

## HOŘČÍK – KOV PRO MEDICÍNU I PRO SKLADOVÁNÍ VODÍKU

**DALIBOR VOJTĚCH, VÍTĚZSLAV KNOTEK,  
JAROSLAV ČAPEK a JIŘÍ KUBÁSEK**

*Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6*

*Dalibor.Vojtech@vscht.cz, Vitezslav.Knotek@vscht.cz,  
Jaroslav.Capek@vscht.cz, Jiri.Kubasek@vscht.cz*

Došlo 4.5.11, přijato 20.7.11.

**Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.**

---

Klíčová slova: hořčík, biodegradovatelný implantát, koroze, skladování vodíku, hydrid

---

### Obsah

1. Úvod
2. Hořčík jako biomateriál
  - 2.1. Kovové biomateriály používané v současnosti
  - 2.2. Přednosti hořčíku
  - 2.3. Koroze hořčíku v lidském organismu
  - 2.4. Druhy biodegradovatelných hořčíkových slitin
3. Hořčík jako zásobník vodíku
  - 3.1. Systém Mg-H
  - 3.2. Metody destabilizace hydridu hořečnatého
  - 3.3. Syntéza hydridů na bázi hořčíku
4. Závěr

### 1. Úvod

Hořčík je lehký kov bělošedé barvy. V zemské kůře je šestým nejrozšířenějším prvkem. V přírodě se nejvíce nachází ve formě chloridu hořečnatého v mořské vodě. Je velmi lehký, jeho hustota je  $1738 \text{ kg m}^{-3}$ . Ve formě rozmanitých sloučenin se běžně používá jako součást léků či potravinových doplňků. Jeho toxicita pro lidský organismus je v porovnání s jinými kovy poměrně malá. Hořčík je široce využíván rovněž v kovové formě, a to jako hlavní součást lehkých slitin určených zejména pro výrobu součástek automobilů, letadel a dalších dopravních prostředků. Z chemického hlediska je kovový hořčík poměrně reaktivní, což přináší problémy při jeho výrobě, zpracování i používání. Tavení, odlévání i svařování hořčíkových slitin se z důvodu reaktivity musí provádět pod ochrannou atmosférou obsahující např. inertní plyny nebo fluorid sírový  $\text{SF}_6$ . Také hořčíkové součástky vystavené agresivnímu

venkovnímu prostředí musejí být proti korozi chráněny vhodnými povlaky.

Chemická reaktivita hořčíku však může v některých případech mít své výhody. Díky ní je totiž hořčík považován za velmi slibný biomateriál pro výrobu lékařských implantátů odbouratelných v lidském organismu. Tato vlastnost je označována jako biodegradovatelnost. Kromě toho chemická reaktivita hořčíku umožňuje efektivní pohlcování některých plynů, jako je např. vodík. Kov pak může sloužit jako zásobník vodíku.

### 2. Hořčík jako biomateriál

#### 2.1. Kovové biomateriály používané v současnosti

Biomateriály jsou využívány v medicíně pro náhrady poškozených nebo nesprávně fungujících částí lidského těla a pro zajištění správné funkce orgánů. Kovové biomateriály, které se vyznačují dobrou pevností a houževnatostí, se pro účely kloubních a kostních náhrad, stentů nebo fixací zlomených kostí využívají poměrně dlouhou dobu. Základním požadavkem kladeným na biomateriály je jejich biokompatibilita, která obecně znamená, že tyto materiály a případné produkty jejich degradace v lidském těle nejsou toxické ani karcinogenní a nezpůsobují alergické reakce organismu.

Z kovových biomateriálů používaných v ortopedických nebo traumatologických aplikacích (náhrady kostí, kloubů, fixace zlomenin atd.) jsou nejvýznamnější vysoce pevné titanové slitiny, korozivzdorné oceli a kobaltové slitiny. Pro výrobu stentů – tedy tubulárních implantátů sloužících ke zprůchodnění tělních trubic – se používají korozivzdorné oceli nebo superelastické slitiny Ni-Ti (Nitinol). Dentální aplikace využívají slitiny Ni-Ti, titanové slitiny, korozivzdorné oceli, ušlechtilé kovy, případně zubní amalgámy – tedy slitiny stříbra, mědi a cínu se rtuť<sup>1</sup>. Všechny výše uvedené materiály mají v medicíně dlouhou tradici a jejich vysoká korozní odolnost v tělních tekutinách a tkáních je nejčastěji způsobena samovolnou tvorbou ochranných pasivních vrstev na jejich povrchu. Díky tomu tyto materiály korodují v lidském organismu velmi pomalu.

