

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE



Jūlija Hodakovska

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

Promocijas darba kopsavilkums

Doktora zinātniskā grāda iegūšanai fizikā
Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2011



**LATVIJAS
UNIVERSITĀTE**
ANNO 1919

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā
laika periodā no 2005. līdz 2010. gadam.

Darba raksturs: Disertācija.

Zinātniskais vadītājs:

Dr. phys. vadošais pētnieks **JĀNIS KLEPERIS**,
Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts

Darba recenzenti:

Dr. phys. **Oskars Krievs**, Rīgas Tehniskā Universitāte

Dr. chem. prof. **Arturs Viksna**, Ķīmijas fakultāte, Latvijas Universitāte

Dr. habil. phys. **Donāts Millers**, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts

Darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas
zinātņu nozares promocijas padomes atklātā sēdē 2011. gada 1. martā, pulksten 14.00,
Ķengaraga ielā 8, konferenču zālē.

Ar darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties
Latvijas Universitātes Bibliotēkā (Kaļpaka bulv. 4) un
Latvijas Universitātes Akadēmiskajā Bibliotēkā (Rūpniecības iela 10).

Darbs tapis ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu.

Fizikas, astronomijas un mehānikas specializētās promocijas padomes priekšsēdētājs:
Dr. habil. phys. prof. **Ivars Tāle**

© Jūlija Hodakovska, 2011

© Latvijas Universitāte, 2011

Satura rādītājs

Anotācija	4
1. Ievads	5
1.1. Darba motivācija	5
1.2. Darba mērķi un uzdevumi	6
1.3. Darba novitāte	6
1.4. Autora ieguldījums	7
2. Literatūras apskats	8
2.1. Degvielas šūnu vēsture	8
2.2. Degvielas šūnas sastāvdaļas	8
2.3. Protonu vadāmība membrānās	9
2.4. Strāvu ierobežojošie faktori degvielas šūnā	12
3. Paraugu sintēze un eksperimentālās metodes	14
3.1. Materiāli	14
3.2. Paraugu sintēze	15
3.3. Eksperimentālās metodes	17
4. Rezultātu kopsavilkums	23
4.1. Jaunu materiālu meklējumi protonu apmaiņas membrānai	23
4.1.1. Ūdens absorbcija	24
4.1.2. Ķīmiska stabilitāte	26
4.1.3. Protonu vadītspēja	26
4.1.4. DSC analīze	29
4.1.5. Virsmas pētījumi	30
4.1.6. IR spektroskopiskie mērījumi sulfonēšanas norises identificēšanai	34
4.1.7. Sulfonēšanas pakāpes noteikšana ar elementu analīzes metodi	35
4.1.8. Secinājumi	36
4.2. Jauna elektroda materiāla meklējumi membrānas-elektroda sistēmai	36
4.2.1. SPEEK un polianilīna polimerizācija in situ	36
4.2.2. SPEEK un polianilīns bez oksidētāja	39
4.2.3. SPEEK un polianilīns ar oksidētāju	40
4.2.4. Secinājumi	43
5. Aizstāvāmās tēzes	45
6. Izmantotā literatūra	46
7. Publikācijas	48
Raksti	48
Konferences	48
Pateicības	50

Anotācija

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

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

1. Ievads

1.1. Darba motivācija

Cilvēces attīstība visa tās garumā ir cieši saistīta ar enerģiju; galvenie tās avoti, ko mūsdienu cilvēce izmanto, ir nafta un atomenerģija, abi pieskaitāmi neatjaunojamiem resursiem, turklāt rodas izmeši, kas kaitīgi apkārtējai videi un planētai kopumā. Triviāls šīs situācijas risinājums ir pāreja uz atjaunojamiem energoresursiem, bet to avoti ir vai nu nestabili vai periodiski mainīgi, kas ir saistīts ar konkrētās atrašanās vietas īpatnībām. Tāpēc ir nepieciešama metode, kā videi draudzīgāk saglabāt enerģiju izmantošanai vēlākā laikā. Par vienu no labākām vielām enerģijas glabāšanai uzskata ūdeņradi, jo tam ir ļoti labs enerģijas blīvums uz masas vienību [1]. Vēl viens arguments par labu ūdeņraža izmantošanai ir tā pieejamība gan uz Zemes (savienojumos), gan arī Visumā.

Lai ūdeņraža vai tā saturošu savienojumu pārveides procesos iegūtu enerģiju, ir nepieciešams uzlabot jau esošās metodes vai izveidot ierīces, kas balstās uz citiem darbības principiem ar plašākām enerģijas atdeves iespējam jau teorijas līmeni. Viens no iespējamiem risinājumiem ir kurināmā elementu jeb degvielas šūnu (turpmāk darbā – DŠ) izmantošana.

Membrānas materiāls ir viena no svarīgākām DŠ sastāvdaļām, jo tas ar savām īpašībām nodrošina sistēmas darbību. Šūnā notiekošu procesu dēļ materiālam ir izvirzītas sekojošas prasības:

1. Protonu vadītspēja;
2. Dielektriķis attiecībā uz elektronu vadītspēju;
3. Termiskā stabilitāte;
4. Ķīmiskā stabilitāte;
5. Mehāniskā stabilitāte;
6. Gāzu un šķidrumu necaurlaidība.

Pirmās divas prasības nodrošina DŠ darbību, tātad sekmē pozitīvo un negatīvo lādiņu atdalīšanu un strāvu ārējā ķēdē; trešā līdz sestā prasība nodrošina stabilu degvielas šūnas darbību. Piektais nosacījums vēl ir būtisks, jo saistīts ar membrānas ģeometrisku izmēru maiņu ūdens absorbcijas dēļ, kā arī mehānisko saspiešanu, lai nodrošinātu labu elektrisko kontaktu starp DŠ sistēmas daļām (elektrodu/gāzu difūzijas slāni ar katalizatoru/membrānu/gāzu difūzijas slāni ar katalizatoru/elektrodu). Sestais nosacījums ir būtisks, lai nepieļautu degvielas un oksidētāja saskaršanos pirms reakcijām uz elektrodiem.

Degvielas šūnas elektrodam ir nepieciešams materiāls, kas daļēji atbilst membrānas materiālam izvirzītajām prasībām, piemēram, ķīmiskajai stabilitātei

un protonu vadītspējai. Vēl tam tiek izvirzīta virkne prasību, kas atspoguļo elektroda funkcijas un ir atšķirīgas no membrānai izvirzītām prasībām, tas ir, elektronu vadāmības un katalizatora īpašībām (elektrods var būt platīna vai cita katalizatora nesējs). Abu dažādo kategoriju prasības sekmē protonu un elektronu atdalīšanu materiālu sistēmā, kas ir DŠ pamatā, un izsaka tās darbības būtību. Būtiska prasība elektrodam ir labs kontakts ar membrānu, kas nodrošina protonu pārnesei no elektroda uz membrānu.

Lai izveidotu degvielas šūnai membrānas–elektrodu sistēmu, mūsdienās kā elektrodu materiālu visbiežāk izmanto ogles audumu, kas ar membrānu tiek savienots, izmantojot mehānisku piespiešanu karstā presē. Kā rāda teorētiski aprēķini un modelēšana [2], tad nevienāda biezums un spiediena izraisītās deformācijas izraisa arī nevienmērīgu strāvas sadalījumu membrānas tilpumā un veicina tās ātrāku degradāciju.

Pēdējā laikā ir parādījušās publikācijas un patenti [3] par membrānas–elektrodu sistēmas iegūšanu ar izsmidzināšanas metodi, kur vairs nav jālieto karstās preses metode, bet tāpat paliek problēma par membrānas materiāla un uzsmidzinātā elektroda/katalizatora pārklājuma ķīmisko saderību, kas var atstāt ietekmi uz membrānas–elektrodu sistēmas darba mūža ilgumu.

1.2. Darba mērķi un uzdevumi

Darba mērķis:

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

Lai sasniegtu izvirzīto mērķi, uzstādīti sekojoši uzdevumi:

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

1.3. Darba novitāte

Šī darba galvenā inovācija – no membrānas materiālam līdzīga polimēra, kāds tiek izmantots ūdeņraža tehnoloģijās degvielas šūnai, elektrolīzes iekārtai u.c., sintezēts polimēru elektroda materiāls ar elektronu un protonu vadāmību.

Izpētot 3 atšķirīgas metodes polimēru elektroda sintēzei, atrasta labākā tehnoloģija elektronus un protonus vadoša materiāla iegūšanai. Pirmo reizi polimēru materiāla elektrods veidots, izmantojot polimēru polianilīnu (kuram noteiktos apstākļos piemīt elektronu vadāmība) kopā ar protonus vadošu materiālu membrānai degvielas šūnā – modificētu sulfonētu poli(ēter-ēter-ketonu) (SPEEK) polimēru.

1.4. Autora ieguldījums

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

Furjē IR atstarošanās/caurlaidības un Ramana izkliedes spektru mērījumus ir veicis *Dr. phys.* Georgijs Čikvaidze. Elektronu skenējošās mikroskopijas un skenējošās kalorimetrijas mērījumi veikti Vācijā GKSS Polimēru institūtā (Gēsthahte pie Hamburgas). Elementsastāva analīzes dažām membrānām veiktas Portugālē pēc autores un GKSS Polimēru institūta pasūtījuma.

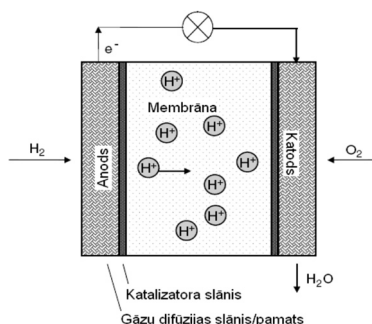
2. Literatūras apskats

2.1. Degvielas šūnu vēsture

Degvielas šūna [4] ir ierīce, kas spēj pārveidot vienu enerģijas veidu – ķīmisko enerģiju – citā – elektriskajā enerģijā. Pirmo „gāzes bateriju” jeb degvielas šūnu darbībā 1839. gadā demonstrēja Viljams Grovs (*William Grove*), bet darbības principu izskaidroja Vilhelms Ostvalds (*Friedrich Wilhelm Ostwald*). Degvielas šūnu tehnoloģijas attīstībā piedalījās vairāki zinātnieki [5-8], tomēr tā bija ļoti lēna un turpinājās nākošos 100 gadus. Tikai pagājušā gadsimta 30. gadu beigās zinātnieki atgriezās pie šī temata, galvenokārt, kosmosa iekarošanas, udeņraža enerģētikas un Zemes globālās ekoloģiskās situācijas dēļ. Attīstoties degvielu šūnu tehnoloģijām, laika gaitā ir attīstījušies vairāki DŠ tipi, katram no kuriem ir savas priekšrocības un pielietošanas nozares.

Pirmo polimēru elektrolīta membrānas DŠ demonstrēja 1960. gadā firma *General Electric* (ASV). Desmit gadus vēlāk *E.I. du Pont de Nemours & Company* firmas (šodien „DuPont”, ASV) speciālists Grots (*Walther Grot*) prezentēja savu jauno polimēru [9, 10], bet 1975. gadā šo polimēru patentēja kā Nafion® un tas arī šodien joprojām ir viens no labākajiem polimēriem zemo temperatūru DŠ. Tas dod DuPont kompānijai monopola situāciju, un, iespējams, tādēļ šodien vēl joprojām Nafion® cena tirgū ir augsta (≈ 1500 USD/m²) [11], kas kopā ar katalizatora (platīns) izmaksām nosaka to, ka ar PEMFC iegūtās elektroenerģijas cena ir liela.

2.2. Degvielas šūnas sastāvdaļas



2.1. attēls. Degvielas šūnas šķērs griezuma shēma [12].

Degvielas šūna ļauj izvairīties no siltuma un mehāniska darba ierobežojumiem, kurus nosaka, piemēram, Karno cikls. Vēl viena priekšrocība – degvielas šūnās

notiekošās reakcijas nepiesārņo vidi. DŠ vienu elementu shematiski attēlo kā to membrānas – elektrodu sistēmas (MEA, *membrane electrode assembly*) un gāzu difūzijas slāņu šķērss griezumu (2.1. attēls). Tāda elementa reālais biezums parasti nepārsniedz vienu divus milimetrus, bet, pateicoties lielajam aktīvās virsmas laukumam, dod jaudas blīvumu līdz 1 W/cm² un atvērtas ķēdes spriegumu līdz 0.7 voltiem.

Ļoti vienkāršoti DŠ darbību var iztēloties sekojoši: no anoda puses tiek padota degviela (ūdeņraža gāze), kas uz katalizatora sadalās par protonu un elektronu. Membrāna attiecībā uz elektroniem nav vadoša, bet uz protoniem – ir, kas ļauj rasties sprieguma starpībai starp elektrodēm membrānas abās pusēs. Savienojot katodu un anodu ar elektrisko ķēdi, elektroniem ir dota iespēja nokļūt katoda pusē, padarot darbu. Uz katoda katalizatora oksidētājs (skābeklis), protoni un elektroni savienojas par ūdeni, ko attēlo ķīmiskās reakcijas:



Šie procesi izvirza virkni prasību attiecībā uz katru no sastāvdaļām, kas balstās uz to uzdevumiem, kurus nosaka gan materiālu, gan arī konstrukcijas izvēle.

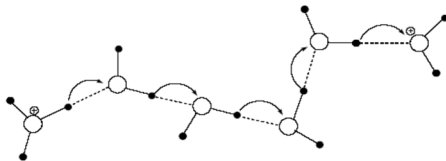
2.3. Protonu vadāmība membrānās

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

Protonu vadišanas mehānismi šķidrā vidē (ūdenī)

Skābes ūdens šķīdumā protons saistās ar ūdens molekulu un eksistē kā hidroksionija jons H_3O^+ , kura kustīgums ir krietni lielāks salīdzinājumā ar citiem joniem šķīdumos. Piemēram, nātrija jons ir pēc sava izmēra ļoti tuvs hidroksionija jonam, bet 298 K temperatūrā tā kustīgums ir gandrīz 7 reizes mazāks par H_3O^+ jona kustīgumu. Tika izvirzīta hipotēze, ka protonu pārneses mehānisms ievērojami atšķiras no citu jonu transporta šķīdumā [13-16].

1806. gadā vācu ķīmiķis Grothuss (*Freiherr Christian Johann Dietrich Theodor von Grothuss*) piedāvāja „protona ķēdes pārneses mehānismu”. Viņa ideja bija, ka lādiņš kustas nevis kā viens vesels, bet pārlecot no vienas molekulas uz otru brīžos, kad notiek sadursmes starp molekulām. Tāds pārneses mehānisms ļāva izskaidrot, kāpēc kustību neietekmē H_3O^+ jona izmērs (2.2. attēls) [17, 18].



