

Přírodovědecká fakulta UK v Praze  
Katedra anorganické chemie

Bakalářská práce



Studium protonové vodivosti krystalu  
dihydrogenfosforečnanu  
aminoguanidinia

Jakub Večerka

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. David Havlíček, CSc.

Praha 2007

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem pracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré literární prameny, ze kterých jsem při své práci čerpal.

V Praze dne 30.srpna 2007

# Obsah

|   |    |
|---|----|
| 1. Úvod.....  | 4  |
| 1.1 Vodíková vazba.....   | 4  |
| 1.2. Protonová vodivost.....  | 5  |
| 1.3 Cíl práce.....  | 8  |
| 2. Experimentální část.....   | 9  |
| 2.1 Použité chemikálie.....   | 9  |
| 2.2 Příprava a vlastnosti dihydrogenfosforečnanu aminoguanidinia..... | 9  |
| 2.3 Krystalografická data.....  | 9  |
| 2.4 Použité metody.....   | 11 |
| 3. Výsledky a diskuze.....  | 15 |
| 4. Závěr.....   | 19 |
| 5. Použitá literatura.....  | 20 |

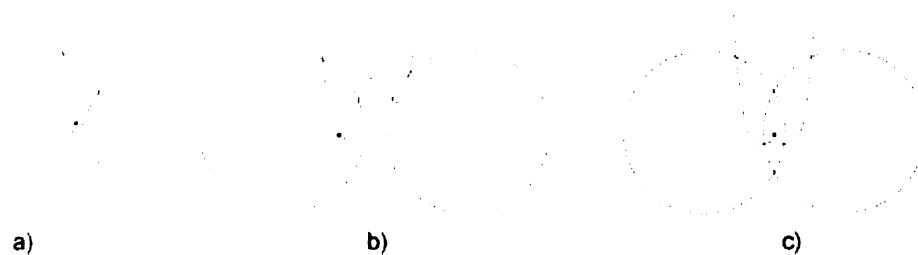
# 1. Úvod

Protonová vodivost hraje klíčovou roli v různých důležitých procesech jako je fotosyntéza v zelených rostlinách nebo produkce elektřiny ve vodíkových palivových článcích. Proto se přenos protonů a přenosové jevy začaly více studovat chemiky, fyziky i biology. Ale není jednoduché přesně porozumět všem souvislostem, protože data jsou různorodá a objem veliký, a tak úplné objasnění je stále ještě v nedohlednu.

## 1.1 Vodíková vazba

Proton je jediný ion, který nemá žádný elektronový obal. Proto je silně ovlivňován elektronovou hustotou svého okolí. V kovech toto okolí tvoří delokalizovanou elektronovou hustotou vodivostní pás, kde je proton považován za část vodíku s některými protonovými nebo hydridickými vlastnostmi závisujícími na tom, jestli stav energie H 1s je vyšší nebo nižší než Fermiho energie čistého kovu. Jedině v kovech může „proton“ (vodík) mít vyšší koordinační číslo, nejčastěji 4 nebo 6 v tetraedrické nebo oktaedrické poloze.

V nekovech proton silně interaguje s valenčními elektrony jednoho, popřípadě dvou nejbližších sousedů. Jestliže je tímto sousedem osamocený kyslík, který je dobře oddělen od dalších elektronegativních částic, má toto za následek vznik O-H vazby, která je dlouhá méně než 100 pm ve srovnání se 140 pm pro iontový radius kyslíku. Proton se nachází v rovnovážné pozici hluboko integrovaný ve valenční elektronové vrstvě kyslíku (Obr.1a). Na střední vzdálenosti mezi kyslíkem a (např.) dalším kyslíkem (~250-280pm) se proton může zapojit do dvou vazeb: kratší, silnější vazby s protonem nazývaným donor a delší, slabší vazby s protonem nazvaným akceptor. Toto je případ asymetrické vodíkové vazby (O-H...O) [1-4], obr.1b. Pro velmi krátké vzdálenosti kyslíků (~240pm) se může vytvořit dokonce symetrická vodíková vazba; tj. proton je zapojený ve dvou ekvivalentních vazbách (obr. 1c).



Obr.1 Schématické znázornění různých protonových vazeb v nekověch, kde proton je koordinován k jedné nebo ke dvěma preferovaným základním částicím. Lze si všimnout, že dané potencionální křivky korespondují s elektronovou strukturou určenou pozicí protonů.

