

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE

**MEMBRĀNAS UN MEMBRĀNAS-  
ELEKTRODU KOMPLEKSA  
MATERIĀLU PĒTĪJUMI  
PIELIETOJUMIEM DEGVIELAS ŠŪNĀS**

Promocijas darbs

Darba autors: M.Sc. Jūlija Hodakovska

Darba vadītājs: Dr.Phys. Jānis Kleperis

**Rīgā, 2011**

# Saturs

Saturs .....	2
Anotācija .....	3
Annotation .....	4
Ievads .....	5
1. Darba mērķis un uzdevumi .....	6
1.1. Autora ieguldījums .....	6
2. Literatūras apskats .....	7
2.1. Degvielas šūnas sastāvdaļas .....	8
Membrāna .....	9
Elektrodi un to struktūra .....	11
2.2. Protonu vadāmība membrānās .....	14
Protonu vadīšanas mehānismi šķidrā vidē (ūdenī) .....	14
Protonu vadīšanas mehānisms polimēru membrānās .....	18
Polimēru membrānu uzbūve .....	20
Ūdens balance degvielas šūnā .....	24
2.3 Strāvu ierobežojošie faktori degvielas šūnā .....	27
Enerģētiskie jautājumi .....	28
Sprieguma izteiksme DŠ .....	32
2.4. Izmantotie polimēri .....	33
SPEEK un SPEKK .....	33
Polianilīns .....	35
3. Eksperimentālās metodes .....	38
3.1. Materiāli .....	38
3.2. Polimēru sintēze .....	39
Sulfonēšana .....	39
Anilīna polimerizācija <i>in-situ</i> .....	41
3.3. Paraugu veidošana .....	42
3.4. Fizikāl-ķīmisko īpašību mērījumi .....	44
Struktūras analīze ar spektroskopiskām metodēm .....	44
Sulfonēšanas pakāpes noteikšana .....	44
Termoanalītiskā metode .....	46
Ūdens absorbcijas spējas noteikšana .....	47
Ķīmiskas stabilitātes noteikšanas jeb Fentona tests .....	48
Virsmas analīze .....	49
Vadītspējas noteikšana .....	51
4. Rezultāti un secinājumi .....	57
4.1. Membrānas materiāli .....	57
Sulfonets poli(ēter-keton-keton)s .....	57
Sulfonēts poli(ēter-ēter-keton)s .....	75
Secinājumi .....	80
4.2. Elektroda materiāli .....	81
PEEK sulfonēšana .....	81
SPEEK un polianilīna polimerizācija <i>in-situ</i> .....	86
SPEEK un polianilīns bez oksidētāja .....	92
SPEEK un polianilīns ar oksidētāju .....	95
Secinājumi .....	102
6. Aizstāvāmās tēzes .....	104
Pateicības .....	105
Izmantotā literatūra .....	106

## **Anotācija**

Darbā sintezētas un pētītas membrānas un elektrods membrānas – elektroda sistēmai ūdeņraža degvielas elementam – ierīcei, kas pārveido ķīmisko enerģiju elektriskajā. No izpētītajiem materiāliem protonu apmaiņas membrānai vislabāk atbilst modificēta sulfonēta poli(ēter-ēter-ketona) SPEEK polimērs, uz kura bāzes izstrādāta metode elektronus un protonus vadoša elektrodu materiāla sintēzei no SPEEK un polianilīna polimēriem. Iegūtajiem kompozīta polimēra materiāliem, ko veido viens, divi vai trīs atsevišķi polimēri, noteikta ūdens absorbcijas spēja, veikts Fentona tests, pētīta morfoloģija SEM un atomspēku mikroskopos, mērīta vadāmības temperatūras atkarība, impedances spektroskopija un infrasarkanie spektri. Sintezēts polimēru elektroda materiāls ar jauktu vadāmību – elektronu pānesi un protonu vadāmību divos dažādos procesos.

**Atslēgas vārdi:** protonu apmaiņas membrāna, membrānas – elektroda sistēma, elektrovadošs polimērs

## **Annotation**

Polymer membranes and polymer electrode for membrane-electrode-assembly are synthesized and studied for usage in hydrogen fuel cell (a device that converts chemical energy into electrical). Of the studied proton exchange membrane materials the modified sulphonated poly(ether-ether-ketone) SPEEK polymer best suited for membrane and composite polymer electrode production. Method is proposed to make the electron and proton conductive electrode material from two polymers: SPEEK and polyaniline. Different methods were used to study synthesized composite polymer materials, consisting of one, two or three separate polymers - water absorption, Fenton test, morphology by SEM and AFM, conductivity temperature dependence, impedance spectroscopy and infrared spectra. Synthesized polymer electrode material has a mixed electron – proton conduction.

**Key words:** proton exchange membrane, the membrane - electrode assembly, electron conducting polymer

## Ievads

Cilvēces attīstība visā tās garumā ir cieši saistīta ar enerģiju. Lielākai daļai no mūsdienās izmantotām enerģijas ieguves tehnoloģijām ir vairāki trūkumi: sadedzinot fosilos energoresursus (akmeņogles, naftas produktus, dabasgāzi), rodas izmeši, kas kaitīgi apkārtējai videi un planētai kopumā; degšanas procesu lietderības koeficients ir zems jau teorijas līmenī un fosilie energoresursi neatjaunojas, to krājumi ir ierobežoti. Tādēļ ir nepieciešams uzlabot jau esošās enerģijas ieguves un glabāšanas metodes, vai uz to bāzes pāriet uz jauniem, atjaunojamiem energoresursiem, kā arī izveidot ierīces, kas balstās uz citiem darbības principiem ar plašākām enerģijas atdeves iespējām jau teorijas līmenī. Viens no iespējamajiem risinājumiem ir ūdeņraža enerģētika un kurināmā elementu jeb degvielas šūnu (turpmāk darbā – degvielas šūna DŠ) izmantošana.

Degvielas šūna ir ierīce, kas spēj pārveidot vienu enerģijas veidu – ķīmisko – citā – elektriskajā. Darbības principu DŠ atklāja 1839. gadā Viljams Grovs (*William Grove*), eksperimentos ar gāzes baterijām novērojot apgriezto elektrolīzes reakciju, tādējādi iegūstot elektrību no skābekļa un ūdeņraža gāzes [1]. Degvielas šūnu tehnoloģijas attīstība bija ļoti lēna turpmākos 100 gadus, tikai pagājušā gadsimta 30. gadu beigās zinātnieki atgriezās pie šīs tēmas.

Degvielas šūnas darbība ir apgriezta elektrolīzei, un, piemēklējot atbilstošus elektrodus, iegūst tā sauktās atgriezeniskās degvielas šūnas, kuras var izmantot gan elektrības iegūšanai, gan arī ūdens elektrolīzei. Atgriezeniskās degvielas šūnas ir populāras dažādos mācību maketos, arī ūdeņraža automobiļu maketos, kur ar elektrisko strāvu, ko dod Saules baterija, sadala ūdeni ūdeņradī un skābeklī, kuri katrs tiek uzkrāti atsevišķos tilpumos, un pēc tam izmantoti, lai tajā pašā elektrolīzes šūnā ražotu elektrību, kas darbina elektromotoru.

Tāda salīdzinājumā īsa vēsture un tehnoloģijas pievilcība, kas atstāj daudz vietas jauniem pētījumiem. Iespējamie pilnveidojumi sevišķi būtiski DŠ, kuras elektrolīta funkciju pilda speciāli izveidotas polimēru membrānas. Tāpēc šajā darbā pievērsamies ūdeņraža DŠ polimēra membrānu un membrānas-elektroda kompleksa pētījumiem.

# 1. Darba mērķis un uzdevumi

## Darba mērķis:

Optimizēt ūdeņraža degvielas šūnas membrānu un membrānas - elektrodu sistēmu, sintezējot un izpētot gan protonus vadošas, gan protonus un elektronus vadošas kompozītu membrānas, kas veidotas no vairākiem polimēriem ar dažādām īpašībām.

## Lai sasniegtu izvirzīto mērķi, uzstādīti sekojoši uzdevumi:

1. Sintezēt un izpētīt membrānas materiālu uz protonus vadošo polimēru – sulfonētu poli(ēter-ke-ton-ke-ton) SPEKK un modificētu sulfonētu poli(ēter-ēter-ke-tonu) (SPEEK) – bāzes;
2. Uz membrānas materiāla bāzes sintezēt protonus un elektronus vadošu materiālu pielietojumiem degvielas šūnas elektrodu izveidē, un izpētīt tā īpašības.

Šī darba galvenā inovācija – no membrānas materiālam līdzīga polimēra, kāds tiek izmantots ūdeņraža tehnoloģijās degvielas šūnai, elektrolīzes iekārtai u.c., sintezēts polimēru elektroda materiāls ar elektronu un protonu vadāmību. Izpētot 3 atšķirīgas metodes polimēru elektroda sintēzei, atrasta labākā tehnoloģija elektronus un protonus vadoša materiāla iegūšanai.

Pirmo reizi polimēru materiāla elektrods veidots, izmantojot polimēru polianilīnu (kuram noteiktos apstākļos piemīt elektronu vadāmība) kopā ar protonus vadošu materiālu membrānai degvielas šūnā - modificētu sulfonētu poli(ēter-ēter-ke-tonu) (SPEEK) polimēru.

## 1.1. Autora ieguldījums

Visu darbā pieminēto kompozīto polimēru membrānu paraugu sintēze, membrānu ūdens absorbcijas spēju novērtējumi, Fentona testi, termogravimetriskās analīzes mērījumi, atomspēka mikroskopa mērījumi, membrānu vadītspējas mērījumi, kā arī literatūras pārskats un iegūto rezultātu analīze ir autora darbs.

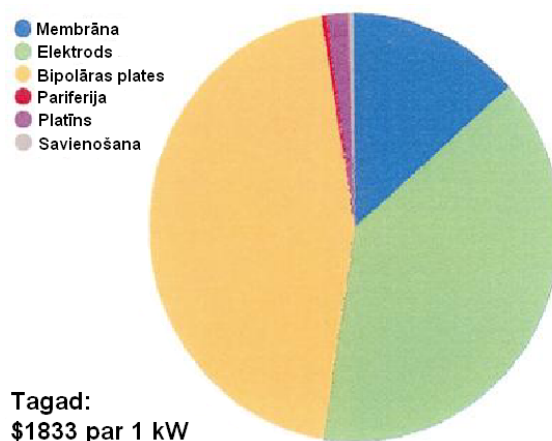
Furje IR atstarošanās/caurlaidības un Ramana izkliedes spektru mērījumus atsevišķiem sintezēto membrānu paraugiem ir veicis Dr. phys. Georgijs Čikvaidze (LU Cietvielu fizikas institūts, Rīga).

Elektronu skanējošās mikroskopijas un skanējošās kalorimetrijas mērījumi atsevišķiem sintezēto membrānu paraugiem veikti Vācijā GKSS Polimēru institūtā (Gēstahte pie Hamburgas). Elementu sastāva analīzes dažām sintezētajām membrānām veiktas Portugālē pēc autores un GKSS Polimēru institūta pasūtījuma.

## 2. Literatūras apskats

Attīstoties degvielu šūnu tehnoloģijām ir radušies to vairāki tipi, katram no kuriem ir savas priekšrocības un pielietošanas nozares. Viens no tādiem tipiem ir polimēru elektrolīta membrānas DŠ (**PEMFC** – angļiski *Polymer Electrolite Membrane Fuel Cell*), kuru pirmo reizi demonstrēja 1960. gadā firma General Electrics (ASV). Tieši šo tehnoloģiju izmantoja NASA *Gemini* kosmosa misijai 1962. gadā [2]. To galvenās priekšrocības ir zemas darba temperatūras, ātrā pāreja darba režīmā, netiek izmantotas ķīmiski aktīvas vielas (skābes, sārmī) un darbība nav atkarīga no šūnas telpiskās orientācijas; interesi izraisa arī iespēja izveidot salīdzinoši kompakts šūnas.

Tiesa gan, vēl šodien elektroenerģijas cena, kas iegūta ar PEMFC, ir augsta, un to galvenokārt veido membrānas, elektrodu un gāzes plūsmas plašu (tā saukto bipolāru plašu) augstās ražošanas izmaksas (2.1. attēls).

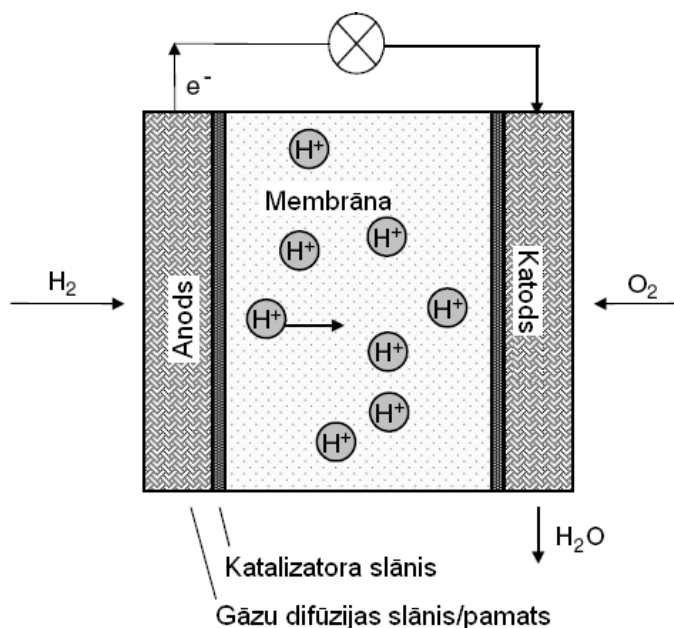


2.1. attēls Viena kW cena PEMFC sistēmai [A.K.Sahu, S.Pitchumani, P.Sridhar, A.K.Shukla, *Bulletin of Materials Science Volume 32, (2009) Number 3, 285-294*].

Mūsu darbā galvenā uzmanība ir pievērsta polimēru elektrolīta membrānas DŠ elektroda izveidei netradicionālā tehnoloģijā, kas ļautu uzlabot DŠ. Literatūras pārskatā tālāk ir apkopoti DŠ un polimēru materiālu pētījumi, kas veikti līdz šim membrānas un elektrodu uzlabošanai.

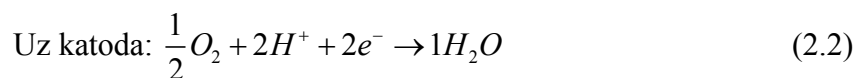
## 2.1. Degvielas šūnas sastāvdaļas

DŠ vienu elementu shematiski attēlo kā membrānas elektrodu sistēmas (MEA, *membrane electrode assembly*) un tai pieguļošo strāvas kolektoru - gāzu difūzijas slāņu šķērsriezumu lādiņnesēju kustības virzienā (2.2. attēls). Tāda elementa reālais biezums parasti nepārsniedz viens-divus milimetrus, bet tas spēj dot spriegumu līdz 0.7 voltiem un jaudas blīvumu līdz  $1 \text{ W/cm}^2$ , ja ir nodrošināts ar degvielu un oksidētāju (ūdeņradi un skābekli). Strāvas kolektori MEA abās pusēs parasti apvienoti ar degvielas (gāzes) plūsmas kanāliem un veido degvielas (gāzes) difūzijas slāņus.



2.2. attēls. Degvielas šūnas šķērsriezuma shēma.

Ļoti vienkāršoti DŠ darbību var iztēloties sekojoši: no anoda (attiecībā uz protonu kustību) puses tiek padota degviela (ūdeņradis), kas uz katalizatora sadalās par protonu un elektronu. Membrāna nevada elektronus, bet vada protonus – tas ļauj rasties sprieguma starpībai starp elektrodēm membrānas abās pusēs. Savienojot katodu un anodu, elektroniem ir dota iespēja nokļūt arī katoda pusē, bet padarot darbu. Uz katoda katalizatora oksidētājs (skābeklis), protoni un elektroni savienojas ūdenī. Ķīmisko reakciju valodā to var attēlot sekojoši:





Šie procesi izvirza virkni prasību attiecībā uz katru no DŠ sastāvdaļām, un tās balstās uz sastāvdaļu uzdevumiem, kuri ir saistīti gan ar materiāla, gan arī konstrukcijas izvēli.

## Membrāna

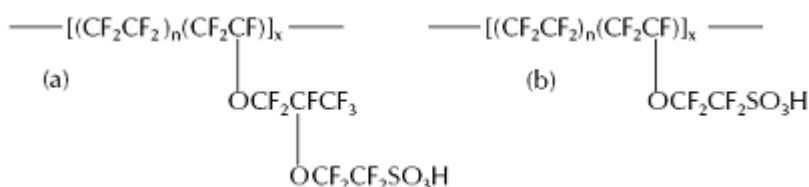
Polimēru membrānas kā cietais elektrolīts ūdeņraža degvielas šūnās piesaistīja lielu uzmanību vairāku faktoru dēļ: selektīvās vadītspējas (protoni), nelielā biezuma, zemās darba temperatūras un lielā iegūstamā strāvas blīvuma dēļ. Šo īpašību apkopojums devis iespēju degvielas šūnām uz polimēru elektrolīta membrānu bāzes plaši ieviesties autotransporta nozarē. Vēl priekšrocība polimēru membrānām ir tā, ka membrānas nav pakļautas tādām problēmām kā būtiskas formas izmaiņas laika gaitā, polimēra materiāla iztvaikošana vai difūzija apkārtējā vidē.

Lai polimēru materiālu varētu lietot par membrānu DŠ-ā, tam jāatbilst sekojošām prasībām:

- Protonu vadāmība;
- Elektronu izolators (kopā ar iepriekšējo nodrošina DŠ darbību);
- Mehāniskā stabilitāte (lai savienotu visus elementus MEA, izmanto saspiešanas/presēšanas metodi);
- Ķīmiskā stabilitāte (membrānai ir kontakts ar atomāru skābekli, kas ir ļoti spēcīgs oksidētājs);
- Termiskā stabilitāte (darba temperatūrām, kas parasti nepārsniedz 100 °C);
- Spēja absorbēt un noturēt ūdeni (lai nodrošinātu protonu pārnese mehānismu).

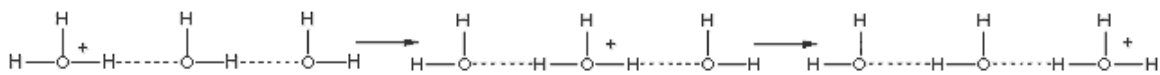
Pirmie protonus vadošu polimēru membrānu materiāli tika izstrādāti XX gadsimta 60-jos gados, kas ļāva atrisināt problēmu ar šķidrās sērskābes izmantošanu DŠ (palielināta bīstamība, izmantojot šķidru sērskābi kā elektrolītu). Tie tika izstrādāti ASV firmā DuPont uz polimerizēta tetrafluoroetilēna bāzes (*polymerized tetrafluoroethylene*, PTFE), kas ir vairāk pazīstams kā teflons. Pie teflona molekulu režģa tika pievienotas sērskābes  $-SO_3H$  grupas, izmantojot cauršūšanai ar fluoru aizvietotas vinilpoliētera grupas – tas veido pamatu *Nafion*<sup>®</sup> polimēru klasei [3]. Teflons ir mehāniski, termiski un ķīmiski stabils polimērs, kas neveda elektronus. Tā protonu vadāmību nosaka tieši sērskābes grupas, kas piesaista ūdeni no degvielas un rada vidi protonu pārnesei. Tādēļ sulfonētam teflonam protonu vadāmību izsaka ar ekvivalento svaru (*equivalent weight*), kas raksturo polimēra masu uz 1 sērskābes grupu; - tas nozīmē, ka zemākas ekvivalentā svara vērtības atbilst lielākai protonu vadāmībai [3]. Izmantojot šo pašu sulfonēšanas

principu, tika izstrādāti arī citi Nafionam līdzīgie polimēri – piemēram, *Dow Chemical* kompānija 1988. gadā piedāvāja samazināt ekvivalento svaru polimēram, samazinot blakusķēdes garumu (2.3. attēls); autortiesības uz jauno vielu vēlāk nopirka tā pati firma *DuPont*, kas arī šodien izrāda lielu interesi par jauniem polimēru elektrolītiem. Sulfonēšanas un caursūšanas metodes ir joprojām populāras zinātnieku vidū, un izmantojot jaunas tehnoloģijas to realizēšanai, ir iespējams izmainīt polimēru īpašības [4]. Uzlabojumu rezultātā Nafion tipa membrānas joprojām skaitās kā vienas no labākajām un noteikti ir visizplatītākais polimērs degvielas šūnu tehnoloģijās. Galvenais Nafion polimēra trūkums ir tā augstā cena (ko nosaka lielākais ražotājs šajā nozarē – *DuPont* kompānija) un ierobežotais darba temperatūras apgabals dehidratācijas un desulfonēšanas procesu dēļ (<100 °C).



2.3. attēls. Pirmo fluora polimēru struktūrformulas: Firmas *DuPont* Nafion (a) un firmas *Dow Chemical* alternatīvais polimērs (b) [30].

Protonu  $H^+$  pārvietošanos polimēru membrānā nodrošina kompleks process, kurā iesaistīta pašu protonu kustība un arī vairāku ar tiem saistītu lādētu atomu un grupu pārvietošanās. Pie tādām grupām pieder  $H_3O^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $HS^-$ . Protonu pārvietošanās mehānisma vienkāršākais apraksts ir tā sauktais protonu pārlēkšanas jeb Grothusa mehānisms [5], ko viņš izvirzīja 1806. gadā, lai aprakstītu ūdeņraža jonu pārvietošanos ūdenī (2.4 attēls).



2.4. attēls. Protonu pārlēkšanas mehānisms, pārslēdzoties ūdeņraža saitēm [6]

Ja brīvo protonu pārvietošanos starp molekulām var aprakstīt ar protonu lēcienveida kustību, tad visus citus protonu pārnese mehānismus dēvē par tā sauktajiem transporta (*vehicle*) mehānismiem [7]. Pēdējie ir tipiski šķīdumiem, kausējumiem un arī cietiem jonus vadošiem materiāliem ar atvērtām struktūrām (piemēram, kanāliem), kas atļauj jonu pārnesei. Interesants ir fakts, ka  $OH^-$  jons kustas atvērtās struktūras materiālos, bet

nekad nepiedalās protonu pārnēsē. Piemēram, ja šķidrā fāzē NaOH ir OH<sup>-</sup> jonu vadītājs, tad cietā fāzē tas vada protonus, kuru pārnese notiek brīvu protonu lēcieni veidā [8].

Apskatot protonus vadošus materiālus, tos var iedalīt kategorijās arī pēc citiem principiem, piemēram, pēc sintēzes metodes vai darba temperatūras intervāla. Klasifikācija atkarībā no ūdens un protonu satura materiāla var būt sekojoša:

- Sistēmas, kuras var uzskatīt par ūdens un polimēra sistēmu, kur protonu vadāmību galvenokārt nodrošina ūdens molekulas;
- Sistēmas, kurās protons ir daļa no paša savienojuma, kur tā kustību nodrošina defektu veidošanās;
- Sistēmas, kurās protons ir piejaukuma tipa defekts, un pie zemām temperatūrām vadāmība notiek ar protonu pārnēsi, bet pie augstākām temperatūrām lielāku lomu spēlē skābekļa vakanču pārnese [9].

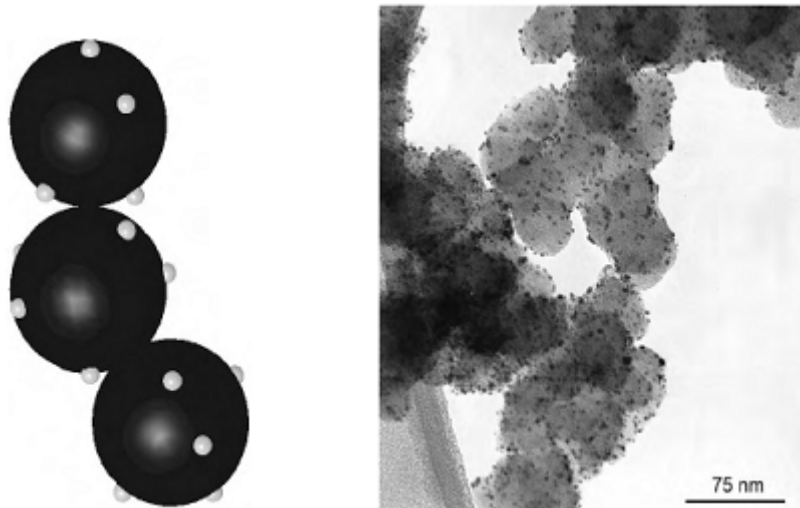
## Elektrodi un to struktūra

Degvielas šūnas anoda un katoda uzbūve un funkcijas ir ļoti līdzīgas, tāpēc bieži vien abiem elektrodiem izmanto vienu un to pašu materiālu un katalizatoru – oglekļa audumu (*carbon cloth*) un platīnu.

Pirmajās degvielas šūnās izmantotais platīna daudzums bija samēra liels, - līdz pat 28 mg/cm<sup>2</sup>, kas ilgu laiku tika uzskatīts par vienu no iemesliem DŠ augstajai cenai [10]. Taču mūsdienās nepieciešamais katalizatora daudzums elektrodiem ir daudz mazāks (pateicoties nanotehnoloģijām) - līdz 0.5 mg/cm<sup>2</sup>, kas 100 kW PEMFC blokam atbilst apmēram 50 gramiem (platīna tirgus cena 2010. gada jūlijā vidēji bija 42 € par 1 g [11]). Tas nozīmē, ka 100 kW PEMFC blokam nepieciešamā platīna izmaksas tirgus cenā sastāda 0,6% no pašas DŠ tirgus cenas (pieņemts, ka uz 2010. gadu tirgus cena PEMFC vidēji ir ne vairāk kā 4000 € par 1 kW [12]). Galvenās problēmas platīna izmantošanā ir divos faktos: platīns ir reti sastopams (pēc dažu zinātnieku vērtējumiem tā nepietiks, lai nodrošinātu visus cilvēkus ar personīgo ūdeņraža DŠ transportu, ja vēl vairāk nesamazinās nepieciešamo platīna daudzumu uz elektroda laukuma vienību), un no tā darbības atkarīgs kopējais saražotās enerģijas daudzums (dažās DŠ sistēmās pie lieliem strāvas blīvumiem notiek elektroda slāņa degradācija un tāpēc rodas līdz 2/3 no kopējiem sprieguma zudumiem) [13].

Tā ka katalizatora darbība norisinās tikai uz tā virsmas, tad ir svarīgi palielināt to. Tam nolūkam izmanto lielas oglekļa daļiņas, uz kurām atrodas nano izmēru platīna daļiņas (2.5. attēls). Lai nodrošinātu gāzu (ūdeņradis, skābeklis) pievadīšanu pie

katalizatora/membrānas robežvirsmas, ogleklim jāveido poraina struktūra, kur ogles karkass nodrošina elektronu vadītspēju un strāvas novadīšanu līdz kolektoriem, bet poru kanāli ne tikai atļauj gāzēm nokļūt līdz reakciju vietām, bet arī noder reakcijas produktu (ūdens) izvadīšanai. Vienas no aprakstītām funkcijām dēļ elektrodus bieži dēvē par gāzes difūzijas slāņiem (*gas diffusion layer*), kas, ņemot vērā pārējās divas arī ļoti svarīgās funkcijas, nav gluži pareizi. Lai uzlabotu ūdens aizvadīšanu, ogles karkasu modificē ar fluora polimēru, kurš ir hidrofobs.



2.5. attēls. Idealizēts (pa kreisi) un reāls platīna sadalījums uz oglekļa daļiņām (pelēkas daļiņas atbilst oglei, melnas daļiņas ir platīns ) [10].

Lai vienā sistēmā savienotu membrānu, katalizatoru un elektrodus, izmanto divas metodes. Pirmā gadījumā membrānas un elektrodus ir izveidoti atsevišķi un tos savieno pēc tam. Tas izskatās sekojoši: polimēra membrānu attīra, vārot vājā ūdeņraža peroksīda šķīdumā un pēc tam vārot sērskābē, lai nodrošinātu pēc iespējas lielāku sulfonēšanas pakāpi, un tad noskalo dejonizētā ūdenī, atbrīvojot membrānu no skābes pārpalikuma. Pie tā sagatavotas membrānas abās pusēs pieliek gatavus elektrodus ar jau uznestu katalizatoru un ievieto karstajā presē [14]. Otrās metodes pamatā ir elektrodu būvēšana uz membrānas: katalizatoru uznes uz membrānas, pēc tam pieliek klāt oglekļa audumu vai oglekļa papīru. Oglekļa audums ir biežāks nekā papīrs, kas palielina sistēmas mehānisko stabilitāti un ļauj absorbēt vairāk ūdens, bet pastāv risks, ka audums vai tā šķiedras var nokļūt gāzes padeves kanālā, samazinot tā caurlaidību vai pat to bloķējot. Otrā metode parādījās nesen, kā ideju to pirmo reizi nopublicēja 1992. gadā Vilsons un Gotesfelds (*Wilson and Gottesfeld*) [15], tāpēc to bieži vien apraksta tikai kā „piemērotu

tehnoloģiju”, neiedziļinoties uznešanas metodes aprakstā. Literatūra ir minētas trīs tehnoloģijas katalizatora uznešanai uz membrānas: uzrullēšana (*rolling*) [16], izsmidzināšana (*spraying*) [17] un drukāšana (*adapted printing*) [18].

Pielietojot abas augstāk aprakstītās metodes, pie membrānas abās pusēs veidojas 3 fāžu kontakts starp degvielu (gāzi), katalizatoru (metāls) un membrānu (polimēra elektrolīts) (2.6. attēls). Lai paaugstinātu no membrānas-elektrodu sistēmas iegūstamo strāvu, bieži izmanto elektrolītu šķidrā formā, kas palielina 3 fāžu kontakta laukumu [19].



2.6. attēls. Shematisks membrānas - elektroda kontakta vietas zīmējums [38].

Sagatavoto membrānas-elektrodu sistēmu (MEA, *membrane electrode assembly*) ievieto starvas kolektoriem un iegūst degvielas šūnu, pašu pamatu vienam elementam, no kura tiek veidoti bloki ar desmitiem, simtiem šūnu. Strāvas kolektors ne tikai nodrošina elektronu transportu starp degvielas šūnu un ārējo ķēdi, bet arī izpilda vairākas citas funkcijas. Ar šīs detaļas palīdzību nodrošina gāzes padevi uz elektrodēm, uztur nepieciešamo mitruma līmeni membrānā, kā arī noslēdz MEA no ārējās vides, vienlaikus nodrošinot kontaktu starp visām sastāvdaļām.

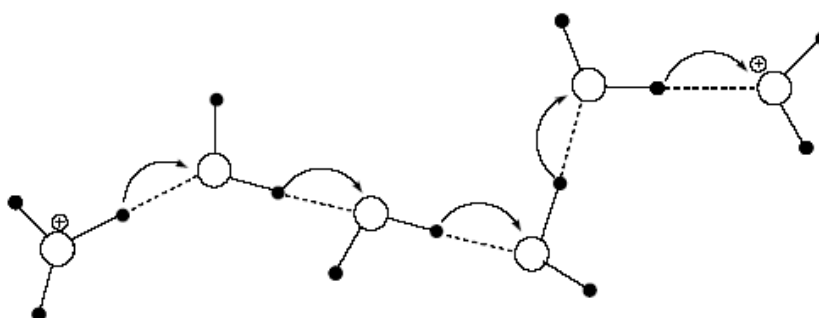
## 2.2. Protonu vadāmība membrānās

Lai pilnveidotu polimēru elektrolītus, ir nepieciešams saprast, kā notiek jonu transports membrānā. Šo uzdevumu jāsadala divās daļās: jānoskaidro iespējamais protonu transporta mehānisms un jāizprot, kā ar to ir saistīta polimēra struktūra jeb membrānas uzbūve.

### Protonu vadīšanas mehānismi šķidrā vidē (ūdenī)

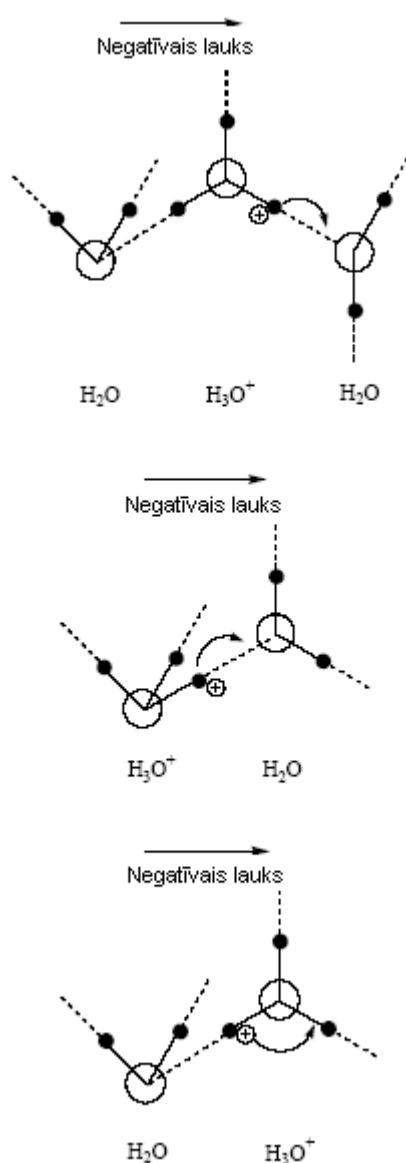
Skābes ūdens šķīdumā protoni saistās ar ūdens molekulu un eksistē kā hidroksonijs jons  $\text{H}_3\text{O}^+$ , kuram kustīgums ir krietni lielāks, salīdzinot ar citiem joniem šķīdumos. Piemēram, nātrijs jons ir pēc sava izmēra ļoti tuvs hidroksonijs jonam, bet pie 298 K tā kustīgums ir  $5.19 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}}$ , bet  $\text{H}_3\text{O}^+$  jonam -  $36.23 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}}$ , tas ir, gandrīz 7 reizes lielāks. Tika izvirzīta hipotēze, ka protonu pārnese mehānisms ievērojami atšķiras no citu jonu transporta šķīdumā, un tika piedāvāti vairāki mehānismi, kas skaidro šo parādību [20-23].

Jau 1806. gadā, kad vēl maz bija zināms par protoniem, molekulu kustību, ar lādiņu saistītiem spēkiem, un pat ūdens ķīmisko formulu vēl apšaubīja, vācu ķīmiķis Grothuss (*Freiherr Christian Johann Dietrich Theodor von Grothuss*) piedāvāja „protona ķēdes pārnese mehānismu”. Viņa ideja bija, ka lādiņš kustas ne kā viens vesels, bet pārlec no vienas molekulas uz otru, notiekot sadursmei starp molekulām. Tāds pārnese mehānisms ļāva izskaidrot, kāpēc kustību neietekmē  $\text{H}_3\text{O}^+$  jona izmērs (2.7. attēls) [24, 25].



2.7. attēls. Grothusa protona pārnese mehānisma shematiskais attēls.

1928. gadā vācu ķīmiķis un fiziķis Hikels (*Erich Armand Arthur Joseph Huckel*) papildināja Grothusa mehānismu, ņemot vērā tolaik pieejamo jaunāko informāciju. Pēc viņa domām bez pārlēkšanas ir nepieciešama arī pareiza divu blakus esošo ūdens molekulu orientācija. Mainot lādiņu, jaunais  $\text{H}_3\text{O}^+$  jons arī maina savu orientāciju ūdens molekulu telpā, ļaujot vienam no protoniem labvēlīgā situācijā pārlēkt tālāk (2.8. attēls) [26]. Uz šīs teorijas bāzes attīstījās protonu struktūras difūzijas teorija.



2.8. attēls. Hikeļa protonu pārnese mehānisma shematisks attēls.

1933. gadā šo mehānismu vēl papildināja Bernals (*J.D.Bernal*, Lielbritānija), pieliekot klāt iespēju protonam tunelēties, kad ūdens molekulu savstarpēja orientācija ir labvēlīga pārlēkšanai [27]. Konvejs, Bokriiss un Lintons (*Conway, Bockris un Linton*) 1956. gadā aprēķināja iespēju molekulām un joniem šķidrumā atrasties labvēlīgās pozīcijās un

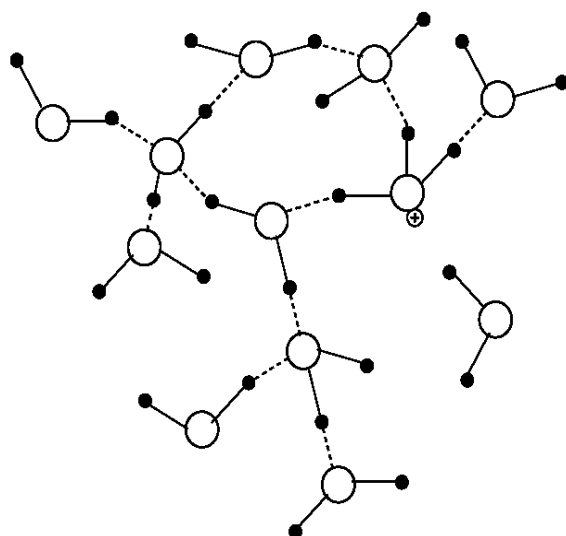
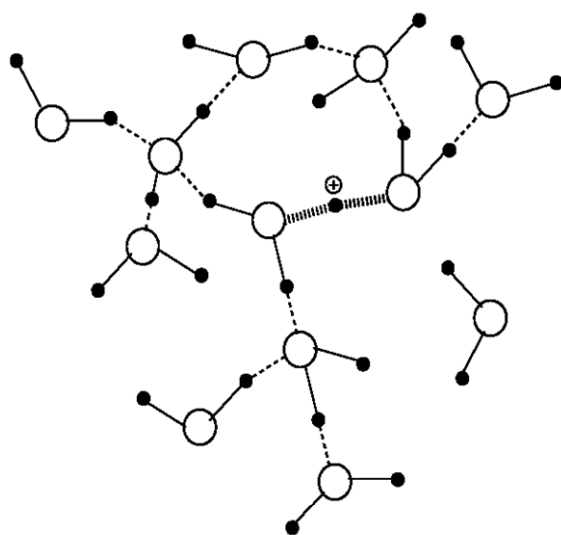
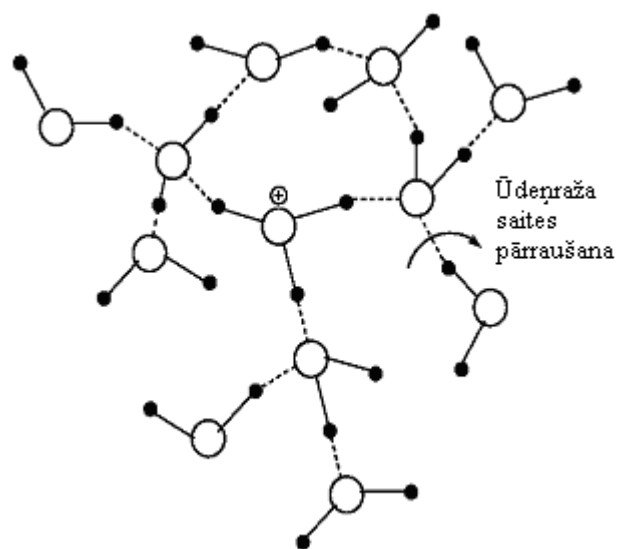
protonam tunelēties. Saskaņā ar viņu darba rezultātiem, tunelēšanās process notiek  $10^{-14}$  sekundēs, bet laiks, lai  $\text{H}_3\text{O}^+$  jons un blakus esošā  $\text{H}_2\text{O}$  molekula atrastos labvēlīgajā orientācijā, –  $2.4 \cdot 10^{-13}$  sekundes, kas nozīmē, ka pārnese procesa ātrumu nosaka tieši šķidrums molekulu orientēšanas procesi [28, 29].

Mūsdienās, apskatot protonu transportu ūdens šķīdumos, parasti izdala trīs jonus:

- $\text{H}_3\text{O}^+$  jons;
- $\text{H}_5\text{O}_2^+$  jons: protons starp divām ūdens molekulām jeb tā sauktais „Zundeļa” jons (*Zundel*) [30];
- $\text{H}_9\text{O}_4^+$  jons:  $\text{H}_3\text{O}^+$  jons ar ūdeņraža saiti saistīts trīs ūdens molekulu grupā, jeb tā sauktais „Eigena” jons (*Eigen*) [31].

