

# Univerzita Karlova

Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: chemie

Studijní obor: chemie



Matěj Nižňanský

Studium protonové vodivosti práškových vzorků

Study of proton conductivity on powder samples

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. David Havlíček, CSc.

Konzultant: RNDr. Jiří Plocek, Ph.D.

Praha 2018

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval pod vedením vedoucího bakalářské práce samostatně za použití v práci uvedených pramenů a literatury. Dále prohlašuji, že tato práce ani její významná část nebyla využita k získání jiného, či stejného titulu.

V Praze dne 27.8. 2018

.....

podpis

## **Abstrakt**

Tématem této bakalářské práce je syntéza a charakterizace jedné nové a dodatečná charakterizace jedné již dříve připravené sloučeniny, které dle výsledků rentgenové strukturní analýzy vykazují systémy vhodně dlouhých vodíkových vazeb, které potenciálně umožňují přenos protonu jejich strukturou. Dále jsou pak v práci rozebírány výsledky vlastního měření protonové vodivosti nově připravené sloučeniny a výsledky charakterizace obou těchto látek metodami infračervené spektroskopie, Ramanovy spektroskopie, práškové rentgenové difrakce a difrakce na monokrystalu.

Měření protonové vodivosti bylo prováděno na tabletách lisovaných práškových vzorků, na které byly naprášeny elektrody ze směsi zlata a paladia.

Specifická vodivost těchto vzorků byla vypočtena z rozměrů těchto tablet a změřeného elektrického odporu. Vzhledem k výsledným hodnotám je možné konstatovat, že nově připravená látka nevykazuje protonovou vodivost v rámci detekčního limitu použité techniky, zatímco dříve připravená látka protonovou vodivost vykazuje. Tyto výsledky jsou dále rozebrány v diskusi zejména s ohledem na strukturu obou látek.

## **Abstract**

The focus of this thesis is the synthesis and characterisation of one newly prepared and one previously prepared compound which based on the results of x-ray structure analysis both contain systems of conveniently long hydrogen bonds. These systems potentially allow proton transfer through their structure. The results acquired by measuring proton conductivity of the newly prepared substance are also discussed in this thesis. Furthermore, it contains the results of the characterisation of both prepared substances by IR spectroscopy, powder x-ray diffraction and diffraction on monocrystal.

The measurement of proton conductivity was carried out using tablets consisting of pressed powder samples which had gold-palladium alloy electrodes applied to them.

The specific conductivity of these samples was determined by the measured electric resistance and the size of these tablets. Based on the conducted measurements, it can be stated that the newly synthesised substance does not exercise proton conductivity within the detection limit of used hardware, whereas the previously prepared one does. These results are further discussed in corresponding chapter considering primarily the structure of both substances.

## **klíčová slova**

Protonová vodivost, práškové vzorky, fosforečnany naftyethylamonia, vodíková vazba

## **Keywords**

Proton conductivity, powder samples, naphtylethylammonium phosphates, hydrogen bond

## Poděkování

Děkuji svému školiteli Doc. RNDr. Davidu Havlíčkovi, CSc. za jeho cenné rady, připomínky a za pomoc se zpracováním práškových difraktogramů.

Dále děkuji RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za změření dat získaných z difrakce na monokrystalu a pomoc při jejich interpretaci, RNDr. Ireně Matulkové, PhD. za změření infračervených a Ramanových spekter a prof. RNDr. Ivanu Němcovi Ph.D. za ochotnou pomoc s jejich interpretací, dále RNDr. Jiřímu Plockovi Ph.D. za pomoc se stanovením protonové vodivosti a pragmatickou pomoc při řešení problémů.

Nakonec bych rád poděkoval vedení Muzea Říčany, které mi umožnilo na této práci pracovat v pracovní době a všem dalším, kteří mi jakkoli s touto prací pomohli.

## Seznam použitých symbolů a zkratk

NEA	(S)-(-)-1-(1-naftyl)ethylamin
Nafeta 3:2	4,5 hydrát hydrogenfosforečnanu-dihydrogenfosforečnanu tris[(S)-(-)-1-(1-naftyl)ethylamonia(1+)]
Nafeta 2:1	dihydrát hydrogenfosforečnanu bis[(S)-(-)-1-(1-naftyl)ethylamonia(1+)]
AMGAS	amidosíran aminoguanidina(1+)
AMGDP	dihydrogenfosforečnan aminoguanidina(1+)
$\rho$	měrný odpor
$\sigma$	měrná vodivost
$l$	tloušťka tablety
$S$	plocha tablety
$\lambda$	vlnová délka
$\theta$	braggův úhel
$2\theta$	difrakční úhel
Å	Ångström ( $10^{-10}$ m)
vs	velmi silná (intenzita píku v infračerveném/Ramanově spektru)
s	silná (intenzita píku v infračerveném/Ramanově spektru)
m	střední (intenzita píku v infračerveném/Ramanově spektru)
w	slabá (intenzita píku v infračerveném/Ramanově spektru)
br	široký (pík v infračerveném/Ramanově spektru)
S-PEEK	sulfonovaný polyetheretherketonový skelet
N/A	nejsou dostupná data
RPM	otáčky za minutu
XY	vzdálenost atomů X, Y
$\angle XYZ$	úhel svíraný atomy X, Y, Z
FTIR-T	transmisní infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
IR-DRIFT	Difúzně reflektační infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

## Obsah

1	Úvod.....	7
	1.1 Protonová vodivost.....	8
	1.2 Látky vykazující protonovou vodivost.....	11
	1.3 Kyselé fosforečnany naftylethylamonia.....	14
2	Experimentální část.....	16
	2.1 Použité metody a přístroje.....	16
	2.2 Syntéza Nafeta 2:1.....	19
	2.3 Syntéza Nafeta 3:2.....	19
3	Výsledky a diskuse.....	20
	3.1 Charakterizace Nafeta 3:2.....	20
	3.2 Charekterizace Nafeta 2:1.....	25
4	Závěr.....	30
5	Přehled citované literatury.....	31
	Příloha A.....	34
	Příloha B.....	35
	Příloha C.....	35

# 1 Úvod

Materiály, které mají ve struktuře vhodně dlouhé a vhodně uspořádané vodíkové vazby, mohou být protonovými vodiči. Protonová vodivost je jevem, který je velmi významnou součástí v mnoha biochemických procesech, např. tvorba ATP během fotosyntézy zelených rostlin či stabilizace pH v buňkách. Nadto má protonová vodivost široké využití i mimo organismy a to v celé řadě technologických aplikací ať už jde o senzory  $O_2$ , CO,  $CO_2$ , NO,  $NO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2$  a mnohých organických sloučenin (alkany, alkoholy, glukosa, atd.) nebo o vodíkové palivové články, kde se protonové vodiče využívají jako separátory umožňující průchod protonů (tj. články typu PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell), dále pak například v elektrochemických reaktorech či elektrochromních sklech.[1]

Z důvodu praktické využitelnosti jsou protonové vodiče obvykle pevné materiály (typicky polymerní, či keramické povahy), Na Katedře anorganické chemie Univerzity Karlovy jsou látky obsahující vodíkové vazby, které jsou tedy potenciálně protonovými vodiči, studovány již delší dobu. Většinou zde byly připravovány soli anorganických kyselin s dusíkatými organickými bázemi např. dihydrogenfosforečnany, hydrogensírany a hydrogenselenany fenylethylamonia a 1-(1-naftyl)ethylamonia,[2] dále dihydrogenfosforečnany N-methyl-4-methylpyridina a N-methyl-5-ethyl-2methylpyridina,[3] nebo dihydrogenarseničnany homopiperazinia, homopiperidina a 1,4-dimethylpiperazinia.[4]

Cílem této práce je prokázat či vyloučit protonovou vodivost dvou látek ve formě polykrystalických prášků lisovaných do tablet změřením jejich elektrického odporu průchodem stejnosměrného proudu a výsledky měření zdůvodnit.

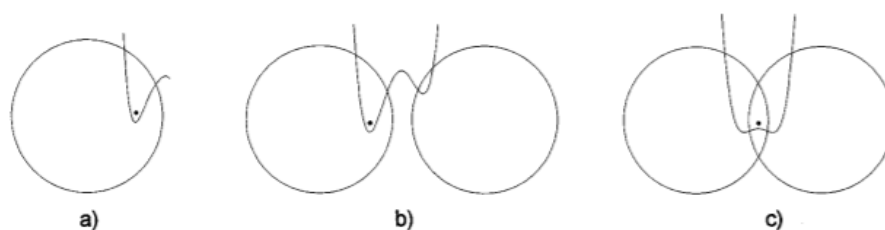
Předpokladem pro dosažení cílů této práce je příprava dvou kyselých fosforečnanů naftylethylamonia: jedné nově připravené a jedné již dříve připravené látky, u nichž bylo na základě rentgenové strukturní analýzy prokázáno, že mají vhodné uspořádání vodíkových vazeb a mohou být tedy potenciálními protonovými vodiči.

## 1.1 Protonová vodivost

### 1.1.1 Vodíková vazba

Vzhledem k povaze protonové vodivosti je představa mechanismu, kterým probíhá, značně obtížná. Izolovaný proton v rámci struktury jiné látky vzhledem k elektrostatické interakci s elektronovou hustotou struktury této látky není schopen existovat. Proton silně interaguje s valenčními elektrony jednoho či dvou sousedních atomů, čímž tvoří jednoduchou, respektive složitější vodíkovou vazbu, která je řádově slabší než vazba kovalentní, ale zároveň silnější, než van der Waalsova interakce. Pokud jsou tyto sousední atomy silně elektronegativní (e.g. kyslík, dusík), je vodíková vazba polárně kovalentní a může pak vytvořit stabilizující intramolekulární, či intermolekulární interakci. Tento typ vazby lze nalézt jak v anorganických sloučeninách, tak i v mnohých organických sloučeninách, kde zvyšuje například jejich body tání, varu, či viskozitu.

Sílu této interakce lze příkladně demonstrovat na vazebné délce vazby O–H, která v případě, že je vodík vázán pouze k jednomu elektronegativnímu prvku (obr. 1.1 a) nepřesahuje délku 1 Å, což ve srovnání s iontovým poloměrem kyslíkového aniontu  $\sim 1,4$  Å napovídá, že proton bude v případě takové vazby zanořen hluboko do elektronového obalu atomu kyslíku.



Obrázek 1.1: Schematické znázornění vodíkové vazby v závislosti na vzdálenosti aniontů v nekovech. Křivka na obrázku znázorňuje závislost potenciální energie atomu vodíku na vzdálenosti od jeho vazebných partnerů. Vodíkový atom je schematicky znázorněn tečkou. [5]

Pokud se v okolí nachází další atom kyslíku (či jiného elektronegativního prvku), může vzniknout tzv. asymetrická vodíková vazba, která sestává z jedné krátké pevné vazby atomu vodíku s tzv. protonovým donorem a jedné dlouhé slabé vazby s tzv. protonovým akceptorem (obr. 1.1 b). Tato vazba (O–H $\cdots$ O) nabývá rovnovážné vzdálenosti atomů kyslíku  $>2,5$  Å. V určitých případech ovšem dochází ke snížení prostorové separace na rovnovážnou vzdálenost  $\sim 2,4$  Å za vzniku symetrické vodíkové vazby, kde pojmy protonový donor a akceptor pozbývají významu, neboť obě vazby jsou rovnocenné (obr. 1.1 c).

