

LATVIJAS UNIVERSITĀTES
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**Osmozes parādība sulfonēta poliēterēterketona un cirkonija
dioksīda kompozīta membrānās KHCO_3 šķīdumā**

BAKALAURA DARBS

Autors: **Reinis Kaparkalējs**

Studenta apliecības Nr.: 17066

Darba vadītājs: Asoc. prof. Dr. chem. Guntars Vaivars

RĪGA

2020

ANOTĀCIJA

Osmozes parādība sulfonēta poliēterēterketona un cirkonija dioksīda kompozīta membrānās KHCO_3 šķīdumā. Kaparkalējs R., zinātniskais vadītājs Asoc. prof. Dr. chem. Vaivars. G. Bakalaura darbs, 28 lappuses, 11 attēli, 5 tabulas, 33 literatūras avoti, 3 pielikumi. Latviešu valodā.

Darba ietvaros ir veikta PĒĒK sulfonēšana, SPĒĒK un SPĒĒK – ZrO_2 kompozītmembrānu ieguve. Tika izpētīts osmozes ātrums KHCO_3 šķīdumā caur Nafion un iegūtajam membrānām, kā arī SPĒĒK – ZrO_2 kompozītmembrānu ZrO_2 satura ietekme uz osmozes ātrumu.

SULFONĒTS POLIĒTERĒTERKETONS, SPĒĒK – ZrO_2 KOMPOZĪTMEMBRĀNAS, JONAPMAIŅAS MEMBRĀNAS, OSMOZE.

ABSTRACT

Osmosis in sulfonated polyetheretherketone and zirconium dioxide composite membranes in a KHCO_3 solution. Kaparkalējs R., supervisor Assoc. prof. Dr. chem. Vaivars. G. Bachelor's thesis, 28 pages, 11 images, 5 tables, 33 literary sources, 3 attachments. In Latvian.

PEEK sulfonation was carried out, SPEEK and SPEEK – ZrO_2 composite membranes obtained. Speed of osmosis in a KHCO_3 solution through Nafion and the obtained membranes was compared. Effect that ZrO_2 content of the membranes has on speed of osmosis was also investigated.

SULFONATED POLYETHERETHERKETONE, SPEEK ZrO_2 COMPOSITE MEMBRANES, ION EXCHANGE MEMBRANES, OSMOSIS.

SATURS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS	5
IEVADS	6
1. LITERATŪRAS APSKATS	8
1.1. Poliēterēterketons.....	8
1.2. Sulfonēta poliēterēterketona īpašības	9
1.3. Osmoze un SPĒĒK membrānu uzbriešana	10
1.4. CO ₂ elektroķīmiskās reducēšanas šūnas	11
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	13
2.1. Izmantotās vielas, trauki un aparatūra	13
2.2. Poliēterēterketona sulfonēšana.....	13
2.3. SPĒĒK sulfonēšanas pakāpes pārbaude	14
2.4. SPĒĒK – ZrO ₂ kompozītmembrānu iegūšana	14
2.5. KHCO ₃ standartšķīdumu pagatavošana un elektrovadītspēju mērīšana.....	15
2.6. Eksperimentālās šūnas elektrovadītspējas mērījumi.....	15
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	17
3.1. PĒĒK sulfonēšana un sulfonēšanas pakāpes noteikšana	17
3.2. SPĒĒK – ZrO ₂ kompozītmembrānu iegūšana	18
3.3. Šķīdumu koncentrāciju izmaiņas laikā	18
3.4. Relatīvie koncentrāciju izmaiņu ātrumi	21
3.5. Membrānu osmozes īpašību salīdzinājums.....	22
SECINĀJUMI	24
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	25
1. Pielikums	29
2. Pielikums	31
3. Pielikums	32

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

CO ₂	– oglekļa dioksīds
DMF	– N,N-dimetilformamīds
H ₂ SO ₄	– sērskābe
KHCO ₃	– kālija hidroģēnkarbonāts
NaCl	– nātrija hlorīds
NaOH	– nātrija hidroksīds
PĒĒK	– poliēterēterketons
SP	– sulfonēšanas pakāpe
SPĒĒK	– sulfonēts poliēterēterketons
SO ₃ H-	– sulfonskābes grupa
ZrO ₂	– cirkonija dioksīds

IEVADS

Mūsdienas liela uzmanība tiek pievērsta siltumnīca efekta minimizēšanai [1]. Sakarā ar to liela uzmanība tiek pievērsta CO₂ izmešu samazināšanai [2] un vispārējai energoefektivitātei [3]. Šo problēmu risināšanai mūsdienās plaši tiek pētīti CO₂ elektroķīmiskās reducēšanas reaktori [4]. Viens no šiem projektiem ir CO₂EXIDE, kura ietvaros tiek plānota CO₂ un ūdens pārvēršana par etilēnu un ūdeņraža peroksīdu energoefektīvos, atjaunojamo elektrību izmantojošos, elektroķīmiskās sintēzes reaktorus [5]. No etilēna un ūdeņraža peroksīda tālāk ir iespējams iegūt dažādas industriāli svarīgas izejvielas, piemēram, etilēna oksīdu [6], kas palīdz padarīt procesu arī ekonomiski izdevīgu.

Viena no svarīgākajām šādiem reaktoriem vajadzīgajām sastāvdaļām ir jonu apmaiņas membrāna, kas reaktorā neļauj sajaukties uz katoda un anoda izveidojušajiem produktiem, tādējādi novēršot nevēlamu blakusproduktu rašanos [7]. Viena no biežāk izmantotajām šāda tipa membrānām ir Nafion, kurai piemīt augsta fizikālā un ķīmiskā izturība [8], laba ūdens un jonu caurlaidība [9]. Lai gan šīs īpašības padara Nafion par izcilu jonu apmaiņas membrānu kandidātu, tā salīdzinoši lielo ražošanas izmaksu dēļ, tam tiek meklētas citas alternatīvas [10].

No šādām alternatīvām, vienas no daudzsološākajām ir sulfonēta poliēterēterketona (SPĒĒK) un tā kompozītu membrānas. To fizikālās [11] un ķīmiskās īpašības [12], it īpaši jonu caurlaidības un izturības kombinācija [13], vēl atpauk no Nafion, bet aizvien tiek pētīti jauni veidi, kā tās uzlabot [14]. SPĒĒK membrānas tipiski ir arī daudz vienkāršāk un lētāk pagatavot, to ražošanas izmaksas ir daudz zemākas [15], kas padara tās par pievilcīgu Nafion membrānu alternatīvu.

Viens no potenciālajiem veidiem, kā uzlabot SPĒĒK īpašības, kurš arī tika izpētīts šajā darbā, ir tā kompozītmembrānu ar ZrO₂ iegūšana. ZrO₂ pievienošana membrānām samazina to piebriešanu ūdens un KHCO₃ šķīdumos [16, 17], kā arī palīdzētu uzlabot to mehānisko izturību, it īpaši pret lielu koncentrācijas gradientu izraisītu osmotisko spiedienu, būtiski nesamazinot jonu caurlaidību [16, 18], tādējādi ļaujot tam labāk izturēt ilgstošu darbību elektroķīmiskajā reaktorā, it īpaši spiediena gradienta apstākļos.

Darba mērķis:

Noskaidrot, kā ZrO₂ saturs SPĒĒK – ZrO₂ kompozītmembrānās ietekmē osmozes ātrumu caur to, novērtēt to izmantošanas iespējas etilēna elektroķīmiskās sintēzes šūnās.

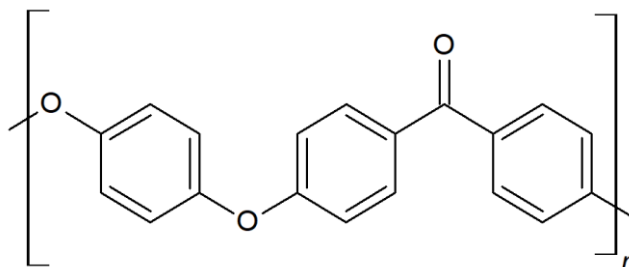
Darba uzdevumi:

1. Iegūt SPĒĒK – ZrO₂ kompozītmembrānas ar sulfonēšanas pakāpi 70-75%;
2. Noteikt membrānu ūdens caurlaidību osmozes šūnā starp 1,0 M un 2,5 M KHCO₃ šķīdumiem;
3. Salīdzināt osmozes ātrumus caur SPĒĒK un Nafion membrānām;
4. Noskaidrot kompozītmembrānu ZrO₂ satura ietekmi uz osmozes ātrumu caur tām.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Poliēterēterketons

IUPAC nomenklatūrā noteiktais PĒĒK pilnais nosaukums ir poli(oksi-1,4-fenilēnoksi-1,4-fenilēnkarbonil-1,4-fenilēns), bet ērtības labad parasti izmanto tikai tā saīsināto versiju. To veido para-fenilēn grupas, kuras savā starpā ir saistītas ar divu ētergrupu un vienas ketogrupas palīdzību.



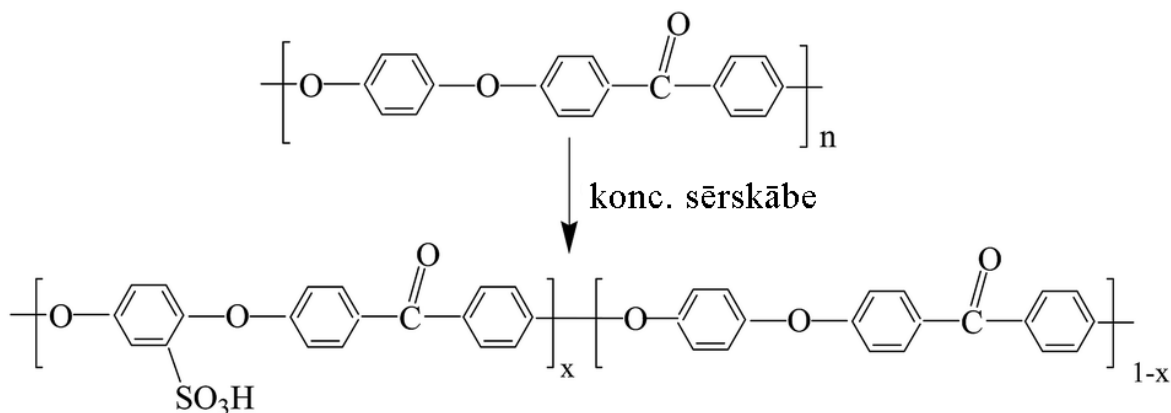
1.1. att. PĒĒK struktūrformula

Tā struktūras dēļ, PĒĒK ir ļoti izturīgs materiāls, kam piemīt augsta mehāniskā un ķīmiskā izturība, kas saglabājas arī pie augstām temperatūrām [19]. Augstās temperatūrās to noārda stipras skābes un daži halogenēti savienojumi, bet istabas temperatūrā to šķīdina koncentrēta sērskābe. Nemodificēts PĒĒK ir hidrofobs, neabsorbē ūdeni un istabas temperatūrā ir inerts. Tā izcilo īpašību dēļ tas ir pieskaitāms pie augstas veiktspējas polimēriem un plaši tiek izmantots vajadzībām, kur ir nepieciešamas šādas īpašības, piemēram, virzuļos, sūkņos, augstas veiktspējas šķidrums hromatogrāfijas kolonnās vai pat īpaši augsta vakuuma aplikācijām [20].