Dažreiz apskata arī stāvokļus, kas atrodas starp trīs iepriekšminētajiem, bet galvenā loma tādiem kompleksiem ir kā ierobežotas struktūras pārnese procesu modelēšanā. Piemēram, „Eigena” jona veidošanās vājina vienu H-O saiti  $\text{H}_3\text{O}^+$  jonā, kas palielina iespēju šīs saites protonam pāriet uz blakus esošo ūdens molekulu. Pāriešanas brīdī protons atrodas starp divām ūdens molekulām, tādējādi, to var apskatīt kā „Zundeļa” jonu. Pēc tam, kad protons pievienojas jaunai molekulai, formējoties jaunam  $\text{H}_3\text{O}^+$  jonam, apkārtējas trīs ūdens molekulas ar ūdeņraža saiti pievienojas tam, veidojoties jaunajam kompleksam – „Eigena” jonam (2.9. attēls) [32-39].





2.9. attēls. Simulācija protonu pārnesei starp ūdens molekulām [32].

## Protonu vadīšanas mehānisms polimēru membrānās

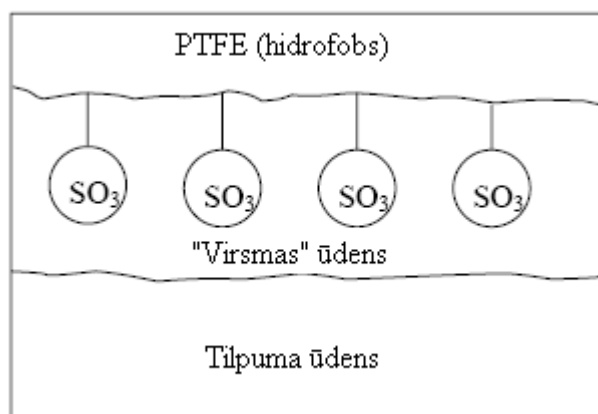
Ūdens, kas saistīts polimēru membrānās, atšķiras no „brīva” ūdens, jo daļa molekulu ir cieši saistīta ar sērskābes SO<sub>3</sub>H grupām, bet tās molekulas, kas atrodas tālāk no polimēra ķēžu „astēm”, uzvedas līdzīgi molekulām ūdens tilpumā [40-43]. Modelējot ūdens absorbciju fluora polimēra Nafion molekulas fragmentiem tiek apskatīts, kas notiek ar SO<sub>3</sub>H grupu, ja tās tuvumā atrodas dažāds ūdens molekulu skaits [44]. Jau pirmajā molekulā veidojas krietni īsāka ūdeņraža saite ar sērskābes grupas ūdeņradi (īsāka par 2.8 Å). Tabulā 2.1 ir doti modelēšanas rezultāti attālumiem starp ūdens molekulu un sērskābes grupu, kā arī jonizēto SO<sub>3</sub> grupu un H<sub>3</sub>O jonu, atkarībā no ūdens molekulu skaita apskatītajā kompleksā. Tikai tad, kad kompleksam ir pievienotas vismaz 3 ūdens molekulas, tiek novērots, ka protons var spontāni disociēties no grupas; pēc 4 un 5 ūdens molekulu iesaistīšanās kompleksā jau var runāt par H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> jona veidošanos, bet joprojām paliek izteikta saite starp hidroksonija jonu un sērskābes grupu; pēc 6 ūdens molekulu iesaistīšanās kompleksā ir novērojama pilnīga protona atdalīšanās no sērskābes grupas.

Balstoties uz šiem modelēšanas rezultātiem ir redzams, ka protonu vadītspējas nodrošināšanai ir nepieciešams noteiktais minimālais absorbēta ūdens daudzums.

Tab. 2.1. Saītes garums hidroksonija jonam ar sērskābes grupu atkarībā no ūdens molekulu skaita kompleksā [44].

Ūdens molekulu skaits	Saites (-SO <sub>2</sub> O-H...OH <sub>2</sub> ) garums, Å	Saites (-SO <sub>2</sub> O...H-OH <sub>2</sub> ) garums, Å
0	0.973	-
1	1.020	2.595
2	1.059	2.496
3	1.562	2.556
4	1.721	2.658
5	1.739	2.693
6	3.679	4.243

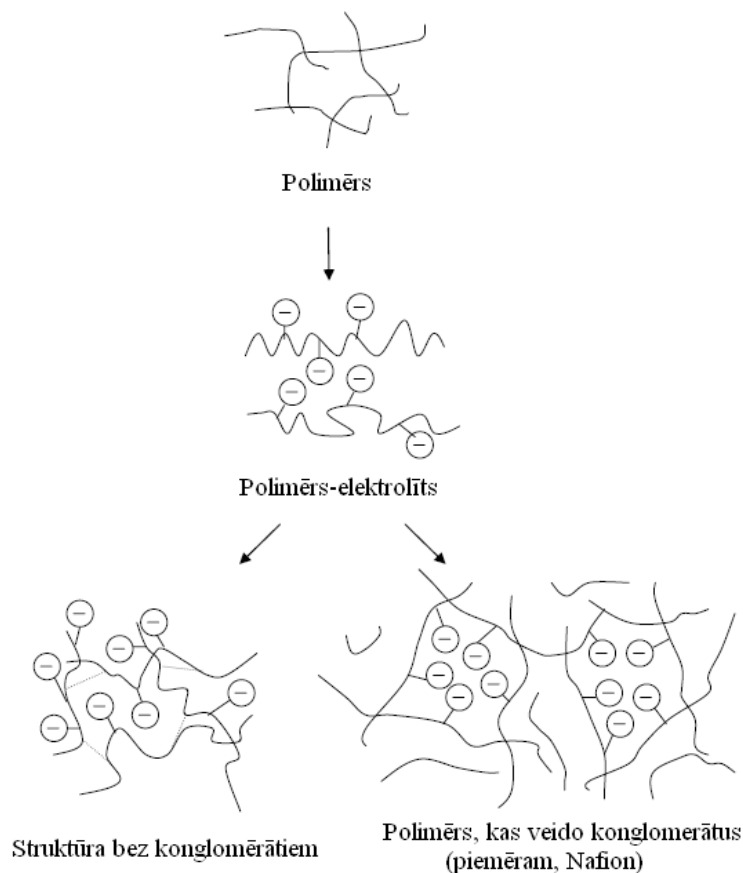
Pētot fluora bāzes polimēru Nafion, tika secināts, ka  $\text{SO}_3^-$  grupa veido ūdeņraža saites ar 5 ūdens molekulām, kas labi saskan ar augstāk aprakstītajiem polimēra struktūras modelēšanas rezultātiem. Pie zema ūdens satura H-O saites garums starp atsevišķām molekulām samazinās, kas savukārt samazina protonu pārnese varbūtību (palēnina to pārnese procesu). Ūdens molekulas mijiedarbība ar negatīvi lādēto  $\text{SO}_3^-$  grupu liek tai polarizēties, kas palielina protonu saturošā kompleksa enerģiju un samazina protona pārnese varbūtību [43]. Joprojām nav līdz galam skaidrs „protonētas” ūdens molekulas ( $\text{H}^+ \dots \text{H}_2\text{O}$ ) stāvoklis Nafiona tipa polimērā; ir pieņemts, ka ūdens molekulas neatrodas vienādā stāvoklī. Pie membrānas poru virsmas – aptuveni 3 – 4 Å biezā slānī, kas apmēram atbilst ūdens molekulas izmēram (O-H saites garums ūdens molekulā ir aptuveni 1 Å) – protonu transports notiek caur cieši saistītām ūdens molekulām paralēli  $\text{SO}_3^-$  grupām. Ja ūdens aizņem visu poru tilpumu, tad poru centrā protonu pārnese notiek līdzīgi kā ūdens tilpumā (2.10. attēls). Ūdens pie poru virsmas raksturojas ar lielāku protona pārnese aktivācijas enerģiju, salīdzinot ar pārnese pa ūdens tilpumu poru vidū.  $\text{SO}_3^-$  grupu blīvums uz poras virsmas un poras struktūra/izmērs noteiks protonu pāreju no virsmas uz tilpumu [45]. Palielinoties polimērā absorbētā ūdens daudzumam, poru izmērs palielinās, ka noved pie protonu tilpuma pārnese procesu dominēšanas. Tas turpinās, līdz tiek sasniegta piesātināšanās pie poras vidējiem izmēriem ap 4 – 6 nm [46].



2.10. attēls. Poras šķērs griezumā un ūdens sadalījums tajā pēc  $\text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$  saites īpašībām Nafion polimēra membrānā [45].

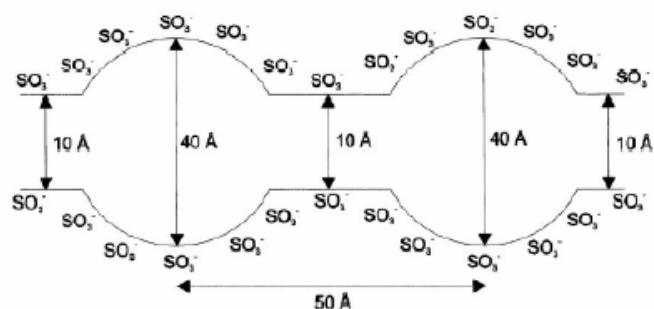
## Polimēru membrānu uzbūve

Apskatot polimēru membrānas uzbūvi, jau 1960jos gados parādījās pirmais modelis, kas spēja vismaz daļēji izskaidrot, kāpēc ir iespējams realizēties protonu pārneses mehānismam membrānā: Eizenberga modelis (*Eisenberg*). Pēc viņa teorijas protonus vadoši polimēri spēj veidot divus struktūras tipus: vienā gadījumā negatīvi lādētās grupas (Nafiona polimērā – sērskābes grupas  $\text{SO}_3^-$ ) neveido konglomerātus, otrajā – veido tos (2.11. attēls). Attīstot šo teoriju, 1970. gadā Eizenbergs pirmo struktūras tipu definēja kā mazus apgabali, kas satur dažus jonu pārus (multiplēti), bet otro - lieli apgabali, kuros ietilpst daudz jonu pāru, kuriem apkārt atrodas polimēra molekulu skelets - klasteri. Polimēra materiālu atbilstoši šai teorijai apraksta ar multiplētiem, kuros atrodas klasteri, skaidrojot tādu sadalījumu ar termodinamisko nesavietojamību (*incompatibility*) starp klasteru jonu grupām un polimēra matricu (skeletu), kurai ir maza dielektriskā konstante. Klasteru formēšanos nosaka polimēra sintēzes apstākļi, ievērojot līdzsvaru starp elektrostatisko enerģiju, kas izdalās, formējot klasterus, un apkārtējās vides sākotnējai temperatūrai atbilstošajiem elastiskajiem un elektrostatiskajiem spēkiem [47].



2.11. attēls. Vadoša polimēra struktūras veidošanās [47].

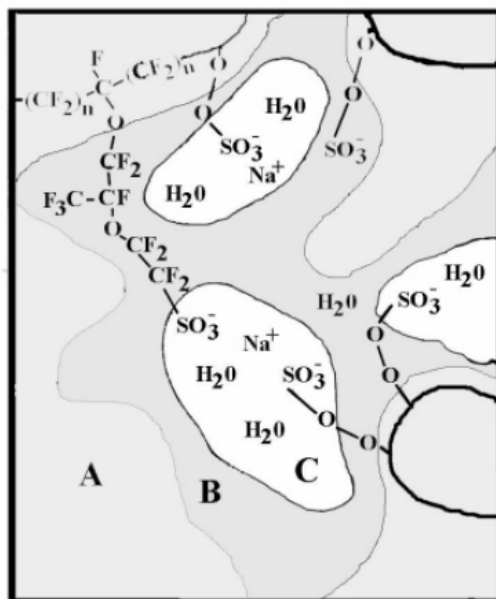
1977. gadā Gērke (*Gierke*) uz Eisenberga modeļa pamata pieņēma, ka klasteros atrodas ne tikai joni, bet arī absorbētais šķidrums, un izstrādāja savu klasteru tīkla modeli (2.12. attēls). Ja klasterus uzskata par sfēriskiem, tad ir vienkārši aprēķināt to diametru, zinot absorbēta šķīdinātāja daudzumu [48]. 1982. gadā Gērke ar Hsu (*Hsu*) uzlaboja šo modeli, ieviešot pus-fenomenoloģisko elastības teoriju jonu klasteriem, kas aprakstīja klasteru izmēru variēšanos atkarībā no membrānas katjonu formas, ekvivalentās masas un absorbētā šķīdinātāja daudzuma. Viņi arī pierādīja, ka īsie kanāli ir termodinamiski stabili [49].



2.12. attēls. Shematiska Nafiona polimēra iekšējā struktūra pēc Gērkes modeļa.

Līdzīgu modeli 1978. gadā izstrādāja Morics (*Mauritz*) et.al., kas spēja aprakstīt Nafiona polimēra struktūru atkarībā no dažādiem fizikālķīmiskiem parametriem. Modelis balstījās uz enerģijas bilanci starp elastiskām polimēru matricas deformācijām un vairākām molekulārām mijiedarbībām, un ļāva pus-kvalitatīvi aprakstīt sakarību starp ūdens absorbciju un polimēra blīvumu [50].

1981. gadā Jēgers un Steks (*Yeager* un *Steck*) postulēja trīs apgabalu modeli, kas korelē ar spektroskopiskiem un jonu difūzijas mērījumu rezultātiem. Pirmais apgabals A ir molekulas skelets, kas Nafiona polimēram ir hidrofobs; otrs apgabals B sastāv no sānu ķēdēm, neliela daudzuma absorbēta ūdens, kā arī neliela daudzuma jonu pāru, kas neieiet klasterī; trešais apgabals C ir hidrofilis un to veido klasteri ar sērpaskābes grupām (jonu pāri: SO<sub>3</sub><sup>-</sup> un H<sup>+</sup>, vai sāls formas gadījumā Na<sup>+</sup>) un absorbētais ūdens (2.13. attēls) [51].



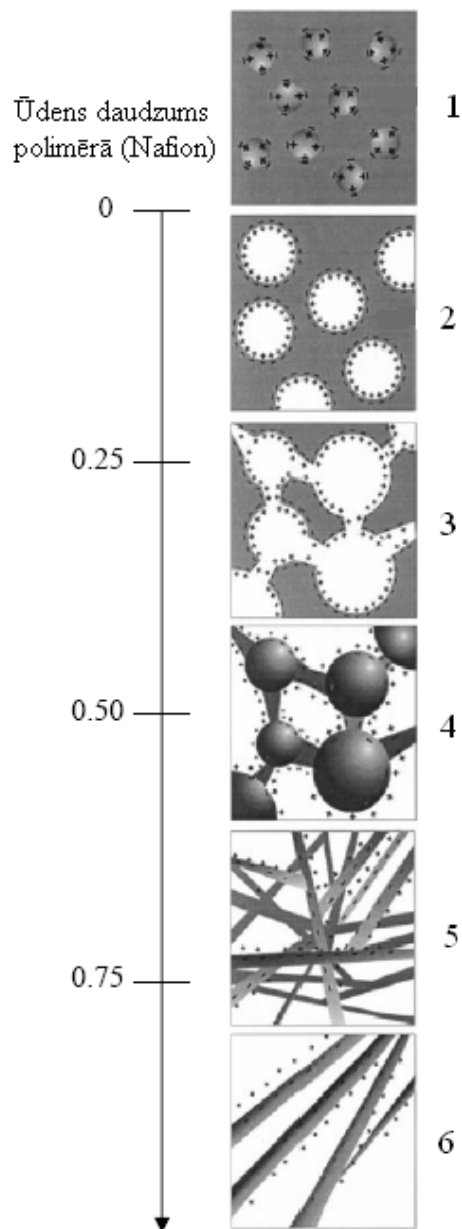
2.13. attēls. Nafiona trīs apgabalu strukturālais modelis [51].

Attīstoties materiālu pētniecības metodēm, 1997. gadā Eikerlings (*Eikerling*) uzlaboja Gīrkes modeli, ievēdot divu tipu poras un ņemot vērā ūdens īpašību maiņu, tam pārejot no tilpuma ūdens par virsmas ūdeni [52]. Tajā pat gadā balstoties uz rentgenstaru un neitronu mazo leņķu izkliedes mērījumu rezultātiem Gebels (*Gebel*) apstiprināja polimērā saistītā ūdens atrašanos „baseinos” – klasteros [53]. 2000. gadā viņš publicēja Nafion polimēra evolūciju no sausa materiāla līdz šķīdram atkarībā no absorbētā ūdens masas. Šo evolūcijas procesu Gebels iedalīja 6 posmos [54]:

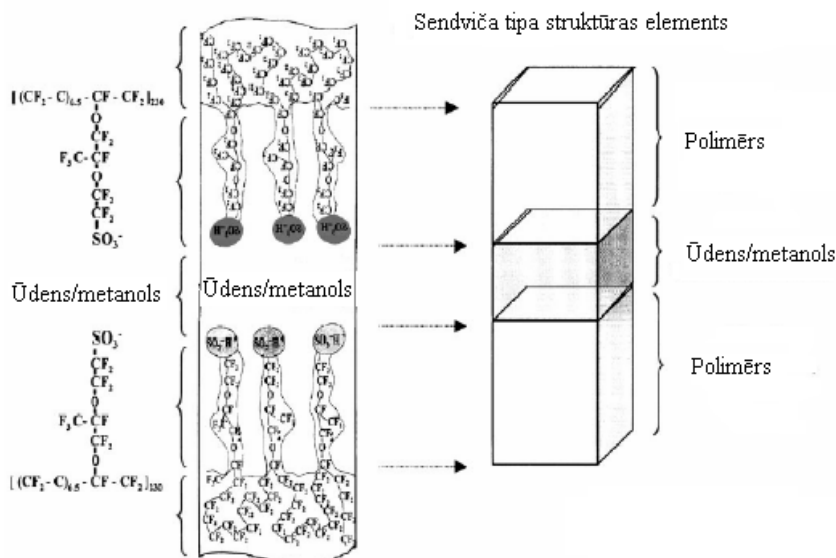
1. Sauss polimērs. Formējas izolēti sfēriskie klasteri ar diametru ap 15 Å un ap 27 Å attālumu starp to centriem;
2. Absorbēts neliels daudzums ūdens. Klasteri izplešas un veido ”ūdens baseinus” ar diametru ap 20 Å un savstarpējo attālumu ap 30 Å, vēl paliekot izolēti, tādēļ materiālam ir ļoti zema protonu vadītspēja.
3. Absorbēts vairāk ūdens. Klasteru izmēri palielinās līdz 40 Å un starp tiem veidojas savienjošie kanāli, jo mazas ir klasteru savstarpējo attālumu izmaiņas. Klasteru diametrs var palielināties līdz 50 Å.
4. Absorbēts daudz vairāk ūdens. Notiek struktūras inversija, kad klasterus un kanālus veido polimēra materiāls.
5. Ūdens daudzums vēl palielinās. Polimēra klasteri sabrūk, veidojot lineārus molekulu fragmentus stieņu veidā, kur stieņa diametrs ir ap 25 Å.

6. Ūdens ir pavisam daudz. Ļoti lielā ūdens daudzumā polimērs atrodas ļoti tuvu izšķīšanas robežai un zaudē struktūru, pārvērtoties koloīdā (2.14. attēls).

Šo sešu pakāpju polimēra struktūras izmaiņu ķēdi 2002. gadā apstiprināja Jungs (*Young*) et.al. ar SANS mērījumu rezultātiem [55].



2.14. attēls. Nafion polimēra struktūras izmaiņas atkarība no absorbētā ūdens daudzuma [49].



2.15. attēls. Hobalda modeļa shematisks attēlojums [56].

Eksistē arī citi līdzīgi modeli, kas apraksta šķīdinātāja (ūdens) absorbciju un ar to saistītas polimēra struktūras izmaiņas, piemēram, Hobalda (*Haubald*) modelis (2.15. attēls) [56], bet būtiskas atšķirības tam un iepriekšminētajiem nav. Eksperimentālie mērījumi ar AFM (atomspēka mikroskops, *atomic force microscopy*) arī apliecina klasteru veidošanos [57, 58].

### Ūdens bilance degvielas šūnā

Ievērojot augstākminēto lielo ūdens lomu protonu vadītspējas nodrošināšanā polimēru membrānā, ir nepieciešams tā daudzumu degvielas šūnā regulēt optimālā līmenī. Nepieciešams apskatīt, kādi ir ūdens avoti un zudumi protonu apmaiņas membrānu DŠ sistēmā. Viens ūdens avots ir DŠ reakcijas produkts ( $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ ), otrs – degvielas gāzu mitrināšana to padeves procesā. Zudumi galvenokārt rodas uz katoda, kur reakcijā radušās ūdens molekulas ar skābekļa plūsmu tiek aiznestas prom. Par līdzsvarojušiem procesiem var uzskatīt ūdens pārneses kustību no anoda uz katodu kopā ar protoniem DŠ darbības gaitā [59, 60], un ūdens molekulu pārneses kustību atpakaļ no katoda uz anodu, ja ir izveidojies koncentrācijas gradients (anoda pusē ūdens molekulu koncentrācija ir zemāka). Šo procesu dēļ nepieciešams regulēt parametrus, kas ietekmē ūdens bilanci DŠ sistēmā. Parciālais spiediens DŠ izejā ir proporcionāls ūdens molekulu daudzumam (koncentrācijai):

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{izeja}} = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{H_2O} + \dot{n}_{O_2} + \dot{n}_{parejais}} \quad (2.1)$$



kur  $n$  – molekulu daudzums, kas no sistēmas iziet 1 sekundes laikā;  $P$  – atbilstošais ūdens tvaiku parciālais spiediens.

Ievietojot visus parametrus un pārveidojot parciālā spiediena vienādojumu, iegūst sakarību:

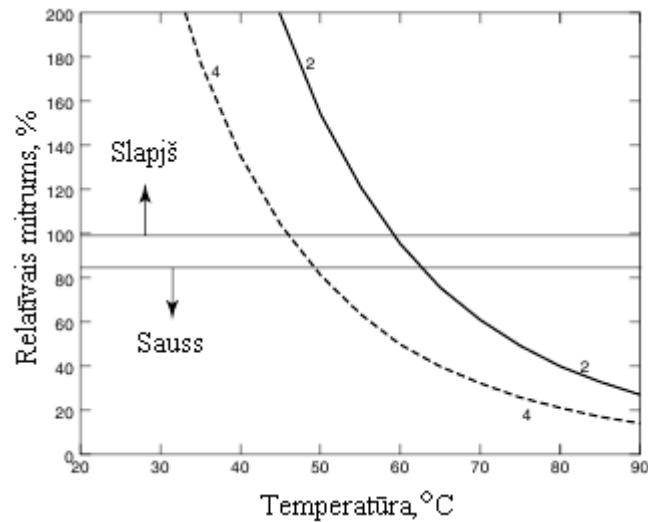
$$p_{H_2O} = \frac{2p_{izeja}}{1 + 4.76\lambda} \quad (2.2)$$

kur  $\lambda$  ir stehiometriskais proporcionalitātes koeficients, ar kuru reizinot patērēto gāzu daudzumu, aprēķina nepieciešamo gāzu daudzumu, kas jāpievada.

Izmantojot sakarību (2.2) ir iespējams aprēķināt, kādos apstākļos DŠ strādās bez papildus ūdens ievadīšanas sistēmā. Izmantojot piesātināta tvaika spiedienu (Tab.2.2), kas ļauj izskaitļot izvadītā ūdens daudzumu pie dotās temperatūras, un stehiometriskā koeficienta vērtības 2 un 4, kā arī izvēloties DŠ darba spiedienu vienādu ar 100 kPa (neliels pārspiediens), varam uzzināt ūdens daudzumu izejā (izteikts kā izejas gaisa relatīvais mitrums) atkarībā no DŠ darba temperatūras (2.16. attēls).

*Tab.2.2. Piesātināta ūdens tvaika spiediena atkarība no temperatūras [42].*

T, °C	Piesātinātu ūdens tvaiku spiediens, kPa
15	1.71
20	2.34
30	4.25
40	7.38
50	12.35
60	19.94
70	31.19
80	47.39
90	70.13

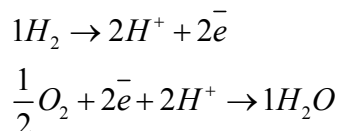


2.16. attēls. Teorētiski aprēķināta relatīvā mitruma atkarība gaisam degvielas šūnas izejā no darba temperatūras pie dotiem stehiometriskajiem koeficientiem 2 un 4 [61].

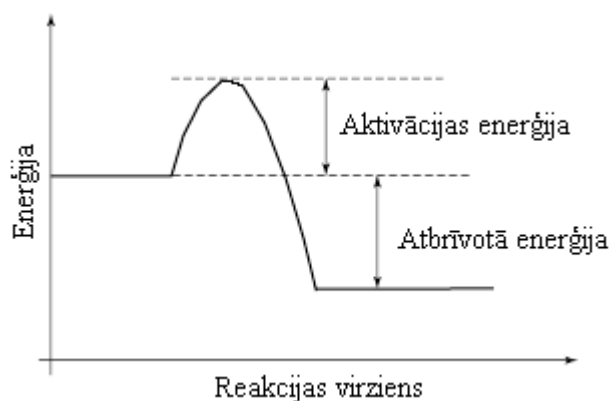
Pie mitruma mazāka par 85%, DŠ ir pārāk sausa, jo sākumā tika pieņemts, ka viss ūdens sistēmā ir tikai no reakcijas produktiem un prom tiek aizvests ar pievadītā gaisa plūsmu. Ja relatīvais mitrums ir virs 100%, tas nozīmē, ka daļa ūdens kondensējas, kas nozīmē, ka elektrodi ir „applūduši”, un ūdens bloķē gāzes padeves kanālus, tādējādi traucējot DŠ darbību. Apskatot DŠ sistēmas darbību atkarībā no temperatūras, var pamanīt, ka līdz apmēram 60 °C ir iespējam atrast tādas darba parametrus, ka DŠ nav nepieciešama papildus mitrināšana. Toties pie augstākām darba temperatūrām, lai sasniegtu labus rezultātus, mitrināšana ir ieteicama [61].

## 2.3 Strāvu ierobežojošie faktori degvielas šūnā

Vienkāršoti procesus DŠ var aprakstīt ar divām reakcijām (2.1) un (2.2), kas katra notiek uz sava elektroda:



No šāda pieraksta ir skaidrs, ka elektriskā strāva, ko spēj ražot DŠ, ir saistīta ar vairākiem faktoriem, piemēram, degvielas (ūdeņraža) un oksidētāja (skābeklis) pieejamā daudzuma, elektrodu pretestības, reakcijas produkta (ūdens) aizvadīšanas spējas u.c.. Ja strāva bija viens DŠ parametrs, tad cits parametrs ir reakcijas enerģētiska bilance, jo no tās izriet reakciju (2.1) un (2.2) rezultātā iegūtā enerģija. Klasiskais modelis vienkāršām eksotermiskām reakcijām paredz, ka nepieciešams pārvarēt noteiktu enerģētisko barjeru, lai reakcija notiktu. Izdalītā enerģija ir atkarīga no tā, kādā līmenī reakcijas rezultātā pāries sistēma (2.17. attēls). Tas pats modelis nosaka arī to, ka ja sistēmā gāzes molekulai ir maza varbūtība saņemt nepieciešamo aktivācijas enerģiju, tad reakcijas ātrums ir ļoti neliels.



2.17. attēls. Klasiskā enerģijas diagramma vienkāršai eksotermiskai ķīmiskajai reakcijai degvielas šūnā.

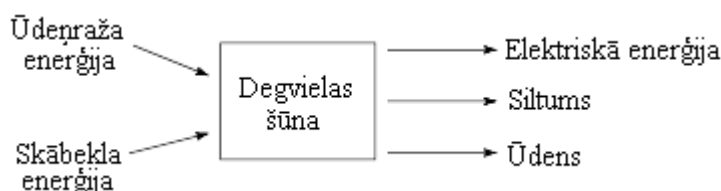
Lai paātrinātu gāzu reakcijas vai to skaitu laikā vienībā DŠ, var izmantot vairākas iespējas:

- Lietot katalizatorus;
- Paaugstināt temperatūru;
- Palielināt elektrodu laukumu.

Pirmās divas iespējas var attiekties uz jebkādu reakciju, bet trešā ir ļoti svarīga tieši DŠ gadījumā, jo aktīvo elektrodu laukumu nosaka šūnas uzbūve un komponentu novietojums. Elektrodu laukuma ietekme uz producēto enerģiju ir saistīta ar elementāro reakciju skaitu, ko tieši nosaka šis faktors. Pie tam tā ietekmi nevar uzskatīt par tieši proporcionālu elektroda garumam/platumam, jo reāli robežvirsmas ir nanostrukturētas un trīsdimensionālas, un uz tās saskaras trīs fāzes – gāze, kas kontaktējas gan ar elektrodu, gan arī ar elektrolītu (membrānu). Praksē to nodrošina, elektroda slāni veidojot ar porainu struktūru, jo arī polimēra elektrolīts – membrāna – ir poraina. Tieši šī iemesla dēļ aktīvais robežvirsmas laukums, kas nosaka sistēmā saražoto enerģiju, nav tieši saistīts ar makroskopiskajiem elektroda un membrānas izmēriem.

### Energētiskie jautājumi

Apskatot DŠ darbību, ir nepieciešams apskatīt enerģijas bilanci, jeb noteikt, cik daudz enerģijas ir iespējams iegūt ar tādu sistēmu. Lai to izdarītu, vispirms jānodēfīnē sistēmā notiekošie procesi. Ja DŠ papildus netiek sildīta, tad vienīgais enerģijas pieplūdes avots ir gāzes: degviela (ūdeņradis) un oksidētājs (skābeklis), bet izejas produkti ir elektriskā enerģija, siltums un ūdens (2.18. attēls). Elektriskā enerģija un siltums ir fizikā labi pazīstami lielumi, bet gāzes molekulu enerģija nav tik viennozīmīgi noteikts parametrs.



2.18. attēls. DŠ enerģijas bilance [10].

Runājot par kāda savienojuma ķīmisko enerģiju, izmanto tādas jēdzienus kā entalpija, Helmholca funkcija, Gibbsa enerģija. Joprojām izmanto arī siltumspēju, bet pēdējos gados ārzemju rakstos sāk izmantot tādu jēdzienu kā „exergy”, lai aprakstīt procesus augsttemperatūru DŠ. No visa klāsta svarīgākā ir Gibbsa brīvā enerģija, kuru var definēt kā pieejamo enerģiju, kas spēj padarīt ārējo darbu, bet kurā neietilpst tā enerģijas daļa, kas maina spiedienu un/vai tilpumu sistēmā. Tātad DŠ gadījumā runa iet tikai par darbu, kas saistīts ar elektronu kustību.

Visiem augstāk minētajiem termodinamikas jēdzieniem ir divi svarīgi atskaites punkti, līdzīgi pieejai mehāniskajā enerģijā. Pirmais, līdzīgi potenciālai enerģijai arī

ķīmisko reakciju termodinamikā ir iespējams definēt atskaites punktu, kur enerģija ir 0. Tāpēc bieži vien runa iet ne par „tīro” Gibbsa enerģiju, bet sistēmas veidošanās Gibbsa brīvo enerģiju (*Gibbs free energy of formation*), kas ļauj vienkāršot apskatāmas sistēmas matemātisko aprakstu, pieņemot, ka sākumā Gibbsa brīvā enerģija ir 0, ja DŠ darbojas standartapstākļos (pie istabas temperatūras un 0.1 MPa spiediena). Otrais punkts ir fakts, ka lielāku lomu DŠ sistēmas termodinamiskajā aprakstā spēlē nevis enerģijas vērtība, bet tās izmaiņa. Lai atvieglotu aprakstu, izmaiņu apskata uz 1 molu vielas, apzīmējot to ar mazo burtu un svītru virs tā (piemēram Gibbsa brīvas enerģijas izmaiņu  $\Delta G_f$  uz 1 molu apzīmē ar  $\Delta \bar{g}_f$ ).

No otras puses, DŠ enerģētisko bilanci var aplūkot kā elektronu padarīto darbu. Katra ūdeņraža molekula, kas piedalās reakcijā, satur 2 elektronus, kas aiziet uz ārējo ķēdi. Ja Gibbsa enerģiju apskatījām uz 1 molu, tad arī elektronu pārnese procesu raksturosim ar to pašu vienību. Viens mols ūdeņraža satur  $N_A$  (Avogadro skaitlis) molekulu, tātad darbu padarīs  $2N_A$  elektroni un tā vērtība ir:

$$\text{Darbs} = \text{lādiņš} \cdot \text{spriegums} = (-2N_A e) \cdot E = -2FE \quad (2.3)$$

kur ”-e” ir elektrona lādiņš, F – Faradeja konstante (elektrona lādiņš 1 molam) un E – elektrodzinējspēks.

Ja DŠ uzskata par atgriezenisku sistēmu, tad Gibbsa enerģijas izmaiņa un padarītais darbs uz 1 molu ir vienādi, un sistēmas elektrodzinējspēku izsaka attiecība:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{g}_f &= -2FE \\ E &= -\frac{\Delta \bar{g}_f}{2F} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Piemēram, ja DŠ strādā pie 100 °C, tad to elektrodzinējspēks pie spiediena 0.1 MPa un tīrām gāzēm ir:

$$E = -\frac{-225.2}{2 \cdot 96.485} = 1.17V$$

Ja reakcijā piedalās citu gāzu molekulas, tad elektrodzinējspēku var aprēķināt, ņemot atbilstošas Gibbsa enerģijas izmaiņas un „2” vietā ievietojot skaitli z, kas ir vienas degvielas molekulas atdotais elektronu skaits.

Reālā sistēmā elektrodzinējspēks vienmēr ir mazāks par teorētiski aprēķināto vērtību, jo DŠ notiek procesi, kurus idealizētajā pieejā neņem vērā:

1. Aktivēšanas zudumi (*activation losses*);
2. Degvielas un elektronu pārnese cauri elektrolītam;

3. Omiskie strāvas zudumi strāvas kolektorā un ārējā ķēdē;
4. Masas transports un degvielas gāzes zudumi.

Aktivēšanas zudumi ir saistīti ar reakciju, kas notiek uz elektrodiem, jo daļa sprieguma aiziet uz to, lai elektronus pārvietotu uz/no elektroda. Šo parādību pirmais aprakstīja Tāfels (*Tafel*) 1906. gadā, pētot elektrodu virssprieguma dabu elektroķīmiskās reakcijās. Viņš pamanīja, ka virsspriegumu var aprakstīt ar vienkāršu empīrisku formulu, ja izmantot logaritmus:

$$\Delta V_{akt} = A \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (2.5)$$

kur  $A$  ir konstantes,  $i$  – strāvas blīvums,  $i_0$  – apmaiņas strāvas blīvums, pie kura virsspriegums sāk atšķirties no 0 Tāfela tuvinājumā. Tā ka Tāfela diagramma un vienādojums ir empīrisks apraksts eksperimentāliem rezultātiem, tad:

- Tāfela vienādojumu var izmantot tikai ja  $i > i_0$ .
- Jo lēnāka reakcija, jo lielāka konstante  $A$ .

Izmantojot Tāfela vienādojumu, var izteikt strāvu sistēmā. To apraksta tā sauktais Batlera-Volmera (*Butler–Vollmer*) vienādojums:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{2\alpha F \Delta V_{akt}}{RT}\right) \quad (2.6)$$

Ja pieņem, ka citu zudumu nav kā tikai virsspriegums uz viena elektroda, tad spriegums  $V_{DŠ}$  ir

$$V = E - A \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (2.7)$$

Kā izriet no vienādojuma (2.7), ņemot vērā vienādojumu (2.6) aktivēšanas zudumus  $DŠ$  sistēmā var samazināt, mainot sekojošus parametrus:

- Paaugstināt temperatūru;
- Izmantot labāku katalizatoru;
- Palielināt elektroda aktīvo virsmu;
- Palielināt degvielas/oksidētāja koncentrāciju;
- Palielināt gāzes spiedienu.

$DŠ$  darbības lietderības samazināšanās ir saistīta arī ar to, ka ne visa degviela izreaģē, dodot elektrību, jo pastāv iespēja daļai degvielas iziet caur membrānu, neizreaģējot. Arī ir iespējams, ka membrānai piemīt kaut neliela elektronu vadītspēja, kuras dēļ elektroni nepastrādā darbu ārējā ķēdē. Ūdeņraža  $DŠ$  šie efekti spēlē lielu lomu,

piemēram, PEMFC atvērtās ķēdes gadījumā maksimāli iegūstamais spriegums ir apmēram par 0.2 V mazāks kā teorētiski iegūstamais 1.2 V. Izmērīt iekšējās strāvas DŠ sistēmā ir grūti, tādēļ parasti šim nolūkam izmanto gāzu patēriņa mērīšanu (kas arī nav viegli, ja to daudzums ir mazs, kā tas ir zemu temperatūru DŠ gadījumos).

Lai teorētiski aprakstītu šo parādību, ievied iekšējo strāvu  $i_n$ , kas apraksta abas augstāk minētās parazītiskās strāvas, un ievieto DŠ sprieguma formulā (2.7):

$$V = E - A \ln \left( \frac{i + i_n}{i_0} \right) \quad (2.8)$$

Omiskie strāvas zudumi ir visvieglāk saprotami, jo ir saistīti ar tādām labi zināmām parādībām kā elektrodu elektriskā pretestība un elektrolīta pretestība jonu plūsmai, ko apraksta ar Oma likumu. Lai šo strāvas zudumu daļu pievienotu pārējiem zudumiem, nepieciešams pārveidot uz laukuma vienību:

$$\Delta V_{ohm} = i \cdot r \quad (2.9)$$

kur  $i$  ir strāvas blīvums un  $r$  – īpatnējā virsmas pretestība (*area-specific resistance*).

Lai samazinātu šo zudumu daļu, ir nepieciešams:

- Veidot elektrodus ar pēc iespējas mazāku pretestību;
- Izvairīties no lieliem kontaktpotenciāliem starp dažādiem elektroda materiāliem to savienojumu vietās;
- Samazināt elektrolīta biezumu (saīsināt jonu ceļu elektrolītā).

Pēdējais punkts liekas viegli realizējams, bet parasti, samazinot membrānas biezumu, samazinās arī tās mehāniskā izturība, palielinās iespēja elektriskajai caursītei un gāzu caurplūdei. Tāpēc šis uzdevums reducējas uz optimāla biezuma membrānas izmantošanu, rūpīgi piemeklējot elektrodu un strāvas kolektoru materiālus.

Tā ka uz abiem elektrodiem DŠ sistēmā notiek gāzu patēriņš, ir paredzams gāzes spiediena kritums sistēmā. Lai to kompensētu, ūdeņraža gadījumā jāveido atgriezeniskā saite DŠ saražotajai strāvai ar gāzes padeves sistēmu. Ja skābeklis otram elektrodam tiek padots no gaisa, tad skābeklim klāt nāk vēl citas gāzes, tāpēc biežāk runā par parciālā spiediena samazināšanos, jo tieši tam ir lielāka loma. Tā ka abas gāzes ir nepieciešamas reakcijai DŠ, tad parciālā spiediena samazināšana uz jebkura no elektrodiem izraisa sistēmas sprieguma kritumu. Pētniekiem vēl nav izdevies atrast teoriju, kas aprakstītu sprieguma izmaiņu gadījumā, ja skābekļa degviela tiek padota kā gaiss. Parasti izmanto empīrisku izteiksmi, kas balstās uz eksperimentāliem rezultātiem, un kurai nav teorētiskā pamatojuma:

$$\Delta V_{transporta} = m \cdot \exp(n \cdot i) \quad (2.10)$$

Konstantes  $m$  un  $n$  vērtības parasti ir ap  $3 \cdot 10^{-5}$  V un ap  $8 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/mA attiecīgi [101, 102].

