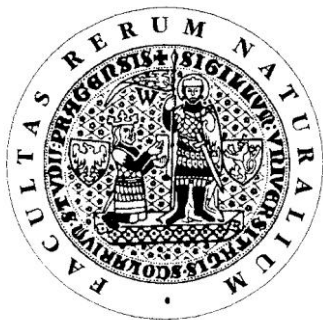


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Lukáš Taraba

PROTONOVÁ VODIVOST PRÁŠKOVÝCH VZORKŮ

Proton Conductivity of Powder Samples

Bakalářská práce

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

Školitel - konzultant: RNDr. Jiří Plocek, Ph.D.

Praha 2012

Název: Protonová vodivost práškových vzorků

Řešitel: Lukáš Taraba

Ústav: Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta

Školitel: Doc. RNDr. David Havlíček, CSc.

E-mail školitele: david.havlicek@natur.cuni.cz

Abstrakt

Tato bakalářská práce je zaměřena na možnost orientačního stanovení specifické vodivosti práškových vzorků, u kterých se na základě rentgenové strukturní analýzy předpokládá možnost přenosu protonu systémem vhodně uspořádaných krátkých vodíkových vazeb ve struktuře látky.

Pro vlastní měření byly nejprve znovu připraveny některé vybrané látky a nově připravený a charakterizovaný amidosíran aminoguanidinia(1+). Specifická vodivost jednotlivých polykrystalických materiálů lisovaných do tablet, případně monokrystalu, byla vypočtena ze změřeného elektrického odporu a rozměrů vzorků. Na základě získaných výsledků lze konstatovat, že pro hrubý odhad, zda příslušná látka vykazuje specifickou vodivost vyšší, než kterou mají izolanty, je tento způsob měření plně dostačující.

Klíčová slova

protonová vodivost – práškový vzorek, vodíková vazba, amidosíran aminoguanidinia(1+)

Title: Proton Conductivity of Powder Samples

Author: Lukáš Taraba

Department: Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science

Supervisor: Doc. RNDr. David Havlíček, CSc.

Supervisor's e-mail address: david.havlicek@natur.cuni.cz

Abstract

This bachelor thesis is focused on the possibility of approximate determination of the specific conductivity of powder samples. It is based on X-ray diffraction analysis assuming the possibility of proton transfer by the system of properly arranged short hydrogen bonds in the structure of compounds.

The selected substances were freshly prepared for the measurement. A newly prepared and investigated aminoguanidinium(1+) sulphamate was also measured. The specific conductivity of individual polycrystalline materials pressed into pellets or single crystal was calculated from the measured electrical resistance and dimensions of the samples. According to the results, this method of measurement is fully sufficient for a gross estimate of whether the compound has a specific conductivity higher than that insulants usually have.

Keywords

proton conductivity – powder sample, hydrogen bond, aminoguanidinium(1+) sulphamate

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce, ani její podstatná část, nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 25. května 2012.

.....
Lukáš Taraba

Poděkování

Rád bych poděkoval svému školiteli Doc. RNDr. Davidu Havlíčkovi, CSc. za odbornou pomoc a rady při tvorbě této práce. Dále RNDr. Jiřímu Plockovi, Ph.D. z Ústavu anorganické chemie AV ČR, v.v.i. za vstřícnost a měření protonové vodivosti, RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za řešení rentgenových struktur, RNDr. Janu Kroupovi, CSc. z Fyzikálního ústavu AV ČR, v.v.i. za změření generování druhé harmonické frekvence a Vlastimile Pitterové za změření práškových difraktogramů. Také Mgr. Michaele Fridrichové patří můj dík za pomoc při řešení nesnází nejen v laboratoři. Na závěr chci poděkovat své rodině za všemožnou podporu během studia a psaní této práce.

Obsah

Seznam zkratek a symbolů	7
1 Úvod	10
1.1 Vodíková vazba.....	10
1.2 Mechanismus přenosu protonu.....	12
1.3 Protonově vodivé látky.....	15
1.3.1 Hydratované materiály.....	15
1.3.2 Polymery a jejich kompozity	16
1.3.3 Oxidy a příbuzné látky.....	18
1.3.4 Kyslíkaté kyseliny a jejich soli	19
1.4 Cíle bakalářské práce	21
2 Teoretická část	22
2.1 Měření vodivosti	22
3 Experimentální část.....	24
3.1 Použité chemikálie	24
3.2 Použité metody a přístroje.....	24
3.3 Syntéza a charakterizace amidosíranu aminoguanidinia(1+).....	27
3.4 Měřené látky.....	36
4 Výsledky a diskuze	37
4.1 Amidosíran aminoguanidinia(1+) (AMGAS).....	37
4.2 Dihydrogenfosforečnan aminoguanidinia(1+) (AMGDP).....	38
4.3 Hydrogensíran cesný.....	38
4.4 Hydrogenfosforitan guanylmočoviny(1+) (GUHP).....	39
4.5 4,5 hydrát hydrogenfosforečnanu dihydrogenfosforečnanu tris [(S)-(-)-1-(1naftyl)-ethylamonium(1+)] (SNEAHPDP)	41
4.6 Chloristan 1,2,4,6-tetrafenylpyridinia(1+) (TFPC).....	41
4.7 Obecné shrnutí.....	41
5 Závěr	43
Použitá literatura	44

Seznam zkratek a symbolů

AMGAS	amidosíran aminoguanidina(1+)
AMGDP	dihydrogenfosforečnan aminoguanidina(1+)
GUHP	hydrogenfosforitan guanylmočoviny(1+)
SNEAHPDP	4,5 hydrát hydrogenfosforečnanu dihydrogenfosforečnanu tris [(<i>S</i>)-(-)-1-(1-naftyl)-ethylamonium(1+)]
TFPC	chloristan 1,2,4,6-tetrafenylpyridinia(1+)

Použité symboly

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	mřížkové parametry
b	široký (pík v IR, Ramanově spektru)
D_x	hustota vypočtená z RTG dat
G	vodivost
GOF	goodness of fit
h, k, l	difrakční indexy
I	elektrický proud
l	tloušťka materiálu
m	střední (intenzita píku v IR, Ramanově spektru)
M_r	relativní molekulová hmotnost
R	elektrický odpor, faktor pozorovaných difrakcí
R_{int}	faktor průměrování intenzit difrakcí
s	silná (intenzita píku v IR, Ramanově spektru)
S	plocha kontaktů
sh	rameno (v IR, Ramanově spektru)
T	teplota při měření
T_{max}	maximální transmittance v korekci na absorpci

T_{\min}	minimální transmittance v korekci na absorpci
U	napětí
U_{eq}	ekvivalentní izotropní teplotní faktor
U_{iso}	izotropní teplotní faktory
U^{mn}	teplotní faktory anizotropního upřesnění ($m, n = 1, 2, 3$)
vs	velmi silná (intenzita píku v IR, Ramanově spektru)
V	objem základní buňky
w	slabá (intenzita píku v IR, Ramanově spektru)
wR	vážený R faktor všech difrakcí
x, y, z	frakční souřadnice
\bar{x}	aritmetický průměr
Z	počet vzorcových jednotek
γ, π	mimorovinná deformační vibrace
δ	rovinná deformační vibrace
θ	Braggův úhel
2θ	difrakční úhel
λ	vlnová délka
μ	absorpční koeficient
v	valenční vibrace
ν_s	symetrická valenční vibrace
ν_{as}	antisymetrická valenční vibrace
$\tilde{\nu}$	vlnočet
ρ	kolébavá vibrace
ρ	specifický odpor
σ	specifická vodivost
τ	torzní vibrace

ω	kývavá vibrace
$\Delta\rho$	globální minima a maxima na mapě elektronových hustot
$\angle ABC$	úhel, který svírají atomy A, B a C
$ AB $	vzdálenost atomů A a B

1 Úvod

Pevné látky s vodíkovými vazbami a tedy potenciální protonové vodiče jsou na Katedře anorganické chemie Univerzity Karlovy studovány již řadu let. V naprosté většině se jedná o látky typu anorganická kyselina – organická dusíkatá báze. V minulých letech zde byly studovány např. hydrogenfosforečnany, dihydrogenfosforečnany, sírany a selenany fenylethylamonia a 1-(1-naftyl)ethylamonia [1,2], hydrogenseleničitany a hydrogenselenany tetraalkylamonia [3] nebo dihydrogenfosforečnan aminoguanidinia [4].

Pokud takové látky krystalizují v necentrosymetrických prostorových grupách, mohou mít další zajímavé dielektrické nebo optické vlastnosti, jmenovitě např. existenci ferroelektrické fáze či generování druhé harmonické frekvence (Second Harmonic Generation - SHG).

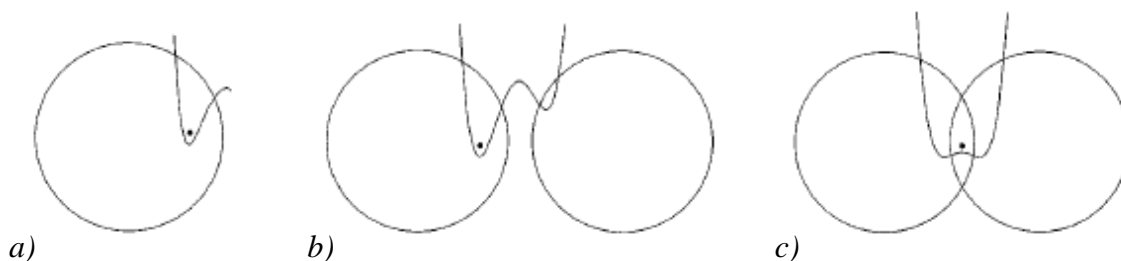
Materiály, v jejichž struktuře se vyskytují vhodně uspořádané krátké vodíkové vazby, mohou vykazovat protonovou vodivost, která je jevem představujícím nepostradatelnou součást různých biochemických procesů, např. při tvorbě ATP během fotosyntézy v zelených rostlinách či stabilizace pH v buňkách. Existence protonové vodivosti má ovšem široké uplatnění i v celé řadě technologických aplikací, mimo analytických senzorů H_2 , O_2 , CO , CO_2 , NH_3 , NO , NO_2 , alkanů, alkoholů či dokonce glukosy a cholesterolu, především při výrobě elektrické energie ve vodíkových palivových článcích. Protonový vodič se v konstrukci článku uplatňuje jako separátor umožňující průchod protonů (tj. článek typu PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Výhledové široké uplatnění pevných protonových vodičů představují elektrochemické reaktory (hydrogenační a dehydrogenační reakce), elektrolýza v plynné fázi či elektrochromní skla.

1.1 Vodíková vazba

Představa izolovaného protonu, tedy iontu bez vlastního elektronového obalu, ve struktuře jakékoli látky je značně obtížná. Příčinou obtížnosti této představy je jeho silná interakce s elektronovou hustotou nejbližšího okolí. V tetraedrických nebo oktaedrických dutinách kovů je proton považován za část atomu vodíku vázanou k delokalizovaným elektronům vodivostního pásu prostřednictvím 1s orbitalu.

V ostatních látkách proton silně interaguje s valenčními elektrony nejčastěji jednoho nebo dvou nejbližších sousedních atomů za vzniku jednoduché, respektive složitější vodíkové vazby (vodíkového můstku). Pokud je nejbližším sousedem elektronegativní prvek (např. kyslík nebo dusík), dochází mezi ním a vodíkem ke vzniku polární kovalentní vazby. V případě, že je sousedních částic více, může dojít ke vzniku stabilizující intramolekulární či intermolekulární vodíkové vazby, které jsou řádově slabší nežli vazby kovalentní a iontové, ale silnější než van der Waalsovy interakce. Tento typ směrové vazby se vyskytuje jak v anorganických, tak organických systémech, kde zvyšuje kupříkladu jejich body tání a varu nebo viskozitu.

