НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГИДРИДАХ МЕТАЛЛОВ**В.С. Терещук**

ИМАШ РАН

101990 Москва, Малый Харитоньевский пер., д. 4

Тел.: 8 (495) 628-87-30; факс: 8 (495) 624-98-63; e-mail: info@imash.ru

Заключение совета рецензентов: 03.09.15 Заключение совета экспертов: 06.09.15 Принято к публикации: 09.09.15

В статье рассматриваются неравновесные процессы в гидридах металлов. В марте 1989 г. появилась статья М.Флейшмана и С.Понса, в которой утверждалось, что авторы открыли холодный термояд, ссылаясь на тепловые эффекты, которые они получили в результате опытов на электролизной ячейке. В нашей печати мнения ученых разделились, и это продолжается до сих пор. Одни считают, что это прорыв в энергетике, другие отнеслись явно скептически. Среди последних д-р физ.-мат. наук В.П. Смилга, который закончил свою статью в журнале «Знание – сила» словами: «Но если эффект и есть, рассчитывать на чудо не стоит. В лучшем случае – это любопытная новая глава из физики неравновесных процессов в гидридах металлов». Автор этой статьи в результате анализа литературы по экстремальному поведению, в частности алюминия, и собственных опытов и теоретических изысканий доказал избыточность энергии при разрушении короткоживущих гидридов металлов.

Ключевые слова: неравновесные процессы, гидриды металлов, водород.

NON-EQUILIBRIUM PROCESSES IN METAL HYDRIDE**V.S. Tereshchuk**

IMASH of RAS

4 Malii Kharitonievskii lane, Moscow, 101990, Russia

Tel.: 8 (495) 628-87-30; fax: 8 (495) 624-98-63; e-mail: info@imash.ru

Referred: 03.09.15 Expertise: 06.09.15 Accepted: 09.09.15

The article deals with the non-equilibrium processes in metal hydride. In March 1989, an article by M. Flejšman and S. Pons claiming that authors have opened cold thermonuke, referring to thermal effects, which they received as a result of experiments on the electrolysis cell. In our print academic opinion was divided and this has continued ever since. Some think that this is a breakthrough in energy, others were clearly skeptical. Among the latter, doctor of physical and mathematical sciences Smilga V.P., who finished his article in the journal of knowledge is power with the words: "But if the effect is, count on a miracle is not worth it. In the best case scenario is a curious new head from physics of non-equilibrium processes in metal hydride". The author of this article as a result of the analysis of the literature on extreme behavior, particularly aluminum, and their own experiments and theoretical researches proved short-lived when power redundancy of metal hydrides.

Keywords: non-equilibrium processes, metal hydride, hydrogen.

Валерий Сергеевич
Терещук
Valery S. Tereshchuk

Сведения об авторе: канд. техн. наук, старший научный сотрудник ИМАШ РАН им. А.А. Благонравова. Награжден медалью «Ветеран труда СССР» и знаком «Изобретатель СССР».

Образование: МВТУ им. Н.Э. Баумана (1964).

Область научных интересов: горение металлов в активных средах, экстремальное состояние вещества, разработка и применение сплавов и композитов на основе Al для генерации водорода, химия и физика гидридов переходных металлов, создание автомобиля на водородном топливе без водорода на борту.

Публикации: 40 научных трудов, 23 а.с. и патента РФ на изобретения.

Information about author: PhD. tehn. sciences, senior researcher IMASH RAS. He was awarded the medal "Veteran of Labor of the USSR" and the sign "Inventor of the USSR".

Education: Bauman Moscow State Technical University (1964).

Research area: the burning of metals in active environments, extreme states of matter, development and application of alloys and composites based on Al to generate hydrogen, chemistry and physics of transition metal hydrides, hydrogen-powered cars without the hydrogen fuel on board.

Publications: 40 scientific papers and 23 patents for inventions of the RF.

Введение

В 1989 году появилось сообщение электрохимиков Стенли Понса и Мартина Флейшмана о том, что им удалось создать условия для проведения термоядерной реакции при комнатной температуре (так называемый «холодный термояд») [1].