Délka vodíkové (jakož i jakékoli jiné) vazby závisí nejen na její energii, ale také na vazebném úhlu, a množství dalších faktorů jako je například teplota a tlak systému.



### 1.1.2 Mechanismus přenosu protonu

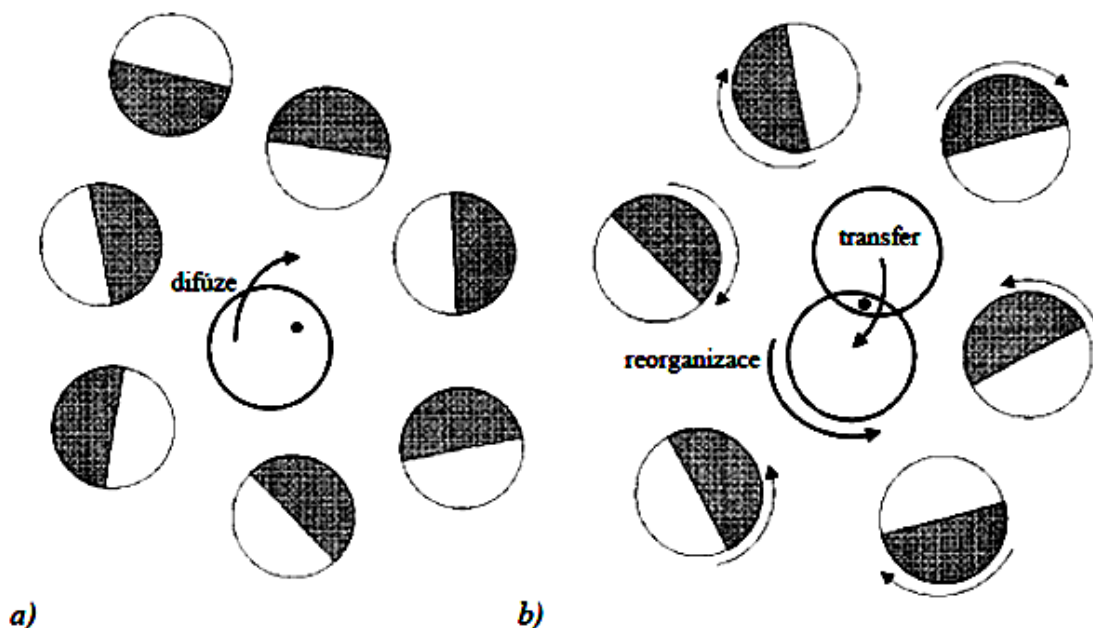
Při studiu materiálů o nízké koncentraci přenašečů náboje, kde se vyskytuje proton ve valenční elektronové sféře jednoho atomu, nebo tvoří vodíkovou vazbu mezi dvěma elektronegativními částicemi bylo zjištěno, že pohyb protonů v rigidní struktuře látky je možný jen u velmi malého rozpětí středních vzdáleností atomů ( $D-H \cdots A$ , kde  $|DA| \approx 2,5 \text{ \AA}$ ). Na delší vzdálenosti ovšem tato translace neprobíhá a difúze protonů strukturou je možná pouze zprostředkovaně za přispění větších částic.

Mechanismus, kterým je proton přenášen strukturou může být dvojitý: Přenašečový mechanismus (vehicle mechanism) či Grotthussův mechanismus. Přitom u obou představ není nutná představa volného protonu, neboť ten je po celou dobu přenosu chráněn elektronovou hustotou částic struktury.

Přenašečový mechanismus je představitelný u malých molekul, které netvoří pevnou strukturu e.g.  $H_2O$ ,  $NH_3$ . Protony jsou unášeny ve formě iontů  $OH_3^+$ ,  $NH_4^+$  za současného protipohybu neutrálních molekul. Tento zpětný pohyb se řídí 1. Fickovým zákonem difúze.[6] Rychlost síťového transportu protonů je pak určena jako rychlost této difúze (obr. 1.2 a).

Ve druhé představě (Grotthussův mechanismus)[7] se předpokládá uplatnění rotačního pohybu protonových přenašečů. Tento mechanismus se uplatňuje spíše u pevných protonových vodičů, kde je představa difúze jednotlivých strukturních jednotek vyloučena. Jejich těžiště naopak polohu nemění a jejich dynamika spočívá v lokální reorientaci jednotlivých molekul, nebo větších strukturních jednotek, čímž je dosaženo nepřerušené trajektorie protonů na delší vzdálenosti. Protony jsou přenášeny z jednoho atomu na druhý změnou orientace vodíkových vazeb (obr 1.2 b).

V Grotthusově mechanismu je funkce vodíkové vazby určitým způsobem kontrainuitivní. Na jedné straně její existence vůbec umožňuje samotný přenos protonu, na straně druhé tvoří energetickou překážku v reorganizaci protonových přenašečů, protože během ní musí být přerušena. Aby mechanismus fungoval, musí být vazba dostatečně slabá (tedy dlouhá), aby umožnila reorientaci přenašečů, zároveň však musí být i dostatečně krátká, aby nevznikla příliš velká energetická bariéra mezi potenciálovými jámami atomu vodíku (viz. Obr. 1.1), což by opět bránilo přenosu protonu. Dobré protonové vodiče mají vazebné délky odpovídající těmto požadavkům ( $\sim 2,5 \text{ \AA}$ ).



Obrázek 1.2: Grafické znázornění popsaných mechanismů. a) přenašečový mechanismus; b) Grotthussův mechanismus; [8]

V určitých materiálech ( $\text{H}_2\text{O}$  (s),  $\text{NH}_3$  (s)) byl pozorován při rostoucí teplotě přechod protonové vodivosti, jež obecně vykazuje teplotní závislost, postupně z Grotthussova mechanismu na mechanismus přenašečový.[5] Při rostoucím tlaku systému byl naopak u určitých materiálů sledován přechod od mechanismu přenašečového ke Grotthussovu ( $\text{H}_3\text{OUOAsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).[9]

## 1.2 Látky vykazující protonovou vodivost

Protonovou vodivost vykazují celá řada strukturně různých látek, v této části je uveden přehled těch nejstudovanějších. Pro přehlednost jsou rozděleny do několika skupin, které zahrnují většinu známých dobrých protonových vodičů. Látky z této kapitoly jsou pro přehlednost uvedeny v tabulce 1.1, kde je uvedena i jejich protonová vodivost

### 1.2.1 Hydratované materiály

Ve vodných roztocích byla vysoká protonová vodivost zajištěná nadbytkem protonů pozorována již v 19. století. Led jako pevná krystalická fáze vody jenž byl zkoumán jak čistý, tak dopovaný[10] se ovšem neukázal být dobrým protonovým vodičem.

Přítomnost vody ve struktuře je zcela zásadní pro celou řadu pevných protonových vodičů nejrůznějšího charakteru, zajišťuje totiž přebytek  $H^+$  iontů uvolněných disociací Brønstedových kyselin.

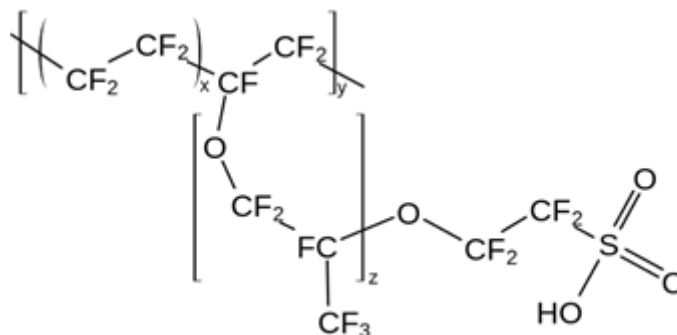
V 70. letech dvacátého století byly ohledně protonové vodivosti studovány například také vrstevnaté struktury typu  $HUO_2XO_4 \cdot 4H_2O$  ( $X = P, As$ ).[11] Jde o hydráty fosforečnanu uranylu (HUP), respektive arseničnanu uranylu (HUAs), jejichž dvoudimenzionální protonová vodivost byla potvrzena Howem a Shiltonem,[12] jež se zabývali studiem protonů v krystalické fázi. Jejich pozorování vedlo k závěru, že se u těchto struktur vysoká vodivost objevuje až nad teplotou fázového přechodu (HUP – 273 K; HUAs – 301 K).

Dále mezi sledované vrstevnaté materiály patří například hydrogenfosforečnany a hydrogenfosforitany zirkonia (e.g.  $\alpha-Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ ),[13] které jsou protonovými vodiči i v dehydratovaném stavu.

### 1.2.2 Polymery a jejich kompozity

Materiály polymerního charakteru jsou používány jako protonové vodiče v palivových článcích s Polymerní elektrolytickou membránou. Podle kostry polymeru můžeme tyto membrány rozdělit do několika základních kategorií. Tyto kategorie jsou: perfluorované membrány, částečně fluorované membrány, nefluorované membrány, kompozity typu kyselina-báze a ostatní.[14] V těchto polymerech je dosahováno protonové vodivosti dopováním kyselinou, nebo hydratací.

Firma DuPont v 70. letech dvacátého století vyvinula polymer Nafion® (obr. 1.3). Jde o nízkoteplotní ionomer (do ~80 °C), který se stal standardem v kategorii separátorů elektrodoých prostor v palivových článcích. Chemicky se jedná o kopolymer perfluorované sulfonové kyseliny, který je při ideální vlhkosti dobrým protonovým vodičem.



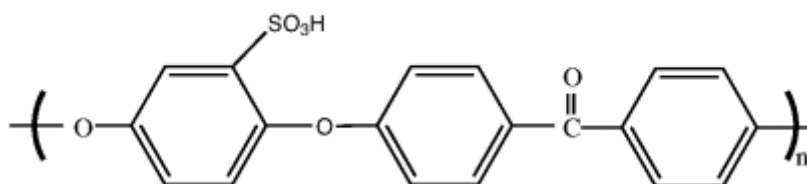
Nafion®117  $m \geq 1, n = 2, x = 5-13.5, y = 1000$

Fleximon®  $m = 0, 1; n = 1-5$

Aciplex®  $m = 0, 3; n = 2-5, x = 1.5-14$

Obrázek 1.3: Chemická struktura polymeru Nafion®117 a od něj odvozených polymerů [15]

Později byly zkoumány další polymerní látky s různým stupněm fluorace hlavního i postranních řetězců především pro svou jednodušší derivatizaci a tedy i větší hydrataci (zajištěnou různými polárními skupinami) ve srovnání s původním Nafionem®. Jako příklad mohou sloužit polymerní skelety z aromatických uhlovodíků. Důvodem jejich použití je především jejich relativně velká tepelná stálost. Hlavní řetězec polyarylenů je zde nejčastěji sestaven do polyetheretherketonových (PEEK) skeletů,[15] které jsou nejčastěji derivovány sulfonovými a fosfonovými substituenty (S-PEEK (obr. 1.4), resp. P-PEEK).

