

# „Dziwne związki” wodoru z metalami d-przejsciowymi

**Zdzisław M. Stępień**

Instytut Fizyki, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Akademia im. Jana Długosza,  
Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

[z.stepien@ajd.czyst.pl](mailto:z.stepien@ajd.czyst.pl)

## Streszczenie

W pracy przedstawiłem własne wyniki badań procesu desorpcji polowej wybranych metali d-przejsciowych w atmosferze wodoru. W trakcie prowadzonych eksperymentów dla wielu metali zarejestrowałem, oprócz jonów odpowiednich metali, również związki metal-wodór, które nie były dotąd obserwowane w żadnych reakcjach chemicznych. Związki takie tworzą się jedynie w pewnym zakresie natężenia pola elektrycznego, które jest istotnym czynnikiem umożliwiającym takie wiązania.

## Wstęp

Wodór tworzy związki z większością pierwiastków, poza gazami szlachetnymi. Związki te zaliczamy do trzech podstawowych typów:

1. wodorki cząsteczkowe,
2. wodorki typu soli pierwiastków bardziej elektrododatnich,
3. wodorki międzywęzłowe metali przejsciowych.

W tej ostatniej grupie najczęściej wodorkami określane są zarówno związki wszystkich metali przejsciowych jak i ich stopów, związków międzymetalicznych z wodorem oraz wodorki kompleksowe. Metale d-przejsciowe stanowią blok pierwiastków, leżących między elektrododatnimi metalami tworzącymi wodorki jonowe a podgrupą B i pierwiastkami niemetalicznymi tworzącymi wodorki cząsteczkowe. Zazwyczaj mianem wodorku d-metalu określa się fazę stałą powstającą w wyniku reakcji wodoru z metalem lub stopem, w których wodór jest związany w pozycjach śródwęzłowych sieci metalu siłami wiązania metalicznego. Sugeruje to, że metale przejsciowe tworzą z wodorem jedynie wodorki międzywęzłowe. Jednakże, cytując za Wellsem [1], który pisze w swej książce: „Początkowo opisywano te wodorki jako międzywęzłowe, co miało oznaczać, że powstają one przez wprowadzenie atomów H w luki międzywęzłowe (zwykle tetraedyczne) w strukturze metalu. Obecnie wiadomo, że rozmieszczenie atomów metalu w wodorku jest zazwyczaj inne niż w metalu macierzystym. Wodorek ma określoną strukturę i pod tym względem nie różni się od

innych związków tego metalu”, pogląd taki bywa nieraz mylący. Jako że, wiele metali, szczególnie w stanie sproszkowanym, sorbuje duże ilości wodoru, jako kryterium powstania fazy wodorkowej przyjmuje się określoną zmianę struktury.

Jako ciała stałe wodorki metali przejściowych tworzą zwykle twarde i kruche substancje. W niektórych przypadkach związki te są stechiometryczne w innych nie [1, 2]. Stopień utlenienia wodoru w wodorkach metali przejściowych jest nadal niedostatecznie wyjaśniony. Jako jedną z ciekawostek można podać fakt, że ilość atomów wodoru w jednym centymetrze sześciennym wodorku metalu (w postaci ciała stałego) jest większa niż w takiej samej objętości ciekłego wodoru czy też wody. Trzeba jednak przyznać, że metodami czysto chemicznymi nieraz trudno jest odróżnić metal z rozpuszczonym w nim wodorem od wodorków niestechiometrycznych. Rozpoznanie fazy wodorkowej staje się o wiele bardziej skomplikowane, gdy badania takie prowadzone są na powierzchni metalu a w szczególności, jeśli są one prowadzone metodami pozwalającymi śledzić strukturę powierzchni w skali atomowej. Pojawia się wtedy problem odróżnienia wodoru chemisorbowanego na powierzchni od wodoru tworzącego powierzchniową fazę wodorkową. Struktury takie były niejednokrotnie obserwowane w polowym mikroskopie jonowym (FIM – field ion microscopy) [3-5]. Co jednak stanie się, gdy utworzony na powierzchni kompleks metal-wodór oderwiemy od podłoża? Czy rozpadnie się na wodór i metal czy też pozostanie, jako cząsteczka „wodorku metalu”. Sytuację taką można zrealizować przykładając do powierzchni impuls odpowiednio wysokiego natężenia pola elektrycznego, a następnie zmierzyć masę zdesorbowanej cząsteczki. Zjawisko to nazywane jest parowaniem polowym, jeśli dotyczy atomów sieciowych podłoża, lub desorpcją polową dla atomów zaadsorbowanych [6]. Z teoretycznego punktu widzenia zjawiska te są równoważne. Po raz pierwszy molekuly takie zostały zaobserwowane przez Barofsky’ego i Müllera w 1968 roku [3]. Stosując polowy mikroskop jonowy (FIM) połączony z magnetycznym spektrometrem masowym udało im się zarejestrować jony molekuł metalo-wodorowych  $(MeH)^+$  dla kilku metali d-przejściowych. Molekuly te nazwali „wodorkami metali”. Późniejsze eksperymenty wykonane w znacznie lepszych warunkach próżniowych [3, 7-9] potwierdziły wcześniejsze obserwacje Müllera oraz utrwały użytą nazwę rejestrowanych molekuł, jako wodorków metali. Pamiętając o definicji wodorku przytoczonej na początku niniejszego wstępu można zadać pytanie: czy w świetle wyników otrzymanych w przeprowadzonych eksperymentach definicja ta nie powinna zostać rozszerzona? Trzeba w tym miejscu nadmienić, że również w pracach teoretycznych w których prowadzono obliczenia kwantowochemiczne dla pojedynczych molekuł typu metal-wodór, molekuly te nazywano wodorkami metalu [np. 10]. Kontynuując tradycję wcześniejszych publikacji używałem tej nazwy we wszystkich cytowanych w tej pracy angielskich publikacjach na ten temat.

