

Przytaczamy tu artykuł sprzed ponad 30 lat ( $\Delta_{87}^6$ ), by pokazać m.in., jak powstawały w ramach tzw. badań podstawowych idee uwolnienia komunikacji drogowej od ropy naftowej, które dziś zaczynają zbliżać się do faktycznego wdrożenia.

Redakcja

Związki stechiometryczne to takie, które podlegają prawom: stałości składu (prawo Daltona) i stałych stosunków (prawo Prousta). W artykule jest także mowa o związkach niestechiometrycznych, tj. niepodlegających tym prawom, takich, których skład może się zmieniać. Prosty przykładem takiego związku jest występujący w przyrodzie minerał – tlenek tytanu  $TiO_{1,7-1,8}$  (gdym obowiązywało prawo stosunków stałych, jego skład należałoby wyrazić wzorem  $TiO_2$ ).



Z przyszłościowych nośników energii wodór wydaje się być jednym z najbardziej obiecujących. Synteza wody z wodoru i tlenu jest reakcją wysoce energetyczną, wykorzystywaną zresztą współcześnie do napędu niektórych rakiet. Inną zaletą wodoru jako paliwa jest nieszkodliwość produktu spalania (wody) dla otoczenia oraz łatwa dostępność naturalnych zasobów wody jako źródła jego otrzymywania. Powstaje przy tym problem magazynowania i transportu wodoru.

## Wodorki metali w technologii wodorowej

Kontakt wielu metali z gazowym wodorem prowadzi do powstania połączeń zwanych wodorkami metali. Reakcję taką możemy zapisać schematycznie wzorem



gdzie Me symbolizuje atom reagującego metalu,  $H_2$  cząsteczkę gazowego wodoru,  $x$  i  $y$  oznaczają współczynniki stechiometryczne, czyli ilości cząsteczek biorących udział w elementarnej reakcji. Strzałki oznaczają możliwość prowadzenia powyższej reakcji w obu kierunkach. Inaczej mówiąc – gazowy wodór możemy związać chemicznie z metalem, ale i odwrotnie – z wodorku metalu możemy otrzymać gazowy wodór i czysty metal. Tworzenie lub rozkład wodorku metalu zależy od temperatury oraz ciśnienia gazowego wodoru. Obukierunkowość reakcji (\*) jest podstawą do wykorzystywania wodorków metali do magazynowania i przenoszenia wodoru. Sposób taki ma w porównaniu z tradycyjnymi metodami, tj. butlami stalowymi z gazowym wodorem czy zbiornikami z ciekłym wodorem, szereg zalet. Po pierwsze, na jednostkę objętości przypada w wodorkach metali dużo większa ilość wodoru, niż ma to miejsce nawet w ciekłym stanie tego pierwiastka. I tak ciekły wodór zawiera w normalnym ciśnieniu około  $0,07 \text{ g w cm}^3$ , natomiast wodorek o składzie  $TiFeH_{1,93}$  aż  $5,5 \text{ g}$  w tej samej objętości, a więc około 80 razy więcej. Ponadto przechowywanie i przenoszenie wodoru w formie wodorków metalicznych jest dużo bezpieczniejsze.