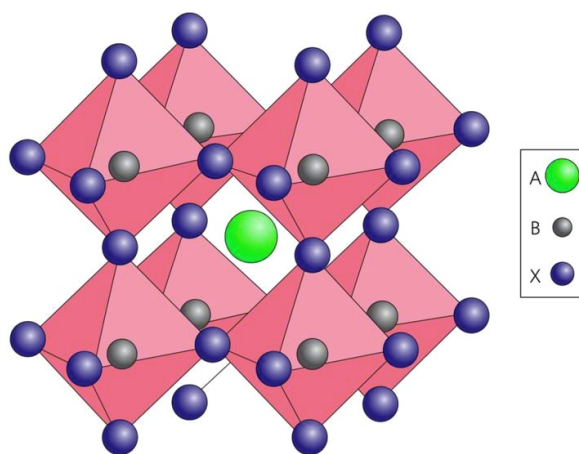


Obrázek 1.4: Struktura S-PEEK [16]

### 1.2.3 Oxidické materiály

Mechanismus protonové vodivosti v oxidických materiálech se odlišuje tím, že protony zde formálně nejsou součástí stechiometrie, ale představují defekty pozůstalé z jejich syntézy či inkorporované vznikem rovnováhy s okolní vodíkovou atmosférou (popřípadě vlhkostí). Podstata jejich

vodivosti potom dlí v iontových defektech oxidové aniontové podmříže a šíření těchto defektů prostřednictvím deformací koordinačních polyedrů kovových atomů spojeném s transferem protonů ve vodíkové vazbě mezi oxidovým a hydroxidovým aniontem.[17] Hlavní výhodou oxidických materiálů je pak jejich vysoká tepelná odolnost a stabilita (do  $\sim 1000$  °C). Jsou využívány jako elektrolyty v palivových článcích strukturně odvozených od původních pevných oxidů (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell), kde je vodivost způsobena migrací  $O^{2-}$  iontů.



Obrázek 1.5: Struktura perovskitu ( $ABX_3$ )

Mezi nejčastější oxidické materiály patří látky s perovskitovou strukturou (obr. 1.5) (e.g.  $BaCeO_3$ ,  $SrCeO_3$ ,  $SrZrO_3$ ) vykazující vysokou protonovou vodivost mezi teplotami 600 – 1000 °C v atmosféře obohacené o vodík, či vodu. Vodivosti v řádech  $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$  lze pak dosáhnout jejich dopováním kovy vzácných zemin  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$  nebo  $Nd^{3+}$  ( $La_{0,97}Sr_{0,03}ScO_3$ ),[18] které nahrazují původně obsažené  $Zr^{4+}$ , či  $Ce^{4+}$  ionty. Aby byla zachována elektroneutralita, musí se ve struktuře objevit aniontové vakance. Polohy původních aniontů jsou pak nahrazovány  $OH^-$  ionty pocházejícími z molekul vody absorbovaných z atmosféry.

Pro účely protonové vodivosti při teplotách v rozmezí 300 – 700 °C byly připraveny nestechiometrické směsné perovskity, které vycházejí ze struktury například  $Ba_3CaNb_2O_9$ . [19] Jejich výhodou je vyšší chemická odolnost vůči nečistotám a tepelná stabilita.

#### 1.2.4 Soli kyslíkatých kyselin

Oxokyseliny ( $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NHO_3$ , atd.) ve vodných roztocích disociují a generují tím hydratované protony zodpovědné za jejich protonovou vodivost.[20] Tuto schopnost si zachovávají i v bezvodém stavu díky autoprotolýze a přeskokům protonů mezi oxoanionty.

U vysokoteplotních fází některých solí oxokyselin je možné pozorovat nárůst specifické vodivosti a odpovídající pokles aktivační energie protonové vodivosti s rostoucím poloměrem kationtu

kovu od  $\text{Li}^+$  k  $\text{Cs}^+$ . K tomu dochází v důsledku slábnoucí vazby mezi kovem a kyslíkem. U některých těchto solí byla zaznamenána velmi vysoká protonová vodivost (tzv. „superprotonová vodivost“). Jev superprotonové vodivosti byl poprvé pozorován v solích typu  $\text{M}_3\text{HSeO}_4$  a  $\text{MHXO}_4$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ).[5] a je podmíněn změnou uspořádání aniontů v krystalové mřížce při fázových přechodech do tzv. „superprotonových“ vysokoteplotních fází - tyto látky přecházejí při zahřátí na teplotu fázového přechodu z monoklinické do tetragonální modifikace, přičemž tento přechod je spojen se skokovým zvýšením protonové vodivosti a vznikem strukturního disorderu.

Vůbec první látkou, u které byl tento přechod pozorován byl  $\text{CsHSO}_4$  při teplotě 414 K. [21]–[23] Po přechodu mezi monoklinickou a tetragonální modifikací může tento sulfátový tetraedr se stejnou pravděpodobností vykazovat více rozdílných strukturních orientací a totéž platí i pro lokalizaci vodíku. Díky tomuto jevu se proton může pohybovat mezi svými ekvivalentními pozicemi. Pro superprotonové fáze je obecně charakteristické, že počet těchto rovnocenných pozic vodíkových atomů je vyšší, než jejich reálný počet v základní buňce, což dává vzniknout tzv. „delokalizovaným vodíkovým vazbám“.

Jednou z možností využití solí oxokyselin (které jsou kvůli svým fyzikálním vlastnostem nevhodné pro užití v membránách) je jejich inkorporace do amorfních matric (e.g.  $\text{SiO}_2$ , či  $\text{TiO}_2$ ),[24] která poskytuje protonově vodivé kompozitní materiály stabilní v širokém teplotním rozmezí ( $\text{MNO}_3\text{-SiO}_2$  ( $\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$ )).[25]

### 1.3 Kyselé fosforečnany naftylethylamonia

Molekula 1-(1-naftyl)ethylaminu je díky asymetrickému uhlíku vázanému na velkou arylovou skupinu využívána jako chirální činidlo v NMR. Tato látka je schopna vytvářet širokou škálu solí bohatých na systémy vodíkových vazeb s kyselinou fosforečnou. Soli připravené z čistého enantiomeru vykazují odlišné struktury, než soli připravené z racemické směsi, které jsou významně ovlivněny poměrem jednotlivých enantiomerů. V minulosti byly připraveny dvě formy ( $\pm$ )-(NEAH) $\text{H}_2\text{PO}_4$  s rozdílnými systémy vodíkových vazeb. Triklinická forma byla připravena z roztoku vody a ethanolu za stechiometrického přebytku kyseliny, zatímco monoklinická forma vznikala při přebytku báze. Anionty triklinické fáze, která náleží prostorové grupě P-1 tvoří řetězy vodíkových vazeb. Anionty monoklinické fáze, která náleží grupě  $\text{P}2_1/c$  jsou propojeny do dvourozměrné sítě. [26]

Soli opticky čistého (S)-NEA nemůžou krystalizovat v centrosymetrických prostorových grupách. Příkladem takové látky je 4,5 hydrát hydrogenfosforečnanu-dihydrogenfosforečnanu tris[(S)-(-)-1-(1-naftyl)ethylamonia(1+)] náležící grupě  $\text{C}2$  a obsahuje velmi krátkou vodíkovou vazbu mezi hydrogenfosforečnanovým a dihydrogenfosforečnanovým aniontem, popsány J.Cihelkou [2]. Tato krátká vazba napovídá, že kyselé fosforečnany NEA jsou látky, které v budoucnu mohou být studovány jako potenciální protonové vodiče.

Tabulka 1.1: přehled vybraných protonových vodičů, [8] převzato a upraveno

<b>Materiál</b>	<b>Protonová vodivost [S·cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Optimální vodivostní teplota [°C]</b>
<b>Hydratované materiály</b>		
HUO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	4·10 <sup>-3</sup> při 25 °C	< 100
α-Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	1·10 <sup>-4</sup> při 25 °C	< 100
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ·29H <sub>2</sub> O	1,7·10 <sup>-1</sup> při 25 °C	< 100
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3·10 <sup>-4</sup> při 25 °C	< 300
<b>Polymery a kompozity</b>		
Nafion <sup>®</sup>	1·10 <sup>-3</sup> při 25 °C	< 100
S-PEEK	3·10 <sup>-2</sup> při 25 °C	< 100
PBI/ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,3·10 <sup>-1</sup> při 160 °C	< 200
<b>Oxidy a příbuzné látky</b>		
La <sub>0,97</sub> Sr <sub>0,03</sub> ScO <sub>3</sub>	4,9·10 <sup>-3</sup> při 600 °C	500-900
Ba <sub>3</sub> Ca <sub>1,18</sub> Nb <sub>1,82</sub> O <sub>8,73</sub>	5,5·10 <sup>-4</sup> při 600 °C	500-900
H <sub>2</sub> S·B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ·SiS <sub>2</sub>	4·10 <sup>-7</sup> při 300 °C	100-300
<b>Oxokyseliny a jejich soli</b>		
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (l)	1·10 <sup>2</sup> při 100 °C	< 150
CsHSO <sub>4</sub>	3·10 <sup>-2</sup> při 190 °C	100-200
Sr dopovaný LaPO <sub>4</sub>	3·10 <sup>-4</sup> při 900 °C*	500-900
NH <sub>4</sub> PO <sub>3</sub> /(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiP <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	3,3·10 <sup>-1</sup> při 300 °C*	200-300
MeNO <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (M=Cs, Rb)	1·10 <sup>-2</sup> při 280 °C	100-200
AMGAS**	3,1·10 <sup>-9</sup> při 20 °C	N/A
AMGDP**	3,0·10 <sup>-9</sup> při 21 °C	N/A

\* v atmosféře s vysokou vlhkostí či ve vodíkové atmosféře

\*\* látky měřené v práci [8] ve formě polykrystalických prášků

## 2 Experimentální část

V této práci byly nejprve připraveny vzorky, které byly následně charakterizovány infračervenou spektroskopií, Ramanovou spektroskopií a rentgenovou difrakcí v prášku, případně monokrystalu, nakonec byla změřena jejich protonová vodivost. Pro syntézu byly použity chemikálie uvedené v tabulce 2.1.

tabulka 2.1: použité chemikálie

Název	Vzorec	Obsah [%]	čistota	výrobce
Kyselina fosforečná	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85%	p.a.	Penta
(S)-(-)-1-(1-naftyl)ethylamin	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N	≥98,5%	GC	Sigma-Aldrich

### 2.1 Použité metody a přístroje

#### 2.1.1 Elementární analýza

Elementární analýzy byly provedeny v Ústavu lesního hospodářství a myslivosti v Jílovišti

Celkový obsah uhlíku a dusíku byl stanoven spalovací metodou na elementárním analyzátoru Vario MAX CNS od firmy Elementar

Celkový obsah fosforu byl stanoven po převedení do kapalného vzorku rozpuštěním v lučavce královské metodou optické emisní spektroskopie analyzátozem Agilent 5110 VDV ICP-OES

#### 2.1.2 Rentgenová prášková difrakce

Pro měření difraktogramů práškových vzorků byl použit difraktometr X'Pert<sup>3</sup> společnosti PANalytical s měděnou anodou (CuK $\alpha$   $\lambda=1,54178$  Å) v Braggově-Brentanově uspořádání za laboratorní teploty. Vzorky byly měřeny v rozsahu  $2\theta$  5° - 60° s dobou měření 20 minut.

Pro vyhodnocování dat byl použit program ZDS – Software.[27]

Metoda rentgenové práškové difrakce byla použita pro ověření identity vzorků, které byly připravovány již dříve a byla známa jejich krystalová struktura. Ověření spočívalo v porovnání změřeného difraktogramu s teoretickým difraktogramem vypočteným v programu PLATON [28] ze strukturálních dat získaných z měření rentgenové difrakce na monokrystalech.

