

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**SULFONĒTU POLI(ĒTER ĒTER KETONU) UN  
JONU ŠĶĪDRUMU KOMPOZĪTMEMBRĀNU  
STABILITĀTE ELEKTROLĪTU ŪDENS ŠĶĪDUMOS  
MAĢISTRA DARBS**

Autore: Marta Kāne

Stud. apl. nr.: mk11364

Darba vadītājs: Dr. ķīm. Guntars Vaivars

RĪGA

2019

## ANOTĀCIJA

**Sulfonētu poli(ēter ēter ketonu) un jonu šķidrumu kompozītmembrānu stabilitāte elektrolītu ūdens šķīdumos.** Kāne M., darba vadītājs Dr. Chem. Guntars Vaivars.

Maģistra darbs 39 lappuses, 21 attēli, 10 tabulas, 26 literatūras avoti. Latviešu valodā.

Darbā apkopota informācija par poli(ēter ēter ketonu), tā sulfonēšanas reakciju. Tika veikta poli(ēter ēter ketona) sulfonēšanas reakcija, iegūtas sulfonētu poli(ēter ēter ketonu) un jonu šķidrumu kompozītu membrānas ar dažādām jonu šķidrumu koncentrācijām. Tika nomērīta SPĒĒK-JŠ kompozītmembrānu elektrovadītspēja pirms un pēc izturēšanas elektrolītu šķīdumā. Tika pārbaudīta šo membrānu masas un biezuma izmaiņas, kā arī tika uzņemtas TGA līknes.

POLI(ĒTER ĒTER KETONS), SULFONĒTS POLI(ĒTER ĒTER KETONS),  
SULFONĒŠANA, SULFONĒŠANAS PAKĀPE, ELEKTROVADĪTSPĒJA, JONU  
ŠĶIDRUMI

## ABSTRACT

**Stability of sulfonated poly(ether ether ketone) and ionic liquid composite membranes in electrolyte water solutions.** Kāne M., supervisor Dr. Chem. Guntars Vaivars.

Major thesis, 39 pages, 21 pictures, 10 tables, 26 references. In latvian.

This work contains information about poly(ether ether ketone), its sulfonation reaction. In the experimental part PEEK was sulfonated, obtained SPEEK and ionic liquid composite membranes with various ionic liquid concentration. There were obtained SPEEK and ionic liquid composite membrane conductivity in water and electrolyte environment. There were measured membrane mass and thickness changes, as well as obtained TGA graph.

POLY(ETHER ETHER KETONE), SULFONATED POLY(ETHER ETHER KETONE), SULFONATION, CONDUCTIVITY, IONIC LIQUID, TGA, COMPOSITE MEMBRANES

## SATURS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS .....	5
IEVADS .....	6
1. LITERATŪRAS APSKATS .....	7
1.1. Poli(ēter ēter ketons) .....	7
1.2. Sulfonēta poli(ēter ēter ketona) membrāna .....	8
1.3. Jonu šķidrums .....	9
1.4. Termogravimetriskā analīze .....	9
1.5. Viļņu dispersijas rentgenfluorescences spektroskopija .....	12
1.6. CO <sub>2</sub> pārveidotāji .....	13
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA .....	15
2.1. Izmantotie trauki, aparātūra, reaģenti .....	15
2.2. PĒĒK sulfonēšana un membrānu izgatavošana .....	16
2.3. Titrimetriska parauga analīze .....	17
2.5. Impedances mērīšana .....	19
2.6. Termogravimetriskā analīze .....	22
2.7. Viļņu dispersijas rentgenfluorescences spektroskopijas analīze .....	23
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS .....	24
3.1. Titrimetriska SPĒĒK analīze .....	24
3.2. Viļņu dispersijas rentgenfluorescences spektroskopijas mērījumi .....	25
3.2. Kompozītmembrānu elektrovadītspējas mērījumi .....	26
3.3. Termogravimetriskā analīze .....	33
SECINĀJUMI .....	36
IZMANTOTĀ LITERATŪRA .....	37
PIELIKUMI .....	40
1.pielikums .....	40

## APZĪMĒJUMU SARAKSTS

<b>PĒĒK</b>	- Poli(Ēter Ēter Ketons)
<b>SPĒĒK</b>	- Sulfonēts Poli(Ēter Ēter Ketons)
<b>DS</b>	- Sulfonēšanās pakāpe (no angļu val. <b>D</b> egree of <b>S</b> ulfonation)
<b>IEC</b> Capacity)	- Jonu apmaiņas kapacitāte (no angļu val. <b>I</b> on <b>E</b> xchange)
<b>JŠ</b>	- Jonu Šķidrums
<b>RH</b>	- Relatīvais mitrums (no angļu va. <b>R</b> elative <b>H</b> umidity)
<b>PEM</b> Membrane)	- Protonvadoša membrāna (no angļu val. <b>P</b> roton <b>E</b> xchange)
<b>DMF</b>	- N,N-Dimetilformamīds

## IEVADS

Mūsdienās aktuāls temats ir piesārņojums, tā likvidēšana un alternatīvā enerģija. Pēdējo gadu laikā arvien vairāk tiek pievērsta uzmanība protonvadošu membrānu izmantošanai alternatīvo enerģiju ieguvei [1], kā arī CO<sub>2</sub> pārveidošanai. Lai gan šādas membrānas jau eksistē, piemēram, Nafion, taču šīs membrānas ir salīdzinoši dārgas ar zemu termisko izturību [2], tāpēc tiek meklētas citu polimēru membrānas, ko varētu izmantot degšūnās vai CO<sub>2</sub> pārveidotājos, kur kā elektrolītu šķīdumu izmanto KHCO<sub>3</sub> [3]. Sulfonēta poli(ēter ēter ketona) membrāna ir viens no šo protonvadošo membrānu iespējām, taču ir nepieciešams uzlabot šīs membrānas īpašības – elektrovadītspēju, termiskās īpašības, lai varētu pielietot tās alternatīvās enerģijas ieguvei. Zinot, ka jonu šķīdumiem ir augsta elektrovadītspēja un labas termiskās īpašības [1], ir iespēja to pievienot SPĒĒK membrānām, izveidojot kompozītmembrānas ar atšķirīgām īpašībām no nemodificētas SPĒĒK membrānas.

**Kursa darba mērķis:** Noteikt un izpētīt sulfonēta poli(ēter ēter ketona) un jonu šķīdumu kompozītmembrānu elektrovadītspēju elektrolītu ūdens šķīdumos, kā arī membrānu stabilitātes pārbaudi un noteikt masas izmaiņas.

### **Kursa darba uzdevumi:**

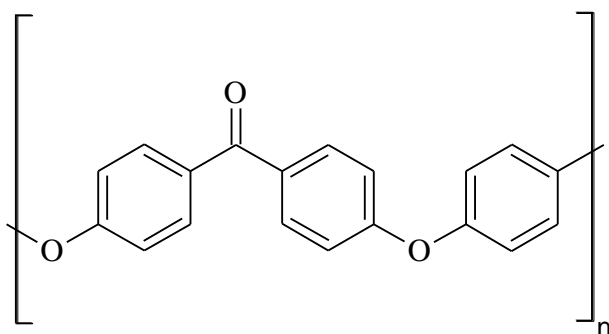
1. Sintezēt sulfonētu poli(ēter ēter ketonu) un jonu šķīdumu kompozītmembrānas ar dažādu jonu šķīdumu sastāvu;
2. Noteikt kālija saturu membrānās pēc izturēšanas 1M KHCO<sub>3</sub> šķīdumā;
3. Noteikt membrānu masas un biezuma izmaiņas;
4. Veikt Termogravimetrisko analīzi;
5. Noteikt kompozītmembrānu elektrovadītspēju.

# 1. LITERATŪRAS APSKATS

## 1.1. Poli(ēter ēter ketons)

PĒĒK ir polimērs, kam piemīt lieliskas termiskās un mehāniskās īpašības un tas ir ķīmiski inerts. Šobrīd tas tiek plaši pētīts aviācijas nozarē un arī izmantots kā biomateriāls. Augstās temperatūrās šis polimērs saglabā lieliskas mehāniskās īpašības, cietību, augstu izturību pret mehāniskām deformācijām, kā arī pret starojumu. PĒĒK ir ķīmiski izturīgs, stabils pret temperatūras un mitruma izmaiņām, kā arī nav bīstamības un uzliesmošanas iespēja ir neliela [4].

PĒĒK plaši izmanto medicīnā, veidojot implantus[5]. Pēdējā desmitgadē notikuši alternatīvu polimēru meklējumi, to skaitā arī PĒĒK un ar oglekļa šķiedru pastiprināts PĒĒK jeb CFR-PĒĒK. Ir noskaidrots, ka CFR-PĒĒK ir piemērots kā aizstājējs ceļgala sastāvdaļām, kā arī citām ķermeņa daļām. Pētījumos CFR-PĒĒK uzrāda zemāku nodiluma rezultātu, kā standarta aizstājēji. PEEK un CFR-PEEK ir potenciāls pie vienādiem apstākļiem izturēt ilgāku nodilumu nekā līdz šim izmantotajam polimēram [6,7].



1.1.att PĒĒK struktūrformula [6]

Pēc IUPAC nomenklatūras PĒĒK nosaukums ir poli(oksi-1,4-fenilēnoksi-1,4-fenilēnkarbonil-1,4-fenilēns), taču tas tiek saukts par PĒĒK ērtības labad. Tas sastāv no polimēra elementārķēdes posma, ko veido para-fenilēngrupas, ētergrupas un ketogrupas (skat. 1.1.att.). Tā struktūras dēļ tam piemīt augsta noturība agresīvā vidē. PĒĒK neabsorbē ūdeni un ir inerts istabas temperatūrā, tāpēc to ir nepieciešams modificēt, lai iegūtu membrānas. PĒĒK ūdens absorbcija pēc 24h ir no 0,06-0,3% [8]. PĒĒK stiklošanās temperatūra ir  $\sim 420\text{ K} = \sim 146^\circ\text{C}$  [9], kušanas temperatūra ir  $357^\circ\text{C}$  [10]. SPĒĒK parasti izmanto membrānu gatavošanai. No SPĒĒK pagatavotās membrānas ir termiski stabilas, tās iztur līdz pat  $200^\circ\text{C}$  augstu temperatūru.

## 1.2. Sulfonēta poli(ēter ēter ketona) membrāna

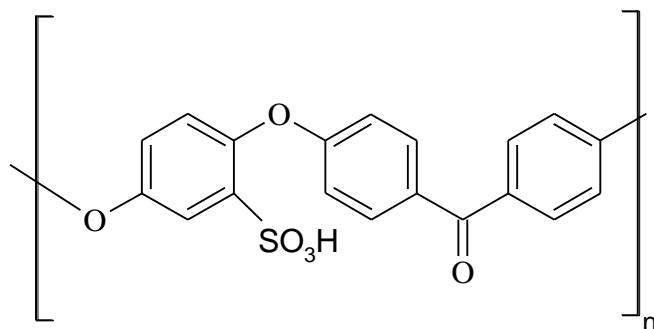
Sulfonētu poli(ēter ētera) ketonu membrānām piemīt labas termiskās un mehāniskās īpašības, taču tās ir atkarīgas no sulfonēšanās pakāpes.

Sulfonētu poli(ēter ētera) ketonu var pagatavot sulfonēšanas reakcijā ar koncentrētu sērskābi, istabas temperatūrā. PĒĒK granulas diennakti žāvē  $\sim 80^{\circ}\text{C}$  temperatūrā. 10g PĒĒK granulas lēni pievieno 200mL koncentrētai sērskābei (98%) un strauji maisa, izmantojot magnētisko maisītāju. Pēc noteikta laika, sulfonētais polimērs tiek ieliets lielā daudzumā ledusauksta ūdens. Sulfonētais polimērs tiek filtrēts un mazgāts ar dejonizētu ūdeni vairākkārtēji, līdz  $\text{pH}=7$ . Nofiltrētais polimērs nedēļu tiek žāvēts  $60^{\circ}\text{C}$  temperatūrā [7].