Určitou představu o síle této interakce lze získat porovnáním délky vazby O–H, která bývá v případě nepřítomnosti jiných možných protonových akceptorů v okolí atomu vodíku kratší než 100 pm ve srovnání s ~140 pm iontového poloměru oxidového aniontu. Proton se tedy nachází v rovnovážné poloze hluboce zanořen v elektronovém obalu atomu kyslíku (Obr. 1.1a).



Obr. 1.1 Schématické znázornění odlišných protonových vazeb v nekovech,
převzato z [5]

- a) *proton symbolicky znázorněný tečkou je zanořen v elektronovém obalu elektronegativní částice, zde představovaném kružnicí, připojené schéma potenciálové jámy přibližuje jeho stabilizaci uvnitř elektronové hustoty elektronegativního atomu;*
- b) *umístění protonu v elektronovém obalu pro případ dvou blízkých elektronegativních atomů doplněné asymetrickou dvouminimovou potenciálovou jámou;*
- c) *zanoření protonu v elektronových obalech dvou minimálně separovaných elektronegativních atomů a jeho umístění v symetrické dvouminimové potenciálové jámě*

Pokud se však v okolí nachází další atom kyslíku, vzniká vazba vodíková, která zjednodušeně představuje kombinaci jedné krátké, pevné vazby atomu vodíku s tzv. protonovým donorem a jedné dlouhé, slabé vazby téhož vodíkového atomu s tzv. protonovým akceptorem. Tato asymetrická vodíková vazba (O–H···O) je charakterizována střední vzdáleností atomů kyslíku v rozmezí ~250-290 pm (Obr. 1.1b). Jejich prostorová separace se ovšem může ještě snížit na ~240 pm, čímž vzniká symetrická vodíková vazba, proton je tedy zapojen do dvou rovnocenných vazeb (Obr. 1.1c), formální označení protonový donor a akceptor v tomto případě pozbývají smyslu.

Délka vodíkové vazby závisí nejen na energii vazby odpovídající druhu propojených elektronegativních atomů, ale také na vazebném úhlu, nejbližším okolí charakterizovaném relativní permitivitou, teplotě a tlaku v systému (viz. níže). V Tab. 1.1 jsou uvedeny délky vybraných vodíkových vazeb [6].

Tab. 1.1 Délka vodíkové vazby

Vazba	Délka [pm]	Příklad struktury
O–H–O	240-250	Na ₃ H(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O
O–H···O	248-290	KH ₂ PO ₄
O–H···N	268-279	N ₂ H ₄ ·H ₂ O
N–H···O	281-304	HSO ₃ NH ₂
N–H···N	294-315	NH ₄ N ₃

1.2 Mechanismus přenosu protonu

Při studiu materiálů s nízkou koncentrací přenašečů náboje, ve kterých je proton buď umístěn do valenční elektronové sféry jednoho atomu anebo se nachází v oblasti zvýšené elektronové hustoty tvořící vodíkovou vazbu mezi dvěma elektronegativními atomy, bylo zjištěno, že pohyb protonů v rigidní struktuře látky je možný jen v určité velmi malé oblasti (D–H···A, kde |DA| ≈ 250 pm), avšak na delší vzdálenost je jejich translace vyloučena.

Difúze protonů pevnou či kapalnou fází je tedy zprostředkována zapojením větších částic, jejichž součástí se alespoň na určitou dobu stanou. Na konci šedesátých

let minulého století Fischer, Hofacker a Rathner pozorovali, že spojení proton–fonon [7] by mohlo napomáhat protonové difúzi. Dynamiku okolí protonu lze tedy považovat za součást protonové vodivosti.

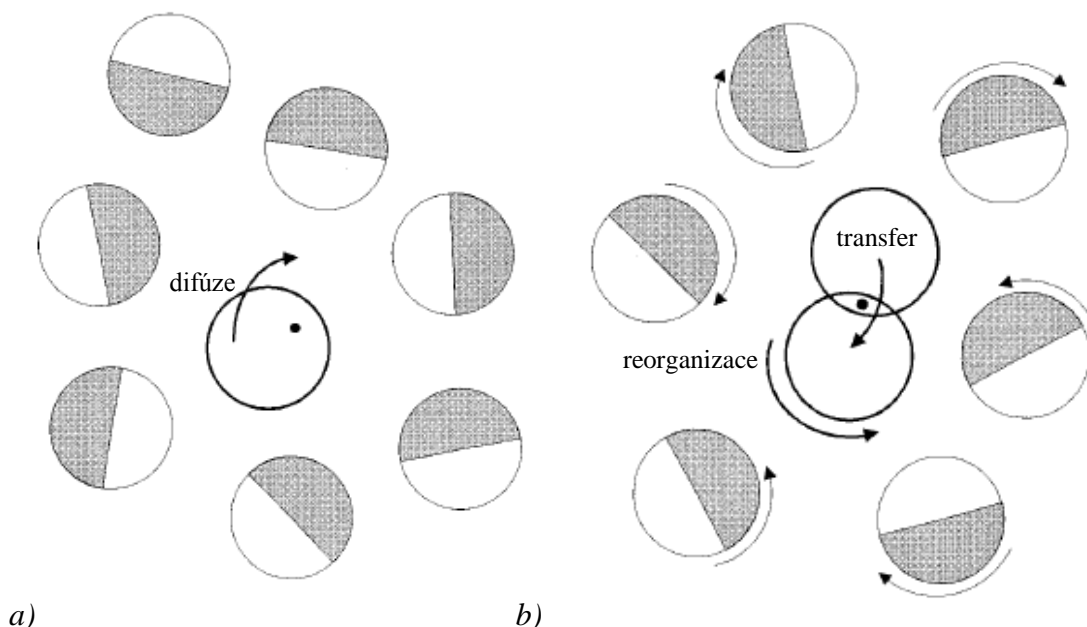
Protonový transport byl obecně formulován do dvou základních mechanismů. Pro oba platí, že během difúze zůstává proton neustále chráněn elektronovou hustotou nejbližšího okolí, takže ani krátkodobá existence volného protonu není nutná.

V jednodušším případě je protonová migrace umožněna translační dynamikou větší částice. Tento proces se řídí tzv. přenašečovým mechanismem [8] (vehicle mechanism), kdy je proton po delší dobu vázán např. k molekule H_2O a v podobě H_3O^+ iontu se pohybuje strukturou látky, zatímco elektroneutrální částice (tj. H_2O) difunduje opačným směrem, díky tomu je umožněn síťový transport protonů. Pozorovaná vodivost je pak určena rychlostí difúze molekulového přenašeče (Obr. 1.2a).

Ve druhém navrženém mechanismu, obvyklém spíše pro pevné protonové vodiče, se předpokládá uplatnění rotačního pohybu protonových přenašečů. Jejich těžiště nemění svou polohu a jejich dynamika spočívá v lokální reorientaci jednotlivých molekul nebo jejich větších celků, což výsledně vede ke zformování nepřerušené trajektorie pro migrující protony. Tyto jsou následně přenášeny změnou orientace vodíkových vazeb z jednoho přenašeče na druhý. Difúze protonů uspořádanou strukturou spojená s reorganizací původního strukturního motivu (např. elektrických dipólů molekul rozpouštědla) se nejčastěji, především v elektrochemii, označuje jako Grotthussův mechanismus (free-proton mechanism) [9]. Nejbližší okolí protonu se tak stává součástí jeho difúzní trajektorie. Popsaný mechanismus se skládá ze dvou po sobě jdoucích kroků, a to reorganizace okolí protonu a jeho transferu (Obr. 1.2b).

Funkce vodíkové vazby v popsáném Grotthussově mechanismu je určitým způsobem protichůdná. Bez její existence by přenos protonu mezi atomy nebyl možný, ale na druhé straně jde o jistý druh vazby a tedy překážky komplikující reorientaci protonových přenašečů, protože musí být při jejich rotaci přerušena. Rozhodujícím faktorem je vazebná délka. Přespříliš krátká, a tím i pevná, vodíková vazba je energeticky značně náročná pro reorganizaci lokální struktury, čímž zpomaluje proces reorientace [10]. Naproti tomu příliš dlouhá vodíková vazba tvoří vysokou energetickou bariéru mezi potenciálovými jámami energií atomu vodíku, což opět brání přenosu

protonu. Dobré protonové vodiče mají délky vodíkové vazby odpovídající těmto nárokům.



Obr. 1.2 Graficky znázorněné kroky určující popsané mechanismy, převzato z [5]
a upraveno

proton symbolicky znázorněný tečkou je součástí struktury přenašeče, zde představovaném zvýrazněnou kružnicí; zvýraznění značí, že jde o částici, která je fyzickou částí přenosové trajektorie protonu;

a) šipkou je naznačena difúze protonového přenašeče, která přísluší jevu protonové vodivosti v pojetí přenašečového mechanismu;

b) šipkami jsou naznačeny transfer protonu a reorganizace okolní struktury, které přísluší Grotthussovu mechanismu v jevu protonové vodivosti

V určitých materiálech bylo pozorováno, že protonová vodivost, obecně vykazující teplotní závislost, která byla původně zprostředkována Grotthussovým mechanismem je v závislosti na rostoucí teplotě systému postupně nahrazena mechanismem přenašečovým [5]. Naproti tomu byl pozorován přechod z přenašečového mechanismu na Grotthussův v závislosti na rostoucím tlaku v systému [11].

1.3 Protonově vodivé látky

V tomto oddíle je nastíněn stručný přehled nejstudovanějších látek vykazujících protonovou vodivost. Jsou rozděleny do několika skupin, které zahrnují většinu doposud známých dobrých protonových vodičů.

1.3.1 Hydratované materiály

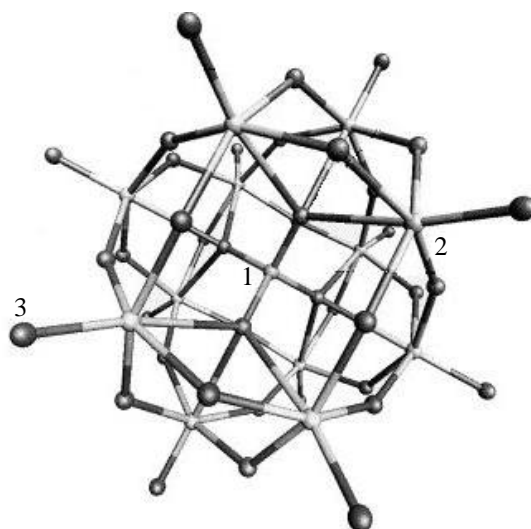
Ve vodných roztocích byla vysoká protonová vodivost způsobená nadbytkem protonů v tomto prostředí pozorována již v 19. století. Led, tedy pevná krystalická fáze vody, byl zkoumán jak v čisté formě, tak dopovaný [12], nebyl ale shledán dobrým vodičem protonů.

Přítomnost vody je pro vodivost celé řady pevných protonových vodičů nejrůznější chemické konstituce zcela zásadní, obsahuje totiž nadbytek H^+ iontů uvolněných disociací Brønstedových kyselin.

V 70. letech minulého století byly mimo jiné studovány vrstevnaté struktury typu $HUO_2XO_4 \cdot 4H_2O$, kde X odpovídá P nebo As. Jedná se o hydráty fosforečnanu (HUP) [13] a arseničnanu (HUAs) uranily [11]. Jejich dvoudimensionální protonovou vodivost prvně potvrdili Howe a Shilton [14], kteří se zabývali pohybem protonů v krystalické fázi. Pozorovali, že vysoká vodivost se v těchto strukturách objevuje až nad teplotou fázového přechodu (273 K - HUP a 301 K - HUAs).

Mezi další známé vrstevnaté materiály patří fosforečnany a fosforitany zirkonia (např. $\alpha\text{-Zr(HPO}_4)_2 \cdot nH_2O$) [15], které vykazují protonovou vodivost nejen ve formě hydrátů ale i dehydratované.