#### 2.1.3 Rentgenová strukturní analýza

Měření difrakce na monokrystalu bylo provedeno na difraktometru Bruker D8 VENTURE Kappa Duo PHOTON100 s mikrofokálním zdrojem rtg. záření firmy Incoatec I $\mu$ S 2.0; CuK $\alpha$  ( $\lambda= 1.54178$ ). Použité záření bylo monochromatizováno pomocí Mondel rentgenové optiky typu Helios Cu. V průběhu měření byl krystal chlazen chladicím zařízením Cryostream Cooler 800 (Oxford



Cryosystems) na teplotu 120(2) K. Naměřená data byla zpracována pomocí souboru programů Apex3. Řešení fázového problému bylo provedeno programem SHELXT.[29]

Polohy nevodíkových atomů byly upřesněny anizotropně. Vodíkové atomy na uhlíkatém skeletu byly umístěny do vypočtených poloh. Ostatní vodíkové atomy byly nalezeny na Fourierově mapě a upřesněny izotropně.

#### 2.1.4 Infračervená spektroskopie

FTIR spektra byla pořízena pomocí nujolové suspenze (KBr okénka) a odrazové techniky DRIFTS na spektrometru Nicolet 6700 s rozlišením  $4\text{ cm}^{-1}$  a Happovou-Genzelovou apodizací ve vlnočtovém rozsahu  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$

#### 2.1.5 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra polykrystalických vzorků byla měřena za pokojové teploty na spektrometru Nicolet 6700 vybaveném modulem Nicolet Nexus FT Raman o rozlišení  $2\text{ cm}^{-1}$  s Happovou-Genzelovou apodizací. K excitaci byl použit Nd:YVO4 laser o vlnové délce  $\lambda = 1064\text{ nm}$  a výkonu  $300\text{ mW}$ . Měření bylo prováděno v rozsahu  $3700 - 150\text{ cm}^{-1}$ .

#### 2.1.6a Měření specifické vodivosti - teorie

Možnost orientačního měření protonové vodivosti krystalických látek na základě údajů o vodivosti změřených v práškovém vzorku popisuje ve své bakalářské práci[8] Lukáš Taraba.

Údaj o vodivosti (conductance) je možné získat přepočtem z elektrického odporu (resistance).

$$G = \frac{1}{R} \quad (1)$$

kde  $G$  – vodivost [S],  $R$  – odpor [ $\Omega$ ].

Známe-li při stejnosměrném proudu vkládané napětí, tak změřením procházejícího proudu lze spočítat elektrický odpor podle Ohmova zákona:

$$R = \frac{U}{I} \quad (2)$$

kde  $U$  – napětí [V],  $I$  – proud [A]

respektive

$$G = \frac{I}{U} \quad (3)$$

Odpor pak závisí jednak na rozměrech vodiče a jednak na materiálu, ze kterého je vyroben:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{S} = \frac{l}{\sigma \cdot S}, \quad (4)$$

Kde  $\rho$  [ $\Omega/\text{m}$ ] je specifický odpor (resistivity) daného materiálu,  $\sigma$  [ $\text{S}/\text{m}$ ] specifická vodivost (conductivity),  $l$  [m] je tloušťka vzorku a  $S$  [ $\text{m}^2$ ] je plocha kontaktů spojujících měřený vzorek vodiče s měřicím obvodem. Výslednou specifickou vodivost lze tedy získat ze vztahu

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} \quad (5)$$

\*V literatuře zabývající se protonovou vodivostí se používá převážně jednotka [ $\text{S}/\text{cm}$ ]. Obdobně tomu je i v této práci.

### 2.1.6b Měření specifické vodivosti – experimentální část

Tablety polykrystalického materiálu byly zhotoveny z práškových vzorků tak, že práškové vzorky byly nejprve důkladně rozetřeny v achátové misce a vysušeny za sníženého tlaku v exsikátoru nad  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Pro zajištění větší kompaktnosti tablet byly vzorky následně rozetřeny s několika kapkami „lisovacího“ roztoku (polyethylenglykol 200 v ethanolu) a následně vysušeny v sušárně při  $80^\circ\text{C}$ . Následně byly vzorky slisovány v hydraulickém lisu tlakem  $600\text{ MPa}$  při odsávání zbytkového vzduchu po dobu přibližně 10 minut. Takto připravené tablety byly dosušeny v exsikátoru nad  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Elektrody ze slitiny zlata a paladia byly vytvořeny vakuovým naprašováním. Pokovení bylo následně z bočních stěn tablety odstraněno obroušením jemným smirkovým papírem (hrubost 1000). Rozměry tablet byly změřeny posuvným měřítkem a jejich tloušťka byla ještě dodatečně upřesněna mikrometrickým měřítkem. Jejich průměr byl po osmirkování  $1,295\text{ cm}$  a tloušťka se pohybovala v rozsahu  $0,053\text{ cm} - 0,132\text{ cm}$  v závislosti na konkrétním vzorku.

Měření odporu bylo prováděno na digitálním multimetru Agilent 34410A. Některá měření byla prováděna za vyššího napětí. V těchto případech byl využit ještě zdroj stejnosměrného napětí MATRIX MPS-3005L-3 a pomocný digitální multimetr Protek 506. Relativní vlhkost byla měřena ručním vlhkoměrem Voltcraft HT-200, a teplota měřené tablety bezkontaktním teploměrem Voltcraft IR-364. Měření bylo prováděno vždy v sériích, kdy každá dvě po sobě jdoucí měření byla prováděna s obrácenou polaritou.

## 2.2 Syntéza Nafeta 2:1

První připravenou látkou byl dihydrát hydrogenfosforečnanu bis[(S)-(-)-1-(1-naftyl)ethylamonia(1+)] reakcí 10% vodného roztoku (S)-(-)-1-(1-naftyl)ethylaminu s 10% roztokem kyseliny fosforečné ve stechiometrickém poměru 2:1. Do kádinky s roztokem NEA byl za stálého míchání na magnetické míchačce (500RPM) přilít roztok kyseliny fosforečné. Reakce probíhala přibližně 2 hodiny za laboratorní teploty. Reakční směs byla přelita do baňky se zábrusem a následně odpařena na rotační vakuové odparce (teplota lázně 50 °C) na objem přibližně 50 ml. Reakční směs byla poté umístěna do lednice (8 °C), kde byla ponechána dokud nevznikly drobné krystaly. Krystaly byly odsáty na fritě o velikosti pórů S2. Výsledný produkt byl vysušen v exikátoru nad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Elem. anal. nalezeno (vypočteno): C – 59,1 % (60,5%); N – 6,02 % (5,88 %); P – 5,89 % (6,50 %)

Původním záměrem bylo připravit látku Nafeta 3:2 podle postupu popsáno J. Cihelkou,[2] který použil molární poměr 2:1. Tento postup ovšem poskytl jinou látku, což bylo zjištěno po porovnání difraktogramu získaného rentgenovou difrakcí v prášku z připravené látky a teoretického difraktogramu vypočítaného pomocí programu PLATON z dříve změřených dat difrakce na monokrystalu. Po provedení difrakce na monokrystalu bylo zjištěno, že se jedná o dihydrát hydrogenfosforečnanu bis[(S)-(-)-1-(1-naftyl)ethylamonia(1+)] a vzorek byl označen Nafeta .2:1.

## 2.3 Syntéza Nafeta 3:2

Druhou látkou byl 4,5 hydrát hydrogenfosforečnanu-dihydrogenfosforečnanu tris[(S)-(-)-1-(1-naftyl)ethylamonia(1+)] jenž byl poprvé připraven J. Cihelkou a jeho vodivost byla měřena L. Tarabou.[8] Příprava původně probíhala podle popisu v původní práci.[2] Reprodukovaný postup ovšem poskytl dihydrát hydrogenfosforečnanu bis[(S)-(-)-1-(1-naftyl)ethylamonia(1+)], proto byla příprava modifikována tak, že do 100 ml vodného roztoku NEA ( $n = 0,312$  mol) bylo vpraveno 10,4 ml dvoumolárního roztoku H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ( $n = 0,208$  mol). Reakční směs byla umístěna na magnetickou míchačku a ponechána za laboratorní teploty míchat přes noc. Následně byla přefiltrována přes fritu s velikostí pórů S4 a odpařena na rotační vakuové odparce s teplotou lázně 50 °C na objem přibližně 50 ml a ponechána volně krystalizovat v lednici (8 °C).

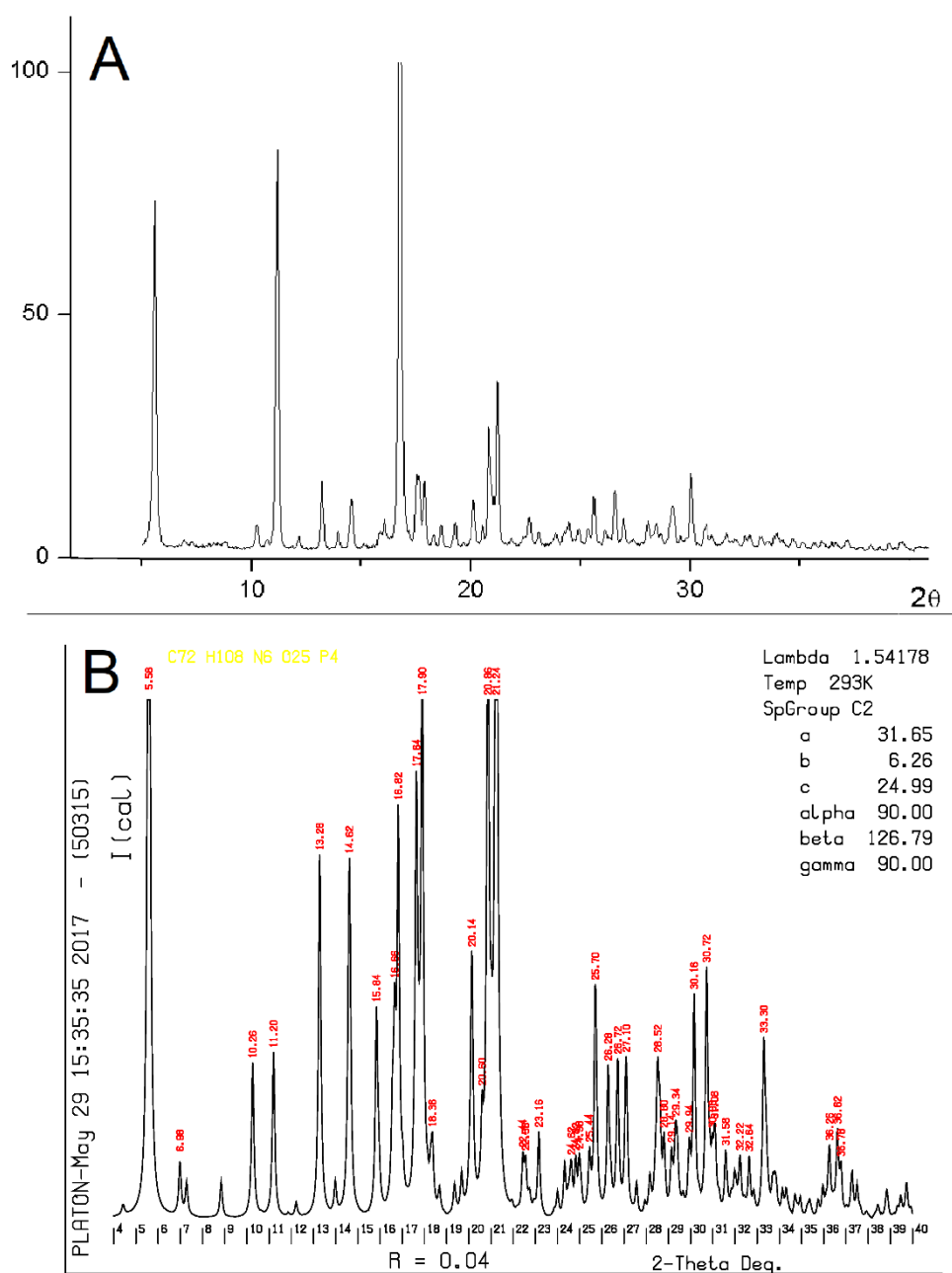
Elem. anal. nalezeno (vypočteno): C – 55,8 (56,8 %) %; N – 5,31 (5,52 %) %; P - 8,04 % (8,14 %)