Sulfonēšanas reakcijas paātrināšanai var paaugstināt reakcijas temperatūru. Sākumā izšķīdina PĒĒK koncentrētā sērskābē  $40^{\circ}\text{C}$  temperatūrā, pēc tam paaugstinot temperatūru līdz  $60^{\circ}\text{C}$  uz 6 stundām. Iegūtā sulfonēšanas pakāpe šādiem apstākļiem ir 65% [11].

Sulfonēšanu iespējams veikt  $\text{N}_2$  atmosfērā, izmantojot koncentrētu sērskābi un eļļas vannu, lai nodrošinātu paaugstinātu temperatūru ( $50^{\circ}\text{C}$ ), kur polimērs izšķīst stundas laikā. Pēc nepieciešamā laika, kad iegūta vajadzīgā sulfonēšanās pakāpe, reakcijas kolbu lēnām atdzesē zem  $10^{\circ}\text{C}$  temperatūras un ievieto ledusaukstā ūdenī. Mazgā un žāvē līdzīgi kā minēts iepriekš [2].

Pēc sulfonēšanas reakcijas polimērs iegūst citādāku struktūru (skat. 1.2.att.)



1.2.att. SPĒĒK struktūrformula

**SPĒĒK membrānu pagatavošana:** Sulfonēto PĒĒK izšķīdina vēlamajā šķīdinātājā (DMF, DMSO, DMAc un žāvē gaisa termostatā  $60^{\circ}\text{C}$  48h, bet pēc tam līdz  $120^{\circ}\text{C}$  24h (lai pilnībā atbrīvotos no šķīdinātāja). Pēc izžūšanas un atdzesēšanas pagatavoto membrānu noņem no petrī trauciņa, ja nepieciešams, lai membrāna nesaplīstu, tad to var noņemt turot to dejonizētā ūdenī [7,12].

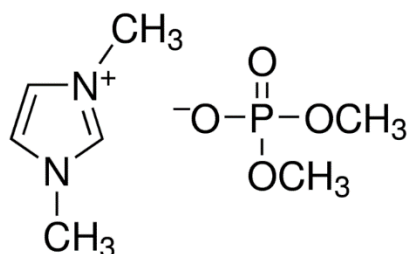
### 1.3. Jonu šķidrums

Jonu šķidrums ir sāļi, kas pārsvarā ir šķidrā veidā istabas temperatūrā un kas parasti sastāv no katjona un anjona. To kušanas temperatūra parasti ir zemāka par istabas temperatūru, taču ir iespējami izņēmumi, kā arī pastāv potenciālo piemaisījumu risks, kas nozīmē, ka to kušanas temperatūra strauji mainās. Jonu šķidrumiem piemīt zema gaistamība, augsta termiskā un elektroķīmiskā stabilitāte, kā arī izcila jonu vadītspēja pat neūdens vidē [1].

Jonu šķidruma elektrovadītspēja ir lielums, ko ir nepieciešams apskatīt, jo tie elektroķīmiskajās reakcijās var būt gan elektrolīts, gan arī šķīdinātājs. Istabas temperatūrā jonu šķidrumu elektrovadītspēja ir no  $1,0 \cdot 10^{-4}$  līdz  $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Augstākā elektrovadītspēja ir tiem jonu šķidrumiem, kuri balstīti uz dialkil aizvietotiem imidazolija katjoniem, bet tiem, kas balstīti uz tetraalkilamonija, piridīna un piperidīna katjoniem ir zemāka elektrovadītspēja, tas ir no  $1,0 \cdot 10^{-4}$  līdz  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$

Jonu šķidrums iedalās divos veidos – protonie un aprotonie. Aprotonie jonu šķidrums parasti ir ar zemu kušanas punktu, lieliem, neregulāriem katjoniem un maziem anjoniem. Tiem ir augsta jonu koncentrācija un to kustīgums, tāpēc aprotonie jonu šķidrums ir piemēroti kā elektrolīti litija baterijās. Protoniem jonu šķidrumiem ir mobils protons, kas atrodas uz katjona, tāpēc šī protona reaģētspēja padara šo šķidrumu piemērotu izmantošanai degšūnām [1, 13].

Darbā tiek izmantots 1,3-Dimetilimidazolija dimetilfosfāts, kura struktūra ir attēlota 1.3.attēlā.



1.3.attēls. 1,3-Dimetilimidazolija dimetilfosfāts [14]

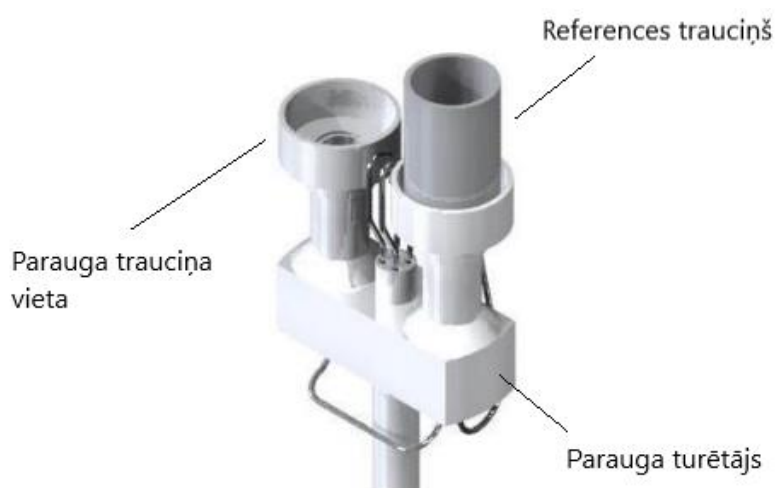
### 1.4. Termogravimetriskā analīze

Termogravimetriskā analīze ir analītiska metode, ko izmanto, lai noteiktu materiāla termisko stabilitāti un gaistošo komponentu daļu, novērojot masas izmaiņas, kas rodas, ja paraugs tiek karsēts ar konstantu temperatūras pieaugumu. Masas izmaiņas var rasties dažādu iemeslu dēļ, piemēram, desorbcija, absorbcija, sublimācija, iztvaikošana, oksidēšanās, reducēšanās un sadalīšanās. Tāpēc to parasti izmanto gaistošu produktu analīzei no termoplastiskajiem materiāliem, kompozītmateriāliem, šķiedrām, pārklājumiem, krāsām,

elastomēriem utt. Polimēriem parasti parauga iesvara masu izvēlas nedaudz virs 10mg  
[Principles and Applications of Thermal Analysis]

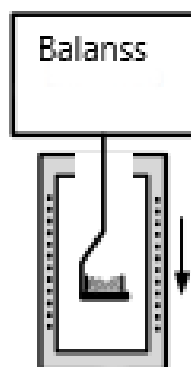
Ir vairāki termogravimetriskās analīzes tipi:

- Izotermālā (statiskā) analīze – paraugs tiek turēts konstantā temperatūrā, tiek reģistrētas masas izmaiņas;
- Gandrīz statiskā analīze – paraugs tiek karsēts līdz konkrētai masai, paaugstinot temperatūru;
- Dinamiskā analīze – paraugs tiek karsēts konstanti pieaugošā (ar konkrētu soli) temperatūrā, kas parasti ir lineārs ar laiku[15].

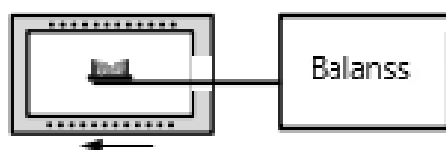


**1.4.att. Labsys evo parauga turētājs[16]**

Labsys evo TGA-DSK režīmam izmanto parauga turētāju ar papildus vietu references trauciņam (kā parādīts 1.4.attēlā). 1.4. attēlā parādīta vertikālā paraugu ievietošanas no augšas balansēšanas sistēma. Vēl iespējamas vertikālā karājošā balansa sistēma (skat. 1.5.att.) un horizontālā novietojuma balansēšanas sistēma (skat 1.6. att)



1.5.att. Vertikālā paraugu ievietošanas no augšas balansēšanas sistēma[17]



1.6.att. Horizontālā novietojuma balansēšanas sistēma[17]

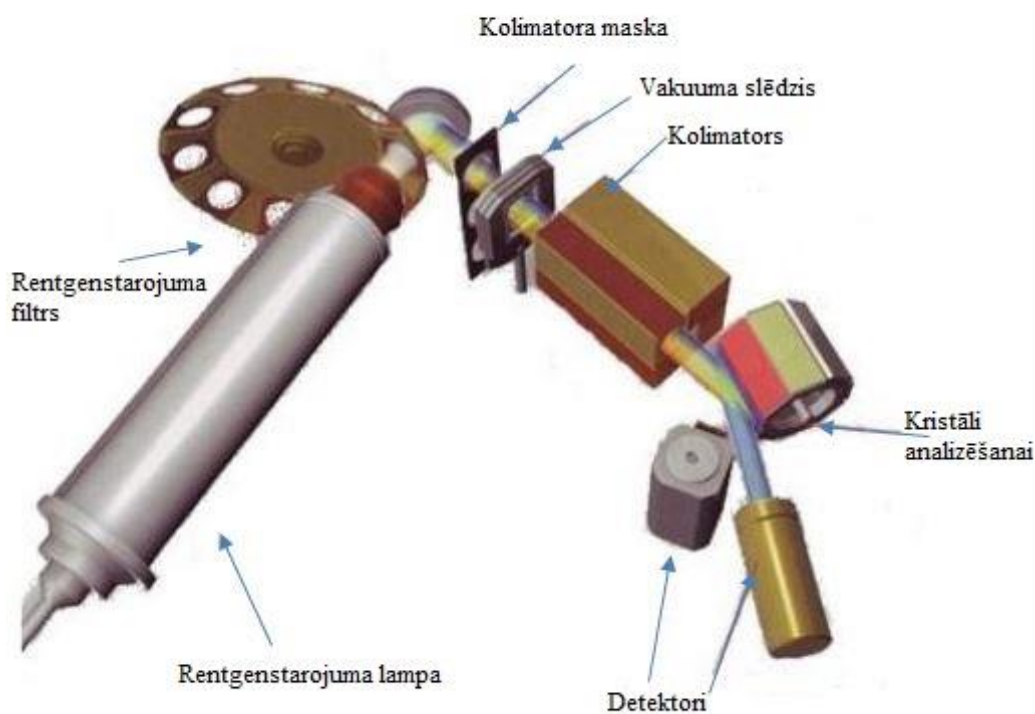


1.7.att. Trauciņi paraugiem TGA/DSC Mettler Toledo iekārtai [18]

TGA/DSC ir iespējams mērīt dažādus paraugu veidus un tos mērīt dažādās temperatūrās, līdz ar to ir nepieciešams pielāgot paraugu trauciņus pēc parauga reaģētspējas ar kādu no trauciņu materiāliem un to karsēšanas temperatūras, lai nesabojātu iekārtu un paraugu, tāpēc TGA/DSC ražotāji piedāvā plašu trauciņu variāciju gan tilpuma ziņā, gan arī materiāla ziņā (skat. 1.7.att.)

### **1.5. Viļņu dispersijas rentgenfluorescences spektroskopija**

Viļņu dispersijas rentgenfluorescences spektroskopija ir kvantitatīvā un kvalitatīvā elementu sastāva noteikšanas metode, izmantojot rentgenstarus. Sastāvu var noteikt cietām vielām, šķīdumiem un pulveriem. Rentgenstari no rentgenstaru avota virzās caur galveno starojuma filtru, lai radītu optimālu parauga ierosināšanu. Lai tikai paralēlie rentgenstari būtu novirzīti uz kristālu, kas sadala fluorescences spektru specifiskos elementu viļņu garumos, kolimatori slāpē neparalēlos rentgenstarus. Tā tiek uzlabota izšķiršana un paplašināts elementu skaits, kā arī samazināta detektēšanas robeža[19]. Šajā iekārtā vieglos elementus (Br to Cr) uzņem ar proporcionalitātes skaitītāju(detektoru), kas ir pildīts ar gāzi (parasti tiek izmantots argons), tas sastāv no cilindriskas kameras ar spēcīgu elektrisko lauku. Ienākošie rentgenstaru fotoni jonizē gāzes atomus un brīvie elektroni tiek paātrināti, un tie jonizē vairāk atomu. Elektriskais signāls ir tieši proporcionāls krītošajai rentgenstaru fonu enerģijai. Savukārt, elementi no Mn līdz U tiek skaitīti ar scintilācijas skaitītāju(detektoru). Šajā skaitītājā rentgenstari ar NaI kristāliem tiek pārvērsti gaismas enerģijā [20]. Bruker S8 Tiger darbības shēma attēlota 1.8. attēlā.