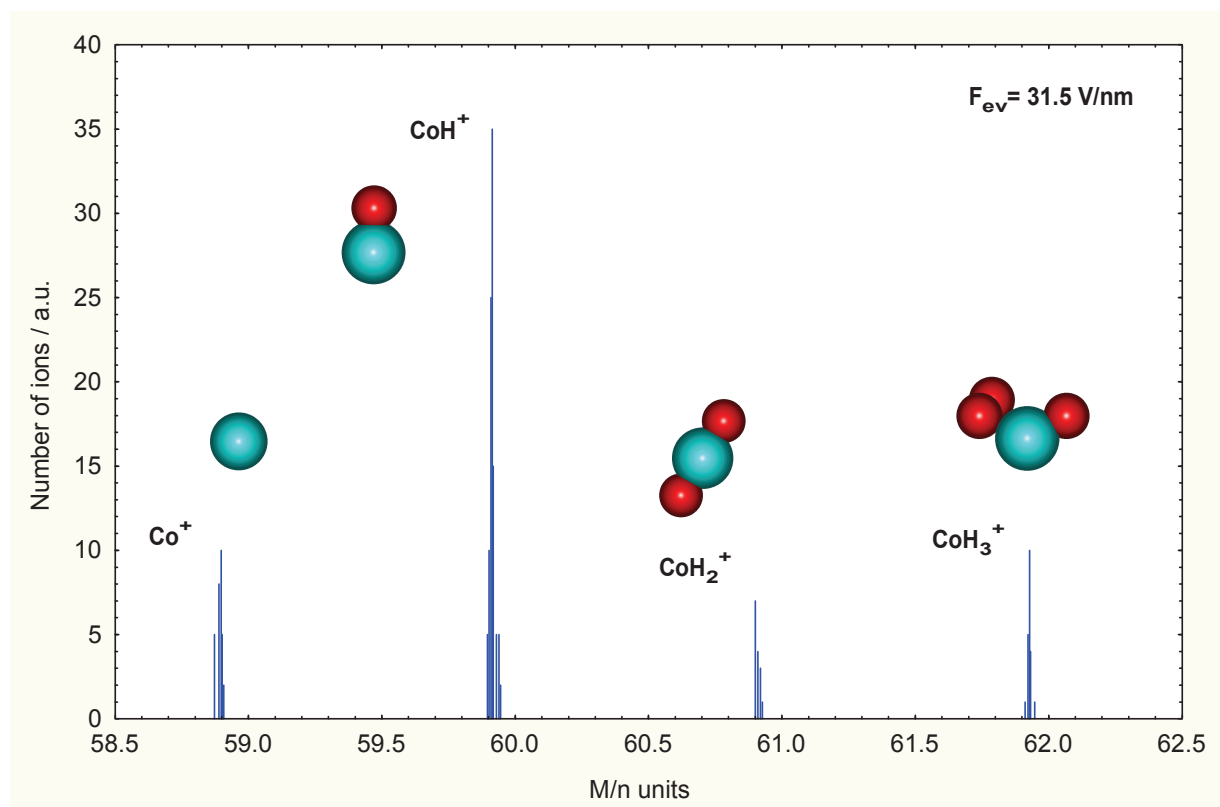
Jednak stosowane wówczas spektrometry oraz warunki próżniowe w aparaturze, nie pozwalały na precyzyjne ilościowe badania tych molekuł, jak i na pomiar energii ich tworzenia, co z kolei nie pozwalało wyznaczyć energii wiązania wodorku z powierzchnią. Dopiero zastosowanie wysoko rozdzielczej sondy atomowej o wzbudzeniu światłem laserowym umożliwiło zarejestrowanie szeregu nowych molekuł metal-

wodór jak i pozwoliło na pomiar ich energii wiązania z powierzchnią, na której były tworzone [5]. Na urządzeniu takim miałem możliwość prowadzenia badań podczas pobytu w Instytucie Fizyki Chińskiej Akademii Nauk w Taipei w pracowni profesora Tien Tsau Tsonga – długoletniego współpracownika fizyka Erwina W. Müllera (1911-1977), wynalazcy polowego mikroskopu elektronowego (FEM) oraz polowego mikroskopu jonowego (FIM).

