

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**SPEEK MEMBRĀNU HIDRATĀCIJAS –  
DEHIDRATĀCIJAS PĒTĪJUMI**

BAKALaura DARBS

Autors: **Elīna Sala**

Studenta apliecības Nr.: es12075

Darba vadītājs: Dr.ķīm., pētnieks Kaspars Veldre

RĪGA

2015

## ANOTĀCIJA

**SPEEK membrānu hidratācijas-dehidratācijas pētījumi.** Sala, E., zinātniskais vadītājs Dr. ķīm., pētnieks Veldre, K. Bakalaura darbs, 45 lappuses, 30 attēli, 7 tabulas, 56 literatūras avoti. Latviešu valodā.

Darbā ir veikti dažādu SPEEK membrānu ūdens satura pētījumi, izmantojot termogravimetriju un diferenciāli termisko analīzi. Pētītas SPEEK membrānu sastāva un fizikālo īpašību izmaiņas dažādos gaisa relatīvos mitrumos. Ar infrasarkano spektrometriju, pulvera rentgendifraktometriju un viļņu disperso rentgenfluorescences spektrometriju pārbaudīts membrānu sastāvs. SPEEK membrānām uzņemtas hidratācijas līknes un apskatīti piemērotākie cietās fāzes kinētiskie modeļi. Darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē.

POLI(ĒTERĒTERKETONS), PROTONUS VADOŠA MEMBRĀNA, HIDRATĀCIJA, TERMOGRAVIMETRIJA, DIFERENCIĀLI TERMISKĀ ANALĪZE, INFRASARKANĀ SPEKTROMETRIJA, PULVERA RENTGENDIFRAKTOMETRIJA, VIĻŅU DISPERSĀ RENTGENFLUOROSCENCES SPEKTROMETRIJA, CIETĀS FĀZES KINĒTIKA

## **ABSTRACT**

**Hydration – dehydration research of SPEEK membrane.** Sala, E., supervisor Dr.chem., researcher Veldre, K. Bachelor's thesis, 45 pages, 30 figures, 7 tables, 56 literature references. In Latvian.

Water content in various SPEEK membranes was studied using thermogravimetry and differential thermal analysis. SPEEK membrane composition and physical property changes were tested by applying various moisture conditions. With infrared spectroscopy, powder X-ray diffractometry and wavelength - dispersive X-ray fluorescence spectroscopy membrane composition was examined. Hydration curves for SPEEK membranes were obtained and suitable solid state kinetic models were approached. Research was developed in University of Latvia, Faculty of Chemistry.

SULFONATED POLY(ETHERETHERKETONE), PROTON EXCHANGE MEMBRANE, HYDRATION, THERMOGRAVIMETRY, DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS, INFRARED SPECTROSCOPY, POWDER X-RAY DIFFRACTOMETRY, WAVELENGTH – DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY, SOLID STATE KINETICS

## SATURS

Apzīmējumu saraksts.....	4
Ievads.....	5
1.Literatūras apskats .....	7
1.1. Degšūnu vispārīgs raksturojums .....	7
1.2. Degšūnu iedalījums.....	8
1.3. Protonus vadošu membranu degšūnas un to īpašības .....	8
1.4. Protonus vadošās membrānas .....	10
1.5. Poli(ēterēterketona) polimēra membrānas .....	10
1.6. Jonu šķidrums.....	11
1.7. Hidratācijas pētīšanas paņēmieni (TG, DTA, svēršana).....	12
1.8. Infrasarkanā spektrometrija .....	13
1.9. Rentgendifraktometrija .....	14
1.10. Viļņu dispersā rentgenfluoriscences spektrometrija.....	15
1.11. Membrānu mehāniskās stiprības parametru noteikšana.....	16
1.12. Cietās fāzes kinētika.....	18
2.Eksperimentālā daļa.....	20
2.1. Izmantotā aparatūra un reaģenti .....	20
2.2. Membrānu izturēšana dažādos mitruma apstākļos .....	21
2.3. Darbs ar DTA/TGA iekārtu.....	21
2.4. Membrānu biezuma homogenitātes pētījumi .....	21
2.4. Membrānu ķīmiskā sastāva pārbaude ar IS, PXRD un WD-XRF metodēm.....	22
2.5. Paraugu mehāniskās stiprības analīze.....	22
2.6. Ūdens uzņemšana .....	23
3.Rezultāti un to izvērtējums .....	25
3.1. DTA/TG mērījumu rezultāti neapstrādātai SPEEK membrānai.....	26
3.2. PXRD un WD-XRF mērījumu rezultāti .....	27
3.3. SPEEK membrānu biezumu homogenitātes novērtējums un ūdens uzņemšana .....	28
3.4. SPEEK membrānu izturēšana dažādos mitruma apstākļos un to sastāva izmaiņas .....	30
3.5. Paraugu analīze laboratorijas apstākļos atkarībā no laika .....	32
3.6. Membrānu mehāniskās stiprības parametri .....	31
3.7. Paraugu analīze ar IS spektrometru .....	35
Secinājumi .....	39
Izmantotā literatūra.....	40

## APZĪMĒJUMU SARAKSTS

AFC – sārnu degšūna

DMFC – tiešā metanola degšūna

DTA – diferenciāli termiskā analīze

ERAF – Eiropas Reģionālās attīstības fonds

IS – infrasarkanais starojums

MCFC – izkausēta karbonāta degšūna

TG – termogravimetrija

PAFC – fosforskābes degšūna

PEEK – poli(ēterēterketons), poli(hidrohinon-ko-difenilketons), poli(oksi-1,4-fenilēnoksi-1,4-fenilēnkarbonil-1,4-fenilēns)

PEM – protonu apmaiņas membrāna

PEMFC – protonu apmaiņas membrānu degšūna

PXRD – pulvera rentgendifraktometrija

RM – relatīvais mitrums

SOFC – cietā oksīda degšūna

SPEEK – sulfonēts poli(ēterēterketons)

WD-XRF – viļņu dispersā rentgenfluorescences spektroskopija

## IEVADS

Attīstoties tehnoloģijām un pieaugot zemeslodes iedzīvotāju skaitam, veidojas arvien lielāks pieprasījums pēc enerģijas. Jau vairākus gadsimtus izmantotie fosilās enerģijas avoti kā eļļa, kūdra, deggāze ir ierobežoti resursi, un jau tuvākajās desmitgadēs tie nespēs apmierināt sabiedrības vajadzības. Radusies starpība jau drīz būs jākompensē ar alternatīviem enerģijas avotiem [1, 2]. Risinājumiem ir jābūt efektīviem, videi draudzīgiem un iegūstamiem no atjaunojamiem dabas resursiem, degšūna atbilst visiem nosauktajiem parametriem [3].

Ir vairāki degšūnu veidi, taču viens no daudzsološākajiem veidiem ir protonu apmaiņas membrānu degšūnas (PEMFC). Tās ir plaši pielietojamas autobūvē, kā arī datoru un mobilo telefonu ražošanā [3, 4]. Par PEMFC priekšrocībām, salīdzinot ar citiem degšūnu veidiem, uzskata to lielo jaudas blīvumu, lieliskās dinamiskās īpašības un arī to augsto efektivitāti [3, 5].

Šobrīd populārākās PEMFC ir tās, kurās izmanto Naftion® membrānas, degšūnas ar šīm membrānām ir zemas temperatūras degšūnas, taču pastāv pieprasījums arī pēc PEMFC, kas spētu darboties augstākās temperatūrās, kas ļautu vēl vairāk palielināt efektivitāti un novērst katoda saindēšanos ar tvana gāzi CO [5]. Līdz ar to pēdējo 10 gadu laikā, par daudzsološām uzskata PEM, kas veidotas no poli(ēterēterketona) un tā atvasinājumiem. Salīdzinoši šīs membrānas ir termiski stabilākas, mehāniski izturīgākas un ar lielu protonu vadītspēju, kas atkarīga no PEEK sulfonēšanas pakāpes [6].

PEM ūdens uzsūktspēja uzskatāma par labu īpašību, jo, uzsūcot ūdeni, tiek uzlabota protonu vadītspēja, membrānas mehāniskā izturība un stabilitāte, taču pārāk liela ūdens daudzuma gadījumā membrāna uzbriest un zaudē savas mehāniskās īpašības [6]. Rezultātā šie pētījumi ir aktuāli saistībā ar LU Ķīmijas fakultātē realizēto ERAF projektu „Polimēru membrānu ar nekarsējamu nanomateriālu piedevām iegūšanas metodikas izstrāde to ražošanas procesa nodrošināšanai”.

**Darba mērķis:** noskaidrot dažādu (ar/bez jonu šķidrumiem) SPEEK membrānu hidratācijas - dehidratācijas īpašības un novērtēt iespējamo to izmantošanu degšūnu ražošanā.

### **Darba uzdevumi:**

1. Membrānu analīze ar PXRD un WD-XRF metodēm (lai noteiktu iespējamus neorganiskos piemaisījumus);
2. Membrānu analīze ar IS spektrometrijas metodi, lai novērtētu jonu šķidruma;
3. Ūdens satura noteikšana membrānās izmantojot DTA/TG metodi;
4. SPEEK membrānu ūdens uzņemšanas un uzbriešanas novērtēšana;

5. SPEEK membrānu izturēšana dažādos gaisa mitrumos. Hidratācijas – dehidratācijas ātruma novērtēšana;
6. Membrānu mehānisko īpašību izmaiņu noteikšana, pēc to izturēšanas dažādos vides apstākļos.

# 1.LITERATŪRAS APSKATS

## 1.1. Degšūnu vispārīgs raksturojums

Degšūnas tika atklātas 19. gadsimtā, par to atklājēju uzskata seru Viljama Grovu (Sir William Grove), dažos vēstures avotos tiek minēts arī vācu ķīmiķis Kristians Frīdrihs Šonbeins (Christian Friedrich Schömbain). Viljams Grovs izveidoja iekārtu, kas savienoja skābekli un ūdeņradi, lai radītu elektrību, pretēji ūdens elektrolīzei. Šo iekārtu sākumā nosauca par gāzes bateriju, taču mūsdienās tā pazīstama kā degšūna [7, 8]. 1959. gadā angļu inženieris Francis Tomas Beikons (Francis Thomas Bacon) demonstrēja pirmo darbībai gatavo degšūnu, pēc šī darba par degšūnām interesē izrādīja arī NASA [8].

Degšūna ir elektroķīmiska enerģijas pārveides ierīce, kurā ķīmiskā enerģija tiek pārveidota elektriskajā enerģijā, rezultātā tiek iegūts augstas efektivitātes enerģijas ģenerators un mazu ekoloģisko ietekmi [9]. Degšūna ir atvērta termodinamiska sistēma, jo ķīmiskie reaģenti nepārtraukti ieplūst tajā. Tā neuzlādējas un darbojas, līdz pastāv ķīmisko reaģentu plūsma. Salīdzinot ar parastajiem, bateriju materiāliem ūdeņradis un ogļūdeņraži satur lielu ķīmisko enerģiju. Degšūnas, salīdzinot ar ierastajiem enerģijas avotiem, ir daudz efektīvākas [3]. Degšūnās patērējot ūdeņradi, tās kļūst videi draudzīgas, salīdzinot ar fosilajiem kurināmajiem.

Degšūnas sastāv no četrām aktīvām pamatsastāvdaļām: degvielas elektroda (anoda), oksidētāja, piemērām, skābekļa elektroda (katoda), elektrolīta starp tiem un ārējās ķēdes. Elektrodi sastāv no poraina materiāla, kas pārklāts ar katalizatora kārtiņu (PEM degšūnās bieži izmanto platīnu). Molekulārs ūdeņradis ar gāzes plūsmu tiek nogādāts pie anoda, kur anoda telpā notiek elektroķīmiska oksidēšanās reakcija (1.1. vienādojums).



Ūdeņraža joni migrē caur elektrolītu uz katodu, bet elektroni šo ceļu veic, radot strāvu, ārējā elektriskajā ķēdē. Pie katoda virsmas (katoda telpā) elektroni un ūdeņraža joni reaģē ar skābekli, kā rezultāta rodas ūdens, kas degšūnās, ja izmanto polimēru membrānas, maina to īpašības (1.2. vienādojums).



Kopējās reakcijas (1.3. vienādojums), kas notiek degšūnā, rezultāta rodas ūdens, siltums (Q) un elektriskais darbs (W).



Ūdens un siltums ir nepārtraukti jāaizvada, lai nepārtrauktu izotermālo procesu, kas nepieciešams elektriskās enerģijas iegūšanai. Tātad ūdens daudzuma un termiskās kontrolē ir

svarīgas, lai degšūna darbotos efektīvi [3, 8]. Jāatzīmē, ka degšūnās, kurās izmanto nevis ūdeņradi, bet, piemēram, metanolu, kā produkts rodas ogļskābā gāze [9].

## 1.2. Degšūnu iedalījums

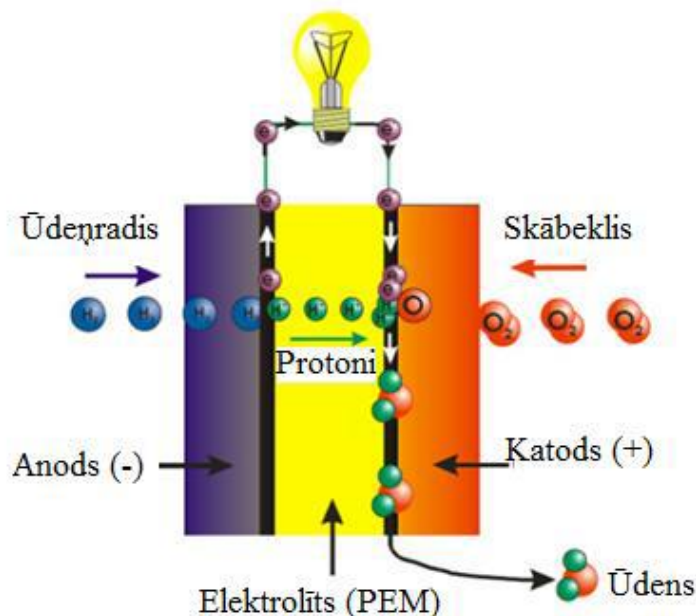
Degšūnas atšķiras ar to izmantošanas iespējām, darbības temperatūru, efektivitāti un izmaksām. Degšūnas tiek iedalītas sešās galvenajās grupās atkarībā no izmantotā elektrolīta un degvielas [3, 10, 11].

Degšūnas, kurās izmanto bāzisku elektrolītu, piemēram, kālija hidroksīda (KOH) ūdens šķīdumu, sauc pār sārmu degšūnu (AFC). AFC parasti darbojas temperatūrā no 60 līdz 90 °C un atbilst zemas temperatūras darbības degšūnām. Pārsvārā tās tiek izmantotas militāriem nolūkiem un kosmosa tehnoloģijām. Kā galveno trūkumu var uzskatīt AFC jutību pret ogļskābo gāzi (CO<sub>2</sub>)[3, 12]. Savukārt par fosforskābes degšūnām (PAFC), sauc tādas degšūnas, kur elektrolīts ir šķidra fosforskābe. Fosforskābes izmantošana samazina ūdens spiedienu degšūnā, taču tai ir mazāka efektivitāte nekā citām degšūnām. PAFC darbības temperatūra ir no 150 līdz 250 °C. Cietā oksīda degšūnās (SOFC) izmanto metālu oksīdu cietu keramisku elektrolītu, šīs degšūnas ir augstas temperatūras (600 – 1000 °C). Par SOFC priekšrocībām uzskata lielu efektivitāti, iespējams izmantot plašu katalizatoru loku, par galvenajiem mīnusiem uzskata zemu protonu vadītspēju, kā arī ilgo uzsilšanas un atdzišanas laiku [3, 9]. Izkausēta karbonāta degšūnās (MCFC) elektrolīts ir dažādu karbonātu maisījums. MCFC darbības temperatūra arī ir augsta, tas ir no 500 līdz 700 °C. Lai MCFC darbotos efektīvi, katoda telpā ir nepieciešama ogļskābā gāze CO<sub>2</sub> [13].