Līdzīgi tiek plaši pētītas tā izmantošanas iespējas implantu izgatavošanai medicīnas nozarēs, kurās īpaši svarīga ir PĒĒK izturības un inertuma, biosaderības kombinācija. Jau mūsdienās tas tiek izmantots priekš implantiem, kuri tiek izmantoti magnētiskās rezonanses tomogrāfijā, daļējai galvaskausa aizvietošanai neiroķirurģiskām vajadzībām un mugurkaula balstiem [20]. Medicīnas vajadzībām tiek pētīts arī ar oglekļa šķiedru pastiprināts PĒĒK jeb CFR-PĒĒK. Tam piemīt vēl augstāka mehāniskā izturība, kas padara to ļoti piemērotu aizstājēju ķermeņa daļām, kas dzīves gaitā mēdz stipri nodilt, piemēram, ceļgala daļām [21].

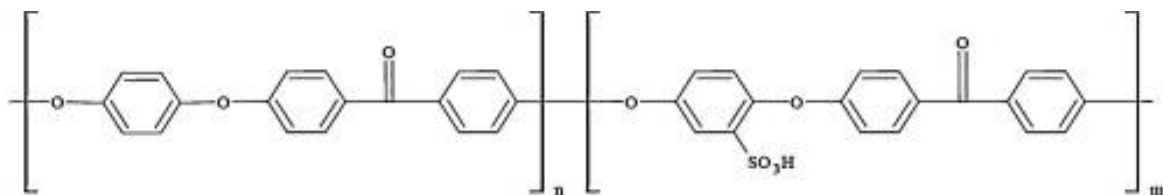
1.2. Sulfonēta poliēterēterketona īpašības

Lai gan PĒĒK piemīt labas mehāniskās un fizikālās īpašības, tā jonu caurlaidība ir ļoti maza. Lai polimēra membrānu izmantotu elektroķīmiskajā reaktorā, tās jonu caurlaidībai ir jābūt pēc iespējas lielākai, ko šajā gadījumā panāk PĒĒK sulfonējot, tādējādi iegūstot SPĒĒK.



1.2. att. PĒĒK sulfonēšanas reakcija, x = sulfonēšanas pakāpe [22]

SPĒĒK fizikālās un mehāniskās īpašības ir atkarīgas no tā sulfonēšanas pakāpes, kas savukārt ir atkarīga no tā, cik ilgi un kādā temperatūrā notiek tā sulfonēšana [23]. Sulfonēšanu parasti veic, izšķīdinot PĒĒK koncentrētā sērskābē, kuru maisa un karsē. Pie 45 °C 70% sulfonēšanas pakāpi ir iespējams sasniegt ap 5 stundām, un šis laiks strauji krītas palielinot temperatūru vēl vairāk, bet parasti izvēlas zemākas temperatūras, jo ir grūti iegūt specifisku SPĒĒK sulfonēšanas pakāpi, ja sulfonēšana notiek pārāk strauji [23].



1.3. att. SPĒĒK polimēra struktūra, m = sulfonēšanas pakāpe, $n = 1 - m$ [24]

Jo augstāka ir SPĒĒK sulfonēšanas pakāpe, jo labāka ir tā jonu caurlaidība [25], bet palielinās arī tā šķīdība ūdenī [11], it īpaši paaugstinātās temperatūrās [23]. Tipiski izmanto SPĒĒK ar sulfonēšanas pakāpi no 70% līdz 90%. Polimēram ar SP virs 90% strauji palielinās tā šķīdība ūdenī, kas rada problēmas ar tā ilgstošu izmantošanu, it īpaši pie relatīvi augstām temperatūrām [23], bet pie SP zem 70% iegūtā izturība tipiskiem mērķiem nav nepieciešama, tāpēc noderīgāk ir maksimizēt jonu caurlaidību.

1.3. Osmoze un SPĒĒK membrānu uzbriešana

Osmoze ir kāda šķīdinātāja spēja pārvietoties no vides ar mazāku kādas izšķīdušas vielas koncentrāciju, uz vidi ar lielāku šīs vielas koncentrāciju, caur puscaurlaidīgu membrānu, kas spēj aizturēt izšķīdušas vielas molekulas, bet laiž cauri šķīdinātāja molekulas [26].

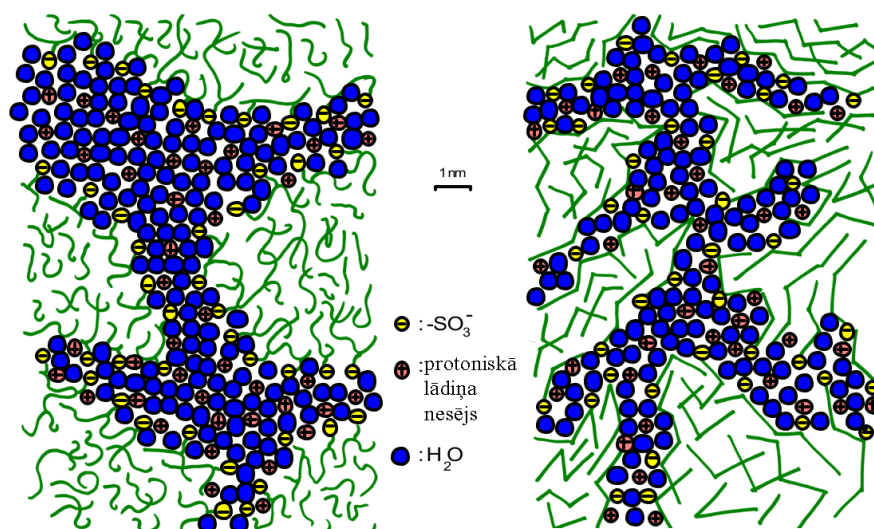
Arī caur SPĒĒK membrānām var notikt osmoze. Šo parādību var izmantot darba veikšanai, piemēram, elektrības ražošanai [27]. Plaši izplatīts ir arī pretējais izmantošanas veids – tīra šķīdinātāja, tipiski, destilēta ūdens, iegūšana apgrieztās osmozes ceļā, ko panāk laižot to zem liela spiediena cauri puscaurlaidīgām membrānām [28].

Ne vienmēr osmozei ir pozitīva loma. Jebkur, kur tiek izmantoti vai rodas lieli koncentrācijas gradienti, it īpaši membrānu ar lieliem laukumiem gadījumā, kā piemēram starp anod- un katodtelpu elektroķīmiskajās šūnās, osmozes spiediens var kļūt pietiekami liels, lai sāktu deformēt mazāk izturīgas membrānas [29]. Ja membrāna pārāk labi laiž cauri šķīdinātāju, tad tā plūsma ar laiku izmaina optimālo šķīduma koncentrāciju reaktorā.

Viens no veidiem, kā samazināt osmozes ātrumu cauri membrānai, ir tās šķīdinātāja caurlaidības samazināšana. SPĒĒK un KHCO_3 gadījumā tas nozīmē membrānas modificēšanu ar kādu materiālu, kas kavē ūdens osmozi caur to. Ir iespējams iegūt arī membrānas arī ūdens necaurlaidīgas membrānas, bet, lai jonapmaiņas membrānas darbotos, jeb lai caur tām varētu kustēties joni, tām ir jābūt slapjām (uzbriedušām) [7]. Sekojoši, pilnīgi novērst osmozi membrānām, kuras plānots izmantot elektroķīmiskajos reaktoros, nav praktiski iespējams, un dažreiz ir vēlams to veicināt – jonu caurlaidības paaugstināšanai [30].

Uzbriedušā stāvoklī membrānu mehāniskā izturība var samazināties, kas var radīt problēmas, ja membrāna pārāk labi uzsūc ūdeni, it īpaši, ja tai ir jāsauglabā forma spiediena gradienta vai spēcīgas osmozes apstākļos. Abas šīs problēmas ir bieži sastopamas elektroķīmiskajos reaktoros.

Polimēru membrānu uzbriešanas īpašības galvenokārt ietekmē to sastāvā esošās hidrofilās vai hidrofobās molekulas/funkcionālās grupas [7], tāpēc, izmainot membrānas sastāvu, ir iespējams selektīvi mainīt tās uzbriešanas īpašības. Tās var ietekmēt arī membrānu struktūra, piemēram, kā redzams 1.4. attēlā, to hidrofilo kanālu lielums un izkārtojums, kas var veicināt vai traucēt ūdens absorbciju.

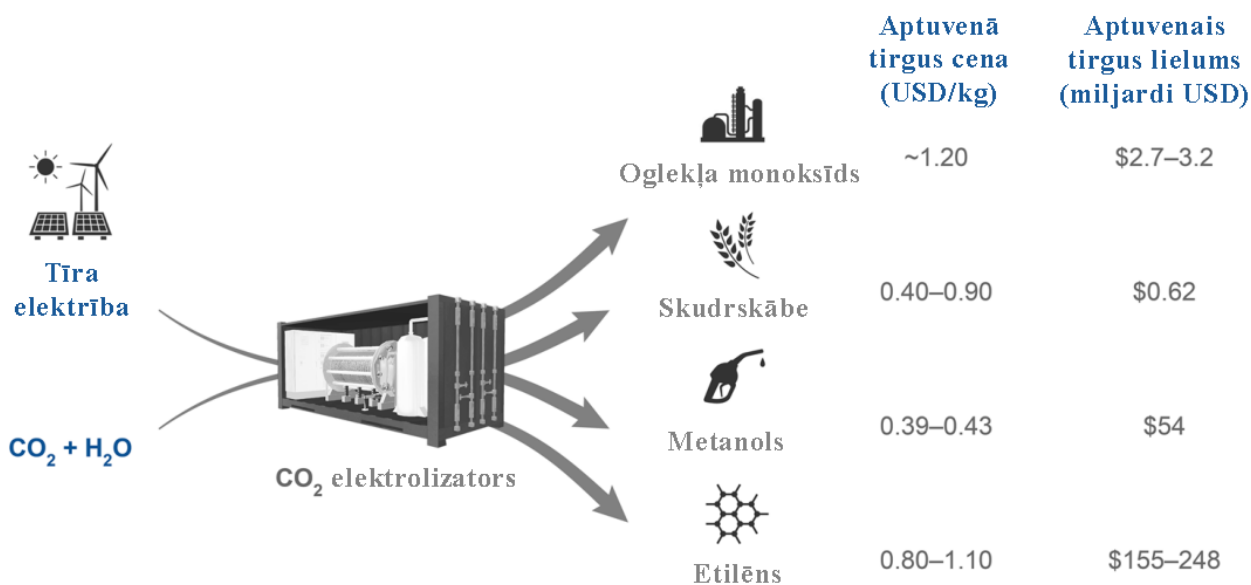


1.4. att. Shematisks piebriedušu Nafion (pa kreisi) un SPĒĒK (pa labi) membrānu hidrofilo kanālu attēlojums [31]

Membrānu piebriešanu tomēr nav vēlams pilnībā novērst, jo tiktu stipri samazināta arī membrānu jonu caurlaidība [15], kas padarītu iegūtās kompozītmembrānas nepiemērotas sākotnēji paredzētajiem mērķiem.