### 3 Výsledky a diskuse

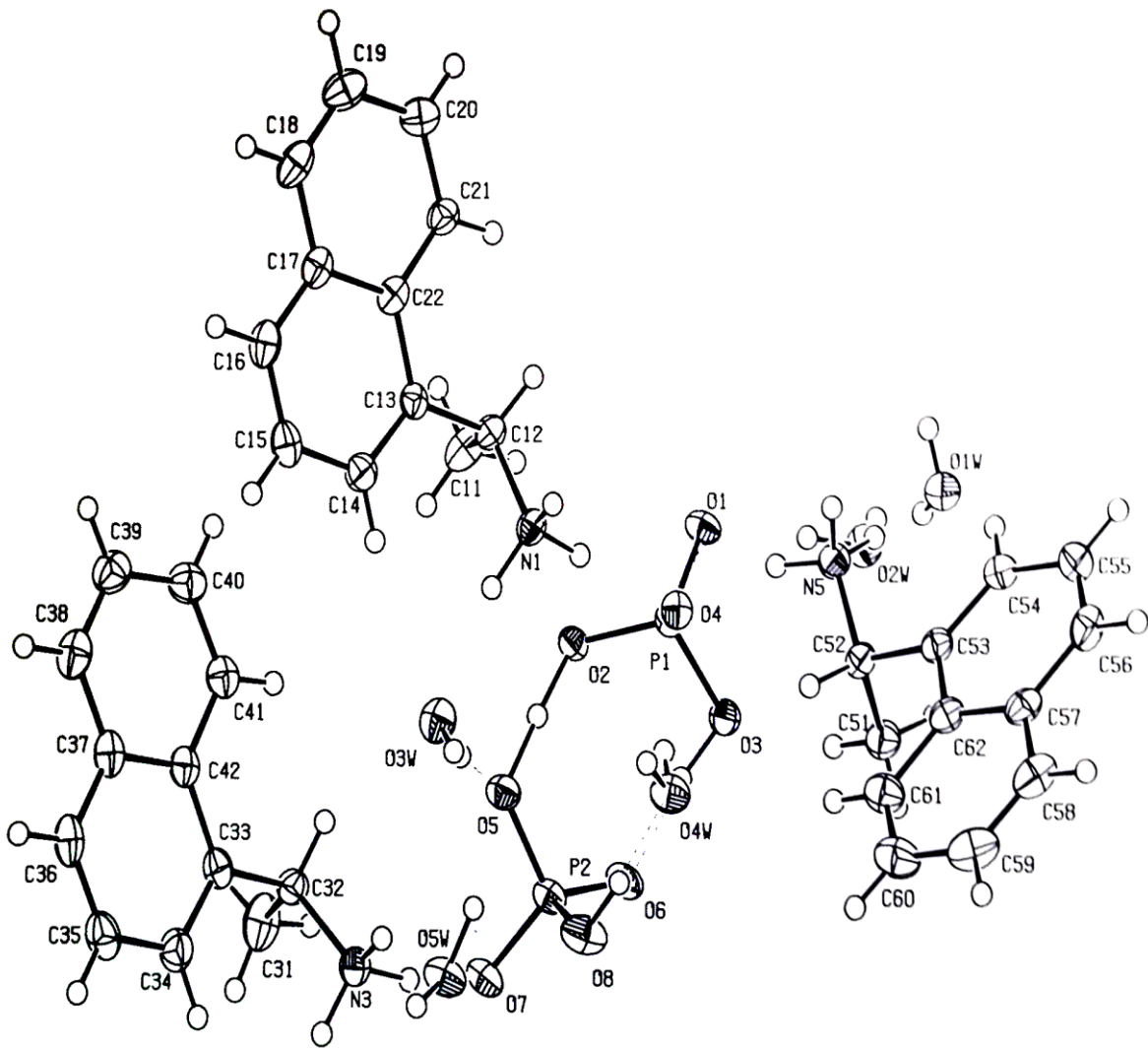
#### 3.1 Charakterizace Nafeta 3:2

##### 3.1.1 Rentgenová prášková difrakce

Postupem popsaným v kapitole 2.1.2 byl získán difraktogram vzorku (obr. 3.1A). Jeho porovnáním s výsledky rengenové strukturní analýzy (obr.3.1B) uvedenými v původní práci [2] bylo ověřeno, že jde o 4,5 hydrát hydrogenfosforečnanu-dihydrogenfosforečnanu tris[(S)-(-)-1-(1-naftyl)ethylamonia(1+)]. Syntéza tedy byla úspěšná. Difraktogramy mají rozdílné intenzity z důvodu přednostní orientace při měření rentgenové difrakce v prášku, která byla dána tvarem krystalů.



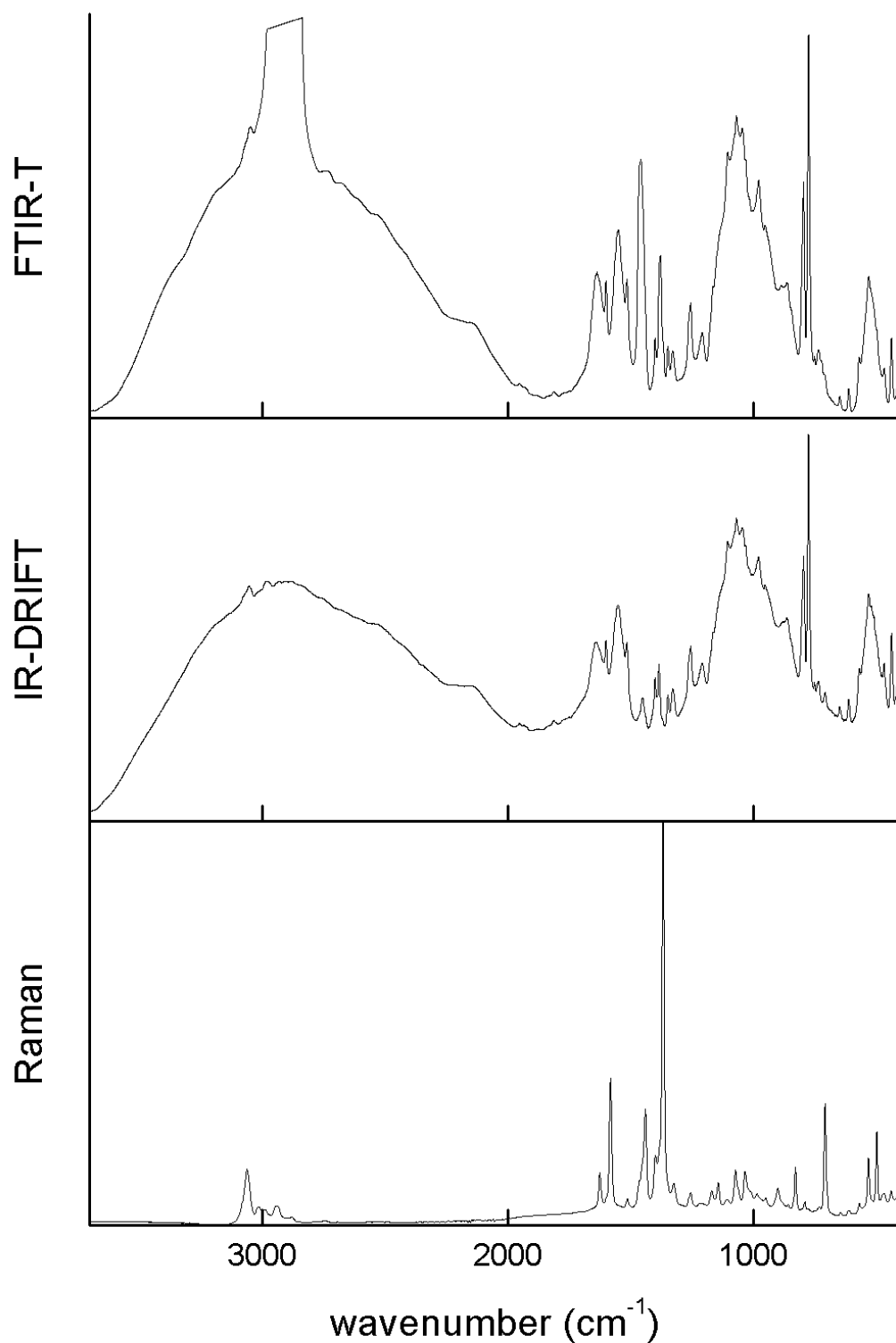
Obrázek 3.1: difraktogramy Nafeta 3:2 oblast 2 $\theta$  nad 40° není pro přehlednost zobrazena.



Obrázek 3.2: struktura látky Nafeta 3:2 Přetištěno z [2]

#### 4.1.2 Infračervená a Ramanova spektroskopie

Postupem popsaným v kapitolách 2.1.4 a 2.1.5 byla získána FTIR-T, IR-DRIFT a Ramanovo spektrum látky Nafeta 3:2 (obr. 3.3)



Obrázek 3.3: infračervená spektra a Ramanovo spektrum vzorku Nafeta 3:2

Následně byla provedena interpretace módů, které přísluší výrazným liniím ve spektrech K interpretaci byly využity zdroje [2], [30], [31].

Pásky v infračerveném spektru Nafeta 3:2 jsou: 3500 – 2700 sbr, 1637 m, 1599 m, 1548 m, 1514 m, 1460 m, 1381 m, 1257 m, 1209 w, 1105 – 1044 sbr, 979 s, 852 m, 796 m, 777 s, 650 w, 612 w, 575 w, 540 m, 468 w, 438 w, 405 m.

