Poté je membrána sulfonována 98% kyselinou sírovou nebo koncentrovaným roztokem oxidu sírového. [15]

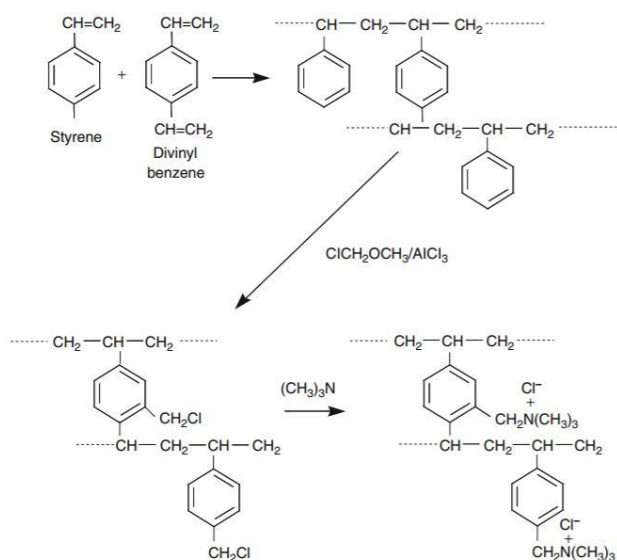
Stupeň botnání výsledné membrány je řízen na základě koncentrace divinylbenzenu v počáteční směsi, který zodpovídá za stupeň zesíťování výsledné membrány. Rovněž může být různý stupeň sulfonace membránové matrice. Chemický proces přípravy katexové membrány způsobem následné sulfonace je zobrazen na obrázku 21. [15]



Obrázek 21 - Schéma přípravy kation-výměnné membrány zesítěním polymerní matrice s následnou sulfonací pro vytvoření kyselých funkčních skupin. [15]

Anion výměnné membrány mohou být vyrobeny také zesítěním styrenu pomocí divinylbenzenu stejně jako katexové membrány. Zesíťovaný polymer poté reaguje s monochlormethyletherem $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ a chloridem hlinitým AlCl_3 , aby bylo možné do benzenového kruhu zavést chlormethylové skupiny. Zároveň je potřeba zavést iontově výměnné funkční skupiny ve formě kvartérních amoniových skupin, aby byla vytvořena kompletní anionová membrána.

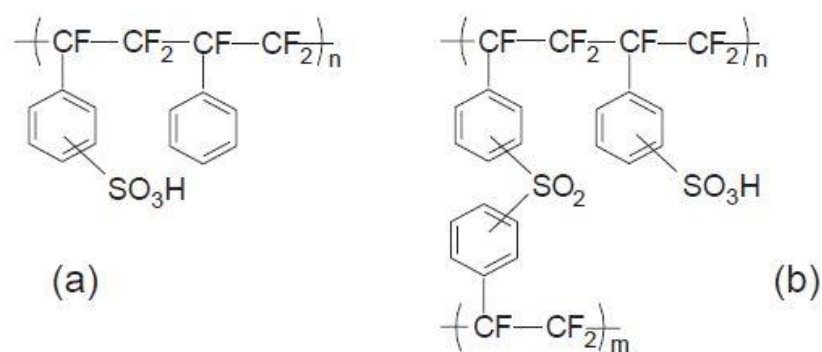
Toho lze dosáhnout reakcí s trimethylaminem $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. Postup přípravy anionové membrány je znázorněn na následujícím schématu. [15]



Obrázek 22 – Schéma přípravy anion-výměnné membrány se zavedením chlormethylové skupiny a vytvořením kvartérních amoniových skupin. [15]

6.2.2.2 Membrány založené na částečně fluorovaných monomerech

Do této skupiny se řadí primárně membrány založené na poly- α,β,β -trifluorstyrenu. Jedná se pouze o kation výměnné membrány. Tyto membrány vykazují značnou chemickou stabilitu a jsou schopny obstát i v oxidačních prostředích, které u membrán založených na styren-divinylbenzenu vyvolávají prudkou oxidační depolymerizaci. [32] Tato stabilita je důsledkem substituce fluoru na místo benzylovodíkového atomu styrenu a vzniklé C-F vazby mezi fluorem a alkylovým uhlíkem. [12] Struktura membrán založených na lineárním (a) i zesíťovaném (b) poly(trifluorstyrenu) je k dispozici na obrázku 23.