1.4. CO₂ elektroķīmiskās reducēšanas šūnas

Lai CO₂ veiksmīgi pārveidotu industriālu noderīgās un ekonomiski izdevīgās vielās, kuru piemēri redzami 1.5. attēlā, ir nepieciešami specifiski apstākļi un katalizatori. Šobrīd par visefektīvākajiem CO₂ reducēšanas katalizatoriem tiek uzskatīti dažādi vara elektrodi, kuriem nodrošinot viegli bāzisku vidi, ko tipiski panāk ar KHCO₃ šķīdumu, piemīt augstākā zināmā faradejiskā efektivitāte etilēna iegūšanai CO₂ reducēšanas procesā [32]. Arī šādos apstākļos joprojām rodas dažādu vielu maisījums, bet aktīvi notiek pētījumi ar mērķi iegūt vēl specifiskākus katalizatorus [4].



1.5. att. CO₂ elektroķīmiskās reducēšanas iespējamo produktu tirgus cenas un lielumi [33]

Lai vienlaicīgi ar uz katoda notiekošo CO₂ reducēšanu varētu veikt arī noderīgu oksidēšanas procesu pie anoda, piemēram, CO₂EXIDE projektā plānoto ūdeņraža peroksīda iegūšanu [5], ir nepieciešams sadalīt šūnu divās daļās, starp kurām ir iespējama protonu, bet ne relatīvi lielu molekulu, apmaiņa. Īpaši svarīgi ir novērst daļēji reducētu oglekļa savienojumu, vai pat paša ūdeņraža peroksīda, nokļūšanu pretējā nodalījumā, jo tie spētu iniciēt nevēlamas blakus reakcijas, kas varētu pārvērst produktus atpakaļ izejvielās vai radīt nevēlamus, pat bīstamus, kā piemēram dažādu peroksīdsavienojumu gadījumā, blakusproduktus [32]. Optimālu apstākļu nodrošināšanai šajās daļās ir jābūt arī dažādu koncentrāciju elektrolītu šķīdumiem, kas rada vajadzību pēc membrānas, kas spētu minimizēt caur to osmozes rezultātā plūstošā ūdens daudzumu, kā arī ilgstoši izturēt osmotiskā spiediena radīto slodzi.

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantotās vielas, trauki un aparātūra

Izmantotās vielas:

PĒĒK (Mn ~10300, Mw ~20800), H₂SO₄ (95-97%), N,N-dimetilformamīds, KHCO₃, NaCl, NaOH un ZrO₂ nanosuspensija tika iegādāta no *Sigma Aldrich* kompānijas. 0,1% fenolftaleīna šķīdums tika iepriekš pagatavots no *Sigma Aldrich* iegādāta fenolftaleīna.

Izmantotie trauki un aparātūra:

Analītiskie svāri KERN ADB 100-4 (120 g max, ±0,1 mg), laboratorijas svāri KERN PCB 1000-2 (1000 g max, ±0,01g), universālā krāsns Memmert UF 110 (+20 °C līdz + 300 °C, ±0,1 °C), elektriskā plītiņa, mikrometrs TESA Micromaster (0 – 30 mm, ±1 μm), autopipete (100 – 1000 μL, ±1 μL), asmens velce MTI Corporation Micrometer Adjustable Film Applicator (doctor blade), Osmozes un elektroķīmijas šūna Phywe, skalpelis, 300 mL koniskā kolba (A klases), 200 mL koniskā kolba (A klases), 100 mL koniskā kolba (A klases), 4 100 mL mērkolbas (A klases), 5 25 mL mērkolbas (A klases), 2 100 ml vārglāzes, 5 25 ml vārglāzes, 10 ml vārglāze, 50 ml mērcilindrs (A klases).

2.2. Poliēterēterketona sulfonēšana

300 mL koniskajā kolbā ievietoja magnētisko maisītāju un ielēja aptuveni 200 mL koncentrētas sērskābes. Pēc tam ieslēdza magnētisko maisītāju un nosvēra 10 gramus iepriekš sagatavotu PĒĒK skaidu, kuras aptuveni pusstundas laikā pakāpeniski pievienoja sērskābei, pārliecinoties, ka iepriekšējā PĒĒK porcija ir gandrīz pilnīgi izšķīdusi pirms nākamās pievienošanas un ka skaidas nenostājas šķīduma virspusē. Pēc visu PĒĒK skaidu pievienošanas un izšķīdināšanas konisko kolbu noslēdza un atstāja 24 stundas maisīties istabas temperatūrā. Pēc 24 stundām iegūto šķīdumu lēnām izlēja lielā daudzumā vēsa dejonizēta ūdens. Iegūtos iedzelteni-baltos polimēra pavedienus mazgāja ar dejonizētu ūdeni līdz pH = 7 un tad Petri traukā 24 stundas žāvēja 80 °C temperatūrā.

2.3. SPĒĒK sulfonēšanas pakāpes pārbaude

No izžāvētā SPĒĒK paņēma un uz analītiskajiem svāriem nosvēra trīs paraugus. Katru paraugu ievietoja 100 mL koniskajā kolbā ar 25 mL 0.1 M NaCl šķīduma (0,584 g NaCl iebēra 100 mL mērkolbā, kuru uzpildīja līdz atzīmei ar destilētu ūdeni, un šķīdumu samaisīja), kur to atstāja 24 stundas, lai atļautu visās $-SO_3H$ grupās notikt H^+ jonu apmaiņai pret Na^+ joniem. Pēc 24 stundām paraugus titrēja ar iepriekš standartizētu 0,1 M NaOH šķīdumu (0,584 g NaOH iebēra 100 mL mērkolbā, kuru uzpildīja līdz atzīmei ar destilētu ūdeni, un šķīdumu samaisīja), par indikatoru izmantojot 0,1% fenolftaleīna šķīdumu, līdz šķīdums kļuva iesārts.

2.4. SPĒĒK – ZrO_2 kompozītmembrānu iegūšana

Uz laboratorijas svāriem nosvēra aptuveni 0,50 gramu iegūtā SPĒĒK. Pēc nosvēršanas to ievietoja 10 mL vārglāze ar magnētisko maisītāju, kurai ar autopipeti pievienoja 2,5 mL DMF un maisot karsēja uz elektriskās plīts. Šādi SPĒĒK izšķīdināja un homogenizēja 30 minūtes. Kad tas bija pilnīgi un vienmērīgi izšķīdis, iegūto maisījumu izlēja uz stikla pamatnes, izlīdzināja ar asmens velci (doctor blade) un ievietoja universālajā krāsnī uz 24 stundām $80\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā žāvēties.

SPĒĒK – ZrO_2 kompozītmembrānas ieguva analogi SPĒĒK membrānām, bet 10 mL vārglāze, pirms SPĒĒK ievietošanas, uz analītiskajiem svāriem, izmantojot autopipeti, nosvēra vajadzīgo daudzumu ZrO_2 5% nanodispersā šķīduma un iegūto šķīdumu maisīja un karsēja 1 stundu. Vajadzīgo ZrO_2 nanodispersijas masu aprēķināja pēc 2.2 vienādojuma:

$$m_{ZrO_2} = \frac{w \cdot m_{SPĒĒK}}{1-w} \cdot 20 \quad (2.2)$$

kur m_{ZrO_2} = vajadzīgā ZrO_2 5% nanodispersijas masa, g;

w = vajadzīgā ZrO_2 masas daļa membrānā;

$m_{SPĒĒK}$ = SPĒĒK masa, g.

Pēc 24 stundām iegūtās membrānas izņēma no krāsns, ar skalpeļa palīdzību noņēma no stikla pamatnes un no tām izgriezta vienāda izmēra gabalus, ar kuriem veica tālākos eksperimentus.

2.5. KHCO_3 standartšķīdumu pagatavošana un elektrovadītspēju mērīšana

Uz analītiskajiem svāriem 25 mL vārglāzēs nosvēra vajadzīgo KHCO_3 daudzumu, kurus tālāk izšķīdināja destilētā ūdenī un kvantitatīvi pārnesa 25 mL mērkolbās. Mērkolbas uzpildīja ar destilētu ūdeni līdz atzīmei un to saturu samaisīja. Iegūtos standartšķīdumus ielēja 25 mL vārglāzēs un ar konduktometru noteica to elektrovadītspēju.

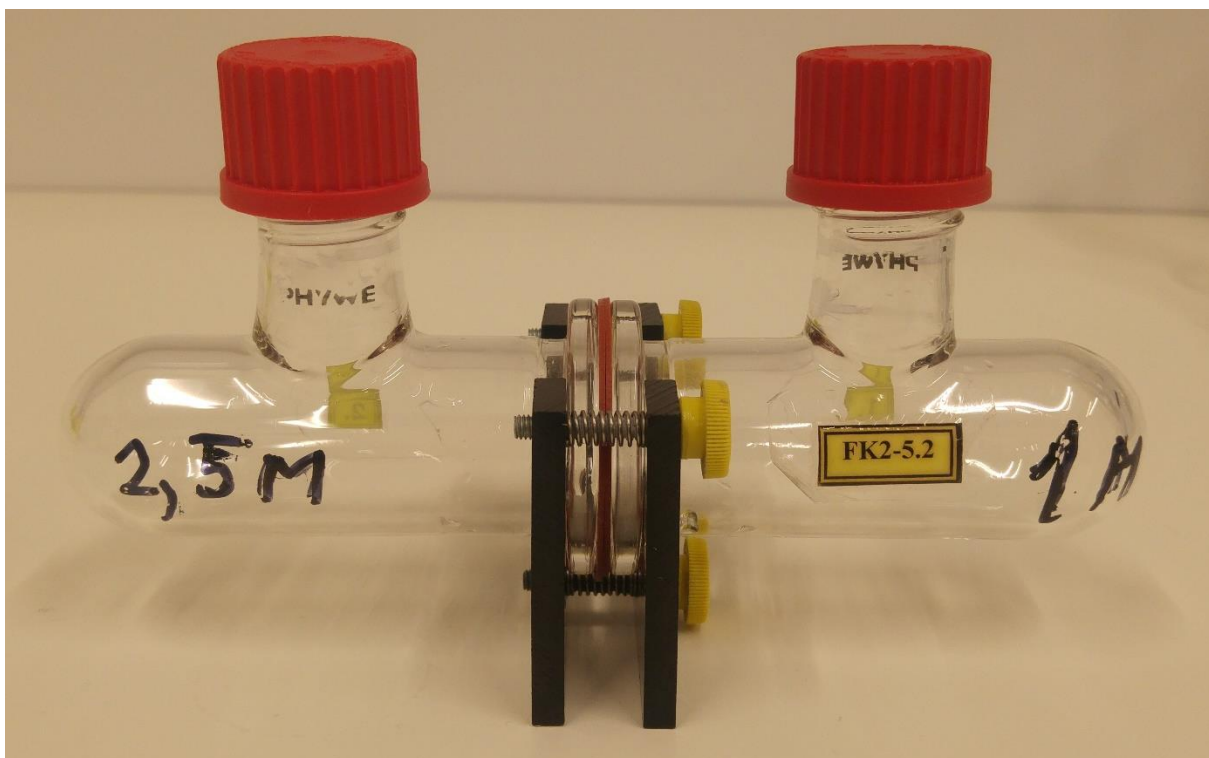
2.6. Eksperimentālās šūnas elektrovadītspējas mērījumi

Nafion membrānas sagatavošana. No sausas Nafion membrānas izgriezta nelielu (ap 20 cm²) gabalu, kuru aktivizēja, to 24 stundas izmērcējot 0,1 M H_2SO_4 šķīdumā. Pēc aktivizēšanas membrānu noskaloja ar destilētu ūdeni un ar mikrometru izmērīja tās biezumu.

