

НЕКОТОРЫЕ УРОКИ ХИМИИ В СВЕТЕ ПРОБЛЕМ АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА (УДАЧИ, ОШИБКИ, МИСТИФИКАЦИИ)

Алексеева О.К.⁽¹⁾, Падурец Л.Н.⁽²⁾, Паршин П.П.⁽¹⁾, Шилов А.Л.^{(2)*}

⁽¹⁾РНИЦ «Курчатовский институт», пл. Курчатова, 1, Москва, 123182, Россия

⁽²⁾Институт общей и неорганической химии РАН, Ленинский просп. 31, Москва, 119991, Россия

* Fax: ++7 (095) 9541279

E-mail: ashilov@rambler.ru

Почти полуторавековая история химии металлгидридов изобилует любопытными и поучительными моментами. Тут и удачи экспериментаторов (как закономерные, так и случайные), и несбывшиеся ожидания; тут и научные прозрения, удачные прогнозы и, наряду с ними, оказавшиеся несостоятельными модели и теории; тут добросовестные и не очень заблуждения; тут и упорное разыскание истины (идущее зачастую путем проб и ошибок), и антинаука в самых разных ее проявлениях - вплоть до фальсификаций; тут и сенсации – истинные и ложные.

Истинных сенсаций было, пожалуй, две: открытие в 1863 г. факта поглощения большого количества водорода палладием (Graham) и, случайное во многом, открытие в 1960-х гг. обратимого поглощения водорода в мягких условиях рядом сплавов и интерметаллических соединений (ИМС) (Neumann; Zijlsta & Westendorp; Wiswall & Reilly).

Сенсаций ложных было много больше, в основном связанных с рекордным поглощением водорода тем или иным металлическим материалом. Наиболее яркой из них была, бесспорно, короткая, но бурная история с холодным ядерным синтезом (ХЯС), в которой проявились многие характерные черты антинауки: невозможность воспроизведения результатов другими исследователями, умолчание деталей эксперимента (или отказ в последующем их оглашении), нескритичность к собственным данным в ожидании чуда (трактовка регистрации массы 3 в масс-спектроскопических опытах с дейтерием (содержащим 5% протия), как свидетельства протекания ХЯС), игнорирование законов природы (энергетическая невозможность осуществления ХЯС) и т.д. К счастью, наше научное сообщество вышло из этой истории с минимальными (в плане сохранения научной репутации) потерями. С чувством гордости можно отметить и то, что наша наука обнаружила здоровый иммунитет к мракобесной афере с «торсионными полями» (вспомним реакцию на соответствующий

доклад на конференции в Сарове 2000 г.), см. об этом [1].

Трудно упрекнуть исследователей раннего периода развития химии гидридов ИМС в их завышенных, чрезмерно оптимистичных ожиданиях в отношении предельного содержания водорода (n_H) в металлгидридах. Ранние интуитивные представления о факторах, лимитирующих n_H (число междоузлий с приемлемым размером, валентные возможности металлов, “групповое” сродство металлов к водороду и т. п.), то и дело опровергались результатами надежных экспериментов (получение в мягких условиях VH_2 , $NdRu_2H_{5.5}$, $Ti_{1-x}W(Mo, Cr)_xH_2$, а при высоких давлениях – $LaCo_5H_9$, $TiCr_{1.8}H_{5.3}$, ScH_3 , NiH , CoH , RhH , MoH). Это создавало порой иллюзию того, что в области гидридов металлов возможно если не все, то очень многое. Следствием этого являлись как поспешные заявления (основанные на результатах непроверенных или некорректно организованных опытов) о получении таких гидридов как $TiH_{>2}$, $VH_{>2}$, La_4TiH_{25} , так и предпринимавшиеся теоретические расчеты свойств гидридов, существование которых немыслимо, например TiH_3 , $MgNiH_4$ и т.д. (см. подробнее [2, 3] и цитируемые там работы).

Хуже, когда игнорировались уже твердо установленные законы М-Н взаимодействия (и, соответственно, вытекающие из них ограничения), а результаты экспериментов, выдающих «сенсационные» данные, воспринимались их авторами нескритически (на предмет методики расчета, или анализа на водород, или просто неграмотного оформления эксперимента). Ничем, кроме течи в синтетической установке, нельзя объяснить якобы имевшее место получение гидридов типа $Ti_{0.98}Ni_{0.98}V_{0.04}H_8$ (4H/M !). Ситуация довольно тривиальна. Мы также сталкивались с подобными случаями (думали, что получили $CeNiAlH_4$, но это оказалась смесь $CeH_3 + AlNi$, полученная в условиях течи в установке).