#### 2.2. Přednosti hořčíku

Vedle korozně odolných biomateriálů je v medicíně velká pozornost věnována také materiálům biodegradovatelným. Biodegradovatelný materiál v prostředí lidského organismu postupně koroduje, přičemž produkty tohoto procesu nesmí být toxické, alergické ani karcinogenní a musejí být přirozenými cestami snadno vyloučeny z organismu. Takové materiály jsou vhodné pro implantá-

ty, jejichž funkce je pouze přechodná, jako jsou např. šrouby pro fixace zlomených kostí (obr. 1) nebo stenty. Pokud je pro tyto účely použit korozně odolný materiál, tento musí být často po zhojení tkáně odstraněn dalším operativním zákrokem. Naproti tomu biodegradovatelný materiál se postupně rozkládá a je nahrazován hojící se tkání. Operativní zákrok na jeho vyjmutí proto není potřeba, což méně obtěžuje pacienty, snižuje nemocnost a náklady na zdravotní péči. V současné době se pro fixace zlomenin a pro stenty používají nejvíce polymerní biomateriály – např. kyselina polymléčná (PLA – polylactid acid). Slibným kandidátem je rovněž hořčík a některé jeho slitiny<sup>2</sup>.

V tab. I jsou porovnány mechanické vlastnosti hořčíkových slitin s vlastnostmi vybraných kovových a polymerních materiálů používaných pro fixace zlomenin. Uvedeny jsou rovněž mechanické vlastnosti lidské kostní tkáně. Jak plyne z této tabulky, hořčíkové biodegradovatelné slitiny mají vyšší pevnost než biodegradovatelný polymerní materiál, což je důležité právě u fixací zlomených kostí, kde na materiál působí značné síly. Výhodou hořčíkových slitin je rovněž to, že jejich hustota, pevnost i modul pruž-



Obr. 1. Šrouby pro fixace zlomených kostí vyrobené z hořčíkové slitiny

Tabulka I

Porovnání hustoty a mechanických vlastností různých typů biomateriálů a lidské kosti<sup>3</sup>

Materiál/ tkáň	Hustota [g cm <sup>-3</sup> ]	Pevnost v tahu [MPa]	Modul pružnosti [GPa]
Titanové slitiny	~4.5	600–1100	110
Korozi- vzdorné oceli	~8	600–1000	200
Kyselina polymléčná (PLA)	~1	~30	~2
Hořčíkové slitiny	~2	150–450	45
Kost	~2	30–280	5–20

nosti jsou mnohem bližší vlastnostem lidské kosti než je tomu u ostatních kovových biomateriálů. Je známo, že velké rozdíly modulů pružnosti mezi implantátem a tkání mohou vést k problémům se správným dorůstáním nové kosti<sup>1</sup>.

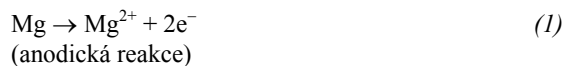
Pro správné biologické funkce lidského organismu je hořčík velmi důležitý prvek. Podporuje řadu enzymatických reakcí, má pozitivní vliv na funkci srdce, nervové i trávicí soustavy. Rovněž podporuje správný růst kostí. Tělo dospělého člověka obsahuje přibližně 30 g hořčíku, který se nachází hlavně ve svalech a kostech. Maximální doporučená denní dávka hořčíku je přibližně 300–400 mg (cit.<sup>4</sup>) a jeho nedostatek v těle může vést k srdečním a cévním problémům. Hořčík je proto populární složkou mnoha léků a potravinových doplňků. Předávkování hořčíkem je vzácné, neboť organismus je schopen jeho množství regulovat a nadbytek vyloučit ledvinami.

Myšlenka použít hořčík pro výrobu biodegradovatelných lékařských implantátů není nová a první pokusy na tomto poli byly činy již na konci 19. století<sup>5</sup>. Od té doby bylo realizováno mnoho pokusů a klinických studií na zvířatech i na lidech s použitím hořčíkových implantátů. Jedním z posledních byl hořčíkový stent vyrobený firmou Biotronik, který byl úspěšně aplikovaný před cca 10 lety při léčbě novorozence<sup>5</sup>. I přes tyto úspěchy dosud nejsou na trhu k dispozici komerční hořčíkové implantáty. Jejich výroba totiž vyžaduje komplexní zvládnutí metalurgie, koroze, mechaniky, chemie i biologie tohoto specifického lehkého kovu. Jak bude ukázáno dále, všechny tyto aspekty dosud nejsou zcela vyřešeny. Značné výhody plynoucí z hořčíkových biodegradovatelných implantátů jsou však velkou výzvou a motivují jejich intenzivní výzkum a vývoj na celém světě.