SPĒĒK – ZrO_2 kompozītmembrānu sagatavošana. Iegūtās membrānas 24 stundas izmērcēja destilētā ūdenī un pirms izmantošanas ar mikrometru izmērīja to biezumu.

KHCO_3 šķīdumu pagatavošana. Divās 100 mL vārglāzēs uz analītiskajiem svāriem nosvēra vajadzīgo sāls daudzumu 1,0 M un 2,5M KHCO_3 šķīdumu pagatavošanai. Abās vārglāzēs pievienoja ~50 mL destilēta ūdens un, tās viegli sildot uz elektriskās plīts un pēc vajadzības pievienojot papildus destilētu ūdeni, šķīdumu maisīja ar stikla nūjiņu, līdz visa cietviela izšķīda. Tad katras vārglāzes saturu kvantitatīvi pārnesa 100 mL mērkolbā un tās uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni. Pēc uzpildīšanas mērkolbas noslēdza un to saturu samaisīja.

Eksperimentālās šūnas sagatavošana. Pētāmo membrānu iestiprināja starp eksperimentālās šūnas (2.1. attēlā) divām daļām un šūnu iestiprināja tai paredzētajā turētājā. Vienā no šūnas pusēm ar mērcilindra palīdzību ielēja 42 mL iepriekš pagatavota 1,0 M KHCO_3 šķīduma, bet otrā pusē – 42 mL 2,5 M KHCO_3 šķīduma.



2.1. att. Osmozes un elektroķīmijas šūna Phywe

Eksperimentālās šūnas elektrovadītspējas mērīšana. Elektrovadītspējas mērījumus veica nemainīgā istabas temperatūrā (~22 °C), kuru nodrošināja laboratorijas klimata kontroles aprīkojums. Elektrovadītspēju mērīja ar konduktometru aptuveni reizi 24 stundās. Eksperimenta sākumā uzņēma papildus mērījumus ar īsākiem laika intervāliem. Mērījumus veica tikai šūnas pusē ar sākotnējo KHCO_3 šķīduma koncentrāciju 2,5 M.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. PĒĒK sulfonēšana un sulfonēšanas pakāpes noteikšana

Darbā SPĒĒK tika veiksmīgi iegūts izmantojot 3.1. attēlā redzamo reakciju un tā sulfonēšanas pakāpe ir $0,71 \pm 0,05$. Sulfonēšanas pakāpi aprēķināja no titrēšanā iegūtajiem datiem, kuri apkopoti 3.1. tabulā, izmantojot 3.1 vienādojumu [23]:

$$\text{sulfonēšanas pakāpe} = \frac{M_{\text{PĒĒK}} \cdot \left(\frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{m_{\text{SPĒĒK}}} \right)}{1000 - M_{\text{SO}_3} \cdot \left(\frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{m_{\text{SPĒĒK}}} \right)} \quad (3.1)$$

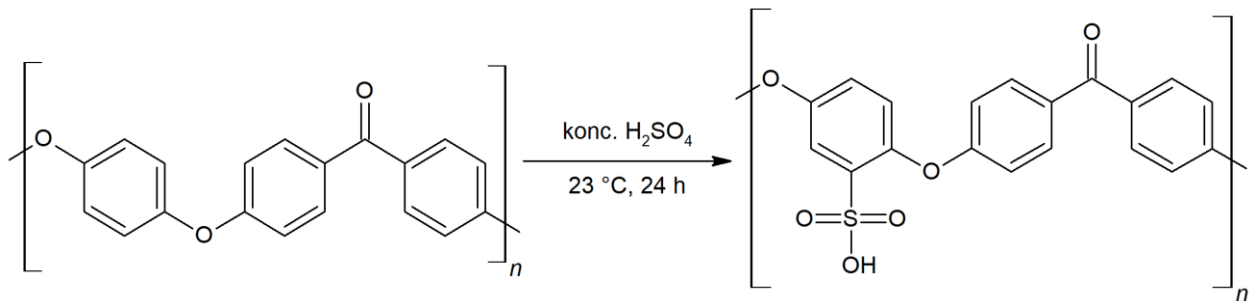
kur c_{NaOH} = NaOH šķīduma koncentrācija, mol/L (0,1 mol/L);

V_{NaOH} = izlietotā NaOH šķīduma tilpums, mL;

$m_{\text{SPĒĒK}}$ = SPĒĒK parauga sausā masa, g;

M_{SO_3} = vienas deprotonētas sulfonilskābes grupas molmasa, g/mol (80 g/mol);

$M_{\text{PĒĒK}}$ = vienas PĒĒK struktūrvienības molmasa, g/mol (288 g/mol).



3.1. att. PĒĒK sulfonēšanas reakcija ar koncentrētu sērskābi, n = sulfonēšanas pakāpe

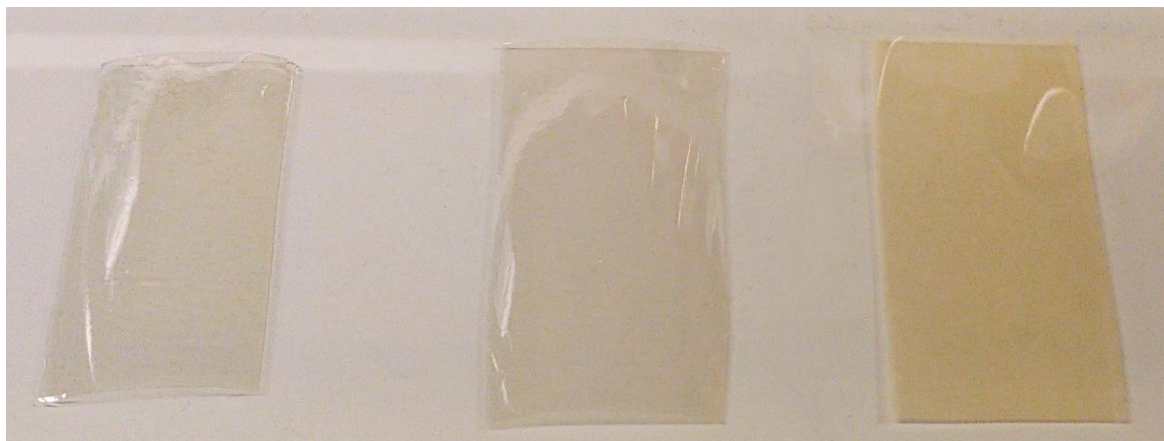
3.1. tabula

Sintezētā SPĒĒK sulfonēšanas pakāpes noteikšanas titrēšanas rezultāti

$m_{\text{SPĒĒK}}$, g	V_{NaOH} , mL	Sulfonēšanas pakāpe	SP_{vid}
0,3893	8,25	0,735	$0,71 \pm 0,05$
0,3262	6,72	0,710	
0,4595	9,28	0,694	

3.2. SPĒĒK – ZrO₂ kompozītmembrānu iegūšana

Darba gaitā tika veiksmīgi sintezēts SPĒĒK ar sulfonēšanas pakāpi 0,71, no kura tālāk ar lētu izliešanas metodi veiksmīgi tika iegūtas SPĒĒK un SPĒĒK – ZrO₂ kompozītmembrānas.



3.2. att. Trīs no iegūtajām SPĒĒK membrānām (ZrO₂ saturs, no kreisās puses: 0%, 1%, 3%)

3.3. Šķīdumu koncentrāciju izmaiņas laikā

No eksperimentāli iegūtajiem datiem, kas apkopoti 3.2. tabulā, ir iespējams iegūt šķīdumu elektrovadītspējas izmaiņu laikā vienādojumus. Ar LINEST funkcijas palīdzību aprēķinātie polinoma koeficienti un to kļūdas ir apkopotas 3.2. tabulā, bet paši grafiki ir atrodami 2. pielikumā. Ar LINEST funkciju iegūtie polinoma vienādojumu koeficienti ir apkopoti 3.3. tabulā.

3.2. tabula

Eksperimentālās šūnas elektrovadītspējas mērījumos iegūtie dati

Nafion		SPĒĒK		SPĒĒK – ZrO ₂ 1%		SPĒĒK – ZrO ₂ 3%		SPĒĒK – ZrO ₂ 5%		SPĒĒK – ZrO ₂ 7%	
t, h	κ, mS/cm	t, h	κ, mS/cm	t, h	κ, mS/cm	t, h	κ, mS/cm	t, h	κ, mS/cm	t, h	κ, mS/cm
0,0	144,0	0,0	144,0	0,0	141,7	0,0	142,8	0,0	145,9	0,0	150,4
37,8	137,6	0,7	143,5	1,0	141,1	1,0	141,4	0,7	145,7	0,9	150,3
86,9	129,6	1,2	142,8	1,7	140,6	2,2	140,8	1,9	145,1	3,2	148,1
110,2	127,0	24,4	134,2	23,3	128,0	3,2	140,0	3,7	143,8	18,8	138,5
135,5	124,1	44,9	128,9	28,2	124,8	20,6	130,7	22,5	131,8	24,1	136,1
182,4	120,7	50,9	126,7	54,0	118,4	48,9	120,9	27,1	129,8	24,1	136,0
207,6	118,0	70,9	123,7	76,8	115,1	69,8	118,3	49,6	122,7	26,4	134,9

3.2. tabulas turpinājums

Nafion		SPĒĒK		SPĒĒK – ZrO ₂ 1%		SPĒĒK – ZrO ₂ 3%		SPĒĒK – ZrO ₂ 5%		SPĒĒK – ZrO ₂ 7%	
t, h	κ, mS/cm	t, h	κ, mS/cm	t, h	κ, mS/cm	t, h	κ, mS/cm	t, h	κ, mS/cm	t, h	κ, mS/cm
230,9	117,2	94,5	120,8	169,6	111,1	117,6	115,3	74,7	119,5	45,2	129,7
254,9	116,4	119,2	119,1	193,3	110,7	-	-	120,2	118,1	92,3	123,2
325,4	114,7	213,7	115,7	-	-	-	-	-	-	163,0	119,0