Protonus vadošās membrānas degšūnā (PEMFC) par elektrolītu izmanto protonu vadošu membrānu. PEMFC ļoti līdzīgas ir tiešās metanola degšūnas (DMFC), kur elektrolīts arī ir protonu vadoša membrāna, bet degviela ir metanols. PEMFC darbības temperatūra ir 50 – 100 °C, bet DMFC 60 – 200 °C [3, 8, 9].

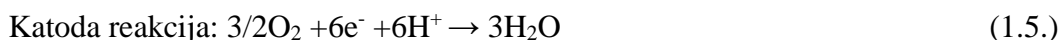
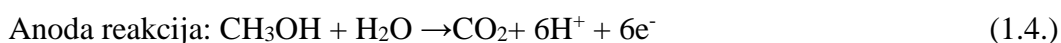
## 1.3. Protonus vadošu membrānu degšūnas un to īpašības

Kā jau minēts, PEMFC ir degšūnas, kurās par elektrolītu izmanto protonu vadošas polimēru membrānas. Lai membrānu varētu izmantot PEMFC, tai ir jāatbilst vairākiem parametriem: augsta protonu vadāmība, zema elektronu caurlaidība, zema degvielas caurlaidība, zems elektro-osmotiskais pretestības koeficients, laba ķīmiskā un termiskā stabilitāte (PEMFC darbības temperatūra 60 – 100 °C, bet DMFC darbības temperatūra 60 – 200 °C [9]), labas mehāniskās īpašības, kā arī zema cena [14]. 1.1. attēlā redzama PEMFC uzbūve.



1.1. att. PEMFC shēma [14]

Lielākoties kā degvielu PEMFC izmanto ūdeņradi, metanolu (DMFC) un etanolu. Ja tiek izmantots metanols, tad anoda telpā metanols reaģē ar ūdeni un reakcijā rodas ogļskābā gāze, ūdeņraža joni un elektroni (1.4. vienādojums). Savukārt katoda telpā skābeklis reaģē ar šiem ūdeņraža joniem un elektroniem, kā rezultātā rodas ūdens (1.5. vienādojums) [15].



Attiecīgi PEMFC degšūnas Nernsta vienādojums atspoguļots 1.6. vienādojumā [16], bet DMFC 1.7. vienādojumā [9].

$$E = E_0 + \left( \frac{RT}{2F} \right) \ln \left( \frac{P_{\text{H}_2} * P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (1.6.)$$

$$E = E_0 + \left( \frac{RT}{6F} \right) \log \left( \frac{P_{\text{CO}_2} * P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{CH}_3\text{OH}} * P_{\text{O}_2}^{3/2}} \right) \quad (1.7.),$$

kur E – līdzsvara potenciāls, V;

$E^0$  – standartpotenciāls, V;

R – universālā gāzu konstante,  $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

F – Faradeja konstante,  $96485,35 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

T – temperatūra, K;

P – parciālspiediens, atm.

DMFC lielākais ierobežojums ir metanola difūzija cauri membrānai, kad metanola molekulas nonāk katoda telpā un tieši oksidējas ar skābekli. Šis process samazina šūnas spriegumu, strāvas blīvumu un degvielas lietojumu, kā arī tas atstāj iespaidu uz skābekļa

elektroreducēšanas ātrumu (kinētiku). Lai reakcijas ātrums netiktu samazināts, pievieno vairāk platīna-rutēnija katalizatora vai arī izvēlas atbilstošāku membrānu [8, 15].

#### 1.4. Protonus vadošās membrānas

Lai PEM varētu izmantot, membrānai jāatbilst vairākām prasībām (skat. 1.4. apakšnodaļu). Pārsvārā mūsdienās PEMFC nolūkiem izmanto:

- perfluorētus jononērus, šīs membrānas ir termiski stabilas, ķīmiski inertas, kā arī tām ir paaugstināts skābums, dēļ to struktūrā esošā sulfonskābes grupa, kas piesaistīta fluoroglekļa sānu ķēdēm –  $\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ , piemēram, Nafion;
- nefluorētas ogļūdeņražu membrānas, tās var būt vai nu alifātiski vai aromātiski polimēri ar benzola gredzeniem polimēra pamat virknē vai sānu virknē;
- skābju-bāzu maisījums, sārma polimēra pamatā ir skābes ieslēgumi.

Mūsdienās popularitāti ir guvušas Nafion (perfluorēts jononērs) un sulfonēta PEEK (SPEEK) (nefluorēts ogļūdeņradis) PEM [14].

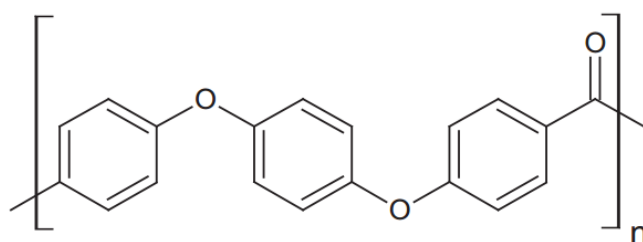
No funkcionālā viedokļa puses ļoti svarīga ir membrānu hidratācija. Membrānas hidratācijas pakāpe nosaka ne tikai ūdeņraža jonu kustību, bet arī elektro-osmotisko pretestības koeficientu un arī ūdens difūziju membrānā. Ja membrāna ir par sausu, samazinās šūnas potenciāls, savukārt pārmērīgs ūdens daudzums noved pie katoda applūšanas. Sausā stāvoklī jonu saites membrānā ir izkliedētas, membrānai absorbējot ūdeni, tās veido jonu klāsterus, kas palielina membrānas hidrofilās īpašības. Absorbējot vēl vairāk ūdens, membrānā veidojas kanāli un ievērojami palielinās ūdens un degvielas difūzijas ātrums, kas abi ir nevēlami procesi [17].

#### 1.5. Poli(ēterēterketona) polimēra membrānas

Lai gan Nafion® membrānām ir augsta protonu vadītspēja un tā ir ķīmiski stabila, tiek meklēti citi polimēri ko varētu izmantot PEMFC. Salīdzinot poli(ēterēterketona) (PEEK) membrānas ar poliperfluorsulfonskābes jononēru Nafion®, tās ir lētākas un tām ir mazāka degvielas caurlaidība [14].

Plaši tiek pētītas uz PEEK polimēra bāzes izgatavotas membrānas. Tām piemīt laba termiskā stabilitāte, piemērota mehāniskā izturība un arī relatīvi augsta protonu vadāmība, kas atkarīga no polimēra sulfonēšanas pakāpes, kas arī nosaka sorbētā ūdens daudzumu polimērā. Tomēr absorbējot pārāk daudz ūdens, membrāna zaudē savu mehānisko izturību [6, 18].

Poli(ēterēterketons) ir bezkrāsains organisks polimērs, kas ir termoplastisks, termiski stabils. 1.2. attēlā ir redzams polimēra monomērs:



### 1.2. att. PEEK monomērs

PEEK ir augsta kušanas temperatūra ( $T_{\text{kuš.}}$ ) 343 °C, bet stiklošanās temperatūra ( $T_{\text{st.}}$ ) ir 143 °C. Tas var būt amorfs pulveris vai daļēji kristālisks, tas atkarīgs no tā pagatavošanas veida [19].

PEEK nav hidrofilis materiāls, tam ir maza ūdens absorbcijas vērtība (24 stundās tas absorbē 0,1%) [20], tāpēc tas ir jāmodificē (membrānā ievada polāras grupas), lai tiktu palielināta membrānas hidrofilītāte un tā rezultātā uzlabotos protonu vadītspēja. Lai palielinātu membrānas hidrofilītāti to parasti sulfonē. Sulfonēšanas reakciju var veikt PEEK apstrādājot ar koncentrētu sērskābi ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), hlorsulfonskābi (priekš DMFC) [21]. Lai membrāna būtu mehāniski izturīgāka, membrānu šķērssaista [22].

Membrānu īpašības var uzlabot arī tajos iestrādājot neorganisku oksīdu ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) nanodaļiņas vai arī tās apstrādājot ar jonu šķīdriem. Metālu oksīdi palielina membrānas ūdens aiztures īpašības [5]. Piemēram, cirkonija oksīds PEM samazina metanola caurlaidību un uzlabo membrānas morfoloģiskās īpašības (mazāk uzbriest ūdens klātbūtnē) [23]. Savukārt jonu šķīdriem klātbūtnē membrānā palielina tās protonu vadītspēju, kā arī membrāna var darboties bezūdens vidē un līdz ar to augstākās temperatūrās ( $T > 100$  °C) [24, 25].

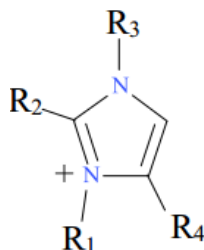
## 1.6. Jonu šķīdri

Jonu šķīdriem sāka pētīt 20. gadsimta sākumā, jo tiem piemīt labas īpašības, ko var izmantot daudzos ķīmijas un citu zinātņu aspektos. Jonu šķīdri ir stabili sāļi, kas sastāv no organiska katjona un organiska vai neorganiska anjona. Bieži jonu šķīdriem definē, kā sāļus ar kušanas temperatūru zemāku par 100 °C. Katjoni parasti ir savienojumi ar lielu organisku struktūru un zemu simetriju (asimetriski). Biežāk jonu šķīdriem pamatā ir amonija, imidozolijs, piridīnijs, tiazolijs un pirazolijs katjoni. Jonu šķīdriem īpašības nosaka anjons. Anjonus iedala fluoru saturošos ( $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) un fluoru nesaturošos ( $\text{AlCl}_4^-$ ) [26, 27].

Jonu šķīdri ir polāri, nav gaistoši, termiski stabili (līdz 300 °C), kā arī tiem piemīt augsta siltuma vadītspēja [26]. Istabas temperatūrā jonu šķīdri ir šķidri vai viskozi bezkrāsaini vai iedzelteni šķīdri, un to blīvums ir no 1 līdz 1,6  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [27]. Tie parasti ir

ļoti hidroskopiski un bieži absorbē gaisā esošo mitrumu, mainot savas īpašības. Absorbētais ūdens daudzums ietekmē jonu šķidrums šķīdību, polaritāti, viskozitāti, elektrovadītspēju [28].

Šajā bakalaura darbā tika pētītas sulfonētas PEEK membrānas, kas apstrādātas ar jonu šķidrums, kas satur imidazolijs katojonu (1.3. att.) un anjonu dimetilfosfātu vai hlorīdu. Izmantotie katjoni: 1,3-dimetilimidazolijs katjons, 1-(2,3-dihidroksipropil)-3-metilimidazolijs katjons, 1,2,3-trimetilimidazolijs katjons, 1-(2,3-dihlorpropil)-3-metilimidazolijs katjons.



1.3.att. Imidazolijs katjons

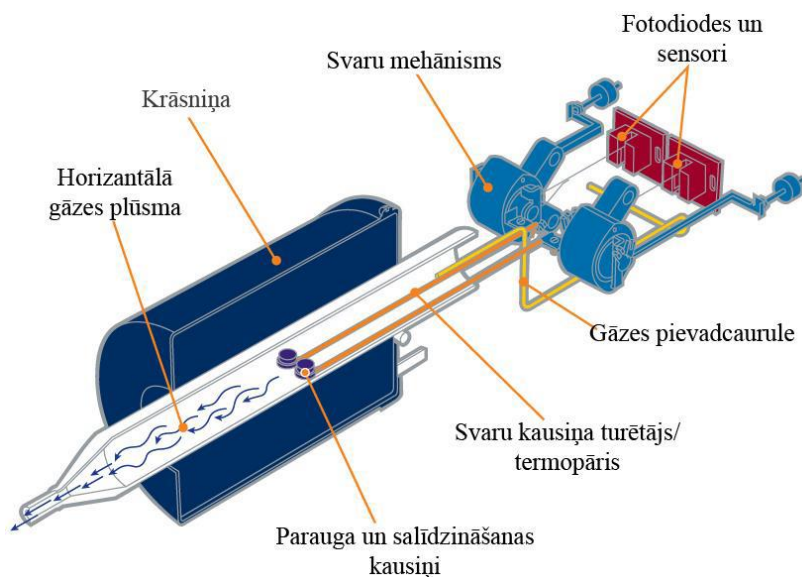
### 1.7. Hidratācijas pētīšanas paņēmieni (TG, DTA, svēršana)

Kā jau noskaidrots iepriekšējās nodaļās, PEMFC labai protonu vadītspējai ir svarīga, PEM hidratācijas pakāpe, tāpēc ir svarīgi noteikt, kāda ir modificētu PEEK membrānu hidratācijas/dehidratācijas kinētika un kā mainās membrānas sastāvs (īpaši apstrādātām ar jonu šķidrums) atkarībā no mitrums, tāpēc membrānu kinētikas noteikšanai izmantoja diferenciāli termisko analīzi DTA un termogravimetrisko analīzi TGA, kā arī vienkāršu gravimetrijs paņēmieni. Ūdens sastāva noteikšanai var izmantot arī Karla Fišera titrēšanu, taču tā nav piemērota SPEEK membrānu analīzei, jo nepieciešami lielāki paraugi, kā arī tie jāšķīdina metanolā, kur membrānas praktiski nešķīst (tā ir degšūnas degviela).

Diferenciāli termiskā analīze ir termiskās analīzes metode, kuras pamatā ir parauga un inertas salīdzināšanas vielas karsēšana/dzesēšana vienādos apstākļos, mērot temperatūras starpību starp paraugu un salīdzināšanas vielu. Grafiski radušos temperatūras starpību var atspoguļot kā laika (DTA līkne) vai temperatūras (termogramma) funkciju. DTA līknes signāli sniedz informāciju par vielas pārvērtībām, kas ir notikušas, sasniedzot noteiktu temperatūru, kā arī no DTA līknes var iegūt informāciju par termodinamiskiem lielumiem [29, 30].

Termogravimetrija ir termiskās analīzes metode, kuru izmanto, lai noteiktu masas izmaiņas temperatūras ietekmē. To var definēt kā metodi, kurā masa tiek mērīta, kā funkcija no temperatūras, kontrolētas temperatūras programmas apstākļos. Mērījumus var veikt dažādu gāzu atmosfērā. Iegūtās masas zudumu līknes ir līdzīgas un ne vienmēr ir iespējams noteikt straujākos masas zudumu punktus, tāpēc, līkni pārveidojot, var iegūt atvasinātu masas zudumu līkni jeb diferenciāli termogravimetrisko līkni DTG, pēc kuras var vienkārši noteikt

punktu, kurā masas zudums bija vislielākais. Termogravimetriju izmanto, lai noteiktu materiālam raksturīgās īpašības, piemēram, sadalīšanās temperatūru, mitruma (ūdens) absorbciju, šķīdinātāja atlikumu paraugā un citus vielu raksturojošus lielumus [31].