## 1.2 Protonová vodivost

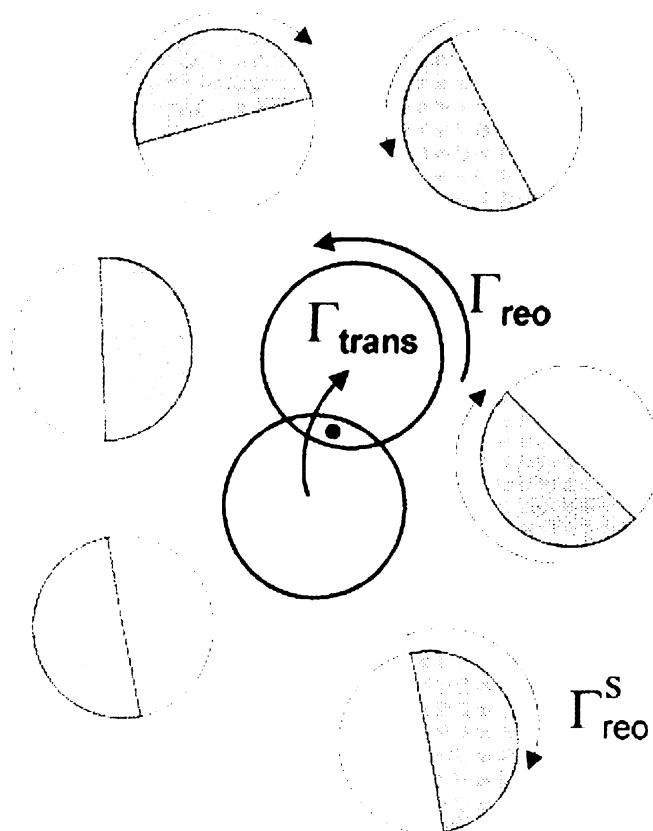
Je velice zajímavé poznamenat, že elektronicky vodivé oxidy jako hostitelé pro protony nejspíše představují přechod mezi těmito limitními případy protonové vazby. Zatímco v oxidech postrádajících elektronovou vodivost vytváří proton hydroxidový anion, v oxidech s vysokou koncentrací vodivostních elektronů vede jejich interakce s protonem k přerušení vazby v hydroxidovém aniontu, což v takovém případě dokazuje vymizení valenční vibrace OH pozorované v neutronové spektroskopii (INS).

Zaměříme se nyní na materiály s nízkou koncentrací přenosu nábojů elektronem, kde je proton pevně vázaný na valenční elektrony každé částice (nejčastěji kyslík nebo dusík) nebo na elektronovou hustotu vodíkové vazby mezi dvěma elektronegativními částicemi.

Pevný stav umožňuje určitou lokální pohyblivost částic, avšak neumožňuje výrazné translační pohyby (difuze) protonů, které jsou příčinou protonové vodivosti. Koncem šedesátých let Fischer, Jofacker a Sabi [5] objevili, že vazba proton-fonon může napomáhat protonové difuzivitě, tj. že dynamika okolí protonu je zahrnutá v protonové vodivosti.

Dva principy mechanismů popisují protonovou difuzi takovým způsobem, že proton zůstává chráněný elektronovou hustotou podél celkové dráhy difuze, tj. ne každá přechodná existence volného protonu je nutná.

Nejjednodušší případ je přispění protonové migrace k translační dynamice větších částic (zprostředkovaný mechanismus). Protonová difúze dohromady s přenašečem (např.  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), kde je zpětná difúze neprotonovaného přenašeče (např.  $\text{H}_2\text{O}$ ), umožňuje síťový transport protonů. Určující krok pro pozorovanou vodivost je difúze (molekulového) přenašeče  $\Gamma_D$  (Obr.2).



Obr.2 Schématická ilustrace módu zapojených v jevu protonové vodivosti. Částice stávající se fyzikální částí trajektorie protonové difúze se přizpůsobí s ohledem na ty, které se spojují v primárním kroku protonové difúze. V reálných systémech je komplexní struktura považována za plnou kmitočtovou závislost excitace a relaxační proces.

V druhém případě se „přenašeč“, vykazující zřetelný lokální pohyb, usadí po stranách vazby, protony jsou transferovány ve vodíkové vazbě od jednoho „přenašeče“ k druhému. Navíc reorganizace okolí protonů, což zahrnuje např. reorientaci jednotlivých částic, nebo ještě více prodloužení celku, vede k uspořádání nepřerušené trajektorie protonové migrace. Tento mechanismus je v učebnicích elektrochemie častěji označován jako Grotthussův mechanismus, kde označování reorganizace strukturního vzorce je spojeno s dráhou protonové difúze.

Reorganizace je častěji umožněna reorientací dipólů rozpouštědel (např.  $\text{H}_2\text{O}$ ), které jsou tak částí protonové difuzní trajektorie. Určujícím krokem pro tento mechanismus jsou protonový přenos  $\Gamma_{\text{trans}}$  a reorganizace jeho okolí  $\Gamma_{\text{reo}}$ . Všechny přímé kroky spojené s difuzí protonů ( $\Gamma_{\text{D}}$ ,  $\Gamma_{\text{trans}}$ ,  $\Gamma_{\text{reo}}$ ) jsou schematicky znázorněny na obr. 2. Je zde také ukázaná reorganizace rozpouštědla ( $\Gamma_{\text{reo}}^{\text{S}}$ ), která není fyzikální částí trajektorie protonové difuze, ale doprovází primární krok protonové difuze. Při zvětšující se teplotě jsou mnohé případy typu Grotthusova mechanismu postupně ovládnuty mechanismem přenašečového typu.