3.3. tabula

Ar LINEST funkciju iegūtie polinomu vienādojumu koeficienti

Membrāna	A	B	C	D	R ²
Nafion	$(-2,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-7}$	$(4,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$	$(-1,98 \pm 0,09) \cdot 10^{-1}$	141,1 ± 0,3	0,9991
SPĒĒK	$(-5,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(2,74 \pm 0,17) \cdot 10^{-3}$	$(-4,49 \pm 0,12) \cdot 10^{-1}$	143,70 ± 0,19	0,9994
SPĒĒK – ZrO ₂ 1%	$(-1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(5,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	$(-6,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$	141,5 ± 0,6	0,996
SPĒĒK – ZrO ₂ 3%	$(-2,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$(6,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$	$(-7,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$	142,40 ± 0,20	0,9995
SPĒĒK – ZrO ₂ 5%	$(-2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(8,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(-8,07 \pm 0,19) \cdot 10^{-1}$	146,33 ± 0,16	0,9996
SPĒĒK – ZrO ₂ 7%	$(-2,14 \pm 0,17) \cdot 10^{-5}$	$(6,9 \pm 4) \cdot 10^{-3}$	$(-7,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$	150,5 ± 0,3	0,9990

No iegūtajiem grafiku vienādojumiem, izmantojot 3.2 vienādojumu, ir iespējams iegūt KHCO₃ šķīduma elektrovadītspēju jebkurā laika brīdī:

$$y = A \cdot x^3 + B \cdot x^2 + C \cdot x + D \quad (3.2)$$

kur, A, B, C, D = ar LINEST iegūtā polinoma vienādojuma koeficienti,

x = laiks kopš eksperimenta sākuma, h;

y = KHCO₃ šķīduma elektrovadītspēja, mS/cm.

3.4. tabula

KHCO₃ šķīduma koncentrācijas kalibrēšanas grafikam iegūtie dati

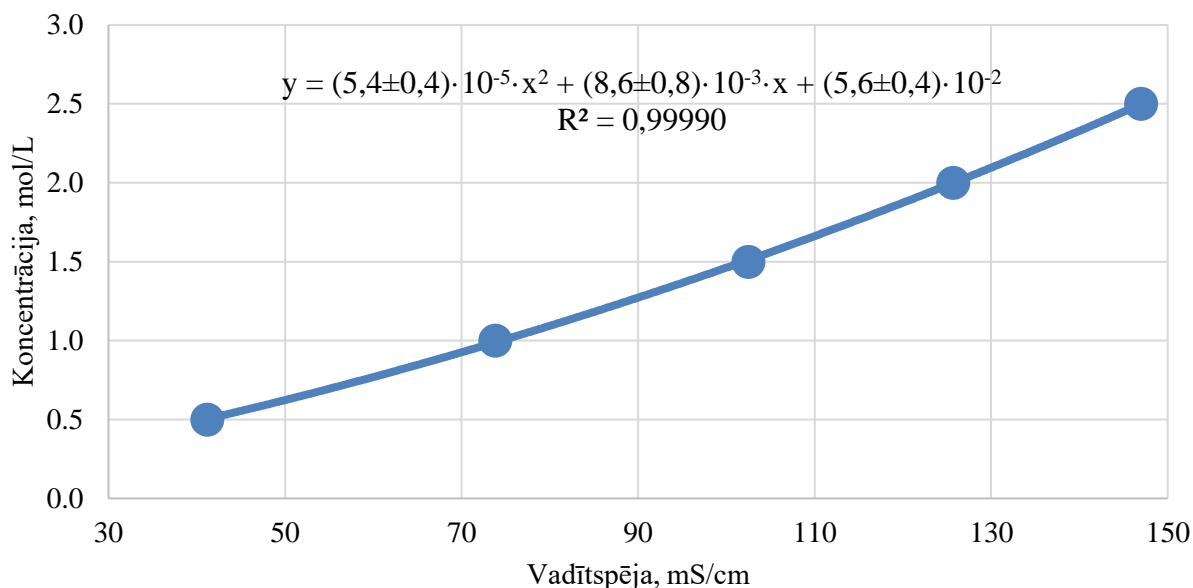
KHCO ₃ masa, g	KHCO ₃ koncentrācija, mol/L	Šķīduma vadītspēja, mS/cm
1,2516	0,50	41,21
2,5033	1,00	73,82
3,7549	1,50	102,50
5,0065	2,00	125,70
6,2581	2,50	147,00

Pāriet no iegūtajām vadītspējām uz šķīduma koncentrācijām ir iespējams, izmantojot kalibrēšanas grafiku, kurš redzams 3.2. attēlā un iegūts no 3.4. tabulā apkopotajiem standartsķīdumu elektrovadītspējas datiem, 3.2 vienādojumu:

$$y = 5,441 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 + 8,614 \cdot 10^{-3} \cdot x + 0,0562 \quad (3.2)$$

kur, $x = \text{KHCO}_3$ šķīduma elektrovadītspēja, mS/cm;

$y = \text{KHCO}_3$ šķīduma koncentrācija, mol/L.



3.3. att. KHCO_3 šķīduma koncentrācijas kalibrēšanas grafiks

No šķīdumu koncentrāciju izmaiņām laikā ir iespējams iegūt arī šo izmaiņu ātrumu, kas ir nepieciešams membrānu īpašību salīdzināšanai. Šo ātrumu aprēķina pēc 3.3 vienādojuma:

$$\Delta c = \frac{c_1 - c_2}{t_1 - t_2}, \quad (3.3)$$

kur, $c_1 =$ sākuma koncentrācija, mol/L;

$c_2 =$ beigu koncentrācija, mol/L;

$t_1 =$ sākuma laiks, h;

$t_2 =$ beigu laiks, h.

Vidējo osmozes ātrumu salīdzināšanai, par sākuma koncentrāciju tika pieņemts 2,35 mol/L un par beigu koncentrāciju – 1,87 mol/L. Šis intervāls atrodas starp visu eksperimentu sākuma un līdzsvara punktiem, tātad šajā posmā vidējo ātrumu atšķirības rada tikai membrānu īpašības un to biezumi.

3.4. Relatīvie koncentrāciju izmaiņu ātrumi

Ātrums ar kādu ūdens spēj sūkties cauri puscaurlaidīgai membrānai ir apgriezti proporcionāls membrānas biezumam [26], tātad, lai novērtētu tieši membrānu sastāva ietekmi uz osmozes norisi, pirms iegūto datu salīdzināšanas ir jāveic atšķirīgo membrānu biezumu ietekmes kompensācija. Eksperimentā izmantoto membrānu biezumi ir apkopoti 3.5. tabulā.

3.5. tabula

Membrānu absolūtie un relatīvie biezumi

Membrāna	Biezums, μm	Relatīvais biezums
Nafion	160	0,73
SPĒĒK	220	1,00
SPĒĒK – ZrO ₂ 1%	90	0,41
SPĒĒK – ZrO ₂ 3%	80	0,36
SPĒĒK – ZrO ₂ 5%	68	0,31
SPĒĒK – ZrO ₂ 7%	90	0,41

Šajā darbā tiek veikta tikai membrānu īpašību savstarpējā salīdzināšana, tātad dažādo biezumu ietekmi uz osmozes ātrumu var kompensēt, reizinot katras membrānas biezuma attiecību pret brīvi izvēlētu references biezumu ar dotās membrānas koncentrācijas izmaiņu ātrumu, kā redzams 3.4 vienādojumā:

$$\Delta c_{\text{rel}} = \Delta c \cdot b / b_0 \quad (3.4)$$

kur, Δc = koncentrācijas izmaiņu ātrums, mmol/L;

b = membrānas biezums, μm ;

b_0 = references membrānas biezums, μm .

Šajā gadījumā par references biezumu ir izvēlēts biežākās membrānas (SPĒĒK) biezums. No relatīvajiem koncentrāciju izmaiņu ātrumiem relatīvās šķīdumu koncentrācijas tika aprēķinātas izmantojot 3.5 vienādojumu:

$$c_{\text{rel}} = c_0 - \frac{\Delta c_{\text{rel},t}}{1000}, \quad (3.5)$$

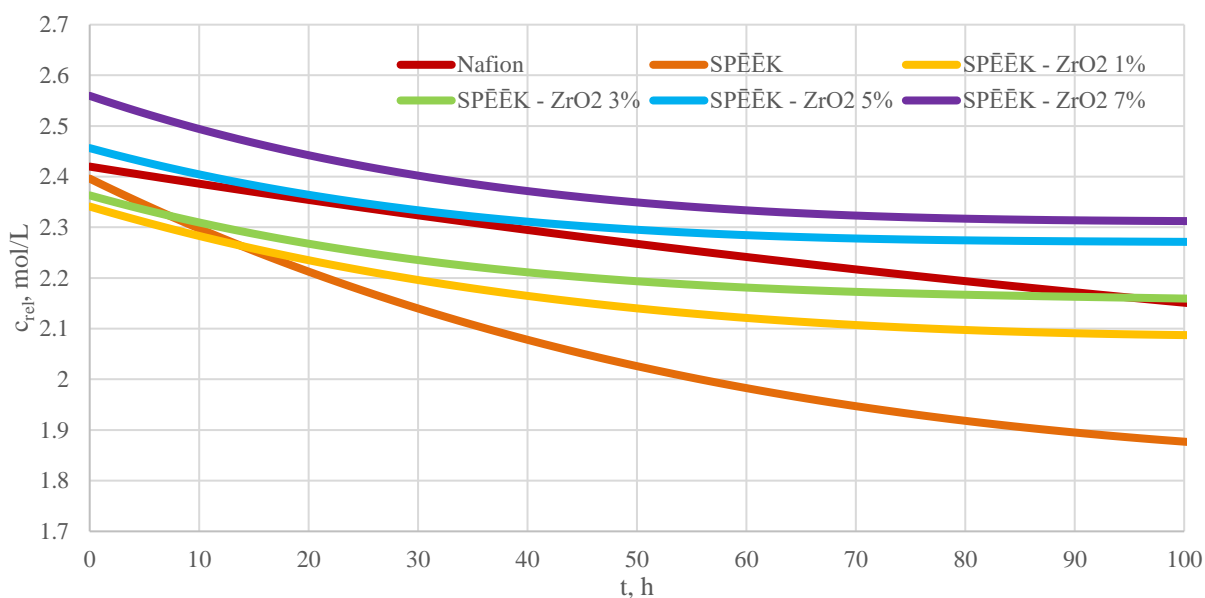
kur, c_0 = šķīduma sākuma koncentrācija, mol/L;

$\Delta c_{\text{rel},t}$ = relatīvās šķīduma koncentrācijas izmaiņas laikā t , mmol/L;

c_{rel} = šķīduma relatīvā koncentrācija laikā t , mol/L.