### Desorpcja polowa z powierzchni metali d-przejęciowych w atmosferze wodoru

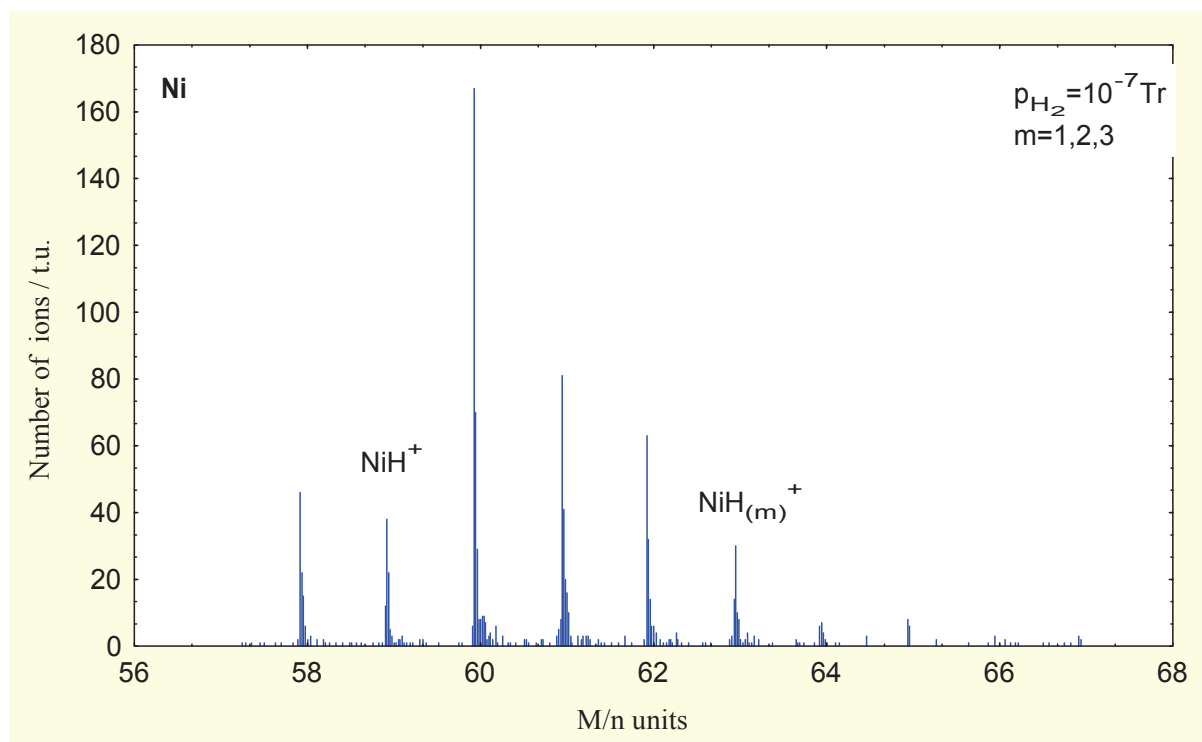
W prowadzonych przeze mnie badaniach, jako główne narzędzie do identyfikacji molekuł metalo-wodorowych tworzonych na powierzchni metalu, stosowałem sondę atomową FIM pojedynczych jonów ze wzbudzeniem laserowym (PLTOFAP) [11]. Aby zidentyfikować związek, jaki powstał w danym miejscu powierzchni badanej, po obserwacji obrazu w polowym mikroskopie jonowym, przy dostatecznie wysokim polu elektrycznym powierzchnia emitera zostaje naświetlona impulsem światła laserowego. W wyniku tego, z wybranego obszaru, zjonizowana cząsteczka (lub atom) opuszcza powierzchnię – pojedynczo lub w kompleksie, a następnie jest poddana analizie w czasowo-przelotowym spektrometrze masowym.

Dla metali, które w przyrodzie występują w postaci pojedynczego izotopu jak kobalt czy tantal, identyfikacja molekuł metalo-wodorowych na zarejestrowanych spektrogramach nie nastęca żadnych kłopotów. Taki spektrogram wraz z opisem przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Spektrogram kobaltu oraz wodorków kobaltu otrzymany przy użyciu sondy atomowej pojedynczych jonów ze wzbudzeniem laserowym. Na rysunku przedstawiono również teoretycznie obliczone konfiguracje geometryczne rejestrowanych wodorków [12].

Jednak większość metali występujących w przyrodzie jest mieszaniną kilku izotopów, co powoduje przekrywanie się ich linii masowych z liniami odpowiadającymi molekułom metalo-wodorowym o różnej liczbie atomów wodoru. Na szczęście, dokładny skład izotopowy poszczególnych metali jest znany z tablic izotopów i poprzez numeryczne dopasowanie odpowiednich natężeń zmierzonych linii masowych do wartości tablicowych, można zidentyfikować wszystkie rodzaje zarejestrowanych jonów. Jako przykład może posłużyć nam spektrogram masy nikiel odparowywanego impulsowo w atmosferze wodoru ( Rys. 2).



Rys.2. Spektrogram masy nikiel odparowywanego impulsowo w atmosferze wodoru [5].

Dla porównania podano w tabeli 1, naturalny skład izotopowy badanej próbki nikiel.

Tabela 1. Naturalny skład izotopowy nikiel.