Pásky v Ramanově spektru Nafeta 3:2 jsou: 3060 m, 3015 w, 2940 w 1625 m, 1581 s, 1513 w, 1438 m, 1367 vs, 1256 w, 1169 w, 1144 w, 1073 m, 1032 m, 900 w, 829 m, 707 s, 530 m, 498 m,

Spektra se skládá z projevů kationtu, vycházejících z monosubstituovaného naftalenu: Valenční vibrace vazeb C-H je možné čekat v oblasti mezi 3090 a 2980  $\text{cm}^{-1}$ , kde se překrývají s projevy vodíkových vazeb v aniontu. Valenční vibrace vazeb v naftalenovém skeletu mezi 1620 a 1360  $\text{cm}^{-1}$ , kde byly pozorovány pásky při 1599, 1548, 1514, 1460 a 1381  $\text{cm}^{-1}$  v infračerveném spektru a 1625, 1581, 1513, 1438 a 1367  $\text{cm}^{-1}$  v Ramanově spektru. Módy při 1460 a 1381  $\text{cm}^{-1}$  náleží nujolu použitému jako suspenzní činodlo, je ovšem pravděpodobné, že se překrývají s valenčními vibracemi naftalenového skeletu. Rovinné deformační vibrace vodíků na naftalenovém skeletu jsou lokalizovány mezi vlnočty 1270 a 1020  $\text{cm}^{-1}$ , kde byly zaznamenány pásky při 1257, 1209 a široký pás při 1105 – 1044  $\text{cm}^{-1}$  v infračerveném spektru a 1256, 1169, 1144, 1073 a 1032  $\text{cm}^{-1}$  v Ramanově spektru. Tyto módy se však překrývají s módy vibrací aniontu. Mimorovinné deformační vibrace vodíků na naftalenovém skeletu je možné čekat mezi 980 – 710  $\text{cm}^{-1}$ , kde byly zaznamenány pásky 979, 852, 796 a 777  $\text{cm}^{-1}$  v infračerveném spektru a 900, 829 a 707  $\text{cm}^{-1}$  v Ramanově spektru. Tyto módy se opět překrývají s projevy aniontu. Deformační rovinné i mimorovinné kmity aromatických kruhů se mohou vyskytovat v poměrně široké oblasti mezi 1010 a 180  $\text{cm}^{-1}$ , kde se mohou překrývat s projevy aniontu.

Dále se ve spektrech vyskytují projevy aniontu: Jde o rozmyté pásky v oblasti 3500 – 2700  $\text{cm}^{-1}$  v infračerveném spektru, které jsou způsobeny valenčními vibracemi O-H skupin v hydrogenfosforečnanových aniontech zapojených do vodíkových vazeb a které se překrývají s pásky nujolu použitého jako suspenzní činidlo a s valenčními vibracemi C-H v kationtu. Tyto vazby lze dobře rozpoznat v Ramanově spektru, kde leží při 3060  $\text{cm}^{-1}$ . Píky 1105 a 852  $\text{cm}^{-1}$  v infračerveném spektru a 1073 a 829 v Ramanově spektru náleží pravděpodobně vibracím odvozeným od  $\nu_3$  PO<sub>4</sub>. Pík na 979  $\text{cm}^{-1}$  v infračerveném spektru náleží pravděpodobně vibraci odvozené od  $\nu_1$  PO<sub>4</sub>. Pík na 405  $\text{cm}^{-1}$  v infračerveném spektru náleží pravděpodobně vibraci odvozené od  $\nu_2$  PO<sub>4</sub>. Píky 540  $\text{cm}^{-1}$  v infračerveném spektru a 530  $\text{cm}^{-1}$  v Ramanově spektru náleží pravděpodobně vibraci odvozené od  $\nu_4$  PO<sub>4</sub>.

### 3.1.3 Měření vodivost

Měření vodivosti bylo prováděno podle postupu uvedeného v kapitole 2.1.6b. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.1

Tabulka 3.1: specifikace a výsledky měření vodivosti vzorku Nafeta 2:1

První série měření				
Teplota [°C]	RH [%]	h [mm]	S [cm <sup>2</sup> ]	$\sigma$ [S·cm <sup>-1</sup> ]
				1.25·10 <sup>-10</sup>
				1.25·10 <sup>-10</sup>
				1.26·10 <sup>-10</sup>
26	53	0,53	1,316	1.25·10 <sup>-10</sup>
				1.49·10 <sup>-10</sup>
				1.49·10 <sup>-10</sup>
				1.44·10 <sup>-10</sup>
				1.44·10 <sup>-10</sup>
Průměrná hodnota první série měření				1,36·10 <sup>-10</sup>
Druhá série měření				
				2,42·10 <sup>-10</sup>
26	48	0,94	1,316	2,45·10 <sup>-10</sup>
				2,36·10 <sup>-10</sup>
				2,42·10 <sup>-10</sup>
Průměrná hodnota druhé série měření				2,42·10 <sup>-10</sup>

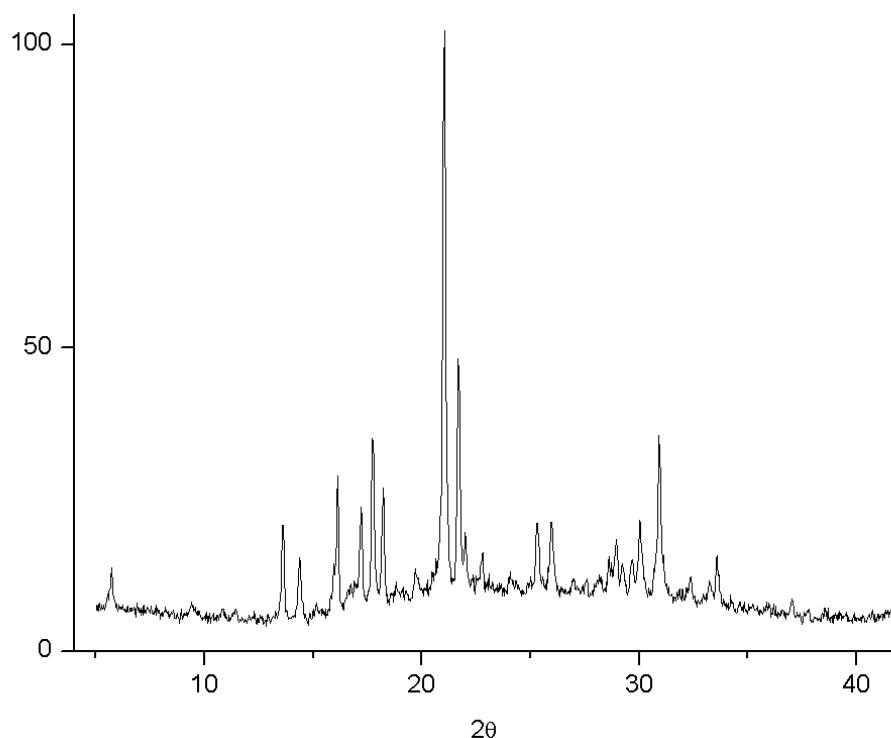
Průměrná hodnota měrné vodivosti při první sérii měření byla řádově nižší, než hodnota  $1,7 \cdot 10^{-9}$ , kterou uvádí ve své bakalářské práci L. Taraba, [8] proto byl vzorek připraven znovu a měření bylo zopakováno. Výsledky druhé série měření se přibližují výsledkům ve výše zmíněné práci. Tento rozdíl ve výsledcích může být dán rozdílnými podmínkami měření jako jsou teplota, či relativní vlhkost, kterou autor v původní práci neuvádí. Výsledek potvrzuje, že krátká vodíková vazba mezi dvěma hydrogenfosforečnanovými anionty, které tvoří dianion  $H_3P_2O_8^{3-}$  zřejmě umožňuje přesun protonu krystalickou strukturou této látky.



## 3.2 Charakterizace Nafeta 2:1

### 3.2.1 Rentgenová prášková difrakce

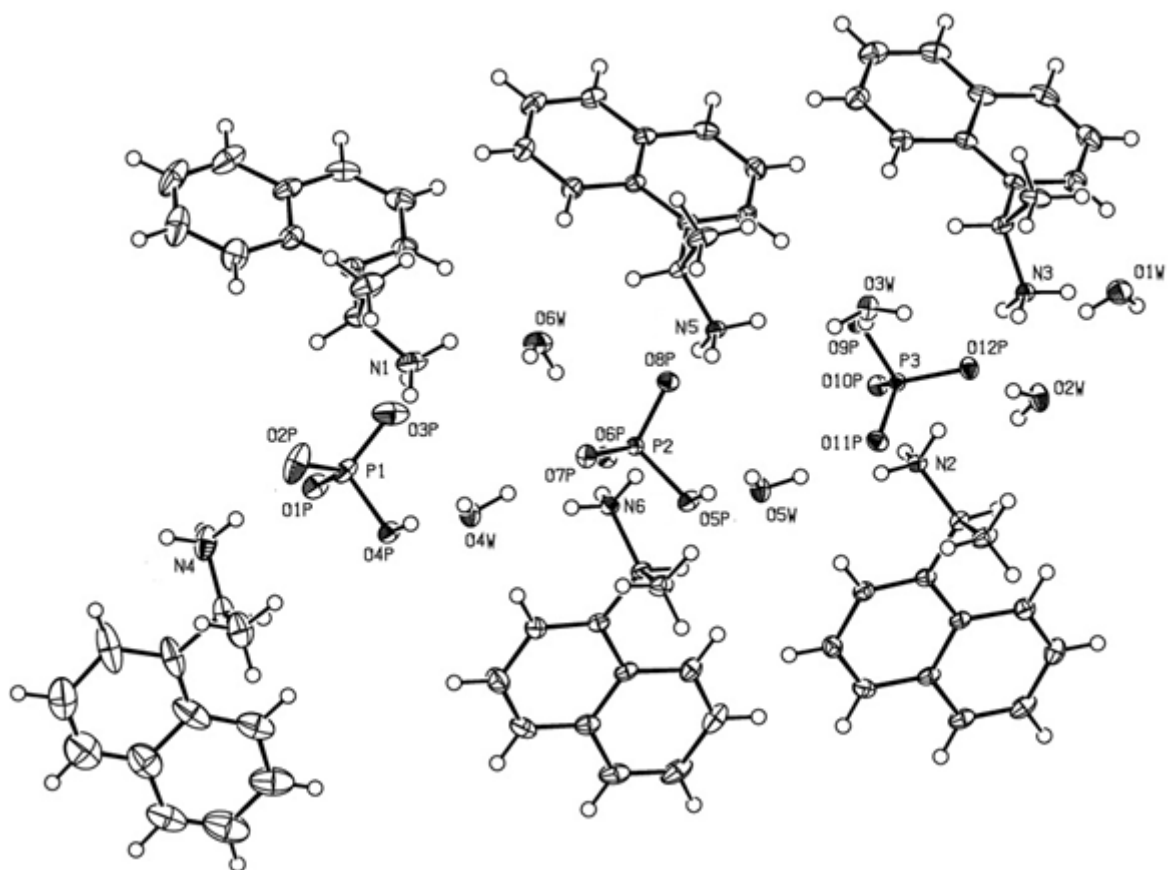
Postupem popsaným v kapitole 2.1.2 byl získán difraktogram látky Nafeta 2:1 (obrázek 3.4), jakožto součást charakterizace této nově připravené látky. Je zřejmé, že se záznam liší od záznamu Nafeta 3:2 (obrázek 3.1)