### Sprieguma izteiksme DŠ

Ja strāvas blīvums DŠ ir  $i$ , tad spriegumu var aprēķināt, ņemot vērā visus augstāk apskatītos zudumu avotus un to vienādojumus (2.7), (2.8), (2.9) un (2.10):

$$\begin{aligned} V &= E - \Delta V_{aktivēšanas} - \Delta V_{omiskie} - \Delta V_{transporta} \\ V &= E - i \cdot r - A \cdot \ln\left(\frac{i + i_n}{i_0}\right) + m \cdot \exp(n \cdot i) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Ja atceras, ka  $i_n$ , kas atbilst degvielas plūsmi caur elektrolītu, ir mazs lielums, salīdzinot ar citiem formulā ieejošiem, tad aktivēšanai atbilstošie sprieguma zudumi:

$$\Delta V_{aktivēšanas} = A \cdot \ln(i) - A \cdot \ln(i_0) \quad (2.12)$$

Tā kā  $i_0$  pēc definīcijas ir konstante, tad arī otrā puse no izteiksmes ir konstante. Tāpēc to pieliek klāt elektrodzinējspēkam  $E$ , ieviešot jaunu konstanti – atvērtās ķēdes spriegumu  $E_{oc}$  (OC no angl. *open circuit*). Tad sprieguma izteiksme vienkāršojas (2.13) un labi apraksta reālas DŠ sistēmu:

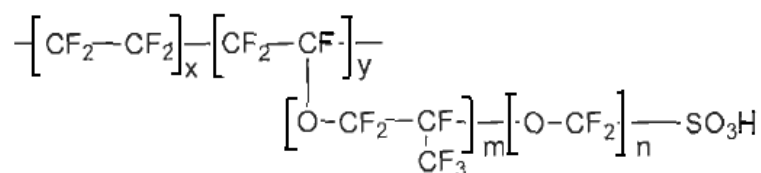
$$\begin{aligned} V &= E - i \cdot r - A \cdot \ln\left(\frac{i + i_n}{i_0}\right) + m \cdot \exp(n \cdot i) = \\ &= E + A \cdot \ln(i_0) - i \cdot r - A \cdot \ln(i) + m \cdot \exp(n \cdot i) = \\ &= E_{oc} - i \cdot r - A \cdot \ln(i) + m \cdot \exp(n \cdot i) \end{aligned} \quad (2.13)$$



## 2.4. Izmantotie polimēri

### SPEEK un SPEKK

Nafion un pēc tā ķīmiskās struktūras līdzīgi veidotie polimēri (2.19. attēls) joprojām ir visizplatītākie ūdeņraža tehnoloģiju pielietojumos (elektrolīzeri, degvielas šūnas) šodien, bet tiem ir virkne trūkumu, kas liek zinātniekiem joprojām meklēt citus materiālus.

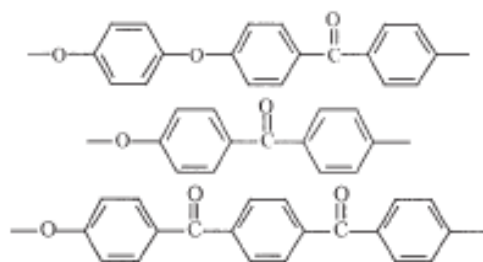


Nafion	$m=1, n=2, x=5-13, y=1000$
Flemion	$m=0, n=1-5$
Aciplex	$m=0, 3, n=2-5, x=1.5-14$
Dow Membrane	$m=0, n=2, x=3.6-10$

2.19. attēls. Nafion-a tipa komerciālu polimēru ķīmiskā struktūra [63].

Viens no trūkumiem ir to dehidratācija, arī vājā mehāniskā izturība pie darba temperatūrām ap 80 °C [62]. Dehidratācijas rezultātā samazinās protonu vadošo kanālu skaits, kā rezultātā pazeminās protonu vadītspēja, bet vājas mehāniskās izturības dēļ starp anodu un katodu var izveidoties īssavienojums. Tieši sliktās mehāniskās īpašības fluora polimēru membrānām neļauj tās iegūt ļoti plānas, lai samazinātu iekšējo pretestību sistēmai.

Viena alternatīva Nafion tipa polimēriem ir iespēja izmantot citus sulfonētus polimērus, kuriem ir Nafion polimēriem līdzīgs protonu vadītspējas princips, bet atšķiras polimēra skeleti. Pētīto polimēru klāsts ir liels: poliketoni [64-68], poliimīdi [69-73], poli(arilēn-ēter-fosfīn-oksīd)i [74, 75], poli(arilēn-ēter-sulfon)i [76-83]. Bieži vien polimēriem, kas tiek pakļauti sulfonēšanai, ir vēl viena priekšrocība – tie tiek izmantoti citās nozarēs (piemēram kontaktlēcu veidošanai redzes zinātnē) un tādēļ to ražošana ir jau komercializēta, kas nozīmē tikai to, ka izejviela ir pieejama un pieņemamā cenā.



2.20. attēls. Poli(arīl-ēter-keton)u polimēru saimes izplatītākie pārstāvji, kurus liek priekšā izmantošanai DŠ membrānu materiālos (no augšas: poli(ēter-ēter-keton)s, poli(ēter-keton)s, poli(ēter-keton-keton)s) [84].

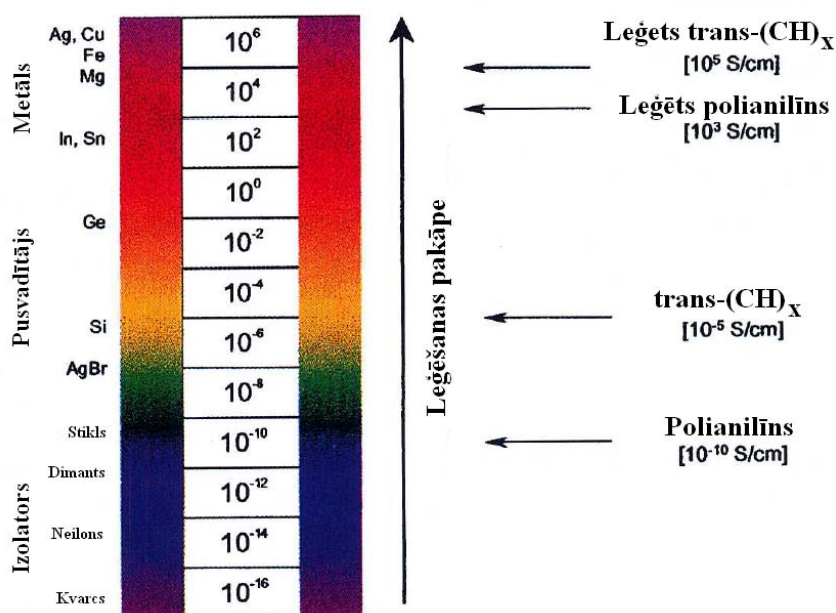
Poli(arīl-ēter-keton)i ir polimēru saime, kurai atkārtotošie elementi izveidoti pamatā uz benzola gredzenu bāzes (2.20. attēls). Kā pārstāvjiem no aromātisko savienojumu klases to sulfonēšanas metodes ir izpētītas (par tiem plašāk sadaļā par darbā pētīto polimēru sintēzi). Bez ķīmiskas izturības šiem polimēriem piemīt arī labas mehāniskas īpašības un termiskā stabilitāte.

Poli(ēter-ēter-keton)s (PEEK) ir polimērs, kuru izmanto vairākās tautsaimniecības nozarēs, piemēram, transportā, elektronikā, vadu izolācijā, medicīnā un arī pārtikas iepakojuma ražošanā. Bez visām poli(arīl-ēter-keton)iem raksturīgām īpašībām tam piemīt vēl viena, kas sekmē šī polimēra izmantošanu protonus vadoša polimēra skeleta veidošanai, proti -fakts, ka PEEK ir hidrofobs savienojums. Tādējādi ir nodrošināta ūdens iespiešanās tikai sulfonētajos kanālos, nevis visā membrānas tilpumā [85]. No ražošanas viedokļa PEEK ir labāks kā polimēri uz fluora bāzes, piemēram, Nafion, jo nesatur fluoru. Savukārt no degvielas šūnu viedokļa tas ir trūkums, jo fluors palielina ķīmisko izturību pret aktīvā skābekļa iedarbību. Līdzīgi Nafion-am, PEEK polimēru protonu vadītspēja ir atkarīga no ūdens daudzuma polimērā, kas arī izraisa problēmas, izvēloties PEEK membrānu ģeometriskos izmērus (biezumu). Piemēram 70 μm biezas SPEEK membrānas DŠ deva salīdzināmus rezultātus ar 125 μm bieza Nafion115 polimēra DŠ; citi autori atzīmē iespaidīgo SPEEK darba resursu: pēc viņu rezultātiem Nafion tipa membrānas darba resurss nepārsniedz 50 stundas, bet SPEEK membrānas tādos pašos apstākļos darbojas vismaz 400 stundas. Par galveno SPEEK membrānu priekšrocību uzskata to pieejamo cenu pie līdzīgām īpašībām.

Poli(ēter-keton-keton)s ir salīdzinoši jaunāks polimērs, kuram arī piemīt laba termiskā stabilitāte, labas ķīmiskas un mehāniskas īpašības, bet publikāciju par to pielietojanu degvielas šūnās ir salīdzinoši maz.

## Polianilīns

Elektronus vadošie polimēri tika atklāti 1960os gados Makdiarmīda (*MacDiarmid, Pensilvānijas Universitāte ASV*) grupā, pētot polianilīna (PANI) uzvedību hlora, joda un broma tvaikos un novērojot vadītspējas pieaugumu pat 12 reizes istabas temperatūrā. Šī pētnieku grupa veltīja daudz laika poliacetilēna un PANI pētījumiem un viņu rezultātus 2000. gadā novērtēja ar Nobeļa prēmiju ķīmijā „par vadošo polimēru atklāšanu un pētījumiem” (prēmija pasniegta Alanam Hēgeram (Alan J. Heeger), Alanam Makdiarmīdam (Alan G. MacDiarmid) un Hideki Širakavam (Hideki Shirakawa)) [87]. Šeit jāpiebilst, ka ar jēdzienu „vadošais polimērs” nav domāta nevadoša organiskā viela, kurai mehāniski pievienota neorganiska elektronus vadoša viela, bet gan polimērs, kas vada elektronus bez piejaukumu palīdzības, kā uzsvēra Makdiarmīds savā Nobeļa prēmijas laureāta lekcijā [88]. Pēdējos bieži sauc par leģētu polimēru (*doped polymer*), jo nosaukumu „vadošais polimērs” (*conducting polymer*) bieži izmanto tieši mehāniski samaisītu materiālu apzīmēšanai.



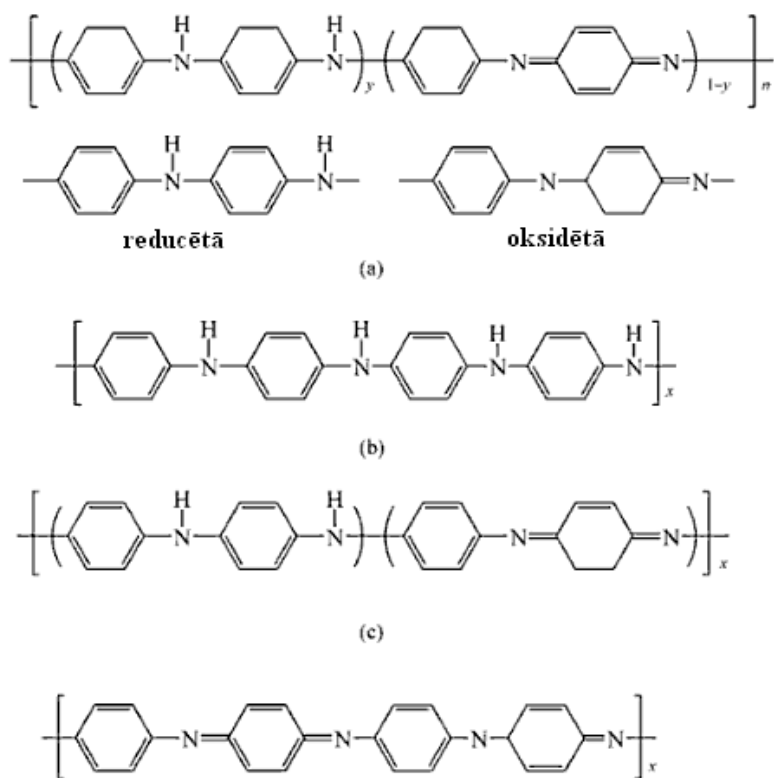
2.21. attēls. Elektronu vadītspēja polimēriem uz poliacetilēna ( $(\text{CH})_x$ ) un polianilīna bāzes [88].

Leģēšanas procesā polimēri, kuru elektrovadāmība parasti ir ar kārtu no  $10^{-10}$  līdz  $10^{-5}$  S/cm, pāriet jaunā stāvoklī, kas raksturojas jau ar krietni augstāku vadītspēju: no 1 līdz  $10^4$  S/cm (2.21. attēls). Atkarība no leģēšanas reakcijas tos iedala:

- Red-oks tips – mainās elektronu daudzums polimēra ķēdē;

- P-tips (negatīvais lādiņš  $\delta^-$  lokalizējas uz ievadītajiem joniem, piemēram, joda);
- N-tips (pozitīvais lādiņš  $\delta^+$  lokalizējas uz ievadītajiem joniem, piemēram, litija) [89, 90];
- Bez papildus jonu ievadīšanas
  - Foto-leģēšana – materiāla elektroni, saņemot enerģiju no gaismas kvantiem, pārlec starp enerģētiskām zonām [91];
  - Lādiņa ievadīšana – ar sistēmu, kas sastāv no vadītāja (metāls), izolatora un pusvadītāja (polimērs), pēdējā ievie elektronus, - ar šo metodi ir iegūti supravadoši polimēri [92];
- Ne-red-oks tips – elektronu daudzums polimēru ķēdē nemainās, bet mainās enerģētiskie līmeni. Tieši šī metode ir izmantota vadoša polianilīna sintēzei.

Pētījumu rezultātā Makdiarmīda grupa izveda vispārīgo polianilīna formulu un tā galvenās atvasinātās formas, no kurām viena – pusoksidētā – ir elektrons vadoša (2.22. attēls) [93-95]. Skatoties uz vispārīgo formulu var padomāt, ka polimērs var eksistēt visās iespējamās modifikācijās no  $y = 0$  līdz  $y = 1$ , bet pētnieki pierādīja, ka polimēri eksistē tikai trīs modifikācijās ( $y=0; 0.5; 1$ ), un polimēru paraugos, kuri neatbilst precīzi  $y=0; 0.5; 1$  stehiometrijai, ir maisījums no 3 stabilajām formām atbilstošās proporcijās [96, 97].



2.22. attēls. PANI formas (a) vispārīgais izskats un to sastāvdaļas; (b) leucoemeraldine base (LEB) vai pilnīgi reducētā forma; (c) emeraldine base (EB) vai pus-oksidētā forma; (c) pernigraniline (PEN) vai pilnīgi oksidētā forma [99].

Ir veikti arī pētījumi [98] par polianilīna piejaukšanu protonus vadošiem polimēriem DŠ, un parādīts, ka tas palielina katalizatora izmantošanas iespēju no 57% līdz 75% (jo vairāk katalizatora, jo sistēma spēj strādāt pie lielākiem strāvas blīvumiem), skābekļa reakciju ātrumu. Tas palielina polianilīna pievilcību izmantošanai DŠ gāzu difūzijas un katalizatora slānī, ko iecerēts realizēt mūsu darbā

### 3. Eksperimentālās metodes

#### 3.1. Materiāli

Darbā izmantotas vielas, kas bija gan reaģenti ķīmiskajās reakcijās, gan paraugu veidojoši polimēri un monomēri:

- Poli(ēter-ēter-keton)s – polimērs, kas tika sulfonēts, lai izveidotu protonus vadošo polimēru (PEEK);
- Sulfonēts poli(ēter-ēter-keton)s – protonus vadošais polimērs (SPEEK);
- Sulfonēts poli(ēter-keton-keton)s – protonus vadošais polimērs (SPEKK);
- Anilīna hidrohlorīds – monomērs, kas tika izmantots polianilīna sintēzē;
- Polianilīns – elektronus vadošais polimērs (vienā no formām) (PANI);
- Polivinilidenfluorīds – mehāniski un ķīmiski stabils polimērs īpašību uzlabošanai (PVDF);
- Dodecilbenzensulfonskābe – oksidētājs (DBSA);
- Organiskie šķīdinātāji:
  - DMSO - dimetilsulfoksīds;
  - DMAC - dimetilacetamīds;
  - NMP - N,N-metilpirolidons;
- Sērskābe  $H_2SO_4$ ;
- Fosforskābe  $H_2PO_4$ ;
- Peroksīds  $H_2O_2$  – ķīmiskās stabilitātes testam;
- Dzelzs Fe – ķīmiskās stabilitātes testam.

Visi reaģenti tika iegādāti no firmas Aldrich un izmantoti bez papildus apstrādāšanas, izņemot PEEK, kas tika iegādāts no kompānijas Victrex, un SPEKK, kas tika iepriekš sintezēts GKSS Polimēru institūtā un SPEEK, kas tika sulfonēts šā darba ietvaros.

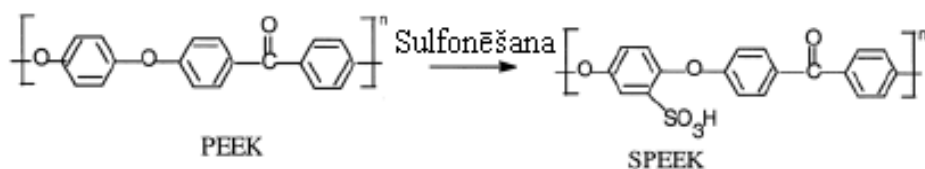
### 3.2. Polimēru sintēze

Mūsu darba ietvaros tika izmantoti vairāki polimēri, kas, galvenokārt, tika iegādāti jau gatavā formā. Tomēr daļai paraugu bija nepieciešama sintēze. Viens no sintēzes procesiem, kas tika izmantots mūsu darbā, ir sulfonēšana: - sērskābes grupas SO<sub>3</sub>H pievienošana polimēram. Otrs darbā izmantotais sintēzes process bija polimerizācija, kad no monomēriem tika izveidots polimērs.

### Sulfonēšana

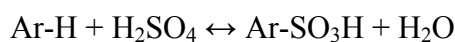
Sulfonēšanas (šis termins ir izmantots PEEK polimēra sulfonēšanas procesa apzīmējumam) reakcija ļauj izveidot poli(ēter-ēter-keton)u sulfonēto formu (3.5. attēls). Tāds reakciju tips – aromātisko savienojumu sulfonēšana – ir labi zināms, un to bieži izmantots medikamentu, mazgāšanas līdzekļu, krāsvielu un daudzām citās nozarēs nepieciešamu vielu sintēzes procesos. Lai ražotu sulfurētu aromātisku vielu, var tikt izmantoti vairāki paņēmieni, kas saistīti ar reaģentu izvēli:

- Koncentrētā sērskābe;
- Uz sēra trioksīda SO<sub>3</sub> bāzēti reaktīvi;
- Acetilsulfāts;
- Hlorsulfonskābe ClSO<sub>3</sub>H [100].



3.5. attēls. Sulfonēšanas reakcija uz PEEK polimēra parauga.

Sulfonēšanas reakcija ir atgriezeniska:

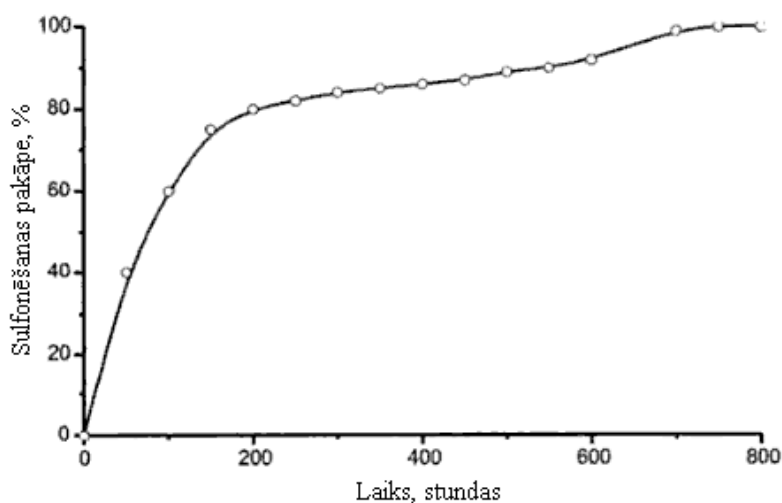


Tas nozīmē, ka, ja līdzsvars tiks nobīdīts uz labo pusi, tad sulfurētais polimērs pazaudēs daļu no savām SO<sub>3</sub>H grupām. Šīs grupas ir tieši saistītas ar protonu vadītspēju, tas nozīmē, ka reakcija pretējā virzienā izsauks protonu vadītspējas samazināšanos. Galvenie parametri, kas var tikt mainīti sintēzes procesā, ir [101]:

- Temperatūra;
- Skābes koncentrācija;
- Laiks.

Temperatūra nosaka reakcijas ātrumu, tas nozīmē, ka jo augstāka temperatūra, jo precīzākam jābūt laikam, lai dažādu materiālu sintēžu rezultāti sakristu. Tas ir šīs metodes viens no galvenajiem trūkumiem. Mūsu gadījumā ar rezultātiem ir domāts tāds parametrs, kā sulfonēšanas pakāpe (SD – no angļ. *Sulfonation degree*), jeb kādai daļai no atkārtotošiem polimēra molekulas elementiem pievienojas sēra grupas, pieņemot par 100% situāciju, kad katram no atkārtotošiem elementiem ir pievienojusies tieši 1 sulfongrupa. Ja SD ir 100%, tad polimērs šķīst pat karstā ūdenī [102]. Šķīšana ūdenī, kad SPEEK polimērs vēl nav īsti izšķīdis, bet pārgājis koloīdā un nav vairs piemērojams membrānas iegūšanai priekš DŠ, sākas jau SD tuvojoties 90%.

Balstoties uz eksperimentu rezultātiem, kas veikti Nunes grupā [103], ir zināms, ka, lai sasniegtu 50% sulfonēšanas pakāpi, poli(ēter-ēter-keton)am ir nepieciešamas 8 stundas pie 50 °C un aptuveni 40 – 48 stundas pie istabas temperatūras. Līdzīgi rezultāti ir arī citiem autoriem (3.6. attēls) [104, 105]. Metode ir sekojoša: polimēru ievieto sērskābē ar attiecīgu temperatūru un atstāj uz nepieciešamo laiku, maisot ar magnētiskā maisītāja palīdzību. Pēc tam iegūto šķidrumu izlej uz ledus, tādējādi samazinot skābes koncentrāciju; jo polimērs nešķīst vajā sērskābē. Tad iespējams polimēru nofiltrēt. Iegūto filtrēšanas produktu skalo dejonizētā ūdenī, lai attīrītu no skābes, un pēc tam izžāvē. Tagad polimērs ir gatavs membrānas paraugu izveidošanai.



3.6. attēls. Sulfonēšanas pakāpes atkarība noizturēšanas laikasērskābē pie istabas temperatūras [105]

Šajā darbā ir izmantota sērskābe, jo šī metode ir vienkārša un neprasa papildus ķīmiskos reagentus, izņemot pašu polimēru un koncentrētu skābi. Skābes koncentrācijai jābūt zem 100% (97-98%), jo pretējā gadījumā polimērs nedegradē un reakcijas produkts



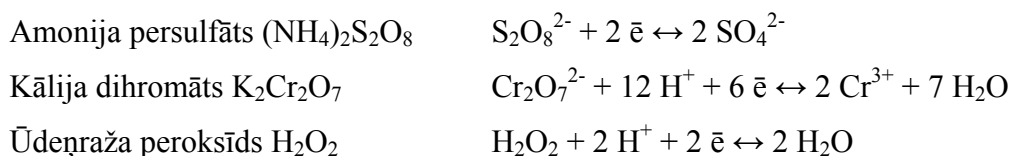
ir bez šķērs-saitēm [101, 102]. Līdzīgas problēmas parādās arī, izmantojot hlorsulfonskābi. Vājā sērskābē polimērs nešķīst un nesulfonējas. Lai sulfonēšanas rezultāti būtu pēc iespējas līdzīgi, sintēzēm tika izvēlēta istabas temperatūra, kad nelielas atšķirības laikā (līdz stundai) nespēlē lielu lomu sulfonēšanas pakāpē.

### Anilīna polimerizācija *in-situ*

1985. gadā Makdiarmīds atklāja, ka anilīnu var polimerizēt skābes ūdens šķīdumā ar oksidētāju un iegūt polianilīnu vadošā formā. Lai noteiktu nepieciešamo vielu daudzumu sintēzei, izmanto normalizētu anilīna/oksidētāja molāro attiecību  $k$ :

$$k = \frac{2.5 \cdot \nu_{ANI}}{\nu_e \cdot \nu_{oksid}}$$

kur 2.5 ir koeficients, kas raksturo elektronu daudzumu no anilīna puses, kas piedalās reakcijā,  $\nu$  ir atbilstošas vielas (anilīns, elektroni un oksidētājs) molu daudzums, kas piedalās reakcijā. Par oksidētāju var kalpot dažādas vielas, katrai no tām atbilst savs elektronu skaits, piemēram:



Makdiarmīds pierādīja, ka lai iegūtu analītiski tīru polianilīnu „emeraldine base” formā, normalizētai anilīna/oksidētāja molārajai attiecībai jābūt 1, kas atbilst anilīna pārsvaram. Ja palielinātu  $k$  vērtību vēl vairāk, anilīns lielākā daudzumā pāries polianilīnā, bet tad tas būs mazāk elektro-vadošs.

Mūsā darbā ir izmantots amonija persulfāts, un normalizēto anilīna/oksidētāja attiecību var pārrakstīt sekojoši [93]:

$$k = \frac{2.5 \cdot \nu_{ANI}}{2 \cdot \nu_{oksid}} \quad (3.1)$$

Ja praktiski izmanto reaģentu iesvarus pēc masas, tad ir nepieciešams izmantot attiecību

$\nu = \frac{m}{M}$ ; jo abu vielu molāras masas ir zināmas ( $M_{\text{anilīns}} = 128,5 \text{ g/mol}$ ;  $M_{\text{oksidētājs}} = 228$

g/mol). Tādā gadījumā nepieciešamu oksidētāja daudzumu var aprēķināt pēc formulas:

$$m_{\text{oksidētājs}} = \frac{570 \cdot m_{\text{anilīns}}}{257} \quad (3.2)$$

Tā kā polianilīna vadošai formai ir raksturīga zaļa krāsa, bet SPEEK membrānai ar anilīnu – dzeltena, tad veiksmīgu sintēzes rezultātu ir viegli pamanīt (nevadošajai anilīna formai ir zila krāsa).

Viens no mana darba uzdevumiem bija iegūt kompozītmembrānas (membrāna, kas sastāv no vairākiem polimēriem) paraugu, kurā var veikt anilīna polimerizāciju *in-situ*. Tādēļ sākumā tika sintezēta membrāna, kas sastāv no SPEEK un anilīna hidrohlorīda (kompozītmembrāna), kuru ievietoju destilētā ūdenī. Trauku ar membrānu un ūdeni ievietoju ledus vannā un nodrošināju nepārtrauktu maisīšanu ar magnētisko maisītāju. Oksidētāja šķīdumu ūdenī ar membrānu ievada lēni. Pēc noteikta laika membrānu izņem no šķīduma, skalo ar destilētu ūdeni un žāvē. Veiksmīgas sintēzes gala rezultātā pēc visām šīm procedūrām tiek iegūts zaļš kompozītmembrānas paraugs, kuram tālāk tiek noteikta struktūra, sastāvs un fizikālķīmiskās īpašības.

### 3.3. Paraugu veidošana

Lai izveidotu polimēra membrānu, tika izmantota vienkārša metode – liešana uz stikla (*casting on glass*). Polimēru izšķīdina atbilstošā šķīdinātājā, tā izvēli nosaka polimēra īpašības; maisīšanai izmanto magnētisko maisītāju, tipiska temperatūra ap 60 °C. Kad traukā ir iegūts viendabīgs šķīdums, to izlej uz tīras un horizontāli novietotas stikla plāksnes ar gludu virsmu, kas ir novietota uz sildītāja, lai būtu iespējams žāvēšanas procesu veikt pie izvēlētās temperatūras. Ieteicams stikla plati ar paraugu un sildītāju ievietot velkmes skapī, jo žūšanas process var ilgt vairākas dienas. Pēc šķīdinātāja iztvaicēšanas uz stikla paliek polimēra kārtiņa, kuru noskalo ar dejonizētu ūdeni un atstāj ūdenī uz 24 stundām. Efektīvākai žāvēšanai tika izmantota vakuuma krāsns, uzturot temperatūru ap 80 °C, tāda krāsns bija pieejama GKSS Forschungszentrum Polimēru institūtā.

Sintēzes procesā iegūtās membrānas kvalitāti nosaka vairāki faktori:

- Šķīdinātāja izvēle – galvenā prasība ir laba polimēra šķīdība;
- Šķīdināšanas procesa temperatūras izvēle, lai paātrinātu šķīdību;
- Šķīdinātāja un polimēra attiecība – nosaka, cik bieza būs sintezētā membrāna;
- Stikla plāksnes temperatūras izvēle žūšanas procesā – nosaka, cik ātri šķīdinātājs iztvaikos;

- Apkārtējās vides atmosfēra – noteiktos gadījumos ļauj novērst nevēlamas reakcijas ar apkārtējo vidi vai otrādi – izmaina īpašības vēlamā virzienā, žāvējot noteikta gāzu sastāva atmosfērā;
- Un citi.

Mūsu darbā atmosfēras kontrole netika izmantota, jo izmantotās vielas nereaģē ar gaisā esošām gāzēm, bet pārējie parametri tika izvēlēti atkarībā no materiālu uzvedības pie tipiskiem sintēzes apstākļiem (stikls ar temperatūru 60 °C velkmes skapī ar nelielas plūsmas gaisa apmaiņu). Membrānas biezumu iespējams kontrolēt ne tikai ar šķīdinātāja un polimēra attiecības izvēli, bet arī izvēloties izliešanai atbilstošu formu, kura tāda gadījumā papildina stiklu, piemēram, smagu metālisku rāmi gredzena vai taisnstūra veidā, ko uzliek uz stikla, tādējādi ierobežojot maksimālo izmēru. Izlietās membrānas iztvaicēšanas laikam ir liela loma, jo tas nosaka, vai polimēra struktūrā paspēs izveidoties protonu vadāmībai nepieciešamie kanāli, un vai polimērs izveidos viendabīgu membrānu. Ietekmēt šo parametru ir iespējams, izmantojot rāmi ar blīvi pieguļošu pārsegu, kas apgrūtina šķīdinātāja iztvaikošanu no ierobežota tilpuma. Eksistē arī citas metodes, piemēram, izsmidzināšana uz pamatnes, bet tad ir nepieciešami speciāli aparāti un salīdzinoši liels sintezējamo materiālu apjoms, kas vairāk atbilst praktiskiem pielietojumiem, veidojot DŠ bloku jau pēc materiāla īpašību noteikšanas, nevis zinātniskiem pētījumiem jaunu materiālu testēšanai.

### 3.4. Fizikāl-ķīmisko īpašību mērījumi

#### Struktūras analīze ar spektroskopiskām metodēm

Organisko vielu sastāva un struktūras pētījumiem bieži izmanto infrasarkanā spektroskopiju, kas ļauj identificēt struktūrā iesaistītās molekulu grupas un sekot līdzi to savstarpējās koncentrācijas izmaiņām, mainot sintēzes apstākļus. Tā kā organisku vielas sastāvā ietilpst galvenokārt ūdeņradis un ogleklis, tad lielāku nozīmi spēlē pat ne sastāva, bet molekulu grupu un to savstarpējā novietojuma noteikšana. Tieši tāpēc infrasarkanā spektroskopijas metode ir piemērota organisko vielu analīzei.

Sulfonējot PEEK un salīdzinot tā spektru ar SPEEK spektru, novērojams, ka notiek viena C-H saites ūdeņraža atoma aizvietošana ar sulfongrupu  $\text{SO}_3\text{H}$ , jo spektrā parādās absorbcijas līnijas, kas ir saistītas ar sēra atomu  $\text{SO}_3$  molekulā; bez šīm izmaiņām parādās arī sulfongrupas ietekme uz blakus esošo atomu saišu svārstībām. Piemēram, SPEEK IS spektrā parasti izdala sekojošas svārstības un to izmaiņas:

- C-C saitei svārstību joslas pie  $1490\text{ cm}^{-1}$  intensitāte samazinās SPEEK sintēzes procesā un tai blakus veidojas jauna josla pie  $1470\text{ cm}^{-1}$ ;
- Parādās S=O saitei atbilstoša svārstību josla pie  $1020\text{ cm}^{-1}$ ;
- Parādās simetriskām un nesimetriskām O=S=O svārstībām atbilstošas svārstību joslas pie  $1080$  un  $1250\text{ cm}^{-1}$ .

Darbā FTIR spektroskopija ir izmantota, lai noteiktu vai sulfonēšana ir bijusi veiksmīga. Mērījumi tika veikti LU Cietvielu fizikas institūtā ar iekārtu Bruker Equinox 55 FTIR. Tika izmantota gan atstarošanās (PEEK polimēram, jo tas nav caurspīdīgs), gan arī gaismas caurlaidības (SPEEK membrānai, kas ir caurspīdīga) metodes. Izmērītie spektri tika analizēti, lai noteiktu, vai ir parādījušās  $\text{SO}_3\text{H}$  grupai raksturīgās svārstību joslas.

#### Sulfonēšanas pakāpes noteikšana

Sulfonēšanas pakāpe ir viens no svarīgākajiem parametriem polimēriem, kuru protonu vadāmības mehānisms balstās uz pārnešanos pa  $\text{SO}_3\text{H}$  grupām. Tās noteikšana ļauj salīdzināt dažādus iegūtos paraugus. Lai noteiktu sulfonēšanas pakāpi, izmantotas divas metodes: elementu analīze un termogravimetriskie mērījumi. Pirmā metode tika izmantota daļai paraugu, kurus sintezēja Vācijā stažēšanās laikā, un analīzes tika veiktas Portugālē. Termogravimetriskās paraugu analīzes tika veiktas LU CFI (skatīt tālāk).

Ar elementu analīzes metodi nosaka dažādu elementu procentuālos svarus paraugā. Tika izmantota iekārta Perkin Elmer, model 2400 CHN, ar kuru noteica ūdeņraža, slāpekļa, sēra un oglekļa daudzumus mērāmajā paraugā. Iekārtas darbība balstās uz Pregla-Dumasa (Pregl-Dumas) metodi, analizējamo paraugu sadedzinot tīrā skābeklī līdz CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> un SO<sub>2</sub>. No iegūto mērījumu rezultātiem aprēķini tika veikti, balstoties uz sekojošiem apsvērumiem:

- Paraugā nav nekādu citu piejaukumu, ir tikai sintēzes procesā ievadītie elementi (pieņēmums, kura patiesību daļēji apliecina noteiktais slāpekļa daudzums);
- 100% sulfonēšanas pakāpei atbilst 1 sulfongrupa uz katru atkārtojošos polimēra molekulu grupu.

Apkopojot iegūtos rezultātus tabulā (tabula 3.1), var redzēt, ka 100% sulfonēšanas pakāpei atbilst 8.7% svara procenti sēra. Zinot, kādu daļu sastāda sērs paraugā, var aprēķināt sulfonēšanas pakāpi no vienkāršas proporcijas:

$$\begin{matrix} 8.7 \rightarrow 100\% \\ a \rightarrow x\% \end{matrix} \Rightarrow x = \frac{100 \cdot a}{8.7} \%$$

kur a ir izmērītais lielums, kas izteikts sēra svara procentos.

*Tabula.3.1. SPEEK polimērā ieejošo elementu svars uz vienu atkārtojošos polimēra grupu pie 100% sulfonēšanas pakāpes.*

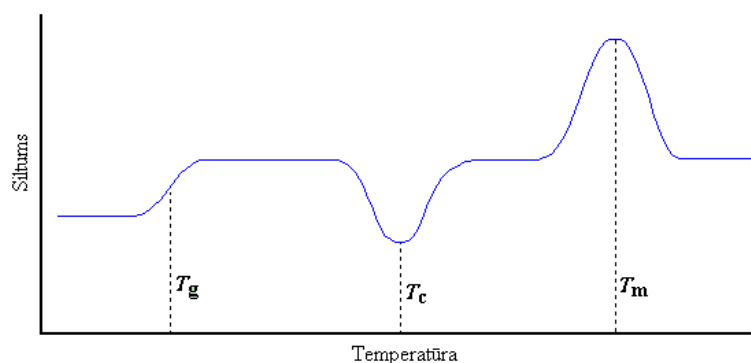
<b>Atoms</b>	<b>1 atoma masa, g/mol</b>	<b>Atomu skaits</b>	<b>Elementa masa, g/mol</b>	<b>Elementa masa, %</b>
C	12	19	228	61.96
O	16	6	96	26.09
H	1	12	12	3.26
S	32	1	32	8.70
		Kopā	368 g/mol	

Termogravimetrisko mērījumu metodē nosaka, par cik mainās parauga masa, paaugstinoties temperatūrai. Ir zināms [106], ka ap 300 °C pazūd tieši SO<sub>3</sub>H grupa, tādēļ termogravimetrijas analīzēs iespējams noteikt šo grupu daudzumu paraugā pēc atbilstošās masas izmaiņas.

## Termoanalītiskā metode

Termogravimetriskā analīze (TGA) ir viena no izplatītākām metodēm, kura ļauj noteikt vairākas īpašības liela materiālu klāstam (metāliem, stikliem, keramikai, polimēriem un citiem), piemēram, termisko stabilitāti vai degradāciju atkarībā no temperatūras un šī procesa kinētiku. TGA mērījuma laikā nosaka svara izmaiņu atkarība no laika un/vai temperatūras, vienlaikus kontrolējot atmosfēru (izvēloties gāzi un tās plūsmas ātrumu). Ja TGA izejas gāzes sastāvu ir iespējams analizēt (piemēram, ar gāzes hromatogrāfu vai IR spektrus reģistrējošu iekārtu vai citiem gāzu sensoriem), tad var noteikt, par kādiem savienojumiem sadalās analizējamā viela, ko bieži izmanto, analizējot polimēru sastāvu. Masas izmaiņas paraugā var rasties vairākos procesos (piemēram, desorbcija, absorbcija, sabrukšana), un šo procesu identificēšana Pēc TGA grafikiem iespējams noteikt fāzu pārejas materiālā, tā sastāva izmaiņas pie noteiktām temperatūrām [110].

Vēl viena pētnieciskā metode, kas izmantojama materiāla uzvedības noteikšanai dažādos temperatūras diapazonos, ir diferenciāla skanējoša kalorimetrija (DSC no angl. *differential scanning calorimetry*). Tā ļauj noteikt siltuma daudzumu, kas nepieciešams, lai parauga temperatūru paceltu līdz noteiktai vērtībai, kas savukārt ļauj noteikt fāzu pārejas un reakcijas paraugos, kā arī dažādu sastāvā ieejošo komponentu mijiedarbību; tādēļ šo metodi bieži izmanto organisko vielu analīzei.



3.11. attēls. DSC mērījumu rezultāts ar stiklošanas, kristalizācijas un kušanas procesiem atbilstošām izmaiņām grafikā [111].

Ja apskata tipiskus procesus polimērā, tad var izdalīt sekojošus: stiklošanās, kristalizācija un kušana, kas ir labi pamanāmi uz grafikiem (3.11. attēls). No stiklošanās temperatūras 2 komponentu sistēmai var uzzināt to savietojamību (*compatibility*), jeb cik lielā mērā polimēri sistēmā paliek neatkarīgi viens no otra. Šīm nolūkam apskata katra polimēra un viņu kopējās sistēmas stiklošanās temperatūras:

- Ja sistēmai ir tikai viena  $T_g$ , tad polimēri uzvedas kā viens vesels;
- Ja uz grafika ir novērojamas divas  $T_g$  vietās, kas atbilst katra polimēra stiklošanās temperatūrai, tad polimēri sistēmā nav savietojami un neietekmē viens otru;
- Ja uz grafika ir novērojamas divas  $T_g$ , kas „tuvojas” viena otrai, tad polimēri ir daļēji savietojami; jo tuvāk  $T_g$  sanāk, jo vairāk savietojamas ir sistēmas sastāvdaļas [111].

Manā darba TGA analīze tika veikta CFI ar iekārtu SHIMADZU DTG-60 slāpekļa atmosfērā; DSC mērījumi tika veikti Vācijā (GKSS) ar iekārtu DSC 204 Phoenix argona atmosfērā.

### Ūdens absorbcijas spējas noteikšana

Ūdens absorbcijas spēja membrānā ir ļoti svarīgs parametrs, jo no tās ir atkarīga gan membrānas protonu vadītspēja, gan arī tās mehāniska stabilitāte. Pirmais izriet no vadītspējas mehānisma, kas balstās uz protonu pārlekšanu starp absorbētā ūdens molekulām. Otrais ir saistīts ar membrānas ģeometrisko izmēru izmaiņu ūdens absorbcijas laikā. Reālā DŠ blokā membrāna tiek pakļauta gāzu spiedienam, līdz ar to ūdens absorbcijas rezultātā uzbriedušā membrānā, kas ir ar mazāku mehānisko izturību, var veidoties mehāniskie spriegumi un tā var saplīst.