1.8.att. Bruker S8 Tiger darbības shēma[21]

## 1.6. CO<sub>2</sub> pārveidotāji

CO<sub>2</sub> pārveidotāju galvenā doma ir vēlme samazināt atkarību no fosilā kurināmā un samazināt “siltumnīcas efektu” (gāzu emisijas). Izmantojot enerģiju no atjaunojamiem enerģijas avotiem, piemēram, vēja vai saules enerģiju, būtu iespējams aizstāt fosilā kurināmā izmantošanu. Elektroķīmiskai CO<sub>2</sub> reducēšanai parasti izmanto kālija hidroģēnkarbonāta (KHCO<sub>3</sub>) ūdens šķīdumu kā elektrolīta šķīdumu un metālisku varu kā katalizatoru. [Searching for electrolytes and electrodes for CO<sub>2</sub> reduction below 300 °C]

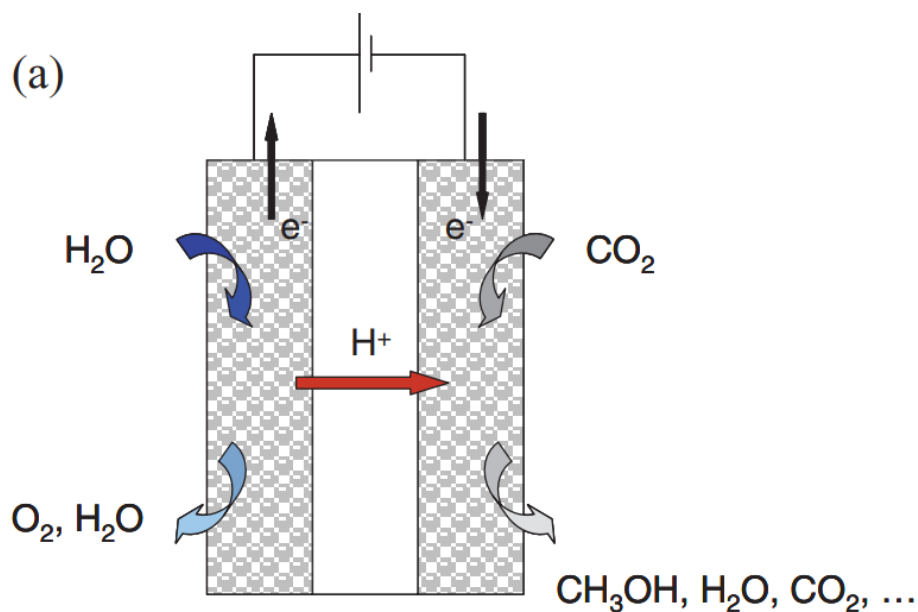
CO<sub>2</sub> pārveidošanai ogleņdeņražos nepieciešams vairāki starpprodukti, kā arī pie patreiz zināmiem materiāliem un katalizatoriem ir nepieciešams pievadīt daudz enerģiju.

Dažas no iespējamajām reakcijām, kas varētu norisināties uz katoda CO<sub>2</sub> elektroķīmiskās reducēšanas laikā ir parādītas 1.1.tabulā [3].

Iespējamās CO<sub>2</sub> reducēšanās reakcijas ar to līdzvara potenciālu

CO <sub>2</sub> reducēšanas pusreakcijas	Līdzvara potenciāls
$\text{CO}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,11V
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,16V
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,07V
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,08V
$3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O}$	+0,09V

Lielu daudzumu CO<sub>2</sub> elektroķīmiskai reakcijai izmanto elektroķīmiskās reducēšanas šūnu bez protonvadošās membrānas, taču tas ir neefektīvi, jo jāpievada daudz enerģijas un iegūst gāzu maisījumu, kura sastāvā ir metāns, ūdeņradis, ar nelielu daudzumu etilēna un oglekļa monoksīdu.



1.9.att. Elektroķīmiskās CO<sub>2</sub> reducēšanas šūnas shematiskais attēls [22]

Ir iespējams izmantot protonu apmaiņas membrānas elektrolīzes šūnu (skat. 1.9.att.), kuras darbības temperatūra ir ~ 60 – 80 °C, taču tad membrānai jābūt apstrādātai ar kādu cēlmetālu, piemēram, platīnu vai irīdija un rutēnija oksīdiem, kas iespaido uz šīs šūnas un reakcijas izmaksām[3].

## 2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

### 2.1. Izmantotie trauki, aparatūra, reaģenti

#### *Izmantotās laboratorijas iekārtas un trauki:*

- analītiskie svāri KERN ALS 220-4N, sēr.nr.WL083345 ( $\pm 0,1$  mg);
- laboratorijas svāri KERN 440 – 33N, sēr. nr. WC0285081 ( $\pm 0,01$  g);
- Autolab potenciostats/galvanostats PGSTAT302, darbības frekvence 50000 Hz līdz 100Hz, amplitūda 10 mV.
- 100 mL B klases mērcilindrs;
- 10mL B klases Mora pipete( $\pm 0,04$  mL);
- 500mL B klases mērkolba( $\pm 0,30$  mL);
- 250mL B klases mērkolba( $\pm 0,20$  mL);
- 25 mL A klases birete ( $\pm 0,03$  mL);
- HELIOS PREISSER elektroniskais mikrometrs (0-25mm $\pm 0,001$ mm), sēr.nr. 1234450
- Termogravimetrs Labsys Evo TGA-DSK, līdz 1600°C
- Pie termogravimetra pieslēgts vakuumsūkņis “Edwards”, sēr nr., 180087048
- Pie termogravimetra pieslēgts ūdens cirkulācijas dzesētājs Julabo FL1203, temperatūras stabilitāte  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ , iespējamais temperatūras diapazons: -20 līdz +40
- Konduktometrs Jenway 4510 conductivity meter, sēr.nr. 36875
- Elektriskā plītiņa BIOSAN MSH-300
- Gaisa termostats Memmert 100-800, maksimālā temperatūra 250°C
- Viļņu dispersijas rentgenfluorescences spektrometrs Bruker S8 TIGER, jauda 4kW, sēr. Nr. 204156
- Diferenciāli skenējošais kalorimetrs/termogravimetrs Mettler Toledo TGA/DSC 2 Star System, slāpekļa atmosfēra, alumīnija kausiņi.

#### *Reaģenti:*

- Koncentrēta sērskābe (95%-97%) ( $c=18\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ): H290-H314; P260-P280-P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338; ražotājs: Sigma-Aldrich
- NaCl, ražotājs: REAXIM
- C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, ražotājs P.P.H. STANLAB
- Fenolftaleīna šķīdums
- PĒĒK ražotājs:Sigma-Aldrich, CAS: 29658-26-2, blīvums:1,3 g/mL(25°C temperatūrā)

- NaOH (98,8%), ražotājs: CHEMPUR
- 1,3 – dimetilimidazolijs dimetilfosfāts sintezēja doktorante S.Briča, LU Ķīmijas fakultātē, skat. 1. pielikumu
- Nafion® N-117 membrāna, 0,180mm; ražotājs: Alfa Aesar
- N,N-Dimetilformamīds: H226-H312 + H332-H319-H360D; P201-P210-P261-P280-P308 + P313-P370 + P378; ražots ES. Izplatītājs SIA “Enola”
- KHCO<sub>3</sub> (99,0%), Ražotājs: Penta, CAS: 298-14-6.
- KOH (analītiski tīrs): P280-P305+P351+P338-P310, Ražotājs: CHEMPUR, izplatītājs: SIA “Enola”
- Argons 5.0 (tīrība: 99,999%)
- Nafion® membrāna N-117, ražotājs: Alfa Aesar

## **2.2. PĒĒK sulfonēšana un membrānu izgatavošana**

### ***Darba gaita:***

Analizējamo paraugu žāvēja gaisa termostatā, nosvēra un pēc tam to sulfonēja ar koncentrētu sērskābi. PĒĒK maisījumu ar sērskābi ievietoja gaisa termostatā, lai nodrošinātu sulfonēšanu pie konstantas temperatūras (60°C). Sulfonēto paraugu ielēja ledus aukstā, dejonizētā ūdenī un atstāja uz 24 stundām. Paraugu filtrēja un mazgāja uz filtra, līdz pH ~ 7. Tad paraugu ievietoja gaisa termostatā (60°C temperatūrā).

### ***SPĒĒK un jonu šķidrums kompozītmembrānu izgatavošana:***

Sulfonēto PĒĒK sildot izšķīdināja DMF, klāt pievienoja nepieciešamo daudzuma attiecīgā jonu šķidruma. Darbā kā jonu šķidrums tika izmantots 1,3-Dimetilimidazolijs dimetilfosfāts. Pēc tam to žāvēja gaisa termostatā vismaz 72h. Tika pagatavotas 7 dažādas SPĒĒK-JŠ kompozītmembrānas ar dažādu jonu šķidruma procentuālo sastāvu, kas atspoguļots 2.1.tabulā.

## SPĒĒK-JŠ kompozītmembrānu sastāvs

Nr.p.k	$m_{iesv}$	$m_{jš}$	JŠ %	parauga apzīmējums
1.	1,0000	0,0360	3,47	1.P
2.	1,0090	0,0789	7,25	2.P
3.	1,0048	0,1122	10,04	3.P
4.	1,0016	0,1701	14,52	4.P
5.	1,0201	0,2255	18,10	6.P
6.	1,0071	0,2964	22,74	7.P
7.	1,0071	0,3305	24,71	8.P

**1M KHCO<sub>3</sub> šķīduma pagatavošana:**

Uz laboratorijas svāriem tika nosvērti 50,07g KHCO<sub>3</sub>. Tas tika izšķīdināts 500ml mērkolbā ar dejonizētu ūdeni.

**Kompozītmembrānu sagatavošana mērījumiem:**

Iegūtās kompozītmembrānas tika izžāvētas un sagrieztas mazākos gabalos. Pirms ievietošanas attiecīgajā šķīdumā (dejonizētā H<sub>2</sub>O vai 1M KHCO<sub>3</sub>) visām membrānām tika nomērīta iesvara masa un katras kompozītmembrānas biezums, lai varētu fiksēt masas izmaiņas un biezuma pieaugumu. Katra kompozītmembrāna tika ievietota dejonizētā ūdenī un 1M KHCO<sub>3</sub> šķīdumā. 1M KHCO<sub>3</sub> tika izvēlēts tāpēc, ka to visbiežāk izmanto CO<sub>2</sub> pārveidotajos [3] kā elektrolītu šķīdumu, kas ir tiešā saskarē ar membrānu. Vēl kā elektrolītu šķīdumu var izmantot KOH šķīdumu, kurš tiek piesātināts ar CO<sub>2</sub> [3].

**2.3. Titrimetriska parauga analīze**

**0,05M NaOH šķīduma pagatavošana:** Uz laboratorijas svāriem tika nosvērti 0,50g NaOH. Tas tika izšķīdināts 250ml mērkolbā ar dejonizētu ūdeni. NaOH standartizēšanas dati attēloti 2.2. tabulā.

**0,1M NaCl šķīduma pagatavošana:** Uz laboratorijas svāriem tika nosvērti 2,90g NaCl. Tas tika izšķīdināts 500ml mērkolbā ar dejonizētu ūdeni.