Obrázek 23 - Membrány založené na poly(trifluorstyrenu) [12]

6.2.2.3 Membrány založené na polybenzimidazolu

Zajímavou skupinou membrán jsou i moderní membrány založené na polybenzimidazolu díky své excelentní teplotní stabilitě. Aromatické polybenzimidazoly mají bod tání kolem 600 °C, což se promítne i do vlastností membrány. Komerčně dostupný polybenzimidazol poly-[2,2'-(*m*-phenylen)-5,5'-bibenzimidazol] vzniklý syntézou difenyl-iso-ftalátu a tetraaminobifenyly (PBI) se osvědčil jako materiál pro membrány s výbornou teplotní a chemickou stabilitou [12], které jsou schopny efektivně fungovat při teplotách do 200 °C i v silně oxidačních prostředích. [32]

6.2.3 Membrány připravené zavedením iontových skupin do polymeru s následným rozpouštěním polymeru a odléváním do filmu

Pro přípravu membrán s matricí z rozpustných polymerů se využívají nejčastěji PES (polyethersulfon), PEEK (polyetheretherketon) nebo PS (polystyren), případně jejich směsi a blokové kopolymery. Chemická stabilita těchto membrán je ovšem nízká a typicky vyžaduje další zpevnění zesíťováním. [11].

6.2.3.1 Polyethersulfonové membrány

Pro aplikaci v elektrodialýze jsou potřeba membrány s vysokou teplotní a chemickou stabilitou vzhledem k podmínkám, ve kterých proces probíhá. Byly tak vyvinuty odolnější typy Nafion a Dow membrán, ale vzhledem k jejich vysoké ceně se v praxi neprosadily. Jako vhodný materiál pro základní matici membrán, které budou mít vysokou chemickou a teplotní stabilitu, dobré elektrochemické vlastnosti, ale zároveň budou cenově dostupné, se ukázaly běžné plastické materiály, zejména pak polyethersulfon [12].

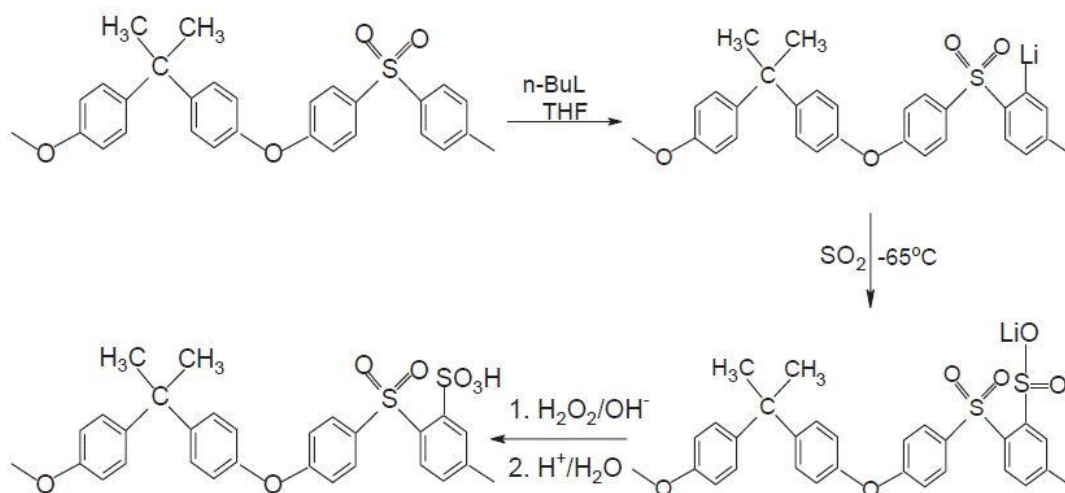
K zavedení funkčních skupin do polyethersulfonových membrán se využívají 2 přístupy:

- Elektrofilní substituce (sulfonace),
- Sulfonace v diarylsulfonové oblasti monomeru.