2.2. attēls. Grothusa protona pārnese mehānisma shematisks attēls [17].

1928. gadā vācu ķīmiķis un fiziķis Hikels (*Erich Armand Arthur Joseph Huckel*) papildināja Grothusa mehānismu ar nosacījumu par divu blakus esošu ūdens molekulu orientāciju [19]. Uz šīs teorijas bāzes attīstījās protonu struktūras difūzijas teorija.

Protonu vadīšanas mehānisms polimēru membrānās

Ūdens, kas absorbēts polimēru membrānās, atšķiras no „brīva” ūdens, jo daļa molekulu ir cieši saistītas ar sērpaskābes SO_3H grupām (sulfongrupām) uz poru virsmas membrānā. Tās ūdens molekulas, kas atrodas tālāk no polimēra ķēžu „astēm” porās, uzvedas līdzīgi molekulām ūdens tilpumā [20-23]. Kā rāda modelēšanas rezultāti polimēra Nafion molekulas fragmentiem [24], protona pārnese ir saistīta ar ūdens molekulu skaitu ap SO_3H grupu, ja tās tuvākā apkārtnē ir 3 ūdens molekulas, protons var spontāni disociēties, bet ja 6 ūdens molekulas, tad ir novērojama pilnīga protona atdalīšanās no sulfongrupas.

Pie virsmas saistītām ūdens molekulām raksturīga lielāka protona pārnese aktivācijas enerģija, un tādēļ lēnāks ir pārnese ātrums. SO_3^- grupu blīvums uz membrānas poru virsmas un poru struktūra/izmērs noteiks protonu pārnese procesus – virsmas vai tilpuma [25]. Palielinoties polimērā absorbētā ūdens daudzumam, poru izmērs palielinās, kas izraisa protonu tilpuma pārnese procesa dominēšanu.

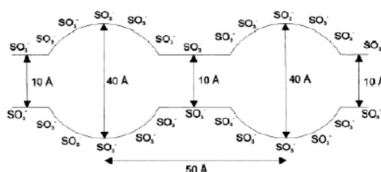
Polimēru membrānu uzbūve

20. gs. 60. gados parādījās pirmais modelis, kas spēja vismaz daļēji izskaidrot, kāpēc ir iespējams realizēties protonu pārnese mehānismam membrānā: Eizenberga modelis (*Eisenberg*). Pēc viņa teorijas protonus vadoši polimēri spēj veidot divus struktūras tipus: vienā gadījumā lādētās grupas neveido konglomerātus, otrajā – veido tos (2.3. attēls). Attīstot šo teoriju, 1970. gadā Eizenbergs ieviesa 2 jēdzienus: multiplēti, kas satur dažus jonu pārus, un klasteri, kuros ietilpst daudz jonu pāru [26].



2.3. attēls. Vadoša polimēra struktūras veidošanās [26].

1977. gadā Gírke (*Gierke*) et.al. uz Eisenberga modeļa pamata pieņēma, ka klasteros atrodas ne tika joni, bet arī absorbētais šķidrums, un izstrādāja savu klasteru tīkla modeli (2.4. attēls) [27]. 1982. gadā Gírke ar Hsu (*Hsu*) aprakstīja klasteru izmēru variēšanos atkarībā no membrānas katjonu formas, ekvivalentās masas un absorbētā šķīdinātāja daudzuma [28].



2.4. attēls. Shematiska Naiona polimēra iekšējā struktūra pēc Gírkes modeļa [27].

Attīstoties materiālu pētniecības metodēm, tika izveidoti arī citi līdzīgi modeļi, kas apraksta šķīdinātāja (ūdens) absorbciju un ar to saistītas polimēra struktūras izmaiņas, bet būtiskas atšķirības tam un iepriekšminētajiem nav.

Ūdens bilance degvielas šūnā

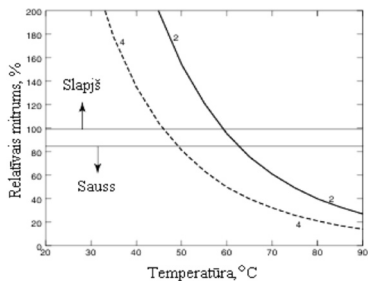
Ūdens degvielas šūnas membrānā var nokļūt no dažādiem avotiem – viens ūdens avots ir DŠ reakcijas produkti, otrs – degvielas gāzu mitrināšana to padeves procesā. Zudumi galvenokārt rodas uz katoda, kur reakcijās radītais ūdens ar skābekļa plūsmu tiek aizvests prom. Par līdzsvarojošiem procesiem var uzskatīt ūdens pārnese kustību no viena elektroda uz otru [29, 30]. Lai aprakstītu daļējo spiedienu DŠ, izmanto sekojošu formulu:

$$P_{H_2O} = \frac{2P_{izeja}}{1 + 4.76\lambda}, \quad (3.1)$$

kur P – indeksam atbilstošais ūdens tvaiku daļējais spiediens, λ ir stehiometriskais koeficients, kas ļauj no patērētā gāzu daudzuma aprēķināt nepieciešamo pievadīto gāzu daudzumu.

Ievietojot izteiksmē (3.1) nepieciešamos lielumus, ir iespējams aprēķināt, kādos apstākļos DŠ strādās bez papildus ūdens ievadīšanas sistēmā. Apskatot DŠ sistēmas darbību atkarībā no temperatūras, var pamanīt, ka līdz apmēram 60 °C

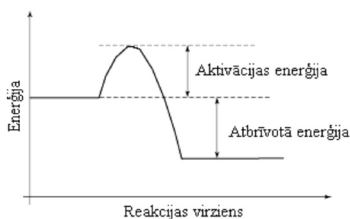
ir iespējams atrast tādu darba parametru, ka DŠ nav nepieciešama papildus mitrināšana (2.5. attēls) [29].



2.5. attēls. Relatīvā mitruma atkarība gaisam degvielas šūnas izejā no darba temperatūras, ja dotie stehiometriskie koeficienti ir 2 un 4 [29].

2.4. Strāvu ierobežojošie faktori degvielas šūnā

DŠ darbība ir saistīta ar elektrisko strāvu, ko spēj ražot DŠ, un reakcijas enerģētisko bilanci, no kuras izriet iegūtā enerģija. Klasiskais modelis vienkāršām eksotermiskām reakcijām paredz, ka nepieciešams pārvarēt noteiktu enerģētisko barjeru, lai reakcija notiktu. Izdalītā enerģija ir atkarīga no tā, kādā līmenī reakcijas rezultātā pāries sistēma (2.6. attēls). Ja sistēmā gāzes molekulai ir maza varbūtība saņemt nepieciešamo aktivācijas enerģiju, tad reakcijas ātrums ir ļoti neliels.



2.6. attēls. Klasiskā enerģijas diagramma vienkāršai eksotermiskai ķīmiskai reakcijai degvielas šūnā.

Lai paātrinātu gāzu reakcijas DŠ, var izmantot vairākas iespējas: lietot katalizatorus; paaugstināt temperatūru; palielināt elektrodu laukumu. Pirmās divas iespējas var attiekties uz jebkādu reakciju, bet trešā ir ļoti svarīga tieši DŠ gadījumā, jo elektrodu laukuma ietekme uz producēto enerģiju ir saistīta ar elementāro reakciju skaitu, ko tieši nosaka šis faktors.

Enerģētiskie jautājumi

Apskatot DŠ darbību, ir nepieciešams apskatīt enerģijas bilanci, jeb noteikt, cik daudz enerģijas ir iespējams iegūt ar tādu sistēmu. Ja DŠ papildus netiek sildīta, tad vienīgais enerģijas pieplūdes avots ir gāzes, bet izejas produkti ir elektriskā enerģija, siltums un ūdens.

Apskatot savienojuma ķīmisko enerģiju, svarīgākā ir Gibbsa brīvā enerģija, kuru var definēt kā pieejamo enerģiju, kas spēj padarīt ārējo darbu, bet kurā neietilpst tā enerģijas daļa, kas maina spiedienu un/vai tilpumu sistēmā. DŠ gadījumā runa ir tikai par darbu, kas saistīts ar elektronu kustību.

Visas DŠ notiekošas reakcijas var uzrakstīt kā vienu kopīgo gala reakciju, bez atsevišķajām reakcijām uz elektrodiem:



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

$$E = -\frac{\Delta\bar{g}_f}{z \cdot F} \quad (4.4)$$

kur E – DŠ elektrodzinējspēks, $\Delta\bar{g}_f$ – Gibbsa brīvas enerģijas izmaiņa, F – Faradeja konstante, z – vienas degvielas molekulas elektronu skaits, kas piedalās reakcijā (2 elektroni ūdeņraža gadījumā).

Reālā sistēmā elektrodzinējspēks vienmēr ir mazāks par teorētiski aprēķināto vērtību, jo DŠ notiek procesi, kurus idealizētajā pieejā neņem vērā: 1) aktivēšanas zudumi (*activation losses*); 2) degvielas un elektronu pārnese cauri elektrolītam (membrānai); 3) omiskie strāvas zudumi; 4) masas transports un koncentrācijas zudumi.

Aktivēšanas zudumi ir saistīti ar reakciju, kas notiek uz elektrodiem, jo daļa sprieguma tiek patērēta, lai elektronus pārvietotu uz/no elektroda. Otrais punkts atspoguļo iespēju daļai degvielas iziet caur membrānu DŠ darbības laikā neizreaģējot, vai gadījumu, kad membrānai piemīt kaut neliela elektronu vadītspēja. Omiskie strāvas zudumi ir saistīti ar tādām labi zināmām parādībām kā pretestība elektronu vai jonu plūsmai, ko apraksta Oma likums. Tā kā uz abiem elektrodiem DŠ sistēmā notiek gāzu patēriņš, ir paredzams gāzes spiediena kritums sistēmā, ko raksturo ceturtais punkts.

3. Paraugu sintēze un eksperimentālās metodes

3.1. Materiāli

Nafion un tam pēc ķīmiskās struktūras līdzīgie polimēri joprojām ir visizplatītākie ūdeņraža tehnoloģiju pielietojumos (elektrolīzēri, degvielas šūnas) šodien, bet tiem ir virkne trūkumu, kas liek zinātniekiem joprojām meklēt citus materiālus. Viens no trūkumiem ir to dehidratācija, arī vājā mehāniskā izturība darba temperatūrās ap 80 °C, kuras rezultātā samazinās protonus vadošo kanālu skaits, bet vājas mehāniskās izturības dēļ anods un katods var veidot īssavienojumu. Kā vienu no alternatīvām iespējām jau kādu laiku apskata iespēju izmantot citus sulfonētus polimērus, kuriem ir Nafion-am līdzīgs protonu vadītspējas princips, bet skelets ir pilnīgi atšķirīgs. Bieži vien polimēriem, kas tiek pakļauti sulfonēšanai, ir vēl viena priekšrocība – tie tiek izmantoti citās nozarēs un tādēļ to ražošana ir jau komercializēta, kas nozīmē tikai to, ka izejviela ir pieejama un pieņemamā cenā.

Poli(āril-ēter-ķeton)i ir polimēru saime, kuru elementārvienu pamatā ir benzola gredzens. Tieši benzola gredzens nodrošina to, ka polimērs nedegradējas sulfonēšanas procesā. Bez ķīmiskās izturības šiem polimēriem piemīt arī labas mehāniskas īpašības un termiskā stabilitāte. Poli(ēter-ēter-ķeton)am (PEEK) piemīt vēl viena īpašība, kas sekmē šī polimēra izmantošanu protonus vadošā polimēra skeleta veidošanai, proti – PEEK ir hidrofobs savienojums. No ražošanas viedokļa PEEK ir labāks nekā fluora bāzes polimēri, piemēram, Nafion, jo nesatur fluoru. Savukārt no degvielas šūnu viedokļa tas ir trūkums, jo fluors palielina ķīmisko izturību (pret aktīvā skābekļa iedarbību).

Poli(ēter-ķeton-ķeton)s ir salīdzinoši jaunāks polimērs, kuram arī piemīt laba termiska stabilitāte, labas ķīmiskās un mehāniskās īpašības.

Darbā izmantotas dažādas vielas, kas ir gan reaģenti ķīmiskās reakcijās, gan paraugu veidojoši polimēri un monomēri. Visi reaģenti tika iegādāti no firmas Aldrich un izmantoti bez papildu apstrādāšanas, izņemot poli-ēter-ēter-ķetons (PEEK, firma Victrex). Sulfonēts poli-ēter-ķeton-ķetons (SPEKK) polimērs, sulfonēts poli-ēter-ēter-ķetons (SPEEK) polimērs iegūts, sulfonējot PEEK polimēru šī darba ietvaros.

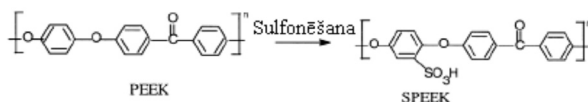
Darbā izmantotās vielas:

- Poli(ēter-ēter-ķeton)s – polimērs, kas tika sulfonēts, lai izveidotu protonus vadošo polimēru (PEEK) – ražotājs Victrex (Anglija);
- Sulfonēts PEEK – protonus vadošais polimērs (SPEEK);
- SPEKK – sulfonēts poli(ēter-ķeton-ķeton)s – sintezēts GKSS Polimēru institūtā (Vācija) ar sulfonēšanas pakāpi 63%;

- Anilīna hidrohlorīds;
- PANI – polianilīns;
- PVDF – polivinilidēnfluorīds;
- DBSA – dodecilbenzēnsulfonskābe;
- Organiskie šķīdinātāji:
- DMSO – dimetilsulfoksīds;
- DMAC – dimetilacetamīds;
- NMP – N,N-metilpirolidons;
- Sērskābe H_2SO_4 ;
- Fosforskābe H_3PO_4 ;
- Peroksīds H_2O_2 ;
- Dzelzs Fe – ķīmiskās stabilitātes testam.

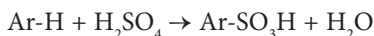
3.2. Paraugu sintēze

Mūsu darba ietvaros tika izmantoti vairāki polimēri, kas galvenokārt tika iegādāti jau gatavā formā. Tomēr daļai paraugu bija nepieciešama sintēze. Viens no sintēzes procesiem, kas tika izmantots mūsu darbā, ir sulfonēšana (šis termins ir izmantots PEEK polimēra sulfurēšanas procesa apzīmējumam): – sulfongrupas SO_3H pievienošana polimēram. Otrs darbā izmantotais sintēzes process bija polimerizācija, kad no monomēriem tika izveidots polimērs. Sulfurēšanas reakcija ļauj izveidot poli(ēter-ēter-ketonu) sulfurēto formu (3.1. attēls).