1.4.att. DTA/TGD iekārtas shēma[32]

Parasti abas metodes tiek apvienotas vienā iekārtā (1.4. att.). DTA/TGA iekārta sastāv no termopāra/svariem, paraugu ievieto nelielā tīģelītī (var būt izgatavots no dažādiem materiāliem atkarībā no analīzes temperatūras) un dažkārt sildīšanas kamerā ievada inerti gāzi (Ar, He vai N<sub>2</sub>), lai novērstu iespējamās blakusreakcijas, piemēram, oksidēšanos. Eksperimentu var veikt arī laboratorijas gaisa atmosfērā. Parasti analīzē izmanto pulverveida vielas, lai nodrošinātu atkārtotamību.

## 1.8. Infrasarkanā spektrometrija

Infrasarkanā (IS) spektrometrija ir spektrometriskā analīzes metode, kurā izmanto elektromagnētiskā spektra infrasarkanā reģionu, tā ir gaisma ar lielāku viļņa garumu, bet zemāku frekvenci nekā redzamajai gaismai, parasti izmanto frekvenci no 4000 līdz 400 cm<sup>-1</sup>. Metodes pamatā ir infrasarkanā starojuma absorbcijas mērījumi vai nu tam izejot cauri paraugam vai arī tam tiek atstarotam no parauga. IS spektrometriju izmanto organisku vielu struktūras noskaidrošanai, pētot dažādas iekšmolekulārās un starpmolekulārās mijiedarbības, un funkcionālo grupu analīzē [33].

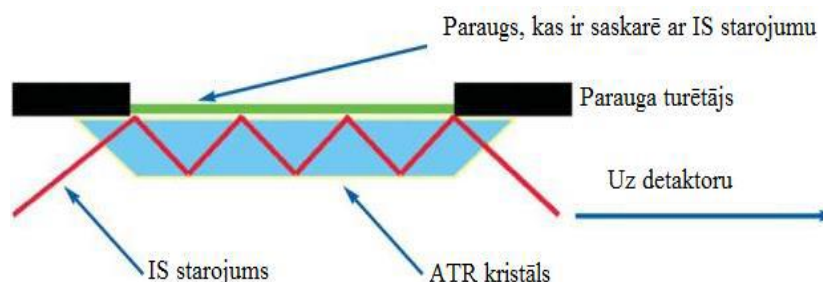
Infrasarkanais starojums tiek absorbēts analizējamā paraugā un pārvērsts molekulāro vibrāciju enerģijā. Viļņu skaitlis (frekvence), pie kura molekula absorbē infrasarkanā starojumu, sniedz informāciju par funkcionālajām grupām paraugā [34].

IS spektrometrijas analīzes rezultāts ir grafiks (IS spektrs), kas raksturo IS starojuma absorbciju (A) vai caurlaidību (T%) atkarībā no IS starojuma viļņu garuma ( $\mu\text{m}$ ), ko izsaka ar viļņu skaitli ( $\text{cm}^{-1}$ ). 1.8. vienādojums parāda sakarību starp viļņa skaitli un viļņa garumu [35].

$$\lambda = \frac{10000}{\nu} \quad (1.8.),$$

kur  $\lambda$  - viļņa garums,  $\mu\text{m}$ ;  
 $\nu$  - viļņa skaitlis,  $\text{cm}^{-1}$ .

PEM analīzei piemērota ir Furjē transformācijas IS spektroskopija (ATR-FT-IR), šajā metodē kā analītisko signālu izmanto infrasarkano staru, kas tiek atstarots no parauga. ATR-FT-IR shēma redzama 1.5. attēlā.



1.5. att. ATR-FT-IR iekārtas shēma [35]

ATR-FT-IR paraugam ir jābūt tiešā kontaktā ar ATR kristālu, jo atstarotais stars paraugā var iespiesties tikai 0,5 -5  $\mu\text{m}$  dziļumā no kristāla virsmas, kā arī kristāla refrakcijas indeksam ir jābūt daudz augstākam nekā paraugam, savādāk IS starojums tiks izkliedēts, nevis atstarots. Visbiežāk par ATR kristāliem izmanto ZnSe vai germāniju, tomēr vispiemērotākais ir dimants, jo tas ir daudz robustāks un izturīgāks [36].

## 1.9. Rentgendifraktometrija

Rentgenstari ir elektromagnētiski viļņi, kam ir daudz īsāks viļņu garums nekā redzamajai gaismai, tas ir 0,1-100Å. Elektromagnētisko starojumu var apskatīt divējādi – kā enerģijas kvantus, vai kā vilni ar noteiktu viļņa garumu  $\lambda$  un frekvenci  $\nu$ . Kā zināms abas minētās parādības ir savstarpēji saistītas (1.9. un 1.10. vienādojums):

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1.9.)$$

$$E = h * \nu = \frac{h * c}{\lambda} \quad (1.10.),$$

kur  $c$  – gaismas ātrums,  $2,998 * 10^8$  m/s;

$h$  – Planka konstante,  $6,626 * 10^{-34}$  J\*s;

$\nu$  - viļņa garums, m;

$\lambda$  - frekvence,  $\text{s}^{-1}$ ;

$E$  – enerģija, J.

Apstarojot kristāliskas vielas ar rentgenstariem, tie iesvārsta elektronus ar tādu pat frekvenci kā izmantotajam starojumam. Iesvārstītie lādiņi izkliedē apkārtējā vidē elektromagnētiskos viļņus. Tas kādos virzienos, elektromagnētiskie viļņi tiek izkliedēti ir stipri atkarīgs no atomu izkārtojuma kristāliskajā vielā [37]. Ja atomi ir organizēti kristāliskā struktūrā un attālums starp atomiem ir vienāds ar viļņa garumu rentgenstarojumā, var novērot augošu un dilstošu interferenci, kas noved pie difrakcijas. Tajā rentgenstarojums ir saistīts ar attālumiem starp atomiem, organizētiem plaknēs jeb kristāliskās struktūrās. Katram plakņu sakopojumam ir specifisks starpplakņu attālums, kas dod raksturīgu lauztu staru, kam ir noteikts leņķis [38]. Attiecība starp viļņa garumu, starpatomu attālumiem un leņķiem ir aprakstīta ar Brega vienādojumu (1.11. vienādojums) [37].

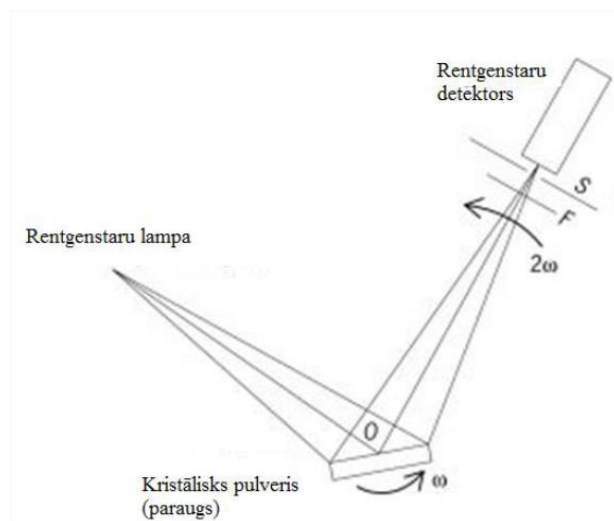
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (1.11.),$$

kur  $\lambda$  - viļņa garums;

$d$  – kristālu starpplakņu attālums (mērvienības tādas pašas kā  $\lambda$ );

$\theta$  - leņķis starp krītošu staru un atstarojošo plakni;

$n$  – atstarošanās kārtā (vesels skaitlis).



1.6.att. Rentgendifraktometra principiālā shēma [39]

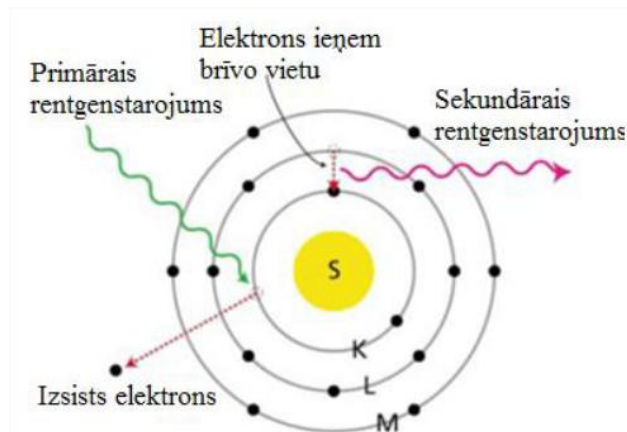
Rentgendifraktometra principiālā shēma redzama 1.6. attēlā. Rentgendifraktometrija (XRD) ir plaši lietota kristalogrāfiskā metode, kura ir balstīta uz rentgenstaru difrakcijas izkliedi kristāliskā režģa atomos un molekulās, lai noteiktu kristālrežģi raksturojošus parametrus. Iegūtā difrakcijas aina sniedz informāciju par molekulu telpisko izvietojumu, kristālu izmēriem un starpplakņu attālumiem kristālrežģī [40].

### 1.10. Viļņu dispersā rentgenfluorescences spektrometrija

Viļņu dispersā rentgenfluorescences spektrometrija (WD-XRF) tiek plaši lietota kvalitatīvām un kvantitatīvām elementu analīzēm. WD-XRF izceļas ar ātrumu, kā arī tā ir

vielu nesagraujoša metode, kā metodes mīnus ir jāmin apgrūtinātas iespējas noteikt noteikt elementus, kas ir vieglāki par fluoru [41].

WD-XRF metodes pamatā ir atomu mijiedarbība ar rentgenstariem. Elementi jonizējas augstas enerģijas īso viļņu starojumu. Analizējamā paraugā esošo atomu iekšējā līmeņa elektroni tiek izsiti ar rentgenstarojumu, brīvās vietas aizpildās ar elektroniem no ārējiem enerģijas līmeņiem (1.7. attēls).



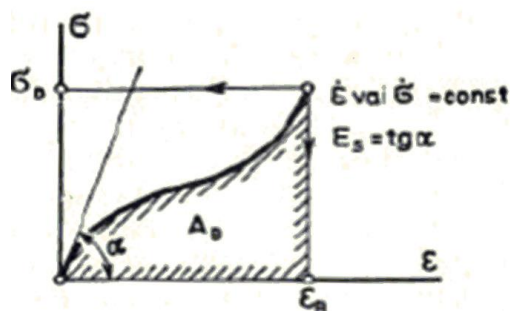
1.7.att. WD-XRF darbības princips [42]

Šī procesa rezultāta rodas enerģijas starpība starp abiem līmeņiem, kas parādās kā atoma izstarots rentgenstarojums. Šis sekundārais rentgenstarojums ir ar zemāku enerģiju nekā primārais rentgenstarojums un to sauc par luminiscences starojumu. Sekundārais rentgenstarojums ir atkarīgs no pētāmā parauga sastāva, tātad pēc detektētās sekundārā rentgenstarojuma enerģijas var identificēt elementus paraugā. Papildus starojuma intensitāte ļauj noteikt elementa koncentrāciju paraugā [41].

### 1.11. Membrānu mehāniskās stiprības parametru noteikšana

PEMFC membrāna atdala divas telpas, kur katrā pusē ir gāzes, vienā ūdeņradis, bet otrā skābeklis/gaiss. Minētās gāzes spiež uz membrānu un līdz ar to pakļauj membrānu mehāniskai slodzei, kuras rezultātā notiek deformācija. Ja slodze ir pārāk liela notiek sagrūšana un līdz ar to ir ļoti svarīgi zināt, kādiem parametriem un apstākļiem var pakļaut membrānu [43].

Ārējā spēka iedarbības raksturošanai izmanto spriegumu, kas ir ārējā spēka vērtība attiecināta uz ķermeņa šķērsriezuma laukumu, kurā šis spēks darbojas. Mehāniskā stiprība jebkuram materiālam ir tā spēja, nesagrūstot izturēt noteikta sprieguma iedarbību. Svarīgākie parametri, kas raksturo materiāla stiprību, ir stiprības robežspriegums  $\sigma_B$  un relatīvas deformācijas vērtība sagrūšanas momentā  $\varepsilon_B$ , kā redzams 1.8 attēlā.



### 1.8.att. Sakarība starp spriegumu un deformāciju [44]

Polimēra membrānām svarīgākais ir stiprības robežspriegums, kas ir sprieguma vērtība materiāla sagrūšanas momentā, papildus lielākoties tā ir maksimālā sprieguma vērtība sakarībā  $\sigma=f(\epsilon)$ . Tas raksturo membrānas spēju izturēt paaugstināto gāzu spiedienu, kas veidojas PEMFC. Papildus izmantojot sakarības starp spriegumu  $\sigma$  un deformāciju  $\epsilon$  var noteikti arī Junga vai elastības moduli  $E$  un plastiskuma moduli  $E_p$ . Junga modulis ir koeficients, kas raksturo materiāla pretestību stiepes elastīgajai deformācijai, turklāt tas ir atkarīgs no polimēra uzbūves un ārējiem apstākļiem, tādiem kā temperatūra u.c. Junga moduli iespējams definēt arī kā attiecību starp spriegumu un relatīvo deformāciju (1.12. vienādojums).

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (1.12.),$$

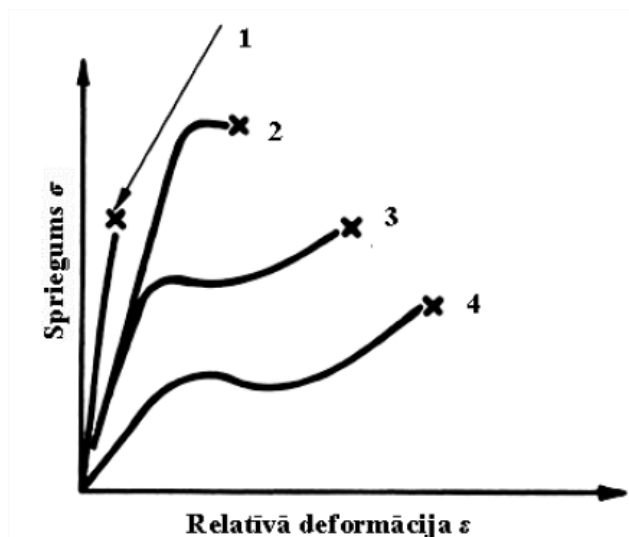
kur  $E$  – Junga modulis, Pa;

$\sigma$  – spriegums, Pa;

$\epsilon$  – deformācija, %.

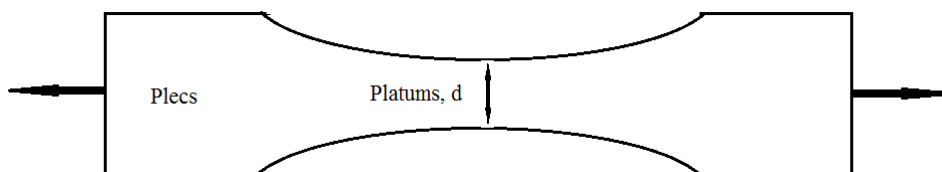
Materiāls ir stingrāks, jo lielāks ir Junga modulis, tātad nepieciešams lielāks spēks, lai deformētu materiālu ar tādu pašu pagarinājumu. Šo moduli var noteikti no  $\sigma=f(\epsilon)$  līknes, Junga modulis ir līknes virziena koeficients pie mazām relatīvās deformācijas vērtībām [44].