Visu šķīdumu aprēķinātās relatīvās koncentrācijas laikā ir parādītas 3.4. attēlā. No attēlā redzamās informācijas var spriest, ka caur SPĒĒK – ZrO₂ kompozītmembrānām jau mērījumu apgabalā osmoze norit līdz līdzsvara koncentrācijai, jo to relatīvās koncentrācijas grafikā

redzamajā intervālā nolīdzsvarojas, bet Nafion membrānas koncentrācija joprojām stabili samazinās. Vidējais relatīvais koncentrācijas izmaiņu ātrums cauri kompozītmembrānai ar 5% ZrO_2 tomēr ir tuvs Nafion membrānas, bet, caur kompozītmembrānu ar 7% ZrO_2 , osmoze salīdzināmajā koncentrāciju apgabalā notiek pat lēnāk, kā caur Nafion. No tā var secināt, ka SPĒĒK – ZrO_2 kompozītmembrānas var pietuvoties Nafion osmozes izturības līmenim.

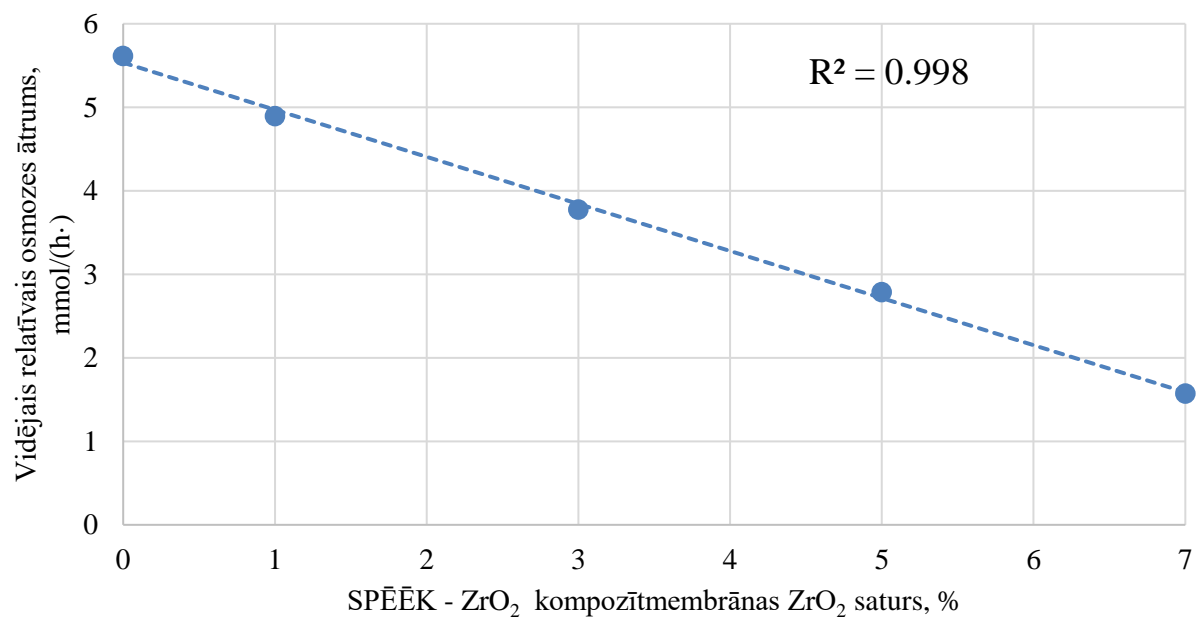


3.4. att. $KHCO_3$ šķīdumu relatīvo koncentrāciju izmaiņas osmozes laikā

3.5. Membrānu osmozes īpašību salīdzinājums

No iegūtajiem vidējo relatīvo osmozes ātrumu datiem, kas ir apkopoti 3.5. attēlā, var spriest, ka starp kompozītmembrānu ZrO_2 saturu un caur to notiekošās osmozes ātrumu pastāv lineāra sakarība – jo augstāks ir ZrO_2 saturs membrānā, jo lēnāk caur to notiek osmoze. Tas varētu būt skaidrojams ar ZrO_2 viegli hidrofobo dabu kompozītmembrānās, kas traucē ūdenim tikt cauri membrānās esošajiem hidrofilajiem kanāliem.

Iespēja kompozītmembrānu osmotiskās īpašības viegli un precīzi pielāgot vajadzībām ir daudzsoļa to izmantošanai dažādām ar to saistītām aplikācijām, piemēram, jonapmaiņas membrānu izgatavošanai elektroķīmiskās sintēzes reaktoriem.



3.5. att. Osmozes ātrums caur SPĒĒK – ZrO₂ kompozītmembrānām atkarībā no to ZrO₂ satura

SECINĀJUMI

1. Darbā tika iegūtas SPĒĒK – ZrO₂ membrānas (1%, 3%, 5%, 7% ZrO₂) ar samazinātu ūdens caurlaidību pie SP 0,71±0,05.
2. Relatīvo ūdens caurlaidību noteica mērot osmozes ātrumu caur membrānām osmozes šūnā, izmantojot KHCO₃ šķīdumus ar 1,0 M un 2,5 M koncentrācijām.
3. Osmozes ātrums caur Nafion membrānu bija zemāks kā caur SPĒĒK – ZrO₂ kompozītmembrānām ar ZrO₂ saturu līdz 5%, bet augstāks kā kompozītmembrānai ar 7% ZrO₂.
4. Tika novērota lineāra sakarība starp membrānu ZrO₂ saturu un caur to notiekošā osmozes procesa ātrumu, osmozes procesa ātrums samazinājās palielinot ZrO₂ saturu.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

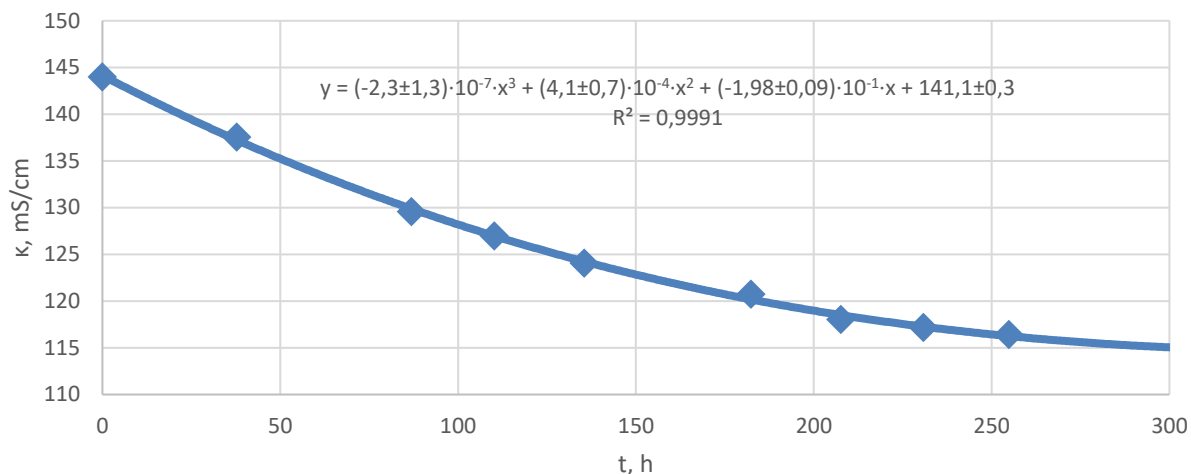
1. Vitousek, P. M. Beyond Global Warming: Ecology and Global Change. *Ecology*, **1994**, *75* (7), 1861–1876. <https://doi.org/10.2307/1941591>.
2. Yamasaki, A. An Overview of CO₂ Mitigation Options for Global Warming—Emphasizing CO₂ Sequestration Options. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN*, **2003**, *36* (4), 361–375. <https://doi.org/10.1252/jcej.36.361>.
3. B. K. Bose. Global Warming: Energy, Environmental Pollution, and the Impact of Power Electronics. *IEEE Industrial Electronics Magazine*, **2010**, *4* (1), 6–17. <https://doi.org/10.1109/MIE.2010.935860>.
4. Nitopi, S.; Bertheussen, E.; Scott, S. B.; Liu, X.; Engstfeld, A. K.; Horch, S.; Seger, B.; Stephens, I. E. L.; Chan, K.; Hahn, C.; et al. Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. *Chem. Rev.*, **2019**, *119* (12), 7610–7672. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00705>.
5. About - CO₂EXIDE <http://www.co2exide.eu/> (skatīts Jan 19, 2020).
6. Rebsdats, S.; Mayer, D. Ethylene Oxide. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; American Cancer Society, **2001**. https://doi.org/10.1002/14356007.a10_117.
7. Tanaka, Y. *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications*, Second edition.; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, **2015**.
8. Mauritz, K. A.; Moore, R. B. State of Understanding of Nafion. *Chem. Rev.*, **2004**, *104* (10), 4535–4586. <https://doi.org/10.1021/cr0207123>.
9. Sone, Y. Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method. *Journal of The Electrochemical Society*, **1996**, *143* (4), 1254. <https://doi.org/10.1149/1.1836625>.
10. Hickner, M. A.; Ghassemi, H.; Kim, Y. S.; Einsla, B. R.; McGrath, J. E. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs). *Chem. Rev.*, **2004**, *104* (10), 4587–4612. <https://doi.org/10.1021/cr020711a>.
11. Reyna-Valencia, A.; Kaliaguine, S.; Bousmina, M. Tensile Mechanical Properties of Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) (SPEEK) and BPO₄/SPEEK Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, **2005**, *98*, 2380–2393. <https://doi.org/10.1002/app.22417>.

12. Wu, X.; Wang, X.; He, G.; Benziger, J. Differences in Water Sorption and Proton Conductivity between Nafion and SPEEK. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2011**, *49* (20), 1437–1445. <https://doi.org/10.1002/polb.22326>.
13. Ghasemi, M.; Daud, W. R. W.; Ismail, A. F.; Jafari, Y.; Ismail, M.; Mayahi, A.; Othman, J. Simultaneous Wastewater Treatment and Electricity Generation by Microbial Fuel Cell: Performance Comparison and Cost Investigation of Using Nafion 117 and SPEEK as Separators. *Desalination*, **2013**, *325*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.06.013>.
14. Luo, H.; Vaivars, G.; Mathe, M. Double Cross-Linked Polyetheretherketone Proton Exchange Membrane for Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, *37* (7), 6148–6152. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.115>.
15. Ghasemi, M.; Wan Daud, W. R.; Alam, J.; Jafari, Y.; Sedighi, M.; Aljlil, S. A.; Ilbeygi, H. Sulfonated Poly Ether Ether Ketone with Different Degree of Sulphonation in Microbial Fuel Cell: Application Study and Economical Analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2016**, *41* (8), 4862–4871. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.029>.
16. Silva, V.; Ruffmann, B.; Silva, H.; Mendes, A.; Madeira, M.; Nunes, S. Zirconium Oxide Modified Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *Materials Science Forum*, **2004**, *455–456*, 587–591. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.455-456.587>.
17. Kaparkalējs, R. Sulfonētu poliēterēterketona membrānu uzbriešanas īpašības elektrolītos. Kurša darbs, Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultāte, **2020**.
18. Rowshanzamir, S.; Gashoul, F.; Parnian, M. J. *Physical and Electrochemical Investigation of SPEEK/ZrO2 Nanocomposite Membrane for PEMFC Applications*; **2015**.
19. Regis, M.; Bellare, A.; Pascolini, T.; Bracco, P. Characterization of Thermally Annealed PEEK and CFR-PEEK Composites: Structure-Properties Relationships. *Polymer Degradation and Stability*, **2017**, *136*, 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.12.005>.
20. PEEK (Polyether Ether Ketone) <http://www.scientificspine.com/spinal-materials/peek.html> (skatīts May 21, 2020).
21. Garcia-Gonzalez, D.; Jayamohan, J.; Sotiropoulos, S. N.; Yoon, S.-H.; Cook, J.; Siviour, C. R.; Arias, A.; Jérusalem, A. On the Mechanical Behaviour of PEEK and HA Cranial Implants under Impact Loading. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **2017**, *69*, 342–354. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.01.012>.