Izotop	Skład w procentach
$^{58}\text{Ni}$	68.27
$^{60}\text{Ni}$	26.10
$^{61}\text{Ni}$	1.13
$^{62}\text{Ni}$	3.59
$^{64}\text{Ni}$	0.91

Jeśli popatrzymy na piki o masach 59, 63, 65, 66 i 67 (na spektrogramie z rys.2.) to należą one niewątpliwie do molekuł nikiel-wodór. Również zwiększone natężenie pików o masach 60, 61 i 62 jest spowodowane przez desorpcję takich molekuł. Zgodnie z tabelą 1 zawartość izotopu  $^{58}\text{Ni}$  w badanej próbce wynosi 68.27% co pozwala na dokładne wyznaczenie zarówno jakie, jak i ile molekuł nikiel-wodór zostało zarejestrowanych w prowadzonym eksperymencie. W tabeli 2 prezentuję wyniki badań procesu parowania polowego metali w atmosferze wodoru, jakie udało mi się zarejestrować w prowadzonych badaniach. Trzeba zauważyć, że wiele z nich zostało zarejestrowanych po raz pierwszy na świecie. Zamieściłem również zmierzone wartości natężenia pola parowania badanych metali w atmosferze wodoru.

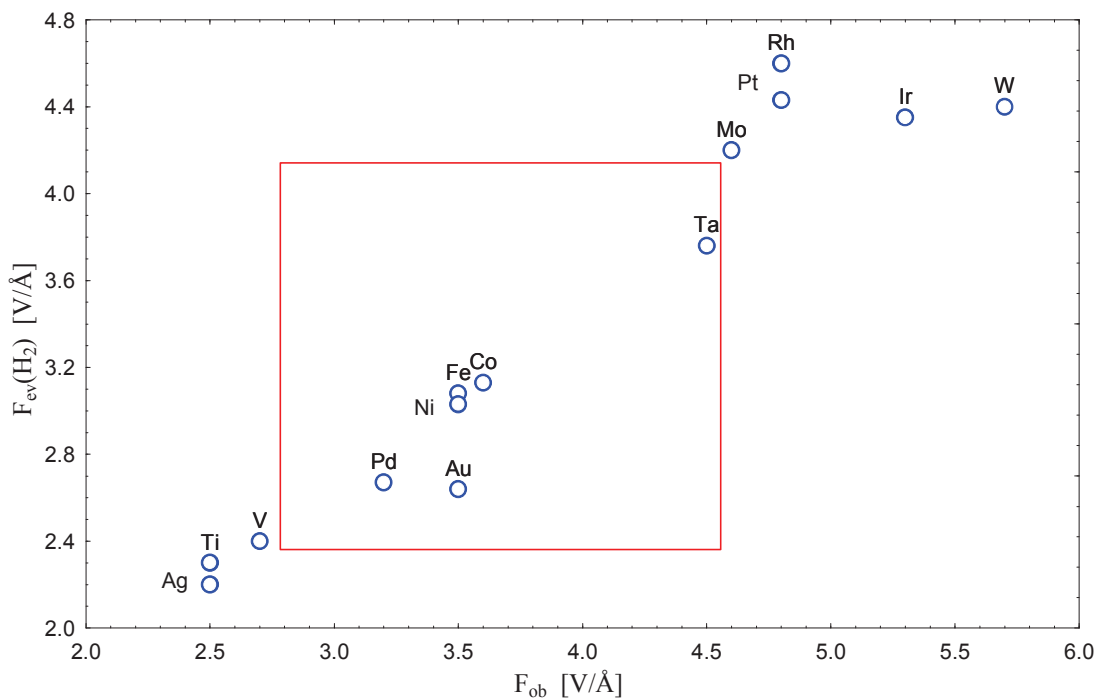
Tabela.2. Wybrane parametry metali badanych w procesach parowania polowego

Metal	Natężenie pola parowania [V/nm]	Natężenie pola parowania w $\text{H}_2$ [V/nm]	Obserwowane rodzaje jonów w polu parowania o wartości z poprzedniej kolumny
Ti	25.0	23.0	$\text{H}^+$ , $\text{H}_2^+$ , $\text{H}_3^+$ , $\text{Ti}^{2+}$
V	27.0	24.0	$\text{H}^+$ , $\text{H}_2^+$ , $\text{H}_3^+$ , $\text{V}^{2+}$
Fe	35.0	30.8	$\text{H}^+$ , $\text{H}_2^+$ , $\text{H}_3^+$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^+$ , $\text{FeH}^+$
Co	36.0	31.3	$\text{H}^+$ , $\text{H}_2^+$ , $\text{H}_3^+$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Co}^+$ , $\text{CoH}^+$ , $\text{CoH}_2^+$ , $\text{CoH}_3^+$
Ni	35.0	30.3	$\text{H}^+$ , $\text{H}_2^+$ , $\text{H}_3^+$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Ni}^+$ , $\text{NiH}^+$ , $\text{NiH}_2^+$ , $\text{NiH}_3^+$
Mo	46.0	42.0	$\text{H}^+$ , $\text{H}_2^+$ , $\text{Mo}^{3+}$ , $\text{Mo}^{2+}$
Rh	48.0	46.0	$\text{H}^+$ , $\text{H}_2^+$ , $\text{Rh}^{2+}$
Pd	32.0	26.7	$\text{H}^+$ , $\text{H}_2^+$ , $\text{H}_3^+$ , $\text{Pd}^+$ , $\text{PdH}^+$ , $\text{PdH}_2^+$ , $\text{PdH}_3^+$ , $\text{PdH}_4^+$
Ag	25.0	22.0	$\text{H}^+$ , $\text{H}_2^+$ , $\text{H}_3^+$ , $\text{Ag}^+$
Ta	45.0	37.6	$\text{H}^+$ , $\text{H}_2^+$ , $\text{Ta}^{3+}$ , $\text{Ta}^{2+}$ , $\text{TaH}^{2+}$ , $\text{TaH}_2^{2+}$ , $\text{TaH}_3^{2+}$
W	57.0	44.0	$\text{H}^+$ , $\text{H}_2^+$ , $\text{W}^{3+}$
Ir	53.0	43.5	$\text{H}^+$ , $\text{H}_2^+$ , $\text{Ir}^{2+}$
Pt	48.0	44.3	$\text{H}^+$ , $\text{H}_2^+$ , $\text{Pt}^{2+}$
Au	35.0	26.4	$\text{H}^+$ , $\text{H}_2^+$ , $\text{H}_3^+$ , $\text{Au}^+$ , $\text{AuH}^+$ , $\text{AuH}_2^+$ , $\text{AuH}_3^+$ , $\text{AuH}_4^+$