Atkarībā no polimēra parametriem – tiem ir dažāds  $\sigma = f(\epsilon)$  līknes izskats. Attēlā 1.9. ir parādīta dažādu polimēru sakarības starp spriegumu  $\sigma$  un deformāciju  $\epsilon$ . Izdala četrus veidus. Ciets un trausls materiāls, kuram ir augsts stīvums, bet maza relatīvā deformācija. Ciets un stingrs materiāls, kuram ir liels elastības modulis un liels stiprības robežspriegums. Ciets un izturīgs materiāls, kuram ir augsts elastības modulis, vidēja relatīvās deformācija un vidējs stiprības robežspriegums. Mīksts un izturīgs materiāls, kuram ir mazs elastības modulis, bet liela relatīvā deformācija [45].



1.9.att. Sprieguma-deformācijas liknes dažādiem polimēriem (1 - ciets un trausls materiāls; 2 – ciets un stingrs materiāls; 3 – ciets un izturīgs materiāls; 4 – mīksts un izturīgs materiāls) [45]

Eksperimentālā metode membrānu mehāniskās stiprības noteikšanai pamatojas uz noteikta izmēra membrānas parauga ar noteiktu virsmas laukumu, platumu un garumu stiepšanu ar konstantu spēku un noteiktu stiepšanas ātrumu. Mērījuma laikā paraugs tiek deformēts un trūkst, bet mērījuma laikā tiek fiksēts parauga relatīvais pagarinājums un sprieguma vērtības izmaiņas. Pareizu rezultātu iegūšanai ir nepieciešams izvēlēties noteiktu parauga formu, kā redzams 1.10. attēlā.



1.10.att. Mērījumiem izmantotā polimēra parauga forma

1.10. attēlā apskatāmā parauga forma tiek saukta par “lāpstiņu” vai arī “suņa kaulu”. “lāpstiņai” ir pleci, kuru platums lielāks par vidējās daļas platumu, šāda parauga forma nodrošina, ka deformācija notiek tikai parauga vidējā daļā [46].

### 1.12. Cietās fāzes kinētika

Cietās fāzes reakcija ir krasi atšķirīga no gāzes vai šķidrā fāzē norisošām reakcijām. Cietā fāzē dominē molekulu svārstības kristāliskās struktūras robežās, savukārt gāzes un šķidrā fāzē viegli notiek viena vai vairāku atomu migrācija [47]. Visbiežāk cietās fāzes kinētiku aplūko kā pārvēršanās pakāpes  $\alpha$  (1.13. vienādojums) atkarību no laika  $t$ , pēc tam piemeklējot atbilstošāko modeli eksperimentālajiem datiem [48].

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (1.13.),$$

kur  $\alpha$  – pārvēršanās pakāpe laikā  $t$ ;

$m_0$  – parauga sākuma masa, g;

$m_t$  – parauga masa laikā  $t$ , g

$m_\infty$  - parauga beigu masa, g.

Lai noteiktu cietās fāzes reakcijai atbilstošo modeli, zīmē grafiku koordinātēs  $g(\alpha) = f(t)$  un novērtē modeļa atbilstību eksperimentālajiem datiem, salīdzinot  $R^2$  vērtības un standartnovirzi. Visbiežāk cietās fāzes reakcijas var aprakstīt ar kristālu augšanas jeb nukleācijas modeļiem. Retāk ar ģeometrisko pārvērtību, difūzijas vai reakcijas pakāpes modeļiem [48].

## 2.EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

### 2.1. Izmantotā aparatūra un reaģenti

- Analītiskie svāri *KERN ALS 220-4N*,  $d=0,1$  mg, max. = 220 g;
- Rentgendifraktometrs *Bruker D8 Advance*:
  - Starojuma avots: Cu  $K_{\alpha}$ ,  $\lambda=1,54180$  Å
  - Detektors: pozīcijas jūtīgais detektors *LynxEye*
  - Uzņemšanas diapazons:  $2\Theta=3^{\circ} - 50^{\circ}$
  - U=40 kV; I=40 mA
  - Solis  $0,02^{\circ}$ ; Soļa ilgums 0,1 s
  - Spraugas: Diverģences: 0,6 mm; Pretizkliedes: 8,0 mm;
- IR spektrometrs *PerkinElmer Spectrum BX FT-IR*, izšķirtspēja  $4\text{ cm}^{-1}$ ;
- Viļņu dispersais rentgenfluorescences spektrometrs *Bruker S8 TIGER*:
  - Rentgenlampas anoda materiāls: Rh
  - Kolimatora maska: 8 mm
  - Maksimālā jauda: 4 kW;
- DTA/TG derivatogrāfs *Extar 6000 TG/FTA 6300*:
  - Neizotermiskā režīmā [Izotermiskā režīmā]:
  - Sākuma temperatūra:  $T_s=30\text{ }^{\circ}\text{C}$  [ $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ]
  - Beigu temperatūra:  $T_b=200\text{ }^{\circ}\text{C}$  [ $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ];
- Raušanas mašīna H1K-S UTM (*Tinius Olsen*);
- Elektroniskais mikrometrs (*Tesa*),  $d=0,001$  mm, max. = 30 mm;
- Elektroniskais bīdmērs (*Tesa*),  $d=0,01$  mm;
- PEEK modificētas membrānas saņemtas no G. Vaivara;
- PEEK modificēta membrāna saņemta no E. Sprūģa;
- PEEK modificētas membrānas saņemtas no M. Markus;
- PEEK modificētas membrānas saņemtas no E. Āboltiņas;
- Bezūdens fosfora pentoksīds  $\text{P}_2\text{O}_5$  – ražotājs Acros;
- Magnija hlorīds  $\text{MgCl}_2$ , ķīmiski tīrs;
- Nātrija hlorīds  $\text{NaCl}$ , ķīmiski tīrs;
- Dejonizēts ūdens, sagatavots LU Ķīmijas fakultātes laboratorijā (elektrovadītspēja  $< 0,1\text{ }\mu\text{s/cm}$ );
- Eksikators (x4).

## 2.2. Membrānu izturēšana dažādos mitruma apstākļos

Sagatavoja 4 eksikatorus, kur katrā no tiem ievietoja fosfora pentoksīdu, kāda sāls piesātinātu šķīdumu vai dejonizētu ūdeni, līdz ar to nodrošinot eksikatoros relatīvo gaisa mitrumu (RM) intervālā no 0 līdz 100%. Eksikatorus glabāja laboratorijas temperatūrā (18 – 24 °C). Katru eksikatoru vienkāršības labad apzīmēja ar latīņu burtiem (šie apzīmējumi tālāk izmantoti rezultātu izvērtējumā):

*A* P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> RM=0%

*B* MgCl<sub>2</sub> RM=33%

*C* NaCl RM=75%

*D* dejonizēts H<sub>2</sub>O RM=100%

Sākumā apļa formas (d≈10 cm) izejas paraugu sadalīja uz pusēm vai četrās daļas un pēc tam iegūtos paraugus ievietoja attiecīgi eksikatorā A un pēc tam secīgi palielinot RM katrā nākamajā eksikatorā. Katrā eksikatorā paraugs atradās vismaz 24 stundas.

Pēc paraugu izturēšanas noteiktā RM, tika uzņemtas ūdens sorbcijas un desorbcijas līknes, uz analītiskajiem svariem uzņemot parauga masas izmaiņas laikā 24 stundas. Analītiskos svarus *KERN ALS 220-4N* pieslēdza pie datora un, izmantojot programmu *KERN Balance*, automātiski fiksēja parauga masu ik pēc 1 sekundes. Mērījumus veica laboratorijas apstākļos 22±2 °C un RM 55-60%.

## 2.3. Darbs ar DTA/TGA iekārtu

Katras DTA/TGA analīzes sākumā divus tukšus alumīnija kausiņus novietoja iekārtas sildkamerā un iekārtas vadības programmā svarus nolīdzsvaroja. Paraugu ar šķērēm sīki sagrieza un ievietoja vienā no kausiņiem. Iekārtas vadības programmā iestatīja nepieciešamos mērījumu parametrus (temperatūru, temperatūras intervālu, gāzes padevi, parauga masu).

***Parauga masas izmaiņas atkarība no temperatūras.*** Paraugus izkarsēja neizotermiskos apstākļos ar sākuma temperatūru 30 °C un beigu temperatūru 500 °C, temperatūru palielinot ar ātrumu 10 °C/min, beigu temperatūru izturot 10 minūtes, un eksperimenta laikā nodrošinot gandrīz vienmērīgu slāpekļa plūsmu 300 mL/min.

***Parauga analīze izotermiskos apstākļos.*** Paraugus atstāja uz 22 stundām iekārtā 30 °C temperatūrā, lai novērtētu masas izmaiņas maigos – laboratorijas apstākļos, eksperimentu veica bez gāzes padeves.

## 2.4. Membrānu biezuma homogenitātes pētījumi

Elektronisko mikrometru kalibrēja, maksimāli aizgriežot mikrometra spaiļes un nospiežot taustiņu “Cal”. Paraugu ievietoja starp mikrometra spailēm un aizgrieza

mikrometru, nolasiņa parauga biezuma vērtību uz mikrometra ekrāna. Mērījumus veica paraugam trīs dažādās vietās, kā arī parauga biezumu mērīja pēc ūdens uzņemšanas pētījumiem.

Iegūtos rezultātus apkopoja un apstrādāja MS Excel programmā. Aprēķināja standartnovirzi (2.1. vienādojums) un drošības intervālu (2.2. vienādojums).

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta x_i)^2}{n-1}} \quad (2.1.),$$

kur  $S_n$  – standartnovirze;

$\Delta x_i$  –  $i$ -tā mērījuma atšķirība no vidējās aritmētiskās mērījumu vērtības;

$n$  – mērījumu skaits.

$$DI = \frac{S_n \cdot t}{\sqrt{n}} \quad (2.2.),$$

kur  $DI$  – drošības intervāls;

$t$  – Stjūdenta koeficients pie noteiktas drošības un mērījumu skaita.

#### 2.4. Membrānu ķīmiskā sastāva pārbaude ar IS, PXRD un WD-XRF metodēm

**IS metode.** Analizējamo membrānu uzlika uz parauga plates (centrā) virs dimanta kristāla. Izmantojot uzgriezni, membrānu piespieda platei, līdz tika sasniegtas 30 relatīvās vienības ailē “Force Gauge”. Spektrus uzņēma viļņu skaita intervālā no 4000 līdz 650  $\text{cm}^{-1}$  ar soli 1  $\text{cm}^{-1}$ . Spektri tika uzņemti sākuma paraugam un paraugam pēc izturēšanas eksikatorā *B*, *C* un *D*.

**XRD metode.** Paraugiem ieguva difraktogrammas, tos nesasmalcinot. Membrānu uzlika uz stikla pamatnes un iestiprināja iekārtas parauga turētājā. Pirms difraktogrammas uzņemšanas pārlicinājās, ka membrāna virs parauga turētāja centrālās daļas pieskaras stikla pamatnei un nav priekšā rentgenstaru kūlim.

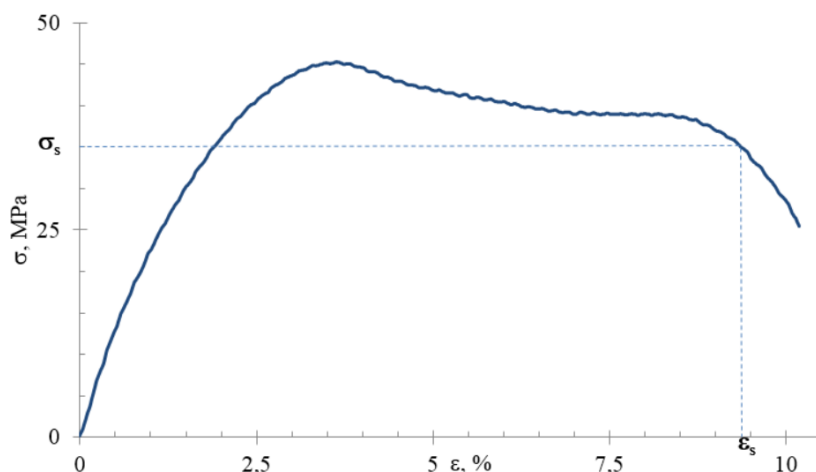
**WD-XRF metode.** Paraugu ievietoja spektrometra kivetē un analīzi veica hēlija atmosfērā, izmantojot *Full Analysis* metodi, kas ir BRUKER standarta piedāvātā analīzes metode.

#### 2.5. Paraugu mehāniskās stiprības analīze

Eksperimentam pagatavoja noteiktas formas paraugus, kā aprakstīts 1.11. apakšnodaļā, tos izspiežot ar speciālas formas spiedi. Katram paraugam izmērīja ar elektronisko bīdmēru tā platumu vidusdaļā un ar elektronisko mikrometru tā biezumu. Iegūto paraugu iestiprināja raušanas mašīnas spailēs un ar elektronisko bīdmēru izmērīja precīzu attālumu starp raušanas mašīnas spailēm. Iekārtas parametri: maksimālā noslodze 1 kN (1000 kg), slodzes mērījumu precizitāte  $\pm 0,5$  %, bāzes garuma mērījuma precizitāte 0,001 mm, ātruma precizitāte 0,0005 %, darbības temperatūras diapazons 0 – 38 oC. Deformēšanās ātrums 5 mm/min [47]. Līkņu

uzņemšanas temperatūra –  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ . *QMat XT* (raušanas mašīnas vadības datorprogramma) ievadīja nepieciešamo raušanas ātrumu, izmērīto attālumu starp spailēm un noteiktos parauga parametrus (biezumu un platumu vidusdaļā), sāka eksperimentu. Eksperimentu atkārtoja trīs reizes katrai membrānai.

Ieguva sakarību starp spriegumu  $\sigma$  un relatīvo deformāciju  $\varepsilon$  (2.1. attēls).



**2.1.att. Sakarība starp spriegumu  $\sigma$  un relatīvo deformāciju  $\varepsilon$  vienam no paraugiem;  $\sigma_s$  – stiprības robežspriegums;  $\varepsilon_s$  – relatīvā deformācija sagraušanas momentā**

Datu apstrādi veica MS Excel programmā. Attiecīgi no iegūtajām sprieguma – deformācijas līknēm noteica Junga moduli ( $E$ ,  $MPa$ ), kā taisnes virziena koeficientu pie mazām relatīvās deformācijas  $\varepsilon$  vērtībām, maksimālo stiprības robežspriegumu līdz parauga sagrūšanai – stiprības robežspriegumu ( $\sigma_s$ ,  $MPa$ ) un relatīvo pagarinājumu (sagraušanas deformāciju) trūkšanas momentā ( $\varepsilon_s$ , %). Integrējot sprieguma – deformācijas līknes programmā OriginPro 6.0, noteica maksimālo sagraušanas darbu ( $A$ ,  $MPa$ ). Eksperimentu veica neapstrādātiem paraugiem un paraugiem izņemtiem no eksikatora D un izžāvētiem laboratorijas apstākļos. Rezultātu statistiskai apstrādei izmantoja 2.1. un 2.2. vienādojumu.