3.1. attēls. Sulfurēšanas reakcija uz PEEK polimēra paraugu.

Lai ražotu sulfurētu aromātisku vielu, var izmantot vairākus paņēmienus, kas saistīti ar reaģentu izvēli: koncentrēta sērskābe; uz sēra trioksīda SO_3 bāzēti reaktīvi; acetilsulfāts; hlorsulfonskābe $ClSO_3H$. Sulfurēšanas reakcija ir atgriezeniska:



Tas nozīmē, ka tad, ja līdzsvars tiks nobīdīts uz labo pusi, sulfurētais polimērs pazaudēs daļu no savām SO_3H grupām. Šīs grupas ir tieši saistītas ar protonu vadītspēju, tas nozīmē, ka reakcija šajā virzienā izraisīs protonu vadītspējas samazināšanos. Galvenie parametri, kas var tikt mainīti sintēzes procesā, ir temperatūra; skābes koncentrācija; laiks. Temperatūra nosaka

reakcijas ātrumu, un tas nozīmē: jo augstāka temperatūra, jo precīzākam jābūt laikam, lai dažādu materiālu sintēžu rezultāti sakristu. Tas ir šīs metodes viens no galvenajiem trūkumiem. Mūsu gadījumā ar rezultātiem ir domāts tāds parametrs, kā sulfurēšanas pakāpe (SD – angļiski *sulfonation degree*), jeb kādai daļai no atkārtotošiem polimēra molekulas elementiem pievienojas sulfongrupa, pieņemot par 100% situāciju, kad katram no atkārtotošiem elementiem ir pievienojusies tieši 1 sulfongrupa.

Balstoties uz eksperimentu rezultātiem, kas veikti Nunes grupā [30], ir zināms: lai sasniegtu 50% sulfonēšanas pakāpi, poli(ēter-ēter-keton)am ir nepieciešamas 8 stundas 50 °C temperatūrā un aptuveni 40–48 stundas istabas temperatūrā. Šajā darbā sulfurēšanai izmantota sērskābe (vienkāršāka metode un neprasa papildus ķīmiskos reaģentus). Skābes koncentrācijai jābūt zem 100% (97–98%), jo pretējā gadījumā polimērs nedegradē un reakcijas produkts nav ar sašūtām saitēm (*cross-linking*). Līdzīgas problēmas parādās arī, izmantojot hlorsulfonskābi. Lai sulfurēšanas rezultāti būtu pēc iespējas līdzīgi, sintēzēm izvēlēta istabas temperatūra, kad nelielām atšķirībām sintēzes laikā (plus/mīnus stunda) nav liela nozīme polimēra sulfonēšanas pakāpē. Metode ir šāda: polimēru ievieto noteiktas temperatūras sērskābē un atstāj tajā nepieciešamo laiku, maisot ar magnētiskā maisītāja palīdzību. Pēc tam iegūto šķidrumu izlej uz ledus, tādējādi samazinot skābes koncentrāciju; polimērs nešķīst vājā sērskābes šķīdumā un to ir iespējams nofiltrēt. Iegūto filtrēšanas produktu skalo dejonizētā ūdenī, lai attīrītu no skābes, un pēc tam izžāvē. Tad polimērs ir gatavs membrānas paraugu izveidošanai.

Lai izveidotu polimēra membrānas paraugu, tika izmantota vienkārša metode – liešana uz stikla (*casting on glass*). Polimēru izšķīdina kādā no šķīdinātājiem, maisīšanai izmantojot magnētisko maisītāju paaugstinātā temperatūrā. Kad traukā ir viendabīgs šķīdums, to izlej uz tīras un horizontāli novietotas stikla plāksnes ar gludu virsmu, kas tiek turēta izvēlētajā temperatūrā. Ir ieteicams šo sistēmu ievietot velkmes skapī. Pēc šķīdinātāja iztvaicēšanas uz stikla paliek polimēra kārtiņa, kuru noskalo dejonizētajā ūdenī un atstāj uz 24 stundām. Gatavu paraugu izžāvē vakuuma krāsnī.

Viens no mana darba rezultātiem bija iegūt kompozītmembrānas paraugu, kurā var veikt anilīna polimerizāciju *in situ*. Šajā darbā izmantots amonija persulfāts, kuram normalizēto anilīna/oksidētāja attiecību var pārrakstīt šādi:

$$k = \frac{2.5 \cdot v_{ANI}}{2 \cdot v_{oksid}}$$

Ja praktiski izmanto reaģentu iesvarus pēc masas, tad ir nepieciešams izmantot attiecību, jo abu vielu molmasas ir zināmas ($M_{anilīns} = 128,5$ g/mol;

$M_{\text{oksidētājs}} = 228 \text{ g/mol}$). Tādā gadījumā nepieciešamo oksidētāja daudzumu var aprēķināt pēc formulas:

$$m_{\text{oksidētājs}} = \frac{570 \cdot m_{\text{anilīns}}}{257}$$

Tā kā polianilīna vadošai formai ir raksturīga zaļa krāsa, bet SPEEK membrānai ar anilīnu – dzeltena, tad veiksmīgu sintēzes rezultātu ir viegli pamanīt (nevadošajai anilīna formai ir zila krāsa). Tādēļ sākumā sintezēju SPEEK un anilīna membrānu (kompozītmembrānu), kuru ievietoju destilētā ūdenī. Trauku ar membrānu un ūdeni ievietoju ledus vannā un nodrošināju nepārtrauktu maisīšanu ar magnētisko maisītāju. Oksidētāja šķīdumu ūdenī ar membrānu ievada lēni. Pēc noteikta laika membrānu izņem no šķīduma, skalo ar destilētu ūdeni un žāvē. Veiksmīgas sintēzes gala rezultātā pēc visām šīm procedūrām tiek iegūts kompozītmembrānas paraugs, kuram tālāk tiek noteikta struktūra, sastāvs un fizikālķīmiskās īpašības.

3.3. Eksperimentālās metodes

Struktūras analīze ar spektroskopiskām metodēm

Organisko vielu sastāva un struktūras pētījumiem bieži izmanto infrasarkanā spektroskopiju, kas ļauj identificēt struktūrā iesaistītās molekulu grupas un sekot līdzi to savstarpējās koncentrācijas izmaiņām, mainot sintēzes apstākļus. Tā kā organisku vielu sastāvā ietilpst galvenokārt ūdeņradis un ogleklis, tad lielāka nozīme ir pat ne sastāva, bet molekulu grupu savstarpējā novietojuma noteikšanai. Tieši tāpēc infrasarkanais spektrs ir piemērots organisko vielu analīzei.

Sulfonējot PEEK un salīdzinot tā spektru ar SPEEK spektru, novērojams, ka notiek viena ūdeņraža atoma aizvietošana ar sulfongrupu SO_3H , jo spektrā parādās absorbcijas līnijas, kas ir saistītas ar sēra atomu SO_3 grupā; bez šīm izmaiņām parādās arī sulfongrupas ietekme uz blakus esošo atomu saišu svārstībām. Piemēram, SPEEK IS spektrā parasti izdala sekojošas svārstības un to izmaiņas:

- C-C saites svārstību joslai pie 1490 cm^{-1} intensitāte samazinās SPEEK sintēzes procesā un tai blakus veidojas jauna josla pie 1470 cm^{-1} ;
- Parādās S=O saitei atbilstoša svārstību josla pie 1020 cm^{-1} ;
- Parādās simetriskām un nesimetriskām O=S=O svārstībām atbilstošas svārstību joslas pie $1080, 250$ un 950 cm^{-1} .

FTIR (*Furje transform infrared*) spektroskopija ir nedestruktīva metode, kurai ir raksturīga laba jutība un arī mērīšanas ātrums. Savā darbā es izmantoju FTIR spektroskopiju lai noteiktu, vai sulfonēšana ir bijusi veiksmīga. Mērījumi

tika veikti Cietvielu fizikas Institutā ar iekārtu Bruker Equinox 55 FTIR. Tika izmantota gan atstarošanās (PEEK polimēram, jo tas nav caurspīdīgs), gan arī gaismas caurlaidības (SPEEK membrānai, kas ir caurspīdīga) metodes. Izmēritie spektri tika analizēti, lai noteiktu, vai ir parādījušās SO_3H grupai raksturīgās svārstību joslas.

Sulfonēšanas pakāpes noteikšana

Sulfonēšanas pakāpe ir viens no svarīgākiem parametriem polimēriem, kuru protonu vadāmības mehānisms balstās uz pārnesei pa SO_3H grupām. Tās noteikšana ļauj salīdzināt dažādus iegūtos paraugus. Lai noteiktu sulfonēšanas pakāpi, es izmantoju divas metodes: elementu analīzi un termogravimetriskos mērījumus. Pirmā metode tika izmantota daļai paraugu, kurus sintezēju Vācijā stažēšanās laikā, un analīzes tika veiktas Portugālē. Termogravimetriskās paraugu analīzes es veicu LU CFI.

Ar elementu analīzes metodi nosaka dažādu elementu procentuālos svarus paraugā. Tika izmantota iekārta Perkin Elmer, model 2400 CHN, ar kuru noteica ūdeņraža, slāpekļa, sēra un oglekļa daudzumus mērāmajā paraugā. Iekārtas darbība balstās uz Pregla-Dumasa (Pregl-Dumas) metodes, analizējamo paraugu sadedzinot tīrā skābeklī līdz CO_2 , H_2O , N_2 un SO_2 . No iegūto mērījumu rezultātiem aprēķini tika veikti, balsoties uz sekojošiem apsvērumiem:

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

Apkopojot iegūtos rezultātus, var secināt, ka 100% sulfonēšanas pakāpei atbilst 8.7% svara procenti sēra. Zinot, kādu daļu sastāda sērs paraugā, var aprēķināt sulfonēšanas pakāpi x pēc vienkāršas proporcijas:

$$8.7 \rightarrow 100\%$$

$$a \rightarrow x\%$$

kur a ir izteikts sēra masas procentos. Termogravimetrisko mērījumu metodē nosaka, par cik mainās parauga masa, paaugstinoties temperatūrai. Ir zināms, ka ap $300\text{ }^\circ\text{C}$ pazūd tieši SO_3H grupa, tādēļ termogravimetrijas analīzēs iespējams noteikt šo grupu daudzumu paraugā. Metodes apraksts tiks dots vēlāk.

Ūdens absorbcijas spējas noteikšana

Ūdens absorbcijas spēja membrānā ir ļoti svarīgs parametrs, jo no tās ir atkarīga gan membrānas protonu vadītspēja, gan arī tās mehāniska stabilitāte. Pirmais izriet no vadītspējas mehānisma, kas balstās uz protonu pārlešanu starp absorbētā ūdens molekulām. Otrais ir saistīts ar membrānas ģeometrisko

izmēru izmaiņu ūdens absorbcijas laikā. Reālā DŠ blokā membrāna tiek pakļauta gāzu spiedienam, līdz ar to ūdens absorbcijas rezultātā uzbrīdušā membrānā, kas ir ar mazāku mehānisko izturību, var veidoties mehāniski spriegumi un tā var saplīst.

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

$$\text{Ūdens Absorbcija} = \frac{M_{\text{kopā}} - M_{\text{membrāna}}}{M_{\text{membrāna}}}$$

Ķīmiskās stabilitātes noteikšana jeb Fentona tests

Par galvenajiem membrānas degradācijas iemesliem uzskata peroksilradikāli ($\text{HOO}\bullet$) un hidroksilradikāli ($\text{HO}\bullet$), jo tie ir ķīmiski ļoti aktīvi radikāļi. Kā vēl vienu no iespējamiem aktīviem reaģentiem DŠ uzskata arī peroksīdu H_2O_2 , kas pēc dažu autoru domām var veidoties uz katalizatora. Tādi aktīvie joni, nonākot kontaktā ar polimēru, reaģē ar to, izraisot membrānas neatgriezenisku degradāciju. Tāpēc ir nepieciešams arī pārbaudīt katras jauniegūtās membrānas ķīmisko stabilitāti attiecībā uz peroksil- un hidroksilradikāļiem un peroksīdu.

Viens no iespējamiem veidiem, kā to izdarīt, ir Fentona tests. Tā pamatā ir peroksīda reakcija katalizatora (dzelzs Fe(II) vai titāna Ti(III)) klātbūtnē:



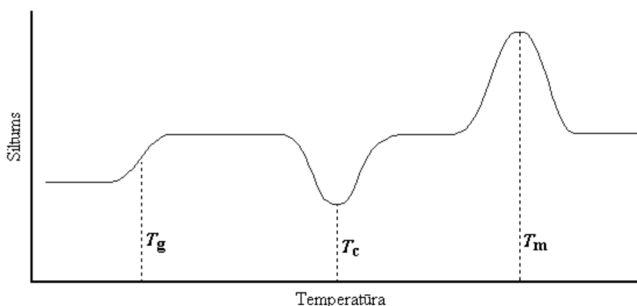
Fentona testā membrānu ievieto peroksīda H_2O_2 un dzelzs Fe ūdens šķīdumā uz 1 stundu paaugstinātā temperatūrā ($60 \text{ }^\circ\text{C}$). Paraugu nosver pirms un pēc eksperimenta un masas salīdzina. Ja membrāna ir sadalījusies gabalos vai zaudējusi masu, tas nozīmē, ka tā nav stabila pret aktīvā skābekļa iedarbību.

Vielas kā SPEEK, kurām sastāvā nav fluora, ir pakļauti lielākam degradācijas riskam aktīvo radikāļu iespaidā, kas ir skaidrojams ar faktu, ka C-H saites enerģija ir mazāka nekā C-F. Tāpēc tos uzskata par mazāk izturīgiem, jo vairāk iespēju ir radikāļiem iedarboties uz C-H saiti molekulās. Tomēr prakse rāda, ka DŠ, kas izveidotas uz SPEEK membrānu bāzes, kalpo ilgāku laiku, tādēļ vairāki pētnieki apšaubā Fentona testa rezultātus kā labu kritēriju membrānas ķīmiskas stabilitātes noteikšanai. Tomēr šobrīd nav alternatīvu testu metožu, kas būtu guvušas atsaucību membrānu pētnieku vidū, tādēļ Fentona tests joprojām paliek par visizplatītāko iespēju pārbaudīt membrānu ķīmisko stabilitāti.