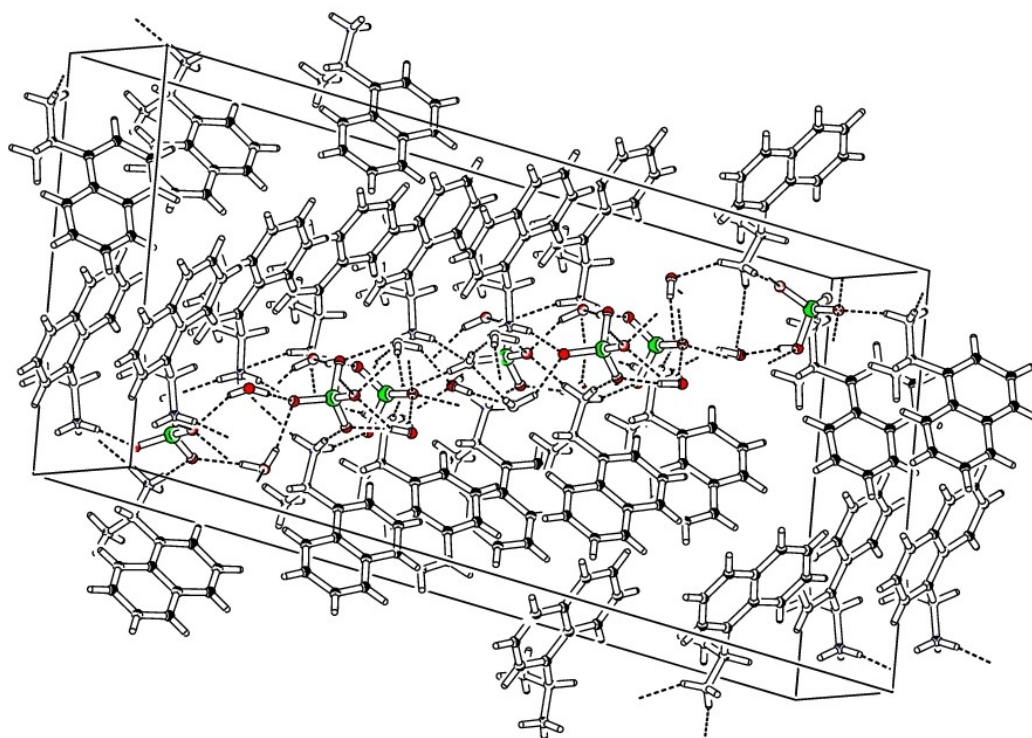
Obrázek 3.4 difraktogram Nafeta 2:1 oblast  $2\theta$  nad  $40^\circ$  není pro přehlednost zobrazena.

### 3.2.2 Rentgenová strukturní analýza

Struktura látky Nafeta 2:1 (obr. 3.5, 3.6) byla stanovena pomocí rentgenové difrakce na monokrystalu (kapitola 2.1.3) Základní krystalografické údaje jsou uvedeny v tabulce 3.2. Polohy vybraných atomů jsou uvedeny v příloze A. Vybrané vodíkové vazby jsou uvedeny v příloze B. Vybrané meziatomové vzdálenosti jsou uvedeny v příloze C. Z tabulky v příloze B je patrné, že nejkratší vodíkové vazby vyskytující se ve struktuře mají délku kolem  $2,62 \text{ \AA}$ , což neodpovídá délce symetrických vodíkových vazeb.



Obrázek 3.5 Nezávislá část elementární buňky Nafeta 2:1 (vodíkové vazby nejsou zobrazeny)



Obrázek 3.6 základní buňka Nafeta 2:1 s vyznačením sítě vodíkových vazeb

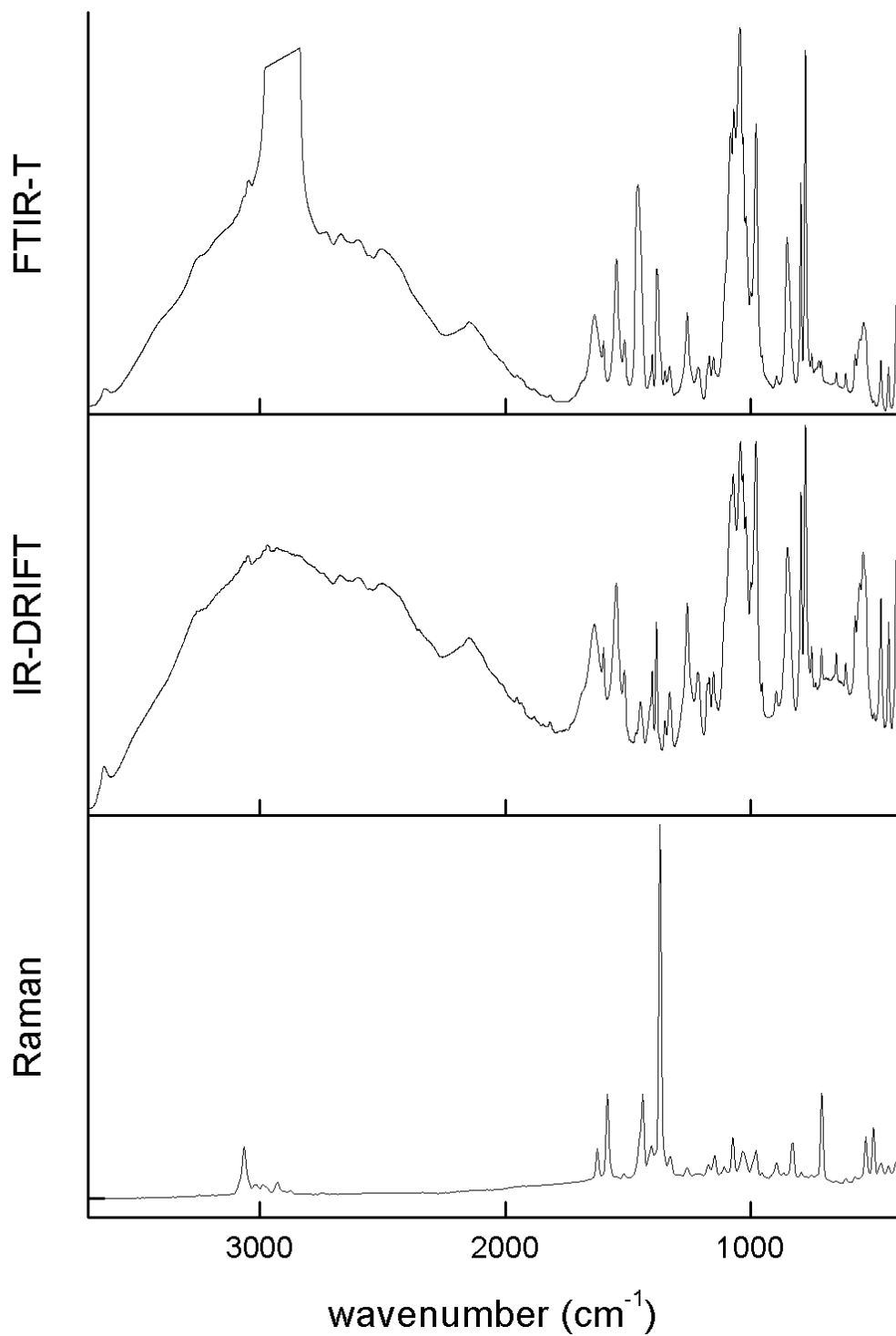
Tabulka 3.2 základní krystalografické údaje a specifikace měření látky Nafeta 2:1

Základní krystalografické údaje			
sumární vzorec			$C_{24}H_{29}N_2O_4P \cdot 2H_2O$
Molární hmotnost		[g·mol <sup>-1</sup> ]	476.49
krystalická soustava			monoklinická
prostorová grupa symetrie			P2 <sub>1</sub>
mřížové parametry	a	[Å]	16.2583 (5)
	b	[Å]	6.2248 (2)
	c	[Å]	36.8698 (12)
	$\alpha$	[°]	90
	$\beta$	[°]	95.332 (1)
	$\gamma$	[°]	90
Objem elementární buňky		[Å <sup>3</sup> ]	3715.3
Počet vzorcových jednotek			6
Vypočtená hustota		[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.278
Absorpční koeficient		[mm <sup>-1</sup> ]	1.329
Rozměry měřeného krystalu		[mm]	0.08 x 0.19 x 0.52
Teplota		[K]	120
CuK $\alpha$		[Å]	1,54178
Rozsah $\Theta$		[°]	2,7 – 70,1
Rozsah hkl	h		(-19) – 19
	k		(-7) – 6
	l		(-44) – 44
Počet difrakcí	naměřené		42130
	nezávislé		12376
	pozorované		11793
Počet určovaných parametrů			904
Goodness of fit			1.03
R-faktory	R1		0,0396
	*wR2		0,1027
Globální maxima a minima na mapě elektronových hustot	min	[e·Å <sup>-3</sup> ]	-0,30
	max	[e·Å <sup>-3</sup> ]	0,95

$$*w = [\sigma^2(Fo^2) + (0,0513P)^2 + 2,3712P], \text{ kde } P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$$

### 3.2.3 Infračervená a Ramanova spektroskopie

Stejným postupem jako při měření vzorku Nafeta 3:2, popsaným v kapitolách 2.1.4 a 2.1.5 byla získána FTIR-T, IR-DRIFT a Ramanovo spektra látky Nafeta 2:1 (obr. 3.7).



Obrázek 3.7: infračervená spektra a Ramanovo spektrum vzorku Nafeta 3:2

Porovnáním obrázku 3.7 s obrázkem 3.3 je zřejmé, že všechny významné módy ve spektrech mají velmi podobné vlnočty a jejich interpretace je tedy analogická (viz kapitola 4.1.2), což lze vzhledem k podobnosti ve struktuře obou látek očekávat.

### 3.2.4 Měření vodivosti

Měření vodivosti bylo prováděno podle postupu uvedeného v kapitole 2.1.6b a následně i při vyšším napětí. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.3

Tabulka 3.3: specifikace a výsledky měření vodivosti vzorku Nafeta 2:1

Teplota [°C]	RH [%]	h [mm]	S [cm <sup>2</sup> ]	$\sigma$ [S·cm <sup>-1</sup> ]
20,5	32	1,32	1,335	---

Látka nevykazovala protonovou vodivost v detekčním limitu při dané konfiguraci a to i při měření při vyšším napětí. Proto není v tabulce uvedena hodnota vodivosti. Z důvodu neperspektivnosti této látky nebyla prováděna opakovaná měření. Pravděpodobné vysvětlení, proč látka nevykazuje protonovou vodivost jsou strukturní odlišnosti látky Nafeta 2:1, od látky Nafeta 3:2. Které jsou následující: Nafeta 2:1 obsahuje výrazně vyšší množství vodíkových vazeb mezi kationty a anionty, což zabraňuje reorganizaci struktury popsané v Grothussově mechanismu přenosu protonu.[7] Nafeta 2:1 neobsahuje vodíkové vazby mezi dvěma molekulami aniontů, které Nafeta 3:2 obashuje a které usnadňují přenos protonu strukturou. Absence krátkých vodíkových vazeb (kratších, než 2,5 Å), které struktura látky Nafeta 3:2 vykazuje,[2] zatímco struktura Nafeta 2:1 nikoli.

## 4 Závěr

Byla připravena nová látka dihydrát hydrogenfosforečnanu bis[(S)-(-)-1-(1-naftyl)ethylamonia(1+)]. Tato látka byla charakterizována elementární analýzou, metodami rentgenové práškové difrakce, rentgenové difrakce na monokrystalu, DRIFT a transmisní infračervené spektroskopie a Ramanovy spektroskopie. Dále byla změřena její protonová vodivost. Zmíněné metody byly ve vzájemné shodě a bylo prokázáno, že se jedná o danou látku. Výsledky měření protonové vodivosti poukazují na fakt, že tato látka není protonovým vodičem, což je dáno zřejmě absencí vodíkových vazeb kratších, než 2,5 Å.