## 2.6. Ūdens uzņemšana

Membrānas spēju uzņemt ūdeni noteica mērot masas starpību starp pilnīgi mitru (membrānu, kas mērcēta ūdenī) un sausu membrānu (membrānu, kura izžāvēta). Membrānu iegremdēja dejonizētā ūdenī, līdz tās masa vairs nepalielinājās, pēc tam to ātri nosusināja un nosvēra. Paraugu pēc tam žāvēja krāsni  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrā virs  $P_2O_5$  un nosvēra [6, 15, 16].

$$WU = \frac{m_{sl} - m_{saus.}}{m_{saus.}} * 100\% \quad (2.3.),$$

kur  $WU$  – ūdens uzņemšana, %;

$m_{sl}$  – mitras membrānas masa, g;

$m_{saus.}$  – sausas membrānas masa, g.

Papildus nomērīja sausas un mitras membrānas biezumu, no kā aprēķināja membrānas uzbriešanas pakāpi.

$$Uzbriešana = \frac{t_{sl.} - t_{saus.}}{t_{saus.}} * 100\% \quad (2.4.),$$

kur  $t_{sl.}$  – mitras membrānas biezums, mm;

$t_{saus.}$  – sausas membrānas biezums, mm [15, 49].

### 3.REZULTĀTI UN TO IZVERTĒJUMS

Analīzei saņemtas membrānas ir apļa formā ( $d \approx 10$  cm), iegūtas LU Ķīmijas fakultātē (E. Āboltiņa, M. Markus, G. Vaivars, E. Sprūģis). Visi paraugi veidoti uz SPEEK polimēra bāzes, daļai no tiem pievienojot jonu šķīdumus (1(2,3-dihlorpropil-)3-metilimidazolijs hlorīds; 1(2,3-dihidroksipropil-)3-metilimidazolijs hlorīds). Membrānas tālākajā darbā klasificētas kā jonu šķīdumus saturošas un jonu šķīdumus nesaturošas. Pārskats par darbā analizētajām membrānām dots 3.1. tabulā.

3.1. tabula

**Paraugi un to īss raksturojums**

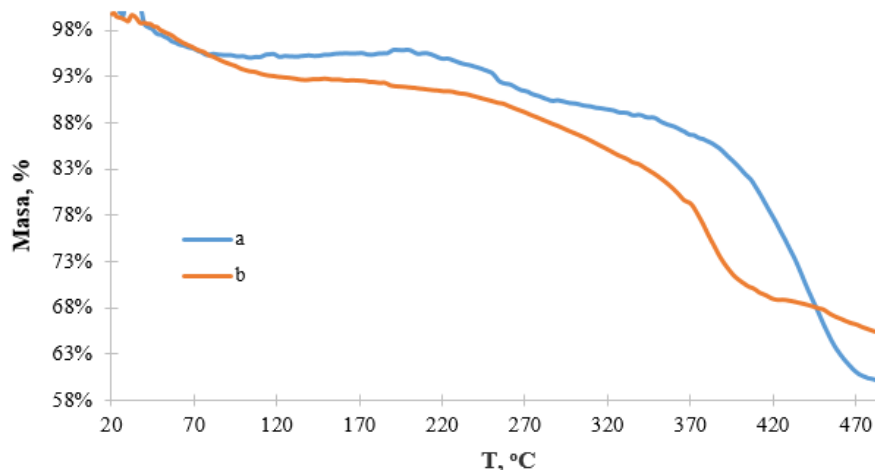
Membrānas apzīmējums	Autors	Ārējais izskats	Informācijas par sastāvu
1. paraugs	G. Vaivars	Gaiša, nav caurspīdīga, cieta, nav lokana	Membrāna ar Zr nanodaļiņām
2. paraugs	G. Vaivars	Tumša, caurspīdīga, trausla	-
3. paraugs	G. Vaivars	Gaiša, necaurspīdīga, cieta, nav lokana	Membrāna ar Zr nanodaļiņām
4. paraugs	G. Vaivars	Tumša, caurspīdīga, cieta, nav lokana, trausla	-
5. paraugs	E. Āboltiņa	Gaisa, gluda (spīdīga), necaurspīdīga	Jonu šķīdums
6. paraugs	-	Gaiša, caurspīdīga	Jonu šķīdums, 15%
7. paraugs	-	Gaiša membrāna, lokana	Jonu šķīdums, 40%
8. paraugs	E. Sprūģis	Gaiša, bieza, lokana	Jonu šķīdums
9. paraugs	M. Markus	Gaiša necaurspīdīga	Jonu šķīdums
10. paraugs	E. Āboltiņa	Gaiša necaurspīdīga	Jonu šķīdums
11. paraugs	M. Markus	Gaiša, ar nevienmērīgu virsmu	Jonu šķīdums
12. paraugs	-	Tumšs/caurspīdīgs	Izejmateriāls, PEEK
13. paraugs	M.Markus/E.Āboltiņa	Gaiša, stingra, necaurspīdīga	-
14. paraugs	M.Markus/E.Āboltiņa	Caurspīdīga, mīksta, mitra	Jonu šķīdums, 20%
15. paraugs	M.Markus/E.Āboltiņa	Tumša, caurspīdīga, cieta	-

Membrānas apzīmējums	Autors	Ārējais izskats	Informācijas par sastāvu
16. paraugs	M. Markus	Trausla, cieta, neviendabīga virsma (iedobumi), necaurspīdīga	-
17. paraugs	M.Markus/E.Āboltiņa	Oranža, trausla ar dzīslījumu	-
18. paraugs	M.Markus/E.Āboltiņa	Gaiša, gluda virsma, lokana, cieta	-
19. paraugs	M.Markus/E.Āboltiņa	Gaiša, gluda virsma, lokana, cieta	-
20. paraugs	M.Markus/E.Āboltiņa	Caurspīdīga, mīksta	Jonu šķidrums, 20%
21. paraugs	M.Markus/E.Āboltiņa	Oranža, trausla ar dzīslījumu	-
22. paraugs	M.Markus/E.Āboltiņa	Caurspīdīga, mīksta, mitra	Jonu šķidrums, 20%
23. paraugs	M.Markus/E.Āboltiņa	Caurspīdīga, mīksta	Jonu šķidrums, 20%
24. paraugs	M.Markus/E.Āboltiņa	Gaiši oranža, viendabīga, lokana	-
25. paraugs	M.Markus/E.Āboltiņa	Mīksta, caurspīdīga, gaiša	Jonu šķidrums, 20%
26. paraugs	M.Markus/E.Āboltiņa	Caurspīdīga, mīksta	Jonu šķidrums 20%
27. paraugs	M.Markus/E.Āboltiņa	Oranža, trausla ar dzīslījumu	

### 3.1. DTA/TG mērījumu rezultāti neapstrādātai SPEEK membrānai

Neapstrādāta parauga karsēšanas TG līkni var sadalīt četros masas zušanas/straujas samazināšanas posmos: masas izmaiņas, kas saistītas ar ūdens zudumu līdz apmēram 120 °C, posmā no 180/200 °C līdz 300 °C notiek daļēja SPEEK sadalīšanās, precīzāk tiek atšķelta SO<sub>3</sub>H grupa, savukārt temperatūrā no 300 °C līdz 450 °C notiek jonu šķidruma sadalīšanās un visbeidzot temperatūrai palielinoties virs 470 °C notiek paša PEEK galvenās ķēdes termiskā sadalīšanās.

Novērojumi atbilst iepriekš līdzīgu membrānu pētījumiem, kuros novēroja trīs straujus masas samazināšanās posmus, kas atbilst novērotajam pirmajam, otrajam un ceturtajam posmam [6, 50, 51]. Minētajos pētījumos PEM netika apstrādātas ar jonu šķidrumiem, kas arī izskaidro novēroto 3. posmu. Pamatojoties uz iegūtajiem novērojumiem, ir skaidrs, ka membrānu absorbētā ūdens pētījumiem pietiek paraugus karsēt līdz 200 °C. 3.1. attēlā atspoguļoti TG līknes 7. un 10. paraugam, kas satur jonu šķidrumu un līdz ar to redzami četri straujāki masas samazināšanās posmi.

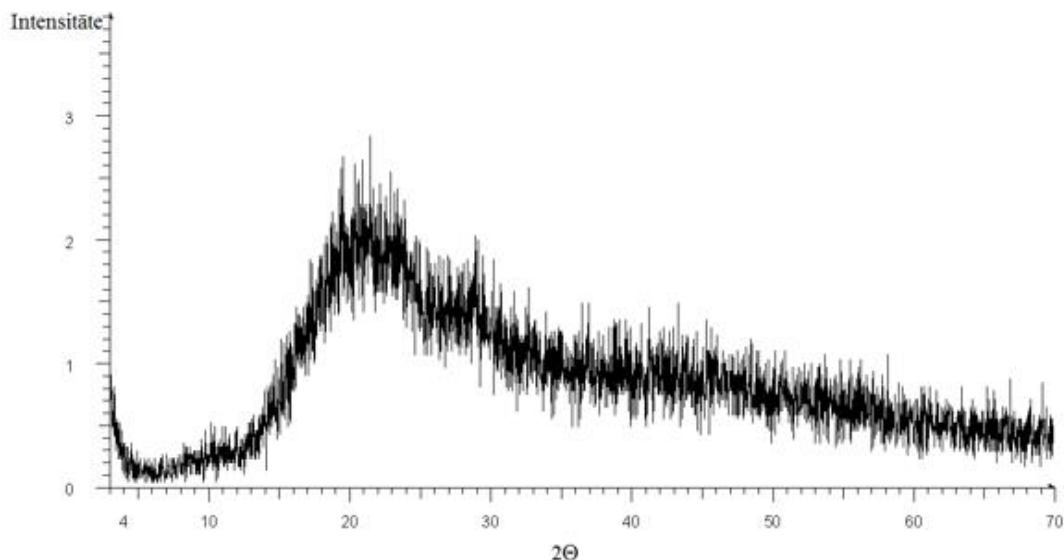


3.1.att. TG līkne neapstrādātiem paraugiem: a – 7. paraugs; b - 10. paraugs

Paraugi komerciāli lietojami līdz 150 °C temperatūrai, tas ir, pirms notiek SO<sub>3</sub>H grupas atšķelšanās.

### 3.2. PXRD un WD-XRF mērījumu rezultāti

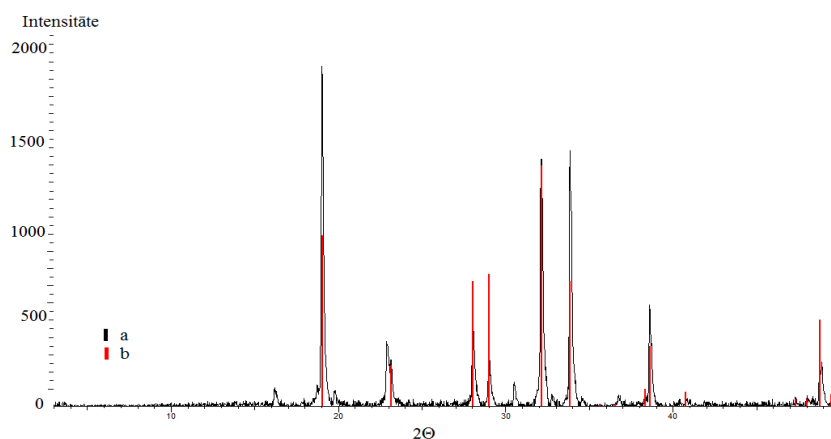
SPEEK membrānas nav kristāliskas dabas jeb tās ir rentgenamorfas, kā norāda PXRD analīzes rezultāti. 3.2. attēlā redzama rentgendifraktogramma, kas iegūta 2. paraugam (bez jonu šķidrums). Difraktogrammas nelielā intensitāte un fona trokšņi, kā arī raksturīgais pacēlums intervālā 15<sup>0</sup> – 30<sup>0</sup>, norāda, ka membrāna ir rentgenamorfa. skaidri redzami daudz trokšņu, kas arī norāda uz to, ka membrāna ir rentgenamorfa.



3.2.att. 2. parauga difraktogramma

No iegūtajām difraktogrammām skaidrs, ka metode nesniedz vēlamos rezultātus ūdens hidratācijas – dehidratācijas pētīšanai. Taču ar PXRD analīzi ir iespējams noteikt piemaisījumus membrānā, kas palikuši tajā pēc sintēzes procesa. 3.3. attēlā redzams, ka 10.

paraugs satur nātrija sulfātu. Par  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  klātbūtni liecina tā difrakcijas līnijas difraktogrammā.



3.3. att. 10. parauga difraktogramma, a – 10. paraugs, b –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  difrakcijas refleksu pozīcija no rentgendifraktometrijas datubāzes (pieejama LU Ķīmijas fakultātē; ICAD PC\_PAF datubāze, 2013. g.)

Papildus ar WR-XRF metodi izdevās noteikt membrānas sastāvā esošos elementus, kas arī papildus ļauj spriest par paraugu sastāvā palikušajiem piemaisījumiem, rezultāti apkopoti 3.2. tabulā.

3.2. tabula

Ar WR\_XRF analīzi membrānās noteiktie elementi

1. paraugs	S, Ca, I, P
3. paraugs	S, Na, Br, Cl, Ag, Ca
8. paraugs	Br, S, Na, Cl, K
9. paraugs	S, Br, Na, Cl
10. paraugs	S, Br, P, Na, Cl, Ca
15. paraugs	S, Br, Na
20. paraugs	S, Br, Na, Cl
24. paraugs	S, Br, Na, Cl, K

3.2. tabulas dati norāda, ka membrānas satur elementus, kas tajās ir palikuši no sintēzes procesa. Membrānu sastāvā noteikti tādi elementi kā broms, jods, kas attiecīgi nonākuši membrānā no dibrombutāna un diiodmetāna, ko izmanto membrānas šērssaistīšanai [6].

Abas analīzes metodes (WD-XRF un PXRD) sniedz informāciju par piemaisījumiem membrānā, taču tās nesniedz informāciju par membrānu hidratācijas pakāpi.

### 3.3. SPEEK membrānu biezumu homogenitātes novērtējums un ūdens uzņemšana

Iegūtie rezultāti par membrānu biezumu apkopoti 3.3. tabulā, Stjudenta koeficients pie brīvības pakāpes 2 un drošības intervāla  $0,95 t = 4,3027$  (MS Excel). 3.3. tabulā redzams, ka paraugu vidējais biezums lielākoties atbilst jau citos pētījumos sintezētu membrānu biezumam

[52]. Tomēr iegūtās standartnovirzes liecina, ka membrānu biezums ir nevienmērīgs, tas ir standartnovirze ir 1 – 20 % robežās no vidējā parauga biezuma. Papildus jāmin fakts, ka daļai no paraugiem bija novērojams fakts, ka biezums palielinās, attālinoties no membrānas centra, tas ir gar malām. Biezums gar malām pārsvarā palielinās membrānas žūšanas procesā (sintēzes ietvaros) šķīdinātāja virsmas spraiguma spēka iedarbībā.

3.3. tabula

**SPEEK membrānu paraugu biezuma rādītāji**

Parauga Nr.	13.	15.	17.	18.	23.
Vidējais biezums, mm	0,16	0,142	0,05	0,08	0,042
Standartnovirze, mm	0,011	0,002	0,007	0,02	0,006
Drošības intervāls, mm	0,03	0,004	0,02	0,04	0,014

Savukārt 3.4. tabulā apkopoti dati par membrānu spēju uzņemt ūdeni un to uzbriešanu.