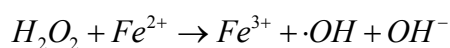
Lai noteiktu membrānas ūdens absorbcijas spēju, izmanto vienkāršu metodi: nelielu sausas (izžāvētas) membrānas gabalu (parasti ar laukumu  $1 \text{ cm}^2$ ) nosver un ievieto destilētajā ūdenī uz zināmu laiku (praksē pieņemts ievietot uz 24 stundām) pie istabas vai darba (tipiski pie  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) temperatūras. Pēc noteikta laika paraugu izņem no ūdens, noslauka no virsmas lieko (neabsorbēto) ūdeni ar papīra dvieli un nosver otro reizi. Ūdens absorbcijas spēju aprēķina kā absorbēta ūdens un membrānas svara attiecību:

$$\text{Ūdens Absorbcija} = \frac{M_{\text{kopā}} - M_{\text{membrāna}}}{M_{\text{membrāna}}} \quad (3.3)$$

## Ķīmiskas stabilitātes noteikšanas jeb Fentona tests

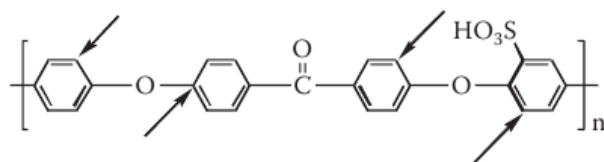
Par galvenajiem membrānas degradācijas iniciatoriem uzskata peroksil-radikāli ( $\text{HOO}\cdot$ ) un hidroksil-radikāli ( $\text{HO}\cdot$ ), jo tie ir ķīmiski ļoti aktīvi radikāļi. Sākotnēji to nodarītie zudumi nav lieli – apmēram 1 – 3 % no membrānas tilpuma pie tipiskām darba strāvām, bet vienlaikus tie ļauj skābeklim un ūdeņradim iziet cauri membrānai un izveidot jaunus radikāļus, kas tādā veidā lēnām sagrauj membrānu. Kā vēl vienu no iespējamiem aktīviem reaģentiem DŠ uzskata arī peroksīdu  $\text{H}_2\text{O}_2$ , kas pēc dažu autoru domām var veidoties uz katalizatora. Tādi aktīvie joni nonākot kontaktā ar polimēru, reaģē ar to, izraisot membrānas neatgriezenisku degradāciju. Tāpēc ir nepieciešams arī pārbaudīt katras jauniegūtās membrānas ķīmisko stabilitāti attiecībā uz peroksil- un hidroksilradikāļiem un peroksīdu.

Viens no iespējamiem veidiem kā to izdarīt, ir Fentona tests [107]. Tā pamatā ir peroksīda reakcija katalizatora (dzelzs  $\text{Fe(II)}$  vai titāna  $\text{Ti(III)}$ ) klātbūtnē:



Bez uzrakstītajiem reakcijas produktiem, iespējami arī citi: piemēram, Bosnjakovics un Šliks (*Bosnjakovic and Schlick*), pētot reakciju ar titānu, novēroja, ka  $\text{HOO}\cdot$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{TiOO}\cdot$  un fluorinētie alkil-radikāļi, kā arī  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{TiOO}\cdot$  kompleksi veidojas no  $\text{HOO}\cdot$ , pie tam pirmais raksturīgs sausam Nafion-am.

Vielas kā SPEEK, kurām sastāvā nav fluora, ir pakļautas lielākam degradācijas riskam aktīvo radikāļu iespaidā, kas ir skaidrojams ar faktu, ka C-H saites enerģija ir mazāka, nekā C-F. Tāpēc tos uzskata par ķīmiski mazāk izturīgiem, jo vairāk iespēju ir radikāļiem iedarboties uz C-H saiti (3.10. attēls, kurā, lai parādītu radikāļu iedarbību uz nesulfonēto benzola gredzenu, tika uzzīmēts vēl 4. gredzens).



3.10. attēls. SPEEK-am raksturīgās vietas polimēra ķēdē, kas var būt pakļautas radikāļu uzbrukumam.

Tomēr prakse rāda, ka DŠ, kas izveidotas uz SPEEK membrānu bāzes, kalpo ilgāku laiku, tādēļ vairāki pētnieki apšaubā Fentona testa rezultātus kā labu kritēriju membrānas ķīmiskas stabilitātes noteikšanai [108]. Tomēr šobrīd nav alternatīvu testu metožu, kas būtu guvušas atsaucību membrānu pētnieku vidū, tādēļ Fentona tests joprojām paliek par

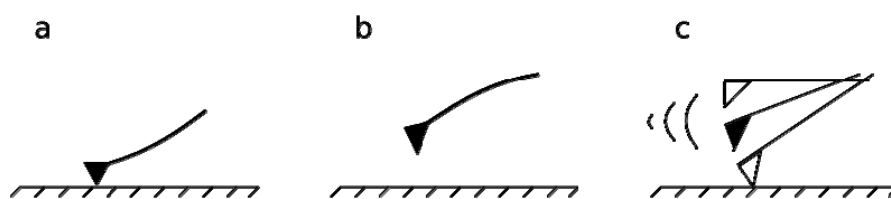


visizplatītāko iespēju pārbaudīt membrānu ķīmisko stabilitāti [109]. Fentona testā membrānu ievieto peroksīda  $H_2O_2$  un dzelzs ūdens šķīdumā uz 1 stundu pie paaugstinātas temperatūras ( $60\text{ }^\circ\text{C}$ ). Paraugu nosver pirms un pēc eksperimenta un svarus salīdzina. Ja membrāna ir sadalījusies gabalos vai pazaudējusi svaru, tas nozīmē, ka tā nav stabila pret aktīvā skābekļa iedarbību.

## Virsmas analīze

Virsmas analīzei tikai izmantota mikroskopija: skenējošais elektronu mikroskops (SEM) un atomspēku mikroskops (AFM no angl. *Atomic force microscope*). Pirmais tika izmantots gan virsmu, gan arī šķērsriezuma pētījumiem, otrs bez virsmas reljefa pētījumiem tika izmantots arī lai noteiktu virsmas potenciālu. Darbā tika izmantota SEM iekārta LEO Gemini 1550 VP, kas ļāva mērījumus veikt pie dažādiem atmosfēras spiedieniem parauga kamerā (no 1 līdz 100 Pa) [112].

Vēl viens mikroskopu veids, kas tika izmantots virsmas īpašību pētījumiem, ir atomspēku mikroskops. AFM mikroskopam parasti izdala trīs darba režīmus atkarībā no adatas uzvedības: kontakta, bezkontakta un punktēšanas (*tapping mode*) metodes (3.12. attēls). Pirmais režīms nozīmē, ka adata atrodas kontaktā ar virsmu, tā galvenais trūkums ir fakts, ka kontakta dēļ ir iespējama informācijas kropļošana. Bezkontakta metodē svira svārstās ar frekvenci, kas nedaudz atšķiras no tās rezonanses frekvences, ar svārstību amplitūdu zem 10 nm. Šīs metodes izmantošanas gadījumā nepastāv risks sabojāt paraugu un adatu, tāpēc to izmanto mīkstiem materiāliem. Bet, ja uz virsmas ir absorbēta šķidruma monoslānis (piemēram, ūdens), tad šī metode atspoguļo adsorbētā šķidruma, nevis parauga virsmu.



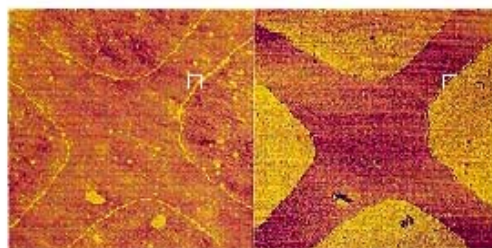
3.12. attēls. AFM mikroskopa trīs tipiskie darba režīmi.

Trešā metode atrodas uz abu iepriekš aprakstīto režīmu robežas, un izmanto gan kontaktu, gan svārstības. Līdzīgi bezkontakta metodei, svira svārstās ar frekvenci, kas nedaudz zemāka par rezonanses frekvenci, bet ar amplitūdu, ievērojami lielāku, nekā 10 nm: parasti no dažiem desmitiem līdz 200 nm. Tādā svārstību režīmā paraugs atrodas kontaktā ar virsmu tikai īsu brīdi, un tad bojājumi virsmai iespējami krietni mazāki; šajā režīmā labi novērot strauju reljefa paaugstināšanos. Tāda līdzība bezkontakta metodei

ļauj izmantot AFM punktēšanas režīmu arī mīkstajiem paraugiem. Tā kā amplitūda ir lielāka par bezkontakta metodi, tas ļauj izvairīties no adatas aizķeršanās šķidrumā un veikt mērījumus atmosfērā. Jo polimēru materiāli ir pietiekami mīksti un uz to virsmas ir iespējama arī adsorbētā ūdens kārtiņa, tad tieši trešā metode tika izmantota mūsu pētījumos.

Mērījumi tika veikti ar MultiMode skenējošo atomspēka mikroskopu (AFM paveids), ko vada Nanoscope4 programma (firmas Veeco produkts). Bez virsmas mērījumiem tika veikta vēl fāzes (PhaseImaging™) un virsmas potenciāla noteikšana dažiem membrānu paraugiem.

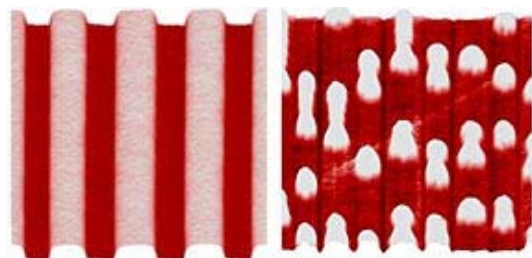
Fāzes attēls atspoguļo vairākus parametrus, piemēram, atšķirību sastāvā, adhēziju un citus, ieskaitot elektriskās un magnētiskās īpašības. Lai to izmērītu, nosaka fāzes nobīdi starp sviras paredzēto un reālo svārstību, kas bieži vien atspoguļo vielas īpašību izmaiņas. Šajā režīmā amplitūdas izmaiņas nosaka reljefu vienlaikus ar fāzes nobīdes mērīšanu, kas atspoguļo parauga materiāla īpašības. Kā piemēru apskatīsim silikona hidrogēla paraugu, daļa no kura pakļauta ķīmiskām mijiedarbībām, kas hidrofobu vielu padara par hidrofilu (krusts attēlā 3.13 apzīmē parauga daļu kas netika pakļauta iedarbībai). Virsmas morfoloģijas izmaiņas ir minimālas, bet fāzes diagrammās viegli novērot īpašību izmaiņu (3.13. attēls). Šīs metodes izmantošana paraugiem, kuru sastāvā ir 2 polimēri, var palīdzēt noteikt precīzāk, vai virsmas izmaiņas ir saistītas ar otrā polimēra piejaukšanu, vai ir radušās veidošanās procesā.



3.13. attēls. Parauga virsma (pa kreisi) un fāzes attēls (pa labi) silikona hidrogēlam [113].

Virsmas potenciāls ir vēl viena iespēja noteikt pētāmā materiāla īpašības. Sākumā punktēšanas režīmā uzņem virsmas reljefu, pēc tam adatu nedaudz paceļ un pieliek spriegumu adatai vai parauga galdam, un mikroskops otro reizi noskanē izvēlēto apgabalu, noturot adatu izvēlētajā attālumā no parauga virsmas un mainot spriegumu adatas galā. Tādā veidā nosaka, kādas potenciāla vērtības ir atrodamas uz virsmas. Labs piemērs metodes iespējām ir kompaktdiska virsmas analīze, kur iespējams ieraudzīt ierakstītos informācijas bitus (3.14. attēls) [113]. Tā kā mūsu gadījumā viens no

objektiem sastāv no elektronus vadoša un otrs - protonus vadoša polimēriem, tad tieši šī metode varētu palīdzēt pamanīt, kā paraugā sadalījušies abi polimēri. Analizējot zinātnisko literatūru, nav atrasta nekāda informācija par virsmas potenciāla mērījumiem ar AFM kompozītu polimēru paraugiem, un mūsu darba rezultātā bija iespējas pārbaudīt šīs metodes pielietojumu praksē.



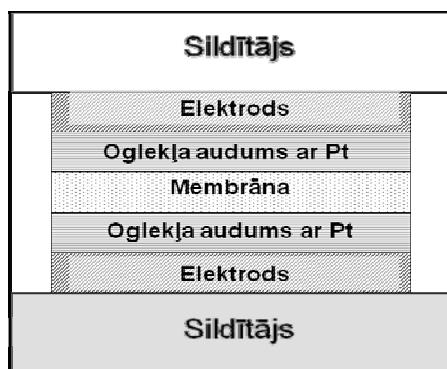
3.14. attēls. Punktēšanas režīmā uzņemts virsmas reljefs (pa kreisi) un virsmas potenciāls (pa labi) CD-RW diskam. [113, attēls no Yasudo Ichikawa, Toyo Corp. Japan].

### Vadītspējas noteikšana

Protonu vadītspēja ir viens no galvenajiem parametriem materiālam, kas ir domāts DŠ, un nosakot membrānas izmantošanas potenciālu, tas tiek vērtēts vispirms. Lai noteiktu protonu membrānas vadītspēju, mūsu darbā izmantotas divas metodes: maiņstrāvas impedances metode un četru elektrodu metode. Pirmā metode ir visizplatītākā pētnieku starpā, jo ļauj noteikt protonu vadītspēju caur membrānas plakni (biezuma virzienā), kas atbilst darba virzienam. Otrās metodes gadījumā protonu vadītspēja membrānai tiek noteikta membrānas tilpumā, tās virsmu ieskaitot. No vienas puses, polimēri ir pietiekami amorfi, lai to īpašības būtu izotropas visos virzienos. Bet no otras puses membrānas protonu vadītspēja ir atkarīga no kanālu veidošanās procesa tilpumā, tātad iespēja izveidot kanālu bez pārrāvumiem ir ar lielāku varbūtību īsākajā virzienā, kas ir perpendikulāri virsmai. Tāpēc divu elektrodu shēmā ir iespējams precīzāk noteikt membrānas iekšējo pretestību, kas DŠ ir proporcionāla ne tikai strāvas blīvumam, bet arī membrānas biezumam.

Maiņstrāvas vai elektroķīmiskās impedances spektroskopiju var realizēt gan divu, gan četru elektrodu shēmā. Divu elektrodu shēma ir tuva reālai DŠ: pie membrānas piestiprina oglekļa audumu ar katalizatoru un iespiež starp diviem plakaniem gāzu caurlaidīgiem elektrodiem un pievieno ūdens padeves sistēmu, kas nodrošina nepieciešamo relatīvo mitrumu; temperatūras regulēšanai izmanto sildītājus vai ievieto šūnu krāsnī (3.15. attēls). Tādā šūnas konstrukcijā parādās viena no galvenajām

problēmām: nepieciešamība nodrošināt labu elektrisko kontaktu starp daļām. Lai noteiktu protonu vadītspēju, izveidoto sistēmu pieslēdz pie elektroķīmiskās impedances iekārtas.



3.15. attēls. Pirmā tipa membrānas testēšanas šūnas uzbūve šķērsgriezumā.

Par impedances spektroskopijas sākumu var uzskatīt 1880-os gadus, kad to elektronikā ieviesa O. Hevisajds (*Oliver Heaviside*) [114]. Mūsdienās DŠ pētījumos izmanto elektroķīmisko impedances spektroskopiju (EIS), kas iekļauta pilnīgāko potenciostatu metožu klāstā un tiek lietota ļoti plaši, lai pētītu robežvirsmas un to mijiedarbību visdažādākajās sistēmās. EIS metodi plaši izmanto arī cietajiem jonu vadītājiem, kā arī šķīdriem elektrolītiem, jonus vadošiem šķīdriem un stikliem, polimēriem, kā arī kristāliem, kur augstās temperatūrās ir iespējama defektu (vakances vai starpmezglu joni) kustība.

Darbā membrāna tika ievietota starp ogles auduma elektrodiem ar iepriekš rūpnieciski uznestu katalizatoru (Pt uz aktivētas ogles nanodaļiņām), un ievietota speciālā vadītspējas mērījumu šūnā, kas ir līdzīga aprakstītai Alberti et al. darbā [115]. Šūna tika ievietotā krāsnī ar datora vadību, kas ļāva uzdot temperatūras izmaiņas ātrumu, temperatūras gala vērtību, izturēšanas laiku pie katras temperatūras. Temperatūru intervāls mērījumiem bija no 30 °C līdz 120 °C, mērījumi tika veikti gan sildot, gan dzesējot. Šūnā ir nodrošināts relatīvais mitrums mērījumu laikā 100%. Mērījumi tika veikti ar impedances spektrometru Zahner 1M6 (ZAHNER-Elektrik GmbH & Co.KG, Vācija) frekvenču intervālā no 10 līdz 10<sup>6</sup> Hz, impedances vērtība tika noteikta pie fāzes leņķa  $\varphi$  vienāda ar nulli. Mērījumu rezultāti tika apstrādāti ar datora palīdzību, aprēķinot gan protonu vadītspējas atkarību no temperatūras, gan impedances grafikus procesu aprakstam.

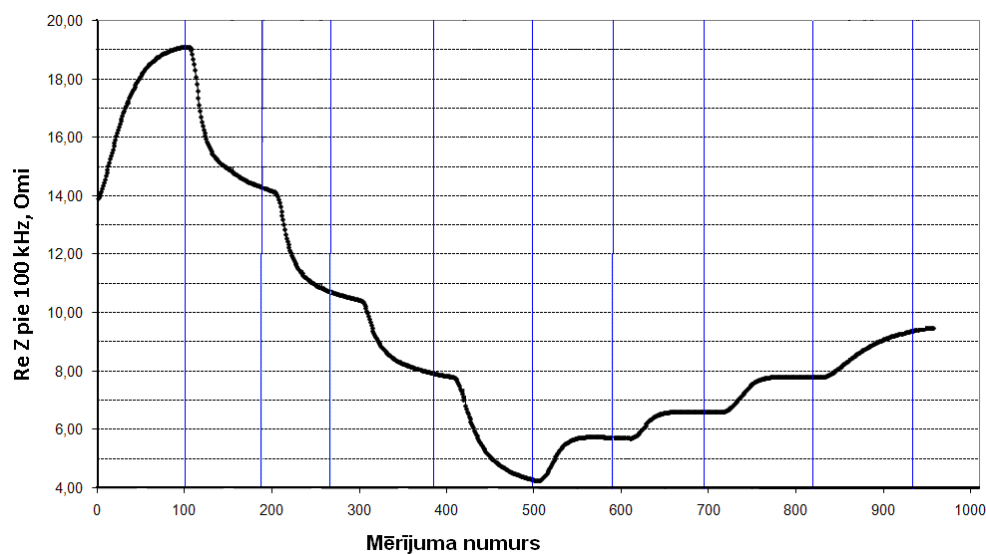
Protonu vadītspēja ir vienas no svarīgākajiem parametriem, kas nosaka, vai materiālu ir iespējams izmantot ūdeņraža tehnoloģijās (elektrolīzes iekārtas, DŠ, ūdeņraža membrānas). Protonu vadītspējas noteikšanai tika izmantota impedances

spektroskopija frekvenču diapazonā no 1 Hz līdz 1 MHz; dati tika apstrādāti ar programmu un iegūta SPEKK sērijas membrānu paraugu protonu vadītspējas atkarība no temperatūras. Mērījumi automatizētā iekārtā vienam paraugam ilgst apmēram 24 stundas, mainot temperatūru ar 10 grādu soli ik pēc 2.5 stundām. Mērījumu laikā paraugs tika sildīts un pēc tam atdzesēts.

No mērījuma rezultātiem tika paņemta reāla daļa no kompleksas pretestības pie 100 kHz un attēlota uz grafika sekojošiem kritērijiem:

- Mērījums atrodas temperatūras intervāla beigās, kad līdzsvars atbilstoši temperatūrai ir sasniegts;
- Mērījumu rezultāti izvēlētajā vietā maz mainās (attēls 3.16).

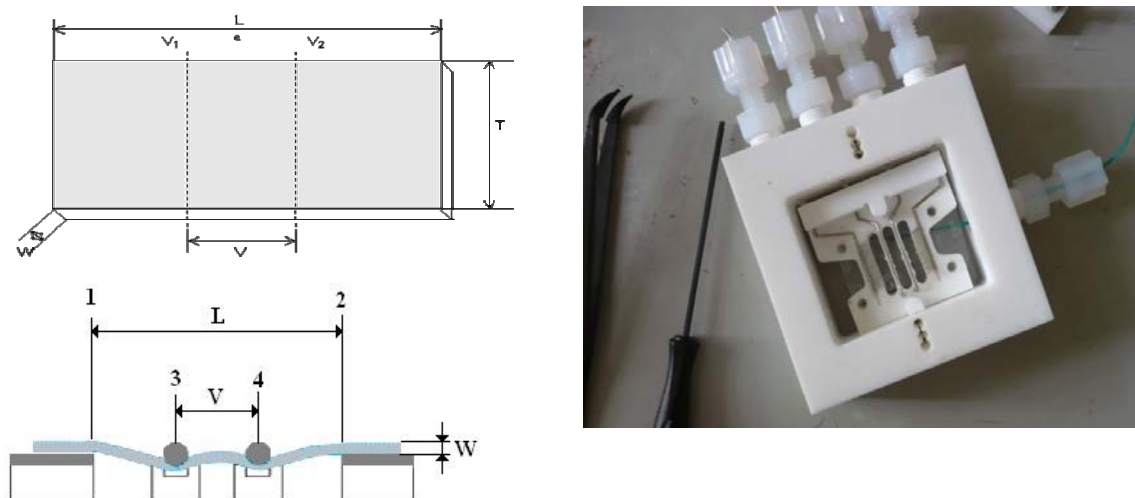
Izvēloties katrai temperatūrai atbilstošo pretestību, tika ņemti rezultāti pie fāzes leņķa 0 un apstrādāti, lai noteiktu protonu vadītspēju uz biezuma vienību.



*3.16. attēls. Pretestības mērījumi paraugam atkarībā no tā temperatūras, un nolasīšanas punkta izvēle atkarībā no pretestības izmaiņām. Mērījumi veikti no 40 °C līdz 80 °C ar soli 10 °C pēc katriem 100 mērījumiem. Zilas līnijas parāda vietas grafikā, kurās veikti pretestības nolasījumi.*

Otrā metode, kas tika izmantota darbā vadītspējas noteikšanai, bija 4 elektrodu metode ar BekkTech šūnas (BekkTech LLC, ASV) palīdzību LU CFI. Kā jau augstāk teikts, tādā veidā tiek mērīta membrānas vadītspēja ne tikai perpendikāli plaknēm, bet arī gareniskā virzienā, kas neatbilst darba strāvas virzienam reālā DŠ. Galvenā četru zonu metodes priekšrocība ir tā, ka nav nepieciešams nodrošināt labu kontaktu elektrodiem ar visu virsmu, ir iespējams mērījumus veikt dažāda mitruma atmosfērās, kā arī ir iespējams

ņemt vērā membrānas biezuma nevienmērīgumu. Četrus elektrodus šūna sastāv no siltumizturīga materiāla korpusa (fluoroplasts PTFE), kurā atrodas iekšējā daļa: 4 platīna elektrodi un platīna sietiņi. Membrāna ir iestiprināta starp elektrodien tā, lai 2 malējie elektrodi, kuriem tiek pielikts ārējais strāvas avots, ir no vienas puses, bet 2 iekšējie – otrā membrānas pusē, pie kuriem tiek pieslēgts elektrometrs potenciāla mērīšanai. Šūna tiek ievietota speciāla dielektriska materiāla noslēdzamā korpusā, kurā ir iestrādāti pievadi mitrināšanas gāzes pievadīšanai. Šūnai ir četras izejas elektrodziem un viena ieeja termopārim (3.17. attēls, pa labi).



3.17. attēls. Četrus elektrodus metodes shēma (pa kreisi) un BekkTech šūna (pa labi).

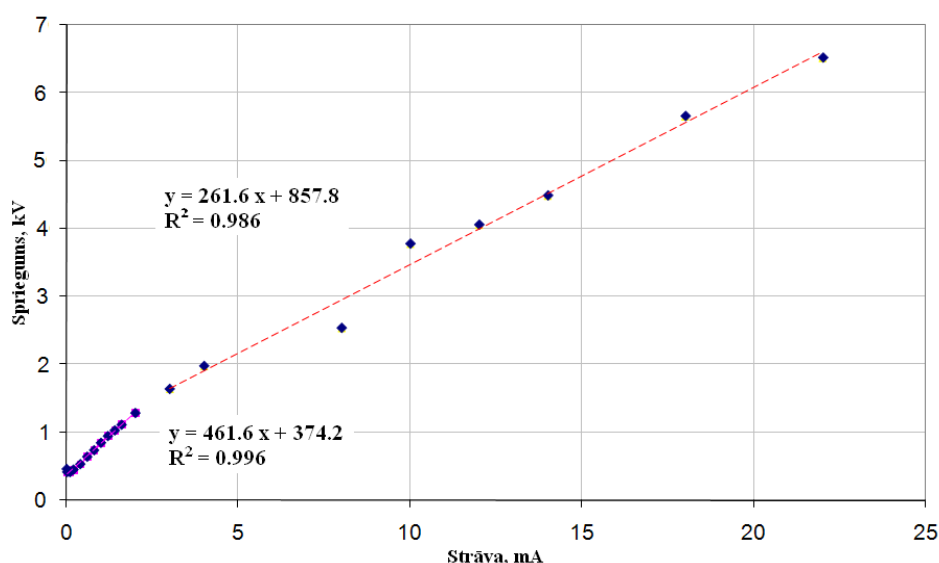
Attālumi  $L$  un  $V$  starp ārējiem un iekšējiem elektrodziem attiecīgi ir fiksēti, bet membrānas biezums ir  $W$  un platumš  $T$ , kuram vienīgais ierobežojums ir  $T \leq 2$  cm, ko nosaka šūnas izmērs (3.17. attēlā, pa kreisi). Strāvas avota spriegumu ieteicams turēt zem  $1$  V, lai novērstu elektroķīmiskās reakcijas uz trīs fāžu (elektrods, membrāna, mitra atmosfēra) robežvirsmas.

Mērījumiem par strāvas avotu tika izmantots elektroķīmiskais potenciostats Voltalab PGZ 301 (Radiometer Analytical, Francija) kuram ar datora palīdzību tiek uzdots turēt konstantu nelielas strāvas vērtību viena mērījuma laikā. Strāvas izraisīto potenciāla starpību uz iekšējiem elektrodziem membrānas otrā pusē noteicu ar multimetru DVM850BL (Velleman Inc.,ASV). Rezultāti tiek attēloti grafikā un membrānas pretestība tiek noteikta, izmantojot lineāru aproksimāciju un Oma likumu.

Membrānas pretestības aprēķināšanai nepieciešams izvēlēties pareizo datu apgadalū: kā redzams attēlā 3.18, sprieguma zudumi palielinās pie lielākām strāvas vērtībām. Analizējot attēlā dotos datus, līkni var sadalīt divās daļās, kuras aproksimējot ar

taisnēm, iegūst pretestību 461 kΩ strāvu diapazonam līdz 2 mA, un pie lielākām strāvām attiecīgi iegūst mazāku pretestību - 261 kΩ (3.18. attēls). Aproximējot visu līkni ar vienu taisni, iegūst pretestību 282 kΩ. Izvērtējot dažādos strāvas apgabalos noteikto pretestību lielumus, mūsu darbā izvēlēti apgabali pie lielākām strāvām sekojošu iemeslu dēļ:

- Pie mazām strāvām ir iespējama iekārtu un savienojumu ievērojama ietekme uz izmērīto pretestību;
- Pie mazām strāvām lielu lomu spēlē citi procesi, piemēram, aktivācijas polarizācija.



3.18. attēls. Aprēķinātas pretestības izvēlētajos strāvas intervālos četru zondu metodē.

Tāpēc, apstrādājot četru zonu vadītspējas šūnas datus, izvēlās to datu daļu, kas atbilst lielākām strāvām un aprakstās ar labu lineāru tuvinājumu. Tāda veidā tika aprēķinātas dažādu darbā iegūto paraugu pretestības katrai temperatūrai, pie kurām notiek mērījumi. Lai aprēķinātu membrānas īpatnējo protonu vadītspēju, izmanto sekojošu formulu:

$$\sigma = \frac{V}{R} \cdot \frac{1}{W \cdot T} \quad (3.7)$$

kur vienādojuma pirmais loceklis atspoguļo pretestību uz vienu membrānas garuma vienību, bet otrais ņem vērā pārējos parauga izmērus, kas kopumā ļauj uzzināt īpatnējo protonu vadītspēju  $\sigma$ .

Abu metožu rezultātā paraugam tiek noteikta vadītspējas atkarība no temperatūras, kas uzskatāmi raksturo membrānas uzvedību DŠ sistēmā. No vadītspējas temperatūras atkarības tiek konstruēta Areniusa (Arrhenius) līkne, no kuras iespējams

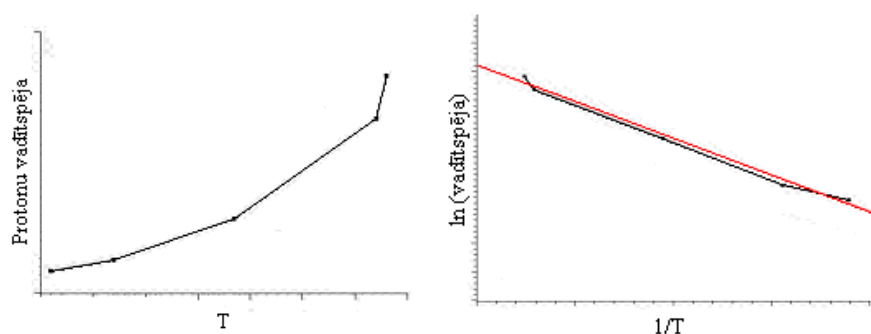
uzzināt protona pārnese reakcijas aktivācijas enerģiju. Šo pieeju bieži izmanto, lai raksturotu dažādus lādiņa pārnese procesus un reakcijas to pamatā.

Aktivācijas enerģija  $E_a$  ir minimāla enerģija, kas nepieciešama reaģentiem, lai reakcija notiktu. Ķīmijā reaģentu un reakcijas produktu enerģijas nosaka tas, vai reakcija būs eksotermiska vai endotermiska. Apskatot protonu vadītspēju, ko var uzskatīt par protona pārlēkšanas reakciju starp blakus esošām saistītām ūdens molekulām un ņemot vērā blakus esošo molekulu ietekmi, no vadītspējas temperatūras atkarības līknes iespējams iegūt šo reakciju raksturojošo enerģiju konkrētajā gadījumā.

Areniusa vienādojums saista reakcijas ātruma konstanti ar temperatūru un citiem parametriem, to 1889. gadā pamatoja ķīmiķis Svante Arrhenius no Zviedrijas:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.8)$$

kur  $A$  ir konstante;  $R$  – gāzu konstante ( $8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ). Konstante  $A$  raksturo, cik bieži notiek tāda reaģentu mijiedarbība, kad ir iespējama reakcija (raksturo mijiedarbības enerģiju pie pareizas molekulu orientācijas), to nosaka eksperimentāli.



3.19. attēls. Protonu vadītspējas eksperimentāli iegūtais grafiks (pa kreisi) un tā ekvivalents Arrheniusa koordinātēs (pa labi).

Arrheniusa vienādojumu var pārrakstīt koordinātēs  $\left(\frac{1}{T}; \ln(k)\right)$ ; ja reakcija ir tikai viena, nevis vairāku vienkāršu reakciju virkne, procesu raksturo lineāra atkarība (3.19. attēls). Tāpēc, atliekot uz  $y$  ass eksponenti no vadītspējas, un uz  $x$  ass atbilstošās  $\frac{1}{T}$  vērtības, iegūst punktus, kurus aproksimējot ar taisni, no taisnes slīpuma koeficienta izrēķina procesa aktivācijas enerģiju. Ja iegūtajā līknē var izdalīt vairākus lineārus posmus ar dažādiem slīpumiem, tas nozīmē, ka apskatāmajā sistēmā var notikt vairāki procesi, kas nosaka vadītspēju (iegūto rezultātu interpretācijai tomēr jāpieiet uzmanīgi [116]).



## 4. Rezultāti un secinājumi

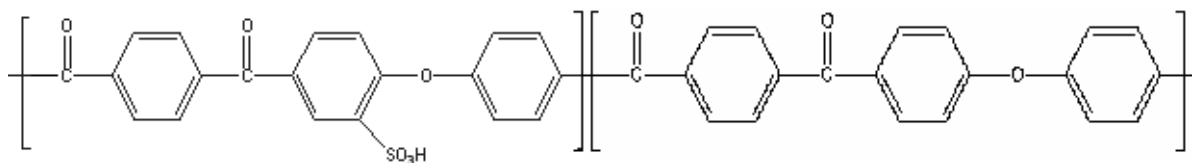
Darba rezultātus var iedalīt divās lielās kategorijās: membrānas materiālu pētījumi un elektroda materiālu pētījumi. Katru no kategorijām veido vairākas mērījumu sērijas katram no izvēlētiem materiāliem. Ņemot vērā apstākļus membrānu darbības laikā degvielas šūnā (piemēram, kontaktu ar oksidētāju – aktīvo skābekli vai peroksīdu un paaugstinātu temperatūru), ir izvirzītas atbilstošas prasības gan membrānas, gan elektroda materiāliem, kas kopumā ir ļoti līdzīgas, tomēr dažos punktos tās atšķiras.

### 4.1. Membrānas materiāli

Membrānas materiāls ir viena no svarīgākām DŠ sastāvdaļām, jo tas ar savām īpašībām nodrošina sistēmas darbību. Šūnā notiekošu procesu dēļ materiālam ir izvirzītas prasības, kas tika apskatītas 1. sadaļā. Šajā darbā kā membrānas materiāli tika pētītas divas vielas: sulfonēts poli(ēter-keon-keon) (SPEKK) un modificēts sulfonēts poli(ēter-ēter-keon) (SPEEK).

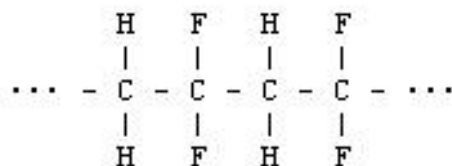
#### Sulfonēts poli(ēter-keon-keon)s

SPEKK ir viens no poli(arīl-ēter-keon)u saimes pārstāvjiem, un tam piemīt raksturīgas šīs polimēru saimes īpašības, kas nodrošina tā potenciālu pielietojumiem DŠ. Tas ir līdzīgs SPEEK polimēram, kas jau ir parādījis sevi kā iespējamu Nafion polimēra konkurentu, jo C=O grupa starp benzola gredzeniem padara to ķīmiski izturīgāku (attēls 4.1).



4.1. attēls. SPEKK polimēra struktūrformula.

Tā kā SPEKK nav pietiekami mehāniski izturīgs, tika pārbaudīta iespēja tam pievienot citu polimēru - polivinilidenfluorīdu (PVDF). PVDF ir laba ķīmiskā stabilitāte, maza ūdens absorbcija un tā darba temperatūras augšējā robeža ir virs 100 °C (atkarīga no konkrēta polimēra tipa). Ķīmisko stabilitāti PVDF var izskaidrot ar to, ka tas ir fluorpolimērs, un daļa saišu ir ar fluoru, kurām ir lielāka enerģija, tādēļ tas ir izturīgāks oksidētāju (piemēram, skābekļa) klātbūtnē (attēls 4.2).



4.2. attēls. PVDF polimēra struktūrformula.

### 1. Paraugi

Mūsu pētījumiem tika izmantots SPEKK polimērs, kurš sintezēts Vācijā. Rūpnieciski ražots PVDF polimērs iegādāts no Aldrich firmas. Abiem polimēriem pirms kompozīta veidošanas netika veiktas nekādas modifikācijas. SPEKK polimēram iepriekš tika noteikta sulfonēšanas pakāpe, kas bija vienāda ar 63 % (pieņemot, ka 100 % atbilst 1 SO<sub>3</sub>H grupai uz atkārtojošos polimēra struktūras elementu). Izejas polimērus izžāvēja vakuuma krāsnī un ievietoja šķīdinātājā (DMSO vai DMAC), kuru maisīja ar magnētisko maisītāju pie 60 °C, līdz polimērs pilnīgi izšķīst (aptuveni 24 stundas). Kad šķīdums kļuva viendabīgs, to izlēja uz precīzi horizontāli novietotas stikla virsmas un ļāva žūt 3 diennaktis. Izžuvis paraugs bija caurspīdīga plāna (biezums līdz 200 mikroniem) membrāna. Gatavu paraugu uz 24 stundām ielika destilētā ūdenī un pēc tam žāvēja vakuuma krāsnī. Tagad paraugs ir gatavs mērījumiem.

Lai salīdzinātu PVDF ietekmi uz kompozītā polimēra īpašībām, tika izveidoti 4 paraugu tipi ar mainīgām abu izejas polimēru koncentrācijām:

- SPEKK:PVDF=100:0 w%;
- SPEKK:PVDF=95:5 w%;
- SPEKK:PVDF=80:20 w%;
- SPEKK:PVDF=0:100 w%.

Kā šķīdinātāji tika izmantoti DMSO un DMAC, un paraugu izgatavošanas laikā stikla virsmas temperatūra bija no 75 °C līdz 120 °C. Labākus rezultātus izdevās sasniegt ar šķīdinātāju DMSO, - tad sintezētie paraugi pēc izskata bija viendabīgāki, un turpmākos rezultātos pētīti un analizēti tikai tie.

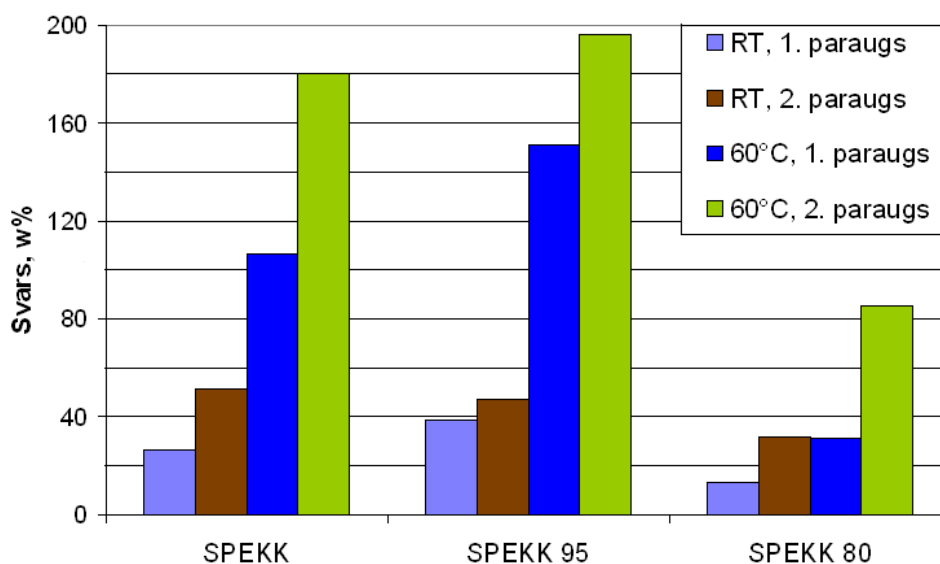
Lai uzlabotu iegūto membrānu kvalitāti (tā nedaudz atšķīrās no sintēzes uz sintēzi), kompozīta struktūras stabilizācijai tika nolemts pielikt klāt nelielu daudzumu trešo polimēru – poli-benz-imidazolu (PBI). SPEKK sulfongrupas ir hidrofilas, PVDF ir hidrofobs, tāpēc abi polimēri slikti mijiedarbojas (šī apgalvojuma pamatojums, izejot no veikto mērījumu rezultātiem, tiks dots vēlāk sadaļās par DSC analīzi un virsmas

pētījumiem). PBI polimēram viena daļa ir hidrofila, otrā – hidrofoba, un tāda uzbūve var sekmēt kompozītā izejošo polimēru mijiedarbību. Darbā tika pārbaudīts tikai viens sastāvs ar sekojošu izejas polimēru attiecību (SPEKK:PVDF):PBI= (80:20):1.

## 2. Ūdens absorbcija

Tā ka pētītie paraugi pat ar vienādu sastāvu tika iegūti pie dažādām temperatūrām, tad, apskatot to ūdens absorbcijas spēju, no visiem rezultātiem tika izvēlēti 2 katram paraugu sastāvam atbilstošie, viens no kuriem bija ar minimālu ūdens absorbciju, bet otrs – ar maksimālu (attēls 4.3). PVDF paraugu svara izmaiņas ir zem 3%, tāpēc nav atspoguļotas diagrammā. Mērījumu kļūda, nosakot svaru, nepārsniedz 10 %, parasti bija zem 5 %.