### 1.3 Cíl práce:

Na naší katedře byl studován krystal dihydrogenfosforečnanu aminoguanidinia (AMGDP) Zorkou Macháčkovou [6], která studovala jeho fázové přechody, strukturu jednotlivých fází a vibrační spektra. V rámci tohoto studia byla změřena i protonová vodivost tohoto krystalu. Jenomže ne v definovaném, orientovaném směru. Cílem mé práce tedy bylo vypěstovat nový krystal AMGDP, zorientovat ho vzhledem ke krystalografickým osám, určit směr, kudy by teoreticky měl nejlépe vést elektrický proud, připravit řez kolmý na tento směr a změřit protonovou vodivost v tomto směru.



## 2. Experimentální část

### 2.1 Použité chemikálie

uhličitan aminoguanidinia p.a., Aldrich 98,5%  
kyselina fosforečná p.a., Lachema 2 mol dm<sup>-3</sup>

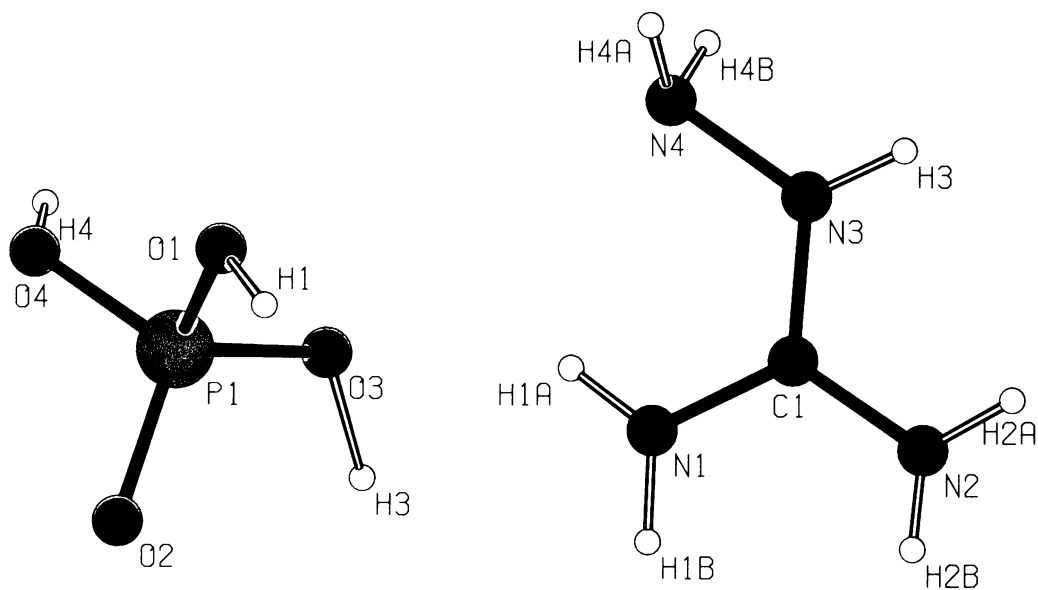
### 2.2 Příprava a vlastnosti AMGDP

Krystal byl připraven spontánním vypařováním roztoku, který jsme dostali rozpuštěním 5g uhličitanu aminoguanidinia ve stechiometrickém množství 20 % kyseliny fosforečné za laboratorní teploty. Po pročištění a rekrystalizaci byly krystaly omyty malým množstvím ethanolu a odsáty na fritě S3. Nakonec byly vysušeny v exsikátoru nad KOH.

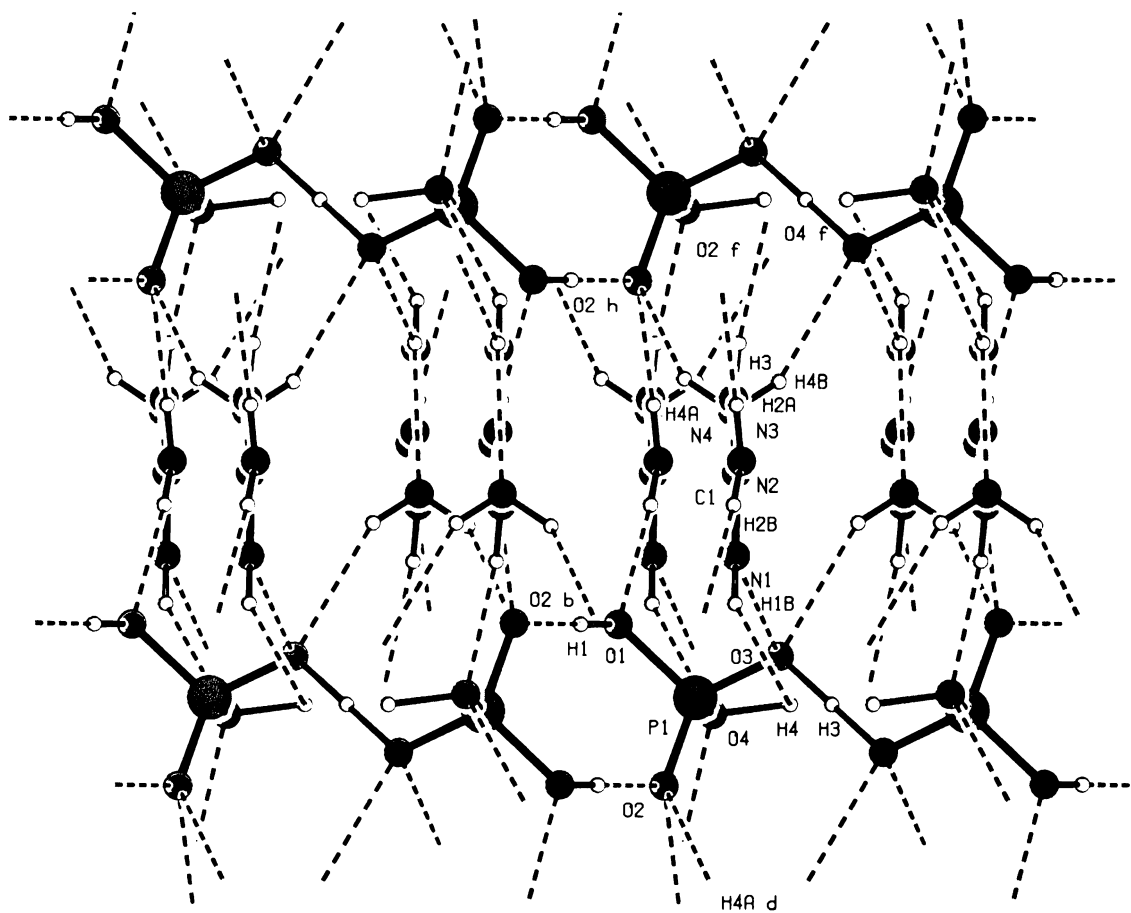
### 2.3 Krystalografická data AMGDP (z práce Z.Macháčkové)