Zcela odlišnou strukturu a třídimensionální protonovou vodivost mají hydratované heteropolykyseliny, jako kupříkladu kyselina fosfomolybdenová $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ [16]. Tyto kyseliny jsou tvořeny α -Kegginovými anionty (Obr. 1.3), jejichž soudržnost je zajištěna sítí vodíkových vazeb molekul vody s nadbytkem hydratovaných protonů. Takovéto materiály dosahují za laboratorní teploty a dostatečné vlhkosti atmosféry vodivosti řádově $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Zvýšením teploty nad bod varu vody či s poklesem vlhkosti však ztrácejí slabě vázanou krystalovou vodu, čímž významně klesá jejich protonová vodivost.



Obr. 1.3 Anion s α -Kegginovou strukturou $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, převzato z [17]
a upraveno

1 – atom fosforu, 2 – atom molybdenu, 3 – atom kyslíku

Množství hydratovaných oxidů, např. $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [18], vykazuje vysokou protonovou vodivost ($\sim 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) i při laboratorní teplotě.

1.3.2 Polymery a jejich kompozity

Polymerní materiály jsou používány jako protonové vodiče v palivových článcích s polymerní elektrolytickou membránou. Podle stavby polymeru můžeme rozlišit několik základních kategorií membrán [19,20] uvedených v Tab. 1.2. V těchto typech materiálů je protonové vodivosti dosahováno hydratací nebo dopováním kyselinou.

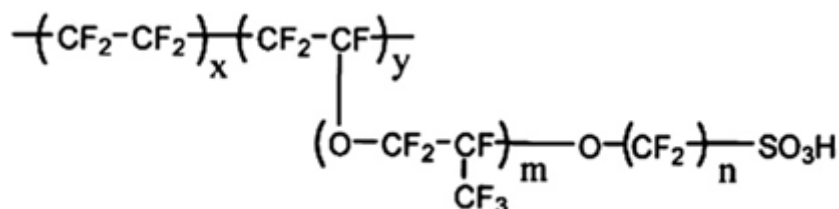
V 70. letech 20. století byl vyvinut polymer Nafion[®] (firmou DuPont), což je nízkoteplotní (do $\sim 80^\circ\text{C}$) ionomer, který se stal standardem separátorů elektrodoových prostor v palivových článcích. Z chemického hlediska jde o kopolymer perfluorované sulfonové kyseliny (Perfluorated Sulfonic Acid) (Obr. 1.4), který je při vhodné vlhkosti dobrým protonovým vodičem.

K popisu mikroskopické struktury této membrány byl zformulován tzv. „cluster network model“ uvažující separování polymerní hydrofobní fáze a hydrofilních oblastí

vytvářejících jakési inverzní micelární clustery propojené úzkými kanálky. Později navržený tzv. „random network model“ [21] předpokládá náhodné rozmístění hydratovaných zón, jejichž pohyb ve struktuře polymeru lze také uvažovat, tím je teoreticky umožněn i příčný protonový transfer.

Tab. 1.2 Přehled základních kategorií polymerních membrán

Kategorie	Struktura
Alifatická uhlovodíková membrána	polymerní uhlovodík modifikovaný polárními skupinami
Aromatická membrána	polymerní uhlovodíkový aromát modifikovaný polárními skupinami
Částečně fluorovaná membrána	polymerní perfluorovaný uhlovodík s modifikovatelnými uhlovodíkovými postranními řetězci
Perfluorovaná membrána	polymerní perfluorovaný uhlovodík (např. PTFE) s postranními perfluorovanými řetězci zakončenými sulfonovou kyselinou
Kompozit typu báze-kyselina	polymerní skelet se zásaditými skupinami dopovaný monomerní kyselinou

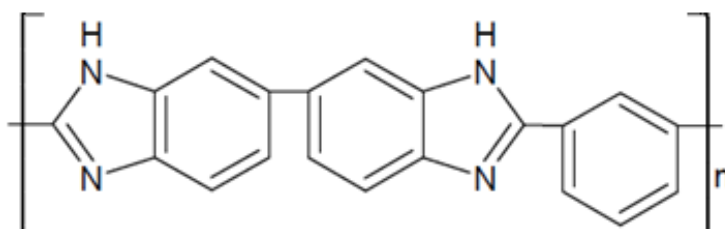


Obr. 1.4 Chemická konstituce polymeru Nafion® 117, převzato z [22]

$$x = 5-13,5; y = 1000; m \geq 1; n = 2$$

V pozdějších letech byly intenzivně zkoumány částečně fluorované a nefluorované varianty k Nafionu®. Důvodem byla předně jejich jednodušší derivatizace a tím i větší hydratace (pomocí rozličných polárních skupin) v porovnání s původním Nafionem®. Důvodem použití aromatických uhlovodíků, jako základního skeletu polymeru, je jejich relativně velká tepelná stálost. Hlavní řetězec polyarylenů je nejčastěji sestaven do polyetheretherketonových (PEEK) skeletů [22], které se dále derivatizují nejčastěji sulfonovými (S-PEEK) a fosfonovými substituenty (P-PEEK).

Vysoké protonové vodivosti dosahují kompozity složené z heterocyklického polymeru nesoucího bazické skupiny (např. imidazol, pyrazol či triazol) a anorganické kyseliny dopující strukturu membrány. Velmi rozsáhle byl studován systém poly(2,2¹-(*m*-fenylen)-5,5¹-bibenzimidazol)/kyselina fosforečná (PBI/H₃PO₄) [23,24] (Obr. 1.5), který si zachovává vysokou vodivost i při zvýšené teplotě (tj. > 100° C), čímž se odlišuje od polymerů na bázi Nafionu[®].



Obr. 1.5 Strukturní motiv poly(2,2¹-(*m*-fenylen)-5,5¹bibenzimidazolu) - polymerní složka kompozitu PBI/H₃PO₄

1.3.3 Oxidy a příbuzné látky

Tyto materiály patří mezi struktury, ve kterých nejsou protony formální součástí stechiometrie, ale představují cizí částice (defekty) pozůstalé z jejich syntézy nebo inkorporované díky ustanovené rovnováze s okolní vodíkovou atmosférou (případně vlhkostí). Mechanismus a podstata jejich protonové vodivosti spočívá v iontových defektech oxidové aniontové podmříže a jejich šíření prostřednictvím deformací koordinačních polyedrů kovových atomů spojené s transferem protonů ve vodíkové vazbě mezi hydroxidovým a oxidovým aniontem [25]. Hlavní výhodou této velmi široké skupiny materiálů je jejich značná stabilita a odolnost při vysokých teplotách (do ~1000 °C). Používají se jako elektrolyty do palivových článků strukturně odvozených od původních pevných oxidů (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC), ve kterých je vodivost způsobená migrací O²⁻ iontů.

Dominantní zastoupení mají oxidy s perovskitovou strukturou. Mezi nejznámější patří SrZrO₃, BaCeO₃ a SrCeO₃, které vykazují vysokou protonovou vodivost v teplotním rozmezí 600-1000 °C v atmosféře obohacené vodní parou nebo vodíkem. Vyšší vodivosti (~10⁻³ S·cm⁻¹) je, v závislosti na rostoucí teplotě, možné dosáhnout jejich dopováním kovy vzácných zemin, např. Y^{III}, La^{III} (La_{0,97}Sr_{0,03}ScO₃ [26]) nebo Nd^{III}, kdy dochází v perovskitu k substituci na pozicích původně obsazených Zr^{IV} nebo

Ce^{IV} a tak při zachování elektroneutrálnosti vznikají aniontové vakance. Takto vzniklé deficitní struktury absorbují z atmosféry molekuly vody, čímž v daných polohách následně vznikají OH⁻ ionty.

Pro účely středně teplotních (300-700 °C) protonových vodičů byly později připravené nestechiometrické směsné perovskity vycházející např. ze struktury Ba₃CaNb₂O₉ [27], které se od původních jednoduchých sloučenin odlišují vyšší chemickou odolností vůči nečistotám (tj. CO₂) i tepelnou stabilitou.

Mezi další pozoruhodné materiály pro teplotní rozmezí 100-300 °C patří protonově vodivá směsná chalkogenidová skla [28], tvořená kupříkladu v systému H₂S-B₂S₃-SiS₂.

1.3.4 Kyslíkaté kyseliny a jejich soli

Oxokyseliny (H₃PO₄ [29], H₂SO₄, HNO₃, HClO₄ atd.) ve vodných roztocích disociují, generují tak hydratované protony a tím i jimi podmíněnou protonovou vodivost. Tuto schopnost mají mimo jiné i v bezvodém stavu, je to způsobeno jejich autoprotolýzou a přeskoky protonů mezi oxoanionty.

U některých solí kyslíkatých kyselin byla zaznamenána nezvykle vysoká protonová vodivost – tzv. „superprotonová vodivost“. Tento fenomén je podmíněn změnou uspořádání aniontů v krystalové mřížce při přechodu do vysokoteplotních, tzv. „superprotonových fází“.

Obecným trendem vysokoteplotních fází iontových vodičů je nárůst specifické vodivosti a odpovídající pokles aktivační energie transportu iontů s rostoucím poloměrem kationu kovu od Li⁺ k Cs⁺ v důsledku slábnoucí vazby kov-kyslík. Jev „superprotonové vodivosti“ byl poprvé pozorován v solích typu Me₃HSeO₄ a MeHXO₄, kde Me = Rb nebo Cs a X = S či Se [5]. Dané látky přecházejí při zahřátí na teplotu fázového přechodu (např. CsHSeO₄ při 384 K [30]) z jednodílné do čtvercové modifikace. Tento přechod je spojen se skokovým zvýšením protonové vodivosti a vznikem strukturních disorderů.

První látkou s pozorovaným skokovým nárůstem vodivosti (až ~10⁻² S·cm⁻¹) byl CsHSO₄ při teplotě 414 K [30-32]. Po přechodu z jednodílné do čtvercové modifikace, která je však vysoce neuspořádaná, může sulfátový tetraedr se stejnou pravděpodobností vykazovat více navzájem rozdílných strukturních orientací, to samé

platí pro lokalizaci vodíku. Takto se proton může pohybovat mezi jeho neobsazenými ekvivalentními pozicemi. Pro „superprotonové fáze“ je obecně charakteristické, že počet energeticky rovnocenných pozic vodíkových atomů je větší než je reálný počet atomů vodíku v základní buňce a tím vznikají tzv. „delokalizované vodíkové vazby“.

V atmosférách s vysokou relativní vlhkostí či vodíkových atmosférách byla protonová vodivost popsána i v neutrálních síranech a fosforečnanech (např. stronciem dopovaný LaPO_4 [33]), které neobsahují konstituční protony (tj. ve strukturách, které nejsou Brönstedovými kyselinami), zatímco vodivost běžných kyselých fosforečnanů (např. KH_2PO_4 a $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) je nízká [34].

Velmi nadějnými pro praktické aplikace se zdají být kompozitní polyfosforečnany (např. $\text{NH}_4\text{PO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$ [35]) vykazující vysokou vodivost za střední teploty (tj. 200-500 °C).