Metoda elektrofilní substituce zavádí funkční skupinu v *orto*- pozici k etherovému můstku bisfenolu-A (propan-2,2-diaryldifenol). Výhodou je vyšší elektronová hustota ve srovnání s diarylsulfonovou oblastí monomeru. [12,32] Nevýhodou pak, že takto zavedená SO₃H skupina je náchylná k *ipso*-substituci (navázané dva substituenty na stejnou pozici aromatického kruhu) vodíkovým iontem, a tedy limituje využití tohoto materiálu jako katexové membrány vzhledem k nestabilitě v silnějších kyselinách. [12]

Modernější druhá metoda vykazuje vyšší stabilitu vůči této *ipso*-substituci vzhledem k elektronovému deficitu v diarylsulfonové oblasti v polymeru. Pro navázání funkční sulfoskupiny v diarylsulfonové oblasti polymeru je v praxi využívána následující metoda [12]:

1. Lithiace polymeru v roztoku tetrahydrofuranu a *n*-butyllithia při teplotách -80 až -50 °C pod argonem.
2. Přimísení SO₂ do reakční nádoby s lithiovaným polymerem při teplotách -65 až -20 °C.
3. Oxidace vzniklého sulfinátu za pomoci roztoků H₂O₂, NaClO, nebo KMnO₄.
4. Konverze vzniklého sulfonátu lithného (Na-SO₃) na příslušnou sulfonovou kyselinu buďto vodným roztokem HCl nebo pomocí katexové pryskyřice.



Obrázek 24 - Schéma výroby katexové membrány s polysulfonovou maticí [12]

Polysulfonové membrány patří mezi nejčastěji využívané syntetické membrány v hemodialyzačním procesu. Jsou součástí základní jednotky dialyzátoru, ve kterém díky přítomnosti semipermeabilní membrány dochází k očišťování krve pacienta. Pomáhají tedy pacientům, kterým selhávají ledviny a nejsou tedy schopny v důsledku chronického onemocnění plnit svou základní funkci při odstraňování nežádoucích látek z organismu. [35] Svou oblibu ve zdravotnictví si získaly především díky své univerzálnosti, protože je lze přizpůsobit jak pro dialýzu s nízkým nebo vysokým tokem, ale také pro hemofiltraci nebo hemodiafiltraci, kde je kombinována hemodialýza s hemofiltrací. Mezi další výhody polysulfonových membrán patří nízká toxicita, protože po smíchání s polyvinylpyrrolidinem (PVP) poskytují výbornou biokompatibilitu. [35,36] Dále účinně odstraňují široké spektrum uremických toxinů a vynikají vysokou tepelnou stabilitou, díky kterým je umožněna sterilizace parou. [35]

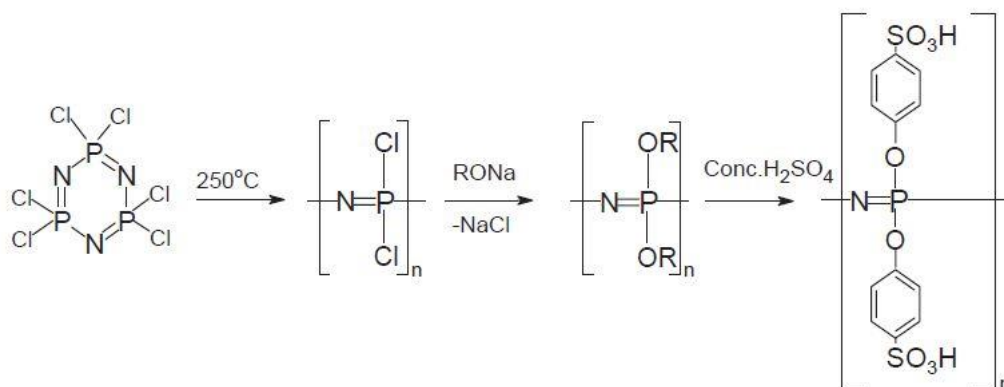
6.2.3.2 Částečně sulfonované polyether-ether-ketonové membrány

Jedná se o modernější membrány, které se poprvé objevily na konci minulého tisíciletí. Původní koncept elektrofilní aromatické sulfonace polyether-ether-ketonu (PEEK) byl založen na rozpouštění PEEK v koncentrované sulfonové kyselině. Stupeň sulfonace je v takovém případě řízen koncentrací sulfonové kyseliny a teplotou v reakčním aparátu [12]. Problém těchto membrán byl ovšem v nadměrném botnání a v aktivovaném stavu tyto membrány byly příliš křehké pro praktickou aplikaci v elektromembránových procesech. Vhodným řešením tohoto problému je zesíťování polymeru, neboť tento materiál sice vykazoval přílišnou křehkost, ale sliboval výborné elektrochemické vlastnosti.