### 2.3. Koroze hořčíku v lidském organismu

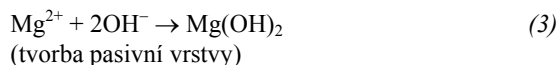
V lidském organismu je biodegradovatelný materiál vystaven kapalnému prostředí, ve kterém postupně koroduje a je nahrazován novou tkání. Tělní tekutiny jsou přibližně neutrální vodné roztoky a obsahují anorganické i organické látky. Z anorganických iontů jsou to zejména Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Z organických látek jsou zastoupeny bílkoviny, aminokyseliny a glukosa<sup>6</sup>. Z korozního hlediska je důležitá zejména přítomnost chloridových iontů, jejichž koncentrace v krevní plazmě je zhruba 100 mmol l<sup>-1</sup> (cit.<sup>6</sup>).

Koroze hořčíku je elektrochemický děj skládající se z anodické (oxidační) a katodické (redukční) reakce<sup>7</sup>. Anodická reakce je rozpouštění kovu, zatímco katodická reakce je redukce vody za vzniku vodíku a iontů OH<sup>-</sup>.



V zásaditém prostředí se na povrchu hořčíku tvoří tuhá vrstva hydroxidu hořečnatého (pasivní vrstva), která

tvoří bariéru mezi kovem a prostředím a tudíž další korozi silně zpomaluje:



Jak bylo uvedeno výše, tělní tekutiny obsahují chloridové ionty. Tyto ionty mají na pasivní vrstvu hydroxidu hořečnatého negativní vliv, neboť ji poškozují. Kromě toho chloridové ionty usnadňují rozpouštění hořčíku podle rov. (1). Z těchto důvodů chloridové ionty urychlují korozi hořčíkových slitin. Opačný vliv mají ionty hydrogenfosforečnanové, které jsou rovněž v tělním prostředí přítomny, i když v mnohem menším množství než chloridy. Díky tomu, že při korozi hořčíku se okolní prostředí alkalizuje (viz rov. (2)), vznikají na povrchu hořčíku nerozpustné tuhé fosforečnany, které mají ochranný účinek proti korozi<sup>6</sup>.

Jak naznačují rov. (1) a (2), koroze hořčíkového implantátu je doprovázena uvolňováním plynného vodíku a alkalizací okolního prostředí. Plynný vodík je tělní tekutina do určité míry schopna absorbovat. Pokud však vzniká příliš rychle, na rozhraní mezi implantátem a okolní kostní tkání se tvoří vodíkové kapsy, které tkáň od implantátu oddělují a znesnadňují její hojení. Rovněž příliš rychlá alkalizace prostředí v okolí implantátu negativně ovlivňuje proces hojení a dorůstání nové kostní tkáně. Z výše uvedeného plyne, že koroze hořčíkového implantátu musí probíhat určitou rychlostí. Tato rychlost nesmí být příliš vysoká, neboť v takovém případě by se tkáň špatně hojila a implantát by zdegradoval dříve než by splnil svou funkci. Rychlost však nesmí být ani příliš nízká, aby implantát nebránil růstu nové tkáně. Optimální rychlost degradace by měla přibližně odpovídat rychlosti růstu nové tkáně. Pro šroubní fixace zlomených kostí je obvykle požadována minimální doba funkčnosti 12–16 týdnů<sup>3</sup>. Příliš vysoká korozní rychlost hořčíkových slitin v tělním prostředí je tak jedním z důvodů, které dosud brání jejich rozšíření v medicíně.