Tab. 1.3 Protonově vodivé materiály

Materiál	Protonová vodivost [S·cm ⁻¹]	Optimální vodivostní teplota [° C]	Literatura
Hydratované materiály			
$\text{H}_2\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$4 \cdot 10^{-3}$ při 25 °C	< 100	[13]
$\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$1 \cdot 10^{-4}$ při 25 °C	< 100	[15]
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$ při 25 °C	< 100	[16]
$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3 \cdot 10^{-4}$ při 25 °C	< 300	[18]
Polymery a kompozity			
Nafion [®]	$1 \cdot 10^{-3}$ při 25 °C	< 100	[21]
S-PEEK	$3 \cdot 10^{-2}$ při 25 °C	< 100	[22]
PBI/ H_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-1}$ při 160 °C	< 200	[23]
Oxidy a příbuzné látky			
$\text{La}_{0,97}\text{Sr}_{0,03}\text{ScO}_3$	$4,9 \cdot 10^{-3}$ při 600 °C	500-900	[26]
$\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,82}\text{O}_{8,73}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$ při 600 °C	500-900	[27]
$\text{H}_2\text{S} \cdot \text{B}_2\text{S}_3 \cdot \text{SiS}_2$	$4 \cdot 10^{-7}$ při 300 °C	100-300	[28]
Oxokyseliny a jejich soli			
H_3PO_4 (l)	$1 \cdot 10^2$ při 100 °C	< 150	[29]
CsHSO_4	$3 \cdot 10^{-2}$ při 190 °C	100-200	[32]
Sr dopovaný LaPO_4	$3 \cdot 10^{-4}$ při 900 °C*	500-900	[33]
$\text{NH}_4\text{PO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$ při 300 °C*	200-300	[35]
$\text{MeNO}_3\text{-SiO}_2$ (M=Cs, Rb)	$1 \cdot 10^{-2}$ při 280 °C	100-200	[37]

* V atmosféře s vysokou relativní vlhkostí nebo ve vodíkové atmosféře.

Jednou z možností využití solí oxokyselin, které by samotné byly nevhodné jako membrány díky jejich fyzikálním vlastnostem, je jejich inkorporace do amorfních matic (např. SiO_2 či TiO_2 [36]) za vzniku protonově vodivých kompozitních materiálů (např. $\text{MeNO}_4\text{-SiO}_2$ ($\text{Me}=\text{Cs, Rb}$) [37]) stabilních v širokém teplotním rozmezí.

V Tab. 1.3 jsou shrnuty základní údaje o některých výše zmíněných látkách, tj. druh materiálu, naměřená protonová vodivost a optimální teplota, při které je materiál vykazující protonovou vodivost dlouhodobě stabilní.

1.4 Cíle bakalářské práce

Cílem předkládané práce je zjistit, jestli lze pomocí stejnosměrného napětí měřit protonovou vodivost materiálů ve formě polykrystalických prášků lisovaných do tablet. Důvodem vzniku této práce je nesnadnost přípravy a orientace dostatečně velkých monokrystalů, na kterých se protonová vodivost v současnosti měří.

V případě pozitivních výsledků na práškovém vzorku by tento způsob měření bylo možné použít jako orientační odhad, zda nově připravená látka, nejčastěji ve formě drobných krystalků, skutečně vykazuje protonovou vodivost.

Předpokladem pro naplnění cíle této práce je za prvé opětovná příprava látek, které již byly na zdejší katedře studovány, případně příprava nových obdobných látek, u kterých bylo na základě jejich rentgenové strukturní analýzy zjištěno, že mají vhodné uspořádání krátkých vodíkových vazeb ve struktuře a lze tedy předpokládat jejich protonovou vodivost, a za druhé samotné změření jejich specifické vodivosti v práškovém stavu.

Dále bude zjištěna rozdílnost výsledků pro měření specifické vodivosti v zorientovaném monokrystalu a v tabletě lisované z prášku stejné látky, na základě tohoto porovnání pak diskutovat výsledky ostatních látek.

2 Teoretická část

2.1 Měření vodivosti

Vodivost G (konduktance) vzorku, která je převrácenou hodnotou odporu (rezistance) R , je závislá na specifické vodivosti (konduktivitě) σ materiálu při teplotě měření a rozměrech vzorku, lze ji měřit v roztocích, taveninách i krystalech. V této práci jsou prezentována měření vodivosti polykrystalických práškových vzorků ve formě lisovaných tablet a orientovaných řezů monokrystalu.

V experimentálním uspořádání je měřenou veličinou odpor R . Tento při platnosti Ohmova zákona

$$R = 1/G = U/I,$$

respektive

$$I = U/R = U \cdot G,$$

kde R je odpor vodiče, G vodivost, U stejnosměrné napětí a I stejnosměrný proud, určuje směrnici lineární závislosti stejnosměrného proudu I procházejícího vodičem na vloženém napětí U . Odpor závisí na materiálu, ze kterého je vodič vytvořen, a na jeho rozměrech, což je vyjádřeno vztahem

$$R = \rho \cdot l/S = l/(\sigma \cdot S),$$

ve kterém ρ odpovídá specifickému odporu (rezistivitě), σ specifické vodivosti, l tloušťce vzorku a S ploše kontaktů spojujících vzorek s měřícím obvodem. Tyto kontakty mají buď tvar kruhu v případě tablet anebo obdélníku u řezů monokrystalu.

Specifická vodivost σ materiálu byla tedy vypočítána ze vztahu

$$\sigma = l/(R \cdot S).$$

Jednotky naměřených a vypočtených veličin použitých při měření vodivosti jsou uvedeny v Tab. 2.1.

Konečná hodnota specifické vodivosti pro jednotlivé vzorky byla vyjádřena jako aritmetický průměr \bar{x} specifické vodivosti získané při osmi měřeních toho samého vzorku na různých místech a při různých polarizacích vloženého stejnosměrného napětí.

Tab. 2.1 Veličiny a jednotky

Veličina	Značka	Základní jednotka
Odpor	R	Ω
Tloušťka materiálu	l	m
Plocha kontaktů	S	m^2
Specifická vodivost	σ	$\Omega^{-1} \cdot m^{-1} (S \cdot m^{-1})^*$

* V literatuře zabývající se protonovou vodivostí se používá jednotka $S \cdot cm^{-1}$, stejně tomu je i v této práci.

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

kyselina amidosírová, 98 %, reagent grade, Aldrich

kyselina fosforečná, 85 %, p.a., Lach-Ner

kyselina sírová, 96 %, p.a., Lach-Ner

(S)-(-)- α -(1-naftyl)-ethylamin, 99+ %, Acros Organics

síran cesný, 99,99 %, Suprapur[®], Merck

hydrogenuhličitan aminoguanidinia, 98,5 %, purum, Aldrich

3.2 Použité metody a přístroje

Rentgenová difrakce na monokrystalu

Primární data o struktuře krystalických vzorků byla získána měřením na difraktometru Nonius Kappa CCD, vybaveném plošným detektorem (Bruker Apex II, USA) a chladícím zařízením Cryostream Cooler (Oxford Cryosystems), při teplotě 150 K. Při měření bylo použito záření $\text{MoK}\alpha$ o vlnové délce $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ monochromatizované grafitovým monochromátorem. Získaná data byla naměřena a zpracována s pomocí programů ApexII [38] a SAINT [39], fázový problém byl řešen přímými metodami (SHELXS) [39] a struktura upřesněna metodou nejmenších čtverců do konvergence výpočtu programem SHELXL97 [40]. Nevodíkové atomy byly upřesněny anizotropně, vodíkové atomy byly nalezeny na diferenční Fourierově mapě a izotropně upřesněny.

Prášková rentgenová difrakce

Pro měření práškových vzorků byl použit difraktometr X'Pert PRO MPD (PANalytical, Nizozemí) vybavený rentgenkou s měděnou antikatodou ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), sekundárním monochromátorem a pozičně citlivým detektorem PIXCELL. Difraktogramy byly měřeny v rozsahu $5\text{-}60^\circ 2\theta$.

Pro zpracování výsledků RTG měření byly použity programy Platon [41], DIAMOND [42] a X'Pert HighScore [43].

Ověření shodnosti struktur opakovaně připravených látek s původními bylo provedeno na základě porovnání profilového fitu [44] změřených dat připravených práškových vzorků s daty vypočtenými v programu Platon z dříve získaných monokrystalických struktur látek původních.

Infračervená spektroskopie

FTIR spektra byla změřena na spektrometru Nicolet 6700 (Thermo Scientific, USA). Pro základní charakterizaci byla použita odrazová technika DRIFT. Měření práškových vzorků v matrici KBr probíhalo při laboratorní teplotě s rozlišením 4 cm^{-1} ve vlnočtovém rozsahu $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (Happova-Genzelova apodizace, zero filling 2).

Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra byla měřena na disperzním mikrospektrometru Thermo DXR Raman Microscope (Thermo Scientific, USA) s diodovým excitačním laserem ($\lambda = 780\text{ nm}$, výkon laseru 2 mW). Měření krystalků probíhalo ve spektrálním rozsahu $3400\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ s rozlišením 5 cm^{-1} (mřížka 400 vrypů na mm , velikost kruhové štěrbiny $50\text{ }\mu\text{m}$).

Naměřená IR a Ramanova spektra byla zpracována v programu OMNIC 7.1 [45].

Měření buzení druhé harmonické frekvence

Měření práškového vzorku bylo provedeno Kuztovou-Perryho metodou [46] s použitím Nd-YAG laseru ($\lambda = 1064\text{ nm}$, délka pulzu 6 ns , opakovací frekvence 20 MHz , energie pulzu $0,5\text{ mJ}$) na Fyzikálním ústavu AV ČR, v.v.i.. Vzorek byl umístěn mezi dvě sklíčka a měřen v různých částech (výsledná hodnota je aritmetickým průměrem naměřených hodnot). SHG signál byl změřen jako propuštěné záření o vlnové délce 532 nm , jeho intenzita byla zesílena fotonásobičem a zaznamenána detektorem pulzů. Účinnost generování druhé harmonické frekvence vzorku byla vyjádřena vůči změřenému standardu KH_2PO_4 (KDP).

Měření vodivosti prášku a monokrystalu

Na Ústavu anorganické chemie AV ČR, v.v.i. v Řeži u Prahy byly měřeny dva typy vzorků. Prvním typem byly řezy monokrystalu získané na nízkootáčkové řezačce ISOMET[®] (BUEHLER, USA) s diamantovým kotoučem. Během řezání byl kotouč neustále vlhčen destilovanou vodou. Druhým typem pak tablety polykrystalického materiálu, jež byly připraveny rozetřením vzorku v achátové mističce a následným slisováním hydraulickým lisem silou 100 kN. Průměr tablety byl 13 mm a její tloušťka 0,3-1,3 mm v závislosti na množství vzorku. Poté byl vzorek vysušen za sníženého tlaku v exsikátoru nad P₂O₅. Rozměry řezů a tablet byly stanoveny posuvným měřítkem.

Pro měření vodivosti (DC uspořádání) byl použit multimetr 34410A (Agilent, USA). Kontakty byly tvořeny obdélníkovými či kruhovými povlaky zhotovenými buď vrstvou vodivého nátěru GRAPHIT 33 (CRC Industries, Belgie) na bázi grafitu, anebo plazmatickým pokovením slitinou Au/Pd, provedeným v přístroji SC7640 SPUTTER COATER (Polaron, USA). Jelikož v obou případech docházelo k pokrytí celého vzorku vodivým povlakem, byla tableta následně obroušena po obvodu jemným smirkovým papírem.

3.3 Syntéza a charakterizace amidosíranu aminoguanidinia(1+)

V rámci přípravy a studia materiálu s potenciální protonovou vodivostí byla na katedře anorganické chemie syntetizována a charakterizována zcela nová struktura, jedná se o amidosíran aminoguanidinia(1+) (AMGAS).

Krystaly této látky byly připravovány volným odpařováním vodného roztoku hydrogenuhličitanu aminoguanidinia s kyselinou amidosírovou za laboratorní teploty v molárních poměrech uvedených v Tab. 3.1. Z důvodu nízké rozpustnosti hydrogenuhličitanu aminoguanidinia ($5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ při 20°C) byly velmi zředěné roztoky během přípravy sonifikovány a zahuštěny na třetiny původního objemu. Krystalky byly odsáty na fritě S4, promyty malým množstvím ethanolu a vysušeny proudem vzduchu.