Vhodné síťovací kopolymery byly popsány v [37] – sulfonovaný PEEK se mísí s Udel® PSU (PSU-NH₂), polyamidem PA 6-3-T (Trogamid P) a poly(etheriminem). Tyto směsi vykazují rozdílné vlastnosti, obecně však díky vytvoření vodíkových vazeb výrazně snižují botnání membrány, při zachování vysoké permselectivity a teplotní stability. Membrány založené na těchto směsích se mohou rovnat komerčně běžně dostupným membránám pro elektrodialýzu. [12,32].

6.2.3.3 Membrány založené na polyfosfazenu

Tyto moderní membrány vykazují výbornou teplotní a chemickou stabilitu a zároveň jsou vhodným materiálem i z ekonomického hlediska, jelikož zavádění postranních řetězců do hlavní P=N páteře polymeru je snadné. Tyto membrány by tak mohly být konkurentem a náhradou například membrán založených na perfluorsulfonových kyselinách, nebo polystyrenu. [12] Nevýhoda těchto membrán tkví ve správně řízené reakci syntézy sulfonovaného polyfosfazenu tak, aby byla vhodně vyvážena hydrofilita polymeru a nedocházelo k rozpouštění ve vodných roztocích. [38] Hlavní metoda výroby těchto membrán je zobrazena na schématu 25.



Obrázek 25 - Schéma výroby sulfonovaného polyfosfazenu [12]

6.2.4 Membrány založené na blokovém kopolymeru styren/ethylen-butadien/styren

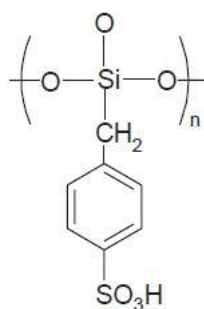
Krátkou zmínku si jistě zaslouží i membrány z blokových polymerů. Například Kraton G1650 je komerčně dostupný blokový polymer složený z trojbloku styren/ethylen-butadien/styren, z něhož lze zhotovit membrány s velmi dobrou vodivostí, které v určitých podmínkách překonávají i membrány Nafion. Tento blokový polymer obsahuje centrální nasycený

uhlíkový blok, který je inertní vůči sulfonační reakci, využívá se tak pro anion výměnné membrány. [12] Zároveň tyto membrány vykazují výbornou mechanickou a tepelnou stabilitu. [39]

6.2.5 Membrány připravované sol-gel metodou

V poslední době dochází k rychlému rozvoji anorganických membrán, respektive membrán založených na organicko-anorganických kompozitech, které vynikají v mechanické stabilitě díky anorganické složce. Pro přípravu těchto materiálů se využívá právě sol-gel metoda, která svými parametry předčí ostatní možnosti výroby, nebo je dokonce možností jedinou. Hlavní výhodou je nízká reakční teplota, vysoká čistota reaktantů a možnost sloučení anorganické a organické fáze na molekulární úrovni. [40] Sol je obecně koloidní suspenze, ve které jsou částice velikosti 1-100 nm rozptýleny v tekutině a gel je propojená pórovitá síť krátkých polymerních řetězců.

Příkladem membrány vytvořené sol-gel metodou je kation výměnná membrána založená na polysiloxan benzylsulfonové kyselině (PBSS). Podobně jako u většiny sol-gel procesů je výroba tohoto materiálu založena na hydrolyze a následné kondenzaci a polymeraci, konkrétně se jedná o hydrolyzu a kondenzaci benzyl-triethoxysilanu ve vodném roztoku metanolu a F_3SO_3H . Polymer je následně sulfonován pomocí dichlormethanu a chlorsulfonové kyseliny. [12,32] Výsledná struktura membrány je na obrázku 26.



Obrázek 26 - Membrána založená na polysiloxanu benzulsulfonové kyseliny [11]

Tato a další membrány založené na příbuzných alkoxyasilanech vykazují teplotní stabilitu a jsou schopny efektivně plnit svou funkci až do 250 °C při vodivosti 0,016 S při standardní teplotě. [41]

7 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo podat shrnutí dnes známých základních poznatků o iontovýměnných membránách a jejich vlastnostech se zaměřením na membrány homogenní iontovýměnné. Mimo základního rozdělení na kation- a anion-výměnné membrány a jejich struktury byly popsány nejdůležitější vlastnosti iontovýměnných membrán, jako jsou iontovýměnná kapacita, elektrický odpor, permsektivita, mechanická stabilita a botnavost.