Termoanalītiskās metodes

Termogravimetriskā analīze (TGA) ir viena no izplatītākām metodēm, kura ļauj noteikt vairākas īpašības lielam materiālu klāstam (metāliem, stikliem, keramikai, polimēriem un citiem). TGA mērījuma laikā nosaka svārstību izmaiņu atkarība no laika un/vai temperatūras, vienlaikus kontrolējot atmosfēru (izvēloties gāzi un tās plūsmas ātrumu). Ja TGA izejas gāzes sastāvu ir iespējams analizēt (piemēram, ar gāzes hromatogrāfu vai IR spektrus reģistrējošu iekārtu vai citiem gāzu sensoriem), tad var noteikt, par kādiem savienojumiem sadalās analizējamā viela, ko bieži izmanto, analizējot polimēru sastāvu.

Vēl viena pētnieciskā metode, kas izmantojama materiāla uzvedības noteikšanai dažādos temperatūras diapazonos, ir diferenciāla skenējošā kalorimetrija (DSC angļiski *differential scanning calorimetry*). Tā ļauj noteikt siltuma daudzumu, kas nepieciešams, lai parauga temperatūru paceltu līdz noteiktai vērtībai, līdz ar to arī fāzu pārejas un reakcijas paraugos, kā arī dažādu sastāvā ietilpstošo komponentu mijiedarbību. Tas ir galvenais iemesls, kādēļ šo metodi bieži izmanto organisko vielu analīzei. Ja apskata tipiskus procesus polimērā, tad var izdalīt šādus procesus: stiklošanās, kristalizācija un kušana, kas ir labi pamanāmi grafikos (3.2. attēls).



3.2. attēls. DSC mērījumu rezultāts ar stiklošanās (T_g), kristalizācijas (T_c) un kušanas (T_m) procesiem atbilstošām izmaiņām grafikā.

Darbā TGA analīze tika veikta LU CFI ar iekārtu SHIMADZU DTG-60 slāpekļa atmosfērā; DSC mērījumi tika veikti GKSS institūtā (Vācija) ar iekārtu DSC 204 Phoenix argona atmosfērā.

Virsmas analīze

Virsmas analīzei tikai izmantota mikroskopija: skenējošais elektronu mikroskops (SEM) un atomspēku mikroskops (AFM angļiski *Atomic force microscope*). Pirmais tika izmantots gan membrānu virsmu, gan arī šķērsriezumu

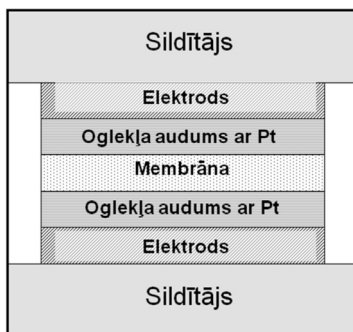
pētījumiem, otrs bez virsmas reljefa pētījumiem tika izmantots arī, lai noteiktu virsmas potenciālu.

Darbā tika izmantotas iekārtas SEM – LEO Gemini 1550 VP, MultiMode skenējoša atomspēku mikroskopa (AFM paveids), ko vada ar Nanoscope4 programmatūru (firma Veeco, tagad Bruker AXS). Paraugu sagatavošana SEM mērījumiem notika slāpekļa atmosfērā. AFM mērījumi notika apkārtējās vides atmosfērā un bez virsmas mērījumiem tika veikta vēl fāzes (PhaseImaging™) un virsmas potenciāla noteikšana.

Vadītspējas noteikšana

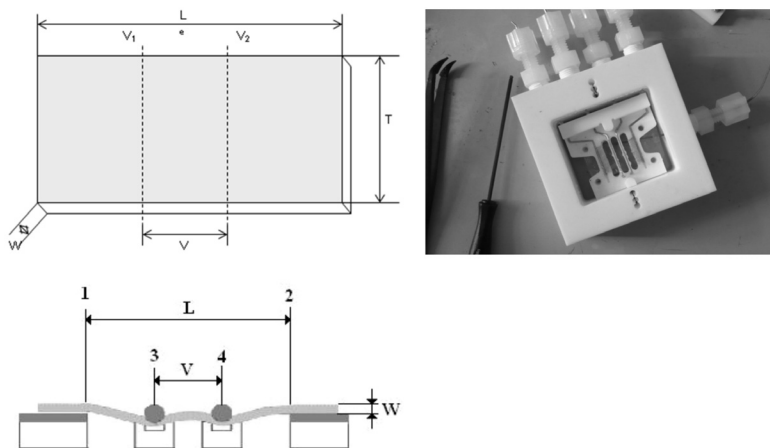
Noteikt protonu vadītspēju var ar dažādām metodēm, savā darbā es izmantoju divu elektrodu maiņstrāvas impedances spektroskopiju un 4 elektrodu līdzstrāvas metodi. Pirmā metode ļauj noteikt protonu vadītspēju caur membrānas plakni (biezuma virzienā), kas atbilst darba virzienam. Otrā metode ir vienkāršāka, bet protonu vadītspēja ir noteikta membrānas plaknes virzienā. No vienas puses, polimēri ir pietiekami amorfi, lai to īpašības būtu izotropas visos virzienos. Bet no otras puses membrānas protonu vadītspēja ir atkarīga no kanālu veidošanās procesa tilpumā, tātad iespēja izveidot kanālu bez pārrāvumiem ir ar lielāku varbūtību īsākajā virzienā, kas ir perpendikulāri virsmai.

Maiņstrāvas vai elektroķīmiskās impedances mērījumi membrānām veikti divu elektrodu sistēmā, veidojot to līdzīgu membrānas – elektrodu sistēmai, kas atbilst reālai DŠ (3.3. attēls). Lai noteiktu membrānas protonu vadītspēju, to pieslēdz pie impedances spektrometra Zahner 1M6 (ZAHNER-Elektrik GmbH & Co.KG, Vācija). Mērījumi veikti frekvenču intervālā no 10 līdz 10^6 Hz, impedances vērtība tika noteikta pie fāzes leņķa φ vienāda ar nulli. Mērījumu rezultāti tika apstrādāti ar datora palīdzību, aprēķinot gan protonu vadītspējas atkarību no temperatūras, gan impedances grafikus procesu aprakstam.



3.3. attēls. Divu elektrodu šūnas membrānas vadītspējas testēšanai šķērsgriezums.

Otrā metode, kas tika izmantota vadītspējas noteikšanai, bija 4 elektrodu metode ar BekkTech šūnas (BekkTech LLC, Amerika) palīdzību. Galvenā šīs metodes priekšrocība ir mērījumu viegla tehniskā izpilde: nav nepieciešams nodrošināt labu elektrodu kontaktu ar visu membrānas virsmu un ņemt vērā membrānas biezuma iespējamo nevienmērīgumu.



3.4. attēls. Četru elektrodu metodes shēma (pa kreisi) un BekkTech šūna (pa labi).

Četru elektrodu mērījumu šūna sastāv no siltumizturīga materiāla korpusa (PTFE), kurā atrodas iekšējā daļa: 4 platīna elektrodi un platīna sietiņi (3.4. attēls). Mērījumu laikā kā strāvas avots izmantots elektroķīmiskais potenciostats Voltalab PGZ 301 (firma Radiometric Analytical, Francija), kuram ar datora programmas palīdzību tiek uzdota vienam mērījumam konstanta izvēlētās strāvas vērtība. Sprieguma kritums membrānas otrā pusē noteikts ar multimetru DVM850BL (firma Velleman Inc., Amerika). Rezultāti tiek apstrādāti pēc zināma algoritma, lai noteiktu membrānas pretestību vai vadītspēju.

Abās metodēs tiek noteikta paraugu vadītspējas atkarība no temperatūras, kas uzskatāmi raksturo membrānas uzvedību kā daļu no DŠ sistēmas. No šiem datiem ar Arēnīusa (*Arrhenius*) koordināšu palīdzību ir iespējams uzzināt lādiņa pārnese reakcijas aktivācijas enerģiju.

4. Rezultātu kopsavilkums

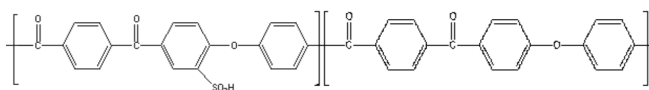
Darba rezultātus var sadalīt divās lielās kategorijās:

- 1) jaunu materiālu meklējumi protonu apmaiņas membrānai;
- 2) jauna tipa elektrodu materiāla meklējumi membrānas–elektrodu sistēmai (MEA – *membrane-electrode assembly*).

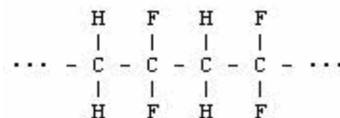
Katrā no kategorijām ir veiktas vairāku sastāvu paraugu sēriju sintēzes, un veiktas dažādas mērījumu sērijas katram no sintezētajiem materiāliem.

4.1. Jaunu materiālu meklējumi protonu apmaiņas membrānai

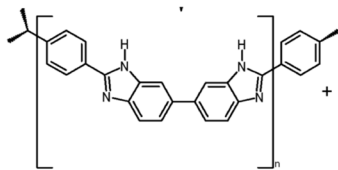
Stažējoties GKSS Forschungszentrum GmbH Polimēru pētniecības institūtā (Vācija), radās ideja apvienot mazāk pētīto poli(aril-ēter-keton)u SPEKK polimēru ar izplatītu fluoropolimēru PVDF. Polimērs SPEKK ir līdzīgs SPEEK polimēram, kas jau ir parādījis sevi kā iespējamu Nafion polimēra konkurentu, jo C=O grupa starp benzola gredzeniem padara to ķīmiski izturīgāku. Tā ka SPEKK ir mazāk mehāniski izturīgs salīdzinājumā ar SPEEK, darbā tika pārbaudīta iespēja tam pievienot citu polimēru – polivinilidēnfluorīdu. PVDF ir laba ķīmiskā stabilitāte, maza ūdens absorbcija un tā darba temperatūras augšēja robeža ir virs 100 °C (atkarīga no konkrēta polimēra tipa). Ķīmisko stabilitāti PVDF var izskaidrot ar to, ka tas ir fluoropolimērs, un daļa saišu ir ar fluoru, kurām ir lielāka enerģija, tādēļ tas ir izturīgāks oksidētājos (piemēram, skābeklī). Sintēžu rezultāti rādīja, ka kompozīta membrānas struktūras stabilizācijai nepieciešams trešais polimērs, kura lomai izvēlējās poli-benz-imidazolu (PBI). SPEKK sulfongrupas ir hidrofilas, PVDF ir hidrofobs, tāpēc, iespējams, abi polimēri slikti mijiedarbojas. PBI polimēram viena daļa ir hidrofila, otrā – hidrofoba, un tāda uzbūve var sekmēt kompozītā izejošo polimēru mijiedarbību. Darbā izmantoto polimēru struktūrformulas:



SPEKK polimēra struktūrformula



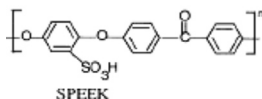
PVDF polimēra struktūrformula



PBI polimēra struktūrformula

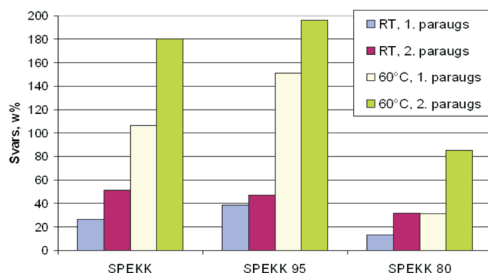
Tika izveidoti 5 kompozītpolimēra paraugu tipi dažādās temperatūrās: SPEKK:PVDF=100:0; 95:5; 80:20; 0:100 w%; (SPEKK:PVDF):PBI= (80:20):1.

Kā potenciāls polimērs izmantošanai protonu apmaiņas membrānas DŠ darbā pētīts arī sulfonēts poli(ēter-ēter-ketons):



4.1.1. Ūdens absorbcija

Tā ka pētītie paraugi pat ar vienādu sastāvu tika iegūti pie dažādām temperatūrām, tad no visiem rezultātiem tika izvēlēti 2 katram paraugu sastāvam atbilstošie, viens no kuriem bija ar minimālu ūdens absorbciju, bet otrs – ar maksimālu (4.1. attēls). Tīra PVDF polimēra paraugu svara izmaiņas ir zem 3%, tāpēc nav atspoguļotas diagrammā.



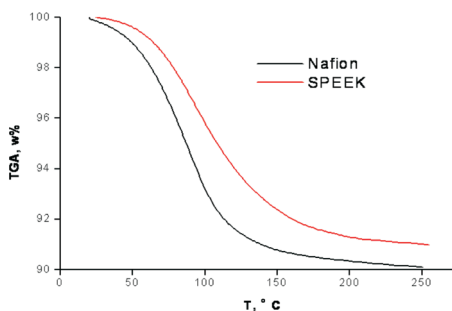
4.1. attēls. Minimālā un maksimālā ūdens absorbcija membrānu paraugiem no SPEKK un kompozīta (mērījumos noteiktas masas izmaiņas pēc 24 stundām, izturot paraugus destilētā ūdenī istabas temperatūrā un 60 °C).

Salīdzinot paraugus bez un ar 5 w% PVDF, konstatējām, ka otra polimēra piejaukšana palielina ūdens absorbciju līdz 1.5 reizes. Ja istabas temperatūrā, kad mitrums ir zem 60 w%, tas nav tik dramatisks, tad 60 °C temperatūrā, kas ir tuvāk darba temperatūrām DŠ, tā starpība ir jau ievērojamāka un var sasniegt

pat 40 w% labākiem paraugiem. Tas nozīmē, ka 5 w% PVDF piejaukšana SPEKK polimēram palielina iespēju mehāniski bojāties DŠ spiediena dēļ; no pozitīvām izmaiņām var atzīmēt mērījumu stabilitāti: mazāko un lielāko rezultātu starpība viena tipa paraugu sērijai kļuva mazāka.

Salīdzinot izejas polimēra SPEKK membrānu ar paraugu ar 20 w% PVDF, jāsecina, ka augot temperatūrai ūdens absorbcijas spēja kompozīta membrānā pazeminās. SPEKK ar 20 w% PVDF piejaukumu jau pēc 24 stundām sasniedz maksimālo ūdens absorbciju, kas tālāk nemainās. Tīram SPEKK pēc 24 stundām absorbētā ūdens daudzums ir mazāks kā paraugam pēc 4 – 6 dienām. Trešā polimēra PBI piemaisījums nelielās proporcijās kompozīta membrānas ūdens absorbcijas spēju maz ietekmē (mērījumu kļūdas robežās).