Salīdzinot paraugus bez un ar 5 w% PVDF, konstatējām, ka otra polimēra piejaukšana palielina ūdens absorbciju līdz 1.5 reizes. Ja pie istabas temperatūras, kad mitrums ir zem 60 w%, tas nav tik dramatiski, tad pie 60 °C, kas ir tuvāk darba temperatūrām DŠ, starpība ir jau ievērojamāka un var sasniegt pat 40 w% labākiem paraugiem. Tas nozīmē, ka 5 w% PVDF piejaukšana SPEKK polimēram palielina iespēju mehāniski bojāties DŠ spiediena dēļ; no pozitīvām izmaiņām var atzīmēt mērījumu stabilitāti: mazāko un lielāko rezultātu starpība viena tipa paraugu sērijai kļuva mazāka.

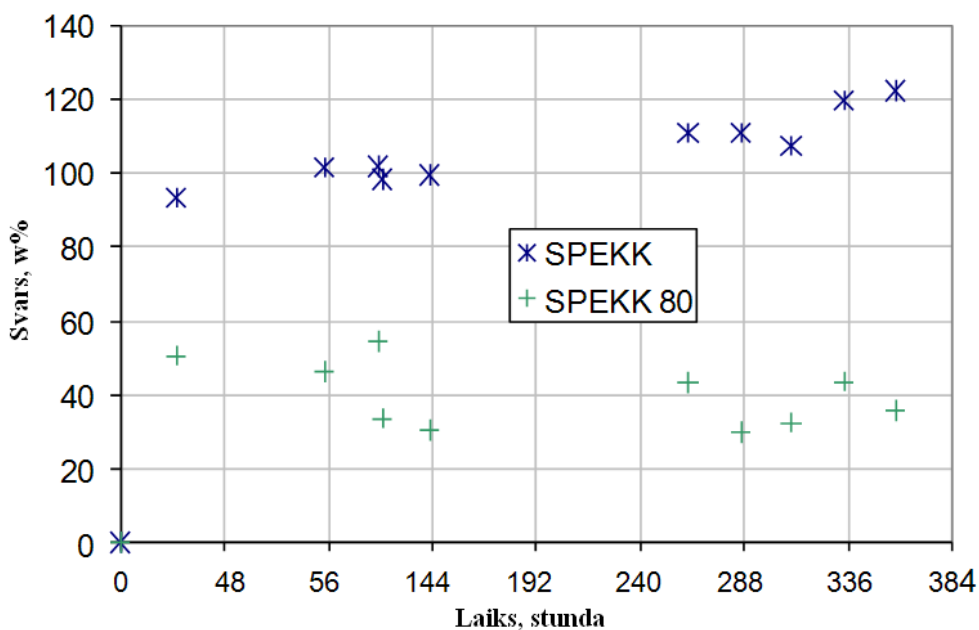


4.3. attēls. Minimālā un maksimālā ūdens absorbcija membrānu paraugiem no SPEKK un kompozīta (mērījumos noteiktas masas izmaiņas pēc 24 stundām, izturot paraugus destilētajā ūdenī pie istabas temperatūras un 60 °C).

Salīdzinot tīra SPEKK membrānu ar paraugu, kurš satur 20 w% PVDF, ir novērojama pretēja tendence – ūdens absorbcija pazeminās, pie tam dažiem sērijas paraugiem ievērojami. Paraugiem ar vismazāko ūdens absorbciju pie 60 °C (1. paraugs) ir līdzīga maksimālā ūdens absorbcija pie istabas temperatūras (2. paraugs). Tīra SPEKK un ar 20 w% PVDF paraugiem ar vislielāko ūdens absorbciju tā atšķiras aptuveni 2 reizes. Tomēr gan pašam SPEKK, gan ar 20 w% PVDF piejaukumu ir liela starpība starp mazāko un lielāko rezultātu, padarot lielāku rezultātu izkliedi.

24 stundas kā ūdens absorbcijas mērījumu laiks nav pamatots zinātniskajā literatūrā, tādēļ kā papildus mērījums tika veikta ūdens absorbcijas rezultātu stabilitātes pārbaude pie paaugstinātas temperatūras. Divi paraugi tika ievietoti destilētā ūdenī pie 60 °C uz ilgāku laiku, nosverot tos vairākas reizes mērījumu laikā. Interpretējot rezultātu jāatceras, ka paraugi ir nelieli: ģeometriskais laukums 1 cm<sup>2</sup> un biezums parasti ir līdz 200 μm; tāpēc parauga svars ir parasti zem 0.1 g, un rezultātus ietekmē ne tikai polimēra tilpumā absorbētā ūdens daudzums, bet arī uz virsmas palikušais ūdens. Lai samazinātu uz virsmas palikušā ūdens daudzumu, paraugu pēc izņemšanas no ūdens saspiež starp papīra dvieļiem. Tā ka arī tāds rupjš liekā mitruma noņemšanas process var gan atstāt nedaudz ūdeni uz virsmas, gan izspiest nelielu daudzumu no parauga tilpuma, rezultātu izkliede ir paredzama.

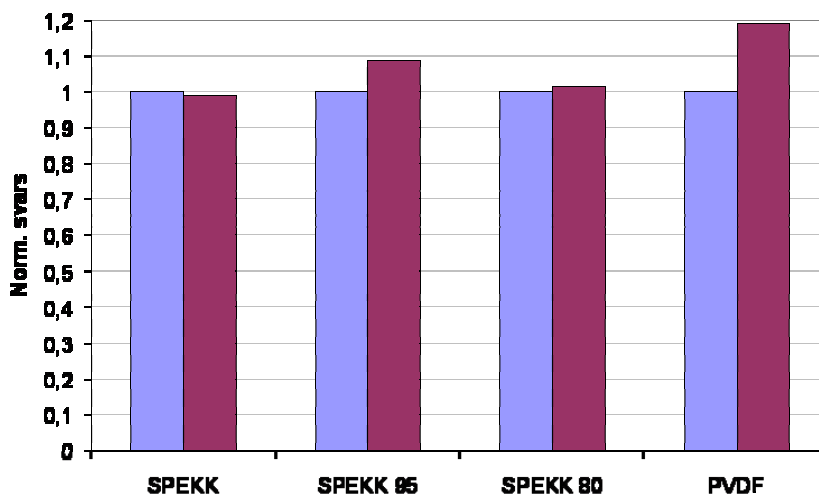
Kā redzams no iegūtiem rezultātiem, SPEKK ar 20 w% PVDF piejaukumu jau pēc 24 stundām sasniedz maksimālo ūdens absorbciju, kas tālāk nemainās. Tīram SPEKK pēc 24 stundām absorbētā ūdens daudzums ir mazāks kā paraugam pēc 4 – 6 dienām, tomēr mērījumu rezultāti dod pietiekoši tuvas vērtības, lai gan tendence absorbētā ūdens daudzumam pieaugt ir izteikta (attēls 4.4).



4.4. attēls. Ūdens absorbcija membrānās - mērījumu stabilitāte laikā.

### 3. Ķīmiska stabilitāte

Fentona tests membrānu ķīmiskās stabilitātes pārbaudei tika veikts paraugiem pēc 48 stundu izturēšanas destilētā ūdenī bez sildīšanas. Paraugus iemērca uz 1 stundu  $H_2O_2$  šķīdumā, noskaloja ar destilētu ūdeni un nosvēra, pirms tam noņemot ūdeni no parauga virsmas līdzīgi ūdens absorbcijas testam. Vizuāli paraugos netika konstatētas nekādas izmaiņas. Nosverot paraugus, tika konstatētas nelielas svara izmaiņas (attēlā 4.5, relatīvā kļūda ne vairāk par 1%).



4.5. attēls. SPEKK sērijas membrānu paraugu svara izmaiņas Fentona testa rezultātā.

Salīdzinot rezultātus savā starpā, var atzīmēt:

- PVDF membrāna Fentona testa rezultātā ir palielinājusi svaru;
- SPEKK membrānas paraugs nav mainījis savu svaru;
- SPEKK membrāna ar 5 w% PVDF piejaukumu ir palielinājusi savu svaru gandrīz par 10 %, bet ar 20 w% - tikai par 2%.

Ņemot vērā ūdens absorbcijas rezultātus un parauga svēršanas un sagatavošanas metodēs jau norādītos kļūdu avotus, tīra SPEKK membrānai var apgalvot, ka Fentona tests rāda, ka izmaiņu nav. Paraugam ar 20 w% PVDF polimēra piejaukumu, līdzīgi tīram SPEKK polimēram, ūdens absorbcijas izmaiņas ir nelielas, mērījumu kļūdas robežās. PVDF membrānas paraugs svaru ir palielinājis, kas norāda uz tādu procesu norisi, kas atbilst vai ķīmiskai reakcijai, vai parauga izmēru izmaiņai aktīvā skābekļa ietekmē, vai, nav izslēgts, mikro izmēra katalizatora daļiņu adsorbcijai. Atkārtojot mērījumus vairākas reizes, mikrodaļiņu adsorbciju var izslēgt, tas nozīmē, ka PVDF polimēru H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> šķīdumā ietekmē aktīvā skābekļa joni, bet šo procesu nevar uzskatīt par parauga degradāciju. Paraugam ar 5 w% PVDF polimēru Fentona rezultāti atbilst palielinātai ūdens absorbcijai, ko izsaucis nelielais PVDF polimēra piejaukums. Apskatot citu mērījumu rezultātus (morfoloģijas sadaļā) ir iespējams, ka svara izmaiņas ir saistītas ar polimēru nepietiekamu mijiedarbību, palielinoties mikroplaisām paraugā, kurās var adsorbēties ūdens testa laikā.

Tā ka no iegūtajiem polimēru kompozītiem sērija ar 20 w% PVDF polimēra piejaukumu izrādīja vislabāko stabilitāti Fentona testā, tad tālāk vairāk uzmanības tiks pievērsts šīs sērijas paraugiem.

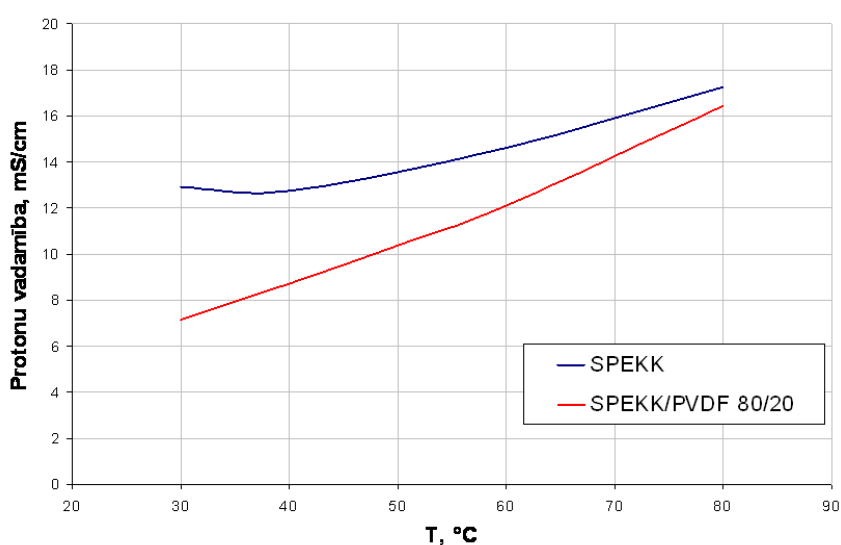
#### *4. Protonu vadītspēja*

Protonu vadītspēja izejas SPEKK polimēram un kompozītam ar 20 w% PVDF piejaukumu pie 30 °C sasniedz 13 un 7 mS/cm attiecīgi. Polimēra SPEKK bez PVDF vadāmība līdz ar temperatūras augšanu palielinās salīdzinoši lēnāk nekā kompozīta membrānai, un pie 80 °C abu membrānu vadāmības rezultāti ir tuvi (ap 17 mS/cm). Atceroties, ka ūdens absorbcijas spēja SPEKK membrānai ar PVDF piejaukumu pazeminājās, var secināt, ka tas nav ietekmējis vadītspēju; acīmredzot, nav sasniegta tā robeža, kad protonus vadošo kanālu skaits būtiski samazinās ūdens trūkuma membrānā dēļ (attēls 4.6).

Protonu vadītspējas uzvedību paraugiem ar 20 w% PVDF var skaidrot dažādi, piemēram, par pamatu ņemot ūdens absorbcijas atkarību no temperatūras:

- Ūdens PVDF polimēra hidrofobās īpašības dēļ ir optimālāk sadalīts membrānas tilpumā;
- Sajaukto polimēru vājās mijiedarbības dēļ (kompozīts veidojas no sajaukto polimēru graudiem - par to būs vairāk runāts, apskatot DSC analīzes un mikroskopijas rezultātus) gar graudu robežvirsmām ir izveidojušies ar ūdeni papildīti papildus kanāli, pa kuriem var notikt protonu pārnese.

Pastāv arī iespēja, ka kompozīta polimēra graudainā uzbūve veicina lielu kanālu veidošanos, un pa tiem tiek pārnesti ne tikai protoni, bet arī degvielas gāze, kas var būt nevēlama normālai DŠ darbībai. Tāpēc bija nepieciešams sīkāk pētīt kompozītā izejošo polimēru mijiedarbību un kompozīta materiāla morfoloģiju.

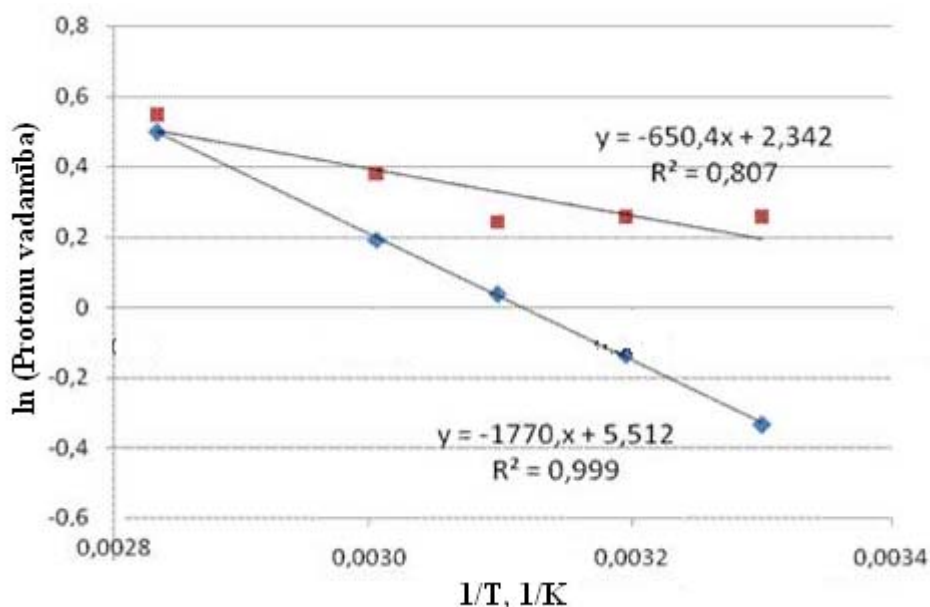


4.6. attēls. Protonu vadītspējas temperatūras atkarība polimēru membrānām  
SPEKK:PVDF=100:0; 80:20 w%.

Atliekot izmērītos protonu vadītspējas rezultātus Areniusa grafikā, iespējams noteikt aktivācijas enerģiju pārnesei procesam, kas nosaka vadītspēju:

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A)$$

kā slīpuma koeficientu  $\frac{E_a}{R}$  līknei  $\left(\frac{1}{T}; \ln(k)\right)$  koordinātēs (attēls 4.7). Tā kā R ir zināmā universālā gāzu konstante ( $R=8.31441 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ), tad, zinot slīpuma koeficientu, ir vienkārši aprēķināt pašu aktivācijas enerģiju. Ieguvām, ka SPEKK membrānai tā ir 5.4 kJ/mol un SPEKK ar 20 w% PVDF polimēra piemaisījumu tā ir lielāka un sasniedz 14.7 kJ/mol.



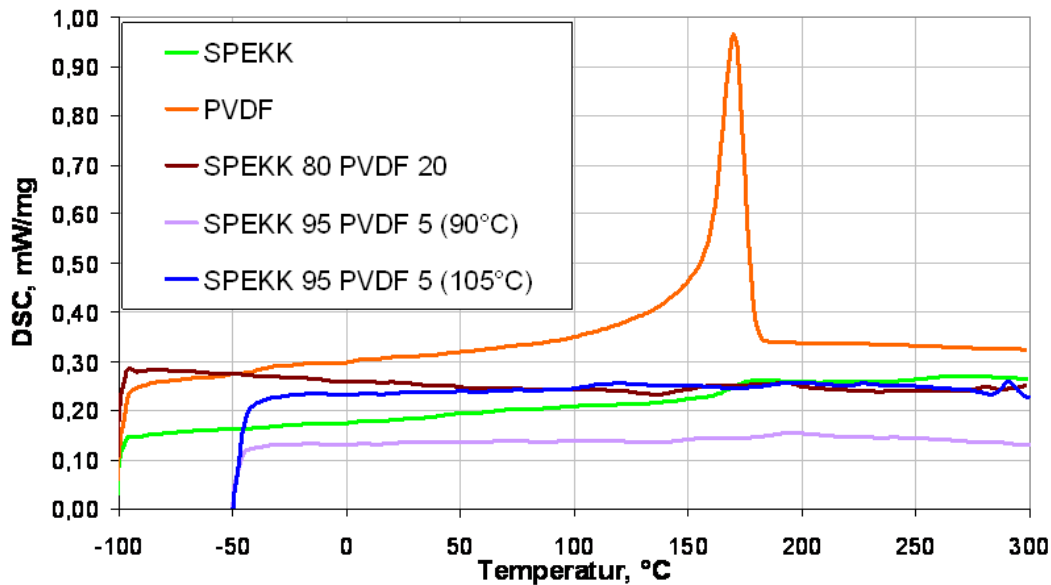
4.7. attēls. Aktivācijas enerģijas noteikšana polimēru membrānām SPEKK (sarkana) un SPEKK ar 20 w% PVDF (zila).

Protonu pārneses procesa aktivācijas enerģija SPEKK polimēram ir apmēram 2.5 reizēs mazāka kā kompozīta polimēram. Tas rāda, ka mazāka ir arī temperatūras ietekme uz protonu pārneses procesu, jo pat zemās temperatūrās enerģijas ir pietiekoši, lai pārvarētu potenciālās enerģijas barjeru starp porās blakus esošajām ūdens molekulām, ņemot vērā mijiedarbību ar blakusesošām molekulām. Pievienojot SPEKK polimēram PVDF, protonu pārneses procesam aktivācijas enerģija palielinās (visticamāk, ka uz SPEKK graudiem sulfongrupu ir relatīvi maz, salīdzinot ar to skaitu SPEKK polimēra porās), un pieaugot temperatūrai, varbūtība pārneses procesam – un tādējādi arī pārneses skaits – arī pieaug un tas notiek straujāk, salīdzinot ar tīra SPEKK paraugu, tāpēc tuvojoties pie 80 °C temperatūras protonu vadītspēja abām membrānām ir tuva.

## 5. DSC analīze

Diferenciālās skanējošās kalorimetrijas (DSC) analīze polimēru paraugiem tika veikta, sākot ar temperatūru -100 °C, jo dažādos literatūras avotos minēts, ka PVDF stiklošanas temperatūra ir -35 °C [117]. Pirmie mērījumi tika veikti, sākot ar -100 °C, un temperatūru intervālā -50 līdz -30 °C bija novērojamas nelielas īpatnējā siltuma svārstības, kas visticamāk atspoguļo PVDF polimēra stiklošanās tendenci. DSC līknei kompozīta polimēram SPEKK ar 20 w% PVDF piejaukumu šai temperatūru intervālā nav novērojamas vērā ņemamas izmaiņas, kas varētu raksturot stiklošanās vai kristalizācijas procesus (attēls 4.8), tāpēc otrā paraugu sērija tika mērīta, sākot no -50 °C.



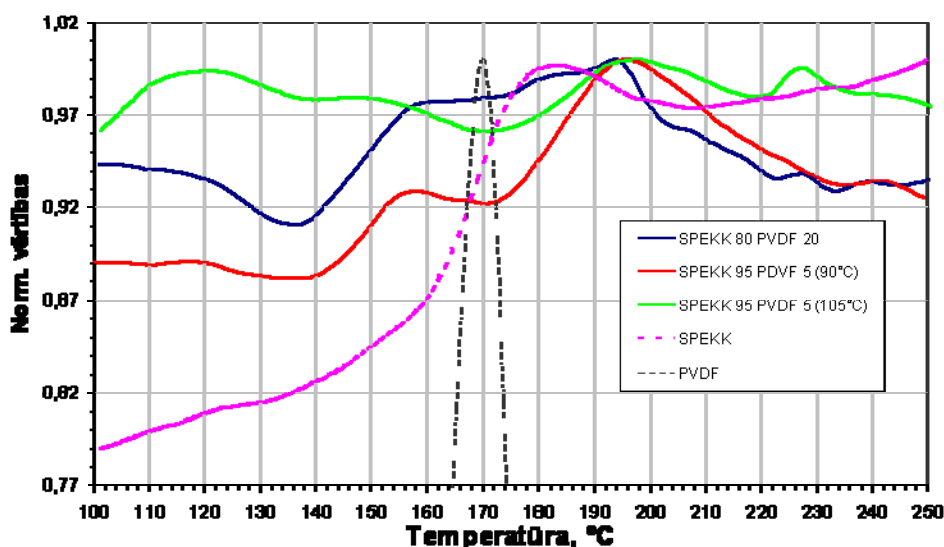


4.8. attēls. DSC mērījumu analīzes rezultāti polimēru paraugiem.

Lai novērtētu 5 w% PVDF piejaukuma SPEKK polimēram ietekmi uz stiklošanās un kristalizācijas procesiem, kā arī lai noteiktu paraugu īpašības pie dotām temperatūram, tika ņemti 2 paraugi ar 5 w% PVDF, kas pēc savām īpašībām ūdens absorbcijas testā bija vislabākais (ar izgatavošanas temperatūru 90 °C) un vissliktākais (atbilstoši 105 °C). Interesantā vieta temperatūru apgabalā ir +150 līdz +200 °C intervāls, kurā notiek PVDF polimēra kristalizācija (170 °C) un SPEKK polimēra stiklošanās. DSC mērījumu rezultātā konstatēts, ka:

- PVDF polimēra paraugam ir izteikts eksotermisks siltuma izmaiņu maksimums pie 170 °C;
- SPEKK polimēra paraugam ir novērojama stiklošanās fāzu pāreja pie 169 °C (noteikta pēc siltuma izmaiņu līknes viduspunkta);
- SPEKK polimēram ar 20 w% PVDF piejaukumu un ar 5 w% PVDF piejaukumu (izgatavošanas temperatūra 90 °C) siltuma izmaiņu līknēs var atšķirt gan stiklošanās, gan kristalizācijas temperatūru apgabalus;
- SPEKK polimēram ar 5 w% PVDF piejaukumu (izgatavošanas temperatūra 105 °C) siltuma izmaiņas visā temperatūru intervālā ir grūti skaidrojamas, jo nav izteiktu fāzu pāreju, bet nelielas oscilācijas (attēls 4.9).

Tā ka kristalizācijai atbilstošais siltuma izmaiņas maksimums ir ar lielu vērtību, salīdzinot stiklošanās siltuma izmaiņām, tad visas līknes tika normētas temperatūru intervālā no 100 līdz 250 °C.



4.9. attēls. Normētie DSC rezultāti izejas un sintezētajiem polimēriem temperatūru intervālā no 100 līdz 250 °C.

Analizējot DSC rezultātus 4.9. attēlā var izdarīt sekojošus secinājumus:

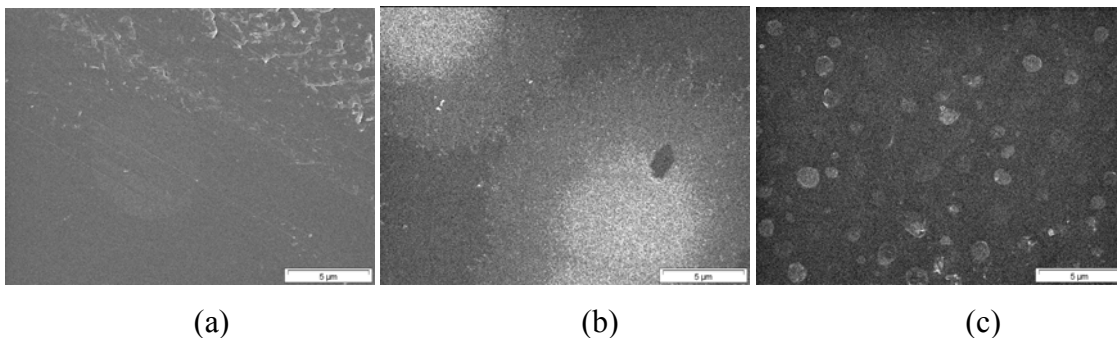
1. SPEKK polimēra stiklošanās temperatūra, piejaucot polimēru PVDF, ir nobīdījusies no 169 °C uz apmēram 148 – 150 °C, kas liecina, ka pastāv mijiedarbība starp polimēriem, bet tā ir vāja, jo nobīde nav liela ņemot vērā polimēru daudzumu paraugos un to kristalizācijas temperatūras, un tāpēc katrs no polimēriem vairāk uzvedas kā neatkarīga sistēma.
2. Ja PVDF polimērs veido kompozītu kopā ar SPEKK polimēru, tad PVDF polimēra kristalizācijas temperatūra nobīdās uz augstāku temperatūru apgabalu 190 – 200 °C rajonā un siltuma izmaiņu maksimums paplašinās, šo faktu var izskaidrot ar to, ka dažādo polimēru saišu mijiedarbības dēļ PVDF polimēram ir grūtāk kristalizēties, ja tas atrodas SPEKK polimēra matricā.
3. Analizējot siltuma izmaiņu procesus paraugā ar 5 w% PVDF piejaukumu un izgatavošanas temperatūru 105 °C, var konstatēt, ka temperatūru intervālā 100 - 120 °C un 170 – 190 °C ir līdzīgas stiklošanas procesam, kas nozīmē, ka mijiedarbība starp daļu no polimēriem ir spēcīgāka, kas lika pārbīdīties vienam procesam uz zemāko temperatūru apgabalu. Otrajā

intervālā maksimumā var būt arī daļa no PVDF kristalizācijas. Maksimums virs 200 °C tad atbilst PVDF kristalizācijas pārejai, kas polimēru mijiedarbības dēļ ir nobīdījusies uz augstāku temperatūru apgabalu. Tāda uzvedība ļauj pieņemt, ka paraugā ir divu tipu veidojumi no ieejošiem polimēriem: viens atbilst spēcīgākai mijiedarbībai starp SPEKK un PVDF polimēriem, bet otrs – vājākai.

#### 6. Polimēru membrānu morfoloģijas pētījumi

Zem virsmas šajā sadaļā ir domāti gan pašu paraugu (membrānu) virsmas pētījumi, gan arī šķērsriezuma pētījumi. Membrānas šķēlums iegūts slāpekļa atmosfērā, laužot polimēru tā, lai tā netiktu pakļauta ārējās atmosfēras iedarbībai. Tāda veida ir iespējams vizualizēt dažādu polimēru sadalījumu kompozīta materiāla tilpumā.

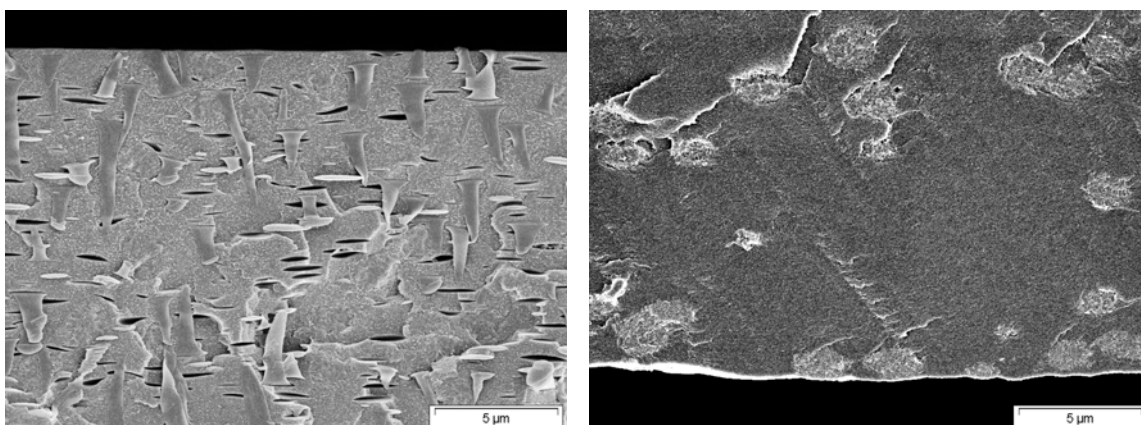
Aplūkojot membrānu virsmu skenējošā elektronu mikroskopā, var pamanīt, ka PVDF polimērs kompozītā veido uz virsmas vienmērīgi sadalītus ieslēgumus apaļu objektu veidā. Pie tam pie mazas PVDF koncentrācijas (5 w%) apaļo objektu diametrs ir lielāks, bet skaits mazāks. Pievienojot pie SPEKK 20 w% PVDF polimēru, apaļo objektu veidojumi ir ar mazāku diametru un to skaits uz virsmas ir lielāks (attēls 4.10). Tas varētu liecināt par to, ka paraugos 5 w% PVDF piejaukums ir sadalīts uz virsmas, nevis dziļumā. Lai pārbaudītu šo hipotēzi, ir nepieciešams apskatīt membrānas šķērsriezuma attēlus.



4.10. attēls. Membrānas virsma (a) SPEKK; (b) SPEKK:PVDF=95:5 wt% (veidots pie 90 °C); (c) PVDF (palielinājums – 5000 reižu).

Šķērsgriezumā polimēru paraugiem ar 5 un 20 w% PVDF piejaukumu ir pamanāms, ka otra polimēra apgabali atrodami arī izejas polimēra tilpumā, un jo vairāk piejaukuma, jo tas vienmērīgāk sadalīts. Pie tam mazā koncentrācijā piejaukumu ieslēgumu forma ir tuvāka sfēriskai, bet pie lielas koncentrācijas tā ir izstiepta vertikāli, bieži atgādina naglas formu (attēls 4.11). Sfēriska forma atbilst virsmai ar minimālu enerģiju, tāpēc to veidošanās var notikt, ja sajauktie polimēri savstarpēji vāji

mijiedarbojas. „Naglu” formas ieslēgumi var veidoties polimēru sacietēšanas procesā, ja tiem atšķirīgi blīvumi un sacietēšanas laiks, jo Zemes gravitācijas lauka iedarbībā PVDF polimērs SPEKK tilpumā var tecēt uz leju. Atšķirība paraugos, neskatoties uz vienādiem veidošanas apstākļiem, var rasties arī tādēļ, ka PVDF polimērs ātrāk izžūst, un šķīdinātājs pāriet SPEKK polimērā, kas atrodas apkārt PVDF ieslēgumam. Ja PVDF piejaukums ir neliels, tad apkārt to ieslēgumiem ir vairāk SPEKK materiāla, kurā var aiziet šķīdinātājs, bet, ja PVDF piejaukums ir lielāks, tad apkārtējais SPEKK polimērs nevar uzņemt šķīdinātāju pietiekamā daudzumā, lai PVDF paliktu ciets pirms SPEKK žūšanas procesā atbrīvosies no šķīdinātāja. Līdz ar to gravitācijas lauks spēj iedarboties uz PVDF kamēr tas vēl ir izšķīdis, un izmainīt ieslēgumu formu no sfēriskas uz izstieptu. Šo faktu netieši apliecina arī novērojums, ka tīra PVDF šķīdums ātrāk pārvēršas cietā membrānā kā kompozīta vai tīra SPEKK membrāna.

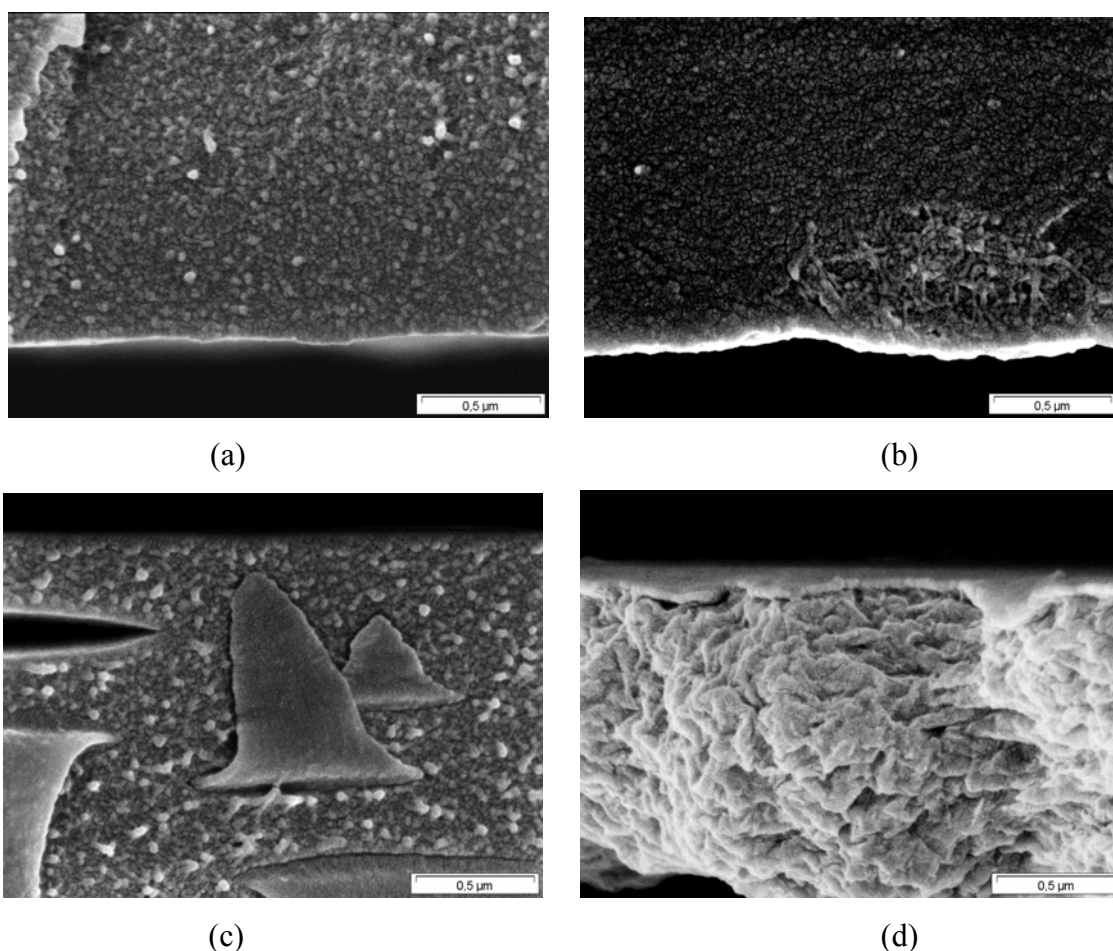


4.11. attēls. Šķērsriezums SPEKK polimēra membrānai ar 20 wt% (pa kreisi) un 5 w% (labi) PVDF (palielinājums 5000).

Apskatot membrānu paraugu šķērsriezumu lielākā palielinājumā, var konstatēt, ka SPEKK polimērs ir ar ļoti maza izmēra graudu (ap 0.05 μm) struktūru, bet PVDF ieslēgumi veido lielāka izmēra graudus, sākot no 0.5 μm. To vienmērīgs sadalījums uz šķērsriezuma virsmas apliecina, ka iegūtā membrāna ir ar vienmērīgi porainu tilpumu, kas ļauj vienmērīgi atdalīt gāzes un protonus (attēls 4.12a).

Pievienojot klāt 5 w% PVDF polimēra, veidojas jau pieminētie sfērisko graudu ieslēgumi, veidojoties robežvirsmi, kurā novērojam PVDF un SPEKK polimēru mijiedarbība. Mijiedarbība notiek tikai pa ieslēgumu virsmu (sfēru), un tilpuma daļa PVDF polimēram nekontaktē ar SPEKK polimēru. 20 w% PVDF piejaukuma gadījumā palielinās mijiedarbības virsmas laukums, jo ieslēgumu forma ir līdzīgi „naglai”. Salīdzinot ar paraugu gan ar 5 w% PVDF, gan no tīra PVDF, PVDF polimērs izskatās

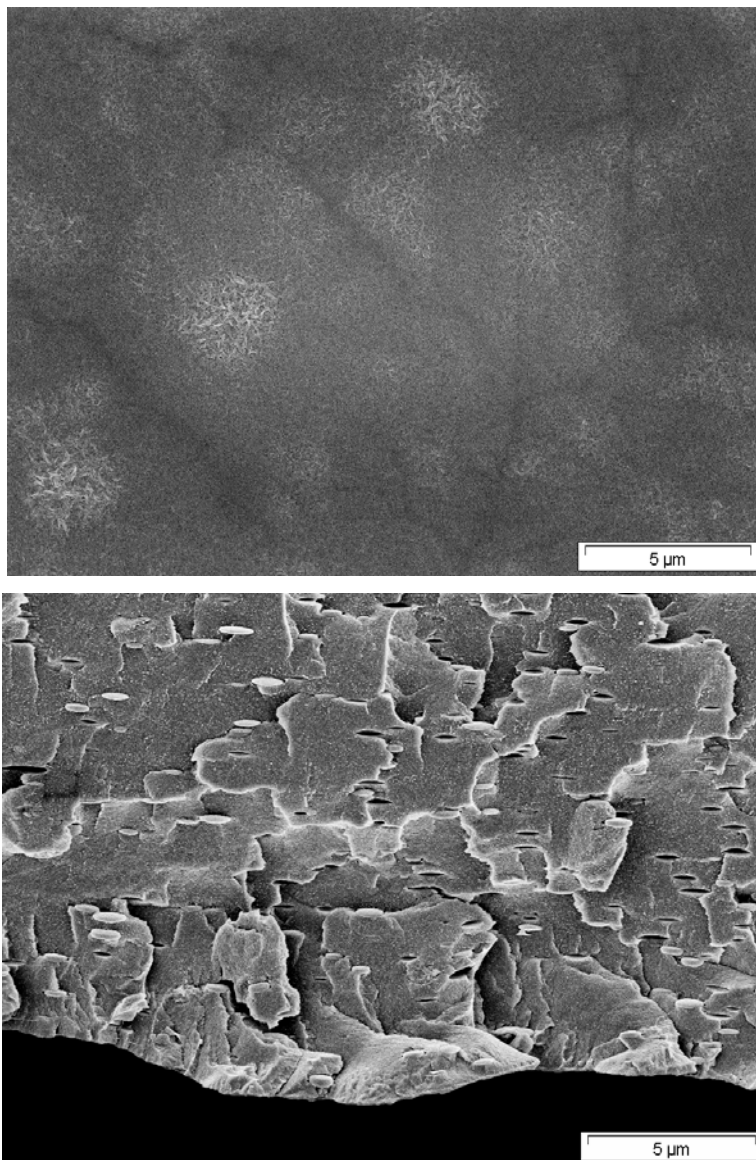
blīvāks. Atceroties DSC analīzes rezultātus, kur stiklošanas temperatūras abiem kompozītu paraugiem bija apmēram vienādas, kaut gan PVDF daudzums atšķiras, un ņemot vērā SEM šķērsgriezuma virsmas bildes var secināt, ka PVDF 5 w% piejaukuma gadījumā vairāk mijiedarbojas ar SPEKK, jo veido „poraino” sfērisko struktūru. Pieliekot vairāk PVDF veidojas blīvāka struktūra, un mijiedarbība starp polimēriem ir mazāka samazinātā savstarpējā kontakta laukuma dēļ (attēls 4.12, b – d).



4.12. attēls. Dažādu polimēru membrānu šķērsgriezumi SEM attēlos: (a) SPEKK; (b) SPEKK:PVDF=95:5 wt%; (c) SPEKK:PVDF=80:20 wt%; (d) PVDF (palielinājums 50 000).