#### 2.4. Druhy biodegradovatelných hořčíkových slitin

Čistý hořčík není pro biodegradovatelné implantáty příliš vhodný, neboť má nízkou mechanickou pevnost. Proto jsou studovány různé hořčíkové slitiny, v nichž jsou vedle hořčíku další kovy, které vedou ke zvýšení pevnosti. Do současné doby byla studována celá řada hořčíkových biodegradovatelných slitin. Většina z těchto slitin však byla původně vyvinuta pro jiné – zejména konstrukční – účely v automobilovém nebo leteckém průmyslu. Z těchto slitin lze zmínit např. systémy Mg-Al-Zn, Mg-Al-Mn, Mg-Al-kovy vzácných zemin, Mg-Zn-kovy vzácných zemin, Mg-kovy vzácných zemin, Mg-Mn-Zn, Mg-Y-Zn, Mg-Li-Al-kovy vzácných zemin nebo Mg-Zn-Zr. Vedle těchto konstrukčních slitin byly studovány rovněž nové systémy určené výhradně pro biodegradovatelné implantáty, jako např. Mg-Ca nebo Mg-Zn-Ca (cit.<sup>2,4,5,7</sup>). Legující prvky v hořčíkových slitinách zlepšují kromě pevnosti také řadu dalších důležitých vlastností, jako např. slévatelnost (Al, Zn), tažnost (Al, Li, Mn, Zr), korozní odolnost (Zn, Mn,

kovy vzácných zemin), odolnost proti tečení za zvýšených teplot (Ca, Mn, kovy vzácných zemin) nebo vedou k žádoucím změnám struktury (Zr, kovy vzácných zemin)<sup>8</sup>.

Při volbě vhodných legujících prvků v biodegradovatelných hořčíkových slitinách je důležitá jejich přijatelnost pro lidský organismus. Některé kovy organismus snáší relativně dobře a naopak jsou potřebné pro správný průběh biologických procesů (Mg, Zn, Ca). Jiné jsou známé spíše svým negativním působením (Al, Li). U dalších kovů nejsou dosud jejich biologické funkce přesně popsány (kovy vzácných zemin)<sup>7</sup>. Pro většinu kovů jsou definovány maximální doporučené denní dávky. Při degradaci implantátu se tyto kovy uvolňují do organismu. Složení a korozní rychlost implantátu proto musejí být takové, aby maximální denní dávky kovů nebyly překročeny. Kovy, jejichž maximální dávky jsou nízké, musejí být ze slitin buď zcela odstraněny nebo jejich obsah musejí být nízké. Diskutabilním legujícím prvkem v biodegradovatelných hořčíkových slitinách je zejména hliník. Ten je v konstrukčních slitinách používán velmi často, neboť je lehký, poměrně levný a má pozitivní vliv na mechanické i technologické vlastnosti. Podle některých studií však hliník negativně ovlivňuje funkci neuronů a způsobuje Alzheimerovu chorobu<sup>7</sup>. Hliník ve formě sloučenin je však běžnou součástí některých léků – např. antacid. Přesto se nejnovější studie zaměřují spíše na biodegradovatelné slitiny bez hliníku, kde hlavními legujícími prvky jsou vápník, zinek a kovy vzácných zemin (yttrium a některé lanthanoidy). U těchto slitin byla nedávnými studiemi s růstem tkáňových buněk a studiemi na zvířatech prokázána dobrá biokompatibilita<sup>9</sup>.

### 3. Hořčík jako zásobník vodíku

O vodíku se dnes stále častěji hovoří jako o palivu pro pohon automobilů, které by mohlo nahradit klasická paliva vyráběná z ropy. Výhodou vodíku oproti klasickým palivům je vyšší hustota energie – energie získaná z 1 kg vodíku je cca 2,6 krát vyšší než energie ze stejného množství benzínu. Další výhodou je, že spalování vodíku produkuje pouze vodu a nikoli oxid uhličitý, který vzniká z klasických paliv.

V souvislosti s neustále se rozšiřujícími obnovitelnými zdroji energie vyvstává otázka, jak vyrobenou energii uskladnit a použít až v době potřeby. Zde se opět nabízí vodík, jako nositel energie. Uvažuje se, že v místech výroby elektrické energie by mohla být umístěna zařízení na výrobu vodíku, např. elektrolýzou vody. Vyrobený vodík by v době zvýšené spotřeby energie byl spalováním nebo palivovými články přeměněn zpět na elektrickou energii.

Určitou nevýhodou vodíku je, že je to velmi lehký plyn. Je zhruba 14krát lehčí než vzduch a i ve zkapalněném stavu je jeho hustota pouhých 70 kg m<sup>-3</sup>. Uvážíme-li hustotu benzínu přibližně 750 kg m<sup>-3</sup>, pak je pro získání stejného množství energie (pro ujetí stejné vzdálenosti) potřeba cca 4krát větší objem zkapalněného vodíku než benzínu. Vyvstává tedy problém, jak skladovat co největší

hmotnost vodíku v co nejmenším objemu.