Ūdens absorbcijas noteikšana SPEEK polimēram tika pētīta ar termogravimetrijas metodi, salīdzinot ar komerciālu Nafion (F-212) membrānu (4.2. attēls). Mērījumu rezultāti ļauj secināt, ka gan SPEEK, gan Nafion membrānas bez ievietošanas ūdenī jau tikai no apkārtējā gaisa absorbē apmēram 10 w% ūdens. Sildot paraugus, Nafion membrāna sāk zaudēt ūdeni ātrāk kā SPEKK membrāna. Paaugstinot temperatūru vēl vairāk, novērojams, ka Nafion membrānai svara zudumu (TGA) likne ir stāvāka, salīdzinot ar SPEEK polimēru, un jau 100–120 °C tā ir tuvu minimumam.

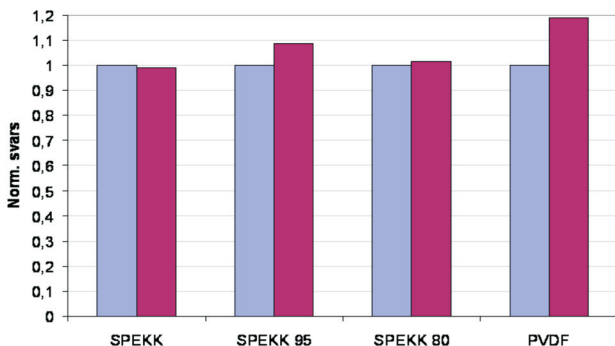


4.2.attēls. **Absorbētā ūdens daudzuma noteikšana SPEEK un Nafion polimēru membrānām ar termogravimetriskās analīzes metodi.**

Salīdzinošie masas zudumu mērījumi Nafion un SPEEK polimēru membrānām rāda, ka membrāna uz SPEEK polimēra bāzes saglabā savas īpašības un spēj strādāt augstākās temperatūrās nekā komerciāli pieejamā Nafion membrāna. Materiāla spēja saglabāt ūdeni augstākās temperatūrās ļauj veidot sistēmas, kas strādā augstākās temperatūrās, kur DŠ sistēmas efektivitāte lielāka. Sašūšanas procesā polimērā veidojas saites, kuras paaugstina polimēru struktūras stabilitāti augstās temperatūrās un notur porās saistīto ūdeni.

4.1.2. Ķīmiskā stabilitāte

Fentona testa rezultātā konstatētas nelielas masas izmaiņas izejas polimēra un kompozītpolimēra membrānām (4.3. attēls).



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

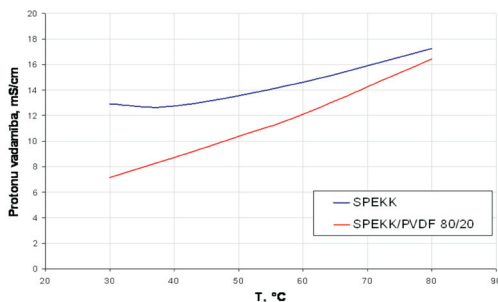
Ņemot vērā Fentona testa metodei raksturīgās kļūdas, var apgalvot, ka tīra SPEKK polimēra membrānām izmaiņu nav; PVDF un SPEKK ar 5 w% PVDF polimēru membrānas paraugs savu svaru ir palielinājis, kas atbilst palielinātai ūdens absorbcijai, bet kompozīta membrānas paraugam ar 20 w% PVDF piemaisījumu izmaiņas ir pietiekami mazas metodes kļūdas robežās. Tā ka no iegūtajiem polimēru kompozītiem sērija ar 20 w% PVDF polimēra piejaukumu izrādīja vislabāko stabilitāti Fentona testā, tad tālāk vairāk uzmanības tiks pievērsts šīs sērijas paraugiem.

4.1.3. Protonu vadītspēja

Polimēru SPEKK un SPEKK ar 20 w% PVDF protonu vadītspēja mērīta divu elektrodu sistēmā, izmantojot gāzu caurlaidīgus elektrodus ar ogleš audumu un katalizatoru abās pusēs. Iegūtie rezultāti liecina, ka vadītspēja nepārsniedz 20 mS/cm (4.4. attēls). Izejas polimēram SPEKK bez PVDF vadītspēja zemākās temperatūrās ir lielāka kā kompozīta membrānai, bet aug salīdzinoši lēnāk, un 80 °C temperatūrā abu membrānu vadītspējas ir līdzīgas. Straujāku pieaugumu var skaidrot dažādi, piemēram, par pamatu ņemot ūdens absorbcijas atkarību no temperatūras:

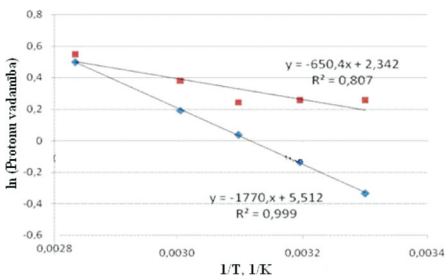
- Ūdens PVDF polimēra hidrofobās īpašības dēļ ir optimālāk sadalīts membrānas tilpumā;

- Sajaukto polimēru vājās mijiedarbības dēļ (kompozīts veidojas no sajaukto polimēru graudiem – par to būs vairāk runāts, apskatot DSC analīzes un mikroskopijas rezultātus) gar graudu robežvirsmām ir izveidojušies ar ūdeni piepildīti papildus kanāli, pa kuriem var notikt protonu pārnese.



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

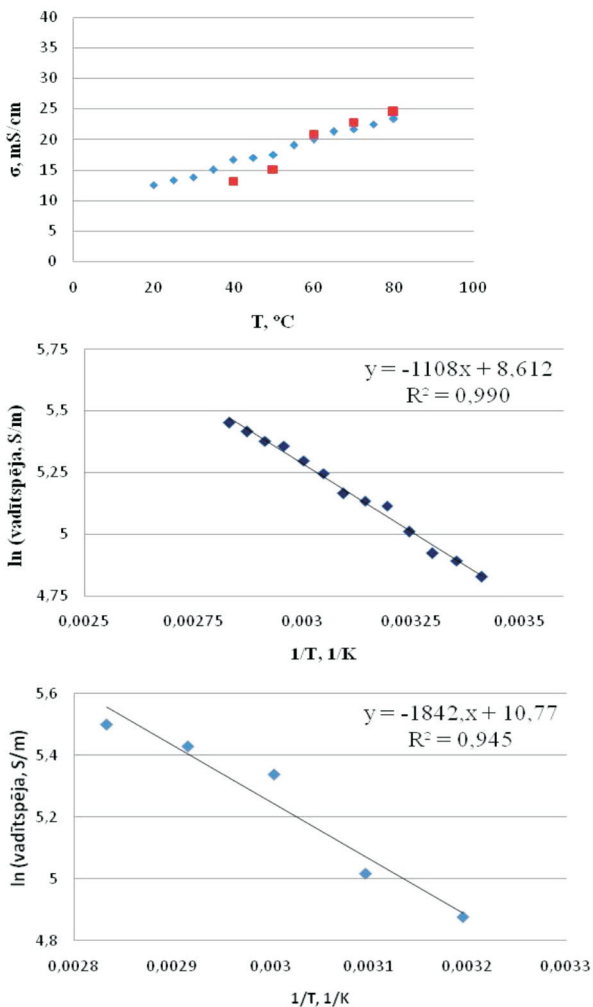
No vadītspējas temperatūras atkarības mērījumiem tika noteikta aktivācijas enerģija pārnēses procesiem, kas nodrošina vadāmību: 5.4 kJ/mol SPEKK membrānai un 14.7 kJ/mol SPEKK ar 20 w% PVDF (4.5. attēls).



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

Protonu pārnēses procesa aktivācijas enerģija SPEKK polimēram ir apmēram 2.5 reizes mazāka nekā kompozitpolimēram. Tas rāda, ka mazāka ir temperatūras ietekme uz protonu pārnēses procesu, jo pat zemās temperatūrās enerģijas ir pietiekami, lai pārvarētu potenciālās enerģijas barjeru starp porās blakus esošajām ūdens molekulām, ņemot vērā mijiedarbību ar blakus esošām molekulām. Pievienojot SPEKK polimēram PVDF, protonu pārnēses procesam

aktivācijas enerģija palielinās, un, paaugstinoties temperatūrai, varbūtība pārneses procesam – un tādējādi arī pārneses aktu skaits – arī pieaug un tas notiek straujāk salīdzinājumā ar tīra SPEKK paraugu, tāpēc, tuvojoties 80 °C temperatūrai, protonu vadītspējas abām membrānām kļūst līdzīgas.



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

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

Apskatot vadāmību perpendikulāri membrānas plaknei, ir novērojama pakāpeniska parametra palielināšanās, paaugstinoties temperatūrai, ko, apksimējot ar taisni Arēnīusa koordinātēs, var raksturot ar aktivācijas enerģiju 9 kJ/mol pret 15 kJ/mol otras metodes gadījumā (4.6. attēls).

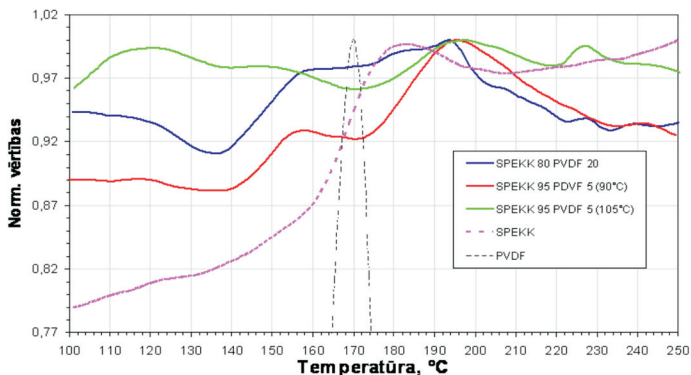
Kā redzams no mērījumiem cauršūtai SPEEK membrānai, gan 2 elektrodu metode, kas dod informāciju par vadītspēju perpendikulāri plaknei, gan 4 elektrodu metode vadītspējas mērījumiem plaknē dod līdzīgus rezultātus. Izmērīto punktu novirzes no taisnes abās metodēs pārsniedz mēraparātu kļūdas (relatīvā kļūda ne lielāka par 1%), un to skaidrojumam var minēt gan dažādas membrānu struktūras īpatnības, kas var būt gan temperatūras, gan membrānā saistītā ūdens funkcijas, gan protonu pārnese procesa īpatnības. Zemāko temperatūru apgabalā mazākas protonu vadāmības vērtības 4 elektrodu metodē skaidrojama ar to, ka pārnesei plaknē ir nepieciešama garāku ūdens kanālu veidošanās, kam nepietiek membrānās saistītā ūdens. Kopumā rezultāti abām metodēm ir pietiekami tuvi, kas pārliecina, ka 4 elektrodu metodi var izmantot protonu vadāmības noteikšanai polimēru membrānās.

4.1.4. DSC analīze

Diferenciālās skenējošās kalorimetrijas (DSC) analīze sintezēto polimēru paraugiem tika veikta temperatūru intervālā 100–250 °C, kur notiek PVDF polimēra kristalizācija (170 °C) un SPEKK polimēra stiklošanās (4.7. attēls). Tā kā kristalizācijai atbilstošais siltuma izmaiņas maksimums ir ar lielu vērtību salīdzinājumā ar stiklošanās siltuma izmaiņām, tad visas līknes ir normētas. Rezultātā tika konstatēti sekojoši fakti:

- PVDF polimēra paraugam ir izteikts eksotermisks siltuma izmaiņu maksimums 170 °C;
- SPEKK polimēra paraugam ir novērojama stiklošanās fāzu pāreja 169 °C (noteikta pēc siltuma izmaiņu līknes viduspunkta);
- SPEKK polimēram ar 20 w% PVDF piejaukumu un ar 5 w% PVDF piejaukumu (izgatavošanas temperatūra 90 °C) siltuma izmaiņu līknēs var atšķirt gan stiklošanās, gan kristalizācijas temperatūru apgabalus;

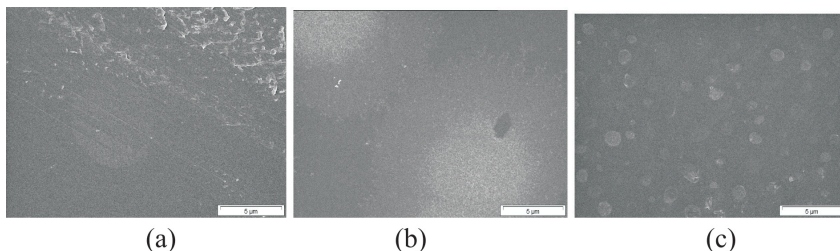
- SPEKK polimēram ar 5 w% PVDF piejaukumu (izgatavošanas temperatūra 105 °C) siltuma izmaiņas visā temperatūru intervālā ir grūti skaidrojamas, jo nav izteiktu fāzu pāreju, bet nelielas oscilācijas (4.7. attēls).



4.7. attēls. Normētie DSC rezultāti polimēriem temperatūru intervālā no 100 līdz 250 °C.

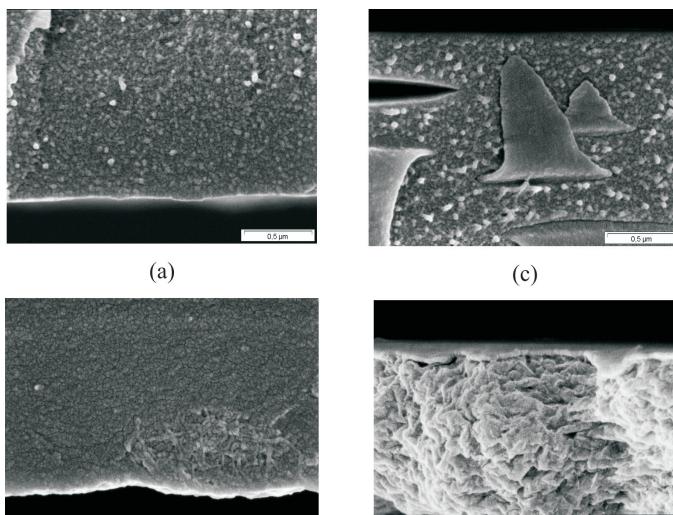
4.1.5. Virsmas pētījumi

Aplūkojot membrānu virsmu skenējošā elektronu mikroskopā, var pamanīt, ka PVDF polimērs kompozītā veido uz virsmas vienmērīgi sadalītus ieslēgumus apaļu objektu veidā. Turklāt pie mazas PVDF koncentrācijas (5 w%) apaļu objektu diametrs ir lielāks, bet skaits mazāks. Pievienojot pie SPEKK 20 w% PVDF polimēru, apaļu objektu veidojumi ir ar mazāku diametru un to skaits uz virsmas ir lielāks (4.8.att).