3.4. tabula

**SPEEK membrānu paraugu ūdens uzņemšanas un uzbriešanas dati**

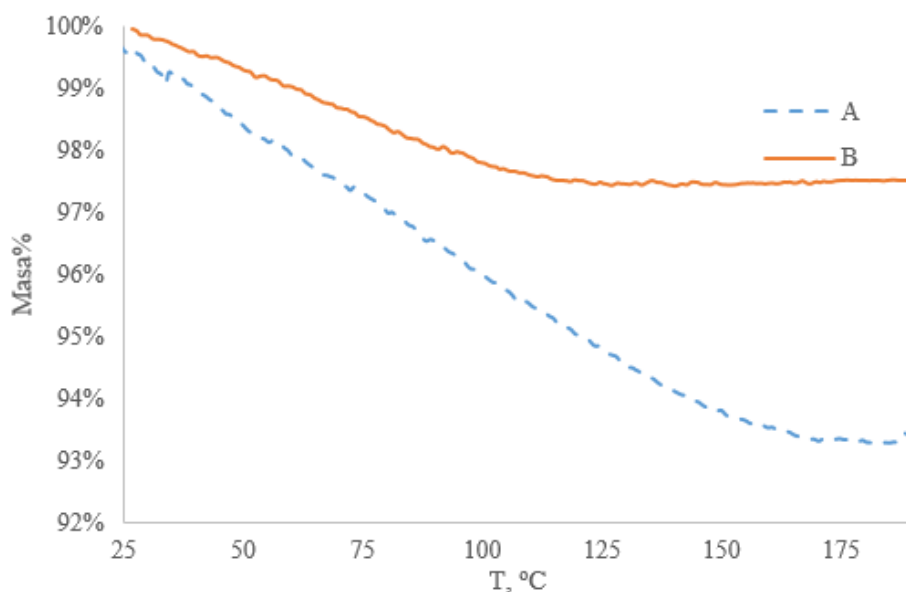
Paraugs	WU, %	Uzbriešana, %
13.	139%	27%
15.	76%	8%
19.	Paraugi izšķīda	
21.		
22.	1138%	35%

Pirmkārt jāmin fakts, ka 19. un 21. paraugs izšķīda gandrīz uzreiz pēc tā ievietošanas ūdenī, līdz ar to šādas membrānas nav izmantojamas degšūnās. Membrānu spēja uzņemt ūdeni ir arī lielākā, salīdzinot ar citiem pētījumiem, kur tā ir zem 50% [6, 51]. Lai gan lielāka ūdens uzņemšanas spēja parasti tiek saistīta ar palielinātu protonu vadītspēju, membrāna, uzņemot pārāk daudz ūdens, spēj zaudēt savas īpašības [5], līdzīgi novērtos arī šajā eksperimentā, jo pēc to izžāvēšanas 22. paraugs zaudēja daļu sākotnējās masas un sarāvās, kas liek secināt, ka kāda no parauga komponentēm izšķīda ūdenī.

Lielāku ūdens uzņemšanu un uzbriešanu novēro membrānai, kura satur jonu šķidrums, bet paraugu izšķīšana tika novērota membrānām, kuras satur salīdzinoši vairāk neorganiskos piemaisījumus (nātrija sulfātu, bromīdu). Lai samazinātu membrānu spēju uzņemt ūdeni līdz optimālam līmenim, būtu nepieciešams samazināt sulfonēšanas pakāpi un būtu nepieciešams veikt papildus membrānas attīrīšanu no nevēlamajiem neorganiskajiem piemaisījumiem, kā arī izvēlēties jonu šķidrumus ar mazāk hidrofilām īpašībām.

### 3.4. SPEEK membrānu izturēšana dažādos mitruma apstākļos un to sastāva izmaiņas

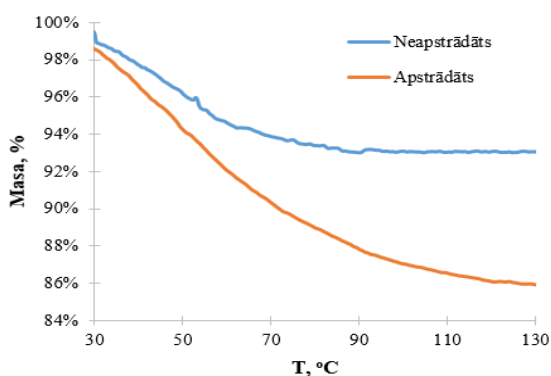
Kā jau paredzamas masas izmaiņas samazinājās membrānām, kas turētas eksikatora A, tomēr izmaiņas tik un tā vēl varēja novērtot, līdz ar to P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> uzsūc tikai daļu no paraugā esošā ūdens (3.4. attēls).



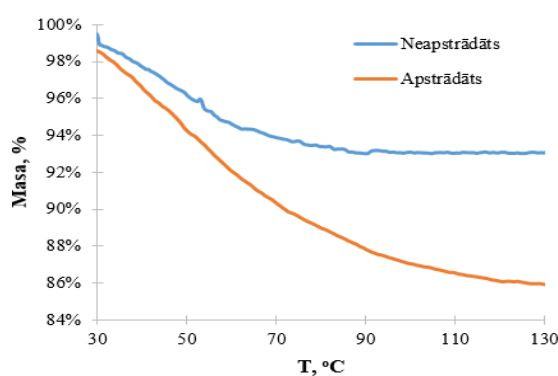
3.4. att. TG līkne 2. paraugam: A – laboratorijas apstākļos (RM≈50%); B – eksikatorā A (RM=0%) (masa % no parauga sākotnējās masas)

Līdzīgi novērojumi tika iegūti, salīdzinot membrānas masas izmaiņas membrānām laboratorijas apstākļos un eksikatorā ar RM 100%. Neapstrādātam 4. paraugam masa samazinājās par 7,7%, bet pēc parauga atrašanās RM 100% 4.paraugs zaudēja 9,7%, tātad paraugs spēj uzņemt papildus ūdeni.

3.5. un 3.6. attēlā papildus tika salīdzinātas TG līknes paraugiem laboratorijas apstākļos un paraugiem, kas atstāti žāvēties laboratorijas apstākļos 48 stundas pēc to izturēšanas eksikatorā D (RM 100%).



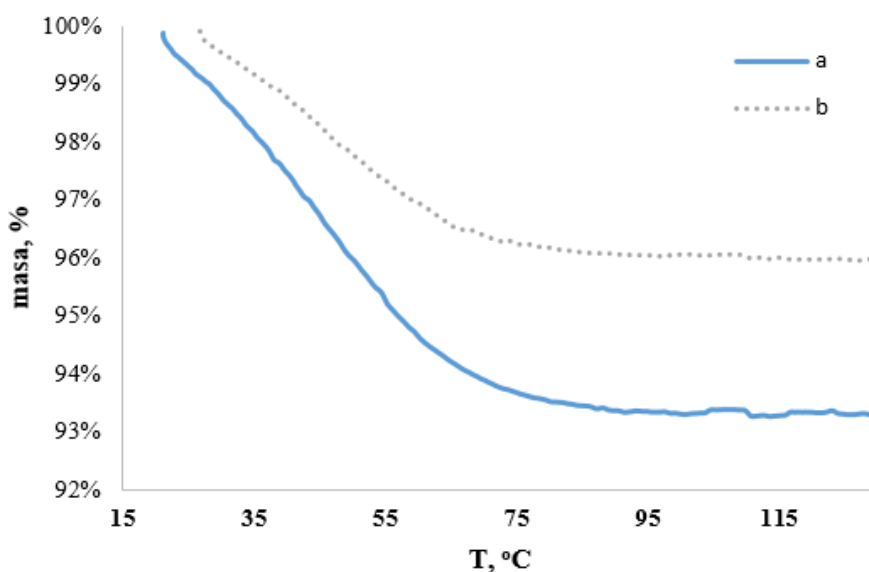
3.5.att. TG līknes 23. paraugam



3.6.att. TG līknes 18. paraugam

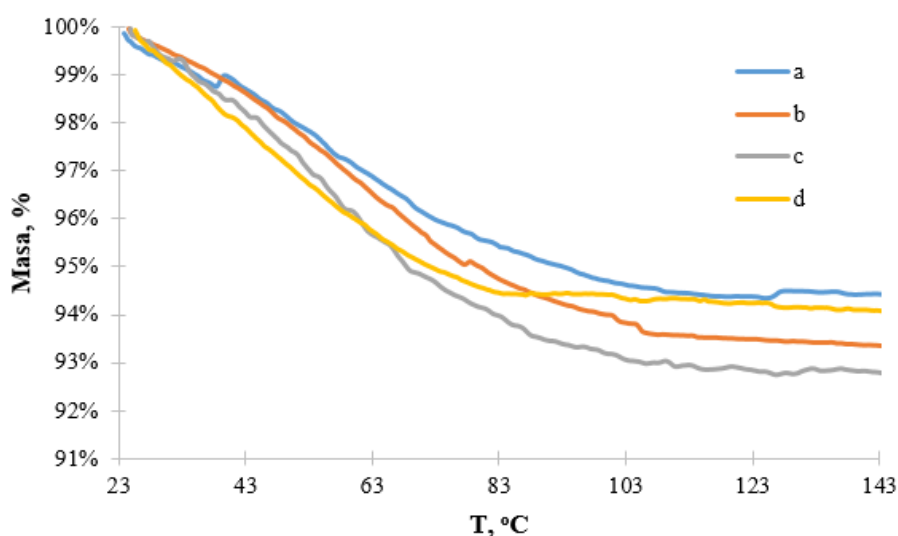
Gan 3.5., gan 3.6. attēlā redzamajiem paraugiem masas zudums bija daudz lielāks pēc tam, kad tas izturēts gaisa RM 100% un nožāvēts, tātad, ja analizējamās membrānas tiek turētas augstā RM, membrānas spēj absorbēt papildus ūdeni un šo papildus ūdeni tās zaudē lēni.

Ar TGA analīzi izdevās arī salīdzināt masas zudumus membrānām ar dažādu jonu šķidrums sastāvu (%). Tika salīdzināts 6. un 7. paraugs laboratorijas apstākļos (RM≈50%) un rezultāti sakrīta ar sagaidāmajiem, tas ir paraugs ar lielāku jonu šķidrums daudzumu ir sorbējis ūdeni vairāk (3.7. attēls).



3.7. att. TG līknes paraugiem ar jonu šķidrums: a – 7. paraugs; b – 6. paraugs

Papildus izdevās salīdzināt masa zudumus membrānām ar dažādiem jonu šķidrums (3.8. attēls). 20. un 23. paraugs satur jonu šķidrums 1-(2,3-dihidroksipropil)-3-metilimidazolijs hlorīdu, bet 14. un 22. paraugs satur 1-(2,3-dihlorpropil)-3-metilimidazolijs hlorīdu. 3.6. attēlā redzams, ka lai gan attiecīgi 20. un 23. parauga masas izmaiņas bija aptuveni 5-6%, bet 14. un 22. parauga 6-7%, atšķirība ir uzskatāma par nelielu. Tātad jonu šķidrums veids neietekmē ūdens sorbciju, bet to vairāk ietekmē uznestais jonu šķidrums daudzums.



3.8. att. TG līknes paraugiem ar jonu šķidrums: a – 23. paraugs; b – 22. paraugs; c – 14. paraugs; d – 20. paraugs

Izmantojot TG analīzi, var gūt priekšstatu par membrānu spēju absorbēt ūdeni, absorbētā ūdens daudzumu atkarībā no analizējamā parauga sastāva, taču jārēķinās, ka šādi iegūtie rezultāti nevar tikt uzskatīti par ļoti precīziem paraugiem, kas izņemti no eksikatoriem A un D. To var skaidrot ar to, ka paraugs tik līdz to izņem no eksikatora A var absorbēt gaisā esošo mitrumu, savukārt paraugs, kas izņemts no eksikatora D, zaudē lieko mitrumu. Svarīgi pieminēt, ka dažos gadījumos masas izmaiņas 1-2% apmērā var novērot jau pāris minūšu laikā no brīža, kad paraugs izņemts no eksikatora. Laiks, kas nepieciešams analīzes sagatavošanai arī ir būtisks un ir skaidrs, ka membrānas masas izmainās to sagatavojot (sagriežot) ielikšanai alumīnija kausiņā, sākuma masas noteikšanas un karsēšanas programmas uzstādīšanas laikā.

3.5. tabula

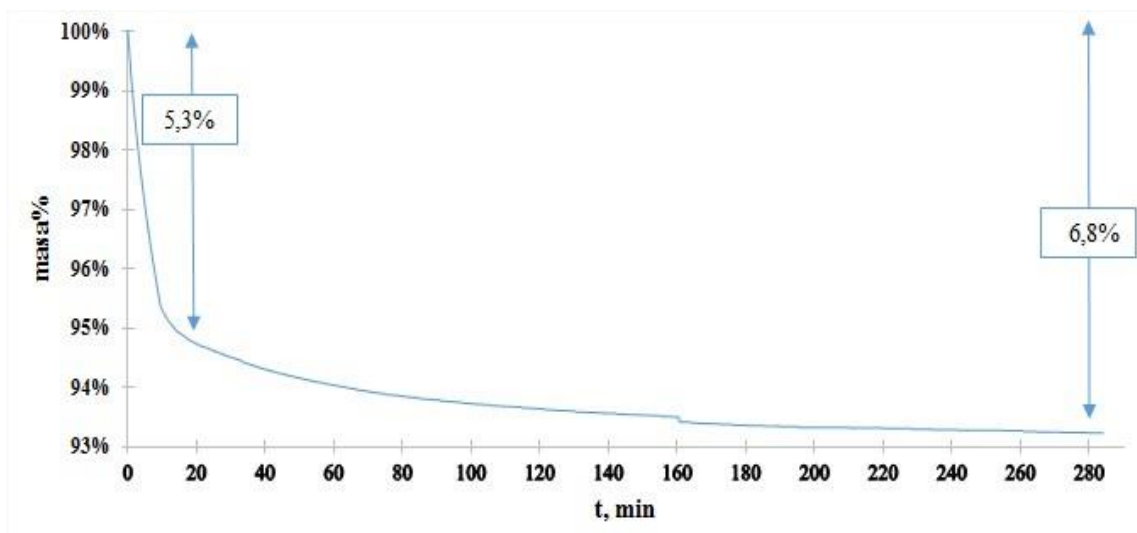
#### Neapstrādātu paraugu masas zudumi līdz 130 °C

Membrāna	Masas zudums %
2. paraugs	6,58%
5. paraugs	13,08%
6. paraugs	3,85%
12. paraugs	8,68%
13. paraugs	6,28%
17. paraugs	7,30%
25. paraugs	6,82%

Salīdzināt var arī neapstrādātu (laboratorijas apstākļos glabātu) membrānu masas zudumus un novērtēt tajā esošo komponentu ietekmi uz membrānas absorbētā ūdens daudzumu (3.5. tabula). 5.,6. un 25. paraugs satur jonu šķīdumus, taču diviem no tiem (6. un 25. paraugam) masas zudumi ir mazāki nekā 12. paraugam, kas ir PEEK membrāna. Tātad ne tikai jonu šķīdums var palielināt membrānas hidrofilītāti, bet arī tās pagatavošanas metode un tajā izmantotie reaģenti.