Byl znovu připraven 4,5 hydrát hydrogenfosforečnanu-dihydrogenfosforečnanu tris[(S)-(-)-1-(1-naftyl)ethylamonia(1+)], jejíž protonová vodivost a rentgenová difrakce na monokrystalu byly změřeny již dříve. Identita látky byla prokázána shodou difraktogramu z práškové difrakce s teoretickým difraktogramem získaným z dat dříve prováděné difrakce na monokrystalu této látky. 4,5 hydrát hydrogenfosforečnanu-dihydrogenfosforečnanu tris[(S)-(-)-1-(1-naftyl)ethylamonia(1+)] byl dále charakterizována elementární analýzou, metodami rentgenové práškové difrakce, DRIFT a transmisní infračervené spektroskopie a Ramanovy spektroskopie, které nebyly v práci J. Cihelky uvedeny. Tyto metody prokázaly, že se skutečně jedná o tuto látku. Protonová vodivost této látky byla opakovaně změřena a s ohledem na mírně odlišnou teplotu a vlhkost při měření v dobré shodě s L. Tarabou.

## 5 Přehled citované literatury

- [1] J. Sun, J. Jiang, A. Lu, B. Zhou, and Q. Wan, "Low-Voltage Transparent Indium-Zinc-Oxide Coplanar Homojunction TFTs Self-Assembled on Inorganic Proton Conductors," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 58, no. 3, pp. 764–768, 2011.
- [2] J. Cihelka, "Necentrosymetrické krystalové struktury příprava a vybrané fyzikální vlastnosti," Diplomová Práce, Univerzita Karlova v Praze, 2004.
- [3] J. Krajbich, "Preparation of selected quaternary pyridinium salts - possible proton conductors," Diplomová práce, Univerzita Karlova v Praze, 2008.
- [4] J. Večerka, "Synthesis and structural properties of arsenates of selected organic amines," Diplomová Práce, Univerzita Karlova v Praze, 2012.
- [5] K. D. Kreuer, "Proton conductivity: Materials and applications," *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 610–641, 1996.
- [6] K. D. Kreuer, A. Rabenau, and W. Wppner, "Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors," *Angew. CHEMIE-INTERNATIONAL Ed. ENGLISH*, vol. 21, no. 3, pp. 208–209, 1982.
- [7] N. Agmon, "The Grotthuss mechanism," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 244, no. 5–6, pp. 456–462, 1995.
- [8] L. Taraba, "Protonová vodivost práškových vzorků," Bakalářská Práce, Univerzita Karlova v Praze, 2012.
- [9] K. D. Kreuer, I. Stoll, and A. Rabenau, "Proton conductivity of  $\text{H}_3\text{O}(\text{UO}_2\text{AsO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (HUAS) under pressure indication for transition from vehicle mechanism to Grotthuss mechanism," *SOLID STATE IONICS*, vol. 9–10, no. DEC, pp. 1061–1064, 1983.
- [10] G. Cassone, P. V. Giaquinta, F. Saija, and A. M. Saitta, "Proton Conduction in Water Ices under an Electric Field," *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, no. 16, pp. 4419–4424, Apr. 2014.
- [11] A. T. Howe and M. G. Shilton, "Studies of layered uranium (IV) compounds .1. High proton conductivity in single-crystal hydrogen uranyl phosphate tetrahydrate (HUP) and in polycrystalline hydrogen uranyl arsenate tetrahydrate (HUAS)," *J. Solid State Chem.*, vol. 34, no. 2, pp. 149–155, 1980.
- [12] A. T. Howe and M. G. Shilton, "Studies of layered uranium (IV) compounds .1. High proton conductivity in polycrystalline hydrogen uranyl phosphate tetrahydrate," *J. Solid State Chem.*, vol. 28, no. 3, pp. 345–361, 1979.

- [13] G. Alberti and M. Casciola, "Layered metal(IV) phosphonates, a large class of inorganic proton conductors," *SOLID STATE IONICS*, vol. 97, no. 1–4, pp. 177–186, 1997.
- [14] B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, "Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review," *J. Memb. Sci.*, vol. 259, no. 1–2, pp. 10–26, Aug. 2005.
- [15] M. Rikukawa and K. Sanui, "Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 25, no. 10, pp. 1463–1502, 2000.
- [16] Y. Zhao, E. Tsuchida, Y.-K. Choe, T. Ikeshoji, M. A. Barique, and A. Ohira, "Ab initio studies on the proton dissociation and infrared spectra of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) membranes," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 3, pp. 1041–1049, 2014.
- [17] K. D. Kreuer, "Proton-conducting oxides," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, pp. 333–359, 2003.
- [18] J. Liu, Y. Chiba, J. Kawamura, and H. Yugami, "Proton conduction in LaSrScO<sub>3</sub> single crystals," *SOLID STATE IONICS*, vol. 177, no. 26–32, pp. 2329–2332, 2006.
- [19] T. Norby, "Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects," *SOLID STATE IONICS*, vol. 125, no. 1–4, pp. 1–11, 1999.
- [20] T. Dippel, K. D. Kreuer, J. C. Lassegues, and D. Rodriguez, "Proton conductivity in fused phosphoric-acid- A H-1 P-31 PFG-NMR and QNS study," *SOLID STATE IONICS*, vol. 61, no. 1–3, pp. 41–46, 1993.
- [21] A. I. Baranov, "Crystals with Disordered Hydrogen-bond Networks and Superprotonic Conductivity. Review," *Crystallogr. Rep.*, vol. 48, no. 6, pp. 1012–1037, 2003.
- [22] K. D. Kreuer, "Fast proton conductivity: A phenomenon between the solid and the liquid state?," *SOLID STATE IONICS*, vol. 94, no. 1–4, pp. 55–62, 1997.
- [23] V. G. Ponomareva, N. F. Uvarov, G. V Lavrova, and E. F. Hairetdinov, "Composite protonic solid electrolytes in the CsHSO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> system," *SOLID STATE IONICS*, vol. 90, no. 1–4, pp. 161–166, 1996.
- [24] J. W. Phair and S. P. S. Badwal, "Review of proton conductors for hydrogen separation," *Ionics (Kiel)*, vol. 12, no. 2, pp. 103–115, 2006.
- [25] G. V Lavrova, V. G. Ponomareva, and N. F. Uvarov, "Nanocomposite ionic conductors in the system MeNO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (Me = Rb, Cs)," *SOLID STATE IONICS*, vol. 136, no. SI, pp. 1285–1289, 2000.
- [26] O. Kaman, D. Havlíček, and J. Cihelka, "Acid phosphates of 1-(1-naphthyl)ethylamine - Importance of symmetry relations between enantiomers," in *XXI Congress of the International*



*Union of Crystallography*, 2008, p. C481.

- [27] P. Ondruš, “ZDS - Software pro analýzu rtg práškových difrakčních záznamů.” 1994.
- [28] A. L. Spek, “PLATON.” *Acta Cryst.* D65, pp. 148–155, 2009.
- [29] G. M. Sheldrick, “SHELXT.” *Acta Cryst.* A71, pp. 3–8, 2015.
- [30] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd ed. John Wiley and sons Ltd., 2001.
- [31] M. Horák and D. Papoušek, *Infračervená spektra a struktura molekul*. Praha: Academia, 1976.

## Příloha A

Tabulka A1: Frakční souřadnice vybraných atomů a ekvivalentní teplotní faktory ze struktury Nafeta 2:1

Atom	$x$ [Å <sup>2</sup> ]	$y$ [Å <sup>2</sup> ]	$z$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{eq}$
N1	0.93429(15)	0.3888(6)	0.83724(8)	0.0301(9)
N2	0.51761(13)	-0.5995(5)	0.64631(6)	0.0150(7)
N3	0.63485(13)	-0.5969(5)	0.54331(6)	0.0154(7)
N4	0.84003(18)	1.3717(6)	0.93353(8)	0.0331(9)
N5	0.78366(13)	-0.0980(5)	0.69200(6)	0.0154(7)
N6	0.65959(13)	-0.1044(5)	0.79529(6)	0.0156(7)
P1	0.84335(4)	0.85906(14)	0.87091(2)	0.0212(2)
P2	0.69288(4)	0.38984(13)	0.73456(2)	0.0130(2)
P3	0.60491(4)	-0.11294(13)	0.60546(2)	0.0119(2)
O1P	0.83829(13)	1.1018(4)	0.87583(6)	0.0245(7)
O2P	0.88730(17)	0.7457(4)	0.90321(8)	0.0418(9)
O3P	0.87864(16)	0.7983(4)	0.83547(8)	0.0376(9)
O4P	0.74864(12)	0.7811(4)	0.86719(6)	0.0192(6)
O5P	0.59826(12)	0.3258(4)	0.72256(5)	0.0180(6)
O6P	0.69243(13)	0.6341(4)	0.73780(5)	0.0176(6)
O7P	0.71745(13)	0.2797(4)	0.77094(5)	0.0190(6)
O8P	0.74461(12)	0.3119(4)	0.70507(5)	0.0181(6)
O9P	0.69952(12)	-0.1815(4)	0.61600(5)	0.0183(6)
O10P	0.60662(12)	0.1311(4)	0.60161(5)	0.0169(6)
O11P	0.55536(13)	-0.1874(4)	0.63600(5)	0.0183(6)
O12P	0.57634(12)	-0.2235(4)	0.56949(5)	0.0181(6)
O1W	0.55398(13)	-0.0143(4)	0.45365(6)	0.0277(7)
O2W	0.48888(13)	0.0370(4)	0.52149(6)	0.0236(7)
O3W	0.72211(12)	-0.5857(4)	0.63361(5)	0.0203(6)
O4W	0.72759(13)	0.3877(4)	0.84297(5)	0.0219(6)
O5W	0.57634(13)	-0.0824(4)	0.70639(5)	0.0202(6)
O6W	0.88056(14)	0.1108(5)	0.78041(7)	0.0365(9)

## Příloha B

Tabulka B1: vybrané vodíkové vazby ve struktuře Nafeta 2:1

D – H···A	DH  [Å]	HA  [Å]	DA  [Å]	< DHA [°]
N2 – H2C···O11P	0.9100	1.7700	2.673(4)	171.00
N5 – H5A···O8P	0.9100	1.7800	2.684(4)	174.00
O4P – H4P···O4W	0.8300	1.8000	2.618(3)	169.00
O5P – H5P···O5W	0.9000	1.7500	2.627(3)	166.00
O9P – H9P···O3W	0.7700	1.8600	2.616(3)	166.00
O5W – H9W···O11P	0.8900	1.7900	2.667(3)	173.00

## Příloha C

Tabulka C1: vybrané vazebné vzdálenosti

D	A	DA  [Å]
P1	O1P	1.525(3)
P1	O2P	1.506(3)
P1	O3P	1.523(3)
P1	O4P	1.608(2)
P2	O5P	1.611(2)
P2	O6P	1.525(3)
P2	O7P	1.526(2)
P2	O8P	1.515(2)
P3	O9P	1.609(2)
P3	O10P	1.526(3)
P3	O11P	1.517(2)
P3	O12P	1.528(2)