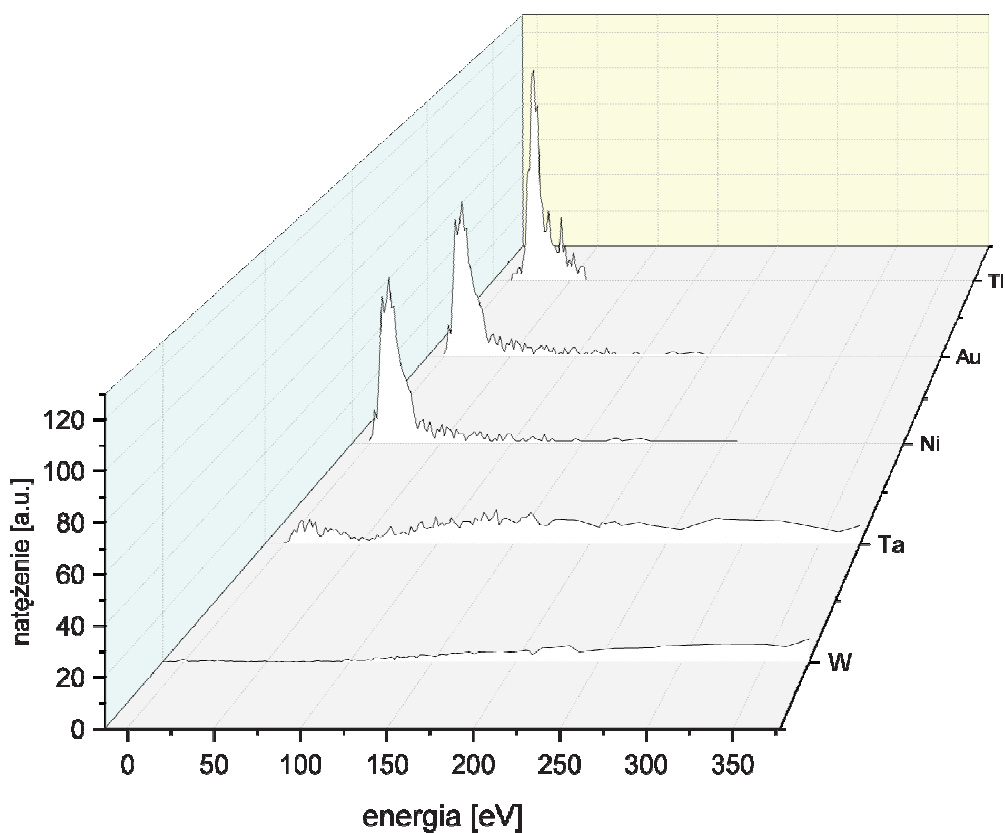
Jak można zauważyć, parowanie polowe w atmosferze wodoru przebiega zawsze przy niższych natężeniach pola elektrycznego, jakie występuje na powierzchni metalu, niż w próżni. Graficznie przedstawia to rysunek 3.