Но более осмотрительные физики, в их числе и наши соотечественники В.Смилга и А.Смолин (Курчатовский центр), попытались оценить вероятность ядерной реакции при комнатной температуре. Из их расчетов следовало, что вероятность возникновения холодной термоядерной реакции составляет одно событие на 10^{-70} атомов дейтерия в секунду [2] – исчезающе малая вероятность, иными словами, такое событие, как «холодный термояд», практически невозможно.

Теоретический анализ

Главное обстоятельство в этих опытах, на что мало кто обратил внимание, – это избыточное в 4-5 раз выделение тепла по сравнению с подведенным, сопровождаемое в последнем опыте непонятным взрывом. Авторы этих опытов данные явления отнесли к явлению холодного термояда. Явное заблуждение, с чем согласен академик Г.А. Месяц.

Сам опыт был предельно прост. Проводился электролиз подсолонной тяжелой воды. При этом на катоде по всем законам электрохимии выделялся водород. Катод был выполнен из Pd, который обладает таким замечательным свойством, что даже при комнатной температуре интенсивно поглощает H_2 , причем при вхождении в кристаллическую решетку Pd водород расщепляется не только до атомарного состояния, но до состояния протона, на что и рассчитывали Флейшман и Понс. Чем сильнее насыщение металла протонами, тем больше вероятность ядерной реакции, считали они.

Катод из Pd испытатели варьировали то в виде стержня диаметром 0,4 см и длиной 10 см, то в виде пластины 8х8 см и толщиной 2 мм, то в виде кубика, но вышеупомянутый взрыв произошел лишь на кубике с гранью 1 см. Плотность тока была 125 мА/см² и напряжение на ячейке 1,54 В. При этом вытяжной шкаф, где проводился опыт, был разрушен вместе с электролизной ячейкой, существенная часть катода расплавилась (точка плавления Pd = +1554 °С), часть его испарилась. С нашей стороны здесь уместно добавить, что теплота плавления Pd = 17 кДж/моль, а теплота испарения = 353 кДж/моль при удельной теплоемкости $C_p = 25,9$ Дж/моль·град и температуре испарения 2940 °С. Моль Pd = 106,4 г, если вес кубика Pd = 12 г, то вес его в молях = 0,11. Если предположить, что половина оплавилась и испарилась (как утверждают авторы – существенная часть), то на это было затрачено, по нашим расчетам, примерно 22 кДж. Теплота образования окиси палладия = 85

кДж/моль, т.е. если бы половина кубика сгорела в кислороде, то при этом выделилось бы тепла всего 4,5 кДж, т.е. примерно в 5 раз меньше, чем было получено при наших расчетах. Авторы этот расчет не сделали, но они экспериментально установили на основании своих не взрывных опытов: первое – наличие «избытка выработки энтальпии, заметно зависящего от прикладываемой плотности тока и пропорционального объему электродов, т.е. феномену вместимости палладиевого электрода, и второе – выработка тепла может превышать 10 ватт/см³ палладиевого электрода. Это подтверждается в течение всего экспериментального времени – 120 часов, в течение которого выделилось больше, чем 4 МДж/см³ электродного объема». И тут же авторы восклицают: «Невероятно, что это могло быть благодаря чему-то другому, нежели ядерному процессу» [1].

В чем же причина взрывного эксперимента? Не только в плотности тока, но и в размерах электрода. Ни стержни размером 0,4 на 10 см, ни пластина толщиной 2 мм и 10х10 см не взрывались, а вот куб 1х1х1 см взорвался.

Чтобы разобраться, что же является причиной взрыва, вспомним, что материал катода – палладий. Известным фактом является его насыщение водородом при электролизе воды [1], причем не просто водородом, а ионами водорода, т.е. протонным газом.

В.П. Смилга и А.Смолин предположили, что описанные явления сводятся к «неравновесным процессам в гидридах металлов», на чем, к сожалению, и окончили свою статью, никак не комментируя и даже не упоминая заинтересовавших нас ни тепловых эффектов, ни взрывов, к которым, по нашему мнению, «физика неравновесных процессов в гидридах металлов» может иметь самое прямое отношение. В работе [3] автор изучал взрывы расплава Al в воде, и относительные эффекты по энергетике были не хуже, чем у палладия.