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| Empirický vzorec              | CH <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P   |
| Relativní molekulová hmotnost | 172,09  |
| Krystalová soustava           | trojklonná  |
| Prostorová grupa              | $P\bar{1}(2)$   |
| Mřížkové parametry            | a = 6,8220(2) Å,<br>b = 7,1000(2) Å,<br>c = 7,4500(2) Å,<br>$\alpha = 86,925(2)^\circ$ ,<br>$\beta = 80,731(2)^\circ$ ,<br>$\gamma = 79,630(2)^\circ$ |
| Objem buňky                   | 350,21(10) Å <sup>3</sup>   |
| Počet vzorcových jednotek     | 2   |
| Vypočítaná hustota            | 1,632 g/cm <sup>3</sup>   |

Obr. 3 Základní stavební jednotky ve struktuře AMGDP



Obr.4 Znáznornění vodíkových vazeb ve struktuře AMGDP

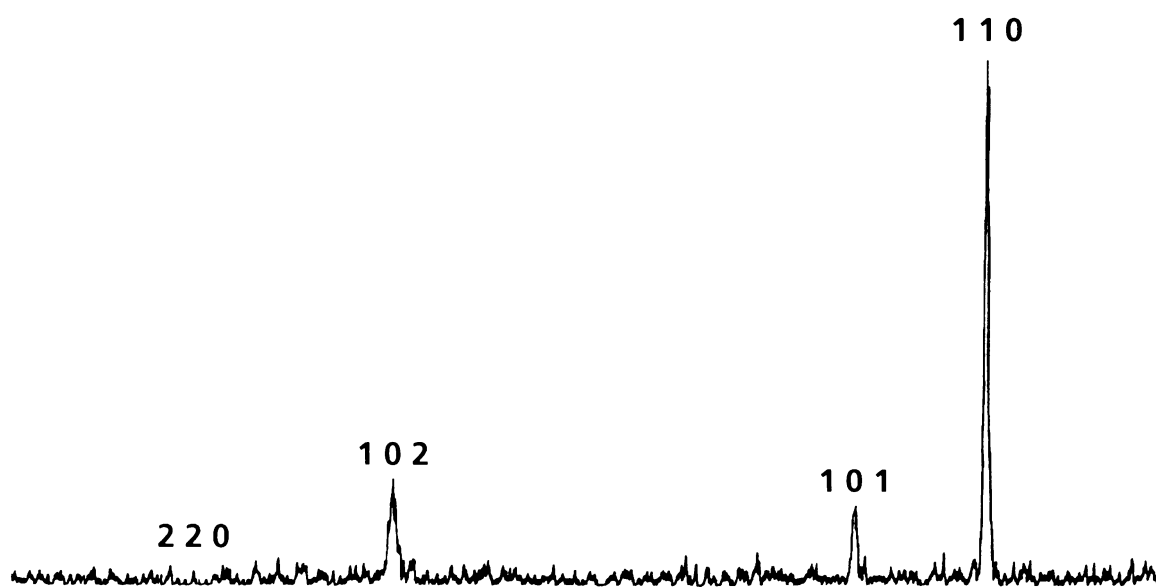


Na obr. 4 jsou mezi červenými atomy kyslíků a bílými atomy vodíků čárkovaně znázorněny vodíkové vazby. Zajímavé jsou ty mezi fosforečnanovými anionty, které jsou kratší než ty mezi kyslíky ve fosforečnanových aniontech a vodíky v organické bázi. Díky těmto fosforečnanovým aniontům, které vytvářejí dlouhé kontinuální řetězce, a velmi krátkým vodíkovým vazbám jimiž jsou propojeny, je zajištěn přenos protonu – krystal vykazuje protonovou vodivost.