Niewątpliwym ograniczeniem jest natomiast duży ciężar metalu pochłaniającego wodór. Wymieniony wyżej wodorek tytanowo-żelazawy zawiera wagowo jedynie 1,8% wodoru. Niemniej jednak ten właśnie wodorek służy za podstawę opracowywanych już technologii wykorzystywania wodoru do napędu samochodów. Nie wymaga to zmian konstrukcyjnych w silniku. Zasadniczą modyfikacją jest zastąpienie gaźnika urządzeniem mieszającym wodór z powietrzem. Jedną ze znanych firm samochodowych, przygotowanych do przejścia na napęd wodorowy, jest Mercedes-Benz z RFN. Druga już generacja tych rozwiązań oparta jest o kombinowany napęd benzynowo-wodorowy. Przy małych mocach i szybkościach, stosowanych w ruchu miejskim, silnik pracuje na czystym wodrze. Jest to wtedy związane z minimalnym zanieczyszczeniem środowiska, ponieważ prawie wyłącznym produktem pracy takiego silnika jest para wodna. W miarę wzrostu mocy, a więc i większych szybkości ruchu, wzbogaca się stopniowo mieszanekę wybuchową w benzynę, aby ostatecznie przejść na nią całkowicie w czasie jazdy na drogach szybkiego ruchu. Ten kombinowany napęd daje przede wszystkim większy zasięg tankowania wodorem, który przy braku benzyny nie przekraczał 300 km. „Wodorowy” samochód wymaga dodatkowego obciążenia metalicznym stopem pochłaniającym i wydzielającym wodór. Jest to objętościowo niewielki element o wadze około 200 kg. Przy obecnych (rok 1987 – red.) niskich cenach ropy naftowej na rynkach światowych wprowadzenie napędu wodorowego nie jest realne, zwłaszcza na większą skalę. Niemniej Mercedes-Benz jest przygotowany do wprowadzenia paliwa wodorowego w samochodach, jeżeli będzie to ekonomicznie uzasadnione.

Napęd w pojazdach mechanicznych jest jednym z wielu możliwych zastosowań wodorków metalicznych w tzw. technologii wodorowej. Optymiści utrzymują, że potencjalnych zastosowań jest ponad dwadzieścia. Wspomnijmy tutaj o jednym z nich, rozważanym już obecnie na większą skalę. Mianowicie, wodorki metaliczne mogą być wykorzystane do magazynowania wodoru, otrzymywanego

np. na drodze elektrolizy wody w elektrowniach w czasie małego obciążenia. Rozważane są już obecnie projekty budowy wielotonowych zasobników metalicznych do takich właśnie celów. Innym atrakcyjnym przykładem jest zastosowanie wodorków metalicznych w zamrażarkach, w których wydzielanie ciepła w jednej części jest sprzężone z jego pochłanianiem w innej części. Absorpcja wodoru w metalach jest bowiem z reguły związana z wydzielaniem ciepła – natomiast jego desorpcja ze stałego metalu pochłania ciepło z otoczenia. Sterowanie tą wymianą ciepła stwarza w urządzeniach o większej skali poważne problemy inżynierskie.

### Wodorki metali jako obiekt badawczy

Układy metal-wodór stanowią w badaniach podstawowych przedmiot szerokiego zainteresowania. Z ogólnego punktu widzenia chodzi tutaj o połączenia metali z najbliższym pierwiastkiem, wykazującym najprostszą strukturę elektronową. Zdziwiająca jest przy tym różnorodność właściwości, jakie obserwujemy. I tak wodorki metali alkalicznych i ziem alkalicznych mają charakter związków ściśle stechiometrycznych, w których wodór występuje w postaci anionów. Metale przejściowe, np. tytan, cyrkon i metale ziem rzadkich tworzą natomiast – obok wielu ściśle stechiometrycznych wodorków – połączenia o zmiennym składzie, tzw. wodorki niestechiometryczne, których właściwości zmieniają się często w zależności od stężenia wodoru. I tak np. wodorek cezu ze wzrostem stężenia wodoru zmienia charakter z metalicznego na półprzewodnikowy, a następnie staje się nawet izolatorem. Wprowadzenie wodoru do metalu może spowodować powstanie ferromagnetyzmu, jak to ma miejsce w wodorkach uranu, ale i odwrotnie, może redukować ferromagnetyzm, co obserwujemy w wodorku niklu. Również i w odniesieniu do nadprzewodnictwa tworzeniu wodorku metalicznego może towarzyszyć obniżenie temperatury krytycznej, do całkowitego zaniku włącznie, jak to stwierdzono w większości wodorków metali przejściowych. Natomiast w wodorku palladu, od pewnego stężenia wodoru począwszy, występuje nadprzewodnictwo, przy czym temperatura krytyczna jest (w pewnym zakresie stężeń) wyraźnie wzrastającą funkcją stężenia wodoru.