**0,025M C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> standartšķīduma pagatavošana:** Uz analītiskajiem svāriem tika nosvērti 0,1578g C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Tas tika izšķīdināts 250ml mērkolbā ar dejonizētu ūdeni.

$$C_{C_2H_2O_4} = \frac{m_{C_2H_2O_4}}{M_{C_2H_2O_4} \cdot V_{kop}} = \frac{0,1575g}{126,07g/mol \cdot 0,250L} = 0,004997 \frac{mol}{L} \quad (2.1)$$

Sulfonētā PĒĒK paraugu (pirms tas izšķīdināts DMF un izliets membrānā) 0,1M NaCl šķīdumā sildīja ~60°C temperatūrā 40 minūtes, pēc tam atdzesēja, tam piepilināja 3 pilienus fenolftaleīna šķīduma. Paraugus titrēja ar 0,01M NaOH līdz nezūdoši sārtam krāsojumam. Titrēšanu atkārtoja trīs reizes. NaOH standartizēja ar skābeņskābes šķīdumu. Standartizēšana noris pēc 2.2 vienādojuma.



2.2.tabula.

#### NaOH standartizēšana

Nr. p. k.	V <sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> , mL	V <sub>NaOH</sub> , mL	C <sub>NaOH</sub> , mol/L
1.	10	10,2	0,04902
2.	10	10,15	0,04926
3.	10	10,25	0,04878
Vidēji:		10,20	0,04902

NaOH koncentrāciju aprēķina pēc (2.3) vienādojuma

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} \cdot 2}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{2 \cdot 0,024999 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 10 \text{ mL}}{10,20 \text{ mL}} = 0,04902 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (2.3)$$

Titrēšana noris pēc (2.4) vienādojuma



$$n_{\text{H}^+} = n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \quad (2.5)$$

Jonu apmaiņas kapacitāti aprēķina pēc 2.6 vienādojuma:

$$IEC = \frac{n_{\text{H}^+}}{m_{\text{par.}}} \cdot 1000 \quad (2.6)$$

Sulfonēšanās pakāpi aprēķina pēc 2.10 vienādojuma:

$$DS = \frac{\text{SPĒĒK molārā daudzuma vienība}}{\text{SPĒĒK molārā daudzuma vienība} + \text{PĒĒK molārā daudzuma vienība}} \quad (2.7)$$

Molāro SPĒĒK daudzumu (N<sub>1</sub>) vienā gramā SPĒĒK aprēķina pēc 2.8 vienādojuma

$$N_1 = 0,001 \cdot IEC \quad (2.8)$$

Molāro PĒĒK daudzumu (N<sub>2</sub>) vienā gramā PĒĒK aprēķina pēc 2.9 vienādojuma, kur

M<sub>1</sub> – SPĒĒK molmasa ( $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) un M<sub>2</sub> – PĒĒK molmasa ( $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ )

$$N_2 = \frac{(1 - 0,001 \cdot IEC \cdot M_1)}{M_2} \quad (2.9)$$

Ievietojot vienādojumu 2.8 un vienādojumu 2.9 vienādojumā 2.7 iegūst 2.10 vienādojumu.

$$DS = \frac{288 \cdot IEC}{(1000 - 80 \cdot IEC)} \quad (2.10)$$

Maksimālais  $IEC_{\max} \approx 2,72 \frac{mmol}{g}$ , kad  $DS = 100\%$

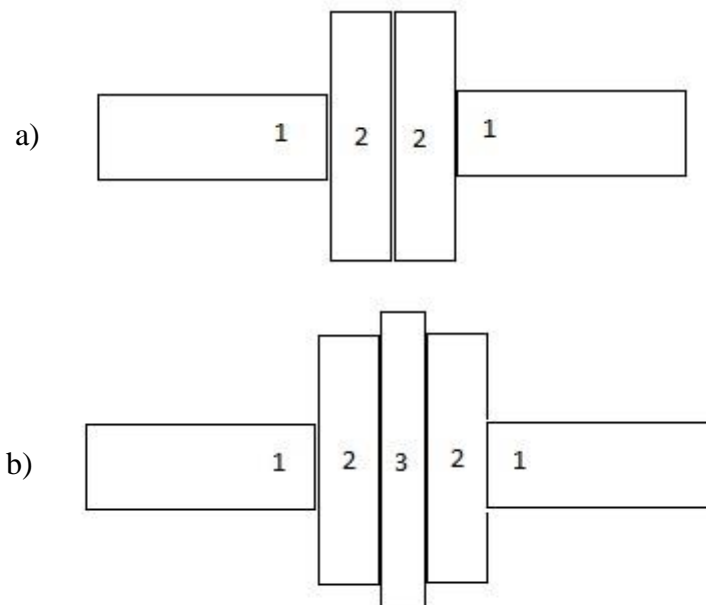
Pēc 2.11 vienādojuma var aprēķināt ātruma konstanti  $k(\frac{L}{mol \cdot h})$ , kur  $b$  – skābes molārā koncentrācija ( $\frac{mol}{L}$ ).

$$\ln\left(\frac{1}{1-DS}\right) = kbt \quad (2.11)$$

## 2.5. Impedances mērīšana

**Nafion® membrānas aktivēšana:** Pirms impedances mērījumiem nepieciešams aktivēt Nafion® membrānu, ko aktivēja ar 0,1M sērskābes šķīdumu. Sērskābes šķīdumu ielēja vārglāzē un ievietoja tajā membrānu. Uz elektriskās plītiņas to karsēja vienu stundu, tad atdzesēja un pēc tam skaloja Nafion® membrānu ar dejonizētu ūdeni. Nafion® membrānu izturēja dejonizētā ūdenī diennakti pirms to lietoja impedances mērījumiem.

**Impedances mērīšana:** Membrānas tika sagrieztas  $1\text{cm}^2$  lielos gabalos. Lai varētu pilnvērtīgi izmērīt membrānas vadītspēju, vismaz 24h pirms membrānas tika iemērkta dejonizētā ūdenī, jo mērījumi tiek veikti pie  $RH=100\%$ . Elektrovadītspēju mērīja istabas temperatūrā ( $\sim 23^\circ\text{C}$ ), ar Autolab potenciostata/galvanostata iekārtu, kur pie “edit frequencies” uzstāda aparāta darba režīmu, kas ir frekvencēs no 50000 Hz līdz 100 Hz, maiņstrāvas potenciāla amplitūda – 0,01V. Spailēs starp diviem vara elektrodiem un folija gabaliem (lai uzlabotu elektrodu un membrānas saskares virsmu) tika izveidota mērāmā šūna, kas sastāv no 2 Nafion® membrānām un izmērīta to pretestība. Pēc tam šūnai pievienoja klāt vēl mērāmo SPĒĒK membrānu (ievietoja starp divām Nafion® membrānām)(skat. 2.1.att.)([23]).



2.1.att. Impedances mērišanas šūna

kur a) - šūna ar 2 Nafion® membrānām;

b) - šūna ar 2 Nafion® membrānām un mērāmo SPĒĒK membrānu;

1. – vara elektrods;

2. – Nafion® membrāna;

3. – pētāmā SPĒĒK membrāna.

No 2.1.att šūnas impedance aprakstīta 2.11 vienādojumā

$$Z_b = Z_{12} + Z_3 + 2Z_2 \quad (2.11)$$

kur  $Z_b$  – 2.1.attēla b) varianta šūnas kopējā impedance,  $\Omega$

$Z_{12}$  – Elektroda un Nafion® membrānas robežvirsmas impedance,  $\Omega$

$Z_3$  – SPĒĒK membrānas impedance,  $\Omega$

$Z_2$  - Nafion® membrānas impedance,  $\Omega$ .

Mērījumi tika veikti, izmantojot tikai 2 Nafion® membrānas (bez SPĒĒK membrānas), skat.

2.1. attēlu a) variantu. Iegūstot 2.12 impedances vienādojumu.

$$Z_a = Z_{12} + 2Z_2 \quad (2.12)$$

, kur  $Z_a$  – kopējā impedance 2.x.attēla a) varianta šūnai,  $\Omega$

$Z_{12}$  – Elektroda un Nafion® membrānas robežvirsmas impedance,  $\Omega$

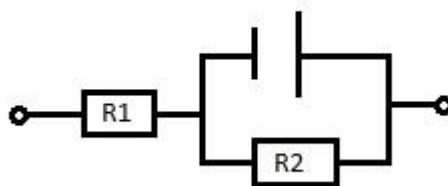
$Z_2$  - Nafion® membrānas impedance,  $\Omega$ .

No vienādojuma 2.11. iespējams atņemt vienādojumu 2.12 un iegūst vienādojumu 2.13.

$$Z_{kop} = Z_b - Z_a = Z_{12} + Z_3 + 2Z_2 - (Z_{12} + 2Z_2) = Z_3 \quad (2.13)$$

Tāpēc mērījumiem var izmantot vienādojumu 2.14.

$$R_{kop}=R_{naf} + R_{membr} \quad (2.14.)$$



2.2.att. **Rendlsa shēma** [24]

Elektro vadītspēju aprēķina pēc 215. vienādojuma.

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} = \frac{156 \cdot 10^{-4}}{1,50 \cdot 1,00} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm} \quad (2.15)$$

kur  $\sigma$  - elektro vadītspēja S/cm;

$l$  – membrānas biezums, cm;

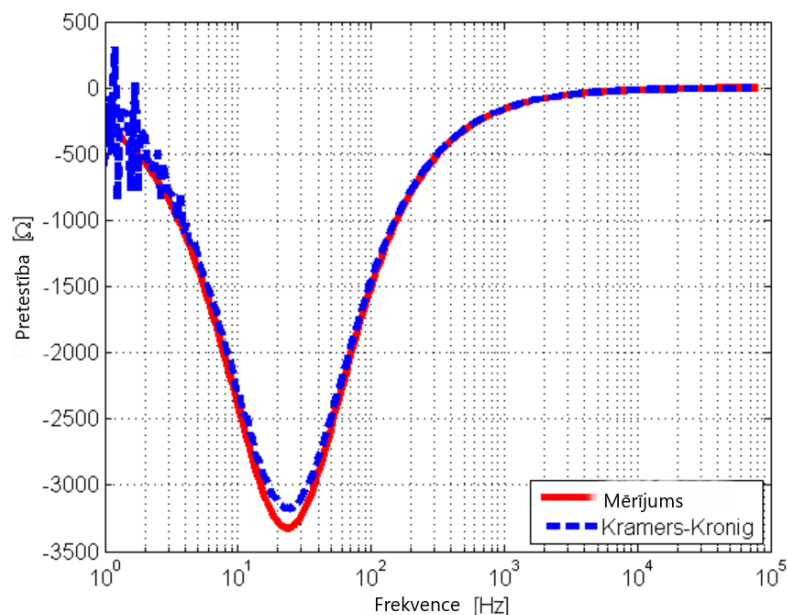
$R_{membrānai} = \Delta R$  – pētāmās membrānas pretestība,  $\Omega$ ;

$S$  – membrānas laukums,  $\text{cm}^2$

***Krāmera – Kroniga testa pielietošana impedances mērījumiem:***

Krāmera – Kroniga testu parasti izmanto impedances analīzes mērījumu apstiprināšanai. Krāmera – Kroniga tests balstās uz to, ka reālo impedances daļu var iegūt no tās imaginārās daļas un pretēji, ja kāda no tām daļām ir pieejama visās frekvencēs. Dažās situācijās ir iespējams veikt mērījumus vienai daļai un, izmantojot šo testu, iegūt otru daļu. Darbības princips ir pēc 2.2.attēlā parādītās Rendlsa shēmas[25].

2.3.attēlā parādīts impedances veiktā mērījuma salīdzinājums ar pēc Krāmera – Kroniga testa aprēķinātas pretestības[25].



