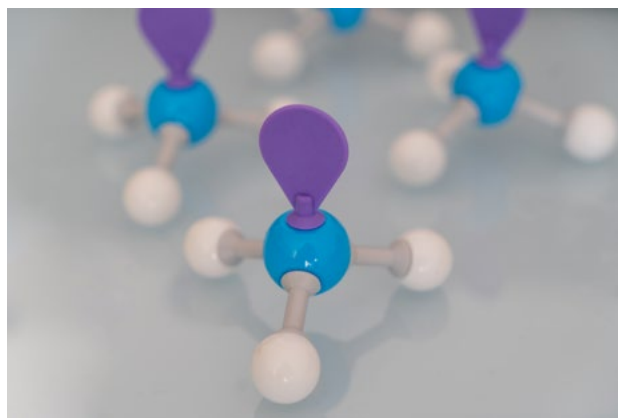


Amoniak z wodoru i... wodór z amoniaku

Azotu w powietrzu jest prawie 80% molowych, ale jego przetworzenie w związki chemiczne (procesy te ujmowane są w języku angielskim terminem – *nitrogen fixation*) to jedno z największych wyzwań dla przemysłu chemicznego, ze względu na silne potrójne wiązanie między atomami w cząsteczce N_2 , czyniące ją wysoce niereaktywną. Człowiek wyraźnie przegrywa tu z bakteriami diazotroficznymi (np. korzeniowymi), które potrafią przetworzyć N_2 w jony amonowe w temperaturach panujących w glebach za pomocą enzymu z grupy nitrogenaz, których struktura jest nam tylko częściowo znana.

Pierwsza względnie ekonomiczna metoda otrzymywania amoniaku z pierwiastków została opracowana dopiero w pierwszej dekadzie XX wieku przez chemika Fritza Habera (wyróżnionego za to Nagrodą Nobla w 1918 r.) i specjalistę od wysokich ciśnień - Carla Boscha. Wymaga ona jednak optymalizacji parametrów termodynamicznych i kinetycznych na poziomie odległym od warunków sprzyjającym bakteriom: ciśnienia trzysta razy przekraczającego atmosferyczne: 300 ± 50 bar, wysokiej temperatury $500 \pm 50^\circ C$ i katalizatora, dzięki któremu temperatura nie musi być jeszcze wyższa, co przyspieszyłoby reakcję syntezy amoniaku, ale znacznie zmniejszyłoby jej wydajność. Ponadto wytwarzanie niezbędnego do tej syntezy wodoru na drodze reakcji reformingu gazu ziemnego (metanu) z parą wodną związane jest w praktyce z produkowaniem pewnej ilości CO_2 , a także szkodliwych tlenków azotu.

Od dawna trwają prace nad bardziej „ekologiczną”, czy też „zieloną” metodą syntezy amoniaku, zapotrzebowanie na który rośnie na całym świecie. Rok temu pojawiła się informacja, iż badacze z renomowanej australijskiej uczelni – *Monash University* są bliscy opanowania takiej nowej technologii, wykorzystującej tzw. ciecze jonowe („ciekłe sole”, takie jak np. czwartorzędowe sole fosfonowe) do produkcji amoniaku na drodze elektrolizyjnej, z katodą pokrytą azotkiem litu (Li_3N) w kontakcie z elektrolitem dysponującym także protonami (jonami wodorowymi) [2, 3]. W trakcie elektrolizy protony dążą do katody i zamieniają się z jonami litu w jego azotku, tworząc amoniak w temperaturze pokojowej, który jest uwalniany i wychwytywany. W warunkach laboratoryjnych powstawało ok. 53 nanomoli NH_3 na sekundę, ale proces powinien być skalowalny do rozmiarów przemysłowych.



Jakby tego było mało, amoniak staje się dziś także... źródłem wodoru jako paliwa. Tym razem sukces badań, opublikowanych w listopadzie 2022 roku, należy przypisać badaczom z *Rice University* (USA) [4, 5], a polega on na opracowaniu odpowiedniego katalizatora, dzięki któremu nie jest potrzebne ogrzewanie rozkładanego amoniaku do wysokich temperatur (czego można byłoby oczekiwać dla procesu będącego odwróceniem syntezy metodą Habera i Boscha). Wystarczające jest w tym celu naświetlenie, choćby światłem słonecznym, a nawet diodami LED. Sukces ten stał się możliwy dzięki hybrydowym katalizatorom, których jedna część absorbuje energię świetlną, a druga przekazuje ją do reagentów, czego przykładem jest katalizator miedziowo-rutenowy. Istota wynalazku polega na wykorzystaniu zjawiska fotokatalizy z udziałem katalizatorów typu „antena-reaktor”, w strukturze których zawarte są plazmoniczne cząstki, emitujące wysokoenergetyczne elektrony.