По прошествии десяти лет опыты Флейшмана и Понса совершенно не забыты, но, видимо, правы были Смилга и Смолин, что «холодный термояд» таким способом получить нельзя. Свою статью они закончили следующей фразой. «Но если «эффектик» и есть (имеется в виду тепловой эффект), рассчитывать на чудо не стоит. В лучшем случае – это любопытная новая глава из физики неравновесных процессов в гидридах металлов» [2]. Здесь автор данной работы совершенно согласен со Смилгой и Смолиным, т.к. им почти за три года до опубликования вышеупомянутой статьи Флейшмана и Понса и отклика на нее Смолина и Смилги было установлено ранее неизвестное свойство образования взрывчатых гидридов на основе металлов (например Al), эндотермически поглощающими водород (и образующими, по принятому мнению, раствор водорода в металле, но не гидрид), при взаимодействии металла с парами воды при давлении свыше 10 атм и температуре больше 2300 К, когда образующийся окисел металла

способствует усиленному насыщению металла водородом, выделяющимся при реакции окисления металла водой, когда степень насыщения металла водородом доходит до уровня образования неустойчивых газообразных гидридов, время жизни которых сравнимо со временем взрывных процессов» [4] (заявка на открытие № 1287 от 16.06.86 г.).

Опыты Флейшмана и Понса подтверждают подобный процесс в случае насыщения Pd водородом в процессе электролиза и обычной воды. В монографии М.П. Славинского [5] высказывается мнение «о возможности образования гидрида Al». Так, еще в 1889 г. было высказано предположение, что это соединение образуется при электролизе дистиллированной воды между алюминиевыми электродами, причем водородистый Al, образующийся на катоде, немедленно разлагается водой.

Через сто лет выясняется, что водородистый Al разлагается немедленно и без воды [4]. Существование гидрида AlH было впоследствии подтверждено спектроскопическим анализом, при этом была также определена энергия связи этого гидрида. Изучением причины падения с течением времени напряжения гальванического элемента, составленного из угольного и алюминиевого электродов в растворе КОН, установлено также, что причина падения обусловлена образованием пленки гидрида Al, располагающейся между пленкой окисла и металлом [5].

Методика эксперимента

В нашей работе сделана экспериментальная попытка с помощью электролиза осуществить насыщение водородом некоторых сплавов и металлов в обычной воде. В нашем случае экспериментальное насыщение Al водородом, в частности D16, было сходно с опытами насыщения Pd водородом при помощи электролиза.

Целью исследования ставилась возможность получения водорода из воды на различных сплавах, не активируя их химическим способом. Существует большое количество работ, в которых экспериментально показано, что при получении сплавов Al с In, Ga, Hg и другими редкоземельными активными металлами прочная окисная пленка Al разрушается в воде и идет основная реакция:

при которой выделяется водород. Но в данном исследовании необходимо было экспериментально выявить известные пассивные сплавы, способные при электролизе насыщаться водородом.

Для опытов использовалась электролизная ячейка, где катодом служили различные металлы. Для сравнения в опытах использовались протекторные сплавы на основе Al. Их специально разработали для катодной защиты морских судов от коррозии. Самый распространенный из них сплав АП с содержанием Zn 4-6%, Ti, Zr, Tl до 0,1% в сумме, Fe 0,1%, Cu

0,01% и Si 0,1%, остальное Al. У испытанных сплавов, помимо Zn, для коррозии Al вводились в небольших количествах добавки Ga, In, Sn, Mg.

Для изучения процесса выделения водорода в основном использовались образцы в виде «сигары» Ø 17,7 и длиной 135 мм с эффективной реакционной поверхностью $S = 76 \text{ см}^2$ и в виде цилиндра Ø 16 мм, длиной 25 мм и $S = 16,5 \text{ см}^2$. T – температура воды конечная, °C. Начальная всегда 17 °C.

Газопроизводительность подсчитывалась по формуле: $q = V/(tS) \text{ л/м}^2\text{мин}$, где V – объем выделившегося водорода, мл или л; t – время выделения водорода, мин; S – реакционная поверхность образца, см^2 .