V současnosti jsou zvažovány tři hlavní metody uchování vodíku<sup>10,11</sup>:

1. zkapalnění a uchování v tepelně izolovaných zásobnících,
2. stlačení vysokým tlakem a uchování v tlakových nádobách,
3. uchování v pevné fázi.

Moderní prototypy vodíkových vozidel používají zejména první dvě metody, které jsou klasickými metodami skladování plynů, a proto je s nimi nejvíce zkušeností. Je však třeba vzít v úvahu, že stlačení vodíku na vysoký tlak a rovněž jeho zkapalnění je energeticky poměrně náročné, což znamená, že část energie vodíku je tak ztracena. Pro zkapalnění vodíku je třeba ho ochladit na teploty pod  $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$  a uvádí se, že zkapalnění spotřebuje až 30 % veškeré energie, kterou lze spálením vodíku získat.

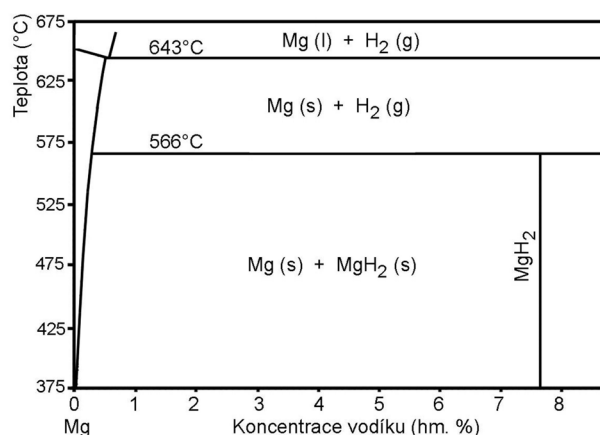
Uchování vodíku v pevné fázi je v současné době zatím ve stádiu výzkumu a vývoje. Největší pozornost je věnována sloučeninám kovů s vodíkem – hydridům. Z hlediska množství vodíku jsou velmi slibné hydridy lehkých kovů (Mg, Na, Li, Al), které jsou schopné v sobě uskladnit stejné množství vodíku jako náročné tlakové a kryogenní zásobníky. Hydridy jsou relativně stále sloučeniny a jsou tedy bezpečnými zásobníky vodíku. K jejich rozkladu dochází až za vyšších teplot, přičemž se uvolňuje vodík, který je přiváděn např. k palivovému článku nebo do spalovacího motoru. Žádoucí je, aby rozklad probíhal za teplot jen mírně nad  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aby samotný ohřev hydridu nespoteboval příliš energie.

### 3.1. Systém Mg-H

Binární hydrid hořčnatý  $\text{MgH}_2$  obsahuje 7,6 hm.% vodíku, což je množství poměrně vysoké, uvážíme-li velmi nízkou hustotu vodíku. Tento hydrid je proto slibným zásobníkem vodíku. I když některé složitější hydridy ( $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ ,  $\text{LiBH}_4$  a další) mají ještě vyšší obsahy vodíku, výhodou hydridu hořčnatého je, že vzniká z hořčíku, což je kov relativně levný, porovnáme-li ho s ostatními lehkými kovy (vyjma hliníku). Proto je hydridům na bázi hořčíku věnována největší pozornost.

Na obr. 2 je ukázán rovnovážný stavový diagram systému Mg-H při tlaku 25 MPa. Je vidět, že rozpustnost vodíku v pevném hořčíku je za pokojové teploty velmi nízká. S rostoucí teplotou tato rozpustnost roste a těsně pod teplotou tání hořčíku dosahuje cca 0,5 hm.%. V roztaveném hořčíku se rozpustnost vodíku dále zvyšuje. Jedinou sloučeninou v binárním diagramu je stechiometrický hydrid hořčnatý  $\text{MgH}_2$ . Je to krystalická látka s tetragonální strukturou (prostorová grupa  $\text{P4}_2/\text{mnm}$ ) a s mřížkovými parametry  $a = 0,452\text{ nm}$  a  $c = 0,302\text{ nm}$  (cit.<sup>12</sup>).

Z diagramu na obr. 2 je rovněž vidět, že hydrid hořčnatý je při tlaku 25 MPa stabilní až do  $566\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nad touto teplotou se rozkládá na hořčík a vodík. Za normálního tlaku je rozkladná teplota hydridu nižší – kolem  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (cit.<sup>13</sup>) – i tato teplota je však pro praktické využití hydridu



Obr. 2. Rovnovázný stavový diagram Mg-H při tlaku 25 MPa (cit.<sup>12</sup>)

hořčnatého příliš vysoká. Ohřev hydridu by spotřeboval příliš energie a rovněž rychlost uvolňování vodíku by byla nedostatečná. Proto jsou intenzivně studovány metody, jak hydrid hořčnatý destabilizovat, tzn., jak snížit jeho rozkladnou teplotu a jak urychlit kinetiku uvolňování vodíku.