Tab. 3.1 Molární poměry výchozích látek při přípravě AMGAS

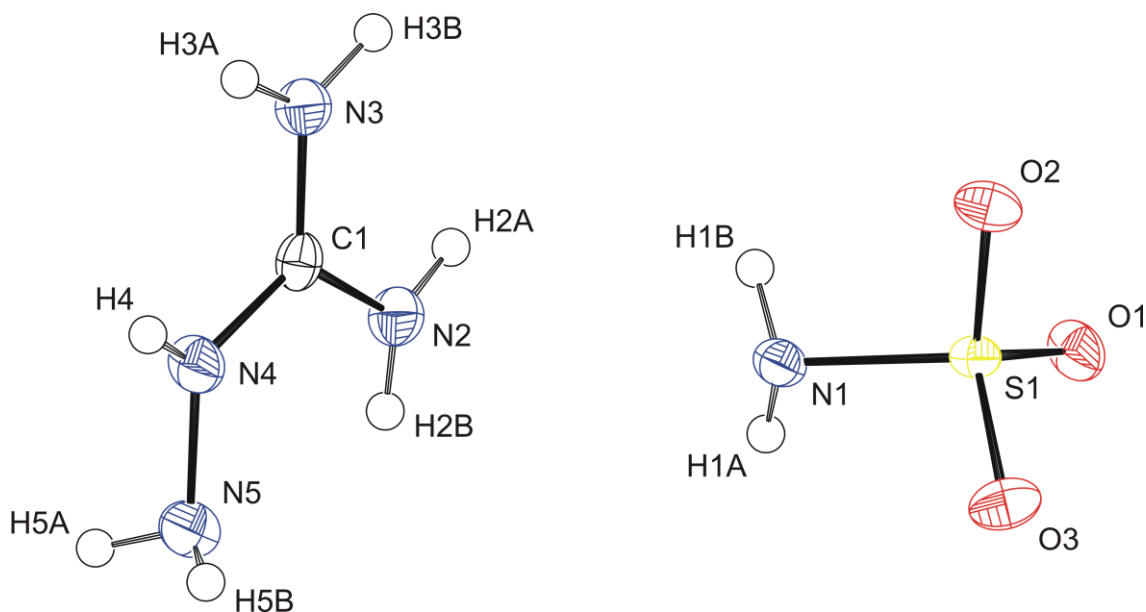
Molární poměr báze : kyselina	Vzniklý produkt
3:2	Monohydrát 1-aminokarboxylátu 2-guanidinia
1:1	Amidosíran aminoguanidinia (1+)
2:3	Amidosíran aminoguanidinia (1+)

V případě zvoleného molární poměru báze ku kyselině 3 : 2 vznikla látka odlišné chemické konstituce, jednalo se monohydrát 1-aminokarboxylátu 2-guanidinia [47]. Tato struktura byla již dříve popsána v databázi Acta Crystallographica, sekce E. Příčinou jejího vzniku bylo pravděpodobně velké množství rozpuštěného CO_2 uvolněného z hydrogenuhličitanu aminoguanidinia, který nevytěkal z roztoku. Jelikož se krystaly této látky vyloučily z roztoku o šest týdnů dříve než krystaly z ostatních dvou roztoků a byly identifikovány rentgenostrukturální analýzou jako strukturně odlišné od zamýšleného produktu, byl připraven ještě jeden výchozí roztok ve stechiometrickém poměru 1:1. Aby se předešlo opakování problému s rozpuštěným CO_2 , byly vodné roztoky jeho výchozích komponent nasyceny argonem. Po jejich smísení byl nově vzniklý matečný roztok opět nasycen argonem a umístěn do exsikátoru nad KOH, exsikátor byl na závěr naplněn argonem. Takto se podařilo připravit amidosíran aminoguanidinia(1+), jehož krystaly se vyloučily z matečného roztoku o měsíc dříve nežli ty z původně připravených roztoků.

Amidosíran aminoguanidinia(1+) krystalizuje v podobě bezbarvých tyčinkovitých krystalů.

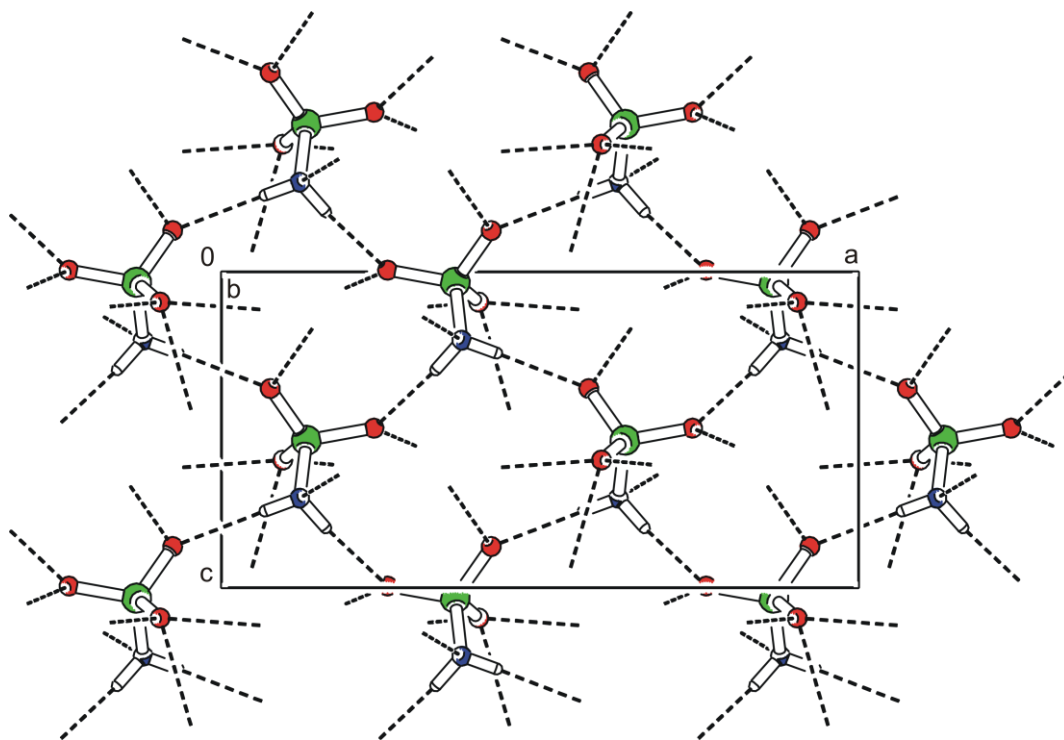
Základní krystalografické údaje AMGAS a parametry RTG měření jsou uvedeny v Tab. 3.2. V Tab. 3.3 až 3.7 jsou informace o souřadnicích atomů, jejich vzdálenostech, úhlech, které svírají, a vodíkových vazbách.

Struktura látky je tvořena protonizovaným aminoguanidinem a amidosíranovým aniontem v poměru 1:1 (viz. Obr. 3.1).



Obr. 3.1 Nezávislá část elementární buňky AMGAS
vodíkové vazby nejsou pro přehlednost zobrazeny

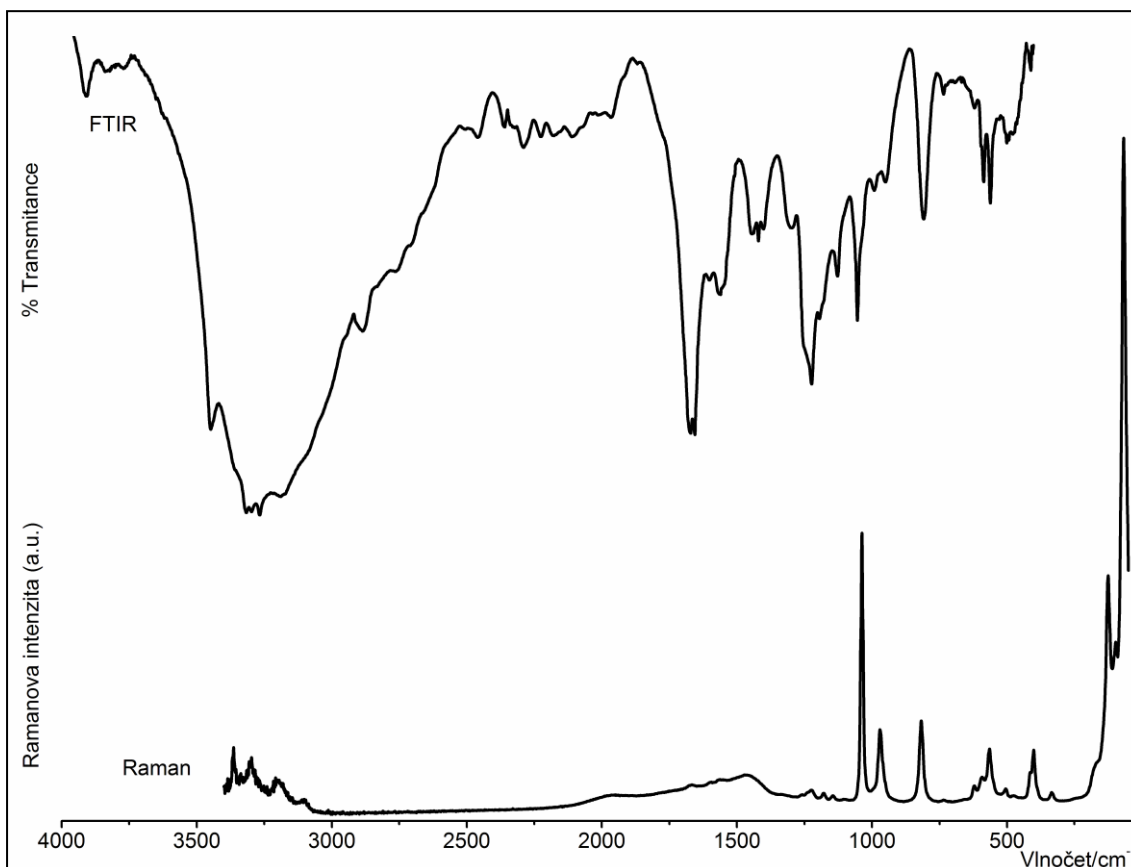
Na Obr. 3.2 na následující straně je znázorněno uspořádání amidosíranových řetězců propojených vodíkovými vazbami ve struktuře AMGAS. Ve struktuře je hustá síť vodíkových vazeb dvojího typu - N-H...N a N-H...O. Jedná se o intermolekulární interakci mezi dusíkovými atomy aminoguanidinia s dusíkem či kyslíkem amidosíranového aniontu, nebo o propojení amidosíranových aniontů. Vzdálenost mezi donorem a akceptorem vodíkového můstku typu N-H...O je 287-291 pm, což přibližně odpovídá spodní hranici rozmezí délek tohoto typu vodíkové vazby. Z výše uvedených faktů lze tedy teoreticky předpokládat možnost přenosu protonů strukturou, proto byla na práškovém vzorku této látky měřena protonová vodivost.



Obr. 3.2 Propojení amidosíranových aniontů vodíkovými můstky ve struktuře AMGAS pohled ve směru $(0\ 1\ 0)$; přerušované čáry značí vodíkové vazby, nekonečné amidosíranové řetězce se rozprostírají ve struktuře podél diagonály ac , obdélník značí základní buňku

Práškový difraktogram AMGAS, naměřený za laboratorní teploty, se shoduje se simulovaným práškovým modelem vytvořeným v programu Platon.

Vibrační spektrum amidosíranu aminoguanidinia(1+) je prezentováno na Obr. 3.3. Vibrační frekvence tohoto spektra a jejich interpretace jsou uvedeny v Tab. 3.8. Interpretace vibračních projevů kationtu a aniontu byla založena na publikované interpretaci dihydrogenfosforečnanu aminoguanidinia(1+) (AMGDP) [48] a amidosíranu sodného [49].