Obniżenie natężenia pola parowania metalu w atmosferze wodoru jest szczególnie widoczne dla takich metali jak Mo, Pt, Rh, Ir oraz W, dla których to, natężenie pola parowania w próżni (w tej kolejności) rośnie, a w atmosferze wodoru jest praktycznie takie samo. Zastanawiające jest to, że w procesie parowania polowego w atmosferze wodoru właśnie dla tych metali nie zarejestrowano molekuł metal-wodór. Dla pozostałych badanych metali korelacja natężenia pola parowania w próżni i wodorze jest prawie liniowa. Jednakże dla Ag i V również nie zarejestrowano molekuł metalo-wodorowych tych metali. Wynika z tego, że molekuły takie są rejestrowane jedynie w zakresie natężeń pól elektrycznych od 27.5 V/nm do 45.5 V/nm. Czy oznacza to jednocześnie, że tylko w takim zakresie natężeń pól elektrycznych powstają molekuły metalo-wodorowe? Z literatury [1, 2] wynika jednak, że wodorki takich metali jak Ag oraz Ti można spotkać w niektórych reakcjach chemicznych. Może to sugerować, że występujące natężenie pola parowania w badanym procesie, dla tych metali, jest za niskie, aby zaszła reakcja syntezy takich molekuł na powierzchni metalu. Proces ten, jest więc aktywowany. Jeżeli założymy, że cała energia, jaką posiada atom czy cząsteczka wodoru zbliżająca się do powierzchni badanej, pochodzi od pola elektrycznego, to powinna ona być równa  $\alpha F^2/2$ , gdzie  $\alpha$  jest polaryzowalnością wodoru a  $F$  natężeniem pola elektrycznego. Daje to odpowiednio energię równą 0.17 eV i 0.22 eV dla H oraz H<sub>2</sub> w przypadku dolnej wartości rozpatrywanego zakresu pola elektrycznego, w którym obserwuje się wodorki. Wodorki metali d-przejsciowych tworzone są poprzez obsadzenie tetraedrycznych i oktaedrycznych luk międzywęzłowych, czy zatem w przeprowadzonym eksperymencie może zachodzić podobny efekt, przynajmniej w warstwie powierzchniowej? Przeprowadzone obliczenia metodami chemii kwantowej dla tantalu, kobaltu i niklu [13-15], dają energię aktywacji na przejście wodoru z miejsca chemisorpcyjnego do przypowierzchniowej luki tetraedrycznej lub oktaedrycznej równą około 1 eV. Jest to energia o wiele większa niż ta, jaką może uzyskać atom czy cząsteczka wodoru w zewnętrznym polu elektrycznym występującym na powierzchni badanej. Po uwzględnieniu zewnętrznego pola elektrycznego, bariera oddzielająca te dwa stany zanika jednak przy natężeniach pól około 30 V/nm.

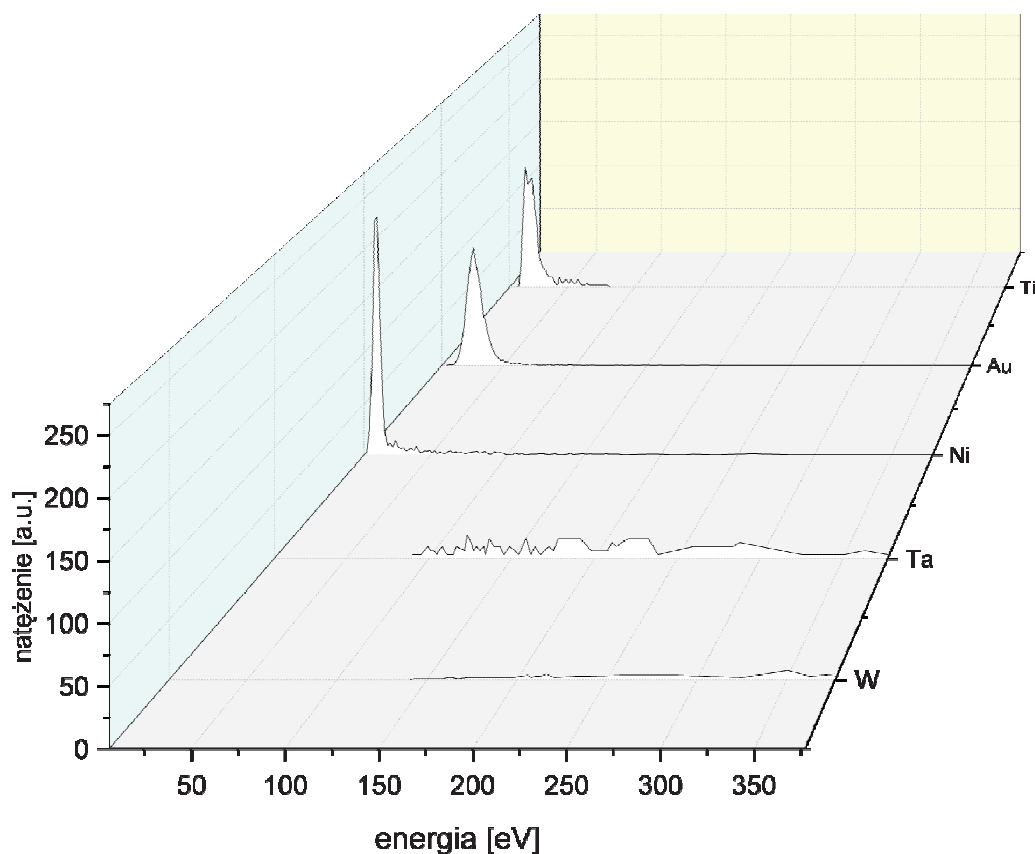
W tych warunkach, teoretycznie, atom wodoru może wnikać w luki pierwszej warstwy atomowej powierzchni. Ponieważ dla metali takich jak Ag, Ti czy V występujące na powierzchni emitera podczas eksperymentu natężenia pola elektrycznego są niższe od tej wartości, więc tłumaczyłoby to nieobserwowanie jonów AgH<sub>n</sub><sup>+</sup>, TiH<sub>n</sub><sup>+</sup> czy VH<sub>n</sub><sup>+</sup> dla n = 1, 2... . Jednocześnie, zarejestrowane rozkłady energii desorbowanych jonów wodoru ze wzrostem natężenia pola elektrycznego radykalnie zmieniają swój kształt i przesuwają się w kierunku wyższych energii. Proces ten został przedstawiony dla kilku metali na rysunkach 4 i 5.