2.3.att. Krāmera – Kroniga testa aprēķina salīdzinājums ar patieso mērījumu[25]

## 2.6. Termogravimetriskā analīze

Termogravimetriskā analīze paraugiem pirms un pēc izturēšanas ūdenī (izņemot nemodificēto membrānu) tika veikta ar TGA-DSK iekārtu Labsys evo. Pirms mērīšanas analīzes paraugi tika nosvērti. Kā reference tika izmantots tukšs parauga trauciņš(400μl alumīnija tīģelis), kā arī tika izmantots parauga turētājs, kurš paredzēts sildīšanai līdz 800°C. Pirms eksperimenta tika līdzsvarots parauga turētājs ar atsvara lodītēm, lai masa būtu pēc iespējas tuvāk 0. Programma tika izpildīta četros soļos:

- Pirmajā solī paraugs tika sildīts līdz 100°C ar soli 10°C minūtē, tiek izpumpēts gaiss.
- Otrajā solī 8 minūtes turpināja sildīt šajā temperatūrā, lai atbrīvotos no liekā ūdens paraugā, gaisa vietā tiek iepildīts argons ar plūsmu 100mL/min.
- Trešajā solī paraugu turpināja sildīt ar soli 10°C/min līdz 450°C un 5 minūtes turpināja sildīt šajā temperatūrā. Argona plūsma samazināta līdz 20ml/min.
- Nākamais solis ir dzesēšana, kur no 450°C atdzesēja līdz 40°C

Analīzē kā inertā gāze tika izmantots argons. Nepieciešamā spiediena nodrošināšanai tika izmantots vakuumsūkņi un iekārtas dzesēšanai ūdens plūsma.

Paraugiem, kas izturēti 1M KHCO<sub>3</sub> šķīdumā tika izmantots diferenciāli skenējošais kalorimetrs/termogravimetrs Mettler Toledo TGA/DSC 2 Star System, slāpekļa atmosfērā, parauga un references kausiņu materiāls – alumīnijs, horizontālā balansēšanas sistēma, analīzes metodes programma – karsēšana no 30°C līdz 600°C ar karsēšanas ātrumu 10°C/min.

## 2.7. Viļņu dispersijas rentgenfluorescences spektroskopijas analīze

Viļņu dispersijas rentgenfluorescences spektroskopijas analīze tika veikta ar Bruker S8 TIGER rentgenfluorescences spektrometru, kura jauda ir 4kW. Analizējamās kompozītmembrānas un Nafion® membrāna tika sagrieztas un ievietotas 5mm parauga turētājā trīs kārtās. Mērījumiem tika izmantota 5mm kolimatora maska. Izmantotā analīzes metode – elementi, cieti materiāli, *full analysis*, hēlija atmosfērā.

### 3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

#### 3.1. Titrimetriska SPĒĒK analīze

Darbā tika sekmīgi veikta PĒĒK sulfonēšana 60°C temperatūrā ar koncentrētu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sulfonēšanas pakāpe tika noteikta ar titrimetrijas metodi, iegūto SPĒĒK paraugu titrēšanas rezultāti atspoguļoti 3.1. tabulā.

3.1.tabula.

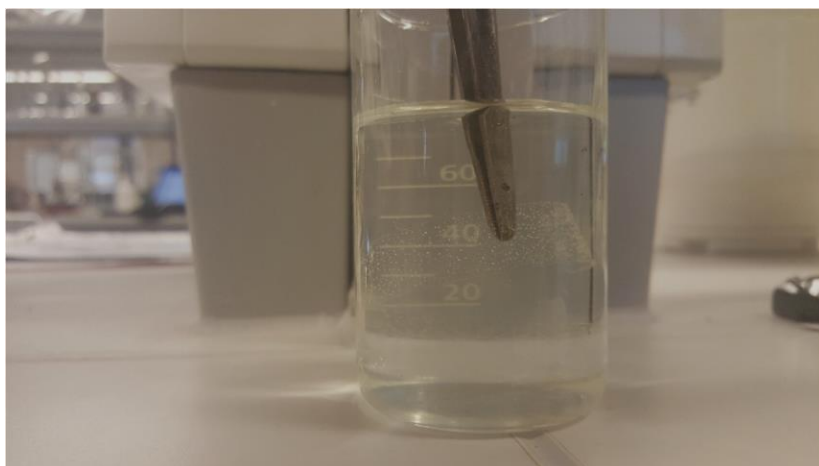
Sulfonēta PĒĒK titrēšanas rezultāti

Nr.p.k.	m <sub>iesv</sub> , g	V <sub>NaOH</sub> , ml	IEC, mmol/g	DS, %	DS <sub>vid</sub> , %	Sn, %	DI, %
1.	0,1327	5,60	2,069	71,4	71,4	0,2	0,4
2.	0,1490	6,30	2,073	71,6			
3.	0,1377	5,80	2,065	71,2			

Pēc titrēšanas rezultātiem ir redzams, ka iegūtās SPĒĒK membrānas ir ar sulfonēšanās pakāpi DS=71,4±0,4%, kas pēc literatūras datiem [26] ir optimālākā sulfonēšanās pakāpe SPĒĒK membrānām.

**Kompozītmembrānu izgatavošana:** šajā darbā tika veiksmīgi izgatavotas SPĒĒK/JŠ kompozītmembrānas ar dažādām jonu šķidrums koncentrācijām tajā. Vizuāli membrānas bija homogēnas, dzeltenā krāsā, bez redzamiem defektiem, taču iegūto membrānu biezums nebija vienmērīgs visās membrānas vietās, kas varēja rasties no Petri trauciņa nevienmērīgās virsmas un defektiem, kā arī gaisa termostats nav pilnībā nolīmeņots, kas membrānas žūšanas laikā rada sabiezējumu kādā membrānas pusē. Darbā iespējami uzlabojumi, izvēloties traukus bez defektiem un ar vienmērīgu virsmu, kā arī veikt uzlabojumus gaisa termostata iekārtai, lai tā būtu tieši piemērota vienmērīgu membrānu izgatavei.

Ievietojot kompozītmembrānas 1M KHCO<sub>3</sub> šķīdumā, tika novērota CO<sub>2</sub> izdalīšanās uz membrānas virsmas (skat. 3.1.attēlu)



3.1.att. CO<sub>2</sub> izdalīšanās uz membrānas virsmas 1M KHCO<sub>3</sub>

### 3.2. Viļņu dispersijas rentgenfluorescences spektroskopijas mērījumi

Iegūtās SPĒĒK membrānas pirms un pēc izturēšanas 1M KHCO<sub>3</sub> tika analizētas rentgenfluorescences spektrometrā, kur rezultāti atspoguļoti 3.2.tabulā.

3.2.tabula.

#### Viļņu dispersijas rentgenfluorescences spektroskopijas mērījumi kompozītmembrānām

paraugs	Pirms 24h KHCO <sub>3</sub>			Pēc 24h KHCO <sub>3</sub>		
	S, %	K,%	P,%	S,%	K,%	P,%
Nemodificēta SPĒĒK membrāna	7,13	-	-	6,79	11,07	-
1,00	6,89	-	0,58	7,57	11,90	-
2,00	6,88	-	1,10	6,97	11,36	-
3,00	6,83	-	1,27	6,63	10,99	-
5,00	6,19	-	1,81	7,13	11,73	-
7,00	7,00	-	2,85	6,80	11,73	-
9,00	6,01	-	3,46	7,29	10,01	-
10,00	5,71	-	4,24	7,77	12,38	-
Nafion® membrāna	3,54	-	-	3,60	6,41	-

Kā redzams 3.2.tabulā, visām kompozītmembrānām pirms to izturēšanas 1M KHCO<sub>3</sub> šķīdumā to sastāvā nebija kālija, savukārt, pēc to izturēšanas šajā šķīdumā visu SPĒĒK kompozītmembrānu sastāvā redzams 10-12% kālija, taču Nafion® membrānas sastāvā tikai 6,41%. Kā arī pirms šo paraugu izturēšanas 1M KHCO<sub>3</sub> šķīdumā paraugiem ar jonu šķīdumu tika novērots fosfora saturs membrānās, savukārt, pēc tam viss fosfora saturs ir pazudis, kas

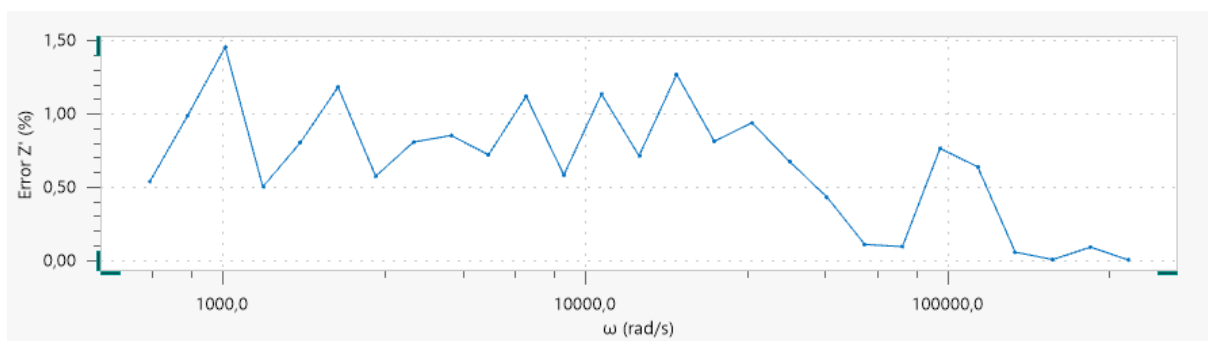
nozīmē, ka jonu šķidrums ir izdifundējies no visām membrānām un pēc šī eksperimenta vairs nav kompozītmembrānu sastāvā.

Iegūtās membrānas bija pārāk plānas, lai tās liktu parauga turētājā vienā kārtā, tāpēc bija nepieciešams likt tās vairākās kārtās (vismaz 3). Darbā iespējami uzlabojumi, veicot vismaz 3 mērījumus katrai membrānai no 3 dažādām membrānas vietām (vienas malas, vidus un otras malas), jo kā jau tika minēts 3.1. sadaļā, tad membrānu biezums bija nevienmērīgs.

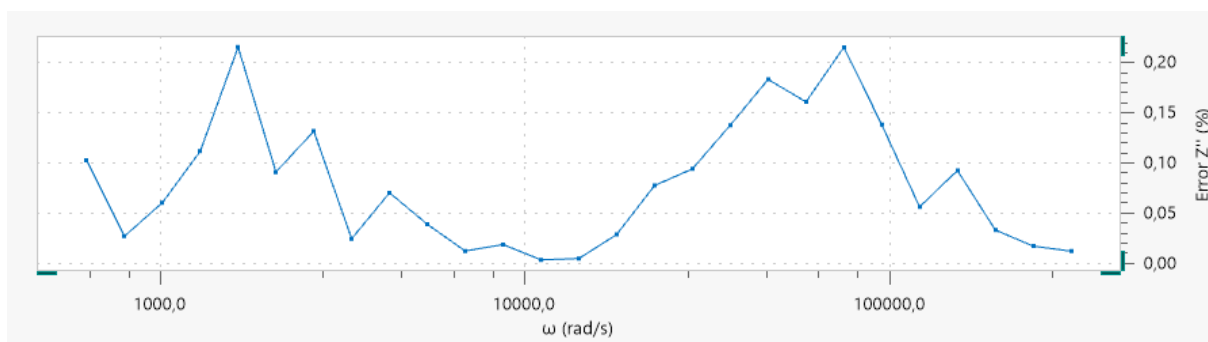
### 3.2. Kompozītmembrānu elektrovadītspējas mērījumi

Veicot kompozītmembrānu impedances mērījumus, ieguva šo membrānu pretestību, iegūto taisni ekstrapolējot pie augstākajām frekvencēm. Pretestības rezultāti tika iegūti sakarībā ar 2.1. attēlā parādīto šūnu un 2.14. vienādojumu. Pretestības nolasišanai izmanto funkciju *Regression*, ekstrapolējot pie augstākajām frekvencēm un pēc iegūtā taisnes vienādojuma aprēķina iegūto pretestību pie  $x=0$ .

Lai novērtētu kļūdu, tika izmantots Krāmera-Kroniga tests, kura piemērs ir redzams 3.2. attēlā reālai daļai un 3.3. attēlā imaginārai daļai. Kā redzams, tad kļūdas ir salīdzinoši mazas gan reālajā, gan arī imaginārajā daļā, pie zemākajām frekvencēm sasniedz 1,5% reālajā daļā un 0,20% imaginārajā.