Lai labāk izpētītu sintēzes apstākļu ietekmi uz membrānas struktūru, mikroskopā ir izpētīts arī paraugs ar polimēru attiecību SPEKK:PVDF=95:5 w% un sintēzes temperatūru 105 °C, kuram atbilst lielāka ūdens absorbcijas spēja un vairāku fāzu pārejas procesu atspoguļojums DSC līknē (attēls 4.13 augšā). Rūpīgi aplūkojot membrānas virsmu, pamanīti apaļu ieslēgumu veidojumi, līdzīgi 90 °C temperatūrā sintezētajam paraugam, taču pamanāmas arī vāji izteiktas tumšas līnijas, kuras vistīcāmāk atspoguļo plaisas, kas radušās veidošanās procesā. Tas nozīmē, ka 105 °C sintēzes temperatūra

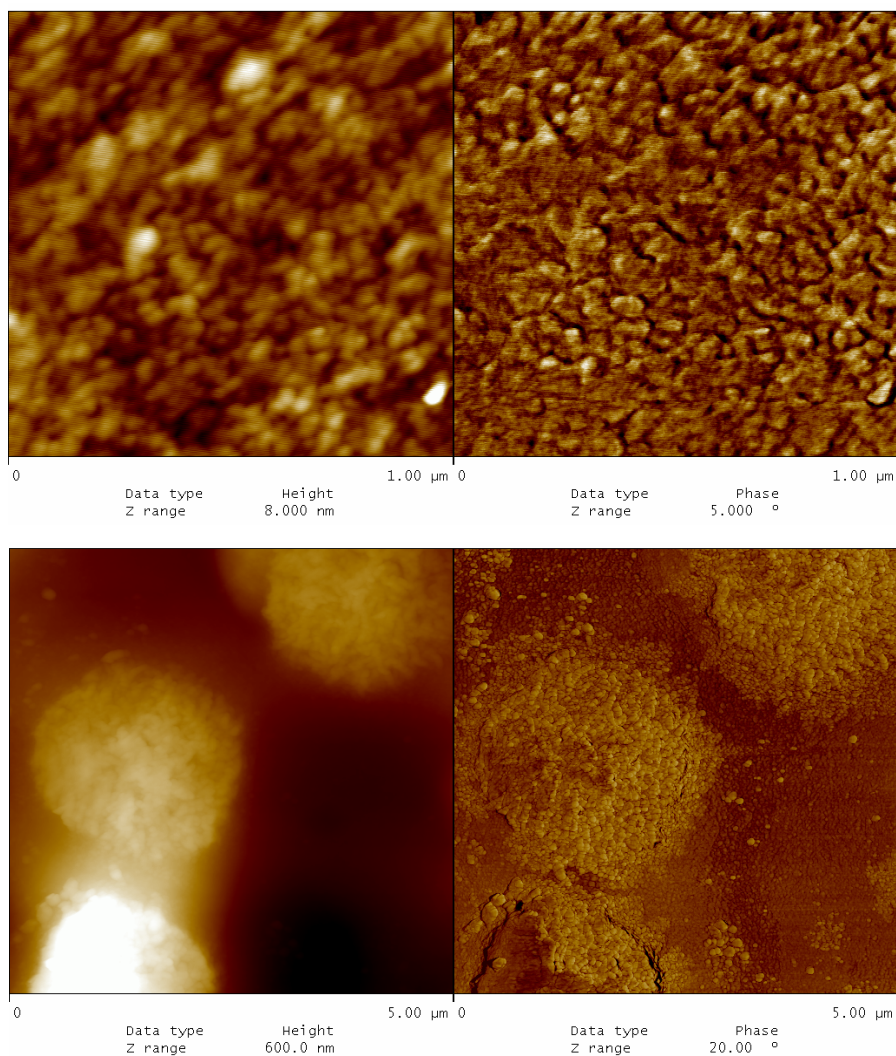
atšķirībā no 90 °C sintēzes temperatūras ir pietiekami augsta, lai šķīdinātājs iztvaikotu ātri, neļaujot polimēriem pielāgoties jauniem apstākļiem (bez šķīdinātāja). Šīs plaisas ietekmē kopējo polimēra sistēmas stabilitāti, ieskaitot ūdens absorbciju, kas arī tiek novērots. Šķērsriezuma virsma membrānai ir ļoti negluda (attēls 4.13, apakšā), kas liecina par ātri un nevienmērīgi sacietējušu struktūru. 4.13. attēla apakšējās bildē vērojama interesanta struktūra „rīsu graudu” veidā, kas, iespējams, radusies polimēriem PVDF un SPEKK mijiedarbojoties. Šķērsriezuma attēlā netiek novēroti PVDF polimēra ieslēgumi sfēru formā, izņemot pašu membrānas virsmu. Tas nozīmē, ka PVDF polimērs pārsvarā ir noslāņojies kompozītam uz virsmas un veido salīdzinoši nelielus objektus.



4.13. attēls. Membrānas SPEKK:PVDF=95:5 w% , kas tika izveidota pie 105 °C, virsma (augšā) un šķērsriezums (apakšā) (palielinājums 5000).

Iegūto membrānu virsmas morfoloģijas analīzei tika izmantota vēl viena mikroskopijas metode, – atomspēka mikroskopija. Priekšrocības teorētiski ir tādas, ka tiek apskatīta virsma lielākajā palielinājumā un iespējams atšķirt dažādu fāžu klātbūtni (atšķiras ar struktūru, virsmas potenciālu u.c.). Atomspēka mikroskopijā iegūtie rezultāti tika salīdzināti ar SEM attēliem, jo katrai no metodēm ir savas priekšrocības un kopā tās dod vairāk informācijas par pētāmiem paraugiem. Atomspēka mikroskopā tika izmantota iespēja skanēt parauga virsmu pēc virsmas potenciāla lieluma, kas pielietojumā polimēru paraugiem praktiski nav izmantota. Mērķis bija noskaidrot, vai šī metode izmantojama polimēriem un membrānu materiāliem, un vai tā ļauj atšķirt dažādus polimērus, kas ieiet kompozīta membrānā, un sniedz kādu informāciju par dažādu struktūru ieslēgumiem.

Augstuma diagramma tīram SPEKK polimēram nerāda lielas svārstības: apskatot laukumu  $1 \mu\text{m}^2$  konstatēta augstuma izmaiņa tikai par 8 nm. Šī paša laukuma fāzes diagrammā svārstības nepārsniedza  $5^\circ$ , kas nozīmē to, ka parauga materiāls ir viendabīgs un tā īpašības laukumā  $1 \mu\text{m}^2$  nemainās. Salīdzinājumā kompozīta paraugam ar PVDF polimēru izmaiņas augstumā sasniedza pat 600 nm, bet fāzē –  $20^\circ$  (attēls 4.14). Analizējot iegūtos rezultātus, var secināt, ka kompozīta membrānas paraugam tieši virsmas pacēlumu īpašības atšķiras no pamatnes, jo tiem ir lielākās izmaiņas fāzē. Pacēlumu daudzums liecina par to, ka tas ir PVDF polimērs, tāpēc visi pieņēmumi par kompozīta uzbūvi, kas izdarīti, analizējot SEM attēlus, par PVDF veidojumiem kā apaļiem ieslēgumiem sakrīt ar AFM novērojumiem. Papildus informācija par paraugu virsmu no AFM pētījumiem ir neliela un atspoguļo sīkāku PVDF polimēra ieslēguma fāzes sadalījumu uz virsmas, piemēram, lielajām ieslēgumu salām blakus novērojamas mazas pavadoņu „saliņas” ar atšķirīgu fāzi, pat ja uz reljefa tās nav pamanāmas.



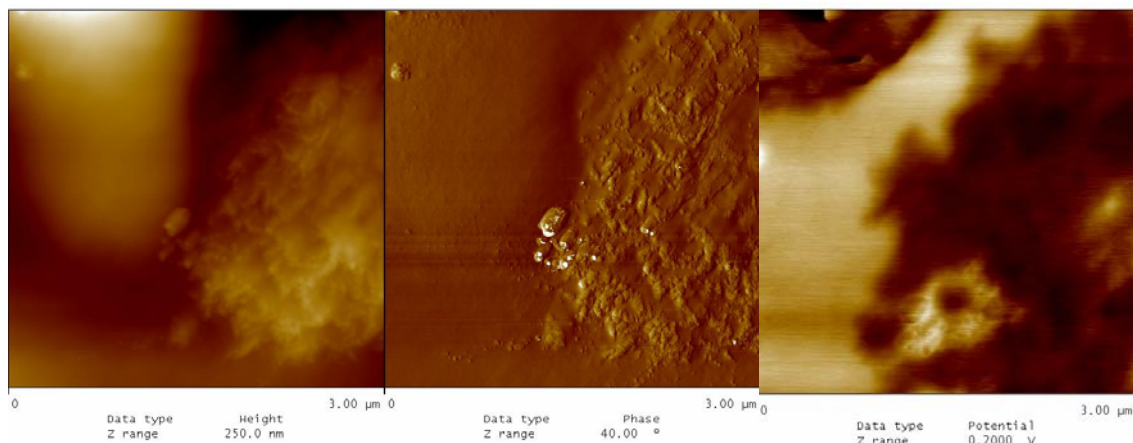
4.14. attēls. Ar AFM metodi uzņemtas SPEKK (augša) un SPEKK ar 20 w% PVDF paraugu virsmas. Kreisajā pusē ir virsmas reljefs, labajā – fāzes attēls.

Lai noteiktu polimēra paraugam virsmas potenciālu, sākumā ir izmērīts reljefs, jo vēlams, lai izvēlētajā vietā nebūtu ļoti lielas virsmas augstuma izmaiņas, bet lai būtu abi kompozīta polimēri. Uzdodot noteiktu adatas pacēlumu, mikroskops pāriet virsmas potenciāla režīmā, mērot potenciāla sadalījumu pa vienu „horizontālo līniju” 2 reizes: pirmajā reizē nosakot reljefu, otrajā – potenciālu.

Pirmo reizi apskatot kompozīta membrānas paraugu SPEKK ar 20 w% PVDF piejaukumu tika noteikts, ka labajā pusē paraugam ir pacēlums ar citādākām īpašībām. Ja skanēšanas režīms ir izvēlēts ar mazu punktu skaitu uz līnijas, tad uz fāzes diagrammas var pamanīt attēla kropļojumus horizontālu līniju veidā, kas paliek pēc adatas kontakta ar virsmu. Šajā gadījumā tas nav nepieciešams, jo attēlam ir kvalitatīvs nevis kvantitatīvs raksturs. Ar otro mērījumu nosaka virsmas potenciālu, tas tiek izdarīts ar lielāku



izšķiršanas spēju un katra „līnija” ir skanēta 2 reizes. Rezultātā uz ekrāna ir redzams gan reljefs, gan virsmas potenciāls (attēls 4.15).



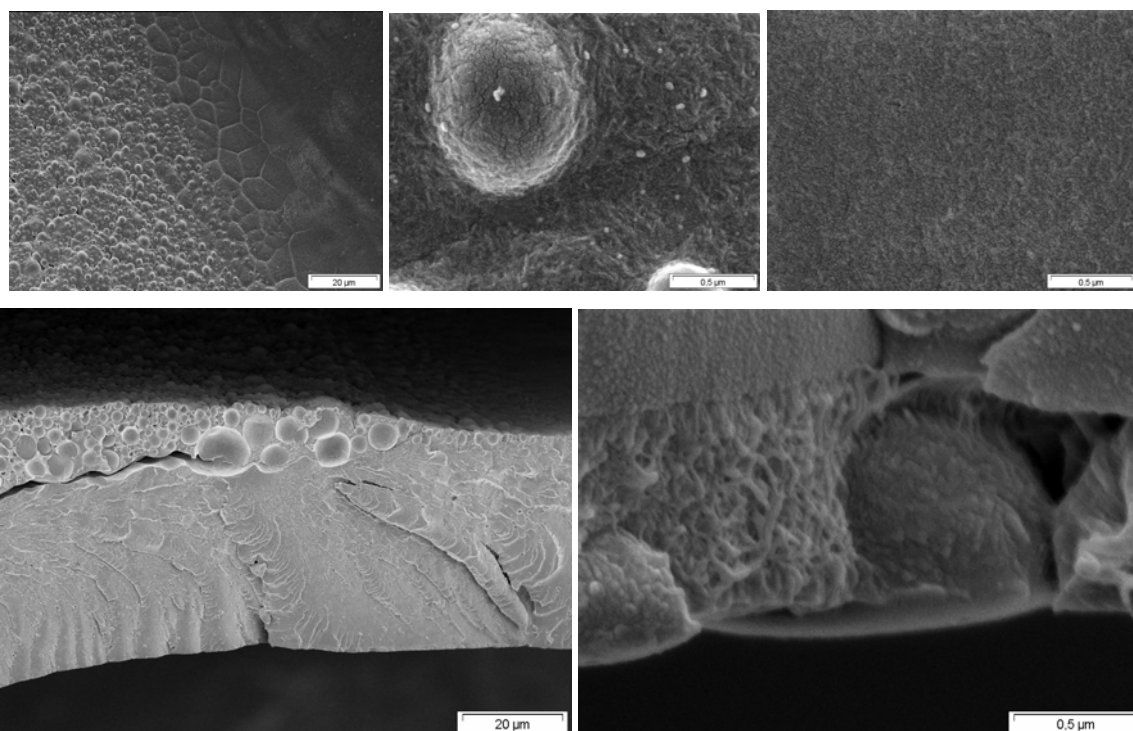
4.15. attēls. SPEKK ar 20 w% PVDF piejaukumu AFM skanēšanas rezultāti, - no kreisas puses sākot ir virsmas, fāzes un virsmas potenciāla diagrammas.

Salīdzinot attēlus savā starpā ir pamanāma atšķirība, ka virsmas attēlā redzamais PVDF polimēra ieslēguma novietojums (gaišs pacēlums uz reljefa diagrammas) uz fāzes un virsmas potenciāla ainām nesakrīt. To ir iespējams skaidrot ar mērījumu dziļuma atšķirībām, jo, atceroties SEM šķērsriezuma attēlu (piemēram, 4.14. (b)) ar PVDF sfēriskajiem ieslēgumiem, virsmas potenciāla attēls apstiprina, ka ieslēguma materiāls atrodas arī pie virsmas zem plāna SPEKK slāņa. Uz fāzes diagrammas attēla tas pamanāms kā tumšāka josla apkārt PVDF polimēra pacēlumam, bet virsmas potenciāla attēlā PVDF ieslēguma pacēlums saplūst ar tā daļu zem virsmas slāņa (pēdējais ir saistīts arī ar kontrastu starp polimēru īpašībām, jo nelielas izmaiņas vienā no apgabaliem ir grūtāk pamanāmas). Virsmas potenciāla attēlā arī ir redzams neliels apgabals, kas pēc potenciāla līdzīgs SPEKK polimēram, bet gan virsmas, gan fāzes attēlos identificējams kā PVDF polimērs.

Galvenā problēma izmantojot virsmas potenciāla metodi, ir tā, ka kompozīta paraugā ieejošie polimēri ir ar salīdzinoši nelielu kontrastu, parasti 0.1 – 0.2 V. Šo faktu skaidro ar to, ka lielas starpības virsmas potenciālā mūsu izmantotie polimēri nedod, jo vienmērīgi izkļiedē lādiņu. Ņemot vērā šo mērījumu īpatnību, virsmas potenciāla metodi var izmantot, lai noteiktu kompozīta polimēram ieslēgumus pievirsmas slānī, ja nav pieejama iespēja pētīt parauga šķērsriezumu.

## 6. Polimēru kompozītu sistēmas ar PBI

Lai uzlabotu kompozīta polimēra atkārtojamību sintēzes procesā, tika izvēlēts piejaukt nelielu daudzumu trešā polimēra, kas pēc savām īpašībām sekmētu mazāku polimēru sadalīšanos atsevišķās fāzēs. Tika iegūti trīs polimēru kompozīta paraugi pie divām dažādām temperatūrām: 60 °C un 100 °C, un tiem pētīta morfoloģija ar SEM. Pie 60 °C iegūtais trīskomponenšu paraugs labi reprezentē divkomponenšu polimēra paraugus, kas sintezēti pie temperatūrām līdz 90 °C, bet pie 100 °C iegūtais paraugs – visus paraugus, kas sintezēti pie augstākām temperatūrām.

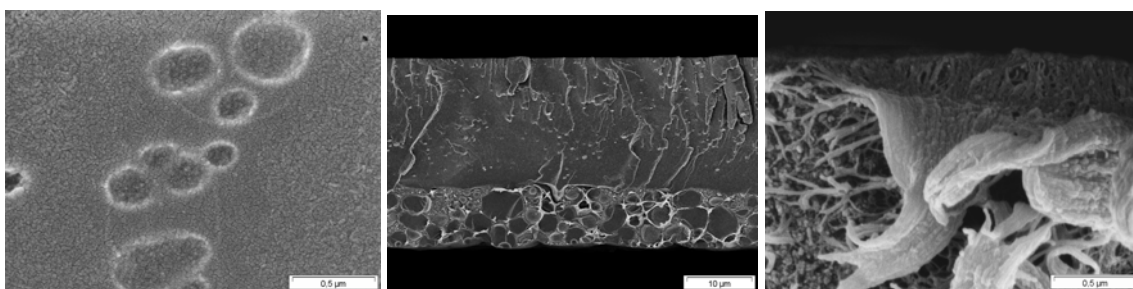


4.16. attēls. Pie 100 °C izgatavoto SPEKK, PVDF un PBI polimēru kompozītmembrānu paraugu virsmas (augšā) un šķērsriezuma (apakšā) morfoloģija SEM attēlos.

Apskatot virsmu trīskomponenšu polimēra paraugam, kas sintezēts pie 100 °C, pamanāma līdzība gan tipiskai SPEKK membrānai (attēls 4.16, augšā pa labi), gan jaunas struktūras, kuras varētu atbilst vienmērīgākam polimēru sadalījumam (attēls 4.16, augšā pa kreisi). Ir arī vietas, kuras izskatās līdzīgi sfēriskiem ieslēgumiem, kas atbilst PVDF piejaukumam, bet to vidējā daļa ir mazāk izcelta. Pie lielāka palielinājuma šķērsgriezumā ir redzamas gan asākas robežas starp struktūru veidojumiem, gan arī tukšumi, kas nedod viennozīmīgu atbildi, vai iegūtais paraugs ir labāks. Mazāks palielinājums rāda kompozītā izejošo polimēru noslāņošanos, kur lielāka PVDF piejaukuma daļa ir palikusi

pie ārējas virsmas, kas var noderēt pielietojumos selektīvai gāzu difūzijai (attēls 4.16, apakšā).

Pie 60 °C izgatavotais trīskomponenšu polimēra paraugs, ir ar līdzīgu virsmas un šķērsriezuma morfoloģiju, tikai uz pēdēja ir pamanāmas nelielas izmaiņas: tilpumā palika vairāk nelielu graudu, kas visticamāk ir saistīti ar PVDF. Bet tajā pat laikā ir vietas, kuras starp polimēriem ir izveidojušies tukšumi, kas varētu sekmēt nevēlamo procesu norisi: lielāku ūdens absorbciju, gāzu caurlaidību vai daļiņu absorbciju no katalizatora slāņa.



4.17. attēls. Pie 60 °C izgatavoto paraugu virsma (pa kreisi) un šķērsriezums (vidū un pa labi) SEM attēlos.

Iegūtie rezultāti rāda, ka PBI polimēra pievienošana sekmē PVDF piejaukuma koncentrēšanos pie kompozīta membrānas virsmas. Sintēzes procesa temperatūra (60 un 100 °C) maz ietekmē trīs polimēru kompozīta morfoloģiju, vienīgi zemākā temperatūrā ir lielāki ieslēgumu fāzes graudi membrānas tilpumā (PVDF) un pie virsmas novēro porainas struktūras, bet augstākā temperatūrā notiek izteiktāka atsevišķo kompozītā ieejošo polimēru noslāņošanās (attēls 4.17).

### **Sulfonēts poli(ēter-ēter-ketons)**

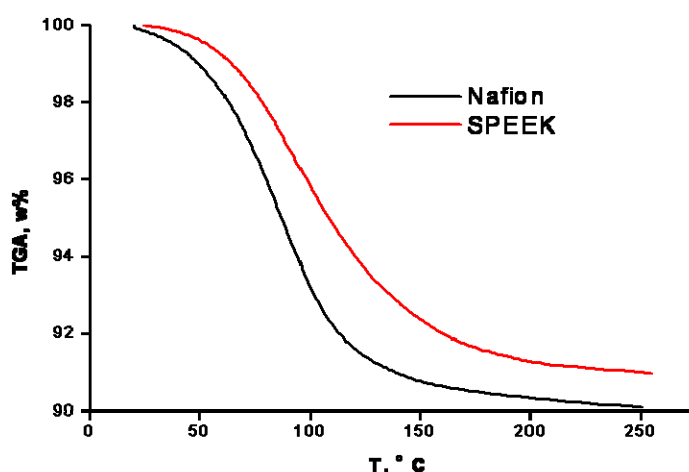
Kā otrs polimērs, kas izmantojams par protonu apmaiņas membrānām DŠ, mūsu darbā tika apskatīts sulfonēts poli(ēter-ēter-ketons), par kura pielietojumiem degvielas šūnās pēdējā desmitgadē zinātniskajā literatūrā atrodamas daudzas publikācijas [118]. Mūsu darbā tika izmantots sašūts (*cross-linking*) sulfonēts PEEK grupas polimērs SPEEK, kuram tika noteikta ūdens absorbcijas spēja un protonu vadītspēja. Izmantojot šī materiāla membrānu, tika salīdzinātas divas mērījuma metodes protonu vadītspējas noteikšanai: divu elektrodu metode (cauri membrānas plaknei) un 4 elektrodu metode (vienlaicīgi cauri un gar membrānas plakni).

Šajos eksperimentos tika izmantota jau gatava SPEEK membrāna [119], neveicot nekādas papildus izmaiņas.

### 1. Ūdens absorbcijas noteikšana

Ūdens absorbcijas spēja SPEEK membrānai tika pārbaudīta ar termogravimetrisko metodi, kas ļauj noteikt ne tikai absorbēto brīvo, bet arī saistīto ūdeni membrānā. Otrs ūdens tips no pirmā atšķiras ar to, ka no membrānas struktūras tas iziet pie temperatūrām virs 100 °C (parasti ap 120 °C). Ja sauss paraugs tiek ievietots termogravimetrijas iekārtā, tad ar šo mērījumu iespējams noteikt saistītā ūdens daudzumu un iegūt informāciju par temperatūrām, kas ir kritiskas membrānas darbībai. Salīdzinājumam izmantota rūpnieciski ražota Nafion 112 (DuPont, ASV) membrāna.

Mērījumu rezultāti ļauj secināt, ka gan SPEEK, gan Nafion membrāna bez iepriekšējas mitrināšanas gaisā absorbē apmēram 10 w% ūdens. Sildot paraugus, Nafion membrāna sāk zaudēt ūdeni ātrāk kā SPEEK membrāna, kurai nepieciešama temperatūra virs 50 °C, lai ūdens desorbcijas process būtu ievērojams. Paaugstinot temperatūru vēl vairāk, novērojams, ka Nafion membrānai svara zudumu (TGA) līkne ir stāvāka, salīdzinot ar SPEEK polimēru, un jau pie 100 – 120 °C tā ir tuvu minimumam, kas atbilst pilnīgi sausam Nafion polimēram (attēls 4.18).



4.18. attēls. Absorbētā ūdens daudzuma noteikšana SPEEK un Nafion polimēru membrānām ar termogravimetriskās analīzes metodi.

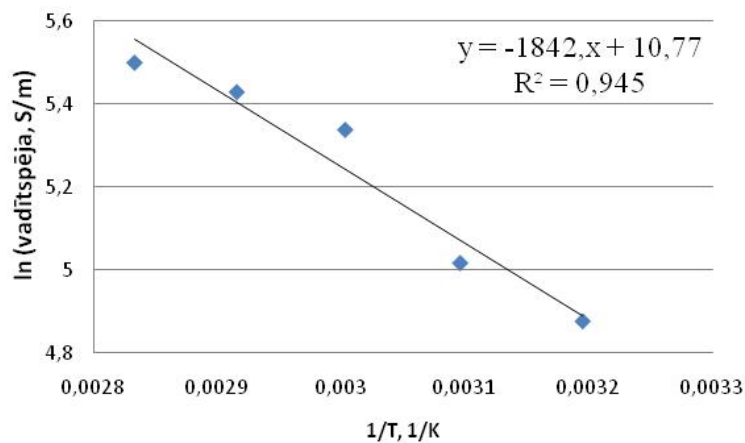
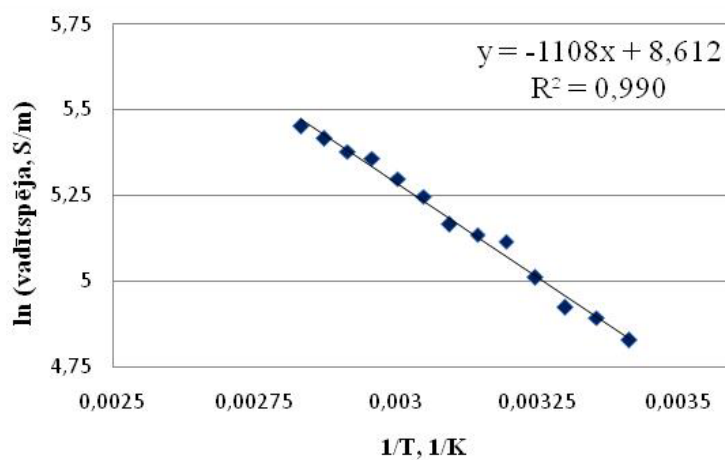
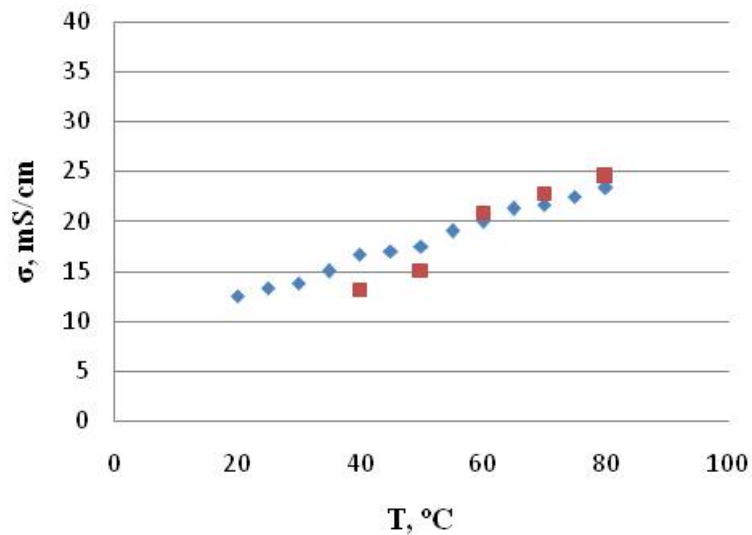
Salīdzinošie svara zudumu mērījumi Nafion un SPEEK polimēru membrānām rāda, ka membrāna uz SPEEK polimēra bāzes saglabā savas īpašības un spēj strādāt pie augstākām temperatūrām, nekā komerciāli pieejamā Nafion membrāna. Materiāla spēja saglabāt ūdeni pie augstākām temperatūrām ļauj veidot sistēmas, kas strādā pie augstākām temperatūrām, kur DŠ sistēmas efektivitāte lielāka. Saūšanas procesā

veidojas saites polimērā, kuras paaugstina polimēru struktūras stabilitāti augstās temperatūrās un notur porās saistīto ūdeni.

## *2. Protonu vadītspējas noteikšana*

Protonu vadītspēja pētīto polimēru membrānām tika noteikta, izmantojot gan divu elektrodu, gan 4 elektrodu vadāmības noteikšanas metodes, kas attiecīgi dod informāciju par vadāmību perpendikulāri membrānas virsmai un membrānas plaknē. Pielietojot 4 elektrodu metodi, iespējams pētāmajam paraugam apkārt nodrošināt vidi ar konstantu mitrumu un temperatūru. Izmantotā divu elektrodu metodē elektrodi ir gāzu caurlaidīgi un membrānas abās pusēs ir gāzu caurlaidīgs ogles audums ar katalizatoru. Abos gadījumos mērījumi tika veikti pie relatīva mitruma 100% atmosfērai ap membrānu.

Apskatot vadāmību perpendikulāri membrānas plaknei, ir novērojama pakāpeniska parametra palielināšanās augot temperatūrai, ko, aproksimējot ar taisni Areniusa koordinātēs var raksturot ar aktivācijas enerģiju 9 kJ/mol pret 15 kJ/mol otras metodes gadījumā (attēls 4.19).



4.19. attēls. Cauršūtas SPEEK membrānas protonu vadītspējas temperatūras atkarība lineārās koordinātēs (augšā), un Areniusa koordinātēs vadāmībai perpendikulāri plaknei (vidū) un vadāmībai plaknē (apakšā).

Kā redzams no mērījumiem cauršūtai SPEEK membrānai (attēls 4.19), gan 2 elektrodu metode, kas dod informāciju par vadītspēju perpendikulāri plaknei, gan 4

elektrodu metode vadītspējas mērījumiem plaknē dod līdzīgus rezultātus. Izmērīto punktu novirzes no taisnes abās metodēs pārsniedz mēraparātu kļūdas (relatīvā kļūda ne lielāka par 1%), un skaidrojumam var minēt gan dažādas membrānu struktūras īpatnības, kas var būt gan temperatūras, gan membrānā saistītā ūdens funkcijas, gan protonu pārnese procesa īpatnības:

1. Pie zemākām temperatūram polimērs absorbē mazāku ūdens daudzumu, tāpēc struktūrā veidojas nelieli kanāli, un šajā temperatūru posmā tilpuma ūdens daudzums nav liels. Ūdeņraža atoma atdalīšanai no  $\text{SO}_3\text{H}$  grupas ir nepieciešamas vismaz 5 ūdens molekulas, un ja ūdens struktūrā pamaz, tad protona pārnesei ir nepieciešama lielāka aktivācijas enerģija, līdz ar to protonu vadāmība ir zema.
2. Palielinoties temperatūrai palielinās membrānā saistītā ūdens daudzums un sistēmai tiek pievadīta klāt papildus enerģija. Tas sekmē protonu atdalīšanos no sulfongrupas un to kustīgumu, pārlecot uz blakus esošo ūdens molekulu. Tāpēc protonu pārnesei aktivācijas enerģija pazeminās, bet protonu vadāmība paliek vēl zema, jo pārnese efektīvi notiek nelielos struktūras tilpumos, piemēram, pa ūdens molekulu slāni, kas saistīts pie poru kanālu virsmām.
3. Līdzīgi iepriekšējai situācijai pieaug absorbētā ūdens daudzums, un poru kanālos veidojas tā sauktais tilpuma ūdens. Protonu pārnese no vienas ūdens molekulas uz otru mirklī, kad tā orientēta izdevīgā pozīcijā, notiek arvien biežāk un tas nosaka aktivācijas enerģijas pazemināšanos.
4. Pie vēl augstākām temperatūrām protoniem membrānā ir pievadīta pietiekami liela enerģija, lai aktivācijas enerģija samazinātos līdz sasniedzamajai zemākajai vērtībai.

Kopumā rezultāti abām metodēm ir pietiekami tuvi, kas pārlicina, ka 4 elektrodu metodi var izmantot protonu vadāmības noteikšanai polimēru membrānās. Zemāko temperatūru apgabalā mazākas protonu vadāmības vērtības 4 elektrodu metodē skaidrojama ar to, ka pārnesei plaknē ir nepieciešama garāku ūdens kanālu veidošanās, kam nepietiek membrānās saistītā ūdens.

## **Rezultātu kopsavilkums**

Membrānas materiālu vadītspējas pētījumos tika izmantotas divas dažādas protonus vadošas polimēru membrānas. Uz SPEKK polimēra bāzes veidotie membrānu paraugi uzrādīja lielu izkliedi rezultātiem, un to izgatavošanas process ir ļoti jutīgs pret izvēlētiem parametriem, īpaši temperatūru, tāpēc SPEKK membrānu sērijas paraugiem netika veidoti polimēru elektrodi. Savukārt, uz SPEEK polimēra bāzes izveidotie membrānu paraugi ir ar stabiliem rezultātiem, sintēzes procesam laba atkārtojamība, kā arī cauršūtām sulfonētā polimēra membrānām ir labāka protonu vadāmība. Tieši tādēļ elektrodu materiālu pētījumiem par pamatu tālāk izmantotas SPEEK polimēra membrānas.



## **4.2. Elektroda materiāli**

Degvielas šūnas elektrodam ir nepieciešams materiāls, kas daļēji atbilst membrānas materiālam izvirzītajām prasībām, piemēram, ķīmiskajai stabilitātei, protonu vadītspējai. Vēl tam tiek izvirzīta virkne prasību, kas atspoguļo elektroda funkcijas un ir atšķirīgas no membrānai izvirzītām prasībām, tas ir, elektronu vadāmības, katalizatora īpašībām (elektrods var būt platīna vai cita katalizatora nesējs). Būtiska prasība elektrodam ir labs kontakts ar membrānu, kas nodrošina protonu pārnesi no elektroda uz membrānu.

Mūsdienās kā elektrodu materiālu visbiežāk izmanto ogles audumu, kas ar membrānu tiek savienots, izmantojot mehānisku piespiešanu. Spiediena ietekmē membrāna iegūst nevienādu biezumu, jo ogles auduma struktūra mīkstajā membrānas materiālā atstāj paliekošas pēdas. Kā rāda teorētiski aprēķini un modelēšana (G.Vaivars u.c.), tad nevienāda biezums un spiediena izraisītās deformācijas izsauc arī nevienmērīgu strāvas sadalījumu membrānas tilpumā un veicina tās ātrāku degradāciju.

Šī darba inovācija – izveidot elektrodu uz polimēra, kas līdzīgs membrānai, bāzes. Tādā gadījumā ir sagaidāms labāks kontakts starp elektrodu un membrānu to struktūras līdzības dēļ, turklāt būtu iespējams elektrodu-membrānu sistēmu izveidot bez saspiešanas karstajā presē, bet jau membrānas sintēzes procesā.

Balstoties uz šajā darbā veiktajiem membrānu pētījumu rezultātiem, kā protonus vadošo materiālu membrānai izmantoju SPEEK polimēru. Elektrods tika veidots, izmantojot polimēru polianilīnu, kuram piemīt elektronu vadāmība [93-95] un arī pozitīva ietekme uz katalizatoru [98]. Darbā tika izmantotas 3 atšķirīgas metodes, lai izveidotu oriģinālus elektrodu-membrānas sistēmas paraugus, kuros elektrodiem vajadzētu būt gan ar protonu, gan elektronu vadītspēju.

### **PEEK sulfonēšana**

Šajā mērījumu sērijā tika izmantots pašu sulfonēts SPEEK polimērs. Sulfonēšanas process ļauj izvēlēties nepieciešamo sulfonēšanas pakāpi, kas nosaka protonu vadāmību un membrānas šķīdību ūdenī. Tā ka gan viens parametrs, gan otrs palielinās līdz ar sulfonēšanas pakāpes paaugstināšanos, ir nepieciešams atrast līdzsvaru starp protonu vadītspējas lielumu un membrānu kā cietu vielu. No literatūras ir zināms, ka parasti izmanto PEEK polimēra sulfonēšanas pakāpi no 50% līdz 80% (ja 100% atbilst 1 sulfongrupai uz 1 atkārtotā polimēra struktūras elementu).

## 1. *Paraugi*

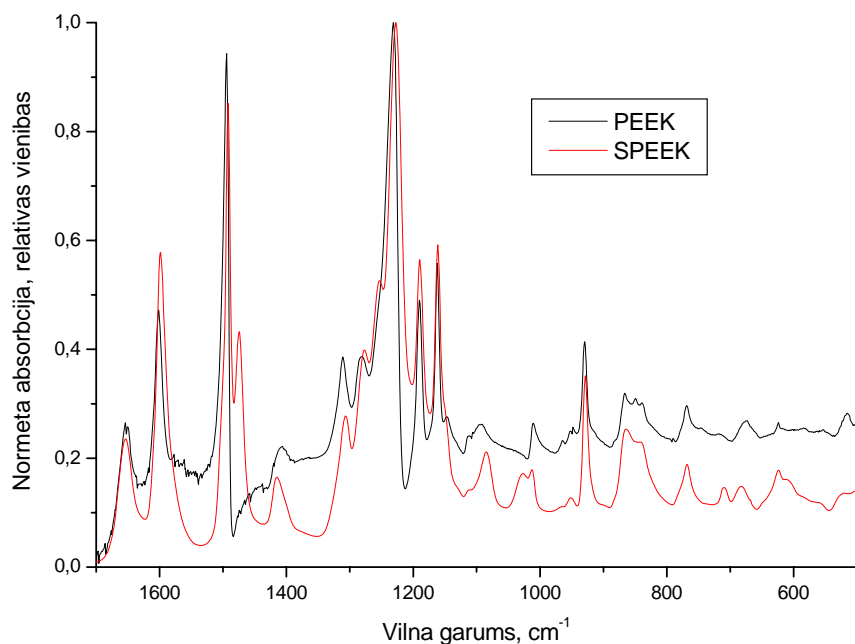
Darbā tika izmantots komerciāls PEEK polimērs, kas tika sulfonēts ar koncentrētas sērskābes palīdzību apmēram 42 stundas, izturot pilnīgi izšķīdušo polimēru skābē pie temperatūras apmēram 16 – 18 °C. Iegūto polimēra šķīdumu uzlēja virsū ledum, kas iegūts no destilēta ūdens. Atšķaidīšanās procesā izdalās siltums, tāpēc ledus sāk izkust. Iegūtais polimēra šķīdums jau satur sulfonētu materiālu – SPEEK, kurš pie izvēlētās sulfonēšanas pakāpes nešķīst ūdenī, tāpēc ar filtrēšanas metodi ir iespējams atdalīt gatavu polimēru. Iegūto materiālu skalo vairākas reizes lai attīrītu no sērskābes, ievieto krāsnī un silda, atbrīvojot no ūdens.

## 2. *Spektroskopiskie mērījumi*

Ar infrasarkanās spektroskopijas mērījumiem tika pārbaudīts, vai sulfonēšana ir notikusi veiksmīgi, bet netika noteikta sulfonēšanas pakāpe. Spektroskopiskajiem mērījumiem tika ņemti abi polimēri: izejas PEEK polimērs un uz tā bāzes izveidotais sulfonētais polimērs SPEEK. Izejas polimērs PEEK ir ciets un necaurspīdīgs, tāpēc tā infrasarkanā spektru reģistrācijai tika izmantota atstarošanās metode, un spektri mērīti ar uzkrāšanas un vidējošanas metodi, jo atstarotās gaismas signāls ir vājš, pēc tam iegūto spektru apstrādāja ar programmu. SPEEK polimērs tika ņemts kā membrāna, kas ir caurspīdīga, tāpēc izmērītais caurizgājušās gaismas signāls bija pietiekoši stiprs un papildus apstrāde netika veikta. Atšķirīgās spektru intensitātes dēļ izmērītie dati tika nonormēti un izvietoti uz viena grafika labākai salīdzināšanai. Kā jau bija minēts eksperimentu apraksta sadaļā, membrānu svārstību spektros ir paredzamas sekojošas svārstību joslas:

- Aromātiskam savienojumam atbilstošas C-C saites svārstību josla pie 1490  $\text{cm}^{-1}$ , kuras intensitāte samazinās, augot sulfonēšanas pakāpei, un blakus veidojas jaunā josla pie 1470  $\text{cm}^{-1}$ ;
- Sulfonēšanas rezultātā parādās S=O saitei atbilstošā svārstību josla pie 1020  $\text{cm}^{-1}$ ;
- Sulfonēšanas rezultātā parādās simetriskām un nesimetriskām O=S=O svārstībām atbilstošas joslas pie 1080 un 1250  $\text{cm}^{-1}$  (attēls 4.20).

Normētajos infrasarkanās absorbcijas spektros nevar salīdzināt absorbcijas joslu absorbcijas koeficientus, taču var salīdzināt absorbcijas relatīvās vērtības dažādās joslās, kā arī konstatēt jaunu joslu parādīšanos.



4.20. attēls. Polimēru SPEEK un PEEK infrasarkanie absorbcijas/atstarošanās spektri.