#### 3.5. Paraugu analīze laboratorijas apstākļos atkarībā no laika

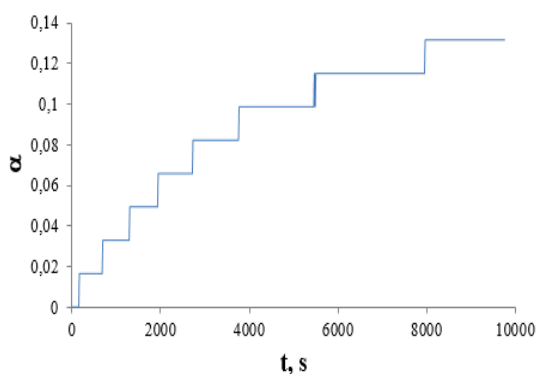
Paraugu masa, to izņemot no eksikatoriem A un B nedaudz palielinājās, savukārt izņemot no eksikatoriem C un D samazinājās, kas arī bija sagaidāms, jo laboratorijas RM svārstījās no 55 līdz 60%. 3.9. attēlā redzams, ka, paraugu izņemot no eksikatora D, masa strauji samazinājās pirmo 20 minūšu laikā ( $\Delta m\% = 5,3\%$ ), bet no 20 līdz 280 minūtei novēroja tikai 1,5% masas izmaiņas. Tas norāda uz to, ka lielāka daļa ūdens adsorbējas uz membrānas virsmas un līdz ar to iztvaikošana notiek straujāk un ka tikai neliela daļa ūdens saistās pie membrānas polārajām grupām ar ūdeņraža saitēm un līdz ar to iztvaiko lēnāk.



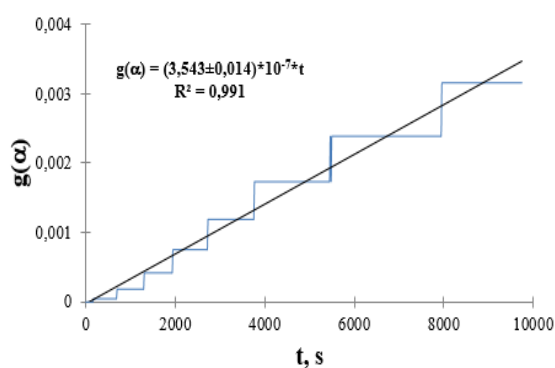
3.9.att. 9. parauga masas izmaiņas laikā pēc tā izņemšanas no eksikatora D (RM 100%)

No eksikatora A izņemto paraugu masa lēni pieaug, taču straujas masas izmaiņas novērot nevarēja, piemēram 8. parauga masa pirmo 100 minūšu laikā pieauga par 1,2%, no kā izriet, ka SPEEK membrānas spēj uzņemt gaisā esošo mitrumu.

Analizējot ūdens satura izmaiņas membrānām, kas no eksikatoriem pārnestas uz laboratorijas apstākļiem, un aprakstot pārvēršanās pakāpes (aprēķina pēc vienādojuma 1.13.) atkarību no laika, var novērot, ka lielākajā daļā gadījumu membrānu hidratāciju - dehidratāciju apraksta cieto fāžu kinētiskie modeļi, kuros kā ātrumu nosakošā stadija ir ūdens adsorbcijas slāņu veidošanās vai difūzijas stadija. 3.10. attēlā parādīta 23. parauga, kas izturēts RM 33% pārvēršanās pakāpe  $\alpha$ , bet 3.11. attēlā cieto fāžu modeļa D3 integrālās izteiksmes atkarība no laika.



3.10.att. 23. parauga pārvēršanās pakāpe  $\alpha$  atkarība no laika  $t$

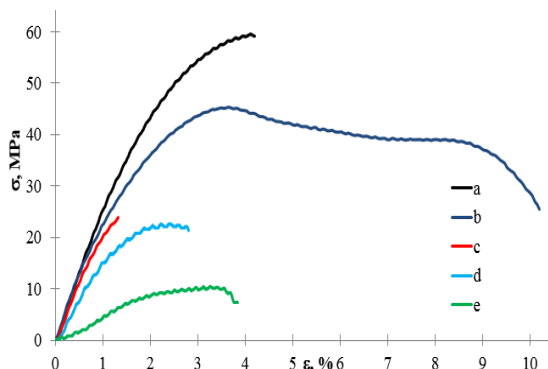


3.11.att. 23. paraugacīto fāžu modeļa D3 integrālā izteiksme laikā

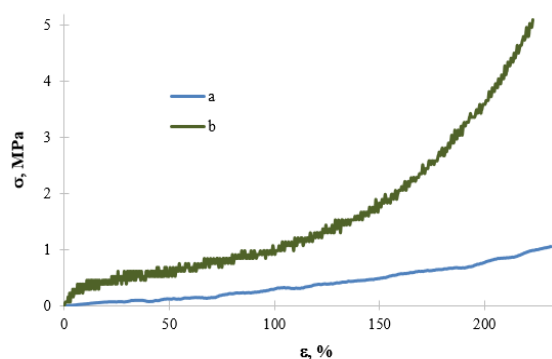
Lai gan dehidratācija noritēja strauji un masas izmaiņas novērotas pat līdz 50%, pēc uzņemtām TG līknēm noskaidroja, ka pat pēc vairākām dienām ūdens sastāvs paraugā ir lielāks, nekā pirms apstrādes. Tas nozīmē, ka ūdens ir adsorbējies ne tikai uz membrānu virsmas, bet daļa cieši saistās pie tās polārajām grupām.

### 3.6. Membrānu mehāniskās stiprības parametri

Dažādu SPEEK membrānu (ar/bez jonu šķidrumiem) sprieguma  $\sigma$  atkarība no relatīvās deformācijas  $\varepsilon$  parādīta 3.12. un 3.13. attēlā. Attēlos redzams, ka katrai membrānām ir dažādas mehāniskās īpašības. Salīdzinot abus attēlus, ir skaidrs, ka membrānas, kuru sastāva ir jonu šķidrums, vairāk pakļaujas deformācijai. No 3. 10. attēlā redzamās sprieguma – relatīvās deformācijas līknes ir raksturīgās paraugiem, kuru tilpumā ir gan kristāliskā, gan amorfā fāze, bet 3.11. attēlā sakarības vairāk raksturīgas pilnībā amorfiem polimēriem.

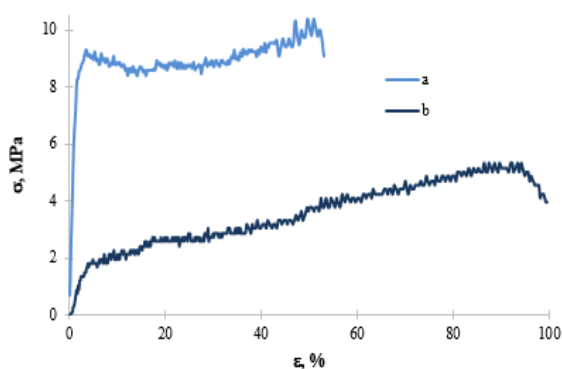


3.12.att. Paraugu bez jonu šķidrumiem spriegums  $\sigma$  atkarība no relatīvās deformācijas  $\varepsilon$ : a – 15. paraugs ar biezumu 0,177 mm; b – 13. paraugs ar biezumu 0,163 mm; c – 16. paraugs ar biezumu 0,158 mm; d – 19. paraugs ar biezumu 0,044 mm; e – 18. paraugs ar biezumu 0,061 mm

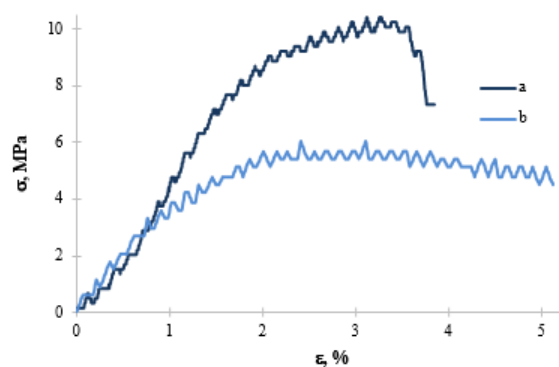


3.13.att. Paraugu ar jonu šķidrumiem spriegums  $\sigma$  atkarībā no relatīvās deformācijas  $\varepsilon$ : a – 20. paraugs ar biezumu 0,103 mm; b – 14. paraugs ar biezumu 0,071 mm

Savukārt 3.14. un 3.15. attēlā redzams salīdzinājums sprieguma  $\sigma$  atkarībai no relatīvās deformācijas  $\varepsilon$  neapstrādātam paraugam un paraugam, kas izturēts eksikatora D.



3.14.att. 17. parauga spriegums  $\sigma$  atkarība no relatīvās deformācijas  $\varepsilon$ : a – pirms apstrādes; b – pēc izturēšanas RM 100%



3.15.att. 18. parauga spriegums  $\sigma$  atkarībā no relatīvās deformācijas  $\varepsilon$ : a – pirms apstrādes; b – pēc izturēšanas RM 100%

No abiem attēliem ir skaidrs, ka pēc membrānu apstrādes ar ūdeni ir palielinājusies to plasticitāte, tātad relatīvais trūkšanas pagarinājums ir pieaudzis, taču ir nepieciešams mazāks spriegums, lai paraugs tiktu sagrauts, rezultāti apkopoti 3.7. tabulā.

3.7. tabula

**Apstrādātu un nepastrādātu paraugu elastības modulis, stiprības robežspriegums, relatīvais trūkšanas pagarinājums un maksimālais sagraušanas darbs**

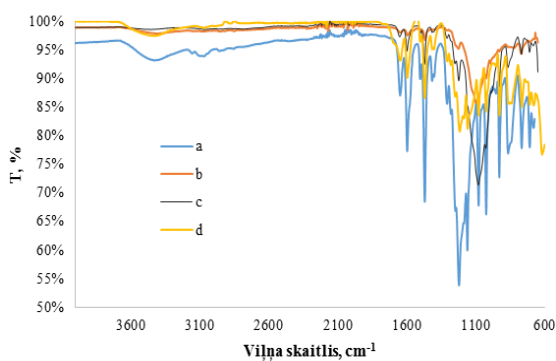
Parametrs	17. paraugs		18. paraugs	
	Neapstrādāts	Izturēts RM 100%	Neapstrādāts	Izturēts RM 100%
Elastības modulis E, GPa	0,5	0,12	2	0,9
Stiprības robežspriegums $\sigma_s$ , MPa	9	5	11	7
Relatīvais trūkšanas pagarinājums $e_s$ , %	39	44	3	27
Maksimālais sagraušanas darbs A, MPa	239	178	19	14

No 3.7. tabulas datiem ir skaidrs arī, ka ne tikai stiprības robežspriegums, bet arī elastības modulis ir samazinājies. Lai gan robežspriegums ir samazinājies membrānas glabājot RM 100%, tik un tā tas ir augsts salīdzinot ar tipisku degšūnas darbības spiedienu 0,1-0,3 MPa [52]. Arī 23. parauga stiprības robežspriegums pārsniedz šo vērtību, tas pēc izturēšanas RM 100% ir aptuveni 5 MPa. No iegūtajiem datiem var secināt, ka membrānas arī pēc to glabāšanas bargos apstākļos spētu veikt savas funkcijas degšūnā no tās darbības spiediena viedokļa.

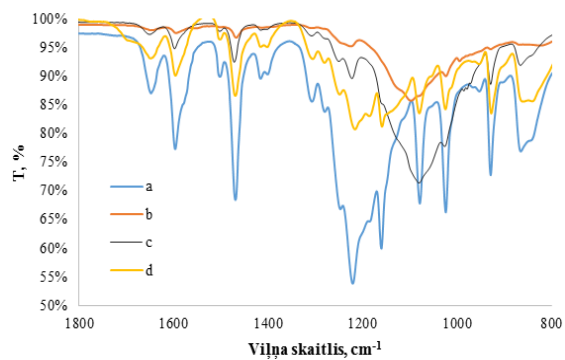
Papildus jāmin, ka maksimālais sagraušanas darbs, dažiem paraugiem samazinājās, bet citiem palielinājās pēc to glabāšanas RM 100%, tomēr no 3.7. tabulas datiem ir skaidrs, ka šīs svārstības ir nelielas.

### 3.7. Paraugu analīze ar IS spektrometru

Paraugus analizēja ar IS spektrometru, lai pārlicinātos par to sastāva un pārbaudītu sastāva stabilitāti paraugiem ar jonu šķidrumu, tos glabājot dažādos eksikatoros. Vairāku membrānu virsma pēc izturēšanas dažādos RM būtiski atšķīrās no sākotnējās. Membrānas, kas satur jonu šķidrumu pēc to izturēšanas eksikatora A sarullējās, bet membrānas bez jonu šķidruma kļuva cietākas, jo zaudēja ūdeni. Tomēr pēc izturēšanas laboratorijas apstākļos paraugi atguva iepriekšējo formu un izskatu. Taču membrānas izņemot no eksikatora C un D, tās bija uzbriedušas, papildus uz membrānām pēc izturēšanas eksikatora D novēroja ūdens pilienus. Membrānas ar jonu šķidrumu pēc izturēšanas eksikatorā D un pēc nožāvēšanas laboratorijas apstākļos kļuva grubuļainas, neatguva iepriekšējo formu. Šādi novērojumi norāda uz iespējamām izmaiņām parauga sastāvā.



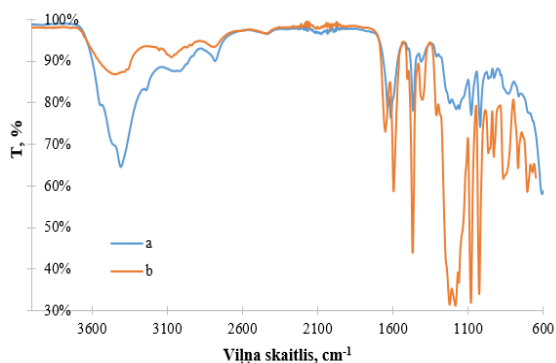
3.16.att. IS spektri paraugiem: a – 9. paraugs (izņemts no eksikatora D); b – 11.paraugs (neapstrādāts); c – 9. paraugs (izņemts no eksikatora A); d – 12. paraugs (neapstrādāts)



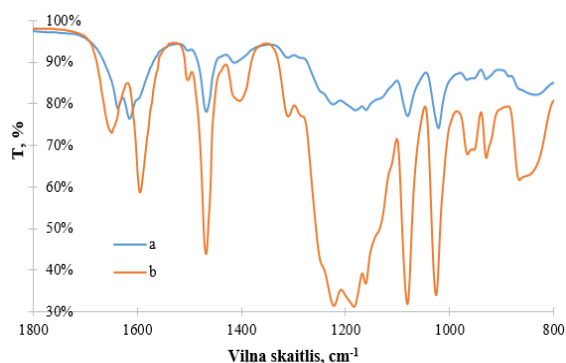
3.17.att. IS spektri paraugiem (1800  $\text{cm}^{-1}$  – 800  $\text{cm}^{-1}$ ): a – 9. paraugs (izņemts no eksikatora D); b – 11.paraugs (neapstrādāts); c – 9. paraugs (izņemts no eksikatora A); d – 12. paraugs (neapstrādāts)

3.16. un 3.17. attēlā redzams, ka 9. paraugam pēc tā izturēšanas RM 100% ir mainījies IS spektrs, vairs nav novērojams signāls pie 1075  $\text{cm}^{-1}$ , turklāt 12. paraugs (bez jonu šķidrums) arī nedod šādu signālu. Kā papildus apstiprinājums jāmin, ka salīdzinot 9. parauga IS spektru izturētu RM 0% un 11. parauga IS spektru, kas arī satur to pašu jonu šķidrumu, tie dod signālu pie 1075  $\text{cm}^{-1}$ .