Na příkladu praktických využití iontovýměnných membrán v elektromembránových procesech byly poté tyto vlastnosti dány do souvislosti s praktickou využitelností membrán. Bylo ukázáno, že tyto vlastnosti jsou často v protikladu, a tedy hledání universální membrány ustoupilo výrobě specializovaných membrán pro konkrétní využití. V poslední části práce poté byly představeny nejzásadnější typy homogenních iontovýměnných membrán z hlediska struktury a výroby a byly popsány jejich vlastnosti.

Tato práce tedy může čtenáři sloužit jako průřez základní problematikou iontovýměnných membrán, ze které pochopí největší výhody i problémy těchto materiálů a jejich využití v praxi. Pro další studium pak čtenáře lze odkázat např. na [1] pro studium membránových procesů jiných typů, nebo [8] pokud chce hlouběji proniknout do problematiky elektromembránových procesů a zjistit například více o detailech transportních mechanismů iontovýměnných membrán.

8 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] PALATÝ, Z. et al. *Membránové procesy*. V Praze: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012. ISBN 978-80-7080-808-5.
- [2] NATH, K. *Membrane separation processes*. PHI Learning Private, 2017. ISBN 978-81-203-5291-9.
- [3] Tlakové membránové procesy. *CZEMP* [online]. c2010-2016 [cit. 07.05.2017]. Dostupné z: <http://www.czemp.cz/cs/membranove-procesy/tlakove-membranove-procesy>
- [4] BEREZINA, N.P., N.A. KONONENKO, O.A. DYOMINA a N.P. GNUSIN. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2008, **139**(1-2), s. 3-28. DOI: 10.1016/j.cis.2008.01.002. ISSN 00018686.
- [5] LONSDALE, H. K. The growth of membrane technology. *Journal of Membrane Science*. 1982, **10**(2-3), s. 81-181. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)81408-8. ISSN 0376-7388.
- [6] TANAKA, Y. *Ion Exchange Membranes*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2015. ISBN 978-0444-63319-4.
- [7] SATA, T. *Ion exchange membranes: preparation, characterization, modification and application*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2004. ISBN 0-85404-590-2.
- [8] NOVÁK, L., et al. *Elektromembránové procesy*. V Praze: Vysoká škola chemicko-technologická, 2014. ISBN 978-80-7080-865-8.
- [9] VOGEL, C. a J. MEIER-HAACK. Preparation of ion-exchange materials and membranes. *Desalination*. 2014, 342, s. 156-174. DOI: 10.1016/j.desal.2013.12.039. ISSN 00119164.
- [10] KOTER, S. a A. WARSZAWSKI. Electromembrane Processes in Environment Protection. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2000, 9, s. 45-56. ISSN 1230-1485.
- [11] XU, T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of Membrane Science*. 2005, **263**(1-2), s. 1-29. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.05.002. ISSN 0376-7388.
- [12] NAGARALE, R. K., G. S. GOHIL a Vinod K. SHAHI. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006, **119**(2-3), s. 97-130. DOI: 10.1016/j.cis.2005.09.005. ISSN 0001-8686.