Izmēritajos spektros pie augstāk minēto svārstību raksturīgajām joslām tiek novērotas sekojošas līnijas:

- Pie  $1490\text{ cm}^{-1}$ :
  - Polimēra PEEK spektrā ir novērojama intensīva josla ar maksimumu  $1494\text{ cm}^{-1}$ ;
  - Polimēra SPEEK spektrā ir novērojama intensīva josla ar maksimumu  $1492\text{ cm}^{-1}$ ;
- Pie  $1470\text{ cm}^{-1}$ 
  - Polimēra PEEK spektrā nav novērojamas svārstību joslas;
  - Polimēra SPEEK spektrā ir intensīva josla ar maksimumu  $1475\text{ cm}^{-1}$ ;
- Pie  $1020\text{ cm}^{-1}$ 
  - Polimēra PEEK spektrā nav novērojama atbilstošā svārstību josla;
  - Polimēra SPEEK spektrā ir josla ar maksimumu  $1027\text{ cm}^{-1}$ ;
- Pie  $1080\text{ cm}^{-1}$ 
  - Polimēra PEEK spektrā ir novērojama josla ar maksimumu  $1092\text{ cm}^{-1}$ ;
  - Polimēra SPEEK spektrā ir josla ar maksimumu  $1085\text{ cm}^{-1}$ ;

- Pie  $1250\text{ cm}^{-1}$ 
  - Polimēra PEEK spektrā nav novērojamas svārstību joslas;
  - Polimēra SPEEK spektrā ir josla ar maksimumu  $1253\text{ cm}^{-1}$  (blakus esošās joslas ir ar viļņu garumiem  $1227\text{ cm}^{-1}$ ) (attēls 4.20).

Mūsu darbā novērota oglekļa C-C saites svārstību josla un tās sadalīšanās sulfongrupas ietekmē, kā arī reģistrēta S=O saites josla, kas pierāda PEEK polimēra sulfonēšanos. Polimēra PEEK svārstību spektrā novērotā josla pie  $1092\text{ cm}^{-1}$  visticamāk atbilst tipiskai ketonu struktūrai, kurai šajā svārstību enerģiju apgabalā ir viena vai vairākas joslas, saistītas ar C-C-C saišu deformācijas un C-C un C-(CO)-C saišu valences svārstībām [120]. Par sulfonēšanas procesa veiksmīgu norisi liecina svārstību spektrā parādījušās jaunās joslas, kas saistāmas ar saitēm, kurās piedalās skābeklis un sērs no sulfongrupām.

### 3. Sulfonēšanas pakāpes noteikšana

Bez spektroskopiskiem apliecinājumiem, ka sulfonēšana ir notikusi, vēl nepieciešams noteikt sulfonēšanas pakāpi membrānai, jeb cik daudz atkārtosos membrānas polimēra struktūras elementu ir uz vienu sulfongrupu. Sulfonēšanas pakāpi var noteikt dažādi, piemēram ar elementu analīzes metodi, kas dod elementu sadalījumu analizējamā paraugā (Tab. 4.1). Mūsu darbā mērījumi veikti viena parauga dažādām daļām vairākas reizes. Slāpekli netika novērots, kas arī sagaidāms, ņemot vērā polimēra formulu. Tipiski sulfonēšanas pakāpi SPEEK nosaka pēc sēra, jo tas elements ieiet tikai sulfongrupā, kas radusies sulfonēšanas procesā.

Tab. 4.1. Elementu sadalījuma analīzes rezultātu tabula (daudzums norādīts svara procentos).

Paraugs	Slāpeklis (N)	Ogleklis (C)	Ūdeņradis (H)	Sērs (S)
SPEEK 1	0.00	63.36	3.67	4.85
SPEEK 2	0.00	63.66	3.62	4.83
Vidējais	0.00	63.51	3.64	4.84

Lai no elementu sadalījuma noteiktu sulfonēšanās pakāpi, nepieciešams aprēķināt, kāds būtu elementu procentuālais sadalījums pēc svara, ja paraugs būtu ar 100% sulfonēšanas pakāpi. Tam nolūkam aprēķina visu paraugā ieejošo atomu tipu skaitu, pēc tam aprēķina to molāro masu un kopējo molāro masu, un uz iegūto skaitļu bāzes nosaka

procentuālo sadalījumu (Tab.4.2). Tālāk izmantojot vienkāršu proporciju attiecību nosaka sulfonēšanas pakāpi paraugam:

$$\frac{8.7}{4.84} = \frac{100\%}{x\%}$$

$$x = \frac{100 \cdot 4.84}{8.7} \%$$

$$x = 55.63\%$$

Tātad mūsu SPEEK polimēra sulfonēšanas pakāpe ir aptuveni 56%, kas aptuveni atbilst sagaidāmajam lielumam balstoties uz iepriekš publicētiem rezultātiem, izmantojot līdzīgu metodi.

Tab. 4.2. Elementu svara procentuālais sadalījums SPEEK ar sulfonēšanas pakāpi 100%.

Elements	1 atoma masa, g/mol	Skaitis	Masa, g/mol	Daļa no kopējās masas, %
H	1	12	12	3.26
C	12	19	228	61.96
O	16	6	96	26.09
S	32	1	32	8.70
		Kopā	368	

#### 4. Šķīdinātāja izvēle

Šķīdinātāja izvēli nosaka galvenokārt polimēru šķīdība tajā, kā arī daži citi faktori. Ja polimēra daudzums šķīdumā nav liels, tad ar izliešanas uz stikla metodi tiek iegūta salīdzinoši plāna membrāna. Biezāku membrānu var iegūt, ierobežojot laukumu un palielinot uzlietā membrānas šķīduma slāņa biezumu, kas savukārt stipri palielina žūšanas laiku.

Mūsu darbā gatavojot membrānas uz PEEK polimēra bāzes tika izmēģināti vairāki šķīdinātāji: NMP, DMSO, DMAC un DMF, kas deva relatīvi vājus polimēra šķīdumus (no 1 līdz 10 w%). Labas kvalitātes membrānas tika izveidotas no SPEEK šķīdumiem NMP un DMSO šķīdinātājos, iegūstot polimēru koncentrācijas līdz 8 w%, anilīna hidrohlorīds un polianilīns šķīst sliktāk, tāpēc šķīdinātāja izvēli nosaka tieši šo polimēru īpašības. No šķīdumiem ar mazām izšķīdušā polimēra koncentrācijām (līdz 5 w%) tika iegūtas ļoti plānas membrānas, ar kurām bija grūtāk strādāt.

## **SPEEK un polianilīna polimerizācija *in-situ***

Lai iegūtu protonus un elektronus vadošu polimēru materiālu, viena no iespējām ir anilīna hidrohlorīda un SPEEK polimēra šķīduma veidošana, membrānas izgatavošana un polimerizācija *in-situ*, kā rezultātā no anilīna hidrohlorīda veidojas polianilīns vadošajā formā. Metodes priekšrocība ir potenciāli vienmērīga polianilīna sadalīšanās tilpumā, jo šķīduma tilpumā ieejošās anilīna hidrohlorīda struktūras vienības ir mazāka izmēra molekulas salīdzinot ar polianilīnu. Par trūkumu šai metodei jāuzskata iespēja, ka anilīna hidrohlorīda molekulu nelielā daudzuma dēļ vienmērīgas samaisīšanās rezultātā polimerizācijas procesā neizveidosies garas molekulu ķēdes, un līdz ar to elektronu vadāmība būs atsevišķos apgabalos nevis vienmērīgi pa visu polimēra tilpumu.

### *1. Paraugi*

Sagatavotu SPEEK polimēru un anilīna hidrohlorīdu izšķīdina DMF šķīdinātājā.

Darbā tika izmēģinātas divas metodes:

- Vienlaikus ievietot šķīdinātājā abus polimērus;
- Izveidot divus šķīdumus, atsevišķi no katra polimēra, pēc tam saliet kopā un samaisīt.

Iegūtos šķīdumus izlej uz horizontāli novietotas stikla plaknes, kas tiek turēta pie 60 °C. Žūšanas process ilgst apmēram 3 diennaktis līdz šķīdinātājs pilnīgi iztvaicēts. Iegūtās membrānas vispirms tiek vizuāli pārbaudītas, lai novērtētu, vai kvalitāte ir apmierinoša. Labāki rezultāti – viendabīgāka membrāna – iegūti ar otro metodi, kad samaisa atsevišķu polimēru šķīdumus. Gatavu kompozīta membrānas paraugu ievieto destilētā ūdenī uz 24 stundām, lai pilnīgi atbrīvotu no šķīdinātāja, pēc tam izžāvē un veic mērījumus.

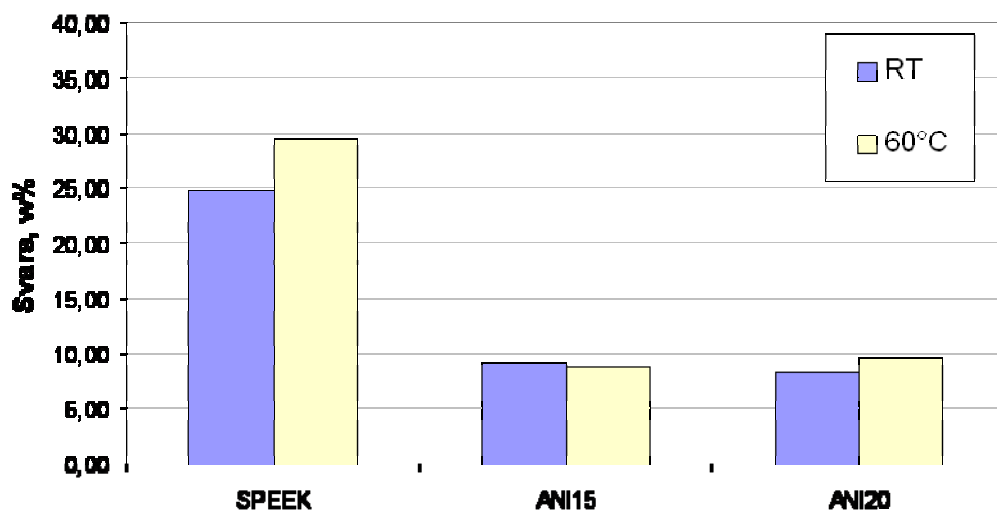
Lai uzlabotu polimerizāciju kompozīta membrānā, tā tika ievietota destilētā ūdenī, kuram lēnām pievieno oksidētāja šķīdumu, turot trauku ar membrānu ledus vannā. Paraugš tika atstāts uz 24 stundām ūdenī ar oksidētāju, pēc tam izņemts, skalots ar destilētu ūdeni un žāvēts krāsnī. Par veiksmīgu polimerizāciju ar polianilīnu vadošā formā liecina membrānas krāsas izmaiņa: SPEEK polimēram ir dzeltena krāsa, anilīna hidrohlorīds to nemaina, bet polianilīns vadošā formā dod zaļu krāsu. Ja polianilīns būtu nevadošā formā, tad tam atbilstu tumši zila krāsa.

Tā ka polimerizācijai nepieciešams noteikts daudzums anilīna hidrohlorīda noteiktā tilpuma apgabalā, tad paraugi tika izgatavoti ar šīs vielas pietiekami lielu daudzumu: 15 w% un 20 w% anilīna hidrohlorīda piedevu.

## 2. Ūdens absorbcija

Ūdens absorbcija iegūtajiem kompozīta membrānas paraugiem tika noteikta pie istabas temperatūras un pie 60 °C. Izejas materiālos anilīna hidrohlorīdā vai polianilīnā ūdens absorbcija netika analizēta, jo anilīna hidrohlorīds tiek pakļauts oksidētāja iedarbībai un maina savas īpašības, bet polianilīns ir ar dažādiem molekulu ķēžu garumiem, ko gala produktā – kompozīta membrānā - nav iespējams precīzi atdarināt.

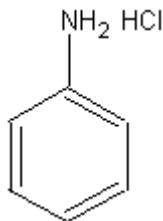
Membrānas ar polianilīnu rāda ūdens absorbcijas samazināšanos aptuveni 2.5 reizes, no 25 – 30 w% līdz, apmēram, 10 w%. Ja izejas polimēra SPEEK paraugiem ir pamanāma atšķirība ūdens absorbcijā pie istabas temperatūras un 60 °C, tad pēc polianilīna pievienošanas tā vairs nav būtiska, un vienīgās izmaiņas varētu būt saistītas ar mērījumu metodi (kas tika analizēts iepriekšējās nodaļās) (attēls 4.21). Tādu uzvedību kompozītu polimēriem ir novērojuši arī citi pētnieki, piemēram, Vilhems (*F.G. Wilhem*) [121]. Ūdens absorbcijas samazināšanos kompozīta membrānā var skaidrot ar mijiedarbību starp SPEEK un polianilīnu: sulfongrupas mijiedarbojas ar polianilīna slāpekļa atomu, kas izmaina sulfongrupu īpašības. Tā ka SPEEK skelets ir hidrofobs, bet ūdens absorbcija var notikt tikai pie sulfongrupām, tad SPEEK un PANI polimēru molekulu mijiedarbības rezultātā veidojas saites, kas pazemina ūdenim pieejamo sulfongrupu skaitu.



4.21. attēls. Ūdens absorbcija SPEEK bez un ar polianilīnu.

Tāda problēma novērota kompozīta membrānu paraugiem, kas tika izveidoti ar jau gatavu polianilīnu, kad polimēru dažādu molekulu grupu saites izveidotas jau izgatavošanas procesā. Savukārt, izmantojot anilīna hidrohlorīdu, slāpekļa grupu

mijiedarbība ar sulfongrupām ir vajāka, jo slāpekļa atoms ir saistīts ar ūdeņraža atomiem (attēls 4.22). Pēc polimerizācijas reakcijas anilīna hidrohlorīda molekulas savienojas, palielinot molekulas izmērus, bet tās sadalījums tilpumā ir izveidojies sintēzes procesā un maz ietekmē sulfongrupas.



4.22. attēls. Anilīna hidrohlorīda struktūras formula.

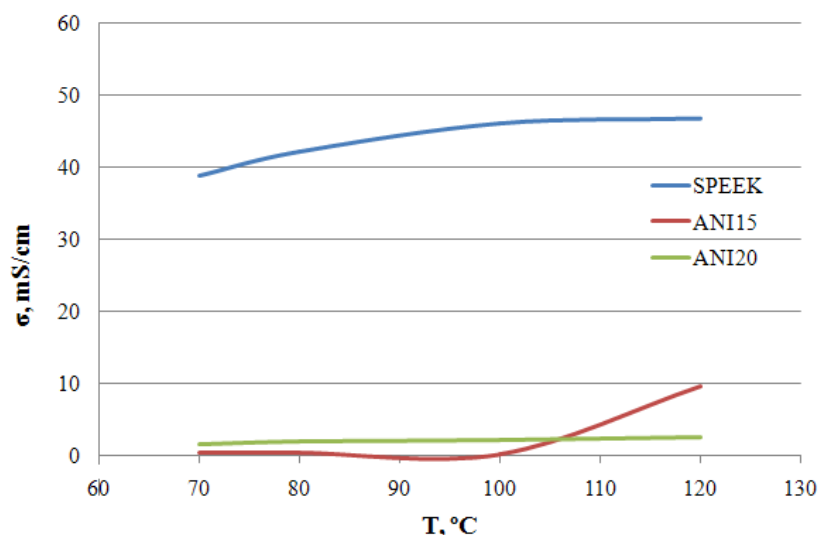
Atklāts paliek jautājums, vai kompozīta polimēru mijiedarbības rezultātā membrānas ūdens absorbcija nav pārāk maza, lai nodrošinātu protonu vadāmību. No otras puses, šo jauktās vadītspējas kompozīta membrānas slāni elektroda – membrānas sistēmā var veidot pietiekoši plānu, lai pat zema protonu vadāmība nodrošinātu ātru protonu nokļūšanu no vietām ar katalizatoru elektroda membrānā uz elektrolīta membrānu.

### 3. Vadāmība

Galvenais mūsu darba mērķis ir izveidojot kompozīta membrānas materiālu, kurā ir apvienotas elektronu un protonu vadāmības. Tādēļ arī protonu vadāmība ir svarīgs parametrs tālāka lēmuma pieņemšanā par to, vai konkrētais sintezētais materiāls atbilst uzstādītajiem mērķiem. Vadāmība tika noteikta, izmantojot elektroķīmiskās impedances spektroskopijas metodi, kas ļauj atdalīt dažādus lādiņ-nesēju tipus mērāmajā paraugā. Tā ka mūsu iegūtajos polimēru kompozīta paraugos ir sagaidāma gan protonu, gan elektronu vadāmība, tad kompleksās pretestības atkarībā no frekvences jāparādās vairākiem pusapļiem.

Apskatot paraugu vadāmību kopumā, mēs novērojām lielu vadāmības samazināšanos kompozītu polimēru paraugiem, pie tam zemo temperatūru apgalā paraugiem ar anilīnu/polianilīnu nebija iespējams ar mums pieejamām metodēm reģistrēt vadāmību vispār. Augstākās temperatūrās virs 60 °C paraugam ar 20 w% anilīna hidrohlorīda piejaukumu vadāmība turējās zem 3 mS/cm sasniedzot pie 120 °C, apmēram, 2.5 mS/cm; Savukārt, 15 w% anilīna hidrohlorīda piejaukums kompozīta membrānā uzrādīja labus rezultātus virs 100 °C (attēls 4.23).





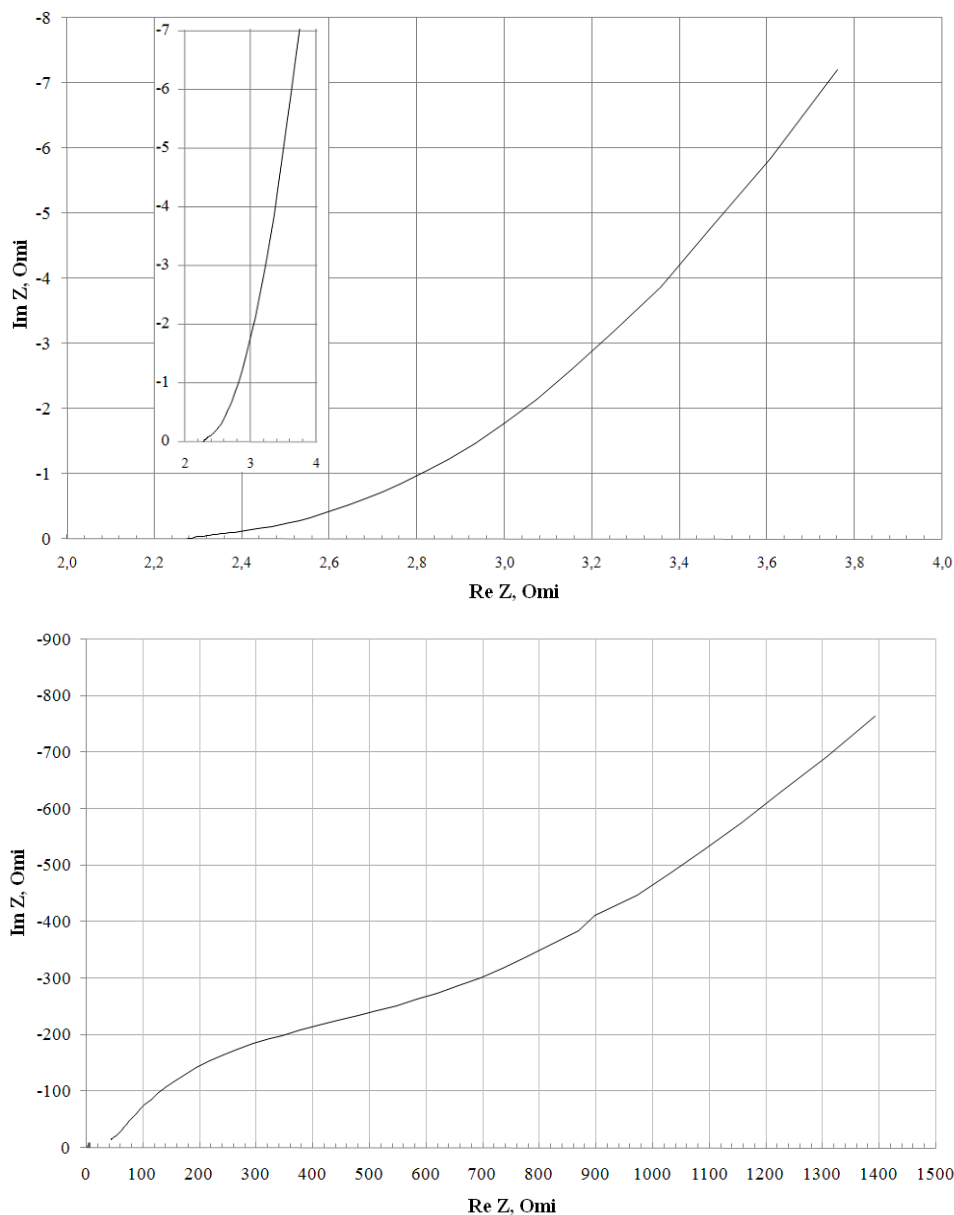
4.23. attēls. Vadāmības mērījumu rezultāti (pēc in-situ polimerizācijas): SPEEK polimēra membrānai, ; SPEEK: Anilīna hidrochlorīds=85:15 (ANI15) un 80:20 w% (ANI20)

Kompozīta membrānas paraugā ar anilīna hidrochlorīdu/polianilīnu ir iespējami 2 tipu lādiņnesēji, tāpēc jāsaprot, kā atbilstošie lādiņpārneses procesi ietekmēs izmērīto rezultātu.

SPEEK polimēram apskatot kompleksās pretestības reālās un imaginārās daļas uzvedību atkarībā no mērsignāla frekvences, novēro 2 procesus: pie augstākām frekvencēm ir viens process (Nīkvista grafika (*Nyquist plot*) kreisā puse atbilst augstākām frekvencēm), bet pie zemākām – otrs. Zinot, ka šim polimēram tikai protoni var būt lādiņnesēji, divu procesu parādīšanos var skaidrot ar diviem protonu pārneses mehānismiem: protona pārlēkšanu no vienas ūdens molekulas uz citu (Grothusa mehānisms) un protonu kustību ar masas pārnesi (jonu difūzija).

SPEEK kompozītam ar 15 w% anilīna hidrochlorīdu/polianilīnu, neskatoties uz paraugu kļūsmu, kas liecina par polianilīnu elektronus vadošā formā, ir novērojams tikai viens lādiņa pārneses process, kura kompleksās pretestības līkne atgādina stipri saspiestu pusapli, kas atbilst lādiņa nevis masas pārnesi (difūzijai) (attēls 4.24, apakšā). Arī fakts, ka parauga vadāmība aug līdz ar temperatūru, ir visticamāk saistīts ar protona pārneses mehānismu. Izteikti zemo vadītspēju, salīdzinot ar izejas SPEEK polimēru, var skaidrot sekojoši: pie zemām temperatūrām neliels absorbēta ūdens daudzums nav pietiekams lai izveidotu tilpuma ūdeni un protonu lēcieni notiek pa saistītā ūdens slāni pie poru kanālu virsmas, kur lokalizētas sulfongrupas (no kurām daļa var būt bloķēta ar anilīna slāpekļa

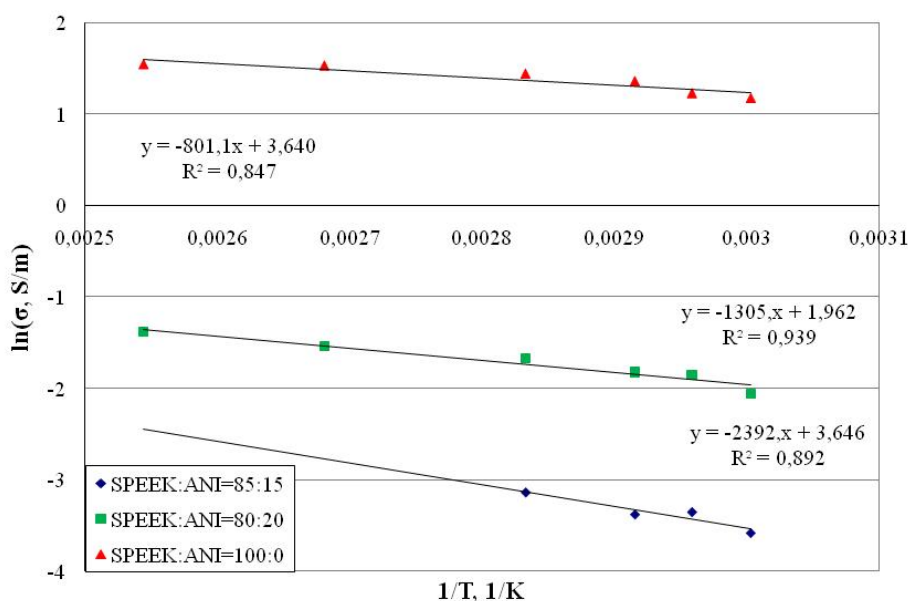
grupu). Daļēji bloķēto sulfongrupu dēļ šim pārneses procesam ir lielāka aktivācijas enerģija un tikai temperatūrās virs 60 °C vadāmība sāk palielināties.



Attēls 4.24. Nīkvista līkne tīram SPEEK polimēram (kreisajā stūrī ir dots tas pats grafīks, tikai ievērojot mērogu, kas atbilst impedances analīzes prasībām) (augšā) un kompozīta polimēram SPEEK + 15 w% anilīna hidrohlorīds (apakšā).

Atliekot mērījumu rezultātus Areniusa koordinātēs (attēls 4.25), iespējams novērtēt aktivācijas enerģijas un paraugos notiekošos procesus. SPEEK polimēram atbilstošā līkni Areniusa koordinātēs ar labu precizitāti apraksta viena taisne (attēls 4.25, augšējā līkne). Noteiktā protonu pārneses procesa aktivācijas enerģija ir 4.1 kJ/mol, kas labi atspoguļo temperatūras ietekmi uz paraugu. Paraugiem, kuriem tika pievienots

anilīna hidrohlorīds, aktivācijas enerģijas ir ievērojami lielākas: 10.9 kJ/mol pievienojot 20 w% un 19.9 kJ/mol pie 15 w% (attēls 4.25).



4.25. attēls. Areniusa grafiki paraugiem SPEEK:Anilīna hidrohlorīds=100:0; 85:15 un 80:20 w% attiecīgi.

Nedaudz lielāka vadāmība un mazāka aktivācijas enerģija pie lielākas anilīna hidrohlorīda piejaukuma daļas ir izskaidrojama ar to, ka pie lielākas koncentrācijas ir lielāka varbūtība, ka izveidosies garāka polianilīna ķēde, iesaistot slāpekļa atomus, līdz ar to mazāk būs tādu polianilīna ķēdes bloku, kas var mijiedarboties ar SPEEK polimēra sulfongrupām. Ir arī lielāka varbūtība, ka blakus atradīsies anilīna hidrohlorīda vai polianilīna molekulas, nevis SPEEK daļa ar sulfongrupu, kas nosaka protonu vadāmību. Apskatītā temperatūras intervālā ir novērojama vadāmības palielināšanās paraugam ar 15 w% anilīna hidrohlorīdu, ko var skaidrot ar to, ka kompozīta membrānas tilpumā ir vairāk protonu vadošu kanālu bez polianilīna struktūras blokiem.

No iegūtajiem rezultātiem redzams, ka ir iespējams iegūt paraugu ar polianilīnu elektronu vadošā formā, bet polimēru mijiedarbības dēļ samazinās ūdens absorbcija un protonu vadāmība. Iegūtā parauga zaļā krāsa viennozīmīgi liecina par polianilīnu vadošā formā, taču sintezētajos paraugos elektronu vadāmība netika konstatēta, kas ir sekojošu iemeslu dēļ:

- Impedances iekārtas darba frekvenču diapazons neatbilst tam, lai novērotu otram lādiņnesējam (elektroniem) atbilstošo līknes daļu;

- Anilīna hidrohlorīda daudzums nav pietiekams, lai izveidotu nepārtrauktu elektronus vadošu ķēdi, kas iet cauri membrānas tilpumam no vienas plaknes līdz otrai.

Otro punktu konstatētajos iemeslos var uzlabot, vai nu palielinot anilīna hidrohlorīda daudzumu, vai izmantojot polianilīnu. No šiem ieteikumiem pirmais varētu novest pie pārāk mazas ūdens absorbcijas spējas sintezētajos paraugos, bet otrais ir nākamais uzdevums, kura risināšanas rezultāti ir apskatīti tālāk.

## **SPEEK un polianilīns bez oksidētāja**

Otrā metode ir izmantot gatavu polianilīnu nevadošā formā kompozīta membrānas izveidošanai; jo SPEEK sulfongrupas var kalpot par oksidētāju, un jāpārbauda hipotēze, vai ar to pietiks, lai nodrošinātu polianilīnam elektronus vadošo formu. Šīs metodes galvenā priekšrocība tad būtu tā, ka nav nepieciešams ievadīt sistēmā trešo vielu (oksidētāju). No otras puses, sulfongrupas izmantošana oksidētāja vietā pazemina SO<sub>3</sub>H grupu skaitu, kas nodrošina protonu vadāmību, tādēļ, iespējams, var samazināties kompozīta membrānas protonu vadāmība.

### *1. Materiāli*

Lai samazinātu iespējamo mijiedarbību starp SPEEK sulfongrupām un PANI slāpekļa atomiem, ir izmantots cits šķīdinātājs – NMP (N-metil-2-pirrolidons). Daži autori, piemēram, Liao un Lavon [122] līdzīgām kompozītu sistēmām novēroja mazāku mijiedarbību starp sulfonēto polimēru un polianilīnu, jo polianilīns un NMP mijiedarbojas savā starpā, samazinot sulfongrupām pieejamo slāpekļa atomu skaitu. Tomēr NMP šķīdumā polianilīna protonēšanās notiek efektīvāk nekā citos šķīdumos, piemēram, dimetilformamīdā [123]. Negatīvais efekts no tā ir, ka veidojas mazāka ūdens absorbcijas spēja polianilīnam, tātad arī visam paraugam. Polianilīna molāra masa ir 30 000, tā procentuālā daļa paraugā ir 5 w% (tika mēģināts arī 10 w%, bet tāds paraugs bija ar pārāk mazu vadāmību, tāpēc nav apskatīts šajā darbā).

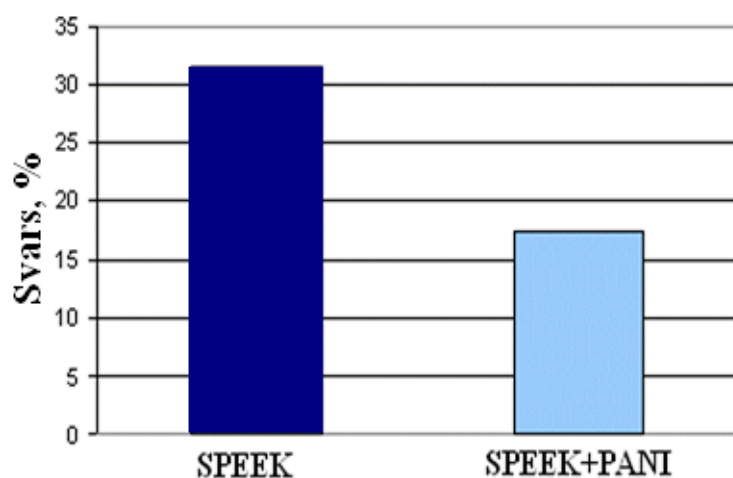
Paraugi tika izgatavoti pēc jau aprakstītas metodes: izlejot uz stikla plāksnes pie 60 °C, ļaujot šķīdinātājam iztvaikot apmēram 3 diennakšu laikā. Iegūtā membrāna tika noskalota un ievietota dejonizētā ūdenī uz 24 stundām, regulāri mainot ūdeni. Krāsni izžāvēts paraugs tika sagatavots mērījumiem.

Iegūto paraugu krāsa ir zila, nevis zaļa, kas liecina par to, ka protonēšana nav notikusi pietiekamā daudzumā, lai iegūtu elektronus vadošu polianilīna formu. Tāpēc paraugi tika ievietoti oksidētājā – fosforskābē vai sērskābē, iepriekš nosakot

nepieciešamo skābes daudzumu. Pēc oksidētāja iedarbības parauga krāsa nemainījās, kas liecina, ka polianilīns ir palicis elektronus nevadošā formā. Neskatoties uz to, iegūtajiem paraugiem tika noteikta ūdens absorbcija spēja un vadāmība.

## 2. Ūdens absorbcija

Absorbētā ūdens daudzums kompozīta membrānā, kur SPEEK polimēram pievienots polianilīns, samazinās polianilīna un sulfongrupu mijiedarbības dēļ, bet, sintezējot jaukto polimēru NMP šķīdinātājā, ūdens absorbcijas spējas samazināšanos vajadzētu daļēji novērst. Mērījumi veikti pie 60 °C, izturot sintezētos paraugus 24 stundas ūdenī.



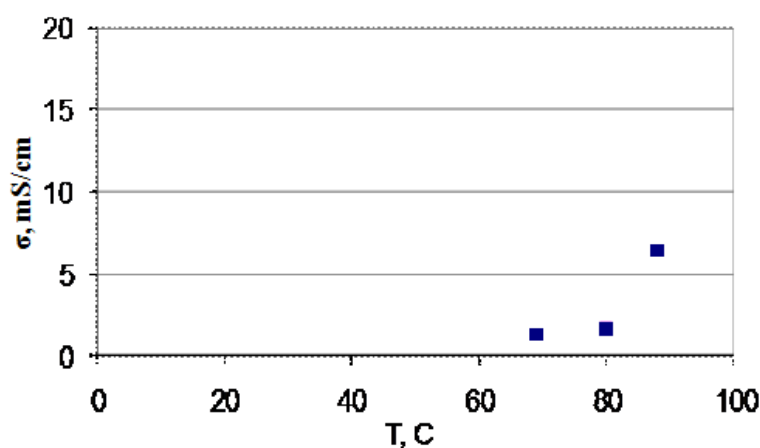
4.25. attēls. SPEEK:PANI=100:0 un 95:5 w% paraugu ūdens absorbcija (mērījumi veikti uz 3 paraugiem katrā grupā, relatīvā kļūda nepārsniedz 5%).

Iegūtie rezultāti rāda, ka ūdens absorbcija izejas SPEEK membrānā ir nedaudz virs 30 w%, bet, piejaucot klāt polianilīnu, tā samazinās līdz aptuveni 18 w% (attēls 4.26). Salīdzinot rezultātus ar iepriekš sintezētajiem paraugiem (anilīna hidrohlorīdu kā piedevu SPEEK, kur absorbētais ūdens daudzums no 30 w% nokritās zem 10 w% pēc anilīna hidrohlorīda piejaukšanas), jāsecina, ka sasniegts zināms progress. Ņemot vērā to, ka daļa no sulfongrupām mijiedarbojas ar polianilīnu un nepiedalās protonu pārnēsē, ir iespējams, ka absorbētais ūdens kompozīta membrānas struktūrā aizpildīs poru kanālus un darbosies protonu pārnese tilpuma ūdenī, aizvietojojot no spēles izslēgto pie-virsmas protonu pārnēsi.

### 3. Vadāmība

Vadāmības mērījumi sintezētajiem paraugiem tika veikti ar 4 elektrodu metodi, jo iepriekšējie mērījumi SPEEK polimēra membrānām pārlicinoši parādīja, ka ar 4 elektrodu metodi izmērītie rezultāti atbilst divu elektrodu metodei, kas nosaka vadāmību caur membrānas plakni. Turklāt 4 elektrodu metode kopumā ir vieglāk realizējama, un ar to pietiek, lai novērtētu sintezēto kompozīta membrānu SPEEK+polianilīns paraugu protonu vadāmību. Paraugi mērīšanai tika ņemti pēc skābes iedarbības, jo bez tās vadāmība bija pārāk zema, lai būtu iespējams reģistrēt ar izmantoto aparātūru.

Sintezētajam SPEEK-polianilīna paraugam protonu vadāmība sākās pie augstākām temperatūrām, šoreiz pie 65 °C (paraugiem ar anilīna hidrohlorīdu tā sākās pie 60 °C), un tās vērtības ir ļoti zemas, zem 10 mS/cm (attēls 4.27). Tas arī bija sagaidāms, jo daļēja polianilīna protonēšana notiek ar SPEEK sulfongrupām, kas samazina brīvo sulfongrupu skaitu. Arī pazeminātā ūdens absorbcijas spēja sintezētajam kompozīta paraugam jau liecināja, ka būs novērojama samazināta vadāmība.



4.27. attēls. SPEEK:PANI= 95:5 w% paraugu vadāmības mērījumi atkarībā no temperatūras.

Kopumā veiktie eksperimenti pierādīja, ka oksidētāja iedarbība pēc membrānas izveidošanas sekmē SPEEK pamatpolimēra vadāmību, kas tomēr ir nepietiekami, jo:

- Sintezētā kompozīta polimērs paliek elektronus nevadošā formā, par ko liecina parauga krāsa;
- Sintezētā kompozīta polimēra membrāna ir ar zemu protonu vadāmību, kas ir 3-4 reizes zemāka nekā atbilstošajam SPEEK protonus vadošajam polimēram.

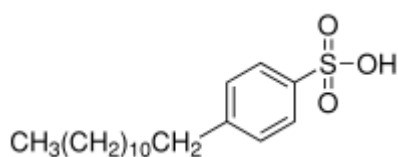
Balstoties uz šiem rezultātiem, turpmākos eksperimentus var veikt divējādi: izmantot polimēru ar augstāku sulfonēšanas pakāpi (netika darīts darba ietvaros), vai izmantot oksidētāju membrānas izgatavošanas procesā.

## SPEEK un polianilīns ar oksidētāju

Trešajā metodē nevadošās formas polianilīns, tiek pārveidots vadošā formā ar oksidētāja palīdzību, pēc tam savienots ar SPEEK polimēru un izveidota kompozīta membrāna. Tādā veidā, iespējams, samazinātos mijiedarbība starp polianilīna slāpekļa atomiem un sulfongrupu, kas ļautu izvairīties no būtiskas ūdens absorbcijas samazināšanās, un palielinātu varbūtību izveidoties protonus un elektronus vadošam materiālam.

### 1. Materiāli

Lai izveidotu kompozīta polimēra membrānu, izmantotas trīs vielas: SPEEK polimērs kā protonus vadošs materiāls, PANI polimērs kā potenciāli elektronus vadošs materiāls un dodecilbenzensulfonskābe kā oksidētājs. Apskatot pēdējā savienojuma struktūrformulu (4.28 attēls), ir redzams, ka gan SPEEK, gan dodecilbenzensulfonskābes iedarbības mehānismi uz PANI polimēru līdzīgi, jo abiem savienojumiem to nosaka sulfongrupas. Šoreiz polianilīns tika izvēlēts ar garāku ķēdi un molāro masu 300 000, pretēji kā kompozītu paraugiem, kas tika veidoti ar anilīna hidrohlorīdu, kur garas kompozīta polimēra ķēdes izveidošanai ir mazāka varbūtība, jo ir nepieciešams pietiekams monomēru daudzums vienuviet, lai tie sašūtos vienā polimērā.



4.28. attēls. Dodecilbenzensulfonskābes struktūrformula.

Pirmajā eksperimentu posmā tiek sagatavoti atsevišķi šķīdumi ar SPEEK polimēru un PANI polimēru kopā ar oksidētāju. Tādējādi jau iepriekš nosakāms, vai oksidētājs ir iedarbojies uz PANI polimēru, pie tam izvairoties no mijiedarbības ar otra polimēra sulfongrupām. Otrajā posmā atsevišķie polimēru šķīdumi tiek salieti kopā un samaisīti ar magnētisko maisītāju viendabīgā masā. Pēc tam notiek membrānas izliešana uz stikla plāksnes, kas tiek turēta pie 60 °C, ļaujot tai žūt 3 diennaktis; tad skalota un žāvēta. Jāpiezīmē, ka uz stikla plāksnes un skalošanas laikā ir novērojami tumši eļļaini

plankumi vai slānis zem membrānas, kas atbilst oksidētājam (tas paliek šķidrš pie dotajām temperatūrām). Tāpēc nepieciešams biežāk mainīt ūdeni, kurā atrodas skalojamā membrāna, vai arī atstāt to dejonizētā ūdenī uz ilgāku laiku (līdz 2 diennaktīm).

Tikai izveidoti kompozītu membrānu paraugi ar 10 un 20 w% polianilīna piejaukumu. Šķīdumā polimēru attiecība paraugiem ar PANI reāli ir SPEEK:PANI:Oxi=4:1:4, bet paraugam ar 10 w% PANI - atbilstoši 9:1:4. Abiem kompozītu membrānu tipiem ir novērojama zaļa krāsa gan šķīdumā ar oksidētāju, gan pēc kompozīta membrānas izgatavošanas. Lai nodrošinātu elektronus vadošās formas izveidi, izmantotais oksidētāja daudzums ir 4 reizes lielāks, nekā PANI polimēra daudzums pēc svāra,. Tā ka polianilīns labāk šķīst NMP šķīdinātājā ar koncentrāciju līdz 6 w%, tad tāda attiecība arī tika izvēlēta abiem šķīdumiem.