- [1] https://en.wikipedia.org/wiki/Haber_process#Reaction_rate_and_equilibrium
- [2] <https://www.chip.pl/2021/11/innowacyjna-metoda-wytwarzania-zielonego-amoniaku-ekolodzy-beda-zadowoleni>
- [3] <https://lens.monash.edu/@science/2021/11/29/1383516/breakthrough-brings-green-ammonia-production-closer-to-reality>
- [4] <https://www.chip.pl/2022/11/katalizator-zamieni-amoniak-w-paliwo-wodorowe>
- [5] <https://news.rice.edu/news/2022/rice-labs-catalyst-could-be-key-hydrogen-economy>

Meteoryt Withcombe a pochodzenie wody na Ziemi



Skąd wzięła się woda na naszej planecie? Proste pytanie, ale jak na nie odpowiedzieć, szczególnie że wiarygodna odpowiedź właściwie nie jest znana... Najbardziej znana hipoteza zakłada, iż woda przybyła na Ziemię z Kosmosu, ale czy istnieją argumenty za jej poparciem? Niedawno uzyskano kolejną, wzmacniającą ją przesłankę, jaką jest skład meteorytu, który po rozpoczynającej się od bliskiej Jowiszowi asteroidy

i trwającej milion lat podróży, w lutym 2021 roku uderzył w brytyjskie miasto Withcombe. Fascynujący jest już sam wiek meteorytu Withcombe: ok. 4,6 mld lat, co odpowiada wiekowi naszego Układu Słonecznego i pozwala nam zatem nieco wnikać w jego początki.

Analiza chemiczna wykazała, iż meteoryt Withcombe, należący do tzw. chondrytów węglistych, składa się w ok. 2% z węgla oraz zawiera ok. 11 % wody pozaziemskiego pochodzenia, powstałej na drodze reakcji chemicznych między ciekłymi i stałymi składnikami (skałami) macierzystej asteroidy, utworzonej w początkach formowania się Układu Słonecznego. Co więcej, skład izotopowy kosmicznej wody jest bardzo zbliżony do składu wody na Ziemi. Niemniej fascynujące jest to, że w meteorycie tym wykryto aminokwasy, a to zawsze skłania do snucia przypuszczeń na temat kosmicznego pochodzenia Życia... Z pewnością analiza tego meteorytu potrwa jeszcze wiele lat i – miejmy nadzieję – przyniesie wiele ciekawych wyników, wzbogacających naszą wiedzę o historii Ziemi i Układu Słonecznego.

- [1] <https://www.komputerswiat.pl/aktualnosci/nauka-i-technika/naukowcy-rozwiazali-zagadke-wody-na-ziemi-pomogl-meteoryt-sprzed-46-mln-lat/mk0g75>
- [2] https://en.wikipedia.org/wiki/Winchcombe_meteorite
- [3] <https://www.nhm.ac.uk/press-office/press-releases/wincombe-meteorite-holds-information-about-the-origin-of-earth.html>

„Pamiętliwy” tlenek wanadu

Ściszej rzecz ujmując, chodzi o rodzaj opartego na VO_2 szkła, które zapamiętuje informacje, a także porę ich wprowadzenia, w pewnym sensie imitując pamięć biologiczną. Jak wiadomo, pamięć cyfrowa komputerów jest podstawą ich działania, przy czym polega ona na (prześciowym) zapisie stanu logicznego o wartości 0 lub 1. Innymi słowy, pamięć RAM lub *cache* wynika z analizy obecności lub nieobecności elektronu „uwięzionego” w odpowiedniej komórce, ale po wyłączeniu zasilania informacja ta jest tracona.