- [13] STRATHMANN, H. *Ion-exchange membrane separation processes*. Boston: Elsevier, 2004. ISBN 9780444502360.
- [14] STRÁNSKÁ E., D. NEDĚLA, R. VÁLEK a J. KŘIVČÍK. Optimalizace přípravy heterogenní kationvýměnné membrány s využitím různé distribuce velikostí částic iontovýměnné pryskyřice. *Chemické listy*, 109, 2015, s. 701-709. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015_09_701-709.pdf.
- [15] BAKER, R. W. *Membrane technology and applications*. 3rd ed. Hoboken: John Wiley, 2012. ISBN 9780470743720.
- [16] STRATHMANN, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination* (2010), **264**(3), s. 268-288. DOI: 10.1016/j.desal.2010.04.069. ISSN 0011-9164.
- [17] LEMMONS, R. Applications of electrodialysis. In: *Climate policy watcher* [online]. 28 Mar 2017 [2017-05-25]. Dostupné z: <https://www.climate-policy-watcher.org/reverse-osmosis/applications-of-electrodialysis.html>
- [18] XU, T., a Ch. HUANG. Electrodialysis-based separation technologies: A critical review. *AIChE Journal*. 2008, **54**(12), s. 3147-3159. DOI: 10.1002/aic.11643. ISSN 0001-1541.
- [19] GOHIL, G. S., V. K. SHAHI a R. RANGARAJAN. Comparative studies on electrochemical characterization of homogeneous and heterogeneous type of ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 2004, **240**(1-2), s. 211-219. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.04.022. ISSN 0376-7388.
- [20] WANG, J., S. WANG a M. JIN. A study of the electrodeionization process — high-purity water production with a RO/EDI system. *Desalination*. 2000, **132**(1-3), s. 349-352. DOI: 10.1016/S0011-9164(00)00171-5. ISSN 0011-9164.
- [21] YAN, Q., H. TOGHIANI a H. CAUSEY. Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes. *Journal of Power Sources*. 2006, **161**(1), s. 492-502. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.03.077. ISSN 0378-7753.
- [22] BARBIR, F., a T. GÓMEZ. Efficiency and economics of proton exchange membrane (PEM) fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1997, **22**(10-11), s. 1027-1037. DOI: 10.1016/S0360-3199(96)00175-9. ISSN 0360-3199.

- [23] CHENG, J., G. HE a F. ZHANG. A mini-review on anion exchange membranes for fuel cell applications: Stability issue and addressing strategies. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015, **40**(23), s. 7348-7360. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.040. ISSN 0360-3199.
- [24] MERLE, G., M. WESSLING a K. NIJMEIJER. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *Journal of Membrane Science*. 2011, **377**(1-2), s. 1-35. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.04.043. ISSN 0376-7388.
- [25] RIKUKAWA, M., a K. SANUI. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. *Progress in Polymer Science*. 2000, **25**(10), s. 1463-1502. DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00032-0. ISSN 0079-6700.
- [26] LENG, Y., G. CHEN, A. J. MENDOZA, T. B. TIGHE, M. A. HICKNER a Ch-Y WANG. Solid-State Water Electrolysis with an Alkaline Membrane. *Journal of the American Chemical Society*. 2012, **134**(22), s. 9054-9057. DOI: 10.1021/ja302439z. ISSN 0002-7863.
- [27] BOUZEK, K., S. MORAVCOVÁ, J. SCHAUER, L. BROŽOVÁ a Z. PIENKA. Heterogeneous ion-selective membranes: the influence of the inert matrix polymer on the membrane properties. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2010, **40**(5), s. 1005-1018. DOI: 10.1007/s10800-009-9974-3. ISSN 0021-891x.
- [28] SCHAUER, J., a L. BROŽOVÁ. Heterogeneous ion-exchange membranes based on sulfonated poly(1,4-phenylene sulfide) and linear polyethylene: preparation, oxidation stability, methanol permeability and electrochemical properties. *Journal of Membrane Science*. 2005, **250**(1-2), s. 151-157. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.09.047. ISSN 0376-7388.
- [29] VYAS, P. V., B. G. SHAH, G. S. TRIVEDI, P. RAY, S. K. ADHIKARY, R. RANGARAJAN. Characterization of heterogeneous anion-exchange membrane. *Journal of Membrane Science*. 2001, **187**(1-2), s. 39-46. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)00613-X. ISSN 0376-7388.
- [30] SHAH, B.G., V. K. SHAHI, S. K. THAMPY, R. RANGARAJAN a P. K. GHOSH. Comparative studies on performance of interpolymer and heterogeneous ion-exchange membranes for water desalination by electrodialysis. *Desalination*. 2005, **172**(3), s. 257-265. DOI: 10.1016/j.desal.2004.06.204. ISSN 0011-9164.
- [31] OREN, Y, V. FREGER a C. LINDER. Highly conductive ordered heterogeneous ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 2004, **239**(1), s. 17-26. DOI: 10.1016/j.memsci.2003.12.031. ISSN 0376-7388.