Pirmie paraugi ar 20 w% PANI iznāca neviendabīgi, tāpēc tālākās sintēzēs tika izmantota ultraskaņas vanna, lai pie 60 °C samazinātu iespējamās vielas sablīvējumus pirms izliešanas uz stikla. Paraugi tika pakļauti ultraskaņas iedarbībai no 10 līdz 40 minūtēm pusstundu pirms izliešanas uz stikla. Pie ilgas (ilgāk par 20 minūtēm) ultraskaņas iedarbības šķīdums no zaļa kļuva zils, kas nozīmē, ka polianilīns pāriet nevadošā formā. Tas norāda, ka ultraskaņas iedarbības ietekmē vismaz daļa no protonētajām slāpekļa atomu saitēm sabrūk. Atstājot šos šķīdumus bez maisīšanas vai ultraskaņas iedarbības uz dažām stundām lai notiktu protonēšanās (vismaz 4 stundas, dažiem paraugiem bija nepieciešams ilgāks laiks), tajos tika konstatētas vizuāli novērojamas daļiņas, kas liecina par to, ka jau šajā stadijā šķīdums vairs nav viendabīgs.

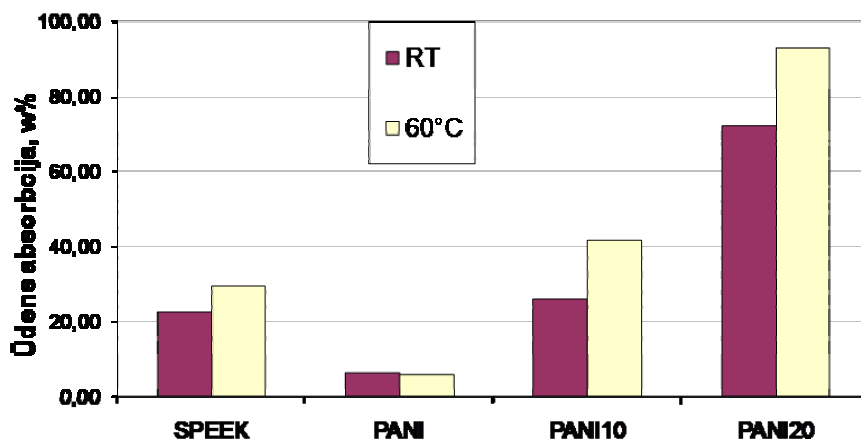
Tika izveidota arī tīra PANI polimēra membrāna, kas izmantota kā etalons ūdens absorbcijas mērījumiem; taču tā bija pārāk plāna, lai noteiktu vadītspēju.

## 2. Ūdens absorbcija

Paraugiem tika noteikta ūdens absorbcijas spēja pie istabas (25 °C) un 60 °C temperatūrām pēc augstāk aprakstītas metodikas. SPEEK polimēram tika novērota jau iepriekš apskatītā tendence: ūdens absorbcija pie paaugstinātas temperatūras pieaug, sasniedzot 30 w% pie 60 °C. Vienai pašai polianilīna membrānai ir novērota ūdens absorbcija, kas ir zemāka salīdzinājumā ar SPEEK un nepārsniedz 10 w%; temperatūras ietekme uz ūdens absorbcijas spēju nav novērota. Kompozītu polimēru paraugiem ir novērota lielāka ūdens absorbcijas spējas atkarība no temperatūras, sasniedzot 20 w% izmaiņu, kas pārsniedz mērījuma metodikas kļūdas. Kopumā abiem kompozīta polimēra paraugiem ir novērojama lielāka ūdens absorbcija nekā katram no polimēriem atsevišķi.



Paraugam ar 10 w% PANI salīdzinot ar SPEEK polimēra paraugu pie istabas temperatūras svāra izmaiņas ir aptuveni 3 w%, bet pie 60 °C tās sasniedz 11 w%; savukārt paraugam ar 20 w% PANI atbilstošās vērtības ir ap 50 w% un virs 60 w% (attēls 4.29).



4.29. attēls. Ūdens absorbcijas mērījumu rezultāti paraugiem ar polimēru saturu SPEEK:PANI=100:0; 0:100; 90:10; 80:20 pie istabas temperatūras (RT) un 60 °C.

SPEEK paraugs ar 10 w% PANI ir raksturojams ar nelielu ūdens absorbcijas pieaugumu, ko vairs nevar apskatīt kā iepriekš apskatīto situāciju, kad polianilīns, mijiedarbojoties ar SPEEK sulfongrupām, pazemināja kompozītā absorbētā ūdens daudzumu. Viens no iespējamajiem iemesliem ir šķīdinātāja maiņa, kad šķīdinātājs samazina mijiedarbību starp polimēriem jau veidošanas stadijā. Līdzīga loma ir arī oksidētājam, bet tas, iespējams, ir izvietojies membrānas kanālos veidošanas stadijā, un pēc tam tiek izskalots, atbrīvojot vietu ūdens molekulām. Tā kā kopējās ūdens absorbcijas izmaiņas kompozīta paraugā nav lielas (zem 50 w%), tad tas mazāk ietekmē membrānas mehānisko stabilitāti salīdzinājumā ar paraugu tikai no SPEEK polimēra, pie tam oksidētājs ļāva izveidot kanālus, kuri var tikt izmantoti protonu vadāmībai, pazeminot mijiedarbību starp paraugu veidojošiem polimēriem.

Kompozītu paraugi no SPEEK ar 20 w% PANI piejaukumu uzrāda krietni lielāku ūdens absorbciju, un tas jau spēj būtiski ietekmēt parauga mehānisko stabilitāti DŠ sistēmā. Pirms polimēru šķīdumu samaisīšanas tie bija viendabīgi, tāpēc mijiedarbībai ar šķīdinātāju ir mazāka loma. Tā kā oksidētāja daudzums šajos paraugos pēc svāra ir 4 reizes lielāks, nekā PANI polimērs, tad neizreaģējušajam oksidētājam ir tendence sakrāties zem membrānas. Tomēr izliešanas brīdī sistēmā ar 20 w% PANI pēc svāra ir tik pat daudz oksidētāja, cik ir SPEEK polimērs, un pēc oksidētāja izvadīšanas membrānā izveidojas vairāk kanālu. Arī membrānas neviendabīgums daļēji ir izskaidrojams ar

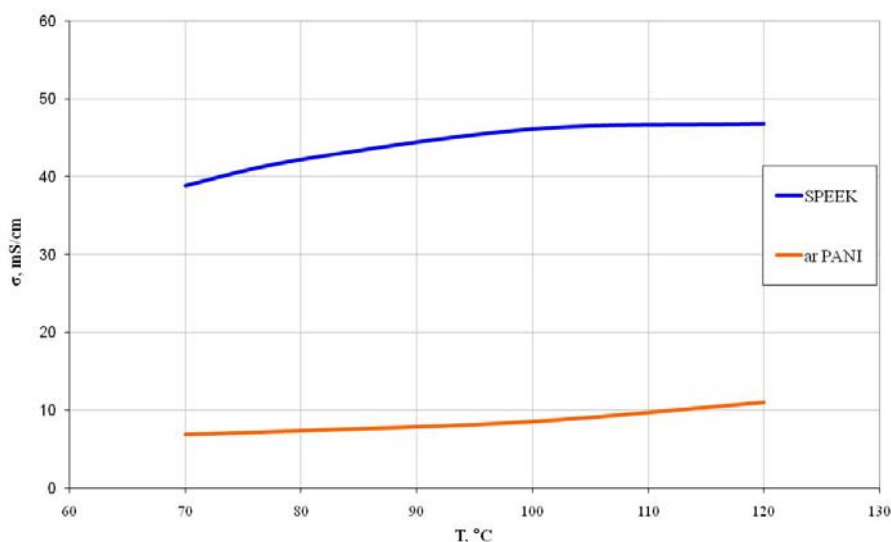
dodecilbenszensulfonskābes klātesamību: tā paliek šķidra pie 60 °C, kas palielina molekulu kustīgumu un sekmē polimēru savienošanos blīvākos neliela izmēra agregātu veidojumos. Tādā veidā šķīdumā ir izteiktas vietas ar ūdens un ar polimēru agregātu veidojumiem.

Gan neviendabīgums, gan būtiski lielāka ūdens absorbcija norāda uz to, ka paraugs ar 20 w% PANI ir ar sliktākām īpašībām, un sliktāku mehānisko stabilitāti, tāpēc vadāmības mērījumiem tika izvēlēti tikai tie paraugi, kas satur 10 w% PANI polimēra piejaukumu.

### 3. Vadāmība

Vadāmības noteikšanas metodē šajā gadījumā jāpārlicinās, vai kompozīta polimērā SPEEK+PANI ir gan elektronu, gan protonu vadāmība, jo sintezēto paraugu krāsa liecina par PANI polimēra elektronu vadošās formas klātbūtni kompozītā. Mērījumi tika veikti ar impedances spektroskopijas metodi atbilstoši jau aprakstītajai metodikai.

Vadāmība kompozīta polimēra paraugam SPEEK + 10 w% PANI, salīdzinot ar izejas SPEEK polimēru, nav liela – tikai 5 mS/cm pie 60 °C un 11 mS/cm pie 120 °C (izmaiņa gandrīz lineāra, attēls 4.30). Šajos paraugos polianilīna saites ar SPEEK polimēra sulfongrupām ir vājākas kā kompozītā, ko veidoja SPEEK un anilīna hidrohlorīds, jo šoreiz polianilīns vispirms tiek savienots ar oksidētāju un SPEEK sulfongrupas var absorbēt vairāk ūdens. Tā kā poru kanāli kompozīta polimērā tomēr daļēji bloķēti polimēru savstarpējas mijiedarbības rezultātā, tad vadāmība ir mazāka un tās temperatūras izmaiņas nav tik izteiktas kā SPEEK polimēra paraugam.

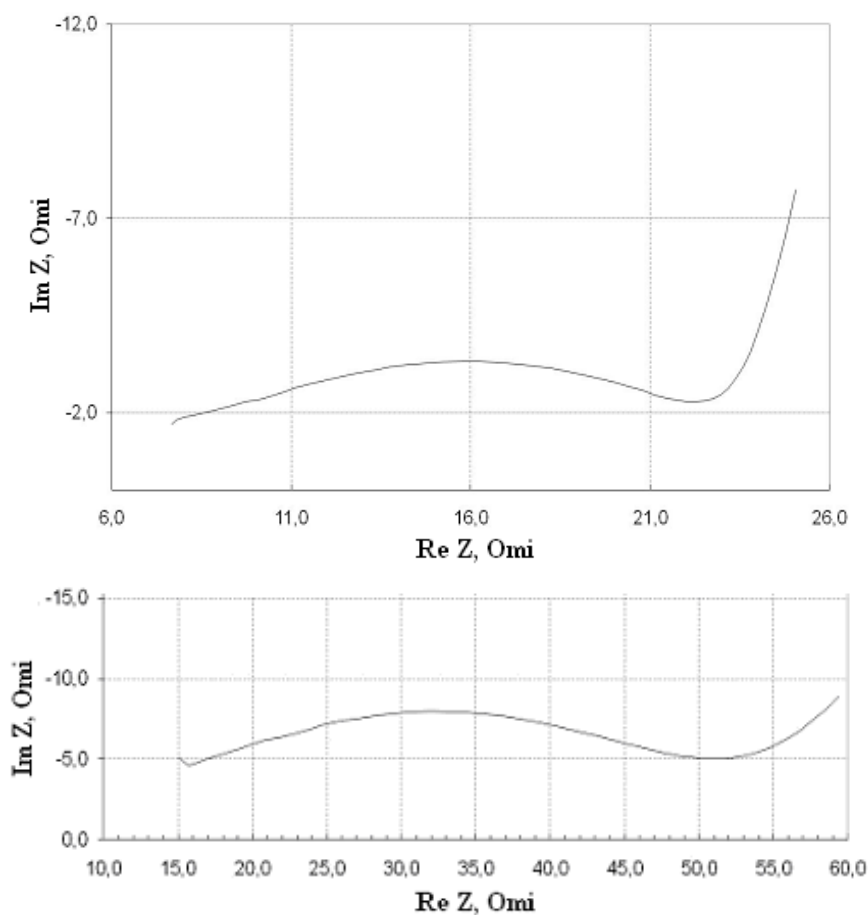


4.30. attēls. Vadāmības mērījumu rezultāti paraugiem SPEEK:PANI=100:0; 90:10.

Apskatot impedances spektru kompozīta polimēra SPEEK + polianilīns ar oksidētāju paraugam, novērojama divu 2 tipu Nīkvista līknes atkarība no temperatūras. Pie augstākām temperatūrām kompleksās pretestības frekvenču atkarības līknē novērojami divi procesi, vienu no kuriem apraksta stipri deformēts pusaplis, bet otru – taisne (pie zemākām frekvencēm), kuru var saistīt ar difūziju un kompozīta polimēra uzbūves īpatnībām (attēls 4.31, augšā). Pie zemākām temperatūrām grafikā ir novērojami vismaz 3 procesi: pie zemām frekvencēm – difūzija, paaugstinot frekvenci – deformēts pusaplis, bet pie ļoti augstām frekvencēm parādās „aste”, kas atbilst vēl vienam procesam sistēmā. Pēdējais process visticamāk atbilst elektronu pārnesei, jo:

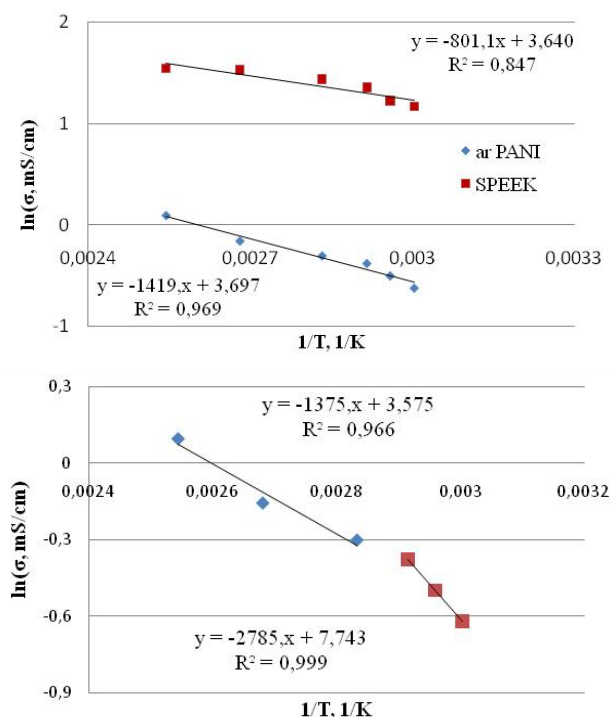
- Process notiek pie augstām frekvencēm, kas ir tipiski elektroniem;
- Process ir pamanāms pie zemākām temperatūrām (zem 100 °C), kad protonu pārvietošana ir apgrūtināta.

Mērsistēmas dēļ mērījumi ir ierobežoti ar 1 MHz, tādēļ šajā „astē” punktu daudzums nav pietiekams, lai iegūtu elektronu vadāmībai atbilstošu pusapli.



4.31. Attēls. Kompozīta polimēra SPEEK ar 10 w% polianilīna ar oksidētāju impedances spektrs pie 100°C (augšā) un 70°C (apakšā).

Vēl viens parametrs, kuru var apskatīt vadāmības mērījumos, ir aktivācijas enerģija. Ja vadāmības temperatūras līknē aproksimācijai ņem visus mērījumu punktus, tad polimēra SPEEK membrānai vidējā aktivācijas enerģija vadāmības pārnesei procesam ir ap 6.7 kJ/mol, bet kompozīta polimēra paraugam SPEEK + polianilīns – 4.1 kJ/mol (aproksimācijas kvadrātiskā novirze tuvojas 1 un ir  $R^2 = 0.896$ ). Ja apskata tikai zemāko temperatūru intervālu SPEEK polimēram, tad aktivācijas enerģija šai posmā ir lielāka – 17.6 kJ/mol. Arī kompozīta membrānas paraugam SPEEK ar 10 w% polianilīna vadāmības temperatūras atkarības līknē Areniusa koordinātēs var izdalīt vairākus posmus. Pie zemākām temperatūrām 3 mērījumu punkti labi iekļaujas lineāras aproksimācijas tuvinājumā ar atbilstošu aktivācijas enerģiju 23.2 kJ/mol, bet pārējie punkti atbilst pārnesei procesam ar aktivācijas enerģiju 11.4 kJ/mol (attēls 4.32).



4.32. attēls. Areniusa koordinātēs attēlota sintezēto polimēru paraugu vadāmības atkarība no temperatūras.

Divi protonu pārnesei procesi ar dažādām aktivācijas enerģijām izejas polimērā SPEEK skaidrojami ar to, ka polimēram augstākās temperatūras ir lielāka ūdens absorbcijas spēja (tika apskatīts iepriekšējās nodaļās). Pie zemākām temperatūrām, kad mazāks absorbētā ūdens daudzums, protonu pārnese notiek pa ūdens molekulām, kuras saistās ar sulfongrupām gar poru kanālu sienām, un šādam pārnesei procesam nepieciešama lielāka aktivācijas enerģija. Savukārt augstākās temperatūrās, kad lielāks

polimēra tilpumā absorbētā ūdens daudzums, sāk dominēt protonu pārnese pa tā saukto tilpuma ūdeni, kur aktivācijas enerģija ir zemāka. Polimēru mijiedarbības dēļ šis process ir izteiktāks, salīdzinot ar tīro protonvadošo polimēru.

Savienojot kompozīta membrānā polimērus SPEEK un PANI, ir jāreķinās, ka starp dažādo polimēru grupām iespējama mijiedarbība, kā rezultātā var samazināties SPEEK sulfongrupu skaits un poru kanālu izmēri. Izmantojot oksidētāju, var uzlabot situāciju: kompozīta polimēra paraugam bez oksidētāja vadāmības procesu apraksta aktivācijas enerģija 77 kJ/mol, bet paraugam ar oksidētāju - tikai 11 kJ/mol. Aktivācijas enerģija vadāmībai pie lielākām temperatūrām, iespējams, atspoguļo 2 procesus: gan elektronu, gan protonu vadāmību, jo lielākas ūdens absorbcijas dēļ polimēru grupas attālinās viens no otra (polimērs uzbriest). Tas, ka pie zemākām temperatūrām kompozīta polimēram aktivācijas enerģija ir izteikti lielāka kā pie augstām, saistāms ar SPEEK polimēra dominēšanu kompozītā, jo SPEEK polimēram, kā skaidrots iepriekš, augstākās temperatūrās dominē protona pārnese pa t.s. „tilpuma ūdeni”, un šim procesam ir mazāka aktivācijas enerģija. Kopumā aktivācijas enerģija protonu pārnesei kompozīta polimērā palielinās 2 – 3 reizes salīdzinot ar izejas SPEEK polimēru. , kas ir abu polimēru mijiedarbības rezultāts (jo tad, kad tiek noteikta vadāmība, membrānā vairs nav oksidētāja, tas ir izskalots, atstājot relatīvi lielus tukšumus).

## Rezultātu kopsavilkums

Pētot potenciālu elektroda materiālu, kurš pēc uzbūves un struktūras atbilstu protonu apmaiņas membrānai degvielas šūnā, paraugiem tika noteiktas sekojošas prasības:

- Jābūt elektronu un protonu vadāmībai;
- Jābūt pietiekamai ūdens absorbcijas spējai.

Elektroda materiālam jābūt gāzu caurlaidīgam, ko var realizēt, mainot tā biežumu vai izmantojot izgatavošanas metodi, kas atšķiras no tās, kas atbilst membrānas izgatavošanai. Šinī darbā sintezētie paraugi ir biezas gāzu necaurlaidīgas membrānas bez caurumiem vai citiem mehāniskiem defektiem.

Lai veidotu augstāk minētajām prasībām atbilstošu elektroda materiālu, tika izveidotas 3 paraugu sērijas:

1. SPEEK ar anilīna hidrohlorīdu, kuram polianilīna veidošana un oksidēšana tika veikta pēc kompozīta polimēra sintēzes jau gatavā membrānā;
2. SPEEK ar polianilīnu, kas protonējas (ir pārvērsts elektronus vadošā formā) ar SPEEK sulfongrupu palīdzību bez oksidētāja;
3. SPEEK ar polianilīnu, kuram membrānas veidošanas stadijā ir pievienots oksidētājs, kas protonē PANI.

Katrai no sērijām tika izveidoti paraugi ar dažādiem sastāviem. Pirmajā paraugu sērijā tika ievietots lielāks anilīna hidrohlorīda daudzums, lai būtu iespējama polianilīna veidošanās, savienojoties monomēriem. Otrajā paraugu sērijā SPEEK polimēram tika pievienots neliels PANI polimēra daudzums, lai to SPEEK sulfongrupu skaits, kas piedalās PANI protonēšanas reakcijā, būtu neliels. Trešo paraugu sēriju veidoja ar vidēju un lielu PANI (ar oksidētājus) koncentrāciju, lai palielinātos iespēja izveidoties elektronus vadošām PANI polimēra molekulu ķēdēm.

Sintezēto kompozīto polimēru paraugu pētījumi rāda, ka:

- SPEEK polimērs ar anilīna hidrohlorīdu:
  - ✓ Polimerizācijas reakcijas rezultātā PANI polimērs ir elektronus vadošā formā, par ko liecina paraugu krāsa;
  - ✓ Būtiski samazinās ūdens absorbcija kompozīta polimērā, un tā ir vāji atkarīga no temperatūras;

- ✓ Būtiski samazinās kompozīta polimēra membrānas vadāmība, tikai pie temperatūrām virs 100 °C paraugiem ar 15 w% anilīna hidrohlorīdu ir novērojams vadāmības pieaugums;
- ✓ Impedances spektrā nav novērojama divu dažādu lādiņ-nesēju klātesamība, kas atbilst vai ļoti zemi elektronu vadāmībai, vai mēriekārtas nepietiekamam frekvences intervālam.
- SPEEKpolimērs ar PANI polimēru:
  - ✓ SPEEK ar sulfonēšanas pakāpi 56% nespēj pārvērst 5 w% PANI piejaukumu elektronus vadošā formā, par ko liecina paraugu krāsa;
  - ✓ Oksidētāja (skābes) mijiedarbība ar sintezēto kompozīto polimēru nesekmē PANI polimēra pāriešanu vadošā formā;
  - ✓ Samazinās ūdens absorbcijas spēja sintezētajam kompozīta polimēram;
  - ✓ Būtiski samazinās vadāmība sintezētajam kompozīta polimēram;
  - ✓ Raksturīga liela aktivācijas enerģija vadāmībā.
- SPEEK polimērs ar PANI polimēru, kurš oksidēts:
  - ✓ Oksidētājs pārvērš PANI vadošā formā;
  - ✓ Paraugs ar 10 w% PANI piejaukumu veido viendabīgas membrānas;
  - ✓ Paraugam ar 10 w% PANI piejaukumu nedaudz palielinās ūdens absorbcijas spēja;
  - ✓ Paraugam ar 10 w% PANI pazeminās vadāmība, bet tā ir lielāka, nekā visiem iepriekš apskatītiem paraugiem, kuri satur polianilīnu;
  - ✓ Paraugam ar 10 w% PANI piejaukumu impedances spektrā ir novērota vairāku lādiņa pārnese procesu klātbūtne, no kuriem viens var atbilst elektronu vadāmībai;
  - ✓ Paraugam ar 10 w% PANI piejaukumu un ar 20 w% anilīna hidrohlorīda piejaukumu ir līdzīgas aktivācijas enerģijas. Tas liecina par to, ka zemāka vadītspēja anilīna hidrohlorīda gadījumā ir saistīta ar nepietiekamu protonus vadošo kanālu skaitu, lai nodrošinātu lādiņnesēju pārnesei.

No iegūtajiem rezultātiem ir secināts, ka, lai saglabātu kompozīta polimēra membrānas protonu vadāmību, ir nepieciešams izmantot piejaukuma polimēra oksidētāju, kas protonētu PANI un piejaukumam būtu elektronu vadāmība, kas summējoties ar kompozīta otra polimēra SPEEK protonu vadāmību dotu pietiekoši lielu protonu vadāmību un arī elektronu vadāmību.

## 6. Aizstāvāmās tēzes

- Degvielas šūnas membrānas-elektrodu sistēmas optimizēšanai izstrādāts elektronus un protonus vadošs kompozītu polimēru elektrodu materiāls no modificēta sulfonēta poli(ēter-ēter-ketona) un polianilīna polimēriem:
  - a. Sintezēti un izpētīti protonus vadošie polimēri un to kompozīti (SPEKK, SPEKK/PVDF un SPEEK ar protonu vadītspēju attiecīgi 17 mS/cm, 16 mS/cm un 24 mS/cm, kā arī SPEKK/PVDF/PBI). Vadoties no iegūtajiem mērījumu rezultātiem izvēlēts labākais materiāls, kas tika izmantots elektrodu materiāla sintēzei ka protonus vadošā komponente.
  - b. Izstrādāta oriģināla metode elektronus un protonus vadoša polimēru elektrodu materiāla sintēzei no modificēta sulfonēta poli(ēter-ēter-ketona) un polianilīna polimēriem.
  - c. Elektroķīmiskās impedances eksperimenti un vizuālie novērojumi (krāsa) pierāda protonu un elektronu pārneses mehānismu klātbūtni iegūtajam polimēra elektroda materiālam.



## ***Pateicības***

Autors pateicas Eiropas Savienības Eiropas Sociālajam Fondam, Latvijas Valsts Pētījumu Programmai Enerģētikā un Struktūrfondiem par finansiālo atbalstu. Autors arī pateicas Vācijas Vides Fondam (Deutsche Bundesstiftung Umwelt) un GKSS Polimēru institūtam par iespēju lietderīgi un jautri pavadīt laiku Vācijā, īpaši koordinatorei N. Redeker-Freyer un S.Nunes laboratorijas darbiniekiem.

Autors pateicas LU CFI darbiniekiem un kolēģiem par atbalstu un konstruktīvu kritiku darba izstrādes laikā. Atsevišķais liels paldies Līgai Grīnbergai par palīdzību vienmēr, kad tā bija nepieciešama.

Autors pateicas darba vadītājam Jānim Kleperim par interesantām idejām, jaunām zināšanām, nemitīgo atbalstu, bezgalīgo pacietību un netrūkstošo optimismu.

## Izmantotā literatūra

1. Grove, W.R., *Philosophical Magazine and Journal of Science*, Series 3, 14, 127–130, 1839
2. Oster, E.A., *Proceedings of the 16th Annual Power Sources Conference*, New Jersey, 22–24 May, 1962, pp. 22–24
3. Steck, A., *Proceedings of the First International Symposium on New Materials for Fuel Cell Systems*, Savadogo, O., Roberge, P.R., and Veziroglu, T.N., Eds., Montreal, July 9–13, 1995, p. 74
4. Kiefer J., Brack H-P., Huslage J., Buchi F.N., Tsakada A., Geiger F., and Schere G.G. (1999) *Proceedings of the European Fuel Cell Forum/Portable Fuel Cells Conference*, Lucerne, pp. 227–235
5. C. J. T. de Grotthuss, *Ann. Chim.* LVIII (1806) 54-74.
6. Martin Chaplin, *Water structure and science*; <http://www.btinternet.com/>
7. Kreuer, K.D., Weppner, W., and Rabenau, A., *Materials Research Bulletin*, Volume 17, Issue 4, 1982
8. M. Spaeth, K.D. Kreuer, Th. Dippel, J. Maier, *Solid State Ionics* 97 (1997) 291
9. T.Norby, *Solid State Ionics* 125, 1999
10. *Fuel Cell Systems Explained*, Second Edition, James Larminie, Andrew Dicks, John Wiley & Sons Ltd, UK, 2003
11. *The Platinum Metals Report – July 2010*, Johnson Matthey Plc, 2010: [www.platinum.matthey.com](http://www.platinum.matthey.com)
12. European Commission Research, Project 50PEM-HEAP: [http://ec.europa.eu/research/energy/index\\_en.cfm](http://ec.europa.eu/research/energy/index_en.cfm)
13. *Hydrogen and Fuel Cells: Fundamentals, Technologies and Applications. Hydrogen Energy*. Edited by D. Stolten. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, 2010
14. Lee J.H. and Lalk T.R., *Journal of Power Sources*, 1998, 73(2)
15. Wilson M.S. and Gottesfeld S. *Journal of the Electrochemical Society*, 139(2), 1992
16. Bevers D., Wagner N., and VonBradke M., *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(1), 1998
17. Giorgi L., Antolini E., Pozio A., and Passalacqua E., *Electrochimica Acta*, 43(24), 1998
18. Ralph T.R., Hards G.A., Keating J.E., Campbell S.A., Wilkinson D.P., Davis H., StPierre J., and Johnson M.C., *Journal of the Electrochemical Society*, 144(11), 1997
19. Lee S.J., *Electrochimica Acta*, 43(24), 1998
20. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry 1 Ionics*, Plenum Press, NY (1998)
21. B. E. Conway, *Modern Aspect of Electrochemistry*, Vol. 3, 1964
22. T. Erdey-Gruz and S. Lengyel, *Modern Aspect of Electrochemistry*, Vol. 12, 1978

23. K. D. Krener, *Chem. Mat.*, 8, 610, 1996
24. C. J. D. von Grotthuss, *Ann. Chim.*, LVIII, 54, 1806
25. N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.*, 244, 456, 1995
26. E. Huckel, *Z. Electrochem.*, 34, 546, 1928
27. J. D. Bernal and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1, 515, 1933
28. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, NY (1970)
29. B. E. Conway, J.O'M. Bockris, and H. Linton, *J. Chem. Phys.*, 24, 834 (1956)
30. G. Zundal and H. Metzger, *Z. Phys. Chem.*, 58, 225 (1968)
31. E. Wicke, M. Eigen, and T. Ackermann, *Z. Phys. Chem.*, 1, 340 (1954)
32. D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter, and M. Parrinello, *Nature*, 397, 601 (1999)
33. M. E. Tuckerman, D. Marx, and M. Parrinello, *Nature*, 417, 925 (2002)
34. M. E. Tuckerman, *J. Phys. Condens. Matter*, 14, R1297 (2002)
35. U. W. Schmitt and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.*, 111, 9361 (1999)
36. R. Vuilleumier and D. Borgis, *J. Chem. Phys.*, 111, 4251 (1999)
37. A. A. Kornshev, A. M. Kuznetsov, E. Spohr, and J. Ulstrup, *J. Phys. Chem.*, 107, 3351 (2003)
38. S. Walbran and A. A. Kornshev, *J. Chem. Phys.*, 114, 10039 (2001)
39. K. D. Kreuer, *Solid State Ionics*, 136, 149 (2000)
40. J. B. Hasted, D. M. Ritson, and C. H. Collie, *J. Chem. Phys.*, 16, 1 (1948)
41. S. Paddison, D. W. Reagor, and T. A. Zawodzinski, *J. Electroanal. Chem.*, 459, 91 (1998)
42. K. Lebedev, S. Mafe, A. Alcaraz, and P. Ramirez, *Chem. Phys. Lett.*, 326, 87 (2000)
43. A. Vishnyakov and A. V. Neimark, *J. Phys. Chem. B*, 104, 4471 (2000)
44. S. J. Paddison, *J. New Mat. Electrochem. Sys.*, 4, 197 (2001)
45. S. J. Paddison and R. Paul, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 1158 (2002)
46. S. Mafe, J. A. Manzanares, and P. Ramirez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 376 (2003)
47. A. Eisenberg, *Macromolecules*, 3, 147 (1970)
48. T. D. Gierke, 152nd Meeting of the Electrochemical Society Extended Abstracts, Atlanta, Ga., Abstract No. 438. 1977
49. W. Y. Hsu and T. D. Gierke, *Macromolecules*, 15, 101 (1982)
50. 50 - 85. K. A. Mauritz, C. J. Hora, and A. J. Hopfinger, *Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 19, 324 (1978)
51. H. L. Yeager and A. Steck, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1880 (1981)
52. M. Eikerling, A. A. Kornyshev, and U. Stimming, *J. Phys. Chem.*, 101 (1997)

53. G. Gebel and J. Lambard, *Macromolecules*, 30, 7914 (1997)
54. G. Gebel. *Polymer*, 41, 5829 (2000)
55. S. M. Young, S. F. Trevino, and N. C. Becktan, *J. Polym. Sci.*, 40, 387 (2002)
56. H. G. Haubold, Th. Vad, H. Jungbluth, and P. Hiller, *Electrochim. Acta*, 46, 1559 (2001)
57. P. Zammaretti, A. Fakler, F. Zaugg, K. Spichiger, and E. Ursula, *Anal. Chem.*, 72, 3689 (2000)
58. 93. J. James, M. Antognozzi, J. Tamayo, T. J. McMaster, J. M. Newton, and M. J. Miles, *Langmuir*, 17, 349 (2001)
59. Zawodzinski et al., 1993
60. Ren and Gottesfeld, 2001
61. James Larminie, Andrew Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons Ltd, UK
62. Hickner, M. A.; Ghassemi, H.; Kim, Y. S.; Einsla, B. R.; McGrath, J. E., *Chemical Reviews* 2004, 104, 4587-4611
63. Proton Conducting Polymer Membranes: Synthesis and Characterization of Novel Sulfonated Polyimides by Olivier Savard
64. A. Schmeller, H. Ritter, K. Ledjeff, R. Nolte, and R. Thowirth, *Eur. Patent 0574791 A2* (1993).
65. F. Helmer-Metzmann, F. Osan, A. Schneller, H. Ritter, K. Ledjeff, R. Nolte, and R. Thowirth, *U.S. Patent 5,438,082* (1995)
66. T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata, *Solid State Ionics*, 106, 219 (1998)
67. B. Bauer, D.J. Jones, L. RozieÈre, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, A. Peraio, S. Besse, and E. Ramunni, *J. NewMat. Elect. Syst.*, 3, 93 (2000)
68. Y.S. Chun and R.A. Weiss, *Proc. An. Tech. Conf., Soc. Plast. Eng.*, 68 (2002)
69. G. Gebel, P. Aldebert, and M. Pineri, *Polymer*, 34, 333 (1993).
70. N. Gunduz and J.E. McGrath, *Polym. Preprints*, 41(1), 182 (2000).
71. N. Gunduz and J.E. McGrath, *Polym. Preprints*, 41(2), 1565 (2001).
72. Y. Zhang, M. Litt, R.F. Savinell, J.S. Wainright, and J. Vendramini, *Polym. Preprints*, 41(2), 1561 (2000).
73. Y.T. Hong, B. Einsla, Y. Kim, and J.E. McGrath, *Polym. Preprints*, 43(1), 666 (2002)
74. 17. H.K. Shobha, G.R. Smalley, M. Sankarpandian, and J.E. McGrath, *Polym. Preprints*, 41(1), 180 (2000).
75. Y.S. Kim, F. Wang, M. Hickner, T.A. Zawodzinski, and J.E. McGrath, *Polym. Preprints*, 43(1), 342 (2002)
76. R. Nolte, K. Lefjeff, M. Bauer, and R. Mulhaupt, *J. Membrane Sci.*, 83, 211 (1993)

77. B. Johnson, I. Yilgor, C. Tran, M. Iqbal, J.P. Wichtman, D.R. Lloyd, and J.E. McGrath, *J. Polym. Sci.*, 22, 721 (1984)
78. H.S. Chao and D.R. Kelsey, U.S. Patent 4,625,000 (1986)
79. M.J. Coplan and G. Gootz, U.S. Patent 4,413,106 (1983)
80. F. Wang, Q. Ji, W. Harrison, J. Mecham, R. Formato, R. Kovar, P. Osenar, and J.E. McGrath, *Polym. Preprints*, 41(1), 237 (2000)
81. W. Harrison, H. Shobha, F. Wang, J. Mecham, T. Glass, K.O'Connor, and J.E. McGrath, *Polym. Preprints*, 41(2), 1239 (2000)
82. W. Harrison, F. Wang, Y.S. Kim, M. Hickner, and J.E. McGrath, *Polym. Preprints*, 43(1), 700 (2002)
83. F. Lufrano, I. Gatto, P. Staiti, V. Antonucci, and E. Passalacqua, *Solid State Ionics*, 145, 47 (2001)
84. Steven Swier, Yong Sung Chun, Jeffrey Gasa, Montgomery T. Shaw, R.A. Weiss. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE—2005*
85. [www.vestakeep.com](http://www.vestakeep.com)
86. *Advances in fuel cells*, T. S. Zhao, Trung Van Nguyen, Elsevier, UK, 2007
87. [www.nobel.se](http://www.nobel.se)
88. "Synthetic metals": a novel role for organic polymers. A.G. MacDiarmid, 2000
89. C.K. Chiang, C.R. Fincher, Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098 (1977)
90. C.K. Chiang, M.A. Druy, S.C. Gau, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1013 (1978)
91. A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer, W.-P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, 60, 781 (1988)
92. K.E. Ziemelis, A.T. Hussain, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, J. Rühle, G. Wegner, *Phys. Rev. Lett.*, 66, 2231 (1991)
93. A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 88, 317 (1989)
94. J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 13, 193 (1986)
95. A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 18, 285 (1987)
96. F.L. Lu, F. Wudl, M. Npwak, A.J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 8311 (1986)
97. Y. Sun, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 529 (1990)
98. H. Gharibi, M. Zhiani, A.A. Entezami, R.A. Mirzaie, M. Kheirmand, K. Kakaie, *Journal of Power Sources* 155, 2006, 138-144
99. *Conducting polymers with micro or nanometer structure*, Meixiang Wan
100. E. Gudriniece, A. Kārklīņa, I. Strakova „Organisko savienojumu sintēzes metodes”, „Zvaigzne”, Rīga, 1976
101. X. Jin, M.T. Bishop, T.S. Ellis, and F.E. Karasz, *British Polym. J.*, 17 (1985), p. 4
102. C. Bailly, D. J. Williams, F. E. Karasz, and W.J. McKnight, *Polymer*, 28(1987), p. 1009

103. S.P. Nunes, B.Ruffmann, E. Rikowski, S. Vetter, K. Richau - Journal of Membrane Science, 203
104. Hydrogen and fuel cells: emerging technologies and applications, Bent Sørensen, Elsevier Academic Press, 2005
105. Inorganic polymeric nanocomposites and membranes, Ole Becker, Springer, Vācija, 2005
106. Zaidi, S.M.J., et al., Journal of Membrane Science, 2000. 173(1)
107. Proton Exchange Membrane Fuel Cells (Nov, 2009) (ATTICA)
108. Xie, T., Hayden, C., Olson, K. and Healy, J. 2005. Pacific Grove, CA, Feb. 20–23, abstract 24
109. Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance, David P. Wilkinson, JiuJun Zhang, Rob Hui, Jeffrey Fergus, and Xianguo L. CRC Press, 2010
110. Thermogravimetric Analysis Theory, Operation, Calibration and Data Interpretation, Kadine Mohamed, TA Instruments
111. <http://pslc.ws/>
112. [www.zeiss.com](http://www.zeiss.com)
113. [www.veeco.com](http://www.veeco.com)
114. Oliver Heaviside: the life, work, and times of an electrical genius of the Victorian age. Paul J. Nahin, the Johns Hopkins University Press, 2002
115. G. Alberti, M. Casciola, L. Massilelli, B. Bauer, Journal of Membrane Science 185 (2001) 73–81
116. <http://www.chem.canterbury.ac.nz/>
117. Badr-Eddine El Mohajir, Nicole Heymans, Polymer, Volume 42, Issue 13, June 2001, Pages 5661-5667
118. Song Xue and Geping Yin, Polymer, Volume 47, Issue 14, 28 June 2006, Pages 5044-5049
119. H. Luo, G. Vaivars, M. Mathe, Abstracts of International Baltic Sea Region Conference “Functional materials and nanotechnologies” FM&NT-2009, Riga, March 31 - April 3, 2009
120. Инфракрасные спектры и строение органических веществ, Накаиси издательство «Мир», Москва, 1965
121. F.G. Wilhem, I.G.M. Pünt, N.F.A. Van der Vegt, H. Strathmann, M. Wessling, Journal of Membrane Science 199 (2002) 167–176
122. Y.-H. Liao, K. Levon, Polymers for Advanced Technologies 6 (1995), 47–51
123. Jerusa Roeder, Hugo Silva, Suzana P. Nunes, Alfredo T.N. Pires, Solid State Ionics 176 (2005) 1411 –1417