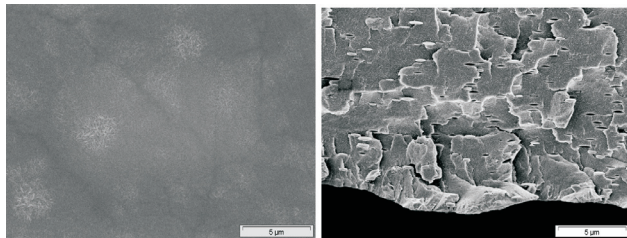
4.8. attēls. Membrānas virsma (a) SPEKK:PVDF=100:0; (b) SPEKK:PVDF=95:5 (sintezēts pie 90 °C); (c) SPEKK:PVDF=0:100 w%. (palielinājums - 5000).

Apskatot membrānu paraugu šķērsriezumu lielākā palielinājumā (4.9. attēls), var konstatēt, ka SPEKK polimērs ir ar ļoti maza izmēra graudu (ap 0.05 μm) struktūru, bet PVDF ieslēgumi veido lielāka izmēra graudus, sākot no 0.5 μm . Salīdzinot kompozītmembrānu paraugus ar 5 un 20 w% PVDF piejaukumu, ir pamanāms, ka vienmērīgāks piejaukuma polimēra sadalījums ir tad, kad tā daudzums ir lielāks. Atšķiras arī piejaukuma polimēra ieslēgumu formas: tuvāka apaļai pie 5 w%, un gareniski izstiepta pie 20 w%. Atšķirības paraugos var skaidrot ar to, ka atšķiras polimerizācijas ātrumi kompozītpolimēriem. Pievienojot klāt 20 w% PVDF, kompozītpolimērs izskatās blīvāks, kas daļēji izskaidro paraugu ūdens absorbcijas spējas rezultātus – jo vairāk PVDF, jo tā mazāka.



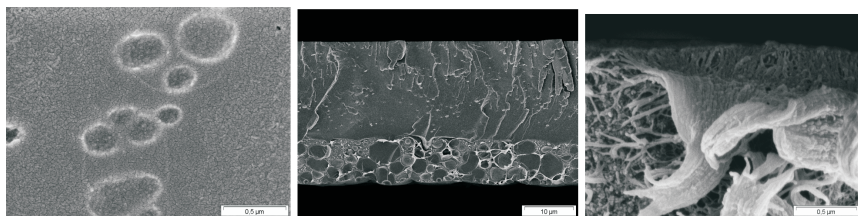
4.9. attēls. Dažādu polimēru membrānu šķērsriezumi SEM attēlos: (a) SPEKK:PVDF=100:0; (b) SPEKK:PVDF=95:5; (c) SPEKK:PVDF=80:20; (d) SPEKK:PVDF=0:100 w% (palielinājums 50 000).

Lai labāk izpētītu veidošanās apstākļu ietekmi uz membrānas struktūru, mikroskopā ir analizēts paraugs ar polimēru attiecību SPEKK:PVDF=95:5 membrāna, kas sintezēta augstākā temperatūrā (105 $^{\circ}\text{C}$) (4.10.attēls). Šķērsriezuma virsma paraugam ar augstāku veidošanas temperatūru ir negluda un nehomogēna, kas liecina par ātri un nevienmērīgi sacietējušu struktūru.. Var secināt, ka 105 $^{\circ}\text{C}$ atšķirībā no 90 $^{\circ}\text{C}$ ir pietiekami augsta temperatūra, un šķīdinātājs iztvaiko pārāk ātri, atstājot struktūrā sacietējušus apgabalus ar iekšējiem spriegumiem un plaisas.



4.10. attēls. Membrānas ar SPEKK:PVDF=95:5 w% , kas tika izveidota 105 °C temperatūrā, virsma (pa kreisi) un šķērs griezumā (pa labi) (palielinājums 5000).

Lai uzlabotu kompozītpolimēra atkārtojamību sintēzes procesā, tika piejaukts neliels daudzums trešā polimēra – PBI, kas pēc savām īpašībām sekmētu mazāku polimēru sadalīšanos atsevišķās fāzēs. Tika sintezēti trīs polimēru kompozīta paraugi divās dažādās temperatūrās: 60 °C un 100 °C, un tiem pētīta morfoloģija ar SEM. 60 °C temperatūrā iegūtais trīskomponenšu polimērs labi reprezentē divkomponenšu polimēra paraugus, kas sintezēti temperatūrās līdz 90 °C, bet 100 °C temperatūrā iegūtais paraugs – visus paraugus, kas sintezēti augstākās temperatūrās (līdz 120 °C).

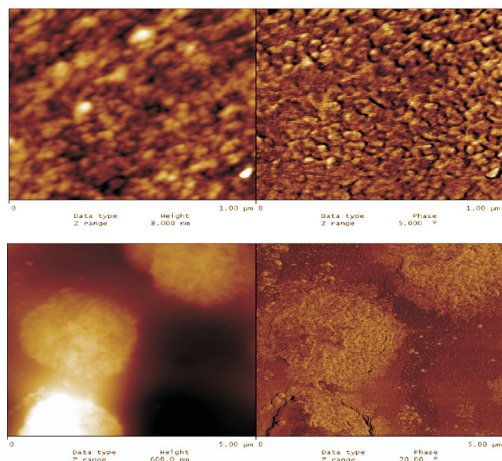


4.11. attēls. 60 °C temperatūrā izgatavoto trīskomponenšu kompozītpolimēra parauga virsmas (pa kreisi) un šķērs griezumā (vidū un pa labi) morfoloģija SEM attēlos.

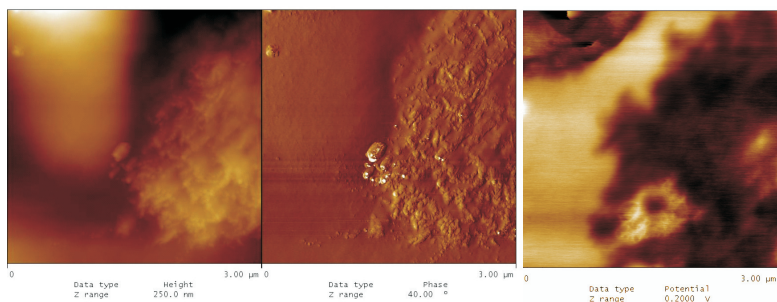
Iegūtie rezultāti (4.11. attēls) rāda, ka PBI polimēra pievienošana sekmē PVDF piejaukuma koncentrēšanos pie kompozīta membrānas virsmas. Sintēzes procesa temperatūra (60 un 100 °C) maz ietekmē trīs polimēru kompozīta morfoloģiju, vienīgi zemākā temperatūrā ir lielāki ieslēgumu fāzes graudi membrānas tilpumā (PVDF) un pie virsmas novēro porainas struktūras, bet augstākā temperatūrā notiek izteiktāka atsevišķo kompozīta ieejošo polimēru noslēgšanās.

Iegūto membrānu virsmas morfoloģijas analīzei tika izmantota vēl viena mikroskopijas metode – atomspēka mikroskopija. Priekšrocības teorētiski ir tādas, ka tiek apskatīta virsma lielākajā palielinājumā un iespējams atšķirt dažādu fāžu klātbūtni (atšķiras ar struktūru, virsmas potenciālu u.c.). AFM augstuma

diagramma tīram SPEKK polimēram nerāda lielas svarstības, fāzes diagrammā svārstības nepārsniedza 5° , kas nozīmē, ka materiāls ir viendabīgs. Salīdzinājumā kompozītpolimēra paraugam ar PVDF piejaukumu izmaiņas augstumā sasniedz pat 600 nm, bet fāzei – 20° (4.12.attēls). Analizējot iegūtos rezultātus, var secināt, ka pacēlumu īpašības atšķiras no pamatnes, un tos veido piejaukuma polimērs PVDF.



4.12. attēls. AFM mikroskopa attēli polimēra SPEKK (augšā) un kompozītpolimēra SPEKK + 20 w% PVDF virsmām. Kreisajā pusē ir virsmas reljefa attēls, labajā – fāzes attēls.



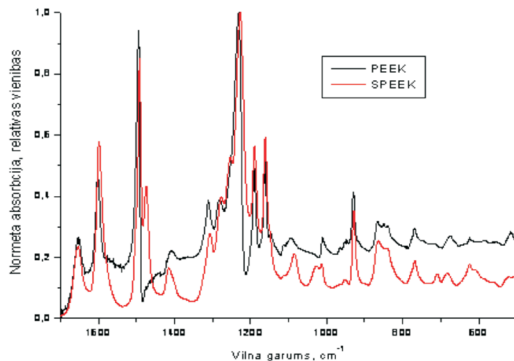
4.13.attēls. AFM mikroskopa attēli kompozītpolimēram SPEKK ar 20 w% PVDF piejaukumu: virsmas profils (pa kreisi), fāze (vidū) un virsmas potenciāla sadalījums (pa labi).

AFM metodē mērot virsmas potenciālu kompozītpolimēra paraugam SPEKK ar 20 w% PVDF piejaukumu, virsmas potenciāla attēlā (4.13. attēls pa labi) redzams neliels apgabals, kas pēc potenciāla līdzīgs SPEKK polimēram,

bet gan virsmas, gan fāzes attēlos identificējams kā PVDF polimērs. Galvenā problēma izmantojot virsmas potenciāla metodi, ir tā, ka kompozīta paraugā ieejošie polimēri ir ar salīdzinoši nelielu kontrastu, parasti 0.1–0.2 V. To var skaidrot ar to, ka lielas starpības virsmas potenciālā mūsu izmantotie polimēri nedod, jo samērā vienmērīgi izkļiedē lādiņu. Tomēr arī mazā kontrastā virsmas potenciāla metodi var izmantot, lai noteiktu kompozītpolimēram ieslēgumus pie-virsmas slānī, ja nav pieejama iespēja pētīt parauga šķērsgrizumu.

4.1.6. IR spektroskopiskie mērījumi sulfonēšanas norises identificēšanai

Ar infrasarkanās spektroskopijas mērījumiem tika pārbaudīts, vai sulfonēšana membrānām, kas sintezētas uz PEEK polimēra bāzes, ir notikusi veiksmīgi. Spektroskopiskajiem mērījumiem tika ņemti abi polimēri: izejas PEEK polimērs un uz tā bāzes izveidotais sulfonētais polimērs SPEEK. Izejas polimērs PEEK ir ciets un necaurspīdīgs, tāpēc tā infrasarkanā spektru reģistrācijai tika izmantota atstarošanas metode, un spektri mērīti ar uzkrāšanas un vidējošanas metodi, bet sulfonētais PEEK polimērs ir caurspīdīga membrāna, kurai mērīts caurizgājušās gaismas spektrālais sadalījums. Atšķirīgās spektru intensitātes dēļ izmērītie spektri nonormēti un ievietoti vienā grafikā labākai salīdzināšanai (4.14. attēls).



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

Mūsu darbā novērota ogleņūdeņražu C-C saites svārstību josla un tās sadalīšanās sulfongrupas ietekmē, kā arī reģistrēta S=O saites josla pēc PEEK polimēra sulfonēšanas. Polimēra PEEK svārstību spektrā novērotā josla pie 1092 cm^{-1} visticamāk atbilst tipiskai ketonu struktūrai, kurai šajā svārstību enerģiju apgabalā ir viena vai vairākas joslas, saistītas ar C-C-C saišu deformācijas un C-C un C-(CO)-C saišu valences svārstībām [31]. Par sulfonēšanas procesa

veiksmīgu norisi liecina svārstību spektrā parādījušās jaunās joslas, kas saistāmas ar saitēm, kurās piedalās skābeklis un sērs no sulfongrupām.

4.1.7. Sulfonēšanas pakāpes noteikšana ar elementu analīzes metodi

Sulfonēšanas pakāpe parāda, cik daudz atkārtotošos membrānas polimēra struktūras elementu ir uz vienu sulfongrupu. Sulfonēšanas pakāpe noteikta ar elementu analīzes metodi, kas dod elementu sadalījumu analizējamā paraugā (Tab. 4.1). Mērījumi tika veikti tikai sulfonētā PEEK polimēra membrānai viena parauga dažādās daļās.

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

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

Tipiski sulfonēšanas pakāpi SPEEK nosaka pēc sēra, kurš ieiet tikai sulfongrupā, kas radusies sulfonēšanas procesā. Lai no elementu sadalījuma noteiktu sulfonēšanas pakāpi, nepieciešams aprēķināt, kāds būtu elementu procentuālais sadalījums, ja paraugs būtu ar 100% sulfonēšanas pakāpi. Tam nolūkam aprēķina visu paraugā ieejošo atomu tipu skaitu, pēc tam nosaka to atommasu un kopējo molmasu, un uz iegūto skaitļu bāzes nosaka elementu procentuālo sadalījumu (Tab. 4.2). Tālāk, izmantojot vienkāršu proporciju attiecību, nosaka sulfonēšanas pakāpi paraugam:

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

$$x = 55.63\%$$

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

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

Tātad mūsu darbā sintezētā SPEEK polimēra sulfonēšanas pakāpe ir aptuveni 56%, kas atbilst sagaidāmajam lielumam, balstoties uz iepriekš publicētiem rezultātiem, kuros izmantotas līdzīgas sintēzes metodes.

4.1.8. Secinājumi

Membrānas materiālu vadītspējas pētījumos tika izmantotas divas dažādas protonus vadošas polimēru membrānas. Uz SPEKK polimēra bāzes veidotie membrānu paraugi uzrādīja lielu izkliedi rezultātiem, un to izgatavošanas process ir ļoti jutīgs pret izvēlētiem parametriem, īpaši temperatūru, tāpēc no SPEKK membrānu sērijas paraugiem netika veidoti elektrodi. Savukārt, uz SPEEK polimēra bāzes izveidotie membrānu paraugi ir ar stabiliem rezultātiem, sintēzes procesam laba atkārtojamība, kā arī cauršūtām sulfonētā polimēra membrānām ir labāka protonu vadāmība. Tieši tādēļ elektrodu materiālu pētījumiem par pamatu tālāk izmantota SPEEK polimēra membrānas.

4.2. Jauna elektroda materiāla meklējumi membrānas-elektroda sistēmai

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

Šī darba inovācija – izveidot elektrodu uz tādas bāzes polimēra, kas līdzīga membrānai. Sagaidāms, ka veidosies labāks kontakts starp elektrodu un membrānu to struktūras līdzības dēļ, turklāt būtu iespējams elektrodu-membrānu sistēmu izveidot bez saspiešanas karstajā presē jau membrānas izliešanas procesā.