- [32] KARIDURAGANAVAR, M. Y., R. K. NAGARALE, A. A. KITTUR a S. S. KULKARNI. Ion-exchange membranes: preparative methods for electro dialysis and fuel cell applications. *Desalination*. 2006, **197**(1-3), s. 225-246. DOI: 10.1016/j.desal.2006.01.019. ISSN 0011-9164.
- [33] CHEN, SHENG-LI, L. KRISHNAN, S. SRINIVASAN, J. BENZIGER a A. B. BOCARSLY. Ion exchange resin/polystyrene sulfonate composite membranes for PEM fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 2004, **243**(1-2), s. 327-333. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.06.037. ISSN 0376-7388.
- [34] GUBLER, L., N. PROST, S. GURSEL a G. SCHERER. Proton exchange membranes prepared by radiation grafting of styrene/divinylbenzene onto poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) for low temperature fuel cells. *Solid State Ionics*. 2005, **176**(39-40), s. 2849-2860 [cit. 2017-05-25]. DOI: 10.1016/j.ssi.2005.09.045. ISSN 0167-2738.
- [35] BOWRY, S. K., E. GATTI a J. VIENKEN. Contribution of Polysulfone Membranes to the Success of Convective Dialysis Therapies. In: C. Ronco, ed. *High-performance membrane dialyzers*. Basel: Karger, 2011, s. 110-118. DOI: 10.1159/000328960. ISBN 9783805598132.
- [36] HAYAMA, M., Ken-ichiro YAMAMOTO, F. KOHORI a K. SAKAI. How polysulfone dialysis membranes containing polyvinylpyrrolidone achieve excellent biocompatibility? *Journal of Membrane Science*. 2004, **234**(1-2), s. 41-49 . DOI: 10.1016/j.memsci.2004.01.020. ISSN 0376-7388.
- [37] CUI, W., J. KERRES a G. EIGENBERGER. Development and characterization of ion-exchange polymer blend membranes. *Separation and Purification Technology*. 1998, **14**(1-3), s. 145-154. DOI: 10.1016/S1383-5866(98)00069-0. ISSN 1383-5866.
- [38] GUO, X. a J. FANG, T. WATARI, K. TANAKA, H. KITA a Ken-ichi OKAMOTO. Novel Sulfonated Polyimides as Polyelectrolytes for Fuel Cell Application. 2. Synthesis and Proton Conductivity of Polyimides from 9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene-2,7-disulfonic Acid. *Macromolecules*. 2002, **35**(17), s. 6707-6713. DOI: 10.1021/ma020260w. ISSN 0024-9297.
- [39] EHRENBERG, S. G., et al. Proceedings of the second international symposium on new materials for fuel cell and modern battery systems. In: O. Savagodo, PR. Roberge, ed. *Hydrocarbon PEM electrode assemblies for low-cost fuel cells: Development, performance*

and market opportunities. Montréal: l'Ecole Polytechnique de Montréal, 1997, s. 828-835.
ISBN: 2-553-00624-1.

[40] HENCH, L. L., a J. K. WEST. The sol-gel proces. *Chemical Reviews*. 1990, **90**(1), s. 33-72. DOI: 10.1021/cr00099a003. ISSN 0009-2665.

[41] DLUGOLECKI, P., B. ANET, S. J. METZ, K. NIJMEIJER a M. WEAALING. Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations. *Journal of Membrane Science*. 2010, **346**(1), s. 163-171. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.09.033. ISSN 0376-7388.

ÚDAJE PRO DATABÁZI KNIHOVNY

Název práce	Iontovýmienné homogenní membrány
Autor práce	Karolína Feráková
Obor	Zdravotní laborant
Rok obhajoby	2017
Vedoucí práce	Ing. Jana Machotová, Ph.D.
Konzultant práce	Ing. Eliška Stránská
Anotace	<p>Tématem bakalářské práce jsou iontovýmienné membrány, primárně pak membrány homogenní. Nejprve jsou představeny základní typy iontovýmienných membrán z hlediska selektivity vůči iontům – membrány anion výměnné, kation výměnné a bipolární. Dále se práce zaměří na klíčové parametry membrán, jako jsou IEC, odpor, permselectivita a metody jejich měření, přičemž je popsán i vztah těchto parametrů k reálné využitelnosti membrán v průmyslu. Navazující kapitola poté shrnuje nejdůležitější syntézní, separační i konverzní elektromembránové procesy a v závěrečné kapitole práce jsou popsány nejdůležitější metody výroby homogenních iontovýmienných membrán. Tato práce je rešerší, která dává do souvislosti konkrétní charakteristiky membrán, jejich výrobu a také využití v průmyslové praxi.</p>
Klíčová slova	Homogenní membrána, iontovýmienná membrána, výroba membrán, elektromembránové procesy