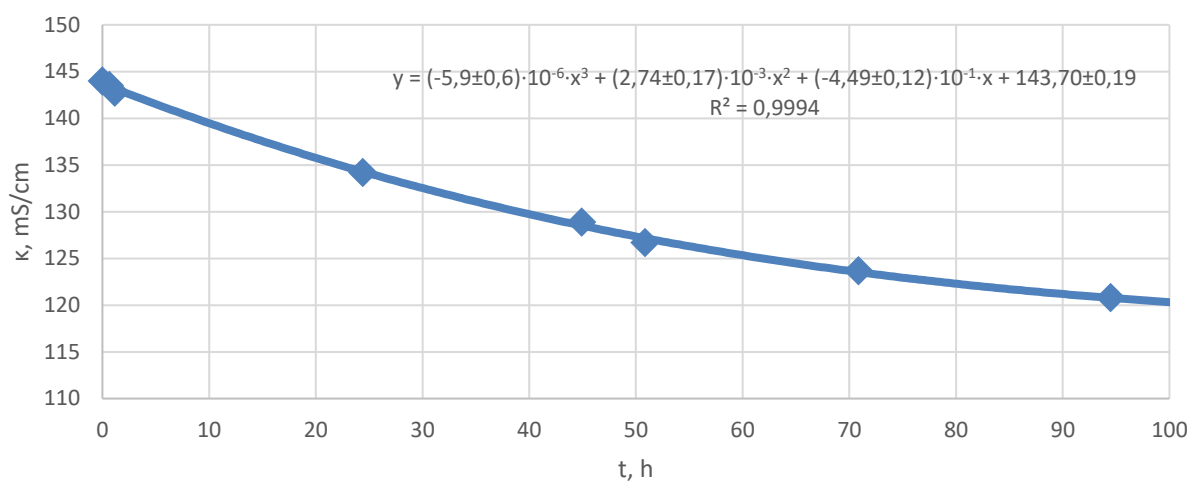
22. Zhao, C.; He, D.; Li, Y.; Xiang, J.; Li, P.; Sue, H.-J. High-Performance Proton Exchange Membranes for Direct Methanol Fuel Cells Based on a SPEEK/Polybenzoxazine Crosslinked Structure. *RSC Adv.*, **2015**, 5 (59), 47284–47293. <https://doi.org/10.1039/C5RA06073G>.
23. Huang, R. Y. M.; Shao, P.; Burns, C. M.; Feng, X. Sulfonation of Poly(Ether Ether Ketone)(PEEK): Kinetic Study and Characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, 82 (11), 2651–2660. <https://doi.org/10.1002/app.2118>.
24. Li, Y.; Nguyen, Q. T.; Schaetzel, P.; Lixon-Buquet, C.; Colasse, L.; Ratienville, V.; Marais, S. Proton Exchange Membranes from Sulfonated Polyetheretherketone and Sulfonated Polyethersulfone-Cardo Blends: Conductivity, Water Sorption and Permeation Properties. *Electrochimica Acta*, **2013**, 111, 419–433. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.158>.
25. Vetter, S.; Ruffmann, B.; Buder, I.; Nunes, S. P. Proton Conductive Membranes of Sulfonated Poly(Ether Ketone Ketone). *Journal of Membrane Science*, **2005**, 260 (1), 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.02.036>.
26. Atkins, P. W.; De Paula, J.; Keeler, J. *Atkins' Physical Chemistry*; **2018**.
27. Hickenbottom, K. L.; Vanneste, J.; Elimelech, M.; Cath, T. Y. Assessing the Current State of Commercially Available Membranes and Spacers for Energy Production with Pressure Retarded Osmosis. *Desalination*, **2016**, 389, 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.09.029>.
28. Kang, G.; Cao, Y. Development of Antifouling Reverse Osmosis Membranes for Water Treatment: A Review. *Water Research*, **2012**, 46 (3), 584–600. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.041>.
29. Hou, H.; Maranesi, B.; Chailan, J.-F.; Khadhraoui, M.; Polini, R.; Di Vona, M. L.; Knauth, P. Crosslinked SPEEK Membranes: Mechanical, Thermal, and Hydrothermal Properties. *Journal of Materials Research*, **2012**, 27 (15), 1950–1957. <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.151>.
30. Zhao, Y.; Wang, J.; Kong, X.-Y.; Xin, W.; Zhou, T.; Qian, Y.; Yang, L.; Pang, J.; Jiang, L.; Wen, L. Robust Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) Nanochannels for High-Performance Osmotic Energy Conversion. *National Science Review*, **2020**, No. nwaa057. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa057>.
31. Kreuer, K.; Ise, M.; Fuchs, A.; Maier, J. Proton and Water Transport in Nano-Separated Polymer Membranes. *Journal De Physique Iv - J PHYS IV*, **2000**, 10. <https://doi.org/10.1051/jp4:2000756>.

32. Vico, F. Searching for Electrolytes and Electrodes for CO₂ Reduction below 300 °C. PhD Thesis, Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark, **2015**.
33. Weekes, D. M.; Salvatore, D. A.; Reyes, A.; Huang, A.; Berlinguette, C. P. Electrolytic CO₂ Reduction in a Flow Cell. *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *51* (4), 910–918. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00010>.

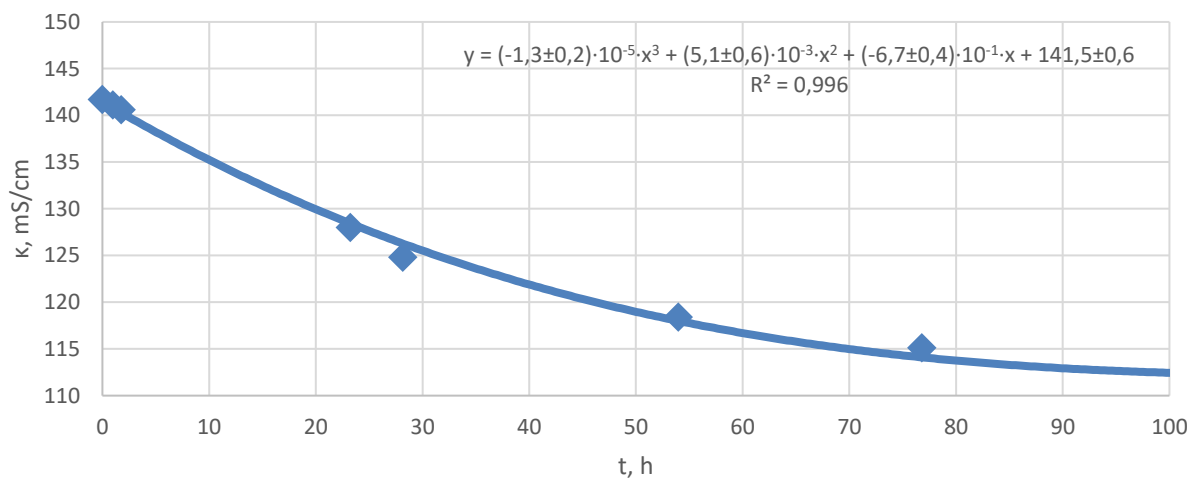
1. Pielikums



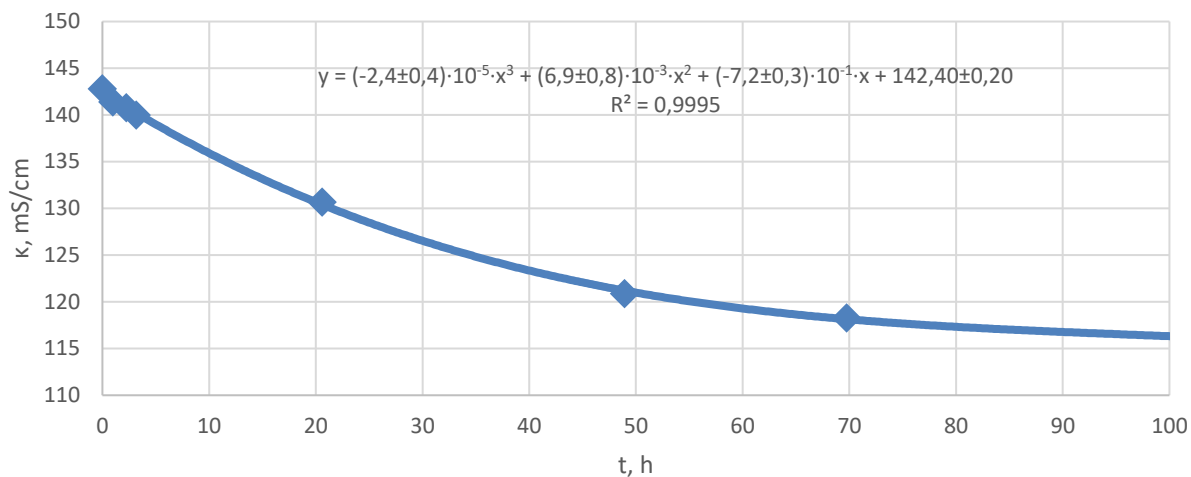
Ar Nafion membrānu atdalītās šūnas daļas vadītspējas izmaiņas



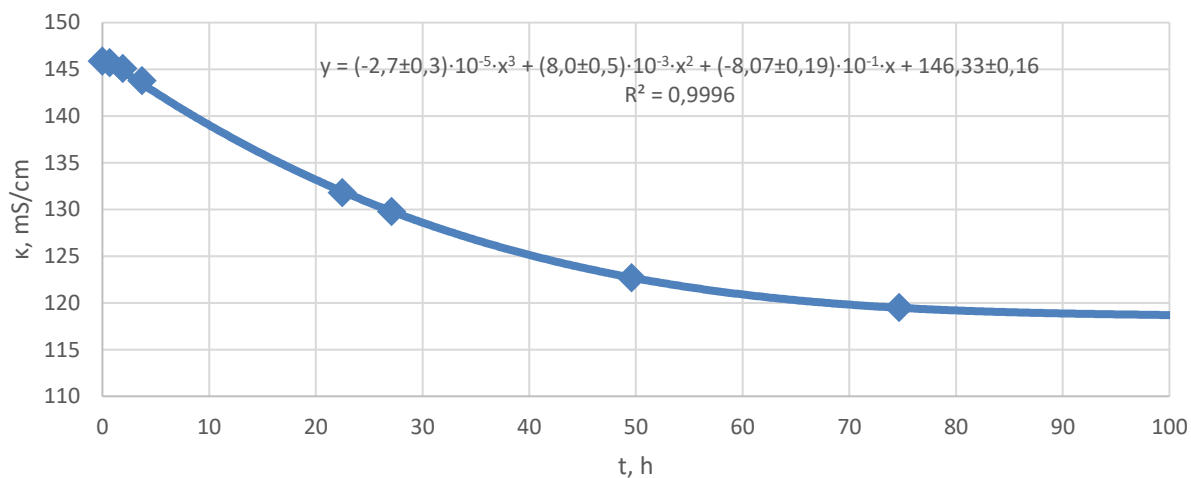
Ar SPĒĒK membrānu atdalītās šūnas daļas vadītspējas izmaiņas