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

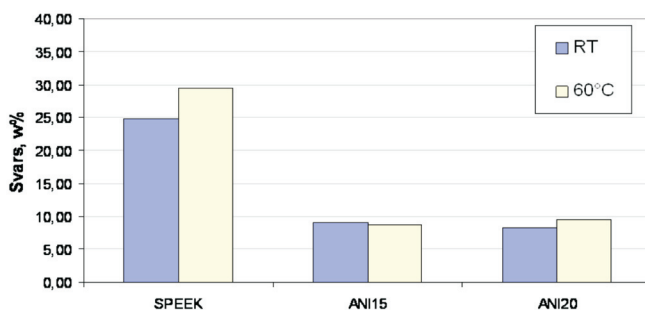
4.2.1. SPEEK un polianilīna polimerizācija in situ

Lai iegūtu protonus un elektronus vadošu polimēru materiālu, viena no iespējām ir anilīna hidrohlorīda piejaukšana SPEEK polimēram šķīdumā,

elektroda izgatavošana un polimerizācija *in situ*, kā rezultātā veidotos polianilīns vadošajā formā. Metodes priekšrocība ir potenciāli vienmērīga polianilīna sadalīšanās tilpumā, jo šķīduma tilpumā ieejošās polimēru struktūras vienības ir mazāka izmēra molekulas. Par trūkumu šai metodei jāuzskata iespēja, ka mazu molekulu vienmērīgas samaisīšanās rezultātā polimerizācijas procesā neizveidosies garas molekulu ķēdes, un līdz ar to elektronu vadāmība būs atsevišķos apgabalos nevis vienmērīgi pa visu polimēra tilpumu.

Iepriekš sagatavotu SPEEK polimēru un anilīna hidrohlorīdu izšķīdina DMF šķīdinātājā, un iegūto šķīdumu izlej uz stikla plaknes, žāvējot 60 °C temperatūrā 3 diennaktis. Gatavu paraugu ievieto destilētā ūdenī uz 24 stundām, lai pilnīgi atbrīvotu no šķīdinātāja, pēc tam izžāvē. Lai iegūtu polianilīnu vadošā formā, iegūto elektroda membrānu iemērc destilētā ūdenī ledus vannā un lēnām pievieno oksidētāja šķīdumu; iztur 24 stundas un pēc tam skalo ar destilēto ūdeni un žāvē. Par veiksmīgu polimerizāciju ar polianilīnu vadošā formā liecina iegūtās membrānas krāsas izmaiņa.

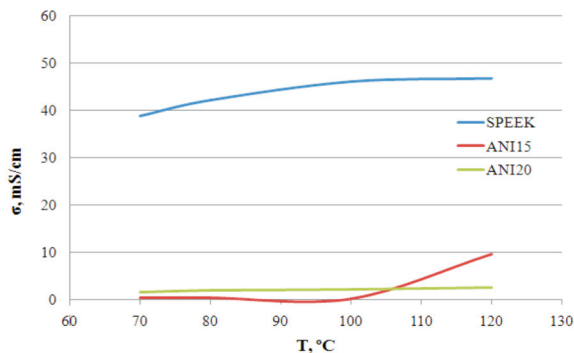
Tika sintezēti paraugi ar 15 w% un 20 w% anilīna hidrohlorīda. Ūdens absorbcija iegūtajiem membrānu paraugiem noteikta istabas temperatūrā un 60 °C. Polianilīna pievienošana samazina ūdens absorbcijas spēju 2.5 reizes. Ja izejas polimēra SPEEK membrānai istabas temperatūrā ir mazāka ūdens absorbcija nekā 60 °C, tad pēc polianilīna pievienošanas temperatūras ietekmes vairs nav (4.15. attēls), ko var skaidrot ar mijiedarbību starp polimēriem SPEEK un polianilīnu.



4.15. attēls. Ūdens absorbcija SPEEK bez un ar polianilīnu istabas temperatūrā (RT) un 60 °C temperatūrā.

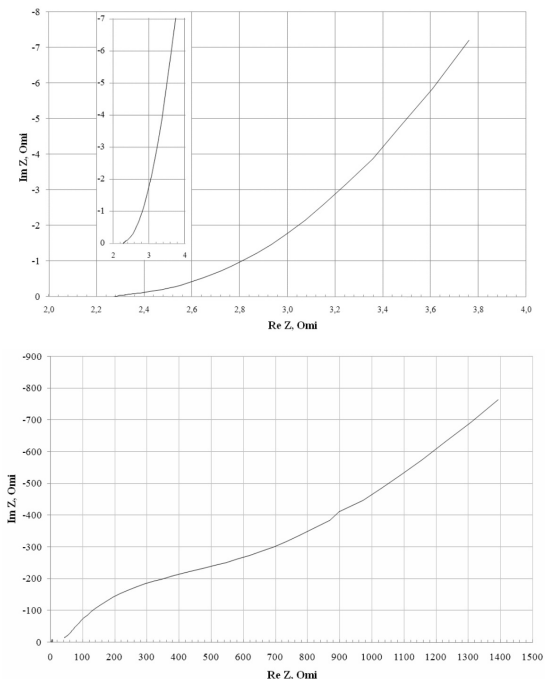
Nosakot vadāmību, tika novērota liela vadītspējas samazināšanās sintezētajiem kompozītu polimēru paraugiem. Zemo temperatūru rajonā (istabas temperatūrā) paraugiem ar anilīnu/polianilīnu nebija iespējams ar pieejamām metodēm reģistrēt vadāmību vispār (pārāk liela pretestība). Augstākās

temperatūrās virs 70 °C paraugam ar 20 w% anilīna hidrohlorīda piejaukumu vadāmība bija zem 3 mS/cm, sasniedzot 2.5 mS/cm pie 120 °C. Savukārt, 15 w% anilīna hidrohlorīda piejaukums kompozīta elektrodā uzrādīja labus rezultātus virs 100 °C (4.16. attēls). Zema vadītspēja ir saistīta ar SPEEK un PANI mijiedarbību, kas ietekmē ūdens absorbciju un protonu pārnei pieejamo SO₃H grupu skaitu.



4.16. attēls. Vadāmības mērījumu rezultāti (pēc *in situ* polimerizācijas): SPEEK polimēra membrānai; SPEEK: anilīna hidrohlorīds = 85:15 (ANI15) un 80:20 w% (ANI20).

Impedances spektrā izejas SPEEK polimēra membrānai novēro 2 procesus: lādiņnesēju pārnei protonu pārleķšanas mehānismā un pārnei ar masas pārvietošanos (difūzija). Līdzīgs rezultāts iegūts SPEEK polimēra ar anilīna hidrohlorīdu/polianilīnu membrānai (4.17. attēls). Temperatūras vājo ietekmi uz vadāmību SPEEK polimēram ar anilīna hidrohlorīdu/polianilīnu var skaidrot ar to, ka polianilīna slāpekļa grupas bloķē daļu SPEEK polimēra sulfongrupu un sintezētajā materiālā vairs nevar absorbēties pietiekošs daudzums ūdens, lai nodrošinātu papildus absorbciju augstākās temperatūrās un protonu pārnese pārsvarā notiek tikai pa slāni pie membrānas poru kanālu virsmas



4.17. attēls. Augšā – Nīkvista likne tīram SPEEK polimēram (kreisajā stūrī ir tā pati likne simetriskās koordinātēs) un kompozītpolimēram SPEEK + 15 w% anilīna hidrohlorīds (apakšā).

No iegūtajiem rezultātiem redzams, ka ir iespējams iegūt kompozītu polimēru paraugu ar polianilīnu elektronu vadošā formā, bet polimēru mijiedarbības dēļ samazinās ūdens absorbcija un protonu vadāmība.

4.2.2. SPEEK un polianilīns bez oksidētāja

Otrā metode, kas lietota elektroda materiāla sintēzei, izmantoja gatavu polianilīnu nevadošā formā kompozīta membrānas veidošanai, pieņemot, ka SPEEK sulfongrupas kalpos par oksidētāju un ar to pietiks, lai nodrošināt polianilīnam elektronu vadošo formu. Šīs metodes galvenā priekšrocība būtu tā, ka nav nepieciešams ievadīt sistēmā trešo vielu (oksidētāju). Bet sulfongrupas izmantošana oksidētāja vietā pazemina SO₃H grupu skaitu, kas tiek izmantota protonu vadāmības mehānismā, tādējādi samazināsies protonu vadāmība. Tomēr iegūto paraugu krāsa jau liecināja, ka polianilīns kompozītpolimērā atrodas elektronu nevadošā formā un ir nepieciešama papildus oksidētāja iedarbība, lai paraugs kļūtu elektronu vadošs. Eksperimenti parādīja, ka oksidētāja iedarbība

pēc membrānas izveidošanas sekmē parauga vadāmības pieaugumu neliela daudzumā, bet tomēr nepietiekamā jo:

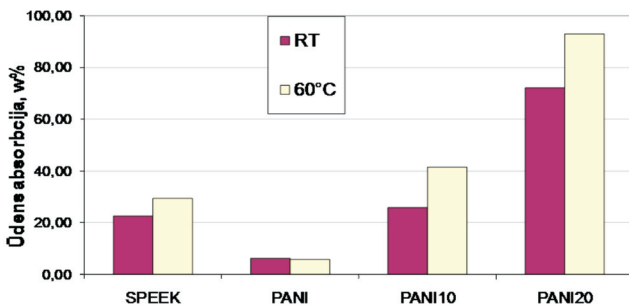
- Paraugs paliek elektronus nevadošs, par ko liecina parauga krāsa;
- Paraugs ir ar zemu protonu vadāmību, kas ir vairākas reizes zemāka nekā atbilstošajam protonu vadošajam polimēram.

4.2.3. SPEEK un polianilīns ar oksidētāju

Trešās metodes sākumā polianilīns no nevadošas formas tiek pārveidots vadošā ar oksidētāju, un tikai pēc tam savienots ar SPEEK polimēru, lai izveidotu kompozītpolimēra elektroda materiālu. Tādā veidā būtu samazināta mijiedarbība starp polianilīna slāpekļa atomiem un sulfongrupu, kas ļautu izvairīties no būtiskas ūdens absorbcijas spējas samazināšanās, un palielinātos varbūtība izveidot protonus un elektronus vadošu materiālu.

Pirmajā elektroda sintēzes posmā tiek sagatavoti atsevišķi šķīdumi ar SPEEK polimēru un PANI polimēru kopā ar oksidētāju. Tādējādi jau iepriekš nosakāms, vai oksidētājs ir iedarbojies uz PANI polimēru, pie tam izvairoties no mijiedarbības ar otra polimēra sulfongrupām. Otrajā posmā atsevišķie polimēru šķīdumi tiek salieti kopā un samaisīti ar magnētisko maisītāju viendabīgā šķīdumā. Pēc tam notiek elektroda materiāla izliešana uz stikla plāksnes, kas tiek turēta 60 °C temperatūrā, ļaujot tai žūt 3 diennaktis; tad skalota un žāvēta. Tikai izveidoti paraugi SPEEK:PANI=100:0; 90:10; 80:20; 0:100 w%. SPEEK un PANI elektrodu paraugiem sintēzes procesā iegūta zaļa krāsa, kas liecina par polimēra PANI vadošo formu. Paraugi ar lielāko (20 w%) PANI polimēra piedevu galvenokārt iznāca neviendabīgi, arī šķīdumu apstrāde ultraskaņas vannā neuzlaboja iegūto elektrodu polimēra kvalitāti.

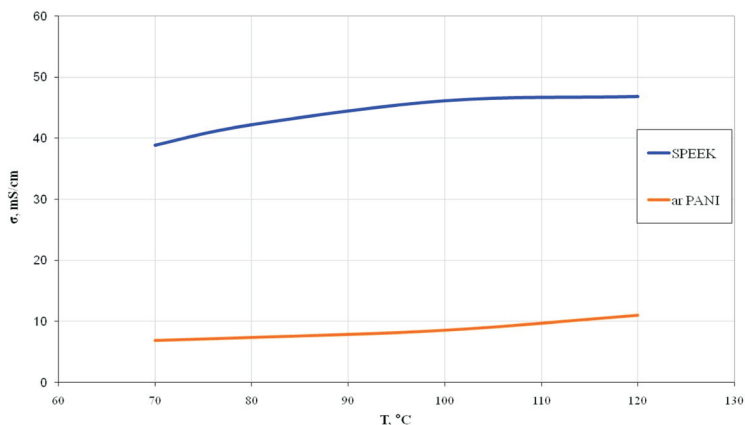
Sintezētajiem elektrodu paraugiem tika noteikta ūdens absorbcija pie istabas un 60°C temperatūrām pēc jau aprakstītas metodes (4.18. attēls).



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

Sintezēto SPEEK paraugu ar 10 w% PANI piejaukumu raksturo vidēja ūdens absorbcijas spēja un pamanāms pieaugums augstākā temperatūrā. Savukārt, paraugu SPEEK ar 20 w% PANI piejaukumu raksturo izteikti liela ūdens absorbcijas spēja, kas var būtiski ietekmēt tāda elektroda mehānisko stabilitāti DŠ sistēmā. Tādēļ tālākiem pētījumiem vadāmības mērījumos tika izvēlēts elektroda paraugs, kas satur 10 w% PANI piejaukumu.

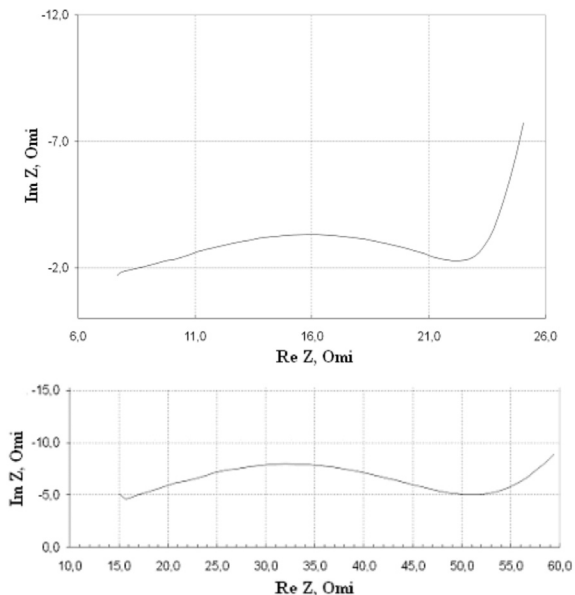
Elektroda paraugam ar 10 w% PANI piejaukumu vadāmība ir aptuveni 4 reizes zemāka, salīdzinot ar paraugu no tīra SPEEK (4.19. attēls.). Šajos paraugos polianilīna saites ar SPEEK polimēra sulfongrupām ir vājākas nekā kompozītā, ko veidoja SPEEK un anilīna hidrohlorīds, jo šoreiz polianilīns vispirms tiek savienots ar oksidētāju un SPEEK sulfongrupas var absorbēt vairāk ūdens.