Nowego typu szkło oparte na VO_2 , może zapisywać nie dwa, lecz wiele różnych stanów przez długi czas, co również upodabnia jego działanie do funkcjonowania pamięci biologicznej, opartej na neuronach. Dokonuje się to na podstawie zmian konfiguracji atomów i cząsteczek w jego fazie. Kluczowe znaczenie dla gromadzenia informacji ma tu amorficzna struktura szkła, odróżniająca je od uporządkowanej, periodycznej struktury typowych kryształów. Początkowo VO_2 tworzy uporządkowany kryształ, a indukowanie w nim efektu pamięci wymaga zastosowania impulsów elektrycznych, które przekształcają strukturę krystaliczną w szkło. Odczyt pamięci następuje na drodze odwrotnej – gdy kolejne impulsy przywracają strukturę krystaliczną. Proces ten zajmuje pewien czas, potrzebny do tego, aby atomy przesunęły się z pozycji losowych z powrotem na ściśle wyznaczone miejsca w strukturze krystalicznej.

Trzeba przy tym przyznać, że szczegółowy mechanizm zapamiętywania informacji przez szkło VO_2 nie został jeszcze poznany, choć z pewnością nie są weń zaangażowane elektrony. W pewnym sensie chaos w ułożeniu atomów w fazie szkła oznacza porządek w zapamiętaniu



informacji. Z praktycznego punktu widzenia ważne jest także to, że pamięć zawarta w strukturze szkła utrzymuje się co najmniej trzy godziny bez żadnego oddziaływania zewnętrznego, w przeciwieństwie do tradycyjnych komputerów, wymagających zasilania dla podtrzymania pamięci typu RAM. Odnośna praca [2] została opublikowana w czasopiśmie *Nature Electronics* w sierpniu 2022 roku. Nie ulega wątpliwości, że to dopiero początek badań nad tym „pamiętliwym” szkłem...

[1] <https://bigthink.com/the-future/vanadium-dioxide-glass-memory/>

[2] <https://doi.org/10.1038/s41928-022-00812-z>

Tlen singletowy w powstawaniu piorunów



Mimo że problem piorunów może wydawać się zagadnieniem natury czysto fizycznej, zrozumienie drogi pioruna wymaga także wzbogacenia rozważań o jego naturę chemiczną, co wykazano w... listopadzie 2022 roku [1, 2]. Trzeba przyznać, że geneza tak ekstremalnego zjawiska jak powstawanie piorunów (nie tylko tych najbardziej zagadkowych – kulistych) nadal skrywa wiele tajemnic. Uważa się zwykle, że to ścieranie się cząsteczek pary wodnej, składników powietrza i drobnych kryształków w chmurze burzowej jest źródłem pola elektrycznego, w którym cięższe, ujemnie naładowane cząstki poruszają się ku dołowi chmury burzowej, a cząstki lżejsze, niosące ładunek dodatni, gromadzą się w jej górnej części. Powstająca w ten sposób separacja ładunków jest przyczyną wyładowania atmosferycznego.

Autorzy pracy [2], pracujący na Uniwersytecie Australii Południowej, opublikowanej ostatnio w *Journal of Physics D: Applied Physics* proponują następujący krok w kierunku zrozumienia m.in. zygawkowego przebiegu pioruna, w którym kolejne etapy świetlne są rozdzielone przez „ciemne” okresy o czasach trwania rzędu mikrosekund. Od strony mikroskopowej piorun powstaje wtedy, gdy w wyniku uderzenia wysokoenergetycznych elektronów powstają aniony molekularne O_2^- , a zarazem cząsteczki „zwykłego”, trypletowego tlenu $^3\text{O}_2$ przechodzą w jego wzbudzoną, reaktywną formę – tlen singletowy $^1\text{O}_2$ (nazwy wynikają z różnej orientacji wektorów spinu elektronów przypisanych do odpowiednich orbitali molekularnych O_2). Następujące powyżej pewnego zagęszczenia cząsteczek tlenu singletowego odrywanie elektronów z anionów tlenkowych tworzy silnie świecący stopień w rozwoju pioruna i redystrybucję pola elektrycznego, umożliwiającą tworzenie następnego kroku na drodze jonizacji. Swoją koncepcję autorzy zilustrowali odpowiednim modelem matematycznym. Jednak jest to tylko kolejny krok na drodze do zrozumienia natury piorunów...

[1] <https://www.focus.pl/artykul/piorun-jak-powstaje>

[2] <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/aca103/pdf>