Опыты проводились в емкости из прозрачного оргстекла с внутренними размерами 137×137×90 мм в обычной водопроводной воде. Исследуемый образец служил катодом и располагался в случае «сигары» вертикально, когда происходил замер газопроизводительности, или горизонтально, когда исследовалась равномерность выделения водорода по длине образца. Электролиз осуществлялся непосредственно от источника постоянного тока $U = 30 \text{ В}$ или от сети переменного тока в 220 В через диод Д245, в результате чего на расстоянии между электродами 40 мм получали $U_{\text{эф.}} = 110 \text{ В}$ и ток $I = 200\text{-}300 \text{ мА}$ в зависимости от размеров исследуемого образца.

Газопроизводительность измерялась методом вытеснения воды из мерного цилиндра объемом 200 мл и с ценой деления шкалы 0,5 мл. Схема установки представлена на рисунке.

Схема установки для электролиза воды с различными катодами
Installation scheme for the electrolysis of water with different cathodes

В опытах также подсчитывалась плотность тока: $i = I/S, \text{ мА/см}^2$.

Замер температуры воды осуществлялся водным термометром с точностью 1 °C. В опытах использовались сплавы: D16, АД1м, АП, №90 (ВАМИ) (Ga, In – по 3%, Sn – 1%, остальное – Al), АМГ-6, сталь 20 и др.

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов представлены в таблице. Из представленных экспериментальных результатов наиболее интересны опыты, когда выделение

водорода можно осуществлять в обычной воде, используя инертный сплав Д16, активируя его электрическим током, например, в течение 20 мин, с плотностью тока всего 4 мА/см² при напряжении 110 В. После этого процесс выделения водорода может идти непрерывно в течение нескольких суток. Активация в течение более короткого промежутка времени приво-

дит к процессу выделения водорода с постепенным ослаблением. Как показали опыты, другие исследуемые материалы при исследуемых параметрах электролиза активации почти не поддавались, т.е. при снятии напряжения выделение водорода тут же прекращалось или было незначительным.

Образец – «сигара» из сплава Д16. Результаты испытаний
Sample – “cigar” alloy D16. Test results

№ исп.	t, мин	V, см ³	U, В	I, мА	i, мА/см ²	T, °C	q, л/м ² ·мин	Примечание
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	10	6,6	30	90	1,2	25	0,086	Довольно хорошее выделение водорода. После снятия U – выделение сразу прекращается
2	5	20	110	300	4	25	0,526	Бурное выделение водорода. После отключения слабое выделение там, где образец почернел
3	2	8	110	300	4	25	0,53	Бурное выделение. Образец постепенно чернеет по всей поверхности
4	6	24	110	300	4	30	0,53	Бурное выделение водорода. Образец почти весь черный
5	4	16	110	300	4	40	0,53	После отключения очень хорошее выделение водорода. При этом процессе, вливая холодную воду, доводим ее до 25 °C. Интенсивность выделения практически не нарушается. Начинают отскакивать черные чешуйки
6	3	4	110	300	4	25	0,53	После отключения выделение средней интенсивности. Извлечение анода на процесс не влияет. Через 15 мин выделение водорода прекратилось
7	10	60	110	300	4	25	0,53	Активируем уже полностью черный образец, расположив его горизонтально. Значения V и q – экстраполированы. После отключения вода не нагрелась и идет хорошее выделение водорода, как на первом исп. под напряжением. Сверху образца отскакивают местами черные чешуйки и всплывают наверх – вероятно, от насыщения водородом. Пластмассовым скребком чернота соскабливается и падает на дно, а под ней свежая чернота
8	1	-	110	300	4	25	-	Бурное выделение. После отключения тока выделение водорода прекратилось через 15 мин
9	10	-	110	300	4	40 конечн.	-	Бурное выделение по всей поверхности катода даже с противоположной стороны от анода. После отключения выделение водорода с протуберанцами, т.е. выделение пузырьков водорода не ламинарное, а турбулентное – очень сильное, и это в течение 10 мин после отключения. Далее идет сплошная стена пузырьков. Иногда сутками (был проведен отдельный опыт)
10	1	-	110	300	4	40	-	После отключения – протуберанцы в течение 3 мин. Далее как и в исп. № 9
11	3	-	110	300	4	40	-	После отключения – протуберанцы в течение 6 мин. Далее как в исп. № 9
12	6	-	110	300	4	40	-	После отключения – протуберанцы в течение 9 мин. Далее как в исп. № 9
13	3	-	110	300	4	22	-	В холодной воде протуберанцы длились 3 мин, как и при активации
14	3	10	110	300	4	22	0,438	Вода не нагрелась, поэтому заниженное значение q
15	3	2,5	0,88	1	0,01	22	0,109	Опыт с отключением тока
16	3	1	-	-	-	22	0,043	Опыт с отключением тока
17	10	50	110	300	4	40 конечн.	0,658	К началу опыта кончик сигары был под водой. К концу над водой 24 мм
18	2	5	0,88	1	0,01	39	0,327	Опыт с отключением тока