Rys.3. Pole parowania badanych metali w atmosferze wodoru w funkcji obserwowanego pola parowania w próżni [5] (czerwonym prostokątem zaznaczono obszar wartości natężeń pól elektrycznych, w którym rejestrowano wodorki).



Rys.4. Rozkłady energii jonów  $H^+$  desorbowanych z powierzchni wybranych metali.

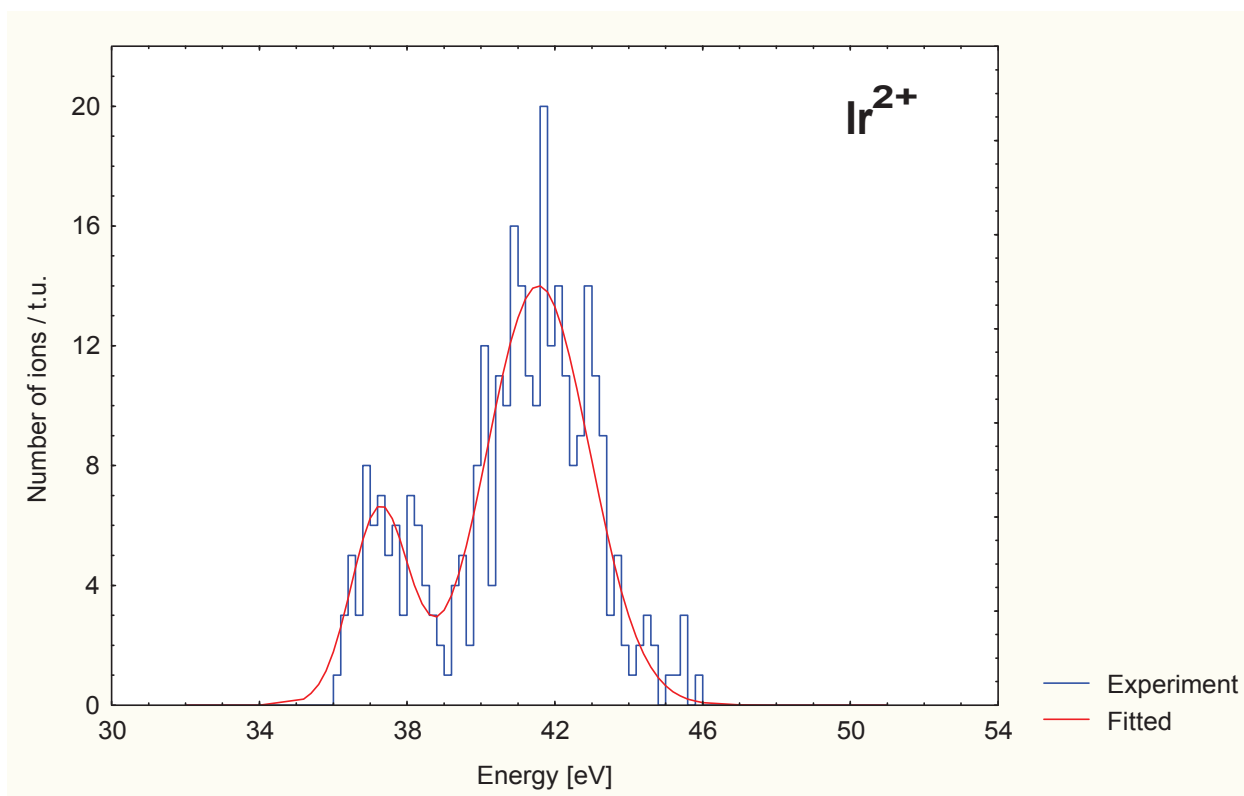


Rys.5. Rozkłady energii jonów  $H_2^+$  desorbowanych z powierzchni wybranych metali.

Począwszy od Ta w rozkładach energii jonów wodoru pojawia się bardzo szeroki pik przesunięty ku wyższym energiom. Jest to jednoznaczne z tym, że rejestrowane jony powstają nie w procesie desorpcji z powierzchni metalu, ale są tworzone nad nią w innym procesie. Ponieważ jednocześnie dla tych natężeń pól elektrycznych nie są rejestrowane molekuly metalo-wodorowe tych metali, można sądzić, że jony wodoru mogą powstawać w wyniku rozpadu tych molekuł. W konsekwencji, w procesie parowania metalu w atmosferze wodoru powinno się obserwować jony metalu pochodzące z procesu dysocjacji połowej kompleksu metal-wodór oraz jony metalu parujące bezpośrednio z powierzchni emitera.

Innymi słowy, począwszy od molibdenu, powinno to prowadzić do zarejestrowania nie pojedynczego pików rozkładu energii jonów parującego metalu, lecz do rejestrowania pików złożonych. Że tak istotnie jest, można się przekonać chociażby na przykładzie rozkładu energetycznego jonów  $Ir^{2+}$  [5] czy  $Rh^{2+}$  [12]. Przypadek irydu przedstawia rysunek 6.