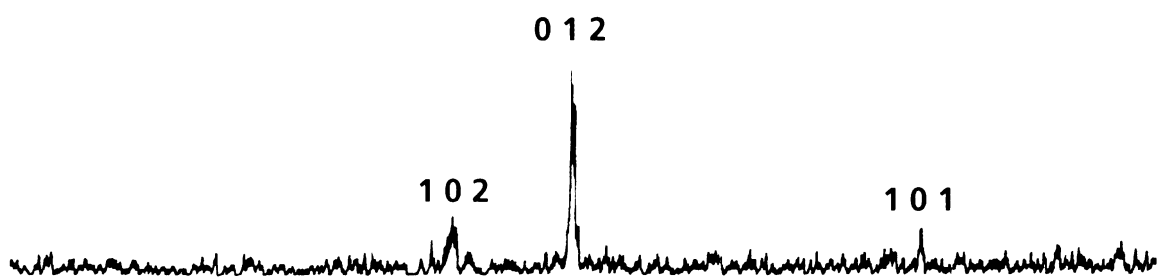
## 2.4 Použité metody

### **Rentgenová prášková difrakce**

Tato metoda byla použita ke zjištění orientace krystalu AMGDP vzhledem ke krystalografickým osám. Byl při tom použit práškový difraktometr URD 6 (Freiberg, Německo) v klasickém Bragg-Brentanově uspořádání s komerčním zdrojem vysokého napětí Seifert. Bylo užito záření rentgenky s měděnou antikatodou sekundárně monochromatizované křemenným monochromátorem. Nezvyklé využití tohoto přístroje na měření monokrystalu vychází z metody podle Ondřeje Kamana [7,8]. Vybrali jsme dobře vyvinutý krystal vhodných rozměrů a na jeho povrchu zvolili dvě plochy (A a B), pro které jsme se snažili zjistit, s kterou osnovou rovin hkl jsou tyto plochy rovnoběžné. Krystal jsme umístili tak, aby měřená plocha byla rovnoběžná s měrnou místičkou a provedli měření difrakce pro  $2\theta$  v intervalu  $10^\circ$  až  $40^\circ$ . Dále jsme porovnali vypočítané úhly  $2\theta$  a odpovídající intenzity (vypočítáno programem PLATON [9]) všech difrakcí v měřeném rozsahu, abychom mohli skutečně naměřeným difrakcím přiřadit indexy hkl odpovídajících rovin, které jsou rovnoběžné s proměřovanou plochou.



Obr.5 Difraktogram č.1



Obr.6 Difraktogram č.2

*Na prvním difraktogramu (Obr.5) je vidět velký pík, kterému byla připsána (dle vypočítaných hodnot) osnova roviny 110, osnova roviny 220 již tak patrná není. Na druhém difraktogramu (Obr.6) se nalézá difrakce, kterou přisuzujeme osnově roviny 012. Na obou difraktogramech jsou patrné dvě slabší difrakce (101 a 102), které náležejí osnovám rovin nerovnoběžných s uvedeným systémem. Vysvětlení je jednoduché, kvalita obou ploch nebyla příliš dobrá a byly zde patrné i drobné polykrystalické nánosy, které tyto difrakce mohly způsobit.*

## **Orientace krystalu**

Po získání indexů hkl pro zvolené plochy, jsme si na krystalu definovali kartézskou soustavu souřadnic  $x,y,z$ , kterou zde nazýváme makroskopickou a v ní jsme zavedli plochy A a B, jimž jsme přiřadili normálové vektory. Následně jsme si zavedli mikroskopickou kartézskou soustavu souřadnic  $x',y',z'$ , do níž jsme umístili základní buňku a určili translace ji vymezující (krystalografické osy) pomocí vektorů  $a',b',c'$ , jejichž číselné hodnoty jsme vypočetli z mřížových parametrů. Dále jsme v této mikroskopické soustavě zavedli určitou rovinu z nějaké osnovy rovin rovnoběžných s plochou A a stejně tak rovinu rovnoběžnou s rovinou B. Určili jsme u nich normálové vektory  $A'$  a  $B'$ . Nyní jsme vypočetli odchylky krystalografických os od právě zavedných rovin. Dále jsme si pro potřeby výpočtu dodefinovali tři lineárně nezávislé vztahy mezi složkami vektorů – nalezené vektory jsme přepočítali na jednotkové. Tímto způsobem jsme získali celkem devět rovnic o devíti neznámých. Díky výpočtům pomocí programu Maple8 [10] a předchozích výpočtů v tomto programu Ondřejem Kamanem jsme získali (po vyřazení nefyzikálních výsledků) jasnou představu o orientaci krystalu.