19	3	5	-	-	-	38	0,22	Опыт с отключением тока
20	3	2,5	-	-	-	36	0,11	Опыт с отключением тока
21	10	10	30	90	1,2	22	0,131	Опыт с активированной (черной) сигарой, где q в 1,5 раза выше, чем в исп. № 1, где образец не активир. После отключения слабое выделение водорода
22	10	10	30	90	1,2	22	0,131	Повторное испытание через 2 мин для достоверности результата – совпадение 100%
23	10	12,5	110	270	3,6	22	0,164	Нач. э.д.с. = 0,6 В на расстоянии между электродами 100 мм, на расстоянии 30 мм – 0,64 В. Конечное э.д.с. = 1,24 В
24	10	12,5	110	270	3,6	22	0,164	Повторное испытание для воспроизводимости (100%). После отключения едва заметно выделение водорода в течение 10 мин
Образец - цилиндр из Al-AD-1M (чистый Al)								
25	10	10	110	225	13,6	22	0,606	Образец не активируется
26	10	5	30	120	7,27	22	0,303	Образец не активируется
Образец – цилиндр из Al-Zn (сплав АП)								
27	10	20	110	230	13,9	22	1,212	После отключения тока – слабое выделение водорода
28	10	17,5	110	120	7,27	22	1,06	Снижение I почти в 2 раза существенно не повлияло на q
29	10	2	1,24	1	0,06	22	0,121	Для этих сплавов типа АП величина q после активирования возросла почти в 1,5 раза по сравнению без активации
Образец сплав Al-Mg – цилиндр (сплав АМГ-6)								
30	10	2,5	30	50	3	22	0,15	При снятии напряжения тут же прекращается выделение водорода
Образец – цилиндр (сталь 20)								
31	10	2	30	40	2,4	22	0,12	Образец не активируется
Образец - цилиндр (Al-Ga-In-Sn) сплав № 90 (ВАМИ)								
32	10	7	1,24	1	0,06	22	0,42	Характеристики без активации электрическим током
33	2,5	11	110	200	12,1	22	2,67	Настолько бурное выделение водорода, что пришлось сократить время опыта в 4 раза. После снятия напряжения выделение водорода как в испытании № 32
34	10	9	1,24	1	0,06	22	0,545	Активация увеличила q всего на 30% по сравнению с исп. № 32
35	10	14	30	70	4,2	22	0,85	Снижение плотности тока примерно в 3 раза (при э.д.с. 1,24 В) по сравнению с испытанием № 33 и во столько же снижается газопроизводительность

Какая связь между палладием и Al? Дело в том, что и палладий, и Al не только при электролизе, но при определенной температуре и давлении адсорбируют водород с образованием гидридов [3].

Сплав Д16 отличается от исследованных в этой работе материалов тем, что он содержит два основных элемента Al и Cu, образующих при определенных условиях неустойчивые гидриды. Этим условиям, т.е. наличие воды и подвод энергии извне, и соответствует в данном случае процесс электролиза воды с катодом из Д16. Сплав Д16, имеющий в своем составе алюминий и медь, кроме того, образует микрогальваноэлементы, также способствующие этому процессу. Нельзя исключать и тепло по реакции (1).