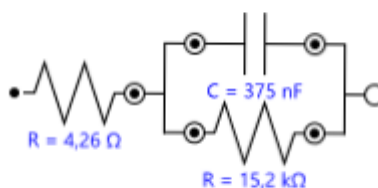


3.2.att. Krāmera-Kroniga tests reālai daļai 4.P kompozītmembrānai



3.3.att. Krāmera-Kroniga tests imaginārai daļai 4.P kompozītmembrānai

Iegūto impedances rezultātu ticamību apstiprina mērījumos veikto kapacitātes pārbaude sadaļā *Equivalent circuit*, kuras piemērs atspoguļots 3.4.attēlā.



### 3.4.att. Kapacitātes pārbaude 3.P parauga mērījumam

Iegūtās kapacitātes vērtības svārstās no 220-400 nF, kas nozīmē, ka visiem mērījumiem spaiļes tiek vienmērīgi saspīestas, jo uz šūnu ir līdzīgs spiediens visiem mērījumiem.

Membrānu elektrovadītspējas mērījumi pēc 24h izturēšanas H<sub>2</sub>O atspoguļoti 3.3.tabulā, taču pēc izturēšanas 1M KHCO<sub>3</sub> šķīdumā – 3.4.tabulā.

3.3.tabula.

Elektrovadītspējas mērījumi pēc 24h izturēšanas H<sub>2</sub>O

Paraugs	JŠ, %	dvid, μm	Rkop, Ω	Rkop(vid), Ω	Sn, Ω	DI, Ω	Rnaf, Ω	ΔR, Ω	σ, S·cm <sup>-1</sup>
1.P	3,47	156	2,601	2,64	0,12	0,3	1,11	1,5	0,010
			2,545						
			2,773						
2.P	7,25	119	2,107	2,14	0,04	0,10	1,11	1,0	0,012
			2,127						
			2,182						
3.P	10,04	160	1,678	1,8	0,07	0,2	1,11	0,6	0,025
			1,806						
			1,781						
4.P	14,52	153	1,542	1,53	0,02	0,04	1,11	0,45	0,037
			1,510						
			1,530						
6.P	18,10	152	1,808	1,77	0,05	0,13	1,11	0,66	0,023
			1,706						
			1,784						
7.P	22,74	163	3,838	3,87	0,06	0,14	1,11	2,8	0,005
			3,933						
			3,829						

Paraugs	JŠ, %	dvid, μm	Rkop, Ω	Rkop(vid), Ω	Sn, Ω	DI, Ω	Rnaf, Ω	ΔR, Ω	σ, S·cm <sup>-1</sup>
8.P	24,71	134	5,244	5,1	0,11	0,3	1,11	4,0	0,003
			5,075						
			5,046						
Nemodificēta membrāna	-	109	3,346	3,39	0,04	0,11	1,11	2,3	0,005
			3,433						
			3,389						
Nafion® membrāna	-	206	1,320	1,24	0,07	0,2	0,55	0,69	0,030
			1,201						
			1,183						

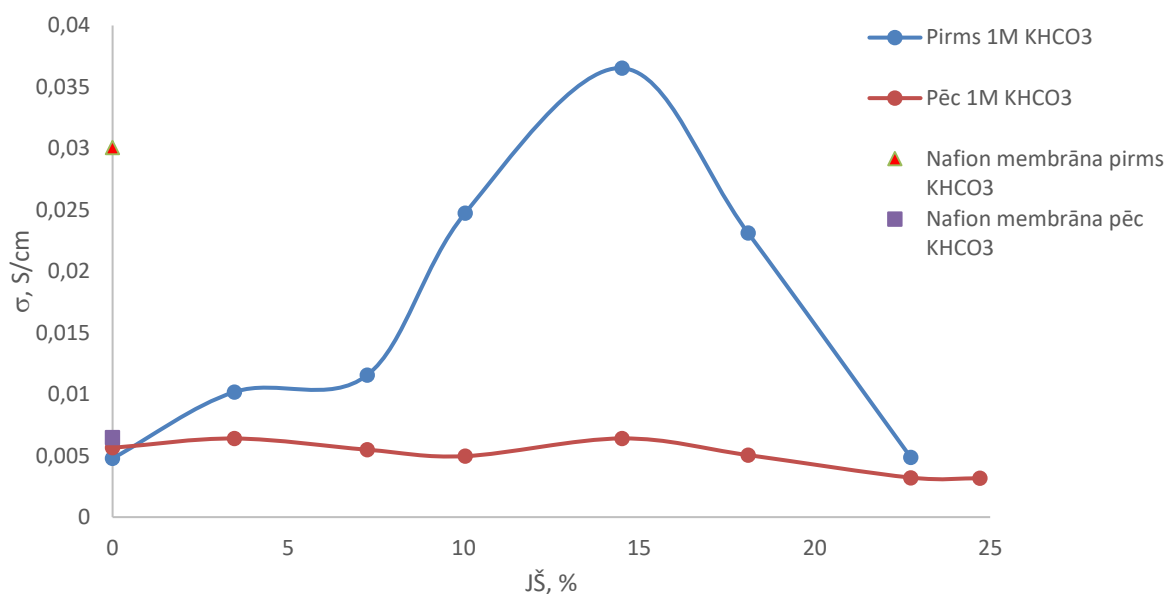
Kā redzams, 3.3. tabulā, tad visaugstākā membrānas elektrovadītspēja novērota 4.P ar 14,52% jonu šķidrums, pēc tam seko Nafion® membrāna ar  $\sigma = 0,030 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.4.tabula

#### Elektrovadītspējas mērījumi pēc 24h izturēšanas 1M KHCO<sub>3</sub>

Paraugs	JŠ(sākotnēji), %	dvid, μm	Rkop, Ω	Rkop(vid), Ω	Sn, Ω	DI, Ω	Rnaf, Ω	ΔR, Ω	σ, S·cm <sup>-1</sup>
1.P	3,47	111	2,733	2,8	0,11	0,3	1,111	1,7	0,006
			2,838						
			2,959						
2.P	7,25	114	2,695	2,76	0,06	0,15	1,11	1,7	0,007
			2,778						
			2,811						
3.P	10,04	207	5,253	5,28	0,06	0,15	1,11	4,2	0,005
			5,348						
			5,239						
4.P	14,52	110	2,764	2,8	0,11	0,3	1,11	1,7	0,006
			2,759						
			2,956						
6.P	18,10	153	4,213	4,1	0,07	0,2	1,11	3,0	0,005
			4,112						
			4,089						
7.P	22,74	129	5,079	5,12	0,04	0,11	1,11	4,0	0,003
			5,166						
			5,119						
8.P	24,71	127	5,244	5,1	0,11	0,3	1,11	4,0	0,003
			5,075						
			5,046						
Nemodificēta membrāna	-	121	3,169	3,3	0,14	0,3	1,11	2,1	0,006
			3,175						
			3,416						
Nafion® membrāna	-	180	3,374	3,3	0,05	0,11	0,55	2,8	0,006
			3,284						
			3,323						

Redzams, ka pēc izturēšanas 1M KHCO<sub>3</sub> šķīdumā, membrānas elektrovadītspēja strauji samazinās visiem kompozītmembrānu paraugiem, kas nozīmē, ka visi kustīgie protoni, kas nodrošina šo elektrovadītspēju ir nomainīti uz K<sup>+</sup> joniem, kas samazina šo membrānu vadītspēju. Pēc 3.3. tabulas un 3.4. tabulas, tika konstruēts 3.5. attēlā redzamais grafiks, kur attēlota kompozītmembrānu elektrovadītspēja atkarībā no jonu šķidrums sākotnējās koncentrācijas membrānā. Šim grafikam klāt pievienoti Nafion® membrānu elektrovadītspējas mērījumi.



3.5.att.Membrānu elektrovadītspēja atkarībā no jonu šķidrums koncentrācijas.

Kā redzams 3.5.attēlā, tad visas membrānas pēc to izturēšanas elektrolītu šķīdumā, zaudē elektrovadītspēju, ieskaitot pat Nafion® membrānu, kas pirms tam ir uzrādījusi augstu vadītspēju.

Darbā tika mērītas masas izmaiņas pēc kompozītmembrānu izturēšanas dejonizētā ūdenī (iegūtie rezultāti attēloti 3.5.tabulā) un 1M KHCO<sub>3</sub> (iegūtie rezultāti attēloti 3.6.tabulā).

Masas izmaiņas un biezuma mērījumi pēc 24h izturēšanas H<sub>2</sub>O

Pirms 24h ūdenī						Pēc 24h ūdenī						
Nr.p.k.	m <sub>p</sub> , g	d, mm	dvid, mm	Sn, mm	DI,mm	m <sub>p</sub> , g	d, mm	dvid, mm	Sn, mm	DI,mm	masas pieaugums, %	biezuma pieaugums, %
1.P	0,0259	0,130	0,133	0,003	0,008	0,0348	0,156	0,156	0,005	0,011	34	17
		0,132					0,160					
		0,136					0,151					
3.P	0,0167	0,132	0,134	0,002	0,004	0,0223	0,162	0,160	0,002	0,004	34	20
		0,134					0,160					
		0,135					0,159					
4.P	0,0230	0,131	0,130	0,002	0,004	0,0300	0,155	0,153	0,007	0,017	30	18
		0,128					0,145					
		0,130					0,158					
6.P	0,0232	0,135	0,137	0,002	0,005	0,0305	0,164	0,163	0,001	0,003	31	19
		0,138					0,164					
		0,139					0,162					
7.P	0,0251	0,111	0,112	0,0010	0,002	0,0321	0,134	0,134	0,003	0,006	28	19
		0,112					0,136					
		0,113					0,131					

Pirms 24h ūdenī						Pēc 24h ūdenī						
Nr.p.k.	m <sub>p</sub> , g	d, mm	d <sub>vid</sub> , mm	Sn, mm	DI,mm	m <sub>p</sub> , g	d, mm	d <sub>vid</sub> , mm	Sn, mm	DI,mm	masas pieaugums, %	biezuma pieaugums, %
Nemodificēta membrāna	0,0202	0,099	0,099	0,0006	0,0014	0,0264	0,109	0,109	0,0010	0,002	31	10
		0,100					0,110					
		0,099					0,108					

3.6.tabula

**Masas izmaiņas un biežuma mērījumi pēc 24h izturēšanas 1M KHCO<sub>3</sub>**

Pirms 24h 1M KHCO <sub>3</sub>						Pēc 24h 1M KHCO <sub>3</sub>						
Nr.p.k.	m <sub>p</sub> , g	d, mm	d <sub>vid</sub> , mm	Sn, mm	DI,mm	m <sub>p</sub> , g	d, mm	d <sub>vid</sub> , mm	Sn, mm	DI,mm	masas izmaiņas, %	biezuma izmaiņas, %
1.P	0,1944	0,098	0,097	0,0012	0,003	0,2442	0,110	0,111	0,002	0,004	26	14
		0,098					0,111					
		0,096					0,113					
2.P	0,1842	0,097	0,100	0,003	0,006	0,2193	0,113	0,114	0,002	0,004	19	14
		0,102					0,116					
		0,100					0,113					
3.P	0,2107	0,185	0,186	0,003	0,008	0,2622	0,204	0,207	0,002	0,006	24	11
		0,184					0,208					
		0,190					0,208					