Obr. 3.3 Infračervené a Ramanovo spektrum AMGAS

Podle výsledků rentgenové strukturní analýzy krystalizuje AMGAS v necentrosymetrické prostorové grupě, teoreticky by tedy mohl generovat druhou harmonickou frekvenci. Pro ověření tohoto předpokladu bylo měřeno SHG amidosíranu aminoguanidinia (1+) a porovnáno s účinností standardu těchto měření KH_2PO_4 (KDP). Účinnost generování druhé harmonické frekvence látkou AMGAS odpovídá 0,05 % intenzity SHG standardu KDP.

Tab. 3.2 Základní krystalografické údaje amidosíranu aminoguanidinia(1+)

Sumární vzorec	CH ₉ N ₅ O ₃ S
M_r	171,19
Krystalová soustava	kosočtverečná
Prostorová grupa	Pca2 ₁
a, b, c [Å]	13,5499 (4); 7,5587 (2); 6,7266 (2)
$\alpha = \beta = \gamma$ [°]	90
V [Å ³]	688,94 (3)
Z	4
D_x [g·cm ⁻³]	1,650
μ [mm ⁻¹]	0,43
T_{\min}, T_{\max}	0,781; 0,929
Rozměry měřeného krystalu [mm]	0,55 × 0,40 × 0,17
Rozsah θ [°]	3,0-27,6
Rozsah h, k, l	-15 ≤ h ≤ 17; -6 ≤ k ≤ 9; -8 ≤ l ≤ 8
Počet difrakcí naměř. / nezávisl. / pozorov.	5517 / 1578 / 1538
Počet určovaných parametrů	128
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,019
$wR(F^2)^a$	0,052
R_{int}	0,019
GOF	1,11
$\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	-0,27; 0,19
Korekce na absorpci byla provedena metodou multi-scan ^b	

^a $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0361P)^2 + 0,0117P]^{-1}$, kde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

^b $F_c^* = kF_c [1 + 0,001xF_c^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$

Tab. 3.3 Frakční souřadnice atomů a izotropní nebo ekvivalentní teplotní faktory

Atom	x [Å ²]	y [Å ²]	z [Å ²]	U_{iso}^*/U_{eq}
S1	0,633344 (19)	0,41186 (3)	0,96711 (5)	0,01537 (9)
N1	0,62280 (9)	0,55512 (15)	0,78357 (19)	0,0190 (2)
O1	0,59636 (6)	0,23953 (11)	0,90428 (16)	0,0246 (2)
O2	0,73932 (7)	0,40843 (11)	1,00533 (14)	0,0227 (2)
O3	0,57656 (7)	0,48485 (15)	1,13054 (16)	0,0281 (2)
C1	0,68887 (9)	0,93555 (16)	0,3907 (2)	0,0183 (2)
N2	0,62582 (9)	0,80135 (16)	0,3740 (2)	0,0232 (2)
N3	0,78534 (9)	0,91207 (14)	0,37895 (19)	0,0230 (3)
N4	0,65455 (10)	1,09763 (13)	0,42240 (18)	0,0232 (3)
N5	0,55190 (9)	1,12536 (17)	0,4344 (2)	0,0303 (3)
H1A	0,5681 (15)	0,553 (3)	0,743 (3)	0,032 (5)*
H1B	0,6637 (13)	0,523 (2)	0,690 (3)	0,023 (4)*
H2A	0,6459 (12)	0,697 (2)	0,330 (3)	0,024 (4)*
H2B	0,5683 (16)	0,826 (3)	0,380 (3)	0,035 (5)*
H3B	0,8128 (14)	0,804 (3)	0,361 (3)	0,039 (5)*
H3A	0,8210 (12)	1,000 (2)	0,389 (2)	0,017 (4)*
H4	0,6916 (13)	1,174 (3)	0,446 (3)	0,027 (4)*
H5A	0,5360 (19)	1,195 (4)	0,345 (4)	0,063 (7)*
H5B	0,5458 (19)	1,179 (4)	0,549 (4)	0,057 (6)*

Tab. 3.4 Teplotní faktory

Atom	U^{11} [Å ²]	U^{22} [Å ²]	U^{33} [Å ²]	U^{12} [Å ²]	U^{13} [Å ²]	U^{23} [Å ²]
S1	0,01243 (1)	0,01590 (1)	0,01777 (1)	0,00032 (8)	0,00070 (1)	-0,00241 (1)
N1	0,0161 (5)	0,0178 (5)	0,0229 (6)	0,0020 (4)	-0,0003 (4)	0,0000 (5)
O1	0,0210 (5)	0,0153 (4)	0,0376 (5)	-0,0026 (3)	-0,0038 (4)	0,0003 (4)
O2	0,0157 (4)	0,0273 (4)	0,0252 (5)	0,0027 (3)	-0,0045 (4)	-0,0053 (3)
O3	0,0247 (5)	0,0352 (5)	0,0243 (4)	0,0019 (4)	0,0082 (4)	-0,0057 (5)
C1	0,0240 (6)	0,0171 (5)	0,0138 (5)	-0,0026 (4)	-0,0006 (5)	0,0006 (5)
N2	0,0236 (6)	0,0177 (5)	0,0284 (6)	-0,0035 (4)	0,0018 (5)	-0,0005 (5)
N3	0,0230 (6)	0,0166 (5)	0,0295 (6)	-0,0021 (4)	0,0030 (5)	-0,0013 (4)
N4	0,0208 (6)	0,0157 (5)	0,0331 (8)	-0,0023 (4)	-0,0010 (5)	-0,0007 (4)
N5	0,0235 (6)	0,0256 (5)	0,0419 (8)	0,0032 (4)	0,0041 (5)	0,0051 (6)

Tab. 3.5 Meziatomové vzdálenosti

A–B	AB [Å]	A–B	AB [Å]	A–B	AB [Å]
S1–O3	1,4508 (10)	C1–N3	1,3216 (17)	N3–H3A	0,826 (19)
S1–O1	1,4583 (9)	C1–N4	1,3276 (16)	N4–N5	1,4090 (17)
S1–O2	1,4590 (10)	C1–N2	1,3310 (17)	N4–H4	0,780 (19)
S1–N1	1,6484 (12)	N2–H2A	0,888 (18)	N5–H5A	0,83 (3)
N1–H1A	0,79 (2)	N2–H2B	0,80 (2)	N5–H5B	0,87 (3)
N1–H1B	0,873 (18)	N3–H3B	0,91 (2)		

Tab. 3.6 Valenční úhly

A–B–C	< ABC [°]	A–B–C	< ABC [°]
O3–S1–O1	112,15 (6)	C1–N2–H2A	120,7 (11)
O3–S1–O2	113,28 (6)	C1–N2–H2B	116,1 (14)
O1–S1–O2	111,93 (5)	H2A–N2–H2B	121,6 (18)
O3–S1–N1	105,77 (6)	C1–N3–H3B	122,4 (12)
O1–S1–N1	109,87 (6)	C1–N3–H3A	117,7 (11)
O2–S1–N1	103,24 (6)	H3B–N3–H3A	119,9 (18)
S1–N1–H1A	109,0 (14)	C1–N4–N5	119,49 (12)
S1–N1–H1B	107,8 (12)	C1–N4–H4	119,3 (13)
H1A–N1–H1B	109,7 (18)	N5–N4–H4	120,9 (12)
N3–C1–N4	118,68 (12)	N4–N5–H5A	108,0 (18)
N3–C1–N2	121,84 (11)	N4–N5–H5B	102,3 (17)
N4–C1–N2	119,48 (12)	H5A–N5–H5B	109 (2)

Tab. 3.7 Vodíkové vazby

D–H...A	DH [Å]	HA [Å]	DA [Å]	< DHA [°]
N1–H1A...O3 ⁱ	0,79 (2)	2,12 (2)	2,9065 (16)	173,7 (19)
N1–H1B...O2 ⁱⁱ	0,873 (18)	2,005 (19)	2,8676 (15)	169,0 (17)
N2–H2A...O3 ⁱⁱⁱ	0,888 (18)	2,289 (18)	2,9750 (17)	133,9 (14)
N2–H2B...O1 ⁱ	0,80 (2)	2,29 (2)	3,0331 (15)	153,8 (18)
N3–H3B...N1 ⁱⁱ	0,91 (2)	2,14 (2)	3,0398 (16)	174 (2)
N3–H3A...O1 ^{iv}	0,826 (19)	2,130 (19)	2,9538 (14)	175,5 (16)
N4–H4...O2 ^{iv}	0,780 (19)	2,04 (2)	2,8103 (15)	167,0 (17)
N5–H5B...O1 ^v	0,87 (3)	2,53 (3)	3,3312 (19)	153 (2)

Ekvivalentní pozice

(i)	$[-x+1, -y+1, z-1/2]$	(iv)	$[-x+3/2, y+1, z-1/2]$
(ii)	$[-x+3/2, y, z-1/2]$	(v)	$[x, y+1, z]$
(iii)	$[x, y, z-1]$		

Tab. 3.8 Vibrační frekvence AMGAS a jejich interpretace

IR [cm ⁻¹]	Raman [cm ⁻¹]	Interpretace
3907 w		v NH
3448 m		v N-H(⋯N), v N-H(⋯O)
	3364 m	
3316 s		
3297 s	3297 m	
3267 s		v N-H(⋯N), v N-H(⋯O)
	3208 wb	
3189 s		
2886 m		?
2756 w		
2706 w		
2460 w		
2359 w		
2290 w		
2226 w		
2111 w		
1962 w		
1671 s		v CN, δ NH ₂ , δ NCN, δ CNH
1655 vs		
1601 m		v CN, δ NCN, δ CNH
1560 m		δ CNH, v CN, v ₂ HNH
1443 m	1463 wb	δ CNH, v CN
1420 m		?
1401 m		
1295 m		v ₅ + v ₁₄ ?
1251 sh		
1223 vs	1224 w	ρ NH ₂ , v CN, v NN, v ₁₁ SO ₃
1194 s		v ₃ SO ₃
1179 sh	1179 w	
1127 s		v ₁₂ NH ₂

Tab. 3.8 (pokračování)

IR [cm ⁻¹]	Raman [cm ⁻¹]	Přiřazení
1054 vs		ν_4 SO ₃
1036 sh	1037 s	
991 m		?
	970 m	ν NN, ν_s CN ₃ , δ CNH
949 m		?
808 s		ν_6 N-S
	817 w	
734 m		γ N-H
620 m	621 w	δ NCN, δ CNN, ρ NH ₂
586 s	593 w	ν_{13} SO ₃
561 s	565 m	ν_3 SO ₃
490 sb	505 w	τ NH ₂ , γ CNH
412 m	416 sh	ν_{14} SO ₃
	401 m	
	335 w	δ NCN, δ CNN
	126 s	externí módy
	97 s	
	68 vs	

Poznámka. Zkratky: s značí strong (silnou); vs, very strong (velmi silnou); m, medium (střední); w, weak (slabou) intenzitu píku; b, broad (široký) pík; sh, shoulder (rameno); ν valenční vibraci; γ, π mimorovinnou deformační vibraci (out-of-plane bending); δ , rovinnou deformační vibraci (deformation, in-plane bending); τ , torzní vibraci (torsion, twisting vibration); ω , kývavou vibraci (wagging vibration) v infračerveném a Ramanově spektru

3.4 Měřené látky

Amidosíran aminoguanidinia (1+) (AMGAS)

Tato nová, dosud nepublikovaná látka, byla připravena reakcí hydrogenuhličitanu aminoguanidinia(1+) s kyselinou amidosírovou. Pro měření byl použit polykrystalický materiál, který vznikl ze stechiometrického poměru báze a kyseliny 1:1.