На этих испытаниях при электролизе, так же как и у Флейшмана и Понса, был получен избыток энергии, но катодом служил сплав Д16, а электро-

литом – обычная водопроводная вода с РН 7,8 и электропроводностью 300 μS . Для подтверждения сказанного обратимся к таблице – испытаниям № 16-17: напряжение на электродах 110 В, сила тока в цепи 0,3 А, продолжительность подачи электротока 10 мин (после активирования электрическим током в течение 20 мин). Опыты проводим с уже активированным сплавом алюминия Д16. Объем воды: 1,5 л, т.е. масса – 1,5 кг.

Вода во время подачи тока нагрелась с 22 °С до 40 °С, т.е. на 18 градусов. **В ячейке выделилось 27 ккал тепла, а затрачено при этом 5,5 ватт·час, что эквивалентно 4,7 ккал тепла.** Т.е. получили тепла в 5,74 раза больше, чем затратили. М.Флейшман и С.Понс в своих опытах по так называемому «холодному термояду» получали прирост в 5-6 раз больше затраченного.

Тем не менее, поклонники холодного термояда, переименовав его в холодную трансмутацию ядер, в настоящее время ссылаются на якобы удачные опыты итальянца Андреа Росси, который создал генератор, подтверждающий избыток энергии над подведенной энергией. Суть его изобретения состоит в герметичной трубке, в которой находится порошок никеля и закачан водород под давлением 80 атмосфер. Трубка нагревается до 300 °С, и далее идет якобы термоядерная реакция, в результате которой получаем избыток тепла. Но никакого потока нейтронов при этом не зафиксировано. Сам автор объяснить этот феномен не может.

Заключение

1. Так называемый холодный термояд можно объяснить с точки зрения образования неустойчивых гидридов и их распада. На образование гидрида идет меньше энергии, чем выделяется при его распаде. На образование – теплота растворения водорода в ме-

талле и плюс теплота нагрева до температуры распада. При распаде – энергия присоединения электрона к протону и энергия рекомбинации атомов в молекулу плюс затраченное тепло на нагрев, если идет охлаждение до начальной температуры. В результате мгновенного взрывного распада гидрида получаем избыток энергии, который опять идет на образование неустойчивого гидрида и опять его распада, и таким образом идет самоподдерживающийся процесс, пока при отборе энергии или ее рассеянии избыток энергии не сведется к нулю.

2. Экспериментально показано, что, создавая различные режимы активации электрическим током под специально разработанные катоды, можно получать различные графики подачи водорода в сеть потребителя. Это открывает возможности создавать электролизеры для получения водорода с меньшими затратами энергии, а также использовать это явление для разработки эффективных и экологически безопасных транспортных двигателей.

Список литературы

1. Fleishmann M., Pons S. Electrochemically induced nuclear fusion of deuterium // *Electroanal. Chem.* 1989. Vol. 261. P. 301-308.
2. Смилга В., Смолин А. Чудо в стакане воды // *Знание – сила.* 1989. № 6. С. 78-79.
3. Терещук В.С. О возможных причинах фрагментации горящих частиц Al // *ДАН СССР.* 1990. Т. 312, № 5. С. 1122-1125.
4. Baltayan P., Nedelek O. // *J. Chem. Phys.* 1979. Vol. 70, No. 5. P. 2399-2403.
5. Славинский М.П. Физико-химические свойства элементов. М.: Металлургия, 1952. С. 763.

References

1. Fleishmann M., Pons S. Electrochemically induced nuclear fusion of deuterium // *Electroanal. Chem.* 1989. Vol. 261. R. 301-308.
2. Cmilga V., Smolin A. Čudo v stakane vody // *Znanie – sila.* 1989. № 6. S. 78-79.
3. Terešuk V.S. O možnožnyh pričinah fragmentacii goráših častic Al // *DAN SSSR.* 1990. T. 312, № 5. S. 1122-1125.
4. Baltayan P., Nedelek O. // *J. Chem. Phys.* 1979. Vol. 70, No. 5. R. 2399-2403.
5. Slavinskij M.P. Fiziko-himičeskie svojstva elementov. M.: Metallurgija, 1952. C. 763.

Транслитерация по ISO 9:1995