Tika salīdzināta signālu intensitāti atkarībā no tā adsorbētā ūdens daudzuma. 3.18. un 3.19. attēlā redzams, ka signālu intensitāte ir samazinājusies apgabalā no 1800  $\text{cm}^{-1}$  līdz 800  $\text{cm}^{-1}$ , taču signāli ir saglabājušies vai nedaudz nobīdījušies. Izteikti divi pīķi pie apmēram 1020  $\text{cm}^{-1}$  un 1075  $\text{cm}^{-1}$ , kas raksturīgi  $\text{SO}_3\text{H}$  grupai, norāda uz augstu sulfonēšanas pakāpi [53, 54]. Savukārt pie apmēram 3400  $\text{cm}^{-1}$  ir novērojams ūdens –OH grupai raksturīgs plašs signāls, pēc kura intensitātes var spriest par ūdens sastāvu membrānā [55, 56].



3.18.att. IS spektrs 24. paraugam: a - pirms apstrādes; b – pēc izturēšanas eksikatorā C



3.19.att. IS spektrs 24. paraugam: a - pirms apstrādes; b – pēc izturēšanas eksikatorā C (1800  $\text{cm}^{-1}$  – 800  $\text{cm}^{-1}$ )

No iegūtajiem spektriem ir skaidrs, ka SPEEK membrānas pēc to glabāšanas augstā RM, adsorbē ūdeni, kas vēl ilgu laiku paliek membrānas sastāvā, kā par to liecina signāla intensitātes pieaugums pie  $3400\text{ cm}^{-1}$ .

## SECINĀJUMI

1. SPEEK membrānas karsējot līdz apmēram 130 °C vai līdz 50 °C virs P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zaudē no 3,8 līdz 13,1%, bet izturot RM 100% apstākļos membrāna piesaista pat līdz 50% ūdens.
2. Membrānas ar jonu šķidrumiem pēc to izturēšanas RM 100% maina sastāvu, notiek jonu šķidruma izmazgāšanās no membrānas.
3. LU Ķīmijas fakultāte iegūtās membrānas nav homogēnas, to biezums vienas membrānas robežās svārstās pat līdz 20%, dažādu membrānu biezums var atšķirties pat četras reizes.
4. Pēc membrānu izturēšanas ūdenī novērtos, ka tās piesaista pat līdz aptuveni 150% ūdens no sākotnējās masas, ja membrāna nesatur jonu šķidrumu, vai pat līdz 1000%, ja membrāna satur jonu šķidrumu.
5. Membrānu hidratāciju – dehidratāciju apraksta cietfāžu kinētiskie difūzijas un slāņu veidošanās modeļi, tomēr membrānu kinētikas pētījumi ir apgrūtināti to sastāva neviendabības dēļ.
6. Membrānas, kuras satur jonu šķidrumu vairāk pakļaujas deformācijai, kā arī to pārraušanai ir nepieciešams mazāks spriegums, līdzīgas pārvērtības novēro arī pēc membrānu izturēšanas paaugstināta mitruma apstākļos.

## IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. U.S. Department of Energy Home Page. <http://energy.gov/> (skatīts 17.01.2015.).
2. European Commission. Hydrogen energy and fuel cells, a vision of our future. European Commission, Luxembourg, 2003. [http://ec.europa.eu/research/energy/pdf/hydrogen-report\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/research/energy/pdf/hydrogen-report_en.pdf) (skatīts 18.01.2015.).
3. Mekhilef, S.; Saidur, R.; Safari, A. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2012**, *16*, 981-989.
4. Wang, Y.; Chen, S. K.; Mishler, J.; Cho, C. S.; Cardobes Adroher, X. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*. **2011**, *88*, 981-1007.
5. Bose, S.; Kuil, T.; Nguyen T. X. H.; Kim, N. H.; Lau, K.; Lee, J. H. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 813-843.
6. Luo, H.; Vaivars, G.; Mathe, M. Double cross-linked polyetheretherketone proton exchange membrane for fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2012**, *37*, 6148-6152.
7. Andūjar, J. M.; Segura, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2009**, *13*, 2309-2322.
8. Sharaf, O. Z.; Orhan, M. F.; An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2014**, *32*, 810-853.
9. Pachauri, R. K.; Chauhan, Y. K. A study, analysis and power management schemes for fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2015**, *43*, 1301-1319.
10. Kirubakaran, A.; Jain, S.; Nema, R. K. A review oh fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2009**, *13*, 2430-2440.
11. *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*. Basu, S., Ed.; Springer (Anamaya Publishers): New Dehli, 2007; pp 1-40.
12. Zhang, H.; Lin, G.; Chen, J. The performance analysis and multi-objective optimization of a typical alkaline fuel cell. *Energy*. **2011**, *36*, 4327-4332.
13. Hamad, A. T.; Agll, A. A.; Hamad, Y. M.; Bapat, S.; Thomas, M.; Martin, K. B.; Sheffield, J. W. Study of a molten carbonate fuel cell combined heat, hydrogen and power system. *Energy*. **2014**, *75*, 579-588.
14. Peighambardoust, S. J.; Rowshanzamir, S.; Amjadi, A. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2010**, *35*, 9349-9384.

15. Kamarudin, S. K.; Achmad, F.; Daud, W. R. W. Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2009**, *34*, 6902-6916.
16. Barelli, L.; Bidini, G.; Ottaviano, A. Optimization of PEMFC/battery pack power system for a bus application. *Appl. Energy*. **2012**, *97*, 777-784.
17. Nasef, M. M.; Aly, A. A. Water and charge transport models in proton exchange membranes: An overview. *Desalination*. **2012**, *287*, 238-246.
18. Li, Y.; Nguyen, Q. T.; Schaetzel, P.; Lixon-Buquet, C.; Colasse, L.; Ratiueville, V.; Marais, S. Proton exchange membranes from sulfonated polyetheretherketone and sulfonated polyethersulfone-carbo blends: Conductivity, water sorbtion and permeation properties. *Electrochim. Acta*. **2013**, *111*, 419-433.
19. Dandy, L. O.; Oliveux, G.; Wood, J.; Jenkins, M. J.; Leeke, G.A. Accelerated degradation of Polyetheretherketone (PEEK) composite materials for recycling applications. *Polymer Degradation and Stability*. **2015**, *112*, 52-62.
20. Makeitfrom. Unfilled PEEK. <http://www.makeitfrom.com/material-properties/Unfilled-PEEK/> (Skatīts: 15.01.2015.).
21. Basile, A.; Paturzo, L.; Iulianelli, A.; Gatto, I.; Passalacqua, E. Sulfonated PEEK-WC membranes for proton-exchange membrane fuel cell: Effect of the increasing level of sulfonation on electrochemical performances. *J. Membr. Sci.* **2006**, *281*, 377-38.
22. Zhang, W.; Gogel, V.; Friedrich, K. A.; Kerres, J. Novel covalently cross-linked poly(etheretherketone) ionomer membranes. *J. Power Sources*. **2006**, *155*, 3-12.
23. Silva, V. S.; Ruffmann, B.; Silva, H.; Gallego, Y. A.; Mendes, A.; Madeira, L. M.; Nunes S. P. Proton electrolyte membrane properties and direct methanol fuel cell performance I. Characterization of hybrid sulfonated poly(ether ether ketone)/zirconium oxide membranes. *J. Power Sources*. **2005**, *140*, 34-40.
24. Diaz, M.; Ortiz, A.; Ortiz, I. Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells. *J. Membr. Sci.* **2014**, *469*, 379-396.
25. Che, Q.; Sun, B.; He, R. Preparation and characterization of new anhydrous, conductiong membranes based on composite of ionic liquid trifluoroacetic propylamine and polymers of sulfonated poly (ether ether) ketone or polyvinylidene fluoride. *Electrochim. Acta*. **2008**, *53*, 4428-4434.
26. Keskin, S.; Kayrak-Talay, D.; Akman, U.; Hortaçsu, Ö. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *J. Supercrit. Fluids*. **2007**, *43*, 150-180.
27. Marsh, K. N.; Boxall, J. A.; Lichtenthaler, R. Room temperature ionic liquids and their mixtures – a review. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *219*, 93-98.

28. Tran, C. D.; De Paoli Lacerda, S. D.; Oliviera, D. Absorbtion of Water by Room Temperature Ionic Liquids: Effects of Anions on Concentration and State of Water. *Appl. Spectrosc.* **2003**, *57*, 152-157.
29. Riga, A.; Collins, R. *Differential Scanning Calorimetry and Differential Thermal Analysis*. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Meyers, R. A., Ed.; John Wiley & Sons Ltd.: 2001, pp 13952-13982.
30. Encyclopediia Britannica. Differential thermal analysis (DTA). <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/162962/differential-thermal-analysisDTA> (skatīts 24.01.2015.).
31. Dunn, J. G. *Thermogravimetry*. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Meyers, R. A., Ed.; John Wiley & Sons Ltd.: 2001, pp 14012-14032.
32. Nobadscience. <http://www.nobadscience.com/therm3.htm> (skatīts 14.01.2015.).
33. McKelvy, M. L. *Infrared Spectroscopy: Introduction*. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Meyers, R. A., Ed.; John Wiley & Sons Ltd.: 2001, pp 11400-11401.
34. Organic Chemistry at CU Boulder. Infrared Spectroscopy: Theory. <http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/irtutor/IRtheory.pdf> (skatīts 25.01.2015.).
35. Koeng, J. L.; *Spectroscopy of Polymers*. ACS Professional Reference Book: Washington, 1992; pp 19-42.
36. Perkin Elmer. FT-IR Spectroscopy. Attenuated Total Reflectance (ATR). [http://shop.perkinelmer.com/content/technicalinfo/tch\\_ftiratr.pdf](http://shop.perkinelmer.com/content/technicalinfo/tch_ftiratr.pdf) (skatīts 25.01.2015.).
37. He, B. B. *Two-Dimensional X-Ray Diffraction*. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey: 2009; pp 11-14.
38. *Powder Diffraction Theory and Practice*. Dinnebier, R. E.; Billinge, S. J. L., Ed.; RSC Publishing: Cambridge, 2008; pp 1-15.
39. The Free Dictionary by Farlex.. X-Ray diffraction. <http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/x-ray+diffraction> (skatīts 25.01.2015.).
40. Афанасьев, В. А. *Физические методы исследования строения молекул органических соединений*. Фрунзе: издательство Академии наук Киргизской ССР, 1963, 249 с.
41. Science Education Resources Center at Carleton College. Geochemical Instrumentation and Analysis. X-Ray Fluorescence (XRF). [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRF.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html) (skatīts 25.01.2015.).

42. Villanova University Falvey Memorial Library Home Page. ZAP! Visualizing Pigments with X-rays. <https://ecogirlcosmoboy.files.wordpress.com/2011/11/xrfprinciple.gif> (skatīts 25.01.2015.).
43. Kalniņš, M.; Neimanis Ē.; Kaļķis V. *Lielmolekulārie Savienojumi*; Zvaigzne: Rīga; 1981, 388. lpp.
44. IBID Press. Structure. [http://www.ibid.com.au/uploads/english/documents/design%20and%20technology/DT\\_Sa mp.pdf](http://www.ibid.com.au/uploads/english/documents/design%20and%20technology/DT_Sa mp.pdf) (skatīts 14.05.2015.).
45. National Research Council Canada. Properties and Behaviour of Plastics. <http://archive.nrc-cnrc.gc.ca/eng/ibp/irc/cbd/building-digest-157.html> (skatīts 15.05.2015.).
46. ASM International. Introduction to Tensile Testing. [http://www.asminternational.org/documents/10192/3465262/05105G\\_Chapter\\_1.pdf/e13396e8-a327-490a-a414-9bd1d2bc2bb8](http://www.asminternational.org/documents/10192/3465262/05105G_Chapter_1.pdf/e13396e8-a327-490a-a414-9bd1d2bc2bb8) (skatīts 15.05.2015.).
47. Monkhouse, D. C. Solid state reactions – theoretical and experimental aspects. *Drug Dev. Ind. Pharm.* **1984**, *10*, 1175-1276.
48. Basics and applications of solid-state kinetics: A pharmaceutical perspective. *J. Pharm. Sci.* **2006**, *95*, 472-498.
49. Sgreccia, E.; Chailan, J.-F.; Khadhraoui, M.; Di Vona, M. L.; Knauth, P. Mechanical properties of proton-conducting sulfonated aromatic polymer membranes: Stress-strain tests and dynamical analysis. *J. Power Sources.* **2010**, *195*, 7770-7775.
50. Jothi, P. R.; Dharmalingam, S.; An efficient proton conducting electrolyte membrane for high temperature fuel cell in aqueous-free medium. *J. Membr. Sci.* **2014**, *450*, 389 - 396.
51. Juhana, J.; Ismail, A. F.; Matsuura, T.; Nagai, K. Performance of SPEEK based polymer-nanoclay inorganic membrane for DMFC. *J. Membr. Sci.* **2011**, *382*, 202-211.
52. Balasubramanian, B., Barbir, F., Neutzler, J. Optimal operating temperature and pressure of PEM fuel cell systems in automotive applications. Proc. 218th ACS National Meeting, Vol. 44. No. 4, American Chemical Society, 1999, pp. 977-981.
53. Jurgēlis, K. Modificētu poli(ēterēterketona) polimēra membrānu izgatavošana, īpašības un izmantošana degšūnās. Maģistra darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2012.
54. El-Araby, R.; Attia, N. K.; Eldiwani, G.; Khafagi, M. G.; Sobhi, S.; Mostafa, T. Characterization and sulfonation degree of sulfonated poly ether ether ketone using fourier transform infrared spectroscopy. *World App. Sci. J.* **2014**, *11*, 2239-2244.
55. Mohtar, S. S.; Ismail, A. F.; Matsuura, T. Preparation and characterization of SPEEK/MMT-STA composite membrane for DMFC application. *J. Membr. Sci.* **2011**, *371*, 10-19.

56. Lei, Y.; Luo, Y.; Chen, F.; Mei, L. Sulfonation process and desalination effect of polystyrene/PVDF semi-interpenetrating polymer network cation exchange membrane. *Polymers*. **2014**, *6*, 1914-1928.

Bakalaura darbs „SPEEK membrānu hidratācijas – dehidratācijas pētījumi” izstrādāts LU Ķīmijas fakultātē.

*(darba nosaukums)*

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: Elīna Sala \_\_\_\_\_

*(personiskais paraksts)*

\_\_\_\_\_  
*(paraksta atšifrējums)*

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs pētnieks Dr. ķīm. Kaspars Veldre: \_\_\_\_\_

*(personiskais paraksts)*

\_\_\_\_\_  
*(datums)*

Recenzents docents, Dr.ķīm. Guntars Vaivars: \_\_\_\_\_

*(personiskais paraksts)*

\_\_\_\_\_  
*(datums)*

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: \_\_\_\_\_ *(datums)*

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: \_\_\_\_\_

Vija Gutāne

*(personiskais paraksts)*

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

\_\_\_\_\_ protokols Nr. \_\_\_\_\_

*(datums)*

*(protokola Nr.)*

*(ieraksta sekretārs)*

Komisijas sekretāre, lektore: \_\_\_\_\_

*(personiskais paraksts)*

\_\_\_\_\_  
*(paraksta atšifrējums)*