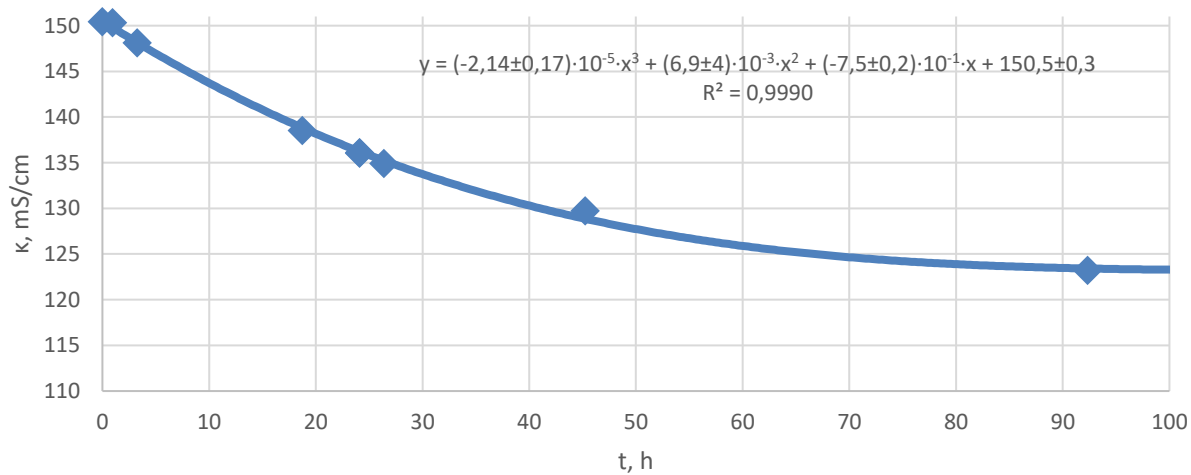
Ar SPĒĒK – ZrO₂ 1% kompozītmembrānu atdalītās šūnas daļas vadītspējas izmaiņas



Ar SPĒĒK – ZrO₂ 3% kompozītmembrānu atdalītās šūnas daļas vadītspējas izmaiņas



Ar SPĒĒK – ZrO₂ 5% kompozītmembrānu atdalītās šūnas daļas vadītspējas izmaiņas



Ar SPĒĒK – ZrO₂ 7% kompozītmembrānu atdalītās šūnas daļas vadītspējas izmaiņas

2. Pielikums

Šķīdumu koncentrāciju un relatīvo koncentrāciju izmaiņu ātrumi

t, h	Nafion				SPĒĒK				
	κ , mS/cm	$c \pm 0,011$, mol/L	Δc , mmol/(L·h)	Δc_{rel} , mmol/(L·h)	κ , mS/cm	$c \pm 0,011$, mol/L	Δc , mmol/(L·h)	Δc_{rel} , mmol/(L·h)	
0	143,9	2,423	4,8	3,5	143,3	2,407	10,7	10,7	
10	142,0	2,377	4,5	3,3	139,1	2,307	9,2	9,2	
20	140,2	2,332	4,3	3,1	135,4	2,221	7,9	7,9	
30	138,4	2,290	4,1	3,0	132,2	2,147	6,8	6,8	
40	136,7	2,251	3,9	2,8	129,5	2,084	5,7	5,7	
50	135,1	2,213	3,7	2,7	127,1	2,031	4,8	4,8	
60	133,5	2,177	3,5	2,5	125,2	1,987	4,0	4,0	
70	132,1	2,143	3,3	2,4	123,5	1,950	3,2	3,2	
80	130,7	2,111	3,1	2,3	122,2	1,921	2,6	2,6	
90	129,3	2,081	2,9	2,1	121,1	1,897	2,1	2,1	
100	128,1	2,052	2,8	2,0	120,2	1,879	1,6	1,6	
Vidējais ātrums no 2,35 mol/L līdz 1,87 mol/L, mmol/(L·h)				2,4	Vidējais ātrums no 2,35 mol/L līdz 1,87 mol/L, mmol/(L·h)				5,6
t, h	SPĒĒK - ZrO ₂ 1%				SPĒĒK - ZrO ₂ 3%				
	κ , mS/cm	$c \pm 0,011$, mol/L	Δc , mmol/(L·h)	Δc_{rel} , mmol/(L·h)	κ , mS/cm	$c \pm 0,011$, mol/L	Δc , mmol/(L·h)	Δc_{rel} , mmol/(L·h)	
0	140,8	2,348	15,7	6,4	141,7	2,369	16,7	6,1	
10	134,7	2,203	13,0	5,3	135,3	2,219	13,2	4,8	
20	129,5	2,083	10,7	4,4	130,2	2,100	10,2	3,7	
30	125,1	1,986	8,7	3,5	126,2	2,009	7,8	2,8	
40	121,6	1,908	6,9	2,8	123,1	1,941	5,8	2,1	
50	118,7	1,846	5,4	2,2	120,8	1,891	4,2	1,5	
60	116,5	1,798	4,0	1,7	119,1	1,855	2,9	1,0	
70	114,8	1,763	2,9	1,2	118,0	1,831	1,9	0,7	
80	113,7	1,738	2,0	0,8	117,3	1,814	1,3	0,5	
90	112,9	1,722	1,2	0,5	116,7	1,803	1,0	0,4	
100	112,4	1,712	0,6	0,3	116,3	1,793	1,0	0,4	
Vidējais ātrums no 2,35 mol/L līdz 1,87 mol/L, mmol/(L·h)				4,9	Vidējais ātrums no 2,35 mol/L līdz 1,87 mol/L, mmol/(L·h)				3,8
t, h	SPĒĒK - ZrO ₂ 5%				SPĒĒK - ZrO ₂ 7%				
	κ , mS/cm	$c \pm 0,011$, mol/L	Δc , mmol/(L·h)	Δc_{rel} , mmol/(L·h)	κ , mS/cm	$c \pm 0,011$, mol/L	Δc , mmol/(L·h)	Δc_{rel} , mmol/(L·h)	
0	145,5	2,462	19,1	5,9	149,8	2,567	18,0	7,4	
10	138,4	2,290	15,0	4,6	143,1	2,403	14,4	5,9	
20	132,7	2,157	11,5	3,6	137,7	2,274	11,3	4,6	
30	128,2	2,055	8,6	2,7	133,4	2,173	8,7	3,6	
40	124,8	1,980	6,3	1,9	130,0	2,096	6,5	2,7	
50	122,4	1,926	4,3	1,3	127,5	2,039	4,7	1,9	
60	120,8	1,890	2,8	0,9	125,7	2,000	3,2	1,3	
70	119,7	1,868	1,6	0,5	124,6	1,973	2,0	0,8	
80	119,1	1,855	0,9	0,3	123,8	1,957	1,1	0,5	
90	118,8	1,849	0,4	0,1	123,4	1,949	0,6	0,2	
100	118,7	1,845	0,4	0,1	123,3	1,945	0,2	0,1	
Vidējais ātrums no 2,35 mol/L līdz 1,87 mol/L, mmol/(L·h)				2,8	Vidējais ātrums no 2,35 mol/L līdz 1,87 mol/L, mmol/(L·h)				1,6

3. Pielikums

SWELLING CHARACTERISTICS OF SULFONATED POLYETHERETHERKETONE MEMBRANES IN ELECTROLYTES

Reinis Kaparkalējs^{1,2}, Einārs Sprūģis^{1,2}, Guntars Vaivars^{1,2}

¹ University of Latvia, Faculty of Chemistry, Jelgavas iela 1, Riga, Latvia

² Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Kengaraga iela 8, Riga, Latvia
E-mail: reinis.kaparkalejs@gmail.com

Sulfonated polyetheretherketone (SPEEK) was synthesized from polyetheretherketone (PEEK), obtained from Sigma Aldrich (average molecular weight $M_n \sim 10300$, weight average molecular weight $M_w \sim 20800$) using advanced sulfonation method [1]. Degree of sulfonation = 0.70. Polymer membranes prepared by using a solvent cast method. Polymer solutions were poured into Petri dishes and dried for 48 h at 80 °C.

Water uptake and swelling degree were determined for each of the prepared membranes. Dry membranes weighted and measured length and thickness. After that, membranes immersed in deionised water for 24 h, weighted and measured again. Alternatively, membranes immersed in a 1 M KHCO_3 solution. Metrohm Autolab potentiostat/galvanostat PGSTAT204 was used for impedance/ conductivity measurements, and measuring parameters were: frequency range was 50 kHz to 100 Hz; 10 frequencies per decade; signal amplitude 10 mV. Potassium content after ion-exchange obtained using XRF element analysis (Bruker S8 Tiger).

Table 1. SPEEK and NAFION membrane characteristics after immersion in 1M KHCO_3

	Mass change, %	Thickness change, %	XRF (K content), %	Conductivity before immersion, mS/cm	Conductivity after immersion, mS/cm
SPEEK	20%	17%	11.1%	5.8	5.1
NAFION	-10%	-13%	6.4%	25.2	5.6

The preliminary results show (Table 1) that the swelling properties for SPEEK and NAFION are different during ion-exchange with potassium.

Acknowledgments: Authors of this work acknowledge funding from European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Program project under grant agreement No. 768789.

References:

[1] Luo, H., Vaivars, G., Mathe, M. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, 37(7), 6148–6152.

Bakalaura darbs "Osmozes parādība sulfonēta poliēterēterketona un cirkonija dioksīda kompozīta membrānās KHCO_3 šķīdumā" izstrādāts LU Ķīmijas fakultātē un LU CFI.

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

Autors: _____ Reinis Kaparkalējs
(*personiskais paraksts*) (*paraksta atšifrējums*)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs asoc. profesors, Dr. Chem. Guntars Vaivars: _____
(*personiskais paraksts*) (*datums*)

Recenzents vadošais pētnieks, Dr. Chem. Agris Bērziņš: _____
(*personiskais paraksts*) (*datums*)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Vija Gutāne
(*personiskais paraksts*)

Darbs aizstāvēts maģistra gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____ (*ieraksta sekretārs*)
(*datums*) (*protokola Nr.*)

Komisijas sekretāre, lektore: _____
(*personiskais paraksts*) (*paraksta atšifrējums*)