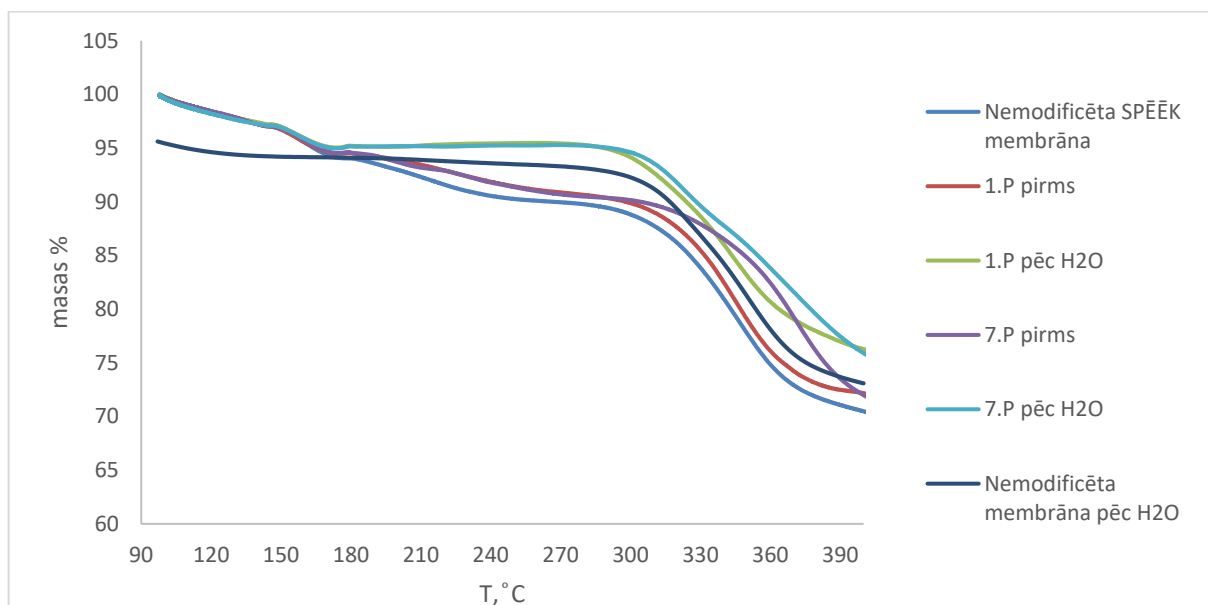
Pirms 24h 1M KHCO <sub>3</sub>						Pēc 24h 1M KHCO <sub>3</sub>						
Nr.p.k.	m <sub>p</sub> , g	d, mm	d <sub>vid</sub> , mm	Sn, mm	DI,mm	m <sub>p</sub> , g	d, mm	d <sub>vid</sub> , mm	Sn, mm	DI,mm	masas izmaiņas, %	biezuma izmaiņas, %
4.P	0,2034	0,103	0,100	0,003	0,007	0,2551	0,110	0,110	0,002	0,005	25	10
		0,100					0,108					
		0,097					0,112					
6.P	0,2039	0,128	0,126	0,003	0,007	0,2581	0,154	0,153	0,0006	0,0014	27	22
		0,123					0,153					
		0,126					0,153					
7.P	0,2055	0,111	0,112	0,0010	0,002	0,2563	0,127	0,129	0,002	0,004	25	15
		0,112					0,129					
		0,113					0,130					
8.P	0,2078	0,120	0,122	0,002	0,005	0,2485	0,128	0,127	0,002	0,004	3	4
		0,122					0,127					
		0,124					0,125					
Nemodificēta membrāna	0,1994	0,107	0,108	0,002	0,005	0,2511	0,121	0,121	0,0010	0,002	25	12
		0,106					0,122					
		0,110					0,120					
Nafion® membrāna	0,2504	0,208	0,206	0,002	0,004	0,2255	0,180	0,180	0,0010	0,002	-10	-13
		0,205					0,181					
		0,206					0,179					

Pēc membrānu izturēšanas dejonizētā ūdenī, to masa ir pieaugusi par ~28 - 34% neatkarībā no kompozītmembrānas jonu šķidrums procentuālā sastāva un biežums pieaudzis 17 - 20% kompozītmembrānām, taču nemodificētajai SPĒĒK membrānai biežums pieaug tikai par 10%. Izturot šos pašus paraugus 1M KHCO<sub>3</sub> šķīdumā kompozītmembrānām (ieskaitot nemodificēto membrānu) masa pieauga par 19 - 27%, izņemot 8.P, kam netika veikta ūdens uzņemšanas mērījumi. 8.P membrānas masa pieauga tikai par 3% un biežums tikai par 4%.

Nafion membrānai, kura pirms tam tika aktivēta un izturēta dejonizētā ūdenī, masa samazinājās par 10% un biežums par 13%. Neaktivētai un neizturētai dejonizētā ūdenī Nafion membrānai nebija iespējams veikt masas izmaiņas un biežuma izmaiņas, jo neaktivētā membrāna pēc biežuma un masas palika nemainīga pēc izturēšanas 1M KHCO<sub>3</sub> šķīdumā.

### 3.3. Termogravimetriskā analīze

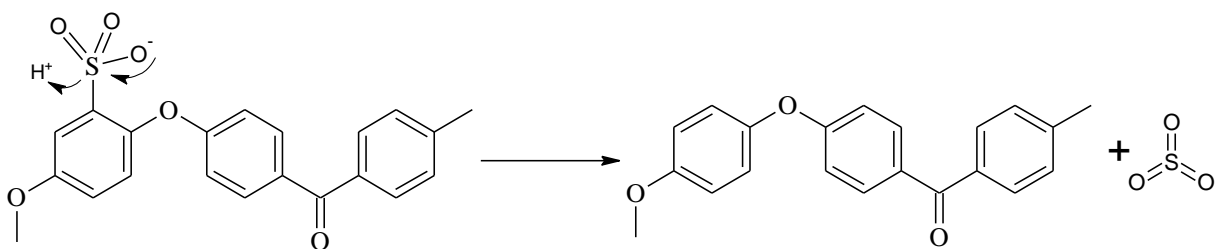
Darbā tika sekmīgi veikta termogravimetriskā analīze paraugiem pirms un pēc izturēšanas dejonizētā ūdenī un elektrolītu šķīdumā, kur rezultāti ir atspoguļoti 3.6.attēlā un 3.x.attēlā.



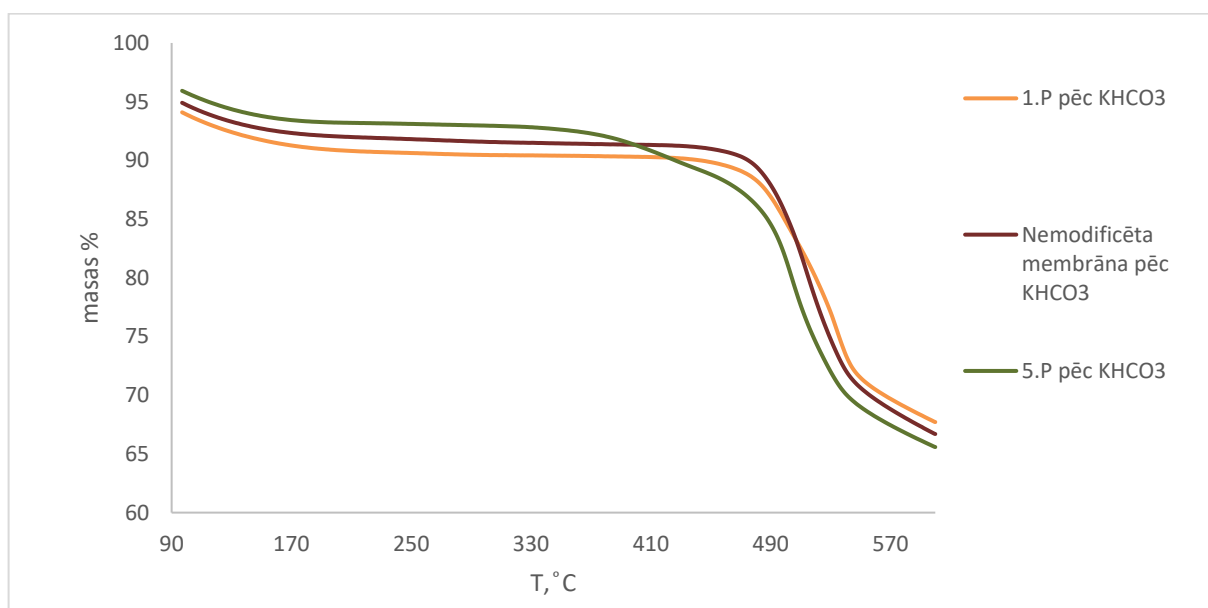
3.6.att. Termogravimetriskās analīzes līknes pirms un pēc 24h izturēšanas dejonizētā ūdenī

3.5.attēlā redzams, ka pēc izturēšanas dejonizētā ūdenī masas zudumi temperatūrā no 170 – 300°C ir samazinājušies par ~ 4%, kā arī, salīdzinot nemodificēto membrānu ar tām, kurām pievienots jonu šķidrums un analizētas pirms elektrovadītspējas, redzams, ka iepriekšminētajā intervālā masas zudums ir samazinājies par ~1%. Jāņem vērā, ka TG analīzes netika uzņemtas uzreiz pēc elektrovadītspējas mērījumiem, bet tika ievietotas aiztaisāmos

maisīnos un saglabāti līdz analīzei, kas varēja radīt to, ka parādās masas zudumu samazinājums, jo tas ūdens, ko uzņēmusi membrāna, ir izžuvis. Literatūras avotā [9, 16] salīdzinātas masas izmaiņas atkarībā no sulfonēšanās pakāpes, taču literatūras dati pieejami tikai nemodificētai membrānai. Šie dati sakrīt ar šajā darbā veikto eksperimentu, kur nemodificētai membrānai ar sulfonēšanās pakāpi 71,4% masas zudumi temperatūras diapazonā no ~200 -290°C ir ~10%. Līdz 170°C aiziet absorbētais mitrums un šķīdinātāja atlikumi (DMF), līdz tam visas membrānas ir vienādas, kā literatūrā minēts[9], tad otrais solis ir sulfongrupu sadalīšanās (iespējams pēc reakcijas, kas attēlota 3.7.attēlā), kur redzams, ka pēc izturēšanas dejonizētā ūdenī notikušas izmaiņas ar membrānā esošām sulfongrupām. Kā arī dejonizētajam ūdenim pirms un pēc izturēšanas (nemodificētās membrānas paraugam) tika nomērīts šķīduma pH, kas pirms bija 6,37, taču pēc 4,59 (samazinājās par 1,78 vienībām), kas papildina iepriekš teikto, ka ūdenī ir notikušas izmaiņas ar membrānā esošām sulfongrupām. 3.5.attēlā nemodificētai membrānai pēc izturēšanas dejonizētā ūdens šķīdumā termogravimetriskā līkne tika uzņemta ar citu iekārtu un programmu, tāpat kā 3.8. attēlā esošās līknes, tāpēc tās nedaudz atšķiras.

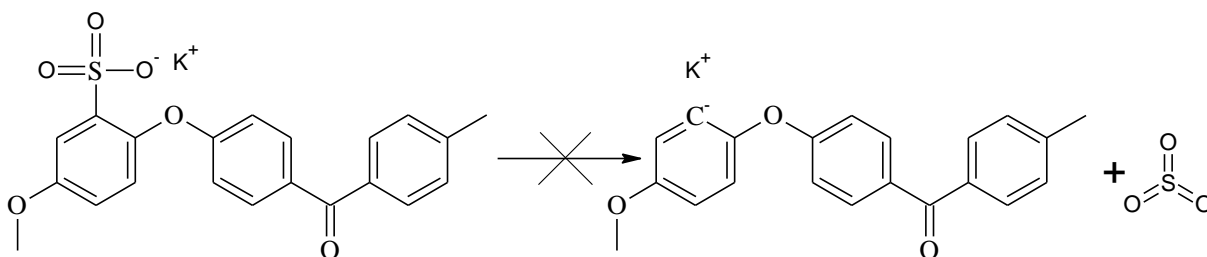


3.7.att. Iespējamā sadalīšanās reakcija pie 200 - 250°C



3.8.att. Termogravimetriskās analīzes līknes pēc 24h izturēšanas 1M KHCO<sub>3</sub>

Salīdzinot 3.6.attēlu ar 3.8. attēlu, tad ir redzams, ka pēc izturēšanas elektrolīta šķīdumā neuzrādās masas zudumi pie 200 - 250°C, kur raksturīgas sulfongrupas atdalīšanās, kas varētu būt skaidrojams ar to, ka sulfongrupas protonu aizvieto  $K^+$  jonu, līdz ar to stabilizējot polimēru, ka membrānas sadalīšanās notiek nevis pie 300 - 400 °C, bet gan pie ~490°C, kas varētu būt skaidrojams ar 3.9.attēlā redzamo reakciju. Arī, līdzīgi kā ar dejonizēta ūdens eksperimentu, pirms un pēc izturēšanas 1M  $KHCO_3$  šķīdumā (nemodificētās membrānas paraugam) tika nomērīts šķīduma pH, kas pirms bija 8,63, taču pēc 8,35 (samazinājās par 0,28 vienībām), kas nozīmē, ka šķīduma pH mainījās pavisam nedaudz.