### 3.2. Metody destabilizace hydridu hořčnatého

Do současné doby bylo učiněno mnoho více nebo méně úspěšných pokusů destabilizovat hydrid hořčnatý a snížit tak teploty jeho rozkladu. Metody, které byly použity, lze rozdělit do tří hlavních skupin<sup>14–18</sup>:

1. Příprava hydridu s nanokrystalickou strukturou.
2. Přídavek přechodných kovů či kovů vzácných zemin.
3. Přídavek katalyzátorů rozkladu  $\text{MgH}_2$ .

#### Příprava hydridu s nanokrystalickou strukturou

Nanokrystalická struktura znamená, že látka je tvořena krystaly s velikostí menší než 100 nm. Pro získání takto jemné struktury jsou využívány zejména dvě metody: ultrarychlé chlazení taveniny a intenzivní mletí. Při ultrarychlém chlazení je kov nebo slitina, ze které má být vyroben hydrid, nejprve roztavena a poté rozstříknuta inertním plynem na prášek nebo rychle tuhne na rotujícím měděném kotouči ve formě pásku. Ochlazovací rychlosti při těchto procesech mohou dosáhnout až  $10^6\text{ K s}^{-1}$ . Vznik nanokrystalické struktury je způsoben extrémně krátkým časem, který má kov na růst jednotlivých krystalů. U některých slitin dokonce krystalizace nestačí proběhnout vůbec a vzniká kov s amorfni strukturou – kovové sklo. Při druhém procesu – intenzivním mletí např. v kulovém mlýnu – je práškový kov vystaven intenzivnímu mechanickému působení mlecích koulí. Jednotlivé částice se o sebe intenzivně třou, opakovaně se deformují a jsou rozbíjeny na fragmenty. Vzniklý prášek je nanokrystalický a vyznačuje se velkou koncentrací strukturálních poruch. Pokud je mletí prováděno dostatečně dlouhou dobu, vzniká amorfni

kovový prášek. Jak u rychle ztuhlého kovu, tak u kovu připraveného intenzivním mletím probíhá reakce s vodíkem za vzniku hydridu rychleji a snadněji než by tomu bylo u kovu s hrubou strukturou. Příčinou je, že v nanokrystalické struktuře vodík rychleji difunduje, a to zejména po hranicích zrn a po dalších strukturních poruchách. U intenzivně mletého kovu je rovněž významná malá velikost částic a velký specifický povrch, kterým vodík do kovu proniká. Vysoká koncentrace strukturních poruch u nanokrystalického kovu snižuje aktivační energii vzniku zárodka nové fáze – hydridu. Podobně jako při vzniku nanokrystalického hydridu, je to i při jeho rozkladu. Nanokrystalická struktura urychluje difúzi vodíku z hydridu a rovněž usnadňuje tvorbu stabilních zárodků nové fáze – v tomto případě kovu. Proto se rozkladné teploty hydridů s nanokrystalickou strukturou snižují.

#### *Přídavek přechodných kovů či kovů vzácných zemin*

Mezi kovy, o kterých je známo, že snižují teploty rozkladu hydridů na bázi hořčíku, patří zejména nikl, železo, mangan, kobalt, chrom a kovy ze skupiny lanthanoidů (v dalším budou označeny jako RE = rare earths). Přítomnost těchto kovů může vést při reakci s vodíkem k tvorbě směsi hydridu hořečnatého a složitějších hydridů, jako jsou např.  $Mg_2NiH_4$ ,  $Mg_2FeH_6$ ,  $Mg_2CoH_5$ ,  $Mg_3MnH_7$ ,  $Mg_3CrH_6$ ,  $Mg_2RENiH_7$ . Složitější hydridy jsou obvykle méně stabilní než binární hydrid hořečnatý. Kromě toho uvedené kovy destabilizují i samotný hydrid hořečnatý, viz dále. Nevýhodou složitějších hydridů je, že obsahy vodíku jsou u nich nižší než u hydridu hořečnatého.