Dihydrogenfosforečnan aminoguanidinia(1+) (AMGDP)

Tato sloučenina byla připravena rozpuštěním hydrogenuhličitanu aminoguanidinia ve 20 % roztoku kyseliny fosforečné v molárním poměru 1:1 podle původní práce [4].

Hydrogenfosforitan guanylmočoviny(1+) (GUHP)

Krystal této látky o rozměrech 14×10×3 mm byl pro měření protonové vodivosti orientovaného monokrystalu a práškového vzorku věnován Mgr. Michaelou Fridrichovou, která je původní autorkou této struktury [50, 51].

Hydrogensíran cesný

Tato sloučenina byla připravena rozpuštěním síranu cesného v 20 % roztoku kyseliny sírové v molárním poměru 1:1 podle původní práce [32].

4,5 hydrát hydrogenfosforečnanu dihydrogenfosforečnanu

tris [(S)-(-)-1-(1-naftyl)-ethylamonia(1+)] (SNEAHPDP)

Sloučenina byla připravena z (S)-(-)-1-(1-naftyl)-ethylaminu a 20 % roztoku kyseliny fosforečné ve stechiometrickém poměru 2:1 podle původní práce [1].

Chloristan 1,2,4,6-tetrafenylpyridinia(1+) (TFPC)

Tato látka v podobě žlutých krystalů byla při měření protonové vodivosti použita jako srovnávací a byla věnována RNDr. Jiřím Urbanem, CSc. z Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i., který je jejím původním autorem [52].

4 Výsledky a diskuze

Obecně lze předpokládat, že protonová vodivost změřená v lisované tabletě polykrystalického materiálu (izotropním prostředím) bude až o několik řádů nižší oproti vodivosti změřené v orientovaném monokrystalu (anizotropním prostředí) té samé látky ve směru vhodně uspořádaných krátkých vodíkových vazeb.

Vodivost tablety je z důvodu náhodné orientace krystalových zrn zprůměrovaná přes celý její objem. Naměřené hodnoty jsou pak nižší, než je skutečná protonová vodivost ve vybraných směrech. Dalším problémem měření polykrystalických materiálů oproti monokrystalu je fakt, že nevíme prakticky nic o přechodových odporech na hranicích jednotlivých zrn.

Hodnoty specifických vodivostí měřených látek jsou uvedené v Tab. 4.1. Měřené materiály, seřazené v abecedním pořadí, jsou diskutovány jednotlivě.

Tab. 4.1 Specifická vodivost vzorků

látka vzorek	σ [S·cm ⁻¹]	T [° C]
AMGAS prášek	$3,1 \cdot 10^{-9}$	20
AMGDP prášek	$3,0 \cdot 10^{-9}$	21
monokrystal ve směru c [4]	$1,4 \cdot 10^{-8}$	21
CsHSO ₄ prášek	$2,9 \cdot 10^{-5}$	176
GUHP prášek	$< 7,0 \cdot 10^{-11} *$	21
monokrystal ve směru ab	$< 4,0 \cdot 10^{-11} *$	21
SNEAHPDP prášek	$1,7 \cdot 10^{-9}$	22
TFPC prášek	$< 7,8 \cdot 10^{-11} *$	21

* Maximální specifická vodivost vypočtená na základě rozměrů vzorku a citlivosti měřícího přístroje.

4.1 Amidosíran aminoguanidinia(1+) (AMGAS)

Změřená hodnota specifické vodivosti tablety práškového vzorku amidosíranu aminoguanidinia(1+) je $3,1 \cdot 10^{-9}$ S·cm⁻¹, bohužel v současné době není k dispozici monokrystal této nově připravené látky pro porovnání vodivosti v monokrystalu. Přenos protonu je v této látce pravděpodobně umožněn Grotthusovým mechanismem díky propojení amidosíranových aniontů relativně krátkými vodíkovými vazbami typu N–H···O (2,907 Å a 2,868 Å) ve směru diagonály ac .

4.2 Dihydrogenfosforečnan aminoguanidinia(1+) (AMGDP)

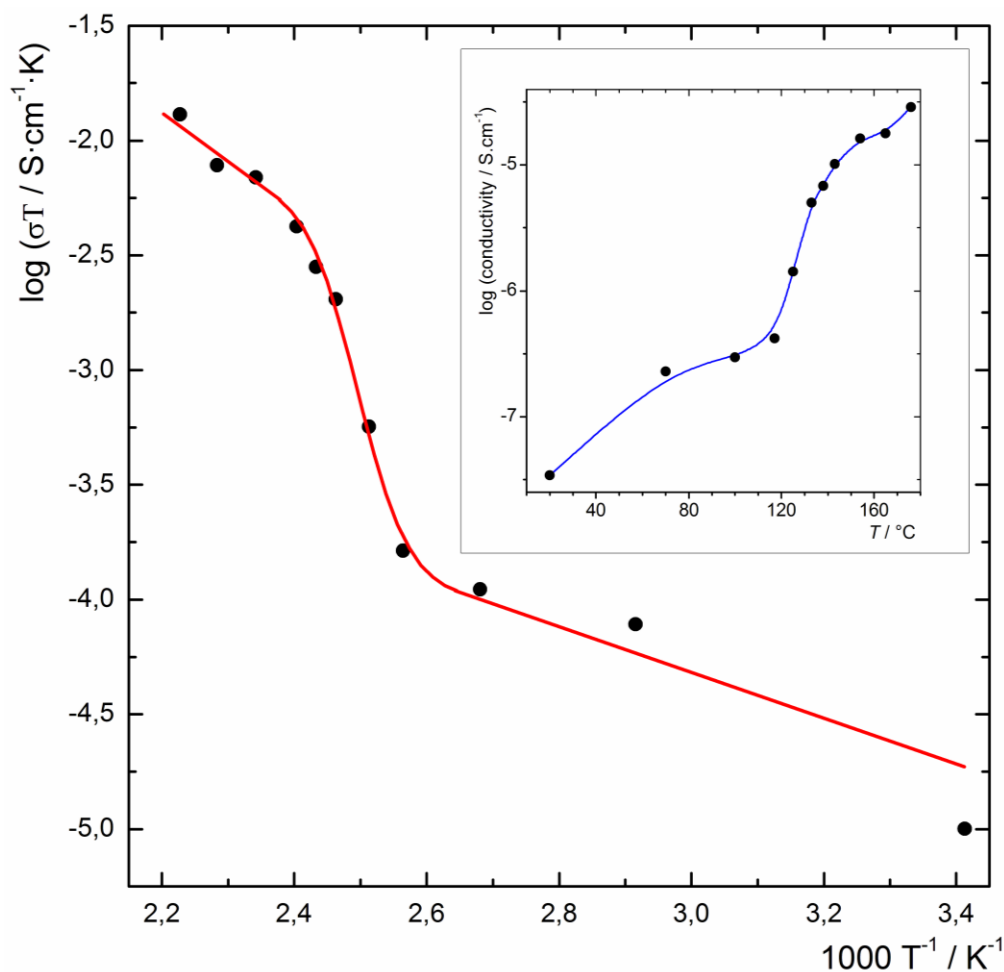
Hodnota naměřené specifické vodivosti tablety polykrystalického materiálu dihydrogenfosforečnanu aminoguanidinia(1+) je $3,0 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, tedy o jeden řád nižší než je hodnota specifické vodivosti ($1,4 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) [4] zorientovaného monokrystalu AMGDP měřené v krystalografickém směru c , podél kterého se rozprostírají nekonečné řetězce dihydrogenfosforečnanových aniontů spojených dvěma symetrickými vodíkovými vazbami (2,499 Å a 2,498 Å) a výsledně zformované do tetraaniontů o složení $\text{H}_9\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-}$, které jsou s dalšími anionty propojeny asymetrickou vodíkovou vazbou (2,504 Å) [48]. Pravděpodobně se tedy jedná o přenos protonu Grotthusovým mechanismem. Naměřená specifická vodivost je v souladu s výše zmíněným předpokladem o odlišné vodivosti izotropního a anizotropního prostředí.

4.3 Hydrogensíran cesný

Pro porovnání specifických vodivostí naměřených tímto pokusným způsobem a vodivostí publikovaných v člancích byla změřena teplotně závislá vodivost hydrogensíranu cesného, známého protonové vodiče, a diskutována.

Na Obr. 4.1 je graf závislosti specifické vodivosti tablety připraveného CsHSO_4 na teplotě. Je zřejmé, že specifická vodivost roste s rostoucí teplotou, jedná se tedy o vodivost iontového charakteru. Prudký nárůst specifické vodivosti nastal v teplotním intervalu 117-142 °C s maximem při 131 °C. Tato hodnota je v dobrém souhlasu s hodnotou nárůstu specifické vodivosti při 141 °C uváděnou Ponomarevovou a kol. [32].

Samotné zvýšení vodivosti o přibližně dva řády při přechodu do „superprotonové fáze“ se však liší od čtyř řádů publikovaných v původním článku. Důvodem této rozdílnosti bude s nejvyšší pravděpodobností odlišná příprava vzorku, zejména způsob homogenizace materiálu (v našem případě byl vzorek homogenizován v achátové mističce, na rozdíl od použití vysokoenergetického mletí zmiňovaného ve výše uvedené publikaci) a dále odlišný režim lisování tablet (v našem případě ~700 MPa oproti maximálně 500 MPa použitým v publikaci). Některé nepřesnosti mohou vyplývat i z nehomogenity teplotního pole v měřící komůrce. Mechanismus přenosu protonu v tomto materiálu byl popsán v úvodu této práce (kap. 1.3.4).



Obr. 4.1 Závislost specifické vodivosti CsHSO₄ na teplotě

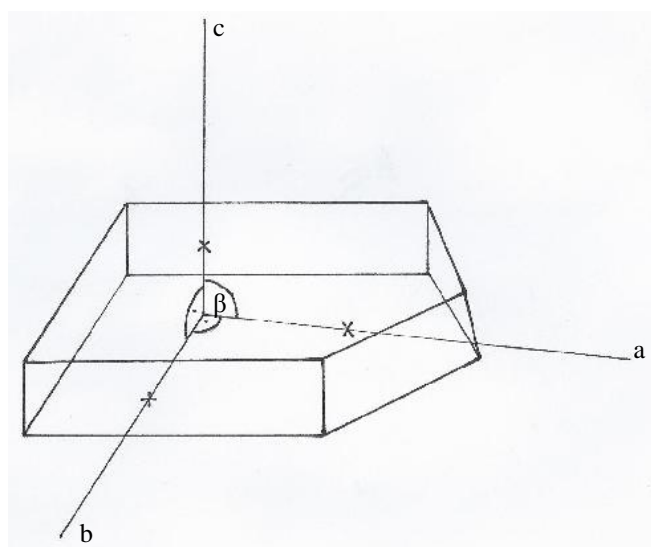
větší graf a jednotky jeho os odpovídají znázornění závislosti logaritmu součinu specifické vodivosti a termodynamické teploty na převrácené hodnotě termodynamické teploty - formátu běžně používaném v publikacích; pro snazší porozumění je zobrazen menší graf s teplotou ve stupních Celsia a specifickou vodivostí v logaritmickém tvaru; v obou grafech je vidět skokové zvýšení specifické vodivosti spojené s přechodem do „superprotonové fáze“ a maximum při 131 °C

4.4 Hydrogenfosforitan guanylmočoviny(1+) (GUHP)

Pro měření specifické vodivosti hydrogenfosforitanu guanylmočoviny(1+) byl připraven jak práškový vzorek slisovaný do tablety, tak orientované řezy monokrystalu tohoto materiálu. Podle rentgenové strukturní analýzy této látky se hydrogenfosforitanové anionty, vzájemně propojené vodíkovými vazbami typu O–H⋯O, nachází paralelně s úhlopříčkou *ab*. Délka těchto vodíkových vazeb je

2,591 Å [50], nejsou tedy ideálně krátké pro typ O–H···O. Měřením bylo zjišťováno, zda GUHP nějakou vodivost i přes tento nepříznivý fakt vykazuje.