Не только незнание непознанных еще законов М-Н взаимодействия, но и

игнорирование ранних работ (или попросту - незнание соответствующей литературы) исследователями, пришедшими в 70-80 гг. в химию металлгидридов, приводило подчас к работе вхолостую. Думается, что, если бы Флэнаган и Отис обратили внимания на классическую работу Ламберта и Гейтиса (1925 г.) по бинарной системе Pd-H [4], они бы не стали объяснять зависимость величины гистерезиса давления абсорбции-десорбции водорода некоторыми ИМС типа LaM_5 от условий (скорости) приближения к равновесию мифическим "локальным изменением R/M стехиометрии" на поверхности этих ИМС [5].

Равным образом, хотя явление т.н. гидрогенолиза (термин К.Н. Семененко) было известно уже по работам 1960-х гг. (Beck; Pebler & Gulbransen; Михеева с сотр.), позднейшие исследователи порой исследовали параметры сорбции (термодинамические, кинетические) неких «сложных гидридов», не подозревая, что они имеют дело уже с продуктами их распада, т.е. гидрогенолиза. Конечно, гидрогенолиз – процесс крайне досадный для тех, кто занимается разработкой водородных аккумуляторов: он исключает возможность манипулирования свойствами гидридов за счет перехода от одного ИМС к другому в рамках одной металлической системы R-M. Но, при творческом подходе, и этот «нехороший» процесс может быть обращен на пользу науки и практики.

Так, изучение процессов гидрогенолиза гидридов ИМС и последующей рекомбинации (регенерации) исходных ИМС при взаимодействии его продуктов позволило разработать метод экспрессного (притом - достаточно точного) определения, по данным ДТА, термодинамических характеристик образования ИМС, участвующих в цепочке соответствующих превращений [6]. Надо сказать, что и здесь есть свои подводные камни. Самонадеянно соблазнившись чисто внешней аналогией (практически – совпадением) данных ДТА в температурной области протекания гидрогенолиза и рекомбинации для систем $\text{YNi}_2\text{-H}$ с одной стороны, и $\text{LaNi}_2\text{-H}$, $\text{CeNi}_2\text{-H}$, $\text{PrNi}_2\text{-H}$, $\text{SmNi}_2\text{-H}$ – с другой, авторы [7] вначале жестоко ошиблись в трактовке превращений, протекающих в первой из них. Лишь обращение к "аномальному" поведению системы $\text{ErNi}_2\text{-H}$, вернуло их к пересмотру результатов по системе $\text{YNi}_2\text{-H}$, приведшему к нетривиальным наблюдениям.

Еще дальше в "облагораживании" гидрогенолиза пошли авторы серии работ,

которые этот "нехороший" процесс (H-induced degradation), совокупно с естественно продолжающим его (при дальнейшем нагревании) процессом регенерации, назвали благородным термином HDDR, т.е. **hydriding - degradation (disproportionalization) – desorption – recombination** [8]. В соответствующих работах показано, что во многих случаях HDDR-процесс позволяет получать супермагниты с улучшенной микроструктурой. Заметим только, что без desorption нет recombination – это единый, нераздельный процесс; более того, при повышении температуры гидрирования совмещаются также процессы hydrogenation и degradation.

Конечно, если бы мы заявили, что все вопросы химии гидридов металлов нам ясны, это было бы заведомой неправдой. Так, авторы до сих пор не могут истолковать даже некоторые собственные результаты: аномальное поведение ScCo_2 -гидрида в отношении условий выделения водорода в различных газовых средах; "неправильные" (по отношению к равновесной диаграмме) фазовый состав и структура одной из фаз в ОЦК-TaV₂-дейтерогидридах. Но, думается, уже имеющиеся уроки химии гидридов переходных металлов не станут лишними при обращении специалистов в этой области к другим типам объектов.

Одно замечание. В последнее время стало модным говорить о нано-гидридах. Но надо отдавать себе отчет в том, что практически все металлгидриды таковыми является исходно, по определению. То, что частицы, на которые распадается компактный металл (ИМС) при гидрировании, имеют (по данным микроскопии или измерения площади поверхности) микронный, а не нано-размер, ни о чем не говорит. Это не монокристаллы, а микронные конгломераты именно наноразмерных кластеров (доменов), имеющих, зачастую, иную структуру, чем та, что дают РФА и нейтронная дифракция [9]. После этого отступления, перейдем к иному классу соединений.