#### *Přídavek katalyzátorů rozkladu $MgH_2$*

Jako katalyzátory rozkladu, ale i vzniku, hydridu hořečnatého působí řada kovů a sloučenin. Jmenovat lze např. přechodné kovy (Ni, Fe ..), lanthanoidy, oxidy ( $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  ...), uhlík nebo halogenidy ( $ZrF_4$ ,  $NbF_5$ ,  $FeF_3$  ...). Jak bylo uvedeno výše, přechodné kovy a lanthanoidy vedle katalytického působení na hydrid hořečnatý tvoří složitější hydridy. Přesný mechanismus katalytického působení uvedených kovů a sloučenin na rozklad hydridu hořečnatého není znám. U oxidických částic je tento efekt např. vysvětlován tím, že při intenzivním mletí tvrdé částice oxidů svým mechanickým působením zvyšují množství strukturních poruch a usnadňují tak difúzi vodíku a vznik nové fáze. Katalyzátory rovněž mohou vést k rozrušení tenké vrstvy oxidu hořečnatého, která je na hořčkových částicích vždy přítomna a která brání difúzi vodíku. Oxidy se při intenzivním mletí mohou částečně díky hořčíku redukovat za vzniku kovů. Katalytický účinek kovů je pak vysvětlován na základě jejich elektronové struktury. Přechodné kovy uvedené výše mají částečně neobsazené d valenční orbitály a k určité stabilizaci elektronové konfigurace by došlo při sdílení těchto orbitalů s jinými atomy. Takovým atomem může být atom vodíku s jedním elektronem vzniklý rozpadem hydridu hořečnatého. Proto uvedené kovy vznik atomárního vodíku schopného difundovat strukturou katalyzují.

### 3.3. Syntéza hydridů na bázi hořčíku

Hydridy na bázi hořčíku – tedy jak binární  $MgH_2$  tak složitější hydridy uvedené v předchozí kapitole – se nejčastěji syntetizují intenzivním mletím prášků kovů nebo slitin s přídavkem katalyzátorů v kulových mlýnech ve vodíkové atmosféře za vysokých tlaků vodíku a za vysokých teplot. Jak bylo naznačeno dříve, intenzivní mletí urychluje vnikání vodíku do kovu, jeho difúzi i vznik samotného hydridu. Hydridy vzniklé tímto procesem jsou v práškové formě a mají nanokrystalickou strukturu. Vodík lze zpětně získat zahřátím hydridu, při kterém dojde k jeho rozkladu. V současnosti dostupné hydridy již mají teploty rozkladu poměrně nízké nad cca 150 °C, což se již blíží požadavkům kladeným na zásobníky vodíku. U některých systémů lze absorpci vodíku (vznik hydridu) a jeho desorpci (rozklad hydridu) provádět opakovaně. Masivnímu rozšíření hydridů jako zásobníků vodíku však dosud brání jejich velmi vysoká cena – výrazně vyšší v porovnání s ostatními typy zásobníků. Tato cena je důsledkem značně technicky a bezpečnostně náročné přípravy hydridů. Příprava zahrnuje nejprve přípravu slitin, katalyzátorů a poté mletí v extrémních podmínkách plynného vodíku za vysokých tlaků a teplot. Z těchto důvodů se hledají alternativní metody přípravy hydridů, které by takto náročné podmínky nevyžadovaly.

Alternativním postupem přípravy hydridů je elektrochemický postup, který je ve své podstatě elektrolýzou vhodného vodného roztoku, např. roztoku KOH (cit.<sup>19</sup>). Při této elektrolýze je hořčková slitina, která má být převedena na hydrid, katodou a anoda je vyrobena z inertního materiálu. Na katodě dochází k redukci vody podle následující reakce:



Vznikající atomární vodík difunduje do materiálu katody, se kterým následně reaguje, čímž vzniká hydrid. Elektrochemická metoda přípravy hydridů nevyžaduje ani vysoké tlaky ani vysoké teploty. Aby difúze vodíku do kovu a jeho reakce nebyly příliš pomalé, je žádoucí, aby materiál katody byl ve vhodném strukturním stavu – nejlépe s jemnou nanokrystalickou strukturou.

## 4. Závěr

V uvedeném příspěvku jsou demonstrována nová potenciální využití kovového hořčíku. Ačkoli ve strukturních aplikacích je chemická reaktivita hořčíku na závadu, u biodegradovatelných lékařských implantátů a u zásobníků vodíku je tato vlastnost žádoucí. Hořčíku je věnována v obou těchto oblastech celosvětově velká pozornost, neboť je to kov, jehož výroba a zpracování jsou dobře metalurgicky zvládnuté. Důležité rovněž je, že hořčík je poměrně bohatě zastoupen v zemské kůře a v mořské vodě. Proto nelze očekávat, že by se v brzké době stal deficitním jako jiné kovy a že by výrazně stoupla jeho cena.