3.9.att. **Reakcija, kad protons pie sulfongrupas ir nomainīts ar  $KHCO_3$**

SPĒĒK/JŠ kompozītmembrānas ir izmantojamas cietvielu jonikas ierīcēs, bet ne ierīcēs ar šķīdru elektrolītu, jo elektrolītu šķīdumā jonu šķidrums difundē ārā no membrānas.

## SECINĀJUMI

1. Darbā tika izgatavotas SPĒĒK un 1,3-dimetilimidazolija dimetilfosfāta kompozītmembrānas ar dažādām jonu šķidrums koncentrācijām un sulfonēšanās pakāpi  $71,4 \pm 0,4\%$ .
2. Jonu šķidrums difundē no membrānas kā dejonizētā ūdens vidē, tā arī elektrolītu šķīdumā.
3. SPĒĒK/JŠ kompozītmembrānas ir izmantojamas cietvielu jonikas ierīcēs, bet ne ierīcēs ar šķidro elektrolītu.
4.  $\text{KHCO}_3$  uzlabo SPĒĒK/JŠ kompozītmembrānu termisko stabilitāti.
5. Pēc membrānu izturēšanas dejonizētā ūdenī, to masa ir pieaugusi par 28 - 34% un biezums par 17 - 20%, taču pēc to izturēšanas 1M  $\text{KHCO}_3$  šķīdumā masa pieauga par 19 - 27% un biezums par 10-22%.
6. Pēc membrānu izturēšanas 1M  $\text{KHCO}_3$  šķīdumā novēro  $\text{K}^+$  jonu parādīšanos un elektrovadītspējas samazināšanos, salīdzinot ar membrānām, kuras nebija izturētas izturēšanas 1M  $\text{KHCO}_3$  šķīdumā.

## IZMANTOTĀ LITERATŪRA

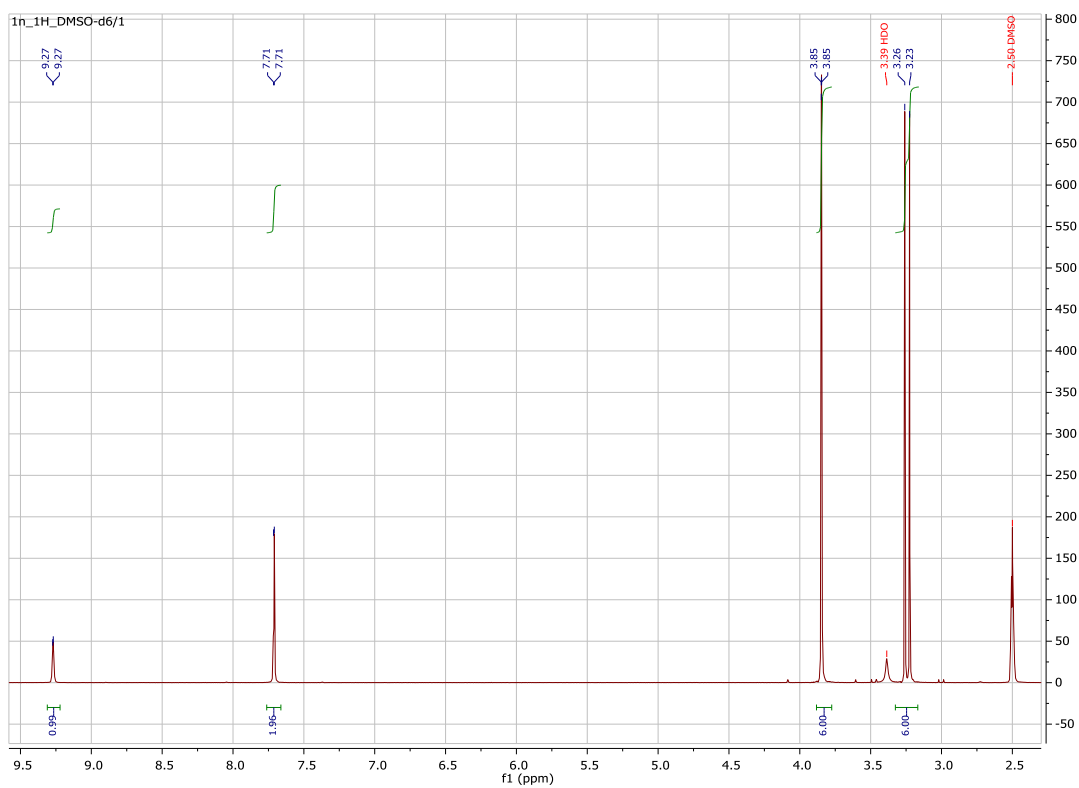
1. Díaz M., Ortiz A., Ortiz I, Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells, *Journal of Membrane Science*, Volume 469, 2014., 379-396.lpp.
2. Parnian M. J., Roowshanzamir S., Gashoul F., Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications, *Energy*, Volume 125, 2017., 614-628.lpp.
3. Federica V., Department of Energy Conversion and Storage Technical University of Denmark, Searching for electrolytes and electrodes for CO<sub>2</sub> reduction below 300 °C, Ph.D. Thesis, Denmark
4. Regis M., Bellare A., Pascolini T., Bracco P, Characterization of thermally annealed PEEK and CFR-PEEK composites: Structure-properties relationships, *Journal of Polymer Degradation and Stability* ,volume 136, 2017., 121.-130.lpp
5. D. Garcia-Gonzalez, J. Jayamohan, S.N., Sotiropoulos, S.-H. Yoon, J. Cook, C.R. Siviour, A. Arias, A. Jérusalem, On the mechanical behaviour of PEEK and HA cranial implants under impact loading, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2017
6. George H. Melton, Edward N. Peters, Ruth K. Arisman, 2 - Engineering Thermoplastics, *Applied Plastics Engineering Handbook*, 2011., 7-21.lpp.
7. Luo H., Proton conducting polymer composite membrane development for Direct Methanol Fuel Cell applications, A Thesis Submitted in Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in the Department of Chemistry, University of the Western Cape, 2008
8. Polyetheretherketone(PEEK)<http://www.makeitfrom.com/material-properties/Polyetheretherketone-PEEK> (tiešsaistē) (skatīts 26.05.2019)
9. Poly(ether ether ketone) <http://polymerdatabase.com/polymers/polyetheretherketone.html> (tiešsaistē) (skatīts 26.05.2019)
10. MELTING POINTS OF POLYMERS  
<http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Polymer%20Tm%20C.html> (tiešsaistē) (skatīts 26.05.2019)
11. Ae Rhan K.,Mohanraj V., Dong Jin Y., Sulfonated-fluorinated copolymer blending membranes containing SPEEK for use as the electrolyte in polymer electrolyte fuel cells (PEFC), *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016

12. Sallah M. T., Jaafar J., et. al., Stability of SPEEK/Cloisite®/TAP nanocomposite membrane under Fenton reagent condition for direct methanol fuel cell application, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 137, 2017., 83-99.lpp.
13. H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications, *Applied Catalysis A: General*, Volume 373, 2010., 1-56.lpp.
14. 1,3-Dimethylimidazolium dimethyl phosphate  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/671444?lang=en&region=LV>  
(tiešsaistē) (skatīts 26.05.2019.)
15. Thermogravimetric analysis <https://nptel.ac.in/courses/115103030/23> (tiešsaistē) (skatīts 26.05.2019)
16. TGA, STA, STA/DSC by Setaram <https://www.setaram.com/wp-content/uploads/2018/10/LABSYServo-EN.pdf> (tiešsaistē) (skatīts 26.05.2019)
17. Gabbott, P.: Principles and Applications of Thermal Analysis; Blackwell Publishing: Oxford, 2008
18. Thermogravimetry for Unmatched Performance <https://anff-q.org.au/wp-content/uploads/2016/07/Thermal-analysis-characterisation-suite-METTLER-TOLEDO-TGA-DSC-1-brochure.pdf> (tiešsaistē) (skatīts 26.05.2019)
19. Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence (WD-XRF) <http://learnxrf.com/wavelength-dispersive-x-ray-fluorescence-wd-xrf/> (tiešsaistē) (skatīts 26.05.2019)
20. X-Ray Fluorescence (XRF)  
[https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRF.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html)  
(tiešsaistē) (skatīts 26.05.2019)
21. Elemental Analysis by WDXRF <https://my.bruker.com/acton/attachment/2655/f-0885/1/-/-/-/elemental-analysis-wdxrf.pdf> (tiešsaistē) (skatīts 26.05.2019)
22. E.J. Dufek, T.E. Lister, S.G. Stone, M.E. McIlwain, *Journal of Electrochemical Society*, 159 (2012) 514-517.lpp.
23. Kāne M., Latvijas Universitāte Ķīmijas fakultāte, Sulfonētu poli(ēter ēter ketonu) un jonu šķidrums kompozīti kā protonvadošu membrānu izejmateriāls, Bakalaura darbs, Rīga, 2017
24. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy  
<https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy> (tiešsaistē) (skatīts 26.05.2019)

25. Kramers–Kronig Test Applied to Impedance Measurements of Electrical Circuits  
<https://www.zhinst.com/blogs/mehdia/2017/09/25/kramers-kronig-test-applied-to-impedance-measurements-of-electrical-circuits/> (tiešsaistē) (skatīts 26.05.2019)
26. Sonpinkam S., Pattavarakorn D., Mechanical Properties of Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) Nanocomposite Membranes, International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 5, 2014, 183.lpp

# PIELIKUMI

## 1.pielikums



### 1,3-Dimetilimidazolijs dimetilfosfāts $^1\text{H}$ KMR spektrs

$^1\text{H}$  NMR spectrum (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 9.27 (1H, s,  $\text{CH}_3\text{N-CH=NCH}_3$ ); 7.71 (2H, d,  $\text{NCH=CHN}$ ); 3.85 (6H, s,  $\text{CH}_3\text{N-C(CH}_3\text{)=NCH}_3$ ); 3.26 (6H, d,  $\text{P(OCH}_3\text{)}_2$ ) ppm.

Maģistra darbs „, Sulfonētu poli(ēter ēter ketonu) un jonu šķidrumu kompozģtmembrānu stabilitāte elektrolģtu ūdens šķģdumos” izstrādāts LU Ķģmģjas fakultātģ.

Ar savu parakstu aplģcinu, ka pģtģjums veikts patstāvģgi, izmantoti tikai tajā norādģtie informāģijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopģja atbilst izdrukai.

Autors: Marta Kāne

Rekomendģju/nerekomendģju darbu aizstāvēšanai

Darba vadģtājs Dr. Ķģm., Asoc. Prof. Guntars Vaivars

\_\_\_\_\_

27.05.2019

Recenzents: Dr. Gunārs Bajārs:

\_\_\_\_\_

27.05.2019

Darbs iesniegts Ķģmģjas fakultātģ: 27.05.2019

Dekāna pilnvarotā persona, metodiģe: \_\_\_\_\_ Vija Gutāne

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudģjuma komisģjas sģdģ:

\_\_\_\_\_ protokols Nr. \_\_\_\_\_ (ieraksta sekretārs)  
(datums) (protokola Nr.)

Komisģjas sekretāre, lektore: \_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (paraksta atšģfrģjums)