На наших глазах родилась новая область химии, имеющая прямое отношение к проблеме аккумулярования водорода: углеродные наноматериалы – сорбенты водорода. Представляется, что учет вышесказанного позволит более трезво и критично подойти к оценке соответствующих перспектив: как в плане отсекающего заведомо фантастических экспериментальных данных и некоторых теоретических предположений, так и в плане того рационального и перспективного, что

представляет этот класс соединений (см. [10] с лит.).

На первом этапе соответствующих исследований, заниженные (по содержанию водорода) данные зачастую были связаны с отсутствием надлежащей предварительной обработки образца. Кроме того, даже образцы одного типа (например, углеродные нанотрубки) могли быть крайне неоднородны, что порой не учитывалось при обработке экспериментальных данных [11].

Целый ряд факторов мог способствовать и резко завышенной оценке водородоемкости углеродных наноматериалов. Так, примеси паров воды и водород-содержащих газов могут резко исказить результаты десорбционной масс-спектропии или термогравиметрии, см. [12, 13]. Еще один потенциальный источник ошибок – само оформление эксперимента. В [14] показано, что, в условиях больших водородных давлений и малых навесок образца в большом объеме реакционной камеры, падение (неучтенное в расчете) температуры на 1 К дает “увеличение” сорбции водорода на 2.6 вес.%. Не говорим уже о фатальных последствиях (для оценки водородоемкости) возможной течи в экспериментальной установке.

При всех сделанных оговорках, надежно доказанные (хотя и не слишком большие) количества обратимо сорбируемого водорода (1.5-2.0 вес.%) уже отвечают соответствующим характеристикам таких ИМС, как LaNi_5 и TiFe (при существенно иных, впрочем, условиях сорбции-десорбции). Как теоретические прикидки, так и отдельные, внушающие доверие, эксперименты указывают на возможность обратимого аккумулирования еще больших количеств водорода - до 7 вес. % (с перспективой 10 вес. %). Но “детской болезнью” надежд и физически невозможных ожиданий эта область химии, похоже, еще не переболела. Сообщения о достижении 67 вес. % H только дискредитируют ее, особенно на фоне “получения” в той же работе гидрида $\text{PdH}_{2.2}$ (!). Но, на этом основании, “выплескивать ребенка вместе с водой”, право, не стоит, ибо отдельные, более скромные, результаты вполне надежны и интересны.

Вопрос ведь действительно крайне сложен. Здесь мы имеем дело со многими потенциями: псевдо-оживление водорода в полостях нано-конструкций, физическая адсорбция молекул H_2 , абсорбция атомарного H, образование-разрыв “ковалентных” связей C-H (с возможным “вымыванием” углерода в виде газообразных углеводородов). Но сложность вопроса не должна быть

препятствием для истинной науки. Как всякая новая область, химия водорода в углеродных наноматериалах требует проведения серьезных и разноплановых экспериментальных исследований, которые только и могут предшествовать теоретическому осмыслению явления и служить критерием адекватности тех или иных теоретических построений.

В заключение, позволим себе обратить внимание на класс объектов, доселе, казалось бы чуждый обсуждаемой проблеме.

Открытие в 1984 г. [15] металлического сплава, строение которого характеризовалось одновременным наличием оси симметрии пятого порядка и дальним порядком в расположении атомов (сочетание абсолютно невозможное с точки зрения классической кристаллографии), вызвало на первых порах довольно оживленную полемику, скептицизм и неприятие со стороны представителей традиционной кристаллографии. Были тут и обвинения в попрании принципов, и в лженаучности трактовки полученных результатов. Были и попытки найти альтернативное объяснение совокупности экспериментальных результатов, которое согласовалось бы с общепринятыми на то время представлениями. Одну из них предпринял Нобелевский лауреат по химии Лайнус Полинг [16]. Опираясь на данные рентгеновской дифракции на порошковых образцах сплава $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Si}_6$, он предложил изошренную структурную модель, основанную на кубической элементарной ячейке с огромным параметром (26.74 Å) и содержащей почти две тысячи атомов! Согласно этой модели, икосаэдрическая симметрия, обнаруженная при дифракции электронов на этом сплаве, возникала из-за многократного двойникования кубического кристалла. Вскоре, однако, были получены микрофотографии высокого разрешения и новые данные по дифракции электронов, которые противоречили выводам Полинга [17]. Увы, и великие могут ошибаться, а единственным авторитетом в науке является Его Величество Эксперимент, в том случае конечно, если он поставлен грамотно и его результаты воспроизводимы независимыми исследователями.