Práce vznikla s finanční podporou MŠMT ČR (projekty č. MSM6046137302 a MSMT č. 21/2011) a GA ČR (projekt č. 104/09/0263).

## LITERATURA

1. Davis J. R. (ed.): *Handbook of Materials for Medical Devices*. ASM International, Materials Park 2003.
2. Staiger M. P., Pietak A. M., Huadmai J., Dias G.: *Biomaterials* 27, 1728 (2006).
3. Gu X. N., Zheng Y. F.: *Front. Mater. Sci. China* 4, 111 (2010).
4. Zeng R., Dietzel W., Witte F., Hort N., Blawert C.: *Adv. Eng. Mater.* 10, B3 (2008).
5. Witte F.: *Acta Biomater.* 6, 1680 (2010).
6. Xin Y., Hu T., Chu P. K.: *Acta Biomater.* 7, 1452 (2011).
7. Witte F., Hort N., Vogt C., Cohen S., Kainer K. U., Willumeit R., Feyerabend F.: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 12, 63 (2008).
8. Kainer K. U. (ed.): *Magnesium – Alloys and Technologies*. Wiley-VCH, Weinheim 2003.
9. Zberg B., Uggowitzer P. J., Löffler J. F.: *Nat. Mater.* 8, 887 (2009).
10. Ross D. K.: *Vacuum* 80, 1084 (2006).
11. Eigen N., Keller C., Dornheim N., Klassen T., Bormann R.: *Scripta Mater.* 56, 847 (2007).
12. Gale W. F., Totemeier T. C. (ed.): *Smithells Metals Reference Book*, 8. vyd. Elsevier, Amsterdam 2004.
13. Varin R. A., Chiu Ch., Czujko T., Wronski Z.: *Nanotechnology* 16, 2261 (2005).
14. Jain I. P., Lal Ch., Jain A.: *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 5133 (2010).
15. Ouyang L. Z., Dong H. V., Peng C. H., Sun L. X., Zhu M.: *Int. J. Hydrogen Energy* 32, 3929 (2007).
16. Rongeat C., Roue L.: *J. Power Sources* 132, 302 (2004).
17. Polanski M., Bystrzycki J., Plocinski T.: *Int. J. Hydrogen Energy* 33, 1859 (2008).
18. Wu Y., Lototsky M. V., Solberg J. K., Yartys V. A., Han W., Zhou S. X.: *J. Alloy. Compd.* 477, 262 (2009).
19. Vojtěch D., Šuštaršič B., Mort'ániková M., Michalco-ová A., Veselá A.: *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 7239 (2009).

**D. Vojtěch, V. Knotek, J. Čapek, and J. Kubásek**  
(Department of Metals and Corrosion Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague): **Magnesium – The Metal for Medicine and for Hydrogen Storage**

Magnesium alloys show a good strength to weight ratio making them of interest for engineering applications in automotive and aerospace industry. However, the chemical reactivity of magnesium alloys causes problems with their corrosion and appropriate protective coatings should be applied on Mg components. On the other hand, the chemical reactivity of magnesium is desirable for biodegradable implants and for hydrogen storage. Magnesium alloys are considered as very promising materials in both of these areas.

Advantages of Mg-based biodegradable implants, like fractured bone fixations, are good mechanical strength, corrodibility in the human environment, low toxicity and good compatibility with natural bone. Corrosion of magnesium in the human fluids produces hydrogen gas and alkalization of the surrounding environment. Neither of these products can be formed too fast, because it would slow down the healing process. Therefore, Mg-based alloys whose corrosion is slow in the human body are extensively investigated. Until now, both commercial engineering and qualitatively new alloys have been studied in the context of biodegradable implants. These alloys should not contain toxic, carcinogenic and allergic elements. Among the most promising biodegradable materials for bone fixations, Mg-Zn-Ca-(Y-RE) alloys were proposed recently.

Magnesium hydride contains 7.6 wt.% of hydrogen, therefore, magnesium is also promising material for hydrogen storage. The main problem is in a high thermodynamic stability, i.e., in a high decomposition temperature, of the binary MgH<sub>2</sub> hydride. Various attempts have been done to destabilize this phase. These include nano-crystalline structure, additions of transition elements and catalysts. Hydrides based on Mg can be synthesized by the classical elemental synthesis or by a novel electrochemical hydriding.