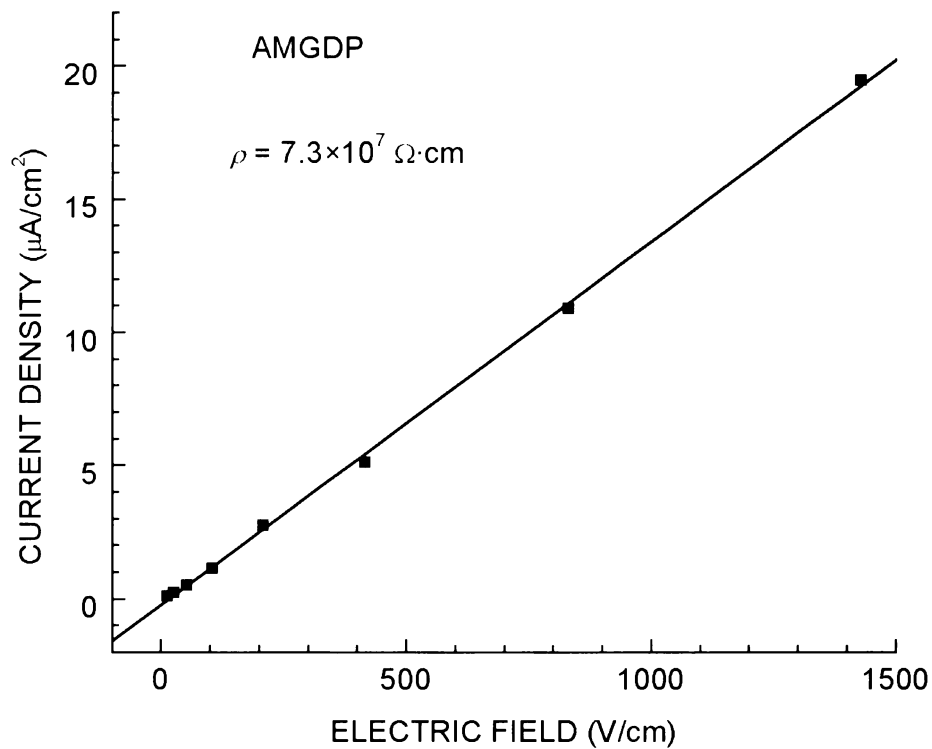
## **Řez krystalu**

Na fyzikálním ústavu AV ČR v optické dílně byl krystal uříznut do tvaru destičky kolmo k rovině ab (viz obr.7). Krystal se řezal drátovou pilou Wire Saw, typ WS 22. Na řezání se použil drát o průměru 0,05 mm a brusivo Silicium carbid o zrnitosti 800.