Открытие Шехтмана дало толчок настоящему буму исследований, направленных на разработку технологий синтеза и изучение строения, физических и химических свойств этих удивительных объектов, названных квазикристаллами [18]. К настоящему времени различными методами уже синтезировано множество квазикристаллических сплавов с

икосаэдрической, декагональной и октагональной симметрией. Оказалось, что квазикристаллическая форма твердых тел распространена намного шире, чем это можно было себе представить. Отсутствие трансляционной симметрии и наличие в структуре икосаэдрических квазикристаллов большого количества различного типа междоузлий, делает актуальной задачу исследования взаимодействия некоторых из них с водородом. Вряд ли тут можно ожидать сенсационных открытий, ибо основные закономерности М-Н взаимодействия не зависят от структуры металлической матрицы. Однако, предварительные опыты с гидрированием икосаэдрического сплава $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ [19] обнадеживают, представляя его потенциально перспективным объектом для использования в качестве аккумулятора водорода. Отрадно, что эти исследования продолжаются [20].

Итак, уроки уже вполне сформировавшейся области науки – химии гидридов металлов – не только позволяют более трезво оценивать результаты, получаемые на «нетрадиционных» материалах, но и призывают к новым свершениям.

Часть работы выполнена при поддержке РФФИ (грант 04-02-16448), Программы поддержки ведущих научных школ (грант 2037.2003.02), Госпрограммы «Нейтронные исследования конденсированных сред» и проекта ГК РАН 143(3).

Литература

1. Kruglyakov E.P. What is the danger of pseudoscience to society? *Herald of RAS*. 2004; 74(1): 8-16.
2. Kost M.E., Padurets L.N., Shilov A.L. Hydrogen in metals: how much? *Russ. J. Coord. Chem.* 1997; 23(6): 389-393.
3. Shilov A.L., Padurets L.N. Volumetric effects and chemical bonding in hydrides of transition metals and their alloys. *Russ. J. Inorg. Chem. Suppl.* 1. 2004; 49: 45-56.
4. Lambert B., Gates S.F. An investigation of the relationships existing between hydrogen and palladium. *Proc. Roy. Soc.* 1925; 108A(A747): 456-482.
5. Oates W.A., Flanagan T.B. On the origin of increasing hydrogen pressure in the two-solid phase regions of intermetallic compound – hydrogen systems. *Scripta Metall.* 1983; 17: 983-986.
6. Shilov A.L., Padurets L.N., Kost M.E. Determination of the thermodynamic characteristics of IMC and their hydrides from DTA data. *Russ. J. Phys. Chem.* 1983; 57(3): 555-560.
7. Shilov A.L., Padurets L.N. RNi_2 -hydrides: regularities and peculiarities. *ICHMS'2003*: 130.
8. Riabov A.B., Yartys V.A., Denis R.V., Panasyuk V.V. Homogenisation of as cast Pr-Fe-Al(Ga)-B alloys via the HDDR processing. *ICHMS'2001*: 102-103.
9. Shilov A.L., Padurets L.N. Structure and properties of the metal hydrides at different size levels. *Physical Problems of the Hydrogen Energetics* (SPb, 29-30 November 2004): 69-70.
10. Nechaev Yu.S., Alekseeva O.K. Methodological, applied, and thermodynamic aspects of hydrogen sorption by graphite and related carbon nanostructures. *Russian Chemistry Reviews*. 2004; 73(12): 1308-1337.
11. Alekseeva O.K. Perspective of novel carbon materials for hydrogen storage onboard fuel cell vehicles. *ICHMS'2001*: 672-673.
12. Chen P., Wu J., Lin J., Tan K.L. High H_2 uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures. *Science*. 1999; 285: 91-93.
13. Yang R.T. Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes – revisited. *Carbon*. 2000; 38: 623-626.
14. Tibbets G.G., Meisner G.P., Olk Ch.H. Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes, filaments, and vapor-grown fibers. *Carbon*. 2001; 39: 2291-2301.
15. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J. Metallic phase with long-range orientational order and no translation symmetry. *Phys. Rev. Letters*. 1984; 53: 1951.
16. Pauling L. Apparent icosahedral symmetry is due to directed multiple twinning of cubic crystals. *Nature*. 1985; 317: 512.
17. Cahn J., Gratias D., Shechtman D. Pauling's model not universally accepted. *Nature*, 1986; 319: 102.
18. Gratias D. Quasicrystals. *Russian Physical Sciences Review*. 1988; 156(2): 347.
19. Kelton K.F., Gibbons P.C. Hydrogen storage in quasicrystals. *MRS Bulletin*. 1997 (11): 69.
20. Azhazha V., Grib A., Khadzhay G., Malikhin S., Merisov B., Pugachov A. Diffusion of hydrogen in Ti-Zr-Ni quasicrystals. *ICHMS'2003*: 238-239.