Řezy krystalu byly provedeny kolmo na diagonálu ab i podél ní, aby bylo v případě dobré vodivosti této látky možné určit její rozdíl na základě anizotropního uspořádání hydrogenfosforitanových řetězců ve struktuře. Na Obr. 4.2 je nakreslen typický tvar monokrystalu GUHP, krystalizujícího v jednoklonné modifikaci, i s krystalografickými směry. Tento materiál v tabletě, výše uvedených řezech i následně připravených řezech (kolmých na krystalografický směr a , b nebo c) vykazoval větší odpor, než jaký mohl být zaznamenán měřícím přístrojem. Jeho největší možná specifická vodivost byla vypočtena na základě rozměrů měřených řezů, resp. slisované tablety a maximálního odporu, který je přístroj ještě schopně spolehlivě zaznamenat. Hodnota specifické vodivosti monokrystalu i slisované tablety GUHP byla nižší než byla citlivost měření v použitém uspořádání ($10^{-11} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Tento materiál můžeme tedy považovat za izolant.



Obr. 4.2 Monokrystal GUHP zorientovaný vzhledem ke krystalografickým směrům a , b , c

látka krystalizuje v monoklinické modifikaci, úhly α a γ jsou pravé, úhel β je 96°

4.5 4,5 hydrát hydrogenfosforečnanu dihydrogenfosforečnanu tris [(S)-(-)-1-(1-naftyl)-ethylamonia(1+)] (SNEAHPDP)

Specifická vodivost tablety práškového vzorku 4,5 hydrátu hydrogenfosforečnanu dihydrogenfosforečnanu tris [(S)-(-)-1-(1-naftyl)-ethylamonia(1+)] je $1,7 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Přes vynaložené úsilí se nepodařilo připravit monokrystal tohoto materiálu, na kterém by bylo možné změřit specifickou vodivost. Protonová vodivost této látky je zřejmě umožněna díky existenci krátké vodíkové vazby (2,454 Å) [1] mezi hydrogenfosforečnanovými anionty tvořícími dianion o složení $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^{3-}$, a přenosem protonu mezi těmito částicemi zprostředkovaným molekulou krystalové vody. Pravděpodobně se tedy jedná o kombinaci Grotthusova a přenašečového mechanismu.

4.6 Chloristan 1,2,4,6-tetrafenylpyridinia(1+) (TFPC)

Chloristan 1,2,4,6-tetrafenylpyridinia(1+) byl při měření specifické vodivosti použit jako porovnávací látka obsahující atomy vodíku vázané kovalentní vazbou k atomům uhlíku jednotlivých aromatických kruhů, které nemohou být zapojeny do krátkých vodíkových vazeb. Jeho specifická vodivost by měla odpovídat vodivosti izolantů (jejichž hodnota specifické vodivosti se pohybuje v rozmezí 10^{-11} - $10^{-20} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Podle předpokladu tento materiál skutečně vykazoval velký odpor, dokonce vyšší, než jaký byl přístroj schopen zaznamenat. Jeho maximální specifická vodivost byla tedy vypočtena na základě změřených rozměrů slisované tablety a největšího odporu, který je přístroj schopen změřit. Hodnota specifické vodivosti slisované tablety TFPC byla nižší než byla citlivost měření v použitém uspořádání ($10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), tato látka se tedy skutečně chová jako izolant.

4.7 Obecné shrnutí

Hodnoty naměřené specifické vodivosti prezentovaným způsobem mohou být ovlivněny dalšími faktory, například bodovými poruchami ideální krystalové struktury. Při manipulaci se vzorky v laboratorní atmosféře může také docházet k adsorpci vody na povrchu krystalových zrn materiálu, což způsobí snížení změřeného odporu a tedy nárůst vodivosti. Z tohoto důvodu bylo nezbytné všechny vzorky před měřením sušit

a trvale přechovávat v exsikátoru. Při veškerých operacích bylo nutné se vyvarovat kontaktu vzorků s prsty.

Závěrem můžeme říci, že uvedený způsob měření lze použít jen pro získání hrubého odhadu o specifické vodivosti daných materiálů, nikoliv pro její kvantitativní měření. Pro orientační stanovení, které bylo cílem této práce, jestli daná látka vykazuje specifickou vodivost vyšší než je specifická vodivost izolantů, je tato metoda dostačující.

5 Závěr

Pro měření protonové vodivosti v práškových vzorcích byly znovu připraveny tři již popsané látky: dihydrogenfosforečnan aminoguanidinia(1+), 4,5 hydrát hydrogenfosforečnanu dihydrogenfosforečnanu tris [(S)-(-)-1-(1-naftyl)-ethylamonia(1+)] a hydrogensíran cesný.

V rámci syntézy a studia látek s potenciální protonovou vodivostí byla připravena a pomocí rentgenové strukturní analýzy a vibrační spektroskopie charakterizována nová látka – amidosíran aminoguanidinia(1+). Dále bylo zjištěno, že tato látka generuje druhou harmonickou frekvenci.

U hydrogenfosforitanu guanylmočoviny(1+) byly připraveny orientované řezy monokrystalu.

Specifická vodivost práškových vzorků, slisovaných do tablet, výše zmíněných látek a chloristanu 1,2,4,6-tetrafenylpyridinia(1+) a zorientovaného monokrystalu hydrogenfosforitanu guanylmočoviny(1+) byla změřena a diskutována.

Použitá literatura

- [1] Cihelka J.: *Diplomová práce*, Katedra anorganické chemie PŘF UK v Praze, Praha (2004).
- [2] Kaman O.: *Diplomová práce*, Katedra anorganické chemie PŘF UK v Praze, Praha (2007).
- [3] Stejskal J.: *Diplomová práce*, Katedra anorganické chemie PŘF UK v Praze, Praha (2008).
- [4] Večerka J.: *Bakalářská práce*, Katedra anorganické chemie PŘF UK v Praze, Praha (2007).
- [5] Kreuer, K. D.: *Chem. Mater.* **8** (1996), 610.
- [6] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.: *Chemie prvků*. Praha, Informatorium 1993.
- [7] Fischer, S. F.; Hofacker, G. L.; Rathner, M. A.: *J. Chem. Phys.* **52** (1970), 1934. CA 72:94918.
- [8] Kreuer, K. D.; Rabenau, A.; Weppner, W.: *Angew. Chem.* **94** (1982), 224. CA 96:133900.
- [9] Agmon, N.: *Chem. Phys. Let.* **244** (1995), 456.
- [10] Kreuer, K. D.: *Solid State Ion.* **136-137** (2000), 149.
- [11] Kreuer, K. D.; Stoll, I.; Rabenau, A.: *Solid State Ion.* **9-10** (1983), 1061.
- [12] Zaretskij, A. V.; Petrenko, V. F.; Chesnakov, V. A.: *Physica Status Solidi A: Applied Research* **109** (1988), 373. CA 110:105888.
- [13] Shilton, M. G.; Howe, A. T.: *Mater. Res. Bull.* **12** (1977), 701.
- [14] Howe, A. T.; Shilton, M. G.: *J. Sol. State Chem.* **28** (1979), 345.
- [15] Alberti, G.; Casciola, M.: *Solid State Ion.* **97** (1997), 177.
- [16] Nakamura, O.; Ogino, I.; Kodama, T.: *Solid State Ion.* **3-4** (1981), 347.
- [17] Bardin, B. B.; Davis, R. J.: *Appl. Catal. A: General*, **200** (2000), 219.
- [18] Miura, N.; Yamazoe, N.: *Solid State Ion.* **53-56** (1992), 975.
- [19] Peighambardoust, S. J.; Rowshanzamir, S.; Amjadi, M.: *Int.l J. Hydro. E.* **35** (2010), 9349.
- [20] Smitha, B.; Sridhar, S.; Khan, A. A.: *J. Membr. Sci.* **259** (2005), 10.
- [21] Eikerling, M.; Kornyshev, A. A.; Stimming, U.: *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), 10807.

- [22] Rikukawa, M.; Sanui, K.: *Prog. Polym. Sci.* **25** (2000), 1463.
- [23] Qingfeng, L.; Hjuler, H. A.; Bjerrum, N. J.: *J. Appl. Electrochem.* **31** (2001), 773. CA 136:21922.
- [24] Mazúr, P; Mališ, J.; Paidar, M.; Bouzek, K.: *Chemagazín* **4** (2010), 18.
- [25] Kreuer, K. D.: *Annu. Rev. Mater. Res.* **33** (2003), 333.
- [26] Liu, J.; Chiba, Y.; Kawamura, J.; Yugami, H.: *Solid State Ion.* **177** (2006), 2329.
- [27] Norby T.: *Solid State Ion.* **125** (1999), 1.
- [28] Karthikeyan, A.; Martindale, C. A.; Martin, S. W.: *Solid State Ion.* **175** (2004), 655.
- [29] Dippel T.; Kreuer K. D.; Lassègues J. C.; Rodriguez D.: *Solid State Ion.* **61** (1993), 41.
- [30] Baranov, A. I.: *Crysr. Rep.* **48** (2003), 1012.
- [31] Kreuer K. D.: *Solid State Ion.* **94** (1997), 55.
- [32] Ponomareva, V. G.; Uvarov, N. F.; Lavrova, G. V.; Hairetdinov E. F.: *Solid State Ion.* **90** (1996), 161.
- [33] Kitamura, N.; Amezawa K.; Tomii Y.; Yamamoto N.: *Solid State Ion.* **162-163** (2003), 161.
- [34] Chandra, S.; Kumar, A.: *Solid State Ion.* **40-41** (1990), 863.
- [35] Uma, T.; Tu, H. Y.; Warth, S.; Schneider, D.; Freude, D.; Stimming, U.: *J. Mater. Sci.* **40** (2005), 2059.
- [36] Phair, J. W.; Badwal, S. P. S.: *Ionics* **12** (2006), 103.
- [37] Lavrova, G. V.; Ponomareva, V.G.; Uvarov, N. F.: *Solid State Ion.* **136-137** (2000), 1285.
- [38] Bruker *APEXII*, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA (2003).
- [39] Bruker *SAINT*, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA (2001).
- [40] Sheldrick, G.M.: *Acta Cryst. A* **64**, 112 (2008).
- [41] Spek, A.L.: *J.Appl.Cryst.* **36** (2003), 7.
- [42] Brandenburg, K.: *DIAMOND 3.2q*, Crystal Impact GbR. Bonn, Německo (1997).
- [43] *X'Pert HighScore 2.2e*, PANalytical B. V., Nizozemí (2009).

- [44] Ondruš, P.: ZDS 5.14-software pro RTG analýzu práškových difrakčních záznamů (1994).
- [45] *OMNIC 7.1*, Thermo Nicolet, Madison, Wisconsin, USA.
- [46] Kurtz, S. K.; Perry, T. T.: *J. Appl. Cryst.* **39** (1968), 3798.
- [47] Kolev, T.; Petrova, R.: *Acta Cryst. E* **59**, 447 (2003).
- [48] Němec, I.; Macháčková, Z.; Teubner, K.; Císařová, I.; Vaněk, P.; Mička, Z.: *J. Solid State Chem.* **177** (2004), 4655.
- [49] Muthusubramanian, P.; Raj, A. Sundara: *Can. J. Chem.* **61** (1983), 2048.
- [50] Fridrichová, M.; Němec, I.; Císařová, I.; Němec, P.: *CrystEngComm.* **12** (2010), 2054.
- [51] Kroupa, J.; Fridrichová, M.: *J. Opt.* **13** (2011), 035204.
- [52] Urban, J.; Volke, J.: *Col. Czechoslovak. Chem.Comm.* **59** (1994), 2545.