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

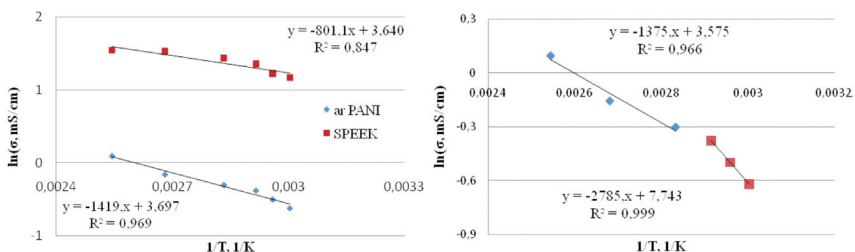
Impedances liknēs iegūtajam elektroda paraugam pamanāmas atšķirības atkarībā no temperatūras. Augstākās temperatūrās liknē novērojami 2 procesi, vienu no kuriem apraksta stipri deformēts pusaplis (augstāko frekvenču rajons Nīkviista grafikā pa kreisi), bet otrs (pie zemākām frekvencēm) saistāms ar difūziju un sistēmas īpatnībām (4.20. attēls, augšā). Zemākās temperatūrās impedances liknei var izdalīt 3 procesus: difūzijas tipa pārnesei pie zemām frekvencēm, procesu, ko apraksta deformēts pusaplis pie vidējām frekvencēm, un procesu, ko apraksta taisne pie augstām frekvencēm. Trešais process, iespējams, atbilst elektronu pārnesei (4.20. attēls, apakšā), jo:

- Process notiek pie augstām frekvencēm, kas ir tipiski elektroniem;
- Process ir izteikts zemākās temperatūrās, kad protonu pārvietošanās ir apgrūtināta.



4.20. attēls. Nīkvista liknes sintezēto elektrodu paraugiem pie 100°C (augšā) un 70°C (apakšā).

Aktivācijas enerģija izejas polimēra SPEEK membrānai ir aptuveni 6.7 kJ/mol, bet elektroda paraugam ar polianilīnu – 4,1 kJ/mol. Ja apskata tikai zemāko temperatūru intervālu SPEEK polimēram, tad aktivācijas enerģija šai posmā ir lielāka – 17.6 kJ/mol. Arī kompozīta membrānas paraugam SPEEK ar 10 w% polianilīna vadāmības temperatūras atkarības liknē Arēnīusa koordinātēs var izdalīt vairākus posmus. Pie zemākām temperatūrām 3 mērījumu punkti labi iekļaujas lineāras aproksimācijas tuvinājumā ar atbilstošu aktivācijas enerģiju 23.2 kJ/mol, bet pārējie punkti atbilst pārneses procesam ar aktivācijas enerģiju 11.4 kJ/mol (4.21.attēls).



4.21. attēls. Vadāmības atkarība no temperatūras Arēnīusa koordinātēs izejas SPEEK polimēram (pa kreisi) un sintezētam elektrodu paraugam SPEEK + 10 w% polianilīna (pa kreisi un atsevišķā grafikā pa labi).

Savienojot kompozīta membrānā polimērus SPEEK un PANI, ir jārēķinās, ka starp dažādo polimēru grupām iespējama mijiedarbība, kā rezultātā var samazināties SPEEK sulfongrupu skaits un poru kanālu izmēri. Izmantojot oksidētāju, var uzlabot situāciju: kompozīta paraugam bez oksidētāja vadāmības procesu apraksta aktivācijas enerģija 77 kJ/mol, bet paraugam ar oksidētāju – tikai 11 kJ/mol.

4.2.4. Secinājumi

Sintezēto kompozītā polimēra elektrodu paraugu pētījumi rāda, ka:

- SPEEK polimērs ar anilīna hidrochlorīdu:
 - ✓ Polimerizācijas reakcijas rezultātā PANI polimērs ir elektronus vadošā formā, par ko liecina paraugu krāsa;
 - ✓ Būtiski samazinās ūdens absorbcija kompozītpolimērā, un tā ir vāji atkarīga no temperatūras;
 - ✓ Būtiski samazinās kompozītpolimēra membrānas vadāmība, tikai temperatūrās virs 100 °C paraugiem ar 15 w% anilīna hidrochlorīdu ir novērojams vadāmības pieaugums;
 - ✓ Impedances spektrā nav novērojama divu dažādu lādiņnesēju klātesamība, kas atbilst vai ļoti zemi elektronu vadāmībai, vai mēriekārtas nepietiekamam frekvences intervālam.
- SPEEK polimērs ar PANI polimēru:
 - ✓ SPEEK ar sulfonēšanas pakāpi 56% nespēj pārvērst 5 w% PANI piejaukumu elektronus vadošā formā, par ko liecina paraugu krāsa;
 - ✓ Oksidētāja (skābes) mijiedarbība ar sintezēto kompozītpolimēru nesekmē PANI polimēra pāriešanu vadošā formā;
 - ✓ Samazinās ūdens absorbcijas spēja sintezētajam kompozītpolimēram;
 - ✓ Būtiski samazinās vadāmība sintezētajam kompozītpolimēram;
 - ✓ Raksturīga liela aktivācijas enerģija vadāmībā.
- SPEEK polimērs ar PANI polimēru, kurš oksidēts:
 - ✓ Oksidētājs pārvērs PANI vadošā formā;
 - ✓ Paraugi ar 10 w% PANI piejaukumu veido viendabīgas membrānas;
 - ✓ Paraugam ar 10 w% PANI piejaukumu nedaudz palielinās ūdens absorbcijas spēja;
 - ✓ Paraugam ar 10 w% PANI pazeminās vadāmība, bet tā ir lielāka nekā visiem iepriekš apskatītiem paraugiem, kuri satur polianilīnu;

- ✓ Paraugam ar 10 w% PANI piejaukumu impedances spektrā ir novērota vairāku lādiņa pārnese procesu klātbūtne, no kuriem viens var atbilst elektronu vadāmībai;
- ✓ Paraugam ar 10 w% PANI piejaukumu un ar 20 w% anilīna hidrohlora piejaukumu ir līdzīgas vadāmības aktivācijas enerģijas. Tas liecina par to, ka zemāka vadītspēja anilīna hidrohlora gadījumā ir saistīta ar nepietiekamu protonu vadošo kanālu skaitu, lai nodrošinātu lādiņnesēju pārnesei.

No iegūtajiem rezultātiem ir secināts: lai saglabātu kompozītpolimēra elektrodam protonu vadāmību, ir nepieciešams izmantot oksidētāju, kas protonētu PANI polimēru, lai kompozītmembrānai būtu pietiekami liela gan elektriskā, gan protonu vadāmība.

5. Aizstāvāmās tēzes

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

6. Izmantotā literatūra

1. Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies: College of Desert (USA), 2001: <http://www1.eere.energy.gov/>
2. G.Vaivars, Proc. Korea – South Africa Hydrogen & Fuel cell Forum., 2007
3. Hae-kyoung Kim, Ji-rae Kim, 2007. US Patent No. 7169500
4. „kurināmā elements” Akadēmiskajā terminu datubāzē, <http://termini.lza.lv/term.php>
5. Grove, W.R., Philosophical Magazine and J. of Science, Series 3, 14, 1839
6. Schoenbein, C.F., The London and Edinburgh Philosophical Magazine and J. of Science, 14, 1839
7. Rayleigh, L., Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 4, 198, 1882
8. Mond, L. and Langer, C., Proceedings of the Royal Society of London, 46, 1889
9. Grot, W., Perfluorierte, Chemie Ingenieur Technik, 44, 167–169, 1972.
10. Grot, W.G., Chemie Ingenieur Technik, 47, 617, 1975
11. Nafionstore, <http://www.nafionstore.com/>
12. Fuel Cell Technology Handbook, edited by G. Hoogers, CRC Press LLC, 2003
13. J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, Modern Electrochem. 1 Ionics, Plenum Press, 1998
14. B. E. Conway, Modern Aspect of Electrochemistry, Vol. 3, 1964
15. T. Erdey-Gruz and S. Lengyel, Modern Aspect of Electrochemistry, Vol. 12, 1978
16. K. D. Krener, Chem. Mat., 8, 610, 1996
17. C. J. D. von Grothuss, Ann. Chim., LVIII, 54, 1806
18. N. Agmon, Chem. Phys. Lett., 244, 456, 1995
19. E. Huckel, Z. Electrochem., 34, 546, 1928
20. J. B. Hasted, D. M. Ritson, and C. H. Collie, J. Chem. Phys., 16, 1, 1948
21. S. Paddison, D. W. Reagor, and T. A. Zawodzinski, J. Electroanal. Chem., 459, 91, 1998
22. K. Lebedev, S. Mafe, A. Alcaraz, and P. Ramirez, Chem. Phys. Lett., 326, 87, 2000
23. A. Vishnyakov and A. V. Neimark, J. Phys. Chem. B, 104, 4471, 2000
24. S. J. Paddison, J. New Mat. Electrochem. Sys., 4, 197, 2001
25. S. J. Paddison and R. Paul, Phys. Chem. Chem. Phys., 4, 1158, 2002
26. A. Eisenberg, Macromolecules, 3, 147, 1970
27. T. D. Gierke, 152nd Meeting of the Electrochemical Society Extended Abstracts, 1977
28. W. Y. Hsu and T. D. Gierke, Macromolecules, 15, 101, 1982
29. J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, JohnWiley & Sons Ltd, UK

30. S.P.Nunes, B.Ruffmann, E.Rikowski, S.Vetter, K.Richau – J. of Membrane Science, 2003
31. Наканиси „Инфракрасные спектры и строение органических веществ ”, «Мир», Москва, 1965

7. Publikācijas

Raksti

1. L. Grinberga, J. Hodakovska, J. Kleperis, G. Vaivars, J. Klavins. Electrochemical Hydrogen Storage and Usage Aspects: Nickel Electrode in Acidic Electrolyte // Russian Journal of Electrochemistry, 2007, Vol. 43, No. 5, pp. 598–602.
2. J. Hodakovska, J. Kleperis. Sulfonated poly(ether-ether-ketone) polymer membranes for fuel cells // Latvian Journal of Physics and Technical sciences 45, 6 (2008) pp 55–60
3. Žurnāls ir izdots 2 valodās:
 - J. Hodakovska, J. Kleperis, L. Grinberga, G. Vaivars. Conductivity measurement of different polymer membranes for fuel cells // Russian Journal of Electrochemistry, 2009, 45, № 6, pp 699–704
 - Ю. Ходаковска, Я. Клеперис, Л. Гринберга, Г. Вайварс. Измерение проводимости различных полимерных мембран для топливных элементов // Электрохимия, 2009, 45, № 6, стр. 699–704
4. J. Hodakovska, J. Kleperis. Polymer membranes for fuel cells // Conference of Young Scientists on Energy Issues 2009 (CD), ISSN 1822-7554
5. J. Hodakovska, G. Chikvaidze, J. Kleperis. Multilayered proton-electron conductive polymer membrane for fuel cells. Proceedings of Extended Abstracts of WHEC 2010 in DVD; interneta vietnē www.whec2010.com. Paredzēta grāmatas izdošana.
6. J. Hodakovska, G. Chikvaidze, J. Kleperis. Electron and proton conductive polymer membranes for fuel cells // Conference of Young Scientists on Energy Issues 2010 (CD), ISSN 1822-7554

Konferences

1. J. Hodakovska, Polymer membranes for fuel cells – synthesis and properties/ Polimēru membrānas degvielas šūnām – sintēze un īpašības. CFI 24. zinātniskā konference, Rīga, 2008
2. J. Hodakovska, G. Vaivars, G. Chikvaidze, J. Kleperis, Proton conductive membranes for fuel cells. Abstracts of International Baltic Sea Region Conference “Functional materials and nanotechnologies” FM&NT-2008, Rīga, 2008
3. J. Hodakovska, H. Luo, G. Vaivars, G. Chikvaidze, J. Kleperis. Characterization of sulfonated poly(ether-ether-ketone) polymer membranes for fuel cells. Abstracts of 5th Baltic Conference on Electrochemistry: Functional Materials in Electrochemistry – from Fundamental Problems to Molecular Electronics and Modern Power Sources, Igaunija, 2008
4. J. Hodakovska, J. Kleperis, L. Grinberga, G. Vaivars. Conductivity measurement of mixed polymer membranes for fuel cell. Abstracts of 9th Conference “Fundamental problems of solid state ionics”, Russia, 2008

-
5. J. Hodakovska, J. Kleperis. Protonvadāmības noteikšana polimēru membrānām/ Polymer membrane protonconductivity measuring. CFI 25. zinātniskajā konferencē, Rīga, 2009
 6. J. Hodakovska, J. Kleperis, Fuel cell working parameters' dependence on working conditions. Abstracts of International Baltic Sea Region Conference "Functional materials and nanotechnologies" FM&NT-2008, Rīga, 2009
 7. J. Hodakovska, J. Kleperis, Polymer membranes for fuel cells. Conference of Young Scientists on Energy Issues, CYSENI-2009, Lietuva, 2009
 8. J. Hodakovska, G. Čikvaidze, J. Kleperis. Protonus un elektronus vadošas polimēru membrānas degvielas šūnām/Proton and electron conductive membranes for fuel cells, CFI 26. zinātniskajā konferencē, 2010
 9. J. Kleperis, M. Vanags, J. Hodakovska, J. Klavins. Oriented nanostructures for solar-hydrogen technologies. Book of Abstracts of International Conference Functional materiāls and nanotechnologies, FM&NT, Rīga, 2010
 10. J. Hodakovska, J. Kleperis. SPEEK and PANI based membranes for fuel cells. Book of Abstracts of International Conference Functional materiāls and nanotechnologies, Rīga, 2010
 11. J. Hodakovska, G. Chikvaidze, J. Kleperis. Multilayered proton-electron conductive polymer membrane for fuel cells. World Hydrogen Energy Conference WHEC 2010, Vācija, 2010
 12. J. Hodakovska, J. Kleperis, Electron and proton conductive polymer membranes for fuel cells. Conference of Young Scientists on Energy Issues, CYSENI-2009, Lietuva, 2010

Pateicības

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

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

Pateicos darba vadītājam Jānim Kleperim par interesantām idejām, jaunām zināšanām, nemītīgo atbalstu, bezgalīgo pacietību un neiztrūkstošo optimismu.