Dużą zaletą wielu wodorków jest łatwość ich otrzymywania oraz możliwość odwracalnych zmian składu przez odpowiedni kontakt z gazowym wodorem. W sieci metalicznej wodór może występować albo w postaci anionowej – jak we wspomnianych wyżej metalach alkalicznych – albo też w postaci w różnym stopniu ekranowanego protonu, jak to ma miejsce w metalach przejściowych. Jest sprawą dyskusyjną, w jakim stopniu wodór taki można uważać za składnik metaliczny otrzymanego „stopu”.

W sieci przestrzennej metalu cząstki wodoru zajmują określone położenie. Zmiany stężenia mogą tutaj prowadzić do wymuszania różnych typów symetrii sieci krystalicznej. Zmiany takie towarzyszą przejściom fazowym w układach metal-wodór, które często przypominają swoim charakterem przejścia gaz-ciecz lub ciecz-ciało stałe w układach jednoskładnikowych.

Ta analogia skłania często do rozpatrywania wodoru w metalach jako gazu sieciowego, który może wykazywać przejścia fazowe charakterystyczne dla tego modelu.

### Wysokie ciśnienia w wodorkach metali

Chłonność poszczególnych metali na wodór jest bardzo zróżnicowana. Często nawet podobne, wydawałoby się, metale zachowują się odrębnie. I tak dla otrzymania wodorku palladu o składzie  $\text{PdH}_{0,6}$  wystarczy w temperaturze pokojowej ciśnienie wodoru rzędu kilkunastu mm Hg. Natomiast należące do tej samej co pallad podgrupy w układzie periodycznym metale nikiel i platyna absorbują w takich samych warunkach zanedbywalnie małe ilości wodoru. Jeżeli gazowy wodór o ciśnieniu około 6 tys. atm (0,6 GPa) działa na metaliczny nikiel w temperaturze pokojowej, to otrzymujemy metaliczny wodorek niklu NiH. To samo ciśnienie natomiast nie powoduje znaczącej absorpcji wodoru w platynie. Niemniej przykład wodorku niklu wykazuje, że działanie wysokim ciśnieniem gazowego wodoru na metale może umożliwić syntezę wodorków dotychczas nieznanymi.

Tę tezę sprawdzono na wielu przykładach w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie. Np. otrzymano w ten sposób nieznanymi dotychczas wodorek manganu, jak również na drodze bezpośredniej syntezy z pierwiastków wodorki chromu i glinu, znane jedynie z pośrednich metod otrzymywania. Warto wspomnieć, że wykrycie nadprzewodnictwa wodorku palladu ma swoją genezę również w metodyce wysokociśnieniowej gazowego wodoru. Technika ta została zastosowana i rozwinięta po naszych doświadczeniach w Instytucie Fizyki Ciała stałego AN ZSRR w Czernogolowce.

Wysokie ciśnienie może wywołać w wodorkach metali szereg istotnych zmian. Należą do nich zmiany symetrii sieci krystalicznej, występujące w określonych ciśnieniach jako nieciągłe przejścia fazowe. Jest znanym faktem, że różnorodność faz jest w odniesieniu do zmian ciśnienia dużo większa niż w odniesieniu do zmian temperatury. Zmniejszenie wzajemnych odległości elementów sieci krystalograficznej pod wpływem wzrostu ciśnienia wymusza często reorganizację sieci przestrzennej. Takie skokowe zmiany zachodzą również w krystalicznych wodorkach metali poddawanych działaniu wysokiego ciśnienia. Ogólnie rzecz ujmując, obserwuje się ten sam typ zmian, co w innych fazach krystalicznych, mianowicie: wysokie ciśnienie preferuje bardziej objętościowo zwarte fazy w porównaniu z ciśnieniem normalnym. Obok krystalicznych wodorków metali bada się ostatnio amorficzne stany metaliczne (tzw. szkła metaliczne) nasycane wodorem. Otrzymywanie amorficznych metali wymaga w wielu przypadkach dodatków, np. krzemu, boru czy fosforu, które znacznie obniżają pochłanianie wodoru. Zastosowanie wysokich ciśnień wodoru polepsza znakomicie jego absorpcję. A zatem jeżeli jesteśmy zainteresowani wysokimi stężeniami wodoru w niektórych amorficznych metalach, to nieodzowne staje się wykorzystanie techniki wysokociśnieniowej.