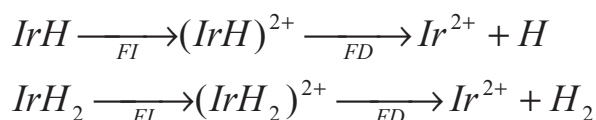




Rys. 6. Rozkład energii jonów  $\text{Ir}^{2+}$  parowanych w atmosferze wodoru pod ciśnieniem  $10^{-6}$  Pa.

Wynika z tego, że przy natężeniu pola elektrycznego przekraczającym  $45.5 \text{ V/nm}$  wodorki metali ulegają dysocjacji polowej.

Schemat, według którego zachodzi reakcja dysocjacji polowej wodorków irydu, można zapisać jako:



gdzie *FI* oznacza proces jonizacji polowej, a *FD* proces dysocjacji polowej. Obliczone energie aktywacji przedstawionych procesów wynoszą odpowiednio dla pierwszego  $1.3 \text{ eV}$  i  $2.3 \text{ eV}$  dla drugiego. Podobny proces dysocjacji polowej był obserwowany przez Tsonga i Cola dla  $\text{HeRh}$  [16].

Czy zatem można twierdzić, że pole elektryczne jest czynnikiem ułatwiającym reakcję wodoru z metalem?

Aby doszło do powierzchniowej reakcji chemicznej prowadzącej do utworzenia wodorku metalu, cząsteczka wodoru musi zderzyć się niesprężysto z powierzchniowym atomem metalu. Powinien powstać wówczas tzw. związek przejściowy o budowie pośredniej między substratem a produktem, niebędący zresztą związkiem chemicznym w zwykłym tego słowa znaczeniu, gdyż jest bardzo nietrwały i szybko rozpada się z wytworzeniem produktu reakcji. Do zderzeń niesprężystych zdolne są tylko te cząsteczki substratu, których energia jest wyższa od średniej energii atomu

substratu o wartość energii aktywacji. W przeprowadzonych badaniach stwierdziłem, że pole elektryczne przyspiesza reakcję chemiczną dzięki temu, że spośród wielu możliwych dróg od substratu do produktu wybiera tę, która jest najbardziej korzystna energetycznie [17]. Pole elektryczne wiąże w procesie adsorpcji polowej, wzbudzoną cząsteczkę wodoru na powierzchni metalu w ten sposób, że oddziaływanie między atomem metalu i wodorem staje się ułatwione, tworzy się wiązanie poprzez stan zlokalizowany powstający w warstwie najbardziej wystających atomów podłoża w wyniku silnego natężenia pola elektrycznego. W rezultacie dochodzi między nimi do termodynamicznie korzystnej reakcji chemicznej, zerwaniu ulegają wiązania stare i powstają nowe, właściwe dla wodorku. Przy wzroście zewnętrznego pola elektrycznego lub po termicznym wzbudzeniu laserowym, wodorek może oddzielić się od powierzchni w procesie wymuszonej desorpcji polowej, co było rejestrowane w moim eksperymencie.

## Literatura

- [1] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1991.
- [2] B. Staliński, J. Terpiłowski, *Wodór i wodorki*, WNT, Warszawa, 1987.
- [3] D.E. Barofsky, E.W. Müller, *Surf. Sci.*, 10 (1968), 177.
- [4] S. Kapur, E.W. Müller, *Surf. Sci.*, 66 (1977), 45.
- [5] Z.M. Stępień, T.T. Tsong, *Surf. Sci.*, 409 (1998), 57.
- [6] T.T. Tsong, *Atom-Probe Field Ion Microscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
- [7] E.W. Müller, *The Atom-Probe Field Ion Microscope in: Methods of Surface Analysis*, Ed. A.W. Czanderna, Elsevier, Amsterdam, 1975.
- [8] J.H. Block, *Field Ion Mass Spectrometry Applied to Surface Investigation in: Methods of Surface Analysis*, Ed. A.W. Czanderna, Elsevier, Amsterdam, 1975.
- [9] T.T. Tsong, T.J. Kinkus, C.F. Ali, *J. Chem. Phys.*, 78 (1983), 4763.
- [10] K. Balasubramanian, D.W. Liao, *J. Chem. Phys.*, 92 (1988), 6259.
- [11] T. Tsong, S.B. McLane, T.J. Kinkus, *Rev. Sci. Instrum.*, 53 (1982), 1442.
- [12] Z.M. Stępień, *Applied Surf. Sci.*, 187 (2002), 130.
- [13] A. Tomaszewska, Z.M. Stępień, *Prace naukowe WSP, Seria Chemia*, 10 (2005) 133
- [14] B. Białek, Z.M. Stępień, *Vacuum*, 63 (2001), 241.
- [15] Z.M. Stępień, *J. Alloys Compd.*, 404-406 (2005), 303.
- [16] T.T. Tsong, M.W. Cole, *Phys. Rev.*, 35 (1987), 66.
- [17] Z.M. Stępień, *Applied Surf. Sci.*, 165 (2000), 224.