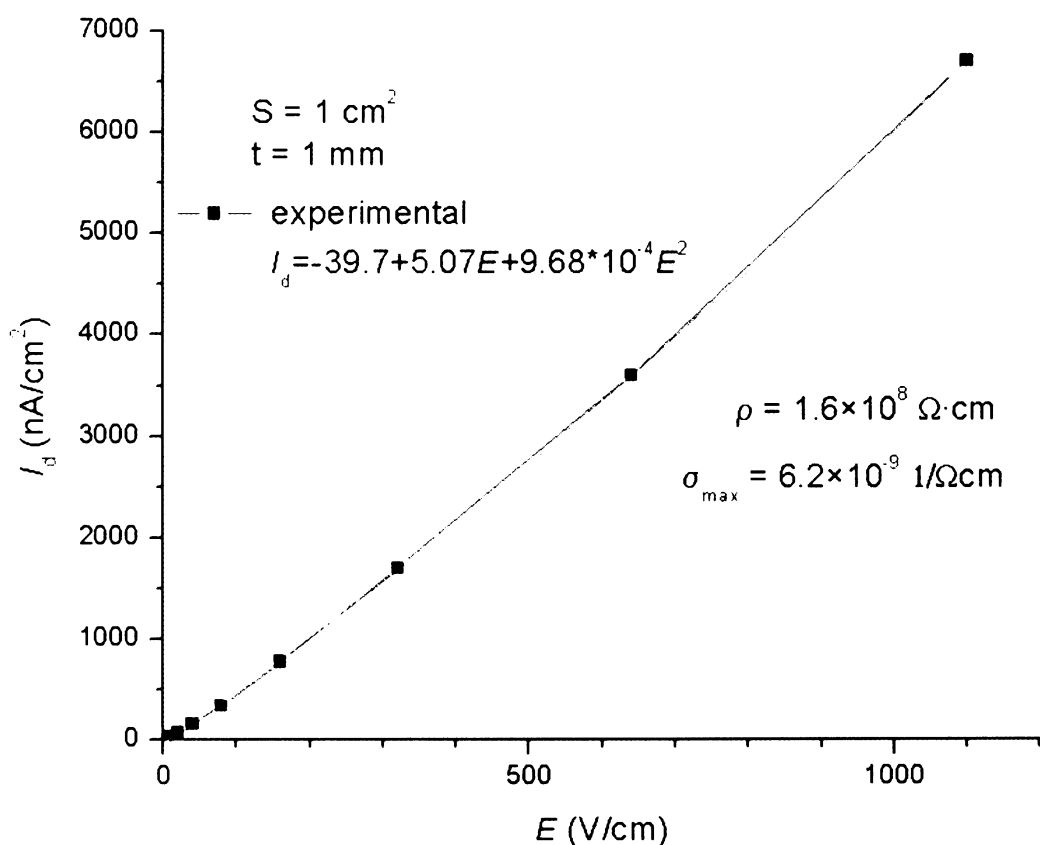
## **Měření protonové vodivosti**

Na Ústavu fotoniky a elektroniky AV ČR byly charakteristiky proud versus napětí měřeny při pokojové teplotě v napěťovém rozsahu od 0 do 110 V na přístroji KEITHLEY 236 Source-Measure Unit (jednotka obsahující zdroj a měřič). Z naměřených hodnot proudu a napětí byly vypočteny hodnoty proudové hustoty a intenzity elektrického pole, které byly vyneseny do grafu a proloženy přímkou metodou nejmenších čtverců. Vodivost (nebo měrný odpor) byla určena ze směrnice přímky.

### 3. Výsledky a Diskuze



Graf 1: V grafu 1 je vynesena závislost elektrického pole (na ose x) a proudové hustoty (osa y). Ze směrnice přímky byl určen měrný odpor  $\rho = 7,3 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  pro krystal AMGDP.



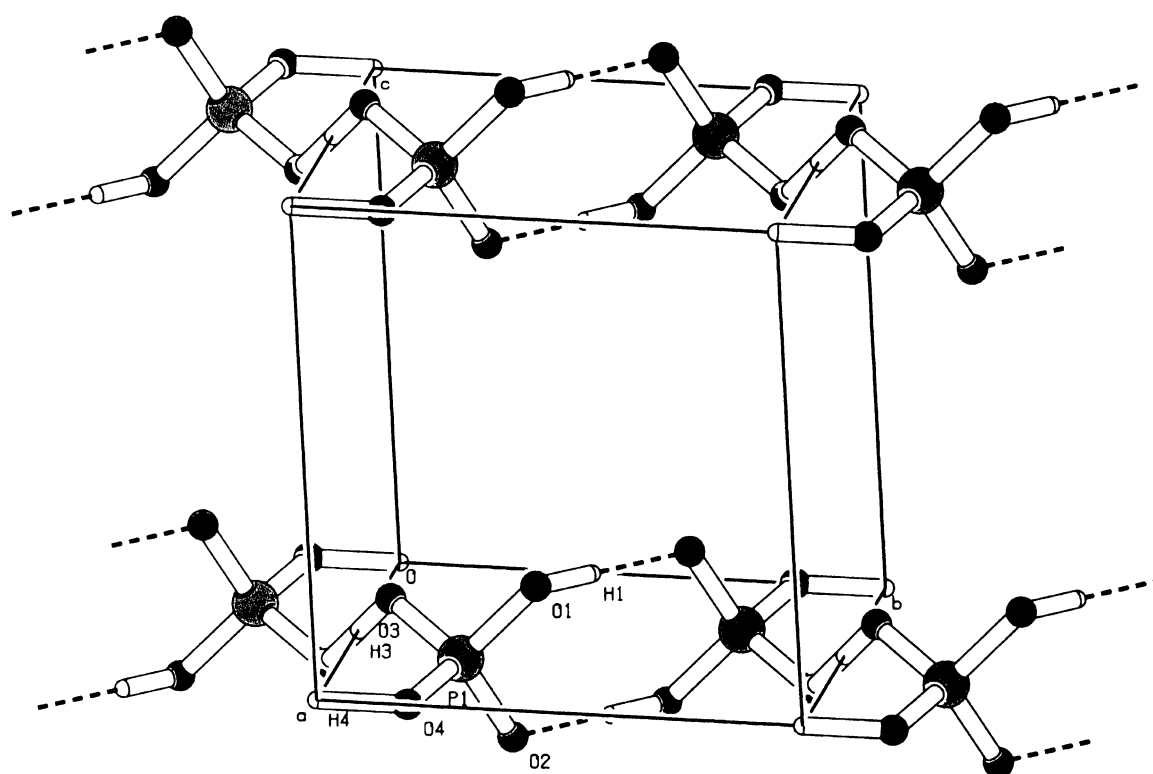
Graf 2. Závislost elektrického pole (na ose x) a proudové hustoty (osa y) vynesená v grafu 2 se týká původního krystalu AMGDP Z. Macháčkové. Ze směrnice přímky byl určen měrný odpor  $\rho = 1,6 \times 10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ .

Naměřená hodnota měrného odporu  $7,37 \times 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  je přibližně dvakrát menší než hodnota měrného odporu neorientovaného krystalu naměřeného Zorkou Macháčkovou, která činila  $1,6 \times 10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ . Vodivost, což je převrácená hodnota měrného odporu, činí u mého krystalu  $1,37 \times 10^{-8} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Při orientaci krystalu byl problém s tím, že AMGDP krystalizuje v trojklonné soustavě, a proto tento výpočet nebyl příliš jednoduchý [11]. Po získání jasné představy o orientaci krystalu, tj. představy o vztahu mezi makroskopickou a mikroskopickou soustavou jsme se museli zamyslet nad tím, kudy vlastně protony v krystalu poputují – jaký bude směr protonové vodivosti v krystalu. Při bližším pohledu na obr.4 jsou dobře vidět dvě části



mikroskopické stavby krystalu. Jedna část (v prostřed obrázku) znázorňuje aminoguanidiniovou bázi vázanou přes vodíkové vazby na druhou část, na fosforečnanové anionty, které jsou však také vzájemně spojeny přes vodíkové vazby. Po proměření délky vazeb v programu PLATON bylo jasné, že námi hledané vodíkové vazby pro přenos protonů jsou ty, které probíhají ve směru jednodimenzionálního kontinua fosforečnanových jednotek spojených krátkými vodíkovými vazbami. Proto jsme se na ně zaměřili a v programu PLATON si zobrazili jenom tyto vodíkové vazby společně se základní buňkou (obr.7), díky čemuž jsme dostali potřebnou představu o směru předpokládané vodivosti. Rovina řezu byl kolmá na směr vodíkových vazeb, protože z krystalu musela vzniknout destička, na kterou se následně přilepily elektrody při samotném měření protonové vodivosti.



Obr.7 Znáznornění kontinua vodíkových vazeb ve fosforečnanových jednotkách (znázorněna je i základní buňka, popsány osy  $a$ ,  $b$ ,  $c$ )

Tímto měřením jsme dostali hodnotu vodivosti pro nově vypěstovaný krystal AMGDP, která činila  $1,37 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , což je obdobná hodnota, jaká se získala měřením ostatních protonových vodičů na katedře anorganické chemie PřF UK. Například vodivost změřená pro dihydrogenfosforečnan diazabicyklooktanu (DABDPH) činila  $7,25 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . V tomto srovnání tedy lze říci, že AMGDP je lepší protonový vodič než DABDPH. Rozdíl mezi mnou naměřenou hodnotou vodivosti a hodnotou naměřenou Z. Macháčkovou, lze teoreticky vysvětlit. Domnívám se, že neorientovaný krystal Z. Macháčkové byl změřen nejspíše v rovině, kde se nacházejí velmi krátké vodíkové vazby, tj. směru rovnoběžném s osou b, avšak pootočen o jistý úhel od osy a, proto naměřená hodnota je dvakrát menší než v mém případě. V případě, že by byl krystal změřen ve směru rovnoběžném s osou c, nevykazoval by tento materiál nejspíše protonovou vodivost, jevil by se jako izolátor.

## 5. Závěr

Podářilo se vypěstovat krystal AMGDP, zorientovat ho a změřit jeho protonovou vodivost v definovaném směru. Hodnoty protonové vodivosti odpovídají protonovým vodičům tohoto typu. Vytčené cíle práce byly tedy splněny.

## 6. Použitá literatura:

- [1] K.-D. Kreuer: Proton Conductivity: Materials and Applications, Chem. Mater., 8 (3), 610 -641, 1996
- [2] K.-D. Kreuer: On the complexity of proton conduction phenomena, Solid State Ionics 136–137 (2000) 149–160.
- [3] K.-D. Kreuer: Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology, Chemical reviews, 2004, 4637 – 4678
- [4] A.I. Baranov: Crystals with disordered hydrogen-bond networks and superprotonic conductivity, Crystallography reports, 2003, 1012 - 1037
- [5] S. F. Fischer, G. L. Jofacker and J. R. Sabi, Phys. kondens. Materie 8, 268--278 (1969). Proton-Phonon Coupling in a Hydrogen Bonded System.
- [6] I. Němec, Z. Macháčková, K. Teubner, I. Císařová, P. Vaněk, Z. Mička: The structural phase transitions of aminoguanidinium(1+) dihydrogen phosphate – study of crystal structures, vibrational spectra and thermal behavior, Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 4655 – 4664
- [7] O.Kaman: Diplomová práce, Katedra anorganické chemie PŘF UK, v Praze 2007
- [8] O. Kaman, D. Havlíček: Stanovení orientace krystalu dihydrogenfosforečnanu diazabicyklooktanu práškovou RTG difrakcí v souvislosti se studiem jeho protonové vodivosti, Material Structure, vol.12, number 2 (2005) 77 – 81
- [9] Platon: A.L.Spek, J.Appl.Cryst. 2003, 36, 7-13.
- [10] Maple8: Monagan, M.B., Geddes, K.O., a další: Waterloo Maple Inc., 2003
- [11] E. Vitásek: Numerické metody, SNTL, Praha 1983

## Poděkování:

Chtěl bych poděkovat svému školiteli, RNDr. Davidovi Havlíčkovi, CSc. za pomoc a rady udílené v průběhu celé doby při vypracování této bakalářské práce. Neméně bych chtěl poděkovat Ing. Ondřejovi Kamanovi, nejen za rady, ale i za pomoc při výpočtech. Dále bych chtěl poděkovat p. Jiřímu Fryštáckému za řez krystalu a Ing. Karlovi Žďánskému, CSc. za proměření protonové vodivosti. A v neposlední řadě chci také poděkovat za podporu své rodině a přátelům.